

ナノグラフェンを基盤とした電気化学的応答材料の開発

Development of Nanographene-based Electrochromic Materials

研究代表者 広島大学大学院先進理工系科学研究科化学プログラム 准教授 関谷亮*

Ryo Sekiya

Electrochromism is a reversible color change of chemicals by applying voltages. Because of color-to-color or color-to-transparent changes, electrochromic (EC) materials have been utilized in various areas. In this work, we developed nanographenes (NGs) with EC function in the near-infrared (NIR) region. Such EC materials can control the transmittance of the NIR light and regulate the temperature inside buildings, cars, airplanes, etc. We tried to develop such materials by the chemical functionalization of NGs with organic functional groups. The installation of organic functional groups into NGs offered chemically modified NGs. Among the chemically modified NGs, we investigated the EC function of triphenylamine-embedded NGs. The NGs showed the absorption band covering the visible region and the absorption edge was extended over 800 nm. Upon applying the voltage to the solution, not only the absorbance in the visible region but that in the NIR region was increased by 50%-60% at the applied voltage of 1.1 V. The change of color can be repeated at least three times. Density functional theory calculations informed that the electronic interaction between the installed triphenyl amine unit and nearby the edge is responsible for the EC function.

要旨

調光材料の実現にナノグラフェンを用いた。グラファイトの酸化分解で得たナノグラフェンと有機置換基とを縮合させることで化学修飾ナノグラフェンを得た。トリフェニルアミン誘導体が導入された化学修飾ナノグラフェンの電気化学的な応答を調査したところ、可視光領域から近赤外領域までの吸収が大きく変化することが明らかとなった。1.1 V の駆動電圧で 50%~60%の吸収変化が確認された。この結果は、化学修飾ナノグラフェンが近赤外領域でエレクトロクロミック性能を発現することを示すものである。一連の研究より、適切に化学修飾することでナノグラフェンをエレクトロクロミック材料として活用できることが確認された。

1. まえがき

Society 5.0 実現のための研究開発の推進において、ナノテクノロジー・材料科学技術の推進が掲げられている。その中で我が国の資源的な制約を克服しつつ、産業競争力を強化するための指針として「材料の高性能化に不可欠な希少金属の代替材料の開発」が挙げられている。その中で四つの重要な項目が設定されており、研究者代表者は「構造材料」に注目している。炭素を主要な構成元素とするナノカーボン材料は希少金属の代替ともなりうる構造材料の一つ

である。ナノカーボン材料の中でグラフェンは中心的な役割を果たしており、グラフェン⁽¹⁾およびその類縁体を基盤とした素材開発は、我が国の学術および産業において極めて重要である。

素材開発において研究代表者は近赤外領域での調光材料に着目した。同領域での調光材料を実現することで、熱の流入が制御でき、これをスマートガラスに応用することで建物や車の空調に必要なエネルギーを減らすことができる。これは省エネルギー化に貢献できる環境問題にも該当するテーマである。調光材料の実現には近赤外領域での吸収の増減を電気化学的に制御可能なエレクトロクロミック (EC) 性能をもつ化合物が必要である。エレクトロクロミズムを利用したスマートガラスとして実際に航空機などの窓に応用されているのは WO₃ などの無機材料が中心である。しかし、重量の問題や構造修飾による性能の改良が困難である。そのため、材料として求められるのは構造修飾が可能かつ軽量であり、近赤外領域で優れた EC 性能を示す化合物である。これらを炭素や水素などの周期表第二周期までの軽元素で実現できれば持続的開発が可能である。そこで研究代表者はナノカーボン材料の一つであるナノグラフェンを用いた。

sp² 炭素からなるナノグラフェンは、グラファイトなどの安価な炭素源からトップダウン法と呼ばれる

* 広島大学大学院理学研究科化学専攻 准教授

手法によりグラムスケールで得られる⁽²⁾. ナノグラフェンは化学的に安定であり, 広大な π 空間を持つため紫外・可視光領域に渡る吸収帯をもつ. さらに, エッジ部分のカルボキシ基を有機合成化学的に修飾可能である⁽³⁾. そのため, エッジ部分でナノグラフェンの π 空間と有機化合物の π 空間とを共有結合経路で接続することで電子構造の制御が可能である⁽⁴⁾. 電気化学的に応答が可能な有機置換基を導入することで酸化還元による電子構造の変化に伴う吸収帯の増減が期待される. そこで本研究では, ナノグラフェンと酸化還元活性な有機 π 電子化合物とを接続することで近赤外領域での EC 性能を持つ化学修飾ナノグラフェンの開発を目的とした. 具体的には, ナノグラフェンのエッジに芳香族アミンを導入することで EC 性能を有する化学修飾ナノグラフェンの開発を目指した.

2. 方法

2.1 問題点

先行研究により, ナフタレン誘導体をエッジ部分に導入した化学修飾ナノグラフェンは近赤外領域 ($\lambda > 1000$ nm) までの吸収帯が伸張することを確認している (図 1).

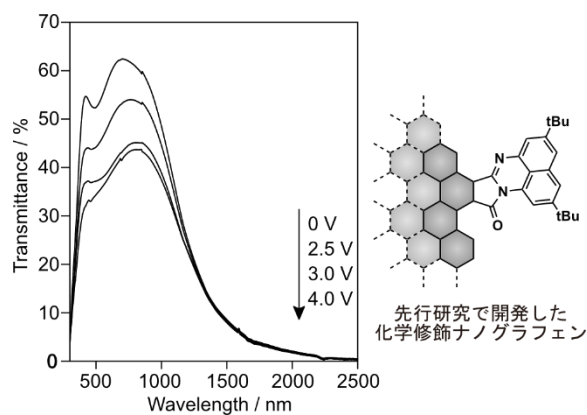


図 1 エッジ部分にナフタレン誘導体を縮合した化学修飾ナノグラフェンの電圧印加に伴う吸収スペクトルの変化

未修飾のナノグラフェンと比較して吸収帯が長波長シフトしており, 両者の π 空間接続による電子構造制御が可能であることを示すものである. 共同研究によりデバイス化を行い, 電圧印加に伴う吸収帯の変化を追跡したところ, 近赤外領域において 20%程

度の吸収変化が起こることがわかってきた. 問題点は 1) 近赤外領域での吸収帯の変化の程度 2) 駆動電圧の高さ, そして 3) 低溶解性である. EC 性能に直結するパラメータは有機置換基側の設計で制御可能である. 溶解性に関しては, 立体的に嵩高い有機置換基を用いることでナノグラフェン同士の凝集を阻害させることで解決できることが期待された.

2.2 有機置換基の合成

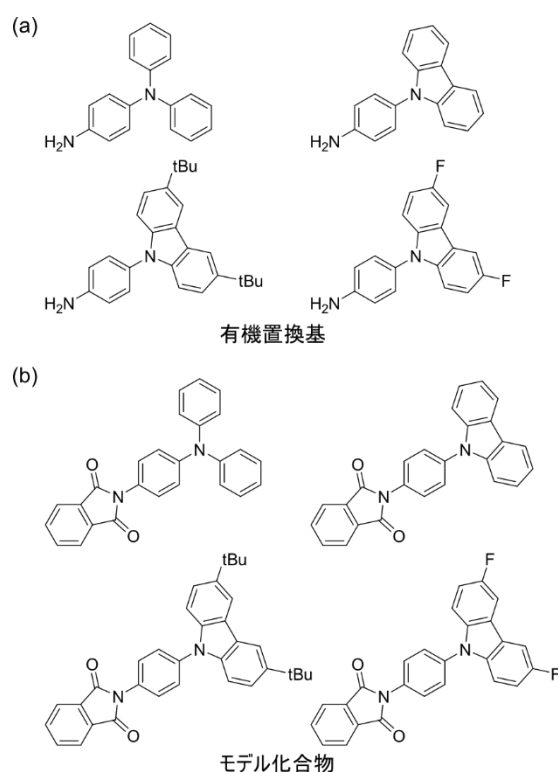


図 2 (a) トリフェニルアミンおよびカルバゾール誘導体をもつ有機置換基. (b) 化学修飾ナノグラフェンの帰属に用いるモデル化合物.

トリフェニルアミンおよびカルバゾール誘導体をもつ有機置換基を合成した (図 2a). 有機置換基の合成は既報を参考にし, 合成ルートの最適化と収量の向上を図った.

分子性化合物と異なり, 形状が不均一な化学修飾ナノグラフェンの全体構造を分光学的に明らかにすることは困難である. そこで, 化学修飾ナノグラフェンの帰属を行うために部分構造を切り出したモデル化合物の合成も並行して行った⁽⁵⁻⁷⁾. モデル化合物はフタロイルクロリドと有機置換基をジメチルホルムアミド中で縮合することで得た (図 2b). 化合物の

同定に関しては、有機置換基と同様な方法で行った。

2.3 グラファイトの酸化分解

ナノグラフェンは図3に示す方法で得た⁽²⁾。出発物質に関東化学製のグラファイトを用いた。グラファイトを濃硫酸と濃硝酸（体積比 3:1）の混酸中に懸濁させ、続いて超音波を 2 時間照射した。その後、黒色の懸濁液を 120 度で 24 時間加熱し、酸化分解を行った。室温まで冷却後、水を加えて希釈し、炭酸ナトリウムで中和処理を行った。水溶液の pH を 10~11 程度になるまで調整し、その過程で生じる大量の無機塩を濾過により除去した。得られた黒色水溶液を 2kDa の透析膜を用いて脱塩処理を行った。この段階では、エッジ上のカルボキシ基がカルボン酸塩の状態になっている。そこで、脱塩処理後の水溶液に塩酸を加えて pH を 2 程度に調整し、引き続き脱塩処理を行った。一連の操作により、本研究で用いるナノグラフェンの前処理を終了した。

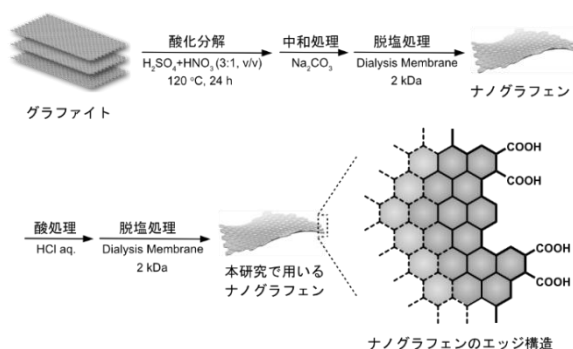


図3 濃硫酸と濃硝酸の混酸を用いたグラファイトの酸化分解とナノグラフェンのエッジ構造の模式図。

上記方法で得られるナノグラフェンは、様々なサイズのナノグラフェンの混合物である。そこで透析膜を用いてサイズ分画を行なった（図4）。具体的には、細孔径の異なる透析膜を用いた⁽⁸⁻⁹⁾。前処理済みのナノグラフェンを 2kDa の細孔を持つ透析膜を用いてサイズ分画した（図4）。これにより、細孔よりも小さいナノグラフェンを除去した。透析膜内部の水溶液を濃縮し、これをさらに 15kDa の細孔を持つ透析膜を用いてサイズ分画した。これにより、細孔よりも小さいナノグラフェンが溶出し、細孔よりも大きなナノグラフェンが透析膜内部に残った。透析膜から溶出した水溶液の濃縮し、ナノグラフェンを確

保した。一連の操作により、サイズ分布の狭いナノグラフェン（2kD の細孔からは溶出せず、15kD の細孔からは溶出する）を得た。

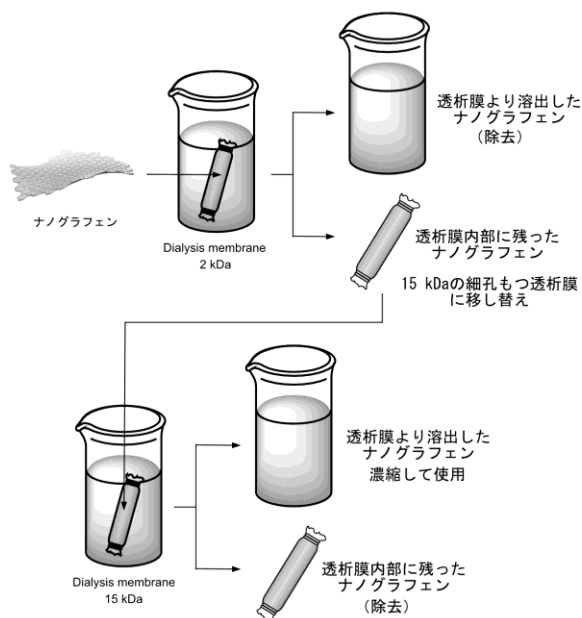


図4 異なる細孔径をもつ透析膜を用いたナノグラフェンのサイズ分画。2kDa の透析膜を用いて小さいナノグラフェンを除去し、その後 15kDa の透析膜を用いて大きいナノグラフェンを除去することでサイズ分布が狭いナノグラフェンを得た。

得られたナノグラフェンの評価は、動的光散乱測定、透過型電子顕微鏡、そして原子間力顕微鏡及び透過型電子顕微鏡でサイズの確認を行い、炭素の状態に関しては X 線光電子分光および核磁気共鳴分光法にて評価した。その結果、表面の酸化状態は低く、かつエッジ部分にカルボキシ基が存在することを確認した。

2.4 化学修飾ナノグラフェンの合成

合成した有機置換基とサイズ分画したナノグラフェンを用いて化学修飾ナノグラフェンの合成を行った（図 5a）。サイズ分画したナノグラフェンを塩化オキサリル中で懸濁させ、超音波を 2 時間照射した。その後、ジメチルホルムアミドを一滴加え、続いて 60 度で 4 日間攪拌した。室温まで冷却し、未反応の塩化オキサリルを除去した。これらの操作により、エッジ上のカルボキシ基を酸塩化物に変換した。

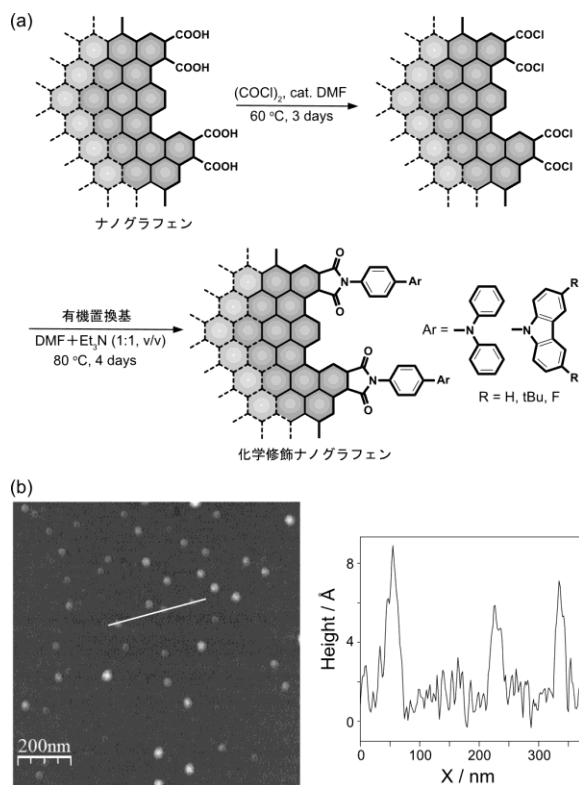


図5 (a)有機置換基とナノグラフェンの縮合による化学修飾ナノグラフェンの合成。(b)トリフェニルアミン誘導体を導入した化学修飾ナノグラフェンの原子間力顕微鏡像(左)と白線部分の高さプロファイル(右)

得られたナノグラフェンをジメチルホルムアミドとトリエチルアミン混合溶液(体積比 1:1)に分散させ、続いて合成した有機置換基を加えた。混合物を80度で4日間攪拌した。その後、室温まで冷却し、減圧下で溶媒を除去した。有機置換基を導入することでナノグラフェンは有機溶媒に可溶化することが明らかとなった。そこで、通常の有機化合物と同様の方法で抽出操作を行うことで黒色の固体を得た。この黒色の固体をテトラヒドロフランに溶解させ、サイズ排除クロマトグラフィー(展開溶媒:テトラヒドロフラン)により精製することで目的の化学修飾ナノグラフェンを得た。

化学修飾ナノグラフェンの帰属は、モデル化合物の核磁気共鳴スペクトルや赤外線吸収スペクトルと化学修飾ナノグラフェンのそれとの比較により行った。その結果、ナノグラフェンのエッジに有機置換基が導入されていることを確認した。原子間力顕微鏡より、トリフェニルアミン誘導体を導入した化学修飾ナノグラフェンの平均直径は 23 ± 3 nmであること

が明らかとなった(図5b)。

3. 化学修飾ナノグラフェンのEC性能の調査

3.1 EC性能の評価

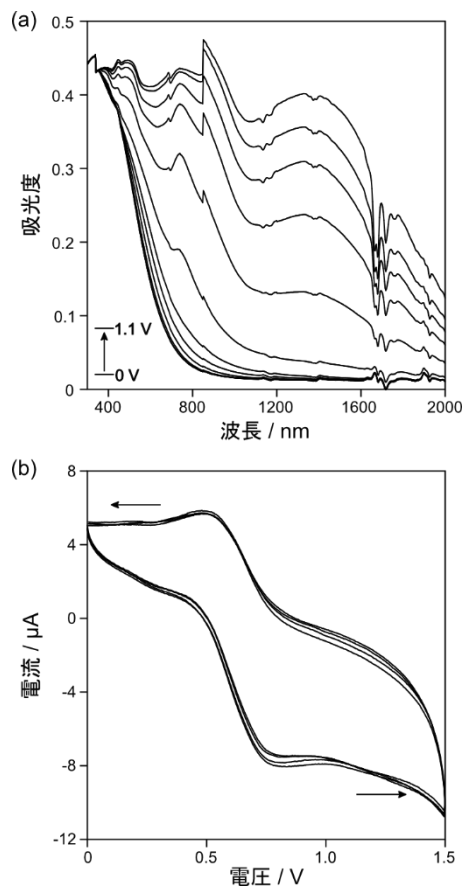


図6 (a)電圧印加によるトリフェニルアミン誘導体を導入した化学修飾ナノグラフェンの吸収スペクトルの変化の様子。(b)同化学修飾ナノグラフェンのサイクリックボルタンメトリー(引用元: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202200291, 図は修正済み。)

トリフェニルアミン誘導体が導入された化学修飾ナノグラフェンの吸収スペクトルを図6aに示す。吸収端は800 nm以上まで伸長していた。この化学修飾ナノグラフェンをアセトニトリルとクロロベンゼンの混合溶液(体積比 1:1)に溶解させた。次に、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩を加えた。この溶液に電圧をかけたところ、可視光領域から近赤外領域までの吸収が大きく変化した。1.1 Vの電圧の時、観測領域において50%~60%の吸収変化が確認された。この結果は、トリフェニルアミン誘導体を導入した化学修飾ナノグラフェンは、目標通り近赤外領域でEC性能を発現するこ

とを示すものである。サイクリックボルタンメトリーにより、化学修飾ナノグラフェンの化学的な安定性を調査したところ、少なくとも4回のサイクルにおいて酸化還元電位の変化が起こらないことが確認された(図6b)。トリフェニルアミン誘導体をもつ有機化合物は酸化還元に対して安定性に問題が生じることが多いが、ナノグラフェンのエッジに導入することで材料としての安定性が向上するようである。この原因については現在検討中である。

図7は白金メッシュ電極を浸したナノグラフェンの溶液の色の変化の様子である。電圧を印加することで電極周辺の色が変化していることがわかる。これは吸収スペクトルの変化で示したとおり(図6a)、可視光領域でも吸収強度の変化が起こるためである。色の変化の繰り返し耐性を検討とした結果、少なくとも三回のサイクルが可能であることが明らかとな

った。

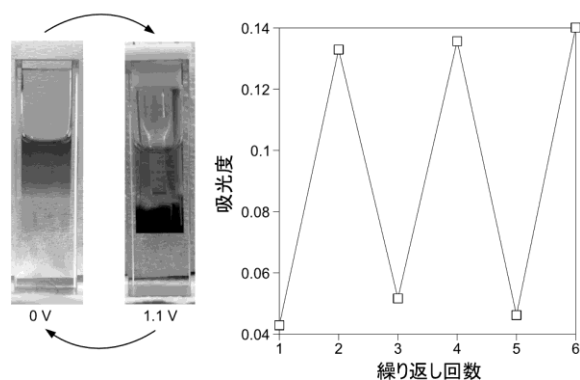


図7 トリフェニルアミン誘導体を導入した化学修飾ナノグラフェンのアセトニトリルとクロロベンゼンの混合溶液の電圧印加前と電圧印加後の写真(右)。支持電解質:テトラブチルアンモニウムイオン。繰り返し耐性の評価(右)。(引用元: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202200291, 図は修正済み)

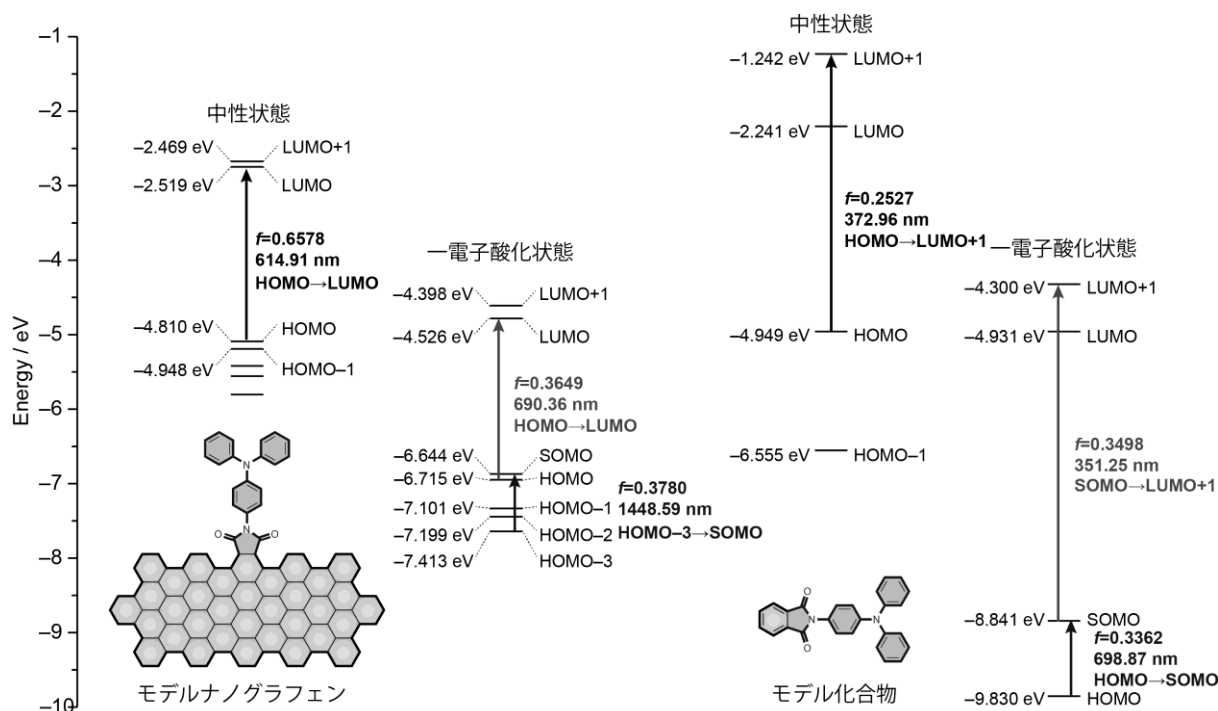


図8 トリフェニルアミン誘導体を導入した化学修飾ナノグラフェンのモデルナノグラフェンとモデル化合物の密度汎関数法による電子遷移の計算結果。モデルナノグラフェンの構造最適化はB3LYP/6-31G(d,p)で行い、振動強度などはTD-B3LYP/6-31G(d,p)で計算を行った。(引用元: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202200291, 図は修正済み)

3.2 EC性能の起源

吸収帯の変化は電圧を印加することで化学修飾ナノグラフェンの電子構造が変化したことによるものである。そこで、電子構造の変化を明らかにするため

に、量子化学計算を行った。直径23 nmのナノグラフェンを計算化学的に扱うことは極めて困難であることから、化学修飾ナノグラフェンのエッジ構造を切り出したモデル構造について Gaussian16⁽¹⁰⁾を用い

て量子化学計算を行った (図8)。

実際の構造に比べてモデル構造は非常に小さいが、有機置換基を導入したことによる電子構造の変化を評価可能である。アームチェア型エッジ上に一つの有機置換基が結合しているモデル構造の中性状態と一電子酸化状態について計算を行った。B3LYP/6-31G(d, p) でモデル構造の最適化を行い、続いてTD-B3LYP/6-31G(d, P) レベルの計算を行うことで吸収スペクトルを計算した。その結果、一電子酸化状態において、電子ドナー性部位であるトリフェニルアミン部位が酸化され、この部位が SOMO として機能することが分かった。ナノグラフェン本体から SOMO へ電子遷移が起こることが予測され、この電子遷移は1447nmの波長の光で起こることが分かった。一方、モデル化合物についても同様な計算を行ったところ、遷移に必要な光の波長は696nmであった。つまり、低エネルギーで遷移できるのはナノグラフェンに特徴的であることが分かった。

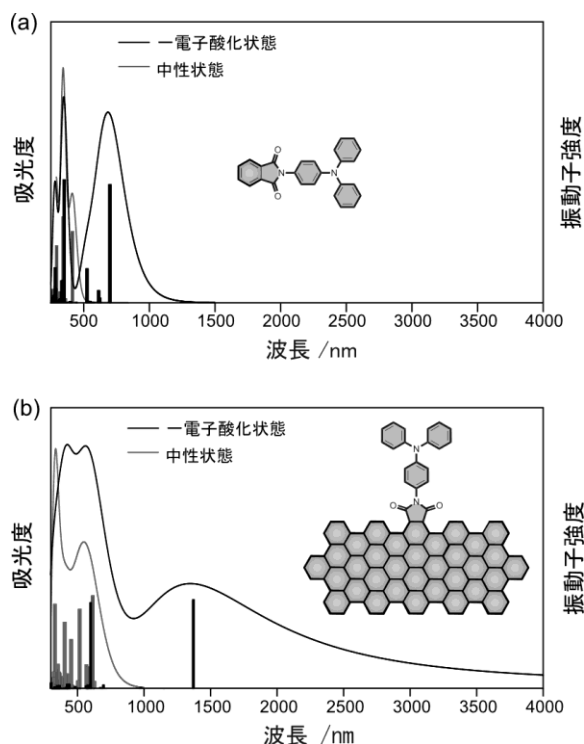


図9 中性状態と一電子酸化状態のモデルナノグラフェンとモデル化合物の吸収スペクトルの変化 (引用元: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61, e202200291, 図は修正済み)

図9aと9bに中性状態と一電子酸化状態のモデル化合物とモデルナノグラフェンの吸収スペクトルの

変化をそれぞれ示す。モデル化合物の場合は一電子酸化状態において吸収スペクトルの変化は可視光領域を中心として起こるのに対し、モデルナノグラフェンの場合は、吸収スペクトルの変化が可視光領域のみならず近赤外領域全般に渡ることが示された。この計算結果は、吸収波長こそ一致しないが、実測の変化と傾向は一致している。この結果より、トリフェニルアミン誘導体を導入した化学修飾ナノグラフェンの近赤外領域での吸収帯の変化は、有機置換基とナノグラフェン間の電子的な相互作用によるものであることが示唆された。

4. 結論

本研究を推進することで、トリフェニルアミンを導入した化学修飾ナノグラフェンが近赤外領域でEC性能を発現することが明らかとなった。密度汎関数法による計算より、この性能はナノグラフェンとトリフェニルアミン間での電子的な相互作用によるものであることが明らかとなった。今回の成果ではトリフェニルアミンが中心であるが、それ以外の有機置換基についてもEC性能を調査している。今回の研究を行うことで、適切な有機置換基で修飾することでナノグラフェンをEC材料として活用可能であることが示された。今後は、有機置換基の改良による性能のさらなる向上について検討する予定である。

謝辞

本研究に対してご支援頂いた財団法人マツダ財団と実験に協力して頂いた大学院生及び関係者の皆様に感謝申し上げます。

発表論文

- [1] I. Matsumoto, R. Sekiya, H. Fukui, R.-D. Sun, T. Haino, Electrochromism of Nanographenes in the Near-Infrared Region, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61, e202200291.
- [2] R. Sekiya, T. Haino, Integration of Nanographenes and Organic Chemistry - Toward Nanographene-based Two-Dimensional Materials, *ChemPhysChem*, 2022, 23, e202200311.
- [3] S. Takahashi, R. Sekiya, T. Haino, Metal Nanoparticles on Lipophilic Nanographenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61, e202205514.

口頭発表

- [4] 松本育也・関谷亮・中壽賀章・福井弘司・孫仁徳・灰野岳晴,
トリフェニルアミンを導入したナノグラフェンの合成と近赤
外調光性能, 第102回日本化学会春季年会.
- [5] R. Sekiya, I. Matsumoto, K. Yamato, K. Suzuki, and T.
Haino, Self-Assembly of Chemically Modified
Nanographenes, 25th IUPAC International Conference on
Physical Organic Chemistry (ICPOC-25), Hiroshima, Japan
- [6] 関谷亮・灰野岳晴, 炭素を基盤とした二次元高分子材料の創生,
第71回高分子討論会

参考文献

- (1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang,
Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov,
Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,
Science, 2004, *306*, 666-669.
- (2) J. Peng, W. Gao, B. K. Gupta, Z. Liu, R. Romero-Aburto,
L. Ge, L. Song, L. B. Alemany, X. Zhan, G. Gao, S. A.
Vithayathil, B. A. Kaiparettu, A. A. Marti, T. Hayashi,
J.-J. Zhu, P. M. Ajayan, Graphene Quantum Dots Derived
from Carbon Fibers, *Nano Lett.*, 2012, *12*, 844-849.
- (3) R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, T. Haino,
White-Light-Emitting Edge-Functionalized Graphene
Quantum Dots, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, *53*,
5619-5623.
- (4) K. Yamato, R. Sekiya, K. Suzuki, T. Haino, Near-Infrared
Emitting Nitrogen-Doped Nanographenes, *Angew. Chem. Int.
Ed.*, 2019, *58*, 9022-9026.
- (5) R. Sekiya, T. Haino, Chemically Functionalized
Two-Dimensional Carbon Materials, *Chem. Asian J.*, 2020,
15, 2316-2328.
- (6) R. Sekiya, T. Haino, Edge Functionalized Nanographenes,
Chem. Eur. J., 2021, *27*, 187-199.
- (7) R. Sekiya, T. Haino, Nanographene - A Scaffold of
Two-Dimensional Material, *Chem. Rec.*, 2022, *22*,
e202100257.
- (8) I. Matsumoto, R. Sekiya, T. Haino, A Protocol for
Separation of Nanographenes, *RSC Adv.*, 2019, *9*,
33843-33846.
- (9) I. Matsumoto, R. Sekiya, T. Haino, Nanographenes from
Distinct Carbon Sources, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 2021,
94, 1394-1399.
- (10) Gaussian16 (Revision C.01), G. W. T. M. J. Frisch, H. B.
Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman,
G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji,
X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G.
Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J.
V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D.
Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J.
Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe,
V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang,
M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa,

M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai,
T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E.
Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E.
N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith,
R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell,
J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M.
Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski,
R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman,
D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.