

- ALS 900 SECM を用いたポテンシオメトリーによるイメージング -

* このドキュメントは、ビー・エー・エス（株）主催による E C セミナーの抄録です。
E C セミナーに関してのお問い合わせは、sales@basj.com にお願致します。

ビー・エー・エス株式会社 アプリケーションサポート課
衣笠帝弘

I. はじめに

走査型電気化学顕微鏡（SECM）は微小電極（チップ）及びサンプルに電位を印加するためのバイポテンシostat、チップを三次元的に走査するためのポジショナーで構成されます (Fig. 1)。ALS モデル 900 ではこれらの機器を P C で制御し、他の電気化学的な手法と組み合わせる事により、さまざまな角度から試料の分析が可能です。

このセクションでは、SECM 測定の基礎、ポテンシオメトリーSECM の原理^{1,2}とその測定に用いた水素イオン選択性電極の作製法と評価、SECM で観察した腐食金属表面の pH 変化の様子をご紹介します。^{3,4}

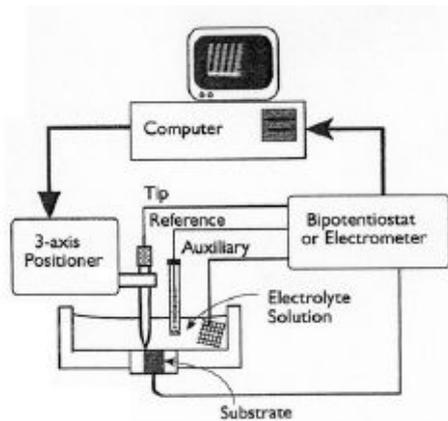


Fig. 1-1 SECM システム構成

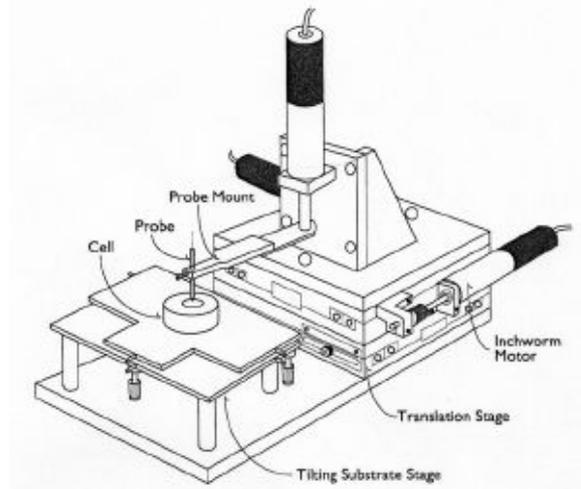
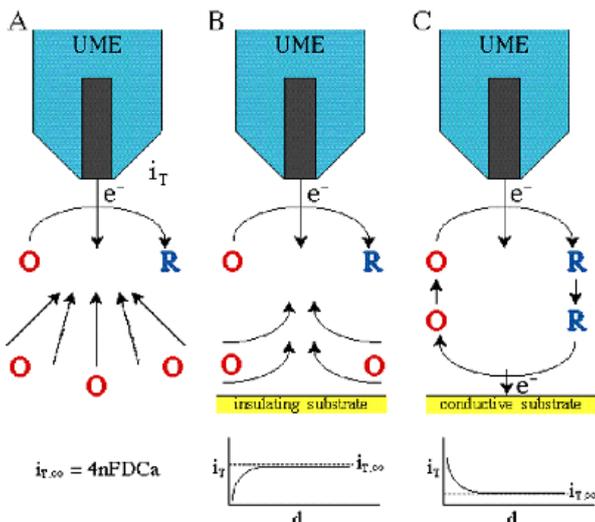


Fig. 1-2 三次元ポジショナーとセル

II. SECM の操作原理



ALS モデル 900 では、アンペロメトリックモードまたはポテンシオメトリックモードを用いた SECM 実験が可能です。アンペロメトリックモードでは、チップに一定の電圧を印加して、流れる電流値をモニタリングします。得られる電流応答は、導電性あるいは絶縁性サンプル表面でのレドックスマーカ（Fig. 2 の R 及び O）の化学反応挙動に基づいて変化します（フィードバック効果）。

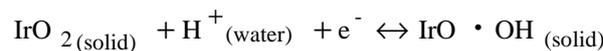
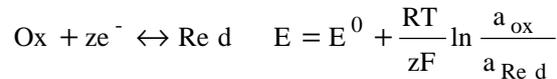
チップとしては絶縁性のガラスやポリマーの中にカーボンファイバーや金・白金などのワイヤーを封入して作成した超微小電極 (UME) を用います。 Fig. 2 に、実験の模式図とそのときにチップに流れる電流の電極 - サンプル間距離依存曲線を示します。チップがサンプルから十分離れている時 (Fig. 2A)、チップに流れる定常電流 (i_T) は

$$i_T = 4nFDCa \quad (1)$$

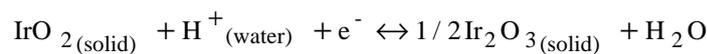
によって与えられます。F は Faraday 定数、n はチップ反応 ($O + ne \rightarrow R$) での反応電子数、D は酸化体 O の拡散係数、C は濃度、a はチップ半径です。次にチップが絶縁サンプルの表面へ近づくと、電流 (i_T) は減少します (Fig. 2B)。なぜなら絶縁性のサンプルがバルク溶液からチップへの O の拡散を妨げるためです。

一方、導電性サンプルの場合は、還元体 R はサンプル表面で再び酸化され O に戻り、結果として電極 - サンプル間でレドックスサイクルが起きるため、 i_T は増加します (Fig. 2C)。チップ電流値はサンプルからの距離にも依存するため、サンプル表面近傍でチップを平行に走査したときに流れる電流値は、サンプルの導電性 + 反応性だけでなく、その凹凸も反映します。

一方、UME 先端部をさまざまなイオン選択性物質で修飾した電極を用いるとポテンシオメトリック (化学種の濃度変化に依存する電位変化をモニタリング) SECM 実験が可能です。ポテンシオメトリックチップを用いた場合、チップ電極の電位は、チップ表面での目的イオンの濃度 (正確には活量) に依存します。従って、サンプル表面での化学反応などによって目的イオンが消費または生成される場合、チップをサンプル表面近傍で走査しながら電極電位を測定することで、その表面近傍での目的イオンの濃度分布を観測することが可能となります。



或いは



III. 実験及び結果

SECM チップ電極として、直径 7 または 33 μm のカーボンファイバーをガラスキャピラリー内に封入し、先端からファイバーを 5 mm 程度露出させたものを作成しました (Fig. 3)。露出部分のカーボンファイバーは、アリルフェノールの酸化膜を電解、加熱重合し、絶縁化しました。³その後、電極下端を剃刀刃で切り落とし、ディスク電極としました。まず、この電極を用いて上に述べたアンペロメトリックモードで実験を行ったところ、得られたチップ電流の電極 - サンプル間の距離依存性は、サンプルが導電性の場合も絶縁性の場合も Fig. 2B, 2C に示した理論曲線とよく一致しました。⁵

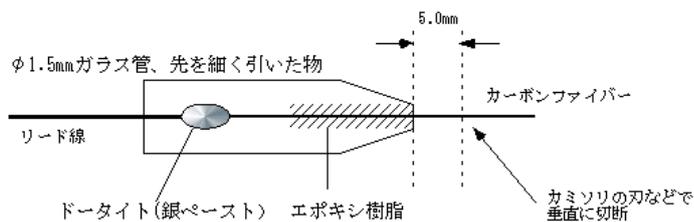
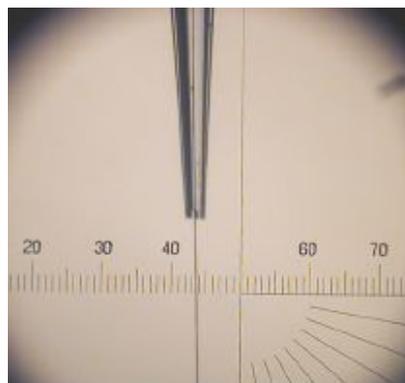


Fig. 3



7 μm カーボンファイバー電極

III-I

次に、上で得られたカーボンファイバー電極を用いて SECM ポテンシメトリーモードでの実験を行いました。実験は 10 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ /1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 水溶液を含むセルに、100 μm のキャピラリーで外部より 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ /10 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 水溶液をインジェクションしながら、キャピラリー近傍の両イオンの濃度比の分布をポテンシメトリーモードでイメージングしました。その際の電極電位 E は、両イオンの濃度比 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$) に応じて、(2) 式のように変化すると予想されます。

$$E = E^0 + \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad (2)$$

実際に、チップがキャピラリー上部に来ると、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ の減少に伴って、チップ電位の減少が確認できました (Fig. 4)。

III-II

さらに、カーボンファイバーディスク電極の表面を酸化イリジウムの薄膜で修飾し、微小 pH 電極を作製しました。⁶

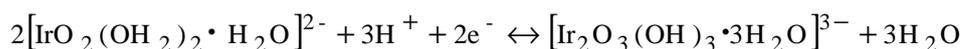


Fig. 5 に示したように、この電極は傾斜 65 mV/pH で直線的な pH 応答を示します。

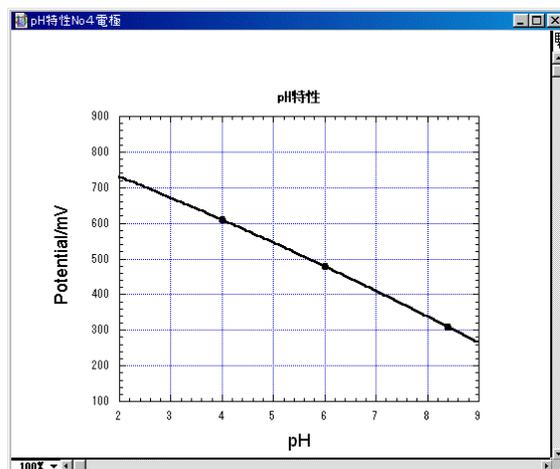
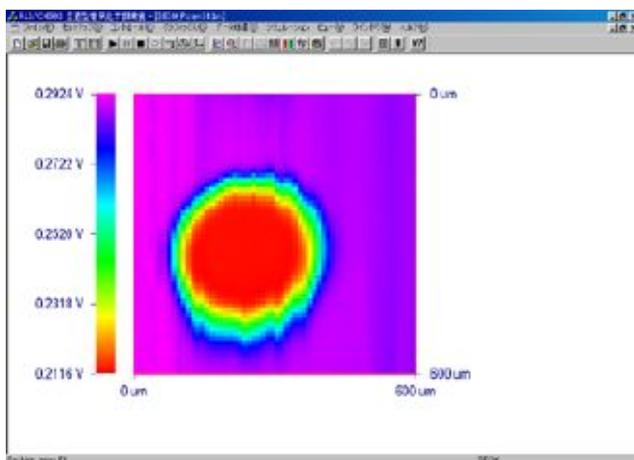


Fig. 4 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$
のイメージング

Fig. 5 酸化イリジウム
電極の pH 応答特性

この pH 電極を用い、鉄の腐食表面で起こる変化を画像化しました。具体的には、腐食液には 0.1 M 塩化ナトリウム、0.1 mM 過酸化水素水を用いて鉄を腐食させ、その表面近傍の pH をイメージングしました。Fig. 6 の右側が腐食の進んでいる部分 (100 μm , 300 μm 四方の画像共) で、電位の低下 (最大 20 mV 程度) が見られます。これは、過酸化水素が鉄表面で還元される際に水素イオンが消費され、pH が増加したためです。この電位変化を、Fig. 5 の検量線を用いて pH 変化に換算すると、サンプル近傍では pH が最大約 0.3 増加しているといえます。

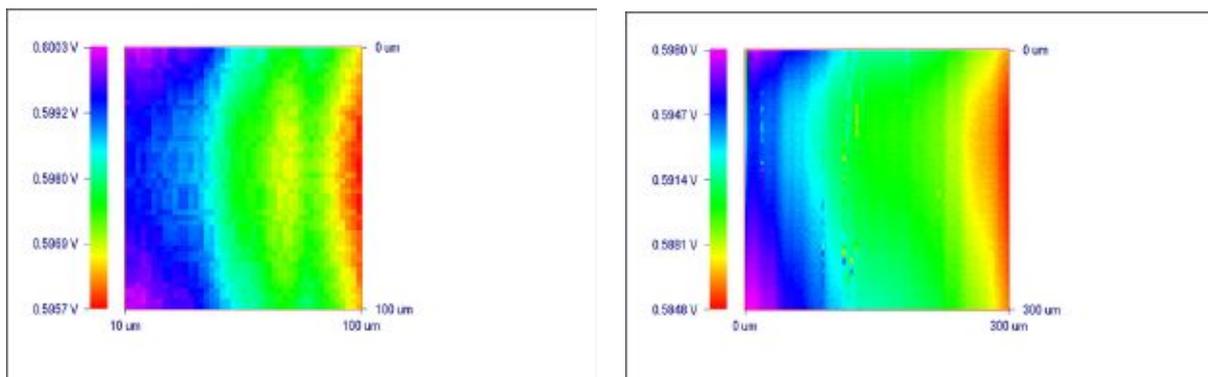


Fig. 6 鉄腐食表面の観察

まとめ

ALS モデル 900 ポテンシオメトリックモードにて、金属表面における pH 変化を高分解能で観察する事が出来ました。本法は、チップ先端部に目的に応じたイオン選択性物質を修飾する事が可能であり、様々な分野への応用研究が期待されます。

参考文献

- 1 . A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*. M. Dekker Inc., New York 2001.
- 2 . M. V. Mirkin, B. R. Horrocks, *Analytica Chimica Acta*. 2000, 406, 119–146
- 3 . C. Wei and A. J. Bard, *Analytical Chemistry*. 1995, 67,8, 1346-1356
- 4 . T. G. Strein and A. G. Ewing. *Anal. Chem.* 1992,64, 1368-1373
- 5 . Y. Shao and M. V. Mirkin. *J. Phys. Chem. B*. 1998, 102, 9915-9921
- 6 . D. O. Wipf, F. Ge, T. W. Spaine, and J. E. Baur, *Anal. Chem.* 2000, 72, 4921-4927