

「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」  
平成22年度採択研究代表者

H23 年度  
実績報告

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 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

- ・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

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)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

前年度は、分子クラスター電池の電池反応機構を解明するため、*in-situ* X線吸収スペクトル(*in-situ* XAFS)測定システムを立ち上げ、Mn12 クラスターを正極活物質とする分子クラスター電池について、*in situ* Mn *K*-edge XAFS 測定を行った。その結果、充放電で[Mn12]<sup>0</sup> ↔ [Mn12]<sup>8-</sup> なる変化をしており、これによって電池容量の半分を説明できることが分かった。今年度は、*in-situ* NMR 測定<sup>1)</sup>の準備を進めるとともに、この *in situ* XAFS 測定をポリオキソメタレートクラスターである[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>(POM)を正極活物質とする電池にも適用し、POM の放電(還元)状態の電荷や構造を明らかにした。

前年度に自作した *in-situ* XAFS 計測用の電池セルを用いて、POMと導電性付与材である炭素材料の混合物を正極、金属リチウムを負極とする電池を作製した。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* Mo *K*-edge XAFS 測定を行った。XANES スペクトル(図1)には、充電過程で高エネルギー側へ、放電過程で低エネルギー側へシフトするという可逆な変化が観測された。この XANES スペクトルの吸収端エネルギーを Mo の標準物質のものと比較することによって、Mo の平均価数を見積ったところ、放電過程ですべての Mo(VI)が Mo(IV)に変化することが分かった。POM 分子は、12 個の Mo(VI)からなることを考えると、放電状態では 24 電子還元体が生じており、充放電によって[POM]<sup>3-</sup> ↔ [POM]<sup>27-</sup> なる変化が結論された。POM 電池の場合、この 24 電子還元から予想される理論容量は実測された放電容量と一致した。[Mn12]<sup>8-</sup> や [POM]<sup>27-</sup> のような超還元化学種は、通常の溶液電気化学で

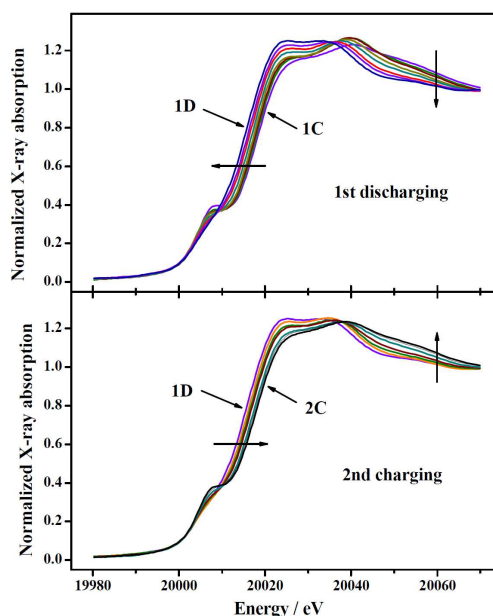


図1 POM 分子クラスター電池の *in situ* Mo *K*-edge XANES スペクトル。1 回目の放電(上)と 2 回目の充電(下)。

は得られないものである。固体電気化学によってのみ、このような分子クラスターの超還元化学種が作製できることを強調したい。

この[POM]<sup>27-</sup>の構造について詳細を検討するため、*in-situ* Mo K-edge EXAFS スペクトルの解析を行った。Mo-O 及び Mo-Mo の原子間距離情報を基にして

[POM]<sup>27-</sup>の部分構造を決定し、分子全体の高い対称性を仮定して図2の分子構造を得た。ここでは、青線で示した Mo(IV)-Mo(IV)トライアングル金属間結合が特徴的であり、還元によって過剰に与えられた電子が、POM 分子表面で金属間結合形成に費やされることが分かった。このように、還元状態において金属間結合をつくること、安定な高容量電池特性を得るうえで重要であるという、今後の分子クラスター電池の設計探索指針を得ることができた。<sup>2)</sup>

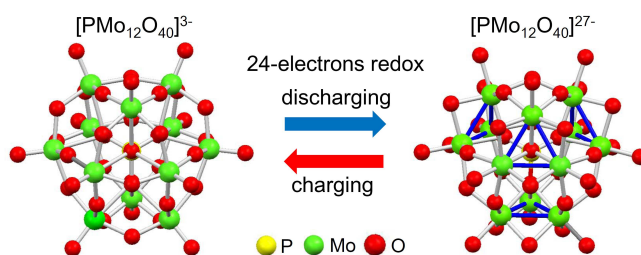


図2 充放電での POM の構造変化。充電状態[POM]<sup>3-</sup> (左)と放電状態[POM]<sup>27-</sup> (右)。<sup>[POM]<sup>27-</sup>では青線で示した Mo トライアングルが特徴。</sup>

### 研究項目(B) 高効率・高速有機光-電流変換素子の開発

今年度は、本研究項目の発端となった、有機ラジカル BDTDA (4,4-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl)) 薄膜を用いた [ITO|BDTDA|Al] セルの過渡電流について、更なる解析研究を進めた。すなわち、このセルの電流-電圧曲線、キャパシタンス-電圧曲線の測定から、電荷分離は ITO 電極界面で生じること、BDTDA の絶縁性からスペースチャージがしやすいことを結論した(図3挿入図)。この実験結果に基づき、電極界面での電荷分離と、薄膜内部の絶縁分極を仮定しながら、過渡光電流の時間依存性を分極電流として定式化することに成功した。

$$J(t) = \frac{\xi}{(\tau - RC)} \left( e^{-\frac{t}{\tau}} - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (1)$$

ただし、 $\xi = \epsilon_0 \epsilon_i^2 d_a V d(d\epsilon_a + d_a \epsilon_i)$  および  $\tau = \epsilon_0(d_i \epsilon_a + d_a \epsilon_i) / d_i \alpha_a^*$  で、 $\epsilon_i$  と  $\epsilon_a$  は内部と界面の誘電率、 $\alpha_a^*$  は界面の光伝導度、 $RC$  は回路定数である。図3のグレーのプロットは過渡光電流の実測値、実線は理論曲線だが、理論は実験を定量的に説明している。このメカニズムは、

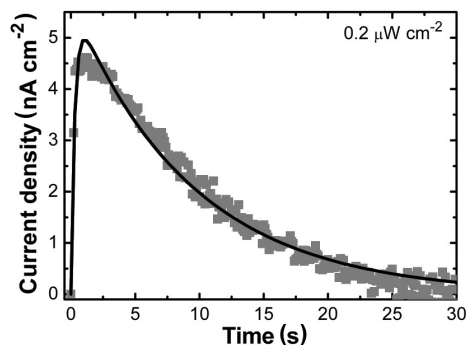
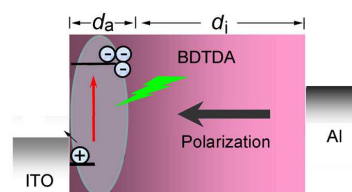


図3 [ITO|BDTDA|Al]セルに生じる過渡光電流の起源とその時間依存。実線は理論曲線。

有機エレクトロニクススの弱点である、有機物の低い移動度や電荷変位が問題とならず、逆に高効率の光電流変換をもたらしうることを明らかにした。また式(1)を見ると、 $\mathcal{J}(d)$  はパラメータ  $\xi$  に比例し、またこれは薄膜内部の誘電率  $\epsilon$  の増大に伴って、大きくなる。これは、今年度の研究計画で提案した、[電極 1 | 絶縁分極層 | 電荷分離層 | 電極 2]なる 2 層膜セルにおいて、絶縁分極層としてイオン液体などを採用し、界面電気 2 重層の形成に伴う巨大キャパシタンスの利用によって、過渡電流を大きくする方向性を確認することができた。

稲辺グループは、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)において、これらが設計の多様性を持つ可溶性半導体群であることに着目し、これらへのドーピングによって電子構造を制御し、半導体接合による光電変換素子等の機能開拓を目的として研究を進めた。

M = Sn, X = I の系については、ドーピング量制御のために、ジカチオン系を用いた人為的ドーピングを行い、自発的ドーピングに比べドーピング量を増加させることに成功した。合金系への展開として、M = Pb に加え、X = Br も対象に加え、層状物質  $A_2(Pb_xSn_{1-x})I_4$ ,  $A_2Sn(Br_xI_{1-x})_4$ 、立方晶ペロブスカイト系  $(CH_3NH_3)(Pb_xSn_{1-x})I_3$ ,  $(CH_3NH_3)Sn(Br_xI_{1-x})_3$  の作製と電気物性測定を進めている。合金系とすることでバンドギャップパラメータの調整範囲が広がり、光電変換機能の波長特性の制御が可能になる。また、 $(CH_3NH_3)(Pb_xSn_{1-x})I_3$  では組成の変化に対して光学ギャップが単調な変化を示さないことから、層状物質系と同様に不均質なドメイン構造となっていることが示唆され、実際、整流効果を示す結晶も得られている。

上記研究と平行して、新しいドーピングの手法として単純に電子供与体の結晶と電子受容体の結晶を接触させることで界面に電荷を注入する手法の研究を行った。プロトタイプとして典型的な供与体 TTF と受容体 TCNQ の組合せについて界面における金属的伝導度の発現と、界面における TTF-TCNQ 錯体形成以外に接触面での TTF から TCNQ への直接電子注入が起こっていることを AFM およびラマン散乱により明らかにした<sup>10)</sup>。この手法はドーピング技術の他にも簡便な表面電極形成としても有力な手法であり、本研究課題にも応用することで対象物質群およびデバイス構造を拡張できると考えている。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

[研究項目 A]

1. W.L. Hemme, W. Fujita, K. Awaga, H. Eckert, “Solid state NMR strategies for the structural characterization of new hybrid materials based on the intercalation of nitroxide radicals into CdPS<sub>3</sub>,” *Solid State Nucle. Mag. Res.*, vol. 39, pp. 106-115, 2011. (DOI: 10.1016/j.ssnmr. 2011.03.006)
2. H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, and K. Awaga, “In Operando X-ray Absorption Fine Structure Studies of Polyoxometalate Molecular Cluster Batteries: Polyoxometalates as Electron Sponges”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, No. 10, pp. 4918-4924, 2012 (DOI: 10.1021/ja2117206)

[研究項目 B]

3. L. Hu, A. Iwasaki, R. Suizu, Y. Noda, B. Li, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga, H. Ito, “Effect of photoinduced charge displacement on organic optoelectronic conversion”, *Phys. Rev. B*, vol. 84, pp. 205329/1-205329/5, 2011. (DOI: 10.1103/PhysRevB. 84.205329)
4. T. Fujimoto, Y. Miyoshi, M. M. Matsushita and K. Awaga, “A complementary organic inverter of porphyrazine thin films: low-voltage operation using ionic liquid gate dielectrics”, *Chem. Commun.* vol. 47, No. 20, pp.5837-5839, 2011. (DOI: 10.1039/C0CC05198E)
5. Y. Shuku, R. Suizu and K. Awaga, “Monovalent and Mixed-Valent Potassium Salts of [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline 1,1-Dioxide: A Radical Anion for Multidimensional Network Structures,” *Inorg. Chem.* vol. 50, No. 23, pp.11859-11861, 2011. (DOI: 10.1021/ic201506y)
6. A. M. Whyte, B. Roach, D. K. Henderson, P. A. Tasker, M. M. Matsushita, K. Awaga, F. J. White, P. Richardson, N. Robertson, “Structural, Magnetic, and Electronic Properties of Phenolic Oxime Complexes of Cu and Ni”, *Inorg. Chem.*, vol. 50, pp. 12867-12876, 2011. (DOI: 10.1021/ic2020644)
7. S. Dalgleish, K. Awaga, N. Robertson, “Formation of stable neutral copper bis-dithiolene thin films by potentiostatic electrodeposition,” *Chem. Commun.* vol. 47, No. 25, pp.7089-7091, 2011. (DOI: 10.1039/C1CC12344K)
8. Y. Miyoshi, K. Takahashi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, Y. Ouchi, M. Kepenekian, V. Robert, M. P. Donzello, C. Ercolani, and K. Awaga, “Crystal Structure, Spin Polarization, Solid-State Electrochemistry, and High n-Type Carrier

- Mobility of a Paramagnetic Semiconductor: Vanadyl Tetrakis(thiadiazole)porphyrazine”, *Inorg. Chem.* vol. 51, No. 1, pp. 456–462, 2012 (DOI: 10.1021/ic201880g)
9. T. Fujimoto, M. M. Matsushita, and K. Awaga, “Ionic-Liquid Component Dependence of Carrier Injection and Mobility for Electric-Double-Layer Organic Thin-Film Transistors”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, No.8, pp. 5240-5245, 2012 (DOI: 10.1021/jp2122642)
  10. Y. Takahashi, K. Hayakawa, T. Naito, T. Inabe, “What happens at the Interface between TTF and TCNQ Crystals (TTF = tetrathiafulvalene and TCNQ = 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 700-703, 2012. (DOI: 10.1021/jp2074368)
  11. 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.*, 40 (20) , pp. 5563-5568 , 2011(DOI: 10.1039/C0DT01601B)