

論文の内容の要旨

論文題目 Electrochemical Deposition of Metal Nanoparticles Functionalized with Multiple Redox Molecules — Mechanistic Analysis and Film Formation
(多段階レドックス分子修飾金属ナノ微粒子の電気化学的凝集現象
—機構と薄膜化)

氏 名 山 田 真 実

ナノメートルの金属超微粒子は、触媒作用や SET (Single Electron Tunneling) のような量子サイズ効果に基づくバルク金属とも原子とも異なる化学/物理的性質を有し、更にその性質がサイズに依存し顕著に変化する興味深い物質群である。単一サイズ微粒子の合成、それらの規則固定化および新物性の探索からの研究アプローチが重要である。本研究は、金属ナノ微粒子に、光活性やレドックス応答性を持つ機能分子を融合した超分子を創製し、更にそれらを集積化したネットワーク構造による、隣接した分子間の相互作用から導かれるマトリックス全体としての物性解明を目的としている。当研究室では、多段階レドックス分子であるビフェロセン誘導体を、アルキルチオールで保護した金ナノ微粒子表面に導入することにより、合成から界面固定化および新規物性に至る有益な実験系が見出されていた。すなわち、金コア表面に存在するビフェロセン部位の 2 電子酸化により、電極上にレドックス活性な金ナノ微粒子薄膜の作製が可能であった。修士過程においては、ビフェロセンに対し 2 電子還元を受けるアントラキノン修飾金ナノ微粒子を合成し、その還元凝集を明らかにした。しかし、それらレドックス分子由来の多段階酸化/還元反応による金ナノ微粒子凝集現象は、詳細に説明されていなかった。本実験では、ビフェロセン修飾金ナノ微粒子について種々の測定からその特異な電析メカニズムを明らかにすると共に、コア原子 ($M = \text{Au}, \text{Pd}$) およびコアサイズを変化させ、多彩なレドックス応答性・金属超微粒子薄膜の作製法および物性を見出した。

[ビフェロセン修飾金ナノ微粒子の電析メカニズム] ビフェロセンチオール誘導体 (**BFcS**) とオクタンチオール安定化金ナノ微粒子 $\text{Au}_n\text{-OT}$ を CH_2Cl_2 中攪拌し、交換反応により $\text{Au}_n\text{-BFc}$ を調製した (Scheme 1)。TEM 像の粒径測定と $^1\text{H-NMR}$ スペクトル各々から、 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ の平均粒子径 $d = 2.3 \pm 0.5 \text{ nm}$ 、 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ 一分子当りのオクタンチオール数約 95 本に対する

ビフェロセン修飾数 θ_{BFC} (7.5 および 15)を算出した。 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ の CH_2Cl_2 電解質溶液中、作用電極に HOPG を用いて多重電位掃引で作製した $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 薄膜の STM 像は、粒子間距離約 7.5 nm の $\text{Au}_n\text{-BFC}$ に由来する突起が多数観察され、単分子レベルで平坦であり、更に $\text{Au}_n\text{-BFC}$ が寄り集まった直径 70–80 nm の幅広いドメインの存在が示唆された。同試料の AFM 表面観察により、 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 微粒子が電極基板上への酸化凝集により、直径約 80 nm の自己組織化構造を構築することが明らかとなった。また、 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 薄膜の PGA (中性子捕獲即発ガンマ線分析) および ICP 測定から、 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ /アニオン存在比は 9.4 と算出され、薄膜内の粒子間には電解質が存在し、電解質アニオンと $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 表面 BFC(2+)ユニット間の静電的相互作用により凝集体を生成することを示唆した。これは、電析速度の電解質アニオンサイズ依存性および電析中の EQCM 測定からも指示され、 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ の凝集過程は、電極上への吸着、脱着、および電着の 3 過程から成立することがわかった(Fig. 1)。更に、 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 薄膜の電解質溶液中での周波数変化(ΔF)—電位曲線から、 $E^{0'}$ を越えた電位において $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 薄膜内の化学種、主に溶媒分子(CH_2Cl_2)が溶液内に排除されることを明らかにした(Fig. 2)。Toluene/MeCN 混合溶媒[1:2 (v/v)]および THF 中でも $\text{Au}_n\text{-BFC}$ の凝集現象は観察され、凝集速度は THF > Toluene/MeCN > CH_2Cl_2 であった。 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 薄膜のモルロジーと EQCM 測定から、各溶媒において凝集メカニズムが異なる結果が示唆された。

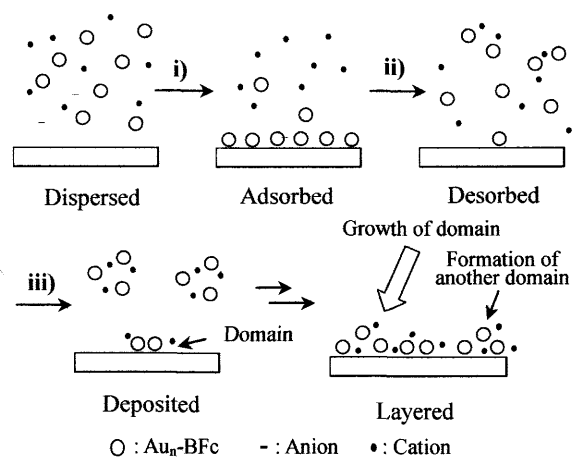


Fig. 1 The illustration of the electrodeposition process in $\text{Au}_n\text{-BFC}$ solution at the electrode interface. i) Two-electron oxidation of the BFC sites, ii) set back to the neutral state by two-electron reduction, and iii) repeating the potential sweep.

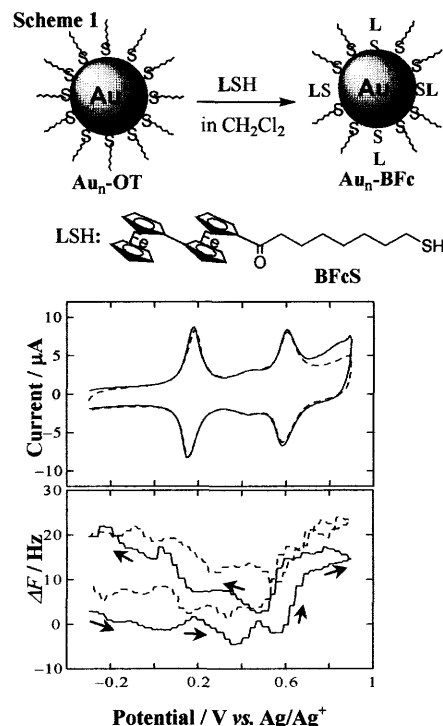


Fig. 2 Cyclic voltammograms (top) and ΔF -potential curves (bottom) of a $\text{Au}_n\text{-BFC}$ ($\theta_{\text{BFC}} = 7.5$) film on a gold electrode in 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ at 30 mV/s in the positive direction with the 1st (solid) and 2nd (dotted) scans.

[ビフェロセン修飾パラジウムナノ微粒子] オクタンチオール修飾パラジウム微粒子 $\text{Pd}_n\text{-OT}$ を用いて、Scheme 1 と同様ビフェロセン修飾パラジウム微粒子 $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ ($d = 3.8 \pm 0.8$ nm) を調整した。金属コアが球形であると仮定した際のマジックナンバーは、Pd 原子 2406 個であり、オクタンチオール 326 個が結合していると算出された。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 同様 spin-spin 緩和によるシグナルのブロードニングが確認され、 BFCs のパラジウム微粒子表面上への吸着が示唆された($\theta_{\text{BFC}} = 26.3$)。 $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ のサイクリックボルタンメ

トリー(CV)測定において、ピーク電位差は 40 mV と通常の拡散律速より小さく、ビフェロセン部位の酸化により電極基板上に $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ 薄膜が生成した (Fig. 3)。ITO 電極上に作製した $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ 薄膜の UV-Vis スペクトルから、薄膜作製時の掃引回数増加に伴い、吸収強度が増大、すなわち凝集量の増加が確認された。電析量が増すほどビフェロセン由来のピーク電位差 ΔE が増加し、電場応答性は低下した (Fig. 3, inset)。CV および UV-Vis スペクトル各々から算出した ITO 電極上の $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ 被覆率は両者でほぼ一致し、 $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ の積層が最密構造と仮定すると、最も被覆率が高い試料で膜厚約 300 nm、30 層程度が集積していると推算された。この範囲において掃引回数を変化させることにより任意の膜厚を持つ、ビフェロセン活性な酸化電析 $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ 薄膜を作製できることを示した。以上から、ビフェロセン分子修飾金属クラスターの電析凝集は、コア原子に関わらず進行し、その駆動力は、金属表面に存在するビフェロセン分子の酸化/還元による静電容量増加であることを明らかにした。また、 $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ 薄膜の STM 測定により、単分子層で tetragonal 構造を有する傾向が見出された (Fig. 4)。EQCM 測定より、 $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ の電析過程は、 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ ($d = 2.3 \pm 0.5$ nm) と同様であることが確認された。

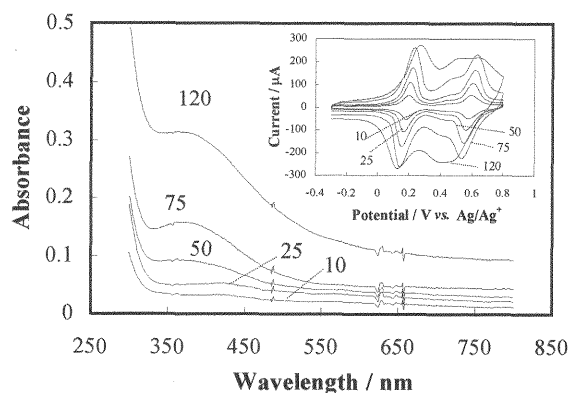


Fig. 3 UV-Vis spectra and cyclic voltammograms (inset) of electrodeposited $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ films prepared with consecutive potential scans between -0.3 and 0.9 V in a solution of $1.9 \mu\text{M}$ $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ in 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NClO}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ at an ITO electrode (2.5 cm^2) at $100 \text{ mV/s vs. Ag/Ag}^+$. Numbers in the figure refer to those of cyclic scans.

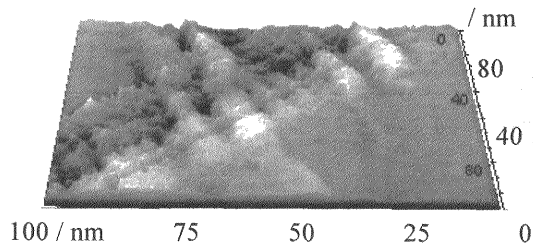


Fig. 4 The STM image of the $\text{Pd}_n\text{-BFC}$ film on HOPG electrodeposited in CH_2Cl_2 with 0.1 M Bu_4NClO_4 at 100 mV/s between -0.3 and 0.9 V vs. Ag/Ag^+ by 5 cyclic potential scans.

[電析のコアサイズ依存性] Scheme 1 と同様な方法により調製した粒子径の異なる $\text{Au}_n\text{-BFC}$ ($d = 1.7 \pm 0.5, 2.2 \pm 0.5, 2.9 \pm 0.8, 4.3 \pm 1.1, 6.4 \pm 0.8$ nm) を用い、コアサイズの異なった $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 薄膜の作成も可能であることが示された。 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ ($d = 1.7 \pm 0.5$ nm) 以外は、膜厚の増加に伴い、微粒子間の dipole-dipole 相互作用により長波長移動したブロードな表面プラズモン吸収が約 $550\text{--}600$ nm に現れた。粒子径の増加に伴い、ビフェロセン分解由来の酸化還元反応が減少することから、薄膜内における金コア割合増加により金属を介した電子授受が優勢となり、BFC ユニット間の電子移動反応が抑制されることが示唆された。また、 $\text{Au}_n\text{-BFC}$ ($d = 2.2 \pm 0.5, 4.3 \pm 1.1, 6.4 \pm 0.8$ nm) 薄膜の分光電気化学測定において、プラズモン吸収変化を観察したところ、 0 V から -1.6 V で $10\text{--}70$ nm 低波長側にシフトし、粒子径が大きいほど変化量が増大した (Fig. 5)。この変化量は、単一微粒子のシフトと比較して非常に大きく、微粒子間相互作用による影響を受けているものと考えられる。また、誘電率の異なる種々の溶媒を用いた $\text{Au}_n\text{-BFC}$ 薄膜の UV-Vis スペクトルにおいても、単一粒子では説明でき

ない特徴的な波形変化を示した。 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ ($d = 2.9 \pm 0.8$ nm)のSTM観察では、 $\text{Pd}_n\text{-BFc}$ 同様一部が tetragonal 構造を有していることを見出した。

[異種金属ナノ微粒子の交互積層薄膜] $\text{Pd}_n\text{-BFc}$ および $\text{Au}_n\text{-BFc}$ ($d = 2.9$

± 0.8 nm)各々の電解質溶液を用いて交互に電気化学的酸化を行うことにより、ITO電極上に $\text{Pd}_n\text{-BFc}/\text{Au}_n\text{-BFc}$ 多重積層薄膜を作製した。 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ 層の電析により、表面プラズモンによる約 550 nm の幅広い吸収が現れ、更に $\text{Pd}_n\text{-BFc}$ 層の生成により XPS スペクトルの $\text{Au } 4f_{5/2}$ (87.5 eV) および $\text{Au } 4f_{7/2}$ (83.9 eV) のピークは遮蔽されることから、電析過程を繰り返すことにより交互多層薄膜が成長し、 $\text{Pd}_n\text{-BFc}$ および $\text{Au}_n\text{-BFc}$ の layer 構造を有していることが示唆された (Fig. 6)。 $\text{Pd}_n\text{-BFc}/\text{Au}_n\text{-BFc}$ 薄膜の被服率は、 $\text{Pd}_n\text{-BFc}$ が 2.69×10^{-11} mol cm^{-2} (約 12 層)、 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ が 1.32×10^{-11} mol cm^{-2} (約 5 層) であり、第二層の $\text{Au}_n\text{-BFc}$ は第一層の $\text{Pd}_n\text{-BFc}$ により電子移動が阻まれ電析量が減少するが、その後も電析成長を続けるのに十分な電子伝導が $\text{Pd}_n\text{-BFc}/\text{Au}_n\text{-BFc}$ ヘテロ界面間に存在し、各平均 5 層の微粒子薄膜が積層することがわかった。作製した $\text{Pd}_n\text{-BFc}/\text{Au}_n\text{-BFc}$ 薄膜の酸性水溶液中における CV は、 $\text{Pd}_n\text{-BFc}$ および $\text{Au}_n\text{-BFc}$ 両者を合わせた酸化波が約 1.3 V に出現するが、還元波は $\text{Au}_n\text{-BFc}$ 由来の約 0.8 V が抑制され、 $\text{Pd}_n\text{-BFc}$ 由来の約 0.3 V のみ観測された。更に、酸化電流に比較して還元電流が非常に小さいことから、酸化状態を有する $\text{Pd}_n\text{-BFc}/\text{Au}_n\text{-BFc}$ 間の電子移動は中性状態のものに比べて非常に遅いことが示唆された。

[結論] ビフェロセン修飾金属ナノ微粒子の多電子酸化反応による凝集現象および電析メカニズムの詳細を明らかにした。その特異な電析現象を利用し、多彩な金属超微粒子薄膜の作製が可能であることを示し、単一粒子には見られない微粒子間の相互作用により生じる物性を見出した。

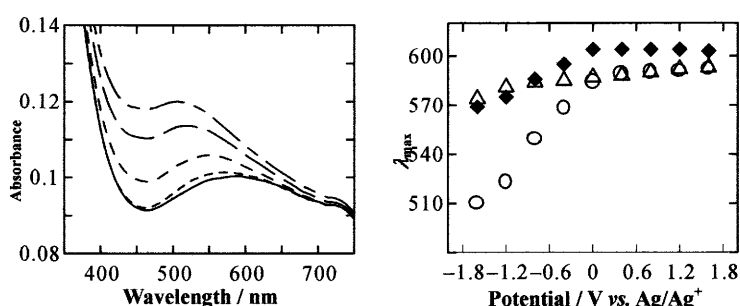


Fig. 5 (Left) UV-Vis spectra of the $\text{Au}_n\text{-BFc}$ ($d = 6.4 \pm 0.8$ nm) film on ITO at given potentials of 0, -0.4, -0.8, -1.2, and -1.6 V vs. Ag/Ag^+ in 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NClO}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ in the negative direction. (Right) The plots of the absorption maximum (λ_{max}) of the $\text{Au}_n\text{-BFc}$ [$d = 2.2 \pm 0.5$ (triangles), 4.3 ± 1.1 (squares) and 6.4 ± 0.8 nm (circles)] film vs. the applied potential.

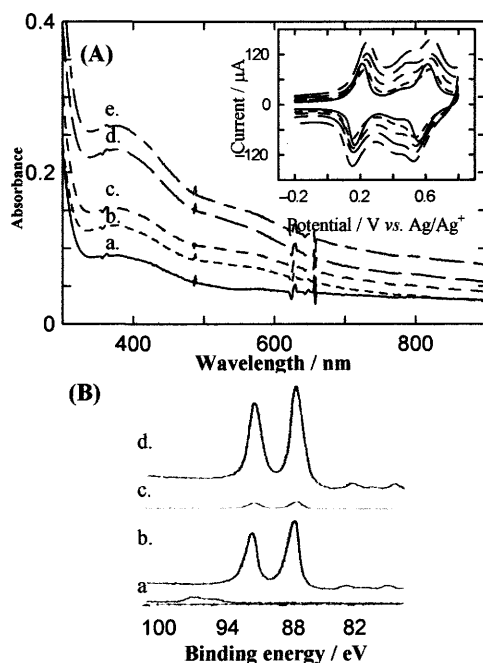


Fig. 6 (A) The UV-Vis spectrum, (inset) the cyclic voltammogram, and (B) the XPS spectrum of a) $\text{Pd}_n\text{-BFc}$, b) $\text{Pd}_n\text{-BFc}/\text{Au}_n\text{-BFc}$, c) $\text{Pd}_n\text{-BFc}/\text{Au}_n\text{-BFc}/\text{Pd}_n\text{-BFc}$, d) $[\text{Pd}_n\text{-BFc}/\text{Au}_n\text{-BFc}]_2$, e) $[\text{Pd}_n\text{-BFc}/\text{Au}_n\text{-BFc}]_2\text{Pd}_n\text{-BFc}$ (for Fig. 6A. only) films, as shown from the bottom of the figure to the top.