

グラファイトへの B, N ドーピングによるフラレンライク構造の形成

下山 巖,^A Uddin Md. Nizam,^B 馬場祐治,^A 関口哲弘,^A 永野正光^C

(日本原子力研究開発機構,^A Shahjalal Univ. of Sci. and Technol.^B, 佐賀大学^C)

半金属であるグラファイトと絶縁体である六方晶窒化ホウ素(*h*-BN)の中間の組成を持つB-C-Nハイブリッド材料は組成と構造に依存して半導体的な性質をとる。近年、炭素電極にBとNをドーピングすることで触媒機能が向上することが報告され、この材料の新たな応用として注目を集めているが、構造に不明な点が多いため触媒活性のメカニズムに関してはまだ明らかにされていない。そこで我々はNEXAFSの偏光依存性を用い、局所構造に関する分析を行った。ボラジン(B₃N₃H₆)のイオン化により得られるフラグメントイオンを加速して高配向グラファイトに打ち込むことでB, N ドーピングを行い、フルエンスを変えながら組成を制御した。得られた試料のB及びNK端NEXAFSスペクトルの偏光依存性を全電子収量法で調べたところ、高温で合成した試料のスペクトルはグラファイト的な偏光依存性を示し、さらにピーク中に異なる大きさの偏光依存性を示す複数の成分が観測されることがわかった。最も大きな偏光依存性を示す成分は平面的な立体配置の*h*-BNのピークに帰属されることからB, Nドーピングにより形成されたB-C-N薄膜中に歪んだ平面構造を持つ局所構造が形成されたと考えられる。この構造の起源を明らかにするため、6員環だけからなる平面構造の炭素クラスターと5員環を含む曲面構造の炭素クラスターの生成熱を比較し、B, N置換によりその差がどのように変化するかを調べた。その結果、B, Nドーピングにより両クラスターの生成熱の差は小さくなり、曲面構造クラスターが形成されやすくなることが示唆された。置換されたB及びNサイトで5員環形成が誘起された場合、軌道ベクトルの向きが揃わないため、偏光依存性の低下を招く。よって我々はNEXAFSにより存在が示された歪んだ平面構造が5員環と6員環からなる”フラレンライク”構造に起因すると考えている。発表ではDV-X法により計算したBCNクラスターの部分状態密度とNEXAFSスペクトルとの関連についても考察を行う。

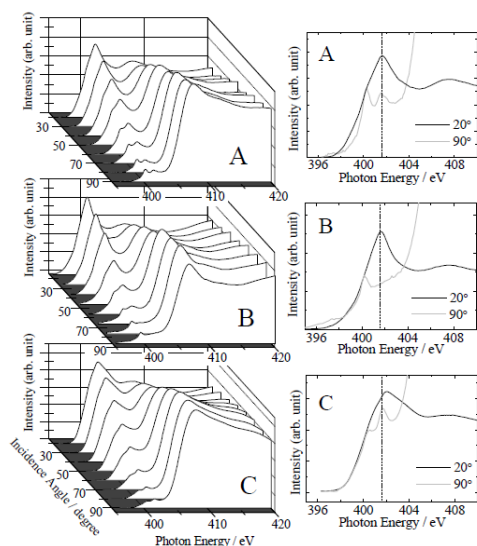


図 1. B, N ドーピングを行ったグラファイトの NK 端 NEXAFS スペクトルの偏光依存性。左に X 線入射角の異なるスペクトルの 3 次元プロットを、右に 20° と 90° の入射角でのスペクトルの比較を示す。A, B, C は組成の異なる試料に対応する。

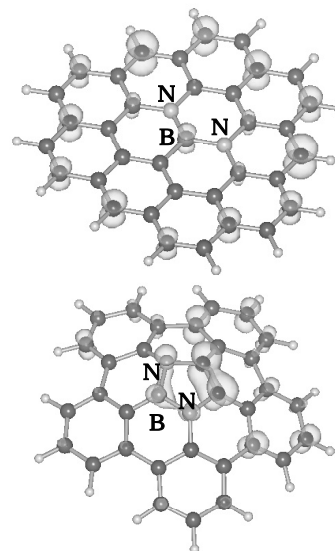


図 2. グラファイト構造(上)とフラレンライク構造(下)の一例。下の構造では軌道ベクトルの乱れが生じるため偏光依存性の低下が生じる。