

氏名	社本 光弘 <small>しやもと みつひろ</small>
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第629号
学位授与年月日	平成26年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程)物質工学系専攻
学位論文題目	有機相を導入した層状マンガン酸化物の合成と応用に関する研究
論文審査委員	主査 山口大学 教授 中山 雅晴 山口大学 教授 森田 昌行 山口大学 教授 比嘉 充 山口大学 教授 堤 宏守 山口大学 准教授 吉本 信子

【学位論文内容の要旨】

無機/有機層状ナノハイブリットは、無機ホストである層状化合物の物理化学特性とその巨大な層間スペースに関連して迅速なイオン交換や嵩高いゲスト分子のインターカレーションを可能にする。この特性から、ナノスケールの細孔物質や触媒の合成における重要な前駆体として注目を集めている。しかし、現行の作製法は、水熱反応や既成の層状化合物に有機分子を導入させるトポタクティック反応に基づいており、問題点として①高温・高圧処理を伴うため作製が困難、②複数の工程を行うことで層構造が低結晶化する、などが挙げられる。

我々は電気化学反応を使って、バーネサイトと呼ばれる層構造の二酸化マンガ ($A_xMn^{3+}_xMn^{4+}_{1-x}O_2$) を電極上で薄膜化することに成功した。電気化学法による薄膜作製法(電析法)は簡便な低コスト・低環境負荷プロセスである。本研究では、新規な無機/有機層状ナノハイブリットの作製法として、Mn イオンの電解酸化による MnO_2 (無機ホスト)の形成、ならびにカチオン性界面活性剤(有機ゲスト)の集積を同時に進行させ、ワンステップで電極基板上に積層化するプロセスを開発した。さらに界面活性剤により酸化物中に形成された有機相を電気化学系における“反応場”とみなし、有機分子に対する電極触媒として適用した。

第1章の序論では、従来の無機/有機ナノハイブリットをその種類、合成法、特性の観点から概観した。

第2章では、2価のMn イオンの電解酸化と続く MnO_2 の析出過程について速度論的見地から考察した。電子移動と拡散律速過程の成長速度を Tafel と Cottrell プロットにより解析したところ、いずれの場合も共存イオンとして存在する界面活性剤の影響が認められた。

第3章では、7価のMn イオンの電解還元により MnO_2 を作製し、その析出過程と支持電解液中での電荷貯蔵メカニズムを水晶振動子マイクロバランス法によって *in situ* で追跡した。その結果、 MnO_2 の酸化/還元反応に伴い、脱水和した裸のカチオンが MnO_2 相と液相を行き来することが証明された。

第4章では、種々の界面活性剤存在下でMn イオンを電解酸化することによって調製した薄膜の結晶構造、組成、および形態の調査を行った。その結果、2~3 nm の周期をもつカチオン性界面活性剤/マンガン酸化物(SA/ MnO_2)の多層ハイブリット構造が形成されたことを明らかにした。

このとき、カチオン性界面活性剤は負電荷を帯びた MnO_2 シートとの静電相互作用のみでなく、SA 自身の疎水性相互作用により層間に過剰にインターカレートしている。このため、SA はアニオンともイオン対を形成しており、これは、 MnO_2 中にアニオン交換サイトが存在することを示す。

第4章の知見を受け、第5章では、生成した SA/ MnO_2 薄膜のイオン交換および電気化学挙動を MnO_2 中のアニオン交換サイトに注目して解析した。 MnO_2 シート間の SA はアニオン性界面活性剤を含む水溶液や有機溶媒中に抽出されるが、液相の小イオン(Na^+ など)とはイオン交換されない。さらに、SA は硫酸ナトリウム水溶液中で酸化電位を印加しても固定されたままであった。これは、層間の SA が単独の分子ではなく、会合体としてふるまうことに起因すると考えられる。 MnO_2 が酸化されてシートの負電荷が減少しても、薄膜中の正味の電荷は SA の対イオンとして電解質アニオンがインターカレートすることで維持されると考えられる。

酸化時に酸化物中の SA、すなわち、層間に形成された有機相が保持された事実から、第6章では、SA/ MnO_2 をヒドロキノン酸化に対する電極触媒として適用することを試みた。ヒドロキノンは自然電位でも MnO_2 によってベンゾキノンに酸化される。このとき、 MnO_2 自身は還元され、可溶性の Mn^{2+} あるいは Mn^{3+} 種として溶出する。これに対し、酸化電位を印加した場合は層構造が維持され、かつヒドロキノン酸化が促進された。これより、 MnO_2 シートが電子移動メディエータとなり、層間のヒドロキノンから電極基板に電子が移行したことが示唆された。

本研究の総括として、 Mn^{2+} イオンの電解酸化による Mn 酸化物の生成過程を明らかにした。界面活性剤と二酸化マンガンからなる交互積層膜を作製し、そのイオン交換および電気化学特性を明らかにした。作製した SA/ MnO_2 はヒドロキノン酸化に対して電極触媒活性を示した。

【論文審査結果の要旨】

層状化合物は、触媒、収着材、電気および光学デバイスへの応用が期待されている。本研究では、新規な無機/有機層状ナノハイブリットの作製法として、マンガン(II)イオンの電解酸化による二酸化マンガン(無機ホスト)の形成、ならびにカチオン性界面活性剤(有機ゲスト)の集積を同時に進行させ、ワンステップで電極基板上に積層化するプロセスを開発した。界面活性剤により MnO_2 シート間に形成された有機相を“反応場”と捉え、電極触媒としての適用を試みた。

第1章序論では、従来の無機/有機ナノハイブリットをその種類、合成法、特性について概観した。

第2章では、2価の Mn イオンの電解酸化と続く MnO_2 の析出過程について速度論的見地から考察した。電子移動および拡散律速過程での成長速度を Tafel と Cottrell プロットにより解析したところ、どちらの過程でも層間ゲストイオンの影響が認められた。

第3章では、7価の Mn イオンの電解還元により MnO_2 を作製し、その析出過程と支持電解液中での電荷貯蔵メカニズムを水晶振動子マイクロバランス法によって *in situ* で追跡した。その結果、 MnO_2 の酸化還元に伴い、脱水和した裸のカチオンが MnO_2 層間と液相を行き来することが明らかになった。

第4章では、種々の界面活性剤存在下で Mn イオンを電解酸化することによって調製した薄膜の結晶構造、組成、および形態を調べた。その結果、2~3 nm の周期をもつカチオン性界面活性剤/ MnO_2 の多層ハイブリット構造が形成されたことが分かった。このとき、カチオン性界面活性剤は負電荷を帯びた MnO_2 シートとの静電相互作用のみでなく、界面活性剤同士の疎水相互作用により層間に収容されている。このため、界面活性剤分子は電解質アニオンともイオン対を形成している。すなわち、本来カチオニックである MnO_2 層間にアニオン交換サイトが組み込まれた。

第4章の知見を受け、第5章では、生成した界面活性剤/ MnO_2 薄膜のイオン交換および電気化学

挙動を解析した。MnO₂ シート間の界面活性剤分子層は、有機溶媒やアニオン性界面活性剤を含む水溶液によって抽出されるが、アルカリ金属イオンなどとは交換しない。さらに、界面活性剤分子は中性電解液中で MnO₂ を酸化しても固定されたままであった。これは、層間の界面活性剤カチオンが単独のイオンではなく、集合体としてふるまうことに起因する。すなわち、MnO₂ シートの酸化によって、その負電荷が減少したとき、薄膜全体の電荷は界面活性剤カチオンの放出ではなく、電解質アニオンの取り込みによって維持されると結論した。

酸化状態で MnO₂ シート間に形成された界面活性剤分子層が保持されるという事実から、第 6 章では、界面活性剤/MnO₂ 薄膜をヒドロキノン酸化に対する電極触媒として適用することを試みた。ヒドロキノンは自然電位でも MnO₂ によってベンゾキノンに酸化される。このとき、MnO₂ 自身は還元され、可溶性 Mn イオンとして溶出する。これに対し、酸化電位を印加した際は層構造が維持され、かつヒドロキノン酸化が促進された。これより、MnO₂ シートが電子移動メディエータとなり、層間のヒドロキノンから電極基板に電子が移行したことが示唆された。

総括として、本研究の Mn²⁺ イオンの電解酸化による層状 MnO₂ の形成過程を明らかにした。界面活性剤分子層と MnO₂ シートからなる交互積層膜を作製し、そのイオン交換と電気化学特性を解明した。作製した界面活性剤/MnO₂ 薄膜はヒドロキノン酸化に対する電極触媒として機能した。今後の展開として、層間有機相の化学的親和性に基づく有機汚染物質や有害アニオンなどの除去材料への応用が考えられる。

本審査、公聴会における主な質問内容は、MnO₂ 形成過程の速度論的取扱い、イオン交換や触媒反応のメカニズムや定量性、界面活性剤濃度やサイズが膜形成に与える影響、工学的応用を含む将来展望に関するものであった。いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。