

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

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 坂本 良太

新規ナノ材料としての二次元物質「ナノシート」の重要性・注目度は近年飛躍的に増大している。現状ナノシートの研究は結晶性層状化合物を母体とする無機ナノシートに偏っている。例えば二次元カーボン物質であるグラフェンには大きな期待が寄せられているが、エレクトロニクス素材としての応用は道半ばである。無機ナノシートとは対照的に、微小構成要素（有機分子・金属イオン）からナノシート格子を直接構築する「分子ナノシート」という物質群が存在する。国内外でここ 10 年に報告され始めた萌芽的な研究対象で、現状ではナノシート構造の構築に留まり、応用展開を示した例は存在しなかった。

筆者は金属錯体ナノシートを含め、分子ナノシートのボトムアップ構築に成功した。例えばジチオレンナノシートでは「気液界面」の利用が有効である（図 1a,c-e）。有機配位子のベンゼンヘキサチオール（BHT）と金属塩（酢酸ニッケルなど）水溶液に BHT の酢酸エチル溶液を微量散布する。酢酸エチルが揮散することで気液界面にて自発的な錯形成反応が進行し、BHT の物質質量に応じた厚み（単層～数十層、厚さ 0.6-10 nm）のナノシートが得られる。本研究においては、上記研究成果を発展させ、ジチオレンナノシートを含む分子ナノシートのエレクトロニクス材料などへの応用展開を追究した。ジチオレンナノシートは強く非局在化した π 共役構造を特徴とし、積層体では金属的な高い伝導度 (160 Scm^{-1})、単層では分子系初の二次元トポロジカル絶縁体として駆動するとの理論的予測がなされている。「トポロジカル絶縁体」(Topological Insulator, 以下 TI) とはバルク（物質内部）は絶縁体であるものの、エッジ部分はスピン偏極した金属性を示す「新奇な物質状態」である。このエッジ部分は高速電子移動、無散逸スピン流を示すため、エレクトロニクスの劇的な省電力化・スピントロニクスの実用化など、パラダイムシフト級の応用展開が期待されている。今後はこの TI の実証を進めたい。

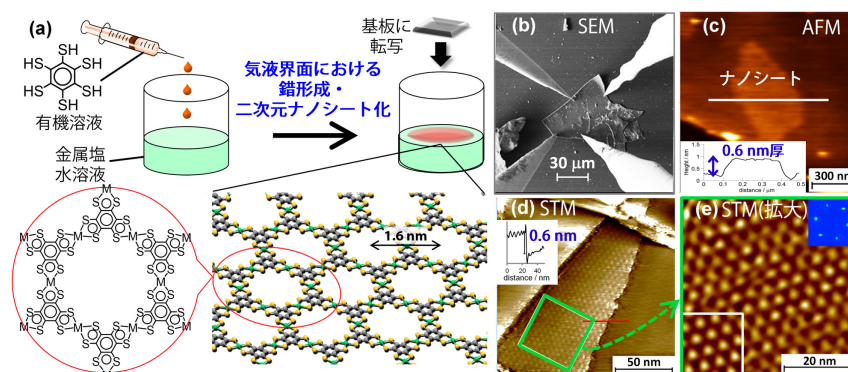


図 1 (a) ジチオレンナノシートの気液界面合成法と構造, M = Ni. (b) SEM 観察下の四探針法による導電性測定. (c) 単原子層ナノシートの AFM 像. (d,e) STM 像.

ジチオレンナノシートについてはその他の応用展開も見えてきている。水素有機配位子・金属イオンから構築される「分子ナノシート」の利点は構成要素のデザイン・選択により豊富なバリエーションを実現できる点にある。ジチオレンナノシートについても誘導体の合成と機能創出を行った。例えば配位子 L2 と Ni^{2+} からなるナノシート IN と AN (図 2a,b) はほぼ同一の構造を有し、違いは N 上の水素原子の数のみである。これらは液液界面法、すなわち L2 と Ni 塩をそれぞれ水・有機相に溶解させ、両者を静かに重ねる手法により合成されるが (図 2c), 水相のアンモニアの有無により精密に作り分けができる。IN と AN は化学的酸化還元によっても相互変換できる。TEM/SAED で回折パターン、すなわち良好な結晶性が確認され (図 2d,e), AFM では 0.7 nm 厚の単原子層ドメインが観察された (図 2f)。IN は水からの水素発生反応 (HER) に対する活性を示した (図 2g)。IN は小さな過電圧、すなわち良好な HER 活性を有することを見出した。HER は今後の水素時代に重要視される機能であり、特に貴金属レスの触媒が求められており、本研究成果は社会的にも還元可能な内容である。AN の積層体は絶縁的 ($1.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) であるが、IN の積層体は高伝導性 (0.10 S cm^{-1}) を示した。バンド計算から、IN の単原子層は 2D-TI の有力候補である一方、AN の積層体がトポロジカル金属として振る舞う可能性が示された。以上のように、ジチオレンナノシート類は多彩な物理・化学ナノデバイスに応用可能なナノ材料である。

このほか、金属錯体ナノシートの研究として、エレクトロクロミズムを示し電子ペーパーに応用可能、または発光特性と光捕集能を示すテルピリジンナノシートの創製、太陽電池活性物質層として機能しうるジピリンナノシートの構築を達成した。さらに金属錯体ナノシートの研究から飛躍し、炭素—炭素共有結合に基づく分子ナノシートであるグラフィジンの精密合成と機能発現、および分子ナノシートを含む分子性ナノ構造体の大気下 AFM を用いた簡便な構造解析法の開発にも取り組んだ。

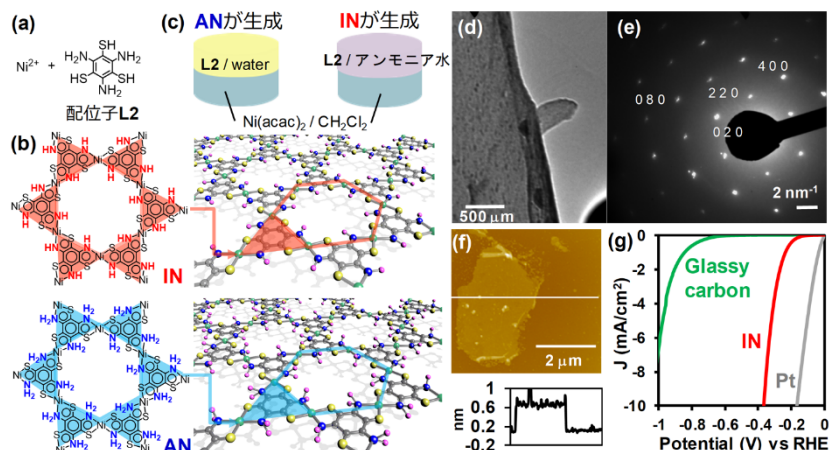


図 2 (a,b) Ni^{2+} と配位子 L2 の組み合わせとナノシート IN と AN. (c) 液液界面合成法. (d,e) AN 積層体の TEM 像と SAED. (f) AN 単原子層の AFM 像と高さプロファイル. (g) 0.05 M 硫酸中における水素発生反応に関する電流—電位プロット.

【実用化が期待される分野】

グラフェンに代表される無機ナノシートは次世代のエレクトロニクスを担う電子材料として世界各国の電機メーカーも研究に参入しており、基礎研究レベルを超えた熾烈な開発競争が繰り広げられている。魅力的な物性を有し、ナノ材料として機能する分子ナノシートを提案できれば学术界のみならず産業界から注目を集めることは想像に難くない。