

令和元年6月12日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14471

研究課題名(和文)革新的酸素還元触媒を指向した2D炭素材料の精密合成

研究課題名(英文)Efficient Synthesis of Two-Dimensional Carbon Materials toward Oxygen Reduction Reaction

研究代表者

小島 崇寛 (KOJIMA, Takahiro)

京都大学・エネルギー理工学研究所・助教

研究者番号：80624410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではボトムアップ法によって金属基板上に表面合成したグラフェンナノリボンや前駆体高分子を高密度に自己組織化させることで、続く高温加熱によって分子間反応を誘起し、二次元的に拡張したグラフェンナノリボンネットワーク(GNN)を構築した。また、前駆体分子に窒素を導入することで窒素含有炭素材料の表面合成にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではボトムアップ法による新規ナノ炭素材料の開発を目的とした。一次元状のグラフェンナノリボンの表面合成については、分子の基板への分子吸着シミュレーションにより、GNRが生成するか否かを予め予測できることを示し、また、グラフェンナノリボンを分子間反応させることで一次元状のグラフェンナノリボンを精密に二次元ナノ炭素材料に拡張できる可能性を実証した。これらの結果は今後のナノ炭素材料開発に対して有用な指針を示した。

研究成果の概要(英文)：Graphene nanoribbon network (GNN) which is extended to two dimension from one dimensional nano carbon material, graphene nanoribbon were fabricated via two-zone chemical vapor deposition using various precursors. Densely packed arrays of prepolymers on Au(111) were successfully converted into GNN via interchain fusion by thermal annealing. Additionally, we have succeeded in surface synthesis of nitrogen-doped nano carbon materials on Au(111) by introducing nitrogen into precursor.

研究分野：表面化学

キーワード：グラフェンナノリボン 表面合成 走査トンネル顕微鏡 ナノ炭素材料

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

1. 研究開始当初の背景

グラフェンナノリボン (GNR) は次世代半導体材料として大変注目を集めている。GNR は幅やエッジ構造により、その性能が大きく変化するため、エッジ・幅を精密制御する必要がある。(図1) 一般に、グラフェンなどを切り出すトップダウン法ではエッジ構造を精密制御できない。一方、分子から組み立てるボトムアップ法は幅・エッジ構造を精密に制御できるため、GNR の精密合成には必要不可欠である。我々が開発した 2 ゾーン化学気相成長 (2-Zone CVD) 法で Z 型前駆体分子を用いると、金属基板上で分子が変形、自己認識して重合し、自己組織化ホモキラルポリマーを与えることを発見した。得られた高密度前駆体高分子アレイは加熱により、高効率脱水素縮環反応を経て、鋸型エッジを持つ、アセン型自己組織化 GNR が生成することを以前に報告した (*Nat. Chem.*, **9**, 1099, (2017))。さらに我々はアセン型高密度自己組織化 GNR が分子間反応により、一部、GNR 同士の連結が起きていることを、走査トンネル顕微鏡 (STM) の直接観察で明らかにした。つまり、さらなる加熱によって分子間反応を進行させれば、間違いなく、GNR のネットワーク化が可能であるとの実験的確認を得た。

一方、燃料電池の空気極での酸素還元反応に用いられる触媒は一般的に白金が用いられているが、コスト面で実用化への大きな障害となっている。そのため、非白金触媒の研究が盛んに行われている。様々な材料が研究されているが、炭素系で研究されている主な材料としては、メタルフリー炭素系触媒と非白金金属炭素複合系に大別できる。近年、メタルフリー炭素系触媒にはピリジン型窒素の導入が触媒活性向上に有効であることが報告されている。メタルフリー炭素系触媒には、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェン等が用いられ、窒素源との加熱焼成によって、後からドーピングする手法を用いている。しかし、この方法では、窒素導入率制御困難、触媒活性点とされているエッジ部分への導入選択性もない。

2. 研究の目的

本研究で提案する高密度自己組織化 GNR の分子間反応を利用した GNR のネットワーク化と含窒素前駆体モノマーを用いた精密窒素ドーピングによる白金触媒に代わるメタルフリー炭素系触媒の開発を目的とする。我々はすでに高密度自己組織化 GNR の合成法を確立しており、含窒素複素環を有する前駆体分子を用いれば、窒素のドーピング位置・量を正確に制御することが可能である。

またこの方法を用いれば、STM による測定と併せて未だ議論が続く触媒活性点の決定が可能であり、今後の革新的酸素還元触媒開発の発展に寄与することは疑いようがない。

3. 研究の方法

本提案ではボトムアップ法によって金属基板上に表面合成したグラフェンナノリボンや前駆体高分子を高密度に自己組織化させることで、続く高温加熱によって分子間反応を誘起し、二次元的に拡張したグラフェンナノリボンネットワーク (GNN) を構築する。具体的には前駆体分子を用い我々の開発した 2 ゾーン化学気相成長 (2Z-CVD) 法によって低真空 (1 Torr) Ar 気流下で前駆体分子を昇華させて Au(111) 上に前駆体高分子を高密度に自己組織化させる。生成した自己組織化前駆体高分子を 500 °C で加熱することで、脱水素縮環反応を進行させて GNR を合成する。更に高温で加熱することによって、GNR 同士の分子内脱水素縮環反応を進行させ GNN を作製する。この反応過程を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察する。

4. 研究成果

本研究では、我々が開発した 2Z-CVD 法を用い、はじめに 4,4'-ジプロモ-*p*-ターフェニルを前駆体分子として用い、これを反応管中で昇華させて 250 °C に加熱した金基板上に吹き付けると基板上で重合反応が進行してポリパラフェニレンが生成した。その後、基板温度を 500 °C まで昇温することで高密度に生成したポリパラフェニレンの分子間脱水素縮環反応によって、幅が 7 nm の幅広 GNR の合成に成功した。この GNR は他の基板に転写可能であり、我々は表面酸化されたシリコン基板上に転写することで電界効果トランジスタの作製に成功し、この幅広 GNR が優れた on/off 比をもつトランジスタ性能を示すことを明らかにした。

従来、10 nm 以上の幅広 GNR を作製するにはグラフェンをリソグラフィー法による切出法、カーボンナノチューブの切開法などが考案されてきたが、エッジ構造を精密に規定することが困難であった。一方で幅・エッジ構造を精密に規定できるボトムアップ法では前駆体分子の取扱困難性等の理由で数 nm 以上の幅広 GNR を作る事が困難であった。本手法を用いることで、幅・エッジ構造を精密に規定した幅広 GNR を合成する事が可能となった。今後、本手法を用いた多様な GNR の開発が期待される。

我々はターフェニル枝が連結した Z 型前駆体分子を用い、表面誘起不斉の発現による前駆体分子の自己組織化、ホモキラル重合、高効率脱水素縮環反応を経て、アセン型 GNR が生成することを見出したが、我々は Z 型前駆体分子のターフェニル枝をクォータ-フェニル枝へと伸長した分子についても検討を行った。250 °C 基板上に前駆体分子を送り込み、400 °C でアニールしたサンプルの STM 測定を行うと、一軸配向した Z 型の構造体が観測された。さらに

450 で加熱すると、分子間脱水素縮環反応が進行し、分子内連結グラフェンクラスターを与えた。Z型前駆体分子枝の鎖長の違いによって反応経路が異なる理由について、Z型前駆体分子ピラジカルの金基板への吸着構造に着目して、DFT 計算を行ったところ、アセン型 GNR を与えるターフェニル鎖 Z型分子では、連結部のピフェニルユニットが基板垂直方向に非対称構造となるのに対し、クォータ-フェニル鎖の場合、中心ピフェニルユニットは両方ともに基板側を向く。この吸着構造の違いが反応経路の違いの原因であることが示唆される。すなわち、吸着構造をシミュレーションすることで、GNR ができるか否かの予測可能性を明らかにした。

我々は含窒素複素環を有する前駆体分子を用いて 2Z-CVD を行うことで、新規炭素材料の開発にも成功し、この材料は酸素還元触媒としての利用が期待できる。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

1. T. Kawauchi, T. Kojima, H. Sakaguchi, T. Iyoda, “Electrostatic Repulsion-Induced Desorption of Dendritic Viologen-2 Arranged Molecules Anchored on a Gold Surface through a Gold-3 Thiolate Bond Leading to a Tunable Molecular Template”, *Langmuir*, 34(22), 6420-6427, (2018). 査読有, DOI:10.1021/acs.langmuir.8b00858
2. Z. Xu, T. Kojima, W. Wang, K. Kaushik, A. Saliniemi, T. Nakae, H. Sakaguchi, “On-surface synthesis of graphene clusters from a Z-bar-linkage precursor with quaterphenyl branches” *Materials Chemistry Frontiers*, 2(4), 775-779, (2018). 査読有, DOI:10.1039/c7qm00577f
3. T. Kojima, Y. Bao, C. Zhang, S. Liu, H. Xu, T. Nakae, K. P. Loh, H. Sakaguchi, “Orientation and Electronic Structures of Multilayered Graphene Nanoribbons Produced by Two-Zone Chemical Vapor Deposition”, *Langmuir*, 33(40), 10439-10445, (2017). 査読有, DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01862
4. S. Song, G. Huang, T. Kojima, T. Nakae, H. Uno, H. Sakaguchi, “Interchain-linked Graphene Nanoribbons from Dibenzo[g,p]chrysene via Two-zone Chemical Vapor Deposition”, *Chemistry Letters*, 46(10), 1525-1527, (2017). 査読有, DOI:10.1246/cl.170614
5. S. Song, T. Kojima, T. Nakae, H. Sakaguchi, “Wide graphene nanoribbons produced by interchain fusion of poly(p-phenylene) via two-zone chemical vapor deposition”, *Chemical Communications*, 53, 7034-7036, (2017). 査読有, DOI:10.1039/c7cc02849k
6. M. Saito, Y. Suda, S. Furukawa, T. Nakae, T. Kojima, H. Sakaguchi, “Formation of Dibenzopentalane-linking Polymers under the Two-Zone CVD and Wet Conditions”, *Chemistry Letters*, 46(8), 1099-1101, (2017). 査読有, DOI:10.1246/cl.170396

[学会発表](計 9 件)

(1) 国際会議招待講演

1. T. Kojima, Z. Xu, H. Sakaguchi, “Biomimetic surface reaction toward Graphene Nanoribbons”, International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi), 2018.10.30-11.2.
2. T. Kojima, T. Nakae, H. Sakaguchi, “Conformation-assisted synthesis of acene-type graphene nanoribbons on Au(111)”, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC), 2017.6.8-11.

(2) 国内・国際会議口頭発表

1. Z. Xu, Z. Pei, K. Kaushik, T. Kojima, S. Nobusue, H. Sakaguchi, “On-surface synthesis

of graphene clusters from a quaterphenylbranched Z-bar-linkage precursor”, 日本化学会第 99 春季年会, 2019.3.16-19.

2. Z. Pei, Z. Xu, K. Kaushik, S. Nobusue, T. Kojima, H. Sakaguchi, “Preparation of Interchain-linked 2D Graphene Nanoribbons with Dibenzo[g,p]chrysene by Two-Zone Chemical Vapor Deposition”, 日本化学会第 99 春季年会, 2019.3.16-19.
3. 小島崇寛, Xu Zhen, 坂口浩司, “新規 Z 型前駆体モノマーを用いたナノ炭素材料の表面合成” 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018. 9.6-8.
4. 小島崇寛, 坂口浩司, “表面重合した新規ナノ炭素細線の分子レベル電子計測”, 新学術領域研究「造形科学：電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」第 5 回領域全体会議, 2018.6.10-12.
5. 中江隆博, 小島崇寛, 坂口浩司, “自己組織化が誘起するグラフェンナノリボンの 2 次元ネットワーク形成”, 分子アーキテクトニクス第 8 回研究会, 2017.12.4-5.
6. 中江隆博, 小島崇寛, 坂口浩司, “自己組織化が誘起するグラフェンナノリボンの 2 次元ネットワーク形成”, 分子アーキテクトニクス第 9 回領域全体会議, 2017.12.3.
7. Zhen Xu, 小島崇寛, 中江隆博, 坂口浩司, “2 ゾーン化学気相成長法を用いるアセン型 GNR の表面合成”, 新学術領域研究「造形科学：電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」第 4 回公開シンポジウム, 2017.10.19-20.

〔図書〕(計 1 件)

1. 小島崇寛, 坂口浩司, “金属表面を巧みに利用したグラフェンナノリボンの合成-ボトムアップ法による精密合成”, **化学**, 73(2), 68-69, (2018). 査読無.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

・京都大学エネルギー理工学研究所 坂口研究室

<http://molecule.iae.kyoto-u.ac.jp/>

・京都大学エネルギー理工学研究所

<http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

京都大学エネルギー理工学研究所

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：坂口 浩司

ローマ字氏名：SAKAGUCHI Hiroshi

研究協力者氏名：中江 隆博

ローマ字氏名：NAKAE Takahiro

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。