

2024/7/16

(公財) 矢崎科学技術振興記念財団 第1回発表会
@東京工業大学 蔵前会館 (東京)

1

「分子低次元系の新展開」

坂本 良太

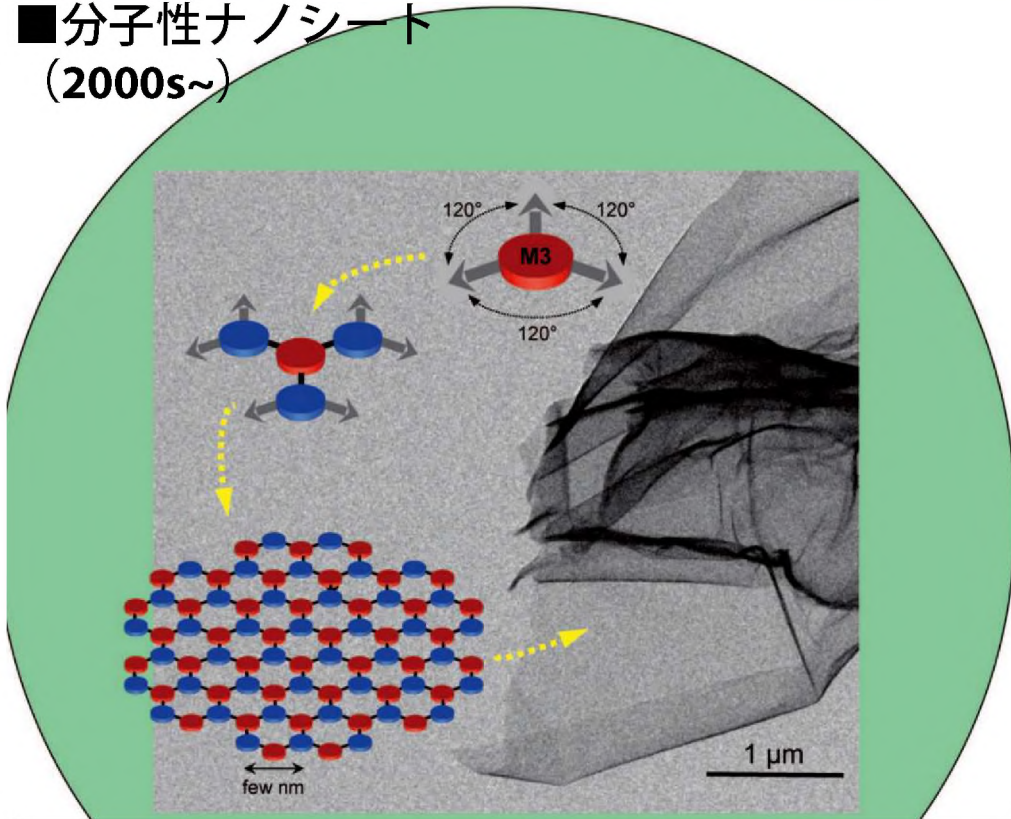
東北大学・大学院理学研究科化学専攻・教授

2019年度 学術賞表彰 奨励賞 京都大学 大学院工学研究科 物質化学エネルギー専攻・准教授
研究題名 エレクトロニクス・スピントロニクスへ応用可能な「ボトムアップ型」金属錯体ナノシート

2014年度 奨励研究助成 新材料 東京大学 大学院理学系研究科化学専攻・助教
研究題名 エレクトロニクス・スピントロニクスへ応用可能な「ボトムアップ型」金属錯体ナノシート

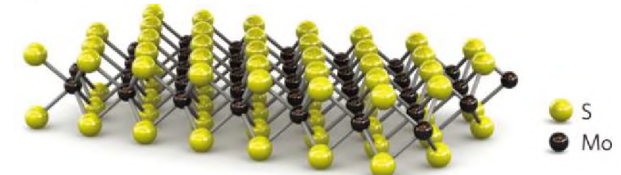
2014年度 国際交流援助 新材料 東京大学 大学院理学系研究科化学専攻・助教
研究題名 強発光性 π 拡張ジピリン錯体

■分子性ナノシート (2000s~)

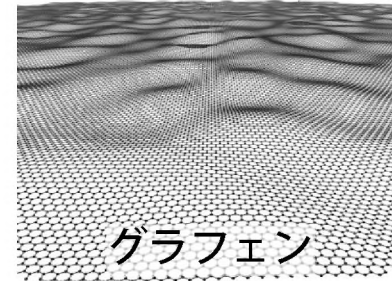


- 分子性ナノシート：有機分子を含む分子・原子・イオン性構成要素から二次元構造を直接構築
- その精密合成・分析は1930年代からの化学者の夢 (G. Gee, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 1935, 116)

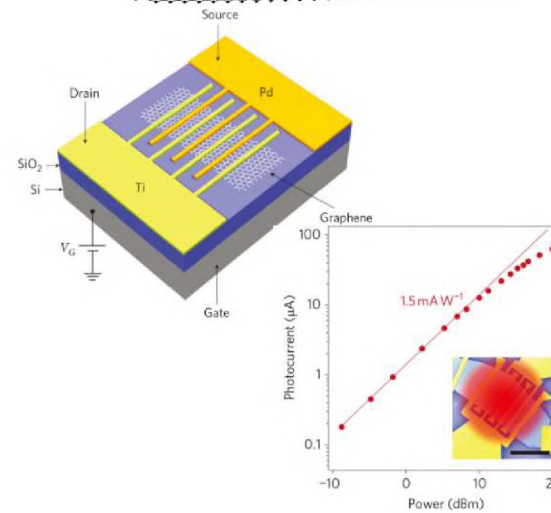
■無機ナノシート



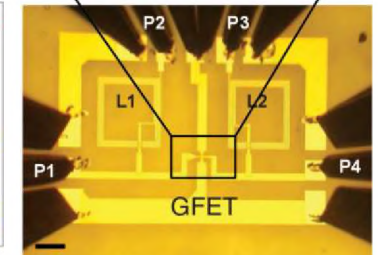
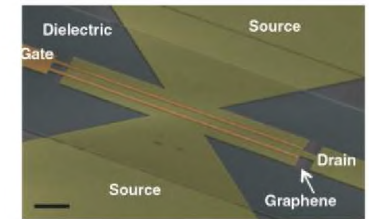
二硫化モリブデン



グラフェン



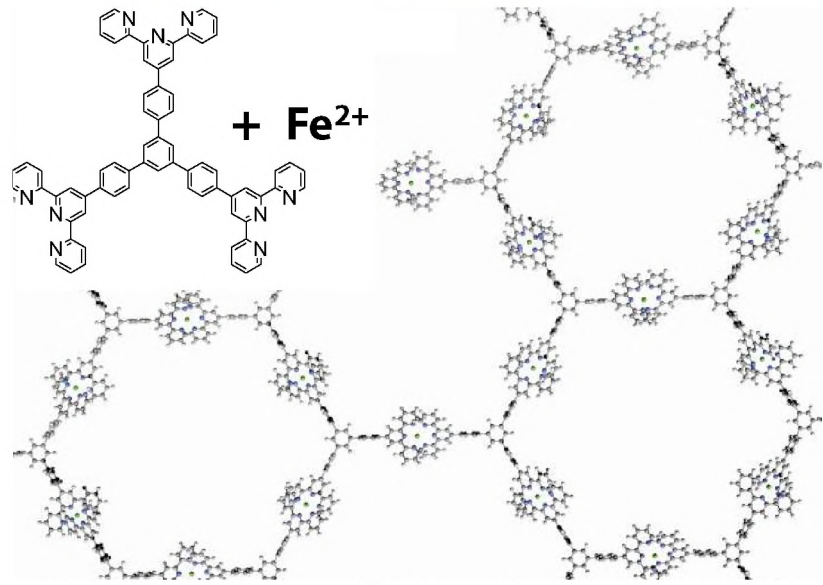
フォトディテクタ



電界効果トランジスタ・集積回路

- 二次元性を活かした応用展開が势力的に追究
- 無機ナノシートが示した将来性から、分子性ナノシートのナノ材料としての期待が広がる

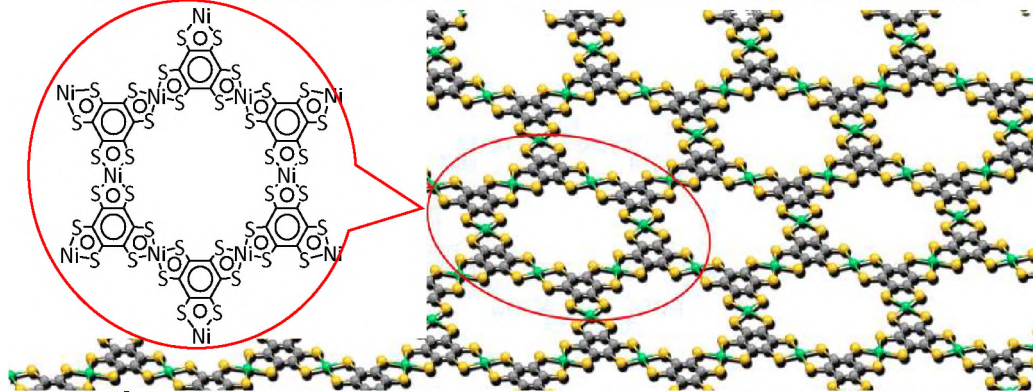
テルピリジン金属錯体ナノシート エレクトロクロミズム



J. Mater. Chem. C 2019, 7, 9159 *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 5359
J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 4681 特許6398100号

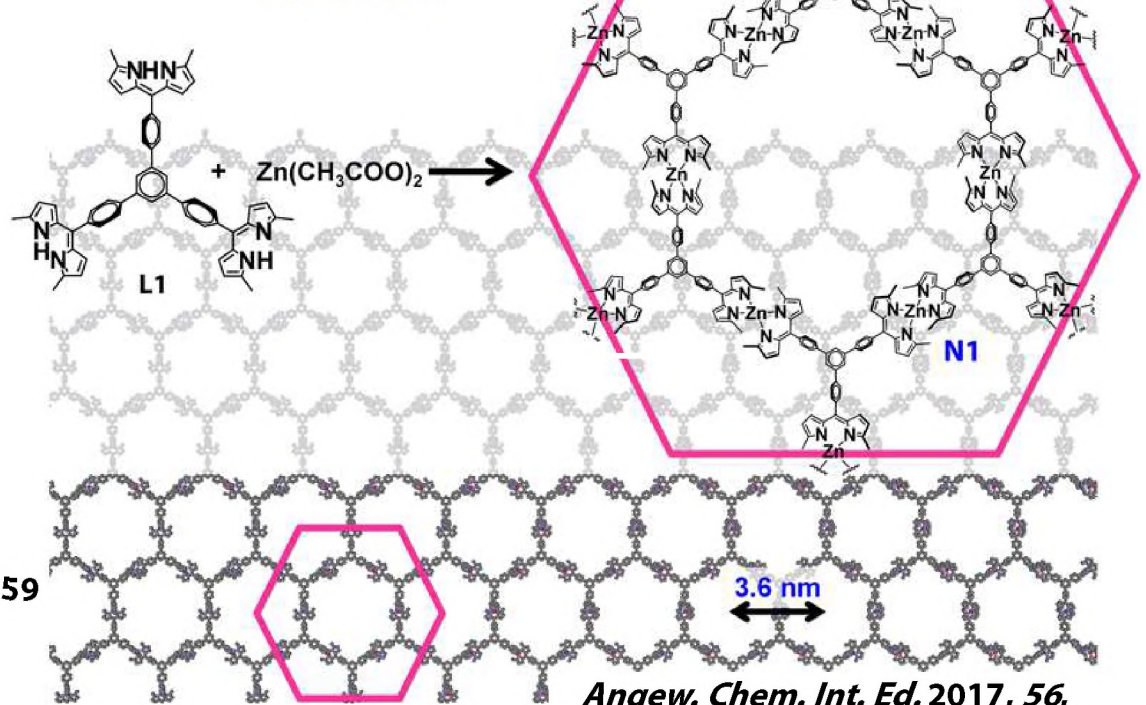
ジチオレン金属錯体ナノシート 高導電性

初の有機系二次元トポジカル絶縁体候補



Chem. Sci. 2019, 10, 5218 *Chem. Lett.* 2017, 46, 1072
Chem. Lett. 2018, 47, 126 *Chem. Sci.* 2017, 8,
ChemPlusChem. 2015, 80, 1255 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2015, 607, 78
J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 14357 *Chem. Lett.* 2014, 43, 252
J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2462 特願2016-129293

ジピリン金属錯体ナノシート 光電変換



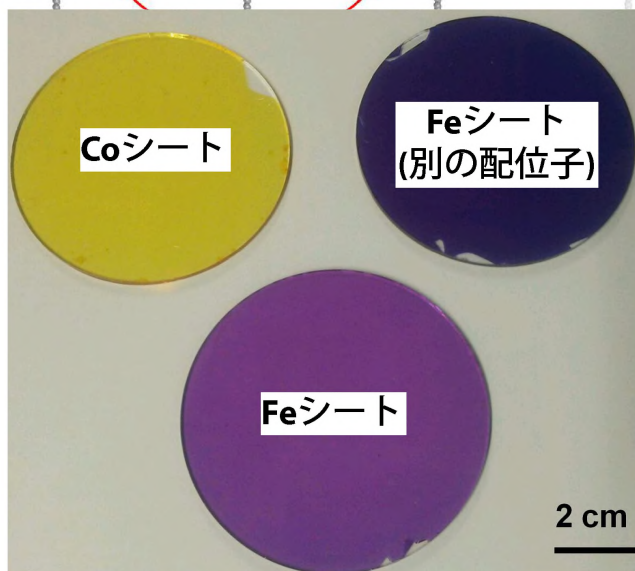
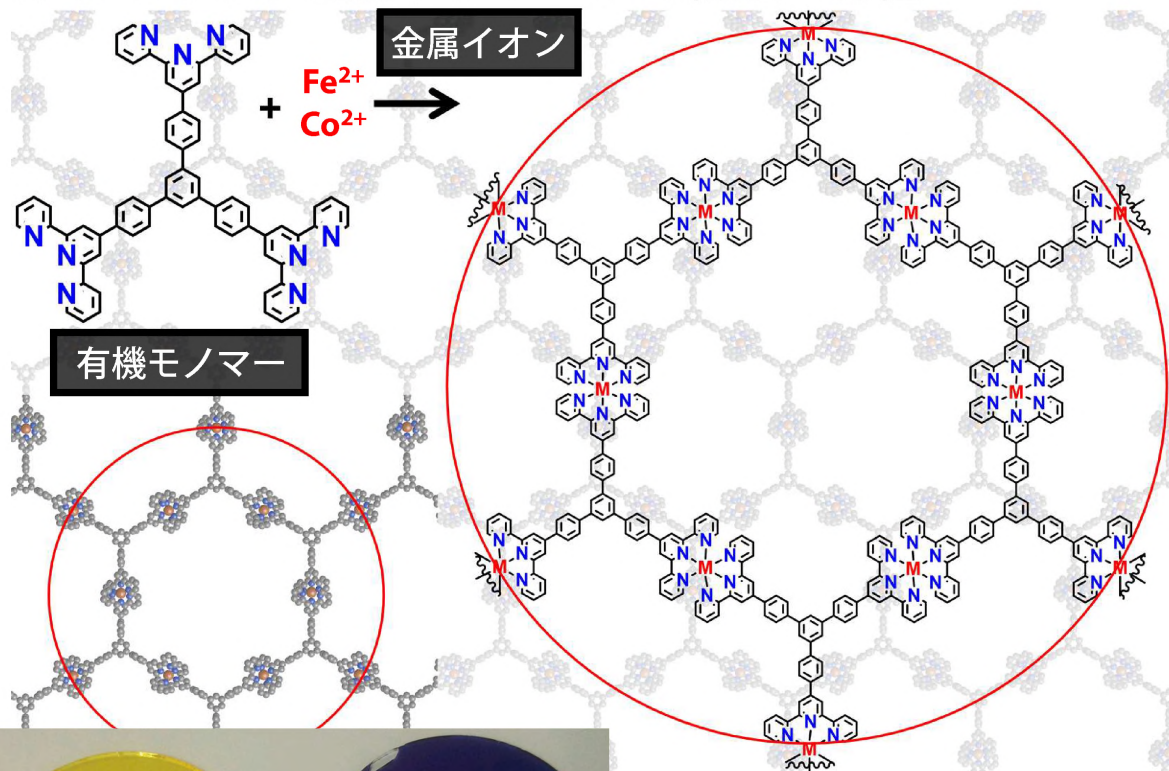
Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56,
Nature Commun. 2015, 6, 6713 *Nature* 2016, 542, 100
 「注目の論文」
 特許6361009号

総説

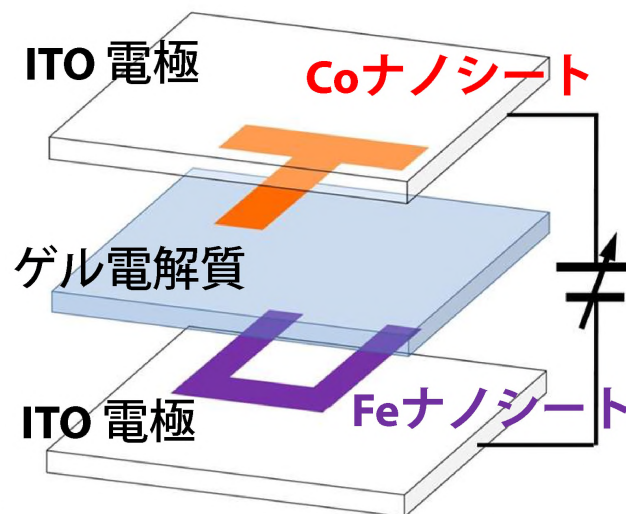
Chem. Sci. invited *Chem. Commun.* 2017, 53, 5781
Bull. Chem. Soc. Jpn. 2017, 90, 2720 *Coord. Chem. Rev.* 2017, 346, 139
Langmuir 2016, 32, 252 *Coord. Chem. Rev.* 2016, 320-321, 118
Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem. 2016, 67, 4 *化学工業*, 2016, 67, 385
J. Mater. Chem. A 2015, 3, 15357 *マテリアルステージ*, 2015, 15, 41
触媒, 2015, 57, 362 *化学工業*, 2014, 65, 944
ナノ学会会報, 2013, 11, 63

分子性ナノシートの物性創出に関して
 この研究分野を主導

■テルピリジン錯体ナノシートの構造・物性



■直径10 cm に達する大面積ナノシート (厚さ10-300 nm)



J. Mater. Chem. C 2019, 7, 9159
J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 5359
J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 4681

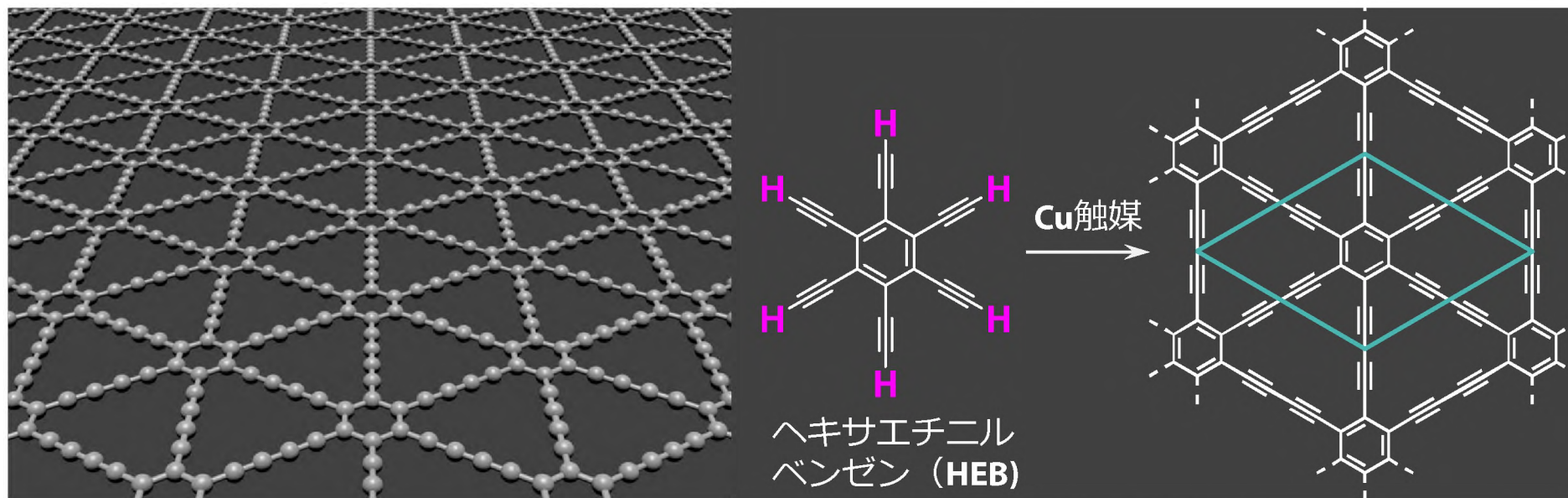
■分子性ナノシートの利点
 有機モノマーなど構成要素の豊富なバリエーションに基づく組成・物性の自在設計

■分子性ナノシートの問題点
 現状では社会的実装には繋がっていない

■本研究提案
 基礎・学術的問題点を考慮しつつ、その合理的な応用展開を追究

■グラフィジン (GDY) の科学

グラフェンと同様に炭素のみで構築される**無機ナノシート**
有機モノマー (HEB) の重合により合成される**分子性ナノシート**



cf. GDYのバルク合成初出: Y. Li, *Chem. Commun.* 2010, 46, 3256

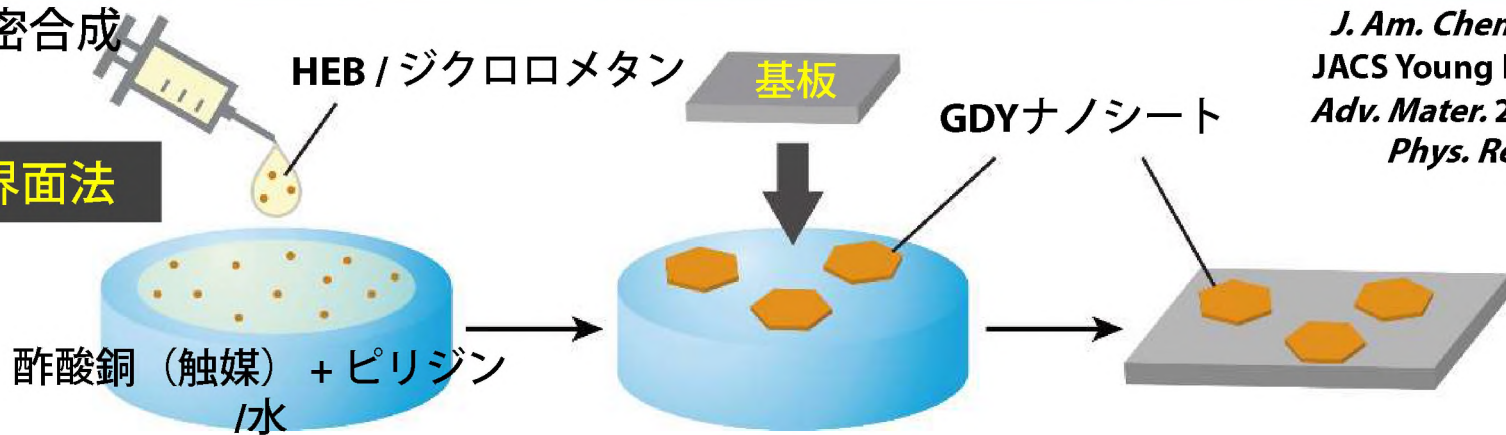
研究の狙い

1. 基礎科学的視点：炭素-炭素共有結合生成プロセスは不可逆的なものが多く、
ナノシートのような分子構造体構築には不適 (=構造エラーが生じると解消されない)
しかし π 共役・安定性・多様性などのメリットも大きい

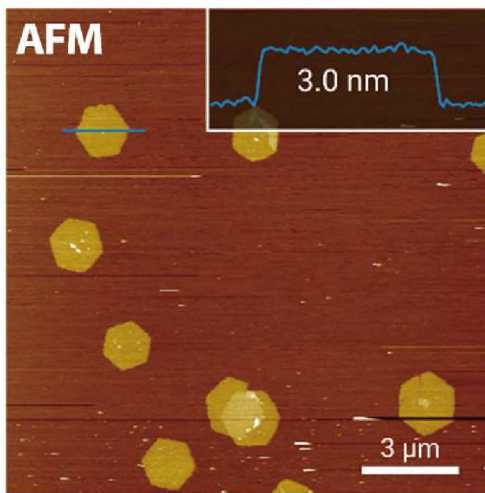
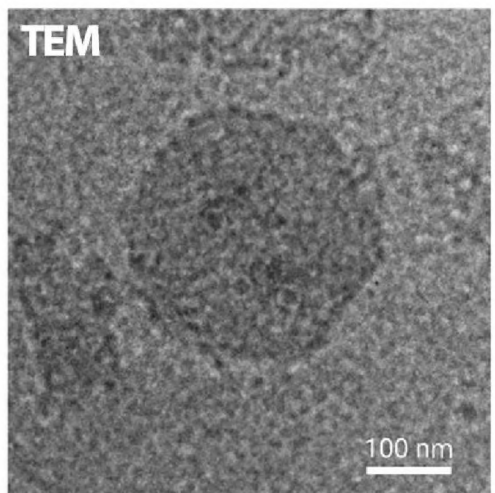
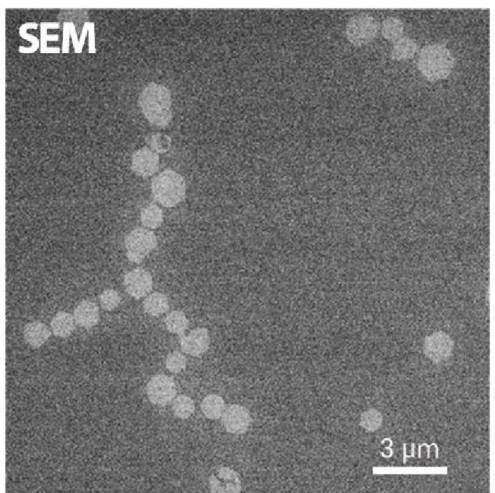
2. 応用的視点：GDYの π 共役電子構造およびポーラスな幾何構造は**高導電性・スムーズな物質移動**など有用な特性をもたらし、エレクトロニクス・電池電極など**多彩な応用展開**が可能

GDYの精密合成

気液界面法

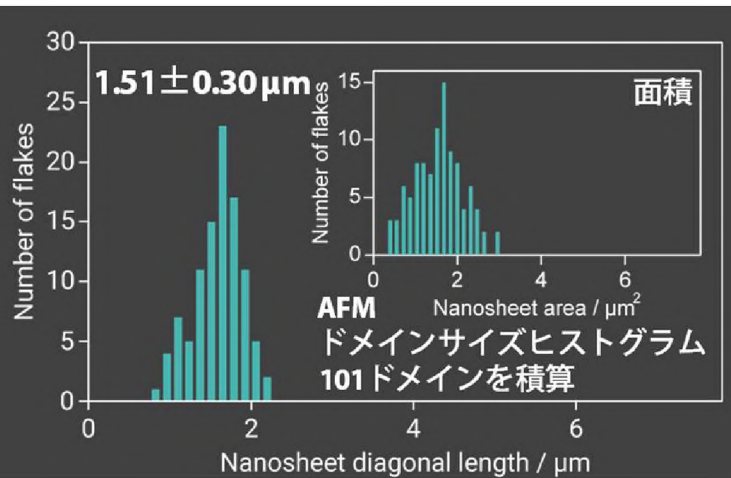
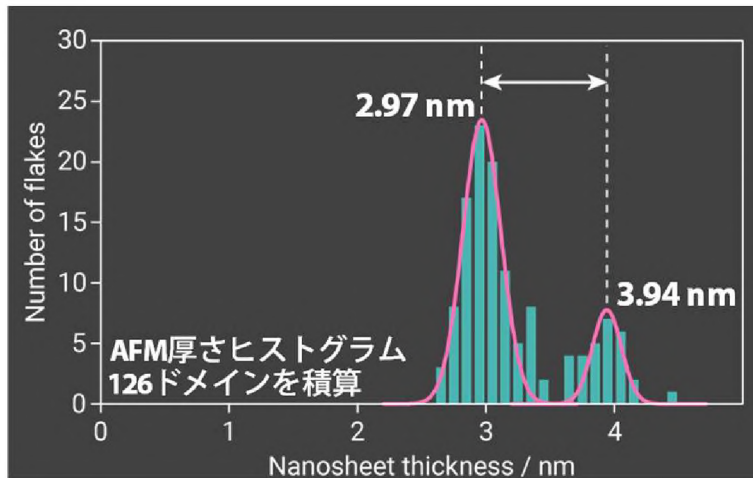


J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 3145
JACS Young Investigators 2018選出
Adv. Mater. 2019, 31, 1804211 (総説)
Phys. Rev. Mater. 2018, 2, 05421



- ・ 六回対称格子を反映した正六角形ドメイン
- ・ 小さな酸素化炭素存在比
- ・ 狭い厚みおよびドメインサイズ分布

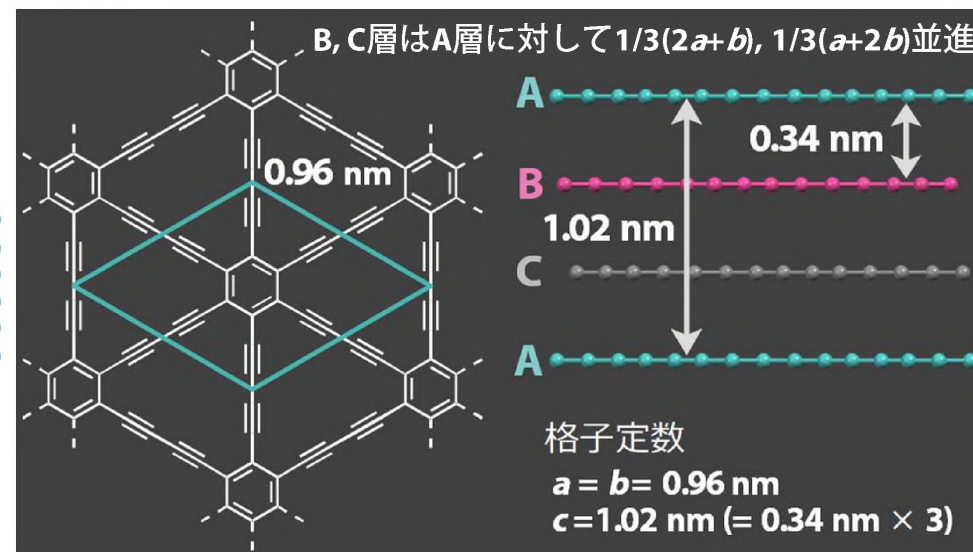
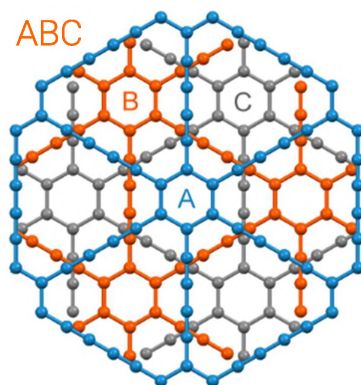
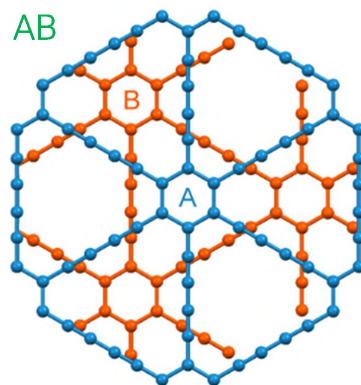
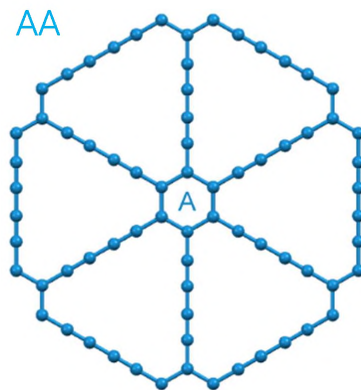
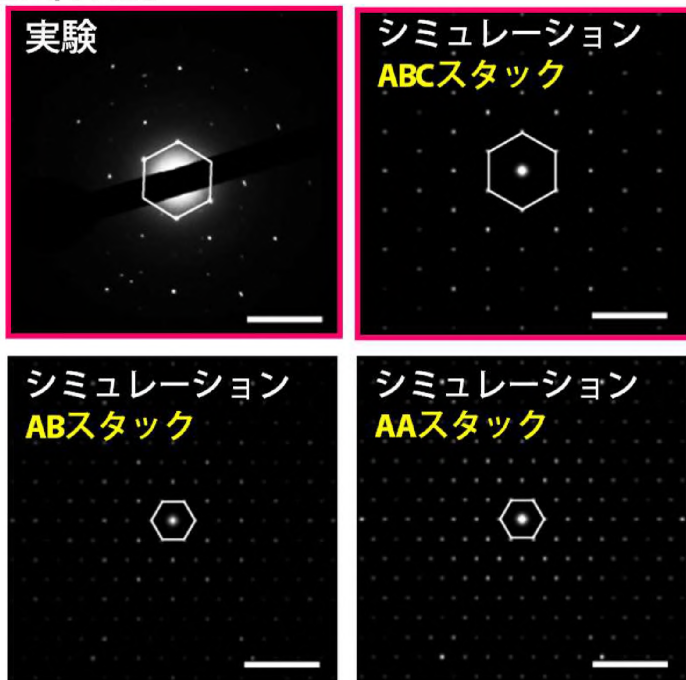
= 気液界面法を用いたGDYの精密合成を達成



厚さ (2.97 nm, 7-9層) とドメインサイズ (1.51 μm) から、**2,000,000個**のHEBモノマーが結合生成しGDYの正六角形単結晶ドメインを形成

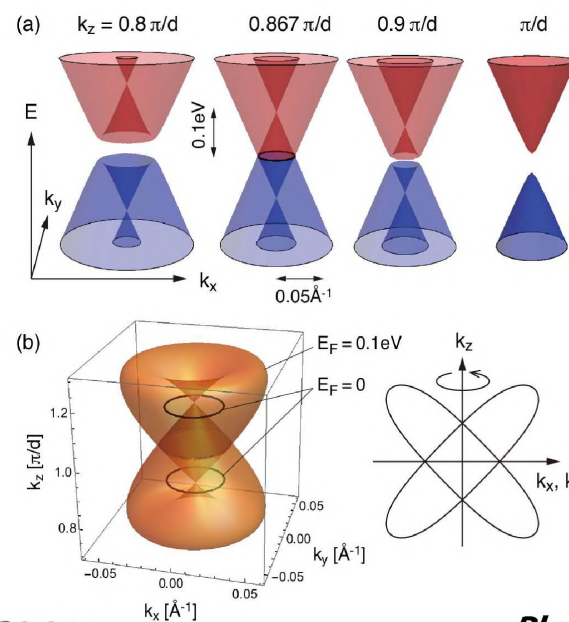
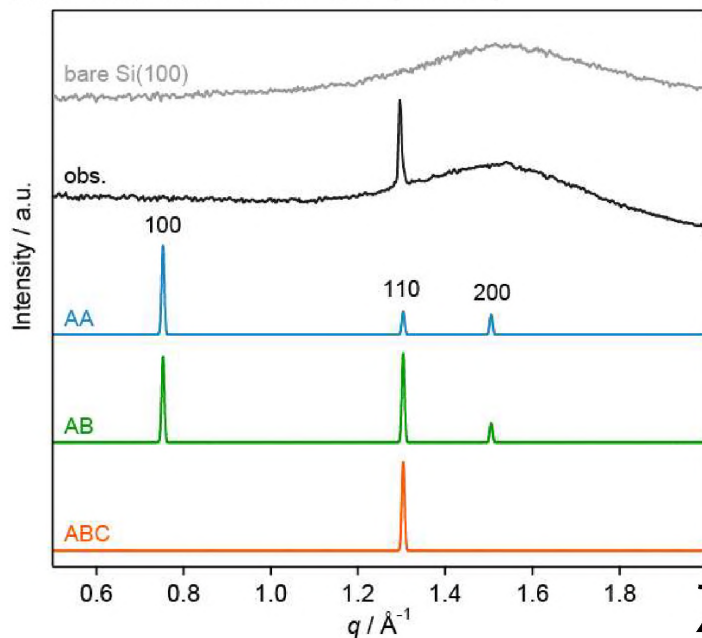
GDY積層構造の解明と境界領域研究

TEM/SAED



未解明だったGDYの積層構造がABCスタックであると決定

微小角入射 X 線回折 (GIXD)



ABC積層GDYがトポロジカル相 (線ノード半金属) を示すことを理論予測

阪大・理・物理 越野教授との異分野共同研究

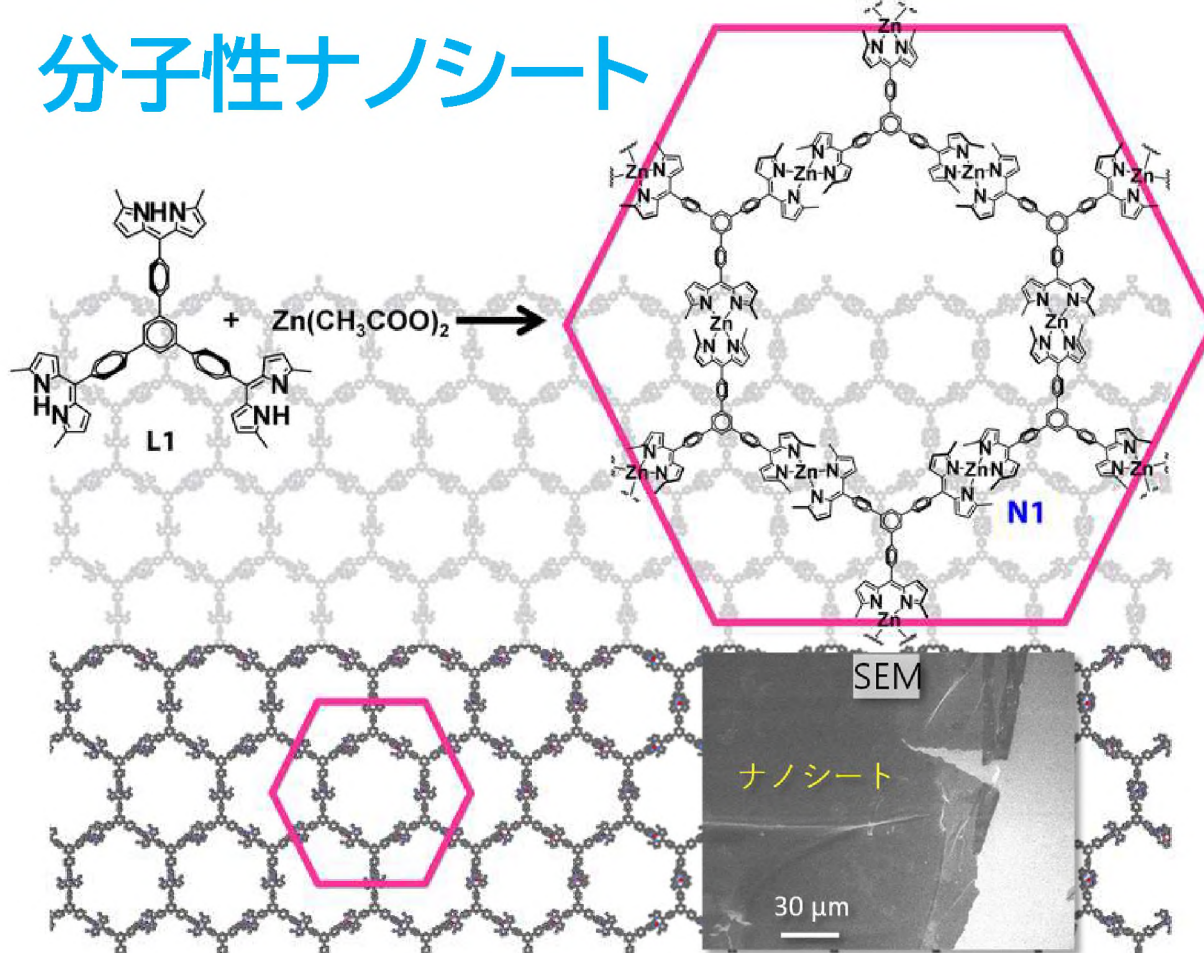
J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 3145

JACS Young Investigators 2018選出

Adv. Mater. 2019, 31, 1804211 (総説)

Phys. Rev. Mater. 2018, 2, 054201

分子性ナノシート



・分子／金属イオンから構築される二次元物質

・グラフェン／無機ナノシートに比べ研究が立ち遅れている

・初期フェーズの分子性ナノシートの研究に従事

・本研究では、分子性ナノシートの合理的応用展開の追究を提案

特許6361009号
特許6398100号

J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 2462
Chem. Lett. **2014**, 43, 252
J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 14357
Macromol. Symp. **2015**, 351, 78
ChemPlusChem. **2015**, 80, 1255
Chem. Sci. **2017**, 8, 8078
Chem. Lett. **2017**, 46, 1072
Chem. Lett. **2018**, 47, 126
Chem. Sci. **2019**, 10, 5218

J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 4681
J. Am. Chem. Soc. **2017**, 139, 5359
J. Mater. Chem. C **2019**, 7, 9159
Nature Commun. **2015**, 6, 6713
Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, 56, 3526

Chem. Eur. J. **2017**, 23, 8443
Chem. Commun. **2020**, 56, 3677
J. Am. Chem. Soc. **2017**, 139, 3145
Phys. Rev. Mater. **2018**, 2, 054204
J. Mater. Chem. A **2018**, 6, 22189
ACS Appl. Mater. Interfaces **2019**, 11, 2730

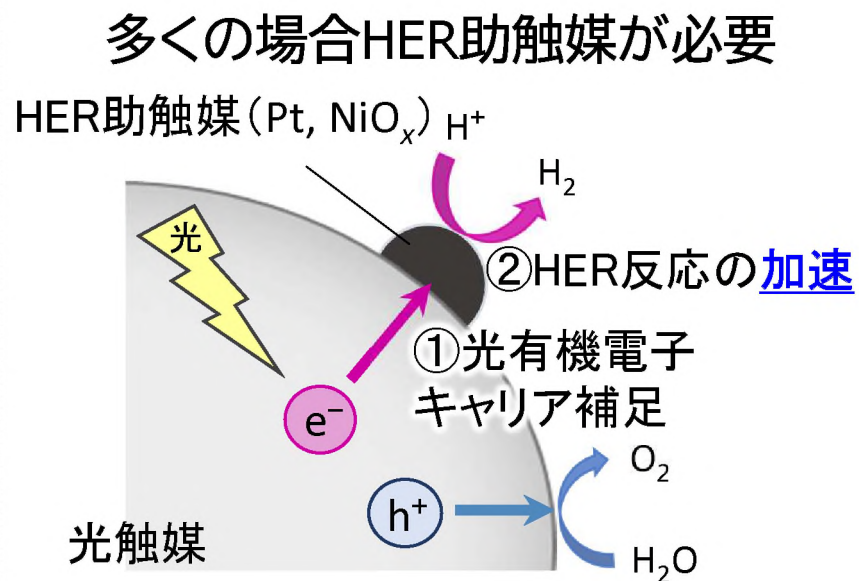
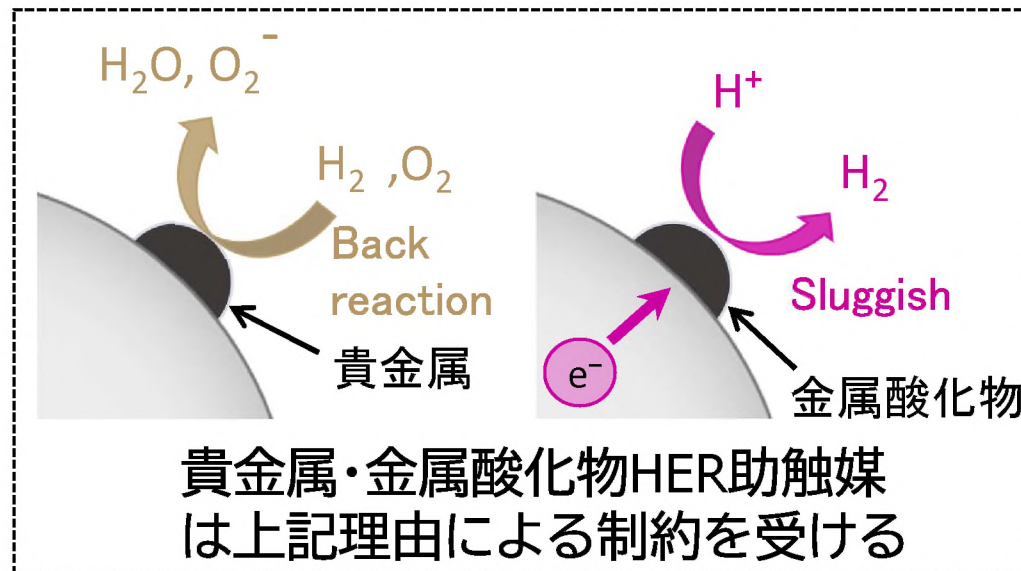
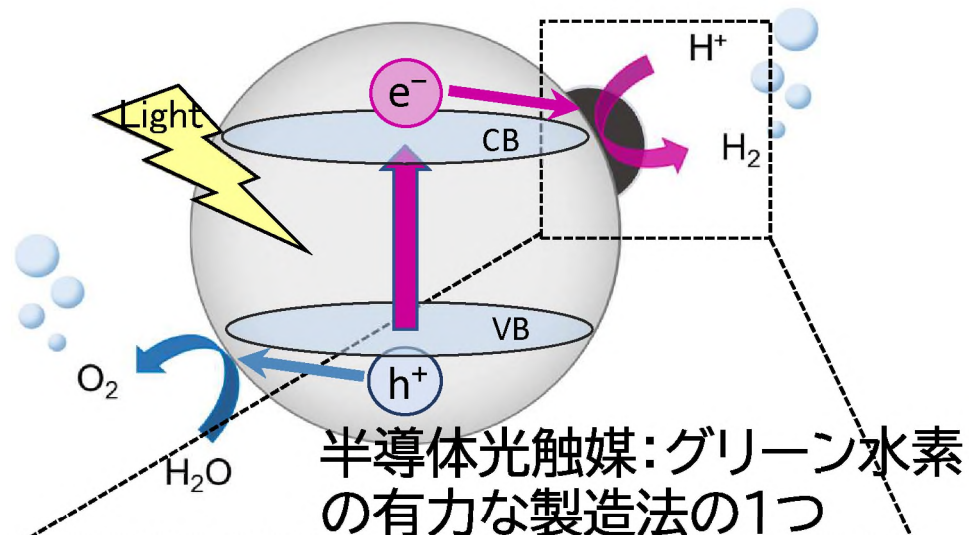
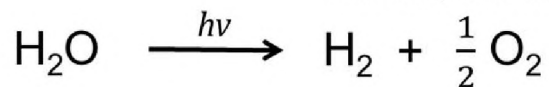
総説

ナノ学会会報, **2013**, 11, 63
化学工業, **2014**, 65, 944
マテリアルステージ, **2015**, 15, 41
J. Mater. Chem. A **2015**, 3, 15357
触媒, **2015**, 57, 362
化学工業, **2016**, 67, 385
Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem. **2016**, 67, 41
Coord. Chem. Rev. **2016**, 320–321, 118
Langmuir **2016**, 32, 2527
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2017**, 90, 272
Coord. Chem. Rev. **2017**, 346, 139
Chem. Commun. **2017**, 53, 5781
高分子, **2019**, 68, 303
化学と工業, **2019**, 72, 344
Adv. Mater. **2019**, 31, 1804211
化学, **2022**, 77, 29
Coord. Chem. Rev. **2022**, 466, 214577
Coord. Chem. Rev. **2022**, 472, 214787
Functional Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications, Chapter 5, WILEY-VCH, **2022**

水完全分解光触媒への利用

■水素発生反応(HER)助触媒としての利用

Domen, *Chem. Rev.* 2020, 120, 919

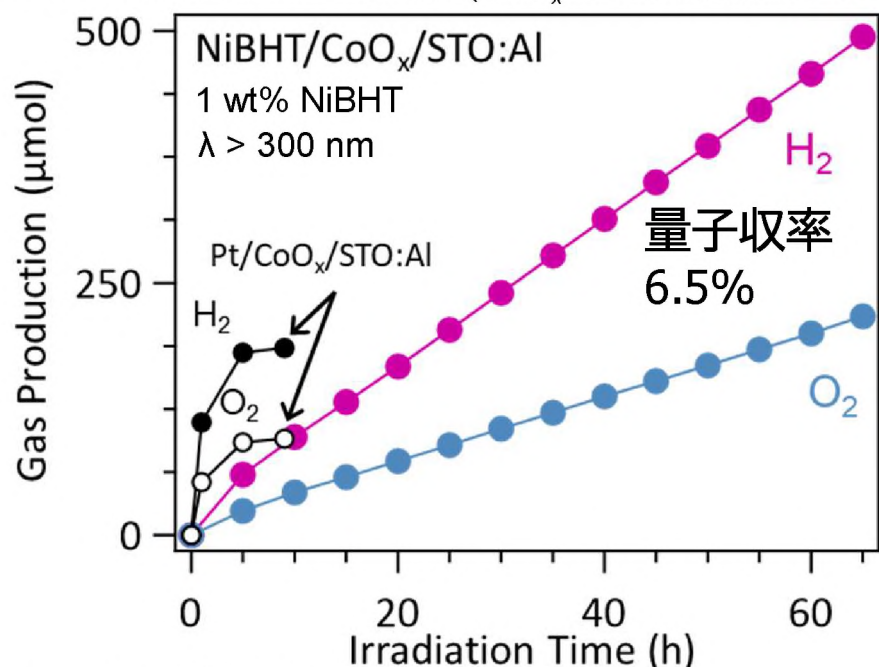


NiBHT

Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 2462
Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 2285

本研究では、導電性の分子性ナノシートであるNiBHT系をHER助触媒として採用(中心金属・配位子変更可能)

■水の光完全分解能 (CoO_x: cobalt oxide as OER cocatalyst)



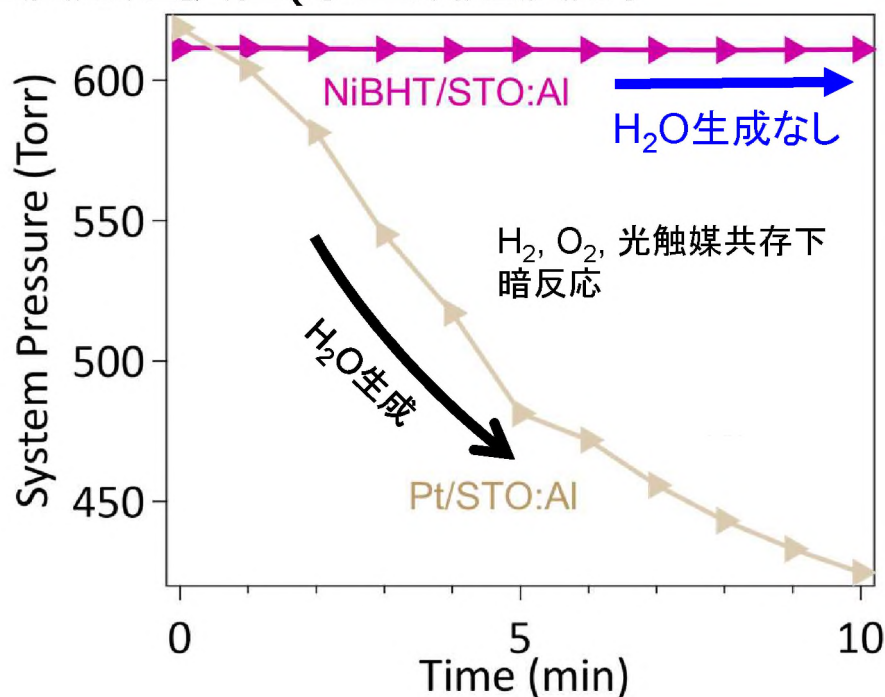
• NiBHTは定常的・化学量論的にH₂, O₂を発生, 一方PtはH₂, O₂の蓄積とともに水分解が見た目停止

• NiBHTは卑金属系HER助触媒では高量子収率

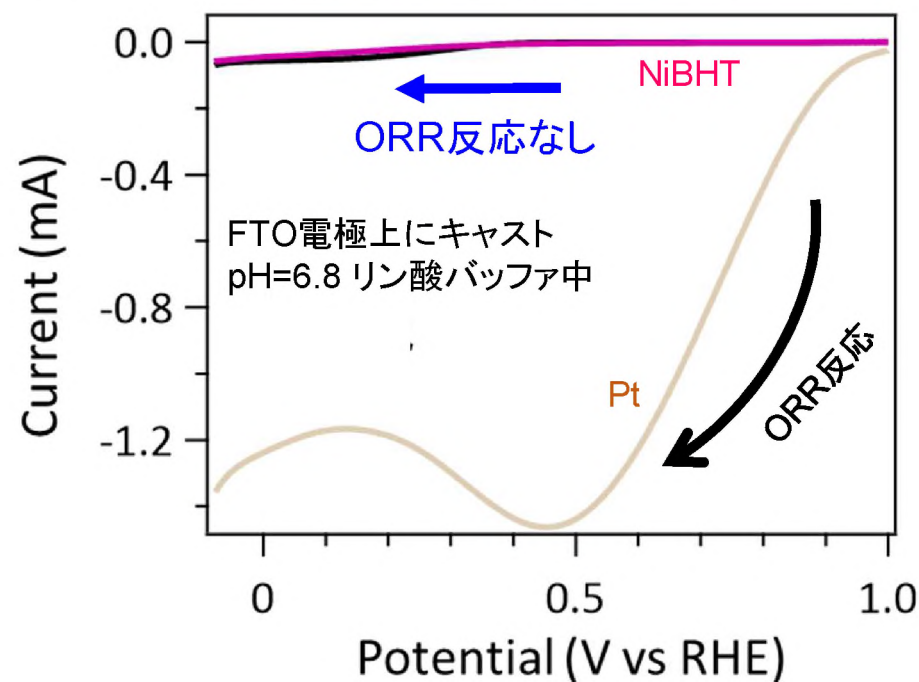
• NiBHTは水分解に有害な反応を触媒しない(理論的にも追究, 未掲載)

ACS Catal. 2022, 12, 3881

■反応選択性(水生成逆反応)

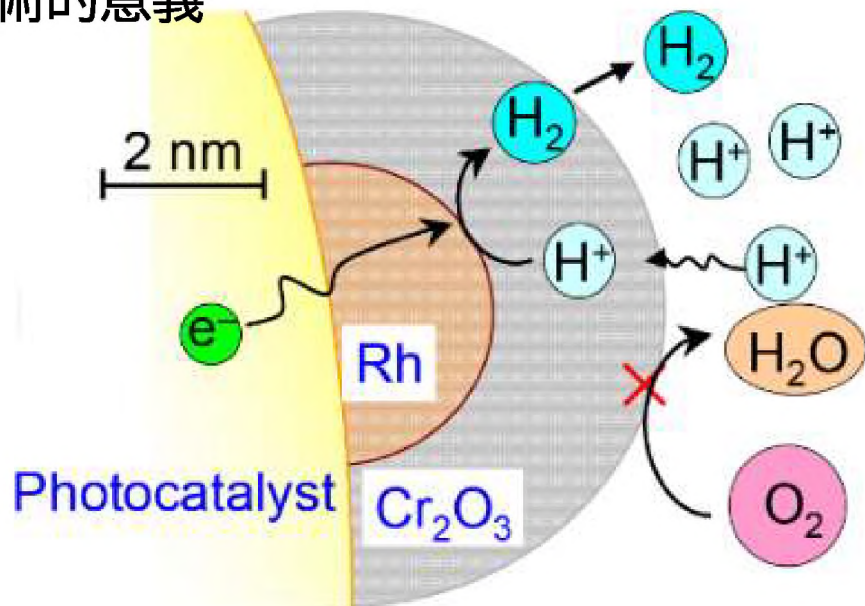


■反応選択性(酸素還元反応, ORR)



水完全分解光触媒への利用

■学術的意義

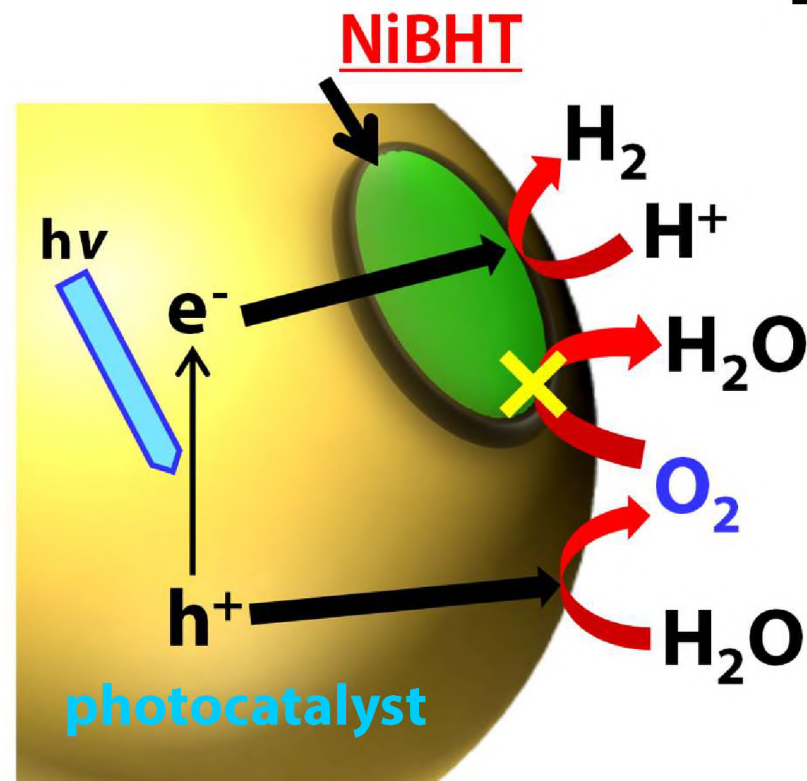


コア/シェル型Rh-Cr₂O₃

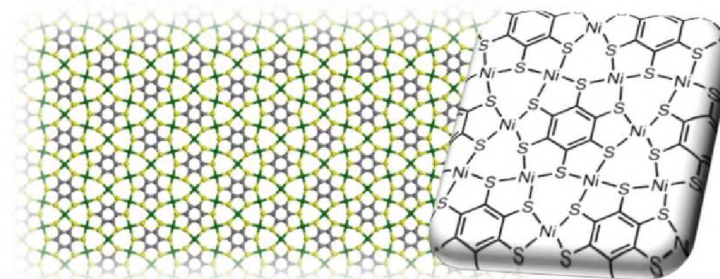
Rhはプロトン還元とH₂O再生の両方に活性があるが、Cr層のO₂透過性が低く、後者の活性を妨げている。

Domen, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 7554

Nature 2020, 581, 411



NiBHTはプロトン還元を促進するが、H₂O再生には本質的に不活性である。



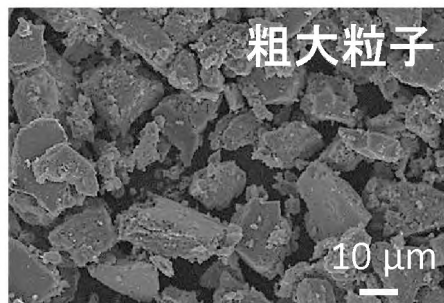
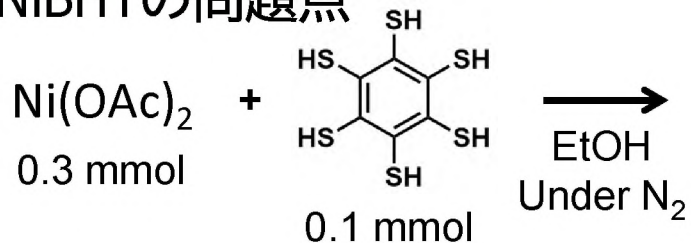
異なるメカニズムによる逆反応(H₂Oの再生)の阻害

分子性ナノシートであるNiBHTは、不均一触媒の特長(耐久性, 導電性)と均一触媒の特長(反応選択性)を兼ね備えた助触媒

ACS Catal. 2022, 12, 3881(citation: 21)
top1% in chemistry in 2022: citation 26
top10%: citation 8

水完全分解光触媒への利用

■NiBHTの問題点

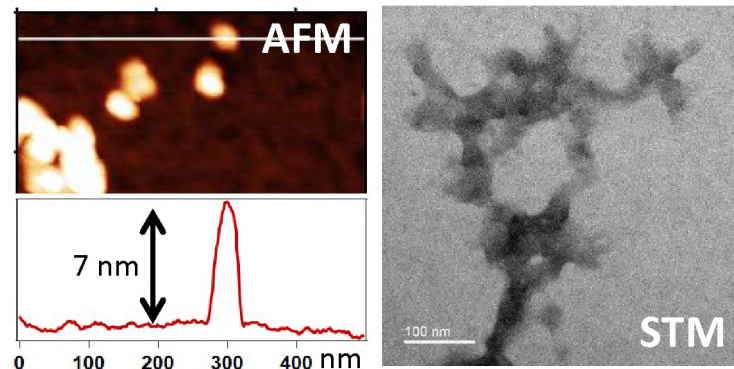
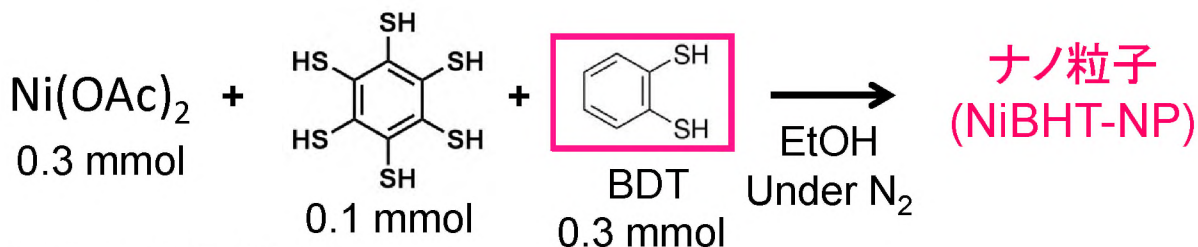


バルク体
(NiBHT-Bulk)

粒子サイズが大きく、光触媒への担持が非効率

ACS Catal. **2024**, *14*, 1146.

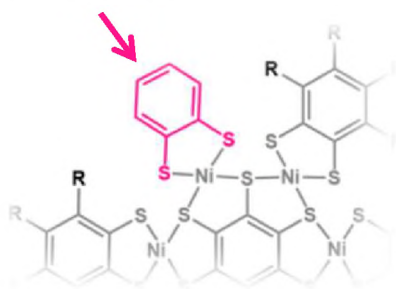
■NiBHTのナノ粒子化



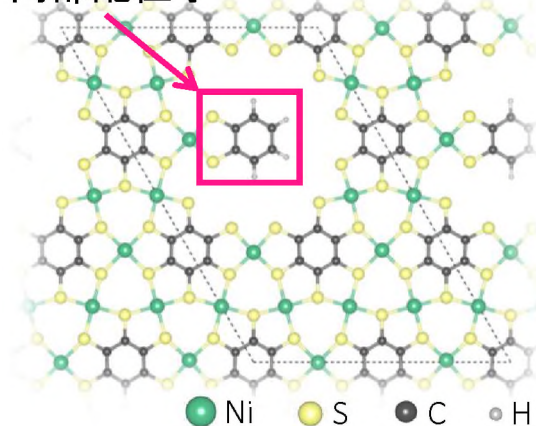
10 nm程度の微粒子, または
~100 nmの凝集体として観察

■BDTの役割

キャップ配位子

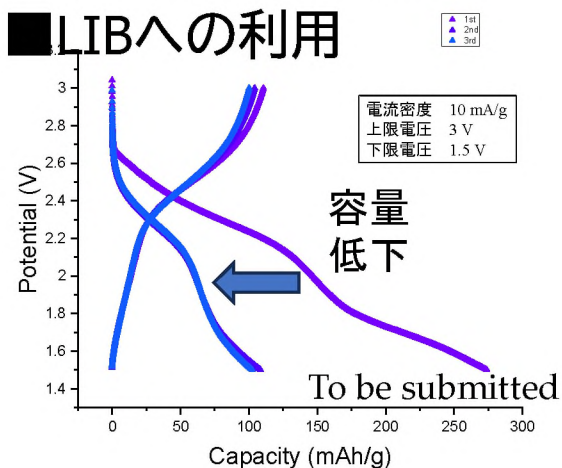


内部配位子



キャップ配位子, 内部配位子として機能
(磁性, 導電性, PXRD, EXAFS, DFTにより同定・解析)

■LIBへの利用

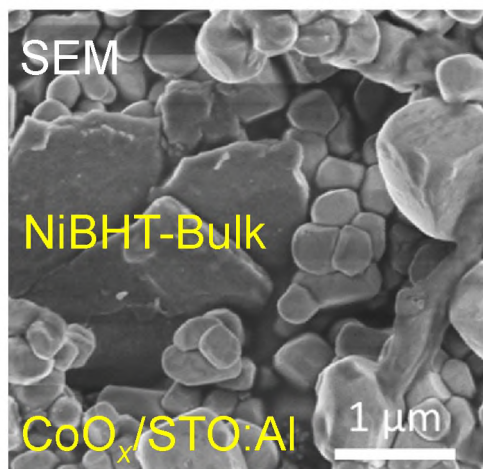


容量
低下

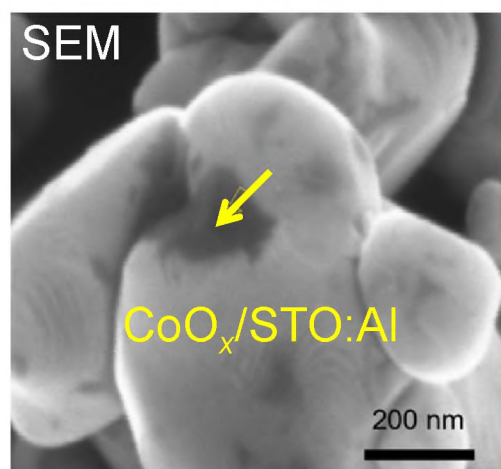
To be submitted

■光触媒との複合化

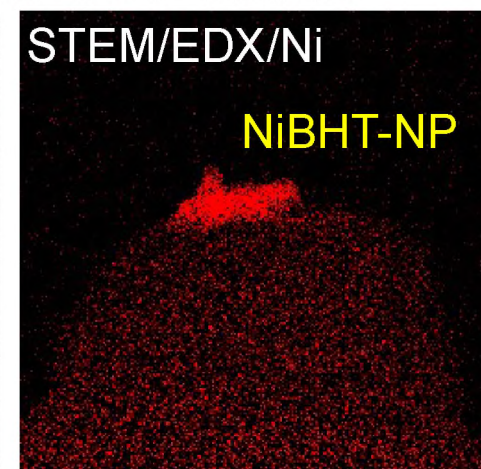
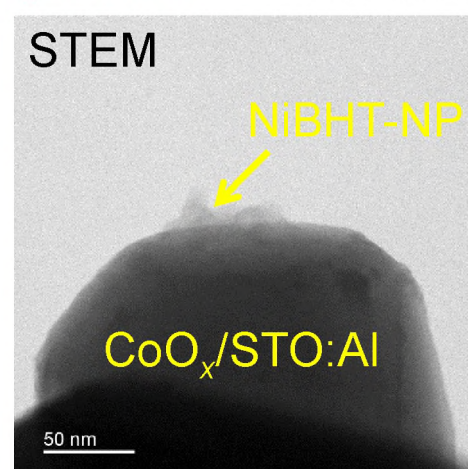
NiBHT-Bulk/CoO_x/STO:Al



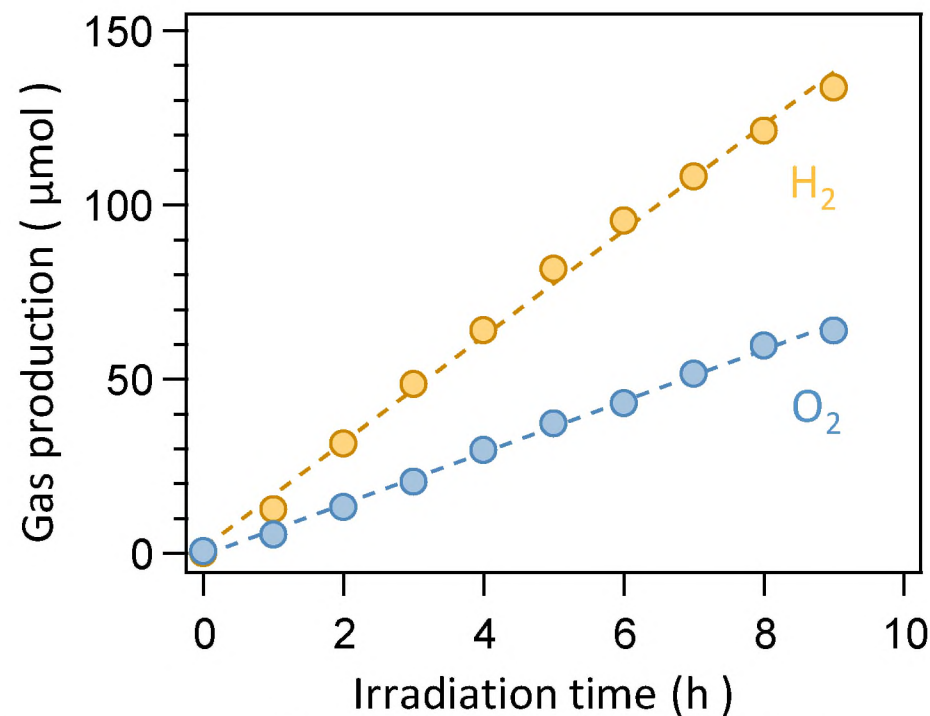
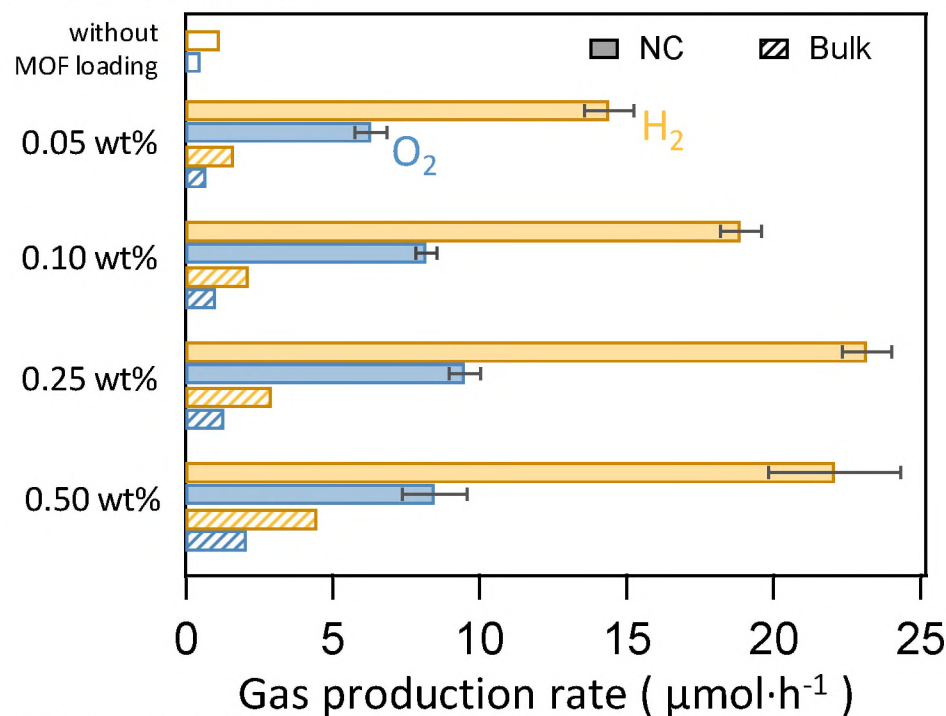
NiBHT-NP/CoO_x/STO:Al



より理想的な担持形態



■水完全分解能



最適担持量を1/10以下に削減(3 -> 0.25 w%)

量子収率6.9% -> 10.3%