

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620101

研究課題名(和文) 異種分子交差重合を用いるグラフェンナノリボンの新しい気相成長法の開発

研究課題名(英文) Gas phase Diels-Alder reactions for production of GNRs

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、反応点が原理的に失活しないDiels-Alder反応を用いる従来に無い気相型重合法を提案しボトムアップ法によるマイクロメートル長に迫る長鎖長グラフェンナノリボンの実現を目指した。その結果、マイクロメートルには届かないものの、従来のラジカル重合に比較して、50nm以上の長さを持つアームチェア型GNRの合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：This research aims at the production of graphene nanoribbons having a long chain length of sub micrometer based on a new gas phase reaction using Diels-Alder reactions. As a result, the armchair-edged GNRs having a length over 50 nm were observed by STM measurements.

研究分野：ナノ材料

キーワード：ナノ材料 表面合成

1. 研究開始当初の背景

グラフェンナノリボンは、炭素原子で構成された一次元炭素系高分子であり、高いキャリア移動度や強い機械強度などの優れた機能を有すると理論的に予測され、ポストシリコンとして期待されている。しかしグラフェンナノリボンは不溶・不融であり、フラスコ中での合成化学の適用が困難であるため、従来の形成手法は、グラフェンの気相エッチング（切削）による“トップダウン”の手法が主流である。この方法は、マイクロメートル長のグラフェンナノリボンが得られるものの、エッジ構造が規定できず、且つ低収率である欠点を持つ。一方、分子部品の組み立て反応により作成するボトムアップ法は、分子設計した低分子を原料とするためエッジ構造を正確に制御したグラフェンナノリボンの作製が可能である利点を持つが、これまでに報告された方法では、低収率で且つ、20-30nm程度の短分子長のアームチェア型エッジ構造を持つグラフェンナノリボンしか得られていない。従来報告されているボトムアップ合成法により得られたグラフェンナノリボンが短分子長である理由は、原料分子のラジカル重合を反応機構として用いるため、ラジカル種が系内の極微量の不純物により容易に失活し 10~30nm の短分子長鎖しか得られないことが原因である。

2. 研究の目的

上記の問題を解決するために本研究では、反応点が原理的に失活しない分子交差反応を用いる従来に無い気相型重合法を提案しボトムアップ法によるマイクロメートル長のジグザグ型グラフェンナノリボンの実現を目指す。本研究で提案する新しい成長法を用いることにより、従来ボトムアップ合成法では、困難であった長い分子長を有するグラフェンナノリボンの大量合成が可能となり、基礎・応用研究の両面で大きなインパクトが期待される。

3. 研究の方法

従来のボトムアップ法（例えば超高真空蒸着重合）では、ハロゲンを有する前駆体分子を用い、200 程度の加熱によりハロゲン-炭素結合が開裂し、発生したラジカルを気相中において基板上でのラジカル重合による前駆体高分子を経て、グラフェンナノリボンを合成する方法論が主流である。しかしながらラジカル種は、超高真空の超清浄環境においても系内の微量な不純物により失活するため、得られたグラフェンナノリボンの分子長は、20-30nm の長さに止まっている。この分子長は、デバイス応用のため光リソグラフィ-技術（微細加工法）を使って分子末端に容易に電極接続するために必要なマイクロメ

ートルの長さ比べ著しく短い。従ってデバイス応用の大きな障害となっている。そこで本研究では、反応点が失活しない Diels-Alder 反応を用いる従来に無い気相型重合法を開発し、金属表面上にグラフェンナノリボンを大量に合成することを目的とする。具体的には以下の項目について検討を行う。原料分子の設計・有機合成：Diels-Alder 反応を行う異なる置換基（ジエンとアルケン）を分子内に有する原料分子を有機合成する。Diels-Alder 反応は、加熱により反応が進むため、反応機構が簡素であり気相法を用いるグラフェンナノリボンの成長には非常に効果的であると考えられる。原料分子の気相成長法による金属表面上でのグラフェンナノリボン成長：有機合成した原料分子を用いて、低真空中、不活性ガス気流下で蒸発させ、加熱した金属基板上で重合反応を行わせる。液中における Diels-Alder 反応を用いた有機合成では不溶のグラフェンナノリボンのために短鎖長で析出し成長が困難であるのに対し、この方法は気相を用いるため、グラフェンナノリボンの析出の心配がなく成長が進むと期待される。成長温度や反応管体積を最適化し、グラフェンナノリボンの成長に必要な条件を見出す。

4. 研究成果

(a) モノマーの有機合成：

Diels-Alder 反応の最も単純な系として 1,3-ブタジエンとエテンの混合物を気相中で 200 で加熱すると、二つの新しい炭素炭素結合が同時に形成されてシクロヘキセンが生成することが報告されている。本反応は共役ジエンがアルケンに付加してシクロヘキセン誘導体を生成する。一般的に、Diels-Alder 反応は 電子の環化付加反応の特殊な例として分類される。四つの 電子をもつ共役した四つの集団が、二つの 電子をもっている二重結合と反応する。出発物質の三つの 結合が同時に切れるのと同様に、新しい両方の炭素炭素単結合と新しい 結合も同時に作成する。本反応であるブタジエンとエテンにおける反応では、実際には上手く進行せず、シクロヘキセンが低収率で得られるのみである。しかし、電子不足アルケンと電子豊富ジエンを用いると、反応は飛躍的に進行することが出来る。この反応活性を考慮に入れながら、適切なモノマーを設計し、プレポリマーの合成を試みた。モノマーとして、テトラフェニルシクロペンタジエノン骨格の 3-[4-(Phenylethynyl)phenyl]-2,4,5-triphenylcyclopentadienone を用いた。ジベンジルケトン系とベンジル系の Aldol 縮合によって合成されるものであり、簡便に合成することが可能である。また、アルキンとの Diels-Alder 付加体は熱により容易に脱 CO をしてベンゼン環を与えるため、多芳香環系の

カーボンリッチ化合物の合成にも用いられるものである。このテトラフェニルシクロペンタジエノンにアルキンを付けることで、1成分だけでDiels-Alder反応を起こすことが可能となる。

(b) GNRのCVD合成：

前処理として石英管と石英るつぼを1000で加熱し、さらに濃硝酸で洗浄を行い内部に残る有機物を完全除去した。3-[4-(Phenylethynyl)phenyl]-2,4,5-triphenylcyclopentadienoneをモノマーとして1 mg、 10^{-4} mg、 10^{-5} mg、 10^{-6} mgをクロロホルムに溶解させ、石英るつぼに試料を塗布した。試料を乾燥させた後、試料加熱部位にセットした。触媒基板には高真空下でガラス基板に蒸着したAu(111)基板を用いた。Au(111)は蒸着機から取り出した後、直ちに使用した。Au(111)基板の蒸着面を中央側に向けた状態で、電気炉の中央に位置するように設置した後、ロータリーポンプで0.1 Paまで減圧した。その後Arガスを500 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute) 流し、400まで加熱した。温度が均一になったのち、試料加熱装置を用い試料を320まで加熱した。加熱後7分後に試料が飛び始め、12分後にすべて昇華した。試料が飛びきったことを確認し、さらに400で10分加熱した。加熱後電気炉を開け急冷させ室温に達した後、キャリアガスを止め、基板を取り出した。

(c) 走査トンネル顕微鏡 (STM) による GNR の直接観察：

走査トンネル顕微鏡によりCVDで合成したGNRの直接観察を行った。モノマーの供給量が1 mgにおいてはGNRが多層に生成していて、その分子骨格を確認することは出来なかった。 10^{-4} mgにおいてはGNRが単層に合成していることが分かり、その分子骨格も見て取れるようになった。 10^{-5} mgにおいては金表面(ヘリングボーン構造)も見られ、GNRの分子構造が明確に分かるようになった。さらにモノマー量を減らし、 10^{-6} mgにおいては金基板上には何も付着せず、金表面のヘリングボーン構造が見られるのみとなった。このことから、モノマー量を減らすことによって、単層においてGNRの構造が明確なものとなることが分かった。これはDiels-Alder反応においてはGNRがねじれた構造をしているために、多層に合成するとその分子同士が絡まりあい、明確に分子構造を観察することが出来なくなるためであると考えられる。これにより、本法で初めてねじれたGNRの直接観察に成功した。バルク合成で得られたプレポリマーを金基板上に 10^{-2} mgドロップキャストしたものの、さらにそれを400で30分加熱したものの、Diels-Alder CVD成長でモノマー1 mgで合成したGNRのSTM画像を比較した。GNRのバンドギャップを測定するため、GNRと金表面の相互作用を緩和させる方法としてこれらの物質は多層に作製している。STS測定から、電圧Vで微分し、トンネル微分コンダクタン

スを求めた結果から、プレポリマーはバンドギャップが2.4 eVと広がったのに対し、400で加熱したものは1.3 eVと狭くなった。また、Diels-Alder CVD成長で得られたGNRにおいても1.3 eVとなった。この1.3 eVはバンドギャップ値はラジカル重合により得られた同種GNRのバンドギャップと一致することから、Diels-Alder CVD気相成長によるGNRはいずれもベンゼン環4個幅アームチェア型GNRであることが明らかになった。更にDiels-Alder型CVD成長によるGNRの温度依存性を調べた。 10^{-5} mgのモノマーを使用してCVD合成の温度を変えて実験を行った。それぞれCVDによる合成温度が250、325、400のSTM画像について検討したところ、加熱温度が上昇することで、その分子構造がねじれた構造をとるようになることがわかった。温度上昇に伴い、分子振動が活発になり分子のねじれが生じ、構造がゆがんだ為に起こったものと考えられる。Diels-Alder反応が起こる際、モノマー分子の結合の仕方によって構造異性体が生じてしまう可能性がある。このため、今後はこのような異性体を生じさせないように、分子設計する必要があると考えられる。分子長も長いもので50 nmを越す長さもあることがわかった。

(d) 結論：

以上の結果から、Diels-Alder気相反応によって、ベンゼン環4個幅のアームチェア型GNRを合成し、その物性を評価した。短寿命のラジカル重合反応と違い、Diels-Alder反応は反応末端が長寿命化すると考えられ、より長いGNRの分子長が期待された。得られたSTM像からは、GNR鎖長は50 nmを超えることが判明した。さらに、加熱により脱水素縮環反応を行うことで、ベンゼン環4個幅GNRと同等のラマンスペクトルとバンドギャップ1.3 eVが得られ、ラジカル重合反応と同じGNRを合成することができた。

またDiels-Alder型化学気相成長法においては、単層においてねじれたGNRの分子構造を確認することができた。STSによるバンドギャップの測定から、プレポリマーとは異なりバンドギャップも1.3 eVとなり、本方法においてもGNRの合成が可能であることが確かめられた。また、その温度効果では加熱温度の上昇とともにGNRがねじれた構造をとることを初めて明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

1. “Low-temperature synthesis of titanium oxide/gold nanoparticle composite powders using a combination of the sol-gel process and ultraviolet light irradiation”, T.

- Matsumoto, T. Akiyama, S. Banya, D. Izumoto, H. Sakaguchi, T. Oku, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(3), pp.692-697, (2016), 査読有, (DOI:10.1007/s10971-016-3990-7)
2. “Room Temperature Phosphorescence of Crystalline 1,4 - Bis (aroyl) - 2,5 - dibromobenzenes”, M. Shimizu, A. Kimura, H. Sakaguchi, *European Journal of Organic Chemistry*, 3, pp.467-473, (2016), 査読有, (DOI:10.1002/ejoc.201501382)
 3. “Effect of Gold and Silver Nanoparticle in Poly (3,4 - Ethylenedioxythiophene) - Poly (Styrene Sulfonate) layer on Inverted-Type Organic Thin-Film Solar Cells”, Y. Yagi, T. Akiyama, T. Matsumoto, H. Sakaguchi, T. Oku, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 40(4), pp.331-334, (2015), 査読有 (DOI:10.14723/tmrj.40.331)
 4. “C60-ethylenediamine adduct thin film as a buffer layer for inverted-type organic solar cells”, Y. Ono, T. Akiyama, S. Banya, D. Izumoto, J. Saito, K. Fujita, H. Sakaguchi, A. Suzuki, T. Oku, *RSC Advances*, 4(66), pp.34950-34954, (2014), 査読有, (DOI:10.1039/c4ra03965c)
 5. “Effect of gold nanoparticle in hole-transport layer on inverted organic thin-film solar cell performance”, T. Akiyama, T. Nishida, T. Matsumoto, H. Sakaguchi, A. Suzuki, T. Oku, *Physica Status Solidi A*, 211(7), pp.1645-1650, (2014), 査読有, (DOI:10.1002/pssa.201330674)
 6. “Width-Controlled Sub-nanometer Graphene Nanoribbon Films Synthesized by Radical-Polymerized Chemical Vapor Deposition”, H. Sakaguchi, Y. Kawagoe, Y. Hirano, T. Iruka, M. Yano, T. Nakae, *Advanced Materials*, 26(24), pp.4134-4138, (2014), 査読有, (DOI:10.1002/adma.201305034)
- [学会発表](計 22 件)
1. 宋 少堂, 中江隆博, 小島崇寛, 坂口浩司, “Synthesis of Acene-Type Graphene Nanoribbon by Surface-Induced Homochiral Polymerization”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市), (2016.3.26)
 2. 中江隆博, 宋 少堂, 小島崇寛, 坂口浩司, “新規アセン型グラフェンナノリボンを与える表面変型分子の設計と重合・脱水素縮環機構”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市), (2016.3.24)
 3. 中江隆博, 宋 少堂, 小島崇寛, 坂口浩司, “新規アセン型グラフェンナノリボンを与える表面変型分子の設計と重合・脱水素縮環機構”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市), (2016.3.25)
 4. S. Song, T. Nakae, T. Kojima, H. Sakaguchi, “Direct Observation of Homochiral Polymerization-Leading Growth of Graphene Nanoribbon on Au(111) Surface”, Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16), Uji campus, Kyoto university (京都府宇治市), (2016.3.7)
 5. T. Nakae, S. Song, T. Kojima, H. Sakaguchi, “Surface Synthesis of Acene-type Graphene Nanoribbon”, 第 50 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学(東京都文京区), (2016.2.21)
 6. H. Sakaguchi, “Graphene Nanoribbons Produced by 2-Zoned Chemical Vapor Deposition”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Honolulu, Hawaii, USA, (2015.12.20), (invited)
 7. T. Nakae, S. Sato, M. Takase, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, “Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons by AuCl catalyzed multicyclization: candidates for a rigid π organic molecular junction”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Honolulu, Hawaii, USA, (2015.12.15)
 8. S. Song, T. Nakae, T. Kojima, H. Sakaguchi, “Edge structure controlled synthesis of graphene nanoribbons”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Honolulu, Hawaii, USA, (2015.12.15)
 9. T. Nakae, H. Sakaguchi, “Electronic properties of bottom-up synthesized graphene nanoribbons”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Honolulu, Hawaii, USA, (2015.12.15)
 10. 小島崇寛・中江隆博・宋 少堂・矢野真葵・坂口浩司, “新規アセン型 GNR のボトムアップ表面合成”, 第 26 回基礎有機化学討論会, 愛媛大学城北キャンパス(愛媛県松山市), (2015.9.24)

11. T. Nakae, H. Sakaguchi, "Bottom-Up Surface Synthesis of sub-1 nm Graphene Nanoribbons by Radical-polymerized-Chemical Vapor Deposition", International Workshop on Molecular Architectonics (IWMA 2015), 知床グランドホテル北こぶし (北海道斜里郡), (2015.8.5)
 12. K. Iwata, A. Shiotari, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto, "Twisted π conjugated molecule measured by atomic force microscopy", International Workshop on Molecular Architectonics (IWMA 2015), 知床グランドホテル北こぶし (北海道斜里郡), (2015.8.4)
 13. 宋 少堂, 藤田翔一郎, 中江隆博, 坂口浩司, "Structure-controlled surface synthesis of molecular-width graphene nanoribbons by radical polymerization-chemical vapor deposition", 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市), (2015.3.29)
 14. 中江隆博, 射鹿 拓, 藤田翔一郎, 宋 少堂, 坂口浩司, "2ゾーンCVD法による新規極細グラフェンナノリボンの構造制御合成", 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市), (2015.3.26)
 15. 小島崇寛, 中江隆博, 矢野真葵, 坂口浩司, "ボトムアップ表面合成したアームチェア型グラフェンナノリボンの薄膜物性", 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学(神奈川県横浜市), (2015.3.15)
 16. 矢野真葵, 射鹿 拓, 中江隆博, 小島崇寛, 坂口浩司, "アームチェア型 Sub-1 nm グラフェンナノリボンの精密合成", 第 8 回物性科学領域横断研究会 凝縮系科学の最前線, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市), (2014.11.21)
 17. T. Nakae, T. Iruka, S. Fujita, M. Yano, T. Kojima, H. Sakaguchi, "Bottom-Up Synthesis of sub-1 nm Graphene Nanoribbons by Surface Polymerization", International Symposium on Integrated Molecular/Materials Science and Engineering (IMSE2014), Nanjing (China), (2014.11.2), (invited)
 18. T. Nakae, M. Yano, T. Kojima, H. Sakaguchi, "Synthesis of width-controlled sub-1nm graphene nanoribbons by radical polymerization-chemical vapor deposition", International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Obaku Plaza, Kyoto University(京都府宇治市), (2014.10.19)
 19. T. Nakae, T. Kikuchi, S. Mori, T. Okujima, H. Sakaguchi, T. Murafuji, H. Uno, "Synthesis of T-shape acene-fused biazulene molecules", International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Obaku Plaza, Kyoto University(京都府宇治市), (2014.10.19)
 20. 中江隆博, 矢野真葵, 小島崇寛, 坂口浩司, "ラジカル重合型化学気相成長法によるアームチェア端をもつ sub-1nm グラフェンナノリボンの表面合成", 第 47 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名古屋大学 IB 電子情報館(愛知県名古屋市), (2014.9.5)
 21. T. Nakae, Y. Kitahata, S. Sato, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, "Highly Efficient Multi-Benzocyclization of 2-Iodoethynyl Groups by Using AuCl Catalyst", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Royton Sapporo (北海道札幌市), (2014.7.17)
 22. 矢野真葵, 平野善崇, 小島崇寛, 中江隆博, 坂口浩司, "新規化学気相成長法による sub-1 nm グラフェンナノリボンの表面合成", 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), (2014.5.28)
- 〔その他〕
ホームページ等
6. 研究組織
(1)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