

阿波賀 邦夫

名古屋大学物質科学国際研究センター・教授

ナノラジカル界面からの電子機能発現

## § 1. 研究実施の概要

本研究では、電子対形成による安定化から解放され、それゆえスムーズな移動が約束された不対電子をもつさまざまな開殻化学種を電極表面上にナノ配列させ、光や電場などの外場をトリガーとして生じる高速かつ効率的な電子移動を利用して、「研究(A) 高容量・高エネルギー密度分子性2次電池の発展」、および「研究(B) 高効率・高速有機光-電流変換素子の開発」の実現を目指した。

研究(A)において、電子と対イオンの自由なアクセスを保障する金属錯体クラスターを正極活物質とする分子クラスター電池を提案している。このような系の電池反応を追跡するため、in-situ X線吸収スペクトル測定用の電池セルを製作し、これをMn12と呼ばれる分子を活物質とする分子クラスター電池に応用した。充放電によって、中性の[Mn12]<sup>0</sup>から超還元状態にある[Mn12]<sup>-8</sup>に至る酸化還元によって電池反応が形成されることを見出した。また、分子クラスターを導電性物質上にナノ細分化して電子・イオン移動を助けるため、カーボンナノチューブ(SWNT)と分子クラスターとのナノ複合化を行った。

研究(B)においては、巨大光過渡電流を生み出すことが分かっている有機ラジカル BDTDA 薄膜を用いたITO | BDTDA | Al セルについて、光照射あるいは暗状態での電気計測を行い、そのメカニズムを解明する糸口を得た。また、有機光電変換にはp型およびn型有機半導体のさらなる開発が必要不可欠だが、チアジアゾール基をもつポルフィラジン誘導体 TTDPz がn型半導体特性を示すことを見出した。

## § 2. 研究実施体制

### (1) 阿波賀グループ

- ①. 研究分担グループ長:阿波賀邦夫 (名古屋大学物質科学国際研究センター、教授)
- ②. 研究項目
  - ・分子クラスター電池のためのin-situ 計測の発展

- ・分子クラスター電池正極活物探索とナノ複合化
- ・過渡電流のメカニズムの解明と発展
- ・多層有機光学セルの設計と光応答

(2) 稲辺グループ

- ①. 研究分担グループ長: 稲辺 保 (北海道大学大学院理学研究院、教授)
- ②. 研究項目
  - ・分子クラスター電池正極活物質探索とナノ複合化
  - ・多層有機光学セルの設計と光応答

### §3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

本研究では、電子対形成による安定化から解放され、それゆえスムーズな移動が約束された不對電子をもつさまざまな開殻化学種を電極表面上にナノ配列させ、光や電場などの外場をトリガーとして生じる高速かつ効率的な電子移動を利用して、「研究項目(A) 高容量・高エネルギー密度分子性2次電池の発展」、および「研究項目(B) 高効率・高速有機光-電流変換素子の開発」の実現を目指した。

#### 研究項目(A) 高容量・高エネルギー密度分子

#### 性2次電池の発展

分子クラスター錯体は、電子と対イオンの自由なアクセスを確保できるため、これを電子プールと考え、Li 電池の正極活物質とすることによって、高容量と急速充放電の両方を獲得できると考えている。これまでの研究により、Mn<sub>12</sub> と呼ばれるクラスター錯体を活物質に用いることによって、Li イオン電池を凌ぐ容量を獲得している。このような分子クラスター電池を大きく発展させるため、初年度は、電池反応機構の解明を目指すとともに、分子クラスターへの電子と対イオンのアクセスを改善するため、ナノ電線として知られているカーボンナノチューブ(SWNT)と分子クラスターとのナノ複合化に挑んだ。

電池反応機構の解明には、*in-situ* X 線吸収スペクトル(*in-situ* XAFS)の測定が極めて有用である。この目的のため、X 線透過窓をもつ電池セルを自作した(図1)<sup>1)</sup>。Mn<sub>12</sub> と導電性付与材である炭素材料と混合して正極をつくり、負極には金属リチウムを用いた。高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 BL-NW10A において、電圧範囲 4.2 - 1.5 V、電流値 1 mA で定電流充放電試験を行いながら、Quick XAFS 法により *in situ* Mn K-edge XAFS 測定を行った。その結果、充放電によって可逆な変化が見られ、Mn の価数変化が電池反応の主たる原因であることが明らかになっ

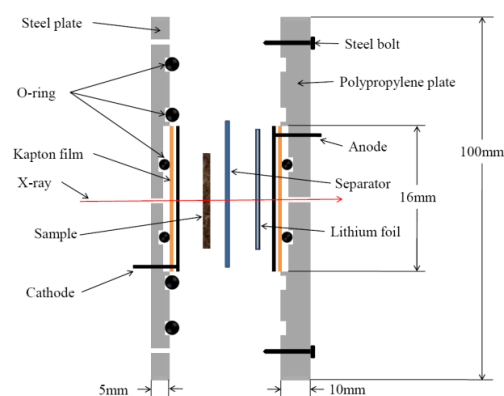


図1 X 線吸収スペクトル観測用の2次電池セル。反応槽はOリングによって外界と遮断されており、繰り返し電池反応を調べることができる。

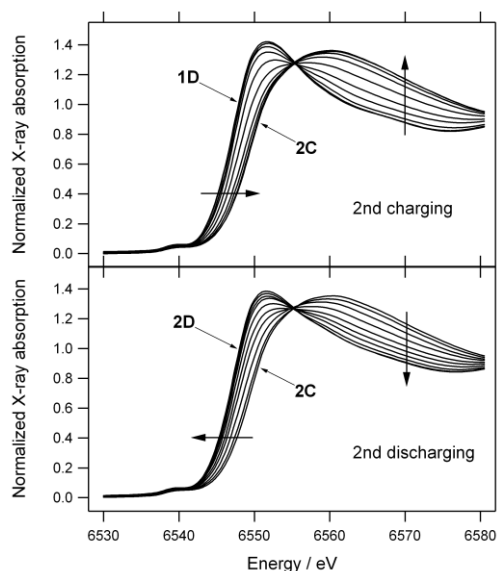


図2 Mn<sub>12</sub>分子クラスター電池の *in situ* Mn K-edge XANES スペクトル。2回目の充電(上)と放電(下)時の測定結果。

た。吸収端エネルギーを Mn の標準物質のものと比較することによって Mn の価数変化を見積ったところ、充放電によって  $[\text{Mn}_{12}]^0 \leftrightarrow [\text{Mn}_{12}]^{8-}$  なる変化が生じることが分かった。中性の Mn12 分子は、4 個の Mn(IV) と 8 個の Mn(III) からなり、放電によって Mn(III) のすべてが Mn(II) に変化したと考えられる。これから予想される理論容量は実測値の半分程度で、Mn12 分子クラスター電池の場合、容量の半分は Mn イオンの

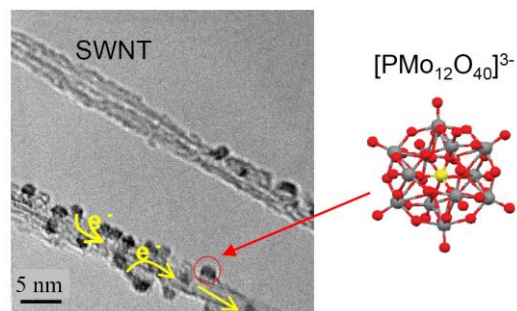


図3 ナノ複合化された POM とナノチューブ。POM はナノチューブ上に選択的に吸着する。

酸化還元によって、残りの半分はスーパーキャパシター的な機構によってもたらされることが分かった<sup>1)</sup>。なお、 $[\text{Mn}_{12}]^{8-}$  のような超還元化学種は通常の溶液電気化学では得られないもので、溶媒和などのない固体電気化学でのみ得られることは注目し得る。これは、固体電気化学による新しい化学種の生成を意味しており、得られる超還元状態にある分子クラスターの構造や磁気特性を、次年度以降追跡しようと考えている。

電極上での分子クラスターのナノ細分化により電子とイオンのアクセスを高めるため、SWNT と分子クラスターとのナノ複合化を試みた。Mn12 より安定な分子であるポリオキソメタレート (POM) の一つである  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  を溶媒中で攪拌したところ、POM が SWNT 上に選択吸着することが分かった (図3)<sup>2)</sup>。このような複合系を正極活物質とすることによって、電池特性はさらに改善することが分かった。

### 研究項目(B) 高効率・高速有機光-電流変換素子の開発

初年度は、有機ラジカル BDTDA 薄膜を用いた ITO | BDTDA | Al セルについて、暗状態での電流-電圧曲線やキャパシタンス測定によって、空間電荷制限電流の発生や、界面で生じる電荷分離を実験的に示すことができた。これから、電極界面で生じる電荷分離と、薄膜内部での分極の相乗効果によって巨大過渡電流が出現するメカニズムをより確かなものにする事ができた。図4は、このモデルに従って過渡電流生成に特化した有機光学セルの設計で、電荷分離層と絶縁分極層からなる。二層化によって構造は複雑化するものの、絶縁層と電荷分離層を別々に選定することによって、過渡光電流の発生を最適化できる利点大きい。

電荷分離層=効率的な電荷分離が既に知られている ZnPc と C60 の共蒸着膜、絶縁分極層=有機ポリマー PVDF とすることにより、予想通り BDTDA のものに匹敵する大きな過渡電流や交流電流が生じ、また絶縁分極層の物質を取りかえて誘電率を制御することによって、過渡光電流の大きさを 2 ケタ以上変化

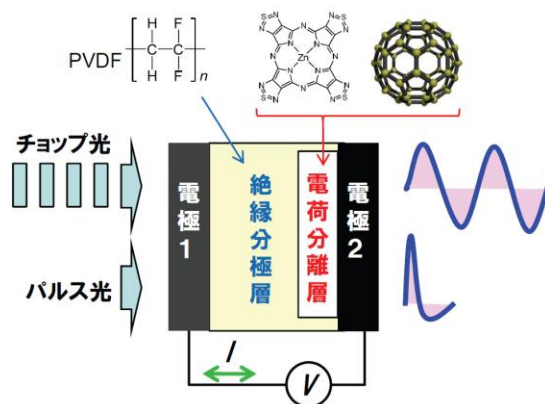


図4 過渡電流発生に特化した [電極1/絶縁分極層/電荷分離層/電極2] 構造。チョップ光を交流に高効率変換し、パルス光を超高速変換する。

させることにも成功している(国際特許出願)。

二層膜系の発展のためには、効率的な電荷分離や高い移動度を求めて、さらなる p 型および n 型有機半導体の開発が必要である。性能の高い p 型有機半導体が比較的多い中で、n 型有機半導体は、空気との反応が問題となることもあり、その種類は限定されている。そこで本研究では、安定なポルフィラジン骨格と電気陰性なチアジアゾール基をもつ TTDPz に着目し、その基礎物性測定を進めた。その結果、この物質は良好な薄膜をつくり、また比較的よい n 型半導体特性を示すことを見出した<sup>6)</sup>。

稲辺グループではさらに、有機無機複合層状ペロブスカイト型化合物、 $A_2MX_4$ (A:有機カチオン、M:二価金属、X:ハロゲン)のドーピングによる電子構造制御と半導体接合による光電変換素子等の機能開拓研究を行った。この系は、設計の多様性を持つ可溶性半導体群であり、今後、プリンタブルなエレクトロニクス材料へと発展する可能性を秘めている。

ヨウ化スズ系がホールドーピングによって高伝導性を示すことを見出しているが、ドーピング量の制御には限界があった。そこで、ドーピング量制御のために、ジカチオン系を用い調べている。これと平行に、同形構造を与える鉛-ヨウ素系化合物との合金系を作製したところ、整流効果を示すことが明らかになった(図5)。この電子構造は、光電変換機能に繋がることから、組成と電気物性を系統的に調べ、整流効果が顕著になる組成領域および電子構造を明らかにした。また、ICP による組成分析から、同じバッチ内の個々の結晶による組成のばらつきはほとんどないが、EPMA による微視的な組成分析では組成が不均質なドメイン構造となっていることが示され、単結晶でありながら半導体-半導体接合を有していることを見出している。この合金系を活性層とした FET を作製すると、金を電極とした場合 ambipolar 特性を、カーボン電極としたときは p-型特性を示すことを見出された。

一方、層状化合物の母体である立方晶ペロブスカイト化合物も基本的には半導体の電子構造を持つはずであるが、ヨウ化スズ系に関しては金属的な導電性を示すことから半金属であると報告されている。この点について、層状化合物と同様にドーピングされた半導体であるという見解のもとに、人為的なドーピング実験を行い、ドーピング量に応じて伝導度、フェルミエネルギーの変化が観測され、as-grown 結晶も自発的なドーピングによって高伝導性を示していることを明らかにした<sup>7)</sup>。

以上の結果から、金属ハロゲン化物系層状および立方晶ペロブスカイトが可溶性半導体群で、ドーピングによって不純物レベルを形成し、また合金系では半導体-半導体接合が生じることが明らかになった。今後は、上記の系での光電変換機能の評価とともに、有機カチオン成分とともに金属種及びハロゲン種を多様に変化させた物質設計を行い、機能物質の開拓を目指す。

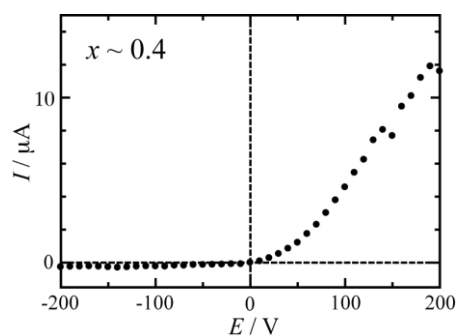


図5 (PEA)<sub>2</sub>(Pb<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>)I<sub>4</sub> 単結晶の整流効果 (PEA = phenylethylammonium)

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表(研究年報に掲載し公開)

- ① 発行済論文数(国内(和文) 0件、国際(欧文) 6件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文) 1件)

#### ● 論文詳細情報

##### [研究項目 A]

1. Heng Wang, Shun Hamanaka, Toshihiko Yokoyama, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, “In-situ XAFS Studies of Mn12 Molecular-Cluster Batteries: Super-Reduced Mn12 Clusters in Solid-State Electrochemistry”, *Chem. Asian J.* vol. 6, No. 4, pp. 1074-1079, 2011 (DOI: 10.1002/asia.201000782)
2. Naoya Kawasaki, Heng Wang, Ryo Nakanishi, Shun Hamanaka, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara, Toshihiko Yokoyama, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, “Nanohybridization of Polyoxometalate Clusters and Single-Wall Carbon Nanotubes: Applications in Molecular Cluster Batteries”, *Angew. Chem Int. Ed.*, vol. 50, No. 15, pp. 3471-3474, 2011 (DOI: 10.1002/anie.201007264)
3. J. Qian, H Zhao, H. Wei, J. Li, J. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga and C. Zhang, “Two 3D Coordination Assemblies with Same Cluster Configuration Showing Different Magnetic Behaviors: A Ferromagnetic  $\{[W(CN)_8Co_2(DMF)_8][NO_3]\}_n$  and A Paramagnetic  $\{W(CN)_8Cu_2(py)_8\}$ ”, *CrystEngComm.* vol. 13, No. 2, pp. 517-523, 2011 (DOI: 10.1039/c0ce00227e)

##### [研究項目 B]

4. T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga, “Dual-gate field-effect transistors of octathio[8]circulene thin-films with ionic liquid and SiO<sub>2</sub> gate dielectrics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, No. 12, pp. 123303/1-123303/3, 2010 (DOI: 10.1063/1.3491807)
5. Simon Dalgleish, Hirofumi Yoshikawa, Michio M. Matsushita, Kunio Awaga and Neil Robertson, “Electrodeposition as a superior route to a thin film molecular semiconductor,” *Chem. Sci.* vol. 2, No. 2, pp. 316-320, 2011 (DOI: 10.1039/c0sc00446d)
5. Y. Miyoshi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga, T. Yamada, H. Ito, “Photoconductivity and FET Performance of an n-Type Porphyrazine Semiconductor, Tetrakis(thiadiazole)porphyrazin”, *Organic Electronics* vol. 12, No.2, pp. 239-243, 2011 (DOI: 10.1016/j.orgel.2010.11.005)
6. Yukari Takahashi, Rena Obara, Zheng-Zhong Lin, Yukihiro Takahashi, Toshio Naito, Tamotsu Inabe, Shoji Ishibashi, and Kiyoyuki Terakura, "Charge-Transport in Tin-Iodide Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub>: Origin of High Conductivity", *Dalton Trans.*, 2011 (in press,

DOI: 10.1039/C0DT01601B)

(4-2) 知財出願

- ①. 平成22年度特許出願件数(国内 0 件)
- ②. CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)