

学位論文題名

Composition-Controlled Construction
and Electrocatalysis of Nanostructured Interfaces

(ナノ構造界面の組成制御構築と電極触媒作用)

学位論文内容の要旨

ナノテクノロジーはITやバイオテクノロジーとともにこれからの社会を担う重要な分野である。ナノレベルで構造制御された界面はそれを構成する吸着分子の構造や配列に依存する反応性を示すことが期待される。このような界面は、例えば大気中や水中の微量な環境汚染物質の除去やセンシングデバイスに活用できる。またナノ構造界面を化学的手法によって構築することができれば、大表面が必要な環境浄化の実用的電極触媒としての応用も可能である。本論文ではナノ構造界面の新しい化学的構築法を提案し確立するとともに、界面構造規制による電極触媒作用の制御を目的に研究を行った。

第2章では、新たな構築法のキープロセスであるアルカンチオール自己組織化単分子層の還元脱離を、超高感度の電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)法を用いて検討し、その物質移動機構を明らかにした。還元脱離プロセスで観測される電流応答には、還元脱離電流の他に電気二重層の充電電流が含まれるが、一般に充電電流の寄与は考慮されないで解析が行なわれている。本研究ではゼロ電荷電位(PZC)と静電容量を用いてこの寄与を見積もることで、アルカンチオール誘導体の還元脱離電気量を正確に決定した。またEQCM応答から脱離に伴う界面の質量変化量を求めることができた。こうして求めた還元脱離電気量と質量変化量から一電子あたりの質量変化を求めた。そのアルキル鎖長、電解質および電解質濃度依存性から、還元脱離プロセスは1電子反応であり、アルカンチオールが脱離した後に溶媒和カチオンが金電極に吸着することがわかった。またメルカプトアルキルカルボン酸単分子層では、表面カルボキシ基と溶媒和カチオンが会合し、その溶媒和数はリチウム、カリウム、セシウムイオンに対してそれぞれ1.6, 2.4-3.0, 0.2であった。このように本章では、アルカンチオール誘導体単分子層の吸着量について正確な定量方法を提案するとともに、界面におけるイオン会合の状態や脱離の物質移動機構を明らかにした。

第3章では、機能と反応の制御を目的に、分子レベルで配列と組成が制御された混合単分子層の構築法について検討した。従来の混合単分子層構築法には、複数のチオール分子を含む浸漬溶液から作製する方法や吸着分子に非対称ジスルフィドを用いる方法があるが、いずれも時間とともに不均一なドメインを形成してしまう問題がある。また望みの表面組成を得るには試行錯誤を必要とする。そこで本論文では、あらかじめアンダーポテンシャル析出(UPD)した金属によって基板の構造を制御してから混合単分子層を構築するという新しい概念に基づいた方法を考案した。この構築方法は、(1)金電極上への鉛UPD、(2)セルフアセンブリ法による第一成分チオール単分子層の構築、(3)UPDした鉛の酸化脱離、(4)第二成分チ

オール（機能性分子）の吸着の4つの段階から構成される。1段階目では、鉛イオンが電解質アニオンをともなうことなくUPDし、その析出量は電位により正確にコントロールされることがわかった。以下の実験では鉛の初期被覆率が0.60と0.30のものを用いた。2段階目では、X線光電子スペクトル（XPスペクトル）から、鉛の初期被覆率に等しい量の鉛が表面に存在することが確認され、チオールのセルフアセンブリ過程におけるUPD鉛の脱離はないと結論された。3段階目のUPD鉛の酸化脱離後の鉛の残量はXPスペクトルより1%以下であり、また鉛の酸化脱離後に残存するアルカンチオールの還元脱離量から決定した空サイトの被覆率は鉛の初期被覆率に一致した。4段階目では、機能性分子にメルカプトプロピオン酸、アミノエタンチオールを用い、これらを空サイトに吸着させて混合単分子層を構築した。還元脱離の電気量とXPスペクトルから求めた機能性分子の被覆率はいずれもはじめに用いたUPD鉛の被覆率と一致した。すべての混合単分子層で還元脱離ピークは単一で、ドメインのない均一な混合単分子層が構築されていることがわかった。また、2段階目以降のすべての段階についてSTM測定を行ったところ、いずれもストライプ構造が観測された。これらの結果から調製第1段階目で鉛の析出量を制御することで、最終段階の混合単分子層中の機能性分子の組成を制御できることが証明された。

第4章では、このような構造を有する混合単分子層上の電極反応を検討した。機能性分子としてフェロセニルオクタチオールとポルフィリンのチオール誘導体を用いた。いずれの混合単分子層でも機能性分子の被覆率は鉛の初期吸着量に等しく、ドメインのない均一な状態であることがわかった。フェロセンの酸化還元応答とXPスペクトルの解析から、フェロセンの一部はアルカンチオールの立体的な障害によって不活性となっていることがわかった。また、EQCM応答のアルカンチオール鎖長およびフェロセン被覆率依存性から、酸化にともなってアニオンと大量の水分子がアルカンチオールで囲まれた空間に移動することがわかった。このような空間の存在はXPスペクトルの結果からも示唆された。Co(II)ポルフィリン/アルカンチオール混合単分子層の酸素分子の還元に対する反応活性は、ポルフィリンの組成から期待される活性よりも大幅に小さく、アルカンチオールの立体的な障害によって酸素の還元活性が減少することがわかった。Co(II)ポルフィリン/ピリジン混合単分子層では、ピリジンの配位により酸素分子の還元電位が正側へシフトし、大きな還元電流が観測された。これに対して、従来法の混合溶液から構築したポルフィリンとピリジン混合単分子層ではドメインが形成し、酸素分子の還元活性の増加もわずかであった。これは従来法から作製した混合単分子層ではドメインの境界線でのみポルフィリンへのピリジンの配位が可能であるのに対し、UPD金属制御法で構築した混合単分子層では均一混合から期待されるようにすべてのポルフィリンへの配位が可能であることに由来するものと結論した。

このようにナノレベルで構造制御された電極界面では容易に反応を制御できることが実験的に示された。したがって、本論文で提案している構築法は界面で進行する種々の環境プロセスの高効率化、最適化をはかる上で重要な技術的ベースを与えているものと結論される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫
副 査 教 授 長 谷 部 清
副 査 教 授 大 澤 雅 俊
副 査 助 教 授 嶋 津 克 明

学 位 論 文 題 名

Composition-Controlled Construction and Electrocatalysis of Nanostructured Interfaces

(ナノ構造界面の組成制御構築と電極触媒作用)

環境汚染物質のモニタリングや無害化のための機能性界面材料の設計、開発は環境改善技術の発展に不可欠である。機能の最適化には界面のナノ構造制御が有効である。これまで走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた表面微細加工が知られているが、モデル界面に限られており実用界面への適用は不可能である。本研究は、化学的な方法により界面構造を分子レベルでコントロールする新たな方法を提案し、電気化学法、スペクトロスコピー、STM などを用いて各調製過程における構造を詳細に検討したものである。また、構築されたナノ構造界面を環境に対する負荷の小さいエネルギー変換装置である燃料電池の正極反応に応用し、その有用性を検討している。

ナノ構造界面の構築に先立って、チオール単分子層の脱離プロセスについて主に水晶振動子マイクロバランスを用いて検討している。このプロセスは単分子層を構築するチオール分子の吸着量や分布の評価に有効であることが知られており、本研究の主題であるナノ構造界面構築の各過程における構造評価に重要である。申請者は脱離にともなう質量変化のチオール鎖長、末端官能基、電解質依存性などを詳細に検討し、このプロセスが1電子還元反応であることや脱離の物質移動機構、末端カルボキシ基とカチオンのイオン会合状態などを明らかにしている。また、還元脱離の電気量を正確に求める具体的な方法についても提案している。これらは基礎的ではあるが、当該分野における還元脱離プロセスの重要性を考慮するときわめて有用な情報であるといえる。

本研究で提案されているナノ構造界面構築法は、基板の表面構造を制御することにより単分子層の構造を制御するという新しい概念に立脚している。具体的には、アンダーポテンシャル析出させた鉛を制御素子として用いて、機能性チオール/アルカンチオール混合単分子層の構築を行っている。各ステップにおける鉛や成分チオールの被覆率を、脱離電気量や X線光電子分光測定から正確に求めることで、はじめに析出した鉛と等しい被覆率の機能分子を有する混合単分子層が構築されたこと、機能分子は鉛の完全な脱離によって生じた空サイトに吸着させるため鉛は最終的な単分子層には残らず理想的なテンプレートとして機能していることなどが明らかにされている。種々鎖長のアルカンチオールや、機能分子としてチオール側鎖を有するアミン、カルボン酸、ポルフィリン、フェロセンが用いられ、いずれの場合も組成の制御は理想的であった。分布の評価も STM を用いて行っており分子が交互に配列

したストライプ構造であることを明らかにしている。従来の混合単分子層構築法では、組成をあらかじめ規定することや成分分子を分子レベルで混合することは不可能であり、本法は真の機能制御に不可欠なナノテクノロジーの新たな提案として評価することができる。

フェロセンやポルフィリンを機能分子とする混合単分子層では、電極反応に対する特性も検討している。フェロセン/アルカンチオール単分子層では酸化還元応答とそれともなう物質移動のアルカンチオール鎖長依存性を定量的に調べている。ポルフィリンの混合単分子層では、燃料電池の正極反応である酸素分子の還元反応に対する電極触媒特性を検討している。アルカンチオールとの混合単分子層ではポルフィリン単一単分子層に比べポルフィリン分子あたりの活性が大きく減少し、ピリジンチオールとの混合単分子層では増加した。混合単分子層を従来法で調製した場合、活性の増減はわずかであった。したがって、ここで得られた結果は構造制御による電極触媒能の制御が可能であることを示している。

以上のように、本研究は界面での分子分布を制御する方法を新しい概念に基づいて提案しその有用性を詳細な構造解析と反応評価を通して立証したものである。この知見を用いることにより、さらに新規な電極触媒やセンサーの設計が可能になるものと期待できる。

審査員一同は、これらの結果を評価し、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）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。