

電気化学走査トンネル顕微鏡を用いた フェロセン誘導体単分子の酸化還元反応観測

○小林柚子^{*1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, 横田泰之^{1,3}, 竹谷純一², 金有洙¹

¹理研, ²東大院新領域, ³JST さきがけ

Redox reaction of a single Ferrocene derivative observed by electrochemical scanning tunneling microscope

○Yuzu Kobayashi^{1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, Yasuyuki Yokota^{1,3}, Jun Takeya², Yousoo Kim¹

¹RIKEN, Japan, ²School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Japan, ³JST PRESTO, Japan

電極表面で起こる酸化還元反応は、エネルギー変換や貯蔵、金属の精錬やエレクトロニクスなどの基盤技術に広く応用されている。近年、単原子・単分子レベル(以下、単分子レベル)の局所的な構造が酸化還元反応の効率や選択性に寄与することがわかってきており[1]、単分子レベルでの酸化還元反応の観測が求められている。走査トンネル顕微鏡(STM)と電気化学(EC)測定を組み合わせた EC-STM は、電気化学界面の直接観察が可能であり[2]、本研究ではこの手法による単分子の酸化還元反応の観測を目的とした。金基板上に秩序的な膜を形成する三脚型分子[3]にフェロセン(Fc)を結合させ、孤立分散させることで単分子レベルの測定を行った。

Au(111)電極上に、8,13-trimercaptotriptycene (以下、Trip)と、その Fc 誘導体(以下、Fc-Trip)の混合膜を作製した(分子は東工大・化生研 福島研および北大院・理鈴木研からの提供)。これを作用電極とし、Au 線を対極(CE)、擬参照電極(RE)とした三電極系電気化学セルを作製し、ポテンショスタット(HZ-7000, 北斗電工)を用いて 0.1 M HClO₄ 水溶液中で掃引速度 100 mV/s でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。EC-STM 測定には、ともに NanoScope V (Bruker)で制御した MS-10 STM (Bruker)を用いた。上記と同様の電気化学セルを用い、アピエゾンワックスでコーティングした Pt/Ir 線を探針として用いた。探針-試料間の電位差を 0.3 V に保持したまま試料電位を 0.2 V (以下、vs Ag/AgCl) から 0.4 V に変化させた。

CV の結果を Fig. 1 (a)に示す。Fc の酸化還元に由来するピークが観測され(点線は Trip のみ)、Fc-Trip の酸化還元電位が 0.3 V であることがわかった。ピークの半値全幅が約 0.1 V であることから、Fc-Trip 同士は互いに相互作用せず、孤立分散していると考えられる[4]。

EC-STM 測定の結果を Fig. 1 (c)-(e)に示す。試料電位を 0.2 V (探針電位は 0.5 V)に設定すると輝点が観測され((c)白丸)、試料電位を 0.4 V にすると輝点は消失した((d)白丸)。0.2 V に戻すと、再び輝点が現れた((e)白丸)。

EC-STM における輝点の高さは、基板-探針間の分子

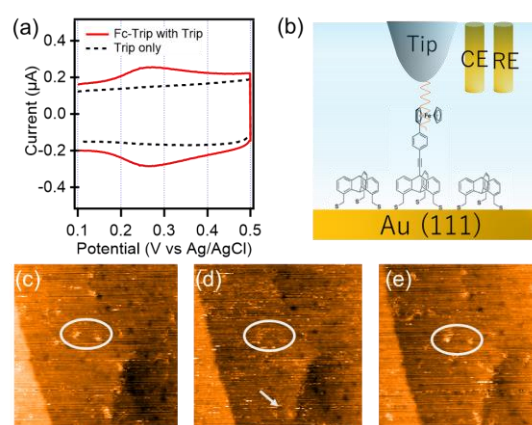


Fig. 1 (a) Cyclic voltammogram of Trip and Fc-Trip mixed monolayers on Au(111) (b) Schematics of the EC-STM measurement (c)-(e) EC-STM images (90×90 nm²) obtained at (b) $E_{\text{sample}} = 0.2$ V, (c) 0.4 V, and (d) 0.2 V.

を介した電子移動を反映する。Fc-Trip の酸化還元電位よりも還元側に基板の電位を設定した場合、分子は還元体である。このとき分子は、高電位側の探針に電子を受け渡すことが可能である。一方、基板電位を酸化側に設定した場合、分子は酸化体であり、探針に電子を受け渡すことができない。このため基板-探針間の電流が酸化還元不活性な Trip と同等になり輝点が消失したと考えられる。また、試料電位 0.4 V で消失しない輝点があったことから((d)矢印)、酸化還元反応の起こりやすさに不均一性があることが示唆された。今後は、EC-STM に分光手法を導入することで、酸化還元反応の不均一性についてより詳細に調べていく予定である。

文 献

- [1] J. H. K. Pfisterer *et al.* *Nature*, **74**, 549 (2017)
- [2] Y. Yokota *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7561 (2007)
- [3] F. Ishiwari *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 5995 (2019)
- [4] C. E. D. Chidsey *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4301 (1990).

*E-mail: yuzu.kobayashi@riken.jp