

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009 年～2010 年

課題番号：21860071

研究課題名（和文） 六方晶窒化ホウ素へのリチウムインターカレーションによる  
新物性の発現研究課題名（英文） Finding of the new properties by Li intercalation  
into hexagonal boron nitride

研究代表者

兵藤 宏 (HYODO HIROSHI)

東京理科大学・基礎工学部・助教

研究者番号：30548863

研究成果の概要（和文）： 六方晶窒化ホウ素（h-BN）と Li をモリブデン管に封入し、1000 - 1500 °C で熱処理することで、Li を h-BN の層間にインターカレートした h-BN (Li-h-BNIC) を作製することができた。本研究成果である h-BN への Li インターカレーションを他のアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素のインターカレーションへ発展させることにより、「h-BNIC」という新しい研究領域が創出できると考えられる。

研究成果の概要（英文）： Li-intercalated hexagonal boron nitride (Li-h-BNIC) was successfully synthesized by sealing h-BN and Li in a molybdenum tube and annealing at 1000 to 1500 °C. It is possible that new research field “h-BNIC” will be created by evolving the results of this study to the intercalation of other alkaline metal elements and alkaline earth elements

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,130,000	339,000	1,469,000
2010年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,110,000	633,000	2,743,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：インターカレーション、六方晶窒化ホウ素、層間化合物、X線回折

## 1. 研究開始当初の背景

六方晶窒化ホウ素（h-BN）は蜂の巣格子状に配列した原子層が積層したグラファイトと同様の構造を持つ物質である（図1）。グラファイトのような層状構造を持つ物質の層間には様々な原子や分子を挿入して層間化合物を作製できる場合がある。特にグラファイト層間化合物（GIC）は非常に多くの物質が知られており、中でもアルカリ金属、アルカリ土類金属の GIC については電気伝導率の変化や超伝導の発現等の興味深い物性が報告されている。一方、h-BN はグラファ

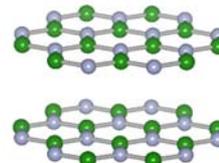


図1. h-BN の結晶構造

イトと同様の構造をとるにもかかわらず、h-BN層間化合物（h-BNIC）に関する報告は数件しかない。成功例はSO<sub>3</sub>F-h-BNICがありBN層間距離の増大と電気伝導率の温度依

存性が金属的になった事が報告されている。また、第一原理計算からLi-GICと同様の構造を持つLi-h-BNICは金属化することが予測されている。研究例が少ない原因はBN層間へのインターカレーションの難しさにある。BNの結合にはイオン性が存在し、層間の結合に分子間力に加えてイオン結合が寄与しているため、グラフェン層が分子間力のみにより積層しているグラファイトよりもh-BNの層間相互作用が強いと考えられている。

GICの主要な作製法にインターカラントの蒸気にグラファイト母相を曝す蒸気拡散法がある。過去の蒸気拡散法によるh-BNIC作製の研究例では、反応容器にGICと同じ石英管を用いていたが、石英管は高温でアルカリ金属と反応するため、反応温度を500°C程度までしか上げることができず、その条件ではh-BNICの作製には成功していなかった。層間化合物の研究とは異なるが、Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>に関する研究において原料Li<sub>3</sub>NとBNをLi<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>の融点を超える高温域で熱処理した場合の試料でGIC的なXRDパターンが観測された例があるが、XRDパターンの類似性を指摘するに留まっている。この事実は過去の研究例に無い高温域で熱処理を行うことで、反応性が向上しh-BNICが作製できる可能性を示唆している。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、過去の研究例よりも高温で熱処理を行うことで、最もイオン半径が小さくBN層間に入り易いアルカリ金属であると考えられるLiをインターカレートしたh-BNICを作製し、その構造と物性についての知見を得ることである。

## 3. 研究の方法

粉末またはバルクh-BNをLiと共にTaまたはh-BN坩堝に入れ、更に坩堝をステンレスまたはMo管にアーク溶接を用いて封入した。これを1100°Cから1500°Cの温度範囲で10時間熱処理することで、Li-h-BNICの適切な作製条件の探索、及び作製を行った。実験室系のXRDで相同定を行い、構造解析の為にSPring-8、BL02B2ビームラインにおいて波長0.8 Åで2θ=4~75°でXRDデータを取得し、Rietveld解析を行った。また、層間のLiが規則的に配列した場合に現れる超格子構造の観測を目的としてTEMを用いて

物質	a [Å]	c [Å]
h-BN	2.504	6.663
Li-h-BNIC	2.566	7.520
graphite	2.464	6.711
Li-GIC (LiC <sub>6</sub> )	2.477	7.474

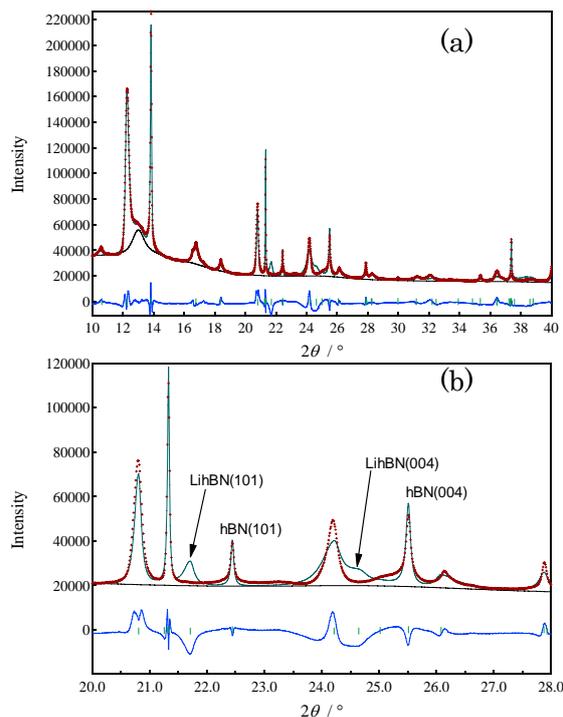


図 2. (a)試料の Rietveld 解析の結果、(b)実測データ (点) と構造モデル (実線) の相違電子線回折図形を観察した。物性面では、バルク試料について電気伝導率の測定を行った。また、SQUID 磁束計を用いて磁化率測定を行った。

## 4. 研究成果

図 2 (a)に SPring-8 で測定した Li-h-BNIC の XRD パターンに対して Li-h-BNIC, h-BN, LiOH の 3 相で Rietveld 解析を行った結果を示す。ここで、Li-h-BNIC の構造として、Li の占有を考慮せずインターカレーションにより h-BN 格子が伸びた構造を用いた。Rwp = 5.5% であり、ほとんどのピークは上記の 3 相でフィッティングできた。2θ = 14° (d = 3.33 Å) 付近の h-BN の (002) の反射が低角側にシフトして Li-h-BNIC の反射として 2θ = 12° (d = 3.76 Å) 付近に現れており、これは Li インターカレーションにより BN 層間距離が増大したものと理解できる。格子定数は c 軸だけで無く a 軸も変化していた (表 1)。c 軸の増大率は Li-GIC の場合とほぼ等しく、

表 1. Li-h-BNIC と Li-GIC の格子定数

Li-h-BNIC の作製成功を裏付けている。図 2 (b) に示す様に、構造モデルから予測される Li-h-BNIC の (101) と (004) の反射が観測されておらず、計算との不一致が生じていた。Li-h-BNIC の構造として、代表的な GIC の構造である KC<sub>8</sub> や LiC<sub>6</sub> の構造モデルに Li の占有を考慮して解析した場合でも、同様の不一致が生じていた。Li-h-BNIC の (100) や

(002)の反射は強く現れている事から、3次元の秩序が弱くなっていると考えられる。

TEM観察で得られた電子線回折図形(図3)では、h-BNではBN格子に由来する6回対称のスポットが明瞭に観測されたが、Li-h-BNではGICで見られる場合のあるインターカレントを含めた周期的構造による超格子反射は観測されなかった。BN層由来の6回対称性を残しつつもスポットがデバイ・シェラー環状に広がり、構造のアモルファス化が見られた。XRDとTEMの結果を合わせると、Liインターカレーションによる層間距離の増大によりBN層間の相互作用が弱まり、熱処理時の高温を駆動力としてBN層の積層が乱層化したと推察される。

電気伝導率の温度依存性を図4に示す。電気伝導率の絶対値は絶縁体であるh-BN ( $\sigma \approx 10^{-15} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ )から大幅に向上していた。しかし、温度依存性は可変領域ホッピング伝導を示しており、構造乱層化の影響が強く現れていると考えられる。磁化率測定の結果、Li-h-BNに由来する超伝導は2 K以上では観測されなかった。

以上、まとめると、過去の研究例よりも高温で反応性の高い実験条件を実現することにより、Li-h-BNの作製に成功した。放射光を用いたXRD測定により、Liインターカレーションに伴いLi-h-BNのBN格子がa, c軸共に増大していることがわかった。試料にはインターカレーションに伴ってBN層の

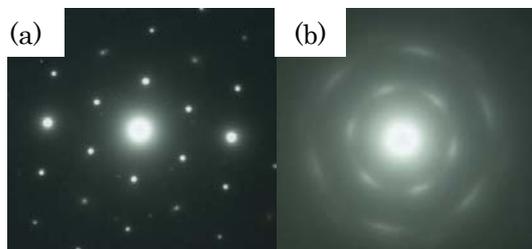


図3. (a) hBN (001)、(b) Li-hBN (001)から入射した電子線回折図形

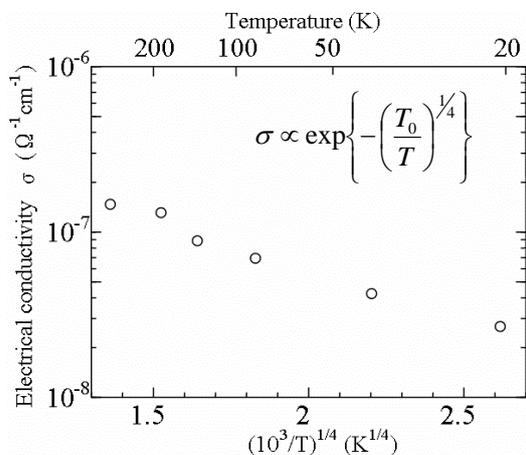


図4. Li-hBNの電気伝導率の温度依存性

積層の乱層化が起きていると考えられ、アルカリ金属 GIC の様なインターカレントを含めた秩序構造は確認されなかった。電気伝導率がホッピング伝導に従っていたことも乱層化を支持している。また、室温で電気伝導率が8桁上昇した。

本研究成果であるh-BNへのLiインターカレーションを他のアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素のインターカレーションへ発展させることにより、「h-BN」という新しい研究領域が創出できると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① A. Sumiyoshi, H. Hyodo and K. Kimura, “Li intercalation into hexagonal boron nitride”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71 (2010) 569-571 (査読有) .

[学会発表] (計4件)

① A. Sumiyoshi, H. Hyodo and K. Kimura, “Li intercalation into hexagonal boron nitride”, 2010 MRS Fall Meeting, 2010年11月29日, Hynes convention center (Boston, USA).

② 住吉篤朗, 兵藤宏, 木村薫, “六方晶窒化ホウ素へのLiインターカレーションII”, 日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月23日, 岡山大学(岡山県) .

③ 住吉篤朗, 兵藤宏, 木村薫, “六方晶窒化ホウ素へのLiインターカレーション”, 配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略 第2回 若手研究会, 2009年11月2日, アミューズメント佐渡(新潟県) .

④ A. Sumiyoshi, H. Hyodo and K. Kimura, “Li intercalation into hexagonal boron nitride”, 15th International Symposium on Intercalation Compounds, 2009年5月13日, 精華大学(中国、北京) .

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

兵藤 宏 (HYODO HIROSHI)  
東京理科大学・基礎工学部・助教  
研究者番号: 30548863

(2) 研究分担者

なし

(3)連携研究者  
なし