

学 位 論 文 題 名

Studies on Layer-by-Layer Structures of
Clay-Organic Hybrid Films

(粘土-有機複合薄膜の積層構造の研究)

学位論文内容の要旨

近年、自己組織化を利用した新しい機能性薄膜の研究開発が盛んである。それらは、分子認識をもつケミカルセンサー、修飾電極、分子スイッチ、分子メモリ等の分子素子等への利用が期待される。その中で目的とする集合系を組み立てる分子組織化技術の確立が特に重要であり、Langmuir-Blodgett(LB)法や Self-assembly 法等の薄膜研究が注目されている。しかし、低分子量の有機分子だけで構成される薄膜は安定性(機械的強度、耐熱性等)に欠けるためそのままでは実用化が難しい。この欠点を克服するために、膜成分の高分子化や無機粒子との複合累積化が検討されている。

粘土は、層状結晶の各結晶層が分子レベルの厚さであり、水中において単位シートに薄片化することが知られている。本研究は、この粘土粒子と有機分子をナノメートルレベルで複合化して上記安定性の改善を目指した新しい分子組織膜の構築を目的としている。本論においては、まず、バルク粘土粒子の示す性質として膨潤・単層剥離現象、インターカレーションの挙動を把握した。次に、水/空気界面を利用した新規な粘土-有機複合薄膜の構築法について報告する。

1. 粘土の膨潤・単層剥離現象の研究(第3章)

粘土は、含水量の増加に伴って、ステップ状の膨潤(Crystalline swelling; 第2章)から引き続き、連続的な膨潤(Osmotic swelling、粘土のコロイド化)を示す。この粘土コロイドについては、多くの研究が報告されているが、粘土粒子が非常に微小であるために粘土コロイドの構造やコロイド化プロセスの理解が十分ではなかった。そこで、粘土鉱物に類似した構造をもち高結晶性の合成 Li-テニオライト(Li-TN)を使って水中における剥離-再積層過程を In situ X線回折(XRD)技術とラウエ関数解析を用いて調べた。

Li-TN コロイドの XRD パターンは、含水量の増加に伴い 001 反射が低角度側へシフトし、無定形成分の増加を示唆するようにバックグラウンドが増加した。遠心分離直後の試料の XRD パターンは、更に無定形成分が強調され、そのブロードなハローに加えて、低角度側に振動型反射が観測された。観測された3つの反射の d 値は、5.6, 3.8, そして、2.9nm であり、それぞれ、(002), (003), (004)に帰属される。その時、底面間隔は約 12nm である。この試料を相対湿度 90% でゆっくりと乾燥することによって、無定形成分が徐々に消失し、結晶成分が増加してきた。観察された振動型プロファイルは、回折に寄与するテニオライトシートの積層数が非常に少なくなっていることを意味している。そこで、001 プロファイルについてラウエ関数解析を行って、そのシートの積層枚数を推定した。その結果、振動型のプロファイルの観測される領域では、二枚のテニオライトシートが水を挟んだサンドイッチ構造で含水量の増減によってそのシート間隔を変化させながら分散していることが

明らかになった。

2. インターカレーション法による粘土-有機複合体の研究 (第4章)

次にインターカレーション法によって形成される粘土-有機複合体について粘土の及ぼす影響と複合体形成のプロセスについて調べた。用いた系は、鎖長の異なるトリメチルアンモニウムイオン (TMA) $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3, n=4\sim 12\}$ と Li 型テニオライト (Li-TN) 及び Li 型ヘクトライト (Li-HT) である。インターカレーション後の複合体の基本構造は、何れの粘土においても、TMA 長鎖がシリケートシートに対して 30° 傾斜した「パラフィン型二重層」のみであり、反応の中間段階では、このユニットと水和した粘土ユニットが、規則、不規則混合相構造を形成していることが新たにわかった。

3. 水/空気界面における粘土-錯体複合膜の研究 (第5章、第6章)

1 及び 2 の研究によって明らかにされた粘土バルク粒子のもつ特性を基に、界面反応を利用した複合積層膜の製造法を提案した。すなわち本来インターカレート分子である両親媒性カチオンを気/液界面上に単分子膜として展開し、下層の水相より単一剥離した粘土粒子をイオン交換によって吸着させる。得られた粘土-有機複合超薄膜体はバルク粘土-有機複合体をちょうど一層だけ切り取った構造に対応する。更にこの薄膜を、LB法によって累積積層構造を人工的に制御しようとした。

実験では、粘土として Li 型ヘクトライト (Li-HT) とサポナイト (Sap) を選択し、下層水溶液中に分散させて使用した。両親媒性のカチオンとしては、ルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dC18bpy}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{phen} = \text{phenanthroline}$, $\text{dC18bpy} = 4,4'$ -dioctadecyl-2,2'-bipyridyl) を用いた。ルテニウムポリピリジル錯体は、優れた光エネルギー変換機能をもつ化合物であり、この種の分子を高秩序組織化することによって、電極修飾膜やエネルギー変換膜としての応用が期待できる。

単分子膜の挙動：ルテニウム錯体を粘土分散液上に展開して $\pi-A$ 等温線を調べた。粘土コロイドの濃度増加によって錯体単分子膜の分子面積 (A_c) は増加し、崩壊圧力は低下した。安定して膜形成できる粘土濃度では、 A_c は 1.8 nm^2 であり、膜の崩壊圧は約 45 mN/m^2 であった。Li-HT コロイド下層液の場合、単分子膜の面積は粘土のイオン交換サイトの平均面積とほぼ一致していた。これは、Li-HT 粒子と錯体分子が静電的な相互作用で結びついていることを示唆している。しかし、Sap ではイオン交換サイト 1 個あたりの平均占有面積がルテニウム錯体の 2-3 倍に見積もられた。この場合、単分子膜の面積は錯体のスタッキングによって決められていると考えられる。

ブルースター角顕微鏡 (BAM) 観察では、Li-HT 分散液上にルテニウム錯体を展開した直後に $10\sim 100 \mu\text{m}$ の高輝度スポットが観測され、単分子膜への粘土粒子の吸着が確認できた。崩壊圧に到達するとジグザグ上の高輝度領域が観測された。これらは、単分子層が折り重なって崩壊した多層領域であると考えられる。

粘土-錯体複合膜の構造：親水基板上に積層した粘土-ルテニウム錯体複合単層膜を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。AFM 像では平板な HT シートが密に並んでおり、一部重なっている部分も観察された。複合膜一層の厚みは $5\sim 6 \text{ nm}$ と見積もられた。次に多層膜についてその構造を調べた。ルテニウム錯体単独の Z 型累積膜 (10 層) の XRD パターンは、約 4.2 nm のピークを示した。一方、Z 型複合累積膜は約 5.3 nm のピークを示した。また、Si 基板上に累積した多層膜の IR スペクトルでは、C-H の伸縮振動に基づく $2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ のピークに加え、粘土の Si-O の振動に帰属される 1000 cm^{-1} 近傍にピークが現れた。

以上の解析結果から、今回 LB 法で作成した HT-ルテニウム錯体複合膜は、規則的な超薄膜構造であると結論できた。この配向膜は、インターカレーション法とは異なり、基板の表面状態 (親水化、或いは疎水化) によって、Z 型や Y 型の組織化形態を分けられる。本研究に於いて、水/空気界面における粘土-有機複合超薄膜の組織化機構と構造制御法が明らかにできた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 助 教 授 中 田 允 夫

副 査 総 合 研 究 官 中 沢 弘 基 (無機材質研究所)

学 位 論 文 題 名

Studies on Layer-by-Layer Structures of Clay-Organic Hybrid Films

(粘土-有機複合薄膜の積層構造の研究)

粘土は、層状結晶の各結晶層が分子レベルの厚さであり水中において単位シートに薄片化することが知られている。本研究は、この粘土粒子と有機分子をナノメートルレベルで複合化した新しい分子組織膜の構築を目的としたものである。本研究の主要な内容は、大別して3つに分かれる。まず始めに、バルク粘土粒子の示す性質として膨潤・単層剥離現象についての解析をおこなった。次に、有機分子の粘土層間へのインターカレーション挙動を把握した。そして最後に、水/空気界面を利用した新規な粘土-有機複合薄膜の構築法を発案して実行した。以下にこれらについて詳述する。

1. バルク粘土粒子の示す膨潤・単層剥離現象の研究

これについては本論文の2, 3章に述べられている。粘土は含水量の増加に伴って、ステップ状の膨潤から引き続き連続的な膨潤を示す。この粘土コロイドについては従来多くの研究が報告されているが、粘土コロイドの構造やコロイド化プロセスの理解が十分ではなかった。そこで本研究では、高結晶性の合成Li-テニオライト(Li-TN)を使って水中における剥離-再積層過程をX線回折技術とラウエ関数解析を用いて調べた。観察された振動型プロファイルは、回折に寄与するテニオライトシートの積層数が非常に少なくなっていることを意味していると考えた。この観点に基づいて回折プロファイルについてラウエ関数解析を行った。シートの積層枚数を推定した結果、振動型のプロファイルの観測される領域では、二枚のテニオライトシートがサンドイッチ構造で分散していることが明らかになった。従来、粘土鉱物層の剥離過程については、積層した層が均一に層間隔を広げて一層ずつ剥離していくと考えられていた。この意味で本研究は、剥離過程の新しい理論的な発展を要請する画期的な結果であると評価された。

2. インターカレーション法による粘土-有機複合体の研究

これについては本論文の4章に述べられている。インターカレーション法によって形成される粘土-有機複合体について、粘土の及ぼす影響と複合体形成のプロセスについて調べた。用いた系は、鎖長の異なるトリメチルアンモニウムイオン(TMA)とLi型テニオライト(Li-TN)およびLi型ヘクトライト(Li-HT)であった。インターカレーション後の複合体の基本構造はいづれの粘土においても、TMA長鎖がシリケートシートに対して

30° 傾斜した「パラフィン型二重層」のみであり、反応の中間段階では、このユニットと水和した粘土ユニットが規則、不規則混合相構造を形成していることが新たにわかった。これらの結果は、インターカレート化合物の構造を精密に確定して、鎖の長さや粘土鉱物の種類等の影響について初めて系統的に明らかにしたものと評価された。

3. 水/空気界面における粘土-錯体複合膜の研究

これについては本論文の5, 6章に述べられている。ここでは界面反応を利用した複合積層膜の製造法を提案した。すなわち本来インタカレート分子である両親倍性カチオンを気・液界面上に単分子膜として展開し、下層の水相より単一剥離した粘土粒子をイオン交換によって吸着する。得られた粘土-有機複合超薄膜体は、バルクの粘土-有機複合体をちょうど一層だけ切り取った構造に対応する。さらにこの薄膜を、LB法によって累積し積層構造を人工的に制御しようとした。実験では、粘土としてLi型ヘクトライト(Li-HT)とサポナイト(Sap)を選択し、下層水溶液中に分散させて使用した。両親倍性カチオンとしては、疎水化したルテニウムポリピリジル錯体ルテニウム錯体を用いた。ルテニウムポリピリジル錯体は、優れた光エネルギー変換機能をもつ化合物であり、この種の分子を高秩序組織化することによって、電極修飾膜やエネルギー変換膜としての応用が期待できる。ルテニウム錯体を粘土分散液上に展開して π -A等温線を調べた。Li-HTコロイド下層液の場合、単分子膜の面積は粘土のイオン交換サイトの平均面積とほぼ一致していた。これは、Li-HT粒子と錯体分子が静電的な相互作用で結びついていることを示唆している。しかし、Sapではイオン交換サイト1個あたりの平均占有面積がルテニウム錯体の2-3倍に見積もられた。この場合、単分子膜の面積は錯体のスタッキングによって決められていると考えられる。さらに、ブルースター角顕微鏡観察では、Li-HT分散液上にルテニウム錯体を展開した直後に10~100 μ mの高輝度スポットが観測され、単分子膜への粘土粒子の吸着が確認できた。崩壊圧に到達するとジグザグ上の高輝度領域が観測された。これらは、単分子層が折り重なって崩壊した多層領域であると考えられる。また、親水基板上に積層した粘土-ルテニウム錯体複合単層膜を原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。AFM像では平板なHTシートが密に並んでおり、一部重なっている部分も観察された。次に多層膜についてその構造をX線回折、赤外吸収等で調べた。その解析結果から、作製したHT-ルテニウム錯体複合膜は、規則的な超薄膜構造であると結論できた。以上の結果は、基板によって組織化形態を分けられる粘土-有機複合薄膜の製造法を新規に開発したものと評価された。

以上要約すると、本論文は従来未知の部分の多かった粘土鉱物の単一層としての性質を種々の分光法によって明らかにしたもので、粘土化学分野に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。