

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26708005

研究課題名(和文) 史上初の金属錯体二次元トポロジカル絶縁体に関する基礎研究

研究課題名(英文) Basic research on the first two-dimensional coordination topological insulator

研究代表者

坂本 良太 (Sakamoto, Ryota)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：80453843

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,800,000円

研究成果の概要(和文)：「トポロジカル絶縁体」(Topological Insulator, 以下TI)とは、物質内部は絶縁体であるもののエッジ部分(面や縁)はスピン偏極した金属性を示す「新奇的な物質」である。その実在例が無機物に限定される状況で、本研究では史上初となる含有機系二次元TIの実証を目指した。具体的には、筆者が2013年に発表したボトムアップ型「ジチオレン金属錯体ナノシート」(J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2462)を中心とした、種々の金属錯体ナノシートに関する追究を行った。

研究成果の概要(英文)："Topological Insulator", abbreviated as TI, is a new phase of matter that shows a spin-polarized metallic nature at the edge. The examples of TIs are restricted to inorganic materials, though, here we try to create the first organic example of two-dimensional (2D) TI. In 2013, we reported on the synthesis of a dithiolene metal complex nanosheet, which then turned out to be a candidate for a 2D-TI. This nanosheet was investigated further, together with other types of nanosheets.

研究分野：ナノ科学

キーワード：トポロジカル絶縁体 ナノシート 金属錯体

### 1. 研究開始当初の背景

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。

### 2. 研究の目的

上記背景のもと, 研究代表者は有機配位子と金属イオンとの自発的錯形成により構築される「ボトムアップ型」金属錯体ナノシートの研究を推進している。その好例はベンゼンヘキサチオール(BHT)を有機配位子とする「ジチオレン金属錯体ナノシート」である(図1; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2462)。我々の論文発表を受け, 単原子層ジチオレン金属錯体ナノシートが二次元 TI として駆動する可能性が理論的に提唱された(*Nano*

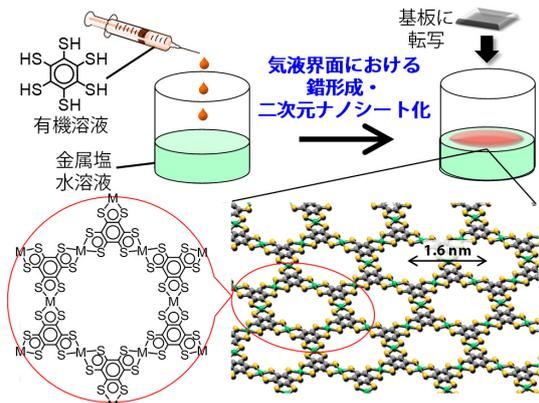


図1 ジチオレン金属錯体ナノシートの構造。  
M = Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>など。

*Lett.* **2013**, *13*, 2842)。すなわちスピン軌道相互作用を加味した第一原理計算によると, 本ナノシートはエネルギーギャップ(13.6 meV)が開いたディラックコーンを有する。ジチオレン金属錯体ナノシートは実在しうる初の含有機系二次元 TI である。そこで本研究課題ではジチオレン金属錯体ナノシートが二次元 TI として振る舞うことの実証のほか, 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。

### 3. 研究の方法

ジチオレン金属錯体ナノシート, ジピリン金属錯体ナノシート, テルピリジン金属錯体ナノシートを合成し, その機能性を二次元 TI を含め追究した。

### 4. 研究成果

#### (1) ジチオレン金属錯体ナノシート

図1に示したジチオレン金属錯体ナノシートは強く非局在化した $\pi$ 共役構造を特徴とする。そこで中心金属がNiのナノシート積層体に対して, SEM観察下の四探針法による導電性測定を行った(図2a)。すると配位高分子としては異例の高い導電性(160 Scm<sup>-1</sup>)を発見した。本ナノシートは導電性を示す初の「ボトムアップ型」ナノシートである。光電子分光および第一原理計算はナノシート積層体に対して金属的バンド構造を与え, 高導電性を支持した。一方, 単層ナノシートの合成にはすでに成功(図2c, d)していたものの, TIの実証にはドメインサイズの小さがネックとなり, 果たせていない。

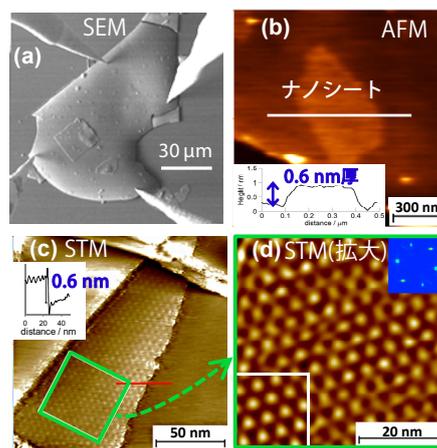


図2 (a) SEM観察下の四探針法による導電性測定。(b) 単原子層ナノシートのAFM像。(c,d) STM像。

このほか, 中心金属をPtに置換したジチオレン金属錯体ナノシート, 配位子としてベンゼンヘキサチオールに変わりヘキサアミノベンゼン, 1,3,5-トリアミノ-2,4,6-トリメルカプトベンゼンを用いたナノシートを合成し, 今後到来する水素時代に重要な水素発生反応(HER)の電極触媒機能を発見し, 論文にまとめた。

## (2) ジピリン金属錯体ナノシート

研究代表者は「気液界面」「液液界面」がジピリン金属錯体ナノシート (図 3) 合成に有効な反応空間であることを見出した。液液界面合成法, すなわち水相に金属イオンを, 有機相に有機配位子を溶解させ, 両者を積層することで液液界面にて自発的な錯形成反応が進行し, 厚さ 5-1000 nm (制御可) の大面積ナノシート積層体が形成される (図 4a)。一方で気液界面合成法では, 金属塩水溶液の表面に有機配位子溶液を微量 (~5  $\mu$ L) 散布する (図 4b)。有機溶媒が揮散し気液界面で二次元ネットワーク化が起こり, 単原子層 (厚さ 1 nm 程度) としては広大なドメインサイズを有するナノシートが得られる。いずれの手法も特殊な設備を必要とせず, 室温・大気下で行うことができ, コスト・プロセス面での利点も存在する。

ジピリン金属錯体ナノシートは光電変換特性を示す。本ナノシートを SnO<sub>2</sub> 半導体透明電極に貼り付けたものをフォトアノード

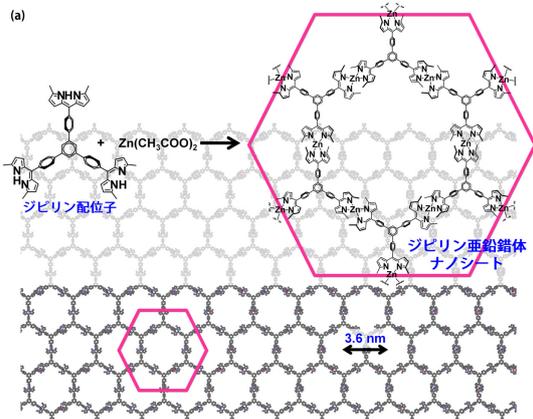


図 3 ジピリン金属錯体ナノシートの組成と構造。

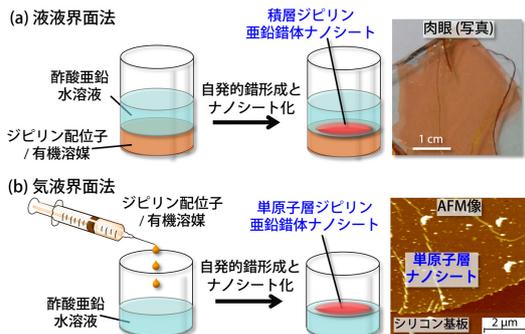


図 4 (a) 液液界面合成法とナノシート積層体の写真。(b) 気液界面合成法と単原子層ナノシートの AFM 像。

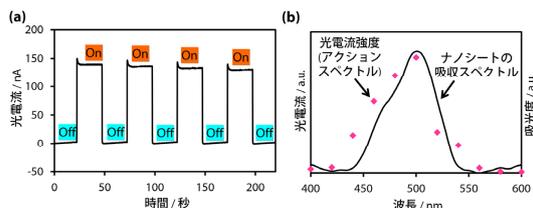


図 5 (a) 可視光 (500 nm) 照射による光電変換応答。(b) ナノシートの光吸収 (黒実線) と光電流強度 (赤ダイヤモンド)。

とし, 電気化学セルを構築した。ナノシートの光吸収に対応する 500 nm の光を照射したところ, 光電流が観測された (図 5a)。光電流強度はナノシートの吸収スペクトルと合致しており (図 5b), ナノシートの光吸収が確かに光電変換をもたらしていることを確認した。この光電流は色素増感太陽電池と同等の機構で得られる。すなわち, ナノシートが光吸収したのち電子が SnO<sub>2</sub> 電極に注入される一方, 生じたホールは犠牲試薬により再還元される。特筆すべきはその変換効率である。既存の技術による亜鉛単核錯体の修飾電極を作成し, 図 5a に示した光電変換セルに組み込み比較した。その結果ナノシートを活性層として用いた場合には 10-30 倍の効率改善を示した。

ボトムアップ型ナノシートの特長として, 構成要素となるモノマーの自在設計により, 組成・構造の豊富なバリエーションを達成できる点が挙げられる。また豊富なバリエーションは, 望みの機能性の発現および向上にも繋がる。本研究でもこの特長を活かし, ジピリンナノシートの構造最適化による光電変換特性の向上にも取り組んだ。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。その光電変換能を, 図 3a に示したナノシートと同様の手法で評価したところ, 光電変換の変換量子収率は二倍強の増大を達成した。さらには, 基盤格子ナノシートの光応答範囲は 400-650 nm に及び, 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。

## (3) テルピリジン金属錯体ナノシート

表題のナノシートが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 6)。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 (Fe<sup>2+</sup>) と薄い黄色 (Fe<sup>3+</sup>) 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 (Co<sup>2+</sup>) と紺色 (Co<sup>+</sup>) 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

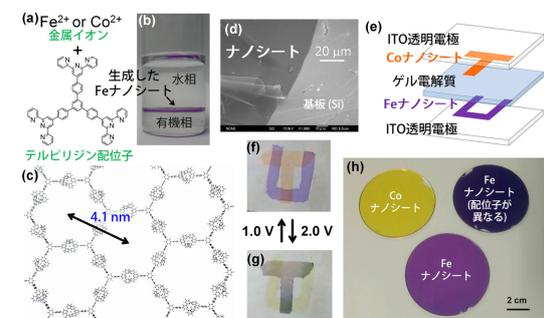


図 6 (a-c) ナノシートの組成, 液液界面合成 (Fe<sup>2+</sup>), および構造。(d) Fe ナノシートの SEM 像。(e) 固体化デュアルエレクトロクロミックデバイスの構造。(f,g) 電圧印加時の色変化。(h) 大面積ナノシート。

(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。

一方, 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研究にも着手した. その結果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の構築に成功した. 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. これを利用してアニオン性の発光性色素分子の導入を行った. その結果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した. 各種分光測定によりナノシートから色素分子へ効率よく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.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

1. Eunice J H Phua, Kuo-Hui Wu, Keisuke Wada, Tetsuro Kusamoto, Hiroaki Maeda, Jian Cao, **Ryota Sakamoto**, Hiroyasu Masunaga, Sono Sasaki, Jia-Wei Mei, Wei Jiang, Feng Liu, Hiroshi Nishihara “Oxidation-Promoted Interfacial Synthesis of Redox-Active Bis(diimino)nickel Nanosheet” *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 126-129. DOI:10.1246/cl.170928 (査読有)
2. Xinsen Sun, Kuo-Hui Wu, **Ryota Sakamoto**, Tetsuro Kusamoto, Hiroaki Maeda, Xiaojuan Ni, Wei Jiang, Feng Liu, Sono Sasaki, Hiroyasu Masunaga, Hiroshi Nishihara\* “Bis(aminothiolo)nickel nanosheet as a redox switch for conductivity and an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction” *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8078-8085. DOI:10.1039/C7SC02688A (査読有)
3. Xinsen Sun, Kuo-Hui Wu, **Ryota Sakamoto**, Tetsuro Kusamoto, Hiroaki Maeda, Hiroshi Nishihara, “Conducting  $\pi$ -Conjugated Bis(iminothiolo)nickel Nanosheet” *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1072-1075. DOI:10.1246/cl.170382 (査読有)
4. 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. DOI:10.1021/jacs.6b12810 (査読有)

5. **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. DOI:10.1002/anie.201611785 (査読有)

6. Tigmansu Pal, Mao Lin Foo, Tetsuro Kusamoto, Tetsuya Kambe, Ryota Matsuoka, **Ryota Sakamoto**, Hiroshi Nishihara\* “Interfacial Synthesis of Electrically Palladium Bis(dithiolen) Complex Nanosheet” *ChemPlusChem*, **2015**, *80*, 1255-1258. DOI:10.1002/cplu.201500206 (査読有)

7. Kenji Takada, **Ryota Sakamoto**, Shi-Ting Yi, Shunsuke Katagiri, Tetsuya Kambe, Hiroshi Nishihara\* “Electrochromic Bis(terpyridine)Iron(II) Complex Nanosheets” *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4681-4689. DOI:10.1021/ja510788b (査読有)

8. **Ryota Sakamoto**\*, Ken Hoshiko, Qian Liu, Toshiki Yagi, Tatsuhiko Nagayama, Shinpei Kusaka, Mizuho Tsuchiya, Yasutaka Kitagawa, Wai-Yeung Wong\*, Hiroshi Nishihara\* “A photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato)zinc(II) complex nanosheet” *Nature Commun.* **2015**, *6*, 6713. DOI:10.1038/ncomms7713 (査読有)

9. Tetsuya Kambe, **Ryota Sakamoto**, Tetsuro Kusamoto, Tigmansu Pal, Naoya Fukui, Takahiro Shimojima, Zhengfei Wang, Toru Hirahara, Kyoko Ishizaka, Shuji Hasegawa, Feng Liu, Hiroshi Nishihara\* “Redox Control and High Conductivity of Nickel Bis(dithiolen) Complex  $\pi$ -Nanosheet: A Potential Organic Two-Dimensional Topological Insulator” *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357-14360. DOI:10.1021/ja507619d (査読有)

[学会発表] (計 1 件)

1. **Ryota Sakamoto** “New Aspects in Dipyrrin-Metal Complexes: From Molecular Science to Low-Dimensional Molecular Assemblies” International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, Kuching (Malaysia), August 2016. (Prenary

lecture)

〔図書〕 (計 1 件)

1. 坂本 良太、前田 啓明、西原 寛  
「機能性を示す金属錯体ナノシート (CONASH)」CSJ カレントレビュー25 二次元物質の科学 (日本化学会 編)、第 19 章、化学同人、2017、ページ数 224. ISBN: 9784759813852  
〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/sakamoto.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 良太 (Sakamoto, Ryota)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：80453843