

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

Investigations on Synthesis and Application of Layered
Manganese Oxides Introduced with Organic Phase

平成 26 年 3 月

山口大学大学院理工学研究科

物質工学系専攻

社本 光弘

第1章	序論	1
	参考文献	13
第2章	層状マンガ酸化物のアノード析出における電極反応速度論	
2.1	緒言	15
2.2	実験	18
2.2.1	試薬および試料ガス	18
2.2.2	電気化学実験	18
2.2.3	キャラクタリゼーション	18
	(1) リニアスイープボルタンメトリー	19
	(2) クロノアンペロメトリー	19
	(3) 電気化学水晶振動子マイクロバランス法	19
	(4) X線回折法	19
	(5) 赤外反射吸収分光法	21
2.3	結果と考察	22
2.3.1	カチオン共存下でのマンガニオンの電気化学酸化	22
	(1) リニアスイープボルタモグラム	22
	(2) 電流-時間曲線	26
2.3.2	カチオン共存下でのマンガ酸化物の電気化学析出	30
	(1) 電気化学水晶振動子マイクロバランス	30
2.3.3	カチオン共存下で作製したマンガ酸化物の結晶構造	32
	(1) X線回折パターン	32
	(2) 赤外反射吸収スペクトル	35

2. 3. 4	層状マンガ酸化物の電析メカニズム	35
2. 4	結言	38
	参考文献	40
第3章	層状マンガ酸化物の電解析出および電荷貯蔵過程のEQCM観察	
3. 1	緒言	44
3. 2	実験	45
3. 2. 1	試料および試料ガス	45
3. 2. 2	電気化学実験	46
3. 2. 3	キャラクタリゼーション	46
(1)	電気化学水晶振動子マイクロバランス法	46
(2)	サイクリックボルタンメトリー	47
(3)	X線回折法	47
3. 3	結果と考察	47
3. 3. 1	カソード法によるマンガ酸化物の電気化学形成	47
(1)	電流-時間曲線	47
(2)	電気化学水晶振動子マイクロバランス	49
3. 3. 2	カソード法で作製したマンガ酸化物の結晶構造	51
(1)	X線回折パターン	51
3. 3. 3	層状マンガ酸化物の電気化学特性	55
(1)	サイクリックボルタモグラム	55
(2)	電気化学水晶振動子マイクロバランス	55
3. 4	結言	59
	参考文献	60

第4章	界面活性剤存在下での層状マンガ酸化物薄膜の電解析出	
4.3	緒言	62
4.4	実験	63
4.2.1	試薬および試料ガス	63
4.2.2	電気化学実験	63
4.2.3	焼成処理	64
4.2.4	キャラクタリゼーション	64
	(1) X線回折法	64
	(2) X線光電子分光法	66
	(3) 赤外反射吸収分光法	66
	(4) 走査型電子顕微鏡観察	66
	(5) 透過型電子顕微鏡観察	67
4.5	結果と考察	68
4.3.1	溶液組成の影響	68
	(1) X線回折パターン	68
	(2) X線光電子分光スペクトル	70
	(3) 赤外反射吸収スペクトル	72
	(4) 走査型電子顕微鏡写真	74
	(5) 透過型電子顕微鏡写真	74
4.3.2	界面活性剤濃度の影響	78
	(1) X線回折パターン	78
	(2) 赤外反射吸収スペクトル	80
4.3.3	熱処理の影響	82
	(1) X線回折パターン	82

4. 6	結言	85
	参考文献	86
第5章	界面活性剤/層状マンガン酸化物薄膜のイオン交換と電気化学特性	
5. 1	緒言	89
5. 2	実験	90
5. 2. 1	試薬および試料ガス	90
5. 2. 2	界面活性剤/層状マンガン酸化物薄膜の作製	90
5. 2. 3	浸漬処理	92
5. 2. 4	電気化学実験	92
5. 2. 5	キャラクタリゼーション	92
	(1) X線回折法	92
	(2) 赤外反射吸収分光法	93
	(3) 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析	93
5. 3	結果と考察	94
5. 3. 1	界面活性剤/層状マンガン酸化物薄膜のイオン交換特性	94
	(1) X線回折パターン	94
	(2) 赤外反射吸収スペクトル	96
5. 3. 2	界面活性剤/層状マンガン酸化物薄膜の電気化学特性	100
5. 3. 2. 1	CTA/MnO ₂ 薄膜の電気化学特性	100
	(1) 電位-電流曲線	100
	(2) X線回折パターンと赤外反射吸収スペクトル	100
5. 3. 2. 2	CP/MnO ₂ 薄膜の電気化学特性	112
	(1) 電位-電流曲線	112

	(2) X線回折パターン	112
	(3) 赤外反射吸収スペクトル	115
5. 4	結言	117
	参考文献	118
第6章 界面活性剤/層状マンガ氧化物薄膜によるフェノールの酸化および電気化学検出		
6. 1	緒言	120
6. 2	実験	121
6. 2. 1	試料および試料ガス	121
6. 2. 2	界面活性剤/層状マンガ氧化物薄膜の作製	121
6. 2. 3	電気化学実験	122
6. 2. 4	キャラクタリゼーション	122
	(1) in situ 紫外-可視吸収分光法	122
	(2) X線回折法	122
6. 3	結果と考察	124
6. 3. 1	ヒドロキノン酸化反応における分極の影響	124
	(1) 電流-時間曲線	124
	(2) in situ 紫外-可視吸収スペクトル	124
	(3) X線回折パターン	127
6. 3. 2	ヒドロキノンの電気化学検出	129
	(1) 電流-時間曲線	129
6. 4	結言	131

参考文献	133
第7章 総括	135
謝辞	138

第1章 序論

ナノメートルサイズの金属酸化物や粘土鉱物をホストとし、その細孔内にゲストとして有機分子を導入した有機/無機ナノ複合体、特に層状ナノ複合体はその化学的および機械的安定性から学術的/商業的な観点において、近年、注目されている物質群である¹⁾。有機材料はフレキシブルな構造、制御可能な電子物性、光伝導性、効率的な発光をもたらし、無機材料は速いキャリア移動、制御可能なバンドギャップ、磁性および誘電特性を与える。ハイブリッド化することで両者の材料の優れた特性の相乗効果が期待されている²⁾。ここで、ホストとは特定の分子を選択的に認識できる高い規則性の空間を有する分子であり、ゲストとはホストに導入が可能な分子である。ホストへのゲストの導入は物質間の非共有結合力(疎水性相互作用、水素結合、静電相互作用、ファンデルワールス力、および電荷移動相互作用など)により行われる。

多孔性無機化合物の中でもスメクタイト、リン酸ジルコニウム、そして層状マンガン酸化物などの層状化合物やゼオライトはイオン交換能を有しており、それらホスト化合物への無機あるいは有機分子の導入は重要な研究分野である³⁾。形成したナノ複合体は劇的にその物理化学特性を変化させる。これにより、ゼオライト-色素結晶に基づく固相マイクロレーザーの開発やタングステン置換した層状複水酸化物をバイオミメティック触媒として適用する研究が行われている⁴⁾。層状化合物はホスト自身が電極材料、超電導材料、環境浄化材料、触媒などに適用され、その構造および機能性の評価が行われている。層状化合物はシートが正電荷を帯びた層状複水酸化物、負電荷をもつ層状酸化物、電気的中性であるグラファイトや層状水酸化物の3種に分類される。これら層状化合物ではイオン交換、インターカレーション、膨潤あるいは剥離・再積層など、多様なトポタクティック反応が可能である。そのため、無機層状化合物への有

機分子のインターカレーション反応では、層構造を破壊することなく層間にゲスト種が取り込まれ、ゲストのサイズや相互作用により細孔サイズがフレキシブルに拡張および収縮する。

マンガン酸化物は低い電気抵抗や化学的安定性のため、電極材料、吸着剤、そして不均一系触媒として広く適用されている。その幅広い工業的な触媒応用としては、オゾン分解、有機有害物質の光触媒酸化、酸化窒素の還元、エタノールの選択的酸化などが報告されている⁵⁾。マンガン酸化物は固体中でマンガンが複数の酸化状態(Mn^{2+} , Mn^{3+} , あるいは Mn^{4+})をとる。加えて、 MnO_6 八面体ユニットの稜あるいは頂点共有の異なる配列により、多様な結晶構造を形成する。マンガン酸化物多孔性結晶は主にトンネル状もしくは層構造の2つの主要なグループに分類され、これら化合物の構造はその触媒活性や選択性に影響する。中でも、*birnessite* と呼ばれる層構造のマンガン酸化物は資源量が豊富であり、環境負荷が小さい。*birnessite* は MnO_6 ユニットが稜共有したマンガン酸化物シートと水和した陽イオン層が交互に積層した二次元ナノ構造物質である。その結晶構造の模式図を Fig. 1-1 に示す。酸化物骨格中の Mn は主に 4 価として存在するが、一部が 3 価に置換することでマンガン酸化物シートは負に帯電している。その負電荷は水和した金属イオンやプロトン(H^+)の導入により電氣的に中和される。この特性と開放的な構造に関連して、層状マンガン酸化物は層状化合物の中でも金属イオンに対する優れた吸着容量を示す。*birnessite* の化学合成法は熔融塩法、共沈法、ゾルーゲル法など多数報告されており、その多くは Mn^{2+} の酸化、 MnO_4^- の還元、あるいはこの両者の酸化還元反応に基づく。いずれの場合も、液相から沈殿生成し、熱あるいは水熱処理を経て粉末として形成される。

層状化合物の中でも、層状マンガン酸化物はリチウムイオンや有機アンモニウムカチオン、 TiO_2 、シリカ、そしてケギン型イオンなどの多様なゲスト種のインターカレート

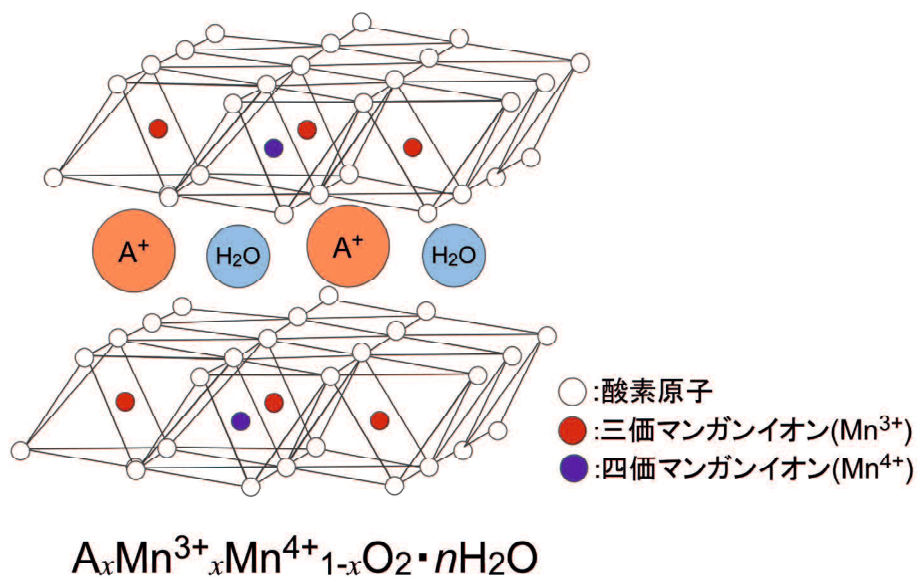


Fig. 1-1. *birnessite* 型層状マンガン酸化物の結晶構造

が可能であり、加えて優れた触媒活性と選択性を示すことから注目されている⁶⁾。層状マンガ氧化物をホストとした有機/無機層状化合物はメソ細孔マンガ氧化物の合成における重要な前駆体である⁷⁾。加えて、有機分子により拡張された層間スペースは迅速なイオン交換反応や嵩高いゲスト種のインターカレーション反応を可能にする。また、疎水環境にある層間スペースを化学反応場として利用する試みもなされている。Zhangらは導電性ポリマーであるポリアニリン(PANI)を層間に導入させ、層状マンガ氧化物の電気化学サイクルの安定性や導電性が、ホストとゲストの両者の相乗効果により向上したことを報告した⁸⁾。Wangらはカチオン性界面活性剤を導入した層状マンガ氧化物の層間へさらにケギン型イオンを導入することで、ピラー化した層状マンガ氧化物を合成した⁹⁾。カチオン性界面活性剤 セチルトリメチルアンモニウム(CTA)を導入した層状マンガ氧化物はメチルオレンジの酸化に対する優れた触媒活性を示した³⁾。これら有機/無機層状マンガ氧化物の主たる合成法は、ゾルーゲル法、インターカレーション反応、剥離・再積層反応、交互積層法、水熱合成法¹⁰⁾、などである。

有機/無機層状マンガ氧化物の構造、機能はその合成法に大きく依存する。そのため、ナノスケールでの構造制御技術や新規機能性の発現を可能とする合成法の開発が求められている。Table 1-1は各手法により合成した有機/無機層状マンガ氧化物の構造パラメータである。巨大な層間スペースをもつ高結晶性の有機/層状マンガ氧化物の合成は新規機能性材料の創製に材料設計において重要である。また、実用化の観点から、コストや製造に伴う環境負荷の低減も重要な課題となる。

a ゾルーゲル法

ゾルーゲル法は、コロイド懸濁液(ゾル)の加水分解と縮合反応によりゲルを生

TABLE 1-1. Structural parameters for cation-intercalated manganese oxides.

Guest cation	Cation size (nm)	Interlayer spacing (nm)	Gallery height (nm)	Synthesis methods	ref
Na	0.20	0.72	0.27	Hydrothermal	13
TMA	0.44	0.96	0.51	Sol-gel	11
TMA	0.44	1.28	0.83	Intercalation	13
TEA	0.65	1.70	1.25	Sol-gel	11
TEA	0.65	1.75	1.30	Intercalation	14
TEA	0.65	0.93	0.48	Electrodeposition	19
TBA	0.95	1.38	0.93	Sol-gel	11
TBA	0.95	1.25	0.80	Intercalation	1
TBA	0.95	1.72	1.27	Delamination Restacking	1
CTA	2.17	3.00	2.55	Hydrothermal	11
CTA	2.17	2.84	2.39	Restacking	3
PDDA	0.50	0.92	0.47	Layer by layer	17
PDDA	0.50	0.97	0.52	Electrodeposition	20

Gallery height=Interlayer spacing-0.45, since the thickness of manganese oxide layer is evaluated as 0.45 nm.

TMA:tetramethylammonium, TEA:tetraethylammonium, TBA:tetrabutylammonium, CTA:cetyltrimethylammonium, PDDA:poly(diallyldimethylammonium)

成し、その後の高温熱処理により固相を形成する手法である。まず、適切な出発物質を含むゾル、すなわちコロイド懸濁液や溶液の調製を行う。このとき、ゾルは金属アルコキシド $[\text{Mn}^+(\text{OR})_n]$ 溶液や、水和あるいは非水和金属酸化物のコロイド粒子から調製される。ゾルーゲル法はファイバー、粉末、あるいは薄膜の作製に適用される。薄膜の作製では、ゾルは多種のアルコール系溶媒中で作製され、適切な水の添加により縮合反応が開始する。ゾル中での縮合反応、溶媒の蒸発、そして化学種の凝集を介してゲル膜が形成する。その後、加熱によりゲル中に残留した有機分子や水を除去する。有機/無機複合体の析出では、このときの加熱温度を有機分子の分解温度以下に設定する必要がある²⁾。有機/層状マンガン酸化物の合成では、テトラアルキルアンモニウムブロミド(TAABr)と過マンガン酸カリウム(KMnO_4)の反応により作製した過マンガン酸テトラアルキルアンモニウム(TAA MnO_4)を水と 2-ブタノールあるいはエタノールの混合溶液中に添加し、攪拌することでマンガン酸化物のゾルを調製する。このとき、2-ブタノールあるいはエタノールは MnO_4^- に対する還元剤である。粒子サイズは pH, 反応時間, 温度, そして TAA 種の制御により調節可能である。その後, 65–85 °C の低温加熱により, TAA と層状マンガン酸化物の複合体(ゲル)が形成する^{11, 12)}。

b インターカレーション反応(Fig. 1-2)

層状化合物のインターカレーション反応は有機/無機層状化合物を形成する一般的な手法であり、基礎的であると同時に実用的な反応である。インターカレートによる層間の拡張と収縮はゲスト種の性質と同様にホストの結晶構造にも依存する。層状マンガン酸化物は陽イオン交換活性な物質である。塩酸や硝酸などの酸性水溶液で処理することで、層構造を維持したまま層間の全てのア

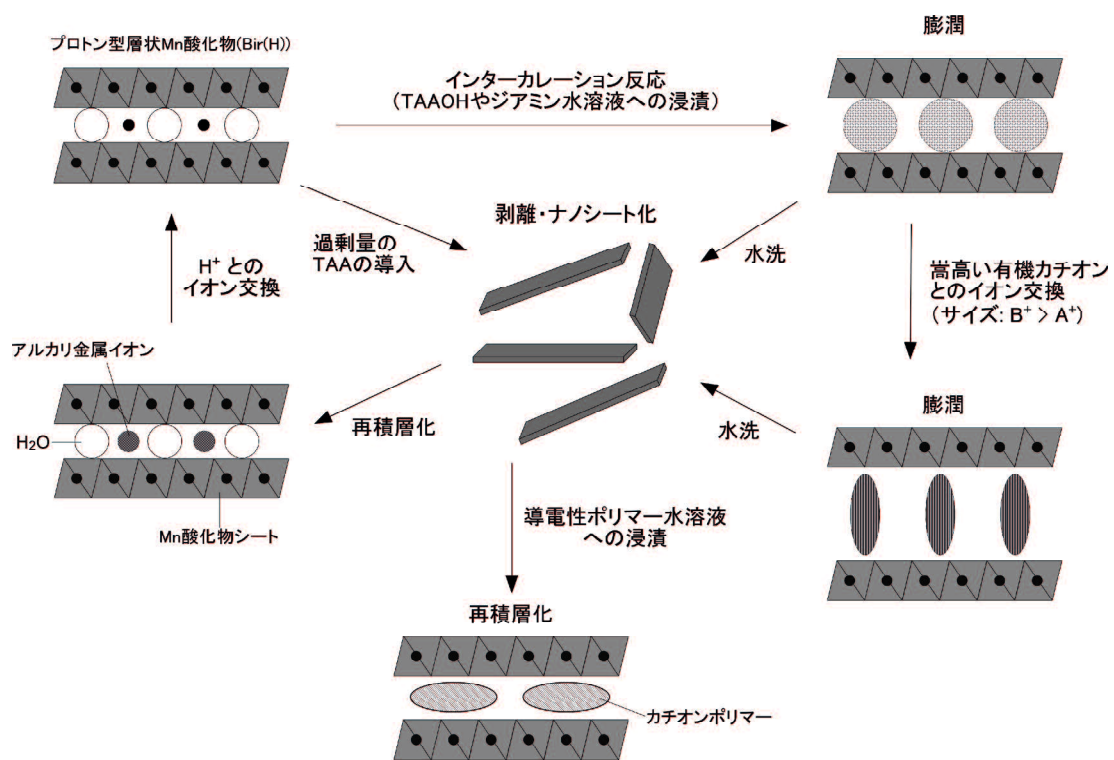


Fig. 1-2. トポタクティック反応による層状 Mn 酸化物の合成プロセス

ルカリ金属(Na^+ など)が水素イオン(H^+)に交換し、プロトン型層状マンガン酸化物($\text{Bir}(\text{H})$)が生成する。これにより、層状マンガン酸化物に固体酸性をもたせることで、塩基性物質に対する親和性を発現させる。この特性から、水酸化テトラアルキルアンモニウム(TAAOH)やジアミン水溶液への浸漬により、マンガン酸化物層間に TAA あるいはジアミンがインターカレートし、層間は拡張する。このようにして作製したテトラメチルアンモニウム(TMA)を導入した層状マンガン酸化物をさらに水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAOH)水溶液に浸漬することで、層間の TMA と水溶液中の TBA はイオン交換する。結果として、より嵩高い TBA が導入され、層間はさらに拡張する。このようなインターカレーション反応で形成された有機/層状マンガン酸化物複合体は水洗により、剥離しナノシート化する^{13, 14)}。

c 剥離・再積層法(Fig. 1-2)

層状化合物の剥離・再積層化は、粘土鉱物では古くから研究が行われており、剥離技術やソフト化学反応の発展により新規有機/無機ナノ複合体の創製における効果的な手法とされている。剥離によるナノシート化により、ホスト間で生じる相互作用が無視できるため、より嵩高いゲスト分子との複合化が可能となる¹⁵⁾。層状マンガン酸化物では、 $\text{Bir}(\text{H})$ を高濃度の TBAOH 水溶液中に浸漬させ、攪拌することで、TBA をマンガン酸化物層間に過剰導入させる。このとき、水溶液中の TBA 量は層状化合物のイオン交換当量に対して、1~8 倍である¹⁶⁾。結果として膨潤状態を誘起し、剥離を生じさせることでマンガン酸化物ナノシートが形成される^{1, 8)}。また、 $\text{Bir}(\text{H})$ の TMAOH 水溶液中における超音波処理での剥離も報告されている³⁾。この剥離ナノシート分散液に TBA などのゲスト種を添加すると再積層反応が起こり、有機/層状マンガン酸化物が積層する。この

手法により，通常，導入が困難な導電性ポリマーやカチオン性界面活性剤との複合化が可能となる^{3, 8)}。

d 交互積層(Layer by Layer)法(Fig.1-3)

交互積層法は，反対電荷を有する 2 種類の物質間の静電相互作用を利用して薄膜を交互に積層させ，ナノメートルスケールの多層膜を形成する方法である。具体的な方法はまず，基板をカチオン性ポリマーであるポリエチレンイミン (PEI)などに浸漬する。このとき，基板表面へのポリマーの単分子層吸着が生じ，基板は正電荷を帯びる。この基板を水洗後，マンガン酸化物ナノシートのコロイド分散溶液に浸漬すると，負電荷を帯びたナノシートが吸着する。マンガン酸化物ナノシートの合成方法は，前述した剥離反応である。その後，PDDA などの導電性ポリマーカチオン溶液とナノシートコロイド溶液に基板を交互に浸漬することで，ポリマーと層状マンガン酸化物が複合化した多層膜が形成される。交互積層法では，静電吸着により薄膜が成長するので，電気的中性が保たれるとその後，吸着反応は自己停止する。このため，一回の浸漬操作で吸着する薄膜は薄く，膜厚を積層回数により精密制御できる。また，溶液濃度，pH 条件によっても膜厚の制御が可能である^{5, 17, 18)}。

上記のように，有機/無機層状マンガン酸化物は種々の手法により合成されるが，現行の作製法では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，などの問題点を抱えている。

一方，我々は，常温での電気化学プロセスにより過剰のアルカリ金属あるいは有機アンモニウムイオンを含む Mn^{2+} イオン水溶液中から *birnessite* 型層状マンガン酸化物 (A_xMnO_2)を薄膜として形成することに成功した^{19, 20)}。上記の有機/無機層状化合物の化学合成法の多くが，既成のマンガン酸化物シートにゲスト種を導入するのに

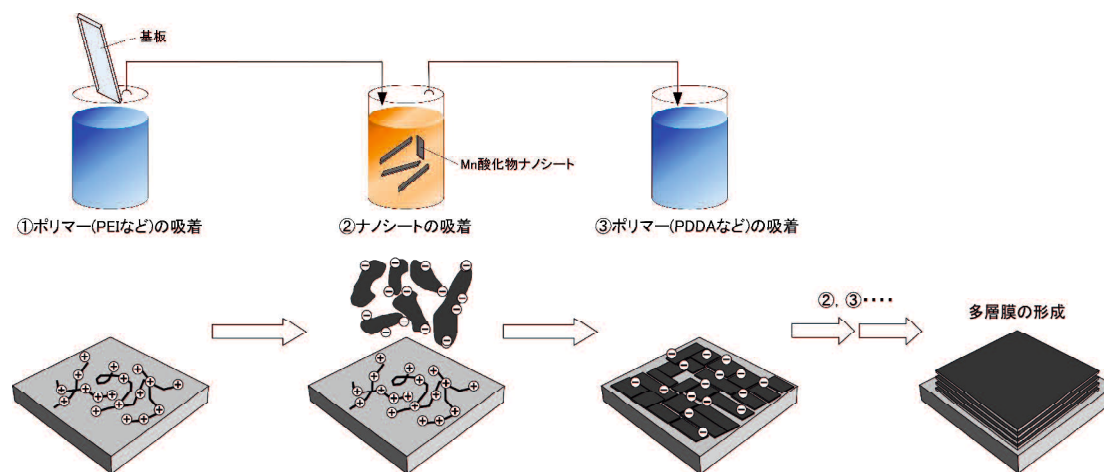


Fig. 1-3. 交互積層法による有機/層状 Mn 酸化物複合膜の形成

対し、本手法では層状マンガン酸化物の電気化学形成とゲスト種のインターカレートが同時に生じる。これにより、層間に有機イオンを収容した有機/無機層状化合物の新たな合成法を提案した。しかし、電極材料として適用する際、作製時に取り込まれた酸化物シート間の有機イオンは電解液中の小イオン(Na^+ など)と交換し、シート間隔は約 0.7 nm に収縮および固定化される。

本研究では、電解析出法により界面活性剤を導入した層状マンガン酸化物複合膜を電極上に堆積させ、その合成経路、構造、イオン交換特性、および電気化学特性を調査した。加えて、界面活性剤により層間に形成された有機相を電気化学系におけると“反応場”みなし、有機分子に対する効率的な電極触媒反応を試みた。また、カソード還元により析出した層状マンガン酸化物の電荷補償メカニズムを追跡した。

第 2 章では、異種カチオン共存下で Mn^{2+} イオン水溶液をアノード電解したときの電極反応速度論を調べた。電子移動律速での反応速度論はリニアスイープボルタンメトリー(LSV)より得られた Tafel プロットを解析することで調査した。一方、拡散支配下での *birnessite* の析出反応における律速段階はコットレルプロットを解析することで明らかとなった。さらに、得られた酸化物の結晶性をそれらの成長速度に関連して議論した。第 3 章では異種カチオンを共存させた MnO_4^- 水溶液のカソード還元により層状マンガン酸化物を作製し、その結晶構造を調査した。加えて、作製した酸化物の支持電解液中における電位サイクル時の質量変化を電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)法により追跡し、電荷貯蔵メカニズムを考察した。また、得られた薄膜の結晶性はマンガン酸化物中の共存カチオンおよび水分子の含有量に関連して議論した。第 4 章では種々のカチオン性界面活性剤を共存させた Mn^{2+} イオン水溶液のアノード電解により界面活性剤/層状マンガン酸化物複合体の合成を試みた。加えて、合成条件を最

適化し、作製した薄膜の結晶構造、組成、そして形態に加え、耐熱性を調査した。カチオン性界面活性剤 CTA^+ をインターカレートした層状マンガン酸化物薄膜 (CTA/MnO_2) の構造特性を調査した。層間内の CTA^+ はマンガン酸化物層の負電荷量に対して過剰に導入されており、電荷補償カチオンとしてだけでなく、 Cl^- をイオン対とした分子 (CTACl) としても含有していることが X 線光電子分光測定より明らかとなった。この事実は、陽イオン交換体である層状マンガン酸化物結晶内にアニオン交換サイトが形成されたことを示す。これを受け、第 5 章では電析した CTA/MnO_2 薄膜の異種電解質中でのイオン交換と電気化学挙動を薄膜中のアニオン交換サイトに着目して追跡した。その電気化学特性は電解質中のイオン種に強く依存することが明らかとなった。第 6 章では第 5 章で得られた知見より、 CTA/MnO_2 薄膜をフェノール類の酸化に対する電極触媒として適用し、結晶内部でのフェノール化合物の電気化学酸化および検出を試みた。

参考文献

1. Y. Omomo, T. Sasaki, Wang and M. Watanabe, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 3568 (2003).
2. D. B. Mitzi, *Chemistry of Materials*, **13**, 3283 (2001).
3. J. Zhou, L. Yu, M. Sun, F. Ye, B. Lan, G. Diao and J. He, *Journal of Solid State Chemistry*, **198**, 371 (2013).
4. O. Giraldo, S. L. Brock, W. S. Willis, M. Marquez, S. L. Suib and S. Ching, *Journal of the American Chemical Society*, **122**, 9330 (2000).
5. L. Espinal, S. L. Suib and J. F. Rusling, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 7676 (2004).
6. C.-H. Chen, V. M. B. Crisostomo, W. N. Li, L. Xu and S. L. Suib, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14390 (2008).
7. J. Luo and S. L. Suib, *Chemical Communications*, 1031 (1997).
8. X. Zhang, L. Ji, S. Zhang and W. Yang, *Journal of Power Sources*, **173**, 1017 (2007).
9. J. Wang, Z.-H. Liu, X. Tang and K. Ooi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **307**, 524 (2007).
10. X. Sun, C. Ma, Y. Wang and H. Li, *Materials Letters*, **54**, 244 (2002).
11. S. L. Brock, M. Sanabria, S. L. Suib, V. Urban, P. Thiyagarajan and D. I. Potter, *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 7416 (1999).
12. T. Ressler, S. L. Brock, J. Wong and S. L. Suib, *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 6407 (1999).
13. Z.-h. Liu, K. Ooi, H. Kanoh, W.-p. Tang and T. Tomida, *Langmuir*, **16**, 4154 (2000).

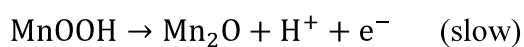
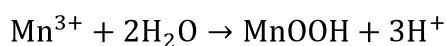
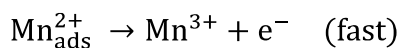
14. Q. Gao, O. Giraldo, W. Tong and S. L. Suib, *Chemistry of Materials*, **13**, 778 (2001).
15. L. Kosidowski and A. V. Powell, *Chemical Communications*, 2201 (1998).
16. T. Takei, Q. Dong, Y. Yonesaki, N. Kumada and N. Kinomura, *Langmuir*, **27**, 126 (2010).
17. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe and T. Sasaki, *Chemistry of Materials*, **15**, 2873 (2003).
18. Y. Lvov, B. Munge, O. Giraldo, I. Ichinose, S. L. Suib and J. F. Rusling, *Langmuir*, **16**, 8850 (2000).
19. M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka and K. Ogura, *Chemistry Letters*, **33**, 670 (2004).
20. M. Nakayama, H. Tagashira, S. Konishi and K. Ogura, *Inorganic Chemistry*, **43**, 8215 (2004).

第2章 層状マンガン酸化物のアノード析出における電極反応速度論

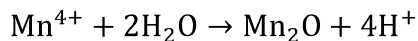
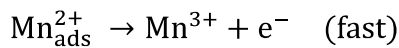
2.1 緒言

二酸化マンガン(MnO_2)の電気化学形成はその構造や物理化学特性に関連して幅広く研究されている。 MnO_2 の電解析出は Mn^{2+} カチオンの酸化, MnO_4^- アニオンの還元, そして低原子価のマンガン酸化物(e.g., Mn_2O_3 , MnOOH)の直接的な酸化に基づく¹⁻³⁾。過去のいくつかの研究は Mn^{2+} イオン溶液からの MnO_2 のアノード析出に焦点を当てている。アノード析出法で作製された多くの生成物は非晶質の水和マンガン酸化物や低結晶性の $\gamma\text{-MnO}_2$ で構成される⁴⁻⁷⁾。電流密度や電解液の温度, pH, そして化学組成などの合成パラメータを変化させ, 異なる物理化学特性や結晶構造, および形状を有するマンガン酸化物を合成する。Banafshehらはマンガン酸化物の形状が電流密度に依存することを見出し, その制御により $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液から1Dナノ構造のマンガン酸化物ロッドを触媒, あるいは鋳型を用いることなく形成した⁸⁾。Changらは電解浴温度とマンガン酸化物の酸化状態の関連性を示した⁹⁾。マンガン酸化物の析出メカニズムに関する研究は比較的限られている¹⁰⁻¹⁶⁾。数少ない論文は Mn^{2+} イオンの酸化を介した MnO_2 の電気化学形成に関して, 次の二つの析出メカニズムを提案している^{11, 12, 16)}。

(i) Low acidic and neutral solutions



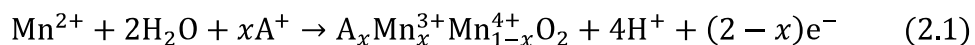
(ii) High acidic solution



上記のように、 MnO_2 形成のメカニズムは溶液の pH に強く依存する。析出反応の開始反応は Mn^{2+} イオンの電極表面への拡散とその酸化である。これは、溶液の酸性度によらない。希酸あるいは中性水溶液中では、その後、生成した Mn^{3+} イオンが加水分解し、 MnOOH が堆積する。そして、電極表面に堆積した MnOOH のさらなる酸化により MnO_2 が得られる。この経路は溶解性の Mn^{3+} イオンが不安定な条件下で進行する。一方、濃酸水溶液中では Mn^{3+} イオンは急速に Mn^{2+} と Mn^{4+} イオンに不均化する。最終的に Mn^{4+} イオンの加水分解により MnO_2 を得る。二つの合成経路で、律速段階はともに Mn^{2+} イオンの移動である。

α -, β -, γ -, δ -そして λ - MnO_2 のような様々な多形体を示す二酸化マンガンの中で、*birnessite* (δ - MnO_2) は A_xMnO_2 ($\text{A}=\text{H}, \text{Na}, \text{K}, \text{etc}$) として表記される非化学量論的な $\text{Mn}(\text{III}, \text{IV})$ 酸化物である。Mn が混合原子価で存在するため、Mn 酸化物層に正味の負電荷が生じる。この負電荷を電氣的に中和するため、主に水和アルカリ金属カチオンがインターカレートする。

我々は 2004 年に薄膜形態の *birnessite* 型層状 Mn 酸化物を電気化学的に形成する手法を見出した^{17,18)}。析出は多量の異種カチオンを共存させた水溶性 Mn^{2+} イオンの定電位酸化を介しており、その反応式は化学量論的な MnO_2 の析出 ($\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) に対して、次の式(式 2.1)で示される¹⁹⁾。



析出機構は Mn 酸化物($[\text{Mn}^{3+}_x\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{O}_2]^{x-}$)のアノード形成と析出物の負電荷に対する電解質カチオン(A^+)の自己集合からなる。しかし、上記の全反応(式 2.1)は実際の析出過程で生じる複雑性を反映していない。加えて、*binressite* の詳細な析出メカニズムは析出時にカチオン吸着が生じることからも二酸化マンガンの場合と異なることが推察される。酸化物の析出メカニズムと反応速度論は、拡散、電子移動、電解液組成などの要素に影響される。その解明は結晶構造を精密制御するうえで必要とされる。Larabi-Gruet らは電位サイクルと定電位電解による *birnessite* の析出メカニズムを追跡し、その形成が Mn^{3+} 種の間体($\alpha\text{-MnOOH}$)を介して行われることを提案した¹⁶⁾。しかし、我々の知る限り、共存カチオンの影響、およびそのインターカレートを考慮した *birnessite* の電極反応速度論に関する研究は報告されていない。

本研究では塩化カリウム(KCl)、テトラエチルアンモニウムクロリド(TEACl)そして、カチオン性界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTACl)を共存カチオンとして含む Mn(II)イオン水溶液を用いて、マンガン酸化物のアノード析出における電極反応速度論を調べた。電子移動律速での反応速度論はリニアスイープボルタンメトリー(LSV)より得られた Tafel プロットを解析することで調査した。一方、拡散支配下での *birnessite* の析出反応における律速段階は cottrell プロットを解析することで明らかとなった。さらに、得られた酸化物の結晶性はそれらの成長速度と関連づけて議論した。

2. 2 実験

2. 2. 1 試薬および試料ガス

全ての試薬はさらなる精製をすることなく特級試薬をそのまま用いた。硫酸マンガン(II)五水和物(MnSO_4 , 99.9%), 塩化カリウム(KCl , 99.5%), テトラエチルアンモニウムクロリド(TEACl , 98%), およびセチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTACl , 95%)は和光純薬工業から購入した。すべての電解液は二回蒸留した水を用いて調製し、使用する直前に精製窒素ガス(北九州日酸株式会社)を20分間バブリングすることにより脱酸素を行った。

2. 2. 2 電気化学実験

電気化学実験は室温でポテンショ/ガルバナスタット(HZ-5000, 北斗電工)を用いて一般的な三電極セル中での電極電位の制御により行った。多結晶白金板(表面積 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$, 厚さ 0.5 mm, 純度 99.98%, Niraco)は作用極, あるいは対極として用いた。参照電極には $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{sat.KCl}$ 電極を適用した。各実験を行う前に, 多結晶白金板は塩酸で10分間超音波洗浄し, その後, 蒸留水で5分間洗浄した。使用した電解液は KCl , TEACl , あるいは CTACl を含む MnSO_4 水溶液である。 MnSO_4 の濃度は 2 mM に固定した。各電解液の pH は 5.6–6.2 であった。電解後, 得られた薄膜被覆電極を十分に水洗して不純物を取り除き, 1時間以上の真空乾燥を行った。その後, 作製した薄膜を各種実験および測定に供した。

2. 2. 3 キャラクターリゼーション

(1) リニアスイープボルタンメトリー

LSV 測定は各電解液中で電位領域+0.1 ~ +1.5 V, 掃引速度 1 mV/s の条件で行った。測定開始時の電極電位(+0.1 V)は全ての電解液条件での自然電位よりも卑な電位に設定した。

(2) クロノアンペロメトリー

クロノアンペロメトリー(CA)測定は, 各電解液中において 0 V を 300 s 間印加した後, +0.8, および+1.1 V で 500 s 間あるいは通過電気量が 0.34 C/cm² になるまで行った。測定開始時の電極電位は全ての電解液条件での自然電位よりも卑な 0 V に設定した。

(3) 電気化学水晶子マイクロバランス法

電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)測定はポテンショ/ガルバノスタット(HZ-5000, 北斗電工)と接続した QCM コントローラ(HQ-101B, 北斗電工)を用いて行った(Fig. 2-1)。作用面積 0.07 cm² の 10 MHz 白金電極水晶振動子(HX-Q1=10M, 北斗電工)を作用極として用いた。電極上の単位面積あたりの質量変化は Sauerbrey の式($\Delta f = -K\Delta m$)より振動周波数の変化から算出した。ここで, Δf は振動周波数の変化量, Δm は電極の質量変化量である。定電流電解法による Ag の析出実験での較正により感度係数 K は $3.2 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{g}$ と算出された²⁰⁾。

(4) X 線回折法

X 線回折(XRD)は CuK α 放射(40 kV, 40 mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$)を備えた X 線回折装置(Ultima IV, Rigaku)を用いて 1° min⁻¹ のスキャン速度で, 2 θ 値域を 1 から 50° とし測定を行った。試料は各種実験で得られた薄膜被覆電極を用いた。X 線強度は計数値の大小で表され, 回折 X 線のピーク角度位置 θ と X 線波長 λ より, Bragg

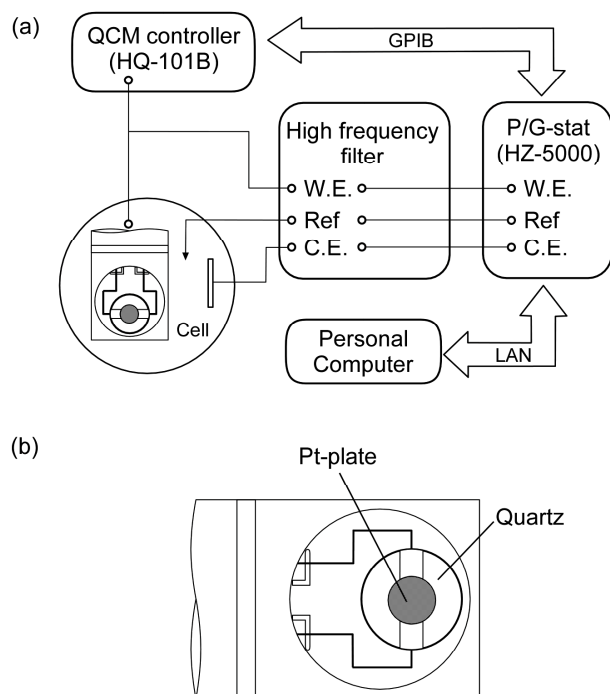


Fig. 2-1. Experimental set-up for EQCM measurements. (a)Flow chart of experimental devices. (b)EQCM electrode with an AT-cut 10 MHz Pt-plated quartz crystal.

条件：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

によって、X線を反射(回折)した原子面の間隔 d を知ることができる。ここで、 d = 結晶格子面間隔、 λ = 特性 X 線の波長、 θ = Bragg 角である。また、半値幅 (FWMH)を基に、Scherrer 式にて結晶子の大きさを知ることができる²¹⁾。

$$\text{Crystallite size} = k\lambda / \beta\cos\theta \quad (2.3)$$

ここで、 k = 形状ファクター(0.89)^{22,23)}、 β = 半値幅(rad)である。

(5) 赤外反射吸収分光法

赤外線吸収スペクトル(FTIR)は、フーリエ変換赤外線分光光度計(FTIR-8400S, 島津製作所)により測定した。白金基板上の析出膜の反射吸収スペクトルは反射装置を用いて 80° の入射角で測定した。測定は $4600 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の波長範囲で、スキャン数を 100, 分解能を 4 cm^{-1} として行った。バックグラウンド測定には白金板を用い、サンプル測定は電析により作製した薄膜被覆白金電極を使用した。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 カチオン共存下でのマンガンイオンの電気化学酸化

(1) リニアスイープボルタモグラム

Fig. 2-2 は 50 mM KCl(a), TEACl(b), および CTACl(c)を含む 2 mM MnSO₄ 電解液中での LSV 曲線である。また, 150 mM CTACl を共存させた結果も示した(Fig. 2-2d)。測定時の電位走査速度は 1 mV/s であり十分に遅く, 観測された電流は疑似的な定常状態電流とみなすことができる²⁴⁾。アノード電流は+ 0.6 V 付近から顕著に増大した。これは, 白金電極表面での Mn²⁺イオンの酸化を示す。挿入図より, この酸化電流の立ち上がりは K⁺と TEA⁺存在下では+0.6 V 付近から生じる。一方, CTA⁺での開始電位はより卑な+0.3 V であり, より低い過電圧の印加により Mn²⁺の酸化が生じることを示す。より貴な+1.0~+1.1 V では電流値はほぼ一定となり, 電流が電位に依存しない。これは電極反応が電気活性種の拡散に支配されることを示す。CTA⁺存在下ではプラトーな電流が K⁺および TEA⁺存在下よりも低い電位から観測される。これは電極表面での Mn²⁺イオンの枯渇がより低い過電圧で生じることを反映している。

+0.9 V 以下の電位領域では電流応答が K⁺ ≅ TEA⁺ ≪ CTA⁺ (50 mM) < CTA⁺ (150 mM)の順に増加した。一方, +0.9 ~+1.1 V の領域では TEA⁺が最も大きい電流を示した。このような電流挙動の違いは, 電解液中の共存カチオンの違いが Mn²⁺イオンの酸化における電極反応速度論に影響することを示す。+0.9 V 以下の低い電位領域では CTA⁺濃度の増加に伴い電流応答は増加したが, +0.95 と+1.1 V の間のプラトー部分はほぼ同じ値を示した。この結果は, Mn²⁺イオンの酸化が印加する過電圧に依存して異なるメカニズムで生じていることを顕著にあら

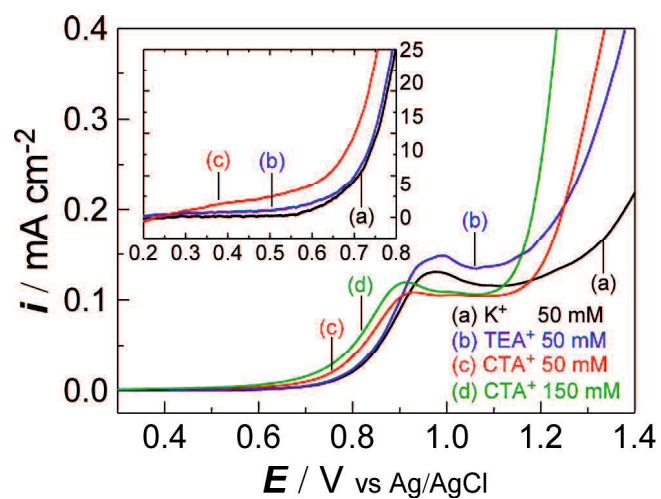


Fig. 2-2. Linear sweep voltammograms measured in 2 mM MnSO_4 solutions containing 50 mM (a) KCl , (b) TEACl , and (c) 50 and (d) 150 mM CTACl . Scan rate, 1 mV s^{-1} .

わす。+1.1 V 以上での電流応答の上昇は酸素発生に起因しており、最終的に K^+ や TEA^+ よりも CTA^+ 存在下の方が大きい。この結果は CTA^+ 存在下で成長した Mn 酸化物がより水の酸化反応を促進することを示唆する。

Fig. 2-3 は、Fig. 2-2 の LSV より得られた Tafel プロット (i.e., $\log i - E$ 曲線) を示す。全ての電解液で、電流応答は +0.70 V から +0.85 V への電位のシフトに伴い直線的に増加しており、この電位領域での Mn^{2+} の酸化は電子移動が反応の律速段階であると考えられる。同じ共存カチオン濃度において、電子移動律速過程における電流密度は CTA^+ では K^+ や TEA^+ と比較して、明らかに大きい。この違いは CTA^+ の存在が Mn^{2+} イオンの電子移動を促進することを強く示唆する²⁵⁻²⁷)。 CTA^+ 濃度の増加に伴う電流応答の増大もまた、この直接的な関与を支持する。電子移動律速の反応で観測される電流密度 i は Butler-Volmer 式により表され、過電圧 η を大きく正に分極したとき、電流と電位の関係性は次の Tafel 式で表される^{24, 28})。

$$\log i_A = \log i_0 + \frac{\alpha_A n F}{2.303 RT} \eta \quad (2.4)$$

ここで i_A はアノード電流、 i_0 は交換電流密度、 α_A はアノード成分の電荷移動係数、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は温度(K)である。なお、 i_0 は次式で示される。

$$i_0 = n F c k_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \quad (2.5)$$

ここで、 c は電気化学活性種の濃度、 k_0 は標準速度定数、 ΔG_0^\ddagger は平衡電位の活性化エネルギーである。

Fig. 2-3 および Table 2-1 に示すように、直線領域より見積もられた Tafel 勾配は TEA^+ (148 mV/decade) \cong K^+ (151 mV/decade) $<$ CTA^+ (170 mV/decade) の順に増

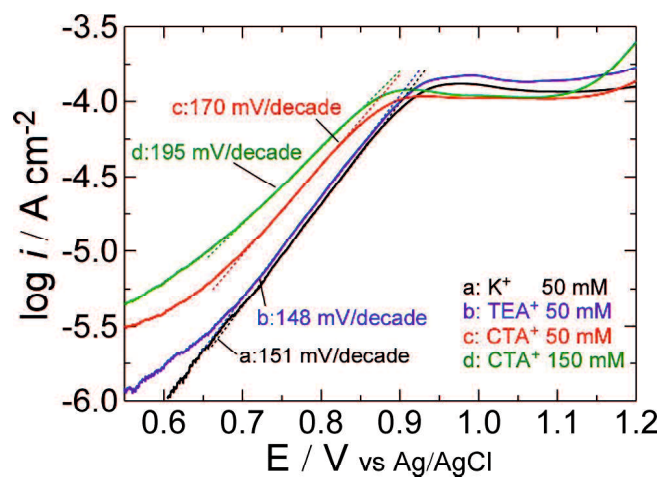


Fig. 2-3. Tafel plots for anodic polarization of 2 mM MnSO_4 solutions containing 50 mM (a) KCl , (b) TEACl , and (c) 50 and (d) 150 mM CTACl .

TABLE 2-1. Kinetic parameters obtained from Tafel plots for anodic polarization

Coexisting cation	Concentration (mM)	Tafel slope (mV / decade)	Transfer coefficient
K^+	50	151	0.39/n
TEA^+	50	148	0.40/n
CTA^+	50	170	0.34/n
CTA^+	150	195	0.30/n

大した。同じ印加電位での反応電子数 n が同じであると仮定したとき、この勾配より電荷移動係数 α は式 2.4 より K^+ , TEA^+ , および CTA^+ でそれぞれ $0.39/n$, $0.40/n$, $0.34/n$ と概算された。ここで反応電子数は $1 < n < 2$ であり、 Mn^{3+} あるいは Mn^{4+} イオンへの酸化に該当する。加えて、より高濃度(150 mM)の CTA^+ では、移動係数はより小さい $0.30/n$ (195 mV/decade)と見積もられ、電解液中の CTA^+ 濃度の増加に伴い減少した。これは電子移動支配下での酸化反応が CTA^+ イオンにより抑制されていることを示す。しかし、電流密度は他のカチオンよりも CTA^+ でより大きい。この相反する結果は交換電流密度の増加を示しており(式 2.5), Mn^{2+} イオンが同濃度であることを考慮すると Mn^{2+}/MnO_2 間の酸化還元反応に固有の活性化エネルギー(ΔG_0^\ddagger)が界面活性剤分子により低下した可能性を示唆している。その結果, Fig. 2-2 において CTA 存在下での酸化開始電位の卑な電位へのシフトが生じたと考えられる。

(2) 電流-時間曲線

Fig. 2-4 に K^+ (a), TEA^+ (b), および CTA^+ (c)を含む Mn^{2+} イオン電解液中でのクロノアンペロメトリーを示す。全ての曲線は 0 から +1.1 V への電位ステップ後に得られた。なお, Fig. 2-2 の LSV より印加電位 +1.1 V での定常状態の電極反応は拡散支配下である。全ての電解液で、電流密度は最初の一秒で最大値に達し、その後、一定の電流値になるまで漸近的に減少した(挿入図)。分極直後の電流応答の上昇は電気二重層の充電に起因する。次に観測された電流応答の減少はファラデー反応の速度が初期に急激に減少していることを示している。これは電極表面の Mn^{2+} イオンの消費による濃度勾配の形成とその減少、すなわち、拡散層の広がりによって起因すると考えられる。後述する EQCM 測定では電解直後に Mn 酸化物の析出による電極の質量の増加が確認された。定常電流は他のカチオンよ

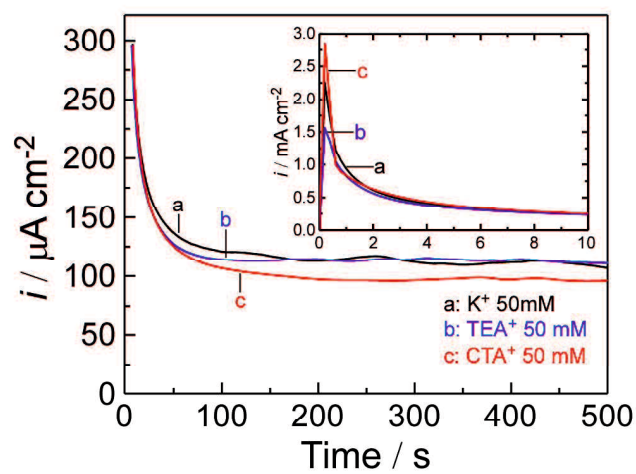


Fig. 2-4. Chronoamperometric curves for anodic polarization of 2 mM MnSO₄ solutions containing 50 mM (a) KCl, (b) TEACl, and (c) CTACl at 1.1 V.

りも CTA^+ 存在下で明らかに小さい。このときの電流応答は結晶成長速度を表している。電極反応が Mn^{2+} イオンの電極表面への物質移動に支配されると仮定すると、定常電流の大きさは共存カチオンに依存しないと考えられる。

電極反応が拡散支配下にあるとき、電流と時間の関係は Cottrell 式により表される^{24,28)}。

$$i = nFcD^{0.5}(\pi t)^{-0.5} \quad (2.6)$$

ここで D は拡散係数、 t は電解時間、そして c は式 2.1 の電気化学反応に関する化学種の濃度である。Fig. 2-4 のクロノアンペロメトリーに基づく Cottrell プロット(e. g., i vs $t^{-0.5}$)を Fig. 2-5 に示す。全ての電解液で電流密度 i は $t^{-0.5}$ に対して直線性を示しており、Mn 酸化物表面へのイオン移動が線形拡散であることを示す。析出物が電気化学的に不活性であった場合、イオン移動は反応が進むほど半球状拡散に近づくと考えられることから、この結果は析出した Mn 酸化物の表面が電気化学的に活性であることを示唆する。

CTA^+ では電流が $1.3 \text{ s}^{-0.5}$ (0.6 s) を境に急激に減少しており、それ以前の電流密度は Cottrell 式に従わない。これは、おそらく電気二重層の充電により Mn^{2+} イオンが電極近傍に過剰に存在することで、ファラデー過程の初期が電子移動律速の反応を含むことを反映していると考えられる。

電気化学反応は Mn^{2+} イオンの酸化であるにも関わらず、Cottrell プロットにおける直線領域の勾配は電解液の共存カチオンの嵩高さに伴って減少した。Ghaemi らは MnO_2 の形成において界面活性剤分子が界面粘性を増加させ、電気活性種の拡散性を減少させると結論づけた²⁹⁾。しかし、Fig. 2-2, と 2-3 において、拡散律速下での電流密度が電解液中の CTA 濃度に依存しない事実は、 Mn^{2+} イオンの拡散に抑制が生じていないことを示す。上記の結果は反応の律速段階が

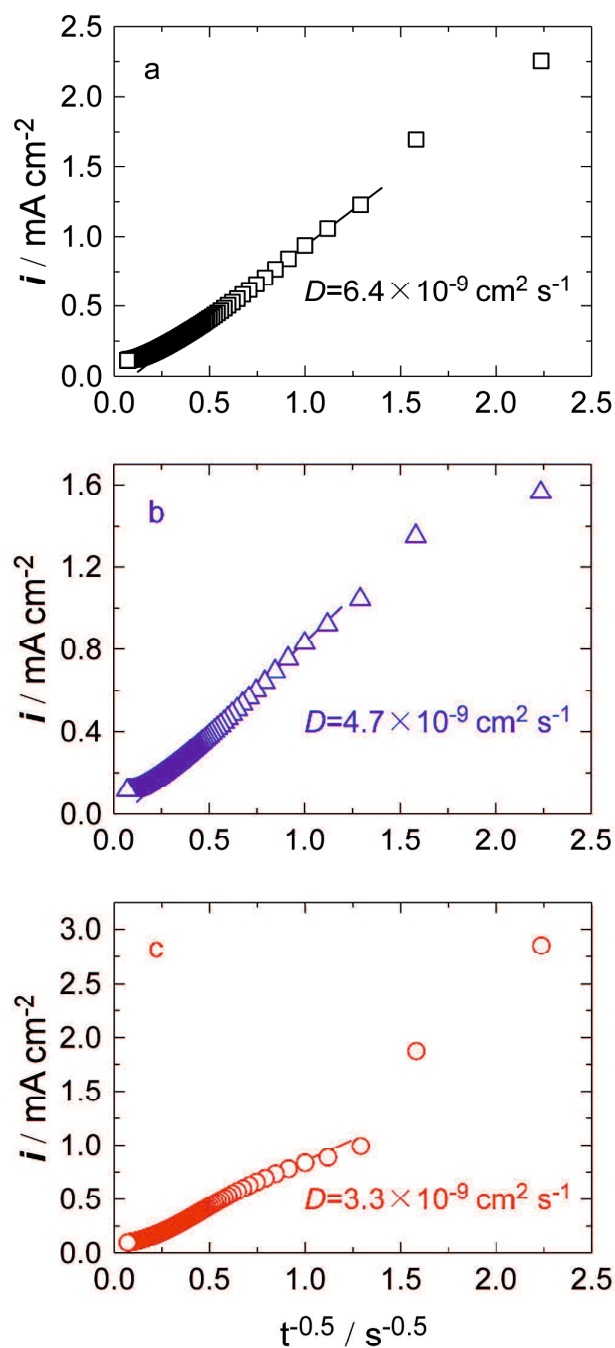


Fig. 2-5. Cottrell Plots obtained from the chronoamperometric curves in Fig. 2-4.(a)with K^+ , (b)with TEA^+ , and (c)with CTA^+ .

Mn²⁺イオンの電極表面への拡散ではなく、アノード析出した MnO₂ の負電荷を補償するための共存カチオンの移動であることを示唆する。反応速度を支配する拡散種が共存カチオンであるとき、式 2.6 の c は共存カチオン濃度とみなされる。同様の取扱いはポリマー酸化におけるポリピロール中の対イオンの拡散係数の算出において適用されている³⁰⁾。一方、1 mol の A⁺ に対する反応電子数は式 2.1 から $4.7=(2-x)/x$ と概算した。ここで x は +1.0 V で成長した *birnessite* 薄膜において 0.35 であり、この値を適用した¹⁹⁾。これより、直線領域の勾配から拡散係数は、共存カチオンを Mn 酸化物形成の電気化学反応(式 2.1)に関与する電気活性種とみなすことで、K⁺、TEA⁺、と CTA⁺ に対して、それぞれ、 6.4×10^{-9} 、 4.7×10^{-9} 、および $3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。これらの値は MnO₂ への/からのカチオンの挿入/脱離で報告された値とよく一致しており^{31,32)}、バルク溶液中でのカチオンの拡散における値($\sim 10^{-5}$)よりも大幅に小さい。

2. 3. 2 カチオン共存下でのマンガン酸化物の電解析出

(1) 電気化学水晶振動子マイクロバランス

Fig. 2-6 に、Fig. 2-4 と同様の条件でそれぞれ異なる電解液中において電解したときの、通過電気量に対する質量変化を示す。加えて、比較のため、化学量論的な MnO₂ の形成が電流効率 100%での 2 電子反応($\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)に基づくと仮定したときの理論曲線を Fig. 2-6d に示す。全ての電解液において、質量は電気二重層の充電後のファラデー過程(> 2 mC cm⁻²)で通過電気量に対して直線的に増加した。直線領域の勾配から、電子 1 mol あたりの質量変化量 (i.e. モラーマス)は K⁺、TEA⁺、そして CTA⁺ でそれぞれ 62.5, 90.0, および 142.8 g/mol of electrons と見積もられ、化学量論的な MnO₂ 形成における理論値(43.5

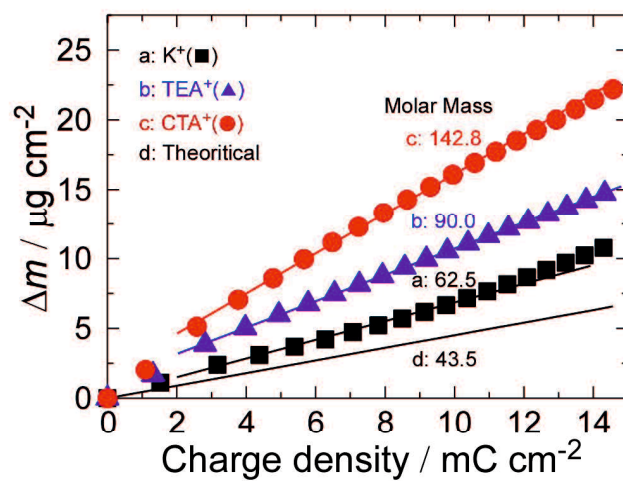


Fig. 2-6. Plots of the mass change versus the electrical charge consumed during anodic polarization of 2 mM MnSO₄ solutions containing 50 mM (a)KCl, (b)TEACl, and (c)CTACl at +1.1 V on a QCM electrode.

g/mol of electrons)よりも大きい。この実験値と理論値の違いは K^+ , TEA^+ あるいは CTA^+ 存在下で得られた MnO_2 が化学量論的ではなく、 MnO_2 よりも大きい式量を有することを示す。加えて、モラーマスは $K^+ < TEA^+ < CTA^+$ 順に増加しており、原子あるいは分子量の順、すなわち、 $K(39.10) < TEA(130.26) < CTA(284.55)$ とよく一致する。これらの結果は電析時に共存カチオンが酸化物中に含有することを裏付ける。

2. 3. 3 カチオン共存下で作製したマンガン酸化物の結晶構造

(1) X線回折パターン

Fig. 2-7 は $KCl(a)$, $TEACl(b)$ あるいは $CTACl(c)$ を含む 2 mM $MnSO_4$ 水溶液中での +0.80(A), および +1.1 V(B)の定電位電解により得られた薄膜の XRD パターンである。なお, Fig. 2-3 より +0.80 V での電極反応は電子移動律速である。Fig. 2-7A でみられる各薄膜の小さく幅広い回折は、電子移動律速で得られた生成物が低結晶性あるいは非晶質であることを反映している。+0.80 V の電析反応では、 Mn^{2+} イオンが電極表面に過剰に存在することで共存カチオンの吸着を阻害していると考えられる。加えて、この電位で作製した Mn 酸化物はおそらく 4 価のマンガンイオンの存在割合が低く、結果として *birnessite* ではなく、3 価の Mn 酸化物種(e.g., Mn_2O_3 , $MnOOH$)が生成すると考えられる。

一方, Fig. 2-7B において、回折ピークが K 存在下では 12.33° と 24.92° に、TEA では 9.35° , および 18.92° に、CTA では 2.67° , 5.34° , 7.99° , 10.59° , 13.33° , 16.03° , 18.86° , そして 21.27° の異なる位置に観測された。この等間隔な回折パターンは層状構造の形成を示す³³⁾。それゆえ、得られた Mn 酸化物は *birnessite* 型であり、観測された回折ピークはその 00*l* 面($l=2\sim 7$)に帰属される。最も低角度の回折ピーク

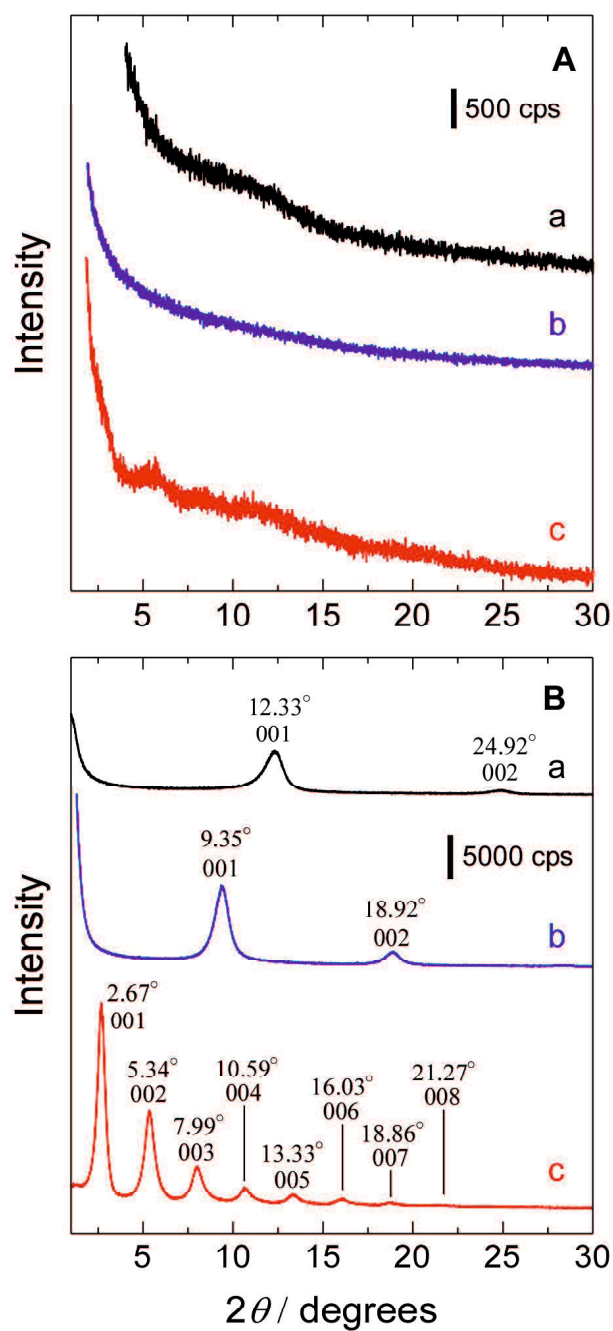


Fig. 2-7. XRD patterns of the films obtained on a Pt substrate from 2 mM MnSO_4 solutions containing 50 mM of (a) KCl, (b) TEACl, and (c) CTACl by applying constant potentials of (A) +0.80 and (B) +1.1 V.

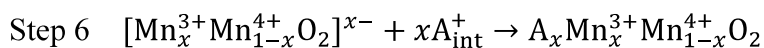
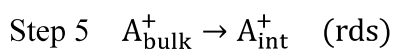
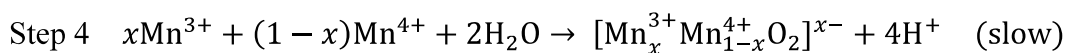
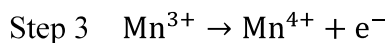
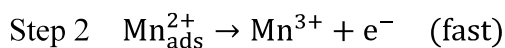
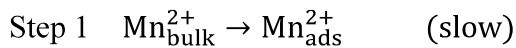
クすなわち、001面の格子定数は層状 Mn 酸化物の層間距離(d_{001})に対応していることから、回折ピークの位置の違いは得られた薄膜の層間サイズの違いを表している。Bragg 式より層間距離はそれぞれ K^+ 、 TEA^+ 、および CTA^+ で 0.72, 0.95, および 3.30 nm と見積もられた。K 存在下での層間距離は層間に K^+ をインターカレートした *birnessite* で報告された値と一致していることから、 K^+ イオンと水分子により占有されていると考えられる³⁴⁾。さらに、 K^+ のイオン半径(0.133 nm) は水分子(0.14 nm) よりも小さいことから、Mn 酸化物層は水分子により支えられると考えられる³⁵⁾。一方、TEA と CTA 存在下では、Mn 酸化物シート間のギャラリースペースは Mn 酸化物格子の結晶学的厚み(0.45 nm) よりそれぞれ 0.50 と 2.85 nm と見積もられた³⁴⁾。 TEA^+ と CTA^+ のイオンサイズがそれぞれ、0.40 と 2.17 nm であることから^{36,37)}、これらの有機分子は層間にインターカレートしており、特に CTA 分子では、その疎水部が Mn 酸化物シートに対して垂直に配向していると考えられる。Mn 酸化物の 001 面におけるピーク強度は CTA 存在下が最も大きい。00 l 面の回折強度は酸化物層の積層の規則性に影響される^{21,38)}。積層の周期性(=001 方向の結晶子サイズ)は 001 面のピーク位置と半値幅(FWHM)より Scherrer 式(式 2.3)を用いて算出される。これより、結晶子サイズは K^+ 、 TEA^+ および CTA^+ 存在下でそれぞれ 6.53, 8.86 および 17.08 nm と見積もられた。CTA 存在下では、この大きな結晶子サイズに関連して、7 次までの回折ピークが出現したと考えられる。さらに Mn 酸化物層間に収容した CTA^+ カチオンは自身の疎水部同士による横方向の相互作用が働き、結果としてより規則的な二次元構造が形成されたと考えられる。Fig. 2-4 より、析出時の定常電流は CTA^+ 存在下で最も小さく、拡散律速における定常状態の反応速度がより遅いほど得られる酸化物の結晶性が向上する可能性が示唆される。*birnessite* 相の形成は pH4~8 で観測され、生成物に明確な違いは生じなかった(in Fig. 2-8)。

(2) 赤外反射吸収スペクトル

Fig. 2-7 にそれぞれ対応した白金基板上の各薄膜の反射吸収スペクトルを Fig. 2-9 に示す。Fig. 2-9 の全てのスペクトルにおいて、Mn 酸化物中の Mn-O 伸縮振動の吸収が Fig. 2-9A では 608, 623, そして 575 cm^{-1} に、Fig. 2-9B では 667 と 634 cm^{-1} にそれぞれ観測された。これらのピークは同じ電解液条件での比較において、電析時の印加電位が +0.80 V(A) よりも +1.1 V(B) の薄膜でよりシャープでありブルーシフトしている。ピークの鋭さは Fig. 2-7 の XRD パターンから予測されるように、Mn 酸化物結晶の規則性を反映した結果である^{39,40}。一方で、ピーク位置のシフトは酸化物中の Mn^{4+} 成分の増加に関連している。 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}$ の結合距離 (0.19 nm) は $\text{Mn}^{3+}-\text{O}$ (0.21 nm) よりも小さく、結果として振動数の増加が生じたと考えられる^{38,41,42}。Fig. 2-9B では、 TEA^+ イオン (\diamond) と CTA^+ イオン (\blacklozenge) に由来する吸収がそれぞれ観測され、ゲスト分子の Mn 酸化物格子中へのインターカレートを示す。

2. 3. 4 層状マンガン酸化物の電析メカニズム

前述したすべての結果より、下記の多段階のメカニズムが拡散律速におけるカチオン共存下での Mn 酸化物の析出において提案される。



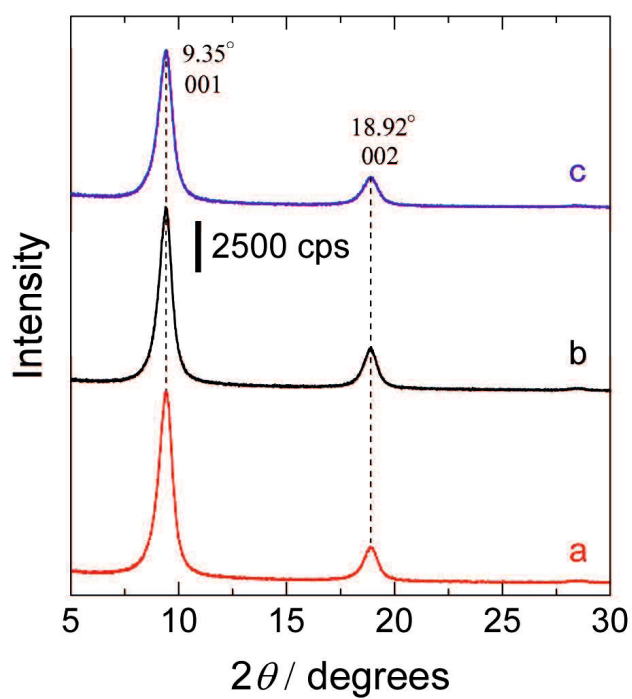


Fig. 2-8. Effects of the electrolyte pH on $i-t$ curves and XRD patterns of the products. (a)pH 4.0, (b)pH 5.6, and (c)pH 8.0.

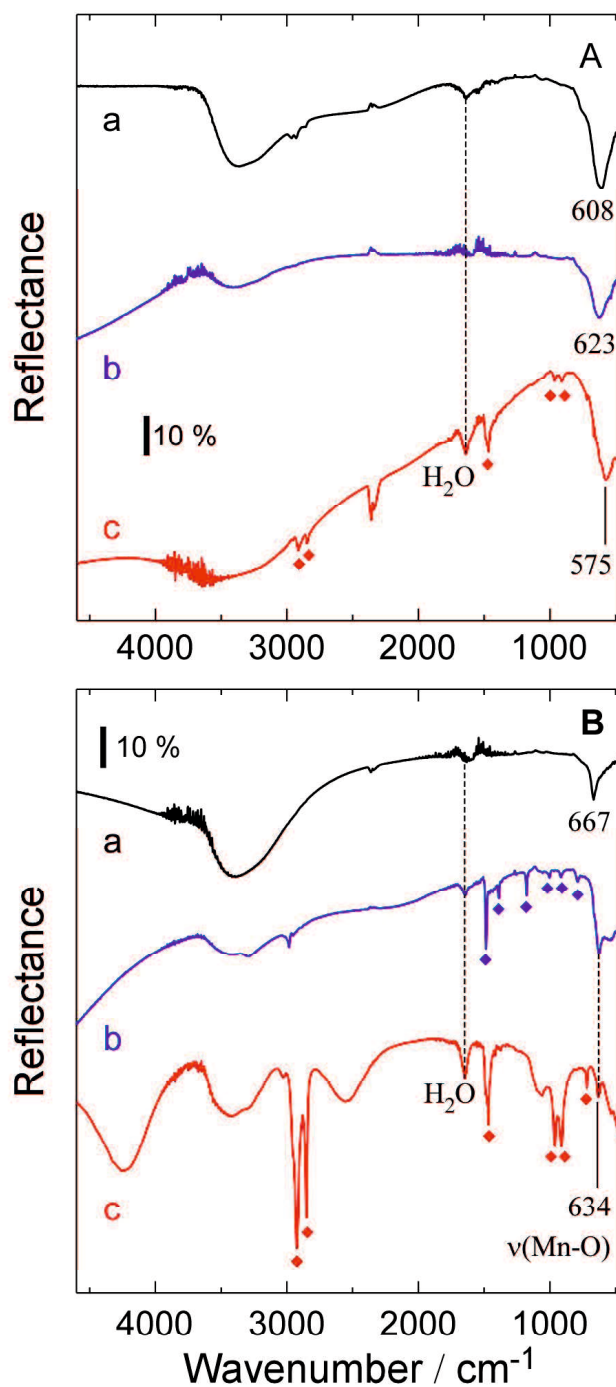


Fig. 2-9. FTIR spectra of the films obtained on a Pt substrate from 2 mM MnSO₄ solutions containing 50 mM of (a)KCl, (b)TEACl, and (c)CTACl by applying constant potentials of (A) +0.80 and (B) +1.1 V.

拡散によりバルクから電極表面に移動した Mn^{2+} イオンは瞬間的に Mn^{3+} イオンへ酸化される。Luo らは $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の化学酸化による *birnessite* 形成において、中間生成物である $\beta\text{-MnOOH}$ の酸化を経ることを報告した⁴⁰⁾。また、Larabi-Gruet らは MnSO_4 水溶液のアノード電解により、結晶性の $\alpha\text{-MnOOH}$ が中間体として形成されることを提案した¹⁶⁾。しかし、Fig. 2-7 の XRD パターンにおいて MnOOH に帰属される回折ピークは低結晶性の酸化物(Fig. 2-7A) と結晶性の *birnessite* 薄膜(Fig. 2-7B)の両方で観測されなかった。この結果は、 Mn^{3+} イオンの加水分解による MnOOH 形成よりもむしろ、直接的な酸化による Mn^{4+} イオンの生成(step 3) が優先的に生じることを示唆する。その後、 Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンの加水分解により $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 酸化物が得られる(step 4)。最終的に反応の律速段階である電荷補償カチオン(A^+_{int})の吸着(インターカレーション)が生じることで *birnessite* が形成すると考えられる。

2. 4 結言

本研究では異種共存カチオン、 KCl 、 TEACl 、および CTACl を含む Mn^{2+} イオン水溶液を用いて、マンガン酸化物のアノード析出における電極反応速度を調べた。 K^+ や TEA^+ イオンの場合と比較し、 CTA^+ カチオン存在下では、 Mn^{2+} イオンの酸化における電子移動反応速度が増加した。これは界面活性剤ミセルが電気二重層内に存在することで、 $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ 間の酸化還元反応に固有の活性エネルギーがおそらく低下したことに起因している。界面活性剤分子の添加による電子移動過程の活性化エネルギーの減少は水溶性の腐食系で報告されている^{43, 44)}。臨界ミセル濃度(cmc)以上の界面活性剤分子を含む水溶液中において、分極時、ミセルは電極/溶液界面、すなわち電気二重層に存在しており、界面エネルギー

ギー，誘電率，および電位勾配などの結晶成長に関連する界面の環境を変化させる^{29, 45)}。拡散律速下での Mn 酸化物の結晶成長速度は共存カチオンに依存した。これより，全反応の速度は析出した Mn 酸化物の負電荷に対する共存カチオンの物質移動速度に支配されると考えられる。電子移動律速で得られた薄膜は低結晶あるいは非晶質であるのに対し，拡散律速下では結晶性の *birnessite* 型層状 Mn 酸化物が得られた。*birnessite* の析出反応は電極表面で生成した Mn^{3+} イオンの加水分解による MnOOH の形成よりも直接的な酸化による Mn^{4+} イオンの生成により進行することが示唆される。

参考文献

1. P. Johns, M. Roberts and J. Owen, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 10153 (2011).
2. D. Das, P. K. Sen and K. Das, *Electrochimica Acta*, **54**, 289 (2008).
3. M. P. Owen, G. A. Lawrance and S. W. Donne, *Electrochimica Acta*, **52**, 4630 (2007).
4. J. Wei, N. Nagarajan and I. Zhitomirsky, *Journal of Materials Processing Technology*, **186**, 356 (2007).
5. H. Xia, W. Xiao, M. O. Lai and L. Lu, *Functional Materials Letters*, **02**, 13 (2009).
6. J. N. Broughton and M. J. Brett, *Electrochimica Acta*, **50**, 4814 (2005).
7. C.-C. Hu and T.-W. Tsou, *Electrochimica Acta*, **47**, 3523 (2002).
8. B. Babakhani and D. G. Ivey, *Journal of Power Sources*, **195**, 2110 (2010).
9. J.-K. Chang and W.-T. Tsai, *Journal of Applied Electrochemistry*, **34**, 953 (2004).
10. M. Fleischmann, H. R. Thirsk and I. M. Tordesillas, *Transactions of the Faraday Society*, **58**, 1865 (1962).
11. C. J. Clarke, G. J. Browning and S. W. Donne, *Electrochimica Acta*, **51**, 5773 (2006).
12. A. D. Cross, A. Morel, T. F. Hollenkamp and S. W. Donne, *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, A1160 (2011).
13. S. Rodrigues, N. Munichandraiah and A. Shukla, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, 1235 (1998).
14. M. M. Duarte, A. S. Pilla and C. E. Mayer, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**, 387 (2003).

15. C.-C. Hu, P.-Y. Chuang and Y.-T. Wu, *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, C723 (2005).
16. N. Larabi-Gruet, S. Peulon, A. Lacroix and A. Chaussé, *Electrochimica Acta*, **53**, 7281 (2008).
17. M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka and K. Ogura, *Chemistry Letters*, **33**, 670 (2004).
18. M. Nakayama, H. Tagashira, S. Konishi and K. Ogura, *Inorganic Chemistry*, **43**, 8215 (2004).
19. M. Nakayama, S. Konishi, H. Tagashira and K. Ogura, *Langmuir*, **21**, 354 (2005).
20. C. Gabrielli, M. Keddam and R. Torresi, *Journal of the Electrochemical Society*, **138**, 2657 (1991).
21. A. Iyer, J. Del-Pilar, C. K. King'ondou, E. Kissel, H. F. Garces, H. Huang, A. M. El-Sawy, P. K. Dutta and S. L. Suib, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 6474 (2012).
22. D. M. Smilgies, *Journal of applied crystallography*, **42**, 1030 (2009).
23. A. T. D'Agostino, *Analytica Chimica Acta*, **262**, 269 (1992).
24. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons (2000).
25. R. Vittal and H. Gomathi, *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 10135 (2002).
26. J. F. Rusling and D. J. Howe, *Inorganica Chimica Acta*, **226**, 159 (1994).
27. M. M. Jakšić, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **243**, 21 (1988).
28. S. Wu, Z. Yin, Q. He, G. Lu, Q. Yan and H. Zhang, *The Journal of Physical*

- Chemistry C*, **115**, 15973 (2011).
29. M. Ghaemi, L. Khosravi-Fard and J. Neshati, *Journal of Power Sources*, **141**, 340 (2005).
 30. I. J. Suárez, T. F. Otero and M. Márquez, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 1723 (2005).
 31. M. N. Patel, X. Wang, B. Wilson, D. A. Ferrer, S. Dai, K. J. Stevenson and K. P. Johnston, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 390 (2010).
 32. N. Kumagai, T. Sasaki, S. Oshitari and S. Komaba, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **9**, 175 (2006).
 33. M. Nakayama, M. Shamoto and A. Kamimura, *Chemistry of Materials*, **22**, 5887 (2010).
 34. J. E. Post and D. R. Veblen, *Am. Mineral.*, **75**, 5 (1990).
 35. M. Chigane and M. Ishikawa, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **94**, 3665 (1998).
 36. P. S. Nikam and A. B. Nikumbh, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **47**, 400 (2002).
 37. T. Wallin and P. Linse, *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 5506 (1997).
 38. I. Saratovsky, P. G. Wightmann, P. A. Pasten, J.-F. Gaillard and K. R. Poeppelmeier, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 11188 (2006).
 39. R. M. Potter and G. R. Rossman, *Am. Mineral.*, **64**, 1199 (1979).
 40. J. Luo, Q. Zhang and S. L. Suib, *Inorganic Chemistry*, **39**, 741 (2000).
 41. C. M. Julien and M. Massot, *Ionics*, **11**, 226 (2005).
 42. C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach and J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics*, **159**, 345 (2003).

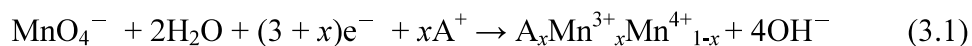
43. F. Bentiss, M. Traisnel and M. Lagrenee, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 41 (2001).
44. M. M. Saleh and A. A. Atia, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36**, 899 (2006).
45. D. S. Wen and B. X. Wang, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **45**, 1739 (2002).

第3章 層状マンガン酸化物のカソード電析と電荷貯蔵過程のEQCM観察

3.1 緒言

様々な多形体を示す二酸化マンガンの中で、*birnessite* は土壌、鉱床、深海底マンガン団塊における重要な成分である。それらは主に中心金属イオンとして Mn^{4+} カチオンを含む陵を共有した MnO_6 八面体から構成される二次元層状物質である。 Mn^{4+} イオンの一部が Mn^{3+} イオンに置換されることで Mn 酸化物層に正味の負電荷が生じ、主に水和アルカリ金属カチオンのインターカレートにより電気的中性条件を保つ。

我々は MnO_4^- 水溶液からのカソード還元により薄膜形態の *bitnessite* 型層状 Mn 酸化物を電気化学的に形成する手法を見出した¹⁾。析出反応は次の一般式により示される。



析出機構は Mn 酸化物のカソード形成と同時に生じる電解質カチオン(A^+)の自己集合からなる。

birnessite はその高いレドックス活性や電気化学的可逆性のため、スーパーキャパシタやバッテリーなどの電気化学エネルギー貯蔵デバイスとして用いられる。水系における Mn 酸化物の疑似キャパシタンスはその形態や結晶構造に依存したプロトンあるいは金属イオンの表面吸着/脱着、およびバルクでのインターカレーション/脱インターカレーションを伴う迅速で可逆的な $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 間のレドックス反応に起因する²⁻⁵⁾。さらに層状酸化物では、物質のすべてを表面とみなすことができる。ナノメートルスケールの固相と細孔の連続的なネットワークは電子とカチオンの迅速な移動と可逆性を可能にすることから、高い疑似キャパシタンスを示すことが報告されている⁶⁻⁸⁾。キャパシタ用電極材料の開発に

において、電荷貯蔵メカニズムの解明は学術的および商業的に注目されている。いくつかの研究は EQCM 測定による MnO_2 の電気化学挙動の追跡に焦点をあてている。Špičák らは、 MnO_2 の電位サイクルに伴う水の含有に関して EQCM を用いて調査したことを報告した⁹⁾。Chu らは、 HCO_3^- あるいは HPO_4^- 存在および非存在下の Na_2SO_4 電解液中における非晶質の Mn 酸化物の電位サイクルにおいて EQCM 測定を行うことで、充放電に伴う Mn^{2+} の溶出に対する抑制効果を調査した¹⁰⁾。結果として、非晶質の Mn 酸化物の充電/放電における電位窓が HCO_3^- あるいは HPO_4^- の添加により拡大することを提案した。

本研究では、5 つの異なるアルカリ金属カチオンを含む MnO_4^- 水溶液中でのカソード還元により *birnessite* 型層状 Mn 酸化物を作製した。電析時および得られた薄膜の電位サイクル時の質量変化を EQCM 測定により追跡することで、その電析および電荷貯蔵メカニズムを考察した。また、得られた薄膜の結晶性を Mn 酸化物中の共存カチオンおよび水分子の含有量に関連して議論した。

3. 2 実験

3. 2. 1 試料および試料ガス

全ての試薬はさらなる精製をすることなく特級試薬をそのまま用いた。過マンガン酸(IV)カリウム(KMnO_4 , 99.9 %), 塩化リチウム(LiCl , 99.9 %), 塩化ナトリウム(NaCl , 99.5 %), 塩化カリウム(KCl , 99.5%), 塩化ルビジウム(RbCl , 95 %), および塩化セシウム(CsCl , 99.9 %)は和光純薬工業から購入した。すべての電解液は二回蒸留した水を用いて調製し、使用する直前に精製窒素ガス(北九州日酸株式会社)を 20 分間バブリングすることにより脱酸素を行った。

3. 2. 2 電気化学実験

電気化学実験は室温でポテンショ/ガルバナスタット(HZ-5000, 北斗電工)を用いて一般的な三電極セル中での電極電位の制御により行った。多結晶白金板(表面積 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$, 厚さ 0.5 mm , 純度 99.98% , Niraco)は作用極および対極として用いられた。参照電極には $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{sat.KCl}$ 電極を適用した。各実験を行う前に, 多結晶白金板は塩酸で 10 分間超音波洗浄し, その後, 蒸留水で 5 分間に洗浄した。電析時に使用した電解液は $50 \text{ mM M}^+\text{Cl}$ ($\text{M}^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{and Cs}^+$)を含む 2 mM KMnO_4 水溶液である。各電解液中において, 0 V で通過電流量が 140 , あるいは 500 mC/cm^2 になるまで定電位電解を行った。電析後, 得られた薄膜被覆電極を十分に水洗して不純物を取り除き, 1 時間以上の真空乾燥を行った。その後, 作製した薄膜を各種実験および測定に供した。

3. 2. 3 キャラクターゼーション

(1) 電気化学水晶振動子マイクロバランス法

電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)測定はポテンショ/ガルバナスタット(HZ-5000, 北斗電工)と接続した QCM コントローラ(HQ-101B, 北斗電工)を用いて行った(Fig. 2-1)。作用面積 0.07 cm^2 の 10 MHz 白金電極水晶振動子(HX-Q1=10M, 北斗電工)を作用極として用いた。電極上の単位面積あたりの質量変化は Sauerbrey の式($\Delta f = -K\Delta m$)より振動周波数の変化から算出した。ここで, Δf は振動周波数の変化量, Δm は電極の質量変化量である。定電流電解法による Ag の析出実験での校正により感度係数 K は $3.2 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{g}$ と算出された¹¹⁾。

(2) サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリーでは、EQCM 測定で用いた装置をそのまま用いた。作用極には上記で白金電極水晶振動子上に作製した薄膜を用いた。0.5 M Na₂SO₄ 水溶液を電解液とし、電位域 0~+0.8 V, 掃引速度 20 mV/s で測定を行った。

(3) X 線回折法

X 線回折(XRD)は CuK α 放射(40 kV, 40 mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$)を備えた X 線回折装置(Ultima IV, Rigaku)を用いて 1°min^{-1} のスキャン速度で、 2θ 値域を 1 から 50° とし測定を行った。試料は各種実験で得られた薄膜被覆電極を用いた。X 線強度は計数値の大小で表され、回折 X 線のピーク角度位置 θ と X 線波長 λ より、Bragg 条件：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

によって、X 線を反射(回折)した原子面の間隔 d を知ることができる。ここで、 d = 結晶格子面間隔、 λ = 特性 X 線の波長、 θ = Bragg 角である。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 カソード法によるマンガン酸化物の電気化学形成

(1) 電流-時間曲線

Fig. 3-1 は LiCl(a), NaCl(b), RbCl(d), および CsCl(e)を含む 2 mM KMnO₄ 水溶液中における 0 V の定電位電解により得られた時間-電流曲線を示す。全ての電解液で電流応答は初期に最大のカソード電流値を示し、その後、一定の電流値

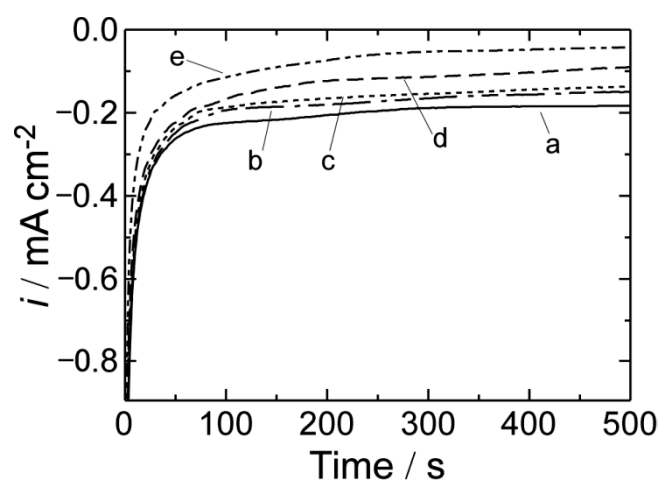


Fig. 3-1. Chronoamperometric curves for cathodic deposition of MnO_x in a 2 mM $KMnO_4$ solution containing 50 mM (a) LiCl, (b) NaCl, (c) KCl, (d) RbCl, and (e) CsCl at 0 V.

になるまで漸近的に減少した。初期に最大を示した電流は電気二重層の充電によるものであり、その後の電流応答は MnO_4^- の還元起因するものである。電流応答の減少は電極近傍の MnO_4^- の還元による濃度勾配の形成と拡散層の広がり起因する。定常状態電流、つまり析出の反応速度は MnO_4^- の濃度が同じであるにも関わらず、各電解液で異なることがわかる。カソード反応における電流応答の大きさは $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ の順に大きく、イオンサイズの減少に伴い増加した。イオン半径は $\text{Li}(0.060 \text{ nm}) < \text{Na}(0.095 \text{ nm}) < \text{K}(0.133 \text{ nm}) < \text{Rb}(0.148 \text{ nm}) < \text{Cs}(0.169 \text{ nm})$ である¹²⁾。この結果は過マンガン酸イオンからの MnO_2 のカソード形成において直接的に共存イオンが影響することを示唆する。

(2) 電気化学水晶振動子マイクロバランス

Fig. 3-2 は Fig. 3-1 と同じ条件でのカソード電解時の EQCM 測定によりそれぞれ得られた通過電気量に対する質量変化を示す。Li(a), Na(b), K(c), Rb(d), および Cs(e) 存在下の全てで、質量は通過電気量に対して直線的に増加している。これは電極基板上にマンガン酸化物が析出したことを示す。直線領域の勾配から見積もられた電子 1 mol あたりの質量変化(i.e. モラーマス)を Table 3-1 に示す。 MnO_4^- の電気化学還元による化学量論的な MnO_2 分子の形成が電流効率 100 % の 3 電子反応($\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$)に基づくとき、モラーマスの理論値は 28.98 g/mol of electrons である。実験値(Table 3-1)と理論値の違いは各電解液中で得られたマンガン酸化物が化学量論的ではなく、共存させたアルカリ金属イオンに依存して MnO_2 よりも大きい式量を有することを示す。これは、電解液中の共存カチオンおよび水分子が電析時に酸化物中に含有されたためと考えられる。各電解液中におけるモラーマスは $\text{Li} > \text{Rb} \cong \text{K} \cong \text{Cs} > \text{Na}$ の順に減少しており、Li 存在下において最大を示した。しかし、カチオンの原子

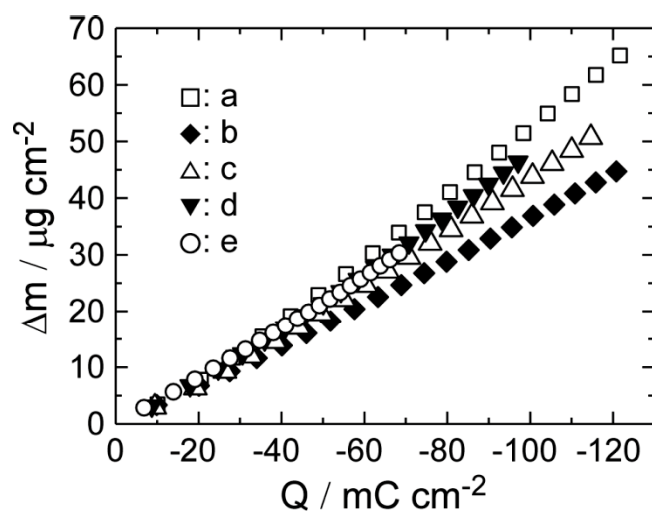


Fig. 3-2. Plots of the mass change versus the electrical charge consumed for the cathodic polarization at 0 V in a 2 mM KMnO₄ solution containing 50 mM (a) LiCl, (b) NaCl, (c) KCl, (d) RbCl, and (e) CsCl.

TABLE 3-1. EQCM data on the cathodic deposition with various coexisting cations.

Coexisting cation	$\Delta m / \Delta C$ (g / mol of electrons)	$\Delta m - m(\text{MnO}_2) / \Delta C$ (g / mol of electrons)
Li ⁺ (Mw=6.9)	52.0	23.0
Na ⁺ (Mw=23.0)	36.1	7.1
K ⁺ (Mw=39.1)	43.3	14.3
Rb ⁺ (Mw=85.5)	44.3	15.3
Cs ⁺ (Mw=132.9)	41.8	12.8

量は Li^+ (6.9)で最も小さい。加えて、 K^+ 、 Rb^+ と Cs^+ では、それぞれの原子量が大きく異なるにも関わらず、モラーマスの値は近似した。アルカリイオンの水合度は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ の順に減少する¹³⁾。これより、共存カチオンの違いによるモラーマスの違いは、カチオン含有量の違いのみではなく、水分子の含有量の違いも反映した結果と考えられる。後述するように、 Na^+ 存在下では析出過程におけるマンガン酸化物中への Na^+ の含有が生じない。そのため、モラーマスが最小値を示したと考えられる。

3. 3. 2 カソード法で作製したマンガン酸化物の結晶構造

(1) X線回折パターン

Fig. 3-3 は 50 mM LiCl (a), NaCl (b), KCl (c), RbCl (d), そして CsCl (e)を含む 2 mM KMnO_4 水溶液中において 0 V の定電位印加により得られた薄膜の XRD パターンである。2つの回折ピークが Li と K 存在下では 12.3° , 24.9° に、Rb では 12.1° と 24.6° に、Cs では 11.7° と 23.7° に観測された。これらの等間隔な回折パターンは層構造の形成を示す。それゆえ、得られた Mn 酸化物は *birnessite* 型であり、観測されたピークはその 001 面と 2次から 7次の回折に帰属される。Li と K 存在下で得られた薄膜では、回折ピーク的位置が一致しているのに対し、Rb および Cs 存在下では、それらが全体的に低角度側にシフトしている。001 面の回折ピークの格子定数は層状 Mn 酸化物の層間距離(d_{001})に対応していることから、回折ピーク的位置の違いは得られた薄膜の層間スペースの違いを表している。Bragg 式より、層間距離はそれぞれ 0.72(Li と K 共存), 0.73(Rb 共存), および 0.75(Cs 共存) nm と見積もられた。このとき、層間は共存カチオンと水分子に占有されている¹⁴⁾。Li と K 存在下では、Mn 酸化物層は Li^+ (0.06 nm in radius)や

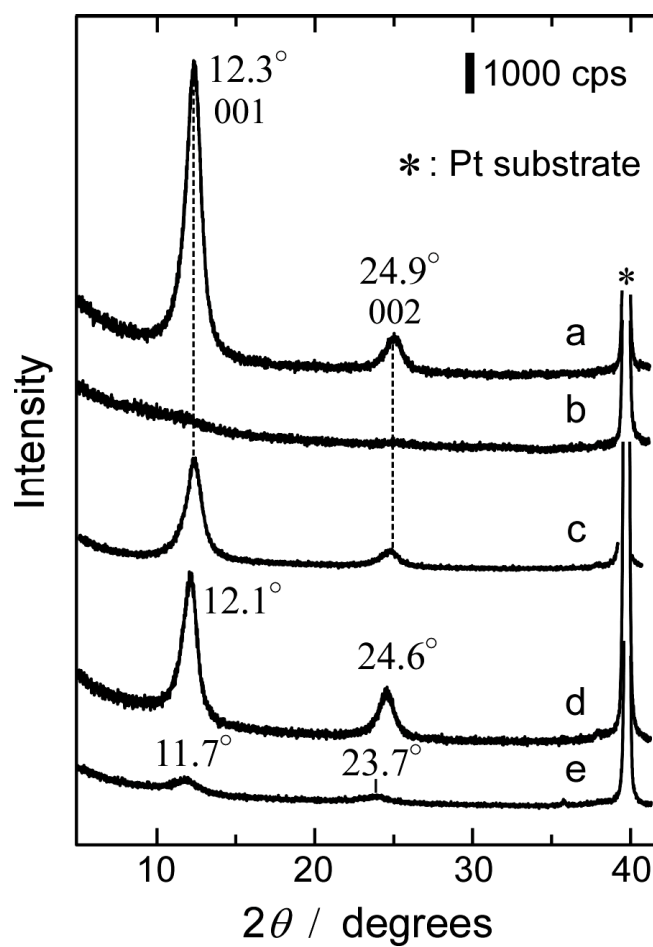


Fig. 3-3. XRD patterns of the films obtained from 2 mM KMnO_4 solution containing 50 mM (a) LiCl , (b) NaCl , (c) KCl , (d) RbCl , and (e) CsCl at 0 V.

K^+ (0.133)よりもサイズの大きい水分子(0.28 nm)により支えられると考えられる。一方、 Rb^+ および Cs^+ のイオン半径はそれぞれ 0.148 と 0.169 nm であり、イオンサイズが水分子よりも大きいことから、結果として層間スペースの拡大が生じたと考えられる。この事実は、共存カチオンがカソード還元で作製した Mn 酸化物の層間にインターカレートしていることを裏付ける。Na 存在下では、ほぼ非晶質の薄膜が形成された。同様の挙動は水熱合成により得られた *todorokite* 型 Mn 酸化物においても報告された¹⁵⁾。

00l 面の回折強度は酸化物層の c 軸方向の積層の規則性/不規則性に影響されることから^{16,17)}、ピーク強度は結晶性を表す。

Mn 酸化物の 001 面におけるピーク強度は $Na \ll Cs < K < Rb < Li$ の順に増加し、これは Table 3-1 のモラーマスの順と一致する。この結果は、*birnessite* の結晶性が Mn 酸化物層間に存在する共存カチオンおよび水分子の量が多いほど向上することを示唆する。

Fig. 3-4 に各共存カチオンのイオン半径に対する Fig. 3-3 で得られた各薄膜の層間距離のプロットを示す。縦の破線と横軸の交点は水分子の 1/2 のサイズに対応する。Fig. 3-3 より Rb および Cs 存在下で得られた薄膜では、Mn 酸化物層は共存カチオンにより支えられることから、得られた層間距離はイオンサイズおよび Mn 酸化物層の厚みを直接的に反映した値であると考えられる。これより、水分子、 Rb^+ 、 Cs^+ のプロット点より得られた直線の切片はカソード還元で得られた *birnessite* の Mn 酸化物層の結晶学的厚みに該当すると考えられ、0.58 nm と見積もられた。この値は化学合成により得られた *birnessite* における Mn 酸化物層の厚み(0.45 nm)よりも大きい¹⁴⁾。

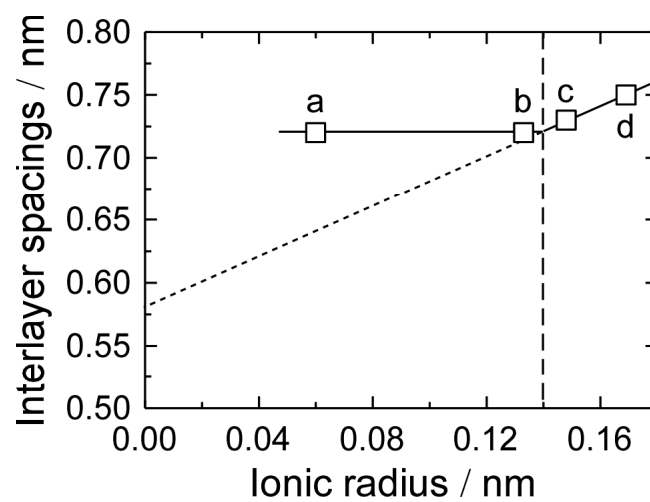


Fig. 3-4. The interlayer spacings of the films deposited at 0 V from 2 mM KMnO_4 solutions containing 50 mM (a) LiCl, (b) KCl, (c) RbCl and (d) CsCl as a function of the ionic radius.

3. 3. 3 層状マンガン酸化物の電気化学特性

(1) サイクリックボルタモグラム

Fig.3-5 は 0.5 M Na₂SO₄ 電解液中において電位をサイクルさせたときの K 存在下で得られた *birnessite* 薄膜(K/MnO₂)の *i*-E 曲線を示す。アノード電流と 0 ~ +0.4 V の電位領域におけるカソード電流はサイクル数の増加に伴い減少し, +0.5 ~ +0.8 V のカソード電流は増加した。40~50 サイクルにおいて, 電流応答は一定となり, 定常状態に達した。定常状態では, キャパシタに特有な矩形の応答が観測され, これはマンガン酸化物中の Mn³⁺/Mn⁴⁺間の電位に依存しない連続的なレドックス反応に由来する。

(2) 電気化学水晶振動子マイクロバランス

Fig.3-6 は Fig. 3-5 の電位サイクルに伴う周波数変化である。周波数はアノード掃引(実線矢印)に伴い増加し, カソード掃引(破線矢印)に伴い減少した。しかし, 周波数は全体的にサイクルを重ねるごとに徐々に減少しており, これは電極活物質の質量の増加を示す。この結果は, CV サイクルを重ねることで Mn 酸化物層の負電荷に対する電荷補償カチオンが電析直後の K⁺からより水和度の大きい電解液中の Na⁺へと徐々に変化し, Mn 酸化物中の水分子の含有量が増加したことに起因すると考えられる。最終的に周波数の変化は一定となり, サイクル毎に一定値で折り返した。これは, 0~+0.8 V の電位領域において CV サイクルの間に生じる Mn 酸化物の変化が可逆的であることを示す¹⁰⁾。

Fig. 3-7A は Fig. 3-5 と 3-6 より得られた定常状態の K/MnO₂ 薄膜の CV 応答とそれに伴う質量変化である。*m*-E 曲線において, アノードおよびカソード掃引に伴う質量の損失および増加がそれぞれ観測された。これは酸化/還元反応に伴

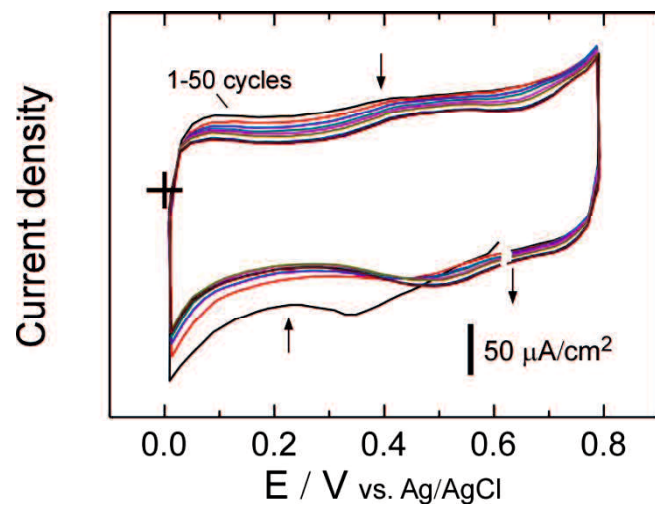


Fig. 3-5. Cyclic voltammogram of the K-birnessite/QCM electrode in a 0.5 M Na_2SO_4 solution at a potential scan rate of 20 mV/s

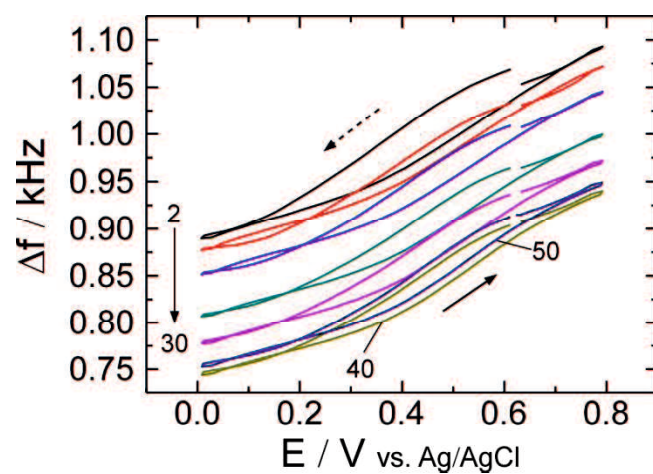


Fig. 3-6. Frequency change of the K-birnessite/QCM electrode in a 0.5 M Na_2SO_4 solution at a potential scan rate of 20 mV/s

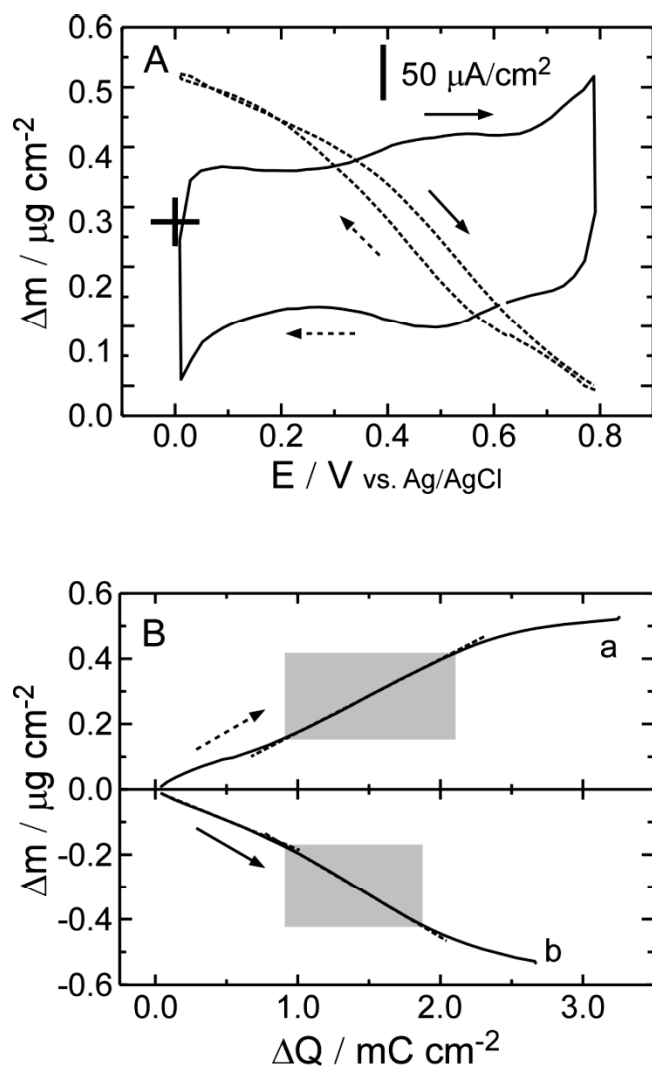


Fig. 3-7. (A) Steady-state CV and mass change of the K-birnessite/QCM electrode in a 0.5 M Na₂SO₄ solution and (B) plots of the mass change vs. the charge change during (a) anodic scan and (b) cathodic scan.

うマンガン酸化物格子からの/への電解質カチオンの脱インターカレート/インターカレートに起因する。Fig. 3-7B はアノード(a)およびカソード(b)掃引時の通過電気量に対する質量変化量のプロットを示す。アノードおよびカソード掃引時とともに、質量は $1.0\sim 2.0 \text{ mC/cm}^2$ の範囲において通過電気量に対して直線性を示した。直線領域では、電解質カチオンのインターカレートあるいは脱インターカレートが一定速度で生じていると考えられる。これより直線領域の勾配から、アノードおよびカソード過程における電子 1 mol あたりの質量変化はそれぞれ、 21.6 と $24.9 \text{ g/mol of electrons}$ と見積もられた。得られた値は Na^+ の原子量 (23.0 g) とよく一致する。この結果は、Mn 酸化物の酸化/還元において、水分子あるいは他のイオンの正味の移動は起こらず、層間への/からの Na^+ イオンの移動のみが生じることを示唆する。

3. 4 結言

本研究において、我々は 5 つの異なる電解質カチオンを含む MnO_4^- のカソード還元により *birnessite* 型層状 Mn 酸化物を作製し、その電析過程および得られた薄膜の電荷貯蔵メカニズムを調査した。*birnessite* の形成は共存カチオンおよび水分子の含有を伴い、それらの含有量は共存カチオンの違いにより異なることが明らかになった。電位サイクルにおける EQCM 測定より得られた質量変化は *birnessite* の酸化/還元反応において、水分子あるいは他のイオンの正味の移動は起こらず、Mn 酸化物層間への/からの電解質カチオンの移動のみが生じることを示した。

参考文献

1. M. Nakayama, M. Nishiyama, M. Shamoto, T. Tanimoto, K. Tomono and R. Inoue, *Journal of the Electrochemical Society*, **159**, A1176 (2012).
2. Q. Lu and Y. Zhou, *Journal of Power Sources*, **196**, 4088 (2011).
3. K. Kuratani, K. Tatsumi and N. Kuriyama, *Crystal Growth & Design*, **7**, 1375 (2007).
4. S. C. Pang, M. A. Anderson and T. W. Chapman, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 444 (2000).
5. L. Athouel, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Belanger and T. Brousse, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 7270 (2008).
6. J. W. Long, L. R. Qadir, R. M. Stroud and D. R. Rolison, *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 8712 (2001).
7. T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, A2171 (2006).
8. S. Devaraj and N. Munichandraiah, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 4406 (2008).
9. P. Špičák, M. Sedlaříková, M. Zatloukal, V. Novák, J. Kazelle and J. Vondrák, *J Solid State Electrochem*, **14**, 2139 (2010).
10. Y.-H. Chu, C.-C. Hu and K.-H. Chang, *Electrochimica Acta*, **61**, 124 (2012).
11. C. Gabrielli, M. Keddam and R. Torresi, *Journal of the Electrochemical Society*, **138**, 2657 (1991).
12. E. R. Nightingale, *The Journal of Physical Chemistry*, **63**, 1381 (1959).
13. A. Hugerth and L.-O. Sundelöf, *Biopolymers*, **58**, 186 (2001).
14. J. E. Post and D. R. Veblen, *American Mineralogist*, **75**, 5 (1990).

15. J. Liu, V. Makwana, J. Cai, S. L. Suib and M. Aindow, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9185 (2003).
16. I. Saratovsky, P. G. Wightmann, P. A. Pasten, J.-F. Gaillard and K. R. Poeppelmeier, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 11188 (2006).
17. A. Iyer, J. Del-Pilar, C. K. King'onde, E. Kissel, H. F. Garces, H. Huang, A. M. El-Sawy, P. K. Dutta and S. L. Suib, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 6474 (2012).

第4章 界面活性剤存在下での層状マンガ酸化物薄膜の電解析出

4.1 緒言

Mn 酸化物は MnO_6 八面体ユニットの稜あるいは頂点共有の異なる配列により、多様な結晶構造を有する。中でも、*birnessite* は資源量が豊富であり、安価で環境負荷が小さい。加えて、その特有の触媒、吸着そして、電気化学特性のため、注目されている。*birnessite* の化学合成法は熔融塩法、共沈法、ゾルーゲル法など多数報告されてきた¹⁻³⁾。いずれの場合も、液相から沈殿生成し、熱あるいは水熱処理を経て粉末として形成される。また、Suibらはカチオン性界面活性剤セチルトリメチルアンモニウム(CTA^+)存在下での MnO_4^- と Mn^{2+} の急速な酸化還元反応により、3.1 nm の層間領域を有する有機-無機複合層状ナノ化合物を粉末形態として室温で合成した⁴⁾。しかし、形成された層構造は 100 °C の熱処理により崩壊した。

我々は薄膜形態の *birnessite* を電気化学的に形成する手法を見出した^{5,6)}。この手法は、ゲストカチオンを共存させた Mn(II)イオン水溶液の定電位電解からなり、界面活性剤を鋳型としたメソ構造の遷移金属酸化物を作製する手法とは原理的に異なる⁷⁻¹¹⁾。酸化物の電解析出はナノ構造薄膜の形成における重要な手法であり、①基板上への均一な表面被覆が可能、②作製した薄膜は導電経路が確保されており電極材料に適用する際、導電補助剤やバインダーを必要としない、などの利点がある。電解法による *birnessite* 形成ではゲストカチオンのサイズに合わせて宿主である Mn 酸化物シートが成長するため、汎用性が高い。それゆえ、層構造を任意に制御でき、作製時に嵩高いゲストカチオンのインターカレーションが容易である。

本研究では、種々のカチオン性界面活性剤を共存させた Mn^{2+} イオン水溶液の

アノード電解により界面活性剤/層状マンガ氧化物複合体の合成を試みた。加えて、合成条件を最適化し、作製した薄膜の結晶構造、組成、そして形態に加え、耐熱性を調査した。

4. 2 実験

4. 2. 1 試料および試料ガス

全ての試薬はさらなる精製をすることなくそのまま用いた。硫酸マンガ(II)五水和物(99.9%), セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTACl, 95%), セチルピリジニウムクロリド(CPCL, 99%), ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(DTACl), およびポリエチレン(20)セチルエーテル(Birji 58)は和光純薬工業とAldrich から購入した。上記の界面活性剤の分子構造を Fig. 4-1 に示す。すべての電解液は二回蒸留した水を用いて調製し、使用する直前に精製窒素ガス(北九州日酸株式会社)を 20 分間バブリングすることにより脱酸素を行った。

4. 2. 2 電気化学実験

電気化学実験は室温でポテンショ/ガルバナスタット(Princeton Applied Research model 263A, EG&G, あるいは HZ-5000, 北斗電工)を用いて一般的な三電極セル中での電極電位の制御により行った。インジウム・スズ酸化物(ITO)ガラス電極(表面積 $2.0 \times 0.9 \text{ cm}^2$, 厚さ 1.0 mm, $R=10 \text{ } \Omega \text{ cm}$, 甲子光学工業)を作用極として、多結晶白金板(表面積 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$, 厚さ 0.5 mm, 純度 99.98 %, Niraco)を作用極および対極として用いた。参照電極には Ag|AgCl|sat.KCl 電極を適用した。各実験を行う前に、ITO ガラス電極はアセトンで脱脂後、エタノールと水の混合溶液で、多結晶白金板は塩酸で 10 分間超音波洗浄し、その後、蒸留水で

5分間洗浄した。使用した電解液は各種界面活性剤を含むMnSO₄水溶液である。MnSO₄の濃度は2 mMに固定した。電解後、得られた薄膜被覆電極を十分に水洗して不純物を取り除き、1時間以上の真空乾燥を行った。その後、作製した薄膜を各種実験および測定に供した。

4. 2. 3 焼成処理

焼成処理は電気炉(KDF S70, デンケン)を用いて、炉内温度を1 °C min⁻¹の上昇速度で150, 200あるいは600 °Cまで上昇させた後、4時間保持することで行った。試料は電析により得られた薄膜被覆電極を用いた。

4. 2. 4 キャラクターリゼーション

(1) X線回折法

X線回折(XRD)はCuK α 放射(40 kV, 40 mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$)を備えたX線回折装置(Ultima IV, Rigaku)を用いて1° min⁻¹のスキャン速度で、 2θ 値域を1から50°とし測定を行った。試料は各種実験で得られた薄膜被覆電極を用いた。X線強度は計数値の大小で表され、回折X線のピーク角度位置 θ とX線波長 λ より、Bragg条件：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

によって、X線を反射(回折)した原子面の間隔 d を知ることができる。ここで、 d = 結晶格子面間隔、 λ = 特性X線の波長、 θ = Bragg角である。また、半値幅(FWHM)を基に、Scherrer式にて結晶子の大きさを知ることができる¹²⁾。

$$\text{Crystallite size} = k\lambda / \beta\cos\theta \quad (4.2)$$

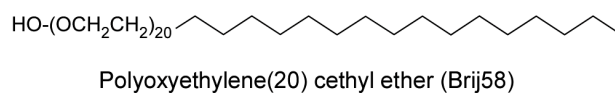
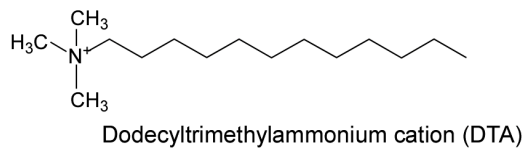
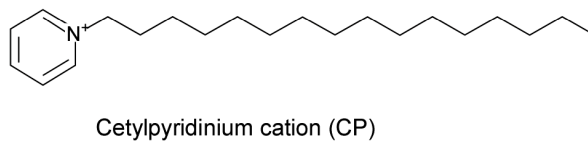
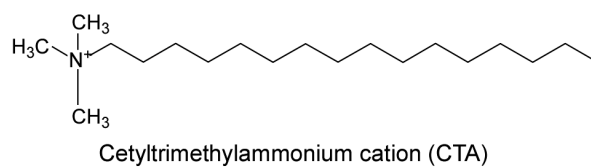


Fig. 4-1. Structures of surfactants used.

ここで、 $k = \text{形状ファクター}(0.89)^{13, 14}$ 、 $\beta = \text{半値幅(rad)}$ である。

(2) X線光電子分光法

X線光電子分光(XPS)スペクトルは、Mg Ka(1253.6 eV)単色源(15 kV, 20 mA)を用いた分光計(JPS-9010MC)によって測定した。ワイドとナローレンジスペクトルは20 eVのパスエネルギーにおいて、チャンネル幅をそれぞれ1.0および0.1 eVとし、測定を行った。結合エネルギー(BE)スケールは、C 1s(284.5 eV)シグナルにより補正した。半定量的な相対原子濃度は、装置のソフトウェアの感度因子を考慮し、ピークエリア比から算出した。

(3) 赤外反射吸収分光法

赤外線吸収スペクトル(FTIR)は、フーリエ変換赤外線分光光度計(FTIR-8400S, 島津製作所)により測定した。白金基板上の析出膜の反射吸収スペクトルは反射装置を用いて80°の入射角で測定した。測定は4600~400 cm^{-1} の波長範囲で、スキャン数を100、分解能を4 cm^{-1} として行われた。バックグラウンド測定には白金板を用い、サンプル測定は電析により作製した薄膜被覆白金電極を使用した。透過スペクトルは、KBr(Nakarai Tesque; IR grade)と混合したペレットを用いて測定した。

(4) 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡観察は加速電圧15 kVで走査型電子顕微鏡(S-4700Y SEM, Hitachi)により測定した。

(5) 透過型電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡観察は電界放射型透過電子顕微鏡(JEM-2010F, 日本電子)により加速電圧 200 kV で測定した。測定試料の作製は以下の通りである。電析により作製した薄膜被覆 ITO ガラス電極に C 蒸着を施した後, FIB(Focused Ion Beam)装置に入れ, Pt を約 1 μm 析出させた。その後, マイクロサンプリング(Mo-Si 支持台)を行い, FIB 加工により断面 TEM 試料を作製した。さらに, Ar イオンミリングで精密加工を行った。FIB 装置には FB-2000C 型(Hitachi), FIB-200 型(feい社)および Xvision 200TB 型(SII ナノテクノロジー)を用いた。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 溶液組成の影響

(1) X線回折パターン

Fig. 4-2A は、150 mM CTACl(a), CPCl(b), DTACl(c)あるいは Brij58(d)を共存させた 2 mM MnSO₄ 水溶液から通過電気量 0.34 C / cm² の条件で作製した各薄膜の XRD(Out of plane)パターンである。アスタリスク(*)は ITO ガラス電極によるピークを示す。Brij58 を用いて作製した薄膜では特徴的な回折ピークは見られず、非晶質であった。これより、非イオン性界面活性剤は Mn 酸化物のナノ構造形成に関与しないことがわかる。CTA⁺, CP⁺と DTA⁺共存下では、層構造に特有な等間隔な回折ピークがそれぞれ 7 つ, 5 つ, あるいは 3 つ観測された。第 2 章で前述したとおり, これらの回折ピークは *birnessite* 型層状マンガン酸化物(δ -MnO₂)の 001 面とその 2 から 7 次(002 ~ 007)の回折に帰属される¹⁵⁾。回折ピークの位置の違いは *birnessite* の層間サイズの違いを表しており, Bragg 式 (式 4.1)より, 層間距離(d_{001})はそれぞれ CTA⁺共存下で 3.1 nm, CP⁺と DTA⁺で 2.4 nm と見積もられた。この CTA⁺存在下での層間距離は他のアルカリ金属や有機アンモニウムカチオン共存下で作製した *birnessite* と比較し, 最大値を示す^{5, 6, 15, 16)}。Mn 酸化物の結晶学的厚み(0.45 nm)¹⁷⁾を考慮すると, Mn 酸化物シート間の広さはそれぞれ 2.65 および 1.95 nm と算出される。CTACl と DTACl の分子サイズはそれぞれ 2.17 と 1.67 nm であることから¹⁸⁾, この結果は, これらの界面活性剤分子が単層の形態で存在しており, Mn 酸化物層に対して垂直配向してインターカレートしていることを示すと考えられる。一方, CPCl の分子サイズは 2.6 nm であり¹⁹⁾, Mn 酸化物シートに対して斜めに配向して, 導入されていることが推察される。

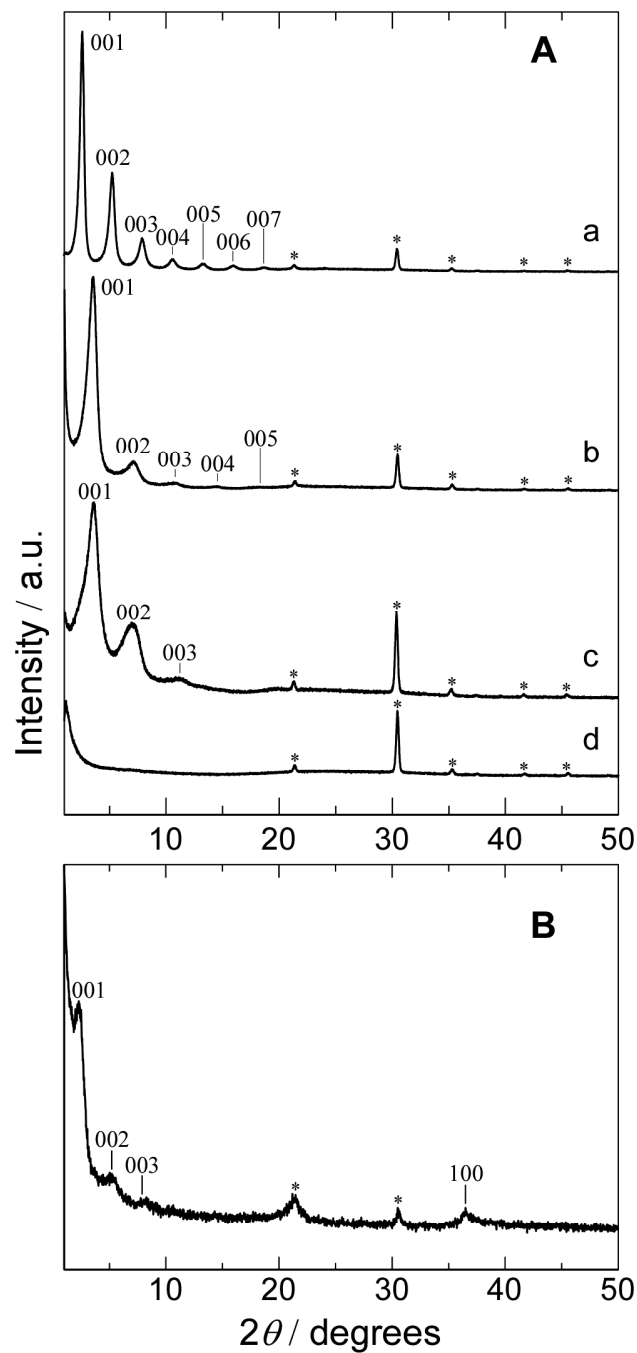


Fig. 4-2. (A) XRD patterns of the films obtained from 2 mM MnSO₄ solutions containing 150 mM of (a) CTACl, (b) CPCl, (c) DTACl, and (d) Brij 58 by applying a constant potential of +1.0 V. (B) In-plane XRD pattern of film a in part A.

CTA⁺共存下では、CP⁺あるいはDTA⁺共存下よりも回折ピークが高次まで観測され、加えて、それらのピークはシャープである。それを反映して Scherrer 式 (式 4.2)より、Mn 酸化物の 001 方向の結晶子サイズは CTA⁺, CP⁺と DTA⁺共在下でそれぞれ 18.6, 8.7 および 6.6 nm と見積もられた。上記の結果から、CTA⁺共在下で得られた薄膜は CP⁺や DTA⁺よりも高結晶性である。

CTA⁺共存下で作製した薄膜(Fig. 4-2A (a))の In-plane XRD パターンを Fig. 4-2B に示す。2 θ = 36.5°に見られるピークは Mn 酸化物の内部シートの 100 面の回折に帰属され^{20, 21)}, Fig. 4-2A の XRD パターンにおいて同様のピークは観測されない。これは、各 Mn 酸化物層が結晶化していることを示す。一方、Mn 酸化物の 00 l 面に帰属される回折ピークは相対的にピーク強度が減少しており、Mn 酸化物層が電極表面に対して水平に配向していることを示す。

(2) X 線光電子分光スペクトル

Fig. 4-3 に CTA⁺共存下で作製した薄膜のワイドスケール(A), Mn 2p 領域(B), O 1s 領域(C), N 1s 領域(D)そして Cl 2p 領域(E)の XPS スペクトルをそれぞれ示す。Fig. 4-3A において Mn 酸化物に由来する Mn 2p (653.0, 641.2 eV), O 1s (528.7 eV)そして Mn 3s (84.3 eV)に帰属されるピークが検出された。O 1s スペクトルにおいて、O²⁻ (528.7 eV)に帰属されるピークは OH⁻ (530.2 eV)あるいは H₂O (532.1 eV)に帰属されるピークよりも大きく²²⁾, 薄膜は主に酸化物で構成されていることが分かる。N 1s 領域における 401.6 eV のピークは正に帯電した窒素イオンに帰属され^{23, 24)}, 作製した酸化物薄膜が CTA⁺イオンを含有していることを示す。また、ワイドスケールにおいて Cl 2s (256 eV)に帰属されるピークと共に Cl 2p 領域で Cl 2p_{1/2} (197.8 eV)と Cl 2p_{3/2} (196.3 eV)に帰属されるダブルットのピークが検出されたことから Mn 酸化物中に Cl⁻イオンの存在を確認した^{24, 25)}。これ

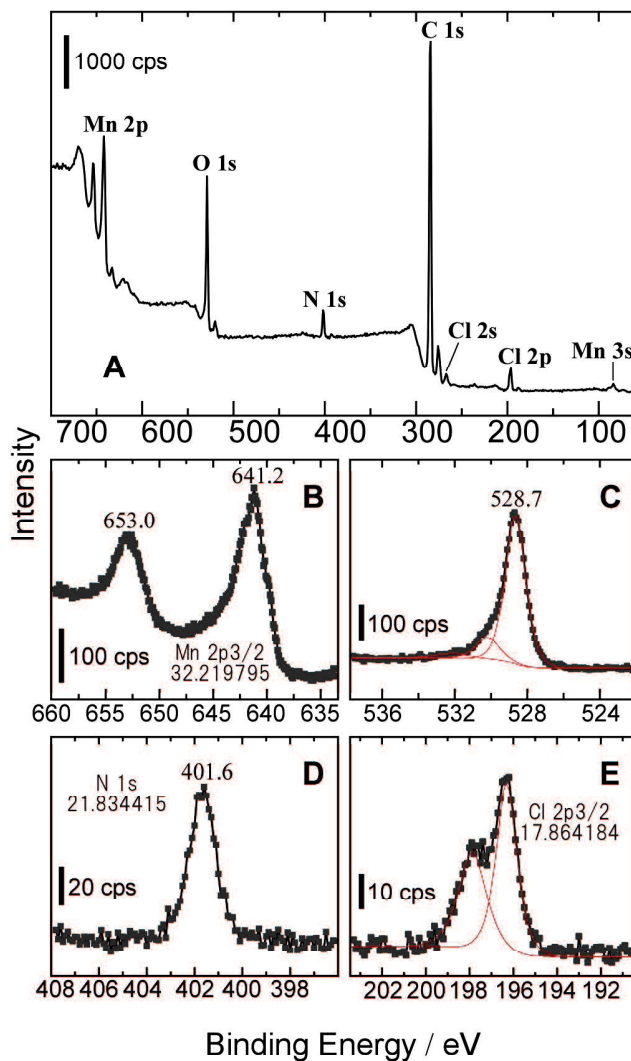


Fig. 4-3. XPS spectra of the film in the energy regions of (A) all, (B) Mn 2p, (C) O1s, (D) N1s, and (E) Cl 2p. The film was obtained from a 2 mM MnSO₄ solution containing 150 mM CTACl.

より、界面活性剤は Mn 酸化物層の負電荷量に対して過剰に層間に導入しており、電荷補償カチオンとしてのみでなく、その疎水性相互作用により Cl⁻イオンを対イオンとした分子としてもインターカレートしていることが考えられる。N 1s, Cl 2p_{3/2} および Mn 2p_{1/2} に帰属されるピークのエリア比と感度より、Cl/Mn および N/Mn の原子比率はそれぞれ、0.42 および 0.74 と見積もられた。これより、Mn 酸化物の負電荷に対する電荷補償カチオン(CTA⁺)としての存在割合は 0.32 (= N/Mn - Cl/Mn) と計算される。

(3) 赤外反射吸収スペクトル

Fig. 4-4 と 4-5 は、KBr ペレット中の CTACl, および CPCI の粉末(a)と CTA⁺, および CP⁺共在下で得られた薄膜(b), それぞれの FTIR スペクトルである。

Fig. 4-4 の CTACl 粉末では、3017, 2926, 2852, 1469, 964, 914, および 721 cm⁻¹ に鋭いピークが観測された。これらの吸収はそれぞれ CTACl 分子中の CH₃ 基の C-H 逆対称伸縮振動, CH₂ 基の C-H 逆対称伸縮振動, C-H 対称伸縮振動, C-H 面内変角はさみ振動, および C-N 逆対称伸縮振動, C-H 変角振動と C-H 変角横ゆれ振動に帰属される²⁶⁻²⁸⁾。CTA⁺共存下で作製した薄膜において、上記の CTA⁺ イオンに由来するピークが観測された。加えて、1647 と 634 cm⁻¹ に新たなピークが観測された。1647 cm⁻¹ のピークは水分子の O-H 変角振動に帰属され²⁶⁾, 作製した薄膜が水和物であることを示す。一方、634 cm⁻¹ のピークは MnO₂ の Mn-O 伸縮振動に帰属され、Mn 酸化物が電気化学形成したことが分かる²⁹⁾。以上の結果より、CTA⁺共存下で作製した薄膜は Mn 酸化物とカチオン性界面活性剤の複合体 (以後、CTA/MnO₂ と略記する) である。CH₃ 基の C-H 逆対称伸縮振動 および C-N 逆対称伸縮振動に帰属される 3107 および 964 cm⁻¹ のピーク強度比は CTACl 粉末と比較し、CTA/MnO₂ で明らかに減少している。これらの -N⁺(CH₃)₃

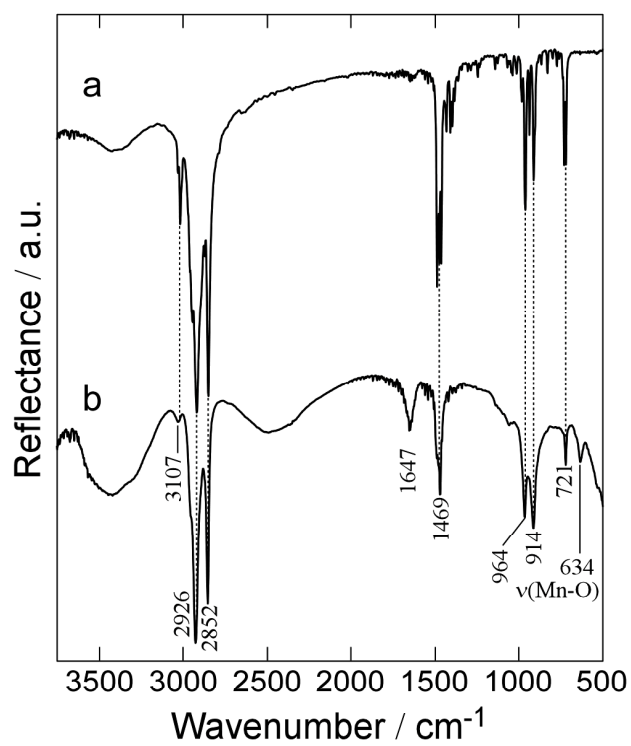


Fig. 4-4. FTIR spectra of (a) the CTACl reagent in a KBr pellet and (b) the electrodeposit film from a 2 mM MnSO_4 solution with 150 mM CTACl.

に関するスペクトル変化は Mn 酸化物表面と CTA⁺イオンの親水部との間に相互作用が生じることを示唆する²⁸⁾。

Fig. 4-5 では、CPCI 粉末において、CTACl 粉末で観測されたピークに加え、3067, 1635, 1489, 769, および 686 cm⁻¹ に振動吸収が観測された。これらのピークは CPCI 分子中のピリジン環の振動に由来する^{30, 31)}。CP⁺共存下で作製した薄膜において、上記の CP⁺イオンに由来するピークが観測された。加えて、534 cm⁻¹ に新たなピークが観測された。このピークは MnO₂ の Mn-O 伸縮振動に帰属されるが、CTA/MnO₂ のそれよりもブロードであり、形成された酸化物結晶の不規則性を反映した結果と理解される³²⁻³⁴⁾。以上の結果より、CTA⁺共存下と同様に CP⁺と Mn 酸化物の複合体（以後、CP/MnO₂ と略記する）が電気化学形成したことは明らかである。ピリジン環の振動に帰属される 1635cm⁻¹ のピーク強度比は CPCI 粉末と比較し、CP/MnO₂ で増加している。ピリジン環に関するスペクトルの変化はマンガン酸化物表面に対し、CP⁺分子内のピリジン環部分が垂直配向していることを示唆する。

(4) 走査型電子顕微鏡写真

Fig. 4-6 は、ITO ガラス電極上に作製した CTA/MnO₂ 薄膜の表面の SEM 像である。Mn 酸化物が電極上に均一に形成されており、層構造に特有なシート状のモルフォロジーが観測された。この平滑な表面は電析により得られた層状 Mn 酸化物に特有である¹⁵⁾。

(5) 透過型電子顕微鏡写真

Fig. 4-7 は ITO ガラス電極上に作製した CTA/MnO₂ 薄膜の断面の TEM 像である。図にみられる黒色の縞模様は Mn 酸化物シート、白色の縞模様は CTA⁺

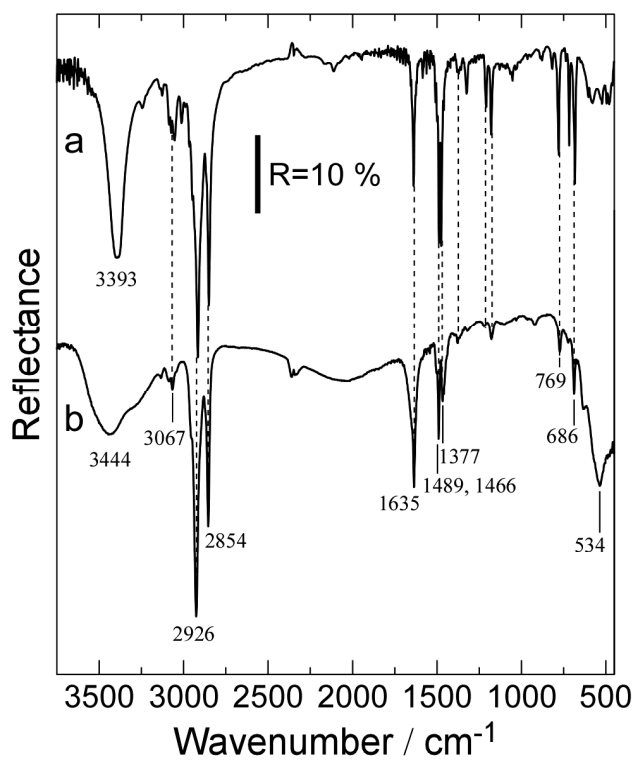


Fig. 4-5. FTIR spectra of (a) the CPCl reagent in a KBr pellet and (b) the electrodeposited film from a 2 mM MnSO₄ solution with 150 mM CPCl.

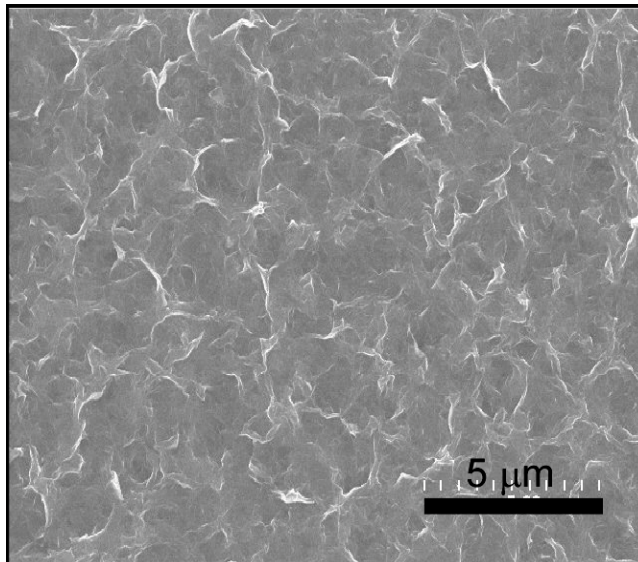


Fig. 4-6. Top-surface SEM image of electrodeposited CTA/MnO₂ film.

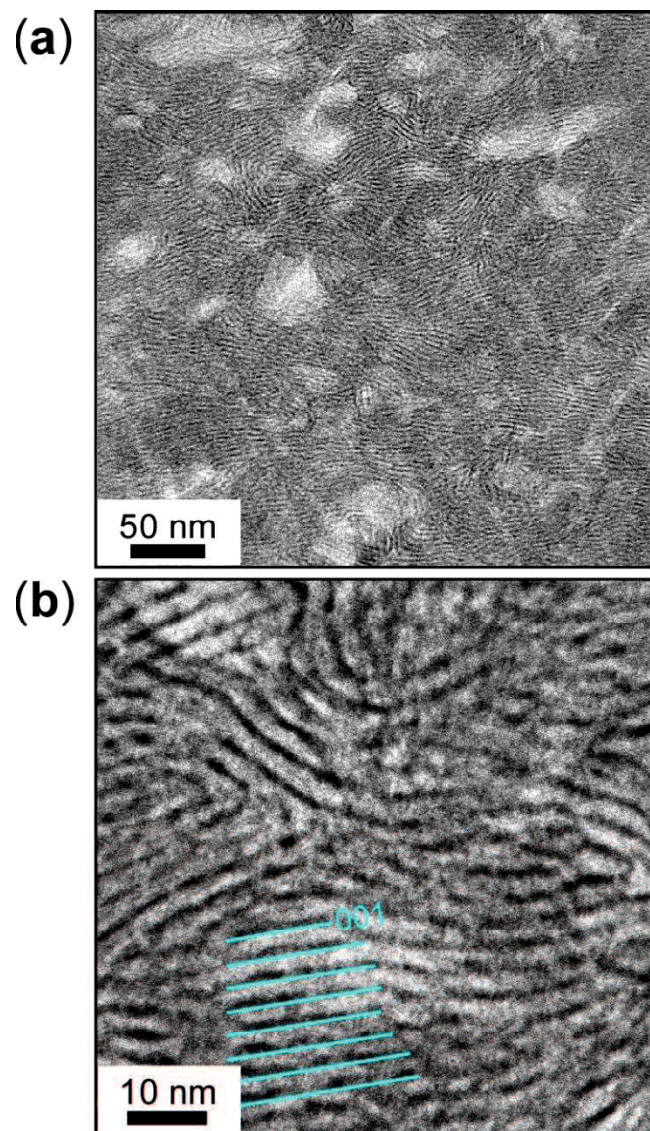


Fig. 4-7. Cross-sectional TEM images of electrodeposited CTA/MnO₂ film.

イオンが集積した有機相に対応し、Mn 酸化物の電気化学的な多層形成を示す等間隔の縞模様が広領域で観察された図の 001 面より、層間距離は 3 nm と見積もられ、これは Fig. 4-2 の XRD パターンより得られた値と良く一致する。

4. 3. 2 界面活性剤濃度の影響

(1) X 線回折パターン

Fig.4-8 は、濃度範囲 0.5(a)~300 mM(e)の CTACl(A)あるいは DTACl(B)を共存させて作製した各薄膜の XRD パターンである。アスタリスク(*)は ITO ガラス電極によるピークを示す。CTA⁺と DTA⁺共存下でそれぞれ 5 および 50 mM 以上からピーク強度が大きく、等間隔な回折ピークが観測され、層状 Mn 酸化物の形成を示す。それ未満の濃度では、回折ピークの強度は小さく幅広いことから低結晶性の Mn 酸化物が形成したと考えられる。CTACl と DTACl のバルク溶液中における臨界ミセル濃度(cmc)はそれぞれ 1.3 と 22.4 mM である^{35,36)}。層状 Mn 酸化物が形成したときの界面活性剤濃度は cmc より高く、かつ CTA⁺と DTA⁺共存下で異なる。このことから、層状 Mn 酸化物の形成が共存カチオン濃度よりもむしろ、界面活性剤の会合体形成と関連していることが示唆される。CTA⁺と DTA⁺共存下でともに界面活性剤濃度の増加に伴い、層状 Mn 酸化物の最も低角度(001 面)の回折ピークは低角度側へシフトした。回折ピークの位置の違いは *birnessite* の層間サイズの違いを表しており、界面活性剤濃度を増加させることで層間スペースが拡張することは明らかである。回折ピークは CTA/MnO₂ と DTA/MnO₂ でそれぞれ 150 および 50 mM において最も強度が大きくシャープであり、それより高濃度では強度が減少し、ブロードニングした。この挙動を反映して、Scherrer 式 (式 4.2)より算出した CTA/MnO₂(A)の 001 方向の結晶子サイズは 11.7

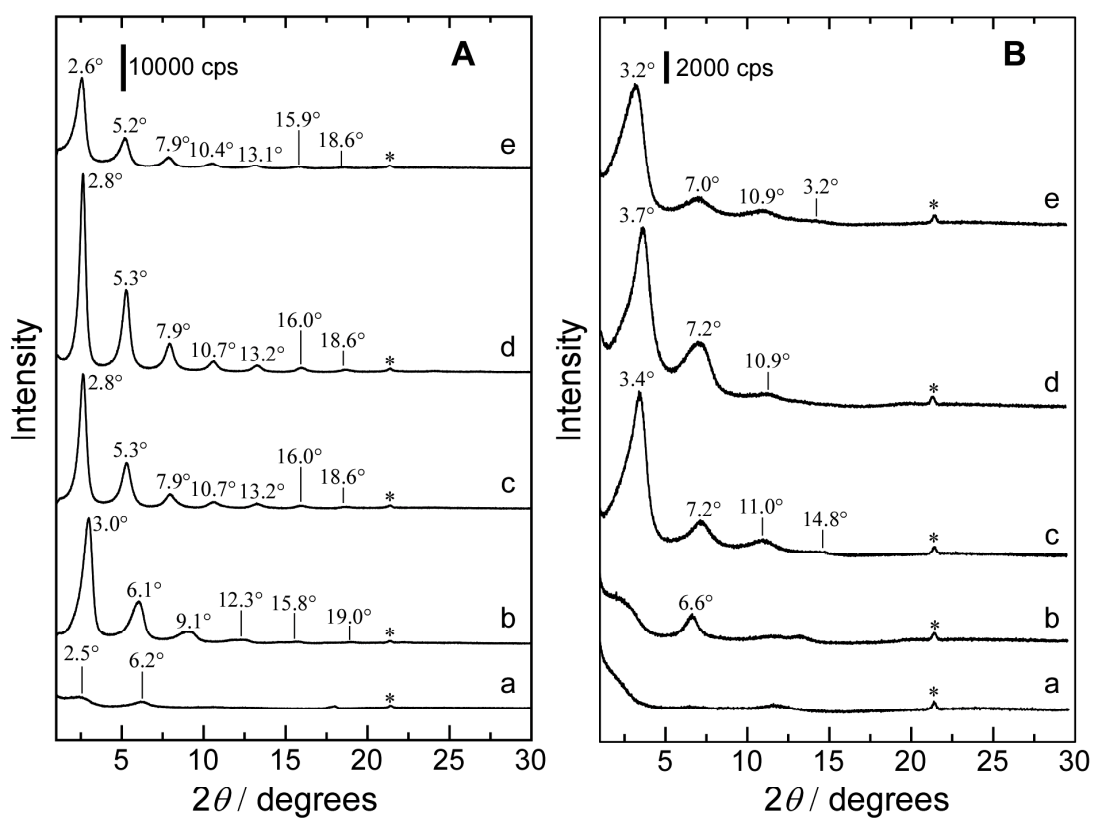


Fig. 4-8. XRD patterns of the Mn oxide films deposited from 2 mM MnSO_4 solutions containing (A)CTA and (B)DTA at different concentrations. (a)0.5, (b)5, (c)50, (d)150, and (e)300 mM.

nm(5 mM) < 13.0(300 mM) < 15.7(50 mM) < 18.6(150 mM)の順であった。高濃度の界面活性剤共存下での結晶性の低下は、界面活性剤分子同士の疎水性相互作用が増大し、相対的に Mn 酸化物との静電相互作用が減少したためと推察される。これより、以後の実験および測定には 150 mM CTACl を用いて作製した薄膜を適用した。

(2) 赤外反射吸収スペクトル

Fig. 4-9 は Fig. 4-8A の各 CTA/MnO₂ 薄膜の IR スペクトルである。5 mM 以上の CTA⁺共存下で作製した薄膜(b~e)では、634 cm⁻¹ の Mn-O 伸縮振動に帰属されるピークに加え、CTA に由来するピーク(破線部)も観測されており、高濃度の CTA 共存下でも CTA と Mn 酸化物からなる複合膜が電気化学形成することがわかる²⁶⁻²⁹)。0.5 mM(a)では、CTA 由来のピーク強度比は小さい。加えて、Mn-O 伸縮振動に帰属されるピークは 577 cm⁻¹ にレッドシフトし、さらにブロードニングした。前述のとおり、ピークのブロードニングは形成した酸化物結晶が低結晶性であることを反映しており³²⁻³⁴)、これらの結果は、界面活性剤カチオンのインターカレーションが Mn 酸化物の結晶成長に影響することを意味する。5 と 50 mM において観測される 1099 cm⁻¹ のピークは S-O 逆対称伸縮振動に帰属され、酸化物中への SO₄²⁻イオンの含有を示す³⁷)。前述の XPS 測定の結果より、CTA⁺は酸化物中に電荷補償カチオンとしてだけでなく、CTA⁺Cl⁻分子としてもインターカレートしている。そのため、この結果は CTA⁺の親水基(-N⁺(CH₃)₃)と電解液中の SO₄²⁻とのイオン対の形成を示すと考えられる。S-O 結合の振動吸収は CTACl 濃度の増加に伴い減少した。この挙動は、電解液中の Cl⁻と SO₄²⁻の相対的な濃度勾配に依存した結果と考えられる。一方、0.5 mM ではこの振動吸収は観測されず、CTA⁺が電荷補償カチオンとしてのみ含有していることを示唆

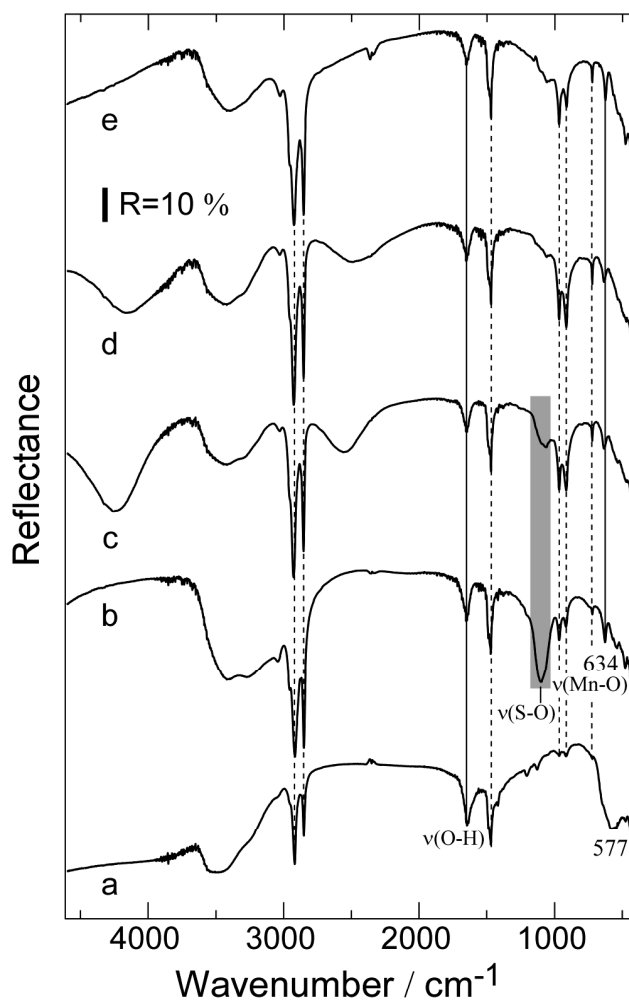


Fig. 4-9. IR spectra of the Mn oxide films deposited from 2 mM MnSO₄ solutions containing CTA at different concentrations. (a)0.5, (b)5, (c)50, (d)150, and (e)300 mM.

する。

4. 3. 3 熱処理の影響

(1) X線回折パターン

Fig. 4-10 は 150 mM CTA⁺共存下で作製した薄膜(a)を 150(b)と 200 °C(c)で 4 時間焼成した後の XRD パターンである。150 °C での焼成後にも、析出膜で観測された等間隔の回折パターンに変化はなく、結晶構造は維持された。Suib らが化学合成した CTA/MnO₂粉末は 100 °C でその層構造が崩壊したと報告されており、より熱的安定性の高い無機/有機複合体が形成された。さらなる高温(200 °C)では、層構造は崩壊した。この結晶構造の変化は、加熱による Mn 酸化物の酸化状態の変化ではなく、酸化物中の CTA⁺分子の熱分解に起因すると考えられる。Ni らは、モンモリロナイトに CTA⁺をインターカレートさせた有機粘土鉱物の熱重量分析において、結晶中の CTA⁺が 190 °C から分解することを報告した³⁸⁾。

Fig. 4-11 は 50 mM CPCI(a)あるいは比較のため KCl(c)を共存させて作製した MnO₂ 薄膜を 600 °C で 4 時間焼成した後(b, d)の XRD パターンである。K/MnO₂(c)では *birnessite* の形成を示す等間隔な回折ピークが焼成後(d)には全体的に高角度側へとシフトした。この挙動を反映して、Bragg 式(式 4.1)より見積もられた層間距離(d_{001})は 0.72 nm から 0.69 nm へと収縮した。第 2 章で前述したとおり、析出直後の K/MnO₂ の Mn 酸化物層は K⁺イオンより大きい水分子により支えられる。それゆえ、処理後の層間スペースの収縮は、加熱による層間内の結晶水の脱水に起因すると考えられる^{38, 39)}。また、焼成処理後の回折ピークは処理前よりシャープである。Scherrer 式 (式 4.2) より Mn 酸化物の 001 方向の結晶子サイズは処理前後でそれぞれ、6.4 と 26.1 nm と見積もられ、焼成処理により結晶性が大きく向上したことがわかる。一方、CP/MnO₂ では析出膜で見られる高次の等

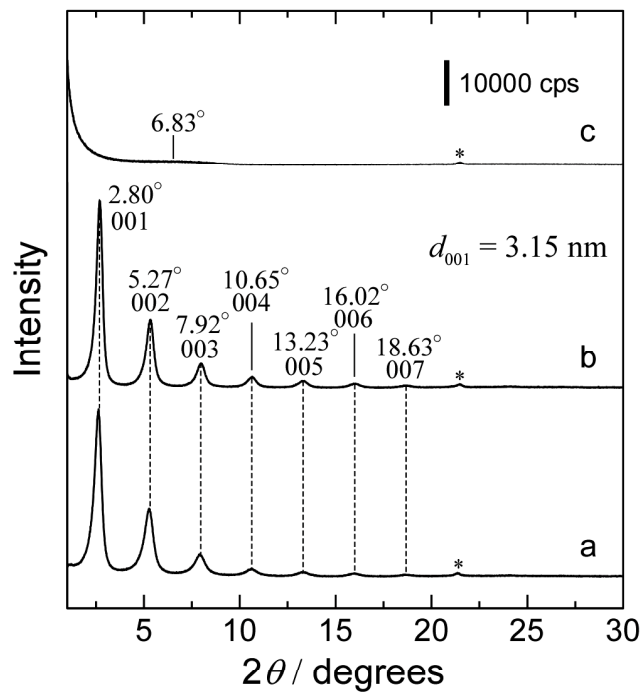


Fig. 4-10. XRD patterns of the CTA/MnO₂ film(a) and heat treated films(b, c) on an ITO substrate. The heat-treatment was made for 4 h at 150(b) and 200(c) °C.

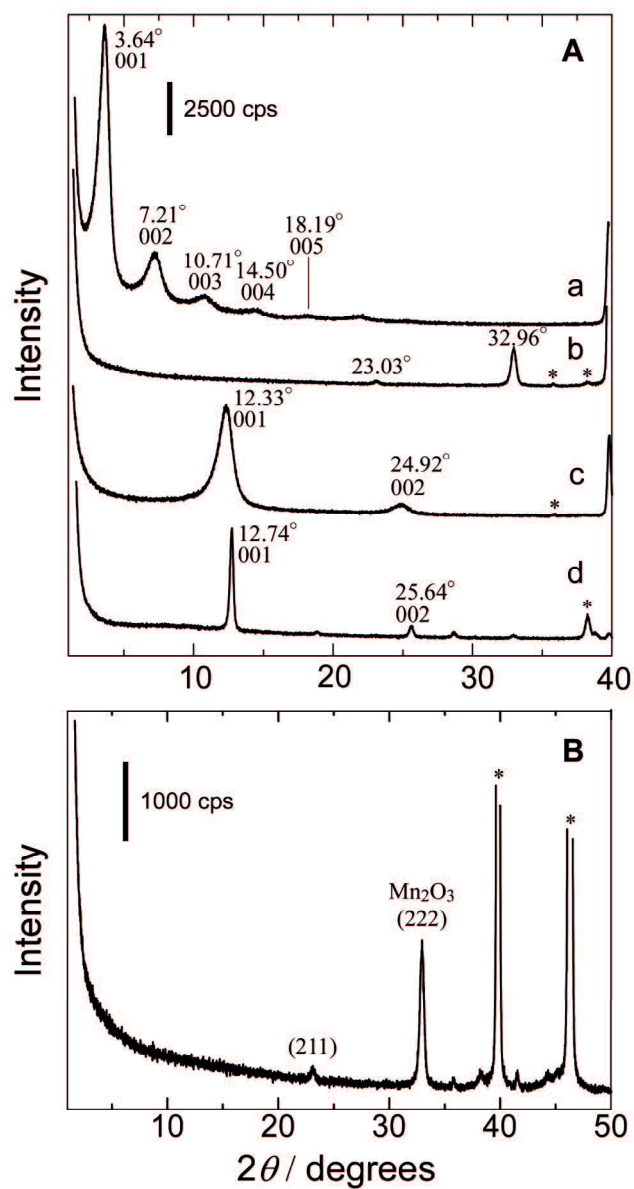


Fig. 4-11. (A)XRD patterns of the CP/MnO₂ (a) and K/MnO₂ film(c) and heat treated films(b, d) on a Pt substrate. (B)XRD pattern of film b in Part A. The heat-treatment was made for 4 h at 600 °C.

間隔な回折ピークは焼成後(b)に完全に消失し、新たに $2\theta=23.03^\circ$, 32.96° に回折ピークが観測された。これらの回折ピークは *birnessite* よりも低原子価の Mn 酸化物である Mn_2O_3 の 211 面と 222 面の回折にそれぞれ帰属される(Fig. 4-11B) ⁴⁰, ⁴¹)。ポリジアリルジメチルアンモニウム(PDDA)をインターカレートした層状 Mn 酸化物を 500 °C で焼成したところ、同様の結晶構造の変化が観測されることが報告されている ⁴²)。上記の結果は、熱処理を介した構造あるいは相変化が *birnessite* の層間にインターカレートした分子に依存することを示唆するが、その詳細は明らかとなっていない。

4. 4 結言

カチオン性界面活性剤を共存させた $MnSO_4$ 水溶液のアノード電解により、層間に界面活性剤をインターカレートした *birnessite* 型層状 Mn 酸化物を合成した。この複合膜は 3.1 nm の層間スペースを有しており、これは他のアルカリ金属や有機アンモニウムイオン共存下で電析した *birnessite* と比較し、最大値を示す。XPS の結果より、層間にインターカレートした CTA^+ は負に帯電した Mn 酸化物シートの電荷補償カチオンとしてだけではなく、その疎水性相互作用により CTA^+Cl^- 分子としても存在していることがわかった。 $CTACl/Mn$ 比は 0.72 と算出され、そのうち、0.32 が電荷補償カチオンとして機能する。

電解液中の界面活性剤濃度を変化させたところ、各界面活性剤の臨界ミセル濃度以上で *birnessite* が形成した。これより、*birnessite* 形成において、界面活性剤の会合体形成が影響することが示唆される。

アノード電析した CTA/MnO_2 は 150°C の熱処理においても、その結晶構造が維持された。この結果は化学合成した CTA/MnO_2 粉末よりも熱的安定性に優れていることを示す。

参考文献

1. S. Ching, D. J. Petrovay, M. L. Jorgensen and S. L. Suib, *Inorganic Chemistry*, **36**, 883 (1997).
2. Y.-F. Shen, S. L. Suib and C.-L. O'Young, *Journal of the American Chemical Society*, **116**, 11020 (1994).
3. J. Luo and S. L. Suib, *Chemical Communications*, 1031 (1997).
4. C.-H. Chen, V. M. B. Crisostomo, W. N. Li, L. Xu and S. L. Suib, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 14390 (2008).
5. M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka and K. Ogura, *Chemistry Letters*, **33**, 670 (2004).
6. M. Nakayama, H. Tagashira, S. Konishi and K. Ogura, *Inorganic Chemistry*, **43**, 8215 (2004).
7. P. A. Nelson, J. M. Elliott, G. S. Attard and J. R. Owen, *Chemistry of Materials*, **14**, 524 (2002).
8. Y. Tan, S. Srinivasan and K.-S. Choi, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 3596 (2005).
9. K.-S. Choi, H. C. Lichtenegger, G. D. Stucky and E. W. McFarland, *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 12402 (2002).
10. H. Luo, J. Zhang and Y. Yan, *Chemistry of Materials*, **15**, 3769 (2003).
11. C.-W. Lee, K.-W. Nam, B.-W. Cho and K.-B. Kim, *Microporous and Mesoporous Materials*, **130**, 208 (2010).
12. A. Iyer, J. Del-Pilar, C. K. King'onde, E. Kissel, H. F. Garces, H. Huang, A. M. El-Sawy, P. K. Dutta and S. L. Suib, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 6474 (2012).

13. D. M. Smilgies, *Journal of applied crystallography*, **42**, 1030 (2009).
14. A. T. D'Agostino, *Analytica Chimica Acta*, **262**, 269 (1992).
15. M. Nakayama, S. Konishi, H. Tagashira and K. Ogura, *Langmuir*, **21**, 354 (2005).
16. M. Nakayama, M. Fukuda, S. Konishi and T. Tonosaki, *Journal of Materials Research*, **21**, 3152 (2006).
17. J. E. Post and D. R. Veblen, *American Mineralogist.*, **75**, 5 (1990).
18. T. Wallin and P. Linse, *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 5506 (1997).
19. A. T. Dembo, K. A. Dembo, V. V. Volkov, A. I. Kokorin, A. A. Lyubimov, E. V. Shtykova, S. G. Starodoubtsev and A. R. Khokhlov, *Langmuir*, **19**, 7845 (2003).
20. C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach and J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics*, **159**, 345 (2003).
21. F. Polzer, D. A. Kunz, J. Breu and M. Ballauff, *Chemistry of Materials*, **22**, 2916 (2010).
22. I. G. Casella and M. Gatta, *Analytical Chemistry*, **72**, 2969 (2000).
23. A. S. Zahr, M. de Villiers and M. V. Pishko, *Langmuir*, **21**, 403 (2004).
24. M. Nakayama and H. Tagashira, *Langmuir*, **22**, 3864 (2006).
25. N. Usha, B. Viswanathan, V. R. K. Murthy and J. Sobhanadri, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **53**, 1761 (1997).
26. J.-D. Kim and I. Honma, *Solid State Ionics*, **176**, 547 (2005).
27. D. R. Scheuing and J. G. Weers, *Colloids and Surfaces*, **55**, 41 (1991).
28. W. Wang, B. Gu, L. Liang and W. A. Hamilton, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 17477 (2004).
29. G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper and P. M. Tucker, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1525 (1974).

30. B. Zeng, L. Huang, F. Zhao and L. Hu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **576**, 85 (2005).
31. Y. Zeng, H. Woo, G. Lee and J. Park, *Microporous and Mesoporous Materials*, **130**, 83 (2010).
32. R. M. Potter and G. R. Rossman, *American Mineralogist.*, **64**, 1199 (1979).
33. J. Luo, Q. Zhang and S. L. Suib, *Inorganic Chemistry*, **39**, 741 (2000).
34. M. Shamoto, K. Mori, K. Tomono and M. Nakayama, *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, D132 (2013).
35. I. H. Leaver and L. E. Jurdana, *Journal of Colloid and Interface Science*, **153**, 552 (1992).
36. M. I. Viseu, M. M. Velázquez, C. S. Campos, I. García-Mateos and S. M. B. Costa, *Langmuir*, **16**, 4882 (2000).
37. A. Culka, J. Jehlička and I. Němec, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **73**, 420 (2009).
38. R. Ni, Y. Huang and C. Yao, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **96**, 943 (2009).
39. Q. Feng, C. Honbu, K. Yanagisawa and N. Yamasaki, *Chemistry of Materials*, **11**, 2444 (1999).
40. M. Salavati-Niasari, F. Mohandes, F. Davar and K. Saberyan, *Applied Surface Science*, **256**, 1476 (2009).
41. J.-N. Park, J. K. Shon, M. Jin, S. H. Hwang, G. O. Park, J.-H. Boo, T. H. Han and J. M. Kim, *Chemistry Letters*, **39**, 493 (2010).
42. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe and T. Sasaki, *Chemistry of Materials*, **15**, 2873 (2003).

第5章 界面活性剤/層状マンガン酸化物薄膜のイオン交換と電気化学特性

5.1 緒言

粘土鉱物やグラファイトなどの無機層状結晶をホストとするクラスレート化合物は優れたイオン交換能を示すことから、その合成は幅広く研究されている。

第3章において、カチオン性界面活性剤 CTA^+ をインターカレートした層状 Mn 酸化物薄膜 (CTA/MnO_2) の構造特性を調査した。XPS 測定の結果、層間の CTA^+ は Mn 酸化物シートの負電荷に対する電荷補償カチオンとしてのみでなく、 Cl^- を対イオンとした分子 (CTA^+Cl^-) としても存在することが明らかとなった。この事実は、層状 Mn 酸化物結晶内にアニオン交換サイトが存在することを意味する。

本研究では、異種電解質(硫酸ナトリウム(Na_2SO_4), ドデシル硫酸ナトリウム (NaDS), ベンゼンスルホン酸ナトリウム(NaBS), そしてドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(DTACl))中における CTA/MnO_2 薄膜のイオン交換特性と電気化学特性を薄膜中のアニオン交換サイトに注目して調査した。その電気化学特性は電解質中のイオン種に強く依存することが明らかとなった。

5. 2 実験

5. 2. 1 試料および試料ガス

全ての試薬はさらなる精製をすることなく特級試薬をそのまま用いた。硫酸マンガン(II)五水和物(99.9%), セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTACl, 95%), ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(DTACl, 97%), Na₂SO₄(99.9%), ベンゼンスルホン酸ナトリウム(NaBS, 95.0~103.0%), ドデシル硫酸ナトリウム(NaDS), エタノール(EtOH, 99.5%)は和光純薬工業から購入した。上記試薬の分子構造を Fig. 5-1 に示す。すべての電解液は二回蒸留した水を用いて調製し、使用する直前に精製窒素ガス(北九州日酸株式会社)を 20 分間バブリングすることにより脱酸素を行った。

5. 2. 2 界面活性剤/層状マンガ酸化物薄膜の作製

電解析出は室温でポテンショ/ガルバナスタット(HZ-5000, 北斗電工)を用いて一般的な三電極セル中での電極電位の制御により行った。インジウム・スズ酸化物(ITO)ガラス電極(表面積 2.0×0.9 cm², 厚さ 1.0 mm, R=10 Ω cm, 甲子光学工業)を作用極として, 多結晶白金板(表面積 1.0×1.0 cm², 厚さ 0.5 mm, 純度 99.98%, Niraco)を作用極あるいは対極として用いた。各実験を行う前に, ITO ガラス電極はアセトンで脱脂後, エタノールと水の混合溶液で, 白金板は塩酸で 10 分間超音波洗浄し, その後, 蒸留水で 5 分間に洗浄した。電析時に使用した電解液は 150 mM CTACl あるいは CPCl を含む 2 mM MnSO₄ 水溶液である。電解液中において, +1.0 V で通過電気量が 0.34 C/cm² になるまで定電位電解を行った。電析後, 得られた薄膜被覆電極を十分に水洗して不純物を取り除き, 1 時間以上の真空乾燥を行った。その後, 作製した薄膜を各種実験および測定に供した。

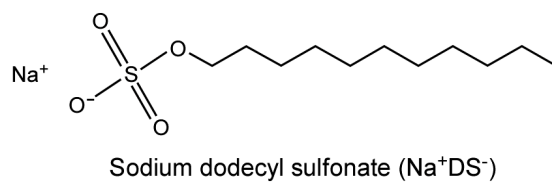
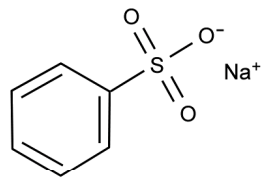
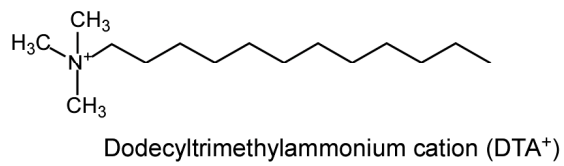
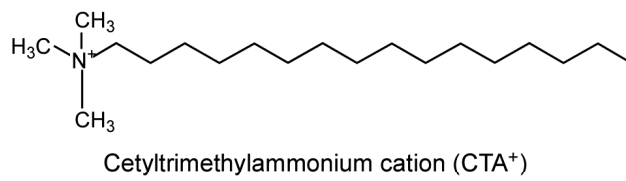


Fig. 5-1. Structures of CTA, DTA, NaBS, and NaDS.

5. 2. 3 浸漬処理

電析により白金あるいは ITO ガラス電極上に作製した CTA/MnO₂ あるいは CP/MnO₂ 薄膜を 0.5 M Na₂SO₄, NaDS, NaBS, DTACl 電解液, および EtOH 溶液中に 24 時間浸漬した。

5. 2. 4 電気化学実験

サイクリックボルタンメトリーと自然電位測定は, ポテンシヨ/ガルバナノスタット(HZ-5000, 北斗電工)を用いて行った。上記で電析した薄膜被覆電極を作用極として用いた。0.5 M Na₂SO₄, NaDS, NaBS および DTACl 水溶液を電解液とした。サイクリックボルタンメトリー測定は, 電位域 0~+1.0 V, 掃引速度 20 mV/s で行った。比キャパシタンス(F/g)は次式から見積もられた。

$$C = Q/(m\Delta E) \quad (5.1)$$

ここで Q は CV 曲線の積分による電気量[C], m は電極活物質の質量[g], そして ΔE は電位窓[V]である。電極活物質, すなわち MnO₂ の質量は電析時の通過電気量(0.34 C/cm²)と CTA/MnO₂ 薄膜を作製する時の電流効率が 98 %であることに基づき算出した。

5. 2. 5 キャラクターゼーション

(1) X 線回折法

X 線回折(XRD)は CuK α 放射(40 kV, 40 mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$)を備えた X 線回折装置(Ultima IV, Rigaku)を用いて 1°min⁻¹ のスキャン速度で, 2θ 値域を 1 から 50°とし測定を行った。試料は各種実験で得られた薄膜被覆電極を用いた。X 線強度は計数値の大小で表され, 回折 X 線のピーク角度位置 θ と X 線波長 λ より, Bragg 条件:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.2)$$

によって、X線を反射(回折)した原子面の間隔 d を知ることができる。ここで、 d = 結晶格子面間隔、 λ = 特性 X 線の波長、 θ = Bragg 角である。

(2) 赤外反射吸収分光法

赤外線吸収スペクトル(FTIR)は、フーリエ変換赤外線分光光度計(FTIR-8400S, 島津製作所)により測定した。白金基板上の析出膜の反射吸収スペクトルは反射装置を用いて 80° の入射角で測定した。測定は $4600 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の波長範囲で、スキャン数を 100, 分解能を 4 cm^{-1} として行われた。バックグラウンド測定には白金板を用い、サンプル測定は電析により作製した薄膜被覆白金電極を使用した。

(3) 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)は、27.12 MHz の周波数を備えたシーケンシャル型 ICP 発光分光分析装置(SII SPS-3500, エスアイアイ・ナノテクノロジー)によりプラズマ流量 15 mL/min , 補助ガス 0.4 mL/min , キャリアガス 0.40 L/min , および高周波出力 1.2 kW の分析条件で測定した。キャリアガスにはアルゴンガスを用いた。各元素の波長決定には、 0 ppm ブランク液, 5 ppm 標準溶液および各試料の検液を用いた。試料は、 HNO_3/HCl 混合溶液に溶解させた後、測定に用いた。Mn および Na はそれぞれ 257.6 および 589.0 nm の発光波長を検知することで定量した。Na の測定時にはガス流量 1.3 mL/min のチャンバーストリーガスを流した。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 界面活性剤/層状マンガ氧化物薄膜のイオン交換特性

(1) X線回折パターン

Fig. 5-2 は CTA/MnO₂ 薄膜をアニオン対の異なる Na 電解液(a~c), DTACl 電解液(d), および EtOH 溶液(e)に浸漬した後の XRD パターンを示す。Na₂SO₄(a)と NaBS(c)溶液への浸漬後にも, Fig. 4-8 の CTA/MnO₂ 薄膜に特徴的な高次の等間隔な回折ピークが観測され, そのピーク強度にも大きな変化はない。回折ピークは Na₂SO₄ と NaBS 電解液でそれぞれ全体的に高角度側と低角度側にシフトしており, 層間距離(d_{001})は Bragg 式(式 4.2)からそれぞれ 2.8, および 3.5 nm と見積もられた。後述する FTIR の結果と併せると, この層間サイズの収縮あるいは拡張は, 電析時に層間の CTA⁺の対イオンとして含有した Cl⁻が SO₄²⁻あるいは BS⁻とイオン交換したことに起因しており, 界面活性剤分子の親水性-親油性バランスおよびそのカチオン部と対イオン間の静電遮蔽効果に関連した結果と示唆される¹⁻⁵⁾。NaDS 電解液(b)と EtOH 溶液(e)では, 析出直後の薄膜の特徴的な回折パターンは完全に消失した。NaDS では, 新たに, $2\theta=12.0^\circ, 24.2^\circ$ に二つのピークが出現した。この回折パターンは典型的な *birnessite* 構造を示しており, その層間は水分子と Na⁺などの小カチオンに占有される。DTACl(d)では, 5つの等間隔の回折ピークが観測されたが, 析出膜と比較し, 全体的に高角度側にシフトしており, 層間サイズは収縮した。このとき, 層間サイズはその層間距離($d_{001}=2.26$ nm)と Mn 酸化物の結晶学的厚み(0.45 nm)から, 1.81 nm と見積もられる⁶⁾。CTACl と DTACl の分子サイズがそれぞれ 2.17 および 1.67 nm であることから⁷⁾, このとき, 層間は DTA⁺に占有され, CTA⁺は液中に脱インターカレート

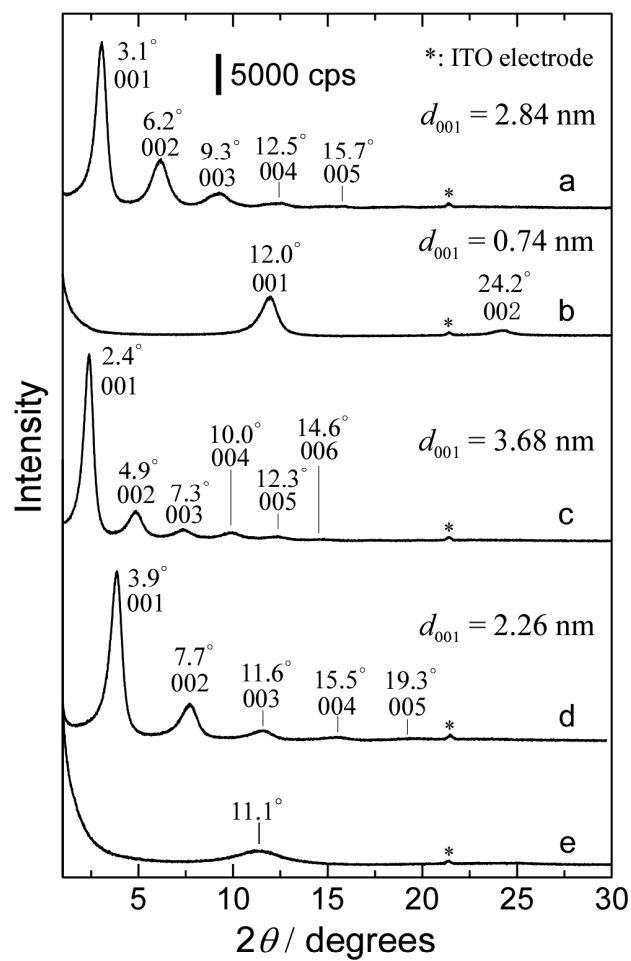


Fig. 5-2. XRD patterns of the electrodeposited CTA/MnO₂ film on ITO electrode after immersion in 0.5 M Na₂SO₄(a), NaDS(b), NaBS(c), DTACl(d) electrolytes, and EtOH solution.

したと考えられる。EtOH 溶液(e)では、 $2\theta=11.7^\circ$ にブロードなピークのみが観測された。この時の格子定数は 0.79 nm と見積もられ、繰り返し周期と一致する。この特性はどの既知構造にも帰属されなかったが、CTA/MnO₂ 薄膜の結晶構造の消失は明確である。

(2) 赤外反射吸収スペクトル

Fig. 5-3 は各溶液に浸漬後の CTA/MnO₂ 薄膜の FTIR スペクトルであり, Fig. 5-2 に対応する。比較のため、析出直後の薄膜のスペクトルも示した。Fig. 4-4 より、析出膜で観測される破線のピークは CTA⁺に由来し、600 cm⁻¹ 付近のピークは Mn-O 伸縮振動に帰属される。Fig. 5-3 の XRD の結果から予想されるように、Na₂SO₄(a)と NaBS(c)への浸漬後にも CTA⁺に由来するピークは観測された。これは *birnessite* が陽イオン交換体であるにも関わらず、電析時に層間の CTA⁺イオンがバルクの小さな Na⁺イオンに置換されることなく、層間に保持されたことを示す。この挙動は Mn 酸化物層間に(C₄H₉)₄N⁺イオンを導入した *birnessite* での結果と大きく異なる⁸⁾。そのため、この結果は界面活性剤分子の疎水部間で生じる横方向の分子間相互作用に起因すると考えられる。Na₂SO₄ への浸漬後には、1100 cm⁻¹に新たな吸収ピークが観測され、これは SO₄²⁻アニオン中の S-O 伸縮振動に帰属され⁹⁾。同様に NaBS への浸漬後にも、1200~1000 cm⁻¹の波数領域で BS⁻アニオンに由来する振動吸収が出現した^{10, 11)}。BS⁻アニオンに帰属されるピークの詳細は、Fig. 5-12 に示す。これらの結果は、電析時に層間 CTA⁺イオンの対イオンとしてインターカレートした Cl⁻がより電荷密度の高い SO₄²⁻や疎水基を有する BS⁻とアニオン交換したことを示す¹⁾。一方、NaDS 電解液(b)と EtOH 溶液(e)では、Mn-O 伸縮振動に帰属されるピークのみが観測され、CTA⁺に由来するピークは完全に消失した。この結果は DS⁻アニオンや EtOH の酸化物中への取り

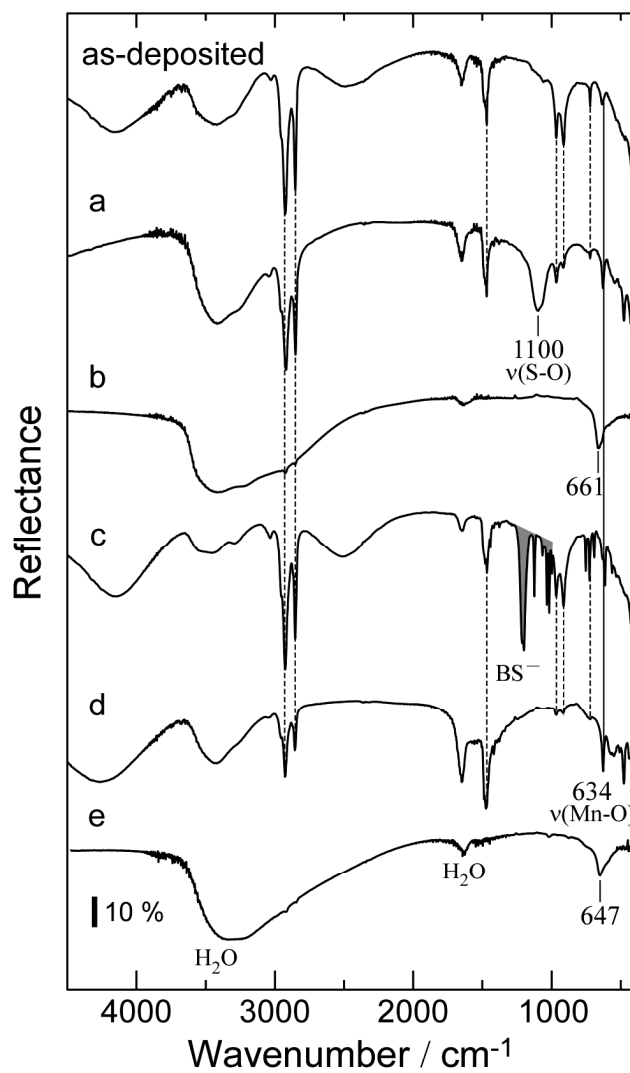


Fig. 5-3. IR spectra of the electrodeposited CTA/MnO₂ film on Pt electrode after immersion in 0.5 M Na₂SO₄(a), NaDS(b), NaBS(c), DTACl(d) electrolytes, and EtOH solution.

込みはなく、むしろ、その疎水特性により CTA^+ を液中へと抽出したことを示す。これより、 CTA^+ イオンと Mn 酸化物表面との間に化学結合はなく、静電相互作用のみが生じていることが考えられる。加えて、Mn-O 結合の振動吸収はブロードニングし、ブルーシフトした。ピークのブロードニングは Mn 酸化物結晶の不規則性を反映している。NaDS への浸漬時、Mn 酸化物層の負電荷は Fig. 5-3 の XRD 結果から電解液中の Na^+ イオンの挿入により電気的中性に保たれると考えられる。DTACI(d)では、析出膜と比較し、吸収ピークの位置に大きな変化はなく、この結果は類似構造を有する界面活性剤、 CTA^+ と DTA^+ 間(Fig. 5-1 を参照)でのイオン交換が生じた結果と考えられる。

Fig. 5-4 は CP/MnO₂ 薄膜(a)を水(b)、および Na₂SO₄ 電解液(c)に浸漬した後の FTIR スペクトルである。析出直後の薄膜で観測される CP⁺ に由来する吸収ピーク(破線)と 534 cm⁻¹ に Mn-O 伸縮振動に帰属されるピークが各水溶液の浸漬後にも観測され、大きな変化はない。CP⁺ 分子の詳細な帰属は第 3 章に述べた。この結果は、CTA/MnO₂ 薄膜と同様に Na₂SO₄ 電解液中において、酸化物層間の CP⁺ と電解液中の Na^+ イオンがイオン交換しないことを示す。しかし、CTA/MnO₂ 薄膜を適用した場合と異なり、SO₄²⁻ アニオンの含有は認められない。この結果は、CP⁺ イオンが電荷補償カチオンとしてのみ Mn 酸化物層間にインターカレートしており、酸化物結晶中にアニオン交換サイトを形成しないことを示す。

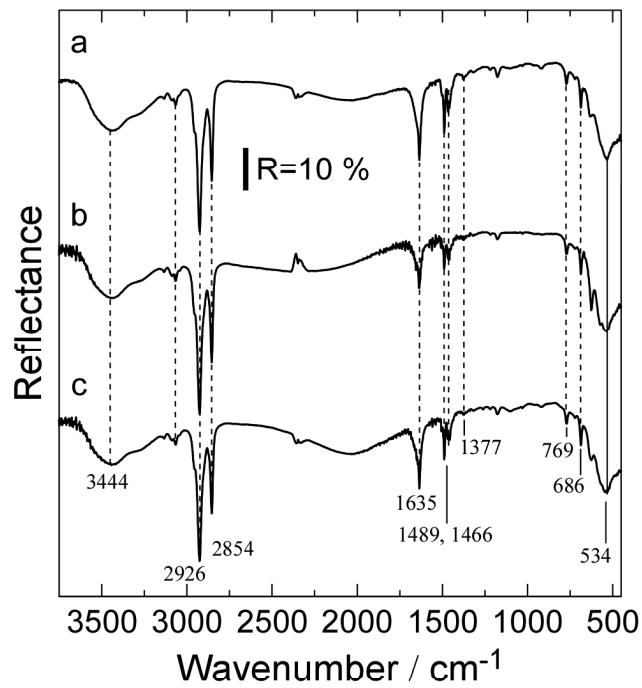


Fig. 5-4. IR spectra of the electrodeposited CP/MnO₂ film(a) on Pt electrode after immersion in water(b), and 0.5 M Na₂SO₄(c) electrolyte.

5. 3. 2 界面活性剤/層状マンガン酸化物薄膜の電気化学特性

5. 3. 2. 1 CTA/MnO₂ 薄膜の電気化学特性

(1) 電位-電流曲線

Fig. 5-5 は Na₂SO₄(a), NaDS(b), および NaBS(c) 電解液中における CTA/MnO₂ 薄膜の CV 応答である。各測定前に、薄膜被覆電極を CV に適用した各電解液に 12 h 間浸漬することで、イオン交換を行った。30 サイクルで薄膜は各電解液中で定常状態に達し、このとき、酸化物中の Mn³⁺/Mn⁴⁺間のレドックス反応が可逆的に生じることを示す。Na₂SO₄ と NaBS では、定常状態において、キャパシタに特有な矩形の応答が観測され、電流応答が電位に依存しない。一般的に Mn 酸化物の疑似キャパシタンスは電荷補償イオンの表面吸着/脱着とバルクでのインターカレーション/脱インターカレーションを伴う酸化物中の Mn³⁺/Mn⁴⁺間のレドックス反応に起因する¹²⁻¹⁵)。比キャパシタンスは式 4.1 より、Na₂SO₄ と NaBS でそれぞれ 167 と 192 F/g と見積もられた。同じ電極活物質(CTA/MnO₂)を適用していることから、この比キャパシタンスの差は電荷補償イオンの層間での拡散挙動とその速度の違いを反映した結果と推察される。また、NaDS での比キャパシタンスはより小さい 58 F/g と見積もられた。

(2) X 線回折パターンと赤外反射吸収スペクトル

Fig. 5-6 は Na₂SO₄ 電解液中における CV 前後の CTA/MnO₂ 薄膜の XRD パターンである。電位サイクル後に、CV 前の薄膜で観測された特徴的な回折パターンは完全に消失し、 $2\theta=12.1^\circ, 24.4^\circ$ に回折ピークが観測された。この結果は、層間の

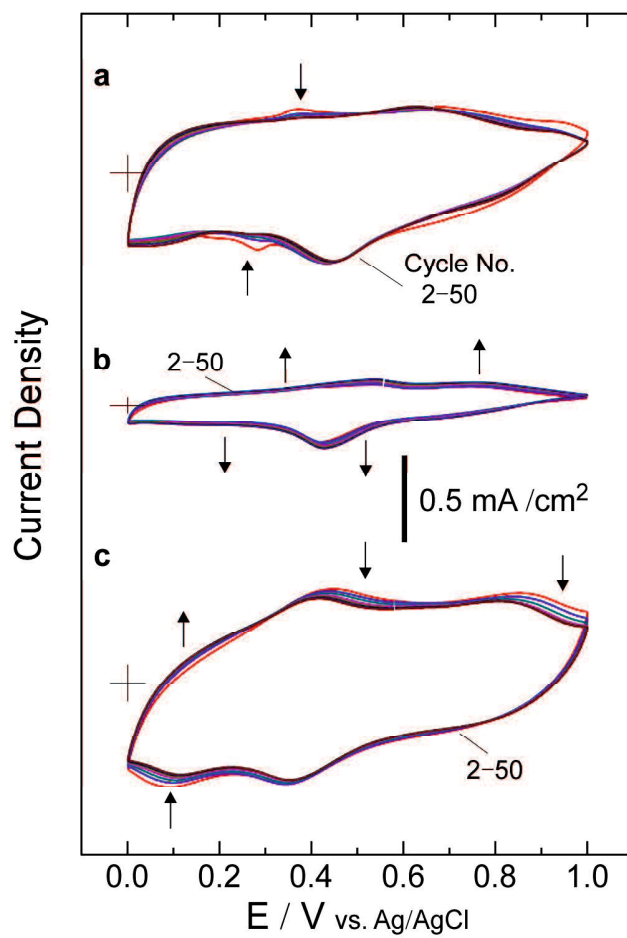


Fig. 5-5. CVs of the CTA/MnO₂ film electrode in 0.5 M Na₂SO₄(a), NaDS(b), and NaBS(c) solutions at a scan rate of 20 mV/s.

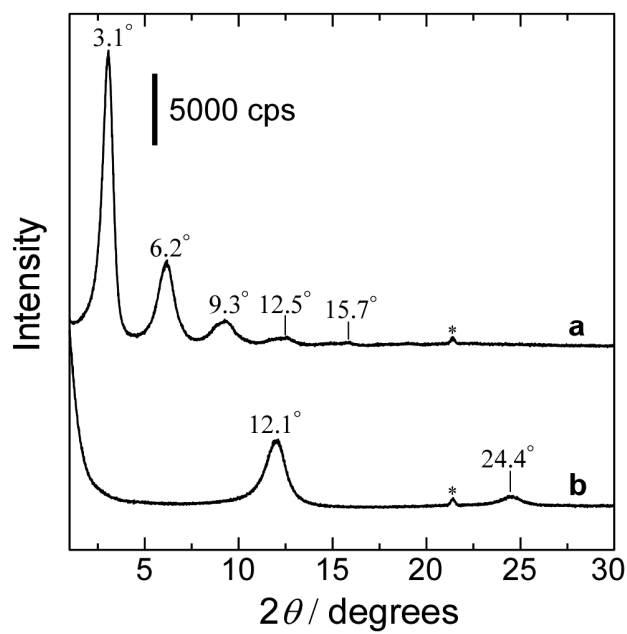


Fig. 5-6. XRD patterns of the CTA/MnO₂ film taken after being immersed in a 0.5 M Na₂SO₄ solution(a) and then cycled in the same solution.

全ての CTA⁺イオンが電解液中の Na⁺イオンに置換したことを示しており, Bragg 式(式 4.2)から見積もられた層間距離(d_{001})は 2.8 から 0.73 nm に収縮した。Fig. 5-4, 5-5 より, 層間の CTA⁺イオンは Na₂SO₄ 電解液での単純な浸漬処理では Na イオンとイオン交換しない。このことから, この交換反応は酸化還元反応を介して変化した Mn 酸化物の電荷をバランスするための電気化学的な脱離に基づくと考えられる。酸化物中の全ての CTA⁺イオンが Na⁺イオンに置換した事実は, Mn 酸化物層が電気化学的に活性であり, その内表面も酸化還元に伴う電荷補償カチオンのインターカレートに利用されていることを強く示唆する。加えて, 上記の結果より, Fig. 5-5a の疑似キャパシタ挙動は Na⁺イオンのバルクと層間での可逆的な移動に基づくと考えられる。

電気化学特性のさらなる調査のため, 印加電位に対する薄膜の構造と界面活性剤の挙動を追跡した。Fig. 5-7 は Na₂SO₄ 電解液中において CTA/MnO₂ 薄膜を +1.0 V(a), 開回路電位(OCP)(b), そして 0 V(c)で 30 分間分極した後の XRD パターンである。アノード分極後の薄膜(a)では, OCP, つまり浸漬処理のみの薄膜と同様の位置に回折ピークが観測され, 結晶構造は維持された。これに対し, カソード分極(c)では, Fig. 5-6 の CV 後の薄膜と同様の回折パターンが観測され, 層間が Na⁺イオンに占有されていることを示す。Fig. 5-8 は Fig. 5-7 の各薄膜に対応する FTIR スペクトルである。アノード分極後(a)にも OCP(b)でみられる CTA 由来の吸収ピーク(破線)と S-O 伸縮振動に帰属されるピークがそれぞれ観測された。一方で, カソード分極後(c)には, これらの振動吸収は減少あるいは消失した。上記の XRD と IR の結果は, 酸化物層間の CTA⁺イオンがアノード分極時には保持され, カソード分極時に脱インターカレートしたことを示す。この結果は, CTA/MnO₂ の電気化学特性が層間に水和アルカリ金属や他の有機アンモニウムカチオンを取り込んだ *birnessite* と大きく異なることを意味する。典型的な

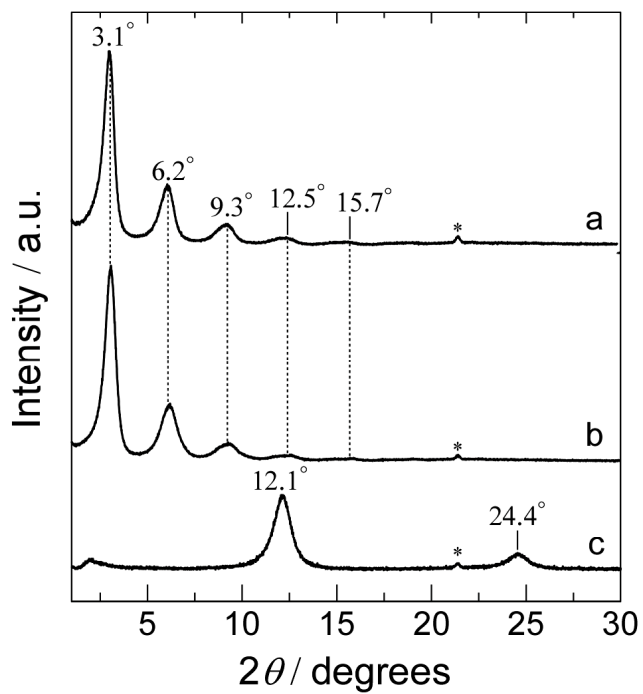


Fig. 5-7. XRD patterns of the CTA/MnO₂ film taken after being held for 30 min at (a) +1.0, (b) OCP, and (c) 0 V in a 0.5 M Na₂SO₄ solution.

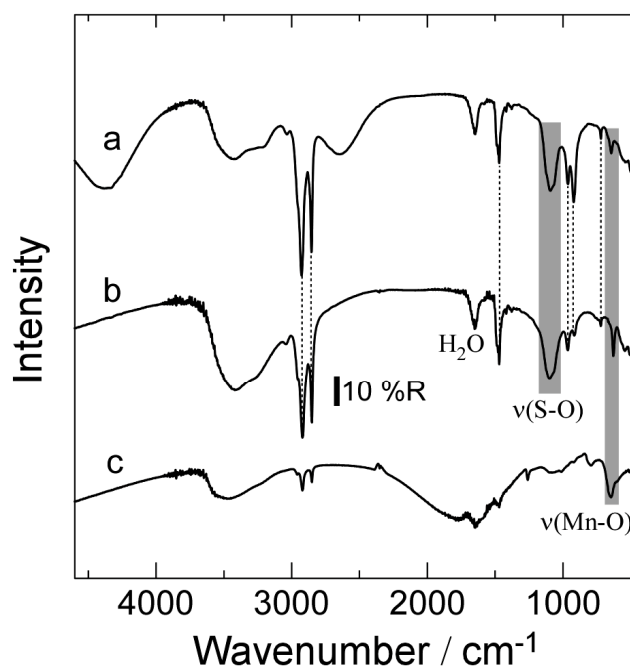


Fig. 5-8. FTIR spectra of the CTA/MnO₂ film taken after being held for 30 min at (a) +1.0, (b)OCP, and (c) 0 V in a 0.5 M Na₂SO₄ solution.

birnessite では、酸化物中の $\text{Mn}^{3+}(\text{Mn}^{4+})$ の電気化学的な酸化(還元)反応により、Mn 酸化物層の負電荷が減少(増加)することで、層間から(へと) Na^+ などの電荷補償カチオンが脱インターカレート(インターカレート)する¹⁶⁾。CTA/ MnO_2 の Na_2SO_4 電解液中での電気化学特性は Fig. 5-9 のスキームで説明される。CTA/ MnO_2 薄膜を Na_2SO_4 電解液に浸漬したとき、電析時に層間 CTA^+ の対イオンとして含有した Cl^- は SO_4^{2-} とイオン交換する。その後、アノード分極したとき、酸化物中の Mn^{3+} イオンが Mn^{4+} へと酸化されることで、Mn 酸化物層の負電荷は減少するが、Fig. 5-8 より層間の CTA^+ イオンの脱インターカレートは生じない。この挙動は、おそらく界面活性剤分子が疎水性相互作用により会合する性質に起因しており、電荷補償カチオンとして不要となった CTA^+ イオンの正電荷が電解液中からの SO_4^{2-} の挿入により補償されることで、薄膜全体の電気的中性が保たれるためと考えられる。一方、カソード分極時、酸化物中の Mn^{4+} イオンが Mn^{3+} に還元されることで増加した Mn 酸化物層の負電荷の補償は(i)層間 CTA^+ の対イオンである SO_4^{2-} の脱離、あるいは(ii) Na^+ イオンのインターカレートにより達せられると考えられる。Fig. 5-7 と 4-10 より還元時の薄膜で CTA^+ と SO_4^{2-} が消失し、層間が収縮した事実から、後者の過程が生じたことが考えられる。これはおそらく CTA^+ と SO_4^{2-} の間に特異的な親和性が作用することに起因しており、 Na^+ イオンのインターカレートと同時に層間の全ての CTA^+ イオンは SO_4^{2-} を伴い、脱インターカレートしたことが推察される¹⁾。その後、層間にインターカレートした Na^+ イオンは Mn 酸化物の酸化還元過程における電荷補償カチオンとして機能する。

Fig. 5-10 は NaDS 電解液中での CV 後に +1.0(a) あるいは 0 V(b) で 30 分間分極した CTA/ MnO_2 薄膜の XRD パターンである。Fig. 5-2 と 4-4 で前述したように、NaDS 電解液では、層間の CTA^+ イオンは浸漬により容易に抽出され、その後、

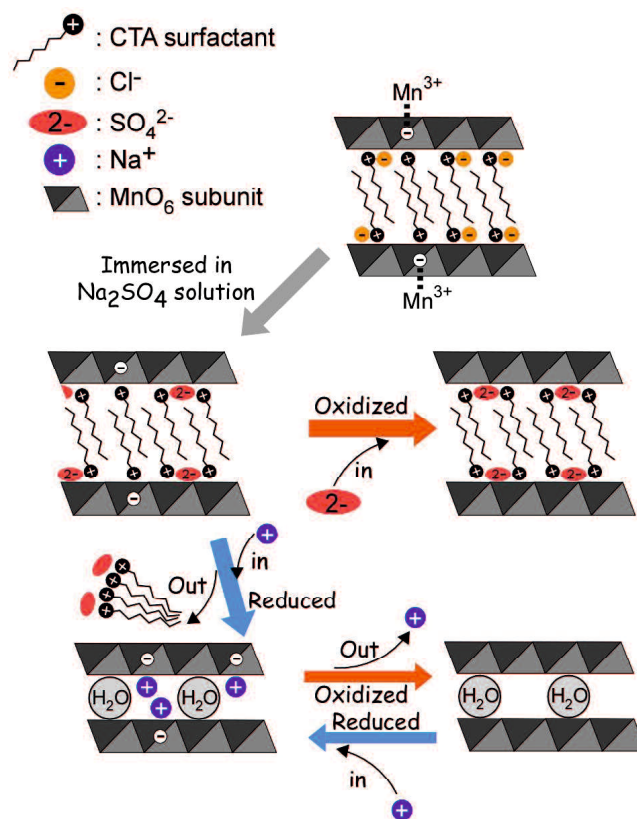


Fig. 5-9. Schematic illustration of the electrochemical behavior that takes place in the CTA/MnO₂ film.

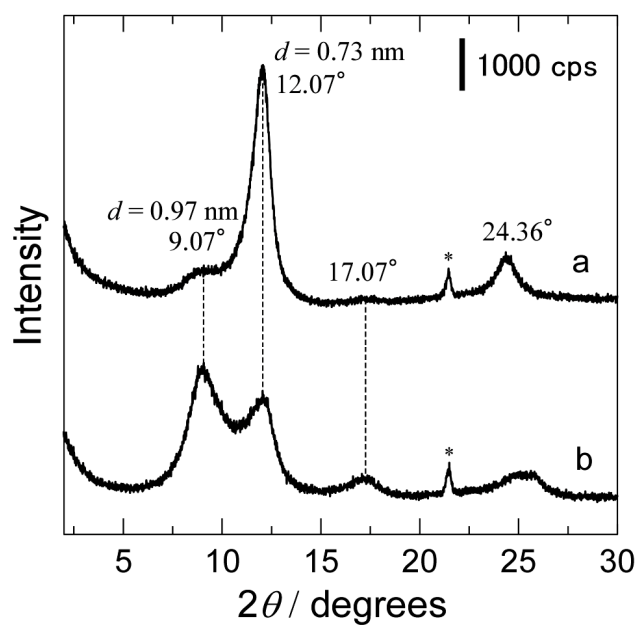


Fig. 5-10. XRD patterns of the CTA/MnO₂ film taken after being polarized at 1.0(a) and 0 V(b) for 30 min in 0.5 M NaDS solution following CV cycles.

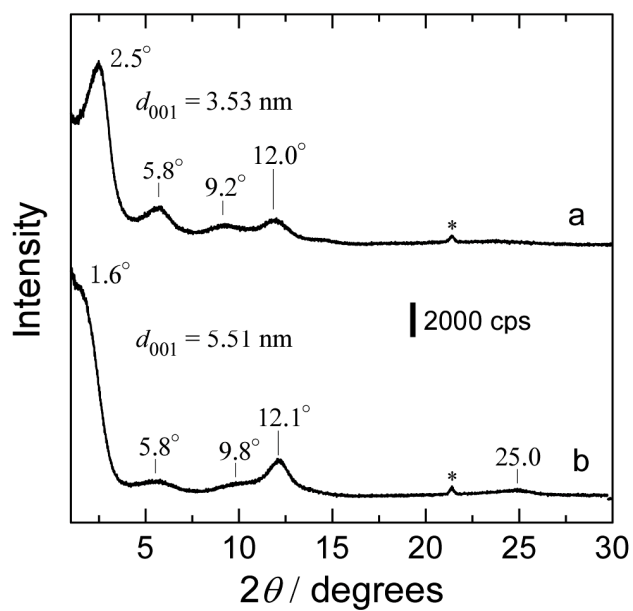


Fig. 5-11. XRD patterns of the CTA/MnO₂ film taken after being polarized at 1.0(a) and 0 V(b) for 30 min in 0.5 M NaBS solution following CV cycles.

Na⁺をインターカレートした *birnessite* が生成する。アノード分極においても、Fig. 5-2 の浸漬後と同様の回折パターンが得られた。この回折パターンはカソード分極時に、そのピーク強度が減少し、同時に $2\theta=9.07^\circ, 17.07^\circ$ に新たな回折ピークが出現した。これらの回折パターンは Mn 酸化物層間に 2 層の水分子と Na⁺ イオンが占有した *buserite* 相に特有であり、その形成を示す¹⁷⁾。この結果は、NaDS 中での Mn 酸化物のレドックス過程において *birnessite* と *buserite* の相変化が可逆的に生じること強く示唆する。

NaBS 電解液中においても Fig. 5-10 と同様の処理を行った。結果として得られた XRD パターンと FTIR スペクトルを Fig. 5-11 と 4-14 にそれぞれ示す。Fig. 5-11 において、アノード分極時の薄膜の最も低角度のピークは Fig. 5-2 の浸漬のみの薄膜と同様の位置に観測されたが、回折パターンは変化しており、ピークもブロードニングしている。Fig. 5-12 において、アノードおよびカソード分極ともに CTA⁺に由来する振動吸収(破線)が観測され、大きな違いは見られない。加えて、両方の薄膜で 1200, 1124, 1053, 1018, 754, そして 696 cm⁻¹ に吸収ピークが観測され、これらは BS⁻イオン中の S=O 逆対称伸縮振動, Ph-H 変角振動, S=O 対称伸縮振動, Ph-H 面外変角振動にそれぞれ帰属される^{10, 11, 18)}。これらの結果は、酸化還元過程において薄膜中で CTA⁺と BS⁻が保持されたことを示す。また、アノードとカソード分極時の薄膜中の Na⁺および Mn の含有量を ICP により測定したところ、Na⁺/Mn 比は還元時に増加し、酸化時に減少した(Table 5-1)。これより、NaBS 電解液中における Mn 酸化物の疑似キャパシタンスは、CTA⁺と BS⁻に占有された層間内への/からの Na⁺イオンのインターカレート/脱インターカレートに基づくと考えられる。

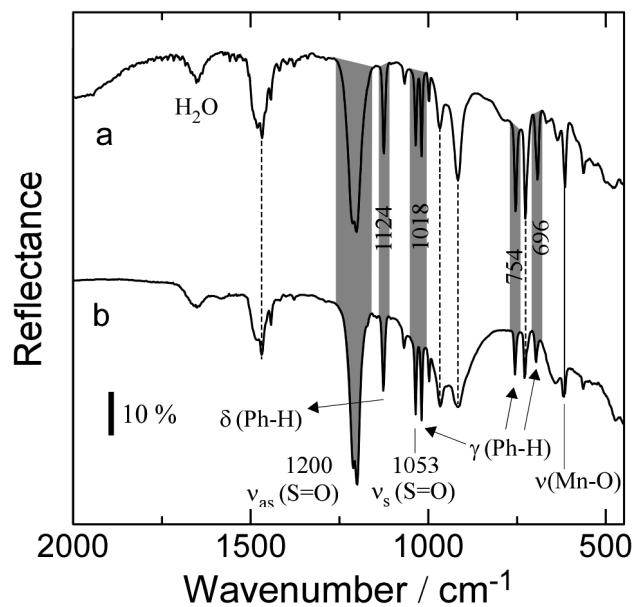


Fig. 5-12. IR spectra of the CTA/MnO₂ film taken after being polarized at 1.0(a) and 0 V(b) for 30 min in 0.5 M NaBS solution following CV cycles.

TABLE 5-1. ICP-AES data for the CTA/MnO₂ films prepared by the same procedure as that in Fig. 5-11.

Samples	Mn/ μmol	Na/ μmol	Na/Mn
Anodically polarized film	1.66	0.043	0.026
Cathodically polarized film	1.64	0.261	0.160

5. 3. 2. 2 CP/MnO₂ 薄膜の電気化学特性

(1) 電位－電流曲線

Fig. 5-13 は、Na₂SO₄ 電解液中における CP/MnO₂ 薄膜の CV 応答である。1 サイクル目のアノードおよびカソード掃引に伴い、ブロードな酸化電流と−0.3 V 付近に大きなピークを示す還元電流がそれぞれ観測された。しかし、2 サイクル目では電流値が大幅に減少し、その後、電流応答はほぼ観測されない。この結果は 1 サイクル目での酸化還元反応を介して薄膜が電気化学的に不活性化し、以降、酸化物中の Mn³⁺/Mn⁴⁺間のレドックス反応が生じないことを示すと考えられる。この挙動は水和アルカリ金属をインターカレートした *birnessite* や前述した CTA/MnO₂ 薄膜では観測されず、分極時の構造変化がいずれの *birnessite* とも異なることが示唆される。

(2) X 線回折パターン

Fig. 5-14 は CP/MnO₂ 薄膜(a)を Na₂SO₄ 電解液中において、+1.0(b)と 0 V(c)で 30 分間分極した後の薄膜の XRD パターンである。アノード分極では、析出直後の薄膜と同様の位置に回折ピークが観測され、そのピーク強度にも変化はなく、結晶構造は維持された。カソード分極時にはこれらの回折のピーク強度は減少し、ブロードニングしたことから、結晶性が低下したと考えられる。しかし、回折ピークの位置に大きな変化はなく、カソード分極時にも層間の CP⁺は収容されたままであると推察される。CP⁺分子は自身が酸化還元活性な界面活性剤であり、カソード分極による結晶性の低下は、層間にインターカレートした CP 分子の還元による分子構造の変化に起因することが示唆される¹⁹⁾。

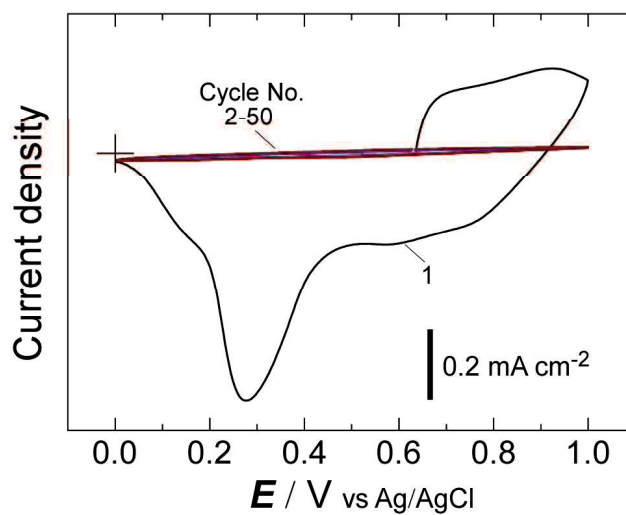


Fig. 5-13. CVs of the CP/MnO₂ film electrode in 0.5 M Na₂SO₄ solution at a scan rate of 20 mV/s.

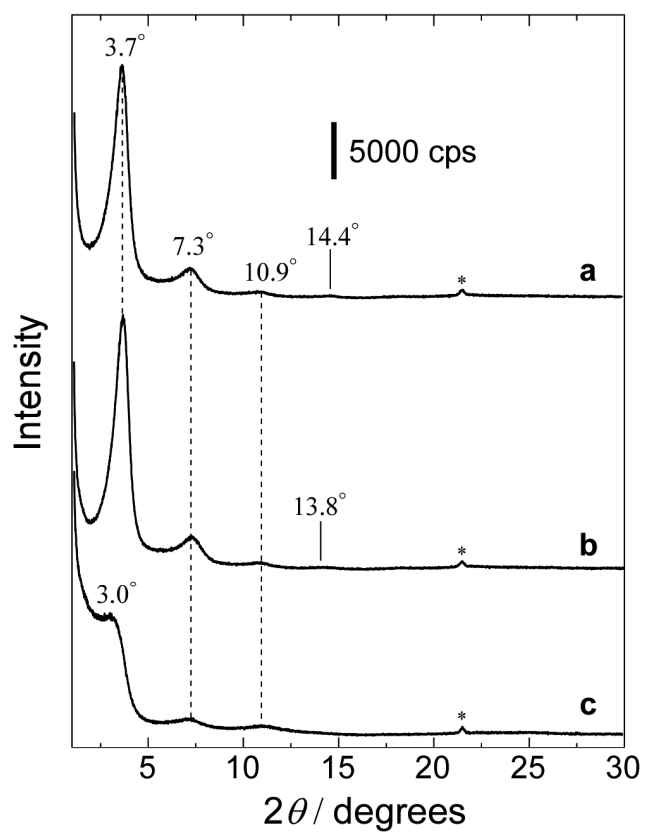


Fig. 5-14 XRD patterns of (a) the CP/MnO₂ film taken after being held for 30 min at (b) +1.0, and (c) 0 V in a 0.5 M Na₂SO₄ solution.

(3) 赤外反射吸収スペクトル

Fig. 5-15 は, Fig. 5-14 の各薄膜に対応する FTIR スペクトルである。XRD 結果からも予想されるように, アノード分極後の薄膜(b)では, 析出直後の薄膜(a)と同様に CP⁺イオン由来のピーク(破線)と 534 cm⁻¹ に Mn-O 伸縮振動に帰属されるピークが観測された。この結果は分極時に Mn 酸化物層間から CP⁺が脱離しないことを示す。加えて, 1176 cm⁻¹ に S-O 伸縮振動に帰属される吸収が新たに観測され, 電解液中の SO₄²⁻イオンが薄膜中に挿入したことを示す。これらの結果は, アノード分極時の CP/MnO₂ 薄膜の電気的中性が, 電荷補償カチオンとして不要となった CP⁺のカチオン部(ピリジン環)に対する SO₄²⁻イオンのインターカレートにより達せられることを示すと考えられる。また, Fig. 5-4 の結果と併せると, CP/MnO₂ 薄膜への SO₄²⁻イオンのインターカレートは CTA/MnO₂ 薄膜と異なり, 自発的なイオン交換反応の寄与はなく, 完全に電気化学的な分極を駆動力とした反応であると考えられる。ピリジン環の振動に帰属される 1635 cm⁻¹ のピーク強度比はアノード分極後に減少している。これは酸化による Mn 酸化物層の負電荷量の変化, あるいはそれに伴う SO₄²⁻イオンの挿入により CP 分子内のピリジン環部分の配向性が変化したことを示唆する。

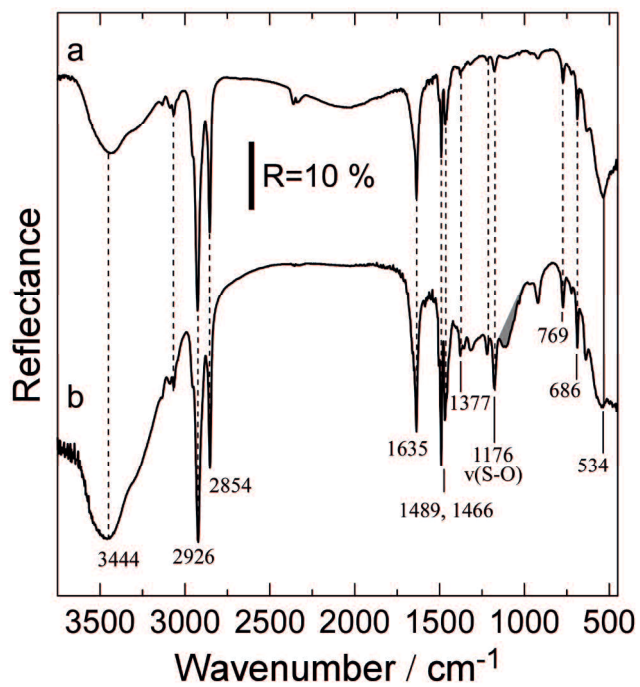


Fig. 5-15 IR spectra of (a)the CP/MnO₂ film taken after being held for 30 min at (b) +1.0 in a 0.5 M Na₂SO₄ solution.

5. 4 結言

電析により作製した CTA/MnO₂ ナノ複合膜の各種電解液中におけるイオン交換特性と電気化学特性を調査した。比較のため、CP/MnO₂ 薄膜の挙動を追跡した。電析時に Mn 酸化物層間にインターカレートした CTA⁺イオンはアニオン性界面活性剤水溶液や有機溶媒中には抽出されるが、多くの Na 電解液中では、Na⁺イオンとイオン交換せずに層間に保持される。この結果は、界面活性剤分子がその長鎖アルキル基間での疎水性相互作用により会合体を形成する性質に起因すると考えられる。第3章で得られた知見より、CTA/MnO₂ 薄膜はその酸化物結晶内にアニオン交換サイトを形成しており、この構造特性は特異的なイオン交換特性と電気化学特性を発現した。Na₂SO₄ と NaBS 電解液中への浸漬により、CTA/MnO₂ 薄膜は電解質アニオンを捕捉した。これは、電析時に層間の界面活性剤カチオンの対イオンとして含有した Cl⁻がより電荷密度の高い SO₄²⁻や疎水基を有する BS⁻とアニオン交換した結果と考えられる。Na₂SO₄ 電解液中では、このアニオン交換後、CTA/MnO₂ 薄膜をアノード分極したとき、酸化物中の Mn³⁺イオンが Mn⁴⁺へと酸化されることで減少した Mn 酸化物層の負電荷は電解液中からの SO₄²⁻の挿入により補償されると考えられる。一方、カソード分極時、酸化物中の Mn⁴⁺イオンが Mn³⁺に還元されることで増加した Mn 酸化物層の負電荷の補償は層間の全ての CTA⁺イオンが SO₄²⁻を伴い、脱インターカレートすることで達せられる。一方、NaBS 電解液では、アノードとカソード分極時で薄膜中に CTA⁺イオンと BS⁻アニオンが保持されており、その疑似キャパシタ挙動は CTA⁺イオンの放出ではなく、酸化還元に伴う Na⁺イオンの挿入/脱離により薄膜の正味の電気的中性が保たれることに起因すると考えられる。

参考文献

1. E. Feitosa, M. R. Savério Brazolin, R. M. Zumstein Georgetto Naal, M. Perpétua Freire de Moraes Del Lama, J. R. Lopes, W. Loh and M. Vasilescu, *Journal of Colloid and Interface Science*, **299**, 883 (2006).
2. E. J. Wanless and W. A. Ducker, *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 3207 (1996).
3. M. M. Knock and C. D. Bain, *Langmuir*, **16**, 2857 (2000).
4. R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless and S. Biggs, *Journal of Colloid and Interface Science*, **266**, 236 (2003).
5. O. Söderman, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **9**, 154 (2004).
6. J. E. Post and D. R. Veblen, *American Mineralogist.*, **75**, 5 (1990).
7. T. Wallin and P. Linse, *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 5506 (1997).
8. M. Nakayama, S. Konishi, H. Tagashira and K. Ogura, *Langmuir*, **21**, 354 (2005).
9. A. Culka, J. Jehlička and I. Němec, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **73**, 420 (2009).
10. L. Pejov, M. Ristova and B. Šoptrajanov, *Journal of Molecular Structure*, **555**, 341 (2000).
11. T. Kameda, T. Yamazaki and T. Yoshioka, *Microporous and Mesoporous Materials*, **114**, 410 (2008).
12. Q. Lu and Y. Zhou, *Journal of Power Sources*, **196**, 4088 (2011).
13. K. Kuratani, K. Tatsumi and N. Kuriyama, *Crystal Growth & Design*, **7**, 1375 (2007).
14. S. C. Pang, M. A. Anderson and T. W. Chapman, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 444 (2000).

15. L. Athouel, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger and T. Brousse, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 7270 (2008).
16. M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chemistry of Materials*, **16**, 3184 (2004).
17. R. Inoue, Y. Nakashima, K. Tomono and M. Nakayama, *Journal of the Electrochemical Society*, **159**, A445 (2012).
18. L. Pejov, M. Ristova, Z. Zdravkovski and B. Šoptrajanov, *Journal of Molecular Structure*, **524**, 179 (2000).
19. P. Nikitas, A. Pappa-Louisi and S. Antoniou, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **367**, 239 (1994).

第6章 界面活性剤/層状マンガ酸化物薄膜によるフェノールの酸化および電気化学検出

6.1 緒言

フェノール化合物は、樹脂製品、農薬、防腐剤などを工業的に製造する過程において重要な中間体であり、多くの工業排水に含まれる。しかし、毒性、難分解性および生物濃縮という特性から有機汚染物質に分類され、低濃度でも極めて有毒であるため、工業排水からフェノール化合物を除去あるいは減少させる技術の開発が望まれている^{1,2)}。フェノール化合物を分解または除去する方法として、嫌気性分解、吸着、光触媒および酸化触媒反応などの生物学的、物理学的、化学的な方法が挙げられる³⁾。粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間に界面活性剤を修飾した有機粘土複合体は、非イオン性の有機有害物質に対する高い親和性からフェノール化合物の吸着および除去に用いられる。これらの有機粘土複合体におけるその再生法の多くは焼成法によるものであるが、高温とスチームの使用は二次汚染物質を生成すると同時に有機粘土複合体と界面活性剤の構造を破壊する。それゆえ、界面活性剤の再修飾を必要とするため、有機粘土複合体の再生およびフェノール化合物の除去における費用対効果は低い⁴⁾。一方、フェノール化合物の電気化学酸化は、水系でのフェノールの検出と酸化分解において重要な過程である⁵⁻⁷⁾。

本研究では、第4章で得られた知見より、カチオン性界面活性剤 CTACl 存在下で作製した層状 Mn 酸化物薄膜を有機溶媒で満たされた電気化学系における反応場(ナノエレクトロリアクター)とみなし、その層間内でのヒドロキノン(HQ)の電気化学酸化および検出を試みた。

6. 2 実験

6. 2. 1 試料および試料ガス

全ての試薬はさらなる精製をすることなく特級試薬をそのまま用いた。硫酸マンガン(II)五水和物(99.9%), 塩化カリウム(KCl, 99.5%), セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTACl, 95%), ヒドロキノン(HQ, 99%)は和光純薬工業から購入した。すべての電解液は二回蒸留した水を用いて調製し、使用する直前に精製窒素ガス(北九州日酸株式会社)を20分間バブリングすることにより脱酸素を行った。

6. 2. 2 界面活性剤/層状マンガ酸化物薄膜の作製

電解析出は室温でポテンシヨ/ガルバナスタット(HZ-5000, 北斗電工)を用いて一般的な三電極セル中での電極電位の制御により行った。インジウム・スズ酸化物(ITO)ガラス電極(表面積 $2.0 \times 0.9 \text{ cm}^2$, 厚さ 1.0 mm, $R=10 \text{ } \Omega \text{ cm}$, 甲子光学工業)を作用極として, 多結晶白金板(表面積 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$, 厚さ 0.5 mm, 純度 99.98%, Niraco)を対極として用いた。各実験を行う前に, ITO ガラス電極はアセトンで脱脂後, エタノールと水の混合溶液で, 多結晶白金板は塩酸で10分間超音波洗浄し, その後, 蒸留水で5分間に洗浄した。電析時に使用した電解液は150 mM CTACl を含む 2 mM MnSO_4 水溶液である。各電解液中において, +1.0 V で通過電気量が 340 mC/cm^2 になるまで定電位電解を行った。電析後, 得られた薄膜被覆電極を十分に水洗して不純物を取り除き, 1時間以上の真空乾燥を行った。その後, 作製した薄膜を各種実験および測定に供した。

6. 2. 3 電気化学実験

クロノアンペロメトリー(CA)測定は、ポテンショ/ガルバナスタット(HZ-5000, 北斗電工)を用いて行った。上記で電析した薄膜被覆 ITO ガラス電極を作用極として用いた。電解液には 0.3 mM HQ 存在下と非存在下の 0.5 M Na₂SO₄ 水溶液を使用し、+1.0 V で定電位電解した。電気化学検出実験は、0.5 M Na₂SO₄ 電解液中において+1.0 V で 30 min 分極した後、10 μmol HQ を 200 s 間隔で添加することで行った。

6. 2. 4 キャラクターゼーション

(1) in situ 紫外-可視吸収分光法

紫外-可視吸収スペクトルは、紫外-可視分光光度計(UV-2400S, 島津製作所)により測定した。設定パラメータは測光値：吸光度, 測定範囲：0.00~2.500, 波長範囲：900~200 nm, スキャン速度：高速, スリット幅：1.0 nm であった。分光光度計用のディスポセルに 0.3 mM HQ 水溶液を 2.5 ml 入れ, 光路にセットし, 電析により得られた薄膜被覆 ITO ガラス電極を光路に対し平行にセットした。開回路電位(OCP), +1.0 V で定電位電解を行い, この時の液相におけるヒドロキノン(HQ)の変化を in situ 紫外-可視吸収スペクトル(UV)法により 0~665 分間追跡した。また, 各溶液の吸光度対濃度の検量線を作成し, 残存率と転化率を決定した。測定後の薄膜被覆電極は, 蒸留水で洗浄し, 一時間以上の乾燥後, X線回折(XRD)により分光分析を行った。

(2) X線回折法

X線回折(XRD)は CuK α 放射(40 kV, 40 mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$)を備えた X線回折装

置(Ultima IV, Rigaku)を用いて 1°min^{-1} のスキャン速度で、 2θ ・値域を 1 から 50° とし測定を行った。試料は各種実験で得られた薄膜被覆電極を用いた。X 線強度は計数値の大小で表され、回折 X 線のピーク角度位置 θ と X 線波長 λ より、Bragg 条件：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6.1)$$

によって、X 線を反射(回折)した原子面の間隔 d を知ることができる。ここで、 d = 結晶格子面間隔、 λ = 特性 X 線の波長、 θ = Bragg 角である。

6. 3 結果と考察

6. 3. 1 ヒドロキノン酸化反応における分極の影響

(1) 電流－時間曲線

Fig. 6-1 は HQ 存在下(a, c)および非存在下(b)の Na_2SO_4 電解液中において CTA/ MnO_2 薄膜(a, b)を+1.0 V で分極したときの電流－時間曲線である。比較のため裸の ITO ガラス電極(c)も用いた。裸の ITO 電極では酸化電流がほぼ観測されないのに対し、CTA/ MnO_2 薄膜では、電解液中に HQ を共存させることで酸化電流が大幅に増大した。観測された酸化電流は ITO 電極のそれと比較し、634 倍大きい。これより、電極への CTA/ MnO_2 の被覆により HQ が触媒酸化されたことは明らかである。

(2) in situ 紫外－可視吸収分光法

Fig. 6-2 は HQ を含む Na_2SO_4 電解液に CTA/ MnO_2 薄膜を浸漬させ、+1.0 V (A) および OCP (B) で分極したときの液相の UV スペクトルの経時変化である。吸収波長 288 nm に観測される吸光度は、HQ の $\pi-\pi^*$ 遷移に、吸光波長 255 nm に観測される吸光度は p-ベンゾキノン(p-BQ)に帰属される⁸⁾。分極時(A)、非分極時(B)でともに、時間の経過に伴って HQ に帰属される 288 nm の吸光度が減少した。代わりに p-BQ に帰属される 255 nm の吸光度が出現し、その後、増大した。このスペクトルの変化は、液相の HQ が CTA/ MnO_2 薄膜中の高原子価状態の Mn (Mn^{4+})より BQ に二電子酸化されたことを示す⁹⁾。

Fig. 6-2 の挿入図は、Fig. 6-2 に基づき作成した反応時間に対する HQ の残存率と BQ への転化率のプロットである。なお、縦軸は 100 % = 1.0 とした。HQ の

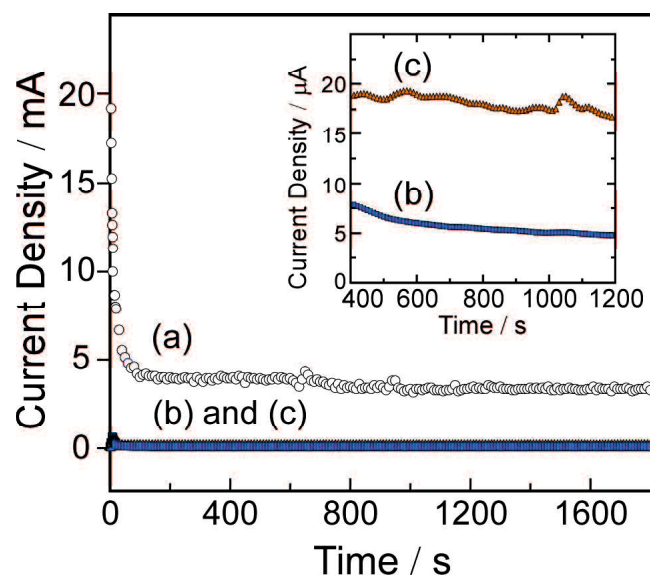


Fig. 6-1. *i-t* plots obtained when (a, b) CTA/MnO₂ film modified and (c) unmodified ITO electrodes were polarized at +1.0 V in 0.5 M Na₂SO₄ solution (a, c) with and (b) without 0.3 mM HQ.

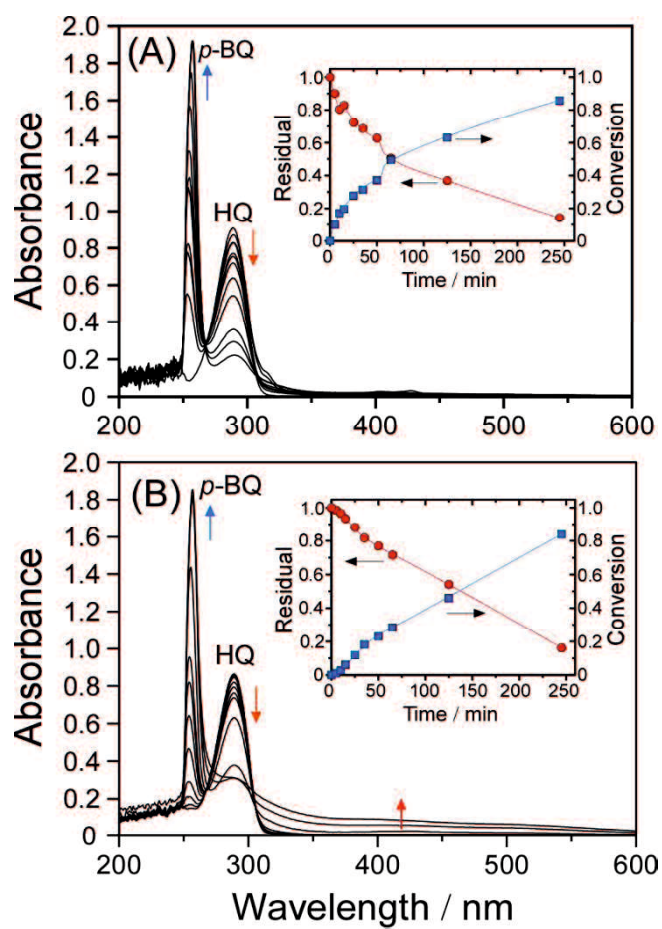


Fig. 6-2. Time courses of UV-vis absorption spectra of HQ at 0.3 mM in 0.5 M Na₂SO₄ solution while the CTA/MnO₂ film was kept at (A) +1.0 and (B) OCP.

残存率および BQ への転化率がおよそ 50 %に達した時間は分極時，非分極時でそれぞれ 65 と 125 min であった。これより，反応初期において，CTA/MnO₂ 薄膜を分極することで HQ の酸化反応が促進されたことがわかる。

(3) X 線回折パターン

Fig. 6-3 は，Fig. 6-2 の HQ 酸化反応後の各 CTA/MnO₂ 薄膜の XRD パターンである。アスタリスク(*)は ITO ガラス電極によるピークを示す。+1.0 V での分極後の薄膜(a)では，析出直後と同様に高次までの等間隔な回折ピークが観測され，HQ の酸化反応後も結晶構造が維持された。OCP(b)では，析出膜の特徴的な回折パターンは完全に消失し，代わりに $2\theta = 12.1^\circ$ ， 25.0° に新たな回折ピークが出現した。この回折パターンの変化は層間の CTA⁺ が脱インターカレートし，水分子(0.28 nm)より小さな Na⁺ イオン(0.19 nm)がインターカレートしたことを示す¹⁰⁾。第 4 章で前述したとおり，Na₂SO₄ 電解液中において CTA/MnO₂ 薄膜の層間に存在する CTA⁺ イオンは，イオン交換反応では Na⁺ イオンと置換しない。そのため，この層間の CTA⁺ イオンの脱インターカレートは，HQ の酸化反応を介して生じたことがわかる。これら結果は HQ の酸化反応が酸化物の外表面だけでなく，層間の内表面において生じることを示唆する。加えて， $2\theta = 19.0^\circ$ にもピークが観測され， β -Mn^{III}OOH (*feitknechite*) に帰属される¹¹⁾。これは還元された Mn 種の存在を示している。上記の OCP における層間スペースの収縮と *feitknechite* の生成は CTA/MnO₂ 薄膜の層間に取り込まれた液相の HQ が，Mn 酸化物中の Mn⁴⁺ に電子を供与したことに起因すると考えられ，次のように説明される。層間内での HQ の酸化を介した Mn⁴⁺ から Mn³⁺ への価数変化により Mn 酸化物シートの負電荷は増加し，小さな Na⁺ イオンが電荷補償カチオンとしてインターカレートする。それと同時に不要な CTA⁺ イオンが脱インターカレートし，

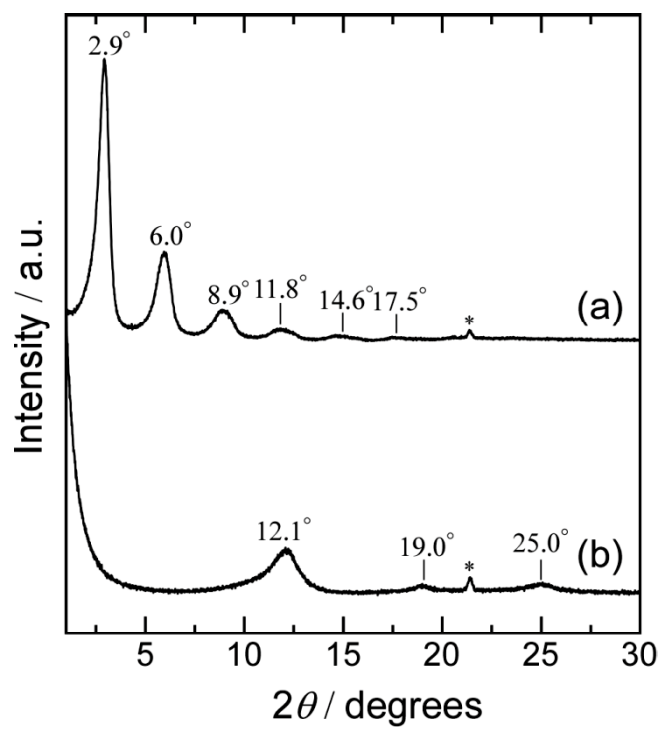


Fig. 6-3. XRD patterns of the CTA/MnO₂ film after being polarized for 250 min at (a) +1.0 and (b) OCP in a 0.5 M Na₂SO₄ solution containing 0.3 mM HQ.

層間は収縮する。これは第4章の還元電位の印加による CTA/MnO₂ 薄膜の構造変化と類似した挙動である。その後、Mn 酸化物はさらに還元され、*birnessite* 相から *feitknechite* 相に一部変化したと考えられる。一方、酸化電位を印加した場合は、HQ の酸化反応により Mn⁴⁺ から還元生成した Mn³⁺ は Mn⁴⁺ に再酸化される。これにより、Mn 酸化物薄膜の正味の電荷は保持され、結晶構造は維持されたと考えられる。このとき発生した電子が Mn 酸化物層を介し基板電極に伝達され、Fig. 6-1 の触媒電流が観測された。

6. 3. 2 ヒドロキノンの電気化学検出

(1) 電流-時間曲線

Fig. 6-4A は、CTA/MnO₂ 薄膜(a)、K/MnO₂ 薄膜(b)、比較のため裸の ITO ガラス電極(c)を+1.0 V で分極し、HQ を Na₂SO₄ 電解液に連続添加したときの電流-時間曲線である。CTA/MnO₂ 薄膜と ITO ガラス電極では、HQ の添加回数、すなわち、液中の HQ 濃度の増加に伴い電流が上昇した。なお、HQ の添加ごとに定常電流が観測された。HQ 添加時に観測された電流の上昇は ITO ガラス電極よりも CTA/MnO₂ 薄膜で大きく、HQ に対する検出感度が高いことを示す。一方、K/MnO₂ 薄膜では、酸化電流は観測されなかった。K/MnO₂ 薄膜の層間は K⁺ と水分子に占有され、0.72 nm の層間距離を有する。その層間スペースは Mn 酸化物格子の結晶学的厚み(0.45 nm)より 0.27 nm である¹²⁾。これに対し、HQ の分子サイズはより大きい 0.63 nm である¹³⁾。HQ が巨大な層間スペース(2.85 nm)を有する CTA/MnO₂ 薄膜で検出され、K/MnO₂ 薄膜では検出されない事実は、CTA/MnO₂ 薄膜での HQ の酸化が Mn 酸化物の外表面ではなく、層間の有機相に取り込まれて生じたことを明確に表す。HQ を添加してから定常電流の 99% に達する

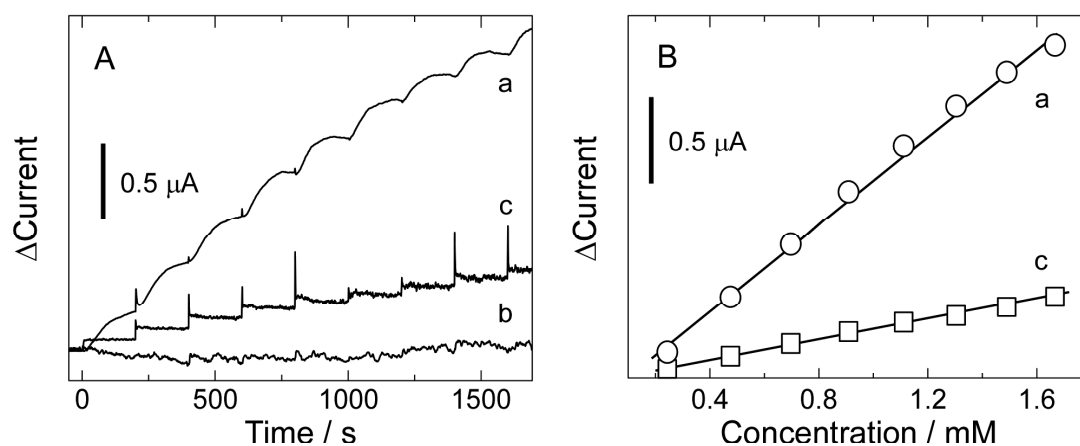


Fig. 6-4. (A) Current responses as a function of time and (B) Calibration curves in 0.5 M Na₂SO₄ solutions during successive additions of 10 μ mol HQ using (a) the CTA/MnO₂ and (b) the K/MnO₂ film modified and (c) unmodified ITO electrodes at an applied constant potential of +1.0 V.

TABLE 6-1. Electroanalytical characteristic of various films modified and unmodified ITO electrodes toward HQ detection.

Electrode	Linear Dynamic	Sensitivity	Detection Limit	Response Time	r
	Range(μ M)	(μ A/mM)	(μ M)	(s)	
bare ITO	0.24–1.67	0.29	0.10	1.4	0.998
K/MnO ₂			no response		
CTA/MnO ₂	0.24–1.67	1.27	0.11	110	0.998

までの時間(応答時間)はCTA/MnO₂薄膜とITOガラス電極でそれぞれ110と1.4sであり,CTA/MnO₂薄膜では著しく遅い。この結果は薄膜の内部を介した検体の移動が電極表面での拡散移動と比較して遅いことに起因していると考えられる¹⁴⁾。

Fig. 6-4BはFig. 6-4Aに基づき,液中のHQ濃度に対するCTA/MnO₂薄膜(a)およびITOガラス電極(c)の電流の変化量をプロットした較正曲線である。また, Fig. 6-4Bより得られたHQに対する各電極の検出パラメータをTable 6-1に示す。CTA/MnO₂薄膜とITOガラス電極でともに,0.24から1.67 μMのHQの濃度範囲において良好な直線関係が得られた。較正曲線から得られた回帰方程式は,CTA/MnO₂薄膜とITOガラス電極でそれぞれ $y = 1.27x - 0.113$, $y = 0.289x - 0.004$ であった。ここで y は電流値の変化量(μA), x はHQ濃度(μM)であり,相関係数 r はともに0.998であった。電流信号におけるバックグラウンド信号の平均値がその標準偏差の3倍に等しいという仮定($S/N = 3$)に基づき算出された検出限界は,CTA/MnO₂薄膜とITOガラス電極でそれぞれ0.11および0.10 μMであった。この検出限界はS. Korkutらが開発した酵素を修飾したCNT薄膜(CNT/PPy/HRP ナノバイオ複合薄膜)被覆電極やR. K. Mendesらが開発したグラファイト-キャスト-オイル-ポリウレタン複合電極を用いた電気化学検出で得られた値よりも小さい^{15,16)}。これより,CTA/MnO₂薄膜をHQに対する非酵素センサーとして適用する可能性を示したと考えられる。

6. 4 結言

カチオン性界面活性剤CTAをインターカレートした層状マンガン酸化物(CTA/MnO₂)はフェノール化合物(ヒドロキノン; HQ)を酸化する。この酸化反応により,膜中に低原子価のMn (Mn³⁺)が蓄積され,Na⁺イオンが電荷を補償する

と同時に CTA^+ は液中に脱離し、層間は収縮した。しかし、 CTA/MnO_2 薄膜に酸化電位を印加すると、結晶構造は維持された。

HQ の電気化学検出において CTA/MnO_2 薄膜では、ITO 電極よりも大きい酸化電流が観測され、検出感度が高いことを示した。これより、HQ が CTA/MnO_2 薄膜により触媒酸化されたことがわかる。一方、 Na/MnO_2 薄膜では酸化電流が観測されなかった。これは、 CTA/MnO_2 薄膜における HQ の酸化反応が Mn 酸化物の外表面ではなく、層間の有機相で生じたことを示す。HQ に対する検出限界は、 CTA/MnO_2 薄膜および ITO ガラス電極でそれぞれ 0.10 および 0.11 μM となった。この検出限界は S. Korkut らが開発した酵素を修飾した CNT 薄膜 (CNT/PPy/HRP ナノバイオ複合薄膜) 被覆電極や R. K. Mendes らが開発したグラファイト-キャスターオイル ポリウレタン複合電極を用いた電気化学検出で得られた値よりも小さく、HQ の微量検出が可能であることを示す。

参考文献

1. K. R. Rogers, J. Y. Becker and J. Cembrano, *Electrochimica Acta*, **45**, 4373 (2000).
2. G. Arslan, B. Yazici and M. Erbil, *Journal of Hazardous Materials*, **124**, 37 (2005).
3. S. W. Chang Chien, H. L. Chen, M. C. Wang and K. Seshaiiah, *Chemosphere*, **74**, 1125 (2009).
4. L. Yang, Z. Zhou, L. Xiao and X. Wang, *Environmental Science & Technology*, **37**, 5057 (2003).
5. C. Prado, G. G. Murcott, F. Marken, J. S. Foord and R. G. Compton, *Electroanalysis*, **14**, 975 (2002).
6. P. Cañizares, F. Martínez, M. Díaz, J. García-Gómez and M. A. Rodrigo, *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, D118 (2002).
7. Y.-Q. Wang, B. Gu and W.-L. Xu, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1159 (2009).
8. M. K. Carter, *Journal of Molecular Structure*, **831**, 26 (2007).
9. E. Guibal, T. Vincent, E. Touraud, S. Colombo and A. Ferguson, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 3034 (2006).
10. R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, **32**, 751 (1976).
11. J. Luo, Q. Zhang and S. L. Suib, *Inorganic Chemistry*, **39**, 741 (2000).
12. J. E. Post and D. R. Veblen, *American Mineralogist*, **75**, 5 (1990).
13. W. Jin, A. Toutianoush and B. Tieke, *Applied Surface Science*, **246**, 444 (2005).
14. R. C. Koile and D. C. Johnson, *Analytical Chemistry*, **51**, 741 (1979).
15. S. Korkut, B. Keskinler and E. Erhan, *Talanta*, **76**, 1147 (2008).

16. R. K. Mendes, P. Cervini and É. T. G. Cavaleiro, *Talanta*, **68**, 708 (2006).

第7章 総括

本研究では、電解析出法により界面活性剤を導入した層状マンガ氧化物複合膜を電極上に堆積させ、その合成経路、構造、イオン交換特性、および電気化学特性を調査した。加えて、界面活性剤により層間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、有機分子に対する効率的な電極触媒反応を試みた。

第2章では、異種カチオン共存下で Mn^{2+} イオン水溶液をアノード電解したときの電極反応速度を調べた。電子移動律速での反応速度は Tafel プロットにより解析した。一方、拡散支配下での層状 Mn 酸化物の形成における律速段階は Cottrell プロットの解析により明らかとなった。この条件下での Mn 酸化物の結晶成長速度は共存カチオンの嵩高さに依存した。これより、析出反応速度は、酸化物の負電荷に対する共存カチオンの移動に制御されると考えられる。電子移動律速での非晶質な酸化物の形成に対し、拡散律速下では結晶性層状 Mn 酸化物が生成した。

第3章では、異種カチオンを共存させた MnO_4^- 水溶液のカソード還元により層状 Mn 酸化物を作製し、その電析過程と作製した酸化物の支持電解液中における電荷貯蔵メカニズムを調査した。各過程の質量変化を追跡したところ、電位サイクル時に生じる層状 Mn 酸化物の酸化/還元反応に伴い、脱水和した裸のカチオンのみが固相中へ/から挿入/脱離することが推察された。

第4章では、種々の界面活性剤を共存させた Mn^{2+} イオン水溶液のアノード電解による界面活性剤/層状 Mn 酸化物複合膜の合成を試みた。合成条件の最適化を行い、作製した薄膜の結晶構造、組成、形態と熱的安定性を調査した。セチルトリメチルアンモニウム(CTA)を層間に導入した層状 Mn 酸化物(CTA/ MnO_2)は首尾よく合成され、この複合膜は 2.7 nm の巨大な層間スペースを有している。

加えて、層間内の CTA^+ は Mn 酸化物層の負電荷量に対して過剰に導入されており、電荷補償カチオンとしてだけでなく、 Cl^- をイオン対とした分子 (CTACl) としても含有していることが組成分析より明らかとなった。この結果は、陽イオン交換体である層状 Mn 酸化物内にアニオン交換サイトが形成されたことを示す。

第 4 章で得た知見を受け、第 5 章では、電析した CTA/MnO_2 薄膜の各種電解液中でのイオン交換と電気化学挙動を薄膜中のアニオン交換サイトに着目して追跡した。Mn 酸化物層間の CTA^+ はアニオン性界面活性剤水溶液や有機溶媒への浸漬により液中へ抽出するが、多くの Na 電解液中では、 Na^+ と置換しない。これらの結果は、おそらく層間の界面活性剤が単分子としてではなく会合体として機能していることに起因する。一方で、層間の CTA の対イオンである Cl^- は各電解質アニオンと置換した。 CTA/MnO_2 薄膜をアノード分極しても、薄膜中に CTA^+ は保持された。これは、分極時に酸化物の負電荷量が変化しても、電解質アニオンが CTA^+ の対イオンとして静電吸着することで、薄膜の正味の電気的中性が維持されたことに起因する。この結果は、 CTA/MnO_2 の電気化学特性が典型的な層状 Mn 酸化物と比較し、特異的であることを示す。

第 6 章では、第 5 章においてアノード分極時に CTA/MnO_2 中の界面活性剤、すなわち、層間内に形成された有機相が保持された事実から、 CTA/MnO_2 薄膜をフェノール類の酸化に対する電極触媒として適用することを試みた。アルカリ金属を導入した層状 Mn 酸化物でみられなかった触媒電流が顕著に観測され、 CTA/MnO_2 薄膜のフェノール類に対する触媒活性を示した。

以上の結果から、本研究の総括として、層状 Mn 酸化物薄膜への界面活性剤分子の導入により、既存の層状 Mn 酸化物と対照的なイオン交換特性や特異的な電気化学特性を発現することが明らかとなった。加えて、作製した界面活性剤/層状 Mn 酸化物複合体は、結晶内での有機有害物質の吸着および電気化学酸化が可

能であり，反応後にも結晶構造が維持される。このため，安価で簡便な環境浄化材料の開発と発展につながることを期待される。

謝 辞

本研究は，山口大学大学院理工学研究科 中山雅晴教授，および宇部工業高等専門学校物質工学科 友野和哲助教の御指導のもと行いました。終始変わらぬ御指導，御鞭撻を賜りましたことを深く感謝します。

本研究の副査 森田昌行教授，比嘉充教授，堤宏守教授および，吉本信子准教授を始めとする大学院理工学研究科物質化学系専攻，ならびに工学部応用化学科の諸先生方に深く感謝致します。

また，XPS 測定にご協力頂きました喜多英敏教授，研究の遂行のために御助言を頂きました上村明男教授に深く感謝致します。

最後に分子反応化学研究室の在学生，卒業生の皆様に深く感謝致します。