

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 1 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656205

研究課題名（和文） 超臨界流体中でのテンプレート電析法を活用する機能性ナノシリンダーアレイの創製

研究課題名（英文） Preparation of Functional Nanocylinder Arrays Using Templated Electrodeposition in Supercritical Fluids

研究代表者

跡部 真人 (ATOBE MAHITO)

横浜国立大学・環境情報研究院・教授

研究者番号：90291351

研究成果の概要（和文）：高拡散性・高浸透性でありながら液体並の溶解力も兼備する超臨界流体をテンプレート合成のメディアに用いれば、ナノ細孔などを有する複雑な基板に対しても細孔内部への効率的な充填物の輸送を行うことが出来、結果として非常に精密なナノ構造の転写と高いアスペクト比を有するナノ構造物の形成が予想される。このような着想に基づき、本研究は特異なメディア効果を有する超臨界流体中でのテンプレート電析法を利用した超精密なナノ構造の転写技術を構築するとともに、各種デバイスへの応用を実施するための工学技術としての確立を行った。

研究成果の概要（英文）：A supercritical fluid exhibits larger diffusivity and lower viscosity compared to those of conventional liquids, since physicochemical properties of supercritical fluids are intermediate between those of gases and liquids. We envisioned that the use of scCHF₃ as an electrolytic medium for templated electrochemical deposition would enable the effective substrate transport into pores of template membrane and the nanoprecise filling with the materials. With this in mind, in this work, we have successfully developed a templated electrodeposition in supercritical fluids for preparation of functional nanocylinder arrays.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	0	1,300,000
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・機能材料、デバイス

キーワード：テンプレート電析、ナノシリンダー

1. 研究開始当初の背景

蓄電デバイスの高容量化や発電デバイスの高出力化の要求に応えるため、機能性材料の微小化技術が長足の進歩を遂げている。ナノテンプレートを用いて所望のナノ構造物を直接的に合成するテンプレート法はその代表的なものといえ、最近ではブロックコポ

リマーの相分離やアルミの陽極酸化を巧みに利用することでナノテンプレートの細孔径や細孔構造も規則正しく思いのままに作製できるようになってきた。しかし、細孔内に充填される物質やその前駆体を効率的にナノ細孔内部へ輸送することはそれほど容易ではないため、高度に構造規制されたナノ

テンプレートを用いても細孔構造の精密転写には大きなハードルが課せられることになる。

ところで、超臨界流体の拡散係数は液体と気体の中間に位置することから大きな物質移動速度と細孔等への高い浸透性が期待できる。また、その密度は液体とさほど変わらないことから溶解力は液体並であり、反応メディアに用いることも可能である。つまり高拡散性の超臨界流体をテンプレート法のメディアに用いれば、ナノ細孔などを有する複雑な基板に対しても細孔内部への効率的な充填物の輸送を行うことが出来、結果として非常に精密なナノ構造の転写が達成されるものと着想した。さらに超臨界流体は分離・回収・再利用が容易で環境への負荷も少ないため、従来の転写プロセスに用いられてきた有機溶媒などの代替メディアとしても大変意義深いものと考えられる。

このような着想のもと、当該研究をスタートするための予備研究では特異なメディア効果を有する超臨界流体中でのテンプレート法、とりわけテンプレート電解重合法を利用した導電性高分子による超精密なナノ構造の転写を実証しており、本研究を推進するための端緒は既に得られていた。

2. 研究の目的

本研究は特異なメディア効果を有する超臨界流体中でのテンプレート電析法を利用した超精密なナノ構造の転写技術を構築するものである。その方法論的原理は前述（研究開始当初の背景に記載）に基づいており、当該研究の予備研究でもその原理の妥当性が検証されている。従って、交付期間内では、特に本手法を利用した【種々の機能性材料によるナノシリンダーの合成】と【各種デバイスへの応用を指向したナノシリンダー材料の物性評価】に焦点を絞って研究を展開する。

3. 研究の方法

テンプレート電析法によってさまざまな機能特性をもつさまざまな種類のナノシリンダーアレイの形成が考えられるが、電界放射材料やセンサー、太陽電池などへの応用に焦点を絞って、充填物に銅などの金属材料やポリピロール類、ポリチオフェン類といった導電性高分子材料を対象にして、まずこれら電析物の構造および緻密性に対する超臨界流体のメディア効果について現象論および機構論の立場にたって系統的に検討する。ついで、これら材料の導電性や電気化学特性などの機能特性との一般的関連を解明して、各種デバイスへの応用を実施するための工学技術としての確立を目指す。これが本研究計画の戦略的基盤である。その方法論的原理は予備研究の成果に基づくものであり、下記の具体的研究計画に従って研究を進めた。

(1) 超臨界フルオロホルム中での各種ナノシリンダーの作製

超臨界フルオロホルム中でのテンプレート電解重合を、モノマーとしてピロール類、チオフェン類ならびにアニリン類について検討した。また、超臨界フルオロホルムに可溶性銅錯体を用い銅のテンプレート電析による銅ナノシリンダーを作製する。なお、テンプレートには市販のアルミナナノホールアレイ（Whatman 社製）あるいはポリカーボネートフィルター（Advantec 社製）の片面に白金コートしたものをを用いた。

(2) 超臨界フルオロホルム以外の電解メディア探索

超臨界フルオロホルム以外の電解メディアに利用可能な超臨界流体を模索するとともに、発現効果と超臨界流体の種類を整理し、超臨界流体利用のための一般的指針を確立する。なお、電解メディアの選定要件としては超臨界流体状態において一定の誘電率を有することが求められるため、1,1-ジフルオロエタンを検討対象とした。

(3) 各種ナノシリンダーの物性評価

(1) で得られた各種ナノシリンダーの導電性や電気化学特性などの機能特性との一般的関連を解明して、各種デバイスへの応用を実施するための工学技術として確立した。

4. 研究成果

(1) 超臨界フルオロホルム中での各種ナノシリンダーの作製

アセトニトリル（50 °C）および超臨界トリフルオロメタン（scCHF₃）（50 °C, 15 MPa）中のそれぞれにおいてチオフェンモノマーを定電位重合（2.6 V vs. Ag wire）した場合の重合挙動を、各電解時間での光学顕微鏡による鑄型の断面写真（Fig.1）より観察した。

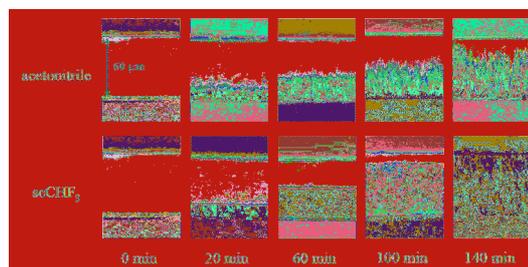


Fig. 1 Optical microscope images showing cross-section of polythiophene-filled porous alumina membranes electrodeposited for several time period (indicated). Electropolymerization was carried out at 2.6 V vs. Ag wire in acetonitrile solution and in scCHF₃.

電解が進むにつれてポーラスアルミナ（白色）下部にある白金電極からポリチオフェン（黒色）が形成される様子が確認できた。さ

らに、scCHF₃ 中ではアセトニトリル中に比べてポリチオフェンナノシリンダーの形成が効率的に進行し、140 分の電解でポーラスアルミナの細孔入口までナノシリンダーが形成されることが明らかとなった。

次に 100 分の定電位電解後、鋳型を溶解除去して得られたポリチオフェンナノシリンダーの SEM 像を Fig. 2 に示す。

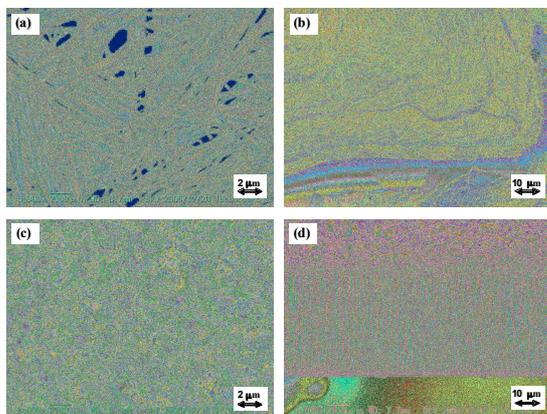


Fig. 2 SEM images of cylindrical polythiophenes synthesized in acetonitrile (a, top view; b, oblique view) and in scCHF₃ (c, top view; d, cross-sectional view). Substrate: 10 mM thiophene. Supporting electrolyte: 50 mM Bu₄NPF₆. Potential: 2.6 V vs. Ag wire. Reaction time: 100 min.

アセトニトリル中で合成したポリチオフェンナノシリンダーは鋳型を除去してしまうと倒れてしまう事が分かった (Fig. 2 (a, b))。このため、ナノシリンダーの形状を SEM 像から詳細に確認することはできなかったが、シリンダーが倒れてしまうことから肉厚の薄いチューブ状である事が示唆される。

一方、超臨界トリフルオロメタン中で合成したものは電極に対して直立していることが確認された (Fig. 2 (c, d))。これは超臨界流体の有する高い拡散性により、鋳型細孔内部だけでなくナノシリンダー (チューブ状) の内部にまで基質が十分に供給され、肉厚の厚いチューブ状あるいはワイヤー状になったことで直立できるだけの強度を得たものと推察される。

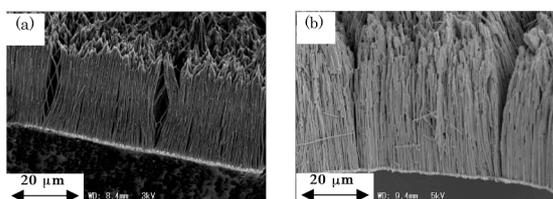


Fig. 3 SEM images of cylindrical-shaped (a) polypyrrole and (b) copper electrodeposited in scCHF₃.

また、ピロールの酸化重合や銅のような金属の還元析出を利用して作製されたナノシリンダーにおいても同様の傾向、すなわち超

臨界トリフルオロメタン中で得られたポリピロールや銅ナノシリンダーは非常に強固なものであった (Fig. 3)。

(2) 超臨界フルオロホルム以外の電解メディア探索

フルオロホルムが有する温暖化係数は非常に高く、使用による環境負荷が懸念されるため、これに代わる超臨界電解メディアの探索は重要な研究課題といえる。そこで、フルオロホルムよりも温暖化係数が低く、またフルオロホルムよりも高い誘電率を有する 1,1-ジフルオロエタン(R152a)を電解媒体に選定し、ピロールの電解重合を検討した (Fig. 4)。



Fig. 4 SEM images PPy membranes prepared in scR152a at 120 °C.

その結果、超臨界 R152a 中においても電解重合はスムーズに進行し、強固なポリピロール膜が得られた。

以上の結果より、R152a はフルオロホルムに代わる超臨界電解メディアに成り得ることが示された。

(3) 各種ナノシリンダーの物性評価

① 銅ナノシリンダーの定性分析

超臨界トリフルオロメタン中で得られた銅ナノシリンダーの純度を確認するために当該ナノシリンダーの EDX 分析を行った (Fig. 5)。

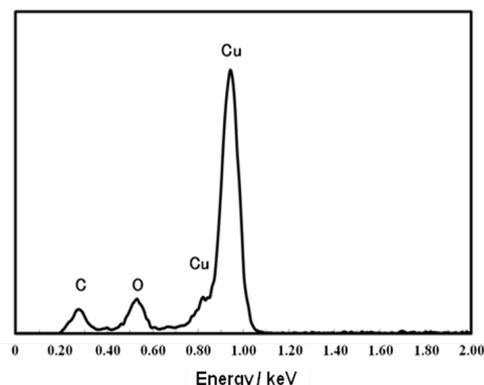


Fig. 5 EDX spectrum recorded from the same sample shown in Fig. 3 (b).

その結果、鋳型に用いたアルミナの痕跡は確認されず、極めて純度の高い銅ナノシリンダーであることがわかった。

② ポリチオフェンナノシリンダーの定性分析

超臨界トリフルオロメタン中で得られたポリチオフェンナノシリンダーの純度についても IR 分析により検討した (Fig. 6)。

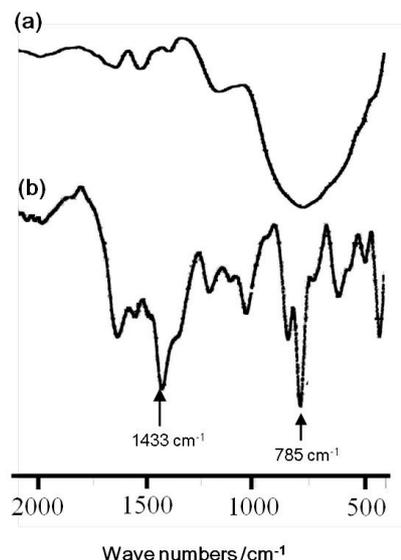


Fig. 6 FT-IR transmission spectra of (a) alumina membrane and (b) PTh nanowires after removal of the membrane. FT-IR spectrum recorded from the same sample shown in Fig. 2 (d).

その結果、鋳型に用いたアルミナの痕跡はやはり確認されず、極めて純度の高いポリチオフェンナノシリンダーであることがわかった。

③ ポリチオフェンナノシリンダーの電気化学的物性

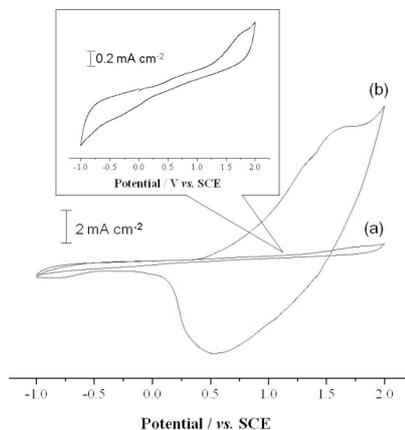


Fig. 7 Cyclic voltammograms of PTh nanowires synthesized in (a) an acetonitrile solution and (b) scCHF_3 . The inset of Fig. 7 shows a cyclic voltammogram PTh nanowires synthesized in an acetonitrile solution at a higher magnification.

Fig. 7 にはアセトニトリル中および超臨界フルオロホルム中それぞれにおいて合成したポリチオフェンナノシリンダーのサイクリックボルタモグラム (CV) の結果を示した。その結果、超臨界フルオロホルム中で合成したものの方がアセトニトリル中で合成したものに比べレドックス応答容量が格段に大きいことが分かった。

このような、極めて大きなレドックス応答容量はナノシリンダーが有する大きな界面積に依存したものであり、このような特徴は太陽電池のホール輸送材料や電極材料、あるいはセンサー材料など様々な応用展開が期待されるものと考えられる。

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 2 件)

- ① Mahito Atobe, Shinya Iizuka, Ryuta Kobayakawa, Toshio Fuchigami, Characterization and Ion Transport Studies on Polypyrrole Membranes Prepared Electrochemically in Subcritical and Supercritical Fluids, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, Vol. 157, 2010, pp. E19-E23, DOI: 10.1149/1.3273193.
- ② 跡部真人, 坂本 健, 吉田宣仁, プラスチックス, 査読無, Vol. 61, No. 2, 2010, pp. 65-69, http://www.nikko-pb.co.jp/products/detail.php?product_id=2405.

[学会発表] (計 2 件)

- ① 足立 悠介, 杉野 和義, 雨宮 史尋, 淵上 寿雄, 跡部 真人, 超臨界流体中での電解重合により合成した導電性ナノシリンダーの電気化学的特性, 電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学, 2011 年 3 月 29 日.
- ② 杉野 和義, 坂本 健, 淵上 寿雄, 跡部 真人, 超臨界流体中での電解重合により合成したポリチオフェンナノシリンダーの電気化学的特性, 電気化学会第 77 回大会, 富山大学・五福キャンパス, 2010 年 3 月 29 日.

[その他]

ホームページ等

<http://www.atobe-lab.ynu.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

跡部 真人 (ATOBE MAHITO)

横浜国立大学・環境情報研究院・教授

研究者番号: 90291351