

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」

平成14年度採択研究代表者

佐々木 高義

((独) 物質・材料研究機構 物質研究所 ディレクター)

「光機能自己組織化ナノ構造材料の創製」

1. 研究実施の概要

本研究では、層状化合物を単層にまで剥離することにより得られる酸化チタン等の機能性酸化物ナノシートを構築単位に用いて、ナノレベルで組成、構造、界面が精密に制御されたナノ構造材料を構築する技術を確立し、これを基盤として光エネルギー変換材料、高機能光触媒薄膜、省エネルギー電子デバイス、水分解光触媒システムなどの創製を目指している。15年度は前年度に見いだした層状コバルト酸化物超伝導体について化学、物理の両面からその本質解明に取り組み、Unconventional超伝導体であるなど本物質の特異性を明らかにした。また酸化チタンナノシートの光電気化学特性、電気伝導性測定を行ってバンドギャップ、フラットバンド電位など半導体としての基本物性を明らかにするとともに、放射光を利用したIn-plane回折計の整備を行い厚さ約1 nmのナノシートの2次元周期構造の解析に成功した。さらにナノシートの集積化技術について交互吸着法、ラングミュア・ブロッジエット膜法、電気泳動法など多様なアプローチから検討を行い、原子レベルで平滑でかつ1 nm精度で膜厚を制御可能な方法の開発などの成果を得た。

2. 研究実施内容

高度な光機能を持つナノ構造材料の構築という本研究の目標達成のためにはその部品となるナノシートのバリエーションを拡げることが重要である。この観点から層状コバルト酸化物、ニッケル酸化物、マンガン酸化物（すでにナノシート化されているものとは別構造）をナノシート化の候補材料として検討し単一相生成条件、化学反応性などを明らかにした。これを踏まえて単層剥離の可否について今後検討を進める予定である。新規ナノシートを探索する過程で前年度に見いだした層状コバルト酸化物超伝導体については、その本性を理解する一環として生成機構を詳細に検討した。

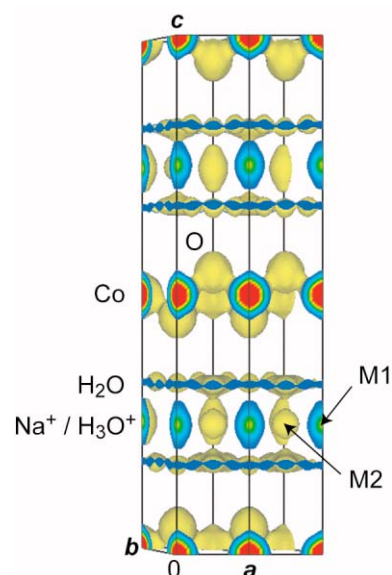


図1 層状コバルト酸化物超伝導体の結晶構造

すなわち出発物質となる層状コバルト酸化物 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ に対する Br_2 作用による酸化処理とそれに続く水洗処理で起こる化学変化を精査した結果、第2ステップでは単なる層間への水和のみではなく、水が分解されて酸素発生が起こりコバルト酸化物層が還元を受けていることが明らかとなった。これにともない層間に H_3O^+ が取り込まれ超伝導相の正確な組成式は $\text{Na}_{0.34}(\text{H}_3\text{O})_{0.24}\text{CoO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ で表されることがわかった。この結果に基づいて H_3O^+ の存在を考慮することによって、より精度の高い結晶構造の精密化が可能となった(図1)。以上の知見は本コバルト酸化物系の超伝導性発現機構を解明する上で重要な手がかりを与えると考えられる。物性面に関してはNMR, NQR, XPS, μSR , 比熱、磁化率測定などについて国内外の多くのグループと共同研究を進めた。その結果unconventional超伝導であるなどの特徴が明らかになりつつある。

ナノシートの機能性の正確な把握、理解は本研究の目標達成のために不可欠であり、本年度は様々な観点から検討を行った。導電性透明ガラス基板上に酸化チタンナノシートを自己組織化累積して形成した多層ナノ薄膜を作用極として分光電気化学、光電気化学測定を行った結果、バルク酸化チタン(アナターゼ)に比べて伝導帯下端が0.12 eV負側に、価電子帯上端が0.48 eV正にシフトしており、バンドギャップが3.2 eVから3.8 eVに拡大していることが確認された。この知見は酸化チタンナノシートをエネルギー変換素子その他に利用する上で極めて重要である。一方シリコン基板上の微小楕円金電極上に酸化チタンナノシートをモノレイヤー吸着させた試料の電気伝導度の測定を試みたところ、約 $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の値が得られ、その半導体的性質が裏付けられた。今後電子デバイス等への応用を目指して光応答性も含めた詳細な測定を進める予定である。ナノシートの2次元構造を解析するために整備を進めていた放射光対応のIn-plane回折計が完成し、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設で2003年11月より測定を開始した。その結果従来の実験室系のシステムと比べて高強度、良質のパターンが1/10以下の時間で取得可能であることが確かめられた。昨年度に確立した全反射偏光XAFS法と合わせてナノシートの結晶構造の精密解析を行い、得られる情報を光機能性の理解、制御のために役立てていく予定である。

光機能ナノ構造材料構築のための基盤技術となるナノシートの精密集積、機能性分子、錯体との複合化手法についても様々な検討を行った。静電的自己組織化法では従来の粉末由来のものより100倍以上大きな横サイズを持つナノシートを基板上に自己組織化累積した後、超音波処理を行なうことでオーバーラップ部分がトリミングされ、基板表面に原子レベルで平滑な厚さ1ナノメートルの酸化物層を形成できることを見いだした(図2)。さらにこの操作を繰り返すことで高

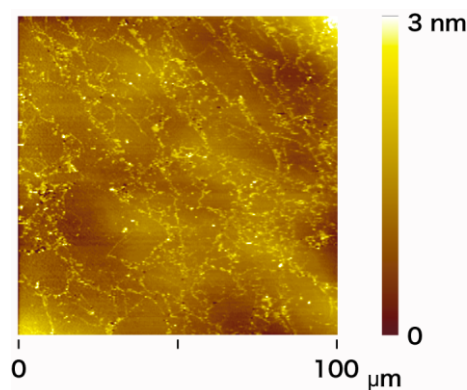


図2 高品位ナノシートモノレイヤー膜 (AFM像)

品位の多層ナノ薄膜の構築にも成功した。一方粉末由来のミクロンサイズのナノシートではラングミュア・ブロジェット膜法によりすき間の少ない良質の膜を種々の基板上に転写できることを明らかにした。またシリカ系ナノ細孔材料をスピコート法で透明電極基板上に形成させた後、酸化チタンナノシートを電気泳動法により積層することで階層的複合薄膜を構築し、それぞれに可視光増感剤（ポルフィリン誘導体）、電子受容体（ビオロンゲン分子）を独立に分別配置することが可能であることを確認した。現在これをモデル系に用いて光応答性、電子移動について検討を行っている。超親水化機能の高感度化のための要素技術としてルチル単結晶を用いてその表面処理の影響について検討を行い、圧縮残留応力が有効であるとの知見を得た。

3. 研究実施体制

光機能ナノ構造材料研究グループ

① 研究分担グループ長名：佐々木 高義（（物質・材料研究機構 物質研究所
ディレクター）

② 研究項目：「光機能ナノ構造材料の創製」

エネルギーの高度利用のためには複数の機能性素材をナノレベルで精密に配列、集積化することが必須である。ここでは新しいナノ物質である、半導体的特性やレドックス特性を示す酸化物ナノシートを機能性分子、金属錯体などとナノレベルで自己組織的に集積、接合し、超格子的なナノ組織体を設計的に構築する技術確立する。これを基盤として高効率エネルギー変換、エネルギー貯蔵機能の実現や、高効率光触媒コーティング膜の開発を目指す。

単一ナノシート電子デバイス研究グループ

① 研究分担グループ長名：山岸 皓彦（東京大学大学院 理学系研究科 地球惑星
学科 教授）

② 研究項目：「単一ナノシート電子デバイスの開発」

酸化物ナノシートを基板上に単一層膜として積層する技術を開発し、これをセンサー膜とした光応答デバイス、超薄膜コンデンサーあるいはゲート絶縁膜とした低電圧作動型の電界制御トランジスターの開発を目指す。具体的には、高誘電率の層状金属酸化物と光感応性金属錯体や有機分子とのハイブリッド薄膜を自己組織化法やラングミュア・ブロジェット法（LB法）によって製造し、得られたハイブリッド膜をシリコン基板あるいは半導体性有機結晶上に累積することにより、センサー、電子デバイスとしての応用を図る。

水分解光触媒システム研究グループ

① 研究分担グループ長：由井 樹人（名古屋大学大学院 工学研究科 結晶材料工
学専攻 助手）

② 研究項目：「水分解光触媒システムの構築」

傾斜的構造あるいは階層構造を有する半導体ナノシートとクロロフィルなどの色素分子を固定したメソ多孔体を組み合わせた高効率水分解システムを構築する。これにより光誘起された電子・ホールなどのキャリアを酸化サイトと還元サイトに分離し、水からクリーンエネルギー源としての水素、酸素の高効率製造を目指す。

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- K. Fukuda, T. Sasaki, M. Watanabe, I. Nakai, K. Inaba, K. Omote, “Novel Crystal Growth from a Two-Dimensionally Bround Nanoscopic System Formation of Oriented Anatase Nanocrystals from Titania Nanosheets”, *Crystal Growth & Design*, **3**, 281-283 (2003).
- L. Z. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, and T. Sasaki, “Fabrication and Characterization of Multilayer Ultrathin Films of Exfoliated MnO₂ Nanosheets and Polycations”, *Chemistry of Materials*, **15**, 2873-2878 (2003).
- T. Tanaka, Y. Ebina, K. Takada, K. Kurashima, and T. Sasaki, “Oversized Titania Nanosheet Crystallites Derived from Flux-Grown Layered Titanate Single Crystals”, *Chemistry of Materials*, **15**, 3564-3568 (2003).
- F-F. Xu, Y. Ebina, Y. Bando, and T. Sasaki, “Structural Characterization of (TBA, H) Ca₂Nb₃O₁₀ Nanosheets Formed by Delamination of a Precursor-Layered Perovskite”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9638-9645 (2003).
- F-F. Xu, Y. Ebina, Y. Bando, and T. Sasaki, “In-Situ Transmission Electron Microscopic Study of Perovskite-type Niobate Nanosheets under Electron-Irradiation and Heating”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 6698-6703 (2003).
- Z-S. Wang, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, T. Sasaki, “Inorganic Multilayer Assembly of Titania Semiconductor Nanosheets and Ru Complexes”, *Langmuir*, **19**, 9534-9537 (2003).
- H. Sakurai, K. Takada, S. Yoshii, T. Sasaki, K. Kindo, E. Takayama-Muromach, “Unconventional Upper-and Lower-Critical Fields and Normal-State Magnetic Susceptibility of the Superconducting Compound Na_{0.35}CoO₂•1.3H₂O”, *Physical Review B*, **68**, 132507 (2003).
- F-F. Xu, Y. Bando, Y. Ebina, T. Sasaki, “Stacking-Fault Pyramids Formed in Perovskite-Type Niobate Nanosheet Aggregates Under Electron Irradiation”, *Philosophical Magazine Letters*, **83**, 367-373 (2003).
- L. Z. Wang, K. Takada, A. Kajiyama, M. Onoda, Y. Michiue, L. Zhang, M.

- Watanabe, and T. Sasaki, "Synthesis of a Li-Mn-oxide with Disordered Layer Stacking through Flocculation of Exfoliated MnO₂ Nanosheets and its Electrochemical Properties", *Chemistry of Materials*, **15**, 4508-4514 (2003).
- R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, "Nanotubes of Lepidocrocite Titanates", *Chemical Physics Letters*, **380**, 577-582 (2003).
- K. Ishida, Y. Ihara, Y. Maeno, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Unconventional Superconductivity and Nearly Ferromagnetic Spin Fluctuations in Na_xCoO₂.yH₂O", *Journal of the Physical Society of Japan*, **72**, 3041-3044 (2003).
- O. Ohtani, H. Kato, T. Yui, K. Takagi, "Reversible Light Driven Structural Changes between the Mono-and Bilayer Stacking Alignment in 4-Octadecyloxystilbazolium Arylcarboxylate Films", *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 14465-14472 (2003).
- T. Itoh, N. Ohta, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, "The Self-Assembling Properties of Stearate Ions in Hydrotalcite Clay Composites", *Langmuir*, **19**, 9120-9126 (2003).
- H. Wakayama, N. Setoyama, Y. Fukushima, "Size-controlled Synthesis and Catalytic Performance of Pt Nanoparticles in Micro- and Mesoporous Silica Prepared Using Supercritical Solvents", *Advanced Materials*, **15**, 742-745 (2003).
- K. Yano, Y. Fukushima, "Particle Size Control of Mono-dispersed Super-microporous Silica Spheres", *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 2577-2581 (2003).
- K. Yano, Y. Fukushima, "Synthesis of Hexagonally Ordered Super-microporous Silicas, Using Conventional Alkyltrimethylammonium Bromide. as Adsorbents for Water Adsorption Heat-Pump System", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **76**, 2103-2109 (2003).
- T. Shibata, H. Irie, K. Hashimoto, "Enhancement of Photoinduced Highly Hydrophilic Conversion on TiO₂ Thin Films by Introducing Tensile Stress", *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 10696-10698 (2003).
- H. Sato, A. Morita, K. Ono, H. Nakano, N. Wakabayashi, A. Yamagishi, "Templating Effects on the Mineralization of Layered Inorganic Compounds: (1) Density Functional Calculations of the Formation of Single-Layered Magnesium Hydroxide as a Brucite Model", *Langmuir*, **19**, 7120-7126 (2003).
- K. Naka, H. Sato, T. Fujita, N. Iyi, A. Yamagishi, "Induction of Circular

- Dichroism by Co-adsorption of Chiral and Achiral Metal Complexes on a Colloidal Clay”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8469-8473 (2003).
- H. Sato, K. Ono, T. Sasaki, A. Yamagishi, “First-Principles Calculation Studies of Stacked and Single-Layered Lepidocrocite-type Titanium Oxides”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9824-9828 (2003).
 - S. Takahashi, R. Tanaka, N. Wakabayashi, M. Taniguchi, A. Yamagishi, “Design of a Chiral Surface by Modifying an Anionically Charged Single-Layered Inorganic Compound with Metal Complexes”, *Langmuir*, **19**, 6122-6125 (2003).
 - K. Fujii, T. Fujita, N. Iyi, H. Kodama, K. Kitamura, A. Yamagishi, “Synthesis of 2-Dimensional Inorganic/Organic Hybrid Polymers: Novel Melttable Layered Alkylsiloxanes”, *Journal of Materials Science Letters*, **22**, 1459-1461 (2003).
 - S. Takahashi, S. Yamashita, M. Taniguchi, A. Yamagishi, “Interpretation of Specular X-ray Reflectivity Profiles of Langmuir-Blodgett Films”, *Transactions of the Materials Research of Society of Japan*, **28**, 63-66 (2003).
 - Z. Tong, T. Shichi, K. Takagi, “Oxidation Catalysis of a Manganese(III) porphyrin Intercalated in Layered Double Hydroxide Clays”, *Materials Letters*, **57**, 2258-2261 (2003).
 - L. A. Lucia, T. Yui, R. Sasai, S. Takagi, K. Takagi, H. Yoshida, D. G. Whitten, H. Inoue, “Enhanced Aggregation Behavior of Antimony(V) Porphyrins in Polyfluorinated Surfactant/Clay Hybrid Microenvironment”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 3789-3797 (2003).
 - K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, “Structural Difference Between a Superconducting Sodium Cobalt Oxide and its Related Phase”, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 372-376 (2004).
 - P. Lemmens, V. Gnezdilov, N. N. Kovaleva, K. Y. Choi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, F. C. Chou, D. P. Chen, C. T. Lin, B. Keimer, “Effect of Na Content and Hydration on the Excitation Spectrum of the Cobaltite $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **16**, S857-S865 (2004).
 - T. Shibata, H. Irie, M. Ohmori, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, “Comparison of Photochemical Properties of Brookite and Anatase TiO_2 Films”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6**, 1359-1362 (2004).

- O. Ohtani, T. Furukawa, R. Sasai, E. Hayashi, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi,
“Effect of Fluorinated Ammonium Counterions upon the Reversibility *E-Z*
Photoisomerization of Azobenzene Ion Pair Films”, *Journal of Materials
Chemistry*, **14**, 196-200 (2004).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：5件（CREST研究期間累積件数：9件）