

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820331

研究課題名(和文) 金属化硫黄の1次元結晶によるカーボンナノチューブの超伝導化機構の解明

研究課題名(英文) Exploring Superconducting Mechanisms of One-Dimensional Metallic Sulfur Crystals Inside Carbon Nanotubes

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：硫黄が余剰資源であることに着目し、その有効活用法の開拓をめざし研究を進めた。具体的には、カーボンナノチューブを鑄型とすることで、硫黄原子が鎖状に連なった一次元伝導体の合成に成功した。また、新奇な超伝導材料の開発をめざし、金属型カーボンナノチューブと金属化した硫黄からなる一次元ハイブリッド伝導体を合成することに成功した。超伝導化の実証までは至らなかったが、分光学的にその端緒をつかむことができた。

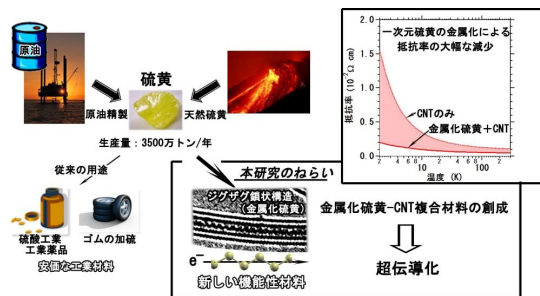
研究成果の概要(英文)：The aim of this research project was to develop a new way to utilize abundant sulfur. In this research, we successfully synthesized a one-dimensional conductor of elemental sulfur inside carbon nanotubes. To explore a previously unobserved one-dimensional superconductor, we synthesized a hybridized one-dimensional conductor consisting of metallic sulfur and metallic carbon nanotubes. Although superconductivity has not been confirmed directly up to now, we found a clue for a one-dimensional superconducting mechanism of the sulfur-carbon nanohybrids using Raman spectroscopy.

研究分野：低次元ナノ材料

キーワード：一次元電子系 硫黄 カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

硫黄は火山大国である日本にも天然物として豊富に存在するが、その一方で油田・ガス田では大量に回収された硫黄の処分が深刻な問題となっていた。その背景には、新しい機能性材料の観点から硫黄を有効活用する手法が見出されていない現状にあった。これまでに研究代表者らは、1気圧の下で絶縁体の硫黄がカーボンナノチューブの内部空間を鑄型として一次元結晶を形成することで、バルクでは90万気圧で発現する金属化現象の手がかりをつかんでいた(図1)。しかしながら、これまでは金属型と半導体型カーボンナノチューブの混合物を用いていたため、2K以上の温度で超伝導は確認されていなかった。一方、バルクの硫黄は160万気圧、17Kで超伝導を示す。これらの研究背景をもとに、高い電気伝導性を示す金属型リッチなカーボンナノチューブと金属硫黄の一次元ハイブリッド伝導体を合成することで、1気圧でも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

金属硫黄と金属型カーボンナノチューブからなる一次元ハイブリッド伝導体を合成して、1気圧でもバルク硫黄を上回る超伝導化の転移温度(17K以上)を発現させることが目的である。この達成のため、超伝導化の重要なファクターと考えられるカーボンナノチューブの凝集状態に依存した、サイズ特異的に発現する電伝導特性に重点を置いて、本研究を進めていく。

3. 研究の方法

本研究では、(1)まず、半金未分離のカーボンナノチューブを鑄型として、従来法により硫黄の一次元結晶を合成し、これまで手がかりを得ていた硫黄の金属化現象について実験・理論計算の双方より詳細に調べることから着手した。次いで、(2)従来法を改良して高結晶性の金属硫黄を得る合成条件を確立し、(3)金属型カーボンナノチューブの結晶化度・カイラリティー分布・凝集状態など電気伝導特性に深く関与するパラメーターを制御しながら、新奇な硫黄と炭素の一次元ハイブリッド伝導体を合成した。合成したサンプルは、高分解能透過型電子顕微鏡やX線回折により構造解析を行った。電子物性は共

鳴ラマン分光法やX線光電子分光法により評価した。また、対照サンプルとして半導体型カーボンナノチューブについても同様に実施した。

4. 研究成果

(1) 金属硫黄の実証

硫黄がカーボンナノチューブの内部空間で一次元結晶を形成すること(図2)また硫黄の一次元結晶が金属であることを実験及び理論計算の双方から突き止めることに成功した。具体的には、金属硫黄を内包することで、カーボンナノチューブ・シートの電気伝導率が室温で約2倍に向上すること、Variable Range Hopping 解析から電子伝導パスが増加することを明らかにした。また、X線光電子分光法及びX線吸収分光法から、金属硫黄はバルクの硫黄とは異なる電子状態にあることを突き止めた。本研究成果は、論文閲覧数が公開後約1年で11,000件を超えたことから、国内外に学術的なインパクトを与えることができたといえる。また、各種メディアにも取り上げられ、本研究成果を広く社会に発信することにもつながった。

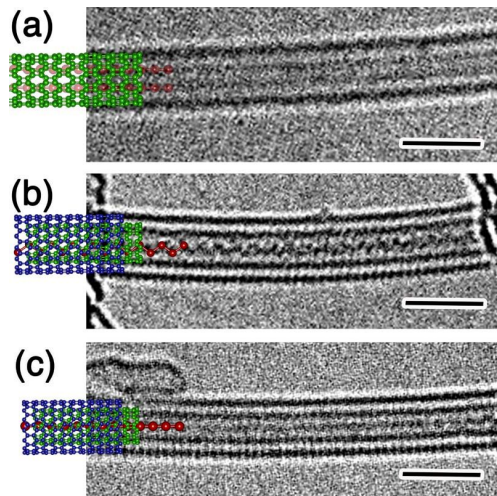


図2 一次元硫黄結晶の透過型電子顕微鏡像。(a)単層カーボンナノチューブの内部空間に形成された二本の一次元硫黄結晶、(b)二層カーボンナノチューブに形成された一次元硫黄結晶のジグザグ型構造及び(c)一次元硫黄結晶の直線型構造。スケールバー：2 nm。

(2) 高結晶性の金属硫黄合成

金属硫黄は、開端処理したカーボンナノチューブと硫黄の蒸気を曝すという簡便な手法で合成できる。従来法では、試料をガラス管に真空封管した後、試料セル全体を均一に、硫黄が気化する600に加熱した後、室温まで自然冷却する方法をとっていた。本研究では、結晶成長で重要なパラメーターとなる冷却プロセスを見直し、カーボンナノチューブと硫黄蒸気の間に温度分布を設けることで、高い結晶性を示す金属硫黄の合成に成功し

た(図3)。

図3は、単層カーボンナノチューブに内包された金属硫黄(ジグザグ型および直線型)のX線回折パターンを示す。改良法で合成した金属硫黄の回折ピークは従来法よりもシャープとなり、冷却プロセスの改善により結晶化度が向上できることを突き止めた。このことは、これまでよりも理想的な一次元ハイブリッド伝導体が合成できたことを示す。これにより、理論研究との対応が容易となり、本研究が現象論にとどまらず、基礎原理に踏み込んだメカニズム解明につながると期待できる。

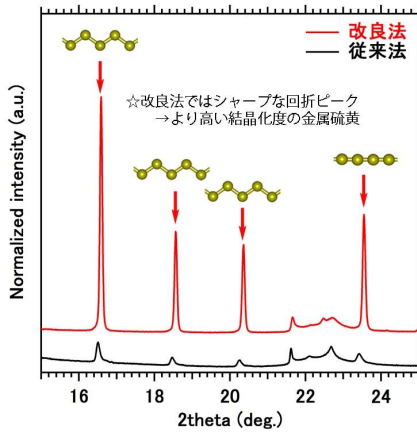


図3 従来法と改良法で合成した金属硫黄のX線回折パターン。

(3) 金属硫黄/金属型カーボンナノチューブの合成と超伝導化機構の探索

本研究では、密度勾配超遠心法により金属型/半導体型を分離した単層カーボンナノチューブ及びそれをもとに作製した二層カーボンナノチューブを鋳型として用いた。半金分離カーボンナノチューブは、分離プロセス中に生じるカーボンナノチューブ壁へのダメージ及び分散剤が不純物として残存するという、金属硫黄の合成や電気伝導特性を調べる上で大きな懸念事項が残っていた。これらの課題は、真空中(10^{-1} Pa 以下)、1000でアニーリング処理を施すことにより解決することができた。これにより、半金分離カーボンナノチューブの開端処理が可能となった。また、本研究で見出した冷却プロセスを改良した合成法を採用することで、半金分離カーボンナノチューブを用いた金属硫黄の合成に成功した(図4)。

図4(a)は、金属型二層カーボンナノチューブに内包された金属硫黄の透過型電子顕微鏡写真を示す。一本の金属硫黄が二層カーボンナノチューブの内部空間に形成されていることが確認できる。半導体型カーボンナノチューブでも同様に、金属硫黄の形成を確認できた(図4(b))。また、金属硫黄が高い充填率でカーボンナノチューブに内包できることは、元素マッピング分析から明らかとなった(図4(c),(d))。

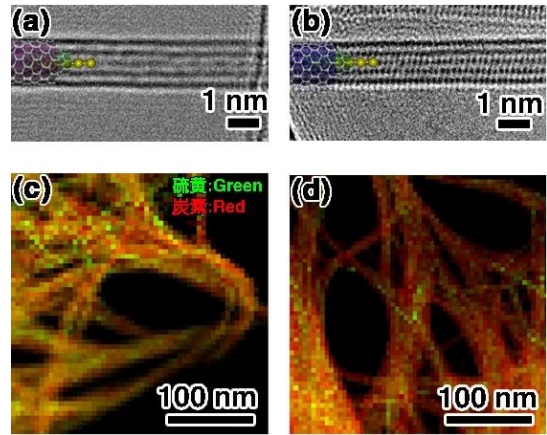


図4 (a)金属型二層カーボンナノチューブ及び(b)半導体型二層カーボンナノチューブの内部空間に形成された金属硫黄の透過型電子顕微鏡像。金属硫黄を内包した(c)金属型二層カーボンナノチューブ及び(d)半導体型二層カーボンナノチューブの元素マッピング像。

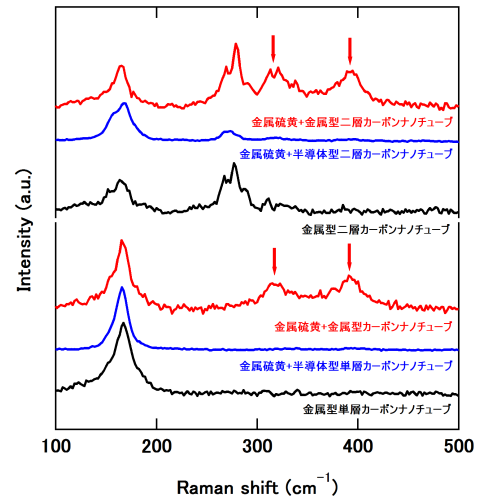


図5 金属硫黄を内包した半金分離カーボンナノチューブのラマンスペクトル(励起波長: 532 nm)。矢印: 金属硫黄のラマンバンド。

金属型カーボンナノチューブに内包された金属硫黄は、室温において、一次元電子系に特徴的な電子状態を形成することがわかった(図5)。このことは、金属硫黄に帰属できる2つのラマンバンドが、励起波長532 nm (2.33 eV)でのみ捉えられること、半導体型カーボンナノチューブでは上述した2つのラマンバンドがみられないことから確認できた。これらの特異なラマンバンドの起源は一次元超伝導モデルが予測する不整合電荷密度波であると考えられ、実験及び理論検討を進めている。

カーボンナノチューブの凝集状態に依存した電気伝導特性は、多探針プローブ法等を駆使して調べてきたが、当初想定したよりも追試実験に時間を要したため、研究期間内で超伝導化の実証までは至らなかった。しかし

ながら、研究開始当初にねらいとした、金属硫黄と金属型カーボンナノチューブの一次元ハイブリッド伝導体が合成できたこと、また、超伝導化の兆候を見出せたことは、大きな進歩であった。現在、走査型電子顕微鏡と極低温冷凍機を組み合わせた電気伝導計測装置を製作中であり、これにより、加速的にナノスケールの電気伝導計測を推進することが可能となる。今後は、本研究成果を足掛かりとして、継続的に本研究課題を進めていき、初志目標の達成をめざす。

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3件)

T. Fujimori, A. Morelos-Gomez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S.Y. Hong, Y.C. Choi, D. Tomanek, K. Kaneko, "Conducting Linear Chains of Sulphur inside Carbon Nanotubes", *Nature Commun.*, 4巻, 1-8, 2013, 査読有

DOI: 10.1038/ncomms3162

T. Fujimori, R. Batista dos Santos, T. Hayashi, M. Endo, K. Kaneko, D. Tomanek, "Formation and Properties of Selenium Double-Helices inside Double-Wall Carbon Nanotubes: Experiment and Theory", *ACS Nano*, 7巻, 5607-5613, 2013, 査読有

DOI: 10.1021/nn4019703

藤森利彦, 金子克美, "カーボンナノチューブのナノ制約空間を利用した一次元金属化硫黄の合成", *炭素*, 260巻, 292-296, 2013, 査読有

DOI: 10.7209/tanso.2013.292

[学会発表](計12件)

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

藤森利彦, "サブナノ空間を鋳型としたカルコゲン元素の一次元伝導体の創製", 日本化学会第95春季年会, 2015.3.27, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県船橋市)

T. Fujimori, "Beyond Conventional Use of Sulfur: A Challenge toward Metal-Insulator Transitions in Nanospaces", Invited Talk at The Petroleum Institute, 2014.11.12, Abu Dhabi, UAE 招待講演

T. Fujimori, "Beyond Conventional Use of Sulfur: A Challenge toward

Metal-Insulator Transitions in Nanospaces", Invited Talk at Higher College of Technology, 2014.11.10, Abu Dhabi, UAE 招待講演

T. Fujimori, "Utilization of Metallic Sulfur/Nanocarbon Hybrids as a Transparent Conductive Film", Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference (ADIPEC2014), 2014.11.10, Abu Dhabi, UAE

T. Fujimori, "Highly Crystalline 1D Crystals of Elemental Chalcogens inside Carbon Nanotubes: A Challenge toward Transformation of Non-Metals into Metals", The World Conference on Carbon (CARBON2014), 2014.7.1, Jeju, Korea

T. Fujimori, Seminar at JST-ERATO Itami Molecular Nanocarbon Project, 2014.4.14, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市) 招待講演

T. Fujimori, "A New Insight for 1D Chalcogens: Transformation of Non-Metals into Metals inside Carbon Nanotubes", 日本化学会第94春季年会 Asian International Symposium -Division of Inorganic Chemistry-, 2014.3.29, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市) 招待講演

藤森利彦, "カーボンナノチューブのナノ制約空間による一次元金属化硫黄の合成", 第40回炭素材料学会年会, 2013.12.3, 京都教育文化センター(京都府京都市)

藤森利彦, "ナノ空間内における一次元結晶の合成~擬高压光反応による機能デザインをめざして~, 岡山大学第9回 Future Session, 2013.11.12, 岡山大学環境理工学部(岡山県岡山市) 招待講演

T. Fujimori, "Metallization of 1D sulfur crystals inside carbon nanotubes", 第45回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会, 2013.8.5, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)

T. Fujimori, "Atomically one dimensional crystals of metallic sulfur in carbon nanotubes", The Annual World Conference on Carbon (CARBON2013), 2013.7.17, Rio de Janeiro, Brazil

[図書](計1件)

T. Fujimori, ROKKO Publishing & Sale Co., SPring-8 Research Frontiers 2013, 2014, pp72-73

[産業財産権]

出願状況(計2件)

名称:カーボンナノチューブ/グラフェン複合材料およびその製造方法

発明者:藤森利彦

権利者：国立大学法人信州大学
種類：特許
番号：特願 2014-129637
出願年月日：平成 26 年 6 月 24 日
国内外の別：国内
名称：カーボンナノチューブ及びその製造
方法
発明者：藤森利彦、金子克美
権利者：国立大学法人信州大学
種類：特許
番号：PCT/JP2013/81375
出願年月日：平成 25 年 11 月 21 日
国内外の別：外国

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.natureasia.com/ja-jp/ncomms/abstracts/46877>

http://www.shinshu-u.ac.jp/topics/archi ve_data/2013/08/post-588.html

報道関連（新聞掲載等）

<https://www.ecologyexpress.jp/content/freeCompany/ENI-2013081304006.html>

<http://www.nikkan.co.jp/news/nkx0820130813eaaad.html?news-t0813>

<http://www.nagano-np.co.jp/modules/news/article.php?storyid=29193>

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