

研究報告書

「液液界面・気液界面を利用した機能性低次元空間物質「ナノシート」の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年10月 ~ 2019年3月

研究者: 坂本 良太

1. 研究のねらい

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。その主流は結晶性層状化合物を由来とする無機ナノシートである（例: グラフェン・遷移金属ジカルコゲニド）。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。これら優位性・特性を背景に、無機ナノシートを活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」的な無機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」分子性ナノシートという物質群が存在する。分子性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10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の自由な組み合わせによる組成・構造の多様性である。また、分子性の構成要素を用いることで、必然的にカゴメ格子・基盤格子などを有する低次元空間物質が生成する。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どうか、半導体性・導電性など、有用な物性が実証された分子性ナノシートは存在しない。

筆者は様々な分子低次元系のボトムアップ構築を経て、「気液界面」「液液界面」が金属錯体をベースとする分子性ナノシート合成に有効な反応空間であることを見出した。これを利用し、魅力的な特性・物性を有し、ナノ材料として機能する金属錯体分子性ナノシートの創製に初めて成功するなど、この萌芽的研究分野を主導する研究者の一人であるという自負を持つ。本「さきがけ」研究課題では、これらの成果を更に発展させ、具体的には分子性ナノシートの機能創出に加え、(1) 分子性ナノシートの豊富なバリエーションの実証と機能へのフィードバック; (2) 不可逆な炭素-炭素共有結合生成を伴う π 共役分子性ナノシートの創製に挑戦した。

2. 研究成果

(1) 概要

分子性ナノシートの豊富なバリエーションの実証と機能へのフィードバックとして、ジピリン亜鉛錯体ナノシートとテルピリジン金属錯体ナノシートを取り扱った。前者については2015年に筆者が報告した光電変換機能の増強のデモンストレーションを目的に、具体的には、自身優れた色素であるポルフィリンを組み込んだ基盤格子ナノシートの構築を行った。光電変換能を評価したところ、変換量子収率、光応答範囲がそれぞれ0.86%から2.02%、450-550 nm から400-650 nm にそれぞれ既報から改善された。後者に関して、 Fe^{2+} 又は Co^{2+} を有するテルピリジン金属錯体ナノシート積層体が、固体化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2015年に実証したが、本研究ではレドックス特性に代わり光特性の獲得を

目指し Zn^{2+} 類縁体を創製した。紫外光照射により青色発光を示す無色透明の大面积ナノシート積層体を構築し、ナノシート骨格のカチオン性を利用し、アニオン交換による発光性色素分子の導入を行った。この複合体に紫外光を照射すると色素分子からの赤色発光がナノシートからの青色発光を凌駕し、ナノシートから色素分子へほぼ定量的に光エネルギーが伝達されることが確かめられた。人工光合成や太陽光発電などに応用可能な、光エネルギーを効率よく捕集・伝達するナノシートとしての利用が見込まれる。不可逆な炭素-炭素共有結合生成を伴う π 共役分子性ナノシートの創製として、ヘキサエチニルベンゼン (HEB) をモノマーとし、その酸化的多量化によって合成可能な分子性ナノシートであるとともに、炭素のみで構成される二次元物質グラフェンの同素体・類縁体・無機物でもある GDY に着目した。筆者は構造的に二次元に制限され、化学環境としても特殊な反応空間「気液界面」を利用することで GDY ナノシートの精密合成を達成した。得られた単結晶 GDY ナノシートは、厚さ (2.97 ± 0.03 nm、7-9 層に相当)、および横サイズ (1.51 ± 0.30 μ m) ともに分布が小さく、この 1 枚の GDY ナノシート構築に 2,000,000 個の HEB モノマーを精密に配置・反応させる必要があり、これは有機化学的・高分子化学的には驚異的である。GDY の積層構造は長らく謎であったが各層が互いにずれて重なった ABC 積層構造であることも筆者が初めて突き止めた。境界領域への進出として、この GDY の ABC 積層構造が、近年の物理学でホットなトピックであるトポロジカル相の一つ、線ノード半金属性をもたらすことを理論物理の研究者と共同で明らかとした。モノマーである HEB をカスタマイズし多彩な GDY 誘導体の合成にも取り組んだ。その一つにピラジンをコアとする類縁体 PR-GDY が含まれる。特筆すべきは水素発生反応 (HER) 触媒活性であり、酸および塩基性水溶液中 PR-GDY の HER 活性が既存の炭素材料 (高配向性熱分解グラファイト) および GDY に比べ大きいことを見出した。

(2) 詳細

研究テーマ A 分子性ナノシートの豊富なバリエーションの実証と機能へのフィードバック

A-1 ジピリン亜鉛錯体ナノシート

図 1 に 2015 年に筆者が報告した、ジピリン亜鉛錯体ナノシートを示した (*Nat. Commun.* 2015 6 6713)。本ナノシートは光電変換特性を有し (光応答波長 400-550 nm; 極大量子収率 0.86%)、本研究ではナノシートの構造見直しによる、光電変換機能の増強のデモンストレーションを目的に設定した。具体的には、自身優れた色素であるポルフィリンを組み込んだ基盤格子ナノシート N2 の構築をジピリン-ポルフィリン複合配位子 L2 の設計・合成から行った (図 2a)。ポルフィリン部位とジピリン部位の光吸収能が相乗することによる光電変換機能の増強を期待してのものである。

N2 は液液界面合成法により創出される (図 2a)。配位子 L2 とピリジン (L2 の溶解性を高めるための添加剤) をジクロロメタンに溶解した溶液を下層として、酢酸亜鉛水溶液を上層として、液液界面を作成する。大気下・室温にて L2 と亜鉛イオンとの錯形成反応が液液界面で進行し、N2 の積層体が成長する。酢酸亜鉛と L2 の濃度がそれぞれ 25 mM、0.1 mM の場合、図 3a のような大面积ドメインが得られる。得られた N2 は XPS、吸収スペクトルなど多方面からの分析を行い、そのうち SEM、TEM、AFM 像を図 3b-d に掲載した。いずれもシート状のモルフォロジーが確認され、特に TEM 像では折れて丸まった構造が観察された。これもナノシートがシ

一ト状であることの証拠の一つである。一方、数原子層の N2 は、液液界面合成にて配位子 L2 の濃度を小さくすることで実現される。図 3e-f には L2 濃度を 0.00004 mM とした場合の N2 の AFM 像を示した。厚みはそれぞれ 2.4、3.6、4.8 nm となり、倍数の関係から単層 N2 の厚みは 1.2 nm で、上記サンプルはそれぞれ 2、3、4 層に対応していると帰属される。

N2 の光電変換能を評価した。440 nm の可視光を間欠的に照射したところ、光照射時のみ電流が観測され、光電変換現象が確認された。その変換量子収率は 2.02% であり (図 2b)、図 1 に示した既報のジピリン亜鉛錯体ナノシート (0.86%) から二倍強の増大を達成した。さらには、N2 の光応答範囲は 400–650 nm に及び (図 2c)、既報のそれ (450–550 nm) から大きく拡張され、可視全領域をカバーできることがわかった。

A-2 テルピリジン亜鉛錯体ナノシート

中心金属として Fe^{2+} 又は Co^{2+} を有するテルピリジン金属錯体ナノシート積層体が、固体化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 2015 年に実証した (J. Am. Chem. Soc. 2015 139 5359)。これは電子ペーパーへの応用が期待される。本研究では中心金属を Zn^{2+} に変更することで、レドックス特性に代わり光特性の獲得を目指した。液液界面合成法 (cf. 図 4a) を用いることで、紫外光照射により青色発光を示す無色透明の大面积ナノシート積層体が構築できる (図 4b-d)。ビス (テルピリジン) 亜鉛錯体の化学構造を反映し、ナノシート骨格自体はカチオン性であり、カウンターアニオン (BF_4^-) を有する。これを利用し、アニオン性の発光性色素分子の導入を行った (図 4e,f)。色素分子のエタノール溶液にナノシートを浸漬するだけで導入が完了する。図 4e の通り、ナノシートは色素分子により赤く染色され、またここに紫外光を照射すると色素分子からの赤色発光がナノシートからの青色発光を凌駕する (図 6f)。分光測定によりナノシートから色素分子へほぼ定量的に光エネルギーが伝達されることが確かめられた。人工光合成や太陽光発電などに応用可能な、光エネルギーを効率よく捕集・伝達するナノシートとしての利用が見込まれる。

研究テーマ B 不可逆な炭素-炭素共有結合生成を伴う π 共役分子性ナノシートの創製

上記の通り、筆者はこれまでに金属錯体をベースとした分子性ナノシートの研究を展開した。金属錯体の配位結合は可逆的であり、低次元ナノ構造体構築には合理的である。その一方で π 共役・化学的安定性など、特性や応用面で課題を残す。 π 共役炭素-炭素共有結合ナノシートの合成は物性面で魅力的であるとともに、結合生成の不可逆性により挑戦的な研究対象でもある。GDY (図 5) は炭素のみで構成される二次元物質グラフェンの同素体・類縁体・無機物であるが、 sp^2 のみならず sp 炭素を含む点に相違がある。また、GDY はヘキサエチルベンゼン (HEB) をモノマーとし、その酸化的多量化によって合成可能な分子性ナノシートでもある。2010 年に中国の Li らにより、1 μm 厚の GDY 積層体の合成が報告された。

筆者は構造的に二次元に制限され、化学環境としても特殊な反応空間「界面」を利用することで GDY ナノシートの精密合成を達成できると予想した。図 6 にその結果を示す。酢酸銅 (アルキン二量触媒) とピリジン (プロトン捕捉塩基) を添加した水層表面に、HEB のジクロロメタン溶液を極微量散布する気液界面法 (図 6a) を用いると単結晶 GDY ナノシートが得られる (図 6a,b)。正六角形ドメインは GDY の六回対称格子を反映し、厚さ ($2.97 \pm 0.03 \text{ nm}$ 、7-9 層に相当)、および横サイズ ($1.51 \pm 0.30 \mu\text{m}$) ともに分布が小さい。ドメインサイズを考

慮すると、1枚のGDYナノシート構築に2,000,000個のHEBモノマーを精密に配置・反応させる必要があり、これは有機化学的・高分子化学的には驚異的であり、物質移動と分子配向が制限された気液界面がGDYの精密合成を可能とする。GDYの積層構造は長らく謎であったが、良質な単結晶GDYナノシートとX線および電子線回折実験により、各層が互いにずれて重なったABC積層構造であることを筆者が初めて突き止めた(図6c-e)。

GDYについてもバリエーションの拡張として、モノマーであるHEBをカスタマイズし多彩なGDY誘導体の合成にも取り組んだ。その一つとして、トリフェニレンをコアとするGDY類縁体の多層ドメインの合成を報告した(図7)。また、ピラジンをコアとする類縁体PR-GDYの液液界面合成にも成功した(図8a,b)。各種顕微鏡・分光にて同定を行い(図8c-f)、特筆すべきは水素発生反応(HER)触媒活性である(図8g,h)。酸および塩基性水溶液中、いずれも既存の炭素材料HOPG、およびGDYに比べ、PR-GDYの活性が大きいことを見出した。ヘテロ元素である窒素のドーピングによる効果であると言える。

境界領域への進出にも挑戦した。GDYのバンド計算に関して、理論物理の研究者(阪大・越野幹人教授)との共著を発表した。その内容は申請者が初めて実験的に明らかにしたGDYのABC積層構造(図6e)が、近年の物理学でホットなトピックであるトポロジカル相の一つ、線ノード半金属性をもたらすというものである。

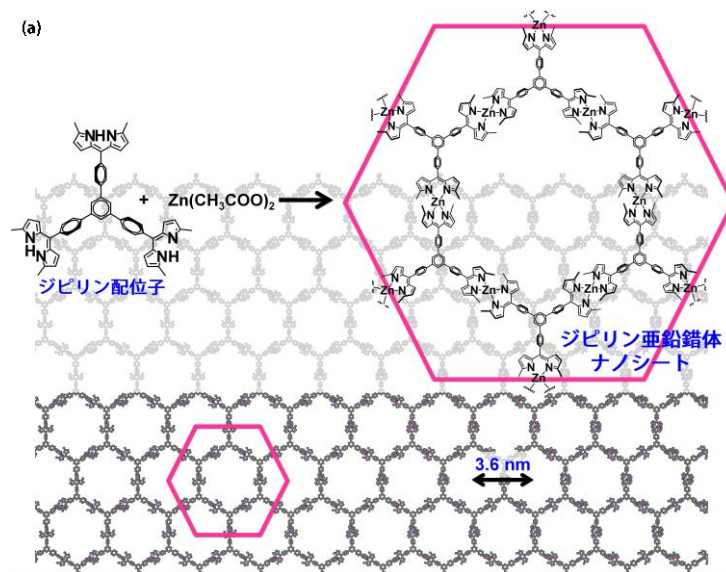


図1 ジピリン金属錯体ナノシートの組成と構造。

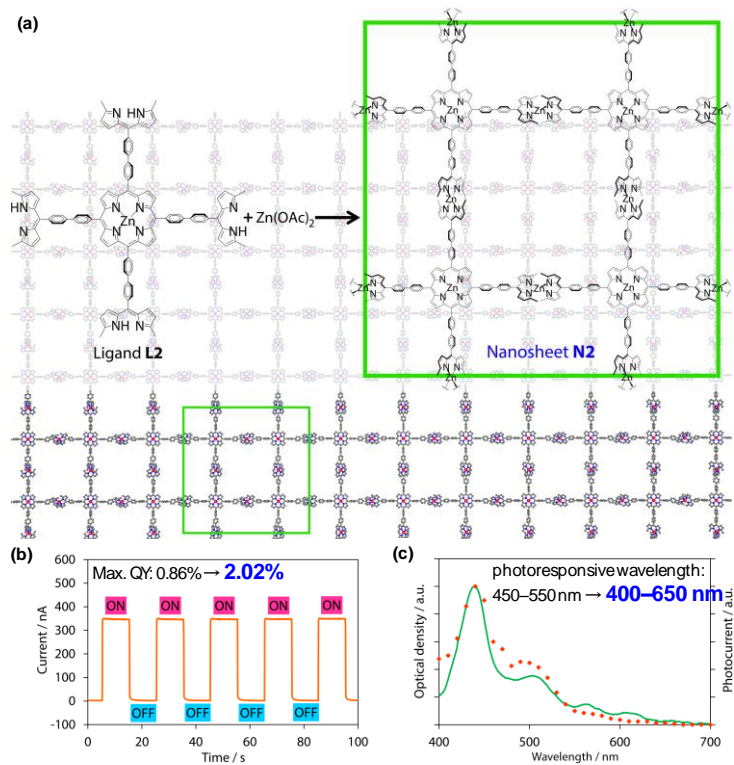


図 2 (a) ポルフィリン-ジピリンハイブリッド金属錯体ナノシートの組成と構造 (b) 光電変換特性と量子収率 (c) ナノシートの光吸収 (実線) と光電変換のアクションスペクトル (破線)

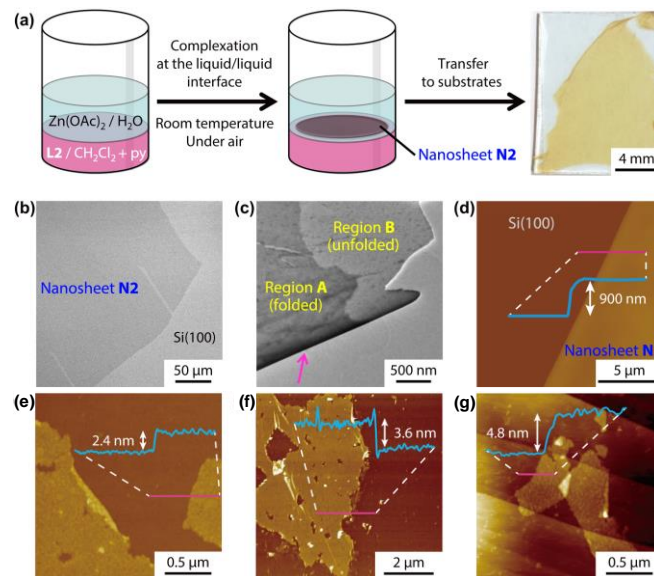


図 3 (a) 液液界面合成法と N2 積層体の写真 (b) N2 積層体の SEM 像 (c) TEM 像 (d) AFM 像 (e-f) 2 層、3 層、4 層 N2 の AFM 像

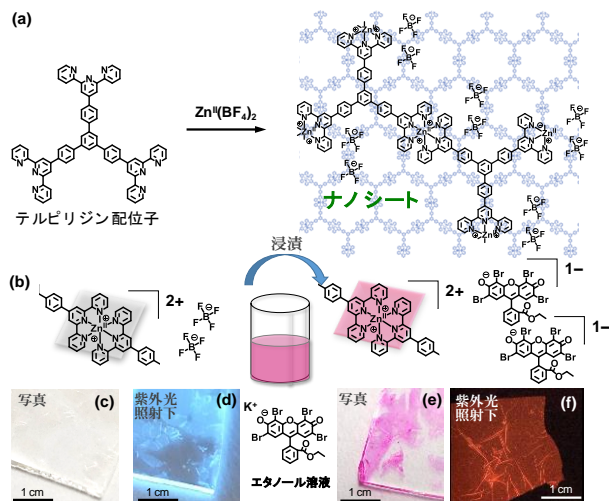


図 4 (a) テルピリジン亜鉛錯体ナノシートの構造 (b) アニオン交換による色素分子の導入 (c) ナノシートの写真 (d) 紫外光照射下におけるナノシートの写真 (e) 色素分子を導入したナノシートの写真 (f) 紫外光照射下における色素導入ナノシートの写真

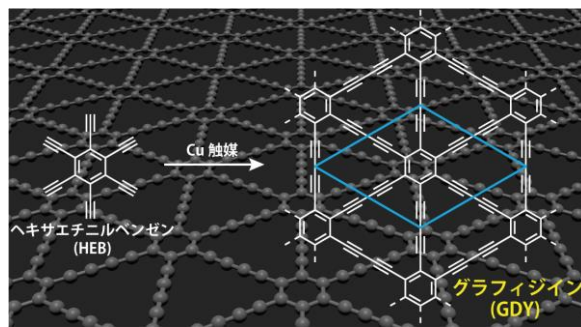


図 5 グラフィジイン (GDY) の合成スキームと二次元格子

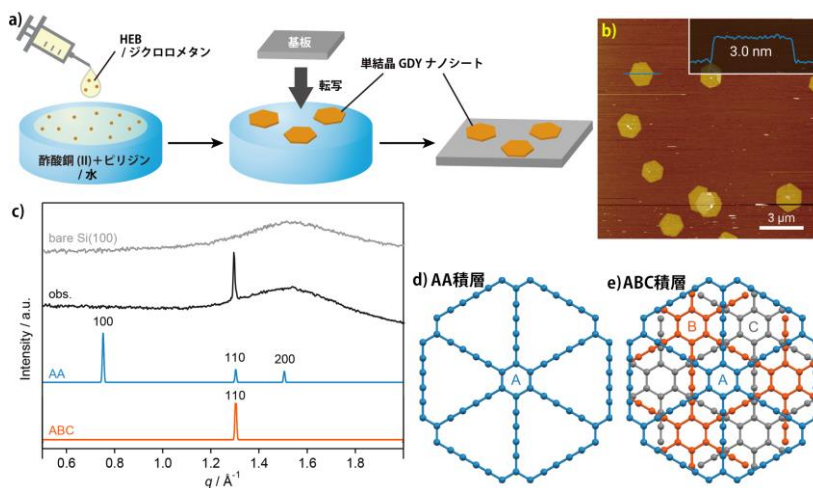


図 6 単結晶 GDY ナノシートの気液界面合成 (b) GDY ナノシートの AFM 像と高さプロファイル (c) GDY ナノシートの X 線回折 (GIXD) パターンの実験および理論値 (d,e) AB および ABC 積層構造

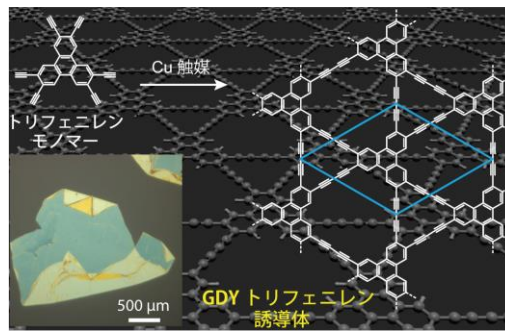


図7 GDY トリフェニレン類縁体の化学構造と多層ドメインの光学顕微鏡像

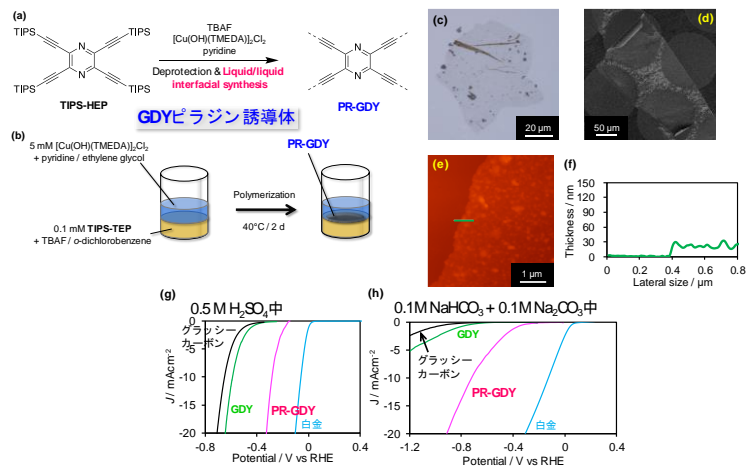


図8 (a) GDY ピラジン誘導体の組成 (b) 液液界面合成法 (c) 積層体の光学顕微鏡像 (d) SEM 像 (e, f) AFM 像と高さプロファイル (g, h) 酸および塩基性水溶液中における HER 活性評価

3. 今後の展開

新規材料としての「ナノシート」開発の重要性・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無機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「分子性ナノシート」が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。基礎研究領域としての分子性ナノシートも活性化を見せており、高インパクト論文や様々な研究領域からの参画が、年々増大している。しかしながら、GDYの研究は中国グループの勢いが強く、現状では9割方の論文は中国発のものである。分子性ナノシートの研究領域における日本のプレゼンスを高めること、かつ魅力的なナノ材料としての分子性ナノシートのイニシアチブを日本が握ることが喫緊の課題である。

4. 自己評価

研究のテーマ設定、萌芽性、必要性、アウトプットとしては非常に高いレベルに到達したと自己分析している。また筆者の分子性ナノシート研究領域への貢献が認められ、一流誌から

の総説依頼 (Adv. Mater.; Chem. Sci.; Chem. Commun.) が届くに至った。加えて、これらの成果は高い評価を得て、日本化学会進歩賞、文部科学大臣表彰若手科学者賞など7つの受賞につながった。これらの事実は、分子性ナノシートの研究領域におけるトップランナーの一人として、国内外から認識されていることを示す一端である。

研究実施体制としても技術支援員雇用による研究加速などの工夫を凝らした。研究費執行状況としては大きなウェイトを占めたレーザーラマン顕微鏡は同定法が限定される GDY の強力な手法の一つとなり、すべての投稿論文にデータが含まれるなど妥当性が見出させる。追加支援により導入した多孔性評価装置も、同様に導入以降すべての投稿論文にデータが掲載された。これら2項目についても良好にマネジメントできたと自負している。

研究成果の科学技術への波及効果は上記の通り大きな達成となった一方、社会・経済への波及効果については十分とは言えない。より魅力的な機能・およびより実用的な応用展開を包含する分子性ナノシートの創製を目指すために、研究戦略の見直しが今後の課題の一つである。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1.Ryota Sakamoto*, Ryo Shiotsuki, Keisuke Wada, Naoya Fukui, Hiroaki Maeda, Joe Komeda, Ryosuke Sekine, Koji Harano, Hiroshi Nishihara
“Pyrazine-incorporated graphdiyne nanofilm as a metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction” J. Mater. Chem. A in press |
| 2.Ryota Matsuoka, Ryota Sakamoto*, Ken Hoshiko, Sono Sasaki, Hiroyasu Masunaga, Kosuke Nagashio, Hiroshi Nishihara* “Crystalline Graphdiyne Nanosheets Produced at a Gas/Liquid or Liquid/Liquid Interface” J. Am. Chem. Soc. 2017 139 3145–3152 |
| 3.Takamasa Tsukamoto, Kenji Takada, Ryota Sakamoto,* Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Hiroaki Maeda, Toshiki Yagi, Michihiro Nishikawa, Naoaki Shinjo, Shuntaro Amano, Tadashi Iokawa, Narutaka Ishibashi, Tsugumi Oi, Koshiro Kanayama, Rina Kinugawa, Yoichiro Koda, Toshiyuki Komura, Shuhei Nakajima, Ryota Fukuyama, Nobuyuki Fuse, Makoto Mizui, Masashi Miyasaki, Yutaro Yamashita, Kuni Yamada, Wenxuan Zhang, Ruocheng Han, Wenyu Liu, Taro Tsubomura, Hiroshi Nishihara* “Coordination Nanosheets Based on Terpyridine-zinc(II) complexes: As Photoactive Host Materials” J. Am. Chem. Soc. 2017 139 5359–5366 |
| 4.Ryota Sakamoto*, Toshiki Yagi, Ken Hoshiko, Shinpei Kusaka, Ryota Matsuoka, Hiroaki Maeda, Zheng Liu, Qian Liu, Wai-Yeung Wong*, Hiroshi Nishihara* “Photofunctionality in Porphyrin-Hybridized Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complex Micro- and Nanosheets” Angew. Chem. Int. Ed. 2017 56 3526–3530 |
| 5.Takafumi Nomura, Tetsuro Habe, Ryota Sakamoto, Mikito Koshino* “Three-dimensional graphdiyne as a topological nodal-line semimetal” Phys. Rev. Mater. 2018 2 054204 |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 平成 30 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(文部科学省、2018 年)
「機能性分子低次元系のボトムアップ創製に関する研究」
2. 第 64 回進歩賞(公益社団法人日本化学会、2016 年)
「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」
3. ATI 研究奨励賞 2018(公益財団法人 新世代研究所、2018 年)
「史上初の有機二次元トポロジカル絶縁体『ジチオレンナノシート』への挑戦」
4. 第 4 回研究開発奨励賞(一般財団法人エヌエフ基金、2015 年)
「省エネルギーおよびエネルギー創出を担う「ボトムアップ型」ナノシート」
5. Journal of Materials Chemistry A Emerging Investigators 2018 (J. Mater. Chem. A doi: 10.1039/C8TA07347C)
6. JACS Young Investigators Virtual Issue 2018 (J. Am. Chem. Soc. 2017 139 3145)
7. Chemical Communications Most downloaded articles of 2017: Inorganic and Materials Chemistry (Chem. Commun. 2017 53 5781)