

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15541

研究課題名（和文）機能性材料への応用を志向した非対称グラフェンナノリボンの創出

研究課題名（英文）Creation of Asymmetric Graphene Nanoribbons for Functional Applications

研究代表者

信末 俊平（Nobusue, Shunpei）

京都大学・エネルギー理工学研究所・助教

研究者番号：80774661

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）：本研究は、ジグザグ端をもち非対称に両端を修飾したグラフェンナノリボン（GNR）を合成する手法の開発と、それを用いたGNRの機能性の開拓を目的としている。通常、対称的な構造を有するGNR骨格に対し、エッジ端を非対称に修飾することにより新たな機能をもつGNRの創出が可能になった。具体的には、片側に電子豊富な置換基を導入し、分子内に大きな双極子モーメントをもつGNRを合成し、その構造に由来する電子物性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノチューブやグラフェンなど新たなナノ炭素物質が光電子材料として優れた性質をもつことが明らかになっており、電子情報・エネルギー分野への応用が期待されている。本研究で得られた手法を用い材料化学分野へと展開していくことで、ナノ炭素材料の一つであるグラフェンナノリボンにさらに高度な機能を付与することが可能になると期待される。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to develop a new synthetic method for preparing graphene nanoribbons (GNRs) that have zigzag and asymmetrically functionalized edge structures and to investigate for applications as a functional materials. With our method, we succeeded in the preparation of asymmetrically functionalized GNRs that has never been reported. By an introduction of electron-rich substituents, GNR having large dipole moment was obtained. The optical and electronic properties of asymmetric GNR was clarified.

研究分野：構造有機化学

キーワード：グラフェンナノリボン ナノ炭素材料 非対称構造 機能性材料 エッジ構造

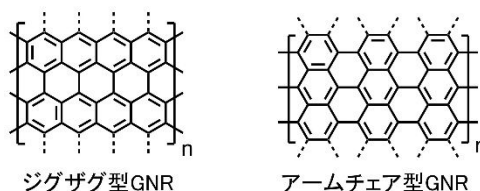
科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維に代表される炭化水素材料は高強度・軽量という性質を活かして航空機などの構造材料として利用されている。一方、フラーレン(C₆₀)、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェンなどの新たなナノ炭素物質が優れた性質をもつことが明らかになってきており、将来は電子情報・エネルギー分野への応用が期待されている。しかし、このような蜂の巣型の6員環炭素骨格を基盤とする炭素材料の創製を精密に構造制御することは一般的に難しく、応用段階には遠い状況にある。

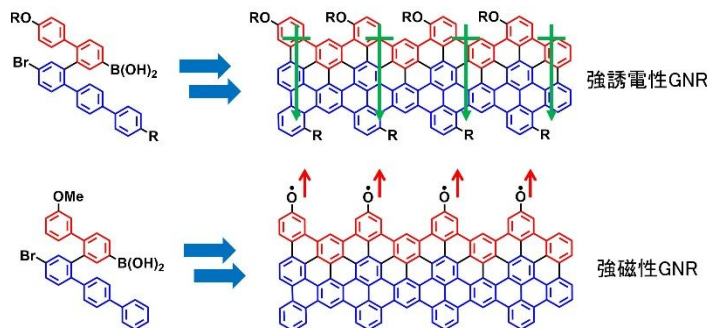
ナノ炭素材料の一つであるグラフェンナノリボン(GNR)はグラフェンの一次元状構造であり、大きく分けてジグザグ端をもつものとアームチェア型のエッジ構造をもつものが存在する。これら GNR の合成については、主に金属表面上での合成がなされて



きたが、金属表面上に得られた生成物ではこれを剥離して取り扱うことは非常に困難であり、現実的にバルク材料として開発を行うためには溶液中での合成を行うことが望ましい。アームチェア型 GNR の合成例はいくつか散見されるのに対し、ジグザグ端の GNR の合成例は少なく、さらに非対称修飾を行ったジグザグ型の GNR の合成例はまだない。そこで、独自の手法により非対称なジグザグ型構造をもつ GNR の創出と機能性材料としての応用を目指して研究を行った。

2. 研究の目的

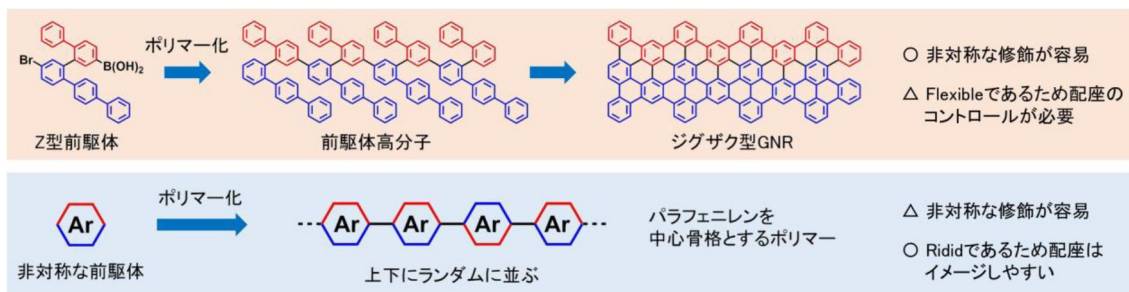
ジグザグ型の GNR の未開拓な特性は、磁石やメモリに応用可能な強磁性・強誘電性がある。対照的な構造をもつ GNR の場合、ジグザグエッジ構造において片方のエッジで強磁性相互作用することが理論的に示されたが、一本の分子鎖では反対のエッジスピンと相殺しあうことにより反強磁性となることが予測されており、非対称構造をもつ新たな GNR 構造が必要となる。そこでスピンをもつ官能基を片側のエッジに導入することにより、強磁性 GNR を得ることを目的とした。強磁性については、片方だけにアルコキシ基などの極性官能基を導入し、分子全体として大きな双極子モーメントをもつと思われる GNR の創出を目指した。



3. 研究の方法

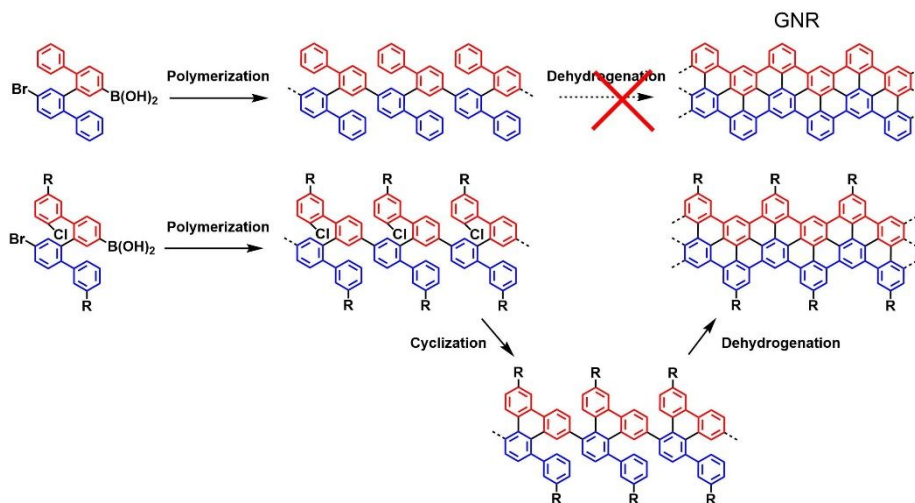
合成手法としては、独自の Z 型前駆体を用いたカップリング反応により前駆体高分子を合成し、そこから脱水素環化反応を行うことにより非対称修飾されたジグザグ型 GNR を得ることを考えた。従来は、GNR の前駆体としては、パラフェニレンを中心骨格とする構造をイメージしやすい。これは、中心骨格が Rigid であるため前駆体高分子の構造・配座がイメージしやすく容易に分子設計が可能のためである。しかしこの手法は対称的 GNR 合成を行う場合には的確であるが、非対称構造を作ろうとすると前駆体が中心骨格に対して上下にランダムに配向してしまうため、結果として得られる非対称 GNR 骨格が得られない。一方、Z 型の前駆体を用いること

で、前駆体分子の非対称構造がそのまま非対称な GNR 骨格になるため、非対称な GNR 骨格に容易に誘導できるという利点がある。この合成手法を用い非対称修飾 GNR の合成を行った。



4. 研究成果

上記の合成手法に基づき、非対称 GNR の合成を行った。通常、GNR の溶液中での合成としては、モノマー分子をポリマー化反応によって高分子前駆体とし、酸化剤を用いた脱水素化反応により GNR を得る方法が一般的に用いられる。しかし、酸化的な脱水素環化反応では、反応の過程でしばしば構造転移を起こすことが問題となることが知られている。特に、我々が提唱する非対称修飾を見据えた独自の Z 型分子を反応に用いた場合、高分子前駆体の分子骨格がフレキシブルであるため、酸化剤による一般的な脱水素反応条件では望みの GNR が得られなかった。



そこで、前駆体高分子の塩素原子を導入しパラジウム触媒を用いた環化反応と、酸化的な脱水素環化反応を段階的に組み合わせることにより、目的とする GNR の合成を達成した。この手法を用いて、それぞれ強磁性、強誘電性をもつと期待される非対称 GNR の合成を行い、その電子状態の解明を試みた。

強磁性をもつと期待される GNR については、化合物の不安定さによりその特性の解明には至らなかった。一方、エッジの片側にアルコキシ基を導入し、電子的に非対称な構造を有する GNR の合成に成功し、その非対称性に起因する双極子モーメントの大きさ、電子状態と分光学的な知見が得られた。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Thi-Mai Huong Duong, Shunpei Nobusue, Hirokazu Tada	4. 巻 537
2. 論文標題 Preparation of Perovskite-derived One Dimensional Single Crystals based on Edge-shared Octahedrons with Pyridine Derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125577
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2020.125577	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2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Shunpei Nobusue, Takahiro Kojima, Hiroshi Sakaguchi
2. 発表標題 Nature-Inspired On-Surface Synthesis of Graphene Nanoribbons
3. 学会等名 International Congress on Pure and Applied Chemistry (ICPAC) Yangon 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunpei Nobusue, Takahiro Kojima, Hiroshi Sakaguchi
2. 発表標題 Creation of Molecular Nanocarbons via a Solution Synthesis
3. 学会等名 The 10th International Symposium of Advanced Energy Science (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
---------	---------