

「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

(独立行政法人物質・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。17年度は層状複水酸化物結晶を単層剥離することに成功し、初めてカチオン性ナノシートを得た。また酸化チタンナノシートにコバルトなどをドーピングすることにより室温強磁性、紫外光に応答する大きな磁気光学効果を発現することを見いだした。さらにこれまでに蓄積した様々なナノシート製膜法を活用することにより、多様なナノ薄膜をデザインした。その結果酸化チタンナノシート膜およびこれを加熱してアナターゼナノ結晶に変換した膜では高い光誘起親水化特性と雰囲気依存した電気伝導性の制御、酸化チタンナノシート積層体とメソポーラスシリカからなる複合膜では非常に安定な長寿命電荷分離とこれを利用した水分解などの機能が実現できることを明らかにし、多岐にわたる応用展開の可能性を示した。

## 2. 研究実施内容

水熱条件下での均一加水分解法により合成される  $10\ \mu\text{m}$  サイズの高結晶性層状複水酸化物  $[\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_{1/3} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$  にホルムアミドを作用させるとコロイド化することを見いだした。X線回折データの解析、透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡による観察から厚さ  $0.8\ \text{nm}$ 、横サイズ数  $\mu\text{m}$  の単層シートが得られたことが明らかになった(図1)。本水酸化物ナノシートはこれまでに合成されたナノシートと異なりカチオン性であることから、ナノシートをビルディングブロックとする材料合成の選択の幅が大きく広がったことになる。また層状複水酸化物は様々な2価、3価の金属イオンの組み合わせで合成できることより、より機能性が高い、例えばコバルト、鉄などを含有した水酸化物ナノシートの合成も期待できる。

チタン席の一部をコバルトなどの磁性金属元素に置換した層状チタン酸化物を単層剥離して得られるナノシートが、室温で強磁性を示すナノブロックとして機能することを見いだした。さらにその多層超薄膜が可視光に透明であるとともに紫外光に応答して非常に大きな磁気光学効果(磁気回転角: $10^4 \text{deg cm}^{-1}$ 以上)を示すことを明らかにした。この特性は高密度光磁気記録や高速光通信用素子などナノシートの新しい展開につながると期待される。

本プロジェクトによりこれまでに整備した放射光を利用した In-plane 回折および全反射蛍光X線吸収微細構造測定技術を活用して、酸化マンガンナノシートの2次元構造の解析を行い、精密な構造パラメータを決定した。

酸化チタンナノシートをレイヤーバイレイヤー累積した多層ナノ薄膜(1〜10層)、およびこれを加熱処理して得られるアナターゼナノ結晶薄膜の光化学反応性を詳細に調べた。2-プロパノールおよびメチレンブルーの光触媒酸化分解活性はゾル・ゲル法により合成したアナターゼ膜(NDH-510C)より劣るものの、光誘起親水化速度は同等もしくはそれ以上の値を示した。特に昨年度見いだしたナノシートの累積層数が3層以下の超薄膜の加熱により得られる配向性アナターゼ膜では極めて高い親水化特性を示した(図2)。本薄膜では表面が平滑でよごれが付きにくいこと、緻密で硬くキズが付きにくいことなどの特徴とあわせて車両の窓のセルフクリーニングコーティングとして有望であることを明らかにした。また酸化チタン表面での親水化⇄撥水化のスイッチングを目指して、疎水性材料をアンダーコートした結果、撥水・超親水の可逆制御に加えて、撥水化の高速化も達成できた。

昨年度までにラングミュア・プロジェクト

(LB)膜法による合成法を確立した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との積層ナノ組織体について、錯体の光励起による可視光応答光電変換が起こることを確認するとともに、膜のナノ構造、錯体の種類と変換効率の関係について検討を行った。その結果、ナノシートの累積層数を増やすと、一分子あたりの光電流値は減少し、シート間の接合に工夫が必要ながことが判明した。これを改善する方策の一つとして膜端に銀をデポジットし、積層酸化チタンナノシート面のそれぞれから集電することを試みたところ、光電流の大幅な向上が観測された。

LB 膜法により微小電極基板上に形成させた酸化チタンナノシート累積膜が湿度に依存した電

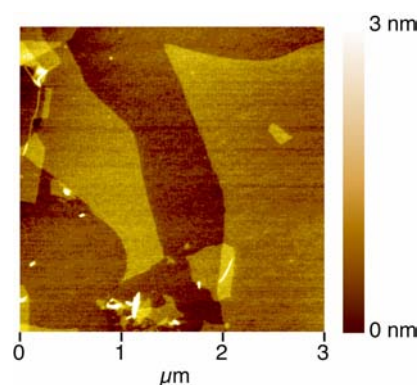


図1 水酸化物ナノシート  
(原子間力顕微鏡像)

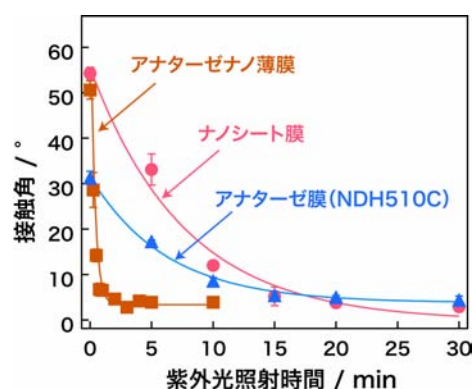


図2 水滴の接触角の紫外光照射時間依存性

気伝導性を示すこと、さらに紫外光を照射すると伝導度が大きく増加することを見いだした。様々な解析により本伝導性にはプロトン(水素イオン)が関与してことが示唆された。これらの結果は表面伝導性と光誘起超親水化現象との関連を暗示しており基礎的観点から興味深いことに加えて、新しいタイプの湿度センサーとしての可能性を示すものといえる。

昨年度までに報告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よる安定な長寿命電荷分離状態について、より深い理解を得る目的で様々な環境下で測定を行ったところ、アルゴン雰囲気ですらなる長寿命化(一週間以上)が観測された。一方水を添加したところ、速やかな電荷分離状態の解消が観測され(約30分)、電荷分離状態における活性種が水と反応しこれを分解することを示唆する興味深い結果が得られた。現在該当システムのバリエーションの拡充、反応メカニズムの解明、光化学コンデンサーとしての応用展開をはかっている。

### 3. 研究実施体制

「光機能ナノ構造材料の創製」グループ

①研究分担グループ長：佐々木 高義 (物質・材料研究機構、ディレクター)

②研究項目：光機能ナノ構造材料の創製

概要：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活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化的に集積、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立する。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：山岸 皓彦 (東京大学、教授)

②研究項目：省エネルギー電子デバイスの開発

概要：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(酸化チタンナノシートや遷移金属置換ヘクトライト等)と光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ー・プロジェクト法(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：福島 喜章（豊田中央研究所、シニアフェロー）

②研究項目：ナノシート階層体を用いた、光電荷分離系および可視光水分解系の構築

概要：半導体ナノシートとクロロフィルなど色素分子を複合化した傾斜的構造あるいは階層構造とメソポーラス細孔とを組み合わせ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（原著論文）発表

- K. Takada, M. Osada, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, “Characterization of Sodium Cobalt Oxides Related to P3-Phase Superconductor”, *Chemistry of Materials*, **17**, 2034–2040 (2005.4).
- M. Kato, C. Michioka, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “ $^{59}\text{Co}$  NMR and NQR Studies in the Unconventional Superconductor  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ”, *Physica B*, **359–361**, 482–484 (2005.4).
- C. Michioka, M. Kato, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “ $^2\text{D}$  NMR Study in the Novel Superconductor  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{D}_2\text{O}$ ”, *Physica B*, **359–361**, 485–487 (2005.4).
- K. Saruwatari, H. Sato, J. Kameda, A. Yamagishi, K. Domen, “Evidence for the Role of Organic Layers in Photoconductivity of Organic/Inorganic Hybrid Nanosheets as Prepared by Langmuir–Blodgett Methods”, *Chemical Communications*, 1999–2001 (2005.4).
- O. Ohtani, T. Itoh, Y. Monna, R. Sasai, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Design of Photofunctional Laminated Organized Thin Films: Photochromism of Ammoniumazobenzene Arenecarboxylates Cast on Silica Glass”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **78**, 698–702 (2005.4).
- T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Odd–Even Effect of the Methylene Chain Number in the Template Polymerization of  $\alpha,\beta$ -Diacetylenecarboxylates Incorporated in Layered Double Hydroxide Clay”, *Langmuir*, **21**, 3217–3220 (2005.4).
- N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Photocurrent Generation from Semiconducting Manganese Oxide Nanosheets in Response to Visible Light”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 9651–9655 (2005.5).
- N. Kakegawa, N. Hoshino, Y. Matsuoka, N. Wakabayashi, S. Nishimura, A. Yamagishi, “Nanometer–Scale Ordering in Cast Films of Columnar Metallomesogen as Revealed by

- STM Observations”, *Chemical Communication*, 2375–2277 (2005.5).
- Y. Umemura, E. Shinohara, “Formation of Langmuir–Blodgett Films of a Clay and a Water–Soluble Alkylammonium Cation”, *Langmuir*, **21**, 4520–4525 (2005.5).
  - J. Yoshida, H. Sato, A. Yamagishi, N. Hoshino, “On the Parity in Helical Twisting Power of Ru(III) 1,3–Diketonates of  $C_2$  Symmetry in Nematic Liquid Crystals”, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 8453–8456 (2005.6).
  - H. Sato, A. Yamagishi, J. Yoshida, H. Nakano, N. Hoshino, “A Microscopic Model for Helical Twisting Power by the Optical Isomers of an Octahedral Metal Complex”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 6A, 4067–4072 (2005.6).
  - N. Kakegawa, A. Yamagishi, “Coadsorption Studies of Tris(1,10–phenanthroline)ruthenium (II) and *N*-Methylated Alkaloid Cation by Laponite with an Application for a Chiral Column Packing Material”, *Chemistry of Materials*, **17**, 2997–3003 (2005.6).
  - T. Itoh, M. Yamashita, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “The Template Polymerization of 12–Methacryloyloxydodecanoate Ions in LDH Clay” *Chemistry Letters*, **34**, 990–991 (2005.6).
  - K. Saruwatari, H. Sato, T. Idei, J. Kameda, A. Yamagishi, A. Takagaki, K. Domen, “Photoconductive Properties of Organic–Inorganic Hybrid Films of Layered Perovskite–Type Niobate”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 12410–12416 (2005.6)
  - T. Hattori, Y. Sugito, T. Yui, K. Takagi, “The Hybridization of Layered Niobates with *N,N'*–Dimethylbipyridinium Ions by an Acid–Base Reaction”, *Chemistry Letters*, **34**, 1074–1075 (2005.6).
  - T. Kogure, A. Inoue, D. Beaufort, “Polytype and Morphology Analysis of Kaolin Minerals by Electron Back–Scattered Diffraction”, *Clays and Clay Minerals*, **53**, 201–210 (2005.6).
  - K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, T. Sasaki, “Characterization of Superconducting Sodium Cobalt Oxide Bilayer–Hydrate”, *Chinese Journal of Physics*, **43**, 556–565 (2005.6).
  - H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama–Muromachi, “Synthesis and Superconductivity of  $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ ”, *Chinese Journal of Physics*, **43**, 566–573 (2005.6).
  - M. Muramatsu, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Wang, T. Sasaki, T. Ishida, K. Miyake, M. Haga, “Fabrication of Densely Packed Titania Nanosheet Films on Solid Surface by Use of Langmuir–Blodgett Deposition Method without Amphiphilic Additives”, *Langmuir*, **21**, 6590–6595 (2005.7).
  - A. Chainani, T. Yokoya, Y. Takata, K. Tamasaku, M. Taguchi, T. Simojima, 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,

- “Hard-X-ray Photoelectron Spectroscopy of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Nuclear Instruments and Methods on Physics Research Section A*, **547**, 163–168 (2005.7).
- T. Sasaki, “Exfoliation of Layered Transition Metal Oxides: Formation of Functional Oxide Nanosheets and Their Applications”, *Clay Science*, **12**, 27–30 (2005.8).
  - L. Li, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, T. Sasaki, “Positively Charged Nanosheets Derived via Total Delamination of Layered Double Hydroxides”, *Chemistry of Materials*, **17**, 4386–4391 (2005.8).
  - Y. Ihara, K. Ishida, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “ $^{17}\text{O}$  NMR Measurements on Superconducting  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**, 2177–2180 (2005.8).
  - Y. Ebina, N. Sakai, T. Sasaki, “Photocatalyst of Lamellar Aggregates of  $\text{RuO}_x$ -Loaded Perovskite Nanosheets for Overall Water Splitting”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 17212–17216 (2005.9).
  - H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “Characterization of Superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Physica C*, **426–431**, 225–229 (2005.9).
  - T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Layered Double Hydroxide Hybrids with Dicylphosphate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **291**, 218–222 (2005.9).
  - T. Tachikawa, T. Yui, M. Fujitsuka, K. Takagi, T. Majima, “Photocatalytic Electron Transfer in Hybrid Titania Nanosheets Studied by Nanosecond Laser Flash Photolysis”, *Chemistry Letters*, **34**, 1522–1523 (2005.10).
  - H. Taniguchi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Synthesis and Soft-Chemical Reactivity of Layered Potassium Cobalt Oxide”, *Solid State Ionics*, **176**, 2367–2370 (2005.10).
  - Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, “Selective and Controlled Synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets”, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 13869–13874 (2005.10).
  - Y. Matsuoka, H. Sato, A. Yamagishi, K. Okamoto, N. Hoshino, “ $\Delta\Delta$ -Isomerism of Mixed 1,3-Diketonate Complexes of Ru(III)—A Designed New Source of Chirality in Nematic Liquid Crystals”, *Chemistry of Materials*, **17**, 4910–4917 (2005.10).
  - H. Sato, Y. Hirose, K. Tamura, A. Yamagishi, “Orientation Tuning of a Polypyridyl Ru(II) Complex Immobilized on a Clay Surface toward Chiral Discrimination”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 18935–18941 (2005.10).
  - N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Electrochromic Films Composed of  $\text{MnO}_2$  Nanosheets with Controlled Optical Density and High Coloration Efficiency”, *Journal of Electrochemical Society*, **152**, E384–E389 (2005.10).
  - H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “Phase Diagram of Superconducting  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**,

- 2902–2912 (2005.11).
- T. Yui, I. Shindachi, R. Sasaki, K. Takagi, “Intercalation and Photochromism of Monocationic Diarylethenes Incorporated in Clay Layer Surfaces”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **431**, 21/321–27/327 (2005.11).
  - K. Tamura, H. Yamada, S. Yokoyama, H. Sato, A. Yamagishi, “Hybrid Films of Metal Complexes and a Clay Mineral Prepared by the Langmuir–Blodgett Method: Effects of the Alkyl–Chain Length of Amphiphilic Ruthenium (II) Complex”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **30**, 1061–1064 (2005. 11).
  - H. Sato, K. Ono, C. T. Johnston, A. Yamagishi, “First–Principles Studies on the Elastic Constants of a 1: 1 Layered Kaolinite Mineral”, *American Mineralogist*, **90**, 1824–1826 (2005.12).
  - M. Kato, C. Michioka, T. Waki, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “Possible Spin Triplet Superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ — $^{59}\text{Co}$  NMR Studies”, *Journal of Physics:Condensed Mater*, **18**, 669–682 (2005.12).
  - M. Osada, K. Nishida, S. Wada, S. Okamoto, R. Ueno, H. Funakubo, T. Katoda, “Domain Distributions in Tetragonal  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin Films Probed by Polarized Raman Spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, **87**, 232902 (2005.12).
  - K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, T. Sasaki, “Structures and Superconducting Properties of Sodium Cobalt Oxides”, *NATO Science Series II:Mathematics, Physics and Chemistry*, **183**, 225–230 (2005.12).
  - Y. Ihara, K. Ishida, H. Takaya, C. Michioka, M. Kato, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, “Anisotropic Behavior of Knight Shift in Superconducting State of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **75**, 013708 (2006.1).
  - M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Gigantic Magneto–Optical Effects in Multilayer–Assemblies of Two–Dimensional Titania Nanosheets”, *Advanced Materials*, **18**, 295–299 (2006.2).
  - S. Fujita, H. Sato, N. Kakegawa, A. Yamagishi, “Enantioselective Photooxidation of a Sulfide by a Chiral Ruthenium(II) Complex Immobilized on a Montmorillonite Clay Surface: The Role of Weak Interactions in Asymmetric Induction”, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 2533–2540 (2006.2).
  - T. Yui, T. Tsuchino, K. Akatsuka, A. Yamauchi, Y. Kobayashi, T. Hattori, M. Haga, K. Takagi, “Visible Light–Induced Electron Transfers in Titania Nanosheet and Mesoporous Silica Integrated Films”, *Bulletin of Chemical Society of the Japan*, **79**, 386–396 (2006.3).

- Y. Zhou, R. Ma, Y. Ebina, K. Takata, T. Sasaki, “Multilayer Hybrid Films of Titania Semiconductor Nanosheet and Silver Metal Fabricated via Layer-by-Layer Self Assembly and Subsequent UV Irradiation”, *Chemistry of Materials*, **18**, 1235–1239 (2006.3).
- W. Higemoto, K. Ohishi, A. Koda, R. Kadono, H. Sakurai, K. Takada, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, “Possible Unconventional Superconductivity and Weak Magnetism in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  Probed by  $\mu$  SR”, *Physica B*, **374–375**, 274–277 (2006.3).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：6 件（CREST 研究期間累積件数：21 件）