

令和 3 年 6 月 29 日現在

機関番号：32682

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04794

研究課題名(和文) グラフェンの周期的化学修飾と機能開拓

研究課題名(英文) Periodic Chemical Modification of Graphene and Its Functionalities

研究代表者

田原 一邦 (Tahara, Kazukuni)

明治大学・理工学部・専任准教授

研究者番号：40432463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭素材料であるグラフェンやグラファイトの表面へ、従来は困難であった任意の周期で有機基を導入する新たな方法を開発した。具体的には、グラフェンやグラファイト表面でアルカンが自己集合により形成するラメラ型の単分子膜を鋳型として、炭素電極に電解質水溶液と有機溶媒が順に配置された電気化学反応装置を使ってアリールジアゾニウム塩から還元的に発生させたラジカルにより、一次元周期的な表面化学修飾に成功した。また、アルコキシ基が置換した三角形分子が形成するハニカム型の多孔性単分子膜を鋳型として、グラファイトの二次元周期的な表面化学修飾に成功した。さらに、そのキラリティーの伝搬についても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンやグラファイトなどの炭素材料の電子的または化学的な性質を精密に制御することは、用途に合わせた材料を開発する観点から重要である。この方法の一つに化学反応を使った修飾法があるが、その付加位置の制御は従来は困難であった。本研究では、この付加位置の制御を有機分子の自己集合単分子膜を使う独自の方法で実現し、周期的に修飾された炭素材料の開発を可能とした。将来的には、開発された方法により作られる周期的に化学修飾された炭素材料を使った、新たな電子材料や反応触媒の開発が期待される。

研究成果の概要(英文)：This research project has developed a new method to produce periodically functionalized carbon materials such as graphene and graphite, which has been difficult in past. Using lamellar monolayers formed by the self-assembly of linear alkanes on graphene and graphite surfaces as templates, these surfaces were successfully functionalized in a one-dimensional manner by radicals generated from aryldiazonium salts using an electrochemical cell in which aqueous electrolyte solution and organic solvent layers are placed in order on the carbon electrodes. Moreover, the two-dimensional periodic functionalization of graphite surface was also succeeded using the honeycomb-shaped porous monolayers formed by alkoxy-substituted triangular molecules as templates. Finally, these experiments revealed the chirality transfer from the templates to the functionalized surface.

研究分野：超分子化学、表面化学、ナノ構造化学

キーワード：グラフェン グラファイト 自己組織化 表面・界面物性 ナノ材料 電気化学 走査プローブ顕微鏡  
化学修飾

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

電気伝導性が高いグラフェンには電子材料としての利用が期待され、関連する研究が盛んになされている。一方で、グラフェンはゼロバンドギャップ半導体であり、そのままでは用途が限定される<sup>1)</sup>。そこで、物理的または化学的手法により適切なバンドギャップを持つグラフェン半導体を作成し、それを室温で高速動作する電界効果トランジスタや高感度小分子センサ等への応用を目的とする研究が数多く報告されている<sup>2),3)</sup>。なかでも、グラフェンとの共有結合形成を伴う化学修飾法は、バンドギャップの形成に加えて、付加する有機基の電子的性質に由来するフェルミ準位の制御や表面特性の付与ができるため、種々の方法が試みられている<sup>4)</sup>。しかし、既存の方法の多くでは活性化学種の付加は無秩序に起こり、付加位置 ( $sp^3$  炭素の位置) や修飾率の制御が困難であり、このことが電子状態が精密に制御されたグラフェン半導体開発の障壁となっていた。この課題に、Pérez らは、Ru (0001) 表面と単層グラフェンとの相互作用によりシアノメチルラジカルが位置選択的に付加することを報告した<sup>5)</sup>。また、Palermo らは、反応性分子をグラフェンに自己集合により配列させて、化学修飾するアプローチを提案した<sup>6)</sup>。これらの例は、周期的な化学修飾への有望なアプローチであるが、異なる原理にもとづく新たな化学修飾法の開発が望まれる。周期的に修飾されたグラフェンは、バンドギャップの制御だけでなく、電導方向の制御、高密度・高規則で導入された官能基による異分子の検出や二次元配置制御が期待され、様々な分野での利用が期待される。

代表者らは、有機溶媒とグラフェンまたはグラファイトとの界面における、有機分子の物理吸着による自己集合単分子膜の形成とその構造制御に関する研究をこれまでにやってきた<sup>7)</sup>。そのなかで、自己集合単分子膜をテンプレート (鋳型) として利用してグラフェンやグラファイトの表面を周期的に化学吸着により修飾する技術の開発を目指して、アリアルジアニウム塩の一電子還元により発生させたアリアルラジカルのグラフェンやグラファイトへの付加反応 (図 1) が長鎖アルカンの自己集合単分子膜により誘導されることを以前に明らかにした (図 2)。本研究課題はこれらの背景にもとづいて実施された。

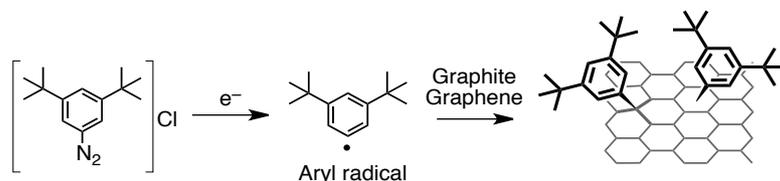


図 1. 3,5-位に *tert*-ブチル基が置換したアリアルジアニウム塩の炭素表面への付加反応。

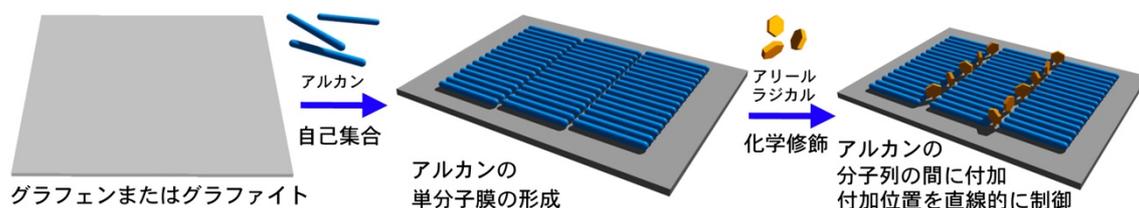


図 2. アルカンのラメラ型単分子膜をテンプレートとした炭素表面の周期的化学修飾の模式図。

### 2. 研究の目的

本研究ではより高い精度での付加位置制御の実現と、グラフェン/有機溶媒/電解質水溶液での電気化学系の理解や付加位置誘導メカニズムの解明を目的とした。具体的には、(1) アルカンやその類縁体のラメラ型の自己集合単分子膜をテンプレートとしたアリアルラジカルの付加において、より直線性 (位置精度) が高かつ高密度なアリアル基導入を実現すること、(2) ナノサイズの空孔を持つ多孔性の自己集合単分子膜をテンプレートとしてアリアル基の付加位置に様々な対称性や周期の自在付与を実現すること、(3) 周期的修飾グラフェンの電気特性を計測しその電子状態を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

高沸点な非極性有機溶媒 (テトラデカンやフェニルオクタンなど) にテンプレートを作る有機分子を溶解した後、作用極であるグラフェンへ少量を配置し、その上にアリアルジアニウム塩と電解質が溶解した水溶液を加えた三層系を作り、対極と参照電極を挿入した後に電気化学反応を行った (図 3)。このとき、有機溶媒とグラフェンとの界面で有機分子は単分子膜を形成し、この単分子膜が付加反応のテンプレートとなる。アルカンの場合にはラメラ構造の分子列の隙間に、三角分子が形成する多孔性の単分子膜の場合には空孔へ、アリアル基がそれ

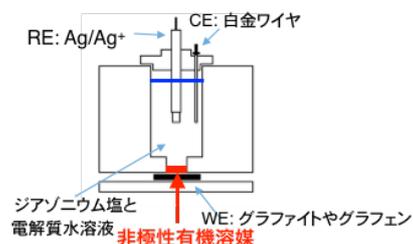


図 3. 電気化学セルと三層反応系。



nm まで制御することができた。さらに、DBA-OCn のハニカム構造が示す超分子キラリティーが、周期的に付加したアリール基の配置へも伝播することを明らかにした。このように、多様なテンプレートの選択にもとづいて、炭素表面を様々な周期とキラリティーで化学修飾できることを示した。

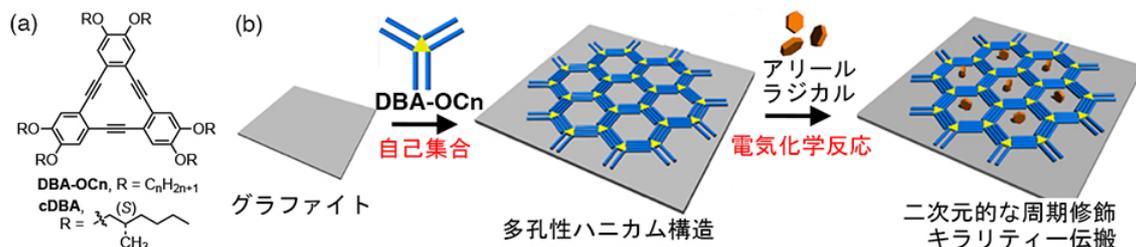


図 6. DBA-OCn とキラルな cDBA の化学構造式 (a) と単分子膜をテンプレートしたアリールラジカルによるグラファイト表面の化学修飾の模式図 (b)。

アルコキシ基の 2 位に不斉炭素原子を持つキラル側鎖が 6 本置換した DBA はホモキラルなハニカム構造を形成する<sup>7)</sup>。C6 の側鎖の 2 位にメチル基が置換したキラルな側鎖を持つ cDBA を新たに合成し、この化合物が形成する左巻きホモキラルな単分子膜を鋳型としてグラファイト表面の化学修飾を行ったところ、ホモキラルに化学修飾された炭素表面の作成に成功した(図 7)。このホモキラルに化学修飾された炭素表面は未知の物質であり、光学材料や不均一触媒の開発につながることを期待される。

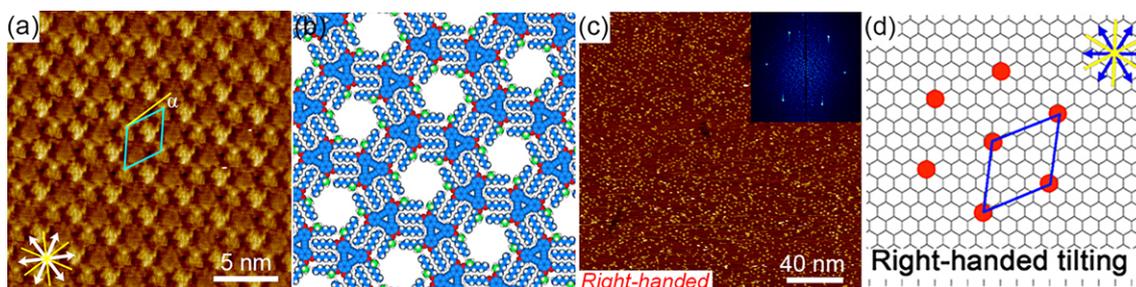


図 7. キラルな cDBA が形成するホモキラルな左巻きのハニカム構造の STM 画像 (a) とネットワークモデル (b)。cDBA が形成するハニカム構造をテンプレートしてアリールラジカルの付加を行なったグラファイト表面の STM 画像とその 2D-FFT 画像 (c)。アリール基の付加位置 (赤点) とグラファイト格子との関係 (d)。グラファイト格子に対して付加物のキラリティーが定義される。

### (3) 様々な分子が形成する単分子膜の調査

テンプレートを形成する新たな分子を探索することを目的として、いくつかの分子を合成してその有機溶媒とグラファイト界面での自己集合を調査した。

DBA-OCn の長鎖アルコキシ基の数を 6 本から 3 本に減らした分子を合成し、側鎖の本数が与える自己集合への影響を調査した<sup>11)</sup>。その結果、この分子では様々な構造が形成されるものの、低濃度では多孔性の構造が形成されることが確認された。

二等辺三角形のπ共役コアを持つデヒドロベンゾ[14]アヌレンを新たに合成し、その自己集合についても調査した<sup>12)</sup>。この分子は単独では密な非多孔性の構造を形成するが、様々なゲスト分子の添加に反応して様々な多成分ネットワークを形成した。なかでも、五角形の分子を認識することを明らかにした。

### <引用文献>

- (1) Ferrari, A. C. et al. Science and Technology Roadmap for Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems. *Nanoscale* **2015**, *7*, 4598-4810.
- (2) Strano, M. S. et al. Understanding and Controlling the Substrate Effect on Graphene Electron-Transfer Chemistry via Reactivity Imprint Lithography. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 724-732.
- (3) Wu, Z. et al. Bandgap Opening by Patterning Graphene. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2289.
- (4) Zoril, R.; Kim, K. S. et al. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156-6214.
- (5) Vázquez de Parga, A. L.; Pérez, E. M. et al. Organic Covalent Patterning of Nanostructured Graphene with Selectivity at the Atomic Level. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 355-361.
- (6) Samorí, P.; Treossi, E.; Palermo V. et al. Electrochemical Functionalization of

Graphene at the Nanoscale with Self-Assembling Diazonium Salts. *ACS Nano* **2016**, *10*, 7125-7134.

(7) Tobe, Y.; Tahara, K.; De Feyter, S. Adaptive Building Blocks Consisting of Rigid Triangular Core and Flexible Alkoxy Chains for Self-Assembly at Liquid/Solid Interfaces. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1277-1306.

(8) Tahara, K.; Hirsch, B.; De Feyter, S.; Tobe, Y. et al. Self-Assembled Monolayers as Templates for Linearly Nanopatterned Covalent Chemical Functionalization of Graphite and Graphene Surfaces. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11520-11528.

(9) Tahara, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. et al. Steric and Electronic Effects of Electrochemically Generated Aryl Radicals on Grafting of the Graphite Surface. *Langmuir* **2019**, *35*, 2089-2098.

(10) Tahara, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. et al. Porous Self-Assembled Molecular Networks as Templates for Chiral-Position-Controlled Chemical Functionalization of Graphitic Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7699-7708.

(11) Tahara, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. et al. Alkoxy Chain Number Effect on Self-Assembly of a Trigonal Molecule at the Liquid/Solid Interface. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 27020-27029.

(12) Tahara, K. et al. Trapping a Pentagonal Molecule in a Self-Assembled Molecular Network: an Alkoxylated Isosceles Triangular Molecule Does the Job. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5401-5404.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hu Yi, Braganca Ana M., Verstraete Lander, Ivashenko Oleksandr, Hirsch Brandon E., Tahara Kazukuni, Tobe Yoshito, De Feyter Steven	4. 巻 55
2. 論文標題 Phase Selectivity Triggered by Nanoconfinement: the Impact of Corral Dimensions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2226-2229
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8CC08602H	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 該当する
1. 著者名 Gorp Hans Van, Walke Peter, Teyssandier Joan, Hirsch Brandon E. Uji-i Hiroshi, Tahara Kazukuni, Tobe Yoshito, Van der Auweraer Mark, De Feyter Steven	4. 巻 124
2. 論文標題 On the Thermal Stability of Aryl Groups Chemisorbed on Graphite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1980-1990
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b09808	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 該当する
1. 著者名 Tahara Kazukuni, Kubo Yuki, Hashimoto Shingo, Ishikawa Toru, Kaneko Hiromasa, Brown Anton, Hirsch Brandon E., De Feyter Steven, Tobe Yoshito	4. 巻 142
2. 論文標題 Porous Self-Assembled Molecular Networks as Templates for Chiral-Position-Controlled Chemical Functionalization of Graphitic Surfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7699-7708
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.0c02979	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 該当する
1. 著者名 Tahara Kazukuni, Ishikawa Toru, Hirsch Brandon E., Kubo Yuki, Brown Anton, Eyley Samuel, Daukiya Lakshya, Thielemans Wim, Li Zhi, Walke Peter, Hirose Shingo, Hashimoto Shingo, De Feyter Steven, Tobe Yoshito	4. 巻 12
2. 論文標題 Self-Assembled Monolayers as Templates for Linearly Nanopatterned Covalent Chemical Functionalization of Graphite and Graphene Surfaces	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 11520 ~ 11528
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.8b06681	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 該当する

1. 著者名 Tahara Kazukuni, Kubo Yuki, Lindner Benjamin, Hashimoto Shingo, Hirose Shingo, Brown Anton, Hirsch Brandon, Daukiya Lakshya, De Feyter Steven, Tobe Yoshito	4. 巻 35
2. 論文標題 Steric and Electronic Effects of Electrochemically Generated Aryl Radicals on Grafting of the Graphite Surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 2089 ~ 2098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b03339	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 該当する

1. 著者名 Bragana Ana M., Hirsch Brandon E., Sanz-Matias Ana, Hu Yi, Walke Peter, Tahara Kazukuni, Harvey Jeremy N., Tobe Yoshito, De Feyter Steven	4. 巻 122
2. 論文標題 How Does Chemisorption Impact Physisorption? Molecular View of Defect Incorporation and Perturbation of Two-Dimensional Self-Assembly	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 24046 ~ 24054
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b05667	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 該当する

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Tahara Kazukuni, Kubo Yuki, Ishikawa Toru, Brown Anton, Hashimoto Shingo, De Feyter Steven, Tobe Yoshito
2. 発表標題 Porous Self-Assembled Monolayers as Templates for Chiral Chemical Functionalization of Graphite Surface
3. 学会等名 European Conference on Chemistry of Two-Dimensional Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazukuni Tahara, Toru Ishikawa, Yuki Kubo, Brandon, E. Hirsch, Steven De Feyter, Yoshito Tobe
2. 発表標題 Self-Assembled Monolayers as Templates for Nanopatterned Chemical Functionalization of Graphitic Surfaces
3. 学会等名 The fourth edition of Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials (SPMonSPM 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaru Anzai、Kazukuni Tahara
2. 発表標題 Two-Dimensional Self-Assembly of An Alkoxyated Dehydrobenzo[14]annulene Derivative at Liquid/Solid Interfaces
3. 学会等名 The fourth edition of Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials (SPMonSPM 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazukuni Tahara、Toru Ishikawa、Yuki Kubo、Brandon E. Hirsch、Steven De Feyter、Yoshito Tobe
2. 発表標題 Self-Assembled Monolayers as Templates for Nanopatterned Chemical Functionalization of Graphitic Surfaces
3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田原 一邦、石川 透、Brandon E. Hirsch、久保 有輝、Li Zhi、De Feyter Steven、戸部 義人
2. 発表標題 自己集合単分子膜を鋳型とする炭素表面の周期的化学修飾
3. 学会等名 第16回ホストゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazukuni Tahara、Toru Ishikawa、Brandon E. Hirsch、Yuki Kubo、Zhi Li、Peter Walke、Steven De Feyter、Yoshito Tobe
2. 発表標題 Self-Assembled Monolayers as Templates for Nanopatterned Chemical Functionalization of Graphitic Surfaces
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaru Anzai、Kazukuni Tahara
2. 発表標題 Two-Dimensional Self-Assembly of An Alkoxylated Dehydrobenzo[14]annulene Derivative at the Liquid/Solid Interfaces
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shingo Hirose、Hiromasa Kaneko、Steven De Feyter、Kazukuni Tahara
2. 発表標題 Periodic Chemical Functionalization of Graphite Surface through Self-Assembled Monolayers of Alkane Derivatives as Templates
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本 信吾、久保 有輝、金子 弘昌、De Feyter Steven、戸部 義人、田原 一邦
2. 発表標題 ホモキラルな多孔性自己集合単分子膜を鋳型にした炭素表面の周期的化学修飾
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 表面修飾炭素材料及び表面修飾炭素材料の製造方法	発明者 田原一邦 戸部義人 S. De Feyter 他4名	権利者 国立研究開発法人 科学技術振興機構、ルー
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-036704	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究室Website <a href="http://www.isc.meiji.ac.jp/~physorgchem/index.html">http://www.isc.meiji.ac.jp/~physorgchem/index.html</a>
---

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
研究協力者	戸部 義人  (Tobe Yoshito)  (60127264)	大阪大学・産業科学研究所・招聘教授    (14401)	
研究協力者	デフェイター スティーブン  (De Feyter Steven)	ルーバン大学・Department of Chemistry・Professor	
研究協力者	金子 弘昌  (Kaneko Hiromasa)  (00625171)	明治大学・理工学部応用化学科・専任准教授    (32682)	

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1件

国際研究集会 International Mini-Symposium on Programming Hierarchical Molecular Assembly	開催年 2019年～2019年
---	--------------------

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