

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成31年度（2019年度）研究進捗評価用〕

平成28年度採択分
平成31年3月11日現在

固体電気化学プロセスから発現する新しいエネルギー
および情報変換

Novel Energy and Information Conversions,
Created by Solid-State Electrochemical Processes

課題番号：16H06353

阿波賀 邦夫 (AWAGA, KUNIO)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授



研究の概要（4行以内）

固体電気化学と分子物性科学の融合によって、新しいエネルギー変換や情報変換の新スキームを開拓する。固体電気化学のための *operando* 計測と理論を進展させながら、ナノポーラス分子性物質を2次電池などの蓄電デバイスに活用する一方、電気化学バレンス制御によって新奇物性を引き出す。さらに、電気2重層を利用したトランジスタや光電変換を進展させる。

研究分野：機能物性化学

キーワード：電子物性、表面・界面、電気化学

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の発展に向け、ユビキタスな物質や手法による新しいエネルギー変換や情報変換の実現は危急の課題である。これまでも2次電池や色素増感太陽電池などを研究対象としてきた固体電気化学だが、近年、電気2重層トランジスタや分子性2次電池の研究が急速に進展し、ますますその存在感を増している。一方、分子物性科学は、分子伝導体や磁性体の開発において我が国で独創的な発展を遂げた研究領域であるが、固体電気化学と分子物性科学の融合によって、新しいエネルギー変換や情報変換の新スキーム開拓が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、分子物性科学で培われたさまざまな物質、特にナノポーラス構造をもつ物質を固体電気化学に材料提供し、ユビキタス元素を用いた新しい分子性2次電池やスーパーキャパシターを進展させる。その一方、固体電気化学の手法を用いたバレンス制御によって新奇物性の開拓を目指すほか、電気2重層を利用したトランジスタや光電変換などを研究する。固体電気化学反応下の *operando* 計測と理論研究を加えながら、基礎と応用に Win-Win の関係を構築する。

3. 研究の方法

以下の3研究項目を設定する。

(研究A) 分子物性科学と固体電気化学の双

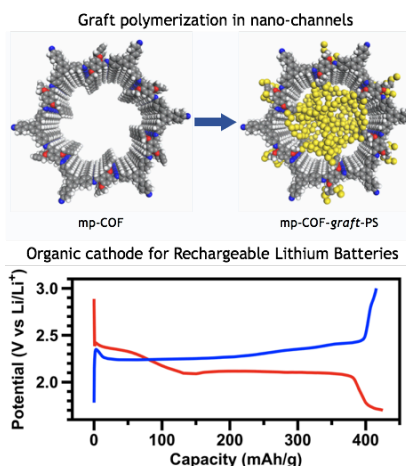


図1 COFへのSのグラフト化(上)と、これを活物質とするLiS電池の充放電曲線(下)。高容量と高いサイクル特性が得られた。

方型研究

- (研究B) 有機エレクトロニクスへの展開
- (研究C) 固体電気化学 *operando* 計測と理論の発展

その他、有機強誘電体やイオン液体といった特殊試料を供給する研究支援班を設置する。

4. これまでの成果

(研究A) これまでガス吸着などの非電子的な機能が研究されてきた金属-有機構造体(MOF)や共有結合構造体(COF)につ

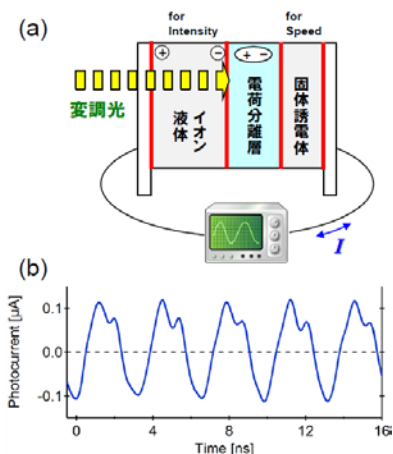


図2 非対称 MISIM セル(a) と、光電流(レーザー光源は $\lambda = 850 \text{ nm}$, $P = 21 \text{ mW}$) (b)。強度とスピードのトレードオフを克服し、高速高効率光電変換が実現された。

いて、レドックス活性[1]や電気伝導性[2]の付与、究極の電池活物質とも言える硫黄とのグラフト化[3]に成功した(図1)。これらはともに MOF/COF 研究においては新機軸であると同時に、Li 電池の活物質やスーパーキャパシタの電極として、優れた特性をもつことが示された。一方、電気化学バレンス制御に基づく新奇物性開拓については、このための物質探索において、分子性ジャイロイド結晶における Spin Liquid 状態の形成を突き止めた[4]。

(研究 B) 我々はこれまで、絶縁層を光電セルに挿入して生まれる光分極電流の研究を推進してきたが、このような系には電流強度と応答速度にトレードオフの関係があり、新しい戦略が求められていた。そこで本研究では、 $\text{high-}\kappa$ 絶縁体と $\text{low-}\kappa$ 絶縁体から非対称[金属(M) | 絶縁体(I) | 半導体(S) | 絶縁体(I) | 金属(M)] (MISIM) 構造を提案した。ここでは、 $\text{high-}\kappa$ 絶縁層が S 層の電荷分離を増長する一方、 $\text{low-}\kappa$ 絶縁層が回路全体の誘電率は後者で規定されて高速応答が実現される。本研究では、I 層としてイオン液体と有機高分子絶縁体、S 層として近赤外部に吸収をもつ Sn-ナフタロシアニンを用いて、850 nm のレーザーによってその特性を調べたところ、市販の高速フォトダイオードに迫る高効率高速応答を実現することができた(図2) [5]。この構造では、S 層は完全に電極 M から遮蔽されており、界面を横切るキャリア移動が一切ない“純粋”分極電流によって駆動される。この機構は、移動度の小さな有機物に対して理想的であり、有機デバイスの安定化にも大きく貢献するだろう。

(研究 C) 一切大気暴露することなく、高真空下で薄膜トランジスタ作製と特性評価を in-situ リアルタイム計測ができる装置を立ち上げた(図3)。この装置を利用して有機ドナー/アクセプター2層薄膜の両極性トラン

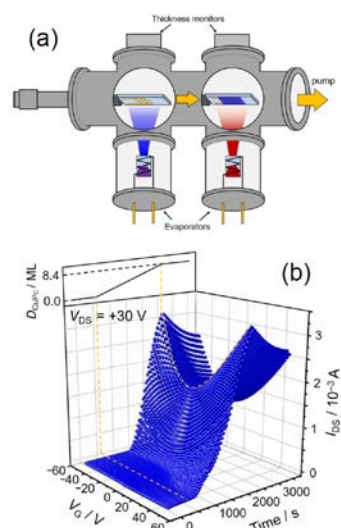


図3 (a) 薄膜トランジスタ in-situ リアルタイム計測システム。(b) F_{16}CuPc 薄膜上に CuPc を蒸着した場合の伝達特性の時間変化。両極性特性が CuPc 膜成長とともに健在化する過程をはじめて明らかにした。

ジスタ特性について検討したところ、そのキャリアパス形成プロセスの逐次観測に成功した [6]。一方、理論研究においては、統計力学的手法の一つである 3D-RISM 法と密度汎関数強結合理論を組み合わせた新規手法を開発し、イオン液体の自然電位を分子論的に説明できることが分かった。

5. 今後の計画

これまで研究を継続し、分子性トポロジカル物質のバレンス制御から新奇物性を引き出すとともに、2次電池やスーパーキャパシター、光電変換の研究では、実用レベルの特性を引き出したい。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

1. Z. Zhang, K. Awaga, *MRS Bulletin*, **41**, 883-889 (2016).
2. Y. Wu, D. Yan, Z. Zhang, M.M. Matsushita, K. Awaga, *ACS Appl. Mat. Interfaces*, **11**, 7661-7665 (2019).
3. Y. Wu, Z. Zhang, S. Bandow, K. Awaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **90**, 1382-1387 (2017).
4. A. Mizuno, Y. Shuku, M. M. Matsushita, M. Tsuchiizu, Y. Hara, N. Wada, Y. Shimizu, K. Awaga, *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 057201 (2017).
5. L. Reissig, S. Dalglish, K. Awaga, *Scientific Reports*, **8**, 15415 (2018).
6. K. Eguch, M.M. Matsushita, K. Awaga, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 26054-26060 (2018).

7. ホームページ等

<http://advmat.chem.nagoya-u.ac.jp/>