

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04655

研究課題名（和文）2次元磁性体ナノシートの大量合成法の開発と磁気特性の探索

研究課題名（英文）Mass Production and Property of Two-Dimensional Magnetic Nanosheets

研究代表者

山本 崇史（Yamamoto, Takashi）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・准教授

研究者番号：40532908

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）：本研究課題では、スピントロニクス分野への応用展開が期待される2次元磁性体を研究対象物質とし、ナノシートの大量合成手法の確立および磁性パラメータの獲得を目的とした。FePS3層状結晶の大量合成に関しては、サンプル全体にわたって不純物を全く含まない合成条件は見いだせなかった。また、FePS3層状結晶のナノシート化に関しては、電気化学反応を利用することによって、厚さが5 nm、横サイズが100 nm程度のFePS3ナノシートが得られることを見いだした。また、国際共同研究を通じ、Fe系金属-有機超構造体をナノシート化することによって、CO₂の光触媒能が劇的に向上することを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題においては、「無機ナノシートが真に次世代エレクトロニクスを支える基幹物質となりうるか」を命題に掲げ、2次元磁性体がスピントロニクス分野への応用に資する物質群であるかどうかを検討した。2次元磁性体であるFePS3層状結晶の大量合成に関しては、不純物を全く含まないサンプルを得ることはできなかったが、ナノシート化に関しては、電気化学反応を利用することによって、比較的簡便な操作でナノシート分散液が得られることがわかった。以上のように、引き続き詳細に条件検討を進める余地はあるものの、学術的・産業的に重要な知見を得たことは、今後の学際領域研究の発展に対して寄与するところが少なくないと言える。

研究成果の概要（英文）：In this research project, I focused on two-dimensional magnetic materials that are potentially applied in the field of spintronics, aiming to establish a mass production protocol for nanosheets and obtain magnetic parameters. Regarding the mass production of FePS₃ layered crystals, I could not find synthesis conditions that completely excluded impurities throughout the entire sample. Additionally, regarding the nanosheet preparation of FePS₃ layered crystals, I found that nanosheets with a thickness of 5 nm and a lateral size of approximately 100 nm could be obtained utilizing electrochemical reactions. Furthermore, through international collaboration, we discovered that nanosheet of Fe-based metal-organic frameworks dramatically improves the photocatalytic ability of CO₂.

研究分野：機能物性化学

キーワード：磁性 ナノシート 電気化学

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

無機ナノシートとは、厚みが数 nm 程度に対して横サイズが数 μm に及び超異方的 2 次元結晶の総称であり、一般的には無機層状結晶を単層剥離することによって得られる。グラフェンや二硫化モリブデンのナノシートはそのような無機ナノシートの代表格であり、驚異的な電子移動度をはじめとした優れた特性を示すため、多種多様なデバイスへの応用展開が検討されている。総じて、無機ナノシートは次世代のエレクトロニクスを支える候補物質として有望視されている。

21 世紀に入り、電子の持つ電荷に加えてスピンの自由度を利用する「スピントロニクス」という研究領域が物理学分野を中心として急速に発展してきている。スピントロニクスは、学理面においてスピン流やトポロジカル物質などの新しい概念を生み出しただけでなく、巨大磁気抵抗効果に基づいたハードディスクドライブの磁気ヘッドや磁気ランダムメモリの実用化などの応用展開もなされている。

無機ナノシートはスピントロニクス領域においても有望視されている材料である。ファンデルワールス層状結晶である CrI_3 や $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ を単層剥離して得られるナノシートの磁気特性が報告されて以降、さまざまな 2 次元磁性体ナノシートが見いだされている。

2. 研究の目的

磁気光学カー効果やラマン分光などによって磁化や電子状態の変化を通じて議論されてきた 2 次元磁性体ナノシートに関し、磁化率測定を可能にする大量合成手法の確立によって、磁性パラメーターを獲得することを目的とした。具体的には、

ファンデルワールス層状結晶の高効率な合成法の開発
電気化学を活用した液相単層剥離によるナノシート合成法の確立
ナノシートの磁気特性の評価

に取り組み、「2 次元磁性体ナノシートの磁性パラメーターを獲得し、2 次元磁性体の本質に迫る」ことを目指した。

3. 研究の方法

本研究課題では、酸素や水に対して耐性があり、磁気転移温度が比較的高い 2 次元磁性体である鉄リントリカルコゲナイド (FePS_3) を検討対象物質とし、(1) 大量合成に向けた反応パラメーターの探索、(2) 電気化学反応を活用したナノシート化、に重点的に取り組んだ。

(1) 大量合成に向けた反応パラメーターの探索

これまでの研究において、 FePS_3 の良質な層状結晶を得るためには、緩やかな温度勾配をつけた長時間の焼成が有効であることがわかってきたことから、より大きな反応スケールで条件を再精査した。具体的には、焼成温度とその際の温度勾配、焼成時間を中心的に検討した。

(2) 電気化学反応を活用したナノシート化

上記 (1) で得られた良質な FePS_3 層状結晶をナノシート化させる際に電気化学反応を利用することによって、長時間の超音波照射を必要としない、すなわち層状結晶の横方向サイズを大きく損なわないナノシート化の条件を探索した。具体的には、電気化学反応を進行させるために必要な支持電解質について、種々のカチオン/アニオンの組み合わせを検討した。また、電気化学反応を進行させる際の添加剤についても検討した。

この他にも、磁性ナノシートの母物質として Co-Al 層状複水酸化物 (Co-Al LDH) を取り扱い、磁場存在下での電気伝導度の測定、2 次元層状構造をもつ Fe イオンを含む金属 - 有機超構造体 (Fe-MOF) をナノシート化し、 CO_2 の光還元触媒能の評価を実施した。

4. 研究成果

(1) FePS_3 層状結晶の大量合成に向けた反応パラメーターの探索

緩やかな温度勾配をつけた長時間の焼成による FePS_3 層状結晶の合成に関して、より大きな反応スケールを実現するために、合成条件を再精査することから着手した。合成した一連の試料の粉末 X 線回折の測定結果から、反応スケールを大きくするに従って、長時間の焼成を行った場合

でも未反応の原料や不純物が含まれる傾向が見られた。また、このときに最高到達温度を高くすると結晶性が向上する一方、不純物が多く生成する結果が得られた。これらのことより、 FePS_3 層状結晶を大量合成する際には、原料である Fe、P、S 単体を均一に混合し、かつ焼成容器内に均一に充填することが重要であるという知見が得られた。

焼成温度や時間を系統的に探索したものの、焼成サンプル全体にわたって不純物を全く含まない FePS_3 層状結晶が得られなかったことから、X 線回折パターンで不純物による回折ピークが観測されなかった部分を選別し、電気化学反応を活用したナノシート化の実験に用いることとした。

(2) 電気化学反応を活用した FePS_3 層状結晶のナノシート化

上記 (1) で選別した良質な FePS_3 層状結晶をナノシート化させる際に電気化学反応を利用することによって、長時間の超音波照射を必要としない、すなわち層状結晶の横方向サイズを大きく損なわないナノシート化の条件を探索した。

はじめに、電気化学反応を進行させるために必要な支持電解質について、種々のカチオン/アニオンの組み合わせを検討した。特に、それぞれのイオンのかさ高さを系統的に変化させることによって、電気化学インターカレーションを伴ったナノシート化における有効な支持電解質(イオン対)を明らかとすることとした。しかしながら、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いたイメージングから、電気化学反応に用いる支持電解質や溶媒を変化させるだけでは FePS_3 のナノシート化はある程度は進行するものの、単層剥離が実現できる条件は得られなかった。例えば、支持電解質をテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、溶媒を DMF とした場合では、高さが約 4 から 7 nm のオブジェクト、すなわち、3 から 5 層程度の FePS_3 シートによって構成される構造体が確認された(図 2)。

次に、ファンデルワールス層状結晶のナノシート化において用いられることが多い強塩基を電気化学反応系に添加し、改めて支持電解質と溶媒のスクリーニングを行った。しかしながら、AFM イメージングから、強塩基を添加した場合には FePS_3 シートの剥離が十分に進行しないという結果が得られた。例えば、支持電解質をテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、溶媒を DMF、添加剤を水酸化セシウムとした場合では、高さが約 18 nm (12 層程度の FePS_3 シートに相当) 横方向サイズが 60 nm 程度の構造体が確認された(図 3)。

(3) 磁場存在下での Co-AI LDH の伝導性の評価

Co-AI LDH は強磁性を示すこと、層間距離に依りて磁気特性が変化すること、などが報告されている。したがって、Co-AI LDH をスピントロニクスへ展開することを視野に入れ、伝導度および電子輸送特性を評価することとした。異なるアルキル鎖長をもつアルキルスルホン酸をインターカレートした Co-AI LDH、すなわち、さまざまな層間距離を有する Co-AI LDH の良質な結晶性試料を合成し、磁場存在下での伝導性の評価を開始した。現在、磁場存在下での Co-AI LDH の電気伝導度の温度依存性を測定しているところである。

(4) CO_2 還元における Fe-MOF ナノシートの光触媒能の評価

Fe イオンを含むスピントロニクスオーバー錯体は、さまざまな外部刺激に反応して高スピン状態と低スピン状態の両方の状態をとる。そこで、2 次元層状構造をもつ Fe-MOF をナノシート化することによって、意図的に中間スピン状態を実現し、 CO_2 還元における光触媒能を評価した。 ^{57}Fe メスbauer分光測定から、Fe-MOF はナノシート化する前の層状結晶では高スピン状態であるが、ナノシート化した後では準安定な中間スピン状態をとることを明らかとした。Fe-MOF を光触媒とした CO_2 の還元実験においては、一酸化炭素生成の選択性がナノシート化によって劇的に向上することを見いだした。なお、本研究トピックは常州大学(中国)との国際共同研究であり、 ^{57}Fe メスbauer分光測定およびナノシート化の条件検討を担当した。

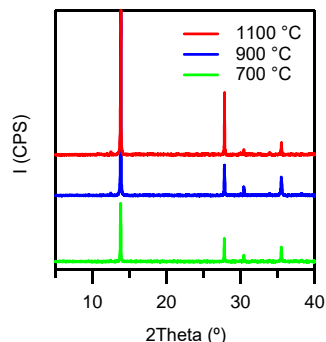


図1. FePS_3 層状結晶のX線回折パターン(凡例の温度は、焼成時の最高到達温度)

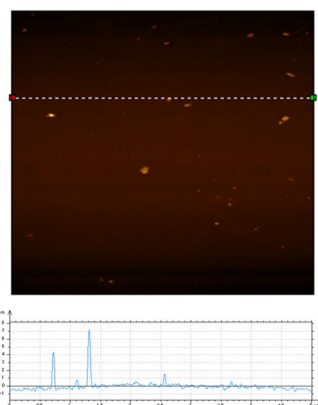


図2. 支持電解質をテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、溶媒をDMFとした電気化学反応後の FePS_3 の AFM イメージング

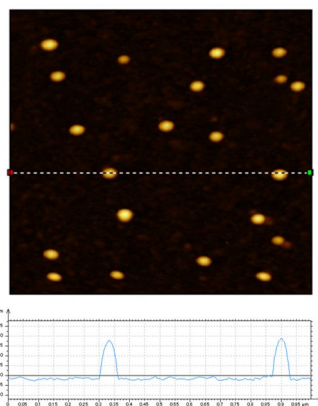


図3. 支持電解質をテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、溶媒をDMF、添加剤を水酸化セシウムとした電気化学反応後の FePS_3 の AFM イメージング

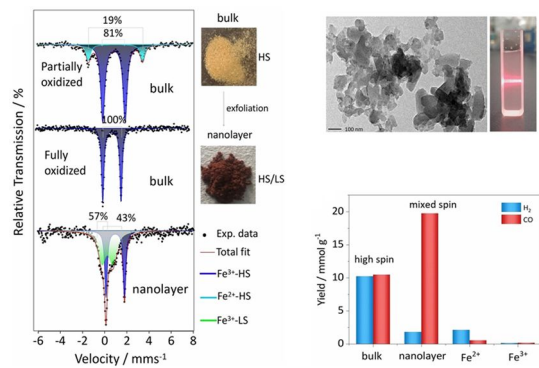


図4. 常州大学（中国）との国際共同研究の成果
 Reproduced with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301925.
 Copyright 2023, Wiley-VCH.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wu Dayu, Yin Hua Qing, Wang Zeshi, Zhou Mingren, Yu Chengfeng, Wu Jing, Miao Huixian, Yamamoto Takashi, Zhaxi Wenjiang, Huang Zetao, Liu Luying, Huang Wei, Zhong Wenhui, Einaga Yasuaki, Jiang Jun, Zhang Zhi Ming	4. 巻 -
2. 論文標題 Spin Manipulation in a Metal-Organic Layer through Mechanical Exfoliation for Highly Selective CO ₂ Photoreduction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	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） 10.1002/anie.202301925	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 該当する

1. 著者名 Uchiyama Kazuki, Yamamoto Takashi, Einaga Yasuaki	4. 巻 174
2. 論文標題 Fabrication and electrochemical properties of boron-doped SiC	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 240 ~ 247
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carbon.2020.12.017	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4件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yamamoto Takashi
2. 発表標題 Heterostructured 2D Magnetic Materials
3. 学会等名 3rd Workshop on Nanotechnologies for 21st Century: Cooperation Event between Albania, Japan, and Spain（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yamamoto Takashi, Einaga Yasuaki
2. 発表標題 Functionalization of Solid Surface: From Magnetic to Electrode Materials
3. 学会等名 Electrochemistry 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本崇史
2. 発表標題 異種ナノシート集積膜の磁気特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本崇史
2. 発表標題 ヘテロ構造化ナノシートの光・磁気機能
3. 学会等名 第80回スピントロニクス専門研究会（招待講演）
4. 発表年 2021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			
中国	Changzhou University	Tianjin University of Technology	Qufu Normal University	他1機関