

平成 21 年 3 月 23 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007-2008  
 課題番号：19710092  
 研究課題名（和文） バナジウム酸化物コロイド粒子の新規合成法の開発と光機能性素子への応用  
 研究課題名（英文） Development of new preparation methods of vanadium oxide colloid particles and their applications to optoelectronic devices  
 研究代表者 山本 真平 (YAMAMOTO SHINPEI)  
 京都大学・物質-細胞統合システム拠点・特定拠点助教  
 研究者番号：20363295

## 研究成果の概要：

VO(OiPr)<sub>3</sub>の加水分解によるV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子の合成において、合成条件の最適化を図ることにより、大きさの揃ったV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子を合成しうる条件を確立した。続いて、得られたV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子を自己組織化集積させることによりV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>コロイド結晶を構築し、還元性雰囲気下で熱処理することにより、70°C近傍で金属-絶縁体転移を起こす物質であるVO<sub>2</sub>からなるコロイド結晶を得ることに成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2600000	780000	3380000
2008年度	800000	240000	1040000
年度			
年度			
年度			
総計	3400000	1020000	4420000

## 研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料

キーワード：無機コロイド粒子

## 1. 研究開始当初の背景

屈折率の異なる物質が周期的に存在する構造を有する物質は、その構造周期に対応して様々な電磁波を自由自在に制御することが可能である。このような物質は一般にフォトニック結晶と呼ばれており、その応用は非常に幅が広く、光記憶素子・スーパーレンズ・光コンピュータ・高効率非線形光学素子・レーザー発振器等の様々な提案がなされている。現代社会がSi等に代表される半導体技術によって成立しているように、フォトニック結晶は将来の社会を支える基盤技術の1つになると期待されている。

粒径の揃った微粒子の自己組織化によ

り調製されるコロイド結晶は、光の波長と同程度の空間スケールでの屈折率分布を有する次元フォトニック結晶構造とみなすことができる。自己組織化法は容易かつ低コストで大量生産に適した手法であるが、自己組織化によりコロイド結晶を調製するためには、サイズ分布の小さなコロイド粒子(10%以下程度、望ましくは5%以下程度)が大量に必要とされる。そのため、自己組織化によるコロイド結晶の作成例は、SiO<sub>2</sub>球や高分子ラテックス等、大量合成方法が確立している微粒子を用いたものがほとんどである。

コロイド結晶の光学特性は前駆体コロイド粒子の屈折率・サイズによって決定され

るため、 $\text{SiO}_2$  球や高分子ラテックスによるコロイド結晶では光学特性の外部制御を行うことはできない。しかし、ある種の遷移金属酸化物(例えば、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{LaSrMnO}_3$ 等)は、外部刺激により金属-絶縁体転移を起こすことが知られている。金属-絶縁体転移の近傍では光学特性が劇的に変化するため、その利用により光学特性の外部制御が可能なコロイド結晶が作製可能であると期待されている。

大きさ・形状の揃った遷移金属酸化物微粒子は、顔料・触媒・コロイド結晶の素材等の様々な分野で用いられている重要な基盤材料であり、多くの合成方法が開発されてきた。それらの方法の中でも、金属アルコキシドを均一溶液中で加水分解する方法(加水分解法)は、大きさの揃った球状の金属酸化物微粒子を合成するのに最も適した手法である。しかしながら、加水分解法の適用は比較的反応性の低い金属アルコキシドに限られており、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等の合成例しか報告されておらず、金属-絶縁体転移を起こしうる遷移金属酸化物でサイズ分布の小さなコロイド粒子を合成することはできなかった。そのため、金属-絶縁体転移を利用した光学特性の制御を行いうるコロイド結晶の実現は困難であると思われていた。

## 2. 研究の目的

本研究の究極的な目的は、バナジウム酸化物コロイド粒子の自己組織化により、光学特性の外部制御が可能なコロイド結晶を構築することである。具体的には下記の3点である。

- $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子の合成方法の確立を目的として、条件の詳細な検討を行った。具体的には、反応溶液中のピリジン濃度および水分量と、得られる微粒子の粒径、粒径分布との関係を明らかにし、 $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子の粒径制御を試みた。
- $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子のフォトニック結晶作製材料への応用を目的として、 $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子の自己組織化により、 $\text{V}_2\text{O}_5$  オパール型コロイド結晶を作製することを試みた。
- バナジウムは様々な原子価状態( $\text{V}^{2+}$ から $\text{V}^{5+}$ )を取ることができ、 $\text{VO}$ から $\text{V}_2\text{O}_5$ までの間には多数の化合物が存在する。その中でも $\text{VO}_2$ は $67^\circ\text{C}$ 付近で金属-絶縁体転移を起こすという興味深い性質を持つ。そこで、この $\text{VO}_2$ の転移を光学特性に反映したコロイド結晶の作製を目的として、 $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子を $\text{VO}_2$  微粒子に還元することを試みた。

## 3. 研究の方法

### (1) $\text{V}_2\text{O}_5$ 微粒子の合成

$\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ の加水分解により $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子を合成した。以下に合成方法の概要を示す。アセトンとピリジンを所定の割合で混合し(全

体量 8 g)、そこに所定量の $\text{H}_2\text{O}$ を加えて反応溶液を調整した。次に、この混合溶液を激しく攪拌しながら、そこに $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (0.06 ml)をシリンジで一気に滴下した。 $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ の滴下とほぼ同時に反応溶液は濁ったオレンジ色に変化した。 $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子はオレンジ色であるため、この色調変化は $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子の生成によるものであると考えられる。合成に使用した $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ は日亜化学より提供して頂いた。また、実験に使用したアセトンおよびピリジンは有機合成用の脱水溶媒であり、その水分含有量は 50 ppm 以下である。

合成された $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子の平均粒径( $D$ )および粒径分布( $\sigma$ )は、透過型電子顕微鏡(TEM)像から各試料につき 300 個以上の微粒子の粒径を測定して求めた。TEM 観察用の試料は、 $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ を滴下してから 5 分以内に反応溶液を採取し、カーボン被覆した Cu メッシュ表面に滴下することによって作製した。平均粒径( $D$ )、標準偏差(STD)の計算には式(1)、(2)を用いた。ここで、 $X$ は個々の粒径、 $n$ は粒子数である。また、平均粒径の異なる微粒子群間の粒径分布を比較するための指標として、 $\sigma$ を用いた。 $\sigma$ はTEM観察より得られた平均粒径および標準偏差を以下の式(3)に当てはめることにより求めた。

$$D = \bar{X} / n \quad (1)$$

$$\text{STD} = \left[ \frac{\{n \cdot D^2 - (\bar{X})^2\}}{n(n-1)} \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$\sigma (\%) = (\text{STD} / D) \cdot 100 \quad (3)$$

### (2) 毛管法による $\text{V}_2\text{O}_5$ コロイド結晶の作製

コロイド結晶の作製に使用する $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子は、試薬量を 10 倍にスケールアップすることにより合成した。反応溶液にアセトン(60 g)を加え遠心分離(5000 rpm, 5 分)を行うことにより生成した $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子を回収し、アセトンに再分散(全量 8 g)させることによりコロイド結晶作製に用いる $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子分散液を調整した。使用した $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子の平均粒径は 500 nm、粒径分布は 6%である。

$\text{V}_2\text{O}_5$  コロイド結晶の作製は毛管法により行った。以下にその概要を示す。コロイド結晶堆積用の基板としては、洗浄して表面を親水性にしたガラス基板を使用した。また、堆積用基板は $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子のアセトン分散溶液の液面に対して垂直に浸漬させた。なお、 $\text{V}_2\text{O}_5$  微粒子の沈降を最小限に抑えるため、溶液を入れた容器の下部をホットプレートで約  $50^\circ\text{C}$  に温め、上下方向に温度勾配をつけながら溶媒を蒸発させた。溶媒の蒸発に伴い分散溶液の液面は低下するが、基板表面での溶媒の毛管力や溶媒の蒸発に伴う流動力などが駆動力となり、基板上にコロイド結晶が作製される。作製された $\text{V}_2\text{O}_5$  コロイド結晶の形態観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

### (3) $\text{V}_2\text{O}_5$ 微粒子の $\text{VO}_2$ 微粒子への還元

VO<sub>2</sub> 微粒子の合成は、自然乾燥させた V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微粒子 (D= 270, 470, 650 nm) を還元性雰囲気下で 2 時間熱処理することにより行った。熱処理後の試料は XRD 測定により結晶構造の同定を行った。熱処理前後の試料の形状は、SEM 観察により評価した。30~100℃の温度領域で温度可変 XRD 測定を行い、温度変化に伴う結晶構造の変化を観察することによって、VO<sub>2</sub> の金属 - 絶縁体転移を間接的に評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微粒子の合成

反応溶液中のピリジン濃度および H<sub>2</sub>O 量と生成する微粒子の平均粒径および粒径分布との関係の評価するために、ピリジン濃度を 5~35 wt% の範囲で 5 wt% ごとに、また H<sub>2</sub>O 量を 0.01~0.04 ml の範囲で 0.01 ml ごと

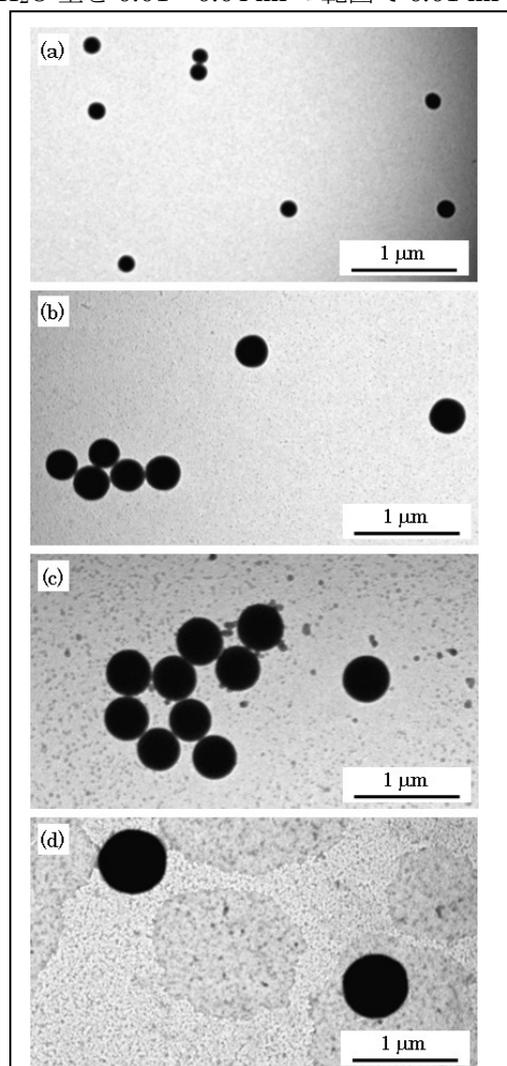


Fig.1 TEM images of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fine particles prepared at various concentrations of pyridine and amounts of H<sub>2</sub>O: (a) 5 wt% and 0.01 ml, (b) 20 wt% and 0.02 ml, (c) 30 wt% and 0.02 ml, and (d) 35 wt% and 0.02 ml.

とに変化させて実験を行い、以下のことを明らかにした。

微粒子の平均粒径は H<sub>2</sub>O 量の影響を受けない一方で、ピリジン濃度の影響を強く受ける。従って、ピリジン濃度を最適化することによって生成する V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微粒子の粒径をコントロールできる。微粒子の粒径分布は H<sub>2</sub>O 量およびピリジン濃度の両方の影響を受け、ピリジン濃度が等しい場合、H<sub>2</sub>O 量の減少に伴い粒径分布は狭くなる。従って、任意のピリジン濃度において必要最小限の H<sub>2</sub>O 量で合成することによって、粒径分布が狭く、かつ所定の粒径を持つ微粒子を合成することが可能になると期待される。ピリジン濃度および H<sub>2</sub>O 量を最適化することにより、合成した V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微粒子の TEM 像を Fig.1 に示す。粒径が 100~700 nm 程度の範囲で狭い粒径分布 ( $\sigma < 5\%$ ) を有する球状 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微粒子を合成しうる条件を確立することに成功した。

##### (2) 毛管法による V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> コロイド結晶の作製

毛管法によりコロイド結晶を作製するためには、使用する微粒子が溶媒中に安定に分散することが必要である。そこで、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微粒子を各種溶媒に再分散 (0.75 wt%) させた溶液を調整し、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微粒子の分散安定性を評価した。使用した V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微粒子の平均粒径は 500 nm、粒径分布は 6% である。プロトン性極性溶

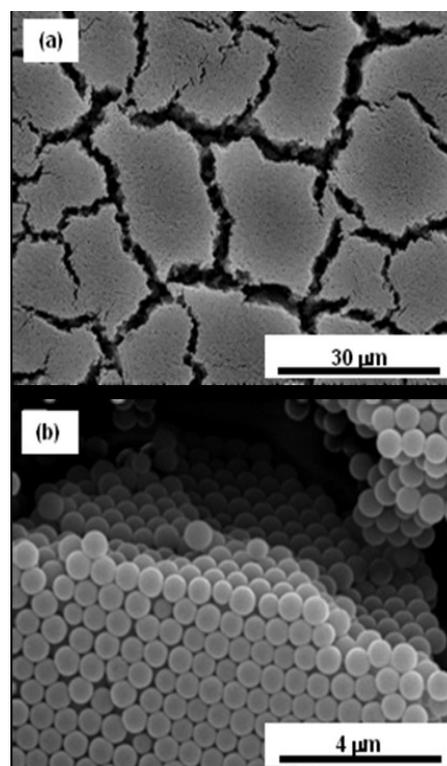


Fig.2 (a) Low and (b) high magnification SEM images of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> colloid crystals.

媒である水，エタノール，および2-プロパノールではV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子の溶解が観測された．一方，非プロトン性極性溶媒であるアセトンでは，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子は比較的長時間にわたって安定に分散可能であった．また，非極性溶媒であるヘキサンおよびシクロヘキサンでは凝集・沈降がすぐに起こり，分散状態を安定に保持することができなかつた．以上の結果から，毛管法によるコロイド結晶作製に使用する溶液の分散媒にはアセトンが適していることが分かった．

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子のアセトン分散溶液を用いて作製されたコロイド結晶のSEM像をFig.2に示す．溶媒の蒸発時に亀裂が生じるため，コロイド結晶はドメインに分断されているが，各ドメイン内部では微粒子が3次的に規則配列していることがわかる．すなわち，狭い粒径分布をもった球状のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子では，毛管法により自己組織化によって3次的な規則配列を組ませることができ，コロイド結晶を作製することができることを明らかにした．

### (3) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子のVO<sub>2</sub>微粒子への還元

出発原料であるV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子の球状の粒子形態や狭いサイズ分布を保持したままVO<sub>2</sub>微粒子に還元するために，様々な還元性雰囲気下で熱処理を行い，以下の事を明らかにした．

Ar-H<sub>2</sub> 5%雰囲気下で2時間熱処理をした場合，低温(450°C以下)では微粒子の形状は保持されるがVO<sub>2</sub>にまで還元が進行しない．一方，高温(500°C以上)ではVO<sub>2</sub>まで還元は進行するが微粒子の形状が崩れてしまう．このように，Ar-H<sub>2</sub> 5%雰囲気下では微粒子の球状の形状を保持したままV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をVO<sub>2</sub>に還元することができない事がわかった．この結果は，比較的低温の熱処理温度で還元を進行させることができれば，微粒子の形状を保持したままV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をVO<sub>2</sub>に還元できる事を示唆している．実際，還元性のより強い条件である水素ガス100%雰囲気を用いることにより，500°C2時間

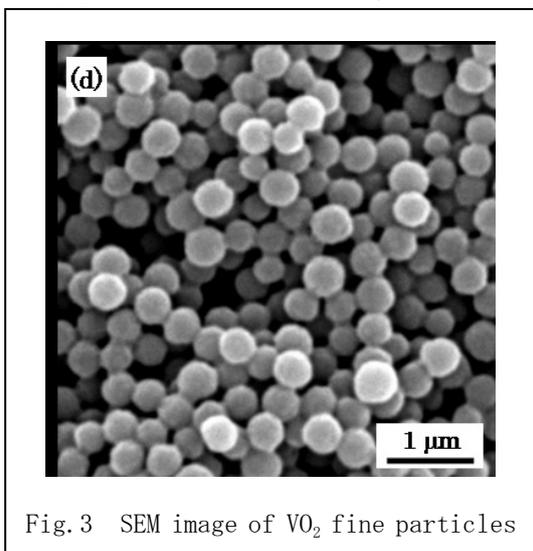


Fig.3 SEM image of VO<sub>2</sub> fine particles

の熱処理で，出発原料であるV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微粒子の球状の粒子形態や狭いサイズ分布を保持したままVO<sub>2</sub>微粒子に還元できる事を明らかにした．Fig.3に得られたVO<sub>2</sub>微粒子のSEM像を示す．球状の粒子形態が保持されていることがわかる．また，温度可変XRD測定から，得られたVO<sub>2</sub>微粒子は70°C付近で金属-絶縁体転移を起こすことがわかった．

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

1. Preparation of Monodisperse and Spherical Rutile VO<sub>2</sub> Fine Particles  
Shinpei Yamamoto, Naoko Kasai and Yuichi Shimakawa

*Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 198-200.

2. Synthesis of Monodisperse-and-Spherical V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Fine Particles and Their Self-Assembling (in Japanese)

Naoko Kasai, Shinpei Yamamoto and Yuichi Shimakawa

*Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **2008**, *55*, 637-642.

[学会発表] (計 3件)

1. 笠井奈緒子/五酸化バナジウム微粒子の合成および自己組織化/応用物理学会/2007年9月6日/札幌

2. 笠井奈緒子/五酸化バナジウム微粒子の合成および自己組織化/粉体粉末冶金協会秋季大会/2007年11月20日/京都

3. 山本真平/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびVO<sub>2</sub>コロイド粒子の合成と物性/粉体粉末冶金協会春季講演大会/2008年5月27日/

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 真平(YAMAMOTO SHINPEI)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・特定拠点助教

研究者番号：20363295