

# 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

東北大学 大学院理学研究科化学専攻 坂本良太

Precise Synthesis of Innovative Nanocarbon Materials “Single-Layer Graphdiynes” and  
their Semiconductor Properties

Ryota Sakamoto

Department of Chemistry, Tohoku University

新規ナノ材料としての二次元物質「ナノシート」の重要性・注目度は近年飛躍的に増大している。現状では結晶性層状化合物を母体とする無機ナノシートに大きく偏重し、有機分子・金属イオンなどからナノシート格子を直接構築する「分子性ナノシート」は、国内外でここ10年にようやくその構築が報告され始めた萌芽的な研究対象である。本研究ではグラフィジインおよびその類縁体を中心に、分子性ナノシートの合理的な機能創出と応用展開を追究した。

The importance and attention of two-dimensional materials “nanosheets” as novel nanomaterials have dramatically increased in recent years. Currently, inorganic nanosheets based on crystalline layered compounds are the main targets of research, while “molecular nanosheets”, in which nanosheet lattices are directly constructed from organic molecules and metal ions, have only been reported in the last decade in Japan and abroad. In this study, we investigated the creation of rational functions and applications of molecular nanosheets, focusing on graphdiynes and their analogues.

## 1. はじめに

新規ナノ材料としての二次元物質「ナノシート」が文科省の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。現状ではナノシートの研究は結晶性層状化合物を母体とする無機ナノシートに大きく偏重している。例えば二次元カーボン物質であるグラフェンには大きな期待が寄せられている。無機ナノシートとは対照的に、微小構成要素(有機分子・金属イオン)からナノシート格子を直接構築する「分子性ナノシート」という物質群が存在するが、国内外でここ10年にようやくその構築が報告され始めた萌芽的な研究対象である。分子性ナノシートが日本社会・産業に破壊的イノベーションをもたらす上の解決すべき問題点として、現状、分子性ナノシートの合理的な機能創出と応用展開の欠如がある。筆者自身も金属錯体ナノシートの研究において、導電性・トポロジカル物性・エレクトロクロミズム・光電変換など、基礎研究レベルでは意義深い物性を追究してきたが、他研究者の成果も含め、真の応用には繋がっていない。本研究では、後述のグラフィジインを含めた、分子性ナノシートの合理的な機能創出と応用展開を追究した。

## 2. グラフィジイン

グラフィジイン(GDY、図1)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。また、GDYはヘキサエチルベンゼン(HEB)をモノマーとし、その酸化的多量化によって合成可能な分子性ナノシートでもある。学術的には炭素-炭素共有結合に基づく分子性ナノシートの構築法は確立されておらず、その達成に対する学術的インパクトは大きい点が挙げられる。理論計算によると、単層GDYはバンドギャップと高いキャリア移動度を兼ね備えた半導体として振る舞うことが予測されている。グラフェンの電子材料としての問題点はゼロバンドギャップによる半導体性の欠如にあり、すなわち単層GDYはグラフェンを凌駕する魅力的な二次元ナノマテリアル候補である。しかしながら、未だ高品質の単層GDYの合成は達成されていない。

筆者は2017年に新しいナノカーボンマテリアル候補である、GDY(図1)の界面精密合成を達成した<sup>1)</sup>。研究期間内には、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、インサイドカバーにも採用された<sup>2)</sup>(図2)。さらには、総説・解説記事・書籍も執筆した<sup>3-7)</sup>。

GDY誘導体合成における問題点として、ポリマー化の際のランダムな重合によるアモルファス化が挙げられる。新しい重合スキームとして、固相における反応(光・熱などによるトポケミカル重合)を提案し、その追究を行った。具体的にはNiポルフィリン**5**(図3a)の熱重合を行った。すると250°C付近に発熱ピークを示す一方、重量変化はほぼなか

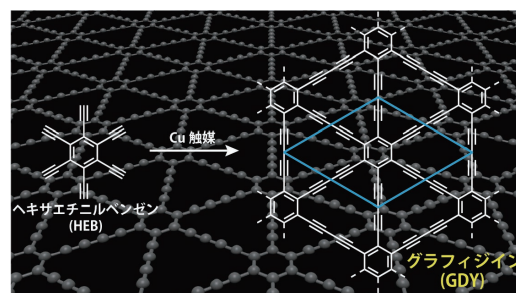


図1 グラフィジイン(GDY)の合成スキームと二次元格子。

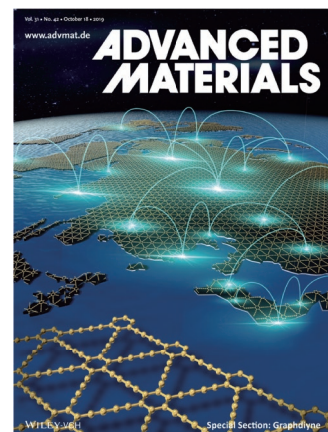


図2 インサイドカバー絵。

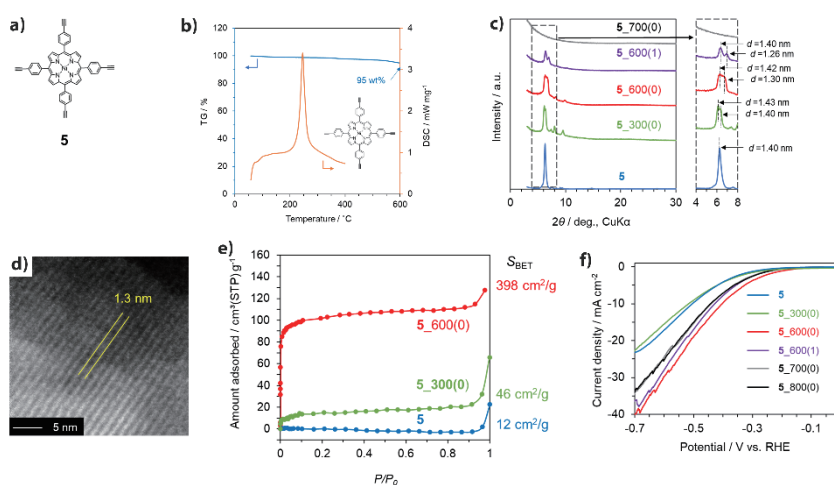


図3 a) Niポルフィリン**5**の構造。b) **5**のTG-DSCチャート。c) **5**のPXRDパターンの温度変化。d) **5\_600(0)**のHAADF-STEM像。e) **5**およびその焼成体の-196°Cにおける $N_2$ の吸着等温線。f) **5**およびその焼成体のHER分極曲線。

った(図 3b)。これはエチニル基同士の重合に帰属される。また焼成体(5\_600(0)など、数値は焼成温度)の粉末 X 線回折(PXRD)は 5 に似た結晶性を示し(図 3c)、HAADF-STEM 像においても結晶格子が観察された(図 5d)。さらに焼成に伴い比表面積は増大した(図 5e)。焼成体は水素発生反応(HER)の電極触媒として機能することも見出した(図 5f、論文投稿中)。

### 3. クリックナノシート

図 4a に示すクリックナノシート **NF1** は筆者が 2017 年に初めて発表したナノシートであるが<sup>8)</sup>、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 4b)、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 12cm の大面積 **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 4c)。原子間力顕微鏡(AFM)測定により、その厚みは  $90\text{nm}$  程度であり、大きなアスペクト比を実現した<sup>9)</sup>。

### 4. テルピリジンナノシート

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である。筆者はこれまでに金属イオンとして鉄および亜鉛を採用したナノシートを報告したが<sup>10,11)</sup>、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(図 5a)<sup>12)</sup>。本ナノシートは酸化に対して可逆的な

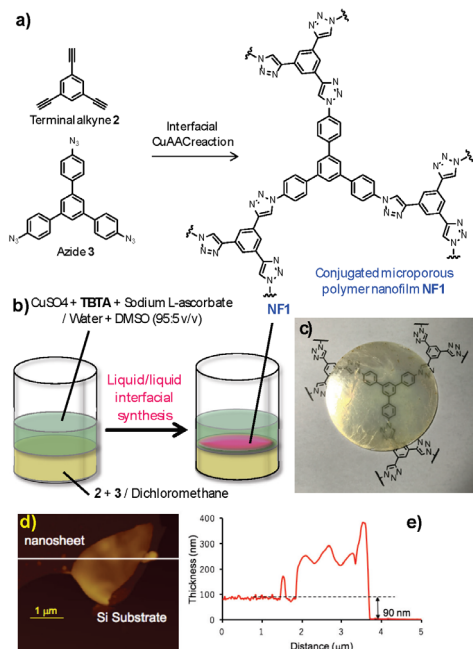


図 4 (a)クリックナノシート **NF1** の合成と構造。(b)液液界面法。(c)大面積 **NF1**(直径 12cm)をガラス基板に貼付したもの。(d,e) **NF1** の AFM 像と白線部高さプロファイル。

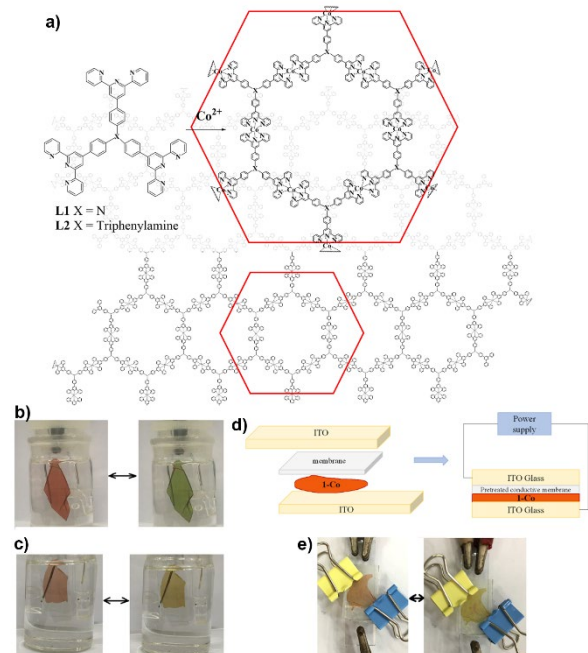


図 5 (a)テルピリジンコバルトナノシートの構造。(b,c) ITO 電極に担持した、**L1** および **L2** を用いたコバルトナノシートの電気化学的色変化。(d)固体化エレクトロクロミックデバイスの構造。(e) **L1** を用いたナノシートのエレクトロクロミックデバイス色変化。



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 5b,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 5e)。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。

## 5. ジチオレンナノシート

筆者が開発したジチオレンナノシートおよびその類縁体は、一般的な分子性ナノシートや有機-金属構造体(MOF)とは異なり高導電性を示す。また、HERの電極触媒能を有することも見出されている。研究期間内にはその類縁体の合成を報告したが<sup>13)</sup>、新しい展開として、水分解光触媒のHER助触媒としての応用を追究した<sup>14)</sup>。近年、化石資源に依存しない再生可能なエネルギーの開発及び利用が求められており、クリーンな水素製造法の1つとして、半導体光触媒を用いた水分解が注目されている。光触媒の活性を向上させる戦略として、助触媒の担持が最も一般的でかつ有効な手段として採用され、特に水素発生反応(HER)助触媒は多くの光触媒で必須となる。HER助触媒としては金属や金属酸化物が採用されるが、反応選択性を欠くことからその利用は制限を受ける。例えばPtはHERに対して高い活性を有するものの、水の再生反応及び酸素還元反応も同時に触媒するため、水完全分解系には不適である。分子性金属錯体は中心金属や配位子を変更することで触媒活性をチューニングできるため、助触媒としての応用も期待されるものの耐久性に欠け、水の全分解への応用例は皆無である。

本研究では反応選択性と耐久性の両立を狙い、金属錯体ナノシートのHER助触媒としての利用を追究した。

ジチオレンナノシート的一种であるNiBHT(図6)をHER助触媒として採用し、代表的な光触媒である $\text{CoO}_x/\text{SrTiO}_3$ との複合系の追究を行った。複合系に紫外光を照射したところ、定常的な水の完全分解を示した。対照的にPtを助触媒とした系では、 $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ の蓄積に伴い正味の水分解反応が停止した(図7)。NiBHTは光触媒上におけるHERを加速する一方、発生した水素と酸素からの水逆生成反応、および酸素還元反応を抑制することで定常的な水分解を実現することを実験および理論の両面から明らかとした。

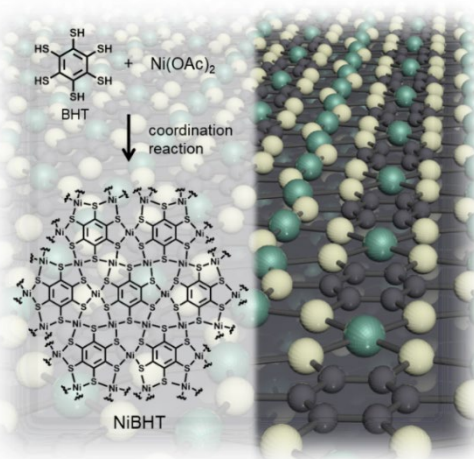


図6 NiBHTの構造。

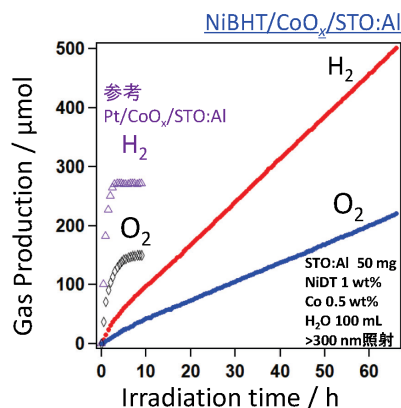


図7 NiBHTおよびPtをHER助触媒とする $\text{CoO}_x/\text{SrTiO}_3$ による水の光完全分解。

## 6. ポルフィリン／フラーレン共結晶

2項で用いたテトラエチルポルフィリン **5** の新展開として、立体的分子であるフラーレン(C<sub>60</sub>)との共結晶を構築した。共結晶の結晶性は良好であり(結晶溶媒スクイーズ前  $R_1=0.080$ ; スクイーズ後  $R_1=0.054$ )、また興味深いことに、一次元チャンネルを有するポーラス構造を取ることが単結晶 X 線構造解析により明らかとなった(図 8a,b)。ポアには結晶溶媒(種類と分子数は決定できず)が存在するが、加熱真空処理を施すことで、結晶性を維持しながら結晶溶媒を除去することに成功した。活性化された共結晶は、N<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> に対してマイクロ孔への吸着挙動を示し(図 8c,d, 比表面積: 220m<sup>2</sup>/g 程度)、結晶構造に由来する多孔性の実証された。一次元チャンネルを有するポーラス分子性結晶は珍しく、ガス分離などへの応用展開が期待される。

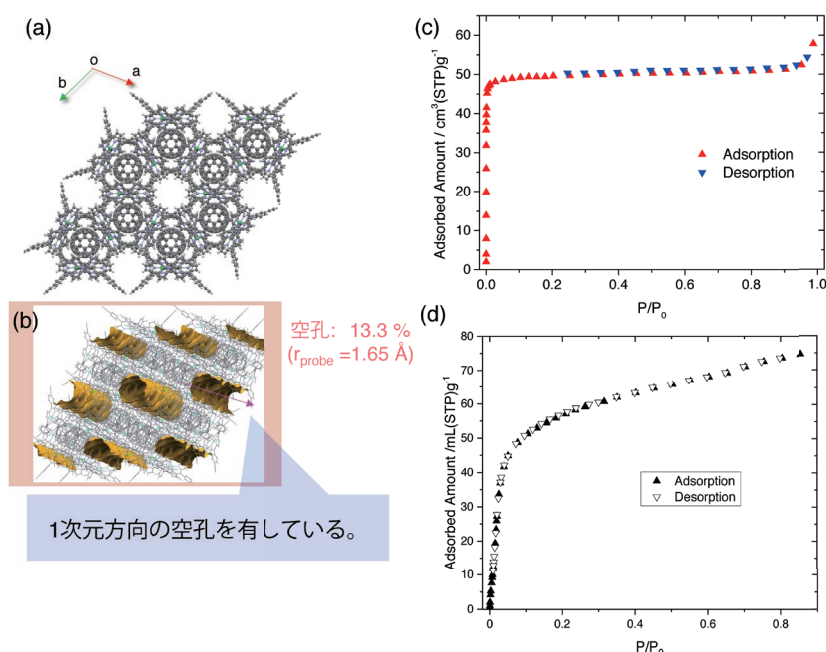


図 8 (a) **5** と C<sub>60</sub> の共結晶の構造。(b) 共結晶の一次元チャンネル構造。(c) 活性化された共結晶の N<sub>2</sub> 吸脱着等温線 (77K)。(d) 活性化された共結晶の CO<sub>2</sub> 吸脱着等温線 (195K)。

## 7. 結論

分子性ナノシートの合成は、未だ適応可能な系が限定されるなどの課題が残る。各種顕微鏡・X線・電子線回折実験など、分子性ナノシートの同定には高度な分析を必要とし、分析手法のさらなる精密化・簡便化・迅速化がこの研究領域の発展には不可欠である。無機ナノシートがナノ材料として脚光を浴びる中で、有機分子・金属原子またはイオンから紡ぎあげられる分子性ナノシートにも確かな胎動が感じられる。一方で機能性の観点では、分子性ナノシートは未だ萌芽的な状況にある。分子性ナノシートの基礎研究・応用展開が更に活発化すること、特に日本人研究者の参画によるイニシアチブ獲得に期待したい<sup>15)</sup>。

## 8. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

## 9. 参考文献

- 1) Ryota Matsuoka, **Ryota Sakamoto**\*, Ken Hoshiko, Sono Sasaki, Hiroyasu Masunaga, Kosuke Nagashio, Hiroshi Nishihara\* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3145-3152.
- 2) **Ryota Sakamoto**\*, Naoya Fukui, Hiroaki Maeda, Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Hiroshi Nishihara\* *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804211.
- 3) Shixin Fa, Masanori Yamamoto, Hiroto Nishihara\*, **Ryota Sakamoto**\*, Kazuhide Kamiya\*, Yuta Nishina\*, Tomoki Ogoshi\* *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5866-5873.
- 4) **坂本良太**、グラフェンから広がる二次元物質の新技术と応用(吾郷浩樹、齋藤理一郎 監修)、第6章第13節、エヌ・ティー・エス、2020.
- 5) **坂本良太**、仁科勇太、神谷和秀、西原洋知、生越友樹 化学、**2022**, *77*, 3, 29-33.
- 6) **坂本良太**、西原寛 高分子、**2019**, *68*, 303-304.
- 7) **坂本良太**、西原寛 化学と工業、**2019**, *72*, 344-346.
- 8) Amalia Rapakousiou, **Ryota Sakamoto**\*, Ryo Shiotsuki, Ryota Matsuoka, Ukyo Nakajima, Tigmansu Pal, Rintaro Shimada, Md. Amran Hossain, Hiroyasu Masunaga, Satoshi Horike, Yasutaka Kitagawa, Sono Sasaki, Kenichi Kato, Takeaki Ozawa, Didier Astruc, Hiroshi Nishihara\* *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8443-8449.
- 9) Joe Komeda, Ryo Shiotsuki, Amalia Rapakousiou, **Ryota Sakamoto**\*, Ryojun Toyoda, Kazuyuki Iwase, Masaki Tsuji, Kazuhide Kamiya, Hiroshi Nishihara *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3677-3680.
- 10) Kenji Takada, **Ryota Sakamoto**, Shi-Ting Yi, Shunsuke Katagiri, Tetsuya Kambe, Hiroshi Nishihara\* *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4681-4689.
- 11) Takamasa Tsukamoto, Kenji Takada, **Ryota Sakamoto**\*, Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Hiroaki Maeda, Toshiki Yagi, Michihiro Nishikawa, Naoaki Shinjo, Shuntaro Amano, Tadashi Iokawa, Narutaka Ishibashi, Tsugumi Oi, Koshiro Kanayama, Rina Kinugawa, Yoichiro Koda, Toshiyuki Komura, Shuhei Nakajima, Ryota Fukuyama, Nobuyuki Fuse, Makoto Mizui, Masashi Miyasaki, Yutaro Yamashita, Kuni Yamada, Wenxuan Zhang, Ruocheng Han, Wenyu Liu, Taro Tsubomura, Hiroshi Nishihara\* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5359-5366.
- 12) Yurong Liu, **Ryota Sakamoto**, Cheuk-Lam Ho,\* Hiroshi Nishihara,\* Wai-Yeung Wong\* *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9159-9166.
- 13) Tigmansu Pal, Shotaro Doi, Hiroaki Maeda, Keisuke Wada, Choon Meng Tan, Naoya Fukui, **Ryota Sakamoto**, Shinji Tsuneyuki, Sono Sasaki, Hiroshi Nishihara\* *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5218-5225.
- 14) Jingyan Guan, Tigmansu Pal, Kazuhide Kamiya, Naoya Fukui, Hiroaki Maeda, Tetsu Sato, Hajime Suzuki, Osamu Tomita, Hiroshi Nishihara, Ryu Abe,\* Ryota Sakamoto\* *ACS Catal.* **2022**, *12*, 3881-3889.
- 15) **坂本良太**、ポストグラフェン材料の創製と用途開発最前線(柚原淳司 監修)、第3章第2節、エヌ・ティー・エス、2020.