1C13

金(111)電極表面におけるアルキル鎖の可逆的吸脱着

Reversible adsorption and desorption of alkyl chains on a Au(111) electrode

(東京農工大工¹、千葉大工²、KEK-PF³)

○遠藤 理¹、中村 将志²、雨宮 健太³、尾﨑 弘行¹

[序] 長鎖アルキル基をもつ有機化合物は電極の機能化やナノ粒子の保護基として利用されている。 保護基として利用する分子膜の吸脱着制御は、金属表面の露出制御による反応促進や、ナノ粒子 の凝集制御のために重要である。金(111)面に S-Au 結合により化学吸着したアルカンチオールの 自己組織化単分子膜(SAM)では、還元反応による分子脱離過程が知られている[1]。一方、アルキ ル鎖を横たえて物理吸着した直鎖アルカンはイオンとの交換反応により吸脱着する[2]。分子中央 に硫黄を含む長鎖スルフィドは、金(111)面において低吸着量時に直鎖アルカンと同様のラメラ構造 からなる SAM を形成するため[3]、アルカンと同様の吸脱着制御が可能であると考えられる。本研 究では金(111)面におけるジオクタデシルスルフィド((C18H37)2S, DOS)の単分子層の電位依存吸脱 着、およびその銅のアンダーポテンシャル電析(UPD)過程に与える影響を、サイクリックボルタンメト リー(CV)および in-situ 赤外反射吸収分光(IRAS)によって解析した。

[実験] 金(111)単結晶を水素バーナーでアニールし、不活性雰囲気下で冷却した後 DOS または *n*-ヘキサトリアコンタン(*n*-C₃₆H₇₄, HTC)のヘキサン溶液に浸し単分子層を形成させた。その後純ヘキ サンでリンスし、1 mM CuSO₄+0.5 M H₂SO₄ 水溶液中で CV および IRAS 測定を行った。IRAS 測定 は日本分光の FTIR-4700 で MCT 検出器を用い、表面垂直な p 偏光をフッ化カルシウムを介して表 面に 80°以上の入射角で照射し行った。

[結果と考察] 図1に1 mM CuSO₄+0.5 M H₂SO₄水溶液中における Au(111)と HTC、DOS 修飾 Au(111)電極の CV を示す。Au(111)電極における銅の UPD 過程は2 段階で起こり、第1 段階で銅 は被覆率 2/3 ML で被覆率 1/3 ML の硫酸イオンとともに $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ ハニカム構造を形成する[4]。さらに低電位に掃引すると第2 段階で銅1 ML が形成される。高電位側では表面に硫酸イオンが吸着 し、 $\sqrt{3}x\sqrt{7}$ 構造を形成する。DOS 修飾 Au(111)電極では銅 UPD の第1 段階が還元方向で抑制され ていることが分かる。一方、HTC 修飾 Au(111)電極では Au(111)電極からの変化は小さい。

図 2 に 1 mM CuSO₄+0.5 M H₂SO₄ 水溶液中における DOS 修飾 Au(111)電極の in-situ IRAS スペ クトルの(a)CH 伸縮振動領域および(b)SO 伸縮振動領域を示す。参照電位は-0.15 V とした。正電位 側へ掃引すると硫酸が吸着し、SO₃ 非対称伸縮振動に帰属される吸収バンドが 1180 cm⁻¹ 付近に現 れる。ピーク波数の電位シフトをプロットしたものが図 3 である。プロットが Au(111)電極および HTC 修飾電極とほぼ重なることから、これらの電位において硫酸イオンが Au(111)表面に直接吸着して いると考えられる。一方 CH 伸縮振動領域において 2908 cm⁻¹ にピークを持つ吸収バンドが下向きに 観測されている。このバンドはアルキル鎖が Au(111)表面に炭素骨格面を基板に平行にして吸着し た結果(flat-on 配向)CH 対称伸縮モード v_s と非対称伸縮モード v_{as} が decouple して生じた CH 伸縮 振動のうち表面反対方向を向いた振動 CH_{distal} に帰属される[5]。バンドが下向きに観測されている ことから、ゼロ電荷電位付近である参照電位ではアルキル鎖が Au(111)表面に flat-on 配向で吸着 しているが、高電位側で表面から脱離したことを示している。HTC では他に 2922 cm⁻¹ と 2850 cm⁻¹



図 1。1 mM CuSO₄+0.5 M H₂SO₄ 水溶液中に おける Au(111)(黒線)、HTC(赤線)、DOS(緑 線)修飾 Au(111)電極の CV。50 mV/s。



図 3。硫酸イオンの SO3 非対称伸縮振動モードの波数の電位依存。



図 2。1 mM CuSO₄+0.5 M H₂SO₄ 水溶液中に おける DOS 修飾 Au(111)電極の in-situ IRAS スペクトルの(a)CH 伸縮振動領域および(b)SO 伸縮振動領域。

にそれぞれ v_{as} および v_s に帰属されるバンドが上向きに観測された[2]。これは、表面から脱離した HTC 分子が IRAS の検出範囲内に、炭素骨格面をやや傾けた配向で存在していることを示してい る。一方 DOS のアルキル鎖は脱離後基板表面に鎖を垂直に向ける配向に変化し、IRAS の選択則 によってバンドが消失したと考えられる。鎖長の短い直鎖アルカンでも脱離後に下向きのバンドの み観測された。これらの変化はすべて可逆であった。一方低電位側のスペクトルでは 1220 cm⁻¹ 付 近に銅に吸着した硫酸の SO₃ 伸縮に帰属されるバンド[6]が上向きに観測されている。-0.25 V では この吸収は電位を-0.45 V に掃引した後にのみ観測されており、CV の結果と同様 DOS が UPD の 第 1 段階を抑制していることを示している。CH 伸縮振動領域では 2925 cm⁻¹ と 2850 cm⁻¹ の v_{as} およ び v_sに帰属される上向きバンドが観測されており、界面で脱離後のアルキル鎖が高電位側と異なる 配向をとっていることを示唆している。DOS が UPD の第 1 段階のみ抑制するのは、中央の硫黄原 子と金表面との相互作用により、分子が安定化しているためと考えられる。

[参考文献]

[1] T. Kakiuchi et al., *Langmuir* 18(2002)5231. [2] O. Endo et al., *J. Phys. Chem. C* 112(2008)17336. [3] J. Noh et al., *J. Phys. Chem. B* 104(2000)7411. [4] M. Nakamura et al., *Surf. Sci.* 514 (2002) 227. [5] M. Yamamoto et al, *J. Phys. Chem. B* 104(2000)7363. [6] M. Futamata *Chem. Phys. Lett.* 333(2001)337.