

## カーボンナノスペースを用いた 金属化合物原子ワイヤーの合成と構造

(名大院理\*、早大院先進理工\*\*) ○成瀬 しほの\*, 北浦 良\*,  
山口 貴司\*, 野田 優\*\*, 篠原 久典\*

### Synthesis and structure of metallic compound atomic wire in carbon nanospace

(Nagoya Univ.\*, Waseda Univ.\*\*\*) ○Shihono Naruse\*, Ryo Kitaura\*,  
Takashi Yamaguchi\*, Suguru Noda\*\*, Hisanori Shinohara\*

#### 【序】

物質のサイズは、物性発現における重要なパラメータの一つである。これは、物性が構造と強く相関しており、構造はサイズに依存して変化しうるためである。例えば、ナノメートルサイズの金属クラスターは、そのサイズに応じてバルク体とは異なる多彩な構造を示し、その構造に応じて異なる反応性を示すことが明らかにされている<sup>[1]</sup>。物質のサイズを制御することで、新たな物性を示す新規機能性材料を生み出すことができるのである。

本研究では、サイズ制御による物性発現を目的とし、直径が1原子～数 nm のヨウ化銀 (AgI) 原子ワイヤーに着目した。147 °C 以上で安定となる AgI の $\alpha$ 相 ( $\alpha$ -AgI) は、固体で高いイオン伝導性を示す“超イオン伝導体”である。これまでに、AgI を 10 nm 程度へと微粒子化することで $\alpha$ -AgI を 40 °C まで維持できることが報告されており<sup>[2]</sup>、さらなる微細化およびワイヤー化によって室温で超イオン伝導性を示す超イオン伝導ワイヤーを実現できる可能性がある。

本発表では、合成した AgI 原子ワイヤーについてその直径と構造の相関を中心に議論したい。

#### 【実験】

AgI 原子ワイヤーの合成には、カーボンナノ物質が有するナノサイズの一次元空間を利用した。カーボンナノ物質としては、化学気相成長法によって合成した単～数層カーボンナノチューブ (CNTs) およびカーボンナノホーン (CNHs) を用いた。AgI 原子ワイヤーは、昇華による CNTs や CNHs 内部への自発的内包 (昇華法) によって合成した (図 1)<sup>[3]</sup>。

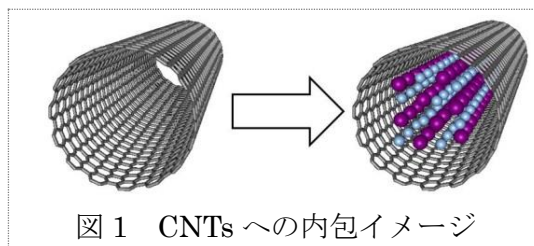


図 1 CNTs への内包イメージ

具体的な手順は、CNTs と CNHs をそれぞれ 550 °C と 400 °C で空気酸化することによって両端に存在するキャップを取り除いた後、石英管に AgI と共に真空封止して加熱 (550 °C, 72 h) するというシンプルなものである。合成した AgI 内包 CNTs (AgI@CNTs) や AgI 内包 CNHs (AgI@CNHs) は、透過型電子顕微鏡 (高分解能 (HRTEM) 観察、HAADF-STEM 法) によって観察し<sup>[4]</sup>、イメージシミュレーションと詳細に比較することで、AgI 原子ワイヤーの構造を最終的に決定した。

### 【結果と考察】

HRTEM 観察より、AgI の CNTs 内部への内包を明瞭に見て取ることができる。図 2(a), (b) に、それぞれ内包前および後の多層 CNTs (MWCNTs) の HRTEM 像を示す。内包後には、内包前に見られなかった濃いロッド状のコントラストが CNTs 内部に見えた。HRTEM 像から見積もった、AgI 原子ワイヤーの合成収率は約 80%であった。

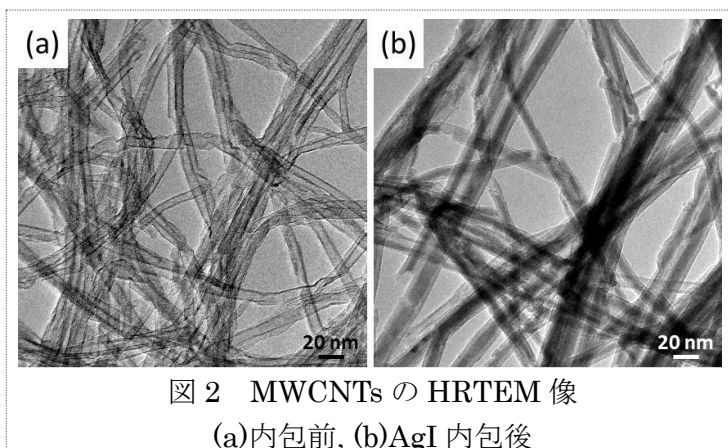


図 2 MWCNTs の HRTEM 像  
(a)内包前, (b)AgI 内包後

原子分解能観察によって、MWCNTs に内包された AgI 原子ワイヤーの原子配置を直接観察することができた。図 3(a),(b)には、それぞれ AgI@MWCNTs の HRTEM 像と HAADF-STEM 像を示す。HRTEM 像では、MWCNTs に対応するライン状コントラストの内部に、AgI に対応するスポット状のコントラストが規則正しく配列している様子がわかる。また、HAADF-STEM 像では、内包原子一つ一つが白い輝点として明瞭に観察されている。

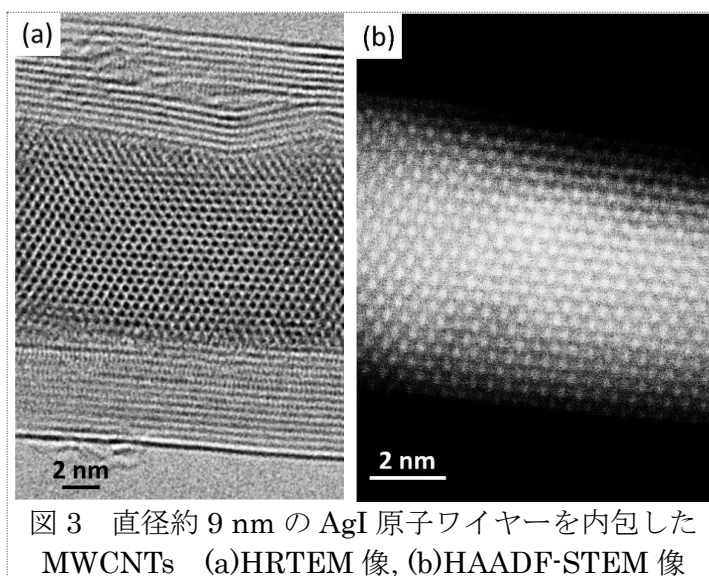


図 3 直径約 9 nm の AgI 原子ワイヤーを内包した MWCNTs (a)HRTEM 像, (b)HAADF-STEM 像

発表では、イメージシミュレーションとの詳細な比較、およびそれに基づいた AgI 原子ワイヤーの構造について報告する。

- [1] D. A. H. Cunningham, et al., *J. Catal.* **177**, 1 (1998)
- [2] R. Makiura, et al., *Nature Mater.* **8**, 476 (2009).
- [3] R. Kitaura, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8298 (2009).
- [4] R. Kitaura, et al., *Nano Res.* **1**, 152 (2008).