

実験 II 層状物質からのナノシートの合成と評価

【本実験の背景と目的】

本学生実験の目的は、最先端のナノ物質の合成および評価を通じて、無機化学や溶液化学、分析化学の基礎を学ぶことである。ナノレベルで構造や形態を制御した物質は、量子サイズ効果と呼ばれる現象や比表面積の増加により、一般的なバルク物質とは異なる様々な特性を発現することが知られている。中でも、ナノシートのように厚みが原子数層分であるにも関わらず横幅は数 μm 以上有する材料は、近年最も注目されている物質群の一つである。例えば、通常は剛直なことで知られる物質が柔軟性を有する、物質の表面が非常に多く露出するために様々なイオンや電子が伝導しやすくなる、といった奇異な性質が多く報告されており、未知の性質を求めて多くのナノシートが研究されている。そこで本実験では、実際に無機化学や溶液化学の観点からナノシートを合成し、AFM や XRD などの分析装置を利用した構造評価を行う。

【実験計画】

1. 概要

ナノシートには有機物や無機物を問わず様々な材料が存在するが、本実験では代表的な例として「グラフェン」および「酸化物ナノシート」を利用する。一般的にナノシートは、層状物質(原子数層分の厚みを有するシートが積層した構造)から一枚一枚シートを剥がしていくことで合成される。酸化物ナノシートにおいては、前駆物質となる層状化合物を各グループで選んで合成したのちに溶液剥離方法にて一枚一枚剥離させることでナノシート化する。グラフェンにおいては、層状物質であるグラファイトを利用してスコッチテープで剥離させることでナノシート化する。これらの層状化合物やナノシートを XRD や AFM などで分析する。これにより基本的なセラミックス合成の手法や溶液化学に基づく剥離方法、ナノ物質の分析方法を理解する。

2. 実験の目標・指針

本実験は大きく分けて酸化物ナノシートに関する実験と、グラフェンに関する実験に分かれており、いずれの二つにおいても「合成」と「分析」の二つのプロセスに別れている。それぞれのプロセスにおいて、以下の二点を目標としながら実験を行うこと。

1. ナノ物質を合成するプロセスを理解すると共に、無機化学や溶液化学といった基礎的学問の理解を深める
2. ナノ物質の実際の分析を通じて様々な物質を分析する手法を取得する

合成により得られる構造体の構造や組成、化学処理や物理的剥離によって何が進行するのかなどを事前によく考察しておくが良い。また、分析においては、XRD や AFM による測定を行うが、正確に解析を行うためには各装置の原理や解析方法を理解する必要がある。これらの点を事前によく復習した上で実験に望むこと。

【実験方法】

1. 本実験全体に必要な試料および分析

試薬：酸化チタン、炭酸リチウム、炭酸カリウム、テトラブチルアンモニウム水溶液(10% in water)、グラファイト、酸化鉄、酸化コバルト、塩酸

分析：XRD、AFM

2. 酸化物ナノシートの合成および分析

本実験では、層間にバルキーなイオンを含む層状物質を剥離することで、酸化物ナノシートを合成する。具体的には、最初カリウムイオンを含む層状酸化物を合成した後、層間に含まれるカリウムイオンをプロトンに交換する。その後、プロトンとテトラブチルアンモニウムイオンを交換することで、層の剥離を行う(Fig. 2-1)。本章では、具体的に各操作について説明する。

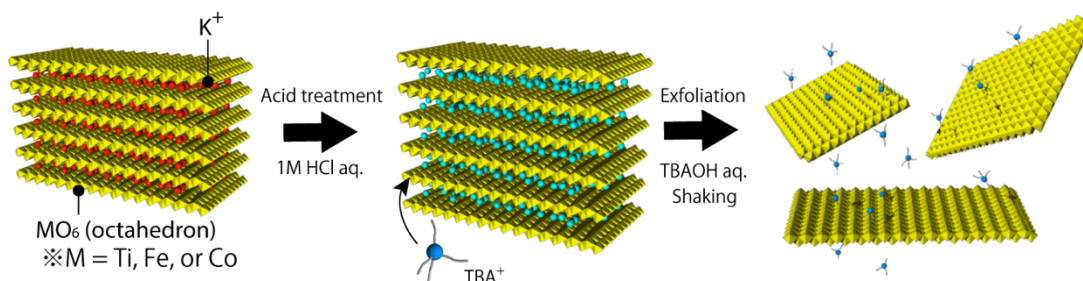


Fig. 2-1 酸化物ナノシート合成の概要

2-1 層状酸化物(セラミックス)の合成

電子天秤を利用して層状酸化物の前駆体となる炭酸カリウム、炭酸リチウム、酸化物の粉末を $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.2+(1.6-2x)/3}\text{M}_x\text{Li}_{(0.8-x)/3}\text{O}_4$ もしくは $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.6-y/2}\text{Fe}_y\text{Co}_{0.4-y/2}\text{O}_4$ となるように採取する※1。炭酸化合物は熱により分解することを加味しつつ 1.05 倍量とし、その他はモル比が一致するように必要な原料量を計算すること。秤量した試料をめのう乳鉢で混合し、30 分間粉碎する。粉碎し終わった粉末をアルミナるつぼに入れ、粉碎し終わった粉末を 1000 度 20 時間焼成する(Fig. 2-2)。

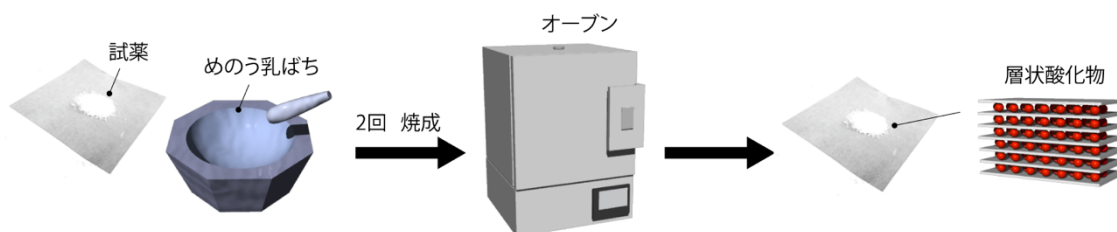


Fig. 2-2 層状酸化物の合成スキーム(概略図)

※1 層状物質が 3.0 g となるように採取すること。

2-2 層状酸化物の酸処理および剥離

層状物質をオープンから取り出し、めのう乳ばちで粉碎する。また、35%塩酸を用いて1M 塩酸を1L 調製する。その後、250 mL 三角フラスコに150 mL の1 M HCl aq. および1.5 g の層状酸化物を入れてシェイカーで振盪する(150 rpm, 1 d)。これにより層状物質の層間に含まれる K^+ および Li^+ を H^+ (H_3O^+) にイオン交換する。翌日に上澄みを捨てたのちに吸引ろかでサンプルを回収する。その後、得られた酸処理後の層状酸化物0.4 g および TBAOH を TBA^+ (テトラブチルアンモニウムイオン): $H^+ = 1:1$ になるように、250 mL 三角フラスコに入れる。溶液全体が100 mL になるように定容したのちに、再びシェイカーで振盪することでナノシートを作製する。層状酸化物の XRD パターンより目的とする層状物質が得られたか確認する(分析方法に関する詳細は当日説明する。)

2-3 酸化チタンナノシートの評価に向けたシリコン基板への転写

ナノシートはコロイド溶液として得られているため、構造や形状を評価するためには基板状に吸着させる必要がある。そこで、ナノシートを基板上に転写する前にコロイド溶液を1000 rpm で3分間遠心分離し、剥離していない層状物質を取り除く。親水化したシリコン基板の上にコロイド溶液を一滴垂らし、3000 rpm で回転させることで余剰の溶媒を飛ばす。その後、90度で10分乾燥させることでナノシートを基板上に載せる。

3. グラフェンの合成、分析および特性評価

3-1 グラファイトの剥離および評価

用意したグラフェンを、スコッチテープを利用して一枚一枚剥離していく。テープによる剥離を続けたのちに、得られた破片をシリコン基板に転写することでナノシートを得る。具体的には、剥離した破片の付着したスコッチテープを基板に貼り付けたのちに綿棒を利用して優しくこする。その後、基板からゆっくりとスコッチテープを剥がすことで、シリコン基板にナノシートを転写することができる。ただし、グラフェンが単層で載っているとは限らないため、注意する必要がある。基板に転写したナノシートをAFMにより評価する。これにより、剥離したナノシートが何枚の炭素シートで構成されているか調査する。剥離が進行していなかった場合には、再度スコッチテープで剥離する操作に戻り、グラフェンが得られるまで繰り返す。

4. 課題

- (1) 酸化物層状物質の酸処理の過程で何が進行しているのか、実際に測定したサンプルの XRD パターンをもとに考察せよ。
- (2) 今回 AFM で測定した厚みから、今回得られたナノシートが何層重なっているか類推せよ。また、酸化物ナノシートとグラフェンにおいて、異なる剥離方法を用いた理由について考察し、どのような手法が層状物質の剥離に適応可能かそこから類推せよ。
- (3) ナノシートの結晶構造や組成をより詳細に評価したい場合にはどのような分析方法が考えられるのか理由とともに述べよ。

- (4) 得られたナノシートはどのような材料に応用することができると考えられるか、理由と共に述べよ。

【レポートの表記について】

レポートは以下の書式に従って記述し、少なくとも以下の点については言及すること。詳細は実験当日に解説する。

1. **緒言** 本テーマの背景・目的を自分なりに工夫して記述すること。
2. **実験** 実験方法、実験条件について記述すること。
3. **実験結果** 得られた実験データについて整理して載せること。表やグラフは必ず番号を付け、書式を守った上で載せること。
4. **考察** 実験データをもとに考察を行うこと。なお、文献などを調査した事項を単純に載せるのは考察ではない。調査文献を基に、自分なりの論理的な主張をすること。
5. **課題** 与えられた課題について述べること。
6. **結論** 本実験で得られた事実を総括すること。
7. **参考文献** 書式を守った上で参考にした文献を列挙すること。なお、wikipedia は参考文献としては認めない。

【実験のための参考文献】

- [1] 黒田一幸・佐々木高義、”無機ナノシートの科学と応用”、シーエムシー出版 (2005).
[2] 日本化学会、”二次元物質の科学: グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界”、CSJ Current Review、(2017).

【その他】

1. スケジュール

- 1 日目：全体の流れの説明およびグループ分け。層状酸化物に必要な試薬量計算および合成
2 日目：層状酸化物の酸処理および構造評価。グラファイトの物理的剥離。
3 日目：層状酸化物の液相剥離および構造評価。結果の整理および考察

2. 安全上の注意

名古屋大学では、安全のために実験室内での実験着(作業着もしくは白衣)と安全眼鏡の着用が義務付けられているため、必ず着用すること。また、転倒防止のため底の高い靴や肌の露出する靴(サンダルや下駄など)の着用は避けること。また、実験室には様々な装置や器具が設置されているが、むやみに触れたりしないようにすること。さらに、本テーマに限らず実験では様々な試薬を利用するが、殆どの試薬は人体に有害な物質である。そのため、実験開始前にセーフティデータシート(SDS)等を利用して実験で利用する試薬の危険性等を予め調査しておくこと。なお、本実験の実施箇所は下記のように1号館から離れた位置にあるため、注意して時間に間に合うように早めに来ることが望ましい。

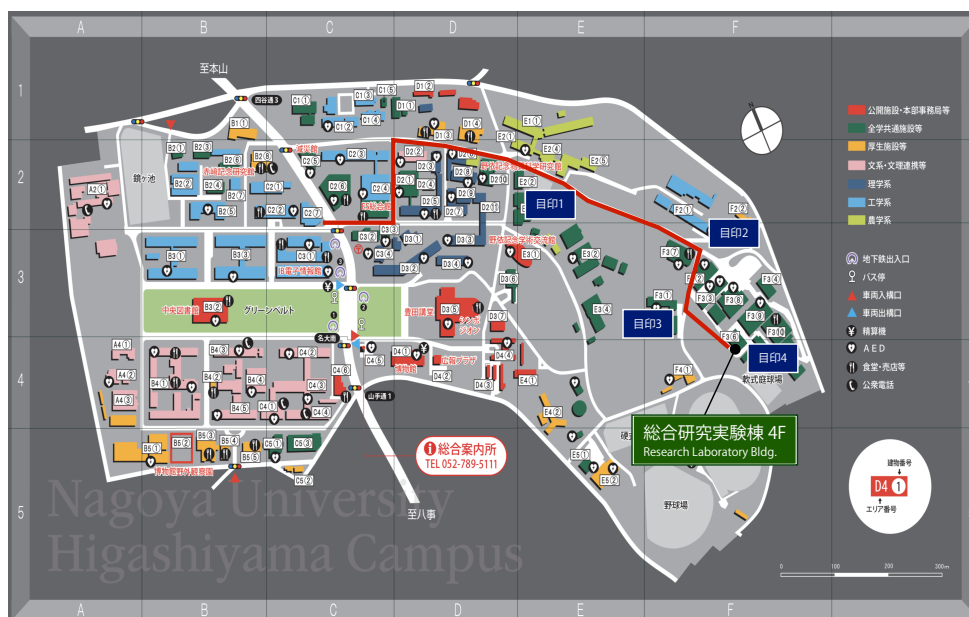


Fig. 3 名古屋大学キャンパス案内図（集合場所：総合研究実験棟 201 室，実験場所: 402, 405, 407）