

電荷移動錯体ナノ粒子の電気化学測定

(東工大院・理工) ○佐藤 諒之介、清田 泰裕、森 健彦

Electrochemical measurement of charge-transfer complex nanoparticles

(Tokyo Institute of Technology) ○Ryonosuke Sato, Yasuhiro Kiyota, and Takehiko Mori

【序】 サイクリックボルタンメトリー (CV) による酸化還元電位はドナー性・アクセプター性の尺度として重要であるが、電荷移動錯体の CV は溶媒に溶けないためほとんど測定例がない。バルクの(TTF)(TCNQ) [(tetrathiafulvalene)(tetracyanoquinodimethane)] ペレットを電極とする CV では、分子が固定されているため本来の酸化還元電位よりもはるかに高い過電圧をかけたところで急激に酸化還元が起こることが知られている[1]。つまり、拡散が十分であれば通常の CV が得られ、拡散の抑えられた固定された場合には大きな過電圧が現れる。最近インジゴなど難溶性の物質の酸化還元電位が蒸着膜で測られており、通常の CV と同様、酸化還元電位に関する情報が得られている[2]。我々は有機トランジスタの電極として電荷移動錯体を用いてきた[3]。(TTF)(TCNQ)などは容易に蒸着膜が得られるが、蒸着が不可能なカチオン/アニオンラジカル塩でもナノ粒子を用いて薄膜化が可能である[4]。またナノ粒子は、有機溶媒はもちろんアルコールや水にも懸濁させることが可能である。そこで、ドロップキャスト法によって作成した電荷移動錯体薄膜とナノ粒子懸濁液の CV 測定を試みた。

【実験】 (TTF)(TCNQ)、(TMTTF)(TCNQ) (TMTTF; tetramethyltetrathiafulvalene)、(TTF)[Ni(dmit)₂]₂ (dmit; 1,3-dithiole-2-thione-4,5- dithiolato)の電荷移動錯体ナノ粒子を作製し、CV 測定に用いた。ナノ粒子は分散剤としてイオン液体 BMIM・BF₄ (BMIM; 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate) の存在下、ドナー分子の溶液をアクセプター分子の溶液にゆっくり滴下して作製した[5]。

【結果と考察】 図1にベンゾニトリル溶液の CV を示す。0.1 mol/L (n-Bu)₄N・PF₆ ベンゾニトリル溶液中で、作用電極をグラッシーカーボン、補助電極を Pt、参照電極を Ag/AgNO₃ として測定を行なった。(TTF)(TCNQ)粉末とナノ粒子の CV に大きな差は見られない。溶液中では TCNQ の酸化還元波 2 組と TTF の酸化還元波 2 組が観測された (図1)。TTF の第1酸化電位と TCNQ の第1還元電位はわずかに異なっているため 0.0 V 付近に部分的に重なったピークが現れる。これ

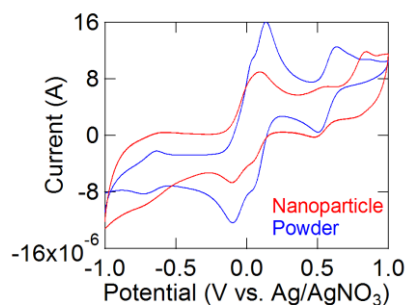


図1. (TTF)(TCNQ)粉末とナノ粒子のベンゾニトリル中における CV

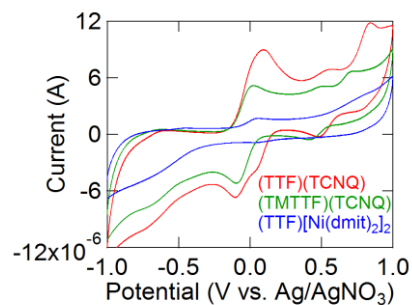


図2. 電荷移動錯体ナノ粒子溶液の CV

は(TTF)(TCNQ)がベンズニトリル中に少なからず溶解するため、2成分それぞれの酸化還元反応が起こるためと考えられる。したがって図2のように(TMTTF)(TCNQ)のCVでは(TTF)(TCNQ)とTCNQのピーク位置が一致し、(TTF)[Ni(dmit)₂]₂では(TTF)(TCNQ)とTTFのピーク位置が一致している。TMTTFはTTFよりも若干強いドナーであるため、(TMTTF)(TCNQ)ではTMTTFとTCNQの0V付近のピークはほぼ重なっている。

次にナノ粒子のエタノール懸濁液をITOガラス上にドロップキャストした薄膜のCV測定を行った。電荷移動錯体の溶解を最小にするため3 mol/L NaCl水溶液を用い、作用電極をITO、補助電極をPt、参照電極をAg/AgClとして測定を行なった。薄膜においてもTTFとTCNQの和のCVが観測された(図3)。ただしスキャン速度が大きい場合には、酸化波と還元波との間隔は少なからず大きくなっていった。

最後にナノ粒子懸濁液のCV測定を行った(図4)。やはり3 mol/L NaCl水溶液中を用い、作用電極をグラッシーカーボン、補助電極をPt、参照電極をAg/AgClとして測定を行なった。懸濁液中においても、やや波形が崩れているもののTTFとTCNQの和のCVが観測された。ただし、測定を繰り返すとCVの形は少なからず変化した。

以上のように、電荷移動錯体のCVは基本的にその成分の和になり、固体化の影響はそれほど大きくないことが明らかになった。ナノ粒子の懸濁液や薄膜でさえ過電圧の影響はそれほど顕著ではない。薄膜やナノ粒子のCVから構成成分の酸化還元電位を求めることも可能である。

【参考文献】

- [1] C. D. Jaeger *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1690.
C. D. Jaeger *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5435.
- [2] M. Irimia-Vladu *et al.*, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 375.
- [3] K. Shibata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 193509.
- [4] T. Kadoya *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 18421.
D. de Caro *et al.*, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1315.
- [5] D. de Caro *et al.*, *Synth. Met.*, **2010**, 160, 1223.

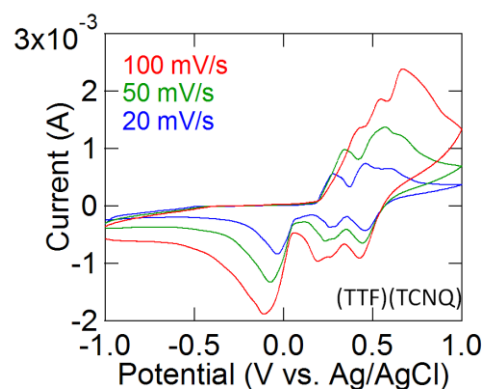


図3. (TTF)(TCNQ)ナノ粒子薄膜のCV

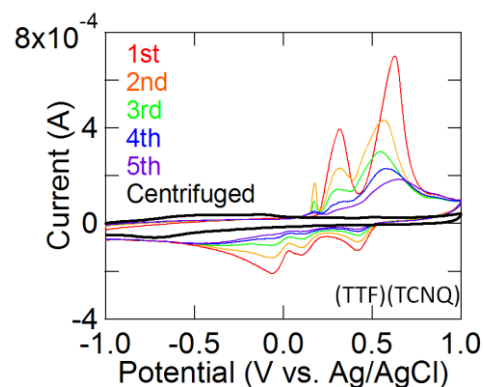


図4. (TTF)(TCNQ)ナノ粒子懸濁液のCV