

4P053

電極表面に吸着したフェナレニル誘導体分子の電気化学 STM 測定

(阪大院基礎工¹, 東工大院理工², 阪大院理³) ○宇都宮 徹¹, 横田 泰之¹, 榎 敏明², 平尾 泰一³, 久保 孝史³, 福井 賢一¹

[序]

フェナレニルは中性炭化水素ラジカルであり、分子の端に局在した不対電子軌道を持つ。この電子構造と幾何学的構造は、図 1 に示すように、フェルミ準位で高い電子状態密度を持つグラフェンの zigzag edge と同等であり、どちらも高い反応性を有している¹。電気化学の分野では、グラファイト電極の edge 面は basal 面に比べ電子移動活性が高いことが知られている²。しかし、詳細な起源は明らかとなっておらず、特に微視的な観点からの考察は不足している。電極表面に関して微視的な描像を得ることは、将来の電極設計に向けた技術革新を進めるために、今後ますます重要になることが期待される。本研究ではグラファイトエッジ面の電子移動活性を端に局在する電子状態の観点から明らかにするため、分子の端構造が既知であるフェナレニル誘導体分子の水溶液中における挙動を電気化学測定手法（サイクリックボルタンメトリー）と走査プローブ顕微鏡法（電気化学 STM）を用いて解明することを目的とした。

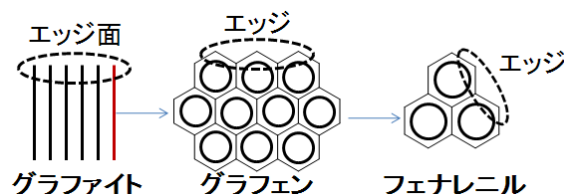


図 1 グラフェンエッジとフェナレニルの相関。

[実験]

フェナレニル誘導体分子の 1 種である図 2 に示す Ph₂-BPLE 分子³をアセトンに溶解し、調製した希薄溶液を HOPG 基板に滴下乾燥することで Ph₂-BPLE 分子を吸着させた。サイクリックボルタンメトリー測定及び電気化学 STM 観察では、過塩素酸を支持電解質とした 0.1 M 水溶液を用い、参照電極にはそれぞれ、銀・塩化銀電極、Pt 線を用いた。電気化学 STM 観察は市販の装置

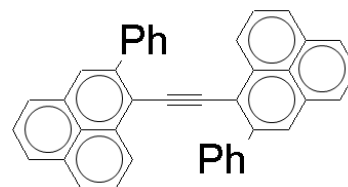


図 2 Ph₂-BPLE 分子。

(NanoScope IIIa, Veeco) を用い、ファラデー電流を抑制するために、ニッパで切断して作製した白金/イリジウム探針を Apiezon wax でコーティングして測定に用いた。

[結果と考察]

図 3 に吸着基板のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。-0.2 V vs. Ag/AgCl 付近に見られる酸化還元を示すピークを解析すると、電位掃引速度に対してピーク電流が比例して増加することがわかった。この電気化学応答は吸着系の CV 特有の現象であることから、Ph₂-BPLE 分子は HOPG に吸着して、酸化還元を起こしている事がわかる。これまでにこの分子は有機溶媒中において酸化還元活性であることが知られているが、電解質水溶液の電位窓中でも酸化還元を起こすことが分かった。この結果は、端に局在した分子のフロンティア軌道が水溶液中で電子授受に関わっている事を示唆しており、グラファイトエッジがもつ高い電子移動活性やグラファイトを用いた機能性電極の反応過程を理解する重要な要素となる可能性がある。また CV の解析から、ピ

ークの半値幅と分子の被覆率を求めた。酸化還元物質間の相互作用の影響がなく、1電子酸化還元が可逆的に起こるという理想的な条件では、半値幅は約90 mVとなることが理論的に明らかとなっている。今回の実験系においてはより小さな80 mVという値が得られた。CVのピーク面積から1電子酸化還元として分子の被覆率を計算すると、 $2.6 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ となり、分子を密に敷き詰めて考えたときの2割程度の被覆率となった。低被覆率ではあるが、フェナレニル部位における π - π 相互作用など、Ph2-BPLE分子同士の相互作用が半値幅の違いに影響している可能性がある。

図4に分子を吸着させた基板の電気化学STM像を示す。0個の分子を観測するために基板の電位を0.52 V vs. Ag/AgClに設定した。吸着分子と考えられる明点が観測され、サイズは0.8 nm × 1.5 nm程度であり、固体結晶におけるX線結晶解析の結果に近い値を示した。このことから、観測された明点は単分子で分散して吸着している分子であると考えている。しかし、CVから求めた被覆率に比べ分子と考えられる明点が著しく少ないことから、全体に分散して分子が吸着するという描像ではなく、Ph2-BPLE分子同士の強い相互作用が影響して分子が凝集している可能性がある。電気化学STMでは基板電位を制御して分子の酸化状態を変え、それぞれの分子の電子状態を画像化することが可能であるため、同じ分子を観察しながら基板電位を変化させることを試みている。電気化学環境下に置かれた時間と溶液中の溶存酸素が吸着分子の安定性に与える影響を電気化学測定から求められる被覆率によって検討しており、当日はこれらの内容についても報告する予定である。

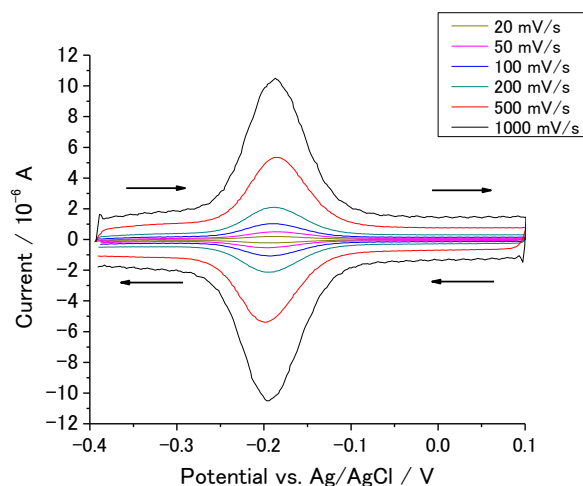


図3 Ph2-BPLE分子を吸着させた電極のCV曲線。
被覆率 $2.6 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$,
半値幅 80 mV.

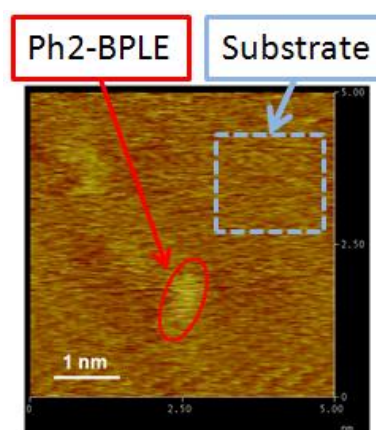


図4 HOPG上のPh2-BPLE分子の電気化学STM像。探針電位 0.62 V vs. Ag/AgCl,
基板電位 0.52 V vs. Ag/AgCl,
トンネル電流 1 nA.

[参考文献]

- 1) T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Fukui, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 609 (2007).
- 2) C. E. Banks, T. J. Davies, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Chem. Commun.*, 829 (2005).
- 3) T. Kubo, Y. Goto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, A. Fuyuhiko, Y. Morita, K. Nakasuji, *Chem. Asian J.*, **2**, 1370 (2007).