

# 蛍光発光を利用した電気化学界面の局所物理量計測

所属： 国立研究開発法人理化学研究所 開拓研究本部

助成対象者：横田泰之

共同研究者：該当無し

## 概要

本研究者は、これまで難しかった電気化学界面の局所物理量計測 (pH や温度) を実現するため、蛍光プローブを利用した界面評価技術の開発を行った。生体分野の蛍光染色技術を電気化学界面に適用するためには、本研究者が独自開発した①蛍光分子のクエンチ抑制法と、②少数分子からの微弱な発光を検出可能な電気化学近接場分光法がキーとなる。後者の電気化学近接場分光法は熟練技術が必要な上に感度が低いという課題があり、産業社会の発展のためには簡便な蛍光顕微鏡を用いた計測と画像解析を活用した総合的な研究手法が有効であると考えられる。本研究では、生体分野で用いられている蛍光プローブをグラファイト電極に配置することで、市販の蛍光顕微鏡を用いた界面観察に成功した。

## abstract

In order to realize the measurement of local physical quantities (pH and temperature) at electrochemical interfaces, we have developed a nano-scale interface evaluation technique using fluorescent probes. For the development of industrial society, a comprehensive research method utilizing measurement and image analysis with a simple fluorescence microscope would be effective. In this study, a fluorescent probe used in the biological field was placed on a graphite electrode, and the interface was successfully observed using a commercially available fluorescence microscope.

## 研究内容

### 「背景」

2050 年の脱炭素に向けた経産省のグリーン成長戦略の中で、電気化学分野に直結した課題の重要性が強調されており、産業界・学界共に出口志向の研究開発が活発化している。人口減少が続く中で高い数値目標を実現するためには、従来の絨毯爆撃型のエネルギー材料開発では困難であり、表面界面の原子・分子レベルの知見に基づいてデザインされた高機能デバイスの開発が必須となる。そのためには、高度な学術的裏付けを有し且つ簡便で誰でも利用できる新しいナノスケール界面評価技術が必須となる。

### 「目的」

本研究では、これまで困難であった電気化学界面の局所物理量計測 (pH や温度) を実現するため、蛍光プローブを利用したナノスケール界面評価技術の開発を行った。生体分野で培われた膨大な蛍光プローブ技術を電気化学界面に適用するためには、本研究者が独自開発した①蛍光分子のクエンチ抑制法と(図 1)[1]、②少数分子からの微弱な発光を検出可能な電気化学近接場分光法[2-4]がキーとなる。後者の電気化学近接場分光法は熟練技術が必要な上に感度が低いという課題があり、産業社会の発展のためには簡便な蛍光顕微鏡を用いた計測と画像解析を活用した総合的な研究手法が有効であると考えられる。本研究では、モデル電極を作製してバイオ用蛍光プローブの観察を行うと共に、

実用上重要なグラファイト電極にこれを応用することに成功したので以下で報告する。

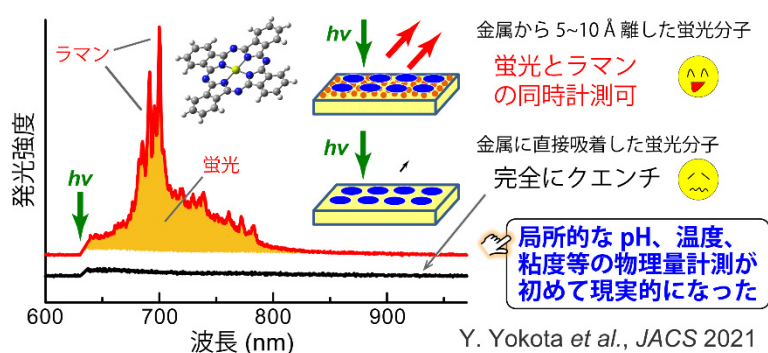


図 1. 金属電極近傍の蛍光分子の発光。金属電極から原子 1 個分離することで、蛍光と共鳴ラマンの同時計測が可能となる。

### 「結果」

はじめに、目的意識的に作製したモデル電極試料を用いて蛍光プローブの適切な配置の検証を行った(図 2(a))。バイオの研究でアルデヒド基を認識する際に用いられるヒドラジド基を有する Cy3 や Cy5 と呼ばれる分子の水溶液を作製し、Au 電極上のアルデヒド末端有機単分子膜の蛍光顕微鏡観察を行った。一般的に、金属電極近傍の分子の光励起状態は速

やかにクエンチされるため、  
 蛍光信号を取得するためには  
 何らかの工夫が必要となる。  
 本研究者の以前の研究から、  
 蛍光分子を金属電極から 1 nm  
 以上離すことで十分な強度で  
 蛍光信号を取得できることが  
 分かっており[4]、今回用いた  
 モデル電極では金属電極とア  
 ルデヒド基の間に 1 nm 以上の  
 アルキルスパーサーを導入し  
 て実験を行った。図 2(b)は、  
 市販の蛍光顕微鏡を用いて界  
 面の観察を行った結果であ  
 る。画像の右端は電極の物理

的な境界を示している。電極部分では全体的に何かしらの蛍光信号が検出されていることが分かる。実線矢印で示した線状の明るい部分は Au 電極そのものの構造を反映していると考えている。破線矢印で示した特徴的な構造の由来は不明であるが、色素が凝集したものである可能性が高いと思われる。それら以外の領域では、40  $\mu\text{m}$  程度の周期で明暗が繰り返されるパターンが見られるが、これは電極上の他の領域でも同じようなパターンが観測されており(図 2(c))、現在のところ原因は不明である。今後、精密な分光測定を行うことで詳細を明らかにしていく予定である。これらの研究により、1.3 秒という極めて短い時間で金属電極近傍に配置した蛍光分子に由来する蛍光顕微鏡像を取得できることを初めて明らかにした。

次に、実用的にも重要なグラファイト電極上に蛍光プローブを直接配置して同様の実験を行った(図 3)。上記のモデル電極と異なり、色素部分と電極間に

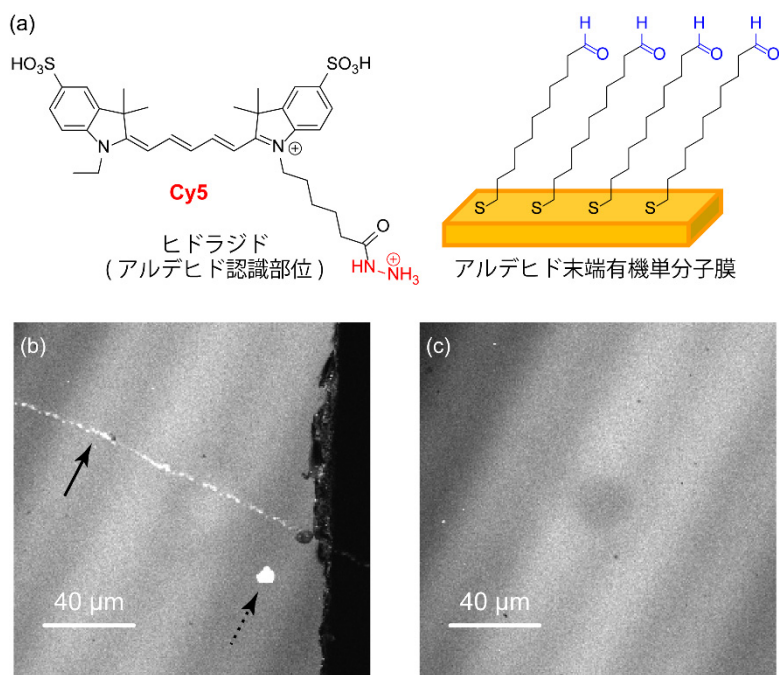


図 2. (a) 本研究で用いた蛍光プローブの分子構造とアルデヒド末端アルカンチオールで表面修飾した Au 電極の模式図。(b) 電極の端の蛍光顕微鏡像。(c) 電極中央部の蛍光顕微鏡像。励起光の波長は 640 nm、強度は 1.6 mW、計測時間は約 1.3 秒。

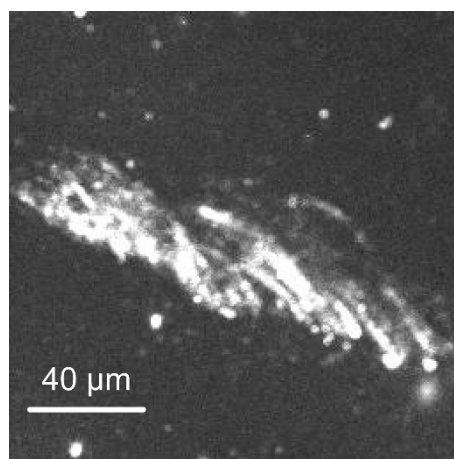


図 3. Cy5 水溶液に浸漬した後のグラファイト電極の蛍光顕微鏡像。励起光の波長は 640 nm、強度は 2.2 mW、計測時間は約 13 秒。

は露わなスぺーサは導入していないため(分子自体の立体性により原子スケールの隙間は生じている)、励起光強度を高くしても画像取得には10倍程度の時間がかかっている。モデル電極とは全く異なるパターンが観察されており、グラファイト電極のミクロな形状や状態の違いが反映されていると考えている。

#### 「今後」

本研究により、実用的な電気化学デバイスに用いられるグラファイト電極等の微視的な情報を得るために、蛍光プローブを活用するコンセプトを示すことができたと考えている。本研究の知見を活かして精密な分子設計を行うことで、より強い蛍光信号の利用が可能になると考えられる。今後は、特異認識と非特異吸着の区別をはっきりさせる技術を確立すると共に、高い空間分解能と高速な計測時間を両立するための技術開発を行っていく予定である。

#### 引用文献

- [1] Y. Yokota, R. A. Wong et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (37), 15205 (2021).
- [2] Y. Yokota, M. Hong, N. Hayazawa, Y. Kim, *Surf. Sci. Rep.*, **77**, 100576 (2022).
- [3] 横田泰之, 分光研究, **73** (5), 138 (2024).
- [4] 横田泰之, 電気化学, 印刷中.

#### 本助成に関わる成果物

[論文発表]

該当無し

[口頭発表]

- [1] Yasuyuki Yokota (招待講演), “Nanoscale Exploration of Electrochemical Interfaces: In Situ and Ex Situ Approaches”  
The 12th Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2024), Chennai, India, September 2024.
- [2] Yasuyuki Yokota (招待講演), “How to Experimentally Obtain Microscopic Information on Electrochemical Interfaces?”  
International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Mongolia 2024,

Ulaanbaatar, Mongolia, August 2024.

[3] Yasuyuki Yokota, Y. Kobayashi, R. A. Wong, M. Hong et al.,

“Well-Defined Dielectric Layer for Multimodal Optical Spectroscopy of Dye Molecules on Metal Surfaces”

International Symposium on Surface Science, Kitakyushu, Japan, October 2024.

[ポスター発表]

[1] Yasuyuki Yokota, R. A. Wong, M. Hong et al., “Monatomic Iodine Dielectric Layer for Multimodal Optical Spectroscopy of Dye Molecules”

32nd International Colloquium on SPM (ICSPM32), Sapporo, Japan, November 2024.

[その他]

該当無し