

## 無機ナノシートが拓く新しいキャパシタ技術 New Capacitor Technology Based on Inorganic Nanosheets

長田 実, 佐々木 高義

Minoru OSADA and Takayoshi SASAKI

(独) 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点  
International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA),  
National Institute for Materials Science (NIMS)

グラフェンの報告以降、層状化合物の単層剥離が新規なナノ物質を創製する技術として注目され、近年研究が盛んに行われている。中でも、酸化物などに代表される無機ナノシートは究極の2次元性と共に、組成、構造、機能の多様性を具備しており、2次元ナノ物質の新しい舞台として注目されている。本稿では、無機版あるいはセラミックス版のグラフェンといえる酸化物ナノシートを取り上げ、最近の研究動向と共に、ナノシートをベースとしたキャパシタ技術や電池材料への応用について紹介したい。

### Abstract

The recent development of graphene has provided new possibilities and applications for truly 2D material systems. This breakthrough has opened up the possibility of isolating and exploring the fascinating properties of 2D nanosheets of inorganic layered materials, which upon reduction to single/few atomic layers, will offer functional flexibility, new properties and novel applications. There is enormous interest in building devices and functional materials based on such 2D nanosheets of different compositions to complement those from graphene. Here, we present the progress made in the properties of 2D oxide nanosheets, highlighting emerging functionalities in electronic applications.

### 1. はじめに

最近、層状化合物の剥離ナノシート化が新規なナノ物質を創製する有効なアプローチと位置付けられ、研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。この研究活発化の大きな原動力となったのが、炭素の単原子層シートであるグラフェンや様々な無機層状化合物においてナノシートが達成されたことにある<sup>1-5)</sup>。ナノシートは、層状化合物を構成する最小基本単位である層1枚に相当し、厚みは0.5~3 nmと極めて薄いものに対して、横サイズは通常 $\mu\text{m}$ オーダーの広がりを持った異方性の高い2次元単結晶である。このような構造的特徴から、究極の2次元状態を実現する新しい舞台、さらにはナノ粒子、ナノチューブなどと並ぶナノ物質の新しいカテゴリーとして注目されている。

こうしたナノシートの最大の魅力といえるのが、2次元状態や極薄分子膜という特徴を利用したエレクトロニクス応用にある<sup>6-9)</sup>。ナノシートは、3次元バルク体から孤立2次元となることで、高い比表面積、シート面内方向への高いイオン拡散、電極反応の高速化などが期待され、本稿で主題とするキャパシタや蓄電池用の新規電極材料として有望である。中でも、グラフェンは、2次元系あるいはナノシート構造に関する新しい可能性と応用を切り拓き、スーパーキャパシタやリチウムイオン電池用の電極材料として多くの注目を集めている。さらに、グラフェンの報告以降、他の層状化合物についても、ナノシート形状や特性の多様性が注目され、キャパシタ/蓄電池の特性を向上させる可能性のある新しい電極材料としてナノシートに脚光が当たっている。特に、酸化物ナノシートは究極の

2次元性と共に、組成、構造、機能の多様性を具備しており、2次元ナノ物質の新しい舞台として注目されている。

筆者らはこれまで、層状金属酸化物の単層剥離により得られる酸化物ナノシートをベースとした材料研究を推進しており、様々な組成、構造を有する層状遷移金属酸化物の剥離ナノシート化を達成し、金属、半導体、絶縁体（誘電体）、レドックス、磁性体など多彩な機能材料として得られることを明らかにしてきた<sup>6-9)</sup>。さらに、酸化物ナノシートにおいては特異な2次元ナノ状態が実現することに着目し、レイヤーバイレイヤー集積により膜構造と電子状態を精密に制御した多層膜や超格子を作製することで電磁気物性の人工的制御を実現し、光電変換機能、電池材料、巨大誘電機能、巨大磁気光学効果、界面誘起強誘電性など数多くの機能開拓に成功している。本稿では、筆者らのグループで行っている酸化物ナノシートの研究を中心に、最近の研究動向と共に、ナノシートをベースとしたキャパシタ技術や電池材料への応用について紹介したい。

## 2. 無機ナノシートの合成

無機ナノシートの合成法に関しては、機械的剥離手法、化学的剥離手法の2種類に大別される。機械的剥離手法は、特殊な装置・知識等を必要しない簡便な手

法であり、グラフェンの単層剥離成功以降、様々な層状化合物の剥離ナノシート化が活発に研究されている。一方、酸化物、水酸化物などの層状化合物では、嵩高いゲストのインターカレーションなどのいわゆるソフト化学反応を利用して、剥離ナノシート化が可能である。これまでに剥離ナノシート化が報告された層状酸化物としては、酸化チタン、酸化マンガン、ペロプスカイトなどがあり、多彩な機能性ナノシートが得られている（表1）<sup>10)</sup>。

酸化チタン、酸化マンガン、ペロプスカイトナノシートの出発物質としては、 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 、 $\text{KMnO}_2$ 、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ などが利用できる<sup>23)</sup>。これら層状化合物は、負に帯電した層の間にアルカリ金属イオンがカウンターイオンとして存在している。この構造的特徴を反映して、層間のアルカリ金属イオンはゲストとして働き、活性なイオン交換性やインターカレーション反応性を示す。この反応性を利用し、酸水溶液で処理してアルカリ金属を全て水素イオンに交換した後、サイズの大きな塩基性ゲスト物質（例えば、水酸化テトラブチルアンモニウム）を層間に導入することで高い膨潤状態を誘起し、ホスト層間に働く強い静電的相互作用を低下させて、剥離に導くことができる（図1）。

同様のソフト化学反応を利用して、多様な組成、構造、機能の酸化物ナノシートが得られている（図2、表1）。得られたナノシートは原子間力顕微鏡によ

表1 酸化物ナノシートの物質系および特性

物質系		特性	
酸化チタン	$\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ , $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ , $\text{Ti}_4\text{O}_9$ , $\text{Ti}_4\text{O}_{11}$	半導体性, 誘電性, 光触媒性	
	$\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ , $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ , $\text{Ti}_{(5.2-2x)/6}\text{Mn}_{x/2}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) $\text{Ti}_{0.8-x/4}\text{Fe}_{x/2}\text{Co}_{0.2-x/4}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.8$ )	強磁性	
	酸化マンガン	$\text{MnO}_2$ , $\text{Mn}_3\text{O}_7$	レドックス活性
	酸化ニオブ 酸化タンタル	$\text{Nb}_3\text{O}_8$ , $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , $\text{TiNbO}_5$ , $\text{Ti}_2\text{NbO}_7$ , $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ , $\text{TaO}_3$	光触媒性, 誘電性, 固体電解質
ペロプスカイト	$\text{LaNb}_2\text{O}_7$ , $(\text{Ca,Sr})_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , $(\text{Ca,Sr})_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ , $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	光触媒性, 誘電性	
	$\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ , $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ , $\text{Eu}_{0.56}\text{Ta}_2\text{O}_7$ , $\text{Gd}_{14}\text{Eu}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$	フォトルミネッセンス	
	酸化モリブデン	$\text{MoO}_2$	伝導性
酸化ルテニウム	$\text{RuO}_{2.1}$ , $\text{RuO}_2$	伝導性, レドックス活性	
酸化タングステン	$\text{W}_2\text{O}_7$ , $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$	レドックス活性, フォトクロミック	

り、酸化チタンで約1.0nm、酸化マンガンで0.8nm、ペロブスカイト約1.5nmと出発物質のホスト層に基づく固有の厚さが観測される。一方、横サイズは出発物質として用いた結晶子の大きさを反映して数百 nm ～ 数十  $\mu\text{m}$  の大きさを有する。また、透過型電子顕微鏡、電子線回折、X線回折、光電子顕微鏡など様々な手法により構造、電子状態の評価が行われており、ナノシート1枚は出発物質のホスト層の組成・原子配列を維持した2次元単結晶であることが確認されている。

さらに、これらの酸化ナノシートは、組成、構造に依存して固有の特性を示す。例えば、Ti, Nb, Taを内包する酸化ナノシートは、 $d^0$ 電子系と呼ばれるワイドギャップ半導体であり、酸化チタンならびに酸化ニオブナノシートは光触媒性など様々な光化学反応性を示す。また、 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,

$\text{TiNbO}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{NbO}_7$ などは高い絶縁性を有し、優れた高誘電体としても機能する。一方、 $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ナノシートはその電子構造に起因した伝導性を示し、 $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ナノシートは活性なレドックス特性を有する。

また、構成元素の一部を置換することにより、さらに多彩な機能を発現させることが可能である。ナノシートがユニークなのが、出発層状酸化物のホスト層の組成をドーピングにより調整することで、抽出されるナノシートにおいても精密なドーピングや組成制御が可能となる。例えば、 $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_2$ のTiサイトの一部をCo, Fe, Mnなどの磁性元素で置換したナノシートは室温強磁性、希土類を置換したペロブスカイトは蛍光特性を示すことが報告されている。これらの特性に加えて、固体電解質、磁気光学効果、フォトクロミック特性など、興味深い物性を示すナノシートが多数報

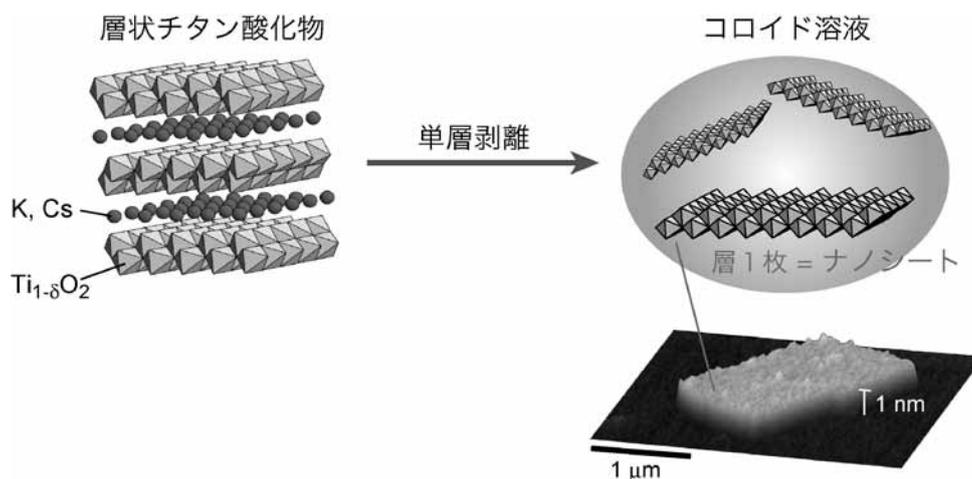


図1 層状チタン酸化物の剥離ナノシート化の模式図

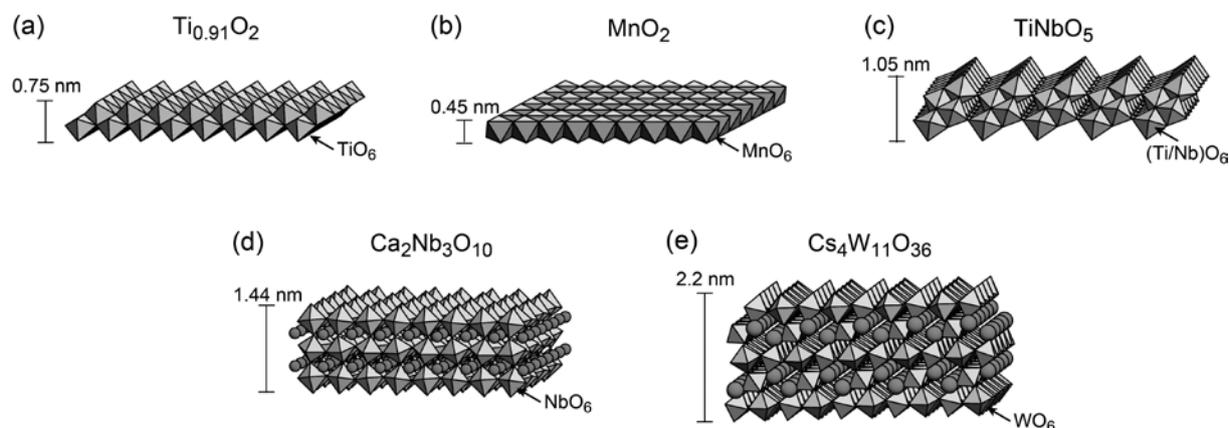


図2 代表的な酸化ナノシートの結晶構造  
(a)  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ , (b)  $\text{MnO}_2$ , (c)  $\text{TiNbO}_5$ , (d)  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (e)  $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$

告されており，組成，構造と共に，機能のラインナップが充実している。

### 3. ナノシートのキャパシタ，電池材料への応用

キャパシタ／蓄電池分野において，特に注目を集めているのが，無機ナノシートの特異物性や再積層体のナノスペースの利用など，ナノシートの特異性を利用した電極材料の開発である。こうした材料開発手法としてナノシートがユニークなのが，固有の素機能をもった2次元ナノブロックであり，液媒体中に分散したコロイドとして得られる点にある。このため，自己組織化反応や交互吸着法など様々なウェットプロセスを用いることで，ナノレベルで組成・構造を精密に制御したナノ構造体や積層ナノ薄膜を作製することができ

る（図3）。中でも，ナノシートの活用が進んでいるのが，リチウムイオン二次電池，電気化学キャパシタ（スーパーキャパシタ），セラミックコンデンサなど，大容量・高出力キャパシタの開発や蓄電技術への応用である（表2）。

リチウム二次電池の高出力化に向けては，ナノシート構造やナノ界面修飾を利用した電極材料の開発が注目されている。ナノシートおよびその再積層体は，通常のバルク材料よりも比表面積が大きく，シート面内でのイオン拡散が速いため，適切な材料選択と電極構造の制御により，高出力なりチウム電池用の電極材料となることが期待されている。こうした電極応用には，ナノシートの再積層やナノ構造薄膜が利用されている。コロイドとして得られるナノシートは，アルカリを添加すると再積層・沈降し，層状遷移金属酸塩が得られる。得られた凝集体は，再積層する過程でナノ

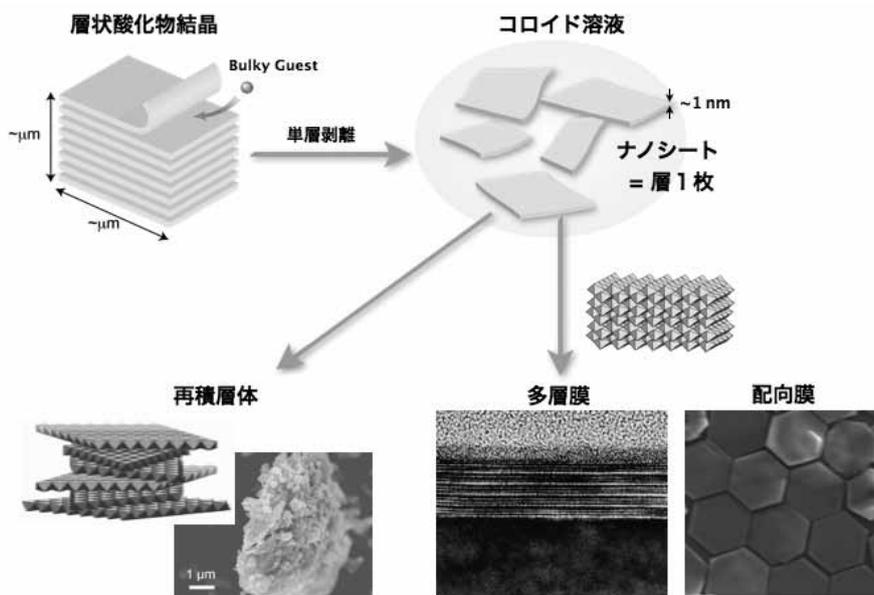


図3 自己組織化反応によるナノ構造体，積層ナノ薄膜の構築

表2 キャパシタ，電池材料分野におけるナノシートの応用例

	蓄電機構	応用	ナノシート
コンデンサ (キャパシタ)	誘電体での蓄電現象	・セラミックコンデンサ ・電界コンデンサ ・フィルムコンデンサ	$\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ , $\text{TiNbO}_5$ , $\text{Ti}_2\text{NbO}_7$ , $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$
	界面での二重層容量, 擬似容量	・電気二重層キャパシタ ・電気化学キャパシタ	$\text{RuO}_2$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{VS}_2$ , $\text{Co}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2$ , $\text{Ni}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2$
二次電池	化学反応	・リチウムイオン電池	$\text{Ti}_4\text{O}_9$ , $\text{MnO}_2$ $[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]_2\text{O}_2$

シートの配列が乱れて積層するため、出発層状物質よりも、活性表面積が大きく、オープンなアーキテクチャーになる。また、バルクとして得られるため、電池材料評価に利用されるペースト法やペレット化によるシート電極やコイン型セルの適用が可能となる。

例えば、四チタン酸 ( $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ) から誘導した酸化チタンナノシートは、高電位型負極材料の候補材料の一つである<sup>11-13</sup>)。チタン酸化物は、安価な負極材料として注目され、スピネル型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  は、高出力用途リチウム二次電池の負極材料として実用化されている。これらのチタン酸化物は、金属リチウムに対して 1.5V 程度の電位で動作し、チタンの約半数が酸化還元に寄与することで、160mAh/g 程度の容量を示す。ナノシートにおいては、炭素微粉末、炭素繊維、グラフェンなどと複合させた電極作製が検討されており、炭素繊維との複合化電極においては、100m<sup>2</sup>/g 程度の高い比表面積を有し、低電流密度時に 190mAh/g の大きな容量を示すことが報告されている。また、このナノシート電極は、電流密度の変化に対しても安定であり、一分間での全容量の充放電に対応する高電流密度条件においても、約 70% の容量を保持することが確認されている。

また、 $\text{MnO}_2$  ナノシートから作製した再積層体は、安価で環境負荷の少ないリチウム電池正極材料として期待されている<sup>14, 15</sup>)。通常の層状構造  $\text{LiMnO}_2$  は、充放電を繰り返すと酸化物イオンの配列が同じであるスピネル相に転移し、容量は急速に低下する。それに対し、 $\text{MnO}_2$  ナノシートを再積層し、酸化物イオンの配列の乱れた乱層構造とすることにより、スピネル相へ

の転移がなく、充放電の繰り返しにおいても高い容量を維持する電池材料とすることができる (図 4)。

レドックス活性を有する酸化物ナノシートは、スーパーキャパシタ材料としても有望である<sup>16, 17</sup>)。上述のように、ナノシートは、高い比表面積、シート面内方向への高いイオン拡散、電極反応の高速化などが期待され、極限まで表面を露出、活性化させた究極の電極材料といえる。また、酸化物ナノシート表面には水和プロトンが存在するため、層間への電解液の浸透が容易におこり、2次元プロトン伝導体としても機能する。酸化物ナノシートの中でも、信州大学の杉本博士らにより開発された  $\text{RuO}_2$  ナノシート<sup>16, 17</sup>) は、高い電子伝導性、レドックス活性を有し、スーパーキャパシタ用電極材料に利用可能である。層状酸化ルテニウムは、金属的な電気伝導性と酸性電解液中で安定な金属酸化物として知られているが、層状酸化ルテニウムから剥離・再積層した  $\text{RuO}_2$  ナノシート薄膜では、約 660F/g の高い電気容量を示すことが報告されている。電気二重層容量は、層状結晶とナノシート再積層薄膜では変わらず、約 200F/g であり、電気化学活性表面積は同等である。一方で、ナノシート再積層薄膜のレドックス成分による寄与は、全容量の 2 / 3 にまで達する。これは、再積層する過程でナノシートの配列が乱れて積層するため、層間への電解液の浸透が容易におこり、ナノシート表面での電気化学的吸着容量が増大するものによると考えられている。同様の電気二重層容量の増大は、 $\text{MnO}_2$  ナノシートから作製した薄膜でも確認されており<sup>18</sup>)、ナノシート構造薄膜はスーパーキャパシタ材料をデザインする意味でも重要なテク

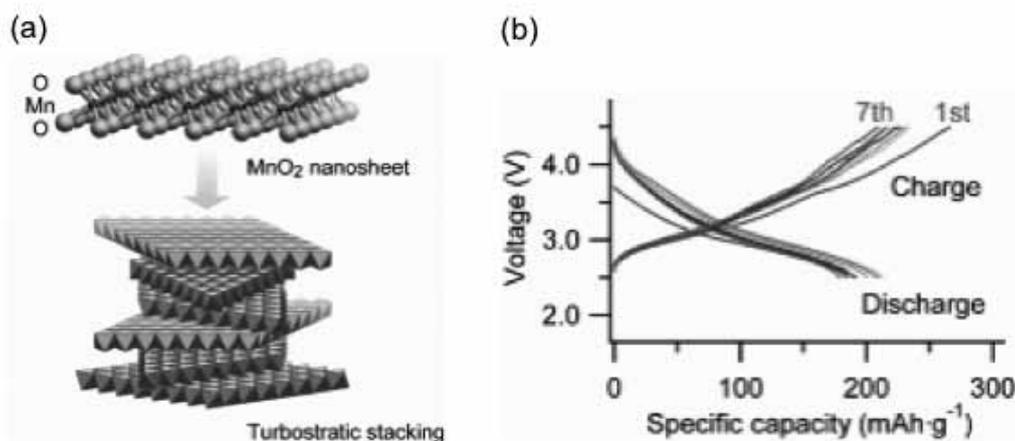


図 4 (a)  $\text{MnO}_2$  ナノシートの再積層体形成の模式図と (b) 0.1 M/dm<sup>3</sup>  $\text{LiClO}_4/\text{EC}/\text{DC}$  中での充放電特性

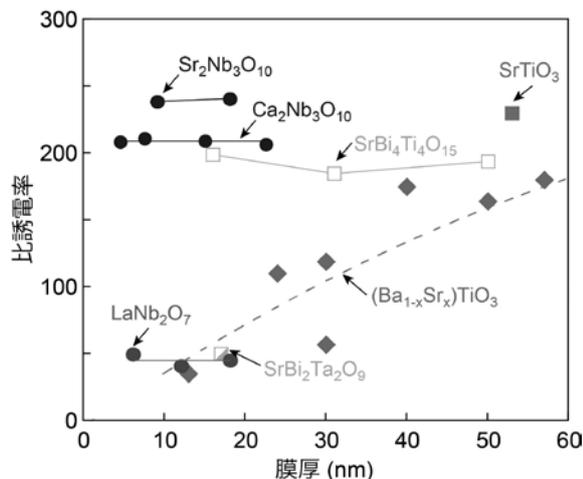


図5 ペロブスカイトナノシート積層膜ならびに既往のペロブスカイト高誘電体材料における誘電率の膜厚依存性

ニックになるものと期待される。

以上、レドックス活性を有するナノシートを例に、リチウムイオン二次電池やスーパーキャパシタなどの応用について紹介したが、ナノシートは蓄電用誘電体キャパシタとしても有望である<sup>7,9)</sup>。蓄電池に電解質を用いる場合、充電に時間を要し、電解質の劣化が生じるため、蓄電池の寿命が短い。また、高出力電圧を実現するためには、複数の蓄電池を直列に接続する必要がある。これに対し、誘電体キャパシタを蓄電池として使用した場合、充電時間が短く、寿命が長く、かつ高出力電圧を実現できる。しかし、キャパシタを蓄電池として使用する場合、その単位体積あたりの容量を大きくする必要があり、現行の誘電体材料では、開発が困難であった。この問題に対し、筆者らは、ナノシートを用いた材料開発を進めており、2006年に高誘電性の酸化チタンナノシート  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  を発見し、そのボトムアップ集積により高機能の誘電体素子の開発に成功した<sup>19)</sup>。このナノシートは1 nm という分子レベルの薄さとバルクオーダーの横サイズを持つ2次元単結晶であり、その積層膜は数 nm の超薄膜ながらバルクのルチル型  $\text{TiO}_2$  を凌駕する高い誘電率 ( $\epsilon_r = 125$ ) を有する。その後、筆者らは酸化物ナノシートをベースとした誘電体材料の開発を進めており、物質群を極めて限定した材料開発でありながら、新規高誘電体ナノシートの発見は既に10例以上にのぼり、誘電率も向上しつつある。最近開発したペロブスカイトナノシートでは、膜厚5~20nmの超薄膜領域で優れた誘電特性を有し、既存のチタン酸バリウム系薄膜 ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ) を大きく上回る200以上の比誘電率を示す

ことを確認している (図5)<sup>20)</sup>。また、作製した素子は、高誘電特性に加え、優れた周波数特性、温度安定性、良好な絶縁特性 (リーク電流特性  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>以下) など、応用上重要な特性も併せ持っており、高性能のコンデンサなどへの応用が期待される。

#### 引用文献

- 1) 黒田一幸, 佐々木高義 監修: 「無機ナノシートの科学と応用」 (シーエムシー出版, 2005).
- 2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov : *Science* 306, 666 (2004).
- 3) A. K. Geim and K. S. Novoselov : *Nat. Mater.* 6, 183 (2007).
- 4) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, and H. Nakazawa : *J. Am. Chem. Soc.* 118, 8329 (1996).
- 5) T. Sasaki and M. Watanabe : *J. Am. Chem. Soc.* 120, 4682 (1998).
- 6) M. Osada and T. Sasaki : *J. Mater. Chem.* 19, 2503 (2009).
- 7) M. Osada and T. Sasaki : *Adv. Mater.* 24, 210 (2012).
- 8) 長田 実, 佐々木高義 : 応用物理 81, 774 (2012).
- 9) 長田 実, 佐々木高義 : 固体物理 47, 25 (2012).
- 10) R. Ma and T. Sasaki: *Adv. Mater.* 22, 5082 (2010).
- 11) W. Sugimoto, O. Terabayashi, Y. Murakami, and Y. Takasu : *J. Mater. Chem.* 12, 3814 (2002).
- 12) S. Suzuki and M. Miyayama : *Key. Eng. Mater.* 248, 151 (2003).
- 13) S. Suzuki and M. Miyayama : *J. Electrochem. Soc.* 154, A438 (2007).
- 14) Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang, and M. Watanabe : *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3568 (2003).
- 15) L. Wang, K. Takada, A. Kajiyama, M. Onoda, Y. Michiue, L. Zhang, M. Watanabe, and T. Sasaki : *Chem. Mater.* 15, 4508 (2003).
- 16) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu : *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 4092 (2003).
- 17) 杉本 渉 : 表面技術 61, 14 (2010).
- 18) H. Zheng, F. Tand, Y. Jia, L. Wang, Y. Chen, M. Lim, L. Zhang, and G. Lu : *Carbon* 47, 1534 (2009).

- 19) M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada, and T. Sasaki : *Adv. Mater.* **18**, 1023 (2006).
- 20) M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, and T. Sasaki : *ACS Nano* **4**, 5225 (2010).

### Captions

Fig. 1 Schematic illustration for the exfoliation of titania nanosheets

Fig. 2 Structures of the representative oxide nanosheets

(a)  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ , (b)  $\text{MnO}_2$ , (c)  $\text{TiNbO}_5$ ,

(d)  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (e)  $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$

Fig. 3 Construction of nanoarchitectures and nanofilms using self-assemblies of oxide nanosheets

Fig. 4 (a) Schematic illustration for the flocculation of  $\text{MnO}_2$  nanosheets. (b) Charge-discharge curves of the cell ( $\text{Li}/\text{Li}_x\text{MnO}_2$ )

Fig. 5 Thickness dependence of the  $\epsilon_r$  values for perovskite nanosheets as well as various perovskite thin films

Table 1 Materials and physical properties of oxide nanosheets

Table 2 Applications of oxide nanosheets to capacitors and batteries