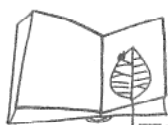


アルカンチオレートの自己集合単分子膜の 光脱離を利用したマイクロ電極の調製



研究ノート

桑 畑 進*

Fabrication of Microelectrodes using Photo-induced Elimination of Self-assembled Monolayer of Alkanethiolate

Key Words : microelectrode, self-assembled monolayer, alkanethiolate

1. はじめに

長鎖アルカンチオールを溶解した有機溶媒に金板を浸漬すると、チオール基のイオウから水素が解離し、金と結合することによって金板表

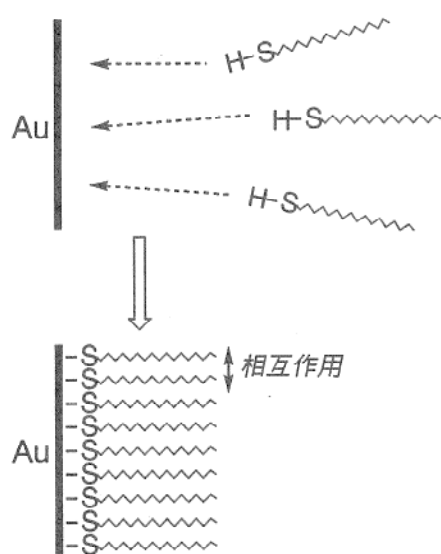


図1 金表面へのアルカンチオレートの自己集合単分子膜の形成

面全体にアルカンチオレートが化学吸着する(図1)。吸着した分子同士はファンデルワールス力によってお互いに引き合い、緻密にパッキングすることによって結晶のような状態になることが知られている。そのような状態で生成する単分子層の吸着膜を「自己集合単分子膜」と一般的に称されている¹⁾。この金板を電極として用いた場合、自己集合単分子膜が金電極表面への反応種の接近を完全にブロックしてしまうため、電気化学的応答が全く現れない不活性な電極となる²⁾。いっぽうごく最近の研究により、空气中で自己集合単分子膜で被覆した金板に紫外光を照射すると、チオレート基がスルホネート基に酸化されることによって脱離することが報告された³⁻⁵⁾。筆者らは、自己集合単分子膜のこれらの特性に注目し、アルキルチオレートを光脱離することによるマイクロ電極の調製に関する研究に着手した。マイクロ電極は、通常サイズの電極に比べてその応答速度、シグナル/ノイズ比はるかに優れているため、電気化学分析用の電極としての開発研究が活発進められている。しかし、通常マイクロ電極の調製には高価な材料および高度な技術を要するため、それらを必要としない簡便な調製法の開発が望まれている。

本研究はまだ開始したばかりのものであり、上記の考えに基づく研究を行うことの可能性が見出されたばかりの段階である。その可能性を示す実験結果を研究ノートとして本稿にまとめ、これからの研究の展開を行うための礎としたい。

* Susumu KUWABATA

1958年5月28日生

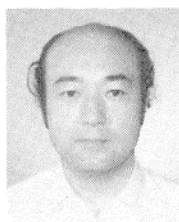
1984年大阪大学大学院工学研究科
前期課程応用化学専攻修了

現在、大阪大学大学院工学研究科、
応用自然科学科、物質化学専攻、
助教授、工学博士、電気化学

TEL 06-879-7374

FAX 06-876-4754

E-Mail kuwahata@ap.chem.
eng.osaka-u.ac.jp



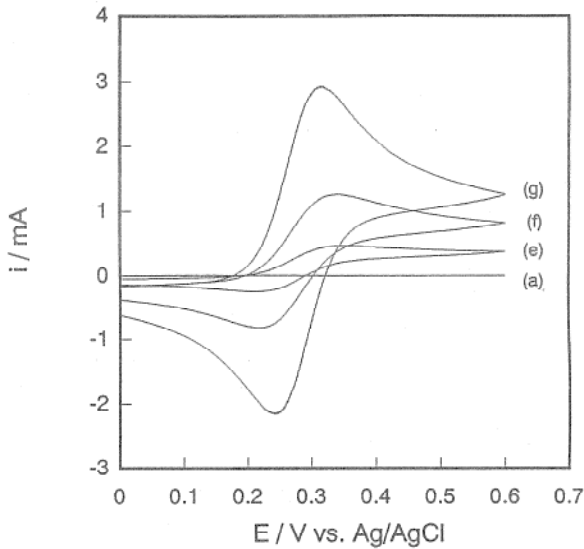


図2 50mmol dm⁻³ K₄Fe(CN)₆を溶解した1mol dm⁻³ KCl水溶液中におけるHDT/Au電極のサイクリックボルタモグラム。HDT/Au電極には500W超高压水銀ランプ光を照射。照射時間(分): 0(a), 50(b), 60(c), 70(d)。電位走査速度: 10mVs⁻¹。

2. 水溶液中における自己集合単分子膜の光脱離

図2は、ヘキサデカンチオレートの自己集合単分子膜で被覆した電極(HDT/Auと略記する)を、50mmol dm⁻³ K₄Fe(CN)₆を溶解した1mol dm⁻³ KCl水溶液に浸漬し、測定を行ったサイクリックボルタモグラムである。測定中電極には500W超高压水銀ランプ光を照射した。照射前の電極は電気化学的応答を全く示さないのに対し、照射を行うとFe(CN)₆^{3-/4-}のレドックス反応に帰属される1対の酸化還元波が現れ、その酸化電流および還元電流は時間とともに増加した。70分間の照射を行った電極のサイクリックボルタモグラムは、同溶液中で測定した自己集合単分子膜が被覆されていない裸の金電極のそれとほぼ一致するものであった。この結果より、空気中のみならず、水溶液中においてもアルカンチオレート自己集合単分子膜の光脱離が起こることが明らかとなった。しかし、本実験に用いた水溶液は紫外線を吸収することがわかっているため、図2の見られるヘキサデカンチオレートの光脱離反応は、可視光によって誘起されたものと考えられる。蒸留水あるいは1mol dm⁻³ KCl水溶液に浸漬した

HDT/Au電極に光照射を行っても、ヘキサデカンチオレートの解離は起こらなかったことより、上記の光脱離反応にはFe(CN)₆^{3-/4-}が関与していることは明らかである。その反応機構の詳細については現在研究中であるが、これまでの研究より、光照射によってFe(CN)₆^{3-/4-}からCN⁻が遊離し、それがチオレート基およびAu電極表面に結合することによってヘキサデカンチオレートの脱離が起きることを示唆する結果が得られている。HDT/Au電極からのヘキサデカンチオレートの光脱離反応を、同じ超高压水銀ランプを用いて空気中で行った場合、全てのヘキサデカンチオレートが脱離するまでに4時間以上を要することより、水溶液中における可視光によるアルカンチオレートの光脱離は紫外光を用いて空気中で行うよりも速やかに起こることがわかった。

3. マイクロ電極の調製

2の実験結果を利用して、スポット光をHDT/Au電極に照射することによるマイクロ電極の調製を試みた。光源として波長を532nm(2倍高調波)に設定したNd:YAGレーザーを用い、レーザー光の直径を180μmに集光して電極表面に照射した。一箇所に1パルス(20

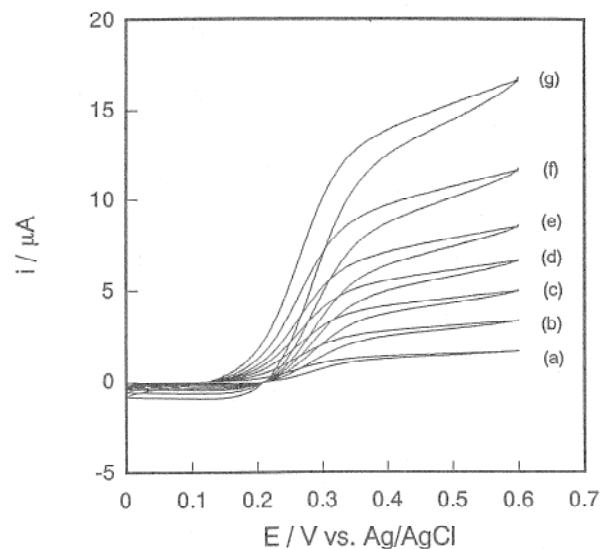
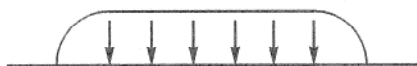


図3 50mmol dm⁻³ K₄Fe(CN)₆を溶解した1mol dm⁻³ KCl水溶液中におけるHDT/Au電極のサイクリックボルタモグラム。電極表面に直径180μmのNd:YAGレーザー光を照射した後に測定。照射回数: 1(a), 2(b), 3(c), 4(d), 5(e), 7(f), 10(g)。電位走査速度: 10mVs⁻¹。

nS) を照射し、電極を 0.5 mm スライドさせて同様の操作を繰り返すことによって、HDT/Au 電極表面上の異なる 10 箇所スポット光を照射した。図 3 にスポット光を 1 回照射する度に測定したサイクリックボルタモグラムを示す。図 2 に示した裸の金電極によって得られたサイクリックボルタモグラムと比較すると明らかのように、図 3 のものは酸化ピーク、還元ピークが見られず、S 字の電流-電位曲線を示している。S 字の電流-電位曲線は、マイクロ電極特有の電気化学的応答であり、電極表面に球状の拡散層が出来ることによって現れる(図 4)。

線形拡散 (通常サイズの電極)



球状拡散 (マイクロ電極)



図 4 球状拡散と線形拡散

また酸化電流の上限(これを拡散限界電流とよび、ここでは i_{lim} と略記する)はスポット光の照射回数に比例して増加しており、HDT/Au 電極上に複数のマイクロ電極が形成されていることが明らかとなった。マイクロ電極を用いた 1 電子のレドックス反応のサイクリックボルタモグラムの場合、電極半径 (r) と i_{lim} との間には

$$i_{lim} = 4rFD C^* \dots\dots\dots(1)$$

という関係式が成り立つことが知られている⁶⁾。ここで F はファラデー定数、 D は反応種の拡散係数、 C^* は反応種の濃度である。図 3 のうち、スポット光を 1 箇所照射した時に得られたサイクリックボルタモグラムの i_{lim} が $1.2 \mu A$ であったので、それを $Fe(CN)_6^{4-}$ の $D (= 6.8 cm^2$

$s^{-1})$ および $C^* (= 50 mmol dm^{-3})$ とともに (1) 式に代入すると、 $r = 91 \mu m$ が得られ、スポット光のサイズと一致した。それゆえ HDT/Au 電極にスポット光を照射した場合、照射部分のみのヘキサデカンチオレートが脱離し、その部分のみが電極として機能していることが明らかとなった。

4. おわりに

図 4 に示したマイクロ電極により形成される球状拡散は、通常サイズの電極で形成される線形拡散に比べて物質輸送速度が速く、よって電気化学反応の応答性が高速となる。また、電気化学的分析ではノイズに相当する電気二重層による容量電流が小さく、それゆえ分析用電極としての利用が望まれている。しかし、単独のマイクロ電極を用いた場合、測定電流の絶対値が小さいため、複数のマイクロ電極を調製することが考えられているが、技術的な困難さゆえに実用化には至っていない。本研究で得られた結果は、そのような電極を容易に調製出来ることを示しており、これからの研究によって実用的な価値の有無を明らかにしたいと考えている。

最後になりましたが、本稿を執筆する機会を与えて頂きました工学研究科分子化学専攻の馬場章夫教授に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press (1991) Part Three.
- 2) H. O. Finklea and D. D. Hanshew, J. Am. Chem. Soc., **114**, (1992) 3173.
- 3) M. J. Tarlov, d. R. F. Burgess, Jr., and G. Gillen, J. Am. Chem. Soc., **115** (1993) 5305.
- 4) Y. Li, J. Huang, R. T. McIver, Jr., and J. C. Hemminger, J. Am. Chem. Soc., **114** (1992) 2428.
- 5) J. Huang and J. C. Hemminger, J. Am. Chem. Soc., **115** (1993) 3342.
- 6) S. Ching, R. Dudek, and E. Tabet, J. Chem. Edu., **71** (1994) 602.