

(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・Hajime 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、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。これまで、NEXAFS 測定により、Cu の L 端を測定することにより、Cu の状態は確認できてきたが、O の分析が全く進んでいなかった。よって、本検討では O の K 端に注目しこの測定を深めた。結果、O の K 端に関する測定はできるが、ナノシートの加熱処理前後の比較として、この結果を使用するには達せず、課題が多いことが確認できた。

(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 our previous study, the state of Cu has been confirmed by measuring the L-edge of Cu by NEXAFS spectroscopy, but the analysis of O has not progressed at all. Therefore, in this study, we focused on the K-edge of O and deepened this measurement. As a result, although we succeeded to measure O, it was confirmed that further examination is necessary before using it as a comparison before and after heat treatment of our nanosheets.

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。更に、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してきた。しかしながら、前回までの測定では条件検討および時間的な制約により Cu の L 端の測定のみ実施してきた。水酸化物からの変化を追うためには O の影響も確認したいと考え、基準物質、ナノシートサンプルの O の K 端の測定を実施した。

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ている。現在、銅系のナノシートの検討において NEXAFS測定により、Cuの価数変化や加熱処理前後の変化が顕著に確認できてきているため、この測定方法に注力して検討を進めている。よって、今回のOのK端測定においても、これまでの流れに沿った測定を実施した。

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、今回も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 は安定構造であるため試薬をそのままの状態に測定へ用いた。一方、Cu 基板や Cu₂O 粉末においては、これまでの Cu (L 端) 測定等でも、何度か挑戦してきたが、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、状態が混在しやすいことが確認できている。そこで、本検討では、Cu は一度加熱還元処理後に測定を実施し、Cu₂O は、状態を知ること、CuO との

比較により O の変化が確認できるかどうかを比較するために測定を実施した。その結果を図 1(a)~(c) へ示した。図 1(b) の CuO は予定通り論文等で確認されているような 4 つの主要ピーク (531.8eV, 536.5eV, 540.6eV, 545.3eV 付近) が確認できた。次に、Cu₂O の結果を図 1(c) に示した。まず、(a) と (b) を比べてみると、スペクトルに大きな違いが確認できた。更に詳細に見ると、CuO の第一ピーク (※アスタリスク、531.8eV 付近) より、約 2.7eV 程度大きなところに 1s→e_g 遷移の存在が確認できたため、サンプルは CuO と Cu₂O が混在した状態であることが確認できた。よって、既成品の試薬の Cu₂O でも CuO が混在した状態にあり、Cu の L 端測定のとおり同様、純粋な Cu₂O の測定は難しいが、CuO と Cu₂O を分離することはできると判断した。次に、図 1(a) の Cu 基板は加熱処理直後の測定を実施した。他 2 サンプルに比べると O の絶対的な量は少ないように見られたが、533eV の大きなピークとブロードなピークがされた。ブロードなピークからは、他のサンプル同様酸化物系のピークだと推察され、還元不足だと判断できたが、533eV のピークは、他サンプルでも同程度の位置に見られたため、測定由来のものであるか? サンプル特有のものか今後調査が必要だと考えている。

以上より、今回の結果より様々な課題が確認されたため、次回、O の測定を実施するためのサンプルを更に準備し、銅系サンプルの O の測定が目的のナノシートの加熱還元処理前後の判断基準に使えるか、今後も引き続き精査していきたいと思う。

5. 今後の課題

今回の測定により、O の K 端測定を実施することができた。既存の試薬の違いをうまく反映できた結果を得ることはできたが、目的であるナノシートの加熱還元処理前後を比較としてこれが利用できるかは、今後更に検討が必要であることが確認できた。

6. 参考文献

・ Aditya Sharma, Mayora Varshney, Jaehun Park, Tae-Kyun Ha, Keun-Hwa Chaeb and Hyun-Joon Shin, *RSC Adv.*, 2015, 5, 21762–21771

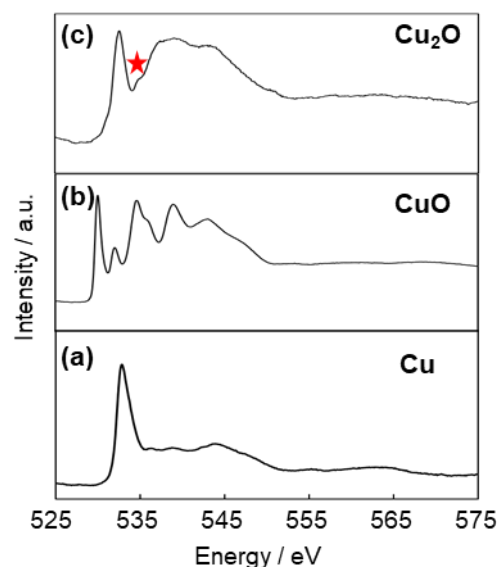


図 1 銅系基準サンプルの NEXAFS 測定結果 (O-K 吸収端)

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、加熱処理

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： 2022 年 2 月頃目標）

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 年 月頃）