

研究報告書

「金属ナノシートを基軸とした革新的触媒の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 2 月～2019 年 3 月

研究者: 船津 麻美

1. 研究のねらい

研究領域の大きな目標である石油代替資源として、天然ガスの大半を占めるメタンをエネルギーとして活用するためには、強力な触媒能を持つ材料の設計が必要である。これを達成するための類を見ないレベル材料を開発するには、素材と形の両面で、高い活性の組合せを用いることが重要な研究要素であると考えた。そこで本研究では、素材としては金属、構造としては、2 次元構造であるナノシートに注目した。

ここで指すナノシートとは、厚さ1nm 程度、縦、横方向で 数百 nm の広さを持つ量子サイズ効果を有する材料である。厚さ方向は結晶のほぼ 1～3 ユニットから構成されているため、表面のみからなる材料ということができ、表面または界面での結合状態がナノシート全体の物性に多くの影響を与え非常に反応性も高いと言われている。中でもこの 2 次元構造を持つ代表例として、グラフェン、酸化グラフェン、金属カルコゲナイド、金属酸化物ナノシートと言ったものが報告されており、多くの分野での特性が報告されている。

金属材料では、次元性がバルク粒子、ナノ粒子、ナノクラスター、原子と変化していく過程で触媒活性が変化すること、それぞれの構造に対し、反応物の吸着特性が変化し、触媒活性が変化することが報告されている。このような観点からすると金属ナノシートは、ナノクラスターと原子の間に位置すると考えられ非常に興味深い特性を示す可能性を秘めてると推測できる。しかしながら、現在の研究の報告例を調査すると、金属ナノシート(貴金属ナノシート)、合金ナノシートといった材料の報告例はみられるが、単層レベルのナノシートの報告例はほとんどない。よって、本研究では、この画期的な素材と形の組み合わせからなる金属ナノシートをベースとした触媒を提案することを目標に、単層レベルの金属ナノシートの合成法を確立する。

2. 研究成果

(1) 概要

ナノ粒子、ナノロッド、ナノワイヤなどの 1 次元及び 3 次元のナノサイズ金属は、サイズや形状に由来する興味深い化学的、物理的特性を有するため、幅広く研究されてきた。金属原子は、3 次元最密充填構造を示す傾向が高く、過剰な不飽和原子を有する極薄の金属構造は安定化するのが困難であると考えられ、2 次元化は課題であった。そのため近年、Pd、Rh および Ru ナノシートが報告されているが、その厚みは1～10nm 程度であり、ある程度の厚みを持つ。よって、単層程度の厚みをもつ金属 2 次元材料の報告例は非常に少ない。

一方、グラフェンに代表される単層の 2 次元材料は、バルク材料とは異なる高い比表面積、ユニークな電子構造、高い電子移動度、および量子ホール効果のために、注目を集め、それらはエレクトロニクス、光学、磁気、および触媒における有望な材料と考えられている。そのため、グラフェン様の様々な単層の 2 次元材料の合成研究が加速している。これまでに、ラ

メラ構造を有する材料そのものに依存しており、層内の化学結合が強く、弱い層間相互作用により安定した単層構造を維持している。

金は最も安定な金属であるが故に触媒作用は示さないと考えられてきた。しかし、直径 5 nm 以下のナノ粒子となると触媒活性が発現し、2 nm 以下のクラスターになると触媒特性が激変すると言われている。この触媒特性が激変すると言われている 2nm 以下というサイズは、単層の 2 次元材料の厚さと同程度である。つまり単層 2 次元材料は、高い反応性だけでなく他の構造体には見ることが出来ない特異な特性(触媒特性等)を秘めている可能性もある。そのため、単層金属のナノシートが合成できれば、このグラフェンのようにバルク材料とは異なる非常に高い反応性を持つ新しい金属材料群の構築が期待できる。

本研究では、金属ナノシートを軸とした触媒能を有する新しい材料を提案することを目的としている。そのため、まず数層程度の金属ナノシートの合成から開始し、更に究極の薄いナノシート(単層レベル)の金属ナノシートを合成することを目標に設定した。これを達成するために1:金属ナノシートの合成方法の確立、2:新規金属ナノシートの検討、3:触媒能評価系の検討、4:メカニズムの解明を研究項目として掲げた。

(2) 詳細

研究テーマ1:「金属ナノシートの合成」

単層の 2 次元材料の合成方法をみると、グラファイトや粘土のような層状化合物の剥離が、効果的な方法であることが知られている。ナノシートは数ナノメートル程度の厚みと数百ナノメートルから数マイクロメートルの幅を持つ材料である。つまり、それらの厚さは分子 1 層程度であるといえることができる。この手法で合成された単層ナノシートとして上記以外には、酸化物ナノシートや水酸化物ナノシートの報告例がある。これらの単層剥離に成功した酸化物や水酸化物ナノシートの酸素基や水酸基を還元することにより除去できれば、残った中心金属のみとなる(図 1(a)参照)。これらが 2 次元形状を維持することができれば、単原子層からなる 2 次元構造を持つ金属ナノシートを作ることが可能となる。更に、金属ナノシートの詳細な形成過程を追った報告例はほとんどない。そこで、金属化するナノシートとして、剥離しやすく、かつ母結晶形状を維持した形でナノシート化が報告されている水酸化ニッケルナノシートに注目した。母結晶からナノシート化するまで、形を維持しているナノシートを用いることにより、その反応前後の変化を詳細に追うことにも注目し研究を進めた。まず、単層の水酸化ニッケルナノシートのトポタクチック構造変換反応を利用し単層の金属ニッ

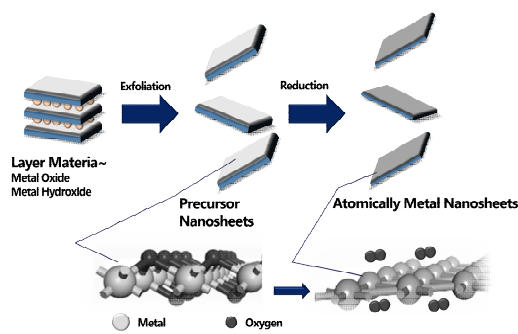


図1(a) 単層ナノシートの合成スキーム

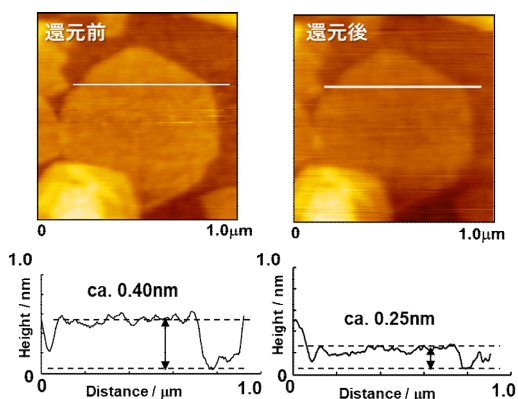


図1(b) 単層ナノシートの還元前後のAFM観察像

ケルナノシートを開発した。その形成過程及び単層ニッケルナノシートの酸化反応をAFMにより詳細に確認した。水酸化ニッケルナノシートコロイド溶液を凍結乾燥させたニッケルパウダーを利用し金属への還元条件範囲をXRDやTGにより選定した。この条件を更に詳細に検討するために、Si基板上に成膜した1枚の水酸化ナノシートの条件毎の処理前後の厚さ方向の変化をAFMにより観察した(図1(b)参照)。これより約0.4nmの厚みであったナノシートが0.25nmの分子一層程度の厚みになっていることが確認できた。更に、この還元前後のニッケル価数の変化よりこのナノシートの金属性についてXPSを用い確認した。以上より原子一層程度の厚みのニッケルナノシートが開発できたと判断した。

研究テーマ2:「新規金属ナノシートの合成のための前駆体検討」

単層レベルの金属ナノシートの報告例が少ない理由として、これまでに多くの層状化合物は、その前駆体となる母結晶(層状化合物)を剥離して得られてきたが、この前駆体の層状の金属化合物はほとんどないことが挙げられる。そのため、単層の金属ナノシート合成するためには、前駆体ナノシートの情報が非常に重要である。研究テーマ2では、新しい貴金属系のナノシートを合成するために、前駆体である母結晶の合成検討が重要であると考えた。これまでの報告では、貴金属を中心金属とした層状化合物(水酸化物、酸化物等)も非常に少ない。しかしながら、触媒活性を考えた場合、貴金属系を含む母結晶の探索が非常に重要である。そこで、新しい金属ナノシート群を創造していくために、様々な貴金属系の元素を含む母結晶の合成およびその剥離に注力した。まず、図2(a)(b)のような構造を持つ白金酸化物に注目した。この材料は、貴金属回収やリチウム電池、ナトリウム電池等の電極材料としては報告例があるが、ナノシート化させた前例はほとんどない。しかしながら、このM

の場所をPt以外のRu, Rh, Pd, Irと言った母結晶に変更することにより新規ナノシートの種類を広げる可能性を持つ。また、これらの結晶構造は、リチウム電池電極としても検討されているようにイオン交換性を持つが剥離性までの検討例はほぼ報告を見ない。そのため、本研究では

まずこの母結晶の合成およびこれらの剥離に挑戦し、様々な条件検討の上、これに成功した(図3(c)(d)参照)。今後は、この結晶合成法及び剥離法の検討方法を、貴金属系の他系統やリチウム電池電極としても使用されているような層状化合物などにおいても適用していくことにより機能性を持つ新しいナノシートの合成、そして、新規金属ナノシートへ化を進めることへ繋げていきたいと考えている。

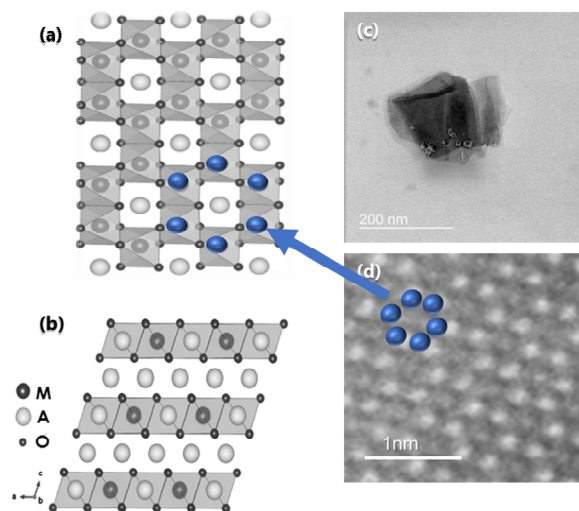


図2 母結晶構造($A_xM_2O_3$)モデル及び剥離後のPtO₃ナノシートSTEM観察像

3. 今後の展開

研究テーマ1のニッケル金属ナノシートは、図4に示すように還元処理後すぐに大気下開放すると、瞬時に表面が酸化される。このように単層の属化された表面を持つナノシートは非常に活性が高い。これらの触媒能探索を進めていく。更に、前駆体の状態ではナノシートは表面電荷をもつため、他担体に吸着可能である。よって、

他担体との組み合わせにより多くの材料との積層化が可能であると考えており、金属ナノシートを活性点となるような触媒デザインを進めていく(目標1~2年以内)。更に、テーマ2の手法を様々な元素でも進め、新しい貴金属系ナノシートの提案を進めていきたいと考えている。

4. 自己評価

研究目的の達成状況に関し、テーマAでは、報告例がほとんどない原子1層レベルの金属ナノシートが合成でき、それを確認し証明できたことは、評価に値する。特に、ナノシート1枚1枚を処理前後で比較し、非常に厳しい環境下で評価を続けていったことは、これまでにあまり類を見ない報告の仕方であり評価に値すると考えている。しかし、実際にこのナノシートを応用していくにはまだ活用の仕方の置いて大きな課題があり、これから更なる活用方法、ナノシートそのものの性能を引き出す方法を見出す方法を見つけ確立する必要がある。テーマBに関しては、これからの触媒特性を評価していくためには、発展性が大きいテーマであるが、ナノシートの合成方法という点では、これまでに報告例が見ない剥離方法を見出し、ナノシートを発展させる上では新しい合成方法を見つけたことには評価に値すると思う。

全体を通し、合成できた様々なナノシートを実際の触媒評価に十分利用できたとは言い難い状況であり、全体を通し研究配分のバランスと計画性が欠けていた点は非常に反省すべき点であると考えている。

研究及び研究費に関しては、研究室の立ち上げ時期と重なったため、機器・設備を整えることなど、総括、多くのアドバイザーの先生方、さがけ研究者の先生方にアドバイスをいただき進めていくことができたと考えている。そして、その上で、さがけ研究予算を合理的かつ有効に使用することができ、研究環境としては、ナノシート独自の基礎研究・評価は全て自らの場で進めることができるようになり、このことは、これからの研究生生活の大きな基盤となると考えている。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果については、金属ナノシートやその他前駆体ナノシートについては、すぐに直結して社会へ還元できない材料ではあるが、研究後半では金属ナノシートの非常に高い反応性由来の興味深い特性も見えてきており、資源に乏しい日本の将来の材料開発において期待できる材料群の提案ができつつあるのではないかと考えている。少しずつ階層を上げつつ、ここで培ったことを1つ1つ報告していき、それを丁寧に

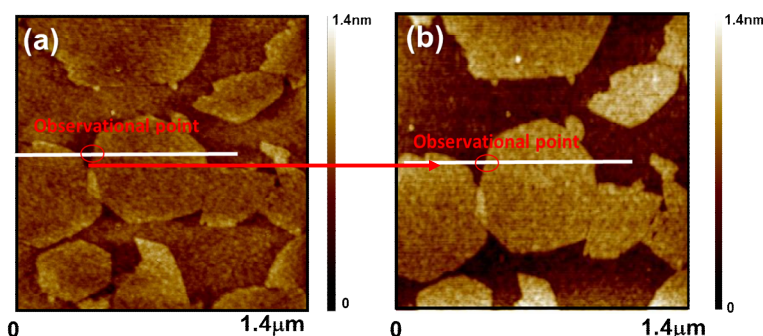


図4 単層ニッケルナノシートの酸化反応
(a) 水素還元直後、(b) 大気開放後数分後
※大気開放直後は、激しく反応が進むため安定した状況で観察
※像が明るくなるにつれ厚み増加。(b)は、(a)の1.5~2倍厚み増加

社会へ波及できる技術として研究を進めていきたいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Asami Funatsu, Keisuke Awaya, Satoshi Hinokuma, Michio Koinuma, Aki Fukumi, Shintaro Ida. Shape-dependent reactivity of Ni atomsheet beyond thermodynamic properties of bulk Ni. Nature submitted

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)