

スーパーキャパシタの電極を指向した両親媒性ポリマー被覆 α -MnO₂ ナノ粒子の合成およびハニカム構造膜の作製

Synthesis of α -MnO₂ Nanoparticles with Amphiphilic Polymers Having Catechol Moieties and Their Honeycomb Films for Supercapacitor Electrodes

山形大院理工¹, 山形大工², 東北大院工³, 東北大院環境⁴, 東北大 WPI-AIMR⁵, 有機エレクトロニクスセンター⁶

○松久保 侑馬¹, 島村 宣寛², 平井 裕太郎³, 阿部 博弥⁴, 藪 浩⁵, 増原 陽人^{1,6}

Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.¹, Fac. of Eng., Yamagata Univ.², Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.³,

Grad. Sch. of Env. Stu., Tohoku Univ.⁴, WPI-AIMR, Tohoku Univ.⁵, ROEL, Yamagata Univ.⁶,

○Yuma Matsukubo¹, Nobuhiro Shimamura², Yutaro Hirai³,

Hiroya Abe⁴, Hiroshi Yabu⁵, Akito Masuhara^{1,6},

E-mail: tsk64124@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】キャパシタンス値に直結する電極材料の高表面積化は、ゾルゲル法やエッチング処理等、多くの研究がなされ、現在では 1 nm 以下の微細孔を大量に形成し、多孔質化する技術が数多く確立されている。一方最近の研究では、1 nm 以下の微細孔の場合、反応に関与するイオンが入り込めず、表面積全てを利用できていないことが報告されている¹⁾。上記課題に対し、Breath Figure 法（水滴を鋳型に疎水性ポリマーの有機溶媒溶液からマイクロサイズ孔径の多孔質膜（ハニカム構造膜）を作製する手法）を α -MnO₂ ナノ粒子分散液に適用することで、作製したナノからマイクロ孔を有するハニカム構造膜が、電極内部までのイオン拡散を可能とすると考えた。本研究では、無機材料表面に接着特性のあるカテコール基を側鎖に持つモノマーと疎水性モノマーを共重合した両親媒性ポリマーを α -MnO₂ ナノ粒子に被覆させることで、本来表面ポテンシャルの高さから有機溶媒への分散が困難であった無機ナノ粒子を有機溶媒中に分散させることに成功した。また、作製した α -MnO₂ ナノ粒子分散液を Breath Figure 法に適用し、ハニカム構造膜の作製法を確立した。

【実験手順】 α -MnO₂ ナノ粒子は、前駆体である MnCl₂・4H₂O と両親媒性ポリマーを Tetrahydrofuran (THF) 中に溶解させ、還元剤として NaOH を滴下することで合成した²⁾。副生成物である H₂O、及び余分なポリマーを遠心分離により取り除き、分散液とした。

作製した分散液を高湿度条件下でガラス基板にキャストし、乾燥後に 400°C で 5 min 焼成することで、 α -MnO₂ ナノ粒子からなるハニカム構造膜を作製した。

【結果・考察】図 1 の TEM 像から、作製した粒子は、サイズが均一であり、粒径約 17 nm のポリマー被覆 α -MnO₂ ナノ粒子であることがわかる。これは加えた両親媒性ポリマーが、 α -MnO₂ ナノ粒子の有機溶媒への分散を可能とさせただけでなく、 α -MnO₂ の核形成直後に被覆したことで結晶成長抑制剤としても機能したことが示唆される。図 2 に作製した分散液を高湿度下でキャストした膜の焼成前後での SEM 像を示す。作製した膜は、孔径 1 μ m を有するハニカム構造膜であることを明らかにした。

【参考文献】

- 1) D. Tashima et al., *Materials Letters*, **110** (2013) 105-107
- 2) D. Rmarajan et al., *Mat. Sci. Semicon.Proc.*, **15** (2012) 559-563

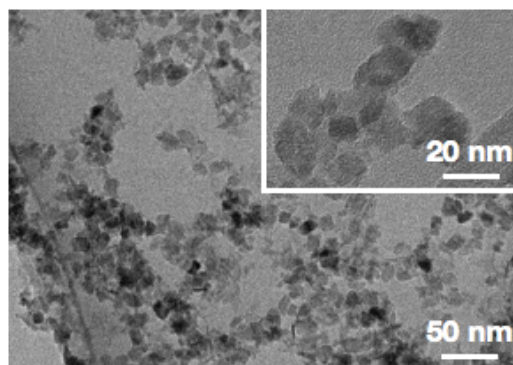


図 1. ポリマー被覆 α -MnO₂ ナノ粒子の TEM 像

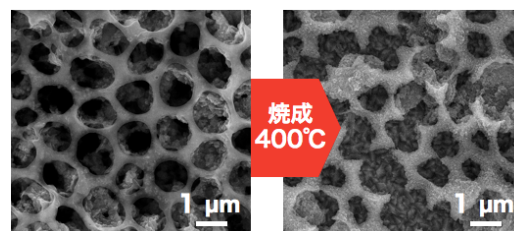


図 2. ハニカム構造膜焼成前後の SEM 像