

氏名	坂本 良太
所属機関	東京大学大学院理学系研究科化学専攻
研究題目	エレクトロニクス・スピントロニクスへ応用可能な「ボトムアップ型」金属錯体ナノシート

1. 研究の目的

究極的な厚さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が新規ナノ材料として注目されている（平成 26 年度文科省戦略目標）。その主流は結晶性層状化合物を由来とする「トップダウン型」である（例：グラフェン）。他の低次元系（例：ゼロ次元量子ドット、一次元ナノワイヤ）に比べ、ナノシートは既存のシリコンエレクトロニクス技術との高い親和性を示す。一方、三次元バルク材料に対しては、外場・外部刺激に対するより鋭敏な応答性とデバイスの軽薄短小化に利点を見出すことができる。ナノシートには量子効果に基づく特殊な物性発現も期待される。例えばグラフェンは高キャリア移動度、単原子層としては高い不透明度、スピン輸送能などを示す。上記の優位性・特性を背景に、「トップダウン型」ナノシートを活性物質とするエレクトロニクス・スピントロニクス・フォトンクスがブレイクスルーをもたらすべく精力的に研究されている。「トップダウン型」ナノシートとは対照的に、有機分子・金属イオンから二次元構造を直接紡ぎ上げる「ボトムアップ型」ナノシートという物質群が存在する。「ボトムアップ型」ナノシートの構想自体は 80 年前に遡るが、その実現はここ 7 年間のものであり、萌芽的な研究分野である。その最大の特徴は構成要素（有機配位子・金属イオン）の自由な組み合わせによる組成・構造の多様性である。潜在的には機能性の自在制御も可能であるが、現状では応用展開はおろか、半導体性・導電性など、有用な物性が実証された「ボトムアップ型」ナノシートは存在しない。このような背景のもと、本研究課題では魅力的な特性・物性を有し、ナノ材料として機能しうる「ボトムアップ型」金属錯体ナノシートの創製に挑戦した。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

2.1 ジチオレンナノシート

図 1 に示すジチオレンナノシートは π 共役系を特徴とする。この特殊な電子構造を反映し、厚さ 1 μm の積層層は配位高分子としては非常に高い導電性 (160 S cm^{-1}) を示す。加えて、単層ナノシートが有機系としては史上初の二次元トポロジカル絶縁体として機能するとの理論予測が報告された。この実験的実証を目指し、これまでに中心金属 $M = \text{Ni}$ の単原子層サンプルの作成と化学酸化・還元によるフェルミレベル制御を報告した。加えて M の変更を行った。具体的には Ni と同族であり、より重い元素である Pd を導入した。^[1] これは重原子効果がトポロジカル絶縁性を増強するとの理論予測に基づく合理的な設計である。このサンプルについてはペレット化したサンプルについて $2.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という導電性を得た。

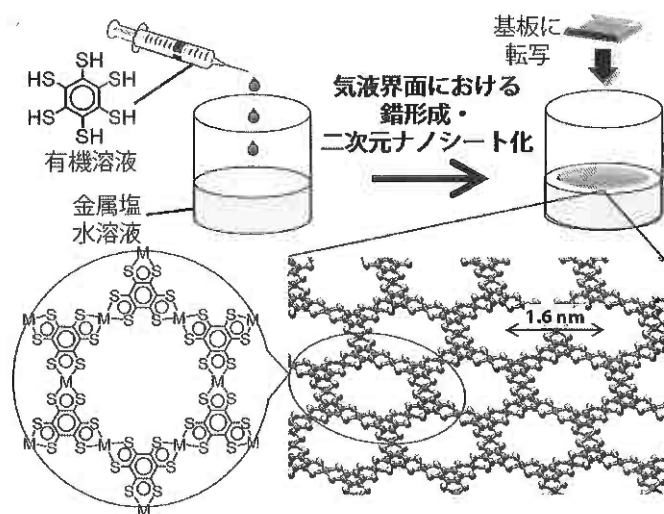


図 1 ジチオレン金属錯体ナノシートの構造。M = Ni^{2+} , Pd^{2+} など。

2.2 ジピリンナノシート

金属錯体ナノシートの別展開として、申請者は光機能性ジピリンナノシートを創製した（図 2a）。本ナノシートは液液または気液界面合法により効果的に作成される（図 2b,c）。本ナノシートを SnO_2 基板に貼り付けた修飾電極が光電変換系のフォトアノードとして機能することを見出した。^[2,3] 既存の技術によるジピリン亜鉛錯体で修飾された電極（単核錯体の物理吸着膜およびカルボン酸を吸着サイトとする自己組織化単分子膜）に比べ効率が

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

10-30 倍向上した. ナノシートの特徴的なポーラス構造が, ジピリン色素同士の会合による失活防止と, 電解質および犠牲試薬 (またはレドックスシヤトル) のスムーズな移動をもたらすためと考察した. 太陽電池への展開が期待される成果である.

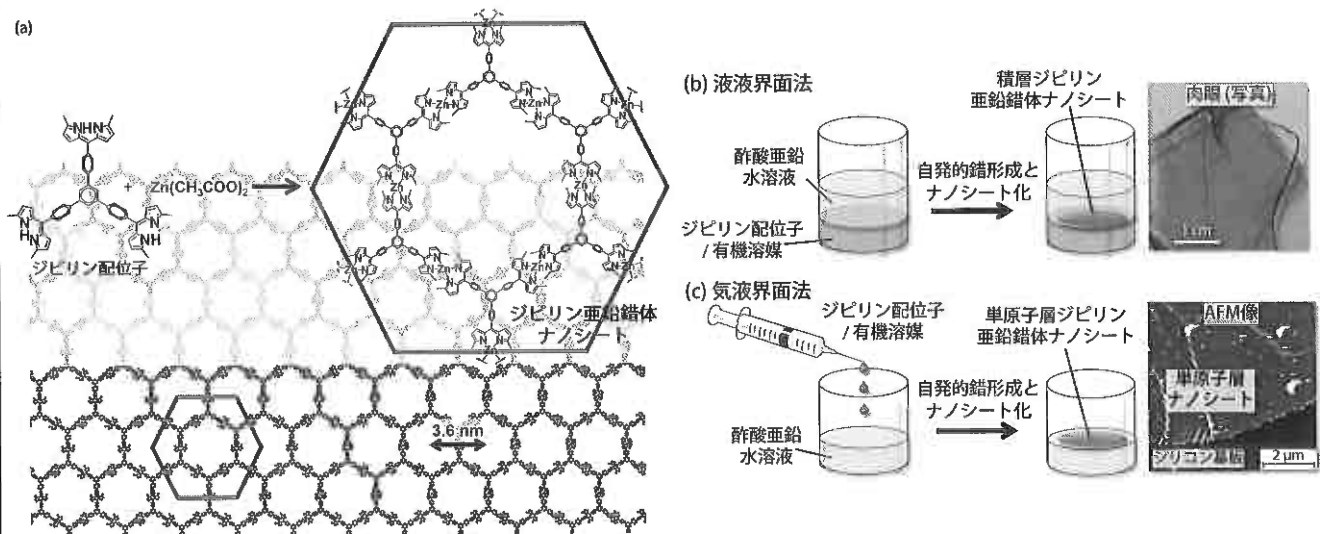


図 2 (a) ジピリン金属錯体ナノシートの組成と構造. (b) 液液界面合成法とナノシート積層体の写真. (c) 気液界面合成法と単原子層ナノシートの AFM 像.

2.3 テルピリジンナノシート

本ナノシートに関して液液界面合成法が有効であることを見出した (図 3a-c).^[4] 水相に金属イオン (Fe²⁺ 又は Co²⁺) を, 有機相に三叉テルピリジン配位子を溶解させ, 両者を積層することで厚さ 10-300 nm (反応時間により制御可) のナノシート積層体が形成される (図 3d). このナノシート積層体が固体化デュアルエレクトロクロミックデバイスの活物質として利用可能であることを実証した (図 3e-g). デバイス構造は ITO/Co ナノシート/電解質ポリマー/Fe ナノシート/ITO である. ITO の両極に可変電圧を印加することで, Fe ナノ

シートで刻まれた U の文字は青紫色 (Fe²⁺) と薄い黄色 (Fe³⁺) との間を, Co ナノシートで描かれた T の文字はオレンジ色 (Co²⁺) と紺色 (Co⁺) との間をそれぞれ可逆にスイッチすることができる. ナノシートの低次元空間 (格子サイズ: 4.1 nm) を介したスムーズな電解質イオン移動が高速の色応答 (10⁻¹ s オーダー) を実現している.

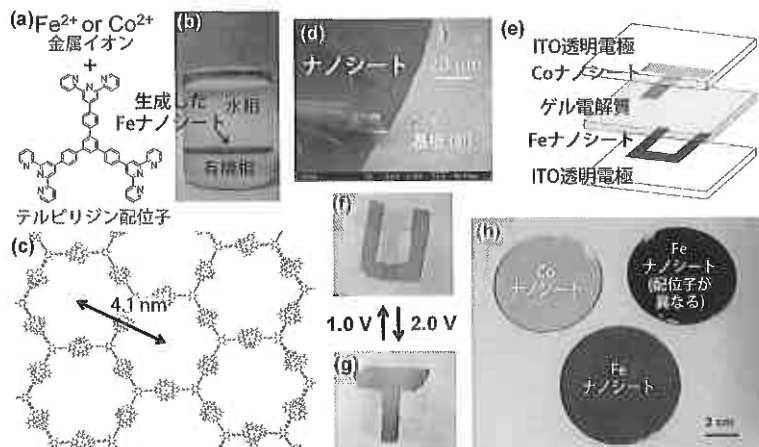


図 3 (a-c) ナノシートの組成, 液液界面合成 (Fe²⁺), および構造. (d) Fe ナノシートの SEM 像. (e) 固体化デュアルエレクトロクロミックデバイスの構造. (f, g) 電圧印加時の色変化. (h) 大面積ナノシート.

3. 研究の結論、今後の課題

有機-無機ハイブリッド分子「金属錯体」をモチーフとする「ボトムアップ型」ナノシートの効率良い合成法「液液界面合成法」「気液界面合成法」を開発し、得られた3種の金属錯体ナノシートが有用な機能性を示すことを初めて実証した。次なる研究フェーズはエレクトロニクス・エネルギーデバイスへの実応用となる。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

新規材料としての「ナノシート」開発が文科省の平成 26 年度戦略目標に設定されるなど、ナノシートの重要性・注目度は近年飛躍的に増大している。グラフェンに代表される「トップダウン型」ナノシートは次世代のエレクトロニクスを担う電子材料として世界各国の電機メーカーも研究に参入しており、基礎研究レベルを超えた熾烈な開発競争が繰り広げられている。魅力的な物性を有し、ナノ材料として機能する「ボトムアップ型」ナノシートを提案できれば学术界のみならず産業界から注目を集めることは想像に難くない。学術論文のみならず、既に「ボトムアップ型」金属錯体ナノシートに関して企業の協力を仰ぎ 2 件の特許取得を行った。

4. 2. 学術的価値

「ボトムアップ型」ナノシートの好例として、金属イオンとカルボン酸系配位子の配位結合形成による Surface Metal-Organic Framework (*JACS* 2011, 5640), ボロン酸とカテコールなどの脱水縮合による Surface Covalent-Organic Framework (*JACS* 2013, 17853), 結晶中におけるアントラセン-アセチレン間の[4+4]-付加環化反応を利用したナノシート化 (*Nat. Chem.* 2014, 779) などが挙げられる。これらはいずれもナノシート構造の構築に留まっており、応用展開はおろか半導体性など有益な物性を実証した例すら存在しなかった。申請者は魅力的な特性・物性を有し、ナノ材料として機能する「ボトムアップ型」金属錯体ナノシートの創製に初めて成功しており、この分野を主導する研究者の一人であるという自負を持つ。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

- [1] Pal, T.; Foo, M. L.; Kusamoto, T.; Kambe, T.; Matsuoka, R.; Sakamoto, R.; Nishihara, H. "Interfacial Synthesis of Electrically Palladium Bis(dithiolene) Complex Nanosheet" *ChemPlusChem*, 80, 1255-1258 (2015).
- [2] Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Liu, Q.; Yagi, T.; Nagayama, T.; Kusaka, S.; Tsuchiya, M.; Kitagawa, Y.; Wong, W.-Y.; Nishihara, H. "A photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato)zinc(II) complex nanosheet" *Nat. Commun.* 6, 6713 (2015).
- [3] Sakamoto, R.; Iwashima, T.; Tsuchiya, M.; Toyoda, R.; Matsuoka, R.; Kögel, J. F.; Kusaka, S.; Hoshiko, K.; Yagi, T.; Nagayama, T.; Nishihara, H. "New aspects in bis and tris(dipyrrinato)metal complexes: bright luminescence, self-assembled nanoarchitectures, and materials applications" *J. Mater. Chem.* 3, 15357-15371 (2015).
- [4] Takada, K.; Sakamoto, R.; Yi, S.-T.; Katagiri, S.; Kambe, T.; Nishihara, H. "Electrochromic Bis(terpyridine)Iron(II) Complex Nanosheets" *J. Am. Chem. Soc.* 137, 4681-4689 (2015).
- [5] 坂本 良太「金属錯体を基盤とする機能性低次元系のボトムアップ創製」日本化学会 第 96 春季年会 進歩賞受賞講演(京都、2016 年 3 月)。
- [6] Ryofa Sakamoto "A photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato)zinc(II) complex nanosheet" 4th International Symposium on Energy Challenges and Mechanics (ECM4) - working on small scales, (Aberdeen (UK), invited, August 2015).