

窒化炭素合成 (大気圧窒素プラズマ法) 中のプラズマ発光スペクトル (水素の寄与)

Emission spectrum of hydrogen in atmospheric pressure nitrogen plasma for carbon nitride synthesis

岡山理科大 ○財部 健一、平井 正明、

Okayama University of Science

○Kenichi Takarabe, Masaaki Hirai,

E-mail: takarabe@das.ous.ac.jp

層状窒化炭素、graphitic- C_3N_4 (g- C_3N_4)はバンドギャップが約 2.7 eV 程度の半導体である。単層の層状窒化炭素を仮定した光学的性質の理論計算によると、大きなエキシトン効果のために高い状態密度が期待でき、その点に注目すると、発光あるいは受光デバイスへの利用が期待される。エネルギー準位が水の光分解に適していることから水の光分解光触媒として研究が進められている[1]。半導体利用と直接にはリンクしないが、超硬質窒化炭素を合成するための出発材料としてのポテンシャルを考えている。

層状窒化炭素は C、N からなる構造単位 heptazine(C_6N_7)が連結して層を形成する。

○水素を含まない層状窒化炭素 g- C_3N_4 モデルでは、C は N と 3 配位、N は C と 2 配位、3 配位する。2 配位と 3 配位の窒素の比が 3:1 となる。

○水素を含む層状窒化炭素は Melon $C_6N_6(NH)(NH_2)$ あるいは $C_6N_9H_3$ がモデル構造として提案されている[1]。Melon では 2 配位と 3 配位の窒素の比が 6:1 となる。水素終端された C_2-NH 、 $C-NH_2$ の窒素まで 3 配位に含めると、6:3=2:1 となる。

吾々は水素を含まない窒化炭素の合成を期して大気圧窒素プラズマ法を用いている。合成後に試料を熱アニール (典型的アニール条件: 340 °C、真空中、5 時間) を施している。結果的に、FT-IR で $3000-3500\text{cm}^{-1}$ に NH 起因の吸収が観測され、窒素含有量は多いものの水素を含有するナノアモルファス層状窒化炭素が合成できる[2]。水素含有量を減らす目的で種々の検討や改善の工夫を行ってきたが目的は達成できていない。

今回、改めてプラズマ発光スペクトルに立ち返り検討を始めた発光スペクトルは Ocean Optics の USB4000 で記録した。マイクロ波入力は 700 W で積分時間を長くして記録し、 N_2 1st positive band の発光領域を拡大したスペクトルを図 1 に示す。350-450 nm に CN violet system ($B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$) の発光の一部が、500-800 nm に N_2 1st positive band の発光線が観測される。発光線の全同定は進行中であるが、ノイズレベルより上に明瞭に H_β 輝線スペクトル (測定値 485 nm, 文献値 486 nm) が観測される。一方、 H_α 輝線スペクトル (測定値 660 nm, 文献値 656 nm) はノイズレベルに埋もれるほどに弱く上に波長も文献値とずれていることから確実な同定とは言い切れない。この同定が正しいとすると反転分布 (エネルギーの大きな H_β 遷移に多く分布) でもあり検討を要す。また、輝線スペクトルでも未同定のものもある。合成試料が水素を含有することから水素原子の発光輝線が観測されたことは当たり前のことではあるが、そのスペクトル強度は極めて弱い。これは合成試料に含まれている水素量が C,N 量に対して比較的多いことからはやや理解しにくい結果である。

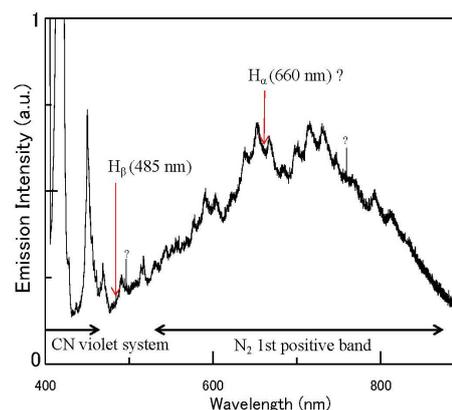


図1. プラズマ発光の例。 N_2 1st positive band を拡大。

[1] A. Thomas *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18**, 4893(2008). M. J. Bojdys *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **14**, 8177(2008); この論文は s-heptazine[C_6N_7]骨格モデルを提唱している。 B. V. Lotsch *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **13**, 4956.(2007); この論文は melon[$C_6N_7(NH)(NH_2)$]を提唱している。 [2] H. Tabuchi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 1596 (2007).