

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 リ、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、窒化物のエリンガム図より選択したFe4N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、α-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[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>とKBH4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。

## 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 <sub>60</sub> 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	皆文献	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	皆文献	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1m)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1m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 C<sub>60</sub>フラーレン



Fig. 1-1. C<sub>60</sub> 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、C<sub>60</sub>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。C<sub>60</sub>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C<sub>60</sub>の存在を発見した[1]。このC<sub>60</sub>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C<sub>60</sub>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 ト棒の通電加熱を用いて可視的な量のC<sub>60</sub>が合成できるようになった[3]。同時に、C<sub>60</sub>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<sub>60</sub>内部に閉 じこめる研究がC<sub>60</sub>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 シタン/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<sub>82</sub>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<sub>n</sub>@C<sub>82</sub>は、n個のM原子がC<sub>82</sub>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 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 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<sub>8</sub>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<sub>59</sub>Bフラーレン、C<sub>69</sub>Bフラーレンなどが合成されている (Fig. 1-3)。



Fig. 1-2. Sc<sub>3</sub>C<sub>82</sub>.

Fig. 1-3. C<sub>59</sub>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、斉藤、冨田、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 nanocapusule 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ー(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<sub>h</sub>*)を用いて表される。*C<sub>h</sub>*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<sub>h</sub>*ベクトルは6員環の基本並進ベクトル*a*<sub>1</sub>と*a*<sub>2</sub>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	<i>m</i> , <i>n</i>	Electronic property
Zigzag	(n, 0) $m = 0$	Metal, Semiconductor
Chiral	$(n, m)$ $n > m \ge 1$	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持っており、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°Cまで、酸素を含む雰囲気中においても900°C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。

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

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

	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 <sup>3</sup> )	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 ( $\Omega \cdot cm$ )	10 <sup>14</sup>	$10^{10}$
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 (/°C)	1×10 <sup>-6</sup>	4.8 ~ 5.8×10 <sup>-6</sup>
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 $[1.3 \times 10^{-3}$ 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.	

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

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

		c-BN	Diamond
Density (g/cm <sup>3</sup> )		3.48	3.52
Vickers ha	rdness (GPa)	47	100
Young's modulus (GPa)		710	1070
Coefficient of thermal		1300	2000
conductivity (W/m $\cdot$ K)			
Stability	In air	~ 1300°C (Stable)	600°C (Oxidized)
	In vacuo	~ 1500°C (Stable)	~ 1400°C (Stable)
Reactivity with metals		Non-reaction with Fe, Ni, Co	Graphitization begins from
		by 1300°C.	700°C by Fe, Ni, Co.

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

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 れる場合が多い。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<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やAIN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°C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°C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圧力発生装置を用い、 1500~2500°C、5~8GPaの高温・超高圧力で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。

	Raw materials		Synthesis process
h-BN	Boron source	$H_3BO_3$ , $B_2O_3$ , $Na_2B_4O_7$ etc.	Mixing of raw materials $\rightarrow$ Sintering
	Nitrogen source	NH <sub>3</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> etc.	$(1000 \sim 2000^{\circ}C) \rightarrow Comminution$ (Sizing) $\rightarrow$ Purification (Acid
	Others	$Ca_3(PO_4)_2$ [Carrier of $B_2O_3$ ], CaO • $B_2O_3$ [catalyst for crystallization] etc.	treatment) $\rightarrow$ Drying
	Boron and nitrogen source	h-BN	Mixing of raw materials → High temperature and high pressure
c-BN	Others	Li <sub>3</sub> N, Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> BN <sub>3</sub> , Ca <sub>3</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> [Boride or nitride of alkali and alkali earth metals (as catalyst)	treatment (1500~2500°C, 5~8GPa) – Comminution (Sizing) → Purification (Acid treatment) → Drying

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

#### 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<sub>60</sub> のようなクラスター構造として、B<sub>36</sub>N<sub>36</sub>、B<sub>24</sub>N<sub>24</sub>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*<sub>g</sub> = ~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)B<sub>36</sub>N<sub>36</sub>, (b) Fe@B<sub>36</sub>N<sub>36</sub>, (c) multi-walled BN nanotube and (d) BN nanocapsule.

	Prop	erties	Comparison
	С	BN	Comparison
Electrical register as	Semiconductor or metal	Insulator	$\mathbf{DN} > \mathbf{C}$
	$(E_g = 0 \sim 1.7 \text{eV})$	$(E_g = \sim 5 \text{eV})$	DN > C
Thermal resistance	~ 600 °C	~ 900 °C	BN > C
(in air)	000 C	300 C	DIV > C
Thermal	6000 W/m • K	_	$BN \simeq C$
conductivity	(Value of nanotube)	_	$\mathbf{D}\mathbf{N}\sim\mathbf{C}$
Chemical stability	Poor oxidation resistance	Good oxidation resistance	BN > C
Strength	C: 45 GPa	_	$BN \simeq C$
Strength	(Value of nanotube)	_	
H <sub>2</sub> gas storage	$\sim 3 \text{ wt}^{0/2}$	$\sim 2.6 \text{ wt}$ %	$BN \approx C$
(10MPa)	5 Wt/0	2.0 Wt/0	
Field emission	~ 2 µA	~ 2.5 µA	BN > C
		(	· No data)

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

( - : 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、HfB<sub>2</sub>やZrB<sub>2</sub>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

Synthesis method	Products				
Arc discharge (h-BN packed W / Cu electrode) [24]	Multi-walled BNNTs				
Arc discharge (h-BN powder packed Ta / Cu electrode) [25]	Multi-walled BNNTs				
Arc discharge (HfB <sub>2</sub> /HfB <sub>2</sub> electrode, in N <sub>2</sub> gas) [26]	Ia@BNNCs Multi-walled BNNTs Hf@BNNCs				
Arc discharge (ZrB <sub>2</sub> / ZrB <sub>2</sub> electrode, in N <sub>2</sub> gas) [27]	Multi-walled BNNTs ZrB <sub>12</sub> @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 $B_2H_6$ + Zr $B_2$ + NH <sub>3</sub> gas (1100°C) [33]	Bamboo BNNTs ZrB2				
Reaction of $B_2O_3$ + C nanotube + $N_2$ gas [22]	Bundled BNNTs + C + Mo or V				

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

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<sup>-5</sup> Pa程度に保たれており、観察試料(直 径: *D*=3 mm、厚さ: *d*<0.1µm)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、粉砕法、ミクロトーム法、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、粉砕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。





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 ケージ物質のアノ構造 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. Jiménz-Vázquez, R.J. Cross and R.J. Poreda, Sience 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, Sience 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、HfB2やZrB2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(Eg = 0~1.7 eV) と比較して、BNケージ物質には、バンドギャップが広い(Eg = ~5 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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>、VB<sub>2</sub>、Ga/B、 NbB<sub>2</sub>、YB<sub>6</sub>、YB<sub>6</sub>/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<sup>-3</sup> Pa まで真空 引きを行った。ArとN<sub>2</sub>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)。TiB<sub>2</sub> (4.0 g, 99 %)、VB<sub>2</sub> (4.0 g, 99 %)、 Ga (4.0 g, 99.99 %) / B (4.0 g, 99 %)、NbB<sub>2</sub> (4.0 g, 99 %)、YB<sub>6</sub> (4.0 g, 99.6 %)、YB<sub>6</sub> (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<sub>10</sub>@BNナノカプセルのHREM像をFig. 2-2(a)に示す。AlB<sub>10</sub>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<sub>10</sub>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<sub>10</sub>の{113}面に対応した格子縞も確認できる。AlB<sub>10</sub>@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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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編は、V<sub>3</sub>B<sub>2</sub>の  ${201}$  面に対応している。

Material	Structure	Encapsulated nanoparticles	Size (nm)	Number of BN layers
Al/B	Metal@BN nanocapsules	AlB <sub>10</sub>	5-20	5-15
T'D	Metal@BN nanocapsules	TiB	5-30	2-10
$\mathbf{HB}_2$	BN nanocages	-	20-50	5-10
VB <sub>2</sub>	Metal@BN nanocapsules	$V_3B_2$	10-50	5-10
Ga/B	BN nanocages	-	5-25	5-10
NbB <sub>2</sub>	A few of BN nanotubes	-	Length: 80-120nm, Width: 12-15nm	5-15
YB <sub>6</sub>	A large of BN nanotubes	-	Length: 4-6µm, Width: 5-20nm	5-15
VD /NI;	Vary large of BN nanotubes	-	Length: 4-6µm, Width: 10-20nm	5-15
1 D <sub>6</sub> /1NI	Bundled BN nanotubes	-	Length: 4-6µm, Width: 20-50nm	-

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



Fig. 2-2. HREM images of BN nanocapsules with (a) AlB<sub>10</sub>, (b) TiN and (c) VN nanoparticles.

Fig. 2-3 に、アモルファスBN中に分散したAlB<sub>x</sub>ナノ粒子とt-BN中に分散したAlB<sub>x</sub>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、AlB<sub>10</sub>@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<sub>x</sub>ナノ粒子のサイズは 5~10 nmである。Fig. 2-3(b)中では、AlB<sub>x</sub>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AIB<sub>10</sub>@BNナノカプセルの一部分である。AIB<sub>10</sub>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。

NbB<sub>2</sub>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。

YB<sub>6</sub>粉末から合成した多層 B N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幅はそれぞれ 4~6 μm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))。

YB<sub>6</sub>/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幅は、それぞれ 4~6  $\mu$ 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<sub>2</sub> powders.



Fig. 2-6. (a) Low magnification and (b) HREM images of BN nanotubes produced from  $YB_6$  powders. (c) BN nanotubes with  $YB_2$  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( $\Delta G^{\circ}$ )を用いて検討することを試みた。 $\Delta G^{\circ}$ 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、 $\Delta G^{\circ}$ の計算結果をもとにして描いた窒化物のエリンガム図である。エリンガム図中では、 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	Н																	He
2	Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
3	Na	Mg											• AI	Si	Р	Ś	CI	Ar
4	к	Ca	Sc	O●= Ti	• v	Cr	Mn	● Fe	• Co	• Ni	• Cu	Zn	O Ga	• Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	= Y	●= Zr	●= Nb	Мо	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	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac ~Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

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



Fig. 2-9. Ellingham diagram of nitrides for a  $N_2$  molecule.
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<sub>2</sub>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。

YB<sub>6</sub>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。YB<sub>6</sub>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 nanocapsule, (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<sub>2</sub>とArの混合ガス雰囲気下にて、各種粉末(Al/B、TiB<sub>2</sub>、VB<sub>2</sub>、Ga/B、YB<sub>6</sub>、YB<sub>6</sub>/Ni、NbB<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>、VB<sub>2</sub> 粉末からは、それぞれAlB<sub>10</sub>、TiB、V<sub>3</sub>B<sub>2</sub>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<sub>6</sub>とNbB<sub>2</sub>粉末では、BNナノチ ュープの形成を確認した。YB<sub>6</sub>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., Sience 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. B49 (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

YB<sub>6</sub> (4.0 g, 99.6 %) とNi (0.8 g, 99.9 %)の混合粉末またはYB<sub>6</sub>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<sup>-3</sup> Paまで真空引きを行った。 ArとN<sub>2</sub>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., Califrnia)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<sub>i</sub>*)とカイラリティー (*n*, *m*)には式(3-1)に示す関係がある。

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

式中の*a*<sub>B-N</sub>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:  $r = 5.9 \text{ nm}^{-1}$ 、球面収 差:  $C_s = 0.6 \text{ nm}$ 、フォーカス幅:  $\Delta = 8 \text{ nm}$ 、ビーム開き角度の半値:  $\alpha = 0.55 \text{ mrad}$ 、アン ダーフォーカス値:  $\Delta f = -10 \sim -90 \text{ nm}$ 、空間群 P1、等方性温度因子 0.02 nm<sup>2</sup> [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( $\Delta f_s = -41.2 \text{ nm}$ )の近傍で撮影した。YB<sub>6</sub>/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幅はそれぞれ~5 µm と 3~50 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。

YB<sub>6</sub>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}面の格子編は、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 ~ 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編 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 to z] = 0°、3°、5°、8°)。 回転していない状態([y to z] = 0°)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 to z] = 0°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 to z] = 0°の状態に戻る。Fig. 3-4(b) は、 [y to z] = 0 ~ 10°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 (df = -45 nm)。 前面と後面とで B と N の原子位置が重なるとき([y to z] = 0°、5°、10°)、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 to z] = 3°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シミュレーションのが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~-50 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 H R E M 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  $10^\circ$  in a step of  $1^\circ$ .



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 Scherezer 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 ovserved.



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. Jánossy, 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(~5eV)、(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<sub>2</sub> molecule.

しい。α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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、エリンガム図を描き、温度に対する標準ギブス 自由エネルギー変化(ΔG<sup>2</sup>)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<sub>4</sub>N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、Fe4N粉末(平均粒径 50µm)とB粉末(平均粒径 45µm)を出発材 料として用いた。Fe4N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(KBH4)とヘキサアンミンコバルト(III)塩化物([Co(NH3)6]Cl3)を出発材料として用いた。Fig. 4-3 に、[Co(NH3)6]Cl3の構造モデルを示す。[Co(NH3)6]Cl3では、Co<sup>3+</sup>を中心として、NH3基が8面体配位している。その外側にCI・イオンが3つ存在して構造を形成している。KBH4粉末と[Co(NH3)6]Cl3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。KBH4粉末が加水分解しやすいので、この操作はN2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、500~1000 °Cで2h、昇温速度6°C/min、降温速度3°C/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。これらを除去するために、蒸留水による30分間の超音波洗浄行った。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。



<image>

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



Fig. 4-3. Structure model of [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>.

合成した試料は、Cu-Ka 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<sub>4</sub>N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α-Feとh-BN の回折ピークを確認した。α-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<sub>4</sub>N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 Fe<sub>4</sub>N: 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。その長さと直径は、それぞれ約5~10  $\mu$ mと40 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Fe<sub>4</sub>N: 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Fe<sub>4</sub>N: 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Fe@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<sub>4</sub>N, which are (a) WR of Fe<sub>4</sub>N: B = 5: 5 annealed at 1000 °C for 1h, (b) WR of Fe<sub>4</sub>N: B = 5: 5 annealed at 1000 °C for 5h, and (c) WR of Fe<sub>4</sub>N: B = 9: 1 annealed at 1000 °C for 1h, respectively.

Composition of Fe <sub>4</sub> N: B	Annealing time at 1000 (°C)	$2\theta$	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

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



Fig. 4-5. (a) Low magnification image of the BN nanotubes with bamboo-structures. (b) BN nanocapsules encaging  $\alpha$ -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<sub>4</sub>N: B = 5: 5. (e, f) WR of Fe<sub>4</sub>N: B = 9: 1. Samples were annealed at 1000 °C for (a, b, e, f) 1h and (c, d) 5h.

Fig. 4-6 に、 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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。 $\alpha$ -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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の $M_s$ 値は、92 emu/gであ る。 $\alpha$ -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、プレッシャークッカー(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。

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

本研究では、Fe<sub>4</sub>N: 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<sub>4</sub>Nの 重量比が増えれば、合成される試料は高いM<sub>s</sub>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<sub>4</sub>NとB混合粉末(WR: Fe<sub>4</sub>N: B = 5: 5)の示差熱(DTA)測定結果を示す。Fe<sub>4</sub>N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<sub>4</sub>N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、 $\alpha$ -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<sub>4</sub>N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<sub>4</sub>N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 がある程度大きいと(> 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 Fe<sub>4</sub>N: B = 9: 1 annealed at 1000 °C for 1h with flowing 100 sccm N<sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> 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: ( $M_s$ \* -  $M_s$ )/ $M_s$  × 100 %.

Composition of	Annealing time at	$M_s*$	$H_c^*$	Degauss
Fe <sub>4</sub> N: B	1000 (°C)	(emu/g)	(Oe)	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<sub>4</sub>N and B (WR = 5: 5). The rates of temperature rising and flowing N<sub>2</sub> gas were 10 °C/min and 20 sccm, respectively.



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

Fig. 4-9 には、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>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  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  at (a) 700 °C, 2 h, 100 sccm of N<sub>2</sub> gas, (b) 1000 °C, 2 h, 100 sccm of N<sub>2</sub> gas, (c) 1000 °C, 2 h, 200 sccm of N<sub>2</sub> gas.

Temperature (°C)	Flow rate (sccm)	$2\theta$	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

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

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>6</sub>粉末を用いて、1000 °C、2h、100 sccm N<sub>2</sub> 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<sub>s</sub>*)と保持力(*H<sub>c</sub>*)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<sub>s</sub>*値は、700 °Cのものよりも値 が大きくなったが、*H<sub>c</sub>*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<sub>c</sub>*値が粒子径に依存して変化することおよび *M<sub>s</sub>*値と*H<sub>c</sub>*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<sub>c</sub>*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、KBH<sub>4</sub>と[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>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 KBH<sub>4</sub>: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> = 3: 1)。200 °C ~ 300 °C と 800 °C ~ 900 °Cの重量減少 は、それぞれNH<sub>3</sub>基の解離によるものとKCI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、KCI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。KBH<sub>4</sub>と[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>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、KBH<sub>4</sub>と[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>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(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>のみでの測定と、 KBH<sub>4</sub>とNH<sub>4</sub>Cl (Mol ratio of KBH<sub>4</sub>: NH<sub>4</sub>Cl = 1: 1)の反応についても測定を行った。[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> のみの測定データより、200 °C付近から[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>の分解が始まっていることが分かる。 W. Blitz、GL. Clark、W.W. Wendlandt、G.W. Wattらの研究成果より、 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>は各種中間 体([Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>等)を形成しながら、350 °CくらいまでにCoCl<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、 NH<sub>3</sub>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。

 $6[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow 6CoCl_2 + N_2 + 6NH_4Cl + 28NH_3$ 



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  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  with KBH<sub>4</sub> annealed at 1000 °C for 2 h with flowing 100 sccm N<sub>2</sub> 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 (°C)	Flow rate (sccm)	$M_s$ (emu/g)	$H_c(\text{Oe})$	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 °C ×12 h, humidity 100 %, 1 atm). Values of degauss coefficient were calculated according to the following equation: ( $M_s^* - M_s$ )/ $M_s \times 100$  %.

Temperature (°C)	Flow rate (sccm)	$M_s*(emu/g)$	$H_c^*(\text{Oe})$	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、KBH₄とNH₄Cl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 °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 °Cと 700 °Cで熱処 理した、Co@BNケージ物質のHREM像である。500 °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 °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。[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>のみの加熱では、CoCl<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>3</sub>に分解する。一方、KBH<sub>4</sub>が存在 する場合は、Fig. 4-12(b)に示したように、200 °C付近から[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>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 °C付近から開始する。また、KClの融点で ある 776 °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。

 $3KBH_4 + Co(NH_3)_6Cl_3$   $\rightarrow 3H_3B \cdot NH_3 + Co + 3KCl + 3NH_3\uparrow + 1.5H_2\uparrow$   $\rightarrow 3BN + Co + 3KCl + 3NH_3\uparrow + 10.5H_2\uparrow$   $\Delta H_r^\circ = -82 \text{ kcal}, \Delta G_r^\circ = -354 \text{ kcal (at 25 °C)}$   $\Delta H_r^\circ = 43 \text{ kcal}, \Delta G_r^\circ = -1331 \text{ kcal (at 1000 °C)}$ 

標準形成エンタルピー( $\Delta H_r$ )と標準形成ギブスエネルギー( $\Delta G_r$ )は、HSC Chemistry 4.0 (Outokumpu Research, Finland)を用いて計算した。 $\Delta G_r$ の値は、0 °C~1000 °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  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  and KBH<sub>4</sub>. The rates of temperature rising and flowing N<sub>2</sub> gas were 10 °C/min and 20 sccm, respectively. (b) DTA curves on the reaction of  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ , KBH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl. The rates of temperature rising and flowing N<sub>2</sub> gas were 5 °C/min and 20 sccm, respectively.



Fig. 4-13. HREM image of samples annealed at (a) 500  $^\circ$ C and (b) 700  $^\circ$ C for 2 h with flowing 100 sccm N<sub>2</sub> gas.



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

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ン ガム図より推測し、Fe4N粉末とB粉末の混合粉末を熱処理することにより、α-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<sub>3</sub>値とH<sub>c</sub>値はそれぞれ 174.9 emu/gと 19 Oeであった。また、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>とKBH<sub>4</sub>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<sub>3</sub>値とH<sub>c</sub>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. B49 (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<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, Ga/B, YB<sub>6</sub>, YB<sub>6</sub>/Ni, NbB<sub>2</sub>) 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 ナノチューブのカ 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

73

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、窒化物のエリンガム図より出発原料 を選択し、Fe4N粉末とB粉末の混合粉末を熱処理することにより、α-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、 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>とKBH4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、エリンガ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。





#### 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。C<sub>60</sub>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ー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 $B/Al$ , $TiB_2$ and $VB_2$
	Diamond and Related Materials, 11 (2002) 949-952.
	I. Narita and T. Oku
[2]	Synthesis of boron nitride nanotubes by using YB <sub>6</sub> powder
	Solid State Communications, 122 (2002) 465-468.
	<u>I. Narita</u> and T. Oku
[3]	Effects of catalytic metals for synthesis of BN fullerene nanomaterials
	Diamond and Related Materials, 12 (2003) 1146-1150.
	<u>I. Narita</u> and T. Oku
[4]	Synthesis of boron nitride nanotubes by using NbB <sub>2</sub> , YB <sub>6</sub> and YB <sub>6</sub> /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.* <u>I. Narita</u> and T. Oku

### 4章

- [7] Synthesis and structures of boron nitride nanocapsules encaging iron nanoparticles Journal of Electron Microscopy (2004) in review.
   <u>I. Narita</u>, 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

# <u>研究業績</u>

# 英文学術誌

[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 $H_2$ gas storage in $C_{60}$ and $B_{36}N_{36}$ 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 YB <sub>6</sub> 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 NbB <sub>2</sub> , YB <sub>6</sub> and YB <sub>6</sub> /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

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<sub>74</sub> 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<sub>36</sub>N<sub>36</sub> clusters

Diamond and Related Materials, 11 (2002) 940-944.

T. Oku, M. Kuno and I. Narita

[15] Calculation of H<sub>2</sub> 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<sub>24</sub>N<sub>24</sub> 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 <u>I. Narita</u>
- [19] Formation and structures of B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> and Y@B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> clusters studied by high-resolution electron microscopy and mass spectrometry

Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65 (2004) 369-372.

T. Oku, <u>I. Narita</u> and A. Nishiwaki

[20] Formation, atomic structural optimization and electronic structures of tetrahedral carbon onion

*Diamond and Related Materials, 13 (2004)1337-1441.* T. Oku, <u>I. Narita</u> 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 B<sub>28</sub>N<sub>28</sub> studied by mass spectrometry and molecular orbital calculation

*Solid State Communications, 130 (2004)171-173.* T. Oku, A. Nishiwaki and <u>I. Narita</u>

## 解説

- [1] @BN ナノ錬金術 未来磁性材料の開発に向けて -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 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, <u>成田一人</u>, 菅沼 克昭

[3] 超高圧電子顕微鏡による新規 4 面体・楕円体カーボンオ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,<u>成田一人</u>,北原秀彦, 菅沼克昭, 平賀賢二, 青柳英二

- [4] カーボンの世界 玉ねぎができた カーボンオ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 クラスターと BN ナノチューブの構造 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,<u>成田一人</u>,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] H<sub>2</sub> gas storage calculation in C<sub>60</sub> 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] H<sub>2</sub> gas storage calculation in C<sub>60</sub> 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 H<sub>2</sub> gas storage in C<sub>60</sub>
 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 H<sub>2</sub> gas storage in C<sub>60</sub> and B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> 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, TiB<sub>2</sub> and VB<sub>2</sub>

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. <u>I. Narita</u> and T. Oku

# [9] Formation and HREM observation of BN nanocapsules produced from B/Al, TiB<sub>2</sub> and VB<sub>2</sub>

*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 NbB<sub>2</sub>, YB<sub>6</sub> and YB<sub>6</sub>/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).
<u>I. Narita</u> 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)* <u>I. Narita</u> 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

- BCN ナノ構造() 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.
   <u>成田 一人</u>, 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.

<u>成田 一人</u>, 奥 健夫, 菅沼 克昭

[4] Synthesis and analysis of BN fullerene nanomaterials
 *IMR Workshop (November 18, 2002 Tohoku Univ.)* <u>I. Narita</u> 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