



固体電気化学プロセスを利用した分子性物質の新規物性探索

Exploration of the Novel Physical Properties of Molecular Materials through Solid-State Electrochemical Processes

阿波賀氏は、分子性物質を電極活物質とする2次電池の特性を物理化学的に解明するとともに、固体電気化学反応を利用することによって分子性固体の物性制御を実現した。さらに数学者が提唱した「強等方性」構造を分子性物質として実現し、強等方性格子の物性研究を進展させた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 分子性2次電池の研究

優れた2次電池の開発は、持続可能な社会のために極めて重要である。大蓄電容量と急速充放電の両立を目指し、酸化還元における対イオンの系内侵入/脱離が容易な、Polyoxometalate (POM) などの金属クラスター錯体や Metal-Organic Framework (MOF) を正極活物質とする新しい分子性2次電池を提案した。これらをLiと組み合わせたコインセル電池は、高い蓄電容量と繰り返し特性を発現したが、電気化学反応下の様々なオペランド計測を進展させながら、その蓄電機構を分子論的に解明した。POMの系では、1分子に24個目の電子を蓄積する起源がMoイオン間の3中心2電子結合の形成にあることを明らかにし、MOFの系では金属イオンと配位子の双方がレドックス活性をもつことを示すなど、分子性物質に特長な蓄電機構を解明した。

2. 固体電気化学レドックス制御による物性制御

同氏は、2次電池を利用した固体電気化学反応を電極活物質に対する連続的なレドックス制御法と捉え、物性研究に応用した。ナノチャンネル構造をもつ分子結晶やプルシアンブルー類似体(PBA)のレドックス制御では、世界に先駆けてオペランドSQUID計測などを行い、これらの物性変化を追跡した。混合原子価Cr(II)-Cr(III)PBAをLi電池の活物質として(充電状態)Cr(II)-Cr(III) $\rightleftharpoons$ Cr(II)(放電状態)の可逆レドックス制御を行った結果、その反強磁性秩序転移温度が一旦上昇した後、顕著に減少することを見いだした。そして、その原因が放電によって高スピンサイトと低スピンサイトのCrイオンが逐次的に還元されるためであることを明らかにした。さらに、Liイオン電池の正極活物質である $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ について、 $0.07 \leq x \leq 0.93$ の範囲で組成を連続制御しながら磁気特性の温度変化を精密測定し、新規反強磁性秩序相を含む5つの領域からなる複雑な相図を決定した。PBAやマンガン酸化物の物性研究は長い歴史を持つが、物質の連続的な酸化還元制御を行った結果、点と点の知見であったものを線で結ぶだけでなく、全体を俯瞰する成果を得た。

3. 分子性強等方性格子の化学構築と物性開拓

近年、原子の位置とこれらを結ぶ化学結合の位置の双方に関わる対

称性として「強等方性」が提唱された。この性質をもつ格子は、Honeycomb, Diamond, そしてキラル構造をもつK4 (Gyroid あるいはsrs ネットなどとも呼ばれる)の3つに限定されることが数学的に証明されている。このような特異な対称性をもつ物質のバンド構造には、電子有効質量 $m^*=0$ を示唆するDirac coneと呼ばれる特異な分散関係が発生する。同氏は、こうした強等方性格子を実際に分子性物質で構築し、巨大内部空間や酸化還元能を生かすことで、強等方性に起因する電子機能や電気化学機能の研究を開拓した。

強等方性格子の合理的な構造構築法として、立体 π 共役分子(分子内に複数の π 共役平面をもち、それらの法線ベクトルが C_3 あるいは T_d 対称をもつ分子)の π 積層やMOFを用いる方法論を提案・実践し、K4やHoneycomb構造を実現した。とりわけ、K4構造の化学的な構築に成功したことは、数学者にも衝撃を与えた。さらに、これらの構造を構成する立体 π 共役分子は高い対称性をもち、縮重した分子軌道をもつため、Dirac coneに加えて、 $m^*=\infty$ を示唆するFlat bandが必然的に生まれることを理論的に示した。K4構造をもつMOFにおいては、格子とゲスト分子間のエネルギー移動によって、円偏光発光が著しく増強される現象も見いだしている。

幾何学におけるLine Graphと呼ばれる変換は、格子点を結ぶ線(化学結合)の中点に新しい原子を置き、これらの原子に着目して格子を取り直す変換である。この変換によってHoneycomb, Diamond, K4格子3格子は、それぞれKagome, Pyrochlore, Hyper-Kagome格子といったスピン・フラストレーション格子に変換される。このようなLine Graphを利用した考察に基づいて、分子性K4やHoneycomb格子が隠れたスピン・フラストレーション系であると洞察し、実際に極低温物性測定によってスピン液体状態を発見することに成功した。また、レドックス制御によって同一物質のスピン格子をKagomeとHoneycomb格子の間で変換し、Line graph変換に対応する物性制御を実現した。

以上のように、阿波賀氏は固体物性化学と電気化学の融合領域において、オペランド計測によって着実な物理化学的研究を基礎とした分子性電極活物質の開拓を進める一方、固体電気化学を活用して分子性物質の新規物性探索を進めた。これらの業績は日本化学会賞に値するものと認められた。