

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2016

課題番号：15H05544

研究課題名(和文)ヘテロイオン挿入による一次元金属硫黄/カーボンナノチューブのゼロ抵抗伝導体の創製

研究課題名(英文) Toward Creation of Zero Resistance Conductors with Hetero-Ion Intercalated One-Dimensional Metallic Sulfur / Carbon Nanotube Hybrids

研究代表者

藤森 利彦 (FUJIMORI, Toshihiko)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・准教授(特定雇用)

研究者番号：60586824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：「硫黄の機能化・資源化技術」の開拓をめざし、研究を進めた。具体的には、これまで実現が困難とされてきた「電気的な相互作用」による高温超伝導モデルに着目し、一次元硫黄/カーボンナノチューブとヘテロイオンを用いた物質設計の指針を得ることができた。本研究の達成に必須となるオリジナルの走査型電子顕微鏡/電気伝導同時測定装置の開発に成功した。また、一次元硫黄/カーボンナノチューブが、研究開始の当初は想定していなかったフレキシブルなリチウム-硫黄マイクロ電池の正極材料として有望であることを突き止めた。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research project was to further develop an unprecedented way for functionalizing / resourcing sulfur. Based on the structural similarity between a high Tc superconductor model and one-dimensional sulfur chains/carbon nanotube hybrids, we had challenged to fabricate a material based on the model structure and found a plausible way to design the material using the hetero-ion insertion method. To unveil the inherent electronic properties, we have successfully developed an in situ scanning electron microscope combined with electric transport and cryogenic techniques. In addition, we found that the one-dimensional sulfur chains/carbon nanotube hybrids exhibited a good performance for the next-generation flexible lithium-sulfur microcathodes.

研究分野：低次元ナノ材料

キーワード：硫黄 カーボンナノチューブ ヘテロイオン ドーピング 一次元電子系

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は空間機能の宝庫である。その内部空間や隣接する CNT 間隙に原子・分子・イオンを閉じ込め、バルクにない新奇な一次元物質を創ることができる。これまでに研究代表者は、CNT の内部空間を鑄型として利用すると、硫黄原子が鎖状に連結して一次元伝導体となることを突き止めてきた。ここに、CNT の極限的に狭い「空間・空隙」を切り口として、これまで絶縁体と考えられてきた硫黄の新しい構造と新機能を拓くポテンシャルを見出し、「硫黄の機能化・資源化技術の開拓」をめざした研究・開発を進めてきた。バルクの硫黄は 90 万気圧で超圧縮すると金属となり、160 万気圧、17 K では超伝導をしめす。一方で、一次元硫黄/CNT 複合体 (S@CNT) は、未だ超伝導化が確認されていなかった。

そこで本研究では、これまで実現が困難とされてきた「電気的な引力作用」による高温超伝導モデルに着目した (W. A. Little, Phys. Rev. (1964))。S@CNT は、上記の高温超伝導モデルを再現する幾何構造をしめすことが期待される。物質創製の観点から、CNT 内部に捉われた一次元硫黄に「電気的な引力作用」を付与する合成手法を開拓することで「電荷介在型 S@CNT」の超伝導化が期待できるのではないかとこの着想に至り、本研究課題を立案した。

2. 研究の目的

本研究は、未だ未踏・新奇な高温超伝導材料創製への挑戦である。具体的な研究の目的は：

- (1) 「電荷介在型 S@CNT」を合成し、電子顕微鏡や分光学的手法を駆使して新規合成したマテリアルのマイクロ構造および電子物性を評価する。
- (2) オリジナルの「メゾ材料その場 SEM 観察/極低温電気伝導同時計測システム」を構築する。電荷介在型 S@CNT はメゾスケール材料である。本研究課題がめざす「ゼロ抵抗 (～超伝導化)」を実証するために、その異方的な単一マイクロファイブリル構造の電気計測に特化した分析装置を開発する。

3. 研究の方法

(1) 「電荷介在型 S@CNT」の合成

ホストである CNT は、電気特性の定まった金属型/半導体型 CNT (純度 99%) を鑄型として用い、従来法で S@CNT を合成した。電荷介在型 S@CNT の合成には、気相導入法を採用した。S@CNT 間隙にハロゲンイオンを挿入するための条件検討から着手し、自作の *in-situ* 合成セルを用いて評価した。S@CNT や電荷介在型 S@CNT は、透過型電子顕微鏡 (TEM)、電子エネルギー損失分光 (EELS)、X 線回折 (XRD) 波長可変ラマン分光、紫外-可視-近赤外分光 (UV-vis-NIR)、X 線光電子分光 (XPS)、X 線吸収分光 (XANES) などを用いて評価した。

(2) 「メゾ材料その場 SEM 観察/極低温電気伝導同時計測システム」の構築

走査型電子顕微鏡 (SEM, 株式会社 Technex 工房) をベースとして、He フロー式クライオスタット (Advanced Research Systems, Inc.) 及び電気計測用プローバ (四探針法) を組み合わせた分析システムを構築した。本装置の導入後、加速電圧などの SEM 観察条件、極低温環境、マニピュレーション技術など、最適な実験条件や測定手法を確立するための実験検討を行った。

4. 研究成果

S@金属型単層 CNT や S@半導体型単層 CNT の間隙にヨウ素イオン (I_5^-) が挿入できることを見出した (図 1)。 I_5^- の形成はラマン分光により確認した (図 2)。このため、ホストである CNT はホールドープされていると考えられる。この研究成果は、本研究が狙いとする「CNT 壁を介した電気分極により、一次元硫黄のもつ電子間に引力作用を施す」ための、「空間・空隙科学」を基盤とした新しい物質創製の設計指針を与えるものである。

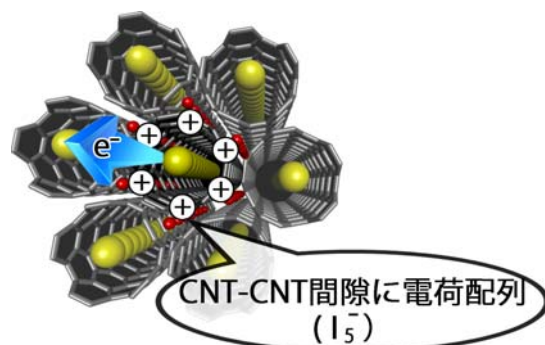


図 1. ヨウ素イオンを挿入した S@CNT (電荷介在型 S@CNT) の構造モデル。

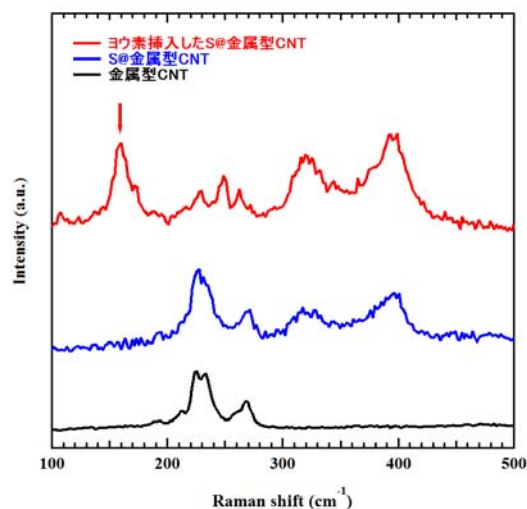


図 2. ラマン分光法による I_5^- の確認 (励起波長 532 nm). 図中の矢印: I_5^- のラマンピーク。

これまでマクロ・スケールにおける内包系 CNT の研究は、金属型/半導体型 CNT の混合物を用いた材料創製・物性評価が大半であった。金属型/半導体型の分離 CNT を鋳型として用いた先行研究例は極めて少ない。ヨウ素挿入した S@金属型単層 CNT と S@半導体型単層 CNT のバッキーペーパー（ランダムネットワーク構造）を用いてマクロ・スケールでの電気抵抗を調べたところ、電気抵抗の温度変化に顕著な違いを確認できた。具体的には、S@金属型単層 CNT はヨウ素挿入することで、ホッピング伝導に必要なエネルギー障壁が低下する。一方、S@半導体型単層 CNT では真逆の傾向をしめすことを突き止めた。

本研究により、高純度の分離 CNT を用いた内包系 CNT が、ホスト CNT の電気特性に依存して異なる特性をしめすことを明らかにできた点は研究の大きな進展であった。しかしながら、ここで用いたランダムネットワーク構造体は依然として CNT-CNT 間の接触抵抗が大きな障害となる。このため $T=10-300\text{ K}$ の範囲においてゼロ抵抗は確認されなかった。このことは当初の予想通りであり、本研究で合成した電荷介在型 S@CNT が内在する真の電気輸送特性を明らかにするためには、メゾスケールにおける単一マイクロファイブリル構造の分析が必要である。この研究目的を達成するため、本研究では物質合成と並行して、オリジナルな分析装置の開発を進めた。

図 3 は、本研究で開発した「メゾ材料その場 SEM 観察/極低温電気伝導同時計測システム」をしめす。本分析システムは、①メゾ材料観察のための卓上型 SEM (CRY-10, 株式会社 Technex 工房)、②試料冷却のためのフロー式クライオスタット ($T=4\sim 300\text{ K}$, LT-30M, Advanced Research Systems, Inc.) 及び、③メゾスケール材料のための電気計測用プローバ (Tiny Prober, 株式会社 Technex 工房) で構成した。電気測定は既存の計測ユニットを組み込んだ (2182A/6221 型, Keithley)。SEM 観察の空間分解能は 10 nm であり、電荷介在型 S@CNT の単一マイクロファイブリルを直接観察しながら、メゾスケールで電気計測が可能な分析システムの構築に成功した (図 4)。

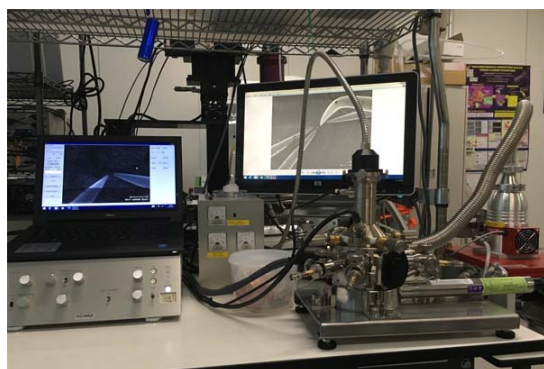


図 3. 本研究で開発した「メゾ材料その場 SEM 観察/極低温電気伝導同時計測システム」。

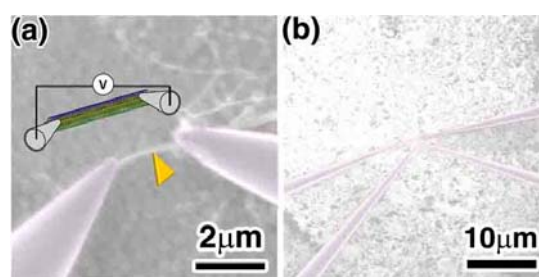


図 4. 「メゾ材料その場 SEM 観察/極低温電気伝導同時計測システム」を用いた、電気プロービングの様子。(a) 二探針法によるプロービング (紫色: 電気計測プローバ)。矢印: 単一マイクロファイブリル。(b) 四探針法によるプロービング。

本研究では「硫黄の機能化・資源化技術の開拓」をめざし、「電荷介在型 S@CNT」の超伝導化を狙いとした材料合成・装置開発の双方により研究を進めた。材料設計の指針が得られ、また本研究オリジナルの分析装置を構築できたことから、研究期間内で掲げた研究目的は達成したと考えている。また、これまで合成してきた S@CNT がフレキシブルなリチウム-硫黄マイクロ電池の正極材料として有望であることがわかり、「硫黄の機能化」の点において大きな研究の進展があったことを付しておきたい (図 5)。本研究課題のめざす最終ゴールを達成するためには、CNT に捉われた一次元硫黄や挿入イオンの空間分布を制御し、“その場”で電気計測できるかが要となる。今後は、本研究で構築した「メゾ材料その場 SEM 観察/極低温電気伝導同時計測システム」をさらに改良し、挿入イオンによる電荷の空間分布を同時計測できるシステムを組み込む予定でいる。これにより「電荷介在型 S@CNT」の超伝導化を実証して、初志目標の達成をめざす。



図 5. S@CNT を用いたフレキシブルなリチウム-硫黄マイクロ電池。研究開始当初は想定していなかった、「硫黄の機能化・資源化技術の開拓」に関する研究成果例。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① C. A. Milroy, S. Jang, T. Fujimori, A. Dodabalapur, A. Manthiram, “Inkjet-printed lithium-sulfur microcathodes for all-printed, integrated nanomanufacturing”, *Small*, 13巻, 1603786 (11頁), 2017, 査読有 DOI:10.1002/sml.201603786
- ② T. Fujimori, K. Urita, “Red-emitting π -conjugated oligomers infused inside carbon nanotube sheets”, *Chem. Phys. Lett.*, 649巻, 53-59, 2016, 査読有 DOI:10.1016/j.cplett.2016.02.041
- ③ T. Fujimori, K. Urita, “Effect of selectively intercalated polyiodide on the electric transports of metallic- and semiconducting-enriched single-wall carbon nanotube networks”, *Appl. Phys. Lett.*, 108巻, 263111(5頁), 2016, 査読有 DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.4955057
- ④ 藤森利彦, “カーボンナノチューブを鋳型とした一次元カルコゲン伝導体の創製”, *炭素*, 273巻, 89-95, 2016, 査読有 DOI:http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2016.89

[学会発表] (計7件)

- ① 藤森利彦, “機能性材料としてのナノ硫黄”, 日本材料学会北陸信越支部 特別講演会, 2017. 3. 24, 信州大学工学部, 長野県長野市 ※招待講演
- ② T. Fujimori, “A challenge toward metal-insulator transitions inside carbon nanotubes”, 2016 Fall Meeting of Korean Carbon Society, 2016. 11. 18, Incheon, South Korea ※招待講演
- ③ 藤森利彦, “古くて新しい一次元伝導体～カーボンナノチューブによる人工原子鎖の創製と機能開拓をめざして～”, 第42回炭素材料学会年会 次世代の会 定例会, 2015. 12. 4, 関西大学千里山キャンパス, 大阪府吹田市 ※招待講演
- ④ T. Fujimori, “Artificial one-dimensional conductors inside carbon nanotubes”, International Conference on Small Science (ICSS2015), 2015. 11. 4, Phuket, Thailand ※招待講演
- ⑤ N. Garg, A. K. Mishra, N. Patel, S. Karmaker, T. Fujimori, Z. Konopkova, S. M. Sharma, “High pressure structural and transport properties of sulphur filled carbon nanotubes”, International Conference on High

Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT-25 & EHPRG-53), 2015. 8. 31, Madrid, Spain

- ⑥ T. Fujimori, K. Urita, K. Kaneko, “One-dimensional conducting sulfur inside carbon nanotubes”, The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), 2015. 6. 29, Nagoya university, Nagoya
- ⑦ T. Fujimori, “Metallic sulfur: A new class of artificial nanomaterials inside carbon nanotubes”, 2015 International Conference on Nanospace Materials (ICNM2015), 2015. 6. 23, Taipei, Taiwan ※招待講演

[その他]

ホームページ等

<https://www.facebook.com/COI405Laboratory-Shinshu-University-1390142167982976/>

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.ZmnUbUkh.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤森 利彦 (FUJIMORI, Toshihiko)
信州大学・先鋭領域融合研究群・環境・エネルギー材料科学研究所・准教授 (特定雇用)
研究者番号 : 60586824

(2) 研究協力者

Arumugam Manthiram
The University of Texas at Austin・Professor