

コバルトをドーピングした酸化マンガンナノシートの面内 XRD 測定 In-plane XRD of Cobalt-doped Manganese Oxide Nanosheets

坂井伸行^{1,*}, 福田勝利², 海老名保男¹, 佐々木高義¹

¹ 物質・材料研究機構 WPI-MANA, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

² 京都大学産官学連携本部, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

Nobuyuki Sakai^{1,*}, Katsutoshi Fukuda², Yasuo Ebina^{1,*}, and Takayoshi Sasaki¹

¹WPI-MANA, National Institute for Materials Science (NIMS),

1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

²Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University,

Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

1 はじめに

近年、層状金属酸化物を単層剥離することにより厚みが 1–3 nm のさまざまな組成の酸化物ナノシートが得られている。ナノシートは 2 次元異方性を持つことからバルクやナノ粒子とは異なる性質を示す。また、ナノシートに異種元素をドーピングすることにより、その特性をチューニングできることが期待される。本研究では、酸化マンガンナノシートのマンガンの一部コバルトに置換したナノシートを合成し[1]、その結晶構造におけるコバルト置換の影響を面内 XRD 測定により検討した。

2 実験

コバルトをドーピングしたマンガン酸化物 ($\text{Na}_{0.6}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)) を合成し、得られた粉末を 0.1 M 塩酸に分散させることにより層間の Na^+ を H^+ に交換した。それを水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液に分散させ、振とうすることにより層状化合物を単層に剥離し、ナノシート分散液を得た。自己組織化交互吸着法によりナノシート単層膜をシリコン基板上に堆積させた薄膜試料を得た。薄膜回折計を用いてナノシートの面内 XRD を測定した。

3 結果および考察

出発物質である $\text{Na}_{0.6}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 粉末は、いずれも六方晶系で指数付けできる XRD パターンを示し、コバルトのドーピング量の増加に伴い、格子定数 a は線形的に減少した。これは Mn^{3+} がイオン半径のより小さな Co^{3+} に置換したためと考えられ、このことからコバルトドーピング酸化マンガンが単相で合成できたと考えられる。プロトン交換後、TBAOH 水溶液に分散させて振とうしたところ暗緑色のコロイド溶液が得られた。波長 350–370 nm に現れた吸収ピークは、コバルトのドーピング量の増加に伴い、短波長側にシフトしたことなどからコバルトがマンガンの面に均一に分布した酸化マンガンナノシートが得られたと考えられる。ナノシートを基板上に堆積させた試料の AFM 観察では、1 nm 以下の一様な厚みを持つシ-

ト状物質が吸着している様子が観察された。この試料の面内 XRD 測定を行ったところ、2 次元の六方晶構造に帰属できる回折ピークが得られた(図 1)。格子定数は 0.28384(4) nm ($x=0.2$)であり、剥離前とほぼ同じであることがわかった。また、 $x=0.2-0.5$ の範囲で格子定数はほぼ一定であることがわかった。これは、 x が大きくなると Mn^{3+} が Co^{3+} により多く置換されて格子定数が小さくなる効果と、プロトン交換後の平均価数が小さくなり Mn^{4+} よりもイオン半径の大きな Mn^{3+} の割合が大きくなって格子定数が大きくなる効果が相殺され、その結果、格子定数がコバルトのドーピング量に関わらず一定になったと考えられる。

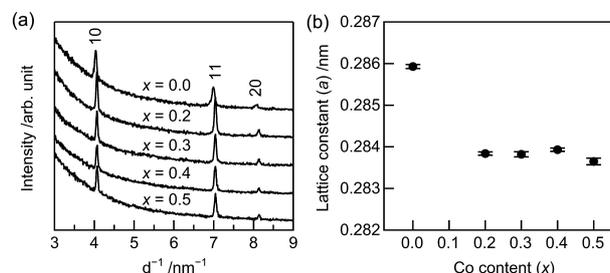


図 1 : (a) $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ナノシートの面内 XRD パターンと (b) 格子定数と Co ドーピング量の関係

4 まとめ

コバルトをドーピングした酸化マンガンナノシートを合成し、格子定数がコバルトのドーピング量に関わらず一定であることを面内 XRD 測定により明らかにした。

文献

[1] N. Sakai, K. Fukuda, R. Ma, T. Sasaki, "Synthesis and Substitution Chemistry of Redox-Active Manganese/Cobalt Oxide Nanosheets," *Chem. Mater.* **30**, 1517 (2018).

* sakai.nobuyuki@nims.go.jp