

京都大学	博士 (工学)	氏名	甲斐 一也
論文題目	Bottom-Up Synthesis of MnO₂ Nanosheets and Applications to Functional Nanocomposites (MnO ₂ ナノシートのボトムアップ合成と機能性ナノコンポジット物質への応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>層状無機化合物を剥離して得られる薄膜状物質，剥離ナノシートが，近年新しい二次元化合物として注目を浴びている．これら剥離ナノシートの特徴として，①無機層の剥離によって得るためシートの厚みが結晶構造によって決まり，一様であること，②正もしくは負の電荷を帯びていること，③溶液中にコロイドとして分散していること，④光触媒能や電子電導性などの機能性を有するものが多い事が挙げられる．これらの特徴から，穏やかな条件での溶液プロセスによる機能性薄膜形成(透明電導膜，強磁性薄膜，超親水性ガラスのコーティングなど)や，レイヤー-バイ-レイヤー累積による精密な膜厚制御と物性制御(誘電体キャパシタ)，機能性有機イオンとの複合化(ポルフィリン錯体との複合化による光電変換素子)など，機能性材料のビルディングブロックとして現在注目を浴びている物質群である．従来，剥離ナノシートではテンプレートとして層状の無機化合物を用い，層間に含まれるカチオンやアニオンをかき高い有機カチオン(四級アンモニウム)や電荷の分散した大きな一価アニオン(NO₃⁻や ClO₄⁻など)に置換し，無機層と層間イオンとの相互作用を弱めて剥離するという方法を取るため，ナノオーダーの厚みを持つシート状化合物を得やすいという特徴がある．ただし，このテンプレートに依存した方法では剥離に長時間(三週間前後)を要し，また得られた剥離ナノシートのコロイドには未剥離の母体などの不純物(50 %前後)が多く含まれるという特徴がある．</p> <p>本論文では，従来法とは全く異なる，溶液中から直接無機薄膜を形成するボトムアッププロセスにより，剥離ナノシートと同様の性質を有するMnO₂ナノシートを高効率合成し，反応機構の解析や混晶系，層状有機/無機複合体の合成への拡張を検討したほか，可塑性イオン伝導体や擬似キャパシタへの応用を行っている．得られた成果は以下の五章に分けて述べてある．</p> <p>第一章では，MnO₂ナノシートのボトムアップ合成法について述べている．MnCl₂水溶液にテトラメチルアンモニウム水酸化物(TMA・OH)/H₂O₂の混合水溶液添加することで，層状マンガン酸化物(A_xMnO₂; A = アルカリ金属)の剥離により得られるものと同じの構造と性質を有するMnO₂ナノシートを，室温一日で合成できることを報告した．通常，層状MnO₂の剥離には，母体の合成や複数のイオン交換過程のため全体として三週間近い反応時間を要するが，本合成方法では合成時間の短縮とともに，高い単層率(80%以上)でMnO₂ナノシートを得られるという特徴がある．これにより，簡便なワンポットでの合成法によって合成時間を短縮しつつ高収率で剥離ナノシートを得る新たな方法が示された．</p> <p>第二章では，コバルト固溶系のMnO₂ナノシート，(Mn_{1-x}Co_x)O₂のボトムアップ合成について述べている．MnCl₂とCoCl₂の混合水溶液を出発物質としたボトムアップ合成法により，固溶系ナノシート(Mn_{1-x}Co_x)O₂を合成し，XRD測定とEDS組成分析によりCoの固溶限界はx₀ = 0.20付近であることを明らかにした．Coの固溶はUV-visスペクトルの吸収端の変化や，磁性変化から</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	甲斐 一也
<p>も確認されている。磁性の変化と組成変化を検証すると、Coは全て三価としてMnO₂層に固溶しており、また無機層の電荷密度は固溶によってほとんど影響を受けないことが明らかとなった。</p> <p>第三章では、<i>n</i>-ブチルアンモニウム/MnO₂層状複合体をボトムアッププロセスにより合成し、その反応機構を検討している。層状複合体の形成はXRDとIRによって確認した。また合成過程で得られる沈殿を反応時間ごとに回収し、そのXRDパターンと、赤外吸収スペクトル(IR)、および反応溶液のpHを検討することで、本ボトムアッププロセスでは① β-MnOOHの形成と結晶成長、②β-MnOOHのトポタクティック酸化によるH_xMnO₂·yH₂Oの形成、および③ H_xMnO₂·yH₂O層間のH⁺イオンと有機塩基との酸塩基反応(イオン交換反応)という三つの過程を経て有機/無機層状複合体に至る事を明らかにした。</p> <p>第四章では、プロトン電導性を有する可塑性有機/MnO₂ナノコンポジットの合成と物性について述べている。MnO₂ナノシート表面を([(CH₃O)₃Si(CH₂)₃N(CH₃)(C₁₀H₂₁)₂]⁺)によって修飾することで、可塑性・粘土状の有機/無機複合体を合成した。本コンポジットは、MnO₂層のルイス酸性を反映してプロトン伝導性を示し、その伝導度と活性化エネルギーの湿度依存性から、伝導機構がGrotthus機構であることを結論した。IRにより、このコンポジットはシロキサングループを介して有機グループとMnO₂層が化学的な結合を形成しており、またXRDにより無機層が積層した長周期の層状構造を構築していることが明らかとなった。これは層間の有機鎖のファンデルワールス相互作用に起因したものと考えられる。また層間の有機基の構造によってコンポジットの可塑性が失われることが確認され、ナノシートを用いた可塑性コンポジットを得るための有機分子の構造上の条件を提示している。</p> <p>第五章では、単層のMnO₂ナノシートとアセチレンブラック(AB)から成るコンポジット電極(MnO₂/AB)の構造と擬似キャパシタとしての電気化学特性を評価している。MnO₂ナノシートのコロイド溶液にABを添加攪拌する事でMnO₂/ABを作成した。得られたMnO₂/ABのXRDパターンはAB由来のピークとMnO₂の面内反射(100, および110)のみを示し、面間反射は示さない。この結果と、ボトムアップ合成法で得られるナノシートの単層率の高さとから、AB上に吸着されたABは積層構造を形成せず、単層でAB上に吸着されていると結論した。このコンポジットの定電流充放電測定による容量はMnO₂当たり400mAh/g、サイクリックボルタンメトリー(CV)による容量は 739 F/gと大きな値を示すことを明らかにした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は層状 MnO_2 の剥離によって得られるものと同様の構造と性質を有する MnO_2 ナノシートを高効率で得る溶液合成法(ボトムアップ合成法)を開発し、混晶系・層状有機/無機複合体への拡張および機能性ナノコンポジット(可塑性イオン伝導体, 擬似キャパシタ)への応用を試みたものである。得られた成果は以下の通りである。

(1) MnCl_2 水溶液にテトラメチルアンモニウム水酸化物と H_2O_2 の混合水溶液を添加・攪拌することで、層状 MnO_2 (A_xMnO_2 ; A = アルカリ金属)を剥離して得られるものと同様の構造と性質を有する MnO_2 ナノシートを、室温一日で合成できることを示した。これまで層状 MnO_2 の剥離には三週間近い時間を要していたが、ボトムアップ合成法では短時間高収率で MnO_2 ナノシートを得られることを示した。

(2) MnCl_2 と CoCl_2 の混合水溶液を出発物質としたボトムアップ合成法により、固溶系ナノシート($\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$) O_2 を合成し、Co の固溶限界は $x = 0.20$ 付近であることを明らかにした。磁性の変化と組成変化を検証すると、Co は全て三価・低スピン状態として MnO_2 層に固溶しており、 MO_2 層の電荷密度は固溶によってほとんど影響を受けないことを明らかにした。

(3) n -ブチルアンモニウム/ MnO_2 層状複合体をボトムアップ合成し、その反応機構が① β - MnOOH の形成と結晶成長、② β - MnOOH のトポタクティック酸化による $\text{H}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の形成、および③ $\text{H}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 層間の H^+ イオンと有機塩基との酸塩基反応(イオン交換反応)という三つの過程を経て有機/無機層状複合体に至る事を明らかにした。

(4) MnO_2 ナノシート表面を有機グループ($[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2]^+$)によって修飾することで、可塑性和プロトン電導性を有する有機/無機複合体を合成した。このコンポジットではシロキサングループを介して MnO_2 層と有機鎖が化学的に結合していること、有機鎖を介した複合体スラブ間の構造柔軟性により可塑性が生じる明らかにした。これにより機能性ナノシートからなる可塑性ナノコンポジット開発の可能性が広がった。

(5) MnO_2 ナノシートのコロイド溶液にアセチレンブラック(AB)を添加・攪拌する事でコンポジット電極(MnO_2/AB)を作成した。このコンポジット電極は MnO_2 が一層で AB 上に吸着した構造から成る事、定電流充放電測定による容量は MnO_2 当たり 400mAh/g , サイクリックボルタンメトリー(CV)による容量は 739F/g と大きな値を示すことを明らかにした。

これらの結果は、ボトムアッププロセスによる合成方法により MnO_2 ナノシートを効率的に得られることを明らかにし、その反応機構解析と機能性複合体の合成によりその展開可能性を示したものである。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値があるものと認める。また、平成24年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。