水-アミド類混合溶媒中の銅箔表面における花状構造体の生成

持田 彰男^a, 松井 和則^{a,*}

^a 関東学院大学 大学院工学研究科 (〒 236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

Formation of Flower-like Structures on Copper Foil Surface in Mixed Electrolytes of Water and Amides

Akio MOCHIDA^a and Kazunori MATSUI^{a,*}

^a Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University(1-50-1, Mutsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

The formation of self-organized flower-like structures of copper hydroxide hydrate on copper foils was studied in mixed electrolytes of water and amides. The morphology of crystals deposited on copper foil changed with the formamide (FA) concentration. For mixed electrolytes of 6:4 and 5:5 of H₂O:FA v/v, flower-like crystals consisting of nanosheets were deposited on the copper surface within a week. When immersed in 8:2 H₂O:FA v/v, nanosheets were formed mainly on the copper surface. For the most concentrated solution of 3:7 H₂O:FA v/v in this experiment, rectangular crystals were deposited without morphological control, forming rock-like structures. XRD patterns revealed crystals composed of Cu(OH)₂·H₂O. UV-Vis absorption spectra of FA solutions suggest that complexes of [Cu(HCONH₂)_{4-x}(H₂O)_x]²⁺, x = 0~3, are formed in mixed electrolytes of water and FA according to the solution composition. Acetamide (AA) and *N,N*-dimethylformamide (DMF) were also examined. Flower-like structures were observed in AA aqueous solution, although the structures required 3 weeks to form. No change of copper foil surface morphology was observed in mixed electrolytes of water and DMF with copper foils during 3 weeks. These deposition rates of flower-like structures correspond to the concentrations of eluted Cu²⁺ ions in solutions in the following order: FA> AA>DMF.

Keywords : Copper, Flower-Like Structure, Copper Hydroxide, Formamide, Acetamide

1. 緒 言

銅の水酸化物 Cu(OH)₂ あるいは酸化物 CuO, Cu₂O は、ナノワイヤー、ナノリボンあるいはナノベルトとよばれる 1 次元構造体を形成する。これらは特徴的な磁気特性や光学特性などを有しているため、学術および応用の両面から広く注目されている^{1)~8)}。

さらにこれらの 1 次元構造体を、銅の表面に自己組織化的に配列する方法も研究されている⁹⁾。銅箔をアンモニア水溶液中に浸漬すると銅表面が酸化されて Cu[NH₃]_n²⁺ イオンが生成する。この配位した NH₃ が塩基性条件下で OH⁻ に置き換わって Cu(OH)₄²⁻ 平面正方形錯体を形成し、Cu(OH)₂ ナノリボンが銅表面に成長すると考えられている⁹⁾。

このナノリボンの生成には酸素が不可欠で、生成速度は酸素濃度が増加すると大きくなっている⁹⁾。

一方、銅箔をホルムアミド (FA, 図 1) 水溶液に浸しておくと、銅箔表面に Cu(OH)₂·H₂O のナノシートが集積した花状の 3 次元構造体が自己組織化的に生成する¹⁰⁾。この反応は次のように説明されている。FA の存在下で溶存酸素による銅の酸化が促進されて Cu²⁺ イオンが溶液中に溶出され、他方で酸素は次のように還元される。

生成した Cu²⁺ イオンに直ちに FA が配位して [Cu(HCONH₂)₄]²⁺ が生成し、この錯体は OH⁻ と反応して銅箔表面に水酸化銅 (Ⅱ) の 3 次元構造体を生成すると説明されている¹⁰⁾。

溶液中の Cu²⁺ イオン濃度は約 2 日間ではほぼ飽和し、その後徐々に花状の結晶が成長してくるので、FA の配位した銅錯体の加水分解が反応の律速段階になっているものと思われる。

このように銅箔表面での自己組織化的な構造体生成は興味深い現象であり、さらなる展開が期待できるが解明すべき点は残されている。そこで本論文では、Cu(OH)₂·H₂O の花状 3 次元構造体に関して、(1) 銅表面に生成する構造体の形状に対する水-FA 混合溶媒中の FA 濃度の影響、(2) 水-FA

Fig. 1 Chemical structures of formamide (FA), acetamide (AA), and *N,N*-dimethylformamide (DMF).

* E-mail : matsui@kanto-gakuin.ac.jp

混合溶媒中に溶けだした銅イオンの吸収スペクトル, (3) FAと類似構造の *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)とアセトアミド(AA)による3次元構造体の生成の3点について研究した。

2. 実験方法

実験には $7 \times 7 \times 0.25 \text{ mm}^3$ サイズの銅箔(99.98%, Sigma-Aldrich)を用いた。銅箔はエタノールおよび蒸留水でそれぞれ30分間超音波洗浄した後, 水分を軽くふき取り使用した。水-FA(和光純薬工業)混合溶媒は, 蒸留水とFAを体積比8:2(5 M), 6:4(10 M), 5:5(13 M), 3:7(18 M)に調製した。水-DMF(和光純薬工業)混合溶媒も同様にして体積比2:8(10 M)の割合に調製した。固体のAA(和光純薬工業)は水に溶解して10 Mの水溶液にした。上記の溶液4 mLをいれたガラス瓶(20 mL)に銅箔を浸漬し, プラスチックフィルムで覆い室温で放置した。酸素が反応に関係していることが知られているので^{9),10)}, プラスチックフィルムには小さな穴をあけた。一定時間浸漬した後, 銅箔を蒸留水で洗浄し室温で乾燥し測定試料とした。表面の解析にはX線回折(XRD, 理学RINT2200HK), 表面観察には走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子JSM-6510)をそれぞれ使用した。

銅箔を様々な組成の水-FA混合溶媒に浸漬し, 3週間後の溶液のスペクトルを測定した。また比較のため, 塩化銅(II)2水和物(99.9%, 和光純薬工業)を様々な水-FA混合溶媒に $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 溶解し, 吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定には, 可視紫外分光光度計(JASCO V-570)を用いた。

銅箔を各溶液に浸漬し, 溶出した銅イオンの量を原子吸光分光光度計(島津製作所, AA-6200)で測定した。

3. 実験結果と考察

3. 1 水-ホルムアミド混合溶媒中の銅箔の表面観察

水とFAの体積比および時間を変えて浸漬した銅箔表面の写真を図2に示す。全体的な傾向として, 時間の経過とともに

に銅箔表面に水色の化合物が生成することが認められた。また, 浸漬に使用した混合溶媒は Cu^{2+} イオンによるものと思われる青色になった。反応初期段階の1週間後では, 水とFAの体積比の影響が水色の化合物生成に顕著に現れ, (d) 6:4(モル比3.3:1)と(g) 5:5(モル比2.2:1)では多く, 水が多い(a) 8:2(モル比8.9:1)ではわずかに生成していた。FAの多い(j) 3:7(モル比0.95:1)では, 一見変化がないように見えるが, 詳細に観察すると深緑色の結晶が点々と生成していた。3週間経過後には, いずれも水色の化合物が明瞭に認められた。

図3に水とFAの体積比5:5(a)および3:7(b)の混合溶媒中に1週間浸漬した銅箔のX線回折ピークを示す。銅の回折ピークの他に, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶の回折ピークが観測された。今回実験したいずれの組成の混合溶媒に浸漬した銅箔表面においても $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶の回折ピークが見られ, 表面に生成した水色の化合物は既報と同様に $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶であることを明確にした^{10),11)}。

図4は先ほど図2で示した銅箔表面のSEM像である。水とFAの体積比8:2の最もFAが低濃度の混合溶媒に, 1週間~3週間浸漬した結果を図4(a), (b), (c)に示す。浸漬期間1週間(a)では, 鈍角三角形に見える細かなナノシート(三角形の底辺の長さ $\sim 20 \mu\text{m}$, 高さ $\sim 2 \mu\text{m}$)が銅薄膜表面にまばらに生成した。2週間後(b)には, ナノシートは幅 $\sim 5 \mu\text{m}$, 長さ $\sim 50 \mu\text{m}$ の細長い板状に成長し, 絡み合って表面を覆うようになった。3週間後(c)では板状のナノシートに取り囲まれた花状の構造体が見られた。

水とFA体積比6:4の混合溶媒でのSEM像をそれぞれ図4(d), (e), (f)に示す。1週間後(d)では, 直径 $\sim 80 \mu\text{m}$ の花状の構造体が, 銅箔表面に10個/ mm^2 生成していた。なお1 mm^2 あたりの構造体の数は, 水色の結晶が観測された領域のSEM像から求めたもので, 銅箔全体でのものではない。また, 花状構造体の形成途中と思われる花卉の少ない中間構造体, そしてそれらを形成しているナノシート(幅 $\sim 5 \mu\text{m}$, 長さ $\sim 50 \mu\text{m}$)が観測された。花の形はこれらのナノシート

Fig. 2 Photos of copper foil surfaces immersed in mixed electrolytes of water and formamide (FA) for 1 to 3 weeks: 8:2 H_2O :FA v/v for a week (a), 2 weeks (b), and 3 weeks (c); 6:4 H_2O :FA v/v for a week (d), 2 weeks (e), and 3 weeks (f); 5:5 H_2O :FA v/v for a week (g), 2 weeks (h), and 3 weeks (i); 3:7 H_2O :FA v/v for a week (j), 2 weeks (k), and 3 weeks (l).

Fig. 3 XRD patterns of the copper foils immersed in mixed electrolytes of water and formamide (FA) for a week: (a) 5:5 H_2O :FA v/v and (b) 3:7 H_2O :FA v/v.

が束になって形作られているように見える。2週間後(e)では直径がおおよそ $110 \mu\text{m}$ の花状の構造に成長して $20 \text{個} / \text{mm}^2$ の密度で生成した。1週間後の(d)と比べて花状の構造体の花卉の数が増加するとともにサイズが大きくなり、その生成密度も増している。また、周辺部には不規則に凝集したナノシートが観測された。さらに3週間後の(f)では表面をナノシートが覆いつくし、花状の構造体はそれらにほとんど埋まった。

FAの濃度を少し濃くした体積比 5:5 の混合溶媒中1週間後(g)では、花状の構造体直径は $40 \mu\text{m}$ 程度であるが、その生成数は 6:4 と比べて $250 \text{個} / \text{mm}^2$ に増加し、その結晶の周りを囲むようにナノシートが密集していた。2週間以降では、図 4 (h), (i) に見られるように花状の構造体は密集したナノシートで覆いつくされている。6:4 と比較して花状構造体の生成が促進されていることがわかる。

さらにFAの多い 3:7 混合溶媒中で生成した結晶のSEM像を図 4 (j), (k), (l) に示す。1週間後の(j)では、ナノシートは見られず $10 \times 5 \times 2 \mu\text{m}^3$ 程度の直方体の結晶が凝集して、 $80 \mu\text{m}$ 程度の岩状の結晶が $20 \text{個} / \text{mm}^2$ 生成していた。2週間後以降は結晶がさらに凝集し、その周辺部にも、より小さい直方体の結晶が多く見られるようになった。

今回の水-FA 混合溶媒の濃度変化から、花状構造体の生成が自己組織化的に生成する最適な濃度領域が水とFAの体積比 6:4~5:5 あたりに存在することがわかった。FAの濃度が薄い水溶液ではナノシートは生成するものの、3次元的な花状構造体結晶になりにくく、逆に極めてFAの高濃度の混合溶媒では、直方体の結晶が凝集した構造になる。

これらは、次のような溶液からの結晶成長の考え方で整理できる¹²⁾。FAの少ない 8:2 では、溶出した Cu^{2+} イオンの濃

Fig. 4 SEM images of copper foil surfaces immersed in mixed electrolytes of water and formamide (FA) for 1 to 3 weeks: 8:2 H_2O :FA v/v for a week (a), 2 weeks (b), and 3 weeks (c); 6:4 H_2O :FA v/v for a week (d), 2 weeks (e), and 3 weeks (f); 5:5 H_2O :FA v/v for a week (g), 2 weeks (h), and 3 weeks (i); 3:7 H_2O :FA v/v for a week (j), 2 weeks (k), and 3 weeks (l).

度が低いため、 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶化駆動力となる過飽和度、すなわち過飽和溶液の濃度と飽和濃度の差が小さく、比較的ゆっくりとナノシートやナノリボンが成長し、3週間で花状構造体になる。6:4になると過飽和度は大きくなり、1週間で花状構造体が生成する。5:5では、さらに過飽和度が増加し、6:4に比べて数多く小さな花状構造体結晶が生成する。これらの濃度領域では、自己組織化的な花状構造体の生成が可能である。さらにFAの濃度が濃い3:7の溶液では、過飽和状態を安定に維持できず、構造の制御ができないまま直方体の結晶が凝集すると説明できる。

上記図4の写真は典型的な例を示したものであるが、8:2の1週間の試料では、図5のようにテープ状構造に生成したもの、3:7で3週間の試料では、図6のような厚肉の花弁が凝集して花状の構造を取っているものも見られる。観察する時点や箇所によってさまざまな形状の構造体が生成することは興味深く、これらを選択的に成長できるようにすることは今後の研究課題である。

Fig. 5 SEM image of copper foil surface immersed in mixed electrolytes of water and formamide of 8:2 v/v for a week; another example showing the enormous formation of nanosheets.

Fig. 6 SEM image of copper foil surface immersed in mixed electrolytes of water and formamide of 3:7 $\text{H}_2\text{O}:\text{FA}$ v/v for 3 weeks; another example showing the self-assembled flower-like structure composed of thick petal-like crystals.

3. 2 ウォーホルムアミド混合溶媒中の Cu^{2+} イオンの吸収スペクトル

水-FA混合溶媒中における銅箔の反応を調べるため、混合溶媒の吸収スペクトルを測定した。図7に銅箔を3週間浸漬した水-FA混合溶媒の可視紫外吸収スペクトルを示す。銅箔から溶けだした Cu^{2+} イオンの吸収スペクトルは、水とFAの体積比が(a) 8:2で740 nm、(b) 6:4で700 nm、(c) 5:5で708 nm、(d) 3:7で712 nmに吸収のピークを示した。図8(a)に銅箔から溶出した Cu^{2+} イオンの吸収スペクトルピークと混合溶媒組成の関係を示す。FA中では730 nmにピークを示し、水の体積が増加するのにともなって700 nmに徐々に短波長シフトするが、70%以上では逆に長波長側の740 nmにシフトしている。これらの結果は、溶出した Cu^{2+} イオン

Fig. 7 Absorption spectra of Cu^{2+} ions eluted from copper foils in mixed electrolytes of water and formamide (FA) with various $\text{H}_2\text{O}:\text{FA}$ v/v for 3 weeks: (a) 8:2, (b) 6:4, (c) 5:5, and (d) 3:7.

Fig. 8 Absorption wavelength maxima versus H_2O vol% in mixed electrolytes of water and formamide: (a) absorption maxima of Cu^{2+} ions eluted from copper foils for 3 weeks and (b) absorption maxima of Cu^{2+} ions from CuCl_2 in aqueous solutions of formamide.

の錯体構造が混合溶媒の組成によって変化していることを示している。

そこでこれらの銅錯体の構造を推定するために、 CuCl_2 を水-FA 混合溶媒に溶かして吸収スペクトルを測定した (図 9)。水に溶かしたときは $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ に由来するピーク 814 nm (a) で^{13),14)}, FA を増やすと徐々に短波長側にシフトし、(e) の FA 中では 714 nm となった。図 8 (b) にそれぞれの吸収スペクトルのピーク波長と水-FA 混合溶媒中の水の体積 % との関係を示す。吸収ピークは FA に添加する水の体積が 10 % で 714 nm から 784 nm へ大きく長波長にシフトし、それ以上では徐々にシフトして最終的には $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ に由来する 814 nm になった。

Cu^{2+} と FA は、酸素原子が配位した $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]^{2+}$ の錯体を形成すること、FA-ギ酸アンモニウム ($\text{HCONH}_2-\text{HCOONH}_4$) 中では、 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{HCONH}_2)_4$ の八面体構造を形成することが EXAFS で示されている^{15),16)}。これらの錯体構造は、窒素原子ではなく酸素原子が Cu^{2+} イオンに結合したモデルでうまく説明できる。これは下記に示すアミドの共鳴構造により、いくらか負に帯電した酸素原子と Cu^{2+} イオンとの間で結合が起きているためと考えられる¹⁷⁾。

また Cu^{2+} イオンが水から FA へ移動する際の Gibbs 自由エネルギー変化であるイオンの溶媒間移行エネルギー ($\Delta G^\circ_{\text{tr}}$) は負であり、その大きさは FA の含有量に比例している¹⁷⁾。これは水よりも FA で強い溶媒和が生じ、その安定性は FA の含有量に比例していることを示している。以上のような結果を考え合わせると、FA 中の 714 nm のピークは $[\text{Cu}$

$(\text{HCONH}_2)_4]^{2+}$ の錯体に帰属でき、水の量が増えるとともに水の配位構造体も増加していると推察できる。

以上のことから、FA 溶媒中では、 CuCl_2 の Cu^{2+} イオンは $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]^{2+}$ の 4 配位構造、水中では $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の 6 配位構造となる。その中間段階では、水と FA の組成によって配位数が変化した 4~6 配位の銅錯体イオンが形成されているものと推察される。一方、銅箔から生成した Cu^{2+} イオンは CuCl_2 から生成した錯体と異なり、吸収スペクトルは溶媒組成の影響が少なく、FA の 4 配位構造あるいは水が FA に一部置き換わった 4 配位構造、 $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ ($x=0\sim3$) を形成する。これらが $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ の前駆体構造になっていると推察される。 CuCl_2 との違いは対イオン Cl^- の存在が影響しているものと推測されるが、詳細は不明である。

3. 3 水-アセトアミド水溶液および水- N, N-ジメチルホルムアミド混合溶媒中の銅箔の表面観察

図 10 (a) に AA 水溶液への浸漬により銅箔表面に生成した花状構造体の SEM 像を示す。濃度を 10 M に調節した AA 水溶液に 3 週間浸漬させた銅箔の表面上で花状の構造体が形成されることがわかった。浸漬 2 週間を経過した時点では銅箔表面上にこのような構造体の生成は明瞭に見られず、3 週間経過した時点で表面に水色の結晶がいくつも見られるようになった。この花状構造体は銅箔表面 1 mm^2 あたり 220 個程度生成しており、その直径は $25\text{ }\mu\text{m}$ 程度で FA の結晶よりも小さく、また花びらに相当する部分も繊細で細かく分かれていた。図 10 (a) の他に (b) や (c) の花状構造体の前駆体と思われる構造も見られ、(c) から (b)、さらに (a) と成長しているものと推察される。XRD の結果から、これらも $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ からなる結晶であることがわかった。

FA と AA で花状構造体の生成速度が違う理由を調べるた

Fig. 9 Absorption spectra of Cu^{2+} ions from CuCl_2 in mixed electrolytes of water and formamide (FA) with various $\text{H}_2\text{O}:\text{FA}$ v/v: (a) 10:0, (b) 8:2, (c) 0.6:9.4, (d) 0.04:9.96, and (e) 0:10.

Fig. 10 Typical SEM images of copper foil surface immersed in acetamide aqueous solution (10 M) for 3 weeks: (a) main product, (b) and (c) minor products.

め、銅箔を1週間浸漬して水-FA混合溶媒(FA濃度で10 M)中およびAA水溶液(10 M)中の Cu^{2+} イオン濃度を原子吸光分析法で求めた。 Cu^{2+} イオン濃度は、それぞれ1.09 mM、0.55 mMで、FAのほうがAAより2倍多く溶出している。この溶出量の違いが花状構造体の生成に影響を与えているものと思われる。

水-DMF混合溶媒においては、各種組成で最大3週間まで浸漬を行なったが銅箔表面および混合溶媒に顕著な変化は見られなかった。原子吸光分析でも、溶出した Cu^{2+} イオン濃度は0.04 mM程度であった。XRDとSEMによる表面観察においても銅箔表面の変化は観測できなかった。

以上の結果から、銅箔表面からの Cu^{2+} イオンの溶出量は $\text{FA} > \text{AA} > \text{DMF}$ の順になっており、花状構造体の生成とはほぼ対応していることがわかった。 Cu^{2+} イオンが水からAAへ溶媒間移行する際は $\Delta G^\circ_{\text{tr}} > 0$ であり、水中で安定な錯体を形成しない。さらにDMFとFAの $\Delta G^\circ_{\text{tr}}$ は負の値で、その絶対値の順番(DMF>FA)に安定である¹⁷⁾。したがって Cu^{2+} イオンの溶出量は、 Cu^{2+} イオンの錯体の安定性とは関係がないことになる。分子構造の比較からは、アミノ基の水素原子がメチル基で置換されると Cu^{2+} イオンの溶出能力が低下していると推測される。

また先ほど述べたように、AA水溶液中ではAAは Cu^{2+} イオンに配位できないので、 Cu^{2+} イオンは $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 錯体と考えられる^{13),14)}。このことから、AA水溶液中でAAは Cu^{2+} イオンの生成にのみ関与し、生成した $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 錯体が花状構造体を生成していると推察される。これらを考えあわせると、FAが Cu^{2+} に配位した錯体の特異的に花状の構造体を生成するというわけではなくて、溶液中に適切な量の Cu^{2+} イオンが存在すれば、錯体構造に関わらず花状の構造体が生成できると考えられる。

これまでは Cu^{2+} イオンを中心に議論してきたが、電子材料廃棄物からの銅の回収に関する研究では、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ が銅の溶出速度を増加し、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ が溶出速度を少し抑制する働きがあることが報告されている¹⁸⁾。今後は Cu^{2+} イオンのみならず Cu^+ イオンも含めて総合的に検討していく必要があると思われる。

4. 結 言

銅箔を3種類の水-アミド類混合溶媒に浸漬し、表面に生成する $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶が自己組織化的に花状の構造体を生成する反応について調べ、以下の知見を得た。

- 1) 水とホルムアミドの体積比6:4と5:5のホルムアミド水溶液では、 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の花状構造体になることがわかった。ホルムアミドの濃度が薄い8:2の場合には、板

状のナノシートが主に生成し、濃い3:7では直方体の結晶が凝集し岩状の形態となった。

- 2) 銅箔をアセトアミド水溶液に浸漬したときには、ホルムアミドに比べてゆっくりと $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の花状構造体が析出した。水-*N,N*-ジメチルホルムアミド混合溶媒に浸漬させた場合では花状構造体は生成しなかった。これらの花状構造体の析出状況は、溶液中に溶けだした Cu^{2+} イオンの量と対応している。
- 3) 銅箔から溶出した Cu^{2+} イオンは、水-ホルムアミド混合溶媒中では $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ ($x=0\sim3$)錯体、アセトアミド水溶液中では $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 錯体の構造で溶液中に存在し、いずれも花状構造体を生成する。

謝 辞

本研究は、平成25年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の研究として実施されたものである。

(Received May 1, 2014 ; Accepted August 11, 2014)

文 献

- 1) X. Wen, W. Zhang, S. Yang, Z.R. Dai, Z.L. Wang ; *Nano Lett.*, **2**, 1397 (2002).
- 2) W. Wang, C. Lan, Y. Li, K. Hong, G. Wang ; *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 220 (2002).
- 3) Z.L. Wang, X.Y. Kong, X. Wen, S. Yang ; *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8275 (2003).
- 4) W. Wang, O.K. Varghese, C. Ruan, M. Paulose, C.A. Grimes ; *J. Mater. Res.*, **18**, 2756 (2003).
- 5) G.H. Du, G.V. Tendeloo ; *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 64 (2004).
- 6) C. Lu, L. Qi, J. Yang, D. Zhang, N. Wu, J. Ma ; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17825 (2004).
- 7) D.P. Singh, A.K. Ojha, O.N. Srivastava ; *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3409 (2009).
- 8) D.-D. La, S.Y. Park, Y.-W. Choi, Y.S. Kim ; *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 2283 (2010).
- 9) X. Wen, W. Zhang, S. Yang ; *Langmuir*, **19**, 5898 (2003).
- 10) Z. Zhang, X. Shao, H. Yu, Y. Wang, M. Han ; *Chem. Mater.*, **17**, 332 (2005).
- 11) H. Seshita, A. Mochida, A. Shida, K. Matsui ; *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **38**, 313 (2013).
- 12) 佐藤清隆 ; 溶液からの結晶成長, p.2 (共立出版, 2010).
- 13) F. A. Cotton, G. Wilkinson ; *Advanced Inorganic Chemistry*, p.770 (John Wiley & Sons, 1988).
- 14) A.T. Baker ; *J. Chem. Edu.*, **75**, 98 (1998).
- 15) M. Sano, T. Maruo, H. Yamatera ; *J. Chem. Phys.*, **89**, 1185 (1988).
- 16) M. Miyake, T. Suzuki ; *Molten Salts*, **34**, 119 (1991).
- 17) A. Lewandowski ; *Electrochim. Acta*, **30**, 311 (1985).
- 18) K. Koyama, M. Tanaka, J.-C. Lee ; *Mater. Trans.*, **47**, 1788 (2006).