

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05228

研究課題名(和文)新規貴金属ナノシートの創製と合金化プロセスの解明

研究課題名(英文)A synthesis of noble metal nanosheets and their alloying process

研究代表者

福田 勝利 (Fukuda, Katsutoshi)

京都大学・産官学連携本部・教授

研究者番号：80504331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、従来のルテニウム系以外の新規貴金属ナノシートおよび導電性ナノシートの創製にある。まず、新規ナノシート系として層状白金酸化物から単層剥離した白金酸化物ナノシートを得ることに成功した。得られた酸化物ナノシートのトポタクティック変換を通して、白金原子単層からなる金属ナノシートを創製することができた。ルテニウム系同様に白金系でも、単層状態では絶縁体であり、多層化することで導電性を示すことも明らかになった。さらに、金属ナノシート探索の過程で剥離したMoO₂ナノシートの擬似トポタクティック変換により、導電性を有するMoO_{3-x}(xは空孔量に依存)ナノシートも合成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三次元的に構造を取りやすい金属では、長らく3次的にサイズをスケールダウンしたナノ粒子などがナノマテリアル研究の中心であった。我々が本研究等で創製してきた二次元ナノ金属群は大きな構造異方性を有することから、三次元バルクの状態と比べてそれらの構成元素は必然的に特異な結合状態を形成している。バルクでは優秀な電極として知られている白金でも白金ナノシート単層状態では絶縁体であった。このように構成元素間の結合状態と金属状態の発現は密接に結びついており、原子層数を厳密に制御した二次元ナノ金属薄膜をデザインすることで金属の新たな理解に繋がる。

研究成果の概要(英文)：Aim of this study is to create new metal nanosheets and conductive nanosheets. We have succeeded in a synthesis of new 2D nano-materials being composed of platinum atomic layers through a topotactic conversion of platinum oxides nanosheets exfoliated from layered platinum oxides. The resultant nanosheets have a 2D rectangular cell in the lateral dimension unlike the case with the monolayer nanosheets of hexagonal close-packed ruthenium reported in our previous literature. Interestingly, both metal monolayer nanosheets on glass wafers are insulator when the number of the monolayer stacking is less than 2. In the case of more than 3 platinum layers, metallic state can be observed as well as the ruthenium case. Besides, we have tried to fabricate metal nanosheets consisting of transition metal atoms. Although this attempt was not successful, conductive MoO_{3-x} nanosheets having a large amount of vacancies were obtained by a pseudo-topotactic conversion of exfoliated MoO₂ nanosheets.

研究分野：無機化学

キーワード：ナノシート 貴金属 合金化

1. 研究開始当初の背景

ナノシートは、二次元のバルクと一次元のナノが兼備したユニークな低次元ナノ材料である。多くの剥離ナノシートでは母相の組成・構造を反映した機能性を示すことが多い。しかしながら、グラフェンの例を見ても、ナノシートはバルク材料の研究からでは予測できない物性・特性を示すことがあり、今でも新しい二次元ナノ材料の登場には高い関心が寄せられている。ここ十年ほど、剥離ナノシートの新規合成の報告は頭打ちとなっており、研究終了時においても同様である。これは前駆体となる層状化合物自体が限られているためである。そこで、申請者はナノシート単体状態で起きる特異な相転移や化学反応に着目し、ナノシートの形状を保ったままトポタクティックに組成・構造を変換させる合成法を確立してきた。同手法により本研究開始前までにルテニウム金属ナノシートを見出し、その基礎的な物性や累積することで発現する特異な金属状態を報告してきた。また、共同研究などを通して酸化イリジウムナノシートの合成も報告している。ルテニウム系以外の酸化物ナノシートをトポタクティックに金属化できれば新たな貴金属ナノシートが創製できるかもしれない。

2. 研究の目的

本研究では次の3点を目的とし、特に新たな金属ナノシートの創製に注力した；

ルテニウム金属ナノシートで培ってきたトポタクティック組成・構造変換法を、最近合成に成功した貴金属酸化物ナノシート(イリジウム系、ロジウム系、白金系など)においても実現し新たな貴金属ナノシートを創製する。

新規貴金属ナノシートの原子層数を変化させることで金属としての資質について調べる。

異種貴金属前駆体ナノシートの超格子薄膜を構築しこれを反応炉に用いることで、貴金属単分子が形成するヘテロ界面の基礎的な理解と合金形成に至る過程を理解する。

3. 研究の方法

本研究では、新規貴金属ナノシートの探索に最も注力する。これまでに得られた酸化イリジウム系や酸化ロジウム系ナノシートのトポタクティック還元条件を見出す。見いだせない場合には、他の貴金属系酸化物ナノシートを探索し、その構造変換を通して貴金属ナノシート創製を目指す。また、合成に成功した暁には貴金属ナノシート単層膜から多層膜まで原子層数を変えて導電性の計測も行う。さらに、貴金属ナノシートのヘテロ界面接合を構築するための交互積層条件の検討を行う。最終的にヘテロナノシートの交互積層膜のトポタクティック還元条件を見出す。

4. 研究成果

本研究では、まず酸化イリジウムナノシートのトポタクティック還元条件の検討を行ったが、還元後は形状が大きく変化してしまいナノシート構造を維持することはできなかった。一方でこれらのアプローチと同時に別の金属系のナノシート探索を進めることで、新たな金属ナノシ

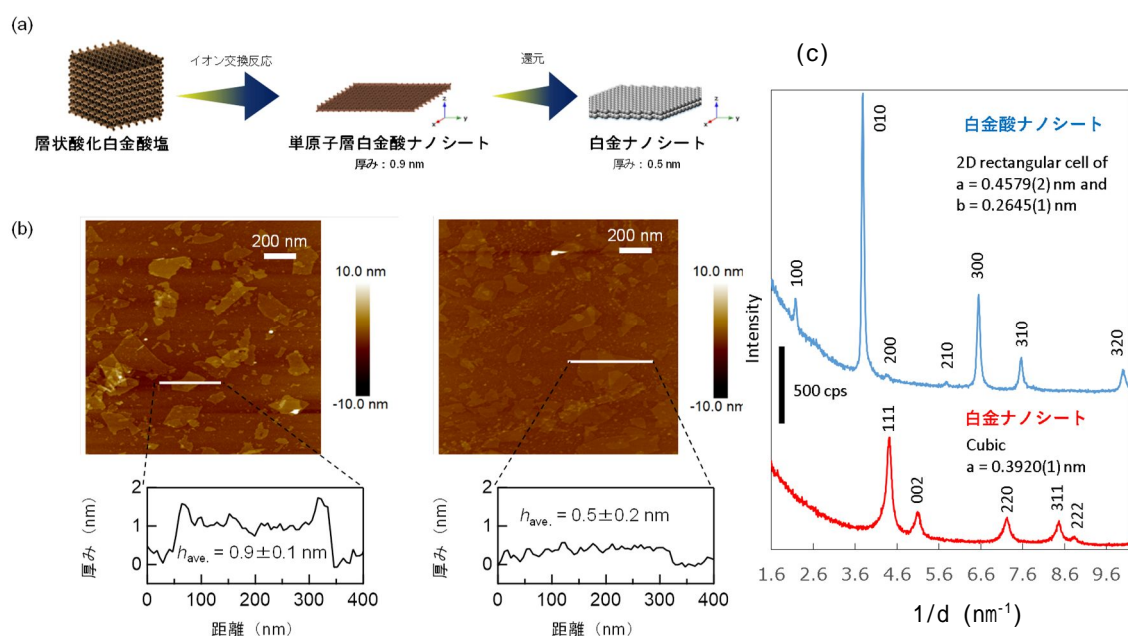


図1 (a)白金酸ナノシートから白金ナノシートを得るプロセスの概要(参考文献1)、(b)白金酸ナノシート(左)および白金ナノシート(右)の原子間力顕微鏡像と高さプロファイル、(c)白金酸ナノシートと白金ナノシートの放射光 in-plane XRD 回折パターン。

ートの可能性を模索した。最終的に、信州大学杉本教授との共同研究を通して層状白金酸化物の剥離から白金酸ナノシート、およびそのトポタクティック還元から白金ナノシートの合成に成功し、目的を達成することができた(参考文献1)。その合成のプロセス概要を図1aに示した。得られた白金酸ナノシートをSi基板上に静電自己組織化反応を利用し単層製膜(オーバーラップあり)しAFM観察を行ったところ、厚み約1nm程度であることがわかった(図1b)。還元後はその半分となる約0.5nmへ薄くなることも明らかとなった。白金酸ナノシート単層膜の還元前後の放射光in-plane XRD測定(当科研費による整備機器を利用)を行ったところ、図1cのように白金酸ナノシートでは単純格子の二次元長方形ユニットセルで解析することができた。水素還元する焼成温度を変えて同様の測定をしたところ50以上で白金ナノシートへ変化し始め、100程度の水素還元ではほぼ完全な白金ナノシートへ変換することができた。得られた白金ナノシート薄膜のin-plane XRDパターンの解析から、生成したナノシートはバルク同様のCubic構造を有していることがわかった。AFM観察の厚み情報を考慮すれば原子層数2ないし3程度の金属ナノシートであることが示唆された。ただし、剥離ナノシートなどの同製膜法ではオーバーラップ部が発生してしまうため、現時点では白金酸ナノシートの完全単分子膜を合成できていない懸念点があり、原子層数の決定には注意が必要である。本研究の目的を達成するためには、さらに精密な製膜方法を検討する必要があるが、当研究期間においては最も簡便に層数を制御する方法としても自己組織化製膜法を利用した。1回だけ白金酸ナノシートの吸着過程を行った超薄膜から得られた白金ナノシート膜では導電性が確認できなかった。これは我々の先行研究であるルテニウム金属ナノシートでも同様の結果が得られている。白金酸ナノシートでもバルクのように厚くした場合には水素還元後に電気が流れる白金電極に変化していることから、ナノスケールに制御した超薄膜を合成することで原子層数に依存した金属絶縁転移が観測されるものと予期される。尚、目的の異種金属ナノシート同士のヘテロ界面の構築は、ルテニウム前駆体ナノシートと白金前駆体ナノシートでそれぞれに製膜条件やトポタクティック還元条件に違いがあり、自己組織化製膜の過程で吸着量を制御する必要があることまでがわかった。今後これらのヘテロ界面接合の研究を継続する予定である。

上記の酸化物ナノシートのトポタクティック構造変換法による金属(導電性を有する)ナノシート探索過程において、貴金属以外にも弁金属(タングステン、モリブデン、タンタルの三種)においても研究を行った。貴金属系のナノシートのように、これらの酸化物ナノシートを金属まで還元することはできなかったが、逆に二酸化モリブデンナノシートの酸化条件においてトポタクティックなナノシート構造変換を達成することができた(参考文献2)。得られたナノシート薄膜の放射光in-plane XRD測定やXPS測定などから、同ナノシートはアモルファス構造を有すること、組成は酸素欠陥を多く含む MoO_{3-x} で記述できることがわかった。これらは水溶液中や大気下で光照射に伴い還元反応を示し、色が変わると共に導電性が大きく変化することも見出している(図示なし)。

以上のように、本研究の主要な目的である貴金属ナノシートの合成に達成したことに加え、これらの物性の一部を解析することができた。また、我々が提唱してきた剥離ナノシートのトポタクティック構造変換法はさらに酸化反応においてもユニークなナノマテリアルの合成法になることを示すことができた。

参考文献

- (1) Takimoto, D.; Toma, S.; Suda, Y.; Shirokura, T.; Tokura, Y.; Fukuda, K.; Matsumoto, M.; Imai, H.; Sugimoto, W. *Nature Communications* **2023**, 14: 19.
- (2) Morita, M.; Toyoda, S.; Kiuchi, H.; Abe, T.; Kumagai, K.; Saida, T.; Fukuda, K. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 8781–8788.

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 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Daisuke Takimoto, Shino Toma, Yuya Suda, Tomohiro Sirokura, Yuki Tokura, Katsutoshi Fukuda, Masashi Matsumoto, Hideto Imai & Wataru Sugimoto	4. 巻 14
2. 論文標題 Platinum nanosheets synthesized via topotactic reduction of single-layer platinum oxide nanosheets for electrocatalysis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature communications	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-35616-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Morita Masahito, Toyoda Satoshi, Kiuchi Hisao, Abe Takeshi, Kumagai Kazuhiro, Saida Takahiro, Fukuda Katsutoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Chromogenic Amorphous MoO ₃ -x Nanosheets and Their Nanostructured Films for Smart Window Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 8781 ~ 8788
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.1c01428	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1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Katsutoshi Fukuda, Masahito Morita, Kazuhiro Kumagai, Takeshi Abe
2. 発表標題 Amorphous Molybdenum Oxide Nanosheets/Organic Polymer Composites for Photochromic Materials
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2022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
---------------------------	-----------------------	----

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