

走査型電気化学顕微鏡用の白金/金コンポジット微細構造電極の開発

Fabrication of Pt/Au composite nanostructured electrode for scanning electrochemical microscopy

産総研, °池上 真志樹, 平野 悠, 三重 安弘, 小松 康雄

AIST, °Masiki Ikegami, Yu Hirano, Yasuhiro Mie, Yasuo Komatsu

E-mail: m.ikegami@aist.go.jp

【はじめに】 走査型電気化学顕微鏡(SECM)に用いるマイクロ電極は、電極表面に微細構造を形成することにより表面積を拡大し、高感度化することができる。金電極はナノポーラスゴールド(NPG)を形成することにより表面積の拡大が可能であり、筆者等は金／銀などの合金を経由せずに、アノード溶解による NPG の形成に成功している^[1,2]。今回更に、NPG 電極表面に白金を析出させ、高いラフネスファクタ持つ白金マイクロ電極を作製することに成功した。

【実験方法】 金マイクロ電極はキャピラリー内に Au 細線(直径 $25\ \mu\text{m}$)を熱封止し作製した。電極面の平面性を得るため回転砥石による研磨を行った後、電気化学的な洗浄(Fig. 1, cyclic voltammetry(CV), 10 cycles)及びアノード溶解を行い電極面に NPG を形成した(25 mM HCl, 1.217 V vs. Ag/AgCl, 1500 s)。次に Surface limited redox replacement 法(SLRR)を適用し NPG 表面の Au 分子を Pt に置換した(1: -0.4 V vs. Pb ref., 1s。2: 開回路電圧, 60 s。1: と 2: を 5 回反復。0.1 M NaClO₄, 10 mM HClO₄, 1 mM Pb(ClO₄)₂, 1.5 mM K₂PtCl₄)。NPG の表面積は Fig. 1 の還元電流電荷量を(900 mV 近傍, $386\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$)、Pt は水素の吸脱着の電荷量を基に評価した(Fig.2, -0.17~0.12 V, $210\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$)。

【結果と考察】 平板電極と NPG 電極の CV は相似形を示し(Fig. 1)、ラフネスファクタ(Rf)はそれぞれ 1.3、205 であった(マイクロ電極の投影面積=1)。また NPG 電極に見られる 1.4 V 付近の酸化電流ピークは Au(111)面に起因すると考えられ^[3]、NPG は Au(111)面を多く含むことが示唆される。Pt 置換後の Au に起因する還元電流ピークは小さく(Fig. 2、900 mV 近傍)、Pt に起因する電流ピークが複数、見られる。NPG の表面積($1.04 \times 10^{-3}\text{cm}^2$)に比べ、Pt の表面積($0.68 \times 10^{-3}\text{cm}^2$)は減少した。SLRR 処理は、NPG 表面上の数個の Au 分子を Pt 分子に置換するため NPG の細孔(数十 nm)を埋め塞ぐことはなく、Pt 表面積の減少は NPG 表面上の Pt 層が欠落が原因と考えられる。更に Fig. 2 の CV は 0 V 以下において Pt を減少させる傾向があり、Pt 表面積の減少の要因と考えられる。今後、本 Pt/Au マイクロ電極を SECM に適用し、細胞レベルの代謝などの評価を計画している。

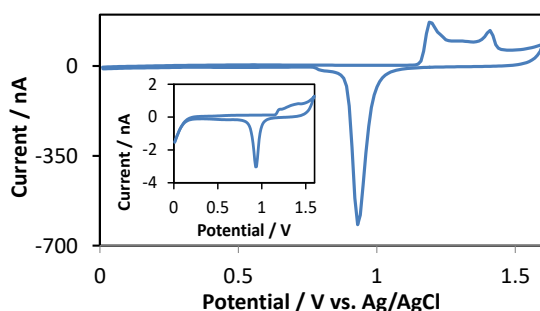


Figure 1. CV of Au electrode in 0.5 M H₂SO₄ at 100 mV/s after anodization (NPG). Inset: CV before anodization (flat EL).

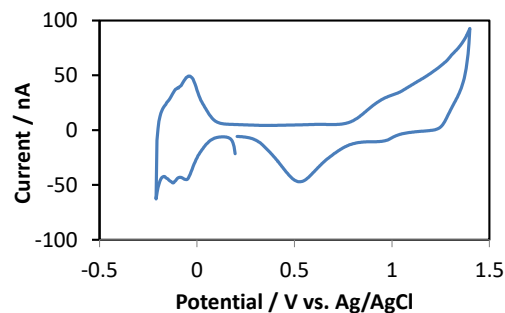


Figure 2. CV of Pt and Au composite electrode after SLRR under deaerated condition in 0.5 M H₂SO₄ at 25 mV/s.

- [1] Y. Mie, M. Ikegami, Y. Komatsu, *Chem. Lett.*, **45** (2016) 640–642. [2] M. Ikegami, Y. Hirano, Y. Mie, Y. Komatsu, *J Electroanal. Chem.*, **783** (2016) 188–191. [3] S. Strbac, O. M. Magnussen, et al. *J. Serb. Chem. Soc.* **66** (2001) 281–287.