

訪問日 2015年5月27日

東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻 坂本 良太 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

東京大学・坂本良太先生を訪ねて

先生の研究は2次元のナノシートをエレクトロニクス、スピントロニクスに応用する研究です。代表的なナノシートとしては2010年ノーベル物理学賞の対象となったグラフェンや、昔から潤滑剤として知られているMoS₂などがあり、いずれも層状結晶性化合物で、1枚1枚層を剥がすことでナノシートとしています。これらは言わばトップダウン型ナノシートですが、先生の目指すのは化学合成で分子から直接合成するボトムアップ型ナノシートです。トップダウン手法は既存の化合物から作製しますが、ボトムアップ法は出発する分子を選ぶことで、異なる特性を持つ多様なナノシートができるという特徴があります。先生は初めてボトムアップ型ナノシートとして3種類の機能性ナノシートを発表し、その詳細を聞くことができました。

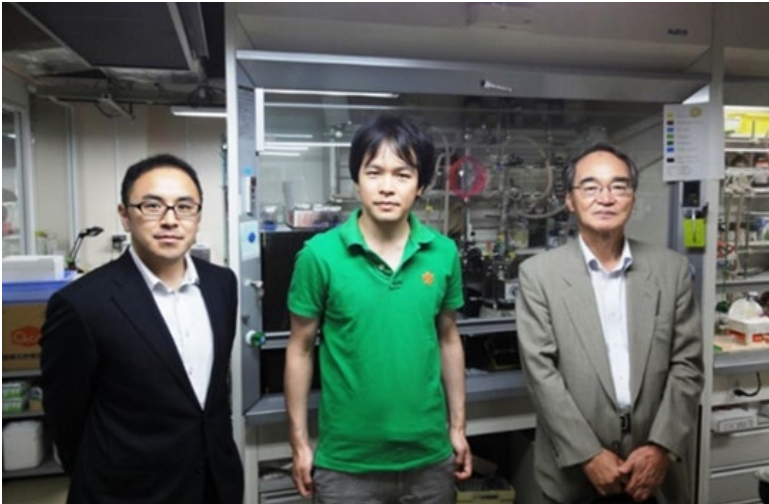
1つ目はジピリン金属錯体ナノシートです。原料のジピリン有機配位子は油に溶解し、酢酸亜鉛は水溶性で、水と油の界面でジピリンと亜鉛が反応し結合を作り、反応は界面に沿って二次元的に広がります（液液界面法）。これを疎水性もしくは疎水化した基板に転写します。得られるのはナノシートの積層体で、厚さは700～800nm、層数として600～700層程度です。層数はジピリンの濃度で制御でき、5層から700層まで作製できます。一方、単原子層を作るには気液界面法を用い、酢酸亜鉛水溶液にジピリン有機配位子を含む有機溶媒を注射器で極微量滴下し、有機溶媒を蒸発させます。単原子層にするには、有機配位子が無くなった時点で反応が終了する必要があることから、滴下量・滴下濃度を調整します。AFM測定によると1層の厚さは1.2nmで、波長500nmの可視光の吸収強度が7層まで層数に比例するそうです。このナノシートの応用例として太陽電池を考え、電解質に電子を供与するトリエタノールアミンを用いた光電気化学系で光電流が観測できました。計算するとこのジピリンナノシートは半導体のように非局在化したバンド構造を持っていない、ユニットに局在化した分子軌道のような構造です。これは最近、光電変換機能を持つナノシートとしてNature Communicationsに掲載され、機能性を示すナノシートの具体的な応用例としては初めてのようです。

2つ目はテルピリジン金属錯体ナノシートです。これはガラス上に転写した実際のサンプルを見せてもらいました。大きさは10cm程度と大きく、中心金属に鉄とコバルトを用い、厚さは300nm、200層程度積層したもので、配位子・金属イオンを変えることで色が変わります。この2つのナノシートでポリマー電解質を挟み、両側を透明電極にし、電圧を反転すると繰り返し色が変わり、エレクトロクロミズムが実現します。当日は東大に因んでそれぞれのナノシートに「T」と「U」を刻んだサンプルで実演してくれました。

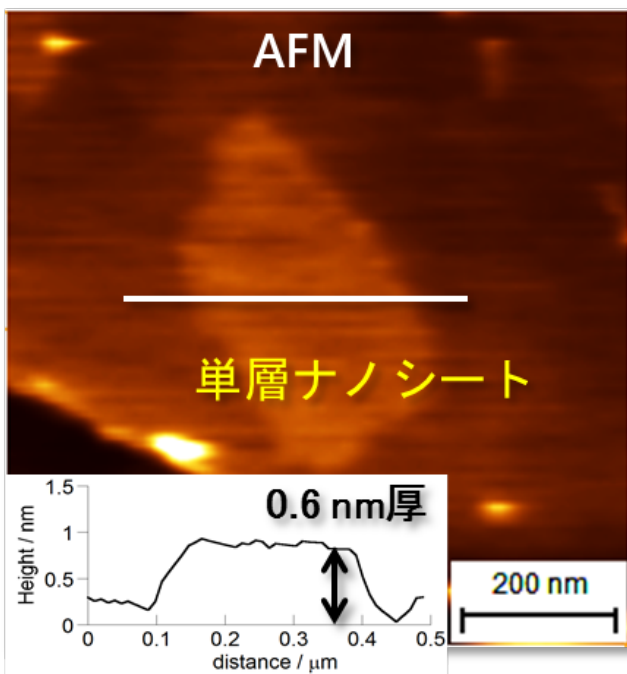
3つ目はベンゼンヘキサチオールと酢酸ニッケルからできるジチオレン金属ナノシートで、前の2つと異なりπ共役系が広がり非局在化したバンド構造を持ちます。160s/cmという配位高分子としては特筆される導電性を示し、気液界面法により0.6nm厚の単原子層ナノシートも作製出来ます。金属イオンのスピン軌道相互作用を加味したバンド構造計算により、この単層ナノシートはグラフェンと同じようにディラックコーンを持ちますが、グラフェンと異なりディラックコーンにギャップを持ち、トポロジカル絶縁体になると言われています。初めての有機系トポロジカル絶縁体の提案です。今後はトポロジカル絶縁体であることの実験的実証に取り組んでいくとのことでした。

最近、類似の研究が増え、注目されるのはよいのですが競争も厳しくなっているようです。応用に向け、一層の国内外の研究者との交流を通じて、有機系ナノ材料から新分野が拓かれるのを予感でき

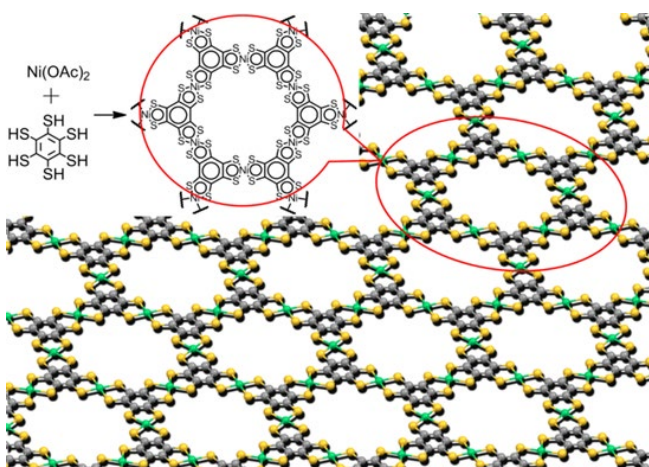
る訪問でした。（2015年5月27日訪問、技術参与・飯塚）



中央が坂本先生(実験室にて)



ジチオレン金属錯体ナノシートの
大気圧下AFM像



ジチオレン金属錯体ナノシート