

Accounts of Materials & Surface Research

Development and Prospect of 2D Metalladithiolene Nanosheets

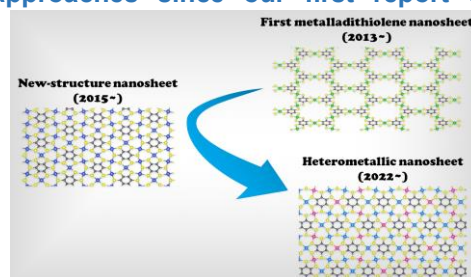
Hiroaki Maeda*, Kenji Takada, Naoya Fukui, Sayoko Nagashima, Hiroshi Nishihara*

Research Institute of Science and Technology, Tokyo University of Science

2641 Yamazaki, Noda, Chiba, 278-8510 Japan

h-maeda@rs.tus.ac.jp, nishihara@rs.tus.ac.jp

Metalladithiolene nanosheets obtained by reactions between transition metal ions and benzenehexathiol (BHT) are fascinating materials because their electric conductivity can open a gate to applications to electrode materials and electronics which are difficult for conventional insulating coordination polymers. We have expanded the library of the metalladithiolene nanosheet family and unveiled their chemical structures, electronic states, and conductive properties from both experimental and theoretical approaches since our first report on nickelladithiolene nanosheet (Ni_3BHT_2) in 2013, and exhibited the potential of metalladithiolene nanosheets as innovative two-dimensional materials. In this account, we review the history of BHT-bridged metalladithiolene nanosheets in this decade by summarizing their synthetic procedures and conductive properties reported from our laboratory and then introduce their prospect as functional materials.



Keyword: Coordination nanosheet (CONASH), Two-dimensional material, Benzenehexathiol (BHT), Electrical conductivity

Hiroaki Maeda received his Ph.D. degree in 2015 from The University of Tokyo and is currently working as an assistant professor at Tokyo University of Science. His research interest is synthesis of new coordination nanosheets and evaluation of their functionalities.



Kenji Takada received his Ph.D. degree from The University of Tokyo in 2016 and is currently working at Tokyo University of Science as Assistant Professor. His research interests focus on the synthesis of nanomaterials based on coordination chemistry.



Naoya Fukui received his Ph.D. degree from The University of Tokyo in 2016 and is currently working at Tokyo University of Science as an assistant professor. His research interest is the electronic states of coordination nanosheets.

Sayoko Nagashima received her Ph.D. degree in 2006 from The University of Tokyo and is currently working as a lecturer at Tokyo University of Science. Her research area includes the catalytic application of coordination nanosheets.



Hiroshi Nishihara received his Ph.D. degree in 1982 from The University of Tokyo and is currently working as a Professor at Tokyo University of Science. His recent research interest is chemistry and physics of two-dimensional materials.

二次元メタラジチオレンナノシートの発展と将来展望

前田 啓明、高田 健司、福居 直哉、長島 佐代子、西原 寛
東京理科大学研究推進機構総合研究院

1. はじめに

二次元物質とは横方向の大きさに対して縦方向(厚み)が非常に小さい異方的な構造を持つ物質である。極限的には原子1個分、もしくは1層分のサブナノメートルの厚みを持つ二次元物質を獲得することが可能である。このような特異的な構造においては従来の三次元物質では見られない物理特性や化学的性質が発現する。グラフェン¹⁾、遷移金属ジカルコゲニド(TMDC)²⁾、金属酸化物³⁾、黒リン⁴⁾など様々な二次元物質の合成や電子状態の解明、物性評価が世界的に盛んに研究されてきている。更に近年は実用的な電子素子に TMDC を活用するための技術開発が企業でも精力的に推進されており⁵⁻⁷⁾、我々の身近な機器で二次元物質が活躍する未

来が近づいている。

先述の二次元物質はいずれも無機二次元物質に分類される。対して有機分子を用いて合成される有機二次元物質の研究も近年精力的に行われている。有機分子は化学合成により様々な化学構造や機能性分子を設計できるため、有機二次元物質は設計自由度が高く、多彩な機能性の実現が期待されている。代表的な例として有機分子を共有結合で接続して得られる二次元共有結合性有機構造体(2D COF)^{8, 9)}や、金属イオンと配位性の有機分子(配位子)を組み合わせて得られる配位ナノシート(CONASH)^{10, 11)}が挙げられる。配位ナノシートは有機二次元物質の特徴に加え、金属錯体部位由来の電気・光物性・触媒特性、酸化還元特性を活かし

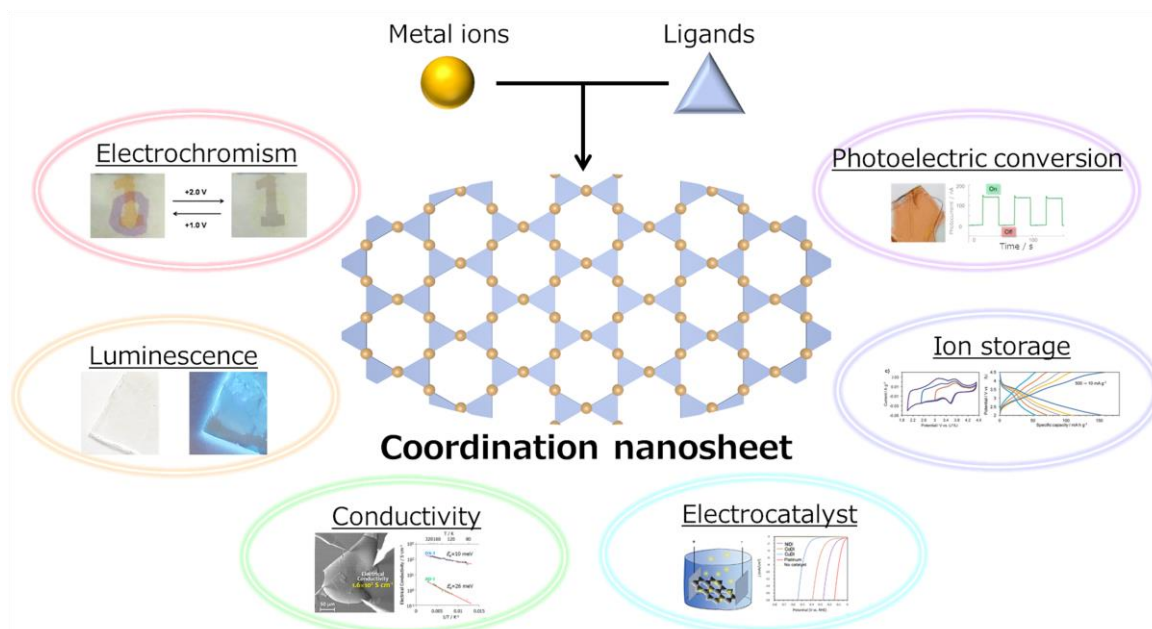


Figure 1. Representative functional coordination nanosheets reported from our laboratory. Reprinted with permission from references 13, 14, and 15. Copyright 2014, 2015, and 2017 American Chemical Society. Reprinted from references 16 and 18 under a Creative Commons Attribution 4.0 International License. Reprinted with permission from reference 17. Copyright 2018 John Wiley and Sons.

た機能性発現や、穏やかな条件で進行する配位結合を利用した簡便な合成といった特徴を持つ(図 1)。これまでに様々な機能性配位ナノシートが報告されているが、中でも注目を集めるのが電気伝導性配位ナノシートである。筆者らが2013年にビス(ジチオラト)ニッケル錯体を骨格に有する電気伝導性ニッケラジチオレンナノシート Ni_3BHT_2 を報告してから10年¹²⁾、様々な金属イオンと配位子からなる電気伝導性配位ナノシートが合成され、その電気伝導特性評価や電子状態の解明、応用展開に関する研究が進められてきた。本稿では筆者らが報告してきた配位ナノシートの中から、ベンゼンヘキサチオール(BHT)を配位子に用いたメタラジチオレンナノシート群の合成と電気伝導特性、および機能性材料としての応用展開について紹介する。

2. 界面を用いた配位ナノシート合成

金属錯体で二次元構造を構築するには適切な金属イオンの選択と配位子設計が肝要である。10族の金属イオン(Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+})は平面四配位形錯体を形成することに加え、BHTが π 共役系平面配位子であるので、二次元構造の構築に適した組み合わせであると言える。また、配位ナノシートをフィルム状物質として獲得するには、錯形成の反応場を二次元空間に制限することが重要である。我々は2つの相が接した際に形成される界面を活用することを発想し、液液二相界面および気液二相界面における配位ナノシート合成を行った。

液液二相界面合成は互いに混和しない2つ

の溶液の界面にて配位ナノシートを合成する手法である。具体的には不活性環境下でBHTのジクロロメタン溶液の上に静かに金属塩の水溶液を重ねて静置しておくことで界面で錯形成反応が進行し、多層配位ナノシートが形成される(図 2)。 Ni^{2+} イオンとBHTからなる Ni_3BHT_2 ナノシートを合成する際には Ni^{2+} 水溶液にNaBrを添加する^{12, 13)}。これは形成されるビス(ジチオラト)ニッケル錯体がアニオン性であるため、電荷補償を行う Na^+ カチオンを提供するためである。 Ni_3BHT_2 は図1に示すように空孔構造を持つカゴメ格子を形成する。金属イオンに Pd^{2+} , Pt^{2+} を用いる場合は合成に一工夫が必要となる。これらの金属イオンはイオン化傾向が小さいため容易に還元され、金属ナノ粒子を形成しやすい。特にBHTは酸化されやすい、言い換えれば還元剤として作用する配位子であり、この金属還元反応を進めてしまう。事実、 Pd_3BHT_2 を Ni^{2+} と同様の手法で合成すると Pd^0 ナノ粒子が試料上に形成されてしまう¹⁹⁾。これを抑制するために Pd^{2+} 水溶液に酸化剤として $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を添加することで Pd_3BHT_2 の合成を達成した。 Pt^{2+} の場合は更に還元されやすく、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の添加や、大気下での合成を行っても Pt^0 ナノ粒子の形成を防ぐことは出来なかった²⁰⁾。そこで事前にアルキルスズを配位させたBHT($(n\text{Bu}_2\text{Sn})_3\text{BHT}$)を合成してこれを配位子として用い、SnとPtの金属交換反応を行うことで Pt_3BHT_2 の合成に成功した。本手法では不溶性の $n\text{Bu}_2\text{SnO}$ が副生成物として生じるが、酢酸/ Na_2SO_4 にて処理することで Pt_3BHT_2 上から除去できる。

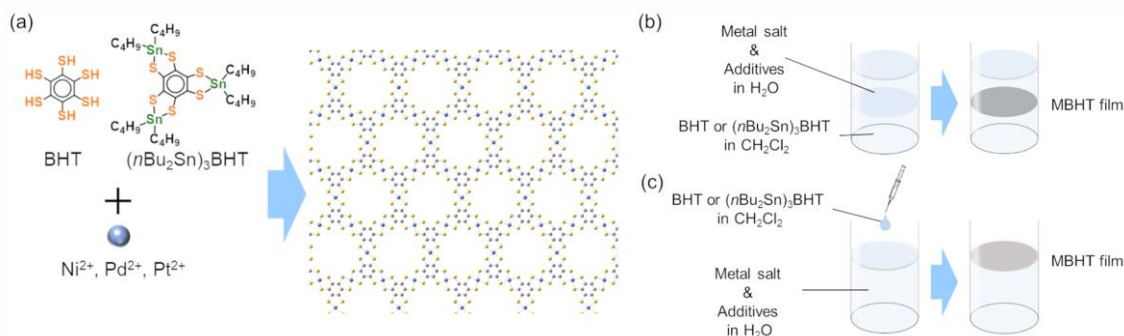


Figure 2. (a) Chemical structure of M_3BHT_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}$). (b) Schematic illustration of liquid-liquid interfacial coordination reaction. (c) Schematic illustration of gas-liquid interfacial coordination reaction.

気液二相界面合成は単層～数層の配位ナノシートを合成するのに適した手法である。金属イオンの水溶液上に、水と混和しない有機溶媒に溶解した配位子を微量散布すると、有機溶媒が揮発して配位子が水面上に残され錯形成反応が進行する(図2)。本手法を用いて単層～数層の膜厚を持つ M_3BHT_2 ($M = Ni, Pd, Pt$) の合成に成功した^{12, 19, 20}。また、Langmuir-Blodgett膜作製装置にて Ni_3BHT_2 の気液二相界面合成を行い、表面圧を調整しながら基板上への転写を繰り返すことで、薄層 Ni_3BHT_2 の定量的積層を達成した²¹。

3. メタラジチオレンナノシートの電気伝導特性

ジチオレン錯体は金属イオンの d 軌道と配位子の π 軌道の相互作用 ($d-\pi$ 相互作用) により擬芳香族性を示す。ジチオレン錯体をベンゼンやトリフェニレンのような平面 π 共役系骨格で連結

した三核錯体は錯体間の電子的相互作用により混合原子価状態をとる^{22, 23}。 M_3BHT_2 配位ナノシートは多数のジチオレン錯体がベンゼン骨格で連結された多核錯体と見なすことができ、ナノシート構造全体に π 共役系が拡張され、錯体間に電子的相互作用があると考えられる。このような物質は電気伝導特性を示すと期待される。 M_3BHT_2 の電気伝導率測定は以下のように行った。 Ni_3BHT_2 は薄膜試料を微小試料電気伝導率測定用の自作装置内に導入し、van der Pauw法により測定した¹³。 Pd_3BHT_2 および Pt_3BHT_2 は粉末をペレット化した試料を導電性ペーストで金線と接続し、前者は四端子法、後者は二端子法により測定した^{19, 20}。合成時の Ni_3BHT_2 は 300 K にて 2.8 S/cm ¹³、 Pd_3BHT_2 は 298 K にて 10^{-2} S/cm 程度¹⁹、 Pt_3BHT_2 は $\sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ ²⁰ の電気伝導率を示し、 Ni_3BHT_2 が金属錯体ポリマーとしては優れた電気伝導率を示すのに対し、

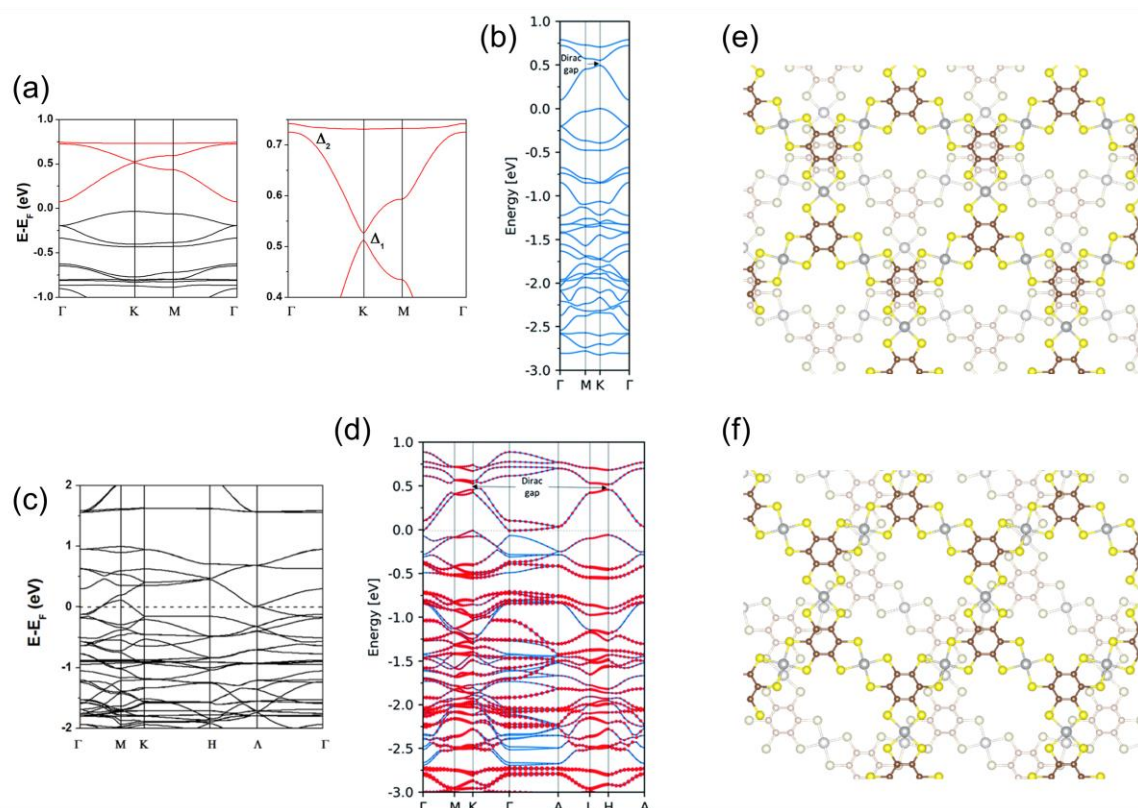


Figure 3. Band structures of (a) single layer Ni_3BHT_2 , (b) single layer Pt_3BHT_2 , (c) multilayer Ni_3BHT_2 , and (d) multilayer Pt_3BHT_2 . The crystal structures of Ni_3BHT_2 (e) and Pt_3BHT_2 (f). Reproduced with permission from references 13 and 24. Reproduced from Ref. 20 under a Creative Commons Attribution-Non-Commercial 3.0 Unported License.

Pt₃BHT₂はほぼ絶縁的であった。M₃BHT₂ナノシートは金属錯体部位は酸化還元活性であり、酸化状態が電気伝導特性に影響する。例えば、合成時のNi₃BHT₂の金属錯体部位は混合原子価を取り、平均して-0.75価となっている¹³⁾。このNi₃BHT₂を(4-BrPh)₃NSbCl₆を酸化剤に用いて金属錯体部位を0価とし、その薄膜試料をvan der Pauw法により測定すると電気伝導率が2.8 S/cmから160 S/cmに向上した。また、ほぼ絶縁的だったPt₃BHT₂をヨウ素により金属錯体部位を酸化し、ペレット化した試料を四端子法により測定すると0.39 S/cmと有意な電気伝導率を示した²⁰⁾。

先に述べたようにM₃BHT₂の電気伝導率は用いる金属イオンに依存し、NiとPtでは顕著な差が見られる。BHTを配位子とした三核ジチオレン錯体において、金属イオンがCo→Rh→Irと下の周期になるにつれ、電子的相互作用が弱まる²²⁾。したがって化学的な見地から、Pt₃BHT₂は金属錯体間の電子的相互作用の弱さにより電気伝導性が低くなったと考えられる。

二次元物質において特に興味深いのは単層における電子構造特性である。Liuらによる第一原理計算によれば単層Ni₃BHT₂はグラフェンのようなディラック電子系のバンド構造を有するが、構造中のNi, Sといった重い原子のスピンの軌道相互作用によりディラックコーンにギャップが形成されることにより、有機二次元トポロジカル絶縁体(TI)となることが予測されている(図3a)²⁴⁾。TIは絶縁体であるバルクのエッジや表面部分に

スピン偏極した伝導チャンネルが存在するという新物質である。しかし、このギャップは室温において単層Ni₃BHT₂がTIとして振る舞うには小さい。単層Pt₃(BHT)₂はより重い金属元素から成るためスピン軌道相互作用が大きく、より大きな54 meVのギャップを形成し、室温においてもTI特性を示すと期待される(図3b)²⁰⁾。

実際の配位ナノシートは単層のみならず多層に積層したものとして得られる場合が多い。積層した配位ナノシートのバンド構造は単層のものとはどのように異なるであろうか。図3c, dに酸化したNi₃BHT₂と、Pt₃BHT₂の多層構造(バルク)におけるバンド構造を示す^{13, 20)}。単層においては半導体的なバンド構造でありTI特性が予測されたNi₃BHT₂だが、多層ではフェルミ準位($E - E_F = 0$)を横切るバンドが存在し金属的なバンド構造を持つ。一方、多層Pt₃BHT₂は小さいながらもバンドギャップを有しており半導体的なバンド構造を有する。したがって、Ni₃BHT₂が優れた電気伝導特性を示すのに対して、Pt₃BHT₂が絶縁的であるという実験結果を支持している。このバンド構造の違いはNi₃BHT₂と、Pt₃BHT₂の積層構造に由来する。Ni₃BHT₂はStaggered型の積層構造であるのに対し、Pt₃BHT₂は二次元平面内にある2/3のPtイオンが上下の層にあるPtイオンと重なるように積層している(図3e, f)。その特徴的な積層構造のため層間の電子的相互作用が小さく、多層化しても74 meVのバンドギャップが存在し、TI特性が維持されることが考えられる。

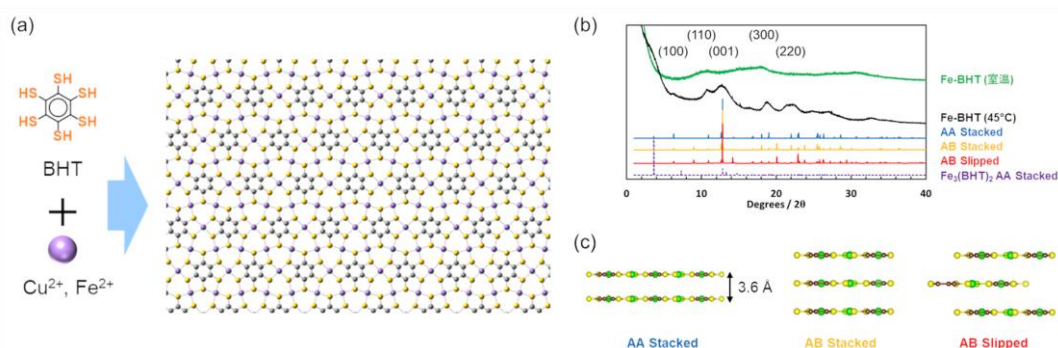


Figure 4. (a) Chemical structure of M₃BHT (M = Fe, Cu). (b) Powder X-ray diffraction analysis of Fe₃BHT and comparison of simulated diffraction patterns. (c) Simulated stacking structure of Fe₃BHT layers. Reproduced with permission from Ref 27.

4. メタラジチオレンナノシートの化学構造

我々が Ni_3BHT_2 の合成と電気伝導特性を報告して以降、BHT と様々な遷移金属イオンを組み合わせた配位ナノシートが報告されてきた。中でも Cu と BHT からなる配位ナノシートは 300 K にて 1580 S/cm という優れた電気伝導率と、その特徴的な化学構造により注目を集めた²⁵⁾。前節までに紹介した M_3BHT_2 が空孔のあるカゴメ格子構造であるのに対し、この配位ナノシートは M_3BHT_2 構造の空孔に BHT と金属イオンが挿入された化学構造を有し、化学組成 Cu_3BHT で表される (図 4a)。本稿ではこの構造を M_3BHT 構造と呼ぶ。金属イオンのバリエーションが増えるに従い、使用する金属イオンと化学構造の関係性が明らかにされてきたが、Fe と BHT からなる配位ナノシート (Fe-BHT) については M_3BHT_2 構造が提案されていたものの構造を決定づける結果が明示されていなかった²⁶⁾。我々はアルゴン下で 45°C の加温条件で液液二相界面合成を行うことにより Fe-BHT の結晶性を向上させ、粉末 X 線回折による構造決定に成功し、Fe-BHT は M_3BHT 構造であることを明らかにした (図 4b, c)²⁷⁾。この Fe_3BHT 薄膜試料を市販の導電率測定用 Pt パターン電極に載せ、四端子法

で電気伝導率を測定すると室温にて 0.68 S/cm であり、この値は室温にて液液二相界面合成で得られた非結晶性 Fe-BHT の値 (0.028 S/cm) より一桁大きく、結晶性向上により電気伝導特性も向上することを示した。

5. ヘテロメタル配位ナノシートの創出と電気伝導特性

従来の配位ナノシートは一種類の金属イオンと一種類の配位子を組み合わせて合成されていた。しかし、複数種類の金属イオンを導入し、ヘテロメタル化することにより単一種の金属を用いた配位ナノシートよりも優れた特性や新規物性が獲得できると期待される。我々は液液二相界面合成を行う際の水相に Ni^{2+} イオンと Cu^{2+} イオンを様々な混合比で溶解し、BHT と反応させることでヘテロメタル配位ナノシート $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{BHT}$ ($0 \leq x \leq 1$) を合成した (図 5a)²⁸⁾。得られた $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{BHT}$ の実際の金属イオン混合率を X 線光電子分光法で求めると、 $x = 0.3\text{--}0.6$ の範囲にて Ni:Cu=1:2 の一定比率で金属イオンが存在していることが示された。これは Ni と Cu からなるヘテロメタル配位ナノシートにおいてこの金属存在比からなる安定な構造の存在を

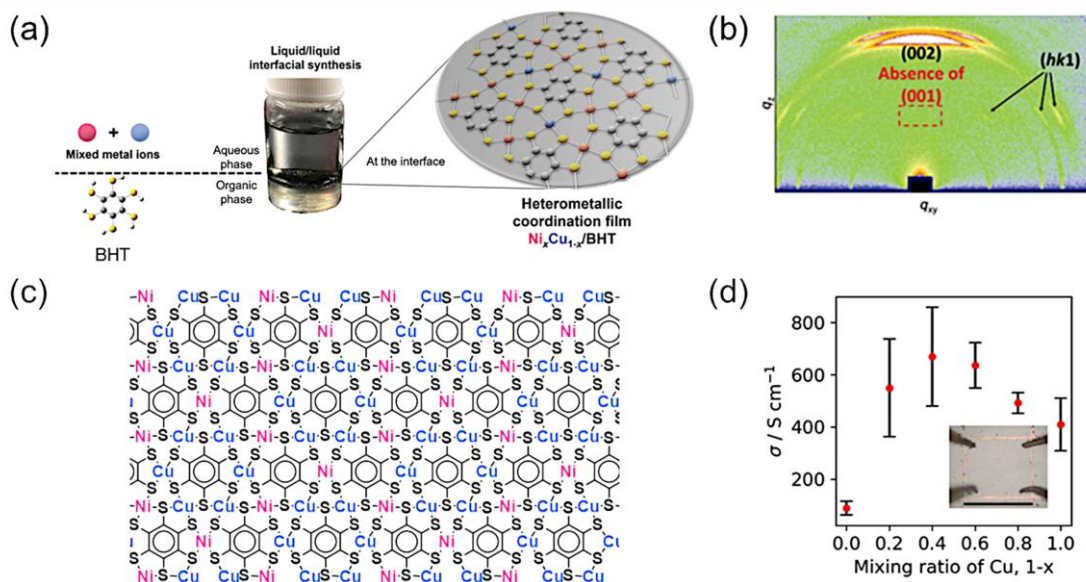


Figure 5. (a) Synthesis and chemical structure of $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{BHT}$. (b) GIXS of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{BHT}$ (c) In-plane crystal structure of NiCu_2BHT . (d) Electric conductivity of $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{BHT}$ (inset: photograph of 4-probe conductivity measurement). Adapted from Ref. 28 under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License.

示唆している。また、微小角入射 X 線散乱 (GIXS) による $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{BHT}$ の構造評価において $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{BHT}$ が鋭く異方的な散乱ピークを示し、高い結晶性と異方性を有することがわかった (図 5b)。更に、単一金属配位ナノシートでは見られなかったミラー指数 ($h k l$) に相当する散乱ピークが現れ、異なる積層構造を持つことが示唆された。また、高角度散乱暗視野走査型透過電子顕微鏡観察により、 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{BHT}$ のカゴメ格子の可視化に成功し、全体として M_3BHT 構造を持つことを示した。二種類の金属イオンが二次元構造内でどのように配列しているかを明らかにするため、異常微小入射角広角 X 線散乱を測定した。入射 X 線のエネルギーを変化させた際の各散乱ピークの強度比変化に基づき、図 5c に示す周期構造を提示した。この構造は Ni と Cu を 1:2 の存在比で含有し、 Ni_3BHT_2 の空孔に Cu_6BHT が入り込むことで、 M_3BHT 構造 (NiCu_2BHT) を形成している。ヘテロメタル化により形成される本構造により高い結晶性や異方性が実現したと考えられる。

電気伝導特性においてもヘテロメタル化による性能向上が見られた。 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{BHT}$ 薄膜試料の電気伝導率を van der Pauw 法により求めたところ、 $x = 0.4-0.6$ で極大の電気伝導率が観測された (図 5d)。電気伝導率の温度依存性から求めた活性化エネルギー (E_a) は Cu の導入により減少し、 $x = 0.4$ では金属的な電気伝導を示すことがわかった。ヘテロメタル化による高結晶性や異方性の向上によりこの電気伝導特性が達成されたと考えられる。

6. 機能性材料としての応用展開

電気伝導性配位ナノシートは電子輸送を阻害しないため、従来の電気伝導性を示さない金属錯体ポリマーに比べ、電極材料・電子材料への応用と親和性が高いと考えられる。BHT を配位子に持つ配位ナノシートに限っても、当研究室から M_3BHT_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) 水素発生反応の電極触媒²⁰⁾、 Ni_3BHT_2 有機発光素子の正孔輸送材料²⁹⁾、 Fe_3BHT の光センサーの活物質³⁰⁾への応用例を報告している。また、他グループからの報告となるが、リチウムイオン電池の電極材料

^{31, 32)}、キャパシタ用電極材料³³⁾、アンモニアガス検出用化学抵抗センサーの活物質³⁴⁾としての応用例がある。BHT 以外の配位子を用いた配位ナノシートに関しても多岐にわたる応用例がこれまでに報告されてきている¹⁰⁾。

7. おわりに

ベンゼンヘキサチオールを配位子に用いた二次元電気伝導性配位ナノシートの合成法、金属イオンや酸化状態と電気伝導特性の相関や電子状態、ヘテロメタル化による電気伝導特性の向上、電極材料としての応用展開について纏めた。本年は電気伝導性配位ナノシートが産声をあげてから 10 年目の節目となる。この 10 年で国内外の様々な研究グループが合成や物性評価など実験科学的アプローチや、計算科学を利用した電子状態予測や機能性発現メカニズムの解明など理論科学的アプローチにて参入し、電気伝導性配位ナノシート研究は確実に成長してきている。本稿で紹介した電極触媒、センシング材料、電池・キャパシタ用電極材料としての応用を始めとし、トポロジカル絶縁特性に基づいた超省電力素子や量子計算機への応用など、今後も新たな革新的二次元物質として発展していくことが期待される。

8. 謝辞

本稿の執筆は JSPS 科研費 (JP19H05460、22K14569、22K05055)、ホワイトロック財団の助成により行われた。

参考文献

- 1) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *Nature*, **2012**, *490*, 192-200.
- 2) S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, A. Kis, *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, *2*, 17033.
- 3) J. E. ten Elshof, H. Yuan, P. G. Rodriguez, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1600355.
- 4) N. Sultana, A. Degg, S. Upadhyaya, T. Nilges, N. S. Sarma, *Mater. Adv.*, **2022**, *3*, 5557-5574.
- 5) M. -Y. Li, C.-H. Hsu, S.-W. Shen, A.-S. Chou,

- 6) Y. C. Lin, C.-P. Chuu, N. Yang, S.-A. Chou, L.-Y. Huang, C.-C. Cheng, W. Y.-Woon, S. Liao, C.-I Wu, L.-J. Li, I. Radu, H.-S. P. Wong, H. Wang, *2022 IEEE Symposium on VLSI Technology and Circuits*, **2022**, 290-291.
- 7) C. J. Dorow, A. Penumatcha, A. Kitamura, C. Rogan, K. P. O'Brien, S. Lee, R. Ramamurthy, C.-Y. Cheng, K. Maxey, T. Zhong, T. Tronic, B. Holybee, J. Richards, A. Oni, C.-C. Lin, C. H. Naylor, N. Arefin, M. Metz, R. Bristol, S. B. Clendenning, U. Avci, *2022 International Electron Devices Meeting*, **2022**, 7.5.1-7.5.4.
- 8) A. Pal, V. Mishra, J. Weber, K. Krishnaswamy, K. Ghosh, A. V. Penumatcha, S. Berrada, K. O'Brien, D. Kencke, K. Banerjee, *2022 International Electron Devices Meeting*, **2022**, 28.5.1-28.5.4.
- 9) X. Yan, Y. Zhao, G. Cao, X. Li, C. Gao, L. Liu, S. Ahmed, F. Ahmed, F. Altaf, H. Tan, X. Ma, Z. Xie, H. Zhang, *Adv. Sci.*, **2023**, *10*, 2203889.
- 10) C. Qian, L. Feng, W. L. Teo, J. Liu, W. Zhou, D. Wang, Y. Zhao, *Nat. Rev. Chem.*, **2022**, *6*, 881-898.
- 11) H. Maeda, K. Takada, N. Fukui, S. Nagashima, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, *470*, 214693.
- 12) R. Sakamoto, N. Fukui, H. Maeda, R. Toyoda, S. Takaishi, T. Tanabe, J. Komeda, P. Amo-Ochoa, F. Zamora, Hiroshi Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, *472*, 214787.
- 13) T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, J.-h. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 2462-2465.
- 14) T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka, S. Hasegawa, F. Liu, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 14357-14360.
- 15) K. Takada, R. Sakamoto, S.-T. Yi, S. Katagiri, T. Kambe, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4681-4689.
- 16) T. Tsukamoto, K. Takada, R. Sakamoto, R. Matsuoka, R. Toyoda, H. Maeda, T. Yagi, M. Nishikawa, N. Shinjo, S. Amano, T. Iokawa, N. Ishibashi, T. Oi, K. Kanayama, R. Kinugawa, Y. Koda, T. Komura, S. Nakajima, R. Fukuyama, N. Fuse, M. Mizui, M. Miyasaki, Y. Yamashita, K. Yamada, W. Zhang, R. Han, W. Liu, T. Tsubomura, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 5359-5366.
- 17) R. Sakamoto, K. Hoshiko, Q. Liu, T. Yagi, T. Nagayama, S. Kusaka, M. Tsuchiya, Y. Kitagawa, W.-Y. Wong, H. Nishihara, *Nature Commun.*, **2015**, *6*, 6713.
- 18) K. Wada, K. Sakaushi, S. Sasaki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 8886-8890.
- 19) K.-H. Wu, J. Cao, T. Pal, H. Yang, H. Nishihara, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, *4*, 5403-5407.
- 20) T. Pal, T. Kambe, T. Kusamoto, M. L. Foo, R. Matsuoka, R. Sakamoto, H. Nishihara, *ChemPlusChem*, **2015**, *80*, 1255-1258.
- 21) T. Pal, S. Doi, H. Maeda, K. Wada, C. M. Tan, N. Fukui, R. Sakamoto, S. Tsuneyuki, S. Sasaki, H. Nishihara, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 5218-5225.
- 22) K. Hoshiko, T. Kambe, R. Sakamoto, K. Takada, H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 252-253.
- 23) T. Kambe, S. Tsukada, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6856-6858.
- 24) R. Sakamoto, T. Kambe, S. Tsukada, K. Takada, K. Hoshiko, Y. Kitagawa, M. Okumura, H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 7411-7416.
- 25) Z. F. Wang, N. Su, F. Liu, *Nano Lett.*, **2013**, *13*, 2842-2845.
- 26) X. Huang, P. Sheng, Z. Tu, F. Zhang, J. Wang, H. Geng, Y. Zou, C. Di, Y. Yi, Y. Sun, W. Xu, D. Zhu, *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 7408.
- 27) C. A. Downes, A. J. Clough, K. Chen, J. W. Yoo, S. C. Marinescu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 1719-1727.
- 28) C. M. Tan, M. Horikawa, N. Fukui, H. Maeda,

- S. Sasaki, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 576-579.
- 29) R. Toyoda, N. Fukui, D. H. L. Tjhe, E. Selezneva, H. Maeda, C. Bourgès, C. M. Tan, K. Takada, Y. Sun, I. Jacobs, K. Kamiya, H. Masunaga, T. Mori, S. Sasaki, H. Siringhaus, H. Nishihara, *Adv. Mater.*, **2022**, *34*, 2106204.
- 30) S. Liu, Y.-C. Wang, C.-M. Chang, T. Yasuda, N. Fukui, H. Maeda, P. Long, K. Nakazato, W.-B. Jian, W. Xie, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, *Nanoscale*, **2020**, *12*, 6983-6990.
- 31) Y.-C. Wang, C.-H. Chiang, C.-M. Chang, H. Maeda, N. Fukui, I.-T. Wang, C.-Y. Wen, K.-C. Lu, S.-K. Huang, W.-B. Jian, C.-W. Chen, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, *Adv. Sci.*, **2021**, *8*, 2100564.
- 32) Z. Wu, D. Adekoya, X. Huang, M. J. Kiefel, J. Xie, W. Xu, Q. Zhang, D. Zhu, S. Zhang, *ACS Nano*, **2020**, *14*, 12016-12026.
- 33) C. Meng, P. Hu, H. Chen, Y. Cai, H. Zhou, Z. Jiang, X. Zhu, Z. Liu, C. Wang, A. Yuan, *Nanoscale*, **2021**, *13*, 7751-7760.
- 34) H. Banda, J.-H. Dou, T. Chen, N. J. Libretto, M. Chaudhary, G. M. Bernard, J. T. Miller, V. K. Michaelis, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 2285-2292.
- 35) X. Chen, Y. Lu, J. Dong, L. Ma, Z. Yi, Y. Wang, L. Wang, S. Wang, Y. Zhao, J. Huang, Y. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 57235-57244.