

杉本 渉

目的別テーマ：ナノ構造を制御した機能性金属酸化物の合成と応用

研究テーマ

15-1-11：層状酸化物のナノ空間を利用する機能性材料

ABSTRACT

Hybrid material based on an ordered two-dimensionally stacking of oxide nanosheets and cations or organics can provide novel functionality of both the oxide and the interlayer compound. The purpose of this research is the utilization of the interlayer "nanospace" for the preparation of functional layered oxides. We have succeeded in the preparation of several such nanomaterials. The capability of such materials for use in electrochemical energy storage and conversion are illustrated.

研究目的

異なる性質の材料がナノレベルで二次元に積層した層状酸化物は、異種材料の性質からなる特異な機能性（イオン伝導性、電子伝導性、固体酸性など）を発現する。本研究では新規な無機-有機ナノ積層複合材料や酸化物ナノシートを創製するとともに、電気化学キャパシタなどエネルギーデバイスへの応用を検討した。

5年間の研究内容と成果

【層状アルキルジアミン-チタン酸ナノ複合体の創製】

既従のインターカレーション反応により、層状チタン酸とアルキルジアミンを反応させると、両端のアミン官能基がチタン酸表面と反応してアンモニウムとして層間で単分子層に配列した層間化合物が得られる。本研究では層状酸化チタンを層はく離して得られた酸化チタンナノシートと高濃度アルキルジアミンを反応させると、層間でアルキルジアミンが二分子層に配列した新規な無機-有機ナノ積層複合材料が得られることを見出した。得られたナノ複合材料は一般的な合成手法では得られない、乱層構造を有するバイレイヤー層間化合物であり、ナノ空間を利用した機能性材料の新規な反応プロセスである。

【層状ルテニウム酸ナノシートの創製とエネルギーデバイスへの応用】

一般に電極材料に用いられる酸化ルテニウムや酸化イリジウムなどの電子伝導性酸化物超微粒子においては、粒子内部が表面反応には関与しないため、貴金属有効利用率が低い。一方で、粒子内部のナノ空間が利用可能なイオン交換性層状酸化物は、有機化合物との複合化による新規な機能発現やナノシート化による反応表面に拡大が期待される。しかしながら、既従の層状化合物は電子伝導性に乏しい、耐酸性、アルカリ性に乏しいなどの理由から電極材料としては不向きである。本研究では酸化物層が酸化ルテニウムから構成される新規な層状酸化ルテニウムの合成と各種電気化学デバイスへの応用について検討した。

カリウム型層状酸化ルテニウム微粉末を RuO_2/Ti 電極に被覆した新電極を作製し、電解塩素発生用アノードとしての利用を検討した。電極作成法の工夫により、層状構造を破壊することなく基板との密着性に優れた被覆電極を得ることができた。種々の解析の結果、層間ナノ空間を塩素発生反応場として利用していることがわかった。以上より、本電極をもちいることにより、省エネルギー運転を可能にする大電流電解や貴金属使用量の低減が期待できると考える。

カリウム型層状酸化ルテニウムからナノシートを創製し、 Pt/C 表面に被覆した複合電極触媒を調整し、メタノールや一酸化炭素酸化ならびに酸素還元用電極触媒活性を検討した。ルテニウム酸ナノシート表面は Pt の助触媒として機能し、 Pt のメタノールおよび一酸化炭素酸化活性を飛躍的に促進することを見出した。また、ルテニウム酸ナノシートは従来用いられてきた金属触媒とことなり、耐酸性、還元性に優れ、電気化学的安定性に優れていることがわかった。さらに、ルテニウム酸ナノシー

トの被覆により, Pt の溶解・凝集が抑制され, 触媒の長寿命化が達成されることも見出した。

ナトリウム型層状酸化ルテニウムの化学処理により, 層間イオンが交換可能な新規層状ルテニウム酸ナトリウムを合成した。この材料を中間体として四級アルキルアンモニウム層間化合物を創製し, 層厚 0.2 nm のサブナノシートを得た。得られた新規ナノシートは従来酸化ルテニウムナノシートと比較し, 比静電容量は大きく, スーパーキャパシタ用電極材料として期待される。

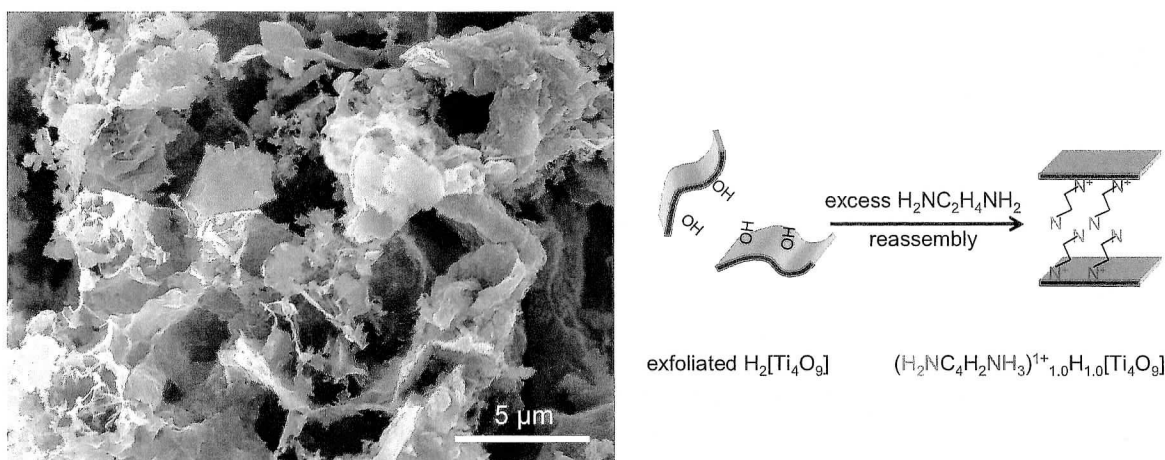


図 1. 層厚約 1 nm からなるチタン酸ナノシートとジアルキルアミンの反応により得られる新規なジアルキルアミン二分子層-チタン酸ナノ積層構造体の SEM 像および生成メカニズム。

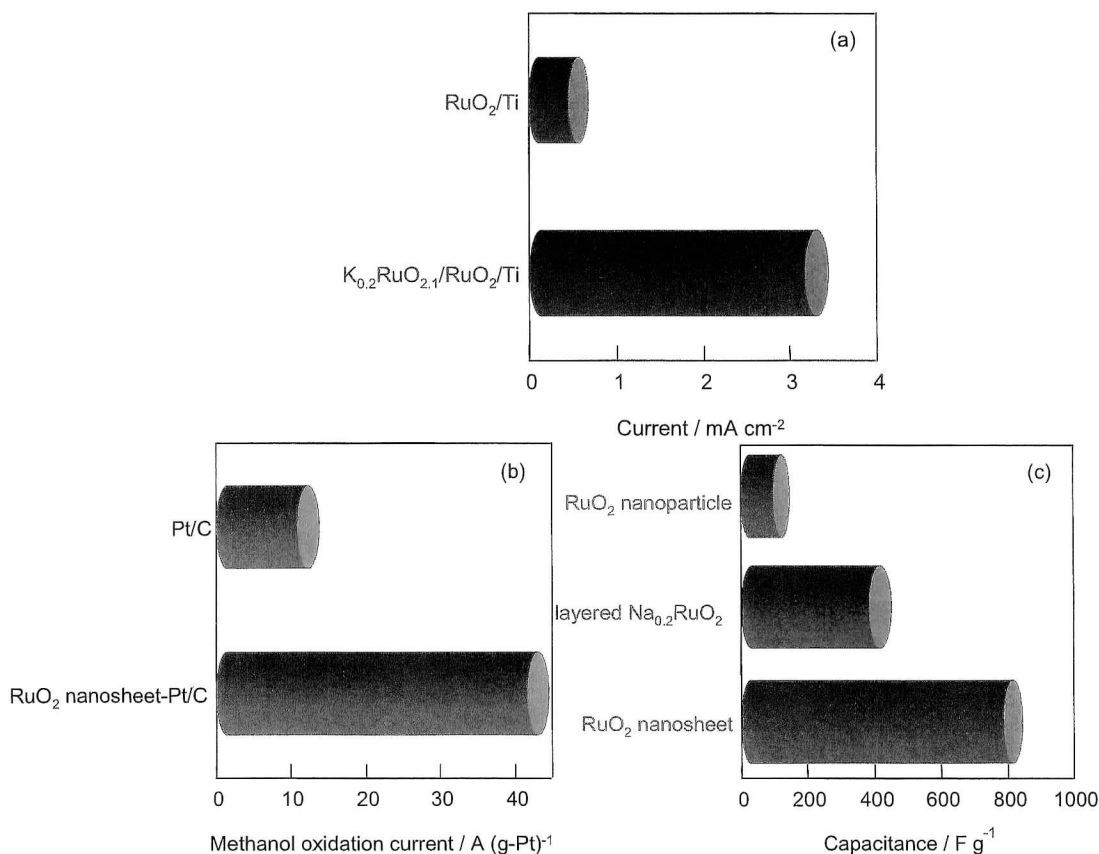


図 2. (a) $\text{K}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}/\text{RuO}_2/\text{Ti}$ 電極の塩素発生活性。(b) 層状 $\text{K}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}$ から誘導される RuO_2 ナノシートを助触媒として用いた Pt 系電極触媒のメタノール酸化活性。(c) 層状 $\text{Na}_{0.2}\text{RuO}_2$ から誘導される RuO_2 ナノシートの電気化学スーパーキャパシタ特性。