

学位論文題名

スピネル型二酸化マンガンの イオン交換特性のモデル化と評価

学位論文内容の要旨

スピネル型二酸化マンガン λ - MnO_2 は、スピネル型リチウムマンガン酸化物 LiMn_2O_4 を前駆体として得られる。この前駆物質は、硝酸溶液中で、その骨格構造を維持したまま格子マンガン(III)イオンの酸化を伴ってリチウムイオンを溶出し、 λ - MnO_2 になる。 λ - MnO_2 格子中の、もとリチウムイオンが位置したサイトは空孔であり、格子空孔はリチウムイオンを選択的に取り込む機能を持つ。したがって λ - MnO_2 はリチウムイオン電池のカソード材料のみならず、海水からのリチウムイオンの回収剤などへの応用が期待されている。水溶液中で λ - MnO_2 はさらに表面水酸基によるイオン交換機能を持ち、これによる各種イオンの吸着は選択的リチウムイオン取込反応の妨害となる。

本研究では、 λ - MnO_2 による水溶液からのアルカリ金属イオン取込・吸着反応特性を定量的に評価するために反応モデルを確立することを目的とした。 λ - MnO_2 表面水酸基によるイオン交換反応は平衡論により、また格子空孔へのリチウムイオン取込反応は速度論によってモデル化した。

得られた平衡定数と速度定数により金属イオンの λ - MnO_2 親和性と λ - MnO_2 試料のイオン吸着・取込反応特性を評価した。 λ - MnO_2 表面の水酸基化のメカニズムとして格子酸素の水和を提案し、平衡定数値によって評価した各イオンの反応性から、水酸基サイトでアルカリ金属イオンは水和イオンとして吸着していることを明らかにした。このため吸着イオン間には静電反発や立体障害が生ずる。また空孔へのリチウムイオン取込反応では、律速段階として溶液中の水酸化物イオンによる表面層のマンガンの(IV)イオンの還元と格子空孔へのリチウムイオン取込反応が重要で、 λ - MnO_2 内部へのリチウムイオンの拡散は速い過程であることを明らかにした。速度定数から求めた λ - MnO_2 試料のリチウムイオン取込反応特性は同一で、見かけの特性の違いは表面積の違いによるものと結論した。

本論文は、次の5章にまとめられている。

第1章は序論で、イオン交換材料としての λ - MnO_2 においては、表面水酸基によるアルカリ金属イオン交換反応が格子空孔によるリチウムイオンの選択的取り込みとともに重要であることについて述べた。またこれらの反応のモデル化による反応挙動の理解と予測の重要性を指摘し、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、試料である λ - MnO_2 の調製法を述べるとともに、その基本物性の評価結果について述べた。試料は高温焼成法とゾルーゲル法によって合成し、比表面積の大きく異なるスピネル型二酸化マンガン試料を得た。

第 3 章では、 λ - MnO_2 の表面水酸基によるアルカリ金属イオン交換反応について述べた。まず、A 節ではイオン交換サイトになる λ - MnO_2 の表面水酸基の生成過程を検討した。 λ - MnO_2 をはじめ各種金属酸化物について、表面水酸基密度(N_s)を BET 比表面積測定とグリニヤール反応を用いた表面水酸基量測定から求めた。その結果金属酸化物種によらず N_s 値が一定であることが明らかになった。それに基づき格子酸素が水和されて水酸化化するという新しいメカニズムを提案した。次に、B 節では λ - MnO_2 表面水酸基へのアルカリ金属イオン交換反応について述べた。1 価のアルカリ金属イオンは酸型表面水酸基の脱プロトン化によって生じた負の荷電サイトへ吸着する。表面に吸着したアルカリ金属イオン量を、酸塩基滴定法によって測定した。吸着量は pH とともに増加したが、その増加量は質量作用則が予想するほど大きくならなかった。これは吸着反応が何らかの効果によって抑制されていることを示唆している。実測の表面吸着密度と pH の関係から表面イオン対間の静電反発や立体障害による反応抑制を考慮した平衡モデル式を導出した。平衡定数から評価された陽イオンの吸着反応のしやすさは水和イオン半径によって説明することができ、 λ - MnO_2 表面でアルカリ金属イオンは水和イオンとして吸着していることが明らかになった。

第 4 章では λ - MnO_2 格子空孔によるリチウムイオン取込反応のモデル化について述べた。リチウムイオン取込反応速度に対する pH, λ - MnO_2 質量濃度、格子 Mn(III)含有量、ラジカル捕集剤の添加、試料の比表面積および反応温度の影響を調べた。その結果、pH, λ - MnO_2 質量濃度および反応温度が増加すると取込速度は増加したが、格子 Mn(III)含有量が増加すると取込速度は減少した。比表面積の大きな試料では試料 1g 当たりの見かけの取込速度は大きくなった。またラジカル捕集剤の添加によって取込挙動は変化し、反応初期を除いて取込速度は増加した。その反応挙動の変化から次の速度過程を提案した。(1)水酸化物ラジカル生成による格子 Mn(IV)の還元と格子空孔の遊離およびその逆反応、(2)遊離した空孔のリチウムイオン取込、(3)取り込まれたリチウムイオンの内部への拡散、(4)水酸化物ラジカルの水と酸素への分解。(3)、(4)は速い過程で(1)、(2)が律速になることを明らかにしてモデル速度式を導出し、実測のデータを当てはめることによって速度定数を得た。得られたモデル速度式は実測のデータをよく再現し、取込速度による影響を与える上記の因子を定量的に説明できた。調製条件の異なる λ - MnO_2 試料について、同一反応条件で試料表面積を単位とした時の速度定数を求めたところ、ほぼ等しい値が得られ、特性は同一であることがわかった。したがって見かけの取込速度の違いは、表面積の違いによることが明らかになった。

第 5 章では全体を総括し、スピネル型二酸化マンガン λ - MnO_2 のイオン交換反応では表面水酸基によるイオン交換反応と格子空孔によるリチウムイオン取込反応の双方が重要であると結論した。また

これらの反応をモデル化して平衡定数および速度定数を求め、 λ - MnO_2 のイオン吸着および取込反応におけるイオンの λ - MnO_2 に対する親和性の差異が明らかになった。このモデル化により今後海水からのリチウムイオン分離の応用に対する指針を与えることができた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	吉川 信一
副査	教授	小平 紘平
副査	教授	嶋田 志郎
副査	教授	金野 英隆
副査	助教授	田村 紘基

学位論文題名

スピネル型二酸化マンガンの イオン交換特性のモデル化と評価

近年、多孔体の微小内部空間の特異な機能を利用した材料の開発が盛んに行われている。しかし、その特異性の実態は未解明で、材料の開発と利用は試行錯誤と経験に強く依存しており、今後の理論的、学問的發展が待たれる状況にある。本論文は、トンネル空孔をもつ材料であるスピネル型二酸化マンガン (λ - MnO_2) について、空孔による水溶液からのリチウムイオンの選択的交換取り込み反応と表面水酸基によるイオン交換反応を研究し、反応量の説明と予測ならびに材料特性の評価を目的として化学反応速度論および平衡論によるモデルを確立したものである。

本論文は 5 章からなり、第 1 章は序論で、イオン交換材料としての λ - MnO_2 が、表面水酸基によるイオン交換機能と格子空孔によるリチウムイオンの選択的交換取り込み機能を持つことを述べ、これらの特性をモデル化することの重要性を指摘し、本研究の目的を述べた。第 2 章では、試料である λ - MnO_2 を高温焼成法とゾル-ゲル法で合成し、ゾル-ゲル法では高温焼成法より 2.5 倍大きな比表面積をもつ試料を得た。また得られた試料の基礎物性の評価結果についても述べた。

第 3 章では、 λ - MnO_2 表面の水酸化反応と表面水酸基によるアルカリ金属イオン交換反応について述べた。まず λ - MnO_2 をはじめ各種金属酸化物について、BET 比表面積測定とグリニヤール反応を用いた表面水酸基量測定から求めた表面水酸基密度が、金属酸化物種によらず一定であることを明らかにした。それに基づき、金属酸化物ではサイズが大きく分極の小さい格子酸素が密充填して水溶液に露出し、Lewis 塩基である表面格子酸素が水和されて水酸化するという新しいメカニズムを提案した。次に、 λ - MnO_2 表面水酸基へのアルカリ金属イオン交換反応についてモデル化を行った。アルカリ金属イオン吸着量は pH とともに増加したが、その増加量は質量作用則による予想よりはるかに小さかった。

吸着イオン間の静電反発や立体障害のために抑制作用が働くことを考慮して平衡モデル式を導出し、データに当てはめて平衡定数と反応抑制定数を決定した。平衡定数から評価された陽イオンの吸着親和性は水和イオン半径によって説明することができ、 λ - MnO_2 表面でアルカリ金属イオンは水和イオンとして吸着していることが明らかになった。本研究のモデルは広い pH および濃度範囲の吸着データを正しく説明し、再現することを可能にするものである。

第 4 章では、 λ - MnO_2 トンネル空孔によるリチウムイオンの選択的交換取込反応のモデル化について述べた。リチウムイオンの取り込み反応は、酸化物側ではマンガンイオンの 4 価から 3 価への還元、溶液側では水酸化物イオンの消費（プロトンの遊離）を伴い、固液両相で電荷が補償されるので一種のイオン交換反応である。pH、 λ - MnO_2 質量濃度および反応温度が増加すると取込速度は増加したが、格子マンガン(III)含有量が増加すると取込速度は減少した。比表面積の大きな試料では試料 1g 当たりの見かけの取込速度は大きくなった。またラジカル捕集剤の添加によって取込挙動は変化し、反応初期を除いて取込速度は増加した。以上の反応挙動から次の速度過程を提案した。(1)水酸化物ラジカル生成による格子マンガン(IV)の還元と格子空孔の遊離およびその逆反応、(2)遊離空孔のリチウムイオン取込、(3)取り込まれたリチウムイオンのトンネル空孔を経由した内部への拡散、(4)水酸化物ラジカルの水と酸素への分解。(3)、(4)は速い過程で(1)、(2)が律速になることを明らかにしてモデル速度式を導出した。得られたモデル速度式は実測のデータをよく再現し、取込速度に影響を与える上記の因子を定量的に説明できた。本研究におけるラジカルを反応中間体とする速度過程の提案とラジカルの一つである遊離空孔への定常状態近似の適用を含むモデル化のアプローチは全く独自のものであり、海水からのリチウムの回収など工業的応用のための分離工学理論として有用である。

これを要するに、本論文は、スピネル型二酸化マンガンによるイオン交換について反応モデルを確立し特性の定量的評価を可能にしたもので、リチウムイオンの分離工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。