

ナイトウ クミ

氏名	内藤 久実
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1141号
学位授与の日付	平成31年3月27日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	2-アミノエタンチオールおよびヒドロキノンの多結晶金電極への吸着特性と吸着の電気化学特性への影響 (Adsorption Characteristics of 2-Aminoethanethiol and Hydroquinone onto Polycrystalline Gold Electrodes and Effect of the Adsorption on Electrochemical Properties)
論文審査委員	主査 教授 高田 主岳 教授 大谷 肇 准教授 北川 慎也 准教授 巽 広輔 (信州大学)

## 論文内容の要旨

本論文では、これまでに報告のない 2-アミノエタンチオール(AET)の多結晶金電極への速度論的および熱力学的吸着特性を評価し、吸着の包括的な知見を得た。また吸着基を持たないヒドロキノン(QH<sub>2</sub>)が多結晶金上に吸着し、さらに吸着した QH<sub>2</sub> が溶存種の電気化学特性に影響を与えることを見出した。そこで本論文では、QH<sub>2</sub> の金電極への吸着特性評価および金表面へ吸着した QH<sub>2</sub> の溶存種の電気化学特性への影響を評価した。QH<sub>2</sub> の吸着により溶存種の電子移動速度を制御できる可能性が示された。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および意義について述べた。

第2章「アミノエタンチオールの多結晶金電極への吸着特性評価」では、AET の多結晶金電極上への吸着を、サイクリックボルタンメトリ(CV)による還元脱離法を用いて評価した。還元脱離電位により、AET が多結晶金上のどの結晶面に吸着するか、また吸着した AET 膜の安定性を明らかにした。吸着の速度論的評価では、AET 溶液が 3 および 4 μM の場合では拡散律速、5 - 100 μM の場合では吸着律速と考えられた。熱力学的評価では、吸着は Langmuir 型であることが示された。飽和時の表面濃度( $\Gamma$ )は  $5.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  となり、AET が単結晶金(111)表面に密に吸着した際の  $\Gamma$  ( $6.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ ) よりも小さかった。

ことから、AET は多結晶金表面に寝た形で吸着している、あるいは AET は金の結晶面により吸着の配列が異なり、 $\Gamma$ が結晶面に依存することが考えられた。

第 3 章「ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着特性評価」では、多結晶金電極上への吸着を CV および飛行時間型二次イオン質量分析測定により評価した。吸着の速度論的評価では、吸着速度は遅く、吸着律速であることを明らかにした。熱力学的評価では、吸着は Langmuir 型であることが示された。幾何学的電極面積を用いた場合の飽和時の  $\Gamma$  は  $3.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  であったことから、QH<sub>2</sub> は多結晶金電極に水平に吸着し、密に単分子膜を形成していると考えられた。吸着への pH の影響では、pH 4 - 10 では QH<sub>2</sub> が金に吸着していたのに対し、pH 1 - 3.5 ではほとんど吸着しなかったことから、金表面のヒドロキシ基が脱プロトン化し電子供与性サイトとして働く場合に吸着すると考えられた。

第 4 章「金電極へ吸着したヒドロキノンの溶存種の電気化学特性への影響」では、金電極へ吸着した QH<sub>2</sub> の溶存種の電気化学特性への影響について評価した。QH<sub>2</sub> 水溶液中における CV から、金表面に吸着した QH<sub>2</sub> が溶液中の QH<sub>2</sub> の電子移動を妨害することを明らかにした。その原因として、金表面に吸着した QH<sub>2</sub> とグラッシーカーボンの構造が類似しており、QH<sub>2</sub> 分子の炭素の sp<sup>2</sup> 構造やヒドロキシ基部分では電子移動が遅くなることが考えられた。外圏型電子移動を伴う酸化還元活性種に対する応答では、電子移動速度は QH<sub>2</sub> の吸着の有無に依存しないことが示された。一方、内圏型の場合では、電子移動は吸着した QH<sub>2</sub> によって妨害された。このように、金表面に吸着した QH<sub>2</sub> により内圏型の溶存種の電子移動を制御できる可能性が示された。

第 5 章では、これらの内容を総括した。

以上のように、本研究では、これまでに報告例のない AET および QH<sub>2</sub> の多結晶金電極への吸着の速度論的および熱力学的特性を電気化学的に評価した。AET の多結晶金電極への吸着では、AET は多結晶金表面に寝た形で吸着している、あるいは金の結晶面により吸着の配列が異なり、 $\Gamma$ が結晶面に依存することが考えられた。得られた結果は、広く用いられている AET をアンカーなどとして応用する際の重要な知見となる。QH<sub>2</sub> の多結晶金電極への吸着では、吸着基を持たない QH<sub>2</sub> の吸着特性を評価できたことから、他の小分子吸着のモデルと成り得、触媒やセンサ等への応用の基礎的な知見となるものと期待できる。さらに、金表面に吸着した QH<sub>2</sub> が溶存種の電子移動速度に影響を与えることを新たに見出した。吸着した QH<sub>2</sub> が全体の酸化還元反応に影響を与えていることから、この知見はこれまで未解明な点が多かった Q/QH<sub>2</sub> の酸化還元反応のメカニズム解明に向けて、重要な役割を果たすものと期待される。さらに、QH<sub>2</sub> の吸着により溶存種の電子移動速度を制御できる可能性が示されたことから、センサ等への応用も期待される。

## 論文審査結果の要旨

本論文では、これまでに報告のない 2-アミノエタンチオール(AET)の多結晶金電極への速度論的および熱力学的吸着特性を評価し、吸着の包括的な知見を得た。また吸着基を持たないヒドロキノン(QH<sub>2</sub>)が多結晶金上に吸着し、さらに吸着した QH<sub>2</sub> が溶存種の電気化学特性に影響を与えることを見出した。そこで本論文では、QH<sub>2</sub> の金電極への吸着特性評価および金表面へ吸着した QH<sub>2</sub> の溶存種の電気化学特性への影響を評価した。QH<sub>2</sub> の吸着により溶存種の電子移動速度を制御できる可能性が示された。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、目的および意義について述べた。

第 2 章「アミノエタンチオールの多結晶金電極への吸着特性評価」では、AET の多結晶金電極上への吸着を CV による還元脱離法を用いて評価した。還元脱離電位により、AET が多結晶金上のどの結晶面に吸着するか、また吸着した AET 膜の安定性を明らかにした。吸着の速度論的評価では、AET 溶液が 3 および 4 mM の場合では拡散律速、5 - 100 mM の場合では吸着律速と考えられた。熱力学的評価では、吸着は Langmuir 型であることが示された。飽和時の表面濃度( $G$ )は  $5.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  となり、AET が単結晶金(111)表面に密に吸着した際の  $G$  ( $6.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ ) よりも小さかったことから、AET は多結晶金表面に寝た形で吸着している、あるいは AET は金の結晶面により吸着の配列が異なり、 $G$  が結晶面に依存することが考えられた。

第 3 章「ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着特性評価」では、多結晶金電極上への吸着を CV および飛行時間型二次イオン質量分析測定により評価した。吸着の速度論的評価では、吸着速度は遅く、吸着律速であることを明らかにした。熱力学的評価では、吸着は Langmuir 型であることが示された。幾何学的電極面積を用いた場合の飽和時の  $G$  は  $3.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  であったことから、QH<sub>2</sub> は多結晶金電極に水平に吸着し、密に単分子膜を形成していると考えられた。吸着への pH の影響では、pH 4 - 10 では QH<sub>2</sub> が金に吸着していたのに対し、pH 1 - 3.5 ではほとんど吸着しなかったことから、金表面のヒドロキシ基が脱プロトン化し電子供与性サイトとして働く場合に吸着すると考えられた。

第 4 章「金電極へ吸着したヒドロキノンの溶存種の電気化学特性への影響」では、金電極へ吸着した QH<sub>2</sub> の溶存種の電気化学特性への影響について評価した。QH<sub>2</sub> 水溶液中における CV から、金表面に吸着した QH<sub>2</sub> が溶液中の QH<sub>2</sub> の電子移動を妨害することを明らかにした。その原因として、金表面に吸着した QH<sub>2</sub> とグラッシーカーボンの構造が類似しており、QH<sub>2</sub> 分子の炭素の sp<sup>2</sup> 構造やヒドロキシ基部分では電子移動が遅くなることが考えられた。外圏型電子移動を伴う酸化還元活性種に対する応答では、電子移動速度は QH<sub>2</sub> の吸着の有無に依存しないことが示された。一方、内圏型の場合では、電子移動は吸着した QH<sub>2</sub> によって妨害された。このように、金表面に吸着した QH<sub>2</sub> により内圏型の溶存種の電子移動を制御できる可能性が示された。

第 5 章では、これらの内容を総括した。

以上のように、AET および QH<sub>2</sub> の多結晶金電極への吸着を速度論的および熱力学的に評価することができた。これらは炭素鎖数の短い他のアルキルチオールや、相互作用の弱い他の小分子吸着のモデルと成り得る。さらに、QH<sub>2</sub> の吸着により溶存種の電子移動速度を制御できる可能性があることから、触媒やセンサ等への応用が期待される。

上記の内容について内藤氏から口頭による説明が 30 分あり、その後約 30 分間、質疑応答を行った。内藤氏の研究内容は、広く用いられている分子機能電極の基盤となる吸着現象を詳細かつ系統的に解明したものであり、この研究分野に大きく貢献するものである。予備審査以降も、本研究の応用に関する検討を行い、具体的な応用例を示すなど、本研究の有用性を示している。内藤氏の説明は明瞭かつ的確であり、プレゼンテーション能力の高さが伺われた。審査員からの質問に対する回答も的確であり、同氏の研究能力の高さが示された。以上のことから、本論文は博士(工学)の学位授与に値すると判断できた。