

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01769

研究課題名（和文）ラマン分光と第一原理計算の連携による酸化物ナノシートの構造、物性、機能の解明

研究課題名（英文）Elucidation of structure, properties, and function of oxide nanosheets by coupling Raman spectroscopy and first-principles calculations

研究代表者

谷口 貴章（TANIGUCHI, Takaaki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・ナノアーキテクトニクス材料研究センター・主幹研究員

研究者番号：50583415

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：層状酸化物の剥離により得られる酸化物ナノシートは新たな機能性ナノ材料として国内外で研究開発が進められているが、剥離による結晶構造や電子状態の変化は明らかにされていなかった。本研究では酸化物ナノシートを対象としたラマン分光、及び第一原理計算技術を発展させることで、上記課題の解決を図った。酸化物ナノシートからラマンスペクトルを測定する手法を開発するとともに、第一原理計算による構造モデリングを検討した。その結果、実験、理論計算において整合性のあるラマンスペクトルを得るとともに、合理的なナノシートの構造モデル、及び電子状態を提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンを皮切りに、遷移金属カルコゲナイド、フォスフォレン等、新原子層が見出され、世界が驚くような新物性や既存材料を凌駕した高機能性が報告され続けている。ラマン分光はこれらの2次元物質の構造や電子状態を評価するうえで欠かせない研究手法となっている。一方、酸化物ナノシートについてはラマン散乱についての論文は報告されていない。今後とも酸化物ナノシート関連の材料開発は世界中で活発に行われると予想されるが、本研究を開始点としてラマン分光が基幹評価技術として発展することは間違いない。さらに、我々が提示した第一原理計算による構造モデリングは、理論研究を加速させると期待される。

研究成果の概要（英文）：Oxide nanosheets obtained by exfoliation of layered oxides have developed as new functional nanomaterials. However, possible alternation in crystal structure and electronic state triggered by exfoliation have not been clarified. In this study, we attempted to solve the above problem by developing Raman spectroscopy and first-principles calculation techniques for oxide nanosheets. We developed a method to measure Raman spectra of oxide nanosheets and investigated structural modeling. As a result, we obtained Raman spectra consistent with experimental and theoretical calculations, and proposed a reasonable structural model and electronic state of oxide nanosheet.

研究分野：無機ナノ材料

キーワード：ナノシート 層状酸化物 ラマン分光 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

酸化物ナノシートの合成技術、集積技術の開発、及び用途の開拓は国内外で大きく進展しているにも関わらず、その結晶構造は十分に解明されていない。したがって、結晶構造の迅速な評価と、結晶構造、電子状態、及び機能特性の相関の詳細な理解のために、酸化物ナノシート中の酸素位置に対する高い感度を示し、かつ簡便な分析法が必要とされる。

2. 研究の目的

遷移金属カルコゲナイド等、多くのファンデルワールス(vdW)結晶において、単層化による化学結合状態の変化とそれに伴うバンド変調が観察され、材料特性に支配的な影響を与えることが明らかにされつつある。層状酸化物においても、剥離によりナノシート特有の構造が導かれ、機能に直結している可能性を除外すべきではない。ラマン分光法は、グラフェンや遷移金属カルコゲナイドなどの他の無機原子層材料につての層数、ドーピングの種類、ひずみ、層間結合等を評価するためすでに重要な役割を果たしている。本研究では酸化物ナノシートを対象としたラマン分光技術を確立することを目的に研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、ペロブスカイト型 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートをターゲットとし、ラマンスペクトル測定、及び第一原理計算によるナノシートの構造モデリングとラマンスペクトルのシミュレーションを行った。

4. 研究成果

$\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートは母相となる $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を以下の手順でソフト化学剥離プロセスにより合成した。図1に徳光らによって中性子回折によって決定された $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造を示す¹。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の層間 K^+ を H^+ と交換し、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を得た後、 H^+ をテトラブチルアミンカチオン (TBA^+) と交換した。 TBA^+ がインターカレーションした $\text{TBA-Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は、水溶液中で機械的に振とうすることにより剥離した。

図2に示したとおり、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートのラマンスペクトルの全体的な特徴は、 400 cm^{-1} 以上の波数領域において層状 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と同様であった。高波数領域では、 1000 cm^{-1} 付近のバンド(#1) がイオン交換反応の影響を最も強く受けている。これは、このバンドが層間カチオンと直接結合する $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ スラブの最外層の酸素の垂直振動を含む振動モードに対応するためである。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は 936 cm^{-1} に最も強いピークを示した。このバンドはプロトン交換によって著しく弱まり、 986 cm^{-1} にアップシフトしたが、剥離による大きな変化は見られなかった。従って、剥離は、この振動モードに関連する局所構造/結合に対して特徴的な変化をもたらさなかったと考えられる。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ で 580 cm^{-1} に検出された#3バンドは、 H^+ に置換後、 760 cm^{-1} に検出される#2バンドの強度に対して相対的に増加した。一方、ナノシートでは顕著に強度が減少するとともにブロード化した。従って、剥離は#3バンドに関連した局所構造/結合に対して強い影響を与えることが示唆された。また、 TBA^+ の代わりにテトラメチルアミンカチオン (TMA^+) を用いて剥離したナノシートも TBA 剥離試料とほぼ同様のラマンスペクトルを示した。従って、ナノシートの構造は剥離剤に依存しないことが示された。

Byeonらは、Nb系層状ペロブスカイトにおいて#3バンド、#2バンドの起源を検討するため、それぞれ三層と二層の NbO_6 八面体からなる $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と KLaNb_2O_7 のラマンスペクトルを比較している²。両酸化物において#3バンドが検出されるのに対し、 KLaNb_2O_7 には#2バンドが存在しない。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 中の三層 NbO_6 構造においては、外側 NbO_6 八面体は大きく歪んでいるのに対し、内側 NbO_6 八面体は正八面体に近い。一方、 KLaNb_2O_7 の2層 NbO_6 構造は大きく歪んだ NbO_6 八面体により構成されている。このことから、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の#3バンドと#2バンドは、それぞれ外側と内側の NbO_6 八面体に起因すると結論付けられた。この解釈に従えば、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の剥離により#3バンドの強度が著しく減少した

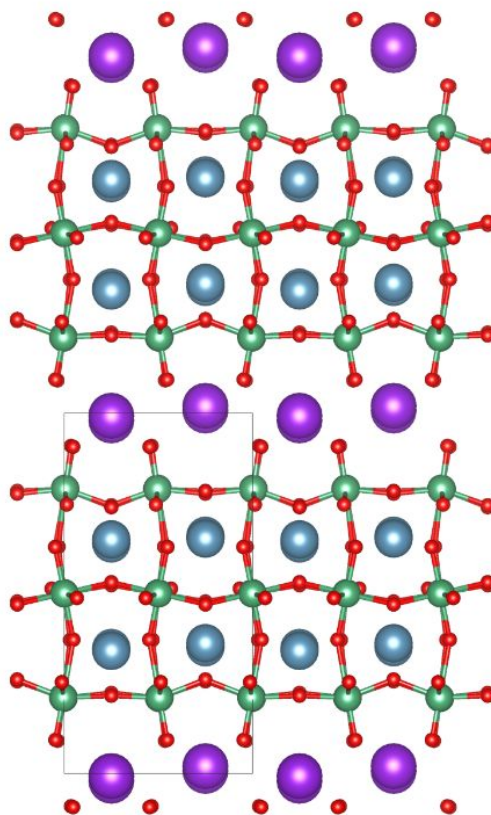


図1. $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造

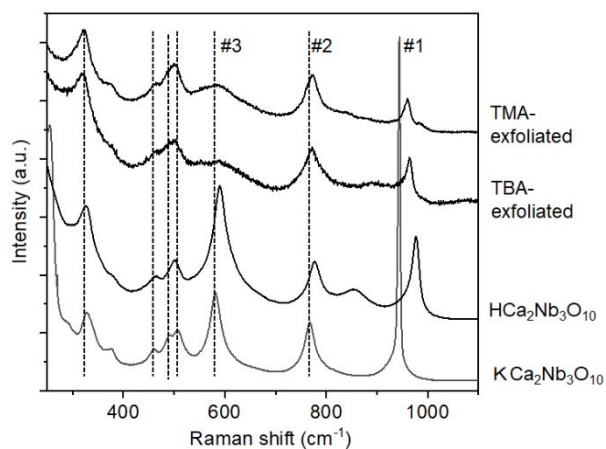


図2. $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、及び $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートのラマン散乱スペクトル

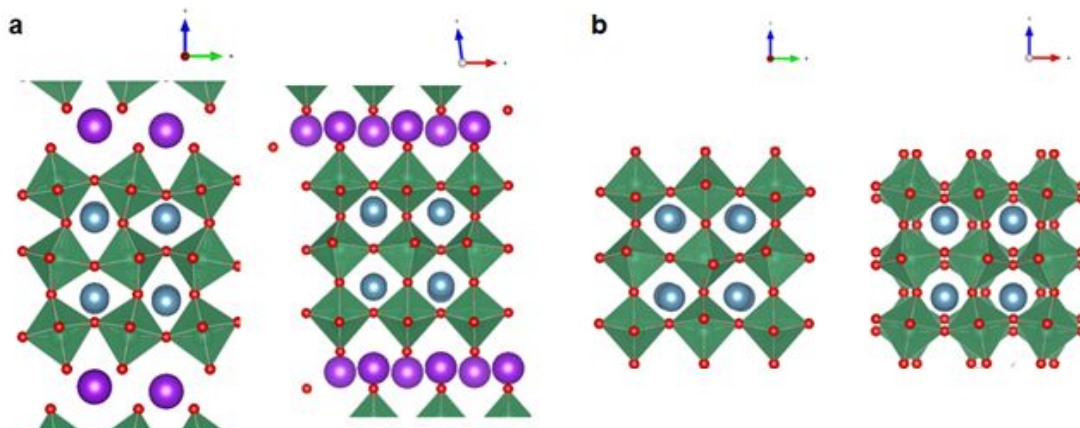


図3. 構造最適化後の a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、及び b) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの結晶構造

ことは、層間剥離によって外側 NbO_6 層の原子配置、あるいは結合状態が選択的に変化したことにより起因すると解釈されよう。

本研究では、徳光らによって中性子回折によって決定された $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 構造を初期構造として採用し、第一原理計算を行った。図 3a に示す構造最適化後の $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造は Viridi らによる第一原理計算の結果と良く一致する³。図 3b に示すように、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートでは $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ からの構造変化が示された。DFT 計算で示された剥離による構造緩和が、ソフト化学合成により得られたナノシートでも起きているかを検討するため、ラマンスペクトルのシミュレーションを行った。図 4 は、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートのラマンスペクトルシミュレーション結果を示す。まず、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ では 722 、 815 、 992 cm^{-1} に 3 つの強いピークが 400 cm^{-1} 以上の波数領域に存在する。各バンドに対する振動モードの可視化を行なったところ上記の 3 バンドは以下の振動モードに帰属される。まず、 992 cm^{-1} の最も強いバンドは、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 層に位置する最外殻酸素の垂直振動に対応する。次に、 815 cm^{-1} のバンドは、3 層 NbO_6 構造の中、内側 NbO_6 において Nb と同一平面上に位置する酸素の面内振動モードに対応する。最後に、 722 cm^{-1} のバンドは、外側 NbO_6 層の Nb イオンと同一平面上に位置する酸素イオンの面内振動に対応する。従って、DFT 計算に基づくラマン振動モード解析と Byeon らによるラマンスペクトルの実験的解釈を併せれば、計算により得られた 722 、 815 、 992 cm^{-1} のバンドは実験により検出された #3、#2、#1 バンドにそれぞれ対応する。 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートについてシミュレーションで得られたラマンスペクトルでは、#2 バンドに対して #3 バンドの強度が大きく減少する。この変化は実験で得られた剥離による最も顕著なラマンスペクトルの変化に合致する。したがって、第一原理計算結果は $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの実構造を描像するのに妥当であることを示唆する。

以上、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートを対象にラマン散乱と第一原理計算を連携した構造解析により、ナノシート化における構造変化が見出された。この構造変化はこれまで報告されたナノシートの誘電性や光学特性に寄与していると考えられる。今後、詳細な分光実験と併せて、第一原理計算による電子状態解析をさらに進めることで、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの物性や機能性を明らかにすることができるであろう。実験と理論を併せた本手法は層状化合物のソフト化学剥離により合成されるナノシート材料の構造や物性を理解するうえで、強力かつ、汎用的な手法として発展、普及すると期待される。

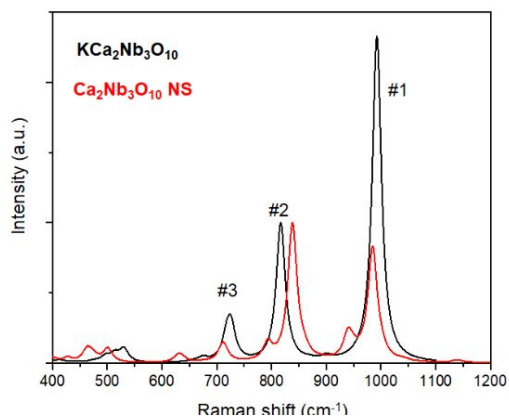


図 4 . 第一原理計算により得られた $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートのラマン散乱スペクトル

< 引用文献 >

1. $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の粉末中性子回折による構造決定. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, 114 (1333), 795-797.
2. Byeon, S.-H.; Nam, H.-J., Neutron Diffraction and FT-Raman Study of Ion-Exchangeable Layered Titanates and Niobates. *Chemistry of Materials* **2000**, 12 (6), 1771-1778.
3. Viridi, K. S.; Kauffmann, Y.; Ziegler, C.; Ganter, P.; Lotsch, B. V.; Kaplan, W. D.; Blaha, P.; Scheu, C., Electronic structure of $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ as envisaged by density functional theory and valence electron energy loss spectroscopy. *Physical Review B* **2013**, 87 (11), 115108.

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）

1. 著者名 Taniguchi Takaaki, Nurdiwijayanto Leanddas, Sakai Nobuyuki, Tsukagoshi Kazuhito, Sasaki Takayoshi, Tsugawa Tatsuki, Koinuma Michio, Hatakeyama Kazuto, Ida Shintaro	4. 巻 202
2. 論文標題 Revisiting the two-dimensional structure and reduction process of graphene oxide with in-plane X-ray diffraction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 26 ~ 35
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carbon.2022.11.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taniguchi Takaaki, Nurdiwijayanto Leanddas, Ma Renzhi, Sasaki Takayoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Chemically exfoliated inorganic nanosheets for nanoelectronics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Reviews	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0083109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nurdiwijayanto Leanddas, Hayashi Kensuke, Sakai Nobuyuki, Ebina Yasuo, Tang Dai-Ming, Ueda Shigenori, Osada Minoru, Tsukagoshi Kazuhito, Sasaki Takayoshi, Taniguchi Takaaki	4. 巻 17
2. 論文標題 Thermal and Chemical Phase Engineering of Two-Dimensional Ruthenate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 12305 ~ 12315
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.3c01017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 谷口貴章
2. 発表標題 化学剥離ナノシートの二次元構造制御
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023 (ICMaSS 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷口貴章
2. 発表標題 進化するナノシート材料科学
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2023年度春季大会（招待講演）
4. 発表年 2023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
研究分担者	横井 裕之 (YOKOI Hiroyuki) (50358305)	熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・准教授 (17401)	
研究分担者	馬 仁志 (MA Renzhi) (90391218)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・ナノアーキテクトニクス材料研究センター・グループリーダー (82108)	

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
---------	---------