

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18750115  
 研究課題名（和文） サブミクロンサイズの特異形状を持つ複成分粒子の創製と物性開拓  
 研究課題名（英文） Preparation and physical properties of sub-micron size multi-components particles with specific structures  
 研究代表者  
 吉川 浩史 (YOSHIKAWA HIROFUMI)  
 名古屋大学・大学院理学研究科・助教  
 研究者番号：60397453

研究成果の概要: ナノからサブミクロンサイズの物質はサイズの減少に伴う体積減少や表面変化によって、多くの物性および機能においてバルク体とは異なる性質を示す。本研究では、新奇な磁気機能の獲得を目指して、直径500nm程度の金属酸化物及び金属からなる中空球殻磁性体の化学合成をおこなった。このような中空球に関して物性を測定したところ、バルクには見られない中空球構造に特異な磁気物性や光物性（太陽電池特性や光触媒能など）を見出すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,500,000	0	1,500,000
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,600,000	210,000	3,810,000

研究分野：無機物性化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：中空球、マグネタイト、磁性、酸化チタン、太陽電池、ミー散乱

## 1. 研究開始当初の背景

金属及び金属酸化物を構成成分とするナノからサブミクロンサイズの特異形状粒子に関する研究は国内外を問わず精力的に行なわれている。しかし、そのほとんどは形状を制御するための合成法などに重きが置かれており、詳細な物性研究がなされているとは言い難い状況であった。また、本研究で対象とするような中空形状の物質に関する報告は数少なく、サブミクロンサイズの中空形状物質でどのような物性が発現するのが大変興味もたれた。

## 2. 研究の目的

近年、金属及び金属酸化物を構成成分とするナノからサブミクロンサイズの粒子に関する研究が磁気及び光学デバイスへの応用の観点から注目を集めている。これらのサイズでは、その物性が形状に大きく依存することが知られているため、特異な形状粒子を作製することは新奇な物性につながる可能性が非常に高い。本研究では、様々な金属および金属酸化物などの成分からなる中空球粒子を作製し、中空球殻構造という不安定な形状に起因する物性探索を目的とした。

### 3. 研究の方法

目的とする直径 500nm 程度の金属氧化物及び金属からなる中空球殻磁性体の化学合成を次のようにおこなった。まず、テンプレートであるポリスチレンビーズ(PS、直径 600nm)上へ塩基性金属炭酸塩を均一沈殿させる。その後、大気下や水素下で焼することによってポリスチレンを除去するとともに、金属塩を金属氧化物や金属に変化させる。結果として、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および  $\text{TiO}_2$  からなる直径約 500nm の中空球を作製することができた。得られた中空球については、IR、粉末 X 線回折、走査型および透過型電子顕微鏡などによって構造の同定をおこなった。

得られた中空球の磁気測定は SQUID によっておこなった。なお、粉末試料の測定に際して、エイコサンで試料を固めたものを測定に用いた。また、酸化チタン中空球については、粉末試料を用いて光触媒能を測定した。後述するように、これらを基板上に薄膜化して太陽電池測定に用いた。

### 4. 研究成果

粉末状のマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )中空球の磁化曲線を測定することにより、図1に示すような保磁力の大きな温度依存性を見出した。このような大きな温度依存性は、中空球においてのみ観測され、様々な磁気測定を行なった結果、中空球が有する特異なドメイン構造に基づくことを明らかにした。

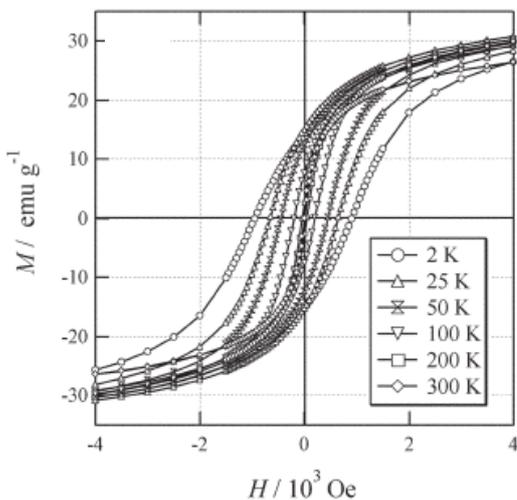


図 1、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空球の磁化曲線の温度依存性

次に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空球からなるマクロサイズの薄膜を作製した。この薄膜の磁化曲線(図 2(a))は、磁場を薄膜面に平行にかけた場合と垂直にかけた場合で大きな違いはなかった。この結果は、個々の中空球の等方的な構造に由来して、薄膜が 2次元の形状異方性を持たないことを示す。中空球の等方的な磁化は磁気異方性を制御する新しい方法となる。

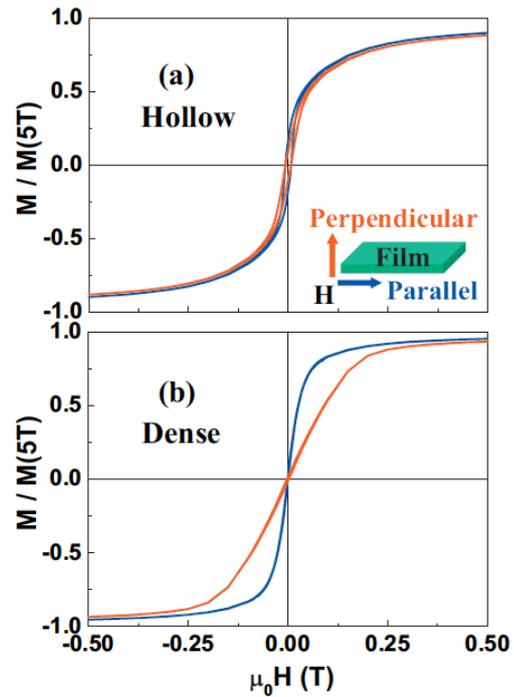


図 2、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空球(a)および粒子(b)薄膜の磁化曲線(磁場方向依存性)

このようなマクロサイズでの中空球の 2次元集積化はデバイスなどへの応用が可能であることを示す。なお、図 2(b)に示すように、同サイズ(直径 500 nm)の内部が詰まっている  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子薄膜では、磁場を平行にかけた場合と垂直にかけた場合で違いが観測され、予想通り異方性が存在した。

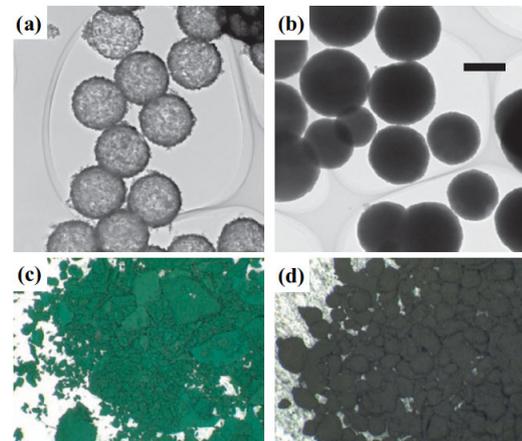


図 3、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空球の TEM(a)と写真(c)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の TEM(b)と写真(d)

続いて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空球の光学的性質について述べる。通常  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は黒色(図 3(d))であるが、緑色の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空球を得た(図 3(c))。拡散反射スペクトルから、510 nm にピークが観測され、ミー散乱理論を用いたシミュレーションによってこの実測値を再現することができた。このことより、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の緑色は、内部が空洞である中空構造と可視光の波長

に匹敵する直径を有することから説明される。本研究で見出した緑色  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は、新しい磁気光学材料を開発する上での新しい道筋になる。

中空球の応用展開の1つとして、光触媒として知られている二酸化チタンを球殻とする中空球を作製し、色素増感型太陽電池(DSC)電極材料への応用と光触媒能評価を行った。直径 500 nm の酸化チタン中空球を電極材に、D149色素を増感用色素に用いてDSCを作製した。擬似太陽光照射下で測定した  $I$ - $V$  曲線(図 4)から、中空球を用いた DSC は通常の酸化チタンナノ粒子(P25)を用いた DSC に比べて、単位重量あたりで約 2.5 倍の光電流を示した。この原因として、サブミクロンサイズの中空球構造によって、電極中で大きな光の多重散乱が起こり、少ない色素吸着量で大きな光電流を取り出すことが出来たものと推測している。

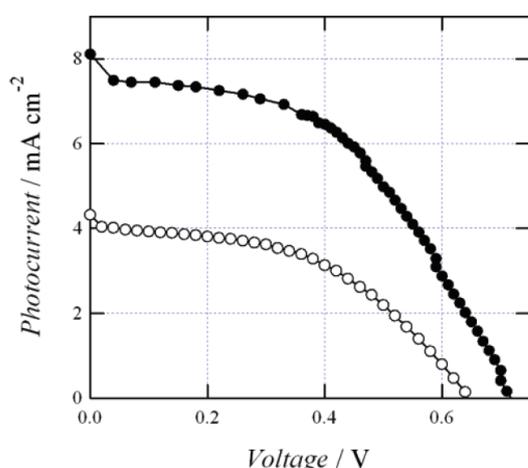


図 4、 $\text{TiO}_2$  色素増感型太陽電池の IV 特性。黒丸が P25 ナノ粒子、白丸が中空球の場合。

このような酸化チタン中空球の光触媒能についてイソプロピルアルコールの二酸化炭素への分解過程を検討した。その結果、中空球においては P25 ナノ粒子の場合に比べて約 80% の光触媒能の向上が見られた。これもまた、サブミクロンサイズの中空球構造に由来する大きな光の多重散乱が高効率な光触媒としての機能を誘起したと考えられる。

以上の研究より、バルクには見られない中空球構造に特異な磁気物性や光物性(太陽電池特性や光触媒能など)を見出すことができた。このことは、サブミクロンサイズにおいて特異な形状を持つ粒子を作製することで、従来にはない物性を得ることが可能であることを示したとともに、次世代磁気光学デバイスの構成要素として、このような中空球構造を有する粒子が非常に有用である可能性を示唆した。

## 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 10 件)

- ① “Green magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): Unusual optical Mie scattering and magnetic isotropy of submicron-size hollow spheres”, Q.-L. Ye, H. Yoshikawa, S. Bandow, and K. Awaga, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 063114/1-063114/3、査読有
- ② “Electrochemical and Electrochromic Properties of Octathio[8]circulene Thin Films in Ionic Liquids”, T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15790-15791、査読有
- ③ “Diverse magnetic and electrical properties of molecular solids containing the thiazyl radical BDTA”, \*K. Awaga, Y. Umezono, W. Fujita, H. Yoshikawa, H.-B. Cui, H. Kobayashi, S. S. Staniland, and N. Robertson, *Inorg. Chim. Acta.*, **2008**, 361, 3761-3770、査読有
- ④ “Molecular, Crystal, and Thin-Film Structures of Octathio[8]circulene: Release of Anti-Aromatic Molecular Distortion and Lamellar Structure of Self-Assembling Thin Films”, T. Fujimoto, R. Suizu, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *Chem. -Eur. J.*, **2008**, 14, 6053-6056、査読有
- ⑤ “Preparation, photocatalytic activities and dye-sensitized solar-cell performance of submicron-scale  $\text{TiO}_2$  hollow spheres”, Y. Kondo, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Murayama, T. Mori, K. Sunada, S. Bandow, and S. Iijima, *Langmuir*, **2008**, 24, 547-550、査読有
- ⑥ “Rechargeable Molecular Cluster Batteries”, H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satoh, and J. Wada, *Chem. Commun.* **2007**, 3169-3170、査読有
- ⑦ “Electrochromism and Stable n-Type Doping of Highly Oriented Thin Films of Tetrakis(thiadiazole)porphyrazine”, Y. Miyoshi, M. Kubo, T. Fujinawa, Y. Suzuki, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5532-5536、査読有
- ⑧ “Effects of the unique shape of submicron magnetite hollow spheres on magnetic properties and domain states”, Q.-L. Ye, Y. Kozuka, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Bandow, and S. Iijima, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 224404/1-224404/5、査読有
- ⑨ “1D helical polymeric chain with pseudo- $5_3$  screw axis formed by cuprophilicity; synthesis and crystal structure of copper(I)

pivalate”, T. Sugiura, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7584-7586, 査読有

- ⑩ “Phase Selective Preparations and Surface Modifications of Spherical Hollow Nanomagnets”, M. Ohnishi, Y. Kozuka, Q.-L. Ye, H. Yoshikawa, K. Awaga, R. Matsuno, M. Kobayashi, A. Takahara, T. Yokoyama, S. Bandow, and S. Iijima, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3215-3220, 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 吉川浩史、濱中俊、高田早矢加、近藤良彦、阿波賀邦夫、横山利彦、和田潤、芥川奈緒、佐藤正春、「Mn12 クラスタ電池の電池特性と反応機構」、第 2 回分子科学討論会、2008 年 9 月 24 日-27 日、福岡
- ② H. Yoshikawa, S. Takata, Y. Kondo, K. Awaga, T. Yokoyama, J. Wada, N. Akutagawa, M. Satoh, “Molecular Cluster Batteries---Mn12 can be a cathode active material!”, 38th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC38), Jul. 20-25, 2008, Jerusalem, Israel.
- ③ 長屋貴量、叶全林、吉川浩史、阿波賀邦夫、坂東俊治、飯島澄男、「コバルトフェライト-酸化コバルト複成分中空球殻磁性体の作成と磁氣的性質」、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26 日-30 日、東京
- ④ 吉川浩史、高田早矢加、近藤良彦、阿波賀邦夫、横山利彦、和田潤、芥川奈緒、佐藤正春、「分子クラスタ電池の反応機構解明」、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26 日-30 日、東京
- ⑤ 吉川浩史、「機能性有機-無機複合クラスタ物質の開拓と応用」、物質合成研究機関連携事業 第 2 回大学間連携・若手フォーラム、名古屋大学、2007 年 11 月 2 日
- ⑥ H. Yoshikawa, S. Takata, C. Kazama, K. Awaga, M. Satoh, K. Watanabe, J. Wada, “Fabrications of Rechargeable Molecular Cluster Batteries”, A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology, Nov. 6-9, 2007, Shizuoka, Japan
- ⑦ 近藤良彦、吉川浩史、阿波賀邦夫、村山正樹、森竜雄、橋本和仁、砂田香矢乃、坂東俊治、「飯島澄男サブミクロン二酸化チタン中空球の合成とその応用」、第 1 回

分子科学討論会、2007 年 9 月 17 日-20 日、仙台

- ⑧ 吉川浩史、高田早矢加、風間千恵子、阿波賀邦夫、和田潤、佐藤正春、「Mn12 分子クラスタ二次電池の作製とその性質」、第 1 回分子科学討論会、2007 年 9 月 17 日-20 日、仙台
- ⑨ Quan-Lin Ye, Yasuharu Kozuka, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, Atsushi Takahara, Shunji Bandow, Sumio Iijima, ”Pseudo-single-domain state and physical properties of submicron magnetite hollow spheres”, 日本物理学会 2006 年秋季大会、2006 年 9 月 23 日-26 日、千葉
- ⑩ 吉川浩史、「サブミクロン球殻クラスタの合成と性質」、物質合成研究機関連携事業 大学間連携・第二回物質合成フォーラム、2006 年 7 月 14 日、京都大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：分子クラスタ二次電池  
発明者：阿波賀邦夫、吉川浩史、和田潤  
権利者：名古屋大学、日本化成株式会社  
種類：特許権  
番号：特願 2007-037128  
出願年月日：2007 年 2 月 19 日  
国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：分子クラスタ二次電池  
発明者：阿波賀邦夫、吉川浩史、和田潤  
権利者：名古屋大学、日本化成株式会社  
種類：特許権  
番号：特開 2008-204668  
取得年月日：2008 年 9 月 4 日  
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等  
<http://mbox.chem.nagoya-u.ac.jp/~awagak/yoshikawa.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 浩史 (YOSHIKAWA HIROFUMI)  
名古屋大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：60397453