

学位論文題名

Monitoring and Control of Electrochemical Reactions by Light

(電極反応の光による追跡と制御)

学位論文内容の要旨

電気化学反応は固体/溶液界面における物質輸送と電荷移動とを含む不均一反応であり、基礎的に興味深いのみならず腐食・防食、電池、センサー、エッチング、めっき(電析)など様々な工業的プロセスの素過程としても重要である。従って古くから活発に研究が行われてきた。しかし現在でも未解決な問題を多く抱えている。これは電気化学過程には溶液内のイオン種の拡散や熱による対流、表面における電子移動など多くの複雑な素過程が含まれており、それぞれの過程が十分に理解されていないからである。また、電極反応の機構を厳密に理解し、電池やセンサー、めっきなどの電気化学を含む新プロセス開発の指針とするためには、表面の構造や電子状態さらには吸着分子の構造や配向を高い空間分解能(原子・分子レベル)で、また反応が実際に起こっているその場(*in situ*)で知り、しかもそれらの変化を高い時間分解能で追跡することが必要であるが、超高真空下における表面科学の目覚ましい発展に比べて、電極表面反応については溶液の存在による測定法の制約からこの様な検討が大幅に遅れていた。

上述した様に電極反応の速度は溶液中の物質輸送や固体/溶液界面の電子移動などの多くの素過程によって支配されるが、電気化学的手法だけでそれぞれの過程を理解することは困難である。光は溶液相を透過し、また波長レベルの空間分解能と短パルスレーザーを利用する事より高い時間分解能を実現可能である事から、電気化学反応を*in situ*で追跡する手段として極めて有効であると考えられる。また半導体における光誘起電子移動反応の場合には、光照射によって生成した電子-正孔対の寿命が電極反応の速度に大きな影響を与える。さらに、半導体電極や機能性有機薄膜修飾電極における光誘起電子移動(いわゆる光電気化学)に関する研究は光合成初期過程を理解し、人工光合成デバイス構築のための指針を得る上で重要な情報を与える。この様に電極反応を制御する手段として光を利用することも興味深い。

本研究では、マイケルソン光干渉計を溶液内物質輸送過程の研究に、励起変調分光法を半導体/溶液界面の光誘起電子移動の研究に適用し、それぞれの電気化学反応の素過程について検討した。また、高度に配向を制御できる自己組織化単分子層を利用して、光誘起電子移動方向の制御つまり高効率光電変換分子システムの構築を目指した。

本論文は五章から構成されている。

第1章では、電極/溶液界面の研究の重要性、その研究に分光法を適用する意義、および光による電極反応の制御について述べ、最後に本研究の目的を記した。

第2章では、マイケルソン光干渉計を利用して電極表面近傍に形成された濃度分布を追跡した。具体的には、二つの銅電極を上下かつ平行に配置し、銅電極の電析・溶解反応に伴う二極間の銅イオンの濃度分布を時間の関数として測定した。銅の電析・溶解反応においては電子移動が極めて速く、反応の進行と共に電極近傍から溶液沖合いに向けて銅イオンの濃度分布が形成された。また濃度分布の形成により、電析溶解反応に伴う電流は大きく影響された。ここで、濃度分布の時間変化は電極の配置で全く異なった挙動を示した。上の電極を負、下の電極を正に分極すると、上の電極では銅の析出が、下の電極では溶解が起こる。この時、下から上への直線的な濃度勾配が観測された。これに対して、上の電極を正、下の電極を負にすると上の電極で銅の溶解が、下の電極で銅の析出が起きるが、この際、周期的な規則構造をもつ対流が観測された。この結果は反応初期に上部電極近傍で銅の溶解に伴って生成した銅イオンの高密度層が、重力の存在によって下部電極近傍の銅の析出によって生じた低密度層へと移動しようとする結果対流が生じた事を示している。つまり溶液内物質輸送において重力の影響が重要であることを実証した。

第3章では、CdS半導体超微粒子／溶液界面における光誘起電子移動の機構を励起変調分光法によって追跡した。その結果、1. CdS半導体超微粒子の励起状態からの失活過程には一般に観測されているピコ秒の寿命をもつ電子-正孔対の再結合の他にマイクロ秒の寿命をもつ過程があること、2. 超微粒子とバルク単結晶との後者の過程に対応するスペクトルの形状比較から、微粒子内に空間電場が存在していること、3. スペクトル強度がある励起光強度までは励起光強度に比例して増加するが、その後は一定になることから電子-正孔対の再結合より極めて遅いこの失活過程が、これまで考えられていたバンド間不純物準位を介するものではなく、空間電場をトンネリングして表面準位へ電子移動する過程であること、を明らかにした。

第4章では、光感応基としてポルフィリン、電子伝達基としてキノンあるいはフェロセンを含むアルキルチオール自己組織化単分子層を金電極上に構築し、光誘起電子移動の制御および高効率化を試みた。電子伝達基としてキノンを含むポルフィリン自己組織化単分子層修飾金電極においては、電子受容体、電子供与体を含む電解質溶液中でキノン部位の酸化還元電位を境に正の電位ではアノード光電流が、負の電位ではカソード光電流が観測された。また溶液のpHを大きくするとキノン部位の酸化還元電位は負にシフトし(60 mV/pH)、それと同時に光電流と電位の関係も負にシフトすることから、光誘起電子移動はキノン部位を介して起こっていることが示された。また電子伝達基としてキノンより電子移動が速いと期待されるフェロセンを含み、各部位間にアルキル鎖を導入した自己組織化単分子層で修飾した金電極においては、電子受容体を含む電解質溶液中でフェロセンの酸化還元電位より負の電位で安定で大きなカソード光電流が観測できた。その量子収率は10%以上であり、また光電流の電位依存性およびアクションスペクトルからポルフィリン、フェロセンがそれぞれ光感応基、電子伝達基として働いていることが確認された。この量子収率の値はこれまで報告された有機薄膜修飾金属電極における世界最高の値である。高効率化の要因としてはフェロセンと電極間の電子移動がキノンと電極間の電子移動より速いことに加えて各部位間にアルキル鎖を導入することで配向が揃い、ポルフィリンからフェロセンや電極などへの逆電子移動が抑えられた事があげられる。これを証明するために、角度分解X線光電子分光法を行い電極からフェロセン、ポルフィリンと配列し、高い配向を有していることを示した。

第5章では、以上の結果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 喜 多 村 昇

副 査 教 授 佐 々 木 陽 一

学 位 論 文 題 名

Monitoring and Control of Electrochemical Reactions by Light

(電極反応の光による追跡と制御)

電気化学反応は固体／溶液界面における物質輸送と電荷移動とを含む不均一反応であり、基礎的に興味深いのみならず腐食・防食、電池、センサー、エッチング、めっきなど様々な工業的プロセスの素過程としても重要である。最近になって、光と電気化学過程との関わりについての研究が注目されるようになってきた。申請者は光が溶液相を透過し、また高い空間・時間分解能を有する事から、電気化学反応を *in situ* で追跡する手段として極めて有効である事、また光による電極反応の制御が光合成初期過程を理解し、人工光合成デバイス構築のための指針を得る上で重要な情報を与える事に着目して本研究を行っている。

具体的には、まずマイケルソン光干渉計を利用して上下かつ平行に配置した銅電極の電析・溶解反応に伴う二極間の銅イオンの濃度分布を時間の関数として測定し、濃度分布の時間変化が電極の配置で全く異なった挙動を示す、つまり溶液内物質輸送において重力の影響が重要であることを実証した。

次いで、CdS 半導体超微粒子／溶液界面における光誘起電子移動の機構を励起変調分光法によって追跡し、励起状態の失活過程の機構を明らかにした。

さらに、光感応基としてポルフィリン、電子伝達基としてキノンあるいはフェロセンを含むアルキルチオール自己組織化単分子層を金電極上に構築し、光誘起電子移動の制御および高効率化を試みている。いずれの場合も光電流の電位依存性およびアクションスペクトルからポルフィリンが光感応基として、またキノンあるいはフェロセンが電子伝達基として働いていることが確認された。特にフェロセンを電子伝達基とする場合は、その量子収率は10 %以上とこれまで報告された有機薄膜修飾金属電極における世界最高の値を示した。高効率化の要因として、フェロセンと電極間の電子移動がキノンの場合に比べて速いことに加えて、アルキル鎖を導入することでポルフィリンからフェロセンや電極などへの逆電子移動やエネルギー移動が抑えられたというモデルを提案し、これを証明するために、角度分解X線光電子分光法により、自己組織化単分子層の構造評価を行っている。

本研究は光による電極反応の観察と制御を種々の観点から検討したものであり、光化

学と電気化学の接点を切り開いたものとして大きな価値を有する。関連原著論文は6編あり、いずれも英文で国際誌に掲載または掲載予定である。

以上、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。