

整理番号	H26-J-144	報告者氏名	萩原 学
------	-----------	-------	------

研究課題名

水酸化物ナノシートを経由した酸化物半導体/ナノ粒子コンポジット薄膜の創製と熱電素子への応用

<代表研究者> 機関名： 慶應義塾大学 職名： 助教 氏名： 萩原 学

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

外部の温度差を電気エネルギーとして取り出す熱電素子に用いる材料として、無害で自然界に抱負に存在する元素から構成されるコバルト酸カルシウム系の酸化物 p 型半導体が注目されている。このコバルト酸カルシウム系の酸化物半導体を他の酸化物ナノ粒子とコンポジット化させ、高い電気伝導率を維持しながら熱伝導率をさらに低下させることができれば、より優れた熱電材料の創製につながると期待される。本研究ではコバルト酸カルシウム系材料を合成する新たな方法として水酸化物前駆体を経由した化学的手法を新たに開発し、同手法によりコバルト酸カルシウムを含むナノコンポジット材料を作製した。まず、共沈法によりコバルト酸カルシウムの前駆体となる水酸化物($\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x}$)(OH)₂の合成とそのカルシウム固溶濃度(x)の制御を試みた。溶液の濃度や pH、さらに滴下方法などを最適化することにより、最大で $x = 0.28$ までの Ca 固溶濃度を有する水酸化物前駆体の合成に初めて成功した。これは、これまでに報告されている Ca 固溶濃度の最大値 0.11 を大きく上回る成果である。この水酸化物に含まれる Co^{2+} イオンを臭素により酸化し、超音波処理を施すことで水酸化物層が剥離したナノシートの作製にも成功した。しかし、剥離段階におけるシート面積の減少によりこのシートをナノ粒子と共に基板上に集積したナノコンポジット薄膜の作製には至らず、今後の課題として残された。一方で、作製した水酸化物をペレット状に成形して焼成したところ、水酸化物前駆体の脱水とコバルトイオンの酸化によって CaCo_2O_4 の板状粒子と Co_3O_4 のナノ粒子とが複合化した特異な微細構造をもつ焼結体が得られた。このナノコンポジット焼結体の電気伝導率を測定したところ、室温において $0.5 \Omega \cdot \text{m}$ の比較的良好な半導体性が確認された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. 下西里奈、萩原学、藤原忍（発表予定）
”水酸化物を前駆体として用いたコバルト酸カルシウム系半導体材料の作製”
日本セラミックス協会 2016 年年会
早稲田大学・西早稲田キャンパス

ポスター発表

2. 下西里奈、萩原学、藤原忍
”出発溶液の pH と金属イオン濃度を制御した共沈法による高い Ca 固溶濃度を有する $\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ の合成”
日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム
富山大学・五福キャンパス、2015 年 9 月 18 日、1PK04

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

1. 研究背景・目的

化学プラントや発電所などで発生する排熱の有効利用の分野において我が国は世界をリードしているが、未だ多くの熱が利用されないまま外界へ放出されている。例えば火力発電所の熱効率は 50% 程度にとどまっており、また電化製品や電子機器などからの排熱はほとんど利用されていないのが原状である。外部の温度差を電気エネルギーとして取り出す熱電素子を高効率化し、プラントの配管や電化製品のモータなど様々な熱源に熱電素子を直接貼り付けて熱を回収することができれば、このような現状が飛躍的に改善するものと期待される。熱電素子に用いる半導体材料には、温度差を緩和せずに電気を良く流すこと、すなわち、高い電気伝導性と低い熱伝導性の両立という高度に制御された機能が求められる。電気伝導は電子および正孔の寄与、熱伝導は電子・正孔と格子振動(フォノン)の両方の寄与によってそれぞれ決定されるため、上記の機能の実現には電子を散乱せずにフォノンのみを散乱する材料構造が望ましい。近年、Nb 添加 SrTiO₃ や Ca₃Co₄O₉ など、無害でありふれた元素から構成される酸化物系の半導体が着目されつつあるが、それらの熱電特性は実用レベルには達していないのが原状である。これらの材料を他の酸化物ナノ粒子と複合化させて熱伝導率をさらに低減すれば、酸化物半導体の熱電応用への道を拓くことができる。そこで本研究では、熱電素子用 p 型半導体として応用が期待されるコバルト酸カルシウム系の酸化物に着目し、水酸化物前駆体を経由した化学合成手法により他の酸化物ナノ粒子と複合化させた新たな熱電材料を創製することを目的とした。

2. 前駆体水酸化物の合成法の確立

水酸化物を前駆体としてコバルト酸カルシウム系酸化物を合成するためには、水酸化物前駆体中でコバルトイオン(Co²⁺, Co³⁺)とカルシウムイオン(Ca²⁺)が所望の割合で原子レベルで均一に混ざり合っている必要がある。水酸化コバルト(II) Co(OH)₂ と水酸化カルシウム Ca(OH)₂ はどちらも六方晶ブルサイト型の結晶構造(図 1)を持つが、Co²⁺ と Ca²⁺ のイオン半径が互いに大きく異なる(79 および 114 pm)ことから、それらの固溶体である(Ca_xCo_{1-x})(OH)₂ の合成は容易ではない。そのため、これまでに報告されている(Ca_xCo_{1-x})(OH)₂ 中の Ca 固溶濃度(x = Ca/(Co+Ca))の最大値は 0.1 程度にとどまっていた。この値は、代用的なコバルト酸カルシウムである Ca₃Co₄O₉ や Ca_{0.5}CoO₂ における Ca 濃度(0.43 および 0.33)を大きく下回っている。そのため、(Ca_xCo_{1-x})(OH)₂ をコバルト酸カルシウムの前駆体として用いるためには Ca 固溶濃度 x の向上が不可欠であった。そこでまず、高い Ca 固溶濃度 x を有する(Ca_xCo_{1-x})(OH)₂ の合成を目指した。

Ca(OH)₂ や Co(OH)₂ は Ca²⁺ あるいは Co²⁺ を含む水溶液にアルカリ溶液を滴下して pH を上昇させることで合成される。これらの固溶体である(Ca_xCo_{1-x})(OH)₂ の合成に関しても図 2 (a)に示すように Ca²⁺ と Co²⁺ が共に溶解した溶液(原料溶液)に水酸化ナトリウム溶液(反応溶液)を滴下する手法が報告されている。しかし、この方法では反応系内の pH が徐々に上昇するため、溶解度積の小さい Co(OH)₂ が先に、溶解度積の大きい Ca(OH)₂ が後から別々に沈殿してしまう。そこで本研究では図 2 (b)に示すように pH を厳密に制御した反応溶液に対して、Ca²⁺ および Co²⁺ を含む反応溶液を滴下する手法により(Ca_xCo_{1-x})(OH)₂ の合成を試みた。また、反応溶液の pH および原料溶液中の[Ca²⁺]/[Co²⁺]が生成物の組成に及ぼす影響を詳細に調査した。

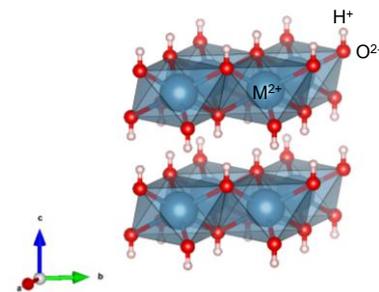
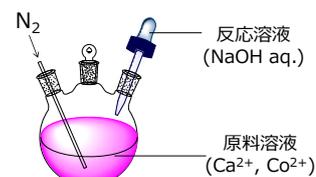


図1. 六方晶ブルサイト型構造の模式図

(a)従来法



(b)本研究

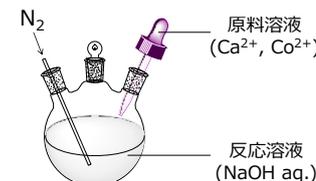


図2. 共沈法による(Ca_xCo_{1-x})(OH)₂ 合成の模式図:(a)従来法および(b)本研究で最適化した手法

図3に反応溶液のpHを12.65とし、原料溶液中の $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ 比を変化させたときに得られた沈殿生成物のX線回折プロファイルを示す。観測されたピーク位置より、生成物は全て $\text{Co}(\text{OH})_2$ に近い格子定数をもつブルサイト型化合物の単相であることが確認された。また、原料溶液中の $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ 比が0から3に増大するにしたがってピーク位置が低角側にシフトしている。これは $\text{Co}(\text{OH})_2$ 中の Co^{2+} をよりイオン半径の大きい Ca^{2+} が置換したことにより結晶格子が拡大したことを示している。これらの試料について蛍光X線分析により組成を調査したところ、図3に示すように $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ 比が増加するに従って、生成物中のCa固溶濃度(x)が大きく増大し、 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] = 3$ において極大値 $x \sim 0.2$ をとることがわかった。一方で、これ以上の濃度比ではCa固溶濃度が逆に減少することがXRDおよび蛍光X線測定の結果から明らかとなった。今回得られた試料は全て図4に示すような主面の直径が100から200 nm程度の板状粒子であった。さらに、 x が最大値をとった $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] = 3$ の条件において、反応溶液のpHを上昇させたところ、 x が更に増大した。このとき $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を主とする副相が生じたが、pHを適切に制御した溶液を用いて生成物を洗浄することで不純物を溶解させ、単相を得ることがわかった。これらの反応条件の最適化の結果、pH = 13.60、 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] = 4.5$ の条件において先行研究で報告されている値よりも遥かに大きい、 $x = 0.28$ の水酸化物前駆体を得ることに成功した。

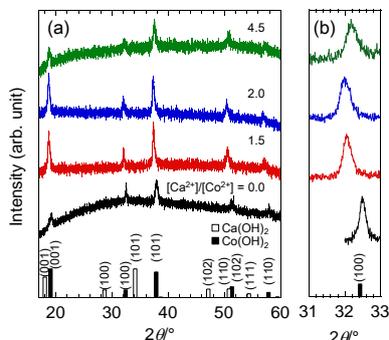


図3. (a) 原料溶液中の $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ 比を変化させて合成した試料のXRDパターンおよび(b) 100回折ピークの拡大図。

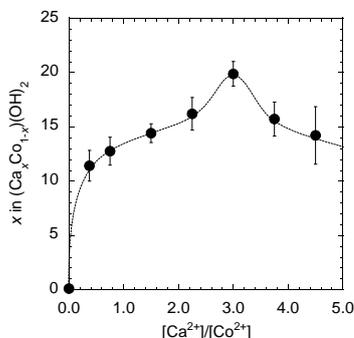


図4. 共沈法により合成した $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ の組成と原料溶液中の $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ 比との関係

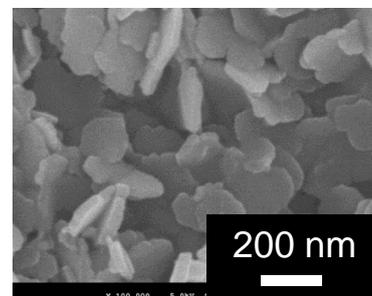


図5. $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ の走査型電子顕微鏡写真

2. 水酸化物前駆体のナノシート化

合成した $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ は層状の結晶構造を持つため、これを剥離してナノシートを形成すれば、他の酸化ナノ粒子と混合して基板に集積させることが可能になる。そこで、 $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ の Co^{2+} を Co^{3+} へと酸化し、 $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ を正に帯電した水酸化物層と負に帯電したアニオン A^{n-} からなる層状複水酸化物 $[(\text{Ca}^{2+}_{1-x}\text{Co}^{3+}_x)(\text{OH})_2][\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ に変換することで層間を広げ、水酸化物層を剥離することを試みた。酸化剤としては臭素 Br_2 を選択し、 Br_2 を溶解させたアセトニトリルに $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ を分散させて室温で攪拌することで酸化処理を行い、さらに超音波処理を施すことで剥離を試みた。図6(a)に超音波処理後の分散液に対して横からレーザー光線を入射した様子を示す。溶液は緑色で透明であるが、レーザー光線を散乱しチンダル現象を起こしていることが分かる。このことから水酸化物層が剥離し、ナノシートが形成されたことがうかがえる。図5(b)は剥離したシートの透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。TEM観察では20 nm程度のサイズのナノシートが散見されたが、これは $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ 板状粒子のサイズ(約200 nm、図4)よりもかなり小さい。従って、本研究で行った方法では、シートの剥離だけでなく、面内での破壊も起こっていることがわかった。このように小さなシートでは基板に堆積させることは困難であることから、集積膜の作製には至らなかった。そのため、粒子の破壊を起こさずに面積の大きなナノシートを作製する方法の開発が今後の課題として残された。

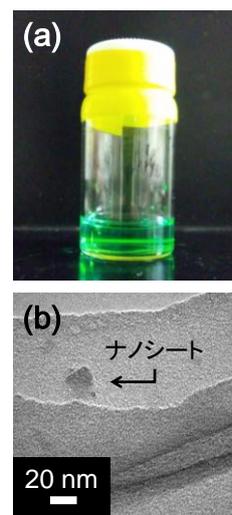


図6. (a) $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ をアセトニトリル中に分散させて臭素酸化処理および超音波処理を施した溶液にレーザー光線を入射した様子、および(b)生成したナノシートの透過型電子顕微鏡写真。

3. 熱処理による水酸化物前駆体の酸化物への変換

ナノシートを用いた集積体の作製が困難であったことから、新たなアプローチとして、 $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ 前駆体をペレット状に成形して焼成することでバルク焼結体の作製を試みた。図 7(a)、(b)に作製した焼結体の XRD パターンと SEM 像をそれぞれ示す。XRD パターンより焼結体が CaCo_2O_4 と Co_2O_4 からなる複相であることがわかる。これは、



にしたがって水酸化物前駆体の熱分解と Co^{2+} の酸化が起こった結果である。図 7(b)に示すように焼結体は黒色であり、主面の直径 400 nm 程度の比較的大きな板状粒子と直径が数 10 nm のナノ粒子が複雑に複合化した微細構造をもつことがわかった。熱処理温度や時間による結晶相・形態を詳細に調査した結果、温度上昇に伴って水酸化物前駆体が脱水して Co-O-Ca のネットワークから成る非晶質が生じた後、 CaCoO_2 および Co_2O_3 がそれぞれ結晶化して両相が分離し、さらに 700°Cでの焼成過程において CaCo_2O_4 のみが粒成長することで、このようなコンポジットが形成されることが明らかとなった。このような特異な形態は、原料の粉末を混合して高温で反応させる通常の固相反応プロセスでは形成されないことから、本手法に特異なものであるといえる。

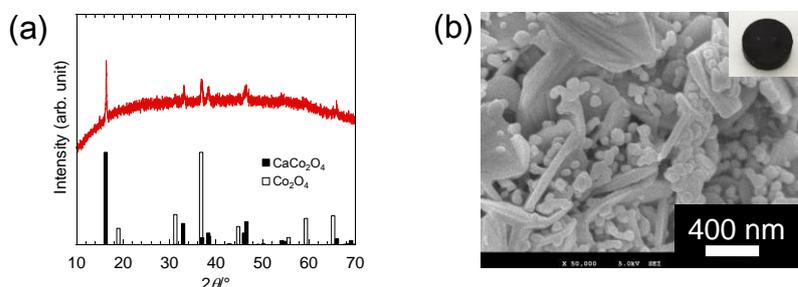


図 7. $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ を一軸成形し 700°C で 20 h 焼成した焼結体試料の (a) XRD パターンおよび (b) 走査型電子顕微鏡写真。 (b) の挿入図は焼結体の外観である。

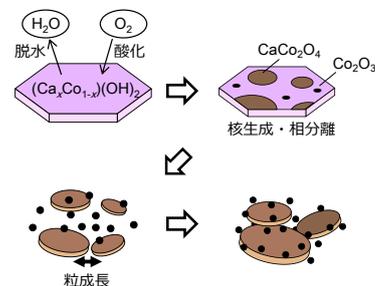


図 8. 熱処理による結晶相および形態変化の模式図

図 9 に作製した焼結体試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。試料の電気抵抗率は室温において $0.5 \Omega \cdot \text{m}$ 程度であり、 CaCoO_2 相に起因する良好な半導体性を示した。この電気抵抗率の値はコバルト酸カルシウム系材料に関して報告されている値としては大きく、これは試料が完全に緻密化していないことに原因があると考えられる。 CaCoO_2 板状粒子と Co_2O_3 ナノ粒子が複合化した特異なコンポジット構造により熱伝導率の低下が期待されることから、今後は焼結体のさらなる緻密化を試みつつ、熱伝導率およびゼーベック係数の評価も行い、本材料の熱電応用への適用性を調査していく。

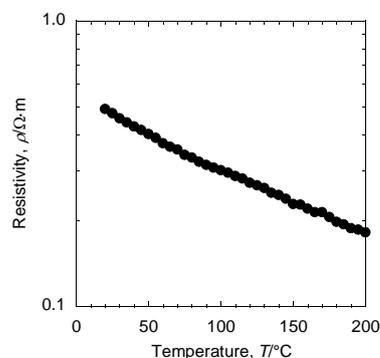


図 9. 焼結体試料の電気抵抗率の温度依存性

4. まとめ

本研究では水酸化物前駆体を経由した化学プロセスにより、コバルト酸カルシウム系の酸化物半導体に他の酸化物ナノ粒子が複合化したコンポジット材料の作製を試みた。水酸化物前駆体を合成するための共沈法において、原料溶液および反応溶液の滴下方法、pH およびカチオン濃度を最適化することでこれまでの報告値を大きく上回るカルシウム固溶濃度を有する $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ の合成に初めて成功した。合成した $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ を臭素による酸化処理および超音波処理を施すと、水酸化物相が剥離したナノシートが形成されたが、シート面積の減少により、これを集積したコンポジット膜の作製にはいたらなかった。一方、 $(\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x})(\text{OH})_2$ をペレット状に成形し、熱処理を施したところ、自発的な相分離とその後の粒成長によって CaCo_2O_4 板状粒子と Co_2O_4 ナノ粒子からなる特異なコンポジット構造を有する焼結体が得られ、この焼結体が良好な電気伝導性を有することが示された。