

層状化合物の層間反応性を利用したナノシート合成

層状化合物

~μm

~μm

単層剥離

↑ **室温溶液反応**

↑ **嵩高いゲストの層間挿入**

単一層 = 無機ナノシート

~1 nm

特徴

- 分子的な厚み 1 nm前後
- ミクロンサイズの横幅
- 2D単結晶
- 単分散コロイド
- 特異な物性

<例>酸化チタン系

$Cs_{0.7}Ti_{1.825}O_{0.175}O_4$

$K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$

H⁺交換体へ変換 剥離

酸処理 → 4級アンモニウムイオン反応

$Ti_{0.91}O_{2}^{0.36-}$

$Ti_{0.87}O_{2}^{0.52-}$

$(C_4H_9)_4N^+$

レーザーポインター光

板状微結晶

1 μm

10 μm

ナノシート生成の証拠

母層状結晶の層1枚 = 結晶構造の基本最小単位の取り出しを確認

液中にコロイドとして単分散

A few atom thick

Ti

厚さ: 原子数個分

横サイズ: 厚さの10万倍に及ぶ

2次元結晶: 組成、構造が明確

極めて高い2次元異方性

膨潤-剥離プロセス

$H_{0.7}Ti_{1.825}O_{0.175}$

15.1

2θ (CuKα)

J. Am. Chem. Soc. 118, 8329 (1996)

AFM

1.12 ± 0.07 nm

10 μm

J. Phys. Chem. B 101, 10159 (1997)

電子顕微鏡観察

200

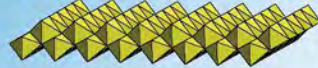
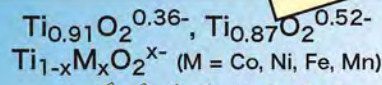
2θ (CuKα)

J. Am. Chem. Soc. 120, 4682 (1998)

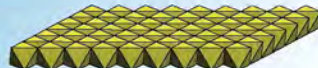
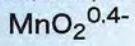
無機ナノシートライブラリー

酸化チタン系	$Ti_{0.91}O_2^{0.36-}$, $Ti_{0.87}O_2^{0.52-}$, $Ti_3O_7^{2-}$, $Ti_4O_9^{2-}$, $Ti_5O_{11}^{2-}$ $Ti_{0.8}Co_{0.2}O_2^{0.4-}$, $Ti_{0.8}Ni_{0.2}O_2^{0.4-}$, $Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_2^{0.4-}$, $Ti_{0.7}Mn_{0.3}O_2^{0.3-}$	光触媒性、誘電性、 強磁性
酸化マンガン・コバルト系	$MnO_2^{0.4-}$, $Mn_{1-\delta}Co_{\delta}O_2^{x-} (\delta < 0.4)$, $Mn_{1-\delta}Fe_{\delta}O_2^{x-} (\delta < 0.2)$, CoO_2^{x-}	レドックス性
酸化ニオブ・タンタル系	$LaNb_2O_7$, $La_{2/3-x}Eu_xNb_2O_7$, $Ca_2Nb_3O_{10}$, $SrTa_2O_7^{2-}$, $Eu_{0.56}Ta_2O_7^{2-}$ Nb_3O_8 , $Nb_6O_{17}^{4-}$, $TiNbO_5$, Ti_2NbO_7 , TaO_3	光触媒性、誘電性、 フォトルミネッセンス特性
酸化モリブデン系	MoO_2^{x-}	レドックス性、伝導性
酸化タングステン系	$W_2O_7^{2-}$, $Cs_4W_{11}O_{36}^{2-}$, $Rb_{3-5}W_{11}O_{35}^{-}$	フォトクロミック特性
酸化ルテニウム系	$RuO_{2.1}^{x-}$, RuO_2^{x-}	レドックス性、伝導性
層状複水酸化物系	$Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2^{1/3+}$, $Ni_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2^{1/3+}$, $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2^{1/3+}$, $Co(OH)_2^{1/3+}$	カチオン性、レドックス性、 磁性
層状希土類水酸化物系	$Eu(OH)_2 \cdot 2.5xH_2O^{0.5+}$	フォトルミネッセンス特性

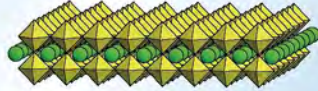
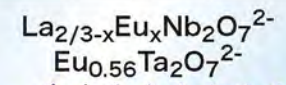
グラフェンのセラミックス版



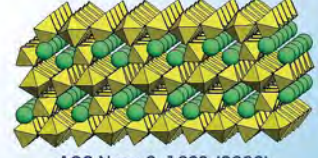
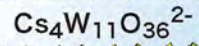
J. Am. Chem. Soc. 118, 8329 (1996)
 J. Am. Chem. Soc. 120, 4682 (1998)
 Chem. Mater. 15, 3564 (2003)
 Appl. Phys. Lett. 92, 253110 (2008)
 Chem. Mater. 21, 4366 (2009)



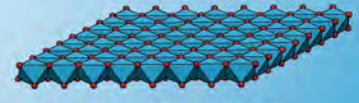
J. Am. Chem. Soc. 125, 3568 (2003)
 Chem. Mater. 19, 6504 (2007)



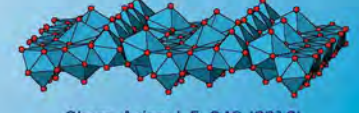
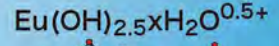
Chem. Mater. 19, 6575 (2007)
 J. Phys. Chem. C 112, 1312 (2008)



ACS Nano 2, 1689 (2008)



Chem. Mater. 17, 4386 (2005)
 J. Am. Chem. Soc. 128, 4872 (2006)
 J. Am. Chem. Soc. 129, 5257 (2007)
 Angew. Chem. Int. Ed. 47, 86 (2008)



Chem. Asian J. 5, 248 (2010)

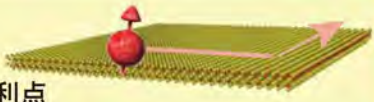
無機ナノシートの特徴、魅力、将来性

“2D ナノ状態”	究極の2D異方性 x ナノメートルレンジの厚み	True Nano
すべてが表面	機能性や反応性の増強	
量子閉じ込め	電子、スピン	特異な電子状態の実現
多様性	組成、構造、機能性	グラフェンとは対照的
単分散コロイド	機能ビルディングブロック	液相プロセス適用化
未開拓領域大	ナノチューブ、ナノロッド、ナノ粒子、グラフェン等と比較して	新発見の可能性
日本が先行	層状物質研究の蓄積 + ナノシート研究への投資	

+

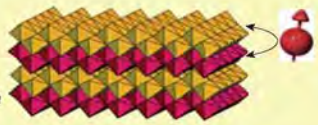
「オーダーメイド」ナノシート

精密な制御 組成、構造、酸化状態... 剥離法(トップダウン)の利点



ナノシートの集積化によるナノ構造構築、設計

2D ナノアーキテクニクス 2次元形状 ----- 高秩序ナノ構造の形成が容易
無限に近い組み合わせ





革新的機能の実現、新技術創出の期待