

有機単分子層上への金属析出過程の偏光全反射蛍光 XAFS による追跡

福満仁志¹、増田卓也¹、高草木達²、近藤敏啓³、田旺帝⁴、朝倉清高²、魚崎浩平¹

¹ 北大院理、² 北大触媒セ、³ 国際基督教大、⁴ お茶大

【緒言】固体表面に構造制御された金属を析出させることは、多電子プロセスの触媒や高感度バイオセンサーの開発を目指した応用科学において重要である。Au や Si 表面上の有機単分子層は分子レベルで構造制御が可能であるため、金属析出のテンプレートとして適している。また、有機単分子層に種々の機能性官能基を導入することにより両者の親和力を利用し、構造を制御して金属層形成することが可能となる。本研究では水素終端化(H-)Si(111)電極に構築した末端チオール分子層上に白金化合物を固定し、白金化合物の還元過程を偏光全反射蛍光 (PTRF-)XAFS 測定により追跡した。

【実験】試料の作製は図 1 のように段階的に行った。H-Si(111)電極上に末端チオール分子層を構築した後、電極を K_2PtCl_4 水溶液に浸漬させることにより白金錯体をチオール基で固定した。この電極 ($Pt_{complex}/SC_{11}/Si(111)$) を作用極とし、50 mM H_2SO_4 中で白金錯体を電気化学的に、また 0.1 M $NaBH_4$ 水溶液中に浸漬することで白金錯体を化学的に還元した。PTRF-XAFS 測定は KEK-PF BL12C において行った。解析およびシミュレーションには REX2000 および FEFF 8.0 を用いた。

【結果と考察】図 2 に (a) $Pt_{complex}/SC_{11}/Si(111)$ 、(b) -1.6 V vs. Ag/AgCl に 30 分保持後、(c) 化学的還元後、(d) K_2PtCl_4 水溶液、および (e) Pt foil の EXAFS 振動を示す。吸着時の白金化合物はチオールが配位した錯体構造を示した。-1.6 V vs. Ag/AgCl に 30 分保持すると、白金ナノ粒子特有の水素発生反応への触媒活性が現れるが、XANES スペクトルおよび EXAFS 振動からは価数の変化および Pt-Pt 結合に由来する振動構造 (図 2(e)) は観測されず白金は依然錯体構造をとっている。このことは固定した白金錯体化合物が白金微粒子や bulk の白金と同様水素発生反応に対する触媒活性を有していることを示している。一方、還元剤を用いて白金錯体を還元した場合 (図 2(c)) には白金ナノ粒子の形成が示された。

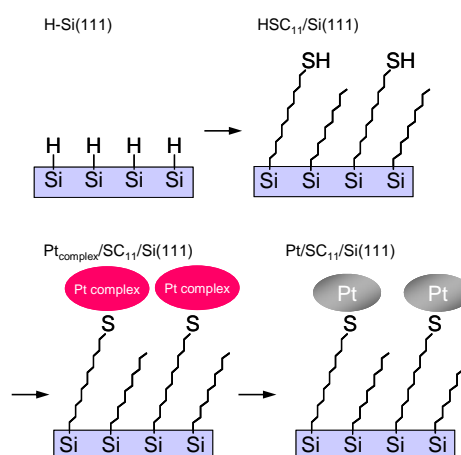


図 1 表面修飾の模式図

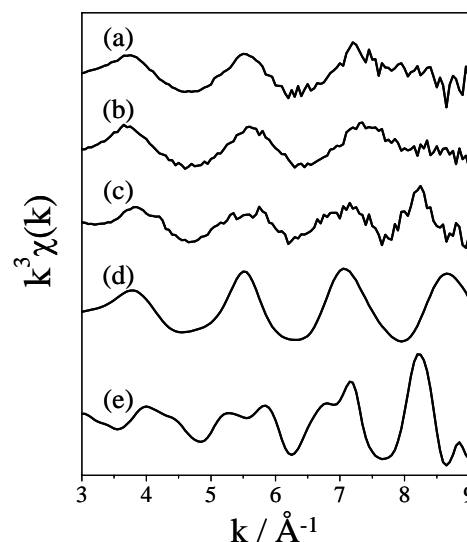


図 2 (a) $Pt_{complex}/SC_{11}/Si(111)$ 、(b) -1.6 V vs. Ag/AgCl に保持後、(c) $NaBH_4$ により還元後、(d) $K_2PtCl_4(aq)$ 、および (e) Pt foil の Pt L edge EXAFS 振動