

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21217

研究課題名(和文) 設計性ナノ空間を利用したグラフェンナノリボンの高効率創製

研究課題名(英文) Highly Efficient Synthesis of Graphene Nanoribbons in Designed Nanospaces

研究代表者

植村 卓史 (Uemura, Takashi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：50346079

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンナノリボン(GNR)は次世代の電子デバイスの根幹を担う半導体材料として、近年活発に研究がなされている。GNRは幅やサイズによって、光電子的特性が大きく変化するため、目的とする物性を引き出すためには、GNRの分子構造を精密に制御することが必要である。本研究では、多孔性金属錯体(MOF)が有する一次元状のナノ細孔を反応場として用いることで、原子レベルで構造が制御されたGNRを、簡便かつ大量に合成することに成功した。これにより、GNRの集積状態の精密制御も可能になり、GNRを基盤とした物質科学や応用展開が大幅に加速されることが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

GNRはシリコン半導体に代わる次世代型電子材料としての応用が期待されている。本研究により、これまで未解明であったGNRの物性・機能性探索を可能にし、これまでの理論予測との比較なども行うことで、次世代型電子・スピン材料としての有用性を発信できる。GNRの集積状態までも精密に制御することが可能になることから、本研究を契機に、GNRを基盤とした物質科学や応用展開が世界中で大幅に加速されると期待される。

研究成果の概要(英文)：Use of one-dimensional nanopores composed of metal-organic frameworks (MOFs) as reaction fields has led to successful synthesis of graphene nanoribbons (GNRs) whose structures are finely controlled at the atomic level. This enabled precise control of the assembling state of GNR, which will greatly accelerate the development of material science and application based on GNR.

研究分野：錯体化学、高分子化学、ナノ空間材料

キーワード：多孔性金属錯体 グラフェンナノリボン ナノ空間

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンナノリボン(GNR)はグラフェンをテープ状に切り出した物質群であり、シリコンを超える半導体特性や透明性、柔軟性などから、次世代型電子材料への応用が期待されている。GNRは芳香族炭化水素1枚分の厚みしか持たず、そのリボン幅やエッジ構造のトポロジー(ジグザグ型、アームチェア型)によって、バンドギャップ、キャリア移動度、スピン状態などの電子物性が大きく異なると言われている。しかし、その合理的な合成手法の確立は大きく遅れており、魅力的な物性・機能を示すとは理論的に予想はされているが、実験的にその実証はなされていないことが多かった。

これまでのGNRの合成手法の一つに金属基板上での反応がある。この手法では構造制御されたGNR合成が出来るが、その大量合成は厳しい。また、有機合成法では溶媒に溶解させて反応を進行させる必要性から、不要な置換基を付与しなくてはならず、目的GNRの特性を大きく変えてしまう。リソグラフィーやカーボンナノチューブ(CNT)の切開法はスケール性が高いが、得られるGNRのトポロジーは不均一になってしまう。これらの問題を一挙に解決できる新たな合成法を開発すれば、世界中でGNRを基盤とした物質科学や応用展開が大幅に加速されることが期待される。

2. 研究の目的

多孔性金属錯体(MOF)を用いることで、既存技術では不可能であった種々のGNRを精密かつ大量合成することに挑戦する。これにより、これまで未解明であったGNRの物性・機能性探索を可能にし、これまでの理論予測との比較なども行うことで、次世代型電子・スピン材料としての有用性を発信する。一般的なGNRの物性研究では金属基板上で形成されたGNRを調べることになり、基板がGNRの電子状態に強い影響を与えることが避けられない。MOFの空間内で合成を行えば、細孔内にGNRが単分子状で取り込まれた状態、およびMOFを除去することでGNRがバルク量で集積した状態の二つを作り分けることができる。また、MOFの空間サイズを調整することで、2枚、3枚とGNRを積層させることもでき、その電子状態の変化を捉えることができる。これにより、多彩なトポロジー構造・集積状態を持ったGNRの未知物性を次々と解き明かし、次世代型ナノデバイスへの応用開発を加速する

3. 研究の方法

近年、骨格内に分子レベル(0.3~2nm程度)の規則的細孔構造を有するMOFの開発が世界中で活発になされている。この材料では、金属イオンと有機配位子の組み合わせが原理的に無限に存在することから、空間構造(次元性、サイズ、形状、表面状態、柔軟性など)を自在に制御することが可能である。GNRのようなカーボン材料の合成においては熱安定性の高いMOFの使用が望まれる。一般的に $[ZrO(L)]_n$ (L=ジカルボン酸系配位子)のような高配位数ジルコニウム系MOFは熱安定性が高く、500℃まで加熱しても骨格が壊れず結晶性を保つ。このLを様々な置換基で変換することで細孔構造の調整を行い、厳密に構造制御されたGNRの創製を試みた。

ターゲットとなるGNRの構造を基に、様々な芳香族系化合物を前駆体モノマーとして用いる。しかし、このようなモノマーを単純にバルク状態で加熱反応するだけでは、反応位置の規制は全くできず、様々な部位で結合した単なる「炭」が出来てしまう。本研究では、これらをMOFの細孔内に導入し、空間内で異方向的に配向した状態で反応させることで、既存法では全く不可能であったGNRのネットワーク構造(エッジ構造やリボン幅など)の精密制御を行った。

4. 研究成果

ホスト錯体として、高い熱安定性を持ち、一次元細孔を有するMOF $[ZrO(4,4'$ -biphenyldicarboxylate)]_n(**1**; Pore size = 5.7Å)を合成した。**1**とモノマーであるペリレン(PER)を混合した後、PERを昇華させることでホストへの導入を行い、**1**とPERの複合体を得た(**1**⊃PER)。次に、**1**⊃PERを400℃で24時間加熱することで重合を行った(**1**⊃GNR)。**1**⊃GNRのXRPD測定から、加熱後も**1**の骨格構造が保持されていることを確認した。また、SEM測定から、加熱前後でMOFのモルフォロジーに変化がなかったことから、重合反応は細孔内でのみ進行していることが分かった。複合体の固体UV/vis吸収測定を行ったところ、長波長領域に新たな吸収が観測された。吸収端からバンドギャップの値は0.89eVと算出され、実験値と良い一致を示したことから、目的とする構造を有するGNRの生成が示唆された。

次に、キレート剤を用いて骨格を除去し、複合体から GNR を単離した。GNR の XRPD、SEM-EDX 測定から骨格が除去されたことを確認した。MOF を用いずに同様の条件でモノマーを加熱した場合、まったく反応が進行しなかったのに対して、MOF の細孔内では、28%の反応率を示した。1⇨PER の MD シミュレーションの結果、PER は 1 の細孔表面と CH- π 相互作用することで、細孔方向に沿って配列していることが分かった。バルク状態では、モノマーはランダムに配向しているため、1 の細孔内における PER の高い反応性は、モノマー分子の規則配列が大きな役割を果たしていることが示唆された。また、反応性が高いプロモ基を有するジプロモペリレンを用いることで、反応率は 54%まで向上した。

次に、1 から単離した GNR の詳細な分子構造を種々の測定によって調べた。GNR の ^{13}C -NMR 測定の結果、 sp^2 炭素に由来するピークのみが観測され、酸化反応などの副反応が起こっていないことが確認された。また、ラマン分光測定から、Edge Carbon mode、D バンド、G バンドに由来するピークに加え、 532cm^{-1} に RBLM(Radial Breathing Like Mode)ピークが観測された。RBLM のピーク位置は、GNR の幅とエッジ構造に大きく依存することが理論的にも実験的にも明らかになっている。この結果から、1 から単離した GNR は、エッジ構造と幅が原子レベルで精密に制御されていることが分かった。

本手法を用いることで、既存の手法では困難な、構造の精密性とスケールの両方を満たす GNR 合成が可能になった。グラフェンとグラファイトは電子状態が大きく異なることが知られている。GNR を、分子ナノワイヤーなど、ナノデバイスへ応用するためには、分子鎖間の影響が排除された単分子鎖状態の GNR の電子特性を理解することが不可欠である。しかし、GNR は、バルク状態において、強い π - π 相互作用によって無秩序な凝集状態をとるため、平均化された電子的特性しか知ることができない。そこで、1 の細孔内に拘束されている単分子鎖状態の GNR の伝導度を測定した。測定の結果、良好な光導電性信号が得られ、単分子鎖状態の GNR の伝導特性を初めて明らかにすることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Miura Takumi, Kitao Takashi, Uemura Takashi	4. 巻 126
2. 論文標題 Nanococonfinement of an Otherwise Useless Fluorophore in Metal-Organic Frameworks to Elicit and Tune Emission	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6628 ~ 6636
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c00574	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3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三浦 匠・北尾 岳史・植村 卓史
2. 発表標題 錯体ナノ空間を用いたポリアセンの合成
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平本 柊・中田 和希・北尾 岳史・植村 卓史
2. 発表標題 MOFナノ空間を利用したグラフェンナノリボンの精密合成
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Xiyuan Zhang, Ryoto Hongu, Takashi Kitao, Takashi Uemura
2. 発表標題 Carbonization of Polyacrylonitrile Chains in Metal-organic Frameworks
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2021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
---------	---------