

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： ナノラジカル界面からの電子機能発現
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

### 研究代表者

阿波賀 邦夫(名古屋大学大学院理学研究科 教授)

### 主たる共同研究者

稲辺 保(北海道大学大学院理学研究院 教授)

坂本 一之(千葉大学大学院融合科学研究科 准教授)

### 3. 事後評価結果

#### ○評点:

A+ 期待を超える十分な成果が得られている

#### ○総合評価コメント:

三つの研究を並行して推進した。一つは、複数の金属イオンと架橋配位子からなる分子クラスター錯体の多電子還元反応の基礎を確立するとともに、それらを、高性能分子クラスター2次電池へ応用することをめざした。もう一つは、巨大過渡光電流発生の機構を解明し、その機構に基づき、電極1 | 絶縁分極層 | 電荷分離層 | 電極2の構造をもつ MISM 光電セルを作製し、赤外から可視、紫外に至る広い波長域で、高効率、高速に応答する光電変換素子とすることをめざした。平成 25 年度からは、これらに加え、有機ラジカル超薄膜が示す特異な物性を探索する研究もすすめた。

独自に考案した *in situ* X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析システムを用いて、分子クラスター錯体における金属イオンの価数変化に伴う原子間距離の変化を測定し、還元により過剰に与えられた電子が金属間結合形成に寄与していることを明らかにした。ポリオキソメタクリレートと SWNT やグラフェンなどのナノカーボンとをナノ複合化させ正極活性物質として用いることにより、電池の高容量化を達成した。さらに、レドックス活性な金属イオンおよび有機配位子両方の酸化還元に基づいた高容量 MOF2次電池を実現した。この多電子レドックス MOF 電池は、大きな容量と MOF 固有の強固な構造に基づいた安定なサイクル特性を示した。

巨大過渡光電流の発生機構を理論解析により明らかにするとともに、この過渡電流発生を利用した光電変換素子の作製に取り組んだ。光電セルにおいて絶縁分極層にイオン液体を用いることで、イオン液体層の界面に生じるキャパシタ効果によって巨大過渡電流を得ることに成功し、透明電極 ITO が不要な自由度の高い光電セル形状を実現した。さらに、電荷分離層や光電セル設計を基本から見直し、近赤外まで変換領域を拡大するとともに、実現困難と考えられていた GHz の超高速光電変換応答を達成した。

日本、英国、カナダ、ロシアの国際連携プロジェクトとして「強相関分子系の新しい有機エレクトロニクス」事業を立ち上げ、合成からデバイス作製、評価に亘る横断的な国際共同研究をすすめた。

分子クラスター錯体等についての *operando* 計測 (XAFS, XRD、固体 NMR および SQUID) を可能にし、それらを駆使した実験及び理論解析により、過剰還元機構や巨大過渡光電流発生機構を明らかにしたことは高く評価

される。応用展開については、2次電池、光電変換素子などの実用化に期待したい。