

令和 6 年 4 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05038

研究課題名（和文）グラフェンナノリボンの構造的特徴を活かした有機強誘電体の開発

研究課題名（英文）Development of organic ferroelectric materials based on the structural characterizations of graphene nanoribbons

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、グラフェンナノリボン（GNR）の一次元状に長いパイ共役骨格の構造的な特徴を活かし、新たな有機強誘電体の開発およびその特性発現のための学理の構築を目的として行った。強誘電体物質は無機物が多く知られており、有機物としては代表的なものはポリフッ化ビニリデンなど有機高分子に限られる。これに対し、剛直な骨格をもち揺らぎの少ないパイ共役骨格をもつGNR骨格に対し、エッジ端を非対称に修飾することにより分子内に大きな双極子モーメントをもつと予想されるGNRを溶液合成的な手法により合成し、その構造に由来する電子物性、物理特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンやカーボンナノチューブ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いるが、機能性材料として応用された例は限られる。グラフェンやナノチューブはその構造から、置換基の付与は困難であるのに対し、GNRは一次元状物質でありエッジを適切に修飾することによりさらなる機能性の付与が可能である。本研究で得られた手法を用いさらなる誘導化を進め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の化学の発展に寄与できるものと期待できる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to develop new organic ferroelectric materials and establish a theory that expresses its properties by taking advantage of the structural characteristics of graphene nanoribbons (GNRs) that have one-dimensionally long pi-conjugated skeleton. While many inorganic ferroelectric substances are known, organic substances are limited to organic polymers such as polyvinylidene fluoride. On the other hand, we have synthesized asymmetrically-substituted GNRs having a large dipole moment within the molecule can be synthesized by asymmetrically modifying the edges with limited fluctuation and a rigid skeleton, And then, we investigated the electronic and physical properties derived from its structure.

研究分野：構造有機化学

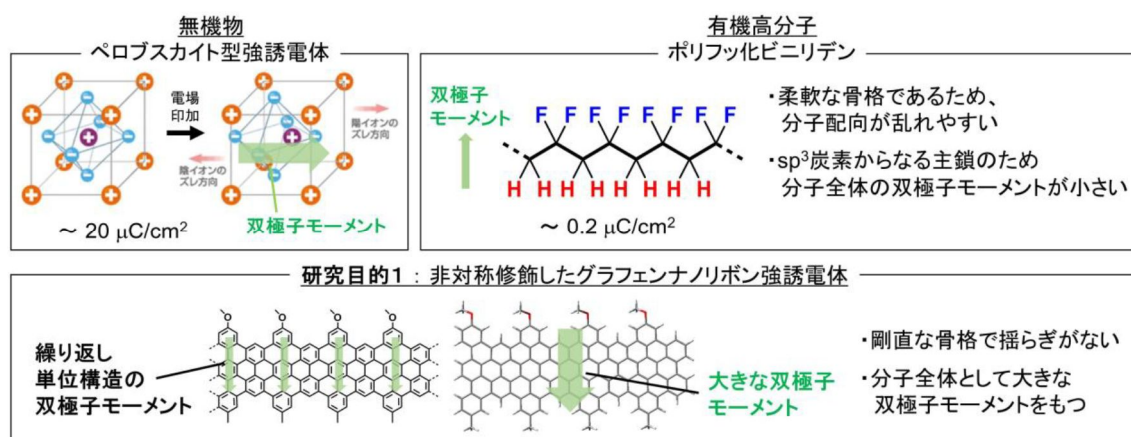
キーワード：グラフェンナノリボン パイ共役分子 機能性材料 エッジ構造 ナノ炭素材料

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。

強誘電体は、外部に電場がなくても電気双極子が整列しており、かつ双極子の方向を電場によって可逆に変化できる物質である。代表的な物質として無機物であるチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛などがあり強誘電体メモリなどへの応用が期待されている。一方、代表的な有機強磁性体として、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これは分子鎖に垂直方向の向きがそろった平行パッキングをとり、分子間でも双極子の向きの揃った極性結晶を作るが、双極子モーメントの総和で表される自発分極の大きさは $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度と、先に挙げた代表的な無機物質の $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度比較して2桁程度も小さい。このため、この分野を飛躍的に向上させるためには、有機強誘電体の自発分極を飛躍的に増強させるための新しいアプローチが必要である。



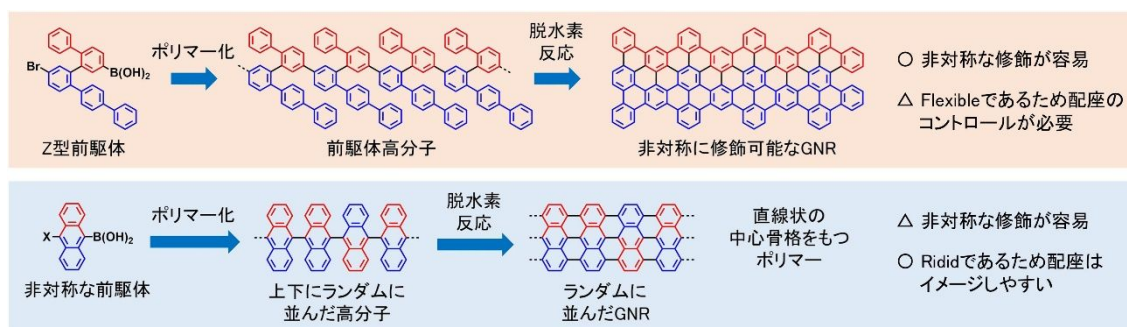
2. 研究の目的

一次元に大きなパイ共役平面をもつ構造的な特徴を活かし、GNRを基本骨格とする機能性材料の開発を最大の研究目的とした。GNRの研究室で独自に開発されたZ型前駆体分子を非対称型に改変し、新合成手法を用いて大きな強誘電特性をもつGNRの創出、および新たなメカニズムによる強誘電性の発現の学理の構築を目指した。

具体的には、GNRのエッジに非対称に置換基を修飾し、大きな自発分極をもつ有機強誘電体の開発を行った。GNRは一次元状に長いパイ平面から構成され剛直な骨格からなるため、sp³炭素からなるポリマーと比較して構造的に揺らぎがなく、また分子全体に電子が非局在化しているため分子全体として大きな双極子モーメントをもつと期待される。また、さらなる応用的な展開として、エッジ部分にかさ高い置換基を導入し、非平面的な配座を持つと予想されるねじれ型GNRの合成を検討し、強誘電性の発現とその発現に関する新たな知見を得ることを大きな目的とした。

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環化反応により GNR を得る方法が一般的に用いられるが、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。

この手法と新たな手法を用い、アルキル鎖・アルコキシ鎖を対称的・非対称的に導入した電子的に非対称な置換基を有する種々の GNR の合成を行った。その物性測定から、非対称性に起因する分極の大きさ、電子状態と物性に関する知見が得られた。さらには最終目的として掲げていた、コンフォメーション変化に基づくと思われる物性が発現することを測定から確認することができた。比較対象実験を行うことにより、その機構に関するさらなる証拠を集め、新たな学理の構築を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kotani Ryota, Yokoyama Soichi, Nobusue Shunpei, Yamaguchi Shigehiro, Osuka Atsuhiko, Yabu Hiroshi, Saito Shohei	4. 巻 13
2. 論文標題 Bridging pico-to-nanonewtons with a ratiometric force probe for monitoring nanoscale polymer physics before damage	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 303
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-27972-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Song Shaotang, Wang Lulu, Su Jie, Xu Zhen, Hsu Chia-Hsiu, Hua Chenqiang, Lyu Pin, Li Jing, Peng Xinnan, Kojima Takahiro, Nobusue Shunpei, Telychko Mykola, Zheng Yi, Chuang Feng-Chuan, Sakaguchi Hiroshi, Wong Ming Wah, Lu Jiong	4. 巻 12
2. 論文標題 Manifold dynamic non-covalent interactions for steering molecular assembly and cyclization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 11659 ~ 11667
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1SC03733A	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 -
1. 著者名 Kojima Takahiro, Xie Cong, Patel Karan, Nobusue Shunpei, Fukami Kazuhiro, Sakaguchi Hiroshi	4. 巻 127
2. 論文標題 Molecular-Vapor-Assisted Low-Temperature Growth of Graphene Nanoribbons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10541 ~ 10549
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.3c02227	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 -
1. 著者名 Kojima Takahiro, Patel Karan, Nobusue Shunpei, Mahmoud Ahmed, Xie Cong, Nakae Takahiro, Kawai Shigeki, Fukami Kazuhiro, Sakaguchi Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Vectorial On Surface Synthesis of Polar 2D Polymer Crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2300214
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admi.202300214	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 -

1. 著者名 Piquero-Zulaica Ignacio, Corral-Rascón Eduardo, Diaz de Cerio Xabier, Riss Alexander, Yang Biao, Garcia-Lekue Aran, Kher-Elden Mohammad A., Abd El-Fattah Zakaria M., Nobusue Shunpei, Kojima Takahiro, Seufert Knud, Sakaguchi Hiroshi, Auerter Willi, Barth Johannes V.	4. 巻 15
2. 論文標題 Deceptive orbital confinement at edges and pores of carbon-based 1D and 2D nanoarchitectures	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-024-45138-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 P. Karan, S. Nobusue, T. Kojima, and H. Sakaguchi
2. 発表標題 Synthesis of asymmetrically substituted graphene nanoribbons as a functional material.
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小島 崇寛, P. Karan, 信末 俊平, 坂口 浩司
2. 発表標題 グラフェンナノリボンの低温表面合成
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------