

## Cross Road between Materials Science and Solid-State Electrochemistry

(Dept. of Chem., Nagoya Univ.,) ○ Kunio Awaga

【序論】 有機半導体の発見に端を発する分子物性科学研究は、超伝導体や強磁性体をはじめ、極めて多彩な物質を生み出すと同時に、低次元性や電子相関に起因するさまざまな現象を世に送り出した。近年、このような分子物性科学と電気化学の結びつき強固にする二つの研究トピックスが生み出された。ひとつは、固液界面に生じる電気2重層からキャリア注入を行う電気2重層トランジスタ (EDL-FET) である。効率的なキャリア注入は、トランジスタ特性ばかりでなく、新しい超伝導相の発見にも結びついている。もうひとつの展開は有機ラジカル電池で、有機ラジカルポリマーが Li2 次電池の正極活物質として活用され、分子性物質が電池活物質として有望であることを強く印象づけた。図1に固体電気化学の一般的なプロセスを示した。これを見れば明らかなように、作用電極上の電気化学活物質はレドックス反応場であると同時に、電子およびイオン輸送の場であり、さらに触媒作用や光電荷分離の場となりうる。本講演では、「界面電気2重層を利用した有機トランジスタと光電変換」ならびに「分子性2次電池の発展と電気化学分子磁性」について紹介する。

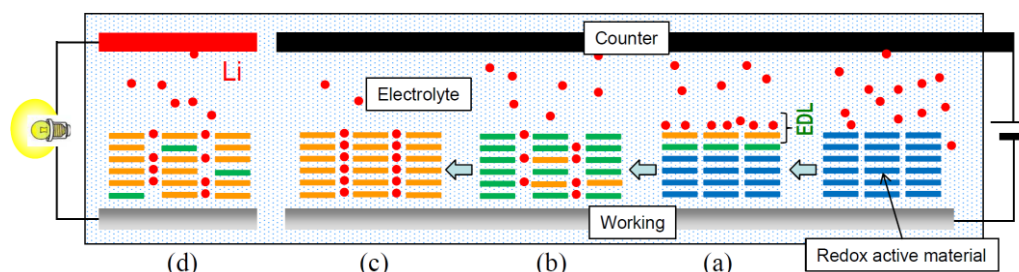


図1 固体電気化学の一般的なプロセス。(a) 電極間に弱い電位差をつけると活物質界面に電気2重層が生じる。これがつくる電場は  $10^9$  V/m にも達し、電気2重層トランジスタやスーパーキャパシタに応用される。(b)(c) さらに大きな電位をかけると、活物質は、対イオンの活物質への侵入を伴いながら酸化あるいは還元される。(d) レドックス活性の高い金属 Li などを対電極にすれば、自発的に活物質が還元されて電池となる。もし、結晶性が保たれたまま(a)~(d)のプロセスを繰り返すことができれば、キャリア注入やバレンス制御の方法論としてきわめて有効である。

【界面電気2重層を利用した有機トランジスタと光電変換】 図1(a)は電気2重層からの物理的なキャリア注入を表し、(b)(c)は対イオン侵入にともなう化学ドーピングによるキャリア注入を示している。この両者の境界を見極めるため、サルフラワー ( $C_{16}S_8$ ) と呼ばれる分子薄膜 (500 nm) の CV 曲線と、EDL-FET の伝達曲線を比較した。これらの溶媒とゲート絶縁体は同一のイオン液体である。その結果、物理的なキャリア注入を意味するトランジスタ閾値は、化学的キャリア注入を表す CV 曲線の閾値より 0.5 V 低く、両者に明確な違いがあることが分かった。さまざまなイオン液体と用いながら、サルフラワーの電気化学的酸化電位と EDL-FET のトランジスタ

タ閾電圧の相関を調べ、両者には正の相関があること（酸化されやすいときホール注入も容易）、またその順番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）に支配されることを突き止めた。

我々は、イオン液体中の電気2重層を利用した有機光電セルの研究も進めている。この研究の発端は、有機ラジカル BDTDA 薄膜を用いた[ITO | BDTDA | Al]セルが、巨大過渡光電流を示すことを見出したことにある。これまでの研究により、電極界面で生じる電荷分離と、薄膜内部での分極の相乗効果によって巨大過渡電流が出現するメカニズムを提出している。このモデルに従って、電荷分離層と絶縁分極層からなる2層光学セル [ITO|絶縁分極層|電荷分離層|Al] を着想し、絶縁分極層としてさまざまな誘電体を検討したところ、イオン液体などが界面での電気2重層の形成によってより巨大な過渡電流を生み出す一方、近赤外線吸収物質と有機固体誘電体を組み合わせて、赤外光の高速光電変換にも成功している。

**【分子性2次電池の発展と電気化学分子磁性】** 分子性物質を活物質とする2次電池開発が広がりを見せている。序論で言及した有機ラジカル電池だが、これは有機ラジカル高分子を正極とする Li 電池で、数分程度の高速充電を可能にした。しかし、分子量 150 程度のラジカル部位に電子を 1, 2 個しか収容できず、その容量はリチウムイオン電池に比べて小さい。そこで我々は、大蓄電容量と急速充放電の両立を目指して、金属クラスター錯体や金属有機構造体 (MOF) 正極活物質とする分子性2次電池を提案した。ポリオキソメタレート (POM) のひとつである  $[N(C_4H_9)_4]_3[PMo_{12}O_{40}]$  を活物質とするリチウム電池では、既存のリチウムイオン電池を凌ぐ容量を得ている。電池反応機構の解明のため、operando X 線吸収スペクトル (operando XAFS) 測定を進めたところ、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  $[POM]^{3-} \leftrightarrow [POM]^{27-}$  なる変化が結論された。 $[POM]^{27-}$  のような超還元化学種は、通常の溶液電気化学では得られないもので、固体電気化学によってのみ作製できる化学種である。 $[POM]^{27-}$  の構造について詳細を検討するため、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  $[POM]^{27-}$  の構造を推定したところ、分子中に Mo(IV)-Mo(IV)金属間の3中心結合が形成されていることが示唆された。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利用され、分子を安定化するというように、電池特性を分子論的に議論できることが分かった。MOF 電池に関しても、良好な2次電池特性が既に得られているので当日議論したい。

分子クラスター電池や MOF 電池における超還元化学種の生成は、固体電気化学反応において、通常の化学合成ではつくることのできない酸化還元状態を創製できる可能を意味している。当然、それらの物性についても興味を惹かれる。そこでは我々は、固体電気化学反応下での operando 磁気測定にも挑戦している。市販の SQUID 磁束計にフィットする極微小の石英製電池セルの開発し、室温での電気化学反応を制御したのち、極低温まで磁気測定する。この装置を分子磁性体や酸化物磁性体に応用したところ、電気化学ドーピングレベルに呼応した磁気特性が得られた。固体電気化学 (分子) 磁性とでも呼ぶべき研究領域の発展が期待される。