

空孔欠陥を有する Mn 系酸化物ナノシートの局所構造 Local structure of MnO₂ nanosheets with vacancy defects

鈴木真也^{1,*}, 宮山 勝¹¹ 東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1Shinya Suzuki^{1,*} and Masaru Miyayama¹¹School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

1 はじめに

ナノシートとは層状構造化合物を層剥離させることで得られる二次元性のナノ粒子である。元の層状構造の結晶構造を維持していることから、誘電性など種々の機能性を示す最小単位である。このためナノシートは機能性材料のビルディングブロックとして注目されている。著者らは酸化物ナノシートの酸化還元に基づく蓄電特性に着目した研究を行っており、Ni-Co-Mn 酸化物ナノシートの塩基性水溶液中での蓄電特性などについて報告している[1]。最近になって、著者らは Mn 系酸化物ナノシートと酸を反応させるという簡便な溶液化学プロセスを用いて酸化物ナノシート中から構成元素を溶出させ、空孔欠陥を導入することに成功した[2]。本研究では、このようにして導入した空孔欠陥が Mn 周辺の局所構造に与える影響を評価したので報告する。

2 実験

層状酸化物 Na_{0.50}Mn_{0.80}Ni_{0.20}O₂ を、酸化物及び炭酸塩を原料とした通常の固相法によって得た。得られた酸化体中の Na⁺ を硝酸との反応でヒドロニウムイオンに交換することでイオン交換体を得た。イオン交換体と水酸化テトラブチルアンモニウムとの反応で層間を剥離させ、空孔欠陥を持たないナノシート H_{0.46}Mn_{0.81}Ni_{0.19}O₂ (M81N19) を得た。M81N19 と硝酸を反応させることでナノシート再積層体を得た。このプロセスの際にニッケルが一部溶出した。再積層体と水酸化テトラブチルアンモニウムとの反応で層間を再剥離させ、空孔欠陥を有するナノシート H_{0.58}Mn_{0.81}Ni_{0.13}O₂ (M81N13) を得た。M81N19 及び M81N13 の結晶構造の模式図を図 1 に示す。それぞれのナノシートを対象とし、Mn K 吸収端において X 線吸収分光測定を行った。EXAFS スペクトルの解析には Athena と Artemis を使用した。

3 結果および考察

M81N19 及び M81N13 を試料として測定した EXAFS 振動のフーリエ変換を図 2 に示す。EXAFS 振動の強調のため k^3 を重みとして掛けている。0.15 nm 付近のピークは Mn-O 結合を、0.25 nm 付近のピークは Mn-Mn 及び Mn-Ni 相互作用を示す。空孔欠陥や組成の違いに関わらず M81N19 と M81N13 はほぼ同一のパターンを示した。どちらのナノシートも

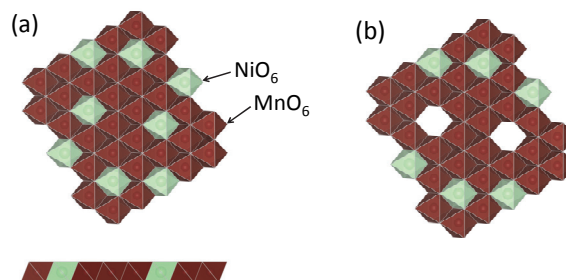


図 1: (a) M81N19 及び (b) M81N13 の結晶構造の模式図。

面内に斜方晶歪みを有する[3]ものと仮定して局所構造の解析を行った。解析結果を表 1 に示す。Mn-O 及び Mn-Mn 距離のうち支配的である 4 配位結合距離は MnO₂ ナノシートについて報告されている値[4] とほぼ一致するなど妥当な値であった。また、M81N19 と M81N13 の局所構造に顕著な相違は見られなかった。この結果から空孔欠陥の存在は Mn 周辺の局所構造にほとんど影響をもたらさないと結論した。

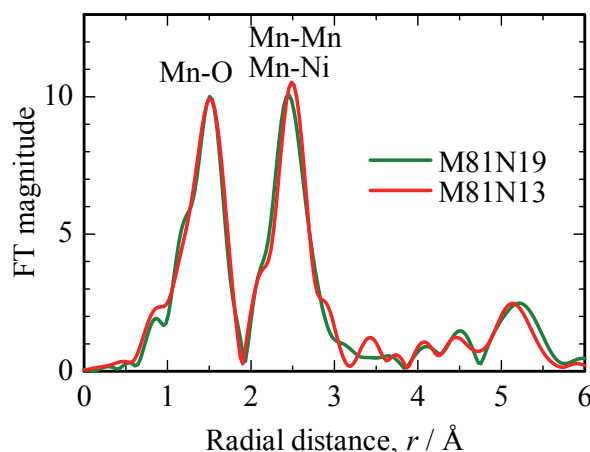


図 2: M81N19 と M81N13 の動径構造関数。

4 まとめ

Mn 系酸化物ナノシートに簡便な溶液化学プロセスによって空孔欠陥を導入し、X 線吸収分光測定によってその局所構造を評価した。空孔欠陥の存在は Mn 周辺の局所構造にほとんど影響をもたらさないと明らかにした。

表 1. M81N19 と M81N13 の構造パラメータ

	Mn-O (1)			Mn-O (2)			Mn-Mn (1)			Mn-Mn (2)		
	CN	R / nm	σ / nm	CN	R / nm	σ / nm	CN	R / nm	σ / nm	CN	R / nm	σ / nm
Mn81N19	4	0.1909	0.0064	2	0.2277	0.0070	4	0.2901	0.0069	2	0.2528	0.0103
Mn81N13	4	0.1901	0.0058	2	0.2265	0.0093	4	0.2893	0.0067	2	0.2506	0.0121
Mn81N13*	4	0.1901	0.0058	2	0.2264	0.0091	3.76	0.2894	0.0064	1.88	0.2501	0.0116

CN: 配位数(固定), R: 結合距離, σ : Debye-Waller factor,

*: 6%の Mn 欠陥を仮定して解析

参考文献

- [1] M. Yano, S. Suzuki, M. Miyayama and M. Ohgaki, *Nanomaterials*, **3**, 204 (2013).
- [2] S. Suzuki and M. Miyayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, in press.
- [3] B. Mortemard de Boisse, D. Carlier, M. Guignard, L. Bourgeois, C. Delmas, *Inorg. Chem.*, **53**, 11197 (2014).
- [4] Y. Kadoma, Y. Uchimoto, M. Wakihara, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 174 (2006).

* sin@fmat.t.u-tokyo.ac.jp