

P18 末端が負に帯電した自己組織化単分子膜へのカウンターイオン結合における4級アンモニウムイオンの特異的構造形成

(京大院工) ○^{もとかわとしゆき}本川俊行・^{にし}西直哉・^{なおや}かきうち・^{かきうち}垣内隆

【緒言】電極表面に形成させたチオール自己組織化単分子膜(SAM)により電極反応速度が影響を受けることが知られている。電極表面が負に帯電した SAM は対イオンとの結合により 2 次元構造を形成していることが我々の研究から明らかになっている[1]。対カチオンとして 4 級アンモニウムイオンを用いた場合も 2 次元構造が形成され则认为られるが、4 級アンモニウムイオンのサイズが大きくなると単分子層の 4 級アンモニウムイオンだけでは SAM 表面の負電荷を打ち消すことはできず、その上に第 2 あるいは第 3 層が積み重なると考えられる。これまでに、2-mercaptoethanesulfonate(MESA) SAM を用いた水溶液中での還元脱離サイクリックボルタンメトリーから SAM 表面への対イオンの吸着構造の検討を行ってきた。本研究では交流インピーダンス法によるキャパシタンス測定を行い、MESA SAM 表面の 4 級アンモニウムイオン吸着構造の解析を行った。

【実験】薄く劈開した天然マイカ上に金を真空蒸着させ、530℃で 8 時間アニールして Au(111)面を持つ金基板を作製した。SAM は 1 mM の MESA のエタノール溶液に金基板を浸漬させ形成させた。交流インピーダンス法では参照電極に Ag / AgCl 電極(飽和 KCl)、対極に Pt 線を用いて、周波数 50 Hz、交流振幅を 10 mV に設定し、印加電圧を-0.2 V として測定を行った。

【結果と考察】Fig. 1 に MESA SAM 基板を用いて 0.5 M $(C_nH_{2n+1})_4NOH$ 水溶液($n=1,2,3,4$)で測定したキャパシタンスの時間変化を示す。どのカチオンを用いた場合も浸漬開始から 500 s 程度まではキャパシタンスが大きく減少し、その後 1000 s 程度で一定になるという傾向が見られた。浸漬開始から 1000 s 後のキャパシタンスの大きさを比較すると、 $(C_4H_9)_4N^+ \approx (C_3H_7)_4N^+ > (C_2H_5)_4N^+ \approx (CH_3)_4N^+$ の順となった。負に帯電した MESA SAM 上に対カチオンが一層だけ吸着したモデルを考えると、カチオンサイズからキャパシタンスの大きさは $(CH_3)_4N^+ > (C_2H_5)_4N^+ > (C_3H_7)_4N^+ > (C_4H_9)_4N^+$ の順になると考えられるが、実験結果は逆の傾向を示した。この原因として対カチオンが多層構造を形成している可能性が考えられる。同様の系において、表面プラズモン共鳴法を用いた吸着挙動の検討も当日報告する予定である。

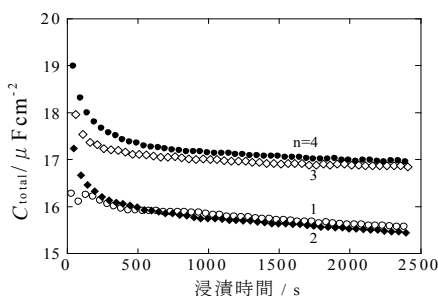


Fig. 1 MESA SAM 基板を用いて 0.5 M $(C_nH_{2n+1})_4NOH$ 中で測定したキャパシタンスの時間変化
○ $(CH_3)_4NOH$ ● $(C_2H_5)_4NOH$
◇ $(C_3H_7)_4NOH$ ● $(C_4H_9)_4NOH$

【参考文献】

[1] Y. Kitagawa, D. Hobara, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, *J. Solid State Electrochem.*, 12(2008), 461-469.