

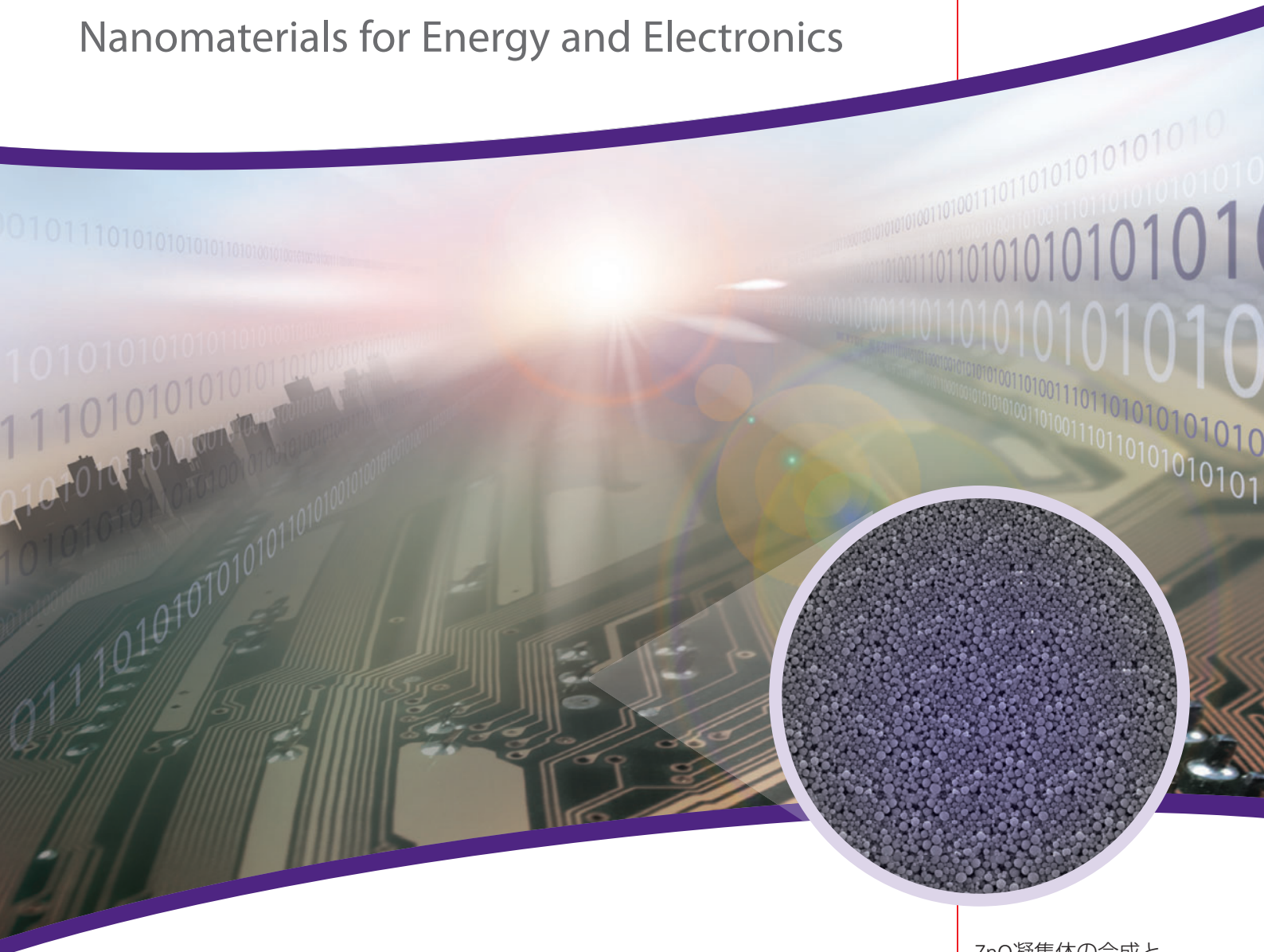
Material Matters™

Vol. 5, No. 2

ALDRICH
Materials Science

ナノ材料

Nanomaterials for Energy and Electronics



Shining light on nanomaterials

ZnO凝集体の合成と
その色素増感太陽電池
への応用

リチウムイオン電池に
用いられるエネルギー
貯蔵用ナノ材料

ペロブスカイト型
金属酸化物ナノ構造体

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

ナノ材料とは、少なくとも1つの寸法が100 nm未満である、極めて広い範囲の物質を指します¹。物質を原子レベルで操作するというアイデアは、Richard Feynmanと1959年の彼の有名な講演である「There's Plenty of Room at the Bottom(ナノスケール領域には興味深いことがまだ多くある)」にまでさかのぼります²。しかし、ナノ材料のブームが訪れたのは1990年代に入ってからであり、現在、エネルギー分野やエレクトロニクス分野などの多くの主要な最新技術での利用が急拡大しています。ナノ材料がさまざまな応用分野に急速に広がった主な理由は、大きさがナノスケールであることに起因するその特異的な性質にあります。ナノ粒子やナノ構造は体積に対する表面積の比率が極めて高く、従来のマイクロメートルサイズの物質では見られない現象を示すようになります。例えば、結晶質のBaTiO₃粒子の表面は一般に立方晶構造ですが、バルク内部は正方晶構造です。粒子径が小さくなるとともに立方晶相の比率が次第に増加し、BaTiO₃粒子がナノサイズの領域に入ると正方晶相は完全に消滅します。正方晶相が消滅すると、この物質の磁気特性は超常誘電性(super-paraelectric)に変化します(通常のチタン酸化合物は強誘電性です)³。また、ナノスケール材料に関心が高まっているもう1つの理由は、エレクトロニクス産業における素子の小型化です。有名なムーアの法則⁴に従い、集積回路に配置されるトランジスタの数は24カ月ごとに2倍になっていますが、これは、回路を形成するあらゆる要素が継続的に小型化しなければ実現できません。ナノ材料とナノ構造の利用は、半導体性能の進歩のスピードを維持するための方法の1つとして注目されています。

ナノ材料を使用する研究領域の中で急成長しているその他の分野に、「エネルギーの貯蔵と変換」があります。今日、高効率の太陽電池とバッテリーシステムの大部分において、ナノ材料は不可欠の構成要素です。たとえば、色素増感太陽電池の効率は、使用される酸化チタンまたは酸化亜鉛の粒子サイズに強く依存することが明らかになっています⁵。また、ナノ材料によって、リチウムイオン電池のエネルギー貯蔵容量と電気化学的性能も大幅に改善されます。バッテリー電極材料には高度な不規則構造や非晶相の形成が望まれますが、その作製にナノ構造材料が利用されています⁶。

本稿では、太陽光発電、Liイオン電池、およびエレクトロニクス用途向けのナノ材料に関する3編の論文を収載しました。最初の論文は、ワシントン大学のGuozhong Cao教授のグループによる、酸化亜鉛ナノ粒子凝集体とその色素増感太陽電池への応用についてのレビューです。nGimat社(米国)のGanesh Venugopal博士とAndrew Hunt博士、およびジョージア工科大学のFaisal Alamgir教授には、Liイオン電池によるエネルギー貯蔵に使用されるナノ材料について解説していただきました。最後に、ニューヨーク州立大学ストーニーブルック校のYuanbing Mao博士、Hongjun Zhou博士、およびStanislaus S. Wong教授に、ペロブスカイト型金属酸化物ナノ構造の合成と特性についてレビューしていただきました。

なお、本文の翻訳にあたっては、九州大学稲盛フロンティア研究センターの酒井孝明 特任助教と九州大学国際教育センターの松家万起 講師(リチウムイオン電池用ナノ材料)、東北大学の川田達也 教授(ペロブスカイト型金属酸化物)に監修していただきました。ご協力いただき誠にありがとうございました。ここに深く感謝いたします。

References

- (1) 通常ナノ材料は100 nm未満ですが、場合によっては1 μm 未満の物質を指すことがあります。
- (2) Feynman, R. in *Miniaturization*, Gilbert, H. D., Ed.; Reinhold Publishing Corporation, New York, **1961**.
- (3) Mao, Y.; Zhou, H.; Wong, S.S. Perovskite-phase Metal Oxide Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications, *Material Matters* **2010**, 5.2, 50-54.
- (4) Moore, G. E. *Electronics*, **1965**, 38, 114.
- (5) Zhang, Q.; Park, K.; Dandaneau, C.S.; Yodyingyong, S.; Liu, D.; Zhou, X.; Jeong, Y.-H.; Cao, G. Synthesis of ZnO Aggregates and Their Application in Dye-sensitized Solar Cells, *Material Matters* **2010**, 5.2, 32-40.
- (6) Dillon, A. C.; Ban, C.; Riley, L.A.; Wu, Z.; Gillaspie, D.T.; Chen, L.; Yan, Y.; Le, S. High energy density metal oxide anodes for Li-ion batteries. at *Materials Challenges in Alternative & Renewable Energy*, Cocoa Beach, Florida, February 21-24, **2010**.

表紙について

ナノ材料の進歩は、エレクトロニクスからエネルギー生成・貯蔵にいたるまで、非常に多くの技術に広く用いられています。この10年間で、物質を原子レベルで操作、制御できるようになったことで、電子デバイス、太陽電池、およびバッテリーの小型化と高効率化の両方が可能になり、これまでの生活様式は大きく変化しました。ナノ粉末(表紙右下)は、情報の高密度記憶(22ページ)、太陽光から電力への変換(4ページ) および電力の貯蔵(14ページ)を可能にする幅広い技術における重要な要素です。



Viktor Balema
Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

Material Matters™

Vol. 5 No. 2

目次

ナノ材料

はじめに	2
表紙について	2
"Your Materials Matter."	3
ZnO 凝集体の合成と その色素増感太陽電池への応用	4
リチウムイオン電池に用いられる エネルギー貯蔵用ナノ材料	14
ペロブスカイト型 金属酸化物ナノ構造体： 合成、特性、および応用	22

容量と価格は
sigma-aldrich.com/japan
をご覧ください

本カタログに掲載の製品及び情報は2010年9月現在の内容であり、収載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、日本Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

"Your Materials Matter."



Joe Porwoll

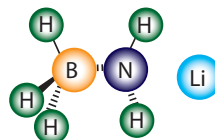
Joe Porwoll, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があればいいのに」といったご意見がございましたら、sialjpts@sial.com までご連絡ください。

ENSTA Paris Tech (フランス) の Oleksandr Dolotko 博士から、代替エネルギー用材料として新たに開発されたリチウムアンモニアボラン (Aldrich 製品番号 710199)¹ の製品化のご提案がありました。このホウ素系水素化合物は、燃料電池やその他の水素を利用するエネルギーシステム向けの低温水素源です。リチウムアンモニアボランは、その特異な反応性により、各種化学反応において優れた還元剤としても利用することができます²。

References

- (1) Xiong, Z.; Yong, Ch. K.; Wu, G.; Chen, P.; Shaw, W.; Karkamkar, A.; Autrey, T.; Jones, M. O.; Johnson, S. R.; Edwards, P. P.; David, W. I. F. *Nature Materials* **2008**, 7, 138.
(2) Myers, A. G.; Yang, B. H.; Kopecky, D. J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3623.



Lithium ammonia borane, >90%

[99144-67-9] $\text{LiNH}_2 \cdot \text{BH}_3$ FW 36.80

LiNH_2BH_3

710199-1G	1 g
710199-10G	10 g

本号で特集するナノ材料

材料カテゴリー	ページ
色素増感太陽電池用色素、配位子	11
酸化チタン、酸化亜鉛ナノ粒子	12
ナノ粒子分散液	12
リチウムイオン電池用電極材料	18
各種ナノ粒子	18
ナノ炭素材料	19
チタン酸、ジルコン酸ナノ粒子	26
その他のチタン酸、ジルコン酸、ニオブ酸化合物	26

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

ZnO 凝集体の合成とその色素増感太陽電池への応用



Qifeng Zhang, Kwangsuk Park, and Guozhong Cao*
Materials Science and Engineering, University of Washington,
Seattle, WA 98195, USA
*Email: gzcao@u.washington.edu

はじめに

地球上のあらゆる生物にとって主要なエネルギー源である太陽光エネルギーは、カーボンニュートラルなエネルギー源として、エネルギーおよび環境問題に対する究極の解決策と考えられています。すでに 50 年以上にわたって、太陽光から電気にエネルギーを変換する多くの光起電力素子が開発されてきました。ところが、変換効率とコストという 2 つの大きな課題のため、このような素子は今でも限られた範囲でしか普及していません¹。最も一般的な光起電力素子の 1 つである単結晶シリコン太陽電池は、50 年以上前に発明され、今では市場の 94% を占めています。単結晶シリコン太陽電池は、p 型と n 型の半導体を接合して形成される pn 接合の原理に基づいて動作します。電子と正孔は pn 接合の界面で光生成し、pn 接合付近に形成される電場により分離され、外部回路を通して回収されます。残念ながら単結晶シリコン太陽電池は、材料コストが高いこと、および製造プロセスで大量のエネルギーを消費する、という 2 つの問題を抱えています。また、アモルファス薄膜シリコン太陽電池は、水素化によって欠陥のエネルギー準位を制御し、バンドギャップを小さくすることによって結晶質シリコンより高い光吸収効率を得ることができるため、単結晶シリコン太陽電池の代替候補として期待されています。ところが、アモルファスシリコンには不安定な傾向があり、最初の 100 時間の間に効率が 1/2 に低下する場合があります。単結晶シリコンとアモルファスシリコンの間に位置づけられるものとして多結晶シリコン太陽電池があり、約 15% の変換効率を得られています。一方、

ガリウムヒ素 (GaAs, Aldrich 製品番号 329010)、テルル化カドミウム (CdTe, Aldrich 製品番号 716669)、セレン化銅インジウムガリウム (CIGS) などの化合物半導体は、直接バンドギャップ (直接遷移) 型であること、p 型と n 型のいずれにもドーピングできること、太陽光スペクトルに適したバンドギャップを持つこと、および高い光吸収特性を示すことから大きな注目を集めており、16 ~ 32% の変換効率を得ることができます。このように、シリコンや化合物半導体を用いた太陽電池は実用に適した高い効率を達成していますが、長期目標である極めて低いコスト (0.40 ドル / kWh) を満足するにはまだ大きなブレイクスルーが必要です²⁻⁶。

最近、酸化物半導体や有機色素をベースにした色素増感太陽電池 (DSC : dye-sensitized solar cell) が、低コストで高効率の次世代太陽電池の候補の一つとして注目されています。DSC は、色素分子を吸着させた多孔質酸化物薄膜を光増感アノードとする光電気化学システムです (図 1a および図 1b)。白金をコーティングした透明電極が対電極 (カソード) の役割を果たし、一般に 1/15 レドックス対イオンを含む電解液が 2 つの電極を電気的に接続する導体の役割を果たします⁷⁻¹²。フォトン (光子) が色素の単分子層で捕捉されて励起電子が生成し、励起電子は酸化物電極中に速やかに注入され、正孔は電解液中のレドックス対によって対極へと運搬されます。DSC は、従来の単結晶シリコン系太陽電池や化合物半導体を用いた薄膜太陽電池と比較して、実用可能な比較的高い効率と費用効率を兼ね備えた太陽電池として有利であると考えられています。最も一般的な DSC は、1991 年に O'Regan と Grätzel が初めて報告した、TiO₂ ナノ結晶膜とルテニウム-ポリピリジン錯体色素の組合せに基づくものです¹³。すでに広く認められている 11% という太陽エネルギー変換効率は、TiO₂-RuL'(NCS)₃ (「ブラックダイ」) 系で達成され、その錯体色素の吸収波長は、入射光をより多く吸収できるように近赤外領域まで拡張されています^{9,14-16}。ナノ結晶からなる TiO₂ 薄膜電極は多孔質性と色素分子の吸着に利用できる高い表面積を有するため、DSC に用いられることが多い半導体電極です。同時に、半導体-増感剤色素界面の相対的なエネルギー準位が適切である、すなわち TiO₂ の伝導帯バンド端の位置が色素の励起状態エネルギー準位より低いいため、色素分子から励起電子を半導体に効率的に注入させることができます。

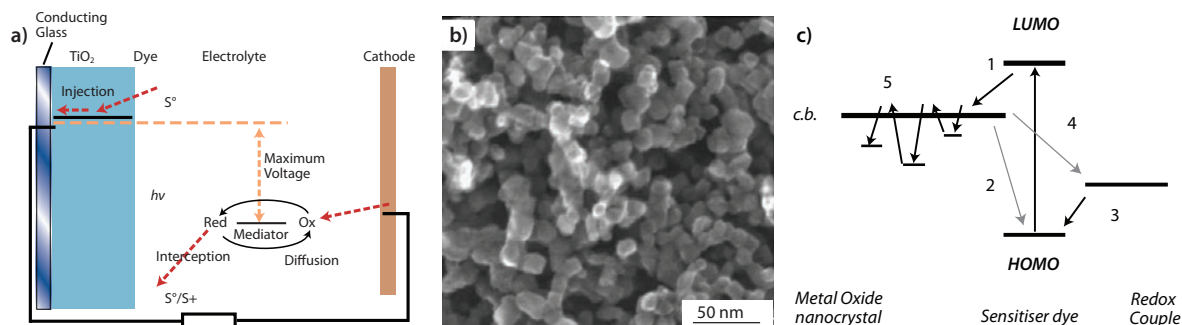


図 1. 電気化学的視点からみた色素増感太陽電池。(a) 素子の構造と動作原理を表した模式図、(b) ナノ微結晶 (直径約 20 nm) 酸化物 (TiO₂) 電極膜の SEM 画像、(c) ナノ結晶質酸化物電極中の電子移動。光励起された電子は色素からナノ微結晶の伝導帯 (c.b.) に注入され (1)、電解質中のレドックス対からの電子移動によって色素は再生されます (3)。注入された電子は、色素カチオン (2) もしくはレドックス対 (4) と再結合する可能性があります。通常、(4) が支配的な損失過程であると考えられています。ナノ微結晶中での電子捕獲 (5) も、エネルギー損失の原因となる過程です。LUMO と HOMO は、それぞれ色素の最低空分子軌道および最高被占分子軌道を表します^{9,15,17}。

DSC によって、アモルファスシリコン太陽電池と同等の比較的高い太陽エネルギー変換効率が得られたことで、シリコンや化合物半導体をベースとした高コストの太陽電池に対抗できる技術として DSC に大きな期待が寄せられています。ところが、電子と酸化した色素分子（色素カチオン）または電解質中の電子受容体であるレドックスイオンとが電荷移動過程で再結合するときのエネルギー損失のため、変換効率をさらに向上させるには限界があります（図 1c）¹⁸⁻²⁰。このような再結合が起こるのは、TiO₂ ナノ微結晶表面に空乏層がないことが主な原因であり、光電極が厚くなると一層顕著になります。この電子再結合を抑制するために、電子輸送用の直接経路を与える 1 次元ナノ構造を用いたり、TiO₂（Aldrich 製品番号 718467、677469）に酸化物コーティングを行ったコアシェル構造を利用して再結合率を最小化するなどの、さまざまな手法が探索されてきました。これらの方法とは別に、ナノ構造膜と光学効果（光散乱または光閉じ込め）を組み合わせる光励起キャリアの生成を行う一連の方法も、光電極膜の集光能力を強化して DSC の性能を改善するのに有効であることが明らかになっています²¹。

Usami, Ferber, Luther, Rothenberger らは、色素増感 TiO₂ ナノ結晶膜に大きな TiO₂ 粒子を光散乱中心として混合すると、光吸収が強化される可能性があるとして予測しました²²⁻²⁴。そして、光散乱の効率は、散乱中心の大きさや入射光の波長に相関することが明らかになっています²⁵。散乱は、散乱中心の大きさがほぼ $k\lambda$ （ k は定数、 λ は波長）のときに最大に達します。DSC の性能は、TiO₂ ナノ結晶膜を粒径の大きい SiO₂（Aldrich 製品番号 381276）や Al₂O₃（Aldrich 製品番号 202606）、または TiO₂ の粒子と組み合わせると大幅に改善できることが実験的に確認されています²⁶⁻³⁰。また、Nishimura および Halaoui の各グループも、フォトニック結晶層と従来の TiO₂ ナノ結晶膜を組み合わせることで光を散乱させることによって、光電極の集光能力を改善することに成功しています^{31,32}。ただし、大型の粒子をナノ結晶膜内に導入することによる、光電極膜内部の表面積の低下は避けられません。よって、光散乱による光吸収強化の効果を弱める一方、フォトニック結晶層を導入することによる電子の移動距離の増加という好ましくない結果を招くため、光生成キャリアの再結合率が大きくなる可能性があります。

最近、DSC に酸化物ナノ微結晶凝集体を使用した研究成果がいくつか報告されています³³⁻³⁷。酸化物ナノ微結晶凝集体によって、高表面積と効率的な光散乱中心を持つ光電極の作製が可能であることが実証されました。その結果、ZnO ベースの DSC で変換効率が著しく改善されています^{33,36}。本レビューでは、ZnO 凝集体の合成、特性評価、および表面改質について紹介し、凝集体による光散乱が光電極の光吸収効率（LHE: light harvesting efficiency）向上に与える効果と、その結果として得られた DSC 変換効率の大幅な改善について解説します。

凝集体による太陽電池の性能改善

ZnO 凝集体の合成

ZnO 凝集体は、亜鉛塩類をポリオール媒質中で 160℃ に加熱し、加水分解することで合成可能です^{36,38}。通常、酢酸亜鉛二水和物（0.01 mol、Aldrich 製品番号 379786）をジエチレングリコール（DEG、100 mL、Aldrich 製品番号 H26456）に加えて激しく攪拌します。その後、油浴中で 10℃ / 分の速度で混合液を急加熱し、攪拌しながら約 8 時間にわたって反応を継続させます。次に、得られたコロイド状溶液を次の手順により濃縮します。1) 溶媒から凝集体を遠心分離する。2) 上澄みを除去する。3) 沈殿物をエタノール（5 mL）中に再分散させる。ここで、160℃ で合成した試料をサンプル 1 とします。また、比較のため、170℃、180℃、および 190℃ で合成した 3 つの試料を、サンプル 2～サンプル 4 としました。

光電極膜の作製

ドロップキャスト法を用いて、光電極膜をフッ素含有酸化すず（FTO: fluorine tin oxide）ガラス上に作製しました。膜を乾燥後、350℃ で 1 時間アニールし、残留有機物を ZnO 表面から除去しました。次に、膜をルテニウム錯体 *cis*-[RuL₂(NCS)₂]（N3 色素、Aldrich 製品番号 703206）の 0.5 mM エタノール溶液に約 20 分間浸漬して色素を吸着させました^{39,40}。浸漬時間を厳密に制御し、表面 Zn 原子の溶解や Zn²⁺ / 色素錯体の形成が起こらないように注意しました。これらは、色素から半導体膜への電子輸送を阻害する可能性があるためです。最後に膜をエタノールで洗浄し、余分な色素を除去しました。

形態と構造の特徴把握

図 2 に示すように、走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して ZnO 凝集体膜（サンプル 1）形態のキャラクタリゼーションを行いました。サブミクロンサイズの ZnO 凝集体が密に積層していることが分かります。これらの凝集体は直径が数十～数百 nm の多分散のため、膜は極めて不規則な構造を示します。

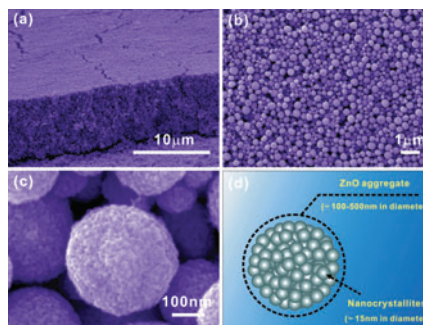


図 2. 160℃ で合成した凝集体で形成された ZnO 膜（サンプル 1）の SEM 画像と個々の凝集体の構造を示した模式図

高倍率 SEM 画像から、ZnO 凝集体はほぼ球形であり、ナノ微結晶が密に充填していることが分かります。図 2d の模式図に示したように各凝集体は、ナノサイズ微結晶の凝集によって多孔質性の構造を持ちます。ZnO 膜は、1 次元ナノ微結晶からなるサブミクロンサイズの 2 次凝集体によって形成された構造を持つ点から、階層構造を持つといえます。

図3に、サンプル2～4のSEM画像を示しました。合成温度が高くなるとともに、ナノ微結晶の球状凝集度が徐々に低下していることがわかります。170℃で合成したサンプル2はサンプル1と類似しており、凝集したZnOナノ微結晶から構成されていますが、球の形状が一部崩れています(図3a)。180℃で合成したサンプル3の一部は凝集体からなりませんが、そのほとんどは球の形状を失っており(図3b)、合成温度をさらに190℃まで上げると、得られた生成物(サンプル4)は凝集せずに分散したナノ微結晶のみになります(図3c)。X線回折(XRD)によって、どの試料もZnOの六方晶ウルツ鉱型構造であることが確認され、XRDスペクトルとScherrerの式⁴¹から、いずれの試料の1次ナノ微結晶の大きさも直径約15nmと推定されました。すなわち、これらの試料は合成温度と形態が異なるにもかかわらず、ナノ微結晶の大きさには大きな違いがないと言えます。また、窒素吸着等温線から、4種類の試料はすべて、約80m²/gというほぼ等しい比表面積を持つことがわかりました。

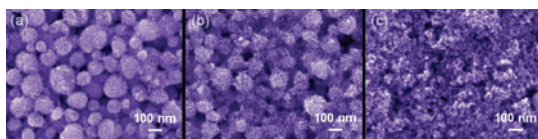


図3. 170℃、180℃、および190℃で合成したZnO膜のSEM画像(それぞれサンプル2～4に対応)

ZnO 凝集体膜の光散乱

サンプル1～4(図2および図3にSEM画像を示した、異なる温度で合成したZnO膜)は、透明度に違いがあることが観察されました。これは光散乱によるものであり、色素増感時の膜の光吸収スペクトルで観測されます(図4)。どの試料も、390nm未満で同程度の吸収強度を持つ固有の吸収を示していますが、これはZnO半導体自身の吸収に起因するものです。ところが、400nmを超える波長での吸収は大きく異なっています。この吸収はZnO表面に吸着した色素分子によるもので、膜の構造に関係します。この吸収強度はサンプル1が最も高く、サンプル2と3はこれより低く、サンプル4が最も低くなっています。注目すべきは、サンプル4のみが520nm付近に中心を持つ吸収ピークを示す点です。この可視域の吸収ピークは、N3色素の $\pi \rightarrow \pi^*$ 金属-配位子電荷移動(MLCT)³⁹吸収に対応しますが、N3色素とZnO間の電子結合のためにわずかにブルーシフトしています。一方、他の3つの試料(1～3)では、波長が可視から紫外に移るにつれて吸収は単調に増加しています。これらの吸収スペクトルは、ナノ微結晶がより凝集するほど可視領域でのフォトンの捕捉効果が高くなることを示しており、さらに、強い光散乱効果の存在も示唆しています。このような効果によって入射光が部分的に散乱し、膜の透過率が低下した結果、吸着した色素の吸収とは異なる疑似吸収が生じている可能性があります。

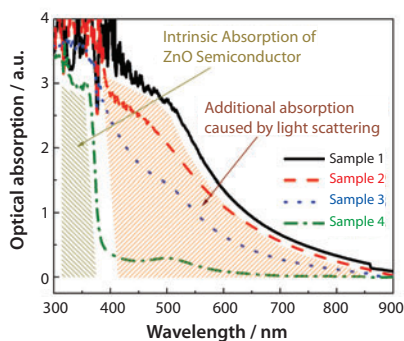


図4. ZnO膜(サンプル1～4)の光吸収スペクトル

ミー理論^{42,43}と光のアンダーソン局在⁴⁴によって、球形粒子による光の散乱が解析的に説明され、粒子サイズが入射光の波長と同程度になったときに共鳴散乱が生じることが予測されています。ZnO膜内の凝集体はサブミクロンサイズであるため、特に可視光を効率的に散乱させる結果、光電極の集光能力が大幅に向上します。ZnO凝集体は、大きな酸化物粒子とは異なりナノ微結晶で密に充填されているため、内部表面積の損失をまったく生じません。50nm未満のナノ微結晶からなる従来のメソポーラスTiO₂電極では、その大きさが可視光の波長と大きく異なるため、通常、光の散乱効果はほとんど確認できなほど非常に微小であることに注意する必要があります。これは、可視波長でのサンプル4の吸収が比較的に弱い原因でもあります。

太陽電池の性能

調製したままのZnO膜で作製した太陽電池を、電力密度100mW/cm²のAM1.5疑似太陽光で照射しながら電圧電圧特性を測定することにより、特性の評価を行いました。図5に、4つのZnO試料の代表的な短絡光電流密度に対する電圧曲線を示します。ほぼ完全な凝集状態のサンプル1は短絡光電流密度が最大であり、したがって変換効率も最大であった一方、ZnOナノ微結晶のみで構成されているサンプル4は、4つの試料の中で最小の短絡光電流密度と変換効率を示しました。表1は、4つの試料すべての開放電圧、短絡光電流密度、曲線因子、および太陽エネルギー変換効率を示しています。どの試料も開放電圧は約600mVもしくはこれに近い値を示しましたが、短絡光電流密度はサンプル1の19mA/cm²からサンプル4の10mA/cm²まで大きな差がありました。その結果、変換効率はサンプル1の5.4%からサンプル4の2.4%まで徐々に変化し、球状凝集度が低くなるにつれて低下しました。

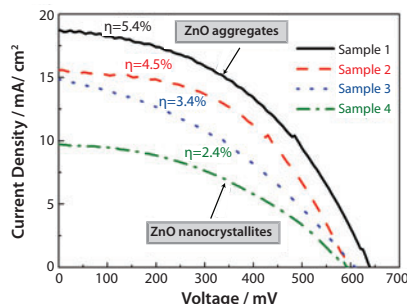


図5. ZnO膜(サンプル1～4)の電圧電流曲線(出力電力100mW/cm²のAM1.5標準太陽光を照射)

表1. 色素増感ZnO太陽電池の光起電力特性

Sample	V _{oc} [mV]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF[%]*	η[%]*
1	635	18.7	45.1	5.4
2	595	15.6	48.7	4.5
3	605	14.9	37.8	3.4
4	595	9.7	41.1	2.4

* 変換効率 η と曲線因子FFは $\eta = P_{out,max}/P_{in}$ と $FF = P_{out,max}/(V_{oc} \times I_{sc})$ から計算。ここで、 $P_{out,max}$ は最大出力、 P_{in} は入射光のエネルギー密度、 V_{oc} は開放電圧、 I_{sc} は短絡光電流密度。

これらの膜はそれぞれ異なる光吸収特性を持つことから、太陽電池の変換効率の違いは、多分散凝集体によって形成される不規則な膜構造に起因する光散乱によるものと考えられます。不規則構造によっておそらく膜内部にランダムな多重散乱が生じるため、光を閉じ込めるトラップが形成され、光の局在化が起きるものと考えられます。密に充填されたZnOクラスター膜での光誘起レーザー発光をCao⁴⁵とWu⁴⁶の各グループが報告していますが、これは、極めて不規則な構造による光散乱の影響が光の局在化を生み出すことを示す一例です。凝集体を用いた光電極膜で構成されたZnO太陽電池では、光散乱によって光電極内における光の移動距離が

大幅に伸びるため、光子と色素分子間の相互作用の起きる確率が高くなると考えられます。すなわち、光散乱によって光電極の集光効率が改善され、太陽電池の変換効率が向上することを意味します。そして、図5のサンプル1において、光散乱のないZnOナノ結晶膜であるサンプル4の2.4%をはるかに上回る5.4%という変換効率が得られた理由でもあります。

変換効率の凝集体サイズ依存性

光散乱効果が光電極膜の構造（凝集体の平均サイズやサイズ分布など）と密接な関係があることをさらに明らかにするために、太陽電池の変換効率の凝集体サイズ依存性について検討しました。そのために、まず、単分散ZnO凝集体と多分散ZnO凝集体を調製しました。多分散ZnO凝集体の合成方法は、前述と同様の沈殿法を用いました。ただし、加熱速度は、多分散度を制御するために異なる値を採用しました。具体的には、サイズ分布が広い多分散ZnO凝集体の作製には10℃/分で急速加熱する一方、比較的サイズ分布が狭い多分散凝集体の合成には5℃/分の速度で加熱しました。単分散ZnO凝集体を合成するには、温度が130℃に達して酢酸亜鉛が完全に溶解している間に、所定量の別の溶液（原液）を反応溶液に加えます。原液は、ゾルゲル法で調製した5nmのZnOナノ粒子のジエチレングリコール分散溶液（約 10^{-3} Mの濃度）です。凝集体の大きさは、用いた原液の量によって調製しました。たとえば、0.5mL、1mL、5mL、10mL、および20mLの原液から、それぞれ直径が350nm、300nm、250nm、210nm、および160nmの単分散ZnO凝集体が得られました。

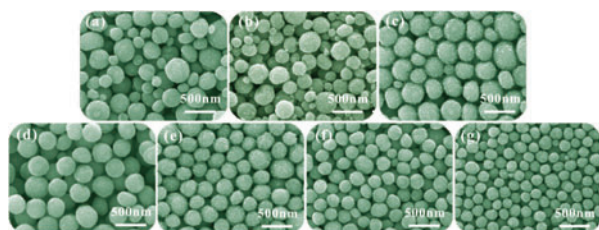


図6. サイズとサイズ分布の異なる凝集体によるZnO膜のSEM画像。(a)および(b)多分散凝集体（それぞれグループ1および2に対応）、(c)～(g)単分散凝集体（それぞれグループ3～7に対応）

凝集体の平均サイズとサイズ分布が太陽電池の性能に及ぼす影響を調べるために、さまざまな構造を持つ多くのZnO膜を調製し、7つのグループ（グループ1～7）に分類しました。グループ1と2の膜は多分散ZnO凝集体で形成され、その他のグループは単分散凝集体のみを含んでいます。図6は、これらの膜試料すべてのSEM画像です。図6a～6gは、それぞれグループ1～7の試料に対応しています。グループ1の試料は直径が120～360nmの範囲の多分散ZnO凝集体であり、グループ2の試料も同様に多分散ZnO凝集体ですが、直径は約120～310nmの範囲にあることが分かります。その他の試料はすべて単分散ZnO凝集体で、平均サイズはグループ3が約350nm、グループ4が約300nm、グループ5が約250nm、グループ6が約210nm、グループ7が約160nmです。

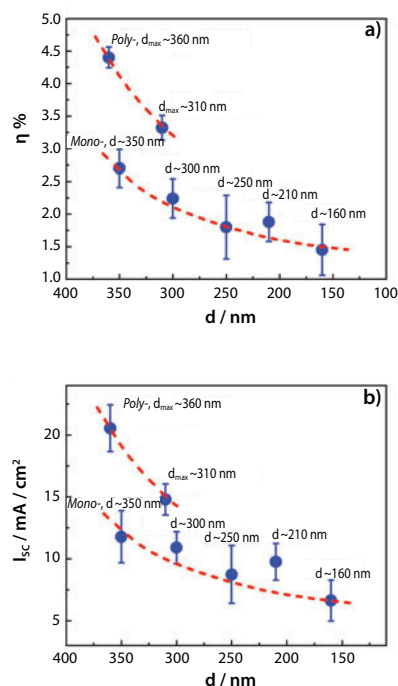


図7. 色素増感ZnO太陽電池内の凝集体のサイズとサイズ分布に対する (a) 太陽エネルギー変換効率および (b) 短絡光電流密度との関係

すべての試料について、光強度100mW/cm²のAM1.5疑似太陽光を照射したときの電流電圧 (*I*-*V*) 特性を測定することにより、太陽電池の特性の評価を行いました。その結果を図7に示します。図7aは、ZnO凝集体のサイズとサイズ分布に対する変換効率の関係を、図7bは、短絡光電流密度との関係を示しています。多分散ZnO凝集体の光電極膜は、単分散ZnO凝集体の膜と比べて変換効率と短絡光電流密度がいずれも高くなっていることがわかります。最大直径が360nmの多分散ZnO凝集体からなる電極膜（グループ1）は、すべての試料の中で最大の変換効率（4.4%）を示しています。これは、最大直径が310nmの多分散ZnO凝集体（グループ2）の効率（3.3%）より33%高く、平均サイズが約350nmの単分散ZnO凝集体（グループ3）の効率（2.7%）より63%高くなっています。同様に、最大直径が360nmの多分散ZnO凝集体（グループ1）で得られた21mA/cm²という最大短絡光電流密度は、最大直径が310nmの多分散ZnO凝集体（グループ2）の15mA/cm²を40%上回り、単分散ZnO凝集体膜（グループ3）の12mA/cm²を75%上回っています。単分散凝集体しか含まないZnO膜では、ZnO凝集体の大きさが小さくなることで、短絡光電流密度（12mA/cm²から7mA/cm²）や、変換効率（2.7%から1.5%）の低下に直接影響を与えていることが分かります。異なるグループのZnO試料を用いた各太陽電池の変換効率の違いは、開放電圧や曲線因子ではなくセルの光電流の違いにのみ起因することが示されました。さらに、光電流は、光電極膜の内部表面積で決まる色素吸着量、または光電極膜内の光の伝播挙動のいずれかに基本的に関係していました。窒素吸着等温線の測定では、いずれのグループの試料でも比表面積は約80m²/gであることが分かっています。このことから、色素吸着量によって短絡光電流密度が変化したのではないと考えられます。したがって、膜構造の凝集体のサイズとサイズ分布の違いが光の伝播に異なる影響を与えた結果、光電極の集光効率に大きな影響を及ぼしたものと推測しました。

光の伝播に対する膜構造の影響を明らかにするために、図8に示すように、7つのグループのすべての膜の光吸収スペクトルを測定しました。直径160nmのZnOナノ微結晶を含む膜は、単結晶ZnOで得られるものと類似した典型的な吸収を示しました。3.2eVのバンドギャップエネルギーに対応す

る 385 nm 未満の吸収は、ZnO 半導体固有の光吸収を表します。この膜では、波長が 385 nm を超える可視領域での吸収はほとんど見られません。ナノ微結晶の ZnO 凝集体が徐々に形成されて凝集体が大きくなるとともに、可視領域での光吸収が増加しているように見えます。最も顕著な増加は、直径が 120 nm ~ 360 nm の広い範囲に分布する多分散 ZnO 凝集体からなるグループ 1 の膜で見られます。この結果は、光吸収の増加が ZnO ナノ微結晶凝集体に由来し、単分散凝集体の平均サイズもしくは多分散凝集体のサイズ分布の分散度に比例することを示唆しています。この現象は、サブミクロンサイズの ZnO 凝集体の光散乱によって説明が可能であり、おそらく、膜内を伝播する光の方向が変化し、膜を透過する光が減少するものと考えられます。

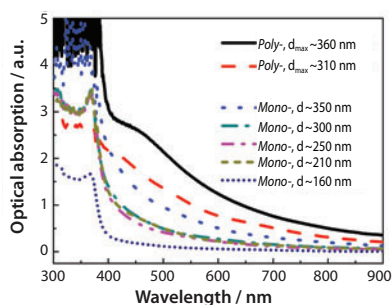


図 8. サイズとサイズ分布が異なる凝集体からなる ZnO 膜の光吸収スペクトル

光散乱は、光電極膜内を伝播する光の経路の変化や距離の増加によって、光の伝播挙動に影響を与えるため、光子と ZnO ナノ微結晶上の吸着色素分子との間の相互作用が起こる確率が高まり、集光効率が改善されます。単分散凝集体のみで構成される膜と比較して、多分散凝集体の膜は、図 8 と図 7a にそれぞれ示したように、光吸収と変換効率の改善において明らかな利点を持っています。多分散凝集体は、膜を形成する際にランダムに充填されると不規則な構造を生じやすくなります。文献によると、規則性の低い媒質ほど光の多重散乱と光を閉じ込める閉ループを効果的に形成することが明らかになっています⁴⁵⁻⁴⁷。凝集体の大きさが広く分布していれば膜アセンブリー内の不規則性が高くなり、大きさが非常に広い範囲に分布する多分散凝集体からなるグループ 1 の試料が、最も高い変換効率を示すことになります。多分散凝集体が光吸収と太陽電池効率において優れた結果を示すもう 1 つの理由は、大きさの異なる凝集体によって広い範囲の波長で光の散乱が生じることです。多分散凝集体は、強い光散乱を生じる効果を持つことのほかに、最密重点構造の光電極膜を形成するように網目状の相互接続を構築し、膜内での電子輸送経路が増えるという点でも優れていると考えられます。

表面改質による変換効率の向上

リチウムイオンを介した ZnO 凝集体の成長

リチウムイオンは ZnO 凝集体の成長を調整することが可能であり、ナノ微結晶の成長と凝集体の分散度を高めることが報告されています。そのため、光電極膜への色素吸着が改善されるとともに光散乱の効果が高まることで、変換効率がほぼ 53% 増加し、DSC の性能が改善されます。リチウムイオン存在下での ZnO 凝集体の代表的な作製方法は、まず、0.1 M の酢酸亜鉛二水和物 ($\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と 0.01 M の酢酸リチウム塩 ($\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 製品番号 450189 など) をジエチレングリコール (DEG) に加え、5℃ / 分の速度で 160℃ まで加熱します。化学反応を進めるために、溶液を約 2 時間にわたって 160℃ に保ちました。次に、純粋な ZnO 凝集体の作製法と同様に、遠心分離、上澄み除去、数回にわたるエタノールを用いた沈殿物の再分散の順に処理を行い、コロイドを濃縮しました。沈殿物を約 0.5 M 濃度となるようにエタノール中に分散させて最終的に得られたコロイド状懸濁液は、光電極膜の作製にそのまま使用可能です。ここでは、リチウムイオンの存在下で合成した ZnO 凝集体を、「Li-ZnO」と表します。比較のため、基準用に「pure-ZnO」凝集体膜も作製しましたが、この場合は $\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と DEG のみを含む反応溶液を使用しました。

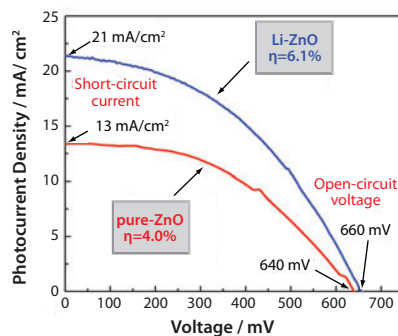


図 9. リチウム塩存在下で合成した凝集体 (「Li-ZnO」) とリチウム塩を用いずに合成した凝集体 (「pure-ZnO」) から作製した ZnO 膜の光起電力特性

図 9 は、リチウム塩存在下で合成した凝集体とリチウム塩を用いずに合成した凝集体から作製した ZnO 膜の代表的な光起電力特性を示します。この 2 種類の膜は、開放電圧 (V_{oc} , 640 ~ 660 mV) と曲線因子 (FF , 0.44 ~ 0.48) の点で近い値を示しました。ところが、短絡光電流密度 (J_{sc}) は異なり、pure-ZnO では 13 mA/cm^2 、Li-ZnO では 21 mA/cm^2 という値が得られています。光電流密度が高いほど変換効率も高くなります。Li-ZnO 膜の効率は 6.1% に達しますが、pure-ZnO 膜では 4.0% です。この変換効率の大幅な改善は、ZnO 凝集体の合成にリチウムイオンを用いたためであると考えられます。つまり、凝集体の形態、構造、および表面化学に対するリチウムイオンの影響が太陽電池の性能にプラスの効果をもたらしたと、色素吸着の増加と光散乱効果の向上という結果が得られたと考えられます。

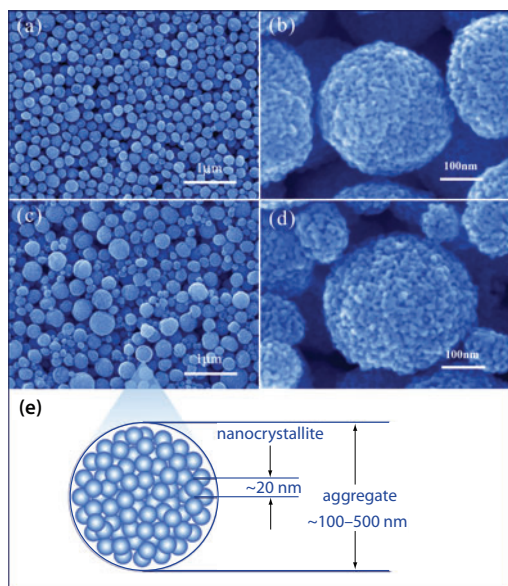


図 10. ZnO 凝集体膜の形態と構造。(a)、(b) pure-ZnO 膜の異なる倍率の SEM 画像。(c)、(d) Li-ZnO 膜の SEM 画像。(e) ZnO ナノ微結晶で構成された凝集体の階層構造を示した模式図。

図 10 は、pure-ZnO 膜と Li-ZnO 膜の SEM 画像です。低倍率写真（図 10a および図 10c）から、形態が明らかに異なることが分かります。pure-ZnO 膜は単分散凝集体からなりますが、Li-ZnO 膜では凝集体サイズが数十～数百 nm の広い範囲に分布しています。リチウム塩の存在下で合成した ZnO 凝集体の多分散性の違いは、リチウムイオンが ZnO 凝集体の成長に与える大きな影響を反映したもので、これらのリチウムイオンが ZnO ナノ微結晶の凝集を仲介するように ZnO 表面に吸着している可能性があります。Li-ZnO 凝集体が多分散性を示すことは光散乱にとって好都合であり、これが光電極の集光効率に寄与し、セルの変換効率向上に一部貢献していると考えられます。pure-ZnO 膜と Li-ZnO 膜の光散乱特性の違いは、光吸収スペクトルによって確認しました。その結果を図 11 に示します。いずれの膜にも 385 nm 未満の波長に固有吸収帯があり、可視領域に別の吸収の山が現れていることが分かります。後者は光散乱の結果であり、拡散反射や拡散透過による光の吸収を引き起こすと考えられます。こうして膜の透明度に影響を与え、擬似的な吸収としてスペクトルに表れます。また Li-ZnO 膜に関しては、pure-ZnO より可視領域での強い吸収が見られます。これは、単に Li-ZnO 膜内の凝集体は大きさが極めて多分散的であるためで、単分散凝集体より効果的に光散乱が起こると思われます。

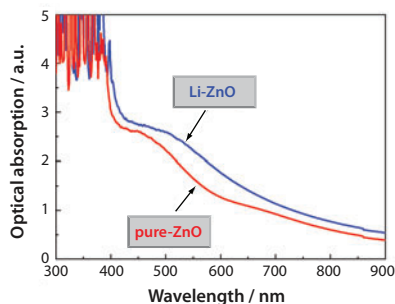


図 11. pure-ZnO 膜と Li-ZnO 膜の光吸収スペクトル

ZnO 凝集体の多分散性による光散乱効果の向上以外に、リチウムイオンを使用した合成によっても、ZnO ナノ微結晶の大きさと凝集体内の細孔径が増加することが指摘されており、色素の浸透および電解質拡散の点で有利な、より多孔質の構造が得られます。さらに、リチウムイオンの存在によって ZnO の表面安定性が向上する可能性も考えられるため、 Zn^{2+} /色素錯体の形成が抑えられ、ZnO への色素の単分子層吸着が促進される可能性があります。これらの要素は、いずれも太陽電池の性能改善に役立つと考えられます。なお、これらの試料の X 線光電子分光法 (XPS) による測定結果は特に重要です。XPS スペクトルからは、pure-ZnO 膜と Li-ZnO 膜の間に検出可能な違いは見られなかったことから、これらの膜が化学組成上は同一であると言えます。言い換えると、リチウムイオンの存在下で合成した ZnO 凝集体を「Li-ZnO」で表しているにもかかわらず、リチウムが ZnO 中にドーパントとして存在する可能性や ZnO との複合体を形成している可能性がないことを示しています。

ZnO 表面への TiO_2 の原子層堆積

ルテニウム錯体色素の ZnO 凝集体表面安定性を改善するには、リチウムイオンを使用した ZnO 凝集体の成長によって表面を変化させる方法のほか、ZnO 表面に薄膜を堆積させてコアシェル構造を形成させる方法があります⁴⁸。原子層堆積 (ALD) 法は、その優れた自己制御性および成長温度が低いことによりコアシェル構造を作製するのに最適な手法であり、多孔質構造体に極薄層を被覆することが可能です^{49,50}。ALD 法を使用して多孔質 ZnO 凝集体に極薄の TiO_2 層を堆積させることにより、太陽電池の変換効率が大幅に改善されました。図 12a～c に示した模式図のように、ALD で堆積させた極薄 TiO_2 層は、凝集体表面と細孔内部で完全かつコンフォーマルな被覆になっています。色素分子はすべて、 TiO_2 被覆表面に吸着します。ALD によるこのようなコンフォーマル被覆は極めて薄いため、図 12e と図 12f に示すように下層の ZnO 構造体の形態は変化しません。ALD のサイクルを 10 回行うことで得られる TiO_2 被覆層の厚さは、0.3～0.6 nm と推定されています^{51,52}。隣接する ZnO ナノ微結晶間の接触は維持されるため、ZnO 内の良好な電子移動が可能であると考えられます（図 12d）。こうした構造体の特徴により、ZnO の利点である高い電子移動度を損なうことなく、色素担持量が増加し、ZnO 凝集体の表面安定性が改善されると思われます。

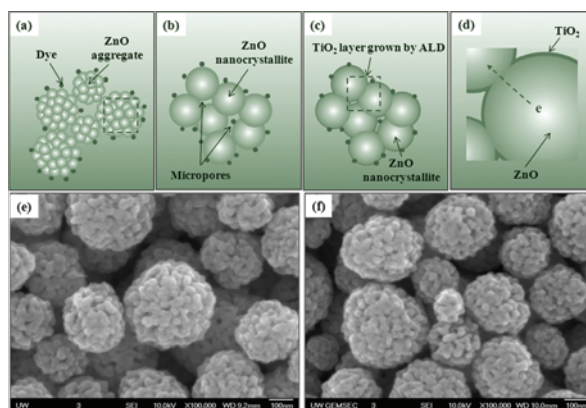


図 12. (a) 色素分子が吸着した ZnO 凝集体、(b) ミクロ細孔を含む ZnO ナノ微結晶、(c) ALD による ZnO ナノ微結晶表面上への TiO_2 のコンフォーマル被覆、を表した概略図。(d) ZnO 表面上に ALD で堆積させた TiO_2 コンフォーマル被覆および隣接 ZnO ナノ微結晶間の連続した接触による効率的な電子移動の詳細を示す拡大概略図。(e) ZnO ナノ微結晶のサブミクロンサイズ凝集体と、(f) TiO_2 薄層を被覆した ZnO ナノ微結晶のサブミクロンサイズ凝集体を用いた光電極膜の SEM 画像。

Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法⁵³による TiO₂ を被覆した ZnO 凝集体の測定から、各凝集体内部のミクロ細孔は ALD 処理後も残っており、光電極膜の多孔質構造が保持されていることを示唆する結果が得られています。これは、光電極が十分な色素を吸着するために非常に重要な特性です。TiO₂ 被覆層の導入により、ミクロ細孔の大きさと容積がいずれもわずかに減少することが観察されました。TiO₂ 被覆層を持つ ZnO 凝集体の構造では、ZnO/TiO₂ 界面に n-n* ヘテロ接合が形成されるために、再結合を抑制する作用があると考えられます⁵⁴。これは、電気化学インピーダンス分光法 (EIS) によって確認され、TiO₂ 被覆層によって凝集体/電解質界面での再結合が抑制されることが明らかになっています。その結果、セルの開放電圧と曲線因子のいずれもが増加し、変換効率は 5.2% から 6.3% に大きく改善されました (表 2)⁵⁵。

表 2. ZnO 膜と TiO₂ 被覆 ZnO 膜で作製された電極を持つ太陽電池の性能

Sample	V _{oc} [mV]	I _{sc} [mAcm ⁻²]	FF	η[%]
ZnO	65.8	16.3	0.48	5.2
TiO ₂ coated ZnO	70.9	15.8	0.56	6.3

結論

ZnO 凝集体を DSC の光電極材料として合成し、その特性を検証しました。ZnO 凝集体はナノサイズ微結晶によって構成されるため、極めて大きな表面積を持っています。同時に、凝集体の大きさはサブミクロン範囲にあり、これは可視光の波長と同程度であるため、光を極めて効果的に散乱します。光電極膜の中で光が散乱すると光の移動距離が大幅に伸び、光電極の集光効率が改善されます。これは最終的に、凝集体からなる光電極を持つ DSC の変換効率の改善につながります。典型的な例では、ZnO の場合、凝集体ではナノ微結晶と比較して 120% を超える変換効率の向上が見られました。ナノ微結晶はその大きさが光の波長よりはるかに小さいため、光を散乱させることはできません。

凝集体の大きさは多分散分布しているため、より強い光散乱が容易に生じる可能性があると考えられます。リチウムイオンを介して ZnO 凝集体を成長させることによって多分散分布が得られ、ルテニウム錯体色素の ZnO 表面安定性が改善されました。また、ALD 法で ZnO 凝集体に TiO₂ 層をコーティングする処理は、ZnO/TiO₂ 界面における n-n* ヘテロ接合の形成によって、電子再結合を低減する効果があることが明らかになりました。これら表面改質方法によって、色素増感 ZnO 凝集体太陽電池の変換効率が 5.2 ~ 5.4% から 6.2 ~ 6.3% に向上させることができました。光電極膜にナノ結晶凝集体を使用して光の散乱効果を利用することで、すでに 10 ~ 11% の変換効率を達成している TiO₂ ベースの DSC の性能がさらに改善されることが期待されます。

謝辞

本研究は、米国エネルギー省の Office of Basic Energy Sciences, Division of Materials and Engineering の助成金 DE-FG02-07ER46467 (Q.F.Z.)、the Air Force Office of Scientific Research (AFOSR-MURI, FA9550-06-1-0326) (K.S.P.)、ワシントン大学 TGIF 助成金、the Washington Research Foundation、およびインテル社の支援を受けています。

References

- (1) Liu, J.; Cao, G. Z.; Yang, Z. G.; Wang, D. H.; Dubois, D.; Zhou, X. D.; Graff, G. L.; Pederson, L. R.; Zhang, J. G. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 676.
- (2) Carlson, D. E.; Wronski, C. R. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *28*, 671.
- (3) Chopra, K. L.; Paulson, P. D.; Dutta, V. *Prog. Photovoltaics* **2004**, *12*, 69.
- (4) Goetzberger, A.; Hebling, C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *62*, 1.
- (5) Goetzberger, A.; Hebling, C.; Schock, H. W. *Mater. Sci. Eng., R* **2003**, *40*, 1.
- (6) Ward, J. S.; Ramanathan, K.; Hasoon, F. S.; Coutts, T. J.; Keane, J.; Contreras, M. A.; Moriarty, T.; Noufi, R. *Prog. Photovoltaics* **2002**, *10*, 41.
- (7) Bisquert, J.; Cahen, D.; Hodes, G.; Ruhle, S.; Zaban, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8106.
- (8) Grätzel, M. *Prog. Photovoltaics* **2000**, *8*, 171.
- (9) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- (10) Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hinsch, A.; Hore, S.; Wurfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Pettersson, H.; Gruszcki, T.; Walter, J.; Skupien, K.; Tulloch, G. E. *Prog. Photovoltaics* **2007**, *15*, 1.
- (11) Longo, C.; De Paoli, M. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 889.
- (12) Martinson, A. B. F.; Hamann, T. W.; Pellin, M. J.; Hupp, J. T. *Chem. Eur. A* **2008**, *14*, 4458.
- (13) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (14) Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 145.
- (15) Grätzel, M. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2007**, *365*, 993.
- (16) Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613.
- (17) Nelson, J.; Chandler, R. E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1181.
- (18) Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 3.
- (19) Grätzel, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6841.
- (20) Nissfolk, J.; Fredin, K.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17715.
- (21) Rockstuhl, C.; Lederer, F.; Bittkau, K.; Carius, R. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 171104.
- (22) Ferber, J.; Luther, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *54*, 265.
- (23) Rothenberger, G.; Comte, P.; Grätzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, *58*, 321.
- (24) Usami, A. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 105.
- (25) Koo, H. J.; Park, J.; Yoo, B.; Yoo, K.; Kim, K.; Park, N. G. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 677.
- (26) Anderson, C.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2611.
- (27) Barbe, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3157.
- (28) Hore, S.; Nitz, P.; Vetter, C.; Prahl, C.; Niggemann, M.; Kern, R. *Chem. Commun.* **2005**, 2011.
- (29) So, W. W.; Kim, K. J.; Lee, J. K.; Moon, S. J. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2004**, *43*, 1231.
- (30) Yang, L.; Lin, Y.; Jia, J. G.; Xiao, X. R.; Li, X. P.; Zhou, X. W. *J. Power Sources* **2008**, *182*, 370.
- (31) Halaoui, L. I.; Abrams, N. M.; Mallouk, T. E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6334.
- (32) Nishimura, S.; Abrams, N.; Lewis, B. A.; Halaoui, L. I.; Mallouk, T. E.; Benkstein, K. D.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6306.
- (33) Cao, G. Z. *Photonics Spectra* **2008**, *42*, 60.
- (34) Chou, T. P.; Zhang, Q. F.; Fryxell, G. E.; Cao, G. Z. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2588.
- (35) Zhang, Q. F.; Chou, T. P.; Russo, B.; Jenekhe, S. A.; Cao, G. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1654.
- (36) Zhang, Q. F.; Chou, T. P.; Russo, B.; Jenekhe, S. A.; Cao, G. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2402.
- (37) Zhang, Q. F.; Dandaneau, C. S.; Zhou, X. Y.; Cao, G. Z. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087.
- (38) Jezequel, D.; Guenot, J.; Jouini, N.; Fievet, F. *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 77.
- (39) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- (40) Ryan, M. *Platinum Met. Rev.* **2009**, *53*, 216.
- (41) Guinier, A. *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*; Dover Publications: Mineola, New York, 1994.
- (42) Barber, P.; Hill, S. *Light Scattering by Particles: Computational Methods*; World Scientific Pub Co Inc: Singapore, 1990.
- (43) Hulst, H. *Light Scattering by Small Particles*; Dover Pubns: Mineola, New York, 1981.
- (44) Wolf, P. E.; Maret, G. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2696.
- (45) Cao, H.; Xu, J. Y.; Zhang, D. Z.; Chang, S. H.; Ho, S. T.; Seelig, E. W.; Liu, X.; Chang, R. P. H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5584.

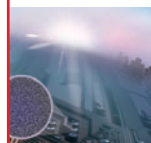
- (46) Wu, X. H.; Yamilov, A.; Noh, H.; Cao, H.; Seelig, E. W.; Chang, R. P. H. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **2004**, *21*, 159.
 (47) Wiersma, D. S.; Bartolini, P.; Lagendijk, A.; Righini, R. *Nature* **1997**, *390*, 671.
 (48) Diamant, Y.; Chappel, S.; Chen, S. G.; Melamed, O.; Zaban, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1271.
 (49) Knez, M.; Niesch, K.; Niinisto, L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3425.
 (50) Rosental, A.; Tarre, A.; Gerst, A.; Uustare, T.; Sammelselg, V. *Sens. Actuators, B* **2001**, *77*, 297.

- (51) Aarik, J.; Aidla, A.; Uustare, T.; Ritala, M.; Leskela, M. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *161*, 385.
 (52) Hamann, T. W.; Martinson, A. B. F.; Elam, J. W.; Pellin, M. J.; Hupp, J. T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10303.
 (53) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
 (54) Law, M.; Greene, L. E.; Radenovic, A.; Kuykendall, T.; Liphardt, J.; Yang, P. D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22652.
 (55) Park, K.; Zhang, Q. F.; Garcia, B. B.; Zhou, X. Y.; Jeong, Y. H.; Cao, G. Z. *Adv. Mater.* **2010**, in press.

色素増感太陽電池用色素、配位子

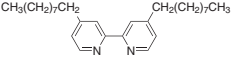
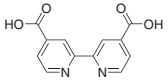
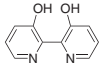
最新の製品リストは www.sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Spectroscopic Properties	CAT.NO.
Di-tetrabutylammonium <i>cis</i> -bis(iso-thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), N-719		95%, NMR, Dye content ≥ 90% (HPLC)	$\lambda_{\max}$ 534 nm, 313 nm, 393 nm	703214-250MG
<i>cis</i> -Bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl)ruthenium(II), Z-907		95%, NMR, Dye content ≥ 90%	$\lambda_{\max}$ 314 nm, 295 nm, 531 nm	703168-250MG
<i>cis</i> -Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), N-3		95%, NMR	$\lambda_{\max}$ 312 nm, 534 nm, 395 nm	703206-250MG
Benzo[e]pyrene		99%	-	B10102-25MG B10102-100MG
Coumarin 153		Dye content 98%	$\lambda_{\max}$ 422 nm, λ_{em} = 532 nm in ethanol	546186-100MG
1,3-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-2,4-dihydroxycyclobutenediylidinium dihydroxide, bis(inner salt)		Dye content 90%	$\lambda_{\max}$ 625 nm	149063-1G
Coumarin 102		Dye content 99%	$\lambda_{\max}$ 390 nm, λ_{em} = 466 nm in ethanol	546151-100MG
Coumarin 30		Dye content 99%	$\lambda_{\max}$ 413 nm, λ_{em} = 478 nm in ethanol	546127-100MG
Coumarin 6		≥99%	$\lambda_{\max}$ 443 nm, λ_{em} = 505 nm in ethanol	546283-100MG
Pyrene		99%	λ_{em} = 375 nm in DMSO	571245-1G



バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safecjp@sial.com

Name	Structure	Purity	Spectroscopic Properties	CAT.NO.
Quinoline		98%	-	241571-5G 241571-100G 241571-500G
4,4'-Dinonyl-2,2'-dipyridyl, dNbpy		97%	-	482250-1G 482250-5G
2,2'-Bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid		98%	-	550566-1G
2,2'-Bipyridine-3,3'-diol		98%	-	340081-50MG

酸化チタン、酸化亜鉛ナノ粒子

ナノ粒子の最新の製品リストは www.sigma-aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Name	Purity	Dimensions	CAT.NO.
Titanium(IV) oxide, anatase, nanopowder	99.7% trace metals basis	particle size <25 nm, spec. surface area 200-220 m ² /g	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Titanium(IV) oxide, rutile, nanopowder	99.5% trace metals basis	particle size <100 nm, spec. surface area 130-190 m ² /g	637262-25G 637262-100G 637262-500G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase, nanopowder	99.5% trace metals basis	particle size <100 nm (BET) particle size <50 nm (XRD)	634662-25G 634662-100G
Titanium(IV) oxide, nanopowder (Aeroxide® P25)	≥99.5% trace metals basis	particle size ~21 nm, spec. surface area 35-65 m ² /g (BET)	718467-100G
Zinc oxide, nanopowder	-	particle size <100 nm, surface area 15-25 m ² /g	544906-10G 544906-50G
Zinc oxide, nanopowder	>97%	particle size <50 nm (TEM), surface area >10.8 m ² /g	677450-5G

*Aeroxide is a registered trademark of Evonik Degussa GmbH

ナノ粒子分散液

Name	Purity	Dimensions	Concentration	CAT.NO.
Iron oxide, dispersion, nanoparticles	-	avg. part. size <30 nm (APS) particle size <110 nm (DLS)	20 wt. % in ethanol	720712-100G
Iron oxide, dispersion, nanoparticles	-	avg. part. size <30 nm (APS) particle size <100 nm (DLS)	20 wt. % in H ₂ O	720704-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase, nanoparticles paste	99.9% trace metals basis (anatase/rutile ca. 80:20.)	particle size <250 nm (DLS) particle size ~21 nm (primary particle size of starting nanopowder), BET surf. area 50 m ² /g (BET surface area of starting nanopowder)	53-57 wt. % in diethylene glycol monobutyl ether/ethylene glycol	700355-25G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase, dispersion nanoparticles	99.9% trace metals basis (anatase/rutile ca. 80:20.)	particle size <150 nm (DLS) particle size ~21 nm (primary particle size of starting nanopowder)	33-37 wt. % in H ₂ O	700347-25G 700347-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase, dispersion nanoparticles	99.9% trace metals basis (anatase/rutile ca. 80:20.)	particle size <100 nm (DLS) particle size ~15 nm (primary particle size of starting nanopowder), BET surf. area 90 m ² /g (BET surface area of starting nanopowder)	45-47 wt. % in xylene	700339-100G
Zinc oxide, dispersion, nanoparticles	-	avg. part. size <35 nm (APS) particle size <100 nm (DLS)	50 wt. % in H ₂ O	721077-100G
Zinc oxide, dispersion, nanoparticles	-	avg. part. size <35 nm (APS) particle size <130 nm (DLS)	40 wt. % in ethanol	721085-100G
Zinc oxide, dispersion, nanoparticles	-	avg. part. size <35 nm (APS) particle size <110 nm (DLS)	40 wt. % in butyl acetate	721093-100G
Zinc oxide, dispersion, nanoparticles	-	avg. part. size <35 nm (APS) particle size <120 nm (DLS)	40 wt. % in butyl glycol	721107-100G

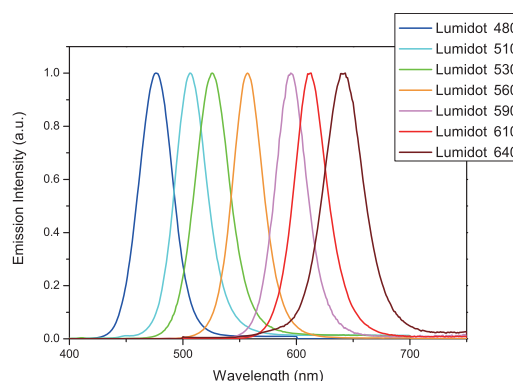
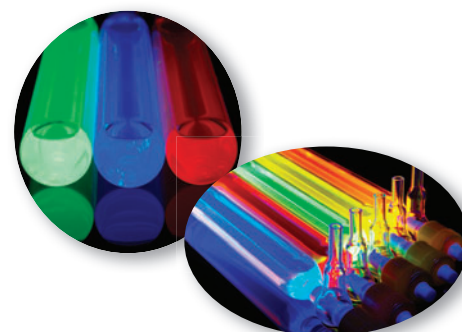
*Products of Buhler, Inc.

Illuminate Your Research with Core-Shell Lumidots™

発光極大が可視スペクトル全域にわたる コア・シェル型蛍光量子ドット

コロイド状量子ドットは、量子力学に従う独特な光学特性を持つナノスケールの半導体結晶のことを指します。通常、2-10 nmの直径で、約50個ほどの原子で構成されます。コロイドナノ結晶のサイズによってバンドギャップを調節することが可能であるため、粒径に依存した特徴的な発光特性を持ちます。量子ドットは、単に発光波長が調整可能でスペクトルの半値幅が狭いというだけでなく、高い量子効率を持ち、また一方で、幅広い波長を吸収することができます。

コロイド状量子ドットは溶液（多くの場合有機溶媒）に分散させることができるので、低コストのプリント技術やコーティング技術を用いることが可能です。その用途は生体イメージングや、照明、ディスプレイから太陽電池やセキュリティタグまで幅広く、さまざまな用途での利用を目的に活発に研究開発が進められています。



量子ドット製品の詳細については sigma-aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

コア・シェル型量子ドット

製品名*	発光色	発光ピーク (+/- 5 nm)	FWHM (nm)	吸収係数 (10 ⁵ cm ⁻¹ M ⁻¹)	キャッピング剤**	製品番号
Lumidot CdSe/ZnS 480	Blue	480	< 40	0.020	HDA	694592-2ML 694592-10ML
Lumidot CdSe/ZnS 510	Pale Green	510	< 40	0.045	HDA	694657-2ML 694657-10ML
Lumidot CdSe/ZnS 530	Green	530	< 40	0.065	HDA	694649-2ML 694649-10ML
Lumidot CdSe/ZnS 560	Yellow	560	< 40	0.970	HDA	694630-2ML 694630-10ML
Lumidot CdSe/ZnS 590	Orange	590	< 40	1.60	HDA	694622-2ML 694622-10ML
Lumidot CdSe/ZnS 610	Red	610	< 40	4.90	HDA	694614-2ML 694614-10ML
Lumidot CdSe/ZnS 640	Deep Red	640	< 60	5.90	HDA/TOPO	694606-2ML 694606-10ML

* 5 mg/mL トルエン溶液でご提供いたします。Nanoco Technologies Ltd. の製品です。

**HDA = ヘキサデシルアミン、TOPO = トリオクチルホスフィンオキシド

紫外 (CdS) および可視 (CdSe) の各スペクトル領域で発光スペクトルをもつコア型量子ドット製品のキットもございます。

製品名	発光領域 (nm)	キット内容	製品番号
Lumidot CdS-6 Kit	380-480	6 × 25 mg CdS QD nanocrystals in 5 ml toluene 6種類の発光波長 (380, 400, 420, 440, 460, 480nm)	662593-1EA
Lumidot CdSe-6 Kit	480-640	6 × 25 mg CdSe QD nanocrystals in 5 ml toluene 6種類の発光波長 (480, 520, 560, 590, 610, 640nm)	662550-1EA

リチウムイオン電池に用いられるエネルギー貯蔵用ナノ材料



Ganesh Venugopal¹, Andrew Hunt¹, and Faisal Alamgir²

¹ngimat Co., 5315 Peachtree Blvd., Atlanta, GA, USA

²Georgia Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering
771 Ferst Drive, N.W., Atlanta, GA 30332

Email: gvenugopal@ngimat.com, ahunt@ngimat.com, faisal@mse.gatech.edu

はじめに

充電式リチウムイオン (Li イオン) 電池技術は 1990 年代初めに導入されて以降、大きな発展を遂げてきました。この 20 年間で、Li イオン電池は、携帯電話やノート PC などの携帯型電子端末の電源用として用いられるようになりました。現在は、携帯型電動工具に使われているニッケルカドミウム (NiCd) 電池やニッケル水素 (NiMH) 電池を着実に置き換えつつあります。将来的には、次世代のハイブリッド電気自動車 (HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車 (PHEV)、および電気自動車 (EV) の電力源としての利用が期待されています。リチウムイオン電池の用途として注目されているもう 1 つの例は、石炭のような従来型のエネルギー源だけでなく太陽光や風力などの間欠性の再生可能エネルギー源からも電力が供給される、「スマートグリッド」向けの電気エネルギー貯蔵システムです¹。

長時間駆動 (求められている出力での高いエネルギー密度) と長寿命 (充電特性) とを兼ね備えている点が、競合技術と比べてリチウムイオン電池技術を際立たせたものにしています。言うまでもなく、電池の実用化には安全性とコストに対する要求も満たさなければなりません。携帯型電子機器用途についてはすべての要件を満たしつつありますが、電気自動車や電動工具、貯蔵システムなどの新規用途での開発はようやく始まったばかりです。たとえば、携帯型電子機器用途と電気自動車用途を区別する 1 つの要素は出力密度です。電気自動車用途には、携帯型電子機器と比較してはるかに高い充放電速度が要求されます。高出力特性は、バッテリーセルの作製方法を再設計することによりある程度まで実現できますが、ナノ材料も高い出力性能を得る上で一つの重要な役割を果たすことが期待されています。ナノ材料を用いることで、大容量電極における結晶構造歪みの緩和特性が改善し、サイクル寿命へのダメージを最小限に抑えながら貯蔵容量を可逆的に引き出すことが可能です。あるいは、「zero-strain」電極材料をナノサイズ化して使用することで、その安定したサイクル寿命と貯蔵寿命特性がさらに改善され、その結果、スマートグリッドやバックアップ電源システム向けの次世代電気エネルギー貯蔵が実現されます。

リチウムイオン電池電極材料の概要

従来のリチウムイオン電池材料には、一般に 10 ~ 50 μm サイズの粒子が用いられ、これを導電助剤、バインダーと共にアルミニウムまたは銅の集電極上に塗布します。過去 20 年間、カソード用化合物には、歪んだ岩塩型構造 (α -NaFeO₂) を持つ層状化合物であるコバルト酸リチウム (LiCoO₂, **Aldrich 製品番号 442704**) が主に使用されています²。3 次元スピネル構造のマンガン酸リチウム² (LiMn₂O₄, **Aldrich 製品番号 725129**) などの代替カソード材料は、その性能の限界上、特定用途にしか商品化されていません²。炭素系材料

はアノード用として多く使用され、グラファイトが大半の商用バッテリーに用いられています³。バッテリー開発では、エネルギー、出力、サイクル寿命、コスト、および熱安定性の観点から最適な性能を引き出せるような電極材料が選択されます。近年まで、このような最適化の多くは携帯型電子機器を想定して行われてきました。しかし、最近では、電動工具、電気自動車およびバッテリーによる電気エネルギー貯蔵システムなどの、新たな用途に対しての開発も盛んになってきました。カソードには、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ (スピネル, **Aldrich 製品番号 725110**)、LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.34}O₂ (層状)、LiNiCoAlO₂ (層状) のような各種複合金属酸化物や、LiFePO₄、LiCoPO₄ (**Aldrich 製品番号 725145**)、LiMnPO₄ (オリビン) のような各種金属りん酸塩などの新規材料の適用が進められています^{2,4}。アノード用の新規材料には、チタン酸リチウム (Li₄Ti₅O₁₂, **Aldrich 製品番号 702277**) や酸化すず (SnO₂, **Aldrich 製品番号 549657**) などの酸化物、シリコン (Si, **Aldrich 製品番号 267414**)、すず (Sn, **Aldrich 製品番号 576883**)、さまざまなタイプの炭素系材料などがあります^{3,5}。これらの新規化合物の多くは、ナノ粒子やナノ構造を持つ粒子もしくは膜として用いることが、最終用途に求められる性能を得るために不可欠です⁶。

リチウムイオン電池開発におけるナノ材料の利点

バッテリー用途の観点から、リチウムイオン電池材料としてナノ材料電極を用いる利点は、エネルギー、出力、サイクル寿命の各特性を大幅に改善できる点であると考えられます。ナノ粒子またはナノ粉末の電極材料、つまり、従来から用いられているマイクロメートルサイズの電極粉末を超微粒子化した材料がリチウムイオン電池用途として最も初期に導入されたナノ材料です。実際、数十年前から出回っているナノ材料であるカーボンブラックは、研究初期の頃からリチウムイオン電池の作製に使用されています⁷。カーボンブラックは電極に使用されますが、電気エネルギーを貯蔵するのではなく、単に「受動的な」導電助剤として出力性能を改善する役割を果たします。ところが、電極の「能動的な」エネルギー貯蔵用材料にナノ粒子を用いると、次の 2 つの理由、つまり、**1)** 粒子のコアから表面、さらに電解質へと移動するリチウムイオンの拡散距離が短縮、**2)** ナノ粒子の本質的な性質である高表面積特性による電極と電解質の接触面積の増加⁸、によって大幅な性能改善が実現可能となります。

電極材料の粒径をナノスケールのオーダーに小さくすると、充放電中に体積が膨張/収縮することによる機械的応力が大幅に低下すると考えられます。最近報告されたモデルでは、リチウムのインターカレーションによって生じたひずみが塑性変形によってではなく、弾性的に吸収されて元の安定な構造を完全に復元するためには、粒子のサイズがある臨界半径未満でなければならないことが示唆されています⁸。エネルギー密度の減少を最小限に抑えながらサイクル寿命を最大化するために、ナノ粉末の形態をはじめ、ワイヤー、ロッド、ウィスカ (whisker)、あるいは円柱の形態を持つナノ構造膜としてのナノ材料が精力的に探索されています⁹。

ナノサイズの Li イオン電池用電極材料を用いると、電極作製の上でも利点があると考えられます。たとえば、ほとんどのリチウムイオン電池カソード材料はリチウムやその他の遷移金属を含む前駆体から合成されますが、これらは混合後にさまざまな条件下で熱処理され、目標とする酸化物やりん酸塩になります。熱処理反応には長い時間と大量のエネルギーを必要とする場合があります。これは、特に大きな粒子凝集体の場合、凝集体表面がバルクと異なる温度プロファイルを

持つ可能性のあるためです。熱処理が不適切であると、材料の組成が不均一となり性能が低下します。一方、ナノ材料を熱処理する場合、材料全体で温度プロファイルを均一に保つことが容易になり、大量のエネルギーを消費する処理方法に頼らずに均一な化合物が得られます。

また、ナノ材料によってフレキシブルな超薄膜電極の作製が試みられており、民生用途および医療用途のセンサー、RFID、フレキシブルデバイスなどに利用される薄型コンポーネント向け次世代急速充電式バッテリーの実現可能性があります。ナノ粉末電極を使用して作られた分散液やインクは、ロール・ツー・ロール方式による低コスト印刷による薄型電池の製造や、インクジェット方式で製造されるプリンテッドエレクトロニクス機器における薄膜電池と他の素子との集積に使用できる可能性があります¹⁰。

ナノ材料の分類および製造

一般に「ナノ材料」という用語は、少なくとも1つの寸法が100 nm未満である材料を指すのに使用されます¹¹。また、同じ組成で粒径が大きい材料と比較して、性質または特性に何らかの改善が見られるという言外の意味も含まれます。ナノ材料は、最近注目を集めてきたことから新たなカテゴリの材料のように思えるかもしれませんが、ナノ材料の中には、火山塵（灰）のように以前より自然界に存在しているものや、カーボンブラックやヒュームドチタニア（fumed TiO₂）などの人工的な材料は、数十年前から存在しています。ナノ材料を分類する方法の1つは、製造方法（物理的または化学的）で類別することです。物理的方法は、さらに機械的方法と相変化法（phase-change）に分けることができます。物理的・機械的方法では、目標とする化合物の粒径の大きな粒子を粉砕することにより、化学的变化を伴わずにナノメートルサイズの粒子が得られます¹²。この方法は、一般にナノ材料合成の「トップダウン」手法と呼ばれます。物理的・相変化法では、相変化反応によってナノ材料を合成します。その例として、溶液中の材料を固体ナノ材料として沈殿させる直接沈殿や、材料を蒸発、凝縮させて固体ナノ粒子を得る、熱処理法、プラズマ法、またはレーザーアブレーション法があります。物理的方法を使用した場合、目標とするナノ材料化合物を得るのに化学変化は必要ありません。化学的方法では、目標化合物と化学的に異なる出発材料からナノ材料を合成する反応が用いられます。つまり、化学合成によって目標とする化合物をナノスケールで直接得る方法で、その例には、フレイム熱分解、噴霧熱分解、湿式化学法（ゾルゲル合成、ソルボサーマル合成など）があります¹²。化学的方法と物理的・相変化法は、どちらもナノ材料合成の「ボトムアップ」手法の例です。

化学的なナノ材料の作製方法に、「NanoSpray Combustion」があります。これは、本稿の著者の1人が開発したもので、「combustion chemical vapor condensation (nCCVC) 法」によってナノ粒子またはナノ粉末を合成する方法です¹³。この合成方法では、最終的に得られるナノ粒子を構成する元素を含んだ前駆体の溶液を超音波粒子エアロゾルに変換し、これを燃焼させてナノ粒子を生成します。このプロセスの概略図を図1に示します。火炎の中に蒸気種（微細な霧状の液滴、nanospray）を生成するためには、nGimat社独自のNanomiser®デバイスが不可欠です。液滴は、凝縮されて乾燥ナノ粉末状として、もしくは液状媒質中へ凝縮されて分散溶液状として回収されます。また、前駆体物質の組成やプロセスパラメータを調整することにより、nCCVCを使用してドーパントの添加と表面を炭素コーティングしたナノ材料を製造し、最終用途における性能を改善することも可能です。

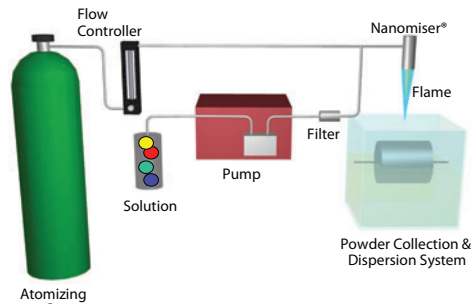


図1. ナノ粉末製造のための NanoSpray combustion chemical vapor condensation (nCCVC) 法の概略図

定義では、ナノ粒子またはナノ粉末のサイズは100 nm未満ですが、それ以外のナノ材料には、構造的な特徴は100 nm未満でありながら2次粒子や膜などの大きな凝集体として存在するものがあります。たとえば、リソグラフィー・パターンニング、化学気相成長、および物理蒸着法はすべて、複雑な構造を持つナノ構造膜の作製に用いることができますが、これらは多くの場合 form-in-place 法と呼ばれます¹²。nCCVC の一種である「combustion chemical vapor deposition (nCCVD) 法」と呼ばれる方法も、このカテゴリに分類されます¹⁴。このnCCVD法は、超疎水性、抗菌性、酸素遮断性、および防湿性を有するナノ構造薄膜コーティングの作製に使用されていますが、バッテリー電極材料の堆積にも使用されています⁵。以下のセクションでは、リチウムイオン電池へのナノ粒子またはナノ粉末の応用について解説します。

nCCVC 法で合成したナノ粉末のリチウムイオン電池への応用

前述のnCCVC法を使用して、現在研究されている各種リチウムイオン電池電極用化合物を合成することが可能であり、特に、金属酸化物と金属りん酸塩材料の作製に最適です。図2は、これら2つの化合物の代表的な物質であるLiCoPO₄とLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄の透過型電子顕微鏡（TEM）写真です。この2つの材料は異なる粒子形態を示し、前者は球状であるのに対し後者は面を有する粒子であることがわかります。いずれの場合も、平均粒子サイズは100 nmを大きく下回っています。LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ ナノ粒子の高倍率写真では、ナノ粒子の結晶構造を確認することができます。

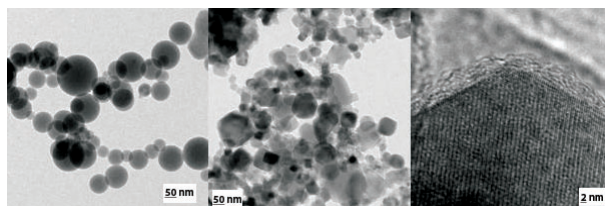


図2. りん酸コバルトリチウム LiCoPO₄（左）およびマンガンニッケル酸リチウム LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄（中央、高倍率写真は右）ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真

LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ と LiCoPO₄ は、いずれも次世代リチウムイオン電池用高電圧 Li イオンカソードの候補材料です²。たとえば、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ は、LiCoO₂ や LiMn₂O₄ の充電電圧が 4.2 ~ 4.3 V であるのに対して 4.8 ~ 5.0 V の範囲まで充電できます¹⁵。この LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ の高い充電電圧と、約 155 mAh/g という高い理論容量とによって、従来のリチウムイオンカソードよりエネルギー密度が 25% 改善されます。nCCVC 法で合成されたカソード用ナノ材料のその他の例には、LiCoPO₄、スピネル LiMn₂O₄、斜方晶 LiMnO₂（Aldrich 製品番号 725137）があります。

nCCVC 法で作製された上記カソード材料および代表的なアノード材料の X 線回折 (XRD) パターンを図 3 に示します。パターンはすべて、文献で公表されている標準ピーク値とよく一致しています¹⁶。nCCVC 法で作製されたアノード用のナノ候補材料には、 SnO_2 や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Aldrich 製品番号 702277) があります。これらの材料は異なる用途を目標にしており、 SnO_2 は、今日の一般的なグラファイトアノードが 370 mAh/g、0.5 V 未満であるのに比べて、理論容量は 750 mAh/g 以上に達し、リチウム金属に対する電圧は 1 V 未満という高エネルギー密度アノードの候補物質です^{5,6}。対応する高電圧カソードと組み合わせたときの電圧とエネルギーを最大化するために、一般にアノードには低い電圧が望まれます。一方、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は約 1.5 V の公称電圧で約 160 mAh/g の容量を持っています¹⁷。エネルギー密度は低いものの、zero-strain スピネル構造により、容量低下を最小限に抑えながら多数回の充放電サイクルに耐えることができます。さらに、ナノ粉末状の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた場合、以下に示すように高い充放電速度を示すことも知られています。

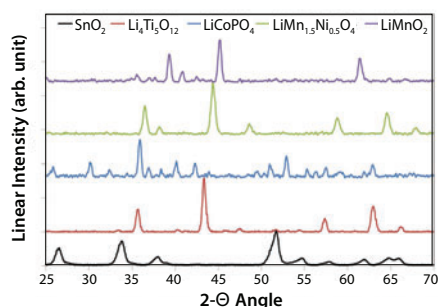


図 3. nCCVC 法で合成した酸化スズ (SnO_2)、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、りん酸コバルトリチウム (LiCoPO_4)、マンガンニッケル酸リチウム ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$)、およびマンガン酸リチウム (LiMnO_2) ナノ粉末の X 線回折パターン¹⁶

nCCVC 法で合成した、3 種類のナノ粉末電極の代表的な放電電圧特性を以下の図 4 に示します。このデータは、リチウム金属を対極とした小型試作セルで得られたものです。グラフ上部の 2 つのカーブは、 LiCoPO_4 と $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ のカソード材料に対する 0.1C レート* の特性を示したものです。予想されるように、いずれの材料も 4.7 ~ 4.8 V の範囲に高電圧の平坦域を持っています。下のカーブは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の C レート特性を示したもので、この材料の場合、約 1.5 V に平坦域を持つフラットな放電カーブを示しています。

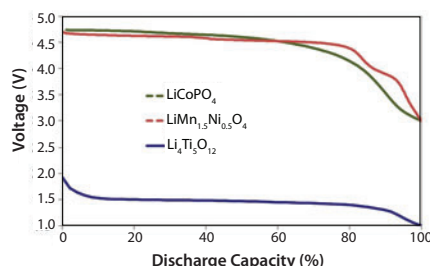


図 4. nCCVC 法で合成し、リチウム金属をアノードとした試作型半電池の中に組み込んだ 3 種類の代表的なリチウムイオン電池用ナノ粉末の放電電圧特性。チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (青色の線、下部)、りん酸コバルトリチウム LiCoPO_4 、およびマンガンニッケル酸リチウム $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (赤色および緑色の線、上部)

ナノ材料の急速放電性能は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料を使用した試作セルでも明らかになりました。図 5 に示すように、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は 5C と 10C レートでの連続放電が可能で、それぞれ C レート容量の 80% および 60% まで維持できます。これに対して、 LiCoO_2 のような従来のカソード材料を 3C レートを超えて使用することは一般的に推奨されません。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ナノ材料の C レートでの代表的な放電容量は、約 145 mAh/g です。また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料は C レートで 200 サイクルを超えて繰り返し放電可能でした。この結果は、単に実験室で組み立てた試作セルで得られたことを考えると、ナノ材料の持つ非常に優れた性能を表しているといえます。商用セルの製造方法に近いプロセスで組み立てた場合、性能の大幅な改善が期待できます。

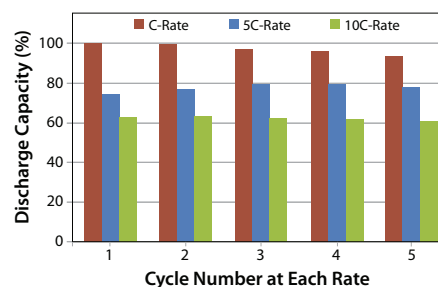


図 5. 試作型の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - リチウム金属半電池で、急速放電レート (5C および 10C) と 1C 放電レートを 16 サイクル繰り返した場合の相対容量の比較

条件が適切であれば、nCCVC 法で電極粒子に表面コーティングを行うことができます。炭素を電極粒子に直接被覆すると電子導電率が高くなり、バッテリーの充放電速度性能が改善されます。また、表面に炭素が被覆されているため、カーボンブラックのような導電助剤を添加する必要がなくなり、セルのエネルギー密度向上が期待されます。前駆体物質と nCCVC 処理条件を調整することにより、炭素被覆した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ナノ粉末を 1 段階で合成可能です¹²。従来のリチウムイオン電池電極材料の作製方法では、炭素被覆した材料を合成するためには、新たに下流工程が必要になります¹⁸。

カーボンナノチューブ (CNT) もまた、高表面積である上に極めて優れた電気的および機械的性質を持っているために、高性能リチウムイオン電池のアノード用材料として有望な候補材料であると考えられています¹⁹。ところが、実験結果によると、CNT に対するリチウムの吸着が弱いために、グラファイト電極と比較した可逆容量の増加はわずか 20 ~ 25% に留まっています²⁰。Li の吸着特性を改善するために、化学/プラズマエッチングによる欠陥形成、もしくはフラーレン (C_{60}) をカプセル化した単層カーボンナノチューブ (フラーレン-ピーポッド) の利用などの研究が行われています^{21,22}。また、場合によっては、 Li_{27}C_6 に相当する約 1,000 mAh/g の最大容量を持つ材料も合成されています。ただし、これらの方法には複雑な高温処理が必要であり、多くの場合、性能の劣化につながります。

リチウムイオンエネルギー貯蔵材料の将来

新たな用途の登場によって、リチウムイオン電池材料の研究開発はナノ材料電極の開発をはじめとする新たな方向に向かって進んでいます。初期に開発されたナノ材料は、主に携帯型電動工具用として限られた数量ですが、すでに市場に供給され始めています。また、今後数年以内には、PHEVなどの自動車用およびバッテリーによる電気エネルギー貯蔵システム用にもナノ材料が採用されていくと予測されます。携帯型電子機器などのリチウムイオン電池の利用が完全に定着している既存の用途においても、ナノ材料電極の実装によって、サイクル寿命を犠牲にすることなく、求められる出力レベルで高い放電容量を持つ電池の実現が期待されます。

新たな用途で求められる電気的性能を満たすと共に、市場の要求するコスト条件も考慮して材料とプロセスを選択しなければなりません。つまり、原材料コストの低減とプロセス内の複数工程の統合は、あらゆる商用化の取り組みに不可欠です。リチウムイオン電池電極は、ニッケル水素電池と比べて大量のエネルギーを蓄え、非水系電解質の近くに配置されるため、セルレベルでもバッテリーパックレベルでもパッケージコストが上昇します。そして、セル内のサーマルカットオフ素子および電池パック内の安全回路と温度管理システムによって、バッテリーの安全動作が保証されています。長期的には、リチウムイオン電池がもたらす性能の優位性と、とりわけスケールメリットによって、これらの追加コストを相殺して余りある利点が得られると思われる。

謝辞

本論文の研究成果に貢献した nGimat 社チームの他のメンバー、特に Michael Sapp、Nina Vylkov、Chris Rockett、Yongdong Jiang、および David Krauss の各氏に感謝します。本研究で利用した材料の透過型電子顕微鏡による観察は、ジョージア工科大学の Yong Ding 博士によって行われました。また、リチウムイオン電池用ナノ材料の開発とスケールアップに関する、米国エネルギー省 (DOE) の研究助成金の支援に感謝いたします。

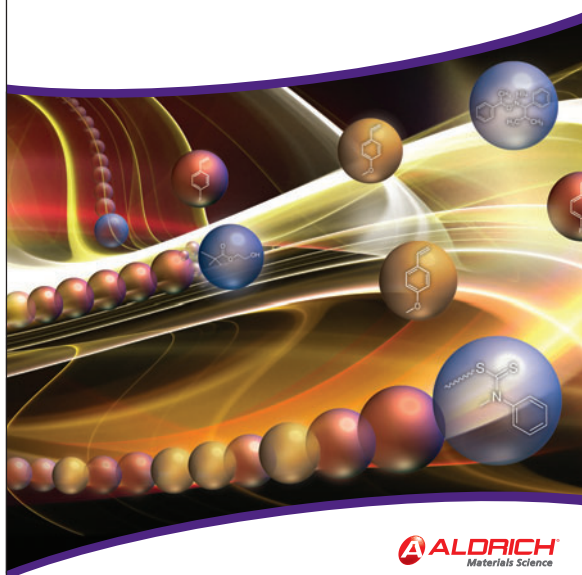
References

- (1) Scrosati, B.; Garche, J. *J. Power Sources*, **2010**, 195, 2419.
- (2) Fergus, J. *J. Power Sources*, **2010**, 195, 939.
- (3) Shukla, A. K.; Prem Kumar, T. *Curr. Sci.*, **2008**, 94, 314.
- (4) Thackeray, M. *J. Chem. Eng. Japan*, **2007**, 40, 1150.
- (5) Zhang, Y.; Liu, Y.; Liu, M. *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 4643.
- (6) Manthiram, A.; Murugan, A.V.; Sarkar, A.; Muraliganth, T. *Energy Environ. Sci.*, **2008**, 1, 62.
- (7) Chen, Y.-H.; Wang, C.-W.; Liu, G.; Song, X.-Y.; Battaglia, V. S.; Sastry, A. M. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, A978.
- (8) Huggins, R. A.; Nix, W. D. *Ionics*, **2000**, 6, 57.
- (9) Teki, R.; Datta, M. K.; Krishnan, R.; Parker, T. C.; Lu, T.-M.; Kumta, P. N.; and Koratkar, N. *Small*, **2009**, 5, 2236.
- (10) Zhao, Y.; Liu, G.; Liu, L.; Jiang, Z. *J. Solid State Electrochem.*, **2009**, 13, 705.
- (11) ASTM Standards Document E2456, **2006**.
- (12) Hunt, A.; Jiang, Y.; Zhang, Z.; Venugopal, G. Chapter 5, *Nano-Bio-Electronic, Photonic and MEMS Packaging*, (Edited by Wong, C. P., Moon, K.-Y., Li, Y.) Springer, **2010**.
- (13) Oljaca, M.; Xing, Y.; Lovelace, S.; Shanmugham, S.; Hunt, A. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2002**, 21, 621.
- (14) Hunt, A. T.; Carter, B.; Cochran, J. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 63, 266.
- (15) Liu, D.; Han, J.; Goodenough, J. B. *J. Power Sources*, **2010**, 195, 2918.
- (16) ICDD JCPDS Reference numbers: Tin Oxide: 21-1250, Lithium Titanate: 26-1198, Lithium Cobalt Phosphate: 32-0552, Lithium Manganese Nickel Oxide: 32-0581 & 80-2162, Lithium Manganese Oxide: 35-0749.
- (17) Belharouak, I.; Sun, Y.-K.; Lu, W.; Amine, K. I. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, A1083.

- (18) Amine, K.; Belharouak, I.; Liu, J. **2007**, US Patent 2007/014845A1.
- (19) Hong, S.; Myung, S. *Nat. Nanotech.*, **2007**, 2, 207.
- (20) Zhou, Z.; Zhao, J.; Gao, X.; Chen, Z.; Yan, J.; Schleyer, P. R.; Morinaga, M. *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 992.
- (21) Shimoda, H.; Gao, B.; Tang, X. P.; Kleinhammes, A.; Fleming, L.; Wu, Y.; Zhou, O. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 88, 015502.
- (22) Kawasaki, S.; Iwai, Y.; Hirose, M. *Mater. Res. Bull.*, **2009**, 44, 415.

* (訳者追加) Cレート：電流値 (A) / 容量 (Ah) で表される。全電池容量を1時間で充電した場合の電流値を1Cレートとし、どの程度の電流値で充電しているかを表したものである。

We Focus on Materials So You Can Focus on Results



Material Matters™

材料科学研究のための
Aldrich季刊テクニカル
ニュースレターです。

世界第一線研究者による
最新トピックスやレビューを
をご紹介します。



定期送付のお申し込みは
www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp まで。

SIGMA-ALDRICH®

リチウムイオン電池に用いられるエネルギー貯蔵用ナノ材料

バルク供給/スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

SIGMA-ALDRICH®
Materials Science

リチウムイオン電池用電極材料

Name	Linear Formula	Description	CAT.NO.
Lithium	Li	99%, metals basis	444456-10G 444456-50G
Lithium cobalt(III) oxide	LiCoO ₂	99.8% trace metals basis	442704-100G-A
Lithium iron(III) oxide	LiFeO ₂	95%, particle size <1 μm	442712-100G-A
Lithium manganese(III,IV) oxide	LiMn ₂ O ₄	particle size <5 μm	482277-25G
Lithium molybdate	Li ₂ MoO ₄	99.9% trace metals basis	400904-250G
Lithium cobalt phosphate	LiCoPO ₄	particle size <0.5 μm	725145-25G
Lithium manganese nickel oxide	Li ₂ Mn ₃ NiO ₈	particle size <0.5 μm	725110-25G
Lithium manganese dioxide	LiMnO ₂	particle size <1 μm	725137-25G
Lithium manganese oxide	LiMn ₂ O ₄	particle size <0.5 μm	725129-25G
Lithium titanate, spinel	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	>99%, particle size <100 nm (BET) particle size <100 nm (TEM)	702277-25G

各種ナノ粒子

ナノ粒子の最新の製品リストは www.sigma-aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Name	Linear Formula	Description	Form	CAT.NO.
Aluminum cerium oxide	AlCeO ₃	99% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	637866-10G 637866-50G
Barium ferrite	BaFe ₁₂ O ₁₉	>97% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	637602-25G
Barium strontium titanium oxide	(BaTiO ₃)(SrTiO ₃)	>99 wt. % trace metals basis (Ba, Sr, and Ti), particle size <100 nm	nanopowder	633828-25G 633828-100G
Calcium oxide	CaO	98%, particle size <160 nm (BET)	nanopowder	634182-25G 634182-100G
Calcium phosphate, amorphous	Ca ₃ P ₂ O ₇ · H ₂ O	particle size <150 nm (BET)	nanopowder	693871-5G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	particle size <25 nm (BET)	nanopowder	544841-5G 544841-25G
Cerium(IV) oxide, dispersion	CeO ₂	particle size <25 nm	dispersion nanoparticles	643009-100ML 643009-250ML
Cerium(IV)-zirconium(IV) oxide	(CeO ₂)(ZrO ₂)	99.0% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	634174-25G 634174-100G
Copper iron oxide	CuFe ₂ O ₄	98.5% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	641723-10G
Copper zinc iron oxide	CuZnFe ₂ O ₄	98.5% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	641650-10G 641650-50G
Hydroxyapatite	[Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃] _x	≥97%, particle size <200 nm (BET)	nanopowder	677418-5G 677418-10G
Hydroxyapatite, 5 wt% silica as doped	[Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃] _x	particle size <200 nm (BET)	nanopowder	693863-5G
Hydroxyapatite	[Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃] _x	particle size <200 nm (BET)	dispersion nanoparticles	702153-25ML
Iron-nickel alloy	Fe/Ni (0.55:0.45)	≥97%, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	677426-5G
Magnesium aluminate, spinel	MgO·Al ₂ O ₃	particle size <50 nm (BET)	nanopowder	677396-5G
Magnesium oxide	MgO	particle size <50 nm (BET)	nanopowder	549649-5G 549649-25G
Nickel cobalt oxide	NiO CoO	99% trace metals basis, particle size <150 nm (BET)	nanopowder	634360-25G
Nickel zinc iron oxide	NiZnFe ₂ O ₄	≥99% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	641669-10G 641669-50G
Palladium	Pd	99.9%, particle size <25 nm (TEM)	nanopowder	686468-500MG
Platinum	Pt	≥99.9%, particle size <50 nm (TEM)	nanopowder	685453-250MG
Samarium strontium cobalt oxide	SmSrCo ₂ O ₇	99.9%, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	677442-5G
Silicon dioxide, alumina doped	(SiO ₂)(Al ₂ O ₃) _y	99.99% trace metals basis, particle size <50 nm	dispersion nanoparticles	701491-25ML 701491-100ML
Silver-copper alloy	CuAg ₂₅	particle size <100 nm	nanopowder	576824-5G
Silver-tin alloy	AgSn ₂₅	3.5% Ag basis ≥97%, particle size <150 nm	nanopowder	677434-5G

Name	Linear Formula	Description	Form	CAT.NO.
Tin(IV) oxide	SnO ₂	particle size <100 nm (BET)	nanopowder	549657-5G 549657-25G
Titanium(IV) oxide, contains 1% Mn as dopant	TiO ₂	≥97%, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	677469-5G
Titanium silicon oxide	(SiO ₂)(TiO ₂)	99.8% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	641731-10G 641731-50G
Tricalcium phosphate hydrate	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·xH ₂ O	particle size <100 nm (TEM) particle size <200 nm (BET)	nanopowder	693898-5G
Yttrium iron oxide	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	99.9% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	634417-10G
Zinc iron oxide	ZnFe ₂ O ₄	>99% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	633844-10G 633844-50G
Zinc oxide	ZnO	>97%, particle size <50 nm (TEM)	nanopowder	677450-5G
Zirconium(IV) oxide, dispersion	ZrO ₂	particle size <100 nm (BET)	dispersion nanoparticles	643122-100ML 643122-500ML
Zirconium(IV) oxide, dispersion	ZrO ₂	particle size <100 nm (BET)	dispersion nanoparticles	643025-100ML
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	ZrO ₂	particle size <100 nm (BET)	nanopowder	544779-25G
Zirconium(IV) silicate	ZrSiO ₄	98.5% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	634395-25G 634395-100G

ナノ炭素材料

カーボンナノチューブやメソポーラス炭素材料などのナノ炭素材料の最新の製品リストは www.sigma-aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

カーボンナノチューブ

Name	Purity	Size	Production Method	CAT.NO.
Carbon nanotube*, single-walled, CG-100	SWCNT content is equivalent to T1% determined from TGA spectrum.	diameter 0.7-1.3 nm, L 450-2300 nm (mode: 800nm; AFM)	Produced by CoMoCAT® catalytic CVD process	704113-250MG 704113-1G
Carbon nanotube*, single-walled, CG-200		diameter 0.7-1.4 nm	Produced by CoMoCAT® catalytic CVD process.	724777-250MG 724777-1G
Carbon nanotube*, single-walled, SG-65 Chirality distribution: >50% (6,5)		diameter 0.7-0.9 nm, L 450-2000 nm (mode: 900nm; AFM)	Produced by CoMoCAT® catalytic CVD process.	704148-250MG 704148-1G
Carbon nanotube*, single-walled, SG-76 Chirality distribution: >50% (7,6)		diameter 0.7-1.1 nm, L 300-2300 nm (mode: 800nm; AFM)	Produced by CoMoCAT® catalytic CVD process.	704121-250MG 704121-1G
Carbon nanotube, single-walled	50-70% carbon basis	diam. × L 1.2-1.5 nm × 2-5 μm (bundle dimensions)	Produced by Arc method	519308-250MG 519308-1G
Carbon nanotube, single-walled	40-60 wt. % carbon basis	diam. × L 2-10 nm × 1-5 μm (bundle dimensions) 1.3-1.5 nm (individual SWNT diameter)	Produced by Arc method	698695-1G 698695-5G
Carbon nanotube, multi-walled	>7.5% MWCNT basis	O.D. × L 7-15 nm × 0.5-10 μm	Produced by Arc method	412988-100MG 412988-2G 412988-10G
Carbon nanotube, multi-walled	25-35% MWCNT basis	avg. part. size ~270 mesh avg. part. size <53 μm, I.D. × L 2-15 nm × 1-10 μm	Produced by Arc method	406074-500MG 406074-1G 406074-5G
Carbon nanotube, multi-walled	>90% carbon basis	diam. × L 110-170 nm × 5-9 μm	Produced by CVD method	659258-2G 659258-10G
Carbon nanotube**, multi-walled	>90% carbon basis	O.D. × I.D. × L 10-15 nm × 2-6 nm × 0.1-10 μm	Produced by Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD)	677248-5G 677248-25G
Carbon nanotube, multi-walled	>99% carbon basis	O.D. × L 6-13 nm × 2.5-20 μm 10 μm (average length, TEM) 12 nm (average diameter, HRTEM)	CVD followed by HCl demineralization	698849-1G
Carbon nanotube*, multi-walled, SMW 100	>95% carbon basis	O.D. × L 6-9 nm × >1 μm	Produced by CoMoCAT® catalytic CVD process.	724769-25G 724769-100G

*Product of SouthWest NanoTechnologies, Inc. CoMoCAT is a registered trademark of SouthWest NanoTechnologies, Inc.

**Product of Arkema, Inc.

修飾済みカーボンナノチューブ

Name	Purity	Size	Labeling	Solubility	CAT.NO.
Carbon nanotube, single-walled, amide functionalized	80-90% carbon basis	diam. x L 4-6 nm x 0.7-1.0 µm (bundle dimensions)	extent of labeling per 4-8 atom % (amide groups)	DMF 0.5-1.0 mg/mL (with sonication) acetone 0.5-1.0 mg/mL (with sonication) alcohols 0.5-1.0 mg/mL (with sonication)	685380-100MG
Carbon nanotube, single-walled, carboxylic acid functionalized	>90% carbon basis	diam. x L 4-5 nm x 0.5-1.5 µm (bundle dimensions)	extent of labeling atom% carboxylic acid 1.5-3.0	H ₂ O 0.1 mg/mL DMF 1.0 mg/mL	652490-250MG 652490-1G
Carbon nanotube, single-walled, octadecylamine functionalized	80-90% carbon basis	diam. x L 2-10 nm x 0.5-2 µm (bundle dimensions)	extent of labeling 30-40 wt. % (ODA)	THF 1 mg/mL carbon disulfide 1 mg/mL methylene chloride soluble toluene soluble chloroform soluble benzene soluble	652482-100MG
Carbon nanotube, single-walled, poly(ethylene glycol) functionalized	>80% carbon basis	diam. x L 4-5 nm x 0.5-0.6 µm (bundle dimensions)	REG:SWNT 20:80 (wt. ratio)	H ₂ O 5 mg/mL	652474-100MG
Carbon nanotube, single-walled, polyaminobenzene sulfonic acid functionalized	75-85% carbon basis	diam. x L 1.1 nm x 0.5-1.0 µm (bundle dimensions)	extent of labeling 65% (PABS, typical)	DMF 0.1 mg/mL ethanol 0.05 mg/mL H ₂ O 5.0 mg/mL (As determined by near-IR absorbance spectroscopy.)	639230-100MG

メソポーラス炭素材料

Name	Particle Size	Pore Size	Surface Area	CAT.NO.
Carbon, mesoporous	particle size distribution 45 µm ±5	average pore diameter 100 Å ±10 Å (typical) pore volume 0.5 cm ³ /g (typical)	spec. surface area 150-250 m ² /g	699640-5G 699640-25G
Carbon, mesoporous, nanopowder	particle size <500 nm (DLS)	average pore diameter 64 Å (typical) total pore volume 0.342 cm ³ /g (typical)	spec. surface area 150-250 m ² /g	699632-5G 699632-25G
Carbon, mesoporous, graphitized, nanopowder	particle size <500 nm (DLS)	average pore diameter 137 Å (typical) pore volume 0.25 cm ³ /g (typical)	spec. surface area 50-100 m ² /g	699624-5G 699624-25G
Carbon, mesoporous, hydrophobic pore surface, Starbon® 800	-	mesoporosity 0.4-0.7 cm ³ /g microporosity 0-0.2 cm ³ /g	spec. surface area 150-500 m ² /g (BET)	702102-5G
Carbon, mesoporous, hydrophilic pore surface, Starbon® 300	-	mesoporosity > 0.4 cm ³ /g	mesopore surface area ≥130 m ² /g spec. surface area >300 m ² /g (BET)	702110-5G

*Starbon is a registered trademark of University of York

ハイテック炭素材料

Engineered for Applications on This World and Beyond

シグマアルドリッチでは、20年以上にわたって炭素材料の研究と製品開発が行われてきました。弊社では、熱力学および速度論的性質が既存および新規の炭素材料の性能特性に与える影響を理解することが、一番重要であると考えています。そして、この基礎研究から得られた知見は、革新的な新しい炭素材料の開発や、その他多くの炭素材料の性能向上に役立っています。今日では、粒子サイズが0.2 μm 未満のものから841 μm まで、表面積が5 m^2/g から1,500 m^2/g の範囲に及び、45種類以上の各種炭素材料を提供しております。

弊社の炭素材料はそのユニークかつ優れた特性が認められ、1995年の木星へのガリレオ・ミッションや土星の最大の衛星であるタイタンへの2005年のカッシーニ・ホイヘンス・ミッション、および2007年の火星へのフェニックス・ミッションにおいて、その探査衛星に搭載され、有機物分析や大気分析などに用いられました。

近年、スーパーキャパシタ研究でのメソポーラス炭素と高表面積炭素材料の利用について、急速に関心が高まりつつあります。

表1には、シグマアルドリッチの代表的な炭素材料とその物理特性を示しました。弊社製品が皆様の研究のお役に立つことができれば幸いです。

表1. 代表的な高表面積炭素材料

Prod. No.	Carbon	Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cc/g)			Pore Diameter ($\text{\AA}$)	Particle Size		Pkg Size (g)
			Micro	Meso	Macro		Mesh	μm	
699624-5G	Mesoporous carbon, graphitized	70				137		<0.5	5
699640-5G	Mesoporous carbon	203	-	0.49	-	96.3	-	40-50	5
699632-5G	Mesoporous carbon, purified	214	0.06	0.28	-	63.9	-	<0.2	5
11051-U	Carbopack™ Z	220	-	1.73	-	255	60/80	177-250	10
10439-U	Carbopack X	240	-	0.62	-	100	120/400	37-125	50
10264	Carboxen™ 564	400	0.24	0.13	0.14	6-9	20/45	354-841	10
10269	Carboxen 569	485	0.20	0.14	0.10	5-8	20/45	354-841	10
10263	Carboxen 563	510	0.24	0.15	0.24	7-10	20/45	354-841	10
10184	Carbosieve™ S-III	975	0.35	0.04	-	4-11	60/80	177-250	10
10471	Carboxen 1003	1,000	0.38	0.26	0.28	5-8	40/60	250-400	10
10190-U	Carbosieve S-II	1,059	0.45	0.01	-	6-15	80/100	149-177	10
11072-U	Carboxen 572	1,100	0.41	0.19	0.24	10-12	20/45	354-841	10
10199	Carbosieve G	1,160	0.49	0.02	-	6-15	80/100	149-177	5
11052-U	Carboxen 1000	1,200	0.44	0.16	0.25	10-12	80/100	149-177	100

※上記以外に新規メソポーラス炭素材料「Starbon®」を取り扱っております。詳細は、Material Matters 4-1「ナノ材料とその合成方法」をご覧ください。

ペロブスカイト型金属酸化物ナノ構造体： 合成、特性、および応用



Yuanbing Mao¹, Hongjun Zhou¹, and Stanislaus S. Wong^{1,2,*}

¹Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, NY 11794-3400

*Email: sswong@notes.cc.sunysb.edu

²Condensed Matter Physics and Materials Sciences Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973

*Email: sswong@bnl.gov

ペロブスカイト型化合物の特性

ペロブスカイト型金属酸化物は、強誘電性、誘電性、焦電性、圧電性など、さまざまな興味深い物理的性質を示します¹⁻⁴。具体的には、線形誘電体材料は、印加電場に比例して分極します。また、強誘電性セラミックスは永久電気双極子を持つ誘電体であり、電場を印加して双極子を配向させることができます。焦電性材料は自発分極を持ちますが、電場の印加によって分極方向を反転させることはできません。圧電体では、機械的応力によって電荷が発生するか、もしくは電場の印加によって機械的変形が生じます。一般に、このようなさまざまな特性は、材料が持つ結晶の対称性から生じます^{5,6}。

このような各種材料のうち、強誘電性材料は焦電性と圧電性を有するだけでなく、電場を印加することによって電気双極子の向きを変えることができます。現在大きな関心を集めています。ただし、強誘電性材料はすべて、キュリー温度 (T_C) を超えると本来の極性を失い、常誘電体として知られる無極性状態に変化します。たとえば、チタン酸バリウム (BaTiO_3 , Aldrich 製品番号 467634) は、キュリー温度である 120°C で強誘電性正方晶相から常誘電性立方晶相に変化します。強誘電性材料の特性は温度が T_C に近づくにつれて大きく変化し、 T_C において誘電率は最大となります。具体的には、 BaTiO_3 の場合⁷, T_C より 10 K 低い温度から T_C の間で誘電率の値が $1,000$ から約 $10,000$ まで増加しますが、 T_C を超えると誘電率は徐々に低下します。このことから、 BaTiO_3 の主な用途はこの相転移をはじめとする特性、特に誘電体としての可能性に基づいています。この相転移温度は、固溶体が生成するように他の金属酸化物で部分的に BaTiO_3 を置換することで調整することもできます。たとえば、結晶格子の大きさはドーパントによる置換で変化することから、相変化の起こる温度を変えることができます。ドーパした BaTiO_3 は、PTC (positive temperature coefficient, 正の温度係数) サーミスタ、半導体、および圧電素子に幅広く利用されています⁸。

ペロブスカイト型材料のさまざまな物理的性質はその相転移と関連しているため、化学組成、純度、表面欠陥およびバルク欠陥の数、粒子径、焼結条件などの要素の影響を受けます。したがって、これらの材料から製造されるデバイスの品質を効果的に管理するには、これらのパラメーターの制御が不可欠です。たとえば、 BaTiO_3 が持つ結晶構造に対する結晶子サイズの影響が研究されています。一例として、多くの場合、 BaTiO_3 結晶の表面は立方晶ですがバルク内は正方晶であり、この2つの相は遷移領域 (正方晶から立方晶へ連続的に構造が変化する層) によって分けられています。結晶子サイズが数マイクロメートル未満になると、表面からの影響を受ける結晶の割合が増加し、歪みのない正方晶相はすべて消滅します。このように、結晶が十分小さい場合 (ナノサイズ)、

強誘電性状態は完全に消滅して擬立方晶の超常誘電性状態 (superparaelectric state) に置き換わります⁹。

一般に極めて高い融点を持つペロブスカイト型酸化物は、不均一触媒活性など、多くの興味深い化学的性質も示します。たとえば、これらの酸化物は、 CO 酸化、炭化水素および塩素化された揮発性有機化合物の酸化、メタンから合成ガスへの部分酸化、 N_2O 分解、 NO_x 還元、アルケンの水素化反応、 SO_2 還元のほか、さまざまな電極触媒および光触媒反応に多く用いられます^{10,11}。

緻密なペロブスカイト型複合金属酸化物には、高温 ($T > 600^\circ\text{C}$) で高い酸素透過性を示すものが多数存在します。これらの材料の中には、高温での酸素透過性が多孔質膜より優れているものがあります。たとえば、 LiNbO_3 (Aldrich 製品番号 254290)、 SrCeO_3 、および SrTiO_3 (Aldrich 製品番号 517011) は、酸素輸送に適したペロブスカイト型酸化物の例です。これらの材料で作製した膜は密度が高いため、酸素に対して非常に優れた分離選択性を持っています。詳しく言えば、これらの材料の酸素輸送メカニズムは膜表面での O_2 の酸化・還元と、緻密なセラミックスマトリックスを通過する酸化物イオンと電子の拡散から成っています。なお、この拡散は酸素ポテンシャル勾配を駆動力としています。これらの材料は高温で安定しており、しかも酸素透過性が高いため、酸化反応など多くの高温メンブレン反応器用途での検討が行われています^{12,13}。

上述したように、 BaTiO_3 や SrTiO_3 などの強誘電性ペロブスカイト酸化物は、高い非線形光学係数と高誘電率および低い損失特性を示します。これら新規物理的性質は、多くの場合、強い電子間相互作用によるものです。これらの効果は構造と有限サイズに依存する (たとえば、孤立した粒子の強誘電転移温度は平均粒径が約 200 nm になると低下する可能性があります)^{14,15}。ため、これらの強誘電体酸化物の純粋な結晶や薄膜についての (大きさ、形状、および形態の点で) 適切な合成方法に関する研究が盛んに行われてきました¹⁶⁻¹⁸。バルクの強誘電体と比較した場合、低次元のナノスケール強誘電性構造体には、不揮発性強誘電体ランダムアクセスメモリー (NVRAM) の記憶密度を最大 5 倍に高める可能性があります¹⁹。

ペロブスカイト型金属酸化物材料の応用

多くの主要なペロブスカイト型複合金属酸化物について、その特性と応用²⁰を表1に示します。これら材料の用途には、電気機械素子、トランスデューサー（変換器）、コンデンサ、アクチュエータ、high-k 誘電体、DRAM、電場効果トランジスタ（FET）、論理回路などがあり、これらのエレクトロニクス用途に関連した材料固有の誘電性、強誘電性、圧電性、および焦電性といった特性を利用しています^{1,21,22}。すべての強誘電性材料は焦電性と圧電性を共に有しており、この特性を用いた新たな用途に利用される可能性があります。

表 1. ペロブスカイト型金属酸化物：その性質と応用例

Materials	Properties	Applications
BaTiO ₃	dielectric	capacitor, sensor
(Ba,Sr)TiO ₃	pyroelectric	pyrodetector
PbTiO ₃	pyroelectric piezoelectric	pyrodetector, acoustic transducer
Pb(Zr,Ti)O ₃	dielectric pyroelectric piezoelectric electro-optic	nonvolatile memory, pyrodetector surface acoustic wave device, substrate waveguide device
(Pb,Lu)(Zr,Ti)O ₃	pyroelectric electro-optic	pyrodetector waveguide device, optical memory display
LiNbO ₃	piezoelectric	pyrodetector, surface acoustic wave device
(LiNbO ₃ /Ti)	electro-optic	waveguide device, second harmonic generation, optical modulator
K(Ta,Nb)O ₃	pyroelectric electro-optic	pyrodetector waveguide device, frequency doubler
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	dielectric	memory, capacitor

たとえば、強誘電性材料は、 T_c またはその付近で分極を反転させる（切り換える）ことができるため、メモリへの応用が考えられます。特に、電子部品の小型化に伴い、セラミックコンデンサ、とりわけ最大の誘電率を持つセラミックス誘電体材料を使用した積層セラミックコンデンサ（MLCC：multilayer ceramic capacitor）が開発されています。より小さな空間により大きな静電容量を持ったコンデンサを開発するために、さらに複雑な多層構造も考案されています²³。近年、内部 Ni 電極によって 1 ~ 100 μF の静電容量を持つ MLCC が作製されましたが、これは、厚さ約 2 μm の薄膜誘電体を 500 層以上積層したものです⁸。

多くの関心を集めているもう 1 つの領域に、強誘電体薄膜の不揮発性コンピュータメモリへの応用があります²⁰。現在のスタティックおよびダイナミックメモリチップ（SRAM、DRAM）では、メモリコンポーネントへの電源供給が停止すると、多くの場合、記憶情報は失われ回復することはできません。磁気記憶装置はこの問題に対する 1 つの解決策ですが、用途によっては、シリコンチップ内に集積化された低消費電力の軽量かつ高速なメモリの利用が必要になります。また、強誘電性材料は理論的には放射線場や磁場の影響を受けないと考えられていますが、一般的なメモリチップに記憶されたデータは放射線場や磁場によって破壊されてしまいます。強誘電性材料を使用した不揮発性メモリの主要な設計方法には、水平 MIM 構造と垂直 MIM 構造の 2 つがあります*。これらの構造の主な特徴の 1 つは非破壊読み出し法ですが、これは、この種のメモリ素子が持つ一般的な問題です。つまり、メモリーセルを読み出すには分極させる必要がありますが、その際にセル内の情報は必ず消えてしまいます。この欠点はシステム設計で解決されており、一度セルの内容が最初に読み出された後、その情報によって再度、メモリへの書き換えが行われます。

現在研究されているもう 1 つの用途は、強誘電性材料を光コンピュータ用の電気光学スイッチングデバイスとして使用することです^{13,20}。このアイデアは、電場が印加されると屈

折率が変わる強誘電性材料の性質を利用したものです。この材料を電気光学用途に使用できるかどうかは、膜厚、光の波長、電極の特性など多くの要素の影響を受けます。薄膜のもう 1 つの用途には、読み出し／書き込み用光記憶装置が考えられます。この用途での材料にはチタン酸ジルコン酸鉛ランタン（PLZT）などがあり、膜が印加電場の影響を受けている間、光ビームを照射した材料の状態は強誘電性と反強誘電性の間で切り替わります。薄膜の信号対雑音比（SN 比）は一般に低いのですが、特定の薄膜 PLZT 系（約 0.5 μm ）では干渉効果を最適化すれば大幅に改善することができます。この種の光記憶装置は磁場の影響を比較的受けにくいいため、コンピュータ磁気ハードディスクの光学的装置と考えることができます。

ペロブスカイト型材料の物理的性質の制御

これらの材料の物理的性質は、多くの場合、非化学量論相（nonintegral stoichiometric phase）または固溶体のいずれかを形成することによって調整されます。ペロブスカイト化合物の金属導電性は強いカチオン-アニオン-カチオン相互作用によるものであるため、化学的置換によりこれらの材料の構造を変え、得られる材料の局所的秩序および特性に大きな影響を与えることが可能です。たとえば、CaTiO₃-SrTiO₃ 系はそのモデルとなる例です^{24,25}。チタン酸ストロンチウムは立方晶のペロブスカイトであり、チタン酸カルシウム（Aldrich 製品番号 633801）は歪んだ斜方晶のペロブスカイトです。Sr²⁺ サイトを Ca²⁺ で置き換えた Ca_xSr_{1-x}TiO₃ において、「x」の値は誘電率だけでなく材料の結晶相にも大きな影響を与え、斜方晶から正方晶、立方晶まで変化させることができます²⁶⁻²⁸。この材料が強誘電性または反強誘電性の相転移を起こすかどうかは、その正確な化学組成によって決まります²⁹。その重要性を表す例としては、ナノサイズの Ca_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 粒子の合成が可能な場合、高効率誘電体バリア放電によるプラズマを利用した CO₂ の無触媒分解での利用がより進む可能性があります²⁸。

ペロブスカイト型材料の溶融塩合成

溶融塩合成（MSS：molten salt synthesis）法は、バルク材料の合成には以前から使われていましたが、この手法を用いた均一なナノ構造体は 21 世紀に入って初めて合成されました。Antonietti ら³⁰は、高濃度の塩溶液とブロック共重合体界面活性剤を使用した「塩、金属、および金属酸化物ナノ粒子の簡便な合成法」を初めて報告しました。その後、アジアの研究グループ³¹⁻³³が、界面活性剤（TWEEN® 80 や Triton® X-100 など）の存在下で NaCl を使用した MSS 法により、平滑な単結晶の Mn₃O₄、SnO₂、および CuO の 1 次元ナノ構造体を高い収率で調製し、観察されたナノワイヤー成長では、「オストワルド熟成」現象（微粒子が選択的に溶解し、より大きな粒子が成長する）が主に寄与していることを見いだしました。

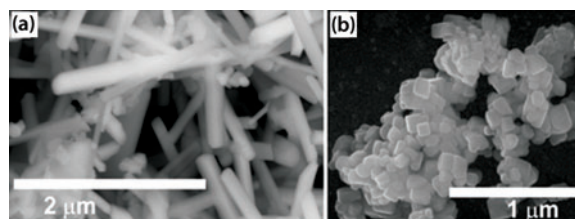
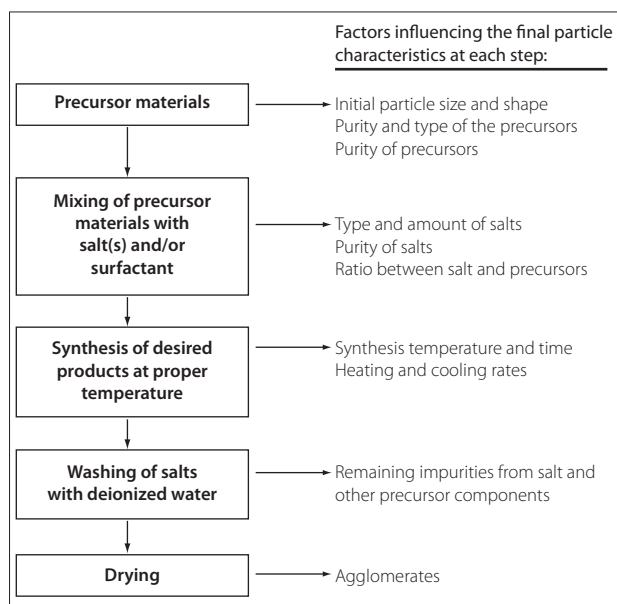


図 1. BaTiO₃ ナノロッドと SrTiO₃ ナノキューブの SEM 画像

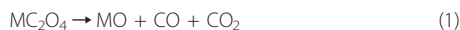
我々の研究室では、MSS 反応を使用することで直径 50 ~ 80 nm、縦横比 1:1 ~ 25:1 を超える範囲の純粋な BaTiO₃ ナノ構造（ナノワイヤーを含む）と、一辺の平均長さが 80 nm の単結晶 SrTiO₃ ナノキューブを調製しました（図 1）。MSS 法は、

化学的に純度の高い単一相の結晶質粉末を得るための、最も簡便で汎用性と費用効率の高い合成方法の1つです。この方法は従来の固相反応と比較して収率が高く、多くの場合、より低温かつ短い反応時間で残留不純物をほとんど含まない粉末を得ることができます³⁴。この方法の長所は、その本質的な拡張性の高さ、一般化可能性 (generalizability)、および簡便さのほか、反応媒質として基本的に塩を使用する点です³⁴。実際、表2にまとめたように、(i) 塩のアニオンの種類と大きさ、(ii) 熔融塩自体の構成成分の溶解度/溶出速度、(iii) 使用する塩または錯塩混合物の正確な融点、(iv) 加熱温度と加熱時間、および (v) 関係する前駆物質固有の形態的 (たとえば形状) および化学的組成、はすべて、成長速度だけでなく調整されたままの状態の粒子で得られる構造特性 (サイズ、形状、および結晶性) にも影響を与える、重要かつ容易に制御できる要素です³⁴⁻³⁶。

表2. ペロブスカイト型材料の合成に用いられる MSS 法のフローチャートおよび得られる粒子に影響を与える要素



MSS は、たとえば NaCl と非イオン界面活性剤 (NP-9 (ノニルフェニルエーテル)) などを用いる、単純で容易にスケールアップが可能な固相反応です。以下の反応 (反応式1 および反応式2) は、ナノ材料の合成に関する推定されるメカニズムをまとめたものです。ここでは関連する例として、「M」(金属種) は Ba または Sr のいずれかを表します。



これらナノ構造の形成には用いる実験条件が極めて重要です。注目すべきは、特に BaTiO₃ と SrTiO₃ の場合、しゅう酸塩ではなく酸化物や塩化物などの別の前駆体物質を使用すると、単一相のチタン酸塩は得られず、かつナノ構造さえも得られない点です。さらに、反応温度を 810℃ (NaCl の融点未満) に下げるなどのわずかな条件変更でさえ、得られるチタン酸塩は単一相ではなくなります。この熱的影響は、成長媒質の粘性の変化、つまり温度が上昇すると粘性が低下することによって説明できます。

更なる実験の結果³⁷ から、同じ実験条件 (イオン強度、温度、もしくは界面活性剤の種類) を維持しても、使用する金属前駆体物質を変えることによって、さまざまな形状のペロブスカイトナノ構造を合成できることが明らかになっています。これは、得られる最終生成物の形態を決定する上で、金属前駆体物質と媒質である塩自体の間の界面エネルギーが重要であることを示唆しています。実際、ナノ結晶の形状は、結晶面に関連した相対的な比表面エネルギーによって決まります。すなわち、バリウムではナノワイヤーを作製できますが、ストロンチウムでは通常ナノキューブが合成されます。単結晶ナノ構造の最終的な形状は、対応する結晶格子の持つ固有の対称性を反映しています。

MSS 法は、一連の単結晶 Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 1) ナノ粒子の調製にも使用されています^{38,39}。得られる Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ ナノ粒子の形状は、x 値が小さくなると立方体から疑似球体に変化します。代表的なナノ粒子 (図2) の大きさは、Sr または Ca の含有量に関係なく 70 ~ 110 nm の範囲です。得られるナノ粒子の正確な化学的性質は、反応物質の比率を変えることによって容易に調整できます。ドーピングレベルの制御された材料の合成によって、今後は、材料の組成に依存する特性の研究が可能になると考えられます。たとえば、大きさが 80 ± 10 nm の SrTiO₃ ナノキューブは、バルクとは異なり強い 1 次ラマン散乱を示します。さらに、材料中のナノスケール強誘電性領域内で分極が高速に揺動して極性フォノンが妨げられ、これら SrTiO₃ ナノキューブや Ca_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ のラマンスペクトルに、ファノ効果のような非対称の形状が生じることがあります³⁹。

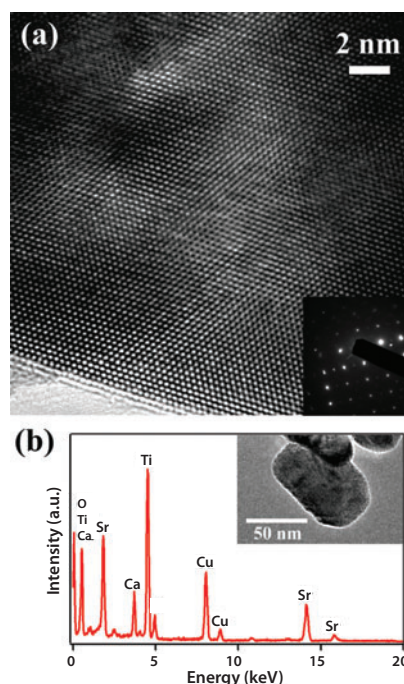


図2. (a) Ca_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ ナノ粒子の HRTEM 画像。挿入写真はその SAED パターン。(b) 合成したままの Ca_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ ナノ粒子の EDS データ。挿入写真は、典型的な TEM 画像。

最近、NaOH/KOH 塩混合物を用いた MSS 法による単結晶 BaZrO₃ 粒子⁴⁰の合成において、ペロブスカイト金属酸化物の形状の効果的な制御が実現しています(図3)。適切なアニール温度にてアニール時間/反応時間を増やし、その他のパラメーターはすべて同じ条件に保つことによって、大部分が立方体である粒子の形態が、立方体と球体の混合物、さらに最終的にすべてが球体へと変化します。ペロブスカイト酸化物の物理的性質は構造に強く依存するため、その形状を制御することは非常に重要です^{41,42}。たとえば、調整したままのサブミクロンスケールの試料は、バルクと比較して著しく高いフォトルミネセンス(PL)効率を持ち、特に球体の試料は立方体より強い PL 信号を示しました。

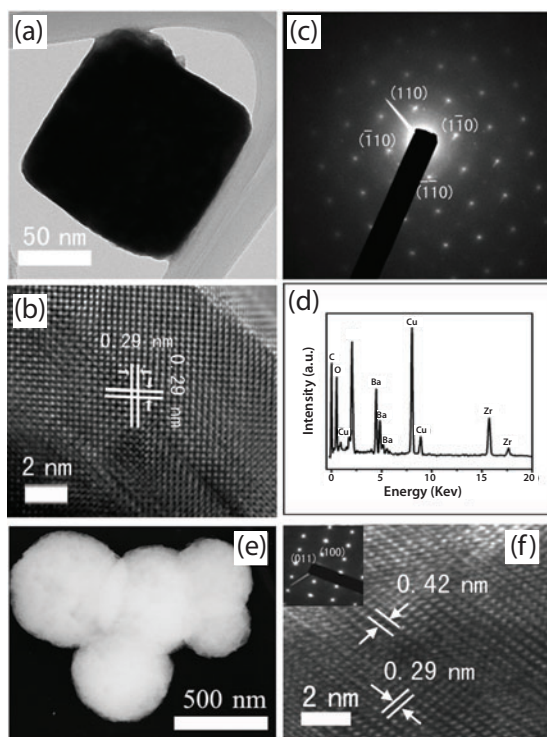


図3. BaZrO₃ 立方体：(a) 代表的な TEM 画像、(b) (a) の立方体の一部分の HRTEM 画像 ([001] 晶帯軸)、(c) 立方体試料の SAED パターン、(d) EDS. Cu と C のピークは TEM のメッシュ(グリッド)に由来するものです。BaZrO₃ 球体：(e) 代表的な TEM 顕微鏡写真、(f) (e) の球体の一部分の HRTEM 画像 ([011] 晶帯軸)。挿入写真は SAED パターンです。

我々の行った更なる実験⁴³によって、比較的高品質のジルコン酸バリウムの合成にはアニール温度が高いこと、冷却速度が低いこと、および全体の反応時間が長いことが一般的に有利であることが明らかになりました。全体としての最適な反応条件という観点から、最も均一で高い結晶性と優れた分散度、かつ化学的に均質なサブミクロンサイズの BaZrO₃ 粒子は、前駆体物質に BaC₂O₄ と ZrO₂、熔融反応の媒質として NaOH/KOH をそれぞれ用い、BaC₂O₄:ZrO₂:塩のモル比を 1:1:20、加熱速度を 5℃/分、反応温度を 720℃とすることで得られます。アニール時間を短くする(たとえば 30 分)と同時に冷却速度を高くする(たとえば 100℃/分)と、サイズの小さい立方体粒子が生成します。反対に、アニール時間を長くする(たとえば 60 ~ 210 分)と同時に冷却速度を低くする(たとえば 5℃/分)か、そのいずれかだけでも粒子は立方体から球体に変化し、通常は立方体と球体の混合物が得られました。さらに、アニール時間を長くするか、または冷却速度を低くすると、サイズの大きな球体の粒子が生成されました。

この分野における今後の研究では、ナノスケールでの強誘電性、圧電性、および常誘電性の詳細な確認のほか、合成を最適化するためのナノ構造の形成と成長に関するメカニズムの研究が必要です。また、ペロブスカイトナノ構造の構造と物性との相関関係をより詳細に解明する研究が精力的に行われるでしょう。

Triton® is a registered trademark of Dow Chemical Co.
TWEEN® is a registered trademark of Croda International PLC.

References

- (1) Hill, N. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6694.
- (2) Scott, J. F. *Ferroelectr. Rev.* **1998**, *1*, 1.
- (3) Millis, A. J. *Nature* **1998**, *392*, 147.
- (4) Chandler, C. D.; Roger, C.; Hampden-Smith, M. J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1205.
- (5) Smart, L.; Moore, E. *Solid State Chemistry: an Introduction*, 2nd ed.; Chapman & Hall: London; New York, 1995.
- (6) West, A. R. *Basic Solid State Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1999.
- (7) Song, T. K.; Kim, J.; Kwun, S.-I. *Solid State Commun.* **1996**, *97*, 143.
- (8) Vojatovic, M. M.; Bobic, J.; Stojanovic, B. D. *Science of Sintering* **2008**, *40*, 235.
- (9) Arlt, G.; Hennings, D.; de With, G. J. *Appl. Phys.* **1985**, *58*, 1619.
- (10) Kiennemann, A.; Petit, C.; Roger, A. C.; Pitchon, V. *Curr. Topics in Catal.* **2002**, *3*, 147.
- (11) Lombardo, E. A.; Ulla, M. A. *Res. Chem. Intermed.* **1998**, *24*, 581.
- (12) Perez-Ramirez, J.; Vigeland, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1112.
- (13) Chung, S.-Y.; Kim, I.-D.; Kang, S.-J. L. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 774.
- (14) Hornebecq, V.; Huber, C.; Maglione, M.; Antonietti, M.; Elissalde, C. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 899.
- (15) Fu, H.; Bellaiche, L. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 257601.
- (16) Willis, L. A.; Wessels, W.; Richeson, D. S.; Marks, T. J. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 41.
- (17) Zhang, J.; Beetz, C. P. J.; Krupanidhi, S. B. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2410.
- (18) Zhao, J.; Fuyglin, V.; Wang, F.; Norris, P. E.; Bouthiette, L.; Woods, C. J. *Mater. Chem.* **1997**, *7*, 933.
- (19) Naumov, I. I.; Bellaiche, L.; Fu, H. *Nature* **2004**, *432*, 737.
- (20) Auciello, O.; Scott, J. F.; Ramesh, R. *Phys. Today* **1998**, *51*, 22.
- (21) Schrott, A. G.; Misewich, J. A.; Nagarajan, V.; Ramesh, R. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4770.
- (22) Tao, S.; Irvine, J. T. S. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 320.
- (23) Hennings, D.; Klee, M.; Waser, R. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 334.
- (24) Ranjan, R.; Pandey, D. J. *Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, 2247.
- (25) Qin, S.; Becerro, A. I.; Seifert, F.; Gottsmann, J.; Jiang, J. J. *Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1609.
- (26) Ball, C. J.; Begg, B. D.; Cookson, D. J.; Thorogood, G. J.; Vance, E. R. *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 238.
- (27) Ranjan, R.; Pandey, D.; Schuddinck, W.; Richard, O.; De Meulenaere, P.; Van Landuyt, J.; Van Tendeloo, G. *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 20.
- (28) Li, R.; Tang, Q.; Yin, S.; Yamaguchi, Y.; Sato, T. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 412.
- (29) Ranjan, R.; Pandey, D.; Lalla, N. P. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3726.
- (30) Wilbert, M.; Rothe, R.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4681.
- (31) Wang, Y.; Lee, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17832.
- (32) Wang, W.; Xu, C.; Wang, G.; Liu, Y.; Zheng, C. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 837.
- (33) Liu, Y.; Zheng, C.; Wang, W.; Yin, C.; Wang, G. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1883.
- (34) Hayashi, Y.; Kimura, T.; Yamaguchi, T. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 757.
- (35) Yoon, K. H.; Cho, Y. S.; Kang, D. H. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 2977.
- (36) Zboril, R.; Mashlan, M.; Petridis, D. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 969.
- (37) Mao, Y.; Banerjee, S.; Wong, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15718.
- (38) Mao, Y.; Wong, S. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2194.
- (39) Banerjee, S.; Kim, D.-I.; Robinson, R. D.; Herman, I. P.; Mao, Y.; Wong, S. S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 223130.
- (40) Zhou, H.; Mao, Y.; Wong, S. S. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1707.
- (41) Buhro, W. E.; Colvin, V. L. *Nature Mater.* **2003**, *2*, 138.
- (42) Peng, X.; Manna, L.; Yang, P.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2000**, *404*, 59.
- (43) Zhou, H.; Mao, Y.; Wong, S. S. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5238.

* (訳者追加) MIM (金属-絶縁体-金属) 構造については、たとえば「Waser R. and Aono M. *Nature Mater.* **2007**, *6*, 833.」をご参考ください。

チタン酸、ジルコン酸ナノ粒子

ナノ粒子の最新の製品リストは www.sigma-aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Name	Formula	Particle Dimension	CAT.NO.
Aluminum titanate	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$	<25 nm (BET)	634131-20G 634131-100G
Calcium titanate	CaTiO_3	<100 nm (BET) <50 nm (XRD)	633801-25G
Strontium titanate	SrTiO_3	<100 nm	517011-50G
Barium titanate	BaTiO_3	<100 nm (BET)	467634-25G 467634-100G
Lithium titanate, spinel	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	<100 nm (TEM) <100 nm (BET)	702277-25G
Calcium zirconate	CaZrO_3	<50 nm (BET) <25 nm (XRD)	631965-25G
Barium zirconate	BaZrO_3	<50 nm	631884-25G

その他のチタン酸、ジルコン酸、ニオブ酸化合物

Titanates

Name	Formula	Description	CAT.NO.
Iron(II) titanate	FeTiO_3	99.9%, particle size – 100 mesh	400874-25G
Lithium titanate	Li_2TiO_3	particle size – 325 mesh	400939-100G
Lead(II) titanate	PbTiO_3	≥99%, particle size <5 μm	215805-250G
Strontium titanate	SrTiO_3	99%, particle size 5 μm	396141-100G 396141-500G
Barium titanate	BaTiO_3	99.995% trace metals basis	256552-10G
Barium titanate	BaTiO_3	99.9% trace metals basis, particle size <2 μm	338842-100G 338842-500G
Barium titanate	BaTiO_3	99%, particle size <3 μm	208108-500G 208108-2KG

Zirconates

Name	Formula	Purity	CAT.NO.
Lead(II) zirconate	PbZrO_3	99% trace metals basis, particle size – 325 mesh	398888-50G
Barium zirconate	BaZrO_3	particle size <10 μm	383309-250G
Lithium zirconate	Li_2ZrO_3	particle size – 80 mesh	400920-25G

Niobates

Name	Formula	Purity (mesh)	CAT.NO.
Zinc niobate	$\text{Zn}(\text{NbO}_3)_2$	97%	548588-50G
Lead magnesium niobate	$(\text{PbO})_3(\text{MgO})(\text{Nb}_2\text{O}_5)$	≥99%	672874-25G
Lithium niobate	LiNbO_3	99.9% trace metals basis, particle size 200 mesh	254290-10G
Potassium niobate	KNbO_3	-	541206-25G
Sodium niobate	NaNbO_3	99.9%, particle size – 100 mesh	400653-5G

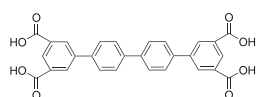
Aldrich MOF Constructor

An Easy Way to Design your Own MOF

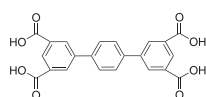
金属有機構造体（MOF：Metal Organic Frameworks）は、金属と有機リガンドが相互作用することで、活性炭やゼオライトをはるかに超える高表面積を持つ多孔質の配位ネットワーク

構造をもつ材料で、ガス吸着や分離技術、センサーや触媒、水素貯蔵材料などへの応用が期待されている三次元マイクロポーラス材料です。

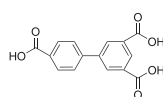
金属有機構造体用有機リンカー化合物



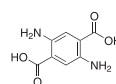
716499



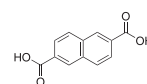
716502



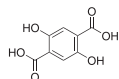
714747



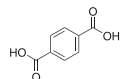
717312



523763



382132



185361



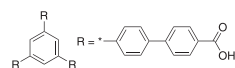
482749



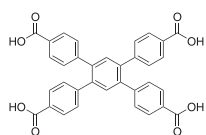
I202



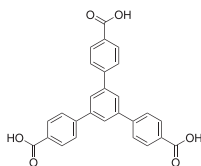
M50850



706884

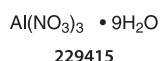
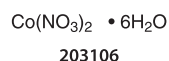
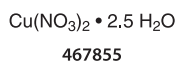
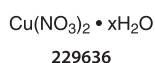
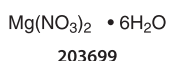
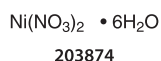
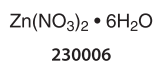


715298



686859

金属有機構造体用高純度金属塩類



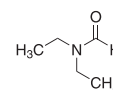
金属有機構造体合成用溶媒



227056



07-4430



186317

MOFをはじめとする水素貯蔵材料については、www.sigma-aldrich.com/alternative-jp をご覧ください。

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

Material Matters™

材料科学研究のための Aldrich® 季刊テクニカルニュースレター

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)
- 代替エネルギー (3-4)
- ナノ材料とその合成方法 (4-1)
- 先端セラミック材料 (4-2)
- 有機および分子エレクトロニクス (4-3)
- 代替エネルギー 2 (4-4)
- 最新高分子合成 (5-1)
- ナノ材料 (5-2)



定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.com へ電子メールにてご連絡ください。

Aldrich is a registered trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co..

Material Matters is a trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co..

・本カタログに掲載の製品及び情報は2010年9月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。
最新の情報は、弊社Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途をご検討の場合は、ファインケミカル事業部に相談ください。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ

SAJ1266 2010.9

SIGMA-ALDRICH®