

無機ナノシートを利用したナノ構造複合体の創製とその電気化学特性

○武井貴弘（山梨大学大学院医学工学総合研究部）

層状化合物には、層が正の電荷をもつ層状複水酸化物、負の電荷をもつ層状チタン酸塩、層状リン酸塩、層状ニオブ酸塩、層状マンガン酸塩、層状ペロブスカイト、スメクタイトなど、電荷をもたないグラファイト、ハロゲン化カドミウム、層状水酸化物などがある。これらの層状化合物の一部は、ソフト化学的な処理により、イオン交換、インターカレーション、膨潤や剥離などのトポタクティクな変化が期待できる。その中でも特に剥離処理は、一枚一枚層を剥がすことにより、層状化合物がコロイドとしてナノシート化されることが可能である。これらのナノシートは、通常露出しない面が界面に露出しており反応性が高いために、このナノシートを用いて、交互積層膜やナノレベルのハイブリッド、またはコアシェル粒子の作製など、種々の検討がなされている。そこで我々は、層が正の電荷をもつ層状複水酸化物、負の電荷をもつ層状リン酸塩・層状マンガン酸塩や層状ペロブスカイトから作製できるナノシートに注目して、その電荷を利用することによる新しいナノ構造複合体の作製を検討している。

本研究では、いくつかの物質についてその複合体の作製を試みてきたが、本稿ではスペースの関係で、層電荷が負であるナノシートを用いた導電性高分子との複合膜の作製について説明する。[1] 層電荷が負の層状化合物の場合、電荷中性を保つために層間に陽イオンが挿入される。通常、この陽イオンがアルカリイオンや水素イオンなど、1価のイオンの場合にはイオン交換が可能であり、一般的には層間を水素イオンに交換することで剥離が可能となる。剥離は、テトラブチルアンモニウムを層状化合物のイオン交換当量に対して1~8倍量を添加することで行った。Fig. 1には、層状酸化マンガンを経験したナノシートコロイド溶液の写真を示す。このように剥離したナノシートは、チンダル現象を示す。さらに、ナノシートの種類によっては、剥離溶液に所定量のアニンもしくはピロールを添加した。この溶液を用いて、直流電場を施すことにより、複合膜の生成が可能であることを見出した。作製した膜は、ナノシートが基本的には基板と平行方向に横たわっており、ナノシートとの層間に導電性高分子が挟まれた構造をとっていることが推定された。この方法の概念図をFig. 2に示す。

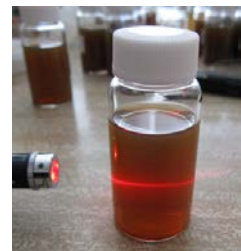


Fig. 1 photograph of the exfoliated nanosheet colloid solution from layered manganese oxide.

このようにして作製された複合膜について、その電解質中での電気化学特性を評価した。複合膜は、導電性高分子によるレドックス活性を示した。また、導電性高分子のみの膜と比較して、リピータ特性に優れていた。かつ、3.5V付加すると、導電性高分子のみの膜は完全に酸化分解するが、ナノシートとの複合膜は、ほとんど変化しなかった。また、ナノシートに金属リン酸塩を用い、かつエタンを含む有機シランを複合化した場合、金属リン酸塩のプロトン伝導性と隙間構造により、電気化学キャパシタ特性は比較的良好であった。講演当日は、他の物質についても説明する。

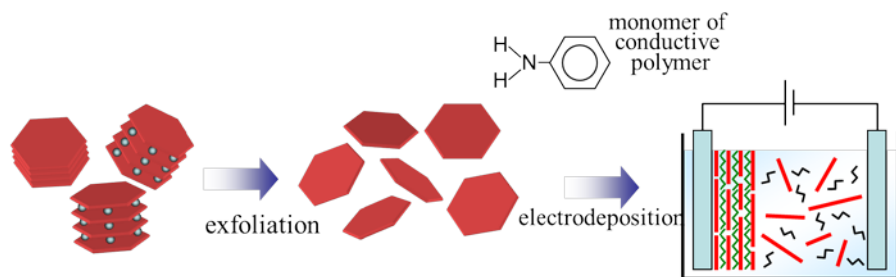


Fig. 2 schematic illustration of the preparation process of inorganic nanosheet and conductive polymer hybrid.

[1] Takei et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**/51 (2006) 16634, *Langmuir*, **27**/1 (2011) 126 etc.