

ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

大項目	1. ナノ物質
中項目	1-2. 無機材料、金属材料
小項目	1-2-6. ナノ層状化合物

概要（200字以内）										
<p>無機層状化合物は、電子秩序の異方性に基づき、種々の電子物性を発現する。また、層間へ異種分子を取り込むと、層と層間分子とをナノレベルで組織化した分子集合構造を形成する。同様の構造は、層を剥離させてナノシート化し、異種分子と再積層することでも得られる。これらの層状組織体は、異方的なナノ構造を反映した物性を発現する。一方ナノシートの分散系は、緩やかな構造秩序を形成し、液晶素材などへの展開が期待される。</p>	<table border="0" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 33%;"><b>層状結晶</b></td> <td style="width: 33%;"><b>層間化合物</b></td> <td style="width: 33%;"><b>ナノシート</b></td> </tr> <tr> <td>剛直な結晶構造 厳格な秩序 強相関電子系</td> <td>かたいナノ構造 精密な秩序 限定された空間 強い相互作用</td> <td>柔らかいナノ構造 緩やかな秩序 自由度の高い空間 弱い相互作用</td> </tr> <tr> <td>原子配置の固定 電子物性</td> <td>規制された反応場 光機能</td> <td>階層的柔構造 生体類似機能</td> </tr> </table>	<b>層状結晶</b>	<b>層間化合物</b>	<b>ナノシート</b>	剛直な結晶構造 厳格な秩序 強相関電子系	かたいナノ構造 精密な秩序 限定された空間 強い相互作用	柔らかいナノ構造 緩やかな秩序 自由度の高い空間 弱い相互作用	原子配置の固定 電子物性	規制された反応場 光機能	階層的柔構造 生体類似機能
<b>層状結晶</b>	<b>層間化合物</b>	<b>ナノシート</b>								
剛直な結晶構造 厳格な秩序 強相関電子系	かたいナノ構造 精密な秩序 限定された空間 強い相互作用	柔らかいナノ構造 緩やかな秩序 自由度の高い空間 弱い相互作用								
原子配置の固定 電子物性	規制された反応場 光機能	階層的柔構造 生体類似機能								
現状と最前線										
<p>無機層状化合物は、(1)層状という2次元的な構造による電子やエネルギー移動の方向規制、(2)結晶層間への異種分子の挿入（インターカレーション）によるナノ複合体（層間化合物）の形成、(3)層の剥離によるナノシート化、などを通じて、特徴的な機能を発現する。これらの物質系をどう設計し、機能を引き出すか、を巡って多様な研究が展開されている [1]。</p> <p>(1)の例として、低次元強相関系の構築がある。層状構造が電子秩序を誘起し、高温超伝導や熱電変換などの特徴的な電子物性を発現する。層状構造は電子セラミックスの基本構造の一つであり、活発な物質探索が行われている。</p> <p>(2)の例としては、層間へのLi<sup>+</sup>の出入りを利用する二次電池の電極材料が実用化されている。しかし層間化合物では、単に層間へ挿入するだけでなく、層間で分子配列を規制して層と層間分子の相互作用を制御するといった、より精密な構造と機能の設計が原理的に可能である。層間は拡大収縮するため、分子配列に自由度をもたせることも可能である。nmレベルでの構造規制と分子構造変化を許容する自由度とを合わせもつのが、層間というナノ空間の特徴であり、化学反応の場としての利用が期待される。例えば、層間を利用した光機能分子の配列制御によって、機能分子に特異な光応答（発光、光誘起電子・エネルギー移動など）を発現させられる。層間での光反応によって、溶液中とは異なる選択性で生成物を得ることも可能である。層間に固定化した分子を光異性化させることで、分子の立体構造の変化から</p>										

層間の拡大収縮というマクロな変化を誘起させられる。ただし、これらの知見の多くは学術レベルにとどまっておき、材料化への明確な道筋が見えている物質系はほとんどない。それは、他のナノ構造体では発現させ得ない、層間化合物に固有な機能の追求が、まだ不十分なためと思われる。層間化合物の微細構造、特に層間での分子配列を精密に評価する技術が十分に発達していないことも、その一因と考えられる。

(3)の例としては、ナノシートを再積層させる研究が数多く行われている(図1)。層状結晶を剥離してナノシート化させることで、元の層状結晶とは異なる形態の材料を得ることができる。また、機能分子とともに再積層させると、無機結晶層の間に分子が固定されたナノ構造体を得られる。層間化合物と同様の構造モチーフであるが、層間挿入法と比べ、高分子など層間へ挿入されにくい分子も導入でき、複数種の層からなるヘテロ積層秩序を構築できるなど、材料設計の自由度は高い。しかし、層状結晶の積層性をいったん失わせるため、構造の精密さは犠牲になる。また、応用面の興味を引いている割にはナノシート化の基礎科学が十分解明されていないため、ナノシート自体を所望の粒径や形態に調製する技術は未成熟である。

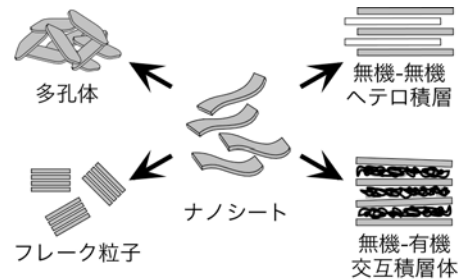


図1. 層状結晶の剥離-再積層を利用する種々の材料設計.

一方最近、ナノシートを分散状態で利用する材料開発が急速に進展している。分散系では、ナノシートが緩やかでゆらぎのある構造秩序を形成する。剛直な無機結晶から柔構造を再構築する新しい材料設計概念で、層状結晶をナノシート化する利点を生かした手法である。代表例は、有機高分子中にナノシートをフィラーとして分散させたハイブリッド材料で、ナノシートとの複合化によって材料のガスバリア性や難燃性などが向上する。また最近、ナノシートを溶媒に分散させたコロイドの液晶を形成することも見出されている。今後は、高分子科学やコロイド科学などの方法論を取り入れた多彩な構造設計(多成分多相系、ミクロ相分離、階層構造など)と、それに基づく機能発現が追求されると思われる。

一方最近、ナノシートを分散状態で利用する材料開発が急速に進展している。分散系では、ナノシートが緩やかでゆらぎのある構造秩序を形成する。剛直な無機結晶から柔構造を再構築する新しい材料設計概念で、層状結晶をナノシート化する利点を生かした手法である。代表例は、有機高分子中にナノシートをフィラーとして分散させたハイブリッド材料で、ナノシートとの複合化によって材料のガスバリア性や難燃性などが向上する。また最近、ナノシートを溶媒に分散させたコロイドの液晶を形成することも見出されている。今後は、高分子科学やコロイド科学などの方法論を取り入れた多彩な構造設計(多成分多相系、ミクロ相分離、階層構造など)と、それに基づく機能発現が追求されると思われる。

[1] 黒田一幸, 佐々木高義監修, 『無機ナノシートの科学と応用』, シーエムシー出版, 2005.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ナノシートの形態制御手法の確立(粒径制御、ボトムアップ合成、次元変換など)
  - 剥離-再構築法を用いた光・電子機能をもつ無機-有機ハイブリッドの材料化
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 層間化合物構造(特に層間での分子配列)の精密な評価と、構造-物性相関の理解
  - ナノシートを包含する階層構造をもつ柔構造体の構築と機能発現

キーワード

低次元構造、インターカレーション、ナノシート、積層秩序、柔構造

(執筆者: 中戸晃之)