

ITO 電極上に平坦高配向高密度のレドックス活性有機単分子膜を被覆する手法の開発と評価

長崎大学 大学院工学研究科 相樂隆正

Immobilization and Characterization of Highly-Oriented and Dense Redox-Active Organic Monolayer on a Flat ITO Electrode Surface

Takamasa Sagara

Graduate School of engineering, Nagasaki University

ITO 基板の上に、アミノ基をもつシラン化合物を固定化して基礎膜とし、次いで、アミド結合でビオロゲン誘導体を結合させた修飾膜を合成した。*p*-アミノフェニルトリメトキシシランから被覆した基礎膜作製における条件によって、制御した量のビオロゲンを安定に固定化できた。この修飾 ITO 電極を、電解質水溶液中でキャラクタリゼーションした。電位変調透過吸収スペクトル測定から、ビオロゲンの 1 電子還元体(ビオロゲンラジカルカチオン: $V^{\bullet+}$)の長軸は、電極表面法線から約 32° 傾いた配向を取ることで、多くの $V^{\bullet+}$ はダイマー化しているが、固定化量が増えるとダイマー化の割合が増える傾向がわかった。ビオロゲンの酸化還元電位は、水溶液中のアニオンのソフトネスの増大とともにネガティブにシフトした。一方、3-アミノプロピルトリエトキシシランで基礎膜を作製した系では、固定化量の調節は困難だった。これら ITO 電極上ビオロゲンの組織化膜(SAM)の特性を、Au 電極上のビオロゲン SAM と比較し議論した。

The surface of a flat indium tin oxide (ITO) electrode was first modified with *p*-aminophenyl trimethoxysilane (APhS) to form a base film, to which a carboxylated viologen derivative was covalently attached via an amide bond. The ITO electrode exhibited a quasi-reversible 1-electron transfer reaction of the viologen radical cation/dication ($V^{\bullet+}/V^{2+}$) redox couple. The longitudinal axis of $V^{\bullet+}$ tilts by ca. 32° from the electrode surface normal. The degree of $V^{\bullet+}$ dimerization was greater for larger amounts of immobilization (Γ). Γ was successfully controlled by the immobilization conditions of the silane compounds. The viologen monolayer was quite sensitive to the softness of anions in the solution phase. The properties of the viologen films on an ITO prepared from 3-aminopropyl triethoxysilane and on a Au electrode prepared from viologen-thiol were compared with those of the APhS-based viologen monolayer.

1. はじめに

光透過性で高い導電性を示す酸化物薄層を被覆した電極材料を代表するのが、酸化インジウム錫を被覆した ITO ガラスである。スマートフォンのタッチパネルを兼ねた液晶ディスプレイ、エレクトロクロミック(EC)パネルや EC スマートウィンドウ、分光電気化学的センシング等に ITO は欠かせず、産業的重要性はますます高まっている。『ITO は、

長時間をかけてエピタキシャル成長させない場合、粒子の集合体であって粒界、凹凸、ドロップレット突起も多い』：これは既に過去のこととなり、平坦で欠陥が少ない ITO ガラスが量産されている。これまでは容易ではなかった『金属単結晶表面の自己組織化単分子膜に匹敵する膜の平坦 ITO 上への被覆』ができる環境になった。しかし、様々な素子で重要な、ITO 電極 / 溶液界面でレドックス電子移動能をもつ高配向高密度有機単分子膜創製をする技術の確立は遅れている。Gooding らが ITO を基板とした無欠陥センサ界面を目指す検討を始めた^[1]以外、進捗がない。被覆率が制御され、官能基軸の向きが揃った単分子膜作製技術の開発が本研究の目的である。

ビオロゲンは化学的に安定で、電気化学的可逆性が高い有機酸化還元活性中心として、多様な場面で用いられる。電子移動メディエータはもとより、蓄電材料、超分子の構成ブロック、分子発動系、発色素子などへの応用も広い^[2]。ITO などの透明電極上に、配向や密度を制御してビオロゲンを共有結合で安定に固定化できれば、センサや光電子移動系などのプラットフォームとして有用であり、配向単分子膜として再現性良く用意できることが要請される。光透過性があるビオロゲン単分子膜修飾電極には、電位制御下での光吸収や発光を用いた臨床 DNA 分析や血中薬剤やホルモンの分光電気化学的定性・定量への用途が期待できる。また、高品質ディスプレイ、生物光燃料電池、非線形光学素子、有機多層膜、ナノ粒子触媒層などへの応用も予見できる。

本研究では、ITO に被覆したシロキサン基礎膜に、ビオロゲンを後続の化学反応で修飾する方法に絞り、作製法と性質を明らかにすることを目的とした。基礎膜からの接続にはアミド結合を用い、アミド基間の水素結合ネットワークにより化学的に安定でかつ構造的に安定な単分子膜を目指した。ここでは、Fig. 1 の 2 つの系に絞って述べる。

2. 実験方法

表面水酸基密度を高めた平坦 ITO (倉元製またはジオマテック製) 上で基礎膜を構成するシラン原料として、*p*-aminophenyl trimethoxysilane (APhS) と 3-aminopropyl tri-ethoxysilane (APS) を用いた。これら修飾溶液の溶媒にはトルエンを用いた。シロキサン膜のアミノ基と、一方の側鎖をベンジル基、他方をカルボキシ末端のアルキル鎖としたビオロゲン誘導体との間でのアミド結合生成は EDC/sulfo-NHS を用いた水溶液中の反応によって行った。Fig. 1 は予想構造である。様々な条件で準備した ITO 電極の特性を、脱酸素した室温の水溶液中で測定した。参照極には、飽和 KCl 水溶液中の Ag/AgCl 電極を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 の想定構造に対し、実際には隣接分子間の Si-O-Si 結合も存在し、アミド結合しなかった -NH₂ 基も残存している。よって、被覆量や配向は、シランとビオロゲン誘導体それぞれの修飾溶液 (後者は水溶液) の濃度や浸漬時間など多様な条件が関与する可

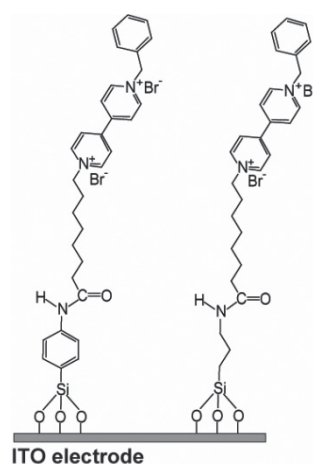


Fig. 1 Viologen monolayers with an amino-silane compounds, APhS(left) and APS(right). The viologen units are represented in the oxidized dication state (V^{2+}).

能性があり、よく制御された膜を合成できる条件の検討は複雑であった。しかし、APhSを用いた場合には、sulfo-NHS 活性化したカルボン酸ビオロゲン水溶液の濃度 0.1 M と反応時間 15 h を一定にすることにより、シラン溶液への浸漬時間で膜の被覆量を制御できた。

典型的なボルタンメトリー測定等の結果を Table 1 にまとめて示す。

Table 1 Voltammetric and spectroelectrochemical features of APhS-based viologen layers on an ITO electrode surfaces

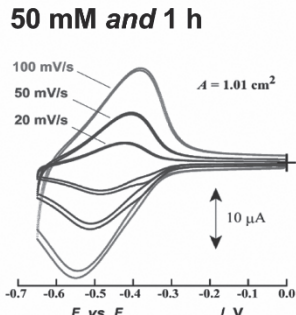
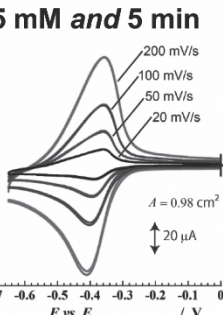
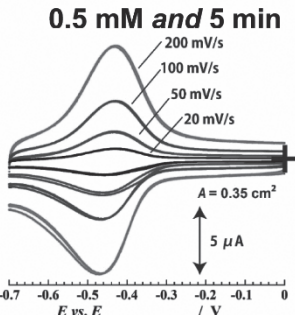
APhS concentration in toluene and dipping time				
CVs at lower scan rates				
	$E^{0'}$ vs. Ag/AgCl sat-KCl	-0.450 V	-0.376 V	-0.450 V
	Γ / mol cm ⁻²	4.4×10^{-10}	5.0×10^{-10}	1.3×10^{-10}
	Dimer content	66%	84%	71%

Table 1 で、式量電位 $E^{0'}$ は電位掃引速度ゼロへ線形外挿した中点電位から、固定化された活性ビオロゲン量 Γ はピーク面積電荷量から求めた。ビオロゲンの固定化量は基礎膜の密度で制御できることが Table 1 からわかった。また、 Γ が大きいほど、次の傾向があることがわかった。

- $V^{\bullet+}/V^{2+}$ 対の $E^{0'}$ はより positive になる。ここで、 V^{2+} は Fig. 1 に示したビオロゲンの状態を、 $V^{\bullet+}$ は 1 電子還元したビオロゲンラジカルカチオンを表わす。
- 電子授受過程の可逆性が低くなる。(CV の広い範囲での電位掃引速度に依存したピーク電位のシフトからの結果である。例えば、修飾条件 5 mM & 5 min の系では、電子移動掃引速度定数 k_s はおよそ 7 s^{-1} である。)
- およそ半分のビオロゲンが還元されたときの $V^{\bullet+}$ -dimer の存在割合が高くなる。(Table 1 中の $V^{\bullet+}$ -dimer の存在率は、 $E^{0'}$ を中心電位として測定した電位変調透過吸収スペクトル (PMTAS)^[3] から求めた値である。)

Γ が小さいとダイマーの $V^{\bullet+}$ -dimer の存在率が低くなるとは言え極端に低下しないのは、ダイマー化のパートナーを相当の確率で得られるようにビオロゲンが均一に二次元分布しているか、密集領域ドメインが多くできているかであるが、その判別のため、プローブ顕微鏡観測を用意中である。

修飾膜中での $V^{\bullet+}$ の長軸の表面法線に対する配向を、電極面の光路に対する角度を変えながら入射面が直交する二種類の平面偏光を入射した PMTAS 測定から見積もった。その結果、Table 1 のどの系においても、およそ 32° の理論曲線と広い入射角範囲で一致した。ビオロゲンの固定化量に依らず、膜中でのアルキル鎖がオールトランスであるならアルキ

ル鎖軸が up-right orientation を取って高度に配向していると推定できる。

単分子膜中の、ビオロゲンサイトに溶液中アニオンが近接でき、かつ同サイトが完全に水溶液には露出せず低い誘電率環境にあるならば、 V^{2+} と水溶液中アニオンのソフトネスに依存した結合を通じて、ビオロゲンはアニオンを検知できることが、Au 電極上での長いアルキル末端基をもつビオロゲン自己集合膜(VT-SAM)ではわかっている^[4, 5]。その時の E^0 は次の式で表される。

$$E^0 = E_0 + \frac{RT}{n_a F} \ln \frac{1 + K_{\text{Red}}[A^-]}{1 + K_{\text{Ox}}[A^-]^2} \approx E_0 + \frac{RT}{n_a F} \ln(K_{\text{Red}}/K_{\text{Ox}}) - \frac{RT}{n_a F} \ln[A^-]$$

ここで、 E_0 は標準酸化還元電位、 n_a は平衡に関わる反応電子数、 K_{ox} と K_{red} は、 V^{*+} と V^{2+} それぞれへのアニオン A^- の結合定数、 $[A^-]$ は水溶液中のアニオン濃度である。

Fig. 2 に、アニオンに依存した CV 波形を示す。実際に共存するアニオンのソフトネスが大きいほど、応答全体が negative シフトしたが、波形そのものに大きな差異はなかった。このことから、この電極は水中のアニオンセンサとして働きうるということがわかった。末端がメチル基の Au 電極上の VT-SAM ではアニオン依存性ははるかに弱いことから、ベンジル末端(Fig. 1)がアニオン依存性を明瞭にするのに十分である、すなわち、末端ベンジル基があれば静電的バインディングでアニオンを区別できる環境を形成することを示している。

以上の APhS を基礎膜原料に用いた結果を、APS を用いた結果と詳細に比較した。その結果、次のことがわかった。

- ・ APS 基礎膜では、薄層電気化学応答を示す膜の Γ は $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ を超えない。
- ・ V^{*+} のビオロゲン長軸の平均配向は両者ともおよそ 30° であるが、APS ではサンプル間のばらつきが大きい。
- ・ APS での k_s は最大でおよそ 130 s^{-1} を超える。

ITO 上に被覆できる SAM として、次の (i) ~ (iv) の提案は従来からあるが、(ii) ~ (iv) では、[] 内に示したように、問題が多い：(i) シラン誘導体を原料とするシロキサン膜、(ii) アミノ基をアンカーとした不可逆吸着 SAM [世界的に多くの研究者が再現できない]、(iii) アリルジアゾニウム塩のエレクトログラフト法 [空隙が残る上、部分的に 2 層以上になる]、(iv) リン酸末端分子の表面への結合 [200°C のアニール処理が高配向化に必須で、熱安定な官能基のみに使える]。このため、本研究では (i) を基礎とする選択をした。実際、本研究で用いた APhS は、短時間の浸漬で、再現性よく SAM で形成する基礎膜として機能した。アミド結合による官能部位の接続は汎用性が高い方法であり、ビオロゲン誘導体に限らず

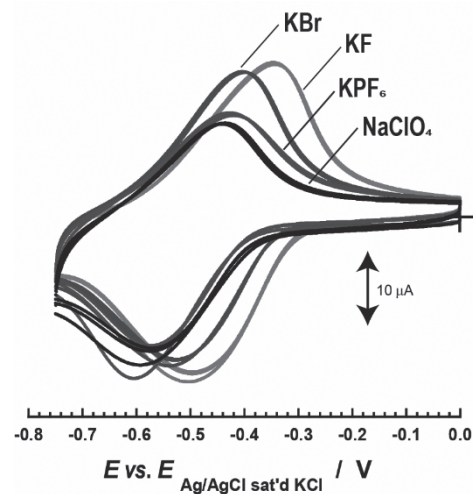


Fig. 2 CVs for an APhS based viologen film prepared with a condition of 50 mM and 1 h immersion on an ITO electrode. The potential scan rate was 50 mV s^{-1} and the anion concentration was 25 mM.

カルボキシ基を持つレドックス活性誘導体なら導入が可能で、広く応用展開できる。

4. 結論

平坦表面をもつ光透過性のITO電極表面に、制御された状態で安定に酸化還元活性種を、基礎膜作製とアミド結合でのリンクの二段階で固定化する方法を確立できたものと結論できる。ビオロゲンを酸化還元活性種とした光吸収・光散乱・発光と電位制御を組み合わせるセンシングのための応用段階に、分子レベルでの構造を更に理解した上で踏み込む準備ができた。ここでは触れなかったが、ITO電極上のAuナノ粒子とDNAの相互作用の分光電気化学的測定を進めており、ビオロゲン単分子膜上に積層して、DNAセンサの作製についての検討段階に入ることができる。

5. 謝辞

本研究は、2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝する。また、研究に協力してくれた長崎大学工学研究科・工学部の学生である養父龍介さん・中居沙映さんに感謝する。

6. 参考文献

- [1] M. Chockalingam, N. Darwish, G. Le Saux, J. J. Gooding, *Langmuir* **2011**, *27*, 2545.
- [2] T. Sagara, H. Tahara, *Chem. Rec.* **2021**, *32*, 2375.
- [3] A. Toyota, N. Nakashima, T. Sagara, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *565*, 335.
- [4] T. Sagara, M. Toyohara, Y. Hagi, *Langmuir* **2021**, *38*, 979.
- [5] T. Sagara, M. Toyohara, *under revision*.