

■第15回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

全反射を利用する放射光 X 線分析によるナノシートの新しい構造解析法の開発と応用

福田勝利 (信州大学繊維学部 ナノテク高機能ファイバーイノベーション連携センター)

1. はじめに

ナノ材料の多くは、バルク材料とは全く異なった形状・性状を有することがあるため、それらの中には実験室系の分析技術では実像を捉えることが困難なケースが存在している。その一つが、近年グラフェンの出現によって多大な注目を集めているナノシート群である。今回、ナノシートの研究開発に我々が初めて導入した放射光全反射 X 線分析による構造解析法¹⁻⁴⁾について紹介する。

層状化合物の単層剥離現象の産物であるナノシートは、1 nm 程度の厚みと μm レベルのシートサイズからなる二次元異方性の高いナノ材料である¹⁾。これまでに粘土鉱物や層状硫化物、層状酸化物、層状複水酸化物、グラファイトなどを前駆体として様々な組成・構造 (Fig. 1) を有するナノシートが合成されている。これらは母相の組成・構造に由来する機能性を持ったナノブロックであり、単独あるいは他のナノ物質と組み合わせることでナノ構造体を設計・創製することが可能であり、先端的なハンドリング技術を駆使し革新的な材料開発へ繋げる研究が盛んに推し進められている。また、一次元のナノスケール化に伴い量子サイズ効果等も見込まれ、実際に半導体の系ではバンドギャップが大きく広がるなど、ナノシートは基礎科学的にも大変興味深いナノ物質群である。

ナノシートの研究を進める上で、剥離後のナノシートの組成・構造を直接分析し理解することは必要不可欠である。従来、構造を理解するために電子回折法から二次元周期性を調べる試みがなされてきた。しかし、得られる情報の精度が乏しい上に、単層剥離によってシート法線方向の秩序構造を失ったナノシート系においては、回折法によるアプローチだけでは原理的に構造を決定することができないという課題が残されていた。そのため、粘土鉱物の剥離が報告されて以来、40年以上もナノシートについての有効な構造解析法は示されていなかった。

2. 全反射を利用する放射光 X 線分析による構造解析

前述の通り回折法による単独アプローチからナノシートの構造をすべて描画することは不可能である。そこで、ナノシートの構造を、①シート面内の二次元周期構造と②シート法線方向の局所構造 (短周期構造) に大別して、回折法に加え分光法によるアプローチを追加する。基板上に単層状態で取り出したナノシートは、極微量系の一軸配向薄膜である。そのため、二次元周期構造の回折ベクトルは

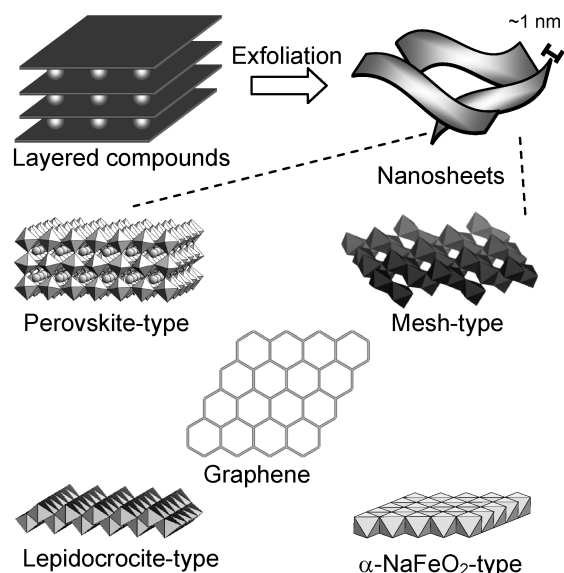


Fig. 1 Schematic illustration of various exfoliated nanosheets

基板水平面内にあり、分析にはすれすれ入射と基板水平面内に回折される X 線の検出が要求される。一方で、局所構造の解析には X 線吸収微細構造 (XAFS) 法が有効である。特に、その偏光特性を利用すれば、回折法では得られないシート法線方向の構造情報を選択的に得ることができる。ここで、両手法ともナノシート超薄膜のような極微量系単分子薄膜で高いシグナル/ノイズ (S/N) 比を達成するためには、平滑試料面の全反射現象を利用することが必須条件である。そして、この全反射 X 線分析にとって、発散角が小さく白色かつ直線偏光した放射光は正に理想的な光源である。

以上、Fig. 2 に例示した装置構成を用いて①を放射光 in-plane X 線回折法、②を全反射配置における偏光依存蛍光 XAFS 法からそれぞれ評価し、得られた構造情報からナノシートの三次元骨格を理解する。

3. 酸化物ナノシートの構造解析の実例

Fig. 3 にはレドックス材料となる酸化マンガンナノシートの構造解析の実例を示した^{2,4)}。厚み数 Å 程度のナノシート単層膜においても、全反射条件下で測定することによって in-plane 回折パターン、偏光 XAFS スペクトル共に解析に十分な S/N 比で得られている (Fig. 3c, d 参照)。

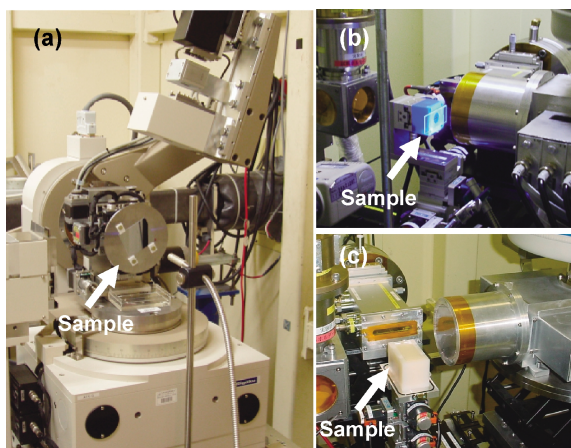


Fig. 2 Synchrotron radiated X-ray in-plane diffraction measurement, (a), and polarization dependent XAFS measurements, (b) p-polarization and (c) s-polarization.

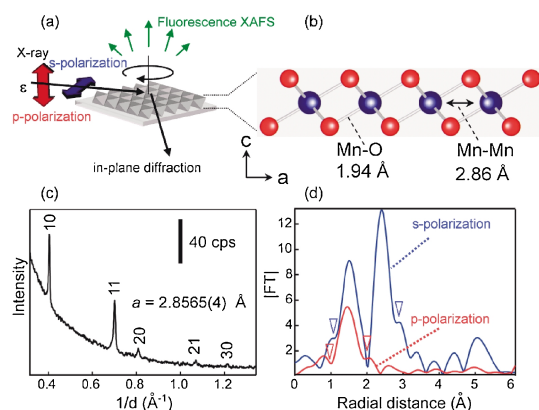


Fig. 3 (a) Geometric relationship between the incident beam and the MnO_2 nanosheet. (b) Structure illustration for the nanosheet projected onto the [010] plane. Blue and red circles represent Mn and O atoms, respectively. (c) Synchrotron radiated X-ray in-plane diffraction pattern and (d) Fourier transforms of k^3 weighted Mn K-edge EXAFS spectra^{2,4)} of the nanosheet monolayer.

Fig. 3c に示した $1/d$ の範囲において、5本の in-plane 回折線が検出された。これらを二次元六方格子に帰属し、その格子定数を最小二乗法によって求めたところ $a = 2.8565(4) \text{ \AA}$ となった。一方で、偏光依存蛍光 XAFS 法では、基板に対して s, p 偏光配置で X 線を入射させた場合、EXAFS 振動 (**Fig. 3d** にはそのフーリエ変換を示した) に顕著な偏光依存性が観測された。これは s 偏光では、**Fig. 3b** の構造モデルに示すように Mn-Mn と Mn-O の双方が EXAFS 振動に寄与するのに対して、p 偏光では Mn-Mn 相互作用は偏光ベクトルの法線にあたるため EXAFS 振動に寄与せず、シート法線方向の Mn-O 相互作用のみが選択的に寄与するためである。そこで、先に振動成分の少ない p 偏光 EXAFS 振動を解析し、そのパラメータを用いて s 偏光 EXAFS 振動を解析することで、精度良くナ

Table 1 Lattice system of nanosheet and its precursor

Precursor (3D)	Nanosheet (2D)	
Cubic	Square	P
Tetragonal		
Orthorhombic	Rectangular	P, F
Monoclinic		
Triclinic	Oblique	P
Hexagonal	Hexagonal	P

ノシート単体の局所構造を決定することができた。最終的に得られた構造情報を併せると、母相と比較してシート面積が約 1%，厚みが 1-2% 程度と共にわずかに増大していることがわかった。

以上の全反射を利用した放射光 X 線による構造解析法の開発によって、これまで構造に不明な点が多かった酸化マンガンナノシートの骨格を三次元的構造の視点から解釈を可能にした。ここで、最も構造が単純な酸化マンガンナノシートを実例として用いたが、より複雑な構造を有する酸化チタンナノシートにおいても同様に精度良く三次元構造を決定することにも成功している^{3,4)}。加えて、種々の剥離ナノシートの二次元周期構造を実際に解析した経緯から、剥離前のバルク結晶の晶系と剥離後のナノシートの二次元ブラベー格子の関係について **Table 1** の通りまとめるに至っている。膨潤性層状化合物のバルク結晶は、二次元方向へ広がる強い結合から構成されたホスト層が、弱い結合によって残る一次元方向へ重なったものである。そのためホスト層内と積層方向の周期性が等距離になることは事実上無く、膨潤性層状化合物は立方晶系以外の 5 つの晶系を取りうる。このとき正方晶系では、ホスト層内の二次元周期性も常に正方晶系となることに留意されたい。これらホスト層の構造の分類は、実際に合成したナノシートの二次元周期性を解析する最初の手がかりとなる。

4. ナノシートの構造解析法の応用研究

本構造解析法は、これまで構造が推定されてきた部分の多いナノシートにおいて、ナノシートを直接取り扱ってその三次元的な骨格を明らかにすることができる点で大きな意義を有している。これによりナノシートの構造に焦点を当てて、新しい機能性を探索することが可能となった。一例として、我々が見出したシート内に規則的なオープンチャンネルを有するナノシートである「ナノメッシュ」^{5,6)} を挙げる。**Fig. 4a** には酸化タンタルナノメッシュの in-plane 回折測定による解析結果を示した。ここで母相の層状酸化タンタル中では、ホスト層内に Rb^+ が存在している。この Rb^+ を剥離工程で H^+ へ置換することでオープンチャ

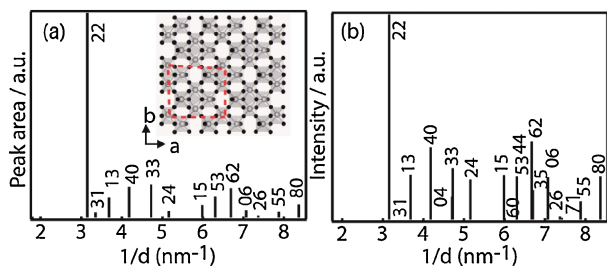


Fig. 4 Two-dimensional structure analysis of TaO₃ nanomesh: (a) integrated intensity of observed in-plane diffractions and (b) calculated intensity⁵⁾.

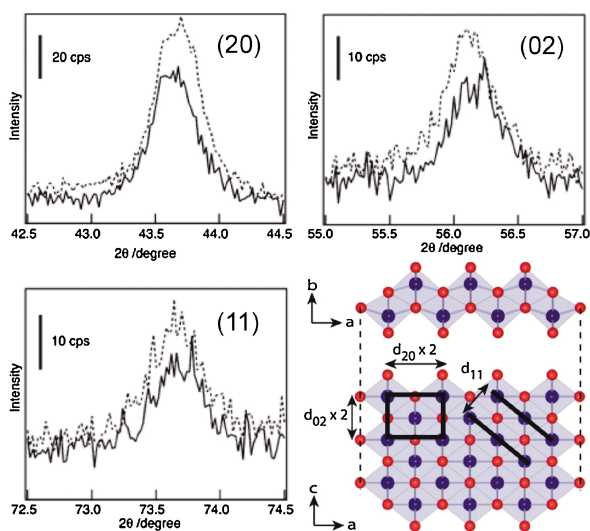


Fig. 5 In-plane XRD patterns for a monolayer film of titania nanosheets before (solid line) and after (dotted line) UV irradiation⁷⁾.

ンネルという新機能を見出す。実際に Rb⁺ が無いときの単一ホスト層の各 in-plane 回折線強度の計算結果は実験値と良く一致している。これはおよそ直径 1 Å 程度の穴があることの傍証であり、同ナノメッシュはリチウムイオンがシートを通り抜けることでイオン伝導性を示すことが期待されている。

次に、本構造解析法の適用を単なるナノシート構造の理解に留まらず「ナノシートはほとんどが表面」という、他のナノ物質と比べても特異な構造的特徴を活かした、表面反応と構造に関する研究へ発展した例を紹介する。Fig. 5 には半導体である酸化チタンナノシートの光誘起超親水性発現前後の in-plane 回折測定の結果を示した⁷⁾。超親水化前後の回折線 (d 値) の比較から、発現に伴ってわずかに構造が変化することがわかった。この構造変化は親水-疎水化サイクルにおいて可逆的に起こることが明らかにされており⁸⁾、表面構造の変化と光誘起超親水化現象の因果関係が示唆されている。このような基礎研究以外にもナノシートの表面構造は、配向膜を合成する際のシード層としても利用されており⁹⁾、Table 1 のナノシート構造の解析結

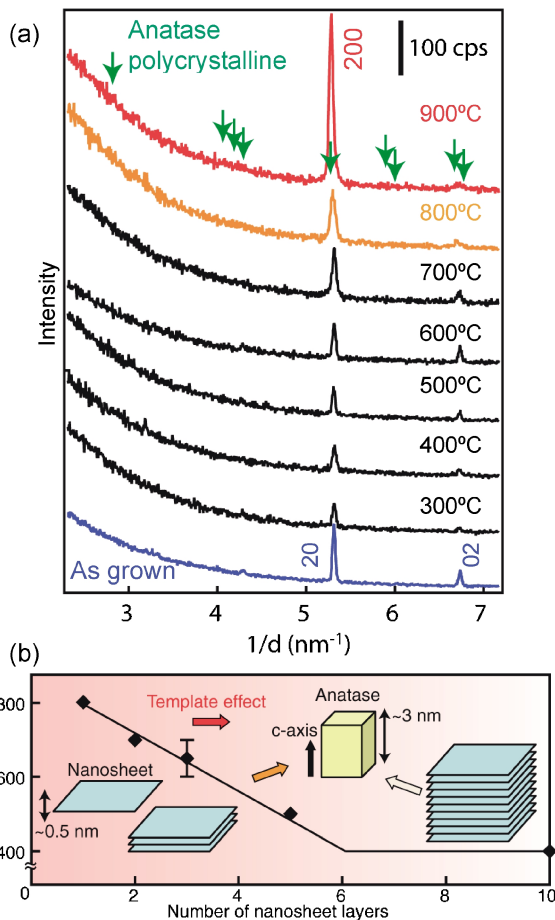


Fig. 6 (a) In-plane diffraction pattern of titania nanosheet monolayer before and after heating and (b) unusual crystallization behaviors of anatase nanocrystallites from the titania nanosheet and its stacked forms¹⁰⁾.

果・分類が基礎的なデータベースとなっている。

最後に、放射光による構造解析法はナノシートだけでなく、ナノシートから相転移した極微量の生成物の解析にも有効であることを記す。酸化チタンナノシート単層膜を各温度で加熱処理した際の in-plane 回折パターンを Fig. 6a に示す。この $1/d$ 領域では、酸化チタンナノシートは 20,02 の明瞭なピークを示す。これらは 800°C 加熱処理程度まであまり変化が見られないが、処理温度が 900°C 以上に達するとわずかに低角側へシフトする。この顕著なピークはアナターゼの 200 に相当し、ナノシートの加熱処理から c 軸配向したアナターゼが生成したことを示している。さらに、酸化チタンナノシート累積枚数の異なる多層膜を作製し、アナターゼ生成挙動を調べた (Fig. 6b)。その結果、累積枚数が増加するにつれ結晶化温度が大きく低下し、最終的にバルクと同等の 400°C となることがわかった¹⁰⁾。ナノシート一枚はアナターゼのユニットセル一つよりさらに薄く、単層状態から結晶化するためには熱による著しい原子拡散が必要であることが予期される。そのため高温までアナターゼへ転移できずにナノシート構造を維持したもの

と考えることができる。このようなバルク反応系と全く異なったナノスケール領域における現象は、ナノマテリアルを正しく分析して初めて得られる知見である。

5. おわりに

全反射を利用した放射光 X 線分析を用いることで、従来の測定法では困難であったナノシートの三次元構造を理解することができることを示した。セラミックスナノシートやグラフェンの登場以降、ナノシート状態の基礎的理解とそれらを用いた実材料開発の競争には拍車がかかっており、今もナノシートの機能性開拓やラインナップ拡充は精力的に進められている。本稿で紹介したナノシート以外にも、すでに磁性ナノシート¹¹⁾、発光ナノシート^{12,13)}、カチオン性ナノシート^{14,15)}や導電性ナノシート^{16,17)}など多種多様なナノシートが創製されており、これらのナノシート構造の理解にも全反射を用いた放射光 X 線分析が一役買っている。今後ナノシートの研究開発を進める上で、放射光の利用は益々重要性を増すものと期待される。

謝辞

この度、受賞に至りました本研究は、実に多くの先生方のご支援により遂行することができました。特に、本研究だけでなく私自身が研究を始めるきっかけを頂きました、東京理科大学 中井 泉教授には深謝致します。放射光実験の技術に関しましては PF 物構研 野村昌治教授、東工大 佐々木 聡教授、物質・材料研究機構 田中雅彦先生から格別なご支援を頂きました。過酷な徹夜実験という選択肢しか用意されていない放射光実験を成功させることができたのは、物質・材料研究機構 海老名保男博士、柴田竜雄博士、信州大学 佐藤 純君、加藤久登君をはじめとする多くの関係スタッフ、学生の皆様のご尽力のおかげです。最後になりますが、本研究に含まれる研究事例の大部分が物質・材料研究機構 佐々木高義教授のご指導の下遂行することができたものです。先生からは論文の書き方から粉末の混ぜ方まで、書き尽くすこのできないほど沢山の事を学びました。この場を借りまして厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 黒田一幸・佐々木高義監修：“無機ナノシートの科学と応用”

シーエムシー出版 (2005)。

- 2) 「光科学研究の最前線」編集委員会編 “光科学研究の最前線 2” 強光子場科学研究懇談会 (2009)。
- 3) K. Fukuda, I. Nakai, C. Oishi, M. Nomura, M. Harada, Y. Ebina and T. Sasaki: *J. Phys. Chem. B* **108**, 13088 (2004)。
- 4) K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, M. Tanaka, T. Mori and T. Sasaki: *J. Phys. Chem. B* **110**, 17070 (2006)。
- 5) K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, R. Ma and T. Sasaki: *Inorg. Chem.* **46**, 4787 (2007)。
- 6) K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, R. Ma, K. Takada, I. Nakai and T. Sasaki: *ACS Nano* **2**, 1689 (2008)。
- 7) N. Sakai, K. Fukuda, T. Shibata, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki: *J. Phys. Chem. B* **110**, 6198 (2006)。
- 8) T. Shibata, N. Sakai, K. Fukuda, Y. Ebina and T. Sasaki: *Mater. Sci. Eng. B* **161**, 12 (2009)。
- 9) T. Shibata, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Kogure and T. Sasaki: *Adv. Mater.* **20**, 231 (2008)。
- 10) K. Fukuda, Y. Ebina, T. Shibata, T. Aizawa, I. Nakai and T. Sasaki: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 202 (2007)。
- 11) M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi and T. Sasaki: *Phys. Rev. B* **73**, 153301 (2006)。
- 12) T. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, K. Kurashima and K. Kosuda: *J. Phys. Chem. C* **112**, 17115 (2008)。
- 13) T. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Kurashima and T. Sasaki: *J. Phys. Chem. C* **113**, 8735 (2009)。
- 14) L. Li, R. Ma, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Takada and T. Sasaki: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8000 (2007)。
- 15) R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi, Y. Bando and T. Sasaki: *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 86 (2007)。
- 16) K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto and Y. Takasu: *J. Solid State Chem.* **182**, 2997 (2009)。
- 17) K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu and W. Sugimoto: *Inorg. Chem.* **49**, 4391 (2010)。

● 著者紹介 ●



福田勝利

信州大学 繊維学部 ナノテク高機能ファイバードレーピング連携センター
E-mail: kfukuda@shinshu-u.ac.jp

専門：ソフト化学、分析化学、遺跡調査
【略歴】

2005年東京理科大学大学院理学研究科博士、2005東京理科大学学振 PD、2006物質・材料研究機構 CREST 研究員、2007信州大学 Nano-FIC 助教、現在に至る。