

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21126

研究課題名(和文) 電子の異方性を有するグラフェンナノリボンの開発と巨大強誘電性

研究課題名(英文) Graphene nanoribbons with large ferroelectricity

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：従来、非対称型GNRを有機合成するために設計した炭化水素型の前駆体では、高分子化は成功するものの、脱水素縮環時に、転位反応が起こるため、望む構造のGNRが生成できなかった。この問題を解決するために、新しい非対称Z型前駆体を設計し、非対称型GNRの新規有機合成法を開発した。前駆体に臭素とボウ素を末端に有し、中心部に塩素を持つ分子設計を行った。この前駆体を用いて、非対称型の前駆体高分子を合成した。次に、脱塩化水素反応を行うことにより、部分縮環した高分子を得た。更に残りの炭化水素部分の脱水素縮環反応を行うことにより、非対称型のGNRを得た。以上から目的とした、非対称型GNRの合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強誘電性を持つ新しいグラフェンナノリボン(GNR)の合成は、従来炭化水素に限定されていたGNRの化学構造を一新し、非対称性電子構造を生み出すことにより、強誘電性等の新たな物性を付与することが可能となる。本研究で得られた成果は、この新しい機能を創成する道を拓くことに貢献する。

研究成果の概要(英文)：Conventionally, hydrocarbon-type precursors designed for organic synthesis of asymmetric GNR have succeeded in polymerization, but rearrangement reactions occur during dehydrogenation condensation, so GNR with the desired structure could not be generated. To solve this problem, we designed a new asymmetric Z-type precursor and developed a new organic synthesis method for asymmetric GNR. A molecular design was performed with bromine and boron as precursors and chlorine in the center. This precursor was subjected to head-to-tail polymerization using a Pd catalyst to synthesize an asymmetric precursor polymer. Next, this precursor polymer was subjected to a dehydrochlorination reaction using another Pd catalyst to obtain a partially condensed ring polymer. Furthermore, asymmetric GNR was obtained by performing a dehydrogenation-condensation reaction of the remaining hydrocarbon moiety using DDQ. Based on the above, we succeeded in synthesizing the asymmetrical GNR.

研究分野：ナノ科学

キーワード：ナノ炭素 物質創成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機化合物から成る有機強誘電体開発に関する研究は 1980 年代から行われてきた。種々の有機結晶やポリフッ化ビニリデンなどの高分子が古くから報告されてきた。有機強誘電体を実現するには、分子双極子を一方向に配列させた対称心の無い分極構造を形成させる必要がある。しかしながら、これまで報告された有機強誘電体の分子双極子間の相互作用は弱く、電場により配向した分子双極子の和に基づく分極の大きさは、 $\sim 0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の値である (例えばポリフッ化ビニリデン高分子)。この値は、ペロブスカイト構造を持つ金属酸化物であるチタン酸バリウム等の値 ($\sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) に比較すると桁小さい。このため、有機強誘電体の分極を増強させる新しいアプローチは、この分野で望まれている挑戦的課題である。

2. 研究の目的

本研究では、分子双極子が sp^2 炭素帯構造に非対称に高密度に連結した新しいナノ炭素構造を合成し、分子双極子と電子相互作用により相乗効果が期待される新しいモデルを提案し、実証することを目的とする。この新しい有機強誘電体のモデルとして、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) の片方のエッジに電子受容体や電子供与体を付与した電子的非対称型 GNR を提案する。このモデルにおいては、エッジに存在する分子双極子が GNR 帯の電子と相互作用することにより、1 本の分子鎖内では双極子が相乗的に相互作用し合うことにより大きな強誘電性が期待される。この構想の実現ために、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., Nature Chemistry, 9, 57 2017) による GNR 気相表面合成法において核心的役割を果たした炭素骨格をベースにして電子供与体・受容体を非対称に結合させた“非対称 Z 型前駆体”を設計し、大きな強誘電性を持つ非対称型 GNR を大量に合成する手法を開発する。

3. 研究の方法

具体的には、電子供与体・受容体を片側に結合させた非対称 Z 型前駆体を設計し、有機合成した。次にこの有機合成した非対称 Z 型前駆体分子を用いて、重合反応、脱水素縮環反応を起こさせ、非対称型 GNR の合成を行った。更に、気相法を用いて非対称型 GNR の合成を目指して、低温で GNR を合成する新手法について検討した。

4. 研究成果

初めに溶液中での有機合成結果について述べる。従来、非対称型 GNR を有機合成するために設計した炭化水素型の前駆体では、高分子化は成功するものの、脱水素縮環時に、転位反応が起こるため、望む構造の GNR が合成できなかった。この問題を解決するために、新しい非対称 Z 型前駆体を設計し、非対称型 GNR の新規有機合成法を開発した。前駆体に臭素とホウ素を末端に有し、中心部に塩素を持つ分子設計を行った。Pd 触媒を用いてこの前駆体を溶液中で Head-to-tail 重合を行い、非対称型の前駆体高分子を合成した。分子量測定により、生成した高分子は約 20000 の分子量を有することが明らかになった。次に、別の Pd 触媒を用いて、この前駆体高分子の脱塩化水素反応を行うことにより、部分縮環した高分子を得た。質量分析により、部分縮環構造を特定した。更に、DDQ を用いて残りの炭化水素部分の脱水素縮環反応を行うことにより、非対称型の GNR を得た。GNR の同定は、NMR、赤外吸収、質量分析を用いた。合成した非対称型 GNR は、450nm に吸収帯を持ち、強い発光を示した。今後、ドーピングによる高い電気伝導性や高いキャリア移動度が期待される。以上から目的とした、非対称型 GNR の合成に成功した。今後、当初目標として掲げた強誘電性等の電気物性の検討が望まれる。

次に気相法を用いた新規合成法について述べる。置換基の導入によって強誘電性、強磁性とい

った機能を付与した GNR 合成の期待が高まっている。しかしながら、GNR の気相表面合成では、前駆体高分子の脱水素縮環過程で 400-500 の高温加熱が必要であり、その際に置換基が分解するため、機能性置換基を持つ GNR の合成が困難である。そこで、我々は将来的に GNR への置換基導入を見据え、前駆体高分子の脱水素縮環過程で水素受容性分子を作用させることによって、より低温で合成する新規手法を考案した。我々は独自に 2 ゾーン化学気相成長 (2Z-CVD) 法を開発した。この方法によって、従来 GNR 合成に必要な超高真空環境を必要とせず、 ~ 1 Torr と著しく低真空にもかかわらず GNR 合成が可能となった。さらに分子が金属に吸着した際に変形できるよう柔軟な分子構造を持つ Z 型分子を設計した。この分子は、金属基板上でキラル変形した分子同士が自発的に形を認識して自己組織化すると共に、Head-to-tail 型重合し、ホモキラル高分子を形成する。この高配向前駆体高分子を加熱することで効率よく Cove 型 GNR 合成に成功した。今回の実験では我々が以前報告した前駆体分子を用い 2Z-CVD 法で Au(111)基板上に前駆体高分子合成を行った。次に Au(111)基板上に合成された前駆体高分子を石英管に設置、350 に加熱、減圧し Ar 気流下 (1 Torr) で、水素受容性分子を加熱昇華させて基板に吹き付けた。合成された前駆体高分子を極低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) を用いて直接観察を行うと、前駆体高分子は基板に平坦に吸着してホモキラル構造となっており、芳香環が規則正しく配向し、隣接する水素同士が脱水素縮環反応に適した配置になっていることが示唆された。前駆体高分子への水素受容性分子照射後、サンプルの Raman 測定により評価を行ったところ、G バンド (1599 cm^{-1})、D バンド (1342 cm^{-1} 、 1391 cm^{-1}) にピークが観測され、これは従来通り前駆体高分子を 500 で加熱して脱水素縮環反応を行い生成した Cove 型 GNR の Raman ピークと完全に一致した。更に DFT 計算を行い、GNR のラマンスペクトルシミュレーションを行い、二つの D バンドと一つの G バンドから成るスペクトルが得られた。このスペクトルシミュレーションはラマンスペクトルの実験データを再現した。以上から、水素受容体の前駆体高分子の照射により、GNR を低温で合成する表面合成手法の開発に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Akitoshi Shiotari, Ikutaro Hamada, Takahiro Nakae, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, Yuji Hamamoto, Yoshitada Morikawa, Yoshiaki Sugimoto	4. 巻 20(11)
2. 論文標題 Manipulable Metal Catalyst for Nanographene Synthesis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Lett.	6. 最初と最後の頁 8339-8345
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.nanolett.0c03510	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 Hasnat Zamin, Takeshi Yabutsuka, Shigeomi Takai, Hiroshi Sakaguchi	4. 巻 13(14)
2. 論文標題 Role of Magnesium and the Effect of Surface Roughness on the Hydroxyapatite-Forming Ability of Zirconia Induced by Biomimetic Aqueous Solution Treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 3045
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma13143045	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 Hasnat Zamin, Takeshi Yabutsuka, Shigeomi Takai, Hiroshi Sakaguchi	4. 巻 36
2. 論文標題 A Comparative Bioactivity Evaluation of PVDF and PCL Incorporated with Amorphous Calcium Phosphate Particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phosphorus Research Bulletin	6. 最初と最後の頁 15-22
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3363/prb.36.15	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------