

カーボンナノチューブに保護された分子ワイヤーの作製

所属：名古屋大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻

助成対象者：小山 剛史

概要

硫黄の直線鎖やジグザグ鎖は金属であることが理論的に予言されています。これまでに気相法によってカーボンナノチューブの内部にこれらの鎖を合成した研究があります。本研究では真空環境を必要としない液相法による合成を試みました。走査電子顕微鏡観察とエネルギー分散 X 線分光による元素分析、X 線回折測定、ラマン散乱測定によって試料を評価しました。その結果、硫黄原子およそ 55 個からなるジグザグ鎖が合成され、単層カーボンナノチューブと複合体を形成していることがわかりました。

abstract

Early theoretical studies predicted metallic properties in linear and zigzag chains of sulfur. These sulfur chains were synthesized in carbon nanotubes by a vapor phase method. In this study, we tried to synthesize the sulfur chains by a liquid phase method, which does not require evacuation of reaction system. Scanning electron microscopy with energy dispersion x-ray spectroscopy, x-ray diffraction, and Raman scattering measurements were conducted. It was found that zigzag chains consisting of approximately 55 sulfur atoms were synthesized and formed complexes with single-walled carbon nanotubes.

研究内容

「背景」

持続可能な開発目標 SDGs の目標 7 に掲げられているように、エネルギー消費の効率を高めること、クリーンエネルギーへの代替は重要です。電子素子内の配線幅を狭くすることは、素子サイズを小さくすることの一つの条件であり、消費電力の減少につながります。このような配線材料として、究極的には一つの高分子を用いること（高分子ワイヤー）が検討されています。その導電経路の保護は重要であり、一次元的な空孔をもつカーボンナノチューブ（carbon nanotube; CNT）内に高分子を合成することが一つの解です。

国内外のグループによってグラフェンナノリボン[1, 2]やポリチオフェン[3, 4]といった共役系高分子が CNT 内に合成されています。ポリチオフェンは絶縁体であり、CNT 内のポリチオフェンに導電性を付与するために電荷ドーピングが行われています[3]。我々のグループでは、CNT 内にポリチオフェンが合成される際に自発的な電荷ドーピングが起こるように、ジブロモチオフェンの CNT への内包および縮合によるポリチオフェンの合成を行っています[5]。ドーピング濃度の向上と真空環境を必要としない低コストな合成を目指し、常温常圧で液体であるジブロモチオフェンを用いて液相法による CNT への内包および縮合も行っています[6]。さらに、電荷ドーピングされたポリチオフェンの合成に対する CNT の電子状態の影響を調べています[7]。このように CNT 内において電荷ドーピングされたポリチオフェンの合成に関する理解が進んできましたが、配線材料として使うことを想定すると、ドーパントがなくても導電性をもつ高分子、つまりそもそも金属状態にある高分子を CNT 内に合成することがより適切です。

硫黄の直線鎖やジグザグ鎖は金属であることが理論的に予言されています[8, 9]。同じく硫黄の鎖状構造としてらせん鎖があり、これらの全エネルギーを比較すると、らせん鎖のそれが最も低いため、三次元的に自由に動ける環境におかれた鎖状硫黄はらせん鎖となります。直線鎖やジグザグ鎖を実現するために、CNT に硫黄を内包した先行研究があります[10]。CNT の中で立体的な拘束を受けて硫黄の直線鎖やジグザグ鎖が形成されることが期待され、実際に、直線鎖とジグザグ鎖の合成が示されました。この先行研究では試料作製の方法として真空環境を必要とする気相法が使われており、大量に合成することが困難です。大量に合成するためには真空環境を必要としない液相法が望ましいです。

「目的」

本研究の目的は、液相法によって CNT 内に硫黄の直線鎖やジグザグ鎖を合成することです。

「結果」

平均直径が 1.4nm である単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube; SWNT) の粉末を名城ナノカーボンから購入し、硫黄薄片 (純度 99.998%) をシグマアルドリッチから購入しました。SWNT 粉末を大気中 550℃ で 1 時間加熱し、硫黄が通れる穴を SWNT 壁に開けました。加熱後の SWNT を硫黄薄片と共に試験管に入れ、恒温器あるいはアルミブロック恒温槽を使い、大気中 120℃ で 21 日間加熱しました。その後、300℃ で 5 分間加熱し、SWNT 外に付着した硫黄を酸化して除去しました。作製した試料を S/SWNT とよびます。

S/SWNT の微視的な構造と硫黄の存在を調べるために、走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope; SEM) による観察とエネルギー分散 X 線分光 (energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS) による元素分析を行いました。試料表面の凹凸のため、特性 X 線の検出強度に空間的なばらつきがあるものの、SWNT の炭素原子が分布している箇所には硫黄原子が分布していることがわかりました。この結果から SWNT と硫黄が複合体を形成していることが明らかになりました。

S/SWNT における硫黄の構造を調べるために X 線回折測定を行いました。硫黄のジグザグ鎖による回折ピークが $Q = 22.5\text{nm}^{-1}$ に生じることが知られています [10]。S/SWNT の回折パターンにおいて $Q = 22\text{nm}^{-1}$ に回折ピークがあり、ジグザグ鎖が存在することが明らかになりました。この回折ピークの線幅は 0.8nm^{-1} であり、ジグザグ鎖の長さが 7.85nm であることがわかります。ジグザグ鎖の単位胞には原子が 2 個存在し、格子定数は 0.28nm であることから [10]、S/SWNT において形成されたジグザグ鎖の原子数はおおよそ 55 個であると見積もられます。

原料である硫黄薄片は硫黄の環状分子から構成されており、この環状分子が S/SWNT に残っているかどうか調べるためにラマン散乱測定を行いました。硫黄の環状分子は 250 から 470cm^{-1} に複数の振動ラマンピークを示すことが知られています [11]。S/SWNT にはこのエネルギー領域にラマンピークはありませんでした。この結果から、硫黄の環状分子が残っていないことがわかりました。

「今後」

今後の展開として、テラヘルツ時間領域分光によって鎖状硫黄の伝導特性を明らかにすることが挙げられます。物質中の電子励起を起こす光吸収は局所的なため、電場に対する電子の微視的な運動をプローブできます。テラヘルツ時間領域分光では試料透過によるテラヘルツ電場波形の振幅および位相の変化が測定可能なため、複素光学伝導度スペクトルが得られ、電子の散乱時間や局在性などの詳細な伝導特性の理解につながります。

「謝辞」

本研究は、小山が所属する研究グループにおいて行われ、大塚陽菜、岸田英夫、各氏との共同研究です。ここに記して感謝を申し上げます。

引用文献

- [1] A. V. Talyzin, I. V. Anoshkin, A. V. Krashenninnikov, R. M. Nieminen, A. G. Nasibulin, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, Synthesis of Graphene Nanoribbons Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Lett.* 11, 4352-4356 (2011).
- [2] H. E. Lim, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Nishimura, Y. Nishimoto, S. Irle, J. H. Warner, H. Kataura, and H. Shinohara, Growth of Carbon Nanotubes via Twisted Graphene Nanoribbons, *Nat. Commun.* 4, 2548 (2013).
- [3] K. Miyaura, Y. Miyata, B. Thendie, K. Yanagi, R. Kitaura, Y. Yamamoto, S. Arai, H. Kataura, and H. Shinohara, Extended-Conjugation π -Electron Systems in Carbon Nanotubes, *Sci. Rep.* 8, 8098 (2018).
- [4] Y. Kinno, H. Omachi, Y. Nakanishi, and H. Shinohara, Synthesis of Long-Chain Polythiophene inside Carbon Nanotubes, *Chem. Lett.* 47, 1022-1025 (2018).
- [5] M. Sasaki, T. Koyama, H. Kishida, K. Asaka, Y. Saito, Y. Yoshida, and G. Saito, Facile Synthetic Route to Atomically Thin Conductive Wires from Single-Species Molecules in One-Dimensionally Confined Space: Doped Conjugated Polymers inside Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 1702-1706 (2017).
- [6] T. Koyama, A. Fujisaki, H. Otsuka, K. Ikeda, K. Saitoh, and H. Kishida, Simplified Synthetic Route to Doped Oligothiophenes in Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C* (2025).
- [7] H. Kageyama, K. Asaka, H. Kishida, and T. Koyama, Hole Doping in Polythiophenes

Encapsulated in Semiconducting and Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes: Impact of the Electronic Structure, *Macromolecules* 54, 11147–11153 (2021).

[8] M. Springborg and R. O. Jones, Energy Surfaces of Polymeric Sulfur: Structure and Electronic Properties, *Phys. Rev. Lett.* 57, 1145–1148 (1986).

[9] M. Springborg and R. O. Jones, Sulfur and selenium helices: Structure and electronic properties, *J. Chem. Phys.* 88, 2652–2658 (1988).

[10] T. Fujimori, A. Morelos-Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tománek, and K. Kaneko, Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes, *Nat. Commun.* 4, 2162 (2013).

[11] K. Nagata, T. Nishio, H. Taguchi, and Y. Miyamoto, Raman Spectroscopic and X-Ray Diffraction Study of Sulfur under High Pressure, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 1078–1084 (1992).