

ゲルマネンおよびその類縁体

共有結合的に官能化されたゲルマネン：合成、特性、応用

Warren L. B. Huey, Joshua E. Goldberger
Department of Chemistry, Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

はじめに

ゲルマネン（Germanane）は、層状ファンデルワールス [2次元材料](#) の一種です。puckered（ひだ状）構造のハニカム状 sp^3 Ge 格子で構成され、すべての Ge 原子が共有結合性配位子で終端されています。その特性は終端配位子の性質で大きく変化するため、これらの材料は幅広い用途に合わせて容易に調整することができます¹。本稿では、ゲルマネン材料の合成、特性、および期待される応用についてまとめました。

共有結合的に終端化されたゲルマネンの合成と性質

共有結合的に終端したゲルマネンの合成は、HCl や有機ハロゲン化物のような求電子性試薬で $CaGe_2$ をトポタクチックに脱インターカレーションすることで行われます（**図 1**）。この反応は、各 Ge 原子上に表面終端リガンドを提供する一方で、puckered 構造のハニカム状 Ge ネットワークを維持します^{2,3}。このリガンドが $-H$ 、 $-Me$ 、 $-SiMe_3$ エーテル、または $-Ar$ のように小さい場合は、単一のリガンドによる完全な表面終端化が可能です。より大きなかさ高い配位子では、配位子と $-H$ 末端が混在した状態が観察される場合があります^{4,5}。 GeH と $GeCH_3$ は、結晶や粉末の状態、基板上に剥離した場合でも、空気や水に安定です。

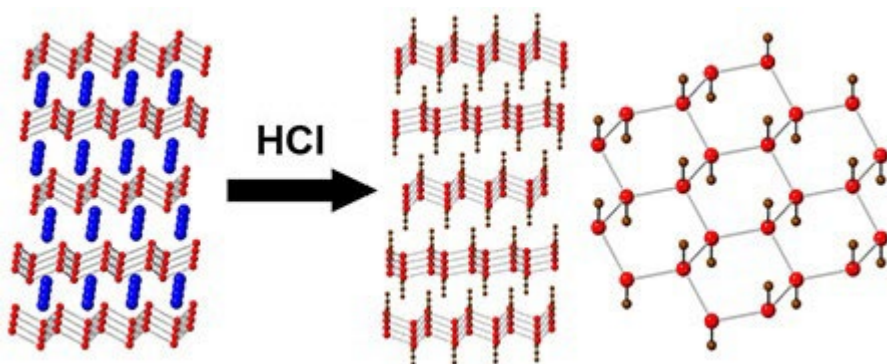


図 1 ゲルマネン（ GeH ）の合成。 $CaGe_2$ （左）と HCl を反応させて GeH （中央）を合成します。 GeH は Ge 原子でできた puckered ハニカム構造をとります（右）。Ge 原子を赤、Ca 原子を青、H 原子を茶色で示しました。

ゲルマネン表面配位子の化学的性質は、熱安定性、電子構造、バンドギャップ、分散性などの特性に影響を与えます。例えば、GeH は 75°C でアモルファス化が始まり、200°C で完全に水素を失うのに対し、GeCH₃ は 300°C まで安定です^{2,3,6}。第二に、配位子サイズと電気陰性度の間の相互作用が、半導体バンドギャップを 1.4 から 1.7 eV（または 700~1000 nm の吸収端）に調整できることが明らかになっています（図 2）⁵。一般に、ージメチルエーテルおよびアシル基のような、より大きく、より電子求引性の高い配位子は、より小さなバンドギャップをもたらしますが、電子供与性の高い配位子（すなわち CH₃ など）はより大きなバンドギャップを示します。上記バンドギャップでの消衰係数は典型的には約 10³ cm⁻¹ です。最後に、10~1000 nm の長さの単層および二層シートからなる長期安定分散液の調製は、適切な溶媒（表面配位子に依存）中での超音波処理および遠心分離によって調製することができます。GeH はイソプロパノール中で安定な分散液を形成しますが、GeCH₃ と GeCH₂CH₃ はクロロベンゼンや 1,2-ジクロロベンゼン中で安定な分散液を形成します⁷⁻⁹。

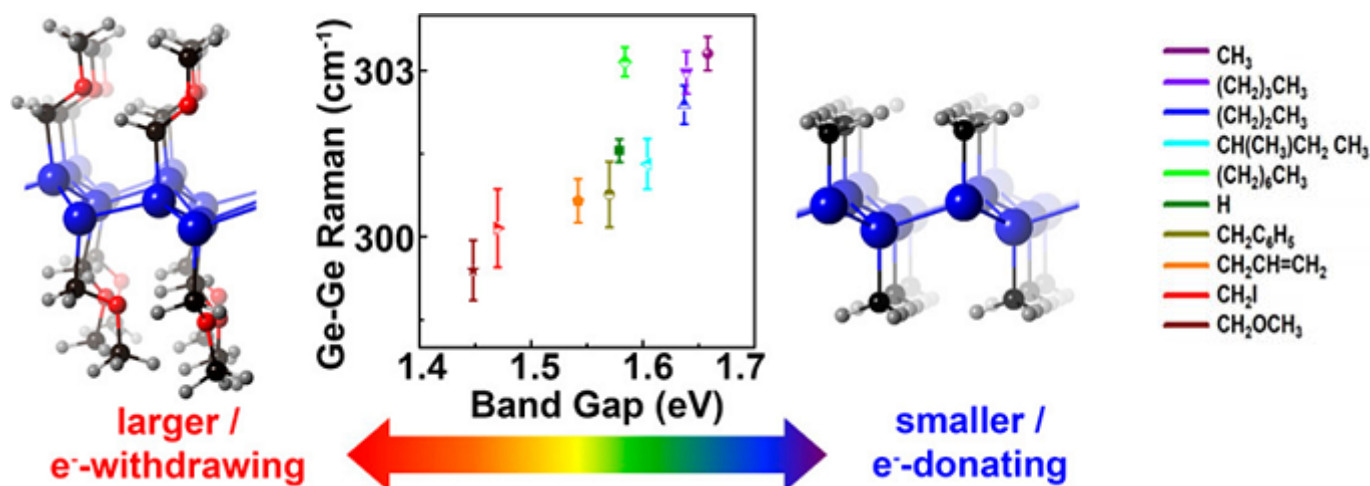


図 2 異なる配位子で共有結的に終端したゲルマネンの半導体バンドギャップ。電子求引性配位子が大きくなるほどバンドギャップは小さくなります⁵。

ゲルマネンの応用

ゲルマネンとその類縁体は、膜、トランジスタ、電池、光触媒、導電性アモルファス Ge コーティングなど、多くの用途で有用です。

有機終端ゲルマネンは、H₂O や NH₃ などの低分子が層間において吸収と浸透を迅速に行うことができるような、十分な層間ファンデルワールス空間を持っています。例えば、GeCH₃ は、GeCH₃ の 1 モルあたり 0.37 当量の H₂O をインターカレートすることができます。GeCH₃ のファンデルワールス空間内の H₂O の存在はまた、バンドギャップを大きく超える 1.87 eV の赤橙色のフォトルミネッセンスを誘導します⁶。このような特性は、低分子分離、センサー、および淡水化のためのゲルマネン膜の設計を可能にします。

GeH を用いた電子トランジスタが注目を集め始めています。典型的には、両極性輸送挙動が観測され、ゲーティングによって電子チャネルとホールチャネルの両方に電荷が供給されることが明らかになっています。120K での電子移動度とホール移動度の値が、それぞれ 6500、570cm² V⁻¹ s⁻¹ であることが報告されています^{10,13}。

GeH はリチウムイオン電池の負極材料として有望であることが示されています。完全にリチウム化した Li₁₅Ge₄ 相の理論エネルギー密度は 1384 mAh/g です。GeH を用いたアノードはこの値に近づき、0.1~2V vs. Li / Li⁺ の間で充放電した場合、可逆容量は 1108 mAh/g になります⁷。また、インターカレートした Li による Ge ナノ粒子の体積膨張が大きいため、充電サイクル中に負極が劣化します。GeH 負極の場合より安定で、100 サイクル以上の高サイクルレートで容量を維持します⁷。

また、ゲルマネン材料は、H₂O/CH₃OH 混合溶液中での水素発生反応など、光触媒としても優れた可能性を示しています。例えば、1 wt% Pt を担持した GeCH₃ ナノ粒子光触媒は、可視光照射下で容易に H₂ を発生させることができます。バンドギャップを超えるエネルギーの光を吸収すると、光生成した電子とホールはそれぞれ速やかに白金および CH₃OH に移動し、再結合プロセスが低減されて水素生成反応が進行します¹¹。

また、合成後の処理により、水素終端ゲルマニウムを用いて導電性アモルファスゲルマニウム薄膜を作製することも可能です。GeH は本質的に絶縁性ですが、脱水素温度以上の熱アニールを行うと、室温で $1.6 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ の抵抗率を持つ非常に高い導電性の金属状態の材料に変化します¹²。

結論

共有結合的に終端されたゲルマネン材料の調整可能な性質は、幅広い用途での応用を可能にします。終端配位子は、極薄膜への剥離を可能にしながら、空気や水に対する高い安定性をもたらします。終端配位子は、バンドギャップ、導電性、化学的相互作用に影響を与え、それぞれの用途に合わせて材料をカスタマイズすることが可能です。

関連製品

製品名	製品番号
Germanane	906026
Methyl germanane	909114
Allyl germanane	910988

References

- Huey, W. L. B.; Goldberger, J. E. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (16), 6201–6223.
- Bianco, E.; Butler, S.; Jiang, S.; Restrepo, O. D.; Windl, W.; Goldberger, J. E. *ACS Nano* **2013**, *7* (5), 4414–4421.
- Jiang, S.; Butler, S.; Bianco, E.; Restrepo, O. D.; Windl, W.; Goldberger, J. E. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 3389.
- Jiang, S.; Arguilla, M. Q.; Cultrara, N. D.; Goldberger, J. E. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (13), 4735–4740.
- Jiang, S.; Krymowski, K.; Asel, T.; Arguilla, M. Q.; Cultrara, N. D.; Yanchenko, E.; Yang, X.; Brillson, L. J.; Windl, W.; Goldberger, J. E. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (21), 8071–8077.
- Asel, T. J.; Huey, W. L. B.; Noesges, B.; Molotokaite, E.; Chien, S.-C.; Wang, Y.; Barnum, A.; McPherson, C.; Jiang, S.; Shields, S.; D’Andrea, C.; Windl, W.; Cinquanta, E.; Brillson, L. J.; Goldberger, J. E. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (4), 1537–1544.
- Serino, A. C.; Ko, J. S.; Yeung, M. T.; Schwartz, J. J.; Kang, C. B.; Tolbert, S. H.; Kaner, R. B.; Dunn, B. S.; Weiss, P. S. *ACS Nano* **2017**, *11* (8), 7995–8001.
- Tachibana, H.; Toda, N.; Takada, N.; Azumi, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, *58* (10), 105002.
- Tachibana, H.; Toda, N.; Takada, N.; Mizokuro, T.; Ando, A.; Azumi, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, *58* (SI), SIIB21.
- Katayama, Y.; Yamauchi, R.; Yasutake, Y.; Fukatsu, S.; Ueno, K. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *115* (12), 122101.
- Liu, Z.; Wang, Z.; Sun, Q.; Dai, Y.; Huang, B. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 467–468, 881–888.
- Chen, Q.; Liang, L.; Potsi, G.; Wan, P.; Lu, J.; Giousis, T.; Thomou, E.; Gournis, D.; Rudolf, P.; Ye, J. *Nano Lett.* **2019**, *19* (3), 1520–1526.
- Madhushankar, B. N.; Kaverzin, A.; Giousis, T.; Potsi, G.; Gournis, D.; Rudolf, P.; Blake, G. R.; van der Wal, C. H.; van Wess, B. J. *2D Mater.* **2017**, *4* (2), 021009.

シグマ アルドリッチ ジャパン

ライフサイエンス サイエンス & ラボソリューションズ事業本部 〒153-8927 東京都目黒区下目黒 1-8-1 アルコタワー 5F

シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社はメルクのグループ会社です。

E-mail: jpts@merckgroup.com Tel: 03-6756-8245

本紙記載の製品は試験・研究用です。ヒト、動物への治療、もしくは診断目的として使用しないようご注意ください。なお、品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。記載内容は2024年1月時点の情報です。©2024 Merck KGaA, Darmstadt, Germany. All rights reserved. Merck, the vibrant M, and Sigma-Aldrich are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources.

CHM167A-2401-PDF-M