ウルトラマイクロ電極の作製とその挙動

阿部 孝之*, 末永 智一*, 内田 勇*

Fabrication of Ultramicroelectrodes and Their Behavior

Takayuki ABE*, Tomokazu MATSUE* and Isamu UCHIDA*

Key Words : Ultramicroelectrode, Electropolishing, Pt, Au, Carbon

1. 緒 言

一般にマイクロ電極とは電極直径 100 μm 以下の金属電極を示す。このマイクロ電極が、最近の電気化学測定において大変脚光を浴びてきている。本来マイクロ電極は1970年代前半に電気生理学の分野で誕生したものであるが¹⁾、通常サイズ (mm~cm) の電極にはない下記のような興味ある特徴により新しい電気化学測定法として注目されてきている²⁾。

- 1) 測定される電流値は通常の測定条件においては定常値であり、複雑な解析を必要としない。
- 2) 測定される電流値は電極面積 (πa^2) に比例するのではなく、電極半径 (a) に比例するので二重層充電に起因するノイズ (非ファラディ電流) の影響を除去できる。
- 3) 測定電流値が微小 (pA~nA) になるため測定される電位中の*iR*降下分が無視でき、支持電解質フリーの系にも適用できる。
- 4) 電極サイズが微小であるため、ミクロな領域での測定が可能である。
- 5) 電極表面への物質移動が定常であり、かつ高速である。

しかしながら、これらマイクロ電極の特徴は電極径が小さくなるにつれ、さらに助長されていくにもかかわらず電極の微小化への研究はあまり行われていない。

既に我々は、直径1 μm 以下のウルトラマイクロディスク電極の簡便な作製法^{3), 4)}について報告したが、今回はさらに微小な電極の作製法を試み、直径 100 $\text{\AA}$ の白金電極上でのボルタムグラム測定に成功したので報告する。

2. 方 法

電極となる金属細線の作製法は基本的には我々が既に

報告した方法^{3), 4)}と同じであり、Field emission microscopy のチップ作製に用いられている電解研磨法を使用した。なお実験で使用した金属線はPt, Au, カーボンであるがここでは特にPtを中心に説明する。

まず、市販の直径65 μm のPt線を適当な長さ (2 cm 程度) に切りアセトンで洗浄後、表1に示したNaNO₃ : NaCl = 4 : 1 wt%の熔融塩中で方形波を用いて電解研磨を行った。なお熔融塩の温度は 330°C $\pm$ 10°C に規制した。対極としては熔融塩の容器でもある白金ルツボを用いて、動作極であるPt線はルツボの中心に位置するようにした。これにより電解時における電流分布は、ほぼ一様であると考えられる。数多くの実験結果によりPt線に印加する電圧により研磨後のPt線の形状と表面状態に大きな違いがあることが認められた。光学顕微鏡及び電子顕微鏡の所見より印加電圧が 1.0~3.5 V の間で電解研磨を行うのが最も良いことがわかった。

図1は直径65 μm のPt線を先に示した熔融塩中で 2.5 V の方形波を用いて電解研磨した後のSEM像である。上の写真の倍率は10,000倍であり下の写真は50,000倍である。

この図より研磨後のPt細線部の直径は約2500 $\text{\AA}$ であることがわかる。さらに、Pt表面は極めて滑らかでありほぼ同径の部分が数 μm 以上にわたって続いているこ

Table 1 Wire polishing solutions and conditions.

metal	solution	condition
Pt	molten salt NaNO ₃ : NaCl = 4 : 1 (wt%) 1gm KCN + 5mL conc. aq. sol. NH ₄ OH + 5mL glycerine	1.0~3.5 (V)
Au	HCl : HNO ₃ = 1 : 1 20% KCN aq. sol	1.0~2.0 (V)
C fiber	3N KOH	1.0~2.5 (V)

* 東北大学工学部 (〒980 宮城県仙台市荒巻字青葉)
Fac. of Eng., Tohoku Univ. (Aramaki-Aoba, Sendai-shi, Miyagi 980)

Fig. 1 A scanning electron micrograph of the Pt wire. The upper photograph was taken at a magnification of 10,000, the lower one was taken at a magnification of 50,000.

ともわかる。ちなみに 3.5V以上の電圧で電解研磨した場合にはガス発生が溶解と同時に生じるため表面が非常に荒れてしまい細線を作製できなかった。Auについては市販の直径 $20\mu\text{m}$ のAu線を、カーボンについては直径約 $10\mu\text{m}$ のUCC pitch fiberを用いて表1に示した条件で電解研磨を行い細線を作製した。電子顕微鏡観察によりAu、カーボンともPtと同様、作製された細線の表面は非常に滑らかであった。

以上のようにして作製した細線は溶融させた鉛ガラスを用いて先端部を被覆した後、エポキシ樹脂（日新EM製のQuetol 812）で包埋し24時間 60°C で重合させた。電極の切り出しにはダイヤモンドナイフ装着のMT2-B超マイクローム（Du Pont）を使用し、電極を包埋しているエポキシ樹脂を厚さ $1000\text{\AA}$ で徐々に切り出すことにより、金属断面を露出させた。このようにして切り出した断面をマイクロ電極として使用した。電気化学測定はすべてアルミニウム製のシールドボックス中で行い雑音の影響を最大限取り除いた。また、測定はポテンシostatを使用せずSCEを対極とした2極式で行い、微小電流測定にはKeithley 427高速電流計を使用した。

3. 結 果

図2は先の条件で作製したPtウルトラマイクロディスク電極の 0.5N KCl 中での 5mM Mo(CN)_6^{4-} のサイクリックボルタムグラム(CV)である。電流値がピコアンペアレベルと極めて小さい点に注目されたい。通常の

Fig. 2 A cyclic voltammogram of $5\text{mM K}_4\text{Mo(CN)}_6$ in 0.5N KCl at a Pt ultra microdisk electrode. Scan rate is 20 mV/s .

電気化学測定に用いられているサイズ（mm～cm）の電極の場合、得られるCVにはピークが存在し、そのピーク電流値は電位の掃引速度に依存する。しかしながら、マイクロ電極はその微小な電極面積ゆえに、短い時間領域において電極直径ほどの厚さを持つ球面拡散層が形成される。そのため、通常の電位掃引速度においては、図2のようにピークが存在しないシグモイド型の定常分極曲線が得られる。ここで得られた定常電流値(i_d)は⁵⁾

$$i_d = 4nFCDa \dots \dots \dots (1)$$

で表される。 n は反応電子数、 C は電極活性物質の沖合濃度、 D は活性物質の拡散定数、 a は電極半径をそれぞれ表す。(1)式を用いてここで得られた定常電流値よりこのウルトラマイクロ電極の電極半径を見積ったところ $a \approx 100\text{\AA}$ という値を得た。図2の分極曲線から $\log [(i_d - i)/i]$ vs. 電位(E)をプロットするとその傾きは 66mV となった。このネルンスト勾配(59mV)からのずれは電極半径が極度に小さくなったことにより電極反応速度の影響を受けたためであると思われる。

Au、カーボンについても電極直径サブミクロンオーダーのウルトラマイクロ電極を比較的容易に作製できることが実験結果よりわかった⁴⁾。以上より電解研磨法はウルトラマイクロ電極の簡便な作製法であると言える。

(1988-9-14 受理)

文 献

- 1) R. N. Adams ; *Anal. Chem.*, **48**, 1129A (1976)
- 2) S. Pons, M. Fleischmann ; *Anal. Chem.*, **59**, 1391A (1987)
- 3) K. Itaya, T. Abe, I. Uchida ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1191 (1987)
- 4) T. Abe, K. Itaya, I. Uchida ; *Chem. Lett.*, **3**, 399 (1988)
- 5) K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda ; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **171**, 219 (1984)