(SN)_x およびその臭素化物の合成と表面特性 —SEM 像と表面積測定—

宮 崎 栄 三・梅 野 聡

東京工業大学理学部化学科 〒152 東京都目黒区大岡山

(1982 年 11 月 17 日 受理)

Synthesis and Surface Properties of Pure and Brominated (SN)_x —SEM and Surface Area Measurement—

Eizo MIYAZAKI and Satoshi UMENO

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

(Received November 17, 1982)

Surface properties of pure and brominated (SN)_x crystals were studied by adsorption of Xe and Kr gases at 78 K and by scanning electron micrographs. We first report on the surface area of (SN)_x and (SNBr_y)_x and its change with heating *in vacuo* when *y* is in the range 0.06 to 0.38. The surface area of the (SN)_x crystal reaches 72 m²/g, a value comparable to that of silica gels or other substrates used for metallic catalysts. When (SN)_x was brominated, many projecting dewdrop-like patterns were observed on the surface and the surface area drastically decreased, i.e., from 72 m²/g to 41 m²/g at *y*=0.06. When the brominated (SN)_x was heated at 70°C *in vacuo*, the projecting patterns disappeared and the surface area slightly recovered.

1. は し が き

(SN)_x は金属的性質をもった鎖状高分子¹⁾ (Fig. 1) 物質の最初の例として知られている^{2)~6)}。即ち、電気伝導度は水銀のそれに匹敵し、4.2 K では室温の 200 倍になる。また 0.3 K にて超電導状態になる。一方、鎖間の電導性は小さく、(SN)_x は極めて異方性の強い物質とみられる。これらの性質は光反射率および比熱の測定などによっても確かめられている。しかし、パイエルズ転位を起さない点では、TTF-TCNQ および KCP などの他の典型的な一次元有機伝導体と異なっている。さらに、電導度の揺動効果⁷⁾、臨界磁場の異方性⁸⁾、マイスナ効果の測定⁹⁾ などからの (SN)_x 結晶の規則性または次元性に関する研究も多い。バンド構造やフェルミ面の形などに関する最近の理論的計算²⁷⁾でも上の有機伝導体とは異なる性質をもった物質とみられている。

その他、(SN)_x に関しては磁氣的、熱的¹⁰⁾、機械的強度測定¹¹⁾なども行われている。さらに XPS¹²⁾、¹³⁾ などの電子分光法による研究も報告されている。

一方、同様な手法および測定が (SN)_x にハロゲン¹⁴⁾ またはアルカリ金属¹⁵⁾、特に臭素をドーピングした (SNBr_y)_x (*y* は SN に対する臭素の分率) についてなされ、多くの報告がある。

しかしながら、これらの研究はいずれも全体としてバルクに関する物性的研究である。今日、多くの金属において表面の物理化学的研究が関心をよび、多くの成果が期待されているが、同様な電気伝導性をもつ (SN)_x およびその化合物についての表面化学的またはそれにそった研究は存在しない。

表面の規則性の高い結晶であるグラファイトやハロゲン化アルカリなどに低温で Xe, Kr, NO, H₂O などを物理吸着させると一定の温度および表面被覆率において

Fig. 1 Crystal structure of $(\text{SN})_x$ ¹⁾.

二次元凝縮が生ずることが知られている¹⁶⁾。逆に、低温での物理吸着の実験によって表面の規則性に関する知見がえられることが期待される。また、鎖状（繊維状）の物質の表面積は同一体積について考えると球状のそれより $(l/r)^{1/3}$ 倍大きい (l, r はそれぞれ繊維の長さおよび球の半径) ので充分細かい束の $(\text{SN})_x$ がえられれば比表面積の大きい物質として新しい応用が期待される。

$(\text{SN})_x$ の合成は、合成条件の厳しさ、精製の複雑さに加えて、中間体である S_4N_4 および $(\text{SN})_x$ の爆発性のためか我国では阪大工（犬石研）および東大物性研（中田研）の2研究室に限られている。合成法自身にもいまだ問題がある。したがって、本研究では、まず合成法について特に注意した点や工夫した点を中心にのべる。ついで Xe , Kr ガスの液体窒素温度 (78 K) における吸着を二次元凝縮に注意して行い、また、BET 法による表面積の測定結果についてのべる。さらに、種々の割合で臭素をドーピングした化合物 $(\text{SNBr}_y)_x$ ($y=0.06\sim 0.38$) を合成し、 y による表面積の変化についてのべ、最後に、その真空排気処理による回復の様子を SEM 像と比較検討する。

2. $(\text{SN})_x$ および $(\text{SNBr}_y)_x$ の合成

$(\text{SN})_x$ は以下の化学式により表わされるように S_4N_4 , S_2N_2 の中間生成物を経るプロセスにより合成した。

または

S_4N_4 は市販されていないため、ここでは Jolly ら、Arnold ら、金藤ら、中田らの方法を参考にして合成した^{2), 3), 5), 17)}。市販の S_2Cl_2 または SCl_2 を減圧蒸溜して精製し、これを N_2 気流中で CCl_4 に溶かす。ついで Cl_2 気体を飽和した後充分かく拌しながら NH_3 ガスを導入した。精製した NH_3 ガスを吹込むにつれて、黒褐色→黒緑色→柿色→サーモンピンクに変化する。全体が発熱反応で温度が上昇しないように適宜冷却しながら行うが爆発を恐れて冷却しすぎると S_4N_4 の収量が落ち S を多く含んだ S_7NH 等が多く生成した。この温度調整が S_4N_4 合成成功のための一つのポイントであった。生成した NH_4Cl を含む物質を懸濁させると NH_4Cl は水に溶けて粗製 S_4N_4 が残る。これをアセトニトリル、エーテルで洗浄後乾燥した。

黄褐色ないし茶褐色をした粗製 S_4N_4 は S_8 , S_7NH 等の不純物が共存するので、これらを除くため、さらに数回エーテルで振盪して上澄液（黄褐色）を除いた。ついでソックスレー抽出器でジオキサンを用いて S_4N_4 を抽出した。抽出液をロータリーエバポレーターによってジオキサンを除いて濃縮し、エーテルで乾燥した。乾燥 S_4N_4 を熱ベンゼンで再結晶をくり返した。最後に、 $\sim 80^\circ\text{C}$ の真空中で加熱昇華させて、 S および炭化水素を除去して精製 S_4N_4 をえた。

S_4N_4 から $(\text{SN})_x$ への合成は McDiarmid ら¹⁸⁾ および金藤ら^{17), 19)} の方法を参考にして行った。即ち、精製 S_4N_4 を高真空容器内で加熱 (80°C) 昇華させ、これを熱した銀ウール (220°C) に通して $(\text{SN})_x$ の単量体である S_2N_2 を冷却トラップ (78 K) 上に凝縮させる。次に、 -10°C に保ちながら真空排気を充分行って黒褐色の物質を除くと青灰色の精製 S_2N_2 がえられた。 S_2N_2 は本来無色であるが -10°C でも実際には重合が徐々に進むために青灰色を呈している。生成した S_2N_2 を室温に戻し、冷却した試料採取管 (-10°C) に移して $(\text{SN})_x$ に合成させた。一週間 -10°C に保った後、試料管を室温に戻し、約3日間排気して未重合 S_2N_2 を除去した。さらに 75°C に加熱しながら数時間排気し最終的に精製 $(\text{SN})_x$ をえ、測定試料とした。

$(\text{SN})_x$ の臭素化物は $(\text{SN})_x$ に Br_2 蒸気を数十 Torr の圧で処定量導入して合成した。

なお、 $(\text{SN})_x$ は同一 S_4N_4 から同様な方法および条件下で2回作られた。最初に合成した試料を試料1、その後に作られた試料を試料2とする。後にのべるように

試料1と2では色、組成等は変わらないが、表面積が大きく異なることがわかった。

3. $(\text{SN})_x$ および $(\text{SNBr}_y)_x$ の固定と走査電子顕微鏡 (SEM) 像

合成した $(\text{SN})_x$ は空气中で安定で、元素分析、X線回折により組成および構造を確認した。Table 1 に元素分析の結果を示す。比較のため他の研究者の結果を合せて示す。結果は理論値と測定誤差範囲内で一致し、また、試料1と2の分析値も一致する。X線回折の結果も他の研究者のものとはほとんど一致することがわかった。

$(\text{SN})_x$ をまず金属顕微鏡で観察すると美しい金色の光沢をもつ1~2mm角の結晶である。次に、Fig. 2に試料1のSEM像を示す。S-N鎖方向に配向して結晶が形成されていることがわかる。また、S-N鎖は直径が数十nmの繊維（フィブリル）が束となって太さ数百nmから数 μm の繊維束（バンドル）を構成していることがわかる。Fig. 2-Cはその末端を示す。

一方、この $(\text{SN})_x$ に臭素をドーブすると色は茶褐色に変色する。さらに著しい変化は表面に露滴状の突起が一面に見出されることである。この様子を Fig. 3 に試料2の場合によって示す。写真は同一場所のSEM像であるが突起の大きさや位置はランダムである。(a'), (b'), (c'), (d') はそれぞれ (a), (b), (c), (d) の中央部分を6.3倍（総合倍率で6300倍）に拡大したものである。(a), (a') は臭素をドーブしないときの $(\text{SN})_x$ で、これにわずかにSNに対して0.06当量のBrをドーブすると(b), (b') のように変化する。さらにBrを添加すると(c), (c') のごとく表面は著しく変化する。これを加熱真空排気すると、突起はほとんど失われている（後述）。このような表面変化がSEM像により明らかにされたのは本報告が初めてである。

Table 1 Results of Elemental Analyses of $(\text{SN})_x$

Workers	Ref.	N	S	O	C	H
Temple I*	27	30.11	69.60			
Temple II**	27	28.96	66.10	4.93	0.13	0.42
IBM	28	29.60	69.61	—	0	0.2
Penn	18	30.56	69.51	—	0	0
This work I'		31.08	68.70	—	0	0
This work II"		30.91	69.09	—	0	0
Calcd.		30.40	69.60			

* Unexposed crystal, ** Exposed crystal to air.

' Sample No. 1, " Sample No. 2.

Fig. 2 Scanning electron micrographs (SEM) of $(\text{SN})_x$ (sample No. 1).

4. Xe, Kr の吸着等温線と表面の性質

$(\text{SN})_x$ 表面上での気体分子の一次元的および二次元的凝縮現象の有無をしらべ、また、表面積を知るために、78 K における Xe, Kr の吸着測定を行った。Xe の 78 K における飽和蒸気圧は 0.00217 Torr で電離真空計を用いると数 cm^2 の表面積を測定することができる²⁰⁾。Kr を用いると 78 K での飽和蒸気圧は 8 Torr で適当な圧力計を用いれば数百 cm^2 以上の表面積を容易に測定することができる²¹⁾。前者では吸着系部分を充分焼き出して 10^{-6} Torr 以下の真空中に保持できることが必要である。Kr では、著者らが開発した高周波インダクタンス型圧力計²²⁾を用いた。

Fig. 4 に試料1に対する Xe の吸着等温線を示す。

Fig. 3 SEM of brominated $(\text{SN})_x$, $(\text{SNBr}_y)_x$ (sample No. 2).

- (a) and (a'); $(\text{SN})_x$ before exposure to bromine.
 (b) and (b'); $(\text{SNBr}_{0.06})_x$.
 (c) and (c'); $(\text{SNBr}_{0.38})_x$.
 (d) and (d'); after the $(\text{SNBr}_{0.38})_x$ was evacuated at 70°C for 20h.
 Magnification: (a), (b), (c) and (d); $\times 1000$
 (a'), (b'), (c') and (d'); $\times 6300$

Fig. 4 Adsorption isotherm of Xe on $(\text{SN})_x$ at 78 K (sample No. 1).

Fig. 5 Adsorption isotherm of Kr on $(\text{SN})_x$ at 78 K (sample No. 1). P_0 : saturated vapor pressure of Kr.

吸着量 $V(\text{cm}^3)$ が 0.02 のとき表面被覆率 $\theta \sim 1$ である。Fig. 4 から明らかなように、 $(\text{SN})_x$ では θ がは ~ 1 まで滑らかな曲線である。Fig. 5 に Kr による吸着等温線を示すが、典型的な S 字型曲線で Xe と同様曲線は滑らかである。BN, CaI_2 型層状結晶および KCl, MgO などの均一度の高い表面では下地結晶構造に適合した規則的構造の吸着層を作る傾向が強く、吸着質として Xe, Kr などを低温で吸着させると二次元凝縮の現象を示すことが知られている¹⁶⁾。これらの規則性の高い表面では、したがって、三次元的多分子層吸着を仮定した BET 理論式への適用性はよくない。Fig. 6 に Xe, Kr についての BET プロットを示す。両気体共よい直線性を示し、BET 式によく適合することがわかる。

以上のように、 $(\text{SN})_x$ の吸着等温線には二次元凝縮

Fig. 6 BET plots of Xe (●) and Kr (○) on $(\text{SN})_x$.

にもとづく不連続階段状等温線が見出されなかったこと、および BET 式が適用できる点などから $(\text{SN})_x$ は少くともミクロには結晶性のあまり良くない不均一表面をもつ配向性物質と考えられる。これは S_2N_2 から $(\text{SN})_x$ への重合がモノマー結晶の格子規制を直接受けるトポケミカル重合であることと関係しているとみられる。即ち、このトポケミカルの重合に際して出発物質と生成物質の結晶構造の違いが原因になって重合が内部に進行するに従って全体に否が生じる²³⁾。これが結晶の規則性を低下させている一つの原因であろう。

次に、 $(\text{SN})_x$ の構造からみて吸着分子が一次的に配列する場合も考えられる。最隣接分子間だけの相互作用では一次元凝縮による相転移は現われないことが知られている²⁴⁾。これは何らかの形、例えば飽和蒸気の変化などで吸着等温線に反映するとみられるが、本実験でえられた吸着等温線にはそれに対応する現象は観察されなかった。

試料 2 に対しても二次元凝縮は見出されなかった。

以上のことから、 $(\text{SN})_x$ は鎖状の、電気伝導度その他の物性からみると一次元性が強いが、物理吸着による表面特性からみると一次的性質の認められない三次元的性質をもった物質と結論できよう。

5. $(\text{SN})_x$ の表面積と臭素添加による変化

Fig. 6 に示す BET プロットの直線の勾配と切片から BET 表面積を求めることができる。Xe の吸着断面積を $25\text{\AA}^{225)}$ 、Kr のそれを $18.5\text{\AA}^{226)}$ として計算すると試料 1 では、それぞれ、 $0.949\text{m}^2/\text{g}$ および $0.945\text{m}^2/\text{g}$ と Xe と Kr では極めてよい一致を示した。

試料 2 についても同様な吸着実験を試みたところ、表

Fig. 7 Variation of specific surface area of the (SN)_x with the fraction of doped bromine (y). (○); surface area after evacuated at 70°C. → shows the experimental sequence.

面積が 72 m²/g と試料 1 に比し 76 倍の表面積をもつことがわかった。この値は触媒の担体に用いられる物質の表面積に匹敵する大きさである。試料 1 の SEM 像から、繊維束の平均直径を 1 μm と仮定して計算すると表面積は ~1 m²/g となり BET 表面積とはよく一致する。これを考慮すると、試料 2 の繊維束は試料 1 のそれより細く平均直径が 10~20 nm であることが推定される。SEM 像からは平均的な値は決めるにいが、試料 1 に比較してより微細な繊維束を構成しているように見える。このように、同一 S₄N₄ から同様な方法で作った (SN)_x の表面積が大きく異なる原因、およびバンドルの束の大きさ決める実験条件については現在のところ明らかでない。この条件が明らかになればさらに表面積の大きな (SN)_x を作ることも困難でないと思われる。

次に、Fig. 7 に (SN)_x に臭素を加えたときの表面積の変化を試料 2 について示す。SN に対し 10% 以下の Br の添加で表面積は 1/2 以下に急減することがわかる。それ以上の添加によつては表面積はあまり変化しない。一方、すでに述べたように、臭素添加によつて表面に突起が生ずるが (Fig. 3 (b), (b'), (c), (c')) これは y=0.06 (b) および (b')) ですでに顕著に観察される。色も金色から青紫色に変化する。SEM 像ではこの露滴状突起部分によつて表面積が増加すると予想されるが実際には大きく減少している。さらに、一度臭素化した試料を 70°C で加熱しながら真空排気すると表面積がわずかながら回復することが認められた (Fig. 7 の (○) 線)。しかし、完全には元に戻らない。その場合、加熱排気によつて表面の突起はほとんど消失する (Fig. 3 (d), (d')) と同時に、試料の色は銅色に変色している。

これらの SEM 像からは、臭素化は均一に行われる

わけではなく、y 値はあくまで平均的な値であるとみられる。また、フィブリル内に入った臭素化物は局在した状態で成長し、それが表面につき出るか、または、より表面に近い部分を持ち上げて突起を作っていると考えられるが、詳しいことは今後の問題として残される。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金により行われたことを付記する。

文 献

- 1) M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. Macdiamid, C. M. Mikulski and M. S. Saran: J. Am. Chem. Soc. **98** (1977) 3844.
- 2) 金藤敬一, 谷村勝己, 吉野勝美, 犬石嘉雄: 応用物理 **46** (1977) 299.
- 3) 中田一郎: 応用物理 **49** (1980) 594.
- 4) 三谷洋興, 国府田隆夫: 固体物理 **15** (1980) 625.
- 5) 中田一郎, 小田祺景, 永野 弘: 固体物理 **16** (1981) 408.
- 6) 吉野勝美, 山辺時雄: 化学と工業 **32** (1979) 237.
- 7) R. L. Civiak, C. Elbaum, L. F. Nichols, H. I. Kao and M. M. Labes: Phys. Rev. **B14** (1976) 5413.
- 8) L. J. Azevedo, W. G. Clark, G. Deutscher, R. L. Greene, G. B. Street and L. J. Suter: Solid State Commun. **19** (1976) 197.
- 9) Y. Oda, H. Takenaka, H. Nagano and I. Nakada: Solid State Commun. **32** (1979) 659.
- 10) D. C. Weber and C. T. Ewing: Inorg. Chem. **16** (1977) 3025.
- 11) N. Brown and C. K. Chiang: J. Materials Sci. **14** (1979) 49.
- 12) L. Ley: Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1796.
- 13) P. Mengel, P. M. Grant, W. E. Rudge, B. H. Schechtman and D. W. Rice: Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1803.
- 14) W. D. Gill, W. Bludau, R. H. Geiss, P. M. Grant, R. L. Greene, J. J. Mayerle and G. B. Street: Phys. Rev. Lett. **38** (1977) 1305.
G. B. Street, W. D. Gill, R. H. Geiss, R. L. Greene and J. J. Mayerle: Chem. Commun. (1977) 407.
- 15) K. Kaneto, S. Sasa, K. Yoshino and Y. Inui: Solid State Commun. **40** (1981) 889.
- 16) D. M. Young and A. D. Crowell: Physical Adsorption of Gases (1962), Butterworths, London (ガスの物理吸着, 高石, 古山訳, 産業図書, 1966)
P. Robert and Y. Iarher: Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 1275; J. Suzanne, J. P. Coulomb, M. Bienfait, M. Matecki, A. Thomy, B. Croset and C. Marti: ibid **41** (1978) 760; M. Matecki, A. Thomy and X. Duval: Surface Sci. **120** (1982) 223.
- 17) 金藤敬一: 学位論文 (阪大工, 1976)

- 18) C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito and A. J. Heeger : J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 6358.
- 19) 金藤敬一：私言
- 20) P. Chenebault and A. Schurenkamper : J. Phys. Chem. **69** (1965) 2300.
- 21) A. J. Kosenberg : J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 2929.
- 22) I. Yasumori, S. Ohno and E. Miyazaki : Bull. Chem. Soc. Jpn. **40** (1967) 769.
- 23) R. H. Baughman and R. R. Chance : J. Polym. Sci. **14** (1976) 2019.
- 24) R. B. McQuistan and S. J. Lichtman : J. Vac. Sci. Technol. **10** (1973) 890.
- 25) W. A. Cannon : Nature **197** (1963) 1000.
- 26) 触媒学会編, 触媒実験マニュアル (植書店, 1971)
- 27) M. M. Labes, P. Love and L. G. Nichols : Chem. Rev. **79** (1979) 1.
- 28) R. L. Greene, P. M. Grand and G. B. Street : Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 89.