

## 「有機導電体の電解結晶成長の観察と制御」

(北大院・理\*, 北大・創成\*\*) ○宮平哲郎\*, 内藤俊雄\*, \*\*, 稲辺保\*

### 【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。そこで、本研究ではさまざまな条件を変え、結晶成長をその場観察し、核形成と成長過程について考察し、目的に合わせて適した成長条件を探ることを目的とした。今回は  $\text{TTF} \cdot \text{I}_{0.7}$  および  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$  の電解結晶成長を行い、条件を変えることで成長の様子にどのような変化が現れるか調べた。

### 【実験】

$\text{TTF} \cdot \text{I}_{0.7}$  の系については、支持電解質は  $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{I}$ 、溶媒はアセトニトリルを用いた。電解は光学観察の都合上、自作のテフロンセルの中（内径 25mm、深さ 40mm）で行った。テフロンセルの壁にドリルで  $\phi = 1.2\text{mm}$  の穴を貫通させ、熱収縮チューブで覆った電極を差し込んだ（図 1）。また、電位をモニターするための参照極は便宜的に銀線を用いた。溶液を加えた後に平ガラスを被せ、作用電極を高感度冷却 CCD カメラで観察した。実験を行った条件は以下のとおりである。

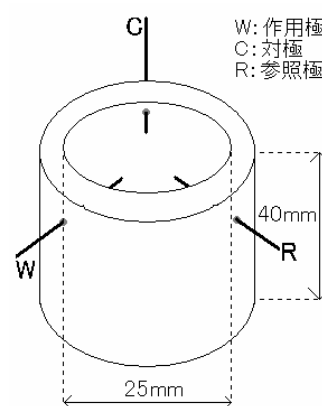


図 1. 電解セルの模式図

1. 数種類の電流値での定電流電解。
2. 電極となる金属の種類：白金及び金電極を用いた定電流電解。
3. 表面状態の異なる電極：白金線の先端をガスバーナーの内炎の表面で熱し、表面が融解直後に加熱を止め、表面の滑らかな白金作用電極を作成。また、その表面に針で傷をつけ、同様の条件で電解。

電解は数  $\mu\text{A}$  ~ 数十  $\mu\text{A}$  の範囲で行ったが、最初の数時間では結晶の析出は起こらず、ある程度ラジカルカチオンの濃度が増してから成長が開始する。この過程を 1 分おきに撮影し画像を記録した。

### 【結果と考察】

実験 1 から、電流値が比較的小さいと少数の太い結晶を得ることができ、電流値が比較的大きいと多数の細い結晶が生成することが確認された（図 2）。

実験 2 では、白金電極と金電極による電解では、結晶成長の様子にほとんど違いは見られなかった。

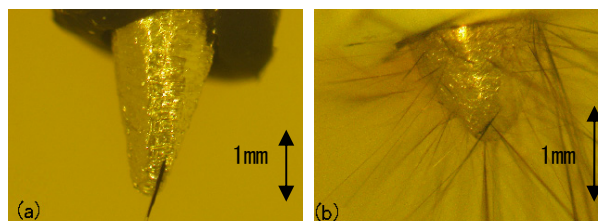


図 2. (a) 約  $8\mu\text{A}$  の定電流電解 太い結晶が 1 つ生成されている。  
(b) 約  $37\mu\text{A}$  での定電流電解 細い結晶が数多く生成されている。

最も顕著に成長の差が見られたのは実験3の結果であった。滑らかな白金電極上にはほとんど  $\text{TTF} \cdot \text{I}_{0.7}$  の結晶は析出せず、また、析出した結晶も非常に細い繊維状であった(図3(a))。一方、電極の表面に傷をつけるとその場所のみから結晶が析出した(図3(b))。傷は針によってつけたが、そのため傷は凹になっている部分と凸になっている部分とがある。結晶は凸になっている部分から析出していると思われ、これは、凸になっている部分の電流密度は凹になっている部分に比べて高く、そのため結晶が析出しやすいと考えられる。

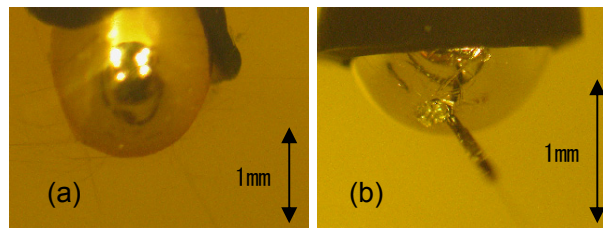


図3. (a)表面の滑らかな電極 (b)表面に針で傷をつけた電極

細い繊維状の結晶しか成長しない。 傷で尖った部分が結晶成長の起点となる。

$\text{TTF} \cdot \text{I}_{0.7}$  の結晶成長の場合、表面が滑らかであるより、少数の傷を持つ電極の方が電解結晶成長に適していると考えられる。成長の様子やその他の条件での様子については当日の講演で発表する予定である。

$\text{TTF} \cdot \text{I}_{0.7}$  の結晶成長は、生成物が1種類しかなく、比較的単純な系である。さらに複雑な系を調べるために上記の電解セルでは不十分であると考え、セルの構造の改良を行った。一般的な電解セルは作用電極と対電極が二室に隔離されている。これは作用電極で酸化されたドナーが対電極で逆反応を起こさないために施されている工夫である。よってドナーが対電極へと拡散しないための工夫が必要である。加えて、上記の実験では参照電極に銀線を用いたが、これでは電位の絶対値が不正確である。そこで正確な電位をモニターし、さらに電位による制御が可能にするため、銀-塩化銀電極のような一般的な参照電極の使用が可能な形状にセルを改良することも必要である。これらの点を考慮して図4に示すセルを作成した。このセルは銀-塩化銀参照電極が使用でき、作用電極と対電極が二室に隔離されている。現在、このセルを用いた  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$  の結晶成長の観察を進めており、結果を当日報告する予定である。

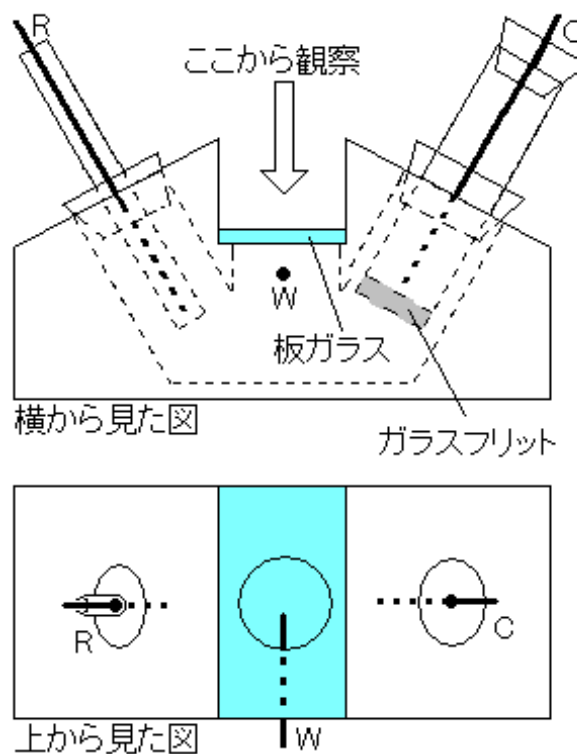


図4. 改良した電解セル

また、作用極の表面状態が結晶成長に大きな影響を与えることが明らかになったことから、金電極表面を、極性基を持つチオール分子がドット状に分布し、他の部分が無極性となるよう単分子膜で修飾することも計画している。電解生成物は、極性部に優先的に吸着し核を形成するので、成長点が制限され、結晶成長が制御されることが期待される。