

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、ホウ素単原子層ネットワーク構造から構成される新材料「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開拓することを目指す。

本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。元素種の変更などによるバリエーションを構築し物性のチューニングや機能の付与を行う。本研究では特に化学ボロフェンによる液晶機能について着目して研究する。化学ボロフェン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。本特性を活かした新規デバイスの構築を目指し、脱炭素材料など環境問題に貢献できる新規無機材料分野を開拓する。

1. 研究目的

研究初年度である令和3年度では、化学ボロフェンの液晶手法の確立と液晶デバイス実証を達成した。またカチオン交換によるバリエーションの構築と、低分子との複合による液晶駆動温度の低温化現象についての予備的な知見を得た。これら成果を踏まえ、令和4年度では前記イオン交換と低分子複合について研究を推し進めることで、化学ボロフェンデバイスを達成するためのバリエーションの構築と、その液晶特性について調査する。

化学ボロフェンのバリエーション構築のために、金属イオンと選択的に反応できるクラウンエーテルおよびクリプタンドを利用する。既に合成されているカリウムを層間に有する化学ボロフェンに対して、クラウンエーテルやクリプタンドなどの環状有機配位子との反応を利用することで、層間距離の拡大や、カチオン交換機能を付与することが可能となる。このように層間のカチオン種を変更することで、電子移動度の向上や液晶相転移温度の低下の実現を目指す。

また、化学ボロフェンと低分子との配合には、ヒドロキシル基を有する分子を軸に検討する。これは、初年度の検討においてヒドロキシル基がホウ素シート骨格に作用することが見出されているためである。低分子との配合により液晶機能の向上、発光や磁性機能付与、溶解性の向上、および物理強度向上を目的とする。

令和4年度の目標として次の1) および2) を行う。

1) 化学ボロフェンのカチオン変更によるバリエーションの増大

A) 合成原料の変更によるカチオン種の変更、およびB) 環状有機配位子を用いた他の金属カチオンの導入、を検討

する。

2) 低分子の配合による機能制御

カリウムを層間に有する化学ボロフェン(K-BoC)にエタノールなどの低分子と反応させることでその複合体を合成し、低分子付与による液晶機能の向上を更に進める。

2. 研究成果

1) 化学ボロフェンのカチオン変更によるバリエーションの増大

A) 合成原料の変更によるカチオン種の変更

昨年度からの検討を引き継ぎ、バリエーションを増やすために化学ボロフェンの原料を KBH_4 から LiBH_4 、 NaBH_4 、 RbBH_4 および CsBH_4 に変更し、 KBH_4 の場合と同様に合成することでLi、Na、Rb およびCs を層間に有するホウ素層状物質の合成を検討した(図1)。Rb とCs については昨年度までの結果を踏まえ、結晶性および収量の向上も検討した。Kに加えてLi、Na、Rb およびCs の塩を用いて合成することで白色の結晶性固体が得られた(Li-BoC, Na-BoC, K-BoC, Rb-BoC, Cs-BoC)。Rb とCs で合成した結晶では KBH_4 から合成した結晶と類似の結晶構造が示されているが、Li とNa 塩を含む結晶は異なる結晶構造であることがX線構造解析より示唆された。

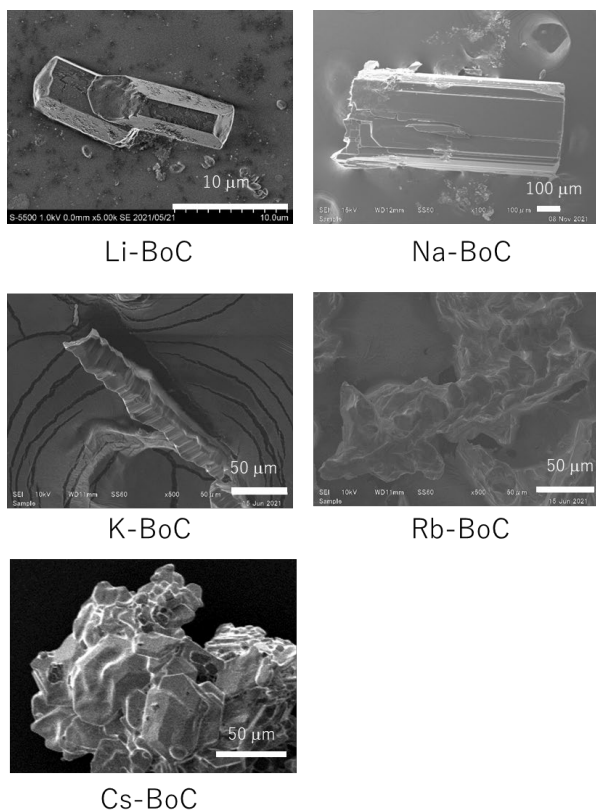


図 1. Li, Na, K, Rb および Cs を層間に有する化学ポロフェン結晶の SEM 像。

B) 環状有機配位子を用いた他の金属カチオンの導入

K-BoC の K^+ を有機分子と反応させることで、カチオン部位を立体的に嵩高い有機分子へと変更できることが期待される。この有機物の複合は、汎用性が高くバリエーションを拡張できる手法となる。本研究では、 K^+ を内包出来る 18-クラウン-6-エーテルおよびクリプタンドを用いた有機配位子の導入を検討した(図 2)。

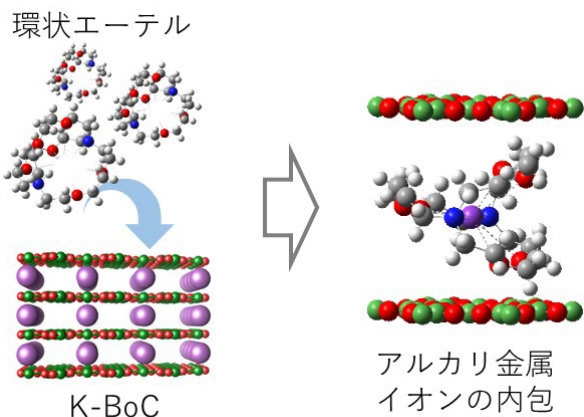


図 2. 環状エーテルの導入. 環状エーテルを用いてカリウムアルカリ金属の内包により、層間に導入することが可能となる。

クリプタンドおよびクラウンエーテル(18C6)との反応を検討した結果、ヘキサン中においてクリプタンドおよびクラウンエーテルが K^+ を内包し、層間の距離が拡張されていることが結晶サイズの変化から確認された(図 3)。また、この環状エーテル類の挿入による面内ホウ素骨格の分解が発生していないことが、赤外分光分析における B-O 振動のピークに変化が無いことから示された (図 4)。

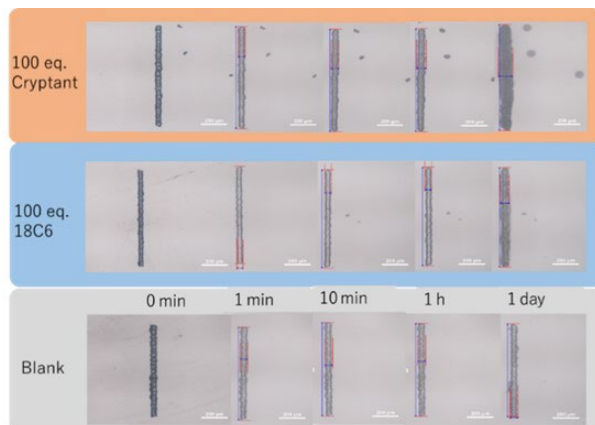


図 3. ヘキサン中で、カリウムを層間に有する化学ポロフェン積層結晶にクリプタンドおよびクラウンエーテルを加えたときの外見の変化。積層方向の伸長が確認され、クリプタンドもしくはクラウンエーテルが層間のカリウムカチオンを補足して入り込むことによる化学ポロフェンシート間の距離の拡張が示唆された。

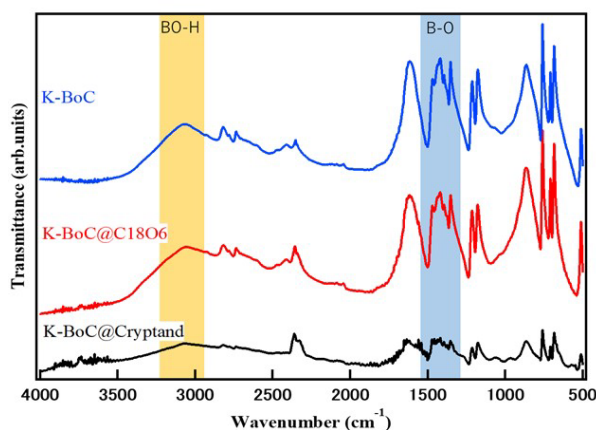


図 4. 環状エーテル反応前後での赤外分光スペクトルの変化。

環状エーテルを層間に含む化学ポロフェン積層結晶に対して $LiPF_6$ 、 $NaPF_6$ および $AgPF_6$ などの無機塩と反応させることで、イオン交換体の合成を検討した。その結果、Li 体については Li が軽元素であることから分析が困難であったが、Na 体および Ag 体については走査電子顕微鏡観測下でのエネルギー分散型 X 線分光法により交換前のカリウムイオンとの比率が $K:Na = 1:0.5$ および $K:Ag = 1:0.26$ であることが分かった (図 5)。本分析により導入で

きる金属のバリエーションを遷移金属まで展開できることを見出した。

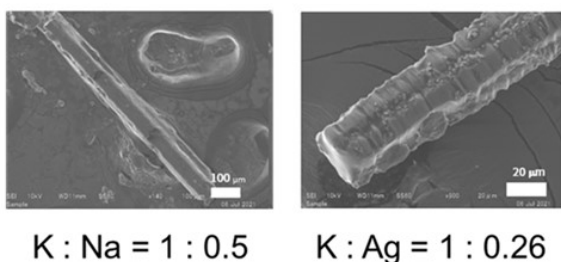


図5. カチオン交換体のSEM像とEDSによるカチオンの存在比率。

2) 低分子の配合による機能制御

K-BoC からなる液晶をくし型電極にのせ、電圧をかけることで化学ポロフェンを用いた液晶デバイスを作成した(図6)。1 V の交流電圧をかけることで化学ポロフェン液晶が動的散乱し、透過光を遮蔽する on/off デバイスになることを実証した(図7)。合成した化学ポロフェン液晶デバイスの可逆性を実証し、応答速度を輝度の変化から見積もった。その結果、応答速度は~25–60 ms であり、電圧印加時の光遮蔽速度の方が、電圧遮断時の透過状態への変化速度より速いことが示された(図7)。合成した化学ポロフェンの特徴は広い温度領域で駆動できることであり、130 °C から 280 °C までの広い温度範囲での液晶デバイス駆動を実証した(図8)。本研究では更なる液晶機能の向上を目指し低分子の配合を検討した。

K-BoC から得られる液晶に EtOH を複合させることで、デバイス駆動できる液晶相が室温領域まで下がることを偏光顕微鏡観察により確認した。化学ポロフェン液晶は液滴の形状において球晶の配向をとることが偏光顕微鏡観察および走査型電子顕微鏡(SEM)により明らかとなった。この球晶配向液滴は通常 130 °C 付近で低温相に相転移するが、EtOH と反応させることで室温状態でも球晶配向が保持できることを見出した。

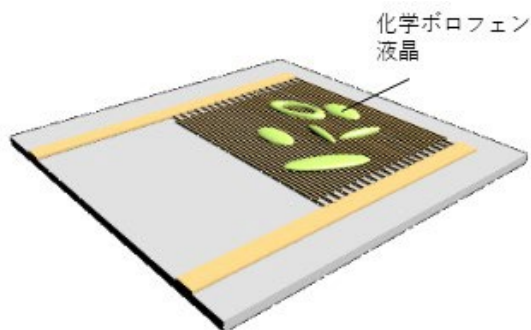


図6. くし型電極を利用した化学ポロフェン液晶デバイスの模式図。2つ電極が交互に並んでおり、交流電圧を印加することで化学ポロフェン液晶が動的散乱挙動を引き起こす。

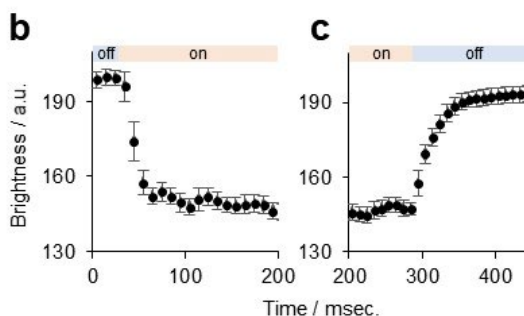
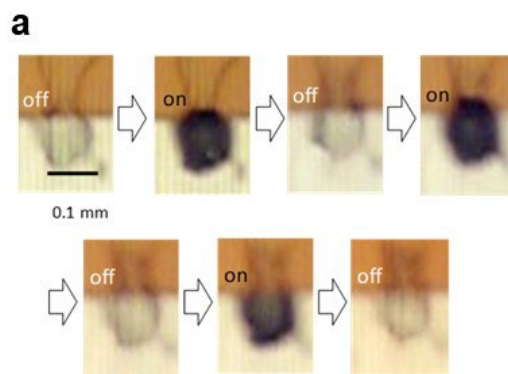


図7. a) 電圧印加による on/off の光学的なスイッチングデバイス。図の下半分の薄い黄色の領域に電極があり、電圧が印加されている。上のオレンジ色の箇所は化学ポロフェンが乗せてあるが、電極が無く駆動していないことが見てとれる。スケールバーは0.1 mmである。b,c) 光学デバイスの応答速度、電圧印加時の変化(b)と電圧遮断時の変化(c)についてそれぞれ示した。

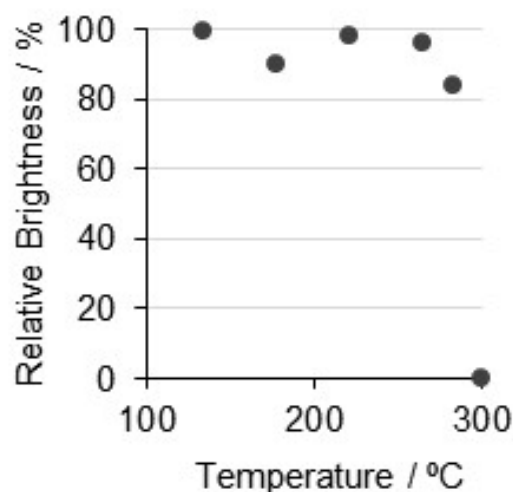


図8. 化学ポロフェン液晶における on/off スwitching が駆動できる温度領域。on/off 時の輝度の相対的な変化を示した。300 °C においては化学ポロフェンが熱により分解し、電場により応答していない。

業績

【総説】

1. T.Kambe, K.Yamamoto, Development of Precisely Controlled Structures Containing Main Group Elements for Preparing Superatoms, *Chem. Lett.* 51, 966-970 (2022).

【口頭発表】

1. 閔冬婉、神戸 徹也、山元 公寿
化学合成した二次元ホウ素構造体の液晶特性
ナノ学会第 20 回大会 オンライン 2022 年 5 月 22 日
2. 飯塚麗奈、神戸徹也、閔冬婉、細野伶奈、山元公寿
ボロフェン類似 2 次元構造体の制御合成
第 71 回高分子討論会 口頭発表 2022 年 9 月 5 日
3. 神戸 徹也、閔冬婉、山元 公寿
ホウ素二次元構造体の合成と無機液晶機能
第 71 回高分子討論会 口頭発表 2022 年 9 月 7 日
4. 閔冬婉、神戸 徹也、山元 公寿
Liquid crystalline 2D borophene oxide synthesized in solution phase
第 16 回分子科学討論会 口頭発表 2022 年 9 月 21 日
5. 閔冬婉、神戸徹也、山元公寿
Liquid crystallinity of borophene - oxide layers hybrid with low molecular materials
第 30 回有機結晶シンポジウム 口頭発表 2022 年 11 月 5 日
6. DongwanYAN, Tetsuya Kambe, KimihisaYamamoto
Liquid crystal properties of two-dimensional borophene analogue synthesized in solution phases
ICPAC KOTA KINABALU 2022 招待講演 2022 年 11 月 24 日