

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
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)
(1年追加支援により、2022年3月まで延長)

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。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。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け 6 ヶ月間研究期間を延長し、当初の計画の最終目標の達成を目指す研究を実施した。具体的には、ヘテロメタル配位ナノシートの構造と物性の相関を解析し、ニッケルと銅を含むメタラジチオレンナノシートにおいて、その比が 1:2 の時に金属原子の位置が定まった特別な NiCu₂BHT 構造をとることを明らかにし、その結晶性の高さにもとづき、単一メ

タル構造を超える高い導電性を示すことを見出した。

また、特許出願のための実施例・データを収集することを目標として、1年間研究期間を延長し、導電性かつレドックス活性や触媒活性を示す CONASH の光・電子デバイス用材料、および触媒やエネルギー貯蔵・変換材料としての特性を最大限に向上させる実験研究を実施した。その結果、これまでで最も過電圧の低い水素発生触媒となる CONASH の合成や導電性 CONASH の面内ヘテロ接合構造とその特異な整流特性、レドックス CONASH のヘテロ積層構造とその特異な整流特性を見出した。

(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、その反応を酸化的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 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 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 $\text{Zn-L}_{\text{tpy-Bz}}$ および $\text{Zn-L}_{\text{tpy-TPA}}$ を、フェニル中心配位子と ZnSO_4 との液液界面反応により、 $[\text{Zn}_2(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2)_2(\text{tpy})_2]$ をモチーフとする配位ナノシート $\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2\text{-L}_{\text{tpy-Bz}}$ を創製した。 $\text{Zn-L}_{\text{tpy-Bz}}$ は無色で青色発光を、 $\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2\text{-L}_{\text{tpy-Bz}}$ は黄色発光とソルバトルミクロリズムを、 $\text{Zn-L}_{\text{tpy-TPA}}$ 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: ジプ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。

4. 配位ナノシートのヘテロメタル構造化による構造と物性の制御

概要: 高い導電性を示すNiDTとCuDTを融合したヘテロメタルナノシート(NixCu1-xBHT)の組成分析、キャラクタリゼーション、構造解析から、銅とニッケルの原子配列が定まった安定なヘテロ構造NiCu₂BHTをとることが示唆された。このヘテロメタル構造は結晶性が高く、単一メタル構造より高い導電性を示した。ヘテロメタル化による配位ナノシートの構造と物性の制御の初めての例である。「※コロナ延長時の成果」

5. 配位ナノシートのヘテロ接合の作製と整流特性の発現

概要: メタラジチオレンナノシートの面内ヘテロ接合構造、ビス(テルピリジン)金属錯体ナノシートの面直ヘテロ接合を溶液法で作製した。それらの電流—電圧特性において整流特性を示すことを明らかにした。「※1年追加支援時の成果」

< 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又ジピリン配位子と酢酸亜鉛との液液界面反応により、基盤目構造のビス(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。

4. 高い安定性を長期間維持する有機-無機複合ナノシートのボトムアップ合成法を開発

概要:配位ナノシート FeBHT の大きな良質フィルムを、ベンゼンヘキサチオール(BHT)と硫酸鉄(II)アンモニウムのボトムアップ液/液界面重合法によって室温で合成することに成功した。合成したFeBHTを用いたセルフパワー光検出器は、短い応答時間(< 40 ms)、6.57 mA W⁻¹の高いスペクトル応答性、3.13×10¹¹ Jonesの高い比検出率、365 nmで2.23%の外部量子効率の光応答を示す。さらにFeBHTセルフパワー光検出器は、大気下で非常に高い長期安定性をもつ。「※コロナ延長時の成果」

5. 電解合成を用いる高性能水素発生触媒の開発

概要:二相界面合成で合成した配位ナノシート NiAT、NiDT、PdDT、PtDT が水素発生反応の電気化学触媒になることを見出した。続いて、短時間の電解合成で簡単に合成できる NiDI、CoDI、CuDI が高耐久性の水素発生反応の電気化学触媒になることを見出した。さらに1年追加支援によって、金属白金に匹敵する高活性な水素発生反応の配位ナノシート触媒を見出した。「※1年追加支援時の成果」

<代表的な論文>

1. Bis(aminthiolato)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、その反応を酸化的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:ジプチルスズ保護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。

4. Two-Dimensional Bis(dithiolene)iron(II) Self-Powered UV Photodetectors with Ultrahigh Air Stability. Y.-C. Wang, C.-H. Chiang, C.-M. Chang, H. Maeda, N. Fukui, T. Wang, C.-Y. Wen, K.-C. Lu, S.-K. Huang, W.-B. Jian, C.-W. Chen, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, *Adv. Sci.* **2021**, *2100564*.

概要:配位ナノシート FeBHT の大きな良質フィルムを、ベンゼンヘキサチオール(BHT)と硫酸鉄(II)アンモニウムのボトムアップ液/液界面重合法によって室温で合成することに成功した。合成した FeBHT を用いたセルフパワー光検出器は、短い応答時間(< 40 ms)、6.57 mA W⁻¹ の高いスペクトル応答性、3.13×10¹¹ Jones の高い比検出率、365 nm で 2.23%の外部量子効率の光応答を示す。さらに FeBHT セルフパワー光検出器は、大気下で非常に高い長期安定性をもつ。「※コロナ延長時の成果」

5. Heterometallic Benzenehexathiolato Coordination Nanosheets: Periodic Structure Improves Crystallinity and Electrical Conductivity. R. Toyoda, N. Fukui, D. H. L. Tjhe, E. Selezneva, H. Maeda, C. Bourges, C. M. Tan, K. Takada, Y. Sun, I. Jacobs, K. Kamiya, H. Masunaga, T. Mori, S. Sasaki, H. Sirringhaus, H. Nishihara, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2106204.

概要:金属イオンと有機配位子であるベンゼンヘキサチオール(BHT)を原料とした配位ナノシートに関して、Ni と Cu の 2 種類の異なる金属から成る『ヘテロ金属配位ナノシート(Ni_xCu_{1-x}/BHT)の合成に成功した。また、Ni と Cu の混合比を系統的に変化させることにより、新規構造相である NiCu₂BHT が優先して形成されることを発見した。さらに、この NiCu₂BHT について、Ni₃BHT や Cu₃BHT などのホモ金属配位ナノシート(※2)よりも高い結晶化度、高い電気伝導性を示すことを実証した。

§ 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 (物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 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。