

「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」
平成 27 年度採択研究代表者

H29 年度
実績報告書

西原 寛

東京大学大学院理学系研究科
教授

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

§ 1. 研究実施体制

(1) 西原グループ

- ① 研究代表者: 西原 寛 (東京大学大学院理学系研究科 教授)
- ② 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) 中里グループ

- ① 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)
- ② 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) 佐々木グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
 - ・CONASH の構造—機能相関の解明

§ 2. 研究実施の概要

<西原グループ>

本研究課題で取り扱っている配位ナノシート(Coordination Nanosheet, CONASH)とは、金属イオンと有機分子(配位子)からなる金属錯体によって構成された二次元物質である。金属イオンと配位子の組み合わせにより、様々な化学構造や性質を示す配位ナノシートを作製することができる。本年度、西原グループでは新たに3種類の配位ナノシートを合成し、その特性を評価した。

1つはビス(ジイミノ)ニッケル錯体ナノシート(**NiDI**)である[1]。このナノシートは気液界面を利用して合成を行った。アルゴン下で酢酸ニッケルと配位子であるヘキサアミノベンゼンの塩酸塩をアンモニア水に溶解し、微量の酸素を導入することで液面でのみ反応が進行し**NiDI**が形成される(図1)。

ビス(ジイミノ)ニッケル錯体が形成される際に酸素による酸化を受ける必要があるため、酸素の注入なしでは反応が進行しない。作製された**NiDI**は各種顕微鏡測定、分光測定およびX線回折にて同定し、半導体的な電気伝導性と反強磁性的な磁気特性を示すことがわかった。また、配位ナノシート形成時の酸化過程を酸素の代わりに電気化学的に行うことも可能である。アルゴン下で酢酸ニッケル、配位子、 NaBF_4 を溶解したアンモニア水にITO電極を浸し、0.56 V (vs. Ag/AgCl)を印加すると電極表面で酸化反応が進行し**NiDI**が形成される(図1)。この**NiDI**修飾電極の電気化学測定を行うと、錯体部位由来の酸化還元挙動と大きな電気二重層電流が観測され、キャパシタ材料としての利用が期待できる。

残る2つはビス(イミノチオラト)ニッケル錯体ナノシート(**NiIT**)とビス(アミノチオラト)ニッケル錯体ナノシート(**NiAT**)である[2, 3]。これら両シートはニッケル塩と1,3,5-トリアミノベンゼン-2,4,6-トリチオールを反応させて得られるが、酸化剤としてフェロセニウム塩を添加した場合

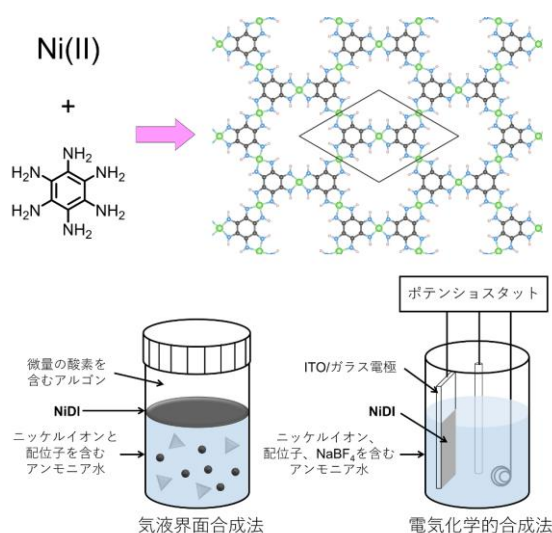


図 1. **NiDI** の構造と、気液界面合成法および電気化学的合成法の模式図。

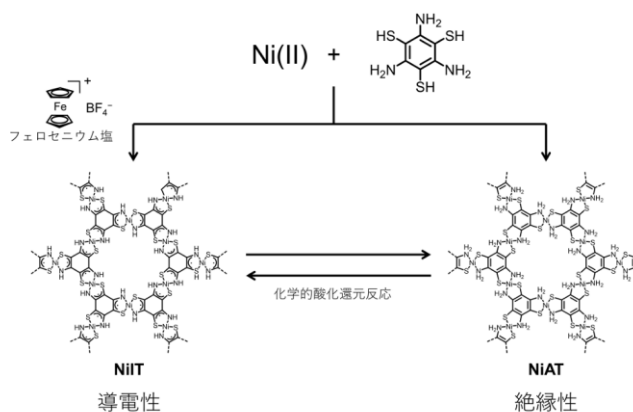


図 2. **NiIT** および **NiAT** の構造。

は **NiIT**、添加しない場合は **NiAT** が形成される(図2)。類似した化学構造を持つ両ナノシートであるが、その電気伝導性は大きく異なり **NiIT** が半導体的電気伝導性を持つのに対して、**NiAT** は絶縁的である。加えて2つのシートは化学的酸化還元反応により互いに変換可能であり、錯体部位の酸化還元による導電性のスイッチングが可能な材料になりうる。また、**NiAT** は水素発生反応の電極触媒として利用可能であることも見出した。

<中里グループ>

これまでの測定で、CONASH は金属性の電気特性を持ち、8000 S/cm の異常に大きな伝導性が観測され、新たな電子物性の可能性を示した。金属の特性では、van der Pauw 電極パターンを用いて、電気伝導度とホール効果を個別に測定し、移動度とキャリア密度を分離する必要がある。純粋な CONASH 特性を得るには、平坦な基板に CONASH を形成した後に、電極を形成することが求められる。現在、CONASH は数～数10ミクロンの大きさしか得られず、微細な van der Pauw 電極パターンを形成する必要性が生じた。半導体微細加工を用いて、4 μ m ライン/スペース、5 μ m 厚さの Si 層によるステンシル・マスクを作製した。これを金属蒸着のマスクとして微細な van der Pauw 電極を形成し、電子輸送の解明を進める。

<佐々木グループ・西原グループ>

西原グループとの共同研究として、大型放射光施設 SPring-8 (RIKEN, 兵庫県作用郡) の高輝度 X 線を利用して構築した微小角入射広角 X 線散乱 (Grazing-incidence Wide-angle X-ray scattering: GIWAXS) 計測システムを用いて、CONASH の液液界面における秩序構造の形成挙動をその場観察した。X 線用ガラスキャピラリー内に作製した液液界面に X 線を入射し、散乱パターンを時間経過とともに記録していったところ、界面構築からおおよそ4分弱程度経過したところから構造周期を有する秩序構造が出現し、徐々にその量が増大していく様子が観測された。

[1] Eunice J. K. 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, *Chem. Lett.*, **2018**, *47*, 126-129.

[2] Xinsen Sun, Kuo-Hui Wu, Ryota Sakamoto, Tetsuro Kusamoto, Hiroaki Maeda, Hiroshi Nishihara, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 1072-1075.

[3] Xinsen Sun, Kuo-Hui Wu, Ryota Sakamoto, Tetsuro Kusamoto, Hiroaki Maeda, Xiaojuan Ni, Wei Jiang, Feng Liu, Sono Sasaki, Hiroyasu Masunaga, Hiroshi Nishihara, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 8078-8085.