

＜研究紹介・自己紹介＞

研究項目 A02: 公募研究

「二重径を有する金属ナノロッドの電気化学形成」

研究代表者 中山 雅晴 (山口大学)

私は山口大学大学院理工学研究科物質化学専攻に所属しており、電気化学、無機化学、分析化学に関わる研究と教育を行っています。特に、電気化学反応を駆使した材料作製（金属酸化物など）に関する研究を行っており、その特異な構造や特性に由来する機能発現を目ざしています。以下、私のこれまでの研究と新学術領域「電磁メタマテリアル」における研究テーマについて簡単に紹介させていただきます。

(1) これまでの研究内容

A. マンガン酸化物ナノシート積層構造の電気化学形成

可溶性の陽イオンを電気分解すると溶けきれなくなった金属や金属酸化物の薄い膜が電極上に形成されます。このようにして金属、金属酸化物薄膜を作製する方法を電気化学析出法と呼び、古くから知られる電気めっきもその一つです。このようなウエットプロセスは、高真空を必要とするスパッタ、CVDなどに比べ、低コスト、低環境負荷である上、複雑な基板にも均一な薄膜を作製できるという利点があります。

私たちは、電気化学析出法によりマンガン酸化物ナノシートの積層構造を電極上に薄膜として作製することに成功しました。これは可溶性のマンガン(II)イオンを+1.0 Vで電解酸化するというきわめて簡単なプロセスです^[1]。ナノシート間には陽イオンが収容されており、大きさの異なる陽イオンを電解時に共存させておくだけで層間距離を自由にコントロールできます^[2]。

図1はカチオン性界面活性剤を含むマンガン水溶液から電気化学的に析出した薄膜のX線回折図と断面TEM写真です。写真の明部が自己集合した界面活性

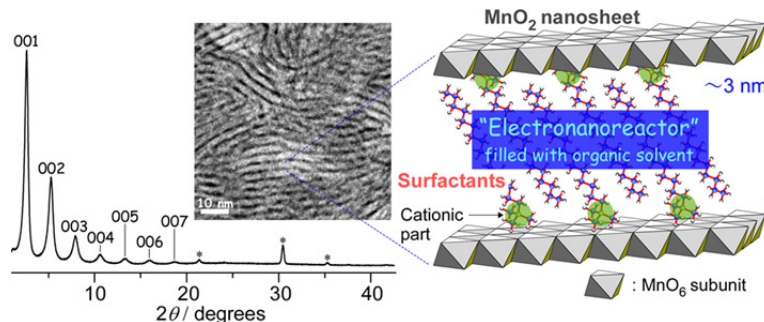


図1. 界面活性剤をインターカレートしたマンガン酸化物ナノシートの多層構造^[3]。

剤，暗部がマンガン酸化物シートに対応し，層間距離 3 nm の多層構造が形成されたことを明らかにしました（模式図）。私たちはこの層間が“エレクトロナリアクター”として他の物質の酸化反応に応用できることを見いだしました^[3]。

B. ポーラスアルミナを鋳型に用いた電気化学析出

アルミニウムを酸性電解液中で陽極酸化することで円筒状の細孔がヘキサゴナルに最密充填した高規則性陽極酸化ポーラスアルミナを作製できます^[4]。この高規則性ポーラスアルミナを鋳型とした様々な電気化学析出が広い分野で試みられています。図 2 はポーラスアルミナの細孔底部（バリヤ層）をエッチングし，露出したアルミニウムから電位をパルスさせながら直接電析させた酸化第一銅(Cu_2O)の SEM 写真です。この構造はナノサイズの細孔から電析した Cu_2O が核となり，結晶成長した結果であることが分かりました^[5]。

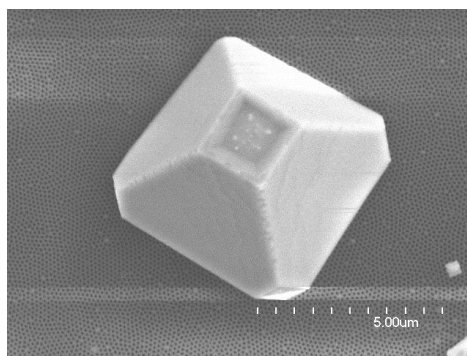


図 2. 高規則性ポーラスアルミナ鋳型から電析析出した Cu_2O 。

(2) 新学術領域「電磁メタマテリアル」におけるテーマ

本研究テーマでは，これまでに蓄積してきた電気化学析出，およびナノ構造形成技術に基づいて，高規則性ポーラスアルミナを鋳型とした金属ナノロッドアレイの電気化学析出を行い，メタマテリアル作製技術にまで発展させることを目標にしています。具体的な課題として，①二重径を有する金属ナノロッドからなる高規則性アレイの作製，その前提として，②数 mm～数 cm の領域で均一な構造を形成する技術の確立，③ナノ細孔内への金属の充填率を制御し，所望のアスペクト比のロッドを設計する技術の確立，を掲げています。

2008 年以降，ポーラスアルミナ上で成長した金属ナノロッドからなる 3 次元物質が可視光領域で負の屈折率を示すことが報告されています^[6,7]。しかしながら，ポーラスアルミナ作製→金属ナノロッド形成技術は，合成の方法論という観点から主に化学分野で研究されてきたものであり，既存技術を実用デバイスに応用することは容易ではありません。例えば，数 mm～数 cm の領域で均一なアレイ構造を簡単に作製することはできません。これは，“析出し易いところに析出する”という電気めっき特有の性質に由来しています。また，これまでに報告されているのは，ほぼすべて単一径のナノロッドです。もし，ロッド径を途



中で変化させ、広い領域で均一な構造を得るなどの高度な制御が可能になれば、面内伝搬波に対して負の屈折率を実現できる本格的なメタマテリアルの作製に資する基本技術になり得ると考えています。

【参考文献】

- [1] 中山雅晴他, 特許第 4547495 号「層状マンガンを製造する方法」.
- [2] M. Nakayama, S. Konishi, H. Tagashira, K. Ogura, *Langmuir* **21**, 354 (2005).
- [3] M. Nakayama, M. Shamoto, A. Kamimura, *Chemistry of Materials* **22**, 5887 (2010).
- [4] C. Iida, M. Sato, M. Nakayama, A. Sanada, *International Journal of Electrochemical Science* **6** 4730 (2011).
- [5] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995).
- [6] J. Yao et al., *Science* **321**, 930 (2008).
- [7] A. V. Kabashin et al., *Nature Materials* **8**, 867 (2009).
- [8] A. Sanada, C. Caloz, T. Ito, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **52**, 1252 (2004).