

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19028

研究課題名（和文）遷移金属アトムシートの合成と二次元構造に基づく機能創成

研究課題名（英文）Synthesis of transition metal atomsheets and creation of functions based on their two-dimensional structures

研究代表者

伊田 進太郎（Ida, Shintaro）

熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・教授

研究者番号：70404324

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：二次元物質に関する研究はグラフェンの登場以来、様々な材料系で実施されてきたが、金属原子が二次元に配列した原子1個の厚みを持つ金属アトムシートの合成は難しい課題であった。金属原子1層からなるアトムシートは、点である原子の反応性を面として取り出すことが可能になるとともに、アトムシートに特徴的な化学反応性も大いに期待される。本研究では初めてNiアトムナノシートの合成に成功しその特殊な反応性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次元物質はバルク物質とは異なる物性を示すため科学分野でそのような特性に注目した研究が進められてきた。しかしながら、依然として材料合成が殆ど進展していない二次元物質として、金属原子1個が二次方向に規則的に配列した金属アトムシートがあった。本研究成果はこのような二次元材料群であった金属アトムシートの合成と応用の先駆けを研究しその構造や物性の一部を初めて明らかにした学術的意義の高い研究と考える。

研究成果の概要（英文）：Research on two-dimensional materials has been carried out in various material systems since the advent of graphene, but the synthesis of "metallic atom sheets", which consist of a two-dimensional array of metallic atoms with a thickness of one atom, is extremely difficult and has not yet been achieved. Atom sheets consisting of a single layer of metal atoms are expected to enable the reactivity of atoms, which are points, to be extracted as surfaces, as well as the chemical reactivity that is characteristic of atom sheets. In this study, the synthesis of atomic layer nickel nanosheets and their chemical reactivity were investigated in comparison with bulk nickel as a reaction to demonstrate these possibilities. As a result, the predicted atomic layer Ni nanosheets were successfully synthesized and their special reactivity was revealed.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノシート 遷移金属 ニッケル

1. 研究開始当初の背景

二次元物質に関する研究はグラフェンの登場以来、様々な材料系で実施されてきたが、金属原子が二次元に配列した原子1個の厚みを持つ鉄やニッケルなどの遷移金属アトムシートの合成は難しいとされている。金属材料は次元性が変化することで、その表面物性が変化し、ナノ粒子、ナノクラスター、原子と粒子を構成する原子の数が減少するにつれ、触媒活性が劇的に変化することは金クラスターの研究等すでに明らかになっている。金属原子1層からなるアトムシートは、ナノクラスターと原子の間に位置すると考えられ、点である原子の反応性を面として取り出すことが可能になるとともに、アトムシートに特徴的な化学反応性も大いに期待される。

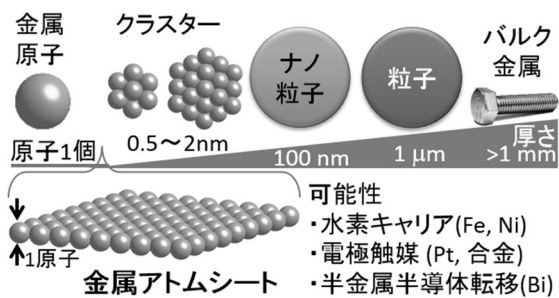
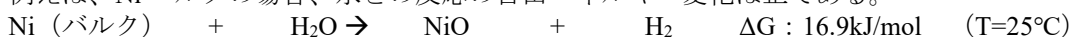


図1 金属アトムシートと他のナノ材料との比較

2. 研究の目的

金属材料は次元性が変化することでその表面物性が変化し、特に、粒径 2 nm 以下、構成原子数が 100 個程度まで微細化した金属クラスターでは電子のエネルギー準位が離散化するため、バルク金属では示さない特異的な性質を示す。例えば、 $Al_2O_3$  や  $TiO_2$  のような金属酸化物に担持された金クラスターは、低温での CO 酸化反応に高い触媒活性を示す。しかし、このような金属触媒の性能は単に金属粒子のサイズ効果だけではなく、金属酸化物担体との金属-担体相互作用 (MSI) に起因する。金属酸化物担体と高分散状態の金属クラスターによって形成される界面の金属種構造が、活性点として触媒性能に寄与する。つまり、金属酸化物担体には金属粒子を高分散状態で保持させるだけでなく、MSI によって金属粒子の構造や電子状態を変化させる役割もある。このように、MSI を利用して高い触媒活性や化学反応性を示す材料はこれまでに数多く報告されているが、担体を利用していない金属材料のみのサイズ依存による化学反応性に関する研究報告例はあまりない。Ni の場合、バルク結晶は、面心立方格子 (FCC) であり、わずかに層の重なり異なる 2 層 (A-B-A-B-A) の繰り返し構造を持つ。Ni の 1 原子層からなる Ni アトムシートの構造はその繰り返しとなる 1 層を取り出した構造をもち、上下の繰り返しが無いため Ni アトムシートの化学反応性はバルク Ni と異なる可能性がある。

例えば、Ni バルクの場合、水との反応の自由エネルギー変化は正である。



つまり、反応は熱力学的に自発的には起こらないため、室温で水と反応せず水素を放出しない。一方で、Ni アトムシートは構造的にバルク Ni よりも不安定であると考えられるため、Ni アトムシートと水の反応は発エルゴン反応(ギブズエネルギー変化  $\Delta_r G^\circ$  が負)になる可能性がある。この反応が実際に起こった場合、Ni アトムシートでは  $\Delta_r G^\circ$  の減少に伴い  $\Delta_r H^\circ$  も減少すると考えられる。しかし、バルク Ni が水と反応した場合はわずかに吸熱反応( $\Delta_r H^\circ = 2.13 \text{ kJ/mol}$ )であるため、たとえ  $\Delta_r H^\circ$  が減少しても反応時に大きな発熱をしないと予想される (Table 1)。バルク金属同士で  $\Delta_r H^\circ$  を比較しても、Ni ( $\Delta_r H^\circ = 2.13 \text{ kJ/mol}$ ) は Fe ( $\Delta_r H^\circ = -56.4 \text{ kJ/mol}$ ) や Li ( $\Delta_r H^\circ = -421 \text{ kJ/mol}$ ) よりも格段に高い値を示すため安全と言える。このことから、Ni アトムシートは安全な水素放出を実現可能とする可能性がある。

Table 1 各金属の  $H_2O(g)$  との反応における  $\Delta_r G^\circ$  および  $\Delta_r H^\circ$

	Chemical equation with water	$\Delta_r G^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_r H^\circ$ [kJ/mol]
Ni	$Ni + H_2O \rightarrow NiO + H_2$	16.9	2.13
Fe	$2Fe + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2$	-56.4	-98.7
Li	$2Li + H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2$	-421	-486

また、Ni は反応させる水の体積を考慮しない場合、1 L 当たり 303 g の  $H_2$  を放出する。これは、Li (77 g/L) の約 4 倍の体積水素貯蔵密度である。さらに、この値は液体水素 (71 g/L)、アンモニア (121 g/L) といった現在利用・有望とされている水素キャリアよりも格段に高い値である。一方で、Fe は Ni よりも高い体積水素貯蔵密度を有するが、反応熱の観点から Ni の方が安全性に優れている。これらの特徴から、Ni アトムシートを定置型で非常に安全且つ瞬時に水素を取り出せる間接的な貯蔵媒体と考えれば、非常時の水素エネルギー供給材料として可能性を持つと考えている。本研究では、これらの可能性を実証する反応として、Ni アトムシートの合成と、Ni が水と反応して水素が生成する反応に注目してその反応性の調査を目的とした。

### 3. 研究の方法

Ni アトムシートは以下のようにして  $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  ナノシートから合成した。 $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  ナノシートは層状化合物を経由して作製した(図 2)。ドデシル硫酸イオンがインターカレートされた  $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  層状体は、ヘキサメチレンテトラミンを用いた典型的な均一沈殿法によって準備した。具体的には、0.5 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4 mL)、0.2 M SDS (40 mL)、1 M HMT (12 mL) をテフロン製容器に加え、イオン交換水で全量を 100 mL とし、120 °C、18 h、200 rpm の条件下でオートクレーブを用いて加熱した。反応後の溶液は遠心分離(4000 rpm)し、イオン交換水およびエタノールを用いて数回洗浄した。得られた沈殿物は乾燥機で一晩乾燥させ、 $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  層状体粉末として回収した。 $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  ナノシートは  $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  層状体をホルムアミド中で、1 週間温浴で剥離させることによって得た。なお、ホルムアミドは  $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  層状体粉末 1 mg に対して 1 mL 加えた。剥離後、その分散液は遠心分離(4000 rpm)にて未剥離を沈殿物として除去し、上澄みを水酸化ニッケルナノシート分散液として回収した。得られたナノシート分散液はさらに高速遠心分離(15000 rpm)を行い、沈殿物はイオン交換水で数回洗浄した。洗浄後、沈殿物に水を加えて 2 日間凍結乾燥し、 $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  凍結乾燥体として回収した。次に以下の手順で  $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  ナノシートから NiO ナノシートを合成した。 $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  ナノシートを 350 °C で 9 min~10 min 10 s、管状炉を用いて大気中で焼成して合成した。目的の Ni アトムシート粉末は NiO ナノシート粉末を 300 °C で 20~30 min、水素還元処理することで作製した。水素還元反応は水素圧が 90%消費した時点で終了とした。なお、水素還元中は目的生成物である Ni アトムシートと水の逆反応を阻止するために、反応管の一部を液体窒素で冷却することで水をトラップした。還元後の粉末を Ni アトムシートとして回収した。本研究における合成から反応までの一連のプロセスを図 3 に示す。

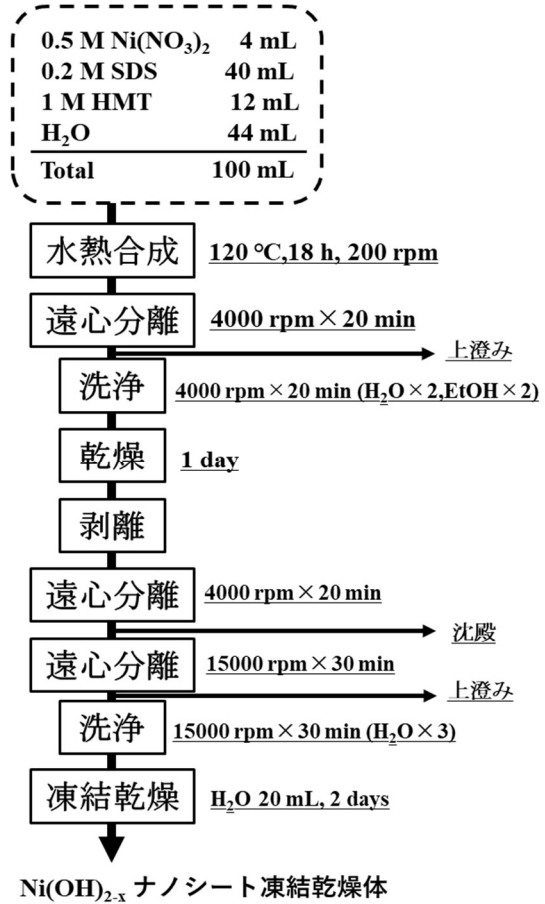


図 2  $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$  ナノシートの合成プロセス

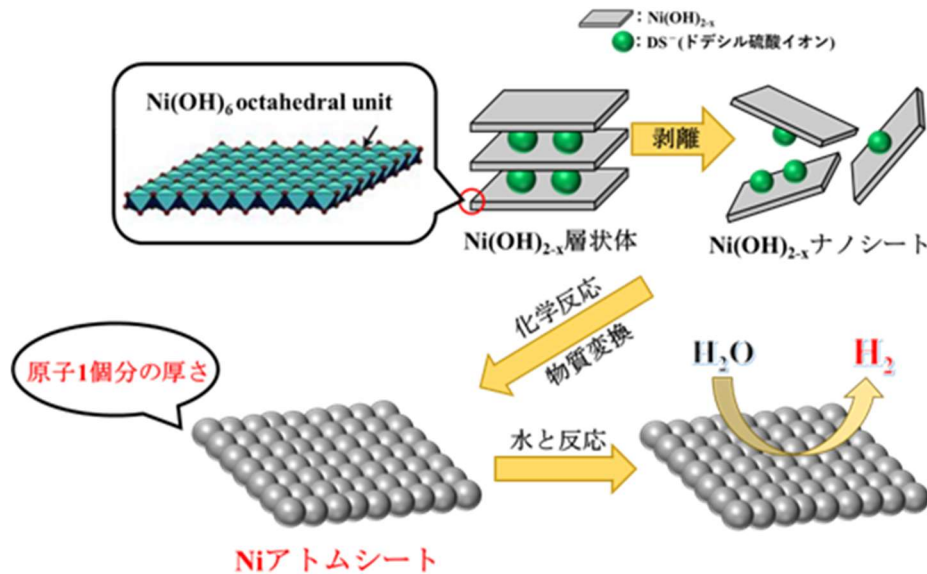


図 3 本研究における合成から反応までの一連のプロセス

本研究では、Ni アトムシートと反応性を比較するために、参照材料としてラネーNi、市販 NiO の 2 種類を用いた。ラネーNi は Ni 50% のラネー合金を 6 M NaOH でアルカリ処理して得た。水素発生が終了した時点でアルカリ処理を止め、得られた粉末をイオン交換水で洗浄し、ポーラスなラネーNi 粉末として回収した。市販 NiO は和光純薬で購入したものをそのまま使用した。どちらも NiO ナノシートと同様に水素還元処理によって Ni を得た。なお、ラネーNi は 300 °C、市販 NiO は 400 °C で水素還元を行った。Ni アトムシートの構造安定性を密度汎関数理論(DFT)計算によって評価した。DFT 計算は CASTEP を用いて行った。交換ポテンシャルと相関ポテンシャルを取り扱うために、Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)関数を用いた一般化勾配近似(GGA)を採用した。幾何学的構造最適化は、平面波の運動エネルギーカットオフを 400 eV、Monkhorst-Park グリッドは 24×24×4 k-points メッシュを使用した。収束基準は、力を 0.01 eV/Å、エネルギーを 5.0×10<sup>-6</sup> eV/atom に設定した。Ni アトムシートの構造安定性は、最終的なエンタルピーによって評価した。なお、比較として、Ni 原子 1 層の他に 2 層、3 層でも同様に評価した。

Ni アトムシートの反応性評価は全て真空中で行った。水素生成評価は石英ガラス中で 1.0 mg の Ni アトムシートを水と反応させ、生成した水素量をガスクロマトグラフィー(GC; Shimadzu, TCD 検出器および MS-5A カラムを搭載した GC-8A, キャリアガス: Ar)によって見積もった。室温での水との反応性は、重量分析(TG-DTA, Seiko Instruments Inc., TG/DTA6300)によって測定された重量回復率(水素還元起因した NiO から Ni への重量減少に対する水との反応に起因した Ni から NiO への重量増加の割合)に基づいて評価された。具体的には、NiO ナノシートを混合ガス (Ar 97%+ H<sub>2</sub> 3%)中で水素還元させた状態でガスを Ar に切り替え、水蒸気を通気させて Ni アトムシートと水を反応させ、重量回復率で比較した。なお、水素還元反応は NiO ナノシートおよびラネーNi は 300 °C、市販 NiO は 400 °C で実施した。Ni アトムシートの熱力学特性は、実験的に算出した標準反応ギブズエネルギー変化(Δ<sub>r</sub>G°)によって求めた。

#### 4. 研究成果

図 4 は作製した Ni(OH)<sub>2-x</sub> 層状体の XRD パターンである。4.1°、8.0°、12.0°に(00n)に対応する回折が観察された。これらの回折角から、bragg 式を用いて算出される層状体の層間隔は 2.21 nm であった。これは、Ni(OH)<sub>2-x</sub> 基本層の層間に DS<sup>-</sup>がインターカレートされたことを示している<sup>21,25</sup>。高角度側の 33.6°、60°に見られる回折パターンは、通常の六方晶系 Ni(OH)<sub>2</sub> の 100 および 110 に対応している。次に、DS<sup>-</sup>が層間にインターカレートされた Ni(OH)<sub>2-x</sub> 層状体をホルムアミド中で剥離し、(001)配向の Ni(OH)<sub>2-x</sub> ナノシートを作製した。得られたナノシート分散液を LB 法で Si 基板に乗せ、AFM 用試料を準備した。図 5 は Ni(OH)<sub>2-x</sub> ナノシートの AFM 像および高さプロファイルを示している。観察された Ni(OH)<sub>2-x</sub> ナノシートの厚さは約 1.5 nm で、六角形状を有することが確認された。AFM では吸着水、残存する層間物質の DS<sup>-</sup>、剥離剤であるホルムアミドの吸着等の要因によって、厚さが本来よりも大きくなることがある。これらの理由により、水酸化ニッケル基本層の厚さは約 0.5 nm 程度ではあるが、今回得られたナノシートは単層であると考えている。また、観察された Ni(OH)<sub>2-x</sub> ナノシートの多くは、横サイズが 500~600 nm 程度であった。このナノシートを固体として回収するために凍結乾燥し、FE-SEM で形状観察、XRD で結晶構造解析、自動比表面積・細孔分布測定装置で BET 比表面積を測定した。XRD パターンからは、9°および 18°付近に(00n)の回折パターンが見られたが、剥離されたナノシートではこの回折は本来出現しないはずである。低角度側の回折角から、bragg 式を用いて算出される間隔は 0.98 nm であった。層間距離が 2.21 nm であった層状体と比較すると、間隔が狭まっていることが分かる。これは、層状体からホルムアミドによって一度剥離されたのち、洗浄や凍結乾燥の過程でナノシートが水中で凝集し、ナノシートが再積層したためであると考えられる。一方、高角度側の面内回折は 33.6°および 60°に Ni(OH)<sub>2</sub> の 100 および 110 の回折パターンが確認され、層状体と比較しても変化はなかった。Ni(OH)<sub>2-x</sub> ナノシートの BET 比表面積は 58.8 m<sup>2</sup>/g であった。

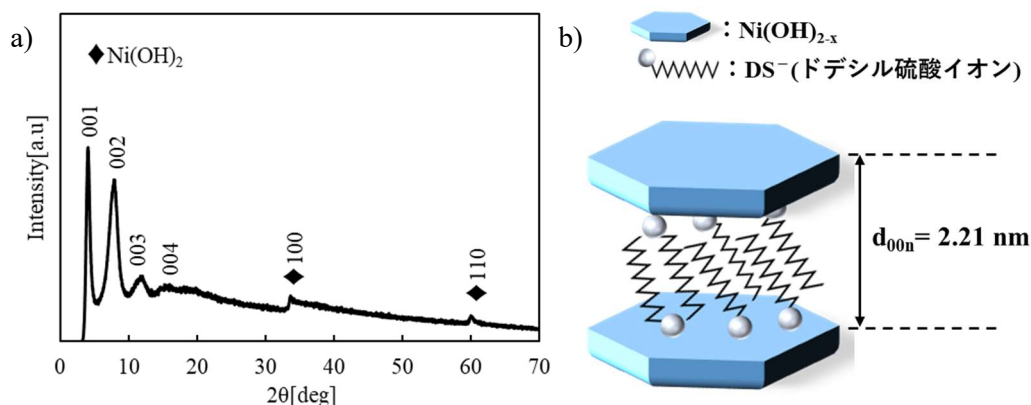


図 4 Ni(OH)<sub>2-x</sub> 層状体の a) XRD パターン, b)モデル図

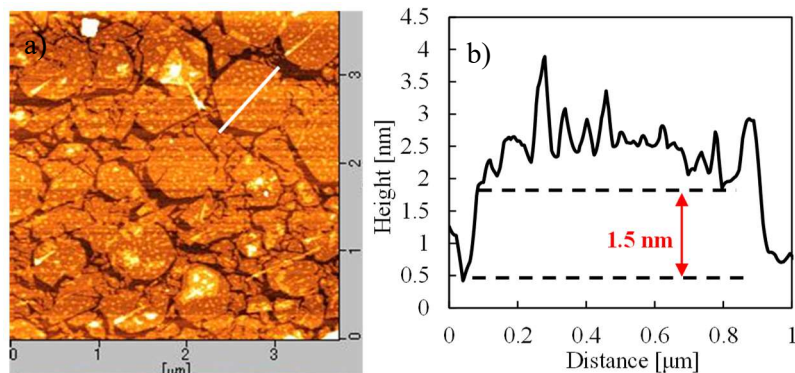


図 5 Ni(OH)<sub>2-x</sub> ナノシートの a) AFM 像, b)高さプロファイル

Ni(OH)<sub>2-x</sub> ナノシートから NiO ナノシートへの変換は 350 °C で実施した。焼成時間 9 min30 s までには BET 比表面積が増加し、それ以降は減少した。9 min30 s では約 300 m<sup>2</sup>/g の BET 比表面積を示した。焼成前の 59 m<sup>2</sup>/g から焼成によって比表面積が増大したのは、ナノシート表面に存在する DS に含まれる余計な有機分子が焼失したためで、これは発熱反応を示した DTA の結果からも推測される。一方で、9 min30 s 以降に比表面積が急激に低下した原因として、ナノシートが構造安定化するために熱凝集したからであると考えられる。

次に NiO ナノシートを水素ガス中で 300 °C に加熱し、Ni アトムシートを得た。測定された Ni アトムシートの厚さは約 0.25 nm であり、これは Ni 原子 1 個の大きさに相当する。この Ni アトムシートは H<sub>2</sub>O/Ar ガスに曝露されると、シート構造を保持したまま 0.25 nm から NiO<sub>6</sub> ユニットに対応する 0.50 nm へと厚みが増加することが明らかとなった。この結果から、室温で Ni アトムシートと水が反応したことが示唆された。TEM および SAED パターンによって、Ni アトムシートの形態と結晶構造解析を行った。図 6 は Ni ナノシートの TEM 像および SAED パターンを示している。TEM 像では、直径 500 nm 程度のナノシートが観察され、ナノシートは微粒子の集合体によって形成されていた。SAED パターンのデバイリングから格子面間隔は 0.204 nm で、優先配向のない多結晶体状の Ni 金属であることが明らかとなった。原子 1 層からなる Ni アトムシートの構造安定性を評価するため、DFT 計算による構造最適化を行った。原子 1 層が最も大きい生成エネルギーを示し、層数が増加するにつれて減少した。Ni のような金属原子は通常、fcc(ABA 構造)や hcp(ABC 構造)といった三次元的最密構造に高い選択性を持つ。そのため、不飽和原子から構成される金属アトムシートのような極薄金属構造は非常に不安定となる。実際に、Ni 原子 1 層が最も高いエンタルピーを示した今回の計算結果からも、Ni 原子 1 層は上下の繰り返し構造がないため非常に構造的に不安定であることが示唆された。

次に作製した Ni アトムシートは水と反応させ、GC によって水素発生評価を行った。参照材料として市販 NiO およびラネー-Ni を使用し、Ni アトムシートと同様の方法で還元させて金属状態で反応性評価を行った Ni アトムシートは反応開始直後から直ちに水素を発生し、他の 2 種と比較しても明らかに高い水素発生量を示した。Ni アトムシートの反応速度は 50 nmol/mg · h であり、これはラネー-Ni の 30 倍以上、市販 NiO からの水素生成能の 140 倍以上に相当した。また、Ni アトムシートの熱力学特性を調査するために、水との反応における Δ<sub>r</sub>G°を実験的に算出した。Ni アトムシートの Δ<sub>r</sub>G°は 8.6 kJ/mol で、他の 2 種と比較して最も低い値となった。これは、DFT 計算からも裏付けられた Ni アトムシートの構造的不安定さに起因すると思われる。また、ラネー-Ni と市販 NiO では Δ<sub>r</sub>G°がほとんど同じであるが、これは構造安定性にほとんど差が無いためであると考えられる。

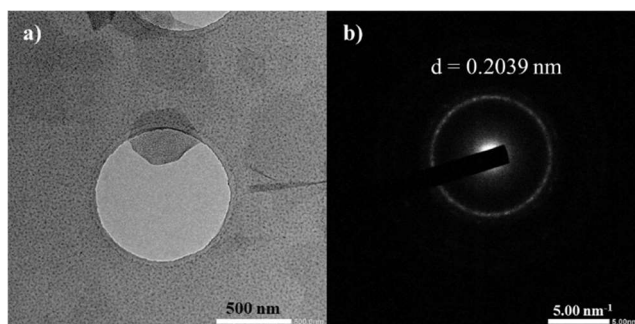


図 6 Ni アトムシートの a) TEM 像, b) SAED

## 5. まとめ

本研究では、これらの可能性を実証する反応として、原子層ニッケルナノシートの合成とその化学反応性についてバルクのニッケルと比較しながら調査した。その結果、予測していた原子層 Ni ナノシートの合成が高分解能透過電子顕微鏡観察により、明確に明らかとなり、Ni アトムシートが合成できることを確認することに成功した。また、化学反応性においても、バルクの Ni が水と反応する自由エネルギーと比較すると、Ni アトムシートの方が自由エネルギーが正の方向に大きく、反応性が高いことが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 粟屋恵介、伊田進太郎	4. 巻 Vol.73, No.11
2. 論文標題 二次元材料を用いた揮発性有機化合物 分解触媒の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 化学工業	6. 最初と最後の頁 1 - 8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 前田昂之、鯉沼陸央、伊田進太郎
2. 発表標題 原子層ニッケルナノシートの作製
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊田進太郎
2. 発表標題 ナノシート合成の進展と電子機能
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前田昂之、畠山一翔、伊田進太郎
2. 発表標題 水熱合成法を経由したコアシェルナノシートの合成
3. 学会等名 ナノ構造触媒研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊田進太郎
2. 発表標題 酸窒化物および酸化物ナノシート積層膜の合成とその光機能
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022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
---------	---------