

令和 4 年 6 月 18 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05245

研究課題名(和文) 金属含有磁性炭素シートのナノアーキテクトに関する研究

研究課題名(英文) Nano-architecture of metal containing magnetic carbon sheets

研究代表者

本多 善太郎 (Honda, Zentaro)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30332563

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：平面金属錯体及び有機分子をビルディングブロックに用いた磁性炭素シートのボトムアップ合成法の研究を行った。1. オクタシアノフタロシアニンの環化反応によりフタロシアニンシートの合成に成功し、シート内に磁気相互作用が働くことを明らかにした。2. クロロフタロシアニンをビルディングブロックに用い多孔質ポリフタロシアニンを得た。多孔質ポリフタロシアニンをリチウム電池の正極に用いることでイオン吸着能を評価し、良好な繰り返し充放電特性を確認した。3. メラミン等平面有機分子をビルディングブロックとして多孔質窒化炭素シートの合成に成功した。多孔質窒化炭素シートは硝酸イオンと金属イオンを同時吸着し、磁性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2次元構造を有する磁性炭素材料は電子スピンの制御も可能とする次世代エレクトロニクス材料のみならず、触媒、電池等、広い分野で有用な材料である。しかしながらその簡便かつ大量生成可能な合成方法は確立されていない。本研究では磁性炭素シートの合成法に関する問題解決を目指している。また、材料の主成分を炭素とすることで、現在対策が求められている希少資源の確保や廃棄の際の環境負荷の問題に対応しており、社会の要請に沿っている。

研究成果の概要(英文)：We developed a simple and scalable method to fabricate metal containing magnetic carbon sheets by using planar metal complexes and aromatic compounds as the building blocks and transition metals as the coupling agent. 1. Fused-ring poly-phthalocyanine sheet was successfully prepared by poly-cyclotetramerization reaction using octacyanophthalocyanine building block and an magnetic interaction within 2D sheet was observed. 2. By using chlorinated phthalocyanine as the building block, a porous poly-phthalocyanine has been successfully prepared. Lithium ion adsorption ability of the porous poly-phthalocyanine was tested as anodes in lithium-ion cells and the poly-phthalocyanine exhibited a reversible lithium storage capacity and a cycling performance. 3. By using planar aromatic compounds as the building block, porous 2D carbon nitride was prepared. The porous 2D carbon nitride adsorbed nitrate and metal ions simultaneously and exhibits paramagnetism.

研究分野：磁性材料、炭素材料、有機無機複合物質

キーワード：磁性材料 2次元物質 炭素材料 ボトムアップ合成

1. 研究開始当初の背景

グラフェンに代表される2次元炭素質は、優れた物理、化学特性を示すことから超高速電子デバイスや環境触媒材料の分野において有望視され、広く研究されている。これらの物質は炭素及び窒素の π 共役ネットワークが伸展したシート構造を有し、不対電子をもたないため非磁性である。しかし、最近ではスピン源となる金属イオンを含んだ磁性炭素シートがいくつか提唱・報告されている。例えば、フタロシアニンシートはフタロシアニン環がベンゼン環を共有し2次元伸展した物質であり、 π 共役した窒化炭素シート内に金属元素が原子レベルで均一分散した構造を持つ。そのため、軽元素を主成分とした物質としてはきわめて高いキュリー温度(150 K)のハーフメタル強磁性を示す可能性が予想されている。このような磁性金属を含む磁性炭素シートはスピン偏極によるスピン流の生成の観点から有用であり、マグネティクス・スピントロニクス材料としての発展応用が期待される。加えて、磁性炭素シートが触媒活性を示すことも明らかにされつつある。たとえばコバルト含有 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が酸素、二酸化炭素還元活性を示すことが報告されている。これらの触媒作用は燃料電池や排ガス浄化に有用であり、現在使用されている高価な白金触媒等の安価な代替材料として期待される。このように磁性炭素シートはマグネティクス・スピントロニクス及び環境触媒の各分野において大変有用な物質になる可能性を有しているにもかかわらず、その多くはバンド計算におけるモデル化合物として提唱されるにとどまり、物質合成に至った例は少ない。また、現有の合成方法にも問題点が多い。以上の背景から、磁性炭素シート全般に適用可能な高品質試料の合成法の開発が求められている。

2. 研究の目的

前述の通り、磁性炭素シートはスピン偏極によるマグネティクス・スピントロニクス材料としての有用性が認められながらも、現有の合成法では高品質試料の合成が困難であった。本研究では金属有機構造体(MOF)の合成に用いられるナノアーキテクトの手法を磁性炭素シートの合成に適用し、高品質、大量合成可能な磁性炭素シートの合成法を確立することを目的とした。MOFは金属原子と有機分子が網目状に結合した物質の総称で、有機分子をビルディングブロックとしたボトムアップ的手法により合成されることから無数にある有機物と金属の多様な組み合わせが可能である。そのためビルディングブロックを用いた本合成法には大きな発展性が見込まれる。本研究ではフタロシアニン等の平面金属錯体、及びテトラシアノベンゼン等の平面有機分子をビルディングブロックに用い、反応条件の最適化を行うことで様々な2次元構造の形成を目指した。さらに磁性炭素シートの構造と磁性の関係を系統的に調査することで、磁性や電気伝導性など、マグネティクス・スピントロニクス分野において有用な性質を示す磁性炭素シートの構造を探索することも目的とした。本課題においては比較的無毒・環境負荷の少ない軽元素を主成分とした磁性炭素シートを扱うことで、環境問題・元素戦略など社会の要請に沿った研究を実施した。

3. 研究の方法

(1) 平面金属錯体をビルディングブロックに用いた磁性炭素シートの構築

オクタシアノ金属フタロシアニン(OCMPc, $M = \text{Mn, Fe, Co, Cu}$)及び各種クロロ金属フタロシアニン(Cl_xMPc , $x = 4, 8, 16$, $M = \text{Fe, Co}$)をビルディングブロックに、各種金属及び金属塩をカップリング材に選定し、これら原料の複数の組み合わせにおいて磁性炭素シートの合成を試みた。磁性炭素シートの合成には原料粉を混合プレス成型したペレットをガラス管に真空封入し、電気炉で加熱する方法を用いた。その際、シアノ基の環化反応によりフタロシアニンの重合伸展が生じる加熱温度等の条件を探索した。反応後の試料は各種溶媒により洗浄し、原料の金属や反応副生成物である金属塩等を除去し、粉末X線回折(PXRD)法、光電子分光(XPS)法、透過型電子顕微鏡(TEM)により構造を同定した。さらに、超伝導量子干渉素子磁束計により磁性を調査した。原料の種類及びそれらの混合比、添加物の有無、混合方法を検討し、反応生成物の構造、磁性との関係を系統的に調査した。

(2) 平面有機分子をビルディングブロックに用いた磁性炭素シートの構築

磁性炭素シート合成のビルディングブロックにテトラシアノベンゼン(TCB)、ジアミノピリジン(DAP)、メラミン(MM)、シアヌル酸クロリド(CC)、桂皮酸(CA)を検討した。カップリング材には遷移金属及び遷移金属塩を選定し、これら原料の複数の組み合わせにおいて磁性炭素シートの合成を試みた。反応には原料粉を混合プレス成型したペレットをガラス管に真空封入し、電気炉で加熱する方法、及び原料を高沸点有機溶媒中で加熱する方法を検討した。反応後試料は硝酸、有機溶媒で洗浄し、未反応物、反応副生成物を除去したのち、PXRD法、XPS法、TEMにより構造を同定し、超伝導量子干渉素子磁束計により磁性を調査した。合成時の加熱温度、原料混合比、添加物の有無、混合方法を検討し、反応生成物の構造、磁性との関係を系統的に調査するとともに、ソルボサーマル法を用い各種2次元物質への磁性金属の分散導入も試みた。

4. 研究成果

(1) 平面金属錯体をビルディングブロックに用いた磁性炭素シートの構築

OCMPc と各種金属塩化物 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) を様々な比で混合し、 400°C 以上の温度で真空封入管中加熱したところ、黒色の反応生成物が得られた。反応生成物を希硝酸、エタノールで洗浄し、XRD パターンを測定したところ、 $M = \text{Co}, \text{Cu}$ の反応生成物には 10 度以下に明瞭な回折線が観測され、回折角からシート内構造を解析したところ、いずれもベンゼン環共有型フタロシアニンシートであることが分かった (図 1 a)。

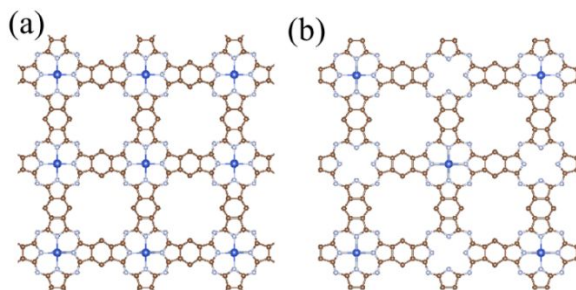


図 1 (a) ベンゼン環共有型フタロシアニンシート (青: Co) (b) 同金属欠損型のシート内構造
 目的の 2 次元磁性炭素が得られたのでシート内構造を直接観測することを目的にコバルトフタロシアニンシートの TEM 撮影を行った。その結果、ベンゼン環共有型フタロシアニンシートに予想される正方格子周期と一致する明暗像を得た (図 2)。

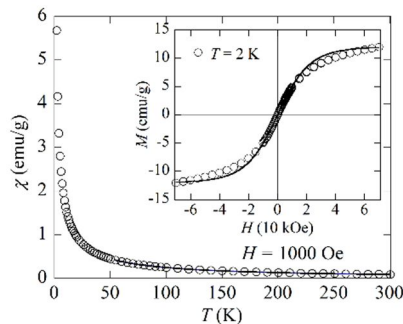
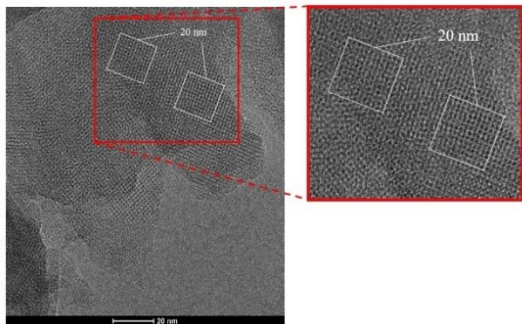


図 2 コバルトフタロシアニンシートの TEM 像 図 3 コバルトフタロシアニンシートの磁気特性
 また、試料の多くの部分ではフタロシアニン環中央の金属サイトが 1 つおきに欠損しており、格子周期がフタロシアニンシートの $\sqrt{2}$ 倍であることが分かった (図 1 b)。この金属欠損フタロシアニンシート構造は、シアノ基の環化反応の際、金属イオンが取り込まれにくいことが原因と考えられる。そこで OCMPc に比べて反応性が高い TCB を原料に加えて同様のシアノ基環化反応を行ったところ、金属サイトの欠損割合が低下することを見出した。合成に成功した銅及びコバルトフタロシアニンシートはいずれも常磁性を示し、コバルトフタロシアニンシートは銅フタロシアニンシートに比べ、ワイス温度の絶対値が大きいことを明らかにした (図 3)。コバルトフタロシアニンシート内には銅フタロシアニンシートに比べより強い磁気相互作用が働くことが示唆される。本研究では OCMPc と TCB を共ビルディングブロックとした高品質磁性炭素シートの簡便な大量合成法を確立した。炭素シート内にはコバルトや銅が原子レベルで均一分散しており、磁性を示すことも明らかにした。今後、本磁性炭素シートを用いたスピントロニクス材料等への展開が期待される。

Cl_xMPC , $x = 4, 8, 16$, $M = \text{Fe}, \text{Co}$ と金属粉末 ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) の混合物を真空封入管中で加熱したところ、いずれも反応生成物として塩化鉄、塩化コバルトともに黒色の粉末が得られた。反応生成物を希硝酸、エタノールで洗浄し、塩化鉄、塩化コバルトを除去したのち、XPS 測定を行ったところ、反応後試料において塩素量の減少とフタロシアニン分子間の化学結合形成を示唆する結果を得た (図 4)。

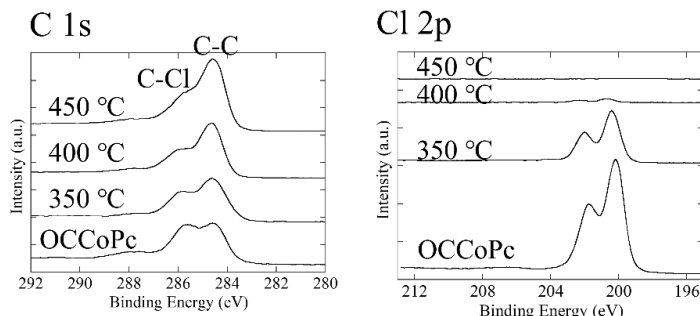


図 4 Cl_8CoPc 及び各種 Co フタロシアニンポリマーの XPS C1s, Cl2p スペクトル
 当反応における塩化鉄、塩化コバルトの生成は金属によりフタロシアニン外縁の塩素が引き抜

かれ、フタロシアニン分子間に結合が生じたことを示唆する。さらに XRD、TEM 等で反応生成物の構造を調査したところ、OCMPc の重合体に見られる 2 次元構造とは異なり、フタロシアニン分子がランダムに結合・配置した 3 次元的な構造であることを明らかにした (図 5)。

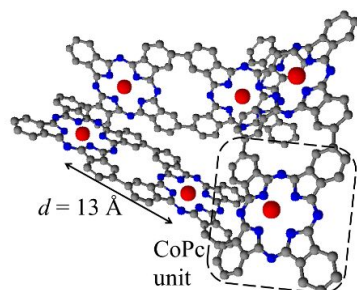


図 5 Co フタロシアニンポリマーの推定構造 (赤 : Co)

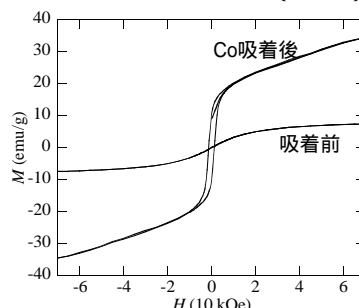


図 6 Co, Cl 吸着前後の Co フタロシアニンポリマーの磁性

本方法によって得られた Co フタロシアニンポリマーは当初目的の 2 次元物質ではないが、多孔質であるためそのイオン吸着能を検証した。様々なイオン吸着能の検証の結果、塩化物イオンと遷移金属イオンをポリマー内に良く保持し、コバルトイオンを吸着した試料の磁化値が吸着前に比べ大幅に増加し、わずかにヒステリシスを観測した (図 6)。本フタロシアニンポリマーが良好なイオン吸着能を示したため、リチウムイオン電池への応用を視野に、フタロシアニンポリマーの電気的ナリチウムイオン挿入・放出を調査した。Co フタロシアニンポリマーとアセチレンブラックの混練物を正極に、金属リチウムを負極とした金属リチウム電池を構築し、埼玉県産業技術総合センターにおいて充放電特性を調査した。その結果、良好な繰り返し充放電特性を示すことを明らかにした (図 7)。

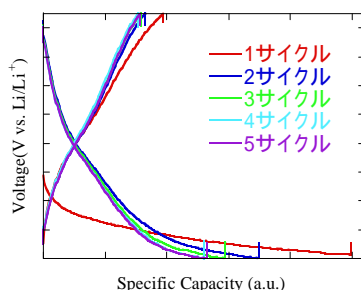


図 7 Co フタロシアニンポリマーを正極に用いたリチウム金属電池の充放電特性

本研究では Cl_nMPc をビルディングブロックとした 3 次元構造多孔質磁性炭素の簡便な大量合成法を確立した。本物質は多孔構造に由来するイオン吸着能を示し、汚染物質除去剤やリチウムイオン電池材料への適用が期待される。

(2) 平面有機分子をビルディングブロックに用いた磁性炭素シートの構築

磁性炭素シートの構築において各種平面構造有機化合物をビルディングブロックに、金属または金属塩をカップリング剤とした真空封入管中反応を検討して以下の成果を得た。A . TCB と塩化銅、塩化コバルトの 450°C での加熱によりフタロシアニンシートを得た。前述のオクタシアノフタロシアニンをビルディングブロックに用いた方法に比べ、本方法によって得たフタロシアニンシートの PXRD 強度は弱い、金属欠損が少ないことを明らかにした。B . TCB、DAP と遷移金属酢酸塩の加熱によりヘミポルフィラジン(HP)が 1 方向に伸展した物質を得た (図 8)。

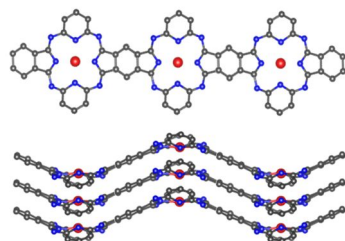


図 8 HP が伸展した物質の推定構造 (赤 : Mn)

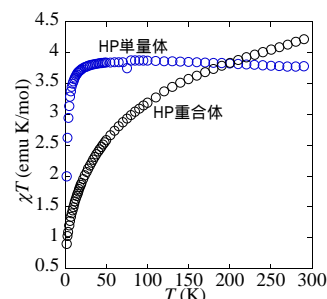


図 9 MnHP 及び MnHP 伸展体の磁気特性の比較

フタロシアニンと類似構造の HP は環状分子であり中央に金属を取り込んで錯体を形成する。本方法により HP が一方向に伸展した金属含有磁性炭素シートが生成した可能性を示唆する結果を得た。また、本物質は物質内に働く磁気相互作用が HP 単量体に比べ大きいことも明らかにした (図 9)。C . MM、CC とマンガン粉末の加熱により 2 次元ポリトリアジンイミド (PTI) を得た。PTI はシート内に 24 原子空孔を有する多孔質構造であり、PTI を硝酸マンガン溶液中で加熱

したところ硝酸イオンとマンガンイオンを同時吸着し、吸着後試料が磁性を示すことを明らかにした。D . CA と硝酸銅又は硝酸コバルトの加熱により金属水酸化物無機層と桂皮酸有機層が交互に無限積層した有機無機層状物質を得た。本物質が無機層内の磁気相互作用により低温で強磁性や高保磁力フェリ磁性を示すことを明らかにした。一連の研究により複数の新規磁性炭素物質の簡便かつ大量合成可能な合成条件を明らかにした。また、これらの物質のシート内の空孔の機能性を検証し、遷移金属イオン吸着による磁性付与や硝酸イオン吸着能を示すことを明らかにした。一連の磁性炭素シートを用いたスピントロニクス材料や汚染物質除去剤等への展開が期待される。

< 引用文献 >

J. Zhou, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 15113 (2011).

K. Iwase, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 1 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Honda Zentaro, Ichimura Kanae, Saito Kei, Kida Takanori, Hagiwara Masayuki	4. 巻 123
2. 論文標題 Giant hysteretic effect in layered organic-inorganic hybrid magnets incorporating hydroxide and cinnamate layers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Solid State Sciences	6. 最初と最後の頁 106793 ~ 106793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solidstatesciences.2021.106793	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Honda Zentaro, Saito Masato, Takenaka Fumito, Kamata Norihiko, Sawada Yuya, Kida Takanori, Hagiwara Masayuki	4. 巻 98
2. 論文標題 Preparation and magnetic properties of Mn-doped porous carbon nitride sheets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solid State Sciences	6. 最初と最後の頁 106017 ~ 106017
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 島津 陸斗, 古屋 輝人, 萩原 政幸, 木田 孝則, 栗原 英紀, 本多 善太郎
2. 発表標題 フタロシアニン基ポリ窒化炭素の磁性及びイオン吸着能
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 大樹, 中嶋 桃子, 萩原 政幸, 木田 孝則, 本多 善太郎
2. 発表標題 フタロシアニン基金属 有機構造体形成とその磁性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古屋 輝人、島津 陸斗、萩原 政幸、木田 孝則、本多 善太郎
2. 発表標題 多孔質フタロシアニンシートポリマーの構造と磁性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 悠利、神保 直永、萩原 政幸、木田 孝則、本多 善太郎
2. 発表標題 遷移金属ヘミボルフィラジン基鎖状ポリ窒化炭素の合成と磁性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤 桂, 市村奏絵, 安田有智, 木田孝則, 萩原政幸, 本多善太郎
2. 発表標題 有機無機層状桂皮酸コバルト水酸化物の構造と磁性
3. 学会等名 第45回 日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市村奏絵, 藤原隆司, 木田孝則, 萩原政幸, 鎌田憲彦, 本多善太郎
2. 発表標題 層状構造 銅及びコバルト桂皮酸錯体の磁性
3. 学会等名 第44回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹中 文人、斉藤 優斗、澤田 祐也、木田 孝則、萩原 政幸、鎌田 憲彦、本多 善太郎
2. 発表標題 金属をドーピングした窒化炭素シートの合成と磁性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上 大樹、萩原 政幸、木田 孝則、鎌田 憲彦、本多 善太郎
2. 発表標題 金属を導入したフタロシアニン基金属有機構造体の磁性
3. 学会等名 第68回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古屋 輝人、萩原 政幸、木田 孝則、鎌田 憲彦、本多 善太郎
2. 発表標題 フタロシアニン - 金属複合材料の合成と磁性
3. 学会等名 第68回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------