水晶振動子マイクロバランスによる 自己組織化単分子層のナノ特性評価

嶋 津 克 明

北海道大学大学院地球環境科学研究科 ☎ 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 5 丁目

(2003 年 9 月 30 日受理)

Evaluation of Nano-Properties of Self-Assembled Monolayers Using a Quartz Crystal Microbalance

Katsuaki SHIMAZU

Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University
Sapporo, Hokkaido 060-0810

(Received September 30, 2003)

A quartz crystal microbalance (QCM) having the capability of detecting the mass change of nanogram range was used to examine various interfacial processes at self-assembled monolayers (SAMs) of thiols, such as formation and desorption of SAMs, redox of ferrocene-terminated SAMs and acid dissociation of SAMs bearing -COOH and -NH₂ functionalities. From the mass change due to ion association between charged functionalities of SAMs and electrolyte ions, the change in the microenvironment around the functionalities during the redox of SAM, and acid-base properties of SAMs both on open circuit and under potential control were evaluated. Because of high sensitivity of QCM and unique information obtained by using it, QCM will contribute greatly to the progress of nanoscience and nanotechnology, particularly those related to solid surfaces.

1. は じ め に

溶液中での水晶振動子マイクロバランス (QCM) 測定は 1980 年に Nomura らによって開始された¹⁾。しかし、ナノレベルでの QCM 測定は大変困難であり、信号の積算/平均化を行って得た単発の報告²⁾があるだけで、実質空白の分野であった。1980 年代はまた単結晶電極や自己組織化単分子層 (SAM) などナノ構造規制電極の研究が盛んになってきた時期でもあり、ナノレベルの定量法の開発は急務であった。私たちは 1990 年代のはじめに極めて高感度な測定がルーチンでできる装置の構築を行った。ナノテクノロジーの研究が盛んに行われている現在、ナノグラムの質量測定が可能な QCM は電極/溶液界面の種々のプロセスの詳細を理解するのに、ますます必要不可欠な測定法になってきている。本報では、

構造規制界面として注目されている SAM のさまざまなプロセスを QCM により解析した私たちの研究成果について紹介し、QCM の有用性の一端を紹介する。QCM データをより正確に解釈するためのアプローチについては前回³⁾書かせて頂いたので、今回は QCM による質量測定からどのような情報が得られるかについて焦点をあてて述べる。

2. ナノ質量測定

一定の周波数で振動している水晶振動子の表面に物質が吸着すると、周波数が変化する。QCM ではこの周波数変化 Δf を測定して質量の変化 Δm を測定する。両者の間には Sauerbrey によって導かれた関係⁴⁾

$$\Delta f = -2 f_0^2 \Delta m / A (\rho_q \mu_q)^{1/2} = -(1/S) \Delta m / A \quad (1)$$

が成立するため、質量変化の定量が可能である。ここで、 f_0 は基本周波数、 ρ_q と μ_q は水晶の密度と剛性率、 A は圧電応答している部分の面積である。5 MHz、AT カッ

E-mail: shimazu@ees.hokudai.ac.jp

ト水晶振動子の場合、定数項をまとめた感度 S は $17.7 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$ となる。感度は基本周波数が高いほど大きく (S は小さく) なるので、高感度化を目指して 155 MHz の QCM も提案されているが、ノイズも増幅され S/N 比が減少するので、(1) 式から単純に計算されるほどの感度の向上は得られないのが普通である。 5 MHz の場合でもノイズを 0.01 Hz (サンプリング間隔 60 ms) まで減少させることが可能であり、このような条件下では、最も軽い水素原子の単分子層 (周波数変化は約 0.1 Hz) の測定も可能である。実際にはノイズをこのレベルまで減少させるのは簡単ではなく、最適な発振回路や高周波用のアースの使用、水晶振動子のマウント時の低歪化と良好な電氣的接触、また必要に応じてファラデーケージ中で測定するなど、実験上の細かい配慮が必要である。水晶振動子の発振の原理や (1) 式導入にあたって用いられた仮定などについては、既報の解説⁵⁻⁷⁾を参照されたい。SAM の基板には水晶振動子上に構築した Au(111) 薄膜電極を用いた。

3. チオールの自己組織化と酸化還元

3.1 自己組織化過程

Au 電極を浸漬したヘキサン中にフェロセニルウンデカンチオール (FcC11SH) のヘキサン溶液をインジェクションすると、周波数が減少すなわち質量が増加した (Fig. 1)⁸⁾。周波数の減少は初期では速く、その後はゆっくりであった。周波数が一定になったときには Fig. 1 中に示したような SAM が構築されたと考えられる。このような自己組織化過程のその場測定は、それまでは報告されていなかった。全周波数変化から求めた吸着量はフ

Fig. 1 Frequency change during the self-assembly of FcC11SH on Au in hexane.⁸⁾ The addition of pure hexane does not cause frequency change except the transient perturbation.

エロセンの酸化還元応答から求めた吸着量に等しく、単分子層レベルの測定でも QCM の定量性が優れていることを示している。

3.2 酸化還元過程

FcC11SH 濃度や吸着時間を変えることで吸着量の異なる種々の単分子層 (飽和吸着以外は吸着層とよぶ) を構築した。Fig. 2 (a) は FcC11SH 単分子層の 1 M HClO_4 水溶液中での酸化還元に対する電気化学 QCM (EQCM) 応答である⁹⁾。周波数は酸化で減少、還元で増加している。酸化電流を積分して得た電気量 (Q) に対し周波数変化 (Δf) をプロットすると、傾きから 1 モルの電子 (1 ファラデー) 移行当たりの質量変化を決定できる。私たちはこれを mpe (mass per electron) と呼んでおり、次式で定義される。

$$\text{mpe} = \frac{S \Delta f}{Q/F} \quad (2)$$

よい直線関係が成立し (Fig. 2 (b)), mpe は 108 g mol^{-1} であった。これは ClO_4^- のモル式量 (99.5) にほぼ等しく、酸化で生成したフェロセニウムカチオンと ClO_4^- とのイオン対生成を示している。周波数を電位について微分すると電流と直接比較することが可能となる。周波数から電流 (i_{cal}) を計算するには次式を用いる。

$$i_{\text{cal}} = \frac{FSv}{\text{mpe}} = \left(\frac{df}{dE} \right) \quad (3)$$

v は電位走査速度である。mpe は (2) 式から決定した値か、モデルから仮定した値を用いる。Fig. 2 (c) には $\text{mpe} = 108 \text{ g mol}^{-1}$ を用いて計算した i_{cal} を実測の電流値 (実線) とともに示した。両者はよく一致しており、電子移動と質量移動は同時に進行していることがわかる。このように、この解析では電流すなわち電子移行と質量移動との対応関係を視覚的にとらえることができるメリットがある。

FcC11SH 吸着量が飽和値以下の吸着層についても mpe を求めた。構築直後の mpe は吸着量に依らず一定で単分子層の値 (平均値: 113 g mol^{-1}) と同じであったが、水中に浸漬させると吸着量の小さい単分子層ほど大きく増加した (Fig. 3 (a))。再びヘキサンに浸漬させると元の小さな値に戻ったことから、mpe 変動の原因は FcC11SH 吸着層間へのヘキサンの侵入であることは疑いない。すなわち、FcC11SH 単分子層構築直後やヘキサン浸漬後では吸着 FcC11SH 分子間にヘキサンが取り込まれており、FcC11SH 分子は構造的に固定されているのに対し、水浸漬後ではヘキサンが取り除かれ FcC11SH 分子間にスペースが生じる。このスペースはフェロセンの酸化還元による分子配向変化によって開閉し (酸化では生じた正電荷間の反発により分子が垂直に配向す

Fig. 2 (a) EQCM responses during the redox of a FcC 11 SH monolayer in 0.1 M HClO₄.⁹⁾ (b) Plot of frequency change versus charge. (c) Cyclic voltammogram calculated using eq. 3. A solid curve shows the observed cyclic voltammogram from (a).

るのでスペースが生じるが、還元では電荷が消滅するため分子が傾いて配向しスペースが消失する)、溶媒である水分子が入り出すため大きな mpe となると考えられる。

長鎖アルカンチオールとフェロセニルオクタチオール (FcC 8 SH) との混合単分子層でも、FcC 8 SH 吸着

Fig. 3 Dependence of mpe on the number of the adsorbed ferrocenylalkanethiol molecules. (a) Single-component FcC 11 SH adlayers. Immediately after the preparation of the adlayer (○) and after the immersion in water (●). (b) Mixed monolayers of FcC 8 SH with (○) C 12 SH and (●) C 18 SH.¹⁰⁾

量の減少とともに mpe は大きく増加する (Fig. 3(b))¹⁰⁾。この場合、FcC 8 SH 分子間に吸着しているアルカンチオールは表面に固定されており、酸化還元とともに FcC 8 SH 分子の配向変化は期待できない。このことから、フェロセン基の上部にあって長鎖のアルカンチオールで囲まれた空間 (ポケット) に溶媒分子が入り出すモデルが提案された¹⁰⁾。FcC 8 SH 吸着量が多いときは、FcC 8 SH 単一分子層の mpe と同じであり、これは FcC 8 SH 単一分子層と同じ環境すなわち FcC 8 SH の単一成分ドメインが生成していることを表している。mpe が増加し始める吸着量の値はドデカンチオール (C 12 SH) の方がオクタデカンチオール (C 18 SH) より大きく、C 12 SH の方が FcC 8 SH との混合が起きやすいことを示している。このように、QCM は単分子層界面でのマイクロ環境についての情報を与える。もちろん、直

接的な証拠を得るにはスペクトロスコピーによる測定が必要であるのは言うまでもない。FcC 11 SH 単分子層の配向変化についてはFT-IRで確認をしている¹¹⁾。

4. 自己組織化単分子層の脱離

4.1 アルカンチオール還元脱離

アルカンチオール単分子層は電気化学的に還元されて電極表面より脱離する。

このプロセスは、末端に酸化還元基を持たないチオールの吸着量を求めたり、混合単分子層から特定のチオールだけを脱離させて表面加工をしたりするのに有用である。Fig. 4はC 18 SH 単分子層を0.1 M KOHのエタノール溶液中で還元脱離したときのEQCM応答である¹²⁾。若干の遅れがあるが還元が進行すると周波数は増加し、脱離が起きていることがわかる。全体の周波数変化と脱離の電気量からmpeを決定する。ここで、電気量を正確に求めるには注意が必要である。すなわち、電流には

Fig. 4 (a) Linear sweep voltammogram and (e) frequency change during the reductive desorption of a C 18 SH SAM in 0.1 M KOH/ethanol.¹²⁾ (b), (c) and (d) show the contributions of the desorption, double-layer charging and reduction of solvent to current, respectively.

脱離の他に電気二重層の充電や溶媒の還元に由来する分が含まれている。後者については脱離が完了している負電位領域での電流値についてTafelプロットを作成し、正電位領域に外挿することで見積もることができる。電気二重層充電の電気量 (Q_{dl}) については、基板の金電極と単分子層についてのゼロ電位 (pzc) とキャパシタンス (C) を求め、次式から評価する。

$$Q_{dl} = [(-1.40 - pzc_{Au}) C_{Au}] - [(-0.40 - pzc_{SAM}) C_{SAM}] \quad (5)$$

式中の数値は電流の積分範囲 (電位, V) である。脱離の電気量は全電気量からこれらの寄与を差し引いて決められる。こうして求めたmpeをアルカンチオールの鎖長 (CnSHのn) に対してプロットしたのがFig. 5 (a) である。傾きはCH₂の式量 (14) に等しくmpeがアルカンチオールの脱離に由来することを示しているが、

Fig. 5 Chain-length dependences of mpe for the reductive desorption of (a) alkanethiol and (b) mercaptoalkanoic acid monolayers.¹²⁾ Dotted lines show the molar mass of corresponding thiols.

mpe の値はチオール (CnS) のモル質量 (M_{SCn}) よりかなり小さい。このことはチオールの脱離時に溶液から電極表面上に吸着する物質 (pzc より負電位であるのでおそらく溶媒和カチオン) が存在することを意味している。量的関係は次式で与えられる。

$$mpe_{\text{SCn}} = M_{\text{SCn}} - m_{\text{ads}} \quad (6)$$

m_{ads} は脱離したアルカンチオールの吸着断面積あたりの吸着物質の質量であり、カチオンの種類と濃度に依存する。

4.2 脱離の質量変化からイオン会合

末端にカルボキシ基を有するメルカプトカルボン酸の単分子層についても同様な実験を行い、得られた mpe を鎖長に対してプロットしたのが Fig. 5 (b) である¹²⁾。アルカンチオールの場合と同様に、傾きは 14 であったが、mpe はメルカプトカルボン酸のモル質量より小さかった。

$$mpe_{\text{SCnCOOM}} = M_{\text{SCnCOOM}} - m_{\text{ads}} \quad (7)$$

アルカンチオールとメルカプトカルボン酸の吸着量がほぼ等しいことから (6) 式と (7) 式における m_{ads} は等しいと考えられ、両式から吸着メルカプトカルボン酸のモル質量が決定できる。求められた値は SCnCOO^- のモル質量より大きく、カチオンとのイオン会合が起きていることがわかる。さらに SCnCOO^- のモル質量との差より、イオン会合しているカチオンの溶媒和数を決定できる。溶媒和数は Li^+ で 1.6, K^+ で 2.4–3.0, Ce^+ で 0.2 であった。このように QCM は他法では困難な界面での溶媒和についての情報も得ることができる。

5. 表面質量滴定法による界面酸塩基特性評価

5.1 単一成分単分子層

上記の 2 つの例は界面でのイオン会合が一般的なプロセスであることを示している。これにヒントを得て、私たちはイオン会合の測定を通して界面の酸塩基特性を評価する方法 (表面質量滴定法) を提案している¹³⁾。すなわち、単分子層を浸漬した溶液の pH を変化させると単分子層中の酸塩基官能基の電離状態が変化するが、酸塩基官能基上に電荷が生じると溶液のカチオンまたはアニオンとイオン会合が起きるため、これを質量変化として測定することで酸塩基特性についての情報を得ることができる。Fig. 6 にメルカプトウンデカン酸 (HSC 10 COOH) 単分子層についての表面質量滴定曲線 (pH に対して周波数変化をプロット) を示した。溶液には 0.1 M NaCl を用い、送液ポンプを用いて pH を酸性からアルカリに変化させると、周波数が減少した。これは電離して生成したカルボン酸イオンと溶液中の Na^+ との会合で説明される。

Fig. 6 Surface mass titration curves for (a) HSC 10 COOH¹³⁾ and (b) HSC 11 NH₂ SAMs.

滴定終了時まで観測された全周波数変化の HSC 10 COOH 吸着量依存性から (吸着量は還元脱離量から決定)、 Na^+ は水和した状態 ($\text{Na}^+ \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$) で会合していることがわかった。この関係を用いれば、滴定時の全周波数変化から表面カルボキシ基量が決定できる。また、周波数が全体の半分だけ変化した時の pH は酸解離定数 pK_a に対応する。ただし、こうして求められた pK_a には原理的に界面での会合定数が含まれており、見かけの pK_a (pK_a') という方が正しい。実際、電解質溶液のカチオンの種類を変えると、 pK_a' は変化する。例えば、HSC 10 COOH 単分子層の pK_a' は NaCl 溶液中で 6.1 であるが、LiCl 溶液中では 5.9, CsCl 溶液中では 6.7 である。 pK_a' はメルカプトカルボン酸の鎖長にも依存し、短くなると小さくなる。メルカプトカルボン酸単分子層の酸解離定数は接触角、キャパシタンス、スペクトロスコピーなど種々の方法で測定されており、その解釈もさまざまなされているが、表面質量滴定法での結果はイオン会合が重要なプロセスであることを示している点で重要である。

アミノウンデカンチオール (HSC 11 NH₂) 単分子層では pH の増加とともに周波数が増加した (Fig. 6 (b))。カルボキシ基と異なり、アミノ基は酸性溶液中でプロトン化されており、溶液中のアニオンとイオン会合をしている。pH の増加によりアミノ基がデプロトン化し、結果としてアニオンをリリースするため、質量の減少が起きると考えられる。

NaCl 溶液中での pK_a' は 7.8 であるが, NaClO_4 中では 6.8 となり, 全周波数変化もアニオンの質量比にほぼ等しく 3 倍になる。

5.2 混合単分子層

HSC 10 COOH とアルカンチオールとの混合溶液に金電極を浸漬させて調製した混合単分子層についての酸塩基特性評価を行った。Fig. 7 (a) に滴定で得られた全周波数変化を浸漬溶液中の HSC 10 COOH のモル分率に対してプロットした。HSC 10 COOH と鎖長のほぼ等しいウンデカンチオール (C 11 SH) との混合単分子層では全周波数変化は溶液のモル分率に対してほぼ直線的に変化しており, 溶液組成と等しい組成の混合単分子層が構築

Fig. 7 (a) Dependence of the total frequency change obtained by the surface mass titration on the molar fraction of HSC 10 COOH in solution used for the preparation of mixed monolayers with (○) hexanethiol, (●) decanethiol, (△) undecanethiol and (▲) C 18 SH. (b) Plots of pK_a' versus surface coverage of HSC 10 COOH for (●) mixed monolayers with alkanethiols and (○) single-component adlayers.^[14]

されていることがわかる。HSC 10 COOH より鎖長の短いアルカンチオールとの混合単分子層では溶液組成から期待されるより HSC 10 COOH の表面組成は大きくなっており, 逆に鎖長の長いアルカンチオールとの混合単分子層では溶液組成から期待されるより小さくなっている。これは長鎖の分子の方が吸着し易いことを反映しており, 他の ex-situ 測定で観測されている結果と一致する。

Fig. 7 (b) には pK_a' を HSC 10 COOH の被覆率に対してプロットした。被覆率の増加とともに, 全周波数変化が増加している^[14]。これは解離したカルボキシ基間の斥力的な相互作用に由来すると考えられる。すなわち隣接したカルボキシ基が解離しているとカルボキシ基の解離は抑制されるため pK_a' は増加する。相互作用エネルギーは 1.5 kJ mol^{-1} と小さいがこれはカチオンとのイオン会合により電荷が相殺されていることに由来する。比較のために HSC 10 COOH のみの吸着層における pK_a' の被覆率依存性を Fig. 7 (b) 中に示した。被覆率依存性は混合単分子層の場合より大きく, HSC 10 COOH 分子まわりの環境に依存して表面 pK_a' が異なることがわかる。単一成分で被覆率が低い場合に混合単分子層に比べて pK_a' が小さくなるのは, HSC 10 COOH の周りには自由に動ける空間が存在するため, 電離が隣接 HSC 10 COOH の影響を受けにくくなるためであると思われる。

5.3 酸解離定数の制御

単分子層修飾電極は実際には電位をかけた条件下で用いられることが多いため, pK_a' の電位依存性を検討した。Fig. 8 (a)-(f) に -0.2 V から -0.7 V の各電位における表面質量滴定曲線を示した。 -0.2 V では電位をかけたいない開回路の場合と同様の滴定曲線が得られたが, より負の電位では変曲点が負側にシフトした。これは言うまでもなく pK_a' が電位に依存する, 別の言い方をすれば電位を付与することで pK_a' を制御できることを示している。シフトの原因については不明であるが, 負電位をかけたことにより表面近傍のカチオン濃度が高まったためと考えられる。Fig. 8 (g) では溶液の pH を一定にして電位を走査したときの結果を示した。Fig. 8 (a)-(f) から予想されるように低電位側で周波数の減少が観測された。これは高電位側では解離せずに存在したカルボキシ基が, 低電位側では解離したことを示している。このような電位に依存した界面での状態変化は界面設計や界面反応機構を検討する上で熟知しておかねばならない重要な特性である。

6. おわりに

ナノ構造規制された機能性表面として注目を集めてい

Fig. 8 Surface mass titration curves for HSC 15 COOH at (a) -0.2 V, (b) -0.3 V, (c) -0.4 V, (d) -0.5 V, (e) -0.6 V and (f) -0.7 V.¹⁵⁾ (g) Frequency change of HSC 15 COOH SAM-coated electrode during the potential cycling at pH=5.4. Open circle shows the frequency change expected from (a)–(f).

る自己組織化単分子層での種々のプロセスの解析に QCM を応用した例を紹介した。QCM は単分子層解析に十分な感度を有し、加えて単に「量」の情報に留まらず、界面物性や単分子層の状態変化をも推測させる高度な情報をもたらす。また、水溶液中での水分子の電極表面への吸着¹⁶⁾など他法では困難な測定や、質量と電気化学情報を組み合わせた解析から C1 化合物の吸着種の構造の推測¹⁷⁾も可能である。質量測定という性格から

QCM からだけでは 100 % 断定できないこともあるのも事実であるが、スペクトロスコピーからは見えない側面を QCM が見せてくれるのもまた真実である。QCM を多くの研究者に使って頂き、その有用性を実感して頂きたいと願っている。

文 献

- 1) T. Nomura and A. Minemura: Nippon Kagaku Kaishi 1261(1980).
- 2) S. Bruckenstein and S. Swathirajan: Electrochim. Acta **30**, 851 (1985).
- 3) 嶋津克明: 表面科学 **18**, 649 (1997).
- 4) G.Z. Sauerbrey: Z. Phys. **155**, 206 (1959).
- 5) 小山 昇, 直井勝彦, 大坂武男: 電気化学 **59**, 937 (1991).
- 6) 嶋津克明: “電極触媒の科学”, 3 章, 喜多英明 (北海道大学図書刊行会, 1995).
- 7) 嶋津克明: 現代化学 **1998** (6), 14 (1998).
- 8) K. Shimazu, I. Yagi, Y. Sato and K. Uosaki: Langmuir **8**, 1385 (1992).
- 9) K. Shimazu, I. Yagi, Y. Sato and K. Uosaki: J. Electroanal. Chem. **372**, 117 (1994).
- 10) T. Kawaguchi, K. Tada and K. Shimazu: J. Electroanal. Chem. **543**, 41 (2003).
- 11) K. Shimazu, S. Ye, Y. Sato and K. Uosaki: J. Electroanal. Chem. **372**, 117 (1994).
- 12) T. Kawaguchi, H. Yasuda, K. Shimazu and M.D. Porter: Langmuir **16**, 9830 (2000).
- 13) K. Shimazu, T. Teranishi, K. Sugihara and K. Uosaki: Chem. Lett. 669 (1998).
- 14) K. Sugihara, T. Teranishi, K. Shimazu and K. Uosaki: Electrochemistry **67**, 1172 (1999).
- 15) K. Sugihara, K. Shimazu and K. Uosaki: Langmuir **16**, 7101 (2000).
- 16) K. Shimazu and H. Kita: J. Electroanal. Chem. **341**, 361 (1992).
- 17) K. Shimazu, K. Kaneda and H. Kita: Bull. Chem. Soc. Jpn **67**, 2069 (1994).