

# 化学ボロフェンによるフレキシブル素子の開発

研究代表者：東京工業大学 神戸 徹也

## 【基本構想】

本プロジェクトは、ホウ素単原子層からなる材料「化学ボロフェン」の応用展開を開拓することで既存の二次元材料を凌駕する機能およびデバイスの創製を目標としている。

ホウ素は多彩な化学構造を取り得る元素として魅力的である。なかでも単原子層からなる物質（ボロフェン）はグラフェンには無い二次元機能が発現できる新材料として期待されている。本研究ではこのボロフェンに相当する新物質およびその類縁体(化学ボロフェン)の液相での合成法を開発し、二次元構造に基づく特殊な機能を発現できる新材料として提案することを目指す。

この研究において化学ボロフェンは液相で分子から合成する。これにより元素種の変更などによるバリエーション構築し物性のチューニングや機能の付与を行う。化学ボロフェンによる液晶機能について特に着目して研究する。これは二次元の単層ホウ素構造が発現できる物性であり、無機物として初の熱駆動できる液晶としての特性を有する。これを活かした新規デバイスの構築を目指す。

## 1. 研究目的

炭素の単原子層からなる物質はグラフェンとよばれ、極めて高い物理強度やディラック電子系に基づいた特異物性から基礎科学だけでなく応用分野でも注目されてきた。

近年になり構成元素を変えた単原子層物質が Xenes として報告され始めている。これは 13-16 族の元素を用いた合成が可能であり、ケイ素によるシリセン、ゲルマニウムによるゲルマネン、スズによるスタネンなどが有名である。これらは完全な平面構造ではなく屈曲した構造を有している。こうした Xenes の中でホウ素からなる単層物質がボロフェンとよばれている。炭素と異なりホウ素は  $sp^2$  混成軌道において電子が不足しているため、単原子層の構築において 3 中心 2 電子結合などの結合状態が存在し、そのため二次元材料に空孔が存在するなど、グラフェンには無い物理特性が研究されてきた。しかしながら気相蒸着等で合成されるボロフェンは不安定であり、材料としての利用は見込めないとされていた。

我々の研究グループはこれまでボロフェンに相当するホウ素ネットワークを有する単層構造を結晶で合成できることを見出した。これは酸素によりホウ素ネットワークが安定化されており、単層材料とカリウムカチオンとが交互に積層した構造を有しているものである。

本プロジェクトでは化学ボロフェンの合成手法を確立し、バリエーションを増やすとともに、次世代のデバイス構築を可能にする二次元ホウ素材料の新規機能の発現を目指す。特に化学ボロフェンからなる液晶は、無機物のみからなる初の液晶であり、有機物には無い安定性や高耐久性を兼ね備えた新規液晶材料となり得る。

プロジェクト 1 年目となる 2021 年度は、以下の各項目を重点項目として研究した。

### (1) 化学ボロフェンからなる結晶および液晶の合成

### (2) 化学ボロフェン類縁体バリエーションの開発

### (3) 化学ボロフェンと低分子との複合

(1)は本研究の基礎となる化学ボロフェン結晶の合成手法を確立し、化学ボロフェンによる液晶機能の発現を目指したものである。(2)は化学ボロフェン積層結晶のバリエーションを層間の金属を変更することで増やすものである。(3)は本研究で開発した化学ボロフェン液晶に低分子を反応させることで、液晶相の低温化を可能にしたものである。

## 2. 研究成果

以下に挙げるのは、2021 年度の具体的な研究成果である。

### (1) 化学ボロフェン液晶の合成

水素化ホウ素カリウムを原料として有機溶媒中でホウ素-ホウ素結合生成反応と結晶化とを同時に行うことでホウ素ネットワーク構造を有する結晶を合成した。この結晶はホウ素と酸素からなる単層の構造とカリウムカチオンとが交互に単層で積層した構造を有している。このホウ素のネットワーク構造はボロフェンに相当するものであり、シート面内での強い電子的な相互作用が期待できる。実際に電気伝導特性における活性化エネルギーは、面内において殆どゼロに近い値となることを見出しており、高いモビリティ特性の発現が期待できる。

図 1 は合成した化学ボロフェン積層結晶の写真である。この結晶合成法を確立することが、続く液晶化に対して重要である。純度の評価法として赤外分光測定と粉末 X 線回折が利用できることが分かった。それぞれのデータを図 2 に示す。これを基準として結晶合成を行うことが可能となった。

端部位の脱水反応により平面性が阻害され、化学ボロフェンに流動性が生じたと考えられる。

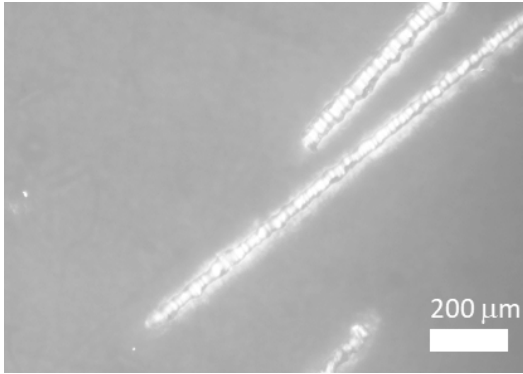


図1：化学ボロフェン積層結晶の写真

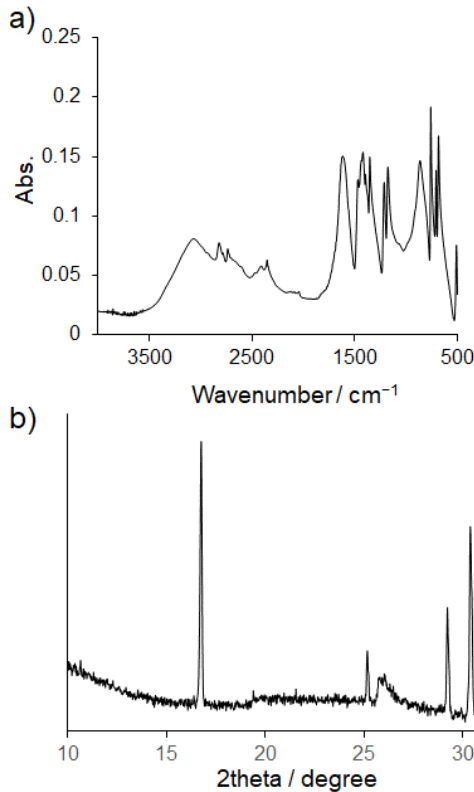


図2：化学ボロフェンの a)赤外分光スペクトルと b) 粉末 X線回折ピーク

この化学ボロフェンを加熱処理することで液晶へと変化した。熱分析測定により100から130℃付近で質量の減少が確認され、質量分析のより水(H<sub>2</sub>O)が脱離していることが明らかとなった。

赤外分光測定によりB-O-Hの伸縮振動のピークが消失していることから、化学ボロフェン末端部位に存在するB-OHから脱水反応が生じていることが示された。さらに、液晶化後の構造解析をX線回折から行った結果、層間の距離がわずかに広がっていることが示された。この変化は末

## (2) 化学ボロフェンのバリエーションの開発

化学ボロフェンのバリエーションの開発を層間に導入されているカチオンを変更することで行った。ホウ素と酸素からなる化学ボロフェンに相当する骨格は酸化ボロフェンとみなすことができるため、その結晶をBorophene-oxide crystal (BoC)と表記する。カリウムカチオンを有する結晶(K-BoC)他に、リチウム(Li-BoC)、ナトリウム(Na-BoC)、ルビジウム(Rb-BoC)、セシウム(Cs-BoC)およびマグネシウム(Mg-BoC)をカチオンとして導入した化学ボロフェン積層結晶を合成した。また、アルカリ金属カチオンがクラウンエーテルに強く内包される特性を活かして、カチオン内包錯体を有する化学ボロフェンも合成した。これらはボロフェン間の相互作用を弱くすることが期待されるため、液晶特性を変化できることが期待される。こうしたバリエーションについて得られた結晶を図3にまとめた。Rb-BoCの熱分析の結果を図4に示したが、K-BoCの場合と同様に脱水反応による質量減少が確認されており、液晶への変化が示唆された。このように、これら類縁体もK-BoCの場合と同様に液晶化することが期待される。

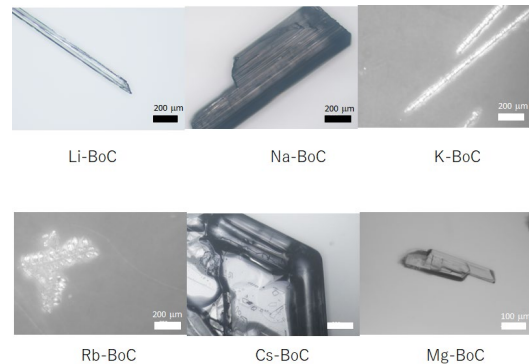


図3：新たに合成した化学ボロフェンのバリエーション

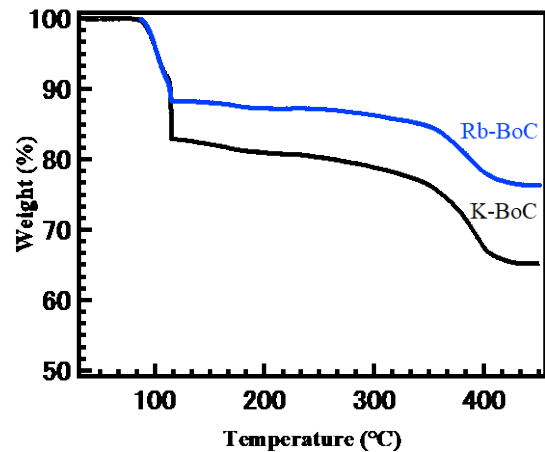


図4：K-BoCおよびRb-BoCの熱分析結果

### (3) 化学ポロフェンと低分子との複合

化学ポロフェンと低分子との複合によるホウ素液晶の流動性の向上を検討した。エタノールを化学ポロフェン結晶と反応させ、その後液晶化させた。その結果、化学ポロフェンの流動性の高い液晶相を室温付近でも保持できることを見出した。エタノールと複合させた液晶の写真を図5に示す。この成果は2022年2月に掲載された *Nature Communications* の中で報告しており、室温駆動できる無機液晶の実現につながるものである。

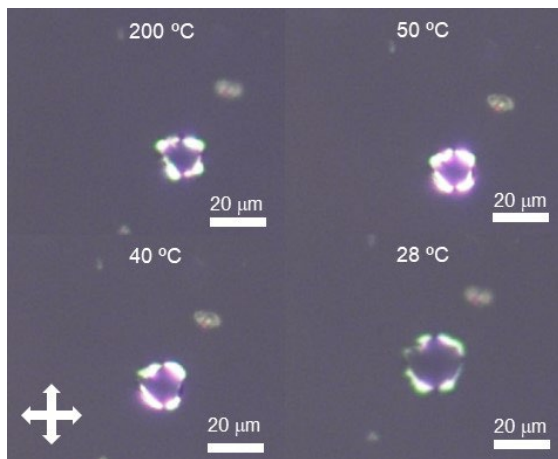


図5:エタノールと反応させた K-BoC からなる化学ポロフェン液晶の温度変化を示す偏光顕微鏡像。室温付近まで液晶相が保持されていることがわかる

## 業 績

### 【原著論文】

1. T. Kambe, S. Imaoka, M. Shimizu, R. Hosono, D. Yan, H. Taya, M. Katakura, H. Nakamura, S. Kubo, A. Shishido, K. Yamamoto  
Liquid crystalline 2D borophene oxide for inorganic optical devices  
Nature Commun. **13**, 1037 (2022). (Editors' Highlights)

### 【口頭発表】

1. M. Katakura, T. Kambe, D. Yan, H. Taya, K. Yamamoto  
Solubility and thin film formation of a chemically synthesized boron sheet  
Pacifichem 2021: A Creative Vision for the Future, 2021 年 12 月, オンライン
2. 神戸徹也, Dongwan Yan, 山元公寿  
ホウ素二次元構造体の合成と特性  
第 48 回有機典型元素化学討論会, 2021 年 12 月, オンライン
3. 片倉 聖大, 神戸 徹也, Yan Dongwan, 山元 公寿  
液相合成したホウ素二次元シートの電気電子物性  
第 11 回 CSJ 化学フェスタ, 2021 年 10 月, オンライン
4. Dongwan Yan, Tetsuya Kambe, Masahiro Katakura, Hinayo Taya, Kimihisa Yamamoto  
Solution phase synthesis of borophene analogs  
第 15 回分子科学討論会, 2021 年 9 月, オンライン
5. 片倉聖大, 神戸徹也, Yan Dongwan, 山元公寿  
ボロフェン類縁体の液相合成と物性  
第 70 回高分子討論会, 2021 年 9 月, オンライン
6. 片倉聖大, 神戸徹也, 閔冬婉, 山元公寿  
ボロフェン類縁体の液相合成と誘電的性質  
第 102 回春季化学年会, 2022 年 3 月, オンライン
7. 閔冬婉, 神戸徹也, 山元公寿  
ボロフェン類縁体の液相合成と誘電的性質  
第 102 回春季化学年会, 2022 年 3 月, オンライン