

学 位 論 文 題 名

Formation of Controlled Thin-Films of Clay Particles Prepared
by Langmuir-Blodgett and Self-Assembly Methods
and Their Electrochemical Behavior

(ラングミュアブロードジェット法と自己集積法によって準備した粘土微粒子のコントロールした
薄膜形成とその電気化学的ふるまいに関する研究)

学位論文内容の要旨

粘土鉱物の水分散液を電極基板上にキャストしてそれを乾かす方法で薄膜をつくる方法では、薄膜の厚さや微粒子の向きを分子オーダーで完全に制御することは不可能である。粘土修飾電極の機構を分子レベルで明らかにしたいと考え、ナノメートルスケールで厚さや粘土微粒子の配向の制御された膜を作ろうと試みた。そのための第一の方法として、有機分子の単分子膜をつくるのに広く用いられているLB (Langmuir-Blodgett) 膜製造法を用いることにした。この方法は、疎水化した粘土微粒子をクロロホルムなどの非水溶媒に分散させる。それを水界面上に展開して溶媒を蒸発させると、微粒子が1個ずつ離れ離れになって水界面上に浮かんでいる状態が実現される。その後にLBトラフの面積を狭めていくと微粒子同志が接近して微粒子が1層だけからなる膜が水界面上に形成されることになる。これがLB膜である。このLB膜を適当な基板に1層ずつ積層していけば、厚さも微粒子の方向もそろった膜ができる。

LB膜製造に必要なクロロホルムに分散できる疎水性の合成サポナイトをつくるために、第一に合成サポナイトとシラノール化剤とを反応させ疎水化粘土微粒子を合成した。得られたシラノール化サポナイトにさらに化学修飾を加えて長いアルキル基を結晶端にもったサポナイト粒子をつくった。この試料を用いてLBトラフで表面圧-面積曲線を測定したところ、粘土微粒子は1-3層の層を形成することがわかった。この膜をLB膜製造法によりグッラシカーボン電極にのせ電気化学的活性物質であるルテニウム(II)錯体をもちいて電気化学的測定を行った。

LB膜製造に必要なクロロホルムに分散できる合成サポナイトをつくるために、第二に4級アンモニウムカチオンを合成サポナイトにインターカレートさせ疎水性粘土粒子をつくった。得られた疎水性合成サポナイトを用いてLBトラフで表面圧-面積曲線を測定したところ、単一層の膜が形成できることがわかった。この膜をLB膜製造法によりグッラシカーボン電極にのせ電気化学的活性物質である鉄(II)錯体、ルテニ

ウム（１１１）錯体をもちいて電気化学的測定を行った。この膜は厚さを１層の単位で制御できるので、粘土微粒子膜の厚さをかえて錯体イオンの電極修飾膜中を拡散する速度を、膜厚との関係で測定した。その結果、膜が厚くなるにつれみかけの拡散定数は大きくなり、粘土に吸着したイオンはみかけ上動き易くなることが示すことができた。この実験により、初めてコントロールした粘土膜をもちいた粘土修飾電極の膜厚による活性物質のふるまいを示すことができた。

粘土微粒子薄膜形成の第２の方法として自己集積法を試みた。ここで自己集積法とは、基板となる固体表面の原子と吸着分子が化学反応を起し固体表面に単分子層を形成する方法である。一般的によく用いられている反応はチオール基（ＳＨ基）と金表面の金原子との反応である。そこでチオール基を有するシラノール化剤と塩化マグネシウム等の２価の金属塩との反応により、アルキルチオール基が結合したスメクタイト型粘土を合成した。この化合物のクロロホルム分散液を金の表面に触れさせると、粘土微粒子が金の表面に結合して微粒子１分子の厚さを持った薄膜が形成することが解った。この様子は、水晶振動子マイクロバランス法（ＱＣＭ法）による金電極の質量変化を追跡する方法および原子間力顕微鏡による表面観察する方法（ＡＦＭ法）をもちいて追跡した。原子間力顕微鏡では、数１０時間の間に金表面が厚さ１．５ｎｍ、大きさ約３０ｎｍの微粒子により覆われていく過程をとらえることができた。この研究により、固体表面に粘土粒子のような無機化合物の巨大分子が自己集積することを初めて示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 助教授 中 田 允 夫

副 査 助教授 荒 又 明 子

大学院地球環境科学研究科（触媒化学研究センター）

学 位 論 文 題 名

Formation of Controlled Thin-Films of Clay Particles Prepared by Langmuir-Blodgett and Self-Assembly Methods and Their Electrochemical Behavior

（ラングミュアブロードジェット法と自己集積法によって準備した粘土微粒子のコントロールした
薄膜形成とその電気化学的ふるまいに関する研究）

粘土鉱物は層状の無機高分子である。従来粘土鉱物はその広い表面積、イオン交換特性あるいは酸塩基触媒作用などの観点から幅広く用いられてきた。特に層構造に由来する薄膜形成能力は他の類似の無機材料（ゼオライト、シリカなど）には見られぬ性質であり、最近この性質を用いた電極修飾材などの固体表面の修飾材料としての応用が注目を集めている。従来このような用途においては、薄膜形成は水分散液を基板上にキャストしてそれを乾かす方法で行われてきた。しかしこの方法では、薄膜の厚さや微粒子の向きを分子オーダーで制御することは不可能である。本研究においては、粘土修飾電極の機構を分子レベルで明らかにしたいと考えナノメートルスケールで厚さや粘土微粒子の配向の制御された膜を作製することを目的とした。本論文はその結果について述べている。

第1章では本研究の背景が述べられている。ここでは分子レベルで制御された薄膜を作る方法として2つの方法（LB膜法および自己集積膜法）が提起されそれらの無機物質への適用の可能性が述べられている。第2章と第3章ではLB膜法による粘土単分子膜製造法とその電極修飾膜への応用の結果が述べられている。LB膜法を粘土鉱物に適用するためには疎水化した粘土微粒子を作製する必要がある、それを本申請者は長鎖アルキルアミンをイオン交換して製造した。これをクロロホルムなどの非水溶媒に分散させ水界面上に展開した。溶媒を蒸発させると微粒子が1個ずつ離れ離れになって水界

面上に浮かんでいる状態が実現された。その後、LBトラフの面積を狭めていくと微粒子同志が接近して微粒子が1層だけからなる膜(LB膜)が水界面上に形成された。このLB膜をグラシカーボンの電極基盤上に1層ずつ積層し、厚さも微粒子の方向もそろった膜をつくることができた。得られた粘土薄膜修飾電極中に電気化学的活性物質であるルテニウム(II)錯体を含ませ電気化学的測定を行った。この膜は厚さを1層の単位で制御できるので、粘土微粒子膜の厚さを変えて錯体イオンの電極修飾膜中を拡散する速度を測定した。その結果、膜が厚くなるにつれてみかけの拡散定数は大きくなり、粘土に吸着したイオンはみかけ上動き易くなることが示すことができた。この実験により、初めてコントロールした粘土膜をもちいた粘土修飾電極の膜厚による電解活性物質のふるまいを示すことができた。

第4章では粘土微粒子薄膜形成の第2の方法として自己集積法を試みた結果が述べられている。自己集積法とは基板となる固体表面の原子と吸着分子が化学反応を起し固体表面に単分子層を形成する方法である。一般的によく用いられている反応はチオール基(SH基)と金表面の金原子との反応である。そこで申請者は、チオール基を有するシラノール化剤と塩化マグネシウム等の2価の金属塩との反応により、アルキルチオール基が結合した新規なスメクタイト型粘土を合成した。この化合物のクロロホルム分散液を金の表面に触れさせると、粘土微粒子が金の表面に結合して微粒子1分子の厚さを持った薄膜が形成することが示された。すなわち、水晶振動子マイクロバランス法(QCM法)による金電極の質量変化を追跡する方法および原子間力顕微鏡による表面観察する方法(AFM法)を用いて自己修飾粘土膜の形成が確かめられた。とくに原子間力顕微鏡を用いた結果では、数10時間の間に金表面が厚さ1.5nm、大きさ約30nmの微粒子により覆われていく過程をとらえることができた。この研究により、固体表面に粘土粒子のような無機化合物の巨大分子が自己集積することを初めて示した。さらに申請者は同様な方法により層間に酸化還元活性のあるニッケルイオンを含んだ自己集積粘土を合成して、その薄膜で修飾した金電極についても調べている。

以上の結果は、従来有機物質に限られていた薄膜形成の手法を粘土鉱物という無機物質にまで展開して、その結果今までまったく知られていない無機薄膜を製造する手段を開発したものとして評価される。ここに審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を得る十分な資格があると認めた。

以上