

引上げ電極の光電子分光測定による電気化学界面の電子状態解析

Electronic Structure of Redox-Active Electrochemical Interfaces

Revealed by Ex Situ Photoelectron Spectroscopy

理研¹, JST さきがけ², 富山県立大³, 山梨大⁴

○横田 泰之^{1,2}, Raymond A. Wong¹, 脇坂 暢³, 犬飼 潤治⁴, 金 有洙¹

RIKEN¹, JST PRESTO², Toyama Prefectural Univ.³, Univ. Yamanashi⁴

○Yasuyuki Yokota^{1,2}, Raymond A. Wong¹, Mitsuru Wakisaka³, Junji Inukai⁴, Yousoo Kim¹

E-mail: yyokota@riken.jp

分子の電子状態と酸化還元電位の関係については古くから実験・理論的な研究が活発に行われており、イオン化エネルギーや溶媒和エネルギーの概念で理解されてきた[1]。一方で、分子修飾電極等の多くの興味のある電気化学系においては、電解液/電極界面の電気二重層内で電子授受が完了し、電荷を持ったレドックス活性種と電解液中のイオンがイオン対を作って安定化する等[2]、液相の電気化学と比べて複雑な振舞いを見せる[3,4]。本研究では、電気二重層内の電子状態を明らかにするため、フェロセン自己組織化膜(Fc-SAM)の Ex situ 光電子分光計測を行った[5,6]。

Au(111)単結晶電極上に Fc-SAM を作製し、電気化学環境下でレドックス状態を変化させた後、電位印加した状態で試料を溶液から引き上げ、超高真空環境で光電子分光(XPS 及び UPS)測定を行った。電解液としては、NaClO₄、NaPF₆、NaTFSI、HClO₄ の 0.1 M 水溶液を用いた。

図 1a に作製直後、0.1 M NaClO₄ 中で酸化電位及び還元電位の印加時に引き上げた Fc-SAM の Fe 2p XPS スペクトルを示す[5]。Fc-SAM の酸化還元に伴い(Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺ の変化に相当)、Fe 2p のピーク位置が可逆に変化していることが分かる。次に、図 1b の Cl 2p の結果から、Fc-SAM の酸化に伴って ClO₄⁻ イオンがイオン対構造を保持したまま真空中に導入できたことを示唆している。同様に、価電子帯を調べた結果を図 1c に示す。1.6 eV に観測されるピークは、Fc の HOMO 近傍の 3 つの分子軌道に由来することが分かっている[3,4]。Fc-SAM を酸化するとピークは消失し(高束縛エネルギー側へシフト)、内殻の Fe 2p と同様に還元すると元の状態に戻った。以上の結果及び膜厚や仕事関数の変化についても検証した結果、溶液中の電気化学界面の状況を概ね保持したまま電子状態計測が可能になったと考えている。発表では、電位変化の追跡等についても合わせて議論する[6]。

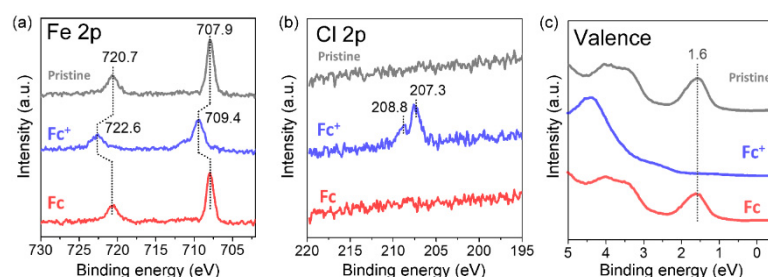


図 1. Fe 2p and (b) Cl 2p XPS spectra and (c) UPS spectra taken with pristine, oxidized, and reduced Fc-SAM. Potential control was performed in 0.1 M NaClO₄.

<References>

- [1] J. W. Loveland, *et al. Anal. Chem.* **33**, 1196 (1961), M.-H. Baik *et al. J. Phys. Chem. A* **106**, 7407 (2002).
- [2] K. Uosaki, Y. Sato, H. Kita *Langmuir* **7**, 1510 (1991).
- [3] Y. Yokota, Y. Mino *et al. J. Phys. Chem. C* **118**, 10936 (2014), *J. Phys. Chem. C* **119**, 18467 (2015).
- [4] Y. Yokota, *et al. J. Phys. Chem. C* **120**, 8684 (2016), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 32715 (2017).
- [5] R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 13672 (2018).
- [6] R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim *Nat. Commun.* **11**, 4194 (2020).