

二次元共役ポリマー、配位ナノシートの創製とヘテロ構造化による高次機能発現

Creation of two-dimensional conjugated polymer, coordination nanosheet, and manifestation of higher-order functions using high quality and hetero-structured nanosheets

課題番号：19H05460

西原 寛 (NISHIHARA Hiroshi)

東京理科大学・研究推進機構 総合研究院・教授



研究の概要（4行以内）

金属イオンと平面型配位子で構成される配位ナノシートは、物質のバリエーションの豊富さ、合成の簡便さ等の利点を持つ新たな二次元物質である。本研究では、新規配位ナノシートを創製するとともに、高品質の配位ナノシートの特異な物理的、化学的特性を完全に解明し、その機能を極限まで引き出す。

研究分野：ナノ材料科学、無機・錯体化学、機能物性化学

キーワード：二次元物質、金属錯体、結晶、ヘテロ構造、エネルギー貯蔵

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと平面型配位子で構成される配位ナノシートは、物質のバリエーションの豊富さ、合成の簡便さ等の利点を持つ二次元物質であり、研究代表者らは様々な機能性配位ナノシートを創出してきた。配位ナノシートの課題として、高品質なサンプルを常に得られる状況にないことが挙げられ、高品質配位ナノシート作製法の開発は基礎科学的・応用化学的の両面で急務である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、新規配位ナノシートを創製するとともに、高品質の配位ナノシートの特異な物理的、化学的特性を完全に解明し、その機能を極限まで引き出すことであり、具体的に次の4課題を研究する。

- 1) 理論計算予測に基づく新規化学構造の機能性配位ナノシートの創製
- 2) 高純度で大面積（10 μm^2 ）な単結晶性配位ナノシートの合成・同定と、精密な物性測定による本質的な構造-物性相関の解明
- 3) 金属錯体と二次元共役構造の両方の特長を活用した極限の物理的、化学的機能の探求
- 4) 配位ナノシートを他のナノシートと組み合わせたヘテロ積層、ヘテロ接合構造の作製および特異な物理的、化学的特性の発現と解明

3. 研究の方法

研究代表者の西原寛は、高品質な単結晶性配位ナノシート作製を実現するため二相界面

合成法の条件を追求する。作製した高品質配位ナノシートを用いて、構造-物性相関の解明と物理的、化学的機能の探求を進める。加えて、ヘテロ積層体、ヘテロ接合体を構築し、ユニークな電子物性、光物性、化学センシング特性の発現を実証する。

研究分担者の坂牛健は、配位ナノシートのエネルギー貯蔵材料への展開を推進する。配位ナノシートの電子構造と結晶構造を包括的に比較・検討し、大容量化や新電池正極材料への展開、第一原理計算による最適な配位ナノシートの化学構造予測を行う。

4. これまでの成果

1) 発光性ラジカル配位ナノシートの開発

一般的にラジカル分子は発光を示さず化学的安定性にも欠けているとされる。本研究では化学的に安定で発光を示す新規ラジカル配位子 trisPyM (tris(3,5-dichloro-4-pyridyl)methyl radical)を開発し、これを亜鉛錯体に配位させることで、10 μm^2 を超える大きさの二次元配位ナノシート trisZn 単結晶を合成した。trisZn の構造を単結晶 X 線回折により決定するとともに、このナノシートが固体状態でも蛍光を発することを明らかにした。

2) 配位ナノシートカプセルの合成

球状の二相界面を反応場にすれば、配位ナノシートカプセルの合成が期待できる。本研究ではシリンジポンプ法などを用いて、直径がナノメートルからマイクロメートルのレドックス活性なビス（テルピリジン）錯体

FeTPY ナノシートカプセルや発光性の ZnTPY ナノシートカプセルの合成に成功した。さらに磁石を用いて集合・分散を外部制御できる磁性粒子内包 FeTPY カプセルを合成し、機能性物質を内包した配位ナノシートカプセルの合成に利用できることを示した。

3) 鉄ジチオレンナノシートの高品質化による構造の解明

鉄イオンとベンゼンヘキサチオール (BHT) から生成する鉄ジチオレンナノシート (Fe-BHT) は過去に報告されていた物質だが、その構造は解明されていなかった。本研究では、液液二相界面合成時の温度を 45°C に維持することで XRD による構造解析が可能な高結晶性 Fe-BHT を合成し、その構造を解明した。Fe-BHT は最密型構造をとることが明らかとなり、品質の向上に伴って電気伝導度が 10 倍以上に上昇した。

4) MDI 系配位ナノシートの正極材料特性

これまでにビス (ジイミノ) ニッケルナノシート (NiDI) が高容量で充放電特性に優れたリチウムイオン電池の正極材料であることを報告した。本研究では、ヘテロメタル配位ナノシートである $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{DI}$ の構造と正極特性を調べた。XRD の解析から、 x の変化に伴い連続的に格子定数が変化し、 CoDI と NiDI の固溶体状態になっている。 $x = 0.56$ では正極特性が母物質である CoDI や NiDI よりも優れていることが見いだされ、第一原理計算により、層間距離がリチウムイオンの貯蔵・放出に適した値になっていると考えられる。また CuDI およびその類縁物質の正極特性を調べたところ、 NiDI に比して容量が高くなり、さらにそのレドックス電位から高電圧電池用材料になることを見出した。

5. 今後の計画

1) 高品質配位ナノシートの合成と物性: 新規な配位ナノシートとして単一金属を含む構造だけでなく、ヘテロメタル系の新規配位ナノシート、特に異種金属の原子配置が規定された構造の合成を行い、ホール輸送特性や熱電変換特性を含む特性を明らかにする。

2) 配位ナノシートのヘテロ構造の構造-物性相関の解明と機能探求: ヘテロ積層およびヘテロ接合配位ナノシートについては二段階界面錯形成反応法などにより合成し、その電気特性、光電気特性を解析する。原子層まで膜厚を薄くし、電子伝導機構を解明する。

3) 走査トンネル顕微鏡を用いた配位ナノシートの実空間における構造観察: 導電性配位ナノシート単原子層の原子配列構造を観察し、STS 測定により、トポロジカル特性などの量子物性を明らかにする。

4) 配位ナノシートの電気化学特性: 配位ナノシートを基盤としたハイブリッド材料作製とその電極材料としての特性検証、電気化学特性極大化ならびに高品質・均一配位ナノシ-

ト膜とその場電気化学分光法を用いた電気化学反応ダイナミクスの観測を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)
【原著論文 (査読有)】

1. Y.-C. Wang, C.-H. Chiang, C.-M. Chang, H. Maeda, N. Fukui, I.-T. Wang, C.-Y. Wen, K.-C. Lu, S.-K. Huang, W.-B. Jian, C.-W. Chen, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, Two-Dimensional Bis(dithiolene)iron(II) Self-Powered UV Photodetectors with Ultrahigh Air Stability, *Adv. Sci.*, in press, DOI: 10.1002/adv.202100564.

2. S. Kimura, M. Uejima, W. Ota, T. Sato, S. Kusaka, R. Matsuda, H. Nishihara, T. Kusamoto, An Open-shell, Luminescent, Two-Dimensional Coordination Polymer with a Honeycomb Lattice and Triangular Organic Radical, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 4329-4338 (2021).

3. S. Liu, Y.-C. Wang, C.-M. Chang, T. Yasuda, N. Fukui, H. Maeda, P. Long, K. Nakazato, W.-B. Jian, W. Xie, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, Solution-processed organometallic quasi-two-dimensional nanosheets as a hole buffer layer for organic light-emitting devices, *Nanoscale*, **12**, 6983-6990 (2020).

4. R. Arai, M. Li, R. Toyoda, H. Maeda, H. Nishihara, Redox-active, luminescent coordination nanosheet capsules containing magnetite, *Sci. Rep.*, **10**, 13818 (2020).

5. K. Wada, H. Maeda, T. Tsuji, K. Sakaushi, S. Sasaki, H. Nishihara, Tailoring the Electrochemical Properties of Two-Dimensional Bis(diimino)metal Coordination Frameworks by Introducing Co/Ni Heterometallic Structures, *Inorg. Chem.*, **59**, 10604-10610 (2020).

6. M. Amores, K. Wada, K. Sakaushi, H. Nishihara, Reversible Energy Storage in Layered Copper-Based Coordination Polymers: Unveiling the Influence of the Ligand's Functional Group on Their Electrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 9215-9224 (2020).

【受賞】

1. 日本化学会 第 70 回進歩賞, 坂牛 健, 2021 年 1 月 7 日.

2. 英国化学会 Nanoscale Emerging Investigators, 坂牛 健, 2021 年 3 月 1 日.

7. ホームページ等

東京理科大学 西原研究室

<https://www.rs.tus.ac.jp/nishihiralab/index.html>

物質・材料研究機構 (NIMS) 坂牛グループ

<https://sites.google.com/site/sakaushiken/>