

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19002

研究課題名(和文)キラル化学と表面科学の融合による強磁性グラフェンナノリボンの創成

研究課題名(英文)On-surface synthesis of magnetic graphene nanoribbons

研究代表者

坂口 浩司(Sakaguchi, Hiroshi)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：30211931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：片側エッジのみにジグザグ構造を持つGNRの表面合成を目指して、非対称のZ型ポリフェニレン前駆体を設計し有機合成した。この前駆体を用いて二ゾーン化学気相成長を行いAu(111)基板上にGNR形成を試みた。走査型トンネル顕微鏡で表面観察すると、数十ナノメートルの大きさを持つ二次元状構造体が観測された。この構造は、期待する一次元GNRの形状であるワイヤー上の構造ではないことが判明した。この理由は、官能基が400の温度で分解し、活性構造となりGNR分子間同士が縮環した二次元構造が生成したものと考えられる。官能基の分解を起こさない低温での脱水素縮環反応を開発することにより、目的が達成されると思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の対称型ジグザグエッジGNRで予測される鎖内エッジ間でのスピンの相殺の問題を克服するため、片側エッジのみにジグザグ構造を持つ新しい非対称型GNR構造を提案した。この構造を実現するために、非対称Z型前駆体分子を設計し、我々が世界に先駆けて見出した“生物模倣触媒作用”(H. Sakaguchi, et al., Nat. Chem., 9, 57 2017)を利用した、強磁性を有する非対称型ジグザグエッジGNRの提案を行った。

研究成果の概要(英文)：Asymmetrical z-bar linkage precursor was organically synthesized aiming at ferromagnetic graphene nanoribbons. We tried to fabricate GNRs using our developed two-zone chemical vapor deposition method. Although expected GNRs were not produced, two-dimensional organized structures were observed. Annealing process over 400 degrees is the reason to produce such structures due to intermolecular coupling of GNRs via decomposition of functional groups. These results will provide a useful knowledge to fulfill our goal.

研究分野：ナノ科学

キーワード：ナノ材料

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

炭化水素から成る“有機強磁性体”の実現は化学者の夢であり、有機強磁性体開発に関する研究は1980年代から行われてきた。そのアプローチは有機ラジカル(スピン1/2)を強磁性カップリングが生じるように交互に並べる(化学結合による連結または結晶化)という戦略がほとんどであり、極低温で強磁性相互作用が得られるものの、室温では未だかつて得られていない。一方、ベンゼン(六員環)を一次元に繋いだ炭化水素鎖であるグラフェンナノリボン(GNR)は、ジグザグエッジ構造において、片側の端(エッジ)のみでスピンの強磁性相互作用することが理論的に示されたが、対称性を有する1本の分子鎖内では、反対側のエッジスピンと相殺し合うことにより反強磁性体となることが予測されている。このため、強磁性GNR合成を目指した研究が世界中で行われているが、未だ成功に至っておらず、新しいアプローチが望まれている挑戦的課題である。

### 2. 研究の目的

従来の対称型ジグザグエッジGNRで予測される鎖内エッジ間でのスピンの相殺の問題を克服するため、片側エッジのみにジグザグ構造を持つ新しい非対称型GNR構造を提案する。この構造を実現するために、非対称Z型前駆体分子を設計し、我々が世界に先駆けて見出した“生物模倣触媒作用”(H. Sakaguchi, et al., *Nat. Chem.*, 9, 57 2017)を利用して、強磁性を有する非対称型ジグザグエッジGNRを合成する。キラル化学を導入して分子設計したZ型前駆体から、非対称ナノ炭素細線(強磁性)を表面合成する新しい手法は、従来に無い独創的なアプローチであり、日本発の新しい学術分野の形成が期待される。我々の提案であるキラル化学を導入した新しい前駆体分子設計をベースにして分子の向きを揃えて表面重合させ脱水素反応により強磁性を有する非対称型GNRを合成しようとする従来に無い新しいアプローチは、有機磁石の実現という応用分野への貢献のみならず、“キラル化学”と“表面科学”を融合することにより、従来に無い新しい学術分野が拓けるものと期待される。

### 3. 研究の方法

非対称型ジグザグエッジGNRを表面合成するのに必要な前駆体分子を有機合成した。GNRの表面合成は、前駆体分子を使い、我々が開発した二ゾーン化学気相成長法を用いた。化学気相成長法とは、低真空中で原料ガスを高温に保持した基板上に吹き付け、化学反応を起こさせて望みの物質を合成する気相合成法である。ベンゼン環がほぼ無限につながったグラフェンの合成では、1000℃に保持したCuやNi基板上にメタンガスを吹き付けることにより、分解した炭素原子を金属基板上に固溶化させて六員環を成長させることに成功している。しかしながら、化学気相成長法によるGNRのボトムアップ合成に成功した例は従来無かった。その理由は、芳香族分子ピラジカルを発生させてラジカル重合させなければならないが、化学気相成長法が行われる1 Torr程度の低真空環境では、系内の極微量の不純物により大きく反応効率を妨げられるからである。これまで報告されたGNRの微量合成は、超高真空環境( $10^{-10}$  Torr)を必要とする蒸着重合の報告のみであり、化学気相成長法でのGNRの合成は非常に困難である。最近、我々は①石英反応管を化学・高温処理することで系内のラジカル失活不純物を極度に減らし、②蒸発させた分子部品を清浄化した高温石英管に吹き付け、ピラジカルを失活させることなく高密度に生成させ、③ラジカルが局在化した石英管面に密着させた金属基板上でのラジカル重合と脱水素縮環を行う戦略により分子幅を制御したアームチェア型GNRの合成に初めて成功した(*Adv. Mater.*, 26, 4134 (2014))。具体的には、両末端にハロゲン原子を持つ芳香族分子を低真空中で気化させ、高温に加熱した清浄石英表面に接触させて原料分子のラジカルを発生させ(ラジカル発生帯)、このラジカル種を温度制御した単結晶金属基板上に供給しラジカル重合反応及び脱水素縮環反応を起こさせ(表面重合帯)、GNRの大量合成に成功した。本研究では、二ゾーン化学気相成長法を用いて、非対称型GNRを金基板上への表面合成を試みた。また、表面合成した構造体の化学構造や電子状態を超高真空走査トンネル顕微鏡を用いて評価した。

### 4. 研究成果

片側エッジのみにジグザグ構造を持つGNRの表面合成を目指して、非対称のZ型ポリフェニレン前駆体を設計し、有機合成した。この前駆体を用いて、二ゾーン化学気相成長を行いAu(111)基板上にGNR形成を試みた。具体的には250℃で前駆体が連結した高分子を形成させた。走査型トンネル顕微鏡で原子レベル計測を行うと、前駆体高分子はAu(111)上に高度に配列した状態で形成することが分かった。更にこの前駆体高分子が形成したAu(111)基板を400℃~500℃まで昇温し、脱水素縮環反応を行った。走査型トンネル顕微鏡で表面観察すると、数十ナノメートルの大きさを持つ二次元状の構造体が観測された。この構造は、期待する一次元GNRの形状であるワイヤー上の構造ではないことから、前駆体高分子から非対称型GNRへの変換は失敗した。この理由は、ジグザグエッジ構造を形成するための官能基が400℃から50

0℃の温度で分解し、活性構造となり GNR 分子間同士が縮環した二次元構造が生成したものと考えられる。生成した二次元構造体について、化学構造と電子状態を明らかにするために走査型トンネル顕微鏡を用いた原子レベル分析を行った。この結果、二次元構造は、GNR 一次元鎖同士が分子間縮環反応を起こし形成した幅広い GNR 構造、炭素-炭素単結合により形成した梯子型炭素構造から構成されることを明らかにした。走査トンネル分光測定により、各構造のバンドギャップ値から半導体であることが分かった。以上より、目的とする強磁性を示す非対称型 GNR の合成には失敗したが、途中過程である前駆体高分子形成までは成功した。また、前駆体高分子から GNR に変換しなかった原因は、前駆体高分子の片側に結合している官能基が 400~500℃の高温での分解によることを明らかにした。この知見を基にして将来、官能基の分解を起こさない低温での脱水素縮環反応を開発することにより、目的が達成されると期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 S. Mitsukawa, T. Akiyama, M. Hinoue, K. Shima, T. Takishita, S. Higashida, N. Koyama, K. Sugawa, M. Ogawa, H. Sakaguchi, T. Oku	4. 巻 93(3)
2. 論文標題 Fabrication and photocatalytic behavior of titanium oxide-gold nanoparticles composite ultrathin films prepared using surface sol-gel process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 563-569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-019-05214-w	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 Y. Noda, F. Shibata, S. Fukuda, G.S. Y. Lee, H. Sakaguchi, H. Yonemura	4. 巻 59
2. 論文標題 Synergetic effect of silver nanoplate and magnetic field on photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation in polymer system	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDB04-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab515b	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 H. Yonemura, D. Aira, N. Asakura, K. Ezoe, H. Sakaguchi.	4. 巻 59
2. 論文標題 Effect of silver nanoplate on singlet exciton fission in rubrene polymer-composite films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDB03-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab51cc	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 T. Kojima, T. Nakae, Z. Xu, C. Saravanan, K. Watanabe, Y. Nakamura, H. Sakaguchi	4. 巻 14(22)
2. 論文標題 Bottom Up On Surface Synthesis of Two Dimensional Graphene Nanoribbon Networks and Their Thermoelectric Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 4400-4407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901328	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 小島崇寛, Xu Zhen, 坂口浩司	4. 巻 77(6)
2. 論文標題 生物模倣型触媒作用を用いるグラフェンナノリボンの表面合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 576-583
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.77.576	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 T. Kawauchi, T. Kojima, H. Sakaguchi, T. Iyoda	4. 巻 34(22)
2. 論文標題 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	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6420-6427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b00858	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 M. Shimizu, R. Shigitani, T. Kinoshita, H. Sakaguchi	4. 巻 14(10)
2. 論文標題 (Poly)terephthalates with Efficient Blue Emission in the Solid State	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1792-1800
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801619	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11件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 坂口浩司
2. 発表標題 生物類似表面触媒作用を用いるナノ炭素細線の合成
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会(招待講演)
4. 発表年 2019年

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

1. 発表者名 坂口浩司
2. 発表標題 生物類似表面触媒作用を用いるナノ炭素細線の合成
3. 学会等名 2019年度分子研研究会「単分子有機化学の挑戦」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Z. Xu, Z. Pei, K. Kaushik, T. Kojima, S. Nobusue, H. Sakaguchi
2. 発表標題 On-surface synthesis of graphene clusters from a quaterphenylbranched Z-bar-linkage precursor
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Z. Pei, Z. Xu, K. Kaushik, S. Nobusue, T. Kojima, H. Sakaguchi
2. 発表標題 Preparation of Interchain-linked 2D Graphene Nanoribbons with Dibenzo[g,p]chrysene by Two-Zone Chemical Vapor Deposition
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Sakaguchi
2. 発表標題 Biomimetic On-surface Growth of Graphene Nanoribbons
3. 学会等名 CIMTEC 2018(8th Forum on New Materials) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小島崇寛, Xu Zhen, 坂口浩司
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kojima, Z. Xu, H. Sakaguchi
2. 発表標題 Biomimetic surface reaction toward Graphene Nanoribbons
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi 2018 (ICPAC Langkawi2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂口浩司
2. 発表標題 生物模倣触媒作用を用いるグラフェンナノリボンの表面合成
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Sakaguchi
2. 発表標題 Bio-inspired on-surface fabrication of graphene nanoribbons
3. 学会等名 Nano-Micro Conference 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Nobusue, H. Sakaguchi
2. 発表標題 Nature-inspired on-surface synthesis of graphene nanoribbons
3. 学会等名 Energy Materials and Nanotechnology (EMN AUCKLAND MEETING 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018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