

研究成果概要

1. 研究課題

和文
革新的ナノカーボン材料「単層グラフィジイン」の精密合成とその半導体特性の解明
英文
Precise synthesis of innovative nanocarbon material “Single-layer graphdiyne” and elucidation of its semiconductor property

2. 申請者名(代表研究者)

氏名	ローマ字表記
坂本 良太	さかもと りょうた
所属大学・機関名	英訳表記
京都大学	Kyoto University
研究科専攻名・部課名等	英訳表記
大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻	Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering
役職名	英訳表記
准教授	Associate Professor

3. 研究目的、成果、今後の見通し

1. 研究目的

新規ナノ材料としての「ナノシート」が文科省の平成26年度戦略目標に設定されるなど、その重要性・注目度は近年飛躍的に増大している。ナノシートとは究極的な厚みが1 nm以下に達するナノ材料であり、種々の応用展開が追究されている。上記背景のもと、筆者はグラフィジイン (GDY) に着目した (図1)。GDYは炭素のみで

構成される二次元物質グラフェンの同素体・類縁体であるが、 sp^2 のみならず sp 炭素を含む点に相違がある。理論計算によると、単層 GDY ナノシートはバンドギャップ (0.5 eV) と高キャリア移動度 ($\sim 105 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を兼ね備えた半導体として振る舞うとされ、すなわち単層 GDY はグラフェンを凌駕する半導体ナノカーボン材料候補である。しかしながら単層 GDY は未だ実現されていない。本研究課題では申請者独自の GDY に関する研究成果を更に発展させることで単層 GDY ナノシートを実現し、その優れた半導体特性を実証する。これらの達成により、GDY およびその誘導体の新規ナノカーボン材料としての地位を確立し、特にエレクトロニクス分野への応用展開の扉を開く。また様々な分子ナノシートの合成と機能創出にも取り組む。

2. グラフィジイン (GDY)

筆者は2017年にGDYの界面精密合成を達成した (J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 3145)。本成果、および後続の研究成果は国内外で高く評価され、引用数も既に148 (@Google Scholar) に到達した。さらに本年度には2019 (H31) 年度矢崎学術賞、第14回わかしゃち奨励賞 最優秀賞の受賞につながった。さらにはマテリアル系雑誌の最高峰である Adv. Mater. 誌から GDY に関する総説執筆依頼が届き、本年度に投稿・掲載された (Adv. Mater. 2019, 31, 1804211)、さらにインサイドカバーにも採用された (図2)。

3. クリックナノシート

GDYはナノカーボンであるとともに、有機分子から構築される新物質群「分子性ナノシート」でもある。GDYで培った知見を元に、筆者は新たな分子性ナノシート構築にも取り組んでいる。その一つが図3aに示すクリックナノシート **NF1** であり、本年度大きな進展があり、論文として報告した (Chem. Commun. 2020, 56, 3677)。NF1は筆者が2017年に初めて発表したナノシートであるが (Chem. Eur. J. 2017, 23, 8443)、そのドメインサイズはわずか $50 \mu\text{m}$ であった。本研究では界面合成法を改良 (図3b)、具体的には tris(benzyltriazolylmethyl)amine (TBTA) を添加することでナノシートの成長が促進され、例えば直径12 cmの大面积NF1を欠陥なしでガラス基板に貼付できることを見出した (図3c)。原子間力顕微鏡 (AFM) 測定により、その厚みは90 nm程度であり、大きなアスペクト比を実現した。

4. 金属錯体ナノシート

筆者は有機配位子と金属イオンとの自発的錯形成を利用した、金属錯体ナノシートの研究を2011年より推進している。その一つがテルピリジンナノシート (例: 図4a) である。筆者はこれまでに金属イオンとして鉄、亜鉛を採用したナノシートを報告したが (J. Am. Chem. Soc.

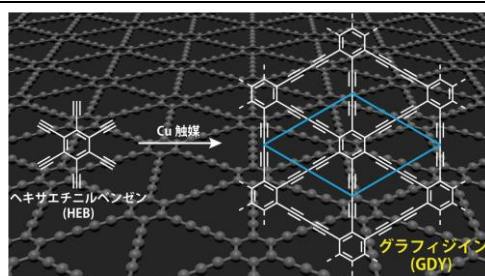


図1 グラフィジイン (GDY) の合成スキームと二次元格子。

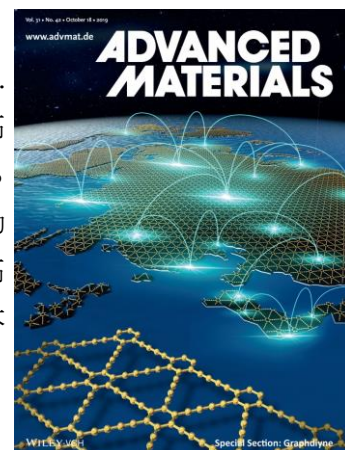


図2 インサイドカバー絵。

2015, 137, 4681; J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 5359)、今年度、香港理工大学の Wai-Yeung Wong 教授との共同研究として、テルピリジンコバルトナノシートのエレクトロクロミック挙動を追究した (J. Mater. Chem. C 2019, 7, 9159; 図 4a)。本ナノシートは酸化に対して可逆的な応答を示し、**L1** を用いたナノシートは $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ に、**L2** を用いたナノシートは **L2** 中のトリアリールアミンの一電子酸化に帰属されるレドックス反応を示し、電解質溶液中にて色変化として観察された (図 4b,c)。さらに **L1** を用いたナノシートを固体化エレクトロクロミックデバイスに組み込み (図 4d)、電圧を印加したところ、電解質溶液中と同様の色変化が観察された (図 4e)。すなわち電子ペーパーなどへの応用展開が可能な材料であると言える。

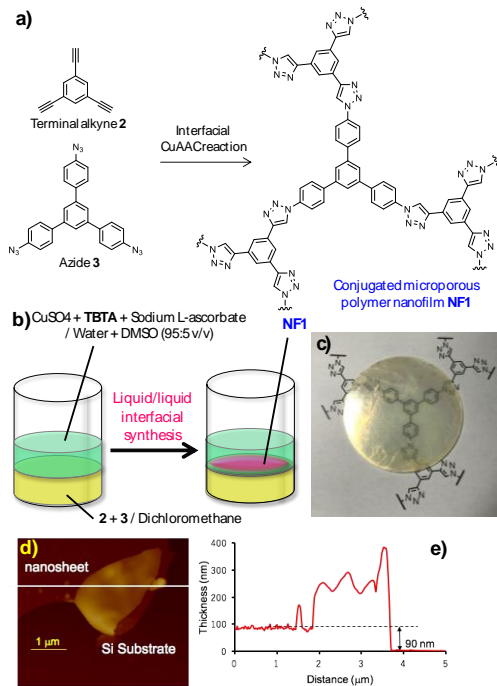


図 3 (a) クリックナノシート **NF1** の合成と構造. (b) 液液界面法. (c) 大面積 **NF1** (直径 12 cm) をガラス基板に貼付したもの. (d,e) **NF1** の AFM 像と白線部高さプロファイル.

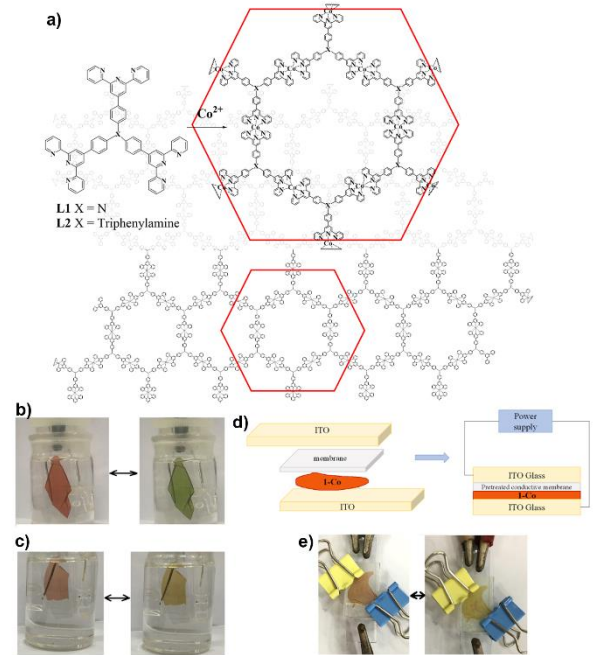


図 4 (a) テルピリジンコバルトナノシートの構造. (b,c) ITO 電極に担持した、**L1** および **L2** を用いたコバルトナノシートの電気化学的色変化. (d) 固体化エレクトロクロミックデバイスの構造. (e) **L1** を用いたナノシートのエレクトロクロミックデバイス色変化.

5. 今後の見通し

GDY および他の分子性ナノシートについて、追究を継続する。同時に GDY および分子性ナノシート構築に用いているモノマーの熱およびマイクロ波反応によるナノカーボン化についても検討する予定となっている。研究自体も含め、異動後の研究環境整備についてもコロナ禍により、当初予定よりも遅れ気味となっている。有機合成環境の整備などにも助成金を使用する予定である。