BN ナノチューブ・ナノシートの創製と機能発現

板東義雄・Chunyi ZHI・Dmitri GOLBERG

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 ☎ 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

(2012 年 7 月 11 日受付; 2012 年 8 月 21 日掲載決定)

Synthesis and Property of BN Nanotubes and Nanosheets

Yoshio BANDO, Chunyi ZHI and Dmitri GOLBERG

International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS),
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

(Received July 11, 2012; Accepted August 21, 2012)

The hexagonal form of boron nitride (h-BN) is analogous to graphite with a layered structure. BN nanotube is one of the most important non-carbon nanotubes. Compared to the carbon nanotube, BN nanotube shows an electrically insulator, having a high chemical stability, excellent mechanical properties, and a high thermal conductivity. In this review, we report novel synthesis of BN nanotubes and nanosheets for high purity and high yield growth. We will also introduce in-situ TEM observations on mechanical and electrical properties measurements from individual BN nanotube and nanosheet. The polymeric composites containing BN nanotubes will be demonstrated for improvement of the insulating high thermal conductivity.

KEYWORDS : boron nitride, nanotube, nanosheet, synthesis, property

1. はじめに

窒化ホウ素 (BN) はカーボンと類似の原子構造を持つ。sp³ 結合を有するダイヤモンドに対して立方晶 BN (cubic-BN) が、sp² 結合を有するグラファイトに対して六方晶 BN (hexagonal-BN) が存在する。六方晶 BN はカーボンナノチューブと同様の環状構造をとり、BN ナノチューブとして良く知られている。また、グラフェンと同様に、単層の BN 層も創製することが可能であることが最近報告されている^{1,2)}。

このように、BN はカーボンときわめて類似の構造を持つが、その特性が大きく異なる。たとえば、BN ナノチューブはカーボンナノチューブに比べて、化学的により安定で、耐酸化性や耐熱性において優れている。また、大きなバンドギャップ (約 5.5 eV) を持つ半導体で、電気を通さない絶縁体でもある。熱伝導率や機械的な強度はカーボンナノチューブにほぼ匹敵する値を示す

と考えられている。

カーボンナノチューブは飯島の発見以来³⁾、大量合成法が確立され、燃料電池、電界放射材、エレクトロニクス等への応用が急速に進展している。一方、BN ナノチューブはその合成が難しく、大量合成法が確立されるに至っていない。

我々のグループは BN ナノチューブの高純度合成法の開発とその特性の解明の研究を進めている⁴⁻⁶⁾。最近では、BN ナノチューブとポリマーとのコンポジット化の開発を行い、超軽量素材や絶縁性放熱材料等への応用を目指している^{7,8)}。本稿では、BN ナノチューブやナノシートの合成法の開発や電子顕微鏡内での電気特性や機械特性のその場観察などの研究成果を報告する。

2. 新規な合成法

2.1 置換反応法と BN, BCN ナノチューブの創製

カーボンナノチューブを出発原料とし、これに酸化ホウ素 (B₂O₃) を加え、窒素ガス中で約 1300°C で反応させる。出発原料であるカーボンナノチューブの形態をほ

ば保ったままで、組成がCからBNまたはBCNに変換できることから、我々はこの化学反応を置換反応 (substitution reaction method) と命名した⁹⁾。すなわち、下記の化学反応を利用する。

生成したナノチューブの直径は約10~50 nmで、出発原料のカーボンナノチューブの直径とほとんど変化していない。

さて、この化学反応では純粋なBN組成を持つナノチューブの生成の割合は全体の約20%程度で、残りの大半のナノチューブはB-C-Nの3元素組成から成っている。Fig. 1は生成したB-C-Nナノチューブの電子エネルギー損失分光スペクトル Fig. 1 (a) とそのB, C, Nの各元素のK殻のロスピークからのエネルギーフィルター像である。(b)の炭素のエネルギーフィルター像において、白く光って見えるチューブ壁の直径は約10 nmである。一方、Fig. 1 (c)のホウ素、Fig. 1 (d)の窒素のエネルギーフィルター像に見られるチューブ直径はともに約13 nmとカーボンのそれよりも大きい。この観察事実はB-C-N組成から成るナノチューブは均一な組

Fig. 1. Electron energy loss spectrum (EELS) (a) and corresponding energy filtered images of B-C-N nanotubes, observed from B (boron) (b), C (carbon) (c) and N (nitrogen) (d) under an energy filtered 300 kV TEM.

成分分布をしているのではなく、C層とBN層に相分離している。すなわち、B-C-Nナノチューブの内側領域がC層で、外側領域がBN層から成り、2層のサンドイッチ構造からなるコアシェル型の構造を持つ¹⁰⁾。これは、CからBNへの置換反応が十分に進まず、ナノチューブの内壁領域は出発原料のカーボンが未反応物として残ったためと考えられる。

2.2 カーボンフリーなCVD法と高純度BNナノチューブの創製

上記の置換反応は簡便にBNナノチューブを合成できる利点はあるが、高純度のBNナノチューブを創製することが難しい。そこで、出発原料にカーボンを用いない新規な合成法を探索し、B-C-N組成のナノチューブを含まない高純度のBNナノチューブの合成法 (カーボンフリーCVD法) を開発することに成功した¹¹⁾。

Fig. 2に示すように、ホウ素 (B) と酸化マグネシウム (MgO) の微粒子を高温で反応させると、中間生成物として B_2O_3 (気体) が生成する。これにアンモニア (NH_3) ガスを高温で反応させる。生成物は金属Mgの微粒子を含んでいるが、再加熱の処理を行うと、直径20~50 nmのBNナノチューブを合成することができる (Fig. 3 (a), Fig. 3 (b))。EELS スペクトルに見られるように (Fig. 3 (c)), 炭素やMgなどの不純物を全く含まない高純度のBNナノチューブが生成する。カーボンフリーCVD法は実験室レベルで1時間に数百ミリグラムの高純度なBNナノチューブを比較的大量に合成できる特徴を有している。

最近、BNナノチューブの直径を小さくするために、MgO以外の新規なプリカーサーを見いだした¹²⁾。Fig. 4は Li_2O とBをプリカーサーとして、Fig. 2と同様の反応を用いて生成したBNナノチューブの口径分布 Fig. 4 (a) とその4層から成るBNナノチューブの格子像 Fig. 4 (b) である。チューブ直径は3~12 nmに分布するが、平均直径は約6 nmとFig. 2の合成法に比べてきわめて細いことがわかる。

2.3 Chemical Blowing法とBNナノシートの創製

BNはグラファイトのように剥離してナノシートを創

Fig. 2. Carbon free CVD method for synthesis of high purity BN nanotubes.

Fig. 3. SEM (a), TEM images (b) and the corresponding EELS spectra (c), obtained from high purity BN nanotubes prepared by the carbon free CVD method.

製することは困難である。これは、グラファイトと異なり、BNの層間がファンデルワールス結合だけでなく、イオン結合性を有しているためと考えられている。数ミクロンから成るBN粒子を強い極性溶媒であるDMF (dimethylformamide) 中で遠心分離機で搅拌・剥離すると、数ナノメートル厚さのBNのナノシートを作製することはできるが、きわめて少量しか合成できない¹³⁾。

そこで、我々はChemical Blowingと命名した新しいBNナノシートの合成法を探索し、その合成法の開発に成功した^{14, 15)}。アンモニア・ボラン (H_3BNH_3) を出発原料とし、これを110°Cから400°Cで加熱するとB-N-H組成から成るポリマーが中間生成物 (ポリアミノボレート, $(\text{H}_2\text{BNH}_2)_n$ やポリイミノボラン, $(\text{HBNH})_n$) として生成する。その際に発生する水素ガスにより、ポリマーの中間生成物は丁度、風船 (バブル) のように膨らんで形成される。このバブルを1200°C以上の高温で窒素ガス中で再加熱すると、B-N-Hポリマーは窒化反応を起こし、BN組成から成るナノシートが生成する (Fig. 5)。生成したBNナノシートは砂丘状の形状をし (Fig. 6 (a)) はそのSEM写真)、そのAFM像を見ると (Fig. 6 (b)), ナノシートの厚さは約2 nmである。また、格子像の観察から生成したBNナノシートはアモルファスではなく、多結晶体であることが確認されている。

2.4 プラズマエッチング法とBNグラフェンの創製

Chemical Blowingは簡便で収率よく大量のBNナノシートを創製できる特徴があるが、その厚さが数ナノメートルと、単層または数層から成るBNシートを作成するのは困難である。我々は、単層のBNナノシートを創製する方法として、BNナノチューブをプラズマエッチン

Fig. 4. Statistic distribution of a diameter of thin BN nanotubes (a) and TEM image of 4 walled BN nanotube (b).

Fig. 5. Synthesis routes for BN nanosheets using a chemical blowing method.

グ法で剥離する方法を開発した¹⁵⁾。Fig. 7はその作成プロセスの模式図である。BNナノチューブをポリマーに包含させ、これに上部からアルゴンイオンを照射すると、BNナノチューブのチューブ壁が徐々に剥離されてゆき、単層あるいは数層から成るナノリボン状のBNナノシートを創製することができる。グラフェンに対比して、我々は単層のBNナノリボンを「BNグラフェン」あるいは「白いグラフェン」 (White Graphene) と命名した¹⁵⁾。Fig. 8 (a) は単層のBNナノリボンのAFM像である。Fig. 8 (b) に示されるように、単層のBNの厚

さは0.5~0.9 nmであった。AFMによる観察から、プラズマ照射条件により層厚みが変化し、最適な照射条件では単層のBNグラフェンが作製できることが明らかとなった。また、TEMによる原子構造の観察を行うと、BNグラフェンの表面エッジはジグザグ型の原子配列をとり、内部には3角形状の格子欠陥が多数観察された¹⁶⁾。一方、第一原理による電子構造の計算から、このような特異な構造を持つBNグラフェンはp型の半導体を示すことが示された¹⁵⁾。

Fig. 7. Creation of BN nanoribbon (BN graphene) by a plasma etching. BN nanotube embedded in a polymer was exposed and Ar plasma etching was implemented to unzip, unwrap and exfoliate the tube walls.

3. 特性評価

3.1 TEM-STMによるBNナノチューブ等の電気特性評価

TEM-STMホルダーを用いて、BNナノチューブ単体の弾性変形による電気特性の変化のその場測定を行った¹⁷⁾。**Fig. 9**はBNナノチューブの応力印加による曲げ変形 **Fig. 9 (a)** と変形に対応したI-V曲線 **Fig. 9 (b)** である。応力を加えるとBNナノチューブは弓状に大きく変形し、また応力を取り去ると元の状態に戻る（可逆的な変化を示す）。変形前の状態1のI-V曲線では、BNナノチューブは絶縁体であり、電流をほとんど流さない。しかし、応力を加え変形量が増大するほどに、電気をより流すようになる。最も大きく変形した状態でのI-V曲線はS字型を示し、BNナノチューブが絶縁体（約2ギガオーム）から半導体（約260メガオーム）に特性を変化させたことがわかる。この実験事実は弾性変形によりBNナノチューブの電子構造が大きく変化し、その結果絶縁体から半導体に性質が変化したためである。

Fig. 6. SEM (a), AFM (b) and corresponding lattice image (c) of BN nanosheets prepared by the chemical blowing method.

Fig. 8. AFM image of a monolayer BN nanoribbon (a) and the corresponding thickness height profile of the nanoribbon (b). The thinnest height marked by arrows in (a) and (b) is 0.5 nm.

Fig. 9. Bending of individual nanotube squeezed between two approaching gold contacts inside the piezo-driven TEM-STM holder (a) and corresponding I-V curves (b) recorded during stages of deformation of BN nanotubes.

Fig. 10. Tensile testing of individual BN nanotube (BNNT) inside a TEM-AFM holder (a) and corresponding stress-strain curves (b) obtained BN nanotube tension until it breaks.

3.2 TEM-AFM による BN ナノチューブの強度測定

TEM-AFM ホルダーを用いて、BN ナノチューブ単体の強度測定を行った^{18, 19)}。測定に供した BN ナノチューブは多層（直径 20～50 nm）で長さは数ミクロンである。ナノチューブを TEM-AFM 試料ホルダーに強固に固定するために、ロウの液滴を電子ビームで集束させるという独自の方法を考案した¹⁹⁾。**Fig. 10** は上記の方法で固定した BN ナノチューブ **Fig. 10 (a)** と対応した応力-歪曲線である (**Fig. 10 (b)**)。14 本の BN ナノチューブの応力-歪曲線の測定から、BN ナノチューブの引っ張り強度とヤング率が求められた。引っ張り強度はチューブ径や長さに依存するが、最大で約 33 GPa の値を示した。この値は高強度鋼（約 2 GPa）よりも約 10 倍大きい値を示す。一方、ヤング率もまた約 900 GPa という大きな値を示した。この値はダイヤモンドのヤング率（約 1000 GPa）に匹敵する値である。また、BN ナノチューブは破断しにくく、最大で 4500 ナニュートン (nN) という大きな外部荷重にも耐えることが明らかに

Fig. 11. I-V curves obtained for BN nanotubes and BN graphene observed under a TEM-STM holder.

なった。この値は、カーボンナノチューブの最大外部荷重の約 5 倍大きな値である¹⁸⁾。

3.3 BN グラフェンの特性評価

Fig. 11 (a) は **Fig. 7** で作成した BN ナノリボン TEM-STM ホルダーにセットした TEM 像である。

その I-V 曲線 (**Fig. 11 (b)**) の測定から、9 V の印加電圧で約 1.5～2 マイクロアンペアの電流値が観測された。図中是对比のために BN ナノチューブの I-V 曲線も示されており、その電気抵抗値は約 10 ギガオームで電流値はほとんど観測されていない。一方、BN グラフェンは同電圧の条件下では BN ナノチューブに比べて、約 4 ケタ程度の大きな電流の増加が見られる。また、約 20 V にまで電圧を印加拡大すると、ジュール加熱効果が生じ、BN グラフェンが破壊する現象が観測された。このように、BN グラフェンは半導体の性質を示すことが明らかになった。I-V 曲線から、BN グラフェンの電気伝導度が $\sim 104 \text{ S/m}$ 、キャリア移動度は $58.8 \text{ cm}^2/\text{V}$ が求められた。BN グラフェンのキャリア移動度は BN 系のナノ物質の中で一番大きな値を示す¹⁶⁾。

Fig. 12. Fabrication of polymer composites embedded high fraction of BN nanotubes by using a filtering/absorption method.

Table 1. Remarkably improved thermal conductivities for 4 kinds of polymer composites (PVB, PS, PMMA, PEVA). As compared to pure polymers, the thermal conductivities of the polymer composites increased remarkably.

Thermal conductivity	Pure polymer (W/mK)	Polymer-BNNTs composites (W/mK)	Improvement (multiple)
PVB	0.24 ± 0.03	1.81 ± 0.08	7.5
PS	0.18 ± 0.01	3.61 ± 0.21	20.1
PMMA	0.15 ± 0.03	3.16 ± 0.26	20.1
PEVA	0.17 ± 0.04	2.50 ± 0.05	14.7

PVB : polyvinyl butyral

PS : polystyrene

PMMA : polymethyl methacrylate

PEVA : polyethylene vinyl alcohol

3.4 BN ナノチューブを用いたポリマーコンポジット膜の創製と熱伝導特性

Fig. 12 は高含有の BN ナノチューブをポリマー中に分散させる新規なポリマーナノコンポジット合成法 (filtering/absorption 法) である¹⁹⁾。エタノール溶液中で BN ナノチューブを分散させた後に、テフロンフィルター膜で BN ナノチューブを分離し、真空中で乾燥させる。その後、4 種類のポリマー溶液中に約 1 週間浸漬させる。次いで乾燥させ、約 20 MPa の圧力でホットプレスし、厚さ数ミリのポリマーコンポジット膜が創製できる。BN ナノチューブの含有量は約 18~37 wt% であった。**Table 1** は 4 種類のポリマーコンポジット膜の熱伝導特性の測定値を示す。ポリマー単体の熱伝導率と比べて、BN ナノチューブとのコンポジット膜の熱伝導率は大幅に向上する。たとえば、PS (ポリスチレン) や PMMA (ポリメタクリル酸メチル) の熱伝導率は約 0.15~0.18 W/mK から約 3.16~3.61 W/mK へと約 20 倍の増大を示した。一方、BN ナノチューブの添加により、コンポジット膜の絶縁性特性や機械的な強度の低下は起こらないことも確認されている²⁰⁾

4. ま と め

BN ナノチューブやナノシートなどのナノスケール物

質はカーボンナノチューブやグラフェンに見られない優れた特性を有する。しかし、本稿で指摘したように、キログラムレベルでの大量合成にはまだ程遠いのが現状である。大量合成法が確立されれば、その優れた絶縁性、軽量・高強度特性、熱伝導性、生体親和性などの利点を活かした様々な応用展開が期待できる。特に、省エネルギーの観点から、ポリマー、セラミックス、金属等とのナノコンポジット膜は高強度・超軽量素材や絶縁性放熱基板、潤滑剤などとして将来の実用化が大いに期待される。

文 献

- 1) W. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe and T. Taniguchi : Appl. Lett. **93**, 223 (2008).
- 2) L. Song, L. Ci, P. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. Kvashnin, D. Kvashnin, J. Lou, B. Yakobson and P. Ajayan : Nano Lett. **10**, 3209 (2010).
- 3) S. Iijima : Nature **354**, 56 (1991).
- 4) 板東義雄 : 炭素 **206**, 14 (2003).
- 5) D. Golberg, Y. Bando, C. Tang and C. Zhi : Adv. Mater. **19**, 2413 (2007).
- 6) C. Zhi, Y. Bando, C. Tang and D. Golberg : Mater. Sci. Eng. R. **70**, 92 (2010).
- 7) T. Terao, C. Zhi, Y. Bando, M. Mitome, C. Tang and D. Golberg : J. Phys. Chem. **C114**, 4340 (2010).
- 8) C. Zhi, Y. Bando and D. Golberg : Adv. Mater. **19**, 2413 (2009).
- 9) W. Han, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato : Appl. Phys. Lett. **69**, 2045 (1998).
- 10) D. Golberg, P. Dorozhkin, Y. Bando and Z. Dong : MRS Bull. **29**, 38 (2004).
- 11) C. Tang, Y. Bando and T. Sato : Chem Commun. **12**, 1290 (2002).
- 12) Y. Huang, Y. Lin, C. Tang, Y. Bando, C. Zhi and D. Golberg : Nanotechnology **22**, 145602 (2011).
- 13) C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara and D. Golberg : Adv. Mater. **21**, 2889 (2009).
- 14) X. Wang, C. Zhi, L. Li, H. Zeng, C. Li, M. Mitome D. Golberg and Y. Bando : Adv. Mater. **23**, 4072 (2011).
- 15) X. Wang, A. Pakdel, C. Zhi, K. Watanabe, T. Sekiguchi, D. Golberg and Y. Bando : J. Phys. : Condens. Mater. **24**, 314205 (2012).
- 16) H. Zeng, C. Zhi, Y. Bando, Z. Zhang, X. Wei, W. Guo, Y. Bando and D. Golberg : Nano Lett. **10**, 5049 (2010).
- 17) X. Bai, D. Golberg, Y. Bando, C. Zhi, C. Tang, M. Mitome and K. Kurashima : Nano Lett. **7**, 632 (2007).
- 18) D. Golberg, P. Costa, O. Lourie, M. Mitome, X. Bai, K. Kurashima, C. Tang and Y. Bando : Nano Lett. **7**, 2146 (2007).
- 19) X. Wei, M. Wang, Y. Bando and D. Golberg : Adv. Mater. **22**, 4895 (2010).
- 20) C. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. Tang, H. Kuwahara and D. Golberg : Adv. Funct. Mater. **19**, 1857 (2009).