

半導体特性を有する PCP/MOF 材料の開発と展開

(関西学院大理¹) ○田中 大輔¹

Development of semiconductive PCP/MOFs (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*)
○Daisuke Tanaka,¹

Metal-organic frameworks (MOFs) and porous coordination polymers (CPs) with infinite metal-sulfur bond (-M-S-)_n networks have unique electrical conductivities and optical properties. However, CPs and MOFs with metal-thiolate bonds often exhibit poor crystallinities, mainly because of the strong M-S bonds and the rapid precipitation of low-crystalline solids, and are therefore difficult to obtain as single crystals. In this presentation, a new method allowing one to explore the synthetic conditions of novel MOFs and CPs based on two machine learning techniques will be reported, namely, i) the cluster analysis of powder X-ray diffraction (PXRD) patterns and ii) random forest and decision tree analysis. This method is applied to the syntheses of novel Ag-S CPs. We will also report various CPs and MOFs with (-M-S-)_n networks arranged in one-dimensional chains, two-dimensional layers, and three dimensionally extended structures. Such materials exhibit high electrical conductivities and structural stabilities, thus finding numerous applications in electronic devices.

Keywords : MOFs, Coordination Polymers, Machine Learning, Semiconductor

金属-有機構造体 (Metal Organic Framework: MOF) 及び配位高分子 (Coordination Polymer: CP) の構造中の節は複核金属クラスターやクラスターがさらに連結した低次元無機構造からなり、これが有機配位子で連結されてフレームワークを形成している (図 1)。そのため、もし MOF の節の無機ネットワーク構造を自在に制御できれば、低次元無機半導体と有機分子の周期構造による特異な電子状態を実現できる。さらに

MOF の構造中には細孔が存在し、フレームワーク中の活性部位に分子やイオンは自由にアクセス可能である。そのような材料は、二次電池電極活物質、触媒、量子材料などへの応用が期待できる。

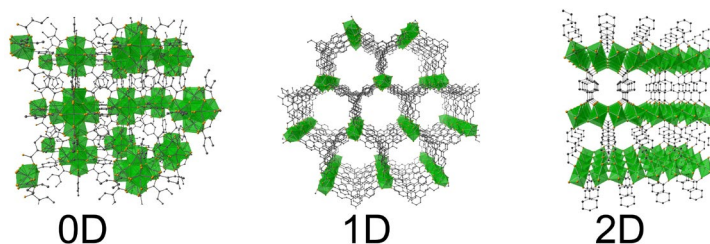


図 1. 様々な次元性の無機構造を節に持つ MOF の例

一方、これまでに合成法が確立されている MOF の多くは電気を全く流さない絶縁体であった。その理由の一つとして、一般的な MOF の配位元素は酸素に限定されていたことがあげられる。このことは、MOF の電子物性を設計する際の大きな制約となっていた。もし、硫黄を配位元素とする MOF を自在に合成できれば、従来の MOF では実現が困難であった高いキャリア移動度や可視光吸収などの物性発現が期待できる¹⁾。しかし、硫黄などの重元素を配位原子として含む MOF は結晶化が困難であり、合成化学上多くの課題が存在し、その物性を実験的に評価した研究例は限定的であった。

本発表では様々な次元性の金属-硫黄(-M-S-)_n ネットワークを構造中に有する新規 MOF 及び CP の合成と半導体物性を報告する。さらに、機械学習に基づく手法を活用し、難結晶性半導体 CP の結晶形成機構解明に基づいた新規合成法の開発について報告する。

1. 構造中に(-M-S-)_n ネットワークを有する半導体 MOF 及び CP の合成と物性評価

上述の通り、硫黄などの重元素を配位原子として含む MOF は結晶化が困難であり、世界中で含硫黄 MOF の合成が試みられていた。本研究では、世界で初めて鉛 (Pb) と硫黄 (S) が 3 次元的に PbS ネットワークを形成する MOF の合成と結晶構造の決定に成功し、照射によるキャリア生成を利用した水素発生触媒機能などの半導体特性を明らかにした²⁾。また、主に第 5 周期以降の重元素と硫黄からなる種々の新規 CP の合成に成功し、様々な次元性の(-M-S-)_n ネットワークが周期的に配列した新規半導体材料の光伝導度特性を評価して、触媒や二次電池電極材料への応用を検討した³⁻⁴⁾。

2. 機械学習を活用した結晶化の支配因子抽出による、新規 Ag-S 配位高分子の合成

一般に、新規 MOF の結晶化条件を探索するには、複雑な合成条件パラメーターの組み合わせを最適化する必要がある。現在、材料開発に機械学習に基づく手法を導入したマテリアルズインフォマティクス (MI) が注目を集めているが、合成条件の探索での MI の活用は現在発展途上の課題であり、汎用性の高い手法が求められている。本研究では、失敗した新規 Ag-S 配位高分子の合成実験をクラスタリング解析及び決定木学習により解析し、結晶化を支配している因子を抽出して、新規半導体配位高分子の合成条件の最適化に成功した⁵⁾。さらに、ここで開発した手法は、様々な新規 MOF の合成条件探索に応用可能であることを実証した⁶⁾。

- 1) "Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers Composed of Sulfur-Based Nodes" Y. Kamakura, D. Tanaka* *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 523-533. (Review)
- 2) "Semiconductive Nature of Lead-Based Metal-Organic Frameworks with Three-Dimensionally Extended Sulfur Secondary Building Units" Y. Kamakura, P. Chinapang, S. Masaoka, A. Saeki, K. Ogasawara, S. R. Nishitani, H. Yoshikawa, T. Katayama, N. Tamai, K. Sugimoto, D. Tanaka*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 27-32.
- 3) "Photoconductive Coordination Polymer with a Lead-Sulfur Two-Dimensional Coordination Sheet Structure" Y. Kamakura, C. Sakura, A. Saeki, S. Masaoka, A. Fukui, D. Kiriya, K. Ogasawara, H. Yoshikawa, D. Tanaka*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 5436-5441.
- 4) "Redox-Active Tin Metal-Organic Framework with a Thiolate-Based Ligand" Y. Kamakura, S. Fujisawa, K. Takahashi, H. Toshima, Y. Nakatani, H. Yoshikawa, A. Saeki, K. Ogasawara, D. Tanaka*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12691-12695.
- 5) "Machine-Learning-Assisted Selective Synthesis of Semiconductive Silver Thiolate Coordination Polymer with Segregated Paths for Holes and Electrons" T. Wakiya, Y. Kamakura, H. Shibahara, K. Ogasawara, A. Saeki, R. Nishikubo, A. Inokuchi, H. Yoshikawa, D. Tanaka*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23217-23224.
- 6) "Failure-experiment-supported optimization of poorly reproducible synthetic conditions for novel lanthanide metal-organic frameworks with two-dimensional secondary building units" Y. Kitamura, E. Terado, Z. Zhang, H. Yoshikawa, T. Inose, H. Uji-i, M. Tanimizu, A. Inokuchi, Y. Kamakura, D. Tanaka*, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16347-16353.