

薄層電解界面ラマン分光法による有機導電性材料の生成過程の解析

Analyses of organic electroconducting materials using thin layer electrochemical-Raman spectroscopy

研究代表者 京都大学工学研究科材料化学専攻 助教授 小山 宗孝
Associate Professor, Department of Material Chemistry,
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Munetaka OYAMA

In order to analyze the formation reactions and properties of electroconducting materials, Raman spectroscopic measurements combined with a thin layer electrolysis chemical measurement were performed. By using thin layer electrochemical Raman measurements synchronized with the reduction of 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone (TCQ) in the presence of Mg^{2+} , it was found that an intermediate ion pair, $Mg^{2+}TCQ^{\cdot-}$, was reduced to an ion pair involving the TCQ dianion, $Mg^{2+}TCQ^{2-}$. In contrast, for the case of Ba^{2+} , the anion radical salt ($Ba^{2+}TCQ^{\cdot-}$) was found to deposit on the electrode surface. This method was also applied to analysis of the reduction of TCNQ with Mg^{2+} and Ba^{2+} .

1. 研究目的

芳香族ラジカルイオンから成る有機結晶の導電性機能の発現機構を明らかにした上で、高度な分子設計を行い、新規有機導電性材料を創製していくためには、構成分子種の特性が生成過程に及ぼす要因、すなわち、ラジカルイオン対が生成する際の分子間相互作用や構造変化などを解明することが極めて重要である。

本研究では、薄層電解界面ラマン分光法を用いて、電極界面での有機導電性材料の生成過程を詳細に解析することにより、導電性機能発現の鍵となる生成反応過程や構造変化に関する知見を得ることを目的として研究をすすめた。

2. 研究経過

2.1. 方法

2.1.1. 薄層電解界面ラマン分光セルの構築

薄層電解界面ラマン分光測定は、研究の初期段階では電極表面を石英窓に押し付けるだけの簡易型のセルで検討に着手したが、本研究助成によって、図1に示す新しいセルを導入して研究を遂行できた。

具体的には、図1Bに示すように、石英窓と電極表面間にスペーサーとして楕円に開口したテフロンシートを挟み込む構成として、溶液層の厚みをマイクロメーターの単位で制御して測定することを可能にした。

レーザー光は、図2に示す光学配置で電極界面の薄層溶液部に照射する構成として、定電位電解と同期してラマン散乱の集光を開始しラマンスペクトルを取得した。

2.1.2. 測定対象

有機導電性ラジカルイオン結晶を構成するアニオン種としては電子受容性の大きいテトラシアノキノジメタン(TCNQ)や電子求

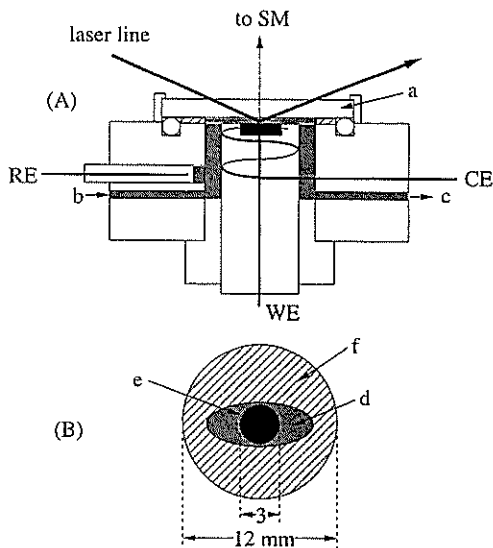


Figure 1. Schematic view of TLER cell.

(A) Side view, (B) top view.

WE; working electrode, CE; counter electrode, RE; reference electrode, SM; spectrophotometer, a; quartz window, b; solution in, c; solution out, d; solution, e; surface of glassy carbon working electrode (diameter, 3.0 mm), f; Teflon gasket whose thickness is 25 μm .

引性基を持つキノン類が知られている。本研究では、まず、これらの化合物の還元生成種の塩生成機構の解明を目的として、金属イオンを酸化体として共存させ電解を行う方法によって、ラマン分光測定及び各種測定・解析を行った。

特に、テトラクロロベンゾキノン(TCQ)及びTCNQの還元体とアルカリ土類金属イオンとの反応を測定対象とした。

2.2. 結果と考察

2.2.1. 薄層電解界面ラマン分光法によるTCQアニオンラジカルのアルカリ土類金属塩生成過程に関する研究

アセトニトリル中でのクロラニルアニオンラジカル(TCQ \cdot^-)とMg $^{2+}$ とのイオン対生成反応では、TCQ \cdot^- :Mg $^{2+}$ が2:1で反応し、

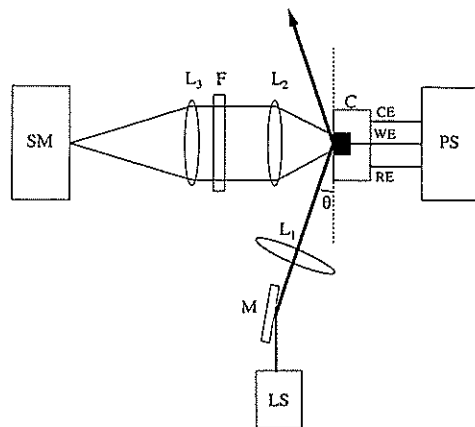


Figure 2. Alignment of light collection for TLER measurement.

C; TLER cell, WE; working electrode, CE; counter electrode, RE; reference electrode, PS; potentiostat, LS; argon ion laser, SM; spectrophotometer, M; mirror, L $_1$; collection lens for laser light, L $_2$; collection lens for scattered, L $_3$; collection lens for the light to the spectrophotometer, F; notch filter used to reject the laser light, θ ; incident angle of 25 $^\circ$.

その速度則はTCQ \cdot^- に対して2次、Mg $^{2+}$ に対して1次の3次反応であることを、われわれは、電解ストップフロー法を用いてすでに明らかにした。

この系を対象として、薄層電解界面ラマン分光セルを用いて、その電極反応機構に関して解析を行った。

イオン対生成により溶液の吸収スペクトルは大きく変化するので、ラマン分光においてアルゴンレーザーの488nmの励起波長で測定を行った場合には、イオン対を生成していないTCQ \cdot^- についてのみ共鳴ラマン効果が期待できる。

実際、TCQ \cdot^- の生成電位で薄層電解界面ラマン分光測定を行った結果、Mg $^{2+}$ が存在しない条件下では、図3Aに示すようなTCQ \cdot^- の共鳴ラマンスペクトルが測定できた。こ

れに対して、試料溶液中に Mg^{2+} を共存させ、濃度によるラマンスペクトルの変化を測定した結果、 Mg^{2+} の増加に伴って $TCQ^{\cdot-}$ の共鳴ラマンピーク強度が減少していく様子が観測できた (図 3)。これを基に、濃度比に対してピーク強度をプロットした結果、電極界面では、 Mg^{2+} と TCQ が 1 : 1 のイオン対を生成することがわかった。

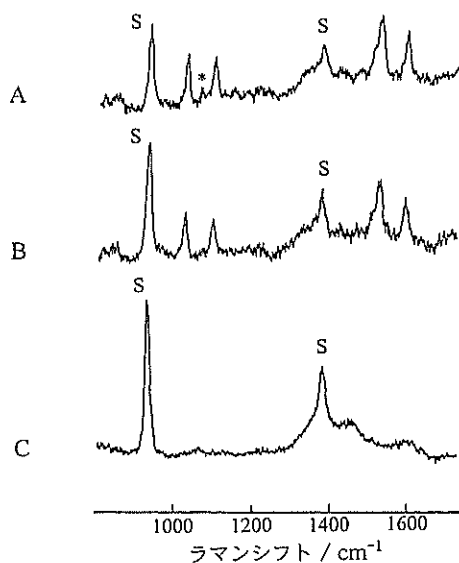


Figure 3. Raman spectra observed in the reduction of TCQ in AN with the addition of Mg^{2+} measured using the TLER method. Applied potential; -0.5 V vs I_3^-/I^- , $[TCQ]$; 5.0 mM, $[TBAP]$; 0.1 M, $[Mg^{2+}]$; (A) 0 , (B) 2.0 , (C) 5.0 mM. Total accumulation time of Raman signal was 5 s during 3 minutes after applying the potential. S denotes the Raman band of solvent AN. * is a laser line.

すなわち、電極界面反応では、後続電子移動反応により、いったん電極近傍で生成した $Mg^{2+}TCQ^{\cdot-}$ がさらに還元されて、 $Mg^{2+}TCQ^{2-}$ が生成するものと考えられる。

このように、均一溶液内での反応を明確にしたうえで、電極界面での情報と比較検討することにより、電極反応の特異性を明

らかにすることが可能になった。

また、他のアルカリ土類金属イオンについても検討した結果、 Ba^{2+} および Sr^{2+} を共存させた場合には、フリーの $TCQ^{\cdot-}$ のスペクトルと異なる波数に強いラマンピークが現れた。これは析出した金属塩のラマンピークと考えられる。そこで生成した塩を同定する目的で、 $TCQ^{\cdot-}$ 及び TCQ^{2-} の均一溶液を生成して、それぞれ金属イオンと混合して得られた沈澱のラマンスペクトルを測定した。その結果、電極には $TCQ^{\cdot-}$ の塩が析出したことがわかった。

つまり、 Mg^{2+} の場合と異なり、イオン対の再還元は進行せずに、イオンラジカル塩が電析析出することが明らかになった。

2.2.2. TCNQ 還元体のアルカリ土類金属共存下での構造成長に関する研究

有機導電性化合物を構成する電子受容体として良く知られている TCNQ 還元体とアルカリ土類金属塩との電極表面での塩生成による構造成長について検討した。

まず、電解析出反応を詳細に検討する目的で、マグネシウムイオンやバリウムイオン共存下アセトニトリル中での TCNQ の電解還元反応について、サイクリックボルタメトリー (CV) 法を用いて解析を行った。その結果、アニオンラジカルを生成する還元反応は共存金属イオンの影響を全く受けないのに対して、ダイアニオン生成に対応する還元過程が大きく影響されることがわかった。具体的には、ダイアニオン生成過程の還元電位が正側にシフトするとともに応答波形が変化し、かつ折返掃引時には吸着析出物の脱離反応に起因するような 2 種類の酸化ピークが観測された。

この電極反応過程に関して、電解 ESR 及び EQCM によって詳細な解析を行った結果、ダイアニオンの生成電位を印加しているのにも関わらず、電極表面ではアニオンラジカルの金属塩が構造成長することがわかった。また、その成長機構については、EQCM

測定における質量増加の測定から金属イオンとアニオンラジカルが1:2の組成ユニットで成長していることが明らかとなり、その電極反応機構として、TCNQ ダイアニオンの生成をキーステップとして金属イオンを介在したアニオンラジカルダイマーが生成し構造成長するモデルを提出できた。

そこでさらに、構造成長の鍵となるダイアニオンの生成に関する確証を得るために、共鳴ラマン分光法を用いて析出物の表面分析を行った。その結果、514.5 nm の励起において TCNQ²⁻の酸化生成物がラマンスペクトルから確認でき、ダイアニオン生成を鍵とする機構に関して実証できた。また785 nm 励起では主に生成する TCNQ アニオンラジカルを捉えることができた。

3. 研究成果

以上のように、薄層電解界面ラマン分光法の開発によって、複雑な電位電流応答を示し通常の電気化学法のみでは解析が困難であったイオン対生成過程の解析を可能にした。また、それぞれのイオン対生成反応の違いについても多面的な観点から実験的に明らかにすることができた。

特に、TCQ の系では、均一溶液内での反応を明確にしたうえで、電極界面での情報と比較検討することにより、電極反応の特異性を明らかにできた。

また、TCNQ の系では、アニオンラジカル塩の構造成長に関しても、二電子還元体の生成が鍵となる新しい機構を明示するとともに、それをラマン分光測定によって実証することができた。

4. 今後の課題と発展

本研究では、新しい電解セルを構築して研究をすすめることにより、有機アニオン種と金属イオンとの反応において、構成価数や構造成長の様子が還元体となる分子種の違いや対イオンの違いによって大きく異なることがわかった。

今後は、有機カチオン種との反応に関しても測定・解析を展開して、高導電性ラジカル塩を構成する分子の状態解析をさらに進展させたいと考える。

また、ラジカルイオン対生成初期過程での振動スペクトル測定を行うことにより、分子間相互作用や構造変化を振動スペクトルに基づいて詳細に解析することを可能にし、導電性機構やそれに及ぼす分子特性を解明するとともに、新規高機能導電性有機材料の分子設計や機能制御に応用すべく研究をすすめたいと考えている。

5. 発表論文リスト

1. Thin layer electrochemical Raman study of ion pair formation between the tetrachlorobenzoquinone anion radical and alkaline earth metal cations, M. Yamanuki, T. Hoshino, M. Oyama, S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem.*, **458** (1998) 191 - 198.
2. Mechanistic Aspects of Electrochemical Reduction of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane in the presence of Mg²⁺ or Ba²⁺, M. Oyama, R. D. Webster, M. Suarez, F. Marken, R. G. Compton, S. Okazaki, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 6588 - 6595.
3. Ion pair formation between the electrogenerated 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone dianion and the sodium ion at platinum surfaces, M. Oyama, F. Marken, R. D. Webster, J. A. Cooper, R. G. Compton, S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem.*, **451** (1998) 193 - 201.
4. パルス電解ストップフロー法による電解生成活性種の反応解析
小山 宗孝
Review of Polarogr., **45** (1999) 2-16.