

# 機能性炭素薄膜材料の創出

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 灰野岳晴

## Development of Functional Carbon Materials

Takeharu Haino

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

酸化分解により得られたナノグラフェンを化学修飾することで有機溶媒に可溶性なグラフェン誘導体の開発に成功した。また、各種置換基をナノグラフェンの周囲に導入することでグラフェンの励起状態を制御することができ、発光色の制御に成功した。次に、水素結合性官能基を周囲に配置することでナノグラフェンの自己集合を誘導することに成功し、超分子グラフェンネットワークを構築した。また、この超分子ナノグラフェンネットワークは各種溶媒をゲル化し、熱可逆的ゾルゲル転移を示した。

Size-uniform nanographenes prepared by oxidative decomposition were functionalized through chemical modification at their edges, which resulted in edge-functionalized nanographenes that are soluble in various organic solvents. Introducing various substituents at the edges modulated the electronic structures both at the ground state and at the excited state, as it turned out, the white color emission was established. The self-assembly of the nanographenes was achieved by supramolecular technique. Hydrogen-bonding functional groups (Up) were located at the edge, resulted in the nanographene monomers that self-assembled to form supramolecular graphene networks. The supramolecular nanographene networks gelled various solvents and showed thermoreversible sol-gel transition.

### 1. はじめに

$\pi$  共役系分子材料であるグラフェンは次世代電子材料として早くから注目されており、近年盛んに研究されている。グラフェンの応用研究を展開するためには、化学反応により周囲や表面を化学修飾することが求められる。しかし、酸化反応を用いた剥離により調製されるグラフェンは周囲だけでなく、その表面も酸化されており、水溶性である。一方で、化学反応は有機溶媒中で行われるものが多く、グラフェンが水溶性である限り、その修飾に利用できる化学反応はきわめて限られている。このような背景から、有機溶媒に可溶性なグラフェンの合成は急務であった。

我々は市販のグラファイトから酸化分解して得られる酸化グラフェンの周囲に存在するカルボキシル基を手がかりに、化学反応を施すことで、有機溶媒に可溶性なグラフェン誘導体を開発した。我々が合成したグラフェン類は非常に大きい炭素薄膜であるにもかかわらず、その共役ドメインは薄膜全体に広がっておらず複数の共役構造が薄膜上に局在化していることを示している。また、白色発光は青色、緑色、赤色の発光が適切に混合されることで生じるものであるため、このグラフェンはそれぞれの発光成分の混合物であるのか、

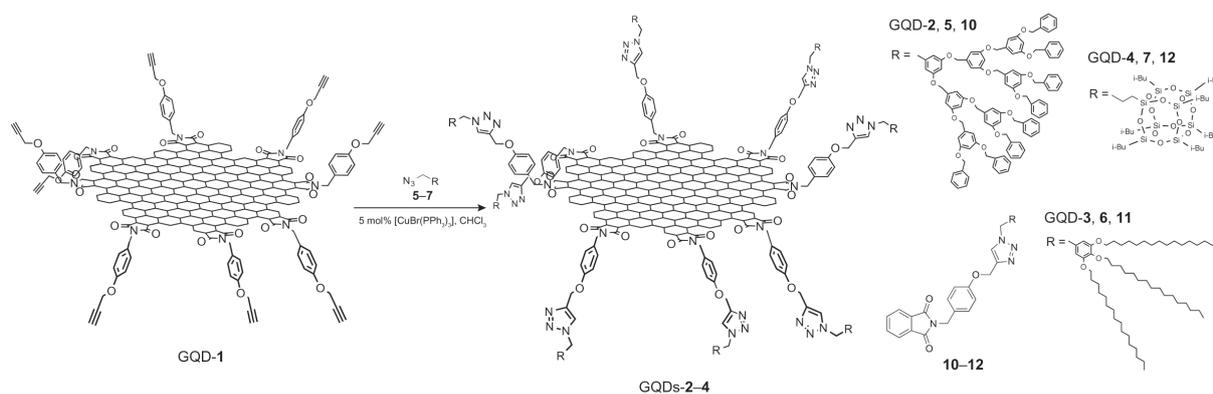
それとも同一炭素薄膜に存在する複数の共役ドメインからの発光であるのか、興味を持たれるところである。このように、合成したグラフェン誘導体を精密に分離精製することで、特定の分子構造を単離することができれば、グラフェンのもつ物理的、化学的性質を分子として評価することができることから、グラフェンの科学を大きく進歩させることができる。そこで、本研究課題は、我々が見出したグラフェンの構造を明らかにすることで、グラフェンの機能を化学を基盤として理解することを目的とする。また、超分子化学を用いた自己組織化による新たな二次元炭素材料の革新的光電子機能を創製する。

## 2. 実験方法

### [1] 修飾グラフェンの電子機能

グラフェンは新たな炭素材料として近年非常に多くの注目を集めている。しかし、その研究の多くはグラファイトの酸化分解により得られるグラフェン混合物であり、その組成や構造に注目した詳細な研究は十分とはいえない。我々は、酸化分解により得られるグラフェンの周辺部に官能基修飾することで、有機溶媒に可溶性グラフェン量子ドットを合成した。また、得られたグラフェン量子ドットの混合物は興味深い白色発光を示すことがわかった。今回、グラフェン量子ドットの電子物性と発光特性について検討を行った。

グラファイトの酸化分解により合成される水溶性グラフェンはグラフェンの周囲にカルボキシル基をもつことが知られている。そこで、このカルボキシル基を手がかりに多様な官能基を導入することにした。カルボキシル基を酸塩化物に変換し、ベンジルアミン誘導体と反応させたところ、グラフェンの周囲を修飾されたグラフェン量子ドット **GQD-1** が得られた。**GQD-1** は有機溶媒に可溶であったので、ベンゼン環の4位に導入したエチニル基を手がかりに嵩高い置換基である Fréchet デンドロンを Huisgen 反応をもちいて導入した (Scheme 1)。



Scheme 1. Preparation of edge functionalized graphene quantum dots via Huisgen reaction. Reproduced with permission from Sekiya, R.; Uemura, Y.; Naito, H.; Naka, K.; Haino, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8198–8206. Copyright 2016 Wiley-VCH.

**GQD-2** はクロロホルムや酢酸エチルなどの有機溶媒に良く溶けた。また、これらの構造を原子間力顕微鏡 (AFM) により考察した。**GQD-1** をマイカ基盤に分散させ、AFM を測定すると基盤に粒子状の比較的均一な像が得られた (Fig. 1a,c,d)。粒径は約 **20 nm** 程度であり、断面の高さが約 **0.4 nm** であったことから、グラフェン量子ドット一枚を観測していることがわかった。しかし、ところどころ大きな凝集体と思われる粒子も観測さ

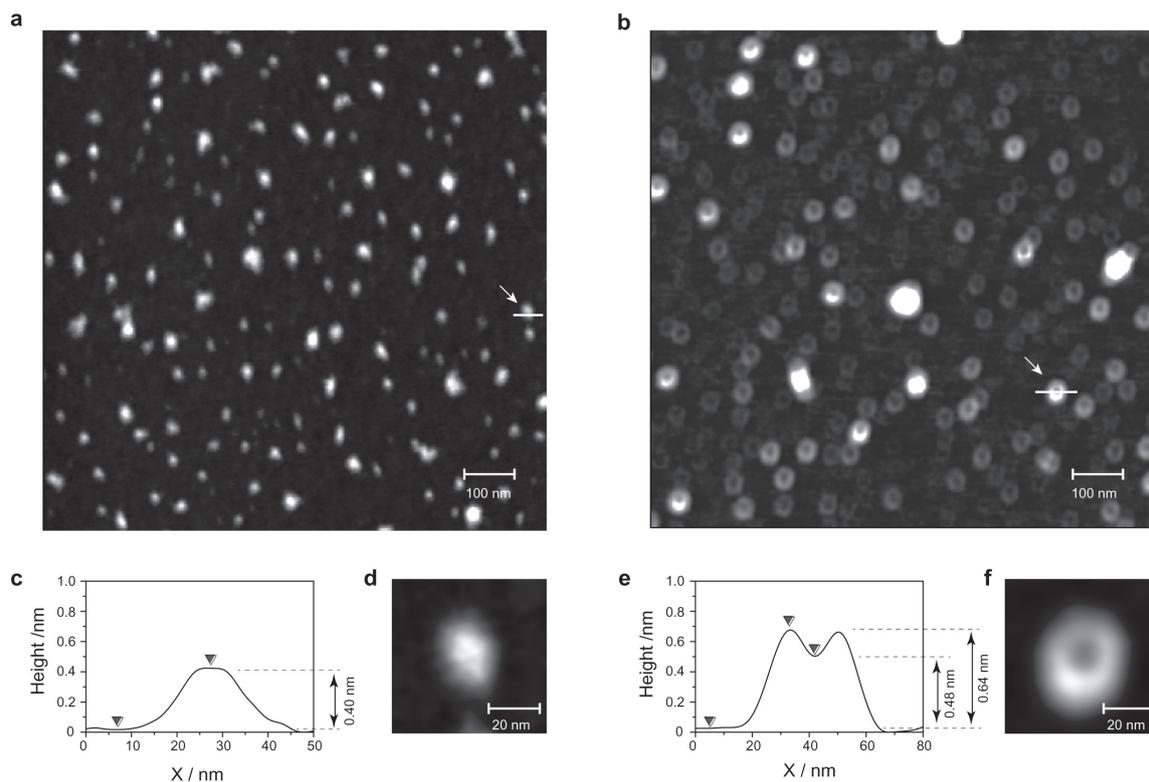


Fig. 1 Topographic AFM images (a, b) of GQD-1 ( $0.9 \mu\text{m} \times 0.9 \mu\text{m}$ ) and GQD-2 ( $0.9 \mu\text{m} \times 0.9 \mu\text{m}$ ) on mica disks. c-f, Height profiles (c, e) of the cross sections of the white lines in a and b, and magnified images (d, f) of GQD-1 and GQD-2. Reproduced with permission from Sekiya, R.; Uemura, Y.; Murakami, H.; Haino, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5619-5623. Copyright 2014 Wiley-VCH.

れていた。ところが、デンドロンで修飾した **GQD-2** は非常に均一な **21 nm** のシート状の像を与えた。これは、グラフェンの周囲の高高い置換基のため凝集が阻害されたことを示している。また、AFMの像をよく見るとドーナツ状の像であることがわかった。中心部分の高さは **0.48 nm** と **GQD-1** とそれほど変わらないことから、単層のカーボンシートを観測していると思われる。ところが、周辺部が **0.64 nm** と非常に高くなっていることから高高いデンドリマーがグラフェンの周囲に比較的収率良く導入されていることがわかる。

**GQD-1-4** についてサイクリックボルタモグラム測定を行った (Fig. 2)。**GQD-1-4** は  $-1.0 \text{ V}$  と  $-1.5 \text{ V}$  付近に還元波が確認された。 $-1.0 \text{ V}$  付近の還元波はグラフェンの  $\pi$  共役構造に由来するもので、 $-1.5 \text{ V}$  付近の還元波がグラフェン周囲のイミド構造に由来するものであると帰属できる。グラフェンの  $\pi$  共役構造に由来する還元電位はおよそ  $-1.0 \text{ V}$  であることが知られているので、グラフェンの  $\pi$  共役構造は周囲の置換基に影響を受けていないと考えられる。化合物 **10-12** のイミド構造の還元電位は全て約  $-1.8 \text{ V}$  であったことから、**GQD-1-4** のイミド構造の還元電位は正電位側へシフトしていることがわかる。このシフトは、イミドの  $\pi$  共役平面がグラフェン平面によって拡張され、LUMO のエネルギー準位が低下したことが原因だと考えられる。さらに、デンドロンを導入した **GQD-2** の還元電位は **GQD-1, 3, 4** に比べイミド構造の還元電位のシフトが小さいことが分かる。

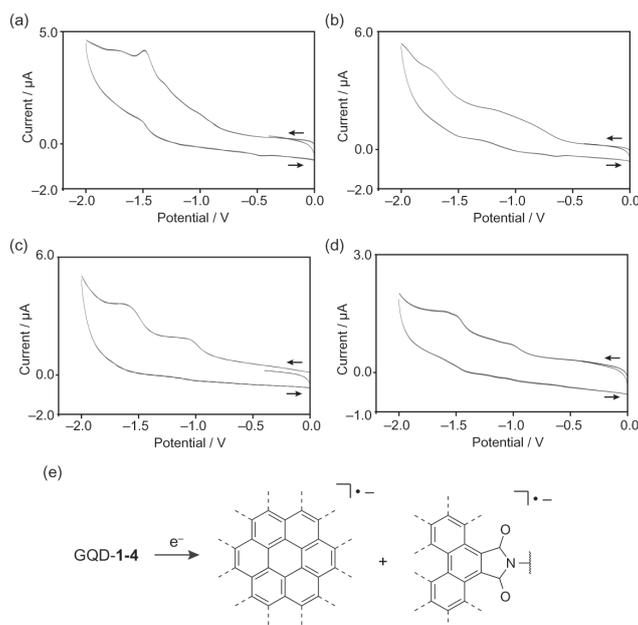


Fig. 2 Cyclic voltammograms of a) GQD-1, b) GQD-2, c) GQD-3 and d) GQD-4 in chlorobenzene/ acetonitrile (1:1, v/v) at 293 K. Conditions: supporting electrolyte n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 100 mM; scan rate: 0.05 V s<sup>-1</sup>. All starting potentials were 0.0 V relative to the Ag/AgCl reference electrode. e) Proposed reduction process on GQD-1-4. Reproduced with permission from Sekiya, R.; Uemura, Y.; Naito, H.; Naka, K.; Haino, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 8198–8206. Copyright 2016 Wiley-VCH.

Table 1. The first ( $E_{1,\text{red,onset}}$ ) and second ( $E_{2,\text{red,onset}}$ ) cathodic peak potentials of GQDs-1-4<sup>[a]</sup> and the potential energy differences ( $\Delta E_{2,\text{red,onset}}$ ), LUMO level ( $E_{\text{LUMO}}$ ), HOMO level ( $E_{\text{HOMO}}$ ), HOMO-LUMO band gap ( $E_{\text{g}}$ ), and optical band gap ( $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ ). Reproduced with permission from Sekiya, R.; Uemura, Y.; Naito, H.; Naka, K.; Haino, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 8198–8206. Copyright 2016 Wiley-VCH.

Sample	$E_{1,\text{red,onset}}/\text{V}$	$E_{2,\text{red,onset}}/\text{V}$	$\Delta E_{2,\text{red}}/\text{V}^{[b]}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}^{[c]}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}^{[d]}$	$E_{\text{g}}/\text{eV}^{[e]}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}/\text{eV}^{[f]}$
GQD-1	-0.74	-1.32	0.30	-3.91	-6.01	2.10	2.00
GQD-2	-0.60	-1.55	0.07	-4.05	-6.04	1.99	2.07
GQD-3	-0.74	-1.36	0.26	-3.91	-5.95	2.04	2.10
GQD-4	-0.75	-1.33	0.29	-3.90	-5.97	2.07	2.00

[a] 0.6 mg mL<sup>-1</sup> of the organic solution was used in each analysis. The measurements were performed under an N<sub>2</sub> atmosphere. During the CV measurements, no precipitation occurred. [b]  $\Delta E_{2,\text{red}} = E_{2,\text{red,onset}}(\text{GQD-X}) - E_{1,\text{red,onset}}(\mathbf{9})$ , X = 1-4. [c] LUMO level vs. electrons at rest in a vacuum (0 eV). Calculated by  $E_{\text{LUMO}} = -e(4.80 + E_{1,\text{red}})$  (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc). [d] Determined using PYSA. [e] Calculated from  $E_{\text{g}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ . [f] Calculated from the intersection of the tangent on the low energetic edge of the absorption spectrum with the baseline.

嵩の低い置換基がグラフェン周囲に導入された場合、グラフェンの平面は維持されるのに対し、デンドロンのように嵩高い置換基がグラフェンの周囲に導入された場合、グラフェンのπ共役平面は歪み、イミドのπ共役平面の拡張は小さくなるため、LUMOのエネルギー準位の低下も小さくなったと考えている。以上のように、我々の開発した脂溶性グラフェン誘導体はPCBMに比較しても非常に深いLUMO準位を有する新たな炭素材料であることがわかった。

また、グラフェンの発光特性についても検討を行った。360 nmで励起すると**GQD-3**、

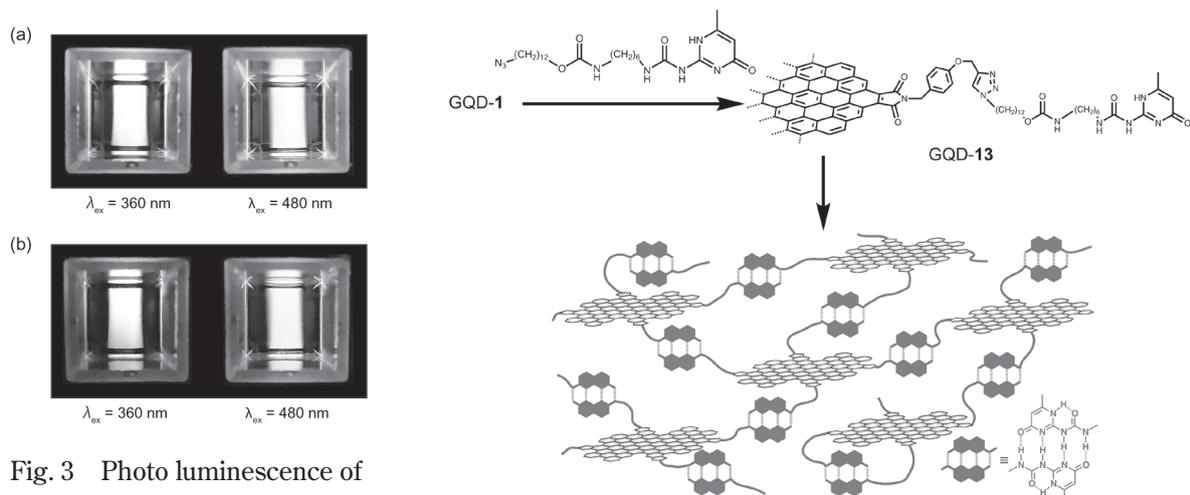


Fig. 3 Photo luminescence of GQD-3 (a) and GQD-4 (b) in dichloromethane.

Scheme 2. Preparation of hydrogen-bonding graphene quantum dot 13.

4 は白色に発光し、480 nm で励起したところ黄緑色に発光した (Fig. 3)。有機置換基の導入により発光色を制御できることが分かった

## [2] グラフェンネットワークポリマー

グラフェンはベンゼン環が多数連なったシート状の構造をもち、幅広い $\pi$ 共役平面をもつ物質である。グラフェンをポリマー母材に練り込んだ有機無機ハイブリッド材料の開発を目的に、GQD-1 に水素結合性官能基を組み込むことで、グラフェンを主鎖にもつ超分子ポリマーを合成できると考えた (Scheme 2)。Meijer らにより開発されたウレイドピリミジノン (Up) は四重水素結合により非常に安定なダイマー構造を形成することが知られている。そこで、この官能基を GQD-1 に導入することにした。

クリック反応を用いて GQD-1 に Up を導入した GQD-13 を合成した。続いて、GQD-13 の会合挙動を拡散係数を用いて評価した。ウレイドピリミジノンを導入していない GQD-3 の拡散係数は、溶液の濃度を上昇させてもほとんど変化しなかった。一方、ウレイドピリミジノンを導入した GQD-13 の拡散係数は溶液の濃度の上昇に伴い低下した。この結果から、ウレイドピリミジノンをもつ GQD-13 は、高濃度の溶液においてより大きな集合体を形成していることがわかる。GQD-13 の重合は、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて検討した。298 K において、GQD-13 の重合度 ( $M_n = 6,516$ ,  $M_w/M_n = 1.25$ ) は GQD-3 ( $M_n = 3277$ ,  $M_w/M_n = 1.28$ ) のおよそ倍であったことから、ウレイドピリミジノン部位同士の水素結合によって超分子ポリマー構造が形成されていると考えた。一般に、水素結合は加熱により弱くなるので、GQD-13 を 328 K に加熱したところ平均分子量は大きく減少した。この結果より、GQD-13 のネットワーク構造は水素結合により安定化されていると結論した。また、このグラフェンネットワークポリマーはベンジルアルコールやベンズニトリルなどの有機溶媒をゲル化した (Fig. 4)。GQD-13 のゲル化能は Up の導入率に大きく依存し、Up を含まないものや Up の導入率が 5% 以下では、ゲル化現象は観測されなかった。一方で、10% 以上の Up を導入した GQD-13 は溶媒を安定にゲル化することがわかったことから、グラフェンのネットワークポリマー構造がゲル化に現象を制御していることがわかる。また、水素結合ネットワークの熱安定性が熱可逆的ゾル-ゲル転移を誘導した。

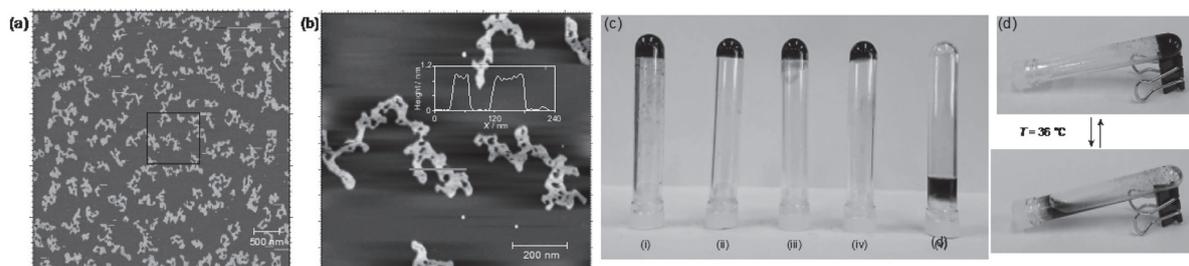


Fig. 4 AFM images (a,b) of GQD-13, and digital images of GQD-13 in (i) benzyl alcohol, (ii) benzonitrile, (iii) benzyl amine, (iv) acetophenone, and (v) *n*-decanol. (d) Sol-gel transition of GQD-13 and benzyl alcohol. Reproduced with permission from Uemura, Y.; Yamato, K.; Sekiya, R.; Haino, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4960-4964. Copyright 2016 Wiley-VCH.

#### 4. 結論

以上のように我々は酸化反応により剥離されたグラフェン誘導体を化学的に修飾することで有機溶媒に可溶な新規グラフェン誘導体の合成に成功した。これらの誘導体はその電気化学的特徴から新たな有機電子材料としての可能性を示すものである。また、超分子ネットワーク化することで有機無機ハイブリッドゲル化剤として機能することがわかった。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成30年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

#### 6. 発表論文

1. M. Morie, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Asian J.*, **16**, 49-55 (2021).
2. D. Shimoyama, R. Sekiya, H. Kudo, T. Haino, *Org. Lett.*, **22**, 352-356 (2020).
3. S. Tainaka, T. Ujihira, M. Kubo, M. Kida, D. Shimoyama, S. Muramatsu, M. Abe, T. Haino, T. Ebata, F. Misaizu, K. Ohshimo, Y. Inokuchi, *J. Phys. Chem. A*, **124**, 9980-9990 (2020).
4. D. Shimoyama, T. Haino, *Asian J. Org. Chem.*, **9**, 1718-1725 (2020).
5. D. Shimoyama, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Commun.*, **56**, 12582-12585 (2020).
6. D. Shimoyama, R. Sekiya, H. Maekawa, H. Kudo, T. Haino, *CrystEngComm*, **22**, 4740-4747 (2020).
7. Y. Kataoka, N. Kanbayashi, N. Fujii, T.-a. Okamura, T. Haino, K. Onitsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 10286-10291 (2020).
8. N. Nitta, M. Takatsuka, S.-i. Kihara, T. Hirao, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 16690-16697 (2020).
9. N. Hisano, T. Hirao, T. Haino, *Chem. Commun.*, **56**, 7553-7556 (2020).
10. T. Hirao, Y. Iwabe, N. Hisano, T. Haino, *Chem. Commun.*, **56**, 6672-6675 (2020).
11. T. Hirao, Y. Ono, N. Kawata, T. Haino, *Org. Lett.*, **22**, 5294-5298 (2020).
12. T. Hirao, K. Fukuta, T. Haino, *Macromolecules*, **53**, 3563-3570 (2020).
13. D. Shimoyama, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Commun.*, **56**, 3733-3736 (2020).

14. Y. Ishido, N. Kanbayashi, N. Fujii, T.-a. Okamura, T. Haino, K. Onitsuka, *Chem. Commun.*, **56**, 2767-2770 (2020).
15. T. Haino, T. Hirao, *Chem. Lett.*, **49**, 574-584 (2020).
16. K. Harada, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Eur. J.*, **26**, 5810-5817 (2020).
17. T. Hirao, H. Tsukamoto, T. Ikeda, T. Haino, *Chem. Commun.*, **56**, 1137-1140 (2020).
18. D. Shimoyama, T. Haino, *Chem. Eur. J.*, **26**, 3074-3079 (2020).
19. S. Nishitani, R. Sekiya, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 669-673 (2020).
20. I. Matsumoto, R. Sekiya, T. Haino, *RSC Adv.*, **9**, 33843-33846 (2019).
21. D. Shimoyama, T. Haino, *J. Org. Chem.*, **84**, 13483-13489 (2019).
22. K. Hirano, T. Ikeda, N. Fujii, T. Hirao, M. Nakamura, Y. Adachi, J. Ohshita, T. Haino, *Chem. Commun.*, **55**, 10607-10610 (2019).
23. K. Yamato, R. Sekiya, S. Nishitani, T. Haino, *Chem. Asian J.*, **14**, 3213-3220 (2019).
24. T. Hirao, N. Hisano, S. Akine, S.-i. Kihara, T. Haino, *Macromolecules*, **52**, 6160-6168 (2019).
25. K. Yamato, R. Sekiya, K. Suzuki, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 9022-9026 (2019).
26. T. Maehara, R. Sekiya, K. Harada, T. Haino, *Org. Chem. Front.*, **6**, 1561 - 1566 (2019).
27. K. Yamato, R. Sekiya, M. Abe, T. Haino, *Chem. Asian J.*, **14**, 1786-1791 (2019).
28. L. N. Duy, R. Sekiya, M. Tosaka, S. Yamago, T. Matsumoto, T. Nishino, T. Ichikawa, T. Haino, *Chem. Lett.*, **48**, 43-46 (2019).
29. N. Nitta, M. Takatsuka, S.-i. Kihara, R. Sekiya, T. Haino, *ACS Macro Lett.*, **7**, 1308-1311 (2018).
30. M. Kida, D. Shimoyama, T. Ikeda, R. Sekiya, T. Haino, T. Ebata, C. Jouvét, Y. Inokuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 18678 - 18687 (2018).
31. B. Horiguchi, T. Nakaya, M. Ueda, K. Sugikawa, T. Mizuta, T. Haino, N. Kawata, A. Ikeda, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 2138-2143 (2018).
32. K. Nadamoto, K. Maruyama, N. Fujii, T. Ikeda, S.-i. Kihara, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 7028 - 7033 (2018).
33. Y. Yamasaki, H. Shio, T. Amimoto, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Eur. J.*, **24**, 8558-8568 (2018).