

マンガン酸化物ナノ構造体の基板表面への直接成長法の開発

(近畿大理工) ○江頭 圭吾・副島哲朗

Development of direct growth method of manganese oxide nanostructures on substrate
(Faculty of Science and Technology, Kindai University) ○Keigo Egashira, Tetsuro Soejima,

Manganese can take on a number of oxidation numbers and there are many functional manganese oxide materials. In this study, we attempted to develop a direct growth method of manganese oxide nanostructures on substrate surfaces and to elucidate the growth mechanism. TiO_2 film was immersed in an aqueous solution containing $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, H_2O_2 , and hexamine. The solution was heated at 85°C for several hours. MnOOH nanowire arrays (NWA) were successfully obtained by the developed aqueous route. After calcination, it could be converted to MnO_2 NWA (Fig. 1A). Hexamine provides OH^- to grow MnOOH during heat-treatment at 85°C and H_2O_2 are involved in the oxidation of Mn^{2+} in the precursor solution.

Keywords : Manganese oxide; Nanowires; Substrate

マンガンは多数の酸化数を取り、マンガンを構成要素とする機能性酸化物材料は数多く存在する。代表的なマンガン酸化物には、 MnO_2 、 MnOOH などが挙げられ、これらは高い電気化学的性能を示し、有機合成の酸化触媒としても優れている。そこで、本研究では、マンガン酸化物ナノ構造体の基板表面への直接成長法の開発・成長メカニズムの解明を試みた。

蒸留水に $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 H_2O_2 、ヘキサミン (HMT) を溶解させた成長溶液に、 TiO_2 薄膜を下面にして立てかけて入れ、 85°C で加熱・静置した。加熱後、水洗・乾燥を行った。また、 400°C で焼成するサンプルも調製した。得られたサンプルの断面 SEM 観察を行ったところ、基板上でナノワイヤーアレイ (NWA) 構造が確認でき、その形状は焼成後も変化はなかった (Fig. 1A)。XRD 測定の結果、加熱後のサンプルは MnOOH に帰属できるが (Fig. 1B(a))、JCPDS データ (Fig. 1B(b)) と比較して相対強度が大

きく異なった。このことから、NWA 構造を形成する MnOOH が単結晶 NW として成長していることが示唆された。これらの形成メカニズムを明らかにする目的で、HMT を用いずに反応させたが、何も成長しなかった。HMT は水溶液中で加熱されると NH_3 を徐放することから、HMT は Mn 酸化物/水酸化物成長ならびに NWA 成長に必要な塩基性環境の形成に関与していると考えられる。また、 H_2O_2 を加えない場合、 Mn_3O_4 が成長した。このことから、 H_2O_2 は原料の Mn^{2+} を Mn^{3+} と酸化して、 MnOOH の成長をアシストしているものと考えられる。

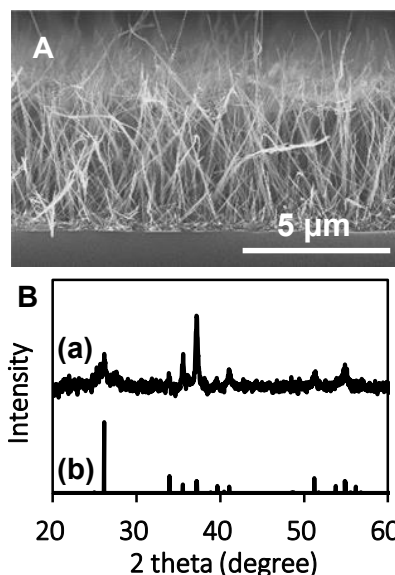


Fig. 1 (A) SEM image of MnO_x NWA. (B) XRD patterns of the prepared MnOOH NWA (a) and MnOOH JCPDS data.