

学 位 論 文 題 名

# Study on Template-Directed Nucleation of Layered Double Hydroxides(LDHs) by Use of Langmuir Films

(ラングミュア膜を用いたテンプレート反応による  
層状複水酸化物の製造の研究)

## 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。この目的のためには目的とする集合系を組み立てる分子組織化技術の確立は特に重要であり、Langmuir-Blodgett (LB)法や Self-assembly 法等の薄膜研究が注目されている。

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、この粘土鉱物のひとつである層状複水酸化物（以下、LDHと略記）の薄膜製造において、水界面上に形成される単分子膜（ラングミュア膜）を鋳型（テンプレート）を用いることを試み、それによって新しい分子組織膜の構築をめざしたものである。本論においては、まず、LDHを分散した水界面上に機能性金属錯体膜を展開して、界面における複合化によって電極修飾膜を製造することを試みた。次に、Mg(II)や Al(III)を含む水溶液の界面に陰イオン性の単分子膜を形成させ、この単分子膜の下においてLDHの結晶化が進行することによって結晶性の高いLDH薄膜を合成することを試みた。これらについての概略を以下に述べる。

### 1. 水界面上におけるLDHと金属錯体膜とのハイブリッド化の研究（第2章）

界面反応を利用した粘土層と機能性金属錯体との複合膜の製造法を提案した。層状化合物であるLDHは層間に陰イオンを取り込む（インタカレーション）。そこで、陰イオン性両親媒性金属錯体の単分子膜を気・液界面上に展開し、下層の水相よりLDH粒子を吸着させる。得られたLDH-金属錯体複合薄膜は、バルクのLDH-金属錯体陰イオン複合体を薄く切り取った構造に対応する。さらにこの薄膜を、LB法によって電極基板に積層し機能性修飾電極を製造した。

実験では、LDHとしてMg(II)-Al(III)型とNi(II)-Al(III)型を用い、これらを下層水溶液中に分散させて使用した。陰イオン性両親媒性金属錯体としては、ルテニウム錯体 $K_2[Ru(CN)_4L]$  ( $L = 4,4'$ -dioctadecyl-2,2'-bipyridyl)を用いた。ルテニウムシアノ錯体は酸化還元を行い、核酸塩基などの生体物質の酸化分解において高い触媒作用を示すことが知られている。この種の分子を高秩序組織化することによって、生体物質の電気化学的検出としての応用が期待できる。

ルテニウム錯体を純水あるいはLDH分散液上に展開して $\pi-A$ 等温線を調べた。純水上では、表面圧の立ち上がりの際の錯体単分子膜の分子面積 ( $A_c$ ) は  $6 \text{ nm}^2 \text{ molec}^{-1}$  と錯

体1分子の断面積 ( $1.5 \text{ nm}^2 \text{ molec}^{-1}$ ) よりもかなり大きく、錯体間の電気的な反発が大きいことを示している。膜の崩壊圧は約  $45 \text{ mN m}^{-1}$  であった。Mg-Al-LDH分散液を下層液に用いた場合、Acは  $4.2 \text{ nm}^2 \text{ molec}^{-1}$  と小さくなった。これは、LDH粒子と錯体分子が静電的な相互作用で結びつき、そのために錯体間の反発が減少したことを示唆している。

マイカ等の親水基板上に積層したルテニウム錯体のみの単分子膜およびLDH-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。ルテニウム錯体のみの単分子膜ではAFM像では、非常に興味あることに幅  $100 \text{ nm}$  高さ  $10 \text{ nm}$  程度のひも状の会合体が見られた。一方、LDH-ルテニウム錯体複合単層膜のAFM像では、LDH粒子がこの紐に沿って結合しているのが見られた。1個のLDH粒子は厚さ約  $12 \text{ nm}$  と見積もられた。これはLDH層が約15層積層していることに対応している。すなわちLDHはスメクタイト系粘土鉱物と異なって1層にまで無限膨潤することはない。このことは従来の電子顕微鏡観察と一致している。

得られたLDH-ルテニウム錯体複合単層膜をITO電極基板上に積層して、その電気化学的性質を調べた。Mg-Al-LDHを用いた場合には、電気化学不活性であり、錯体の酸化還元も見られない。これはLDH膜が錯体からITO基板への電子移動を妨げていることを示している。ところがNi-Al-LDHを用いると、錯体およびNi(II)による酸化還元波が見られた。このことはLDH中のNi(II)が電子の仲介役となって、Ru(II)錯体の電子移動を助けていることを示している。このように、LDHと金属錯体とを多重層膜として複合化することによって、一方向的な電子移動を実現したことは、これを利用して高感度な電気化学センサーへと展開できる点など、価値ある結果であると思われる。

## 2. 水界面上におけるLDHと金属錯体膜とのハイブリッド化の研究 (第3章)

次に、LDHの成分イオンを含む水溶液の界面に陰イオン性の単分子膜を形成させ、これを鋳型 (テンプレート) にしてLDHの結晶化が促進される可能性を調べた実験について述べる。下層には  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  を含み ( $\text{pH}=10.5$ )、単分子膜の下において反応が進行することによって結晶性の高いLDH薄膜を合成することをめざした。

各種の下相のもとでステアリン酸の $\pi$ -A等温線を調べた。 $\text{pH } 10.5$  のNaOH水溶液上では、表面圧の立ち上がりの分子面積 (Ac) は  $0.22 \text{ nm}^2 \text{ molec}^{-1}$  で1分子の断面積 ( $0.20 \text{ nm}^2 \text{ molec}^{-1}$ ) に近い値であった。同じ $\text{pH}$ の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液ではAcは  $0.22 \text{ nm}^2 \text{ molec}^{-1}$  で変わりがなかった。しかし表面圧の上昇はかなり急で、膜がMg(II)イオンの結合によって硬くなっていることがわかった。同じ $\text{pH}$ で $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を含む下相では、Acは  $0.40 \text{ nm}^2 \text{ molec}^{-1}$  とかなり大きく、これはおそらく $\text{Al}(\text{OH})_3$ が吸着して膜が拡張したことを示している。

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を含む下相を用い、Acの付近で1-6時間表面圧を一定に保った。その後、膜を基板に積層してAFMで観察した。その結果、6時間後の膜観察では $10\mu$ の大きさで厚さ $20\text{nm}$ の薄膜の成長が見られた。XRDによる測定では、 $\text{CO}_3^{2-}$ イオンが層間にインタカレートされたLDHであることがわかった。このような大きさを持つLDH結晶を得るためには、通常均一沈殿法により数ヶ月の期間を要する。ステアリン酸膜が極めて効率のよいテンプレートとして働くことが見出された。水界面上での結晶成長をブルースター角顕微鏡 (BAM) でも観察した。

以上の解析結果から、今回ラングミュア膜を用いたテンプレート反応による層状複水酸化物の製造の研究によって、LDH-Ru(II)金属錯体ハイブリッド膜や大きなLDH結晶を得ることができた。これらの薄膜は、均一系において作製されるインターカレーション化合物とは異なり、基板の表面状態や積層条件によってさまざまな組織化形態を分けてつくることのできる。本研究に於いて、水/空気界面におけるLDH-有機複合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 中 田 允 夫

副 査 助 教 授 グンチェンピン

副 査 助 教 授 高 橋 正 行 (化学専攻)

## 学 位 論 文 題 名

### Study on Template-Directed Nucleation of Layered Double Hydroxides (LDHs) by Use of Langmuir Films

(ラングミュア膜を用いたテンプレート反応による  
層状複水酸化物の製造の研究)

粘土鉱物は、層状結晶であり層間に分子やイオンが高密度で高度の組織化された集合体を形成して吸着することが知られている。近年、このような粘土鉱物と有機分子との複合体が機能性材料として大きな注目を集めて来た。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分野である。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2つに分かれる。まず始めに、水界面上における層状水酸化物（以下LDHと略す）と金属錯体膜とのハイブリッド化の研究である（第2章）。得られたハイブリッド膜は電極修飾膜として用いられた。次に、陰イオン性の単分子膜をテンプレートにした上におけるLDHの合成である。この方法によって、ナノメートルの厚さの結晶性LDHを得ることができた。以下にこれらについて詳述する。

#### 1. 水界面上におけるLDHと金属錯体膜とのハイブリッド化の研究（第2章）

ここでは界面反応を利用したLDHと機能性金属錯体との複合膜の製造法を提案した。具体的には、陰イオン性両親媒性金属錯体の単分子膜を気・液界面上に展開し、下層の水相よりLDH粒子を吸着させ、得られたLDH-金属錯体複合薄膜を、LB法によって電極基板に積層し機能性修飾電極を製造した。

実験では、LDHとしてMg(II)-Al(III)型とNi(II)-Al(III)型を用い、これらを下層水溶液中に分散させて使用した。陰イオン性両親媒性金属錯体としては、ルテニウム錯体 $K_2[Ru(CN)_4L]$  ( $L = 4,4'$ -dioctadecyl-2,2'-bipyridyl)を用いた。この薄膜で修飾した電極は核酸塩基（とくにGMP）などの生体物質の酸化分解において高い触媒作用を示すことが示された。このようにこの複合膜は、生体物質の電気化学的検出としての応用が期待できることが評価された。

さらに、この複合膜をマイカ等の親水基板上に積層し原子間力顕微鏡（AFM）で観察し

た。得られた AFM 像では、LDH 粒子が錯体の会合した紐状の集合体に沿って結合しているのが見られた。1 個の LDH 粒子は厚さ約 12 nm と見積もられた。これは LDH 層が約 15 層積層していることに対応している。すなわち LDH は無限膨潤することが知られているスメクタイト系粘土鉱物と異なって 1 層にまで無限膨潤することはないことが明らかにされた。このことは従来の電子顕微鏡観察と一致している。

## 2. 水界面上における LDH と金属錯体膜とのハイブリッド化の研究 (第 3 章)

次に、陰イオン性の単分子膜をテンプレートにした高結晶性の LDH 薄膜の合成を試みた。このようなテンプレートを用いた鉱物の合成は最近報告されているが、それらはハイドロキシアパタイトやカルサイトなど単純なイオン性結晶に限られている。本研究によって初めて、共有結合性の鉱物が得られた点は高く評価される。

この方法では、LDH の成分 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) を含む下相の上に陰イオン性単分子膜としてステアリン酸を用いた。この膜のしたで LDH の結晶化が促進されることが各種の分光法によって確立された。得られた膜をマイカ基板に積層して AFM で観察した結果、単分子膜展開後 6 時間後では  $10\mu\text{m}$  の大きさで厚さ  $20\text{nm}$  の薄膜の成長が見られた。さらに X 線回折法による測定結果では、 $\text{CO}_3^{2-}$  イオンが層間にインタカレートされた LDH であることが確認された。

このような大きさを持つ LDH 結晶を得るためには、通常均一沈殿法により数ヶ月の期間を要することを考えると、ここで初めて明らかにされたステアリン酸膜下での LDH 合成は、極めて効率のよい反応であることが結論される。

さらに透過型電子顕微鏡によって、得られた薄膜状結晶が確かに LDH 単結晶であることと、その成分が通常の均一系でえられたものとは異なる ( $\text{Al}(\text{III})$  成分が多い) ことが明らかにされた。この点は、テンプレート効果を如実にしめすものとして興味ある点である。

これらの結果は現段階で、国際誌に 3 報の原著論文として公表されている。これらのことより、審査員一同は本研究が博士 (理学) の学位に値する内容であると結論した