



金属基板上に修飾された有機分子・金属錯体の XPS 測定

猪股智彦

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：イオン液体、金属錯体、修飾基板

1. 背景と研究目的

金属などの電極表面に有機分子や金属錯体を修飾することで、電気化学的 CO_2 還元反応や酸素 4 電子還元反応を効率よく進めることが可能な電極触媒を構築することができる。しかし電極表面に修飾された分子は微量であり、その構造や組成に関する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、電気化学的 CO_2 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、および酸素 4 電子還元反応に利用可能なイオン液体が修飾された Pt 電極に関して、電極上に固定化されたイオン液体および金属錯体に由来する各元素（C、S、P、N、Ni）に関して XPS 測定を行った。

2. 実験内容

Au 電極のサンプルとして、未修飾の Au 電極、イオン液体を修飾した Au 電極、さらに Ni 錯体を固定化したイオン液体修飾電極、また Pt 電極のサンプルとして、未修飾の Pt 電極、長さの異なるイオン液体を修飾した Pt 電極（2 種類）、それらを電気化学的に処理することで修飾したイオン液体を脱離させた Pt 電極（2 種類）を用意した。Au 電極は真空蒸着法により、mica（14 mm 角に切断）に厚さ 2,000 Å に蒸着したものを使用した。また Pt 電極は市販の Pt 板（10 x 13 mm、厚さ 0.1 mm）を酸処理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。Au 電極に関しては、C、S、P、N、Ni 原子、Pt 電極に関しては C、S、P 原子に関して測定を行い、データ処理ソフトにより解析した^{1,2)}。

3. 結果および考察

Au 基板の測定では、Fig. 1 に示したように修飾されたイオン液体に由来する S および P 原子に由来するピーク（ S_{2p} および P_{2p} ）が観測された。また N 原子に由来するピーク（ N_{1s} ）も観測されたが、イオン液体部位には N 原子は含まれないため、観測された N 原子のピークはイオン液体間に固定化された Ni 錯体に由来するものと考えられる。なお Ni 原子に関しては、Ni 原子由来（ Ni_{3p} ）と思われるピークが観測された。通常観測される領域から結合エネルギーがシフトしており、Ni 錯体中の Ni 原子の酸化数や錯体の構造に起因したシフトと考えられる。続いて Pt 電極の測定では、電気化学処理した後の電極において、イオン液体に由来する S 原子のピーク（ S_{2p} ）が減少した。これは電気化学処理により、狙い通り修飾されていたイオン液体が脱離したことを示唆している。

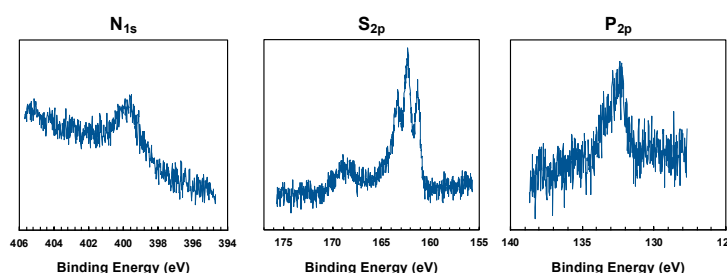


Fig.1 イオン液体および Ni 錯体を修飾した Au 基板の各原子（N、S、P）の XPS 測定結果

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.