

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

H25 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

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、ポリオキシメタレート(POM)と単層カーボンナノチューブ(SWNT)からなるPOM/SWNT ナノ複合体を正極活物質とする分子クラスター電池(MCB)が、分子クラスターの超還元とSWNTの電気二重層キャパシタ(EDLC)効果によって巨大な電池容量を示すことを明らかにした。そこで今年度は、SWNTよりも表面積が大きなグラフェン(RGO)を用いてPOMとのナノ複合体を作製し、その電池特性の検討を試みた。作製したPOM/RGOナノ複合体では、POMが1分子から数分子のクラスターをつくり、RGO上に吸着していた。これを正極活物質とする電池の充放電特性を測定したところ、POM/SWNT-MCBを超える放電容量が得られた。

MCBにおける分子クラスターの超還元種の生成は、固体電気化学反応において、通常の化学合成では得ることのできない酸化還元状態を実現できる。そこで今年度は、電気化学反応の進行中に磁気測定が可能な電気化学in-situ 磁気測定システムの開発を行い、転移温度が220 Kのフェリ磁性体であるCr(II)-Cr(III)プルシアンブルー類似体(PBA)に適用した。その結果、PBAの磁気転移温度や保磁力を連続的に変化させることに成功し、「電気化学磁性」への道筋を開くことができた。

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、[電極1 | 電荷分離層 | 絶縁分極層 | 電極2]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光過渡電流の生成に成功している。絶縁分極層としてイオン液体などの電解質を用いた場合、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。そこで本年度は、系の誘電特性と電荷分離、さらには過渡光電流との相関を明らかにするため、有機強誘電体の光電変換に対する効果を調べた。このような強誘電体に蓄積された電場に基づく光電流変換は、薄膜型の有機太陽電池の効率を高めるために最近提案されているものの、詳細な研究はまだない。本研究では、[電極 | 電荷分離層 | 有機強誘電体 | 電荷分離層 | 電極]なる左右対称の構造をもつ光電セルをつくり、有機強誘電体の電気双極子のみがつくる電場に起因する光電変換特性を調べた。光照射前の電流-電圧曲線測定から、10 MV/mにも達する巨大電場を蓄積できることが分かった。さらにこの蓄積電場下で光照射を行ったところ、蓄積電場の方向に依存する過渡光電流が、0.1 mA/W(ピーク値)にも達する高い光応答度とともに出現した。強誘電体に蓄積された電場に基づく光電流変換について、新機軸を打ち出すことができた。

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：強く多次元的な分子間相互作用をもち、自己組織化能の高いチアジルラジカルやその誘導体を電極上に並べ、単分子層のSTMやSTS観測を行った。これまでの研究により、BDTDAと呼ばれるチアジルバイラジカルが、Cu(111)面上で分子間の短いS...Sコンタクトによって、2次元ハニ

カム構造をつくることが分かっている。今年度は、Ag(111)面と Au(111)面で同様な計測を行ったところ、Cu(111)とは異なり、前者では帯状の、後者では線上の集合構造が確認できた。

BDTDA は過渡光電流を発する系でもあるので、BDTDA 薄膜の光電子分光測定(PES)および吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)を行い、電子構造に関する知見を得た。その結果、SiO₂や ITO 基板上では BDTDA のバンド幅は狭く、ホッピング伝導が主であることが示された。これは、巨大光過渡電流の機構について電極近傍の電荷分離層と残りの絶縁分極層の組み合わせによるものであるというモデルを強く支持している。

§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. T. Yamada, K. Morita, H. Wang, K. Kume, H. Yoshikawa, and K. Awaga, “In situ Seamless Magnetic Measurements for Solid-State Electrochemical Processes in Prussian Blue Analogues”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 6238–6241, 2013 (DOI: 10.1002/anie.201301084)
2. H. Wang, Z. Zeng, N. Kawasaki, H. Eckert, H. Yoshikawa, and K. Awaga, “Capacitance Effects Superimposed on Redox Processes in Molecular-Cluster Batteries: A Synergic Route to High-Capacity Energy Storage”, *Chem. Eur. J.*, 19, 11235-11240, 2013 (DOI: 10.1002/chem.201300097)
3. J. Qian, J. Hu, J. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, C. Zhang, “Solvent-Induced Assembly of Octacyanometalates-Based Coordination Polymers with Unique Topology and Magnetic Properties”, *Crystal Growth & Design*, 13, 5211-5219, 2013 (DOI: 10.1021/cg400909b)
4. E. Bellido, P. Gonzalez-Monje, A. Repolles, M. Jenkins, J. Sese, D. Drung, T. Schurig, K. Awaga, F. Luis, D. Ruiz-Molina, “Mn₁₂ single molecule magnets deposited on μ -SQUID sensors: the role of interphases and structural modifications”, *Nanoscale*, 5, 12565-12573, 2013 (DOI: 10.1039/C3NR02359A)
5. K. Kume, N. Kawasaki, H. Wang, T. Yamada, H. Yoshikawa, K. Awaga, “Enhanced capacitor effects in polyoxometalate/grapheme nanohybrid materials: a synergetic approach to high performance energy storages”, *J. Mater. Chem. A*, 2(11), 3801-3807, 2014 (DOI:10.1039/C3TA14569G)

[研究項目 B]

6. Y. Xie, T. Fujimoto, S. Dalgleish, Y. Shuku, M. M. Matsushita, K. Awaga, “Synthesis, optical properties and charge transport characteristics of a series of novel thiophene-fused phenazine derivatives”, *J. Mater. Chem. C* 1, 3467-3481, 2013 (DOI: 10.1039/C3TC30346B)
7. H. Ye, Y. Zhang, S. Noro, K. Kubo, M. Yoshitake, Z. Liu, H. Cai, D. Fu, H. Yoshikawa, K. Awaga, R. Xiong, T. Nakamura, “Molecule-displacive ferroelectricity in organic supramolecular solids”, *Sci. Rep.*, 3, 2249, 2013 (DOI:10.1038/srep02249)
8. K. Takauji, R. Suizu, K. Awaga, H. Kishida, A. Nakamura, “Third-Order Nonlinear

Optical Properties and Electroabsorption Spectra of an Organic Biradical, [Naphtho[2,1-d:6,5-d']bis([1,2,3]dithiazole)]", *J. Phys. Chem. C*, 118(8), 4303-4308. 2014 (DOI: 10.1021/jp4093332)

9. L. Hu, S. Dalgleish, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, and K. Awaga, "Storage of an electric field for photocurrent generation in ferroelectric-functionalized organic devices", *Nat. Commun.*, 5, 3279, 2014 (DOI:10.1038/ncomms4279)

[研究項目 C]

10. K. Kanai, H. Koike, R. Suizu, K. Awaga, K. Mase, T. Kubo, "Electronic structure of organic biradical molecular films", *J. Vac. Soc. Jpn.*, 56, 32-38, 2013 (DOI: 10.3131/jvsj2.56.32)

<稲辺グループ>

11. K. Torizuka, H. Tajima, M. Inoue, N. Hanasaki, M. Matsuda, D. E. C. Yu, T. Naito and T. Inabe, "Magnetic Torque Experiments on $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$ (L = Br and Cl): Antiferromagnetic Short-Range Ordering of d Electrons, Antiferromagnetic Ordering of π Electrons, and Anisotropy Energy", *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 82, pp. 034719(1-14), 2013 (DOI: 10.7566/JPSJ.82.034719)
12. N. Hanasaki, T. Tateishi, H. Tajima, M. Kimata, M. Tokunaga, M. Matsuda, A. Kanda, H. Murakawa, T. Naito and T. Inabe, "Metamagnetic Transition and Its Related Magnetocapacitance Effect in Phthalocyanine-Molecular Conductor Exhibiting Giant Magnetoresistance", *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 82, pp. 094713(1-5), 2013 (DOI: 10.7566/JPSJ.82.094713)
13. T. Miyahira, H. Hasegawa, Y. Takahashi and T. Inabe, "Electrochemical Crystallization of Organic Molecular Conductors: Electrode Surface Conditions for Crystal Growth", *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, No. 5, pp. 1955-1960, 2013 (DOI: 10.1021/cg301852k)
14. T. Naito, S. Matsuo, T. Inabe and Y. Toda, "Direct Observation and Interpretation of Carrier Dynamics of Molecular Magnetic Superconductors", *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, No. 5, pp. 1679-1682, 2013 (DOI: 10.1007/s10948-012-2007-1)
15. Y. Nakagawa, Y. Takahashi, J. Harada and T. Inabe, "The bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene-based ionic charge-transfer complex with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone", *Acta Crystallogr. Sect. C*, vol. 69, pp. 400-402, 2013 (DOI: 10.1107/S0108270113003685)
16. Y. Takahashi, H. Hasegawa, Y. Takahashi and T. Inabe, "Hall mobility in tin iodide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$: Evidence for a doped semiconductor", *J. Solid State Chem.*, vol. 205, pp. 39-43, 2013 (DOI: 10.1016/j.jssc.2013.07.008)

17. Y. Takahashi, K. Hayakawa, K. Takayama, S. Yokokura, J. Harada, H. Hasegawa and T. Inabe, "Charge Conduction Properties at the Contact Interface between (Phthalocyaninato)nickel(II) and Electron Acceptor Single Crystals", *Chem. Mater.*, in press, 2014 (DOI: 10.1021/cm403033b)

(3-2) 知財出願

平成 25 年度特許出願件数

合計	国内	0	件
----	----	---	---

CREST 研究期間累積件数

合計	国内	2	件
----	----	---	---