

## 研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		導電性カンチレバーを用いた電気化学走査プローブ顕微鏡測定における電気二重層の研究			
研究テーマ (欧文) AZ		Investigations of Electric Double Layer Using Conductive Cantilever			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓) ヨコタ	名) ヤスユキ	研究期間 B	2007 ~ 2009 年
	漢字 CB	横田	泰之	報告年度 YR	2009 年
	ローマ字 CZ	Yokota	Yasuyuki	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		大阪大学基礎工学研究科 助教			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)や電気化学原子間力顕微鏡(EC-AFM)をはじめとする電気化学走査プローブ顕微鏡は、電解質溶液中で原子分解能観察が可能なことから、電極表面の構造解析の要となってきた。しかしながら真空中とは異なり、観察中に複雑な電気二重層が形成されるため、得られたデータの正確な解釈は不可能に近い。特に、単なる表面のイメージングを越えて原子・分子レベルでの物性測定を行うためにはこの問題を克服することが必須である。これまでの EC-STM を利用した物性測定の知見から、この問題点を解決するためにはプローブが測定対象に及ぼす影響を正確に理解する必要がある。</p> <p>これを明らかにするため、探針および試料電位を独立に制御可能な原子間力顕微鏡(AFM)システムを構築し、種々の末端官能基を有する自己組織化単分子膜(SAM)間のフォースカーブ測定を行った。電気化学不活性なメチル(CH<sub>3</sub>)またはアミノ(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)末端 SAM 間の場合、フォースカーブはアプローチ、リトラクト時共に電極電位に依存しなかった。その結果、本研究で用いた条件下では、電気二重層の充電による帯電効果は探針-試料間の力測定に影響を及ぼさないことが分かった。一方、電気化学活性なフェロセン(Fc)末端 SAM 間の場合、Fc の酸化状態に応じてフォースカーブが大きく変化し、Fc の帯電に伴う界面エネルギー変化を検出可能なことが分かった。この知見を基に、中性の Fc 末端 SAM に、これを酸化できる電位に制御した CH<sub>3</sub> 末端 SAM 探針を近づける実験を行った。CH<sub>3</sub> 末端 SAM のアルキル鎖長が短くなると、探針により Fc が酸化されることを示唆するフォースカーブが得られた。これにより、探針と試料間の距離が数 nm 以下の場合には、探針が試料の状態を変える事が明らかになった。今後、理論計算を含めた定量的な研究により電気化学界面における物性研究が発展すると考えられる。</p>					
キーワード FA	走査プローブ顕微鏡	電気化学	自己組織化単分子膜	フェロセン	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Force Curve Measurements between <i>n</i> -Decanethiol Self-Assembled Monolayers in Inert Solvent and in Electrochemical Environment							
	著者名 <sup>GA</sup>	Yasuyuki Yokota et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	e-Journal of Surface Science and Nanotechnology					
	ページ <sup>GF</sup>	731~736	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	9	巻号 <sup>GD</sup>	7
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要<sup>EZ</sup>

It has been known that atomic force microscopy (AFM), in addition to providing topographic information, can be used to discriminate surface functional groups. One of the most established methods is based on the surface sensitivity of the adhesion force between the tip and sample. Several groups have tried to electrochemically modify the interfacial properties by applying the appropriate potential. The force curve measurements were performed between electroactive ferrocene (Fc)-terminated Self-assembled monolayers (SAMs) under independent control of the tip and sample potentials. From the cyclic voltammetry of Fc SAM, the electronic states of Fc moieties in each force curve measurement were characterized. The adhesion force of Fc SAM was drastically changed with the oxidation state of the Fc moieties (Fc or Fc<sup>+</sup>). Because the adhesion force in aqueous solutions is largely determined by hydrophobicity, the oxidation-state dependence of the hydrophobicity is responsible for the adhesion force change. Two control experiments using methyl (CH<sub>3</sub>) and amino (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)-terminated SAMs were performed. Unlike in the case of Fc SAM, the force curves, both the approach and retraction curves, did not change with the applied potential. This indicates that the force curve measurements in this study are largely regulated by the effects of surface functional group rather than charging of double layer. Although Fc<sup>+</sup> and NH<sub>3</sub><sup>+</sup> SAMs contain almost the same amount of functional groups, their repulsive forces between the tip and sample considerably differed depending on the surrounding environment of counter anions. These results demonstrate that this AFM-based technique can be a powerful tool for investigating the mixing of the electric double layer.