

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

所属：京都大学 工学研究科 物質エネルギー化学専攻

助成対象者：坂本 良太

概要

近年、研究者たちの注目を集めているのが、さまざまな用途で有望なナノ材料とされている二次元材料である。2次元ナノカーボンであるグラフェンは、二次元物質の主流の一つであるが、単層ではバンドギャップがゼロのため、半導体として機能しない。分子モノマーから合成される分子ベースのナノシートは、この20年間に報告された新しいクラスの2D材料である。その中でも、グラフェンの二次元同素体であるグラフダイン(GDY)は、大きなキャリア移動度とバンドギャップを両立しており、エレクトロニクスのブレークスルーとなるナノ材料として期待されている。分子ベースのナノシートの研究で培った界面合成法を用いて、単層のGDYの実現を目指した。著者は、他のタイプの分子ベースのナノシートも追究を行った。

abstract

Recent attention of researchers has been collected in 2D materials, which are regarded as promising nanomaterials in a wide variety of application. 2D nanocarbon graphene comprises one of the mainstreams in 2D matters, however, its single-layer form does not function as a semiconductor because of the zero-bandgap. Molecule-based nanosheets, which are synthesized from

molecular monomers, are a new class of 2D materials reported in this two decades. Among these, graphdiyne (GDY), a 2D allotrope of graphene, balances large carrier mobilities and bandgap, such that it is expected to be a breakthrough nanomaterial in electronics. Here, we attempt to realize single-layer GDY, by means of interfacial syntheses that are developed through research on molecule-based nanosheets. The author also investigate other types of molecule-based nanosheets.

研究内容

【背景】

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。無機ナノシートとは対照的に、

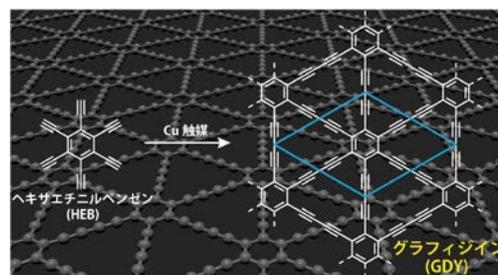


図 1. グラフィジイン (GDY) の合成スキームと二次元格子

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 年によくその構築が報告され始めた萌芽的な研究対象である。筆者は分子性ナノシートの研究を推進する中で、追究すべき学術的な「問い」として、炭素—炭素共有結合に基づく分子性ナノシートの創製およびその構築法を確立できるか、を着想した。本研究では、炭素—炭素共有結合に基づく π 共役分子性ナノシートのうち、グラフィジイン (GDY) およびその類縁体に着目した。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。また、GDY はヘキサエチニルベンゼン (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。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材料候補である。しかしながら、未だ高品質の単層 GDY の合成と半導体特性評価は

実現されていない。

【方法】

筆者は分子性ナノシートの研究で培った界面合成法を GDY にも適用することで、GDY の単結晶ナノシートの合成に成功した (図 2)。正六角形ドメイン

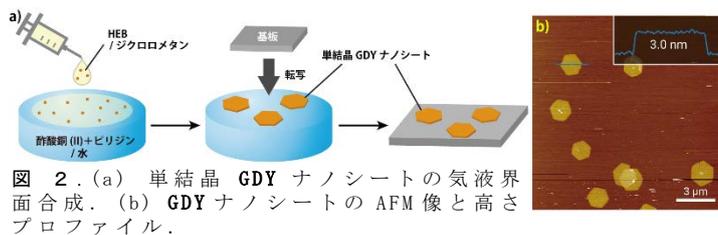


図 2. (a) 単結晶 GDY ナノシートの気液界面合成. (b) GDY ナノシートの AFM 像と高さプロファイル.

は GDY の六回対称格子を反映しており、その厚みはわずか 3 nm (7-9 層) である。ドメインサイズ (1.5 μm) を加味すると、1 枚の GDY ナノシート構築には 2,000,000 個の HEB モノマーを精密に配置・反応させる必要があり、これは合成化学的には驚異的である。そこで本研究では、上記申請者独自の 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とを目的に設定する。加えてモノマーの自在設計による GDY 誘導体の合成とその単層化・半導体特性評価を行う。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、新しい二次元材料である GDY 類のエレクトロニクス分野への応用展開の扉を開く。

【成果】

筆者は 2019 年 10 月に現所属先に異動したが、コロナ禍の影響により、前任地からの研究機材移転が 2021 年 1 月までずれ込んだ。そのために GDY に関する研究は事実上停止せざるを得ない状況となった。現状としては、気液界面法 (図 2a) の条件を見直すことで、より薄い 1.0-1.5 nm 厚の GDY ナノシートが得られた (図 3)。Chem. Sci. 誌から GDY に関する総説執筆依頼が届き、2020 年度に掲載された。

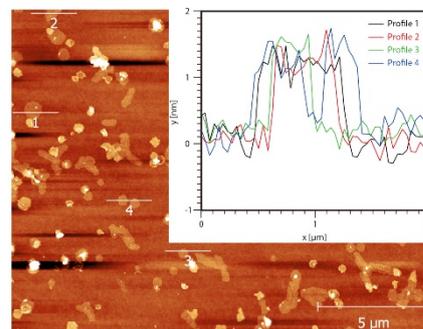


図 3. 更に薄い GDY ナノシートの

【関連研究成果】

上記の通り、GDY に関する研究は中断せざるを得なかったものの、現環境で実行可能な研究に取り組んだ。筆者は新たな分子性ナノシート構築に取り組んでおり、その一つが図 4a に示すクリックナノシート NF1 である。NF1 は当初、ドメインサイズがわずか 50 μm であり、大面積化が求められる状況にあった。本研究では界面合成法を改良 (図 4b)、具体的には tris(benzyltriazolylmethyl)amine を添加することで大面積化を達成した。例えば、直径 12 cm の大面積 NF1 を欠陥なしでガラス基板に貼付できる (図 4c)。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。

さらに、異動先の研究室の専門である、半導体光触媒と筆者の知見・研究成果との融合による、新たな研究創出を達成した。特許の関係で詳細の記載は避けるが、その一つとして、光触媒ナノシートにおける、キャリア移動ダイナミクスの新制御法を提唱した。もう一つの展開として、分子性ナノシートとの融合により、新たな研究を創出した。分子性ナノシートが水素発生助触媒として機能する初の例を達成した。これらは 2021 年度以降、特許・論文として成果報告できる見込みである。

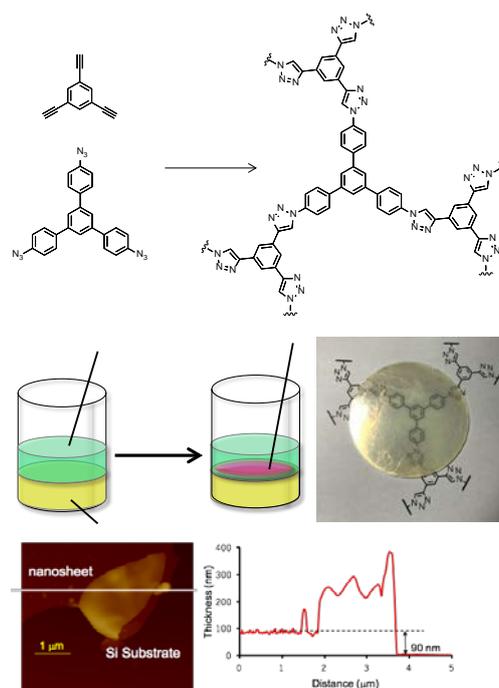


図 4. (a) クリックナノシート NF1 の合成と構造. (b) 液液界面法. (c) 大面積 NF1 (直径 12 cm) をガラス基板に貼付したもの. (d, e) NF1 の AFM 像と白線部高さプロファイル.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1. Joe Komeda, Ryo Shiotsuki, Amalia Rapakousiou, **Ryota Sakamoto***, Ryojun Toyoda, Kazuyuki Iwase, Masaki Tsuji, Kazuhide Kamiya, Hiroshi Nishihara “ ‘Click’ conjugated porous polymer nanofilm with a large domain size created by a liquid/liquid interfacial protocol” *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3677-3680.
2. Shixin Fa, Masanori Yamamoto, Hiroto Nishihara*, **Ryota Sakamoto***, Kazuhide Kamiya*, Yuta Nishina*, Tomoki Ogoshi* “Carbon-rich materials with three-dimensional ordering at the angstrom level” *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5866-5873.

[口頭発表]

1. 「新規ナノカーボン「グラフィジン」の精密合成」(招待講演)、第 46 回炭素材料学会年会、岡山、2019 年 11 月.
2. 「分子低次元物質の新展開」(招待講演)、CEMS Topical Meeting Online— 超分子ポリマーの進化形 —、オンライン、2020 年 7 月.

[その他]

2019 (H31) 年度矢崎学術賞 (公益財団法人 矢崎科学技術振興記念財団、2020 年)

「エレクトロニクス・スピントロニクスへ応用可能な「ボトムアップ型」金属錯体ナノシート」

第 14 回わかしゃち奨励賞 最優秀賞（愛知県、2020 年）

「革新的ナノカーボン材料「単層グラフィジン」の精密合成とその半導体特性の解明」