

空孔欠陥を有する酸化マンガンナノシートの電子構造決定

Electronic structure of MnO₂ nanosheets with vacancy defects

鈴木真也^a, 宮山 勝^a
Shinya Suzuki^a, Masaru Miyayama^a

^a 東京大学大学院工学系研究科
^aSchool of Engineering, The University of Tokyo

e-mail: sin@fmat.t.u-tokyo.ac.jp

通常の酸化マンガンナノシートが半導体的な電子構造を有するのに対し、空孔欠陥を有する酸化マンガンナノシートは半金属的な電子構造となるという予測が計算化学によってなされている。そこで実際に空孔欠陥を有する酸化マンガンナノシートを合成し Mn の L_{2,3} 吸収端及び O の K 吸収端において XANES 測定を行った。その結果空孔欠陥の存在は酸化マンガンナノシートの電子構造に大きな影響をもたらさないことを明らかにした。

Novel nanosheets of H_{0.31}Mn_{0.97}□_{0.03}O₂ (□: vacancy defect) with vacancy defects were prepared and their electronic structure was examined by X-ray absorption spectroscopy measurements at Mn L_{2,3}-edge and O K-edge. It has been revealed that vacancy defects in manganese-oxide nanosheets do not have significant degree of influence on the electronic structure of manganese-oxide nanosheets.

Keywords: MnO₂ nanosheets, vacancy defects, Mn L_{2,3}-XANES, O K-XANES

背景と研究目的

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、誘電性をはじめ種々の機能性を示し、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。我々は最近、酸化物ナノシートから化学的手法によって構成元素を溶出させることで、酸化物ナノシートに空孔欠陥を導入することができることを発見した。空孔欠陥を導入した酸化マンガンナノシートは、計算化学によって電子構造が半金属的になることが示唆されている[1]。本研究では実際に空孔欠陥を導入した酸化マンガンナノシートを溶液化学的なプロセスを用いて[2]合成しその電子構造を XANES 測定によって評価した。

実験

層状酸化物 Na_{0.51}Mg_{0.04}Mn_{0.96}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。得られた粉体を硝酸でイオン交換し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によって水中でイオン交換体を剥離させ、5000 rpmでの遠心分離の上澄みとして H_{0.25}Mg_{0.03}Mn_{0.97}O₂ ナノシート (Mg3Mn97NS) を得た。次に Mg3Mn97NS と硝酸との反応によって構造中の Mg を溶出させると同時にナノシート再積層体を得た。得られたナノシート再積層体と水酸化テトラブチルアンモニウムとの反応によって再び剥離させて空孔欠陥を有する酸化マンガンナノシートを得た。また層状酸化物 K_{0.37}MnO₂ 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。同一のプロセスを用いて通常の酸化マンガンナノシートである H_{0.20}MnO₂ ナノシート (Mn100NS) を得た。X線吸収分光測定は立命館大学SRセンター BL-11にて Mn L_{2,3} 吸収端及び O の K 吸収端でおこなった。測定モードは蛍光収量法にて行われた。

結果、および、考察: 空孔欠陥を有する酸化マンガンナノシートの組成を ICP 発光分光分析によって確認したところ Mg 組成が元の組成から 1/100 程度にまで減少していた。酸化マンガン系ナノシートと酸との反応によってナノシートから Mg が溶出した。この Mg の溶出は、ナノシートがすべて表面であるため酸中において容易に起こったと考えられる。また Mg の溶出によって空孔欠陥

が形成され、その組成を $\text{H}_{0.31}\text{Mn}_{0.97}\square_{0.03}\text{O}_2$ と決定した以下空孔欠陥を有する酸化マンガンナノシートを M97NS と呼称する。得られたナノシートの写真を図 1(a)に示す。またこれらナノシートの可視光領域の吸収スペクトルを図 1(b)に示す。いずれのナノシートも 380 nm 付近に頂点を持つ単一の幅広い吸収ピークを示した。

図 2 に Mn L_{2,3} 吸収端及び O K 吸収端において試験した XANES スペクトルを示す。空孔欠陥の有無に関わらず Mn L_{2,3} 吸収端 O K 吸収端どちらにおいても同様のスペクトルを示した。以上の結果から空孔欠陥の存在は酸化マンガンナノシートの電子構造に大きな影響をもたらさないと結論した。Mn L_{2,3} 吸収端スペクトルの形状から Mn の価数は 3.7 価程度であった。別途行った Mn K 吸収端 XAFS 測定の結果から酸化マンガンナノシートに構造歪みが存在することを明らかにしている。価数、及び構造歪みに関する情報は報告されている DFT 計算に盛り込まれていない。これらを加味することで、空孔欠陥を有する酸化マンガンナノシートも半導体的な電子構造を有するという計算結果になることが推測される。

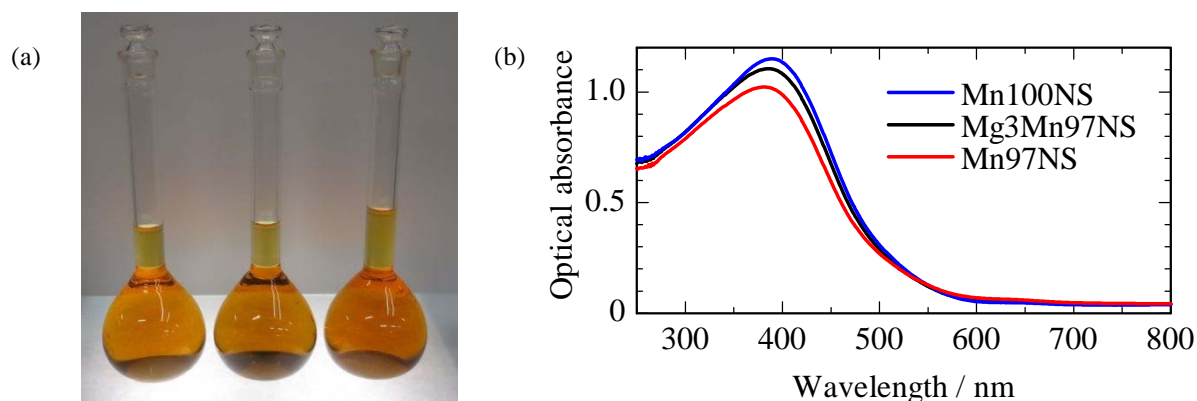


Figure 1. (a) Photo of aqueous dispersions of $\text{H}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_2$ nanosheets (Mg3Mn97NS; left), $\text{H}_{0.31}\text{Mn}_{0.97}\square_{0.03}\text{O}_2$ nanosheets (M97NS; center), and $\text{H}_{0.20}\text{MnO}_2$ nanosheets (M100NS; right), and (b) their optical absorption spectra. The concentration was 0.1 mmol dm^{-3} .

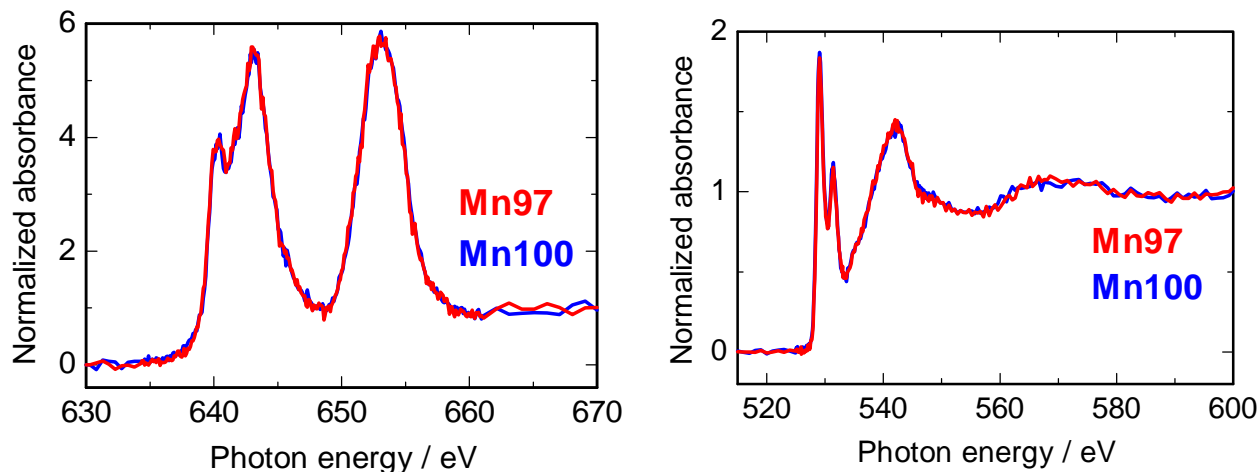


Figure 2. XANES spectra of MnO_2 nanosheets with (M97NS) and without (M100NS) vacancy defects; (left) Mn L_{2,3}-edge (right) O K-edge measured in PEY mode.

参考文献

- [1] H. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, pp.1195–1199 (2015).
- [2] S. Suzuki, M. Miyayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, pp.293–298 (2017).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

公益社団法人日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウムにて講演 2016-9/7-9/9