

博士論文

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

指導教官

高田 主岳教授

2019 年

名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻

内藤 久実

# 博士論文目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	2
1.2 吸着現象	3
1.2.1 吸着現象	3
1.2.2 吸着相互作用	4
1.2.3 吸着平衡	6
1.2.4 吸着速度	8
1.3 アルキルチオール自己組織化単分子膜	9
1.3.1 分子機能電極	9
1.3.2 自己組織化単分子膜	10
1.3.3 自己組織化単分子膜の評価方法	13
1.3.4 自己組織化単分子膜の利用	14
1.3.5 アミノエタンチオール	16
1.4 キノン類	18
1.4.1 キノン類	18
1.4.2 キノン類の電気化学	19
1.4.3 キノン類の電極表面への吸着	21
1.5 本研究の目的と意義	23
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	25
2.1 緒言	26
2.2 実験	27
2.2.1 試薬および装置	27
2.2.2 金電極の洗浄	27
2.2.3 アミノエタンチオールの金電極への吸着	27
2.2.4 還元脱離法による吸着したアミノエタンチオールの定量	27
2.2.5 単結晶金(111)電極の作製および電気化学測定	29
2.2.6 パルス磁場勾配核磁気共鳴測定による拡散係数の測定	31
2.3 結果と考察	32
2.3.1 電極表面積の定量および結晶面の同定	32
2.3.2 アミノエタンチオールの還元脱離電位	34

2.3.3	吸着の熱力学・速度論	37
2.3.4	吸着特性評価	41
2.3.4.1	速度論的評価	41
2.3.4.2	熱力学的評価	48
2.4	結言	50
第3章 ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着特性評価		51
3.1	緒言	52
3.2	実験	53
3.2.1	試薬および装置	53
3.2.2	ヒドロキノンの金電極への吸着	53
3.2.3	電気化学測定および吸着したヒドロキノンの定量	53
3.2.4	飛行時間型二次イオン質量分析測定	54
3.3	結果と考察	55
3.3.1	ベンゾキノン/ヒドロキノンの電極反応	55
3.3.1.1	ヒドロキノン水溶液中における電極反応	55
3.3.1.2	ベンゾキノン水溶液中における電極反応	59
3.3.2	ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着特性評価	60
3.3.2.1	pH未調整	60
3.3.2.1.1	速度論的評価	60
3.3.2.1.2	熱力学的評価	64
3.3.2.1.3	脱離条件	67
3.3.2.2	pHの影響	74
3.3.3	ベンゾキノンの多結晶金電極への吸着特性評価	78
3.3.4	飛行時間型二次イオン質量分析法による金電極への吸着の直接評価	80
3.3.4.1	ヒドロキノン	80
3.3.4.2	ベンゾキノン	81
3.4	結言	82
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		83
4.1	緒言	84
4.2	実験	85
4.2.1	試薬および装置	85

4.2.2	ヒドロキノン吸着電極の作製	85
4.2.3	電気化学測定	85
4.3	結果と考察	86
4.3.1	ベンゾキノン/ヒドロキノンに対する応答	86
4.3.2	外圏型電子移動を伴う酸化還元活性種に対する応答	91
4.3.3	内圏型電子移動を伴う酸化還元活性種に対する応答	94
4.4	結言	97
第5章	結論	98
参考文献		102
発表論文		106
発表状況		107
受賞		110
謝辞		111

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

電極の分子修飾は、電極特性の改変や新たな機能の発現が行えることから1980年代から精力的に研究が行われ<sup>1</sup>、今日では常套手段となっている。分子修飾法の代表的なものに、アルキルチオールなどの自己組織化による修飾法がある。この方法は容易に電極表面へ高密度な単分子膜が作成できることから特によく使われる。その中でも、2-アミノエタンチオール(AET)は炭素鎖が2と短いことから、酸化還元活性種と電極との電子移動を妨げにくく、また末端に反応性の高いアミノ基を有していることから、電極に機能性分子を導入するためのアンカーとしてよく用いられている<sup>2-6</sup>。しかし、配向性が低いため、その後導入される分子の配向性も必然的に低くなるという問題を抱えている。また、自己組織化膜を電極触媒反応やセンシングなど実際に応用する際には、準備が容易であり、凹凸が大きい方が修飾分子を物理的に固定しやすいことから、多結晶金電極がよく用いられる。しかし、AETの多結晶金電極への吸着に関する詳細な報告はない。そこで、本研究ではAETの多結晶金電極への吸着特性の詳細な評価を行った。

アルキルチオールはチオール基を有し、チオールと金との高い結合力のため化学吸着するが、チオール基のような吸着基を持たない分子も電極に吸着する。これらも分子機能電極として働く。本研究では、ヒドロキノン(QH<sub>2</sub>)が多結晶金電極に吸着し、さらに吸着した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見出した。QH<sub>2</sub>と金電極とは相互作用が起こりにくいと考えられるため、QH<sub>2</sub>の吸着は非常に興味深く、その評価は重要である。このメカニズムを解明できれば、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と考えられる。また、溶存種の電気化学特性への影響では、一般的には同じ化学種の吸着によりその電子移動が速くなることが報告されているが、自種の電子移動を妨害する現象は新しい。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可能性が高いことから、QH<sub>2</sub>の吸着により溶存種の電子移動を制御できる可能性があり、センサ等への応用も期待される。

## 1.2 吸着現象

### 1.2.1 吸着現象

吸着とは、気相/固相または液相/固相中の物質が、その相と接触する他の相との界面において、相の物質の密度、またはその相内に溶解している溶質の濃度が、バルク相と界面で違う場合をいう。吸着される物質を吸着質、他の物質を強く正吸着する物質を吸着剤という。吸着特性評価には、物質論、エネルギー論、構造論などがあるが、量論が吸着の基礎理論となっている<sup>7</sup>。

吸着量は、液相の場合には溶質の濃度、気相の場合には圧力および温度に依存し、それらの量的関係は吸着剤の基本的な性質を示す。温度一定下における吸着量と濃度(液相)または圧力(気相)との関係を吸着等温線という。1.2.3節で詳述するように、吸着等温線は吸着質と吸着剤との組み合わせによって様々な形の曲線となり、その形は吸着質と吸着剤の物理的相互作用を反映する。吸着質が界面から離れ、吸着量が減少する現象を脱離という。界面において吸着質分子やイオンは吸脱着を繰り返しているので、吸着する量と脱離する量に変化しない状態を吸着平衡という。なお、気相/固相吸着では、吸着剤/吸着質間だけの相互作用であるが、液相吸着では溶液内の溶媒分子/吸着質分子間相互作用および溶媒分子/吸着剤界面の相互作用(あるいは溶媒と溶質の競争吸着)も関係する。

## 1.2.2 吸着相互作用

吸着現象は、吸着剤と吸着質間のエネルギー相互作用である。吸着剤表面と吸着質分子には多数の種類があり、吸着相互作用は二者の組み合わせによって決まる<sup>7,8</sup>。以下に主な相互作用について述べる。

### (1)電荷移動相互作用

#### (1-1)水素結合

固体表面にはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、アミノ基などの水素原子を有する極性官能基が存在することが多い。これらの表面官能基の水素原子は、吸着分子の電気陰性度の大きい原子の非結合電子対と直線的なσ結合型の水素結合を形成する、また表面官能基の水素に結合している原子が非共有電子対を持つ場合には、吸着分子の水素原子と先と同様な水素結合を作る。水素結合は後に述べる静電引力とは異なる。また結合の強さはファンデルワールス力のおよそ5-10倍である。

#### (1-2)酸、塩基

吸着剤の主成分の原子種に比べて、原子価または電気陰性度の異なる不純物原子が表面に存在すると、不純物原子が主成分原子に比べて電子過剰であれば電子供与性サイト、あるいは不純物原子が電子不足であれば電子受容性サイトとなる。このように、表面上の電子供与あるいは受容性サイトは、電子受容性あるいは供与性をもつ分子と互いに軌道を形成し、電荷移動錯体を形成する。

#### (1-3) π軌道相互作用

不飽和炭素結合のπ軌道の負の電荷分布は表面の電子供与、あるいは受容サイトと電荷移動により吸着する。例えば、ニトロベンゼンは、炭素原子に電子吸引性の大きいニトロ基を有しているため、このπ軌道は電荷不足になり、電子受容性をもつ。

### (2)静電引力(斥力)

固体表面に正または負の電荷を持つ場合、イオンの吸着や交換サイトになる。例えば、表面に酸性または塩基性サイトの官能基が存在する場合には、水溶液中における固体表面は、





のように正または負に帯電する。

### (3)疎水性相互作用

疎水性相互作用は、特に極性溶媒である水からの吸着のときにのみ現れる作用である<sup>8</sup>。水は水素結合によりある程度の構造体を形成し、それが揺らいでいる。疎水性の分子が水に溶けている場合、この構造が崩壊され、それによって水分子同士の結合が、他のものに比べて大きいと吸着が起こる。吸着剤表面が疎水性であれば、静電引力などが働かない場合においても、吸着剤と吸着質との間には強い相互作用が働く。

### (4)ファンデルワールス力

ファンデルワールス力とは、電気四重極子相互作用および電気双極子相互作用、London分散力の総称である。これらの弱い分子間によって起こる吸着を物理吸着と呼ぶ。

#### (4-1)電気四重極子相互作用

表面の隣り合った原子のグループ間に4極の電荷分布の片寄りが存在した場合、電気四重極子を持つ。これと同様な電気四重極子モーメントをもつ吸着質分子と、表面電気四重極子サイトとが相互作用する。

#### (4-2)電気双極子相互作用

表面で電気陰性度の異なる原子が化学結合しているとき、電子分布が片寄り、結合モーメントが現れる。これが双極性吸着質分子と相互作用する。

#### (4-3) London分散力

固体表面にある原子と吸着質分子、あるいは吸着質分子同士が互いに接近すると、吸着質分子および固体表面の原子の原子核と周囲の軌道電子の相対的振動の揺らぎにより瞬間的に電氣的な分極が起こる。それが相対する原子を分極させ、弱い電気相互作用引力が発生する。

### 1.2.3 吸着平衡

吸着が平衡状態であるとき、吸着の量論を表す最も一般的な方法は吸着等温線である。吸着質と吸着剤との組み合わせによって様々な形の曲線となり、その形は吸着質と吸着剤との物理的相互作用をよく表す。本節では、液相吸着における吸着等温線について詳述する。

一つの成分の濃度が他の成分に比べてかなり低い溶液からの吸着の場合における吸着等温線の形は、最初の低濃度の傾斜について4つの型に分けられる<sup>9</sup>。Figure 1-1に示すように、4つの主クラスはS (S字型)、L (Langmuir)、H (high affinity)、C (constant partition) 型である。各クラスは曲線の上部の形によりさらにサブグループに分けられる。

#### (1) S型

吸着曲線の低濃度領域では、吸着量が増加するほど、吸着物質はさらに吸着され易くなっている。このことは、吸着質分子同士が吸着剤表面で会合していることを意味しており、これを協同吸着という。このS字型は、吸着質分子内に官能基を一つしか持たない、中程度の分子間力を有し吸着層に垂直に配向して密に吸着できる、溶媒分子が吸着剤の吸着サイトを強く奪い合う場合を示している。

#### (2) L型

Langmuirがこの等温線を詳細に解析したことから、Langmuir型と呼ばれている。この型は表面の吸着サイトが被覆されるにつれて、衝突する吸着分子が空のサイトを見出す確率が低くなることを示している。また、固体表面における吸着サイトの反応活性度が高く、単分子層吸着エネルギーが大きい。そのため吸着が非可逆の場合が多く、化学吸着とも言われる。なお、Langmuir吸着等温式は、吸着した分子間の相互作用が小さい場合に適応できる。吸着質間の相互作用が存在する場合は、Langmuir吸着等温式を拡張したFrumkin吸着等温式が適応できる(2.3.3節)。Langmuir吸着等温式は、統計熱力学、熱力学、質量作用の法則、絶対反応速度などを用いて導出することができる。熱力学および速度論を用いた導出方法は2.3.3節で詳述する。

#### (3) H型

H型はL型曲線の特別な場合である。吸着質の吸着剤への親和性が非常に高いので、ごく低濃度でも吸着質はほとんど吸着されるため、吸着等温線の初期部分はほとんど垂直に近い。

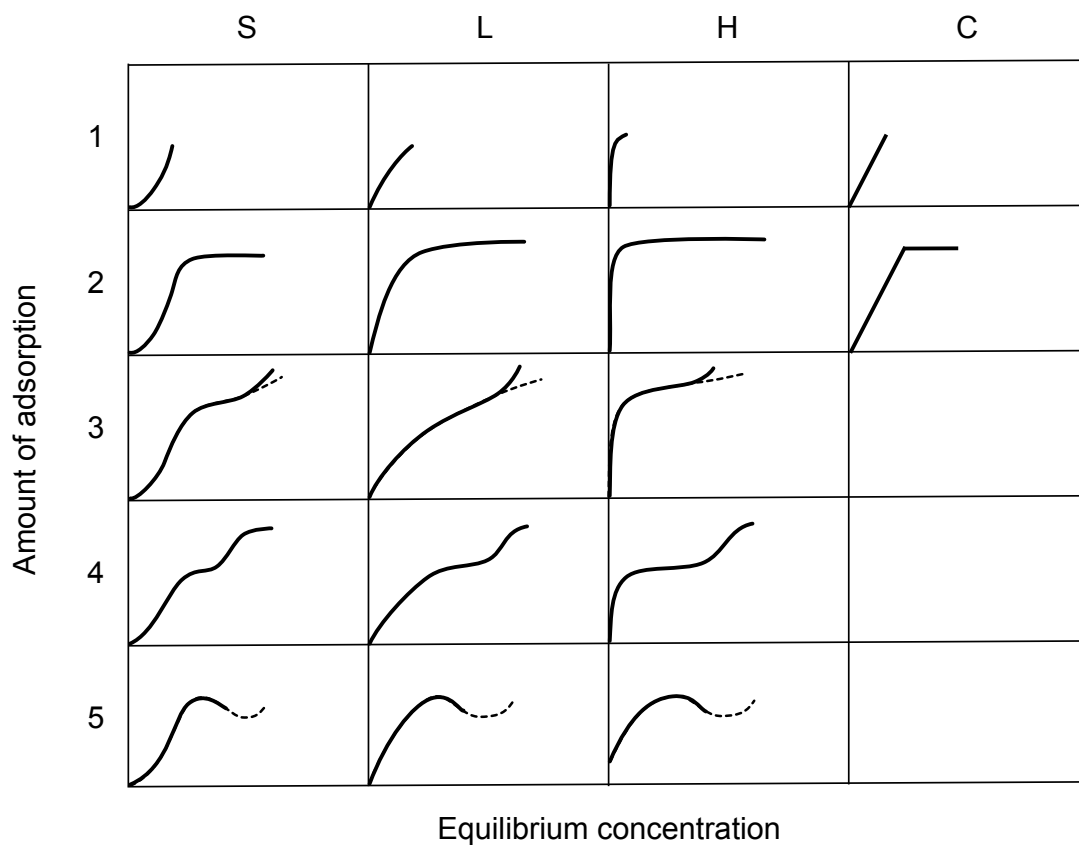
#### (4) C型

C型はHenry式(Eq. 1-4) で表される低濃度における吸着と分配を表している。一次的な

$$W = K_p C \quad (1-4)$$

$W$ : 吸着剤単位重量当たりの吸着量、 $K_p$ : 吸着定数、 $C$ : 溶質の平衡濃度

関係であることから吸着サイト数は一定で変化しない、すなわち、吸着質が吸着し、吸着剤の吸着サイトが占有されると、新たに同数のサイトが作り出されることを表している。



**Figure 1-1** Classification of isotherms in case of adsorption from dilute concentration of adsorbate in solution.

### 1.2.4 吸着速度

1.2.3節で述べた吸着平衡は、すべて平衡論的な見方によるものであり、静的吸着と呼ばれている。したがって、特定の条件における平衡吸着量を求めることは吸着特性を理解する上で重要である。しかし、吸着過程は常に平衡に到達しているわけではなく、むしろ吸着過程は速度論によって支配される。平衡吸着量を得るためにどれだけの時間を必要とするかといった動的吸着、すなわち吸着の速度論を評価することは、実際の系の場合では特に重要である。

吸着速度 $v_f$ と脱離速度 $v_b$ は、吸着量の時間微分である。吸着量の変化から全体の反応速度 $v$ は

$$v = \frac{d\theta}{dt} = v_f - v_b \quad (1-5)$$

$\theta$ : 表面被覆率(吸着量を飽和吸着量で規格化したもの)、 $t$ : 時間

が導かれる。速度については何種類もの定式化が行われているが<sup>10</sup>、平坦な固体表面上で吸着単分子層が完成したところで、吸着速度が0となるとするLangmuirの速度論がもっとも重要である<sup>2</sup>。この速度論については2.3.3節で詳述する。

## 1.3 アルキルチオールの自己組織化単分子膜

### 1.3.1 分子機能電極

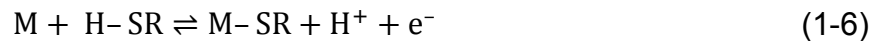
機能性分子を合目的に電極表面へ導入した電極を「分子機能電極」と呼ぶ<sup>11</sup>。電極の分子修飾の概念は、1973年のLaneら<sup>12</sup>、1975年のMillerら<sup>13</sup>の報告が発端となる。その後、電極特性の改変や新たな機能の発現が行えることから、1980年代から精力的に研究が行われ<sup>1</sup>、今日ではセンサ、触媒材料、エネルギー変換材料、分子素子等への様々な応用が展開されている<sup>2</sup>。修飾電極は導入した機能性分子の修飾した膜の厚さにより、主に高分子膜修飾電極と単分子膜修飾電極に分類される<sup>2</sup>。

高分子膜修飾電極では主に以下の4つの場合に電極活性が発現する。(1)高分子鎖に存在する電荷と反対の電荷を持つ金属錯体や電極活性な分子が、主に静電的相互作用により高分子電解質の膜内に固定される場合、(2)高分子の側鎖に金属錯体やビオロゲン分子などの電極活性な有機分子が共有結合で固定される場合、(3)高分子の側鎖にある配位子により、膜内へ金属錯体が形成される場合、(4)高分子自身が電子伝導性を示す場合などがある<sup>14</sup>。

近年では、ナノオーダーでの修飾がなされる単分子膜修飾電極の研究が盛んに行われている。単分子膜修飾電極の中でも自己組織化単分子膜(SAM)は、自発的に電極表面へ高密度に修飾された膜であることから、電極表面をナノスケールで思い通りにデザインすることができる。そのため、電極の特性と分子の特性との相関性の評価はもちろんのこと、分子配列への依存性を評価し、機能性を向上させる研究も活発に行われている。

### 1.3.2 自己組織化単分子膜

電極の分子修飾法の代表的なものに、アルキルチオールなどの自己組織化による方法がある。アルキルチオール ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ )、あるいはアルキルジスルフィド ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{S}-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ) の溶液に、金、白金、銀、銅などの金属を浸漬させると、表面にチオラートとして化学吸着し (Eq. 1-6)、分子が規則正しく並んだSAMが容易に形成される<sup>15</sup>。



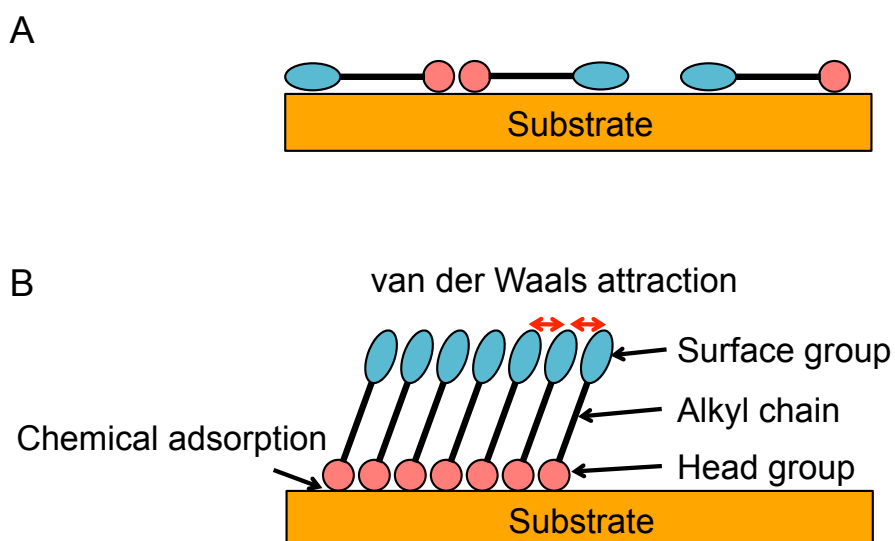
M: 金属, H-SR: アルキルチオール

アルキルチオールの固体表面への吸着過程をFig. 1-2に示す。吸着の初期では、吸着した分子の密度は低く、head group (チオール)が化学吸着するとともにアルキル鎖も固体表面に物理吸着するため、分子は固体表面に寝た状態となる (Fig. 1-2A)<sup>16</sup>。この吸着の初期段階は、拡散律速Langmuir吸着モデルによってよく表される<sup>17,18</sup>。一方、分子の吸着が十分に進むと、吸着分子間の距離がアルキル鎖長よりも短くなり、吸着分子が傾くことによりアルキル鎖同士が接近する。アルキル鎖同士が十分接近すると、ファンデルワールス力が働き、最も安定なエネルギー状態となる間隔で固定される (Fig. 1-2B)。すなわち、分子が固体表面に高密度に吸着し、個々の分子が傾いて自ら最も安定な状態となる。この第二段階は、表面の結晶化過程と呼ばれており、配向性の低いアルキルチオールは二次元の結晶を形成する<sup>17,18</sup>。

金は面心立方構造を持つ。金(111)面は六方最密構造で並んでおり、熱力学的に最も安定な面である。また金(111)面はファセットとして現れ易いことから<sup>19</sup>、SAMの下地として最もよく用いられている<sup>20</sup>。金(111)面に吸着した長鎖アルキルチオール分子は、金原子の1/3の密度で金原子のホローサイトに吸着し、隣り合ったチオール分子間の最短距離は金原子間のその $\sqrt{3}$ 倍になる (Fig. 1-3A)。またチオール分子の並んだ軸方向は金(111)面の原子のそれに対して $30^\circ$ 傾いている (Fig. 1-3B)。このような状態で吸着したアルキルチオールの配列構造は、金(111)面の構造に対して相対的な関係として示され、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 構造と表記される。SAMを形成したアルキルチオールの配列は、走査トンネル顕微鏡 (STM)、電子線回折法や中性子回折法などによって確認されている<sup>15</sup>。その配列や吸着の速度論は、金の結晶面、アルキルチオールのアルキル鎖長や官能基の種類によって異なることが報告されている<sup>18,20-27</sup>。

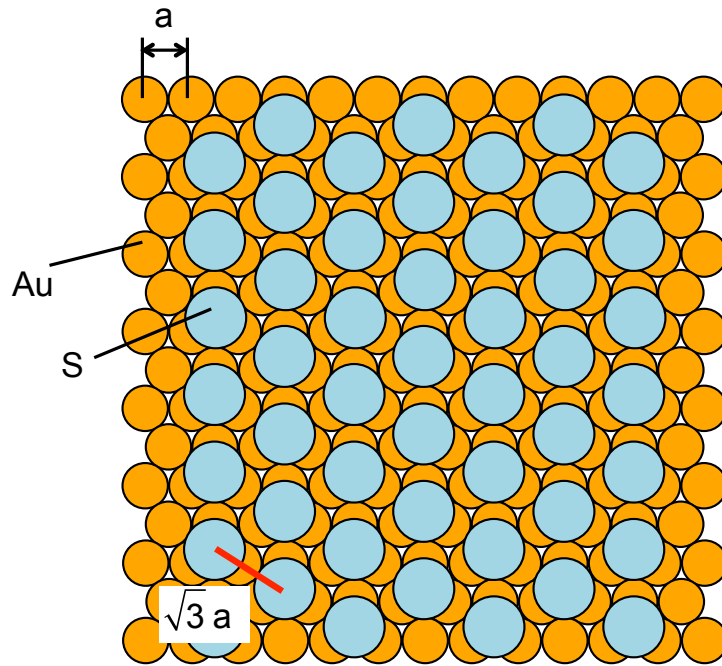
アルキル鎖の末端にある官能基がsurface groupとして置換されていると、それが高密度に存在する表面が作られる。したがって、官能基を有するアルキルチオールのSAMを形成すると、金属表面の性質を変えたり、金属表面に機能性を付与することができる<sup>6,15,28</sup>。例えば、トリフルオロメチル基やメチル基を有するチオール単分子表面は高い疎水性を有する。一方、ヒドロ

キシ基やカルボキシ基などの親水性の官能基を有するチオールは、単分子表面に親水基が高密度に存在する。このようにSAMは吸着分子が高密度に存在するため、1層の単分子でありながら金属表面の特性を容易に変えることができる。さらに、フェロセン基やキノンなどの電気化学的活性な官能基を有するチオールを用いると、それらの活性を電極表面に付与することができる。また、他の物質と容易に結合する置換基を有するチオールのSAMを用いた場合、単分子膜上にさらに機能性分子を修飾させることが可能となる。このような単分子膜の利用法については1.3.4節で紹介する。

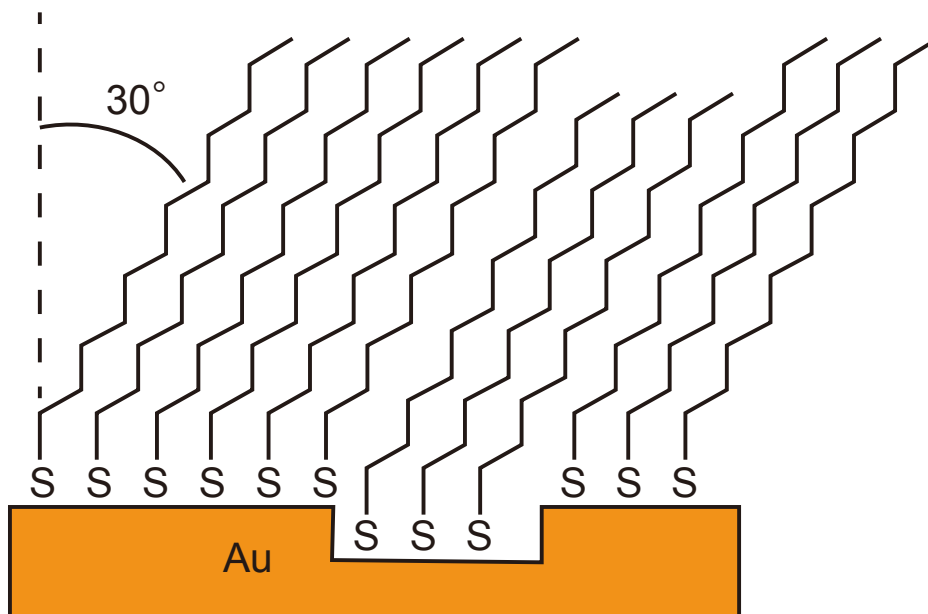


**Figure 1-2** Schematic illustration of adsorbed alkythiol molecules at (A) low density and (B) high density forming SAM.

A



B



**Figure 1-3** Schematic illustration of adsorbed long-chain alkylthiols on Au(111) with  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  structure. (A) Top view and (B) side view.



### 1.3.3 自己組織化単分子膜の評価方法

アルキルチオールのSAMの特性評価にはSTM<sup>15,29</sup>、原子間力顕微鏡<sup>17,30</sup>、電子線回折法<sup>15</sup>、中性子回折法<sup>15</sup>、X線回折法<sup>21,31</sup>、赤外反射吸収分光法<sup>15</sup>、接触角<sup>18</sup>、X線光電子分光法<sup>18</sup>、サイクリックボルタンメトリ(CV)<sup>20,22-25</sup>など、様々な手法が用いられている。本節では、本論文で用いるCVによるアルキルチオールのSAMの還元脱離について述べる。

電極表面に形成されたアルキルチオールのSAMを還元することにより、電極表面から還元的に脱離させる方法がよく用いられる<sup>20,22-25</sup>。SAMで修飾された電極をアルカリ性水溶液に浸して負の電位を加えると、Eq. 1-7の還元反応が進行し、吸着していたチオール分子は脱離す



M: 金属, -SR: アルキルチオール

る。CVにより電位を負側に掃引すると、この還元脱離に伴って鋭い還元ピークが出現する。この還元ピークの電気量から、SAMの表面濃度 $\Gamma$ を算出することができる。またピーク電位や半値幅から、SAMの安定性や配向性などの吸着状態を評価することも可能である。

### 1.3.4 自己組織化単分子膜の利用

自己組織化法によって作成された単分子膜は、バリアフィルム、化学およびバイオセンサ、ドラッグデリバリー、バイオ燃料電池など、様々な用途に応用されている<sup>6,17,28,32,33</sup>。以下に具体的な利用例を示す。

金電極表面に長鎖アルキルチオールのSAMを形成させると、電極は電気化学的に不活性になる。未修飾の金電極およびヘキサデカンチオールのSAMで修飾した電極を用いて、フェリ/フェロシアン化物イオンのCVを行うと、未修飾の金電極では、フェリ/フェロシアン化物イオンの酸化還元ピークが出現するのに対し、ヘキサデカンチオール修飾電極では出現しない<sup>34</sup>。これは、ヘキサデカンチオールを修飾したことにより、電極表面で電気化学反応が起きていないことを示している。1.3.2で述べたように、アルキルチオール同士はファンデルワールス力によって高密度にパッキングされた状態であるため、単分子でありながら長鎖アルキルオールはブロッキング効果を示す。一方、炭素数が2~4のように短いアルキル鎖の場合には電極表面と溶液との間にトンネル電流が流れるため、ブロッキング効果は弱い<sup>28</sup>。

金表面にフェロセン基を末端に有するアルキルチオールのSAMを修飾した電極が報告されている<sup>16,35</sup>。この電極を用いてCVを行うと、酸化還元ピークが出現し、電極表面にフェロセンが固定化されたことが示された。このような電気化学的活性種の電極表面への固定には、他にも活性種が置換された高分子を電極表面にキャストするなどの方法がある。しかし、高分子を用いた場合、個々の活性種は様々な方向を向いており、また電極表面からの距離も一定でない。一方、SAMを用いた場合、活性種の電極表面からの距離、方向性、および活性種の密度は均一となるため、単一な状態の活性種の電気化学的特性評価が可能となる。

上記のフェロセン修飾電極は、あらかじめ酸化還元活性種が置換したチオールを合成し、それを用いて電極表面にSAMを形成させているが、他の分子と共有結合を形成することのできる官能基を有するチオールのSAMを修飾し、それと機能性分子を結合させる手法も用いられている。広く用いられているのが、コハク酸イミジル基が置換したカンボン酸基を末端に有するチオールである<sup>36,37</sup>。コハク酸イミジル基は、アミノ基を有する分子が存在すると容易に置換されてアミド結合が形成される。例えば、アミノ基を有するキノン誘導体やフェロセン誘導体を用いることによって、電極にそれぞれの酸化還元活性種を固定できる。また、酵素やタンパク質で構成されている多くの生体分子はアミノ基を有するリシンを含むので、それを介して電極表面に固定できる。この手法を用いてグルコースオキシダーゼや乳酸化酵素を固定した電極を用いた酵

素センサが開発されている。例えば、カルボン酸末端を持つSAMを修飾した後、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩(EDC)と*N*-ヒドロキシコハク酸イミドを用いて、カルボン酸を活性エステルとした後、タンパク質のアミノ基とアミド結合で固定化する方法がある<sup>38</sup>。

前述したように炭素鎖が15以上の長鎖アルキルチオール(SAMI)は、固体の結晶と同程度のパッキング状態となり、安定な状態になっていることから、機能性単分子膜を得る目的でよく用いられている。一方、電極との電子移動の観点からは、炭素鎖が長くなればなるほど不利になる。そのため、吸着密度やチオール分子の配向性は低くなるが、鎖長が短いアルキルチオールも多く用いられている。末端に反応性の高いアミノ基を有するAETIは、その目的で最も広く用いられている。AETIについては次節で詳しく述べる。

### 1.3.5 アミノエタンチオール

本節では、末端に反応性の高いアミノ基を有したAETについて概説する。AETのSAMは、末端にアミノ基を持つ短鎖アルキルチオール単分子膜として、電極表面の電荷や疎水性の制御<sup>3</sup>、また高分子や酵素、タンパク質等の生体分子を固定化するアンカー層としても利用されている<sup>4-6,28,39</sup>。

AETのpKは25 °Cにおいて8.21であるが<sup>40</sup>、金電極に修飾したSAMでは5.3と低くなることが報告されている<sup>41</sup>。これは、SAMではアミノ基同士が溶液中と比較して接近しているため静電的反発が大きく、プロトン化しにくいためである。

金電極に修飾されたAETがアスコルビン酸の電気化学的酸化に及ぼす影響が報告されている<sup>3</sup>。ここでは、AETの他に官能基としてメチル基、ヒドロキシ基、スルホ基を有するエタンチオールを用い、アスコルビン酸の酸化をリニアスイープボルタンメトリによって評価している。未修飾の金電極や他の官能基を有するエタンチオールと比較して、AETではアスコルビン酸の酸化電位が約0.08 V負側にシフトした。これは、AETを修飾したことにより、未修飾の金電極と比較して電極表面の親水性が高くなり、また正に荷電するため、負に荷電したアスコルビン酸との親和性が向上するためである。そのため、アスコルビン酸を燃料とする電池を構成する上で、電極にAETを修飾すると、電池の開放電圧は高くなることが期待されている。

また、金電極とポリアクリル酸ゲルとのアンカーとしてAETを用いた電気化学アクチュエータが報告されている<sup>4,5</sup>。金電極にAETを導入し、アミド結合生成の触媒であるEDCを含むアクリル酸水溶液に電極を浸漬し、チオールとアクリル酸とを結合させている。この処理により金薄膜表面にビニル基が導入され、ゲルを重合する際に、ゲルと金薄膜との間にも化学結合が形成される。この化学結合により、金電極とポリアクリル酸ゲルが剥離しにくくなり、アクチュエータの動作特性が向上した。

生体分子固定のアンカーとして、金電極へのDNAの修飾が報告されている<sup>6</sup>。ここでは、AETを金電極に修飾させ、EDCを含むオリゴヌクレオチドの溶液に浸漬させることにより、金電極とオリゴヌクレオチドとを共有結合させ、DNAバイオセンサとしている。この共有結合により、DNAハイブリゼーションの直接的な検出が可能であることが示された。

AETのSAMは上記のように多くの応用例があるが、アルキル鎖が短いため、吸着質間の分子間相互作用が弱く、寝た状態で吸着し、配向性が低い。配向性が低いと、その後導入される官能基の配向性も必然的に低くなるという問題がある。単結晶金(111)電極をmM (mmol L<sup>-1</sup>)濃度のAET溶液に50 °Cで30 min浸漬させて形成されたAETのSAMは、金表面の原子に対し

て $(7\times\sqrt{3})$ 構造をとることが報告されている<sup>29</sup>。しかし、多結晶金電極上におけるAETの吸着に関する詳細な報告はない。AETをアンカーとして金基板に機能性分子を修飾する場合、準備が容易であり、かつ1.5節で述べるように凹凸が大きい方が有利であることから、多結晶金電極がよく用いられる。したがって、AETの多結晶金電極への吸着特性を評価することは重要である。

## 1.4 キノン類

### 1.4.1 キノン類

キノン類は、ベンゼン環に結合する2つの水素原子が2つの酸素原子に置き換えられケトン基を2個有する構造を持つ化合物の総称であり、ベンゾキノンやアントラキノン、ナフトキノンなどが代表例として挙げられる。キノン類には様々な誘導体が存在しており、光合成反応中心、ミトコンドリアのATP合成や神経伝達系における電子や水素のキャリアなど、生物学的に重要な役割を果たしている。また、抗生剤や抗菌剤などの薬理作用を持っており、医薬分野でも利用されている。生体内においても $\gamma$ -カルボキシラーゼの補助因子であるビタミンKを初めとする数多くのキノン化合物が存在することが知られている。さらに、酸化還元剤や染料としても使用されており、工業的にも欠かせない物質である。

キノン類の中で最も単純かつ典型的なものとして

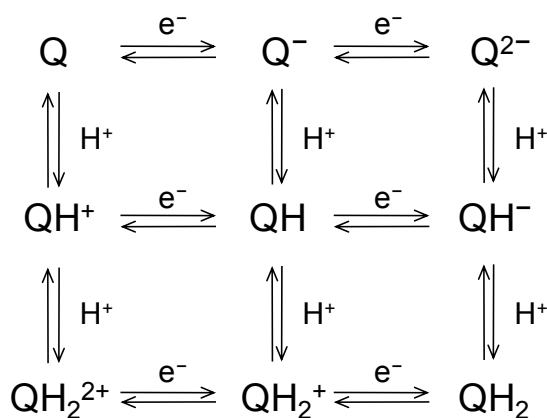
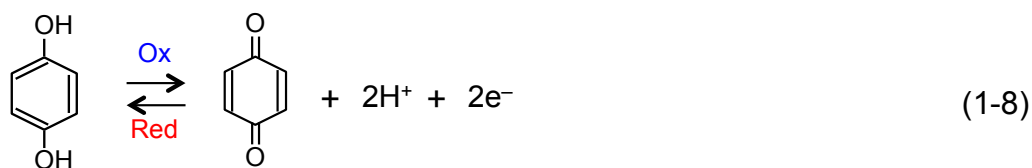
*p*-ベンゾキノン(ベンゾキノン(Q)とする)と

*p*-ヒドロキノン(ヒドロキノン(QH<sub>2</sub>)とする)が知られている(以下、これらを総称する場合はQ/QH<sub>2</sub>とする)。酸化体であるQは一般に重合禁止剤として用いられている。また、還元体であるQH<sub>2</sub>は、写真現像剤、酸化および重合防止剤の他、シミの原因であるメラニン生成を抑制する美白剤成分として知られている。

### 1.4.2 キノン類の電気化学

キノンの電気化学的な特性評価は1世紀近く前から行われており、水溶液および非水溶液中における、電極の材料や前処理、pHの違いによる挙動の違い、速度論に関する研究が数多く行われている<sup>42</sup>。

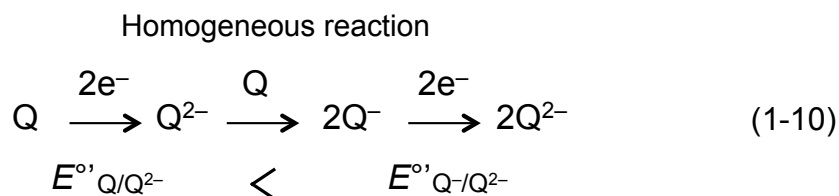
キノンの中で最も構造が単純であるQ/QH<sub>2</sub>の酸化還元反応は、キノンの電気化学的特性を理解するためによく研究されている。その反応は低pHでは電気化学的に可逆であり、一般的にはEq. 1-8のように2電子2プロトン反応として表わされる。2電子2プロトン反応を詳細に表すとScheme 1-1のような3×3配列の反応経路が考えられる<sup>42,43</sup>。しかし、その電子移動は内圏型反応であり、複雑な挙動を示す。内圏型電子移動反応とは、いくつかの素反応を含み、反応中間体が存在したり、反応物質の構造が変化する場合を指す。内圏型電子移動反応は電極との相互作用が強く、電極の表面状態に依存しやすい。以下にキノンの具体的な電気化学挙動を示す。



Scheme 1-1 Nine-membered square scheme for Q/QH<sub>2</sub>.

Quanら<sup>43</sup>はpH 7.2の非緩衝溶液(電解質: 0.5 M塩化カリウム)中においてQを出発物質として還元掃引から始めたCVと、逆にQH<sub>2</sub>を用いて酸化掃引から始めたCVとを比較した。酸化ピーク電位( $E_{p,a}$ )はQのCVでは-0.1 V vs. SCE、QH<sub>2</sub>のCVでは+0.3 Vであり、還元ピーク電位( $E_{p,c}$ )はQのCVでは-0.18 V、QH<sub>2</sub>のCVでは-0.12 Vであった。酸化還元の両方においてピーク電位は一致しなかった。一方、溶液にリン酸二水素カリウム/リン酸水素二カリウムを加えpH 7.2の緩衝溶液とした場合、両者のピークは一致したことから( $E_{p,a}$ : +0.2 V、 $E_{p,c}$ : -0.1 V)、ここでは2電子2プロトン反応を伴うEq. 1-8の反応が起こっているとされた。非緩衝溶液中のピーク電流値は緩衝溶液中のそれとほぼ同じ大きさを示したことから、非緩衝溶液中でも2電子反応が起こっていると考えられている。さらに、非緩衝溶液中におけるQH<sub>2</sub>のCV測定において水酸化物イオンを2当量加えるとQのCVとほぼ一致したことから、Qの非緩衝溶液中でのCVにおける還元反応では脱プロトン化したヒドロキノン(Q<sup>2-</sup>)が生成するとされている。これらのことから非緩衝溶液中におけるQ/QH<sub>2</sub>の酸化還元反応は、[H<sup>+</sup>] > [Q]の場合にはEq. 1-8であり、[H<sup>+</sup>] < [Q]の場合にはプロトン移動を伴わないEq. 1-9であるとされている。

また、QH<sub>2</sub>を含む非緩衝溶液中における式量電位 $E^{\circ}$ が緩衝溶液中の $E^{\circ}$ よりも高いことも報告されている<sup>43</sup>。これは、非緩衝溶液中ではQ<sup>2-</sup>が生成し、均一化反応が起こるためである(Eq. 1-10)。Q<sup>-</sup>/Q<sup>2-</sup>の $E^{\circ}$ はQ/QH<sub>2</sub>の $E^{\circ}$ よりも高いため、非緩衝溶液中では $E^{\circ}$ が高くなる。



より広いpH範囲で安定なアントラキノン水溶液中において半波電位をpHに対してプロットすると、緩衝溶液中では、傾きが約-60 mV / pHとなる<sup>43</sup>。25 °Cにおけるネルンストの式は $-m/n \cdot 59 \text{ mV} / \text{pH}$  (m: プロトン数、n: 電子数)となり、アントラキノンの酸化還元反応はEq. 1-8と同様に2電子2プロトン反応であると述べられている。一方非緩衝溶液中では、低pH (2-4)では2電子2プロトン反応であるが、高pH (4以上)では半波電位はpHに依存しないことからプロトンが関与しない2電子移動反応(Eq. 1-9)とされている。



### 1.4.3 キノン類の電極表面への吸着

キノン類は炭素<sup>44-49</sup>や白金<sup>50-56</sup>、パラジウム<sup>57,58</sup>、金<sup>59,60</sup>など様々な種類の電極に吸着することが報告されている。

炭素電極への吸着に関する報告は数多い<sup>44-49</sup>。吸着特性は主に電気化学的手法により評価されている。高配向熱分解グラファイト電極へのキノン類の吸着<sup>44,45</sup>は、電極表面の電子的摂動の変化に起因し、吸着の相互作用は $\pi$ - $\pi$ 相互作用や水素結合であるとされている<sup>44</sup>。また、グラッシーカーボン電極にQH<sub>2</sub>やカテコールが吸着すると、それらの電極反応速度が速くなる<sup>46,47</sup>。この理由として、吸着による内圏再形成エネルギーの緩和<sup>46</sup>や、吸着種と溶存種間の水素結合<sup>47</sup>が考えられている。

炭素電極に吸着したキノンの応用も報告されている。高配向熱分解グラファイト電極へ吸着したキノン類は、セミキノンラジカルに還元されると酸素の還元反応を触媒することから、過酸化水素の合成への応用が期待されている<sup>45</sup>。QH<sub>2</sub>が吸着した活性木炭のレドックスキャパシタへの応用では、QH<sub>2</sub>は活性木炭上のカルボニル基と水素結合を形成して吸着すると、QH<sub>2</sub>のヒドロキシ基の解離エネルギーが低くなりプロトンが移動し易くなるために、全体の酸化還元反応が速くなるとされている<sup>48</sup>。さらに、カテコールの酸化によってグラッシーカーボン電極に吸着した*o*-ベンゾキノンは、低い電位でNADHの酸化に対して触媒活性を示す<sup>49</sup>。

HubbardらはQH<sub>2</sub>やその類縁体の白金への吸着に関して数多く報告している<sup>50-56</sup>。ここでは電気化学測定法や反射吸収赤外分光法、オージェ電子分光法、電子エネルギー損失分光法、および低速電子線回折を用いて吸着特性を評価している。薄層電極を用いて電気化学的に求めた1分子あたりの占有面積の値( $\sigma$ )と、共有結合とファンデルワールス半径を考慮した $\sigma$ を比較することにより、吸着分子の配列を検討している<sup>50</sup>。それにより、多結晶白金電極に吸着したQH<sub>2</sub>は溶液濃度によって $\Gamma$ や配列が変化することが明らかにされている<sup>51</sup>。また、白金電極表面における白金原子の配列により、吸着するQH<sub>2</sub>分子の配列も変化する<sup>52</sup>。さらに、電子エネルギー損失分光法により電極表面の官能基を測定したところ、QH<sub>2</sub>が吸着するとヒドロキシ基の量が減少したことから、QH<sub>2</sub>は酸化的に化学吸着しキノン型で吸着する可能性が考えられている<sup>53,54</sup>。

KimおよびSoriagaらは、高分解能電子エネルギー損失分光法<sup>57</sup>、電気化学STM<sup>57,58</sup>および電気化学測定法を用いて<sup>57,58</sup>、QH<sub>2</sub>およびQのパラジウムへの吸着を評価している。ここでは、高分解能電子エネルギー損失分光測定から、QH<sub>2</sub>は酸化されQとしてパラジウム電極上に少し傾いて化学吸着することが明らかにされた。一方、パラジウム上に吸着したQはQのままであった。電気化学STM測定の結果から、QH<sub>2</sub>は単結晶パラジウム(111)面に対して(3×3)の吸着格

子を形成して吸着していることが明らかにされている。

現像液成分の金電極への吸着が報告されている。銀の還元剤であるQH<sub>2</sub>はpH 10.5の緩衝溶液(0.54 M硝酸カリウムを含む0.2 Mホウ酸緩衝溶液)中において、未処理の多結晶金電極に弱く吸着することが、電気化学測定を用いて評価された<sup>59</sup>。しかし、その吸着は弱いため、現像液の成分である亜硫酸塩やヨウ化物などの他の化合物によって簡単に置換された。そのため、QH<sub>2</sub>の吸着の詳細は検討されていない。また硫酸水溶液中において電気化学的に酸化処理した金電極にはQH<sub>2</sub>は $\pi$ 電子を通して吸着することが、電気化学測定および表面増強ラマン散乱法により明らかにされている<sup>60</sup>。しかし、一般的な水溶液中における未処理の金電極への吸着は報告されておらず、吸着特性の詳細は明らかになっていない。

## 1.5 本研究の目的と意義

前述したように、チオール基の金への高い結合力を利用した自己組織化法は、単分子膜を容易に作成することができるため、非常に幅広く用いられている。炭素鎖が15以上のアルキルチオールは、配向性の高い単分子膜を形成するため、末端に種々の官能基を導入したものが機能性単分子膜を作製するためによく用いられている。一方、官能基と電極との電子移動の観点からは、炭素鎖が長いほど不利になる。そのため、吸着密度やチオール分子の配向性は低くなるものの、鎖長が短いアルキルチオールが多く用いられている。末端に反応性の高いアミノ基を有するAETは、その目的で最もよく用いられる重要な物質である<sup>2-6</sup>。しかし、配向性が低いため、その後導入される官能基の配向性も必然的に低くなるという問題を抱えている。SAMを電極触媒反応やセンシングなど実際に応用するには、準備が容易であり、凹凸が大きい方が修飾分子を物理的に固定しやすいことから、多結晶金電極がよく用いられる。しかし、AETの多結晶金電極への吸着に関する詳細な報告はない。そこでAET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詳細に評価することを目的とした。

チオール基などの吸着基を持たない分子も、ファンデルワールスカや水素結合など様々な相互作用により電極に吸着する。これらも分子機能電極として働く。本研究では、QH<sub>2</sub>が多結晶金電極に吸着することを見出した。その吸着を詳細に検討するために、QH<sub>2</sub>の金電極への吸着の速度論的および熱力学的特性評価を行った。1.4.3節で述べたように、QH<sub>2</sub>あるいはQが白金<sup>50-56</sup>やパラジウム<sup>57,58</sup>、炭素電極<sup>44-49</sup>へ吸着することは報告されているが、活性化処理などを施していない金電極への報告はない。白金やパラジウムなどの触媒作用が高い金属への吸着は主に化学結合の形成、sp<sup>2</sup>構造および酸素含有官能基を持つ炭素電極への吸着は主にπ-π相互作用や水素結合により起こる。一方、金電極ではこれらのような相互作用が起こりにくいと考えられるため、QH<sub>2</sub>の吸着は非常に興味深く、このメカニズムを解明できれば、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と考えられる。

キノンの電気化学的研究に関する報告は数多くあるが、その酸化還元反応は、電極の違いや、溶液のpHや緩衝能の有無により経路が異なるため<sup>43</sup>、未解明な点が多く存在する。また、その反応は内圏型電子移動であるため、Q/QH<sub>2</sub>の電子移動は電極表面状態に強く依存する。本研究では、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見出した。同じ化学種の吸着によりその電子移動が速くなることは他の化学種においても報告されているが、自種の電子移動を妨害する現象は新しい。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可能性が高いことから、これまで未解明な部分が多かったキノン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を制御できる可能性があることから、センサ等への応用も期待される。

本論文は以下のように構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、AETの金電極への吸着特性評価について述べた。評価方法は、CVによる還元脱離法を用いた。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。さらに、AETの多結晶金電極上への吸着を速度論的および熱力学的に評価した。

第3章では、QH<sub>2</sub>の金電極への吸着特性評価について述べた。評価方法は、CVおよび飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を用いた。QH<sub>2</sub>の多結晶金電極上への吸着を速度論的および熱力学的に評価し、さらに吸着へのpHの影響や脱離条件を明らかにした。

第4章では、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述べた。CVを用いて、外圏型および内圏型電子移動を伴う酸化還元活性種の応答に対する、吸着したQH<sub>2</sub>が与える影響を明らかにした。

第5章では、これらの内容を総括した。

## 第2章 アミノエタンチオールが多結晶金電極への 吸着特性評価

## 2.1 緒言

アルキルチオールなどのSAMは、電極表面特性の改変や新たな機能を発現させることができることから、非常に幅広く用いられている。炭素鎖が2と短く、末端に反応性の高いアミノ基を有するAETは、電極表面の電荷や疎水性の制御や、機能性分子を固定化するためのアンカーとして利用されている。しかし、配向性が低いため、吸着状態の研究もあまり行われておらず、その後導入される官能基の配向性も必然的に低くなるという問題を抱えている。また、SAMを実際に利用する際には、多結晶金電極がよく用いられるが、AETの多結晶金電極への吸着に関する詳細な報告はない。そこでAET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詳細に評価することを目的とした。

本章では、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しているか検討し、また吸着したAET膜の安定性を評価した。吸着過程を吸着質および溶媒の競争反応と見なした際の、吸着の速度論的および熱力学的評価方法を検討した。さらに、これらの方法に基づいて、AETの多結晶金電極上への吸着を評価した。速度論では吸着律速および拡散律速の場合を検討した。吸着の熱力学的評価ではLangmuirおよびFrumkin吸着等温式を用いて検討した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬および装置

エタノール(特級、和光純薬)、AET(和光純薬)、水酸化カリウム(BioXtra、Aldrich)あるいは(特級、和光純薬)、硫酸(高純度特級、和光純薬)、重水(99.8%D、NMR用、関東化学)はそのまま用いた。全ての実験において純水は超純水製造装置(Direct-Q<sup>®</sup> 3 UV、ミリポア)により精製したものを使用した。電気化学測定にはポテンシostat(Hz-5000、北斗電工)を用いた。参照電極にはダブルジャンクション付きAg/AgCl電極(インターケミ)、対極にはPt巻線を用いた。超音波照射にはバス型超音波洗浄器(UT-105S, Sharp)を用いた。真空蒸着は、高真空抵抗加熱蒸着装置(JIS-300AK、シンク)を用いた。パルス磁場勾配核磁気共鳴(PFG-NMR)測定は、超伝導高分解能核磁気共鳴装置(ECZ700R、JEOL RESONANCE)により行った。

### 2.2.2 金電極の洗浄

多結晶金ディスク電極(直径1.6 mm, BAS)をアルミナ懸濁液(粒径: 0.05  $\mu\text{m}$ 、リファインテック)で研磨し超純水で洗浄した後、超音波を3 – 5 min間照射した。0.1 M硫酸水溶液中において+1.5および-0.1 V vs. Ag/AgClをそれぞれ30 sずつ印加し、その後5 V s<sup>-1</sup>で清浄な金表面のボルタモグラムが得られるまで掃引し、電気化学的に洗浄した。多結晶金電極のラフネスを考慮した実際の表面積は、0.1 M硫酸水溶液中において100 mV s<sup>-1</sup>で掃引したCVにおける酸化被膜形成時のピーク電気量から求めた<sup>61</sup>。算出方法については2.3.1節で詳しく述べる。電気化学的洗浄には研究室製の三又セルを用いた。作用電極を設置した区画の溶液を10 min間窒素脱気した後、測定中は液面上に窒素を流した。測定は全て室温(25 $\pm$ 1  $^{\circ}\text{C}$ )で行った。

### 2.2.3 アミノエタンチオールの金電極への吸着

洗浄した金電極を1 – 100  $\mu\text{M}$ のAETエタノール溶液(20 mL)に時間を変えて浸漬させ、電極表面にAETの単分子膜を形成させた。その後、エタノールおよび純水で洗浄し、AET修飾金電極とした。

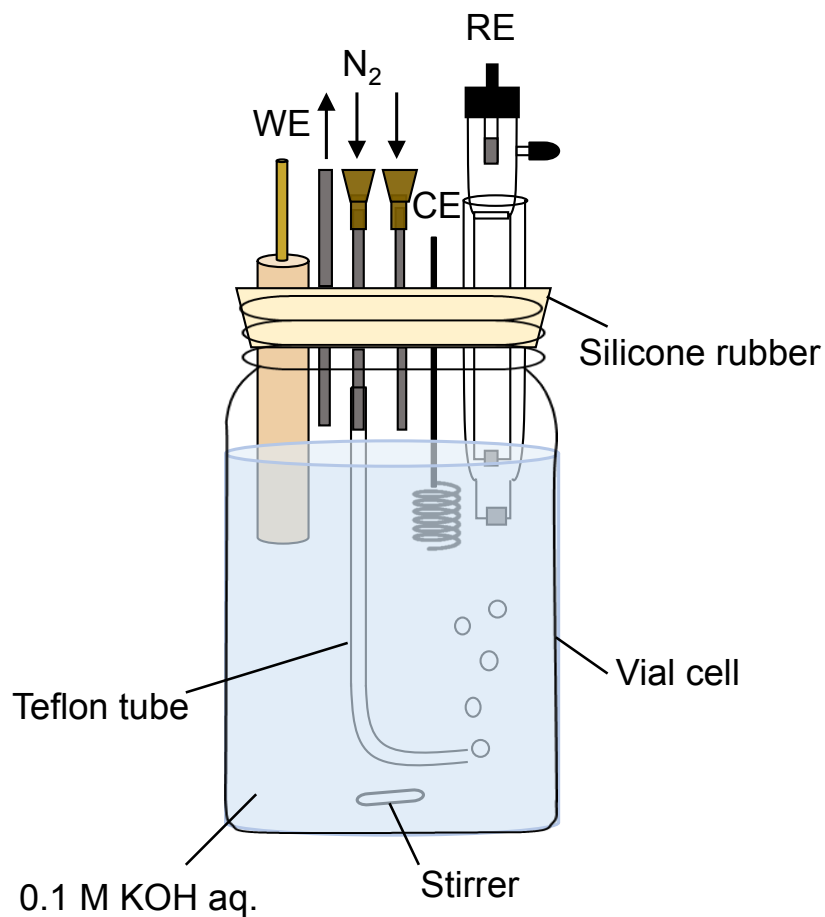
### 2.2.4 還元脱離法による吸着したアミノエタンチオールの定量

AET修飾金電極を0.1 M水酸化カリウム水溶液中に移し、10 mV s<sup>-1</sup>においてCV測定を行い、充電容量を引いた還元脱離ピーク電気量から金電極へ吸着したAETの $\Gamma$ を算出した(Eq. 2-1)。

$$\Gamma = \frac{\int i(t)dt}{nFA} \quad (2-1)$$

$i$ : 電流、 $n$ : 反応電子数、 $F$ : ファラデー定数、 $A$ : 電極面積

電気化学測定にはバイアルセル(50 mL)を用いた(Fig. 2-1)。0.1 M水酸化カリウム水溶液を30 min間窒素脱気した後、測定中は液面上に窒素を流した。



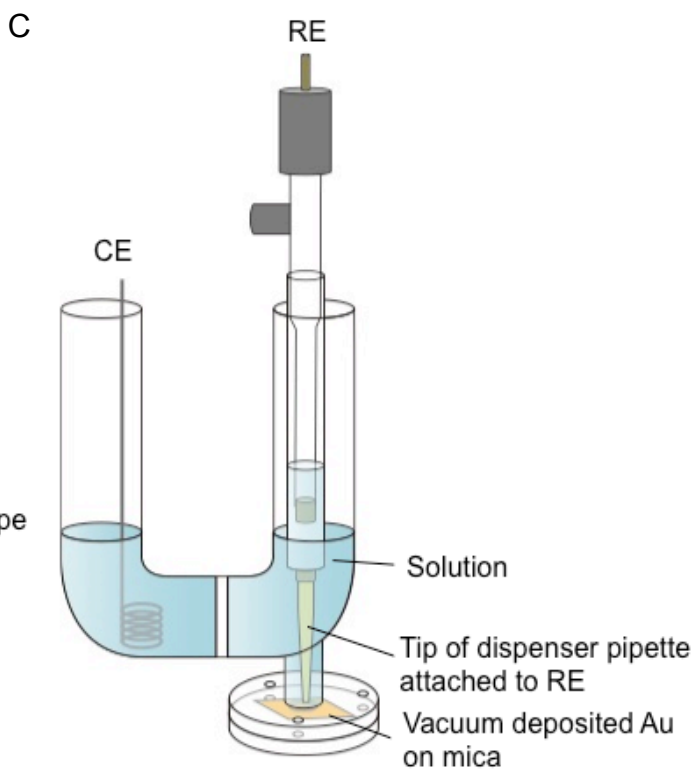
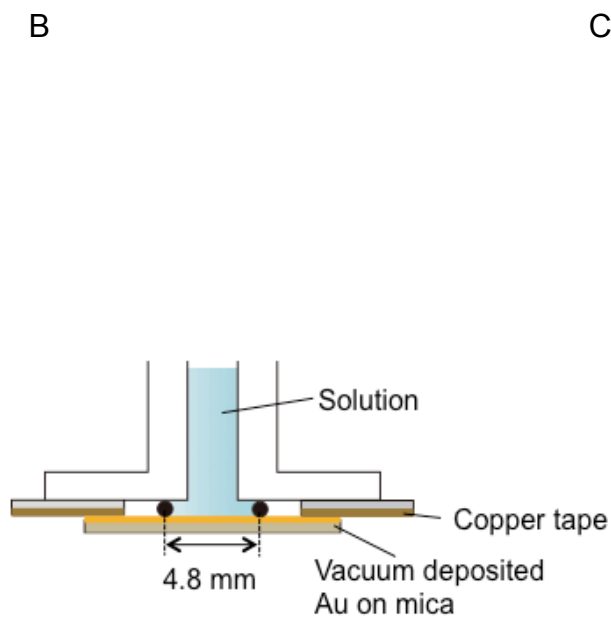
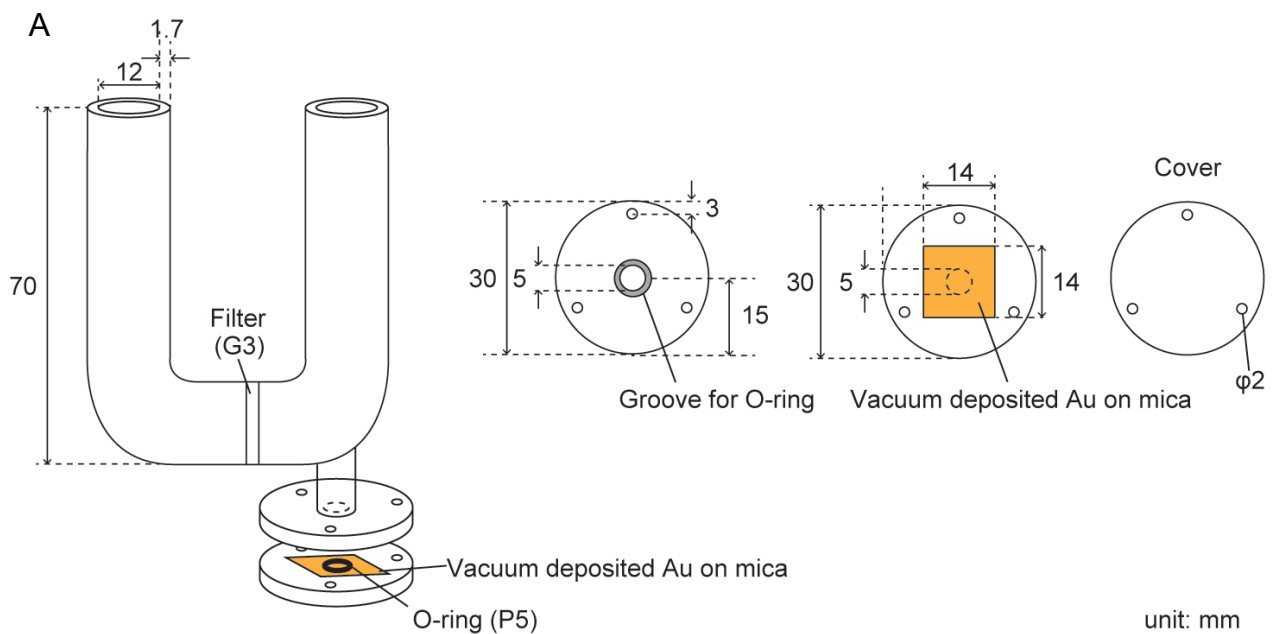
**Figure 2-1** Schematic illustration of electrochemical cell for measurement of surface coverage of AET adsorbed on polycrystalline gold electrode.



## 2.2.5 単結晶金(111)電極の作製および電気化学測定

マイカ(厚さ0.4 – 0.45 mm、天然マイカ、ニラコ)を14 mm × 14 mmに切断し、新しい面が出るよう劈開した後、高真空抵抗加熱蒸着装置内に設置した。この際、専用のサンプルホルダーを使用した。装置のチャンバー内の圧力を約 $10^{-4}$  Paまで下げ、300 °Cで約2 hベーキングした後、金を200 nm蒸着した。その後、金蒸着マイカを水素炎で90 sアニールしたものを単結晶金(111)電極とした<sup>62</sup>。なお、(111)面が露出していることは硫酸水溶液中におけるCVの酸化被膜形成のピーク電位により確認した。

電気化学測定には、研究室製のマイカ基板金電極用セルを用いた(Fig. 2-2A)。作用電極はO-リング(直径: 4.8 mm、ニトリルゴム)により面積規制し( $0.181 \text{ cm}^2$ )、ポテンショスタットとの導通には銅テープ(幅: 10 mm、厚さ: 0.070 mm、寺岡製作所)を用いた(Fig. 2-2B)。なお銅テープと溶液は接触しない。また作用電極と参照電極との距離を近づけるために(約2 mm)、ダブルジャンクションの参照電極のホルダーにディスペンサーピペットのチップ(200  $\mu\text{l}$ 用、Porex Bio Products)を装着した(Fig. 2-2C)。



**Figure 2-2** Electrochemical cell for vacuum deposited gold electrode. (A) Schematic illustration of the cell, (B) detailed cross-section of the electrode part, and (C) experimental setup.

## 2.2.6 パルス磁場勾配核磁気共鳴測定による拡散係数の測定

AETをNMRサンプル管に適量入れ、溶媒として重水を加えた。PFG-NMR測定は、磁場勾配を $0.003 - 0.90 \text{ T m}^{-1}$ 、パルス間隔を20 s、パルス長を0.5 msとして行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 電極表面積の定量および結晶面の同定

金属電極において、水の電気分解により酸素発生反応を起こす場合、酸素ガスが発生する前に酸素は表面の金属原子と1:1で化学吸着し、単原子の酸化被膜が形成される<sup>61</sup>。そのため、酸化被膜形成時の電気量 $Q_0$ は、酸素原子の表面濃度 $\Gamma_0$ と相関がある。

$$Q_0 = 2eN_A\Gamma_0A \quad (2-2)$$

$e$ : 電気素量、 $N_A$ : アボガドロ定数

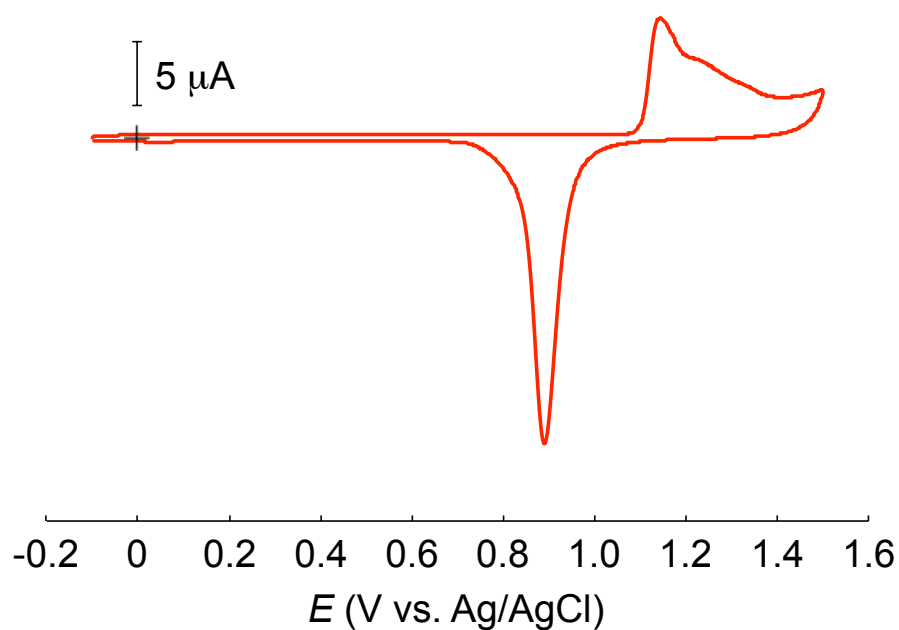
酸素は金属原子と1:1で吸着するため、 $\Gamma_0$ は金属原子の表面密度と等しくなる。酸素原子が密に金属原子に吸着した際の電気量を $Q_0^S$ とすると、表面積 $A$ はEq. 2-3で表される。

$$A = \frac{Q_0}{Q_0^S} \quad (2-3)$$

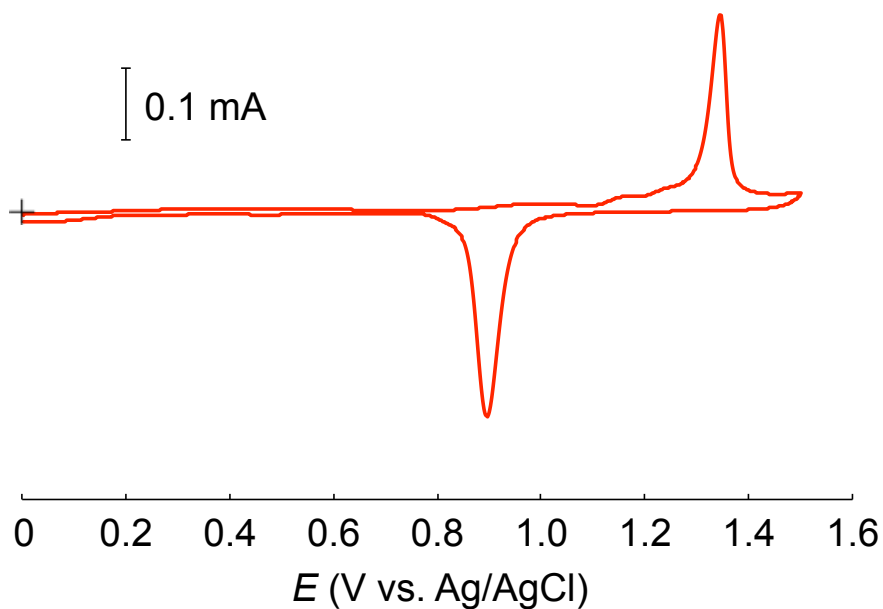
多結晶金電極の $Q_0^S$ は $390 \pm 10 \mu\text{C cm}^{-2}$ である<sup>61</sup>。Equation 2-3に基づいて、多結晶金電極の実際の電極面積を見積もることができる。

多結晶金電極を電気化学的に洗浄した後の0.1 M硫酸水溶液中における $100 \text{ mV s}^{-1}$ のCVをFig. 2-3に示す。 $+1.1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ からの酸化電流は酸化被膜の形成反応に対応しており、その電気量から実際の電極表面積を算出した。算出を全ての測定で行ったところ、実際の表面積は $0.041 \pm 0.015 \text{ cm}^2$ となり、幾何学的面積が $0.020 \text{ cm}^2$ であることからラフネスファクター $R_f$ は2.0であった。

多結晶金電極において、酸化被膜形成の酸化電流は $+1.1 \text{ V}$ から $+1.5 \text{ V}$ にかけて流れていることから、様々な結晶面が露出した多結晶状態になっていることがわかる。その中で3つの明確な酸化ピークが出現しており、電位は $+1.15$ 、 $+1.23$ 、 $+1.34 \text{ V}$ であった(Fig. 2-3)。単結晶金(100)および(111)電極における酸化被膜形成のピーク電位は $+1.23 \text{ V}$ <sup>63</sup>および $+1.35 \text{ V}$ <sup>64</sup>であることが報告されている。これらのことから $+1.23 \text{ V}$ および $+1.34 \text{ V}$ の酸化ピークは、それぞれ多結晶金電極の(100)および(111)面上への酸化被膜の形成に対応していることが示された。また、マイカ上に蒸着した金電極の酸化被膜形成のピーク電位は $+1.35 \text{ V}$ であった(Fig. 2-4)。このことから、この電極が単結晶金(111)であることが確認された。



**Figure 2-3** Cyclic voltammogram of polycrystalline gold electrode in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution after electrochemical cleaning. Scan rate was  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figure 2-4** Cyclic voltammogram of single-crystalline gold (111) electrode in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. Scan rate was  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

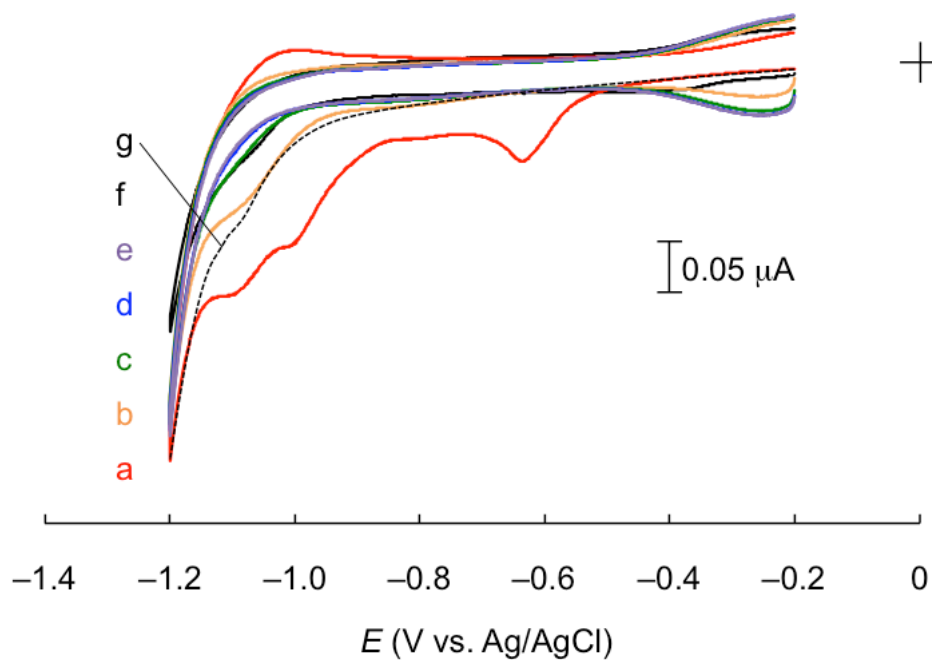
### 2.3.2 アミノエタンチオール還元脱離電位

100  $\mu$ M AETエタノール溶液に3 h浸漬させた多結晶金電極の0.1 M水酸化カリウム水溶液中におけるCVをFig. 2-5に示す。1サイクル目において(Fig. 2-5 curve a)、 $-0.63$ 、 $-0.80$ および $-1.0$  Vに還元ピークが出現し、2 – 5サイクル目には現れなかった(Fig. 2-5 curve b – e)。したがって、これらのピークはAETの金表面からの脱離反応に対応していることが示された。

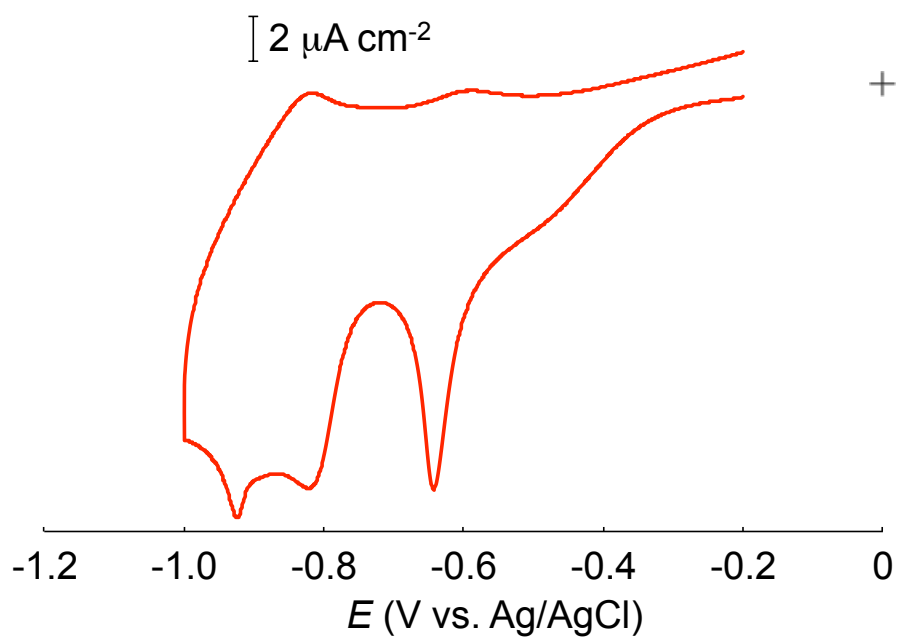
大坂らは、多結晶金<sup>22,23</sup>、単結晶金(111)、(100)、(110)<sup>22</sup>電極に吸着したシステイン<sup>22,23</sup>および4-メルカプト安息香酸<sup>22</sup>の還元脱離反応について報告している。単結晶金(111)、(100)、(110)電極上に吸着したそれらの還元脱離ピーク電位は、金(111)、(100)、(110)電極の順に低くなった。多結晶金電極上に吸着した場合は、還元ピークは3つ出現し、それらの電位は単結晶金(111)、(100)、(110)電極に吸着した場合とよく一致した。したがって、多結晶金電極での3つの還元ピークは、正側から順に金(111)、(100)、(110)面に吸着したシステインおよび4-メルカプトエタノールの脱離ピークとされている。またYangらは、単結晶金電極に吸着したノナンチオールの還元脱離電位について、未修飾の単結晶金電極のゼロ電荷電位と相関性があると述べている<sup>25</sup>。

多結晶金表面には多くの欠陥やステップが存在しているが、面心立方格子である金の多結晶表面は(111)、(100)、(110)面の3つの低指数面で主に構成されている<sup>65</sup>。さらに、単結晶金(111)電極に吸着したAETの0.1 M水酸化カリウム水溶液中におけるCVでは、 $-0.63$  Vに鋭い還元ピークが出現した(Fig. 2-6)。他のピークは何由来かは不明だが、 $-0.63$  Vの還元反応は金(111)面からの脱離であると考えられる。この電位は多結晶金電極にAETが吸着した際の還元脱離電位と一致している。

これらの結果および以前の報告から、本論文における多結晶金電極に吸着したAETの $-0.63$ 、 $-0.80$ 、 $-1.0$  Vの還元ピークは、それぞれ金(111)、(100)、(110)面に吸着したAETの還元脱離反応に対応していると考えられる。したがって、多結晶上の金(111)、(100)、(110)面に吸着したAET単分子膜の安定性は、(111)、(100)、(110)の順に高くなることも明らかになった。



**Figure 2-5** Typical cyclic voltammograms of polycrystalline gold electrode, which was immersed in 100  $\mu\text{M}$  AET ethanol solution for 3 h, at (a) 1st, (b) 2nd, (c) 3rd, (d) 4th, (e) 5th cycle, and of (f) bare polycrystalline gold electrode in 0.1 M KOH solution. A typical base line to calculate surface coverage was shown as a curve g. Scan rate was  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

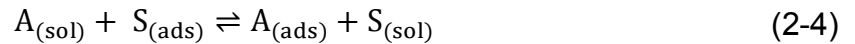


**Figure 2-6** Cyclic voltammogram of single-crystalline gold (111) electrode, which was immersed in 10 mM AET ethanol solution (5 mL) for 22 h, in 0.1 M KOH solution. Scan rate was  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



### 2.3.3 吸着の熱力学・速度論

電極/溶液界面における吸着過程は、電極表面の吸着サイトに対する溶液中の吸着質分子や溶媒、イオンの競争反応と見なすことができ<sup>66,67</sup>、以下のような平衡が成り立つ。



$A_{(sol)}$ : 溶液中の吸着質、 $S_{(ads)}$ : 電極表面に吸着した溶媒やイオン

$A_{(ads)}$ : 電極表面に吸着した吸着質、 $S_{(sol)}$ : 吸着質と置き換わった溶媒やイオン

この吸着平衡において系の電気化学ポテンシャル $\bar{\mu}_i$ は、次式で表される。

$$\bar{\mu}_{A(sol)} + \bar{\mu}_{S(ads)} = \bar{\mu}_{A(ads)} + \bar{\mu}_{S(sol)} \quad (2-5)$$

電気化学ポテンシャルは、標準化学ポテンシャル $\bar{\mu}_i^\circ$ および活量 $a$ を用いて表すと、以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{A(sol)}^\circ + RT \ln a_{A(sol)} + \bar{\mu}_{S(ads)}^\circ + RT \ln a_{S(ads)} = \\ \bar{\mu}_{A(ads)}^\circ + RT \ln a_{A(ads)} + \bar{\mu}_{S(sol)}^\circ + RT \ln a_{S(sol)} \end{aligned} \quad (2-6)$$

この式を書き換えると

$$\frac{a_{A(ads)}}{a_{S(ads)}} = \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \right] \frac{1}{a_{S(sol)}} \cdot a_{A(sol)} \quad (2-7)$$

ここで $\Delta G^\circ$ は吸着のギブスの自由エネルギーであり、次式で表される。

$$\Delta G^\circ = \bar{\mu}_{A(ads)}^\circ + \bar{\mu}_{S(sol)}^\circ - \bar{\mu}_{A(sol)}^\circ - \bar{\mu}_{S(ads)}^\circ \quad (2-8)$$

溶液中の吸着質と溶媒の活量は溶液濃度とほぼ同じとみなすと

$$a_{A(sol)} \approx C_A^* \quad (2-9)$$

$$a_{S(sol)} \approx C_S \quad (2-10)$$

$C_A^*$ : 吸着質のバルク溶液濃度、 $C_S$ : 溶媒の濃度

さらに、 $a_{A(ads)}$ は一般的に表面被覆率 $\theta$  ( $\Gamma_t/\Gamma_s$ )、 $a_{S(ads)}$ は $1 - \theta$ で表される。

$$a_{A(ads)} = \frac{\Gamma_t}{\Gamma_s} = \theta \quad (2-11)$$

$$a_{S(ads)} = \frac{\Gamma_s - \Gamma_t}{\Gamma_s} = (1 - \theta) \quad (2-12)$$

$\Gamma_t$ : 時間  $t$  における  $A_{(ads)}$  の表面濃度、 $\Gamma_s$ : 飽和表面濃度

Equation 2-9 から 2-12 を Eq. 2-7 に代入すると

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \right] \frac{1}{C_s} \cdot C_A^* \quad (2-13)$$

温度一定下では、指数項が一定となるため、Eq. 2-13 は以下の様に表すことができる。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta C_A^* \quad (2-14)$$

ここで $\beta$ は吸着係数であり、以下の式で表すことができる。

$$\beta = \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \right] \frac{1}{C_s} \quad (2-15)$$

これを書き換えると

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(C_s \beta) \quad (2-16)$$

Equation 2-14 は Langmuir 吸着等温式であり、これは吸着質間の相互作用がなく、1つの吸着サイトあたりに1つの吸着質分子が吸着し、単分子層を形成する時に成り立つモデルである。全ての吸着サイトが吸着質分子で満たされると、 $\Gamma_s$ に達する。また、求めた $\beta$ から Eq. 2-16 を用いて $\Delta G^\circ$ を算出することができる。

Langmuir 吸着等温式では、吸着質間同士の相互作用は考慮されていない。しかし、吸着質間に引力や斥力が存在する場合には、Langmuir 吸着等温式に指数項が追加される。吸着質間の相互作用を考慮したものの中に Frumkin 吸着等温式があり、次式で表すことができる<sup>67,68</sup>。

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2g\theta) = \beta C_A^* \quad (2-17)$$

$g$ : 相互作用パラメータ

吸着質間同士の相互作用がない場合には  $g = 0$  となり Langmuir 吸着等温式になる。引力が存在する場合には  $g > 0$  となり、斥力が存在する場合には  $g < 0$  となる。

Equation 2-4 の平衡における反応速度を考える。 $v_f$ と $v_b$ は次式で表される。

$$v_f = k_f a_{A(\text{sol})} a_{S(\text{ads})} \quad (2-18)$$

$$v_b = k_b a_{A(\text{ads})} a_{S(\text{sol})} \quad (2-19)$$

$k_f$ : 吸着反応速度定数、 $k_b$ : 脱離反応速度定数

Equation 2-9 から 2-12 を Eq. 2-18 および 2-19 に代入すると

$$v_f = k_f C_A^* (1 - \theta) \quad (2-20)$$

$$v_b = k_b \theta C_s \quad (2-21)$$

平衡状態では、吸着速度と脱離速度は等しいため<sup>69</sup>

$$k_f C_A^*(1 - \theta) = k_b \theta C_S \quad (2-22)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_f}{k_b} \cdot \frac{1}{C_S} \cdot C_A^* \quad (2-23)$$

Equation 2-23 は Langmuir 吸着等温式の別の形であり、Eq. 2-14 と等しい。したがって、 $\beta$  は反応速度定数を用いて表すことができる。

$$\beta = \frac{k_f}{k_b} \cdot \frac{1}{C_S} \quad (2-24)$$

Equation 2-4 の平衡において、吸着過程全体の反応速度  $v$  ( $d\theta/dt$ ) は、吸着速度と脱離速度の差 ( $v_f - v_b$ ) で表される。

$$v = \frac{d\theta}{dt} = v_f - v_b = k_f C_A^*(1 - \theta) - k_b \theta C_S \quad (2-25)$$

Equation 2-24 を代入すると

$$v = \frac{d\theta}{dt} = k_f \left[ C_A^*(1 - \theta) - \frac{1}{\beta} \theta \right] \quad (2-26)$$

本研究の系では、 $\beta$  は AET の場合では  $1.0 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$  (2.3.4.2 項で詳細に述べる) であるため、 $1/\beta \ll 1$  となり、Eq. 2-26 の第三項は無視できるほど小さく、次のように近似される。

$$v = \frac{d\theta}{dt} = k_f C_A^*(1 - \theta) \quad (2-27)$$

Equation 2-27 は吸着速度を表した Eq. 2-18 と同じであることから、本研究の系では全体の反応速度  $v$  を求める際に脱離速度を無視できる。微分方程式で表された速度式は、任意の時間での反応速度を与え、ここから導かれる積分形速度式は、 $\Gamma$  を時間の関数として与える。

$$\Gamma_t = \Gamma_s (1 - \exp(-k_f C_A^* t)) \quad (2-28)$$

この式をより一般的な形で表すと

$$\Gamma_t = \Gamma_e (1 - \exp(-k_f C_A^* t)) \quad (2-29)$$

$\Gamma_e$ : 平衡時の表面濃度

この速度式は Langmuir 型の吸着を示し吸着過程が律速となる場合に用いられる。

吸着が強く、その速度が速い場合には拡散律速となる。この時、電極表面が吸着質で完全に覆われるまでは、電極近傍の溶液層における吸着質の濃度がほぼ 0 となる。この

ような条件下では次式が成り立つ<sup>70</sup>。

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_s} = \frac{C_A^*}{b\pi} \left( \frac{4\pi b^2 Dt}{\Gamma_s^2} \right)^{1/2} \quad (2-30)$$

$b$ : 等温線係数

$D$ : 溶液中における吸着質の拡散係数

書き換えると

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_s} = K \left( \frac{C_A^*}{\Gamma_s} \right) (Dt)^{1/2} \quad (2-31)$$

$$K = 2\pi^{-1/2}$$

この速度式は拡散律速モデルである。

## 2.3.4 吸着特性評価

### 2.3.4.1 速度論的評価

1 – 100  $\mu\text{M}$ のAETエタノール溶液へ浸漬させた多結晶金電極の、浸漬時間に対する $\Gamma_t$ のプロットをFig. 2-7に示す。Figure 2-7で示されるように、検討した全ての溶液濃度において $\Gamma_t$ は浸漬時間に対して増加した。図中の曲線は、 $\Gamma_e$ および $k_f$ を未知パラメータとして、Langmuir吸着律速モデル(Eq. 2-29)へ最小二乗法を用いてフィッティングを行ったものである。検討した全ての溶液濃度においてプロットと曲線はほぼ一致したことから、AETの多結晶金電極への吸着は吸着律速モデルで表される可能性が考えられた。20  $\mu\text{M}$ 以下のAET溶液の場合では、 $\Gamma$ は30 min以内で平衡に達したのに対し、35  $\mu\text{M}$ 以上の場合では吸着が速く、 $\Gamma$ は約5 min以内で平衡に達した。これまでに、長鎖アルキルチオール金の(111)表面への吸着に対する速度論について報告されている(1.3.2節)<sup>17,18</sup>。吸着の第一段階は、吸着質が表面に吸着する過程であり、第二段階は表面の結晶化過程と呼ばれており、配向性の低いアルキルチオールは二次元の結晶を形成する。したがって、本論文のAETの多結晶金への吸着も、 $\Gamma$ が浸漬時間に対して大きく増加している時間範囲は第一ステップ、 $\Gamma$ が時間に対してほぼ一定である時間範囲は第二ステップであると考えている。2-メルカプトエタノールが金電極に吸着する際の平衡到達時間は、溶液濃度が2、20、200  $\mu\text{M}$ のとき、それぞれ3 min、30 s、10 sであることが報告されている<sup>27</sup>。これらの時間は本論文の値よりも短かったことから、アルキルチオールの官能基は吸着速度に影響すると考えられる。

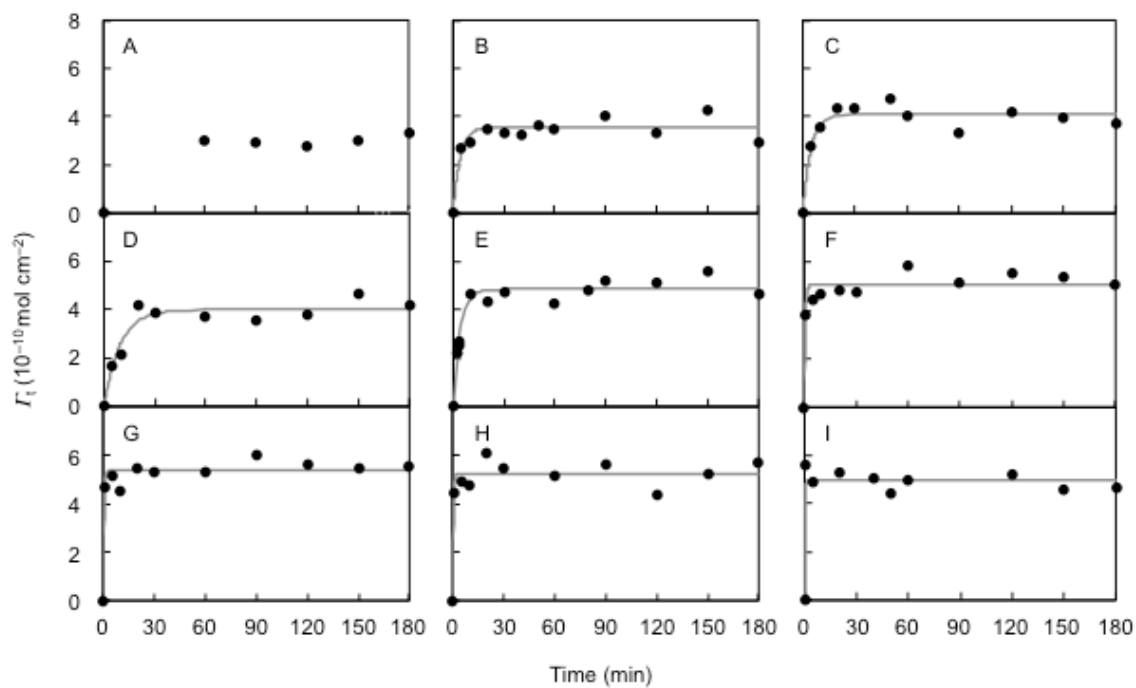
Langmuir吸着律速モデル(Eq. 2-29)へフィッティングしたことにより得られた $\Gamma_e$ および $k_f$ をTable 2-1に示す。 $\Gamma_e$ の値は、35  $\mu\text{M}$ 以下のAET溶液の場合では溶液濃度が高くなるほど高くなったのに対し、35  $\mu\text{M}$ より高濃度ではほぼ一定と考えられた。したがって、今回の系において、Eq. 2-4の平衡式が吸着平衡を示し、吸着の速度論は吸着律速モデルによって表される可能性が示された。このような条件下では、系が吸着平衡に達してから十分な時間が経過したあと、電極近傍の溶液濃度はバルクの溶液濃度に達するため、 $\Gamma_e$ はAETの溶液濃度に依存する<sup>66</sup>。さらに、2-メルカプトエタノールが金電極( $R_f$ : 1.17)に吸着する際の $\Gamma_e$ の値( $4.47 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ )<sup>27</sup>とほぼ一致したことから、今回の $\Gamma_e$ の値は妥当であることが示された。 $k_f$ の値はAETの溶液濃度に依存しなかった( $3.6 - 12.9 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )。ブタンチオール、ドデカンチオールおよびドコサンチオールがエタノール中において多結晶金電極へ吸着する際の $k_f$ の値は、それぞれ3726、2636、2337  $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、アルキル鎖が長くなるにつれて $k_f$ の値は減少することが報告されている<sup>26</sup>。一方、オクタンチオールのヘキサン中での多結晶金電極へ吸着する際の $k_f$ の値( $811 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )は、オクタデカンチオールの値( $2440 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )よりも小さいことも報告されてい

る<sup>71</sup>。したがって、アルキルチオールが多結晶金電極への吸着速度は、アルキル鎖の長さだけでなく、他の要因によっても影響されると考えられる。これらの値と比較して、AETの $k_f$ は小さいことから、AETが多結晶金電極への吸着速度はあまり速くないと考えられ、この原因としてAETのアミノ基間に相互作用が存在するためと考えている。

吸着が強く、その速度が速い場合には拡散律速となり、表面被覆率 $\Gamma_t/\Gamma_s$ はEq. 2-31で表される<sup>70</sup>。AETが多結晶金電極への吸着過程が拡散律速であると仮定し、 $\Gamma_t/\Gamma_s$ を時間の平方根に対してプロットした(Fig. 2-8)。3 – 10  $\mu\text{M}$  AET濃度では直線関係が得られ、傾きからEq. 2-31を用いて拡散係数 $D$ を算出したところ、 $0.3 - 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となった(Table 2-2)。水溶液中における分子やイオンの一般的な $D$ は $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であるため、得られた値は妥当であると考えている。本実験では最も短い浸漬時間は1 minであり、 $t$ は1 min以内でほぼ平衡に達してしまっただけ、20 – 100  $\mu\text{M}$  AET溶液の場合では正確な傾きを求めるのが困難であったが、2点のみの傾きから $D$ を見積もった。20 – 50  $\mu\text{M}$ の場合では、 $D$ は $0.1 - 0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、溶液中の種における妥当な値となった。しかし、100  $\mu\text{M}$ の場合では、 $D$ は $0.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と溶液中の種の典型的な値よりも一桁小さく非物理的な値となった。したがって、吸着の速度論は、3 – 50  $\mu\text{M}$ の場合では拡散律速モデルによっても表され、100  $\mu\text{M}$ の場合では吸着律速である可能性が示された。

一方、上述したように、検討した全ての溶液濃度において、実験値とLangmuir吸着律速モデルはほぼ一致したことから、吸着過程が律速である可能性も示された。したがって、3 – 50  $\mu\text{M}$ の場合では吸着と拡散の速度が拮抗している可能性が考えられた。そこで、溶液中のAETの $D$ をPFG-NMR測定により求めた。PFG-NMR測定により得られたスペクトルをFig. 2-9に示す。AETの重水中における $D$ を算出したところ、 $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。この $D$ の値は、3および4  $\mu\text{M}$ のAET溶液に浸漬させた際の $D$ と近い値であったことから、3および4  $\mu\text{M}$ の場合では拡散律速と考えられた。

以上の結果から、AETが多結晶金電極への吸着に対する速度論は、AET溶液が3および4  $\mu\text{M}$ の場合では拡散律速、5 – 100  $\mu\text{M}$ の場合では吸着律速と考えられた。

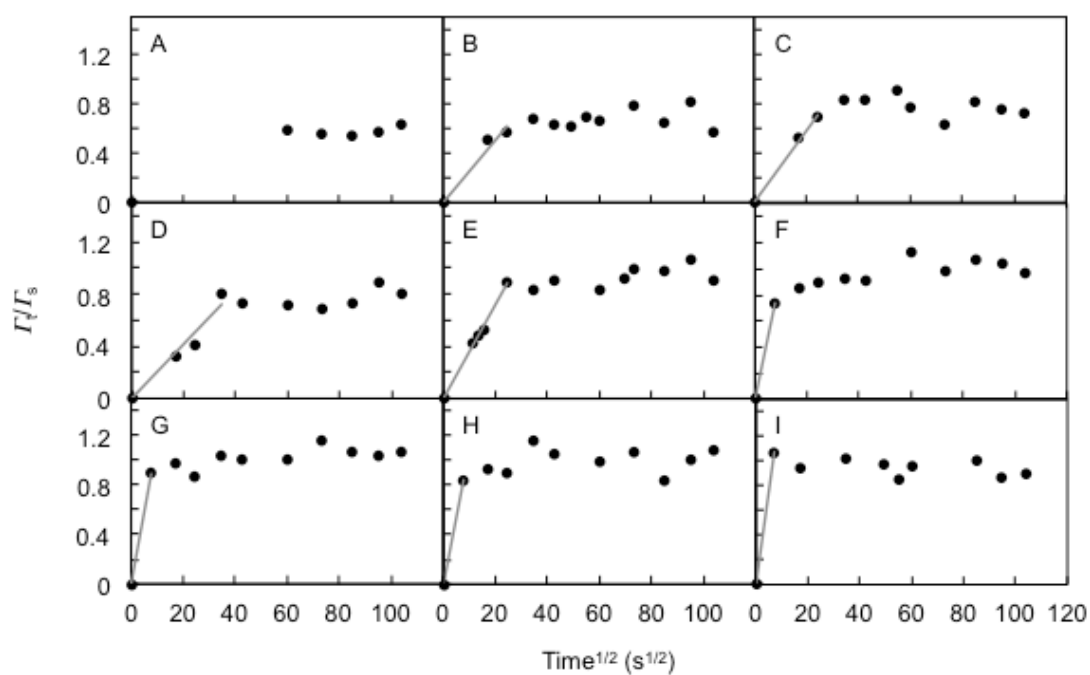


**Figure 2-7** Adsorption kinetics at (A) 1, (B) 3, (C) 4, (D) 5, (E) 10, (F) 20, (G) 35, (H) 50, and (I) 100  $\mu\text{M}$  AET on polycrystalline gold electrode in ethanol solution.

**Table 2-1** Thermodynamic and kinetic parameters for AET from the analysis of Fig. 2-7.

$C_A$ ( $\mu\text{M}$ )	$\Gamma_e$ ( $10^{-10}$ mol $\text{cm}^{-2}$ )	$k_f$ ( $10^2$ $\text{M}^{-1}$ $\text{s}^{-1}$ )
1	3.0	NA
3	3.6	12.9
4	4.1	9.3
5	4.0	3.6
10	4.9	4.1
20	5.1	12.0
35	5.4	9.6
50	5.2	6.2
100	4.9	5.9

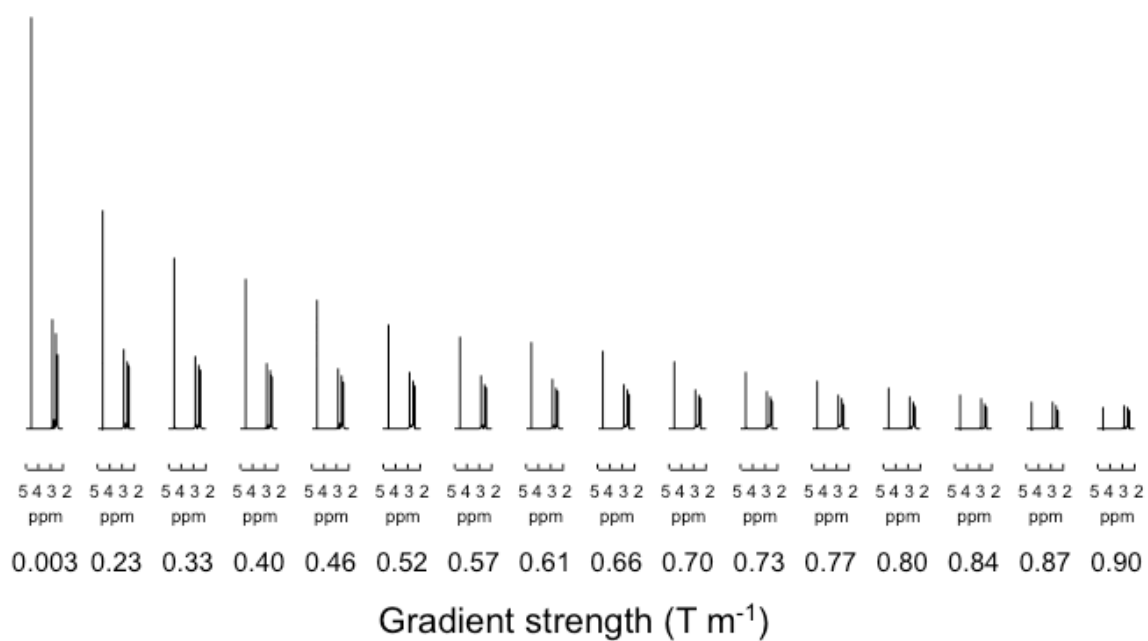




**Figure 2-8** Variation of normalized surface coverage as function of  $t^{1/2}$  at (A) 1, (B) 3, (C) 4, (D) 5, (E) 10, (F) 20, (G) 35, (H) 50, and (I) 100  $\mu\text{M}$  AET ethanol solution.

**Table 2-2** Diffusion coefficients  $D$  for AET from the analysis of Fig. 2-8. Values in parenthesis were calculated using the slopes of two points.

$C_A$ ( $\mu\text{M}$ )	$D$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
1	NA
3	1.5
4	1.1
5	0.4
10	0.3
20	(0.5)
35	(0.2)
50	(0.1)
100	(0.05)



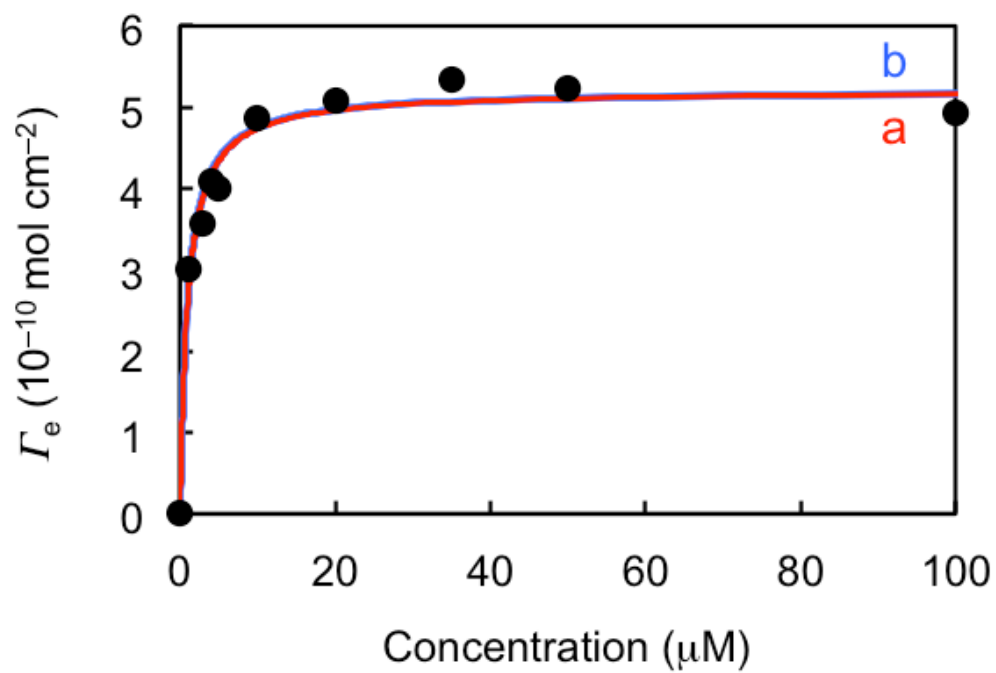
**Figure 2-9** Pulsed-field gradient NMR spectrum of AET in D<sub>2</sub>O.

### 2.3.4.2 熱力学的評価

速度論的評価(2.3.4.1節)においてEq. 2-29を用いて算出した $\Gamma_e$ のAETの溶液濃度に対するプロットをFig. 2-10に示す。Langmuir吸着等温式(Eq. 2-14)あるいはFrumkin吸着等温式(Eq. 2-17)どちらが今回の吸着系に適しているかを検討する前に、 $\Gamma_s$ および $\beta$ の値を求めた。これらの値を未知パラメータとしてLangmuir吸着等温式(Eq. 2-14)へ最小二乗法を用いてフィッティングを行った結果をFig. 2-10 curve a)に示す。得られた値は、 $\Gamma_s$ は $5.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、 $\beta$ は $1.0 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$ となった。AETが単結晶金(111)表面に密に吸着した際の $\Gamma$ は $(7 \times \sqrt{3})$ 構造<sup>29</sup>から $6.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であり、今回得られた値はこの値よりもわずかに小さかった。さらに、AETが銀表面に吸着する場合、AETはフリーのアミノ基が銀表面から離れたトランス配位異性体を形成する、あるいはアミノ基が銀と接近し相互作用するゴーシュ配位異性体を形成することが報告されている<sup>72</sup>。得られた結果および以前の報告より、AETは多結晶金表面に寝た形で吸着している可能性が示唆された。また他の可能性として、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も考えられる。

算出した $\beta$ の値からEq. 2-16を用いて $\Delta G^\circ$ を計算したところ、 $-41 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィドが多結晶金電極に吸着する際の $\Delta G^\circ$ は $-38 \text{ kJ mol}^{-1}$ であると報告されている<sup>27</sup>。今回得られた値はこれよりも大きかったことから、AETの多結晶金電極への吸着は強いと考えられる。

吸着質間の相互作用を考慮したFrumkin吸着等温式(Eq. 2-17)が今回の吸着系に適応できるか検討した。 $g$ を未知パラメータとしてEq. 2-17を用いてフィッティングを行った(Fig. 2-10 curve b)。 $\Gamma_s$ および $\beta$ の値はLangmuir吸着等温式にフィッティングして得られた値を用いた。 $g$ は0.02となり、吸着したAET分子間に弱い引力が働いていることが示された。この引力の原因としてAET間のファンデルワールスカやアミノ基との相互作用が考えられる。しかし、 $g$ の値は無視できるほど小さく<sup>73</sup>、これはAETのアルキル鎖が短いためであると考えられる。したがって、AETの多結晶金電極への吸着はLangmuir型であることが示された。



**Figure 2-10** (a) Langmuir and (b) Frumkin isotherms fitted to the experimental points for AET adsorbed on polycrystalline gold electrode immersed in ethanol solution containing AET.

## 2.4 結言

本章では、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。CVでは1サイクル目に $-0.63$ 、 $-0.80$ および $-1.0$  Vに還元ピークが出現し、それぞれ金(111)、(100)、(110)面に吸着したAETの還元脱離反応に対応することを明らかにした。このことから、多結晶上の金(111)、(100)、(110)面に吸着したAET単分子膜の安定性は、(111)、(100)、(110)の順に高くなることも見出した。吸着の速度論的評価では、AET溶液が3および4  $\mu\text{M}$ の場合では、拡散律速モデルへよく一致し、さらにそのモデルおよびPFG-NMR測定から求めた $D$ がほぼ一致したことから、拡散律速と考えられた。5 – 100  $\mu\text{M}$ の場合では実験値とLangmuir吸着律速モデルがほぼ一致したことから、吸着律速と考えられた。熱力学的評価では、Frumkin吸着等温式の $g$ が無視できるほど小さかったことから、AETの多結晶金電極への吸着はLangmuir型であることが示された。 $\Gamma_s$ は $5.2 \times 10^{-10}$  mol cm $^{-2}$ となり、AETが単結晶金(111)表面に密に吸着した際の $\Gamma$  ( $6.6 \times 10^{-10}$  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

### 3.1 緒言

第2章では、金とチオールとの高い結合力から、化学結合を形成して吸着するAETの吸着特性について評価した。しかし、チオールなどの吸着基を持たない分子も、ファンデルワールス力や水素結合など様々な相互作用により電極に吸着する。これらも分子機能電極として働く。本章では、QH<sub>2</sub>が多結晶金電極に吸着することを見出した。その吸着を詳細に検討するために、QH<sub>2</sub>の金電極への吸着の速度論的および熱力学的特性評価を行った。はじめに、Q/QH<sub>2</sub>の基本的な電極反応について検討し、それに基づいてQH<sub>2</sub>およびQの多結晶金電極上への吸着をCVにより評価した。QH<sub>2</sub>の吸着の速度論を、吸着律速および拡散律速モデルにより検討した。吸着の熱力学的評価では、LangmuirおよびFrumkin吸着等温式を用いて検討した。また、吸着したQH<sub>2</sub>の脱離条件について検討した。さらに、Q/QH<sub>2</sub>の酸化還元反応にはプロトンが関与するため、吸着へのpHの影響についても評価した。QH<sub>2</sub>およびQの金電極への吸着を直接的に評価するため、飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)測定を行った。これらの評価は、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と考えられる。



## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬および装置

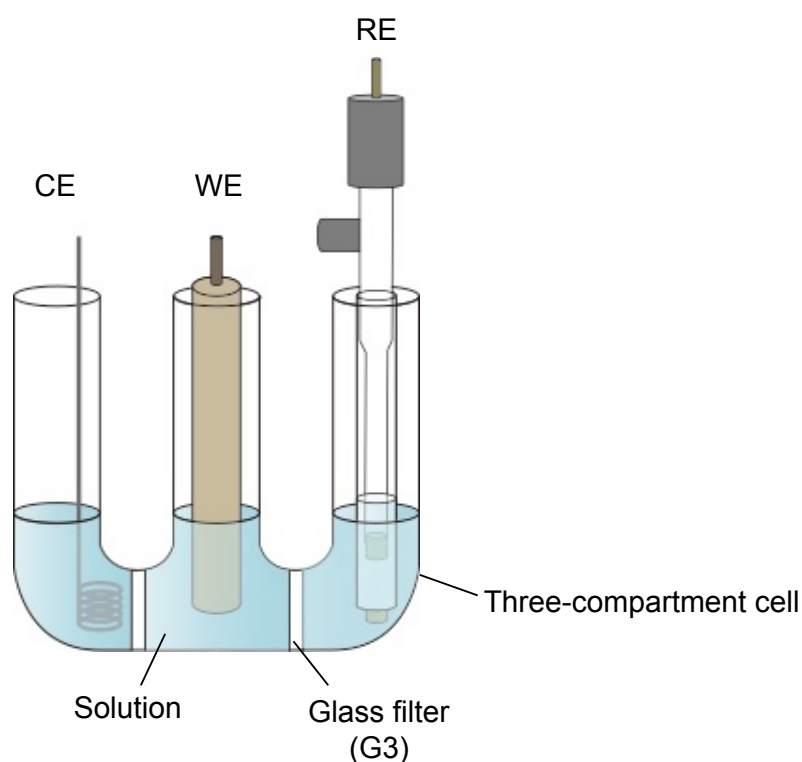
QH<sub>2</sub> (特級、和光純薬)および過塩素酸ナトリウム(特級、和光純薬)は、それぞれエタノールおよびメタノールにより再結晶して真空中で乾燥させ、精製したものをを用いた。Qは昇華法により精製したものをを用いた。過塩素酸(60 %、精密分析用、和光純薬)、リン酸二水素カリウム(特級、和光純薬)、リン酸水素二ナトリウム(特級、和光純薬)、アンモニア水(特級、関東化学)、硝酸アンモニウム(特級、林純薬)、水酸化ナトリウム(特級、米山薬品)はそのまま用いた。pH測定にはガラス電極(TPX-999、東興化学)を用いた。TOF-SIMS測定は、飛行時間型二次イオン質量分析装置(PHI TRIFTV nano TOF、アルバック・ファイ)により行った。金スパッタにはスパッタ装置(QUICK COATING SC-701、サンヨー電子)を用いた。他の試薬および装置は、2.2.1と同じものをを用いた。

### 3.2.2 ヒドロキノンの金電極への吸着

2.2.1と同様に電気化学的に洗浄した多結晶金ディスク電極を用いて、0.1 – 50 mM QH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬させて、QH<sub>2</sub>を金電極に吸着させた。なお、溶液のpHは、低pHの場合は過塩素酸で調整し、pH 7の場合はリン酸二水素カリウム/リン酸水素二ナトリウム緩衝溶液、pH 9および10の場合はアンモニア/硝酸アンモニウム緩衝溶液、pH 12の場合は水酸化ナトリウム/リン酸水素二ナトリウム緩衝溶液を用いて、電解質の10分の1の濃度となるよう加えて調整した。pH 7以上の場合は、空気中の酸素によりQH<sub>2</sub>が酸化される可能性があったことから、窒素を液面上に流して金電極を浸漬させた。金電極はQH<sub>2</sub>水溶液から取り出した後、超純水で洗浄した。Qの場合も同様に行った。実験は全て室温(25±1 °C)で行った。

### 3.2.3 電気化学測定および吸着したヒドロキノンの定量

QH<sub>2</sub>およびQ水溶液に浸漬させた金電極を0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に移し、100 mV s<sup>-1</sup>においてCV測定を行い、電気二重層の充電容量を引いた酸化ピーク電気量から金電極に吸着したQH<sub>2</sub>の $\Gamma$ を算出した(Eq. 2-1)。電気化学測定は研究室製三又セルを用いた(Fig. 3-1)。0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液は10 min間窒素脱気し、測定中は液面上に窒素を流した。



**Figure 3-1** Schematic illustration of electrochemical cell.

### 3.2.4 飛行時間型二次イオン質量分析測定

TOF-SIMS 測定用試料は以下の方法で作製した。2.2.5 と同様のマイカを、スパッタ装置により 7 mA で 5 分間エッチングを行った後、10 mA で 5 分間金をスパッタした(金の膜厚: 約 100 nm)。作製した金電極を 5 mM QH<sub>2</sub> あるいは 5 mM Q を含む 0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液(pH 未調整、pH 5)に 12 h 浸漬させた。その後、電極を溶液から取り出し超純水で洗浄し空气中で乾燥させた後に、TOF-SIMS 測定を行った。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 ベンゾキノン/ヒドロキノンの電極反応

##### 3.3.1.1 ヒドロキノン水溶液中における電極反応

電気化学的に洗浄した多結晶金電極を5 mMのQH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液中(pH未調整、pH 5)に浸漬させ、10 min窒素脱気を行った直後の100 mV s<sup>-1</sup>の第一掃引時におけるCVをFig. 3-2 curve a、その後の連続した第二掃引時のCVをFig. 3-2 curve bに示す。なお、QH<sub>2</sub>水溶液への浸漬時間が短かつ電位掃引を行っている状態では、QH<sub>2</sub>は金表面に吸着してもほとんど脱離してしまうため(3.3.2.1.3節)、この条件でCV測定を行った電極は未修飾電極と呼ぶこととする。第一掃引のCVにおいて、+0.38 V vs. Ag/AgClに酸化ピーク、+0.29 および-0.10 Vに還元ピークが出現し、第二掃引では-0.05 Vにも酸化ピークが出現した。1.4.2節で述べたように、QH<sub>2</sub>水溶液中におけるCVでは、2電子2プロトン反応である第一酸化還元反応(Eq. 1-8)、およびプロトン反応を伴わない第二酸化還元反応(Eq. 1-9)に対応するピークが出現する。したがって、+0.38および+0.29 Vの酸化還元ピーク( $E^{\circ}_1 = +0.34$  V)は第一酸化還元反応、-0.05および-0.10 Vの酸化還元ピーク( $E^{\circ}_2 = -0.08$  V)は第二酸化還元反応に対応していると考えられる。

同様にQH<sub>2</sub>水溶液中において+0.9 V (酸化)を60 s、-0.5 V (還元)を60 s印加した際の時間に対する電流応答をFig. 3-3Aに示す。またその結果より得られたコッレルプロット(0.03 – 60 s)をFig. 3-3Bに示す。コッレルプロットがほぼ直線となったことから、拡散が支配的であり、吸着種の影響はほとんどないことが確認された。直線の傾きは酸化が0.00084、還元が0.00071 となり、傾きからコッレル式(Eq. 3-1)を用いて、QH<sub>2</sub>およびQのDを算出したところ、 $2.4 \times 10^{-6}$

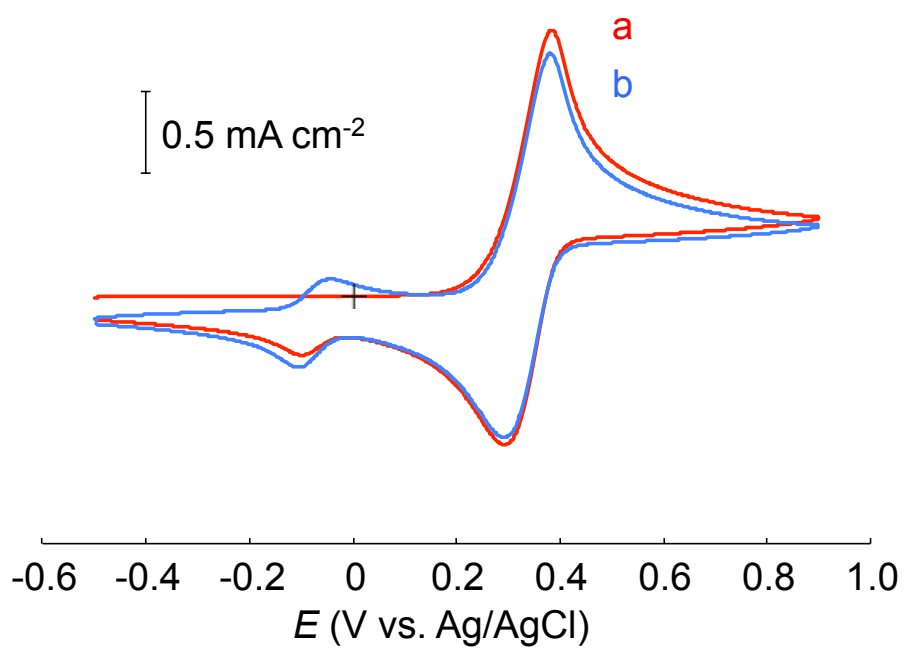
$$i(t) = -nFAD^{1/2}C^*\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (3-1)$$

および $1.7 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>となった。溶液中における一般的な分子やイオンのDは10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>のオーダーであるため、これらの値は妥当である。

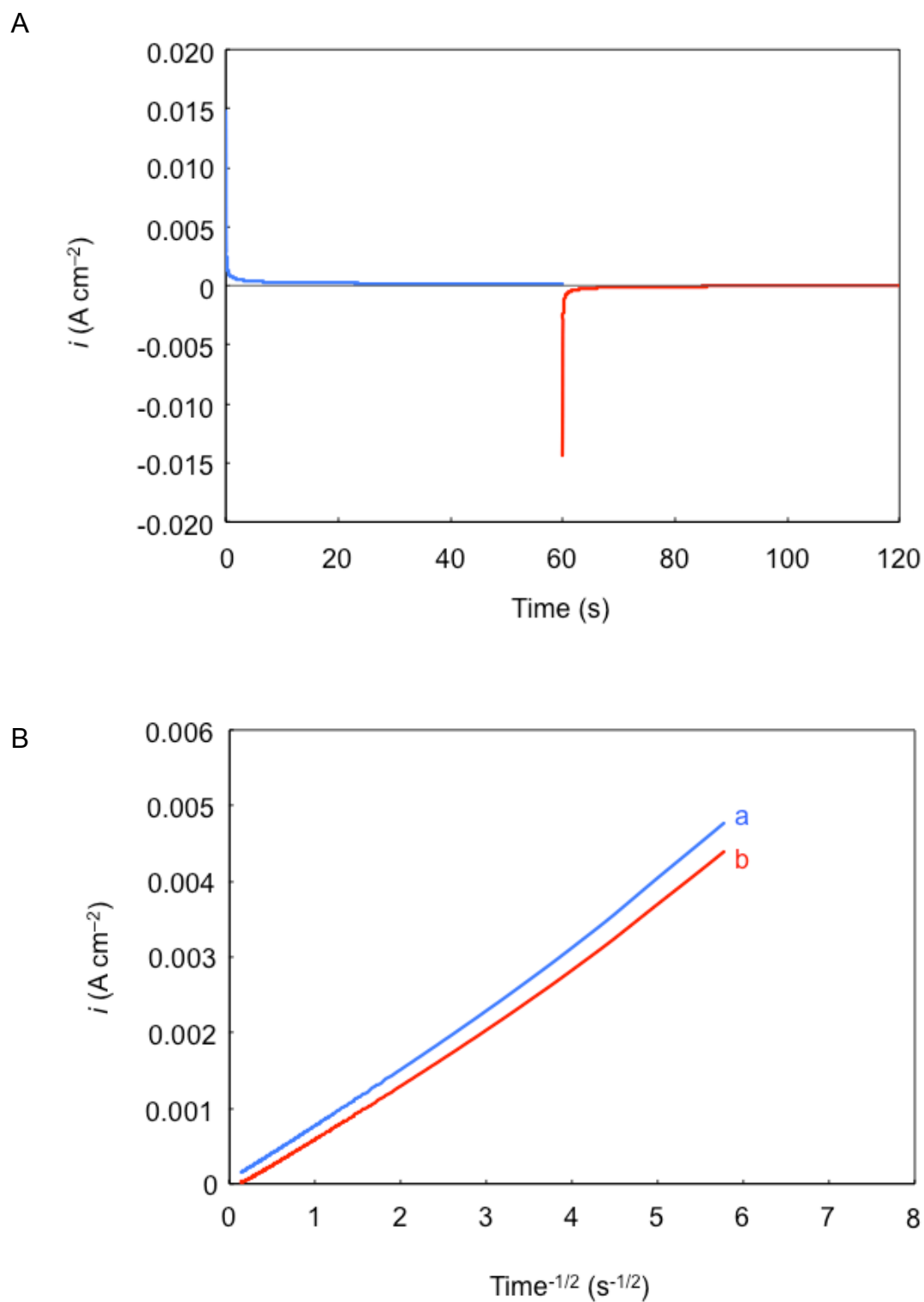
同様にQH<sub>2</sub>水溶液中において掃引速度を変えて(5 – 0.005 V s<sup>-1</sup>)、CV測定を行った(Fig. 3-4A)。その掃引速度に対する酸化還元ピーク電流密度のプロットをFig. 3-4Bに示す。ピーク電流密度が掃引速度の平方根に比例していることから、この結果からも拡散が支配的であり、吸着種の影響はほとんどないことが確認された。プロットの傾きからEq. 3-2を用いて、溶液中

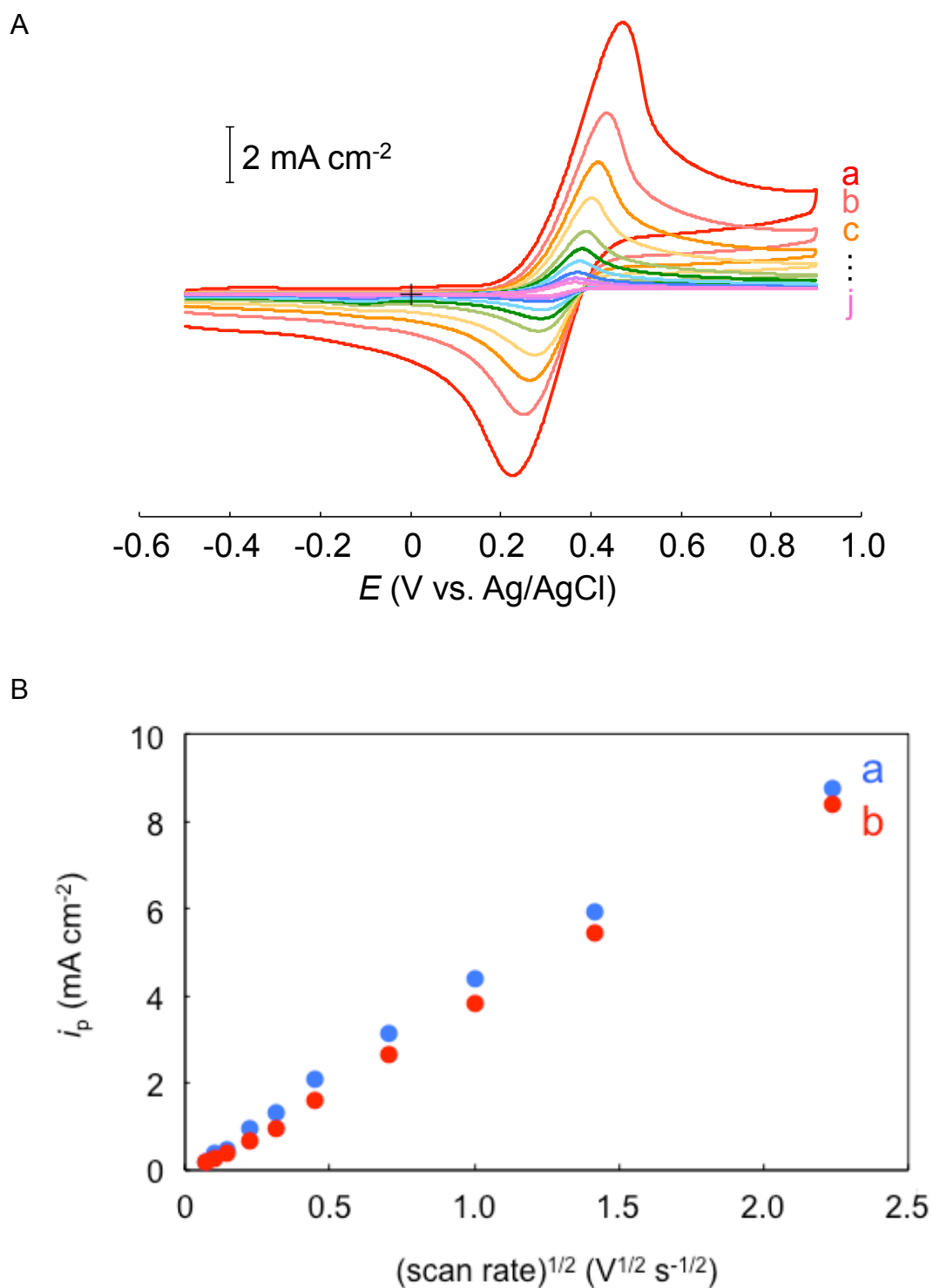
$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} C^* \quad (3-2)$$

におけるQH<sub>2</sub>およびQのDを算出したところ、 $1.2 \times 10^{-6}$ および $1.0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>となった。



**Figure 3-2** Cyclic voltammograms of bare gold electrode in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution containing 5 mM QH<sub>2</sub>. Scan rate was 100 mV s<sup>-1</sup>. (a) First scan and (b) successive second scan.

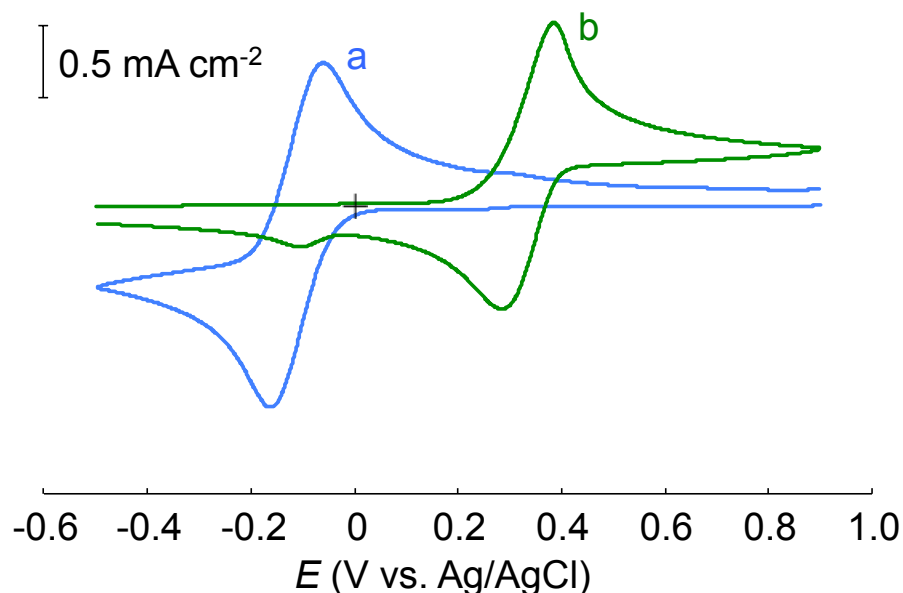




**Figure 3-4** (A) Cyclic voltammograms of bare gold electrode in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution containing 5 mM QH<sub>2</sub>. Scan rate was (a) 5, (b) 2, (c) 1, (d) 0.5, (e) 0.2, (f), 0.1, (g) 0.05, (h) 0.02, (i) 0.01, and (j) 0.005 V s<sup>-1</sup>. (B) Plots of peak current of (a) anodic and (b) cathodic reactions versus square root of scan rate of cyclic voltammograms in Fig. 3-4A.

### 3.3.1.2 ベンゾキノン水溶液中における電極反応

未修飾金電極を5 mMのQを含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液中に浸漬させ、10 min窒素脱気を行った直後の100 mV s<sup>-1</sup>におけるCVをFig. 3-5 curve aに示す。また比較として同条件におけるQH<sub>2</sub>水溶液中のCV (Fig. 3-2 curve a)をFig. 3-5 curve bとして示す。Q水溶液中のCVにおいて、-0.16 Vに還元ピーク、-0.06 Vに酸化ピークが出現した。1.4.2節および3.3.1.1節で述べたように、これらの酸化還元ピークはプロトン移動を伴わない2電子の第二酸化還元反応(Eq. 1-9)に対応していると考えている。第一酸化還元反応に対応するピークが出現しない理由として、Qが還元される際、pH 5 (pH未調整)では第一還元反応が進行するが、電極近傍のプロトンがすぐに消費されてしまいプロトン濃度が低くなるため、第二の還元反応が進行し易くなることが考えられる。なお、同じpH 5においてQH<sub>2</sub>水溶液中では第一酸化還元反応に対応するピークが現れているが(Figure 3-5 curve b)、これはQH<sub>2</sub>のQへの酸化時に生じたH<sup>+</sup>が電極近傍に多く存在するためと考えられる。



**Figure 3-5** Cyclic voltammograms of bare gold electrode in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution containing (a) 5 mM Q and (b) 5 mM QH<sub>2</sub>. Scan rate was 100 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.3.2 ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着特性評価

#### 3.3.2.1 pH未調整

##### 3.3.2.1.1 速度論的評価

50 mM QH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液(pH未調整、pH 5)に24 h浸漬させた多結晶金電極の0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液(pH 5)中におけるCVをFig. 3-6に示す。+0.35 Vに酸化ピーク、+0.28 Vに還元ピークが出現した。これらから求めた $E^{\circ}$  (+0.32 V)は、拡散種のQ/QH<sub>2</sub>の値(+0.34 V) (Fig. 3-2 curve a)とほぼ一致した。したがって、Fig. 3-6における+0.35 Vの酸化ピークは金表面に吸着したQH<sub>2</sub>のQへの酸化反応、+0.28 Vの還元ピークは生成したQのQH<sub>2</sub>への還元反応に対応していると考えられる。そこで、+0.35 Vの酸化ピークの電流量から金表面に吸着したQH<sub>2</sub>の $\Gamma$ を算出したところ、 $1.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。この値から、吸着したQH<sub>2</sub>は単分子膜を形成していると考えられる<sup>50</sup>。

0.1 – 50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液(pH 5)へ浸漬させた多結晶金電極の、浸漬時間に対する $\Gamma_t$ のプロットをFig. 3-7に示す。プロットに多少ばらつきがあるが、この原因として多結晶金電極であるため表面状態が測定毎に異なることや、吸着力が強くない(3.3.2.1.2節で述べる)ことが考えられる。しかし、検討した全ての濃度において、 $\Gamma_t$ は浸漬時間に対して増加した。図中の曲線は、 $\Gamma_e$ および $k_f$ を未知パラメータとして、Langmuir吸着律速モデル(Eq. 2-29)へ最小二乗法を用いてフィッティングしたものである。検討した全ての濃度においてプロットと曲線はほぼ一致した。

そこでLangmuir吸着律速モデルへのフィッティングにより $\Gamma_e$ および $k_f$ を求めた(Table 3-1)。 $\Gamma_e$ の値は溶液濃度が高くなるほど高くなった。Langmuir吸着律速モデルでは、系が吸着平衡に達してから十分な時間が経過したあと、電極近傍の溶液濃度はバルクの溶液濃度に達するため、 $\Gamma_e$ はQH<sub>2</sub>の溶液濃度に依存する<sup>66</sup>。これらのことから、今回の系において、Eq. 2-4の平衡式がQH<sub>2</sub>の吸着平衡を示し、吸着の速度論は吸着律速モデルによって表される可能性が示された。

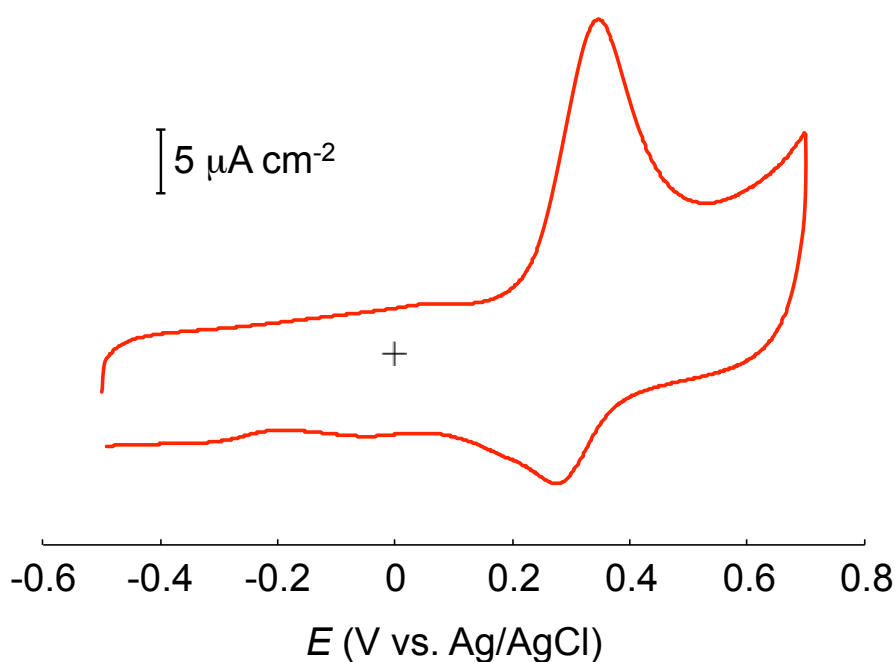
溶液濃度が高くなると $k_f$ は低くなる傾向を示した( $0.3 - 0.0004 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )。吸着が速く、強い場合の $k_f$ は $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーである<sup>66,73</sup>。例えばフェロセニル dendrimerの $k_f$ は $10^3 - 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であることが報告されている<sup>73</sup>。これらの値と比較して今回得られた $k_f$ は非常に小さかったことから、QH<sub>2</sub>の多結晶金電極への吸着は遅いと考えているが、全ての溶液濃度において $\Gamma_t$ は吸着が平衡に達するまで増加し続けた。

吸着が強く、その速度が速い場合には拡散律速となり、 $\Gamma_t / \Gamma_s$ はEq. 2-31で表される<sup>70</sup>。QH<sub>2</sub>の多結晶金電極への吸着過程が拡散律速であると仮定し、 $\Gamma_t / \Gamma_s$ を時間の平方根に対してプロットした(Fig. 3-8)。時間の平方根に対して $\Gamma_t / \Gamma_s$ は直線的に増加したことから、拡散律速モデル

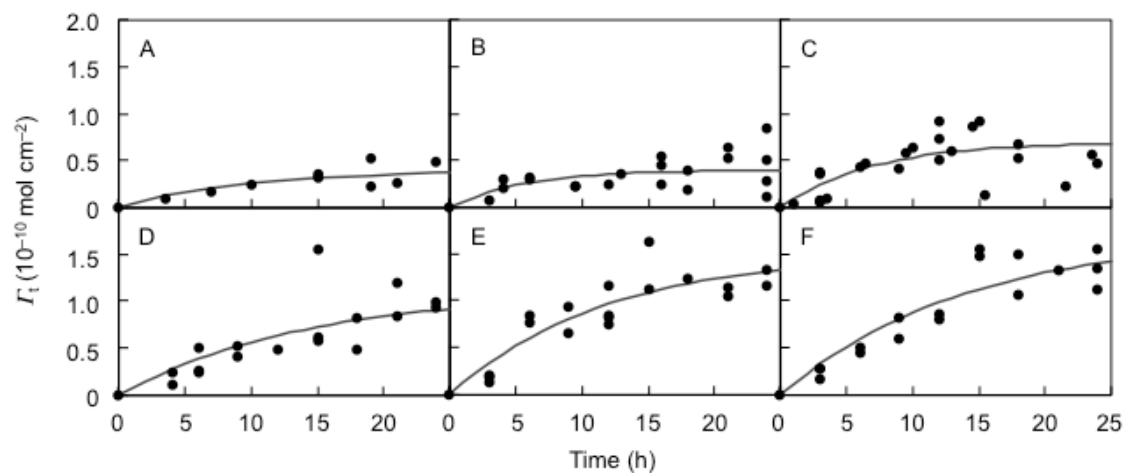


が適応できる可能性も示された。傾きからEq. 2-31を用いて $D$ を算出したところ、 $3.5 \times 10^{-17} - 9.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となった(Table 3-2)。水溶液中における分子やイオンの一般的な $D$ は $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、得られた $D$ の値は非常に小さかったことから非物理的であると考えられる。したがって、今回の系において拡散律速モデルは適応できないことが示唆された。

以上の結果から、 $\text{QH}_2$ の多結晶金電極への吸着に対する速度論は、吸着律速であることが示された。



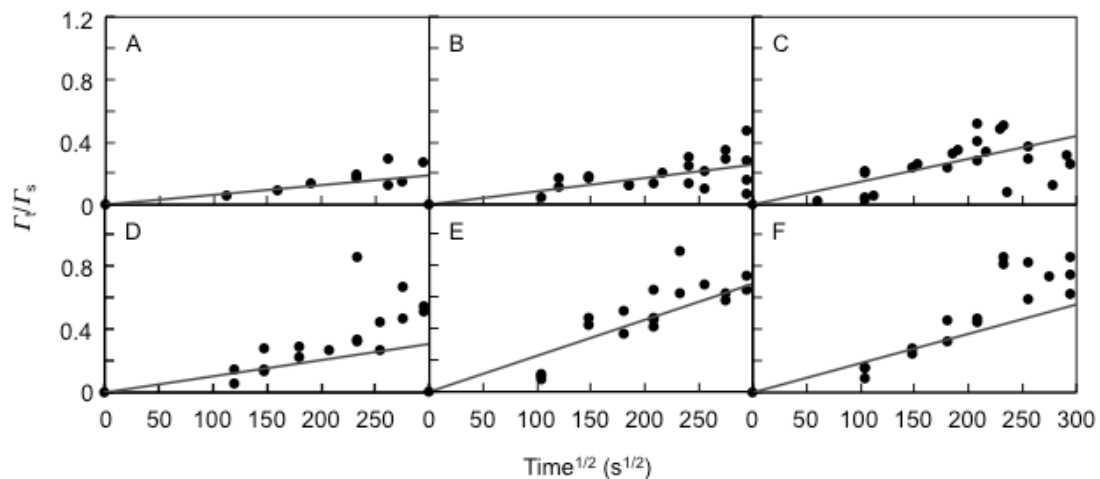
**Figure 3-6** Typical cyclic voltammogram of polycrystalline gold electrode, which was immersed in 50 mM  $\text{QH}_2$  solution (pH 5) for 24 h, in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  solution. Scan rate was  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figure 3-7** Adsorption kinetics at (A) 0.1, (B) 1, (C) 5, (D) 10, (E) 20, and (F) 50 mM QH<sub>2</sub> on polycrystalline gold electrode in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> aqueous solution (pH 5).

**Table 3-1** Thermodynamic and kinetic parameters for QH<sub>2</sub> from the analysis of Fig. 3-7.

$C_A$ (mM)	$\Gamma_e$ ( $10^{-10}$ mol cm <sup>-2</sup> )	$k_f$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
0.1	0.4	0.3
1	0.4	0.05
5	0.7	0.008
10	1.1	0.002
20	1.5	0.001
50	1.7	0.0004



**Figure 3-8** Variation of normalized surface coverage as a function of  $t^{1/2}$  at (A) 0.1, (B) 1, (C) 5, (D) 10, (E) 20, and (F) 50 mM  $\text{QH}_2$  solution (pH 5).

**Table 3-2** Diffusion coefficients  $D$  for  $\text{QH}_2$  from the analysis of Fig. 3-8.

$C_A$ (mM)	slope ( $10^{-3} \text{ s}^{-1/2}$ )	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
0.1	0.6	$9.9 \times 10^{-13}$
1	0.8	$1.8 \times 10^{-14}$
5	1.5	$2.2 \times 10^{-15}$
10	1.1	$3.0 \times 10^{-16}$
20	2.3	$3.3 \times 10^{-16}$
50	1.9	$3.5 \times 10^{-17}$

### 3.3.2.1.2 熱力学的評価

速度論的評価(3.3.2.1.1節)においてEq. 2-29を用いて算出した $\Gamma_e$ のQH<sub>2</sub>の溶液濃度に対するプロットをFig. 3-9に示す。Langmuir吸着等温式(Eq. 2-14)あるいはFrumkin吸着等温式(Eq. 2-17)のどちらが本吸着系に適しているかを検討する前に、 $\Gamma_s$ および $\beta$ の値を求めた。これらの値を未知パラメータとしてLangmuir吸着等温式(Eq. 2-14)へ最小二乗法を用いてフィッティングを行った結果をFig. 3-9 curve aに示す。得られた値は、 $\Gamma_s$ は $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  (幾何学的面積を用いた場合:  $3.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ )、 $\beta$ は $175 \text{ L mol}^{-1}$ となった。

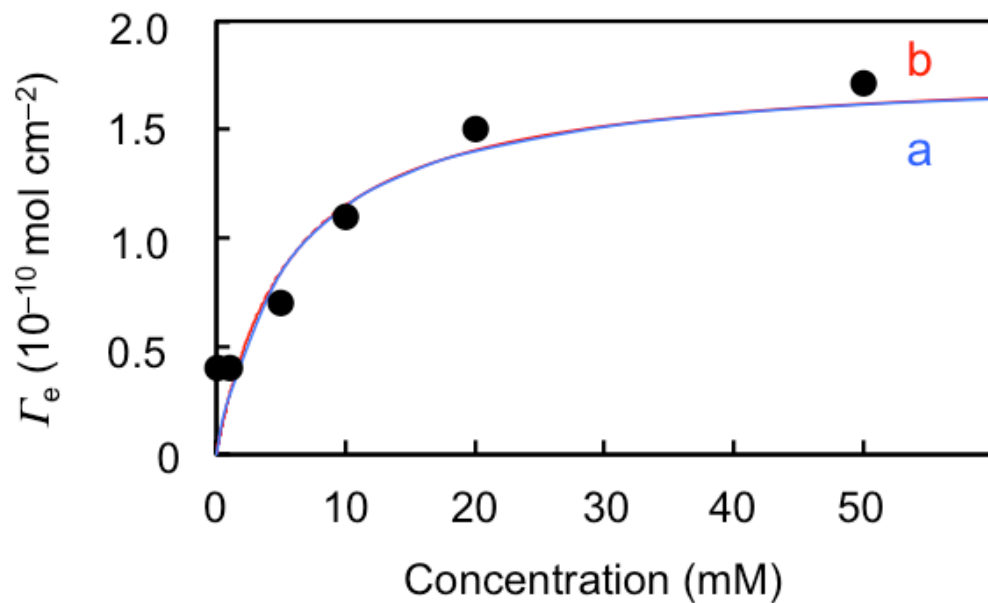
Hubbardらは、多結晶白金電極に吸着したQH<sub>2</sub>は水平配列あるいは垂直配列を形成することを報告している<sup>50-52</sup>。そこでは0.1 mM以下のQH<sub>2</sub>の溶液濃度では、QH<sub>2</sub>の芳香環は電極表面に対して水平な向きで吸着し、その際の $\Gamma$ は $3.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。QH<sub>2</sub>が水平に吸着した場合の $\sigma$ は、共有結合およびファンデルワールス半径を考慮すると $53.8 \text{ \AA}^2$ となり、密に吸着した際の $\Gamma$ の理論値は $3.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ と算出されている。1 mM以上のQH<sub>2</sub>の溶液濃度では、QH<sub>2</sub>の芳香環は電極表面に対して垂直な向きで吸着し、その際の $\Gamma$ は $6.0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。垂直に吸着した場合の $\sigma$ は、 $28.6 \text{ \AA}^2$ となり、密に吸着した際の $\Gamma$ の理論値は $5.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ と算出されている。

上記のように、今回得られた $\Gamma_s$ の値は、実際の電極面積を用いると $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。QH<sub>2</sub>が多結晶金電極に対して水平に配列していると仮定すると、この値は密に吸着した際の $\Gamma$ ( $3.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ )の約60 %となる。これは、電極表面のラフネスを考慮することによって説明することができる。実際の電極面積は $0.041 \pm 0.015 \text{ cm}^2$ であり、幾何学的面積( $0.020 \text{ cm}^2$ )から $R_f$ は2.0と算出され、ラフネスは中程度である。QH<sub>2</sub>分子の長さは約6 Åであり、金原子間距離(3 Å)よりも大きい。また上述したようにQH<sub>2</sub>の $\sigma$ は $53.8 \text{ \AA}^2$ であり、これは金(111)面上に存在する金原子6個分に相当する。さらに、幾何学的電極面積を用いた場合の $\Gamma_s$ は $3.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であり、白金電極に水平配列を形成して密に吸着した際の $\Gamma$ の理論値とほぼ一致している。したがって、吸着しているQH<sub>2</sub>のほとんどは多結晶金電極の凹凸を跨ぐ様に水平配列を形成して吸着しており、密に単分子膜を形成していると考えられる。

吸着質間の相互作用を考慮したFrumkin吸着等温式(Eq. 2-17)が本系に適応できるか検討した。 $g$ を未知パラメータとしてEq. 2-17を用いてフィッティングを行った(Fig. 3-9 curve b)。 $\Gamma_s$ および $\beta$ の値はLangmuir吸着等温式にフィッティングして得られた値を用いた。 $g$ は0.01となり、吸着したQH<sub>2</sub>分子間に弱い引力が働いていることが示された。この引力の原因としてQH<sub>2</sub>間の水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用が考えられる。しかし、 $g$ の値は無視できるほど小さい<sup>73</sup>。したがって、QH<sub>2</sub>の多結晶金電極への吸着はLangmuir型であることが示された。水素結合が引力に寄与し

ていると考えた場合、QH<sub>2</sub>をQへ酸化することによりこの引力は減少すると考えられる。しかし、QH<sub>2</sub>を酸化させると脱離するため(3.3.2.1.3節参照)、詳細を検討することは困難である。また、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が引力に起因していると考えた場合、QH<sub>2</sub>の配列が重要となる。しかし、上述したようにQH<sub>2</sub>は金表面に対して水平に吸着しているため、この相互作用は小さいと予想される。

Langmuir吸着等温式で算出した $\beta$ からEq. 2-16を用いて $\Delta G^\circ$ を計算したところ、 $-23 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。 $\Delta G^\circ$ の値は3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドと4-アミノピリジン誘導体が白金へ吸着した際の $\Delta G^\circ$ の値( $-22 \text{ kJ mol}^{-1}$ )とほぼ一致した<sup>74</sup>。したがって、QH<sub>2</sub>は吸着基を有していないが、中程度の吸着力を持つことが示された。QH<sub>2</sub>は、酸化電位を印加し表面を活性化させた金電極に吸着し、それはQH<sub>2</sub>の $\pi$ 電子と金との相互作用によるものであると報告されている<sup>60</sup>。したがって、本論文のQH<sub>2</sub>の多結晶金電極への吸着も、QH<sub>2</sub>の $\pi$ 電子により吸着している可能性が考えられる。他の可能性として、QH<sub>2</sub>のヒドロキシ基と金表面の酸化物とが相互作用して吸着することも考えている。この相互作用が働いているとすると、QH<sub>2</sub>および金表面の酸化物のプロトン化状態が吸着に影響を及ぼす可能性が高い。そこで、3.3.2.2節ではQH<sub>2</sub>の吸着へのpHの影響を検討した。



**Figure 3-9** (a) Langmuir and (b) Frumkin isotherms fitted to the experimental points for  $\text{QH}_2$  adsorbed on polycrystalline gold electrode immersed in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  solution containing  $\text{QH}_2$ .

### 3.3.2.1.3 脱離条件

50 mM QH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に24 h浸漬させた金電極の、0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液中におけるCV測定において、連続20掃引した結果をFig. 3-10Aに示す。このときの、掃引回数に対するQH<sub>2</sub>の*I*のプロットをFig. 3-10Bに示す。電位掃引を繰り返すと、*I*は指数関数的に減少し、1サイクル掃引する毎に約30 %減少した。この原因として、電位掃引を繰り返すと脱離する、あるいは電気化学的活性が低下する等が考えられた。

そこで吸着しているQH<sub>2</sub>が脱離する電位を検討した。QH<sub>2</sub>が吸着した金電極を用いて、0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液において0、+0.2、+0.25、+0.3、+0.4、+0.6 Vの定電位を10 min印加し、その前後のCVからQH<sub>2</sub>の*I*を比較した。代表例として5 mM QH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に9 h浸漬させた金電極の、0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液中における第一掃引時のCVをFig. 3-11 curve a、その後+0.2 Vを10 min印加した後のCVをcurve b、さらにその後+0.6 Vを10 min印加した後のCVをcurve cに示す。0および+0.2 Vの定電位を印加した後のCVでは、酸化ピーク電気量は約20 %減少したが、酸化ピークが出現したことから、電位印加した後もQH<sub>2</sub>は吸着していることが示された。酸化ピーク電気量が約20 %減少したのは、上述したように電位掃引を繰り返したためと考えられる。一方、+0.25 V以上の定電位を印加した後のCVでは、酸化ピークが出現しなかった。吸着しているQH<sub>2</sub>の酸化反応が起こるのは+0.2 Vより高電位である(Fig. 3-11 curve a)。したがって、QH<sub>2</sub>の酸化反応が起こる+0.25 V以上を印加した後のCVで酸化ピークが現れなかったことから、QH<sub>2</sub>が酸化されてQになると脱離するものと考えられた。脱離の原因として、酸化反応に伴う分子構造の変化や、Qと金との相互作用が弱いことが考えられる。

Qの吸着およびQH<sub>2</sub>の再吸着について検討した。5 mM QH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬させた金電極を用いて、電解質のみを含む水溶液中で酸化掃引し、吸着しているQH<sub>2</sub>を酸化させた後、電極を溶液から取り出し、新しい電解質水溶液に入れてCV測定を行ったところ、酸化ピークは出現しなかった(Fig. 3-12A)。これに対し、同じ溶液中において連続して掃引を行うと、2掃引目の*I*は1掃引目の約70 %となった(Fig. 3-12B)。また、1掃引した後、窒素ガスでバブリングを1 h行って対流を起こし、その後にCV測定を行うと*I*は40 %と小さくなったが、吸着していることは確認された(Fig. 3-12C)。したがって、酸化掃引時にQH<sub>2</sub>は酸化されてQになると脱離し、Qは電極に吸着しないが、再び還元されてQH<sub>2</sub>になると再吸着すると考えられる。また連続掃引した場合に再吸着率が70 %なのは、生成したQが再び還元される前に電極からバルク溶液領域へ拡散するためと考えられる。

そこでQH<sub>2</sub>の再吸着とQの拡散について検討した。QH<sub>2</sub>が吸着した金電極を用いて、電解質

水溶液中で酸化掃引(-0.4~+0.7 V)した後、自然電位で0、20、60、300 s間放置し、その後還元掃引(+0.7~-0.4 V)を行った。代表例として、自然電位で300 s間放置した場合のCVをFig. 3-12Dに示す。Figure 3-12Eに自然電位での放置した時間と再吸着率との関係を示す。時間経過に伴い、再吸着率は緩やかに減少した。ここで、濃度勾配がない場合の拡散は、Eq. 3-3

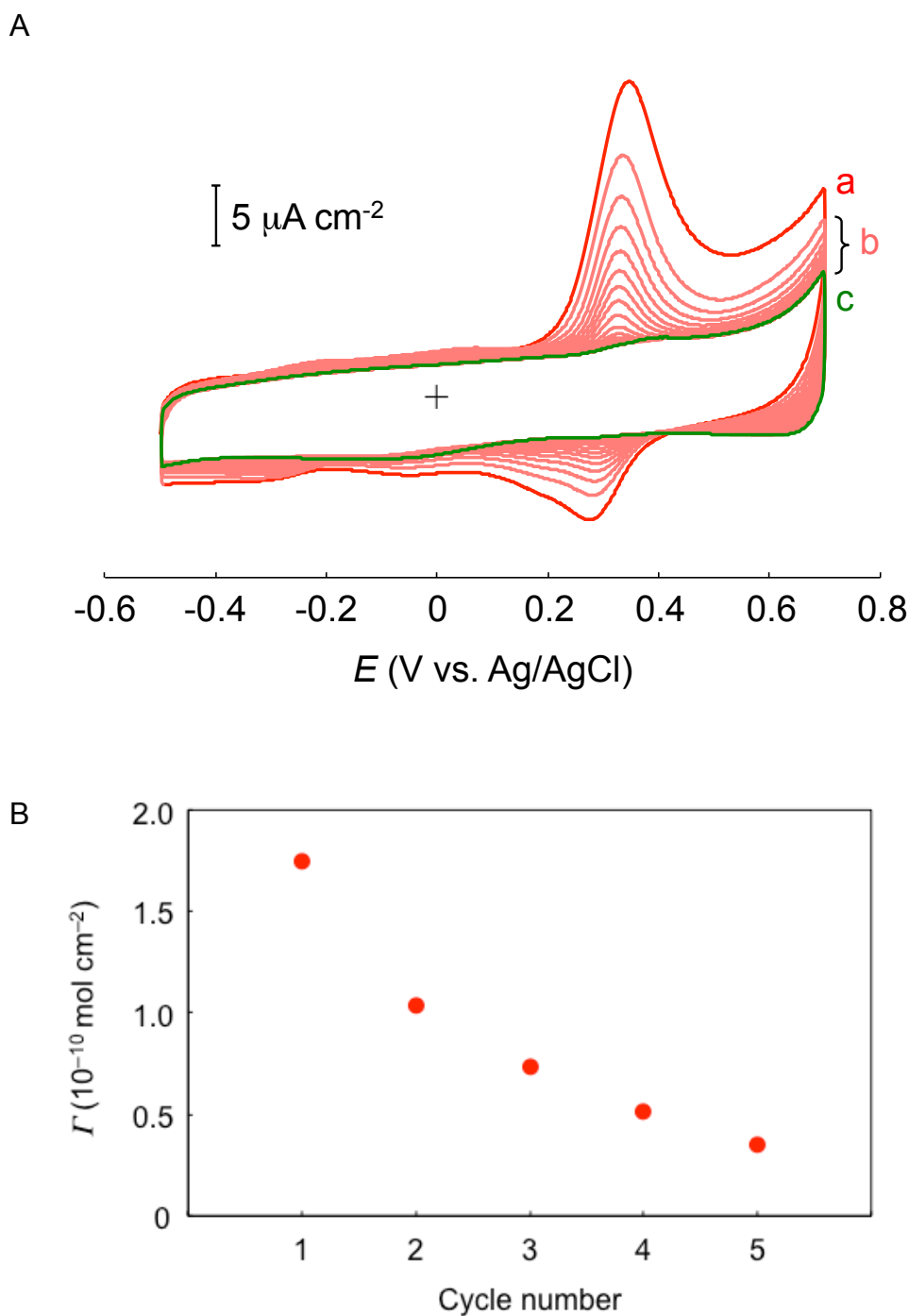
$$x = \sqrt{4Dt} \quad (3-3)$$

$x$ : 時間  $t$  内で粒子が動く平均距離

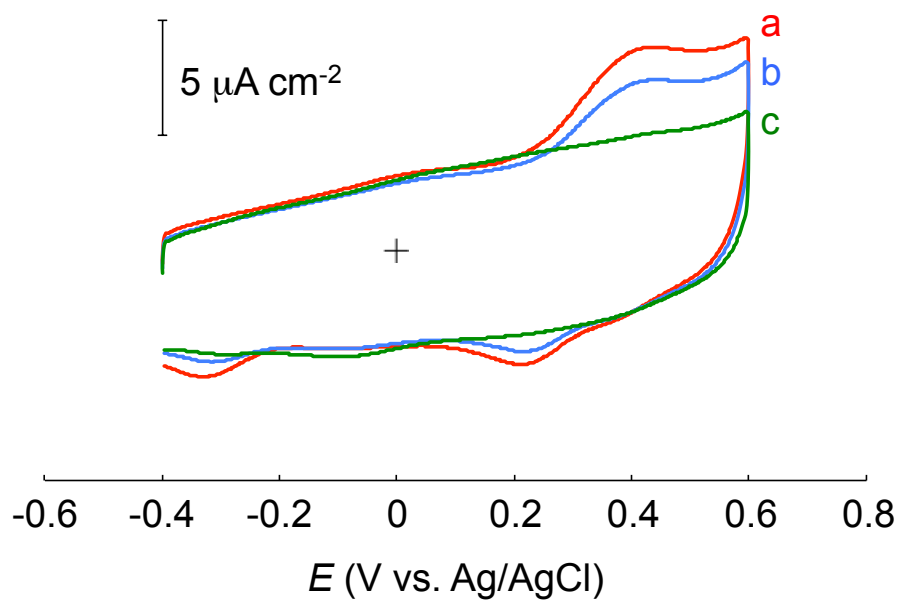
で示される。QH<sub>2</sub>水溶液中において酸化電位を印加した後の還元電位印加時のコットレルプロットから算出したQのDは $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった(3.3.1.1節)。この値を用い、0.1 Mの溶液中において電極から物質に電子が移動できる距離に対応する10 ÅをQが移動する時間を見積もったところ、 $1.5 \times 10^{-11} \text{ s}$ であった。今回の生成したQの電極からバルク領域への拡散に要する時間は、濃度勾配がない場合でのタイムスケールと比べてもかなり遅かった。その原因として、電極と吸着するほど強くはないが、電極とQ間、あるいはQ同士に相互作用が働いている可能性が考えられる。

以上の結果から、吸着しているQH<sub>2</sub>を酸化させQにすると脱離し、再びQH<sub>2</sub>へ還元すると再吸着することが示された。生成したQは電極に吸着はしないが、電極とQ間、あるいはQ同士の相互作用により電極近傍に留まるため、バルク領域への拡散は遅いと考えられた。



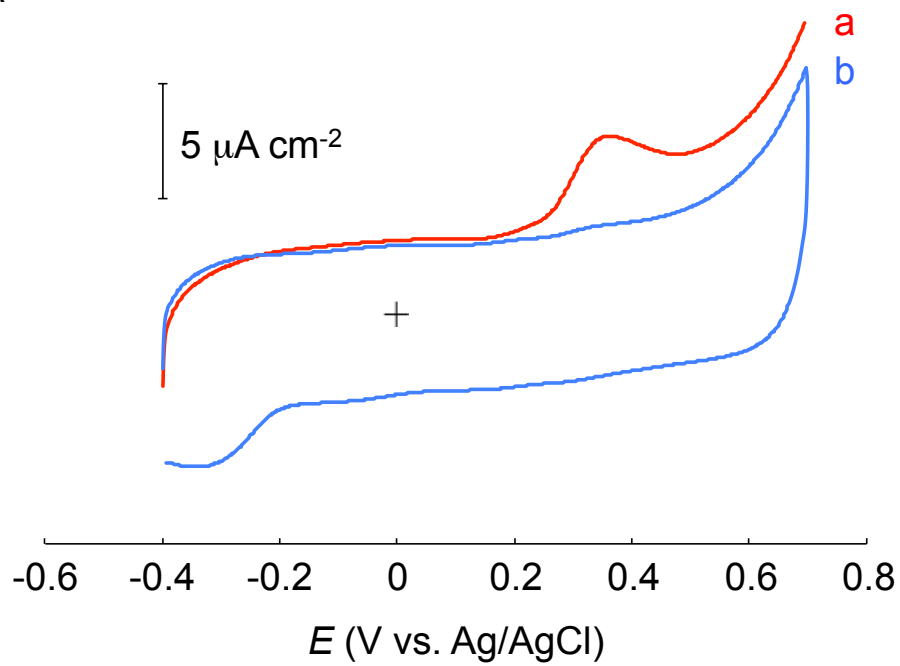


**Figure 3-10** (A) Typical cyclic voltammograms of polycrystalline gold electrode, which was immersed in 50 mM QH<sub>2</sub> solution (pH 5) for 24 h, in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution. Scan rate was 100 mV s<sup>-1</sup>. (a) 1st, (b) successive 2 – 19th, and (c) 20th sweeps. (B) Plots of surface coverage of adsorbed QH<sub>2</sub> on the polycrystalline gold electrode versus cycle number of cyclic voltammogram in Fig. 3-10A.

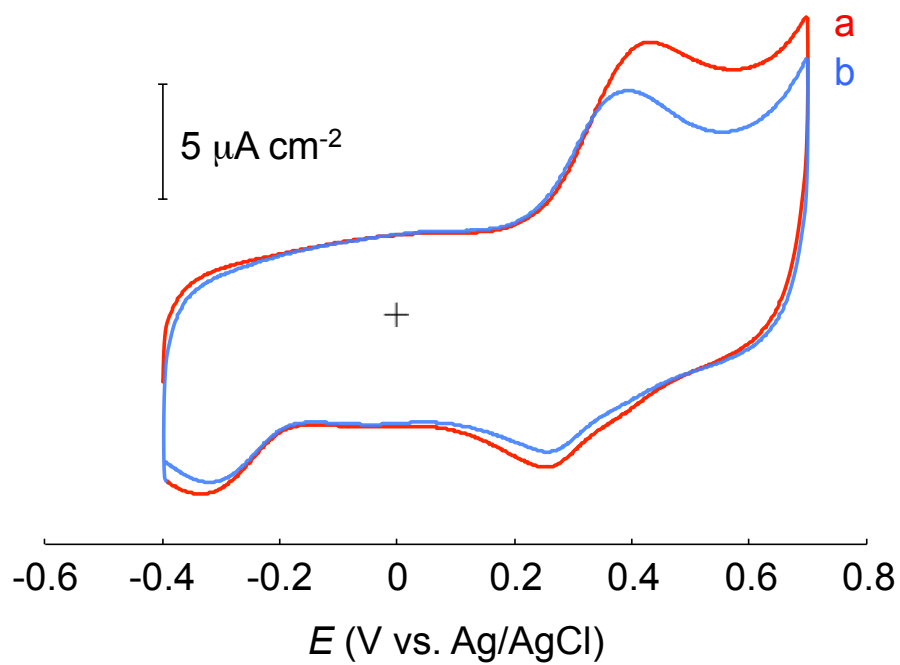


**Figure 3-11** Cyclic voltammograms of polycrystalline gold electrode, which was immersed in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  solution containing 5 mM  $\text{QH}_2$  for 9 h, in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  solution at scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) Before and after application of (b) +0.2 V and (c) +0.6 V for 10 min in the  $\text{NaClO}_4$  solution.

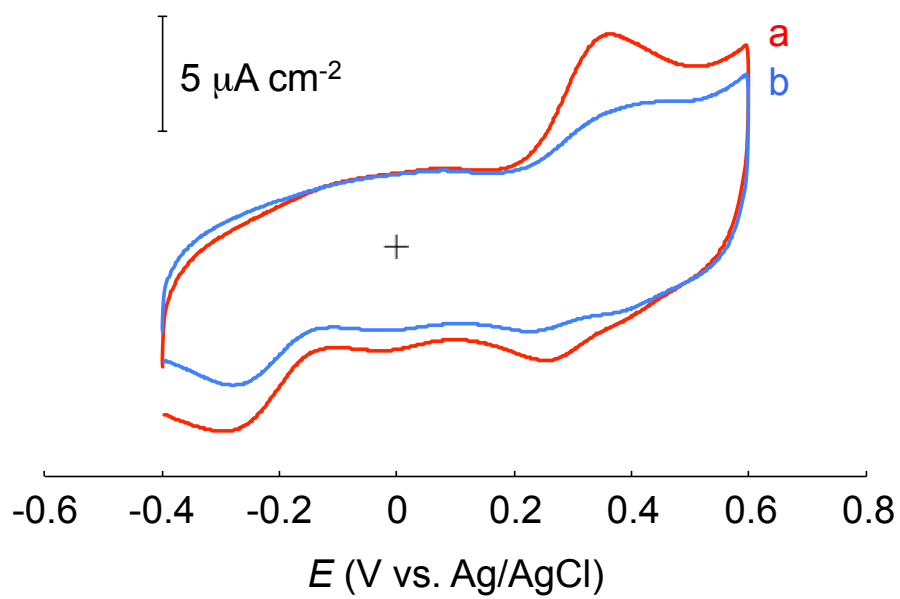
A



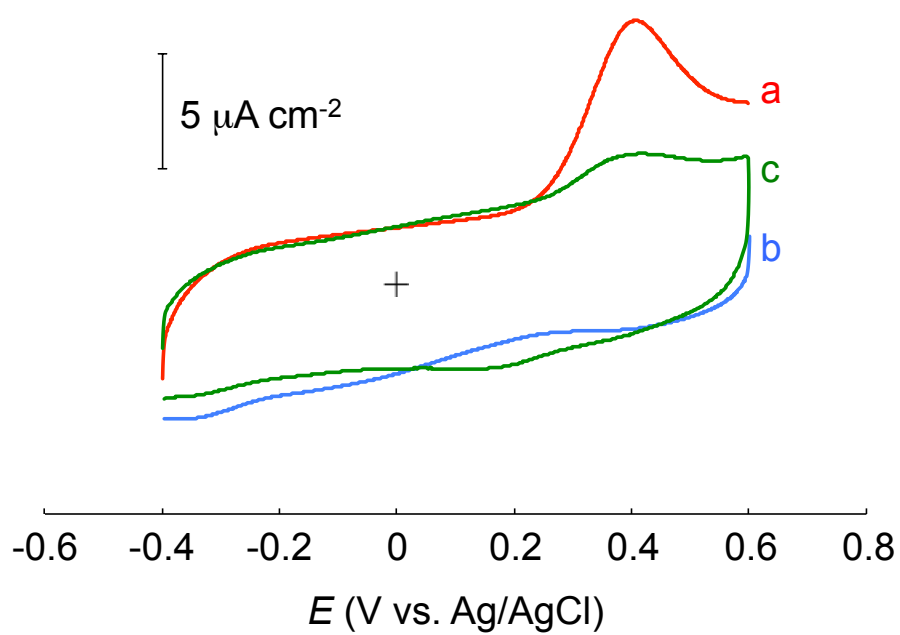
B

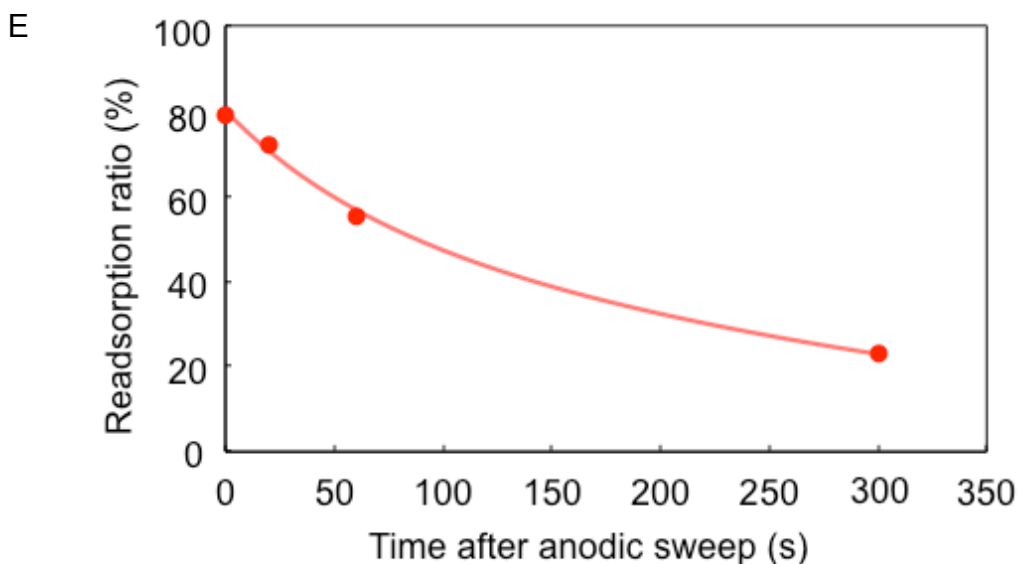


C



D



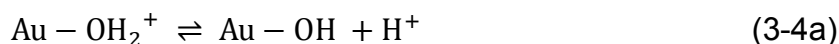


**Figure 3-12** (A) – (D) Cyclic voltammograms and linear sweep voltammograms of polycrystalline gold electrode, which was immersed in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution containing 5 mM QH<sub>2</sub>, in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution at scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup>. (A) (a) before and (b) after transferring the electrode to new electrolyte solution, (B) (a) 1st and (b) successive 2nd sweep, (C) (a) before and (b) after bubbling the solution with N<sub>2</sub> gas for 60 min, (D) (a) 1st anodic sweep, (b) cathodic sweep after 300 s of (a) applied rest potential, and (c) cyclic voltammogram after (b). (E) Dependencies of readsorption ratio on rest time after anodic sweep shown in Fig. 3-12D.

### 3.3.2.2 pHの影響

Figure 3-13にQH<sub>2</sub>水溶液のpHに対する金表面に吸着したQH<sub>2</sub>の $\Gamma$ のプロットを示す。なお、この $\Gamma$ は多結晶金電極を5 mM QH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に15 h浸漬させた場合の値である。また、pHはQH<sub>2</sub>水溶液に電極を浸漬させた後の値である。 $\Gamma$ は同じ条件の測定でも多少ばらつきがあるが、pH 4 – 10では約 $0.5 - 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となり、QH<sub>2</sub>が金に吸着していることが示された。一方、pH 1 – 3.5では $\Gamma$ は低く、QH<sub>2</sub>はほとんど吸着しないことが明らかとなった。

QH<sub>2</sub>の一段階目のpK<sub>a</sub>は9.85であることから<sup>43</sup>、検討したpH範囲におけるQH<sub>2</sub>のプロトン化状態は吸着にほとんど関係ないと考えられる。金表面には酸化物が存在しており、pHに対して金表面のゼータ電位や二重層容量、開回路電位が変化することが報告されている<sup>75,76</sup>。溶液のpHを高くするとこれらの値は約pH 5で減少し、この原因として金表面のヒドロキシ基のプロトン化状態が変化することが考えられている。Equation 3-4は金表面のヒドロキシ基の水溶液中に

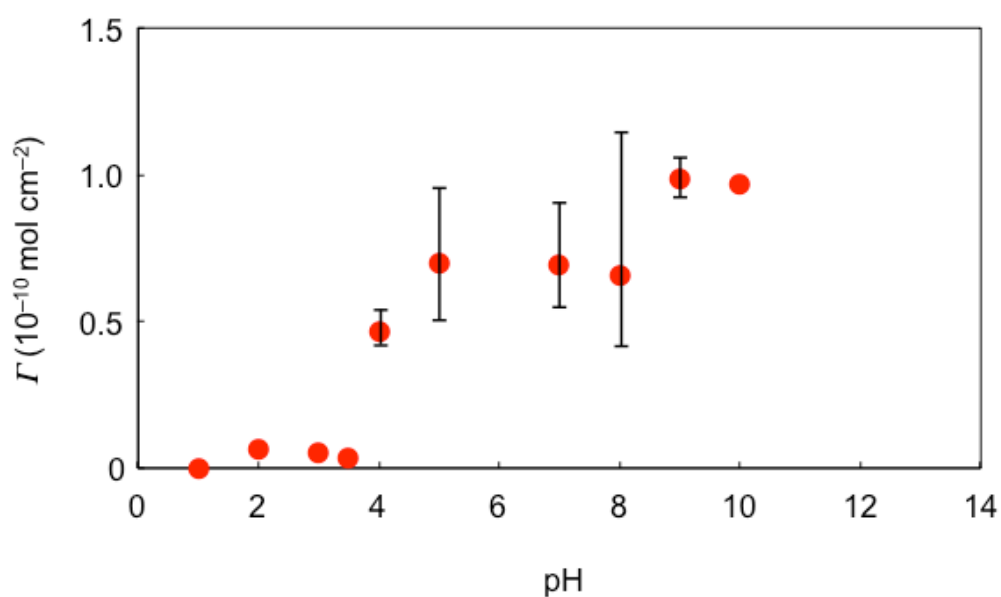


における解離平衡を示す。Equation 3-4aの酸解離定数を $K_1$ 、Eq. 3-4bのものを $K_2$ とすると、金表面の二重層容量から算出した $K_1$ および $K_2$ の値は両者ともに4.95であった<sup>76</sup>。したがって、pH 4.95以下では金表面のヒドロキシ基は主にプロトン化して正の電荷を有しており、pH 4.95以上ではヒドロキシ基は脱プロトン化して負の電荷を有していると考えられる。本研究では、pH 1 – 3.5ではQH<sub>2</sub>は金表面に吸着せず、pH 4 – 10では吸着した。したがって、金表面のヒドロキシ基が脱プロトン化し負の電荷を有しているときQH<sub>2</sub>は吸着すると考えられる。そのため、金表面は電子供与性サイトとして働き、QH<sub>2</sub>の電子受容性を示す部位と相互作用するものと考えられる。

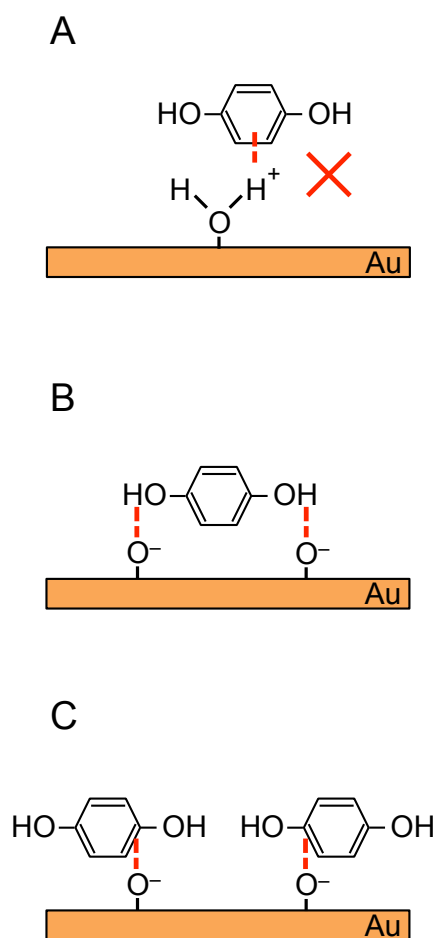
ベンゼン環上のヒドロキシ基は共鳴効果を及ぼす電子供与基であることから、QH<sub>2</sub>の $\pi$ 軌道は電子豊富となり、電子供与性を示す。そのため、QH<sub>2</sub>の $\pi$ 電子は金表面の電子受容サイトと互いに軌道を形成して電荷移動錯体を形成すると予想される(Fig. 3-14A)。しかし、今回の結果では上述したように金表面のヒドロキシ基が脱プロトン化し、電子供与性サイトとして働く場合に吸着すると考えられる。したがって、今回の吸着は、 $\pi$ 軌道の相互作用によるものが主ではないと考えられる。

Spartan Student v5.0.1により計算したQH<sub>2</sub>分子の各原子における電荷密度をFig. 3-15Aに示す。また電荷密度から考えられる共鳴構造をFig. 3-15Bに示す。上述したように、ベンゼン環

上のヒドロキシ基は共鳴効果を及ぼす電子供与基であるが、酸素原子の電気陰性度が高いことから、 $\sigma$ 骨格では誘起効果により電子求引性になる。ヒドロキシ基と結合したイプソ位の炭素は正電荷を有していることから、誘起効果が共鳴効果よりも勝っていると考えられる。すなわち、QH<sub>2</sub>分子内において大きく正に帯電している原子は、イプソ位の炭素およびヒドロキシ基の水素である。したがって、これらは電子受容性を示すことから、金表面上の電子供与性サイトである脱プロトン化したヒドロキシ基とこれらの両方あるいは一方が、相互作用して吸着する可能性が考えられる(Fig. 3-14B, C)。

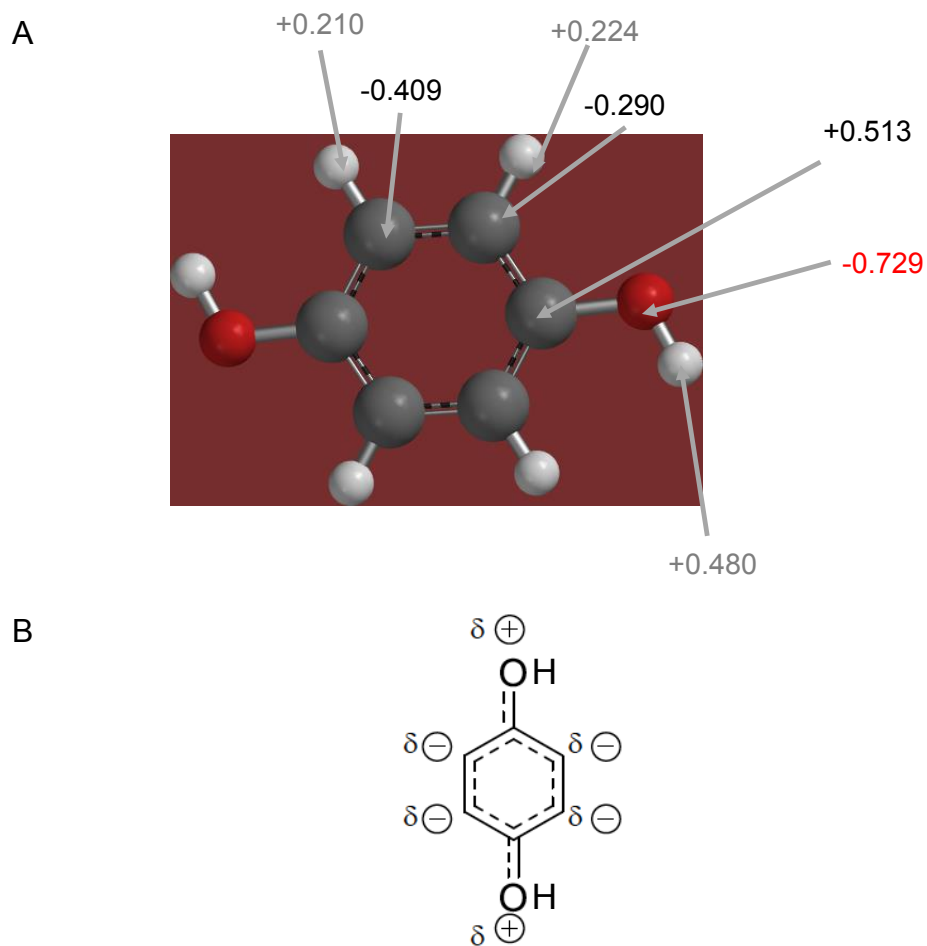


**Figure 3-13** Surface coverage of QH<sub>2</sub> adsorbed on polycrystalline gold electrode as a function of pH.



**Figure 3-14** Schematic illustrations of adsorption interactions between hydroxy groups of polycrystalline gold electrode and (A)  $\pi$  electrons, (B) hydrogen of hydroxy group, and (C) carbon at ipso position of  $\text{QH}_2$ .



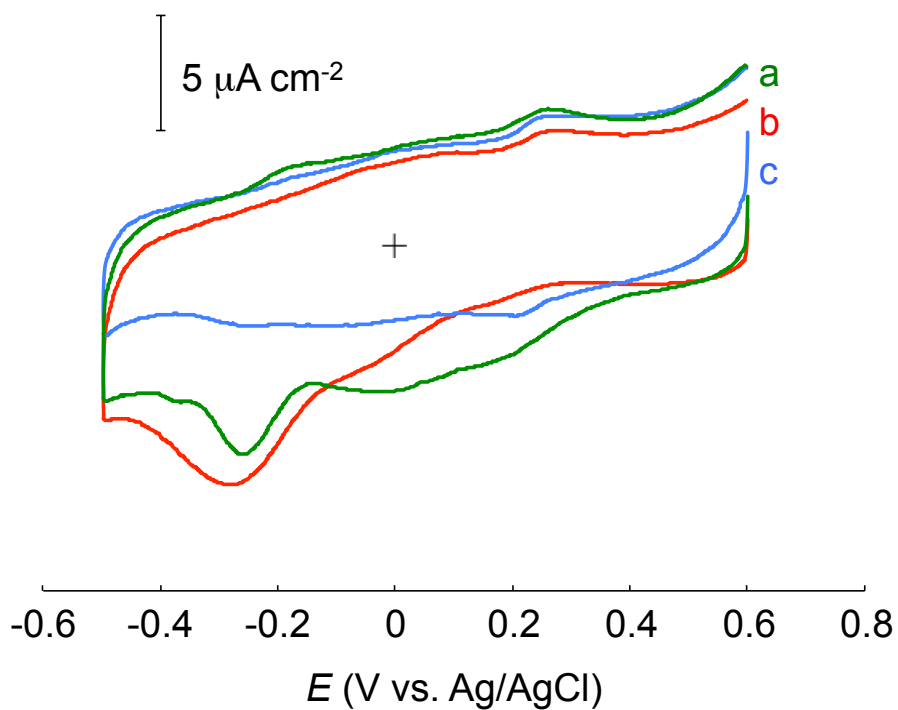


**Figure 3-15** (A) Charge densities of atoms in QH<sub>2</sub> molecule. (B) Possible resonance structure of QH<sub>2</sub> molecule on the basis of the charge densities in Fig. 3-15A.

### 3.3.3 ベンゾキノンが多結晶金電極への吸着特性評価

5 mM Qを含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に10 minおよび12 h浸漬させた多結晶金電極の0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液中におけるCVをFig. 3-16 curves aおよびbに示す。浸漬時間が10 minの場合は-0.26 V、12 hの場合では-0.28 Vに還元ピークが出現した。これらのピークは、Q水溶液中におけるプロトン移動を伴わない反応(Eq. 1-9)に対応するQの還元ピーク電位(-0.16 V)と値が近い(Fig. 3-5)。したがって、Fig. 3-16 curves aおよびbの還元ピークは、多結晶金表面に吸着したQの、プロトン移動を伴わない還元反応に対応するものと考えられる。Qの $\Gamma$ を還元ピークの電気量から算出したところ、Q水溶液への浸漬時間が10 minの場合では $0.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、浸漬時間が12 hの場合では $0.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。これらの値はQH<sub>2</sub>に比べて半分以下であり、吸着力は低いことが示された。このことは、3.3.2.1.3で述べた、QH<sub>2</sub>を酸化してQにすると脱離することとは矛盾しない。

Figure 3-16 curve bの測定後、Qが還元される-0.4 Vを5 min印加した後のCVをFig. 3-16 curve cに示す。-0.4 Vを5 min印加したことにより、-0.28 Vの還元ピークが消失した。したがって、還元電位を印加すると、吸着していたQが脱離することが示された。脱離する原因として、QH<sub>2</sub>が酸化されQになると脱離する場合と同様に、Qが還元されQ<sup>2-</sup>になる過程における摂動によるものと考えている。



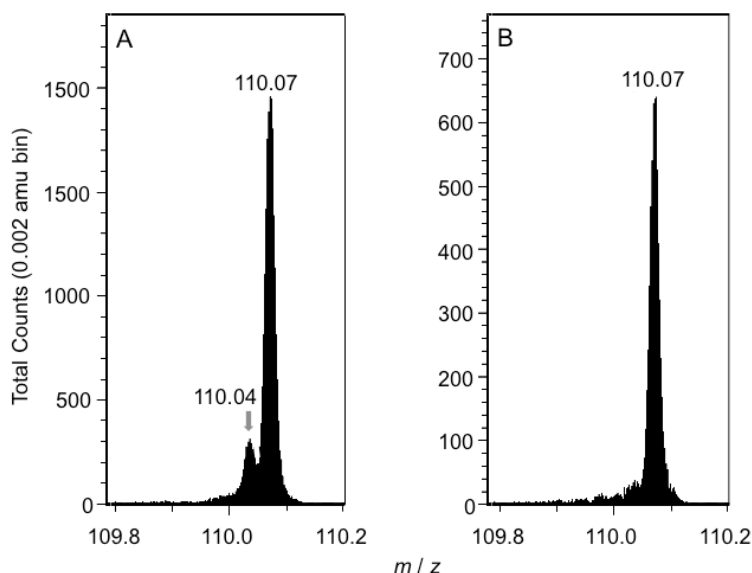
**Figure 3-16** Cyclic voltammograms in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  solution for polycrystalline gold electrodes, which were immersed in 5 mM Q solution for (a) 10 min and (b) 12 h, and (c) after application of  $-0.4$  V for 5 min in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  solution after curve b. Scan rate was  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.3.4 飛行時間型二次イオン質量分析法による金電極への吸着の直接評価

#### 3.3.4.1 ヒドロキノン

これまでの吸着特性評価ではCVを用いていたが、CVでは吸着質の種類をピーク電位から間接的に評価していた。そこで、電極表面に存在する化学種の同定が行えるTOF-SIMS測定により、QH<sub>2</sub>およびQの吸着の直接的な評価を行った。

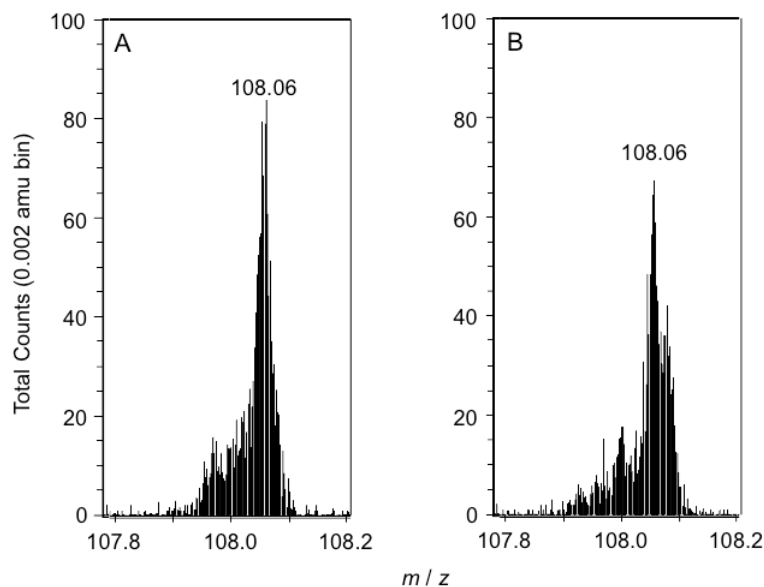
5 mM QH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に12 h浸漬させた多結晶金電極のTOF-SIMSスペクトルをFig. 3-17Aに示す。比較として0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に12 h浸漬させたもののスペクトルをFig. 3-17Bに示す。QH<sub>2</sub>の精密質量数は110.04である。QH<sub>2</sub>水溶液に浸漬させた電極では $m/z$  110.04にピークが出現し、電解質のみを含む水溶液に浸漬させた電極では現れなかったことから、QH<sub>2</sub>水溶液に浸漬させ超純水で洗浄した金電極の表面には、QH<sub>2</sub>が存在していることが明らかとなった。このことは、QH<sub>2</sub>水溶液中においてQH<sub>2</sub>が金表面に吸着することを示す。 $m/z$  110.07に大きなピークが出現したが、このピークは電解質水溶液に浸漬させた電極でも出現したことから(Fig. 3-17B)、電解質由来の物質が電極表面に存在していることを示している。TOF-SIMS測定では、試料表面の化学状態によって同じ種の二次イオンであってもそのイオン化率が異なるため、検出された各成分の存在量をそのピーク強度で単純に比較することは難しい。したがって、現段階では $m/z$  110.07の物質を同定することは困難である。



**Figure 3-17** TOF-SIMS spectra of polycrystalline gold surfaces after immersion in (A) 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution containing 5 mM QH<sub>2</sub> and (B) 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution for 12 h.

### 3.3.4.2 ベンゾキノン

5 mM Qを含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に12 h浸漬させた多結晶金電極のTOF-SIMSスペクトルをFig. 3-18Aに示す。比較として0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液に12 h浸漬させたもののスペクトルをFig. 3-18Bに示す。Qの精密質量数は108.02である。Q水溶液に浸漬させた電極では $m/z$  108.02にピークが出現せず、 $m/z$  108.06にピークが出現した。このピークは電解質水溶液に浸漬させた電極でも出現したことから、電解質由来の物質であると考えている。Q水溶液に浸漬させた電極においてQのピークが出現しなかった理由として、Qは金表面に吸着しない、あるいはTOF-SIMS測定中に電極を真空にさらした際にQが脱離してしまった可能性が考えられる。Qが金表面に吸着しないことは、 $QH_2$ が吸着した電極のCVにおいて、 $QH_2$ をQに酸化すると脱離する結果と一致している(3.3.2.1.3節)。また、真空中でQが脱離してしまう可能性も、Qが昇華しやすい性質を持つことから十分に考えられ、今後さらなる検討が必要である。



**Figure 3-18** TOF-SIMS spectra of polycrystalline gold surfaces after immersion in (A) 0.1 M  $NaClO_4$  solution containing 5 mM Q and (B) 0.1 M  $NaClO_4$  solution for 12 h.

### 3.4 結言

本章では、QH<sub>2</sub>およびQの電極反応特性および多結晶金電極上への吸着をCVにより評価した。pH 5 (pH未調整)のQH<sub>2</sub>水溶液中におけるCVでは、プロトン移動を伴う第一酸化還元反応に対応するピークが出現したのに対し、Q水溶液中ではプロトン移動を伴わない第二酸化還元反応に対応するピークが出現した。QH<sub>2</sub>の多結晶金電極上への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、Frumkin吸着等温式の $g$ が無視できるほど小さかったことから、QH<sub>2</sub>の多結晶金電極への吸着は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 $\Gamma_s$ は $3.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であり、白金電極に水平配列を形成して密に吸着した際の $\Gamma$ の理論値とほぼ一致した。したがって、吸着しているQH<sub>2</sub>のほとんどは多結晶金電極の凹凸を跨ぐ様に水平配列を形成して吸着しており、密に単分子膜を形成していると考えられた。吸着したQH<sub>2</sub>の脱離については、吸着しているQH<sub>2</sub>を酸化させQにすると脱離し、再びQH<sub>2</sub>へ還元すると再吸着することが示された。吸着へのpHの影響について検討したところ、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。金表面には酸化物が存在しており、金表面のヒドロキシ基の酸解離定数は4.95であることから、それが脱プロトン化し負の電荷を有しているときQH<sub>2</sub>は吸着すると考えられた。そのため、金表面は電子供与性サイトとして働き、電子受容性を示すQH<sub>2</sub>分子内のイプソ位の炭素およびヒドロキシ基の水素と相互作用するものと考えられた。Qの金表面への吸着特性評価では、Qの $\Gamma$ はQH<sub>2</sub>に比べて半分以下であり、吸着力は低いことが示された。TOF-SIMS測定を行いQH<sub>2</sub>およびQの金電極への吸着を直接的に評価したところ、QH<sub>2</sub>は金表面に吸着することが確認された。一方、Qの吸着は確認されなかった。その理由として、Qは金表面に吸着しない、あるいは真空中でQが脱離してしまった可能性が考えられる。

## 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

## 4.1 緒言

第3章では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した。本章では吸着したQH<sub>2</sub>が溶存種の電子移動を妨害することを新たに見出した。一般的には同じ化学種の吸着によりその電子移動が速くなることが報告されているが、自種の電子移動を妨害する現象は新しい。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可能性が高いことから、QH<sub>2</sub>の吸着により溶存種の電子移動を制御できる可能性があり、センサ等への応用も期待される。

そこで、第3章の吸着特性に関する知見に基づき、本章では多結晶金電極へ吸着した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>が吸着した多結晶金電極を用いて、水溶液中に存在するQH<sub>2</sub>、外圏型電子移動を示す酸化還元活性種であるフェリ/フェロシアン化物イオンおよびヘキサアンミンルテニウム(III/II)イオン、内圏型電子移動を示すアスコルビン酸のCV測定を行い、電子移動速度について検討した。



## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬および装置

フェロシアン化カリウム(特級、和光純薬)、アスコルビン酸(特級、和光純薬)、硝酸ナトリウム(特級、片山化学工業)はそのまま用いた。硝酸ヘキサアンミンルテニウム(III)は、塩化ヘキサアンミンルテニウム(III) (Aldrich)を硝酸ナトリウムによりアニオン交換したものをを用いた。他の試薬および装置は、2.2.1および3.2.1と同じものをを用いた。

### 4.2.2 ヒドロキノン吸着電極の作製

3.2.2節と同様に電気化学的に洗浄した多結晶金ディスク電極を5および50 mM QH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液(pH未調整、pH 5)に12および24 h浸漬させて、QH<sub>2</sub>を金電極に吸着させた。なお、吸着させる条件を2つ検討しているのは、QH<sub>2</sub>の吸着量を変化させるためである。

### 4.2.3 電気化学測定

2.2.2節と同様に、電気化学的に洗浄した多結晶金電極(未修飾金電極)、および4.2.2で作製したQH<sub>2</sub>吸着金電極を用いて、5 mMのQH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液および5 mMのフェロシアン化カリウムを含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液、5 mMの硝酸ヘキサアンミンルテニウム(III)を含む0.1 M硝酸ナトリウム水溶液、5 mMのアスコルビン酸を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液中において、100 mV s<sup>-1</sup>でCV測定を行った。それらのCVの酸化と還元のパーク電位差 $\Delta E_p$ および $E_{p,a}$ から、各酸化還元活性種の電極反応における電子移動について評価した。電気化学的測定は3.2.3節と同様に行った。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 ベンゾキノン/ヒドロキノンに対する応答

未修飾金電極および5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 hあるいは50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させたQH<sub>2</sub>吸着金電極を用いて、5 mMのQH<sub>2</sub>を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液中(pH 5)において100 mV s<sup>-1</sup>でCV測定を行った(Fig. 4-1)。未修飾金電極では、3.3.1.1節で述べたように、+0.38 Vおよび+0.28 Vに第一酸化還元反応に対応するピークが出現し、 $\Delta E_p$ は0.10 Vであった(Fig. 4-1 curve a)。一方、QH<sub>2</sub>吸着金電極では、5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 h浸漬させた場合には+0.41 Vに酸化ピーク、+0.19 Vに還元ピークが出現し、 $\Delta E_p$ は0.22 Vであった(Fig. 4-1 curve b)。50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させた場合には+0.46 Vおよび+0.70 Vに酸化ピーク、+0.18 Vに還元ピークが出現し、 $\Delta E_p$ は0.28 Vおよび0.52 Vであった(Fig. 4-1 curve c)。酸化ピークが2つ出現した理由は不明であるが、 $\Gamma$ が大きくなると、溶液中に存在するQH<sub>2</sub>の電子移動をより妨げるドメインが形成されている可能性などが考えられる。また、5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 h浸漬させたQH<sub>2</sub>吸着金電極において、QH<sub>2</sub>が酸化される+0.9 Vを30 min印加した後再度CV測定を行うと、+0.39 Vに酸化ピーク、+0.27 Vに還元ピークが出現し、 $\Delta E_p$ は0.12 Vと酸化電位を印加する前よりも小さくなった(Fig. 4-1 curve d)。これらの結果をTable 4-1にまとめた。

$\Gamma$ は5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 h浸漬させた場合では約 $0.7 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>、50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させた場合では約 $1.5 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>であったことから(3.3.2.1.1節)、金表面に吸着しているQH<sub>2</sub>の $\Gamma$ が高いほど $\Delta E_p$ は大きくなることが示された。また吸着しているQH<sub>2</sub>を酸化させ脱離させると $\Delta E_p$ は未修飾電極の場合とほぼ同じ値まで減少した。したがって、QH<sub>2</sub>が金表面に吸着していると溶液中のQ/QH<sub>2</sub>の電子移動を妨害し、さらに吸着しているQH<sub>2</sub>の $\Gamma$ が高いほどより電子移動は妨害される可能性が示された。なお、電子移動速度を評価する場合、掃引速度を変えてCV測定を行うべきである。しかし本系では3.3.2.1.3節で述べた様に、QH<sub>2</sub>をQに酸化すると金電極から脱離してしまう。そのため掃引速度を変えたCV測定は行えず、100 mV s<sup>-1</sup>のみとした。

上述したように、未修飾金電極のQH<sub>2</sub>水溶液中におけるCVの $\Delta E_p$ は0.10 Vと小さく、電子移動速度は速い(Fig. 4-1 curve a)。さらに、3.3.2.1.1節で述べたように、吸着したQH<sub>2</sub>の電解質のみ水溶液中におけるCVの $\Delta E_p$ は0.07 Vと小さく、吸着種の電子移動速度は速かった(Fig. 3-6)。しかし、QH<sub>2</sub>が金表面に吸着していると溶液中のQ/QH<sub>2</sub>の電子移動は遅くなった。

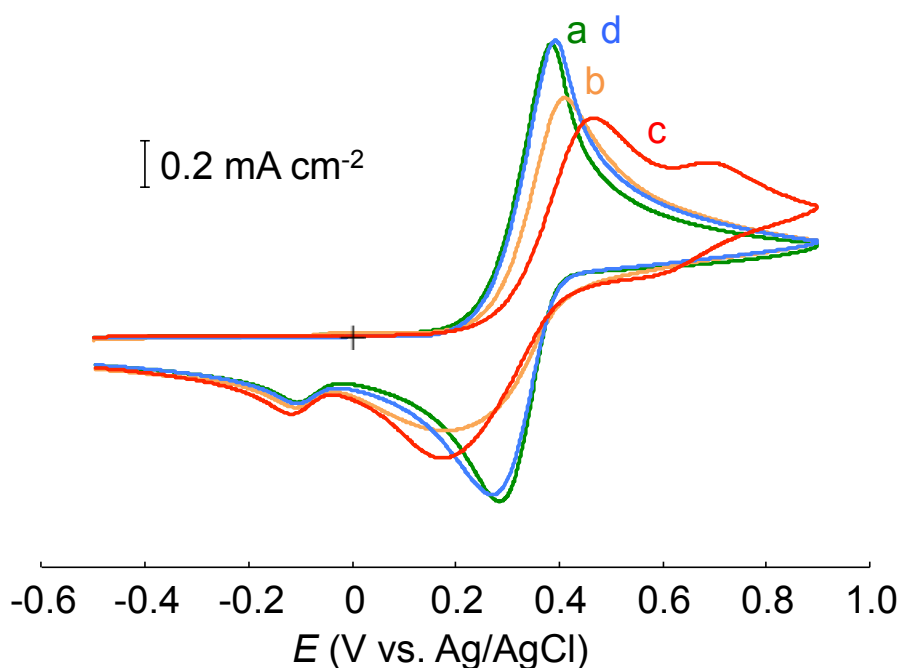
1.5.3節で述べたように、キノン類は単結晶および多結晶白金<sup>50-56</sup>、単結晶パラジウム<sup>57,58</sup>、炭素電極<sup>44-49</sup>など、様々な種類の電極に吸着することが報告されている。グラッシーカーボン

電極において、溶存種の電子移動は妨害しないがQH<sub>2</sub>の電極への吸着を妨げるメチレンブルーや、ニトロフェニルおよびトリフルオロメチルフェニル基を電極表面に修飾すると、QH<sub>2</sub>の電子移動が遅くなる。これらの結果から溶存種の電子移動を速くするにはQH<sub>2</sub>が電極に吸着することが必要であると考察されている<sup>46,47</sup>。今回の結果はQH<sub>2</sub>が電極表面に吸着すると溶存種の電子移動が遅くなるため、この論文の考察と一致しなかった。

未修飾のグラッシーカーボン電極を用いて同様にQH<sub>2</sub>水溶液中でCV測定を行うと、+0.49 Vに酸化ピーク、+0.17 Vに酸化還元ピークが出現し、 $\Delta E_p$ は0.32 Vと大きく電子移動速度が遅いことが確認された(Fig. 4-2)。グラッシーカーボン電極表面は複雑な構造を形成しており、炭素のsp<sup>2</sup>構造や酸素を含む官能基が存在することが報告されている<sup>77</sup>。グラッシーカーボン上で電子移動が行われるのは、主に炭素のsp<sup>2</sup>構造のエッジプレーンであるとされている。そのため、炭素のsp<sup>2</sup>構造や酸素含有官能基部分では溶液中のQ/QH<sub>2</sub>の電子移動速度は遅いと考えている。これらのことから、吸着したQH<sub>2</sub>が溶液中のQ/QH<sub>2</sub>の酸化還元反応における電子移動速度へ影響を及ぼす考え得るメカニズムを以下に示す。金電極表面に吸着した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、あるいは吸着種と溶液種の自己電子交換が遅いことも考えられる(Fig. 4-3)。

QからQ<sup>2-</sup>への還元反応に対応する還元ピーク( $E_{p,c}$ : -0.10 V)は、QH<sub>2</sub>の吸着の有無に関わらずほぼ一定であった(Fig. 4-1)。したがって、この還元反応における電子移動はQH<sub>2</sub>の吸着の影響を受けないものと考えられる。

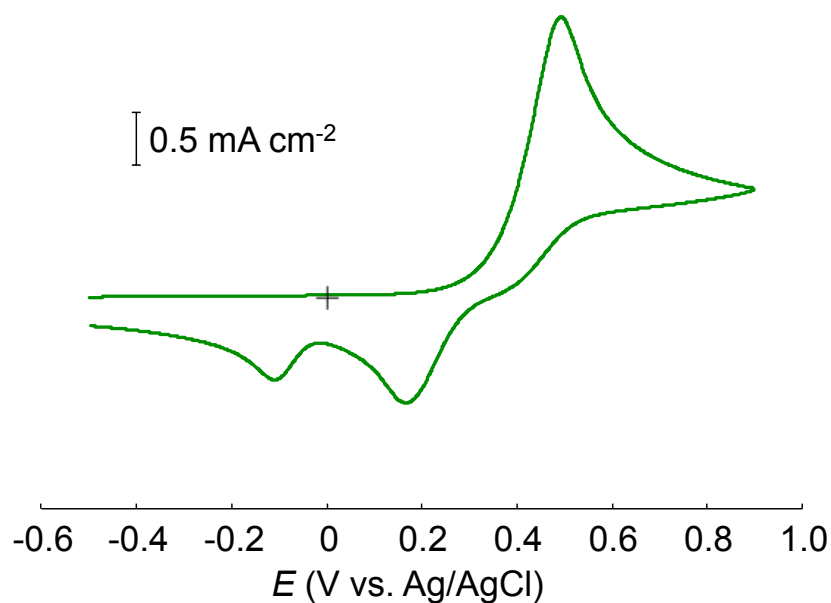
Q/QH<sub>2</sub>の電子移動は、電極の表面状態の影響を受け易い内圏型電子移動である(1.4.2節)。次節では、電極の表面状態の影響を受けにくいとされている外圏型電子移動への、吸着したQH<sub>2</sub>の影響について検討した。



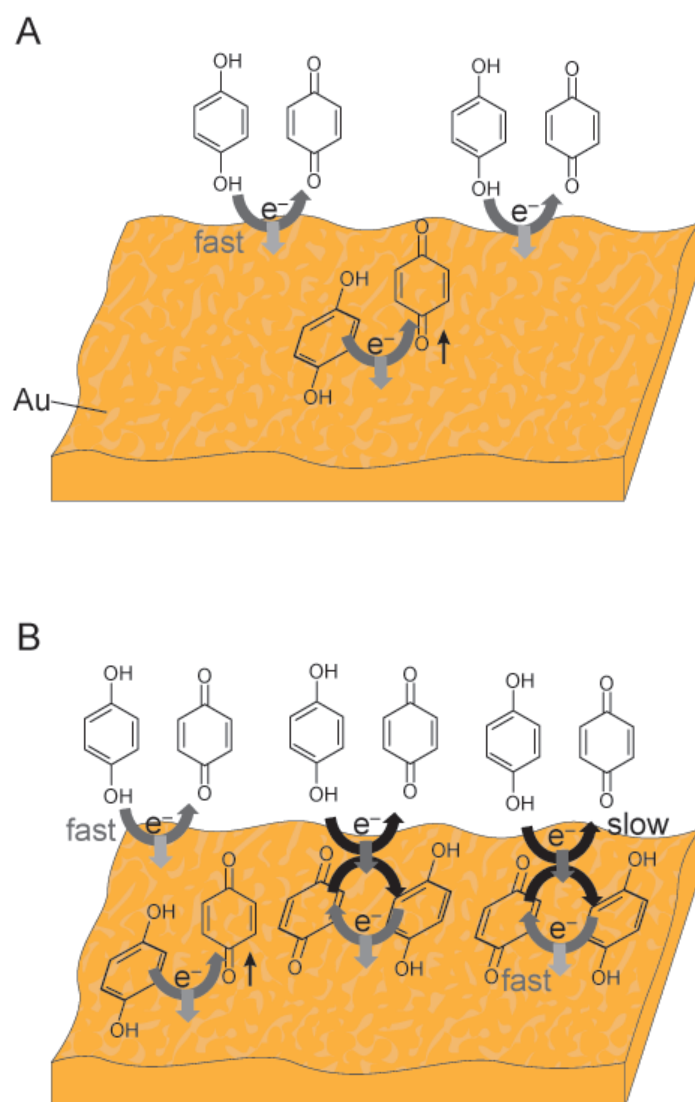
**Figure 4-1** Cyclic voltammograms in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solutions containing 5 mM QH<sub>2</sub> (pH 5) at scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup>. (a) Bare polycrystalline gold electrode, (b) polycrystalline gold electrode, which was immersed in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solutions (pH 5) containing 5 mM QH<sub>2</sub> for 12 h, and (c) electrode which was immersed in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solutions (pH 5) containing 50 mM QH<sub>2</sub> for 24 h. (d) After application of +0.9 V for 30 min to polycrystalline gold electrode, which was immersed in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solutions (pH 5) containing 5 mM QH<sub>2</sub> for 12 h.

**Table 4-1** Anodic and cathodic peak potentials, peak separation, and formal potential of cyclic voltammograms in Fig. 4-1, and surface coverage of adsorbed QH<sub>2</sub> on polycrystalline gold electrode shown in Fig. 3-7.

Electrode	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,c}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$E^{\circ'}$ (V)	$\Gamma$ (mol cm <sup>-2</sup> )
Bare	+0.38	+0.28	0.10	+0.33	–
Immersed in 5 mM QH <sub>2</sub> solution for 12 h	+0.41	+0.19	0.22	+0.30	$0.7 \times 10^{-10}$
Immersed in 50 mM QH <sub>2</sub> solution for 24 h	+0.46	+0.18	0.28	+0.32	$1.5 \times 10^{-10}$
After application of +0.9 V for 30 min (immersed in 5 mM QH <sub>2</sub> solution for 12 h)	+0.39	+0.27	0.12	+0.33	–



**Figure 4-2** Cyclic voltammogram of glassy carbon electrode in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution containing 5 mM QH<sub>2</sub> (pH 5) at scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup>.



**Figure 4-3** Schematic illustration of the proposed redox reaction mechanism of Q/QH<sub>2</sub> at polycrystalline gold electrode on which QH<sub>2</sub> adsorbed at (A) low surface coverage and (B) high surface coverage (see text for details).

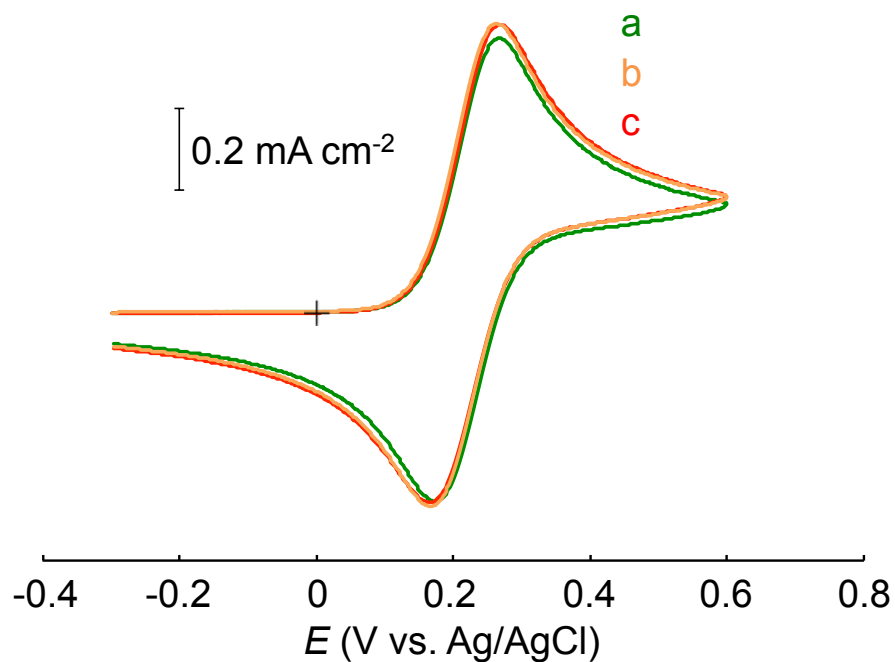
### 4.3.2 外圏型電子移動を伴う酸化還元活性種に対する応答

未修飾金電極および5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 hあるいは50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させたQH<sub>2</sub>吸着金電極を用いて、5 mMのフェロシアン化カリウムを含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液および5 mMの硝酸ヘキサアンミンルテニウム(III)を含む0.1 M硝酸ナトリウム水溶液中において100 mV s<sup>-1</sup>でCV測定を行った(Figs. 4-4および4-5)。またそれらの $\Delta E_p$ 、 $E^\circ$ をそれぞれTable 4-2および4-3にまとめた。

フェロシアン化カリウム水溶液中において、未修飾金電極では+0.26 Vに酸化ピーク、+0.17 Vに還元ピークが出現し、 $\Delta E_p$ は0.09 Vであった(Fig. 4-4 curve a)。QH<sub>2</sub>吸着金電極では、5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 h浸漬させた場合および50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させた場合ともに、+0.26 Vに酸化ピーク、+0.16 Vに還元ピークが出現し、 $\Delta E_p$ は0.10 Vであった(Fig. 4-4 curves bおよびc)。したがって、フェリ/フェロシアン化物イオンの電子移動速度は、QH<sub>2</sub>を金表面に吸着させてもほとんど変化しなかった。

硝酸ヘキサアンミンルテニウム(III)水溶液中における未修飾金電極のCVでは、-0.16 Vに還元ピーク、-0.09 Vに酸化ピークが出現し、 $\Delta E_p$ は0.07 Vであった(Fig. 4-5 curve a)。QH<sub>2</sub>吸着金電極では、5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 h浸漬させた場合および50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させた場合ともに、-0.17 Vに還元ピーク、-0.09 Vに酸化ピークが出現し、 $\Delta E_p$ は0.08 Vであった(Fig. 4-5 curves bおよびc)。したがって、ヘキサアンミンルテニウム(III/II)イオンの電子移動速度も、QH<sub>2</sub>を金表面に吸着させてもほとんど変化しないことが示された。

以上より、外圏型反応であるフェリ/フェロシアン化物イオンおよびヘキサアンミンルテニウム(III/II)イオンの電子移動速度は、QH<sub>2</sub>の吸着の有無に依存しないと考えられた。

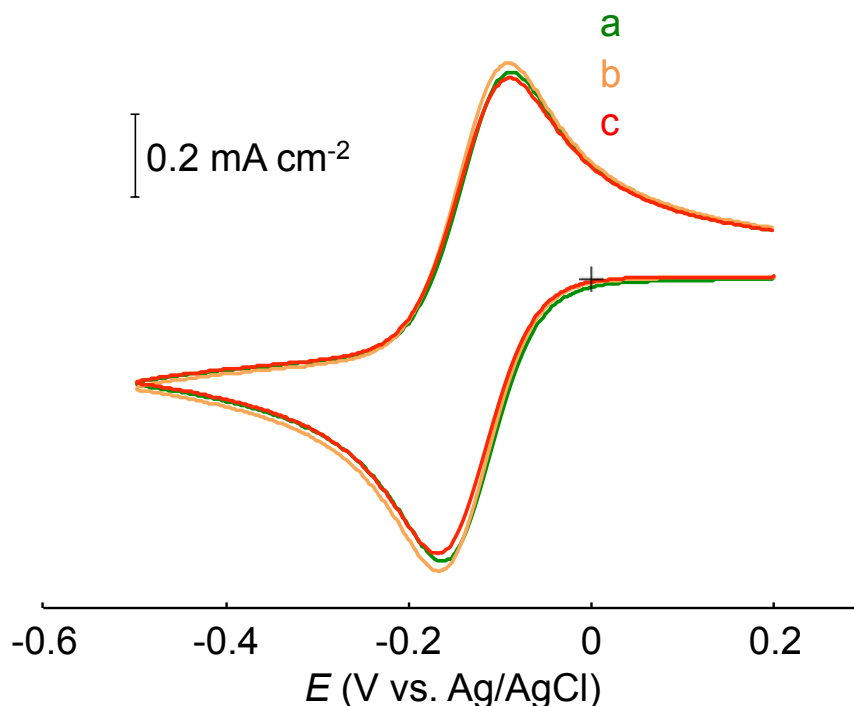


**Figure 4-4** Cyclic voltammograms in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution containing 5 mM K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (pH 5) at scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup>. (a) Bare polycrystalline gold electrode, (b) polycrystalline gold electrode, which was immersed in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solutions (pH 5) containing 5 mM QH<sub>2</sub> for 12 h, and (c) electrode which was immersed in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solutions (pH 5) containing 50 mM QH<sub>2</sub> for 24 h.

**Table 4-2** Anodic and cathodic peak potentials, peak separation, and formal potential of cyclic voltammograms in Fig. 4-4, and surface coverage of adsorbed QH<sub>2</sub> on polycrystalline gold electrode shown in Fig. 3-7.

Electrode	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,c}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$E^{\circ'}$ (V)	$\Gamma$ (mol cm <sup>-2</sup> )
Bare	+0.26	+0.17	0.09	+0.22	–
Immersed in 5 mM QH <sub>2</sub> solution for 12 h	+0.26	+0.16	0.10	+0.21	$0.7 \times 10^{-10}$
Immersed in 50 mM QH <sub>2</sub> solution for 24 h	+0.26	+0.16	0.10	+0.21	$1.5 \times 10^{-10}$





**Figure 4-5** Cyclic voltammograms in 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  solution containing 5 mM  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  at scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) Bare polycrystalline gold electrode, (b) polycrystalline gold electrode which was immersed in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  solutions (pH 5) containing 5 mM  $\text{QH}_2$  for 12 h, and (c) electrode which was immersed in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  solutions (pH 5) containing 50 mM  $\text{QH}_2$  for 24 h.

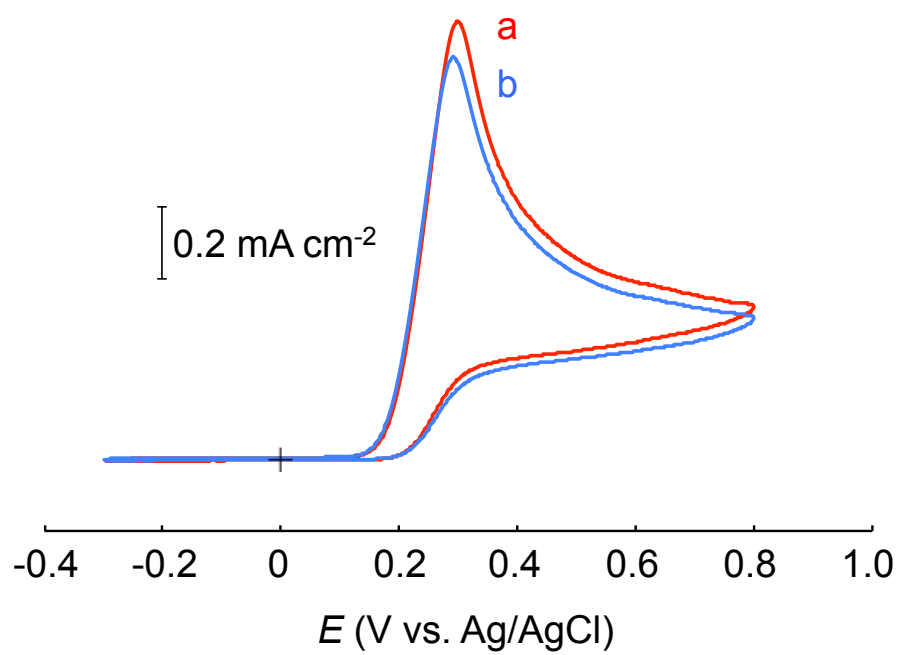
**Table 4-3** Anodic and cathodic peak potentials, peak separation, and formal potential of cyclic voltammograms in Fig. 4-5, and surface coverage of adsorbed  $\text{QH}_2$  on a polycrystalline gold electrode shown in Fig. 3-7.

Electrode	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,c}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$E^{\circ'}$ (V)	$\Gamma$ ( $\text{mol cm}^{-2}$ )
Bare	-0.09	-0.16	0.07	-0.12	—
Immersed in 5 mM $\text{QH}_2$ solution for 12 h	-0.09	-0.17	0.08	-0.13	$0.7 \times 10^{-10}$
Immersed in 50 mM $\text{QH}_2$ solution for 24 h	-0.09	-0.17	0.08	0.13	$1.5 \times 10^{-10}$

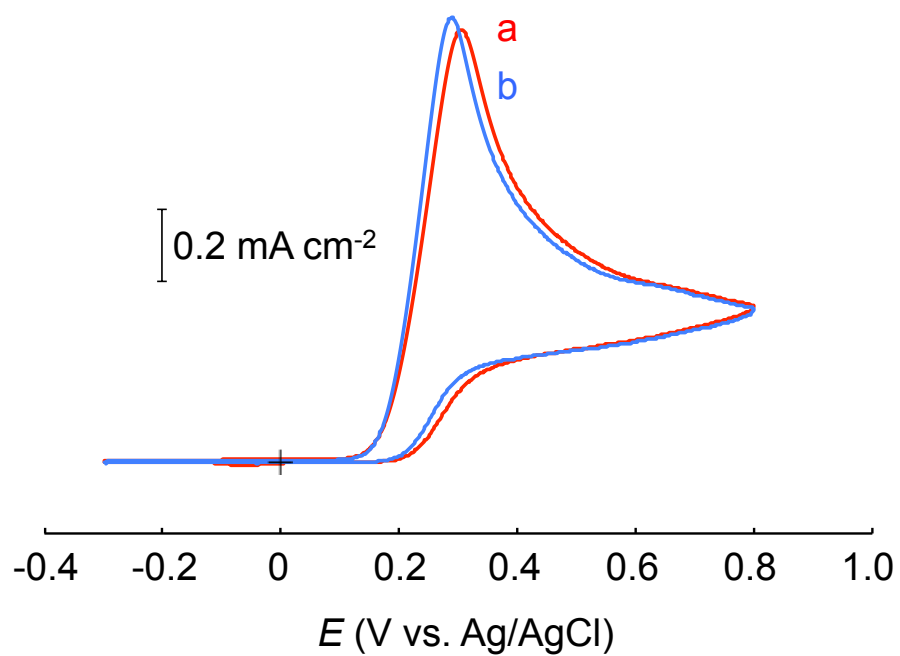
### 4.3.3 内圏型電子移動を伴う酸化還元活性種に対する応答

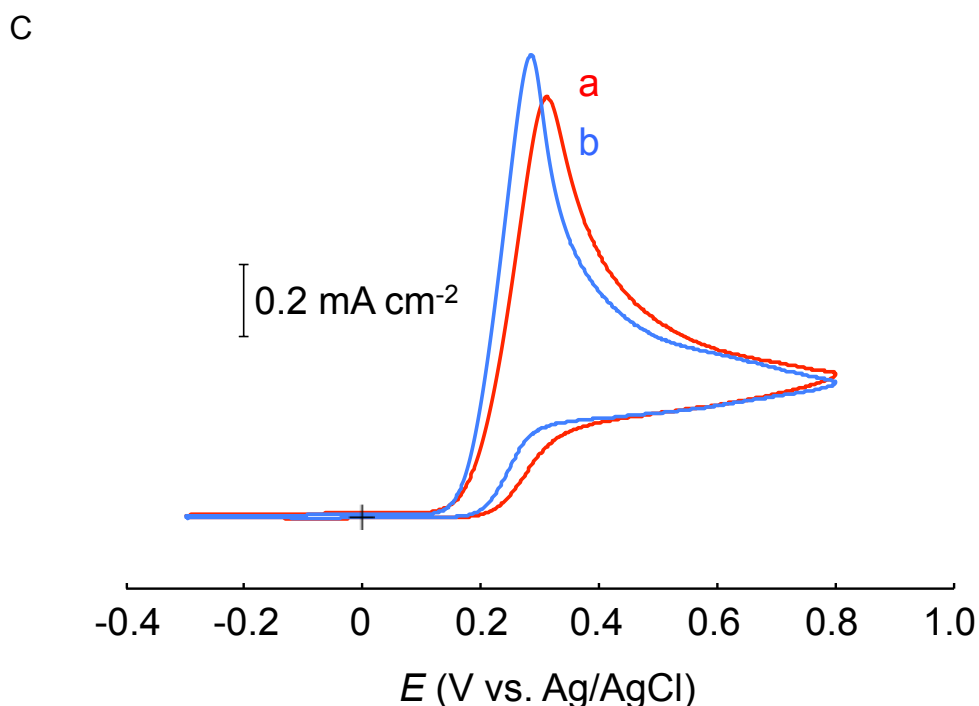
金電極に吸着したQH<sub>2</sub>は、外圏型反応を示す酸化還元活性種の電子移動速度へは影響を与えなかった。そこで本節では、内圏型反応を示す系への影響を検討した。未修飾金電極および5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 hあるいは50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させたQH<sub>2</sub>吸着金電極を用いて、5 mMアスコルビン酸を含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液中において100 mV s<sup>-1</sup>でCV測定を行った(Fig. 4-6)。第一掃引時(Fig. 4-6 curve a)、およびQH<sub>2</sub>が酸化される+0.8 Vを30分間印加し、QH<sub>2</sub>が脱離した後のCV (Fig. 4-6 curve b)を比較した。+0.8 V印加の前後におけるE<sub>p,a</sub>とそのシフト量(以後ΔE<sub>p,a</sub>と表記)をTable 4-4に示す。未修飾金電極ではΔE<sub>p,a</sub>は-0.006 Vであった(Fig. 4-6A)。5 mM QH<sub>2</sub>水溶液に12 h浸漬させた電極(Γ: 約0.7 × 10<sup>-10</sup> mol cm<sup>-2</sup>)のΔE<sub>p,a</sub>は-0.015 V (Fig. 4-6B)、50 mM QH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させた電極(Γ: 約1.5 × 10<sup>-10</sup> mol cm<sup>-2</sup>)は-0.028 V (Fig. 4-6C)であった。QH<sub>2</sub>吸着金電極のΔE<sub>p,a</sub>は未修飾金電極よりも大きく、またQH<sub>2</sub>のΓが高いほどΔE<sub>p,a</sub>がより大きくなったことから、内圏型反応であるアスコルビン酸の電子移動を、吸着したQH<sub>2</sub>が妨害したと考えられる。

A



B





**Figure 4-6** Cyclic voltammograms in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution containing 5 mM ascorbic acid at scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup>. (A) Bare polycrystalline gold electrode, (B) polycrystalline gold electrode which was immersed in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solutions (pH 5) containing 5 mM QH<sub>2</sub> for 12 h, and (C) electrode which was immersed in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solutions (pH 5) containing 50 mM QH<sub>2</sub> for 24 h. (a) Before and (b) after application of +0.8 V for 30 min to the electrode.

**Table 4-4** Anodic peak potentials of cyclic voltammograms before and after application of +0.8 V for 30 min in Fig. 4-6 and surface coverage of adsorbed QH<sub>2</sub> on a polycrystalline gold electrode shown in Fig. 3-7.

Electrode	$E_{p,a}$ (V)		$\Delta E_{p,a}$ (V)	$\Gamma$ (mol cm <sup>-2</sup> )
	Before	After		
Bare	+0.297	+0.291	-0.006	–
Immersed in 5 mM QH <sub>2</sub> solution for 12 h	+0.303	+0.288	-0.015	$0.7 \times 10^{-10}$
Immersed in 50 mM QH <sub>2</sub> solution for 24 h	+0.310	+0.282	-0.028	$1.5 \times 10^{-10}$

#### 4.4 結言

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では、未修飾金電極では $\Delta E_p$ は0.10 Vであったのに対し、QH<sub>2</sub>吸着金電極では、5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 h浸漬させた場合には $\Delta E_p$ は0.22 V、50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させた場合には $\Delta E_p$ は0.28および0.52 Vであった。したがって、QH<sub>2</sub>の $\Gamma$ が高いほど電子移動速度は遅くなると考えられた。その原因として、金電極表面に吸着した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、あるいは吸着種と溶液種の自己電子交換が遅いことも考えられた。フェロシアン化カリウムおよび硝酸ヘキサアンミンルテニウム(III)水溶液中におけるCVでは、QH<sub>2</sub>の吸着により $\Delta E_p$ は変化しなかった。したがって、外圏型反応であるこれらの電子移動速度は、QH<sub>2</sub>の吸着の有無に依存しないと考えられた。アスコルビン酸水溶液中におけるCVでは、QH<sub>2</sub>が酸化される電位を印加しQH<sub>2</sub>が脱離する前後における $E_{p,a}$ を比較したところ、QH<sub>2</sub>の $\Gamma$ が高いほど $\Delta E_{p,a}$ が大きくなった。したがって、内圏型反応であるアスコルビン酸の電子移動を、吸着したQH<sub>2</sub>が妨害することが示された。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速度を制御できる可能性が示された。

## 第5章 結論

本研究では、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電気化学的に評価し、吸着の包括的な知見を得た。また吸着基を持たないQH<sub>2</sub>が多結晶金上に吸着することを見出し、その速度論的および熱力学的評価を行った。さらに吸着した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。

第1章「序論」では、吸着現象、アルキルチオールの自己組織化単分子膜、キノン類の特徴や応用などの研究背景を述べ、本研究の意義と目的を明らかにした。

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。CVでは1サイクル目に-0.63、-0.80および-1.0 Vに還元ピークが出現し、それぞれ金(111)、(100)、(110)面に吸着したAETの還元脱離反応に対応することを明らかにした。このことから、多結晶上の金(111)、(100)、(110)面に吸着したAET単分子膜の安定性は、(111)、(100)、(110)の順に高くなることも見出した。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、拡散律速モデルへよく一致し、さらにそのモデルおよびPFG-NMR測定から求めたDがほぼ一致したことから拡散律速と考えられた。5 - 100 μMの場合では実験値とLangmuir吸着律速モデルがほぼ一致したことから、吸着律速と考えられた。熱力学的評価では、Frumkin吸着等温式のgが無視できるほど小さかったことから、AETの多結晶金電極への吸着はLangmuir型であることが示された。 $\Gamma_s$ 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、QH<sub>2</sub>およびQの電極反応特性および多結晶金電極上への吸着をCVにより評価した。pH 5 (pH未調整)のQH<sub>2</sub>水溶液中におけるCVでは、プロトン移動を伴う第一酸化還元反応に対応するピークが出現したのに対し、Q水溶液中ではプロトン移動を伴わない第二酸化還元反応に対応するピークが出現した。QH<sub>2</sub>の多結晶金電極上への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、Frumkin吸着等温式のgが無視できるほど小さかったことから、QH<sub>2</sub>の多結晶金電極への吸着は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 $\Gamma_s$ は $3.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であり、白金電極に水平配列を形成して密に吸着した際の $\Gamma$ の理論値とほぼ一致した。したがって、吸着しているQH<sub>2</sub>のほとんどは多結晶金電極の凹

凸を跨ぐ様に水平配列を形成して吸着しており、密に単分子膜を形成していると考えられた。吸着したQH<sub>2</sub>の脱離については、QH<sub>2</sub>を酸化させQにすると脱離し、再びQH<sub>2</sub>へ還元すると再吸着することが示された。吸着へのpHの影響について検討したところ、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。金表面には酸化物が存在しており、金表面のヒドロキシ基の酸解離定数は4.95であることから、金表面のヒドロキシ基が脱プロトン化し負の電荷を有しているときQH<sub>2</sub>は吸着すると考えられた。そのため、金表面は電子供与性サイトとして働き、電子受容性を示すQH<sub>2</sub>分子内のイプソ位の炭素およびヒドロキシ基の水素が相互作用するものと考えられた。Qの金表面への吸着特性評価では、Qの $\Gamma$ はQH<sub>2</sub>に比べて半分以下であり、吸着力は低いことが示された。TOF-SIMS測定を行いQH<sub>2</sub>およびQの金電極への吸着を直接的に評価したところ、QH<sub>2</sub>は金表面に吸着することが確認された。一方、Qの吸着は確認されなかった。その理由として、Qは金表面に吸着しない、あるいは真空中でQが脱離した可能性が考えられた。

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では、未修飾金電極では $\Delta E_p$ は0.10 Vであったのに対し、QH<sub>2</sub>吸着金電極では、5 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に12 h浸漬させた場合には $\Delta E_p$ は0.22 V、50 mMのQH<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬させた場合には $\Delta E_p$ は0.28および0.52 Vであった。したがって、QH<sub>2</sub>の $\Gamma$ が高いほど電子移動速度は遅くなると考えられた。その原因として、金電極表面に吸着した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、あるいは吸着種と溶液種の自己電子交換が遅いことも考えられた。フェロシアン化カリウムおよび硝酸ヘキサアンミンルテニウム(III)水溶液中におけるCVでは、QH<sub>2</sub>の吸着により $\Delta E_p$ は変化しなかった。したがって、外圏型反応であるこれらの電子移動速度は、QH<sub>2</sub>の吸着の有無に依存しないと考えられた。アスコルビン酸水溶液中におけるCVでは、QH<sub>2</sub>が酸化される電位を印加しQH<sub>2</sub>が脱離する前後における $E_{p,a}$ を比較したところ、QH<sub>2</sub>の $\Gamma$ が高いほど $\Delta E_{p,a}$ が大きくなった。したがって、内圏型反応であるアスコルビン酸の電子移動を、吸着したQH<sub>2</sub>が妨害することが示された。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速度を制御できる可能性が示された。

以上のように、本研究では、これまでに報告例のないAET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。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。また、AETだけでなく、炭素鎖数の短い他のアルキルチオールSAMの吸着特性の基礎的な知見となると期待できる。今後、単結晶金電極上へのAETの吸着特性を評価することにより、結晶面の違いによる吸着特性の違いを明らかにすることで、より包括的な知見が得られるものと期待される。

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。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。本論文では、得られた $\Gamma_s$ の値から、QH<sub>2</sub>は多結晶金電極に平行かつ密に吸着し、単分子膜を形成していると考えられた。しかし、電極表面は多結晶であるため様々な結晶面が露出しており、結晶面により吸着したQH<sub>2</sub>の配列が異なる可能性が考えられる。また、電極表面の凹凸によりQH<sub>2</sub>が吸着しやすくなっていることも考えられる。そのため今後、単結晶金電極を用いた吸着特性評価を行う必要がある。さらに、金表面のヒドロキシ基が電子供与性サイトとして働き、電子受容性を示すQH<sub>2</sub>分子内のイプソ位の炭素およびヒドロキシ基の水素が相互作用するものと考えられた。今後は、吸着へのpHの影響を詳細に検討することにより、吸着相互作用メカニズムの解明を目指す。

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。外圏型電子移動を示す酸化還元活性種に対しては、QH<sub>2</sub>の吸着の有無に依存しなかったのに対し、内圏型電子移動を示す酸化還元活性種に対しては、QH<sub>2</sub>の吸着により溶存種の電子移動が遅くなった。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。CVで目的物質を測定する際、目的物質と反応電位が近い妨害物質が存在すると、電流値から目的物質の反応量を測定することが困難となる。そこで、QH<sub>2</sub>吸着電極を用いれば、妨害物質の電子移動を遅くできるので、目的物質のみを検出できるセンサとなる。例えば、アスコルビン酸は生物の主な酸化還元反応の多くに関与するNADHを検出する際の妨害物質として働く。そこでQH<sub>2</sub>吸着電極を用いてアスコルビン酸の電子移動速度を制御することで、NADHを検出できるセンサが構築できるものと期待される。

本研究が分子機能電極の発展に寄与できれば、望外の喜びである。今後この分野の研究が増々発展していくことを切に願う。

## 参考文献

1. R. W. Murray, *Molecular Design of Electrode Surfaces* (Edited by R. W. Murray), p. 1, John Wiley & Sons, New York, (1992).
2. 大坂武男, 岡島武義, *新訂版・表面科学の基礎と応用*(日本表面科学会編), p. 1403, エヌ・ティー・エス, (2004).
3. M. Kato, T. Homma, M. Kondo, T. Kuwahara, and M. Shimomura, *J. Technology and Education*, **21**, 1 (2014).
4. N. Hisamatsu, T. Iida, T. Yasui, K. Takada, and A. Yuchi, *Sens. Actuators B.*, **203**, 289 (2014).
5. K. Takada, N. Tanaka, and T. Tatsuma, *J. Electroanal. Chem.*, **585**, 120 (2005).
6. C. Berggren, P. Stålhandske, J. Brundell, and G. Johansson, *Electroanal.*, **11**, 156 (1999).
7. 近藤精一, 石川達雄, 安倍郁夫, *吸着の科学 第2版*, 丸善 (2002).
8. 竹内節, *吸着の化学*, 産業図書 (1995).
9. C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 755 (1974).
10. 慶伊富長, *吸着*, 共立全書 (1965).
11. T. Okajima and T. Ohsaka, *Electrochem.*, **76**, 434 (2008).
12. R. F. Lane and A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1401 (1973).
13. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3549 (1975).
14. N. Oyama and T. Ohsaka, *Molecular Design of Electrode Surfaces* (Edited by R. W. Murray), p. 333, John Wiley & Sons, New York, (1992).
15. S. Kuwabata, *Electrochem.*, **67**, 90 (1999).
16. K. Uosaki, Y. Sato, and H. Kita, *Langmuir*, **7**, 1510 (1991).
17. S. Xu, S. J. N. C.-Dupeyrat, J. C. Garno, G.-Y. Liu, G. K. Jennings, T.-H. Yong, and P. E. Laibinis, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5002 (1998).
18. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 321 (1989).
19. T. Sawaguchi, *Electrochem.*, **70**, 51 (2002).

20. T. Kakiuchi and D. Hobara, *BUNSEKI KAGAKU*, **51**, 1089 (2002).
21. N. Camillone III, C. E. D. Chidsey, G.-Y. Liu, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4234 (1993).
22. K. Arihara, T. Ariga, N. Takashima, K. Arihara, T. Okajima, F. Kitamura, K. Tokuda, and T. Ohsaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3758 (2003).
23. M. S. El-Deab and T. Ohsaka, *Electrochim. Acta*, **49**, 2189 (2004).
24. T. Kakiuchi, H. Usui, D. Hobara, and M. Yamamoto, *Langmuir*, **18**, 5231 (2002).
25. D.-F. Yang, C. P. Wilde, and M. Morin, *Langmuir*, **12**, 6570 (1996).
26. O. Dannenberger, M. Buck, and M. Grunze, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2202 (1999).
27. L. L. Rouhana, M. D. Moussallem, and J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16080 (2011).
28. A. Chou, P. K. Eggers, M. N. P.-Row, and J. J. Gooding, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3203 (2009).
29. M. Kawasaki, T. Sato, and T. Yoshimoto, *Langmuir*, **16**, 5409 (2000).
30. C. A. Alves, E. L. Smith, and M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1222 (1992).
31. N. Camillone III, C. E. D. Chidsey, P. Eisenberger, P. Fenter, J. Li, K. S. Liang, G.-Y. Liu, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, **99**, 744 (1993).
32. G. Mani, D. M. Johnson, D. Marton, M. D. Feldman, D. Patel, A. A. Ayon, and C. M. Agrawal, *Biomater.*, **29**, 4561 (2008).
33. E. H. Yu and K. Scott, *Energies*, **3**, 23 (2010).
34. S. Kuwabata, *Electrochem.*, **67**, 197 (1999).
35. M. Ohtani, S. Kuwabata, and H. Yoneyama, *Anal. Chem.*, **69**, 1045 (1997).
36. E. Y. Katz, *J. Electroanal. Chem.*, **291**, 257 (1990).
37. M. Kyo, K. U.-Aoki, and H. Koga, *Anal. Chem.*, **77**, 7115 (2005).
38. I. Willner, E. Y. Katz, and B. Willer, *Electroanal.*, **9**, 965 (1997).
39. F. Mukae, H. Takemura, and K. Takehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2461 (1996).
40. 岩澤康裕, *化学便覧 基礎編 改訂5版*, II-339 (2004).
41. T. Kakiuchi, M. Iida, and S. Imabayashi, *Langmuir*, **16**, 5397 (2000).
42. J. Q. Chambers, *Chemistry of Quinoid Compounds* (Edited by S. Patai), p.737, John Wiley & Sons, New York, (1974).
43. M. Quan, D. Sanchez, M. F. Wasylkiw, and D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**,

12847 (2007).

44. K. Shi and K. K. Shiu, *J. Electroanal. Chem.*, **574**, 63 (2004).
45. A. Sarapuu, K. Helstein, K. Vaik, D. J. Schiffrin, and K. Tammeveski, *Electrochim. Acta*, **55**, 6376 (2010).
46. S. H. DuVall and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **71**, 4594 (1999).
47. S. H. DuVall and R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6759 (2000).
48. C. Singh and A. Paul, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11382 (2015).
49. A. Maleki, D. Nematollahi, J. Clausmeyer, J. Henig, N. Plumeré and W. Schuhmann, *Electroanal.*, **24**, 1932 (2012).
50. M. P. Soriaga and A. T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2735 (1982).
51. M. P. Soriaga and A. T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3937 (1982).
52. D. Ren and A. T. Hubbard, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 435 (1999).
53. G. N. Salaita, L. L.-Davidson, F. Lu, N. Walton, E. Wellner, D. A. Stern, N. Batina, D. G. Frank, C.-H. Lin, C. S. Benton, and A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, **245**, 253 (1988).
54. F. Lu, G. N. Salaita, L. L.-Davidson, D. A. Stern, E. Wellner, D. G. Frank, N. Batina, D. C. Zapien, N. Walton, and A. T. Hubbard, *Langmuir*, **4**, 637 (1988).
55. A. T. Hubbard, *Heterogeneous Chem. Rev.*, **1**, 3 (1994).
56. K. P. Pang, J. B. Benziger, M. P. Soriaga, and A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4583 (1984).
57. J. E. Soto, Y.-G. Kim, and M. P. Soriaga, *Electrochem. Commun.*, **1**, 135 (1999).
58. Y.-G. Kim, J. H. Baricuatro, and M. P. Soriaga, *Langmuir*, **22**, 10762 (2006).
59. W. Jaenicke and H. Kobayashi, *Electrochim. Acta*, **28**, 245 (1983).
60. H. Baltruschat, N. Staud, and J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 361 (1988).
61. S. Trasatti and O. A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.*, **327**, 353 (1992).
62. D. Hobará, *Electrochem.*, **70**, 56 (2002).
63. A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **407**, 1 (1996).
64. M. J. Esplandiú, H. Hagenström, and D. M. Kolb, *Langmuir*, **17**, 828 (2001).
65. C. L. Perdriel, A. J. Arvia, and M. Ipohorski, *J. Electroanal. Chem.*, **215**, 317 (1986).
66. J. D. Tirado, D. Acevedo, R. L. Bretz, and H. D. Abruña, *Langmuir*, **10**, 1971 (1994).
67. D. Acevedo, R. L. Bretz, J. D. Tirado, and H. D. Abruña, *Langmuir*, **10**, 1300 (1994).

68. J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry Second Edition Fundamentals of Electrodics*, p. 919, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2000).
69. R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, p. 235, John Wiley & Sons, New York, (1996).
70. W. H. Reinmuth, *J. Phys. Chem.*, **65**, 473 (1961).
71. D. S. Karpovich and G. J. Blanchard, *Langmuir*, **10**, 3315 (1994).
72. A. Kudelski and W. Hill, *Langmuir*, **15**, 3162 (1999).
73. K. Takada, D. J. Díaz, H. D. Abruña, I. Cuadrado, C. Casado, B. Alonso, M. Morán, and J. Losada, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10763 (1997).
74. E. Lorenzo, L. Sánchez, F. Pariente, J. Tirado, and H. D. Abruña, *Anal. Chim. Acta*, **309**, 79 (1995).
75. M. Giesbers, J. M. Kleijn, and M. A. Cohen Stuart, *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 88, (2002).
76. D. Barten, J. M. Kleijn, J. Duval, H. P. v. Leeuwen, J. Lyklema, and M. A. Cohen Stuart, *Langmuir*, **19**, 1133 (2003).
77. P. Chen and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **68**, 3958 (1996).

## 発表論文

1. K. Naito, Y. Maeda, T. Yasui, K. Takada, and A. Yuchi, "Adsorption of Hydroquinone to Polycrystalline Gold Electrode and Its Effect on the Electrochemical Properties", *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H670-H674 (2017).
2. K. Naito, H. Iezaki, T. Yasui, and K. Takada, "Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Hydroquinone onto a Polycrystalline Gold Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, **165**, H455-H459 (2018).
3. K. Naito, K. Iida, and K. Takada, "Adsorption Kinetics and Thermodynamics of 2-Aminoethanethiol onto a Polycrystalline Gold Electrode Determined by Cyclic Voltammetry of Reductive Desorption", *Electrochem.*, in press.

## 発表状況

1. ○内藤 久実、原田 寛之、久松 直樹、高田 主岳、湯地 昭夫、「ポリアクリル酸ゲルを利用した複屈曲運動する電気化学アクチュエータ」、「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第13回高山フォーラム、P-62、高山市図書館(岐阜県)、2013年11月
2. ○内藤 久実、久松 直樹、原田 寛之、高田 主岳、湯地 昭夫、「キノン-ポリアクリル酸ゲルを用いた両面被覆型電気化学アクチュエータ」、電気化学会第81回大会、2B05、関西大学(大阪府)、2014年3月
3. ○内藤 久実、高田 主岳、湯地 昭夫、「カーボンナノチューブ修飾電極におけるキノンの電気化学的応答」、第33回分析化学中部夏期セミナー、P-11、いこいの村 磯波風(富山県)、2014年9月
4. ○内藤 久実、高田 主岳、湯地 昭夫、「カーボンナノチューブ修飾電極のキノンに対する電気化学的特性評価」、2014年電気化学会秋季大会、1H12、北海道大学高等教育推進機構(北海道)、2014年9月
5. ○内藤 久実、高田 主岳、湯地 昭夫、「カーボンナノチューブ修飾電極のキノンに対する電気化学的応答評価(2)」、電気化学会第82回大会、1O27、横浜国立大学(神奈川県)、2015年3月
6. ○内藤 久実、高田 主岳、湯地 昭夫、「SWCNTs修飾電極のキノンに対する電気化学的特性評価」、日本分析化学会第64年会、E2002、九州大学(福岡県)、2015年9月
7. ○内藤 久実、市川 功二、前田 友梨、安井 孝志、高田 主岳、湯地 昭夫、「アミノエタンチオール修飾電極のキノンに対する電気化学的応答」、電気化学会第83回大会、3H03、大阪大学(大阪府)、2016年3月
8. ○内藤 久実、市川 功二、前田 友梨、安井 孝志、高田 主岳、湯地 昭夫、「キノンに対するアミノエタンチオール修飾電極の電気化学的特性評価」、第76回分析化学討論会、E2001、岐阜薬科大学・岐阜大学(岐阜県)、2016年5月
9. ○内藤 久実、前田 友梨、安井 孝志、高田 主岳、湯地 昭夫、「ヒドロキノンの金電極への吸着およびその電気化学的特性への影響」、第35回分析化学中部夏期セミナー、P-49、リトリートたくら(福井県)、2016年9月
10. ○内藤 久実、前田 友梨、安井 孝志、高田 主岳、湯地 昭夫、「キノンに対するアミノエタンチオール修飾電極の電気化学的特性評価(2)」、日本分析化学会第65回年会、

E1010、北海道大学工学部(北海道)、2016年9月

11. ○Kumi Naito, Yuri Maeda, Takashi Yasui, Kazutake Takada, and Akio Yuchi, “Specific Response of Quinone Redox at 2-Aminoethanethiol Modified Electrode”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Sciences 2016, 3588, Hawaii Convention Center (USA), Oct, 2016.
12. ○飯田 香苗、内藤 久実、前田 友梨、安井 孝志、高田 主岳、湯地 昭夫、「サイクリックボルタンメトリによる2-アミノエタンチオール金の電極への吸着特性の評価」、 「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第16回高山フォーラム、P5、高山市図書館(岐阜県)、2016年11月
13. ○小林 堅亮、内藤 久実、高田 主岳、湯地 昭夫、「アクチュエータの応用を目指した単層カーボンナノチューブ修飾電極の特性評価」、 「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第16回高山フォーラム、P9、高山市図書館(岐阜県)、2016年11月
14. ○Kumi Naito, Yuri Maeda, Takashi Yasui, Kazutake Takada, and Akio Yuchi, “Specific Electrochemical Response of Hydroquinone at 2-Aminoethanethiol Modified Gold Electrode”, The 23rd International SPACC Symposium, P-02, Okayama University of Science (Okayama, Japan), Nov, 2016.
15. ○内藤 久実、前田 友梨、安井 孝志、高田 主岳、湯地 昭夫、「ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着およびその電気化学特性への影響」、電気化学会第84回大会、1T08、首都大学東京(東京都)、2017年3月
16. ○内藤 久実、「ヒドロキノンの金電極への吸着に対する電気化学的評価」、2017年度先端錯体工学研究会ミニシンポジウム、名古屋工業大学(愛知県)、2017年4月
17. ○小林 堅亮、内藤 久実、高田 主岳、「カーボンナノチューブ被覆電極を用いたポリアクリル酸ゲルアクチュエータの作製」、第36回分析化学中部夏期セミナー、P-03、高山市図書館(岐阜県)、2017年8月
18. ○内藤 久実、家崎 展一、前田 友梨、安井 孝志、高田 主岳、「ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着およびその電気化学特性への影響(2)」、2017年電気化学秋季大会、1I11、長崎大学(長崎県)、2017年9月
19. ○小林 堅亮、内藤 久実、高田 主岳、「カーボンナノチューブ被覆電極を用いたポリアクリル酸ゲルアクチュエータの特性」、第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2K07、岐阜大学(岐阜県)、2017年11月



20. ○家崎 展一、内藤 久実、高田 主岳、「ヒドロキノンの多結晶金電極への速度論的吸着特性評価」、「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第17回高山フォーラム、P-11、高山市図書館(岐阜県)、2017年11月
21. ○山本 千賀、飯田 香苗、内藤 久実、高田 主岳、「還元脱離法による2-アミノエタンチオール金の吸着特性評価」、「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第17回高山フォーラム、P-18、高山市図書館(岐阜県)、2017年11月
22. ○飯田 香苗、山本 千賀、内藤 久実、安井 孝志、高田 主岳、「2-アミノエタンチオールの多結晶金上への吸着特性」、電気化学会第85回大会、1P16、東京理科大学(東京都)、2018年3月
23. ○小林 堅亮、内藤 久実、高田 主岳、「カーボンナノチューブを導入したポリアクリル酸ゲルアクチュエータの動作特性」、電気化学会第85回大会、1P20、東京理科大学(東京都)、2018年3月
24. ○内藤 久実、家崎 展一、安井 孝志、高田 主岳、「ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着特性評価」、電気化学会第85回大会、1P21、東京理科大学(東京都)、2018年3月
25. ○内藤 久実、丸本 健志、前田 友梨、安井 孝志、高田 主岳、「ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着およびその電気化学特性への影響(3)」、2018年電気化学秋季大会、1N03、金沢大学(石川県)、2018年9月
26. ○小林 堅亮、内藤 久実、高田 主岳、「カーボンナノチューブを導入したポリアクリル酸ゲルアクチュエータの動作特性(2)」、2018年電気化学秋季大会、1N05、金沢大学(石川県)、2018年9月
27. ○飯田 香苗、稲吉 凜香、内藤 久実、安井 孝志、高田 主岳、「2-アミノエタンチオールの金電極への吸着特性評価」、2018年電気化学秋季大会、1N11、金沢大学(石川県)、2018年9月

## 受賞

1. 「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第13回高山フォーラム 最優秀賞
2. 第33回分析化学中部夏期セミナー 優秀ポスター発表賞
3. 第35回分析化学中部夏期セミナー 優秀ポスター発表賞

## 謝辞

本研究を行うにあたり、研究全般および研究室生活にわたって貴重なご助言とご指導を与えてくださいました、名古屋工業大学大学院 工学研究科 高田主岳教授に心から感謝致します。

ご多忙の中、学位審査をして頂きました、名古屋工業大学大学院 工学研究科 大谷肇教授、北川慎也准教授、信州大学 巽広輔准教授には有益なご助言とご指導を頂きました。ここに感謝の意を捧げます。

本研究を行うにあたり、様々なご助力、ご助言を頂きました名古屋工業大学大学院 工学研究科 安井孝志准教授、高田研究室および大型設備基盤センターの皆様には感謝致します。特に、私の研究を共に支えてくださった、高田研究室の飯田香苗さん、家崎展一君、丸本健志君には心より感謝申し上げます。

最後に博士後期課程への進学に理解を示し、支えてくださった両親に深く感謝し、厚くお礼申し上げます。

これまでにお世話になった方々全てに心から感謝の気持ちを捧げ、謝辞と致します。

2019年1月

内藤 久実