

レーザー光を使い日本発の新しいリン同素体を合成

—オレンジ色のリン：エネルギー・エレクトロニクス応用に期待—

概要

リン(P)は最大で5個の価電子を持つ大きなエネルギーを内蔵する原子であり、半導体のドーパント、電池、生体物質など、半導体、エネルギー、生物の幅広い分野に渡り応用されています。リン元素のみから構成され構造（骨格）の異なる物質はリン同素体と呼ばれ、それぞれ異なる性質を示します。これまで発見されたリン同素体は白リン、赤リン、紫リン、黒リンの4種類のみであり、全て対称な分子構造を持つため、電気を生み出す極性を持っていませんでした。このため極性（分子）構造を持つ新しいリン同素体が望まれていましたが、理論的にその存在が予測されていたものの物質合成に成功していませんでした。

京都大学エネルギー理工学研究所の坂口浩司教授、邱鵬程研究員、王佳盟大学院生、小島崇寛准教授、工学研究科の深見一弘准教授、鹿住健司技術専門職員、人間・環境学研究科の小松直樹教授、リガク（株）の佐藤寛泰研究員の研究チームは、リンイオンから成る原料分子の固体にレーザー光を照射することにより特殊な化学反応を引き起こす新しい製造技術を開発し、このレーザー合成技術を用いて従来困難であった極性構造を持つ新しいリン同素体の開発に成功し、「オレンジリン」と命名しました。リガク（株）の三次元電子線回折装置を用いた分析により、この日本発の新物質はリン五員環（五角形）が一方向に向いて繋がった中空構造（リンのナノ細線）を持つことが明らかになりました。更にオレンジリンに圧力を加えることにより電気抵抗が変化する piezo 抵抗効果を示すことが確認され、従来用いられてきた材料性能を凌駕する高い性能を発現することを明らかにしました。今後、エネルギー、センサー応用が期待されます。

本研究成果は、2024年12月23日に、国際学術誌「*Angewandte Chemie International Edition*」（アングヴァンテ・ケミー）にオンライン掲載されました。

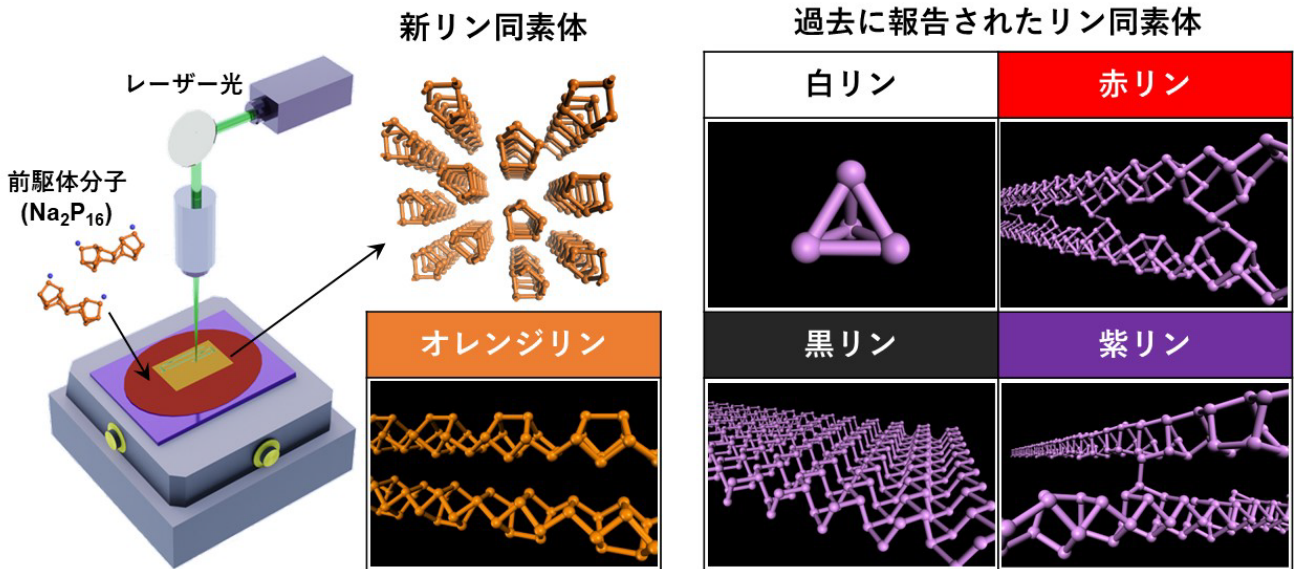


図. 日本発の新しいリン同素体（オレンジリン）

1. 背景

リン(P)は最大で5個の価電子を持つ大きなエネルギーを内蔵する原子であり、N型シリコン半導体のドーパント、電池や触媒の材料、DNAに含有するリン酸など、情報、エネルギー、生物の幅広い分野に渡り応用されている有用な元素です。リン元素のみから構成され構造の異なる物質はリン同素体と呼ばれ、それぞれ異なる性質を示します。これまで発見されたリン同素体は白リン、赤リン、紫リン、黒リンの4種類です。白リン(P4: 正四面体構造)は強力な発火力を持ち軍事用途に、赤リン(P2P8P9P2P7: 5員環からなる2直線構造)は強い発光性を持ち、黒リン(P6: 6員環からなる波状平面構造)は電子や正孔の移動度が高く、エレクトロニクスやフォトンクス応用が期待されています。これまでに発見された全てのリン同素体は対称な分子構造を持つため、電気を生み出す極性を持っていませんでした。このためエネルギー応用可能な極性(分子)構造を持つ新しいリン同素体(P8P2: 5員環が一方向に繋がった直線構造)が望まれていました。しかし理論的にその存在が予測されていたものの、従来用いられてきた気相熱反応法では原料分子(白リンや赤リンの熱分解物)の配向がランダムになってしまい5員環を一方向に向けて繋げる技術を非常に困難にしており、これまで物質合成に成功していませんでした。

2. 研究手法・成果

そこで研究チームは、レーザー光を使った新しい製造技術を開発し、従来合成困難であった極性構造を持つ新しいリン同素体の開発に成功しました。はじめに可溶性リン物質であるリンイオン原料分子(Na₂P₁₆)の非晶質固体に緑色レーザー光(532nm)を二次元的に照射(スキャン)することにより、橙色のフィルム状の生成物を得ました。機構について調べたところ、(1)光熱により原料分子が非晶質固体中で移動して配列しイオン結晶を形成、(2)更に光エネルギーにより特殊な化学反応が引き起こされイオン結晶中の隣接する原料分子同士が方向性を持って連結し(トポケミカル重合)、(3)極微量の酸素と反応して過剰なリン原子が取り除かれ(転移反応)生成物が得られることが判明しました。従来のX線構造解析では不可能な100ナノメートル程度のサイズを持つ微細結晶の構造解析を可能とするリガク(株)の三次元電子線回折装置を用いた分析により、この生成物はリン五員環(五角形)が一方向に向いて繋がった中空構造を持つことが明らかになり、これまで合成できなかった極性分子構造を持つ新しいリン同素体(P8P2構造: リンのナノ細線)であることが実証されました。この新物質は橙色を帯びていることから、我々は「オレンジリン」と命名しました。オレンジリンは、圧力を加えることにより劇的に電気抵抗が変化するピエゾ抵抗効果を示すことが確認され、従来用いられてきた材料性能を凌駕する高い性能を発現することが明らかになりました。今後、エネルギー、センサー等の応用が期待されます。

3. 波及効果、今後の予定

今回開発したオレンジリンは従来に無い新しい同素体と認知され、白リン、赤リン、紫リン、黒リンに次ぐリン同素体クラブの仲間入りをしました。新物質の発見という点で学術的に大きな貢献が認められます。

また、オレンジリンは圧力を加えることにより劇的に電気抵抗が変化するピエゾ抵抗効果を示すことが確認され、従来用いられてきた材料性能を凌駕する高い性能を持ちます。今後センサー応用が期待されます。

今回開発したレーザー光を用いる物質製造法は、気相系熱反応を用いる従来合成法では問題点となる原料分子の無秩序性を克服し、光のエネルギーを用い原料分子の非晶質固体から結晶への相変化、結晶系での特殊な化学反応を用いるアプローチ(原料分子を一方向に向けた非対称連結)を可能にしたことで、今後他材料での極性構造形成のプラットフォームと成り得ます。オレンジリンは極性分子構造を持つことから、圧力を印加す

ることによる発電機能が期待され、エネルギー変換材料としての利用が期待されます。今後様々な用途に向けた新しい応用を探索する予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本成果は以下のプロジェクトによる支援を受けて行われました。

科学研究費助成事業 基盤研究(B)「電子的非対称型グラフェンナノリボンの表面合成技術の開発と応用」(研究代表者：坂口 浩司、課題番号：22H01891)

科学研究費助成事業 基盤研究(C)「巨大強誘電性を志向した非対称エッジ型 GNR の低温表面合成」(研究代表者：小島 崇寛、課題番号：23K04521)

<用語解説>

リン同素体：リン元素のみから構成される物質がリン同素体です。これまで白リン、赤リン、紫リン、黒リンの4種類のリン同素体が報告されており、化学組成は同じですが異なる構造と性質を示します。白リン (P4: 正四面体構造) は強力な発火力を持ち軍用途に、赤リン (P2P8P9P2P7: 5員環からなる2直線構造) は強い発光性を持ち、黒リン (P6: 6員環からなる波状平面構造) は電子や正孔の移動度が高く、エレクトロニクスやフォトニクス応用が期待されています。これまでに発見された全てのリン同素体は対称な分子構造を持つため、電気を生み出す極性を持っていませんでした。これに対し、我々がレーザー合成技術により開発した日本発の新しいリン同素体：オレンジリンはリン五員環(五角形)が一方向に向いて繋がった中空のナノ細線構造 (P8P2) を持ち、リン同素体としては初めての極性化学構造を有します。

レーザー合成技術：原料物質の固体にレーザー光を照射することにより相変化、化学反応を引き起こし、新物質を製造する合成技術。従来から多用されている熱をエネルギー源とする気相熱反応では、化学反応を駆動するために高温が必要であり、目的物ではない副生成物の生成や原料分子の分解が起こってしまう欠点があります。これに対し、レーザー合成技術は光をエネルギー源とするため、低温で特殊な化学反応を進行できる利点があります。このため本研究では、原料分子を一方向に向けた結晶中での特殊な化学反応(トポケミカル重合、転移反応)を可能とし、これまで不可能であったオレンジリンの合成に成功しました。

トポケミカル重合：分子が整列した結晶中で隣接分子同士が分子間で連結して高分子を得る特殊な重合反応。

転移反応：一つの分子の中で、構成する原子を移動させて化学構造(形)を変化させる化学反応。

三次元電子線回折装置：一般的に物質の化学構造を原子レベルで決定するには、その単結晶(ミリメートルから百マイクロメートル程度のサイズ)に入射角度を変えてX線を照射し、千枚以上の回折像を解析することにより行われます(X線構造解析)。オレンジリンの結晶は100ナノメートル程度のサイズを持つ微細結晶であり、X線構造解析では構造解析が不可能です。そこで、X線よりも波長の短い電子線を用いる構造解析手法が必要です(三次元電子線解析)。リガク(株)は世界で唯一、三次元電子線回折装置の商品化に成功した企業です。本研究ではリガク(株)の三次元電子線解析装置(XtaLAB Synergy-ED)を用いることにより、オレンジリンの原子レベルでの構造解析に成功しました。

<研究者のコメント>

オレンジリンは従来に無い新しいリン同素体であり、エネルギーやエレクトロニクス分野への応用が期待される日本発の新物質です。今後、この新物質の新しい可能性を拓いていきたいと思います。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Photo-assisted Bottom-up Synthesis of Orange Phosphorus (オレンジリンの光支援組み立て合成)

著者：Pengcheng Qiu, Jiameng Wang, Takahiro Kojima, Kenji Kazumi, Hiroyasu Sato, Naoki Komatsu, Kazuhiro Fukami, Hiroshi Sakaguchi* (*は責任著者)

掲載誌：Angewandte Chemie International Edition, DOI：10.1002/anie.202421571