

バーネサイト



# 電析バーネサイト( $\delta\text{-MnO}_2$ )のバリエーションとアプリケーション

**中山雅晴**

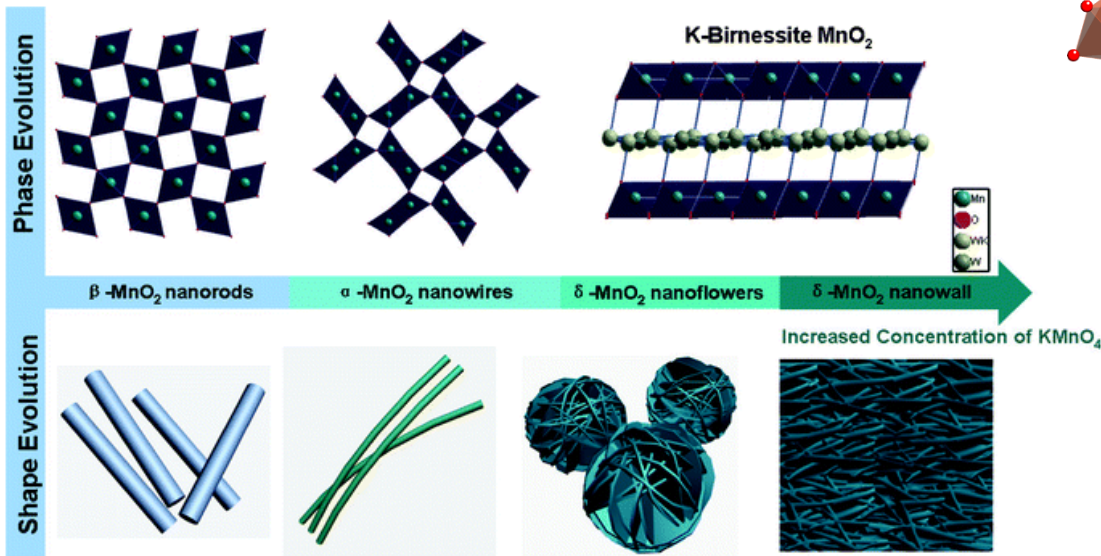
**山口大学大学院理工学研究科**

〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1

E-mail: [nkymm@yamaguchi-u.ac.jp](mailto:nkymm@yamaguchi-u.ac.jp)

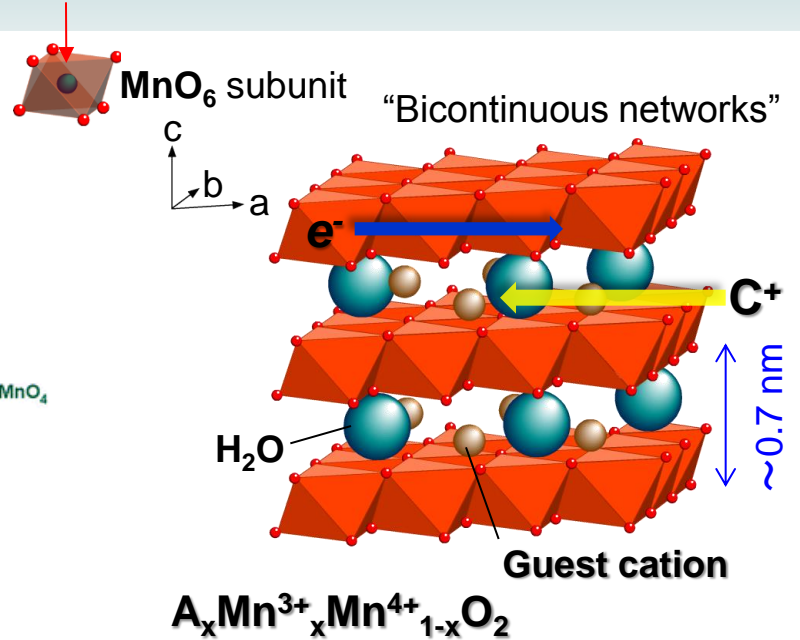
<http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~nkymm>

# はじめに バーネサイトとは？



Duan et al., *CrystEngComm*, 2012,14, 4196-4204

Mn<sup>4+</sup> & Mn<sup>3+</sup>



Birnessite



By Scopus  
ジャーナル名で検索

検索結果	ジャーナル名	文献数
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">Geochimica Et Cosmochimica Acta</a>	68
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">Environmental Science and Technology</a>	40
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">American Mineralogist</a>	33
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">Chemistry of Materials</a>	29
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">Journal of Power Sources</a>	29
<input type="checkbox"/>	<a href="#">Journal of Colloid and Interface Science</a>	17
<input type="checkbox"/>	<a href="#">Electrochimica Acta</a>	17
<input type="checkbox"/>	<a href="#">Soil Science Society of America Journal</a>	16
<input type="checkbox"/>	<a href="#">Journal of Materials Chemistry</a>	16
<input type="checkbox"/>	<a href="#">Journal of the Electrochemical Society</a>	16
<input type="checkbox"/>	<a href="#">Journal of Hazardous Materials</a>	14

鉱物

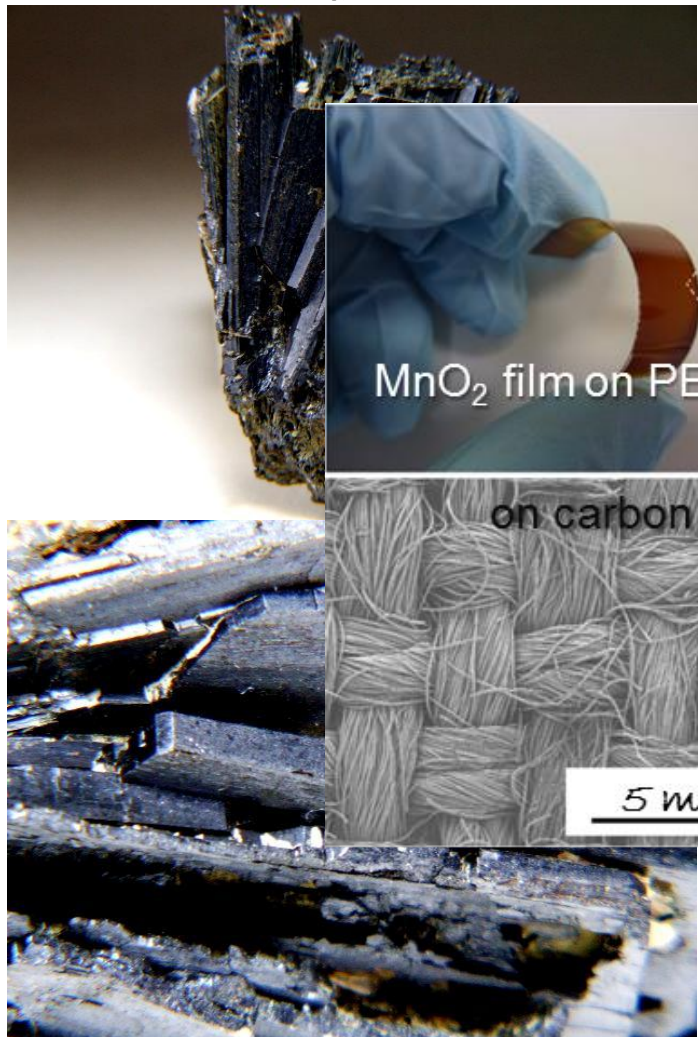
電池, キャパシタ

イオン交換・収着剤

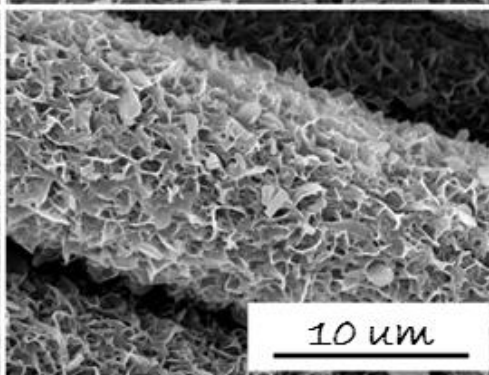
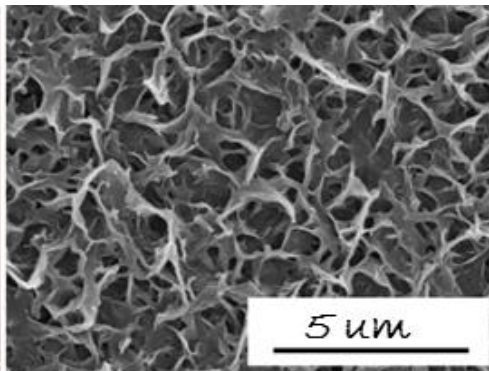
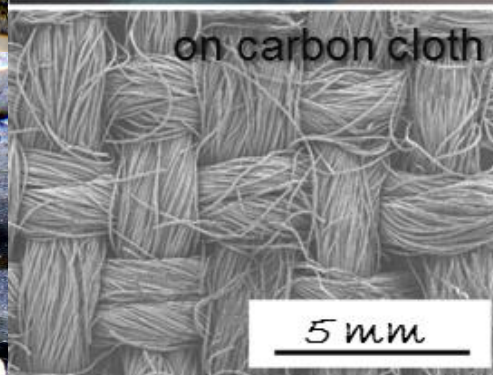
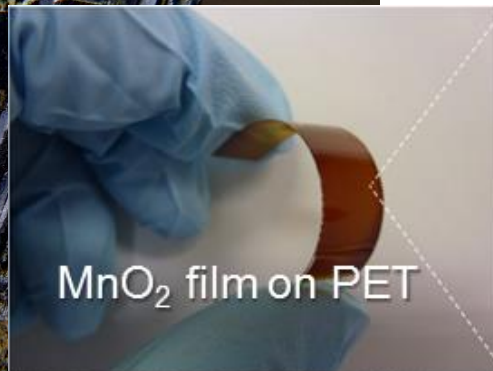
# はじめに オリジナリティー

## バーネサイト薄膜の電気化学形成

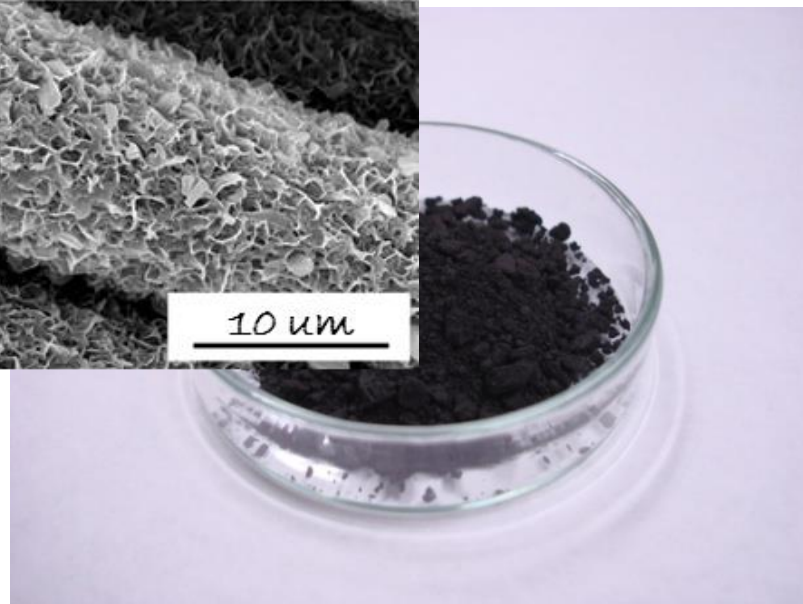
バーネサイト鉱物



透明バーネサイトフィルム

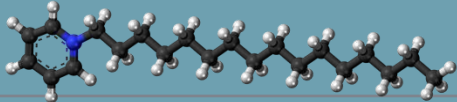


イト(粉末)



# はじめに 電析バーネサイトのバリエーション

表. 電析バーネサイトのバリエーションとアプリケーション

ゲストイオン	析出電位 / V	層間距離 / nm	イオン交換・酸化還元特性	応用
アルカリ金属			カチオン駆動	キャパシタ センサー Li電池 光電変換
Li, Na, K (<H <sub>2</sub> O)	+1.0, 0	0.72		
Cs, Rb (>H <sub>2</sub> O)	0	0.73, 0.75		
四級アンモニウム			電解液カチオンと直ちにイオン交換	
R <sub>4</sub> N (C1~C4)	+1.0	0.75~1.26		
界面活性剤			SAはカチオン交換しないが還元時に脱離	有機汚染物質の収着・触媒酸化
CTA (C16)	+1.0	3.36		
DTA (C12)	+1.0	2.39		
HDPy (C16 pyridinium) 	+1.0	2.43	実施中	実施中
ポリカチオン			カチオン交換しない	未実施
PDDA (strong electrolyte)	+1.0	0.97		
PAH (weak electrolyte)	+1.0	1.19		
			アニオン駆動	EC材料

青フォント: 新ナノコンポジット; 赤フォント: 従来のバーネサイトには無かった応用

# 講演内容

## ◆はじめに

バーネサイトとは？

オリジナリティー

電析バーネサイトのバリエーション



## ◆バーネサイトの電気化学的薄膜形成

四級アルキルアンモニウムを用いたアノード析出法

アルカリ金属イオンを用いたカソード析出法

界面活性剤共存下での相補的自己組織化

## ◆電析バーネサイトのイオン交換および電気化学特性

無機バーネサイトのレドックス

ポリカチオンバーネサイトのレドックス

界面活性剤バーネサイトのレドックス

## ◆電析バーネサイトの応用

電析バーネサイトにできること

電析バーネサイトしかできないこと

オルガノ  $\text{MnO}_2$  による有機色素収着

オルガノ  $\text{MnO}_2$  によるフェノールの触媒酸化

## ◆まとめ

# 講演内容



## ◆はじめに

バーネサイトとは？

オリジナリティー

電析バーネサイトのバリエーション

## ◆バーネサイトの電気化学的薄膜形成

四級アルキルアンモニウムを用いたアノード析出法

アルカリ金属イオンを用いたカソード析出法

界面活性剤共存下での相補的自己組織化

## ◆電析バーネサイトのイオン交換および電気化学特性

無機バーネサイトのレドックス

ポリカチオンバーネサイトのレドックス

界面活性剤バーネサイトのレドックス

## ◆電析バーネサイトの応用

電析バーネサイトにできること

電析バーネサイトしかできないこと

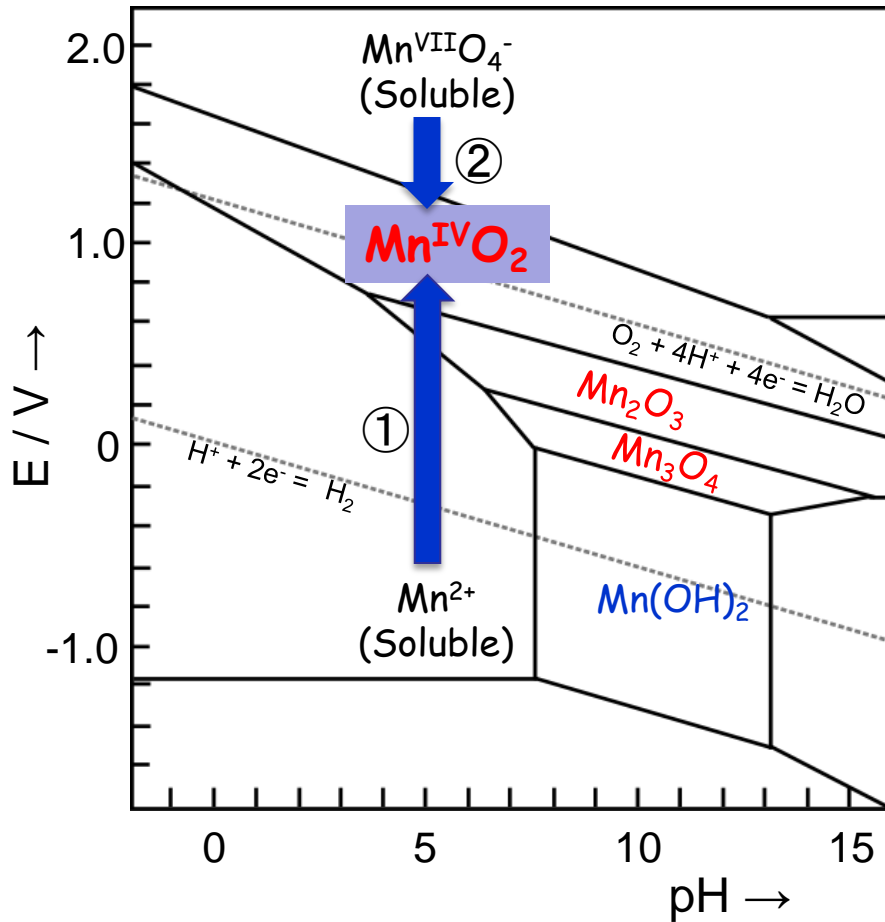
オルガノ  $\text{MnO}_2$  による有機色素収着

オルガノ  $\text{MnO}_2$  によるフェノールの触媒酸化

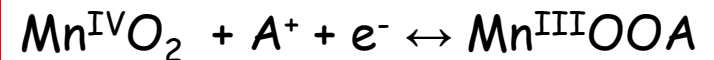
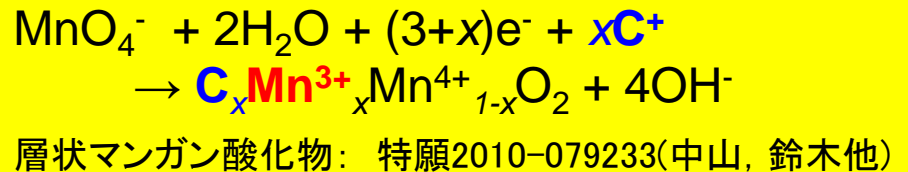
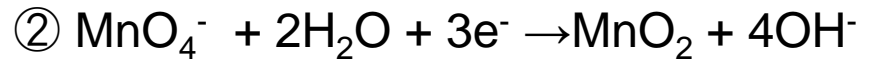
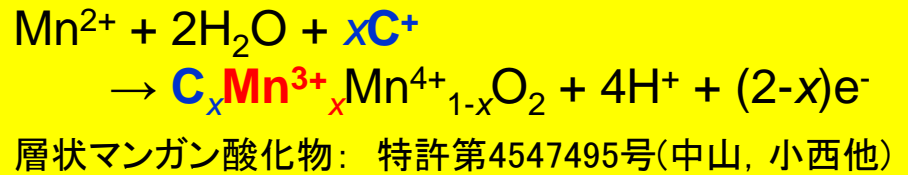
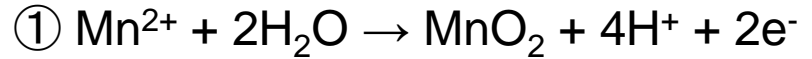
## ◆まとめ

# MnO<sub>2</sub>の熱力学

溶存マンガンイオンからマンガン酸化物を合成



プルバーダイアグラム for Mn-H<sub>2</sub>O system.

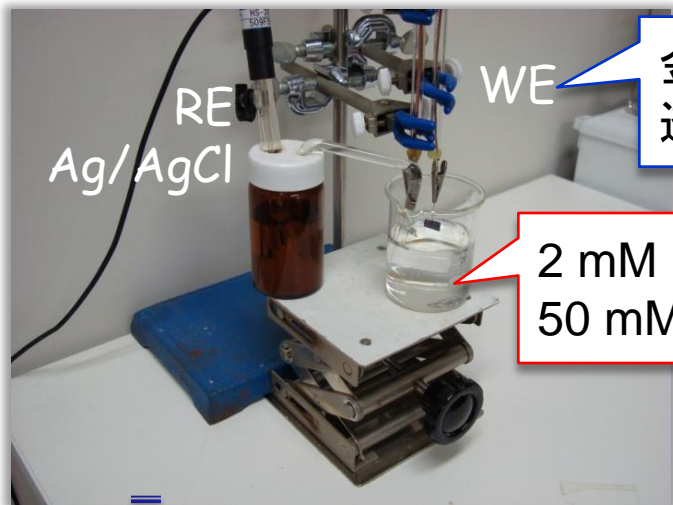


レドックスキャパシタ

# 実験方法

鎖長の異なる四級アルキルアンモニウム存在下で  
MnO<sub>2</sub>の電析を行う

## 電気化学析出



金属 (Pt, Au, Ni, Ti, etc.)  
透明ガラス電極 (ITO, FTO)

2 mM MnSO<sub>4</sub>  
50 mM KCl (or R<sub>4</sub>Cl)



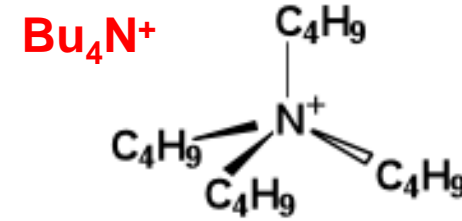
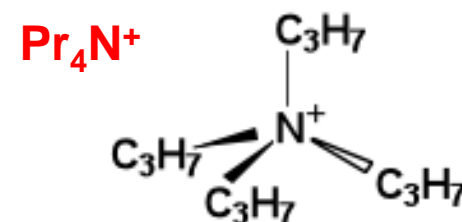
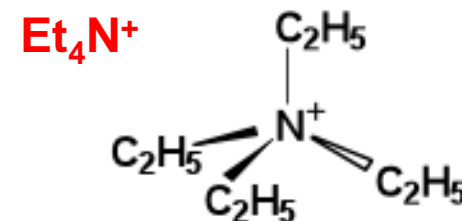
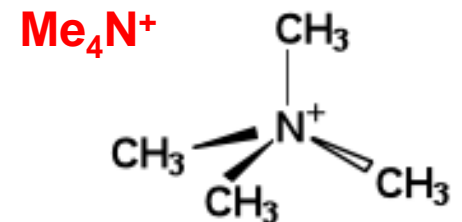
定電位電解 (at +1.0 V)



マンガン酸化物フィルム

## キャラクターゼーション

- XRD
- XPS
- FTIR
- 電気化学試験

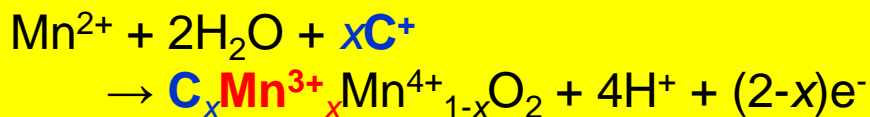
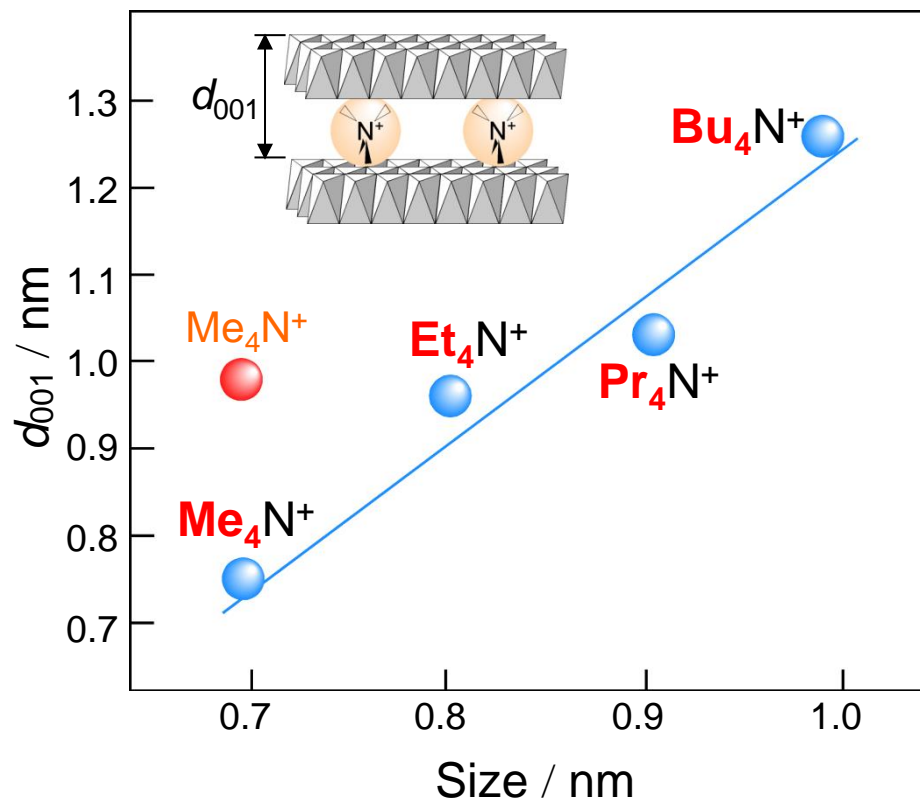
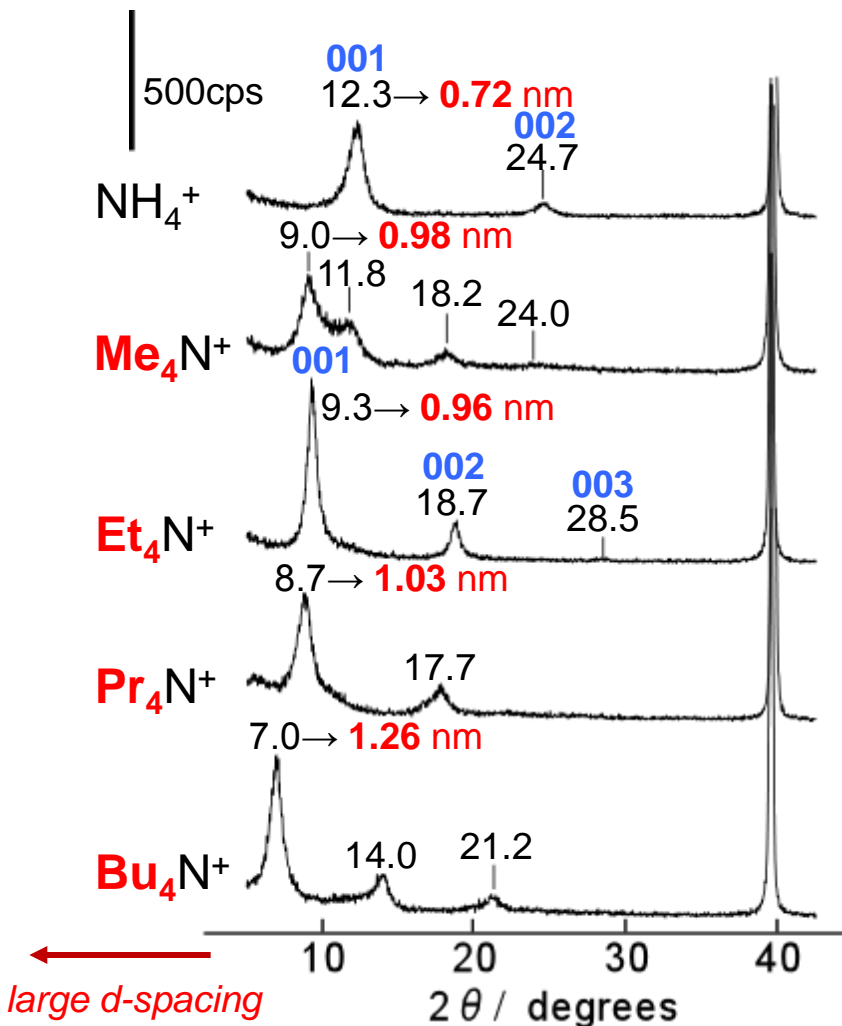




# アノード析出法

四級アルキルアンモニウム存在下で電析した  
MnO<sub>2</sub>薄膜のXRDパターン

50 mM R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Clを含む2 mM MnSO<sub>4</sub>水溶液に白金電極を浸漬し、+1.0 Vでアノード電解した。

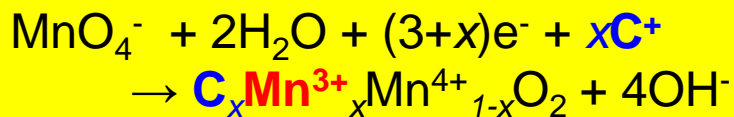
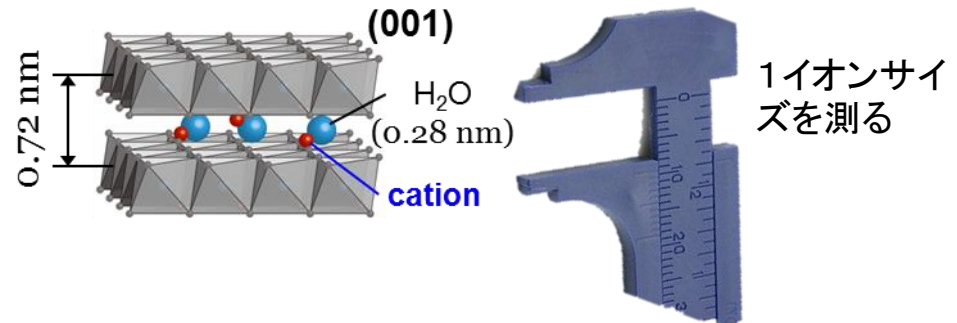
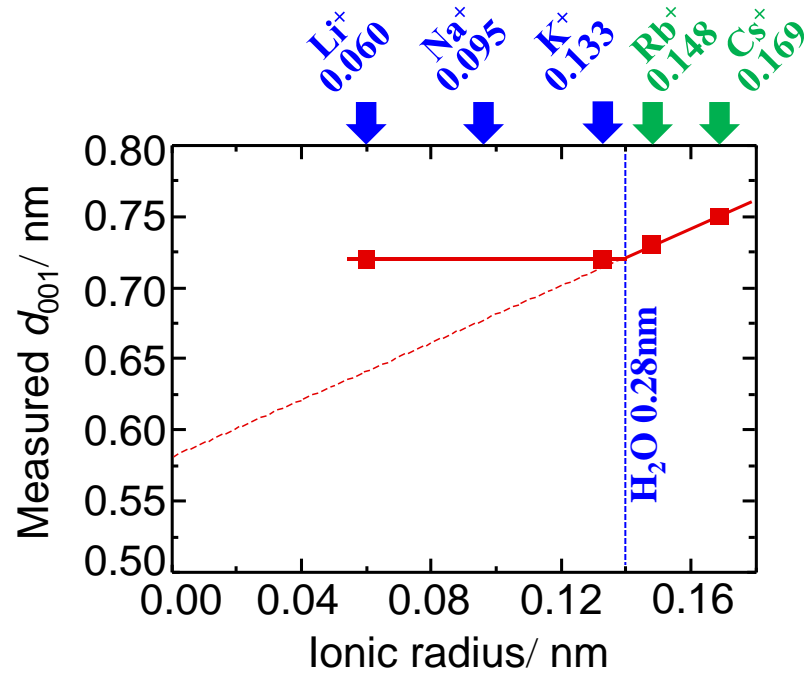
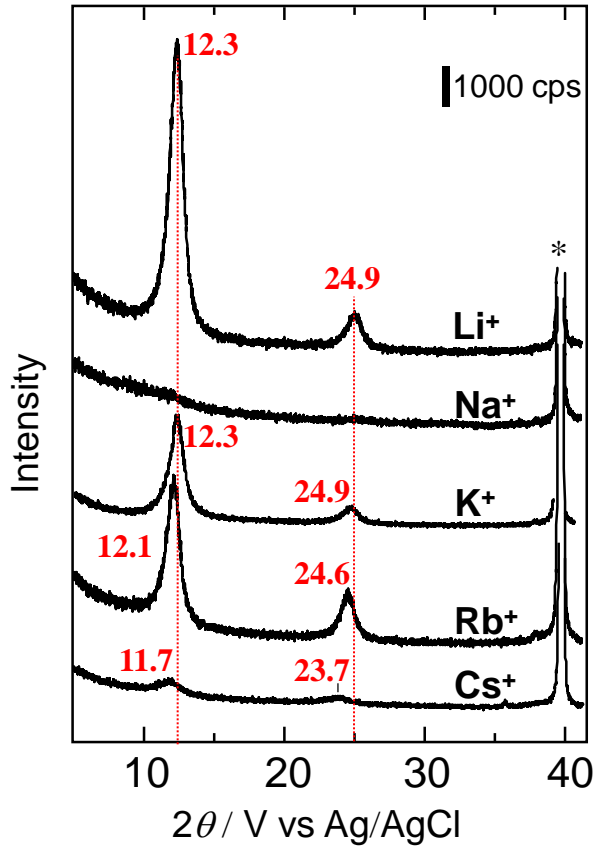


M. Nakayama et al., "Electrochemical Synthesis of Layered Manganese Oxides Intercalated with Tetraalkylammonium Ions", *Langmuir* **2005**, *21*, 354. をご覧ください。

# カソード析出法

アルカリ金属イオン存在下で電析したMnO<sub>2</sub>薄膜のXRDパターン

50 mM M<sup>+</sup>Clを含む2 mM MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>水溶液に白金電極を浸漬し、0 Vでカソード電解した。

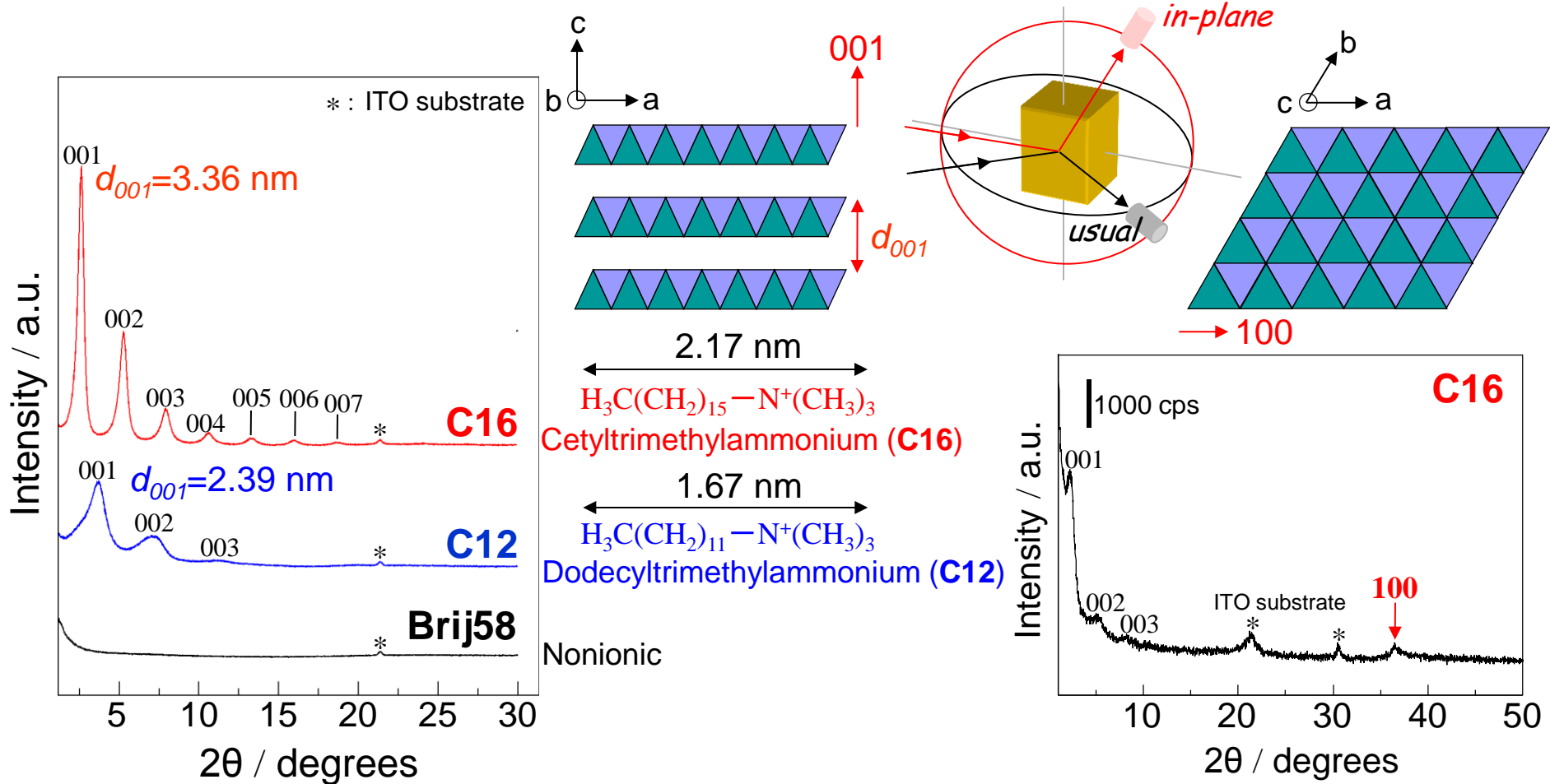


M. Nakayama et al, "Cathodic Synthesis of Birnessite-Type Layered Manganese Oxides for Electrocapacitive Catalysis", *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A1176. [をご覧ください。](#)

# 相補的自己組織化

自身が自己集合性をもつカチオン性界面活性剤を使って同様にアノード電析

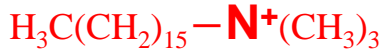
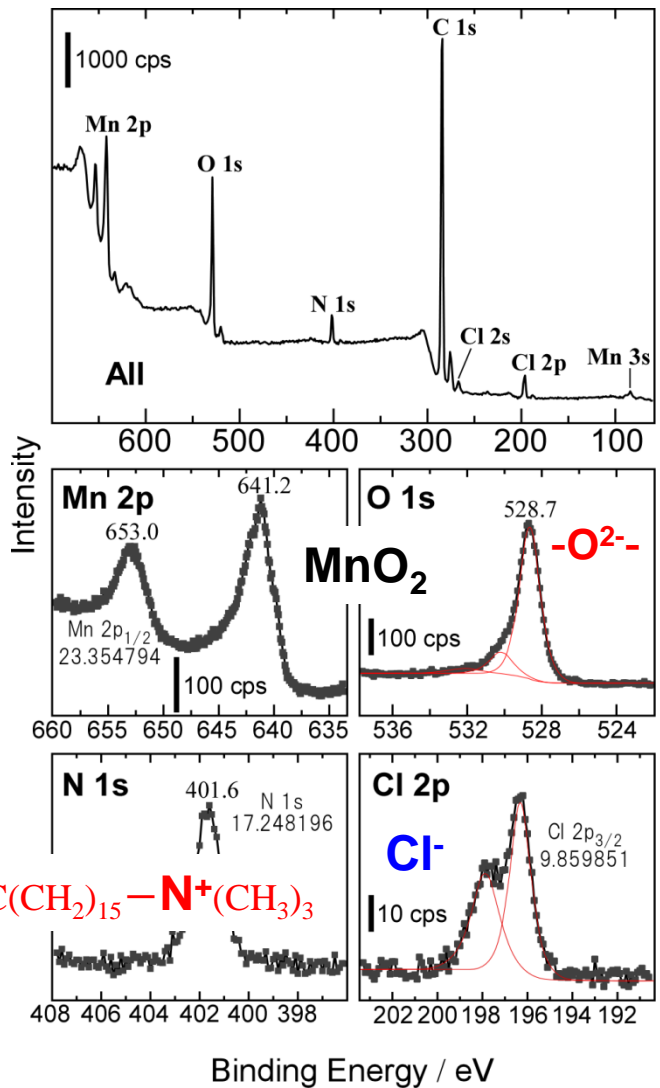
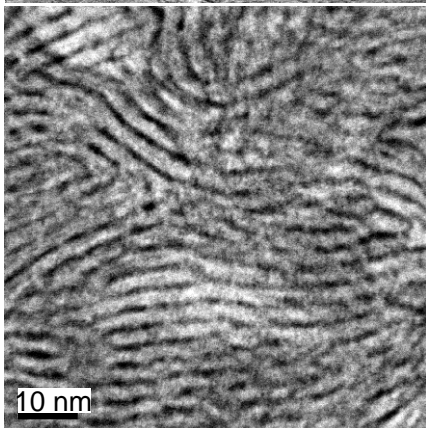
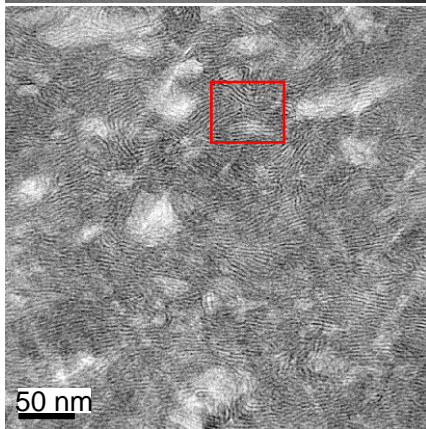
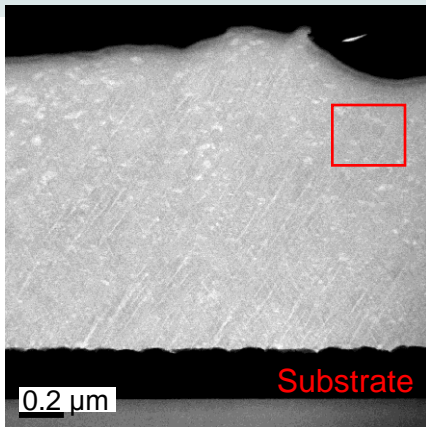
- 150 mM カチオン性界面活性剤  $C_{16}$ ,  $C_{12}$ あるいは非イオン性Brij58を含む2 mM  $MnSO_4$ 水溶液に白金電極を浸漬し, +1.0 Vでアノード電析した。



M. Nakayama et al., "Surfactant-Induced Electrodeposition of Layered Manganese Oxide Film with Large Interlayer Space for the Catalytic Oxidation of Phenol", *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5887.

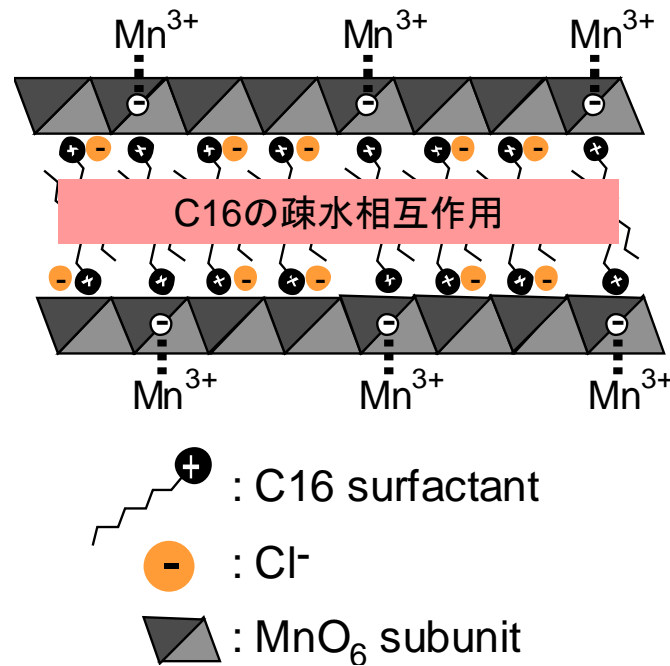
をご覧ください。

# 界面活性剤/MnO<sub>2</sub>薄膜のTEMとXPS



$$\left. \begin{array}{l} \text{N}^+/\text{Mn} = 0.74 \\ \text{Cl}^-/\text{Mn} = 0.42 \end{array} \right\} 0.32$$

C16 のフラクション0.32がMn酸化物の負電荷を補償, 残りはClと

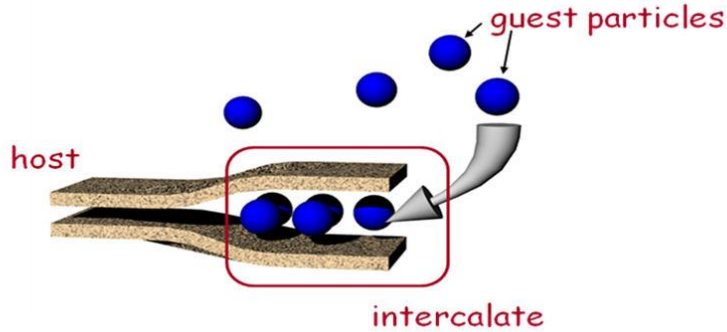


■ 断面TEM写真とXPSスペクトル. 150 mM C16を含む2 mM MnSO<sub>4</sub>水溶液に1.0 Vを印加することにより作製.

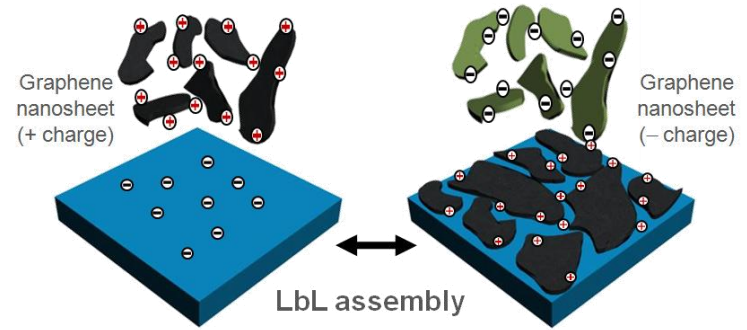
# 層間化合物の材料化学

インターカレーション, レイヤーバイレイヤー, etc.

## ■ インターカレーション

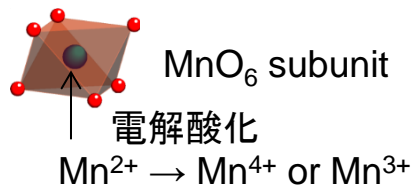


## ■ レイヤーバイレイヤー

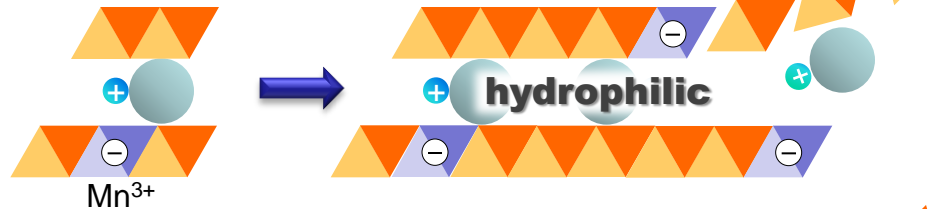


## ■ 電析層間化合物 (Electrochemical multilayer assembly)

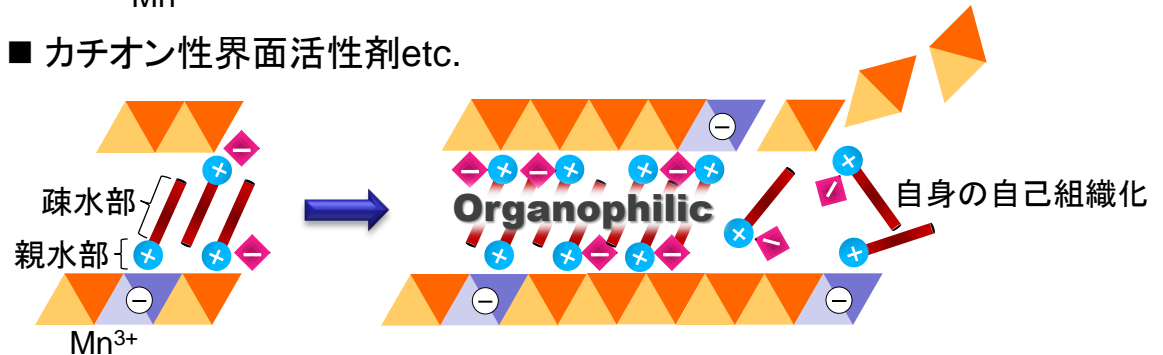
ホスト形成とゲストの集合が同時に起こる



### ■ アルカリ金属イオンetc.



### ■ カチオン性界面活性剤etc.



# 講演内容



## ◆はじめに

バーネサイトとは？  
オリジナリティー  
電析バーネサイトのバリエーション

## ◆バーネサイトの電気化学的薄膜形成

四級アルキルアンモニウムを用いたアノード析出法  
アルカリ金属イオンを用いたカソード析出法  
界面活性剤共存下での相補的自己組織化

## ◆電析バーネサイトのイオン交換および電気化学特性

無機バーネサイトのレドックス  
ポリカチオンバーネサイトのレドックス  
界面活性剤バーネサイトのレドックス

## ◆電析バーネサイトの応用

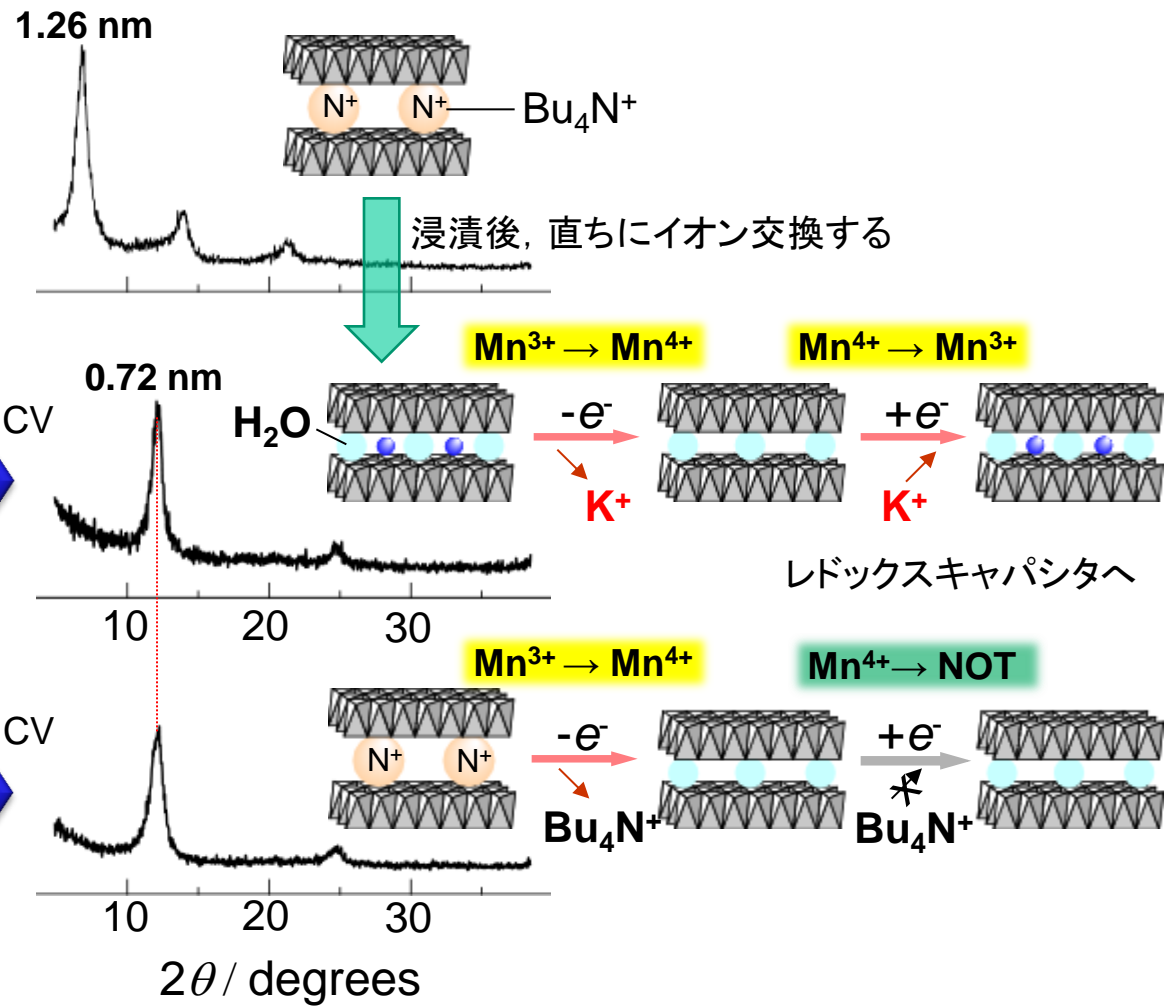
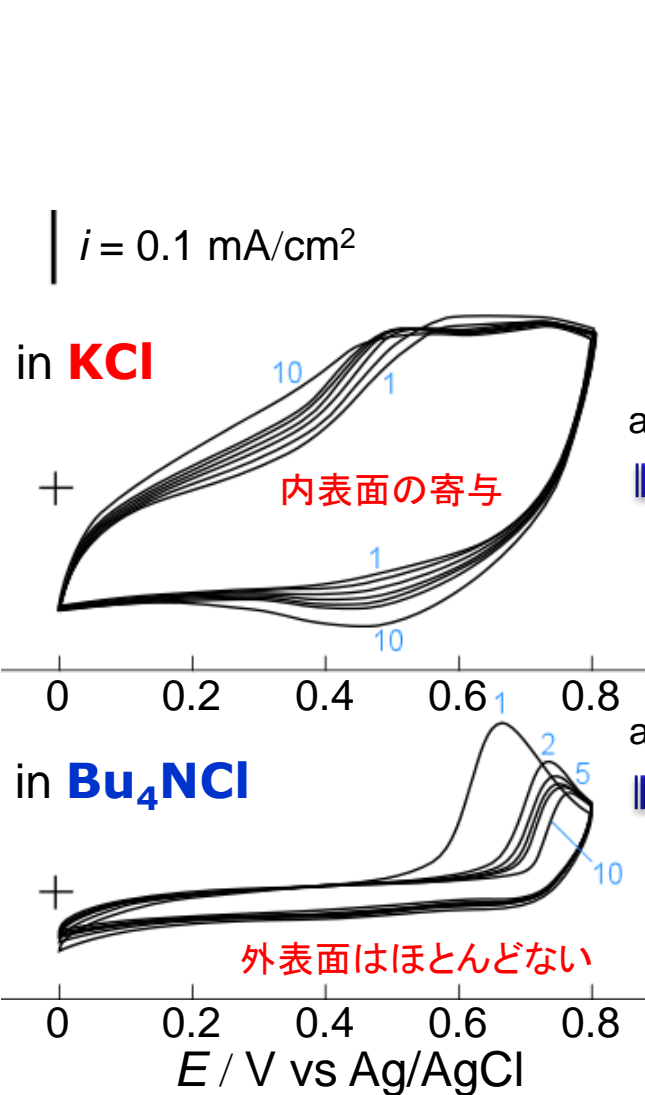
電析バーネサイトにできること  
電析バーネサイトしかできないこと  
オルガノ  $\text{MnO}_2$  による有機色素収着  
オルガノ  $\text{MnO}_2$  によるフェノールの触媒酸化

## ◆まとめ

# 電析バーネサイトの電気化学1

K/MnO<sub>2</sub>は層間カチオンの出入りを伴って良好なレドックス応答を示す

- テトラブチルアンモニウム(Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>)をインターカレートしたバーネサイト薄膜(Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>/MnO<sub>2</sub>)を0.1 M KCl中、あるいはBu<sub>4</sub>NCl中でサイクルさせた。

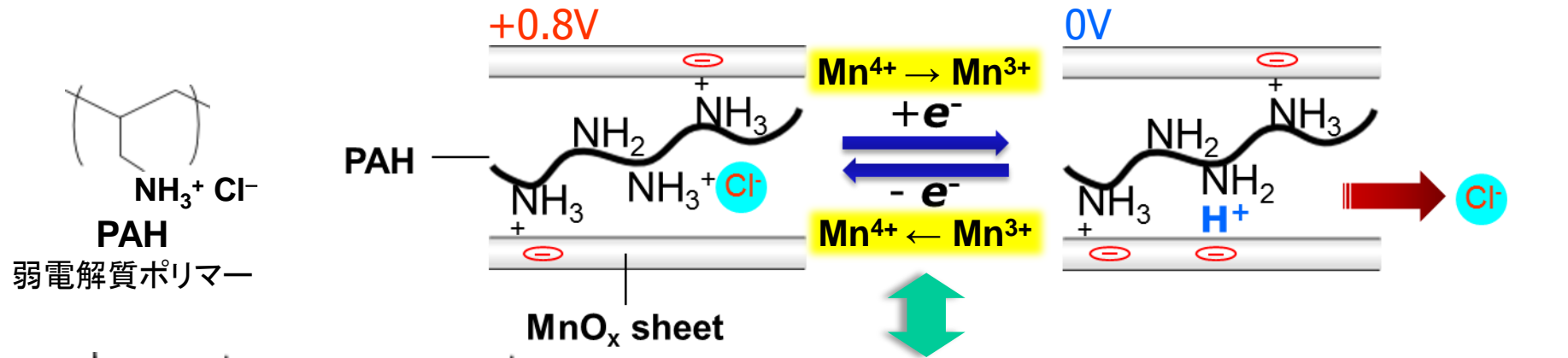


膜のすべてがこうなっている

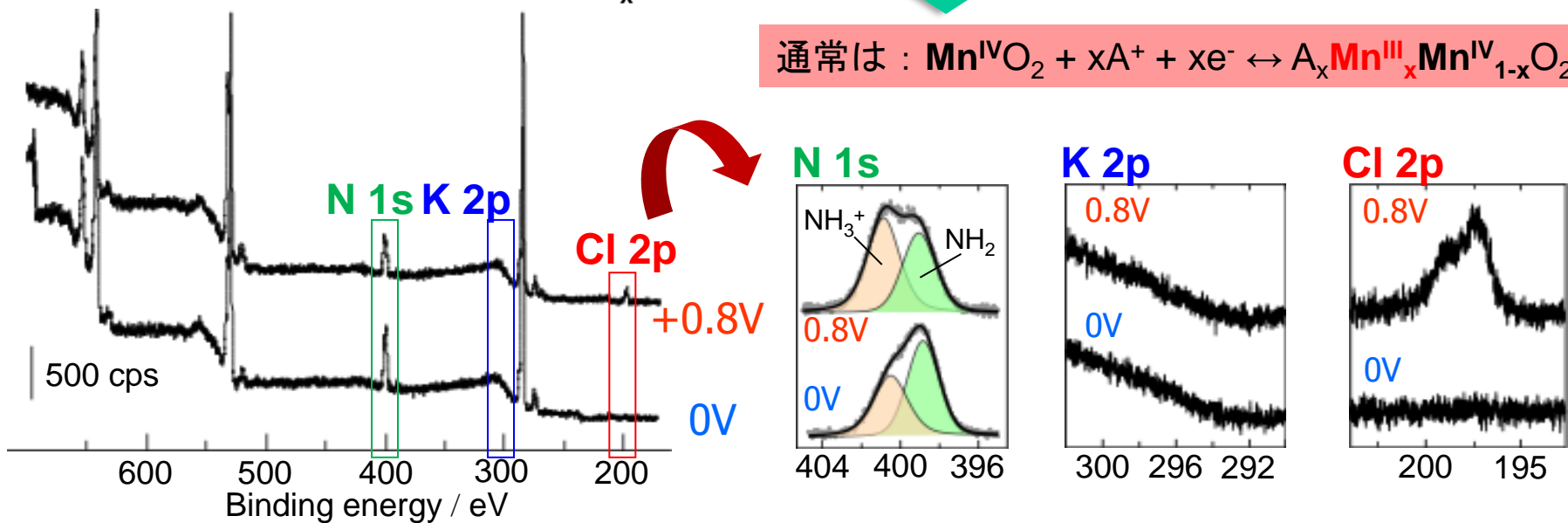
# 電析バーネサイトの電気化学2

ポリカチオン/MnO<sub>2</sub>は層間アニオンの出入りを伴って良好なレドックス応答を示す

- 弱電解質ポリマー(PAH)をインターカレートしたバーネサイト薄膜(PAH/MnO<sub>2</sub>)は0.1 M KCl中で層構造を維持したまま良好な電気化学応答を示した。



通常は： $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2 + x\text{A}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{A}_x\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1-x}\text{O}_2$

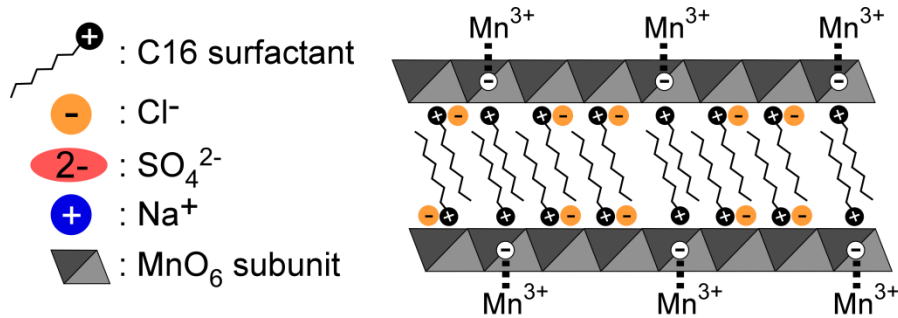




# 電析バーネサイトの電気化学3

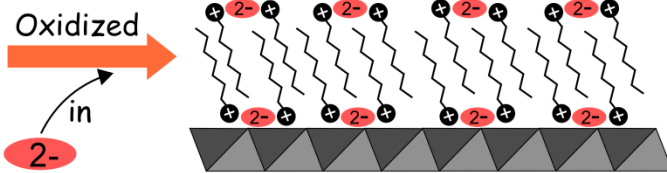
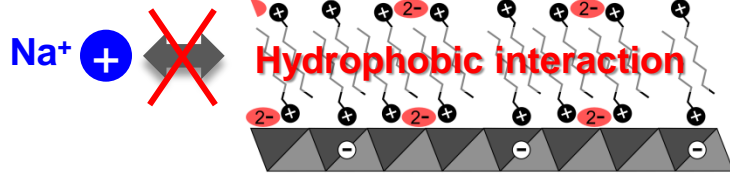
界面活性剤/MnO<sub>2</sub>は酸化状態では構造が維持される

■ カチオン性界面活性剤(C16)をインターカレートしたバーネサイト薄膜(C16/MnO<sub>2</sub>)を0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中でサイクルさせた。



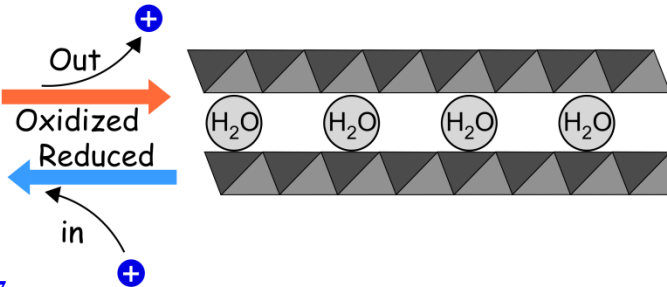
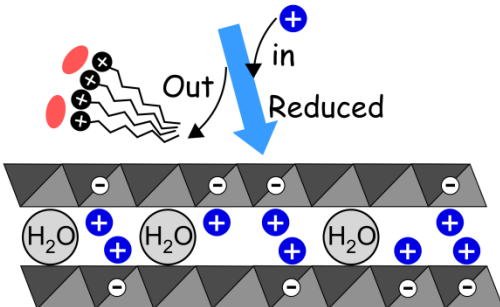
Immersed in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

巨大な層間はアノード電位で維持される → 酸化状態ならば使える



C16カチオンの脱インターカレートではなく、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>アニオンの挿入により補償

界面活性剤は単独のイオンではなく、「集合体」としてふるまう。



# 講演内容



## ◆はじめに

バーネサイトとは？  
オリジナリティー  
電析バーネサイトのバリエーション

## ◆バーネサイトの電気化学的薄膜形成

四級アルキルアンモニウムを用いたアノード析出法  
アルカリ金属イオンを用いたカソード析出法  
界面活性剤共存下での相補的自己組織化

## ◆電析バーネサイトのイオン交換および電気化学特性

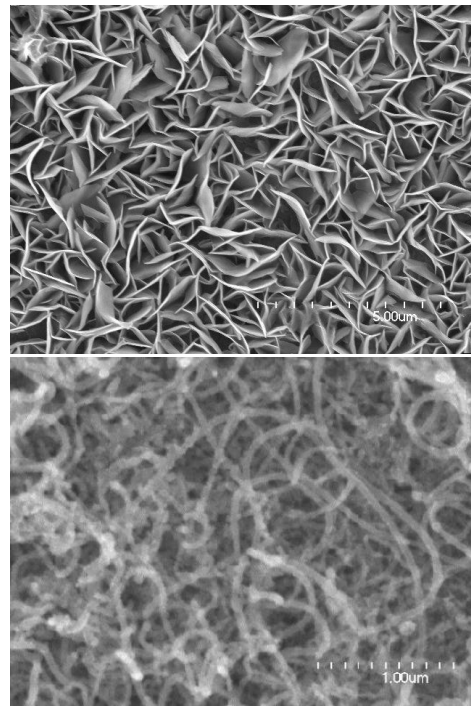
無機バーネサイトのレドックス  
ポリカチオンバーネサイトのレドックス  
界面活性剤バーネサイトのレドックス

## ◆電析バーネサイトの応用

電析バーネサイトにできること(まとめ)  
電析バーネサイトしかできないこと  
オルガノ  $\text{MnO}_2$  による有機色素収着  
オルガノ  $\text{MnO}_2$  によるフェノールの触媒酸化

## ◆まとめ

# 電析バーネサイトにてできること



⑥その他 モルフォロジーコントロールやCNTとの複合化

⑤イオン交換材料

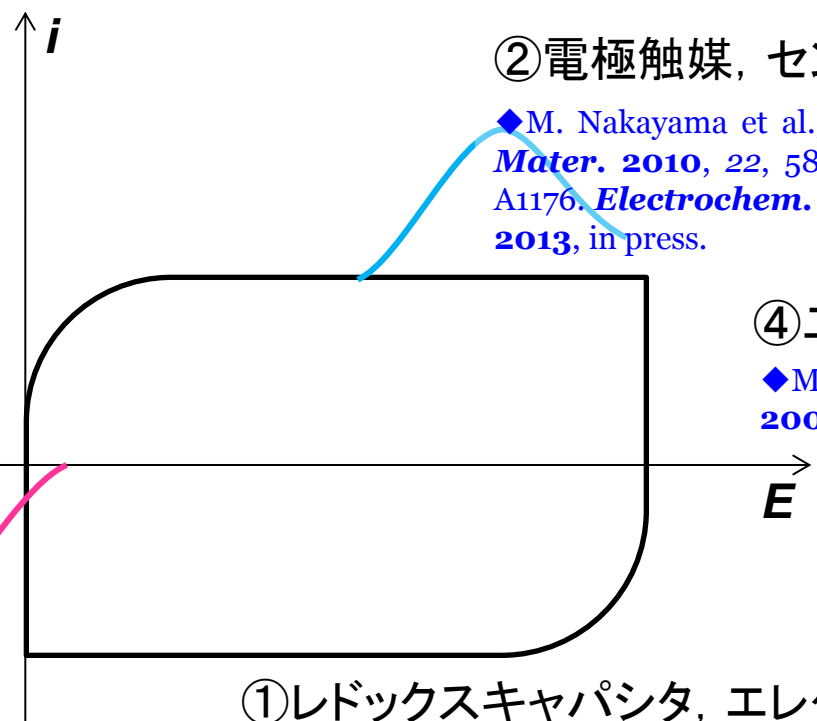
◆M. Nakayama et al., *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1420; *Anal. Sci.* **2009**, 25, 229.

②電極触媒, センサー

◆M. Nakayama et al., *Electroanal.* **2010**, 22, 653; *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5887; *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A1176; *Electrochem. Commun.* **2013**, 29, 55; *Electroanal.* **2013**, in press.

④二次電池

◆M. Nakayama et al., *J. Power Sources* **2008**, 179, 361.



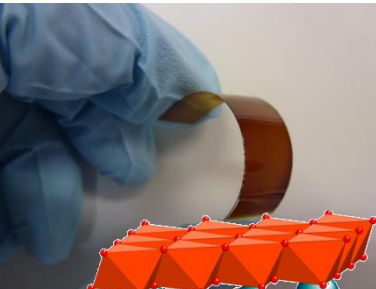
③酸素還元 in KOH

◆M. Nakayama, *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 1323.

①レドックスキャパシタ, エレクトロクロミズム in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

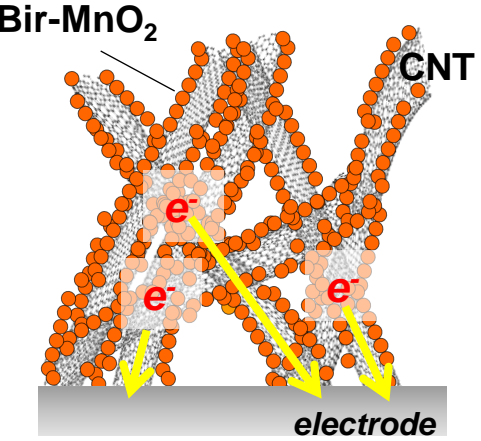
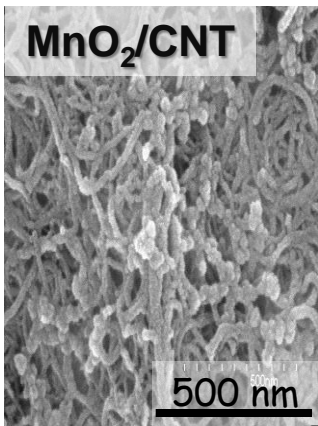
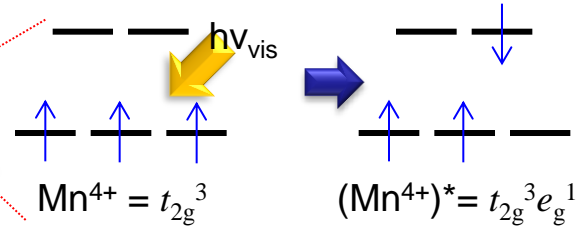
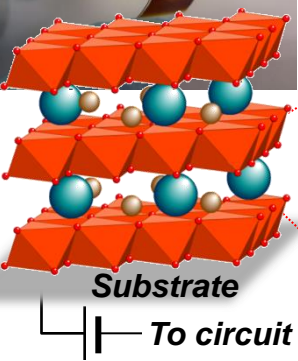
◆M. Nakayama et al., *Langmuir* **2005**, 21, 5907; *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1154; *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, D125; *Electrochem. Solid-State. Lett.* **2009**, 12, A203; *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A1067; *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A711; *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A445.

# 電析バーネサイトにしかできないこと



可視部  $d-d$  吸収があるがバルクでは光電流は取り出せない

ナノ化により励起電子-ホール間の再結合による失活を抑制(量子サイズ効果)



THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

ARTICLE

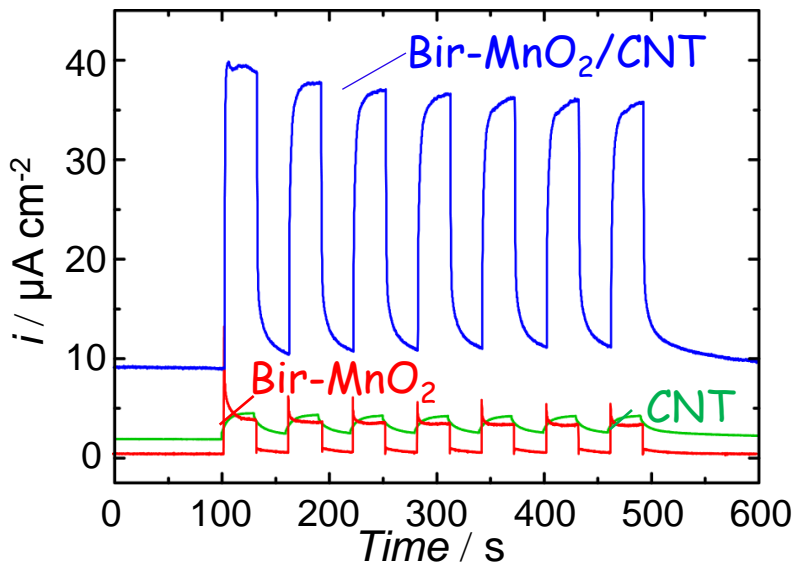
pubs.acs.org/JPC

Thin Films of Sodium Birnessite-Type  $MnO_2$ : Optical Properties, Electronic Band Structure, and Solar Photoelectrochemistry

Blaise A. Pinaud, Zhebo Chen, David N. Abram, and Thomas F. Jaramillo\*

Department of Chemical Engineering, Stanford University, 381 North-South Axis, Stanford, California 94305, United States

Supporting Information



2K20「カソード形成した多層マンガン酸化物の可視領域光電変換に及ぼすCNTの効果」, 三刀俊祐他.

をご覧ください。

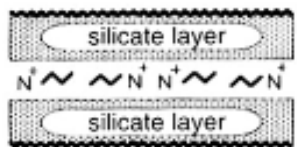
■  $MnO_2/CNT(-)$ ,  $MnO_2(-)$ ,  $CNT(-)$ を0.1 M  $Na_2SO_4$ 水溶液に浸漬し, +1.0 Vを印加しながら可視光を照射した際の  $i-t$  曲線

電析バーネサイトにはできないこと

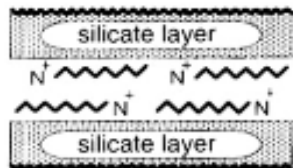
# オルガノマンガン酸化物

オルガノクレイに学ぶ

Organoclays

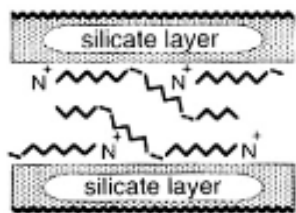


a

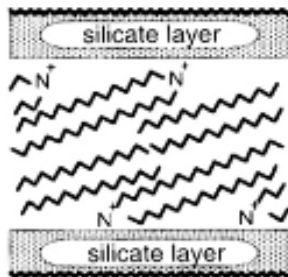


b

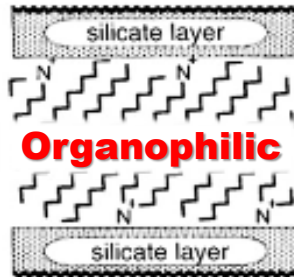
イオン交換や化学結合



c



d



e

Organophilic

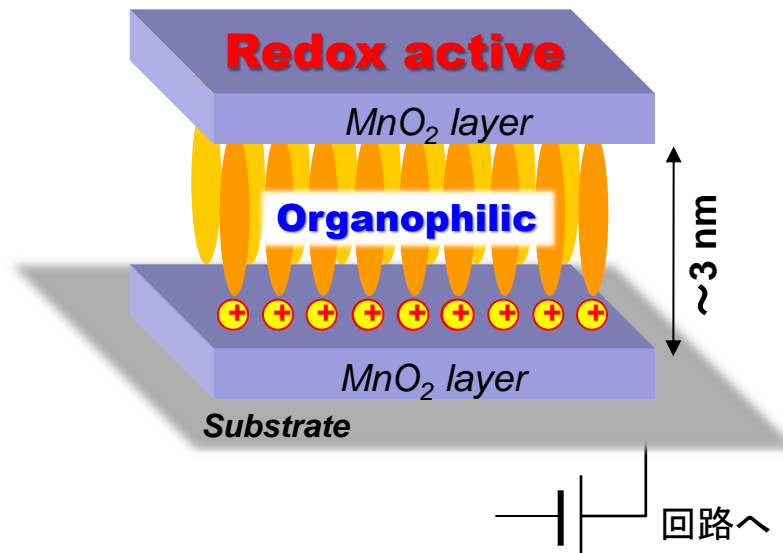
Paiva et al, "Organoclays: Properties, preparation and applications", *Appl. Clay Sci.* 2008, 42, 8-24.

Lee et al., "Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview", *Appl. Clay Sci.* 2012, 59-60, 84-102.

## ■オルガノクレイの応用

- 水溶液からの有機汚染物質の除去
- 特定無機物質の除去
- ドラッグデリバリー
- センサー

## ■"オルガノマンガン酸化物"と呼ぶ

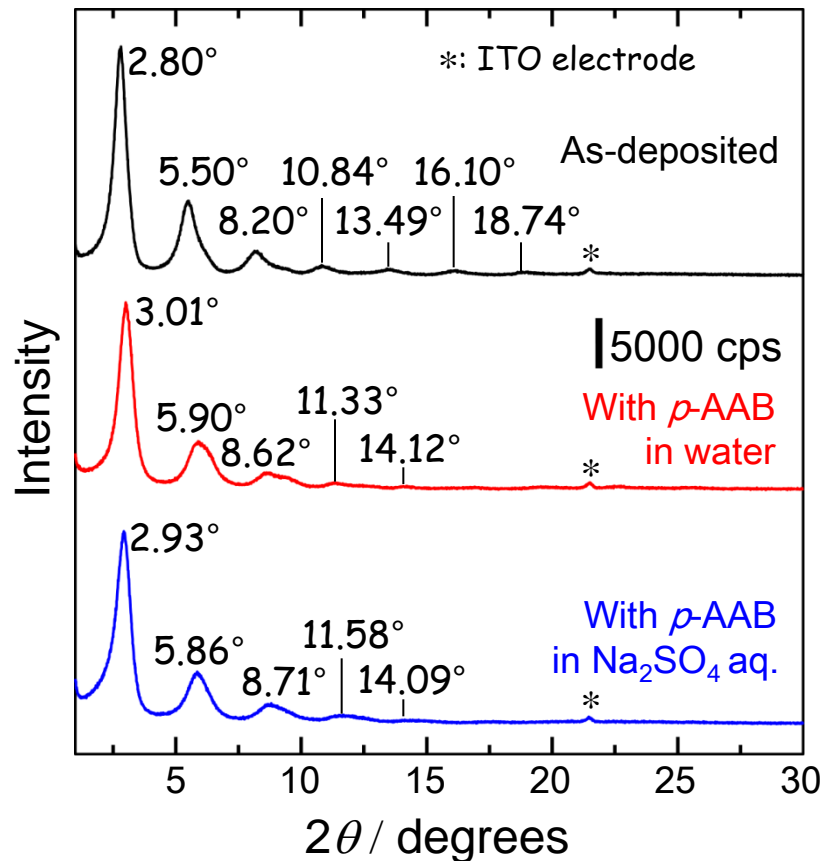
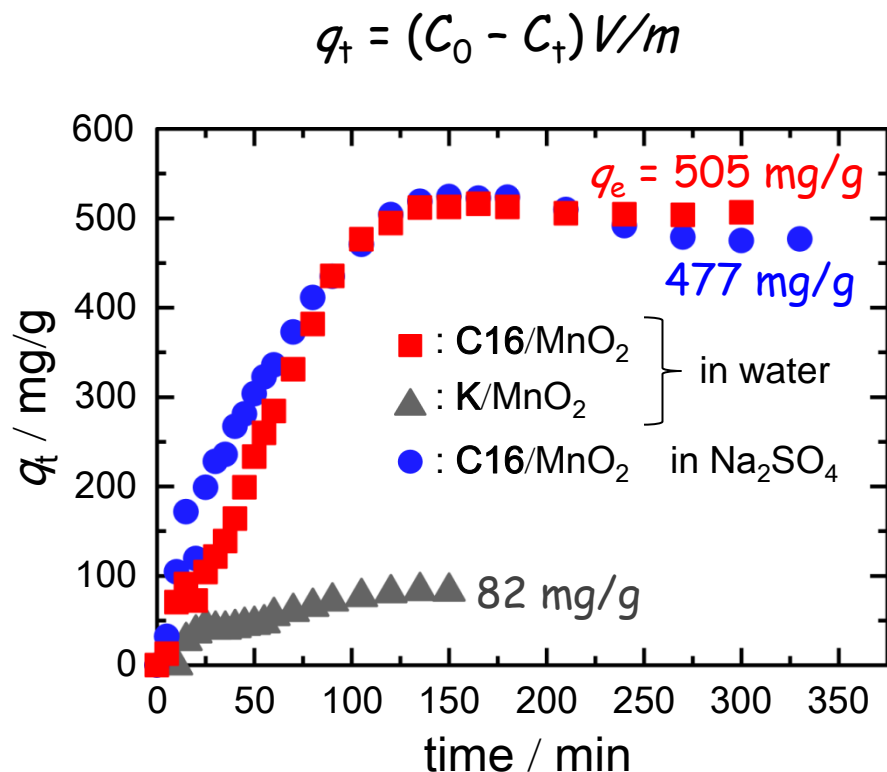


- 層間距離は～3 nm
- 電極基板に密着した薄膜
- 大面積製造が可能
- 電位制御可能(アノード電位で構造は維持される, カソード電位では崩壊)

# オルガノMn酸化物の応用

有機色素 (*p*-AAB) に対する収着挙動

■ C16カチオン性界面活性剤をインターカレートしたバーネサイト薄膜(C16/MnO<sub>2</sub>)を中性有機色素(パラアミノアゾベンゼン)を含む水溶液に浸漬し、*p*-AABの濃度変化を調べた。

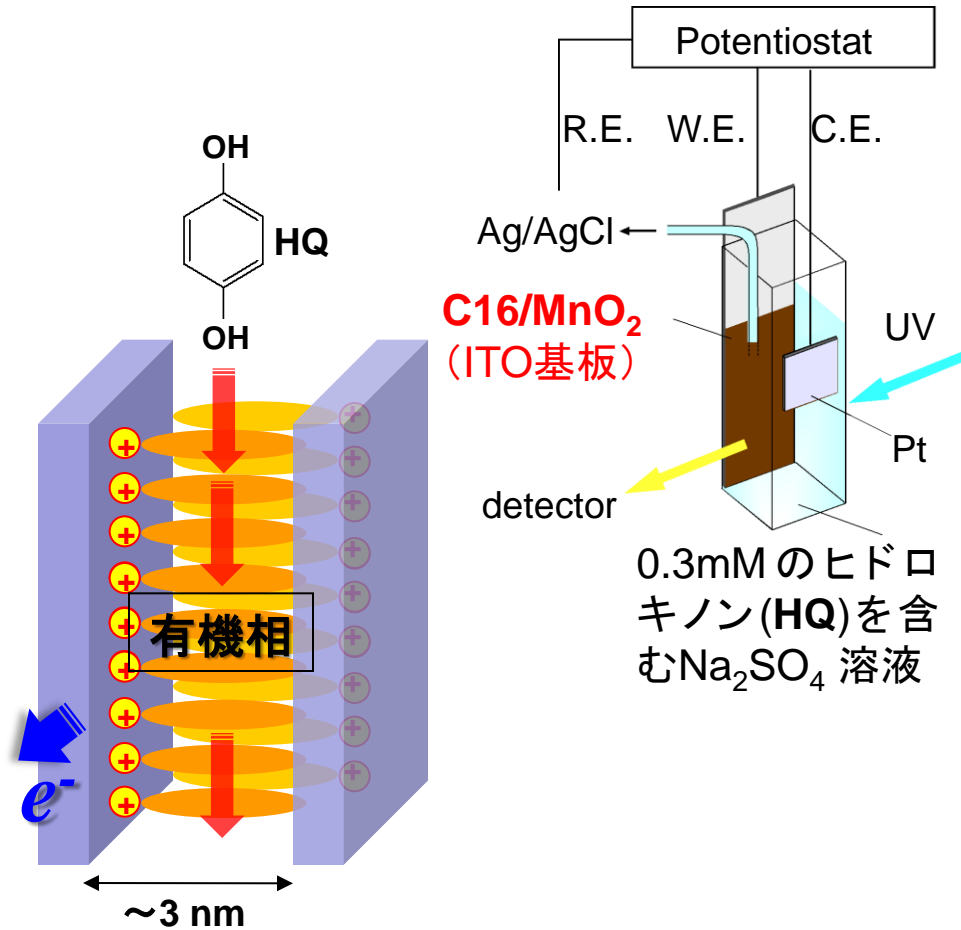


■ 可視スペクトルから計算した収着量の時間変化

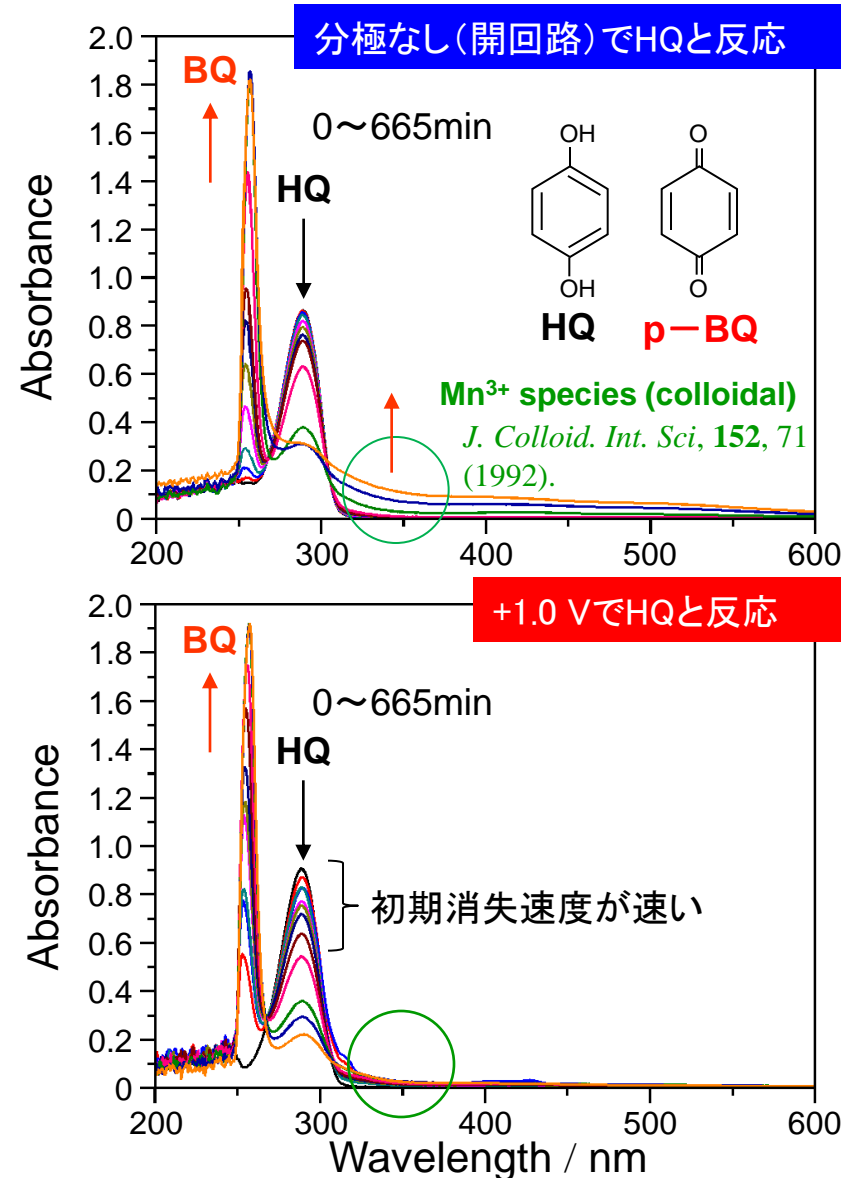
■ 浸漬前後のC16/MnO<sub>2</sub>薄膜のXRDパターン

# オルガノMn酸化物の応用

## 層間有機相でのフェノール酸化



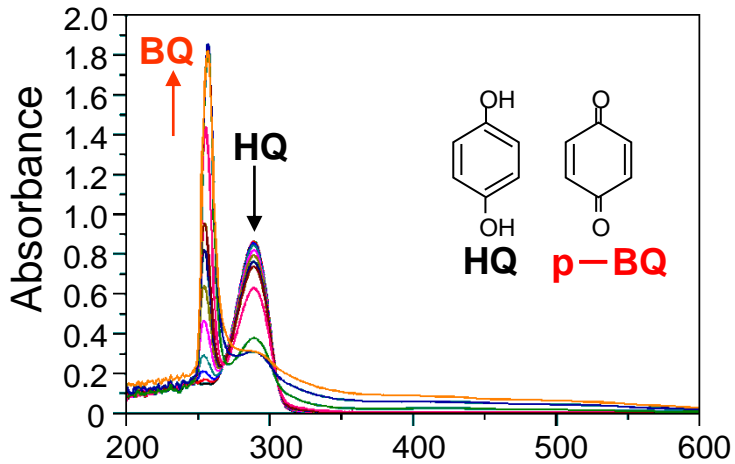
**“エレクトロナノリアクター”**  
 …有機溶媒で満たされている



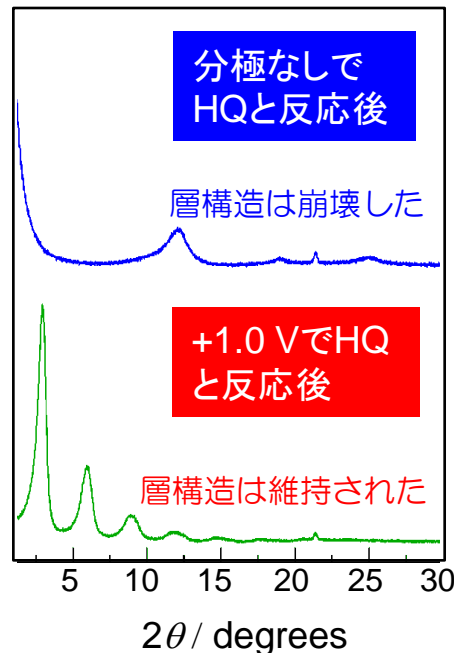
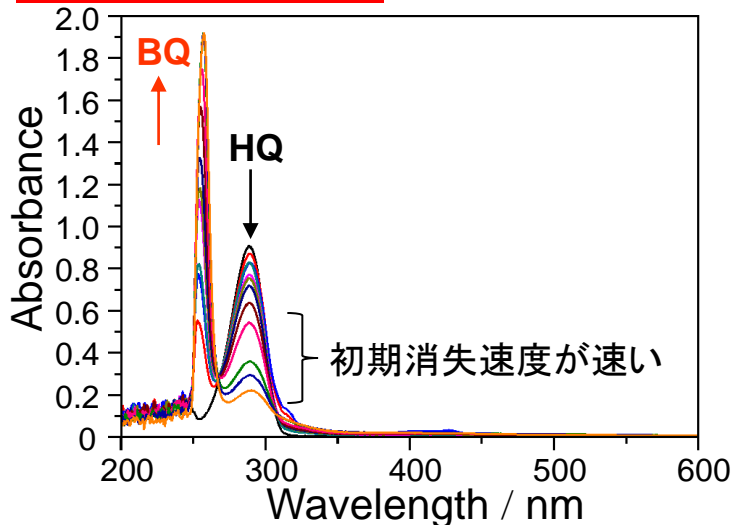
# オルガノMn酸化物の応用

分極なしのスキーム

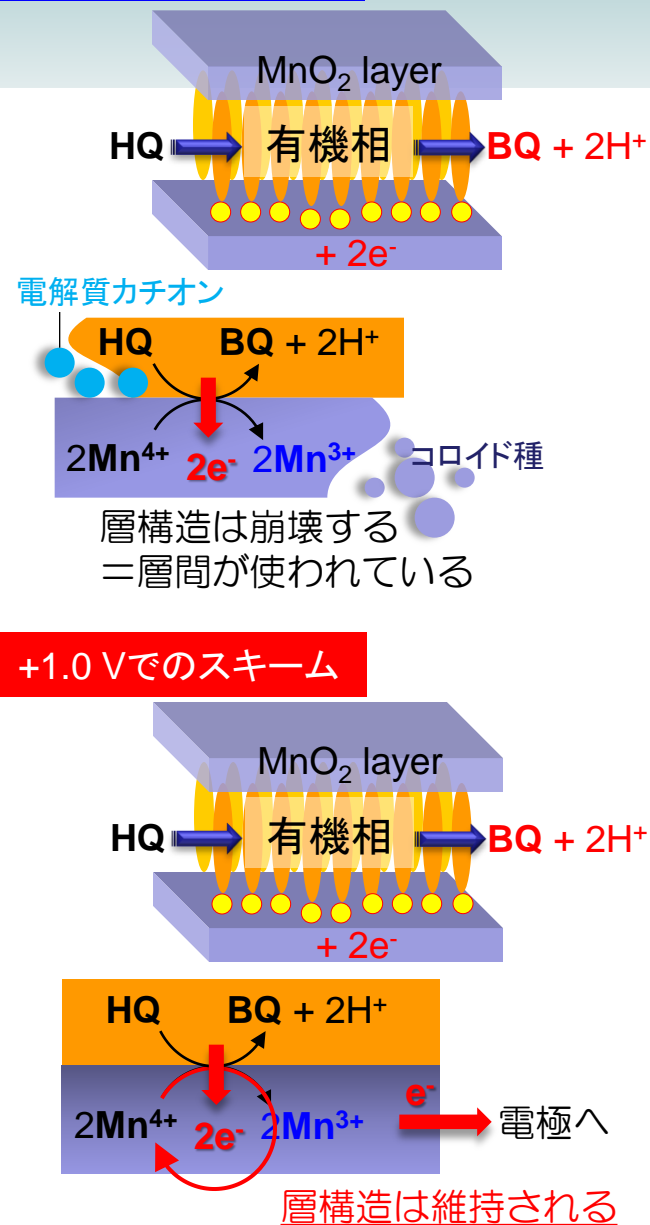
分極なし(開回路)でHQと反応



+1.0 VでHQと反応

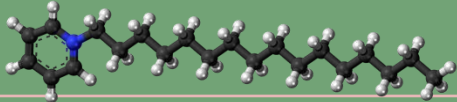


+1.0 Vでのスキーム





# まとめ 電析バーネサイトのバリエーションとアプリケーション

ゲストイオン	析出電位 / V	層間距離 / nm	イオン交換・酸化還元特性	応用
アルカリ金属			カチオン駆動	キャパシタ センサー Li電池 光電変換
Li, Na, K (<H <sub>2</sub> O)	+1.0, 0	0.72		
Cs, Rb (>H <sub>2</sub> O)	0	0.73, 0.75		
四級アンモニウム			電解液カチオンと直ちにイオン交換	
R <sub>4</sub> N (C1~C4)	+1.0	0.75~1.26		
界面活性剤			SAはカチオン交換しないが還元時に脱離	有機汚染物質の収着・酸化
CTA (C16)	+1.0	3.36		
DTA (C12)	+1.0	2.39		
HDPy (C16 pyridinium) 	+1.0	2.43	実施中	実施中
ポリカチオン			カチオン交換しない	未実施
PDDA (strong electrolyte)	+1.0	0.97		
PAH (weak electrolyte)	+1.0	1.19		
			アニオン駆動	EC材料

青フォント: 新ナノコンポジット; 赤フォント: 従来のバーネサイトには無かった応用

# 謝辞

**ご静聴ありがとうございました。  
本会関係者の皆様に感謝いたします。**

## 共同研究者

博士3年 社本光弘(2F28)

修士2年 三刀俊祐(2K20), 谷本貴浩(1N24), 宮本成司

修士1年 森 克将(1F28), 佐藤あゆ(2F03), 阿部 光, 小川拓朗

学部4年 毛利裕治, 藤井悠介, 筒井貴司, 竹部秀輔, 押 尚吾

## 研究費支援

科学研究費補助金基盤研究B(実施中), 中山雅晴, 「可視領域光電変換による直接充電が可能なマンガン酸化物レドックスキャパシタの開発」他

Observe as it is!

