

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14080

研究課題名(和文)二次元ナノ反応炉からの炭化物ナノシート合成

研究課題名(英文)A Synthesis of Carbide Nanosheets from 2D Reactants

研究代表者

福田 勝利 (Fukuda, Katsutoshi)

京都大学・産官学連携本部・准教授

研究者番号：80504331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：酸化モリブデンナノシートと有機ポリマーの交互製膜による単層膜と多層膜を合成した。それらを2次元反応炉として還元焼成および酸化焼成を行い、トポタクティック反応による薄膜合成を試みた。その結果、還元焼成では、厚みを制御した炭化モリブデンナノシート薄膜を合成し、既存に知られているMX_nenより薄い分子スケールの炭化モリブデンナノシートを合成することができた。酸化焼成では、層状化合物の剥離からでは合成できないMoO₃ナノシートを合成することができた。以上、これらの炭化物ナノシートとポリマー単分子層からなる超薄膜を出発点として、新たな二次元ナノ材料の合成法を確立できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた炭化モリブデンナノシートは、これまでに知られているトップダウンによりバルクを薄くしたMX_nenナノシートよりも薄い分子レベルで合成できる点に特徴がある。酸化タングステン系でも類似した反応が見られており、ナノサイズ効果を最大限期待できる分子スケールの二次元ナノ材料の合成法となることが期待できる。これらの組成系では、一般的に金属炭化物は酸化物に比べて高いヤング率を持つ上に導電性を示すため、これまでの導電性ナノシートで知られている触媒やキャパシタなどの応用分野以外にも、極薄の超硬材料という新たな分を切り開くかもしれない。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in producing conductive Mo₂C nanosheets via a topotactic chemical reaction of exfoliated MoO₂ nanosheets obtained from a delamination of layered compounds and organic polymers monolayers. In addition, we could demonstrate a synthetic route for MoO₃ nanosheets, that can be hardly synthesized from a common delamination technique, based on a topotactic oxidation of the MoO₂ nanosheets. Thus, topotactic structural conversion of the nanosheets has demonstrated significant potential of widening a library of 2D materials.

研究分野：分析化学

キーワード：ナノシート 炭化物 トポタクティック反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

“物質のナノスケール化”は、バルクには無い新しい機能性発現や飛躍的な特性向上をもたらすことがあり、ナノテクノロジーを支える基盤概念となっている。特に、フラーレンやカーボンナノチューブのように、同一構成元素からでも形状・次元によって大きく物性・特性を変化させるナノ物質では、構造や形態の制御がコア技術となっている。近年、炭素材料の新たなナノ物質群であるグラフェンの登場によって、一次元のナノと二次元のバルクが混在する二次元ナノ物質群「ナノシート」の基礎・応用研究には多大なる関心が寄せられている。

一般にナノシートは層状化合物を単層剥離することで得られ、母相の組成・構造を反映した機能性を示す。そのため二次元ナノ物質のライブラリは同材料を用いるすべての研究の根幹を成すと言える。既存の粘土、硫化物、酸化物、水酸化物のナノシートやグラフェンとは同等の原子レベルの厚みを備えた全く異なった性状を有するナノシートの誕生は新たな研究展開を切り開く可能性がある。特にその合成法を確立できれば、多くの類似するナノシートを合成できる期待があり、合成法自体の探索が極めて重要である。

2. 研究の目的

層状化合物の剥離から得られる究極の二次元物質「ナノシート」は、ソフト化学的あるいは物理的な剥離手法を経て合成するのが主流である。一方で剥離後のナノシートの組成を変換させることで異種ナノシートへ誘導する例は極めて少ない。これまでに申請者は酸化物ナノシートが還元雰囲気下でトポタクティックに金属化するユニークな現象を世界で初めて見出している。ごく最近、電気化学デバイス用ナノシートの還元挙動を研究する過程から、酸化モリブデンナノシートが自己組織化交互製膜に用いたカチオン性ポリマーとシート形状を保ったまま固相反応を引き起こし、予備的に炭化物ナノシートにまで変換されることを知見している。本研究では、二次元ナノ反応炉となる剥離状態ナノシートの炭化現象の解明および誘導された炭化物ナノシートの基礎的な理解を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、まず、炭化モリブデンナノシートの構造・電子状態に関する詳細なキャラクタリゼーションを行う。その後、炭化物ナノシートを誘発できる処理方法(酸化・還元など)の比較検討を通して、炭化メカニズムを考察する。単層状態での炭化反応の解析が終われば、この反応が膜厚や組成を変えた際に汎用性があるのかどうか確認するため、前駆体ナノシート累積膜の層数を変えることで炭化現象における物質拡散の影響、および類似した炭化物相を有するタングステン系ナノシートからの炭化現象発現の有無、の2項目を調べる。

4. 研究成果

炭化モリブデンナノシートの構造・電子状態に関する詳細なキャラクタリゼーション

まず炭化現象が起きる最適な固相反応条件を各種分析法にて調べた。MoO₂ ナノシートとカチオン性ブロックポリマーの自己組織化交互吸着反応を利用してナノシート/ポリマー単分子ペア膜を合成した。得られた薄膜を還元雰囲気下(水素5%)で200,300,400,500,600,700 とそれぞれ加熱した試料を合成した。放射光面内回折法により得られた結晶相の同定を行ったところ、500 までほとんど変化が見られないが600 になるとより大きな二次元六方格子を持つナノシートが生成していることが明らかとなった。このとき軟X線光電子分光測定(XPS)により得られたC, O, Nの情報と合わせて考察すると、還元焼成することでMo₂C ナノシートが生成したことが示唆された。XPS測定では酸化物と炭化物のナノシートのバレンスバンド測定や基板との相互作用まで解析するに至っている。また、500 付近で製膜用に用いたポリマーがsp²ライクカーボン(グラフェンと推察)に変化し、その後、カーボン相とナノシートが反応することで炭化を引き起こしていることが示唆された。そこで、確認のためポリマーの種類も併せて検討した。通常、自己組織化製膜に用いるカチオン性ポリマーには、ポリビニルアミン+ポリビニルアルコールの共重合ポリマーを用いているが、今回PEI, PDDAといった別のポリマーを用いてナノシート/ポリマーペア膜を作製した。これらを上記の還元温度条件で処理したところ、いずれも600 でMo₂Cが生成しており、炭化反応はあまり影響していないことが示唆された。

以上の結果から、昇温過程においてポリマー層が酸化物ナノシートの間でグラフェン(sp²ライクカーボン)層を形成し、その後、酸化物ナノシートとグラフェン層が反応したものと結論付けた。

炭化物ナノシートを誘発できる処理方法(酸化・還元など)の比較検討

までは還元焼成であるのに対して、MoO₂ ナノシート単層膜、多層膜の酸化焼成時の挙動についても併せて検討した。同様の方法でMoO₂ ナノシート超薄膜(単層~10層膜)を合成し、これらを大気中で加熱した。その結果、200 まではナノシート構造を維持していた。250 になるとナノシートの形状は保たれたまま、ほぼ6個の酸化モリブデン(MoO₃)へ転移することがわかった。通常、製膜に用いたポリマーは300 程度まで残存することから、この結果は、ナノシート同士の固相反応が優先していることがわかる。

前駆体ナノシート累積膜の層数を変えることで炭化現象における物質拡散の影響

酸化モリブデンナノシート単層膜と多層膜の炭化過程を調べることで、層数が反応へ及ぼす影響について調べた。2層膜では、単層膜同様に500℃までMoO₂ナノシートの構造が保たれていることがわかった。600℃の加熱になるとMo₂Cナノシートが生成し始め、最終的にMoO₂ナノシートとの混相になった。3層膜でも加熱による相転移はほぼ同様であった。単層膜の結果とあわせて検討したところ、総数が増加するほどMo₂Cナノシートの成分が増加していることが定量的に示された。単層膜ではMoO₂からMo₂Cへ転移する際には単位面積あたりの密度が低下するためシート内に亀裂や穴が生じてしまうが、2,3層膜ではより緻密なナノシートが合成できることがわかった。

類似した炭化物相を有するタングステン系ナノシートからの炭化現象発現の有無

低次元ナノ材料(ナノシート、ナノ粒子など)系とカーボン源との反応から新たな低次元ナノ物質の探索・解析を進めた。これまでの酸化モリブデン系の酸化・還元焼成に加え、酸化タングステン系においても酸化・還元焼成を行った。その結果、通常空気雰囲気焼成では安定なCs₄W₁₁O₃₆ナノシートが、水素雰囲気中で600℃以上加熱することで炭化タングステンナノシートに転移していることが示唆された。酸化モリブデンナノシートにおいても、500℃ぐらいからポリマーがsp²ライクカーボン(グラフェンと推察)に変化し、その後、カーボン相とナノシートが反応することで炭化を引き起こしていることから、酸化タングステン系においても類似した反応が起きたものと考察している。一方で、欠陥サイトを有する酸化チタン系ナノシートにおいても単層膜として製膜後、還元焼成した後の生成物の構造について放射光分析を用いた構造解析を進めている。現在解析中ではあるものの、これまでのモリブデン系、タングステン系で見られた顕著な相転移は見られておらず、炭化反応が起きている証拠は得られていない。

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 Otsuki, D.; Kadera, K.; Shimonaka, D.; Arita, M.; Namatame, H.; Taniguchi, M.; Minohara, M.; Horiba, K.; Kumigashira, H.; Ikenaga, E.; Yasui, A.; Uchimoto, Y.; Toyoda, S.; Morita, M.; Fukuda, K.; Yoshida T.	4. 巻 10
2. 論文標題 Thickness-induced metal to insulator transition in Ru nanosheets probed by photoemission spectroscopy: Effects of disorder and Coulomb interaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1541
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-58057-9	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 Takuya Okada, Takahiro Saida, Shigeya Naritsuka, Katsutoshi Fukuda, Takahiro Maruyama	4. 巻 44
2. 論文標題 Single-walled carbon nanotube growth at low temperature by alcohol gas source method using Co catalyst: enhancement effects of Al ₂ O ₃ buffer layer on carbon nanotube yield	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan,	6. 最初と最後の頁 65-68
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 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 福田 勝利	4. 巻 48
2. 論文標題 X線分析による二次元ナノ物質の開拓	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 X線分析の進歩	6. 最初と最後の頁 93-104
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 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9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福田勝利, 木内久雄, 森田将史, 藤波 想, 仲谷友孝, 安部武志, 海老名保男, 佐々木高義
2. 発表標題 エネルギー走査型X線回折法による ナノシート単層膜の構造解析
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○福田 勝利・森田 将史
2. 発表標題 剥離ナノシートゾルの冷却による再積層 - コロイド相転移
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○福田 勝利
2. 発表標題 「ナノシートの構造・組成変換」
3. 学会等名 ナノシート科学研究会：ナノシートの表面・界面科学と機能創発
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○福田勝利, 豊田智史,
2. 発表標題 放射光 in-plane回折法による モリブデン系ナノシートのトポタクティック炭化 / 酸化反応挙動の解明
3. 学会等名 サイエンスフェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○Satoshi Toyoda, Katsutoshi Fukuda
2. 発表標題 Electric polarization at high-k oxides/SiO ₂ and SiO ₂ /Si interfaces revealed by x-ray photoelectron spectroscopy with external bias field
3. 学会等名 ACSIN14 & ICSMP26 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 豊田智史、森田将史、福田勝利、堀場弘司、組頭広志、松原英一郎
2. 発表標題 不良金属の材料設計-貴金属の次元(構造)と軌道占有(電子状態)を制御-
3. 学会等名 応用物理学会関西支部
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 豊田智史、福田勝利
2. 発表標題 表面分析研究会
3. 学会等名 表面電荷反転電子分光(SuCSSES)法を用いた酸化物ナノシート/半導体界面における分極状態の深さ方向定量解析
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 表面 X 線分析を用いたナノシート炭化現象メカニズムの解析
2. 発表標題 福田勝利, 豊田智史, 松原英一郎
3. 学会等名 X線分析討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 福田勝利, 豊田智史, 松原英一郎
2. 発表標題 二酸化モリブデン(MoO ₂)ナノシートのトポタクチック酸化反応
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ナノシートコロイド蓄熱材、冷媒及び保冷材	発明者 福田勝利、森田将史	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-032374	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----