

学位論文題名

粘土等層状無機化合物を疎水化することによる
LB膜作成法の開発とその応用に関する研究

学位論文内容の要旨

粘土鉱物はシリケートとアルミネートが重なり合った構造を有した層状無機化合物である。本研究でとりあげたスメクタイト系粘土鉱物では、層構造中の金属イオンの同型置換によって層自身は負に帯電しており、その結果大きな陽イオン交換能を示す。本研究では厚さがナノメートルオーダーで均一でしかも完全に層面が配向した薄膜をつくるためにラングミュア・プロジェクト法(LB法)を初めて適用した。従来このような粘土薄膜は、水分散液をキャストするかスピコートする方法によって作製されて来た。しかしこの方法によって初めて、分子レベルで膜厚制御された膜製造を可能にした。

第1章では、粘土薄膜の製造法や利用法について概観している。粘土薄膜の製造法として、キャスト法、自己集積法および交互積層法について述べられている。第2章では、疎水性粘土を用いたLB法による薄膜製造法の詳細が述べられている。第一段階として、長鎖アルキルアンモニウムを用いたイオン交換によって疎水化したサポナイトをクロロホルム溶液へ分散した。疎水化粘土を空気-水界面上に展開し表面積-面積等温曲線を測定した。得られた結果と計算値と比較することによって、可逆的な粘土単一層膜が形成されることを確認した。さらにこの膜を垂直累積法によって各種基板上に移し取ることで、人工的に積層した粘土薄膜を製造することができた。この積層膜をエックス線回折スペクトル、赤外スペクトル、原子間力顕微鏡等により、均一な厚さを有した粘土単一層膜の形成および粘土層1層の単位で厚さが制御できる積層膜の製造を確認した。第3章では、疎水化粘土とアラギニン酸との混合膜形成について述べている。すなわち、アラギニン酸単分子膜中に粘土粒子が1個ずつ孤立した混合膜が形成されていることを表面積-面積等温曲線を測定および原子間力顕微鏡の観察およびブルスター角顕微鏡観察によって調べた。第4章では、この様に得られた粘土LB膜の応用として、LB膜法により製造した粘土修飾電極(CMEs)の電気化学的挙動をしらべた。その結果、水溶液中の希薄ルテニウム錯体がCMEsに効率よく濃集できること、さらに取り込まれた錯体の電気化学的

挙動から粘土膜中での電荷移動機構についてのモデルを提出した。これは、従来のキャスト法によっては明らかにできなかったことである。さらにもう一つの応用として、第5章では、粘土膜中での光誘起電子移動反応における粘土膜の絶縁性について調べた。これは光誘起電子給与性ルテニウム(II)錯体の単分子膜と消光性電子受容性ルテニウム(III)錯体の交互累積膜をつくり、これら錯体間で起こる電子移動反応に対する粘土層の効果調べたものである。この結果、ルテニウム(II)錯体とルテニウム(III)錯体との間に粘土層1層を挟むだけで、両者間で効率良くおこる電子移動が完全に遮断されることを示した。これは粘土単一層の絶縁性を始めて示したものである。このような結果は、これからの高密度記憶性薄膜を多層化するのに粘土膜を応用できる可能性を示したものと注目される。最後に第6章では、LB法による粘土薄膜製造の別の展開として、ハイドロタルサイトの疎水化による薄膜形成を試みた。ハイドロタルサイトは陰イオン交換体で、合成により結晶性の良好な試料をできる。自然界における有害な陰イオン除去剤としての応用が注目されている材料である。疎水化は、長鎖アルキル陰イオンの存在下でハイドロタルサイトを熱処理した混合酸化物を水和することによって達成した(再構築法)。得られた疎水化ハイドロタルサイトをクロロホルム中に分散して気体・液体界面に展開し、表面圧・面積曲線からやはり単一層からなる膜が形成されることを確認した。この膜を垂直法によって基板上に積層し原子間力顕微鏡による表面観察から均一な単一層膜が形成していることを確認した。これは結晶性ハイドロタルサイトから単一層を得た初めての例である。2価3価の金属イオンの組み合わせで膜自身に電気伝導性を付与することが出来るためにCMEsとして大いに電気化学的な応用が期待される。

これらの研究は、アメリカ化学会等の雑誌に6報の論文としてまとめられている。本論文は層状粘土鉱物を用いた薄膜形成法の新規な開発によって、粘土化学分野に対して貢献するところが大きい。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。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 岸 皓 彦
副 査 教 授 中 田 允 夫
副 査 助 教 授 佐 々 木 直 樹
副 査 室 長 渡 村 信 治 (名古屋工業技術研究所)

学位論文題名

粘土等層状無機化合物を疎水化することによる LB 膜作成法の開発とその応用に関する研究

粘土鉱物は層状無機高分子である。一つの層は厚さが約 1nm であり、シリケートとアルミネートが重なり合った構造を有している。このような層構造を持つために、粘土鉱物は高い配向性をもった薄膜になりやすく、センサーや電極修飾剤として用いられている。特に粘土薄膜修飾電極(CMEs: Clay Modified Electrodes)では、通常の電気化学反応では測定困難な希薄溶液中に存在する化合物をホスト-ゲスト反応により取り込み、電極表面に濃縮することで電気化学的に観測することができる。さらに粘土を修飾することによって、電極反応に種々の選択性を付与することも可能となる。

従来このような粘土薄膜は、水分散液をキャストするかスピンコートする方法によって作製されて来た。しかしこの方法では、膜厚や粘土粒子の配向を十分に制御することができない。本研究ではこの困難を克服するために、従来有機分子の単分子層の製造に適用されて来たラングミュアー-ブロージェット法(LB 法)による薄膜作成技術を適用した。これによって分子レベルで膜厚制御された膜製造を可能にした。

LB 法による粘土薄膜製造の第一段階として、単一層までに分散した疎水性粘土を合成した(第 2 章)。そのために膨潤性粘土鉱物の代表であるサポナイトを選んだ。サポナイトは陽イオン交換体として応用が広く行われており、人工合成の手段が確立しており安定した試料が入手可能である。長鎖アルキルアンモニウムを用いたイオン交換によって疎水化したサポナイトをクロロホルム溶液へ分散した。疎水性粘土を気-液界面上に展開し表面積-面積等温曲線を測定した。得られた結果と計算値と比較することによって、可逆的な粘土モノレイヤーが気-液界面上に形成されることを確認した。さらにこの膜を垂直付着法によって各種基板上に累積することで、人工的に積層した疎水性粘土 LB 膜を製造することができた。この積層膜をエックス線回折スペクトル、

赤外スペクトル、原子間力顕微鏡等により、均一な厚さを有した疎水性粘土モノレイヤーの形成および疎水性粘土層 1 層の単位で厚さが制御できる積層膜の製造を確認した。さらに疎水性粘土とアラキジン酸を混合して膜形成することによって、アラキジン酸単分子膜中に粘土粒子が 1 個ずつ孤立した混合モノレイヤーが形成されていることを表面積-面積等温曲線を測定および原子間力顕微鏡の観察によって確認した(第 3 章)。

この様に得られた粘土 LB 膜の応用として、粘土膜中での光誘起電子移動反応における粘土膜の遮へい効果について調べた(第 4 章)。これは光誘起電子供与体として働くルテニウム(II)錯体の単分子膜と消光性電子受容体として作用するルテニウム(III)錯体の交互累積膜をつくり、これら錯体間で起こる電子移動反応に対する疎水性粘土層の効果を調べたものである。この結果、ルテニウム(II)錯体とルテニウム(III)錯体との間に粘土層 1 層を挟むだけで、両者間で効率良くおこる電子移動が完全に遮断されることを示した。これは粘土単一層の遮へい性を初めて示したものである。このような結果は、これからの高密度記憶性薄膜を多層化するのに粘土膜を応用できる可能性を示したものである。もう一つの応用として、シリル化法による疎水化により陽イオン交換容量を保持したままの疎水性粘土を合成し、LB 膜法による粘土修飾電極(CMEs)の電気化学的挙動をしらべた(第 4 章)。その結果、水溶液中の希薄ルテニウム錯体が CMEs に効率よく濃集できること、さらに取り込まれた錯体の電気化学的挙動から粘土膜中での電荷移動機構についてのモデルを提出した。これは、従来のキャスト法によっては明らかにできなかったことである。

最後に、LB 膜法による粘土薄膜製造の別の展開として、ハイドロタルサイトの疎水化による薄膜形成を試みた(第 6 章)。ハイドロタルサイトは陰イオン交換体で、合成により結晶性の良好な試料をできる。自然界における有害な陰イオン除去剤としての応用が注目されている材料である。疎水化は、長鎖アルキル陰イオンの存在下でハイドロタルサイトを熱処理した混合酸化物を水和することによって達成した(再構築法)。得られた疎水性ハイドロタルサイトをクロロホルム中に分散して気体・液体界面に展開し、表面積-面積等温曲線からやはり単一層からなる膜が形成されることを確認した。この膜を垂直付着法によって基板上に累積し原子間力顕微鏡による表面観察から均一な単一層膜が形成していることを確認した。これは結晶性ハイドロタルサイトから単一層を得た初めての例である。2 価 3 価の金属イオンの組み合わせで膜自身に電気伝導性を付与することが出来るために CMEs として大いに電気化学的な応用が期待される。

以上、本研究で開発した LB 膜法による粘土単一層膜の開発は、粘土粒子 1 個を高分子とみなした高分子科学として粘土鉱物の化学的性質を研究する端緒となったと考えている。さらにナノメータースケールで厚さの制御できる無機絶縁層膜を製造する全く新しい方法として応用面においても大きな意味を持つと期待される。