

称号及び氏名 博士（工学） 大畑 考司

学位授与の日付 2023年9月23日

論文名 「Air/Liquid Interfacial Synthesis of Triphenylene-based Electrically Conductive Metal–Organic Framework Nanosheets
(トリフェニレン誘導体からなる電気伝導性配位高分子ナノシートの気液界面合成)」

論文審査委員 主査 森 茂生
副査 大野 工司
副査 松岡 雅也
副査 西原 寛
副査 牧浦 理恵

論文要旨

多孔性材料は、分子の吸脱着、分離および触媒担体の機能によって、社会活動や科学技術発展に多大な貢献をする。活性炭やゼオライトが代表的な多孔性材料として知られるが、基本的には同一の構成要素からなるため、細孔の構造や化学・物理性質の制御は容易ではなかった。本研究では、金属イオンと有機分子間の配位結合からなる metal–organic framework (MOF) と呼ばれるサイズや形状が定まった細孔を持つ多孔性の配位高分子に着目した。MOF は構成要素の選択に富み、細孔構造や化学的・物理的機能の制御に優れる。一般的な MOF は多孔質且つ閉殻構造であり、 $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の極めて低い電気伝導性である。しかし、分子軌道が骨格に非局在化する共役の形成及び電荷密度向上に寄与するラジカル生成が可能な官能基の配置の戦略によって、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の伝導度を持つ MOF が得られる。電気伝導性 MOF は、電極触媒、センサ及びエネルギー貯蔵デバイスの電極などへの応用が期待される。トリフェニレン誘導体からなる 2 次元骨格の MOF は、代表的な電気伝導性 MOF である。本研究では、 Ni^{2+} と 2,3,6,7,10,11-ヘキサイミノトリフェニレン (HITP) で構成される $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ に着目した。これまでに、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ は最大で 150 S cm^{-1} の優れた導電率を有し、電気特性が積層数やモルフロジーの変化に機微に応答する報告がされている。

一般的には、膜厚が 100 nm 未満の極薄の膜をナノシートと呼ぶ。吸着や反応の活性部位が露出され、センシングにおける分子の吸着応答や触媒能を向上させることが可能である。さらに、バルク結晶では見られない物理特性の発現や高い光透過率の実現など広い活路開拓が期待できる。

電気伝導性 MOF ナノシートの作製は、バルク結晶の化学的あるいは機械的な剥離によるトッ

ブダウン型及び構成要素から直接ナノシートを作製するボトムアップ型に大別される。両方の戦略で、電気伝導性 MOF ナノシート作製が試みられてきたが、ナノシートのサイズ、形態、連続性、結晶化度及び配向などナノシート特徴の制御に課題が残る。ナノシート特徴は MOF ナノシートの電気特性と密接に関わるため、その課題を解決することで、所望の特性を有する電気伝導性 MOF ナノシートの作製が期待できる。また、MOF における電気伝導機構を解明する足掛かりとなりうる。

気液界面でのナノシート作製は、両親媒性の分子からなる単分子膜の Langmuir 膜として知られてきた。有機溶媒によって、気液界面に凝集なく展開された両親媒性分子は、表面圧縮によって集められる。その結果、分子は配列し、結晶性の膜が得られる。界面形成による極薄化、表面圧縮による段階的な被覆率向上、layer-by-layer の膜厚制御などナノシート特徴の制御に優れる。さらに、界面を反応場として利用することで、多様な種類のナノシートをボトムアップ式に作製できる手法として発展している。この気液界面手法を用いることで、ナノシート特徴が制御された MOF ナノシートが得られると考えた。本研究の目的は、電気・ナノシート特徴が制御された電気伝導性 MOF ナノシートを実現することである。その目的達成に向けて、気液界面手法を用いて $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ ナノシート (**HITP-Ni-NS**) の作製を行った。本論文では、気液界面でのナノシート形成過程の調査及びシート特徴と電気特性の相関の考察で得られた知見をまとめたものであり、5 章から構成される。

第一章では、本論文全体に共通した研究背景、課題、目的を述べた。

第二章では、気液界面合成を利用した **HITP-Ni-NS** の作製、同定、電気伝導性に関して述べた。酢酸ニッケル四水和物 ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 水溶液面に有機配位子である 2,3,6,7,10,11-ヘキサアミノトリフェニレン (HATP) のメタノール (MeOH) 溶液を滴下した。HATP のアミノ基から水素が外れ、イミノ基に変化したものが HITP である。気液界面と平行の方向には配位結合を介した約 53 nm のラテラルサイズ、界面と垂直方向には π - π 相互作用を介した約 14 nm の膜厚を有する多層の微小ナノシート結晶 (一次ナノシート結晶と呼ぶ) が形成された。さらに、一次ナノシート結晶が、気液界面と水平方向に集合し、マイクロメートルサイズのナノシート (二次ナノシートと呼ぶ) を組織することで **HITP-Ni-NS** は形成されることが分かった。また、放射光 X 線回折測定によって、**HITP-Ni-NS** は 2 次元骨格の π - π 相互作用を介した積層方向が界面に対して鉛直に揃う一軸配向性を有することが分かり、気液界面合成によって配向制御された **HITP-Ni-NS** の作製に成功した。

SiO_2/Si 基板に **HITP-Ni-NS** を転写し、二端子法で電流 (I)–印加電圧 (V) 特性を確認した。また、電界効果トランジスタ特性も評価した。5 回転写時には、最大導電率 0.6 S/cm を示した。当時の 100 nm 未満のトリフェニレン誘導体から成る MOF ナノシートの中で最も高い値であり、配向制御が電気伝導性の向上に寄与することが示唆された。さらに、ゲート電圧を印加、変化させた際、流れる電流の変化比は ~ 1 であった。一方、既報の同構成要素の無配向厚膜では、その変化比は $\sim 10^3$ である報告がされており、配向性によって電気特性が大きく変わることが示唆された。無配向厚膜では、粒界間の距離や接触角度が不均一であるため、粒界間での電荷移動に対して多様なエネルギー障壁が生じ、電荷は拿捕される。一方、配向が制御された **HITP-Ni-NS** では、一次ナノシート結晶同士の接触は一様であるため、エネルギー障壁が大幅に低減されたと考えられた。これらの結果は、配向性が MOF の電気特性に大きく影響を与える知見を与えた。

第三章では、**HITP-Ni-NS** の形成過程に関して述べた。気液界面合成は、高配向 **HITP-Ni-NS** 作製に有用であることが第二章で示された一方で、その導電率は既報のバルク粉末の無配向膜やペレット、単一微結晶の数値に対して一桁から四桁下回る。ナノシートの連続性が低いことや結晶子サイズが小さいことが主原因であると考えられるが、ナノシート特徴は基本的に表面圧縮以前の気液界面での反応で決定される。そのため、気液界面での形成過程を深く理解し、その知見をナノシート作製に活かすことが求められた。

HITP-Ni-NS 形成に関して、HATP 溶液の滴下完了後から表面圧縮を開始するまでの時間 (静置時間; t) に着目した。 t に 1, 60, 120, 180 及び 240 分を選択し、それぞれにおける **HITP-Ni-NS**

の特徴を調べた。 $t = 1$ 分において、膜厚 ~ 3 nm 及びラテラルサイズ ~ 45 nm の一次ナノシート結晶が観察された。その透過型電子顕微鏡 (TEM) 像から結晶相とアモルファス相が混在し、 $t = 1$ 分では結晶形成が未完了であることが分かった。 $t \sim 120$ 分にかけて、一次ナノシート結晶の膜厚及びラテラルサイズはそれぞれ 8 nm 及び ~ 70 nm と増加し、 $t = 1$ 分で確認されたアモルファス相は結晶相に変換されていることが明らかになった。

$t = 120 \sim 240$ 分の条件の膜厚統計において、12 nm 以上に新たに分布が見られ、時間増大とともにその計測数は増加した。また、 $t = \sim 240$ 分では、X 線回折測定で配向性の低下が確認された。そのため、気液界面でのナノシート形成と成長だけでなく、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中に一部の HATP が反応せず溶け込み、それらは時間経過とともに Ni^{2+} と反応し、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 結晶 (HITP-Ni_subphase と呼ぶ) になると推測された。さらに、水溶液中の HITP-Ni_subphase は気液界面へ浮上し、 π - π 相互作用などで HITP-Ni-NS に付着することが示唆された。

結晶成長や HITP-Ni_subphase の HITP-Ni-NS への付着が面内電気伝導度へ与える影響を二端子法で調べた。 $t = 60$ 分における伝導度は $t = 1$ 分に対して 2 桁大きく、結晶成長が電気伝導性向上に寄与することが示唆された。また、HITP-Ni_subphase の HITP-Ni-NS への付着によって、伝導度はさらに 1 桁増加することが分かった。HITP-Ni_subphase の含有は、系全体の電荷移動度と電荷密度の向上に寄与することが示唆された。

第四章では、作製条件因子が HITP-Ni-NS の形成に与える影響に関して述べた。第三章で示されたように時間経過とともに HITP-Ni-NS の一次ナノシート結晶は成長する一方で、ラテラルサイズは依然として 100 nm 未満の微細であった。HITP-Ni-NS の形成は気液界面での反応に大きく依存する。そこで、HATP は配位結合及び π - π 相互作用の両方に直接的に関与するため、展開 HATP 溶液の条件因子の一つである溶媒種に着目した。展開 HATP 溶液に用いる溶媒には、異なる極性と沸点を持つ MeOH と *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) に着目した。MeOH 及び DMF の両方で、HITP-Ni-NS の形成が確認され、一次ナノシート結晶の膜厚はともに ~ 5 nm であった。一方で、ラテラルサイズは DMF を使用した場合、43 nm であり、MeOH における 51 nm よりも減少した。相対的に高い極性と沸点を持つ DMF を選択した際、DMF は HITP-Ni-NS に残存しやすいと考えられる。さらに、DMF はアンモニアと二重の安定的な水素結合を形成する知見に基づくと、DMF は HATP のアミノ基と類似の結合をする可能性がある。これらから、DMF は一次ナノシート結晶のラテラルサイズ方向への結晶成長を抑制することが推察される。一方で、走査型電子顕微鏡で観察されるマイクロメートルスケールの HITP-Ni-NS の表面均質性は、MeOH よりも DMF を用いた場合の方が高いことが分かった。MeOH は揮発性が高く、HATP 溶液の気液界面への滴下直後に MeOH の揮発によって液面が波立つ。その結果、HITP-Ni-NS の表面荒れが大きくなると考えられる。一方で、DMF は揮発性が低く、波立ちが抑制される。

MOF ナノシートの気液界面合成において溶媒は、分子の分散と気液界面への展開の役割だけでなく、結晶形成に直接関わる因子であることが示された。これらの研究結果は、電気特性と密接に繋がる電気伝導性 MOF ナノシートのサイズ、モルフォロジーおよび被覆などのナノシート特徴を制御する手法を確立する下支えの基礎知見となることが期待される。

第五章では、第二から第四章まで述べた HITP-Ni-NS の気液界面合成に関する結果を通じて、総括と今後の展望に関して述べた。気液界面合成を活用することで、配向制御された HITP-Ni-NS の創製に成功した。また、時間、表面圧縮度合い及び溶媒の因子を変更することで HITP-Ni-NS のサイズ、形態、連続性、結晶化度及び配向性のナノシート特徴と電気特性を段階的に変化させることが可能であることが分かった。これらを基に、気液界面合成は電気伝導性 MOF ナノシート制御に有力な手法であることを見出した。

審査結果の要旨

本学位論文においては、有機配位子と金属イオンから構成され、物質としての多様性および機能性に優れる配位高分子のナノシートを研究対象としている。とりわけ、トリフェニレン誘導体の一種 2,3,6,7,10,11-ヘキサミノトリフェニレン (HITP) とニッケル二価イオンで構成される配位高分子 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ の高い電気伝導性に着目した。以降、研究対象とする $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ のナノシートを **HITP-Ni-NS** と称する。**HITP-Ni-NS** の合成に際し、気液界面における二次元特異反応場に着眼点を置き、界面反応を用いた手法における **HITP-Ni-NS** の形成過程の解明、合成条件が **HITP-Ni-NS** の結晶性、配向、サイズなどの形態に与える影響と電気伝導性との相関に関して、実験的評価に基づき、以下の知見を得た。

(1) 気液界面反応を利用することで、一軸配向した **HITP-Ni-NS** の合成に成功した。電気伝導度評価に行った結果、最大導電率 0.6 S/cm を示し、トリフェニレン誘導体から成る膜厚 100 nm 以下の配位高分子ナノシートの中で最も高い値であった。この結果より、配向制御が電気伝導性の向上に寄与することを示した。

(2) 気液界面における **HITP-Ni-NS** 形成過程の詳細を明らかにするために、各反応時間において形成された **HITP-Ni-NS** の結晶性、膜厚、シートサイズ、配向性を調べた。その結果、反応時間が 1 分程度の短時間においては、結晶相とアモルファス相が混在し、結晶が成長途中であることが分かった。約 120 分にかけて、アモルファス相は結晶相に変換され、ナノシートのサイズと膜厚は増加することが明らかになった。約 240 分の反応時間においては、気液界面のみならず、下層液中においても錯形成反応が進み、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 結晶が気液界面へ浮上し、界面に形成された **HITP-Ni-NS** に付着することを明らかにした。下層液で形成された $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 結晶は **HITP-Ni-NS** の高い電気伝導性に寄与することを示した。

(3) 気液界面合成手法において使用する溶媒種が **HITP-Ni-NS** の形成に与える影響を調査した。異なる極性と沸点を持つメタノール (MeOH) と *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を選択した。両溶媒において **HITP-Ni-NS** の形成を確認した。一方で、MeOH よりも DMF を用いて得られた **HITP-Ni-NS** の表面の均一度合が高いことを、界面反応時の溶媒蒸発と関連付けて考察した。

以上の研究成果は、新たな機能材料として有望視される配位高分子ナノシートの合成方法の確立と電気特性の制御に向けた基礎的な知見と基盤を与えるものであり、錯体化学、材料科学、電子デバイス分野の発展に大きく貢献すると考えられる。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。