

# B-C-N 系ナノ物質の原子配列と物性に関する研究

阪大・産研 奥 健夫、 東北大・金研 川添 良幸、 Rodion V. Belosludov

## 1. はじめに

C<sub>60</sub>の発見以来、20年が経過しようとしているが、炭素系ナノ物質は、基礎的な分野から応用まで、全世界的にますます幅広い展開を見せている。フラーレンナノ構造は炭素系だけにとどまらずに、1995年にBNナノチューブが発見されて以来、合成は困難なものBN系においてもいくつかの報告が行われ始めている。BN系ナノ物質は、炭素系ナノ物質と比較して、ワイドギャップ(E<sub>g</sub>=6eV)による優れた電子絶縁性や直接遷移型バンド構造、大気中高温での安定性という特徴を有する。応用可能性としては、BNナノチューブトランジスタ、単一電子デバイス、単磁区ナノ物質、量子ドット発光素子、超常磁性磁気冷凍、水素吸蔵材料、ナノ電気ケーブル、ナノ温度計、生体内薬品輸送など、さらに将来的には炭素系ナノ物質との融合により、BCN系ナノチューブ・フラーレン科学の新しい展開が期待される。

現在エネルギー分野において、メタノールから水素と電子を分離する触媒担持電極材料としてカーボンナノホーンが注目されている。一方BN系では、炭素と比較するとその研究結果は非常に少ないものの、BN層の積層したBNナノコーンが報告されている。ナノケージ構造の中でも内部空洞を有するBNナノホーンは、カーボンナノホーンのように実用化達成が可能である一候補と考えられ、さらなる研究報告が待たれている。本研究では、B系粉末を窒素ガス雰囲気中でアーク溶解することにより、内部空洞を有するBNナノホーン構造の形成し、高分解能電子顕微鏡(High-Resolution Electron Microscope: HREM)による原子配列評価や、計算による構造・物性評価を行った。

## 2. 研究経過及び研究成果

合成した多層BNナノホーンの電子顕微鏡(TEM)像を図1(a)に示す。TEM像を元に構築したB<sub>150</sub>N<sub>150</sub>ナノホーンの原子配列モデルを図1(b)に示す。ホーン先端角度は、35-43°であり、HREMシミュレーション像とも比較を行いよい一致を示した。本研究で提案した原子配列モデルは、特に頂点近傍にBN4員環を2個配置した特殊構造を有しており、この原子配列モデルに基づき分子軌道計算を行った結果、BNナノホーンのエネルギーギャップは、BNナノチューブやBNフラーレンのエネルギーギャップが約5-6eVを示すのに対して、極めて低い0.80eVを示す。このことはBNナノホーンの独自構造によるバンドギャップ変化と考えられ、BNナノチューブやBNフラーレンと組み合わせることにより、様々な新しい応用分野が期待できる。

図1の左側のBNナノホーンは、8層のBNナノホーン構造となっており、そのモデルを構築し1原子molあたりの分子力学計算結果から、BNナノホーンの層を増加させることで全エネルギーが低下することがわかり、BN六員環ネットワーク多層構造形成によりBN多層ナノホーンの構造が安定化すると考えられる。図1(a)のBNナノホーンのホーン先端角度は、約35°であるが、他にも様々なホーン先端角度を有するBNナノホーンが見出された。HREM像から測定されたホーン先端角度はそれぞれ、102、90-95、60、22°である。本研究において提案した積層BNナノホーン原子配列モデルのホーン先端角度も実測値と近い値を示し、またエネルギーギャップは0.2-0.9eVの範囲であることが計算された。また、積層構造になると単層よりエネルギーが低下して安定化することがわかった。

## 3. まとめ

これらのBNナノホーンを、今後より詳細に調べていくためには、様々な分離技術の開発及び評価が必要であると考えられる。

## 4. 発表論文

奥健夫、成田一人、西脇篤史、小井成弘、所久人、藤井重男、平賀賢二、川添良幸 “BNナノ物質の構造と物性” ナノ学会会報 Vol. 3, No. 2 (2005) 71-85.

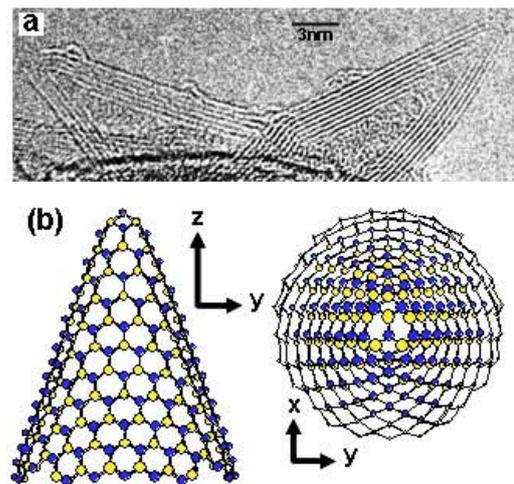


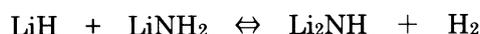
図1. (a) アーク溶解法により合成したBNナノホーンのHREM像、(b) B<sub>150</sub>N<sub>150</sub>ナノホーンの原子配列モデル。

## 錯体水素化物の in-situ X 線回折測定

広大・先端研 中 川 鉄 水 広大・N-BARD 市 川 貴 之 花 田 信 子  
 東北大・金研 中 森 裕 子 折 茂 慎 一 広大・N-BARD 藤 井 博 信

## 1. はじめに

我々は軽元素水素貯蔵材料、特に錯体水素化物を利用した Li-N-H 系水素貯蔵材料の研究を行っている。Li-N-H 系水素貯蔵材料とは、リチウム (Li)、窒素 (N)、水素 (H) で構成されている系であり、我々は特に以下の反応系について研究を行っている。



この系についてはさまざまなグループが研究しており、水素放出過程においてはそのメカニズムが明らかになりつつある。しかし水素化過程のメカニズムにおいてはほとんど明らかになっていないという現状がある。そこで本研究では Li-N-H 系水素貯蔵材料の水素化過程を直接観測し、そのメカニズムを解明する為、東北大学金属材料研究所の兼後藤研究室において in-situ X 線回折測定を行った。

## 2. 研究経過

本研究では LiH-LiNH<sub>2</sub> 混合物の水素放出状態である Li<sub>2</sub>NH の水素化過程における構造変化を in-situ X 線回折測定により観察した。なお、本研究では観測する温度域で反応が進行するように触媒を添加し、ミリング処理を施したが、触媒の添加によって反応に本質的な変化は与えないものとして実験を進めている。以下に実験の手順を示す。

試料はモル比 1:1 の LiH (Sigma Aldrich 製、純度 95%) と LiNH<sub>2</sub> (Sigma Aldrich 製、純度 95%) に触媒として TiCl<sub>3</sub> (Sigma Aldrich 製、純度 99.999 %) を添加し、混合物の合計が 300mg になるよう秤量した。これに水素 1MPa 中で遊星型ボールミル装置 (Fristch P7) により 2 時間ミリング処理を施し、その後 220°C・真空下で 12 時間保持することで Li<sub>2</sub>NH を作成した。

測定は兼後藤研究室の X'Celerator 半導体検出器 (検出速度通常の 100 倍) および高温アタッチメント Anton Paar リアクタチャンバ XRK900 (1MPa 耐圧) を搭載した X 線回折装置 (Panalytical X'Pert, CuK α 線 40kV-40mA) を用いた。この装置は縦型ゴニオメータで試料ホルダが常に水平に保たれるので、20~50mg 程度という少量の試料で in-situ X 線回折測定を行える。測定は全て 15~50° の範囲を 5 分間で行った。以下に実験方法を示す。

- ① 試料セット後、チャンパー内をロータリーポンプにより真空排気・Ar 置換を繰り返した後、室温で真空雰囲気から水素圧 0.6MPa を導入した。
- ② 室温で測定し、昇温速度 5°C/min で 50°C、90°C から 10°C ずつ 180°C まで上げ、各温度で保持しながら測定を行った。特に 180°C では 1 時間保持しながら連続して測定した。1 回の測定時間は全て 5 分で行った。

なお、測定および試料の取り扱いは全て空気非接触で測定を行った。

## 3. 研究成果

図に Li-N-H 系水素貯蔵材料における水素化過程の in-situ X 線回折プロファイルを示す。プロファイルは LiNH<sub>2</sub>、LiH に特徴的なピーク位置を拡大してある。図中に見られる Al、LiOH は試料ホルダに使われてい

るものや酸化物であり、これは目的の反応に関与していない。また、図は水素化状態である  $\text{LiH}$ 、 $\text{LiNH}_2$  に特徴的なピーク位置のみを示してある。

図より、温度が上昇するにつれて  $\text{LiH}$ 、 $\text{LiNH}_2$  のピークが成長していくことから、水素化が進行している様子が伺える。そして最も注目すべきは、水素化が進行するにつれて  $\text{LiH}$  が  $\text{LiNH}_2$  よりも先に成長していくという現象が見られたことである。ただし  $\text{LiH}$  のピークは、はじめ  $\text{Al}$  のピークの肩となり、徐々にピークとなって成長していることを追記しておく。この結果から考えられる反応機構としては以下のようなものが挙げられる。

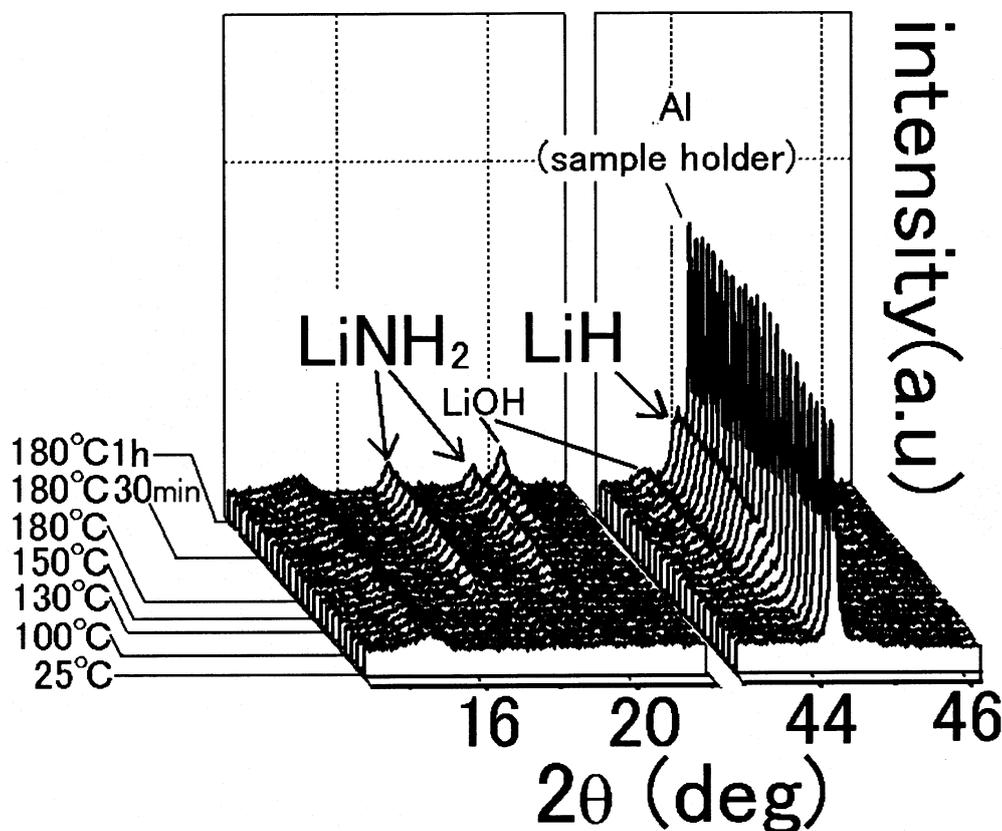


図  $\text{Li-N-H}$  系水素貯蔵材料における水素化過程のプロファイル。(a)  $\text{LiNH}_2$  に特徴的な角度付近の拡大図(b)  $\text{LiH}$  に特徴的なピーク付近の拡大図。

- (1)  $\text{LiH}$  と  $\text{LiNH}_2$  は同時に生成されるが、 $\text{LiH}$  と  $\text{LiNH}_2$  の結晶化の速さに差があるために  $\text{LiH}$  の方が先に結晶化する。たとえばその原因の一つとして、 $\text{LiH}$  は軽いために原子が移動しやすく結晶化が速やかに進行するが、 $\text{N}$  の成分を持っている  $\text{LiNH}_2$  は重いために結晶化が遅く進行することなどが挙げられる。
- (2)  $\text{LiH}$  が粒子の表面で結晶化し、粒子の内部では  $\text{LiNH}_2$  が結晶化する。例えば、 $\text{Li}_2\text{NH}$  の表面に  $\text{Li}$  の成分だけが集まり水素と反応して表面に  $\text{LiH}$  が生成され、内部では  $\text{LiNH}_2$  が結晶化していくことなどが挙げられる。

いずれにせよ現段階でははっきりとは言えず、更に調査が必要であると思われる。しかし本研究で得られた結果は  $\text{Li-N-H}$  系における水素化過程の反応機構解明の手がかりとなりうると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では東北大学金属材料研究所の兼後藤研究室において、 $\text{Li-N-H}$  系水素貯蔵材料の *in-situ* X線回折測定を行った。その結果、水素化過程において  $\text{LiH}$  が先に成長し、その後  $\text{LiNH}_2$  が成長していくという現象が観測された。この現象は、本質的に  $\text{LiH}$  が先に結晶化している可能性が示唆されるが、現段階では断定できず、更に調査が必要であると考えられる。しかし本研究で得られた結果により、これまでにあまり議論されていなかった  $\text{Li-N-H}$  系水素貯蔵材料の水素化における反応モデルを提案したことは非常に意味のあるものと思われる。今後は提案されたモデルの検証を行うことを予定している。

#### 5. 発表(投稿)論文

日本金属学会 2006年春期大会 講演番号9