

## ナノチューブ鑄造法による 1 次元遷移金属カルコゲナイドの精密合成

<sup>1</sup>名大高等研究院, <sup>2</sup>名大院理, <sup>3</sup>産総研

○中西勇介<sup>1,2</sup>, 相崎元希<sup>2</sup>, 永田雅貴<sup>2</sup>, Shivani Shukla<sup>2</sup>, 劉崢<sup>3</sup>, 末永和知<sup>3</sup>, 篠原久典<sup>1,2</sup>

### Template Synthesis of One-dimensional Transition-metal Chalcogenides Inside Carbon Nanotubes

○Yusuke Nakanishi<sup>1,2</sup>, Motoki Aizaki<sup>2</sup>, Masataka Nagata<sup>2</sup>, Shivani Shukla<sup>2</sup>, Zheng Liu<sup>3</sup>, Kazu Suenaga<sup>3</sup>, and Hisanori Shinohara<sup>3</sup>

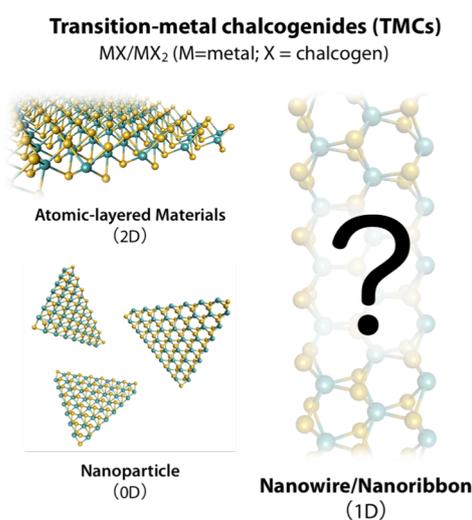
<sup>1</sup>*Institute for Advanced Research, Nagoya University, Japan*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Nagoya University, Japan*

<sup>3</sup>*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan*

**【Abstract】** As nanocarbon research matures, significant efforts have been redirected towards creating ‘post-nanocarbon’ materials. Transition-metal chalcogenides (TMCs), which are low-dimensional materials that have the forms MX and MX<sub>2</sub> (M=metal, X=chalcogen), demonstrate morphology-dependent properties, and are regarded as a promising candidate for novel materials. In contrast to 0D/2D TMCs, much less is known about its 1D counterparts due to ineffective techniques for the precise control of the structures. TMC nanowires and nanoribbons can serve as electron channels and building blocks for integrated nanoelectronics. Here we report a method for the bulk production of structurally precise MoTe nanowires and MX<sub>2</sub> nanoribbons (M=Mo/W, X=S/Se) using carbon nanotubes (CNTs) as a template. The CNT-templated reaction is a bottom-up technique for the production of well-defined 1D materials. The atomic-level precision of 1D TMCs was confirmed by transmission electron microscopy. Our results may open opportunities to exploit the novel physics and chemistry of the unexplored materials.

**【序】** 1985 年のフラーレン発見以来, ナノ科学は炭素ナノ物質「ナノカーボン」によって牽引されてきた。近年, 研究が成熟しつつあるナノカーボンに代わる新たなナノ物質 (ポスト・ナノカーボン) を求める機運が高まっている。構造多様性に富んだ遷移金属カルコゲン化合物 (TMC) は有望な候補物質の一つであり, 形態により多彩な物性・機能を示す。グラフェンにはない際立った電子物性を呈する 2 次元薄膜 [1] や白金並みの水素生成触媒能をもつ 0 次元ナノ粒子 [2] は, 物性物理学・材料科学の分野で注目を集めている。一方, 数ナノメートル幅の一次元系は構造制御が難しく, 合成法すら未確立である。本研究では, 未踏物質に秘められた未知の物性・機能の解明を目指し, 1 次元 TMC である「TMC ナノワイヤー・ナノリボン」の合成研究に取り組んだ。



**Fig 1.** A schematic representation of TMC nanomaterials.

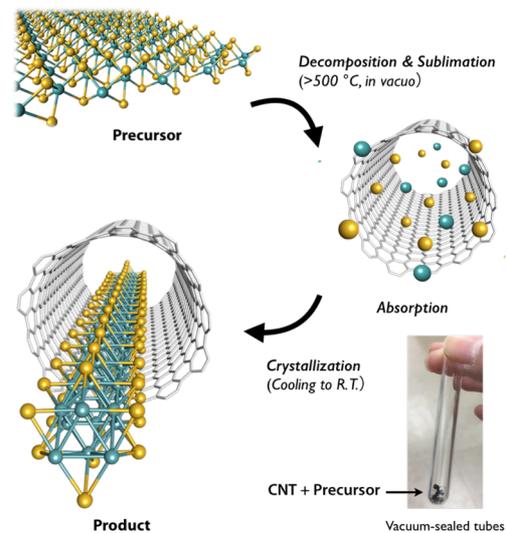
**【方法】** 試料作製には、カーボンナノチューブ (CNT) を鋳型にした「CNT鋳造法」を用いた (Fig 2)。直径数nmのCNTの中で結晶成長を行うことで、原子レベルで直径制御した一次元物質の合成が可能になる [3]。具体的には、CNTと原料 (バルクTMC, 金属塩化物とカルコゲンの混合物) を試験管に真空封入し ( $\sim 10^7$  Torr),  $500^\circ\text{C}$ 以上で熱処理した。この過程で原料が分解・昇華し, CNT内に吸着されて量子細線を形成する。この方法によりMoTeナノワイヤーとMX<sub>2</sub>ナノリボン (M=Mo/W, X=S/Se) の2種類を合成した。得られた量子細線は透過型電子顕微鏡 (TEM/STEM) で構造解析し, Raman分光法とX線光電子分光法 (XPS) により結合状態や化合物-CNT間に働く相互作用を評価した。

**【結果・考察】** バルクMoTe<sub>2</sub>を原料にしたMoTeナノワイヤーの模式図とSTEM像をFig 3に示す。STEMの電子エネルギー損失分光法 (EELS) による原子分解能元素マッピングから, 本化合物はMo<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>の三角形が交互に反転しながら積層した1次元構造をもつことが明らかになった (Fig 3)。さらに, TEM観察に基づく統計的解析から, 本化合物がその直径 (0.88 nm) に合致したCNT ( $1.3\pm 0.1$  nm) の中に選択的に形成することが判明した。この選択性は, MoTeがCNTの内壁と相互作用し, 安定化されることに起因する。RamanやXPSによる分光学的解析の結果から, この安定化は主にファンデルワールス力に由来することも示唆されている。

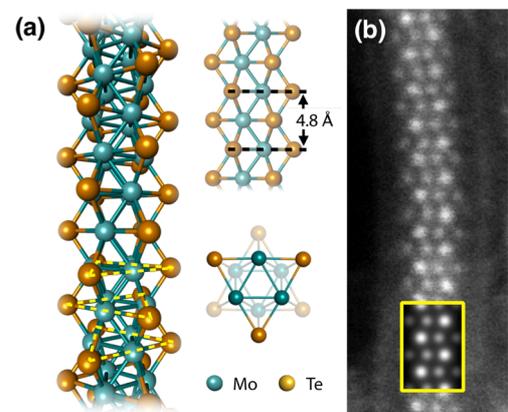
また, 金属塩化物 (MoCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>) と粉末カルコゲン (硫黄, セレン) を原料にすることで種々のMX<sub>2</sub>ナノリボン (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>) の合成にも成功した。MoS<sub>2</sub>ナノリボンの模式図とTEM像をFig 4に示す。球面収差補正TEMによる原子分解能観察では, このナノリボンはスピンの局在が予想されるジグザグ状の縁 (エッジ) を持つことが判明し, 強磁性発現が期待される。また, CNTの壁面がリボン表面と密着している様子が観察され, CNTとの間に強い相互作用が働いていることも示唆される。

### 【参考文献】

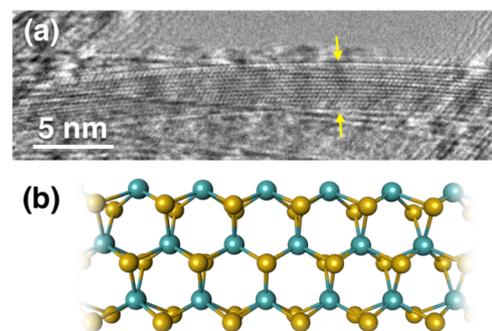
[1] Q. H. Wang *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699 (2012); M. Chhowalla *et al.* *Nat. Chem.* **5**, 263 (2013). [2] Y. Li *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7296 (2011). [3] H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 020101 (2018).



**Fig 2.** A schematic representation of the CNT-templated reaction.



**Fig 3.** (a) Atomic structural model and (b) experimental and simulated (inset) STEM images of an individual MoTe nanowire confined within CNTs.



**Fig 4.** (a) TEM and (b) schematic images of a single MoS<sub>2</sub> nanoribbon with zigzag edges.