Osaka University Knowledge Archive

Title	Potential Dependent Structures of Electrode-Aqueous Electrolyte Interfaces Relevant to Electron Transfer Investigated by Atomic Force Microscopy
Author(s)	宇都宮, 徹
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34512
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　宇都宮　徹　）	
論文題名	Potential Dependent Structures of Electrode-Aqueous Electrolyte Interfaces Relevant to Electron Transfer Investigated by Atomic Force Microscopy （原子間力顕微鏡による電極/水溶液界面の電子移動に関わる電位に依存した構造変化に関する研究）

論文内容の要旨

電極/水溶液界面は電子移動が生じる反応場として重要であり、これまでに分子スケールでの解明を目指した数多くの研究がなされてきた。特に固液界面に適用可能な分析手法の開発によって電極構造や分子の吸着構造など多くのことが明らかとなった。しかし、界面におけるソフトなレドックス活性分子集合体の構造や電子移動特性、電気二重層にも寄与する界面近傍の水分子の構造化については現在でも理解が十分ではない。本論文では、サイクリックボルタモグラム(CV)測定と周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いることで、電位に依存した電極/水溶液界面の描像を得ることを目的として研究を遂行した。

界面における電子移動特性と構造を評価するために、グラファイト電極上にフェナレニル誘導体分子の薄膜を形成し、CV測定とFM-AFM観察を行った。水溶液の電位窓において吸着した分子に由来する酸化還元特性を見出したが、電子移動を起こすのは吸着分子のごく一部であり、酸化電位を印加することによって1層分を上限として酸化還元活性な吸着分子の割合が増加することを示した。このような電子移動特性を示す電極表面をその場FM-AFM観察を行った結果から電子移動特性に対する界面の構造モデルを検討し、電位に依存した界面自由エネルギーが凝集体の構造変化や酸化還元活性に影響していることが示唆された。

さらに、電極/水溶液界面の水和構造を解明するために、グラファイト電極とヨウ素修飾金(111)電極の電気化学(EC-)FM-AFM測定を行った。グラファイト電極においてはフォースカーブ測定の結果、酸化側電位においてアニオンの種類によって異なる水和構造の変化を観測した。支持電解質が与える電極/水溶液界面への影響を明確に示した重要な結果である。ヨウ素修飾金(111)電極においては電気二重層領域における酸化側の一部の電位を除いて、ヨウ素原子に対応する表面構造が得られた。各電位においてフォースカーブ測定を行ったところ、原子像が得られない酸化側の電位では水の構造化が弱まっていることが明らかとなった。過去の研究から知られている、吸着しているヨウ素の構造変化が界面近傍の水の構造化を阻害する可能性が示唆された。

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　宇都宮　徹　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教　授	福井　賢一
	副 査	教　授	松村　道雄
	副 査	教　授	戸部　義人
	副 査	准教授	今西　哲士

論文審査の結果の要旨

電極/水溶液界面は電子移動が生じる反応場として重要であるが，界面におけるレドックス活性分子の集合体構造や電子移動特性，電気二重層にも寄与する界面近傍の水分子の構造化については理解が十分ではない．本論文ではこの理解に向けた電気化学測定と周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いた実験的解析の方法論を提示し，電位に依存した電極/水溶液界面の新たな描像を与えている．本論文は，序章，測定方法，実験手法，結論の他に以下の３章の全７章から構成されている．

４章では，グラファイト(HOPG)電極上に形成させた電子移動活性なフェナレニル誘導体分子(TTB-IDPL, Ph2-BPLE)の薄膜を解析し，吸着した分子のうち最初に電子移動を起こすのはごく一部であり，電位変化によって分子集合状態が大きく変化することで，分子１層分を上限とした電子移動が起こることを見出し，その要因を解析している．

５章では，極微小な力変化を測定するFM-AFMによる界面でのフォースカーブ測定により，グラファイト(HOPG)電極近傍の水分子の構造化が電位によって変化し，さらにその構造化が電解質アニオンの種類によって促進されたり，阻害されたりすることを初めて見出している．

６章では，界面における分子集合体形成の基板としても用いられるヨウ素修飾金(111)電極が，ヨウ素のわずかな構造変化が誘起される電位において，界面の水の構造化が弱まることを初めて見出している．

以上要約すると，本論文はこれまで間接的に示唆されるに留まっていた電極／電解質水溶液界面での酸化・還元活性分子の集合状態変化と電子移動活性の相関，電気二重層の構成要素である界面での水の電極電位に応じた構造化とその電解質依存性について，詳細な実験により検討し実空間モデルを提供するなど，本研究で得られた成果は理学上貢献するところが大きい．よって，博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める．