

機能性二次元金属錯体ナノシート

東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 講師 ^{ながしま}長島 ^{さよこ}佐代子

はじめに

膜厚が単原子レベル（約1ナノメートル）であるのに対して、横方向にはその数百倍以上のサイズ（マイクロメートルレベル）をもつ二次元物質である「ナノシート」は、バルク物質とは異なる特異的な機能性や反応性を示すことから、高い注目を集めている。グラフェン、遷移金属ダイカルコゲナイド、窒化ホウ素、黒リン、金属酸化物、金属水酸化物、シリセンといった二次元物質において、合成方法の開発や、物理的・化学的特性の評価や応用を目指した展開が行われている。

これらのナノシートの作製法として、母体となる層状化合物から物理的・化学的方法で剥離することによって得る方法の他に、分子・原子・イオンを組み合わせることでナノシートを一から作製する方法も、近年では数多く研究されている。この手法の最大の特徴は、その豊富なバリエーションにある。無限ともいえる分子・原子・イオンの組み合わせにより多種多様な化学的構造や物理的・化学的特性をもつナノシートを無尽蔵に設計・合成できることである。その中でも、金属イオンと有機配位子の結合からなる金属錯体を主な構成要素としてもつナノシートである「配位ナノシート (CONASH)」に着目する。配位ナノシートは金属イオンと配位子の組み合わせが豊富で自在設計が可能であ

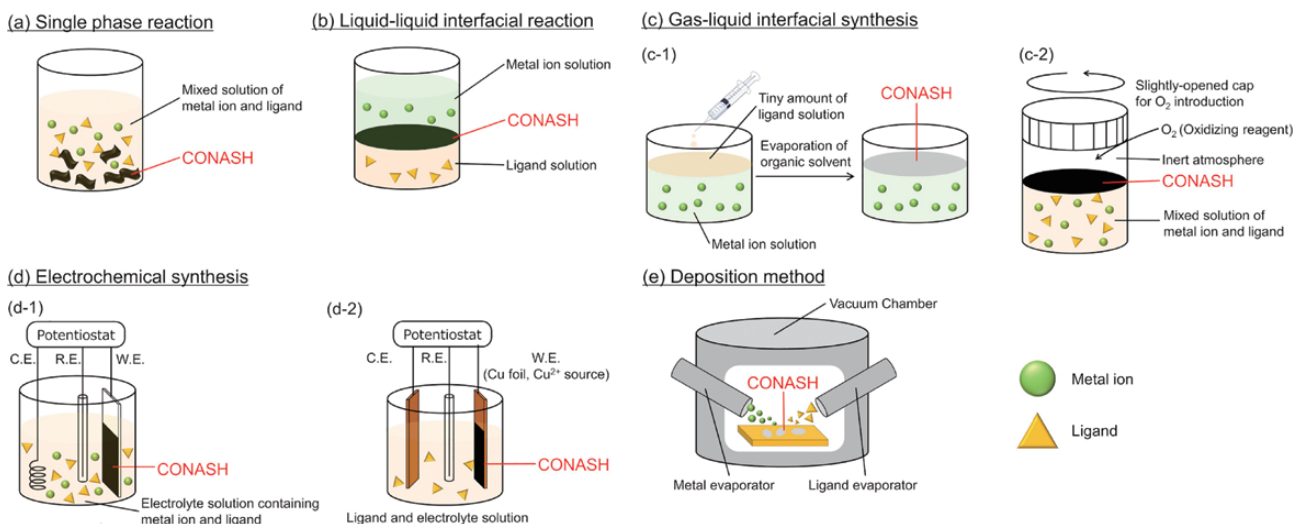
ること、金属錯体のもつ特異的な電子・磁気・光学物性を付与できること、錯形成反応は温和な条件で進行するものが多く容易に合成できることなどの理由により、大変魅力的な物質群である¹⁾。本稿では配位ナノシートの主な合成手法と、筆者の研究室で行われた機能性材料としての展開について紹介する。

配位ナノシートの合成

適切な金属イオンと配位子を同一溶液中で溶解させ、混合するとナノシート形成が進行する【図1(a)]が、得られる物質は粉末状である。膜状の物質を得るためには、二相の界面を利用するなど錯形成の反応場を二次元に制限させる方法と、母体となる層状物質を合成した後、薄いナノシートへと剥離する方法がある。

1) 液液界面合成法

混合しない二種類の溶媒にそれぞれ金属イオンと配位子を溶解しそれらの溶液を静かに重ね、液液二相界面を形成し適当な時間静置させると、界面で錯形成反応が進行しナノシートが形成される【図1(b)]。この手法では多層のナノシートが得られることが多いが、ナノシートの膜厚は反応時間や金属イオン、配位子の溶液の濃度などの反応条件を調整することによって変化させることができる。また、大型容器を用いた大面



【図1】配位ナノシートの合成。Adapted with permission from Ref. 1 Copyright 2022 Elsevier B.V.

積（センチメートルスケール）のナノシートを作製することも可能である。

2) 気液界面合成法

水と混合しない溶媒に配位子を溶解し金属塩の水溶液の表面に拡散させると、有機溶媒は短時間で揮発し配位子分子が水面に残るため、気液界面で錯形成反応が進行し配位ナノシートが形成される【図 1(c-1)】。この手法は、単層から数層ほどの薄膜のナノシートの合成に適している。またナノシート形成に酸化反応が必要であるビス（ジイミノ）金属錯体を主骨格とするナノシートも気液界面合成法を用いて合成される【図 1(c-2)】。金属イオンとポリアミン配位子を塩基性溶媒中、不活性雰囲気下で混合した溶液を調製し酸素をゆっくりと反応容器に導入することによって、気液界面で酸化反応が進行し粉末や膜状のナノシートが形成される。

3) 電気化学的合成法

ビス（ジイミノ）金属配位ナノシートにおいて、酸素ではなく電気化学的に酸化を行うことでも作用電極上にナノシートを形成することができる。金属イオンとポリアミン配位子、塩基を含む電解質溶液を不活性雰囲気下で調整し、電気化学測定用の3つの電極（作用電極、対極、参照電極）を溶液に浸し、正電位を作用電極に印加することで、作用電極上に直接配位ナノシートを作製することができる【図 1(d-1)】。印加時間を変化させることで膜厚を制御することもでき、界面合成法よりも簡便に短時間で合成することができる。しかし、結晶性は界面合成法で作成された膜より低くなる。金属電極に印加して金属イオンを配位子の含まれている溶液に溶出させることで、配位ナノシートを形成させる方法もある【図 1(d-2)】。

4) 化学気相成長（CVD）法

化学気相成長法では、基板を真空チャンバーに入れ、その基板上に金属と配位子を蒸着することにより、基板表面に直接配位ナノシートを作製することができる【図 1(e)】。基板に金属単結晶を用いた場合、表面に露出している金属が金属源となる場合があり、金属の蒸着が不要になることもある。基板の温度、金属や配位子の蒸着速度、蒸着後のアニーリングの温度などを調製することによって、単層の配位ナノシートを作製することができる。合成後、超高

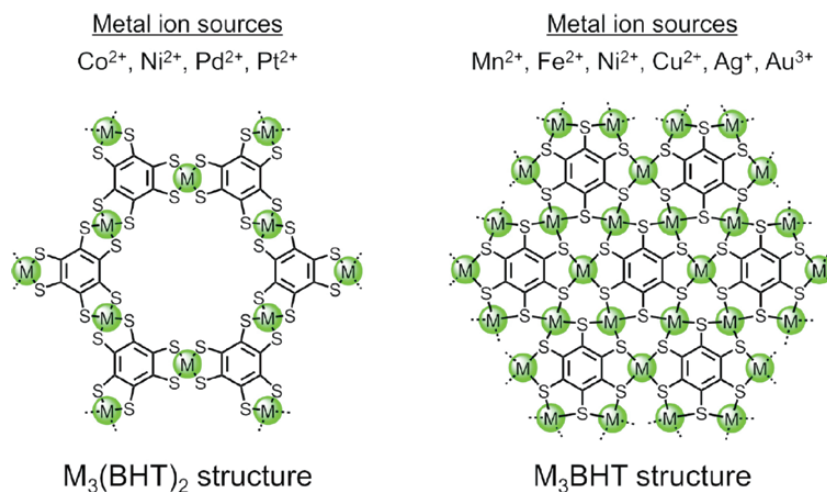
真空走査型トンネル顕微鏡を使用して、空気にさらすことなく、作製した配位ナノシートの構造や電子状態を見ることができる。

機能性材料への応用

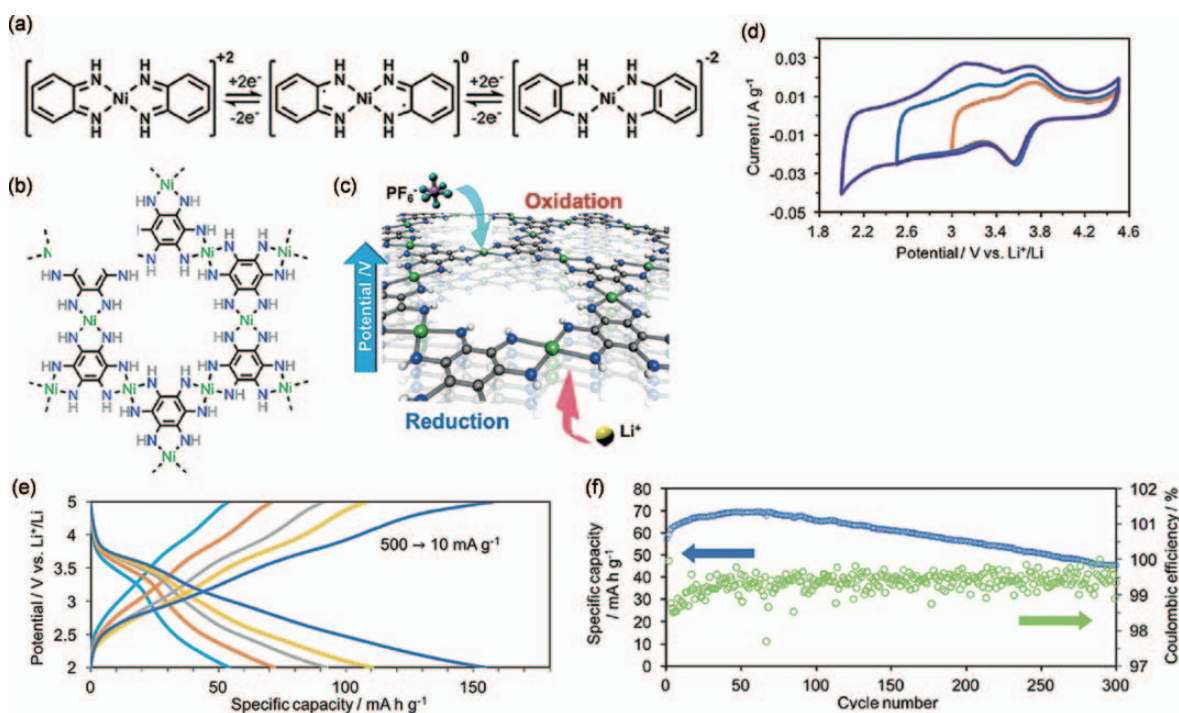
1) 導電性

配位ナノシートの中でも導電性を示すものは、エレクトロニクスへの応用が期待されるため特に注目されている。導電性をもつ配位ナノシートの特徴として、金属中心同士が π 共役平面型の分子構造をもつ配位子によってつながっており、互いに電子的に相互作用することで π 共役系がナノシート全体に拡張している点がある。ビス（ジチオラト）錯体を主骨格とする配位ナノシート（MDT）は代表的な導電性配位ナノシートである。ジチオラト配位子の π 軌道と金属中心のd軌道の電子的相互作用によって擬芳香族性を示し、電子がメタラジチオレン環上で非局在化している。2013年に報告された最初の導電性配位ナノシートであるニッケルビス（ジチオレン）ナノシート $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ は、ベンゼンヘキサチオールとニッケル金属塩の液液界面または気液界面での反応から合成された²⁾。ベンゼンヘキサチオールは他にもCu, Pd, Pt, Fe, Mn, Ag, Auなどの金属塩と反応し、配位ナノシートを形成することがわかっている。これらのベンゼンヘキサチオラート金属錯体ナノシートは、穴あき構造をとる $\text{M}_3(\text{BHT})_2$ と充填した構造をとる M_3BHT が存在し、化学構造はほぼ金属イオンの種類による。いずれの場合も金属イオンの配置はカゴメ格子構造をとっている^{2,3)}【図 2】。

MDTの導電率は配位子と金属イオン両方に大きく



【図 2】 金属イオンと BHT からなる配位ナノシートの化学構造。 Adapted with permission from Ref. 1 Copyright 2022 Elsevier B.V.



【図3】(a) ビス(ジイミノ)ニッケル金属錯体の多段階酸化還元挙動, (b) $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$ の化学構造, (c) Li^+ and PF_6^- イオン挿入を伴う $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$ の酸化還元挙動, (d) $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$ のサイクリックボルタモグラム, (e) $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$ の放充電プロット, (f) $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$ の耐久性評価. Adapted with permission from Ref. 6 Copyright 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, weinheim.

依存し、約 10^{-6} S/cm の絶縁体のような導電性を示す配位ナノシートもあれば、室温で最大 10^3 S/cm の伝導率をもつ導体もある。最も導電率の高いMDTは Cu_3BHT であり 2500 S/cm である⁴⁾。

類似構造をもつビス(ジイミノ)錯体やビス(カテコラト)錯体を主骨格とする導電性配位ナノシートも報告されている。ビス(ジイミノ)金属錯体ナノシート(MDI)は平面分子であるヘキサミノベンゼンなどと金属イオンを反応させることによって合成する。金属イオンとしては $\text{M}_3(\text{BHT})_2$ と同様、規則的に細孔がある化学構造をとる。MDIは 10^{-4} から 10^2 S/cm の電気伝導率をもっており、全体的にMDTより低い電気伝導率となっている⁵⁾。

2) エネルギー貯蔵材料

配位ナノシートが有する金属錯体部位に由来する酸化還元特性、イオン輸送に適した空孔構造、高い比表面積を示す層状もしくは二次元構造を生かし、エネルギー貯蔵材料への応用が展開されている。特に導電性を示す配位ナノシートは電極材料として利用することも可能であるため、リチウムイオン電池の正極材料への応用が展開されてきた。

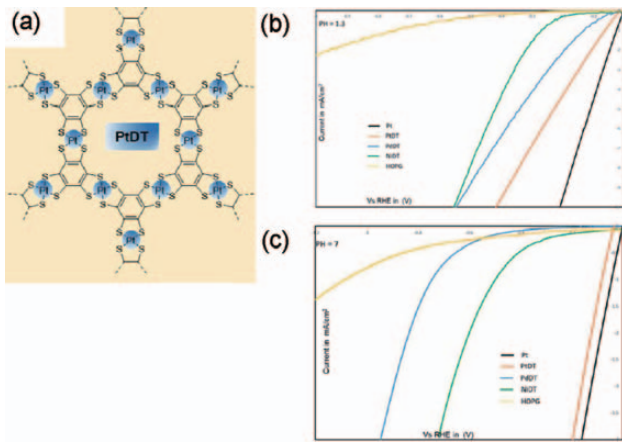
ビス(ジイミノ)金属錯体は、配位子と金属の両方が関与する多段階の電子移動を示すレドックス活性材料としてよく知られ、大容量のバッテリー電極となる可能性がある。ヘキサミノベンゼンを配位子とする

配位ナノシート $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$ の酸化還元挙動を LiPF_6 電解質溶液中にてサイクリックボルタメトリーにより観察すると、 PF_6^- の脱離/挿入を伴う酸化還元ピーク(約 3.7 V vs. Li^+/Li) と Li^+ の挿入/脱離に伴う(約 3.2 – 2.5 V vs. Li^+/Li) ブロードなピークの2段階の酸化還元挙動を確認した⁶⁾【図3】。これから比容量を見積もると 2.0 – 4.5 V (vs. Li^+/Li) の掃引範囲の充放電は共に 100 mAhg^{-1} を上回り、最大比容量は 10 mAhg^{-1} で 155 mAhg^{-1} であった。この値は市販の材料である LiCoO_2 および LiFePO_4 の値に匹敵するものである。また 200 mAhg^{-1} の電流密度にて充放電特性を調べたところ、300回の充放電サイクルを行った後でも99%以上のクーロン効率を保持しており、充放電サイクルにおける高い耐久性を示した。 $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$ 骨格の酸化・還元反応後の粉末X線回折パターンに大きな変化はなく、層間距離を示す回折パターンにも変化がみられないことから、対イオンの吸蔵はナノシート内の空孔で行われていると考えられている。

3) 電極触媒

水の電気分解の陰極反応である水素発生反応(HER)は、カーボンニュートラル社会実現において非常に重要な反応である。HERの電極触媒として最も優れている白金は高価であるため、安価で高効率の代替触媒の開発が求められている。

ビス(ジチオラト)金属錯体はHER触媒として広



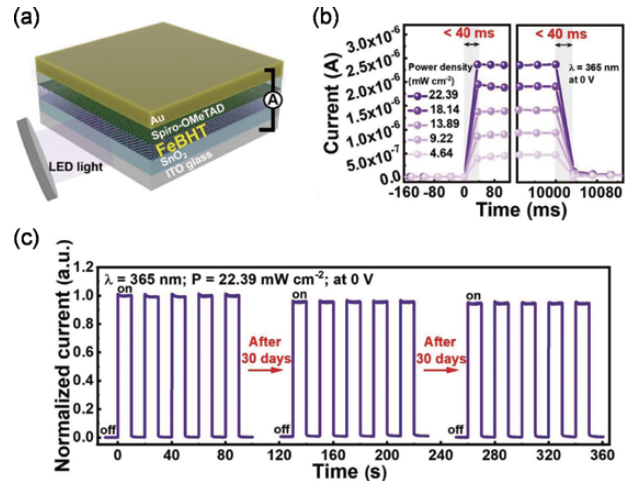
【図 4】 (a) $\text{Pt}_3(\text{BHT})_2$ の化学構造, (b) pH 1.3 の硫酸溶液中, (c) pH 7 の塩化カリウム溶液中における $\text{M}_3(\text{BHT})_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) の I-V 曲線. Reprinted from Ref.7, published by Royal Society of Chemistry, distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial 3.0 Unported License.

く研究されてきた。中心金属にニッケル，パラジウム，白金，配位子にベンゼンヘキサチオールを用いた多層 $\text{M}_3(\text{BHT})_2$ を高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 上におせ，pH 1.3 の硫酸溶液中，および pH 7 の塩化カリウム溶液中において HER に対する触媒能を評価した⁷⁾。pH 1.3 の場合， $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ ， $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$ ， $\text{Pt}_3(\text{BHT})_2$ の開始電位はそれぞれ -0.18 ， -0.08 ， -0.03 V(vs. RHE) であり，いずれのナノシートも触媒活性を示した【図 4】。

4) センシングデバイス

光機能性配位ナノシートの最初の例であるビス (ジピリナト) 亜鉛錯体ナノシートで修飾された酸化スズ電極は 500 nm の照射下で犠牲ドナー試薬を含む電解質溶液中最大 0.86% の量子収率で光電流を生成する⁸⁾。ジピリン-ポルフィリン共役配位子を導入すると，吸収可能な波長範囲が拡大することにより最大量子効率 2.02% へと光電変換性能が向上した⁹⁾。これらのナノシートは絶縁性のため膜厚 (層数) が増えると量子収率が低下してしまう。導電性配位ナノシートを光検出器の活性層として使用すると，その導電性により多層膜でもスムーズな電子輸送が可能になるため，固体デバイスの作成が可能となる。

我々は Fe_3BHT を用いて，外部電源なしに室温で作成する UV 光検出器を報告した¹⁰⁾【図 5】。ジクロロメタン・水の液液界面で合成された配位ナノシートを酸化スズ/ITO 電極に転写した後，正孔輸送層としての 2, 2', 7, 7'-テトラキス [N, N-ジ (4-メトキシフェニル) アミノ]-9, 9'-スピロピフルオレンと金電極を積層して素子を作製した。光検出器は出力密度 8.41 mW cm^{-2} の 365 nm の照射下で 40 ms 未満



【図 5】 (a) Fe_3BHT ベースの光検出器, (b) 365 nm 照射下で電力強度 0 V における時間分解光電流応答, (c) 30 日および 60 日間大気に曝露した後の光応答挙動. Reproduced from Ref. 10 under the terms of the Creative Commons CC BY license.

の応答時間， 6.57 mAW^{-1} の応答性をもつ光電流発生を示した。検出感度と量子効率はそれぞれ 3.13×10^{13} Jones と 2.23% と見積もられ， Fe_3BHT 層の空気安定性により 60 日間の大気暴露後でも光電流発生能を 94% 以上で保持できる高い耐久性を示した。

おわりに

二次元配位ナノシートの合成法，電気伝導特性およびエネルギー貯蔵，電極触媒，センサーとしての機能性について，筆者の研究室における研究をいくつか紹介した。本年は最初の導電性配位ナノシート Ni_3BHT_2 の報告から 10 年の節目となるが，この 10 年でその種類は非常に拡大し，国内外の様々な研究グループによって多岐にわたる応用展開が報告されている。配位ナノシートの研究分野は急速に成長しており，有機二次元材料として今後さらなる発展をしていくと期待される。

【参考文献】

- 1) H. Maeda, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* 470 (2022) 214693.
- 2) T. Kambe, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 2462–2465.
- 3) H. Banda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 2285–2292.
- 4) X. Huang, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 146–150.
- 5) R.W. Day, *et al.*, *ACS Cent. Sci.* 5 (2019) 1959–1964.
- 6) K. Wada, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 8886–8890.
- 7) T. Pal, *et al.*, *Chem. Sci.* 10 (2019) 5218–5225.
- 8) R. Sakamoto, *et al.*, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6713.
- 9) R. Sakamoto, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 3526–3530.
- 10) Y.-C. Wang, *et al.*, *Adv. Sci.* 8 (2021) 2100564.

