

令和元年5月14日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14428

研究課題名(和文)二次元ナノシートの階層的集積構造に基づく電荷移動の制御とその応用

研究課題名(英文) Development of hierarchical structure of 2D nanosheets and its application based on charge transfer between the nanosheets

研究代表者

坂井 伸行 (Sakai, Nobuyuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：70431822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、異なる種類の二次元ナノシートを階層的に集積させた構造を構築し、異種ナノシート界面における効率的な電荷移動に基づくさまざまな特性の向上を達成できた。還元型酸化グラフェンとヘテロ接合した酸化チタンナノシートは光電荷分離効率が増加し、光誘起親水化活性が向上した。酸化マンガナンナノシートと還元型酸化グラフェンを交互にヘテロ積層した複合材料では、蓄電デバイスの高容量化と長寿命化を達成できた。酸化チタンナノシート再積層体を単層の硫化モリブデンナノシートで修飾することで水素生成光触媒活性が向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、異なる電子構造を持つナノシートのヘテロ積層により、光電荷分離効率の向上や分離した電荷の光誘起親水化反応への利用を実現できた。この成果は、高効率な光触媒や太陽電池、発光デバイスなどへの応用につながるものと期待できる。また、このヘテロ構造は簡便で安価でありながら、ナノレベルで構造を設計できるレイヤーバイレイヤー法により作製でき、材料創製の観点からも意義のある成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：The present research has developed hierarchical structure composed of various types of 2D nanosheets and achieved enhancement of various properties based on efficient charge transfer at the interface between different types of nanosheets. Titania nanosheets hetero-assembled with reduced graphene oxide have shown improved efficiency of photoinduced charge separation and enhancement of photoinduced hydrophilic conversion property. Superlattice-like composites composed of alternately stacked MnO₂/graphene have achieved improved capacity and ultralong cyclability as energy storage devices. Restacked titania nanosheets modified with monolayer of MoS₂ have shown a remarkably high photocatalytic activity for hydrogen generation.

研究分野：無機材料化学、エネルギー関連化学およびその関連分野

キーワード：ナノシート 超薄膜 レイヤーバイレイヤー法 ヘテロ積層 光電荷分離 光触媒 光誘起超親水化特性 エネルギー貯蔵

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

異なる物質のヘテロ接合は古くから研究されており、その応用例は枚挙に暇がない。一方、二次元ナノシートのみからなるヘテロ構造の構築は、2004年にグラフェンの発見[Novoselov, Geim, et al., Science 2004, 306, 666.]が報告されたのをきっかけとしてさまざまな二次元ナノシートが注目されるようになってから始まった、比較的新しい研究分野である。ナノシートは、厚みは1 nm前後と分子サイズでありながら、面方向には数 μm 以上の広がりを持つ二次元結晶である。結晶の組成や構造により絶縁体、半導体、金属と幅広い性質を示す。個々のナノシートの物性研究が深く進められる一方、異なるナノシートを用いたヘテロ構造[Geim et al., Nature 2013, 499, 419]について、新しい物理現象の理解や新規デバイスの創製に関する研究が最近盛んに行われている。しかし、これらの多くはヘテロ構造における電子状態に関する理解[Yankowitz et al., Nature Phys. 2012, 8, 382.]や電界効果トランジスタ特性[Britnell et al., Science 2012, 335, 947.]に関するものであり、ヘテロ接合におけるナノシート間の光誘起電荷移動に関する研究は少ない。また、ナノシート間の電荷移動により生成した励起電子と正孔を外部に取り出し、反応に利用した例はほとんどない。

我々はこれまでに、半導体的性質を示す酸化チタンナノシートとレドックス活性な酸化マンガナノシートのヘテロ構造膜を構築し、異なるナノシート間での光誘起電荷分離が可能であることを報告している[Sakai et al., J. Phys. Chem. C 2008, 112, 5197.].最近では、2種類の半導体的性質を示す、硫化モリブデンナノシートと硫化タングステンナノシートのヘテロ接合において、光誘起電荷分離が励起後50フェムト秒以内と極めて高速に生じることが報告されている[Wang et al., Nature Nanotechnol. 2014, 9, 682.].二次元ナノシート同士の接合では大きな界面が形成され、電荷移動にとって極めて有利な構造を持つといえる。

2. 研究の目的

本研究では、酸化物ナノシートをはじめ、さまざまな組成の二次元ナノシートを階層的に集積することにより電荷移動の方向を制御し、各種デバイスに応用することを目的とする。階層的集積構造により光誘起電荷分離を促進させるシステムでは、電荷分離効率の増加による太陽電池特性や光触媒活性の向上が期待できる。一方、光生成した電子-正孔対を階層的集積構造内部のナノシートに集めるシステムでは、その再結合に基づく発光デバイスの高効率化が期待できる。

具体的には、前者のシステムでは例えば、光触媒活性を示す酸化チタンナノシートに着目し、電子アクセプターとして働くことが期待できる電子構造を持つ他のナノシートとヘテロ接合した場合の光誘起親水化特性を調べる。後者のシステムでは、蛍光を示す硫化モリブデンナノシートをより広いバンドギャップを持つ他の半導体ナノシートで挟み込み、発光が増強されるか調べる。また、硫化モリブデンナノシートは水素生成触媒として働くことが報告されており、水分解用カソード光電極としての応用についても検討する。これらの検討を通して、他のナノシートとのヘテロ接合により光誘起電荷分離効率が向上するか、また、分離した電荷を反応に利用できるか、などについて調べる。

3. 研究の方法

(1)還元型酸化グラフェンとのヘテロ接合と酸化チタンナノシートの光誘起親水化特性の向上

層状チタン酸化物やグラファイトをそれぞれ化学的に単層剥離して酸化チタンナノシート分散液や酸化グラフェン分散液を得た。静電的相互作用を利用したレイヤーバイレイヤー法により基板上にナノシート膜を作製した。ナノシート膜の光誘起親水化特性を接触角測定により評価した。

(2)コバルトドーパ酸化マンガナノシートの合成と電子構造の制御

まず、マンガン塩、コバルト塩、ナトリウム塩を量論比で混合し焼成することによりコバルトドーパ層状マンガナ酸化物を合成した。これを酸で処理した後、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液中で振とうすることにより単層剥離を行った。UV-vis吸収スペクトルや面内XRD回折、電気化学測定などにより得られたナノシートのキャラクタリゼーションを行った。

(3)酸化マンガナノシートと還元型酸化グラフェンのヘテロ積層体の構築と蓄電デバイスへの応用

カチオン性ポリマーで修飾した還元型酸化グラフェンの分散液と酸化マンガナノシートの分散液を混合することにより、還元型酸化グラフェンと酸化マンガナノシートが交互に積層した複合材料を作製した。得られた複合材料を負極活物質としてコインセルを作製し、リチウムイオン電池としての特性を調べた。

(4)酸化チタンナノシート再積層体への硫化モリブデンナノシートの修飾と光触媒活性の向上

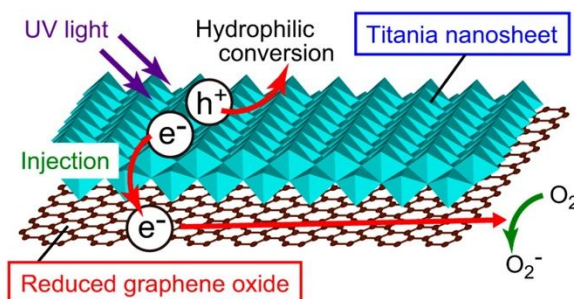
まず、酸化チタンナノシート分散液に酸を加えてナノシートの再積層体を得た。次に、酸の濃度を調整することにより、硫化モリブデンナノシート同士は再凝集させずに、酸化チタンナノシート再積層体を硫化モリブデンナノシートと再凝集させた。得られた複合材料の水素生成光触媒活性をメタノール犠牲剤の存在下で評価した。

4. 研究成果

(1)還元型酸化グラフェンとのヘテロ接合と酸化チタンナノシートの光誘起親水化特性の向上

異種ナノシートとのヘテロ接合により光電荷分離効率が向上するか、また、分離した電荷を反応に利用できるかについて、酸化チタンナノシートの光誘起超親水化特性に着目して検討を行った。超親水性の発現には光生成した正孔が重要な役割を担っており、酸化チタンナノシートの励起電子を別のナノシートに移動させることにより正孔の効率的な利用が期待できる。そこで、電子アクセプターとして働く還元型酸化グラフェンとのヘテロ構造膜を作製し、光誘起超親水化反応におけるヘテロ接合の効果について調べた。

まず、層状チタン酸化物やグラファイトをそれぞれ化学的に単層剥離して得られる酸化チタンナノシート分散液や酸化グラフェン分散液を用いて、レイヤーバイレイヤー法により基板上に2種類のナノシートのヘテロ構造膜を作製した。酸化チタンナノシートや酸化グラフェンは分散液中で負に帯電しているため、カチオン性ポリマー層を挟むことにより2種類のナノシート膜を交互に積層できた。これに紫外光を照射すると酸化チタンナノシートの光触媒作用によりポリマー層が酸化分解して除去されるとともに酸化グラフェンが還元され、酸化チタンナノシート単層膜と還元型酸化グラフェン単層膜からなるヘテロ構造膜が構築できた。



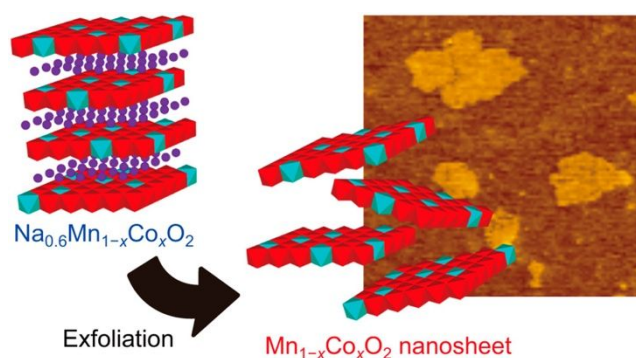
次に、得られたヘテロ構造膜の光誘起親水化特性について検討した。還元型酸化グラフェン単層膜の上に酸化チタンナノシート単層膜を積層したヘテロ構造膜は、酸化チタンナノシート単層膜よりも2.8倍高い親水化活性を示すことがわかった。これは、紫外光照射下において、酸化チタンナノシートの励起電子が還元型酸化グラフェンに移動するために正孔との再結合が抑制され、親水化を誘起する正孔をより効率的に利用できたためと考えられる。一方、窒素雰囲気下で同様の検討を行うと親水化活性は著しく低下し、還元型酸化グラフェンとの接合による活性の向上は得られなかった。これらのことから、ヘテロ接合による活性の向上は、酸化チタンナノシートから空気中の酸素への電子移動プロセスが還元型酸化グラフェンを介して促進されることに起因すると結論づけられた。

本成果により、本研究の当初の目的である、異なる電子構造を持つナノシートとのヘテロ接合による光電荷分離効率の向上や分離した電荷の光誘起親水化反応への利用を実現でき、高効率な光触媒や太陽電池、発光デバイスなどへの応用が期待できる。

(2)コバルトドーパ酸化マンガンナノシートの合成と電子構造の制御

異種ナノシートとのヘテロ接合における光電荷分離では個々のナノシートの電子構造の組み合わせが重要である。その選択肢を広げるためには、さまざまなナノシートの電子構造を明らかにするのみならず、電子構造を変調させたナノシートの創製が必要である。そこで、レドックス活性なナノシートの一つである酸化マンガンナノシートのマンガンの一部コバルトに置換したナノシートを合成し、その光学特性や電気化学特性における元素置換の影響について調べた。

まず、コバルトをドーパした酸化マンガンナノシートの合成を行った。コバルトドーパ層状マンガン酸化物を既報に従い合成し、出発物質として用いた。酸処理により層間のナトリウムイオンをプロトンに交換した後、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液中で振とうすることにより、単層に剥離したコバルトドーパ酸化マンガンナノシートの分散液を得た。得られたナノシートは、横方向の大きさが数百nmであるのに対し、厚みは0.8nm程度である二次元物質であることがAFM観察により確かめられた。また、ナノシートの結晶構造や化学組成は、出発物質である層状酸化物のホスト層の構造や組成と同一であり、プロトン交換や剥離の過程において変化しないことを明らかにした。



次に、得られたナノシートの光学特性や電気化学特性を調べた。コバルトのドーパ量が増加するにつれて、ナノシート分散液の吸収ピーク波長は連続的にブルーシフトし、電子構造が連続的に変化することが示唆された。また、ナノシート単層膜電極は電気化学的なレドックス反応を示し、コバルト量の増加とともにレドックス電位は連続的に負にシフトした。このことは上述した光学特性から見積もられる電子構造のシフトと矛盾しない。さらに、レドックスサイクルに対するナノシートの安定性がコバルトドーパにより向上することを見いだした。

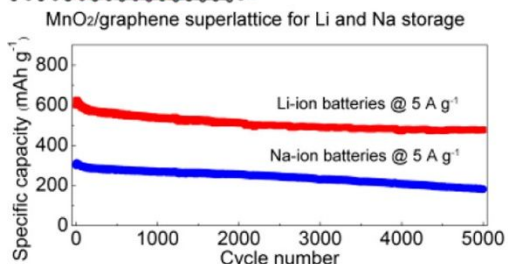
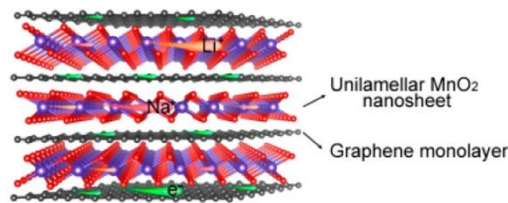
ナノシートの構成元素を一部置換することにより電子構造を連続的に変調することができた。このような電子構造を変調したナノシートを用いることで、光電荷分離に適したヘテロ構造膜

の構築のための選択肢が広がると考えられる。

(3)酸化マンガンナノシートと還元型酸化グラフェンのヘテロ積層体の構築と蓄電デバイスへの応用

酸化マンガンナノシートと還元型酸化グラフェンが原子層レベルで交互に積層した複合材料を開発し、蓄電デバイスの高容量化と長寿命化を達成した。

まず、酸化マンガンナノシートと還元型酸化グラフェンからなる複合材料を作製した。カチオン性ポリマー(PDDA)存在下で酸化グラフェンをヒドラジンにより化学還元し、PDDAで修飾した還元型酸化グラフェンの分散液を得た。これと酸化マンガンナノシートの分散液を混合することにより、正に帯電するPDDA修飾還元型酸化グラフェンと負に帯電する酸化マンガンナノシートが交互に積層した複合材料を作製した。



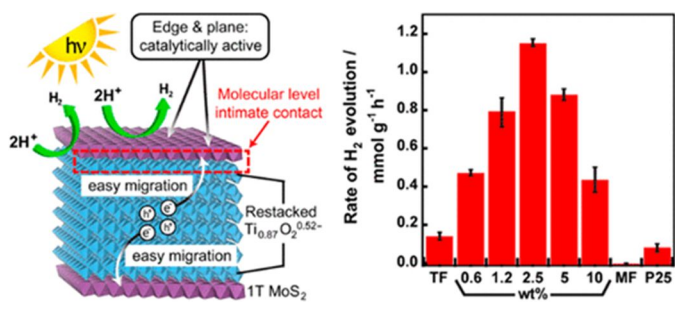
次に、得られた複合材料の蓄電デバイスへの応用を検討した。得られた複合材料を負極活物質として用いたコインセルは、カーボンを負極とする従来のリチウムイオン電池に比べて2倍以上の負荷容量が得られた。また、レドックスサイクルあたりの容量減少は0.004-0.008%であり、既知の材料の中で最も長いサイクル寿命を持つことがわかった。還元型酸化グラフェンとの複合化により電極の抵抗が低下したことや、酸化マンガンナノシートが還元型酸化グラフェンとの積層により空間的に隔離されレドックスサイクルが安定化したことが特性向上に寄与したと考えられる。

異種ナノシートのヘテロ積層により蓄電デバイスとしての特性向上も達成できた。異種ナノシートとのヘテロ積層によりレドックス反応に対するナノシート材料の安定性が向上することが明らかとなり、蓄電デバイスのほか、ナノシートのレドックス反応に基づくデバイスへの応用が期待できる。

(4)酸化チタンナノシート再積層体への硫化モリブデンナノシートの修飾と光触媒活性の向上

酸化チタンナノシート再積層体を単層の硫化モリブデンナノシートで修飾するための手法を開発し、それにより光触媒活性の向上を達成した。

まず、2段階再凝集プロセス法により異種ナノシートの複合化を行った。この方法では、再凝集を起こすのに必要なプロトン濃度の閾値がナノシートの種類や組み合わせにより異なることを利用し、異種ナノシートのヘテロ接合を達成した。具体的には、酸化チタンナノシートと硫化モリブデンナノシートは再凝集するが、硫化モリブデンナノシート同士は再凝集しない



ような濃度のプロトン存在下で、あらかじめ再凝集させた酸化チタンナノシート再積層体を硫化モリブデンナノシートと再凝集させた。これにより厚み 10-15 nm の酸化チタンナノシート再積層体に単層の硫化モリブデンナノシートがさまざまな被覆率で吸着した複合材料を作製することができた。

次に、得られた複合材料の光触媒活性を検討した。硫化モリブデンナノシートは水素生成反応の活性サイトを豊富に持ち、また酸化チタンの電子アクセプターとして働くため、酸化チタン光触媒の効率的な助触媒として機能することが期待できる。実際に、作製した複合材料は犠牲剤の存在下において $1.2 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ の水素生成を達成し、単独の酸化チタンナノシート再積層体 ($0.15 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) や硫化モリブデンナノシート再積層体と酸化チタンナノシート再積層体の混合物 ($0.38 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) よりも高い水素生成光触媒活性を持つことがわかった。

硫化モリブデンナノシートを適切な被覆率で単層で修飾することにより酸化チタンナノシート再積層体の光触媒活性の向上を達成した。2次元物質同士の大きな界面を形成する上で接合するナノシートの層数や被覆率を精密に制御することがナノシートの特性向上に大きく寄与することが確かめられ、本成果はさまざまな材料開発に資すると期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

Leanddas Nurdiwijayanto, Jinghua Wu, Nobuyuki Sakai, Renzhi Ma, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Monolayer Attachment of Metallic MoS₂ on Restacked Titania Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation, ACS Applied Energy Materials, 査読有、1巻、2018、6912-6918、DOI: 10.1021/acsaem.8b01319

Wei Zhou, Naoto Umezawa, Renzhi Ma, Nobuyuki Sakai, Yasuo Ebina, Koki Sano, Mingjie Liu, Yasuhiro Ishida, Takuzo Aida, Takayoshi Sasaki, Spontaneous Direct Band Gap, High Hole Mobility, and Huge Exciton Energy in Atomic-Thin TiO₂ Nanosheet, Chemistry of Materials, 査読有、30 巻、2018、6449-6457、DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02792
Nobuyuki Sakai, Katsutoshi Fukuda, Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, Synthesis and Substitution Chemistry of Redox-Active Manganese/Cobalt Oxide Nanosheets, Chemistry of Materials, 査読有、30 巻、2018、1517-1523、DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04068
Pan Xiong, Renzhi Ma, Nobuyuki Sakai, Leanddas Nurdiwijayanto, Takayoshi Sasaki, Unilamellar Metallic MoS₂/Graphene Superlattice for Efficient Sodium Storage and Hydrogen Evolution, ACS Energy Letters, 査読有、3 巻、2018、997-1005、DOI: 10.1021/acsenergylett.8b00110
Pan Xiong, Renzhi Ma, Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, Genuine Unilamellar Metal Oxide Nanosheets Confined in a Superlattice-like Structure for Superior Energy Storage, ACS Nano, 査読有、12 巻、2018、1768-1777、DOI: 10.1021/acsnano.7b08522
Leanddas Nurdiwijayanto, Renzhi Ma, Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, Insight into the structural and electronic nature of chemically exfoliated molybdenum disulfide nanosheets in aqueous dispersions, Dalton Transactions, 査読有、47 巻、2018、3014-3021、DOI: 10.1039/c7dt03706f
Leanddas Nurdiwijayanto, Renzhi Ma, Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, Stability and Nature of Chemically Exfoliated MoS₂ in Aqueous Suspensions, Inorganic Chemistry, 査読有、56 巻、2017、7620-7623、DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01354
Nobuyuki Sakai, Kei Kamanaka, Takayoshi Sasaki, Modulation of Photochemical Activity of Titania Nanosheets via Heteroassembly with Reduced Graphene Oxide. Enhancement of Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有、120 巻、2016、23944-23950、DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06842

[学会発表](計 12 件)

Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, Influence of Cobalt Doping on the Crystal Structure, Electronic Structure, and Electrochemical Property of Mn_{1-x}Co_xO₂ Nanosheets, The 2nd International Symposium on Chemistry of Nanomaterials, 2019
坂井伸行、佐々木高義、マンガン/コバルト比を変えた酸化物ナノシートの合成と置換化学、日本化学会第 99 春季年会、2019
Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, Synthesis and Electrochemical Property of Manganese/Cobalt Oxide Nanosheets, MANA International Symposium 2019, 2019
坂井伸行、佐々木高義、酸化グラフェンと酸化物ナノシートのヘテロ接合とその光機能、グラフェン・酸化グラフェン合同シンポジウム、2017
Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, Hetero-Nanostructured Films of 2D Nanosheets and Their Properties Based on Photoinduced Charge Transfer, International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2017, 2017
坂井伸行、鎌仲溪、海老名保男、佐々木高義、ヘテロ接合した酸化チタンナノシート表面における色素の光触媒分解、2017 年電気化学秋季大会、2017
坂井伸行、鎌仲溪、海老名保男、佐々木高義、異種ナノシートのヘテロ接合による光誘起親水化特性の向上、電気化学会第 84 回大会、2017
Kei Kamanaka, Nobuyuki Sakai, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Modulation of Photoinduced Hydrophilic Conversion Property via Heteroassembly of Various 2D Nanosheets, International Conference on Nano-Materials for Energy and Life, 2017
Kei Kamanaka, Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, Heteroassembly of titania nanosheet with various 2D oxides to enhance photoinduced hydrophilic conversion property, 6th International Workshop on Layered Materials, 2016
Nobuyuki Sakai, Kei Kamanaka, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Photoinduced superhydrophilicity of titania nanosheets and improvement of their activity via heteroassembly with other 2D nanosheets, NCKU-MANA Workshop on 2D Materials, 2016

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: 二次電池用負極電極、その製造方法およびそれを用いた二次電池

発明者: 佐々木高義、馬仁志、シヨンパン、坂井伸行

権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2018-036087

出願年: 2018 年

国内外の別: 国内