

「電解結晶成長における電極の表面修飾の影響」

(北大院・理¹, 北大・創成²) 宮平 哲郎¹, 内藤 俊雄^{1,2}, 稲辺 保¹

【序】

電解結晶成長法は分子性導電体単結晶試料を作成するために広く用いられている。しかし結晶成長は電極の形状と表面状態、成分の濃度、電流値、電圧値等の因子に左右され、目的の結晶に対してどのような条件が適しているのかを予想することは困難である。我々は結晶成長制御の指針を探る目的で結晶成長のその場観察を行っており、昨年の分子構造総合討論会で以下の結果について報告した。炎で熱し、表面を滑らかにした電極で電解を行った場合、結晶は析出しなかった。しかし、滑らかな電極の表面に傷をつけて電解を行ったところ、傷をつけた部分のみから結晶が析出した(図 1)。他にも電流を時間変化させるなど様々な電解を行ったが、結晶核形成には電極の表面状態が大きな影響を与えていることが示唆された。

アルカンチオールとメルカプトアルキルカルボン酸が金の表面に規則的に並んだ自己組織化単分子膜上で無機塩を結晶成長させると COO^- と上のみ結晶が生成することが報告されている^{*}。そこで今回、同様の手法による電極表面の修飾と結晶成長部位について調べた。表面修飾は PDMS (polydimethylsiloxane) を用いたスタンプ法によりメルカプトアルキルカルボン酸 ($\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$) およびアルカンチオール ($\text{HS}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$) で行い、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ の電解結晶成長について結晶核形成部位の制御を試みた。

* J. Aizenberg ほか *Nature*, 1999, 398, 495-498

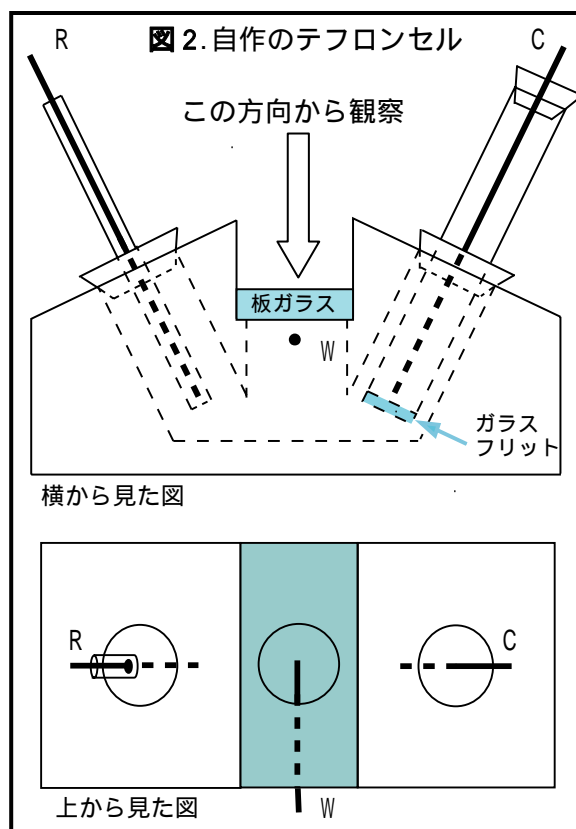


図 1

【実験】

$(\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ の電解結晶成長は、支持電解質 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PF}_6$ 、溶媒としてアセトニトリルを用いた。電解は自作のテフロンセルで行った(図 2)。作用電極の先端のみを露出させ、高感度冷却 CCD カメラで観察した。電極表面の修飾は以下のように行った。

1. メルカプトアルキルカルボン酸のエタノール溶液に PDMS スタンプを浸して、しみ込ませる。
2. スタンプを乾燥させた後、熱融解によって表面を滑らかにした金電極をスタンプに押し当てる。その結果、スタンプと接した部分には、しみ出たメルカプトアルキルカルボン酸が金電極上に単分子膜を形成する(図 3)。
3. その電極を $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$ のエタノール溶液に浸し、単分子膜の $-\text{COOH}$ を $-\text{COO}^-$ とする(図 4)。
4. さらにその電極をアルカンチオールのエタノール溶液に浸す。すると、金電極のメルカプト



横から見た図

上から見た図

アルキルカルボン酸で覆われていなかった部分がアルカンチオールによりコートされる(図5)。

このようにして作成した修飾電極を用いて電解法により結晶作成を試みた。また、PDMS スタンプは3種類の鋳型を用いて作成した。その鋳型を図6に示した。

【結果と考察】

はじめに、丸孔型のスタンプを用いメルカプトプロピオン酸(n=2)で電極を修飾し、残りの部分をエタンチオール(m=1)で覆い電解が可能かどうかを調べた。その結果、カルボン酸でコートされている部分のみから結晶が析出することが確認できた(図7)。

次に、アルキル鎖の長さの効果を調べるため2つの実験を行い、結果を比較した。まず、カルボン酸にメルカプトウンデカン酸(n=10)、アルカンチオールにエタンチオール(m=1)、2スリット型スタンプで電極を修飾し、電解した。その結果、電極表面のいたるところで結晶が析出した。一方、カルボン酸にメルカプトプロピオン酸(n=2)、アルカンチオールに1-ドデカンチオール(m=11)、2スリット型スタンプで電極を修飾し電解したところ、電極のカルボン酸にコートされている部分のみから結晶は析出した(図8)。このことから、結晶の発生する場所の制御のためには短い炭素鎖のカルボン酸と長い炭素鎖のアルカンチオールの組み合わせが適していると考えられる。

これらの結果を踏まえて、メルカプト酢酸(n=1)と1-ドデカンチオール(m=11)の組み合わせについて単孔の鋳型で作成した

PDMSスタンプで電極を修飾し、電解した。その結果、電極のカルボン酸にコートされている部分のみから結晶は析出した(図9)。

現在のところ、再現性が必ずしもよくないため、改良を加えている。当日はこれらを含めた実験結果の詳細について報告する予定である。

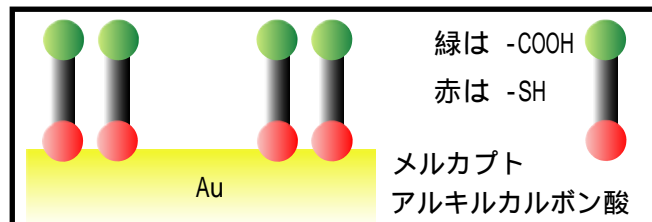


図3.カルボン酸が金電極上に単分子膜を形成

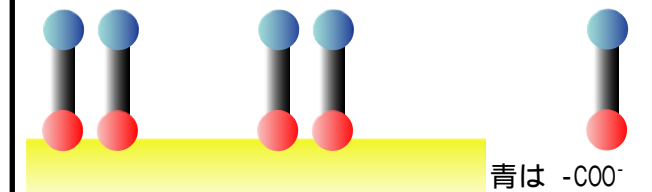


図4. TBA-OH と反応し-COOH が-COO⁻に

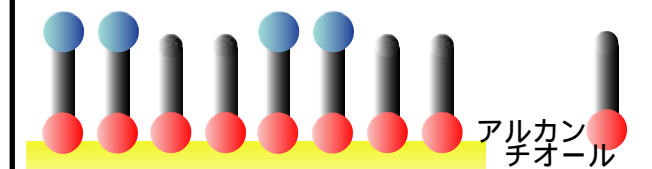
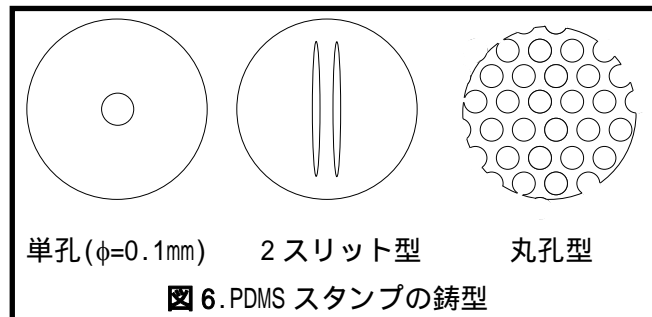


図5. アルカンチオールによる単分子膜の形成



電解開始から約4時間後の電極表面



電解開始から約1時間後の電極表面



電解開始から2時間後の電極表面