

「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・材料研究機構ナノスケール物質センター センター長)

「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。18年度は酸化チタンナノシート超薄膜が極めて良好な絶縁性と高い誘電性を示すことを新たに見いだした。またコバルトなど磁性元素置換量を制御した酸化チタンナノシートや遷移金属を含有した層状複水酸化物ナノシートを合成し、その超薄膜がそれぞれ優れた磁気光学特性を示すことを見いだした。そのほか酸化チタンナノシート由来の薄膜が良好なセルフクリーニングコーティング膜や高温で動作可能な湿度センサーとして応用可能であること、酸化ニオブナノシートとサポナイト(粘土鉱物)を接合した膜がダイオード特性を示すことなどを明らかにし、様々な応用展開の可能性を実証した。

## 2. 研究実施内容

### 1. 水酸化物ナノシートの創製

均一沈殿法により合成される層状複水酸化物(LDH)結晶をホルムアミド中で直接剥離するという昨年度見いだしたプロセスを応用し、Co-Al, Zn-Al, Ni-Al, Co-Zn-Al など2価遷移金属イオンを含む各種水酸化物ナノシートを合成した。得られたナノシートがカチオン性であるため、ポリアニオン(ポリスチレンスルホン酸)と組み合わせて交互吸着を繰り返すと、両者が2 nm 間隔で周期的に積層した多層超薄膜が形成できることを確認した。そのうちCo-Al LDH 膜はd-d 遷移に関連すると考えられる磁気光学効果を示した(図1)。

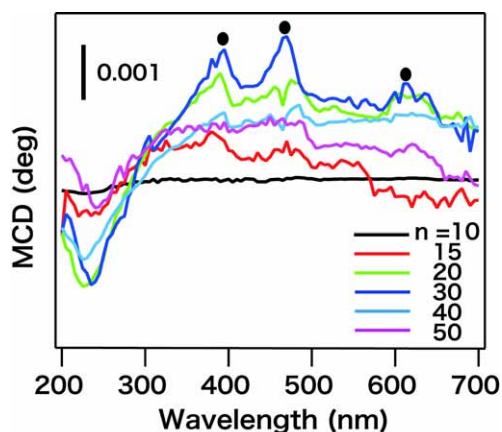


図1 Co-Al 複水酸化物ナノシート薄膜の磁気光学スペクトル

## 2. 高い誘電特性を示す酸化チタンナノシート超薄膜の合成

本研究により開発した交互吸着法と超音波処理を組み合わせたプロセスにより、超平滑導電性電極基板 ( $\text{SrRuO}_3$ ) 上に酸化チタンナノシートを累積したところ、非常に高い積層秩序とクリーンな接合界面を持った高品位ナノ薄膜が得られた(図2)。合成された多層膜の電気的特性を評価した結果、比誘電率約 125 を与える

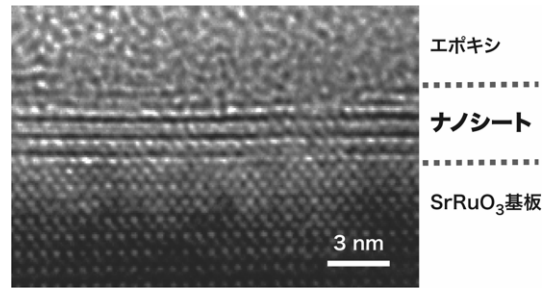


図2 酸化チタンナノシート膜の断面 TEM 写真

ことがわかった。この値は 10 nm 前後の厚みの薄膜材料ではこれまでに報告のない高いレベルの特性である。またリーク電流も5層膜(厚さ約 5 nm)は  $10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$  (1 V 印加時)前後、積層数を 10 層以上にするとさらに2桁程度低下させることができることも明らかになった。以上から酸化チタンナノシートが省エネルギー効果と優れた誘電性を併せ持った high- $k$  極薄材料として機能するという新しい側面が見いだされた。

## 3. 強磁性酸化チタンナノシートの特性説明

昨年度見いだした強磁性酸化チタンナノシート  $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  の Co, Fe 置換量を系統的に制御したサンプルの合成とその超薄膜の構築を行った。その結果磁気光学特性が Co, Fe 置換量に依存して変化し、 $x=0.2$  (組成式あたり)で最高の回転角を示すことが確認された。その傾向は第一原理計算結果とほぼ符合した。

## 4. 光触媒コーティング膜

酸化チタンナノシート多層膜およびこれを加熱処理によりアナターゼに変換した薄膜について光触媒性能を調べた結果、酸化分解活性は低いものの、高い光誘起親水化特性を示すことが明らかとなり、優れたセルフクリーニング機能を持つことが確認された。またアナターゼ膜に表面微構造を付与したところ、超親水性だけでなく撥水性も実現できること、この両方の状態を紫外光のオン・オフによって可逆的に制御できることを見いだした。

## 5. デバイス、センサー

湿度に应答して電気伝導性が変化することを確認している酸化チタンナノシートのキャスト膜について 100°Cでの動作を検討したところ、水蒸気圧に対して迅速・可逆的に应答することが分かり、高温水蒸気センサーとして応用できる可能性があることがわかった。次に、電子デバイスへの応用を目指してナノシート材料の探索を行った結果、ペロブスカイト型酸化ニオブナノシート、亜鉛(II)置換サポナイトシートがそれぞれn型およびp型半導体と

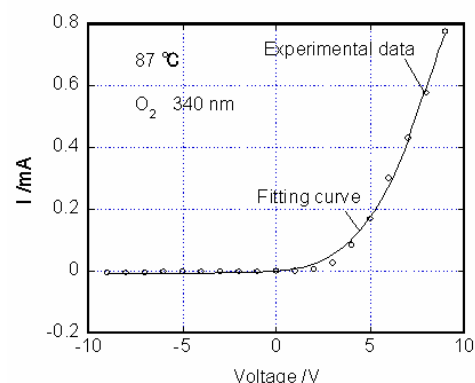


図3 サポナイト／酸化ニオブ積層膜の電流－電圧曲線

して働くことを確認した。これらをキャスト法により順番に製膜した複合薄膜の電気的特性を調べた結果、pn型ダイオードとして振る舞うことを見いだした(図3)。

#### 6. 水分解光触媒システムの構築

メソポーラスシリカと酸化チタンナノシートの複合膜に二種類の光機能性分子(ポルフィリン誘導体(TMPyP)およびメチルビオロゲン(MV<sup>2+</sup>))を独立配置することにより、TMPyP酸化種およびMV<sup>2+</sup>還元種が著しく長寿命化することを昨年度までに見い出したが、今年度TMPyPの代わりにルテニウム金属錯体を用いることで可視光励起による電荷分離が可能であることを確認した。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「光機能ナノ構造材料の創製」グループ

##### ①研究者名

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)

##### 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、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。

#### (2)「単一ナノシート電子デバイス研究」グループ

##### ①研究者名

小暮 敏博(東京大学大学院理学系研究科地球惑星学科 助教授)

##### 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。

### (3) 水分解光触媒システム研究グループ

#### ①研究者名

福嶋 喜章((株)豊田中央研究所・福嶋特別研究室 シニアフェロー)

#### ②研究項目

##### ・水分解光触媒システムの構築

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. 研究成果の発表等

### (1) 論文発表(原著論文)

- N. Sakai, K. Fukuda, T. Shibata, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of Titania Nanosheets", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 6198-6203 (2006.3).
- Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-optical Studies", *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 4872-4880 (2006.3).
- M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada, T. Sasaki, "High-*k* Dielectric Nano-Films Fabricated from Titania Nanosheets", *Advanced Materials*, **18**, 1023-1027 (2006.4).
- M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, "Ferromagnetism in Two-Dimensional  $Ti_{0.8}Co_{0.2}O_2$  Nanosheets", *Physical Review B*, **73**, 153301 (2006.4).
- T. Shimojima, T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, T. Togashi, C. Zhang, C. Chen, S. Watanabe, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Laser-Excited Ultrahigh-Resolution Photoemission Spectroscopy of Superconducting  $Na_{0.35}CoO_2$ ", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 282-285 (2006.4).
- H. Sato, T. Taniguchi, K. Monde, S. Nishimura, A. Yamagishi, "Dramatic Effects of d-Electron Configurations on Vibrational Circular Dichroism Spectra of Tris(acetylacetonato)metal(III)", *Chemistry Letters*, **35**, 364-365 (2006.4).
- O. Nishikawa, M. Taniguchi, S. Watanabe, A. Yamagishi, T. Sasaki, "Scanning Atom Probe Study of Dissociation of Organic Molecules on Titanium Oxide", *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, 1892-1896 (2006.4).

- Y. Umemura, E. Shinohara, A. Koura, T. Nishioka, T. Sasaki, "Photocatalytic Decomposition of an Alkylammonium Cation in a Langmuir-Blodgett Film of a Titania Nanosheet", *Langmuir*, **22**, 3870-3877 (2006.4).
- R. Ma, Z. Liu, K. Takada, K. Fukuda, Y. Ebina, Y. Bando, T. Sasaki, "Tetrahedral Co(II) Coordination in  $\alpha$ -Type Cobalt Hydroxide: Rietveld Refinement and X-ray Absorption Spectroscopy", *Inorganic Chemistry*, **45**, 3964-3969 (2006.5).
- H. Xin, Y. Ebina, R. Ma, K. Takada, T. Sasaki, "Thermally Stable Luminescent Composites Fabricated by Confining Rare Earth Complexes in the Two-Dimensional Gallery of Titania Nanosheets and Their Photophysical Properties", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 9863-9868 (2006.5).
- C. Michioka, H. Ohta, Y. Itoh, K. Yoshimura, M. Kato, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, "Knight Shift of Triangular Lattice Superconductor  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ", *Physica B*, **378-380**, 628-629 (2006.6).
- H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, " $^{23}\text{Na}$ -NMR Study of Layered Superconductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", *Physica B*, **378-380**, 859-860 (2006.6).
- C. P. Sun, J.-Y. Lin, Y. C. Kang, C. L. Huang, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, H. D. Yang, "Various Analyses of Specific Heat for the Order Parameter of Superconductor  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ", *Physica B*, **378-380**, 865-866 (2006.6).
- K. Ishida, Y. Ihara, H. Takeya, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Phase Diagram in Bilayered-Hydrate  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  Revealed by Co Nuclear Quadrupole Resonance", *Physica B*, **378-380**, 869-870 (2006.6).
- N. Sakai, G. K. Prasad, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Layer-by-Layer Assembled  $\text{TiO}_2$  Nanoparticle/PEDOT-PSS Composite Films for Switching of Electric Conductivity in Response to Ultraviolet and Visible Light", *Chemistry of Materials*, **18**, 3596-3598 (2006.7).
- T. Mitsuoka, H. Sato, J. Yoshida, A. Yamagishi, Y. Einaga, "Photomodulation of a Chiral Nematic Liquid Crystal by the Use of a Photoresponsive Ruthenium(III) Complex", *Chemistry of Materials*, **18**, 3442-3447 (2006.7).
- T. Yui, Y. Kobayashi, Y. Yamada, T. Tsuchino, K. Yano, T. Kajino, Y. Fukushima, T. Torimoto, H. Inoue, K. Takagi, "Photochemical Electron Transfer Through the Interface of Hybrid Films of Titania Nano-Sheet and Mono-Dispersed Spherical Mesoporous Silica Particles", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, 4585-4590 (2006.8).

- T. Hattori, Z. Tong, Y. Kasuga, Y. Sugito, T. Yui, K. Takagi, “Hybridization of Layered Niobates with Cationic Dyes”, *Research on Chemical Intermediates*, **32**, 653-669 (2006.8).
- H. Sakurai, N. Tsujii, O. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “Valence and Na Content Dependences of Superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Physical Review B*, **74**, 092502 (2006.9).
- T. Kogure, M. Jige, J. Kameda, A. Yamagishi, R. Kitagawa, “Stacking Structures in Pyrophyllite Revealed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)”, *American Mineralogist*, **91**, 1293-1299 (2006.9).
- H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “Synthesis and Magnetic Properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x=0.4&0.5$ )”, *AIP Conference Proceedings*, **850**, 1211-1212 (2006.9).
- Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Co Nuclear-Quadrupole-Resonance Measurements on  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ —Phase Diagram for Bilayered-Hydrate System —”, *AIP Conference Proceedings*, **850**, 663-664 (2006.9).
- H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “Superconducting Phase Diagram of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Physica C*, **445-448**, 31-34 (2006.10).
- Y. Seino, K. Takada, B-C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki, “Synthesis and Electrochemical Properties of  $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ ”, *Solid State Ionics*, **177**, 2601-2603 (2006.10).
- L. Li, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Hollow Nanoshell of Layered Double Hydroxide”, *Chemical Communications*, 3125-3127 (2006.10).
- J. Yoshida, K. Saruwatari, J. Kameda, H. Sato, A. Yamagishi, L. Sun, M. Corriea, G. Villemure, “Electron Transfer through Clay Monolayer Films Fabricated by the Langmuir-Blodgett Technique”, *Langmuir*, **22**, 9591-9597 (2006.11).
- K. Saruwatari, H. Sato, T. Kogure, T. Wakayama, M. Iitake, K. Akatsuka, M. Haga, T. Sasaki, A. Yamagishi, “Humidity-Sensitive Electrical Conductivity of a Langmuir-Blodgett Film of Titania Nanosheets: Surface Modification as Induced by Light Irradiation under Humid Conditions”, *Langmuir*, **22**, 10066-10071 (2006.10).
- Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida, H. Ikeda, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Unconventional Superconductivity Induced by Quantum Critical Fluctuations in Hydrate Cobaltate  $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  -Relationship between Magnetic Fluctuations and Superconductivity Revealed by Co Nuclear Quadrupole Resonance—”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **75**, 124714 (2006.12).

- R. H. A. Ras, Y. Umemura, C. T. Johnston, A. Yamagishi, R. A. Schoonheydt, “Ultathin Hybrid Films of Clay Minerals”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 918-932 (2006.12).
- K. Fukuda, Y. Ebina, T. Shibata, T. Aizawa, I. Nakai, T. Sasaki, “Unusual Crystallization Behaviors of Anatase Nanocrystallites from a Molecularly Thin Titania Nanosheet and Its Stacked Forms: Increase in Nucleation Temperature and Oriented Growth”, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 202-209 (2007.1).
- Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, K. Takada, T. Sasaki, “General Synthesis and Delamination of Highly Crystalline Transition-Metal-Bearing Layered Double Hydroxides”, *Langmuir*, **23**, 861-867 (2007.1).
- Y. Furuno, H. Sato, J. Yoshida, N. Hoshino, Y. Fukuda, A. Yamagishi, “Linkage Effects of Chromium(III) Acetylacetonate Units on Chiral Induction of Liquid Crystal Phases”, *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 521-526 (2007.1).
- I. Shindachi, H. Hanaki, R. Sasai, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Preparation and Photochromism of Diarylethene Covalently Bonded onto Layered Sodium-magadiite Surfaces”, *Research on Chemical Intermediates*, **33**, 143-153 (2007.1).
- N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, T. Sasaki, “Factors Influencing the Hydration of Layered Double Hydroxides(LDHs) and the Appearance of an Intermediate Second Staging Phase”, *Applied Clay Science*, **35**, 218-227 (2007.2).
- R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, “Synthesis and Exfoliation of  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach”, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 5257-5263 (2007.3).

## (2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 4 件 (CREST 研究期間累積件数: 25 件)