受賞論文

層状無機イオン交換体の剥離と応用

佐々木 高義

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクスセンター・ナノスケール物質センター
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

(受理日：2008 年 3 月 26 日)

要 旨

イオン交換反応を活用することにより様々な層状ホスト化合物を剥離ナノシート化した。陽イオン交換性の層状遷移金属酸化物は酸処理により層間のアルカリ金属イオンを水素イオンに交換した後、嵩高い有機イオンを含む水溶液と反応させることにより単層剥離できる。一方陰イオン交換性の層状複水酸化物は層間の CO_3^{2-} を NO_3^- または ClO_4^- に交換した後、ホルムアミドを作用させると、膨潤・剥離する。得られた単層ナノシートは分子レベルの厚さを持った 2 次元機能ブロックであり、溶液プロセスにより様々な累積、複合化することにより、多彩なナノ構造材料の合成を行うことができる。ナノシートが分散したコロイド溶液に電解質を加えると、ナノシートはカウンターイオンを間に挟み込んで再積層し、ナノ複合体の羊毛状沈殿を生じる。またナノシートコロイド溶液と反対電荷を持った高分子電解質溶液に基板を交互に浸漬することにより、ナノシート多層膜をレイヤーバイレイヤー累積することができる。これらのプロセスによってナノシートを様々なイオン、錯体、有機物とナノレベルで複合化できるため、蛍光材料や光触媒、誘電体など多彩な機能性材料の合成を行うことができる。

キーワード：層状ホスト化合物、単層剥離、ナノシート、フロキュレーション、レイヤーバイレイヤー累積

1. はじめに

層状構造を有する無機イオン交換体には粘土鉱物、リン酸ジルコニウムなどをはじめとして数多くの化合物が知られており、吸着材、触媒への応用など様々な視点から多くの研究が行われてきた。またイオン交換反応を駆使することにより無機結晶格子の間に異種物質を規則正しく配列させて、ナノレベルでの組成、構造の制御、設計が可能であることから、近年材料合成の視点からも関心を集めている。このような層間反応に加えて、層状無機イオン交換体を単層剥離して極薄の 2 次元結晶であるナノシートを合成する研究が最近活発化してきている¹⁾。粘土鉱物が水中で剥離してゾル化することは従来から知られていたが、最

近酸化チタンなどの代表的な機能性セラミックス材料についても関連組成を持つ適当な層状物質を単層剥離できることが明らかにされ、高い注目を集めている。生成するナノシートは層状構造を構成する最小基本単位である層 1 枚に相当するため、厚さは 1 ナノメートル前後と極めて薄いものに対して、横サイズは通常マイクロメートルオーダーであり、非常に高い 2 次元異形状を有している。厚さが分子レベルのディメンジョンを持っていることから、ナノサイズに独特の量子サイズ効果などを示し、まさにナノスケール物質として振る舞う。例えば酸化チタンナノシートでは非常に強い光吸収やバンドギャップの拡がり、熱安定性の大幅な向上など、バルクとは大きく異なる性質を示

本稿は平成 19 年度学術賞受賞研究の内容をまとめたものである。

Takayoshi SASAKI

著者紹介

[略 歴] 1980 年 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了
同年 科学技術庁無機材質研究所入所
2001 年 独立行政法人物質・材料研究機構に改組
2006 年 同 ナノスケールセンター センター長
2007 年 同 国際ナノアーキテクトニクスセンター 主任研究員(併任)

[専 門] 固体化学，材料化学。特に各種層状化合物の合成と化学反応性の解明。

[連絡先] 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

E-mail : sasaki.takayoshi@nims.go.jp

すことが見出されている。ナノシートのもう一つの魅力として、ナノシートが液媒体中に分散したゾルとして得られるため、様々なプロセッシングを適用して積み木細工のようにナノシートを集積化するなどして多彩な材料合成が可能であることが挙げられる。本稿では各種遷移金属層状酸化物や層状複水酸化物の単層剥離と、これにより得られるナノシートをビルディングブロックに用いた機能性材料の創製について紹介する。

2. ナノシートの合成

Fig. 1 に我々が剥離ナノシート化の研究対象としてきた代表的な層状化合物を示す。a は γ -FeOOH 型と呼ばれる層状構造を有するチタン酸化物であり、 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4$ ($\square$: 八面体空孔) や $\text{K}_{0.7}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ などの組成を持つ。b はリチウムイオン 2 次電池の正極材料に用いられている LiCoO_2 と類似した構造 (α - NaFeO_2 型) を持つマンガン酸化物 K_xMnO_2 ($x=0.3-0.5$) である。c は Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトの一種であり、化学組成は $\text{ACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) である。層状ペロブスカイトは Nb 以外に Ti, Ta, W など組成的にバラエティーに富むだけでなく、構造的にも層の厚みが八面体 1 個から 6 個までの多様性を持っており、大変興味深い層状ホスト系列である。一方 d は代表組成が $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{CO}_3^{2-})_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ で表される層状複水酸化物 (LDH) である。前 3 者が陽イオン性であるのに対して、LDH は陰イオン交換体である。

これらの層状ホスト化合物の剥離ナノシート化はそのイオン交換性を様々な活用することで達成される。陽イオン交換性の前 3 者の化合物はまず酸水溶液で処理することで、層状構造を保持したまま層間のアルカリ金属イオンを全て水素イオンに入れ換える。その結果 $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{MnO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ などの組成を持つ水素イオン交換体が誘導される。次にこれらに対してサイズの大きなゲストとして働くイオン (例えば 4 級アンモニウムイオン) を含む水溶

液を作用させると該イオンが水素イオンと交換する形で層間に導入され、適当な濃度条件下で大きな水和膨潤が誘起される。巨視的には溶液はコロイド化し、静置してもフラスコの底にほとんど沈降物が認められない状態となる。このサンプルを X 線回折法で調べると、層間距離がもとの約 1 nm から数 nm に広がった非常に高い膨潤状態が達成されること、反応条件を制御することで膨潤度がさらに高まって、シャープな底面反射系列が消失し、連続的に強度を与えるブロードなパターンに変化することが確認される。このブロードなパターンは母相の無機イオン交換体に依存したプロファイルを与え、層状構造の層 1 枚による X 線散乱強度 (構造因子の 2 乗) に一致する。これはホスト層が平行性を失ってバラバラになり単層剥離したことを示す有力な証拠である。以上のようなプロセスにより組成式 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$, MnO_2 , $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ などで示される酸化物ナノシートが得られることが確認されている²⁻¹¹⁾。

LDH の剥離は 2 価と 3 価金属イオンの塩 (例えば $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) と脂肪酸塩 (ドデシルスルホン酸ナトリウム) やアミノ酸 (グリシンなど) の混合水溶液にアルカリを加えて共沈殿させて得られるサンプルをブタノールやホルムアミド中に浸漬することによって達成できることが最初に報告された^{12,13)}。しかしながら共沈殿法では多くの場合ゲル状のサンプルしか得られないため、生成するナノシートも必ずしも満足できる品質のものとはならなかった。我々は原料となる 2 価と 3 価金属イオンの塩の混合水溶液に尿素やヘキサメチレンテトラミンを加えて加熱する均一沈殿法によって合成される高結晶性の数 μm サイズの板状結晶を用い、その層間に含まれる炭酸イオンを硝酸や過塩素酸イオンに交換した後、ホルムアミドを作用させると膨潤・剥離できることを見出し、充分なサイズと結晶性を持った Mg-Al, Co-Al, Zn-Al 系 LDH ナノシートの合成に成功した¹⁴⁻¹⁷⁾。このプロセスにより高結晶性の LDH ナノシートの合成が可能となったものの、3 価イオンとして Al^{3+} 以外、例えば Fe^{3+} , Co^{3+} では均一沈殿時の酸化状態の制御が困難であるため高結晶性 LDH サンプ

Fig. 1 Crystal structure of layered host compounds. a: layered titanate, b: layered manganese oxide, c: layered perovskite, d: layered double hydroxide

Fig. 2 AFM images of nanosheets. a: $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$, b: $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2$

ルの合成はできないという難点があった。我々は2価イオンの均一沈殿は比較的容易で、例えば組成式 $\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}(\text{OH})_2$, $\text{Co}^{2+}(\text{OH})_2$ で表される層状水酸化物結晶を合成可能なこと、その構造（ブルサイト型）がLDH構造と深い関連性を持つことに着目し、これを I_2 もしくは Br_2 のアセトニトリル溶液でソフト化学的に酸化して層間に I^- または Br^- を含むLDH構造に変換するプロセスを開発した。得られたLDH結晶は、上記の手順で剥離でき、 $\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}(\text{OH})_2$, $\text{Co}_{2/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ という組成の新しいLDHナノシートを合成できた^{18,19)}。

以上のプロセスによって得られる酸化物ならびに水酸化物ナノシートは原子間力顕微鏡（AFM）や透過型電子顕微鏡（TEM）により直接観察することができる（Fig. 2）。 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ と $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ ナノシートは約 1.2 nm, MnO_2 は 0.8 nm, $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は 1.8 nm, $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2$ などLDHは 0.8 nm と母相のホスト層を反映した固有の厚さを示す。一方横サイズは出発層状化合物結晶の大きさおよび剥離操作時に加えた機械的シアに依存し、サブ μm から大きなものでは数十 μm に及ぶ。

3. ナノシートをビルディングブロックに用いたナノ構造材料の創製

ナノシートは電荷を帯びており、水溶液中に分散したゾルとして得られる。そのため様々なプロセッシングを適用することで、ナノシートを積み木細工のブロックのように集合させたり、異種物質と複合化できる。以下にフロキュレーション、レイヤーバイレイヤー累積を用いて様々な機能性材料を合成した例を記述する。

a) フロキュレーション

ナノシートは水溶液中にいわば準安定的に分散していることから、電解質の添加などにより容易に再積層して羊毛状の沈殿（フロキュレーション）を生じる。この性質を用いると様々な物質との複合体を簡便に得ることができるという利点に加えて、Fig. 3のような乱れた微細組織を持つため高比表面積、多孔質の材料が得られることとなる。これによりポリマーとのナノコンポジット、光触媒、電極材料、蛍光材料、細孔材料など多彩な機能性材料を合成できる。

Fig. 3 SEM image for restacked aggregate of $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ nanosheets.

Fig. 4 XRD data of flocculated product of $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ nanosheets restacked with Eu^{3+} . Inset show TEM image.

ここでは希土類イオンで $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシートをフロキュレーションさせ蛍光材料を合成した例²⁰⁾を紹介する。 EuCl_3 水溶液にナノシートゾルを滴下すると綿状の外観を呈する沈殿が生じる。そのXRDデータ（Fig. 4）は $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシートがEuイオンを挟んで再積層したことを示す底面反射 $0k0$ とナノシートの面内回折線 20, 02 を与える。TEM像（Fig. 4挿入図）からもナノシートが積層した構造を明瞭に読み取ることができる。また化学分析によりEuイオンの含量は10 wt% に及ぶことが確認された。この生成物は $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシートの母相である層状チタン酸化物の層間アルカリ金属イオンを希土類イオンに交換した相に相当するが、層状構造を保ったままで10 wt%

を超えるレベルまで希土類イオンをイオン交換法で直接導入することは現実には困難であり、フロキュレーション法の利点を示すものといえる。

この再凝集体に波長 300 nm 以下の紫外光を照射すると赤色の発光が認められる。これは半導体である $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシートが吸収したエネルギーが Eu イオンに移動し、 $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_j$ ($j=1\text{--}4$) に基づく蛍光を示したものである。この発光は肉眼で感知できるほど強く、エネルギー移動が効率的であることを示している。

b) レイヤーバイレイヤー自己組織化累積

ラングミュア・プロジェクト膜法 (LB 膜法) や交互吸着法を用いるとナノシートを基板上に累積して多層ナノ薄膜を形成することができる。ここではより簡便な交互吸着法について記述する。本手法は 1991 年に Decher により創始されたもので²¹⁾、反対電荷を持つ 2 種類の物質間の静電的自己組織化吸着を反復して製膜が行われる。酸化物ナノシートはアニオン性であるため、正電荷を持つ官能基を有する有機ポリマー (例えばポリエチレンイミン (PEI), ポリ塩化ジアルリジメチルアンモニウム (PDDA)) を²²⁻²⁵⁾、一方 LDH ナノシートはポリアニオンであるポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) と組み合わせる¹⁴⁻¹⁷⁾。具体的には予め最適化した濃度、pH 値に調整したナノシートゾル、有機高分子溶液に石英ガラス板、シリコンウエハー板などを一定時間 (典型的には 10~20 分間) ずつ浸漬する操作を繰り返して薄膜の構築を行う。その薄膜形成は次のようなステップを経て進行する。まず基板をポリマー溶液に浸漬すると、その高い表面親和性のために基板表面に容易に吸着する。この時基板表面がモノレイヤーで被覆されると、静電反発のため溶液内の過剰のポリマーの吸着は抑制され反応が自己停止する。この基板を超純水で洗浄後ナノシートゾルに浸漬すると、ナノシートは基板表面のポリマーの反対電荷により強く結合する。ここでもポリマーの場合と同じ理由でナノシートは自己組織的にモノレイヤーで吸着し、それ以上の反応は起こらない。この操作は基板表面の電荷反転を伴うものであり、原理的には無限に繰り返すことができる。**Fig. 5** は $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシートの超薄膜形成過程を紫外・可視吸収スペクトルでモニターしたものである。ナノシートの吸収ピーク強度 (265 nm) が累積回数とともにほぼリニアに増大し、PDDA/ナノシートの多層ナノ薄膜がレイヤーバイレイヤーで成長することを示している²⁴⁾。これは X 線回折法やエリプソメトリーなど様々なキャラクタリゼーションからも確かめられている。

得られたナノシート超薄膜はナノシートに基づく機能性を示す。例えば $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシートはその半導体的電子構造に基づいて光誘起親水化特性を示す^{26,27)}。**Fig. 6** に示すように紫外光照射により薄膜上の水滴の接触角は 5° 以下の超親水性状態を呈する。この特性を利用したセルフクリーニング膜などへの応用が期待されている。厚さ約 1

Fig. 5 UV-visible absorption spectra in the multilayer buildup process of PDDA/ $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ assembly.

Fig. 6. Photoinduced hydrophilic conversion properties on a monolayer film of $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ nanosheets.

nm のモノレイヤー膜で親水化が促進されることは、この反応が酸化チタンの最表面で進行する反応であることを物語っている。実際その親水化速度はゾル・ゲル法により合成される厚さ 240 nm のアナターゼ膜と同程度である。

また数十 μm の横サイズを持つ $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ ナノシートを用いて SrRuO_3 基板上に高品位薄膜を形成し、金上部電極を付けて電気的特性を調べると、広い周波数領域で 120 を超える高い比誘電率を示す (**Fig. 7**)²⁸⁾。昨今の電子機器の高機能化、小型化の流れの中で、トランジスターのゲート絶縁膜や DRAM メモリ用としてナノレベルの厚みでも働く high-k 材料の開発が急務となっているが、このナノシート膜の示す誘電機能は 10 nm 前後の厚みの超薄膜として最高級に位置づけられる。また誘電損失は 5 % 以下、絶縁破壊強度は約 3 MV cm^{-1} 、リーク電流は $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ 以下と非常に優れた性能を示す。

一方 MnO_2 ナノシート膜を透明導電性ガラス基板上に形成し、これを作用極として LiClO_4 /プロピレンカーボネート溶液中で電位掃引を行うと、ナノシート間への Li イオンの挿入・脱離とこれに伴う $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の酸化・還元が可逆的に進行する²⁹⁾。これにより膜の色調がうす

Fig. 7 Dielectric properties of 10-layer film of $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ nanosheets.

黄とこげ茶の間で変化する。このエレクトロクロミック効率は $64.2 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ であり、マンガン酸化物の中で最高レベルの値を示す。また色調変化量をナノシートの累積層数により細かく制御できるという利点もある。

このようなナノシートの累積技術の特徴として1ナノメートル単位という極めて微細なレンジで酸化物や水酸化物の積層制御ができることのほかに、省エネルギーのウェットプロセスであること、高価な装置を必要とせず基本的にピーカーとピンセットがあれば製膜でき、手軽で簡便、経済的なナノ薄膜の合成方法であることなどを挙げることができる。さらにレイヤーバイレイヤー累積であるという特徴を活用することにより、異種ナノシートやモルフォロジーの全く異なるナノ粒子やナノチューブと組み合わせてヘテロナノ組織体を構築できるなど³⁰⁻³²⁾、そのナノ構造の制御性、設計性はナノテクノロジーの花形合成技術である分子線エピタキシー (MBE 法) に匹敵するとも言えよう。

例えばポリマーをバインダーとして用いて $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{MnO}_2$ ナノシートを交互に累積することで2つの異種酸化物が1ナノメートルレンジで繰り返して積層した一種の超格子膜を合成することができる³³⁾。このヘテロ累積膜に紫外光を照射すると MnO_2 ナノシートの吸収バンドの強度が徐々に低下する。この現象は $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシート中に生成する励起電子が MnO_2 ナノシートに移動して $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ の還元が促進されたためと理解することができる。これは半導体的性質を持つ $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシートとレッドックス性に優れた MnO_2 ナノシートをナノレベルで組み合わせたことによる光化学反応機能の実現といえる。さらに2種類のナノシートを交互に累積するだけでなく、2層ごと、3層ごとなど積層シーケンスをさまざまに制御した薄膜を構築し、上記光化学反応性を調べたところ、 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシートと MnO_2 ナノシートが隣り合うことが少ない配置では効率が低下するなど薄膜の内部ナノ構造に依存した変化が確認された (Fig. 8)。

最近チタンの一部をコバルトや鉄で置換した層状チタン

Fig. 8 Photochemical activities of heteroassembled films of $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{MnO}_2$ nanosheets. Activities plotted correspond to decay rate of absorption band of MnO_2 nanosheets.

酸化物を剥離して得られるナノシート ($\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$) が室温で強磁性を示し³⁴⁾、これに関連して紫外光で動作する磁気光学効果を示すという興味深い現象を見出した³⁵⁾。この2種類の磁性半導体ナノシートのヘテロ累積によっても磁気機能が大きく変化することが明らかとなった。すなわち2種類の強磁性ナノシートを交互にヘテロ累積すると、それぞれを単独で累積した薄膜と比較して、磁気光学性能指数が30倍以上に増強されるとともに、応答波長も可視光域に広がることがわかった。この現象は1nm間隔で隣接した $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ ナノシートの中に含まれるCoとFeの間にd-d相互作用が働いた結果であることを強く示唆している。

以上の $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{MnO}_2$ ナノシート系、 $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ ナノシート系のヘテロ累積超薄膜にみられる特性変化は、厚さ1nmの2次元機能ブロックであるナノシートを用いた超格子的な構造デザインによって機能性の制御、設計が可能であることを示す結果として大変興味深い。

4. おわりに

イオン交換反応を様々に駆使することにより、様々な層状化合物を単層剥離し、2次元ナノ物質としてのナノシートが多数合成されている。ナノシートは新しいタイプの無機高分子であり、多様な組成、構造、形態を有した材料を合成するためのビルディングブロックとして利用することができ、フロキュレーションによる再積層体やレイヤーバイレイヤー累積によって超薄膜など多彩な材料を誘導することができる。その過程でナノシートをナノレベルで精密に積層したり、異種ナノシートを超格子的に累積することができ様々な機能発現が可能である。またこれに加えて本稿では触れなかったが様々な金属錯体、クラスターイオン

などと複合化できる。このようなプロセスを通じて、ナノシートの持つ「素機能」と複合化する物質の特性を協奏させて機能性をデザインできる幅もより広がってきている。

References

- 1) "Science and Applications of Inorganic Nanosheets" edited by K. Kuroda & T. Sasaki, CMC Press, 2005 (in Japanese).
- 2) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8329 (1996).
- 3) T. Sasaki and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4682 (1998).
- 4) T. Tanaka, Y. Ebina, K. Takada, K. Kurashima and T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **15**, 3564 (2003).
- 5) Z.-H. Liu, K. Ooi, H. Kanoh, W. Tang and T. Tomida, *Langmuir*, **16**, 4154 (2000).
- 6) Q. Gao, O. Giraldo, W. Tong and S. L. Suib, *Chem. Mater.*, **13**, 778 (2001).
- 7) Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3568 (2003).
- 8) X. Yang, Y. Makita, Z.-H. Liu, K. Sakane and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **16**, 5581 (2004).
- 9) Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **19**, 6504 (2007).
- 10) M. M. Treacy, S. B. Rice, A. J. Jacobson and J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.*, **2**, 279 (1990).
- 11) R. E. Schaak and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **12**, 2513 (2000).
- 12) M. Adachi-Pagano, C. Forano and J.-P. Besse, *Chem. Commun.*, **91** (2000).
- 13) T. Hibino and W. Jones, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1321 (2001).
- 14) L. Li, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi and T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **17**, 4386 (2005).
- 15) Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4872 (2006).
- 16) Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, K. Takada and T. Sasaki, *Langmuir*, **23**, 861 (2007).
- 17) R. Ma, Z. Liu, L. Liang, N. Iyi and T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3809 (2006).
- 18) R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5257 (2007).
- 19) R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi, Y. Bando and T. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 86 (2008).
- 20) H. Xin, R. Ma, L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4187 (2004).
- 21) G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
- 22) E. R. Kleinfeld and G. S. Ferguson, *Science*, **265**, 370 (1994).
- 23) S. W. Keller, H.-N. Kim and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8817 (1994).
- 24) T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Harada and M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **13**, 4661 (2001).
- 25) L. Z. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe and T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **15**, 2873 (2003).
- 26) N. Sakai, K. Fukuda, T. Shibata, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *J. Phys. Chem., B* **110**, 6198 (2006).
- 27) T. Shibata, N. Sakai, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2413 (2007).
- 28) M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 1023 (2006).
- 29) N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E382 (2005).
- 30) Z.-S. Wang, T. Sasaki, M. Muramatsu, Y. Ebina, T. Tanaka, L. Z. Wang and M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **18**, 807 (2003).
- 31) R. Ma, T. Sasaki and Y. Bando, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13088 (2004).
- 32) L. Li, R. Ma, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8000 (2007).
- 33) N. Sakai, K. Fukuda, Y. Omomo, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5197 (2008).
- 34) M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi and T. Sasaki, *Phys. Rev. B*, **73**, 153301 (2006).
- 35) M. Osada, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 295 (2006).

Award Paper

Exfoliation of Inorganic Ion-exchangers with a Layered Structure and Applications

Takayoshi SASAKI

International Center for Materials Nanoarchitetonics & Nanoscale Materials Center,
National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

(Received March 26, 2008)

Abstract

A variety of layered transition metal oxides with cation-exchange properties were delaminated into their unilamellar nanosheets by reacting their protonated form with bulky organic cations. Exfoliation of anion-exchangeable hosts of layered double hydroxides was attained by the action of formamide upon their NO_3^- or ClO_4^- form. Ion-exchange reactivity played an important role in these delamination processes. The resulting two-dimensional nanosheets can be used as a building block to fabricate a range of nanostructured materials. Addition of appropriate electrolytes into a colloidal suspension of nanosheets induced flocculation to yield a restacked structure. Sequential adsorption of nanosheets with polyelectrolytes could produce layer-by-layer assembled multilayer films having precisely controlled nanostructures. These processes could be applied to design a range of functional materials, e.g. fluorescent materials, photocatalysts, dielectrics, electrochromic films.

Keywords: Layered host compounds, Exfoliation, Nanosheets, Flocculation, Layer-by-layer assembly