

平成 22 年 6 月 17 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550197

研究課題名 (和文) 高結晶性 B/C/N 系層状化合物の作製と電子構造の解明

研究課題名 (英文) Preparation of B/C/N layered materials with high crystalline structure and characterization of their electronic structures

研究代表者

川口 雅之 (KAWAGUCHI MASAYUKI)

大阪電気通信大学・工学部・教授

研究者番号：10268295

研究成果の概要 (和文)：化学気相蒸着法を用い、高結晶性でグラファイト様層状構造を有する BC_2N および BC_6N 組成の材料を作製した。気相法と電気化学法を用いて、ナトリウムが BC_2N にインターカレーションされた。これは、グラファイトにナトリウムがインターカレーションされないことと異なる結果であった。X 線吸収分光分析の結果より、 BC_2N の非占有 π^* 軌道の強度は比較的大きく、その軌道の底のエネルギーがグラファイト、低結晶性カーボン、および BC_6N のエネルギー位置より低いことが明らかとなった。この結果は、 BC_2N が他のホスト材料よりアルカリ金属をインターカレーションさせやすいことを示している。

研究成果の概要 (英文)：Graphite-like layered material of compositions BC_2N and BC_6N were prepared by chemical vapor deposition method. Sodium (Na) was intercalated into BC_2N by the electrochemical method as well as the vapor phase reaction, while Na was hardly intercalated into graphite. X-ray absorption spectroscopy indicated that an unoccupied π^* orbital of BC_2N showed relatively strong intensity and a bottom of the orbital was at an energy lower than each bottom of graphite, non-crystalline carbon and BC_6N . This result suggests that alkali metals including Na can be intercalated into BC_2N more effectively than the other host materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：化学気相蒸着、電子分光、電子構造、構造・機能材料、複合材料・物性

1. 研究開始当初の背景

電気良導体で優れたホスト材料であるグラファイトにヘテロ元素、特に原子半径の類似したホウ素および窒素を導入した材料、すなわち B/C/N 材料にはグラファイトとは異なる

特性が期待できる。炭素に対し、ホウ素と窒素が同じ原子比で導入された B/C/N 材料に期待されるのは、グラファイトと六方晶窒化ホウ素 (h-BN) の中間的な性質である。電気特性としては、電気良導体であるグラファイト

トに対し、h-BN は電気絶縁体であるため、B/C/N 材料には半導性が期待される申請者らは、これまで CVD 法を用いて B/C/N 材料を作製してきた。また、作製した材料の電子状態について、電子分光法や電気化学的手法を用いて解析するとともに、リチウムイオン二次電池負極材料や発光材料への応用に展開してきた。しかしながら、明確な電子構造を調べられるような結晶性の高い材料の作製は困難であった。最近では CVD 法の条件を最適化し、結晶性の高い材料の作製が可能になりつつある状況である以上に、B/C/N 材料には様々な応用が期待されているが、基本的物性を調べるために高結晶性の材料の作製が必要であり、また、今後の応用を考える上でも電子構造の把握が不可欠であった。

2. 研究の目的

本研究は、高結晶性のホウ素/炭素/窒素系層状化合物 (B/C/N 材料) を化学気相蒸着法 (CVD 法) を用いて作製し、その電子構造に関して電子分光法を用いて解明することを目的とした。また、アルカリ金属をその層間にインターカレーションさせ、電子構造とインターカレーションの関連をグラファイトや h-BN の場合と比較した。

3. 研究の方法

B/C/N 材料の作製については既存の 2 台の CVD 装置を用いて行った。片方の常圧 CVD 装置を用いて厚膜 (厚さ: 数 μm ~数百 μm) を作製した。この方法では、一定組成 (BC_2N や BC_6N) の材料を作製することができ、生成物は比較的結晶性の高い膜となる。この膜に対して、学内の光電子分光装置、およびカリフォルニア大学・ローレンスバークレー研究所の放射光施設 (Advanced Light Source: ALS) にて、それぞれ化学結合状態、および電子構造の解明を行った。ここで電子構造の解明とは、具体的には、上記 ALS にて放射光軟 X 線発光分析と吸収分析を行い発光分析からは価電子帯を調べ、吸収分析からは伝導帯を調べることである。

もう一方の低圧 CVD 装置を用いて薄膜 (厚さ: 数 nm ~数十 nm) を作製した。この方法では、ニッケルなどの単結晶基板にヘテロエピタキシャル成長をさせるため、非常に高配向・高結晶性の材料が得られる。ただ、基板の触媒作用のため組成制御ができる状況ではない。このため研究期間内に、触媒作用の異なる様々な単結晶基板を用い、組成の異なる高配向性・高結晶性薄膜を作製し、ALS にて軟 X 線発光・吸収分析を行い材料の電子構造を調べた。

4. 研究成果

研究代表者の川口とその大学院生らは

BC_2N 組成の材料について、1470~2070K の一定温度でアセトニトリルと三塩化ホウ素を原料とした CVD 法により作製した。

2070K で作製した材料に対し、気相法でカリウムのインターカレーションを行ったところ、比較のために用いたグラファイトの場合より低温でスムーズに反応が進行し、すべての層にカリウムが挿入された第一ステージ化合物が得られた。また、1470K で作製した材料に関して、定電流法でリチウムを挿入させた際の電位-時間曲線は、グラファイトを用いた場合と非常に類似しており、この方法でも第一ステージ化合物が得られた。2070K で作製した材料に対し、気相法でナトリウムのインターカレーションを行ったところ、第一ステージと第二ステージ化合物の混合物が得られた。グラファイトにはナトリウムのインターカレーションが起こりにくく、第八ステージ化合物しか得られないことが分かっている。2070K で作製した材料に対し、電気化学法でナトリウムのインターカレーションを行ったところ、第一ステージが得られた。これに対し、1470K や 1770K で作製した BC_2N にはナトリウムはややインターカレーションされにくく、第一と第二ステージ化合物の混合物が得られた。このように、アルカリ金属はグラファイトより BC_2N の方にインターカレーションされやすいことが確認された。

一方、川口、上記院生、および研究分担者の村松らは、上記 BC_2N 組成の材料について軟 X 線放射光施設 (ALS) にて、X 線吸収分光分析を行い、材料の電子構造のうち伝導帯を調べた (図 1)。その結果、 BC_2N の伝導帯の底がグラファイト、低結晶性カーボン、および BC_6N より低エネルギーにあることを見いだした。この結果は、 BC_2N がグラファイトよりアルカリ金属のインターカレーション

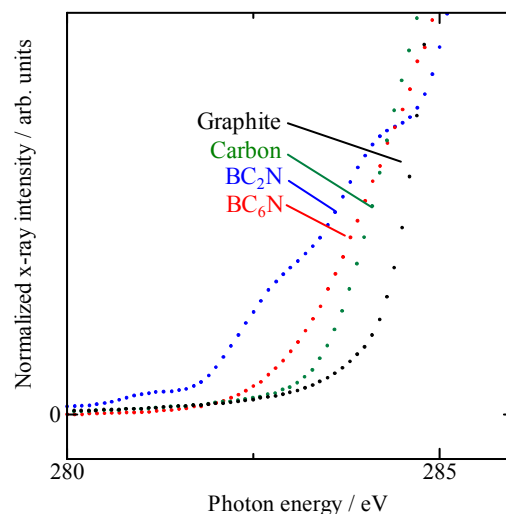


図 1 BC_2N 、 BC_6N 、低結晶性カーボンおよびグラファイトの CK 領域の X 線吸収スペクトル

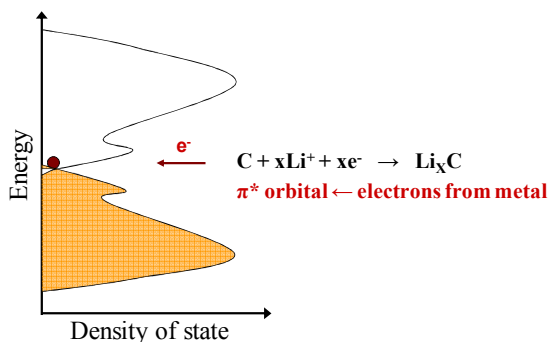


図2 ホスト材料の電子構造とアルカリ金属のインターカレーション

を容易に起こさせる事を示唆し(図2)、インターカレーションに関する上記の実験結果を支持する結果であった。

また、研究分担者の村松は、 BC_2N について ALS にて、X 線発光分光分析を行い、材料の電子構造のうち価電子帯を調べた。上記の伝導帯に関する結果を合わせて考えると、 BC_2N は価電子帯と伝導帯の重なりがグラファイトより大きいことが明らかとなった。このような結果もまた、アルカリ金属のインターカレーションに関する上記の実験結果を支持するものであった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

- ① M. Kawaguchi, K. Ohnishi, K. Yamada, Y. Muramatsu, Intercalation chemistry and electronic structure of graphite-like layered material BC_2N , J. Electrochem. Soc., 査読有, **157**, P13-P17(2010).
- ② 川口雅之、CVD 法による B/C/N 系カーボンアロイの合成、炭素、査読無、No.240, 253-257(2009).
- ③ M. Kawaguchi, S. Kuroda, Y. Muramatsu, Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of BC_6N , J. Physics and chemistry of solids, 査読有, **69**, 1171-1178(2008).
- ④ 川口雅之、大西克哉、八木宏行、グラファイト様層状化合物 BC_2N へのアルカリ金属のインターカレーション、炭素、査読有、No.233、145-147(2008).
- ⑤ 川口雅之、ヘテロ原子置換型カーボンアロイの調製と利用、セラミックス、査読無、**43**、86-91(2008).
- ⑥ 川口雅之、ホウ素および窒素を含む炭素材料の作製、ナノ構造と物性、炭素、査読有、No.227, 107-114(2007).

〔学会発表〕(計19件)

- ① 川口雅之、山田薫、グラファイト様層状化合物 BC_2N へのナトリウムのインターカレーション、日本化学会第90春季年会(近畿大学本部キャンパス 2010.3.26-29)
- ② 山田薫、川口雅之、グラファイト様層状化合物 BC_2N への電気化学法によるナトリウムのインターカレーション、日本化学会第90春季年会(近畿大学本部キャンパス 2010.3.26-29)
- ③ 川口雅之、山田薫、グラファイト様層状化合物 BC_2N へのナトリウムのインターカレーション、第36回炭素材料学会年会、仙台(仙台市戦災復興記念館)、P74-75, 2009.12.1-3
- ④ 山田薫、川口雅之、グラファイト様層状化合物 BC_2N への電気化学法によるアルカリ金属のインターカレーション、第36回炭素材料学会年会、仙台(仙台市戦災復興記念館)、P298-299, 2009.12.1-3
- ⑤ M.Kawaguchi, K.Ohnishi, K.Yamada: "Intercalation of Alkali Metals into Graphite-like Layered Material BC_2N ", Carbon2009, Biarritz, France, June14-19, 2009.
- ⑥ H.Yamamoto, K.Ohnishi, M.Kawaguchi, Y.Muramatsu: "Electronic Structure of Graphite-like Layered Material with a Composition of BC_2N ", Carbon2009, Biarritz, France, June14-19, 2009.
- ⑦ 川口雅之、大西克哉、グラファイト様層状化合物 BC_2N へのアルカリ金属のインターカレーション、日本化学会第89春季年会 日本大学理工学部、船橋キャンパス 2009.3.27-30
- ⑧ 川口雅之、大西克哉、山本紘志、村松康司、グラファイト様層状化合物 BC_2N の電子構造とインターカレーション、日本化学会第89春季年会 日本大学理工学部、船橋キャンパス 2009.3.27-30
- ⑨ 川口雅之、大西克哉、グラファイト様層状化合物 BC_2N へのアルカリ金属のインターカレーション、第35回炭素材料学会年会、筑波(筑波大学)、P44-45,2008.12.3-6
- ⑩ 山本紘志、大西克哉、川口雅之、村松康司、グラファイト様層状化合物 BC_2N の電子構造の解析、第35回炭素材料学会年会、筑波(筑波大学)、P110-111, 2008.12.3-6
- ⑪ 大西克哉、川口雅之、気相法による BC_2N へのアルカリ金属のインターカレーション、第35回炭素材料学会年会、筑波(筑波大学)、P108-109,2008.12.3-6
- ⑫ H.Yamamoto, K.Ohnishi, M.Kawaguchi, Y.Muramatsu: "Electronic Structure of Graphite-like Layered Material with a Composition of BC_2N ", The 5th

International Workshop on DV-Xa & The 21st Annual Meeting of the Society for DV-Xa, University of Hyogo, Himeji, Japan, Abstract, p32, August 6-8, 2008.

- ⑬ M.Kawaguchi, K.Ohnishi, S.Kuroda, Y.Muramatsu: “Intercalation Chemistry and Electronic Structure of Graphite-like Layered Material with Composition BC_2N ”, Carbon2008, Nagano, Ext. Abstract P0085 (Abstract p47), July 13-18, 2008.
- ⑭ K.Ohnishi, M.Kawaguchi: “Intercalation of Potassium into Graphite-like Layered Material of Composition BC_2N ”, Carbon2008, Nagano, Ext. Abstract P0077 (Abstract p60), July 13-18, 2008.
- ⑮ 川口雅之、大西克哉、黒田真矢、村松康司、グラファイト様層状化合物 BC_2N の電子構造とインターカレーションの化学、日本化学会第 88 春季年会 (立教大学池袋キャンパス 2008. 3.26-30)
- ⑯ 大西克哉、川口雅之、グラファイト様層状化合物 BC_2N へのカリウムのインターカレーション、日本化学会第 88 春季年会 (立教大学池袋キャンパス 2008. 3.26-30)
- ⑰ S.Kuroda, M.Kawaguchi: “Preparation of graphite-like layered B/C/N thin film on highly oriented pyrolytic graphite”, 234th American chemical society national meeting & exposition, Boston, MA, August, 19-23, 2007.
- ⑱ M.Kawaguchi, Y.Imai, S.Kuroda, Y.Muramatsu: “Intercalation chemistry and electronic structure of graphite-like layered material with compositions BC_xN ($X \leq 6$)”, Carbon 2007, Seattle, Abstract, p111, July 15-20, 2007.
- ⑲ M.Kawaguchi, Y.Imai, S.Kuroda, Y.Muramatsu: “Intercalation chemistry and electronic structure of materials with compositions BC_xN ($X \leq 6$) based on the graphite network”, 14th international symposium on intercalation compounds, Seoul, Korea, Abstract, p20, June 12-15, 2007.

[図書] (計 1 件)

- ① 川口雅之 (分担執筆)、最新 導電性材料技術大全集 [上巻]、全 491 ページ、2007 年、技術情報協会、分担部分；第 3 部第 2 章第 4 節「カーボンアロイの特性と応用」

[その他]

ホームページ：

<http://www.osakac.ac.jp/labs/kawaguti/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川口 雅之 (KAWAGUCHI MASAYUKI)
大阪電気通信大学・工学部・教授
研究者番号：10268295

(2) 研究分担者

村松 康司 (MURAMATSU YASUJI)
兵庫県立大学・工学研究科・教授
研究者番号：50343918

(3) 連携研究者

なし