

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750023  
 研究課題名 (和文) 電気化学ポテンシャルを制御したカンチレバーによる静電相互作用検出の基礎と応用  
 研究課題名 (英文) Basic and Applied Research of Electrostatic Interaction Detected by Potential-Controlled Cantilever  
 研究代表者  
 横田 泰之 (YOKOTA YASUYUKI)  
 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、溶液-電極界面のイオン分布を微視的に明らかにする測定手法が望まれている。電気化学走査プローブ顕微鏡は、電極表面構造解析の要となってきたが、複雑な電気二重層によって得られたデータの解釈は困難である。昨年度は、電位制御可能な原子間力顕微鏡を開発し、イオン対の構造評価が可能なことを示した。今年度は、本システムを様々な電解質溶液中で適用し、帯電した自己組織化膜のイオン対構造を系統的に明らかにした。

## 研究成果の概要 (英文)：

It has been known that atomic force microscopy (AFM), in addition to providing topographic information, can be used to discriminate surface functional groups. Last year, we performed force curve measurements between electroactive ferrocene (Fc)-terminated self-assembled monolayers under independent control of the tip and sample potentials. These results have demonstrated that this AFM-based technique will be a powerful tool for investigating the structure of the ion pair between  $Fc^+$  and counter anions. In this year, we performed force curve measurements under various electrolyte solutions, and succeeded in revealing the ion-pair structure in molecular scale.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

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、イオンの濃度勾配によって形成される電気二重層の原子・分子スケールでの理解が急務となっている。例えば、生体内の脂質二重膜においては、イオンの濃度勾配を利用した物質輸送およびシグナル伝達が行われているが、脂質自体も帯電していることなどから系が複雑であり、原子・分子レベルでの研究はこれからの課題となっている。これまで、比較的シンプルな系として自己組織化単分子膜(SAM)を用いた電気二重層の研究が数多く行われてきた。SAMは、高密度・高配向な膜を作製できること、末端官能基を容易に導入できること、電気化学環境下でも安定なことから、様々な手法を用いた研究が報告されている。これまでの研究から、SAMの電気化学応答は古典的な電気化学の理論(与えた電位に対してどれくらい電流が流れるかを記述する理論)に良く従うことが分かっている。図1に、帯電した官能基を持つSAMの電気化学環境下における電荷配置の模式図を示した。金電極の電荷、SAMの電荷、対アニオンの電荷、拡散二重層の電荷が複雑に相互作用しているが、古典的な電気化学の理論はこれらのミクロスコピックな情報をあらわに含んでいない。逆に考えると、電気化学応答を古典的な理論で解析しても原子・分子レベルの情報を正確に引き出すのは困難ということである。

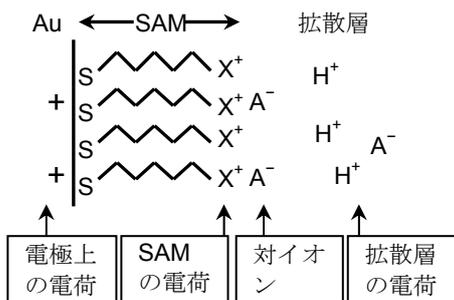


図1. 電位制御下で正に帯電したSAMの電荷配置の模式図。

## 2. 研究の目的

我々は、図2のような探針と試料共に電位制御可能なAFMシステムを構築し、SAM同士を近づけた時に働く力を検出することで、電気二重層の様子を探ることにした。この系

の特徴は、探針-試料間の力が図1に示した電荷配置を直接反映することと、その電荷配置を意図的に変えて測定できることである。

金電極の電荷：電極電位  
SAMの電荷：末端官能基や電極電位  
対アニオンの電荷：末端官能基やイオン種  
拡散二重層の電荷：電解質濃度

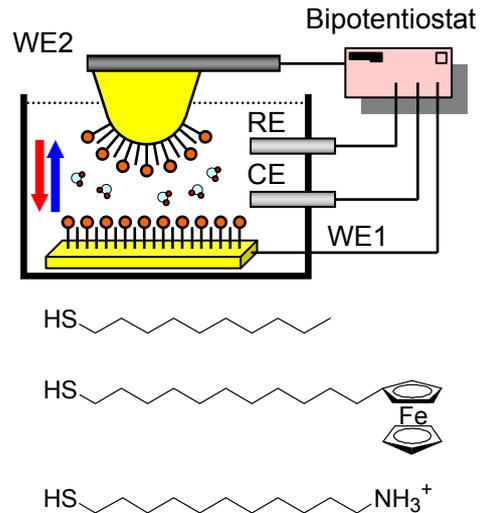


図2. 電位制御下でのフォースカーブ測定の様式図と本研究で用いた分子。WE: 動作電極、RE: 参照電極、CE: 補助電極。

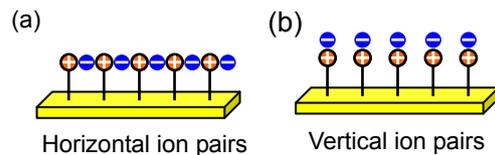


図3. (a)  $\text{Fc}^+$ および(b)  $\text{NH}_3^+$ 末端SAMとアニオンのイオン対形成の様式図。

2008年度は、電気化学的に正電荷を付与できるフェロセン(Fc)末端SAMや溶液のpHによって正電荷を付与できるアミノ( $\text{NH}_3^+$ )末端SAMを用いて、上記の電荷間の相互作用について検討を行った(図2)。その結果、 $\text{Fc}^+$ 末端SAMと $\text{ClO}_4^-$ のイオン対は表面に平行で二次元イオン結晶に近く(図3a)、 $\text{NH}_3^+$ 末端SAMでは表面に垂直に近い構造(図3b)を取っていることが強く示唆された。イオン対の構造は電気化学測定や分光測定の結果を基に推測がなされてきたが、意見が分かれており、本手法がこれを解決する有効なツ-

ルであることを示唆している。2009年度は、Fc<sup>+</sup>末端 SAM のイオン対形成構造をさらに詳細に解明するため、電解質濃度や対アニオンのイオン種を変えて測定を行った。

### 3. 研究の方法

AFM 装置(アサイラムテクノロジー社、MFP-3D)にバイポテンシオスタット(北斗電工社、HR-101B)を組み込み、探針と試料の電位を独立に制御した。金コートカンチレバー(オリンパス社、OMCL-TR800PB)は、UV-オゾン法により洗浄した。金基板は、マイカ上に金を蒸着して作製し、使用直前にフレームアニール処理をした。電気化学測定から、前者は多結晶、後者は Au(111)単結晶基板であることを確認している。それぞれの金表面上に、Fc と NH<sub>3</sub><sup>+</sup>末端 SAM を作製した。測定は 0.05 M HClO<sub>4</sub> 水溶液中で行い、参照電極は Au/AuO<sub>x</sub>、補助電極には Pt 線を用いた。個々のカンチレバーのバネ定数は、熱振動法によって見積もり(~0.18 N/m)、電位によるバネ定数の変化がフィッティング誤差より小さいことを確認した。

### 4. 研究成果

図 4 に、HNO<sub>3</sub> および HClO<sub>4</sub> 中での電気化学測定から得られた酸化還元電位の濃度依存性を示す。いずれの電解質溶液中においても、酸化還元電位は濃度の対数に対して直線的に変化することが分かった。Nernst の式を用いた解析から、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ではイオン

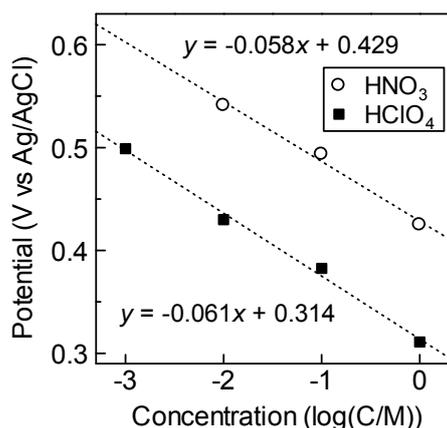


図4. HNO<sub>3</sub> および HClO<sub>4</sub> 中における Fc-SAM の酸化還元電位の濃度依存性。

対形成のし易さが異なること、濃度に寄らず Fc<sup>+</sup> とアニオンが 1:1 でイオン対を形成することが分かった。

上の電気化学測定の結果を基に、様々な電

解質溶液中で Fc 末端間のフォースカーブ測定を行った結果を図 5 に示す。用いる電解質溶液に関わらず、Fc 末端が中性の時はほぼ同じフォースカーブになっていることが分かる。中性の時には、ファンデルワールス力や疎水力が探針-試料間に働く力の主要な成分と考えられるため、フォースカーブが電解質溶液に依らないのはリーズナブルな結果であると考えられる。

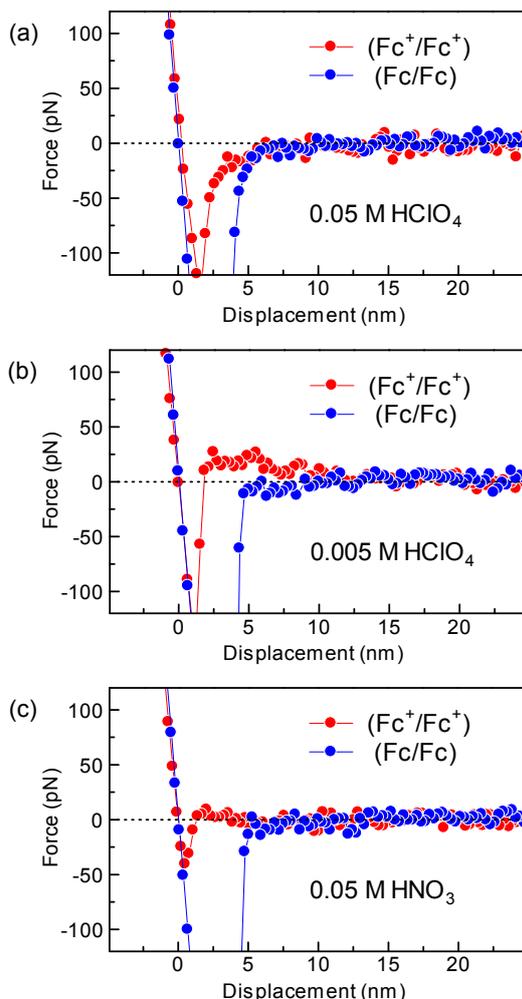


図5. 様々な電解質溶液中における Fc 末端 SAM 間のフォースカーブ測定。

中性の時とは異なり、Fc を酸化した場合には、用いる電解質溶液によってフォースカーブが大きく変化した。図 5(a) と (b) を比較すると、同じ電解質溶液を用いても 0.05 M の時には Fc<sup>+</sup> 末端間に正味の反発力が働かないのに対して、0.005 M の時には探針-試料間距離がおおよそ 10 nm から Fc<sup>+</sup> 末端間に正味の反発力が働いている事が分かる。これは、Fc<sup>+</sup> 末端と ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> のイオン対が表面に対して水平であるという昨年度の実験から立てた構造モデルが単純化しすぎており、実際には表面垂直方向の双極子モーメントを有している

ことを表している。

図5の(a)と(c)を比較すると、同じ濃度の電解質溶液中であっても、用いる陰イオンの種類によってフォースカーブが大きく異なる事が分かる。Fc<sup>+</sup>末端 SAM と ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>の場合、水晶振動子マイクロバランス測定の結果からイオン対形成による正味の質量増加が観測されている。一方、Fc<sup>+</sup>末端 SAM と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の場合は水晶振動子マイクロバランス測定の報告例がないため、図4の電気化学測定が示すように1:1のイオン対形成反応が存在していることは分かるが、あくまでも平衡反応であって実際に陰イオンが吸着している量は不明である。そのため、図5(c)で正味の反発力が働いている理由としては、以下の2つが考えられる。

- (1) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と Fc<sup>+</sup>末端が形成するイオン対は ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>とは異なる構造を持っている(表面垂直方向の双極子モーメントが大きい)。
- (2) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と Fc<sup>+</sup>末端の場合は、全ての Fc<sup>+</sup>末端がイオン対を形成していない(部分的に Fc<sup>+</sup>末端の正電荷が補償されていないので、Fc<sup>+</sup>末端同士に反発力が働く)。

本研究により、これまで不明な点が多かった電解質溶液中の帯電表面に関する微視的構造評価の手法として、探針と試料を電位制御した AFM 測定が大変有効であることが示された。今後は、近年急速に精度の上がっている理論計算による実験データの裏づけが期待される。また、本科学研究費補助金研究を通して得られた結果を基に、生物・医科学分野からも要請の強い脂質二重膜表面のイオン対構造の微視的評価や、近年活発に研究されている電極触媒表面でのイオン雰囲気といった応用展開を行っていく。

## 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)

[雑誌論文] (計1件)

- ① 横田泰之、山田太郎、川合真紀、Force Curve Measurements between *n*-Decanethiol Self-Assembled Monolayers in Inert Solvent and in Electrochemical Environment”, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, 7巻、731-736 (2009)、査読有り

[学会発表] (計3件)

- ① 横田泰之、福井賢一、Quantitative Understanding of Electrochemical STM Images、17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM17)、Atagawa、10 December 2009
- ② 横田泰之、福井賢一、電気化学STM測定におけるイメージングメカニズム、有機バイオSPM研究会 2009—先端材料をプローブ顕微鏡で観る・測る、東京、2009年9月4日
- ③ 横田泰之、福井賢一、Imaging Mechanism of Electrochemical STM Measurements、5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium、Osaka、1 September 2009

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
横田 泰之 (YOKOTA YASUYUKI)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号：00455370

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：