

(様式第4号)

X線吸収分光法による自己組織化酸化物ナノ超格子の ナノ構造解析

Nanostructure Analysis of Self-assembly Oxide Nano-superlattice by X-ray Absorption Spectroscopy

大瀧 倫卓
Michitaka Ohtaki

九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門
Department of Molecular and Material Sciences
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences
Kyushu University

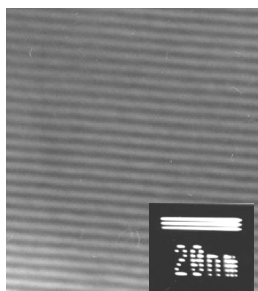
1. 概要

界面活性剤の自己組織化による二分子膜ミセルを鋳型とした電解析出法で得られる酸化物ナノ超格子薄膜について、その酸化物層の内部構造に関する原子レベルでの知見を得るために、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの BL15 において XANES 測定ならびに EXAFS 測定を行った。Mn 酸化物ナノ超格子薄膜の Mn-K 吸収端は MnO_2 の吸収端のエネルギー位置とほぼ一致し、酸化物層の Mn の価数はほぼ +4 であることがわかった。一方、EXAFS 振動は MnO_2 や Mn_2O_3 とは大きく異なっており、特に頂点共有構造に帰属される動径ピークが消失していることから、構造の 2 次元性が強まっていることが示唆された。

Thin films of layered manganese oxide nano-superlattices synthesized by electrochemical deposition were investigated by XANES and EXAFS measurements at BL15 of Kyushu Synchrotron Light Research Center (SAGA Light Source). The Mn K-edge absorption of the manganese oxide superlattices lie on the higher energy side of $\text{Mn}_2\text{O}_3(+3)$, and are almost the same as that of $\text{MnO}_2(+4)$, indicating that the valence of manganese in the layered manganese oxide superlattices is almost 4+. The radial structure functions of the layered manganese oxides shows large peaks at 1.5 Å and 2.4 Å, which positions are the same as those of MnO_2 . However, the third peak at 3.0 Å observed for MnO_2 is virtually undetected. The absence of the third peak responsible for the apex-sharing Mn-Mn interatomic distance is in good accordance with the edge-sharing 2-D structure of the MnO_2 layer. Moreover, significant increase in the intensity of the second peak of the superlattice sample with $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ indicates relative increase of the coordination number of the bond, implying the lack of coordination structure beyond this distance. This would be due to an enhanced 2-D character of the structure promoted by intercalation of surfactant bilayer micelles.

2. 背景と研究目的：

ナノサイズまで低次元化した物質が示す、いわゆる量子サイズ効果については膨大な研究例があるが、これら低次元ナノ物質が高度な空間規則性を獲得した時に何が起こるかについては、全く知られていないといっている。右図は、界面活性剤ミセルを鋳型として水溶液中で自己組織合成した酸



化鉄ナノ超格子の透過型電子顕微鏡像で、厚さ 1.4nm の Fe_2O_3 層の整然と積層した超格子構造が明瞭に観察されている。この酸化鉄ナノ超格子は、低温において、数 nm のナノ空間を介した 2 次元磁性層間の相互作用を示唆する極めて特異な磁気応答を示すことを見出した (H16~17 科研費萌芽研究、H19~20 科研費特定領域研究)。また、酸化チタンや酸化マンガンについても同様に自己組織化ナノ超格子の合成に成功しており、前者は水熱処理によって光触媒活性を発現する。しかし、これらの酸化物ナノ超格子の酸

化物層については、高分解能電子顕微鏡観察などによってもその内部構造が明らかになっておらず、ナノ構造と物性の関係を明らかにする必要があります。

本課題では、界面活性剤の二分子膜ミセルを鋳型として水溶液中で自己組織に合成される酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化コバルトなどの酸化物ナノ超格子について、その特異な物性を酸化物層の内部構造や金属原子の配位状態との関連から明らかにするため、酸化物ナノ超格子の酸化物骨格構造を原子レベルで解析する。このため、BL15においてXANES測定ならびにEXAFS測定を行い、酸化物半導体骨格の構造、結晶/非晶質の評価、原子配列と層状構造との方位関係、ナノ空間との界面における金属イオンの配位状態などを詳細に調べ、物性との関連を明らかにする。

酸化物ナノ超格子は水溶液中での自己組織合成で粉体または薄膜として得られる。今回、測定は両者について行ったが、ここでは birnessite 型層状 Mn 酸化物[1]の電解析出合成法[2]に分子集合体鋳型を適用することで得られる Mn 酸化物ナノ超格子薄膜の測定結果について報告する。

3. 実験内容：

電解析出法には、標準3電極セルを用いた。作用電極と補助電極には白金、塩橋には飽和KClを用いた。MnSO₄と対カチオンの濃度比が1:25になるように純水に溶解し、脱酸素した後、Ag/AgCl標準電極に対して+1Vの定電位電解酸化を行い、白金作用電極上にMn酸化物を析出させた。対カチオンにはK⁺、テトラエチルアンモニウム (TEA⁺) とテトラブチルアンモニウム (TBA⁺)、ドデシルトリメチルアンモニウム (C₁₂TMA⁺)、セチルトリメチルアンモニウム (C₁₆TMA⁺) を用いた。

XAFSは佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの放射光源(1.4GeV)を用い、BL15にて電離箱を検出器とする透過法で測定した。

4. 結果および考察：

得られた層状 Mn 酸化物の XRD パターンを Fig.1 に示す。各々のピークは固有の層間距離の(00l)面反射に帰属できる。対カチオンに K⁺を用いて得られた試料は層間距離 7.3 Å の K-birnessite に帰属でき、文献[3]と一致する。また、TEA⁺を用いて得られた試料は、層間に K⁺の入った層間距離の違うバーネサイトが混在してしまっている。しかし、TEA⁺よりサイズの大きいTBA⁺や界面活性剤 C₁₂TMA⁺を用いると K⁺の混入は確認されず、それぞれ層間距離 16.7 Å と 31.1 Å の安定

した薄膜が得られた。C₁₆TMA⁺を用いた試料は、層間距離 33.0 Å の(001)~(0010)面反射に帰属される鋭いピークが確認でき、規則性・均一性の高い良質の薄膜が得られた。界面活性剤の自己組織化が影響していると推測される。これらのことから、用いる対カチオンのサイズに対応して層間距離を変える事が可能であることがわかる。

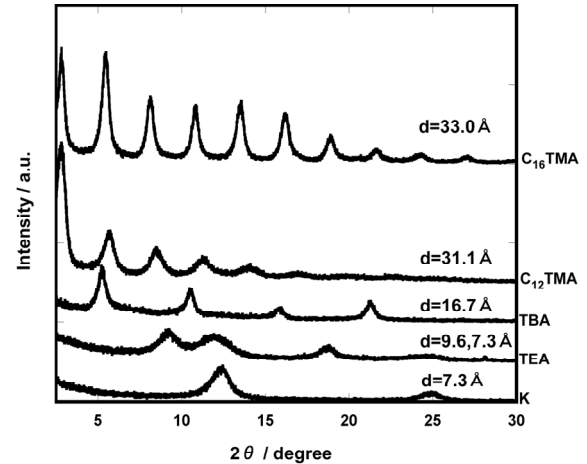


Fig. 1 XRD patterns of layered manganese oxides intercalated with various cations

また、Fig.2 に MnO₂ と Mn₂O₃ と今回作製した試料の Mn K-edge XANES パターンを示す。層状 Mn 酸化物の吸収端は MnO₂ の吸収端のエネルギー位置とほぼ一致し、得られた試料中の Mn の価数はほぼ+4 であることがわかる。

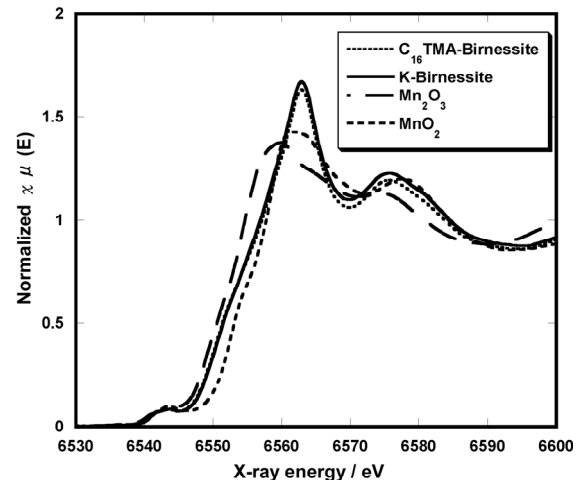


Fig.2 XANES patterns of manganese oxides

一方、層状 Mn 酸化物の EXAFS 振動は MnO₂ や Mn₂O₃ とは大きく異なっており、Mn 原子周囲の局所構造の違いを反映していると考えられる。Fig.3 に Mn 酸化物ナノ超格子の EXAFS 振動の測定結果をフーリエ変換して得られた動径構造関数を示す。位相シフトの補正をしていないので、結合距離の絶対値は正しくないが、相対

的な変化は議論できる。

MnO₂結晶はMnO₆八面体がab軸方向には頂点共有、c軸方向には稜共有した構造をしている。Mn酸化物超格子のピークは第2近接までMnO₂とよく一致しているが、第2近接のピークが著しく大きいこと、ならびに3Å付近の第3近接のピークがほぼ消失している。MnO₂の第3近接ピークは頂点共有のMn-Mn間距離に対応している。層状Mn酸化物中にはMnO₆八面体の頂点共有構造がなく、稜共有のみにより2次元的なMnO₂層が形成されていることを示している。また、特に超格子薄膜の第2近接のピークが著しく大きいことは、この配位数の相対的な増大、つまりこれより長距離の配位構造の欠如を示唆しており、界面活性剤ミセルの挿入により構造の2次元性が増強されていることに対応していると考えられる。

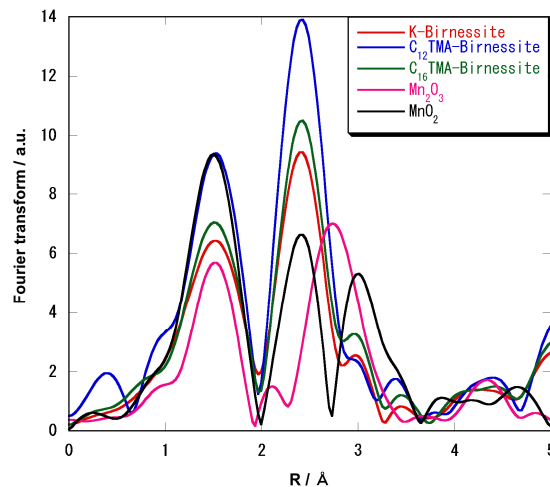


Fig. 3. Radial structural functions obtained by Fourier transform (distance is uncorrected) of Mn-K edge EXAFS vibrations of MnO₂, Mn₂O₃, and layered manganese oxide nano-superlattices with various counteranions.

5. 今後の課題：

EXAFSについては、後方散乱因子と位相シフトの補正を含むカーブフィッティングによる詳細な解析を行い、Mn原子周辺の配位距離と配位数を求めて、Mn酸化物ナノ超格子の内部構造に関するさらに詳細な知見を得る。

また、中心金属元素をCoに変えたCo酸化物ナノ超格子を合成し、同様の構造解析を行うと共に、熱電物性の測定評価を行い、量子井戸構造熱電デバイスへの適用可能性を検討する。

7. 参考文献

1. B. Lenson, *et al.*, *Amer. Mineral.*, **85**, 826 (2000)
2. M. Nakayama, *et al.*, *Chem. Lett.*, **33**, 6 (2004)

3. Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **7**, 1226 (1995)

8. キーワード