

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-280977

(P2010-280977A)

(43) 公開日 平成22年12月16日(2010.12.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F 9/24	E 4 K O 1 7
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00	K 4 K O 1 8
	B 2 2 F 1/00	M
	B 2 2 F 9/24	C
	B 2 2 F 9/24	D

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2009-136787 (P2009-136787)
 (22) 出願日 平成21年6月8日(2009.6.8)

(出願人による申告)平成21年度、文部科学省科学技術総合研究委託事業、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号
 (74) 代理人 100090170
 弁理士 横沢 志郎
 (72) 発明者 杉本 涉
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 福田 勝利
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 才田 隆広
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ナノシートの製造方法、および金属ナノシート

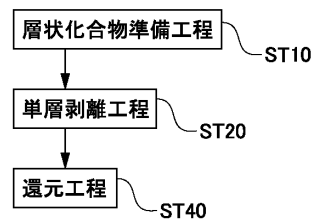
(57) 【要約】

【課題】金属化合物の層状化合物を前駆体として利用することにより各種の金属ナノシートを製造することのできる金属ナノシートの製造方法、およびかかる方法で製造された金属ナノシートを提供すること。

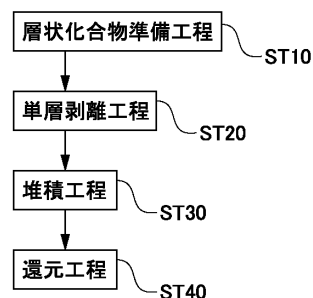
【解決手段】金属ナノシートの製造方法において、金属硫化物、金属酸化物、金属水酸化物、粘土鉱物等の金属化合物が層状に重なる層状化合物を準備する層状化合物準備工程ST10と、金属化合物を還元して層状化合物を前駆体とする金属ナノシートを得る還元工程ST40とを行なう。還元工程ST40では、還元性雰囲気下での焼成処理を行なう。また、単層剥離工程ST20の後、還元工程ST40の前に、金属化合物ナノシートを自己組織化により堆積させて薄膜を得る堆積工程ST30を行い、還元工程ST40では、金属化合物ナノシートの薄膜の状態を金属化合物を還元して金属ナノシートを得る。

【選択図】 図1

(a)



(b)



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも、
金属化合物が層状に重なる層状化合物を準備する層状化合物準備工程と、
前記金属化合物を還元して前記層状化合物を前駆体とする金属ナノシートを得る還元工程と、
を有することを特徴とする金属ナノシートの製造方法。

【請求項 2】

前記還元工程では、前記層状化合物を単層剥離させてなる金属化合物ナノシートの状態、あるいは前記層状化合物の状態、前記金属化合物を還元することを特徴とする請求項 1 に記載の金属ナノシートの製造方法。

10

【請求項 3】

前記層状化合物準備工程を行なった後、前記還元工程の前に、前記層状化合物を単層剥離させて前記金属化合物ナノシートを得る単層剥離工程を行い、
前記還元工程では、当該金属化合物ナノシートの状態で前記金属化合物を還元することを特徴とする請求項 2 に記載の金属ナノシートの製造方法。

【請求項 4】

前記単層剥離工程の後、前記還元工程の前に、前記金属化合物ナノシートを堆積させて薄膜を形成する堆積工程を行い、
前記還元工程では、前記金属化合物ナノシートの薄膜の状態、前記金属化合物を還元することを特徴とする請求項 3 に記載の金属ナノシートの製造方法。

20

【請求項 5】

前記還元工程では、前記層状化合物の状態、前記金属化合物を還元して前記金属ナノシートが複数積層した金属ナノシート構造体を得ることを特徴とする請求項 2 に記載の金属ナノシートの製造方法。

【請求項 6】

前記還元工程の後、前記ナノシート構造体を単層の前記金属ナノシートに単層剥離させる単層剥離工程を行なうことを特徴とする請求項 5 に記載の金属ナノシートの製造方法。

【請求項 7】

前記還元工程では、還元性雰囲気下での焼成処理を行なうことを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか一項に記載の金属ナノシートの製造方法。

30

【請求項 8】

前記還元工程では、還元性溶液を用いた湿式処理を行なうことを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか一項に記載の金属ナノシートの製造方法。

【請求項 9】

前記金属化合物は、金属硫化物、金属酸化物、金属水酸化物、あるいは粘土鉱物であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れか一項に記載の金属ナノシートの製造方法。

【請求項 10】

前駆体として用いた層状化合物を構成する金属化合物の還元生成物であって、
厚さが 1 nm 以下で、シート平面方向における寸法が 30 nm 以上であることを特徴とする金属ナノシート。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属ナノシートの製造方法、および当該製造方法により得られた金属ナノシートに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

ナノシートとは、通常、厚さがナノメートルオーダーであるのに対して、横サイズがその数十倍から数百倍以上という高い異方性を持つ 2 次元物質である。かかるナノシートは

50

、母相の機能性（導電性、半導体的性質、誘電性等）を継承するだけでなく、触媒反応等に必要広い比表面積を有する。また、ナノシートは、一次元の量子サイズ効果を発現する等、際立った物性を示すことがある。さらに、ナノシートは、一度分離させたナノシートを機能性ブロックとして再び3次元的に集積化し、熱力学的には達成できない人工超格子状のナノ構造材料を構築することにより、物性・特性を自在に制御できる可能性を秘めている。それ故、ナノシートについては、これまで分子線ビームエピタキシー等の気相合成技術が主流であった超格子アプローチを液相で展開できるため、製品性能だけでなく合成ルートの視点からも、エネルギー・デバイス分野を中心とした産業界から高い関心を集めている。

【0003】

かかるナノシートの合成方法に関しては、
合成方法（1）：分子、イオン等から成長させる方法
合成方法（2）：層状化合物を単層剥離する方法
が提案されている。

【0004】

これらの合成方法（1）、（2）は、金属化合物のナノシートの合成に向けて検討されてきたものであるが、液相反応を利用して白金や金等といった貴金属のナノシートを製造する技術も提案されている（特許文献1、2参照）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-228450号公報

【特許文献2】特開2008-57023号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記した応用展開のためには、ナノシートのラインナップや拡充は必要不可欠である。特に、既存のナノシートとは全く異なった性状を有するナノシートの誕生は、新たなナノシート材料の応用展開を切り開く鍵となることから、その合成手法を含めて先駆的な探索が重要な課題となっている。

【0007】

しかしながら、金属ナノシートについては、極めて一部の金属について実現されたと報告されているだけで、ナノシートのラインナップや拡充を図るには不十分である。一方、上記の合成方法（2）については、ホスト層の層間に異種イオンや溶媒分子などを挿入させてホスト層を無限膨潤させる必要があるため、従来、ナノシートの出発物質は熱力学的に合成された結晶性の層状化合物（硫化物系、酸化物系、水酸化物系、炭素系）、あるいは自然界に存在する粘土鉱物を前駆体にした金属化合物ナノシートを合成するのに限られており、金属ナノシートを得るための方法としては着目されていないのが現状である。

【0008】

以上の問題点を鑑みて、本発明の課題は、金属化合物の層状化合物を前駆体として利用することにより各種の金属ナノシートを製造することのできる金属ナノシートの製造方法、およびかかる方法で製造された金属ナノシートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本願発明者らは、鋭意研究した結果、原子拡散を抑制しながらホスト層一枚一枚の還元反応を進行させることにより、層状化合物のラメラ構造を大きく壊すことなく、金属ナノシートあるいはその積層体を得ることができることを知見したものである。本発明はこれらの一連の知見に基づいてなされたものであり、厚みが1nm以下で、シート平面方向における寸法が30nm以上の2次元異方性を兼ね備えた金属ナノシート、およびその製造方法を提供するものである。

10

20

30

40

50

【0010】

まず、本発明の金属ナノシートの製造方法は、少なくとも、金属化合物が層状に重なる層状化合物を準備する層状化合物準備工程と、前記金属化合物を還元して前記層状化合物を前駆体とする金属ナノシートを得る還元工程と、を有することを特徴とする。

【0011】

本発明によれば、層状化合物を構成する金属化合物を還元することにより、層状化合物を前駆体とする金属ナノシートを製造するという新たな技術であり、各種の金属ナノシートを製造することができる。従って、触媒や薄膜形成材料、塗膜等といった各種分野への応用を図るのに必要なナノシートのラインナップや拡充を大幅に実現することができる。また、本発明によれば、原子拡散を抑制しながらホスト層一枚一枚の還元反応を進行させることができるため、層状化合物のラメラ構造を大きく壊すことなく、金属ナノシートあるいはその積層体を得ることができる。それ故、既存の金属クラスターサイズに匹敵する1 nm以下の厚みを有し、シート平面方向には30 nm以上、例えば、数 μm のサイズを有する金属ナノシートを実現することができる。

10

【0012】

本発明において、前記還元工程では、例えば、前記層状化合物を単層剥離させてなる金属化合物ナノシートの状態、あるいは前記層状化合物の状態、前記金属化合物を還元して、単層あるいは複層の前記金属ナノシートを得る。

【0013】

本発明において、前者の方法を採用する場合、前記層状化合物準備工程を行なった後、前記還元工程の前に、前記層状化合物を単層剥離させて前記金属化合物ナノシートを得る単層剥離工程を行い、前記還元工程では、当該金属化合物ナノシートの状態で前記金属化合物を還元する。

20

【0014】

この場合、前記単層剥離工程の後、前記還元工程の前に、前記金属化合物ナノシートを堆積させて薄膜を形成する堆積工程を行い、前記還元工程では、前記金属化合物ナノシートの薄膜の状態、前記金属化合物を還元してもよい。

【0015】

本発明において、後者の方法を採用する場合、前記還元工程において、前記層状化合物の状態、前記金属化合物を還元して前記金属ナノシートが複数積層した金属ナノシート構造体を得る。この場合、前記還元工程の後、前記ナノシート構造体を単層の前記金属ナノシートに単層剥離させる単層剥離工程を行なってもよい。

30

【0016】

本発明において、前記還元工程では、還元性雰囲気下での焼成処理を用いることが好ましい。かかる還元性雰囲気は、例えば、水素含有雰囲気等によって実現することができる。

【0017】

本発明において、前記還元工程では、還元性溶液を用いた湿式処理を用いてもよい。かかる還元性溶液は、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)等の溶液によって実現することができる。

40

【0018】

本発明において、前記金属化合物は、例えば、ルテニウム、チタン、ニオブ、バナジウム、マンガン、コバルト、モリブデン等の金属の硫化物、金属酸化物、金属水酸化物である。また、前記金属化合物は、粘土鉱物であってもよい。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、層状化合物を構成する金属化合物を還元することにより、層状化合物を前駆体とする金属ナノシートを製造するという新たな技術であり、各種の金属ナノシートを製造することができる。従って、触媒や薄膜形成材料、塗膜等といった各種分野への応用を図るのに必要なナノシートのラインナップや拡充を大幅に実現することができる。

50

また、本発明によれば、原子拡散を抑制しながらホスト層一枚一枚の還元反応を進行させることができるため、層状化合物のラメラ構造を大きく壊すことなく、金属ナノシートあるいはその積層体を得ることができる。それ故、既存の金属クラスターサイズに匹敵する1 nm以下の厚みを有し、シート平面方向には30 nm以上、例えば、数 μm のサイズを有する金属ナノシートを実現することができる。かかる2次元異方性は、母相の機能性（導電性、半導体的性質、誘電性等）を継承するだけでなく、一次元の量子サイズ効果を発現する等、際立った物性が期待できる。また、本発明を適用した金属ナノシートは、巨大な比表面積を有しているため、触媒としての利用や、薄膜材料やコーティング材としての利用を可能とする。さらに、金属ナノシートは工業的に重要な金属材料として機能性に優れることから、これを用いて作製したナノ構造体は電極や触媒材料等として有用である。

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の実施の形態1に係る金属ナノシートの製造方法を示す工程図である。

【図2】本発明の実施の形態2に係る金属ナノシートの製造方法を示す工程図である。

【図3】本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法において、K型層状酸化ルテニウムを用いた場合の層状化合物準備工程および単層剥離工程の説明図である。

【図4】本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法において、Na型層状酸化ルテニウムを用いた場合の層状化合物準備工程および単層剥離工程の説明図である。

【図5】本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法で行なう酸化ルテニウムナノシートの堆積工程の説明図である。

20

【図6】本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法において、酸化ルテニウムナノシートを堆積させた後の様子をAFMにより観察した様子を示す説明図である。

【図7】本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法において、酸化ルテニウムナノシート(K誘導型)に対して行なう還元工程の説明図である。

【図8】本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法において、酸化ルテニウムナノシート(K誘導型)に還元工程を行なって得た金属ルテニウムナノシートをAFMにより観察した様子を示す説明図である。

【図9】本発明の実施例1の参考例に係る金属ナノシートの製造方法において、酸化ルテニウムナノシート(K誘導型)に焼成を行なった後のX線回折パターンを示す説明図である。

30

【図10】本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法において、酸化ルテニウムナノシート(Na誘導型)に対して行なう還元工程の説明図である。

【図11】本発明の実施例2に係る金属ナノシートの製造方法で行なう還元工程の説明図である。

【図12】本発明の実施例3に係る金属ナノシートの製造方法で行なう還元工程の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。

【0022】

<実施の形態1>

図1は、本発明の実施の形態1に係る金属ナノシートの製造方法を示す工程図であり、図1(a)、(b)は各々、本発明の実施の形態1に係る金属ナノシートの製造方法において、金属化合物を自己組織化等の手段で堆積させる堆積工程を行なわない場合の工程図、および堆積工程を行なう場合の工程図である。

40

【0023】

図1(a)に示すように、本形態の金属ナノシートの製造方法では、少なくとも、金属硫化物、金属酸化物、あるいは金属水酸化物等の金属化合物が層状に重なる層状化合物を準備する層状化合物準備工程ST10と、金属化合物を還元して層状化合物を前駆体とする金属ナノシートを得る還元工程ST40とを行なう。層状化合物としては粘土鉱物を用

50

いてもよい。還元工程 S T 4 0 では、水素含有雰囲気等の還元性雰囲気下での焼成処理や、水素化ホウ素ナトリウム等を含む還元性溶液を用いた湿式処理を用いる。

【 0 0 2 4 】

本形態において、還元工程 S T 4 0 では、金属化合物ナノシートの状態で金属化合物を還元して金属ナノシートを得る。このため、層状化合物準備工程 S T 1 0 を行なった後、還元工程 S T 4 0 の前に、層状化合物を単層剥離させて金属化合物ナノシートを得る単層剥離工程 S T 2 0 を行う。

【 0 0 2 5 】

また、図 1 (b) に示すように、単層剥離工程 S T 2 0 の後、還元工程 S T 4 0 の前に、金属化合物ナノシートを自己組織化的に堆積させて薄膜を形成する堆積工程 S T 3 0 を行い、還元工程 S T 4 0 では、金属化合物ナノシートの薄膜の状態で金属化合物を還元して金属ナノシートを得てもよい。

10

【 0 0 2 6 】

これらいずれの場合でも、単層剥離工程 S T 2 0 では、層状化合物の層間に異種イオンあるいは溶媒分子を挿入して層間を広げる無限膨潤化処理（ソフト化学反応）を利用すればよい。

【 0 0 2 7 】

< 実施の形態 2 >

図 2 は、本発明の実施の形態 2 に係る金属ナノシートの製造方法を示す工程図である。図 2 に示すように、本形態では、実施の形態 1 と同様、少なくとも、金属硫化物、金属酸化物、あるいは金属水酸化物等の金属化合物が層状に重なる層状化合物を準備する層状化合物準備工程 S T 1 0 と、金属化合物を還元して層状化合物を前駆体とする金属ナノシートを得る還元工程 S T 4 0 とを行なう。層状化合物としては粘土鉱物を用いてもよい。還元工程 S T 4 0 では、水素含有雰囲気等の還元性雰囲気下での焼成処理や、水素化ホウ素ナトリウム等を含む還元性溶液を用いた湿式処理を用いる。

20

【 0 0 2 8 】

本形態において、還元工程 S T 4 0 では、層状化合物の状態で金属化合物を還元して金属ナノシートが複数積層した金属ナノシート構造体を得る。このため、本形態では、還元工程 S T 4 0 の後、ナノシート構造体を単層の金属ナノシートに単層剥離させる単層剥離工程 S T 5 0 を行なえば、単層の金属ナノシートを得ることができる。

30

【 0 0 2 9 】

また、単層剥離工程 S T 5 0 を容易に行なうことを目的に、層状化合物準備工程 S T 1 0 の後、還元工程 S T 4 0 の前に、層状化合物の層間に異種イオンあるいは溶媒分子を挿入して層間を広げる無限膨潤化処理を行なうことが好ましい。かかる無限膨潤化処理は、還元工程 S T 4 0 の後に行なってもよく、この場合、超音波処理等を介して金属ナノシート構造体の層間に異種イオンあるいは溶媒分子を挿入して金属ナノシート構造体の層間を広げることになる。

【 実施例 】

【 0 0 3 0 】

< 実施例 1 >

本発明の実施例 1 として、図 1 (b) を参照して説明した実施の形態 1 に係る方法により、酸化ルテニウム（金属化合物）の層状化合物から金属ルテニウムナノシート（金属ナノシート）を製造する方法を説明する。

40

【 0 0 3 1 】

[層状化合物準備工程 S T 1 0 および単層剥離工程 S T 2 0]

図 3 は、本発明の実施例 1 に係る金属ナノシートの製造方法において、K 型層状酸化ルテニウムを用いた場合の層状化合物準備工程 S T 1 0 および単層剥離工程 S T 2 0 の説明図である。図 4 は、本発明の実施例 1 に係る金属ナノシートの製造方法において、Na 型層状酸化ルテニウムを用いた場合の層状化合物準備工程 S T 1 0 および単層剥離工程 S T 2 0 の説明図である。

50

【0032】

図3に示すように、本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法では、K型層状酸化ルテニウム（層状化合物）を用いる。このため、層状化合物準備工程ST10においては、酸化ルテニウムと炭酸カリウムをモル比8：5の割合となるように量り取り、メノウ乳鉢を用いてアセトン中で1時間湿式混合する。次に、錠剤成型器を用いて混合粉末をペレット化した後、ペレットをアルミナボートにのせ、管状炉にてアルゴン流通下で850℃、12時間焼成する。次に、ペレットを粉砕した後、イオン交換蒸留水で洗浄し、上澄み液を取り除く。かかる操作を上澄み液が中性になるまで繰り返したものをK型層状酸化ルテニウム（層状化合物）とする。次に、K型層状酸化ルテニウムに1MのHClを加え、60℃のウォーターバス内で72時間酸処理を行なう。次に、イオン交換蒸留水で洗浄し上澄み液を取り除く。かかる操作を上澄み液が中性になるまで繰り返し、その後得られた粉末をK誘導型の水素型層状酸化ルテニウム（ $H_{0.2}RuO_{2.1} \cdot 0.9H_2O$ ）とする。

10

【0033】

次に、単層剥離工程ST20では、水素型層状酸化ルテニウムに10%TBAOH水溶液を $TBA^+ / H^+ = 5$ 、あるいは $TBA^+ / H^+ = 10$ の比で加えて、10日間振り続けた後、遠心分離(2000 rpm、30 min)により上澄み液を回収したものを酸化ルテニウムナノシート水分散液とする。すなわち、本形態では、水素型層状酸化ルテニウムをエチルアミンで処理することなく、水素型層状酸化ルテニウムのプロトンに直接反応させて、プロトンをテトラブチルアンモニウムイオンに置換し、層状酸化ルテニウムの層間を拡張させることにより、層状酸化ルテニウムを無限膨潤させる（無限膨潤化処理）。その結果、酸化ルテニウムナノシート（金属化合物ナノシート）が単層剥離するので、酸化ルテニウムナノシートを得ることができる。

20

【0034】

（Na型層状酸化ルテニウムを用いた例）

本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法において、Na型層状酸化ルテニウムを用いる場合、図4に示すように、層状化合物準備工程ST10では、まず、Ru、 RuO_2 、 Na_2CO_3 をそれぞれモル比1：3：2で秤量する。次に、Ruと RuO_2 をメノウ乳鉢で粉砕・混合し、その後、 Na_2CO_3 を加えて再度、粉砕・混合を行なう。得られた混合粉末を錠剤成型器を用いてペレット化し、Ar雰囲気下で700℃、1時間仮焼成する。次に、ペレットをグローブボックス内でメノウ乳鉢を用いて粉砕・混合する。得られた粉末を再度、錠剤成型器を用いて粉末をペレット化し、Ar雰囲気下で900℃、12時間本焼成したものをNa型層状酸化ルテニウム（層状化合物）とする。次に、層状酸化ルテニウム（ナトリウム型）に過硫酸ナトリウムを $NaRuO_2 : Na_2S_2O_8 = 1 : 1$ （モル比）となるように加え、1g（ $NaRuO_2 + Na_2S_2O_8$ ）/200mlの割合で水を加えて酸化させる。

30

【0035】

次に、粉末を吸引る過で回収した後、1M塩酸を加え、60℃のウォーターバス内で24時間酸処理をする。その後、イオン交換蒸留水で洗浄し上澄み液を取り除くことで得られた粉末をNa誘導型の水素型層状酸化ルテニウム（ $H_{0.2}RuO_2 \cdot 0.5H_2O$ ）とする。

【0036】

次に、単層剥離工程ST20では、水素型層状酸化ルテニウムに10%TBAOH水溶液を $TBA^+ / H^+ = 1 \sim 10$ の比で加えて、10日間振り続けた後、遠心分離(2000 rpm、30 min)により上澄み液を回収したものを酸化ルテニウムナノシート（金属化合物ナノシート）の水分散液とした（無限膨潤化処理）。

40

【0037】

[自己組織化による堆積工程ST30]

金属化合物ナノシートの堆積方法としては、自己組織化法、ラングミュア-プロジェクト法、電気泳動法等が考案されているが、環境低負荷かつ工業的な観点から容易に単層を取り出すことができるという観点からすると、自己組織化法を採用することが望ましい。図5は、本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法で行なう酸化ルテニウムナノシートの堆積工程ST30の説明図である。図6は、本発明の実施例1に係る金属ナノシ

50

ートの製造方法において、酸化ルテニウムナノシートを堆積させた後の様子を示す説明図であり、図6(a)、(b)は各々、K誘導型の酸化ルテニウムナノシートを堆積させた後の様子をAFM(原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope))により観察した様子を示す説明図、およびNa誘導型の酸化ルテニウムナノシートを堆積させた後の様子をAFMにより観察した様子を示す説明図である。

【0038】

まず、シリコン基板、石英基板、ガラス基板の3種類の基板をHCl/メタノール(30分間)、超純水(30分間)、 H_2SO_4 /メタノール(30分間)に浸漬させた後、超純水で中性になるまで洗浄し、超純水中に基板を保存しておく。

【0039】

次に、上記の基板(シリコン基板、石英基板、ガラス基板)に対して、交互積層法(LB法)により水素型酸化ルテニウムナノシート(K誘導型およびNa誘導型)を自己組織化により堆積させる堆積工程ST30を行なう。

【0040】

本形態では、図5(a)、(b)に示すように、基板をポリカチオン水溶液(両親媒性のカチオン性ポリマーの水溶液)に浸漬して正電荷層を形成した後、超純水で3回に分けて基板を洗浄し、窒素ガンで基板上の水滴を飛ばす。

【0041】

次に、金属化合物ナノシートのコロイド溶液(酸化ルテニウムナノシートの水分散液)に基板を浸漬した後、3回にわけて超純水で洗浄し、しかる後に、窒素ガンで基板上の水滴を飛ばす。

【0042】

その結果、基板には酸化ルテニウムナノシートの単層膜(薄膜)が形成される。酸化ルテニウムナノシート多層膜(薄膜)を作製する場合は、上記の積層作業を繰り返す。

【0043】

より具体的には、ポリカチオンとしてポリビニルアミン14%と、ポリビニルアルコール86%との共重合体(以下PVA共重合(polyvinohol)共重合体という)1wt%水溶液を用いる。まず、表面を親水化した基板(シリコン基板、石英基板、ガラス基板)をPVA共重合体水溶液に10分間浸すことで、基板表面をポリカチオンでコーティングする。

【0044】

次に、アニオン性である酸化ルテニウムナノシートのコロイド溶液に基板を浸すことにより自己組織化的に酸化ルテニウムナノシートを基板上に吸着させ、酸化ルテニウムナノシート単層膜を作製する。かかる方法によれば、ナノシート被覆率が85%以上の条件で基板に酸化ルテニウムナノシートを堆積させることができる。

【0045】

かかる堆積工程ST30において、酸化ルテニウムナノシート(K誘導型)の水分散液の濃度は $0.3g \cdot L^{-1}$ 、pHは11、浸漬時間は20分である。かかる条件によれば、図6(a)に示すように、横サイズがサブミクロンから数ミクロン、厚みが約1.2~1.4 nm程度の酸化ルテニウムナノシートが基板上に単層の薄膜の状態で吸着される。

【0046】

一方、酸化ルテニウムナノシート(Na誘導型)を用いる場合、堆積工程ST30において、酸化ルテニウムナノシート水分散液の濃度は $0.3g \cdot L^{-1}$ 、pHは11、浸漬時間は20分である。かかる条件によれば、図6(b)に示すように、横サイズがサブミクロンから数ミクロン、厚みが約1.2~1.5 nm程度の酸化ルテニウムナノシートが基板上に単層の薄膜の状態で吸着される。

【0047】

このように本形態では、自己組織化反応によって酸化ルテニウムナノシート(アニオン性のナノシート)を吸着させる際、基板表面上に形成される正電荷層がPVA共重合体からなり、かかるPVA共重合体は、カチオン部(NH_2^+)、親水部(OH)および疎水部($-CH_2-CH_2-$)を備えた両親媒性である。このため、石英基板表面やガラス基板表

10

20

30

40

50

面等といった親水性表面にナノシートとポリマーとの複合薄膜を形成することができる。また、PET (Polyethylene terephthalate) 基板表面やPE (Polyethylene) フィルム表面等といった疎水性表面にもナノシートとポリマーとの複合薄膜を形成することができる。さらに、カチオン部、親水部および疎水部を備えた共重合体ポリマー (PVA共重合体) を用いたため、カチオン部、親水部および疎水部の割合を変えれば、正電荷層の電荷密度を調整することができる。

【0048】

[還元工程ST40]

図7は、本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法において、酸化ルテニウムナノシート (K誘導型) に対して行なう還元工程ST40の説明図であり、図7(a)、(b)は各々、還元工程前の酸化ルテニウムナノシートのX線回折パターンを示す説明図、および酸化ルテニウムナノシートに各種温度で還元工程を行なった後のX線回折パターンを示す説明図である。図8は、本発明の実施例1に係る金属ナノシートの製造方法において、酸化ルテニウムナノシート (K誘導型) に還元工程を行なって得た金属ルテニウムナノシートをAFMにより観察した様子を示す説明図であり、図8(a)、(b)は、基板上に形成された金属ルテニウムナノシートの5 μ m角の部分を観察した様子を示す説明図、および3 μ m角の部分を観察した様子を示す説明図である。

10

【0049】

なお、図9は、本発明の実施例1の参考例に係る金属ナノシートの製造方法において、酸化ルテニウムナノシート (K誘導型) に焼成を行なった後のX線回折パターンを示す説明図であり、図9(a)、(b)各々は、酸化ルテニウムナノシートを酸素含有雰囲気下で焼成したときの説明図、および酸化ルテニウムナノシートを不活性雰囲気下で焼成したときの説明図である。

20

【0050】

まず、未焼成の酸化ルテニウムナノシート (K誘導型) の単層膜のin-plane回折パターン (図7(a)参照) は、2次元斜格子で帰属することができた。格子定数をリファインしたところ、 $a = 0.5610(8)$ nm、 $b = 0.5121(6)$ nm、 $\gamma = 109.4(2)^\circ$ となった。

【0051】

次に、酸化ルテニウムナノシートの単層膜を、5 $^\circ$ /minの昇温速度でそれぞれ200、300、400、500、600、700、800、900 $^\circ$ Cまで加熱し、到達した温度で2時間保持した後、自然冷却した。その際、還元雰囲気下 (実施例)、酸素含有雰囲気下 (参考例)、不活性雰囲気下 (参考例) で焼成を行なった。

30

【0052】

(還元雰囲気下での焼成 / 実施例)

まず、還元雰囲気としての水素ガスフロー下で酸化ルテニウムナノシート (K誘導型) の単層膜を焼成したところ、図7(b)に示すように、200 $^\circ$ Cではナノシートの回折線が消失し、ブロードな2本のピークが検出された。これらの2本のピークはそれぞれ金属ルテニウム (六方晶 $a = 0.27$ nm) の(100)と(110)に帰属できることから、基板に対してa軸が水平方向に配向している、つまり基板に対してc軸が垂直配向した金属ルテニウムが生成していることが示唆された。

40

【0053】

さらに加熱温度を上げると、c軸配向した金属ルテニウムの回折線が強くなっており、結晶性が良くなっていることが示された。このとき、(101)の回折線が検出されるようになり、多結晶成分の金属ルテニウムもわずかに生成していることがわかった。

【0054】

また、図8(a)、(b)に示した200 $^\circ$ Cで金属化した薄膜のAFMによる形状像から、元のナノシートの内部で小さなシート状物質が生成していることがわかった。同観察像から50 nm以下のシートサイズと約0.8 nmの厚みを持った金属ルテニウムナノ結晶 (金属ルテニウムナノシート) であることがわかった。この観測された厚みは、従来知られている種々の酸化物ナノシートのそれと比べ非常に薄く、酸素をリリースし金属化を反映したもの

50

と解釈することができる。

【 0 0 5 5 】

また、小さな異方性ナノ結晶が生成する理由として、 $a = 0.5610(8)$ nm、 $b = 0.5121(6)$ nm、 $\gamma = 109.4(2)^\circ$ の 2 次元格子定数を有する酸化ルテニウムナノシートから、 $a = 0.27$ nm の六方格子を持つ c 軸配向の金属ルテニウムが生成する際、激しいシートサイズの収縮・破断を伴うためであると考えられる。

【 0 0 5 6 】

(酸素含有雰囲気下での焼成 / 参考例)

これに対して、空気フロー下で酸化ルテニウムナノシート (K 誘導型) の単層膜を焼成したところ、図 9 (a) に示すように、200 °C までは変化が見られなかったが、300 °C で加熱したところナノシートの回折線に加え多結晶のルチル型 RuO_2 に帰属される回折線が観測された。このルチル型 RuO_2 の回折線の強度は、加熱温度 (700 °C) の上昇に伴って大きくなり、ナノシートの回折線は消失した。さらに、800 °C 以上加熱したところ、ルチル型 RuO_2 の回折線が極端に弱くなり、900 °C まで至ると完全に回折線が消失した。これは大気下で酸化されることによって揮発性の RuO_4 が生成したものと考えることができる。この結果から、大気下の焼成過程ではナノシートが一度多結晶のルチル型 RuO_2 に相転移し、その後 RuO_2 が酸化され揮発性の RuO_4 が生成することが示唆された。

【 0 0 5 7 】

(不活性雰囲気下での焼成 / 参考例)

また、不活性雰囲気としてのアルゴンガスフロー下で酸化ルテニウムナノシート (K 誘導型) の単層膜を焼成したところ、図 9 (b) に示すように、200 °C までは変化が見られなかったが、300 °C で加熱したところナノシートの回折線がほとんど消失した。さらに 400 °C 以上加熱すると多結晶のルチル型 RuO_2 に帰属される回折線が観測され、温度が 800 °C に至るまで強度が増加した。加熱温度が 900 °C になると、多結晶の金属ルテニウムに帰属される回折パターンが観測された。つまり、ナノシートが一度多結晶のルチル型 RuO_2 に相転移し、その後 RuO_2 が還元され多結晶の金属ルテニウムが生成することがわかった。

【 0 0 5 8 】

[実施例 1 の主な効果]

以上説明したように、実施例 1 での酸化ルテニウムナノシートの還元温度は、不活性雰囲気の場合の 900 °C と比べて非常に低く、生成した金属ルテニウムが c 軸配向している点において興味深い。原子が 2 次元に束縛された酸化チタンナノシート単層膜では、大気下の加熱において 800 °C まで構造を保つという安定性を有し、さらに 900 °C 以上の加熱で c 軸配向アナターゼを生成するという特異な結晶成長を示すことが知られている。これは原子の熱による拡散によって説明されている。

【 0 0 5 9 】

かかるケースと比べると、酸化ルテニウムナノシートはいずれの雰囲気においても構造変化を起こす温度は 200 °C ~ 300 °C と極端に低いため、原子の熱による拡散は少ないものと捉えることができる。そのため、少なからず起きる酸素のリリースによるシートサイズの収縮・破断によっても、大きく原子が動くことなく元のシート構造あるいは層状構造を反映した金属ナノシートが生成するものと考えられる。同時に、これは同じ元素種の出発物質でもその 2 次元構造の違いによって、生成する金属ナノシートの横サイズを変えられることを示している。

【 0 0 6 0 】

なお、本例では、酸化ルテニウムに対して低温還元焼成を行なったが、ケミカルな還元剤を用いたソフトな条件下で酸化物、水酸化物、硫化物等のナノシートを金属化することで、トポタクティックな反応を誘発し、新しい金属ナノシートを生み出すことができると考えられる。また、水酸化物でしか作れないナノシートを金属化して金属ナノシートを製造した後、金属ナノシートを再酸化すれば、新しい酸化物ナノシートの合成が可能となる。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

[酸化ルテニウムナノシート (N a 誘導型) に対する還元工程 S T 4 0]

図 1 0 は、本発明の実施例 1 に係る金属ナノシートの製造方法において酸化ルテニウムナノシート (N a 誘導型) に対して行なう還元工程の説明図であり、図 1 0 (a)、(b)、(c) は各々、還元工程前の酸化ルテニウムの X 線回折パターンを示す説明図、酸化ルテニウムに還元工程を行なって得た金属ルテニウムナノシートの $5 \mu\text{m}$ 角の部分を A F M により観察した様子を示す説明図、および $3 \mu\text{m}$ 角の部分を A F M により観察した様子を示す説明図である。

【 0 0 6 2 】

上記実施例では、K 誘導型の酸化ルテニウムナノシートに対する還元工程 S T 4 0 を説明したが、N a 誘導型の酸化ルテニウムナノシートに対して還元工程 S T 4 0 を行なった場合でも、略同様な結果を得ることができる。N a 誘導型の酸化ルテニウムナノシートの単層膜を焼成するにあたっては、水素ガス雰囲気下で $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度でそれぞれ 200、300、400、500、600、700、800、900 まで加熱し、到達した温度で 2 時間保持した後自然冷却した。

10

【 0 0 6 3 】

まず、未焼成の酸化ルテニウムナノシート (N a 誘導型) の単層膜の in-plane 回折パターンは、図 1 0 (a) に示すとおりであり、2 次元六方格子で帰属することができた。格子定数をリファインしたところ、 $a = 0.2929(6) \text{ nm}$ となった。これを還元雰囲気となる水素ガスフロー下で焼成し、AFM 観察を行った結果を図 1 0 (b)、(c) に示す。

【 0 0 6 4 】

図 1 0 (b)、(c) に示すように、焼成後、元のナノシートの外形を保った厚み 0.8 nm 程度の金属ルテニウムナノシートが形成されていることが示唆される。この厚さの減少は、K 誘導型の酸化ルテニウムナノシートの単層膜を加熱した際にも観測されており、還元によって酸素がリリースされたものと考えられることができる。

20

【 0 0 6 5 】

ここで、K 誘導型の酸化ルテニウムナノシートの単層膜から出発した場合と比べて、N a 誘導型の酸化ルテニウムナノシートの単層膜から出発した場合には、ナノシート内での顕著な収縮・破断が見られていない。これは、N a 誘導型の酸化ルテニウムナノシートの 2 次元六方格子が、金属ルテニウムの a 軸の格子定数 ($a = 0.27 \text{ nm}$) と比較的近いため、トポクティックなメタル化 (μm の金属ナノシートの生成) が引き起こされたものと考えられることができる。

30

【 0 0 6 6 】

< 実施例 2 >

図 1 1 を参照しながら、本発明の実施例 2 として、図 1 (a) を参照して説明した実施の形態 1 に係る方法により、金属ルテニウムナノシート (金属ナノシート) を製造する方法を説明する。図 1 1 は、本発明の実施例 2 に係る金属ナノシートの製造方法で行なう還元工程の説明図であり、図 1 1 (a)、(b) は各々、還元工程後の金属ルテニウムナノシートの X 線回折パターンを示す説明図、金属ルテニウムナノシートを A F M により観察した様子を示す説明図である。なお、本例でも、層状化合物準備工程 S T 1 0 および単層剥離工程 S T 2 0 については実施例 1 と同様であるため、それらの説明を省略する。

40

【 0 0 6 7 】

本例では、K 誘導型の酸化ルテニウムナノシートのコロイド溶液をガラス上に滴下し乾燥することにより、酸化ルテニウムナノシートが基板上に複数層、累積した配向性の酸化ルテニウムナノシート再積層体薄膜を作製した。これを還元雰囲気となる水素ガスフロー下で 200 焼成したところ、金属光沢を有する薄膜試料が生成した (還元工程 S T 4 0) 。

【 0 0 6 8 】

図 1 1 (a) に示す焼成後の薄膜試料の XRD パターンには、基板として用いたガラスの八口と、 42° 付近に一本のピークが観測された。 42° のピークは金属ルテニウムの (0 0 2) に相当することから、基板法線方向に c 軸が配向していることが示唆された。この c 軸配

50

向の金属ルテニウム薄膜試料のSEM観察を行ったところ、図11(b)に示すように、ナノスケールの厚みの板状物質(金属ルテニウムシート)が多数観測された。前述の通りSEM観察からでは生成した金属ルテニウム板一枚の正確な厚みを見積もることは困難であるが、観察視野から直接見積もるとおよそ数十nm程度の厚みであった。

【0069】

以上、これらの結果から、酸化ルテニウムナノシートのコロイド溶液をガラス上に滴下し乾燥して得た酸化ルテニウムナノシートも、低温で還元させた場合、層状に連なった配向性の金属ルテニウムシートとなることが明らかとなった。

【0070】

<実施例3>

図12を参照しながら、本発明の実施例3として、図2を参照して説明した実施の形態2に係る方法により、金属ルテニウムナノシート(金属ナノシート)を製造する方法を説明する。図12は、本発明の実施例3に係る金属ナノシートの製造方法で行なう還元工程の説明図であり、図12(a)、(b)は各々、還元工程後の層状化合物(層状酸化ルテニウム)のX線回折パターンを示す説明図、および層状化合物に還元工程を行なって得た金属ルテニウムナノシート構造体をAFMにより観察した様子を示す説明図である。なお、本例でも、層状化合物準備工程ST10については実施例1と同様であるため、それらの説明を省略する。

【0071】

本例では、還元雰囲気となる水素ガスフロー下で水素型酸化ルテニウムナノシート(K誘導型)の層状化合物を、還元雰囲気となる水素ガスフロー下で200℃焼成する(還元工程ST40)。その結果、金属光沢を有する粉体試料が生成した。図12(a)に示した焼成後の試料のXRDパターンは金属ルテニウムの単相で帰属された。

【0072】

この粉体のSEM観察を行ったところ(図12(b)参照)、元の層状構造を反映した板状ルテニウム(金属ルテニウムナノシート構造体)が観測された。SEM観察から、金属ルテニウムナノシート構造体はおよそ数十nmから数百nm程度の厚みであることが示唆された。

【0073】

これらの結果から水素型酸化ルテニウムナノシート(K誘導型)の層状化合物を200℃程度の低温で還元することでも、層状に連なった金属ルテニウムシートが得られることが明らかとなった。

【0074】

また、金属ルテニウムナノシート構造体については液中で超音波を印加すれば、金属ルテニウムナノシート構造体の各層に水分子(溶媒分子)が挿入される結果、金属ルテニウムナノシート構造体からは単層のルテニウムナノシートが製造されることになる(単層剥離工程ST50)。

【0075】

(他の実施例)

上記実施例では、金属化合物ナノシートとして酸化ルテニウムナノシートを用いて、金属ルテニウムナノシートを得る場合を説明したが、チタン酸化物、ニオブ酸化物、バナジウム酸化物、マンガン酸化物、コバルト酸化物、モリブデン酸化物等の他の金属酸化物ナノシートから金属ナノシートを得るのに本発明を適用してもよい。また、金属酸化物ナノシートに限らず、金属硫化物や金属水酸化物等の金属化合物の層状化合物から金属ナノシートを得るのに本発明を適用してもよく、さらには、粘土鉱物からなる層状化合物から金属ナノシートを得るのに本発明を適用してもよい。

【符号の説明】

【0076】

ST10 層状化合物準備工程

ST20、ST50 単層剥離工程

10

20

30

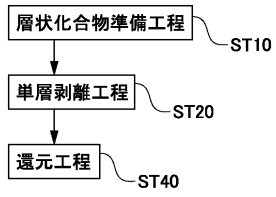
40

50

S T 3 0 堆積工程
S T 4 0 還元工程

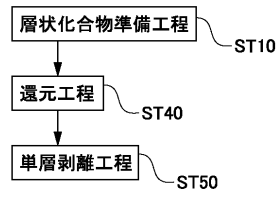
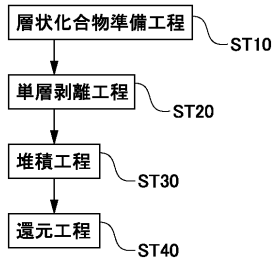
【 図 1 】

(a)



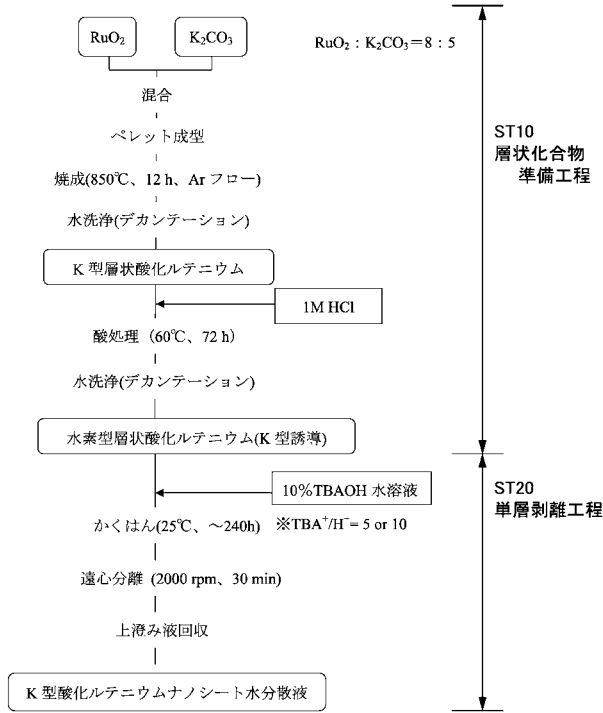
【 図 2 】

(b)



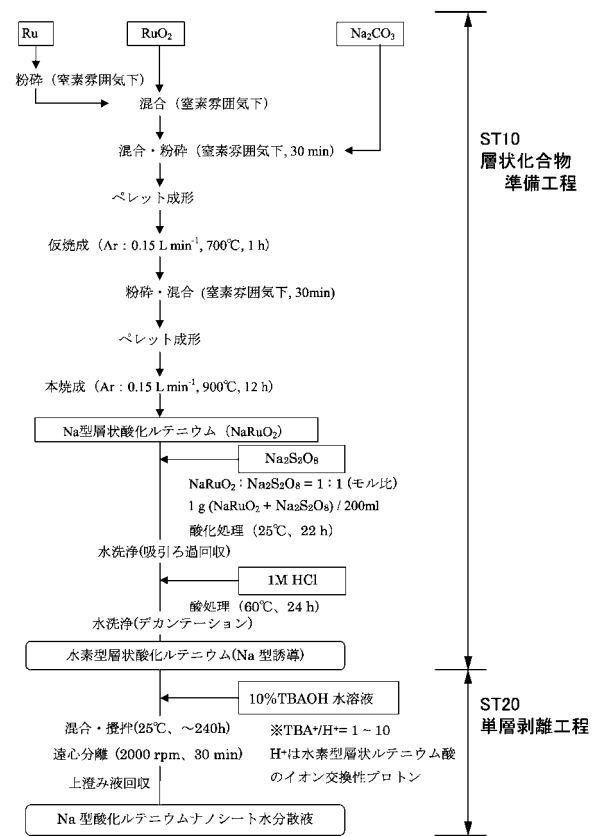
【 図 3 】

K 型酸化ルテニウムナノシートの合成

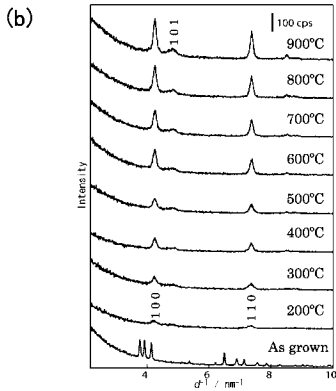
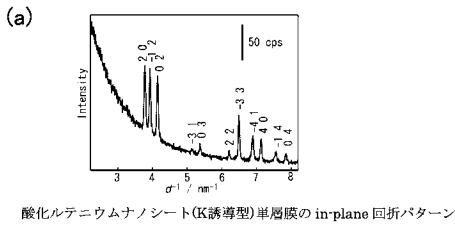


【 図 4 】

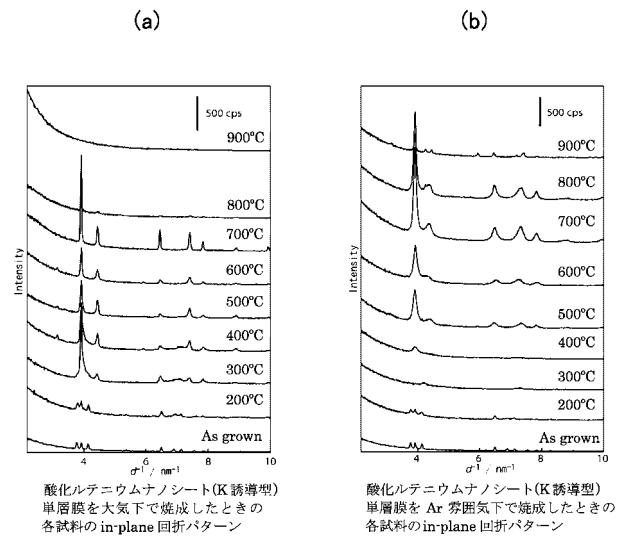
Na 型酸化ルテニウムナノシートの合成



【 図 7 】

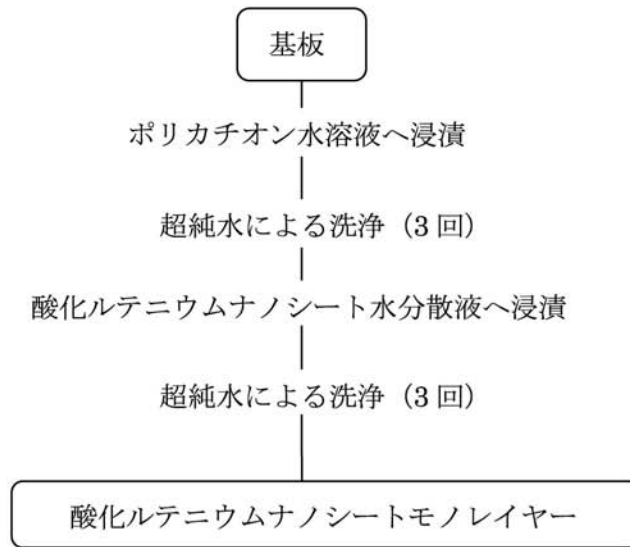


【 図 9 】

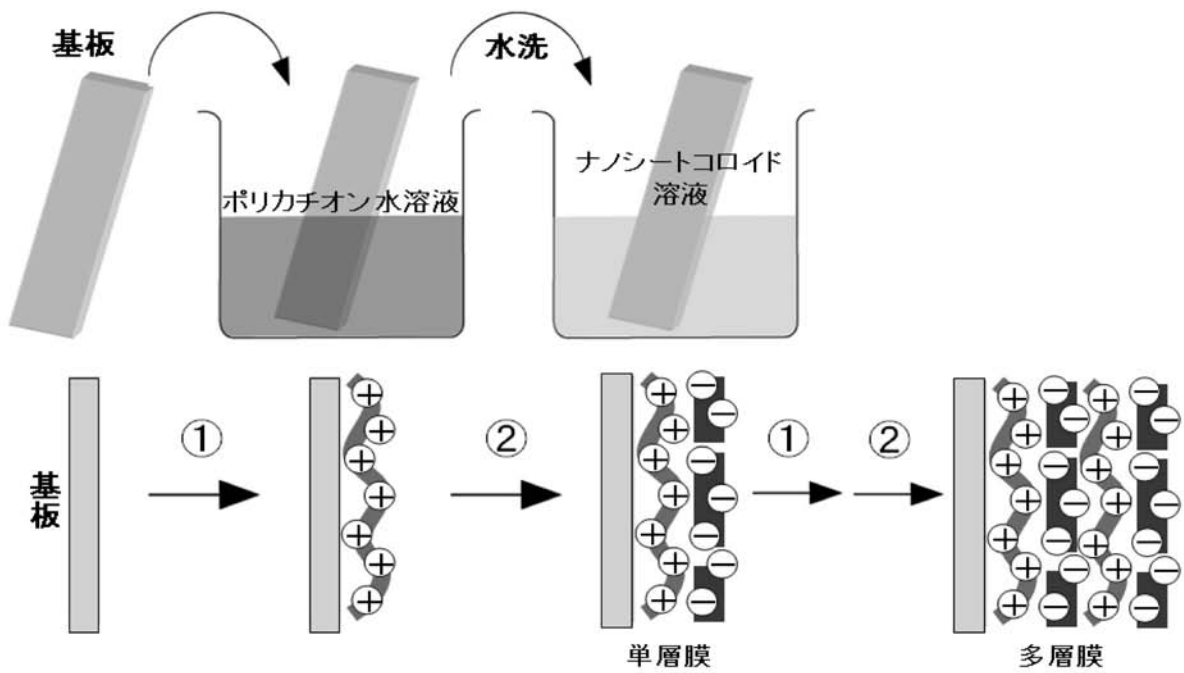


【 図 5 】

(a)

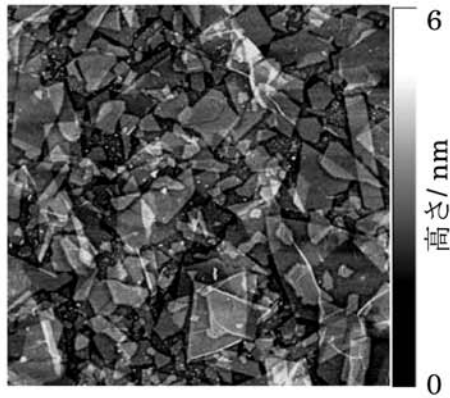


(b)

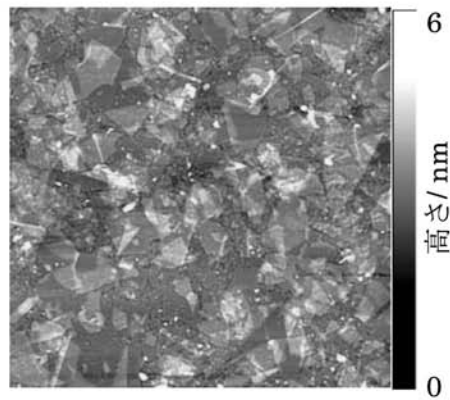


【 図 6 】

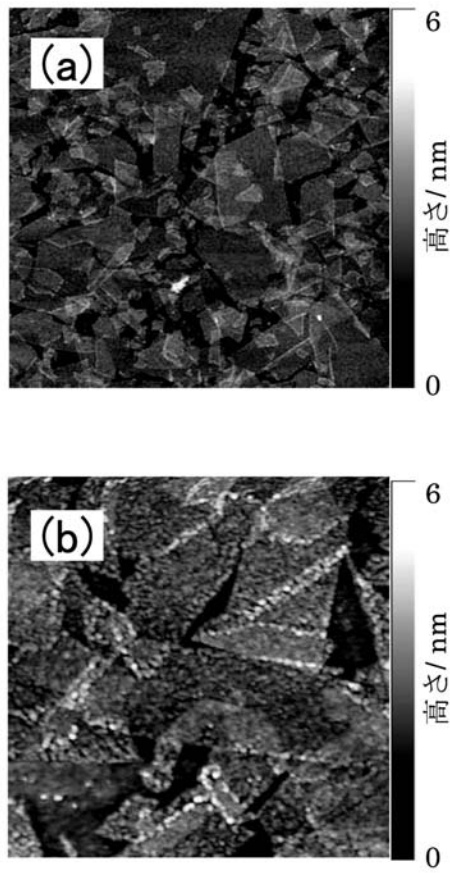
(a)

as-prepared K誘導型ナノシート単層膜の $5\mu\text{m}$ 角 AFM 像

(b)

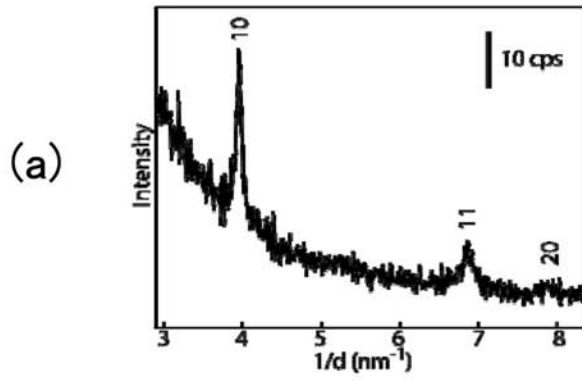
as-prepared Na 誘導型ナノシート単層膜の $5\mu\text{m}$ 角 AFM 像

【 図 8 】

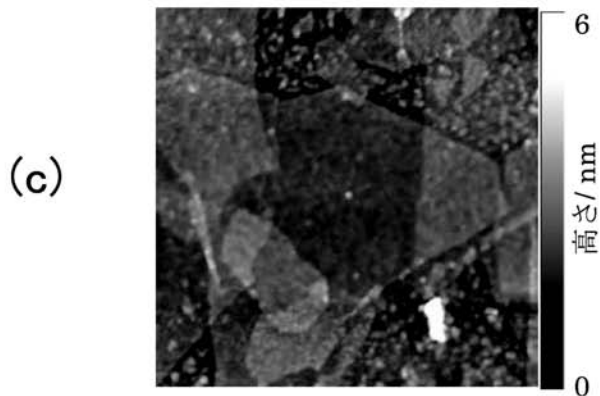
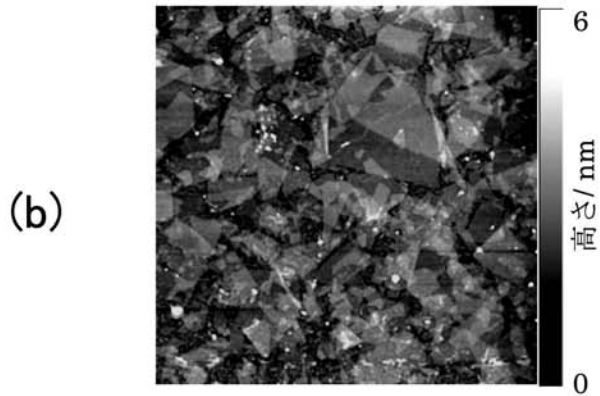


水素雰囲気下 200°C加熱後の K 誘導型 ナノシート単層膜の
(a) 5 μm 角、(b) 3 μm 角 AFM 像

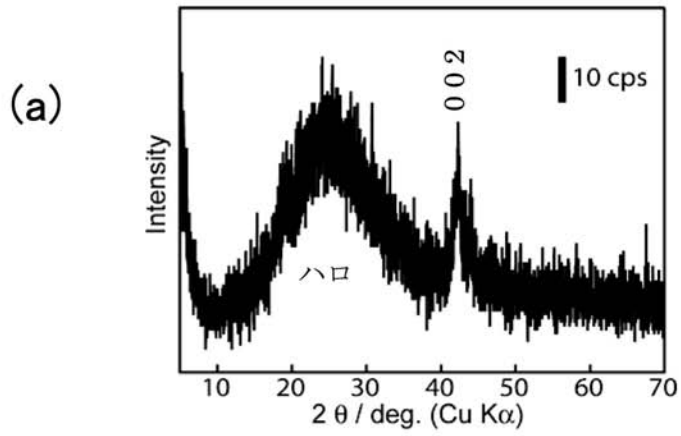
【 図 1 0 】



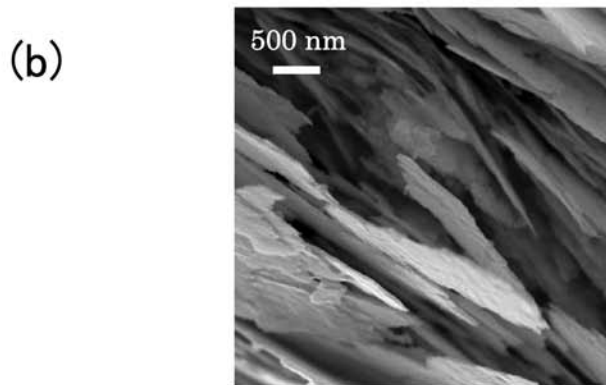
酸化ルテニウムナノシート(Na誘導型)単層膜の in-plane 回折パターン

水素雰囲気下 200°C加熱後のNa誘導型ナノシート単層膜の
(b) 5 μm 角、(c) 3 μm 角 AFM 像

【 図 1 1 】

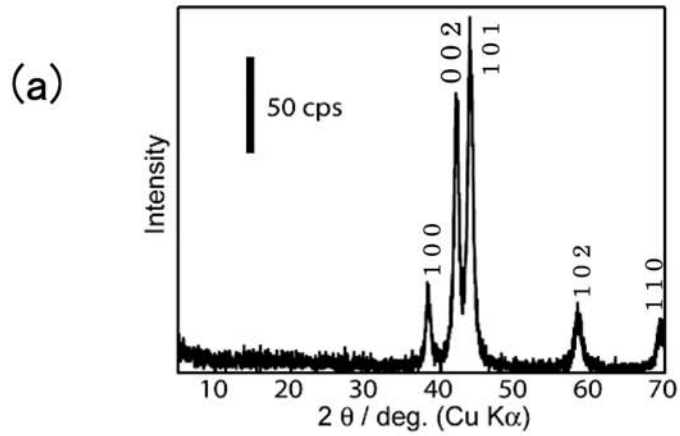


ナノシート再積層体を水素雰囲気下で
200°C加熱した薄膜試料のXRDパターン

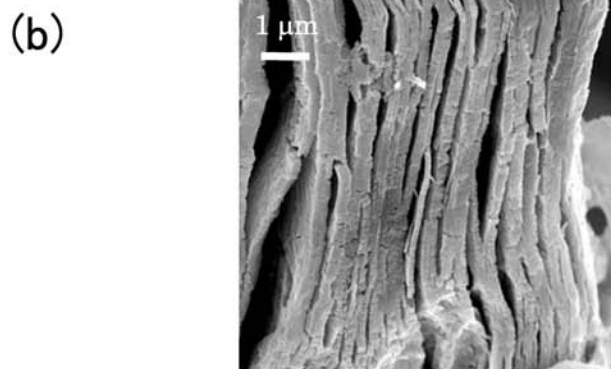


ナノシート再積層体を水素雰囲気下で
200°C加熱した試料のSEM像

【 図 1 2 】



水素型酸化ルテニウムの層状化合物を水素雰囲気下で
200℃加熱した粉末試料のXRDパターン



水素型酸化ルテニウムの層状化合物を水素雰囲気下で
200℃加熱した試料のSEM像

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 久登

長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内

(72)発明者 高須 芳雄

長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内

Fターム(参考) 4K017 AA03 BA02 BA03 BA07 BA10 CA08 DA09 EJ01

4K018 BA01 BA03 BA04 BB05 BD10