

# Study on Electrochemical Formation and Desorption of Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Single and Polycrystalline Gold Electrode

(金単結晶および多結晶電極上におけるアルカンチオール自己組織化単分子層の電気化学的形成と脱離に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

固/液界面(電極/電解質溶液界面)では、金属の腐食・電析、バッテリーの充電・放電など数多くの重要なプロセスが起こっている。電気化学的なアプローチは固/液界面の研究に古くから用いられ、この界面の特性および界面近傍における電極反応を見積もる上で有用である。アルカンチオール自己組織化単分子層(Self-Assembled Monolayer: SAM)は、硫黄原子と金属との強固な共有結合およびアルキル鎖間の分子間力によって形成される極めて安定な単分子膜であり、分子デバイス、金属の腐食防止、化学センサー等への応用が期待されている。そのため固/液界面におけるSAMの電気化学特性を理解することは、電気化学物性を生かした応用にとってはもちろんSAMの吸着特性や吸着状態を評価する上でも極めて重要である。

本研究では、電気化学的手法を用いてAu電極表面におけるアルカンチオールSAMの酸化吸着および還元脱離過程についての検討を行った。具体的には、Au(111)単結晶電極表面に構築したアルカンチオールSAMの還元脱離を行い、脱離したアルカンチオレートの酸化再吸着過程について検討し、次いで回転リングディスク電極(Rotating Ring-Disk Electrode: RRDE)を用いて脱離と吸着についての検討を行った。次に、Au(111)単結晶電極を用いて、電気化学的にアルカンチオールSAMの形成を行い、その脱離反応からSAMの電気化学特性を評価し、形成過程について考察した。

本論文は七章で構成されている。

第一章では、Au電極上におけるアルカンチオールSAMのこれまでの研究背景について述べ、さらに還元脱離/酸化再吸着の研究について総括した。また、RRDEの理論についても述べた。

第二章では、本研究で使用した電気化学システム及び電気化学セルについて述べた。RRDEのSAM修飾系への適用は初めてであり、電極の処理、補足率の

決定、SAMの修飾法、測定法についても詳細に述べた。また、Au(111)電極の特性と作成法及びその同定法についても述べた。

第三章では、Au(111)単結晶電極から脱離したアルカンチオレートの酸化再吸着過程について検討した。種々の炭素鎖を持ったアルカンチオールSAMを用い、酸化再吸着量の走査速度依存性から酸化再吸着過程は脱離したアルカンチオレートの拡散に依存し、アルキル鎖が長いほど拡散量が小さくなることを示した。

第四章では、SAM修飾金多結晶ディスク、未修飾の金多結晶リングで構成されるRRDEを用いて、ドデカンチオールSAMの還元脱離/酸化吸着過程について検討した。ディスク電極から還元脱離したドデカンチオレートの酸化吸着に対応する電流をリング電極で観測することに成功した。ディスク電極におけるドデカンチオールSAMの還元脱離ピーク電位およびリング電極における酸化吸着の回転数依存性に基づき、還元脱離したドデカンチオレートは電極表面近傍で分子集合体(アグリゲート、ミセル)を形成し、脱離過程を阻害していることを明らかにした。

第五章では、デカンチオールを含むエタノール溶液中におけるAu(111)単結晶電極の電気化学的応答を測定し、デカンチオールSAMの酸化的形成とその還元脱離反応について詳細に検討した。酸化・還元ピークの電位は、いずれの場合もデカンチオールの濃度を10倍増加させると57 mV負にシフトし、これらの反応が1電子プロセスで進行することが確認された。還元ピーク電気量から求めた吸着量は、デカンチオールの濃度が増加するにつれ、また走査速度が遅くなるにつれ増加し、いずれの濃度においても走査速度が十分に遅くなると飽和吸着量に達した。また、吸着量は正電位側で電位を保持することによっても、時間とともに増加し、飽和吸着量に到達した。この時、飽和吸着に達した後も脱離ピーク電位は負方向にシフトしたことから、デカンチオールSAMの配向性が飽和吸着に達した後も増加していることを示している。

第六章では、ポテンシャルステップ法によりAu(111)単結晶電極上で酸化的に形成したデカンチオールSAMの脱離過程を検討した。得られた電流-時間曲線から、脱離は核発生・成長過程に従って進行し、吸着量が小さく配向が低い時にはprogressive過程で進行し、吸着量が飽和に達し配向が高くなるにつれinstantaneous過程へと変化することを明らかにした。

第七章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 嶋 津 克 明

(大学院地球環境科学研究科)

副 査 講 師 八 木 一 三

## 学 位 論 文 題 名

### Study on Electrochemical Formation and Desorption of Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Single and Polycrystalline Gold Electrode

(金単結晶および多結晶電極上におけるアルカンチオール自己組織化単分子層の電気化学的形成と脱離に関する研究)

固/液界面(電極/電解質溶液界面)では、金属の腐食・電析、バッテリーの充電・放電など数多くの重要なプロセスが起こっている。電気化学的なアプローチは固/液界面の研究に古くから用いられ、この界面の特性および界面近傍における電極反応を見積もる上で有用である。アルカンチオール自己組織化単分子層(Self-Assembled Monolayer: SAM)は、硫黄原子と金属との強固な共有結合およびアルキル鎖間の分子間力によって形成される極めて安定な単分子膜であり、分子デバイス、金属の腐食防止、化学センサー等への応用が期待されている。そのため固/液界面におけるSAMの電気化学特性を理解することは、電気化学物性を生かした応用にとってはもちろんSAMの吸着特性や吸着状態を評価する上でも極めて重要である。

本研究では、電気化学的手法を用いてAu電極表面におけるアルカンチオールSAMの酸化吸着および還元脱離過程についての検討を行っている。具体的には、Au(111)単結晶電極表面に構築したアルカンチオールSAMの還元脱離を行い、脱離したアルカンチオールの酸化再吸着過程について検討し、次いで回転リングディスク電極(Rotating Ring-Disk Electrode: RRDE)を用いて脱離と吸着について検討し、さらにAu(111)単結晶電極を用いて、電気化学的にアルカンチオールSAMの形成を行い、その脱離反応からSAMの電気化学特性を評価し、形成過程について考察している。

本論文は7章で構成されている。

第1章では、Au電極上におけるアルカンチオールSAMのこれまでの研究背景について述べ、さらに還元脱離/酸化再吸着の研究について総括している。さらに、RRDEの理論について解説している。

第2章では、本研究で使用した電気化学システム、電気化学セルおよび Au(111)電極の特性と作成法とその同定法について述べている。RRDE の SAM 修飾系への適用は初めてであることから、電極の処理、補足率の決定、SAM の修飾法、測定法についても詳述している。

第3章では、Au(111)単結晶電極から脱離したアルカンチオレートの酸化再吸着過程について種々の炭素鎖を持ったアルカンチオール SAM を用いて検討し、酸化再吸着量の走査速度依存性から酸化再吸着過程は脱離したアルカンチオレートの拡散に依存し、アルキル鎖が長いほど拡散量が小さくなることを示している。

第4章では、SAM 修飾金多結晶ディスク、未修飾の金多結晶リングで構成される RRDE を用いて、ドデカンチオール SAM の還元脱離/酸化吸着過程について検討している。ディスク電極から還元脱離したドデカンチオレートの酸化吸着に対応する電流をリング電極で観測することに成功し、ディスク電極におけるドデカンチオール SAM の還元脱離ピーク電位およびリング電極における酸化吸着の回転数依存性から、還元脱離したドデカンチオレートは電極表面近傍で分子集合体(アグリゲート、ミセル)を形成し、脱離過程を阻害していることを明らかにしている。

第5章では、デカンチオールを含むエタノール溶液中における Au(111)単結晶電極の電気化学的応答を測定し、デカンチオール SAM の酸化的形成とその還元脱離反応について詳細に検討している。酸化・還元ピークの電位は、いずれの場合もデカンチオールの濃度を 10 倍増加させると 57 mV 負にシフトし、これらの反応が 1 電子プロセスで進行することが確認している。還元ピーク電気量から求めた吸着量は、デカンチオールの濃度が増加するにつれ、また走査速度が遅くなるにつれ増加し、いずれの濃度においても走査速度が十分に遅くなると飽和吸着量に達した。また、吸着量は正電位側で電位を保持することによっても、時間とともに増加し、飽和吸着量に到達した。この時、飽和吸着に達した後も脱離ピーク電位は負方向にシフトしたことから、デカンチオール SAM の配向性が飽和吸着に達した後も増加していることを明らかにした。

第6章では、ポテンシャルステップ法により Au(111)単結晶電極上で酸化的に形成したデカンチオール SAM の脱離過程を検討し、得られた電流-時間曲線から、脱離は核発生・成長過程に従って進行し、吸着量が小さく配向が低い時には progressive 過程で進行し、吸着量が飽和に達し配向が高くなるにつれ instantaneous 過程へと変化することを明らかにしている。

第7章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

本研究は、幅広い観点で活発に研究が行われているアルカンチオール SAM について、電気化学的還元脱離という比較的簡便なアプローチによって非常に有用な結果を得るとともに、電気化学的酸化による SAM 形成を実現し、その機構を明らかにしたものであり、大きな価値を有する。関連原著論文は2編あり、いずれも英文で国際誌に掲載されている。

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。