

学 位 論 文 題 名

QCM and STM Studies on Clay-Modified Electrodes

(QCMとSTM法による粘土修飾電極の研究)

学位論文内容の要旨

1. モンモリロナイト修飾電極の研究

粘土鉱物はイオン交換性を有する層状無機化合物である。伝導性基板上に粘土鉱物の水分散液をキャストすることにより、これらの固体表面を配向した粘土薄膜で覆うことができ、粘土修飾電極となる。粘土修飾電極では、粘土の層状構造の立体的な規制のもとに電気化学反応が起こる結果、無修飾電極では見られないような高い反応の選択性や収率を達成することができる。この意味で粘土修飾電極は、機能性材料としての粘土の利用法のひとつとして注目される。しかし今までの研究では、どのような機構によって粘土薄膜中で電荷の移動が起こるか等の基本的な点については全く知られていなかった。そこで本研究では、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いて粘土修飾電極の電荷移動の機構を明らかにすることを試みた。今までよく用いられてきた2種のルテニウムの金属錯体とモンモリロナイトとの付加物で修飾した金電極を用い、これら金属錯体の粘土薄膜への吸着過程、さらに薄膜中で起こる電荷移動に伴う質量変化を追跡した。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -ビピリジル) の場合、光学活性体の一方のみを加えたときには、このイオンは2価の陽イオンとして粘土膜中に含まれることが判った。一方、ラセミ混合物として加えたときには、陰イオンとイオン対をつくって含まれることが判った。同様なことはコロイド状態における粘土ではすでに知られていたが、薄膜状態においても確かめられた。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が酸化されるときには、この分子が3分子酸化されるごとに、膜中に存在する $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ が1分子膜外に放出されることが判った。これは酸化によって生じた過剰の正電荷を相殺して膜を中性に保つために起こる。またこれに付随して、粘土層間に溶媒の水分子が入り込むこともわかった。これは、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ の放出にともなって粘土層間に空いた空間ができるからである。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ が酸化されるときには、膜外部の陰イオン(Cl^- や SO_4^{2-})が膜中に入ることが判った。これも膜の電荷を中性に保つために起こる。上の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の場合には陽イオンが放出されるのに比較して、この場合には陰イオンが流入する。このように酸化還元反応を起こす錯体の種類によって、電気化学反応の途中で膜を電氣的に中和する機構が全く異なる。これはその状態において最も移動しやすいイオンによって膜の電荷の中和が計られるからであると考えられる。以上の結果は、粘土膜に出入りするイオンあるいは溶媒の動きを、電気化学反応と関連させて明らかにしたものである。今まで明確でなかった粘土修飾電極における電荷移動の機構の詳細を確立することができた。得られた結果は、イオンの種類による電極反応挙動の違いを考察する上で重要である。

2. ハイドロタルサイト修飾電極の研究

ハイドロタルサイトは、アニオン吸着粘土で、人工的な合成が容易であり、しかも層の格子内に各種の遷移金属イオンを含ませることによって、それ自身で電気化学活性を持つようにすることが可能である。実験では、Mg (I I) と Al (I I I) を格子内に含むハイドロタルサイトの単結晶を合成し、これを電極基板上に沈着させて薄膜をつくった。さらに、膜中に酸化還元を行うイオンとして $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含ませた。QCM法によって以下のことが明らかにされた。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ が膜中に含まれるときには、単純なイオン交換が起こるのではなく、この陰イオンが陽イオンとイオン対を形成して含まれる。例えば、0.1 M Na_2SO_4 水溶液に接したときには、 $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ として膜中に含まれる。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の還元反応に伴って、膜外に $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ が放出される。これはさきのモンモリロナイト修飾電極においてすでに見いだされたように、還元反応によって生じた過剰な負電荷を、膜内における陰イオンの放出によって中性化するためである。この場合、モンモリロナイト修飾膜の時と異なり、イオンの放出にともなう溶媒分子の流入は見られなかった。ハイドロタルサイト膜の FT-IR 吸収を測ることによって、膜内の一部の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ では配位した CN 基が粘土結晶内の Al (I I I) と結合していることが見いだされた。この割合は時間経過とともに増大して、それにともなってこのイオンの電気化学的挙動も異なった。

上記の修飾電極において、分子レベルにおける電極反応の機構を明らかにする目的で、走査型プローブ顕微鏡によるハイドロタルサイト単結晶表面に吸着した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の観察を試みた。原子間力顕微鏡 (AFM) による観察では、裸のハイドロタルサイト単結晶面の OH 基のみが見られ、吸着分子を観察することは出来なかった。これは、このイオンの吸着が弱く、AFM のチップの動きによってイオンが排除されるためであると考えられた。そこで走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観察を試みた。一般にハイドロタルサイトのような絶縁物表面を STM で観察することは不可能とされている。しかし本研究の結果、STM を用いて粘土単結晶格子中の Al (I I I) あるいは表面に吸着したアニオンを観察することができた。これは、この粘土結晶単層の厚さが 0.8 nm 以下と薄く、STM 観察において適当なバイアス電圧を選べば、十分にトンネル電流が通過する厚さであることによると思われる。実際、厚さが約 1 nm であるモンモリロナイトにおいては STM による観察は不可能であった。得られた結果は以下のようである。Mg (I I) と Al (I I I) の比の異なるハイドロタルサイトの単結晶を合成して観察した結果、Al (I I I) の成分比に応じた大きさの 2 次元格子が STM イメージとして得られた。これは、この STM イメージが粘土結晶格子中の Al (I I I) によるものであることを支持する。さらに、バイアス電圧の調整によって、単結晶表面に吸着したアニオン (例えば、 Cl^-) を観察することができた。また、ハイドロタルサイト単結晶に金属錯体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ をイオン交換して、表面に吸着した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンを観察することができた。吸着した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンは、電荷が違うことにより結晶表面の規則構造と整合した 2 次元周期的な単分子層を形成していることがわかった。さらにこの系において、電気化学的に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を還元させながら STM 観察を行ったところ、還元に伴って吸着層の 2 次元格子が一様に大きくなっていく過程が観察された。最後にすべてのイオンが $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ になった段階では、格子の面積は 30% 近くも広がった。この結果から、表面に吸着した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ や $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は、協同的に下地の面と相互作用して全体として均一の格子を形成することが判った。以上のような結果は、初めて粘土表面における吸着イオンを反応途中でとらえたものである。今後は、粘土面上でより広範囲の化学反応についてその過程を分子レベルで明らかにすることを目指している。

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 嶋 津 克 明 (大学院地球環境科学研究科)

副 査 助 教 授 中 田 允 夫

学 位 論 文 題 名

QCM and STM Studies on Clay-Modified Electrodes

(QCMとSTM法による粘土修飾電極の研究)

本研究は、粘土鉱物で修飾した電極（粘土修飾電極）の動作機構を分子レベルで解明することを目指している。粘土修飾電極では、電気化学反応が層状構造に基づく立体的な規制のもとに起こり、その結果無修飾電極では見られないような高い反応選択性や収率を達成することができる。しかし今までの研究では、どのような機構によって粘土薄膜中で電荷の移動が起こるか等の基本的な点については全く知られていなかった。

本研究では、上の目的のために2つの方法、すなわち水晶振動子マイクロバランス (QCM) と走査型プローブ顕微鏡 (STM) を用いた。これらによって粘土修飾電極における電荷移動の機構と粘土結晶表面に吸着しているイオンが電極反応に伴う吸着構造の変化を明らかにした。

本研究で調べた電極の第一は、2種のルテニウムの金属錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-ビピリジル) と $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) とモンモリロナイトとの付加物で修飾した金電極である。これら金属錯体の粘土薄膜への吸着過程、さらに薄膜中で起こる電荷移動に伴う質量変化を追跡した。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の場合、粘土膜中に含まれる錯体の形はこの錯体の光学異性によって変わることがわかった。すなわち、光学活性体の一方のみを加えたときには、このイオンは2価の陽イオンとして粘土膜中に含まれる。一方、ラセミ混合物として加えたときには、陰イオンとイオン対をつくって含まれる。QCM測定によって、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が酸化されるときには、この分子が3分子酸化されるごとに、膜中に存在する $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ が1分子膜外に放出されることが判った。これは酸化によって生じた過剰の正電荷を相殺して膜を中性に保つために起こる。またこれに付随して、粘土層間に溶媒の水分子が入り込むこともわかった。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ の場合、この錯体が酸化されるときには、膜外の陰イオン (Cl^- や SO_4^{2-}) が膜中に入ることが判った。これも膜の電荷を中性に保つために起こる。さらに、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の場合には陽イオンが放出されるのに比較して、この場合には陰イオンが流入する。このように酸化還元反応を起こす錯体の種類によって、電気化学反応の途中で膜を電氣的に中和する機構が全く異なる。以上の結果は、粘土膜に出入りするイオンあるいは溶媒の動きを、

電気化学反応と関連させて明らかにして、従来明確でなかった粘土修飾電極における電荷移動の機構の詳細を確立することができた。

上の結果は、陽イオン交換性の粘土鉱物に関するものである。本研究はさらに、陰イオン交換性の粘土鉱物による修飾電極に展開された。すなわち、陰イオン交換性粘土としてハイドロタルサイトをとりあげた。この粘土鉱物は、人工的な合成が容易であり、しかも層の格子内に各種の遷移金属イオンを含ませることによって、それ自身で電気化学活性を持つようにすることが可能である。実験では、 $Mg(II)$ と $Al(III)$ を格子内に含むハイドロタルサイトの単結晶を合成し、これを電極基板上に沈着させて薄膜をつくった。さらに、膜中に酸化還元を行うイオンとして $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を含ませた。まず、QCM法による研究によって以下のことが明らかにされた。 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ が膜中に含まれるときには、単純なイオン交換が起こるのではなく、この陰イオンが陽イオンとイオン対を形成して含まれる。例えば、 $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液に接したときには、 $Na[Fe(CN)_6]^{2-}$ として膜中に含まれる。このことは膜中のイオンをICPによって元素分析することによって確かめられた。さらに電気化学QCM法によって、膜中の $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の還元反応に伴い、膜外に $Na[Fe(CN)_6]^{2-}$ が放出される。これは還元反応によって生じた過剰な負電荷を、膜内における陰イオンの放出によって中性化するためである。この場合、イオンの放出にともなう溶媒分子の流入は見られなかった。ハイドロタルサイト膜のFT-IR吸収を測ることによって、膜内の一部の $[Fe(CN)_6]^{3-}$ では配位したCN基が粘土結晶内の $Al(III)$ と結合していることが見いだされた。この割合は時間経過とともに増大して、それにともなってこのイオンの電気化学的挙動も異なった。

ハイドロタルサイトの電気伝導性を測定することによって、この鉱物が半導体性を有することが確かめられた。そこで、走査型プローブ顕微鏡によるハイドロタルサイト単結晶表面に吸着した $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の観察を行った。まず原子間力顕微鏡(AFM)による観察では、裸のハイドロタルサイト単結晶面のOH基のみが見られ、吸着分子を観察することは出来なかった。これは、このイオンの吸着が弱く、AFMのチップの動きによってイオンが排除されるためであると考えられた。そこで走査型トンネル顕微鏡(STM)による観察を試みた。本研究の結果で、初めてSTMを用いた粘土単結晶格子中の $Al(III)$ あるいは表面に吸着したアニオンを観察することができた。また、ハイドロタルサイト単結晶に金属錯体 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ と $[Fe(CN)_6]^{4-}$ をイオン交換して、表面に吸着した $[Fe(CN)_6]^{3-}$ と $[Fe(CN)_6]^{4-}$ イオンを観察することができた。さらに、この系において、電気化学的に $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を還元させながらSTM観察を行ったところ、還元に伴って吸着層の2次元格子が一樣に大きくなっていく過程が観察された。すべてのイオンが $[Fe(CN)_6]^{4-}$ になった段階では、格子の面積は30%近くも広がった。この結果から、表面に吸着した $[Fe(CN)_6]^{3-}$ や $[Fe(CN)_6]^{4-}$ は、協同的に下地の面と相互作用して全体として均一の格子を形成することが判った。以上のような結果は、初めて粘土表面における吸着イオンを反応途中でとらえたものである。

本研究は、今まで明確でなかった粘土修飾電極における電荷移動の機構の詳細を、二つの測定法(QCM、STM)によって確立した。よって本申請者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。