

阿波賀 邦夫

名古屋大学大学院理学研究科・教授

ナノラジカル界面からの電子機能発現

## §1. 研究実施体制

### (1)「阿波賀」グループ

①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)

#### ②研究項目

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

研究項目(B) 高効率・高速有機光-電流変換素子の開発

- ・過渡光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

研究項目(C) ラジカル超薄膜の電子・スピン構造解析と Spinterface 研究

- ・ラジカル超薄膜の構造および電子構造解析

### (2)「稲辺」グループ

①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)

#### ②研究項目

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

- ・有機・無機ハイブリッド半導体を用いた光-電流変換素子と分子性二次電池の開発

### (3)「坂本」グループ

①主たる共同研究者:坂本 一之 (千葉大学大学院融合科学研究科、准教授)

②研究項目

研究項目(C) ラジカル超薄膜の電子・スピン構造解析と Spinterface 研究

- ・ラジカル超薄膜の構造および電子構造解析

## §2. 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、以下の3項目を研究した。

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: 前年度までの研究において立ち上げた *in situ* 電気化学・磁気計測システムを用いて、高い強磁性転移温度を有するマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $T_N = 858 \text{ K}$ )の固体電気化学反応による磁気特性の変化を検討した。その結果、放電過程(2.9 V~0 V)において、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ はFeイオンの還元とともに、逆スピネル型構造から岩塩型構造、さらには体心立方構造の金属鉄へと大きく構造を変化させ、それに伴う大きな磁性変化を示した。このような変化のうち、1.3 V以上では、逆スピネル構造を保ちながら磁化が可逆的に変化するため、1.8 Vと1.3 Vの間で、室温の磁化を変化率は13%であるものの可逆的に何度も変化させることに成功し、電気化学的な室温磁気スイッチングを実現した。

一方で、これまでの分子クラスター二次電池の研究を発展させるため、金属クラスターとレドックス活性な有機配位子からなる金属有機構造体(MOF)を新規に作製し、金属クラスターおよび有機配位子両方の酸化還元に基づいたより高容量な二次電池の開発を試みた。2電子の還元を示すアントラキノン骨格を持つ2,7-H<sub>2</sub>AQDC (2,7-anthraquinonedicarboxylic acid)配位子とCu(II)イオンからなる新規MOF:  $[\text{Cu}(2,7\text{-AQDC})(\text{DMF})]_\infty$  (Cu-MOF)を作製し、これを正極活物質とするLi電池が従来のLiイオン電池に匹敵する容量と50回以上のサイクルでもほぼ容量が落ちないという驚異的なサイクル特性を得た。このように、MOFが、配位子と金属イオン両方の酸化還元に伴う大きな容量とその強固な構造に基づいた安定なサイクル特性を示すことから、高性能二次電池の正極活物質として非常に有望な物質群であることを実証した。

研究項目(B) 高効率・高速有機光-電流変換素子の開発:

前年度までの研究により、[電極1(M) | 電荷分離層(S) | 絶縁分極層(I) | 電極2(M)]を組み合わせた有機光学セルにより、可視光や近赤外を照射することによって巨大過渡光電流の生成に成功している。さらに、絶縁分極層としてイオン液体(IL)を用いることによって、界面電気二重層の形成による巨大電場によって電荷分離が促進される成果を得ている。今年度は、イオン液体を用いた光電セルの実用化に向けて更なる検討を加えた。近赤外外部に吸収をもつVOナフトロシアンとC60の固溶体膜を電荷分離層とし、二つの電極を平行に同一基板上に配置したIL-MSIM光電セルの特性を調べた。電気二重層の生成が電極間距離に依存しないことを利用し、電極間距離を7 mmに広げても過渡光電流を取り出せることが分かった。このセルの安定性は、電荷分離層のイオン液体への溶解性で決まることを見出した。このように、透明電極を必要とせず、また電極の位置を厭わない柔軟性は、IL-MISM光電セル光検出器としての実用性を保証する成果が得られた。

このほか、電荷分離層として、近年関心を集めているLayer-by-Layer法で作製したナノスケールの超薄膜を試した。すなわち、ITO上からZnポリフィリンをLayer-by-Layer法によって共有結

合により積層し、その上に絶縁分極層として PVDF (= polyvinylidene fluoride) をスピコートで載せ、さらに Al 電極を蒸着してサンドイッチセルをつくった。効率は低いものの、このようなナノスケールの超薄膜からも過渡光電流が得られることが分かった。層数を変えながら同様な実験を行ったところ、5層のとき最も大きな過渡光電流が得られ、その後減少することが分かった。より高速化を目指すうえで、電荷分離層の設計について貴重な情報が得られた。

#### 研究項目(C) ラジカル超薄膜の電子・スピン構造解析と Spinterface 研究:

有機ラジカルなどの開殻電子系物質を電極上に配し、そのような試料で期待される高い電荷移動度や電荷分離、蓄電機能から生まれる特性を利用した有機／分子エレクトロニクスを目指している。目的達成のためには、強い分子間相互作用によって自己組織化する開殻化学種を単一あるいは少数分子層だけ電極上に並べ、その構造や電子ならびにスピン構造を解析する必要がある。今年度は、スイッチング機能を有するチアジル遷移金属錯体(tdap)<sub>2</sub>Fe(NCS)<sub>2</sub>の薄膜化および薄膜試料の光電子分光計測を行った。当初チャージアップのため分子軌道の観測には至らなかったが、不活性であることから吸着分子の物性を変調しない自然酸化膜で覆われたシリコン基板に(tdap)<sub>2</sub>Fe(NCS)<sub>2</sub>を真空蒸着することにより、同分子薄膜の作製と光電子分光測定に成功した。今までにスピנקロスオーバー錯体の光電子分光スペクトルはいくつか報告されているが、その多くが内殻電子に関する結果であり、価電子帯の電子構造を直接観測した例はない。今後、薄膜の構造に関する知見を得て、電子構造の温度変化との関連を明らかにすることで同試料に発現するスイッチングのメカニズムを解明する。

さらに有機相分離薄膜の光電子分光測定を行い、バルクヘテロ接合が電子構造に与える影響についての知見を得た。p型およびn型有機半導体の相分離薄膜は、ambipolar特性を持つ有機薄膜トランジスタや高効率な有機太陽電池への応用が期待できるため近年注目を集めているが、電子構造に関する研究はまだ緒に就いたばかりである。今年度は、VOPc および VOTDPz の相分離薄膜の光電子分光スペクトル測定を行い、VOPc:VOTDPz=1:1の系において、VOPc および VOTDPz の HOMO に由来するピークが存在し、そのうち VOPc の HOMO の束縛エネルギーが単相薄膜のものから大きくシフトしていることを観測した。今後、相分離薄膜の構造を詳細に調べ、電子構造との相関を明らかにする。