



ソフト化学手法により作製した酸化物超薄膜の構造観察

平沼 胡桃¹, 矢野 仁実¹, 相見 晃久, 藤本 憲次郎²

¹ 東京理科大学大学院理工学研究科先端化学専攻

² 東京理科大学理工学部先端化学科

キーワード：ソフト化学, 酸化物ナノシート, MnO_2 超薄膜, in-plane XRD 測定, 還元反応

1. 背景と研究目的

層状金属酸化物の層一枚に相当するナノシートは、原子数個分の厚みに対し μm オーダーの平面サイズを持つ二次元物質であり、様々な光学的・熱的・電氣的・磁氣的特性を示す^[1]。これらのナノシートを平滑基板上に緻密に吸着させることで、機能性薄膜としての利用が期待される。我々は酸化物ナノシート薄膜をガスセンサとして利用するために様々な雰囲気でのガス応答性を電気化学的に評価しており、本実験では MnO_2 ナノシート超薄膜の対象ガス曝露時の物性と結晶構造との相関を調査した。

2. 実験内容

MnO_2 ナノシート水系分散液は、固相法で合成した層状マンガン酸化物 $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$ を、酸によるゲスト層のイオン交換と4級アンモニウムイオン水溶液による酸塩基反応を経て宿主層を単層剥離させることで得た。これを、静電的自己組織化法により厚さ 1 mm の石英ガラス基板上に堆積させ、 MnO_2 超薄膜（膜厚 約 1 nm）を作製した。この超薄膜に対し、200 °C 下、水素混合ガス「 N_2 -77%、 O_2 -20%、 H_2 -3% (in vol.)」（合計流量 500 mL/min）を約 3 時間曝露させた。水素混合ガス曝露前後の酸化物の構造変化を、面内 X 線回折(in-plane XRD)測定により評価した。なお、測定は、X 線の波長 $\lambda = 0.08629 \text{ nm}$ で行い、石英および MnO_2 の臨界角を考慮して、入射角 $\omega = 0.12^\circ$ の条件で実施した。

3. 結果および考察

Fig. 1 は MnO_2 ナノシート超薄膜の in-plane XRD パターンである。100 の指数が付けられたピークの高 d 値側へのシフトはマンガンの価数に基づくイオン半径の違い（ Mn^{2+} (0.0830 nm) > Mn^{3+} (0.0645 nm) > Mn^{4+} (0.0530 nm)^[2]）が反映されたものと考えられ、水素との反応により、マンガンイオンが還元されたことが示唆された。成膜後試料と比べ H_2 ガス曝露試料の回折ピークが減少およびブロード化しているが、これは加熱および H_2 ガス曝露により結晶構造が大幅に変化した可能性が考えられる。

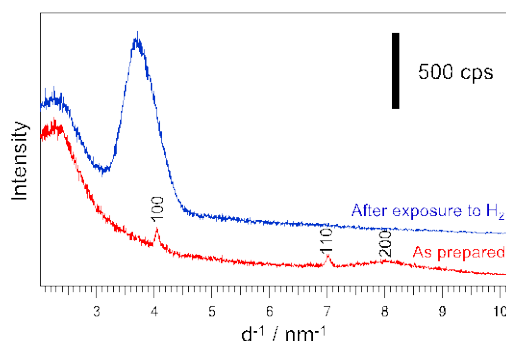


Fig.1 In-plane XRD patterns of MnO_2 nano-films before and after exposure to H_2 -mixed gas.

参考文献

[1] L.-Z. Wang, T. Sasaki, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9455-9486.

[2] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751-767.