

学 位 論 文 題 名

Nanostructures and Reactions of Molecules at the Electrochemical Interface

（電極界面における分子のナノ構造と反応）

学位論文内容の要旨

地球環境科学において電気化学は環境改善・エネルギー問題緩和などに重要な役割を果たすと期待される。ここで電極は化学エネルギー・電気エネルギー・光エネルギー間のエネルギー形態相互変換を高効率で進めうる反応場であることから、次世代のエネルギー開発にとって極めて重要な研究分野である。ここで起こる電極反応は、固液界面という反応場で進行する電子移動過程であるため、電極表面上におけるミクロな構造がその反応性に大きく影響すると考えられる。従って、電極界面において、表面構造と反応の相関を原子・分子レベルで明らかにすることは、これらの本質を理解する上で不可欠である。

そこで、本研究では、電極界面における反応および構造を、それぞれ表面増強赤外分光法および走査トンネル顕微鏡という強力な表面分析手段を用いて原子・分子レベルで解析を行い、そこで得られた情報をもとに構造と反応の相関を明らかにし、電極表面における分子レベルでの反応制御を目的とした。

まずはじめに、電極界面における分子と電極との相互作用等について詳しく理解するために、有機分子の電極表面への吸着挙動および表面構造について検討した。

2,2'-ピピリジンは二つのピリジン環の N の非共有電子対を介して各種の金属と強い相互作用を持つため、金属錯体の配位子として広く用いられている。Au(111)電極表面では、2,2'-ピピリジンは電位の増加と共に分子構造、配向ならびに二次元配列構造を変化させながら吸着量を増加させることを明らかにした。零電化電位より低い電位では表面と平行に、高い電位では *trans* から *cis* への構造変化を起こし、二つの N 原子で表面に対してほぼ垂直に吸着する。また、垂直配向分子は $(3 \times 4\sqrt{3})$ の規則構造を形成し、さらに高電位側では $(4 \times 2\sqrt{3})$ へと転移する。一方 Cu(111) 表面では、広い電位領域で $(\sqrt{3} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ 構造のみが形成されるが、電位によって二つのピリジン環の間のねじれ角に変化が生じることを明らかにした。これら金属による吸着挙動と構造の違いは、分子の π 電子系と表面との相互作用の違いに起因する。また、電極電位によって分子配向や構造を自在に変化できることを示した。

つづいて電極表面上に様々な機能を付与することで、分子素子、触媒、センサーなどへの応用が期待されているチオール系分子の自己組織化膜を、電極電位によりその構造の分子レベル制御を試みた。シスタミンは末端のアミノ基を介して機能性分子をアミド結合などにより容易に修飾できることから、電極表面に機能性分子を固定化するアンカーとして広く用いられている。そこでこのシスタミンの自己組織化単分子膜について、電極電位及び濃度変化による構造変化を検討した。その結果、シスタミン分子は電位の違いにより少なくとも4つの規則構造をとり、電位変化によりその構造を制御可能であることを示した。その中でも、シスタミン分子が Au(111)表面上で最も密に詰まり安定な構造は、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造であることを明らかにした。また濃度の増加に伴い表面に欠陥が多く見られた。以上の結果から、低濃度のシスタミンを含む酸性溶液中で、電位制御のもとシスタミン分子を配列させれば、非常に短時間で欠陥が少ない均一な単分子膜を作製可能であることを明らかにした。

つづいて、上で得られた結果をもとに、電極表面において構造規制されたシスタミン単分子膜上への機能性分子の分子レベル構築を試みた。ここでは、生体内で電子伝達に関する非常に重要な役割を果たすアントラキノン分子を表面に固定化した。上で得られた条件で作製したシスタミン単分子膜上にアントラキノン分子を付与したところ、電位制御なしで作製したものと比較して、2, 3倍多量の分子を表面に固定化できた。このようにアンカーの役割を果たすシスタミン分子の構造を規制することで、機能性分子を高効率に表面上に修飾できることを明らかにした。

つづいて、電極界面における反応のダイナミクス解析を行った。これまで、いわゆる通常の電気化学測定では電流・電位といったマクロな物理量の計測に基づく速度論的解析が行われ、確立されているが、界面のマイクロ構造を明らかにするのは困難である。しかし、時間分解赤外分光を従来の電気化学測定と併せて用いることで、電極反応を分子レベルで追跡可能となった。その例として、金電極表面上へのフマル酸分子の吸着・脱離に関してマイクロ秒オーダーでその挙動を追跡し、分子レベルで速度論的解析が可能であることを明らかにした。さらに、周波数領域で反応を解析できる電位変調赤外分光を用いることで、これまで解析困難であった電子移動過程などを追跡可能となった。これを用いて、アントラキノン修飾電極における酸化・還元反応のダイナミクス解析を行ったところ、通常水溶液中では観測できないラジカルアニオンのような単寿命の反応中間体の存在や、電子移動速度に関する新しい知見が得られた。

本論文で得られた電極界面における表面構造と反応に関する原子・分子レベルでの基礎的知見を用いることで、反応の分子レベル制御、より高効率な機能性界面の構築が可能であると期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 澤 雅 俊
副 査 教 授 市 川 和 彦
副 査 教 授 大 谷 文 章
副 査 助 教 授 嶋 津 克 明

学 位 論 文 題 名

Nanostructures and Reactions of Molecules at the Electrochemical Interface

(電極界面における分子のナノ構造と反応)

電気化学は、燃料電池などに代表されるように、エネルギーならびに環境問題解決の手段としての役割を期待されている。また、センサー、生体内電子伝達、表面処理、金属材料の腐食など、固液界面のかかわるあらゆる化学と関連している。それぞれの分野の発展に伴い、電極界面を分子・原子レベルで設計し、反応を制御する必要性が増大している。しかし、電位・電流などの計測に基づく従来のアプローチでは反応の場である電極界面を正しく理解することは困難である。この観点から、本研究は電極界面のナノ構造と反応性を走査トンネル顕微鏡 (STM) と赤外分光でその場解析し、反応制御の指針を得ることを目的として行われたものである。

論文は、電極界面における分子の配列構造の規制と、規制された界面での反応ダイナミクスの二つに大別される。前半部分においては、Au(111) 単結晶電極表面の分子配列が印加する電位によって変化することを STM のその場観察により示した。シスタミンの規則配列構造に研究の主眼が置かれており、溶液濃度や pH の影響も併せて検討している。観測されている STM 像は極めて鮮明で、 $(15 \times \sqrt{3})$ 構造から $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造への相変化が 4 つのシスタミン分子を単位として一次的に起こるなど、表面科学的にも興味深い挙動が見事に捉えてられている。この分子は電極表面をたんぱく質等の機能性分子で修飾する際にアンカーとして広く用いられているが、これまでの分子設計は経験則に基づく要素が多く、期待される十分な機能が発現されていない場合が少なくない。本研究結果は、ナノレベルで界面を設計する際の一つの指針を与えるものとして期待される。

後半部分では、電極表面への分子吸着ならびに電極表面に固定した分子の酸化還元

反応ダイナミクスを、マイクロ秒の時間分解ならびに電位変調赤外分光で検討している。どちらの系とも従来の電気化学的手法では追跡できない時間領域の現象である。特に、生体内に広く分布し電子伝達の役割を果たすアントラキノン酸化還元系の研究で、反応速度の異なる2つのプロセス ($k \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ と $\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$) が存在すること、後者は中間体である短寿命ラジカルアニオンの生成に対応していることを明らかにした点は特筆に価する。電極表面に固定した単分子層の反応でサブナノ秒の寿命しかない中間体を検出した例はない。また、この測定は単に反応速度を測定したに留まらず、分子種ごとの速度論が展開できることを示した点で今後の電気化学に寄与するところが大きいと考えられる。このアプローチは、電極触媒やバイオセンサー開発ならびに生体系電子伝達機構の解明に役立つと期待される。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。