

研究課題別評価

1. 研究課題名：層状ニオブ・チタン酸塩の層間修飾と光活性を利用する機能化

2. 研究者氏名：中戸 晃之

ポスドク研究員：矢ヶ部 重隆（研究期間 2001年4月～2003年3月）

ポスドク研究員：宮元 展義（研究期間 2001年12月～2003年9月）

3. 研究の狙い：

本研究は、層状の結晶構造を有するニオブ・チタン酸塩からの新規機能材料の創製を目的とした。ニオブ・チタン酸塩に対して、層状構造が提供する層間空間への挿入反応を利用したナノ構造修飾を行い、合わせてニオブ・チタン酸化物の持つ光応答性を活用することで、特徴的な機能を発現するナノマテリアルへの変換を目論んだ。物質開発の目標として、環境・エネルギー問題へ貢献する材料？(1)汚染物質除去 (2)光エネルギー変換材料？を設定し(1)では、水中の有害有機化合物を吸着させて光分解する材料を、(2)では、これらの層状酸化物と色素との複合化による可視光エネルギー変換や、機能分子との組織化によって安定な光電荷分離を行うナノハイブリッドの構築をめざした。基本的な問題提起を、層状構造と光活性を合わせもつというユニークな特性を有するニオブ・チタン酸化物から何を作れるのか、に置いて研究を行った。

4. 研究結果：

本研究の鍵は、層状ニオブ・チタン酸塩の層間修飾、すなわちナノ構造変換の実現にあった。それゆえ研究当初より種々の層間修飾を試み、その過程で、ニオブ酸塩の層を単層に剥離させて水に分散させたコロイド分散系が、非常に特異な性質を示すことを発見した。このような層状酸化物剥離層分散系はきわめて希少であること、また層状酸化物の層間修飾の概念を大きく広げる可能性を感じたことから2年目頃より重点をこちらにシフトさせつつ研究を行った。

以下に、研究結果を列記する。

(1)ニオブ・チタン酸塩の層間有機および無機修飾による水中の有害有機化合物の吸着と光分解：層状六ニオブ酸やチタノニオブ酸へかさ高い有機種（長鎖アルキルアンモニウムイオン）を挿入することで、層間環境を疎水性に改変し、水中のクロロフェノール類に対する比較的高い吸着能を付与させた。無機酸化物（酸化アルミニウム微粒子）を層間に挿入する方法でも、ある程度の吸着能を発現させられた。また、これらの物質は、酸化物層の光触媒作用により有機汚染物質の光分解活性も有していた。これらより層状ニオブ・チタン酸塩の層間修飾によって、有害有機化合物を吸着し光分解する材料が得られることを定性的には確認したが、層間環境の分子レベル解析や物質系のナノデザインには至らなかった。

(2)ニオブ酸塩層間への光機能分子の挿入固定化による光エネルギー変換系の組織化：層状六ニオブ酸の層間へ増感色素のルテニウムピリジル錯体を挿入することで紫外光しか吸収しないニオブ酸塩層を可視光応答化させ、さらに層間へレドックス活性種のピオロゲンを共存させることで、酸化物層とピオロゲンとの間に可視光誘起電子移動を生じる光エネルギー変換系を組織化できた。ルテニウム錯体およびピオロゲンを単独で挿入した物質の物理混合では可視光応答は観測されなかったことから、機能分子の共挿入によるナノレベル組織化の有効性が示された。一

方、ローダミン色素を六ニオブ酸へ挿入した場合に、色素の会合状態が相対湿度に依存して変化する現象を見出した。層間に固定化した機能分子の状態を、層間という場の特徴(空間的制約とわずかな自由度とを合わせ持つ)を利用して、精緻に変化させた一例であると考えられる。

(3) ニオブ酸塩剥離ナノシート分散系の緩やかな構造秩序形成 :ニオブ酸塩の層間を水中で無限に拡大させることで、層が剥離し、厚さ1 nm、縦横サイズ数十 μm という極端な異方性を有する結晶性無機ナノシートの分散系が得られる。この分散系が pH に誘起される物理ゲル化を起こすこと、およびリオトロピック液晶を形成することを見出した。六ニオブ酸の単結晶を出発物質に用いてナノシートの縦横サイズを系統的に変化させた分散系を調製し、それらの液晶相挙動が排除体積効果によって異方性粒子コロイドの相転移を説明した Onsager 理論に概ね従うことを確認した。剥離層の分散系が調べられた層状物質はほとんどなく、本研究は4例目になる。物質系の希少性だけでなく広範囲に粒径を制御して相挙動を系統的に明らかにした最初の系でもある。また、pH 誘起ゾル-ゲル転移は他のナノシート分散系では見出されていない。(4) ニオブ酸塩-粘土混合ナノシート分散系への機能分子の組織化と光化学挙動 :ナノシート分散系を媒体とする光機能性分子組織体の例として、ニオブ酸塩ナノシートと粘土ナノシートとの混合分散系へレドックス活性種としてピオロゲンを加えた複合系の光化学挙動を調べた。ニオブ酸塩シートと粘土シートとを混合させることで、見かけ上は均一で液晶秩序をもちながら、ミクロには液晶性のニオブ酸塩シートと等方的な粘土シートとが相分離した、ユニークなコロイド分散系が得られた。混合分散系に加えたピオロゲンは、粘土シートに選択吸着し、ニオブ酸塩シートとの間で安定な光誘起電荷分離を生じた。その安定性は、流動性のある分散系でありながら固相系と同程度で、非常に特異な現象と思われる。これは、ドナー(ニオブ酸塩シート)とアクセプター(粘土シート上のピオロゲン)とが相分離されているためであり、系の秩序性(ニオブ酸塩と粘土の空間分離)と自由度(ニオブ酸塩と粘土の拡散による衝突)とのバランスによって生じる、分散系ならではの特徴的な光応答と考えられる。

5.自己評価 :

(1) 研究に関する評価 :本研究の当初目的は、層状ニオブチタン酸塩の層間を修飾する、あるいは層を剥離させてハイブリッド化することによる、新たな有機汚染物質吸着・分解材料や光機能材料の創出である。結果としてその可能性をある程度示せたと判断している。層間有機修飾による有機汚染物質吸着や光分解では、想定された結果を得ることができた。しかし物性とナノ構造制御の相互フィードバックによる材料の高機能化という核心へは切り込めなかった。一方、層間へ複数種の機能分子を導入することによる可視光増感光誘起電子移動や、色素の層間での湿度誘起可逆会合など、層間のナノレベルの状態に依存するユニークな物性をいくつか見出した。これらは、層状物質の精密な組成・構造制御による高機能材料の設計につながる成果と考えているが、要素的断片的でもある。層状構造、ニオブチタン酸塩、層間挿入などを不可欠の要件とする機能物質をどう具体化するかという最重要の問題が今後の課題として残っており、計画の達成度については不満足である。

最も重要な成果は、当初想定していなかった「ナノシート分散系の発見」だと思われる。ナノシート分散系は、基礎科学的にも応用面でもこれまでほとんど省みられてこなかった物質系である。本研究では、シート間の緩やかな秩序性やゾル-ゲル転移など、分散状態の酸化物質層が有する基礎的性質を一通り明らかにできた。また、ニオブ酸塩ナノシートと粘土ナノシートレドックス活性種

複合系の安定な光誘起電荷分離系を実現することができたが、これは、分散系の特徴を生かした機能分子複合系構築の第一歩となる結果と考えられる。系の特徴とは、ナノシートが機能分子の緩やかな組織化媒体(ソフトマトリクス)として働き、秩序と自由度の協調に基づいた物性が発現することである。すなわちナノシート分散系は、無機結晶という剛直な素材から生体系のような柔軟な機能発現をめざす系であり、層状物質を利用するナノ複合材料の枠組みを大きく拡張する概念と思われる。固体材料では見られない特性を示すことが期待でき、本研究ではその一端を示せたと考えている。偶然の発見に基づく当初目的からは外れた成果だが、見守っていただいた研究総括およびアドバイザーの先生方に感謝申し上げます。

(2)ポスドクの参加に関する評価 :ポスドクの参加は非常に有効であった。研究をある程度「任せられる」ことがポスドクの所以であることを実感したが、その分自分が怠けた感もあり反省している。また、研究の実働部隊としての役割もさることながら、相応の研究経験を積んでいるポスドクと議論を戦わせることで、研究の幅が広がったように思う。本研究の場合、ナノシート分散系に関して何をやるべきかを議論する過程で粘土を混ぜるという発想が生まれ、ミクロ相分離に基づく特異な光応答の発見に至った。ただし、ポスドクが「議論できる同僚」となるかどうかは、研究分野はもとより、個人の資質やバックボーン(研究分野の背後にある知識や教養の体系)に依存する面も多く、人選の難しさも痛感した。

6.研究総括の見解 :

本課題は層状結晶構造のニオブチタン酸塩をベースとする機能材料、特に光活性を利用する材料の開発を目標としており、ユニークな材料に着目している点で採択された。当初は、層間に各種の化学種を挿入修飾し物性の発現を目指したが、十分な結果は得られなかった。しかしその努力の過程で層が剥離し、結果として厚さnm長さ?のナノシート分散系が得られることを見出した。

この系は特異な相挙動を示し、混合分散系は今までに見られない性質があり、今後の発展が期待される新しい分野を拓くこととなった。当初の目標とは異なる方向のユニークな分野を拓いたこととなり、評価できる成果である。

7.主な論文等 :

論文

1. T. Nakato and N. Miyamoto, Sol-Gel Transition of Nanosheet Colloids of Layered Niobate $K_4Nb_6O_{17}$, J. Mater. Chem., 2002, 12, 1245-1246.
2. N. Miyamoto and T. Nakato, Liquid Crystalline Nature of $K_4Nb_6O_{17}$ Nanosheet Sols and Their Macroscopic Alignment, Adv. Mater., 2002, 14, 1267-1270.
3. T. Nakato, H. Miyashita, and S. Yakabe, Adsorption of Phenols in Water by Organically Modified Layered Niobate $K_4Nb_6O_{17}$, Chem. Lett., 2003, 32, 72-73.
4. T. Nakato, N. Miyamoto, A. Harada, and H. Ushiki, Sol-Gel Transition of Niobium Oxide Nanosheet Colloids: Hierarchical Aspect of a Novel Macroscopic Property Appearing in Colloidally Dispersed States of Layered Niobate $K_4Nb_6O_{17}$, Langmuir, 2003, 19, 3157-3163.
5. N. Miyamoto and T. Nakato, Liquid Crystalline Colloidal System Obtained by Mixing Niobate and Aluminosilicate Nanosheets: A Spectroscopic Study Using a Probe Dye, Langmuir, 2003, 19, 8057-8064.

6. S. Yakabe and T. Nakato, Intercalation of Substituted Alkylammonium Ions into Layered Potassium Niobate $K_4Nb_6O_{17}$, J. Mater. Sci., 2003, 38, 3809-3812.
7. T. Nakato, N. Miyamoto, and A. Harada, Stable Liquid Crystalline Phases of Colloidally Dispersed Exfoliated Layered Niobates, Chem. Commun., 2003, in press.

総説 解説

1. 中戸晃之, 山本尚毅, 奥原敏夫, 層状バナジウム・リン酸化物のインターカレーションと剥離, ゼオライト, 2001, 18, 139-145.
2. 中戸晃之, 層状ニオブチタン酸塩から得られる酸化物ナノシート 合成の進歩と分散系への展開, 化学, 2003, 58 (7), 68-69.

依頼講演

1. T. Nakato and N. Miyamoto, Liquid Crystalline Nature of Niobium Oxide Nanosheet Sols Prepared by Exfoliation of Layered Niobate $K_4Nb_6O_{17}$, The Clay Minerals Society 40th Annual Meeting, 2003-6 (Athens, USA).

学会発表 国際

1. T. Nakato, H. Miyashita, H. Takahashi, and S. Yakabe, Organically Modified Layered Niobates as Adsorbents for Chlorophenols, 4th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2002-7 (Tokyo, Japan).
2. N. Miyamoto and T. Nakato, Layered Niobate Nanosheet Sols Prepared from $K_4Nb_6O_{17}$: (I) Liquid Crystallinity, Materials Discussion 5, 2002-9 (Madrid, Spain).
3. T. Nakato, N. Miyamoto, A. Harada, and H. Ushiki, Layered Niobate Nanosheet Sols Prepared from $K_4Nb_6O_{17}$: (II) Sol/Gel Transition, Materials Discussion 5, 2002-9 (Madrid, Spain).

学会発表 国内

16 件

出願特許

1. 特願 2002-006338, 層状ニオブ酸化物剥離層ゲルおよびその製造方法 (発明者: 中戸晃之, 宮元展義).
2. 特願 2002-035063, 層状ニオブ酸化物から合成される有害有機化合物吸着剤 (発明者: 中戸晃之).
3. 特願 2002-273477, 酸化ニオブナノシート液晶及びその製造方法 (発明者: 中戸晃之, 宮元展義).