

## 電気化学 SPR によるレドックス応答性 SAM のリアルタイム観測

(京都府大・人間環境<sup>1</sup>, 阪大院・基礎工<sup>2</sup>) ○石田 昭人<sup>1</sup>, 山田 亮<sup>2</sup>, 椎名 隆<sup>1</sup>

**【序】** 金薄膜電極表面上にフェロセンなどの電気化学応答性ユニットをもつ SAM を形成し、これを作用極として酸化還元反応を行うと、その酸化還元状態に対応して表面の親水性⇄疎水性スイッチングが可能である。さらに、電極電位を酸化還元平衡電位付近に保ちながら金薄膜電極に水平方向のバイアス電位を印加すると、親水性⇄疎水性の境界の位置をバイアス電位で任意に制御できる。このとき、電極表面に液滴や帯電した微粒子を置くと、水平方向の表面濡れ性の差を駆動力としてそれらの物体を水平方向に駆動できることが先に山田らにより報告された。<sup>1)</sup>しかし、液滴が通過した航跡は目視では全く観測できないものの、航跡上では液滴がより容易に駆動できる履歴現象がみられるなど、酸化還元にともなう界面での分子レベルの挙動が液滴駆動の鍵を握っていると思われる。我々はこの現象を細胞やマイクロカプセルなどのマニピュレーションに展開することを考えている。このような応用には界面の状態の動的挙動を詳細に解明する必要がある。そこで、表面プラズモン共鳴分光装置 (SPR) と電気化学反応装置 (EC) を組み合わせた ECSPR および一次元の多点測定が可能な 1D-ECSPR を新たに作製し、電極表面の評価を試みた。

**【実験】** 11-フェロセニル-1-ウンデカンチオール (同仁化学、以下 **1**) およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ナカライ) は市販品をそのまま用いた。電解液には 1 M 過塩素酸を用いた。金電極は 22 mm 角カバーガラスの表面をチオールシランで処理した後、 $10^5$  Pa で金を厚さ 50 nm 蒸着したもの、またはテキサスインスツルメンツ社の SPR 測定装置 SPREETA の SPR センサをそれぞれ使用直前に濃硫酸で洗浄して用いた。フェロセン SAM は **1** の 1 mM エタノール溶液に金電極表面を 24 h 浸漬して作製した。ECSPR は SPREETA のフローセル部を電気化学用に改造し、ALS 社の EQCM400 で電位を制御して観測した (図 1)。1D-ECSPR はシリンドリカルレンズを使って電極表面中央の直線部分全域の SPR を同時測定するもので、光源には超高輝度 LED を用い、SPR 曲線を CCD カメラで濃淡画像として最大 30 フレーム/s で取り込んだ。1D-ECSPR 測定にはカバーガラス上に形成した金薄膜電極を用い、表面修飾後に銅ブロックと銀ペイントでバイアス印加用の導線を両端に接続し、SPR 測定用のガラスプリズムにマッチングオイルで接着し、電解セルを圧着した (図 2)。

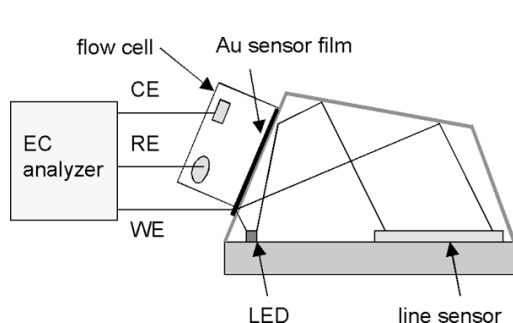


図1 ECSPR 測定系

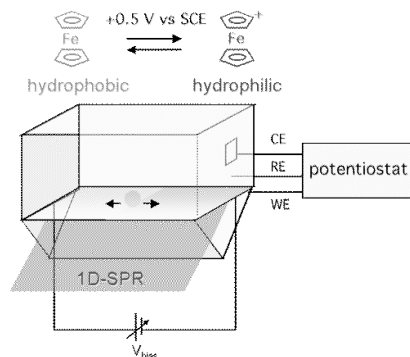


図2 1D-ECSPR 測定系と液滴輸送の概念

【結果と考察】フェロセン SAM の 0.1 M 過塩素酸中におけるサイクリックボルタンメトリ(CV)は良好な可逆パターンを示した。同時に観測された CV 走査中の SPR 角の変化 (図3) においては、フェロセンが酸化される+0.5 V 付近において、SPR 角の急激な高角シフトが観測され、電位が再び+0.5 V 付近に達してフェロセンカチオンの還元反応が起き始めると、SPR 角は低角シフトを示し、電位が 0V に戻ると SPR 角もほぼ回復した。この結果から、フェロセンが酸化されて中性状態からカチオンとなることによる表面の誘電率 ( $\propto$  屈折率) の急激な増大が SPR によってリアルタイムに観測できたものと解釈される。図 3 のプロファイルをよくみると、酸化時の SPR 角変化の立ち上がり部分にスパイクがみられるが、還元時にはみられない。酸化にともない生成したフェロセンカチオンと過塩素酸イオンの会合が観測されている可能性もある。そこで、系内にドデシルベンゼンスルホン酸を添加するとその吸脱着過程によると思われるきわめて大きな SPR 角変化が観測された。

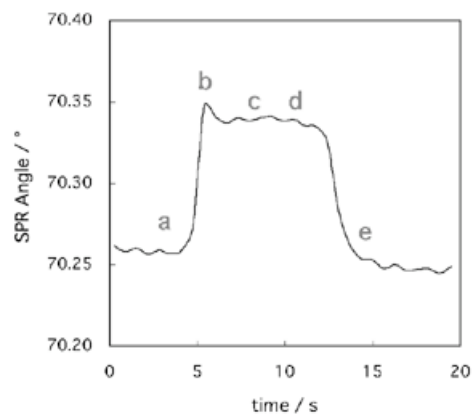


図3 ECSPR によるフェロセン SAM の酸化還元反応にともなう SPR 変化の観測 a, 0.2V, b, 0.45V, c, 0.6 V. d. 0.6 V. e. 0.2 V

一方、1D-ECSPR においては、フェロセン SAM の形成 (図4) およびその酸化還元にもなう SPR 変化については明瞭なコントラストの変化が観測されているが、液滴の航跡に関しては現在のところ明瞭なコントラスト変化が観測できておらず、今後測定系の洗練によるダイナミックレンジの拡大を含めて検討していく予定である。

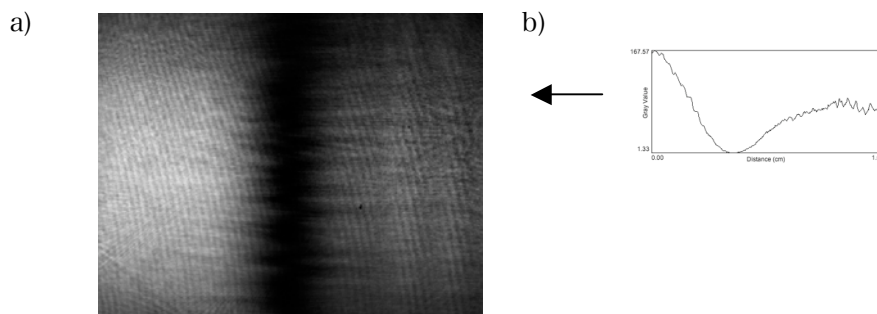


図4 1D-ECSPR によるフェロセン SAM の酸化還元反応にともなう SPR 変化の観測 a) 1D-CCD 画像, b) 1D-CCD 画像から得られた直線上の点における SPR