

「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

H24 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
 - ・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

§ 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)

<阿波賀グループ>

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

前年度まで、独自に立ち上げた *in operando* X線吸収微細構造(XAFS)分析システムを用いて、ポリオキソメタレート($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, POM)や Mn12 クラスターを正極活物質とする分子クラスター電池の反応機構解明を行った。その結果、放電過程で POM は 24 電子、Mn12 は 8 電子の超還元を示し、このような分子クラスターの電子スポンジ機能が高い電池容量の大きな要因であることを明らかにした。しかしながら、上記 Mn12 クラスター電池の場合には、放電容量 200 Ah/kg (電圧範囲: 2.0 - 4.0 V)のうち超還元で説明できない約半分の電池容量 100 Ah/kg (電圧範囲: 2.0 - 3.0 V)が存在した。今年度は、この要因について、電池のサイクリックボルタンメトリー (CV) 及び正極の ^7Li 固体 MAS NMR を測定することで検討をおこなった。

図1は、電圧範囲 1.8 - 3.0 V、掃引速度 0.5, 1.0, 3.0 mV/s で測定した CV プロットであるが、速度が遅いほど電気二重層(EDL)キャパシタンスに特徴的な長方形に近い波形が観測された。このボルタモグラムより計算されるキャパシタンスの値は 100 Ah/kg であり、金属イオンの酸化還元で説明できない残り半分の電池容量とほぼ一致した。また、様々な電位で充放電測定を止めた電池の正極材料サンプルについて ^7Li 固体 MAS NMR の測定を行った。その結果、電気化学反応に関与する Li イオンのピークの半値幅は充放電で可逆に変化し、放電過程で Li

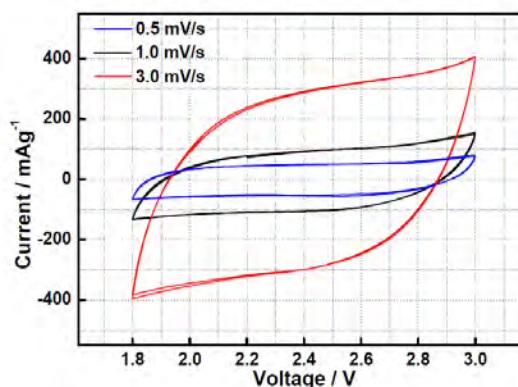


図1 Mn12 分子クラスター電池の CV プロット。

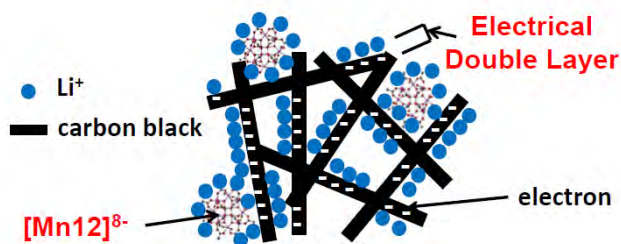


図2 Mn12 分子クラスター電池において形成された EDL の模式図。

イオンの動きが遅く、充電過程で速くなることが分かった。このことより、放電過程で生成した $[\text{Mn}12]^{8-}$ の周りにまず Li イオンが集積し、その後さらに電位を下げることで、図2のように炭素電極上に集積した負電荷とその付近にトラップされる Li イオンの間で EDL が形成されたと考えられる。このことは、分子クラスター電池では分子クラスター

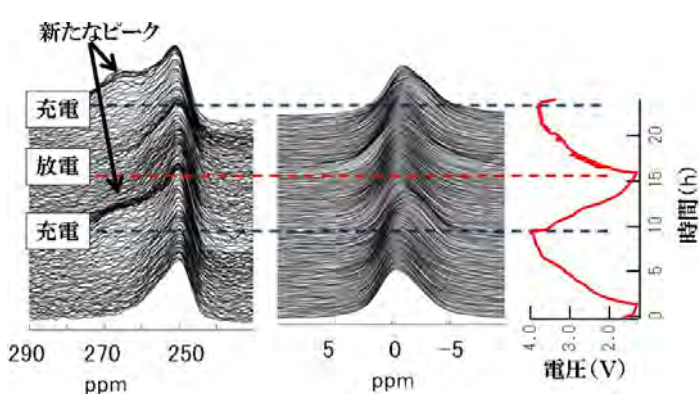


図3 POM 分子クラスター電池の *in operando* 固体 ^7Li NMR スペクトル。

の超還元だけではなく、EDL キャパシタンスとの共存によってさらなる高容量が得られることを示すものであり、今後さらに高性能な分子クラスター電池を開発するうえで重要な手掛かりを得たと考えている。

前年度に構築した *in operando* 固体 NMR システムを POM 分子クラスター電池に適用したところ、図3に示すように充放電で可逆な ^7Li NMR スペクトルを得ている。POM に近接した Li^+ に由来する 0 ppm 付近のピークが充放電で可逆な変化を示す一方で、金属 Li に由来する 260 ppm 付近のピークについては、充電時に Li デンドライトに帰属される新たなピークが観測された。現在、これらの結果について詳細を検討中である。

我々はまた、POM と単層カーボンナノチューブ (SWNT) のナノ複合体の作製とその電池特性に関する研究について、ナノ複合体の形成機構の解明などを目的に、図4に示すような異なる対カチオンを有する POM を用いて、それぞれ SWNT とのナノ複合体の作製 (POM/SWNT 重量比率は 1:1) を試みた[1]。図4は各複合体の TEM 像であるが、これより SWNT 上の POM の凝集状態や被覆率に差はあるものの、POM が 1 分子～数分子単位で SWNT 上に吸着した POM-SWNT 複合体が一樣に得られることが分かった。通常、溶液の色が茶色である TTF ラジカルカチオンを用いた場合、複合体作製後の溶液が無色透明になったことから、複合体には POM の対カチオンも含まれることが確認された。このことは、ナノ複合体形成において、SWNT 上にまず対カチオンが吸着され、その後、静電的相互作用によって POM 分子が対カチオンで被覆された SWNT 上に吸着するというメカニズムを強くサポートする。各ナノ複合体を正極活物質とするリチウム電池を作製し、その充放電特性を調べたところ、どれも同

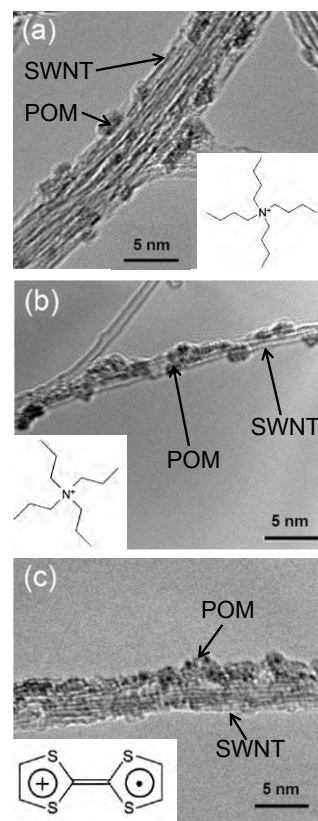


図4 (a)TBA, (b)TPA, (c)TTF $^{+\bullet}$ を対カチオンとする POM と SWNT のナノ複合体。Inset は対カチオンの分子構造。

様にナノ複合化前よりも 80 Ah/kg 程度容量が大きいという結果が得られた。伝導体である TTF ラジカルカチオンを用いた場合でもその電池特性に大きな変化はなく、ナノ複合体における容量増大は、SWNT 上の負電荷と SWNT 上に集積化した Li イオン間の EDL キャパシタンスに由来する可能性が高いと考えている。このように、ナノ複合体における高容量の原因解明につながる基礎データを取得することが出来た。

研究項目(B) 高効率・高速有機光-電流変換素子の開発

これまでの研究により、可視光励起によって、絶縁分極層と電荷分離層を組み合わせた有機光学セルから生じる巨大光過渡電流を用いた光-電流変換を実現している。今年度は、将来のオプトエレクトロニクスへの展開を視野に入れ、絶縁分極層にイオン液体をもちいて、光電流を実用レベルまで高め、またその特徴を活かす努力と、オプティカルコミュニケーションへの応用を考え、赤外部に強い吸収をもった物質を電荷分離層に用いて過渡光電流の計測を行った。

イオン液体などの液体電解質に電位差を加えた場合、界面電気二重層形成によって界面数ナノメートルで極めて大きな電場が生じ、大きなキャリア蓄積が期待される。これまでの実験の結果でも得られている、イオン液体光学セルが生み出す巨大光過渡電流の起源と考えている。図5は6種類のイオン液体の静電容量と周波数依存性を示した。100 Hz 以下で大きなキャパシタンスが得られ、電気二重層の形成を強く示唆している。キャパシタンスの大きさや周波数依存性にイオン液体依存性がみられ、アニオンとカチオンの組み合わせによるイオン液体の個性が表れることが分かった。このような依存性がどのような物性に反映されるかを調べるため、図6のようなイオン液体をゲート誘電体と、イオン液体に不溶な安定な強構造有機薄膜を半導体として、電気二重層トランジスタを作製した。SiO₂をゲート絶縁体とする通常のトランジスタよりはるかに低い電圧でキャリアドープが可能で、しかも移動度も向上

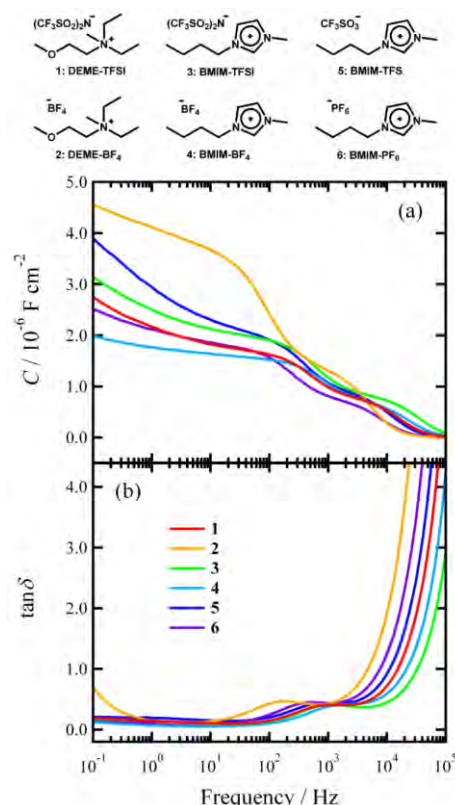


図5 交流電場下におけるさまざまなイオン液体のキャパシタンス(a)と位相の遅れ(b)。

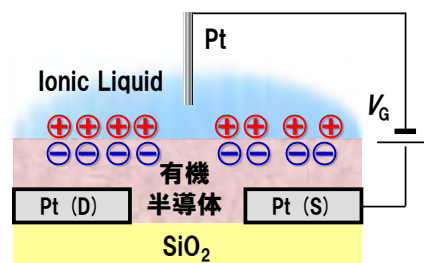


図6 イオン液体を用いた電気二重層有機トランジスタの模式図

することが分かった。このとき、キャリア注入が生じるソース電極の電位やゲート電圧を丹念に調べたところ、前者はイオン液体のアニオンのルイス塩基性（アニオンのドナー性）によって注入電位が支配される一方、後者はイオン液体の自然電位で説明されることが分かった[6]。

イオン液体界面に形成される電気2重層は、仮に誘電層の長さをマクロスケール（数mm）にしたとき、固体誘電体の場合は更なる電場減少が生じるだけだが、液体電解質の場合は誘電層の長さに依存せず、大きな電場を保つことができるだろう。これは、電極間の距離をマクロスケールとしても過渡光電流を生み出しうることを意味している。そこで本研究では、図7(a)に示したような[電極1(Au, Cu or Al)|P3HT:PCBM|Ag]なる光電セルをつくり、可視光励起から生じる過渡光電流を調べた。

その結果、これまでの透明電極ITOを用いたセルと同程度に大きな過渡電流をえることに成功し、またその大きさは2電極間の仕事関数の差に比例することが分かった [2,3]。

上記の研究において、励起光はすべて可視光であった。今年度は、近赤外部に強い吸収をもった物質（BDN）を電荷分離層に用いて過渡光電流の計測を行った。この物質はイオン液体に可溶であるため、絶縁層としてPVDFを用いた（図8）。その結果、Nd:YAG近赤外光パルス（1064 nm, 1 ns）励起でも十分に大きな過渡光電流が得られることが分かった。さらに励起光の

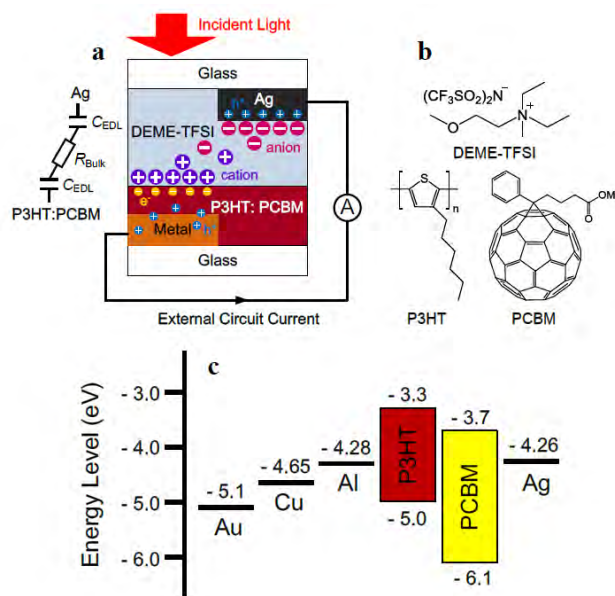


図7 (a) 透明電極を全く用いない光電セルの設計。(b) 構成成分の分子の構造。(c) 分子の軌道エネルギーと電極の仕事関数。

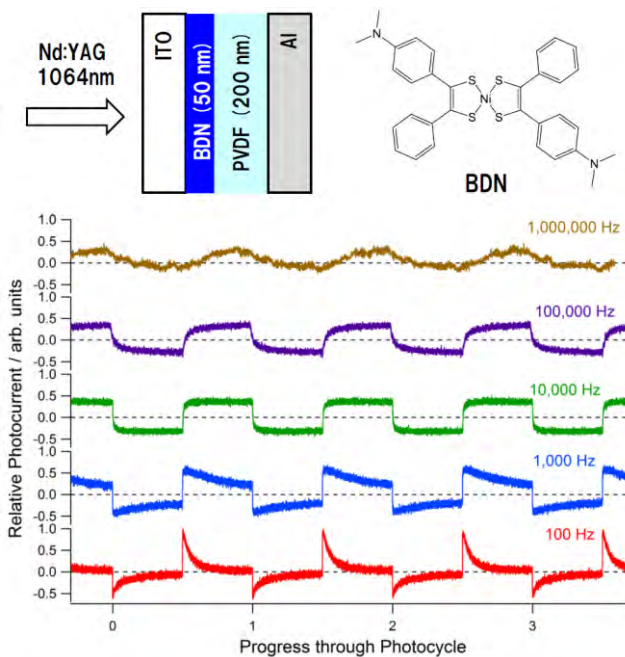


図8 BDN光電セルの構造と、Nd:YAG近赤外光パルス（1064 nm, 1 ns）に対する光電流変換。

光サイクル周波数を上げて特性を調べた結果を図8に示す。100 Hz では過渡電流特有の時間変化だが、10,000 Hz では疑似定常光となり、MHz オーダーまで光電流変換できることが分かった [4]。将来のオプトエレクトロニクスへの応用に対して着実な成果を上げることができた。

<稲辺グループ>

可溶性半導体である有機無機複合ペロブスカイト型化合物、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MX}_3$ および A_2MX_4 (A:有機カチオン、M:二価金属、X:ハロゲン)については、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を目的とする。24年度は特に合金系への展開を念頭に、薄膜作製に適した溶媒系の探索をM = (Pb,Sn)合金系やX = (I,Br)合金系について行い、得られた結晶や薄膜の構造、電気物性(整流性等)を調べた。

上記研究と平行して、半導体または絶縁体の有機結晶を機械的に接触させることで界面に電荷を注入する手法について研究を進めた。23年度に典型的な供与体TTFと受容体TCNQの組合せでは、界面でのTTF-TCNQ錯体形成と接触面でのTTFからTCNQへの直接電子注入が起こっていることを明らかにしている。基板結晶として電荷移動錯体を対象にした場合も同様な現象が起こると期待され、24年度にはMott絶縁体である $\text{ET}\cdot\text{F}_2\text{TCNQ}$ 結晶にTTFを接触させ、TTFから ET^{+1} への電子注入が起こることでMott絶縁状態が破壊されることを見出した[7]。この手法は幅広い有機結晶群に対して有効で、新たに開発された有機半導体群[8-15]にも適応可能であり、ドーピング技術として、あるいは簡便な表面電極形成手法として有力で、本研究課題での対象物質群およびデバイス構造を拡張できるものと期待される。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

<阿波賀グループ>

[研究項目 A]

1. H. Wang, N. Kawasaki, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, and K. Awaga, "Molecular cluster batteries of nano-hybrid materials between Keggin POMs and SWNTs", *Dalton Transactions*, vol. 41, Issue 33, pp. 9863-9866, 2012. (DOI: 10.1039/C2JM33079B)

[研究項目 B]

2. B. Li, Y. Noda, L. Hu, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, and K. Awaga, "Highly efficient organic optoelectronic conversion induced by electric double layers in ionic liquids", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, Issue 16, pp. 163304/1-163304/4, 2012. (DOI: 10.1063/1.3697988)
3. B. Li, S. Dagleish, Y. Miyoshi, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, and K. Awaga, "Electric double layers allow for opaque electrodes in high performance organic optoelectronic devices", *App. Phys. Lett.*, vol. 101, pp. 173302/1-173302/5, 2012. (DOI: 10.1063/1.4762823/)
4. S. Dagleish, M. M. Matsushita, L. Hu, B. Li, H. Yoshikawa, and K. Awaga, "Utilizing Photocurrent Transients for Dithiolene-Based Photodetection: Stepwise Improvements at Communications Relevant Wavelengths", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, Issue 30, pp. 12742-12750, 2012. (DOI: 10.1021/ja304228c)
5. M. Whyte, Y. Shuku, G. Nichol, M. M. Matsushita, K. Awaga, and N. Robertson "Planar Ni(II), Cu(II) and Co(II) tetraaza[14]annulenes. Structural, electronic and magnetic properties and application to field effect transistors", *J. Mater. Chem.*, vol. 22, Issue 34, pp. 17967-17975, 2012. (DOI: 10.1039/C2JM33079B)
6. T. Fujimoto, M. M. Michio, K. Awaga, "Ambipolar Carrier Injections Governed by Electrochemical Potentials of Ionic Liquids in Electric-Double-Layer Thin-Film Transistors of Lead- and Titanyl-Phthalocyanine", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, Issue. 11, 5552-5557, 2013 (DOI: 10.1021/jp3103244)

<稲辺グループ>

7. Y. Takahashi, Y. Nakagawa, K. Hayakawa, T. Inabe, T. Naito, "Carrier doping to the organic Mott insulator by conjugating with tetrathiafulvalene", *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 103303(4pages), (2012). (DOI: 10.1063/1.4750066)
8. H. Minemawari, J. F. F. Jose, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, "Structural Characteristics in a Stable Metallic ET Salt with Unusually High Oxidation State (ET: Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**(3), 335-340 (2012). (DOI:10.1246/bcsj.20110253)
9. K. Takahashi, T. Konishi, T. Fujikawa, N. Hanasaki, N. Kawamura, M. Mizumaki, M. Matsuda, D. E. C. Yu, T. Naito, T. Inabe, H. Tajima, "XANES Analysis of Phthalocyanine Molecular Conductor", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **10**, 92-96 (2012). (DOI: 10.1380/ejssnt.2012.92)
10. T. Naito, S. Matsuo, T. Inabe, Y. Toda, "Carrier Dynamics in a Series of Organic Magnetic Superconductors", *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2588-2593 (2012). (DOI: 10.1021/jp210966u)

11. T. Naito, T. Karasudani, K. Ohara, T. Takano, Y. Takahashi, T. Inabe, K. Furukawa, T. Nakamura, "Simultaneous Control of Carriers and Localized Spins with Light in Organic Materials", *Adv. Mater.* **24**, 6153-6157 (2012). (DOI: 10.1002/adma.201203153)
12. T. Naito, T. Karasudani, S. Mori, K. Ohara, K. Konishi, T. Takano, Y. Takahashi, T. Inabe, S. Nishihara, K. Inoue, "Molecular Photoconductor with Simultaneously Photocontrollable Localized Spins", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 18656-18666 (2012). (DOI: 10.1021/ja306260b)
13. Tanaka, M. Ishikawa, N. Watanabe, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, "Metallic One-Dimensional Conductors Composed of Axially Ligated (Phthalocyanato)Co^{III} with Supramolecular Cations of A(EtOH)₄ (A=Na and K)", *Crystals*, **2**, 946-957 (2012). (DOI:10.3390/cryst2030946)
14. J. F. F. Jose-Larong, Y. Takahashi, T. Inabe, "Charge-transfer complexes of meso-substituted porphines", *Struct. Chem.* (in press) DOI:10.1007/s11224-0035-x)
15. D. E. Yu, A. Kikuchi, T. Taketsugu, T. Inabe, "Crystal Structure of Ruthenium pthalocyanine with Diaxial Monoatomic Ligand: Bis(Triphenylphosphine)Iminium Dichloro(Phthalocyanininato(2-))Ruthenium(III)", *J. Chem.* (in press) (DOI: 10.1155/2013/486318)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)