

アルキルアンモニウム-Au(dmit)₂ 塩の LB 膜の電気化学的特性評価 (II)Electrochemical Characterization of Alkylammonium-Au(dmit)₂ LB Films (II)桐蔭横浜大院工¹, 東京高専物質工²,[○]三浦 康弘¹, 城石 英伸², 高橋 三男²Toin Univ. of Yokohama¹, Tokyo Nat'l College of Technology²[○]Yasuhiro F. Miura¹, Hidenobu Shiroishi², Mitsuo Takahashi²

E-mail: yfmiura@gmail.com

1. はじめに

我々は、Ditetradecyldimethylammonium-Au(dmit)₂ (2C₁₄-Au(dmit)₂) 塩の LB 膜が、電解酸化後に、高い電気伝導度(40–120 S/cm @室温)、抵抗の金属的な温度依存性(56–290 K) [1, 2]、さらに、超伝導相の存在を示唆する磁性異常(3.9 K)を示すことを報告した [3]。しかしながら、ゼロ抵抗は見出していない。

これまで、LB 膜の電解酸化には、定電流法を用いてきており、十分に最適化されていない。酸化還元特性を調べて電位を制御することにより導電性がさらに向上する可能性がある。

前回、酸化還元特性を評価する目的でサイクリックボルタモグラム(CV)を測定し、その結果を報告した(FIG. 1)。2C₁₄-Au(dmit)₂ 塩の溶液の CV は、二つの酸化還元対で特徴付けられるが (FIG. 1, 点線)、LB 膜の CV は様相が異なり、三つの酸化ピーク: IV(0.09 V)、V(0.23 V)、I(0.51 V)、及び、二つの還元ピーク: II(0.16 V)、III(-0.13 V)で特徴付けられる。

さらに、定電流法による電解酸化により膜内に大きな数ミクロンの結晶性ドメインが生成することも報告したが、作用電極の電位と結晶性ドメイン生成の関係は明らかとしていない。今回、我々は、より広い範囲で電位を走査し、結晶性ドメインの生成と電極電位の関係を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2C₁₄-Au(dmit)₂ 塩は、金電極膜付きガラス板上に水平付着法で 20 層累積した。LB 膜は、LiClO₄/aq. (0.1 M) に浸漬し、LB 膜の下地の金蒸着膜を作用電極とし、参照電極に Ag|AgCl を用いてサイクリックボルタメトリーにより評価した。また、光学顕微鏡により膜の形態を評価した。

3. 結果と考察

電位を -0.8 V ~ +0.8 V (vs Ag/AgCl) の範囲で掃引した場合、LB 膜の CV の 5 つの酸化・還元ピーク (FIG. 1, I~V) は 10 回の掃引データのすべてに確認されるが (FIG. 1)、正電位側を +1.3 V に掃引すると、酸化ピーク I(0.51 V) のみが残る、他の 4 つの酸化・還元ピークは直ちに消失する。拡張した正電位の領域 (+0.8 V ~ +1.3 V) で導電性結晶の成長が顕著となることに起因すると推定される。実際、偏光顕微鏡による観察によれば、累積したままの LB 膜は非晶質であるが、-0.8 V ~ +1.3 V の範囲の電位走査を行った後の膜には、結晶性ドメインが確認される。

当日は、CV 測定中に光学顕微鏡を用いて膜形態のその場観察を行った結果も交えて議論する。

参考文献

- [1] Y. F. Miura *et al.*, *Jpn J. Appl. Phys.*, **37**, L1483 (1998).
 [2] Y. F. Miura *et al.*, *Jpn J. Appl. Phys.*, **47**, 8884 (2008).
 [3] Y. F. Miura *et al.*, *Solid State Commun.*, **113**, 603 (2000).

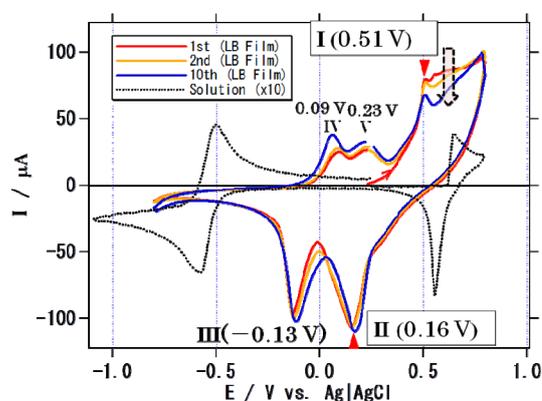
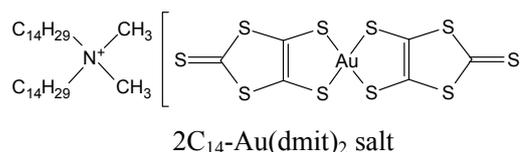


FIG. 1. Cyclic voltammograms of the 2C₁₄-Au(dmit)₂ LB film measured in LiClO₄/aq. (0.1 M) with a scan rate of 0.05 V/s (solid lines); the CV of the corresponding solution is also shown (dotted line).