

## MnO<sub>2</sub> ナノシートの直接合成ならびに TTF 系分子との 層状複合体の合成と物性

(京大院理<sup>1)</sup>・京大低物セ<sup>2)</sup>・山口大理<sup>3)</sup> ○甲斐一也<sup>1)</sup>・吉田幸大<sup>1)</sup>・陰山洋<sup>1)</sup>・  
齋藤軍治<sup>1,2)</sup>・石垣哲男<sup>3)</sup>・川俣純<sup>3)</sup>

【序】多様な構造を持つマンガン酸化物のうち、Birnessite(A<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O : A=アルカリ金属)と呼ばれるものは、非BCS型の超伝導を示す層状コバルト酸化物(Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O : x ~ 0.3, y ~ 1.3)<sup>1)</sup>と類似の構造を持った層状化合物である(図1上)。MnO<sub>2</sub>層内のMn原子は3+/4+の混合原子価状態にあるとともに正三角副格子(図1下、緑線)を形成しており、スピン揺らぎに起因した興味深い電子物性が期待できるが、その物性を詳細に研究した例はない。層間のアルカリ金属はイオン交換性を持っているため、アルキルアンモニウムなど有機分子の層間への挿入が可能である。さらに、層間にTTFやBOといった、高伝導性錯体を与える電子ドナー分子(図2)のカチオンを挿入することにより、π-d相互作用に起因した特異な電子物性発現が期待できる。

BirnessiteではTMA<sup>+</sup>やTBA<sup>+</sup>といった嵩高いカチオンを層間に挿入することにより、MnO<sub>2</sub>層が水溶液中で単層剥離することが知られている<sup>2)</sup>。剥離した無機層はナノシートと呼ばれている。従来のナノシートの合成は、固相反応によって母体であるBirnessiteを合成し、酸処理によって層間のアルカリ金属をプロトン置換した後、TMA·OHやTBA·OHなどとのイオン交換反応を経て得られ、複数の段階と長い時間を要するものであった。今回、我々はMnCl<sub>2</sub>水溶液を出発原料とすることでMnO<sub>2</sub>ナノシート懸濁液の1段階合成に成功した。また、ナノシートが他のカチオンによって再積層する性質を利用して、BO<sup>δ+</sup>(δ ~ 0.5)がMnO<sub>2</sub>層間に挿入した有機-無機複合体の作成にも成功したので、その電子物性について紹介する。

【実験】MnCl<sub>2</sub>水溶液にTMA·OHとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の水溶液を添加し、1日攪拌を行なうことでMnO<sub>2</sub>ナノシート懸濁液を得た。得られた懸濁液に(BO)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>粉末を添加し1日攪拌を行なうことにより黒色沈殿物を得た。これをアセトニトリル中で攪拌・洗浄し、メンブランフ

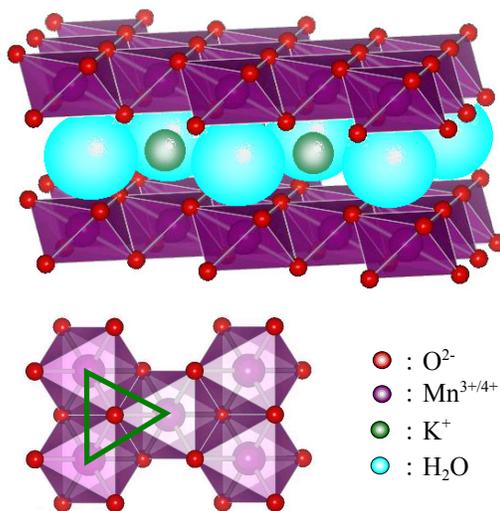


図1 Birnessiteの構造

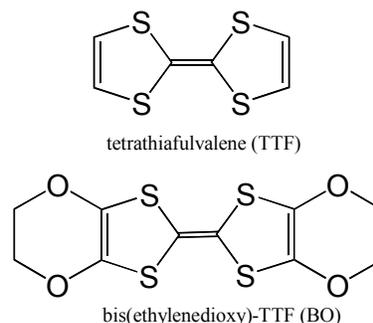


図2 TTF, BOの構造

フィルターで回収した後、大気中で1日乾燥した。

【結果と考察】ナノシート懸濁液の UV-Vis スペクトルを図3に示す。約380 nmの吸収バンドは  $\text{MnO}_2$  ナノシートの価電子帯-伝導帯間のバンドギャップに対応する<sup>3)</sup>。吸収強度は  $\text{MnO}_2$  濃度に比例する。この懸濁液は KOH 水溶液と混合することで沈殿を生じ、XRD と EDX 測定から  $\text{MnO}_2$  層が  $\text{K}^+$  を挟んで再積層したものであることが分かった。ナノシート懸濁液をメンブランフィルターにて濃縮・乾燥した固体の XRD パターンは、 $\text{TMA}^+$  が層間に挿入した  $\text{MnO}_2$ <sup>2)</sup> と一致し、層間距離は約 9.7 Å と見積られた。 $\text{MnO}_2$  面内反射に対応する回折ピークもよく一致し、Birnessite の層構造が形成されていることを示している。これらの結果は直接合成によるナノシートの形成を強く裏付けるものである。直接合成法では1段階、1日でナノシートを得ることができ、反応日数と手間を大きく改善することに成功した。AFM の測定結果については当日発表する。

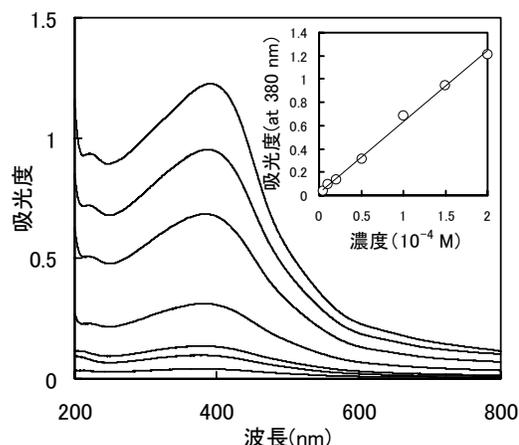


図3 ナノシート懸濁液の UV-Vis スペクトル

$\text{BO}/\text{MnO}_2$  複合体の XRD パターンは、層間距離が 18.4 Åであることを示し、これは  $\text{TMA}^+$  よりも大きな BO 分子の挿入による層間距離の増大に対応する。IR スペクトルから、複合体には  $\text{MnO}_2$  と BO の存在が確認され、 $\text{TMA}^+$  は含まれていないことが確認できた。EDX より複合体の組成は  $\text{BO}_{0.48}\text{MnO}_2$  と決まり、ラマン活性  $\nu_3$  振動から BO の価数は約 +0.5 価と見積られた。UV-Vis スペクトルでは約  $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  に  $\text{BO}^{\delta+}$  分子の分子間遷移による吸収も確認でき (図4)、層間の  $\text{BO}^{\delta+}$  分子は積層構造を形成し、高い電気伝導性を持つ可能性が示唆された。約  $13 \times 10^3$ 、 $30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  のバンドはいずれも  $\text{BO}^{\delta+}$  の分子内遷移に帰属できる。複合体の電気伝導性・磁気特性については当日のポスターにて発表する。

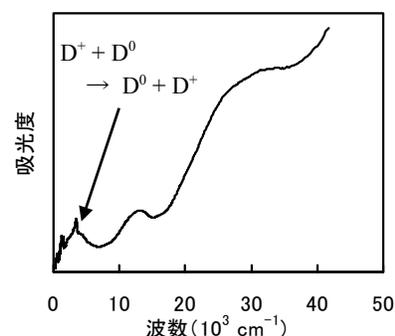


図4  $\text{BO}/\text{MnO}_2$  複合体の UV-Vis-IR スペクトル

#### 【参考文献】

- 1) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, *Nature*, **422**, 53 (2003).
- 2) Z.-h. Liu, K. Ooi, H. Kanoh, W.-p. Tang, T. Tomida, *Langmuir*, **16**, 4154 (2000).
- 3) Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3568 (2003).