

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 26 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654098

研究課題名(和文) 高圧下電解法による有機導体の研究

研究課題名(英文) Studies of crystal growth of organic conductors by high-pressure electrochemical oxidation

研究代表者

谷口 弘三 (TANIGUCHI, Hiromi)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50323374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：通常的环境下では出現しない新たな有機伝導体の結晶合成を目指し、これまで前例のない超高圧下における電解合成法を確立し、この手法をいくつかの有機伝導体系に適用した。いくつかの物質においては、高圧下での合成に成功した。これは、前例のないことであり、技術的な大きな進歩であると言える。しかしながら、得られた結晶は既存の結晶系であり、高圧印加が結晶合成に劇的な影響を与えたという証拠は得られなかった。ただし、これまでの研究を通して、多くの知見が得られたので、たとえば、通常的环境下では分子の溶媒に対する溶解度が高すぎて結晶合成が不可能であるような系に適用すれば、新規物質の出現が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We aimed the emergence of novel organic conductors and we tried to develop the method of high-pressure electrochemical synthesis. We succeeded in synthesizing single crystals under pressures but obtained crystal were known phases. Therefore we did not obtain any evidence that the high pressure affected the crystal growth. However, we expected that this method could be applied to the system that had high solubility and novel crystal phase would appear.

研究分野：物性物理学

キーワード：有機伝導体 結晶合成 超高圧

1. 研究開始当初の背景

物質科学の出発点は、言うまでもなく、物質合成である。それぞれの物質には、特有の合成法があるが、新たな合成手法の開発は、往々にして、新たな物質の出現につながる。そこでは、「溶液へのレーザー照射による蛋白結晶の合成」や「スコッチテープによるグラフェンの合成」などにも見られるように、一見誰しもが思いつきそうなアイデアを合成法に取り入れただけで、驚くべき物質の創生がもたらされている例もある。本研究では、圧力印加技術と電気分解を組み合わせるといふ単純なアイデアによって、有機物質の結晶合成に新たな展開を求めようとするものである。

有機導体は、伝導性、磁性、電子相関、超伝導など、多彩な物性を与えてくれる魅力的な系である。これらの物質は、電荷移動が起こると同時に結晶化するという電荷移動錯体であり、それ故、2種類の特徴的な合成法が存在する。一つは、ドナー分子とアクセプター分子を混合するというものであり、もう一つは、ドナー(アクセプター)分子とアニオン(カチオン)を溶解させた溶液の電気分解を行うという、電気化学的酸化(還元)法(以下電解法)である。この後者の手法には、結晶合成法上、他に例を見ない特徴がある。それは、この手法によって合成される結晶の質量は、(もしファラデーの電気分解の法則が成り立つとすると)通電した電流の電気量に比例するというものである。つまり、結晶合成を一種類の操作(電流を流すという操作)のみによって制御しうることを意味し、さらに、反応過程を単純化した場合には、結晶成長が、濃度、温度、磁場、圧力などの外部パラメーターと独立であると言える。もちろんこれは過度の単純化であるが、

岩塩などの結晶成長における温度や濃度の変化によって過飽和状態にする合成法とは状況が全く異なっている(つまり、ここでは温度と濃度の両方が支配的な結晶成長パラメーターである)。電解法における、この供給電気量という合成パラメーターの独立性または唯一性により、本来、この手法は、いかなる環境下であっても、結晶合成が行えるというポテンシャルを持っているわけである。

しかしながら、この電解法は、例外はあるものの、通常は、室温、1気圧、ゼロ磁場といった日常的な環境下で執り行われる。特に、これまで、圧力というパラメーターをこの合成に取り入れた例は皆無であった。そこで、本研究は、「**高圧下電解合成法**」という手法を確立し、それを様々な系に適用することにより、圧力下での電荷移動錯体の合成を通して**結晶成長学的研究を行い、さらに結晶構造の能動的制御の可能性を探り、最終的には、高充填物質など常圧では得られない物質の開発を目指さすものである。**

有機導体の物性が特に圧力に敏感であることや無機物質での高圧合成の状況を鑑みても、**常圧では得がたい全く新しい結晶構造をも実現できる可能性がある。**また、それ以前に、手法自体の技術研究については、**高圧下電気分解手法の確立**という、**有機導体分野だけでなく、電気化学全般にも波及する重要な新技術の開発である**ことも言及しておきたい。

2. 研究の目的

本研究は、これまでに前例のない**高圧下電解合成法**という手法を確立し、これを有機導体の合成に適用することによって新たな物質の創生を目指すことを目的とした。有機導体は分子性物質であることから、そ

の物性は圧力に敏感であることが知られており、高圧印加技術は、物性研究に広く用いられている。しかしながら、**この技術を合成段階に適用した例はなく、本研究は未踏の研究手法であると言える**。また、この研究により、この分野における物質科学に新たな展開がもたらされる可能性がある。特に、**高圧下では高充填構造が安定化される**はずであり、本研究により、常圧では得られない**新規な物質の創生**がもたらされることが期待される。

3. 研究の方法

すでに構築していたシステムをさらに改良し高圧下電解合成法の開発を行った。結果として、既存の物質ではあるものの、高圧下電解合成（0.5GPa 程度の高圧下）により物質の合成に成功している。また、これまでの試行錯誤を通して根幹部分はある程度確立しているものの、例えば、温度制御などについても、開発し、そのような付加的な技術も確立した。

確立した手法をさまざまな電荷移動錯体に適用し、電解合成における圧力の役割を明らかにし、得られた知見をもとにこの手法が最適である系を探索する。最終的には、新物質の創生を目指し、研究を推進する。

4. 研究成果

まず、(BEDT-TTF)(TCNQ)の高圧合成に成功し、様々な溶液の濃度、反応時間、印加圧力の関係を明らかにした。ただし、これは、電気を流さないで合成するタイプのものであり、本研究の本題ではないが、同じ有機導体の研究であり、また、圧力下で有機導体を合成した最初の例でもあるので、ここで言及しておきたい。また、この研究は、本科研費の申請時点である程度の成果

が得られていたが、科研費の期間において、研究を完結させたものである。ここで得られた成果は、圧力下電解合成に対して、重要な知見となった。

次に、圧力下電解合成法に関する技術研究を行ったが、試行錯誤の末、首尾よく、方法論の確立に成功した。当初は、圧力印加により、有機溶媒がもれるという問題が頻発したが、それらの問題もセルの設計上の工夫により解決し、ほとんど失敗なく圧力下電気分解が行えるような状態に至った。これは、電気化学分野における重要な技術の確立であると言える。

確立した技術を用いて、(BEDT-TTF)₂I₃の圧力下合成に成功した。これについても、有機導体においては、圧力下で電解合成により結晶合成をおこなった最初の例である。しかしながら、得られた結晶は、既存の結晶系であり、圧力印加が結晶合成に劇的な変化を及ぼすことはなかった。また、得られた結晶は 型の分子配列をもっており、圧力印加によってより高充填構造である型が合成されるのではないかという期待に反するものであった。したがって、この系においては、圧力印加が、結晶合成になんらかの影響を及ぼしたという証拠は得られていない。

以上のような、結果により、さらに別の系にもこの手法を適用し、圧力下合成を試みた。別の系でも、結晶合成には成功したが、やはり、既存の物質が得られ、圧力印加によって、新規物質が合成されるのではないかという期待には応えられなかった。

以上の結果から、現時点では圧力下による新物質の開発や、結晶系の能動的な制御といった当初期待した成果は得られていな

い。しかしながら、圧力下電解合成法の確立という技術的な進展が得られた。この手法は、例えば、常圧では、分子の溶解度が高すぎて結晶が得られないようなものに適用すると、興味深い結果が得られるのではないかと期待される。本研究期間においては、適切な系を準備できなかったが、この点は、大変興味深いものであるので、今後も研究を続け、大きなブレイクスルーを目指したい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6件)

- 1) H. Oike, K. Miyagawa, H. Taniguchi, K. Kanoda, Pressure-Induced Mott Transition in an Organic Superconductor with a Finite Doping Level, Phys. Rev. Lett. 114, 67002 (2015).
- 2) Miho Ito, Tomotaka Uehara, Hiromi Taniguchi, Kazuhiko Satoh, Yasuyuki Ishii, Isao Watanabe, Zero-Field Magnetism of a Two-Dimensional Antiferromagnet, κ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$, Determined by Muon Spin Rotation and Magnetization Measurements, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 053703 (2015).
- 3) T. Uehara, M. Ito, H. Taniguchi and K. Satoh, Superconducting, Fluctuation of the Layered Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ in Magnetic Susceptibility, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 82, 073706, 1-5, (2013).

- 4) H. Y. Guan, H. Taniguchi (他4名、5番目), Magnetic transition in dimerized radical cation salt of (BPDT-TTF) 2ICl_2 studied by heat capacity measurements, J. Thermal Analysis and Calorimetry, 113, 1197-1201, (2013).
- 5) S. Iguchi, H. Taniguchi(他4名、4番目), Relaxor ferroelectricity induced by electron correlations in a molecular dimer Mott insulator, Phys. Rev. B87, 075107, (2013).
- 6) K. Mizuno, T. Kobayashi, H. Taniguchi, and H. Okamoto, Growth and X-ray topographic characterization of κ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ single crystals, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 38, 565-568 (2013).

[学会発表](計 0件)

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者 谷口 弘三 (TANIGUCHI
Hiromi) 埼玉大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 5 0 3 2 3 3 7 4

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし