

電気化学顕微鏡の紹介

Introduction of SECM

ビー・エー・エス(株)

小池昌明

SECM の操作原理

汎用の走査型顕微鏡のように、SECMは導電性あるいは絶縁性サンプル表面¹近傍でのサンプルの酸化還元反応をSECM像として観察できます。アンペロメトリックSECM計測では、探針は絶縁性のガラスあるいはポリマーに埋包された貴金属あるいはカーボンファイバー微小電極が用いられます。イオン選択性電極によるポテンシオメトリックSECM計測も可能です³。

アンペロメトリック計測の場合、探針電流はサンプルの表面状態により変動します。探針がサンプルから離れる時(電極径より大きい場合)、図1Aに示されるように定常電流(i_T)はによって与えられます。

$$i_T = 4nFDCa$$

F:ファラデー定数、n:電極反応($O + ne \rightarrow R$)での反応電子数、D:O(酸化物)の拡散係数、C:濃度、a:電極半径、

探針が絶縁サンプルの表面に向かうと、探針電(i_T)の減少するのは、探針の絶縁性部分がバルク液から電極へのOの拡散を妨げるからです(図1B)。一方、導電性サンプルでは、R(還元物)は酸化され、Oに戻ります。これは補充されたOの流れが加わり、 i_T が増加する為です(図1C)。この場合、dの値が小さくなれば、 i_T が大きくなります。もし、サンプル上のRの酸化が拡散限界になると、d → 0の時、 $i_T \rightarrow \infty$ となり、SECM操作のフィードバックモードが形成されます。

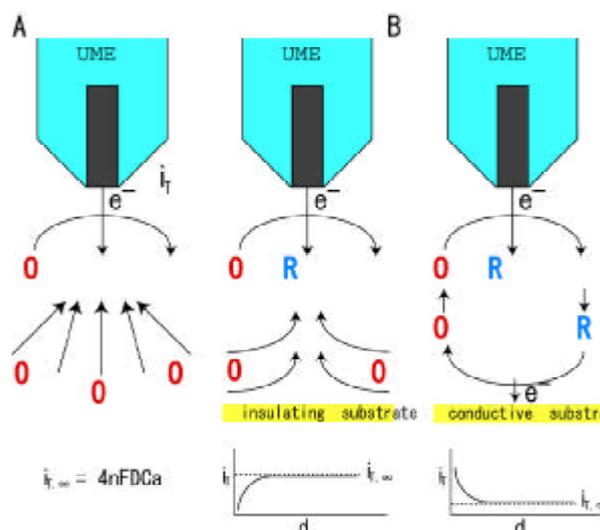


Figure 1. Operating principles of SECM: (A). with UME far from the substrate, diffusion of O leads to a steady-state current, i_T ; (B). with UME near an insulating substrate, hindered diffusion of O leads to $i_T < i_{T,\infty}$; (C). with UME near a conductive substrate, positive feedback of O leads to $i_T > i_{T,\infty}$.

探針がサンプル上の x-y 平面をスキャンすると、探針の電流はサンプルの形状・導電性又は反応性により変化します。絶縁体の i_T が i_T より小さく、導電体の i_T が i_T より大きいと、形状の効果と導電性の効果を分離できます。

SECMのフィードバックモードの場合、酸化還元反応は基本的に探針とサンプル間の薄層に制限されます。サンプル発生/探針収集(SG/TC)モード(サンプルが発生装置で探針が収集装置のとき)の場合、探針はサンプル発生電極にて発生した拡散層を移動します。

SG/TCモードの制限

1. サンプルが大きい場合、反応プロセスは常に非定常状態になる。
2. サンプルが大きい場合、測定電流には iR ドロップが発生する。
3. 収集効率は、サンプル電流に対する探針電流の比率により小さくなる。探針発生/サンプル収集(TG/SC)モードは反応速度計測に適しています。一方、SG/TCはサンプル上での酵素反応・腐食・不均一プロセスのモニタリングに使用できます。

応用

1. SECM像と位置

三次元 SECM 画像は、x-y 平面をスキャンし、探針位置の関数として探針電流(i_T)を観測して得られます。画像応用面での SECM の特長として、他の走査型プローブ顕微鏡と比べて、観測される応答は厳密な理論に基づいて解釈できます。従って、測定電流は探針-サンプル間距離の評価に使用できます。さらに SECM は異なるタイプのサンプル、すなわち溶液に浸漬した導電体と絶縁体の両方の表面を SECM 像化できます。SECM の解像度は電極径に依存します。例えば、図 2 は $2\ \mu\text{m}$ Pt ディスク電極を用いて $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中の口過用メンブランの SECM 像です。平均膜孔径は約 $10\ \mu\text{m}$ です。

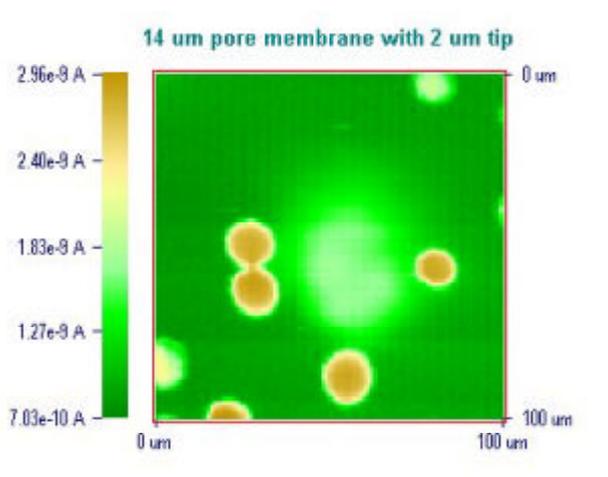


Figure 2. SECM image of a polycarbonate filtration membrane with a $2\ \mu\text{m}$ -diameter Pt disk UME in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ solution. Average pore diameter is ca. $10\ \mu\text{m}$

2. SECMを用いた局所酵素反応の評価

図3は、フォトリソグラフィにより line-and-space (幅 10 μm , 間隔 10 μm) でジアフォラーゼをパターンニングしたガラス基板の SECM 像である。ここでは、基板を電子移動媒体 (メディエータ) として 1.0 mM フェロセニルメタノール (FMA) が溶解した溶液に浸漬し、電極電位 0.40 V vs Ag/AgCl で FMA の酸化電流をモニターすることにより SECM 像を得ている。ジアフォラーゼの基質である NADH が溶液に存在しない場合には、SECM 像には何らパターンが認められない。NADH 添加後ではジアフォラーゼが固定化されている部分では、NADH が触媒酸化されるために、FMA の酸化電流が増加し、SECM 像にはジアフォラーゼのパターンが観測された。一方、メディエータに Co(phen)_3^{2+} を用いた場合には、明確なパターンは得られなかった。この現象は、ジアフォラーゼとメディエータ間の反応速度の差異を反映していると考えられる²⁾。

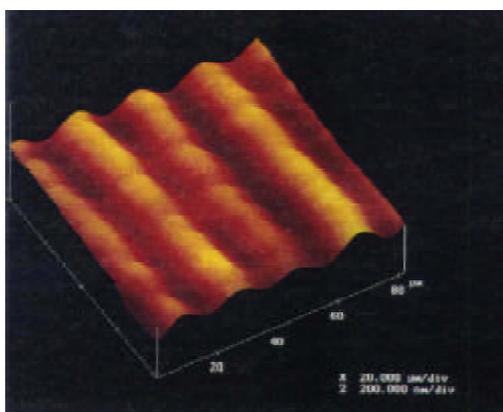


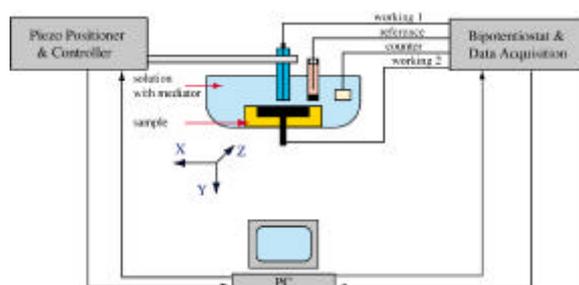
Fig. 3. An SECM image of a line-and-space pattern of diaphorase at a glass substrate. Line width, 10 μm . Space width, 10 μm . Tip radius, 0.75 μm .

機器の紹介

モデル 900 SECM はテキサス大学のグループと共同開発しました。モデル 900 走査型電気化学顕微鏡はファンクションジェネレーター、バイポテンシostat、高解像度データ処理、三次元マイクロポジショナーから構成されています。

探針を基板上的の任意の高さに設定し、二次元方向の走査を上記図として表わしました。コンピューター制御にて走査位置、電気化学計測、データ解析が行なうことができます。

SECM の構成



探針を走査するに当り、2種類の操作モードを提供しました。プローブ走査曲線モードとプローブ接近曲線モードです。プローブ走査曲線モードは探針をX、Y、Z方向に移動します。プローブと差分電位はコントロールされ、それぞれの電流が測定できます。探針は電流が一定の値に達しますと停止します。このことは表面の目的物の探索と接近曲線を調べるのに役立ちます。

プローブ接近曲線モードは探針を基板表面に接近させます。表面プロセスを区分するのに有効です。この場合、PID¹コントロールが使用されます。PIDは自動的にステップサイズを調整し、探針を基板表面に接触させずに接近させます。

モデル900の電気化学テクニックのレポートリーを示します。

- CV サイクリックボルタンメトリー
- LSV リニアースweepボルタンメトリー
- CA クロノアンペロメトリー
- CC クロノクーロメトリー
- DPV 微分パルスボルタンメトリー
- NPV ノーマルパルスボルタンメトリー
- SWV 矩形波ボルタンメトリー
- it, アンペロメトリー
- DPA 微分パルスアンペロメトリー
- TPA トリプルパルスアンペロメトリー
- BE バルク電気分解/クロノクーロメトリー
ポテンシオメトリー

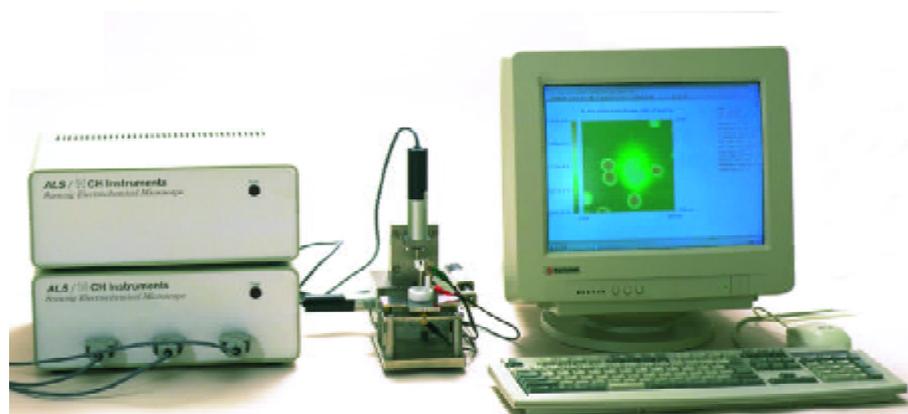
モデル900のパワフル機能としてファイル操作、実験コントロール、グラフィック、データ解析、デジタルシミュレーションが利用できます。



プローブ接近曲線モード



プローブ走査曲線モード



SECMの構成: 3次元マイクロポジショナー、バイポテンシオスタット、探針/サンプル固定台

参考文献

1. (a). A. J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak, and O. Lev, *Anal. Chem.* 1989, 61, 132; (b). A. J. Bard, F.-R. F. Fan, and M. V. Mirkin in *Electroanalytical Chemistry*, Vol.18 (A. J. Bard, ed.), Marcel Dekker, New York, 1994, p. 243.
2. H. Yamada, H. Shiku, T. Matsue, I. Uchida, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1994, 33, 91.
3. Michael V. Mirkina, Benjamin R. Horrocks; Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscope, *Analytica Chimica Acta* 406 (2000) 119, 46