

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京大学 大学院理学系研究科化学専攻	助教	坂本 良太

研究テーマ

「ボトムアップ型」ジピリン金属錯体ナノシートの太陽電池への応用

研究報告

1. 研究の背景と目的

新規材料としての二次元高分子「ナノシート」が文科省の平成26年度戦略目標に設定されるなど、その重要性・注目度は近年飛躍的に増大している。申請者は有機分子・金属イオンなどの微小構成要素からナノシート構造を直接構築する「ボトムアップ型」ナノシートの研究を推進し、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」ナノシートの創製に世界に先駆けて成功した。このうち「ジピリンナノシート」は高効率の光電変換特性を示す。日本国内における太陽光エネルギーの利用の重要性はますます増大している状況のもと、本研究提案では「ジピリンナノシート」の次なる研究フェーズとして、実用的な高効率太陽電池セルへの応用を追究する。加えて、「ボトムアップ型」ナノシートのバリエーションの拡張と、その機能創出にも取り組んだ。

2. 研究成果および考察

ジピリンナノシートの実用的な太陽電池セルへの搭載については、良好な結果が得られなかった。しかしながら、この研究から派生したジピリンナノワイヤに関して目覚ましい研究成果を挙げることに成功した

(*Science Adv.* 2019, 5, e aau0637; 図1)。一次元ポリマーの単一分子鎖は金属・半導体ナノ材料よりも微小な究極のナノ材料となりうる。加えて、ランダム・ブロック・交互共重合

など様々なヘテロ構造の構築法が確立されており、そのバリエーションも潤沢である。しかしながら、単一ポリマー鎖1本の取扱・分析・機能いずれも発展途上の状況にあり、ナノ材料としての利用は極めて限定的である。この状況を打破するべく、筆者が開発したジピリンナノワイヤ(図1a,b; Homo-1, Homo-2)は有機溶媒中で超音波処理し、その分散液をHOPG基板にキャストすることで3 μmを超える長大単一ワイヤが観測される(図1c-e)。そこで本研究では、単一ポリマー鎖に剥離可能なジピリンナノワイヤの共重合体Co-1(図1f)を合成し、分子性単一ナノワイヤのヘテロ構造を通常環境下で可視化する手法・条件の確立を目的に設定した。その結果単重合体Homo-1, Homo-2と共重合体Co-1とを大気化AFMの高さ情報として識別できることを見出すなど、これまでに類を見ない独自の知見を得ることに成功した(図1g)。本系については、定常蛍光分光と数値シミュレーションによるワイヤ内励起子ホッピングの新実証法の提案、単重合体に比べ強化された光電変換能も見出しているが、本報告では省略する。

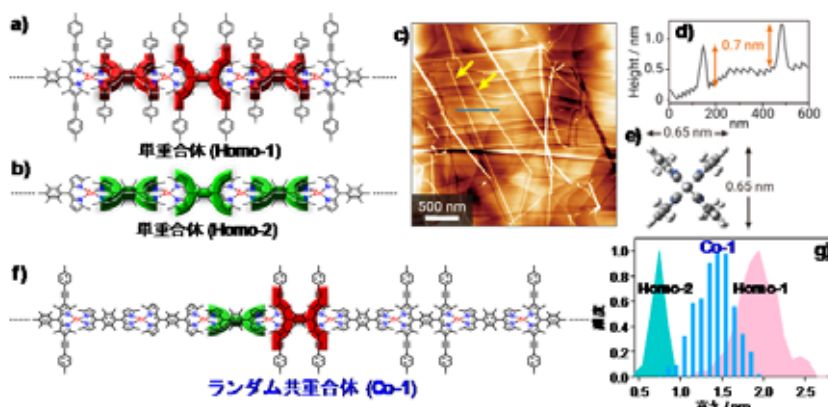


図1 (a,b) 単重合ジピリンナノワイヤ Homo-1, Homo-2. (c,d) Homo-2 単一ナノワイヤのAFM像と青線の高さプロファイル. (e) Homo-2の単核錯体モチーフのサイズ. (f) 単重合ジピリンナノワイヤ Co-1 (g) 3つのナノワイヤのAFM高さヒストグラム.

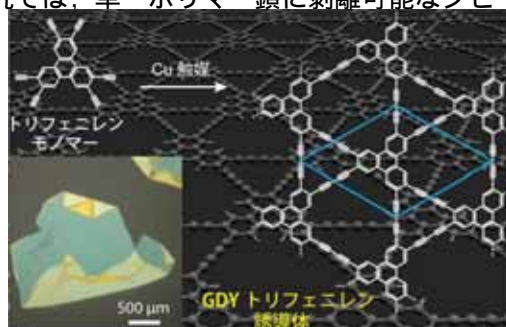


図2 GDYトリフェニレン類縁体の化学構造と多層ドメインの光学顕微鏡像.

ナノシートのバリエーションの拡張については、グラ

フィジイン (GDY) について追究を深めた。モノマーであるヘキサエチニルベンゼン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2; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 2730)。

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3a,b; *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 22189)。

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ていきたい。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 (*Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 054204)。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。

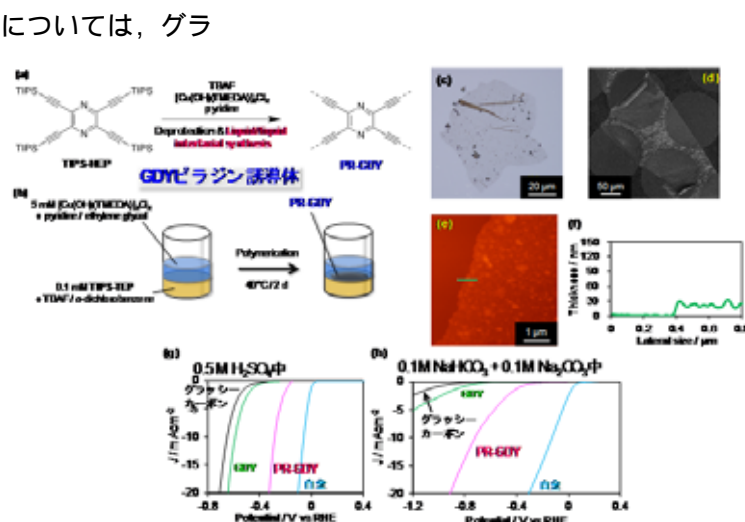


図3 (a) GDY ピラジン誘導体の組成. (b) 液液界面合成法. (c) 積層体の光学顕微鏡像. (d) SEM 像. (e,f) AFM 像と高さプロファイル. (g,h) 酸および塩基性水溶液中における HER 活性評価.

3. 将来展望

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。一方で日本人研究者の反応は鈍く、例えばGDYの研究は中国グループの勢いが凄まじく、席卷している状況にあり、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ためにも、遅れをとるわけにはいかない切迫した状況にある。この逆境に屈することなく、研究を推進していきたい。

4. 研究発表

1. Tigmansu Pal, Shotaro Doi, Hiroaki Maeda, Keisuke Wada, Choon Meng Tan, Naoya Fukui, **Ryota Sakamoto**, Shinji Tsuneyuki, Sono Sasaki, Hiroshi Nishihara* "Interfacial transmetalation synthesis of platinadithiolene nanosheet as a potential 2D topological insulator" *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5218-5225.
2. Truong Giang Do, Emanuel Hupf, Enno Lork, Julius Kögel, Fabian Mohr, Alex Brown, Ryojun Toyoda, **Ryota Sakamoto**, Hiroshi Nishihara, Stefan Mebs, Jens Beckmann* "Aurophilicity and Photoluminescence of (6-Diphenylpnicogenoacenaphth-5-yl)gold Compounds" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 647-659.
3. Ryojun Toyoda, **Ryota Sakamoto**,* Naoya Fukui, Ryota Matsuoka, Mizuho Tsuchiya, Hiroshi Nishihara "A single-stranded coordination copolymer affords heterostructure observation and photoluminescence intensification" *Science Adv.* **2019**, *5*, eaau0637.
4. Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Ryo Shiotsuki, Naoya Fukui, Keisuke Wada, Hiroaki Maeda, **Ryota Sakamoto**,* Sono Sasaki, Hiroyasu Masunaga, Kosuke Nagashio, Hiroshi Nishihara* "Expansion of the Graphdiyne Family: A Triphenylene-Cored Analogue" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 2730-2733.

5. **Ryota Sakamoto**,* Ryo Shiotsuki, Keisuke Wada, Naoya Fukui, Hiroaki Maeda, Joe Komeda, Ryo Sekine, Koji Harano, Hiroshi Nishihara "Pyrazine-incorporated graphdiyne nanofilm as a metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction" *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 2189-22194.
6. Takafumi Nomura, Tetsuro Habe, **Ryota Sakamoto**, Mikito Koshino* "Three-dimensional graphdiyne as a topological nodal-line semimetal" *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 054204.
7. 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.
8. Risa Aoki, Ryojun Toyoda, Julius F. Kögel, **Ryota Sakamoto**,* Jatish Kumar, Yasutaka Kitagawa, Koji Harano, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Nishihara* "Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complex Chiroptical Wires: Exfoliation into Single Strands and Intensification of Circularly Polarized Luminescence" *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16024-16027.
9. Xinsen Sun, Kuo-Hui Wu, **Ryota Sakamoto**, Tetsuro Kusamoto, Hiroaki Maeda, Xiaojuan Ni, Wei Jiang, Feng Liu, Sono Sasaki, Hiroyasu Masunaga, Hiroshi Nishihara* "Bis(aminothiolato)nickel nanosheet as a redox switch for conductivity and an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction" *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8078-8085.
10. Xinsen Sun, Kuo-Hui Wu, **Ryota Sakamoto**, Tetsuro Kusamoto, Hiroaki Maeda, Hiroshi Nishihara, "Conducting π -Conjugated Bis(iminothiolato)nickel Nanosheet" *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1072-1075.