

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月29日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350118

研究課題名（和文）ゾルーゲル法を用いた電子・イオン・光機能を有する層状複水酸化物薄膜の創製

研究課題名（英文）Development of thin films of layered double hydroxides with electron-, ion- and photo- functions

研究代表者

忠永 清治（TADANAGA KIYOHARU）

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90244657

研究成果の概要（和文）：ゾルーゲル法により作製した酸化物薄膜を温水に浸漬することにより、様々なアニオンが層間に挿入された層状複水酸化物（LDH）微結晶が析出した薄膜を作製した。末端にスルホ基を有する有機色素や蛍光色素が容易に挿入されることがわかった。また、陰イオンの種類を選択することにより、その微結晶の配向性を制御できることがわかった。一方、Mg-Al系、Ni-Al系LDHが、高い水酸化物イオン伝導性を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：Thin films of layered double hydroxide (LDH) intercalated with various anions were prepared by immersing sol-gel derived precursor thin films. Organic dyes with sulfo groups were found to be easily intercalated in LDH nanocrystals in this process. Orientation of the nanocrystals on the surface can be controllable with the kind of organic molecules. Mg-Al and Ni-Al LDHs were found to show high hydroxide ion conductivity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2010年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：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：ゾルーゲル法・温水処理・層状複水酸化物

1. 研究開始当初の背景

層状複水酸化物（LDH）は、アニオン交換機能を有する層状構造を持つ結晶であり、層を形成するカチオンの種類や、その層間へのインターカレーションによる機能材料化が可能である。これまでに、医薬用制酸剤、陰イオン交換体、ポリマー安定化剤などとして実用化されており、近年では、ドラッグデリバリー材料、環境浄化剤、無機-有機複合体のホストなどとして研究が急増している。しかし、LDHは主に金属塩水溶液のpHをコントロールすることによる共沈法により作製さ

れるので、粉末での検討が中心に行われており、薄膜での検討は十分とは言えない状況である。

一方、研究代表者はこれまでに、ゾルーゲル法で作製されたアモルファス薄膜を温水中に浸漬することによって、表面に微細な結晶を析出させるプロセスについて検討を行ってきた。Al₂O₃-ZnO系2成分薄膜を温水中に浸漬すると、Zn-Al系LDHが析出した薄膜が得られること、様々な有機アニオンの水溶液中にAl₂O₃-ZnO系2成分薄膜を浸漬することによって、有機アニオンが挿入され

た LDH 薄膜が容易に形成できることを見出した。さらに、研究代表者は LDH の構造が、固体のイオン伝導体として適しているのではないかと着目した。LDH のイオン伝導体への応用については、これまでほとんど検討されておらず、研究者代表者らの独創的な発想といえる。

2. 研究の目的

本研究では、基板上に形成した前駆体薄膜を温水処理することによって、基板上に層状複水酸化物 (LDH) 薄膜を直接形成する手法を用いて、電気化学素子における電極材料などを旨とした電子機能性 LDH 薄膜、プロトンおよび水酸化物イオン伝導性を示す LDH 薄膜、様々な有機色素などを層間に挿入した光機能性を有する LDH を創出し、粘土鉱物のハイドロタルサイトを代表とする LDH 系化合物に様々な機能を付与することを目的としている。また、温水処理における薄膜表面での反応、LDH 結晶の析出機構、シート層とアニオンとの相互作用についても明らかにする。

3. 研究の方法

ゾルゲル法により、ガラス基板上に前駆体薄膜をまず形成し、これを様々な陰イオンが溶解した温水に浸漬させることによって、表面に LDH 微結晶が析出した薄膜を形成した。また、イオン伝導性に関しては、バルクでの性質がまだ十分に解明されていないので、共沈法などによって作製した粉末の圧粉体に対する評価を行った。

4. 研究成果

(1) 光学的な応用

様々な有機色素が挿入された LDH 薄膜の作製を試みるとともに、挿入される有機分子の構造が結晶成長に及ぼす影響について検討した。

まず、様々なアニオン性有機色素の挿入について検討した。着色剤として用いられる、Brilliant Blue FCF、Fast Green FCF、Bordeaux S、Sunset Yellow FCF、Pyranin などの末端にスルホ基を有する有機色素が Zn-Al 系 LDH に容易に挿入され、様々な色に着色した薄膜を容易に形成できることが確認された。

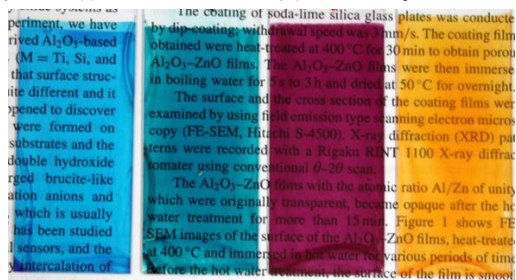


図1 左から Brilliant Blue FCF、Fast Green FCF、Bordeaux S、Sunset Yellow FCF を用いて温水処理した場合の膜写真。

蛍光色素であるスルホローダミン B (SRB) がインターカレーションされた LDH 薄膜を作製した。SRB のみが挿入された薄膜は層間での会合体の生成によりほとんど蛍光を示さないが、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) とのコインタカレーション、あるいは DBS が挿入された結晶を析出させてからアニオン交換により SRB を挿入することにより、強い発光を示す薄膜を得ることができた。

蛍光色素であるフルオロセイン (FLU) の場合には、前駆体薄膜の温水処理時に色素を溶解させるという手法では、FLU が挿入された LDH 薄膜は直接得られなかった。そこで、1-ヘプタンスルホン酸イオンが挿入された LDH 薄膜を温水処理により作製し、この薄膜を FLU 溶液に浸漬することによりイオン交換を行い、FLU が挿入された LDH 薄膜を作製することができた。

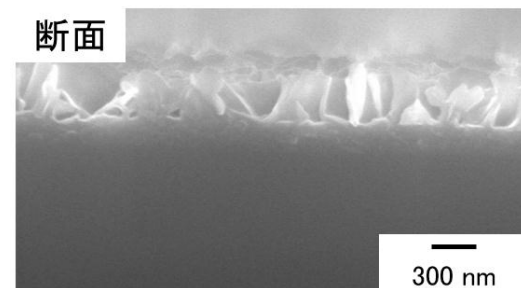


図2 Brilliant Blue FCF を用いて温水処理した場合の膜の断面の SEM 写真。(結晶が基板に対して垂直に析出)

挿入される有機分子の種類によって、成長する結晶の大きさも大きく変化することが確認された。一方、多くのアニオンを用いて温水処理した場合には、図2に示すように基板に対して垂直方向に結晶成長するが、ドデシル硫酸イオンを添加した場合には、図3に示すように結晶は基板と平行方向に成長し、x 線回折測定において非常に強い回折線が得られることがわかった。また、ドデシル硫酸ナトリウムだけでなく、ドデシルベンゼンスルホン酸を挿入した場合にも、結晶は基板と

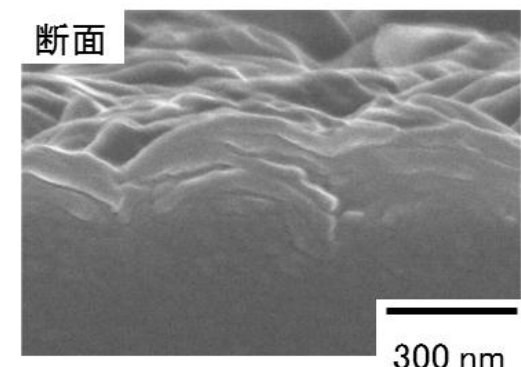


図3 ドデシル硫酸ナトリウムを用いて温水処理した場合の膜の断面の SEM 写真。(結晶が基板に対して平行に析出)

平行方向に成長し、x 線回折測定において非常に強い回折線が得られることがわかった。

様々なアニオンを層間を含む Zn-Cr 系 LDH の光触媒活性を評価した。炭酸イオンが層間に挿入された Zn-Cr 系 LDH は光触媒活性を示したが、塩化物イオンや硝酸イオンを層間を含む LDH は光触媒活性を示さず、層間イオンが光触媒活性に重要な役割を果たすことが分かった。

(2) 電極材料・イオン伝導体への応用

Mg-Al 系 LDH に関して、イオン伝導性について検討を行った。炭酸イオンが挿入された Mg-Al LDH は、水蒸気濃淡電池の起電力測定結果から、水酸化物イオンが伝導種であることが証明された。その他、Ni-Al 系、Zn-Al 系 LDH も水酸化物イオン伝導性を示すことを確認した。そして、これらの LDH が、アルカリ形ダイレクトエタノール燃料電池の電解質 (図 4)、あるいは触媒層におけるイオノマーとして機能することがわかった。

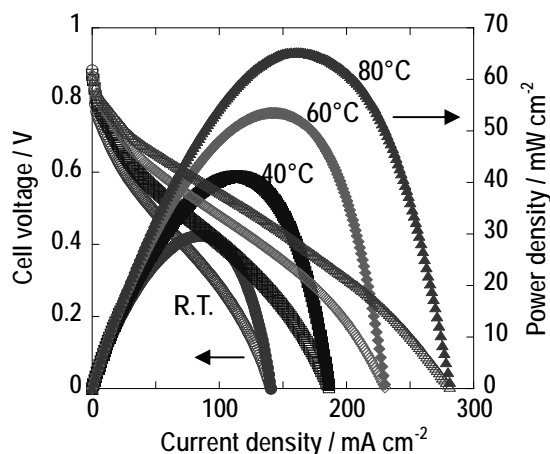


図 4 Mg-Al 系 LDH を電解質に用いたダイレクトエタノール燃料電池の発電特性

さらに、Ni-Fe 系 LDH の電気的性質を調べたところ、水酸化物イオン伝導性を示す一方で、比較的高い電子伝導性を示すことが分かった。アルカリ水溶液を電解質に用いる金属-空気電池用空気極として、 MnO_2 と Ni-Fe 系 LDH を含む電極を作製したところ、酸素還元反応・酸素生成反応が可逆的に起こり、Ni-Fe 系 LDH が酸素還元反応・生成反応を促進することがわかった。

(3) まとめ

様々な金属、層間のアニオンを組み合わせた LDH の薄膜を作製し、光学的、電気的そしてイオニックな機能を付与した材料が創製可能であることが示した。また、温水処理による微結晶析出プロセスでは、アニオンの種類により配向性が制御できることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Effect of Mg/Al ratio on hydroxide ion conductivity for Mg-Al layered double hydroxide and application to direct ethanol fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) B368-370.(査読有)
2. K. Tadanaga, A. Miyata, N. Yamaguchi, D. Ando, and M. Tatsumisago, Preparation of Co-Al and Ni-Al layered double hydroxide thin films by a sol-gel process with hot water treatment, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **62** (2012) 111-116. (査読有)
3. D. Kubo, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Hydroxide ion conduction in Ni-Al layered double hydroxide, *J. Electroanal. Chem.*, **671** (2012) 102-106. (査読有)
4. Y. Furukawa, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Evaluation of ionic conductivity for Mg-Al layered double hydroxide intercalated with inorganic anions, *Solid State Ionics*, **192** (2011) 185-187. (査読有)
5. 忠永清治、辰巳砂昌弘
水酸化物イオン伝導性無機固体材料の創製
Electrochemistry, **79**(2011) 630-633. (査読無)
6. K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Direct Ethanol Fuel Cell Using Hydrotalcite Clay as a Hydroxide Ion Conductive Electrolyte, *Adv. Mater.*, **22**(2010) 4401-4404 (査読有)
7. K. Tadanaga, N. Yamaguchi, and M. Tatsumisago, Formation of Zn-Al Layered Double Hydroxide Thin Films Intercalated with Sulfonated Spiropyran, *Res. Chem. Intermed.*, **35** (2009), 949-956. (査読有)
8. 忠永清治、温水処理を伴うゾルゲル法による機能性薄膜の合成、セラミックス、**44**(2009)613-615. (査読無)

[学会発表] (計 27 件)

1. 窪大樹、忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘、水酸化物イオン伝導性を有する層状複水酸化物と MnO_2 からなる金属-空気二次電池用空気極の作製と評価、電気化学会第 79 回大会、2012 年 3 月 29-31 日、浜松
2. 忠永清治、平田直也、辰巳砂昌弘、様々なアニオンを層間を含む Zn-Cr 系層状複水酸化物の作製と光触媒活性、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25-28 日、慶応大学
3. K. Tadanaga, Preparation of materials for all-solid-state electrochemical devices by solution processes (Invited lecture), The 1st Japan-Italy Workshop on Sol-Gel for Advanced Functional Materials, 2011 年 2 月 9 日、大阪

4. 窪大樹、忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘、Ni-Al系層状複水酸化物のイオン伝導性評価とアルカリ形燃料電池への応用、第37回固体イオニクス討論会、2011年12月7-9日、鳥取
5. 末澤諒也、忠永清治、辰巳砂昌弘、フルオレセインと界面活性剤が挿入されたZn-Al系層状複水酸化物薄膜の作製、第52回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、2011年11月24-25日、姫路
6. 窪大樹、忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘、Ni-Al系層状複水酸化物を用いた全固体アルカリ形燃料電池、第52回電池討論会、2011年10月17-20日、東京
7. 忠永清治、温水処理による層状複水酸化物微結晶の析出における配向制御（依頼講演）、第60回高分子討論会、2011年9月28-30日、岡山大学
8. D. Kubo, K. Tadanaga, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Hydroxide Ion Conductivity of Ni-Al Layered Double Hydroxides for Alkaline Fuel Cell, The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011年9月11-16日、新潟国際会議場
9. 忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘、ケミカルプロセスによる全固体電気化学デバイス用材料の合成（依頼講演）、日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム、2011年9月7-9日、北海道大学
10. R. Suezawa, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, Preparation and Fluorescent Properties of Zn-Al Layered Double Hydroxide Thin Films Intercalated with Sulforhodamine B, The 16th International Sol-Gel Conference, 2011年8月28日~9月2日、Hangzhou, China
11. 末澤諒也、忠永清治、辰巳砂昌弘、スルホローダミンBが挿入されたZn-Al系層状複水酸化物薄膜の作製と蛍光特性、日本ゾルゲル学会第9回討論会、2011年7月28, 29日、関西大学
12. 窪大樹、忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘、アルカリ形燃料電池への応用にむけた Ni-Al系層状複水酸化物の作製と評価、第13回化学電池材料ミーティング、2011年6月7, 8日、日本化学会会館
13. 忠永清治、窪大樹、林晃敏、辰巳砂昌弘、Ni-Al系層状複水酸化物の水酸化物イオン伝導性と固体アルカリ形燃料電池への応用、電気化学会第78回大会、2011年3月29日、講演要旨集
14. 忠永清治、窪大樹、林晃敏、辰巳砂昌弘、Ni-Al系層状複水酸化物の水酸化物イオン伝導性の評価、日本化学会第91春季年会、2011年3月11日、講演要旨集
15. 末澤諒也、忠永清治、辰巳砂昌弘、スルホローダミンBを含むZn-Al系層状複水酸化物薄膜の作製と発光特性、日本化学会第91春季年会、2011年3月11日、講演要旨集
16. K. Tadanaga, Novel Inorganic Materials for Polymer Electrolyte and Alkaline Fuel Cells（招待講演）、2nd ASEAN-APCTP Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, 2010年12月21-23日、Penang, Malaysia
17. K. Tadanaga, R. Suezawa, T. Tamura, M. Tatsumisago, Preparation of Zn-Al Layered Double Hydroxide Thin Films Intercalated with Anionic Dyes Having Sulfonic Groups through the Sol-Gel Process with Hot Water Treatment, 3rd International Congress on Ceramics, 2010年11月14-18日、大阪
18. K. Tadanaga, N. Yamaguchi, T. Tamura, R. Suezawa, M. Tatsumisago, Preparation of Layered Double Hydroxide Nano-Crystals Precipitated Coatings by the Sol-Gel Method with Hot Water Treatment, XXII International Congress on Glass, 2010年9月20-25日、Bahia, Brazil
19. 忠永清治、古川佳宏、林晃敏、辰巳砂昌弘、Zn-Al系層状複水酸化物のイオン伝導性の評価、2010年電気化学秋季大会、2010年9月2, 3日、神奈川工科大学
20. K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Ionic Conduction in Mg-Al and Zn-Al Layered Double Hydroxide Intercalated with Inorganic Anions, the 15th International Conference on Solid State Protonic Conductors, 2010年8月15-19日、California, USA
21. 末澤諒也、忠永清治、辰巳砂昌弘、温水処理によるピラニンがインターカレーションされたZn-Al系層状複水酸化物薄膜の作製、日本ゾルゲル学会第8回討論会、2010年7月29, 30日、名古屋大学
22. R. Suezawa, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, Preparation of Zn-Al Layered Double Hydroxide Thin Films Intercalated with Pyranine via Sol-Gel Process with Hot Water Treatment, 2nd Japan-Korea Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, 2010年6月26-28日、大阪
23. K. Tadanaga, Preparation of Nano-Structured Oxide Thin Films by the Sol-Gel Method with Hot Water Treatment（招待講演）、2nd Japan-Korea Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, 2010年6月26-28日、大阪
24. 忠永清治、末澤諒也、辰巳砂昌弘、温水処理を伴うゾルゲル法によるピラニンを含むZn-Al系層状複水酸化物薄膜の作製、日本化学会第90春季年会、2010年3月25-28日、近畿大学
25. 古川佳宏、忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘、Mg-Al系層状複水酸化物を電解質に用いたアルカリ形燃料電池、第50回電池討論会、

2009年11月28-30日、京都

26. 古川佳宏、忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘、Mg-Al系層状複水酸化物のイオン伝導性と水素-酸素燃料電池への応用、2009年電気化学会秋季大会、2009年9月11、12日、東京農工大

27. K. Tadanaga, Preparation of Layered Double Hydroxide Thin Films by Hot Water Treatment, The 4th KIFEE Symposium on Environment, Energy, Materials and Education, 2009年9月7-9日、Trondheim, Norway

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：金属-空気二次電池用空気極触媒層
発明者：忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘
権利者：大阪府立大学
種類：特許
番号：特願 2012-69432
出願年月日：2012年3月26日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

忠永 清治 (TADANAGA KIYOHARU)
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90244657

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし