

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15374

研究課題名（和文）配位ナノ空間を用いたグラフェンナノリボンの精密合成

研究課題名（英文）Precise synthesis of graphene nanoribbons using coordination nanospaces

研究代表者

北尾 岳史（Kitao, Takashi）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：70830769

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：グラフェンナノリボン(GNR)は、高いキャリア輸送特性とバンドギャップを持つため、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、物理化学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。一方、有機配位子と金属イオンとの自己集積によって構築される多孔性金属錯体(MOF)は、その構成要素を適切に選択することで、細孔構造を緻密にデザインすることが可能である。本研究では、MOFのナノ細孔を用いることで、原子レベルで構造が制御されたGNRを簡便に合成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在の半導体デバイスの多くはシリコンを用いて作製されているが、微細化による性能向上が今後鈍化していくことが予想されており、シリコンに代わる新しい半導体材料の開発は喫緊の課題である。高いキャリア移動特性とバンドギャップを併せ持つGNRは次世代電子デバイスの根幹を担う材料として、近年活発に研究がなされているが、未だに基礎研究の域を脱しておらず、革新的な合成技術の開発が必要である。構造の精密性とスケールの両方を解決する、本手法によって、GNRの安定的なサンプル供給を可能になるため、GNRの産業利用に向けた新たな段階へ押し進めるのに多大な貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Graphene nanoribbons, defined as nanometer-wide stripes of graphene, have attracted significant attention as candidates for next-generation semiconductor materials. The structural perfection of GNRs is an essential issue because their physical properties are critically dependent on nanoribbon's width and edge geometry. In this regard, simple and effective fabrication methods for atomically precise GNRs should be developed not only for fundamental research but also for their future applications in advanced opt-electronic devices. Here, we demonstrated the new strategy for preparation of the atomically precise GNR in the bulk scale using a metal-organic framework as a template.

研究分野：高分子化学、錯体化学、炭素材料科学

キーワード：ナノカーボン 多孔性金属錯体 グラフェンナノリボン 単原子層材料 ホスト-ゲスト

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

現在の半導体デバイスの多くはシリコンを用いて作製されているが、微細化による性能向上が今後鈍化していくことが予想されている中、この状況を打破するための解決策が強く望まれている。シリコンに代わる新しい半導体材料の開発は、デバイスの性能向上に大きく寄与するはずである。そんな中、シリコンの100倍以上のキャリア移動度を有し、高い電流密度耐性を有するグラフェンが、大きな注目を集めている。しかし、グラフェン自体はバンドギャップを持たないため、半導体材料としての利用は難しい。これに対して、グラフェンをテープ状に切り出した構造を持つグラフェンナノリボン(GNR)は、グラフェンの優れた特性である高いキャリア移動特性を残しながら、電子の閉じ込め効果によってバンドギャップが形成される。そのため、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。さらに、GNRはエッジ構造(ジグザグ型、アームチェア型)や幅によって、バンドギャップ、キャリア移動度、磁性などの電子物性が大きく異なるという特徴を持つ。つまり、GNRの構造を原子レベルで精密に制御することができれば、目的とする物性を自在に発現させることが可能となる。

これまでのGNRの合成方法は、ボトムアップ法とトップダウン法の二つに分類される。ボトムアップ法では、金属基板上における重合反応や、有機合成方法がある。あらかじめ構造が決めた分子をモノマーとして用いるため、分子構造が精密に制御されたGNRの合成が可能であるが、重合反応が基板表面上のみに限られること、また、有機合成法では合成工程が多いため、大量合成は難しい。これに対して、マクロな物質を削って微細な構造を作るリソグラフィ法や、カーボンナノチューブの切開法に代表されるトップダウン法では、その手法の簡便さゆえ、スケールという観点からは魅力的である。しかし、得られるGNRのエッジ構造や幅は不均一になってしまう。つまり、既存の合成手法では、分子構造の精密性とスケールを同時に満たすことは不可能であった。

2. 研究の目的

多孔性金属錯体(MOF)は、金属イオンと有機配位子から構築される結晶性のナノ多孔性材料である。MOFは構成要素を適切に選択することで、その細孔サイズや形をデザインすることができる。申請者は、MOFのナノ細孔を高分子合成の場として利用することで、得られる高分子の一次構造(立体規則性・反応位置)や高次構造を精密に制御できることを実証した(Chem. Soc. Rev. 2017)。さらにキレート剤によってMOF骨格を取り除くことで、合成した高分子を容易に単離することができる。本研究では、これらの特徴を生かし、MOFを鋳型として用いることで、原子レベルで精密に構造が制御されたGNRを、高効率高収率で合成する新手法の開発に取り組む。

3. 研究の方法

ホスト錯体として、一次元細孔を有するMOF $[\text{ZrO}(4,4'\text{-biphenyldicarboxylate})]_n$ (**1**; Pore size = 5.7Å)を合成した。**1**とモノマーであるペリレンを混合した後、ペリレンを昇華させることで**1**のナノ細孔内へ導入し、**1**とペリレンの複合体を得た。次に、得られた複合体を400°C、24時間加熱することで、細孔内で重合を行った(**1**→GNR)。**1**→GNRの固体UV/vis/NIR吸収測定の結果、加熱後に近赤外領域におよぶ吸収帯が新たに観測され、GNRの生成が示唆された。複合体のXRPD測定から、反応後も**1**の骨格構造が保持されていること、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、GNRは**1**の細孔内に拘束されていることが分かった。

4. 研究成果

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**とペリレンの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50%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、532 cm^{-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。以上、本研究では、MOF のナノ細孔内で多環芳香族化合物を反応させ、反応位置を制御することで、アームチェア型 GNR をバルクスケールで精密合成することに世界で初めて成功した。この成果は、錯体化学をベースとした MOF の空間設計が、原子の配列構造制御に有用であることを示しており、その注目度の高さからドイツ化学会の Chemistry Views でも取り上げられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kitao Takashi, Nagasaka Yujiro, Karasawa Masanobu, Eguchi Toshiaki, Kimizuka Nobuo, Ishii Kazuyuki, Yamada Teppei, Uemura Takashi	4. 巻 141
2. 論文標題 Transcription of Chirality from Metal?Organic Framework to Polythiophene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19565 ~ 19569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b10880	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 Kitao Takashi, MacLean Michael W. A., Nakata Kazuki, Takayanagi Masayoshi, Nagaoka Masataka, Uemura Takashi	4. 巻 142
2. 論文標題 Scalable and Precise Synthesis of Armchair-Edge Graphene Nanoribbon in Metal?Organic Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5509 ~ 5514
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c00467	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 Zhang Xiyuan, Kitao Takashi, Piga Daniele, Hongu Ryoto, Bracco Silvia, Comotti Angiolina, Sozzani Piero, Uemura Takashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Carbonization of single polyacrylonitrile chains in coordination nanospaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 10844 ~ 10849
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC02048F	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 該当する
1. 著者名 Kitao Takashi, Uemura Takashi	4. 巻 49
2. 論文標題 Polymers in Metal?Organic Frameworks: From Nanostructured Chain Assemblies to New Functional Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 624 ~ 632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200106	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5件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takashi Kitao
2. 発表標題 Nanostructured Conjugated Materials in Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting of Electrochemical and Solid State Science 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北尾 岳史
2. 発表標題 錯体ナノ空間を舞台とした精密分子集積と機能開拓
3. 学会等名 錯体化学若手の会第4回ウェブ勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北尾 岳史
2. 発表標題 空間制御に基づくグラフェンナノリボンの精密合成と機能開拓
3. 学会等名 千葉大学ソフト分子活性化セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北尾 岳史
2. 発表標題 空間制御に基づく共役系材料の新機能開拓
3. 学会等名 フロンティア材料研究所講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Kitao
2. 発表標題 Controlled Assemblies of Conjugated Materials Mediated by Coordination nanospaces
3. 学会等名 Symposium of Functional Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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		
イタリア	University of Milano Bicocca		