



Title	Studies on preparation of nano-structured electrodes with use of alkanethiols and metals
Author(s)	小谷松, 大祐
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42315
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	小谷松大祐
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第16184号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	STUDIES ON PREPARATION OF NANO-STRUCTURED ELECTRODES WITH USE OF ALKANETHIOLS AND METALS (アルカンチオールと金属を用いたナノ構造を有する電極の調製に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 甲斐 泰
	(副査) 教授 野島 正朋 教授 小松 満男 教授 足立 吟也 教授 大島 巧 教授 城田 靖彦 教授 田川 精一 教授 新原 皓一 教授 平尾 俊一 教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本論文は、アルカンチオールの自己集合単分子膜で被覆した電極への金属のアンダーポテンシャル析出を用いることによる、表面にナノ構造を有する電極の調製に関するものであり、緒言、本論三章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、本研究の概略についても併せて示している。

第一章では、アルカンチオールの自己集合単分子膜で被覆した金電極において銀のアンダーポテンシャル析出(UPD)反応が進行することを示し、その速度がチオールの鎖長に依存することを見出している。また、銀のUPDが起こった部分のチオール単分子膜が、アルカリ水溶液中での還元脱離反応に対して安定化されることを示し、さらに、オクタンチオール単分子膜被覆金電極に銀のUPDを行うと、電極表面に銀の単原子層アイランドが形成されることを明らかにしている。

第二章では、アルカンチオール単分子膜被覆金電極上に、タリウム、鉛、銀、カドミウム、銅、ビスマスのUPD反応を行い、その挙動を比較検討している。その結果、各金属のUPD反応性は金属の水和イオン半径に依存することを見出している。また、チオール単分子膜中に銀のUPDを行うことによって形成された銀アイランドの微細構造を走査型トンネル顕微鏡(STM)観察により明らかにしている。

第三章では、アルカンチオール単分子膜で被覆した金電極に銀および銅のUPD反応を行うことによって単分子膜を部分的に安定化し、選択的脱離を行う方法を開発している。また、この方法を用いてチオール単分子膜中にナノメートルレベルの大きさを有する細孔を調製し、その評価をSTM観察および電気化学測定によって行っている。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、新しく見出したアルカンチオール単分子膜被覆電極への金属のUPD反応の挙動とその応用について総合的に概論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アルカンチオールの自己集合単分子膜で被覆した電極へ金属のアンダーポテンシャル析出を行うことにより、表面にナノ構造を構築する方法を開発することを目的としたものである。主な結果を要約すると以下の通りである。

- (1)アルカンチオール自己集合単分子膜で被覆した金電極上において銀のアンダーポテンシャル析出 (UPD) 反応が進行し、その速度が被覆したアルカンチオールの鎖長に依存することを明らかにしている。
- (2)銀の UPD 反応を行うことにより、銀が析出した部分のアルカンチオール単分子膜がアルカリ水溶液中での電解還元脱離反応に対して安定化されることを明らかにしている。
- (3)オクタンチオール自己集合単分子膜で被覆した金電極に銀の UPD 反応を行うと、電極の表面にナノメートル程度の大きさを有する銀の単原子層アイランドが形成されることを明らかにしている。
- (4)アルカンチオール自己集合単分子膜被覆金電極上において、タリウム、鉛、銀、カドミウム、銅、ビスマスの UPD を行い、その反応性が各金属の水和イオン半径に依存することを明らかにしている。
- (5)オクタンチオール自己集合単分子膜被覆金電極上に形成された銀の単原子層アイランドの微細構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観察し、銀のアイランドの上にアルカンチオール自己集合単分子膜が吸着した二層構造をとっていることを明らかにしている。
- (6)アルカンチオール自己集合単分子膜で被覆した金電極に銀および銅の UPD 反応を行い、単分子膜を部分的に安定化することによってチオール単分子膜を選択的に脱離させる方法を開発している。さらに、この方法を用いてチオール単分子膜中にナノメートルレベルの大きさを有する細孔を調製することに成功している。

以上のように、本論文では、アルカンチオール自己集合単分子膜で被覆した電極への各種金属の UPD 反応について、アルカンチオールの鎖長が UPD 反応性に与える影響、および UPD 反応によるアルカンチオール単分子膜の安定化の効果についての詳細な検討を行っており、また、電気化学測定および走査型トンネル顕微鏡による観察を行い、UPD 反応を用いて電極表面にナノメートルレベルの微細構造を調製できることを見出している。これらの結果は、従来それぞれ単独で用いられてきた、自己集合単分子膜の形成、および金属のアンダーポテンシャル析出という表面修飾法を組み合わせることにより、電極表面の微細構造を制御し、機能化を行うことができることを示した唯一の例であり、また、電気化学的手法によるナノ構造の構築に関する基礎研究において重要な知見を与えるものであると考えられる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。