

平成21年 5月26日現在

研究種目：若手研究(B)
研究期間：2007～2008
課題番号：19760465
研究課題名(和文) 無機ナノシートの複合化による機能性ナノスペースを有する 高次ナノ構造の構築
研究課題名(英文) Formation of high order structure with functionalized nanospace by hybridization using inorganic nanosheet
研究代表者 武井 貴弘 (TAKEI TAKAHIRO) 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授 研究者番号：50324182

研究成果の概要：層状構造を持つ無機化合物を剥離させることで得られる非常に微細なナノシートを用いて、ナノ空間を有する構造の膜の作製に成功した。複数のリン酸ジルコニウムナノシート間に、電気伝導度が高く電解質を含む溶液中で電気の充放電が可能な導電性高分子と、支柱となる有機分子を共に挟み込んだナノレベルの構造を作製することで、導電性高分子の反応性が改善され、電気を充放電できる量を示すキャパシタ特性が大幅に向上した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

研究分野：無機材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ナノシート、機能性ナノスペース、高次ナノ構造、電気化学、キャパシタ

## 1. 研究開始当初の背景

近年、環境・エネルギー問題が盛んに唱えられている。例えば1997年に議決した京都議定書では、日本は1990年と比較して温室効果ガスの排出量を6%削減するのが目標となっているが、現時点ではむしろ漸増傾向にあり、早急な対策が必要な状態である。このような背景から、未来への全ての科学技術は例外なく省エネルギー・低環境負荷が必須である。また、これらの問題を直接解決する手段としては、多数の研究者により種々の研究がなされているが、代表的なものには以下の検討があげられる。

- (1) 水素エネルギーの利用および高性能燃料電池の開発
- (2) 大容量二次電池・キャパシタの開発
- (3) ディーゼル自動車のSPM低減
- (4) 高効率ガス分離による火力発電の高効率化 など

これらの検討は、ほとんどがその反応効率の点でまだ実用化しづらい。一般的に、ほとんど全ての化学反応・物理反応はその界面もしくは表面により起こる。もちろん上記の検討に関しても、異種物質の界面からそれらの反応が起こるため、界面の反応面積が大きいことが高効率化には非常に重要となっている。

多孔体には、その細孔サイズによってマイクロ、メソ、マクロ多孔体に分類されているが、界面面積が大きく、かつ物質の拡散パスが充分と考えられるメソ多孔体が現在最も注目されており、メソ多孔体を持つナノスペースを有効に活用することで、多岐にわたるメリットが享受できることが考えられる。

最近、酸化ナノシートが非常に注目されている。酸化ナノシートとは、大きさ $\mu\text{m}$ オーダー、厚さが $1\text{nm}$ 以下と非常にアスペクト比が大きく、大部分の構成原子が表面に露出しているため、反応性が高い。この酸化ナノシートは、層状化合物を剥離することにより得られ、実際に非常に多くの研究者が検討してきており、文献も豊富に存在する。またこれら剥離した酸化ナノシートの応用研究としては、特に交互吸着法による LBL 膜の作製がよく報告されている。[1-3]

このようなナノシートは比表面積が大きいため、ナノスペースを作製するには好都合である。そこで、酸化ナノシートを用いて機能性ナノスペースを有する高次ナノ構造を構築すること、また吸着材、キャパシタ電極や触媒材料といった応用に必要な特性を検討することを目的とした。

## 2. 研究の目的

本研究では、酸化ナノシートを用いて、特に電気化学的手法を用いることでナノスペースを有する高次ナノ構造を構築することを目的としている。特に今回は膜形状の材料を電気化学的手法により作製することとした。酸化ナノシートに関しては、多数の層状化合物の剥離について、種々の報告があるが、概要としては、層電荷が負の物質の場合、層間にアルカリ金属がインターカレーションしている場合は、プロトン交換が容易に可能であり、得られたプロトン交換体に4級アンモニウムを作用させることで剥離が可能である。層間にそれ以外(アルカリ土類金属など)が挿入されている場合はプロトン化が困難であり、剥離には不向きである。そこで本研究では、 $\alpha$ 型の層状リン酸塩またはアルカリを含む層状遷移金属酸化物を用いることとした。一方、多孔体分野では、層状化合物の層間に支柱を立て多孔質化する検討は古くから現在に至るまで行われている。[4,5] この研究に関しては、ホストの多様さとゲストの自由度から、最近になって注目度が高い。しかし、本申請のような酸化ナノシートによる高次ナノ構造の構築と、キャパシタ特性などを総括的に検討する目的の研究はまだほとんどない。

## 3. 研究の方法

層電荷が負の酸化ナノシートは、電場中では陽極へ移動する。そのため、電気化学処

理を施すと、陽極にナノシートの電気泳動膜が析出するはずである。一方、代表的な導電性高分子であるポリアニリン(PAni)は、アニリンモノマーと適切なドーパントが存在する溶液中で、電場印加下では酸化重合反応によりやはり陽極へ析出する。そこで本研究では、これら二種類の反応が両方とも陽極で起こることに注目し、同時に起こさせることで複合膜化することを検討した。具体的には、本研究では主に(1)~(3)の内容について検討した。順に実験方法を記す。

### (1) 金属リン酸ナノシート-PAni 複合配向膜の作製

$\alpha$ 型の層状金属リン酸塩である $\alpha$ -リン酸チタン(TiP)、 $\alpha$ -リン酸ジルコニウム(ZrP)もしくは $\alpha$ -リン酸スズ(SnP)をアセトニトリル中に $6.7\text{mmol/L}$ となるように投入した。この溶液に、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAOH)およびテトラブチルアンモニウムクロリド(TBACl)をそれぞれ $2.48\text{--}7.44\text{mmol/L}$ および $4.96\text{mmol/L}$ となるように添加し、1日間攪拌して剥離処理を行った。このようにして得られた剥離溶液は、 $\zeta$ ポテンシャルおよび粒度分布を測定することで、剥離状態を検討した。

得られた溶液にアニリンを $10\text{mmol/L}$ となるように加え、両極にPt板電極を用いて電気化学処理を行った。このとき、直流を用いて電流値一定条件とし、 $5\text{--}30$ 分処理して成膜した。作製した膜は、XRD、FE-SEM、FT-IR および CHN 元素分析によりその組織を評価した。また $1\text{M}$ の過塩素酸ナトリウムのアセトニトリル溶液中においてサイクリックボルタモグラム測定により電気化学キャパシタ特性を評価した。

### (2) グラフト化リン酸ジルコニウムナノシートによる高次構造を有する膜の作製

更なる高次ナノ構造の形成を目的として、ZrPに有機分子をあらかじめ化学的に修飾することで、ナノシートのグラフト化を行った。このナノシートを用いて、(1)と同様の複合配向膜を作製した。グラフト化の方法を以下に説明する。

ZrPに対して $0.5\text{--}3.0$ 倍モルの1,2ビス-ジクロロメチルシリルエタンを加え、トルエン中 $70^\circ\text{C}$ で48時間還流した。処理後の試料を蒸留水および塩酸で洗浄して、不要なアミンを洗浄した。このようにして得られたグラフト化ZrPを用いて、複合配向膜を作製し、キャラクタリゼーションを行った。

### (3) 酸化マンガン系ナノシートからの膜の作製とキャパシタ特性

Birnessite型層状マンガン酸塩を用いて、剥離ナノシート化したのちに電気化学処理することで、ナノシートからなる配向膜を作製

した。birnessite 型層状マンガン酸塩は以下の二種類の方法で作製した。

- 炭酸カリウムと酸化マンガン(III)を 9:20 のモル比で混合し、酸素気流中 800°C で所定時間熱処理した。
- 水酸化ナトリウムの過酸化水素溶液に硝酸マンガン 0.3mol/L となるように加え、沈殿を蒸留水で洗浄したのちに、水酸化ナトリウム水溶液中 150°C で水熱処理を施した。

また、a の方法については、マンガンの一部を他の遷移金属(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni もしくは Cu)を用いて置換することを試みた。

それぞれの試料は塩酸により試料中のアルカリをプロトン化したのち、TBAOH および TBACl をそれぞれ 4.96 mmol/L および 0~3.32mmol/L となるように添加し、1 週間攪拌して剥離処理を行った。このようにして得られ birnessite 型層状マンガン酸塩のナノシートを用いて電気化学処理により配向膜を作製し、(1)と同様のキャラクタリゼーションを行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 金属リン酸ナノシート-PAni 複合配向膜の作製

図 1 に、例として ZrP を用いたときの XRD パターンを示す。下より、粉末の ZrP 出発原料、ZrP ナノシートの電気泳動膜、ZrP ナノシート/PAni 複合膜の順で並べてある。出発原料の 002 は層間距離を示すピークである。剥離してナノシート化したのちに電気泳動により膜化した試料では、層間距離に相当するピークのみ存在し、その他は消失した。この現象は ZrP が剥離していることの傍証となりうる。また、剥離・再析出した膜は基板に対して平行に配向していることが考えられた。一方 PAni と複合化した試料の XRD パターンでは、層間距離が 0.4nm 程増加した。この現象は、層間が拡大したことを示しており、ベンゼン環の厚さがほぼ同程度であることから、PAni が単分子層でインターカレーションされていることが示唆された。また、この

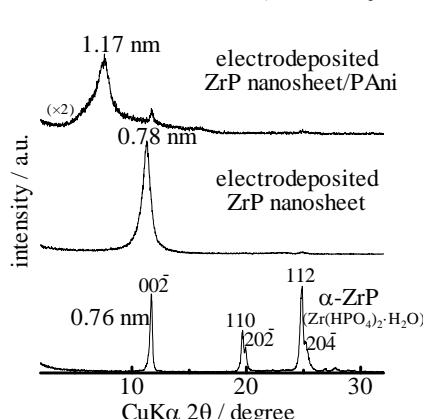


図 1 ZrP ナノシートから作製した複合膜の XRD パターン

ときの PAni 導入量はモル比で ZrP に対して 0.22 であった。また、TiP および SnP を用いた場合で

も同様の膜が作製できた。

図 2 には、TiP、ZrP および SnP を用いて作製した膜のサイクリックボルタモグラムの示す。この図からわかるとおり、明らかに ZrP を用いた場合が最も大きなループを示し、そのときの最大キャパシタンスは、PAni 単位重量あたりおよそ 179F/g であった。

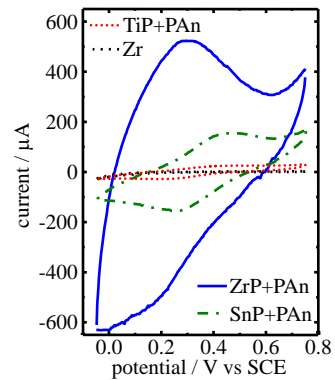


図 2 作製した膜のサイクリックボルタモグラム

##### (2) グラフト化リン酸ジルコニウムナノシートによる高次構造を有する膜の作製

最も電気化学特性に優れていた ZrP ナノシートに有機シラン分子を化学修飾し、同様の膜を作製した。化学修飾は、剥離前の ZrP に対して行い、仕込み量のおよそ 10% 程度の導入量であった。このグラフト化 ZrP(ZrP-BMCE)について、剥離処理および膜の作製を行った。図 3 に得られた膜の XRD パターンを、図 4 にこれら試料の構造モデル図を示す。これらの XRD パターンより、ZrP の場合は PAni 導入により層間距離はおよそ 0.4nm 増加しているのに対し、ZrP-BMCE の場合は、グラフト化のみで 0.7nm 程度層間距離が増加し、PAni 導入後もその層間距離は全く増加しなかった。これは、図 4 のように BMCE 分子がピラーとなり PAni が入ることができる空間を保持していることに起因していると考えられる。このことはすなわち、PAni 近傍にナノ空間が存在することを示している。図 5

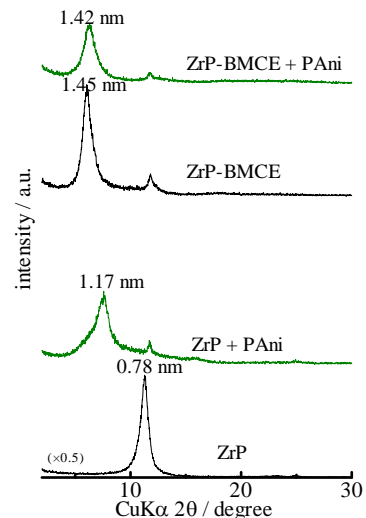


図 3 ZrP-BMCE を用いて作製した膜の XRD パターン

に、ZrP + PAni と ZrP-BMCE + PAni 膜のサイクリックボルタモグラムの示す。明らかに BMCE を導入した場合は大きなループを示し、計算したキャパシタンスは最大で 350F/g と導入前と比較して約

2倍となった。

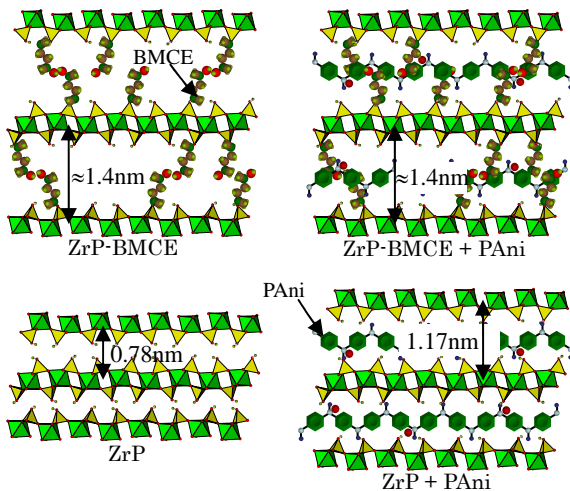


図 4 ZrP-BMCE を用いて作製した膜の構造モデル

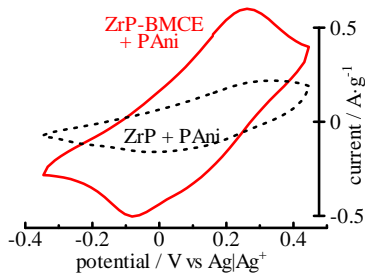


図 5 グラフト化した ZrP-BMCE+PANi 複合膜のサイクリックボルタモグラム

### (3)酸化マンガン系ナノシートからの膜の作製とキャパシタ特性

birnessite 型層状酸化マンガンナノシートより作製した電気泳動膜のキャパシタンスを図 6 にまとめた。a と b の方法で作製したそれぞれの試料は同一直線状に乗ったが、b 試料の方が試料重量が小さく、重量あたりのキャパシタンスは大きかった。単位重量あたりのキャパシタンスは膜重量が小さい領域では最大で 224F/g であったが、通常のハンドリングしやすい数 10 $\mu$ g の領域では、概ね 100F/g 以下となった。また、単位重量

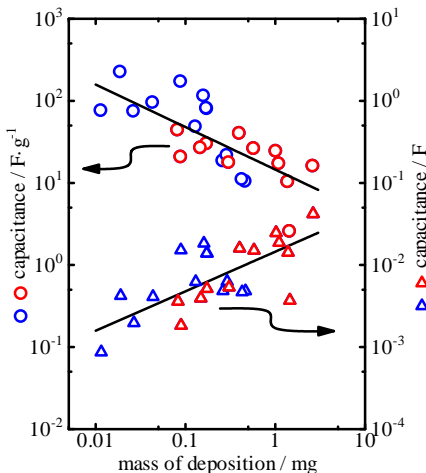


図 6 birnessite 型酸化マンガンから作製した電気泳動膜のキャパシタンス

あたりのキャパシタンス (○プロット) は、重量増加により減少するが、膜全体のキャパシタンス (△プロット) は、

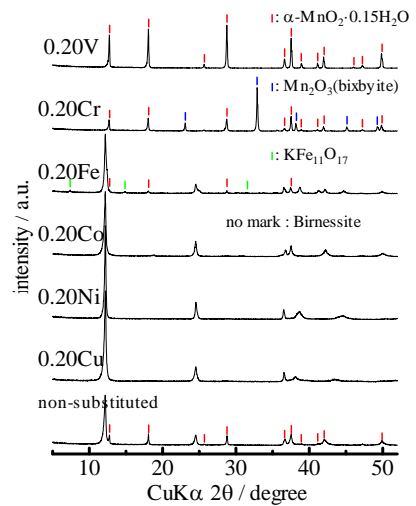


図 7 マンガンを種々の遷移金属で置換した birnessite の XRD パターン

はもちらん増加した。このことは、溶液中のイオン拡散が律速になっているか、もしくは試料の電気伝導性がやや不足している可能性が考えられた。

次に、birnessite 型化合物中のマンガンの一部を他の遷移金属に置換した。図 7 に、例としてマンガンの仕込み組成で 20atom% を他の遷移金属に置換し、プロトン化した試料の XRD パターンを示す。まず、V で置換した系では、 $\alpha$ - $MnO_2 \cdot 0.15H_2O$  が生成した。また、Cr の場合は、その他に  $Mn_2O_3$  (bixbyite) が確認された。一方、無置換および Fe、Co、Ni および Cu で置換した系では、主要相には birnessite が生成したが、Fe の場合には若干の  $KFe_{11}O_{17}$  が、無置換試料の場合は  $\alpha$ - $MnO_2 \cdot 0.15H_2O$  が生成した。また、birnessite 相であっても、3 種類の birnessite が生成した。まず無置換の場合は Rhombohedral 相が、Fe 置換では Rhombohedral もしくは Hexagonal 相が、Co、Ni の場合は Rhombohedral もしくは Monoclinic 相が、Cu の場合は Monoclinic 相の生成が確認された。また、実際の遷移金属の置換率は、Fe、Co、Ni および Cu で仕込み量に対してそれぞれ 80、90、55 および 30% 程度であった。

図 8 に、これらの試料の遷移金属含有量に対するキャパシタンスの関係をしめす。なお、本データで用いた試料は、電

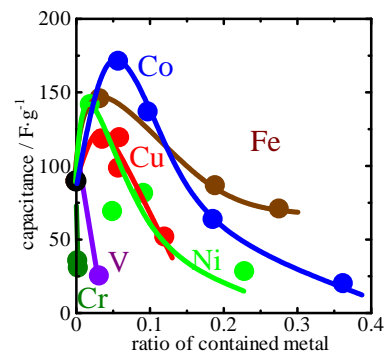


図 8 遷移金属含有量とキャパシタンスとの関係

気化学処理 5 分により作製した膜であり、概ね 0.05mg 前後の重量となっている。このプロットからわかるとおり、遷移金属無添加試料では 100F/g 程度であったが、遷移金属が導入された全ての試料において、キャパシタンスは 1.2~1.7 倍程度増加した。

図 9 に、仕込みモル比が 0.05 の試料のサイクリックボルタモグラムを示す。全ての試料においてループが大きくなっており、またどの試料もキャパシタに理想的な矩形をしめしていることがわかった。この結果から、

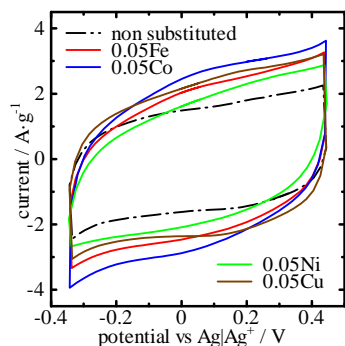


図 9 各種遷移金属を導入した birnessite 型酸化マンガンナノシート電気泳動膜のサイクリックボルタモグラム

birnessite 型層状酸化マンガンにおいて、マンガンの一部を他の元素に置き換えるとキャパシタ特性が向上することがわかった。また、これらの試料において、高次構造を構築することで更なる特性向上が期待される。

#### 〔参考文献〕

- [1]L. Wang et al., *Chem. Mater.* 2003, 15, 2873
- [2]T. Sasaki et al., *Chem. Mater.*, 2001, 13, 4661
- [3]H-N. Kim et al., *Chem. Mater.*, 1997, 9, 1414
- [4]M. Sychev et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, 37, 187
- [5]Takei et al., *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 2005, 12, 274

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- ① Takahiro Takei, Preparation of Oriented Titanium Phosphate and Tin Phosphate / Polyaniline Hybrid Films by Electrochemical Deposition, *Langmuir*, 査読有, 24, 2008, 8554-8560
- ② Takahiro Takei, Anodic Electrodeposition of Redoxable Film from Manganese Oxide Nanosheet, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, 116, 2008, 1222-1227
- ③ Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Nobukazu Kinomura, Hirokazu Nakayama, Mitsutomo Tsuhako, Preparation of Silylated  $\alpha$ -Zirconium Phosphate, and Its Thermal Behavior, *Mater. Res. Bull.*, 査読

有, 43, 2008, 111-119

- ④ Takahiro Takei, Teruyuki Dobashi, Yoshinori Yonesaki, Nobuhiro Kumada and Nobukazu Kinomura, Formation Kinetics of Chemically Vapor-Deposited Carbon, on Mesoporous Silica, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, 115, 2007, 541-545
- ⑤ Takahiro Takei, Yoshinori Yonesaki, Nobuhiro Kumada and Nobukazu Kinomura, Silylation of Layered Zirconium Hydroxy Phosphate, and Its Porous Properties, *J. Mater. Sci.*, 査読有, 42, 2007, 2837-2843

〔学会発表〕 (計 4 件)

- ① 武井貴弘、米崎功記、熊田伸弘、木野村暢一、遷移金属添加パーネサイトナノシート電着膜の電気化学特性、電気化学会第 76 回大会、2009.3.29、京都
- ② 武井貴弘、米崎功記、熊田伸弘、木野村暢一、有機シラン修飾リン酸ジルコニウム-ポリアニリン複合膜の作製と電気化学特性、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、2008.9.17、北九州
- ③ Takahiro Takei, Yoshinori Yonesaki, Nobuhiro Kumada and Nobukazu Kinomura, Effect of Organosilane-Grafting to Layered Zirconium Phosphate on Redox Behavior for Electrodeposited Zirconium Phosphate/Polyaniline Hybrid Film, STAC2-STSI1, 2008.5.31, Makuhari
- ④ 武井貴弘、米崎功記、熊田伸弘、木野村暢一、電気化学的手法による有機分子導入リン酸ジルコニウム-ポリアニリン複合配向膜の作製、日本セラミックス協会 2008 年年会、2008.3.22、長岡

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/ccst/laboratories/kinomura-lab/index-j.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

武井 貴弘 (TAKEI TAKAHIRO)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：5 0 3 2 4 1 8 2