

金属酸化物ナノ多孔体の結晶成長による熱・電気伝導率制御

早稲田大学 先進理工学部 応用化学科*

松野 敬成

1. はじめに

金属酸化物ナノ多孔体は、細孔壁を構成する化合物に応じて多様な特性を示す材料群であり、エネルギー変換材料、触媒、光機能材料、電子デバイスなど幅広い分野で応用・研究されている。ナノメートルスケールの細孔に由来して高い比表面積や連続的なナノ空間を有するため、反応場、物質輸送経路、光・電子・イオンの移動経路を高度に設計できる機能性材料として期待されている。

ナノ多孔体では、単に細孔を導入するだけでなく、細孔壁の内部構造を制御することも重要である。一般的な金属酸化物ナノ多孔体は、細孔壁が多数のナノ結晶の集合体として形成され、粒界が多数存在するため、電子やイオンの輸送が阻害される。これに対し、細孔壁が連続的な結晶で構成される単結晶性金属酸化物ナノ多孔体は、単結晶としての性質とナノ多孔体の高表面積・大細孔容積を同時に活用できる。実際に、単結晶性ナノ多孔体では、多結晶性のナノ多孔体に比べて電子・イオン伝導性の向上や、再結合中心の低減など優れた特性を示すことが報告されている^[1]。

しかし、細孔構造と結晶子サイズを同時に制御することは難しく、従来は合成できる化合物が限定的であることが課題であった。これに対し、我々は最近、制限空間内での金属塩化物の気化と酸化を利用した結晶成長(Chemical-vapor-based Confined Crystal growth, C³法)により、単結晶性の金属酸化物ナノ多孔体を合成できることを見出した^[2]。この方法を用いることで、導電性の高い金属酸化物である酸化インジウムスズ(ITO)からなる単結晶性ナノ多孔体の合成が可能となった。

ナノ細孔の導入は熱伝導率を低減させ、熱電変換特性を向上させるために有効なアプローチの一つであるが^[3]、ナノ構造と熱電変換特性の相関は未解明である。そこで、ITO をモデル物質として熱電変換特性を評価し、多結晶の ITO ナノ多孔体と比較したところ、熱伝導率は大きく変わらなかった一方で、結晶子サイズの大きい単結晶性ナノ多孔体の方が高い電気伝導率を示すことが確認された^[4]。一般的なナノ多孔体では、結晶粒界が多すぎることで電気伝導率が大幅に低下したと考えられる。この結果に加え、ナノ多孔体では細孔壁の厚さが薄いことや空隙率が高いことで望ましくない電気伝導率の低下が起きる。したがって、ナノ多孔体中の粒界を低減し、細孔壁厚さ・空隙率を独立して制御することは重要な課題である(図 1)。また、合成技術の面では無孔質な結晶の生成や、導電性に重要な Sn/In 比の制御が不十分であることが挙げられる。

$$\text{熱電変換の性能指数} : ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

S : ゼーベック係数 $V \cdot K^{-1}$
 σ : 電気伝導率 $S \cdot m^{-1}$
 κ : 熱伝導率 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

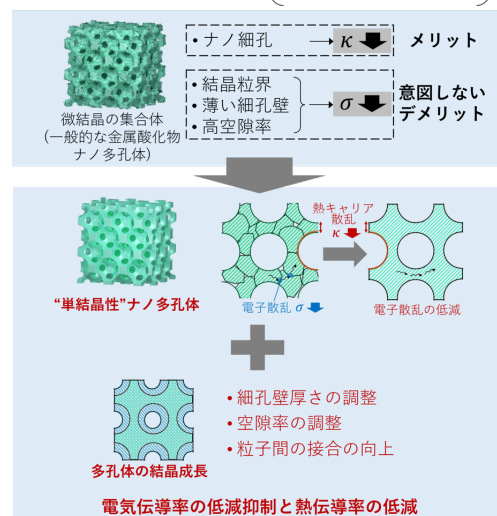


図 1. 多孔質熱電材料の課題と本研究の狙い。

そこで本研究では、 C^3 法における(1)無孔質結晶の生成抑制と(2)組成制御を志向して単結晶性 ITO 合成条件を検討し、さらに細孔壁厚さの独立制御の実現に向けた検討を行った。重要なパラメーターとして焼成時の酸素供給量に注目した。得られたナノ多孔体を放電プラズマ焼結によりペレットに成型し、熱・電気伝導率の測定を試みた。

2. 実験方法

実験および C^3 法の概要を図 2 に示す。本研究では、粒径約 30 nm の球状シリカナノ粒子が面心立方(fcc)構造に集積したシリカコロイド結晶を鋳型に用いて ITO ナノ多孔体の合成を行った。粒子間隙として三次元連続的なナノ空間をもつため、この空間を反応場として利用することで、鋳型除去後に規則的な球状細孔をもつナノ多孔体（逆オパール構造体）が得られる。これまでの検討で、鋳型細孔径が小さくなるほど鋳型外部での無孔質結晶の成長が起こりやすいことが確認されており、特にナノ多孔体の合成が困難であったサイズを選択した。

シリカコロイド結晶 1.8 g に $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液を含浸させ、乾燥後に空气中で加熱することで、金属塩化物の揮発と酸化により鋳型内部で ITO を結晶成長させた。その後、KOH 水溶液処理によって鋳型を溶液除去し、単結晶性メソポーラス ITO を得た。鋳型内部で選択的に結晶成長させ、また Sn/In 比を目的の 0.10 とするには酸素/金属塩化物の比率が重要と考えられるため、10 mL と 90 mL の焼成容器を用いて比較を行った。大きい容器で合成した試料を meso-ITO とし、小さい容器の試料(先行研究^[4]と同様の条件)を meso-ITO-pre とする。また、含浸する塩化物の濃度を 1/10 に低減する検討も行った。

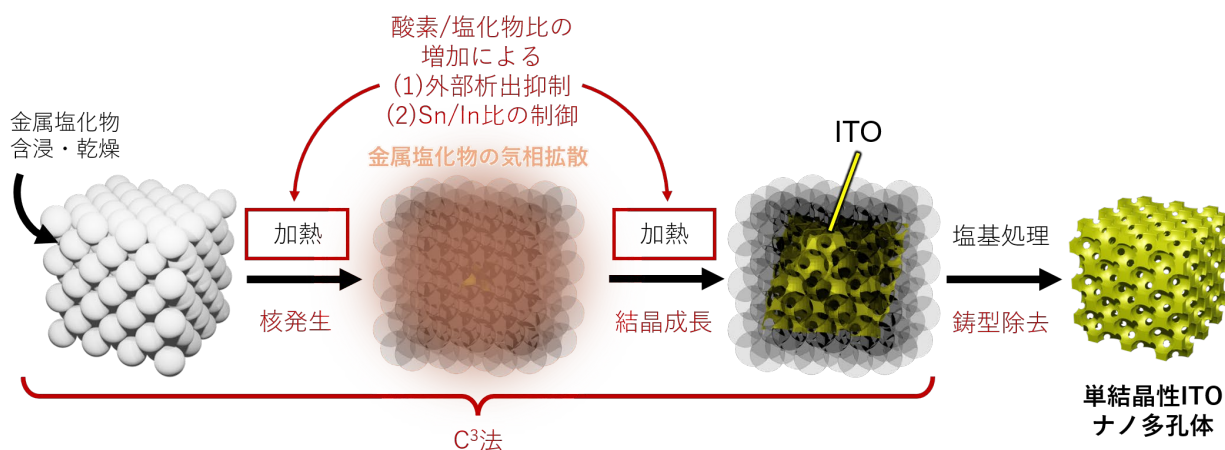


図 2. 実験方法および C^3 法による結晶成長のイメージ。

3. 鋳型内での結晶成長によって得られた単結晶性金属酸化物ナノ多孔体の分析

ナノ多孔体の合成には、酸素との反応速度を調整して鋳型内部で酸化物を結晶成長させることが重要である。従来の検討では 10 mL の容器を用いて焼成を行っており、金属塩化物が鋳型内部で十分に酸化される前に外部へ拡散することが、鋳型外部で無孔質結晶が成長する原因と考えられる。特に、鋳型のシリカナノ粒子径が小さくなるほど粒子間隙が狭くなり、空気の拡散速度が遅くなって酸化が起こりにくい状況になっていた可能性がある。

今回は焼成容器を大きくする、あるいは鋳型内に含浸する金属塩化物の量を低減することで酸素/金属塩化物の比を増大させ、鋳型内で酸化が起きることを期待した。

はじめに、相対的に空気量を増加させて合成した meso-ITO と、従来条件で合成した meso-ITO-pre について比較する。粉末 XRD 測定の結果、いずれの試料でも立方晶 In_2O_3 に帰属されるピークが主に観測され、低強度の菱面体晶 In_2O_3 に由来するピークも確認された。一方で、 SnO_2 の回折ピークは観測されなかった。XPS 測定では Sn および In に由来するピークが観測され、波形分離により Sn-O-In 結合に帰属される成分も確認されたため、Sn ドープ酸化インジウムが形成したことが示された。ICP-OES 分析により求めた Sn/In 比は、meso-ITO で 0.019、従来条件の meso-ITO-pre で 0.011 であった。いずれも目標値である前駆体溶液の組成比 0.10 より低いことが分かった。この結果は、 SnCl_4 が InCl_3 よりも高い蒸気圧を持ち、加熱時に鋳型外へ拡散しやすいことに起因すると考えられる。

電子顕微鏡観察では、空気量を増やした meso-ITO において、規則的に配列した球状メソソ孔を有する粒子が観察された(図 3 右)。TEM 像からは fcc 構造に対応する規則的なスポットが確認され、細孔径とシリカ粒子径がほぼ一致することから、シリカコロイド結晶の細孔構造が転写されたことが示された。さらに、数百 nm 程度の領域から得られた SAED パターンでは単結晶性を示すスポットが観測されたため、単結晶性ナノ多孔体の合成が確認された。一方で、従来条件で合成した meso-ITO-pre では、無孔質粒子が多数観察された(図 3 左)。これは、揮発した前駆体が鋳型外部で結晶化した結果と考えられる。

窒素吸脱着測定からは、細孔構造の違いが定量的に示された(図 4)。meso-ITO および meso-ITO-pre の等温線はいずれもメソ多孔体に特徴的な IV(a)型を示したが、細孔容積に大きな差が見られた。meso-ITO の細孔容積は $0.32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、BET 比表面積は $83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、従来条件の meso-ITO-pre の細孔容積 $0.078 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、BET 比表面積 $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を大きく上回った。さらに、meso-ITO の細孔容積は理想的な逆オパール構造を仮定した幾何学的な計算値($0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)に比較的近く、体積換算で約 94%が逆オパール構造と見積もられ

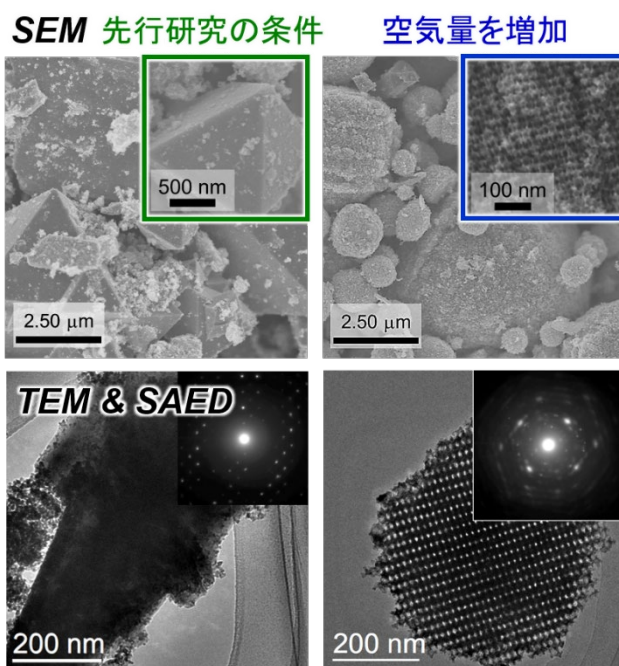


図 3. meso-ITO(右)と meso-ITO-pre(左)の SEM 像(上、inset は拡大図)と TEM 像および SAED パターン(下)。

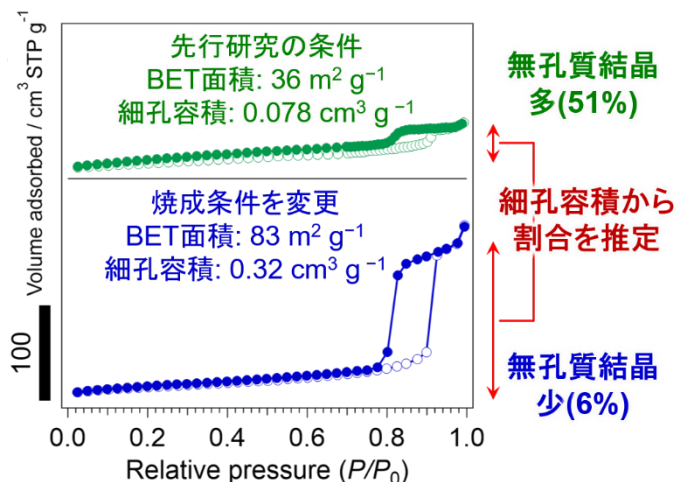


図 4. meso-ITO と meso-ITO-pre の窒素吸脱着等温線と BET 面積、細孔容積。

た。一方、従来条件の meso-ITO-pre ではその割合は約 49%にとどまった。また、meso-ITO の BET 比表面積は計算値 $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に近く、鋳型外部での結晶成長が抑制されたことにより、理想構造に近いメソポーラス ITO が得られたことが示された。

焼成容器の容積を大きくして酸素量を増加させることで、細孔構造の精密な転写を達成したが、それだけでは Sn/In 比を目標値 0.10 まで高めることはできなかった。そこで次に、前駆体溶液中の Sn/In 比を 0.20 に高めるとともに、鋳型に導入する前駆体量を 1/10 に減らして検討した。鋳型内部に存在する金属塩化物量を減らすことで、酸素/金属塩化物比をさらに高め、揮発性の高い SnCl_4 が鋳型外へ拡散する前に酸化される割合を増やすことを意図した。

その結果、前駆体量を低減した meso-ITO では、低減前と同様に逆オパール型構造の単結晶性メソポーラス ITO が形成し、ICP-OES から求めた Sn/In 比は 0.10 に到達した。XRD、窒素吸脱着、XPS、SAXS などの測定結果は meso-ITO と大差ないことを確認した。SAED および暗視野 TEM 像から見積もった結晶子サイズは約 600 nm であり、meso-ITO の $1.7 \mu\text{m}$ 、ITO-29-pre の $3.5 \mu\text{m}$ よりも小さかった。これは、酸素量が相対的に増加したことで核生成頻度が高まり、同時に気相中の前駆体濃度が低下したことで結晶成長速度が低下したためと考えられる。

一方、前駆体溶液中の Sn/In 比を 0.20 に増やしただけで、前駆体濃度を変えなかった場合では、試料中の Sn/In 比は 0.018 にとどまった。この値は meso-ITO とほぼ同じであり、単に前駆体中の Sn 量を増やしても、酸化が十分に進まない条件では大部分の Sn 塩化物が揮発してしまうことを示している。したがって、Sn/In 比の制御には、前駆体溶液の組成そのものよりも、鋳型内部における酸素/金属塩化物比を高めることが重要といえる。

4. 物性評価と今後の展望

以上の結果を元に細孔径 30–120 nm 程度の範囲で精密な作り分けができており、これらの粉末試料を焼結してペレット化して物性を評価したところ、細孔径が小さいほど熱伝導率が減少する傾向が確認できている。今後は電気伝導率の測定を進め、細孔径との相関を実験的に明らかにしていく。また、多孔体の細孔壁の厚さを独立して制御することにも成功したため、細孔径だけではなく細孔壁の厚さもパラメーターに加えて評価を進める。

本成果は、単結晶性金属酸化物ナノ多孔体の合成における自由度を拡張するものであり、ITO に限らず、金属塩化物の揮発と酸化を利用できる金属酸化物系に対して、本手法を展開できる可能性がある。今後、酸素分圧、前駆体濃度、鋳型細孔径、焼成温度などの条件をさらに系統的に検討することで、結晶成長機構の理解が深まり、さまざまな単結晶性金属酸化物ナノ多孔体の合成へと発展することが期待される。

5. まとめ

本研究では、金属塩化物をナノ空間中で酸化させることで単結晶性 ITO ナノ多孔体の精密な組成・構造制御に成功した^[5]。金属塩化物/酸素の比を減少させることで鋳型外部での結晶成長や Sn 種の揮発を抑制でき、Sn/In 比を目標の 0.10 まで高めることができた。この結果に基づいて、細孔径約 30–120 nm の単結晶性 ITO ナノ多孔体を合成し、熱伝導性の評価を行ったところ、細孔径が小さいほど熱電伝導率が低下する傾向が確認された。

謝 辞

本研究は公益財団法人 天野工業技術研究所 2025 年度(前期)研究助成の支援を受けて実施しました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) W. Li and K. Xie, *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56*, 374–384.
- 2) D. Oka, K. Takaoka, A. Shimojima, T. Matsuno, *Chem. Mater.* **2025**, *37*, 5005–5014.
- 3) J. Tang, H.-T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, P. Yang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4279–4283.
- 4) Y. Saito, T. Matsuno, Q. Guo, T. Mori, M. Kashiwagi, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 15373–15382.
- 5) T. Okita, R. Uchida, A. Shimojima, T. Matsuno, *Dalton Trans.* **2026**, *55*, 6480–6486.