

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550158

研究課題名(和文) 電極上液膜や吸着膜のナノからマクロに及ぶ動きのその場分光電気化学追跡

研究課題名(英文) In Situ Spectroelectrochemical Study of Nano-to-Macroscopic Dynamics of Thin Liquid and Adsorption Films on Electrode Surfaces

研究代表者

相樂 隆正 (SAGARA, Takamasa)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：20192594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：現在のエレクトロニクスを支える固体電子素子は、今世紀中には、分子技術による有機エレクトロニクス素子にとって代わる。このパラダイムシフトに必要な新技術は、分子レベルのナノ設計とナノ制御で、メソスコピック領域を縦貫し、マクロの「動き」を自律的に制御する手法である。そのための電気化学機序の開発と解析のための研究を推進し、次の成果を得た：1) 水中の電極に1V以下の電位をかけるだけで、油滴の動きの制御に成功、2) 水素発生が起こり始めると、油滴が極めて強く金表面からはじかれることを発見、3) 電極上で点から広がって全面を急速に掃き尽すような反応における分子配列変化を実像化することに成功。

研究成果の概要(英文)：The modern electronics based on solid state devices may undergo a paradigm shift to the molecular technology that underlies organic molecular electronic devices. We need new methodology to realize macroscopic functional dynamics by the nano-regulation of molecular organizations through the mesoscopic molecular assembly change. This study aimed at the development of electrochemical methods to control macroscopic large amplitude dynamics of organic molecules, extremely small amount of oil, and nanoparticles by nano-regulation on electrode surfaces, namely by potential changes.

The main research achievements are: (1) Potential dependent movements of oil droplets on a gold electrode surface were highly controlled by applying lower voltage than 1 Volt, (2) At a far negative potential commencing hydrogen evolution, emergence of a super-oil-repellant property was found for the first time, and (3) Molecular level mechanisms of two-dimensional faradaic phase transition were clarified.

研究分野：分光電気化学、分子組織学、界面科学

キーワード：分光電気化学 液膜 吸着膜 動的電位駆動 ファラデー相転移 蛍光顕微測定 単結晶電極 超撥油性

### 1. 研究開始当初の背景

高温・高真空で作製されるこれまでの固体電子素子は、今世紀半ばには、ウェットプロセスなど分子技術で作られる有機エレクトロニクス素子にとって代わられると見込める。このパラダイムシフトに求められる新しい鍵技術の一つは、多数の分子を個別に操作することなく、分子集合組織を自律的に配列させる手法、つまり分子レベルのナノ設計で、組織体から成るマクロ(配置、形、配向)を制御する機序である。特に、常温・常圧のウェット系で、小さなエネルギー入力で有機分子を自在に組み上げる機構が必要である。しかし、こうした分子技術の確立を明確に企図した研究は、本格的に始まってまだ日が浅い。固体素子なら、マスキングと組み合わせ、真空中で蒸着、CVD、MBE、エッチングなどの手法を駆使すればよい。一方、ウェット系では分子集合体や極少容積の液体を意のままに動かす動的制御が要請されるが、マイクロ流路系などの「箱」や「ガイド」の用意は進んだものの、ナノレベルの界面をマクロな広さで作成する方法の開拓は喫緊の課題である。本研究の標的もここにある。

### 2. 研究の目的

ナノ制御を、メソスコピック領域を縦貫してマイクロメートル領域まで、「動き」として繋げる電気化学機序の指針を創出することが本研究の目的である。相の動き・変化でこれを達成することを狙い、超薄液膜の動的挙動と二次元ファラデー相転移に焦点を絞り、分光電気化学アプローチで「動き」に迫る。

そのため、超薄油相液膜の挙動と、酸化還元に伴う二次元相転移における核生成・成長過程に基づく分子配列とその崩壊や組織化フロントの動きの解明を目指し、ダイナミクスの制御と分光電気化学的追跡の両面からアプローチする。具体的には、水溶液と接した固体電極上でアルカン滴の動きの制御、ピオロゲンの二次元相転移における分子構造とマクロ応答との関係の解明、Au ナノ粒子の電極上での階層的集積化の可能性の検討、ファラデー過程を非ファラデー過程とを共役させた分子集合過程制御などを狙う。

### 3. 研究の方法

(1) 金単結晶電極上の超薄液膜の挙動を追跡する。

金単結晶低指数面電極表面上に、長鎖アルカンなど、水と混じり合わない液体の超薄液膜を載せ、電極電位に反応した液膜の動きを、種々の蛍光プローブ共存下で、*in situ* 電気化学蛍光顕微鏡による動画観測を用いて、電解質水溶液中で追跡する。電極表面 facet 依存性や表面再構成との関係、鎖長や融点の効果、電解質塩と濃度の効果、水溶性の影響、油/水界面への界面活性剤導入の効果などを精査する。また、蛍光プローブ用の色素も観測

すべき挙動によって使い分ける。

ポイントになるのは、液体の二次元的分布とその変化だけでなく、法線方向への動きも把握することである。そのため、光励起による蛍光の消光速度を、電極表面上に積層したLB膜中の蛍光色素について *in situ* 測定する手法を洗練し、金属表面からの距離の関数として、エネルギー移動消光による蛍光寿命の変化を定量化し、電位応答を1秒あたり30フレームの動画として把握する。

(2) HOPG 電極上のピオロゲンの一次相転移を解明する。

酸化体のガス状吸着膜と還元体の凝縮単分子膜間での一次ファラデー相転移を起こすピオロゲン分子について、ナノレベルの分子間やアニオンとの相互作用が、マクロな動的挙動をどのように支配するのかを明らかにする。特に、分子間相互作用や分子-アニオン相互作用が、相変化の多様性を生み出すかどうか、分子イメージングと併せて明らかにすることを狙う。ピオロゲン側鎖に蛍光発色団を導入し、相転移フロントの表面二次元伝搬を、*in situ* 電気化学蛍光顕微鏡動画で追跡することも試みる。

(3) 1  $\mu$ L サイズのマクロ液滴の挙動の電極電位による支配性を明らかにする。

この検討は、Au 電極上のヘキサデカン滴に絞って行う。Ivošević と Žutić は1998年に、水銀電極上のヘキサデカン滴が、電位によって wetting 状態と dewetting 状態を繰り返し相互変換する様子を写真撮影した[1]。この報告は、30 V 程度の電位差を必要とするエレクトロウエットング制御[2]と対照的に、電気化学窓の電位差(高々2 V程度)で油滴を大きく変形できることを先駆的に示した。これを参考にしつつ、固体電極の上での制御性を解明することを狙う。

(4) Au ナノ粒子(Au-NP)の電極上での階層的集積化の可能性を検討する。

電位制御下で生じた液滴(油水界面としての曲面)をテンプレートに用いた高次構造体の創製を試験する。その前提として、一つの分子に、金電極への固定化と Au-NP 間のリンクを担わせる方法を開発すること及び電極上の Au-NP の近傍(特にギャップ領域)の電気二重層構造の特異性を把握することを目指す。

(5) ファラデー過程と非ファラデー過程とを共役させた分子集合過程制御を検討する。

そのため、ピオロゲンを親水性カチオンヘッドグループとし、長いアルキル鎖をテールとした両親媒性分子を合成し、Au(111)電極表面上での挙動を追跡し、両過程が絡み合った動的過程とその制御を検討する。

以上の結果を総合し、相の動き、相の変化

を電気化学的に支配するための指針を具体的に提案し、あわせて機能性有機エレクトロニクスに向けたウェットプロセスとしての応用性を提示することを目指す。

#### 4. 研究成果

(1) Au(111)電極表面上のヘキサデカンの超薄液膜が、電位の関数として示す動的挙動（電位をネガティブにすると50 μm以下の直径で液滴化する可逆応答）を、ペリレンを蛍光プローブとした蛍光顕微動画によって精査した。用いた電気化学 *in situ* 蛍光顕微システムを図1に示す。

当初は、1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエンをプローブとして用いたが、ブリーチングが顕著なため、いくつかの蛍光色素を試し、電極表面への吸着性はあるものの、蛍光が明るくブリーチングが

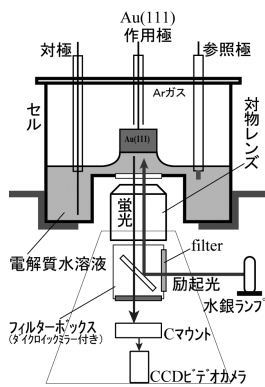


図1 用いた電気化学 *in situ* 蛍光顕微システム

非常に小さいペリレンを選択した。その結果、分子層数換算で数千層分のヘキサデカンであっても、ほぼ同じ直径の液滴群としての立ち上がることが初めてわかった。しかしながら、ゼロ電荷電位 ( $pzc$ ) 付近では、液量が小さいほど、展開性が大きく、連続液膜のドメインが分散した状態になりやすいこともわかった。量が多い方が  $pzc$  でも小滴として存在することは興味深い。一方、電極面全体を覆う連続膜が生じる条件は存在しないこともわかった。図2には、この様子の模式図を、実際の蛍光画像と共に示した。

更に、電気二重層が直接作用する距離を凌駕した液滴上端の動きも確認された。立ち上がりの高さを定量するため、Au表面から色素までの距離に依存した蛍光消光の割合を、LB膜系を用いてエリプソメトリーの併用により検量することを試みた。アントロイロキシステアリン酸 (12-AS) を特定の層に組み込んだステアリン酸累積LB膜を用いた検討から、12-ASの蛍光が、Au(111)表面とLB膜中12-AS間の距離の三乗に反比例した消光を受けることを定量的に把握し、検量線として確立した。この際、基板が半導体Siのとき、消光の距離依存性が二段階になることもわかった。

これを、表面法線方向の動きの検出に応用した。ヒドロキシステアリン酸のAu(111)電極上LB膜積層相中に12-ASの層を組み込み、電位を動かしながら、電位の関数として蛍光画像の変化を追跡した。その結果、膜全体が電位の関数としてフロートタイプの吸脱着を起こした。この際の電極上表面法線方向の変位が、およそ6 nmにも及ぶことが実測できた。

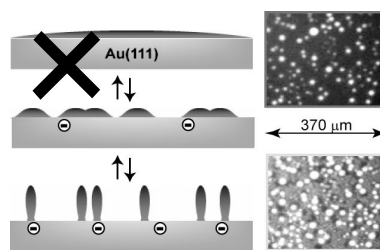


図2 Au(111)電極表面で、電位に支配されたヘキサデカン液滴の挙動の模式図(左)と実際に得られた蛍光顕微画像の例(右: 白い部分が、蛍光を発するペリレンを含んだ液滴、下の図の黒い領域は、ヘキサデカンがほぼなくなった部分)。

Au(111)電極表面上でヘキサデカンの微小液滴が電位によって駆動される系において、電解質水溶液中にドデシル硫酸ナトリウムを溶解すると、ドデシル硫酸イオンの吸着と二分子膜生成・消滅の二段階相変化が支配する応答が優勢に起こることがわかった。しかし、これら相変化の中間電位領域では、0.4 V以上の範囲に亘って平坦で極めて低い界面微分容量を与えた。これは、ヘミセル型吸着構造とヘキサデカンの展開膜の共存または、新しい二成分吸着層の出現を示唆している。

(2) 高配向グラファイト (HOPG) 電極上におけるジベンジルピオロゲン (dBV) のファデー相転移 (一次) において、対アニオンを  $Cl^-$  から  $Br^-$  に代えると、転移が二段階に分岐する新現象を見出した。電位ステップ過渡電流波形から、二段階とも一次転移であることが確認できた。一段目の紫外・可視反射スペクトルは、新しい電子状態の相が生成したことを示唆した。一方、ジフェニルピオロゲン (dPhV) では、HOPG電極上で一次相転移を示さない、酸化体の強吸着が起こり水によるリンスでは脱着しない、ボルタモグラムが強いヒステリシスを示すなどの特異性が明らかになった。

これらの結果に基づき、dPhの酸化体の強い吸着性に由来した大きな履歴効果を伴った緩慢な相変化挙動をモデル化することに成功した。また、HOPG上のdBVが  $Br^-$  を対アニオンとするときの二段階相変化における中間相の分子配列構造を、実験と計算の両面から提案した。

Au(111)電極表面上のdBVとdPhVは、対アニオンが  $Cl^-$  のとき、いずれも二つの異なった相転移挙動を示した。酸化体のみが存在する状態から電位をネガティブにしたとき、還元に伴う相転移の前に、ピオロゲンとイオンの同時吸脱着を含むオーダー・ディスオーダー転移が全面で起こることを突き止めた。Au(111)電極上においては、dBVが  $Br^-$  や  $Cl^-$  の存在下で二段階の相変化を示す現象を、エレクトロリフレクタンス法を駆使して検討し、電気化学的な分子組織のスイッチングにおける対イオンの重要性を指摘した。この際、

共存イオンを巻き込んだ有機分子のナノレベルの動きが生み出すマクロ応答に注目した。高度な電気化学トンネル顕微鏡 (EC-STM) 観測から、カチオンであるビオロゲンが、大きくポジティブな電位側で起こす非ファラデー過程は、ハロゲンイオン吸着層の上にビオロゲンジカチオン体が配列する機序によることを見出した。更に、ガス状吸着状態への変化と、一電子還元過程による鋭い相変化も、EC-STM 観測できた。これらを示す EC-STM 像を、実測したボルタモグラムや動的挙動の模式図と共に図 3 に示した。

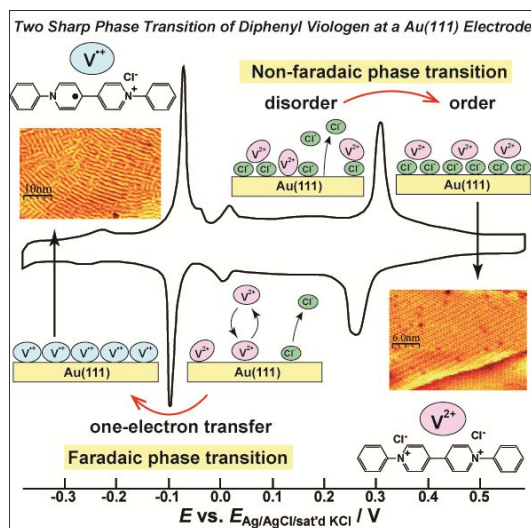


図 3 Au(111)電極表面で、Cl<sup>-</sup>共存下でジフェニルビオロゲンが示す相変化のダイナミクス。中央はサイクリックボルタモグラム、STM 像は分子配列を確認するのに十分な解像度で得られている。

相転移フロントの動きを顕微動画として得ることを狙い、ビオロゲンの側鎖にフナシル基を導入し、N-イリド生成に伴う蛍光発色を計画し、四つの化合物を得た。しかし、イリドはいずれも不安定であり、目的には不十分であることがわかった。しかし、この検討を通じて、アルカリ性水溶液中でイリド化すると、酸化体も着色する興味深い現象を系統的に把握することはできた。

(3) Au(111)電極上でのヘキサデカン微小滴 (1  $\mu$ L サイズ) の電位応答挙動を検討した。その結果、pzc から 1.0 V 程度 negative な電位範囲だけで、液滴の大きな形状変化が起こることを確認した。その上で、水相に溶解した界面活性剤がどのように変化させるのか、マクロ滴の動きのビデオ撮影測定などで検討した。水/ヘキサデカン (液体) 界面の表面張力を減少させる界面活性剤の効果は限定的で、むしろそれぞれ独立したマクロ挙動のため表面を奪い合う傾向が明らかになった。更には、ヘキサデカンを押しよけてドデシル硫酸イオンが Au 電極上に組織化した分子膜を生成し、その上にヘキサデカンが展開する動的挙動が見出された。

興味深いことに、多結晶 Au 電極上にマク



図 4 多結晶 Au 電極表面で、水素ナノバブル発生領域に入った時に発現する超撥油性。ヘキサデカン滴の接触角が 150 度にも達している。

ロなヘキサデカン溶液を載せ、敢えて大きく電極電位を変えたとき、水素発生電位領域に入ると、Au 表面が超撥油性を示すことを突き止めた。その実像を図 4 に示した。ヘキサデカン小滴が付着した Au 多結晶電極において、水素ナノバブルが発生する電位領域で超撥油性が発現するこの現象は、ヘキサデカンに限らず、多くの有機溶媒で起こる普遍的な現象であることもわかった。すなわち、液滴構成物質の Au 表面への吸着性や、油/水界面の界面張力は大きく効かず、むしろ、表面張力バランスの極端な変化が、金/水溶液界面のナノレベルの変化から誘導され、マクロ油滴を動かす現象であると結論できる。この動的挙動は、新しい洗浄技術やウェット系素子作製技術に発展する可能性がある。

(4) 動的電位制御した液滴や分子組織体をテンプレートとした Au-NP の構造制御組織体創製のため、官能基を一分子に二つ以上もつ分子として、アルキルジアミン系分子を検討した結果、表面固定化剤及び粒子のリンク剤として機能することが確認できた。また、物理計算で明らかにした電極上固定化 Au-NP 近傍の電気二重層構造の特異性を、酸化還元活性種を用いて検討した結果、ナノギャップの相当近傍までの範囲では、吸着種のレドックスに対する影響は小さいことがわかった。

(5) ビオロゲン部位を親水性ヘッドとし、水への溶解度が小さい界面活性剤分子 (エイコシルメチルビオロゲン) を合成し、Au(111) 電極に Langmuir 膜として水平付着させ、電位応答を精査した。その結果、共存するハロゲンイオンの比較的緩慢な吸着量変化が、マクロな単分子膜構造を、鋭く多段階に変化させることがわかった。更に、ビオロゲンの酸化還元と共役した膜構造の非ファラデー過程による変化が起こりうることも示唆された。

#### <まとめ>

国内外における位置づけ、インパクト、今後の展望に関して、次のように総合することができる。

筆者は 2009 年の著書 [3] で、「分子組織体の電気化学」を学理基盤とした新しい分子技術創製の必要性を提案した。それを実践の重要な一部が本研究である。動的挙動をポリマーなどで狙った巨視的な電気化学アクチュ

エータなどの研究が世界的にも発展している。一方で、原子個々の実時間の動きを観測するためのビデオ STM などの技術も、限られた研究室レベルではあるが発展を見せている。その中で本研究は、電位によるナノ制御とマクロな動的挙動を結びつけることを明確に企図した先駆的なものであって、系は小数に限られたが、典型系に関して重要な動的制御の機序が明らかになってきた。

実際に機能化できるマクロな運動や、出現した組織の素子化への応用、更には表面法線方向への動きの制御など、これからの課題は多いが、本研究を通じて課題を具体化できつつある点では、本研究の企図の発展が展望できる。実際にナノ制御で $\mu\text{L}$ レベルの可逆で大振幅な動きを目指した研究が必要である。

#### <引用文献>

- [1] N. Ivošević, V. Žutić, *Langmuir*, **14**, 231 (1998).
- [2] G. Lippmann, *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 494 (1875) [Translation into Engl. in *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, R705 (2005)].
- [3] T. Sagara, in *Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*, Vol. 3, Eds. K. Ariga, H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Valencia, Chap. 13, 347 (2009).

#### 5 . 主な発表論文等

##### [雑誌論文] (計 5 件)

T. Higashi, T. Kawamoto, S. Yoshimoto, T. Sagara, Two Sharp Phase Change Processes of Diphenyl Viologen at a Au(111) Electrode Surface: Non-Faradaic Transition with Interplay of Ionic Adsorption of Chloride and Bromide and Faradaic One, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **119**, 2015, pp. 1320–1329. DOI: 10.1021/jp5099238.

T. Sagara, K. Izumi, Electroreflectance study of potential dependent phase changes of dodecyl sulfate adlayer on a Au (111) Electrode, *Electrochim. Acta*, 査読有, **162**, 2015, pp. 4–10. DOI: 10.1016/j.electacta.2014010.109

T. Higashi, T. Sagara, Diphenyl Viologen on an HOPG Electrode Surface: Less Sharp Redox Wave than Dibenzyl Viologen, *Langmuir*, 査読有, **29**, 2013, pp. 11516–11524. DOI: 10.1021/la401606v

T. Higashi, T. Sagara, Remarkable effect of bromide ion upon two-dimensional faradaic phase transition of dibenzyl viologen on an HOPG electrode surface: Emergence of two-step transition, *Electrochim. Acta*, 査読有, **14**, 2013, pp. 105–115. DOI: 10.1016/j.

electacta.2013.09.168

相樂隆正, 吸着有機分子の酸化還元が与えるスパイク波: 波形は分子間相互作用を定量的に反映するか?, *Review of Polarography*, 査読無, **59**, 2013, pp. 77–89.

##### [学会発表] (計 26 件)

T. Sagara, S. Murakawa, K. Ozera, H. Tahara, Potential-Driven Dynamics of Ultra-Thin Liquid Films on Au(111) Electrode, 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2014 年 4 月 29 日, Niagara Falls (Canada).

T. Higashi, T. Sagara, Faradaic Phase Transition of Adsorbed Viologens on HOPG Electrode Surface, 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2014 年 4 月 28 日, Niagara Falls (Canada).

T. Sagara, K. Izumi, K. Ozera, S. Murakawa, H. Tahara, Potential-Driven Dynamic Processes of Ultra-Thin Liquid Films and Surfactant Monolayers at a Single Crystal Au Electrode, 13th International Conference on Electrified Interfaces, 2013 年 7 月 5 日, Liblice Castle (Czech Republik).

T. Higashi, T. Sagara, Phase Transition of Viologens Possessing Aromatic Groups at HOPG and Au(111) Electrode Surfaces, 13th International Conference on Electrified Interfaces, 2013 年 7 月 2 日, Liblice Castle (Czech Republik).

相樂隆正, レドックス活性有機分子吸着層の相変化とスパイク状ボルタンメトリ波, 基礎電気化学フォーラム, 2013 年 2 月 9 日, 京都工芸繊維大学(京都).

##### [その他]

ホームページ等

<http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/douteki/jp/index.html>

#### 6 . 研究組織

##### (1) 研究代表者

相樂 隆正 (SAGARA, Takamasa)  
長崎大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 20192594

##### (2) 研究協力者

田原 弘宣 (TAHARA, Hironobu)  
東 智弘 (HIGASHI, Tomohiro)  
大瀬良 顕 (OZERA, Ken)  
吉永 優汰 (YOSHINAGA, Yuta)  
村川 翔馬 (MURAKAWA, Shoma)  
永田 泰平 (NAGATA, Taihei)  
諸岡 哲朗 (MOROOKA, Tetsuro)