

n-ノニルアミン/PbI₂複合材料の組成比とエネルギーギャップの関係

和田, 龍

九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻 : 修士課程

栗焼, 久夫

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

<https://doi.org/10.15017/1525447>

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 7 (1), pp. 65-68, 2002-03-26. 九州大学大学院システム情報科学研究院

バージョン :

権利関係 :

n -ノニルアミン/PbI₂ 複合材料の組成比とエネルギーギャップの関係

和田 龍*・栗焼久夫**

Relation between Composition Ratio and Energy Gap of n -Nonylamine/PbI₂ Composite Materials

Ryo WADA and Hisao KURIYAKI

(Received December 14, 2001)

Abstract: By n -nonylamine (NA) intercalation into PbI₂, NA/PbI₂ composite materials were synthesized with the molar ratio, n , of NA for PbI₂ of 0~4. The energy gap was found to change from 2.43eV to 3.20eV by NA intercalation from the transmittance spectra. In particular, it increased rapidly at $n = 0 \sim 1$. It was also found from the X-ray diffraction measurement that NA's in the van der Waals gaps formed 2-layers for $n \geq 1$, and lay tilted at angles of 53.8° or 30.1° to the c -axis direction. The increase in the energy gap is thus supposed to be caused by the increase of the volume ratio of the 2-layers for the 0-layer.

Keywords: Intercalation, Layer, PbI₂, n -Nonylamine, Transmittance

1. はじめに

雲母やグラファイトなどの層状物質はその層間（ファンデルワールスギャップ）に他種の原子・分子・イオン等を吸蔵することがある。このような現象はインターカレーションとして知られている。また、層状物質のことをホスト、挿入する物質のことをゲスト、反応生成物を層間化合物と呼び、この現象を利用した機能材料の合成が研究されている。

近年、急速に普及したりリチウムイオン二次電池は、正極のコバルト酸リチウムと負極のグラファイトへのLiイオンのインターカレーションが基本動作原理となっている¹⁾。また酸素分子のインターカレーション量に応じて層状物質CuFeTe₂の抵抗率が変化する現象を利用した酸素ガスセンサーの開発²⁾、およびインターカレーションを利用した湿式太陽電池の研究³⁾などが行われている。

ホストに用いられる物質としては遷移金属ジカルコゲナイドやグラファイトなどが古くから研究されてきたが、近年、PbI₂への有機分子のインターカレーションも研究がなされてきている。PbI₂の結晶構造は六方晶系で、格子定数は $a = 4.555 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.977 \text{ \AA}$ である。PbがIに挟まれた単位層を有し、ファンデルワールスギャップを介して積層した構造を持つ。またエネルギーギャップが約 2.4eV と可視光域にあることから橙色を呈する。PbI₂へ有機分子をインターカレーションして得た層間化合物（有機分子/PbI₂）における初期の光学的研究として

は、-NH₂基を持つアニリン、アルキルアミン（ n -ノニルアミン、 n -デシルアミン）などをゲストに用いて反射光スペクトル測定を行なった報告が挙げられる⁴⁾。A.M.Ghorayebらは、透過光スペクトル測定から、PbI₂へのヒドラジン（N₂H₄）のインターカレーションにより吸収端が短波長側にシフトすることを報告している⁵⁾。またV.Mehrotraらはアニリン/PbI₂において、X線構造解析及び透過光スペクトル測定から、吸収端が短波長側にシフトしエネルギーギャップが増大することについての理論的考察を行なった⁶⁾。さらに、R.F.Warrenらはラマン分光、FT-IR測定により、PbI₂にアンモニア、アルキルアミンがインターカレーションしたときの層間でのゲスト分子の配向状況などを報告している⁷⁾。

本論文では、 n -ノニルアミン（CH₃(CH₂)₈NH₂；以下NA）のPbI₂へのインターカレーションを利用して、NAとPbI₂のモル比を変えたNA/PbI₂複合材料を合成し、X線回折測定と透過光スペクトル測定を行なった。さらに、NA/PbI₂複合材料の組成比とエネルギーギャップの関係について検討した。

2. 実 験

任意のモル比でPbI₂粉末（99.9%）をNA溶液（98%）に浸漬することでインターカレーションが進行することを利用してNA/PbI₂複合材料を合成した。PbI₂粉末は橙色であるが、得られたNA/PbI₂複合材料は黄色であった。合成したNA/PbI₂複合材料をガラス基板へ塗布し（厚さ数10 μm ）、可視光付近（波長 $\lambda = 300 \sim 600 \text{ nm}$ ）での透過光スペクトル測定、及びX線回折測定を行なった。

透過光スペクトル測定的光源にはXeランプ（500W）

平成 13 年 12 月 14 日受付

* 電子デバイス工学専攻修士課程

** 電子デバイス工学部門

を用い、透過光を回折格子分光器（光研工業，SG-80）を用いて単色化し、これをSiフォトダイオード（浜松ホトニクス，S1336-44BQ）で測定した。波長 λ における透過率 $T(\lambda)$ は、 $T(\lambda) = I_0 / I_1 \times 100(\%)$ によって求めた。ここで、 I_0 はガラス基板の透過光によるSiフォトダイオードの出力電流、 I_1 は複合材料膜の透過光による出力電流である。X線回折測定は、粉末X線回折装置（SHIMAZU XRD XD-D1，線源：Cu）を用いた。測定は、複合材料をガラス基板上に成膜したままの状態で行なった。

3. 実験結果及び考察

原料のモル比 $n = n_{NA} / n_{PbI_2}$ (n_{NA} ；NAのモル数， n_{PbI_2} ； PbI_2 のモル数) を0から4.0まで変えて合成したNA/ PbI_2 複合材料の透過光スペクトルをFig.1に示す。

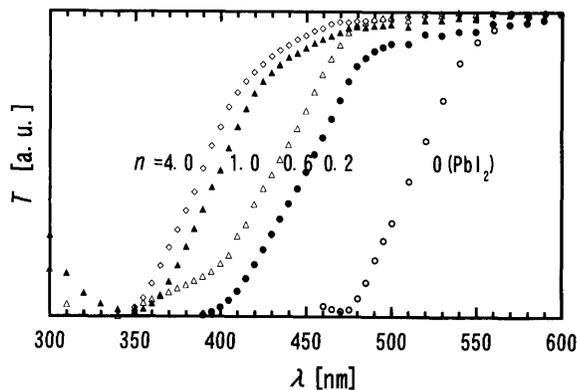


Fig.1 Transmittance spectra of NA/ PbI_2 with $n = 0, 0.2, 0.6, 1.0, 4.0$.

まず、モル比 $n = 0$ (PbI_2) では $\lambda = 480\text{nm}$ 付近で透過率 $T(\lambda)$ が急激に増大し、 $\lambda = 550\text{nm}$ 付近で飽和している。 PbI_2 は今回の測定範囲 ($\lambda = 300 \sim 600\text{nm}$) では反射率が一定の値をもつことが知られている⁸⁾。従ってこの透過率が急激に増加している波長域は PbI_2 の吸収端に対応している。この吸収端は $n = 0$ では $\lambda = 500\text{nm}$ 付近にあるが、NAがインターカレーションすると短波長側にシフトしている。また、 n が大きいほど吸収端はより短波長側に現れており、 $n = 4.0$ では波長 $\lambda = 360\text{nm}$ 付近に現れ、このとき複合材料の色は橙色 (PbI_2) から黄色へと変化している。

この吸収端の傾きよりエネルギーギャップ E_g を、

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{max}} \quad (1)$$

によって求めた。ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 λ_{max} は T を λ で微分した曲線が最大値をとるときの波長である。この式より求めた E_g の n に対する変化を Fig.2 に

示す。 $n = 0$ (PbI_2) での E_g は 2.43eV であるが、 $n = 0 \sim 1$ で E_g は急激に増大し、それ以降 n が 4.0 まで増大しても $E_g = 3.20\text{eV}$ とほぼ一定の値を示している。このようにNAインターカレーションによって E_g は 2.43eV から 3.20eV に大きく増大することがわかる。

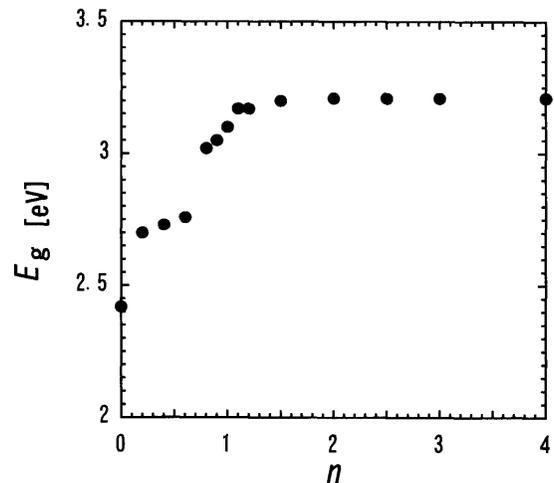


Fig.2 Molar ratio dependence of energy gap of NA/ PbI_2 .

そこで n による E_g の変化の原因を調べるためにX線構造解析を行なった。 $n = 0, 1, 2, 4$ のNA/ PbI_2 複合材料におけるX線回折測定の結果をFig.3に示す。いずれの複合材料も(00 l)回折ピークのみが出現している。このことから高 c 軸配向な膜であることがわかる。 $n = 1.0$ の複合材料膜ではNAがインターカレーションすると PbI_2 の回折ピークが小さくなり、新しい(00 l)回折ピーク (図中の \blacktriangle , \triangle) が出現していることがわかる。さらに $n = 2.0$ では PbI_2 の回折ピークは消失し、 $n = 4.0$ では高角度側まで新しい回折ピークが出現している。

これらの回折ピークから求めた格子定数 c と n との関係を図4に示す。 $n = 0$ である PbI_2 の c は 6.98 \AA であったが、 $n = 2.0, 4.0$ の複合材料の c は 24.5 \AA (\blacktriangle)、 32.6 \AA (\triangle) と大きく、また2つの c を持っている。これは層間にNAがインターカレーションしたことによる。

ここで複合材料の格子定数 c から PbI_2 の c (6.98 \AA) を差し引いた値 Δd は2つのNA分子 (NAの分子長 $L = 14.8 \text{ \AA}$) が直列に並んだ長さより短い。このことから層間でNA2分子が直列に並んで PbI_2 の c 軸に対して傾いた状態でインターカレーションしていると考えられる。 PbI_2 の c 軸に対する傾き θ は

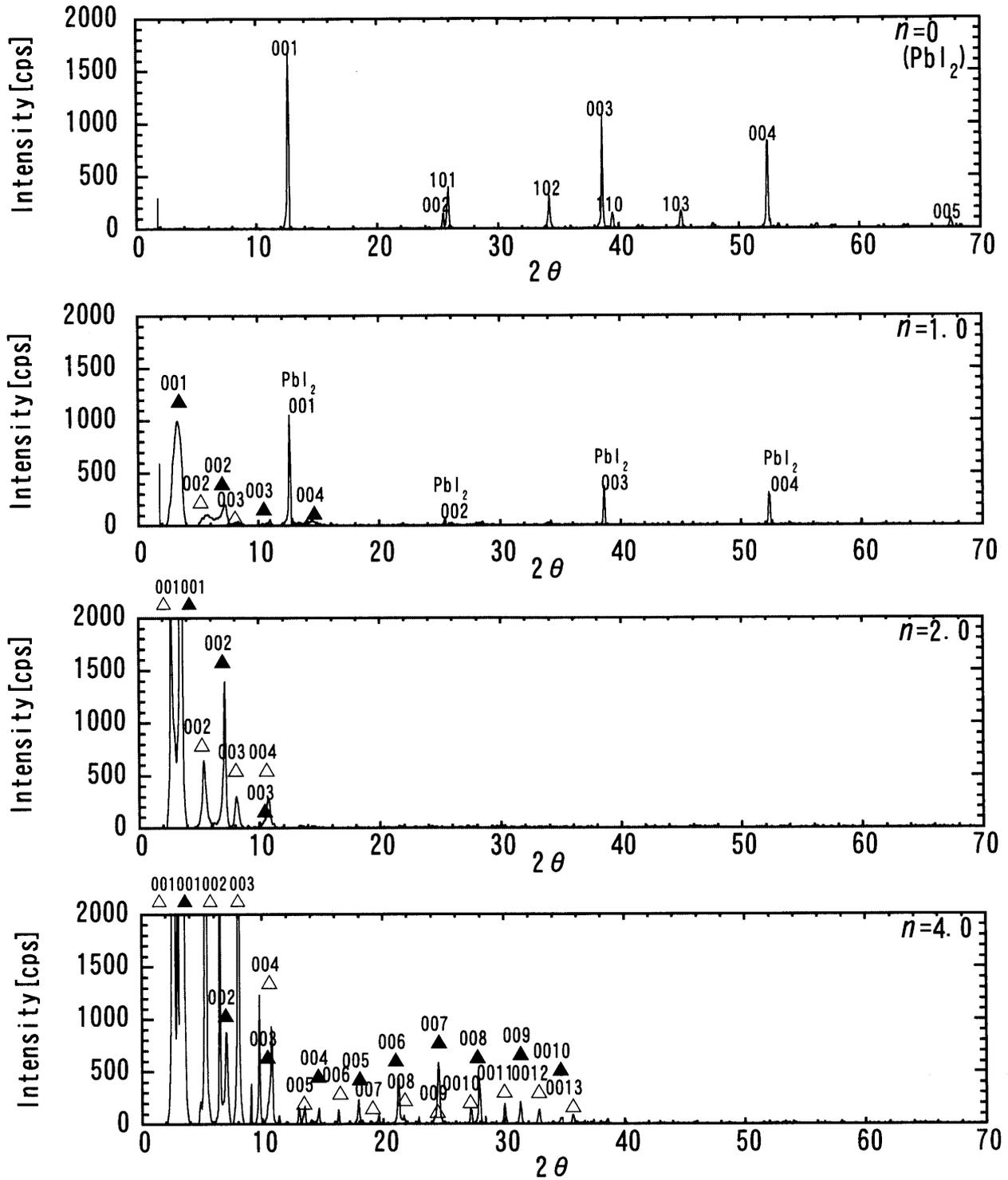


Fig.3 X-ray diffraction patterns of NA/PbI₂ with *n* = 0, 1.0, 2.0, 4.0.

$$\theta = \cos^{-1} \frac{\Delta d}{2L} \quad (2)$$

より求められる。このことからNA/PbI₂複合材料では*c*

軸に対しNA 2分子が53.8° (▲) 及び30.1° (△) に傾いてインターカレーションしている。このような例として、層状物質TaS₂へのNAインターカレーションを利用して合成したNA/TaS₂が挙げられる⁹⁾。NA/TaS₂ではTaS₂の*c*軸に対して2分子直列に並んだNAが約30° 傾いてイ

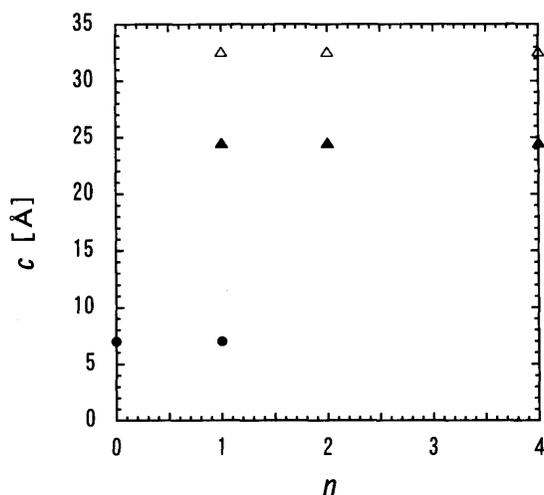


Fig.4 Relation between molar ratio and lattice parameter c in NA/PbI₂.

インターカレーションしている。

従ってFig.3から, $n=1.0$ ではPbI₂層間中にNAが0層と2層の状態で共存しており, $n=2.0, 4.0$ ではNAが2層のみであることがわかる。以上のことから, Fig.2における $n=0\sim1$ での E_g の増大は, PbI₂層間でのNA 0層に対する2層の存在比が増大していったことによると考えられる。

有機分子インターカレーションによりPbI₂の E_g が増大する原因として, K.A.Katrunovらはインターカレーションによって価電子帯がいくつかのサブバンドに分裂し, その結果, エネルギーギャップが増大するのではないかと報告した⁴⁾。また, V.Mehrotraらは, アニリンのPbI₂へのインターカレーションで, K.A.Katrunovらと同様, PbI₂の価電子帯が変化すると考えた。彼らはPbI₂の伝導帯の最下端は主にPbの6p電子軌道で, また, 価電子帯の最上端は主にIの5pz電子とPbの6s軌道から構成されているとした。そこでアニリンがPbI₂にインターカレーションすると, 層間が拡がり, 層間を隔てたI-I相互作用ポテンシャルが0になる。また同時にアニリンの-NH₂基電気双極子とI原子との間に静電相互作用が生じる。この2つの要因から, Iの5pz電子が寄与する価電子帯の最上端が下がリエネルギーギャップが増大すると考えた。NA/PbI₂複合材料においてもアニリンと同様にNAが-NH₂基を持つことから, V.Mehrotraらと同様の議論

で, エネルギーギャップの増大が説明できることが期待される。

4. ま と め

PbI₂に n -ノニルアミンをインターカレーションさせてNA/PbI₂複合材料を合成した。透過光スペクトル測定から, インターカレーションによってエネルギーギャップが2.43eVから3.20eVに増大することがわかった。特に, PbI₂に対するNAのモル比 n が0~1で合成した複合材料ではエネルギーギャップは急激に増大した。またX線回折測定から, $n=1.0$ ではPbI₂層間中にNAが0層と2層の状態共存しており, $n=2.0, 4.0$ ではNAが2層のみであることがわかった。また, インターカレーションしているNAは層間において, c 軸に対し53.8°, 及び30.1°に傾いて2層で配向していると考えられる。また, $n=0\sim1$ でのエネルギーギャップの増大は, NA/PbI₂複合材料中においてNA 2層の存在比が増大していったことによると考えられる。

今後は, ラマン分光やFT-IR測定を行なうことによって, 層間での-NH₂基とPbI₂単位層との関係をさらに明らかにしていく必要がある。

5. 謝 辞

X線回折測定では中央分析センター工学分室を利用して頂いた。本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金(13875167)によった。

参 考 文 献

- 1) 芳尾真幸, 小沢昭弥: "リチウムイオン二次電池—材料と応用—" 日刊工業新聞社(2000)
- 2) K. Kishiro, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)L674.
- 3) H. Tributsch: *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors* Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1992)83.
- 4) K. A. Katrunov, V. M. Koshkin, A. P. Mil'ner and S. I. Shevchenko: Sov. J. Low. Temp. Phys. **4**(1978)260.
- 5) A. M. Ghorayeb, C. C. Coleman and A. D. Yoffe: J. Phys. C: Solid State Phys. **17**(1984)L715.
- 6) V. Mehrotra, S. Lombardo, M. O. Thompson and E. P. Giannelis: Phys. Rev. **B44**(1991)5786.
- 7) R. F. Warren and W. Y. Liang: J. Phys. Condens. Matter **5**(1993)6407.
- 8) N. Vessid, C. Y. An, A. Ferreira da Silva and J. I. Pinto de Souza: Materials Research **2**(1999)279.
- 9) A. Weiss and R. Schollhorn: Z. Naturforsch., Teil **B28**(1973)522.