

Title	Studies on Electrochemical Properties of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers and Their Application for Fabrication of Nano-Structured Electrodes
Author(s)	棟方, 裕一
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/433
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	棟方裕一
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18673 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 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 Electrochemical Properties of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers and Their Application for Fabrication of Nano-Structured Electrodes (アルカンチオール自己集合単分子膜の電気化学的評価とナノ構造電極の構築への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 桑畑 進 (副査) 教授 甲斐 泰 教授 大島 巧 教授 野島 正朋 教授 小松 満男 教授 今中 信人 教授 平尾 俊一 教授 新原 皓一 教授 田川 精一 教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本論文は、アルカンチオール自己集合単分子膜 (SAM) の電気化学的な性質である還元脱離挙動の系統的な研究から、密に集合した分子膜の種々の性質を明らかにし、ナノ構造電極の構築法として発展させることを目的としたものである。本論文は、緒言、本論四章、および総括から構成されている。

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 SAM の還元脱離挙動におよぼす末端官能基と電解液の pH の効果について述べている。ボルタモグラムに現れる脱離を示す還元波のピーク電位 (E_p) が電解液の pH に依存することを示し、pH 当たりの E_p 変化量から SAM のプロトン透過性といった性質を評価できることを明らかにしている。また、解離性の末端基を有する SAM では、 E_p と pH の関係に末端基の溶液中と単分子膜表面での解離定数 (pK_a) が屈曲点として現れることを見出し、還元脱離によって膜表面 pK_a を測定できることを明らかにしている。

第二章では、イオン性液体中でのチオール SAM の還元脱離挙動について述べている。SAM の還元脱離ピーク電位 E_p が末端官能基とイオン種の親和性を非常に良く反映することを示し、還元脱離からイオン性液体の性質を評価できることを明らかにしている。

第三章では、チオール SAM の電気化学的性質を応用した二分子膜の評価について述べている。基盤上に固定された二分子膜のモデルとしてリン脂質とチオール SAM からなる二分子膜を形成し、SAM の還元脱離を含む電気化学的性質を利用することで、二分子膜の形成過程や流動性といった動的性質を評価できる手法を開発している。

第四章では、SAM の還元脱離を応用したナノ構造電極の構築について述べている。鎖長によって脱離電位が異なるという性質を応用し、3-メルカプトプロピオン酸 (MPA) と長鎖アルカンチオールを共吸着させて形成した二成分単分子膜から、MPA のみを選択的に脱離させることで電極表面にナノサイズの活性部位を作製できることを見出している。また、形成される活性部位の形状は、単分子膜形成に用いる吸着浴中のチオール濃度比と長鎖チオールのア

ルキル鎖長によって制御できることを明らかにしている。

総括では、得られた研究結果をまとめて述べ、アルカンチオール SAM の還元脱離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、アルカンチオール自己集合単分子膜 (SAM) の電気化学的な性質である還元脱離挙動の系統的研究から、密に集合した分子膜の種々の性質を明らかにすることにより、電極表面におけるナノ構造の構築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 SAM の還元脱離挙動が電解液の pH に依存し、pH 当たりの脱離電位の変化から単分子膜のプロトン透過性や膜表面で特異的に現れる酸解離特性を評価できることを明らかにしている。
- (2)アルカンチオール SAM の還元脱離をイオン性液体中で測定することで、イオン性液体を構成するイオン種の性質を評価できることを明らかにしている。
- (3)アルカンチオール SAM の還元脱離を含む電気化学的性質を、リン脂質とチオール SAM からなる二分子膜に適用することで、二分子膜の形成過程と流動性を評価できる手法を開発している。
- (4)鎖長によって脱離電位が異なるという性質を応用し、3-メルカプトプロピオン酸 (MPA) と長鎖アルカンチオールを共吸着させて形成した二成分単分子膜から、MPA のみを選択的に脱離する手法を開発し、電極表面にナノサイズの活性部位を構築することに成功している。さらに、単分子膜形成に用いる吸着浴中のチオール濃度比と長鎖チオールのアルキル鎖長を変えることで形成される活性部位の形状を制御できることを明らかにしている。

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の還元脱離挙動を詳細に調べ、分子膜やその界面でのイオン種の様々な挙動を解明しており、それらの性質を利用して電極表面にナノメートルレベルの微細構造を構築できることを見出している。これらの結果は、分子集合体における様々な性質を初めて詳細に解明したものであり、自己集合過程や生体膜の機能性を解明する上で非常に重要な知見を与えるものであると言える。また、それらの性質の応用例として、二成分単分子膜を構成する分子の種類と吸着構造の相関関係を利用して行った電極表面構造のナノレベルでの制御、機能化は、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。