

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 光機能自己組織化ナノ構造材料の創製

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

佐々木 高義 ((独)物質・材料研究機構ナノスケール物質センター センター長)

主たる共同研究者

小暮 敏博 (東京大学大学院理学系研究科 准教授)

福島 喜章 ((株)豊田中央研究所 シニアフェロー)

3. 研究内容及び成果

本研究は、層状ホスト化合物を単層剥離して得られる無機ナノシートをキーマテリアルに位置づけ、これをビルディングブロックとして高機能光触媒膜や電子デバイス、エネルギー変換材料などエネルギーの高度利用に役立つ新材料、新技術の開発を目標として推進したもので、得られた主な成果は以下の通りである。

新規ナノシートの探索・創製に関する研究

様々な層状ホスト化合物を合成し、その層間に嵩高いゲストを挿入して単層剥離することにより15種類以上の新しい酸化物ならびに水酸化物ナノシートの合成に成功した。その中でも特記すべき重要なナノシートとして、酸化チタンならびに酸化マンガンナノシートが挙げられる。前者はワイドギャップ半導体的性質を、後者は Mn^{3+}/Mn^{4+} 対に基づくレドックス活性を示すことから、本研究で目標とした光触媒膜やエネルギー変換材料の開発に重要な役割を果たした。酸化チタンナノシートは本チームによって本研究開始時にすでに合成が報告されていたが、単結晶サンプルの剥離による数十マイクロン角(従来に比べて約100倍)への大型化やTiサイトへのCo, Feの導入を行い、優れた誘電機能や磁氣的機能への展開につなげた。

また層状コバルト酸化物 $-Na_{0.7}CoO_2$ の剥離を試みた中で、新超伝導体の発見という大きな成果が得られた。すなわち剥離を促進させるために水分子を層間に導入したところ、層間距離が約2倍に増大した相が生成し、これが4.7Kで超伝導を示すことをセレンディピティックに見いだした。本化合物はコバルト酸化物として初の超伝導体であり、銅酸化物超伝導体との対比などの観点から、超伝導研究分野に非常に大きなインパクトを与えた。

ナノシートの基本特性の解明に関する研究

ナノシートを集積化して機能化を図るためには、パーツとなるナノシート自身の特性を正確に把握する必要がある。様々な測定技術を駆使して、物性、構造の詳細な解明に努めた。酸化チタンならびに酸化マンガンナノシートについては光電気化学測定、第一原理計算などを通じてバンドギャップ、フラットバンド電位を定量的に決定した。この知見はエネルギー変換機能を設計する上で重要な指標となった。その他酸化マンガンナノシートが可視光照射により光電流を生成することや、酸化チタンナノシートが孤立した状態では800 という高温まで安定に存在することなど、バルク物質の挙動とは大きく異なる物性、現象を示すことを見いだした。これはナノシートが極薄2次元結晶であることに由来しているものであり、ナノシートという物質系によって導かれた「2次元ナノ状態」の新規性、重要性を認識させる結果となった。

ナノシートの集積化技術の開発に関する研究

ナノシートが電荷を帯びたコロイドとして液媒体中に分散して得られることを利用して、静電的自己組織化法、ラングミュア・プロジェクト膜(LB膜)法、電気泳動法、スピコート法などの様々なウェットプロセスを用いて、ナノシートを累積する技術の開発を目指した。特に静電的自己組織化法とLB膜法ナノレベルではナノシートのレイヤーバイレイヤー累積が可能であることを確認するとともに、超音波処理を組み合わせるなどの工夫を行うことで、気相プロセスによって得られる人工格子薄膜に劣らない極めて高い構造秩序を有する多層膜を1ナノメートルの

厚さ精度で構築する技術を確立した。

また有機高分子や界面活性剤分子をバインダー的に用いるだけでなく、累積条件の詳細な調整によって、各種金属錯体、クラスター、反対電荷を帯びたナノシートなどをナノシートと組み合わせて累積する技術も開発した。これによって多彩なナノ構造のデザインが可能となり、ナノシートと有機物を用いた累積では達成できない機能性(色素増感、ナノ細孔構築など)を付与することが可能となった。

ナノシート構造材料の創製と機能開発に関する研究

上記3つの研究項目で得られた結果に基づいて、ナノシートをビルディングブロックとする様々なナノ構造材料を創製し、機能開発を行った。

高機能光触媒膜の開発を目指した研究では、酸化チタンナノシートを累積した薄膜を加熱することによってアナターゼナノ結晶が緻密に密集したアナターゼナノ薄膜を合成した。得られた薄膜は非常に高い光誘起親水化特性を示し、雨水・散水によって汚れが簡単に落ちるセルフクリーニング機能に優れていることを明らかにした。本薄膜は表面が平滑で汚れが付着しにくいこと、硬く耐摩耗性に優れているなどの従来の光触媒コーティング膜にはない利点もあわせ持っており、これを活かして車両の窓への応用を目指した検討が進んでいる。

エネルギー変換機能に関しては、酸化チタンや酸化ニオブナノシートとポルフィリン、ルテニウム金属錯体を複合化した薄膜を構築し、変換効率35%を超える色素増感型光電変換機能を達成できることを確認した。また電子供与体と受容体を分別配置した酸化チタンナノシートの積層膜とシリカ系細孔材料の複合膜に光照射を行うと、天然の光合成系をしのぐ長寿命電荷分離が実現できることを明らかにした。これらは本研究で開発した上記ナノシート累積技術を活用して、ナノシートと光機能性錯体などをナノレベルで精密に配列させた結果、達成された成果である。

また電子的・磁氣的デバイスへの応用を目指した検討でも将来の新技术として発展が期待できるいくつかのシーズ的成果が得られた。まず酸化チタンナノシートの高品位累積膜が約125の比誘電率と極めて低いリーク電流特性(1 V印加時で 10^{-6} A cm^{-2} 以下)を示すことを見いだした。このような優れた誘電性、絶縁性はナノシートそのものの能力に加えて、本研究で開発したウェットプロセスによる精密累積技術によりクリーンな電極界面と高い構造秩序が実現できたためであり、現在開発が急がれているナノレベルの厚みでも機能するhigh-k材料として有望であると言える。またCoやFeでサイトの一部を置換した酸化チタンナノシートの薄膜が300 nm付近の紫外光に応答して 10^4 deg cm^{-1} 前後の高い磁気光学効果を示すことを明らかにした。将来の大容量・高速のデータ記憶、通信技術のためには、現在の赤外～可視光で動作する磁気光学材料にかわって、短波長の光で動作する材料が求められており、本材料はその候補として有望と考えられる。さらにCoとFeが置換した2種類のナノシートを様々な順番でヘテロ累積すると特性が大きく増強されることも見いだしており、ナノシートを基本ブロックとした超格子エンジニアリングによる機能デザインの可能性を示す結果として大変貴重と考えられる。また酸化チタンや酸化ニオブナノシート膜が湿度に応答した電気伝導や、粘土鉱物との複合膜がダイオード特性を持つことを明らかにした。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

ナノシートはナノチューブ、ナノ粒子などと並ぶナノスケール物質の一つと位置づけられる。本研究はナノチューブなどと比べて研究の進展・蓄積が遅れていたナノシートに関する初の総合的な研究であり、学術、応用展開の両面において多くの成果が得られおり、高く評価できる。その成果は原著論文203件(すべて国際誌)、総説・解説63件(国際1/国内62)、招待講演80件(国際30/国内50)、口頭(ポスター含)386件(国際141/国内245)を通じて発表された。また特許は、国内35件、海外4件が出願され、光触媒コーティング膜関連技術、ナノシートの誘電体ナノ薄膜、磁気光学薄膜については民間企業との間で実用化に向けた共同研究に進展しており、大いに評価できる。以下に特筆すべきものを挙げる。

まず層状コバルト酸化物超伝導体の発見は、Natureに掲載後、約5年を経過したが、すでに600回を超える被引用回数を得ていること、Nature Materialsなど著名なジャーナルで特集記事が組まれたこと、複数の国際、国内学会で本化合物に関するセッションが組まれたことなどから明らかなように、非常に大きなインパクトを与えたと評価できる。本化合物の物性論的研究を通じて銅酸化物超伝導体との類似点、相違点に関する検討が行われ、酸化物の超伝導の物理に関する理解を深化させる上で多大な貢献を果たしつつあると言えよう。

また本研究で新たに合成された各種ナノシートとその物性解明の中で見いだされた新しい特性、現象についてはJ. Am. Chem. Soc.など著名な国際誌に多数掲載され、高い関心が寄せられている。ナノシートをナノスケール物質の一員と認識させる契機となった。特に酸化チタンナノシートにおいて優れた誘電機能や磁気特性が発現することを明らかにしたことは、ナノシートの新しい研究フロントを開拓した意味合いがあり、その功績は大きい。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究により様々な組成、構造を持つナノシートが新たに合成され、その物性解明の中でナノシートに独特の「2次元ナノ状態」に基づいた興味深い特性、現象の発見に到った。ナノシートの物質としての研究はまだ端緒にすぎたばかりとも言えることができ、今後新現象、特性のさらなる発掘につながる可能性が高く、さらなる拡がり期待される。

またナノシートの精密累積技術は、現在のナノテクノロジーの花形技術であるMBEなどの気相製膜技術で行われている結晶格子レベルからの材料の人工的構築に匹敵する新しいナノ構造設計技術を開拓したと言え、いわばウェットプロセス・ナノテクノロジーともいえるべき新しいものづくりツールとして発展する可能性を秘めていると期待される。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

本研究は物質探索的な側面を濃厚に含んでおり、手付かずの部分が多かったナノシートに関して様々な観点から研究を行っていく過程で、予期していなかった物質、特性、現象の発見につながった。上記の通り層状コバルト酸化物超伝導体はまさにこのような過程でセレンディピティックに発見されたものである。その超伝導性の発現メカニズムに関する考察(CoO_2 層内に電子、スピンの閉じ込められたことによる効果)が、極薄2次元結晶であるナノシートの電子・磁氣的機能へ目を向けさせることになり、誘電機能や磁気光学特性の開拓につながっており、チャンスを大きな成果に育てた研究手腕は高く評価でき、このような経過は基礎研究が展開する一つの好例と捉えられるものであろう。

受賞については、主なものとして佐々木高義、第36回市村学術賞貢献賞、「無機ナノシートの創製とその応用」、高田和典、櫻井裕也、第9回超伝導科学技術賞、「水和コバルト酸化物超伝導の発見」、高田和典、櫻井裕也、平成18年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 研究部門、「ソフト化学による水和コバルト酸化物超伝導体の研究」、佐々木高義、第60回日本セラミックス協会賞 学術賞、「ソフト化学手法を用いた層状化合物からの新物質、材料の創製」があげられる。