

論文審査の結果の要旨

氏名 山田真実

本論文は7章からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章はビフェロセン修飾金ナノ微粒子の酸化電析メカニズム、第3章から第6章はビフェロセン修飾金属ナノ微粒子の特異な電析現象を利用したレドックス応答性・金属超微粒子薄膜の作製法および新規物性の探索、第7章は研究成果のまとめと展望について述べられている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景として、金属超微粒子の物性の特殊性、合成法、配列法などを述べ、本研究主題にかかわる電気化学的な金属ナノ微粒子の界面凝集現象について興味のあるところとこれまでの研究経緯について述べている。

第2章では、ビフェロセン修飾金ナノ微粒子 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ の凝集メカニズムの解析について述べている。ビフェロセン修飾金属微粒子・ $\text{Au}_n\text{-BFc}$ (平均コア粒子径 $2.3 \pm 0.5 \text{ nm}$ のオクタンチオール安定化金ナノ微粒子に、ビフェロセンチオール誘導体を作用させ合成した $\text{Au}_n\text{-BFc}$ 一個当りのビフェロセン修飾数 θ が、オクタンチオール数 92 本に対し、3.6, 7.5 および 15 本のサンプル) の薄膜は、テトラブチルアンモニウム塩— CH_2Cl_2 電解質溶液中、多重電位掃引で作製した。STMによる粒子間距離解析、PGA および ICP 測定による薄膜内における電解質の存在の確認、EQCM による電析中の酸化還元に伴う質量変化解析により、溶液中の $\text{Au}_n\text{-BFc}$ は、ビフェロセン部位の 2 電子酸化によりアニオンを伴いながら電極上へ吸着し、続いてビフェロセンの再還元により大部分は脱着を起こしながらも、一部は溶液内のカチオンを取りこむ形で電極上に不可逆凝集し、その過程を繰り返すことで電極表面上に一定のドメインを有する微粒子薄膜が成長するメカニズムを提案した。さらに、 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ 薄膜自身の電解質中における EQCM を測定により、 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ 薄膜内のビフェロセン部位の一電子酸化状態では、溶液内のアニオンを取りこむが、さらに 2 電子酸化状態にすると、微粒子間の電解質カチオンを放出すると共に、更に微粒子周りの極性が增大することにより、膜内の溶媒分子を放出する現象を見出した。

第3章では $\text{Au}_n\text{-BFc}$ の電析現象における溶媒効果について述べている。電析溶媒として塩化メチレンのほか THF およびトルエン-アセトニトリル混合溶媒を用いても、 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ 薄膜が作製できることを示し、その電析速度および STM で観測される $\text{Au}_n\text{-BFc}$ 薄膜の表面モルロジーから、 $\text{Au}_n\text{-BFc}$ の電析メカニズムの溶媒依存性を考察した。

第4章では、**Au_n-BFc**の電析現象および電析薄膜の金コア粒子径依存性について述べている。1.7–6.4 nmの範囲のコア粒子径をもつ**Au_n-BFc**の電析反応を行った結果、粒子径に関わらず酸化凝集現象が発現することを示した。更に薄膜物性として、凝集量の増加と共に微粒子間相互作用による長波長側にシフトした表面プラズモン吸収が観測されること、および電位および溶媒の屈性率と吸収極大波長の特異な関係を見出し、その理由を考察した。

第5章では、金属コア元素の電析依存性として、ビフェロセン修飾パラジウム微粒子**Pd_n-BFc**の合成およびその電気化学的凝集現象について述べている。合成は、THF ミセル層系で塩化パラジウム錯体の還元により調製した平均粒子径3.8 nmのオクタンチオール安定化パラジウム微粒子と、ビフェロセンチオール誘導体とのチオール交換反応により行った。**Pd_n-BFc**の塩化メチレン電解質溶液中、電位多重掃引を行ったところ、**Pd_n-BFc**の電極上における凝集量の増加が確認され、コアメタルを変化させても電析現象が起こることを示した。またSTMによりHOPG上作製した**Pd_n-BFc**薄膜のドメイン構造を明らかにした。

第6章では、パラジウムおよび金ナノ微粒子の交互積層薄膜の作製について述べている。具体的には、**Pd_n-BFc**および**Au_n-BFc**の交互に酸化凝集を繰り返すことで、ITO電極上に交互積層薄膜が生成することをUV-VISスペクトル、XPSスペクトルより明らかにした。パラジウム・金微粒子交互積層薄膜の酸性溶液中における電気化学挙動においては、パラジウムと金微粒子両者を合わせた酸化が起こるが、再還元においてはパラジウムの還元のみが起こることから、中性状態のパラジウム・金微粒子間の酸化電子移動反応は速やかに進行するが、還元反応は、パラジウムにより金の還元反応は抑制されることを考察した。

第7章では、以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。

以上、本論文は、微粒子の電気化学的凝集という新しい現象について論文提出者が検討した詳細な結果を記述しており、機能界面化学、コロイド科学、錯体化学の開発研究におおきなインパクトを与えたオリジナルな研究として評価できる。なお、本論文第2-5章は西原 寛、久保謙哉、水谷 淳、田寺多門、Ignacio Quirosとの共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。