

BL-12C, BL-3A

放射光を用いた全反射蛍光 XAFS 法と面内回折法による酸化マンガンナノシートの構造解析

(¹東理大・理、² 物材機構物質研、³JST, CREST)

○福田勝利^{1,2}、中井 泉¹、海老名保男²、佐々木高義^{2,3}

【緒言】層状マンガン酸化物の単層剥離から得られた酸化マンガンナノシートは 1nm以下の厚み、 μm レンジの横サイズを有する二次元ナノ物質である。ナノシート中のマンガんに起因する酸化還元反応を利用できることから、ナノスケールからの設計を可能とする新しい電極材料として注目を集めている。しかし、その研究の基盤となるナノシート単体の構造の詳細はこれまでほとんど明らかにされていなかった。これは酸化マンガンナノシートがシート法線方向に周期を持たない上に、極微量であることなどから、実験室系の装置では分析自体が極めて困難なためである。そこで本研究では、放射光を用いた全反射 X 線分析から酸化マンガンナノシートの三次元骨格を明らかにし、ナノシート化に伴う構造変化について議論した。

【実験】層状マンガン酸化物に四級アンモニウムイオンを作用させ単層剥離させることによって酸化マンガンナノシートのコロイド溶液を得た。この溶液にカチオン性ポリマーで覆った基板を浸し、ナノシートを自己組織化吸着させナノシート単層膜を合成した。次に、薄膜試料を全反射下で s, p 偏光条件(図 1 参照)となるように配置し蛍光 XAFS 測定を行った(PF BL-12A)。面内回折測定は PF BL-3A に薄膜四軸回折計と二軸ステージを搬入して行った。

【結果と考察】全反射条件で測定することによって、厚み 1nm 以下のナノシート単層膜に対しても XAFS スペクトル、面内回折パターン共に解析に十分な強度で得ることができた。ナノシートは基板上に一軸配向しているため、s, p 偏光における EXAFS 振動のフーリエ変換には図2に示すように顕著な偏光依存性が観測された。p 偏光では、シート法線方向の Mn-O 相互作用のみが選択的に、一方 s 偏光では Mn-Mn と Mn-O の双方が EXAFS 振動に寄与するためである。この偏光特性を利用した EXAFS 解析から、ナノシート単体の詳細な構造パラメーターを得ることができ、母相と比較してシートの厚みが 1-2%程度増大していることがわかった。また、放射光面内回折法では、全反射する範囲内で波長を短くすることによって高次の回折線を含む 5 本のピークを検出することができた。これらは二次元六方格子で帰属され、格子定数を最小二乗法によって求めたところ $a=2.8565(4)\text{\AA}$ となった。この値は母相のホスト層のそれと比べてわずかに大きく、剥離に伴って面積が約 1%増加することが明らかとなった。

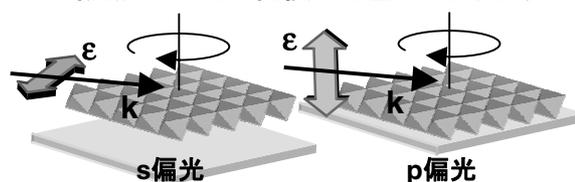


図1 基板上的のナノシートと偏光ベクトルの方位関係(面内方位はランダム)

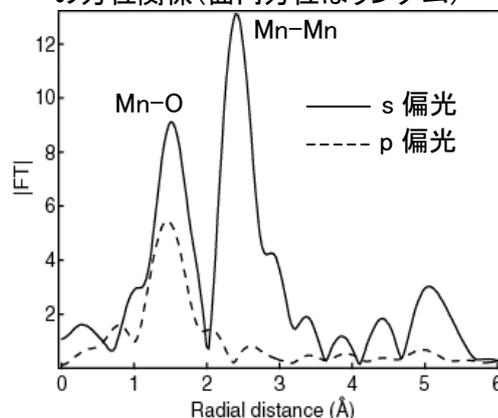


図2 酸化マンガンナノシート単層膜の偏光 EXAFS 振動のフーリエ変換