

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「二次元機能性原子・分子薄膜の創製と
利用に資する基盤技術の創出」
研究課題「有機・無機複合二次元物質、配位ナノ
シートの創製と電子・光・化学複合機能の創出」

研究終了報告書

研究期間 2015年10月～2021年3月

研究代表者：西原 寛
(東京理科大学研究推進機構
総合研究院 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

金属錯体を構成要素とする二次元物質「配位ナノシート」(Coordination Nanosheet, CONASH)を創製し、そのユニークな性質・現象を探求して、CONASH の特長を活かした電子デバイス、センサ、触媒、エネルギー貯蔵などへ応用することを目的とした。チームの構成は、研究代表者の西原グループ(2015—2019 年度:東京大学、2020 年度:東京理科大学)、主たる共同研究者の中里グループ(2015—2018 年度:名古屋大学)、塚越グループ(2019—2020 年度:物質・材料研究機構)、および佐々木グループ(2015—2020 年度:京都工芸繊維大学)の 4 グループであり、同時期には 3 グループで相互に連携しながら、研究プロジェクトを遂行した。

西原グループでは、二相界面錯形成反応を利用したニッケラジチオレン(NiDT)ナノシート(2013 年報告の初めての機能性 CONASH)の高質化と物性解明を進めるとともに多種の新規 CONASH の合成および物性・化学特性・機能解明を行った。

新規 CONASH の精密構造解析については、佐々木グループが主導して SPring-8 の高輝度 X 線を用いた粉末 X 線回折(PXRD)、微小角入射 X 線散乱法(GIXS)、マイクロビーム X 線回折法(Microbeam XRD/GIXD)で行った。

強電子相関系 CONASH については、カゴメ格子をもつ NiDT ナノシートが二次元トポロジカル絶縁体に低温でなることが理論的に予想されていた。本プロジェクトでは、二次元トポロジカル絶縁性に重要なスピン軌道相互作用を大きくするためにメタラジチオレンナノシートに重原子導入の研究を行い、トランスメタル化反応を改良した二相界面錯形成法を用いる白金(PtDT)ナノシートの合成に成功した(*Chem. Sci.* 2019)。PtDT の導電性は電荷をもたない状態では低く、ヨウ素ドーピングすることにより、飛躍的に向上する。その要因が、slipped hexagonal 積層構造に基づくフェルミ準位にバンドギャップを持つ特異な電子構造であることをバンド構造の理論計算により見いだした。またこの積層構造では、層間の電子相互作用が弱く、二次元トポロジカル絶縁体としての特性を有している可能性を示した。

NiDT と等電子構造体の合成と特性・機能の研究を進めた。イミノチオラトニッケルナノシート(NiIT)の合成に成功し、そのプロトン付加還元体であるアミノチオラトニッケルナノシート(NiAT)との間で、絶縁体—導電体のスイッチングを伴う可逆的な相互変換ができることを見出した(*Chem. Lett.* 2018, *Chem. Sci.* 2018)。さらにジイミノニッケルナノシート(NiDI)を合成し、リチウムイオン電池の正極材料として優れた特性を持つことを示した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2019)。さらに、NiCoDI ヘテロメタルナノシートの高エネルギー密度特性(*Inorg. Chem.* 2020)および CuDI とその類縁ナノシートの高電圧電池材料特性(*J. Phys. Chem. C* 2020)を見出した。

他の機能性 CONASH に関しては、ビス(テルピリジン)錯体をユニットとする M(TPY) ナノシートの創製を行った。液液界面錯形成法で大面積の均一な多層フィルムが得られ、Fe(TPY)ナノシートは Fe^{II} の紫色と Fe^{III} の薄黄色、Co(TPY) ナノシートは Co^{II} の薄黄色と Co^I の青色の変化をする。これらを高分子固体電解質と組み合わせて全固体型デュアルエレクトロクロミックデバイスを作製した(*J. Am. Chem. Soc.* 2015)。また磁性粒子を取り込み磁石に反応する Fe(TPY)カプセルを合成した(*Sci. Rep.* 2020)。また高い光機能性をもつビス(ジピリナト)亜鉛 ZnDP1 の結晶性 CONASH を合成した。この CONASH は SnO₂ 基板上で光電変換特性を示した(*Nature Commun.* 2015)。さらにポルフィリンをコアとする四方向ジピリジン配位子を用いて基盤型の ZnDP2 ナノシートを合成した。このナノシートは ZnDP1 に比べて広い光吸収波長域と高い光電変換量子収率を示した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017)。

中里グループは微細加工技術で作製した電極基板を用いて、NiDT CONASH の電子物性測定や生体センサの開発を行った。塚越グループは、中里グループでの伝導基礎評価やセンサ展開への基礎基盤研究を引き継ぎ、電気伝導の伝導物性解明と応用展開、ならびにセンサ特性の基礎応答を調べた。特に、NiDT のホール高導電性を活かすために有機 EL のホール輸送層への応用を試みた。また、光応答性の基礎評価に基づき、CONASH を光受光部とした試験素子を試作して諸特性を調べ、UV 光への高い感度と高速応答性ならびに長期耐性を有する検証に成功した。

以上の成果により、様々な構造と物性・機能をもつ金属錯体をモチーフとする二次元物質の配位ナノシート CONASH が基礎科学的に興味深く、応用展開も多彩であることを示した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 金属—絶縁体の可逆な相互変換を起こし、水素発生触媒となる NiIT-NiAT ナノシートの創製

概要: トリアミノベンゼントリチオールとニッケル錯体の液液界面反応および気液界面反応を用いて、多層および単層のビス(アミノチオラト)ニッケル(NiAT)ナノシートを合成し、その反応を酸化条件で行うことによりビス(イミノチオラト)ニッケル(NiIT)ナノシートを合成した。NiATは 3×10^{-6} S/cm、NiITは 10^{-1} S/cmの大きな導電性の違いを示し、理論計算で得られた絶縁体及び金属的バンド構造の結果と一致した。両者はプロトン共役電子移動により可逆変換を起こす。また水素発生反応の優れた電極触媒となる。

2. 発光特性を示す ZnTPY ナノシートの創製

概要: フェニル中心およびトリフェニルアミン中心をもつ三叉テルピリジン配位子と $Zn(BF_4)_2$ との液液界面反応により、bis(tpy)Znをモチーフとする配位ナノシート $Zn-L_{tpy-Bz}$ および $Zn-L_{tpy-TPA}$ を、フェニル中心配位子と $ZnSO_4$ との液液界面反応により、 $[Zn_2(\mu-O_2SO_2)_2(tpy)_2]$ をモチーフとする配位ナノシート $Zn_2(SO_4)_2-L_{tpy-Bz}$ を創製した。 $Zn-L_{tpy-Bz}$ は無色で青色発光を、 $Zn_2(SO_4)_2-L_{tpy-Bz}$ は黄色発光とソルバトクロミズムを、 $Zn-L_{tpy-TPA}$ は黄色でオレンジ発光を示し、配位ナノシートの発光が自在にチューニングできることを示した。

3. 室温でトポロジカル絶縁体と理論予測される PtDT ナノシートの創製

概要: ジブチルスズで保護されたベンゼンヘキサチオール(BHT)配位子を用いて、界面トランスメタル化反応によりプラチナジチオレン(PtDT)の多層および単層シートを合成した。多層PtDTのPXRDより、slipped hexagonal構造を持つことが示された。バンド構造の理論計算は、フェルミ準位でのバンドギャップとディラックギャップを示しており、単層だけでなく多層においても室温での2Dトポロジカル絶縁性発現の可能性を示す。このバンド構造に合致するように、PtDTは絶縁性だが、ヨウ素ドーピングにより0.39 S/cmまで6桁以上導電率が増加した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 二次電池の正極材料となる NiDI ナノシートの創製

概要: ヘキサアミノベンゼンとニッケルイオンとの化学的および電気化学的酸化反応を用いてビス(ジイミノ)ニッケル(NiDI)ナノシートを合成した。NiDIナノシートは酸化および還元過程の多電子移動反応を起こし、リチウムイオン電池の正極材料として、155 mAh/gのエネルギー容量を持ち、充放電サイクル300回後に80%以上の容量を保持する良好な特性を示すことを明らかにした。配位ナノシートの二次電池応用の最初の報告である。

2. 光電変換デバイスの色素となる ZnDP2 ナノシートの創製

概要: 亜鉛ポルフィリンを中心にもつ四叉ジピリン配位子と酢酸亜鉛との液液界面反応により、碁盤目構造のビス(ジピリナト)亜鉛(ZnDP2)ナノシートを合成した。亜鉛ポルフィリンとビス(ジピリナト)亜鉛とは、異なる波長領域の可視光を吸収するため、ZnDP2ナノシートの光吸収は、可視光領域全体をカバーする。このナノシートを半導体電極を用いる光電変換デバイスの色素として用いると、我々が初めて光電変換材料になることを報告したビス(ジピリナト)亜鉛ナノシートに比較して、光電変換の量子収率と繰り返し特性が大きく向上することを見出した。

3. 有機発光デバイス用の正孔緩衝層としての溶液処理された有機金属準二次元ナノシート

概要: 配位ナノシート(NiDT)の高い導電性を最大限に活かすため、NiDT膜を有機EL素子のホール輸送層としての活用を試みた。透明電極ITOの上にNiDT膜を形成し、SuperYellow、LiFおよびAl電極の形成で電流注入を行い、SuperYellow層からの発光特性を得た。発光

特性の解析から、従来一般に使われる PEDOT:PSS を凌駕する電圧耐性があり、素子寿命が 2 倍となる特性を得た。

< 代表的な論文 >

1. Bis(aminothiolato)nickel nanosheet as a redox switch for conductivity and an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. X. Sun, K.-H. Wu, R. Sakamoto, T. Kusamoto, H. Maeda, X. Ni, W. Jiang, F. Liu, S. Sasaki, H. Masunaga, H. Nishihara, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8078-8085.

概要: トリアミノベンゼントリチオールとニッケル錯体の液液界面反応および気液界面反応を用いて、多層および単層のビス(アミノチオラト)ニッケル (NiAT) ナノシートを合成し、その反応を酸化条件で行うことによりビス(イミノチオラト)ニッケル (NiIT) ナノシートを合成した。NiAT は 3×10^{-6} S/cm、NiIT は 10^{-1} S/cm⁻¹ の大きな導電性の違いを示し、理論計算で得られた絶縁体及び金属的バンド構造の結果と一致した。両者はプロトン共役電子移動により可逆変換を起こす。また水素発生反応の優れた電極触媒となる。

2. Multielectron-Transfer-based Rechargeable Energy Storage of Two-Dimensional Coordination Frameworks with Non-Innocent Ligands. K. Wada, K. Sakaushi, S. Sasaki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8886-8890.

概要: ヘキサアミノベンゼンとニッケルイオンとの化学的および電気化学的酸化反応を用いてビス(ジイミノ)ニッケル (NiDI) ナノシートを合成した。NiDI ナノシートは酸化および還元過程の多電子移動反応を起こし、リチウムイオン電池の正極材料として、155mAh/g のエネルギー容量を持ち、充放電サイクル 300 回後に 80%以上の容量を保持する良好な特性を示すことを明らかにした。

3. Interfacial Transmetalation Synthesis of Platinadithiolene Nanosheet as a Potential 2D Topological Insulator. T. Pal, S. Doi, H. Maeda, K. Wada, C. M. Tan, N. Fukui, R. Sakamoto, S. Tsuneyuki, S. Sasaki, H. Nishihara, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5218-5225.

概要: ジブチルスズ保護 BHT 配位子を用いて、界面トランスメタル化反応によりプラチナジチオレン (PtDT) の多層および単層シートを合成し、AFM、SEM、TEM、XPS および IR により同定した。多層 PtDT の PXRD より、slipped hexagonal 構造を持つことが示された。バンド構造は、フェルミ準位でのバンドギャップとディラックギャップを示しており、室温での 2D トポロジカル絶縁性発現の可能性を示す。PtDT は絶縁性だが、ヨウ素ドーピングにより 6 桁以上導電率が増加した。MDT シートは水素発生反応の電極触媒活性を示し、活性の順序は NiDT < PdDT < PtDT である。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「東京理科大学」グループ

研究代表者: 西原 寛 (東京理科大学研究推進機構総合研究院 教授)

研究項目

- ・ 配位ナノシート(CONASH)の合成と同定
- ・ CONASH のレドックス・光機能解析とキャパシタ・光電池への応用
- ・ 強電子相関性 CONASH の物性解析と電子状態の理論解明
- ・ CONASH の電気化学触媒機能を探索

② 「名古屋大学」グループ(2019.3 まで)

主たる共同研究者: 中里 和郎 (名古屋大学大学院工学研究科 教授)

研究項目

- ・ CONASH の電子輸送特性評価
- ・ CONASH を用いたグルコース燃料電池の作製と評価
- ・ 半導体集積回路と CONASH の融合技術の開発

③ 「物質・材料研究機構」グループ(2019.4 より)

主たる共同研究者: 塚越 一仁 (国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 MANA 主任研究者)

研究項目

- ・ CONASH の電子物性評価
- ・ CONASH の光応答素子適応の検討と評価
- ・ CONASH のセンサ応用の基礎実験

④ 「京都工芸繊維大学」グループ

主たる共同研究者: 佐々木 園 (京都工芸繊維大学繊維学系 教授)

研究項目

- ・ CONASH の構造—機能相関の解明

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

CONASH の研究に関して研究チーム (西原、中里、塚越、佐々木) 以外での連携や協働の輪を国内外の研究者に大きく広げてきた。具体的には、4 端子導電率測定は長谷川 修司教授 (東大)、光電子分光は石坂 香子 教授 (東大)、角度分解光電子分光 (ARPES) は岡林潤 准教授 (東大)、バンド構造の理論計算は Feng Liu 教授 (Univ. Utah) と常行 真司教授 (東大)、熱電変換特性は Henning Sirringhaus 教授 (Univ. Cambridge)、二次電池特性は坂牛健 主任研究員 (NIMS)、メモリ特性については冨田 博一教授 (阪大) と研究を進めた。

産業界との連携については、エレクトロクロミック CONASH の色可変メガネへの応用に関して東海光学、NiDT ナノシートなどの CONASH の二次電池材料への応用に関して富士フイルム和光純薬、MDI(M = Ni, Cu)のプロトン伝導体評価についてはトヨタ自動車との連携を行った。