Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-01

Ionic Transport Coupled with Electron Transfer in Organic Thin Films Modified with Nanoparticles

Okawa, Hiroyuki

(Degree)
博士（工学）

(Date of Degree)
2019-03-25

(Date of Publication)
2025-03-25

(Resource Type)
doctoral thesis

(Report Number)
甲第7512号

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007512

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。

(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏　名　大川　博之

専　攻　応用化学専攻

論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記すること。）

Ionic Transport Coupled with Electron Transfer in Organic Thin Films Modified with Nanoparticles

(ナノ粒子修飾有機薄膜における電子伝導およびイオン輸送の協調)

指導教員　水畑　穣

電気化学反応は、一般に反応場の界面にて反応物質の移動と電子の授受が協調することで成立し、反応場を複雑化すなわち高次元化することで反応表面積を増加させることが可能である。リチウムイオン電池あるいは燃料電池に代表される電気化学デバイスには、反応場にナノ粒子が用いられる。現在の電気化学デバイスの電極の構造は大別して以下の三種の構成物の複合体すなわち合剤電極で作られている; 反応場を与える活物質、電気反応により生じた電子を伝導する集電体、活物質と集電体を接着する絶縁性の高分子物質の結着剤である。電子伝導は一般的に、トンネリング効果により生じる。合剤電極内において空間的に離れた活物質と集電体が存在すると電子伝導が損なわれ、反応しない不活性な領域が存在すると考えられる。したがって、合剤電極内における効率の良い電気化学反応では、反応活性点への物質移動および電子伝導がスムーズに行われることが重要である。

第 1 章では、金属ナノ粒子修飾絶縁薄膜上の電気化学反応における電子伝導の既存の報告について要約し、本論文の研究意義を述べた。金属ナノ粒子修飾絶縁層は、絶縁膜の膜厚がごく薄い時、電子伝導が金属ナノ粒子を通じて絶縁層間を伝導することが知られており、この伝導はトンネル効果と説明されている。これまでナノ粒子を担持する絶縁層に自己組織化膜(Self-assembled monolayers; SAMs)が使用されている。一般に、SAMs はチオール化合物を含んだ有機溶媒中に貴金属基板を浸漬することで容易に作製することが可能である。SAMs は絶縁性に優れまた鎖長も決定できるので、ナノスケールにおける電子伝導の研究において最適な絶縁層である。一方で、金属ナノ粒子を修飾した高分子絶縁薄膜は、上述した電気化学デバイスの合剤電極中におけるイオン輸送および電子伝導の挙動を考察するモデル電極となる。過去の報告において、カーボン電極を用いてエチレンジアミンを含んだ有機溶媒中で電解重合を行うことにより電極表面上にポリエチレンイミン(PEI)薄膜を作製することができる。ナノ粒子を修飾した PEI 薄膜は、トンネリング効果の電子伝導の研究に用いられている。本論文では、金ナノ粒子を修飾した PEI 薄膜をカーボン電極上に作製し、ナノ粒子表面におけるイオンの輸送およびナノ粒子を媒介する電子伝導のカップリング現象を電気化学的手法により検討することを主目的とした。

第 2 章では、金ナノ粒子を修飾した PEI 薄膜の水溶液中に浸漬による薄膜内のイオン浸透について考察を行った。電析により作製された PEI 薄膜は溶液中によりイオン浸透が生じることが指摘されており、本章では金ナノ粒子修飾 PEI 薄膜におけるイオン浸透と電気化学的挙動について考察した。電析により作製した PEI 薄膜を酸化還元プローブの代表例であるヘキサアンミンルテニウムイオン ($[Ru(NH_3)_6]^{3+}$) を含んだりん酸緩衝液中で電気化学測定を行ったところ、水溶液に浸漬直後では$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の酸化還元波が見られないが、浸漬時間が長時間になると明瞭に確認された。これは$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$が PEI 薄膜に浸透するためである。さらに、金ナノ粒子を修飾した PEI 薄膜では浸漬直後において酸化還元波が明瞭に確認され、また浸漬時間と共に反応電流は増加した。

短時間の水溶液中の浸漬においては、PEI 薄膜内への$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の浸透が不十分であり、金ナノ粒子を媒介した電子伝導による、金ナノ粒子表面の電気化学反応により生じた反応電流が観察されたと考えられる。以上より、金属ナノ粒子修飾 PEI 薄膜におけるナノ粒子表面でのイオン/電子伝導のカップリング現象においては、ナノ粒子による電子伝導のみならず薄膜間のイオン輸送により大きく変化することが明らかとなった。

第 3 章では、粒径の異なる金ナノ粒子をクエン酸還元法により合成し、そのナノ粒子を修飾した PEI 薄膜において、$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の電気化学特性を粒子間距離の観点から検討を行った。過去にカーボンブラックに担持した白金ナノ粒子の酸素還元活性がそのナノ粒子の粒子間距離により変化することが報告されており、反応活性点であるナノ粒子の電気化学特性と粒子間距離の関係の知見はそのナノ粒子の物性を制御するために重要である。$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の金ナノ粒子一個当たりの電荷移動抵抗($R_{ct,\ particle}$)を算出したところ、粒子間距離が減少するほど抵抗値が増加し、また見かけの電子伝導速度定数($k^{app}_{et,\ AuNP}$)が減少したことから、粒子間距離の減少により金ナノ粒子表面においての物質拡散が阻害され反応量が減少することが示唆された。さらに、金ナノ粒子修飾 PEI 薄膜を X 線光電子分光法による深さ分析を行った結果、金ナノ粒子が部分的に PEI 薄膜内に埋め込まれていることが確認された。以上の結果より、PEI 薄膜上の金ナノ粒子表面における電気化学特性は、粒子間距離およびナノ粒子の修飾形態に影響されることが明らかとなった。

第 4 章では、第 3 章にて得られた知見をより詳細に検討するために、3 種類の粒径の異なる金ナノ粒子を修飾した PEI 薄膜上での、フェリシアンイオン/フェロシアンイオン($[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$)水溶液中における$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の電気化学的特性を考察した。ナノ粒子 1 個における表面積あたりの酸化還元電流密度が短い粒子間距離で減少したことを確認した。また$R_{ct,\ AuNP}$ は、粒子間距離が短くなると抵抗値が増加した。特に絶縁層上のナノ粒子の溶液側における物質拡散層が互いに干渉し重なるとされる粒子間距離よりも短い距離では、$R_{ct,\ AuNP}$ の値がより増加する傾向となった。さらに、$k^{app}_{et,\ AuNP}$ は粒子間距離が短い距離であるほど減少した。以上の結果より、粒子間距離が短距離であると、ナノ粒子周りの$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の物質拡散層が互いに干渉し、ナノ粒子表面上での$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の反応量が減少することが明らかとなった。

第 5 章では、本論文の総括を述べた。本博士論文は燃料電池の触媒あるいは合剤電極のようなナノメートルオーダーの微細構造を有する電極材料の設計において重要な指針を与える。

以上の内容を、論文題目「Ionic Transport Coupled with Electron Transfer in Organic Thin Film Modified with Nanoparticles」(ナノ粒子修飾有機薄膜における電子伝導およびイオン輸送の協調)の題目にて、博士論文をまとめる。

（別紙１）　論文審査の結果の要旨

氏名	大 川 博 之		
論文題目	Ionic Transport Coupled with Electron Transfer in Organic Thin Films Modified with Nanoparticles (ナノ粒子修飾有機薄膜における電子伝導およびイオン輸送の協調)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	水畑 穣
	副 査	教授	西山 覚
	副 査	准教授	牧 秀志
	副 査	特命准教授	倉谷 健太郎
	副 査		

要　旨

本論文は、金ナノ粒子を修飾した PEI 薄膜をカーボン電極上に作製し、ナノ粒子表面におけるイオンの輸送およびナノ粒子を媒介する電子伝導のカップリング現象を電気化学的手法により検討することを目的とするものである。電気化学反応は、一般に反応場の界面にて反応物質の移動と電子の授受が協調することで成立し、反応場を複雑化すなわち高次元化することで反応表面積を増加させることが可能である。リチウムイオン電池あるいは燃料電池に代表される電気化学デバイスには、反応場にナノ粒子が用いられる。現在の電気化学デバイスの電極の構造は大別して以下の三種の構成物の複合体すなわち合剤電極で作られている; 反応場を与える活物質、電気反応により生じた電子を伝導する集電体、活物質と集電体を接着する絶縁性の高分子物質の結着剤である。電子伝導は一般的に、トンネリング効果により生じる。合剤電極内において空間的に離れた活物質と集電体が存在すると電子伝導が損なわれ、反応しない不活性な領域が存在すると考えられる。したがって、合剤電極内における効率の良い電気化学反応では、反応活性点への物質移動および電子伝導がスムーズに行われることが重要である。

第 1 章では、金属ナノ粒子修飾絶縁薄膜上の電気化学反応における電子伝導の既存の報告について要約し、本論文の研究意義を述べている。金属ナノ粒子修飾絶縁層は、絶縁膜の膜厚がごく薄い時、電子伝導が金属ナノ粒子を通じて絶縁層間を伝導することが知られており、この伝導はトンネル効果と説明されている。これまでナノ粒子を担持する絶縁層に自己組織化膜(Self -assembled monolayers; SAMs)が使用されている。一般に、SAMs はチオール化合物を含んだ有機溶媒中に貴金属基板を浸漬することで容易に作製することが可能である。SAMs は絶縁性に優れまた鎖長も決定できるので、ナノスケールにおける電子伝導の研究において最適な絶縁層である。一方で、金属ナノ粒子を修飾した高分子絶縁薄膜は、上述した電気化学デバイスの合剤電極中におけるイオン輸送および電子伝導の挙動を考察するモデル電極となる。過去の報告において、カーボン電極を用いてエチレンジアミンを含んだ有機溶媒中で電解重合を行うことにより電極表面上にポリエチレンイミン(PEI)薄膜を作製することができる。ナノ粒子を修飾した PEI 薄膜は、トンネリング効果の電子伝導の研究に用いられていることを紹介している。

第 2 章では、金ナノ粒子を修飾した PEI 薄膜の水溶液中に浸漬による薄膜内のイオン浸透について考察を行っている。電析により作製された PEI 薄膜は溶液中によりイオン浸透が生じることが指摘されており、本章では金ナノ粒子修飾 PEI 薄膜におけるイオン浸透と電気化学的挙動について考察した。電析により作

氏名	大 川 博 之

製したPEI薄膜を酸化還元プローブの代表例であるヘキサアンミンルテニウムイオン ($[Ru(NH_3)_6]^{3+}$) を含んだりん酸緩衝液中で電気化学測定を行ったところ、水溶液に浸漬直後では$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の酸化還元波が見られないが、浸漬時間が長時間になると明瞭に確認された。これは$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$がPEI薄膜に浸透するためである。さらに、金ナノ粒子を修飾したPEI薄膜では浸漬直後において酸化還元波が明瞭に確認され、また浸漬時間と共に反応電流は増加することを明らかにしている。短時間の水溶液中の浸漬においては、PEI薄膜内への$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の浸透が不十分であり、金ナノ粒子を媒介した電子伝導による、金ナノ粒子表面の電気化学反応により生じた反応電流が観察されたと考えられる。以上より、金属ナノ粒子修飾PEI薄膜におけるナノ粒子表面でのイオン/電子伝導のカップリング現象においては、ナノ粒子による電子伝導のみならず薄膜間のイオン輸送により大きく変化することが明らかにしている。

第3章では、粒径の異なる金ナノ粒子をクエン酸還元法により合成し、そのナノ粒子を修飾したPEI薄膜において、$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の電気化学特性を粒子間距離の観点から検討を行っている。過去にカーボンブラックに担持した白金ナノ粒子の酸素還元活性がそのナノ粒子の粒子間距離により変化することが報告されており、反応活性点であるナノ粒子の電気化学特性と粒子間距離の関係の知見はそのナノ粒子の物性を制御するために重要である。$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の金ナノ粒子一個当たりの電荷移動抵抗($R_{ct,\ particle}$)を算出したところ、粒子間距離が減少するほど抵抗値が増加し、また見かけの電子伝導速度定数($k^{app}_{et,\ AuNP}$)が減少したことから、粒子間距離の減少により金ナノ粒子表面においての物質拡散が阻害され反応量が減少することを明らかにしている。さらに、金ナノ粒子修飾PEI薄膜をX線光電子分光法による深さ分析を行った結果、金ナノ粒子が部分的にPEI薄膜内に埋め込まれていることを確認している。以上の結果より、PEI薄膜上の金ナノ粒子表面における電気化学特性は、粒子間距離およびナノ粒子の修飾形態に影響されることを明らかにしている。

第4章では、第3章にて得られた知見をより詳細に検討するために、3種類の粒径の異なる金ナノ粒子を修飾したPEI薄膜上での、フェリシアンイオン/フェロシアンイオン($[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$)水溶液中における$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の電気化学的特性を考察している。ナノ粒子1個における表面積あたりの酸化還元電流密度が短い粒子間距離で減少したことを確認している。また$R_{ct,\ AuNP}$は、粒子間距離が短くなると抵抗値が増加した。特に絶縁層上のナノ粒子の溶液側における物質拡散層が互いに干渉し重なるとされる粒子間距離よりも短い距離では、$R_{ct,\ AuNP}$の値がより増加する傾向となっていることを明らかにしている。さらに、$k^{app}_{et,\ AuNP}$は粒子間距離が短い距離であるほど減少した。以上の結果より、粒子間距離が短距離であると、ナノ粒子周りの$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の物質拡散層が互いに干渉し、ナノ粒子表面上での$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の反応量が減少することを明らかとしている。

本研究はナノ粒子修飾有機薄膜における電子伝導およびイオン輸送の協調について研究したものであり燃料電池の触媒あるいは合剤電極のようなナノメートルオーダーの微細構造を有する電極材料の設計において重要な指針を与えるものとして価値ある集積である。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており，学位申請者の大川博之氏は，博士（工学）の学位を得る資格があると認める。