

## 「イオン伝導性原子膜の能動的制御と中低温イオニクス材料の創製」

研究期間：2019年10月～2022年3月

研究者：山本 瑛祐

## 1. 研究のねらい

近年、固体イオニクス材料を用いた電気化学反応に触媒化学反応を融合し、中低温領域で進行する化学反応の開発が大きな注目を集めている。この中低温領域における反応開発の実現においてキーポイントとなるのは中低温領域で稼働する固体イオニクス材料の創成であるが、従来のセリアやジルコニア系酸化物などの固体イオニクス材料は高温駆動体に限定される。そこで、結晶歪みの導入や超格子構造の構築などにより中低温領域で駆動する固体イオニクス材料の開発が目指されているが、駆動領域の低温化は未だ挑戦的な課題として残されている。

本研究では、中低温イオニクス材料の開発を目指した新たな試みとして、原子膜材料技術（2次元ナノシート）に着目し、中低温領域で高いイオン伝導性を示す材料のナノシート化およびその精密開発を目指した。ナノシートは、特異な2次元ナノ構造に起因する高い比表面積や、シート面内方向への高いイオン伝導、電極反応の高速化などが期待され、極限まで表面を活性化させた究極のイオニクス材料といえる。しかし、従来の材料群である酸化物イオニクス材料( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  など)はいずれも非層状物質であり、従来のナノシート合成法である層状物質の剥離方法が適応できない。

本研究提案では、イオン伝導性ナノシートの高収率・選択的を可能にする新しいボトムアップ合成法の確立を目指した。特に、単結晶性のイオン伝導性ナノシートは粒界の影響なども受けずに、ナノシートの特異特性を取り出すことができると想定される。そこで、単結晶性イオン伝導性ナノシートの精密設計をキーワードとした研究領域の確立を狙った。さらに、イオン伝導性ナノシートを活用した化学反応の開発に資する材料創製の一貫として、集積構造の制御も狙った。ナノシートが異方的に集積した自立膜は、イオン伝導特性評価を筆頭に様々なデバイス構築に必須となる。これらの非層状単結晶性酸化物ナノシートコロイドの合成、およびその精密集積体の構築により、最終的には低中温領域稼働型イオニクス材料の創出を目指した。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究課題では、イオン伝導性酸化物ナノシートの合成とそのイオン伝導性の評価を目的とした。特に、これまでの研究で推進してきた界面活性剤を用いた鋳型合成をさらに発展させ、イオン伝導性酸化物ナノシートの合成方法へと昇華させる新規手法の開発を目指した。この目的を達成するために、大きく分けて3つのテーマを推進した。

**研究テーマ1「固体界面活性剤結晶の合成とアンモニア蒸気処理によるナノシート創製」:** セリウムを含む界面活性剤結晶の合成を達成し、その構造解析を行った。さらに、得られた界面活性剤結晶層間でのナノシート析出を狙って、アンモニア水蒸気処理を行った。結果として、ラテラルサイズが  $100\ \mu\text{m}$  を超える巨大なナノシートが得られ、いずれも結晶のような整った辺を有するシート状物質であったため、研究開始直後は界面活性剤結晶の形を反映した単結晶性ナノシートができていると想定していた。しかし、得られたナノシートの構造評価を進めていくうちに、多結晶性セリアナノシートが得られていたことが判明した。

**研究テーマ2「単結晶性セリアナノシート合成の新規合成手法の確立」:** 単結晶性セリアナノシートを合成するべく界面活性剤結晶に対して、様々な条件で水熱処理を実施した。得られた単結晶性セリアナノシートは厚みが  $1\text{nm}$  程度であり、 $700$  度の焼成後にも単結晶性を維持していたことから、イオン伝導性測定に資するナノシート合成に成功したと言える。

**研究テーマ3「ナノシートコロイドの創製と集積体の構築」:** 得られた単結晶性セリアナノシートのイオン伝導特性を実施するべく、特性評価に資する集積体作成を狙った。これにより、機械的強度の高い自立膜の構築にも成功した。得られた自立膜を用いたイオン伝導性測定を実施した。

### (2) 詳細

**研究テーマ1「固体界面活性剤結晶の合成とアンモニア蒸気処理によるナノシート創製」:** 本研究の合成パートにおける課題は、固体の界面活性剤結晶を作り、その層間でイオン伝導性ナノシートを作るための新規手法を確立することにある。研究開始直後は、固体界面活性剤結晶の構造解析により合成の足がかりを得ることをはじめ、アンモニア水蒸気処理により穏やかに反応を進行させることで、層間でナノシートを得ることを狙った。

まず、固体界面活性剤結晶の合成はターゲットとなる金属イオンを大過剰に含む水溶液と、界面活性剤水溶液を混合することで得られた。これまでに固体界面活性剤結晶で構造が解析されているものは、Na、K、Cs などの一価の金属イオンを含むものがほとんどであり、 $\text{Mg}^{2+}$  のような多価カチオンを含む結晶の報告もわずかにあるものの、 $\text{Ce}^{3+}$  を筆頭に3価以上の金属カチオンを含む界面活性剤結晶はそもそも合成の報告がほとんどなかった。そこで、本研究の最初の段階では、種々の界面活性剤結晶を合成し、その構造を解析することから始めた。その過程で金属錯体と界面活性剤の複合体結晶を合成し、その形を反映したままナノシート化する新規技術も論文化している(論文成果 1)。構造解析は現在も進行中であるが、少なくともセリウム-界面活性剤結晶中においては、層間にセリウム原子が規則的に配列していることが明らかになった。しかし、この密度は酸化物の形成には十分ではないため、セ

リウムイオンを層間空間で移動させつつ反応させるプロセスが必要であることが分かった。

そこで、最初のテーマとしてアンモニア水蒸気処理による合成を狙った。界面活性剤結晶を、アンモニア水蒸気を含む密閉空間に静置することで、穏やかにセリウムを加水分解させたのちに、ホルムアミドへ分散させることで巨大なナノシートが得られることが分かった。得られるナノシートはラテラルサイズが  $100\ \mu\text{m}$  を超える巨大なナノシートを含んでおり、いずれも結晶のような整った辺を有するシート状物質であったため、研究開始直後は界面活性剤結晶の形を反映した単結晶性ナノシートができていると想定していた。しかし、得られたナノシートの構造評価を進めていくうちに、アモルファスもしくは多結晶性セリアナノシートが得られていたことが判明した。さらに、メカニズムの調査を進めると、以下のプロセスでナノシートが形成していることが強く示唆された。

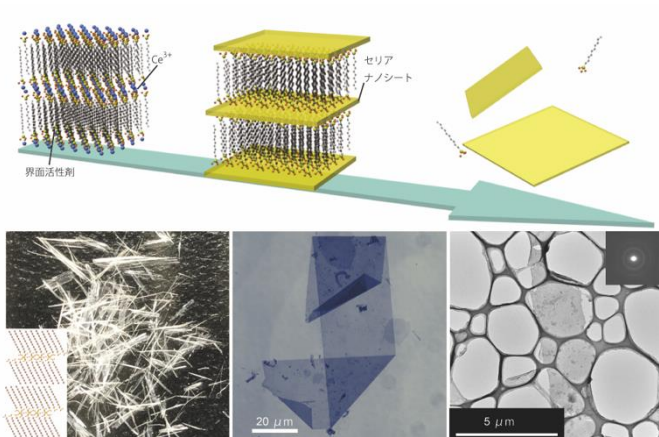


図 1 (上)理想的なナノシート合成プロセス、(下左) 界面活性剤結晶の外観写真、セリアナノシートの(下中) 共焦点レーザー顕微鏡像および(下右)TEM 像

1. 界面活性剤結晶層間でのセリウムの加水分解  
2. ホルムアミド中でセリアクラスター・ナノ粒子が二次元集合し、ナノシートを形成

ホルムアミド中でセリアクラスターないしはナノ粒子が分散していることは、界面活性剤結晶内部では金属種が強く層間内部で束縛されており、セリウム種の移動が起きていないことを示している。このナノシート形成プロセスはアモルファス材料や多結晶性材料を合成するためには合理的と考えられるが、単結晶性材料を創製することは原理的に困難である。そこで、別のアプローチによるナノシート合成を開始した。なお、このアンモニア蒸気を活用したナノシート合成は、他にも様々なアモルファス金属酸化物ナノシートの合成に適応可能であり、Ga、Fe、Cr、In、Rh など多様な金属種を含むナノシート合成にも成功している (特許 1)。

**研究テーマ 2 「単結晶性セリアナノシート合成の新規合成手法の確立」**：界面活性剤結晶の層間を二次元鋳型として作用させるための方策として、界面活性剤結晶の水熱処理を検討した。通常、界面活性剤は一度水に溶解させてから、自己集合させて利用する。一方で、本研究では如何にして固体して残すか、という視点から実験を構築する必要があり、従来の界面活性剤を鋳型とする合成法の常識とは全く異なる観点での合成が必要となった。本研究で想定する、界面活性剤鋳型の反応場に求める機能は以下の2つである。

1. 層間ではイオンが自由に動くことが可能で酸化物の溶解再析出が進行する
2. アルキル鎖の配列は乱れることなく、硬い鋳型として作用し続ける

界面活性剤結晶に含まれる金属イオンは、界面活性剤の親水基( $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^-$ )と静電相互作用により強く結合しており、Ce-O-S 結合を残したままでは界面活性剤結晶中で金属イオンは

水熱処理を行っても水と反応しないことが分かった。様々な検討の結果、界面活性剤固体の層間で酸化物の析出反応が進行し、単結晶性セリアナノシートが得られる条件を明らかにした。

得られた単結晶性ナノシートの構造解析および安定性の調査を行った。TEM 観察からラテラルサイズが数百 nm 程度のナノシートが選択的に得られていることが確認できた。制限視野電子回折や原子分解能での TEM 観察の結果から、蛍石型構造を有するナノシートで 111 面を露出していることを明らかにした。また、AFM や TEM 観察からセリウム4層分厚みのナノシートであることが予想された。また、熱安定性も非常に高く、基板上では 700 度の加熱処理後にも単結晶性を維持することが判明した。さらに、単結晶性セリアナノシートを合成する際に、様々な金属(Gd,Sm)をドーピングすることにも成功しており、酸化物イオン伝導やプロトン伝導の制御も期待される。このような界面活性剤固体の層間を利用するナノシート創製の考え方は、他の様々な組成のナノシートにも展開可能であった。

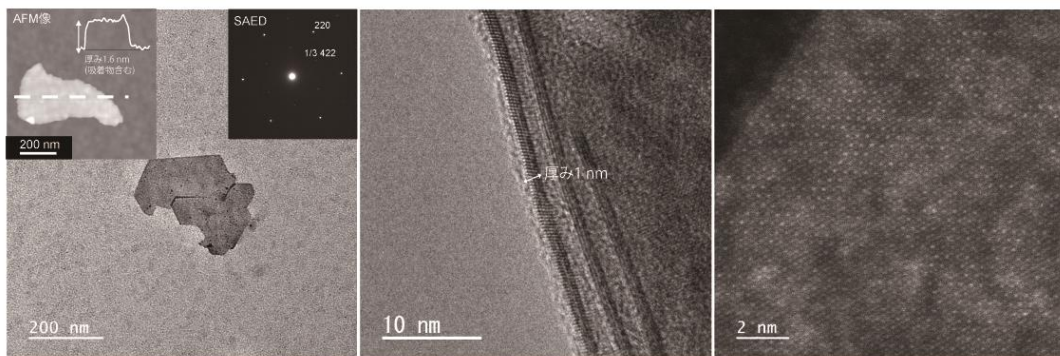


図 2 単結晶性セリアナノシートの(左および中央)TEM 像と SAED パターン(右)球面収差補正機で測定した STEM 像

### 研究テーマ 3 「ナノシートコロイドの創製と集積体の構築」

まず、得られた単結晶性セリアナノシートのイオン伝導性を測定するべく、単結晶性セリアナノシート上に電極を構築する手法を検討した。しかし、ナノシートのラテラルサイズが数百 nm しかないために電極構築が容易ではなく、かつ基板界面の影響が極めて強く現れる可能性があったため、別のアプローチによるイオン伝導性測定が求められた。一方で、層状物質から剥離されるナノシートの多くはコロイドとして得られており、その集積構造を制御することで応用可能な材料となる。実際に、ナノシートをイオン伝導性材料として利用する研究のほとんどは、ナノシートを二次元堆積させた自立膜を利用して特性評価を実施している。そこで、今回得られたセリアナノシートも同様に自立膜を構築することを狙った。得られた自立膜は高いイオン伝導性を示すことが明らかになり、この他にも、研究テーマ 2 で合成したその他組成のナノシートの精密集積も達成しており、1nm レベルで厚みを制御した二次元緻密膜の創製も達成している。

## 3. 今後の展開

当初の目標である単結晶性セリアナノシートを合成する新規手法を確立し、自立膜の構築お

よびイオン伝導性測定は達成している。さらに、このような非層状物質の単結晶性ナノシートを合成する技術は、イオン伝導性材料の構築以外にも有用であると予想される。今回は単結晶性のセリアナノシートが得られ、そのドーピングに成功したが、その精密な設計には至っていない。今後、本手法を用いた合成における組成の拡張を行なっていくと共に、膜厚や露出する結晶面の制御なども狙っていく予定である。この固体界面活性剤結晶を鋳型とする手法は独自技術であり、詳細なメカニズムの追求や精密設計手法の確立は新たな学問分野の開拓にも繋がると確信している。

#### 4. 自己評価

##### 研究目的の達成状況

研究目的としてセリアナノシートの合成とナノシートのイオン伝導性測定の2つを設定した。前半のセリアナノシートの合成に関しては、研究から2年間、ナノシートの合成法が確立できずに難航していた。しかし、最終的には極めて再現性が高く、高収率、高選択性の新規手法が確立できたこともあり、こちらは十分に達成できたと言える。その一方で、イオン伝導性の測定に関しては、輸率などの詳細な評価は実施できなかったものの、集積体構築およびイオン伝導性測定までたどり着くことができた。この集積体は、単純にイオン伝導特性を評価できるメリットがあるのはもちろんのこと、化学反応開発などの検討も可能になるという点でかなり大きな成果である。また、ナノシート合成技術を確立したのが課題終了間際であったために、成果という形にはなっていないが、領域内外で共同研究を始める具体的な検討までたどり着けた。

##### 研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

コロナ禍の影響もあり一部期間は進捗が芳しくない時期もあったが、研究費の執行を含めて、概ね予定通りに進めることができた。特に、さがけ研究に従事した学生は合計で、7件の受賞しており、博士後期過程への進学を決意した学生も1名いる。そのため、教育的な観点からも非常に良い研究が実施できたと言える。

##### 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

二次元材料の近年の発展はめざましく、特に非層状化合物のナノシート化は1つのトレンドとなっている。こうした中でも、これまで非層状酸化物で単結晶性ナノシートをコロイド化した報告はなく、二次元材料業界に大きなインパクトを与える成果と自負している。特に、固体の界面活性剤結晶を用いるアイデアは独自の観点から推進された研究成果であり、コロイド界面科学や分子集合などの科学にも大きな影響を与えると予想している。また、非層状化合物の自立膜を構築したことで、社会実装可能な材料へ一歩近づくことができたと考える。この世界に先駆けて切り開いた非層状酸化物ナノシートコロイドおよびその精密集積体の科学をさらに発展させることを目指す。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:6 件

1. Eisuke Yamamoto, Akiko Suzuki, Makoto Kobayashi, Minoru Osada, *Tailored Synthesis of Molecularly-Thin Platinum Nanosheets Using Designed 2D Surfactant Solids. Nanoscale. 2022, 14, 11561.*

白金錯体を用いて固体界面活性剤結晶を作成しナノシート合成を行った。界面活性剤結晶を一度溶解させて基板上で再析出させることで二次元界面活性剤結晶を作成した。その後、UV オゾン処理により界面活性剤を選択的に除去し、水素還元処理を実施することで、厚み 2nm 程度の金属白金ナノシートが得られた。

2. Eisuke Yamamoto, Kosuke Fujihara, Yuma Takezaki, Kentaro Ito, Yue Shi, Makoto Kobayashi, and Minoru Osada, *Free-Standing Molecularly Thin Amorphous Silica Nanosheets, Small, 2022, 19, 2300022. (Frontispiece)*

固体界面活性剤を用いてアモルファスシリカナノシート合成を行った。得られるアモルファスシリカナノシートは非常に安定なコロイド溶液であり、精密二次元集積による極薄膜の構築も可能であった。極薄膜は優れたリーク電流特性を示すことも明らかになっている。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:3 件

1	発 明 者	山本 瑛祐, 長田 実, 小林 亮, 林 浩平
	発 明 の 名 称	薄膜の製造方法及び薄膜
	出 願 人	国立大学法人東海国立大学機構
	出 願 日	2020/03/04
	出 願 番 号	特願 2020-036782、特開 2021-138568
	概 要	様々な金属イオンを含む界面活性剤結晶を作製し、アンモニア蒸気暑利をすることで、ナノシート化する技術

(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)

主要な学会発表:

Eisuke Yamamoto, Makoto Kobayashi, Minoru Osada, Wet-chemical synthesis of non-layer 2D materials and its applications, ICMaSS2019. (国際学会招待講演)

受賞: 58th Symposium on Basic Science of Ceramics : Best Presentation Award

プレスリリース: 究極の薄さのアモルファスシリカ:界面活性剤でつくるナノの反応容器で実現 ~次世代の電子デバイス、エネルギー分野での応用に期待~

新聞掲載:名大、厚さ 0.9nm のアモルファスシリカナノシートの合成に成功 (日本経済新聞(電子版)2023/3/3)