

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15656

研究課題名（和文）単原子膜合成技術の新開発と導電性原子膜材料の創製

研究課題名（英文）Development of novel method for atomically thin nanosheets and preparation of conductive nano-sheets

研究代表者

山本 瑛祐（Yamamoto, Eisuke）

名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

研究者番号：60827781

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ナノシートは特異な二次元ナノ構造に起因する高い比表面積や、面内方向の高伝導性、電極反応の高速性などを有し、最も注目される材料群の一つである。中でも、金属や金属酸化物ナノシートはグラフェンには無い様々な機能を有する魅力的な導電性材料になりうる。本研究では、高い導電性を発現することが期待される金属PtやAu、導電性酸化物の単層ナノシート化を狙った。本研究を通じて、固体結晶相の界面活性剤を利用した金属ナノシートの新しい合成アプローチを確立し、原子数個分厚みのナノシートを合成するための筋道をつけた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近のスマートフォンなどを筆頭とした電子機器の小型化などを鑑みて、導電性材料自体の機能はそのままに、薄く、小さくする、というのは高性能な製品を生み出していくために必要な技術となります。本研究では、原子数個分という極限の厚みまで薄くした材料である「ナノシート」に着目して、金などの電気を流す物質を極限まで薄くしたナノシート化する方法を確立しました。

研究成果の概要（英文）：Nanosheets have attracted great attentions because of their high specific surface area, high conductivity in the in-plane direction, and fast electrode reactions. In particular, metal and metal oxide nanosheets can be attractive conductive materials with various functions. In this study, metal nanosheets, which are expected to have high electrical conductivity, were prepared through a novel approach for synthesizing metal nanosheets using surfactants in the solid crystalline phase.

研究分野：無機合成

キーワード：ナノシート 貴金属 導電性

### 1. 研究開始当初の背景

ナノシートは、その特異な2次元ナノ構造に起因する高い比表面積や、シート面内方向への高い伝導性などを有する魅力的な材料群である。中でも、金属や金属酸化物ナノシートは、熱的・化学的耐性や電極反応の高速性、透明性などのユニークな機能を有し、無機分野で最も注目される材料群の一つである。近年では MoO<sub>2</sub> や RuO<sub>2</sub> ナノシートなどの低い抵抗値を有するナノシートが導電性材料として注目され、スーパーキャパシタや電子デバイスなどのへの応用が期待されている。しかし、こうした導電性ナノシート開発は未だ殆ど発展途上であり、いずれもグラフェンや金属のような導電性を獲得するには至っていない。一般的にナノシートは主に層状物質の剥離で合成されてきたため得られるライブラリーが著しく限定されることが、この原因の一つであり、特に金属ナノシートは対応する層状物質が存在しないことから、通常の剥離法で合成する事は困難と言える。こうした流れを受けて、近年では導電性ナノシートの合成に向けてボトムアップ合成が注目され、様々な導電性の酸化物や金属のナノシート化が報告されてきた<sup>[1]</sup>。しかし、ナノシートとしてのユニークな特徴が発現する原子数個厚みでの合成は微小なナノシートでしか達成されておらず、特性調査などに好適な巨大なラテラルサイズを有するナノシートの合成には、有効なアプローチがほとんど確立されていなかった。

### 2. 研究の目的

巨大なラテラルサイズを有するナノシートを自由自在に作り出す手法を確立し、グラフェンには無い機能性電導ナノシートを創出することを目的として研究を開始した。特に、界面活性剤の固体結晶をテンプレートとして利用した金属ナノシートの新たな合成方法を確立し、特性評価に好適な巨大ナノシートを合成する汎用的手法の構築を目指した。具体的なターゲットとしては、白金などの典型的な貴金属ナノシートの合成を目指し、この得られたナノシートを一枚で導電性測定し、金属ナノシートの伝導特性を評価することを最終的な目標とした。

### 3. 研究の方法

本研究では固体の界面活性剤結晶を利用して、ナノシート極限厚みの金属を合成する新手法の開発を推進した。通常、界面活性剤を用いてナノシートを合成する場合には液晶などを鋳型にする場合がほとんどであるが、本研究課題では「固体相」の界面活性剤結晶を利用した。固体のイオン性界面活性剤のカウンターイオンは規則的に層間で並んでいるため、このカウンターの白金錯体に交換することで、二次元配列した金属錯体を生み出すことが可能になる。その後、この白金錯体を温和に還元することで単層ナノシートを合成することを狙った。特に、温和な還元方法として一般的にメソポーラス材料をテンプレートとした金属ナノ構造体の合成の際に利用されるジメチルアミンボラン(DMAB)を還元剤とした合成方法を検討した。その後、得られる界面活性剤-白金ナノシート複合体を溶媒に分散させ剥離することで、白金ナノシートが得られると考えた(図1上段)。しかし、研究を推進していく中で、界面活性剤-金属錯体をDMABで還元した場合には界面活性剤層間でナノシートが析出しないことが判明したため、計画を変更して基板上にて二次元成長した界面活性剤結晶を利用することとした。具体的には、界面活性剤-白金(IV)錯体をDMABで還元することで、界面活性剤-白金(II)錯体の結晶を作製し、この結晶をSi基板上で二次元成長させたシートを最初に用意した。その後、界面活性剤などの有機成分を選択的にUVオゾン処理により除去したのちに、水素アルゴンガスを用いて還元することで、金属ナノシートを得た。

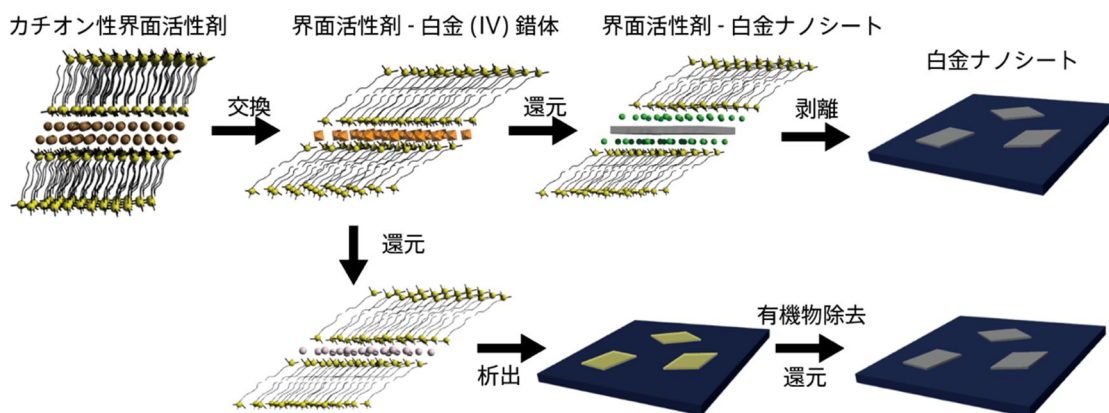


Fig.1 金属ナノシートの合成方法 (上段)研究開始当時に想定していた手法 (下段) 計画変更後の手法

## 4. 研究成果

### (1) 金属錯体を層間を含む界面活性剤結晶の作製

金属ナノシートを合成するためには、前駆体となる金属錯体が界面活性剤層間で二次元配列した複合体を用いる必要がある。そこで、本研究では導電性金属ナノシートの最初のターゲットとして白金に着目し、塩化白金酸 ( $[\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6]^{2-}$ ) が界面活性剤層間で配列した複合体の合成を試みた。界面活性剤-塩化白金酸複合体は、それぞれを純水に溶解したのちに混合することで得られた。

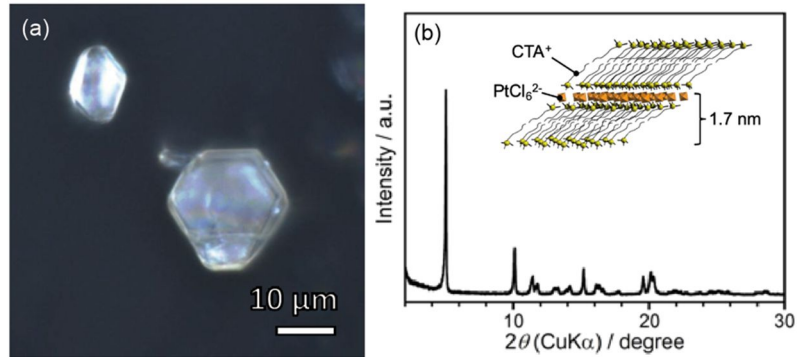


Fig.2 界面活性剤結晶の光学顕微鏡像と XRD パターンおよび予想される構造

XRD パターンより、得られた複合体は結晶相(コアゲル相)の界面活性剤であり、元素分析の結果から白金錯体と界面活性剤は 1:2 で存在することが確認された。電荷を考えると界面活性剤のカウンターイオンとして白金錯体が平面配列することが予想される。この界面活性剤-塩化白金酸錯体を溶解、再析出させて得られた単結晶を構造解析したところ、十分な精度での解析には至らなかったものの、白金錯体が平面配列していることを示唆するデータも得られている。これらことから、前駆体となる界面活性剤-金属錯体複合体の合成に成功したと判断した。

### (2) 界面活性剤結晶層間での金属錯体の還元

この得られた界面活性剤結晶の層間で白金を析出させるために、DMAB の蒸気を利用して金属錯体を還元することを試みた。XRD パターンより層状構造は反応後も維持されることが分かり、元素分析の結果から白金と界面活性剤の比も 1:2 で維持されていることが確認された。この際、XPS および XAFS 測定の結果から、白金の価数が 4 価から 2 価に変化していることが確認され、白金錯体 ( $[\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_4]^{2-}$ ) と界面活性剤の複合体結晶に構造が変化していることが予想される。しかし、白金を 0 価まで還元した場合には層状構造が崩れてしまい、白金の粒子が形成することが確認された。そこで、当初の計画である層間にて白金ナノシートを直接合成する方法から、別の合成方法として還元後の Pt(II) を含む界面活性剤結晶を利用したナノシートの合成方法を検討した。

### (3) 二次元成長した界面活性剤結晶のナノシートへの転換

得られた白金(II)錯体と界面活性剤の複合体結晶をエタノールに分散させ、Si 基板の上に塗布すると、二次元成長した界面活性剤結晶が得られることが分かった。そこで、この界面活性剤結晶に含まれる界面活性剤を分解したのちに還元することで、金属ナノシートを得ることを試みた。二次元成長した界面活性剤結晶は、AFM 像より Si 基板には 10 nm 厚みのシート状物質として形成することを確認しており、UV オゾン処理を施すことで

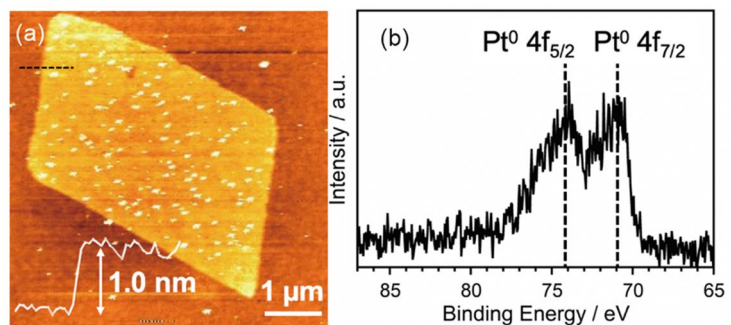


Fig.3 白金ナノシートの AFM 像および XPS スペクトル

界面活性剤のみを選択的に除去することに成功した。FT-IR および XPS スペクトルより、白金錯体の残存および界面活性剤由来の有機成分の除去は確認できており、ナノシート形態を保持しつつ有機成分の厚みが減少することが確認された。この得られた白金錯体を含むナノシートを水素アルゴンガスで処理することで白金への還元を試みたところ、厚み 1.0nm のナノシートが AFM より観察され、XPS スペクトルから 0 価の白金まで還元されたことが示唆されている。今後、得られたナノシート上に電極を構築し、その伝導特性を評価する予定である。

## 参考文献

Yuantao Pei *et al.*, *Nanotechnology*, **30**, 222001 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 3件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山本瑛祐, 林 浩平, 小林 亮, 長田 実
2. 発表標題 界面活性剤-セリウム複合体結晶を利用したセリアナノシートのボトムアップ合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木晶子, 山本瑛祐, 小林 亮, 長田 実
2. 発表標題 界面活性剤結晶を用いた白金ナノシートのボトムアップ合成
3. 学会等名 2020年度 日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 浩平, 山本瑛祐, 小林 亮, 長田 実
2. 発表標題 セリアナノシートのボトムアップ合成とイオン伝導性評価
3. 学会等名 2020年度 日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 浩平, 山本瑛祐, 小林 亮, 長田 実
2. 発表標題 セリアナノシートのテンプレート合成およびイオン伝導性評価
3. 学会等名 日本電子材料技術協会2020年度第57回秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本瑛祐、長田実、小林亮、黒田一幸、下嶋敦、和田宏明
2. 発表標題 ナノ界面・空間を使った新物質開発
3. 学会等名 第5回 IMaSS交流会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木晶子, 山本瑛祐, 小林 亮, 長田 実
2. 発表標題 界面活性剤結晶を鋳型とした白金ナノシートの合成
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本瑛祐, 林浩平, 小林亮, 長田実
2. 発表標題 固体の界面活性剤結晶で形成するセリアナノシート
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会第17回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林浩平, 山本瑛祐, 小林亮, 長田実
2. 発表標題 ナノ界面鋳型合成法によるCeO <sub>2</sub> 原子膜のテーラーメイド合成
3. 学会等名 2019年度 日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 E. Yamamoto, K. Hayashi, M. Kobayashi, M. Osada
2. 発表標題 Bottom-up preparation of ceria based nanosheet using solid surfactant crystals
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 E. Yamamoto, K. Hayashi, M. Kobayashi, M. Osada
2. 発表標題 Bottom-up preparation of ceria based nanosheet and evaluation of their ionic conductivity
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 E. Yamamoto, M. Kobayashi, M. Osada
2. 発表標題 Atomically Thin Oxide Nanosheets Grown at the Interfaces
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2019 Annual Meeting (APSMR 2019 Annual Meeting) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 E. Yamamoto, M. Kobayashi, M. Osada
2. 発表標題 Wet-chemical synthesis of non-layer 2D materials and its applications
3. 学会等名 International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development Satellite (iLIM-s) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------