

令和元年6月17日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04926

研究課題名(和文)ヘテロ元素ドーパ炭素スピン材料のボトムアップ合成法の開発

研究課題名(英文)Bottom-up synthesis of heteroatom-doped magnetic carbon materials

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では有機ビルディングブロックと金属カップリング材を用いたヘテロ元素ドーパ炭素材料のボトムアップ合成法の開発を目指し、以下の成果を得た。1. 窒素を多量に含んだ磁性ナノグラファイトの合成法を確立した。2. 2次元スピントロニクス材料であるフタロシアニンシートの合成法を確立し、電子顕微鏡によるシートの直接観測に成功した。3. 分子ふるいや汚染物質除去に有用な多孔質2次元窒化炭素物質のポリトリアジンイミドの合成法を確立し、シート内の24原子空孔中に硝酸イオンが取り込まれることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヘテロ元素を含む炭素は、磁性や電気伝導性のみならず、触媒能や物質吸着能など様々な機能を示し、広い分野で有用な材料である。しかしながらその簡便な合成法が確立されておらず、実用への障害となっている。本研究はこの炭素材料の合成に関する問題解決に貢献している。また、ヘテロ元素ドーパ炭素を元素の観点から見ると、従来のエレクトロニクス材料や磁性材料と異なり、身の回りにある軽元素を主成分としている。そのため、現在対策が求められている希少資源の確保や環境負荷の問題に対応した新しい材料となる可能性があり、社会の要請に沿っている。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we developed a simple method to fabricate heteroatom-doped carbon materials by using highly chlorinated aromatic compounds as the building blocks and transition metals as the coupling agent. 1. By using chlorinated phthalonitrile as the building block, a paramagnetic N-containing nano-graphite has been successfully prepared. Interestingly, this N-containing nano-graphite shows a Curie paramagnetism that originates isolated magnetic moments on N-decorated vacancies and edges. 2. Highly-ordered copper phthalocyanine sheet (CuPPc) was prepared. Two-dimensional square superlattices of CuPPc were directly observed by the transmission electron microscopy. 3. Poly triazine imide porous sheet was prepared. X-ray diffraction measurement on this compound reveals that this material forms a two-dimensional imide bridged triazine network with an ordered arrangement of 24-atom voids which are occupied by NO₃ ions.

研究分野：機能材料工学

キーワード：炭素材料 2次元物質 ボトムアップ合成 磁性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェン、カーボンナノチューブなど炭素の多様な同素体は特異な物理的性質を示すことから広く研究され、次世代エレクトロニクス材料として期待されている。加えて近年、それらの炭素中に原子レベルでヘテロ元素(金属、窒素等)をドーブした、ヘテロ元素ドーブ炭素の物性が理論・実験双方で盛んに研究されている。例えば、窒素をドーブしたグラフェンはスピン偏極が生じ、無金属物質としては高いキュリー温度を有する強磁性体であることが報告されている。また、金属フタロシアニンシートや金属ポルフィリンシートといった金属内包炭素シートにおいてもハーフメタル強磁性が予想されている。このようなヘテロ元素ドーブ炭素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、スピントロニクス材料としての発展応用が期待される。

一方、ヘテロ元素ドーブ炭素は大変有用な物質であるにもかかわらずその合成方法に関する研究はほとんどされていない。窒素ドーブ炭素の多くはアニリン等ヘテロ元素含有有機物の熱分解によって合成され、金属のドーブは熱分解炭素や前処理したグラフェンを金属塩溶液に浸漬、加熱処理することによって行われている。これらの合成法は熱分解反応を用いるため反応生成物の品質の安定性が低い、ヘテロ元素の分散性が悪いという問題点がある。そのため、より分散性が良く、品質の安定したヘテロ元素ドーブ炭素の合成法の開発が求められている。また、ドーブできる元素の種類を幅を広げることも課題となっている。

2. 研究の目的

本研究ではウルツ反応を用いたヘテロ元素ドーブ炭素材料のボトムアップ合成法の開発を目指した。ウルツ反応とはハロゲン化有機物を金属粉等のカップリング剤と加熱することにより炭素間結合を生じさせる反応のことであり、ヘテロ元素を含む有機物をビルディングブロックに用いることで種々のヘテロ元素ドーブ炭素材料の合成が可能である。たとえばベンタクロロピリジンビルディングブロックに、ナトリウムをカップリング剤に用いると、窒素ドーブナノグラファイトが得られる。本方法ではビルディングブロックが炭素材料の構造、ヘテロ元素の種類、含有量を決める要因となるため、様々なヘテロ元素を均一に分散させた炭素の合成が期待される。前述の予想に基づき、ヘテロ元素含有高塩素化有機物をビルディングブロックとしたヘテロ元素ドーブ炭素の新規合成方法の開発を本研究の目的とし、さらにその構造と磁性の関係を系統的に調査することで、環境対応型スピントロニクス材料としてのヘテロ元素ドーブ炭素材料の創製を目指した。

当研究に関して材料を構成する元素の観点から見ると、ヘテロ元素ドーブ炭素は従来のエレクトロニクス材料や磁性材料と異なり、主に身の回りにある軽元素(主に炭素)を主成分としている。そのため、現在問題になって対策が求められている希少資源の確保や環境負荷の問題(元素戦略)に対応した新しい材料となる可能性があり、社会の要請に沿っている。

3. 研究の方法

ヘテロ元素ドーブ炭素材料に関して以下3点の研究を実施した。

・窒素ドーブナノグラファイトの合成、構造、磁性の解明

テトラクロロフタロニトリル(TCPN)等、窒素を含む芳香族有機分子をビルディングブロックに選定した。一方、カップリング材にはカリウム等のアルカリ金属及びマンガン、鉄等の遷移金属を選定した。合成においては原料をシリカガラス管に真空封入し、電気炉で加熱した。加熱後の試料を各種溶媒により洗浄し、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、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した。

・金属フタロシアニンシートの合成、構造、磁性の解明

ビルディングブロックとなる各種シアノ金属フタロシアニンを合成した。精製、同定したシアノ金属フタロシアニンと各種遷移金属塩粉末を混合、プレス成型した後、ガラス管に真空封入し、電気炉で加熱した。合成においては加熱温度、原料混合比、添加物の有無、混合方法を検討した。反応生成物は前述の方法により同定し、反応条件と構造・磁性の関係を系統的に調査した。

・金属ドーブ窒素炭素シート(ポリトリアジンイミド)の合成、構造、磁性の解明

メラミン(ML)、シアヌル酸クロリド(CC)をビルディングブロックに選定し、各種遷移金属粉と混合・プレス成型後、300℃以上真空加熱により合成を行った。金属の種類、原料混合比、加熱温度、加熱時間等を変えて複数の試料を合成し、前述の方法で各種試料の構造・磁性を系統的に調査した。各種芳香族カルボン酸と金属塩化物を200℃以下の比較的温和な条件で水熱加熱することにより金属、酸素ドーブ炭素物質の合成を試み、構造と磁性を調査した。

4. 研究成果

・窒素ドーブナノグラファイトの合成、構造、磁性の解明

TCPN とカリウムを真空中加熱したところ黒色の粉末が生成した。反応生成物のPXRDを測

定したところ、反応副生成物として予想される塩化カリウムの回折線を確認した。さらに各種溶媒で洗浄後、反応生成物の構造を TEM により調査したところ、フレーク状ナノグラファイトの集合体であることが分かった (図 1)。また、XPS 測定によりこのナノグラファイトには豊富に窒素が含まれていることが分かった。グラファイトは炭素の閉殻電子配置により顕著な磁性を示さないが、TCPN とカリウムから合成したナノグラファイトはキュリー常磁性を示した (図 2)。磁化曲線の解析から、フレーク状ナノグラファイトの磁性の起源が、ナノグラファイト中の窒素修飾空孔及びエッジに起因することを明らかにした。また、TCPN と遷移金属を反応させた場合、黒色の反応生成物が得られ、PXRD には予想される副反応生成物である遷移金属塩化物の回折線が見られた。各種洗浄を行った試料はアモルファスグラファイト構造と特定された。ほとんどの場合その磁性は遷移金属の不完全殻に由来する常磁性であったが、一部試料は低温で強磁性、反強磁性を示した。

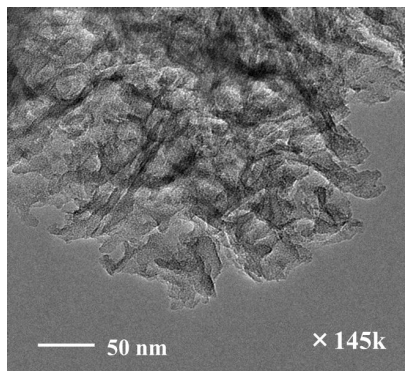


図1 窒素ドーパナノグラファイトの TEM 像

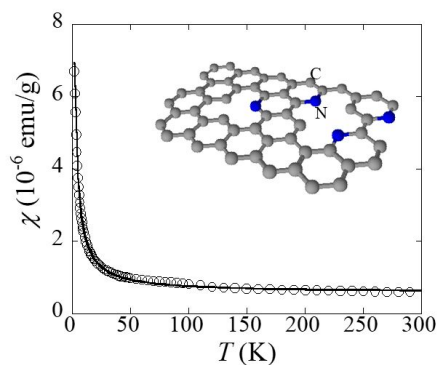


図2 同磁化率及び構造モデル

・金属フタロシアニンシートの合成、構造、磁性の解明

オクタシアノ銅フタロシアニンと塩化銅を 400 °C 以上の温度で真空中加熱したところ黒色粉末が生成した。反応生成物の PXRD パターンを取得したところ、銅フタロシアニンシートのシート内正方格子周期構造に同定される回折線を確認した。また、PXRD の解析よりフタロシアニンシートは AA スタック型積層をしていることを明らかにした。反応生成物を各種溶媒で洗浄後、その構造を TEM により調査したところ、フタロシアニンシートの正方格子を直接観測することに成功した (図 3)。反応生成物の一部にはフタロシアニンシート内の格子定数の $\sqrt{2}$ 倍の回折線を示すものがあり、TEM 像からフタロシアニン環中の金属が交互に欠損した交互欠損型フタロシアニンシートであることを突き止めた。交互欠損型フタロシアニンシートが得られたことでフタロシアニンシートへの異種金属導入の可能性が開けたと考えられる。また、これらの銅フタロシアニンシートは窒化炭素シートに内包された銅イオンにより磁性を示すことを明らかにした。このようにフタロシアニンシートは磁性を示す窒化炭素 2 次元物質であり、本研究により簡便な合成法が確立されたことで、スピントロニクス材料等への展開が期待される。

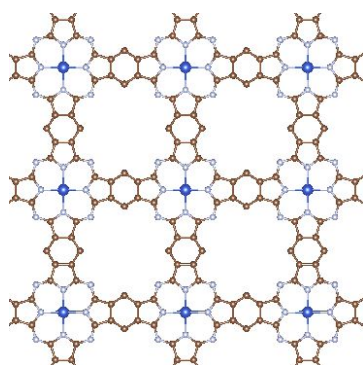


図3 銅フタロシアニンシートの構造

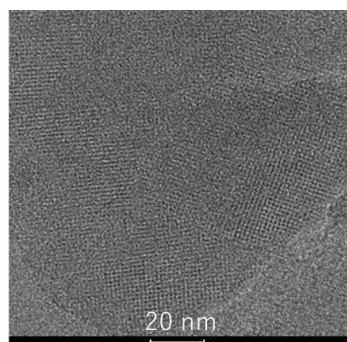


図4 同 TEM 像

・金属ドーパ窒化炭素シート (ポリトリアジンイミド) の合成、構造、磁性の解明

ML 及び CC をビルディングブロックに選定し、マンガン粉と混合、真空加熱したところ、褐色粉末が生成した。反応生成物の PXRD パターンには塩化マンガンの回折線が見られ、CC からの塩素の引き抜き反応の可能性を示唆した。さらに、反応生成物を硝酸で洗浄し、PXRD を測定したところ、未知の回折線を得た。生成が予想される各種窒化炭素シートの構造モデルから PXRD パターンをシミュレートして実験値と比較したところ、窒化炭素シート的一种であるポリトリアジンイミド (PTI) であることを突き止めた (図 5)。PTI はトリアジンが窒素により架橋された構造の 2 次元窒化炭素であり、シート内に 24 原子空孔が存在することが特徴である

(図6) PTI を硝酸洗浄した試料に関して XPS 及び PXRD の解析により 24 原子空孔には硝酸イオンが包括されていることを明らかにした。また、カップリング材に用いたマンガンが PTI のシート間に存在し、磁性を示すことも明らかにした。PTI はこれまで高温・高圧下での合成が報告されているのみであり、本研究により比較的簡便に合成することが出来ることを示した。本方法で合成した PTI は磁性を示すことから、軽元素磁性材料への応用が考えられるだけでなく、硝酸イオン等を 24 原子空孔に取り込めることからその空孔を利用した分子ふるい、汚染物質吸着などの応用も期待される。

ヘテロ元素として酸素と遷移金属をドーブした炭素材料を得る目的で各種芳香族カルボン酸と金属塩化物を比較的温和な条件(200 °C以下)で水熱加熱により反応させたところ、金属イオンと芳香族化合物が秩序ネットワーク構造を形成した 1 次元及び 2 次元金属有機構造体が得られた。それらの化合物はいずれも 1 次元、2 次元ネットワーク構造に起因する低次元磁性を示した。

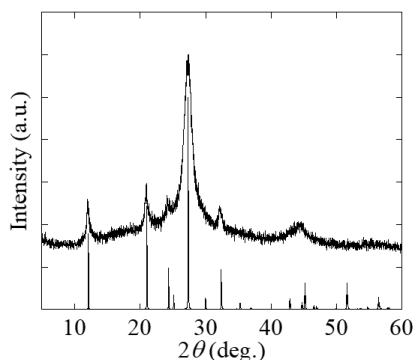


図5 PTI の PXRD

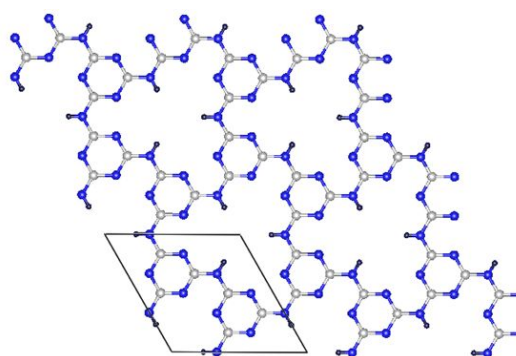


図6 PTI のシート構造(灰色:炭素、青色:窒素)

まとめ

ヘテロ元素ドーブ炭素のボトムアップ合成法を確立することを目的に研究を行い、高塩素化芳香族化合物をビルディングブロックに用いることで、窒素含有ナノグラファイトや窒化炭素シートが、平面状金属錯体をビルディングブロックに用いることでフタロシアニンシートなどの秩序構造を持った 2 次元窒化炭素が得られることを示した。また、カップリング材に遷移金属を用いた場合、それらがシート内に取り込まれ磁性を示すこと、反応温度が低い(< 200 °C) 場合、金属有機構造体が生成することを明らかにした。本研究で得られた各種ヘテロ元素ドーブ炭素は磁性、スピントロニクス材料のみならず、その特異な構造を利用した分子ふるい、汚染物質除去剤への展開も期待される。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

Z. Honda, S. Sato, M. Hagiwara, T. Kida, M. Sakai, T. Fukuda, and N. Kamata, "Preparation and magnetic properties of phthalocyanine-based carbon materials containing transition metals", *J. Appl. Phys.* **120**, 024902/1-6 (2016). DOI:10.1063/1.4956344 査読あり

Z. Honda, N. Nomoto, T. Fujihara, M. Hagiwara, T. Kida, Y. Sawada, T. Fukuda, and N. Kamata, "Crystal structures and magnetic properties of the honeycomb-lattice antiferromagnet $M_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)_x$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)", *Solid State Sciences* **80**, 155 (2016). DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2016.07.002 査読あり

A. Toda, K. Takahira, K. Suzuki, T. Fukuda, M. Hirahara, N. Kamata, and Z. Honda, "Spectroscopic study of P3HT:PCBM deposited by electrospray deposition", *Polymer Bulletin* **73**, 2457 (2016). DOI:10.1007/s00289-016-1673-8 査読あり

Z. Honda, S. Kikuchi, M. Hagiwara, T. Kida, M. Sakai, T. Fukuda, and N. Kamata, "Preparation and magnetic properties of highly nitrogen-containing nano-graphite", *Solid State Sciences* **67**, 59 (2017). DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2017.03.009 査読あり

Z. Honda, Y. Sakaguchi, M. Tashiro, M. Hagiwara, T. Kida, M. Sakai, T. Fukuda, and N. Kamata, "Phthalocyanine based metal containing porous carbon sheet", *Appl. Phys. Lett.* **110**, 133101 (2017). DOI:10.1063/1.4979030 査読あり

Z. Honda, N. Nomoto, T. Fujihara, M. Hagiwara, T. Kida, Y. Sawada, T. Fukuda, N. Kamata, "One-dimensional ferromagnetic array compound $[\text{Co}_3(\text{SBA})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (SBA=4-sulfobenzoate)", *Solid State Sciences* **80**, 155 (2018). DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2018.04.003 査読あり

M. Hagiwara, T. Kida, K. Matsuda, H. Kyakuno, Y. Mniwa, Z. Honda, Y. Sakaguchi, M. Tashiro, M. Sakai, T. Fukuda, N. Kamata and K. Okunishi, "Magnetic Properties of One- and Two-Dimensional Functional Materials: Oxygen Molecules Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes and Copper Ions Embedded into Phthalocyanine Sheets", *Open Chemistry Journal* **6**, 27

(2019). DOI:10.2174/1874842201906010027 査読あり

A. Okutani, T. Kida, Y. Narumi, T. Shimokawa, Z. Honda, K. Kindo, T. Nakano, Y. Nozue, M. Hagiwara, "High-field Magnetism of the Honeycomb-lattice Antiferromagnet $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ ", Journal of the Physical Society of Japan **88**, 013703 (2019). DOI:10.7566/JPSJ.88.013703 査読あり

〔学会発表〕(計 10 件)

穴井克樹、木田孝則、萩原政幸、福田武司、鎌田憲彦、本多善太郎、有機無機層状遷移金属水酸化物 $M_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$, ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) の磁性と構造、第 40 回 日本磁気学会学術講演会 (金沢大学角間キャンパス)(石川県金沢市) 2016 年 9 月 8 日

林 青、児玉貴文、奥谷 顕、木田孝則、萩原政幸、福田武司、鎌田憲彦、本多善太郎、シュウ酸類架橋ハニカム配位高分子の磁性、第 40 回 日本磁気学会学術講演会 (金沢大学角間キャンパス)(石川県金沢市) 2016 年 9 月 8 日

田代 慎、坂口 裕哉、萩原 政幸、木田 孝則、酒井 政道、福田 武司、鎌田 憲彦、本多 善太郎、フタロシアニンシートポリマーの合成、構造と磁性、2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (朱鷺メッセ)(新潟県新潟市) 2016 年 9 月 13 日

菊池 智史、坂口 裕哉、柴原 諒介、萩原 政幸、木田 孝則、酒井 政道、福田 武司、鎌田 憲彦、本多 善太郎、窒素ドーブ炭素材料のボトムアップ合成と磁性、2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (朱鷺メッセ)(新潟県新潟市) 2016 年 9 月 13 日

田代 慎、坂口 裕哉、萩原 政幸、木田 孝則、酒井 政道、福田 武司、鎌田 憲彦、本多 善太郎、電子顕微鏡によるフタロシアニンシートの直接観察、2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜)(神奈川県横浜市) 2017 年 3 月 15 日

菊池 智史、柴原 諒介、萩原 政幸、木田 孝則、酒井 政道、福田 武司、鎌田 憲彦、本多 善太郎、遷移金属をドーブした磁性炭素材料のボトムアップ合成と磁性、2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜)(神奈川県横浜市) 2017 年 3 月 15 日

海津敏裕、奥谷 顕、木田孝則、萩原政幸、福田武司、鎌田憲彦、本多善太郎、ピリミジンカルボン酸架橋ハニカム金属錯体の磁性、第 41 回 日本磁気学会学術講演会 (九州大学伊都キャンパス)(福岡県福岡市) 2017 年 9 月 15 日

野本尚之、藤原隆司、澤田祐也、木田孝則、萩原政幸、鎌田憲彦、本多善太郎、 H_2O を架橋配位子とする 1 次元構造金属錯体の磁性、第 42 回 日本磁気学会学術講演会 (日本大学理工学部駿河台キャンパス)(東京都千代田区) 2018 年 9 月 13 日

斉藤 優斗、竹中 文人、萩原 政幸、木田 孝則、澤田 祐也、鎌田 憲彦、本多 善太郎、Mn ドーブポリトリアジンイミドシートのボトムアップ合成と磁性、2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場)(愛知県名古屋市) 2018 年 9 月 19 日

大倉 秀亮、萩原 政幸、木田 孝則、澤田 祐也、鎌田 憲彦、本多 善太郎、コバルトフタロシアニンシートの合成と構造、2019 年 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (東京工業大学)(東京都目黒区) 2019 年 3 月 10 日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.fms.saitama-u.ac.jp/lab/honda>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。