

# 研究報告書

## 「階層的ナノ空間内の擬高圧光反応による新規導電材料の創製」

研究タイプ: 通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 藤森 利彦

### 1. 研究のねらい

本研究のねらいは、余剰資源である「硫黄」をサブナノスケールの空間・空隙材料に閉じ込めることで、新しい機能性材料として有効活用する道を開拓することである。硫黄は 90 万気圧を超える超高压環境で金属化することが知られている。これまで本研究者は、カーボンナノチューブ(CNT)のもとらす極限的な「空間・空隙」作用を利用すると、硫黄原子が鎖状に連結して、一次元伝導体となることを見出してきた。このことは、CNT の極限空間が新たな「非金属—金属転移」の場であることをしめす(“擬高圧反応”)。一方で、CNT のサブナノ空間は鑄型としての用途に留まっていた。

この CNT のサブナノ空間が抱える”Just as is”の現状から抜け出し、特異な一次元原子鎖構造を保持したまま電子物性を金属から半導体に至るまで変換するには、高度に制御可能な「外部刺激」が必要である。この着想のもと、本研究では「外部刺激」として「光」に着目した。

空間には、①物質を閉じ込め、②光を閉じ込め、さらに③光を増幅する3つの作用がある。具体的には、①サブ・ナノメートルの空間は、自由空間では実現できない、低次元物質の合成・機能化を可能とする。②サブミクロンの高度に発達した規則性空間は、光を自在に止めたり、貯めることができることから、高効率で光反応を起こす場となる。また、③光はナノメートルの空間と相互作用して増幅することもできる。これらスケールに依存して異なる作用をもつ空間をハイブリッドした「階層的ナノ空間」材料を創製するとともに、「階層的ナノ空間」に濃縮された光を「外部刺激」として用いることで(“擬高圧光反応”)、CNT のサブナノ空間に捉われた一次元硫黄の電子物性制御に挑戦した。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

CNT は、その幾何構造に依存して金属型あるいは半導体型に分類される。しかし、実際の CNT 試料のほとんどは金属型と半導体型の混合物であり、電子物性を調べる上で課題が多い。そこで本研究では、金属型/半導体型を分離した CNT を鑄型として用い、一次元硫黄を合成することから着手した。これにより、金属型/半導体型 CNT に捉われた一次元硫黄が、2つの特徴的なラマンバンドを示すことを明らかにした(文献 1)。また、CNT 内部空間は、その直径に依存して一次元硫黄の結合距離を狭める作用があることを突き止めた。

本研究で追及する“擬高圧光反応”を発現するためには、「外部刺激」である励起光が CNT 内部にまで透過できるかを確認する必要があった。そこで本研究では、発光性物質を内包した CNT を作製し、CNT 内部から CNT 壁を介した発光現象を明らかにすることで実証した(文献 2)。

二次元フォトリソグラフィと CNT から構成される「階層的ナノ空間材料」に白色光を照射する

ことで、一次元硫黄の結合距離が約 1% 伸長することを実験的に確認した。これにより、“擬高圧光反応”の端緒を見出した。さらに、“擬高圧光反応”による一次元硫黄の電気伝導変化を直接計測する分析システムを立ち上げ、一次元硫黄の“擬高圧光反応”を電気伝導特性の点においても実証することに成功した。

本研究では、上記の“擬高圧光反応”に関する基礎研究と並行して、一次元硫黄/CNT 複合材料の応用探索を進めた。インクジェット・プリンティング法を利用することで、小型かつフレキシブルなリチウム硫黄電池を開発した(文献4)。

## (2) 詳細

### ・研究テーマ A 「階層的ナノ空間材料の創製」

本研究で追及する「擬高圧光反応」を実施するにあたり、CNT 内部空間の「疑似的な」圧縮作用を明らかにする必要がある。研究開始の早い段階で、CNT の空間サイズ(直径)とその内部に捉われた一次元硫黄の結合距離との相関関係を明らかにすることができた。具体的には、CNT の直径が小さいほど、S-S 原子間距離が狭まることを実験的に突き止めた(Fig. 1)。

“擬高圧光反応”の実証には、「均一な光物性・電子物性をもつ CNT」を鋳型として用いることが鍵となる。本研究では、金属型/半導体型分離 CNT (純度 99%) を鋳型として一次元硫黄を合成することに成功した(Fig. 2(a-d))。また、分離 CNT を用いることで、一次元硫黄に帰属できる2つのラマンバンドが明らかとなった(Fig. 2(e), 文献 1)。

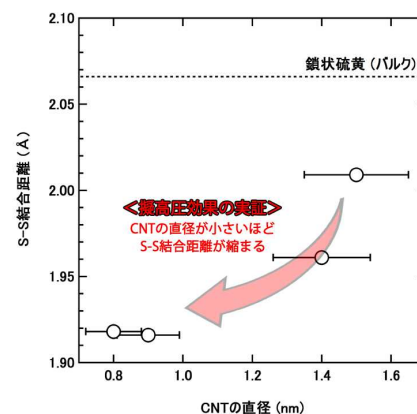


Fig. 1. CNT 内部空間における”擬高圧光反応”

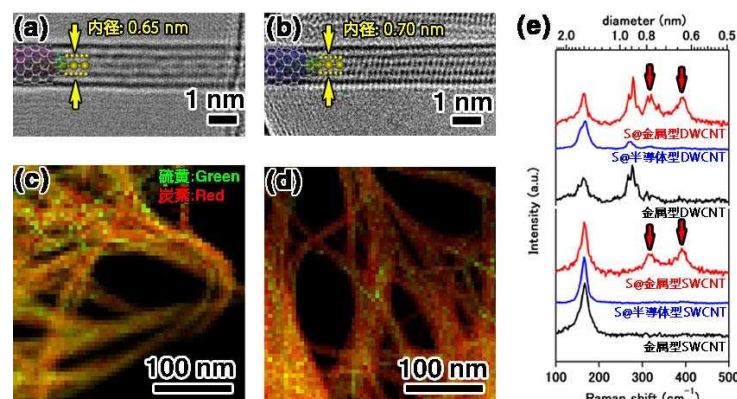


Fig. 2. (a) S@金属型 DWCNT, (b) S@半導体型 DWCNT の TEM 像と (c, d) それらの元素マッピング. (e) 一次元硫黄に特異なラマンバンド.

「階層的ナノ空間材料」のテーラード合成をめざし、PS-NPs を用いたフォトニック結晶を作製して(粒径 200–700 nm)、“閉じ込め光”波長を評価した。硫黄の光反応は、波長  $\lambda \sim 500$  nm 近傍で発現することが予想される。粒径や励起光の入射角を精密制御することで、本研究がめざす「硫黄の半導体化」が期待できる”閉じ込め光”波長の基板を作製した。

・研究テーマ B 「階層的ナノ空間による光化学反応と電子物性計算」

「擬高圧光反応」は、CNT 内部空間における光化学反応である。そのため、「外部刺激」となる光が CNT 壁を介して CNT 内部に透過できるかを確認する必要があった。本研究では、ピレン・オリゴマーを内包した CNT 凝集体(シート状)を用いることで、CNT 内部からの発光が CNT 壁を介して透過できることを明らかにした(Fig. 3, 文献 2)。CNT の凝集体が発光をしめすことを実証できた点は大きい。これまでの常識では、金属型 CNT が消光作用を示すために、内包 CNT の発光現象は孤立分散系でのみ起こる現象と信じられてきた。本研究成果は、半金混合した CNT 凝集体においても、CNT 内部に励起光が「照射」できることを示唆する結果である。

二次元フォトニック結晶を用いることで、白色光によって誘起された“擬高圧光反応”により、一次元硫黄の結合距離が  $0.03 \text{ \AA}$  伸長することを突き止めた(Fig. 4)。このことは、一次元硫黄の S-S 結合距離が“擬高圧光反応”によって 1%伸長すること、また反応後も転移した構造を維持し固定化できることをしめす。

“擬高圧光反応”による一次元硫黄の構造転移と電気伝導特性の相関関係を明らかにするため、SEM プローバと光照射システムを組み合わせた分析システムを構築した。これにより、“擬高圧光反応”による電気伝導の変化を、メソスケールで直接計測することが可能となった。ここでは、シリカナノ粒子を用いた二次元フォトニ

ック結晶を基板として用い、その表面上に一次元硫黄を内包した金属型 CNT を密着させることで「階層的ナノ空間」材料を作製した(Fig. 5(a))。光照射直後(励起波長  $500 \text{ nm}$ )に、電気抵抗が急激に増加する現象を見出した(Fig. 5(b))。これまでの研究から、一次元硫黄(金属)を内包すると CNT の電気抵抗は減少することがわかっている(文献 3)。今回観測に成功した“擬高圧光反応”では、逆に電気抵抗が増加する。このことから、metallic な振る舞いを示す一次元硫黄が、“擬高圧光反応”によって non-metallic な一次元構造体に転移したといえる。また、光照射後も電気抵抗値は初期値に戻らないため、不可逆な反応であることがわかった。以上、一次元硫黄の“擬高圧光反応”が電気伝導特性においても実証することに成功した。

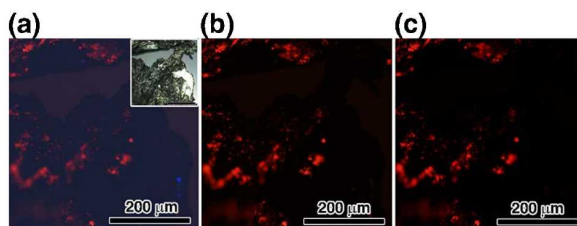


Fig. 3. CNT 内部に捉われたピレン・オリゴマーの発光。(a) 励起波長:360-370 nm, (b) 470-495 nm, (c) 530-550 nm.

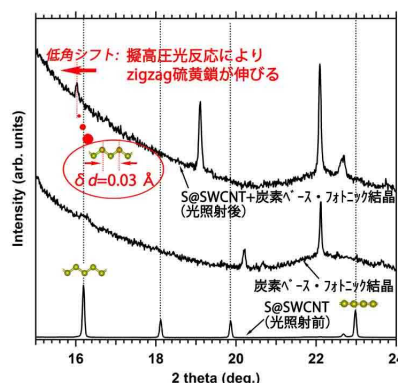


Fig. 4. 白色光照射前後における一次元硫黄の XRD パターンの変化。

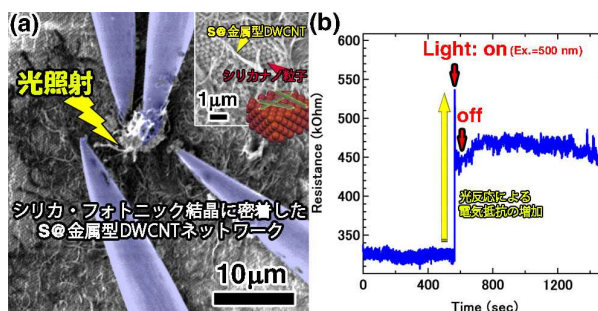


Fig. 5. (a) シリカナノ粒子の二次元フォトニック結晶基板上に密着した一次元硫黄/CNT の SEM 像。(b) “擬高圧光反応”を直接計測例。



#### ・研究テーマ C「デバイス化にむけた応用探索」

リチウム硫黄電池の理論容量は  $1675 \text{ (mAh g}^{-1}\text{)}$  であり、従来のリチウムイオン電池よりも高いことが知られている。このことは、将来的な IoT デバイスへの実装を視野に入れる上で重要である。しかしながら、バルク硫黄 ( $\text{S}_8$ ) は絶縁体であり、そのまま電極としては利用できない、また充放電過程で硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$  など) が生成し電極に堆積するためにサイクル特性が低いという課題があった。そこで本研究では、上記の課題を克服することをねらいとして、一次元硫黄を内包した金属型 CNT を用いたリチウム硫黄電池を開発した(文献 4)。

CNT は液中分散させることができる。そのため、デバイスの小型化/薄膜化が容易である。本研究では、インクジェット・プリンティング法を利用して、小型リチウム硫黄電池を作製することに成功した(Fig. 6)。充放電サイクルの改善、また良好な容量  $700\text{--}800 \text{ (mAh g}^{-1}\text{)}$  をしめすことが明らかとなった。

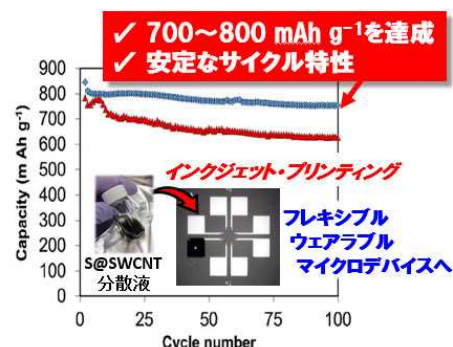


Fig. 6. 一次元硫黄/金属型 CNT を用いた小型リチウム硫黄電池の電池特性.

### 3. 今後の展開

CNT のサブナノスケールに閉じ込められた一次元硫黄が、“擬高圧光反応”により構造転移し、また電気輸送特性の点で制御できることを突き止めた。このことは、本研究でチャレンジしてきた「空間機能」の統合により、一次元電子系における新しい「非金属-金属転移」の科学を拓くものと期待している。今後は、硫黄以外の元素を用いて、全く新しい一次元物質の創製にも挑戦したい。本研究者の究極のゴールは、「一次元電子系はサイエンスとして面白いが、役には立たない」という通説を覆すことにある。この点において、硫黄は好適な元素であった。リチウム硫黄電池への応用など、その端緒が掴めつつあると実感している。今後も継続して「硫黄」と「ナノ空間」のサイエンスを追求していき、余剰資源である硫黄を「機能性材料」へと昇華できる「超空間技術」の確立をめざす。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

金属型/半導体型 CNT を鋳型した一次元物質の合成・評価について、大幅に研究が進展した。未分離 CNT では実証が困難であった一次元硫黄の光物性や電子物性、電気輸送特性を明らかにできたことは大きい。また、小型リチウム硫黄電池の開発など、応用展開の可能性を見出すこともできた。一方で「擬高圧光反応」の実証は、3年間の研究期間を通して漸く実験的な証拠がつかめてきた段階といえる。この点において、自己達成度は 50%としたい。これは、これまで研究の進め方が、やや独りよがりであったことに一因があり、この 3年間の反省点もある。今後は、自分自身の視野を広げ、また光科学・物性科学の専門家と積極的なコラボレーションを進めていき、本研究課題を完成させたい。

また、「超空間」領域に在籍することで自身の「空間科学」に新規性・革新性はあるか、次の

「空間機能」は何かを自問自答し再考するきっかけにもなった。これにより、CNT 自身のもつ階層的空間機能を統合した「高温超伝導モデルの再現」という新しいコンセプト創出にもつながった。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った。)

(研究総括)

光による構造転移と電気伝導性の相関が確認され、当初の目標は達成されたと思います。硫黄研究No1を目指し、多彩な課題に取り組み新しい知見の獲得を目指す姿勢も積極的で頼もしく思います。これらの課題が繋がり、硫黄研究領域を確立できることを期待しています。一方、光による硫黄の構造／状態／物性の変化については、ある程度の結果は得られているものの、コンセプトの実証に十分なレベルには届いていないように思います。フォトニック効果についても大変興味深いものですが、実験データが不十分でこれからに期待します。

研究室の実験環境整備から研究実施まで研究補助者も置かずに進めた努力は素晴らしいと思います。反面、視点を広げること、つまり、常に議論のできる環境も重要です。提案する研究について、材料面だけでなく光反応、フォトニック結晶、電気物性等に関して、ほかの研究者とのコラボレーションをもっと積極的に行うことも大切です。また、コンセプト実証に向けた実験は、もっとシンプルなデザインで行うことができればもう少し早い研究進捗があったかもしれません。

提案する材料だからこそ発揮される機能が見出せれば、社会・経済への波及効果が生まれることが期待されます。共同研究によって小型リチウム硫黄電池の研究が進展しています。もう一段、サイエンスとして深めることができれば基礎的な材料科学としての進展にもつながるものと思います。現時点では必ずしも実用に向けた研究に特化して進める必要はないように思います。

自身の研究を色々な方向に展開し、アイデアを実証していく過程において、一回り大きな研究者になったと感じます。ただし、従来の研究の枠を飛び越え、新しい分野に踏み出したというまでの飛躍には今一步の感があります。常に現象論からサイエンスへの落とし込みを大切にして、より広い視野を持った「硫黄世界No1」研究者を目指してください。

## 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. **T. Fujimori** and K. Urita, “Effect of selectively intercalated polyiodide on the electric transports of metallic- and semiconducting-enriched single-wall carbon nanotube networks” *Applied Physics Letters* (2016) 108, 263111.
2. **T. Fujimori** and K. Urita, “Red-emitting  $\pi$ -conjugated oligomers infused inside single-wall carbon nanotube sheets” *Chemical Physics Letters* (2016) 649, 53–59.
3. 藤森利彦, “カーボンナノチューブを鑄型とした一次元カルコゲン伝導体の創製” *炭素* (2016) 273, 89–95.
4. C. A. Milroy, S. Jang, **T. Fujimori**, A. Dodabalapur, A. Manthiram, “Inkjet-printed lithium-sulfur microcathodes for all-printed, integrated nanomanufacturing”, *Small*. (2017)

in Press. DOI: 10.1002/sml.201603786.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・招待講演:8 件

1. 藤森利彦, “ナノ空間内における一次元結晶の合成～擬高圧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* (岡山, 2013 年 11 月 12 日).
2. T. Fujimori, “Beyond conventional use of sulfur: A challenge toward metal-insulator transition in nanospaces”, *Invited Talk at The Petroleum Institute* (Abu Dhabi, UAE, November 11, 2014).
3. T. Fujimori, “Artificial one-dimensional conductors inside carbon nanotubes”, *International Conference on Small Science* (Phuket, Thailand, November 4, 2015).

・受賞:1 件

4. 藤森利彦, 炭素材料学会研究奨励賞(2015).

・著作物:3 件

5. T. Fujimori, “A metallic phase of elemental chalcogens: One-dimensional crystals of sulfur inside carbon nanotubes”, *SPRING-8 Research Frontiers 2013* (2014) pp 72-73.