

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：93901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871250

研究課題名(和文) 導電性シリコンナノシート～溶液プロセスで利用可能な導電性ナノシートの創製～

研究課題名(英文) Development of two-dimensional silicon nanosheets having electron conductivity

研究代表者

大橋 雅卓(Ohashi, Masataka)

株式会社豊田中央研究所・戦略先端研究領域 機能性Si低次元材料プログラム・研究員

研究者番号：10418436

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シリコンナノシート(Si-NSs)を利用した溶液プロセスでの半導体デバイスの構築を目指し、Si-NSsへの導電性の付与技術と薄膜化技術の確立を検討した。その結果、Si-NSsと金属リチウムとの固相反応により、Si-NSs表面のリチウム化が進行し、半導体的な導電特性が付与できることを見出した。更に粉末状のSi-NSsを有機高分子と複合化することで柔軟で安定なSi-NSs/高分子複合自立薄膜の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on the preparation of silicon nanosheets (Si-NSs) having electrical conductivity and a self-standing thin film of Si-NSs. As a result, we revealed that the electrical conductivity of Si-NSs was controlled by the lithiation of Si-NSs which proceed by a mechanochemical solid phase reaction of Si-NSs and metallic lithium. In addition, we succeeded to prepare Si-NSs/polystyrene composite (Si-NSs/PS) by the reaction of Si-NSs with styrene. Si-NSs/PS dissolved in organic solvents and formed a self-standing thin film by drying of the Si-NSs/PS slurry on the flat plate.

研究分野：ナノ材料

キーワード：ナノシート シリコン 導電性 リチウム化 高分子 複合化 自立膜

1. 研究開始当初の背景

ナノシートは、原子レベルの薄さとミクロンサイズの横幅を持つ結晶性の2次元シート状化合物であり、そのナノ構造と特異な物理特性の利用した新材料の創製が期待されている。特に近年、層状結晶化合物を溶液プロセスで化学剥離する事で得られる金属酸化物ナノシートや希土類ナノシートは、誘電材料、光触媒、レドックス材料、光物性材料として機能することが報告され、様々な分野から注目を集めている。

これまでに我々はシリコンとカルシウムからなる層状結晶合金 (CaSi_2) を溶液プロセスで化学剥離する事で、シリコン単原子層から成るシリコンナノシート (Si-NSs) の合成に成功した。得られた Si-NSs はバルクシリコンの(111)面と同じ結晶構造を有しており、シート表面はヒドロシリル (Si-H) 基で終端されている (Fig. 1)。また Si-NSs 表面の Si-H 基へ有機修飾を行う事で、 Si-NSs の単層剥離、溶媒への可溶化 (コロイド溶液化)、積層間隔の制御、光応答電流の発現などにも成功した (Fig. 2)。既存バルクシリコンに替わる新たなシリコンビルディングブロックとして Si-NSs を広く応用展開するには、 Si-NSs の導電性 (電荷輸送性) の付与・制御と共に溶液プロセスでの膜化技術の確立が重要な課題である。

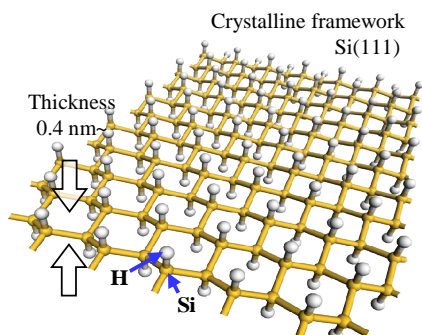


Fig. 1 シリコンナノシートの構造

2. 研究の目的

本研究では、溶液プロセスで利用可能な導電性シリコンナノシートの創製を目指し、 Si-NSs への導電性付与方法と薄膜化技術の確立を目的とした。具体的には (1) Si-NSs 骨格への化学修飾によるバンド構造の改変と導電性の付与を試みた。更に (2) Si-NSs と高分子との複合化技術を確認し、溶液プロセスで Si-NSs 自立薄膜の作製を検討した。

3. 研究の方法

(1) Si-NSs 表面のヒドロシリル (Si-H) 基への化学修飾により、 Si-NSs 骨格の電子構造を改変し電気導電性の制御を検討した。

(2) Si-NSs 表面に化学修飾した有機分子と高分子モノマーとを重合した Si-NSs /高分子複合体を合成し、溶液プロセスで Si-NSs 薄膜の作製を検討した。

4. 研究成果

(1) Si-NSs 骨格への化学修飾による電子構造の改変と導電性の付与

Si-NSs の電子構造を改変し導電性を付与するために、 Si-NSs 表面の Si-H 基と種々の金属元素との反応を試みた。その結果、 Si-NSs 表面をリチウム化した Si-NSs を合成することに成功した。本反応は金属リチウム (Li) と Si-NSs の積層体である層状ポリシラン (Si_6H_6) をアルゴン雰囲気下で物理混練することで進行し、各種分析から、水素ガスの生成を伴いながら Si-NS 表面の Si-H 基が Si-Li へと置換されることを確認した (Fig. 2)。また Li の添加量に伴い黄緑色から暗緑色のリチウム化ポリシラン ($\text{Si}_6\text{H}_{6-n}\text{Li}_n$ ($n = 1, 3, 6$)) が生成する。

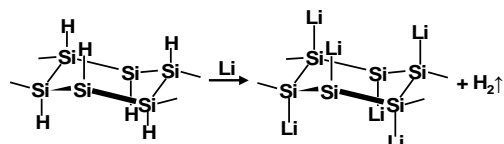


Fig. 2 Si-NSs 表面のリチウム化

各試料の拡散反射吸収スペクトル測定の結果、 Li 化による吸収端のレッドシフトが観測された (Fig. 3)。吸収端から求めたバンドギャップは Si_6H_6 : 2.3 eV、 Si_6Li_6 : 0.9 eV であり、 Li 化により Si-NSs の電子構造を改変できることが分かった。一方、 $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Li}_3$ ではバンドギャップ 2.3 eV 及び 0.9 eV に起因する2つの吸収端が観測され、 Si_6H_6 と Si_6Li_6 の混合物であると推察した。

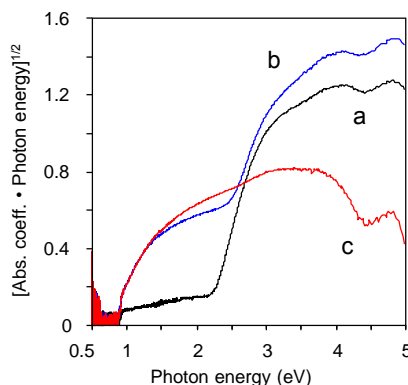


Fig. 3 $\text{Si}_6\text{H}_{6-n}\text{Li}_n$ の拡散反射吸収スペクトル、(a) Si_6H_6 、(b) $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Li}_3$ 、(c) Si_6Li_6

$\text{Si}_6\text{H}_{6-n}\text{Li}_n$ の伝導性を評価するため、各試料の圧粉ペレットを用いて電流-電圧 ($I-V$) 測定を行った。その結果、 Si_6H_6 、 $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Li}_3$ は電圧の掃引に対する電流変化は観測されず、絶縁性であることが分かった。一方、 Si_6Li_6 では電圧の掃引に従いリニアな電流の増減が観測され、導電性を有していることが示唆された (Fig. 4)。しかし観測された $I-V$ 挙動は試料の合成ロットや電極との接触状態により大きく変化するため、詳細な解析が困難であった。

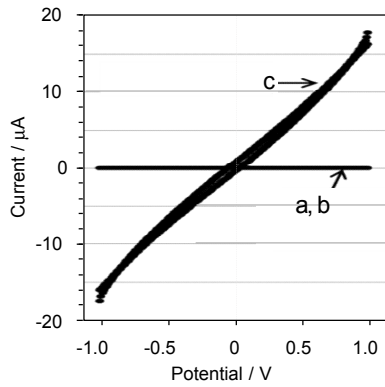


Fig. 4 $\text{Si}_6\text{H}_{6-n}\text{Li}_n$ の電流-電圧カーブ
(a) Si_6H_6 、(b) $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Li}_3$ 、(c) Si_6Li_6

そこで、電極の設置を必要としない分光学的手法（テラヘルツ時間領域分光測定）を用いて $\text{Si}_6\text{H}_{6-n}\text{Li}_n$ の導電特性（導電挙動、導電率、キャリア濃度、移動度）を評価した。観測された導電率-周波数スペクトルからは、Li 化した試料は、Li の導入量に比例して、原料（ Si_6H_6 ）よりも 2~6 倍高い導電率を示した（Fig. 5a）。また Si_6Li_6 では試料温度の上昇と共に導電率が向上する半導体的な導電挙動を確認した（Fig. 5b）。これらの結果は、Si-NSs のリチウム化率により導電性能が制御できる事を示唆している。一方、ドルーデモデルを用いて測定結果の詳細な解析を試みたが、低周波数領域における $\text{Si}_6\text{H}_{6-n}\text{Li}_n$ のテラヘルツ光の吸収が極めて低く、キャリア濃度や移動度の決定には至らなかった。

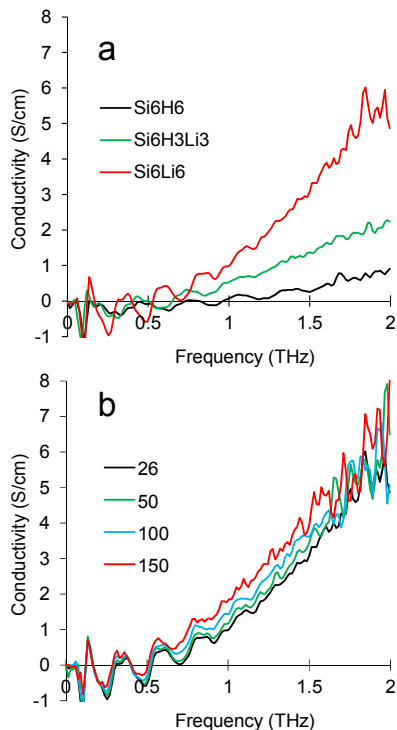


Fig. 5 $\text{Si}_6\text{H}_{6-n}\text{Li}_n$ の 26 における周波数-導電率スペクトル (a) 及び Si_6Li_6 の周波数-導電率スペクトルの温度依存性 (b)

(2) 高分子/Si-NSs 複合体を用いた Si-NSs 薄膜の作製

Si-NS の積層体である層状ポリシラン（ Si_6H_6 ）をスチレンと反応させることで Si-NS 表面へのスチレン修飾とポリスチレンの生成が同系内で進行し、黄色樹脂状のポリスチレン/Si-NSs 複合体（PS/Si-NSs）が得られた（Fig. 6）。PS/Si-NSs の XRD パターンには、Si-NSs の積層構造に由来する回折ピーク（001）は観測されず、PS の非晶ハローに由来するブロードなピークが観測された。これは複合体中において Si-NSs が均一分散している事を示唆している（Fig. 7）。

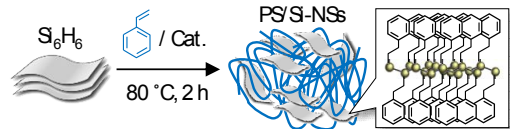


Fig. 6 Si_6H_6 とスチレンの反応によるポリスチレン/Si-NSs 複合体の形成

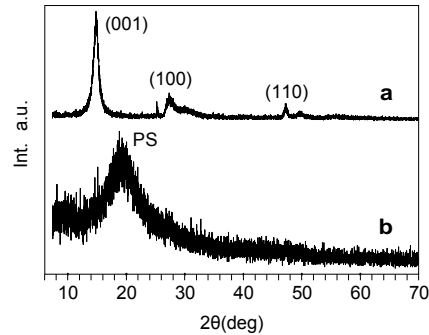


Fig. 7 Si_6H_6 (a) 及び PS/Si-NSs 複合体 (b) の XRD パターン

PS/Si-NSs はトルエンなどの有機溶媒により膨潤し均一なスラリーを形成した。これをガラス板に塗布し乾燥する事で、均一かつ柔軟な PS/Si-NS 自立膜が形成した（Fig. 8）。Si-NSs（黄色粉末）は、大気下で徐々に酸化シリカ（白色）へと変化するが、PS/Si-NS 自立膜では PS が酸素や水蒸気を遮断することで、大気下に長期間放置しても Si-NSs の酸化は殆ど進行しなかった。

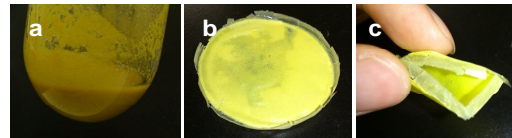


Fig. 8 PS/Si-NSs のトルエンスラリー (a) から作製した自立薄膜 (b, c)

(3) 本研究から派生したその他の研究結果
本研究では Si-NSs への導電性付与技術や薄膜化技術の他に、いくつかの新たな知見が得られた。Si-NSs 表面と種々の金属元素との反応の検討において、Si-NSs が貴金属イオンを効率的に還元し、Si-NS 表面に金属ナノ粒子が析出した新たな複合材料が得られた。本

複合材料は金属ナノ粒子の特異な物性と Si-NSs の相互作用が予期され、光電特性、触媒機能などへの応用が期待できる。また Si-NSs の薄膜化技術の検討からは、二ケイ化カルシウムとスクロースを塩酸中で反応させることで、部分酸化された Si-NSs が非晶質炭素で覆われたナノ複合材料が生成することを発見した。この複合体はリチウムイオン電池の電極活物質として機能し、既存の炭素電極よりも高い充放電容量を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Hideyuki Nakano, Masataka Ohashi, Soft Chemical Synthesis of Functionalized Silicene, Springer Series in Materials Science, 査読無、2016、235、85-106

DOI: 10.1007/978-3-319-28344-9

板原浩、今川晴雄、大橋雅卓、中野秀之、シリコンナノシートの合成技術と電池特性・光学特性、触媒、査読無、2015、57、348-354
<http://www.shokubai.org/jnl/cgi-bin/ccotw.cgi/5706034800e>

大橋雅卓、中野秀之、シリコンナノシートの作製と応用、Electrochemistry、査読無、2015、83、648-652

DOI: 10.5796/electrochemistry.83.648

Masataka Ohashi, Hideyuki Nakano, Tetsuya Morishita, Michelle J. S. Spencer, Yuka Ikemoto, Chihiro Yogi and Toshiaki Ohta, Mechanochemical Lithiation of Layered Polysilane, Chemical Communications, 査読有、2014、50、9761-9764

DOI: 10.1039/C4CC03850A

〔学会発表〕(計 8 件)

大橋雅卓、八百川律子、中野秀之、シリコンナノシートの還元力を利用した金属ナノ粒子の合成、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 ~ 27 日、同志社大学 (京都府京田辺市)

Masataka Ohashi、Hideyuki Nakano、Chemical Modification of Silicon Nanosheet、2016 Kumamoto Symposium on Two Dimensional Nanomaterials、2016 年 2 月 4 ~ 6 日、熊本大学 (熊本県熊本市)

Masataka Ohashi、Hideyuki Nakano、Mechanochemical Lithiation of Layered Polysilane、2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)、2015 年 12 月 15 ~ 20 日、Hawaii Convention Center (Honolulu, Hawaii, USA)

大橋雅卓、中野秀之、カルシウムシリサイドのスクロース/塩酸処理による層状シリコン/炭素複合体の合成、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 ~ 29 日、日本大学 (千葉県船橋市)

大橋雅卓、中野秀之、シリコンナノシートの創製と機能化、合同シンポジウム 2014 - 放射光とレーザーの協働による新産業創

成 -、2014 年 11 月 14 日、神戸国際会議場 (兵庫県神戸市)

大橋雅卓、中野秀之、層状ポリシラン/ポリスチレン複合体の合成と薄膜形成、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 ~ 30 日、名古屋大学 (愛知県名古屋市)

大橋雅卓、中野秀之、与儀千尋、太田俊明、シリコンナノシート/リチウム複合体の合成と電導性の制御、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 ~ 4 日、琉球大学 (沖縄県中頭郡)

大橋雅卓、中野秀之、小川雅裕、山中恵介、与儀千尋、太田俊明、ミリング法による層状ポリシラン/リチウム複合体の合成と性質、立命館大学 SR センター研究成果報告会、2013 年 6 月 15 日、立命館大学 (滋賀県草津市)

〔図書〕(計 1 件)

大橋雅卓、中野秀之、工業製品技術協会、CERAMIC DATA BOOK 2014/15、2014、61-64

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大橋 雅卓 (OHASHI, Masataka)

株式会社豊田中央研究所・戦略先端研究領域 機能性 Si 低次元材料プログラム・研究員

研究者番号: 10418436

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし