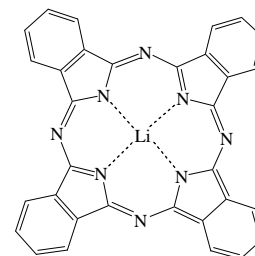


LiPc 薄膜の電気化学

(名大院理¹・名大物国セ²) 稲川茉耶¹・吉川浩史¹・阿波賀邦夫²

【序】LiPcは他の多くのフタロシアニンと異なりPc環の形式電荷が-1価の中性ラジカルであるため、その電気的・磁氣的性質に興味を持たれている。本研究ではLiPcの薄膜を作製し、電気化学ドーピングの前後での構造や電子構造の変化を調べた。また、LiPc結晶には α 、 β 、 γ の多型が存在することが知られているが、これまでリートベルト解析による構造しか報告されていなかった β 型の単結晶構造解析にも成功したので併せて報告する。



LiPc 分子

【実験】既報の方法に従いLiPcを合成し、ITO基板の上に真空蒸着した。得られた薄膜に電気化学的ドーピングを行った。その際、溶媒にアセトニトリル、電解質に $N(n\text{-Bu})_4\text{ClO}_4$ を用いた。さらに、XRDやin-situ UV-VISを測定し、電気化学ドーピングの前後での物性の変化を調べた。また、 γ 型を真空下で昇華することにより β 型の単結晶を作製した。

【結果と考察】CV測定の結果を図1aに示す。可逆的な酸化反応が見られ、LiPcが弱いドナー分子であることが確かめられた。

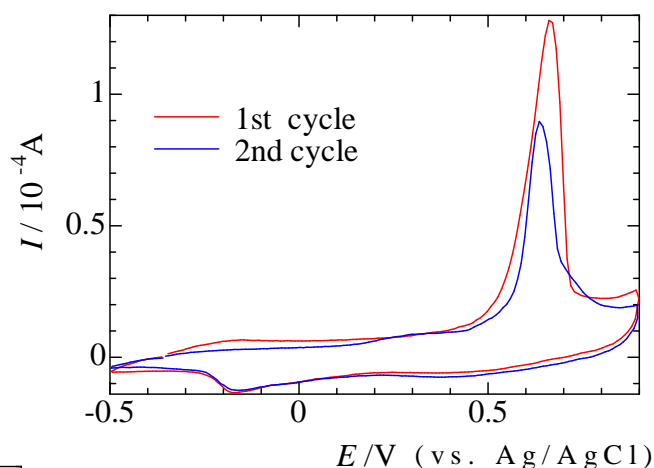


図 1a. LiPc 薄膜のボルタモグラム

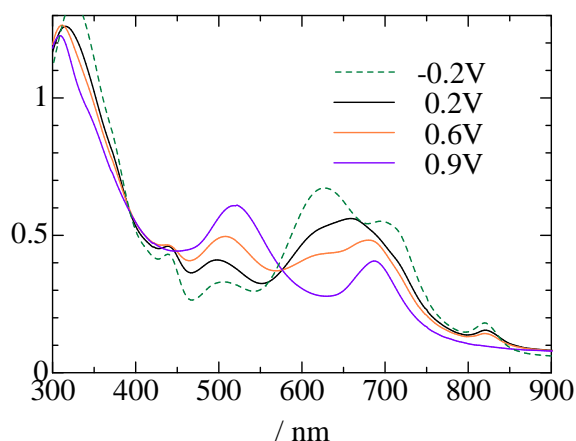
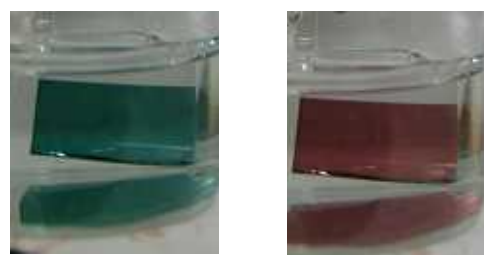


図 2. in-situ UV-VIS のスペクトル



酸化前

酸化後

図 1b. LiPc 薄膜の写真

この際、可逆的なエレクトロクロミズム（緑 紫）が観察されたので図1bに示す。-0.5V以下や0.9V以上の電位をかけた場合は薄膜が溶液中に溶け出した。

in-situ UV-VISスペクトルの結果を図2に示す。390nmと570nm付近に等吸収点が認められた。UV-VISスペクトルは、2週目以降は電位に対して可逆に変化したが、電気化学ドーピング前の状態には戻らなかった。

図3に電気化学ドーピング前後でのXRDパターンを示す。酸化前に6.6°にあったピークが、酸化後は6.3°へと低角シフトしていた。面間距離にして、13.4 から

14.0 への変化に対応している。このピークはx型の100面によるもので、アニオンが侵入したことで、面間距離が広がったことに対応しているように見える。

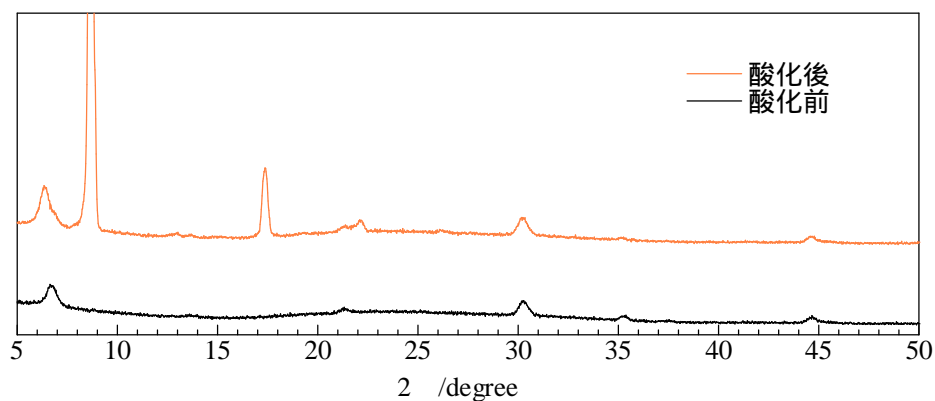


図 3. 酸化前後の XRD パターン

さらに、酸化後は、8.6°に強いピークが認められた。ピーク強度の増大から、酸化によって結晶性が良くなったと考えられる。ここには示さなかったが、8.6°のピークは溶液に浸しただけでも出現し、さらに、酸化後、還元しても消失しなかった。このように、電気化学ドーピングにより、結晶性が向上することは、大変興味深い。

これまでに、x型についてのみx線単結晶構造解析がなされていたが、β型の結晶構造を示す。π-πスタッキング距離は3.23 Å、N...Li距離は3.25 Åで、他のMPcのβ型のものとかかなり近いことが分かった。単結晶を得たことにより、電気伝導度や磁氣的性質の異方性を計測する予定である。

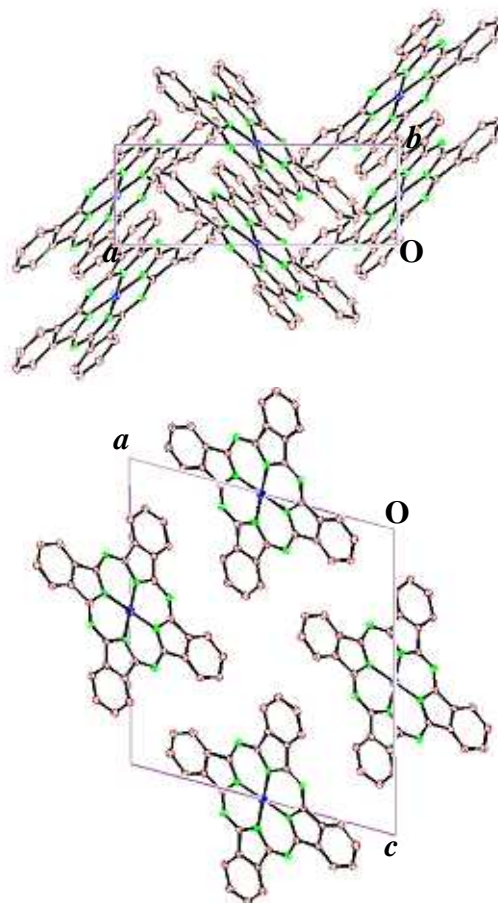


図 4. β型の結晶構造