

(様式第 5 号)

各種単層水酸化ナノシート及び酸化ナノシート薄膜の X 線光電子分 光測定および軟 X 線吸収分光の検討

X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray absorption fine structure of Hydroxide Nanosheets and Oxide Nanosheets

船津麻美・花村紗衣・木村想

Asami Funatsu・Sae Hanamura・Hajim Kimura

熊本大学

Kumamoto University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ナノシートは、その厚みに特徴があり、単位格子一層程度の非常に薄い材料であるため、外部からのエネルギーの与え方により、様々な構造変化を引き起こす。しかしながら、非常に薄いため、量的にも安定性的にも評価分析が非常に難しい。今回は、これまでの測定を継続し、新規酸化白金や水酸化銅系のナノシートに絞り、これらの材料の加熱過程での構造変化評価を検討するため、基準データを取得することを目的とし実験を進めた。その結果、前回までには得られなかった安定した測定結果を導くことができた。今後は、この結果を用い本格的な加熱過程での細かい構造変化を追う検討へ繋げていきたいと考えている。

(English)

Since the nanosheet is a very thin material having a thickness of about a unit cell, various structural changes are caused depending on how external energy is applied. However, since it is very thin, it is very difficult to evaluate and analyze both in terms of quantity and stability. In this study, we continued our measurements and conducted experiments to obtain reference data to evaluate the structural change of these materials during heating. As a result, a stable measurement result that could not be obtained until the previous time could be derived. In the near future, we would like to use this result to study the detailed structural changes during the full-scale heating process.

2. 背景と目的

グラフェンの研究の盛り上がりにより多くの二次元材料の研究が世界中で進められている。中でも、我々は水酸化物・酸化物系のナノシートに注目している。これらは、母体を設計することにより、種類を広げることができるため、様々な新しいナノシート（材料）を生み出すことができる。そのため、我々は、新規な二次元構造を持つ材料の提案とその活用に注力している。活用法の 1 つとして、合成したナノシートを加熱等の外的処理効果の確認を進めている。中でも、現在は酸化物（水酸化物）という材料の特徴を生かし、加熱還元雰囲気下における構造制御検討を進めている。前回までに、私達は新しい白金系・銅系の水酸化物、酸化物の原料、ナノシート前駆体等の構造情報及び測定における基礎的な条件検討を実施してきた。今回は、その結果を用い、これらから派生したナノシートの測定条件の検討及び加熱前後の状態を確認することを目的とした。更に、測定後の対象サンプルの解析を

深めるために基準物質の測定を実施した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本実験課題では、基板に積層させたナノシートの情報をそのままの状態、熱処理直後、熱処理をした後の3段階で確認をすることにより変化を追った。また、現在は、白金系ではXPS測定、銅系のナノシートの検討においてNEXAFS測定に注力して進めている。また、白金系のXPS分析での解析用基準サンプルについては前回実施して確認しているため、今回は銅系の基準サンプルの測定を実施した。

サンプル種>

- ・使用サンプル：銅試薬サンプル (CuO, Cu₂O, Cu(OH)₂, Cu板)
- ・固定方法：粉末系：カーボンテープ固定、基板系：そのまま固定

確認手法>NEXAFS測定

4. 実験結果と考察

目的のサンプル (前駆体、ナノシート) の情報を正しく得るために、初期情報・比較対象 (市販試薬・基板等) の情報を丁寧に抑えることが大切であるため、今回は銅系のサンプルについて、この情報収集について重点的に検討を進めた。

まず、使用するサンプルの中でも、CuO や Cu(OH)₂ は、安定構造であるため試薬をそのままの状態測定へ用いた。一方、Cu 基板や Cu₂O 粉末においては、これまで何度か挑戦してきた不安定な状態が得られていた。Cu 基板では酸化されやすく、Cu₂O では、一部のサンプルにおいて Cu₂O から CuO への変化が生じており、状態が混在しているサンプルで測定してしまっていた。そのため正しいスペクトル情報を得ることができていなかった。よって、今回はこの Cu 基板、Cu₂O 粉末の正確な情報を得るため、Cu 基板については加熱処理直後、Cu₂O 粉末においては、高純度粉末を取り寄せ測定直前にサンプル加工 (アンプル管より開封しテープ固定、大気下にさらず時間を極力減らすよう工夫) したものをを用いた。

その結果を図 1(a)~(b)へ示した。図 1(a) および(c) の Cu(OH)₂, CuO は予定通り論文等で確認されている位置程度及び形を示した。図 1(d) の Cu 基板は加熱後大気に触れることのない状態で測定が実施できたため、これも報告例同等の金属銅のスペクトルを示す結果が得られた。また、一番の課題であった Cu₂O (図 1(b)) では、今回の結果が黒線、前回の結果が朱線であるが、前回のものは明らかに 2 種の状態が混合している状態であったが、今回のものはスペクトル形及び位置ともに、報告されている Cu₂O とほぼ同等のものを示しているものが得られた。よって、今回の結果より銅系サンプルを今後測定していくための指標ができたと考えている。

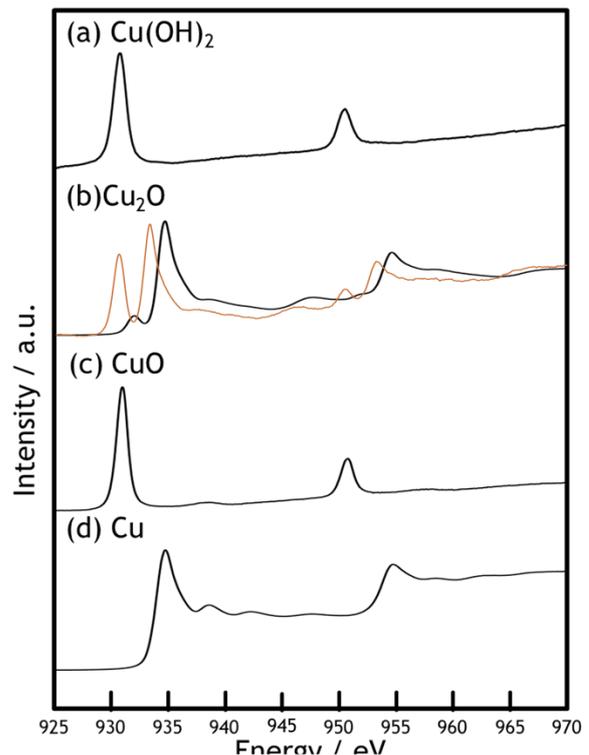


図 1 銅系基準サンプルの NEXAFS 測定結果 (Cu-L 吸収端)

5. 今後の課題

今回の測定により、基準サンプルの測定が完了できた。これを利用し、これまでに測定してきた結果の解析・考察および次の評価へ繋げていきたいと考えている。

6. 参考文献

- ・ H.M. Hollmark, P.G. Keech, J.R. Vegelius, L. Wermea, L.-C. Duda, *Corrosion Science* 54 (2012) 85–89
- ・ Peng Jiang, David Prendergast, Ferenc Borondics, Soeren Porsgaard, Lisandro Giovanetti, Elzbieta Pach, John Newberg, Hendrik Bluhm, Flemming Besenbacher, and Miquel Salmeron, *J. Chem. Phys.* 138, 024704 (2013)

7. 論文発表・特許

なし

8. キーワード

ナノシート、金属酸化物・水酸化物、還元処理

9. 研究成果公開について

- ① 論文（査読付）発表の報告 (報告時期： 2021年3月頃目標)
- ② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期： 年 月頃)