

ホモログス系列ペロブスカイトナノシートの構造評価 Structure of homologous series of perovskite-type nanosheets

海老名保男¹, 福田勝利², 坂井伸行¹, 青山泰宏¹, 佐々木高義^{1,*}

¹物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²京都大学産官学, 〒611-0011 宇治市五ヶ庄

Yasuo Ebina¹, Katsutoshi Fukuda², Nobuyuki Sakai¹, Yasuhiro Aoyama¹, Takayoshi Sasaki^{1,*}

¹National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

²Kyoto University, 1-1 Gokasho, Uji, 611-0011, Japan

1 はじめに

層状化合物を単層剥離して得られる無機ナノシートは高い 2 次元異方性に由来する特異な機能や反応性を示すなど、グラフェンのセラミックス版として大いに注目を集める物質である。特に層状ペロブスカイトを出発物質とするペロブスカイトナノシートはペロブスカイト構造を構成する A, B サイトの組成、またペロブスカイト層の厚さを BO_6 八面体単位で構造をコントロールできるホモログス系列のナノシートとして注目される。これまでに組成式 $\text{Ca}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3-6$) で示されるホモログス系列ナノシートを合成し、それらが出発物質のペロブスカイト層構造を維持した単層物質であることを明らかにしてきた[1]。本課題ではさらなるナノシートのライブラリ化を目指し新規なホモログス系列である $\text{Sr}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=4-6$) の合成、およびナノシート化を行いそれらの構造について検討を行った。

2 実験

層状ペロブスカイト $\text{KSr}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=4-6$) は $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と NaNbO_3 とを量論比で混合し 1573 K で 48-96 時間焼成することによって合成した。ナノシート化は HNO_3 水溶液で K^+ を H^+ に交換後、水酸化テトラブチルアンモニウムと反応させることによって行った。得られたナノシートゾルを用いて LB 法により石英ガラスあるいは Si 基板上に製膜し、ナノシート単層膜を作製した。ナノシート単層膜の In-plane XRD 測定は BL-6C で行い、Out-of-plane XRD は実験室回折計 (Ultima IV(Rigaku)) にて測定した。

3 結果および考察

合成したサンプルの粉末 XRD データを測定したところいずれも斜方晶で指数付けできる回折ピークを示すパターンが得られホモログス系列層状ペロブスカイト $\text{KSr}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=4-6$) が合成できたことが確認された。このサンプルを単層剥離してナノシート化し、Si 基板上に単層膜を製膜したサンプルを AFM 観察した結果、それぞれ 2.2 nm($n=4$), 2.5 nm($n=5$), 3.1 nm($n=6$) と一定の膜厚で横サイズがマイクロメートルオーダーの多数のシート状物質が堆積しているのが観測された。 n の増加にともない約 0.4

nm の厚みの増加が認められた。この値はペロブスカイト構造中の NbO_6 八面体 1 個分の高さに相当し、目的とするホモログス系列ナノシートの合成に成功したことを示唆している。図 1 にナノシート単層膜の In-plane XRD の結果を示す。すべてのピークにペロブスカイト構造に由来する指数付けが可能で、その格子定数は出発物質の層状ペロブスカイトの ab 面内の値にほぼ等しい結果となった。この結果は出発物質がペロブスカイト構造を維持したまま単層剥離してナノシート化したことを示唆している。

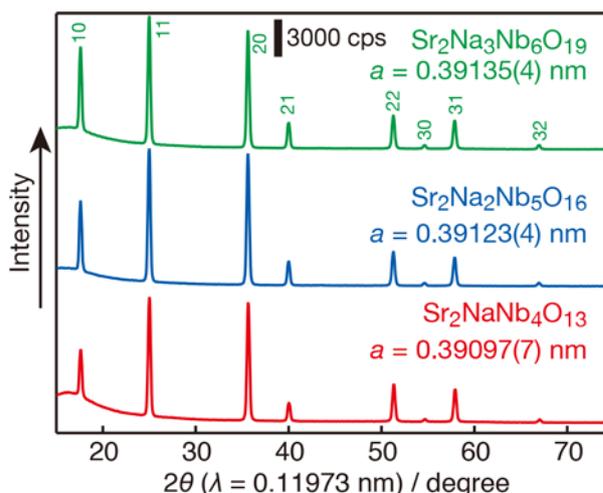


図 1 : 石英ガラス基板上的 $\text{Sr}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=4-6$) ナノシート単層膜の In-plane XRD プロファイル。

また Si 基板上にナノシート単層膜を製膜したサンプルの Out-of-plane XRD を測定した結果を図 2 に示す。それぞれのナノシート膜で n の値に依存した特徴的な波打ったパターンが得られた。O-Nb-O の直線距離を 0.39 nm とした NbO_6 八面体が n 個連鎖したペロブスカイト構造をモデルとして単層シートとしての X 線の散乱強度をシミュレートしたところ (図 2 破線)、実測値との形状と非常によく一致することがわかった。この結果は得られたナノシートは厚さ方向に NbO_6 八面体が頂点共有で n 個連結されたペロブスカイト構造であることを示す証拠であり、In-plane XRD、AFM 観察の結果と合わせて得られたナノシートが NbO_6 八面体単位で厚さをコントロー

ルされた新規ホモガス系列ペロブスカイトナノシート $\text{Sr}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=4-6$)であることが確認できた。

以上のように新たなホモガス系列ペロブスカイトナノシートがライブラリに加えられた。今後はこれらのナノシートの特徴である高い比誘電率や光触媒特性と、構造・組成の関連性を検討し、機能材料の設計指針として構造情報の定量的把握を進めることが課題である。

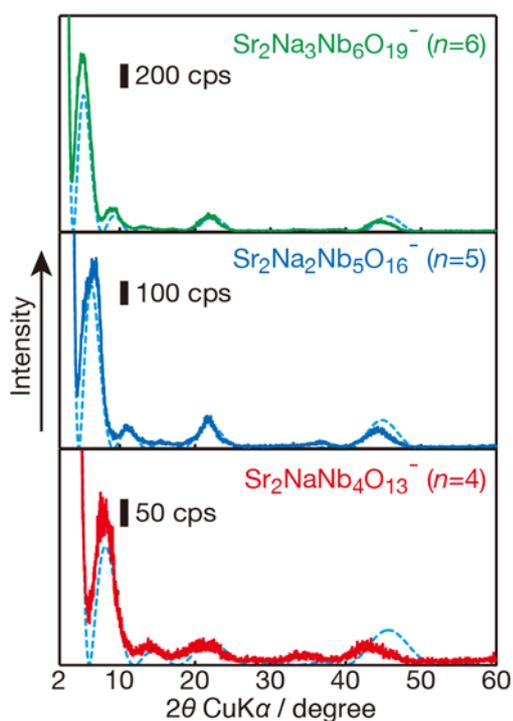


図 2 : Si 基板上の $\text{Sr}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=4-6$) ナノシート単層膜の Out-of-plane XRD プロファイル。

謝辞

本研究は文部科学省 WPI プログラム、JST・CREST プロジェクトの援助を受けて実施された。

参考文献

[1] Y. Ebina *et al.*, *Chem. Mater.* **24**, 4201 (2012).

* SASAKI.Takayoshi@nims.go.jp