

常圧下で金属伝導性を示す単一の純有機分子の創製に成功

～高い伝導性と、耐久性・安定性・加工性を兼ね備えた新しい有機伝導材料の開発に道～

配布日時：平成 28 年 10 月 12 日 14 時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点の小林由佳主幹研究員らの研究チームは、金属元素を一切含まない単一成分の有機分子を新規に設計することにより、常圧条件下で、金属伝導性を発現することに世界で初めて成功しました。不純物を含まないため、従来の有機伝導材料で課題だった耐久性や安定性が向上し、太陽電池用電極やタッチパネルなどへ応用されることが期待されます。
2. 軽元素のみから構成される有機分子そのものは、本来、電気を流すためのキャリアを持たないため、金属のような良導体ではありません。そこで、これまで 50 年以上もの間、性質の異なる複数の分子を混合して個々の分子の性質を変化させ、キャリアを発生させる方法を用いて純有機金属が合成されてきました。そのうちの 1 つに伝導性高分子があり、発見した白川英樹博士がノーベル賞を受賞したことでも有名です。しかし複数の分子を混合することから、安定性や耐久性に課題が残っています。一方、単一成分からなる純有機物で金属伝導性を発現するためには、最低でも 1 ギガパスカル以上もの高圧を印加する必要性がありました。そのため、純有機物から構成される単一成分分子を常圧下で金属のような伝導性を発現させることは、極めて難しいと長年考えられてきました。
3. 今回、本研究チームでは、キャリアとなり得るホール^[1]を分子自身の中に自発的に発生する独自の設計を施し、常圧条件下で、幅広い温度範囲で金属伝導性を発現する純有機分子の創製を実現しました。この分子（略称 TED^[2]）のみからできた膜の室温における電気伝導度は 530 S/cm（S：ジーメンズ＝抵抗の逆数）、50 K では 1000 S/cm を示し、有機金属の中でもトップクラスに位置します。さらに、分子軌道計算^[3]により、TED 上のスピン密度^[4]には他のラジカル分子^[5]に見られない顕著な勾配が存在し、この電子状態が単一成分分子で金属性を発現する機構に関係する可能性を見出しました。
4. 本発見は、今後、高伝導性有機材料の設計において大きく 2 つの指針を提供するものと考えられます。1 つ目は、伝導性を発現させるために不純物を添加するポストドーピング^[6]がなくなり、有機伝導性材料の耐久性や化学的安定性を飛躍的に向上させる分子設計が可能となること、2 つ目は、印刷技術を転用した方法（プリンタブル法）により、簡便に高伝導性有機材料を合成できる実用的な方向性です。
5. 本研究は、JSPS 最先端次世代研究開発プログラム[NEXT]（研究代表者：小林由佳）の一環として行われた研究をさらに発展させたものです。
6. 本研究成果は、Nature Materials 誌オンライン版に 2016 年 10 月 10 日（現地時間）に掲載されます。

研究の背景

有機物は軽量性と加工性を併せ持つ次世代の伝導性材料としての需要が高まっています。しかしながら、ほとんどの有機物はバンド絶縁体であり、元来、電荷担体となる伝導電子を有しておりません。そこで、有機物に伝導電子を付与するための学理が必要となります。1950年代にアメリカの物理学者マリケンによって提案された2種類以上の分子間同士の間で起こる電荷の授受による電子状態の変化（電荷移動）を用いることによって、初めて純粋な有機物から成る「有機金属」が1970年代になってから合成されました。またこの概念は、やはり1970年代に最初に発表された電導性高分子の原理（化学ドーピング）にも生きています。現在においても、純有機金属は、全て2種類以上の分子を混合することにより成り立っていました。しかしながら、複数種の分子の混合物は、伝導性材料としての応用展開においてしばしば安定性や耐久性などの実用上の問題を提起してきました。ポストドープを必要とせず、また、常圧下での単一分子種の金属化は、学術的に大きなブレイクスルーを必要とし、多くの研究者によって長年取り組まれてきたものの、これまで実現していませんでした。単一分子種の純有機物で金属伝導性を達成するには、最低でも1GPa（ギガパスカル）以上もの高圧を印加して、固体中で分子間の接触を強くする必要がありました。

研究内容と成果

本研究では、研究チームがこれまで開発してきた独自の分子設計法を適用して、新分子zwitterionic tetrathiafulvalene-extended dicarboxylate (TED) (図1) を設計しました。この分子は、2箇所が存在するカルボン酸のうちの1つのプロトンが欠損しているため、その電荷を補償するために分子上にラジカルカチオンを発生させることができます。そのため、複数の分子を用いなくとも分子内で電気的な中性が保たれる仕組みになっています。TEDは伝導性粉末固体として得られますが、有機溶媒で懸濁した後ゆっくりとろ過するだけで自立膜を作製することができます。この膜の電気抵抗の温度依存性を常圧条件下で測定したところ、室温から50Kの間で抵抗が減少する金属的な伝導挙動が確認され（図2）、また、他の物理特性についても同様に金属的な挙動が確認されました。そして、金属の電子状態の特徴であるFermi準位⁷⁾における有限の状態密度が確認できます（図3）。

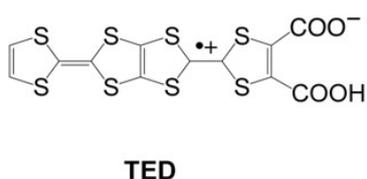


図1. TEDの分子構造

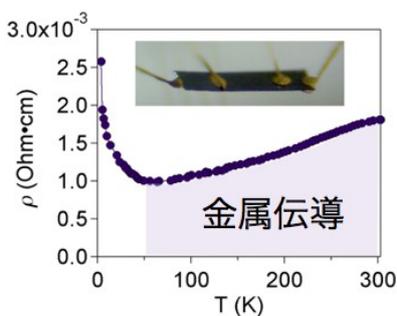


図2. TED自立膜の電気抵抗温度依存性
挿入図は金4端子が装着された自立膜

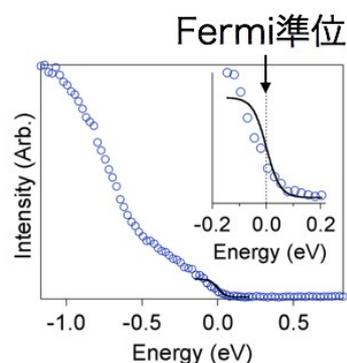


図3. 紫外光電子分光法による
TEDの状態密度

TEDが単一成分でありながら、なぜ金属伝導性を実現可能であるか、その機構についてはまだほとんど解明されていませんが、分子軌道法によるスピン密度解析の結果、通常の有機ラジカル分子には見られない特徴的な点が見出されました。通常、ラジカルスピンは共役する分子全体で広がって存在しますが、TEDでは2つのTTF分子上でその存在確率に顕著な偏りを生じています（図4）。さらにHOMO、LUMO⁸⁾軌道係数の分配の様子から（図5）、2つのTTF分子の一方はドナー性⁹⁾、もう一方はアクセプター性⁹⁾と、1つの分子内で異なる電子的性質を示していることが分かります。これは、固体中で分子同士が逆向きに配置した場合にちょうど電荷移動相互作用することが可能なことを意味します。TEDの7.12Dという大きなダイポールモーメントが固体内での分子同士の逆向きの配置を誘引しているものと予想され

ます。この解析は、TEDが単一成分であっても、ドナー、アクセプター2分子から成る通常の電荷移動錯体のような有利な電子状態を固体中にとることが可能であることを示唆しており、金属化の機構に関連するものと考えられます。

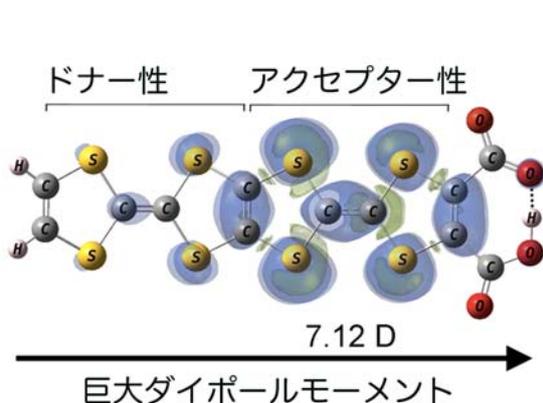


図4. TED分子上のスピンドensityおよびダイポールモーメントの向きと値

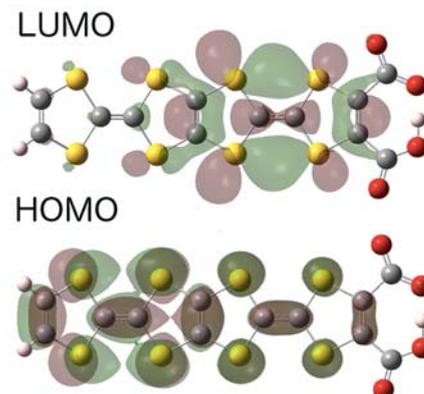


図5. HOMO (下) , LUMO (上)

今後の展開

TEDの発見は学術的な観点から、電荷移動錯体、伝導性高分子に次ぐ第三番目となる純有機物で金属を合成するための新しい分子設計指針を提案するものです。今後、同様の原理に基づいて、様々な物質で単一成分の純有機金属が合成されていくものと考えられます。また、特有の電子物性の発現など、物理特性についても新しい発見につながる可能性があります。さらに、単結晶でなく粉体の状態であっても高い伝導性を示すことから、加工性に対して高いポテンシャルを示し、今後、伝導性高分子のように太陽電池用電極やタッチパネルなど、実用的な伝導性材料としての応用展開が期待できます。高い伝導度と長期に渡る化学的安定性と耐久性を兼ね備えた新しい有機伝導性材料を世の中に生み出す途を切り拓く役割を担うものと考えられます。

掲載論文

題目 : Carrier generation and electronic properties of a single-component pure organic metal

著者 : Kobayashi Y. Terauchi T. Sumi S. Matsushita Y.

雑誌 : Nature Materials

掲載日時 : 2016年10月10日 (オンライン掲載)

用語解説

- [1] ホール : 正電荷を有するキャリア
- [2] TED : Zwitterionic tetrathiafulvalene-extended dicarboxylate (TED)
- [3] 分子軌道法 : 原子軌道の線形結合で記述される分子軌道により分子の電子状態を表す方法
- [4] スピンドensity : 奇電子が分子上の各場所に存在する確率
- [5] ラジカル分子 : 分子内の化学結合に関与しない奇電子を有する分子
- [6] ポストドーブ : 分子を合成した後にドーブ剤を添加して伝導性を変化させるプロセス
- [7] Fermi準位 : フェルミ粒子によって占められた状態の絶対零度における最高のエネルギー準位
- [8] HOMO、LUMO:最高被占有分子軌道、最低非占有分子軌道
- [9] ドナー性、アクセプター性 : 電子を他分子へ供与しやすい性質、電子を他分子から受容しやすい性質

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点
主幹研究員 小林 由佳 (こばやし ゆか)

E-mail: kobayashi.yuka@nims.go.jp

TEL: 029-859-2154

URL: <http://www.nims.go.jp/personal/ykobayashi/index.html>

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017