

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750013

研究課題名（和文） 光電子分光による電極界面の局所環境計測：

溶媒和したレドックス活性種の電子状態評価

研究課題名（英文） Photoelectron spectroscopy of electrode interfaces:

Electronic properties of solvated redox species

研究代表者

横田 泰之 (YASUYUKI YOKOTA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：00455370

研究成果の概要（和文）：

近年、より高性能な電極触媒の開発といった観点から、溶液-電極界面の精密な電子状態評価が注目されている。本研究では、最も単純なレドックス活性種であるフェロセン誘導体と真空中でも揮発しないイオン液体からなる試料を作製し精密な光電子分光測定を行うことで、電極界面の局所環境に応じた電子状態計測を行った。イオン液体担持法の最適化と新規フェロセン誘導体の合成等により、電極界面における溶媒和したレドックス活性種の電子状態を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Precise electronic state measurements of solid-liquid interfaces have been paid attention due to their importance for next generation electrocatalyst. In this study, we performed photoelectron spectroscopy measurements of ferrocene-terminated self-assembled monolayers covered by ionic liquid molecules. We revealed that the electronic states of ferrocene can be tuned by varying the local environments of ferrocene moieties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面

## 1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー問題の解決といった観点から、電気化学環境下における原子・分子の局所環境を明らかにし、生体内の電子移動反応と同レベルで精密設計された機能デバイスの構築が注目を集めている。例えば色素増感太陽電池では、半導体/色素/電解質という複雑な界面において精密なエネルギー準位接続が求められているが、色素のエネルギー

として HOMO 準位と酸化還元電位が曖昧に用いられているため、これらを包括できる実験的・理論的枠組みの構築が必要不可欠と思われる。実用上は、0.1 V 以下の精度で HOMO 準位と酸化還元電位の相関関係を明らかにする必要がある。

## 2. 研究の目的

我々は、HOMO 準位と電極の電子状態を

精密測定可能な光電子分光に着目し、電気化学で得られる酸化還元電位と、光電子分光で得られる HOMO 準位の関係を明らかにすることを研究目的とした。光電子分光は原理的に真空中で測定する必要があるため、溶液を用いる電気化学の分野では一部の基礎研究を除いてほとんど用いられてこなかった。単純な考えでは、レドックス活性種の HOMO 準位が低い側にシフト(安定化)すれば、酸化還元電位は高電位側にシフトする(酸化され難くなる)はずである(図 1)。

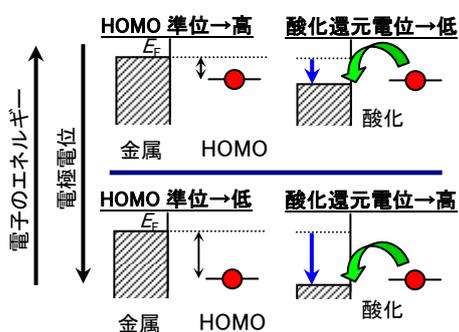


図 1. レドックス活性種の HOMO と酸化還元電位の関係。 $E_F$ : フェルミエネルギー。

本研究では、最も単純なレドックス活性種であるフェロセンをプローブとして電極界面の局所環境計測を行い(図 2)、HOMO 準位と既知の酸化還元電位の関係を明らかにすることを試みた。フェロセン誘導体 SAM の局所環境と電気化学特性の関係については膨大な知見があるが、HOMO 準位との関係についてはほとんど分かっていない。これま

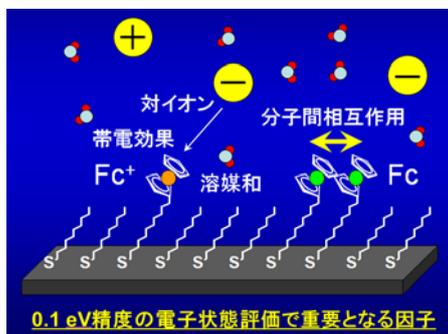


図 2. 本研究で重要となる因子。

での電気化学測定によると、同じ分子を用いてもフェロセン骨格が疎水的環境にいる場合と親水的環境にいる場合で最大 0.5 V も酸化還元電位が変化することが分かっている。

電極と溶液の固液界面に生じる電気二重層は電子移動反応の driving force となるが、真に電子移動反応を解明するためには電気二重層を形成する分子やイオンが反応分子の電子状態に与える影響を直接評価することが重要となる。本研究では、界面電子移動反応のモデルとして用いられるフェロセンで修飾された電極と、極めて蒸気圧が低いイオン液体を用いることで(図 3)、界面電子状態に関して豊富な情報が得られる光電子分光測定によって、微視的な電極界面画像を探ることを目的とした。

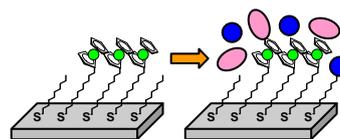


図 3. イオン液体による溶媒和の模式図。

### 3. 研究の方法

マイカ上に蒸着したAu(111)電極上に自己組織化単分子膜(SAM)としてフェロセン誘導体(分子1, 2, 3)を固定し、これがイオン液体(BMIM-TFSI, 分子4)と界面を形成したときの電子状態変化を、光電子分光を用いて測定した(図4)。市販の分子1 (Fc)、2 (FcCO)と文献を参考に合成したオクタメチルフェロセン誘導体(OctFc)分子3について、それぞれ0.1 mMアセトン溶液を調製してAu(111)電極基板を浸漬することで3種類のSAMを作製した。また、分子4メタノール溶液をSAM上にスピノコーティングすることで、イオン液体を担持した。

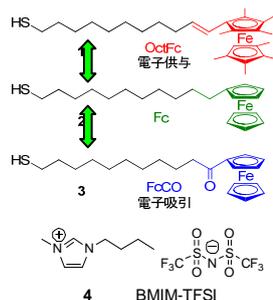


図 4. 本研究で用いた分子。

#### 4. 研究成果

図 5(左)に 3 種類のフェロセン SAM の電気化学測定の結果を示す。フェロセン骨格に電子吸引性のカルボニル基がついている FcCO が最も酸化されにくく、電子供与基がついている OctFc が最も酸化されやすいことが分かる。これは、化学的な直感から予想される傾向と矛盾しない(図 4)。

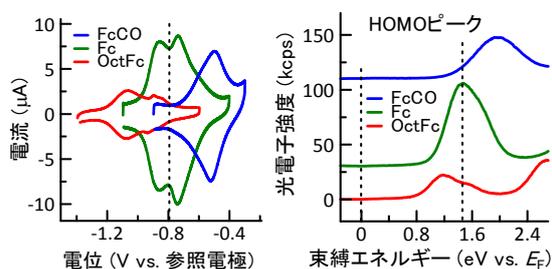


図 5. フェロセン SAM の電気化学測定(左)と光電子分光測定(右)。

図 5(右)に各種フェロセン SAM の光電子分光測定の結果を示す。電気化学測定の結果と比較しやすくするため、横軸は通常の表記とは逆向きにとつてある。ここで 0 eV は金基板のフェルミエネルギーを表しており、ピークは主にフェロセン部分に局在する HOMO 準位を示している。この結果、FcCO の HOMO 準位が最も深く、OctFc が最も浅いことが分かり、電気化学測定の結果と同様に化学的直観と矛盾しない結果が得られた。

図 6 に、電気化学測定で得られた酸化還元電位と光電子分光測定から得られた HOMO 準位をそれぞれのフェロセン SAM についてプロットした。ここで、点線は酸化還元電位と HOMO 準位が 1:1 で対応する場合を示す。この結果、実験結果は傾きが 1 より小さく、HOMO 準位が深くても比較的小さい印加電圧で分子を酸化できることが分かった。この結果、0.1 V 以下の精度で HOMO 準位から酸化還元電位を予測する場合、分子固有の電子状態以外の寄与を考慮する必要があることが明らかとなった。

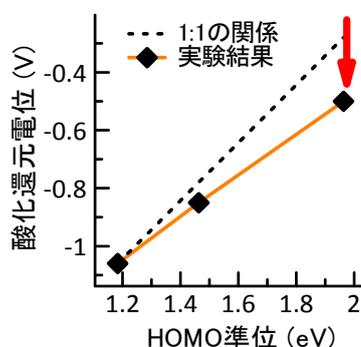


図 6. 実験から得られた HOMO 準位と酸化還元電位の関係。

電気化学測定では、フェロセン SAM は電解質溶液と接しているため、溶媒や電解質との相互作用を考慮する必要がある。この状況を擬似的に再現するため、フェロセン SAM にイオン液体を担持して光電子分光測定を行った。図 7 にイオン液体担持前後のフェロセン SAM の光電子分光スペクトルを示す。この結果、HOMO 準位が 0.3 eV ほどフェルミ準位方向にシフトしており、分子が酸化されやすくなったことが分かった。この原因としては、(i)イオン液体のアニオンとフェロセン骨格の相互作用による HOMO 準位の不安定化や、(ii)分子吸着に起因する分極エネルギーの増加による酸化状態の安定化といったことが考えられる。

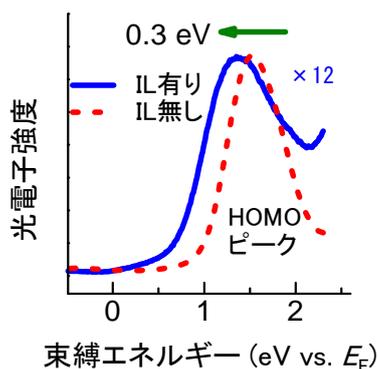


図 7. イオン液体担持前後のフェロセン SAM の光電子分光測定。

上の実験により、光電子分光などで得られる HOMO 準位から酸化還元電位を見積もるためには、電気化学環境下と同様に電解質溶液との相互作用を考慮する必要があることが分かった。最も酸化されやすい OctFc で同様の測定を行ったところ、HOMO 準位のシフトではなく、分子が酸化されることが分かった。これは、OctFc がイオン液体と相互作用すると、電子が自発的にフェロセン骨格から金基板へ移動することを示している。

本研究により、0.1 V の精度で電気化学反応を予測するためには電解質溶液との相互作用をさらに詳細に明らかにする必要があることが分かった。準備的な段階ではあるが、フェロセン分子と様々な末端可能基を有する共吸着分子で SAM を作製すると、局所環境の違いを反映して HOMO 準位が数 100 meV 程度シフトすることが分かった。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 19 件)

(1) 横田泰之、兼田有希央、森川良忠、福井賢一、第一原理分子動力学計算によるフェロセン自己組織化単分子膜の電気化学特性評価、日本化学会第 93 春季年会、草津、2013 年 3 月

- (2) 原援又、今西哲士、横田泰之、植村隆文、竹谷純一、福井賢一、イオン液体/ルブレン単結晶電気化学界面の局所構造解析、第 60 回応用物理学関係連合講演会、厚木、2013 年 3 月
- (3) 原援又、原田朋宏、今西哲士、横田泰之、植村隆文、竹谷純一、福井賢一、Local Structure Analyses of Ionic Liquid / Rubrene(001) Interface Using FM-AFM、20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20)、那覇、2012 年 12 月
- (4) 金井佑太、味野純也、今西哲士、横田泰之、福井賢一、Electronic State Analysis of Ionic Liquid / Solid Substrate Interfaces by Photoelectron Spectroscopy、8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium、吹田、2012 年 12 月
- (5) 原援又、原田朋宏、今西哲士、横田泰之、植村隆文、竹谷純一、福井賢一、Local Structure of Ionic Liquid / Rubrene(001) Interface Revealed by Frequency Modulation AFM、8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium、吹田、2012 年 12 月
- (6) 原援又、原田朋宏、今西哲士、横田泰之、植村隆文、竹谷純一、福井賢一、イオン液体/ルブレン単結晶電気化学界面近傍の高分解能局所構造観察、第 32 回表面科学講演大会、仙台、2012 年 11 月
- (7) 兼田有希央、横田泰之、森川良忠、福井賢一、第一原理 MD 法による自己組織化膜中のフェロセンの局所構造に応じた酸化還元挙動、第 32 回表面科学講演大会、仙台、2012 年 11 月
- (8) 金井佑太、味野純也、今西哲士、横田泰之、福井賢一、Electronic State Analyses of Redox-Active Molecule Tethered at Ionic Liquid / Electrode Interface by Photoelectron Spectroscopy、Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2012)、ホノルル、アメリカ合衆国、2012 年 10 月
- (9) 原援又、原田朋宏、今西哲士、横田泰之、植村隆文、竹谷純一、福井賢一、周波数変調 AFM によるイオン液体/ルブレ

ン単結晶電気化学界面の高分解能局所構造観察、分子科学討論会 2012、東京、2012年9月

- (10) 兼田有希央、横田泰之、森川良忠、福井賢一、第一原理分子動力学計算による水溶液中でのフェロセンの酸化還元特性の評価、日本化学会第92春季年会、横浜、2012年3月
- (11) 金井佑太、味野純也、今西哲士、横田泰之、福井賢一、電極上へのイオン液体担持による界面作製法の確立と光電子分光による界面電子状態解析、平成23年度関西支部セミナー&支部20周年若手ポスター発表会、宇治、2012年3月
- (12) 兼田有希央、横田泰之、森川良忠、福井賢一、第一原理分子動力学計算による水溶液中でのフェロセンの酸化還元特性の評価、日本化学会第92春季年会、横浜、2012年3月
- (13) 兼田有希央、横田泰之、森川良忠、福井賢一、第一原理分子動力学計算による水溶液中でのフェロセンの酸化還元特性の評価、日本化学会第92春季年会、横浜、2012年3月
- (14) 味野純也、横田泰之、今西哲士、Matthaus Wolak, Rudy Schlaf, 福井賢一、イオン液体/電極界面に固定した様々なRedox 活性分子の光電子分光による電子状態解析、第59回応用物理学関係連合講演会、東京、2012年3月
- (15) 味野純也、横田泰之、今西哲士、Matthaus Wolak, Rudy Schlaf, 福井賢一、Electronic States Analysis of Redox-Active Ferrocene Derivatives Complexed with Electron Acceptor Molecules、International Symposium on Surface Science: Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation (ISSS-6)、東京、2011年12月
- (16) 兼田有希央、横田泰之、森川良忠、福井賢一、Electrochemical Properties of Ferrocene in Aqueous Solutions Using First-Principle Molecular Dynamics Calculations、International Symposium on Surface Science: Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation (ISSS-6)、東京、2011年12月
- (17) 兼田有希央、横田泰之、森川良忠、福井賢一、First-Principle Molecular

Dynamics Simulation of the Aqueous  $\text{Fc}^0 / \text{Fc}^+$  Redox Reaction: Toward the Redox Reaction of Electrode Interface、7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium、大阪、2011年11月

- (18) 味野純也、横田泰之、今西哲士、Matthaus Wolak, Rudy Schlaf, 福井賢一、電子アクセプターと錯形成したフェロセン単分子膜の光電子分光による電子状態評価、分子科学討論会 2011、札幌、2011年9月
- (19) 兼田有希央、横田泰之、森川良忠、福井賢一、第一原理分子動力学法によるレドックス活性種の酸化還元電位評価、分子科学討論会 2011、札幌、2011年9月

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

横田 泰之 (YASUYUKI YOKOTA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：00455370