



Au 電極上に固定化された金属錯体の XPS 測定

猪股智彦, 下畑浩隆, 宮本政和

名古屋工業大学大学院工学研究科 生命・応用化学専攻

キーワード：金属錯体, イオン液体, 自己組織化膜

1. 背景と研究目的

金属などの電極表面に固定化された金属錯体を利用することで、センサーや電極触媒を構築可能である。しかし電極表面に修飾された分子は微量であり、その構造情報を得るためには、高感度な表面測定手段が必須である。本研究では、微生物センサーに利用される鉄錯体が固定化された Au 電極、および電気化学的な CO₂ 還元反応に利用される Ni 錯体を固定化したイオン液体修飾 Au 電極に関して、電極上での各錯体、およびイオン液体の構造を情報を得るために、高感度な XPS 測定を行うことを目的とした。

2. 実験内容

サンプルとして、未修飾の Au 電極、微生物を固定化することが可能な鉄錯体が修飾された Au 電極、および嵩高い 4 級ホスホニウム型イオン液体 (2 種類) を修飾した Au 電極とそれらに CO₂ 還元反応が可能な Ni 錯体を固定化した Au 電極の計 6 種類を用意した。Au 電極は真空蒸着法により、mica 上に厚さ 2,000 Å に蒸着したものを使用した。まず未修飾の Au 電極の XPS 測定を行い、Au 原子由来の吸収を横軸のエネルギー変換に利用した。続いて、各サンプルの XPS 測定を行った。Fe 錯体が修飾されたサンプルに関しては、S 原子と Fe 原子、イオン液体および Ni 錯体が固定されたサンプルについては、S 原子、P 原子、および Ni 原子に関して、データ処理ソフト (COMPRO12) を用いて解析を行った^{1,2)}。

3. 結果および考察

Fe 錯体が修飾された Au 電極のサンプルに関しては、Au 電極との結合部位である S 原子由来のピークは観測できたが、Fe 原子由来のピークは観測できなかった。原因として、修飾されている Fe 錯体の絶対量が少ないこと、あるいは X 線の照射により、修飾されていた Fe 錯体が分解した可能性が考えられる。一方、イオン液体が修飾されたサンプルでは、Au 電極との結合部位および対アニオンとして含まれる S 原子、イオン液体に含まれる P 原子由来のピークが観測された (Fig. 1)。S 原子と P 原子の比は、アルキル鎖長の短いイオン液体 (n=6) では 2.02、鎖長の長いイオン液体 (n=12) では 1.17 となった。対アニオンまで含めると両原子の理論比は 2 になるが、アルキル鎖の長いイオン液体では、対アニオン部分が測定中に脱離した可能性が示唆された。続いて、イオン液体修飾電極に Ni 錯体が固定化されたサンプルの測定を行ったが、イオン液体由来の S 原子および P 原子のピークは観測されたが、Ni 原子のピークは観測することができなかった。Ni 錯体は電極には固定化されておらず、X 線照射中に電極上から脱離した可能性が考えられる。

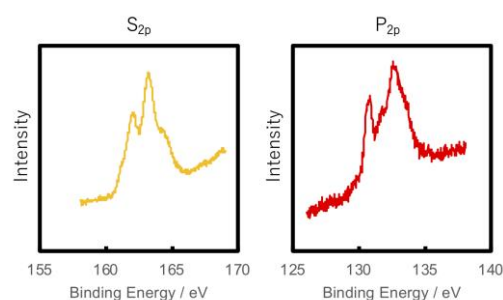


Fig. 1 イオン液体 (n = 6) 修飾電極の S 原子および P 原子の XPS 測定結果

4. 参考文献

1. Y. Yoshihara, *J. Surf. Anal.*, **2017**, 24, 2-24.
2. Y. Yoshihara, *J. Surf. Anal.*, **2018**, 24, 175-191.