



Title	窒化ほう素ケージ物質の合成・構造解析及び磁気特性 評価に関する研究
Author(s)	成田, 一人
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1593
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

窒化ほう素ケージ物質の合成・構造解析 及び磁気特性評価に関する研究

平成 16 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科
知能・機能創成工学専攻

成田 一人

概要

本論文は、研究報告例が少なく、実用化のなされていなかった窒化ほう素（BN）ケージ物質について、新規合成プロセスの開発、ナノ構造に関する基礎研究及び磁性材料としての応用を検討したものであり、以下に示す全5章から構成されている。

第1章では、本研究の位置づけと目的について述べた。

第2章では、アーク溶解法を用いてBNケージ物質を合成し、構造と触媒金属との関連性を周期律表上にまとめた結果、BNナノチューブの合成に適した触媒金属が3～5族に集中していることを明らかにした。また、窒化物の標準ギブス自由エネルギー変化より、BNナノチューブの合成に適した触媒金属が窒化物を形成しやすい傾向にあることを見出した。本研究により、アークプラズマを用いたBNケージ物質合成における金属触媒能について設計指針を示すことができた。

第3章では、ジグザグ型とアームチェア型BNナノチューブの実空間での6員環網目構造を高分解能電子顕微鏡（HREM）観察により撮影し、画像処理後のHREM像からBNナノチューブのカイラリティーを直接決定した。構造モデルを用いた像シミュレーションからは、BNナノチューブの中央部と輪郭部分の像コントラストを解析することにより、カイラリティーの決定が可能であることが導かれた。画像処理したHREM像と構造モデルを用いたシミュレーションにより、BNナノチューブのように軽元素で構成されているナノ物質も、原子配列を直接的に観察できることを示した。

第4章では、Fe及びCoのメタル磁性粒子を内包したBNケージ物質を熱処理により合成し、その構造と磁気特性を調べた。メタル磁性ナノ粒子をBNケージ物質中に内包するために2種類の新規合成プロセスを開発した。まず、窒化物のエリングラム図より選択した Fe_4N とBからなる混合粉末を窒素ガス気流下で熱処理することにより、 $\alpha\text{-Fe@BN}$ ナノカプセル及び竹型BNナノチューブを合成した。また、金属錯体である $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ と KBH_4 粉末を窒素ガス気流下で熱処理し、fcc-Co@BNナノカプセルとBNナノケージを合成した。磁気測定の結果、内包したメタルのソフト磁性が得られ、PC試験後の減磁率の比較から、BN層の形成による耐酸化性及び耐食性の効果がみられた。また、竹型BNナノチューブとCo@BNナノカプセルの形成メカニズムを提案した。

第5章では、得られた結果を総括し、今後の展望について述べた。

－ 目次 －

第 1 章 緒言

1.1 ナノテクノロジー	1
1.2 炭素ケージ物質	2
1.2.1 C ₆₀ フラーレン	2
1.2.2 内包型フラーレンと置換型フラーレン	3
1.2.3 カーボンナノカプセルとカーボンナノケージ	4
1.2.4 カーボンナノチューブ	5
1.3 窒化ほう素	7
1.3.1 窒化ほう素の構造及び性質	7
1.3.2 六方晶 BN と立方晶 BN の合成	9
1.4 窒化ほう素ケージ物質	10
1.4.1 窒化ほう素ケージ物質の構造及び性質	10
1.4.2 窒化ほう素のケージ物質の合成法	12
1.5 高分解能電子顕微鏡観察	13
1.6 本研究の目的	15
参考文献	17

第 2 章 アークプラズマを用いた窒化ほう素ケージ物質合成における触媒金属の影響

2.1 緒言	19
2.2 実験方法	20
2.3 結果	21
2.4 考察	30
2.5 結言	35
参考文献	36

第3章 ジグザグ型・アームチェア型窒化ほう素ナノチューブのナノ構造解析

3.1 緒言	37
3.2 実験方法	38
3.3 結果	39
3.4 考察	43
3.5 結言	51
参考文献	52

第4章 メタルナノ粒子内包窒化ほう素ケージ物質の合成および磁気特性評価

4.1 緒言	53
4.2 実験方法	55
4.3 Fe@BN ケージ物質の結果と考察	57
4.4 Co@BN ケージ物質の結果と考察	64
4.5 結言	71
参考文献	72

第5章 総括

5.1 まとめ	73
5.2 今後の展開	76

本研究に関する発表論文	78
-------------	----

研究業績	79
------	----

謝辞

第1章 緒言

1.1 ナノテクノロジー

原子・分子を操作する技術は今日「ナノテクノロジー(アトムテクノロジー)」と呼ばれ、IT・バイオと並び注目される技術となっている。ナノメートルサイズ(10 億分の 1 m)で物質・材料を組み立てることにより、超高性能化や新しい特性を発現させるのだが、これには地球上から月面に 1 mの間隔で溝を掘る作業に相当する高い精度が必要とされる。実現の難しい技術であるが、ナノテクノロジーの可能性については、次に挙げるような興味深い事項が挙げられる。

1. 鉄鋼よりも 10 倍強く、しかもはるかに軽い材料の開発 (素材)
2. 国会図書館の情報を角砂糖の大きさのメモリに収容可能 (IT)
3. ガンを細胞数個程度の段階で検出可能 (バイオ)

ナノテクノロジーの発展により、多くの研究分野で期待されている技術が可能となる。このような原子や分子レベルでの構造制御が科学技術にもたらす莫大な可能性を認識し、ナノ科学・ナノ工学という概念を初めて理論化したのはノーベル賞受賞者のリチャード・ファインマン博士で、1959 年のことである。また、「ナノテクノロジー」という用語が初めて使用されたのは、1986 年に出版されたエリック・ドレクスラー著の「Engines of Creation (邦訳：創造する機械ナノテクノロジー)」においてで、自己組織形成(self assembly)の概念を述べた同書がナノテクノロジーへの関心を世界的に高めることとなった。ドレクスラー氏は、ナノスケールの製造技術がやがては分子ロボットを実現し、20 世紀の製造技術をはるかに超越すると予測している。

1.2 炭素ケージ物質

1.2.1 C₆₀ フラーレン

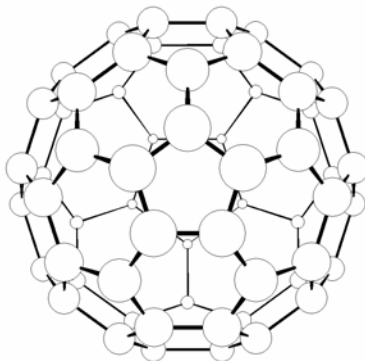


Fig. 1-1. C₆₀ fullerene.

ナノテクノロジーの分野では、ナノ材料として炭素ケージ物質に非常に大きな注目が集まっている。炭素ケージ物質の特徴は、炭素原子が球状およびチューブ状のケージ構造をとっていることである。現在までに分かっている炭素ケージ物質だけでも、フラーレン、カーボンナノチューブ、内包型フラーレン、ヘテロフラーレン、ナノカプセル、ナノホーン、ナノオニオン等のさまざまな構造がある。炭素ケージ物質の代表的物質特性としては、(1)電子的特性、(2)水素吸蔵特性、(3)機械的特性、(4)光学的特性などが挙げられる。これらの特性を利用してリチウムイオン電池・燃料電池用水素貯蔵材料・次世代ディスプレイ・キャパシタ・耐摩耗材料・抗がん剤・エイズ治療薬など広範囲な分野での応用が期待されている。以下では、代表的な炭素ケージ物質を紹介する。

炭素ケージ物質の1つであるフラーレンとは、C₆₀を代表としたケージクラスター（原子数20～数千個程度）の総称である。C₆₀は、Kroto、Smalley、Curlらによる11日間という短期間の実験により1985年に発見された。彼らは、レーザー蒸発したグラファイトを質量分析し、その検出ピークからC₆₀の存在を発見した [1]。このC₆₀は、5角形と6角形を形成した炭素原子が、サッカーボールの網目模様状に配置しており、非常に対称性に優れた安定性の高い構造をしている (Fig. 1-1)。大澤は、このC₆₀構造の存在を、発見される15年前から理論計算により予言していた [2]。1990年には、KrätschmerとHuffmanらの研究成果により、グラファイト棒の通电加熱を用いて可視的な量のC₆₀が合成できるようになった [3]。同時に、C₆₀やその他のサイズのフラーレンが、ベンゼン、トルエンなどの有機溶媒に可溶であることが分かり、各種フラーレンの単離が可能となった。現在では、Smalleyらにより開発されたグラファイト

電極を用いたアーク放電と [4]、Howardらにより開発されたベンゼンなどの炭化水素を燃やす燃焼法により [5]、フラーレンの多量合成が行われている。多量合成法の確立により、フラーレン研究は急速に進展している。その特殊な構造から、新しい特性を示す新素材として、超伝導体、磁性体、化粧品、抗ガン剤、キャパシタ電極材料等の研究が盛んに行われている [6, 7]。フラーレン構造の第一発見者であるKroto、Smalley、Curlらは、その功績に対し、1996年にノーベル化学賞を授与されている。

1.2.2 内包型フラーレンと置換型フラーレン

フラーレンはその内部に異種原子が十分収まる空洞を持っている。金属原子を C_{60} 内部に閉じこめる研究が C_{60} の発見直後からSmalleyらにより行われた。炭素にLaO粉末を練り込んだランタン/炭素コンポジットをアルゴンガス気流下で、高温ガス中レーザー蒸発装置を用いて蒸発し、装置内より回収された煤から、 $La@C_{82}$ フラーレンを抽出した [8]。(フラーレンに原子が内包していることを示す場合に“@”を使って化学式を書くことが習慣になっている。例えば、 $M_n@C_{82}$ は、 n 個のM原子が C_{82} に内包されていることを表す。)この発見をきっかけとして、金属内包フラーレンの研究が盛んになった。また、合成法は、金属内包フラーレンを含む原料煤をより多く回収するために、高温ガス中レーザー蒸発法よりもアーク放電法が広く使用されるようになってきている。これまでのところ、多くの金属元素の中でもスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)などのIII族遷移金属が特に内包されやすいことが分かっている (Fig. 1-2)。その他、Ce、Pr、Nd、Gd、Er、Tb、Tmなどのランタノイド元素が内包される。これら一連の希土類元素の他に、CaなどのII族元素もフラーレン構造中に入ると言われている [9]。これら金属原子の特徴は、イオン化ポテンシャルが比較的低いことである。一方、金属原子を取り込むフラーレンは、 C_{82} になることが多く、取り込む金属原子数は1原子だけではなく2~3原子になることもある。その位置は、フラーレンの内壁、6員環の上であることが特徴である。金属原子の他に、希ガス原子が内包された報告もある [10]。

異種原子がフラーレンの内部に閉じこめられる内包型の他に、フラーレンを構成する炭素の一部が異種原子で置換された置換型(ヘテロ)フラーレンも合成されている。炭素原子の一つを異種原子と入れ替えるだけで性質が一変し、全く新しい物理化学的性質を示す物質となる。高温ガス中レーザー蒸発法あるいはアーク放電法を用いてほう素/炭素コンポジット棒を蒸発することにより、 $C_{59}B$ フラーレン、 $C_{69}B$ フラーレンなどが合成されている (Fig. 1-3)。

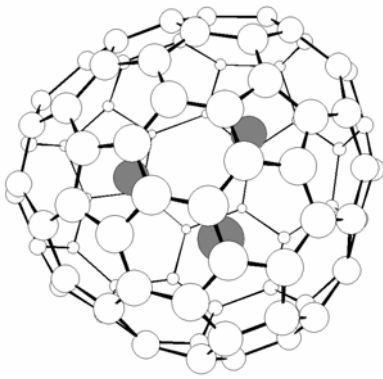


Fig. 1-2. Sc_3C_{82} .

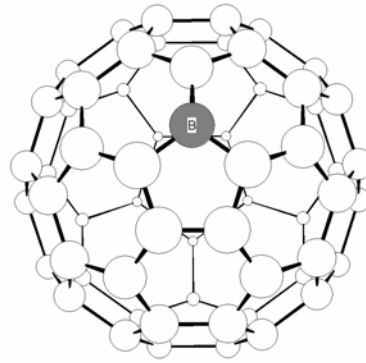


Fig. 1-3. C_{59}B .

1.2.3 カーボンナノカプセルとカーボンナノケージ

ナノ粒子を内包しているフラーレンは、原子・分子を内包しているクラスターサイズのフラーレンと区別してカーボンナノカプセルと呼ばれる (Fig. 1-4a)。カーボンナノカプセルは、数 nm から数十 nm のサイズを持ち、ナノ粒子の周りがグラファイト層で 3 次元的に閉じた構造をしている。グラファイト層に閉じこめられたナノ粒子は、大気と直接接触しない密閉状態に置かれている。1993 年に、齊藤、富田、Ruoff らにより発見された炭化ランタンナノ粒子を内包したカーボンナノカプセルでは、本来大気中で加水分解してしまうはずのランタン炭化物が、カーボンナノカプセルの気密性により長期間経過しても加水分解しなかったことが報告されている [11, 12]。なお、ナノ粒子の融点が低く、合成時に蒸気圧が高くなる場合は、ナノ粒子を内包していないカーボンナノケージが合成され易くなる (Fig. 1-4b)。

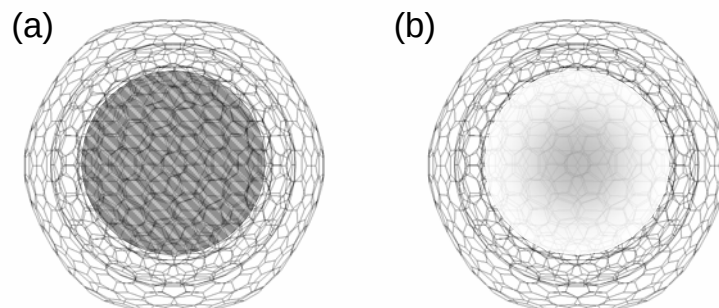


Fig. 1-4. (a) Carbon nanocapsule and (b) carbon nanocage.

1.2.4 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは 1991 年、飯島澄男により、アーク放電法でフラーレンを合成した後の陰極堆積物中に発見された [13]。直径 1～数十 nm、長さ数 μm の一方向に伸びた形状で、グラフェンシートを円筒状に巻いた構造をしている。1 枚のグラフェンシートを丸めたものを単層カーボンナノチューブと呼び (Fig. 1-5a)、これが複数個、入れ子状に積層したものを多層カーボンナノチューブと呼ぶ (Fig. 1-5b)。

バンド構造の計算結果から、カーボンナノチューブは、その直径とカイラリティ（グラフェンシートの巻き方）の違いによって電子状態が変化し、金属から種々の大きさのバンドギャップを持つ半導体まで、その性質が変化することが分かっている [14]。Fig. 1-6 に、グラフェンシートの巻き方と導電性との関係を示す。ナノチューブの巻き方はカイラルベクトル (C_h) を用いて表される。 C_h は、チューブ軸に垂直に円筒面を一周するベクトル、すなわち、円筒を平面に展開したときの等価な点 O と点 A (円筒にしたときに重なる点) を結ぶベクトルである。 C_h ベクトルは 6 員環の基本並進ベクトル a_1 と a_2 を用いて、

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$$

と表される。Fig. 1-6 中に、 $C_h = 5a_1 + 2a_2 \equiv (5, 2)$ のカイラルベクトルを示している。また、Table 1-1 に示すように単層のカーボンナノチューブでは、アームチェア型 ($n=m$) の場合に、必ず導電性を示すことが明らかになっている [14]。

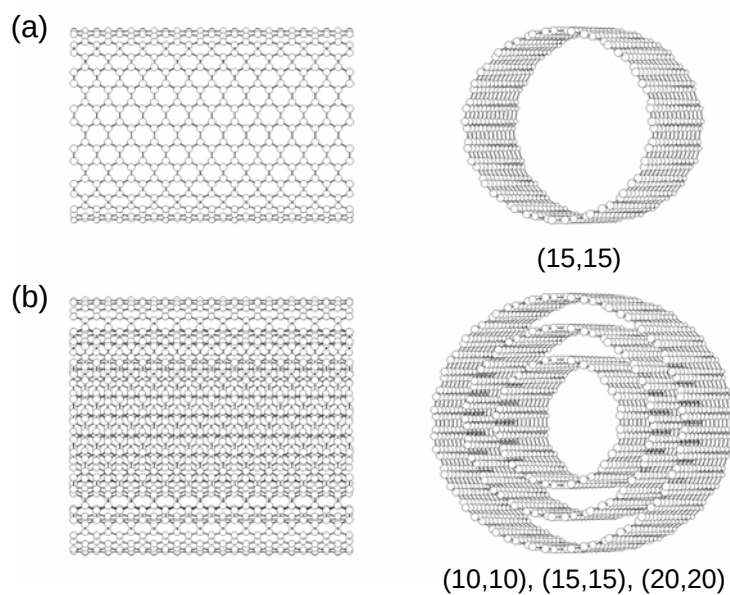


Fig. 1-5. (a) Single-walled carbon nanotube and (b) triple-walled carbon nanotube.

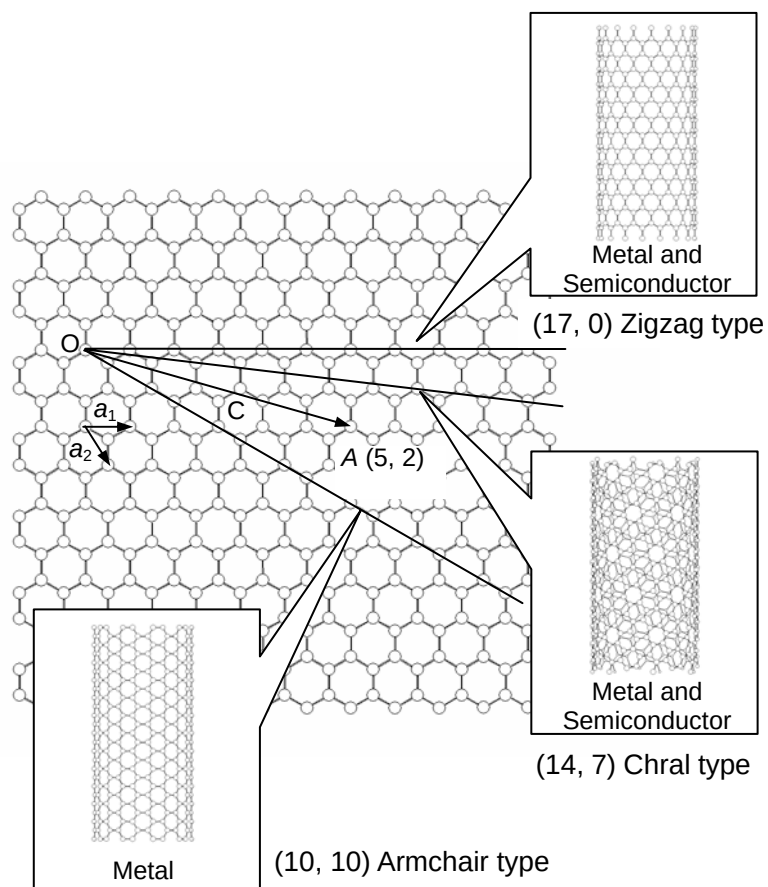


Fig. 1-6. Chirality of nanotubes.

Table 1-1. Chirality and electronic property of carbon nanotube.

CNT type	m, n	Electronic property
Zigzag	$(n, 0)$ $m = 0$	Metal, Semiconductor
Chiral	(n, m) $n > m \geq 1$	Metal, Semiconductor
Armchair	(n, n) $n = m (\neq 0)$	Metal

カーボンナノチューブに電界をかけると先端から容易に電子が飛び出すことも見出されている [15]。この性質から、フラットパネルディスプレイの電子源としての応用が実用化に向けて検討されている。さらに、カーボンナノチューブは水素を吸蔵する性質もっており、水素貯蔵材料としても期待されている。優れた機械的性質を利用して走査型プローブ顕微鏡の探針としての応用研究も進んでいる。

1.3 窒化ほう素

1.3.1 窒化ほう素の構造及び性質

ほう素(B)原子と窒素(N)原子が交互に結合した構造をもつ窒化ほう素(BN)が、初めて見いだされたのは 1842 年頃のことである。窒化ほう素は、人工鉱物であり、天然には存在しない。ほう素と窒素元素が、周期律表中で炭素(C)の両隣に位置していることもあり、BN には C の単体である黒鉛、ダイヤモンドとの類似点が多い。炭素ケージ物質の発見後には、類似の化合物が BN についても多数見いだされ、研究が盛んになってきている。炭素材料と同様に、様々な構造・物性をもつ BN 物質は、高機能材料として魅力に溢れている。

BN の結晶構造には、黒鉛やダイヤモンドの構造によく似たものがある。黒鉛構造に類似したものが常圧安定相であり、最密原子層が 2 層周期構造を有する六方晶 BN(h-BN)と 3 層周期構造を有する菱面体晶 BN(r-BN)とがある。一方、ダイヤモンド構造に類似したものが高圧安定相になり、常圧安定相と同様に最密原子層が 2 層周期構造と 3 層周期構造を有するものが同定されており、それぞれウルツ鉱型 BN(w-BN)、立方晶 BN(c-BN)と呼ばれている。これら 4 種の BN の結晶学的データを Table 1-2 に示す [16]。これらの BN 中で実際によく使用されているのは、h-BN と c-BN の 2 種類である。

Table 1-3 に、h-BN と c-BN の一般的な性質を示す。h-BN は層状構造を有し、各層間はファンデルワールス力で緩く結合している。このため、h-BN は固体潤滑性と離型性を有している。この性質と白色の外観から、h-BN は「白い黒鉛」と呼ばれることもある。また化学的に安定で不活性雰囲気中では 2200℃ まで、酸素を含む雰囲気中においても 900℃ までは分解しない。h-BN は黒鉛とは異なり、電気的には絶縁性である。また、固体熱衝撃性、高熱伝導性等の優れた熱的特性を有する。h-BN の粉末は、固体潤滑・離型性を生かした潤滑・離型剤、分散めっき用添加剤や、樹脂用発泡剤、高熱伝導性フィラー、あるいは化粧品等として用いられている。一方、成形体は、主に摺動部材や高温用絶縁治具に用いられている。

Table 1-2. Structure data of BN [16].

	Space group	Lattice parameter (nm)
h-BN	P6 ₃ /mmc	$a = 0.2504, c = 6.661$
r-BN	R3m	$a = 0.252, c = 0.1002$ (as hexagonal)
w-BN	P6 ₃ mc	$a = 0.2553, c = 0.4228$
c-BN	F43m	$a = 0.3615 \pm 0.0001$

Table 1-3. Property of hexagonal and cubic BN.

	h-BN [16]	c-BN [17, 18]
Color	White~Pearl white	Yellow~Orange~Black
Crystal structure	Hexagonal, graphite	Cubic, zincblende
Lattice parameter (nm)	$a = 0.2504$ $c = 0.6661$	0.3615
Density (g/cm ³)	2.27	3.48
Melting point (°C)	~3000 (with pressure)	~3200 (at 10.5GPa)
Sublimation point (°C)	~3000	1550~1600 (Phase transition to h-BN)
Mohs hardness	1~2	9~10
Modulus elasticity (GPa)	40*	350~370
Flexural strength (MPa)	50*	—
Compressive strength (MPa)	50*	4150~5330
Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{14}	10^{10}
Dielectric constant	3.6~4.2 (1MHz)	4.5
Coefficient of thermal conductivity (W/m · K)	34*	1300(Calculation) 250~600(Experimental)
Thermal expansion coefficient (1/°C)	1×10^{-6}	$4.8 \sim 5.8 \times 10^{-6}$
Oxidation resistance	Oxidation begins from 900°C in air. Little reactivity with acid.	
Chemical resistance	Reactions with KOH or NaOH begin from 300°C.	
Reactivity with metals	Poor wettability with Cu, Ag, Au, Ga, In, Ge, Sn at 1100°C in vacuo [1.3×10^{-3} Pa]. Poor wettability with B at 2200°C. Reaction with Al around 1000°C. Reactions with liquid metals (Fe, Co and Ni) above 1350°C. Reactions with Ti, V, Zr and Cr above 1700°C.	

*Value of vertical direction for press axis on h-BN sintered compact by hot press.

Table 1-4. Comparison of c-BN properties with diamond [19].

	c-BN	Diamond
Density (g/cm ³)	3.48	3.52
Vickers hardness (GPa)	47	100
Young's modulus (GPa)	710	1070
Coefficient of thermal conductivity (W/m · K)	1300	2000
Stability	In air	600°C (Oxidized)
	In vacuo	~1400°C (Stable)
Reactivity with metals	Non-reaction with Fe, Ni, Co by 1300°C.	Graphitization begins from 700°C by Fe, Ni, Co.

c-BN は等方的な結晶構造を有し、しかもすべての原子が共有結合で強固に結合されている。このため、h-BN とは異なり、ダイヤモンドに次ぐ高い硬度を有する。外観は本来無色透明であるが、微量の不純物や格子欠陥の影響で、通常は黄色～橙色～黒色を呈する。化学的には、h-BN と同様安定であるが、高温下では低圧安定相である h-BN に徐々に相転移する。硬度では劣るものの、高温下での鉄系金属に対する安定性は、ダイヤモンドよりも優れている。また、電気的には絶縁性であり、熱伝導率もダイヤモンドに次ぐ高い値を示す。Table 1-4 に c-BN とダイヤモンドのとの特性の比較を示す。c-BN はダイヤモンドの代替加工用具として用いられることが多い。粉末が研削砥粒として、焼結体が切削工具として用いられている。ダイヤモンドに次ぐ高い熱伝導率を有するため、発熱素子のヒートシンク用材料への応用が図られている。

1.3.2 六方晶 BN と立方晶 BN の合成法

h-BNとc-BNについてその一般的な製法をTable 1-5 に示す。h-BNの製造では、 Si_3N_4 や AlN の場合とは異なり、単体元素の直接窒化という方法はほとんど用いられておらず、含ほう素化合物(ほう酸、ほう酸塩等)と含窒素化合物(尿素、メラミン等)との反応によって製造される場合が多い。1000～1500℃の比較的低温で生成するものは、結晶が未発達で層構造に乱れがあるため、乱層構造BN(t-BN)と呼ばれている。t-BNは化学的に不安定で酸素不純物を多く含み、また容易に加水分解してほう酸とアンモニアを生ずるが、h-BN焼結体の原料として用いられる。h-BNの結晶構造を十分発達させるには、通常 1800～2000℃の高温焼成が必要になる。c-BNは、ダイヤモンドと同様の高温安定相である。そのため特殊な高温超高压力発生装置を用い、1500～2500℃、5～8GPaの高温・超高压力でh-BNを相転移させることにより製造される。この際、温度・圧力条件を緩和するために、アルカリ金属やアルカリ土類金属の窒化物やほう窒化物を触媒として添加する場合が多い。

Table 1-5. Synthesis method of hexagonal and cubic BN [19].

	Raw materials		Synthesis process
h-BN	Boron source	H_3BO_3 , B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ etc.	Mixing of raw materials → Sintering (1000~2000°C) → Comminution (Sizing) → Purification (Acid treatment) → Drying
	Nitrogen source	NH_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ etc.	
	Others	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [Carrier of B_2O_3], $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [catalyst for crystallization] etc.	
c-BN	Boron and nitrogen source	h-BN	Mixing of raw materials → High temperature and high pressure treatment (1500~2500°C, 5~8GPa) → Comminution (Sizing) → Purification (Acid treatment) → Drying
	Others	Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , Li_3BN_2 , Mg_3BN_3 , $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ [Boride or nitride of alkali and alkali earth metals (as catalyst)]	

1.4 窒化ほう素ケージ物質

1.4.1 窒化ほう素ケージ物質の構造及び性質

窒化ほう素(BN)ケージ物質でも、炭素(C)ケージ物質構造に類似した構造が発見されている。Fig. 1-7 に、実験及び計算から提案されている代表的なBNケージ構造を紹介する [20, 21]。Cケージ物質との構造上の大きな違いは、BNケージ物質ではB-B又はN-Nの結合が不安定になるため、3 員環や 5 員環などの奇数原子で構成される環構造を形成できないことが挙げられる。このため、BNケージ構造は、6 員環の他に、4 員環または 8 員環以上の偶数個の原子から成るB-N環構造によりケージ構造を閉じていると考えられている。BNケージ物質では、 C_{60} のようなクラスター構造として、 $\text{B}_{36}\text{N}_{36}$ 、 $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ などが理論計算より提案されている [22]。しかし、BNケージ物質のクラスターに関してはまだ単離が行われたという報告はない。

BNケージ物質の合成で報告例が多いものは、BNナノチューブとBNナノカプセルである。BNナノチューブの構造上の特徴として、Cナノチューブがアームチェア型とジグザグ型のカイラリティーを形成し易いのに対して、全体の 80%がジグザグ型のカイラリティーをとることが挙げられる [23]。また、BNケージ物質では層間隔が一定しないことが多い。BNケージ物質は、h-BNの物性値および理論計算の結果より、絶縁体であり($E_g = \sim 5$ eV)、耐酸化性・耐食性・耐熱性に優れていると考えられている。Table 1-6 に、BNケージ物質とCケージ物質

について物性の比較を示す。BNケージ物質の応用としては、水素吸蔵、走査型プローブ顕微鏡の探針、耐熱性被覆材、超短波長発光素子などが考えられる。

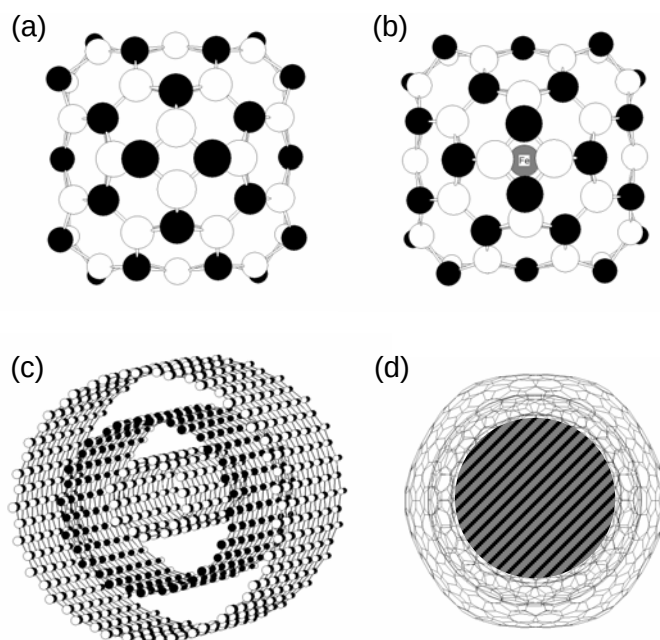


Fig. 1-7. (a)B₃₆N₃₆, (b) Fe@B₃₆N₃₆, (c) multi-walled BN nanotube and (d) BN nanocapsule.

Table 1-6. Comparison of properties of C with BN cage materials.

	Properties		Comparison
	C	BN	
Electrical resistance	Semiconductor or metal ($E_g = 0 \sim 1.7\text{eV}$)	Insulator ($E_g = \sim 5\text{eV}$)	BN > C
Thermal resistance (in air)	$\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$	$\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$	BN > C
Thermal conductivity	6000 W/m · K (Value of nanotube)	—	BN $\approx$ C
Chemical stability	Poor oxidation resistance	Good oxidation resistance	BN > C
Strength	C: 45 GPa (Value of nanotube)	—	BN $\approx$ C
H ₂ gas storage (10MPa)	$\sim 3\text{ wt}\%$	$\sim 2.6\text{ wt}\%$	BN $\approx$ C
Field emission	$\sim 2\text{ }\mu\text{A}$	$\sim 2.5\text{ }\mu\text{A}$	BN > C

(— : No data)

1.4.2 窒化ほう素ケージ物質の合成法

C ケージ物質の合成では、アーク放電法、レーザーアブレーション法、CVD 法が広く利用されている。BN ケージ物質の合成でも同様の方法が用いられているが、BN が絶縁体であることに注意する必要がある。BN ケージ物質について合成が報告されている構造の大半が、BN ナノチューブと BN ナノカプセルである。ここでは、BN ナノチューブと BN ナノカプセル合成の報告について述べる。

1995 年に、Chopraらにより、初めて多層BNナノチューブとW@BNナノカプセルが合成された。Chopraらは、BNが絶縁体であるので、タングステン棒に穴を開け、その中にh-BNの焼結丸棒を詰めた複合電極を用いて合成を行った [24]。Terronesらは、タングステンの代わりにタンタルを用いてアーク放電を行い、BNナノチューブとTa@BNナノカプセルの合成に成功している [25]。また、BNを出発材料に使わず、HfB₂やZrB₂電極を窒素ガス中で蒸発し、BN ナノチューブ・ナノカプセルを合成したという報告例もある [26, 27]。アーク放電法以外の方法としては、h-BNまたはc-BNをレーザー加熱してBNナノチューブを合成する方法やCナノチューブを置換反応によりBNナノチューブする方法などがある [22, 28-33]。Table 1-7 に、BN ナノチューブとBNナノカプセルの合成報告についてまとめて示す。

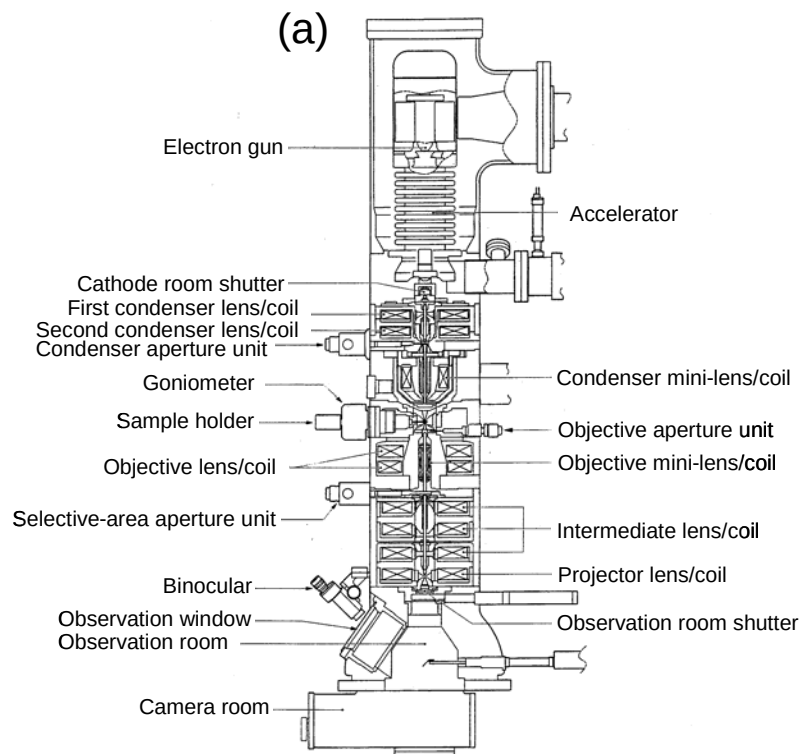
Table 1-7 Typical synthesis method of BN nanocapsules (BNNCs) and BN nanotubes (BNNTs).

Synthesis method	Products
Arc discharge (h-BN packed W / Cu electrode) [24]	Multi-walled BNNTs W@BNNCs
Arc discharge (h-BN powder packed Ta / Cu electrode) [25]	Multi-walled BNNTs Ta@BNNCs
Arc discharge (HfB ₂ / HfB ₂ electrode, in N ₂ gas) [26]	Multi-walled BNNTs Hf@BNNCs
Arc discharge (ZrB ₂ / ZrB ₂ electrode, in N ₂ gas) [27]	Multi-walled BNNTs ZrB ₁₂ @BNNCs
Laser ablation (Target : h-BN) [28, 29]	Single-walled BNNTs
H.P. compression of c-BN microcrystal (5-15GPa, in a diamond anvil cell induced by laser heating) [30]	Short multi-walled BNNTs
Heating of B with Li (1200°C, in a BN crucible, in N ₂ atmosphere) [31]	Spiral short Multi-walled BNNTs Li@BNNCs
Heating of ball-milled B (1000°C, in ammonia) [32]	Bamboo BNNTs
Reaction of B ₂ H ₆ + ZrB ₂ + NH ₃ gas (1100°C) [33]	Bamboo BNNTs ZrB ₂
Reaction of B ₂ O ₃ + C nanotube + N ₂ gas [22]	Bundled BNNTs + C + Mo or V

C ケージ物質では、アーク放電法を用いた際、カーボンナノチューブの成長を促す触媒金属 (Fe, Co, Ni, La, Ce など) と C 層中に内包される金属 (Ti, Zr, Hf, Ta など) との傾向がまとめられている。そのため、C ケージ物質の多量合成では、適した触媒金属を使用できる。しかし、研究のまだ浅い BN ケージ物質では、各種 BN ケージ構造は確認されているが、触媒金属との関連性はまとめられていない。BN ケージ物質の多量合成を視野に入れると、触媒金属と合成される構造との関連性を早急にまとめる必要がある。

1.5 高分解能電子顕微鏡観察

ナノテクノロジーの分野では原子レベルでの解析が必要な場合が多く、透過型電子顕微鏡は非常に有力な装置となる。Fig. 1-8(a)は、本研究で使用した 300kV電界放出型(フィールドエミッション)透過型電子顕微鏡(JEM-3000F 日本電子株式会社)の構造図である。Fig. 1-8(b)には同じ顕微鏡の外観を示している。JEM-3000Fの構造は、主に照射系 (電子銃、磁界レンズ)、試料ホルダー、記録装置 (イメージングプレート、スロースキャンCCD、フィルムなど)、排気装置 (イオンポンプ) からなる。装置中は 5.0×10^{-5} Pa程度に保たれており、観察試料 (直径: $D = 3$ mm、厚さ: $d < 0.1 \mu\text{m}$) を入れて、電子ビームを鏡体の上から照射し、下の観察室で試料観察を行う。観察を行う試料は、イオンミリング法、粉碎法、マイクロトーム法、集束イオンビーム法などにより準備する。本研究のHREM観察用試料は、粉碎法を用いて準備した。なお、この電子顕微鏡装置には、右上にエネルギー分散型X線分光器(EDX)、鏡体に電子線バイプリズム装置、カメラ室の下にエネルギー損失分光器(EELS)が付属している。JEM-3000Fの最大直接観察倍率は150万倍であり、原子レベルでのHREM観察が可能であることに加え、元素組成の分析や電子構造の解析も可能である。



(b)



Fig. 1-8. (a) Schematic illustration of JEM-3000F and (b) photograph of JEM-3000F.

1.6 本研究の目的

21 世紀は、新しい製品が新しいナノ材料から誕生する時代であると期待されている。ナノ材料の創成では、実用化を視野に入れた『ナノサイエンス』と『ナノテクノロジー』の基礎研究が重要になる。ナノサイエンスとナノテクノロジーの代表材料である C ケージ物質は、多くの研究者の注目を集め、全世界的に研究が行われている。しかし、多量合成法およびクラスターの単離方法が確立していない BN ケージ物質は、C ケージ物質と類似の構造をとるにもかかわらず、研究報告例が未だ非常に少ない。

本研究では、BN ケージ物質の合成・構造解析及び磁気特性評価を研究テーマとし、本テーマ推進による『ナノサイエンス』と『ナノテクノロジー』の開拓を大きな目的とした。Fig. 1-9 に本研究の全体像を示す。研究内容は、大きく分けて BN ケージ物質の合成、構造解析、磁性材料設計の 3 分野から成る。BN ケージ物質の合成では、BN ケージ物質の新規合成プロセスの開発を目指した。実際には、(1)ボライド金属粉末のアーク溶解、(2)窒化物金属の B 粉末による還元、(3)アンミン金属錯体とテトラヒドロほう酸塩の加熱という 3 種類の本研究独自の合成プロセスにより BN ケージ物質の合成を行った。これらの合成プロセスと熱力学計算をもとに、BN ケージ物質合成における触媒金属選択指針の探索と BN ケージ物質の形成メカニズムの提案を行った。BN ケージ物質の構造解析では、合成した BN ケージ物質のナノ構造を調べるために HREM 観察と EDX 分析を行った。また、BN ナノチューブについては画像処理技術と HREM シミュレーションの併用により、HREM 像からの原子配列画像化を行った。BN ケージ物質の材料設計においては、メタルナノ粒子の高飽和磁化を維持するために、BN ケージ物質を用いて、耐食・耐酸化性向上と渦電流損対策を目指し、Fe@BN ナノチューブと Co@BN ナノカプセルを合成し、新規磁性材料の設計を行うことを目標とした。

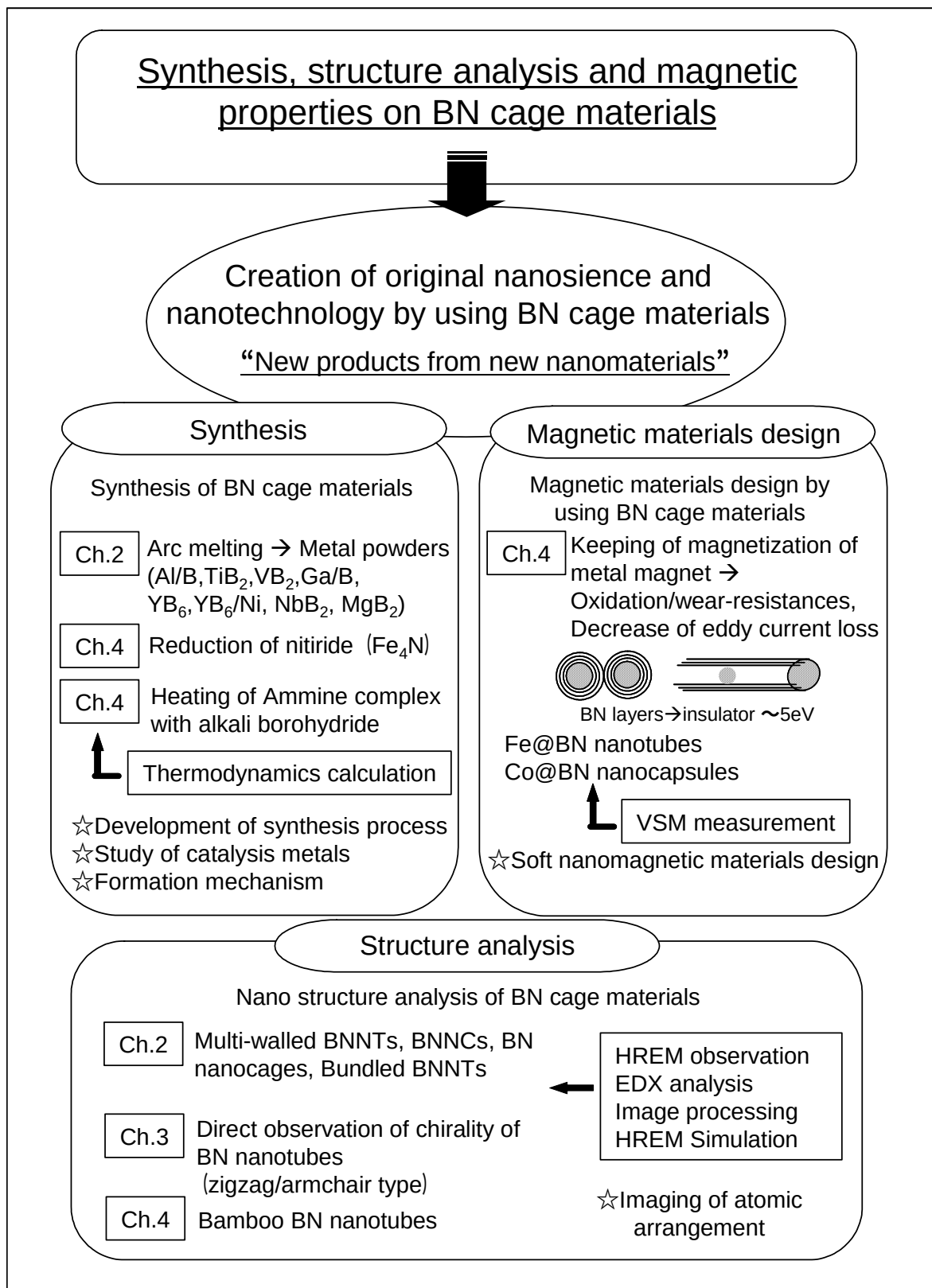


Fig. 1-9. Schematic illustration of the present research.

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien and R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [2] 大澤 映二, *化学* 25 (1970) 854.
- [3] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354.
- [4] R.E. Haufler J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl and R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8634.
- [5] J.B. Howard, J.T. McKinnon, Y. Markarovsky, A.L. Lafleur and M.E. Johnson, *Nature* 352 (1991) 139.
- [6] F. Diederich and M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.* 28 (1999) 263.
- [7] M. Prato, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1097.
- [8] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R.E. Haufler, L.P.F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford and R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7564.
- [9] Z. Xu, T. Nakane and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11309.
- [10] M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross and R.J. Poreda, *Science* 259 (1993) 1428.
- [11] M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L280.
- [12] R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra and S. Subramoney, *Science* 259 (1993) 346.
- [13] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [14] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2204.
- [15] Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L346.
- [16] 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第 27 号, 窒化硼素に関する研究 (1981).
- [17] R.H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 956.
- [18] G.V. Samsonov 著, 遠藤敬一訳, “非鉄金属窒化物”, 日ソ通信社 (1969).
- [19] 日本セラミックス協会編, セラミック工学ハンドブック 第 2 版 応用 (2002) 118-121.
- [20] T. Oku, I. Narita and A. Nishiwaki, *Mater. Manufact. Proc.* 19 (2004) 1215.
- [21] T. Oku, A. Nishiwaki and I. Narita, *Physica B* 351 (2004) 184.
- [22] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, G.S. Oleinik, A.V. Kurdyumov, T.S. Bartnitskaya, A.V. Pokropivny, A.G. Sisonyuk and D.M. Sheichenko, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 214.
- [23] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato, *Solid State Commun.* 116 (2000) 1.
- [24] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl, *Science* 269 (1995) 966.
- [25] M. Terrones, W.K. Hsu, H. Terrones, J.P. Zhang, S. Ramos, J.P. Hare, R. Castillo, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto and D.R.M. Walton, *Chemical Physics Lett.* 259

- (1996) 568.
- [26] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug and H. Pascard, *Physical Review Lett.* 76 (1996) 4737.
 - [27] M. Terauchi, M. Tanaka, T. Matsumoto and Y. Saito, *J. Electron Microscopy* 47 (1998) 319.
 - [28] D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhou, Z. F. Dong and Z. Zhang, *Applied Physics Lett.* 72 (1998) 1966.
 - [29] G. W. Zhou, Z. Zhang, Z. G. Bai and D. P. Yu, *Solid State Commun.* 109 (1999) 555.
 - [30] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurshima and H. Yusa, *Applied Physics Lett.* 69 (1996) 2045.
 - [31] M. Terauchi, M. Tanaka, H. Matsuda, M. Takeda and K. Kimura, *J. Electron Microscopy*, 46 (1997) 75.
 - [32] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams and S. Bulcock, *Chemical Physics Lett.* 299 (1999) 260.
 - [33] P. Gleize, M. C. Schouler, P. Gadelle and M. Caillet, *J. Mater. Science* 29 (1994), 1575.

第2章 アークプラズマを用いた窒化ほう素ケージ物質合成における 触媒金属の影響

2.1 緒言

フラーレン、ナノチューブ、ナノカプセル、ナノケージ、ナノコーン、オニオン等の炭素(C)ケージ物質が発見され、その中空低次元ナノ材料として優れた機能性に、世界中の研究者が注目している [1-6]。Cケージ物質の発見後には、窒化ほう素(BN)ナノチューブ、BNナノカプセル、BNナノケージ等のBNケージ物質が、 HfB_2 や ZrB_2 をロッド電極に用いたアーク放電により合成できることが確認され、注目され始めている [7, 8]。Cケージ物質($E_g = 0 \sim 1.7 \text{ eV}$)と比較して、BNケージ物質には、バンドギャップが広い($E_g = \sim 5 \text{ eV}$)、耐熱・耐酸化性に優れているという特徴がある。そのため、ガス貯蔵材料、単電子トランジスター、磁気冷凍素子、発光素子等としての応用が期待されている[5, 9-11]。しかし、既存のアーク放電法を用いてBNケージ物質を合成する場合、ほう化物のロッド電極が必要になる。ほう化物のロッドは脆く、成形体にすることが難しいため、ロッドの作製には時間と費用がかかる。

近年、ほう素(B)粉末と金属粉末の圧粉体を N_2 とArの混合ガス雰囲気下にて、アーク溶解することによってもBNケージ物質が合成できることが確認された [5, 11-14]。ほう化物のロッドを作製する必要がないので、従来よりもBNケージ物質の合成法が簡便である。しかし、アーク放電法のように定時運転ができないため、合成されるBNケージ物質の量は少ない。混合する金属粉末には、1)アークプラズマを発生し易くする、2)BNナノカプセル・ナチューブ生成の触媒、3)金属ナノ粒子@BNナノカプセル・ナノチューブの合成といった目的がある。合成されるBNケージ物質の構造は、使用する金属粉末によって変わってくるので、BNナノチューブやBNナノカプセル等、目的とするBNケージ物質を合成するために、触媒として適した金属粉末を見つけ出すことが重要になる。

本研究の目的は、アーク溶解法を用いてBNケージ物質を合成し、その構造と触媒金属との関連性を調べることである。アーク溶解法は、ロッドの作製が必要ない簡便さから、本研究目的に適した合成法である。触媒金属を含む出発材料としては、Al/B、 TiB_2 、 VB_2 、Ga/B、 NbB_2 、 YB_6 、 YB_6/Ni 、粉末を用いた。使用した粉末は伝導性が良く、アークプラズマの発生が容易になる。また、YとY/Niは、単層Cナノチューブの合成で使用されている触媒金属である [15]。本研究により、アークプラズマを用いたBNケージ物質の合成条件に関して、新しい

知見が得られることが期待される。

2.2 実験方法

Fig. 2-1(a)に本研究で使用したアーク溶解炉(NEV-AD03, 日新技研株式会社)の構造図を示す。Fig. 2-1(b)にはアーク溶解炉の外観を示している。

Al (0.6 g, 99 %) / B (2.4 g, 99 %)粉末をアーク溶解炉の銅電極上に乗せ、 1.0×10^{-3} Pa まで真空引きを行った。ArとN₂ガスをそれぞれ 0.025 MPaずつ導入し、タングステンカソード電極による約 30 秒間のアーク溶解を行った(加速電圧 200 V)。TiB₂ (4.0 g, 99 %)、VB₂ (4.0 g, 99 %)、Ga (4.0 g, 99.99 %) / B (4.0 g, 99 %)、NbB₂ (4.0 g, 99 %)、YB₆ (4.0 g, 99.6 %)、YB₆ (4.0 g, 99.6 %) / Ni (0.8 g, 99.9 %)粉末に関しても、上記と同様の方法を用いてアーク溶解を行った。アーク溶解により炉内に堆積した煤を試料として回収し、高分解能電子顕微鏡(HREM)観察を行った。HREM観察に用いた試料は、エタノールに分散させた煤をカーボングリッド上に担持させることにより準備した。使用した電子顕微鏡はJEM-3000F(加速電圧 300 kV)である。また、BN ケージ物質の形成を確認するために、エネルギー分散型X線分光法(EDX)による組成分析も行った。

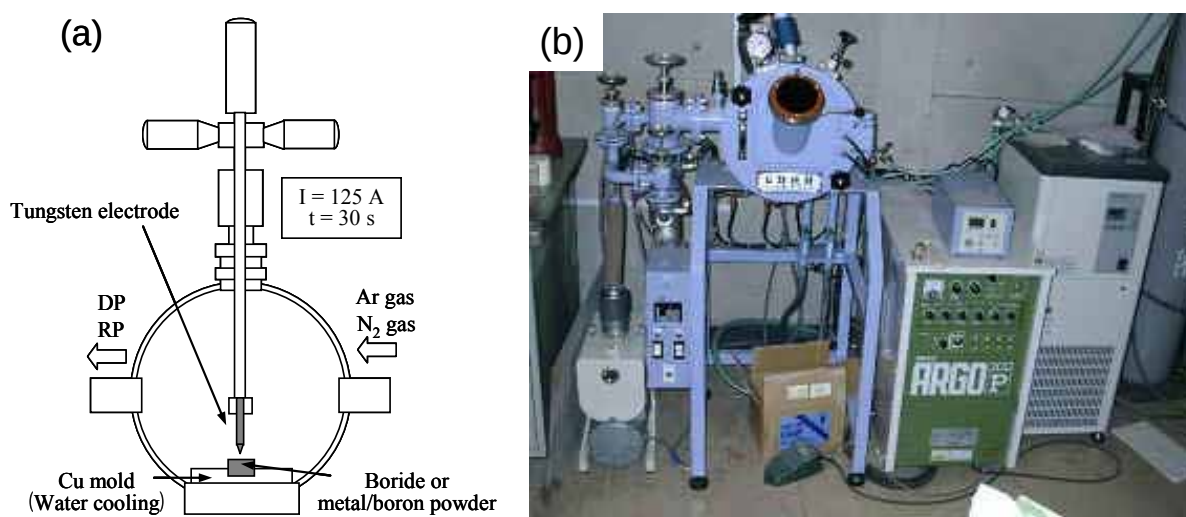


Fig. 2-1. (a) Schematic illustration of arc melting furnace and (b) photograph of arc melting furnace.

2.3 結果

本研究により得られた BN ケージ物質の構造と触媒金属との関係を Table 2-1 に示す。本研究で使用した全ての出発材料から BN ケージ物質を合成することができ、EDX 分析からは、BN ケージ物質の B と N の組成比が、ほぼ B: N = 1.0: 1.0 であることが求まった。

Al/B粉末から合成された AlB_{10} @BNナノカプセルのHREM像をFig. 2-2(a)に示す。 AlB_{10} ナノ粒子の周囲には、h-BNの{002}面に対応した格子縞が、0.34 nm間隔で確認できる。 AlB_{10} ナノ粒子のサイズとBN層の数は、それぞれ5~20 nmと5~15 層であった。ナノ粒子の像中には、 AlB_{10} の{113}面に対応した格子縞も確認できる。 AlB_{10} @BNナノカプセルのEDX分析からは、ほう素、窒素、アルミニウム元素の存在を確認した。

Fig. 2-2(b)は、 TiB_2 粉末から合成したBNナノカプセルのHREM像である。内包されているナノ粒子と、h-BNの格子縞が確認できる。ナノ粒子のサイズは5~30 nmであり、2~10 層のBN層に包まれている。また、ナノ粒子の格子縞は、TiBの{102}面に対応している。

Fig. 2-2(c)は、 VB_2 粉末から合成したBNナノカプセルのHREM像である。ナノ粒子のサイズは10~50 nmであり、BN層の数は5~10 層になる。内包されているナノ粒子の格子縞は、 V_3B_2 の{201}面に対応している。

Table 2-1. Produced BN nanomaterials in the present work.

Material	Structure	Encapsulated nanoparticles	Size (nm)	Number of BN layers
Al/B	Metal@BN nanocapsules	AlB_{10}	5-20	5-15
TiB_2	Metal@BN nanocapsules	TiB	5-30	2-10
	BN nanocages	—	20-50	5-10
VB_2	Metal@BN nanocapsules	V_3B_2	10-50	5-10
Ga/B	BN nanocages	—	5-25	5-10
NbB_2	A few of BN nanotubes	—	Length: 80-120nm, Width: 12-15nm	5-15
YB_6	A large of BN nanotubes	—	Length: 4-6 μm , Width: 5-20nm	5-15
YB_6/Ni	Vary large of BN nanotubes	—	Length: 4-6 μm , Width: 10-20nm	5-15
	Bundled BN nanotubes	—	Length: 4-6 μm , Width: 20-50nm	—

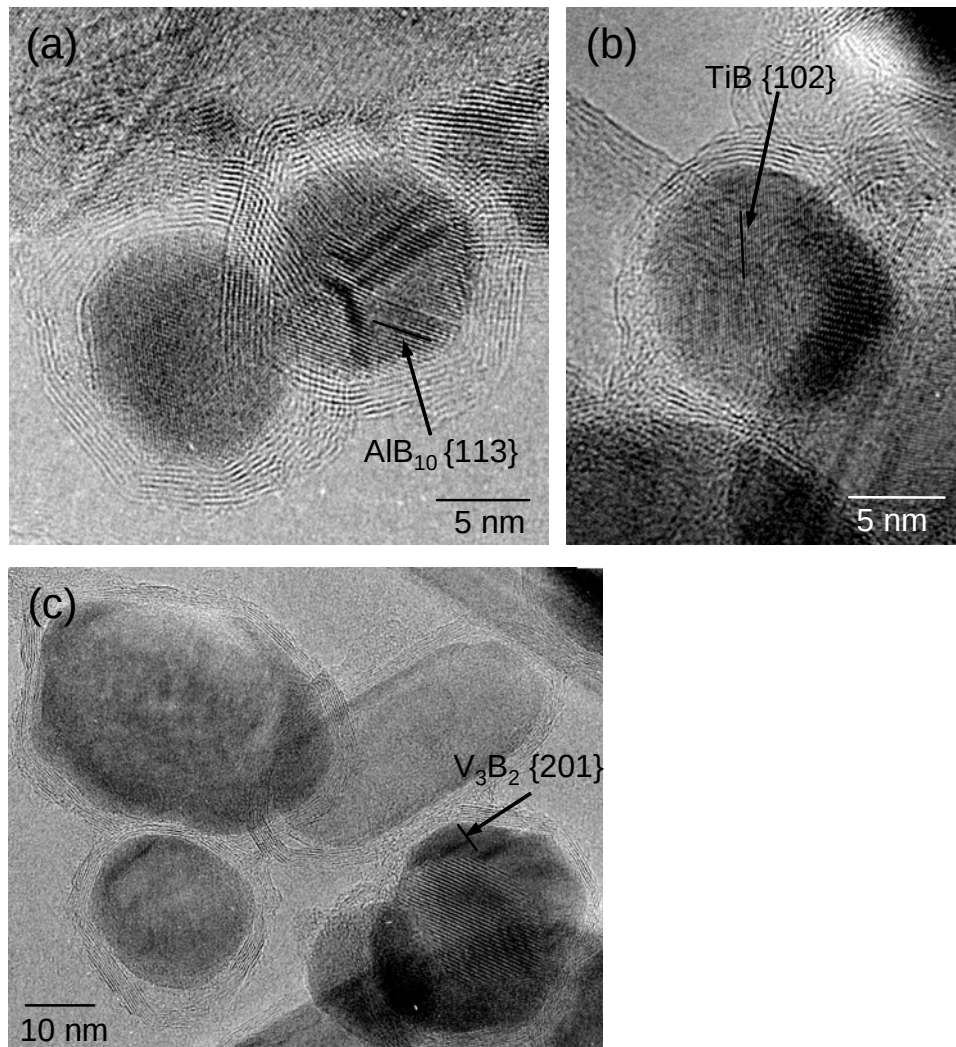


Fig. 2-2. HREM images of BN nanocapsules with (a) AlB₁₀, (b) TiN and (c) VN nanoparticles.

Fig. 2-3 に、アモルファスBN中に分散したAlB_xナノ粒子とt-BN中に分散したAlB_xナノ粒子のHREM像を示す。これらは、B/Al粉末を用いたアーク溶解によって、AlB₁₀@BNナノカプセルとともに合成される。Fig. 2-3(a)において、アモルファスBN中に分散したAlB_xナノ粒子のサイズは5～10 nmである。Fig. 2-3(b)中では、AlB_xナノ粒子のサイズが10～20 nmになり、t-BNの形成と共にナノ粒子が成長している。また、場所によってはBN層がはっきりと観察でき、BNケージ構造を形成する前段階にあると思われる。この他に、B/Al粉末を用いたアーク溶解からはFig. 2-3(c)に示すような興味深い構造も確認された。Fig. 2-3(c)は、合成したAlB₁₀@BNナノカプセルの一部分である。AlB₁₀の{113}面に対して、h-BNの{002}面が平行な方向と垂直な方向に確認できる。このような構造はBNケージ物質に特有のものであり、

頂点位置に4員環が導入されてできた構造である [16]。

Ga/B粉末より合成したBNケージ物質の電子顕微鏡(TEM)像とHREM像をFig. 2-4に示す。Ga/B粉末を用いたアーク溶解では、Gaナノ粒子は内包されず、BNナノケージが合成された。BNナノケージの直径とBN層の数は、それぞれおよそ5~25 nm、5~10層である。

NbB₂粉末より合成した多層BNナノチューブのTEM像とHREM像をFig. 2-5に示す。合成した多層BNナノチューブの長さとは幅は、それぞれ80~120 nm、12~15 nmであった。Fig. 2-5(b)のHREM像から、BNナノチューブの層数は約10層である。

YB₆粉末から合成した多層BNナノチューブのTEM像をFig. 2-6(a)に示す。Fig. 2-6(a)中において、多層BNナノチューブの長さとは幅はそれぞれ4~6 μ mと5~20 nmである。多層BNナノチューブのHREM像をFig. 2-6(b)に示す。この多層BNナノチューブは、チューブ軸に対して非対称な構造をしている。BNナノチューブの片側は、h-BNの{002}面に対応した0.34nmの層間隔であるが、向かい側は0.34~0.70 nmの層間隔であり、層間隔が広がっている。Fig. 2-6(c)に示すように、合成したBNナノチューブの端には、YB₂ナノ粒子の{002}面が確認される。Fig. 2-6(c)に示したナノ粒子とBNナノチューブの界面部分について、制限視野電子回折パターンとEDXの検出ピークを調べた結果からも、BNとYB₂の存在を確認した(Fig. 2-6(d) and (e))。Fig. 2-6(d)からは、BNと共に、YB₂の{002}と{200}面に対応した回折スポットが確認できる。また、Fig. 2-6(e)からは、B、N、Y元素の存在に対応した強いピークが確認できる。Cuのピークは、HREM観察に使用したカーボングリッドによるものである。EDX分析により求めた多層BNナノチューブの組成比は、B: N = 1.1: 1.0であった。興味深い構造としては、Fig. 2-7(a)に示すような、非常に細長い多層BNナノチューブを観察した。BNナノチューブは、4~10層からなり、チューブの内径と外径は、それぞれ1.6 nmと4.0 nmである。この他に、多層BNナノチューブの先端に、アモルファスBが詰まった構造(Fig. 2-7(b))や、多層BNナノチューブ中でBNナノチューブが波打った構造を見出した (Fig. 2-7(c))。

YB₆/Ni粉末を用いたアーク溶解では、多層BNナノチューブと共に、数本の多層BNナノチューブが束になったバンドル型BNナノチューブが形成した。合成したBNナノチューブのTEM像をFig. 2-8(a)に示す。Fig. 2-8(a)中で、バンドル型BNナノチューブの部分は矢印で示している。バンドル型BNナノチューブの長さとは幅は、それぞれ4~6 μ mと20~50 nmである。BNナノチューブのEDX分析からは、B、N、Ni、Y元素に対応したピークを検出した(Fig. 2-8(b))。Cuのピークは、HREM観察用グリッドからのピークである。EDX分析により求めたBとNの組成比はB: N = 1.0: 1.0であった。Fig. 2-8(c)と(d)に、バンドル型BNナノチューブのTEM像とその一部分を拡大した像を示す。各多層BNナノチューブの外径とBN層の数は、それぞれ10~

20 nmと 5～15 層である。Fig. 2-8(e)には、4 本の多層BNナノチューブからなるバンドル型BNナノチューブのHREM像を示す。このバンドル型BNナノチューブの外径は、およそ 25 nmである。

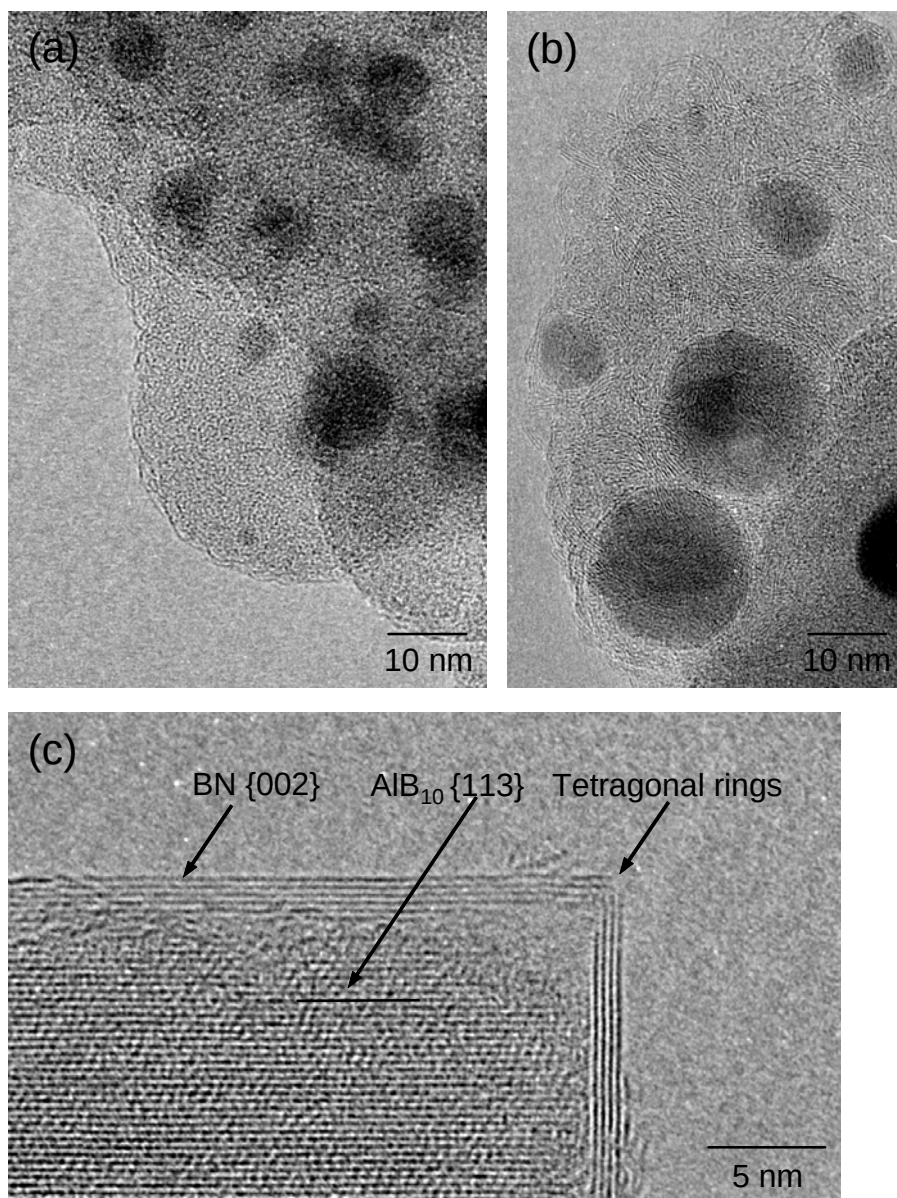


Fig. 2-3. HREM images of (a) amorphous B with AlB_x nanoparticles, (b) turbostratic-BN with AlB_x nanoparticles and (c) vertex of BN nanocapsule, produced from B/Al powders by arc melting.

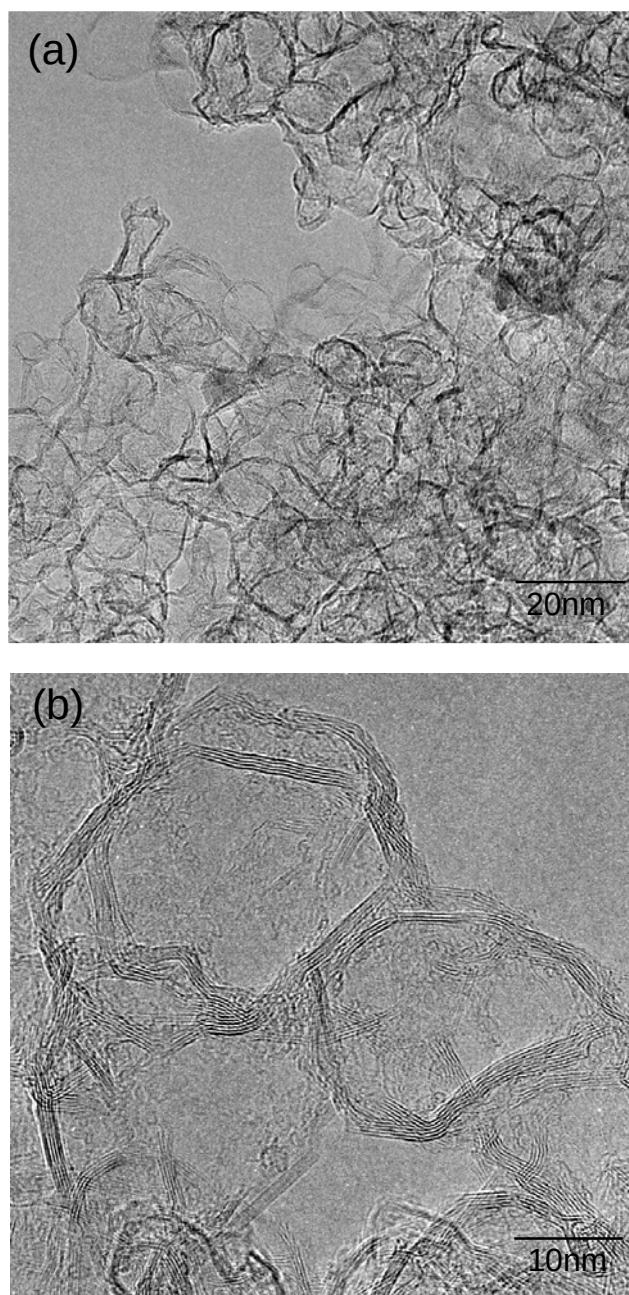


Fig. 2-4. (a) Low magnification and (b) HREM images of BN nanocages produced from Ga/B powders.

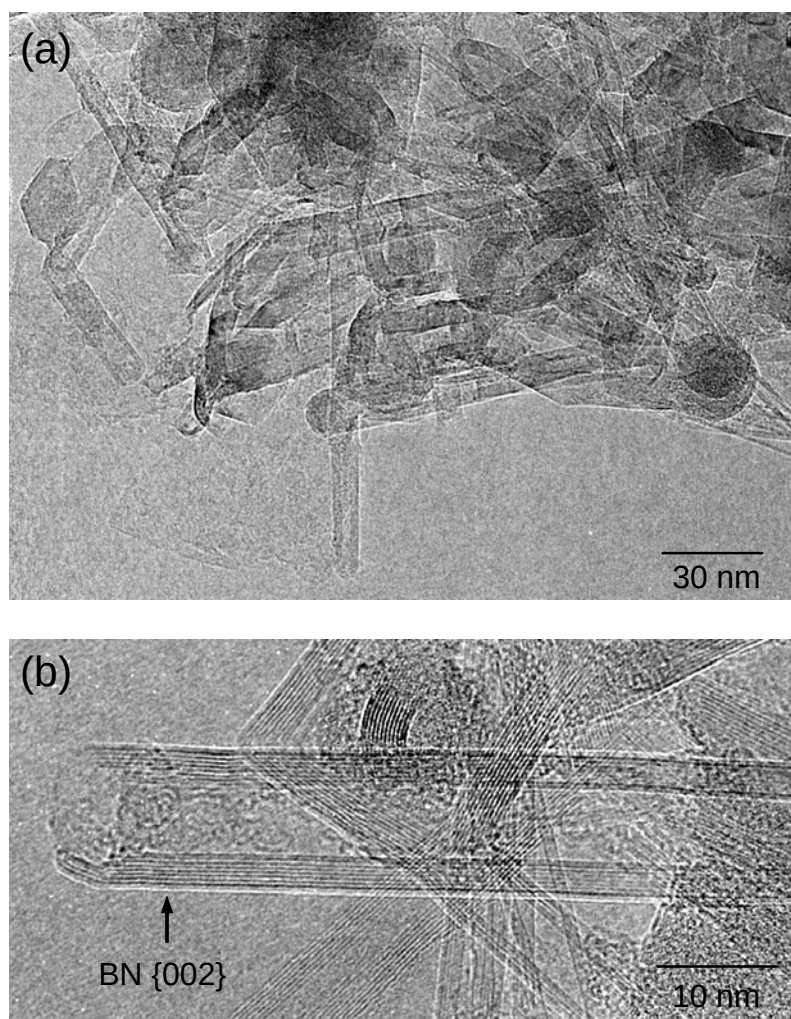


Fig. 2-5. (a) Low magnification and (b) HREM images of BN nanotubes produced from NbB_2 powders.

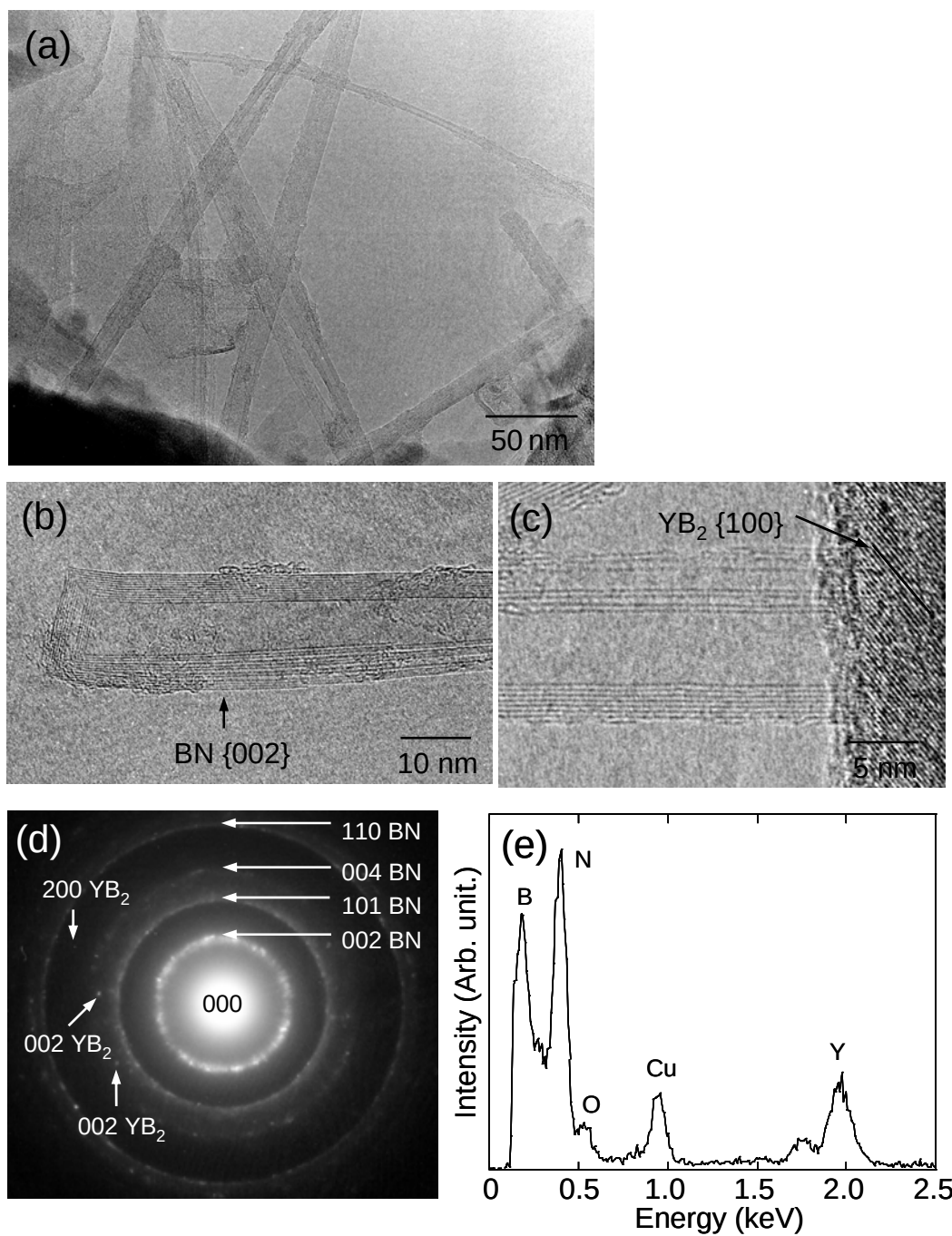


Fig. 2-6. (a) Low magnification and (b) HREM images of BN nanotubes produced from YB₆ powders. (c) BN nanotubes with YB₂ compound. (d) Electron diffraction pattern of BN nanotubes with YB_x nanoparticles. (e) EDX spectrum of BN nanotubes with YB_x nanoparticles.

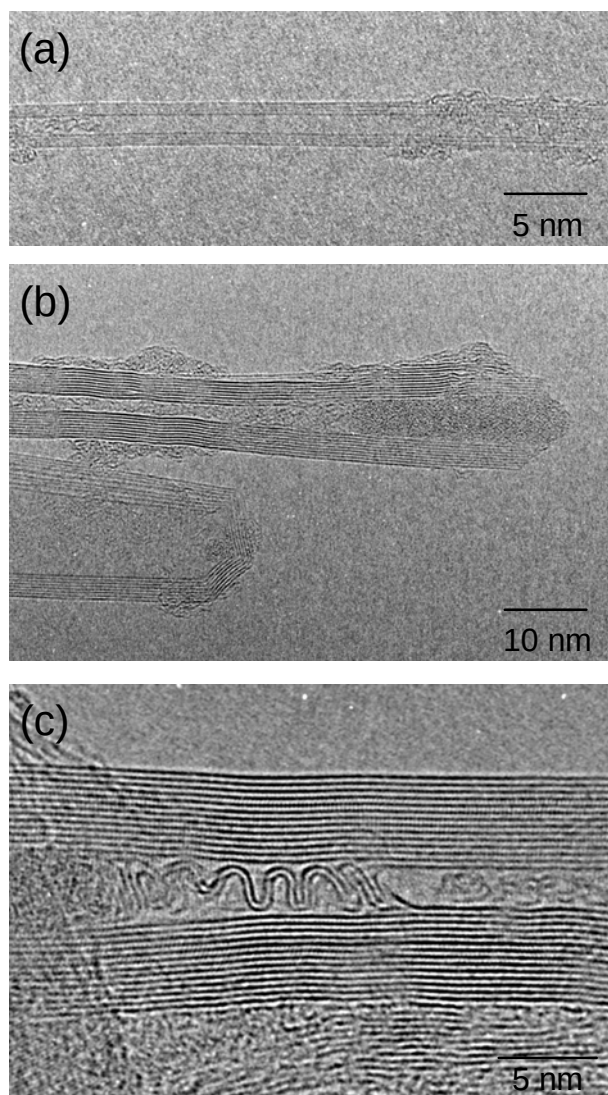


Fig. 2-7. HREM images of (a) four-layered BN nanotube, (b) amorphous B with open-tip BN nanotube and (c) a wavy BN nanolayers in BN nanotube.

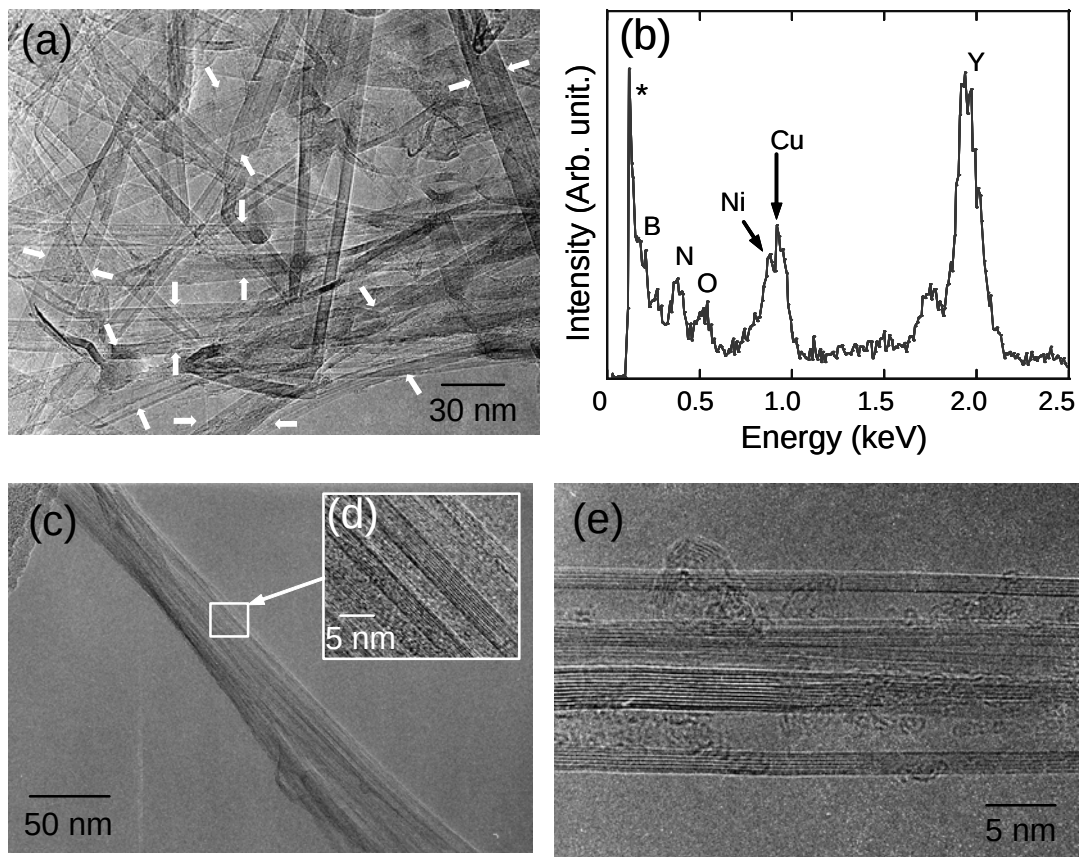


Fig. 2-8. (a) Low magnification and (b) EDX spectrum of BN nanotubes produced from YB_6/Ni powders. An asterisk indicates noise from the EDX detector. (c) Low magnification image of bundled BN nanotubes. (d) Enlarged image of bundled BN nanotubes and (e) bundled structure with four BN nanotubes.

2.4 考察

本研究では、Nb と Y を触媒金属として使用することにより、BN ナノチューブの合成に成功した。BN ナノチューブの合成では、この他に Zr、Hf、Ta、W、La が、触媒金属として適していることが既に報告されている [5, 7, 8, 11, 14, 16-19]。アークプラズマを用いた合成によって確かめられている触媒金属と BN ケージ物質構造との関係を、周期律表を用いて Table 2-2 にまとめた。Table 2-2 より、BN ナノチューブの合成が確認されている触媒金属は、周期律表中で 3～5 族に属していることが明らかになった。

また、BN ケージ物質の構造と触媒金属との相互関係について、触媒金属を含む窒化物の標準ギブス自由エネルギー変化 (ΔG°) を用いて検討することを試みた。 ΔG° に関するデータは、熱力学計算ソフトである HSC Chemistry (Outokumpu research, Finland)を用いて求めた。Fig. 2-9 は、 ΔG° の計算結果をもとにして描いた窒化物のエリングラム図である。エリングラム図中では、グラフの下側にあるものほど安定な物質であることを意味する。BN ナノチューブ合成の触媒金属として報告されている元素(Y, Zr, Nb, Hf, Ta, W, La 等)には、窒化物が安定な傾向にあることが見出された。

Table 2-2. Catalysis metal for BN cage materials confirmed by experiments on arc-method
(●: BN nanocapsule, ○: BN nanocage, =: BN nanotube).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											● Al	○ Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	○●= Ti	● V	Cr	Mn	● Fe	● Co	● Ni	● Cu	Zn	○ Ga	● Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	= Y	●= Zr	●= Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	● Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La ~Lu	●= Hf	●= Ta	●= W	Re	Os	Ir	Pt	● Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac ~Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

= La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
---------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

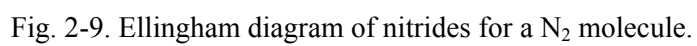


Fig. 2-10(a)にBNナノカプセルの形成メカニズムに関する概略図を示す。アーク溶解では、カソード電極からの電子照射により、アノード側が高温に加熱され、出発材料が蒸発する。この蒸発したガスは、電離して反応性の高くなっている窒素およびアルゴンガスと衝突しながら急冷されることになる。このため、アーク溶解直後には触媒金属(M)、B、Nの混合物からなる溶融微粒子が形成していると考えられる。BNとBの融点が、それぞれ 3000 °C付近と 2092 °Cにあるので、1800 °C付近まで急冷された微粒子では、アモルファスBNとアモルファスBを母相として金属ほう化物が析出している。これは、Fig. 2-3(a)に示したように、アモルファスBN中に金属ナノ粒子が分散した状態である。このようなアモルファスBNと金属ほう化物が、アーク溶解後の余熱(約 1200 °C)で、BNナノカプセルを形成していると考えられる。Fig. 2-10(b)には、Ga/B粉末からのBNナノケージ形成モデルを示している。BNナノカプセルの形成と同様に、GaもアモルファスBNおよびアモルファスB中に包まれるが、Gaの沸点が金属としては低い(2205 °C)ため、完全なBNナノケージが形成される前にGaが蒸発し、BNナノケージのみが形成したと考えられる。Fig. 2-10(c)には、BNナノチューブの形成メカニズムに関する概略図を示している。エリンガム図中で、BNナノチューブの触媒金属には窒化物を形成しやすい傾向があることを示した。これは窒化物の形成により、ほう化物の形成が抑制されるためと考えられる。溶融微粒子中に含まれていた窒素が、窒化物の形成に奪われるので、アモルファスBが過剰となる。このアモルファスBが、触媒金属を介して雰囲気中の N_2 と反応し、BNナノチューブが成長すると考えられる。Fig. 2-7(c)に示したように、BNナノチューブの先端が閉じたり、閉じなかったりするものは、冷却速度によるものと考えられる。冷却速度が速く、BNナノチューブの形成に十分な加熱時間が与えられない場合に、Fig. 2-5(b)やFig. 2-7(c)に見られるような先端にアモルファスBが存在する開放型のBNナノチューブが形成すると考えられる。

YB₆粉末にNi粉末を混合した場合には、Fig. 2-8 に示したようなバンドル型のBNナノチューブが形成された。Fig. 2-11 には、バンドル型BNナノチューブのモデル図を示している。YB₆のみを触媒金属として用いた結果より、YはBNナノチューブ形成における触媒金属として機能していると考えられる。したがって、バンドル型BNナノチューブの形成には、Ni原子の存在が影響している。バンドル型BNナノチューブ部分のEDX分析からもNiのピークが検出されている。Ni原子の正確な位置までは特定できていないが、Fig. 2-11 のモデル図からもわかるように、バンドル型BNナノチューブでは、多層BNナノチューブ同士の間には大きな空間がある。Niナノ粒子はこの空間に入り込み、各多層BNナノチューブを結合している可能性がある。

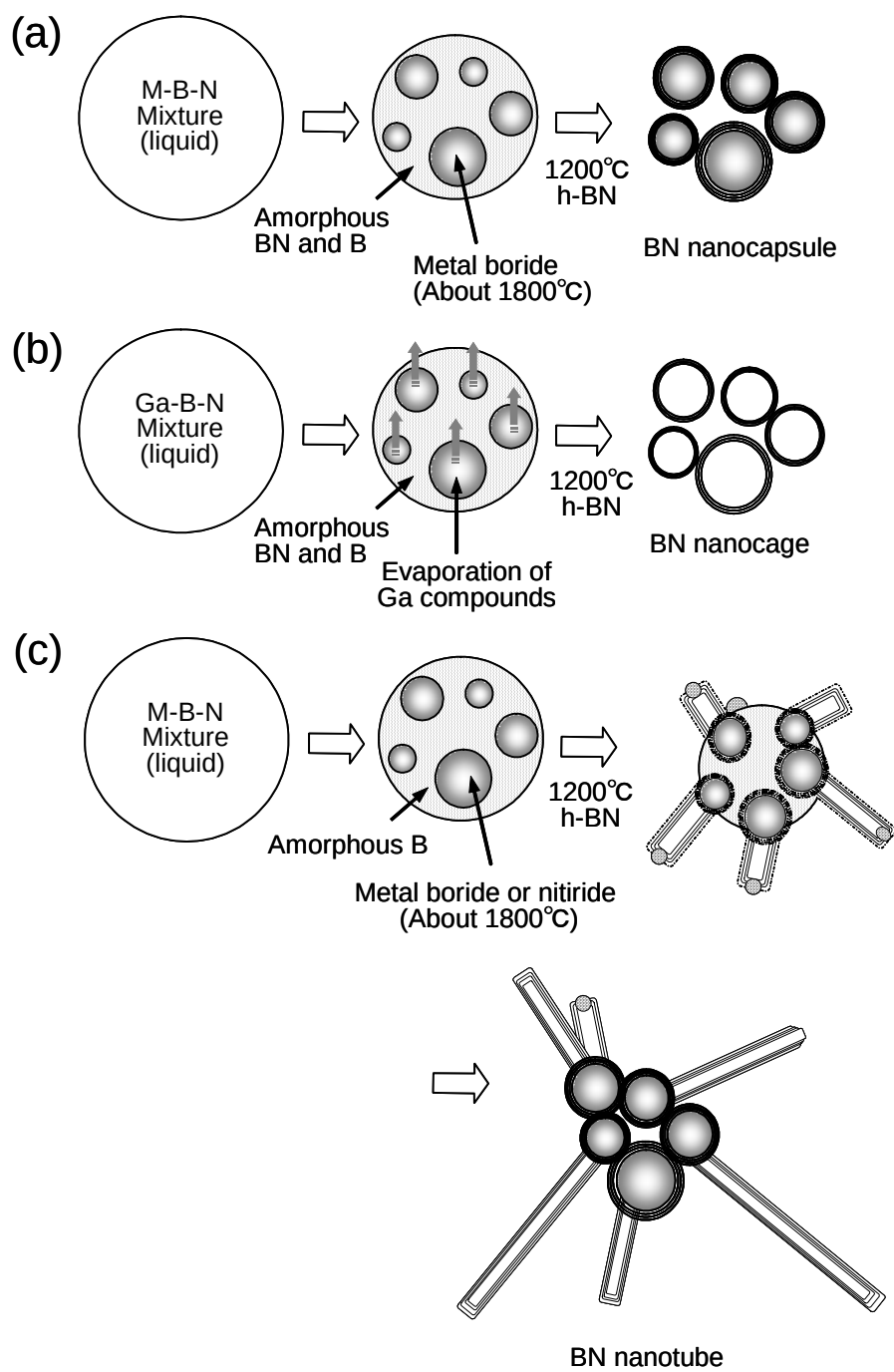


Fig. 2-10. Schematic illustration of the formation mechanism of (a) BN nanocapsule, (b) BN nanocages and (c) BN nanotubes.

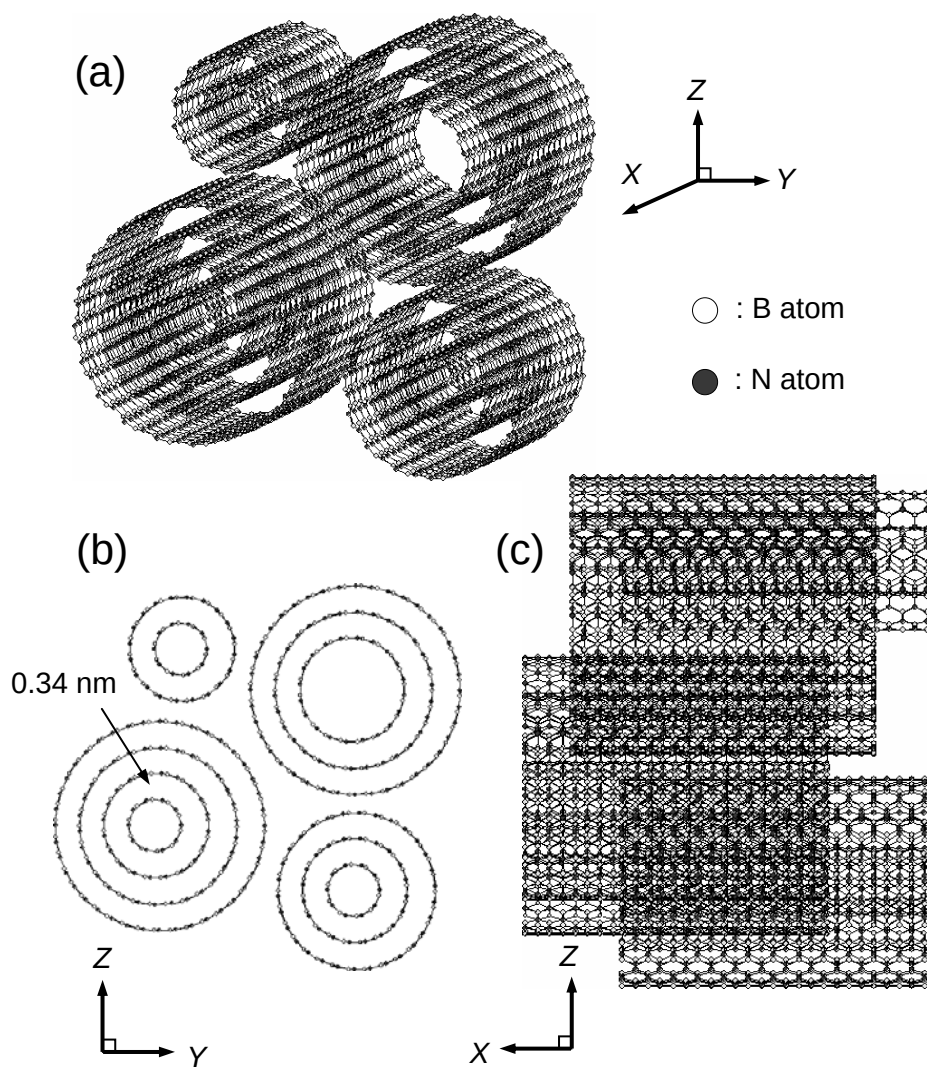


Fig. 2-11. Proposed model of bundled BN nanotube. (b), (c) Projection from X - and Y -axis of (a), respectively.

2.5 結言

N_2 とArの混合ガス雰囲気下にて、各種粉末(Al/B、 TiB_2 、 VB_2 、Ga/B、 YB_6 、 YB_6/Ni 、 NbB_2)をアーク溶解し、BNケージ物質を合成した。HREM観察とEDX分析により、Al/B、 TiB_2 、 VB_2 粉末からは、それぞれ AlB_{10} 、TiB、 V_3B_2 ナノ粒子を内包したBNナノカプセルの合成を確認した。Ga/B粉末を用いた場合は、BNナノケージが形成した。 YB_6 と NbB_2 粉末では、BNナノチューブの形成を確認した。 YB_6 にNiを混合した場合は、バンドル型BNナノチューブが形成された。アークプラズマを用いた合成によって、確認したBNケージ物質の構造と触媒金属の関係を周期律表上にまとめた結果、BNナノチューブの合成に適した触媒金属が3～5族に集中していることがわかった。また、エリンガム図より、BNナノチューブの合成に適した触媒金属には窒化物を形成しやすい傾向があることも見出した。本研究により、アークプラズマ用いたBNケージ物質合成における金属触媒に関する設計指針を示すことができた。

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien and R. E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [2] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [3] D. Ugarte, *Nature* 359 (1992) 707.
- [4] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita and T. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* 204 (1993) 277.
- [5] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara and I. Narita, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 597.
- [6] I. Narita, T. Oku, K. Suganuma, K. Hiraga and E. Aoyagi, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1761.
- [7] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Herrey et al., *Science* 269 (1995) 966.
- [8] M. Terauchi, M. Tanaka, T. Matsumoto and Y. Saito, *J. Electron Microsc.* 47 (1998) 319.
- [9] X. Blasé, A. Rubio, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Europhys. Lett.*, 28 (1994) 335.
- [10] A. Rubio, J. L. Corkill and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 5081.
- [11] T. Oku, T. Hirano, M. Kuno, T. Kusunose, K. Niihara and K. Suganuma, *Mater. Sci. Eng.* B74 (2000) 206.
- [12] T. Oku, *Physica B* 323 (2002) 357.
- [13] T. Hirano, T. Oku and K. Suganuma, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 855.
- [14] I. Narita and T. Oku, *Diamond and Related Mater.* 11 (2002) 949.
- [15] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita and T. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* 236 (1995) 419.
- [16] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug and H. Pascard, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4737.
- [17] I. Narita and T. Oku, *Solid State Comm.* 122 (2002) 465.
- [18] M. Kuno, T. Oku and K. Suganuma, *Scripta Mater.* 44 (2001) 1583.
- [19] T. Oku and M. Kuno, *Diamond and Related Mater.* 12 (2003) 840.

第3章 ジグザグ型・アームチェア型窒化ほう素ナノチューブの ナノ構造解析

3.1 緒言

カーボン(C)ナノチューブ構造の発見により、C ケージ物質に関連した研究に高い関心が寄せられている [1]。C ナノチューブでは、直径とカイラリティー(巻き方)を変えることによって、金属から種々の大きさのバンドギャップを持つ半導体まで、その性質を大きく変化させることができる。応用としては、プラットパネルディスプレイの電子源、ガス貯蔵材料、走査型プローブ顕微鏡の探針、単電子デバイス素子、磁気冷凍素子などが検討されている [2]。

窒化ほう素(BN)ナノチューブ [3-6]についても、C ナノチューブと同様の研究が行われている。BN ナノチューブでは、C ナノチューブと異なり、直径とカイラリティーの変化に関係なく、バンドギャップが 5 eV 程度の絶縁体(またはワイドギャップ半導体)として振る舞う性質がある。このバンドギャップ幅の大きさから、BN ナノチューブは、紫外域の発光素子として利用できると期待されている [7]。この他にも、耐熱半導体、ナノケーブル被覆材、絶縁潤滑剤などの応用も検討されている [8]。

BN ナノチューブは、C ナノチューブと同様に、6 員環網目構造からなる様々なカイラリティーをとる。そのため、ナノチューブの構造決定においては、チューブの外形と共に、カイラリティーを決定することが必要になる。C ナノチューブでは、表面のカイラリティーを、走査型トンネル電子顕微鏡(STM)を用いて決定したという報告がある [9]。しかし、STM を使用してカイラリティーを決定するには、試料が導電性を持つ必要があり、絶縁体である BN ナノチューブでは、STM 法とは別に原子間力顕微鏡法、高分解能電子顕微鏡(HREM)法等を用いる必要がある。HREM 観察によって、BN ナノチューブのカイラリティーを直接観察することは理論的には可能であるが、軽元素で構成されている BN ナノチューブの原子配列を直接観察するのは至難の業である。電子顕微鏡の分解能の低さ、多層構造による原子の重なり、ナノチューブ円筒構造の前面と後面の原子配列の重なり、電子ビームによる原子の振動や原子間結合切断など、カイラリティーの直接観察の妨げとなる要素が多数存在する。このため、HREM 観察による BN ナノチューブの像撮影では、ブラックの条件を満足しやすい BN ナノチューブの輪郭部分のみが、h-BN の{002}面に対応した格子縞として撮影されている [3, 4, 8, 12, 13]。ゆえに、BN ナノチューブのカイラリティー決定法は、電子回折パターンの解析

のみに依存している [14]。

本研究の目的は、多層 BN ナノチューブのカイラリティーを HREM 像から直接観察することに置いた。これまでに、BN ナノチューブについて、カイラリティーが HREM 像から直接決定された報告例はない。多層 BN ナノチューブを構造解析するために、原子の重なり具合が観察可能な多層 BN ナノチューブの HREM 像を撮影した。また、原子構造モデルを構築するために、画像処理と像シミュレーションを行った [15]。

3.2 実験方法

YB₆ (4.0 g, 99.6 %) と Ni (0.8 g, 99.9 %) の混合粉末または YB₆ 粉末をアーク溶解炉 (NEV-AD03, Nissin Engineering Co., Ltd) の銅電極上に乗せ、 1.0×10^{-3} Pa まで真空引きを行った。Ar と N₂ ガスをそれぞれ 0.025 MPa ずつ導入し、タングステンカソード電極による約 60 秒間のアーク溶解を行った (加速電圧 200 V)。アーク溶解後、炉内に堆積した灰色の煤を試料として回収した [16, 17]。

HREM 観察に用いた試料は、エタノールに分散させた煤をカーボングリッド上に担持することにより準備した。HREM 観察には、加速電圧 300kV の電界放出型電子顕微鏡 (JEM-3000F) を使用した。JEM-3000F は、0.17 nm の分解能を持っている。電子線照射による試料の損傷を防ぐため、HREM 観察では、スポットサイズを小さくし、ビームの量をできるだけ少なくした。HREM 像はフィルムに撮影し、フィルムスキャナを用いてデジタル画像に変換した。デジタル画像はモノクロの 256 階調である。観察した HREM 像の画像処理には、Digital Micrograph software (Gatan, Inc., California) を使用した。電子回折パターンは、HREM 像の高速フーリエ変換により求めた。また、構造解析用のデジタル画像には、フーリエフィルタリングによるノイズ除去を施した。

原子構造モデルは、観察した BN ナノチューブの層間隔 0.34~0.35 nm をもとにして、Chem3D software (Fujitsu, Chiba, Japan) を用いて構築した。BN ナノチューブの直径 (d_t) とカイラリティー (n, m) には式 (3-1) に示す関係がある。

$$d_t = \frac{\sqrt{3} a_{B-N} \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (3-1)$$

式中の a_{B-N} は、B と N の結合距離である 0.144 nm を表す。ジグザグ型 BN ナノチューブでは、 m

の値がゼロになる。アームチェア型では、 n と m の値が等しい。提案したモデル構造について、Mactempas software (Total Resolution, CA, USA)に搭載されたマルチスライス法により、HREMシミュレーション像を求め、観察したHREM像との比較を行った。シミュレーションには以下のパラメータを使用した。加速電圧： $V = 300$ kV、対物絞り半径： $r = 5.9$ nm⁻¹、球面収差： $C_s = 0.6$ mm、フォーカス幅： $\Delta = 8$ nm、ビーム開き角度の半値： $\alpha = 0.55$ mrad、アンダーフォーカス値： $\Delta f = -10 \sim -90$ nm、空間群 P1、等方性温度因子 0.02 nm² [18]。

3.3 結果

本研究では、原子レベルでの構造を詳細に調べるために、全てのHREM像をシェルツァー・フォーカス($\Delta f_s = -41.2$ nm)の近傍で撮影した。YB₆/Ni粉末より合成したBNナノチューブの電子顕微鏡(TEM)像をFig. 3-1 に示す。

TEM 像より、BN ナノチューブの長さとは幅はそれぞれ ~ 5 μ m と $3 \sim 50$ nm であった。Fig. 3-2(a)に、4層 BN ナノチューブの HREM 像を示す。Fig. 3-2(b)は Fig. 3-2(a)を拡大した HREM 像であり、BN ナノチューブの格子縞が確認できる。Fig. 3-2(c)に示すフーリエ変換した後の電子回折パターンは、BN ナノチューブがジグザグ型であることを示した。ノイズ除去後の、コントラストが鮮明な HREM 像を Fig. 3-2(d)に示す。HREM 像中央部の黒いコントラストは、 0.25 nm の間隔で並んでおり、Fig. 3-2(e)に示すように、6 員環網目構造に対応している。また、4層 BN ナノチューブの $\{002\}$ 面は、Fig. 3-2(f)に示すように 0.35 nm の層間隔であり、ドット状の格子縞として写っている。各 BN ナノチューブの直径は、内殻から 2.8 、 3.5 、 4.2 、 4.9 nm である。したがって、式 3-1 より、このジグザグ型 BN ナノチューブのカイラリティーは、それぞれ $(35, 0)$ 、 $(44, 0)$ 、 $(53, 0)$ 、 $(62, 0)$ になる。

YB₆粉末をアーク溶解して合成した 9 層 BN ナノチューブの HREM 像を Fig. 3-3(a)に示す。9 層 BN ナノチューブの直径は約 8.5 nm であり、 $\{002\}$ 面の格子縞は、HREM 像の下側と上側とで層間隔が異なっている。下側の BN 層は約 0.34 nm の層間隔で配置しているが、上側の BN 層は $0.34 \sim 0.51$ nm の層間隔であり、h-BN $\{002\}$ 面の層間隔(0.33 nm)より広い。最内殻と最内殻から 2 層目の BN ナノチューブは、それぞれ直径 1.7 nm と 2.6 nm である。Fig. 3-3(b)は、9 層 BN ナノチューブの中心部付近を拡大したものである。h-BN の 6 員環網目構造に対応した格子縞が確認できる。Fig. 3-3(c)に示すフーリエ変換後の電子回折パターンは、9 層 BN ナノチューブがアームチェア型であることを示した。Fig. 3-3(d)は、フーリエフィルタリングにより、Fig. 3-3b からノイズを除去した像である。HREM 像中央部には、Fig. 3-3(e)に示すように BN ナノチ

ューブの{100}面が写っており、6 員環網目構造に対応している。また、Fig. 3-3(f)に示すBN ナノチューブの{002}面は、層間隔 0.34 nm部分を拡大したものであり、格子縞はライン状に写っている。最内殻と2層目のBNナノチューブは、式 3-1 より、それぞれアームチェア型の (13, 13)と(19, 19)になる。

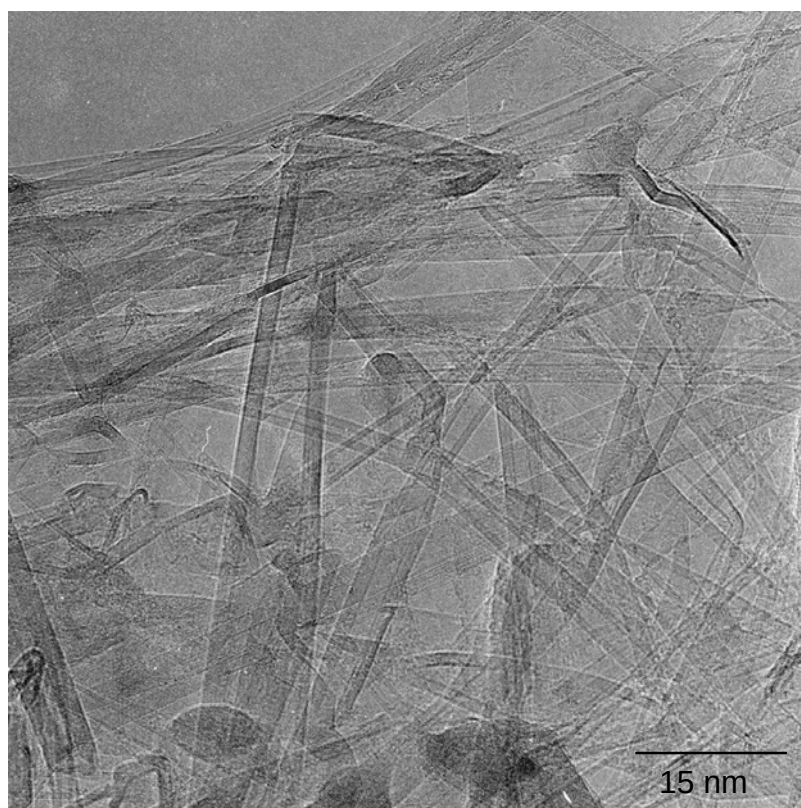


Fig. 3-1. Low magnification image of BNnanotubes.

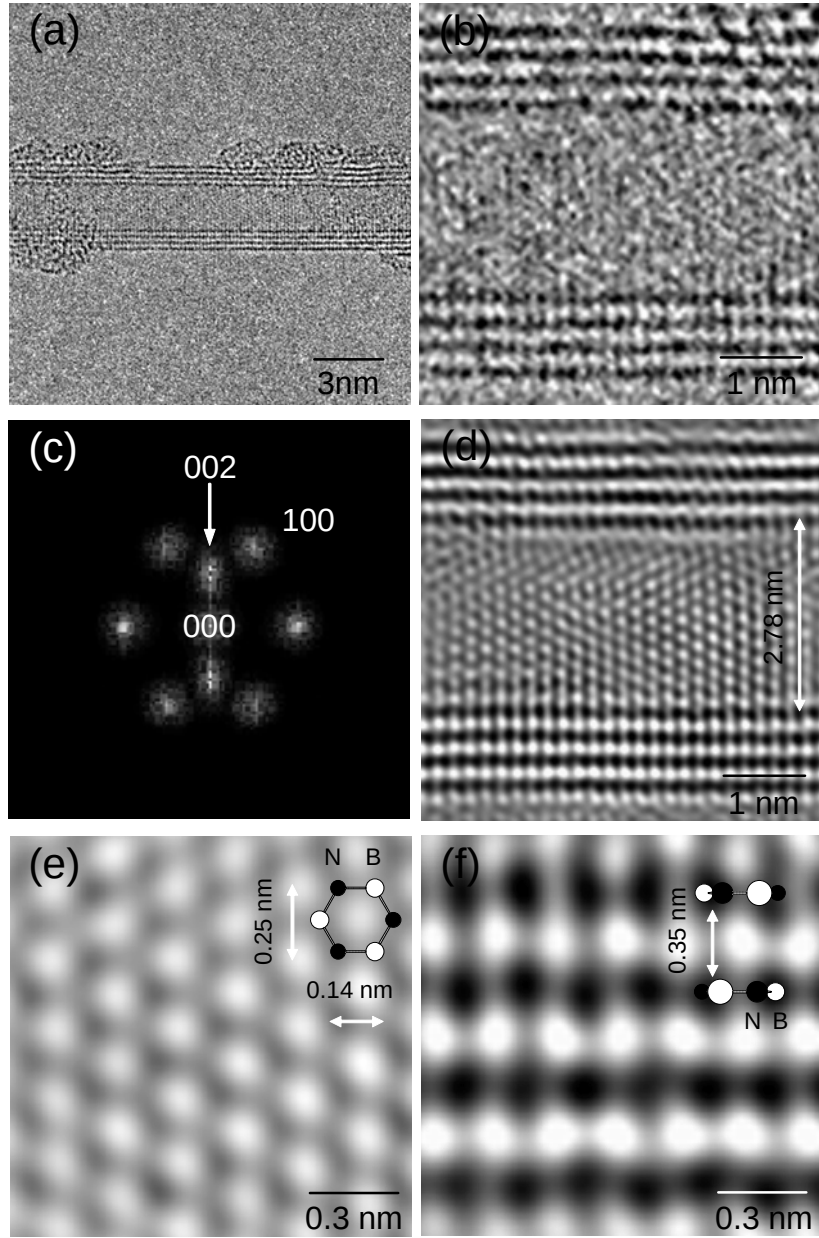


Fig. 3-2. (a) HREM image of zigzag-type BNnanotube. (b) Enlarge HREM image of (a). (c) Filtered Fourier transform of (b). (d) Inverse Fourier transform of (c). (e and f) Enlarged image of (d).

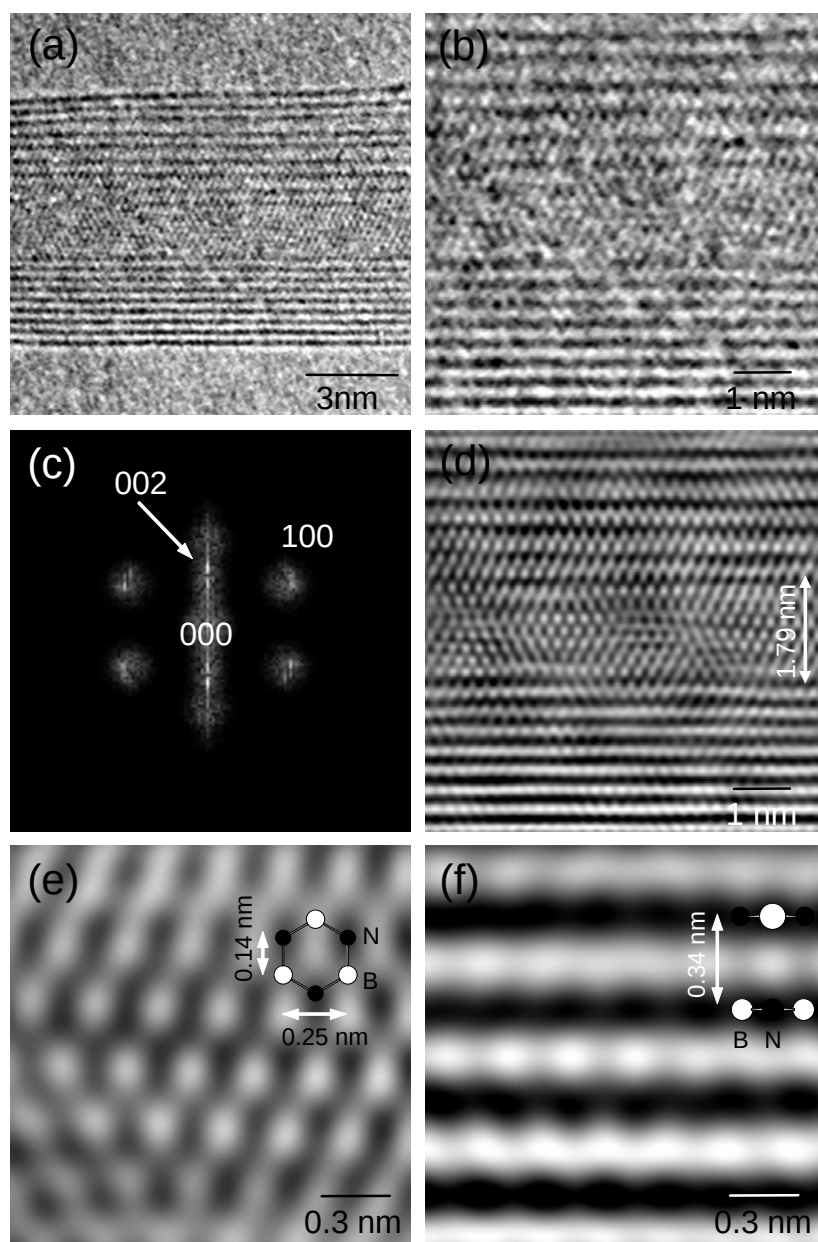


Fig. 3-3. (a) HREM image of armchair-type BNnanotube. (b) Enlarge HREM image of (a). (c) Filtered Fourier transform of (b). (d) Inverse Fourier transform of (c). (e and f) Enlarged image of (d).

3.4 考察

得られた実験データをもとに原子配列モデルを構築し、HREM シミュレーションを行い、ナノチューブのカイラリティー決定手法について考察する。

Fig. 3-4(a)は、ジグザグ型(35, 0)BN ナノチューブの構造モデルを、 $+y$ 軸方向から $+z$ 軸方向へと、位置を固定したまま、左側から順に回転したものである($[y \text{ to } z] = 0^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 8^\circ$)。回転していない状態($[y \text{ to } z] = 0^\circ$)では、前面の B と N 原子の位置が、後面にある B と N 原子の位置に重なっている。5°回転すると、 $[y \text{ to } z] = 0^\circ$ の状態に対して B と N 原子の位置が逆転する。10°の回転で、B と N 原子の配置は $[y \text{ to } z] = 0^\circ$ の状態に戻る。Fig. 3-4(b) は、 $[y \text{ to } z] = 0 \sim 10^\circ$ まで 1°間隔で回転した構造モデルの HREM シミュレーション像である ($\Delta f = -45 \text{ nm}$)。前面と後面とで B と N の原子位置が重なるとき($[y \text{ to } z] = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ$)、Fig. 3-2 に示した HREM 像とよく似たシミュレーション像が得られた。 $[y \text{ to } z] = 3^\circ$ と 8° の時のように、手前と奥側とで原子の重なり方にずれを生じると、6 員環網目構造のコントラストが縦縞に変わることが分かった。

Fig. 3-5(a)に提案した4層 BN ナノチューブの構造モデルを示す。カイラリティー(35, 0)、(44, 0)、(53, 0)、(62, 0)のジグザグ型 BN ナノチューブを、前面と後面で B と N 原子が重なるように配置している。この構造モデルを用いて、シェルツァー・フォーカスで像シミュレーションを行った結果、BN ナノチューブ中央部に6員環網目構造がはっきりと現れた(Fig. 3-4(b))。観察した HREM 像の撮影状態を調べるために、デフォーカス値を変化させた HREM シミュレーション像が Fig. 3-6 である。シミュレーションした像は、デフォーカス値 $-40 \sim -50 \text{ nm}$ の範囲で、観察した HREM 像とよく一致している。

Fig. 3-7 は、アームチェア型(13, 13)BN ナノチューブの構造モデルであり、長さとは幅はそれぞれ 3.0 nm と 1.79 nm である。この構造モデルは、観察した9層アームチェア型 BN ナノチューブの最内殻層に対応させたものである。Fig. 3-7(a)では、前面と後面とで B と N 原子の位置を重さねているが、Fig. 3-7(b)と(c)では B と N 原子の位置を回転してずらしている。Fig. 3-7(b)では、前面の6員環構造の中心に後面の B 原子が見えるが、Fig. 3-7(c)では N 原子が見えるように回転してある。

Fig. 3-8 は、この3種類のモデルを用いて、デフォーカス値を変えながら HREM シミュレーションを行った結果である。シェルツァー・フォーカス近傍では、Fig. 3-7(a)のモデルを用いた場合に、Fig. 3-3e とよく似た像が得られることを確認した。また、Fig. 3-7(b)や Fig. 3-7(c)のように、前面と後面とで B と N の位置がずれている場合には、コントラストが観察した

HREM 像と逆になることを示した。

Fig. 3-3 の HREM 像をもとにして提案した 2 層 BN ナノチューブの構造モデルを Fig. 3-9(a) に示す。1 層目には、Fig. 3-7(a)の構造モデルを用いている。2 層目は、アームチェア型(19, 19)BN ナノチューブであり、Fig. 3-7(a)と同様に前面と後面とで B と N 原子の位置が重なるように配置してある。直径と長さは、それぞれ 2.61 nm と 2.0 nm である。撮影した Fig. 3-3 の HREM 像に対応するよう、一層目のモデルに対して、2 層目のモデルは、下側に 0.34 nm の空間を持つように配置してある。また、1 層目の B 原子の上には 2 層目の N 原子が配置する構造モデルとなっている。提案した Fig. 3-9(a)の構造モデルを用いて、デフォーカス値を変化させて HREM シミュレーションを行った結果が Fig. 3-9(b)である。シミュレーションした像は、デフォーカス値-40 nm 近傍で、観察した HREM 像とよい一致を示した。

多層 BN ナノチューブでは、Fig. 3-3(a)に示したように、BN ナノチューブ間の層間隔が一定しない場合がある。これは、各 BN ナノチューブ間で、B 原子と N 原子の原子配列が h-BN と異なる部分が生じているためである。h-BN の場合は、B 原子の真上に N 原子が位置して、一定の層間隔 0.33 nm を保っている。しかし、多層 BN ナノチューブのようなチューブ状の構造では、最内殻の BN ナノチューブに対して、2 層目の BN ナノチューブがとる構造は、必ずしも h-BN 構造を満足するものではない。各 BN ナノチューブ間で、N 原子の孤立電子対同士ができるだけ重ならないように、BN ナノチューブ構造が形成されるために、層間隔が一定しない多層 BN ナノチューブが形成すると考えられる。

HREM 観察によりジグザグ型 BN ナノチューブ像を撮影すると、BN ナノチューブの輪郭が、Fig. 3-2(f)の様にドット状になっている。このドット状の点は、Fig. 3-3(b)に示したように BN ナノチューブの回転角度に関係なく表れる。Fig. 3-4 において、提案した 4 層ジグザグ型 BN ナノチューブとそのシミュレーション像とを比較すると、BN ナノチューブの輪郭では、B と N 原子の集合に粗密が生じていることが確認できる。これは、ジグザグ型 BN ナノチューブの特徴であり、他のカイラリティー型(アームチェア型、ヘリカル型)でははっきりとしたドットは確認できないと考えられる。Fig. 3-3(f)に示したように、アームチェア型 BN ナノチューブでは、{002}面はライン状にイメージされた。したがって、BN ナノチューブの HREM 像では、チューブの輪郭部分の解析より、カイラリティーを類推することができることが分かった。

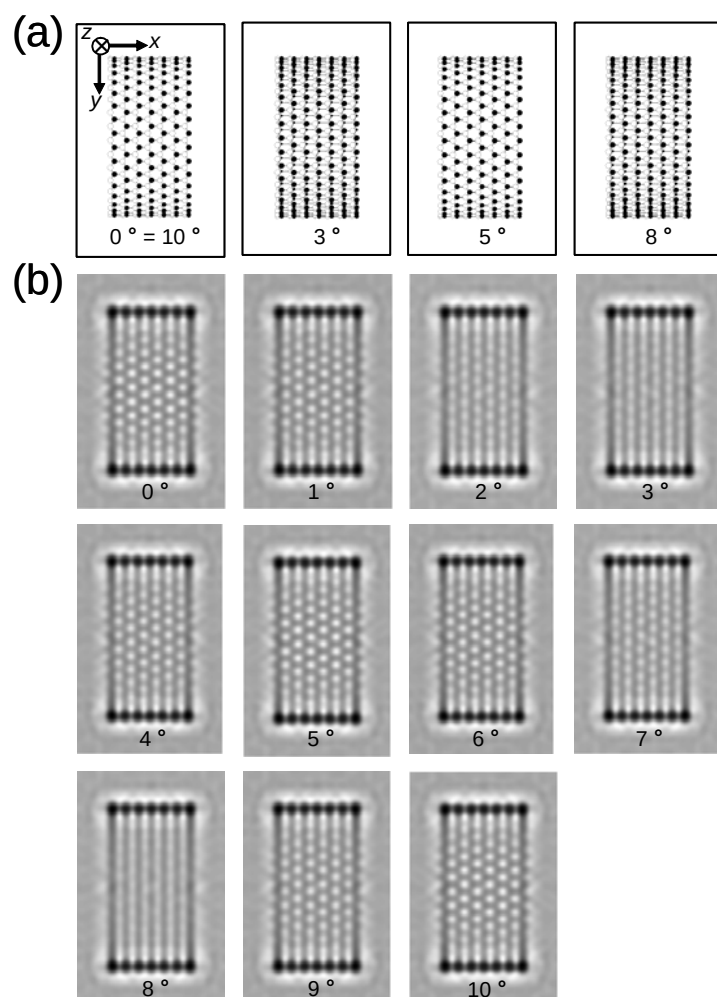


Fig. 3-4. (a) Structure models of zigzag BN nanotube with chirality of (35, 0), rotated along the x -axis ($[y \text{ to } z] = 0^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 8^\circ$). (b) Simulated images of the (35, 0) BN nanotube, rotated from $[y \text{ to } z] = 0^\circ$ to 10° in a step of 1° .

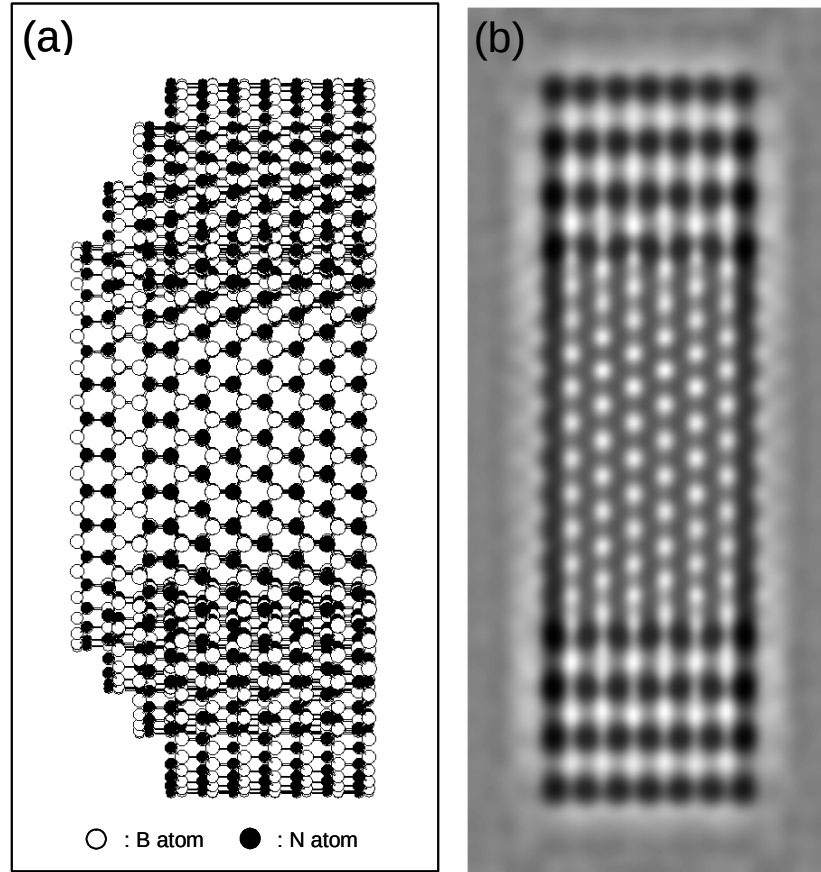


Fig. 3-5. (a) Proposed structure model of quadruple-walled BN nanotube. Chiralities of each zigzag BN nanotube are (35, 0), (44, 0), (53, 0) and (62, 0) from the inside to outside. (b) Simulated images of the proposed model at Scherzer defocus ($\Delta f = -45$ nm).

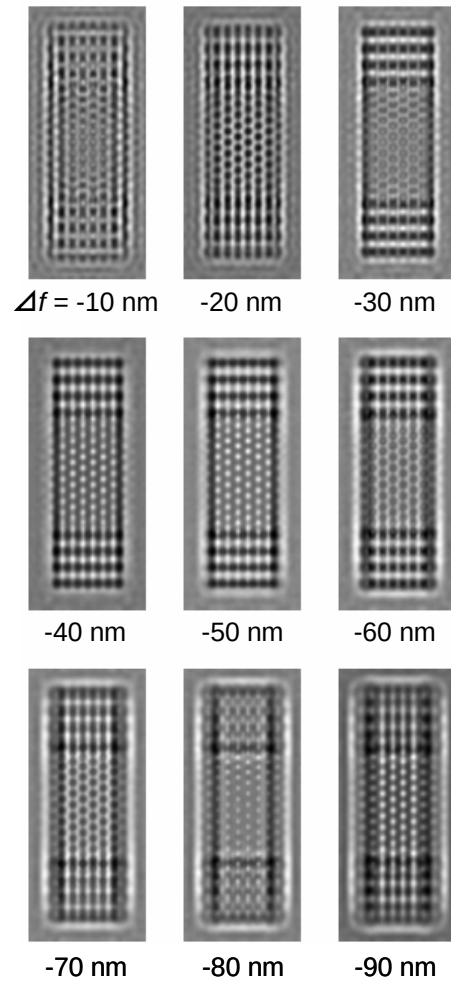


Fig. 3-6. Simulation images of the proposed model as a function of defocus value.

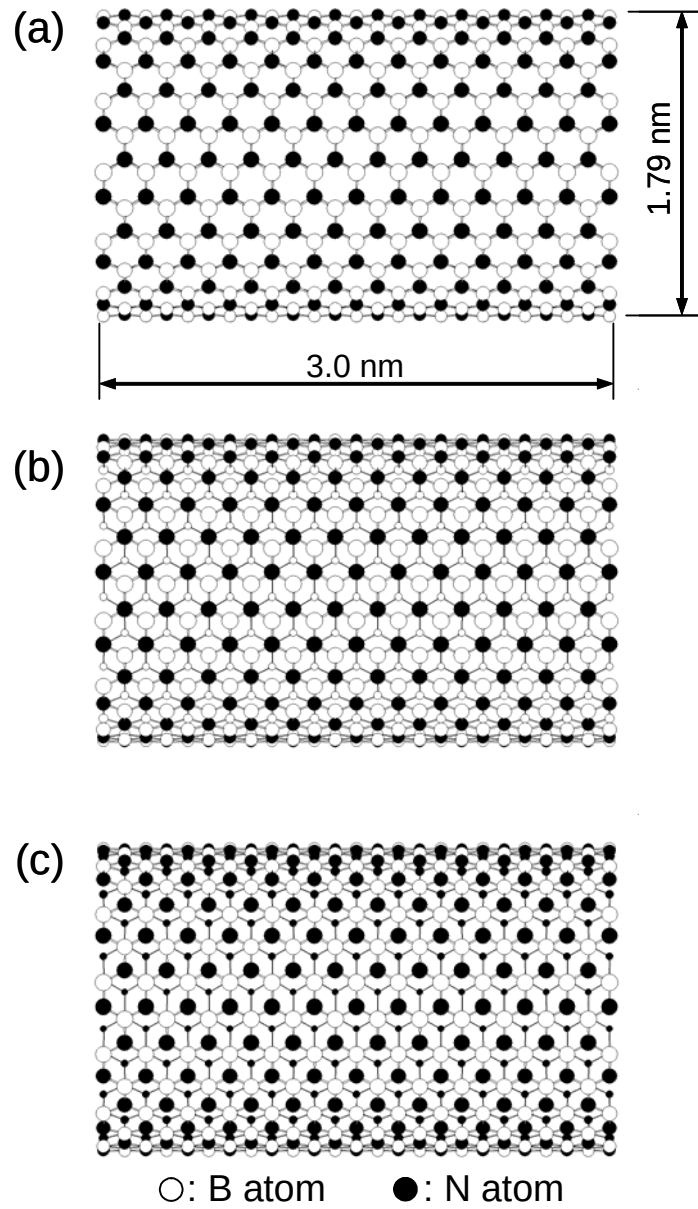


Fig. 3-7. Proposed structure model of single-walled BN nanotubes. Chiral vectors of the nanotube is (13, 13). (a) Atomic arrangements between front and back of BN nanotube are same. (b, c) Mismatch of atomic arrangements between front and back of BN nanotube is observed.

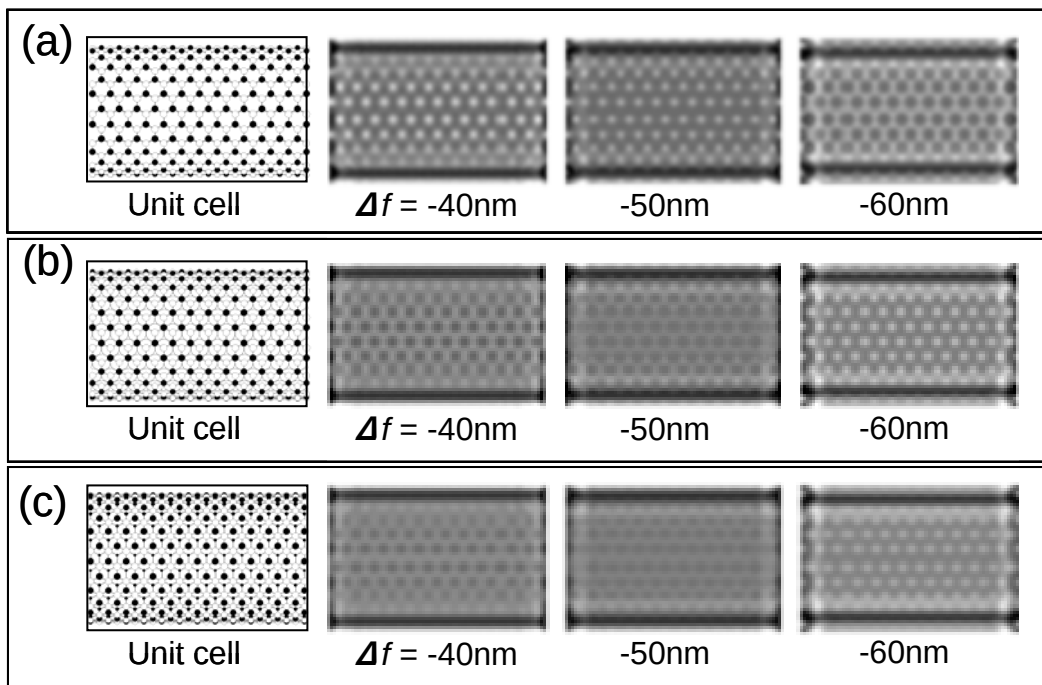


Fig. 3-8. (a)-(c) Calculated HREM images of Fig. 3-7(a)-(c), respectively.

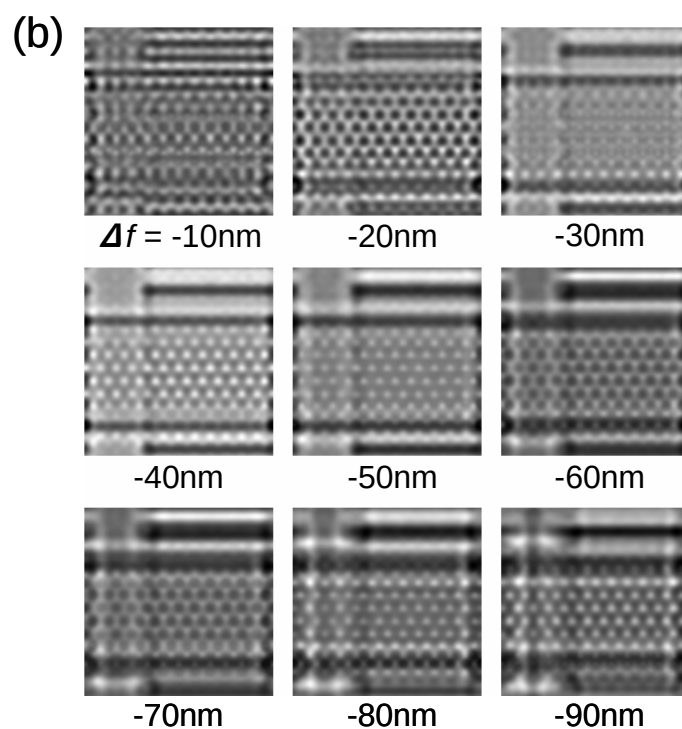
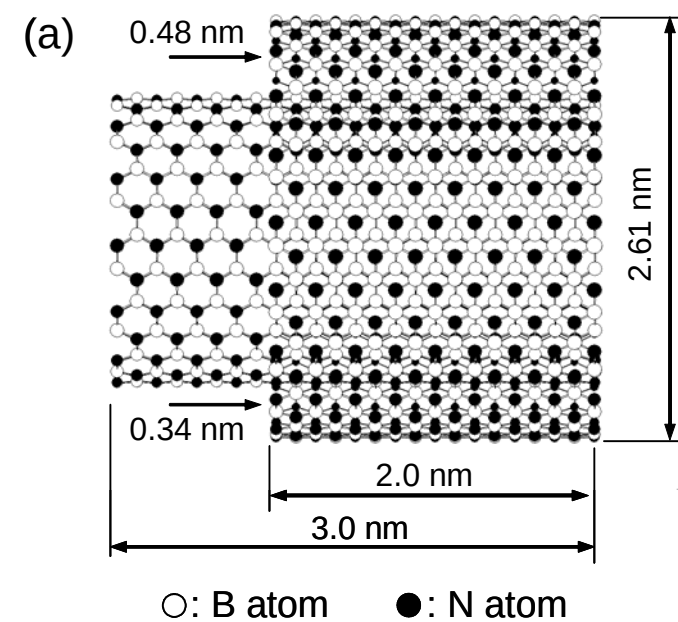


Fig. 3-9. (a) Propose structure model of double-walled BN nanotubes. (b) Calculated HREM images of (a) as a function of defocus values.

3.5 結言

HREM 観察と像シミュレーションにより、ジグザグ型とアームチェア型 BN ナノチューブの構造を調べた。BN ナノチューブの 6 員環網目構造を原子レベルで直接観察し、BN ナノチューブのカイラリティーを HREM 像から直接決定した。直径とカイラリティーをもとに、4 層ジグザグ型 BN ナノチューブと 2 層アームチェア型 BN ナノチューブの原子構造モデルを提案した。これらのモデルを用いて HREM シミュレーションを行った結果は、観察した HREM 像と良い一致を示した。また、BN ナノチューブの HREM 像では、チューブの輪郭部分の構造解析より、カイラリティーを類推することができることが分かった。画像処理した HREM 像と構造モデルを用いたシミュレーションにより、BN ナノチューブのように軽元素で構成されているナノ物質も、原子配列を直接的に観察できることを示した。

参考文献

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [2] T. Oku, T. Hirano, M. Kuno, T. Kusunose, K. Niihara, K. Suganuma, Mater. Sci. Eng. B74 (2000) 206.
- [3] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, Science 269 (1995) 966.
- [4] M. Terauchi, M. Tanaka, T. Matsumoto, Y. Saito, J. Electron Microsc. 47 (1998) 319.
- [5] T. Oku, Physica B 323 (2002) 357.
- [6] T. Oku, M. Kuno, Diamond and Related Mater. 12 (2003) 840.
- [7] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, Phys. Rev. B49 (1994) 5081.
- [8] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara, I. Narita, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 597.
- [9] J.W.G. Wilder, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Nature 391, (1998) 59.
- [12] T. Oku, Chem. Commun. (2002) 302.
- [13] I. Narita, T. Oku, K. Suganuma, K. Hirata, E. Aoyagi, J. Mater. Chem. 11 (2001) 1761.
- [14] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Solid State Commun. 116 (2000) 1.
- [15] T. Oku, J. Ceram. Soc. Jpn. 109 (2001) S17.
- [16] I. Narita, T. Oku, Solid State Commun. 122 (2002) 465.
- [17] I. Narita, T. Oku, Diamond and Related Mater. 12 (2003) 1146.
- [18] P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánosy, S. Pekker, G. Oszlanyi and L. Forró, Nature 370 (1994) 636.

第4章 メタルナノ粒子内包窒化ほう素ケージ物質の合成および 磁気特性評価

4.1 緒言

粒子のナノサイズ化によって生じる新しい磁気特性には、サイエンス的な興味だけではなく、磁心、磁気ヘッド、磁気メディア、磁気シールド材、電波吸収体などの磁気デバイス材料として将来的な応用が期待でき、非常に注目されている [1-6]。特に、メタルの鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)はフェロ磁性を示し、優れた高透磁率・高磁化磁性材料になる。近年は、OA 機器の小型化と電磁波利用の拡大により、高透磁率・高磁化を示すとともに、高周波域で使用可能である(交流磁気特性に優れている)磁性材料が望まれている。高周波機器用の磁性材料では、渦電流損(使用する周波数の2乗に比例して増加する)が少なくなければならない。鉄などのフェロ磁性体では、優れた透磁率・磁化を示すものの、渦電流損による発熱によって透磁率・磁化が減衰してしまう。また、酸化及び腐食によっても透磁率・磁化が減衰する。このため、絶縁性が高く、フェリ磁性を示すソフトフェライト(酸化物磁性体)が高周波機器では広く利用されている。しかし、透磁率・磁化の面ではメタル磁性材料に及ばない。高周波機器中においてメタル磁性材料の高透磁率・磁化を維持しながら使用するためには、渦電流対策と耐酸化・耐食性の向上が必要である。渦電流対策としては、材料の電気抵抗を大きくすることが有効である。バルクのメタル磁性材料では、板材に非磁性体の絶縁層を介して積層することにより渦電流対策が行われてきた [7]。耐酸性・耐食性は、メタル磁性粉の表面をコーティングすることにより向上できる。

近年、ナノカプセル、ナノケージ、ナノチューブ等の窒化ほう素(BN)ケージ物質が合成され、注目され始めている [8-12]。BN ケージ物質の特徴として、(1) 絶縁体である($\sim 5\text{eV}$)、(2) 耐酸化・耐食性・耐熱性に優れている、(3) 非磁性体であるということが挙げられる。したがって、メタル磁性粒子を絶縁体である BN ケージ物質中に内包することができたならば、従来よりも、渦電流損が少なく、耐酸化性・耐食性に優れた新しい磁性材料が合成できる可能性がある。

既に、BN 層で被覆された Fe、Co ナノ粒子が、ほう素(B)と金属の混合粉末をアーク溶解することにより合成されている [13-16]。しかし、アーク溶解法ではプラズマ発生領域が制限されるため、一度に合成できる量が少ない。また、粒子径と BN 層の厚さを制御することが難

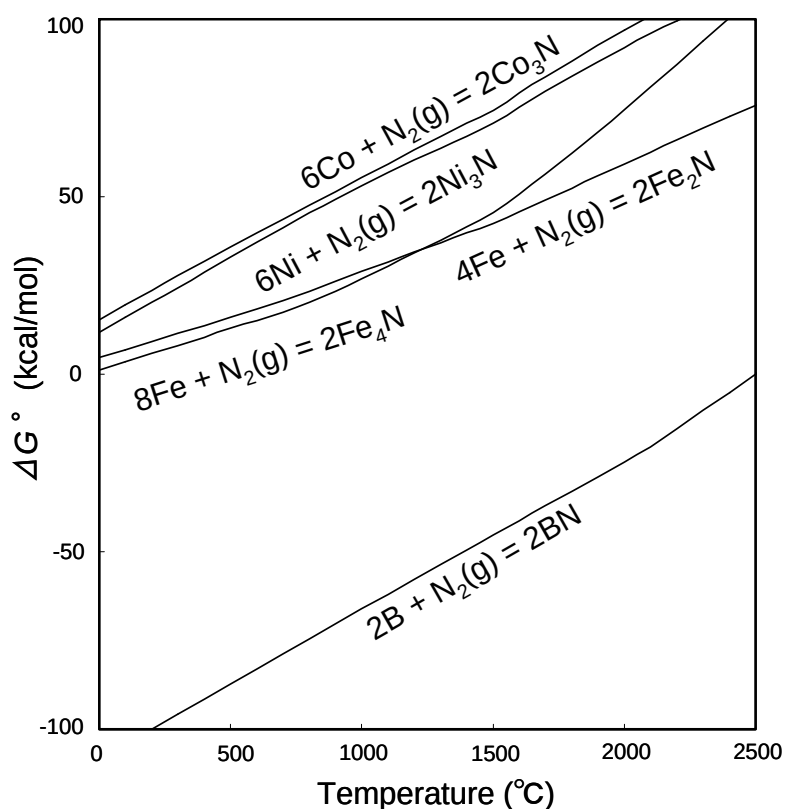


Fig. 4-1. Ellingham diagram of Fe, Ni and Co nitrides for a N_2 molecule.

しい。 α - Fe_2O_3 とB粉末を窒素ガス気流下で熱処理することによって、Fe@BNナノカプセル・ナノチューブが合成された報告例がある [17, 18]。しかし、出発材料に酸素を含んでいるため、酸素を取り除くのに高温が必要である。また、 B_2O_3 が不純物として含まれる。磁気特性については、どちらも飽和磁化値が低く、高透磁率が望めない。これは、磁性粒子の酸化が原因であると考えられる。

本研究の目的は、FeとCoのメタル磁性粒子を内包したBNケージ物質を熱処理により合成し、その構造と磁気特性を調べることである。磁気特性では、特にBN層被覆による耐酸化・耐食性の向上を検討した。Fig. 4-1 に示すように、エリಂಗム図を描き、温度に対する標準ギブス自由エネルギー変化 (ΔG°) を調べた結果、Fe、Co、Niの窒化物がBで還元できることが分かった。本研究では、窒素ガス流下での熱処理によって、 Fe_4N 粉末をB粉末で還元し、Fe@BNケージ物質の合成を試みた。この方法では、出発材料に酸素が含まれていないので、反応過程でFeが酸化する心配がない。また、アンミン金属錯体とテトラヒドロほう酸塩の加熱によりCo@BNケージ物質の合成を試みた。アンミン金属錯体を用いたBNケージ物質合成につい

ては報告例がない。本研究では、BNケージ物質を用いた新しい磁性材料の設計指針が得られることが期待される。

4.2 実験方法

Fig. 4-2(a)に本研究で使用した管状炉の構造図を示す。Fig. 4-2(b)には管状炉の外観を示している。

Fe@BNケージ物質の合成では、 Fe_4N 粉末(平均粒径 $50\mu\text{m}$)とB粉末(平均粒径 $45\mu\text{m}$)を出発材料として用いた。 Fe_4N 粉末とB粉末(Wight Ratio = 5: 5、7: 3、9: 1)を、乳鉢を用いてよく混合し、アルミナボート上に乗せた。その後、試料を管状炉内にセットし、100 sccmの窒素ガス流下で加熱を行った。加熱条件は、 1000°C で1 hまたは5 hである。室温まで炉冷した後、アルミナボート上の灰色の粉末を回収し、試料とした。

Co@BNケージ物質の合成では、テトラヒドロほう酸カリウム(KBH_4)とヘキサアンミンコバルト(III)塩化物($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$)を出発材料として用いた。Fig. 4-3 に、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ の構造モデルを示す。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ では、 Co^{3+} を中心として、 NH_3 基が8面体配位している。その外側に Cl^- イオンが3つ存在して構造を形成している。 KBH_4 粉末と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 粉末(Mol Ratio = 3: 1)を、乳鉢を用いてよく混合し、アルミナボート上に乗せた。 KBH_4 粉末が加水分解しやすいので、この操作は N_2 ガスを充填したグローブバック中で行った。その後、試料を管状炉内にセットし、100 または 200 sccmの窒素ガス流下で加熱を行った。加熱条件は、 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ で2 h、昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ である。室温まで炉冷した後のアルミナボート上の黒色粉末は、 KCl 等の水溶性副生成物を含んでいる。これらを除くために、蒸留水による30 分間の超音波洗浄を行った。その後、蒸留水とエタノールによる吸引濾過を数回行い、濾紙上の堆積物を回収して、十分な真空乾燥を行うことにより、試料を得た。

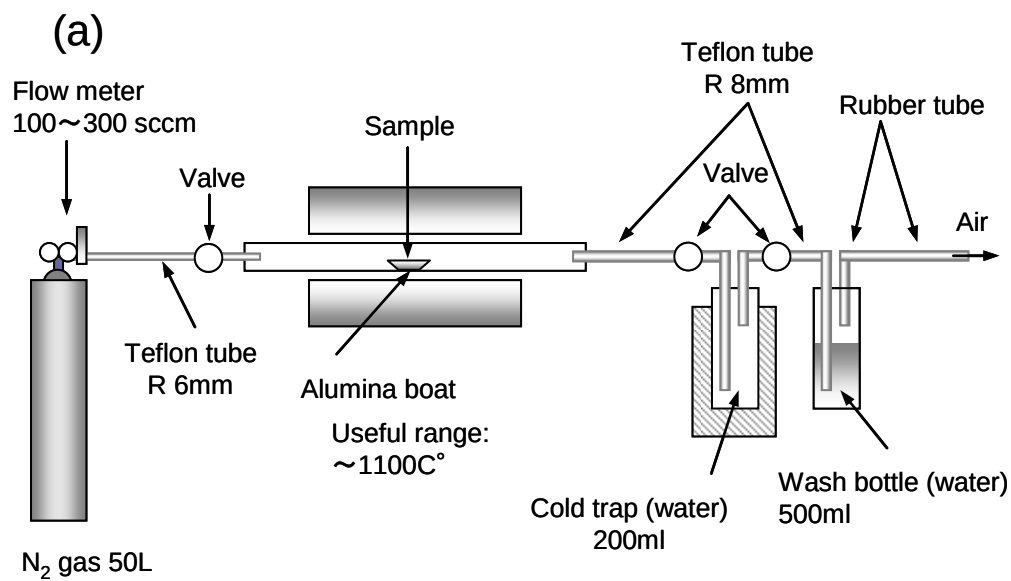


Fig. 4-2. (a) Schematic illustration of furnace and (b) photograph of furnace.

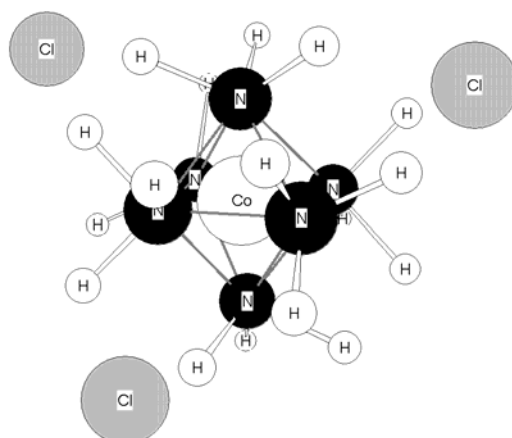


Fig. 4-3. Structure model of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

合成した試料は、Cu-K α 線を用いた X 線解析により合成された化合物を調べた。試料の構造に関しては、JEM-3000F を用いて高分解能電子顕微鏡(HREM)観察を行った。また、磁気特性を評価するために、振動試料型磁力計(VSM)を用いた測定を、0.8 MA/m の直流磁場のもとで行った。

4.3 Fe@BN ケージ物質の結果と考察

Fig. 4-4 に Fe_4N を用いて合成した試料のX線回折パターンを示す。全ての試料で $\alpha\text{-Fe}$ とh-BNの回折ピークを確認した。 $\alpha\text{-Fe}(110)$ 面の回折ピークより半値幅を求め、シェラーの式より平均粒径を導いた結果をTable 4-1 に示している。

Fe_4N を用いて合成した試料の電子顕微鏡(TEM)像をFig. 4-5 に示す。Fig. 4-5(a)は、重量比 $\text{Fe}_4\text{N}:\text{B} = 5:5$ の粉末を 1000°C , 1hで熱処理した試料のTEM像であり、竹型BNナノチューブの形成を確認できる。その長さや直径は、それぞれ約 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ と $40\ \text{nm}$ である。Fig. 4-5(b)に示すように、Fe@BNナノカプセルも同時に合成される。Fig. 4-5(c)は、Fig. 4-5(a)の試料と同じ重量比 $\text{Fe}_4\text{N}:\text{B} = 5:5$ の粉末を 1000°C で5時間熱処理した試料のTEM像である。Fig. 4-5(d)は、Feナノ粒子部分のHREM像である。熱処理時間を5時間にしたが、形成される試料の構造に関しては、1h熱処理のものと比較して大きな変化はなかった。Fig. 4-5(c)と5(d)に示すように、竹型BNナノチューブの一端には、BN層に挟まれたFeナノ粒子が存在する。もう一方の端は

アモルファスBであることが多い。重量比 $\text{Fe}_4\text{N}:\text{B} = 9:1$ の粉末を 1000°C , 1hで熱処理した試料については、竹型BNナノチューブ構造と $\text{Fe}@\text{BN}$ ナノカプセルの他に、Fig.4-5(e)に示すようなカップスタック型BNナノチューブを観察した。Fig. 4-5(d)は、カップスタック型BNナノチューブのHREM像である。カップスタック型BNナノチューブでは、セルの間隔が約 5nmであり、竹型BNナノチューブが約 30nmであるのに比べて狭い。

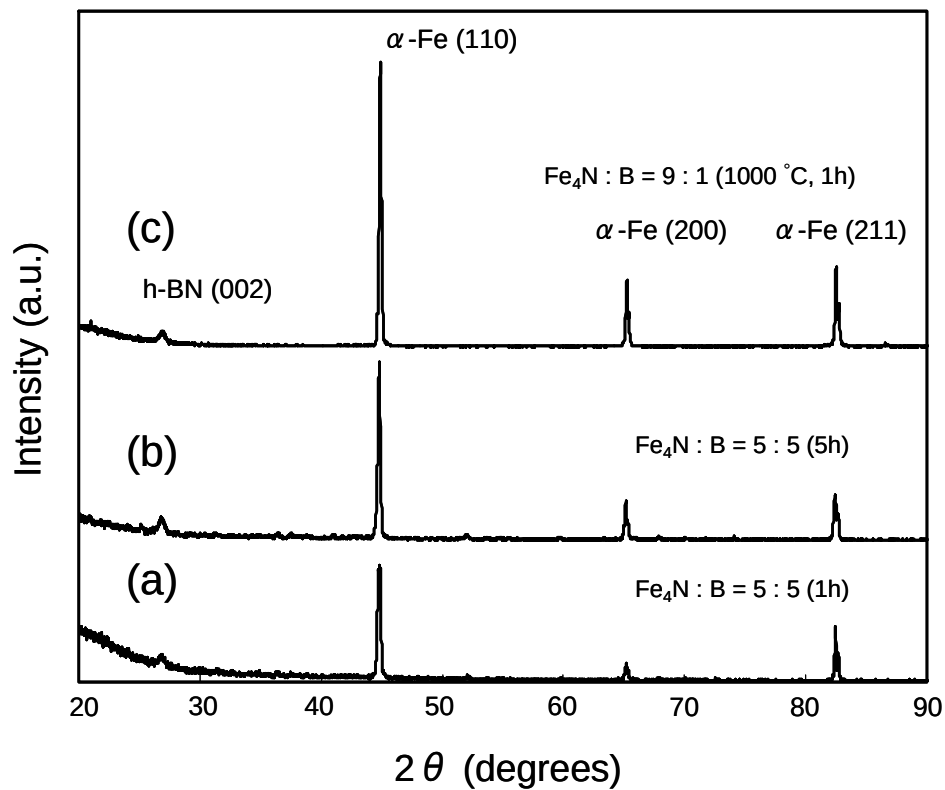


Fig. 4-4. X-ray diffraction patterns of the annealed samples of Fe_4N , which are (a) WR of $\text{Fe}_4\text{N}:\text{B} = 5:5$ annealed at 1000°C for 1h, (b) WR of $\text{Fe}_4\text{N}:\text{B} = 5:5$ annealed at 1000°C for 5h, and (c) WR of $\text{Fe}_4\text{N}:\text{B} = 9:1$ annealed at 1000°C for 1h, respectively.

Table. 4-1. Averaged particle size of $\alpha\text{-Fe}$.

Composition of $\text{Fe}_4\text{N}:\text{B}$	Annealing time at 1000°C	2θ	Half bandwidth (rad)	Averaged particle size (nm)
5: 5	1 h	44.760	0.006	24
5: 5	5 h	44.760	0.005	28
9: 1	1 h	44.060	0.005	30

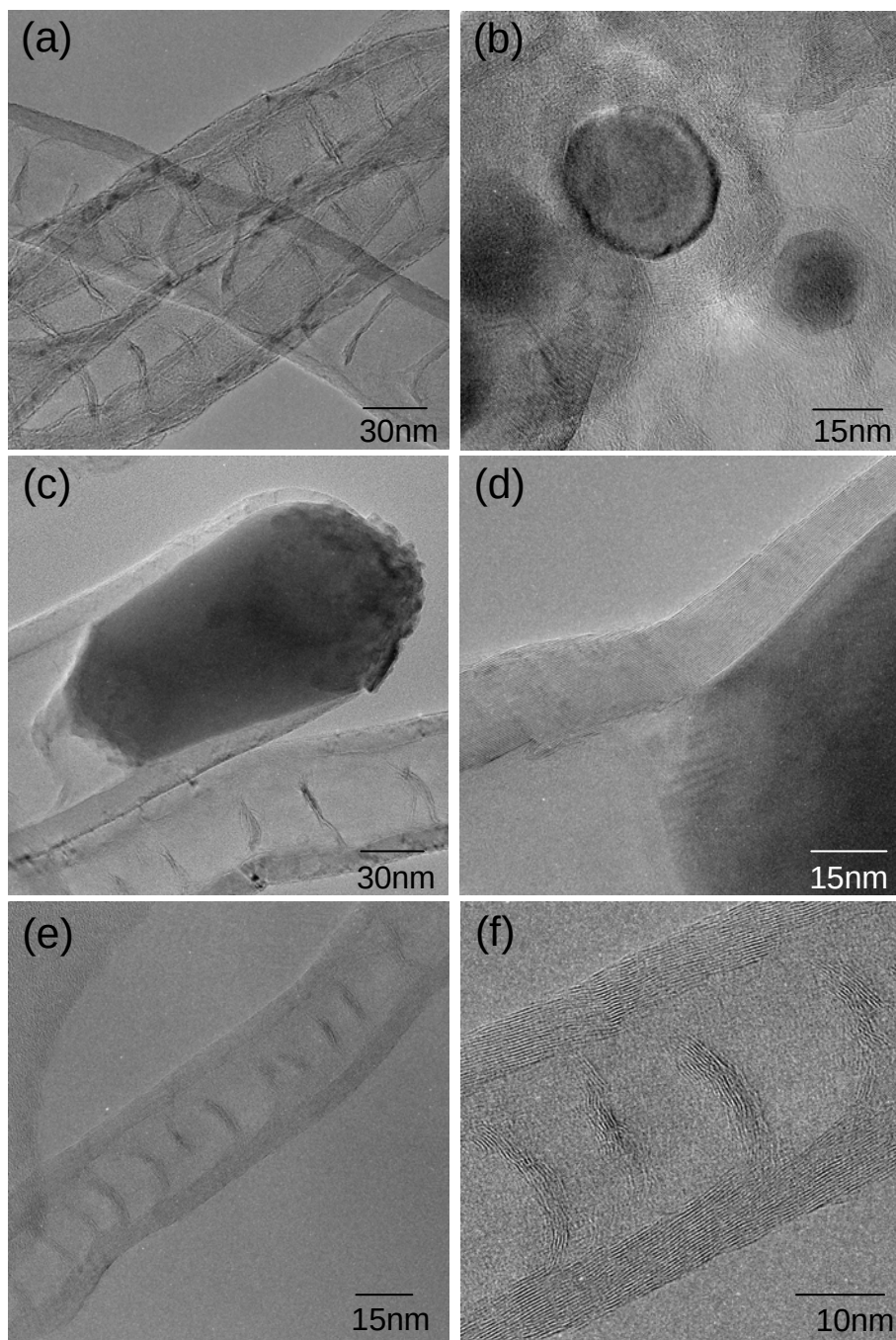


Fig. 4-5. (a) Low magnification image of the BN nanotubes with bamboo-structures. (b) BN nanocapsules encaging α -Fe nanoparticles. (c) Low magnification image of the end of BN nanotubes with bamboo-structures. (d) Enlarged image of (c). (e) Low magnification image of a cap-stacked type BN nanotubes with bamboo-structures. (f) Enlarged image of (e). (a-d) WR of Fe_4N : B = 5: 5. (e, f) WR of Fe_4N : B = 9: 1. Samples were annealed at 1000 °C for (a, b, e, f) 1h and (c, d) 5h.

Fig. 4-6 に、 α -Fe@BN ケージ物質のヒステリシス曲線を示す。ヒステリシス曲線は、 α -Fe@BN ケージ物質がソフト磁性材料であることを示した。飽和磁化値(M_s)と保持力(H_c)は、それぞれ 174.9 emu/g と 19.0 Oe である。この M_s 値と H_c 値は、バルクの鉄の 80% と 88% に相当する。ここで、バルクの Fe の磁気特性は、 $M_s = 217.6$ emu/g, $H_c = 21.5$ Oe である。 α -Fe@BN ケージ物質について VSM 測定を行った結果を Table 4-2 にまとめて示す。表面のみを酸化処理してある鉄粉末の M_s 値は約 130 emu/g である。また、マグネタイト Fe_3O_4 の M_s 値は、92 emu/g である。 α -Fe@BN ケージ物質では、BN 層の存在により単位重量あたりの飽和磁化値が減少している。したがって、BN の重量を考慮すると、十分な M_s 値がでていると考えられる。耐酸化性と耐食性を調べるために、プレッシャーコッカー(PC)試験(条件: 120 °C、12h、湿度 100 %、1 atm)を実施した後の、飽和磁化値(M_s^*)と保持力(H_c^*)を調べた。PCT 試験後の磁気特性を、Table 4-3 に示す。減磁率は、次式より求めた。

$$\text{Degauss coefficient [\%]} = (M_s^* - M_s) / M_s \times 100$$

本研究では、 $\text{Fe}_4\text{N} : \text{B} = 7 : 3$ の試料が耐酸化性・耐食性に優れていた。出発材料である Fe_4N の重量比が増えれば、合成される試料は高い M_s 値を示すが、耐酸化性と耐食性を考慮すると適量の B 粉末が必要になる。

Fig. 4-7 に、 Fe_4N と B 混合粉末(WR: $\text{Fe}_4\text{N} : \text{B} = 5 : 5$)の示差熱(DTA)測定結果を示す。 Fe_4N 粉末と B 粉末との発熱反応によるものと思われるピークが、300~400 °C 付近に確認できる。この段階で、既に Fe_4N は B 粉末によって、Fe に還元されている。500 °C 付近からは、Fe の窒化が始まるため、500 °C~950 °C 付近にかけての発熱は、Fe の窒化と B による還元反応の繰り返しによるものと考えられる。Fig. 4-8 に、 α -Fe@BN ケージ物質の形成に関する模式図を示す。300 °C 付近から、 Fe_4N は周りの B と反応して粒子表面に B-N 結合を含むアモルファス B を形成していると思われる。B により還元される Fe_4N の粒径が、小さい場合(< 20 nm)は、Fe 粒子が動く前に BN 層の形成が完了し、Fig. 4-5(b)に示すような BN ナノカプセルが形成する。一方、Fe 粒子径がある程度大きい(> 100nm)、BN 層が粒子表面を囲む前に BN 結晶化が始まり(700 °C~)、BN が縮む力により Fe 粒子が動いてしまうと考えられる。また、BN と Fe は 1350 °C 以下では反応しないので、Fe ナノ粒子は BN 層から剥離しやすい状態にある。Fe は移動した場所で、周囲のアモルファス B と N を固溶し、再び表面に BN 層を形成する。これが繰り返されることにより、最終的に竹型 BN ナノチューブが形成されたと考えられる。

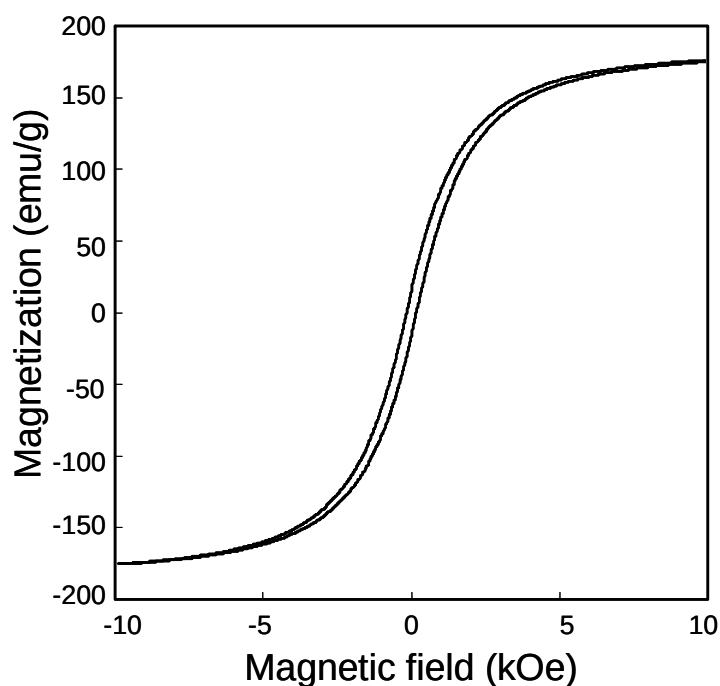


Fig. 4-5. Hysteresis loop of Fe₄N: B = 9: 1 annealed at 1000 °C for 1h with flowing 100 sccm N₂ gas.
The values of M_s and H_c are 174.9 emu/g and 19.0 Oe, respectively.

Table. 4-2. VSM measurement of Fe@BN cage nanomaterials at room temperature.

Composition of Fe ₄ N: B	Annealing time at 1000 (°C)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	Particle size (nm)
5: 5	1 h	95.0	24.4	24
5: 5	5 h	92.6	22.5	28
7: 3	1 h	134.2	20.9	-
9: 1	1 h	174.9	19.0	30

Table. 4-3. Saturation magnetization (M_s^*) and coercivity (H_c^*) values of Fe@BN cage nanomaterials after a PC test (120 °C ×12 h, humidity 100 %, 1 atm). Values of degauss coefficient were calculated according to the following equation: $(M_s^* - M_s)/M_s \times 100$ %.

Composition of Fe ₄ N: B	Annealing time at 1000 (°C)	M_s^* (emu/g)	H_c^* (Oe)	Degauss coefficient (%)
5: 5	1 h	78.3	42.5	−17.6
5: 5	5 h	78.9	39.8	−14.8
7: 3	1 h	117.4	33.8	−12.5
9: 1	1 h	149.9	37.5	−14.3

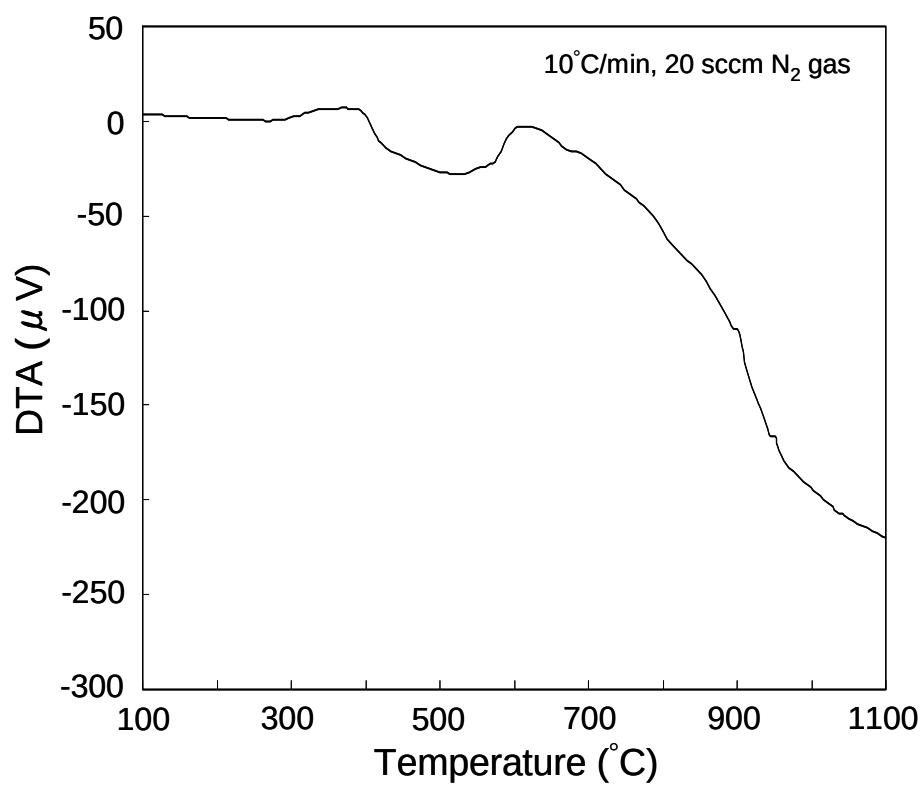


Fig. 4-7. DTA curve on the reaction of Fe_4N and B (WR = 5: 5). The rates of temperature rising and flowing N_2 gas were 10 $^{\circ}C/min$ and 20 sccm, respectively.

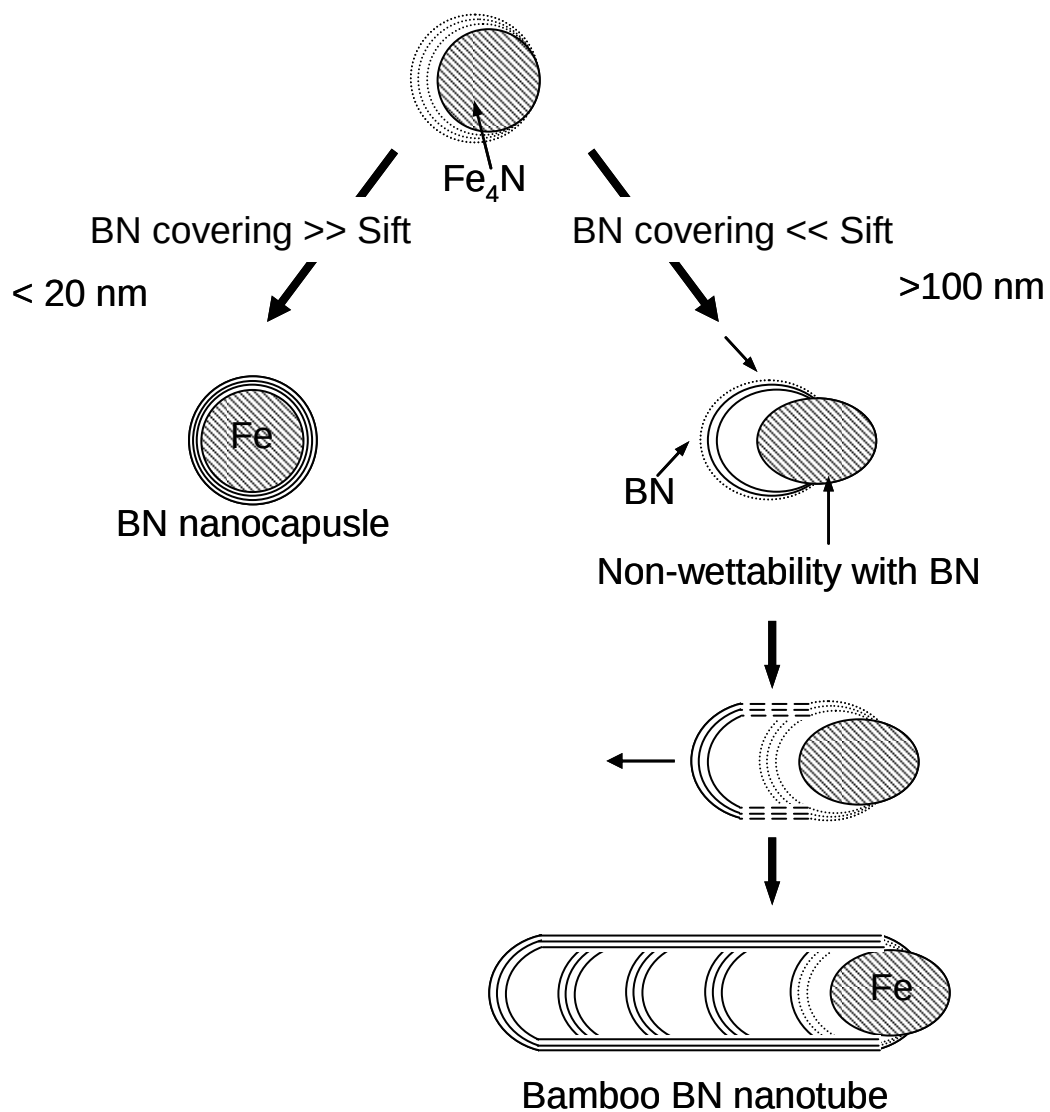


Fig. 4-8. Models for the growth of (a) BN nanocapsules encasing Fe nanoparticles and (b) bamboo BN nanotubes encasing Fe nanoparticles.

4.4 Co@BN ケージ物質の結果と考察

Fig. 4-9 には、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ を用いて合成した試料のX線回折パターンを示している。Fig. 4-9(a)に示すように熱処理 700 °Cでは、まだ全てのBがNと完全に反応していない。Fig. 4-9(b)と 9(c)に示すように 1000 °Cでの熱処理により、明確なh-BNとfcc-Coの回折パターンが確認できた。fcc-Co (111)面の回折ピークより半値幅を求め、シェラーの式より平均粒径を導いた結果をTable 4-4 に示している。

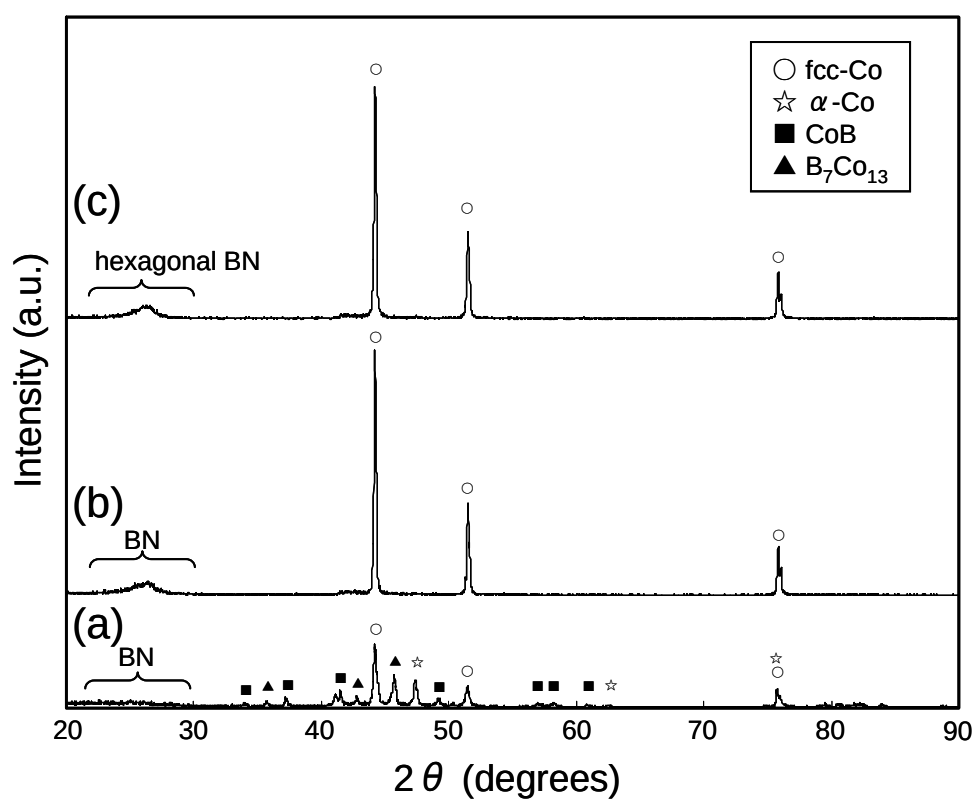


Fig. 4-9. X-ray diffraction pattern of the annealed samples of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ at (a) 700 °C, 2 h, 100 sccm of N_2 gas, (b) 1000 °C, 2 h, 100 sccm of N_2 gas, (c) 1000 °C, 2 h, 200 sccm of N_2 gas.

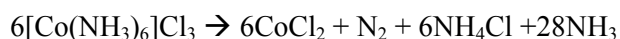
Table. 4-4. Averaged particle size of fcc-Co.

Temperature (°C)	Flow rate (sccm)	2θ	Half bandwidth (rad)	Averaged particle size (nm)
700	100	44.196	0.006	27
1000	100	44.211	0.004	40
1000	200	44.216	0.004	37

[Co(NH₃)₆]Cl₃粉末を用いて、1000 °C、2h、100 sccm N₂ gasで合成した試料のTEM像をFig. 4-10(a)に示す。TEM観察により、fcc-Co@BNナノカプセルとBNナノケージの形成が確認できる。Fig. 4-10(b)と 10(c)は、それぞれfcc-Co@BNナノカプセルとBNナノケージのHREM像である。fcc-Co@BNナノカプセルのBN層の数は15～30層であり、700 °Cで熱処理した試料が5～10層であったのに比べて層数が増加していた。

Fig. 4-11に、fcc-Co@BNケージ物質のヒステリシス曲線を示す。ヒステリシス曲線は、fcc-Co@BNケージ物質がソフト磁性材料であることを示した。飽和磁化値(M_s)と保持力(H_c)は、それぞれ74.5 emu/gと88 Oeである。fcc-Co@BNケージ物質についてVSM測定を行った結果をTable 4-5にまとめて示している。1000 °Cで熱処理した試料の M_s 値は、700 °Cのものよりも値が大きくなったが、 H_c 値が減少している。この振る舞いは、fcc-Coの粒子径の増大によるものと思われる。Herzerにより、ソフト磁性材料の H_c 値が粒子径に依存して変化することおよび M_s 値と H_c 値が反比例することが報告されている [19]。1000 °Cで熱処理した試料の H_c 値が減少するのは700 °Cのものに比べて粒子径が大きくなったためと思われる。fcc-Co@BNケージ物質について、Fe@BNケージ物質と同様の方法を用いてPCT試験を行った結果を、Table 4-6に示している。1000 °Cで熱処理した試料は、BNケージ構造が十分に形成しているので、700 °Cで熱処理したものに比べて優れた耐酸性・耐食性を示した。

Fig. 4-12(a)に、KBH₄と[Co(NH₃)₆]Cl₃の反応について示唆熱・熱重量(DTA-TG)測定を行った結果を示す(Mol ratio of KBH₄: [Co(NH₃)₆]Cl₃ = 3: 1)。200 °C～300 °Cと800 °C～900 °Cの重量減少は、それぞれNH₃基の解離によるものとKClの蒸発によるものであると考えられる。DTAの測定結果では、200 °C～300 °Cと750 °C～850 °Cに吸熱ピークを観察した。750 °C～850 °Cにかけての吸熱ピークは、KClの蒸発によるものと考えられる。また、500 °C付近の発熱反応は水素の解離によるものと考えている。KBH₄と[Co(NH₃)₆]Cl₃の反応で重要なのは、200 °C～300 °Cにかけての吸熱ピークである。Fig. 4-12(b)は、KBH₄と[Co(NH₃)₆]Cl₃の100 °C～500 °CにかけてのDTA測定を昇温速度5 °C/minで行った結果である。同時に、[Co(NH₃)₆]Cl₃のみでの測定と、KBH₄とNH₄Cl (Mol ratio of KBH₄: NH₄Cl = 1: 1)の反応についても測定を行った。[Co(NH₃)₆]Cl₃のみの測定データより、200 °C付近から[Co(NH₃)₆]Cl₃の分解が始まっていることが分かる。W. Blitz、G.L. Clark、W.W. Wendlandt、G.W. Wattらの研究成果より、[Co(NH₃)₆]Cl₃は各種中間体([Co(NH₃)₅]Cl、[Co(NH₃)₄]Cl₂、[Co(NH₃)₃]Cl₃等)を形成しながら、350 °CくらいまでにCoCl₂、N₂、NH₄Cl、NH₃に分解することが確かめられている [20-23]。その反応は以下のようになる。



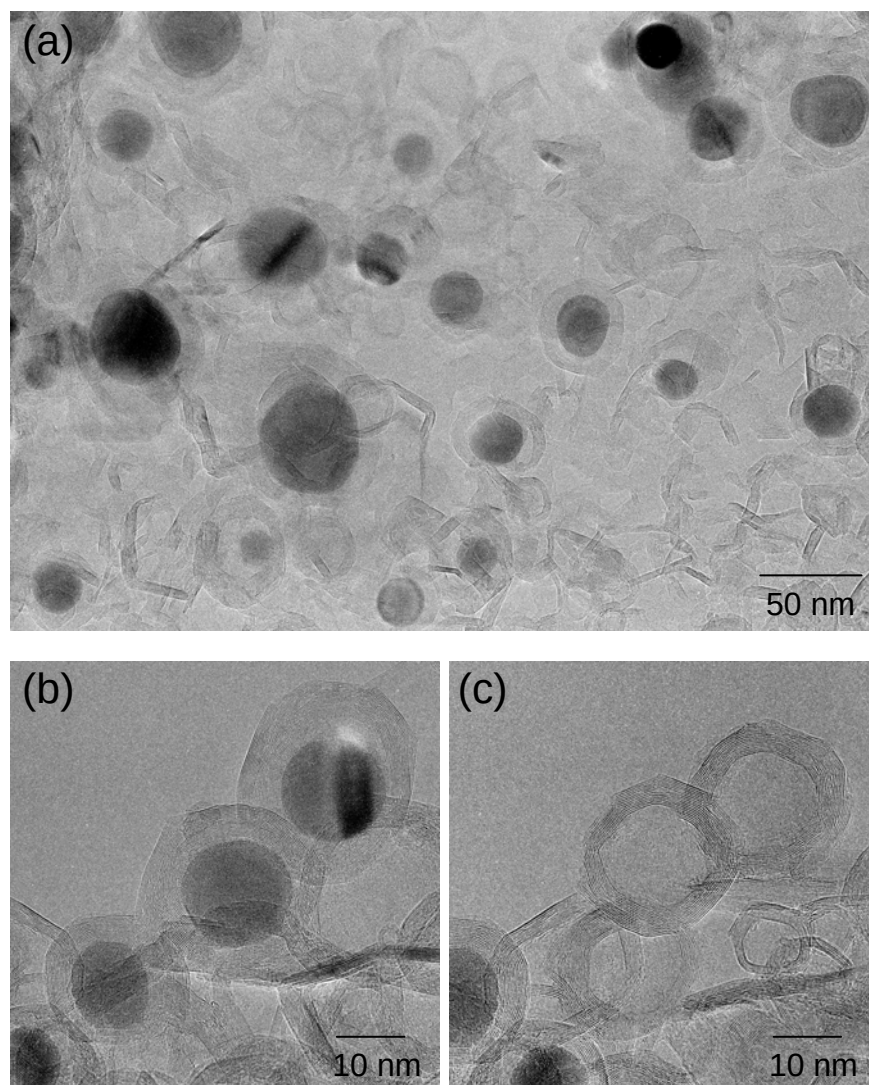


Fig. 4-10. (a) Low magnification image of BN nanocapsules encaging fcc-Co nanoparticles. HREM images of (b) BN nanocapsules encaging fcc-Co nanoparticles and (c) empty BN nanocapsules.

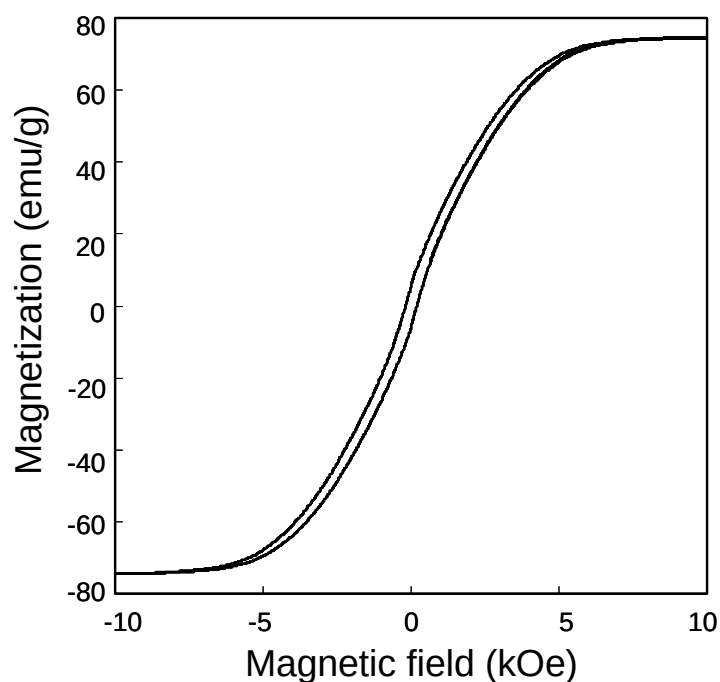


Fig. 4-11. Hysteresis loop of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ with KBH_4 annealed at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h with flowing 100 sccm N_2 gas. The values of M_s and H_c are 74.5 emu/g and 88.0 Oe, respectively.

Table. 4-5. VSM measurement of Co@BN cage nanomaterials at room temperature.

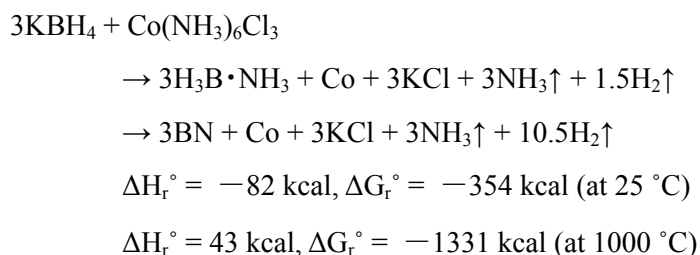
Temperature ($^\circ\text{C}$)	Flow rate (sccm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	Particle size (nm)
700	100	48.6	342.9	27
1000	100	74.5	88.0	40
1000	200	72.3	134.1	37

Table. 4-6. Saturation magnetization (M_s^*) and coercivity (H_c^*) values of Co@BN cage nanomaterials after a PC test ($120\text{ }^\circ\text{C} \times 12\text{ h}$, humidity 100 %, 1 atm). Values of degauss coefficient were calculated according to the following equation: $(M_s^* - M_s)/M_s \times 100\%$.

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Flow rate (sccm)	M_s^* (emu/g)	H_c^* (Oe)	Degauss coefficient (%)
700	100	22.1	396.1	—54.6
1000	100	54.0	106.9	—27.5
1000	200	61.7	143.2	—14.7

また、 KBH_4 と NH_4Cl の反応は、BNの合成方法の一つであり、Fig. 4-12(b)中に示すように、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から反応が開始する [24]。Fig. 4-13(a)と 13(b)は、それぞれ $500\text{ }^\circ\text{C}$ と $700\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理した、 Co@BN ケージ物質のHREM像である。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ では、まだBN層がアモルファス状態である。h-BN層の結晶化は、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から始まる。

Fig. 4-14 に Co@BN ナノカプセル及びBNケージ構造の形成メカニズムに関する模式図を示す。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ のみの加熱では、 CoCl_2 、 N_2 、 NH_4Cl 、 NH_3 に分解する。一方、 KBH_4 が存在する場合は、Fig. 4-12(b)に示したように、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 分解とともに、B-N結合を形成する反応が始まる。その結果、Coの凝集と同時にBN前駆体がCoナノ粒子の周りに形成する。この他にも、KClおよびBN前駆体に囲まれたKClナノ粒子が形成していると考えられる。Fig. 4-13 に示したようにh-BN層の形成は $700\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から開始する。また、KClの融点である $776\text{ }^\circ\text{C}$ 付近になるとKClが激しく揮発するのでBN層のみの構造が形成される。これらの反応の結果、 Co@BN ナノカプセル及びBNナノケージが合成されたと考えられる。なお、 Co@BN ナノカプセルの形成は以下の反応式により、まとめることができる。



標準形成エンタルピー(ΔH_r°)と標準形成ギブスエネルギー(ΔG_r°)は、HSC Chemistry 4.0 (Outokumpu Research, Finland)を用いて計算した。 ΔG_r° の値は、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ ～ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で負の値であり、この反応が進行することを示した。

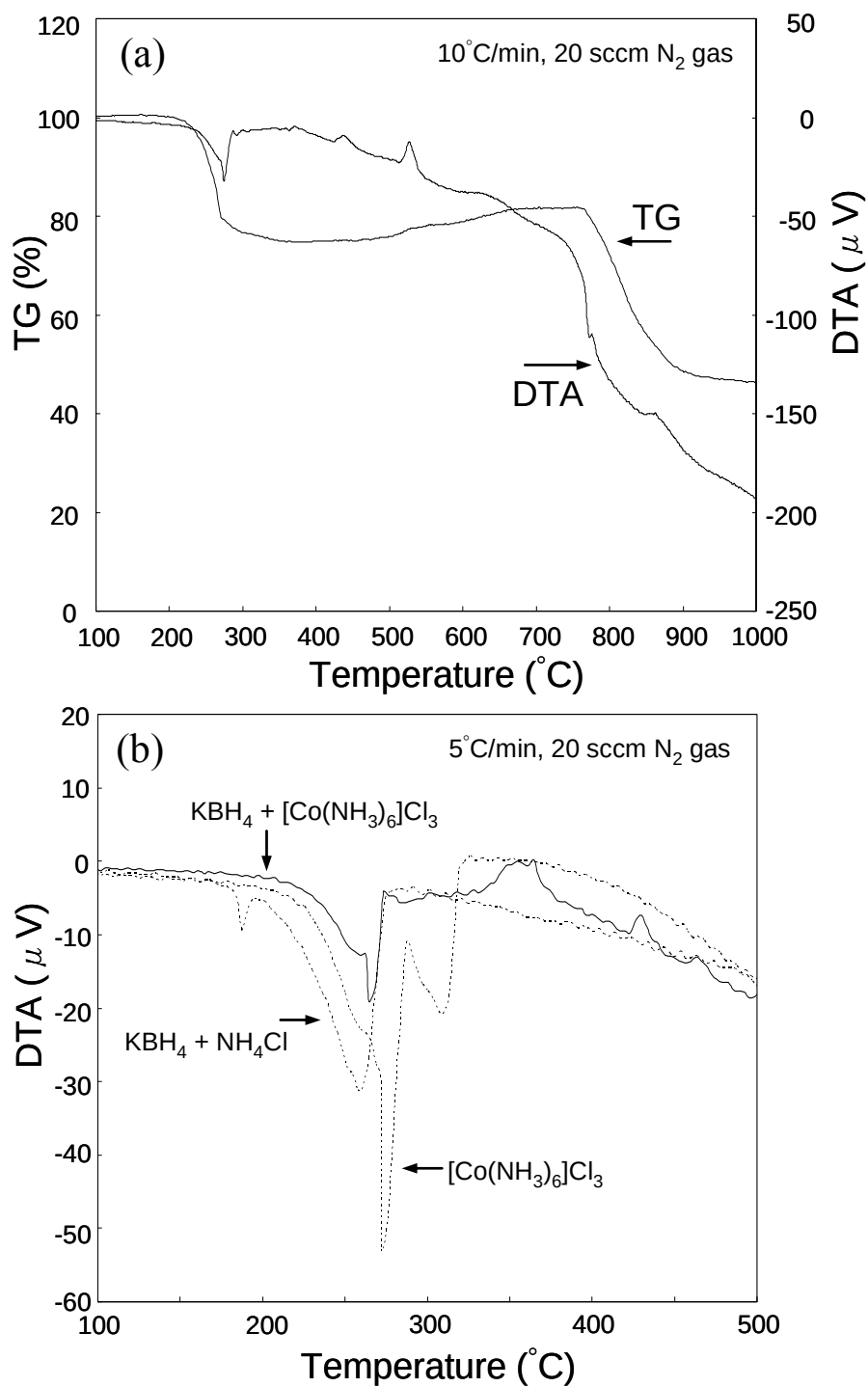


Fig. 4-12. (a) DTA-TGA curve on the reaction of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ and KBH_4 . The rates of temperature rising and flowing N_2 gas were 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and 20 sccm, respectively. (b) DTA curves on the reaction of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, KBH_4 , NH_4Cl . The rates of temperature rising and flowing N_2 gas were 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and 20 sccm, respectively.

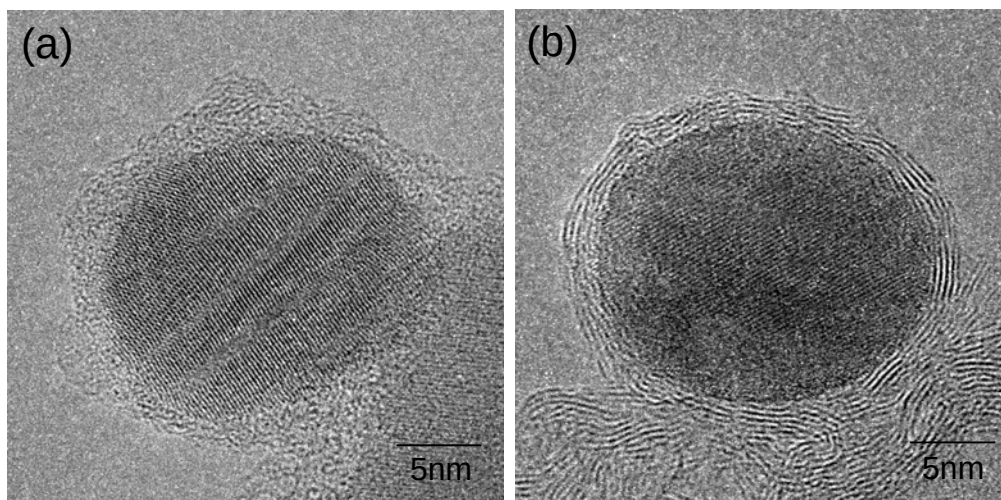


Fig. 4-13. HREM image of samples annealed at (a) 500 °C and (b) 700 °C for 2 h with flowing 100 sccm N₂ gas.

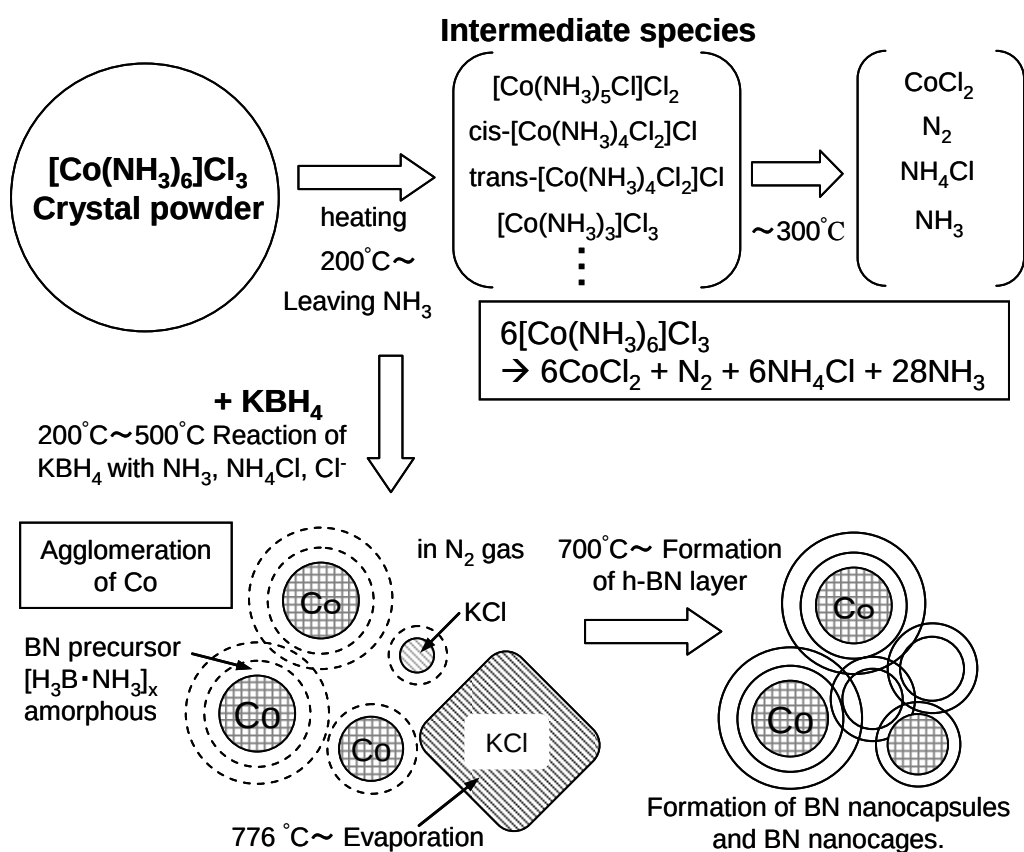


Fig. 4-14. A model for the growth of BN nanocapsules encaging Co nanoparticles.

4.5 結言

本研究では、メタル磁性ナノ粒子をBNケージ物質中に内包する2種類の新規合成プロセスを開発した。窒素気流下において、窒化鉄のほう素還元が可能であることを窒化物のエリנגラム図より推測し、 Fe_4N 粉末とB粉末の混合粉末を熱処理することにより、 $\alpha\text{-Fe@BN}$ ナノカプセルおよび竹型BNナノチューブを合成した。 Fe@BN ケージ物質についてVSM測定を行った結果、 M_s 値と H_c 値はそれぞれ174.9 emu/gと19 Oeであった。また、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ と KBH_4 粉末の窒素ガス気流下での加熱により、fcc-Co@BNナノカプセルとBNナノケージを合成した。fcc-Co@BNケージ物質についてVSM測定を行った結果、 M_s 値と H_c 値はそれぞれ72.3 emu/gと134.1 Oeであった。PC試験では、どちらの試料も良い耐酸化性と耐食性を示した。また、本研究で合成したBNケージ物質について、形成メカニズムを提案した。BN絶縁体に内包された磁性ナノ粒子は、耐酸化性・耐食性の他に、絶縁性および透磁率が優れていると考えられる。したがって、耐酸化性・耐食性に優れた磁心材料としての利用の他に、電波吸収体としての応用に期待ができる。本研究で行った、熱力学的考察と金属錯体を用いた新規合成プロセスは、他のナノケージ物質の合成においても、材料設計指針として有用であると考えられる。

参考文献

- [1] F.E. Kruis, H. Fissan, A. Peled, *J. Aerosol Sci.* 29 (1998) 551.
- [2] J. Ding, W.F. Miao, P.G. Mc Cormick and R. Street, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3804.
- [3] Z. Turgut, N.T. Nuhfer, H.R. Piehler, M.E. McHenry, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 4406.
- [4] Q. Liu, Z. Xu, J.A. Finch, R. Egerton, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3936.
- [5] M.E. McHenry, S.A. Majetich, J.O. Artman, M. DeGraef and S.W. Staley, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 11358.
- [6] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, *Science* 287 (2000) 1989.
- [7] L.P. Lefebvre, S. Pelletier, C. Gelinas, J. Magn. *Magn. Mater.* 176 (1997) L93.
- [8] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science* 269 (1995) 966.
- [9] F. L. Deepak, C. P. Vinod, K. Mukhopadhyay, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 353 (2002) 345.
- [10] I. Narita, T. Oku, *Diamond and Related Mater.* 12 (2003) 1146.
- [11] I. Narita, T. Oku, *Chem. Phys. Lett.* 377 (2003) 354.
- [12] T. Oku, I. Narita, A. Nishiwaki, N. Koi, *Defect and Diffusion Forum* 226 (2004) 113.
- [13] T. Hirano, T. Oku and K. Suganuma, *Diamond and Related Mater.* 9 (2000) 476.
- [14] M. Kuno, T. Oku and K. Suganuma, *Scripta Mater.* 44 (2001) 1583.
- [15] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara and I. Narita, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 597.
- [16] H. Kitahara, T. Oku, T. Hirano and K. Suganuma, *Diamond and Related Mater.* 10 (2001) 1210.
- [17] H. Tokoro, S. Fujii and T. Oku, *IEEE Trans. Magnet.* 39 (2003) 2761.
- [18] H. Tokoro, S. Fujii, T. Oku, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 253.
- [19] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* 26 (1990) 1397.
- [20] W. Biltz, *Z. Anorg. Chem.* 83 (1914) 177.
- [21] G.L. Clark, A.J. Quick and W.D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.* 42 (1920) 2496.
- [22] W.W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 545.
- [23] G.W. Watt, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 325.
- [24] J.Q. Hu, Q.Y. Lu, K.B. Tang, S.H. Yu, Y.T. Qian, G.E. Zhou, X.M. Liu, J.X. Wu, *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 325.

第5章 総括

5.1 まとめ

本研究では、BN ケージ物質の『合成』、『構造解析』及び『磁性材料設計』を行った。

1 章では、C ケージ物質と BN ケージ物質に関する研究背景について述べた後、本研究の目的が、BN ケージ物質の合成による『ナノサイエンス』と『ナノテクノロジー』の開拓であることを述べた。

2 章では、アーク溶解法を用いてBNケージ物質を合成し、その構造と触媒金属との関連性を調べることを目的とした。ほう素を含む金属粉末 (Al/B , TiB_2 , VB_2 , Ga/B , YB_6 , YB_6/Ni , NbB_2) をアーク溶解し、HREM観察とEDX分析による構造解析・組成分析を行った結果、BNナノチューブ、ナノカプセル、ナノケージ等のBNケージ物質の形成を確認した。BNケージ物質の構造と触媒金属の関係を周期律表上にまとめた結果、BNナノチューブの合成に適した触媒金属が 3~5 族に集中していることがわかった。また、窒化物のエリンガム図より、BNナノチューブの合成に適した触媒金属には、窒化物を形成しやすい傾向があることを見出した。さらに、アーク溶解法を用いた場合のBNナノカプセルとBNナノチューブの形成メカニズムについて提案した。本研究により、アークプラズマを用いたBNケージ物質合成における金属触媒能について設計指針を示すことができた。

3 章では、多層 BN ナノチューブのカイラリティーを HREM 像から直接決定することを目的とした。多層 BN ナノチューブを構造解析するために、原子の重なり具合が観察可能なジグザグ型・アームチェア型多層 BN ナノチューブの HREM 像を撮影した。また、原子構造モデルを構築するために、HREM 画像処理と像シミュレーションを行った。ジグザグ型とアームチェア型 BN ナノチューブの 6 員環網目構造を原子レベルで観察し、BN ナノチューブのカイラリティーを直接決定した。原子構造モデルには、4 層ジグザグ型 BN ナノチューブと 2 層アームチェア型 BN ナノチューブを提案した。本研究で行った構造解析により、BN ナノチューブの HREM 像では、チューブの中央部と輪郭部分のコントラストを解析することにより、カイラリティーを推定することができることが分かった。また、画像処理した HREM 像と構造モデルを用いたシミュレーションにより、BN ナノチューブのように軽元素で構成されているナノ物質も、原子配列を直接的に観察できることを示した。

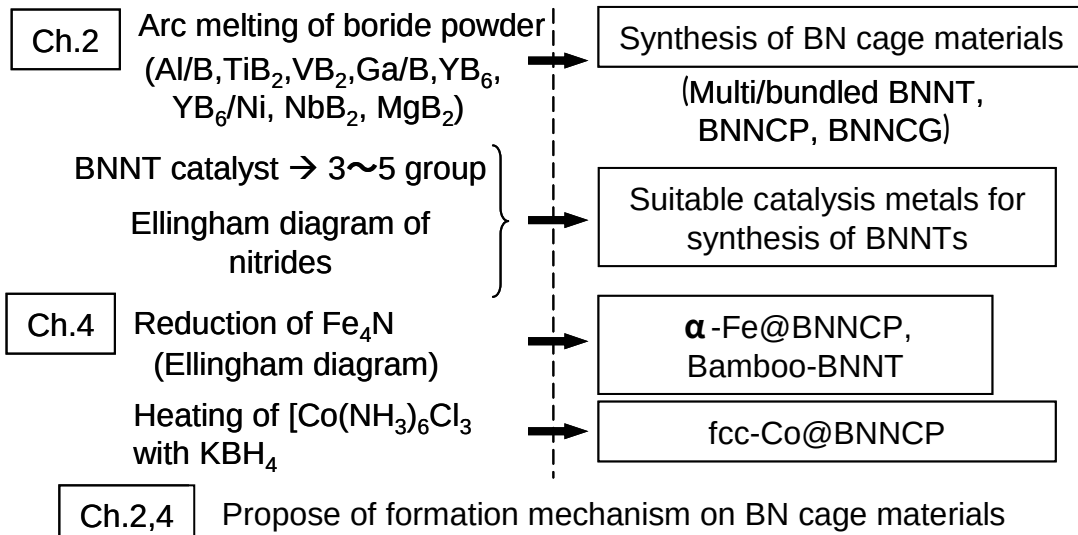
4 章では、FeとCoのメタル磁性粒子を内包したBNケージ物質を熱処理により合成し、その

構造と磁気特性を調べることを目的とした。メタル磁性ナノ粒子をBNケージ物質中に内包する方法として 2 種類の合成プロセスを開発した。まず、窒化物のエリングラム図より出発原料を選択し、 Fe_4N 粉末とB粉末の混合粉末を熱処理することにより、 $\alpha\text{-Fe@BN}$ ナノカプセルおよび竹型BNナノチューブを合成した。また、有機金属錯体による新規合成法として、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ と KBH_4 粉末を選択し、窒素ガス気流下での加熱により、 fcc-Co@BN ナノカプセルとBNナノケージを合成した。PC試験では、BN層の形成により耐酸化性と耐食性が得られることを示した。また、竹型BNナノチューブと Co@BN ナノカプセルの形成メカニズムを提案した。本研究においては、エリングラム図による材料設計からBNケージ物質中に非酸化メタル磁性体を内包できることを明らかにし、酸化・浸食による磁化低下の抑制を達成することができた。BNケージ物質が絶縁体であることから、磁心、電波吸収体として高周波機器中での利用も期待できる。

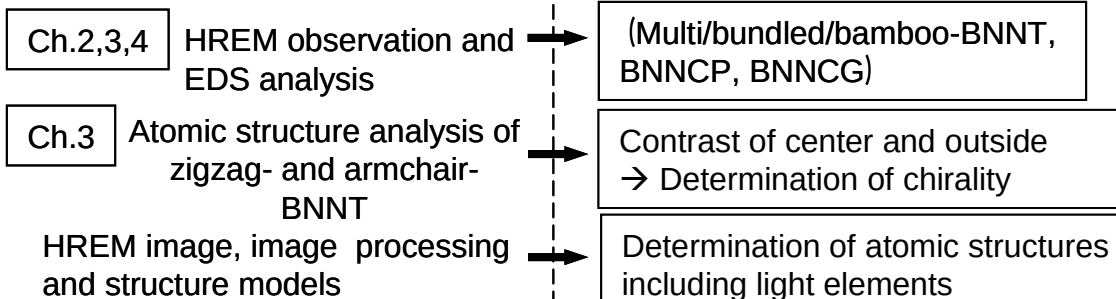
Fig.5-1 に本研究の全体像を示す。本研究では、『BN ケージ物質の合成・構造解析・磁気特性評価』を研究テーマとして研究を行った。研究報告例が少なく、実用化のなされていなかった BN ケージ物質であるが、本研究成果により、合成と構造に関する基礎と磁性材料としての材料開発が成された。BN ケージ物質という新しいナノ材料を用いて『ナノサイエンス』と『ナノテクノロジー』の発展に貢献することができた。

Synthesis, structure analysis and magnetic properties on BN cage materials

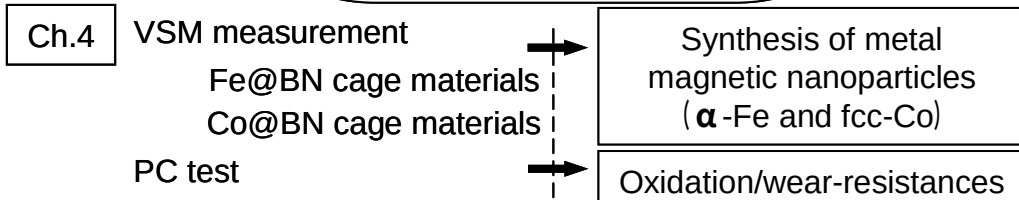
Synthesis



Atomic structure



Magnetic materials design



Development of nanoscience and nanotechnology

Fig. 5-1. Summary of the present study.

5.2 今後の展開

ナノテクノロジーはIT技術、医療・バイオ技術、化学、環境、エネルギーのような様々な分野の基盤を形作っている。特に、ケージ物質は、原子・分子・ナノ粒子等を孤立した系としてケージ中に内包することにより、過去に実現できなかった新規物性を発現できる。このため、ケージ物質は、ナノテクノロジーの分野で最も注目を集めている低次元ナノ材料である。C₆₀フラーレンでは、ガン治療薬、ナノ潤滑剤、塗料、化粧としての応用が期待されている。カーボンナノチューブもまた、半導体、ガス貯蔵材料、SPM探針、電子放出材、電池材料、ナノコンポジット材料として期待されている。Cケージ物質に関する研究報告例が多いが、今後はBNケージ物質に関する基礎研究及び応用も展開していくものと考えられる。そのためには、BNケージクラスター、BNナノチューブ等の単離法の確立が重要である。各種BNケージ構造の単離により、ガス貯蔵材料、磁気冷凍素子、シングルエレクトロントランジスター、耐熱性ナノケーブル等の応用の可能性が見えてくるであろう。また、Cケージ物質との融合により、C・B・N原子で構成される最軽量かつ高性能のデバイス材料が作製できる可能性がある。Fig. 5-2 に、BN・Cケージ物質において期待される応用可能性を示す。BN・Cケージ物質を用いた新規ナノ材料から大きなブレイクスルーが誕生することを期待する。

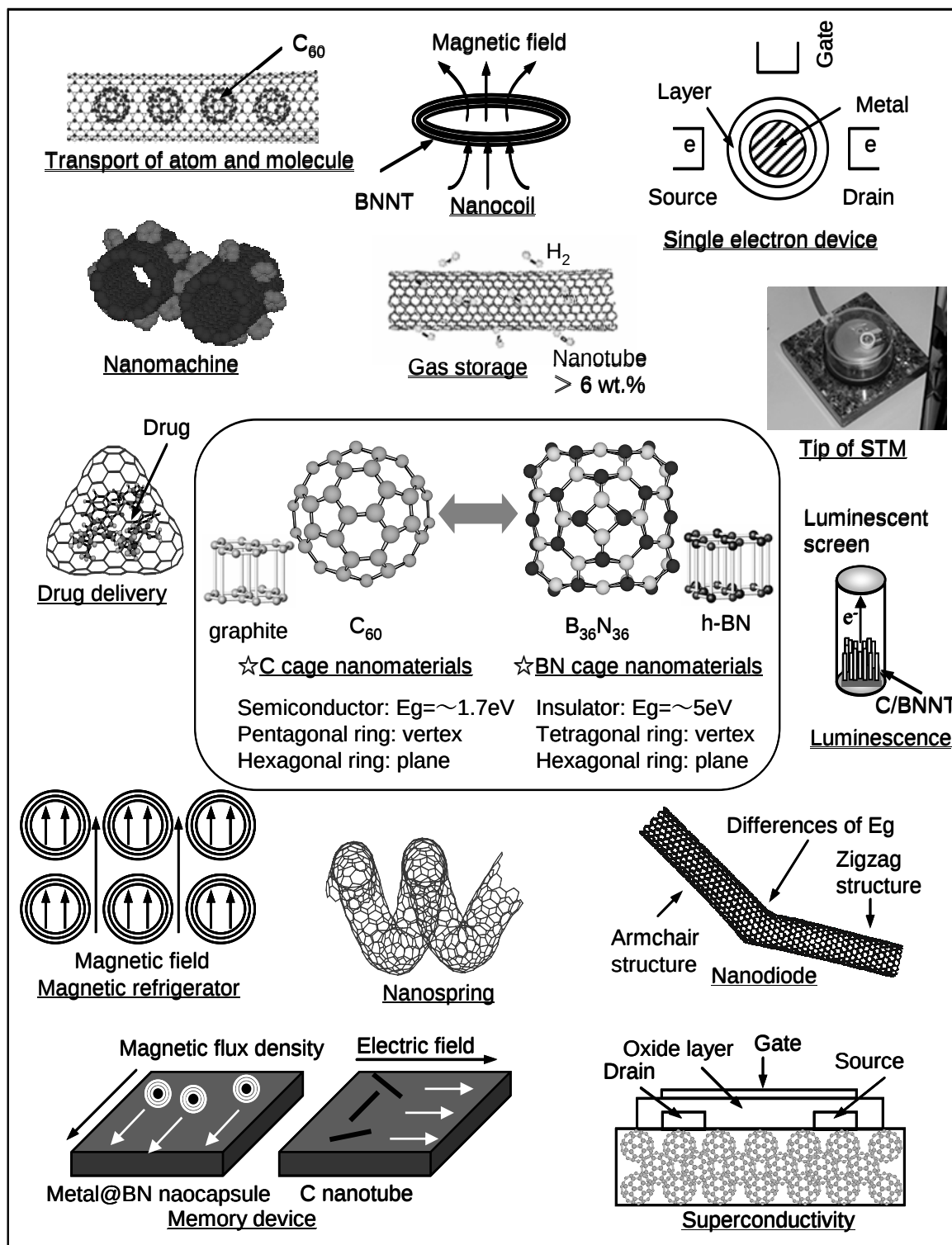


Fig. 5-2. Future application of BN/C cage nanomaterials.

本研究に関する発表論文

2 章

- [1] **Arc-melting synthesis of BN nanocapsules from B/Al, TiB₂ and VB₂**
Diamond and Related Materials, 11 (2002) 949-952.
I. Narita and T. Oku
- [2] **Synthesis of boron nitride nanotubes by using YB₆ powder**
Solid State Communications, 122 (2002) 465-468.
I. Narita and T. Oku
- [3] **Effects of catalytic metals for synthesis of BN fullerene nanomaterials**
Diamond and Related Materials, 12 (2003) 1146-1150.
I. Narita and T. Oku
- [4] **Synthesis of boron nitride nanotubes by using NbB₂, YB₆ and YB₆/Ni powders**
Diamond and Related Materials, 12 (2003) 1912-1917.
I. Narita and T. Oku

3 章

- [5] **Direct high-resolution electron microscopy of BN nanotube with hexagonal zigzag network**
Chemical Physics Letters, 377 (2003) 354-358.
I. Narita and T. Oku
- [6] **Atomic structure of boron nitride nanotubes with an armchair-type structure studied by HREM**
Solid State Communications, 129 (2004) 415-419.
I. Narita and T. Oku

4 章

- [7] **Synthesis and structures of boron nitride nanocapsules encaging iron nanoparticles**
Journal of Electron Microscopy (2004) in review.
I. Narita, T. Oku, M. Yamashita and K. Suganuma
- [8] **Structure and magnetic properties of Co nanoparticles encaged in BN nanocapsules synthesized by annealing ammine complex**
Solid State Communications(2004) in preparation.
I. Narita, T. Oku, H. Tokoro and K. Suganuma

研究業績

英文學術誌

- [1] **Formation and atomic structure of tetrahedral carbon onion**
Journal of Materials Chemistry, 11 (2001) 1761-1762.
I. Narita, T. Oku and K. Suganuma
- [2] **Molecular dynamics calculation of H₂ gas storage in C₆₀ and B₃₆N₃₆ clusters**
Diamond and Related Materials, 11 (2002) 945-948.
I. Narita and T. Oku
- [3] **Arc-melting synthesis of BN nanocapsules from B/Al, TiB₂ and VB₂**
Diamond and Related Materials, 11 (2002) 949-952.
I. Narita and T. Oku
- [4] **Synthesis of boron nitride nanotubes by using YB₆ powder**
Solid State Communications, 122 (2002) 465-468.
I. Narita and T. Oku
- [5] **Effects of catalytic metals for synthesis of BN fullerene nanomaterials**
Diamond and Related Materials, 12 (2003) 1146-1150.
I. Narita and T. Oku
- [6] **Synthesis of boron nitride nanotubes by using NbB₂, YB₆ and YB₆/Ni powders**
Diamond and Related Materials, 12 (2003) 1912-1917.
I. Narita and T. Oku
- [7] **Direct high-resolution electron microscopy of BN nanotube with hexagonal zigzag network**
Chemical Physics Letters, 377 (2003) 354-358.
I. Narita and T. Oku
- [8] **Atomic structure of boron nitride nanotubes with an armchair-type structure studied by HREM**
Solid State Communications, 129 (2004) 415-419.
I. Narita and T. Oku
- [9] **Synthesis and structures of boron nitride nanocapsules encaging iron nanoparticles**
Journal of Electron Microscopy (2004) in review.
I. Narita, T. Oku, M. Yamashita and K. Suganuma
- [10] **Structure and magnetic properties of Co nanoparticles encaged in BN nanocapsules synthesized by annealing ammine complex**

- Solid State Communications*(2004) in preparation.
I. Narita, T. Oku, H. Tokoro and K. Suganuma
- [11] **Synthesis, atomic structure and arrangement of carbon and boron nitride nanocage materials**
Scripta Materialia, 44 (2001) 1557-1560.
 T. Oku, H. Kitahara, M. Kuno, I. Narita and K. Suganuma
- [12] **Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials**
International Journal of Inorganic Materials, 3 (2001) 597-612.
 T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara and I. Narita
- [13] **Atomic and electronic structures of Si-included C_{74} cluster studied by HREM and molecular orbital calculations**
Diamond and Related Materials, 11 (2002) 935-939.
 T. Oku, I. Narita, R. Hatakeyama, T. Hirata, Y. Sato, T. Mieno and N. Sato
- [14] **High-resolution electron microscopy and electronic structures of endohedral $La@B_{36}N_{36}$ clusters**
Diamond and Related Materials, 11 (2002) 940-944.
 T. Oku, M. Kuno and I. Narita
- [15] **Calculation of H_2 gas storage for boron nitride and carbon nanotubes studied from cluster calculation**
Physica B, 323 (2002) 216-218.
 T. Oku and I. Narita
- [16] **Formation and structure of $B_{24}N_{24}$ clusters**
Chemical Physics Letters, 380 (2003) 620-623.
 T. Oku, A. Nishiwaki, I. Narita and M. Gonda
- [17] **Hydrogen storage in boron nitride nanomaterials studied by TG/DTA and cluster calculation**
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65 (2004) 549-552.
 T. Oku, M. Kuno and I. Narita
- [18] **High-resolution electron microscopy of boron nitride nanotube with yttrium nanowire**
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65 (2004) 359-361.
 T. Oku and I. Narita
- [19] **Formation and structures of $B_{36}N_{36}$ and $Y@B_{36}N_{36}$ clusters studied by high-resolution electron microscopy and mass spectrometry**
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65 (2004) 369-372.

- T. Oku, I. Narita and A. Nishiwaki
- [20] **Formation, atomic structural optimization and electronic structures of tetrahedral carbon anion**
Diamond and Related Materials, 13 (2004)1337-1441.
- T. Oku, I. Narita and A. Nishiwaki
- [21] **Atomic structures and stabilities of zigzag- and armchair-type boron nitride nanotubes studied by high-resolution electron microscopy and molecular mechanics calculation**
Diamond and Related Materials, 13 (2004)1254-1260.
- T. Oku and I. Narita
- [22] **Formation and structure of B₂₈N₂₈ studied by mass spectrometry and molecular orbital calculation**
Solid State Communications, 130 (2004)171-173.
- T. Oku, A. Nishiwaki and I. Narita

解説

- [1] @BN ナノ錬金術ー未来磁性材料の開発に向けてー
Boundary, Vol. 20, No. 1 (2004) 10-18.
成田 一人, 奥 健夫, 菅沼 克昭
- [2] 未知のオングストローム空間ー新規 BN/C 系フラーレンケージ物質の原子配列と元素内包
Boundary, Vol. 17, No. 7 (2001) 12-25.
 奥 健夫, 久野 昌樹, 成田 一人, 菅沼 克昭
- [3] 超高圧電子顕微鏡による新規 4 面体・楕円体カーボンアニオンの形成と分子軌道法による構造最適化
日本金属学会 Materia, Vol. 40, No. 5 (2001) 431.
 奥 健夫, 成田 一人, 北原 秀彦, 菅沼 克昭, 平賀 賢二, 青柳 英二
- [4] カーボンの世界ー玉ねぎができたーカーボンアニオンの電子顕微鏡像
現代化学, 384 (2003) 52-53.
 奥 健夫, 成田 一人
- [5] BN クラスタと BN ナノチューブの構造ー炭素系ナノ物質との調和と超越
Boundary, Vol. 20, No. 2 (2004) 8-19.

奥 健夫、成田 一人、西脇 篤史

- [6] **電子顕微鏡法の実践用解説とその応用写真集 (日本金属学会編, 2002 年)**

ISBN 4-88903-073-5 C3057Y9524, P. 195.

「新規 BN/C クラスターの構造最適化」

奥 健夫, 成田 一人, 平野 孝典, 久野 昌樹, 北原 秀彦, 菅沼 克昭, 平賀 賢二, 青柳 英二

- [7] **Recent Research Developments in Materials Science and Engineering (Edited by S. G. Pandalai, Transworld Research Network)**

ISBN 81-7895-057-X, Vol.1 (2002) 475-492.

Synthesis, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials

T. Oku and I. Narita

国際会議発表

- [1] **Atomic and electronic structures of tetrahedral new carbon onions**

International workshop on materials design by computer simulation at atom and electron levels (August 18-19, 2000 Sendai, Japan) Abstracts P. 83.

I. Narita, T. Oku and K. Suganuma

- [2] **H₂ gas storage calculation in C₆₀ by molecular dynamics**

International workshop on materials design by computer simulation at atom and electron levels (August 18-19, 2000 Sendai, Japan) Abstracts P. 85.

I. Narita, T. Oku and K. Suganuma

- [3] **Atomic and electronic structures of tetrahedral new carbon onions**

3rd COE Symposium on atomic scale processing and novel properties in nanoscopic materials (December 12-13, 2000 Osaka, Japan) Abstracts P. 75.

I. Narita, T. Oku and K. Suganuma

- [4] **H₂ gas storage calculation in C₆₀ by molecular dynamics**

3rd COE Symposium on atomic scale processing and novel properties in nanoscopic materials (December 12-13, 2000 Osaka, Japan) Abstracts P. 70.

I. Narita, T. Oku and K. Suganuma

- [5] **Formation and electronic structure of new tetrahedral carbon onion**

4th International Symposium on InterMaterial (February 6-7, 2001 Osaka, Japan) Abstracts

- P. 62.
I. Narita, T. Oku and K. Suganuma
- [6] **Molecular dynamics calculation of H₂ gas storage in C₆₀**
4th International Symposium on InterMaterial (February 6-7, 2001 Osaka, Japan) Abstracts
 P. 40.
I. Narita, T. Oku and K. Suganuma
- [7] **Molecular dynamics calculation of H₂ gas storage in C₆₀ and B₃₆N₃₆ clusters**
12th European Conference on Diamond, Diamond-like materials, Carbon nanotubes, Nitrides and Silicon carbide (September 2-7, 2001 Budapest, Hungary) Abstract P. 5.10.20.
I. Narita and T. Oku
- [8] **Arc-melting synthesis of BN nanocapsules from B/Al, TiB₂ and VB₂**
12th European Conference on Diamond, Diamond-like materials, Carbon nanotubes, Nitrides and Silicon carbide (September 2-7, 2001 Budapest, Hungary) Abstract P. 5.10.21.
I. Narita and T. Oku
- [9] **Formation and HREM observation of BN nanocapsules produced from B/Al, TiB₂ and VB₂**
4th COE Symposium on atomic scale processing and novel properties in nanoscopic materials (December 13-14, 2001 Osaka, Japan) Abstracts P. 78.
I. Narita and T. Oku
- [10] **Atomic structure of BN nanotubes studied by HREM analysis and ab-initio molecular orbital calculations**
8th International conference new diamond science and technology (July 21-26, 2002 Melbourne, Australia) Abstracts P. 173.
I. Narita and T. Oku
- [11] **Synthesis of boron nitride nanotubes by using NbB₂, YB₆ and YB₆/Ni powder**
8th International conference new diamond science and technology (July 21-26, 2002 Melbourne, Australia) Abstracts P. 174.
I. Narita and T. Oku
- [12] **Effects of catalytic metals for synthesis of BN fullerene nanomaterials**
13th European Conference on Diamond, Diamond-like materials, Carbon nanotubes, Nitrides and Silicon carbide (September 2-7, 2001 Budapest, Hungary).
I. Narita and T. Oku
- [13] **Synthesis and structure analysis of BN fullerene nanomaterials**
the 8th Seminar on Core University Program between Japan and Korea (November 3-6, 2002 Osaka, Japan) Abstracts P. 29.

- I. Narita and T. Oku
- [14] **Synthesis, Atomic Structure and Properties of BN Fullerene Nanomaterials by Arc-melting of Boride Powders**
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2002 (December 12, 2002)
- I. Narita and T. Oku
- [15] **Synthesis, nanostructure and photonic function properties of BN fullerene nanoclusters**
International Symposium on 21st Century COE program (March 11, 2003, Osaka)
- I. Narita and T. Oku
- [16] **Synthesis and structures of boron nitride nanocapsules encaging iron nanoparticles**
International Symposium on the Creation of Novel Nanomaterials (January 20-22, 2004, Osaka)
- I. Narita, T. Oku, M. Yamashita and K. Suganuma
- [10] **Synthesis of magnetic nanoparticles in boron nitride nanocapsules by metal organic chemical vapor deposition**
13th European Conference on Diamond, Diamond-like materials, Carbon nanotubes, Nitrides and Silicon carbide (September 12-17, 2004 Riva Del Garda, Italy).
- I. Narita, T. Oku, H. Tokoro and K. Suganuma
- [11] **Synthesis and magnetic properties of boron nitride nanocapsules encaging metal nanoparticles by annealing of ammine complexes**
International symposium on inorganic and environmental materials 2004 (October 18-21, 2004, Eindhoven, the Netherlands) Abstracts P. 46.
- I. Narita, T. Oku, H. Tokoro and K. Suganuma

国内会議発表

- [1] **BCN ナノ構造(III) 4面体オニオンの原子配列と電子状態**
日本金属学会 2000 年秋季大会 名古屋大学 P.147.
成田 一人, 奥 健夫, 菅沼 克昭
- [2] **4面体オニオンの原子配列と電子状態**
材料物性工学談話会 H12 年度第4回研究会 P.6.
成田 一人, 奥 健夫, 菅沼 克昭
- [3] **4面体オニオンの原子配列と電子状態**

第20回フラーレン総合シンポジウム, 2001年1月22-23日, 岡崎コンファレンスセンター P. 62.

成田 一人, 奥 健夫, 菅沼 克昭

[4] **Synthesis and analysis of BN fullerene nanomaterials**

IMR Workshop (November 18, 2002 Tohoku Univ.)

I. Narita and T. Oku

謝辞

大阪大学産業科学研究所 菅沼 克昭 教授には、大学院での研究生活を通して、多大なるご指導・助言を賜りましたこと、誠に有難く、心より感謝の意を表すとともに、厚くお礼申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科 掛下 知行 教授、並びに大阪大学大学院工学研究科 中谷 彰宏 教授には、本論文作成に当たり適切な助言を賜りましたこと厚くお礼申し上げます。

大阪大学産業科学研究所 奥 健夫 助教授には、研究、学会発表、論文作成に関する貴重なアドバイスを多数賜り、心より感謝の意を表すとともに、厚くお礼申し上げます。また、同研究所 井上 雅博 助手並びに谷畑 公明 技術職員には平素より多くのご協力・ご助言を賜りましたこと、厚くお礼申し上げます。同研究室の構成員として日々の生活を共に過ごした諸先輩・同輩・後輩の皆様には感謝いたします。

大阪大学産業科学研究所 石橋 武 技術職員には高分解能電子顕微鏡の利用に当たり、多くの助言を頂きましたこと感謝します。

日立金属株式会社 所 久人 様には、磁性測定におきまして多くのご協力・ご助言を賜りましたこと、厚くお礼申し上げます。

また、本研究を経済面で援助してくださいました日本学術振興会特別研究員制度、21 世紀 COE プログラム、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト、大阪大学 TA 制度に厚くお礼申し上げます。

最後に、本研究を遂行するに当たり、筆者を支援してくれた家族、友人に心より感謝いたします。

成田 一人

