

「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 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。16年度は本研究での新規ナノシートを探索する過程で見いだした層状コバルト酸化物超伝導体についてさらに研究を進め、 CoO_2 層の積層様式が異なる新相の合成に成功した。また酸化マンガンナノシートのd-d遷移に基づく光電流発生という特異な現象を見だし、その詳細な解析からエネルギーダイヤグラムを明らかにした。前年度までに整備した放射光を利用したIn-plane X線回折(XRD)法および全反射蛍光X線吸収微細構造(XAFS)解析により酸化チタンナノシートの累積多層膜の熱処理過程を追跡し、アナターゼ薄膜への変換挙動の全貌を明らかにした。さらに交互吸着法、ラングミュア・ブロッジェット膜法、電気泳動法などを利用してナノシートを光機能錯体、ナノ細孔材料などと組み合わせることで累積することにより多様なナノ高次構造、階層構造が合成できることを明らかにし、その光機能性について検討を開始した。

2. 研究実施内容

新規ナノシートの創製研究においてはホスト層にオープンチャンネルを持つことを特徴とする層状マンガン酸化物 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ を酸処理して層間に水素イオンを導入した後、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を作用させると剥離コロイド化することを確認した。透過型電子顕微鏡などによるキャラクタリゼーションにより、メッシュ構造を有する特異なナノシートの生成を支える結果が得られつつある。

本研究で最初に見いだしたコバルト酸化物超伝導体の母相である $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の2層周期構造(六方晶)と異なる3層周期構造(菱面体晶)を持つ NaCoO_2 を用いてその超伝導体化の可否について調べた。 Br_2 処理後に水洗するという先に報告した超伝導体合成の場合と同じソフト化学処理を施すことにより、化学組成、コバルト酸化状態、層間距離が同じであるのに対して、 CoO_2 層の積層様式が異なる相が得られ、これが4.7 Kで超伝導性を

示すことを確認した。これらの事実は超伝導発現にCoO₂シート間の相関は関与しておらず、2次元ナノシートそのものの性質であることを示唆している。

ナノシートの機能性解明に関しては、昨年度半導体としての基本特性を明らかにした酸化チタンナノシートに引き続き、本プロジェクト研究で重要なもう一つの素材に位置づけられる酸化マンガンナノシートについて検討を行った。該ナノシートを交互吸着法により透明導電性ガラス基板上に累積させ、これを作用電極として電気化学特性、光電気化学特性の測定を行なった。その結果ナノシート中のMnをすべて3価と4価の間で可逆的にスイッチできることを確認した。さらに可視光に応答した光電流を検出し、その電位および波長依存性を解析することによりフラットバンド電位、バンドギャップエネルギーを見積もった。遷移金属酸化物のd-d遷移に基づく光電流発生はほとんど報告がなく、分子レベルの薄さを持つナノシートの特異な2次元形状が励起電子、正孔対の分離に有効に働いていることを示唆している。

厚さ0.75nmの酸化チタンナノシートを1層から10層の範囲で累積した多層ナノ薄膜を作製し、これを加熱した際の構造変化について放射光を用いたIn-plane XRD、全反射蛍光XAFS解析により調べた。その結果単層膜では通常のアナターゼ結晶化温度である400℃よりずっと高い800℃までナノシート構造が保たれること、累積層数が増加するとともにアナターゼへの転移温度が低下し、5層膜以上ではほぼバルクと同様な挙動を示すことが明らかになった。

(図1参照)、さらに累積層数が限られた薄膜では生成したアナターゼナノ結晶が基板面に対してc軸配向するという興味深い結果が得られた。本手法はアナターゼナノ薄膜の簡便な合成法として期待される。今後その光化学反応性などについて検討を行っていく予定である。

省エネルギー電子デバイス、センサーの開発を目指すための準備段階として酸化チタンおよび酸化ニオブペロブスカイトナノシートの累積膜について電気伝導性を調べた。その結果 $10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ オーダーの半導体〜絶縁体に相当する値が得られた。特に後者においては光伝導が確認され、さらにそれがガス雰囲気依存するという

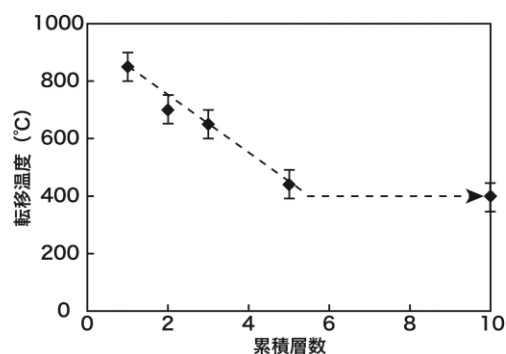


図1 ナノシート累積層数とアナターゼ転移温度の関係

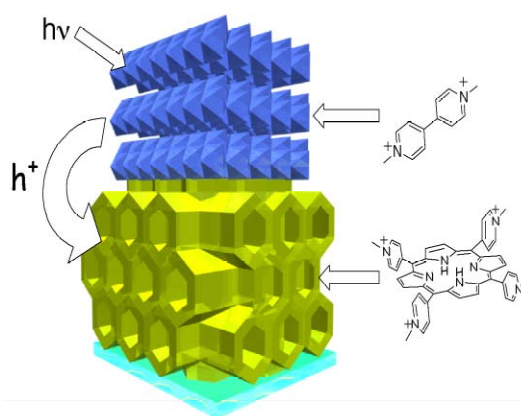


図2 酸化チタンナノシート/メソポーラスシリカ薄膜の模式図。薄膜内に独立して存在する増感系と電子受容系の間で、光誘起電子移動を生ずる。

興味深い知見が得られた。

交互吸着法およびラングミュア・プロジェクト膜法を用いることにより酸化チタンナノシートと各種ルテニウム金属錯体や亜鉛ポルフィリンをレイヤーバイレイヤー累積した積層ナノ組織体を構築できること、さらに可視光照射により錯体中で光励起された電子が半導体ナノシートに注入されて光電変換が起こることを確認した。また昨年度までに合成法を確立した酸化チタンナノシート/シリカ系ナノ細孔の階層複合膜にピオロゲン分子（電子受容体）とポルフィリン誘導体（増感剤）を分別配置し（図2）、光照射を行ったところ数時間オーダーで持続する安定な電荷分離状態が得られることを見いだした。酸化亜鉛単結晶を硫酸水溶液中で光電気化学エッチングすると、数十nmサイズのナノパターンが結晶表面に形成されること、これが光照射のオンオフに伴って超親水⇔撥水の可逆的な応答を示すことを見いだした。

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を確認する。これを基盤として高効率エネルギー変換機能の実現や、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・プロジェクト法によって製造し、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・正孔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

- J. X. He, A. Yamagishi, M. Iwao, Y. Abe, Y. Umemura, “Creation of a Novel Solid Surface as a Model Photosynthetic System. II: Application of the LB and Self-assembly Methods to Fixation of a Light-driven Polypyridyl Ru(II) Complex”, *Electrochemistry Communications*, **6**, 61-65 (2004.1).
- R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, “Directly Rolling Nanosheets into Nanotubes”, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 2115-2119 (2004.2).
- L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Ultrathin Films and Hollow Shells with Pillared Architectures Fabricated via Layer-by-Layer Self-Assembly of Titania Nanosheets and Aluminum Keggin Ions”, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 4283-4288 (2004.4).
- L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Ultrathin Hollow Nanoshells of Manganese Oxide”, *Chemical Communications*, 1074-1075 (2004.4).
- K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dialanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, “Chemical Composition and Crystal Structure of Superconducting Sodium Cobalt Oxide Bilayer-Hydrate”, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 1448-1453 (2004.5).
- N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies”, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 5851-5858 (2004.5).
- A. Chainani, T. Yokoya, Y. Takata, K. Tamasaku, M. Taguchi, T. Shimojima, N. Kamakura, K. Horiba, S. Tsuda, S. Shin, D. Miwa, Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Bulk Electronic Structure of $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ”, *Physical Review B*, **69**, 180508(R) (2004.5).
- J. He, Y. Peijie, H. Sato, Y. Umemura and A. Yamagishi, “Effects of Ag-photodeposition on Photocurrent of an ITO Electrode Modified by a Hybrid Film

- of TiO₂ Nanosheets” , *Journal of Electroanalytical Chemistry* , **566** , 227-233 (2004. 5).
- T. Tanaka, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Highly Organized Self-Assembled Monolayer and Multilayer Films of Titania Nanosheets” , *Advanced Materials*, **16**, 872-875 (2004. 6).
 - R. Ma, Y. Bando, L. Zhang, T. Sasaki, “Layered MnO₂ Nanobelts: Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Measurements” , *Advanced Materials*, **16**, 918-922 (2004. 6).
 - H. Irie, H. Mori, K. Hashimoto, “Interfacial Structure Dependence of Layered TiO₂/WO₃ Thin Films on the Photoinduced Hydrophilic Property” , *Vacuum*, **74**, 625-629 (2004. 6) .
 - M. Kubota, K. Takada, T. Sasaki, H. Kumigashira, J. Okabayashi, M. Oshima, M. Suzuki, N. Kuwamura, M. Takagaki, K. Fukuda, K. Ono, “Photoemission and X-ray Absorption Study of the Two-Dimensional Triangular Lattice Superconductor Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O” , *Physical Review B*, **70**, 012508 (2004. 7).
 - K. Tamura, H. Sato, S. Yamashita, A. Yamagishi, H. Yamada, “Orientational Tuning of Monolayers of Amphiphilic Ruthenium(II) Complexes for Optimizing Chirality Distinction Capability” , *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 8287-8293 (2004. 7).
 - L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, K. Kurashima, T. Sasaki, “A New Mesoporous Manganese Oxide Pillared with Double Layers of Alumina” , *Advanced Materials*, **16**, 1412-1416 (2004. 8).
 - K. Fukuda, I. Nakai, C. Oishi, M. Nomura, M. Harada, Y. Ebina, T. Sasaki, “Nanoarchitecture of Semiconductor Titania Nanosheets Revealed by Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure” , *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 13088-13092 (2004. 8).
 - K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, “Superconductivity of a Hydrous Sodium Cobalt Oxide” , *Physica C*, **408-410**, 165-168 (2004. 8).
 - Y. Umemura, Y. Einaga, A. Yamagishi, “Formation of a Stable Thin Sheet of Prussian Blue in a Clay-Organic Hybrid Film” , *Materials Letters*, **58**, 2472-2475 (2004. 8).
 - G. Zhang, T. Yui, T. Shichi, K. Takagi, “The Preparation of Clay Nanosheets-poly (ethylene terephthalate) Hybrid Materials” , *Composite Interfaces*, **11**, 307-314 (2004. 8).
 - I. Shindachi, H. Hanaki, R. Sasai, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “The Effect of Layered Sodium-Magadiite on the Photochromic Reversibility of Diarylethene

- Immobilized on Its Surfaces” , *Chemistry Letters*, **33**, 1116–1117 (2004.8).
- Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Correlation between Superconducting Transition Temperature T_c and Increase of Nuclear Spin-Lattice Relaxation Rate Divided by Temperature $1/T_1T$ at T_c in the Hydrate Cobaltate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ” , *Journal of the Physical Society of Japan*, **73**, 2069–2072 (2004.8) .
 - R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, “Layer-by-Layer Assembled Multilayer Films of Titanate Nanotubes, Ag- or Au-loaded Nanotubes, and Nanotubes/Nanosheets with Polycations” , *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 10382–10388 (2004.9).
 - Y. Umemura, E. Shinohara, “Two-Dimensional Molecular Ordering of Os(II) Complexes in Organo-Clay Hybrid Ultrathin Films” *Chemical Communications*, 1110–1111 (2004.9).
 - T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, H. Takahashi, K. Takagi, “Color Changes Dependent on the Anisotropic Intercalation of Poly(diacetylenecarboxylates) in LDH Clay Hybrids” , *Chemistry Letters*, **33**, 1268 (2004.9).
 - H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, F. Izumi, R. A. Dilanian, E. Takayama-Muromachi, “Correlation between T_c and Lattice Parameters of Novel Superconducting Sodium Co Oxide Hydrate” , *Journal of the Physical Society of Japan*, **73**, 2590–2591 (2004.9).
 - P. Lemmens, V. Gnezdilov, N. N. Kovaleva, K. V. 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 (2004.9).
 - R. Roto, A. Yamagishi, G. Villemure, “Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Mass Transport in Thin Film of a Redox Active Ni-Al-Cl Layered Double Hydroxide” , *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **572**, 101–108 (2004.9).
 - K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, “Influences of Interlayer Distance and Cobalt Oxidation State on Superconductivity of Na_xCoO_2 ” , *Physica C*, **412–414**, 14–20 (2004.10).
 - H. Sakurai, K. Takada, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “The Role of the Water Molecules in Novel Superconductor, $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ” , *Physica C*, **412–414**, 182–186 (2004.10) .
 - H. Xin, R. Ma, L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Photoluminescence Properties of Lamellar Aggregates of Titania Nanosheets Accommodating Rare

- Earth Ions” , *Applied Physics Letters*, **85**, 4187–4189 (2004.11).
- W. Higemoto, K. Ohishi, A. Koda, S. R. Saha, R. Kadono, K. Ishida, K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, “Possible Unconventional Superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Probed by Muon Spin Rotation and Relaxation” , *Physical Review B*, **70**, 134508 (2004.11).
 - H. Sato, Y. Hiroe, T. Sasaki, K. Ono, A. Yamagishi, “Electric Dichroism Studies on an Aqueous Dispersion of Unilamellar Titanium Oxides: Optical Anisotropy Near the Absorption Edge” , *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 17306–17312 (2004.11) .
 - K. Kobayashi, H. Sato, S. Kishi, M. Kato, S. Ishizawa, N. Kitamura, A. Yamagishi, “Spectroscopic Evidence for Pt-Pt Interaction in a Langmuir-Blodgett Film of an Amphiphilic Platinum(II) Complex” , *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 18665–18669 (2004.11).
 - K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, “A New Superconducting Phase of Sodium Cobalt Oxide” , *Advanced Materials*, **16**, 1901–1905 (2004.11).
 - H. Sato, K. Ono, C. T. Johnston, A. Yamagishi, “First-Principle Study of Polytype Structures of 1:1 Dioctahedral Phyllosilicates” , *American Mineralogist*, **89**, 1581–1585 (2004.11–12).
 - T. Yui, Y. Mori, T. Tsuchino, T. Itoh, T. Hattori, Y. Fukushima, K. Takagi, “Synthesis of Photofunctional Titania Nanosheets by Electrophoretic Deposition” , *Chemistry of Materials*, **17**, 206–211 (2005.1).
 - H. D. Yang, J. Y. Lin, C. P. Sun, Y. C. Kang, C. L. Huang, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Evidence of Nodal Superconductivity in $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$: A Specific-heat Study” , *Physical Review B*, **71**, 020504 (2005.1).
 - T. Shimojima, T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, T. Togashi, S. Watanabe, C. Zhang, C. T. Chen, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Laser-Excited Ultrahigh-Resolution Photoemission Spectroscopy of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$: Evidence for Pseudogap Formation” , *Physical Review B*, **71**, 020505 (2005.1).
 - R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, “Alkali Metal Cation Intercalation Properties of Titanate Nanotubes” , *Chemical Communications*, 948–950 (2005.2).
 - L. Z. Wang, N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Inorganic Multilayer Films of Manganese Oxide Nanosheets and Aluminum Polyoxocations: Fabrication, Structure and Electrochemical Behavior” , *Chemistry of Materials*, **17**, 1352–1357 (2005.2)

- Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Weak Magnetic Order in Bilayered-hydrate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Structure Probed by Co Nuclear Quadrupole Resonance –Proposed Phase Diagram in Superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ –” , *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**, 867–870 (2005.3).
- T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, H. Takahashi, Y. Inui, K. Takagi, “Reversible Color Changes in Lamella Hybrids of Poly(diacetylenecarboxylates) Incorporated in Layered Double Hydroxide Nanosheets” , *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 3199–3206 (2005.3).
- T. Yui, T. Tsuchino, T. Itoh, M. Ogawa, Y. Fukushima, K. Takagi, “Photoinduced One-Electron Reduction of MV^{2+} in Titania Nanosheets Using Porphyrin in Mesoporous Silica Thin Films” , *Langmuir*, **21**, 2644–2646 (2005.3) .
- H. Junxiang, H. Sato, Y. Umemura, A. Yamagishi, “Sensing of Molecular Chirality on an Electrode Modified with a Clay–Metal Complex Hybrid Film” , *Journal of Physical. Chemistry B*, **109**, 4679–4683 (2005.3).
- H. Irie, H. Saito, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, “Enhanced Ferroelectric Properties of Nitrogen-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films” , *Advanced Materials*, **17**, 491–494 (2005.3) .
- R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, “Structural Features of Titanate Nanotubes/Nanobelts Revealed by Raman, X-ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations” , *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 6210–6214 (2005.3.) .

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：7件（CREST研究期間累積件数：16件）