HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 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 |
| Author(s) | 犬飼, 恵一 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(理学) |
| Dissertation Number | 乙第5743号 |
| Issue Date | 2001-03-23 |
| DOI | https://doi.org/10.11501/3182599 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/51512 |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | 000000400216.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 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

大　鋼　悳　一

①

# 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

犬飼恵一

謝辞

この論文は、1993年8月2日から26日の北海道大学理学部への流動研究がそもそものはじまりで、1996年での1年間の国内留学がきっかけで本格的に取りかかり、その後名古屋工業技術研究所での研究をまとめた、1993年から2000年間の研究概要です。

このテーマを与えていただき、論文提出の機会を与えていただきました、主査教授の山岸皓彦教授、及び北海道大学に深く感謝いたします。

また、テーマの根幹をなす粘土に興味を向けていただき、また主査教授の出会う機会を与えていただいた、芝崎靖雄統括研究調査官にお礼申し上げます。

研究論文作成、実験の考え方、注意点、解釈に於いて大変有意義なご意見を下さり、この論文を出すに当たってお力添えいただきました、渡村信治室長に心より感謝いたします。

各章の実験におきまして、電気化学測定での共同研究者であり公私ともに励ましてくれました堀田裕司様、粘土研究をはじめた頃何も分からなかった私に、励ましと試料の扱いに関してご教授いただきました越野隆史様、サポナイトの試料のご提供とインターカレーションの方法でご相談にのってくれました鈴木憲司様、構造解釈等でご教示してくれました宮脇律郎様、蛍光エックス分析でご協力くださいました鈴木正哉様、ハイドロタルサイトでの研究で共に仕事をしました元愛知工業大学学生の日江井淳智様、及び名古屋工業技術研究所スタッフの皆様に感謝いたします。

また、北海道大学留学中に赤外線スペクトルで装置をお借りした北海道大学触媒化学研究センターの荒又明子助教授、ブルースター角顕微鏡をお借りした北海道大学電子科学研究所の中村貴義教授、それにブルースター角顕微鏡での解釈等でお世話になりました昭和電工株式会社の田村堅志様、北海道大学理学部生体高分子設計学講座第2のスタッフ、学生、卒業生の皆様にお礼申し上げます。

LB 膜作成における技術的相談や試し実験を快く引き受けていただきました、日本レーザー電子株式会社の皆様にも感謝いたします。

錯体への興味、化学における基礎的な知識と、研究に対する姿勢を教えていただきました、恩師の山内脩名古屋大学名誉教授(現在関西大学教授)に感謝いたします。

私に、科学のおもしろさを初めて教えてくれた両親には何よりも感謝するばかりです。

そして、この論文の校正を引き受けてくれ、励ましてくれた私の妻と、疲れたときに心の安らぎを与えてくれた娘にも感謝したいと思います。

# 目次


第1章　序論

背景　1
目的　3
各章の概要　4
参考文献　5

第2章　トリメチルステアリルアンモニウムイオンによるイオン交換法で作成した疎水性サポナイトを用いたLB膜の作成

概要　8
はじめに　8
実験　9
結果と考察　11
まとめ　15
参考文献　16

第3章　アラキジン酸とサポナイトーアルキルアンモニウム複合体による気-液界面上での混合モノレイヤーの特性

概要　31
はじめに　31
実験　31
結果と考察　32
まとめ　34
参考文献　34

第 4 章　サポナイトーアルキルアンモニウム複合体の LB 膜による光誘起電子移動の内部遮へいとしての応用に関する研究

概要　42
はじめに　42
実験　43
結果と考察　44
まとめ　47
参考文献　47

第 5 章　シリル化法による疎水性粘土の作成と LB 膜法により作成した粘土修飾電極

概要　54
はじめに　54
実験　56
結果と考察　58
まとめ　63
参考文献　63

第 6 章　再構築法により合成した疎水性ハイドロタルサイトの LB 膜化

概要　82
はじめに　82
実験　83
結果と考察　85
まとめ　87
参考文献　87

# 第1章　　序論

## 背景

都会に住む私たちにとって、土・粘土はあまり身近に感じられない物質になりつつある。 実際には公園・花壇・河川に行けばいつでもお目にかかれるのだが、意識して接するとなると園芸教室や陶芸教室、子供たちと校庭や公園に行った時、公園で疲れてふと目を地面にやった時ぐらいだろう。 古くから人類は焼き物・煉瓦を通して土・粘土と密接な生活をしてきた。 最近では生物の発生に粘土が触媒として[1)]大きな役割を果たしたり、あるいはアミノ酸など生物が生体構成物質として選んだ光学異性体の選別[2~5)]等に深く係わっているという研究が行われている。特に粘土の一種である、スメクタイト系粘土(サポナイトはその一種)は2次元的に結晶化したシリケート層[6)]を持ち、その層間に交換可能な陽イオンを持つことで、陽イオンあるいは極性分子とのホスト役としてホスト・ゲスト反応を示すことから、多くの研究者の注目を浴びている[7)]。 初期の頃はナトリウムイオン・カルシウムイオンといった低分子の無機イオンの交換反応や、色素等の吸着などが研究の中心であった[8~10)]。 これらの研究は、薬の緩衝剤、樹脂の劣化防止剤、水質調整剤、洗剤、油等の精製等に大きく貢献している。 また、これら研究の延長上として最近は化粧品等に含ませたり、車のシートなどの脱臭剤など身近な存在として、高付加価値のある利用が行われている。最近の研究はさらに複雑になり、機能性有機物を意図的に導入し、電気化学[11~16)]、触媒化学[3)]、電子デバイス等の高度な利用を目指した基礎研究の報告が行われている。

粘土の電気化学的な研究では Bard らによる粘土修飾電極(CMEs：Clay Modified Electrodes)が最初である[11)]。 彼らの報告以降、電極表面に粘土を用いた粘土修飾電極の研究はブームとなり多くの研究が行われている。 粘土を塗布すると、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が、電極表面で濃縮され電気化学的に活性状態となって観測できる。 さらに、粘土に何らかの修飾を加えると、取り込まれるゲスト化合物を種々選別する可能性がある。 山岸ら[2, 3)]は3枚スクリューの光学異性体を持つ化合物としてよく知られている $Ru(bpy)_3$、$Ru(phen)_3$ をモデル物質として用いることによって、ゲスト化合物の光学的選別を行う画期的な研究報告をしている。 この研究は電気化学的光学異性化反応・カラムによる光学異性体の分別等の実用面でも大きな成果を上げている。

しかし粘土は分子としての大きさはまちまちで、合成有機高分子のように十分なキャラクタリゼーションがなされていないために、基礎的な研究はあまりなされていない。 特に最近は、塗布法により薄膜を作成して電気化学的・光学的な、現象論的研究はめざましい。 しかし、より物理的・理論的研究へと向かうには分子レベルでの厚み制御が必要であろう。 ラングミュアー-ブロージェットらによって開発された薄膜作成技術は、分子レベルでの積層が可能な点で大変優れている。 粘土の研究に、この技術が適用されたならば、分子レベルでの膜厚制御が可能となり、より分子論的な研究へと進めることが可能となる[17, 18]。 また、この技術を応用することで次のような特徴を有する膜材料が可能となると期待される[19]。

(1) 異なる分子を任意の順序で粘土層間に積層させることができれば、膜厚方向に性質を変化させた膜を作ることができ、この膜を使って電気修飾電極とすれば電子移動方向を規制し、効率よく光エネルギーを電気エネルギーに変換する可能性がある。

(2) 分子の配向を熱平衡状態から離れた状態に保ったまま積層させ、非対称構造を持った膜を形成する。 この様な膜を、非線形光学や強誘電柱あるいは焦電効果などに利用できないか

(3) 異なる種類の粘土の層を適当な順序で積層させれば人工的な混合層を形成できる。 天然に産出する混合層粘土のエックス線構造解析は計算機科学の進歩と共に発展してきているが、実証に必要な既知の層構造を有したモデルが存在しないために、なかなか理論から現実のモデルへ帰結できないでいる。 LB 膜化による既知物質のヘテロ膜によって、この長年の問題解決の糸口になるかもしれない。

この論文ではイオン交換法による疎水性サポナイト及びシリル化法による有機修飾疎水性サポナイト、ステアリン酸による疎水性ハイドロタルサイトに関して LB 膜化の応用が可能であることを見いだした。 しかし、実際には多くの層状無機化合物を試してきたがなかなか LB 膜化しないのが実状である。原因の一つとしては疎水化したものがクロロホルム中で剥離及び分散し難いこと、また分子の大きさが均一でなく気-液界面上で安定にモノレイヤーを形成しないことがあげられる。 最近は、図 1-1 に示したような、層状薄片を対象とした薄膜作成技術に関する研究例が報告されている。

(a)　疎水化した層状化合物をクロロホルムに分散させ、気-液界面上にモノレイヤーを形成させた後、LB 膜法の手法で基板上に累積する方法

(b)　気-液界面の下層溶液にイオン性の無機粒子を分散させ、電気的に対になるイオン性薄片結晶を気-液界面上に形成して静電相互作用で無機粒子を吸着した膜を形成する技術[18, 20, 21)]

(c)　Au と-SH 等に見られる自己集積化の性質を利用し、Au などの表面に-SH で修飾した無機粒子を固定化し、自己集積による単分子膜相当の薄膜を作る技術[22-24)]

(d)　交互積層法という、イオン性の高分子の水溶液に基板を浸して薄膜を形成し、陽イオンと陰イオンの分子を交互に積層させて、非常に容易に分子膜を形成する技術[25)]

(a)は私が本論文で行った方法で、従来行われてきた LB 膜法による評価、解釈等が適用可能な点で理論的な研究を進める上では非常に有効な手段と考えられる。 しかし、先程も述べたように疎水化とクロロホルムへの分散、気-液界面でのモノレイヤーが形成される試料を作成しない限り、先に進めない点で、研究上の困難がある。 一方(b)の方法は層状化合物を疎水化しなくても薄膜化できる点で優れているが、薄片が一枚一枚剥離していない凝集物も膜化し、更に粒子間での重なり部分での配向性の問題が残る。 また、(C)は自己集積による薄膜化なので、気-液界面での揺れ等から生じる膜の不安定性という問題が生じないため、薄膜作成のプロセスが容易である。 しかし、自己集積する基板を用いなければならず、基板が限定される点と、取り扱いが難しい-SH を有する点で問題を生じる。 (d)も、LB 膜法と比べて、作成が非常に容易な点で優れているが、高分子を介在させなければいけない点と、膜厚制御の条件をシビアにしなければいけない点に、問題を残す。

しかし、これら研究は相互に欠点を補うことがで、より大きな成果を上げる可能性があるため大変注目している。

ともあれ、人間はいつか土に帰る時を迎える。 今生きているこのときにこの”土”という物質に興味を持ち、研究する機会が与えられたことは大変うれしいことである。

## 目的

LB 膜化の第一歩として、層状粘土鉱物の代表であるサポナイト及びハイドロタル

サイトを疎水化し、クロロホルム溶液への分散を試みた。 サポナイトは陽イオン交換体の代表として、合成手段が確立しており、安定した試料が入手可能である。 また、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が入手可能である。 また、自然界では多くの天然物質が陰イオンを有しているため、陽イオン交換体のサポナイトよりも、ホストとしての役割として多くの応用が可能である点、および、2 価 3 価の金属イオンの組み合わせで多種多様な類似層状無機化合物が合成可能なため、サポナイトとは異なりホストその物が電気伝導性をもち、かつ種々の酸化還元電位を持った物を用意可能な点で注目している。

クロロホルムに分散した物を気-液界面上に展開し、モノレイヤーの形成を表面積-面積等温曲線から確認し、さらに各種基板上に移し取ることで、エックス線回折パターン、赤外スペクトル、原子間力顕微鏡観察等によりモノレイヤーの形成を確認した。

この様に得られた、疎水性粘土 LB 膜の応用を考慮し、光誘起電子移動反応におけるイオン交換法により用意した疎水性粘土 LB 膜の遮へい効果、シリル化法により作成した陽イオン交換能を有した疎水性粘土の LB 膜法による粘土修飾電極を用いた、希薄ルテニウム錯体の濃集及び電気化学的活性による検出に関して試みた。

## 各章の概要

第 2 章では、サポナイトのトリメチルステアリルアンモニウムによるイオン交換を行い疎水化し、クロロホルムへの分散を行った。 気-液界面上に展開することでモノレイヤーを形成することが表面圧-面積等温曲線から確認できた。 モノレイヤーをガラス基板・フッ化カルシウム基板上に累積したところ、Z-タイプの LB 膜が作成できた。エックス線回折パターン・透過赤外線スペクトル・原子間力顕微鏡観察による測定により、配向した疎水性粘土 LB 膜が作成可能であることが確認できた。 第 3 章で疎水性粘土 LB 膜の近接粒子間の知見を得るために、気-液界面上でアラキジン酸を展開液量を変えて混ぜ、混合疎水性粘土-アラキジン酸 LB 膜を作成した。 表面圧-面積等温曲線から、粘土粒子間の重なりの解放に伴う、極限面積の拡大が確認できた。 また、ブルースター角顕微鏡の観測と原子間力顕微鏡から、疎水性粘土粒子はアラキジン酸モノレイヤー中に均一に分散し、孤立した島状で存在していることが確認できた。 第 4 章では、光誘起電子移動反応のモデルとして非常に多く利用されているアセチルアセトナトールテニウム(Ⅲ)錯体(電子受容体)とポリピリジルールテニウム(Ⅱ)錯体(電

子供与体)とを用いて、LB 膜化し錯体間に光学的な立体効果による光誘起電子移動反応の選択性が起こることと、その電子移動層間に粘土膜を導入することで錯体間の光誘起電子移動反応に対する遮へい効果があることを確認した。 第 5 章では、サポナイトの端面を(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランでシリル化し、陽イオン交換能を維持したまま、疎水化することができた。 この疎水性粘土を用いて、LB 膜法による粘土修飾電極を試作し、$[Ru(bpy)_3]Cl_2$ による電気化学的測定を行ったところ、電気活性を示すことが確認できた。 第 6 章では、水熱合成したハイドロタルサイトをステアリン酸イオンによる再構築法により、疎水化を行い、クロロホルムに分散し、気-液界面上に展開してモノレイヤーを形成させた。 蛍光エックス線元素分析により、モノレイヤーの成分はハイドロタルサイトと同じであることが確認された。 また、可逆的な表面圧-面積等温曲線が得られた。 原子間力顕微鏡による観測を行ったところ、平坦な粒子膜の観察像が得られた。

## 参考文献


1) Sirouzu, H. S*tory of Clay*: Gihoudou: Japan, 1990; Chapter 4.

2) Yamagishi, A.; Soma, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4640.

3) Yamagishi, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 732.

4) Sato, H.; Yamagishi, A.; Naka. K.; Kato, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1711.

5) Sato, H.; Yamagishi, A.; Kato, S. *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 10933.

6) Grim, R. E.; Guven, N. *Bentonites*, Elsevier: Amsterdam 1978.

7) Kato, C.; Kuroda, K. *層間化合物の開発と応用*, CNC: Japan 1985.

8) Kato, C. *Bull. Sci. Eng. Rea Lab*. **1962**, *20*, 28.

9) Kato, C. *Bull. Sci. Eng. Rea Lab*. **1962**, *20*, 32.

10) Rolfe, B.N.; Jeffries, C. D. Science, **1952**, *116*, 599

11) Gosh, P. K.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5691.

12) Fitch, A.; Krzysik, R. J. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *379*, 129.

13) Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *385*, 163.

14) Hotta, Y.; Taniguchi, M.; Inukai, K.; Yamagishi, A.; *Langumuir* **1996**, *12*, 5195.

15) Hotta, Y.; Taniguchi, M.; Inukai, K.; Yamagishi, A.; *Clay Minerals* **1997**, *32*, 79.

16) Hotta, Y.; Inukai, K.; Taniguchi, M.; Yamagishi, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *429*,

107.

17) Kotov, N. A.; Meldrum, F. C.; Fendler, J. H. *Langmuir* **1994**, *10*, 3797.

18) Tamura, K.; Setsuda, H.; Taniguchi, M; Yamagishi, A. *Cley Science* **1999**, *10*, 409

19) Yamagishi, A; Umemura, Y.; Tamura, K.; Inukai, K. *Kobunshi Ronbunshu* **2000**, *57*,(6), 311.

20) Tamura, K.; Setsuda, H.; Taniguchi, M; Nakamura, T.; Yamagishi, A. *Chem Lett.* **1999**, 121

21) Uchita, Y.; Endo, T.; Takizawa, H.; Shimada, M. *J. Powerder Metal. Jpn*. **1994**, *41*, 1185

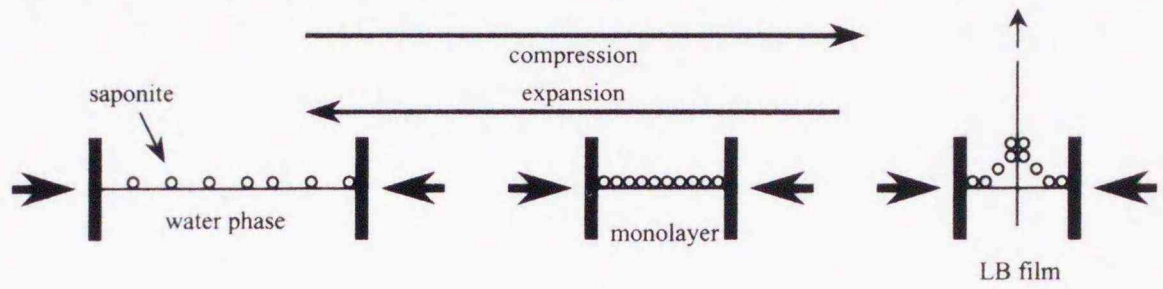
22) Hotta, Y.; Inukai, K.; Taniguchi, M.; Yamagishi, A. *J. Colloid and Interface Science* **1997**, *188*, 404.

23) Hotta, Y.; Inukai, K.; Taniguchi, M.; Yamagishi, A. *Chem. Lett.* **1997**, *1*, 83.

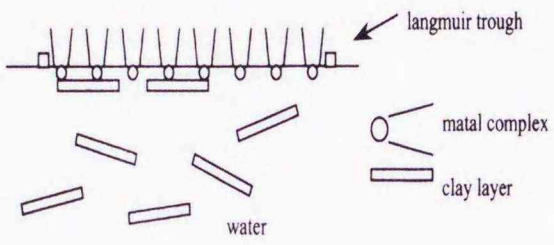
24) Hotta, Y.; Inukai, K.; Taniguchi, M.; Nakata, M.; Yamagishi, A. *Langmuir* **1997**, *13*, 6697.

25) Lvov, Y.; Ariga, K.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 6117.

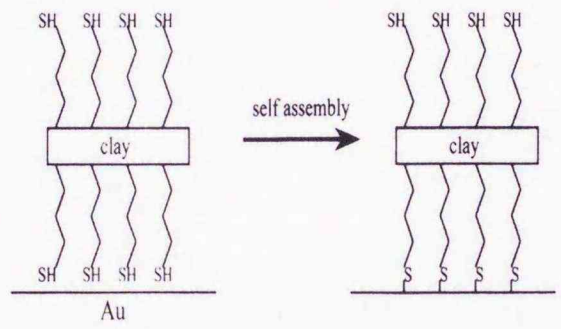
(a)　LB膜法-1：疎水化粒子を空気-水界面上に浮かべる
本研究、Kotov(ヘクトライトのLB膜)




(b)　LB膜法-2：下層液に粘土懸濁液を用いる方法
田村、遠藤




(c)　自己集積粘土：-SH基修飾した粒子を金表面に自己集積させる
堀田




(d)　交互積層法：イオン性有機高分子と粘土とを交互に積層
国武

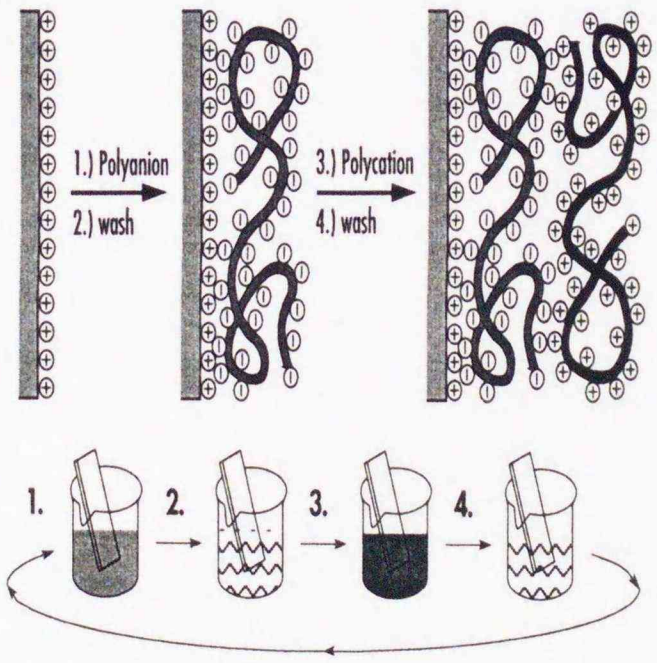



図1-1　無機粒子(層状薄片)を用いた薄膜作成

# 第 2 章　　トリメチルステアリルアンモニウムイオンによるイオン交換法で作成した疎水性サポナイトを用いた LB 膜の作成

## 概要

トリメチルステアリルアンモニウムカチオンでイオン交換した合成サポナイト(疎水性粘土)をクロロホルム中に分散し、気-液界面上に展開した。 25 °C での表面圧-面積等温曲線は分散濃度 10.0 mg/ 100 $cm^3$ のとき、可逆的な等温曲線を描いた。更に、液界面上に展開した粘土膜をモノマー状態で持続可能な最大表面圧は約 20 mN / m であり、これ以上の表面圧をかけると崩壊した。極限面積($A_c$)は分散液の滴下量に対し、ゼロ点近傍を通る比例関係を示した。 極限面積と滴下量の関係を、展開した疎水性サポナイトの理想構造式から計算したところ、およそ 1 層～2 層の理想直線の間を示すことから、気-液界面上で一部折り重なった状態で展開していることが考えられた。気-液界面上に展開している膜を親水性ガラス基板及びフッ化カルシウム基板上に累積したところ、Z-タイプの膜として積層された。 この様に作成した LB 膜は、エックス線粉末回折(XRD : X-Ray Diffraction)、赤外線スペクトル(IR : Infrared Absorption Spectra)、原子間力顕微鏡観察(AFM : Atomic Force Microscope Images)により評価した。

## はじめに

粘土に代表される、層状無機化合物は層間に交換可能なイオンを有している物が多くある[1-3]。 例えば、モンモリロナイト[2]、ヘクトライト[3]、サポナイト[4]、リン酸ジルコニウム[5]、ハイドロタルサイト[6]など天然で産出する物や人工的に合成される物など多岐に渡っている。 そのほとんどはホスト・ゲスト化合物のホストとして扱われ、ゲスト化合物の選択制や構造から由来する機能を利用し、触媒としての活用[7]、光デバイスとしての応用[8]、あるいは無機ピラー[9]を建てて多孔質材料とする研究が展開されている。 しかし、多くの層状無機化合物は発見初期の段階で、長鎖アルキルイオンをゲストとするイオン交換(インターカレーション)による層間の膨潤を研究することで、層間の電子密度やイオンの選択制、さらにはエックス線等を用いた構造解析などの研究を行うことがほとんどである[10, 11]。 この研究の過程で、長鎖アルキルイオンをインターカレートすると、ホストとなる層状無機化合物が疎水性の性質を帯びることが分かってきた。 この研究はその後、その疎水性を利用しプラスチック

等に均一に分散する充填剤としての利用価値が見いだされ、現在市販されているほとんど全てのプラスチック・ゴム製品に使われている。 わたしは、この疎水性を帯びる性質に注目し、疎水化した層状無機化合物をクロロホルム等の有機溶媒に分散し、ラングミュアー-ブロージェット(Langmuir-Blodgett)法による配向性無機薄膜の作成を試みることにした。

研究の手始めとして、元来親水性で水に混ぜれば膨潤し、さらに水を加えることで薄片の微結晶が一枚一枚はく離分散する、サポナイト(スメクタイト)を対象とした。また、サポナイトは天然で産出もするが、合成する事が可能[4]でなおかつ品質が安定した物が市販されているため、研究には最適で実際多くの研究で使用されている。

図 2-1 にサポナイトの構造を示した。 この構造はいわゆる 2:1 層の粘土といわれる物で酸化マグネシウムの八面体シートを上下の 4 面体ケイ酸が挟み込んだ構造をしている。 しかし、ケイ酸の一部はアルミン酸で置き換わるため全体としてマイナスイオンを帯びその電荷を補う形で層間に交換可能なカチオンを有している。 粘土には他にカオリナイトに代表される 1:1 層の物があり、これは八面体シートと 4 面体シートが一層ずつから成る物である[12]。

サポナイトは、水に分散させた状態で長鎖アルキルアンモニウムイオンと反応させると、乳白色の懸濁物が得られる。 この沈殿物を充分乾燥させるとクロロホルムに分散し、透明な分散液となることが分かり、LB 膜法による研究を試みた。 又、研究の過程で得られる膜は透光性の良い膜であることわかり、光デバイス等への応用が可能であることを確信した。

## 実験

試薬：

粘土試料として、クニミネ工業製の合成スメクタイト(板状サポナイト・合成サポナイト)を使用した。 この粘土の組成は$[(Si_{7.20}Al_{0.80})(Mg_{5.97}Al_{0.03})O_{20}(OH)_4]$である。 ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド($[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]Cl$)は東京化成工業製のものを使用した。 そのほか、実験で使用した試薬は全て特級で、前処理なしで用いた。 親水性ガラス基板は 0.5 規定水酸化カリウムのエタノール溶液中に数時間浸し、超純水で洗って用意した。

疎水性サポナイトの合成と展開液の調整：(図 2-2)

合成サポナイト 1 g を超純水 200 $cm^3$ に分散し、エタノールを数滴加えた後、スターラーによる撹拌と 10 分間の超音波洗浄機による分散を 3 回繰り返し、18 時間撹拌し続けた。 合成サポナイトの陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity: CEC = 80.0 mequiv / 100 g) に対し、2 倍当量のトリメチルステアリルアンモニウムクロライドを量り取り、超純水 50 $cm^3$ に溶かした。 合成サポナイト分散液にトリメチルステアリルアンモニウムクロライド水溶液を滴下しながら加えると、乳白色のゲルが得られた。滴下終了後 24 時間振とう機による撹拌を行い、沈殿物を遠心分離器(3000 rpm、5 分)で回収した。 更に超純水で全容量を 50 $cm^3$ にして、沈殿物に余分に付着したトリメチルステアリルアンモニウムクロライドを洗い流した。 この洗浄を 3 度繰り返した後、凍結乾燥機で、4 日間(水滴がトラップに氷結しなくなるまで)乾燥した。 このようにして合成した沈殿物は、疎水性を示すことから疎水性粘土と呼ぶことにする。

疎水性粘土 10.0 mg を 100 $cm^3$ のメスフラスコに量り取り、クロロホルムを約 80 $cm^3$ を加えた。 スターラーによる撹拌と 10 分間の超音波洗浄機による分散を 3 回繰り返し、一晩撹拌し続けた。 更に 20 分間の超音波洗浄機による分散をした後、テフロン製の 1 μm メンブランフィルターで吸引ろ過後、クロロホルムで正確に 100$cm^3$ にし、LB 膜作成の展開液として透明な懸濁液を得た。 この濃度で調整した試料は、表面圧-面積等温線の可逆性実験に用い、以降はより良い膜の形成のため 10.0 mg / 200 $cm^3$ の分散濃度の試料を用いた。 ただし、可逆性の実験で用いた、100 mg/ 100 $cm^3$ の試料はテフロン製メンブランフィルターによる吸引ろ過は行わず、充分な撹拌・分散後静置し、遠心分離(約 1000 rpm、3 分)した上澄み液を用いた。 元素分析の結果(観測地：炭素(0.21 %), 水素(0.04 %), 窒素(0.012 %))からイオン交換付加物の最も理想的な化学組成は$[(Si_{7.20}Al_{0.80})(Mg_{5.97}Al_{0.03})O_{20}(OH)_4]$ $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_{0.77}$ となり、分子量 998 であると決まった(計算値：炭素(0.201 %), 水素(0.034 %), 窒素(0.011 %))。

<u>測定</u>：

表面圧-面積等温曲線は、疎水性粘土モノレイヤーの可逆性実験ではジョイスレーベル(Joyce-Loebl)社製の Monolayer Coaating Unit(展開面積 1022.8～122.3 $cm^2$、モノマー展開面積圧縮速度 64.3 $cm^2$ / min)を用い、他の実験ではラングミュアートラフ(NL-LB140-MWC, 日本レーザー電子製)を使って測定した。トラフの実測面積は最高 160 $cm^2$ から最小 20 $cm^2$ の範囲で行った。 表面圧の測定は 25.0 °C でウィルヘルミーバランス法を用いて測定した。 積層膜は垂直付着法で親水性ガラス基板あるいはフ

ッ化カルシウム基板上に累積した。 膜のフーリエ赤外スペクトル測定はフッ化カルシウム基板上に累積した物をフーリエ赤外分光計(JIR-7000, 日本電子製)を使って測定した。 粉末エックス線回折測定は理学電機製(RAD-IIB)を用い、Cu $K\alpha$線(波長 0.1452 nm)で測定した。 原子間力顕微鏡観察はデジタルインスルメント社製(Nanoscope III)を使い、[$Si_3N_4$]のカンチレバーを用いてタッピングモードで観測した。

## 結果と考察

### 疎水性粘土のクロロホルム分散液の分散濃度調整

トリメチルステアリルアンモニウムによって疎水化した疎水性粘土は、クロロホルム溶液中に分散することが可能である。 しかし、分散濃度が濃いと疎水性粘土の凝集がおこりクロロホルム溶液がゲル化してしまうため、液界面上にモノレイヤー(薄膜状の単粒子として分散)を形成させるには不都合となる。 そこで、液界面上にモノレイヤーを形成するのに最適な、分散濃度のクロロホルム溶液を見積もるため、分散濃度 100.0 mg / 100 $cm^3$ と 10.0 mg / 100 $cm^3$ の 2 種類のクロロホルム溶液を調整し、表面圧-面積等温曲線の再現性(可逆性)の実験を行った。

100.0 mg / 100 $cm^3$ 分散濃度のものは、この濃度ですでにクロロホルムのゲル化が見られ、遠心分離器にかけると底にゲル化したクロロホルムが得られた。 気-液界面上への展開は遠心分離した上澄み液を用いたため、正確な分散濃度は不明である。 10.0 mg / 100 $cm^3$ の分散濃度ではゲル化しなかった。 表面圧-面積等温曲線の測定は最初にクロロホルム分散液 1 $cm^3$ を水界面上に展開し、クロロホルムが蒸発するまで 30 分放置して測定し、最大展開面積に戻して 1 時間放置後再び測定をした。 再度同じことをして、全部で 3 度測定した。 100.0 mg / 100 $cm^3$ の上澄み液を展開して得られた表面圧-面積等温曲線を図 2-3 に、10.0 mg / 100 $cm^3$ のものを図 2-4 に示した。図 2-3 から、1 回目の測定では展開面積約 500 $cm^2$ で表面圧の立ち上がりが確認された。 しかし、2 回目では 450 $cm^2$、3 回目では 400 $cm^2$ と表面圧の立ち上がり展開面積が徐々に小さくなり、また表面圧-面積等温曲線自身もかなり異なったものが得られた。 一方、図 2-4 からは、3 度の測定のいずれの場合も、約 350 $cm^2$ の展開面積で表面圧の立ち上がりが観測され、表面圧-面積等温曲線もほとんど同じ形であった。

この現象を説明するため、図 2-5 に示したような島状粒塊、単粒子分散という概念による解釈を試みた。 すなわち分散濃度が濃い場合には、疎水性粘土はゲル化によ

り数粒子集まった粒塊として、液界面上を群島のように分散した状態で漂っている。この状態を島状粒塊とでも名付ける。 この状態で展開面積を圧縮していくと、粒塊同士が接近し、ついには表面圧の上昇という形で観測される。 更に展開面積を圧縮すると、粒塊の形は変形されより小さな粒塊となりながらも、表面圧の上昇が観測されることとなる。 次に、展開面積を元の面積まで広げ表面圧の解放を行っても、一度変形された島状粒塊は元の状態には完全に戻らず、最初に展開したときよりも見かけの粒径が小さくなっていると考えられる。 従って、再度展開面積の圧縮を行った場合、表面圧上昇の展開面積は小さくなり図 2-3 の様な結果となる。 一方、分散濃度が薄く疎水性粘土がゲル化しなかった場合、図 2-5 の下方に示したように液界面上に単粒子単位で分散している。 展開面積の圧縮で単粒子は接近しついに単粒子からなる膜(モノレイヤー)となって表面圧の上昇を示す。更に圧縮することで単粒子膜は表面圧の測定に用いている濾紙を押し上げ、急激な表面圧の上昇と濾紙面に沿って単粒子膜が垂直方向へと押し出されていく。 次に、展開面積の解放を行った場合、単粒子膜を経て単粒子分散となる。 従って、何度測定しても同じ展開面積で表面圧の上昇を確認でき表面圧-面積等温曲線も絶えず同じものが得られることとなる。 この様な疎水性粘土が気-液界面上で形成する膜を単粒子膜と言う用語で解釈を試みたが、今後は LB 膜の研究で使われている、モノレイヤーという表現で、単粒子膜を呼ぶこととする。

<u>単分子膜の解放時間</u>

前の実験で、クロロホルム分散液を 1 $cm^3$ 展開したときは 1 時間の解放時間で再現性の良い表面圧-面積等温曲線が得られた。 次に 2 $cm^3$ 展開したときに再現性の良い表面圧-面積等温曲線を得るための解放時間を調べた。 結果を図 2-6 に示した。 クロロホルム蒸発後の測定では 550 $cm^2$ の展開面積で表面圧上昇が確認され、展開面積解放 1 時間後では、530 $cm^2$ で表面圧上昇となった。次に 2 時間解放したところ 550 $cm^2$ で表面圧上昇となり表面圧-面積等温曲線も初めのものとほぼ同じものが得られた。これは、2 $cm^2$ 展開したものはかなりモノレイヤーの崩壊が起こる 20 mN / m まで表面圧を掛けたために、疎水性粘土粒子間に弱い結合が生じたためと考えられる。 疎水性粘土粒子の単粒子化に液界面上の水分子の運動による拡散が関与するならば次の様なことが言える。 単粒子化するのに必要な時間(T)は、弱く結合した粒子数(N)と結合力(F)の積及び水の拡散速度(S)の商で決まる。 $T \propto N \times F / S$。 弱く結合した粒子数

は同じ表面圧では、最初に展開した単粒子数と比例し、結合力は最終表面圧と比例する。水の拡散速度は超純水では温度に比例すると考えられる。このようなことから、分散液の滴下量が多いほど、最終表面圧が大きいほど、さらに展開する下層液の水温が低いほど解放時間を多くとるように気をつける必要がある。

気-液界面上への疎水性粘土イオン交換体のモノレイヤーの形成

図 2-7 に、分散濃度 10.0 mg / 200 $cm^3$ のクロロホルム溶液を 0.3～0.8 $cm^3$ の範囲で超純水上に展開したときの表面圧-面積等温線を示している。 表面圧はおよそ 40～100 $cm^2$ のトラフ面積でゼロ値からゆっくりと 5 mN / m まで上昇した。 さらに圧縮を続けると、表面圧は急に 20～25 mN / m まで上昇し、飽和状態へと向かう。 これ以上の表面圧、すなわち飽和領域では膜が崩壊していることを示している。 この条件でも表面圧を初期面積に戻して 30 分解放後、繰り返し測定を行うと同じ等温曲線を描いた。 $A_c$ によって示した極限面積は、図中の等温曲線上昇部における直線領域を直線で外そうし、表面圧ゼロ点における面積として定義されている。 クロロホルム分散液の展開容量($V$ として定義する)の関数として $A_c$ をプロットした物を図 2-8 に示した。 この図より、次のような関数で関連づけられる直線関係を統計的に導くことができる。

$$A_c = 108.9\ V\ (cm^2) \qquad (1)$$

実験の章で定義したように、用意した疎水性粘土は化学組成 $[(Si_{7.20}Al_{0.80})(Mg_{5.97}Al_{0.03})O_{20}(OH)_4]\ [C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_{0.77}$ に基づいて、単位格子当たりの分子量が 998 として決定している。 単位格子のサポナイトのシリケイトシート表面積は $a \times b = 0.53\ nm \times 0.92\ nm$ の様に計算される [13]。 用意した疎水性粘土は薄片微結晶が単一層で剥離分散して、各々の微結晶シリケイト表面が気-液界面に平行に配向していると仮定した場合、粘土の単一層によって覆われている総表面積($A(mono)_{cal}$ として定義する)は次のような関数として得られている。

$$A(mono)_{cal} = 147\ V\ (cm^2) \qquad (2)$$

これを、図 2-8 中に(single layer)という添え字をつけた直線で示した。 同じような方法で粘土二重層として考えた場合に占めるであろう理論的表面積($A(bi)_{cal}$ として定義する)は次のような関数として得られる。

$$A(bi)_{cal} = 73.5\ V\ (cm^2) \qquad (3)$$

これも、図 2-8 中に(double layer)という添え字をつけた直線として示した。 実験の結

果から判断すると、実測値は理論的に導いたモノレイヤー(一重)層とバイレイヤー(二重)層の中間を描く直線として得られた。 これら式2と3に対する誤差の可能性は、例えばエッジ効果(疎水性粘土粒子間の重なり、端面の折れ曲がり)あるいはアルキル鎖間の反発等を考慮すれば、気-液界面上に用意した疎水性粘土が単一層と二重層の混ざった状態で形成している可能性もあると考えられる。

疎水性粘土から成るラングミュアー-ブロージェット(LB)膜の構造と特性

図2-7中における0.8 $cm^3$の等温曲線における、25 mN / m表面圧で親水性ガラス基板上に疎水性粘土モノレイヤーを50層積層した。 図2-9に示した様に、累積率は上方に引き上げたとき、ほぼ100 %で浸した基板の面積と同じ面積の疎水性粘土モノレイヤーが累積された。 すなわち、気-液界面上に浮いた疎水性粘土モノレイヤーは親水性ガラス基板上にZ-タイプ積層膜として付着したことになる。 図2-10中の下方のパターンはLB膜法で得られた疎水性粘土LB膜のエックス線回折パターンである。唯一のピークが$2\theta$= 4.48 °で観測され、基底間隔($d$(001))が1.97 nmであることが導かれた。比較として図2-10上方の曲線は同じ物質(サポナイトートリメチルステアリルアンモニウム複合体)の粉末エックス線回折パターンを示している。 粉末試料ではピークは$2\theta$= 4.84 °で観測され、基底間隔($d$(001))が1.82 nmであることが導かれた。 サポナイトの単一層の厚み0.95 nmを差し引くと、内部空間の高さは、各々LB膜法の時1.02 nmで粉末試料の時0.87 nmであることがわかった。 これら粘土の疎水化による試料の層間の膨潤は、長鎖アルキルアンモニウムイオンのイオン交換によるインターカレーションによって引き起こされた。 トリメチルステアリルアンモニウムカチオン分子の長さは2.5 nmであることが概算されている[14)]。 隣り合う粘土シート間に指を組み合わせるように二分子層を形成していると仮定した場合、アルキル鎖はLB膜法の場合、66 °で、粉末試料の場合70 °で各々傾いていることになる。 アルキル鎖はLB膜法の方が、より垂直にたっていることに注意してほしい。 これはたぶん、気-液界面上に浮いた膜のLB膜法による付着が外部圧力(すなわち表面圧下)で行われたため、インターカレートイオンの内部到達度が粉末試料中の表面密度より、LB膜法における表面密度の方がより達成しているためであろう。このLB膜と粉末試料におけるトリメチルステアリルアンモニウムイオンのインターカレートしている状態を示したモデル図を図2-11に示した。

図2-12でフッ化カルシウム基板上に10層積層した疎水性粘土LB膜の赤外透過ス

ペクトルを示した。 入射角($\theta$)を 50 °～90 °間で変化させた。 トリメチルステアリルアンモニウムイオンのメチル基の対称伸縮と非対称伸縮振動に相当する 2810 と 2850 $cm^{-1}$ のピークが観測された。 ピーク強度は光の入射角による影響はなく、膜中のアルキル鎖の回転のために配向性の存在を示すことができなかった。

疎水性粘土の LB 膜の原子間力顕微鏡観察像

図 2-13 は各試料の原子間力顕微鏡観察像で、(a)は粘土モノレイヤー層を一層累積した LB 膜の 1000 nm × 1000 nm 立体図で、(b)はその一部を 500 nm × 500 nm の範囲で拡大した物、及び(c)は塗布法によって得られた試料の 1000 nm × 1000 nm 立体図を示している。 また、図 2-14 では表面圧を 5 mN / m の低圧縮で保持した状態で 1 層累積した試料の原子間力顕微鏡観察像を示した。 どの観察像からも、LB 膜法によって得られた試料表面は互いに密に詰め込まれ、平らな薄片によって組み込まれたモザイク構造を示していた。 薄片のサイズは 20～250 nm の範囲であった。 今回用いたサポナイト試料の平均粒径を電気複屈折率測定(electric birefringence measurements)によって、以前測定したところ、350 nm の長さであった[15]。 この結果はサポナイトが微結晶であるがためである。 試料の等高線から表面の起伏は 5 nm の範囲内で平らであった。 薄片間の境界部には小さな溝が存在していた。 これらの最も小さい溝の深さはおよそ 1.5 nm でエックス線回折測定から決定した膜の基底間隔($d$(001)に大変よく相当する値を示していた。 この様に、用意した LB 膜の観察像は単一層の粘土シートから成るモノレイヤー膜であることに起因している。 塗布法により作成した疎水性粘土膜試料の原子間力顕微鏡観察像から、試料表面は粘土微結晶がいろいろな方向に配向し、厚みもバラバラであるがために LB 膜法に比べかなり起伏の激しい状態で観測された。

まとめ

トリメチルステアリルアンモニウムカチオンのインターカレーションによって得られた疎水性粘土はクロロホルム溶液に 10.0 mg / 100 $cm^3$ の濃度で分散させた展開溶液によって、可逆的な表面圧-面積等温曲線を描くモノレイヤーを気-液界面上に形成し、表面圧が 20 mN / m 以下の時、累積可能であった。 また、疎水性粘土 LB 膜は親水性ガラス基板上に Z-タイプ膜として累積されることが確認された。 親水性ガラス基板上に累積した疎水性粘土 LB 膜のエックス線回折パターンより、トリメチルステ

アリルアンモニウムカチオンが約 66°でインターカレートしたときに相当する面間隔（1.97 nm）の位置にブロードなピークが観測され、フッ化カルシウム基板上に累積した疎水性粘土 LB 膜の角度依存 IR スペクトルより-$CH_3$ 基、-$CH_2$ 基の逆対称、対称伸縮に相当する IR スペクトル（2921 $cm^{-1}$ と 2852 $cm^{-1}$）が観測された。 しかし、角度依存性は見いだされなかった。 LB 膜法と塗布法による原子間力顕微鏡観察より塗布法の場合は起伏の激しい試料表面をしていたのに対し、LB 膜法で作成した物は厚みと大きさの良く揃った薄片粒子が織りなすモザイク柄として観察された。

参考文献


1) Intercalation Chemistry; Whittingham, M. S., Jacobson, A. J. Eds.; Academic Press: New York, 1982.

2) Roy, D.; Roy, R. *Am. Miner.* **1955**, *44*, 147.

3) Decarreau, A. *Bull. Minéral* **1980**, *103*, 579.

4) Koizumi, M.; Roy, R. *Am. Miner.* **1959**, *44*, 788.

5) Clearfield, A.; Malkiewich, E. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26* (1), 117.

6) Ross, G. J.; Kodama, H. *Am. Miner.* **1967**, 52, 1036.

7) Pinnavaia, T. J. *Science* **1983**, *220*, 4595.

8) Ogawa, M.; Kuroda, K. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399.

9) Yamanaka, S.; Hattori, M. *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19* (2), 161.

10) Lagaly, G.. *Clay Miner.* **1981**, *16*, 1.

11) Ogawa, M.; Handa, T.; Kuroda, K.; Kato, C.; Tani, T. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8116.

12) 粘土ハンドブック; 日本粘土学会 編集; 技報堂出版: 1987.

13) Brindley, G. W.; G. Brown, G. "*Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*", Mineralogical Society: London, 1980; p.6.

14) Petty, M. C. "*Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*", Cambridge University Press: Cambridge, 1996; Chapter 2.

15) Nakamura, Y.; Yamagishi, A,; Iwamoto, T.; Koga, M. *Clays and Clay miner.* **1988**, *36*, 530.

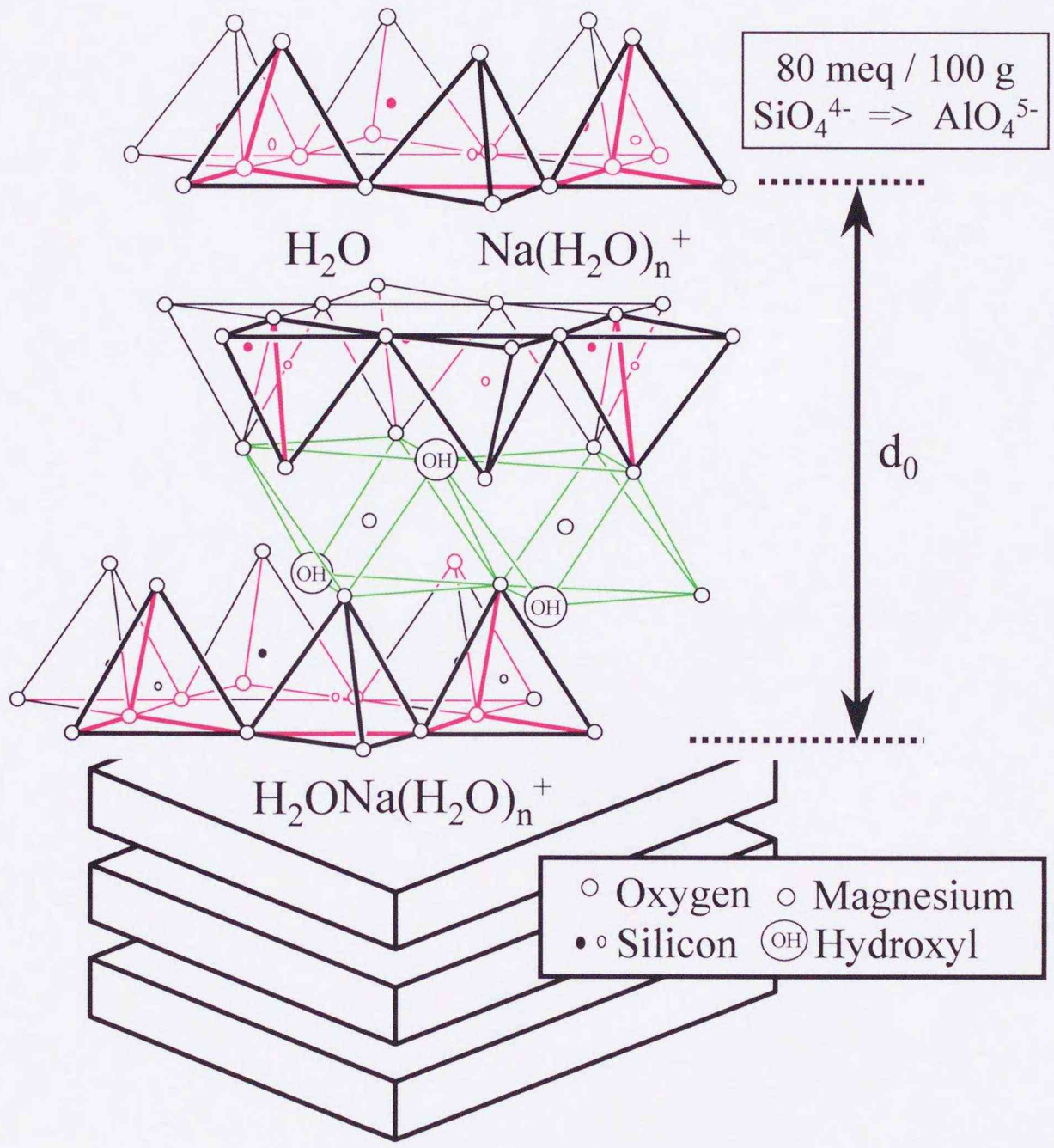



図2-1　粘土(サポナイト)の構造

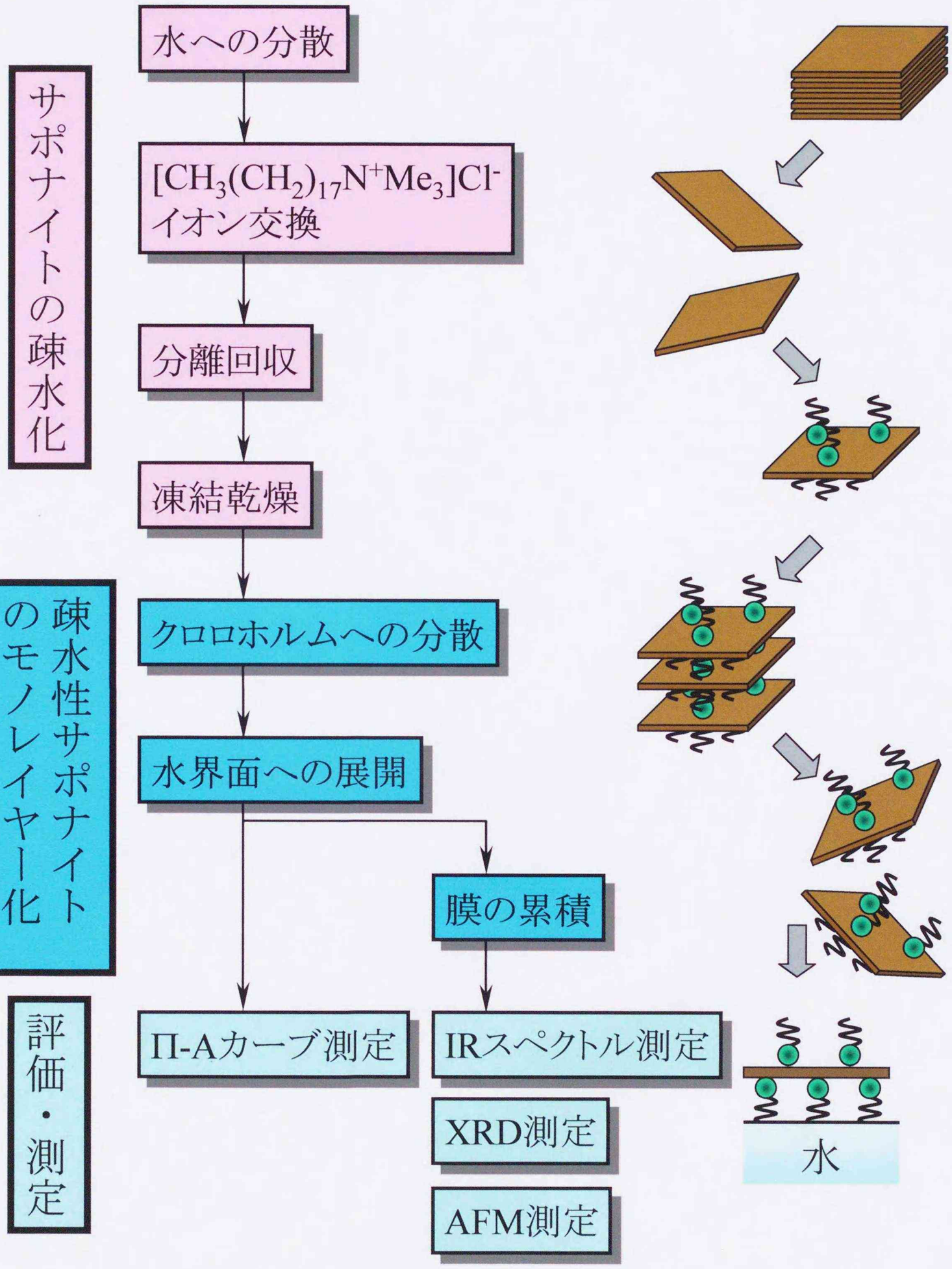



図2-2　実験スキームとサポナイトの疎水化行程のモデル図

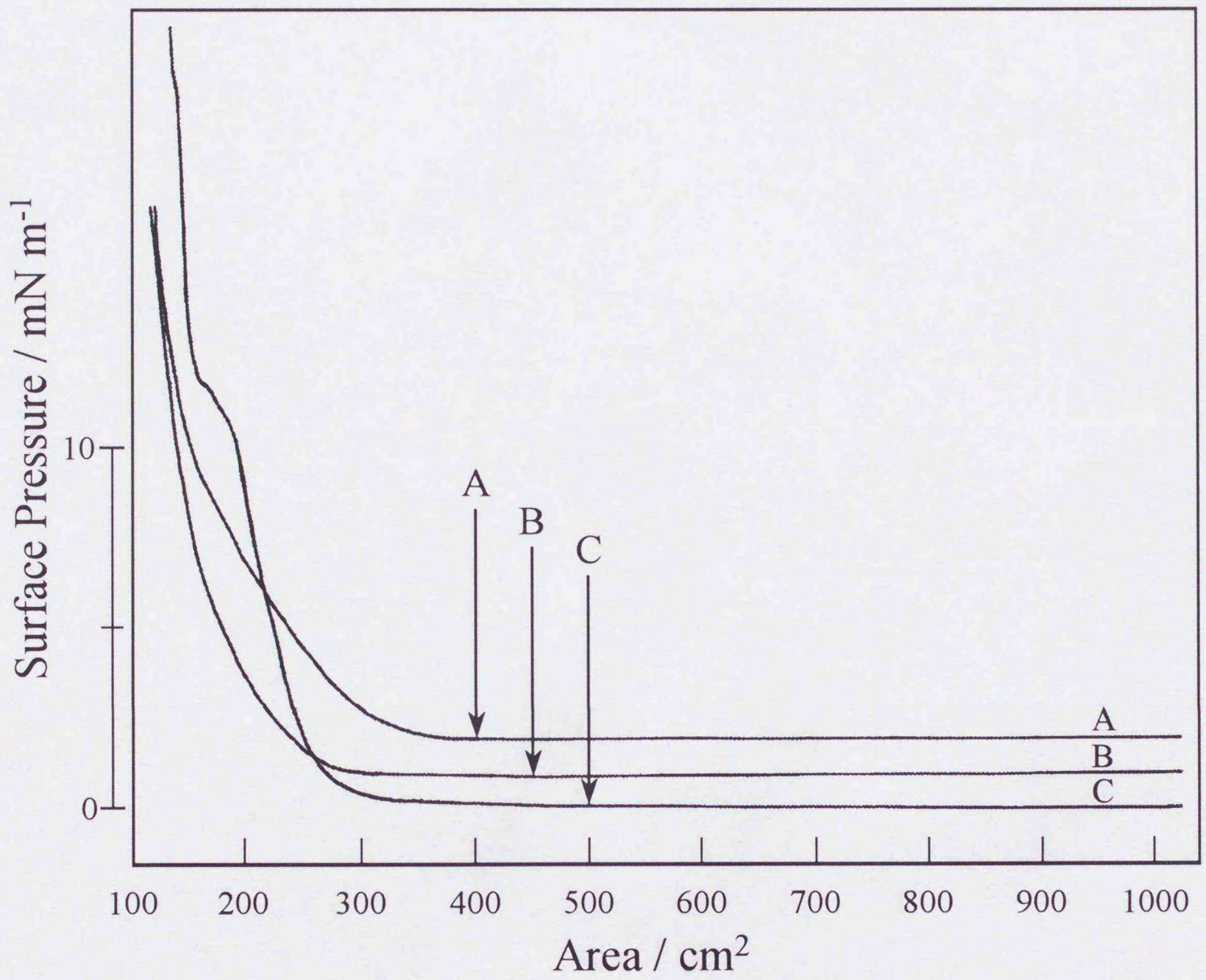



図2-3　100.0 mg / 100 cm$^3$ クロロホルム分散溶液の上澄み液の
表面圧-面積等温曲線

(A) : 3回目の測定(1時間解放後)
(B) : 2回目の測定(1時間解放後)
(C) : 1回目の測定

↓　: 表面圧上昇開始点

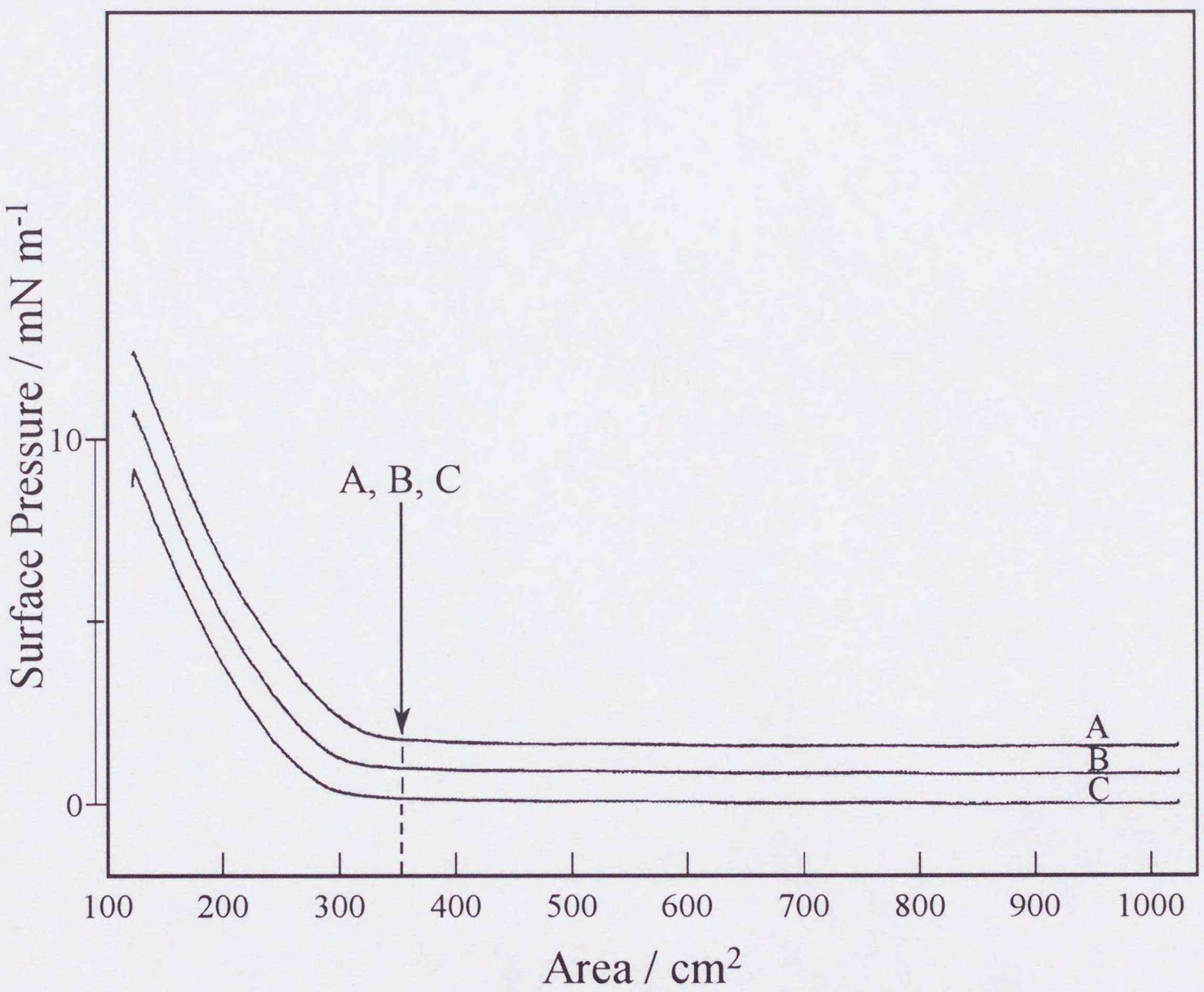



図2-4　10.0 mg / 100 cm³ クロロホルム分散溶液の
表面圧-面積等温曲線

(A)：3回目の測定(1時間解放後)
(B)：2回目の測定(1時間解放後)
(C)：1回目の測定

↓　：表面圧上昇開始点

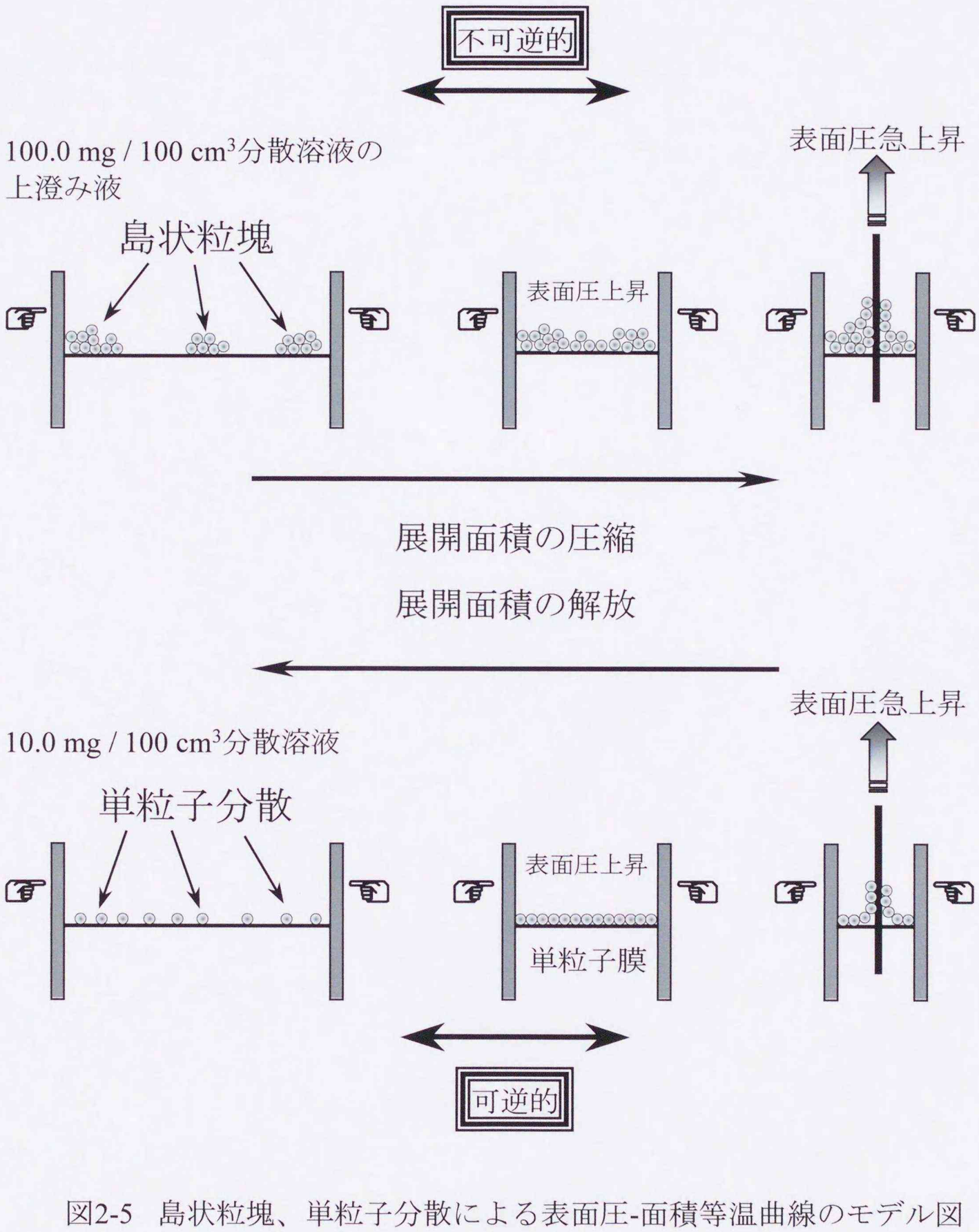



図2-5　島状粒塊、単粒子分散による表面圧-面積等温曲線のモデル図

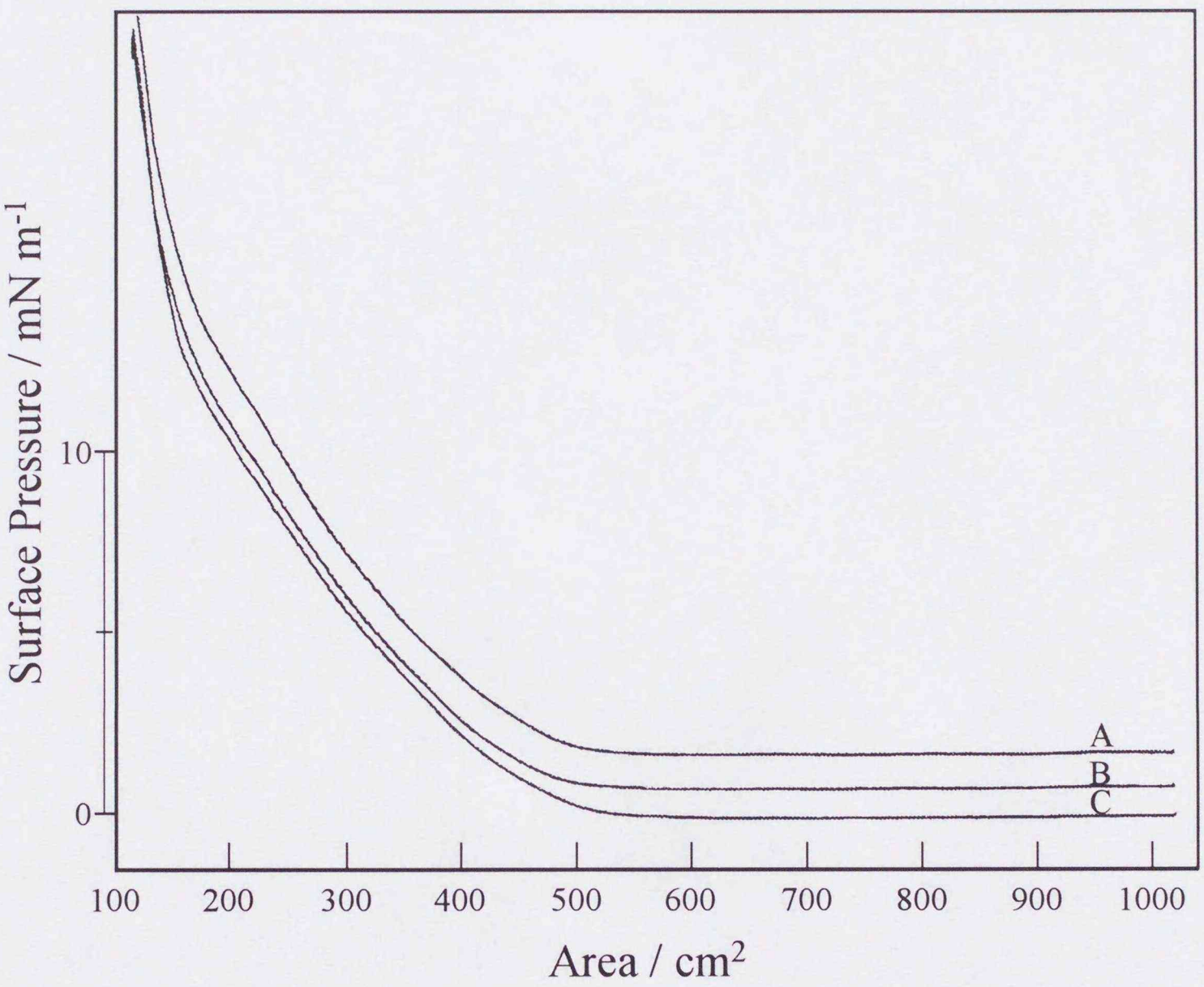



図2-6　10.0 mg / 100 $cm^3$ クロロホルム分散溶液の
2 $cm^3$の時の表面圧-面積等温曲線

(A)：3回目の測定(2時間解放後)
(B)：2回目の測定(1時間解放後)
(C)：1回目の測定

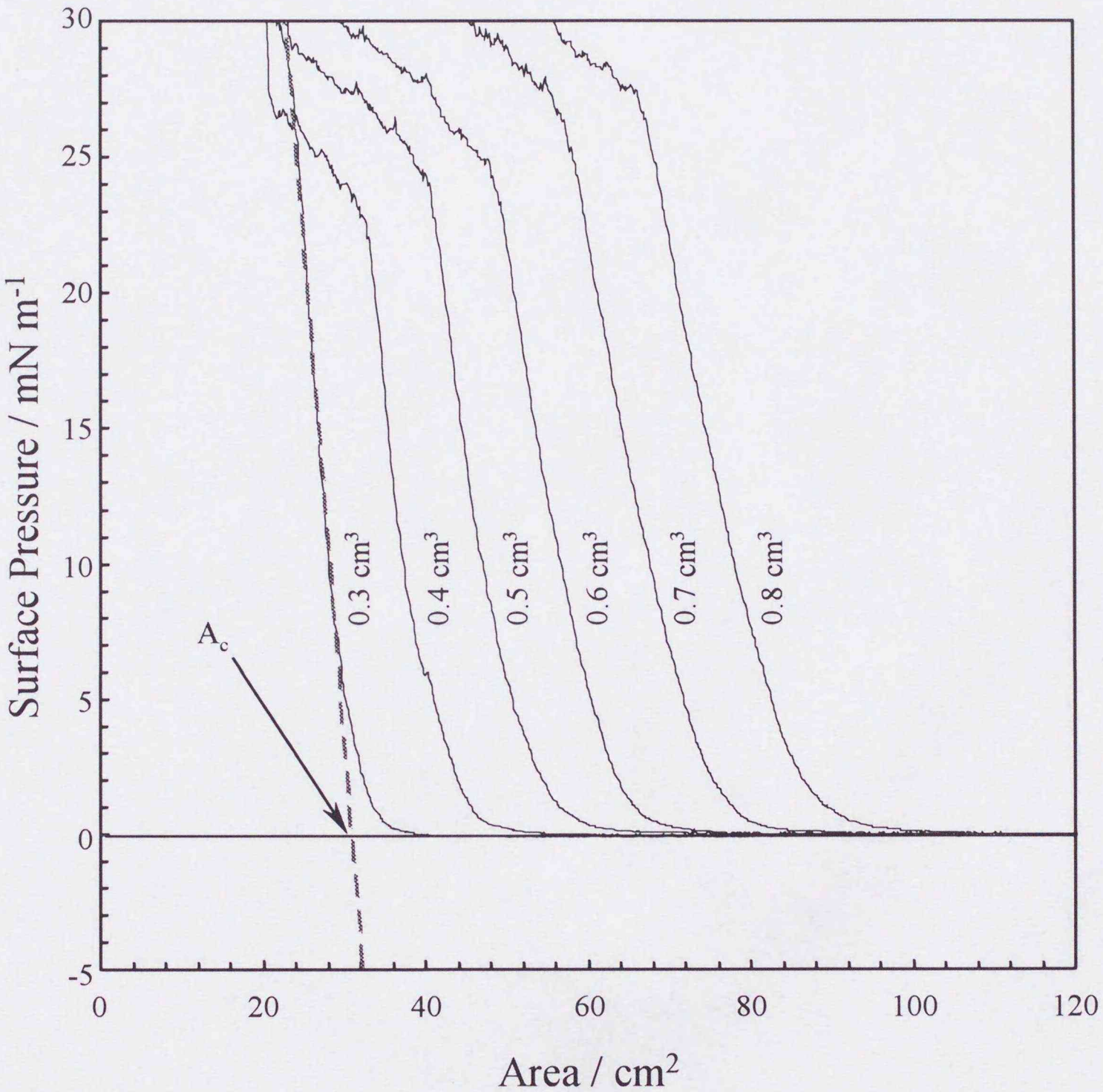



図2-7　10 mg / 200 cm$^3$分散溶液の展開容量を逐次変化させたときの
表面圧-面積等温曲線

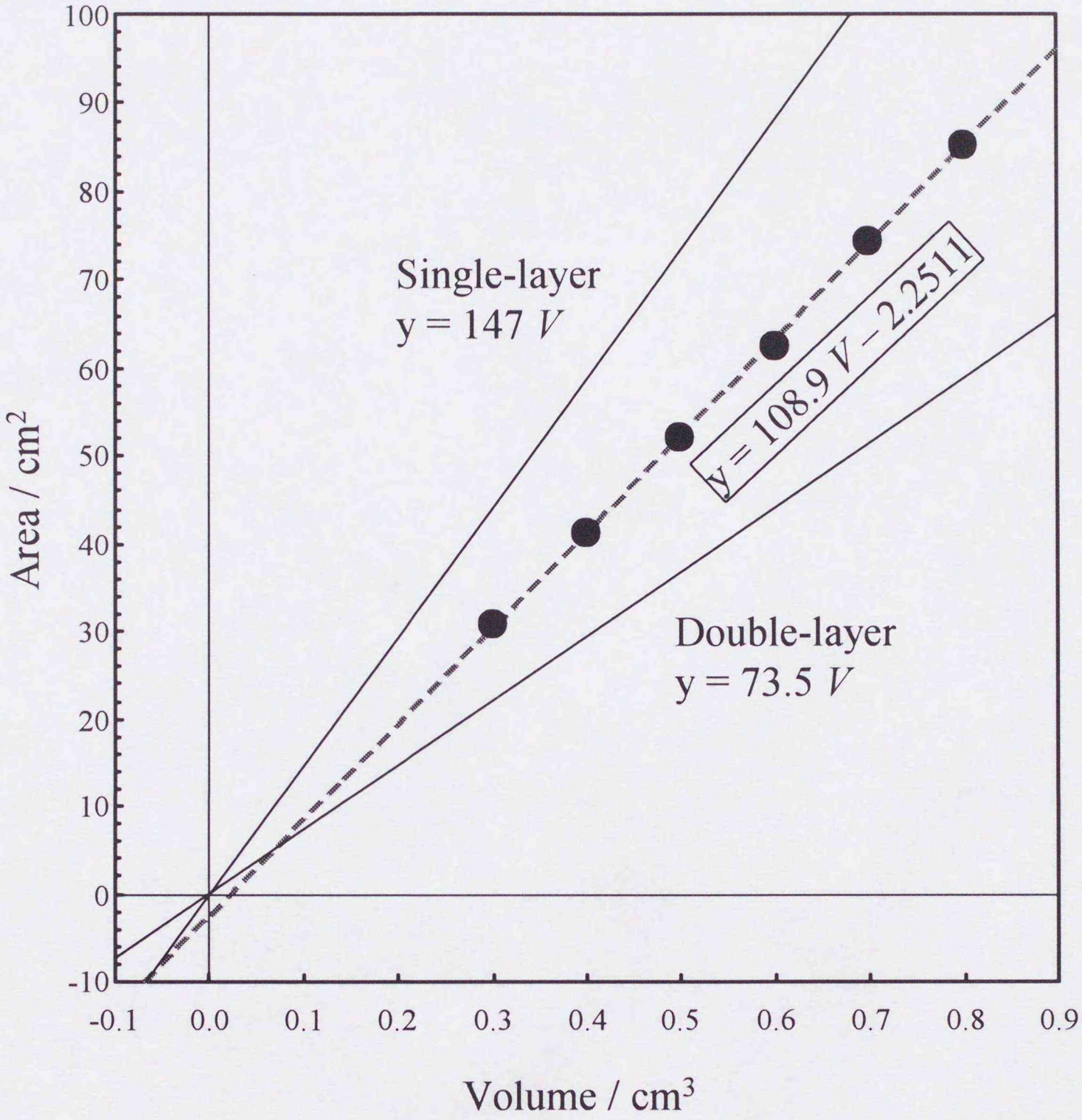



図2-8　疎水性粘土の展開容量($V$)に対する極限面積($A_c$)

点線は得られたデータを直線として仮定し、統計的に算出した
single layer　：理論的に求めた単一層状態の時に示す直線
double layer　：理論的に求めた二重層状態の時に示す直線

粘土単位格子：a × b = 0.53 nm × 0.92 nm
$[(Si_{7.20}Al_{0.80})(Mg_{5.97}Al_{0.03})O_{20}(OH)_4]\ [C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_{0.77}$ = 998

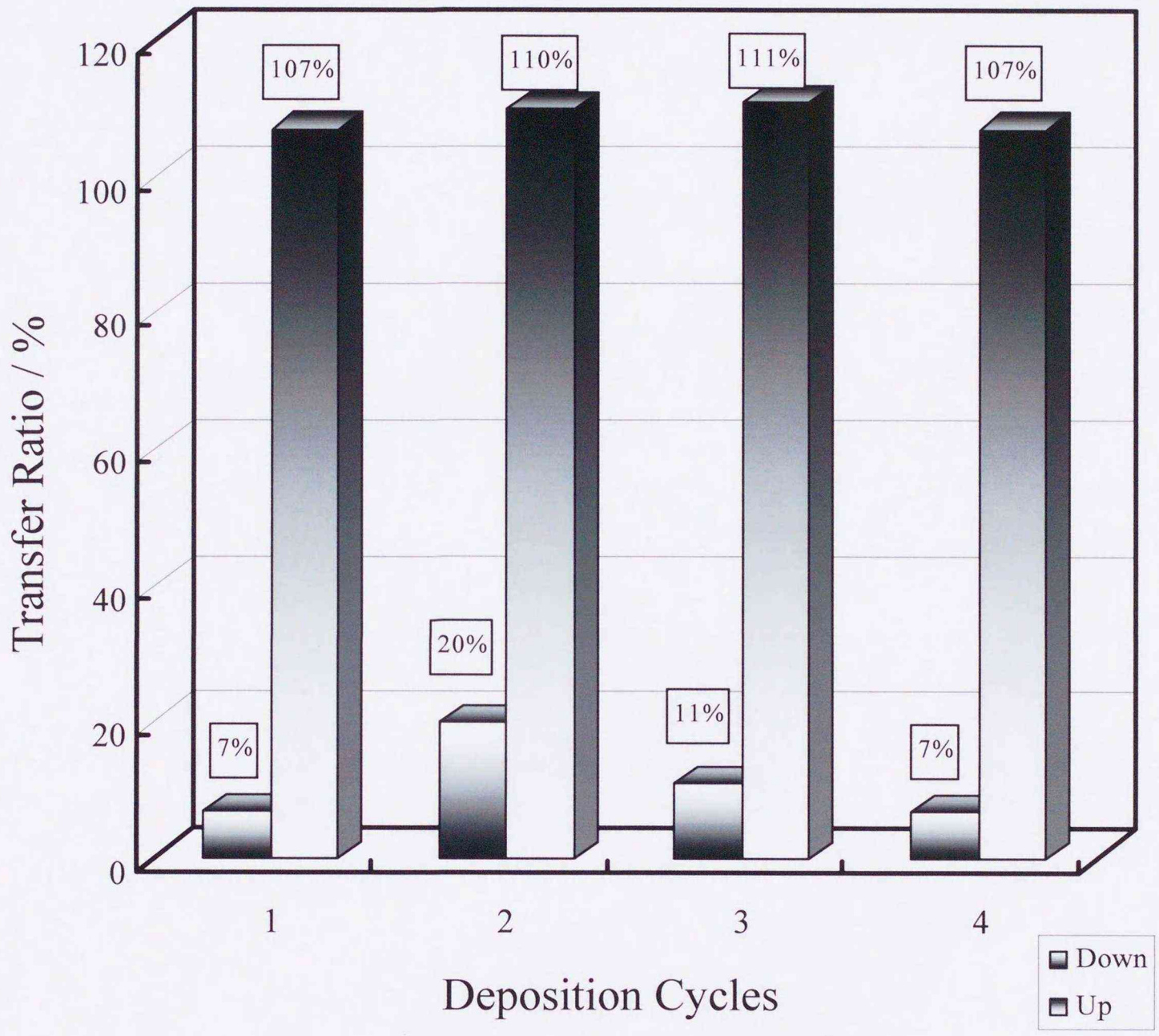



図2-9　親水性ガラス基板上に疎水性粘土モノレイヤーを
累積したときの累積率

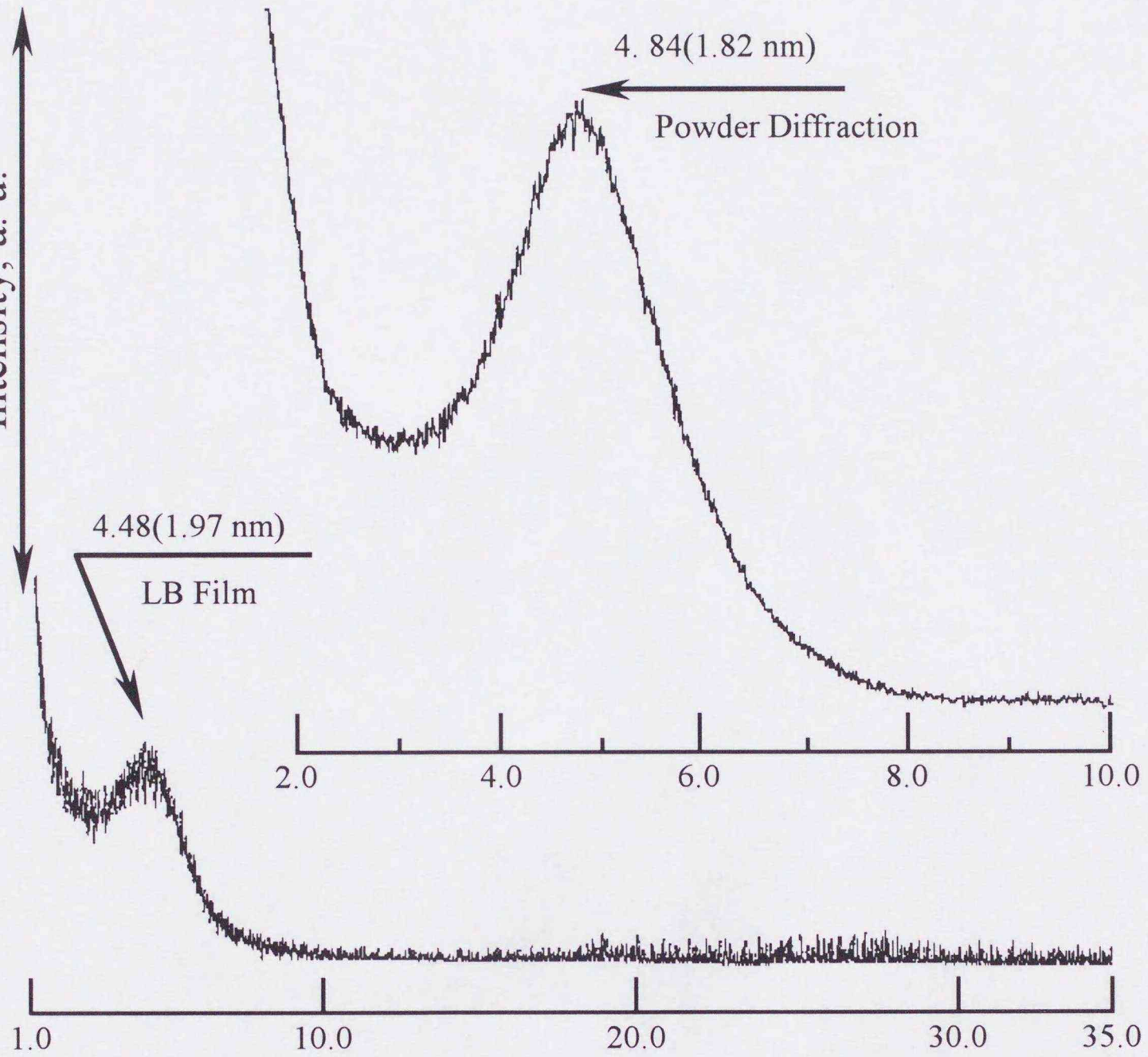
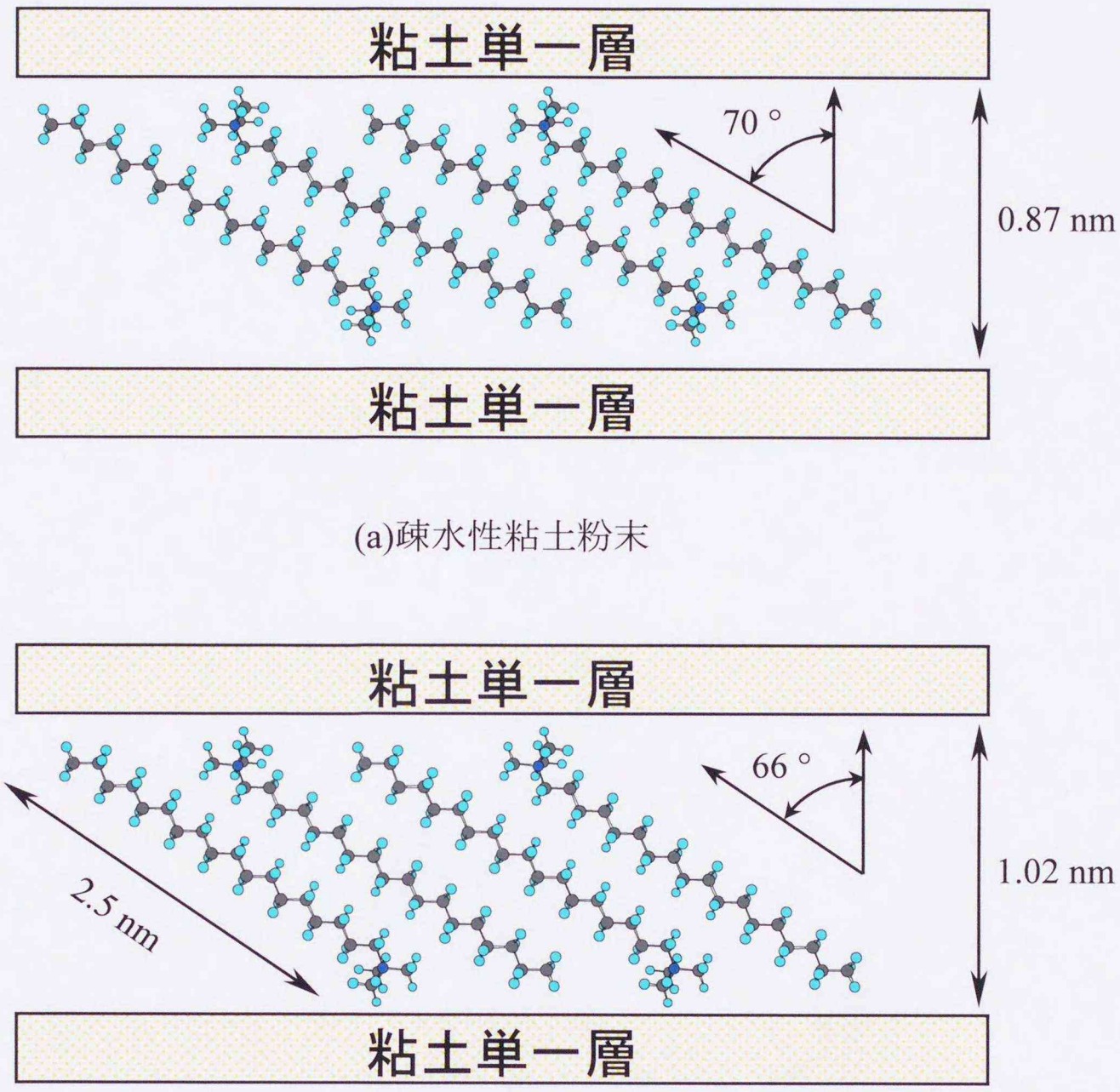



図2-10 エックス線回折パターン

上方： サポナイト-トリメチルステアリルアンモニウム複合体の粉末エックス線パターン
下方： 上方のサンプルをLB膜法で50層親水性ガラス基板上に積層した試料




(a)疎水性粘土粉末

(b)疎水性粘土LB膜

図2-11 LB膜法及び、粉末状態の疎水性粘土における粘土シートと
トリメチルステアリルアンモニウムイオンのインター
カレーション状態を示すモデル図

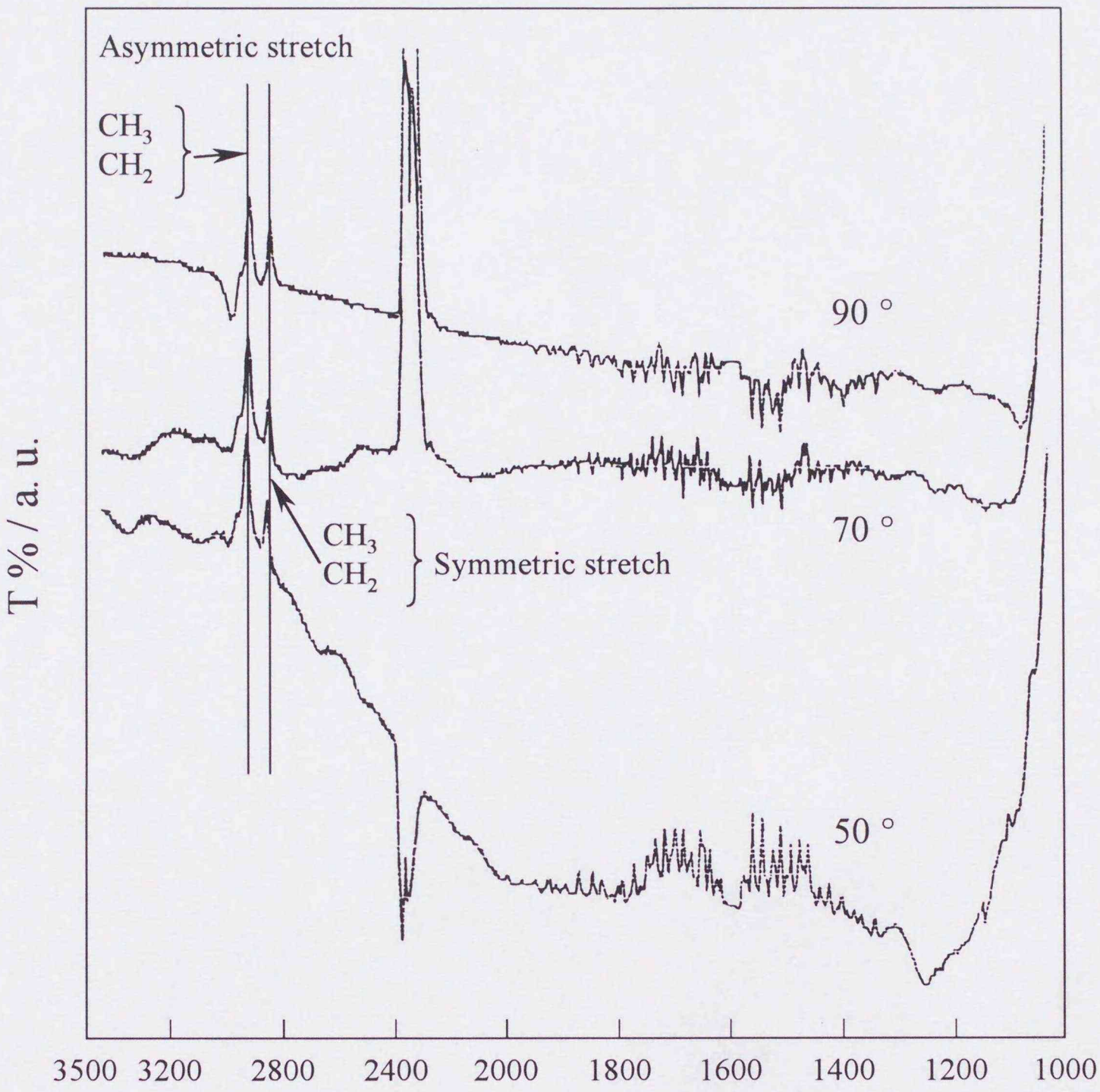
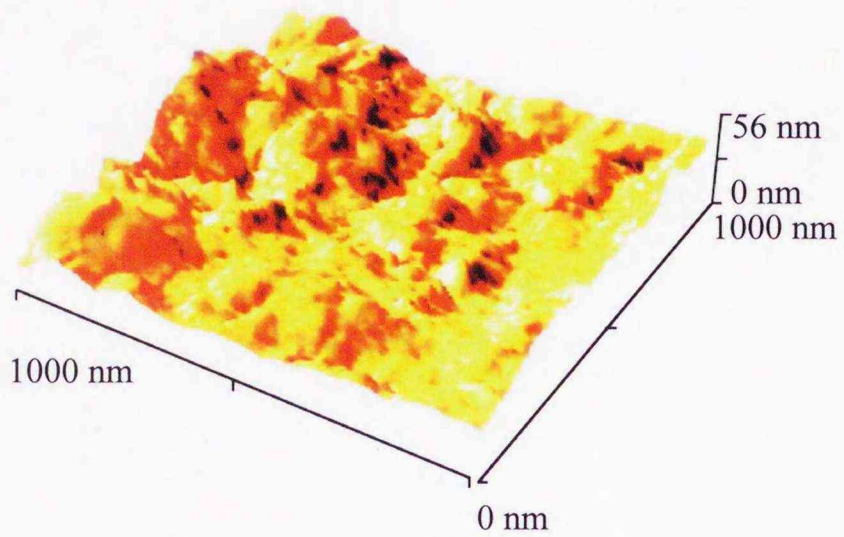
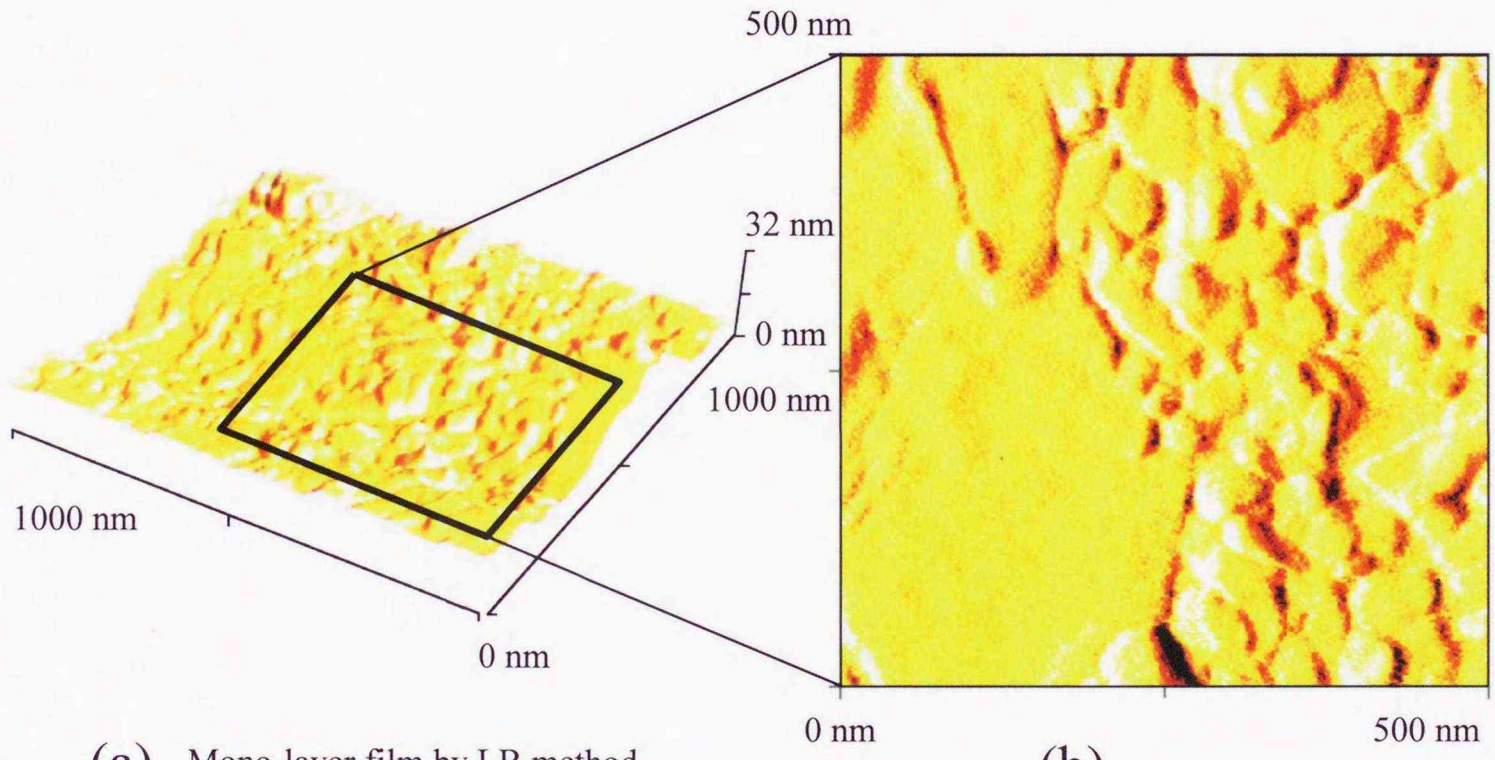



図2-12 フッ化カルシウム基板上に10層疎水性粘土モノレイヤーを累積した
試料の入射角50°、70°、90°における赤外吸収スペクトル




(c) Film by Cast method




(a) Mono-layer film by LB method (b)

図2-13 原子間力顕微鏡像

(a) 1000 nm × 1000 nm 親水性ガラス基板にモノレイヤー一層引き上げた試料
(b) 500 nm × 500 nm (a)の試料の拡大図
(c) 1000 nm × 1000 nm キャスト法で作成した試料

表面圧、20 mN / mで累積した。

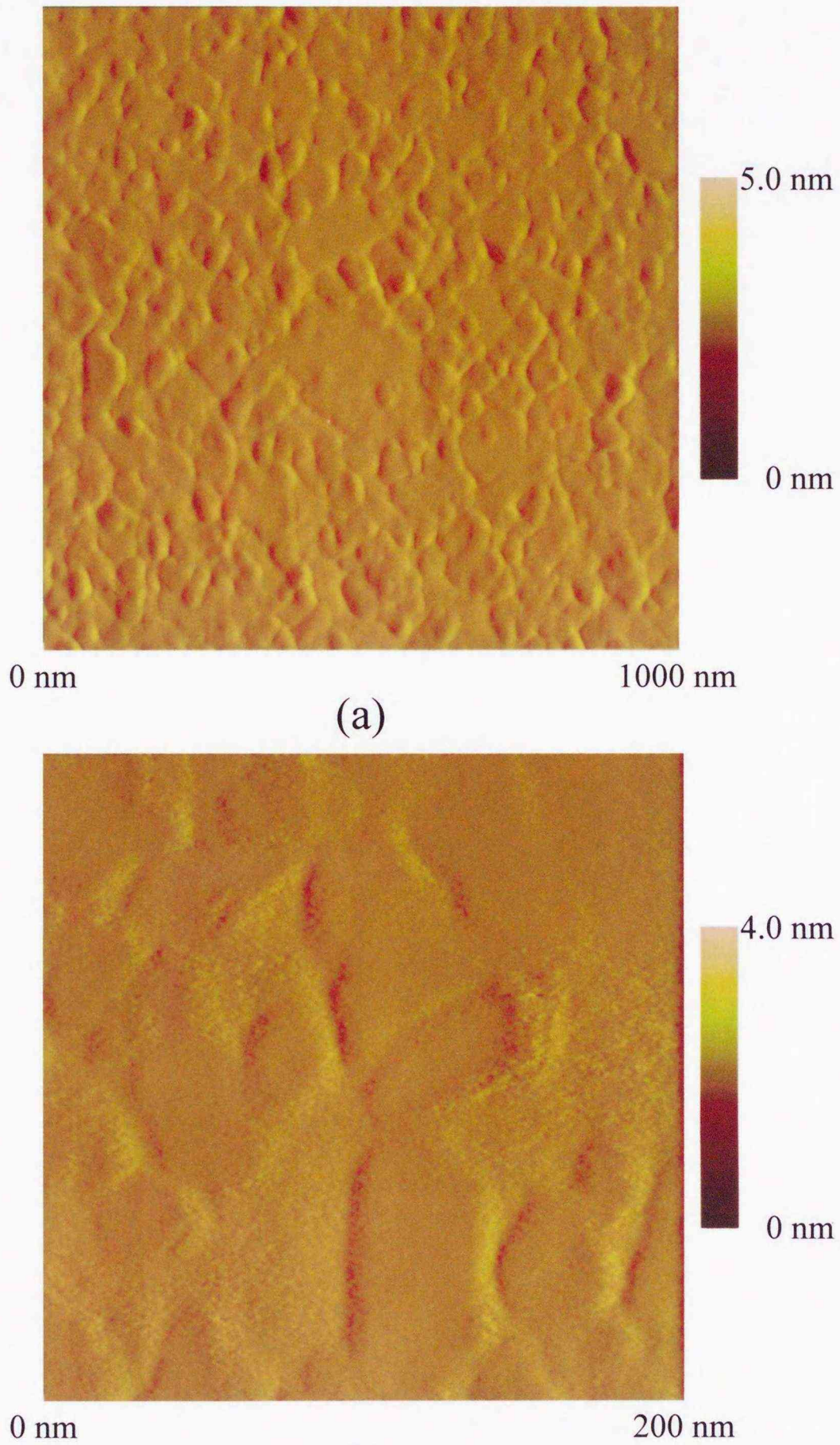



図2-14 原子間力顕微鏡像

(a)1000 nm× 1000 nm
(b) 200 nm × 200 nm

表面圧、5 mN / mで累積した。

# 第3章　　アラキジン酸とサポナイトーアルキルアンモニウム複合体による気-液界面上での混合モノレイヤーの特性

## 概要

サポナイトートリメチルステアリルアンモニウム(疎水性粘土)のクロロホルム分散液を気-液界面上に展開し、更に同じ所へアラキジン酸クロロホルム溶液を展開した混合モノレイヤーを試みた。 疎水性粘土やアラキジン酸のみの場合に比べ、混合モノレイヤーの極限面積に対する比例傾斜面積率が1よりわずか大きくなることが観測された。 これは、アラキジン酸が隣接した疎水性粘土の粒子間に入り込み、粒子間の重なりが解放されたためにこの様な結果になったと推定された。 また、原子間力顕微鏡観測より、疎水性粘土粒子はアラキジン酸の膜中に均一に混ざって、気-液界面上でモノレイヤーを形成していることが確認できた。

## はじめに

モンモリロナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウム等に代表される粘土粒子あるいは層状無機化合物が薄片化し、LB 膜法による膜厚制御された配向性薄膜が可能になった場合、有機化合物からなる LB 膜だけでは不可能であった、機能性 LB 膜や薄膜の電子デバイス等への応用が期待される [1]。 しかし、粘土粒子は紙のように薄い巨大分子 [2]であるが故に、隣接した粒子間の欠損や重なり等 [2]が応用を考える上でどうしても大きな障害となることが予想できる。 特に電子デバイス等ではマクロ化がどんどん進み、わずかな欠損が商品の信頼性及び耐久性を損なうことが知られている。 昨今、実際新聞等では CPU の不良による賠償問題など、社会的影響が報じられたりしている。 疎水性粘土の LB 膜も、応用を進める上ではこの問題に対し何らかの対策が必要になることは明らかである。 そこで、粒子間の状態を観察確認するため、典型的な両親媒性の有機 LB 膜として用いられているアラキジン酸を、気-液界面上に形成した疎水性粘土モノレイヤーに加えた、いわゆる混合モノレイヤーを評価する [4]ことで、アラキジン酸モノレイヤーと粘土モノレイヤーが織りなす界面の情報、さらには、表面積が縮み気-液界面で疎水性粘土モノレイヤーがどの様な形態 [5]で膜化を行うかを表面積-面積等温曲線と、原子間力顕微鏡を用いて観察した。

## 実験

試薬の調整：

疎水性粘土として第2章で合成したサポナイトーアルキルアンモニウム複合体を用いた。 アラキジン酸(Arachidic Acid : $C_{19}H_{39}COOH$)は東京化成製の試薬特級を用いた。クロロホルム溶液への調整は、アラキジン酸の場合、精密天秤で 20.52 mg 量り取り、10 $cm^3$ メスフラスコで 10 $cm^3$ にし、さらに 0.5 $cm^3$ マイクロシリンジで 2 度量り取って同じ容量のメスフラスコで 10 倍に薄めた。 従って、アラキジン酸クロロホルム溶液は 25 °C で 0.2052 mg / $cm^3$ の濃度である。 一方、疎水性粘土のクロロホルム分散溶液は 250 $cm^3$ メスフラスコ中に疎水性粘土 25.0 mg を量り撮り、クロロホルム 200 $cm^3$ を加えて 18 時間撹拌した。 ろ過前に、超音波洗浄機による分散を 30 分行い、ポアサイズ 1.0 μm のテフロン製メンブランフィルターによる吸引ろ過を行った。 クロロホルムで 250 $cm^3$ とし、分散濃度 0.10 mg / $cm^3$ の試料として今回の実験に用いた。

測定：

LB 膜の累積は 25.0 °C でラングミュアートラフ(NL-LB140-MWC, 日本レーザー電子製)を用いた。 トラフの実測面積は最高 160 $cm^2$ から最小 20 $cm^2$ の範囲で行った。表面圧の測定はウィルヘルミーバランス法を用いて測定した。 積層膜は垂直付着法で親水性ガラス基板上に累積した。 原子間力顕微鏡像はデジタルインスルメント製(Nanoscope III)を使い、[$Si_3N_4$]のカンチレバーを用いてタッピングモードで観測した。

## 結果と考察

図 3-1 に疎水性粘土クロロホルム分散液とアラキジン酸クロロホルム溶液をそれぞれ混合量 0.50 $cm^3$ : 0.00 $cm^3$、0.40 $cm^3$ : 0.02 $cm^3$、0.30 $cm^3$ : 0.04 $cm^3$、0.20 $cm^3$ : 0.06 $cm^3$、0.10 $cm^3$ : 0.08 $cm^3$、0.00 $cm^3$ : 0.10 $cm^3$ と変えていった時に得られる表面圧-面積等温線を示した。 疎水性粘土の割合が減るに従い、表面圧の上昇開始点及び極限面積が小さくなっていた。 また、疎水性粘土の時にも表面圧がゆっくり上昇し、ある表面圧以上では急激に上昇する領域がある[6, 7]ことを第 2 章で述べているが、図 3-1 から明らかなように、アラキジン酸が含まれることによって、その傾向は更に顕著になることが確認できた。 特に、疎水性粘土 : アラキジン酸の滴下量比で 0.2 $cm^3$ : 0.06 $cm^3$ 以上アラキジン酸を含めた場合には2度目の急激な表面圧上昇領域が観測された。第 2 章でも述べているように、疎水性粘土では理想的なモノレイヤーが単一層だけ気-液界面上で形成していると言うよりは一部重なって、二重層の混ざったような形で膜

を形成している[6, 7]と述べたが、図 3-1 の疎水性粘土のみの表面圧-面積等温曲線は、その現象を裏付けるような形をしている。 すなわち、アラキジン酸のような有機分子は気-液界面上でモノレイヤーを形成した場合、分子の大きさ(サイズ)が揃い、更に分子自体小さいがために、圧縮に対して変形による逃げがないため、表面積の減少に対しすぐに窮屈になり、急激な表面圧の上昇を示すことになる。 一方粘土は、薄くて大きな薄片微結晶[2]であるため、端の一部を曲げたり、隣り合う粒子と重なることによって、圧縮に対する"逃げ"が可能で、結果として有機分子と比べ緩やかな表面圧上昇という現象を生じていると考えられる。

それぞれの表面圧-面積等温曲線から、極限面積を求めた物を表 3-1 に示した。 また、疎水性粘土とアラキジン酸の混合比を考慮して比例傾斜し求めた面積比率も表 3-1 及び図 3-2 に示した。 粘土は、薄片の微結晶ではあるがアラキジン酸分子に比べて遙かに大きな巨大分子であるため、もし、疎水性粘土のみが気-液界面上で理想的なモノレイヤーを形成しているならば、隣り合う疎水性粘土粒子間にはどうしても隙間が生じることになる。 もし、アラキジン酸などの小さな分子が気-液界面上を共存したならばその隙間を埋め、隙間の面積を算出することが可能となる。 この仮定に成り立つならば、比例傾斜の面積比率は 1 以下に成ることになる。 また、別の解釈として、疎水性粘土のみが気-液界面上にモノレイヤーを形成している時に、その薄さが故に端を折り曲げたり、隣の疎水性粘土粒子と重なって境界面を形成しいるならば、そこにリジットなアラキジン酸が共存することによって隣接したの疎水性粘土粒子同士の重なりや、疎水性粘土粒子の端面が折れ曲がりにくくなった場合は、比例傾斜の面積比率は 1 か或いは 1 以上になると考えられる。 実験の結果は後者であり、第 2 章での理想分子としての計算により 1.5 層相当であるという解釈や、先ほどの表面積-面積等温曲線の形状に関する考察と良い一致を示す結果となる。

疎水性粘土のクロロホルム分散液 0.05 $cm^3$ とアラキジン酸クロロホルム溶液 0.09$cm^3$ を気-液界面上に展開し、親水性ガラス基板上に 1 層累積した LB 膜の原子間力顕微鏡観察像を図 3-3～6 に示した。 図 3-3 からは、疎水性粘土粒子と思われる楕円状の薄片がまばらに存在していることが確認できる。 有機両親媒性分子同士の混合 LB 膜では良くコロニー状の集合体[5]として膜を形成している観測例が報告されているが、どの領域を観測しても同じような観測像が得られることから、サポナイトートリメチルステアリルアンモニウムイオンによる疎水性粘土とアラキジン酸による混

合 LB 膜では疎水性粘土粒子がアラキジン酸の LB 膜中に均一に混ざった状態で気-液界面上でモノレイヤーを形成していると考えられる。 気-液界面上でのブルースター角顕微鏡での観測では、疎水性粘土のみの場合、何も画像として観測されないため水との屈折率が非常に近いと考えられ、疎水性粘土膜の膜形成は観測不可能であった。しかし、アラキジン酸を徐々に加えて観測すると、アラキジン酸の混合比率が少ない場合には、何も観測されず混合比率が多くなっても、ただ単に陰が濃くなるだけで、コロニーのような相分離は観測されなかった。 このことは、疎水性粘土粒子がアラキジン酸膜に均一に溶け込んでいることを示していると考えられる。 図 3-4 は図 3-3 の原子間力顕微鏡観察を断面図で表示したもので、粒子の大きさ、高さが確認できた。これによると、どの粒子もほぼ同じような大きさで、高さも揃っていることがわかる。斜め方向からの立体図を図 3-5 に示しているが、高さ方向を強調しているので薄片には見えないが、実際には 1000 nm に対し 2〜3 nm の高さの粒子である点に注しなければならない。 図 3-6 に、典型的な粒子の一つを拡大し、その断面を示したものである。 粒子の水平長は約 74 nm で高さが 2.7 nm であった。

## まとめ

イオン交換法によって作成した疎水性サポナイトとアラキジン酸を気-液界面上で混合すると、その極限面積の傾斜配分による面積比率はわずかに増加することがわかった。 これは、アラキジン酸により疎水性粘土粒子間の重なりの解放が行われたためと推定した。 疎水性サポナイトの表面圧-面積等温曲線はアラキジン酸の混入に伴い、より急激な上昇を描く曲線へと変化した。 ブルースター角顕微鏡による観察から、混合モノレイヤーにおける相分離の観察像は得られず、疎水性粘土とアラキジン酸のモノレイヤーは均一に混ざっている可能性が示された。 原子間力顕微鏡の観察から、疎水性粘土粒子はアラキジン酸膜に均一に分散している様子が観察され、粒径 74 nm、厚み 2.7 nm のほぼ同レベルの薄片粒子で構成されていた。

## 参考文献


1) Yamagishi, A.; Umemura, Y.; Tamura, K.; Inukai, K. *Kobunshi Ronbunshu* **2000**, *57* (6), 311.

2) Yamada, H.; Nakazawa, H.; Hashizume, H. *Clays and Clay Minerals* **1994**, *42*, 674.

3) Tamura, K.; Setstuda, H.; Taniguchi, M.; Yamagishi, A. *Clay Sciences* **1999**, *10*, 409.

4) Zsako, J.; Chifu, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *102*, 191.

5) Fischer, A.; Sackmann, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *112*, 5.

6) Inukai, K.; Hotta, Y.; Tomura, S.; Takahashi, M.; Yamagishi, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 7679.

7) Inukai, K.; Hotta, Y.; Taniguchi, M.; Tomura, S.; Yamagishi, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 959.

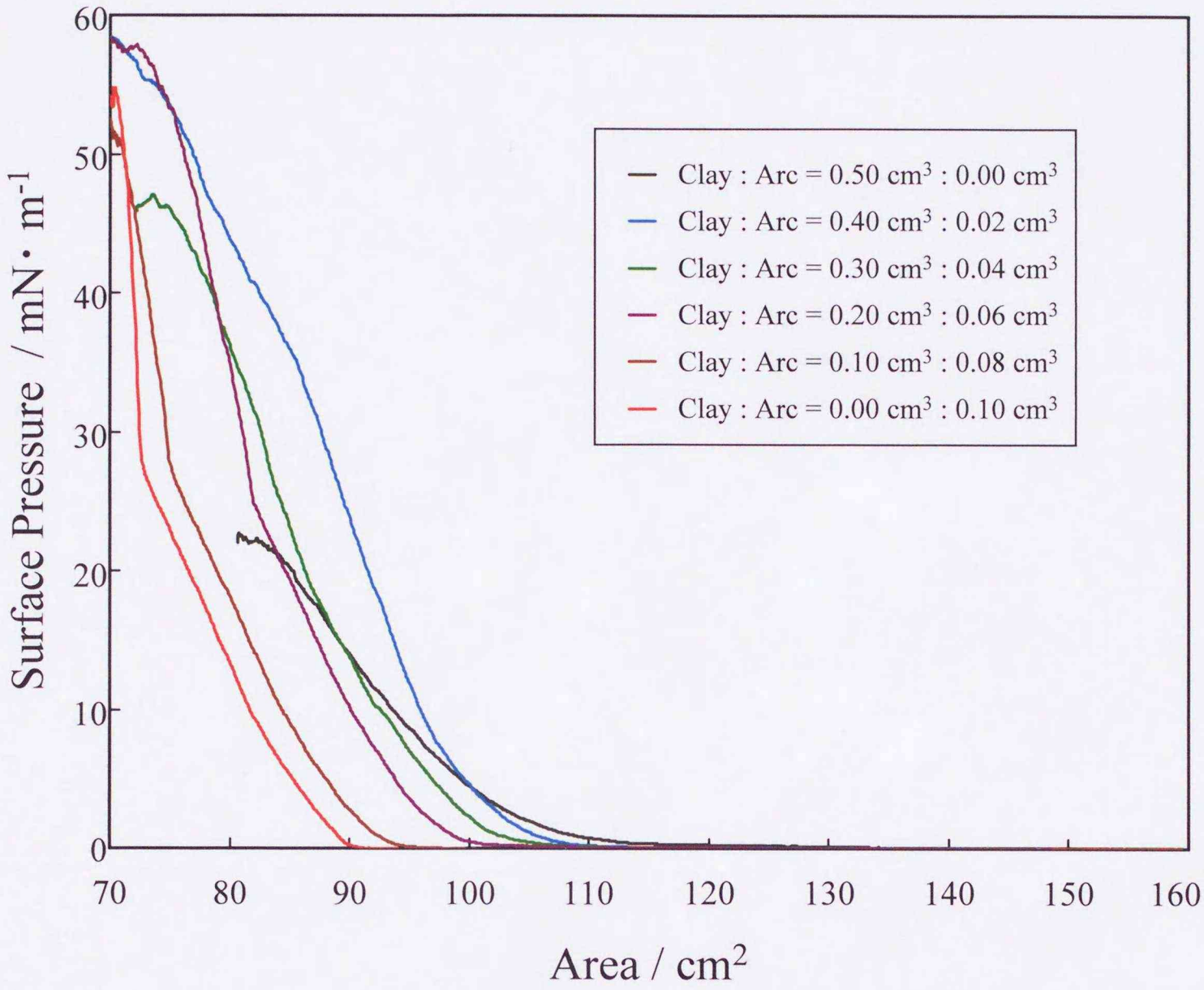



図3-1　疎水性粘土とアラキジン酸との混合量を変えて得られた表面圧-面積等温曲線

疎水性粘土のみの時得られる極限面積を5とし、アラキジン酸のみの時の極限面積も5としたとき、混合モノレイヤーが各成分で占める面積の割合を表現すると以下のようになる。

Clay : Arc = 0.50 cm$^3$ : 0.00 cm$^3$ ： 5 : 0
Clay : Arc = 0.40 cm$^3$ : 0.02 cm$^3$ ： 4 : 1
Clay : Arc = 0.30 cm$^3$ : 0.04 cm$^3$ ： 3 : 2
Clay : Arc = 0.20 cm$^3$ : 0.06 cm$^3$ ： 2 : 1
Clay : Arc = 0.10 cm$^3$ : 0.08 cm$^3$ ： 1 : 4
Clay : Arc = 0.00 cm$^3$ : 0.10 cm$^3$ ： 0 : 5

Clayは疎水性粘土クロロホルム分散液の滴下量
Arcはアラキジン酸クロロホルム溶液の滴下量を示す。

表3-1　疎水性粘土とアラキジン酸との混合比を変えて得られた表面圧-面積等温曲線から得られた極限面積と比例傾斜したときの面積比率

| | **Hydrophobic Clay** $a$ ($cm^3$) | **Arcachidic Acid** $b$ ($cm^3$) | **Critical Area** $c$ ($cm^2$) | **Ratio** |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.50 | 0.00 | 102.59 | 1.0000 |
| 2 | 0.40 | 0.02 | 99.83 | 1.0037 |
| 3 | 0.30 | 0.04 | 98.84 | 1.0261 |
| 4 | 0.20 | 0.06 | 95.53 | 1.0250 |
| 5 | 0.10 | 0.08 | 89.94 | 0.9986 |
| 6 | 0.00 | 0.10 | 86.94 | 1.0000 |

$$\text{Ratio} = \frac{c}{\left(\frac{102.59 \times a}{0.5} + \frac{86.94 \times b}{0.1}\right)}$$

$a, b, c$ は表中に示した代数

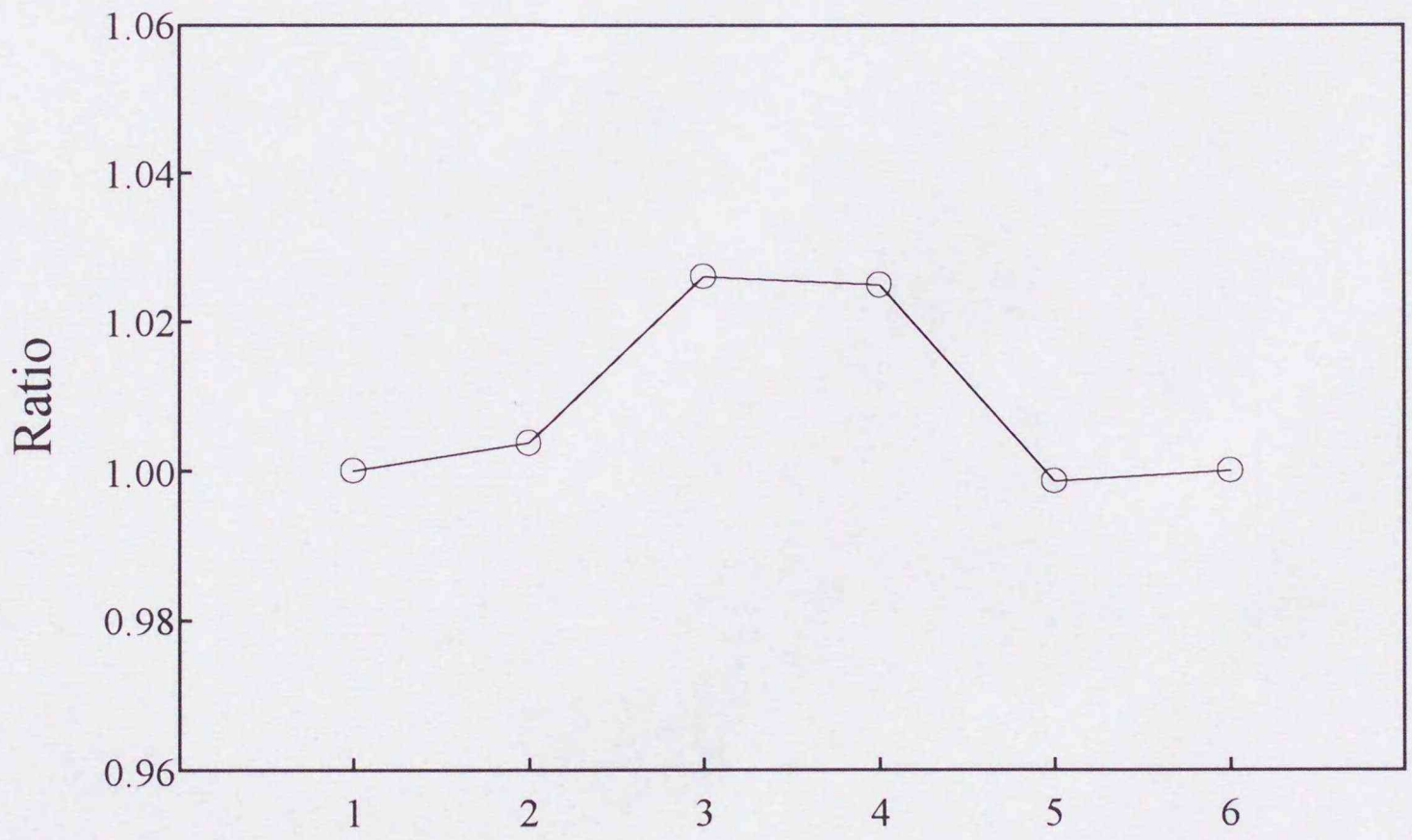



図3-2　疎水性粘土とアラキジン酸との混合比を変えて時の面積比率の変化

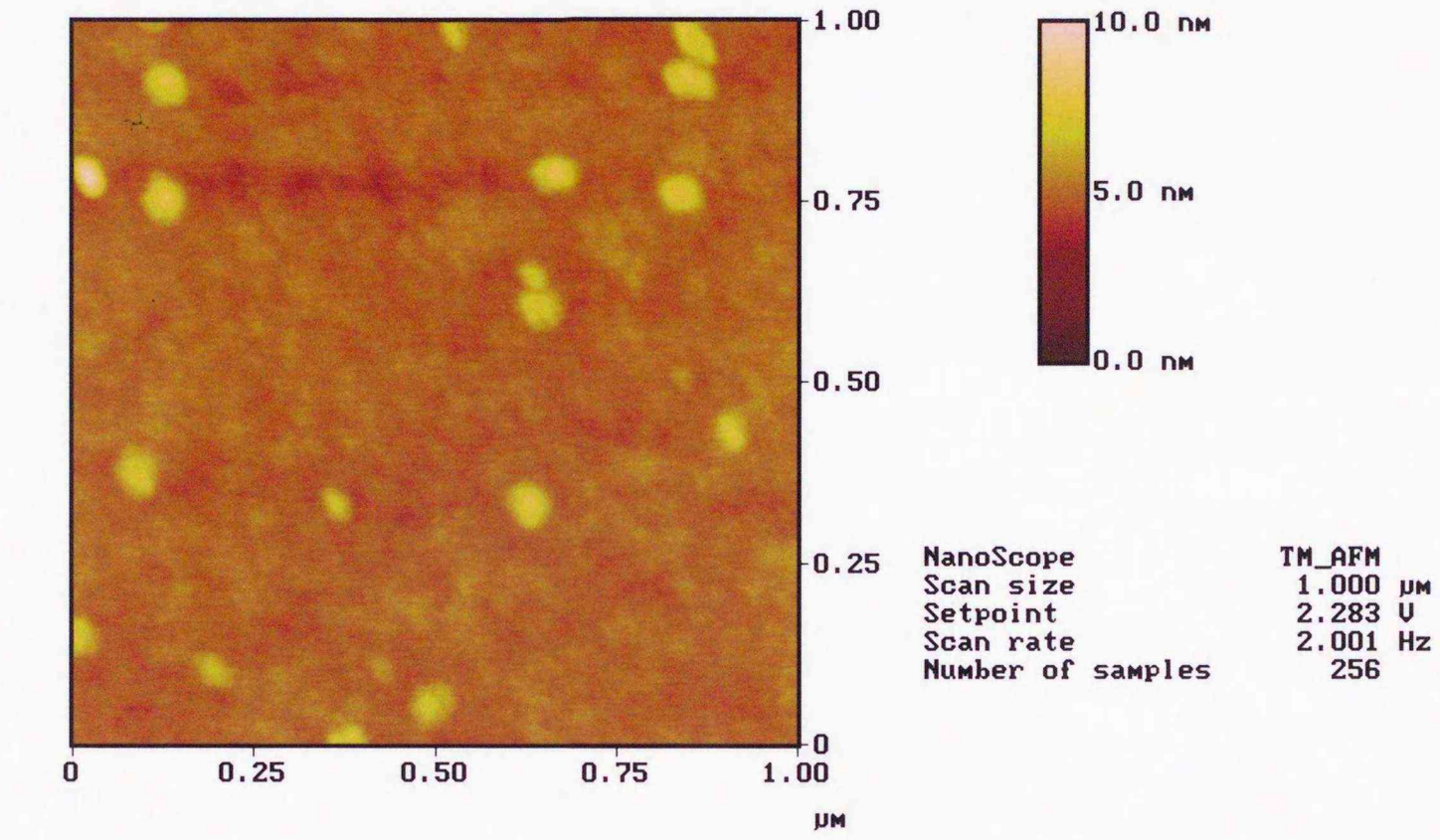



図3-3　疎水性粘土のクロロホルム分散液0.05 $cm^3$とアラキジン酸クロロホルム溶液 0.09$cm^3$を気-液界面上に展開し、親水性ガラス基板上に1層累積したLB膜の原子間力顕微鏡観察像

(平面図)

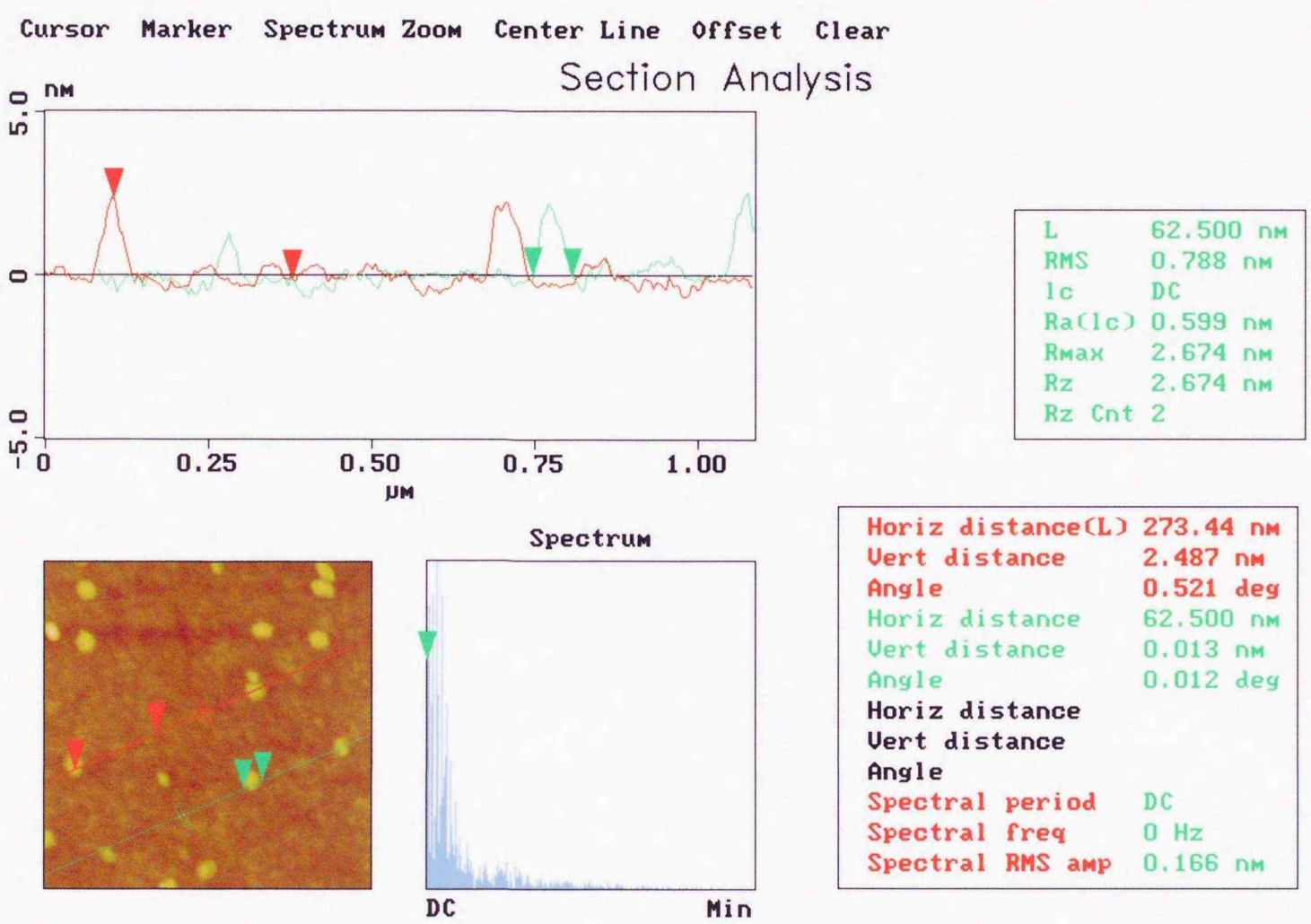



図3-4　疎水性粘土のクロロホルム分散液0.05 $cm^3$とアラキジン酸クロロホルム溶液 0.09$cm^3$を気-液界面上に展開し、親水性ガラス基板上に1層累積したLB膜の原子間力顕微鏡観察像

(断面図)

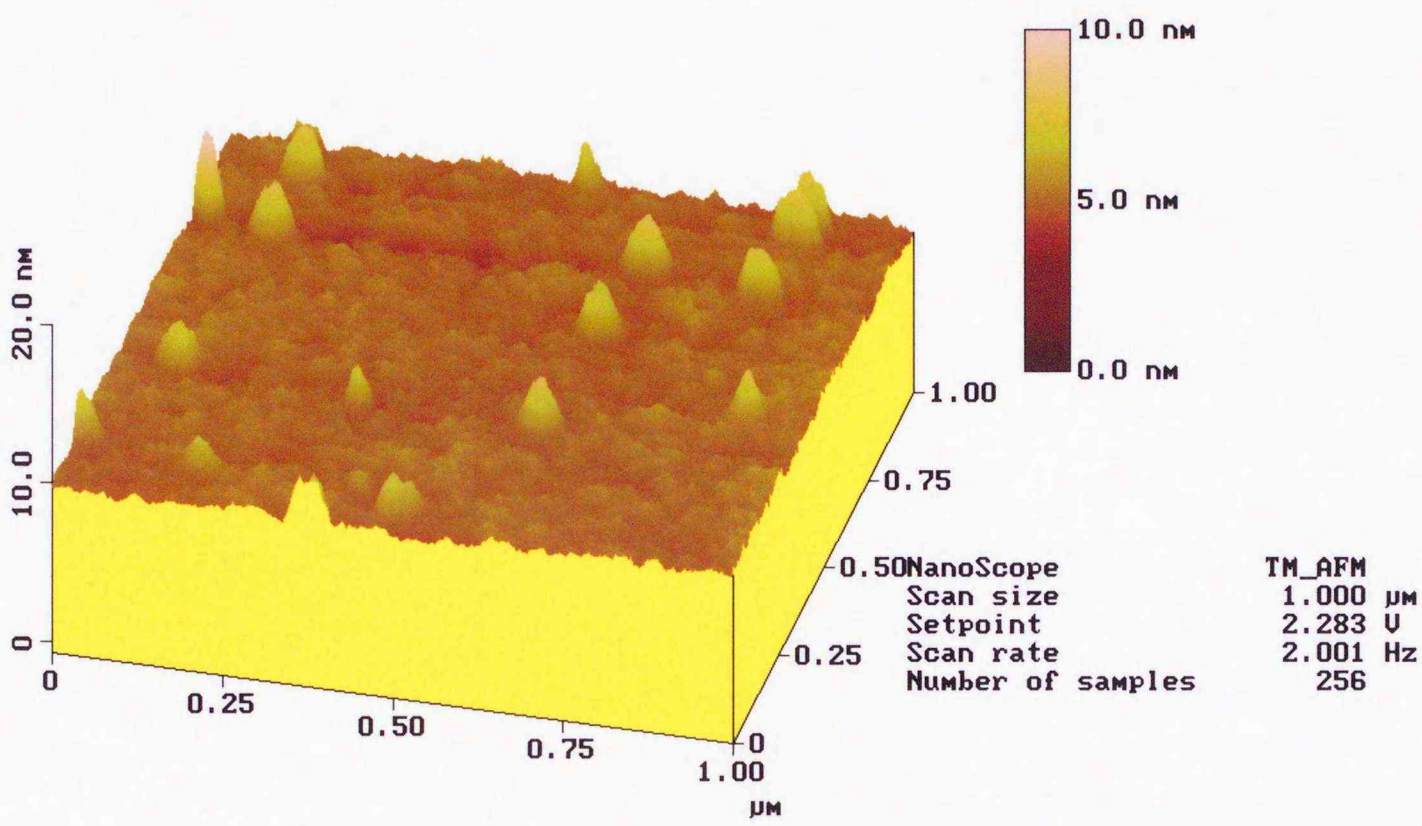



図3-5　疎水性粘土のクロロホルム分散液0.05 $cm^3$とアラキジン酸クロロホルム溶液 0.09$cm^3$を気-液界面上に展開し、親水性ガラス基板上に1層累積したLB膜の原子間力顕微鏡観察像

(立体図)

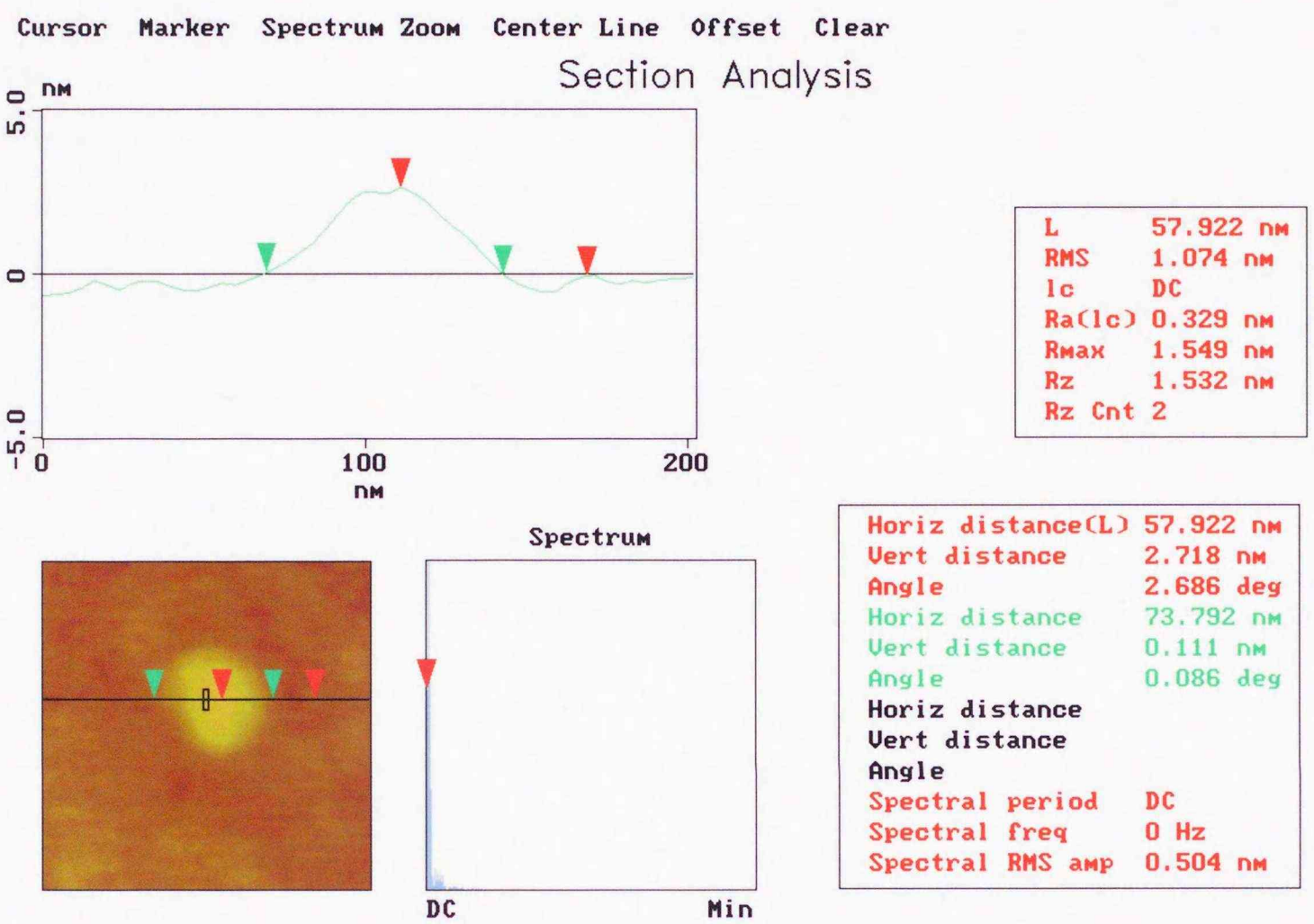



図3-6　疎水性粘土のクロロホルム分散液0.05 $cm^3$とアラキジン酸クロロホルム溶液 0.09$cm^3$を気-液界面上に展開し、親水性ガラス基板上に1層累積したLB膜の原子間力顕微鏡観察像

(拡大図とその断面図)

# 第 4 章　　サポナイトーアルキルアンモニウム複合体の LB 膜による光誘起電子移動の内部遮へいとしての応用に関する研究

## 概要

LB(Langmuir-Blodgett)膜法により準備された、疎水性粘土膜(トリメチルステアリルアンモニウムイオンによりイオン交換されたサポナイト)を用いた LB 膜の光化学的応用を報告する。 親水性ガラス基板上に電子受容体として作用するアセチルアセトナトールテニウム(Ⅲ)錯体を LB 膜法で 1 層累積し、2 層目に第 2 章で述べたのと同じようにイオン交換法による疎水性粘土膜を LB 膜法で累積した。 第 3 層目以降は、光励起によって電子供与体として作用するポリピリジルールテニウム(Ⅱ)錯体を LB 膜法で数層累積して作った複合膜を準備した。 この様な電子供与体と受容体の間に粘土層を導入することで、光誘起電子移動現象に対し有効な遮へい効果を示すことが明らかになった。

## はじめに

粘土は水に分散し、塗布法やスピンコート法により固体表面に膜を形成したとき配向性を示す事が知られている [1)]。 エックス線回折や偏光スペクトルにより、粘土層が膜表面にシリケイトシートに対し平行に積み重なっている構造であることが示されている [2)]。 この様な粘土を形成する薄膜はイオン性及び極性分子を規則正しく配向してインターカレートすることが出来る [2, 3)]。 しかし、塗布法やスピンコート法により作成される膜はナノメータ単位の膜厚の制御が大変難しく、また全ての粒子を配向させることは困難である。 センサーや修飾電極のような機能材料として粘土膜を利用する場合、均一で 10～100 nm 単位の超薄膜を作成できたならば、高感度で光透過性のよい薄膜を作成できるだろう。

第 2 章で述べたように、アルキルアンモニウムでイオン交換した疎水性粘土は気-液界面上で可逆的な表面圧-面積等温曲線を描くモノレイヤーを形成していることが確認できた [4)]。 この膜は粘土粒子と比べ大変小さな両親媒性分子が作るいわゆる、ラングミュアーモノレイヤー [5)] と類似性を持った、粘土モノレイヤー膜として注目できる。 この結果は、LB 膜法によって固体基板上に、気-液界面上に浮いた状態で形成しているモノレイヤー膜を累積することができ、更に異なるモノレイヤーを逐次累

積することで新しい機能を持った複合膜を作成する可能性を示している[5]。

一方、光励起電子移動反応で用いる、ルテニウム錯体は6配位の構造を持ち、光学分割によって得られた錯体(螺旋タイプによるΔ-体、Λ-体)が安定に入手でき、光励起による電子供与体、及び電子受容体として働くことで消光作用をする錯体[6]が得られるなどの特徴を有するため、多くの研究で利用されている[7-17]。 この光学分割したΔ-体あるいはΛ-体の一方を2次元平面に規則正しく並べると、表面に立体選択制を有した空間場を提供することが可能になる。 特に粘土へのインターカレーションを利用することで、容易にその空間を構築することができ[18, 19]、カラムによる光学分割[20, 21]や、光・電気化学等による触媒反応で光学異性体の合成[22, 23]が可能となる。

この章では、トリメチルステアリルアンモニウムイオンでイオン交換して作成した疎水性サポナイトと光学分割した2種類の両親媒性ルテニウム錯体のLB膜を用いた複合LB膜を作成し、光誘起電子移動反応における粘土の役割を検討した。 この研究により粘土薄膜の実用的な応用の一つの可能性を示すことになる。

## 実験

試薬等：

粘土試料として陽イオン交換容量80.0 mequiv / 100 gの合成サポナイト(スメクトン、クニミネ工業製)を使用した。 この粘土の組成は$[(Si_{7.20}Al_{0.80})(Mg_{5.97}Al_{0.03})O_{20}(OH)_4]$である。 粘土はトリメチルステアリルアンモニウムクロライド(TMSACl : trimethylstearylammonium chloride ($N(CH_3)_3C_{18}H_{37}^+Cl^-$))でイオン交換した。 イオン交換付加物は陽イオン交換容量に対して2倍に相当するTMSACl溶液と混ぜることによって調整した。 分散液は遠心分離器で回収後、4日間凍結乾燥し粉末として得た。 付加物10.0 mgを200 $cm^3$クロロホルム中に分散し、透明な懸濁液を得た。 親水性ガラス基板は0.5規定水酸化カリウムのエタノール溶液中に数時間浸し、蒸留水で洗って用意した。

次の両親媒性金属錯体2種類は文献を参考に用意した[7, 8]。 $[Ru(acac)_2(acacC12)]$ (acac = 2,4-pentanedionato; acacC12 = 3-dodecyl-2,4-pentanedionato) (図4-1)と $[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]\ (ClO_4)_2$ (phen = 1,10-phenanthroline; dC18-bpy = 5,5'-dioctadecyl-2,2'-bipyridyl) (図4-1)これら錯体の複合層LB膜は次のような方法で準備した。 Δ-$[Ru(acac)_2(acacC12)]$のクロロホルム溶液を下層液0.1 M $NaClO_4$ の気-液界

面上に展開し、表面圧 20 mN / m に圧縮した。 Δ-[Ru(acac)$_2$(acacC12)]のモノレイヤーは、この表面圧で親水性ガラス基板を用いた場合、Z-タイプ、いわゆる引き上げ時に累積される膜であった。 次に、この錯体を一層累積した基板上に、Δ- あるいは Λ-[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)](ClO$_4$)$_2$ のどちらかのモノレイヤーを累積させたところ、下方及び上方伴に付着する Y-タイプの積層膜を形成した。 この[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)](ClO$_4$)$_2$ の Y-タイプ膜は更に 4 層まで積み重ねることが出来た。 粘土層を含ませた膜の場合は、最初の Z-タイプΔ-[Ru(acac)$_2$(acacC12)]の上に単層の粘土膜(サポナイトートリメチルステアリルアンモニウム)を Z-タイプの膜として累積した。 さらに、Y-タイプΛ- あるいは Δ-[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)](ClO$_4$)$_2$ の一方を粘土層を含まないのと同じ 4 層になるまで累積した。

測定：

LB 膜の累積は 25.0 °C でラングミュアートラフ(NL-LB140-MWC, 日本レーザー電子製)を用いた。 トラフの実測面積は最高 160 cm$^2$ から最小 20 cm$^2$ の範囲で行った。表面圧の測定はウィルヘルミーバランス法を用いて測定した。 積層膜は垂直付着法で親水性ガラス基板上に累積した。 蛍光分光分析は蛍光分光計(F-4010, 日立製)を使って測定した。

## 結果と考察

LB 膜中に粘土層を導入することによる、光誘起電子移動の遮へい効果への試みを行った。 この目的に対し 2 種類の両親媒性ルテニウム錯体、[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)]$^{2+}$ と[Ru(acac)$_2$(acacC12)]を利用した。 これらの錯体は可逆性のモノレイヤーを気-液界面上に形成することが知られている [7, 8]。 [Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)]$^{2+}$ は 450 nm の光を照射したとき蛍光を発する。 一方、[Ru(acac)$_2$(acacC12)]は蛍光性を持たず、励起した[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)]$^{2+}$からの電子受容体として作用する。 以前光物理的な研究において均質溶媒中で励起したポリピリジルールテニウム(Ⅱ)錯体からアセチルアセトナトールテニウム(Ⅲ)錯体へ実際に光励起電子移動が起きていることを確認している [6]。

光誘起電子移動はこれら 2 種類の金属錯体を含んだクロロホルム溶液中での蛍光発光の消光効果の測定が研究の始まりであった。 図 4-2 は 600 nm におけるΔ- あるいは Λ-[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)]$^{2+}$の蛍光発光に対するΔ-[Ru(acac)$_2$(acacC12)]による消光効果に対するシュテルン-フォルマープロットを示している。 この結果から、次のよう

な電子移動機構に基づいて解釈されている。

$$\Delta\text{- or }\Lambda\text{-}[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+} + h\nu$$
$$\rightarrow \Delta\text{- or }\Lambda\text{-}[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}\ (T^3) \qquad (1)$$

$$\Delta\text{- or }\Lambda\text{-}[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}\ (T^3) + \Delta\text{-}[Ru(acac)_2(acacC12)]$$
$$\rightarrow \Delta\text{- or }\Lambda\text{-}[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{3+} + \Delta\text{-}[Ru(acac)_2(acacC12)]^{-} \qquad (2)$$

$$\Delta\text{- or }\Lambda\text{-}[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{3+} + \Delta\text{-}[Ru(acac)_2(acacC12)]^{-}$$
$$\rightarrow \Delta\text{- or }\Lambda\text{-}[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+} + \Delta\text{-}[Ru(acac)_2(acacC12)] \qquad (3)$$

$$\Delta\text{- or }\Lambda\text{-}[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}\ (T^3)$$
$$\rightarrow \Delta\text{- or }\Lambda\text{-}[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+} + h\nu \qquad (4)$$

式 4～7 はそれぞれ、$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$ の光励起、電子移動による消光、基底状態での逆反応による電子移動、自然発光による基底状態ルテニウム(Ⅱ)への移行を示している。 このモデルの最も重要な点は式 2 に対する式 4 割合すなわち速度定数 $k_7 / k_5$ の割合が各々$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$のΔ-光学異性体の時$(1.2 \pm 0.2) \times 10^3$ でΛ-光学異性体の時$(1.4 \pm 0.2) \times 10^3\ M^{-1}$ であることが計測されている点である。 この様に溶液中では立体選択効果が明確ではなかった。

実験の章で述べたように、図 4-3 の左側に Z-タイプのΔ-$[Ru(acac)_2(acacC12)]$一層を覆ったガラス基板上にΔ- あるいは Λ-$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$の Y-タイプの層を積層した状態を図式的に示した。 図 4-4 に色を変えた直線で各々Y-タイプ $[Ru(phen)^2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$ 層の層数に対するΔ- あるいは Λ-$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$による蛍光発光の強度変化を示した。 Y-タイプ$[Ru(phen)^2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$の各々の蛍光発光強度の増加量を棒グラフで表している。図によれば、最初のΛ-$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$層によって蛍光発光がほとんど消光している。 その後、蛍光発光強度は 4 層まで層の厚みに直線的に比例して増加している。 しかし、Δ-光学異性体は最初の 1 層から 4 層まで直線的に増加している。 この様に、最底層の Z-タイプ層Δ-$[Ru(acac)_2(acacC12)]$と最初の Y-タイプΛ-$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$との間に明確な消光反応が起こり、一方

Δ-$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$の場合には全く起こらなかった。 言い換えれば、LB 膜中では最も近接した蛍光発光層と消光層との間で立体選択制による消光反応が起きていることがいえる。 2 層から 4 層までの Y-タイプ$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$はどちらの光学異性体も最底層の Z-タイプ層Δ-$[Ru(acac)_2(acacC12)]$との間で消光反応を示さなかった。 このことは、光誘起電子移動(式 2)はほとんど近傍の層間でしか起こらないことを示している。 膜内で対をなしている層との間で相対的な配向を固定した場合、立体効果を高める結果になり、本実験のようなΔ-体とΔ-体との対、あるいはΔ-体とΛ-体との対に明確な消光反応の違いとして観測された。

粘土層の効果は同じような蛍光発光-消光作用で試みた。 実験の章で述べたように、粘土層を含ませた複合 LB 積層膜を図4-3の右側に図式的に示した。 粘土層は最底層の Z-タイプ層Δ-$[Ru(acac)_2(acacC12)]$と最初の最初の Y-タイプ Λ-$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$との間に累積した。 図 4-5 に色を変えた直線で各々Y-タイプ$[Ru(phen)^2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$ 層の層数に対するΔ- あるいは Λ-$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$による蛍光発光の強度変化を示した。 Y-タイプ$[Ru(phen)^2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$の各々の蛍光発光強度の増加量を棒グラフで表している。 図 4-5 より、どちらの光学異性体も Y-タイプ$[Ru(phen)^2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$の層数に対する蛍光発光強度の依存性はほとんど同じであることを示している。 言い換えれば、両方の光学異性体とも、最底層の Z-タイプ層Δ-$[Ru(acac)_2(acacC12)]$と最初の Y-タイプ$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$との間にわずかな消光効果が観測されるのみで、組み合わせによる違いは観測されなかった。 Y-タイプ$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$2 層から 4 層までででは、消光反応は起きなかった。 このことから、粘土層は立体選択的消光効果を完全に失わせる明確な遮へい体として作用している。 しかし、粘土層が介在している状態で最初の Y-タイプ層によるわずかな消光が起きていることに注意しなければならない。 これは、粘土層でさえ、層間を通して電子移動が起こる可能性を示している。

この結果は、一層の粘土層でさえ分子の動的な作用に非常に大きな影響を及ぼすことを示した最初の報告である。 この様な粘土層による電子移動反応の遮へい効果は、粘土の透光性というもう一つの特徴を加味すれば、光励起化合物を多層化することにより光エネルギーの効率的な蓄積、あるいは光異性化化合物を多層化すれば、メモリー機能の高密度化を可能とし、電子移行の遮へい効果により安定な状態で維持可能な機能性膜として応用可能となる。

## まとめ

Δ-[Ru(acac)$_2$(acacC12)]を親水性ガラス基板上にZ-タイプ膜として1層累積した物の上にΔ-あるいはΛ-[Ru(Phen)$_2$(dC18bpy)]$^{2+}$による Y-タイプの累積膜を作成したところ Δ-体, Λ-体のペアでは隣接する層間で消光効果が観測されたが Δ-体, Δ-体のペアでは観測されなかった。すなわちLB膜化により光学異性体間での光励起電子移動における立体効果が観測された。 一方、[Ru(acac)$_2$(acacC12)]と[Ru(Phen)$_2$(dC18bpy)]$^{2+}$の複合LB膜間に疎水性サポナイトLB膜を導入したところ、 Δ-体, Λ-体の対ペア及びD-体, D-体の対での差異は観測されなかった。 粘土層による、光励起電子移動に対する遮へい効果があることが観測された。

## 参考文献


1) Theng, B. K. G. *The Chemistry of Clay Organic Reactions*: Wiley: New York, 1974; Chapter 4.
2) Kaneyoshi Y.; Aramata A.; Taniguchi, M.; Yamagishi, A.; *Clays and Clay Minerals*, **1993**, *41*, 1.
3) Ogawa, M.; Kuroda, K. *Chem. Rev*. **1995**, *95*, 399.
4) Inukai, K.; Hotta, Y.; Taniguchi, M.; Tomura, S.; Yamagishi, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 959.
5) Gaines, G. L. *Insoluble Monolayers at Liquid – Gas Interface*; John Wiley & Sons: New York, 1966; Chapter 4.
6) Ohkubo, K.; Hamada, T.; Ishida, H.; Fukushima, M.; Watanabe, M., *J. Mol. Catal.* **1994**, *89*, L5.
7) Tamura, K., Taniguchi, M., Setsuda, H.; Takahashi, M.; Yamagishi, A. *Langmuir* **1999**, *15*, 6915.
8) Yamagishi, A.; Sasa, N.; Taniguchi, M. *Langmuir* **1997**, *13*, 1689.
9) Ghosh, P. K.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem*. **1984**, *88*, 5519.
10) Turro, N. J.; Kumar, C. V.; Grauer, Z.; Barton, J. K. *Langmuir* **1987**, *3*, 1056.
11) Vliers, D. P.; Schoonheydt, R. A.; de Schrijver, F. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 2009.
12) Colón, J. L.; Yang, C-Y.; Clearfield, A.; Martin, C. R. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 874.

13) Giannelis, E. P.; Nocera, D. G; Pinnavaia, T. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 203.

14) Clement, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6998.

15) Nijs, H.; Cruz, M.; Fripiat, J.; Van Damme, H. *J. Phys. Chem.* **1987**, *87*, 1279.

16) Kim, Y. I.; Salim, S.; Huq, M. J.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9561.

17) Ogawa, M.; Inagaki, M.; Kodama, N.; Kuroda, K.; Kato, C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3819.

18) Yamagishi, A. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2472.

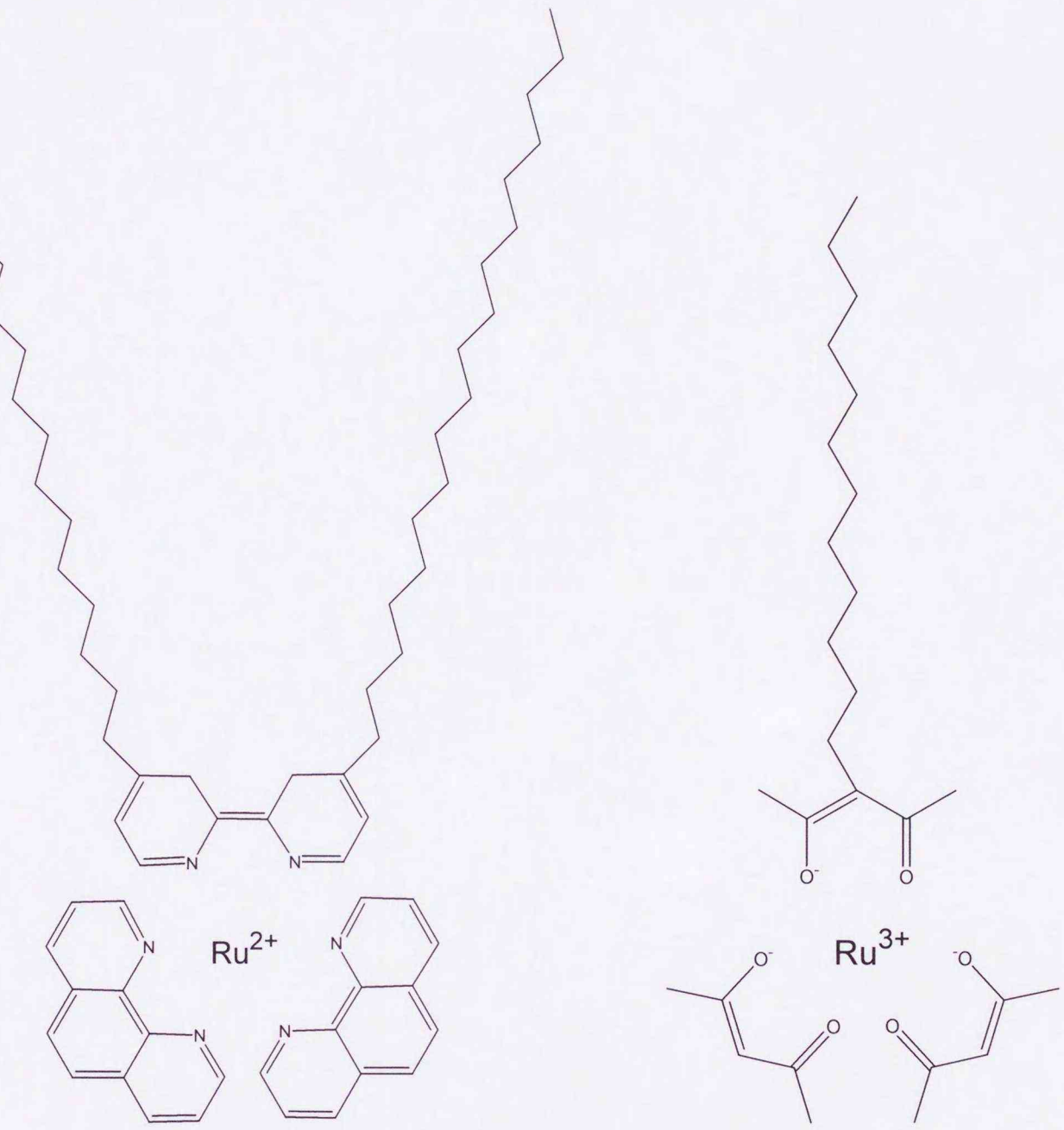
19) Yamagishi, A. *J. Coord. Chem.* **1987**, *16*, 131.

20) Yamagishi, A. *J. Chromatography* **1985**, *319*, 299.

21) Nakamura, Y.; Yamagishi, A. *J. Chromatography* **1989**, *482*, 165.

22) Yamagishi, A.;Aramata, A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 452.

23) Yamagishi, A.; Aramata, A. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *191*, 449.




[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)]$^{2+}$
光励起-電子供与体

[Ru(acac)$_2$(acacC12)]
消光効果-電子受容体

図4-1　[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)]$^{2+}$と[Ru(acac)$_2$(acacC12)]
の構造式とその役割

実験中で、[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)]$^{2+}$はΔ-体とΛ-体が、[Ru(acac)$_2$(acacC12)]はΔ-体のみが使用されるが、より理解を深めるため図中では
[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)]$^{2+}$のΔ-体を赤、
[Ru(phen)$_2$(dC18-bpy)]$^{2+}$のΛ-体を青、
[Ru(acac)$_2$(acacC12)]のΔ-体を緑
で色づけした。

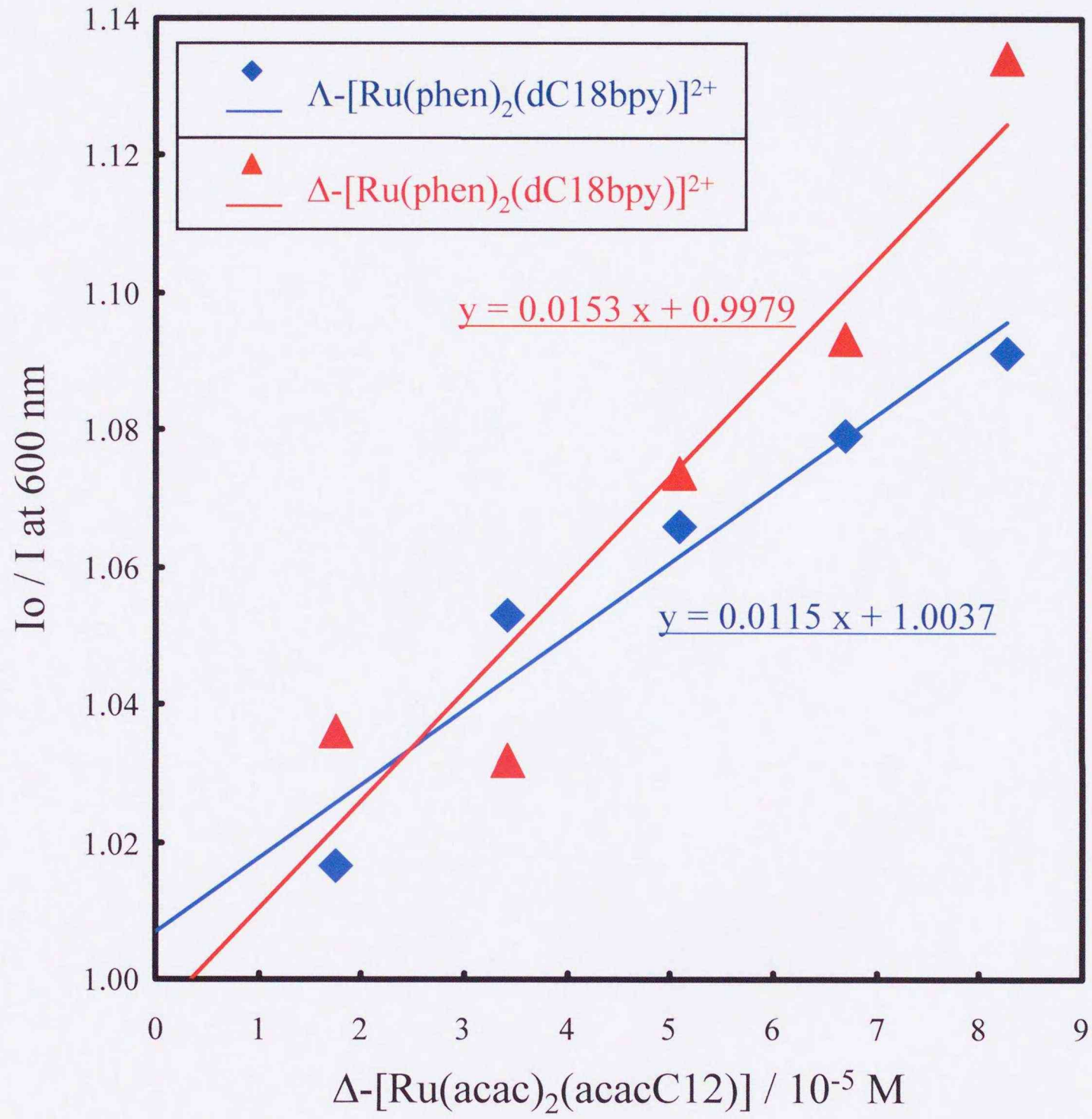



図4-2　クロロホルム中の$[Ru(acac)_2(acacC12)]$存在下における$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$の蛍光発光に対するシュテルン-フォルマープロット

(青線と菱形マーク) Δ-体とΛ-体のペア
(赤線と三角マーク) Δ-体とΔ-体のペア

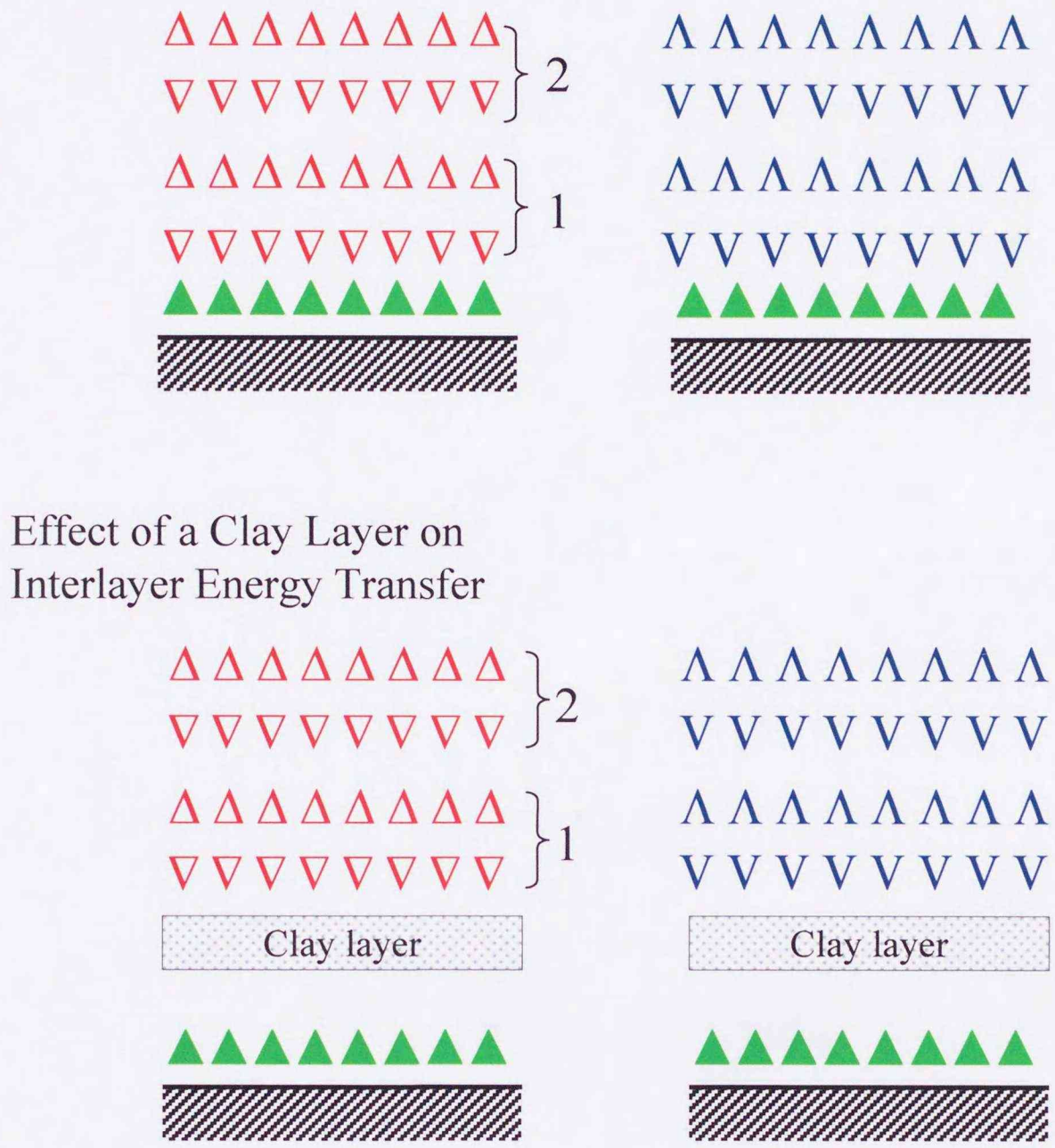



図4-3　$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$と $[Ru(acac)_2(acacC12)]$、粘土層によって作成した複合LB膜のモデル図

(上) 粘土層を含まないとき
(下) 粘土層を一層含んだとき

Δ , Λ = Δ- or Λ-$[Ru(phen)_2(dC18bpy)]^{2+}$

▲ = Δ-$[Ru(acac)_2(acacC12)]$

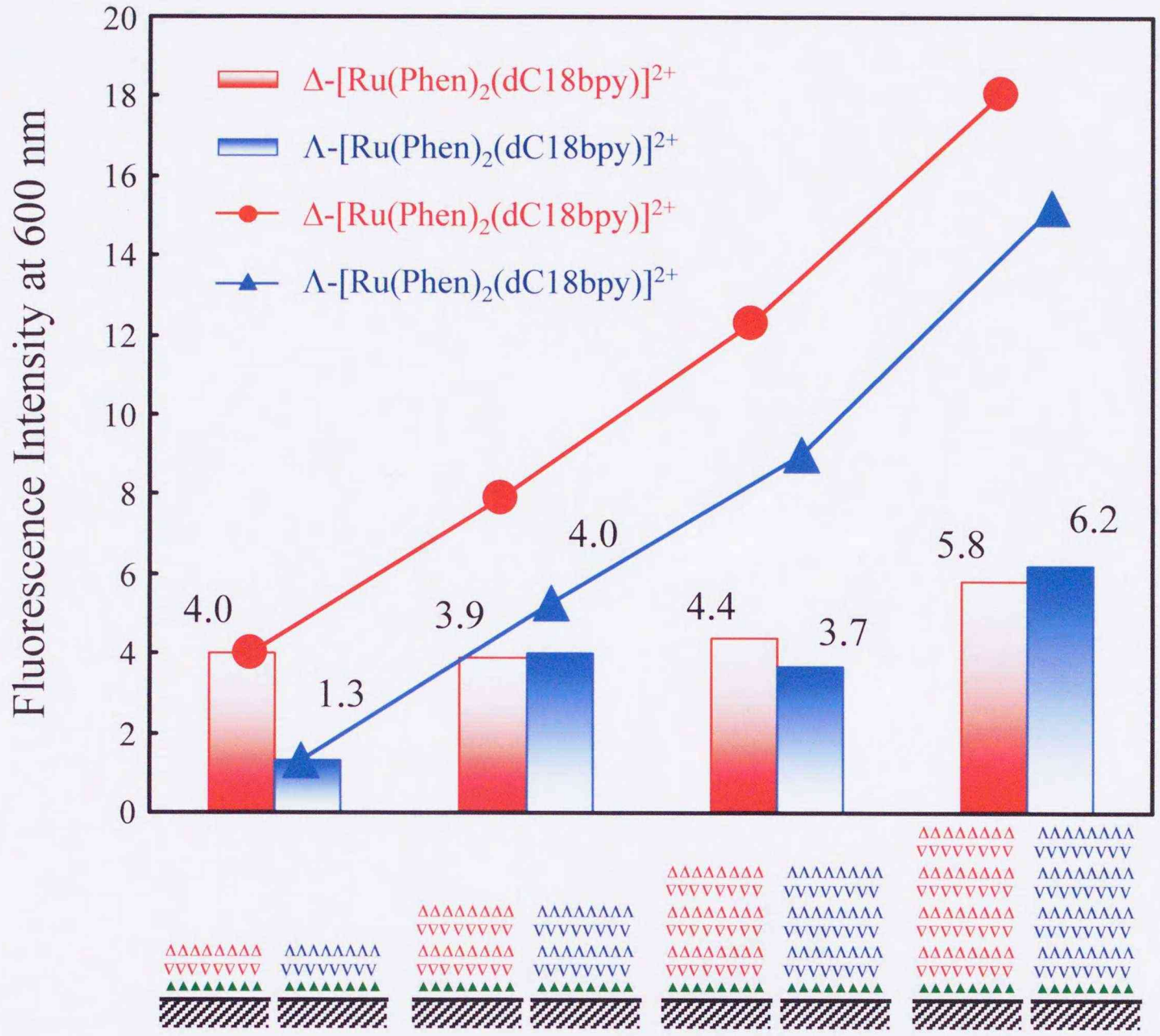



図4-4　Y-タイプ層$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$の層数に対するΔ- あるいは
Λ-$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$ による蛍光発光強度の依存性

棒グラフはY-タイプ層$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$.に対する蛍光発光強度の
増加量を示している。
横軸下にモデル図を示した。

(赤線と丸マーク)　Δ-体とΔ-体のペア
(青線と三角マーク) Δ-体とΛ-体のペア

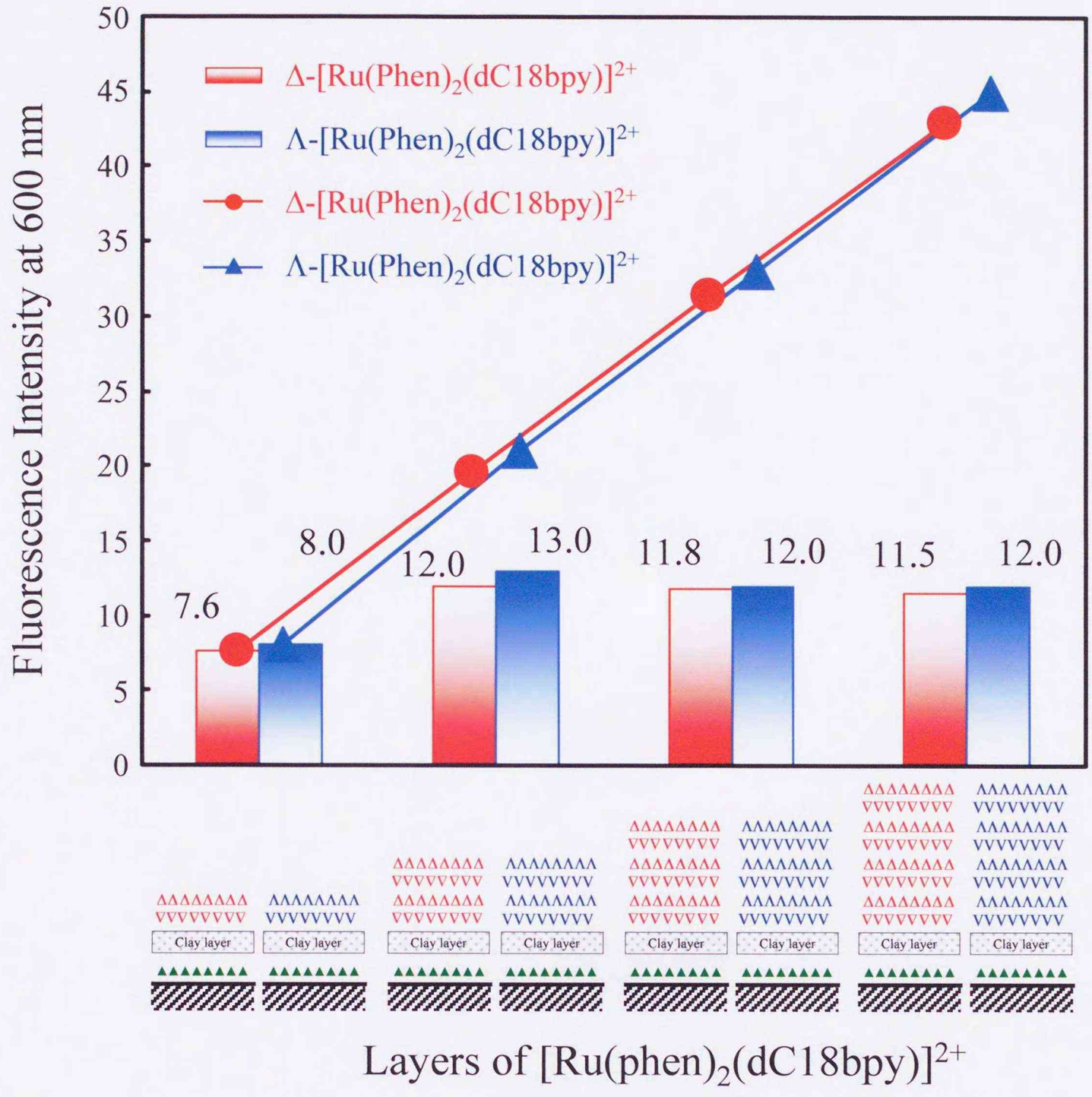



図4-5　粘土層を含ませたときのY-タイプ層$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$の層数に対するΔ- あるいはΛ-$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$ による蛍光発光強度の依存性

棒グラフはY-タイプ層$[Ru(phen)_2(dC18\text{-}bpy)]^{2+}$.に対する蛍光発光強度の増加量を示している。
横軸下にモデル図を示した。

(赤線と丸マーク)　Δ-体とΔ-体のペア
(青線と三角マーク) Δ-体とΛ-体のペア

# 第 5 章　　シリル化法による疎水性粘土の作成と LB 膜法により作成した粘土修飾電極

## 概要

サポナイトをシリル化剤の一種である(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランとステアリルクロライドで続けて処理することで、疎水性を示す粘土-有機複合体を合成した。 このシリル化法により得た疎水性粘土は陽イオン交換能を有したまま、クロロホルム中に分散し、気-液界面上に滴下することで広がり可逆的なモノレイヤーを形成した。 表面圧-面積等温曲線を解析することで、気-液界面上に形成した膜は結晶性粘土に換算して 1 層から 3 層の層構造から成ることが計算上わかった。 この浮いている膜を LB(Langmuir-Blodgett)膜法で繰り返し累積することでグラッシーカーボン電極上に Z 膜として 30 層積み重ねることが出来た。 この様に作成した粘土修飾電極は$[Ru(bpy)_3]Cl_2$ ($1\times10^{-5}$M)と $Na_2SO_4$(0.05M)の溶液中に浸して測定したところ、電気活性を示した。

## はじめに

粘土鉱物類の内スメクタイトグループに属する物は、イオン交換特性を持ち、層間を広げたり縮めたりすることで層内空間にイオン・極性分子を取り込む独特の性質(インターカレーション)を持っているが普通電気化学的には不活性である。粘土修飾電極(CMEs : Clay Modified Electrodes)の試みは Bard らによる論文[1)]が最初である。 彼らは、粘土膜中に金属錯体を含ませ、電気化学的に活性であることを示した。 その報告後、多くの研究者が粘土修飾電極に関する報告をしており[2~14)]、ほとんどが金属錯体と陽イオン色素の吸着作用に関する研究であった[15)]。

粘土は水に分散し、固体表面に塗布することで比較的配向性のある膜を形成することが知られているが、粘土膜の厚みを正確に制御したり、そのほとんどが基板に平行に配向した膜を作成することは不可能であった。 第 2 章で示したように、長鎖アルキルアンモニウムイオンでイオン交換した疎水性粘土はクロロホルム中に分散し、気-液界面上に展開することでモノレイヤーを形成し、更に LB 膜法で累積膜を作成できることを見いだした[16~18)]。 この方法を用いることで、分子レベルでの厚さ制御した粘土修飾電極の作成が可能であると考えられる。 しかし、イオン交換法で疎水化し

たためにこの膜は粘土に特有な陽イオン交換能をほとんど有していない(図 5-1)。 そのため、触媒反応やセンサーとしての利用を考えたとき問題となってしまう。 そこで、陽イオン交換能に直接関与しない粘土粒子端面をシリル化反応で疎水化し、陽イオン交換能を有した疎水性粘土を合成し、その電気化学的特性を評価することを検討した。

陽イオン交換能を有した疎水性粘土の合成には、基本としてまず疎水性を示し、クロロフォルム等の有機溶媒に分散しなければならない。 いくつかある合成方法の一つとして、粘土の構造中の水酸基に直接、有機試薬と誘導置換する方法がある。 例えばフェニル基[19]やアセチル基[19]、シリル基(例えばトリメチルシラン[20])などがあげられる。

$$Si-OH + RX \rightarrow Si-O-R + HX$$

$$Si-OH + Cl-Si(CH_3)_3 \rightarrow Si-O-Si(CH_3)_3 + HCl$$

別の方法は、粘土構造中の水酸基を塩素化しそれから有機化合物と反応させる方法である。

$$Si-OH + SOCl_2 \rightarrow Si-Cl + SO_2 + HCl$$

$$Si-Cl + HR \rightarrow Si-R + HCl$$

Choudary らは、モンモリロナイトから新しい、三相平衡触媒の報告をしている[21]。この論文によると粘土の水酸基は(3-アミノプロピル)トリエトキシシランや(3-クロロプロピル)トリメトキシシランをヨウ化メチルやピリジン、トリブチルアミンと反応することで、次のような合成が出来ることを示している。

(1)
$$Si-OH + NH_2(CH_2)_3Si(OEt)_3 \rightarrow Si-O-Si(OH)_2(CH_2)_3NH_2$$

$$Si-O-Si(OH)_2(CH_2)_3NH_2 + 3MeI \rightarrow Si-O-Si(OH)_2(CH_2)_3N^+(Me)_3I^- + 2HI$$

(2)
$$Si-OH + Cl(CH2)3Si(MeO)_3 \rightarrow Si-O-Si(OH)_2(CH_2)_3Cl$$

$$Si-O-Si(OH)_2(CH_2)_3Cl + (Bu)_3N \rightarrow Si-O-Si(OH)_2(CH_2)_3N^+(Bu)_3Cl$$

以上の結果を基に、粘土-有機複合体としてサポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランーアルカノイルクロライドを合成した。 この化合物はクロロホル

ム中に分散することがわかり、この化合物の LB 膜法による薄膜形成と、粘土修飾電極としての電気化学的作用に関して研究をした。

## 実験

試薬：

実験に使用したサポナイト(粘土鉱物の一種)はクニミネ工業製の合成サポナイトを用いた。粘土の交換性陽イオンはマグネシウムイオン(2 価)とナトリウムイオン(1 価)で測定し、陽イオン交換能(CEC : Cation Exchange Capacity)は 80 mequiv / 100 g であった。粘土粒子の平均サイズは 0.19 μm であった[22]。(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン、トリエチルアミン、アルカノイルクロライドは標準試薬を用いた。すべての溶媒は標準試薬を用いた。

合成方法：

*サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランの合成(略記号 SA-3ADM)*

(図 5-2)

サポナイトは通風乾燥機で 100 °C に乾燥した。デシケータ中で冷却した脱水サポナイト 1.5 g を(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン 0.4 g (2.5 mmol)が入ったトルエン 100 $cm^3$ 溶媒とドライボックス中で混合し、窒素雰囲気下で 48 時間還流した。生成物はトルエンとジエチルエーテルで洗浄し上澄み液を捨てた後、放置乾燥した。生成物は理学電機製の粉末 X 線回折装置(RAD-II)と日本分光製の赤外分光装置(Jasco A-3)で分析した。得られた生成物の化学組成は次のように推定された。

$$[OSi(CH_3)_2(CH_2)_3NH_2]_XNa_{0.33}Mg_3[Si_{11/3}Al_{1/3}]O_{10}(OH)_2$$

組成分析の結果、炭素(C)3.84 %、窒素(N)0.82 %、水素(H)2.04 %であることがわかり、X = 0.3 とした。[計算値：炭素(C)4.2 %、窒素(N)1.0 %、水素(H)1.5 %]

$$[OSi(CH_3)_2(CH_2)_3NH_2]_{0.3}Na_{0.33}Mg_3[Si_{11/3}Al_{1/3}]O_{10}(OH)_2$$

*サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランーステアリルクロライドの合成(略記号 SA-3ADM-ST)* (図 5-3)

上記で合成したサポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン 0.5 g をトリエチルアミン 2 g とステアリルクロライド 2 g の入ったジクロロエタン 150 $cm^3$ 溶媒に加え、数時間撹拌後、生成物を少量の塩基性水で 3 度洗浄した。混合物を吸引ろ過し、沈殿物を n-ヘキサンで洗浄し、放置乾燥した。生成物は粉末 X 線回折と赤外

分光法により分析した。 得られた合成物の化学組成は、次のように推定された。

$$[OSi(CH_3)_2(CH_2)_3NHCO(CH_2)_{16}CH_3]_xNa_{0.33}Mg_3[Si_{11/3}Al_{1/3}]O_{10}(OH)_2$$

組成分析の結果、炭素(C)17.8 %、窒素(N)1.34 %、水素(H)3.69 %であることがわかり、X = 0.3 とした。 [計算値：炭素(C)16.4 %、窒素(N)0.8 %、水素(H)3.2 %]

$$[OSi(CH_3)_2(CH_2)_3NHCO(CH_2)_{16}CH_3]_{0.3}Na_{0.33}Mg_3[Si_{11/3}Al_{1/3}]O_{10}(OH)_2$$

*サポナイト－(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン－ミリスチルクロライドの合成(略記号SA-3ADM-MY)*

SA-3ADM-ST と基本的に同じ方法で合成した。 組成分析は炭素(C)20.47 %、窒素(N)1.23 %、水素(H)4.08 %であった。 組成分析の結果より、X = 0.5 と決まるので、

$$[OSi(CH_3)_2(CH_2)_3NHCO(CH_2)_{12}CH_3]_{0.5}Na_{0.33}Mg_3[Si_{11/3}Al_{1/3}]O_{10}(OH)_2$$

[計算値：炭素(C)20.5 %、窒素(N)1.3 %、水素(H)3.9 %]とした。 他の粘土-有機複合体も同じ様な方法で準備した。

測定：

*陽イオン交換容量(Cation Exchange Capacity、略記号；CEC)*

粘土-有機複合体の陽イオン交換容量は次のような手順で測定した。 0.01 g の SA-3ADM-ST をクロロホルム中で分散した。 クリスタルバイオレット 0.057 g を 1：1 = 水：メタノール 混合溶媒 100 $cm^3$ に溶かした。 5 $cm^3$ の SA-3ADM-ST 分散溶液にクリスタルバイオレット溶液を加え、50 $cm^3$ にした。 そのままの状態で一昼夜放置後、3500 rpm の回転速度で 60 分間遠心分離した。 590 nm での上澄み液の吸収スペクトルから、溶液中のクリスタルバイオレットの残量を測定した。 他の合成物の陽イオン交換容量も同様な手法により決定した。

*粘土-有機複合体の表面圧-面積等温曲線測定*

粘土-有機複合体を 0.01 g / 100 $cm^3$ 分散濃度でクロロホルム中に分散した。 生成物の表面圧-面積等温曲線(Π-A 曲線)はジョイスレーベル社と日本 U.S.I.社製のラングミュアートラフを用いて測定した。 ジョイスレーベル社製のトラフでは 122.3 $cm^2$～1022.8 $cm^2$ まで、日本 U.S.I.社製のトラフでは 15 $cm^2$～135 $cm^2$ までの最大・最小測定可能面積を有していた。 測定は分散液を気-液界面上に注入した後、30 分放置して開始した。 圧縮速度はジョイスレーベル社製で 64.3 $cm^2$ / min、日本 U.S.I.社製で 10 $cm^2$ / min であった。 再現性の確認のため、表面圧-面積等温曲線は最初の測定の後、30 分放置して再測定を行った。

粘土-有機複合体の LB 膜の作成

粘土 LB 膜は、気-液界面上の薄膜をグラッシーカーボン基板上に移し取ることによって準備した。 このようにして作成した、LB 膜は 40 kV、30 mA の Cu$K\alpha$ (1.54056 Å) で 0.05 deg / min の測定スピードで粉末X線回折パターンを測定した。

*SA -3ADM-ST の粘土修飾電極*

電気化学測定はポテンシオスタット(Toho Technical Research, Japan 製)、ファンクションジェネレータ(Hokuto Denro HB-111, Japan 製)と、X-Y レコーダを用いて測定した。三室電極セルを電気化学測定のために用いた。 作用電極を粘土修飾電極に、対象電極を白金ネットに、支持電極を標準カロメル電極(SCE：Standard Calomal Electrode)にして測定した。 用いたグラッシーカーボン電極は 0.3 μm アルミナで研磨した。SA-3ADM-ST は 0.01 g / 100 $cm^3$ 濃度でクロロホルム中に分散した。 粘土のクロロホルム分散溶液 2.5 $cm^3$ を気-液界面上に注入した。 薄膜を 20 mN / m 表面圧を維持しながらグラッシーカーボン電極上に 30 層累積した。 作用電極の面積は 1.68 $cm^2$ であった。 電解質は 1.0 × $10^{-5}$ M $Ru(bpy)_3Cl_2$ を含んだ pH = 6.1 の 0.05 M 濃度の $Na_2SO_4$ を用いた。 サイクリックボルタモグラム(CV)は参照電極に対して 0.8～1.3 V の範囲を 100 mV / s と 200 mV / s の走査速度で得られた。

## 結果と考察

粘土-有機複合体の陽イオン交換容量

本研究の目的の一つは陽イオン交換能を有した疎水性粘土-有機複合体を用意することであった。 実験の章で述べたようにメチレンブルー陽イオンの吸収法によって化合物の陽イオン交換容量を測定した。 陽イオン交換容量の測定結果を表 5-1 に示した。 表 5-1 からわかるように、陽イオン交換容量を有しない化合物として、サポナイト-(3-アミノプロピル)トリエトキシシランとサポナイト-(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランがあげられ、クロロホルム中に分散しなかった。 シリル化反応と長鎖アルキルクロライド($C_{10}$, $C_{14}$, $C_{18}$)によって得られた他の粘土-有機複合体は、クロロホルム中で分散した。 表 5-1 に示したように、粘土-有機複合体は処理前の粘土原料の陽イオン交換容量より小さくなっている。 アルカリ鎖が長くなるに従って、陽イオン交換容量が減少する傾向があった。

表面圧-面積等温曲線（Π-A Curves）

気-液界面上への粘土-有機複合体のモノレイヤーの形成は、一定温度下での表面圧-面積等温曲線の測定によって確認した。 粘土-有機複合体のクロロホルム分散液を適当量、水表面に滴下し広げた。

図 5-4 は、SA-3ADM-ST の場合の表面圧-面積等温曲線の例である。 横軸はトラフの面積(A)を示し、縦軸は表面圧(Π)を示している。 図 5-4 には、クロロホルム分散液を 0.5 $cm^3$ から 3.0 $cm^3$ まで、滴下した量を変化させたときの結果を含んでいる。 まず、面積(横軸)を小さくしていくと、表面圧はゼロ値から離れる $A_c$ ポイント(極限面積)までゼロ値のままであった。 更に、$A_c$ ポイントよりも圧縮をしていくと、ゆっくりと表面圧は増加した。 約 20 mN / m の表面圧でいったん飽和し、平らな曲線を描いた。 平らな領域を過ぎて、更に圧縮すると、表面圧は約 50 mN / m まで急に上昇した。 これらの表面圧-面積等温曲線は 2 度測定をしたが、どれも良い一致を示す結果が得られた。 図 5-5 は SA-3ADM-MY の場合の表面圧-面積等温曲線の例を示している。 この例では、$A_c$ ポイントで表面圧が上昇し始め、約 40 mN / m に達するまで増加し続けた。 先ほどの図 5-4 の SA-3ADM-ST と比較して、平らな領域は観測されなかったが、約 20 mN / m でわずかな屈折ポイントがあった。 この結果から、粘土-有機複合体のクロロホルム分散溶液が気-液界面上に展開されたとき、気-液界面上に完全に分散していると考えられる。 気-液界面の展開面積を圧縮するにつれて、疎水性粘土粒子はお互いに近づき $A_c$ ポイントの表面積で接触する。 接触した状態から、疎水性粘土粒子の端の疎水鎖間の反発相互作用のために表面圧はゼロから増加する。この仮説に基づくと、$A_c$ ポイントの表面積は、疎水性粘土粒子によって占められる表面積の合計値と等しいことが期待される。 図 5-6 に、SA-3ADM-ST と SA-3ADM-MY の場合の滴下容量 $V$ と $A_c$ に対するプロットを示した。 後者(SA-3ADM-MY)の場合 $A_c$ ポイントは滴下容量 $V$ にほぼ比例して増加している。 一方前者(SA-3ADM-ST)の場合、かなり直線から外れた曲線を描いた。

表面積の合計は次のような方法で理論的に計算した。 粘土微粒子のシリカ層は気-液界面上に平衡に配向していると仮定すると、粘土単粒子層によって覆われる総面積は、シリカ層の総面積の半分に等しくなる。 実験の章で提示した化学組成に基づくと、SA-3ADM-ST と SA-3ADM-MY の分子量は 505.6 と 557.2 と各々計算される。 サポナイト結晶構造中のシリカ層の単位格子では、表面積は 0.53 × 0.92 $nm^2$ である[23]。粘土粒子の平均粒径(200 $nm^2$ )は、アルキル鎖(2 nm)の占める面積よりもずっと大きい

ので、粘土-有機複合体の端部分は無視した。 もし、粘土粒子がピンホールを持たないで気-液界面上を占めているならば、粘土-有機複合体粒子の占める面積は次の式によって算出できる。

$$X = \frac{a \times b\left(10^{-8}\right)^2 \left(6.02 \times 10^{23}\right) m}{M}$$

$X$は粘土-有機複合体粒子が気-液界面上を占めている面積、$a \times b$はサポナイトのシリカ層の単位格子面積、$m$ (g)は気-液界面上に展開した粘土-有機複合体の重量で、$M$は単位格子の分子量である。本実験では、粘土-有機複合体の分散濃度は 0.01 g / 100 $cm^3$ で行った。 それ故、上記式中の$m$ (g)は次のように展開容量の関係式として記述できる。

$$m = ( 0.01 / 100 ) V$$

上記式にこれらの値を代入すると次のような関係式が導かれる。

$$X = c V$$

$c$ は SA-3ADM-ST の単粒子層では 580.6 で、SA-3ADM-MY の時は、526.8 である。我々は、粘土-有機複合粒子が気-液界面($X$)で完全に占有したとき、表面圧-面積等温曲線の実験で得られた極限面積($A_c$)に相当すると仮定した。

この様な理論的仮説に基づき、単粒子粘土層を気-液界面上に形成していると仮定して、極限面積($A_c$)と滴下容量($V$)の関係を図 5-6 に示した。 SA-3ADM-ST と SA-3ADM-MY をそれぞれ、波線(a)と、実線(b)で表した。 二重層(c)、三重層(d)として理論計算した物を、SA-3ADM-ST は波線で、SA-3ADM-MY は実線でそれぞれ示した。 実験値を SA-3ADM-ST は○で、SA-3ADM-MY は●で示した。 SA-3ADM-ST に対する実験値は、直線 a と b の間の領域に画かれている。 それ故、粘土-有機複合体は 1～3 層から成る薄膜を形成していると考えられた。 粘土-有機複合体が滴下容量 3 $cm^3$ 以下で滴下された場合、SA-3ADM-ST と SA-3ADM-MY に対する実験値の滴下容量($V$)と面積($A_c$)の関係は、直線であった。 しかし、SA-3ADM-ST における 3 $cm^3$ 以上での直線からのずれは、気-液界面上で高濃度の膜を形成しているとき粘土粒子が凝集しているためと考えられる。

図 5-7 の A～C は、サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシランーデカノールクロライド(SA-3AM-DE)(図 5-7.A)、サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシランーミリスチルクロライド(SA-3AM-MY) (図 5-7.B)、サポナイトー(3-アミノプロ

ピル)トリエトキシシラン－ステアリルクロライド(SA-3AM-ST) (図 5-7.C)の表面圧-面積等温曲線をそれぞれ示している。 これら表面圧-面積等温曲線は 2 度実験してよい一致を示した。 表面圧-面積等温曲線の形は、SA-3ADM-ST において違いがみられた。 極限面積($A_c$)から表面圧が上昇し始め、平らな領域無しでゆっくりと増加した。図 5-8 の A～C は SA-3AM-DE(図 5-8.A)、SA-3AM-MY(図 5-8.B)と SA-3AM-ST(図 5-8.C)の場合における、滴下容量(*V*)に対する極限面積($A_c$)をそれぞれプロットした物である。これら粘土-有機複合体は少量の滴下容量を気-液界面上に展開したとき、薄膜を形成していると考えられた。

SA-3ADM-ST(図 5-4)の場合、表面圧-面積等温曲線の平らな領域では、表面圧の増加に伴って薄膜の相変換が存在していることを示している。 図 5-9 の a～c は、温度を 10 °C、20 °C と 30 °C と増加した時の表面圧-面積等温曲線において、平らな領域の開始表面圧がそれぞれ 14.5 mN / m (10 °C)、17.5 mN / m (20 °C)、21.0 mN / m (30 °C)と増加していることを示している。 これらの実験も 2 度行いよい一致を示した。 この様な現象を示す可能性の一つとして、粘土粒子が(単粒子)層に対して小さい面積の高圧縮状態では層表面の配向性が変化している事があげられる。

粉末X線による累積膜の分析

SA-3ADM-ST の累積膜は実験の章で記述した平らな領域の前の表面圧で作製した。図 5-10 で示したように、薄膜は基板を引き上げるときにだけ累積された。 それ故、薄膜は Z-タイプの累積膜を形成していると言うことができる。 累積数に対する累積率の関係から、少なくとも 16 層までは分子レベルで制御できるが、それ以上の累積では無秩序になってしまう。 図 5-11 にそれぞれのサンプルの粉末X線回折パターンを示した。 (a)：グラッシーカーボン基板、(b)：グラッシーカーボン基板上にサポナイト分散水溶液をキャストした物、(c)：グラッシーカーボン基板上に SA-3ADM-ST のクロロホルム分散溶液をキャストした物、(d)：グラッシーカーボン基板上に SA-3ADM-ST のクロロホルム分散溶液を LB 膜法で 20 層累積した物。

図 5-11 の(a)裸のグラッシーカーボンでは回折ピークは観測されなかった。 サポナイトのキャスト膜の解析ピークは $2\theta = 6.82^\circ$ であり、d(001)が 1.295 nm の間隔であることを示している。 SA-3ADM-ST のキャスト膜では $2\theta = 1.34^\circ$、d(001)が 6.588 nm であった。 層空間の内部層間隔の幅はサポナイト層の厚みが 0.95 nm であることから、6.59-0.95 = 5.64 nm であると概算できた。 この値は、3ADM-ST のアルキル鎖の長さ

とよい一致を示した。 それ故、内部層間隔の増大はインターカレートした3ADM-STのアルキル鎖が原因であると考えられた。 SA-3ADM-ST の累積膜の回折ピークは $2\theta = 1.38^{\circ}$、d(001)が 6.40 nm であった。 故に、層間に3ADM-ST のアルキル鎖が存在しているためと考えられた。

サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランーステアリルクロライド(SA-3ADM-ST)の修飾電極

SA-3ADM-ST の累積膜による修飾電極の電気化学的特性を実験した。図 5-12 の(a)は電解質 0.05 M $Na_2SO_4$ を用い、裸のグラッシーカーボン電極を作用電極としたときのサイクリックボルタモグラムである。 一方、図 5-12 の(b)は同じ電解質で、SA-3ADM-ST をキャストしたグラッシーカーボン電極を作用電極としたときのサイクリックボルタモグラムである。 SA-3ADM-ST はこの電気化学的電位範囲では還元反応は起こらなかった。 図 5-13 は $1 \times 10^{-5}$ M 濃度の$[Ru(bpy)_3]Cl_2$ を含んだ 0.05 M $Na_2SO_4$ 電解質溶液中で、100 mV / s 走査速度で測った裸のグラッシーカーボン電極のサイクリックボルタモグラムである。 $Ru^{2+/3+}$と $Ru^{3+/2+}$の還元ピークが 1.03 V と 0.98 V(SCE に対し)にそれぞれ現れた。 これらの値は均一系で報告されている値とほとんど一致した[10]。図 5-14 はラングミュアー-ブロージェット法で作製した SA-3ADM-ST の累積膜の修飾電極を図 5-13 と同じ電解質中で 100 mV / s 走査速度で測ったサイクリックボルタモグラムである。 $Ru^{2+/3+}$と $Ru^{3+/2+}$の還元ピークが 1.00 V と 0.98 V(SCE に対し)にそれぞれ現れた。図 5-15 は溶液に浸しておいた時間(Time / h)と陰極ピーク電流(Ipc / μA)の依存性を 100 mN / s と 200 mV / s の走査速度で測定したときについてそれぞれ示している。陰極ピーク電流(Ipc)は約 6 時間後の飽和するまで増加し続けた。陰極ピーク電流(Ipc)の飽和値は初期値の 2 倍あった。 これは、Ru 錯体が粘土-有機複合体中に濃縮していくためと考えられた。 6 時間後、Ru 錯体の量は粘土-有機複合体膜中に飽和した。SA-3ADM-ST は図 5-12 の(b)に見られるように還元ピークを示さないため、Ru 錯体が粘土に吸着したか、あるいは粘土-有機複合体の層間にインターカレートしたためと考えられた。 図 5-16 は 10 時間粘土修飾電極を溶液に浸した後、測定した陰極ピーク電流(Ipc)と走査速度(v)の関係を示した物である。 陰極ピーク電流(Ipc)と走査速度(v)のプロットは直線となった。 この観測結果は、粘土-有機複合体膜での電子移行過程は拡散律速ではなく、電極表面に接している Ru 錯体が関与していることを示している[24, 25]。 この様な状況は粘土のキャスト膜による修飾電極の結

果と対照的である。 粘土のキャスト膜による修飾電極では、陰極ピーク電流(Ipc)は走査速度(v)に対し 1/2 乗($v^{1/2}$)で増加すると報告されており、Ru 錯体が膜基板表面に達するのに粘土膜中を拡散律速で到達することを示している。

## まとめ

疎水化した粘土を用いた粘土 LB 膜の作成は、第 2 章で可能であることを見いだしていたが、更に高機能化を目指すためシリル化剤による疎水化を併用することで陽イオン交換能を有した粘土 LB 膜の作成を試みた。 その結果、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン及び(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランで疎水化したサポナイトはそのままではクロロホルム中には分散しないが、デカノイルクロライド・ミリスチルクロライド・ステアリルクロライド等の長鎖アルキルアンモニウムカチオンと処理することで陽イオン交換能を有したままクロロホルム中に分散可能な疎水化粘土を合成できた。 また、これら複合体は気-液界面上に展開することで 2 粒子膜あるいは 3 粒子膜を形成していることをラングミュアートラフを用いた、表面圧-面積等温曲線測定によって確認した。またこの膜は LB 膜法による累積膜の作成が可能であり、できた膜は Z-タイプの膜であることを確認した。 また、粉末X線回折法による実験によって、長鎖アルキル鎖がインターカレートした粘土と同じ面間隔に回折ピークが観測されたことから、累積膜も長鎖アルキル鎖が層間にインターカレートした構造であると考えられた。電気化学実験(粘土-有機複合体の累積膜による修飾電極のサイクリックボルタモグラム)から、キャスト法では錯体の酸化-還元反応は拡散律速による電子移行反応であることが観測されたが、LB 法で作成したものは電極表面に接している錯体が直接関与していることを示していた。

## 参考文献


1) Ghosh, P. K.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5691.

2) Fitch, A. *Clays, Clay Miner.* **1990**, *38* (4), 391.

3) Fitch, A.; Lee, S. A. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *344*, 45.

4) Itaya, K.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5565.

5) Ege, D.; Ghosh, P. K.; White, J. R.; Equey, J. F.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5644.

6) Kaviratna, P. D. S.; Pinnavaia, T. J. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 332, 135.

7) Lee, S. A.; Fitch, A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4998.

8) Fitch, A.; Asina, L. F.; Lee, S. A.; Kirsh, M. T. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6665.

9) Rong, D.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1454.

10) Gobi, K. V.; Ramaraj, R. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *368*, 77.

11) Labbe, P.; Brahimi, B.; Reverdy, G.; Mousty, C.; Blankespoor R.; Gautier, A.; Degrand, C. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 103.

12) Fitch, A.; Krzysik, R. J. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 129.

13) Xiang, Y.; Villemure, G. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *370*, 53.

14) Mousty, C.; Therias, S.; Forano, C.; Besse, J. P. *J. Electroanal Chem.* **1994**, *374*, 63.

15) Shen, B.; Pheng, T.; Wang, H. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 527.

16) Inukai, K.; Hotta, Y.; Taniguchi, M.; Tomura, S.; Yamagishi, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 959.

17) Inukai, K.; Hotta, Y.; Tomura, S.; Takahashi, M.; Yamagishi, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 7679.

18) Kotov, N. A.; Meldrum, F. C.; Fendler, J. H. *Langmuir* **1994**, *10*, 3797.

19) Spencer, W. F.; Gieseking, J. E. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 751.

20) Lentz, C. W. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 574.

21) Choudary, B. M.; Subba, R. Y. V.; Prasad, B. P. *Clays, Clay Mineral.* **1991**, *39* (3), 329.

22) Nakamura, Y.; Yamagishi, A.; Iwamoto, T.; Kaga, M. *Clays, Clay Miner.* **1988**, *36*, 530.

23) Brindley, G. W.; Brown, G. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*; Mineralogical Society: London, 1980.

24) Oyama, N.; Anson, F. C. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 248.

25) Hurrel, H. C.; Mogstad, A. L.; Usifer, D. A.; Potts, K. T.; Abruna, H. D. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1080.

表5-1　サポナイトとサポナイト有機複合体の陽イオン交換容量(CEC)

| 粘土と粘土有機複合体 (略記号) | 陽イオン交換容量 (CEC, mmol / 100 g) |
|---|---|
| サポナイト ： (SA) | 68.8 a) |
| サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン ： (SA-3AM-ST) | ---- b) |
| サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシランーデカノイルクロライド ： (SA-3AM-DE) | 47.2 c) |
| サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシランーミリスチルクロライド ： (SA-3AM-MY) | 39.7 c) |
| サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシランーステアリルクロライド ： (SA-3AM-ST) | 28.2 c) |
| サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン ： (SA-3ADM) | ---- b) |
| サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランーミリスチルクロライド ： (SA-3ADM-MY) | 57.6 c) |
| サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランーステアリルクロライ ： (SA-3ADM-ST) | 61.8 c) |

a)　サポナイト0.01 gを0.057 g / 100 $cm^3$クリスタルバイオレット水溶液
(水:メタノール=1:1)に分散した。
b)　このサンプルはクロロホルムや水に分散しなかったので、測定不可能だった。
c)　0.01 gの粘土有機複合体をクロロホルム100 gに分散した。
その分散液5 $cm^3$を0.057 g / 100 $cm^3$クリスタルバイオレット水溶液
(水:メタノール=1:1)に加えて50 $cm^3$にした。

| | 利点 | 欠点 |
|---|---|---|
| イオン交換法 | 合成法が容易 | イオン交換容量がかなり減少する |
| シリル化法 | イオン交換容量を比較的保持できる | 合成が複雑で制御し難い |

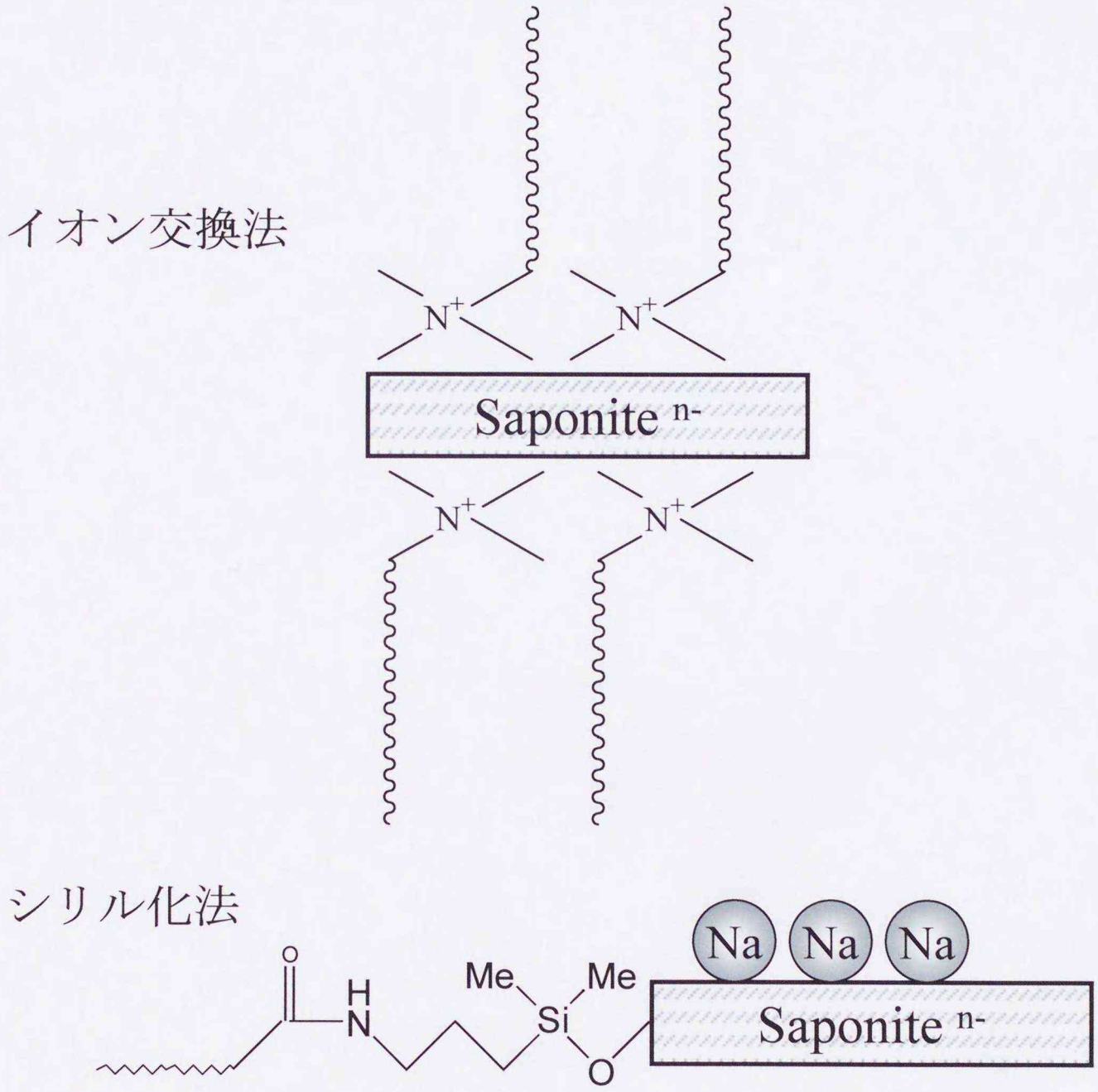


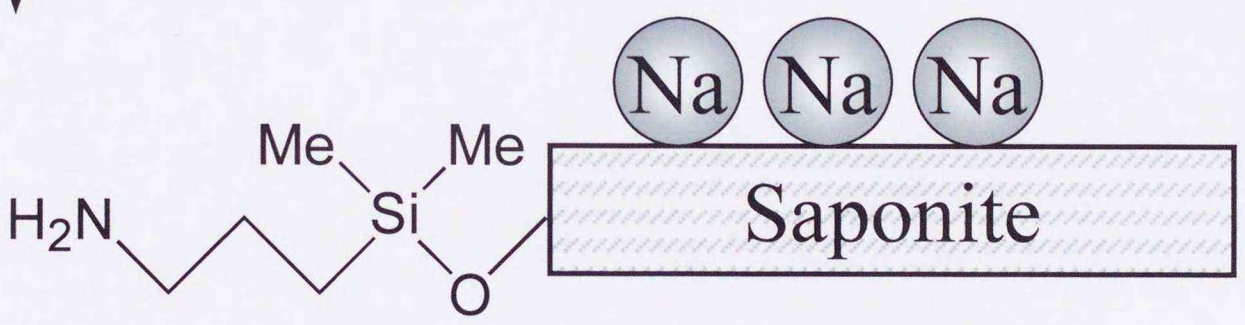

図5-1　イオン交換法とシリル化法による疎水性粘土の比較

- 0.4 g (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane
  $NH_2(CH_2)_3(CH_3)_2SiOC_2H_5$
  in 100 $cm^3$ Toluene
- 1.5 g Dehydrate - Saponite

↓ Mixed

↓ 48 h Reflux under $N_2$

↓ Washed by Toluene and Diethylether




$[OSi(CH_3)_2(CH_2)_3NH_2]_xNa_{0.33}Mg_3[Si_{11/3}Al_{1/3}]O_{10}(OH)_2$

SA-3ADM

図5-2　サポナイト－(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン
(SA-3ADM)の合成行程

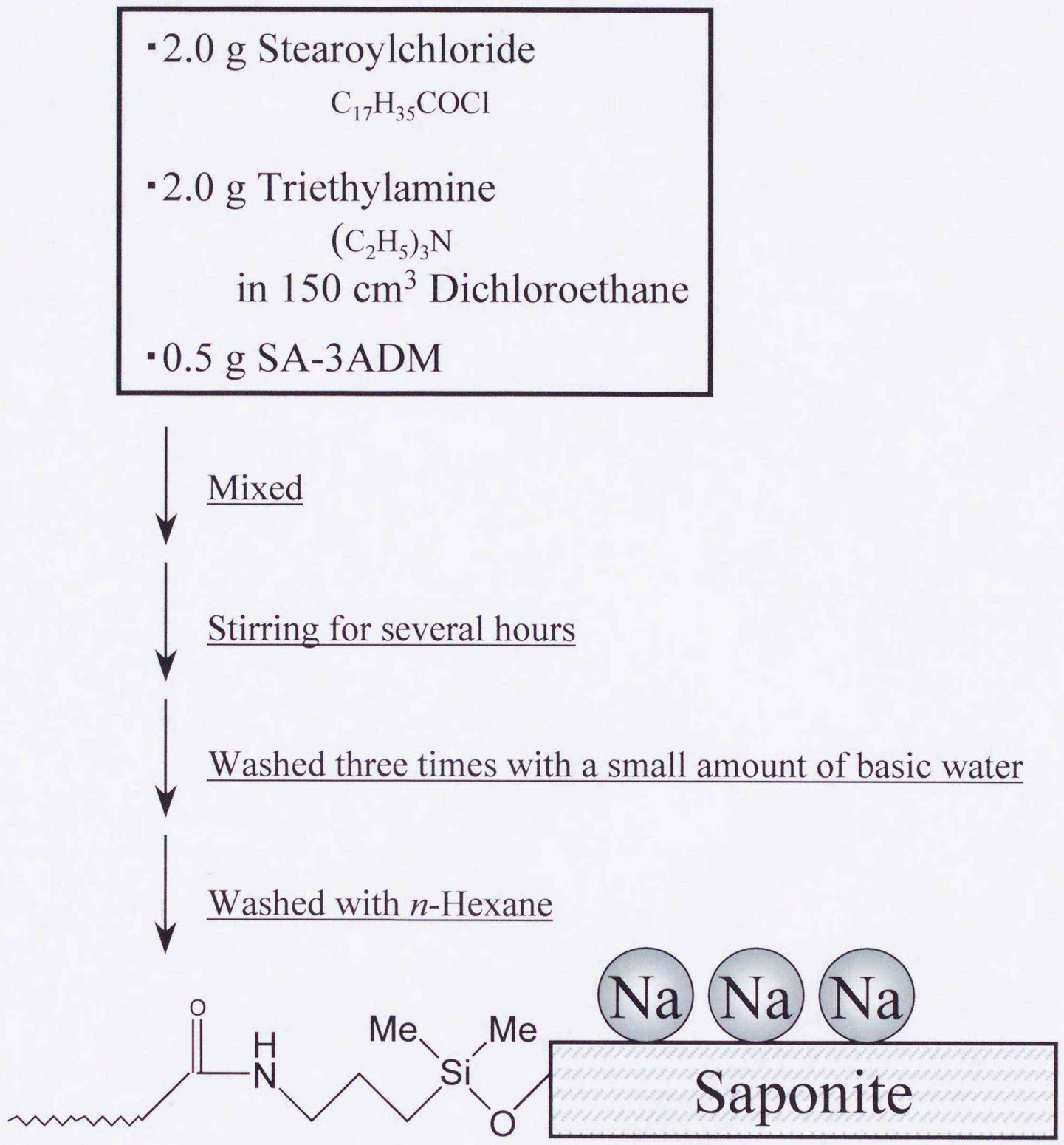



図5-3　サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランー
ステアリルクロライド(SA-3ADM-ST)の合成行程

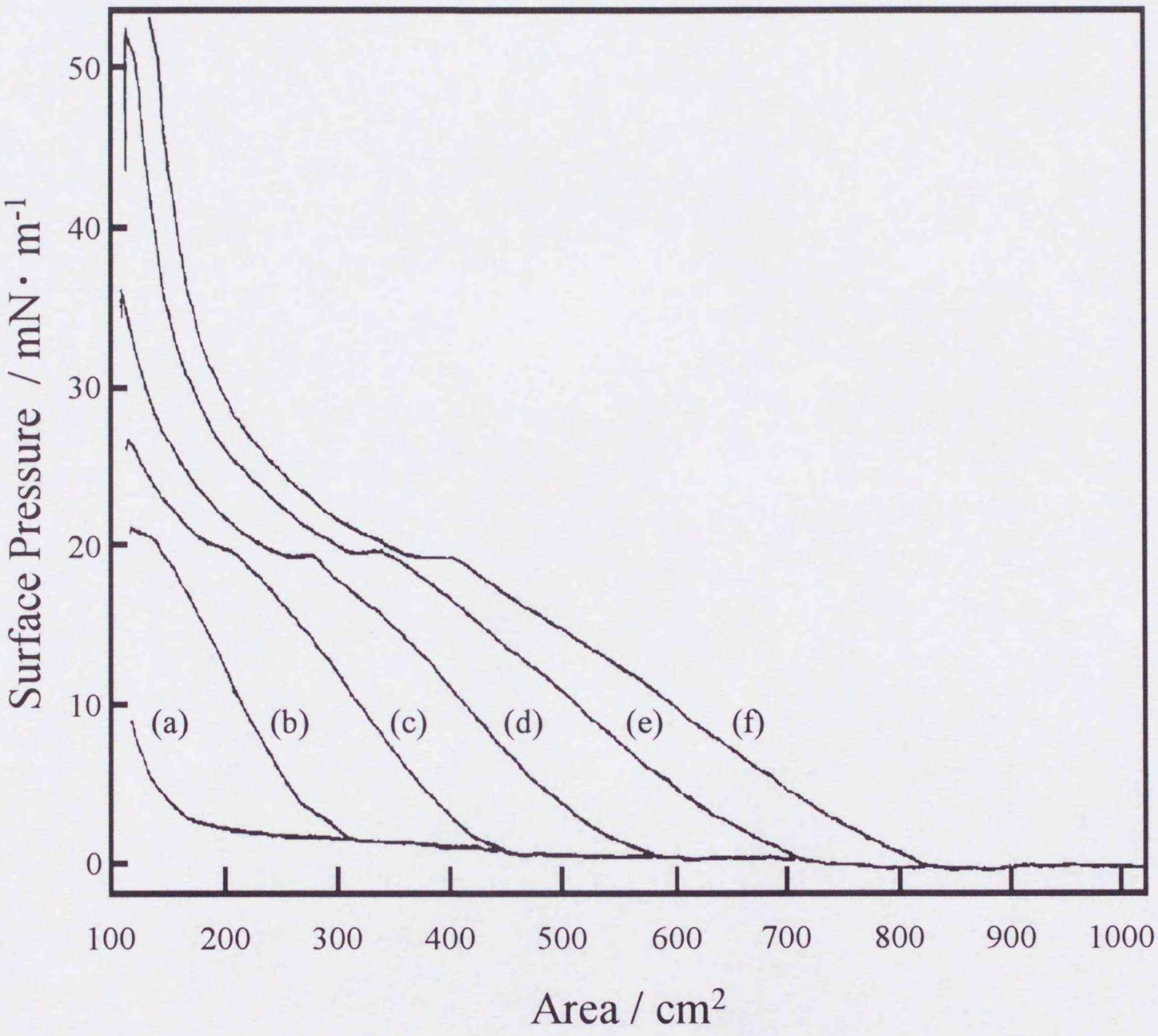



図5-4　サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランー
ステアリルクロライド(SA-3ADM-ST) 0.01 g / 100 $cm^3$クロロ
ホルム分散液を気-液界面上に広げたときのそれぞれ滴下量
に対する表面圧-面積等温曲線の変化

(a)：0.5 $cm^3$、　(b)：1.0 $cm^3$、　(c)：1.5 $cm^3$
(d)：2.0 $cm^3$ 、(e)：2.5 $cm^3$、　(f)：3.0 $cm^3$

横軸はトラフの展開面積(A)、縦軸は表面圧(Π)
測定温度20 ℃、圧縮速度64.3 $cm^2$ / min

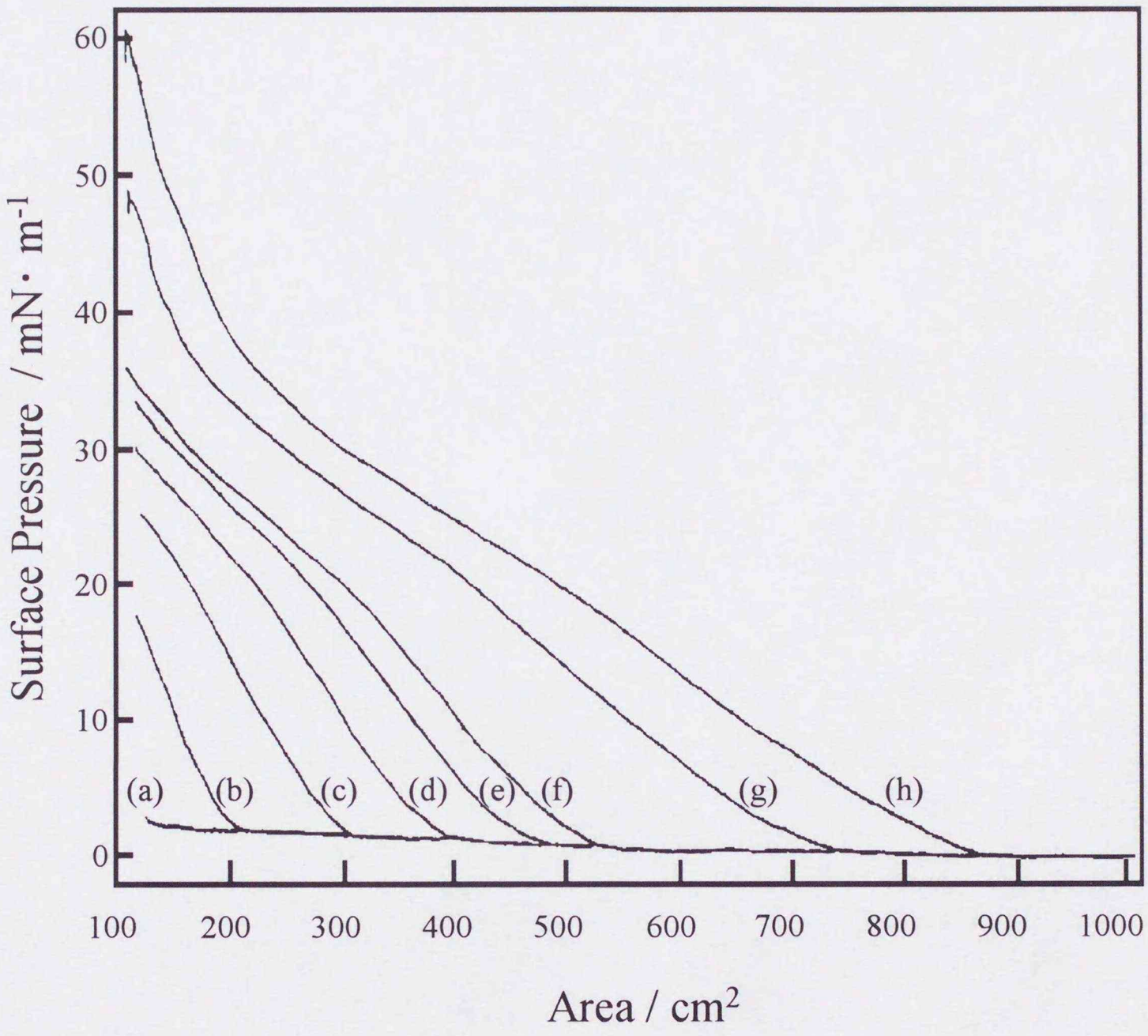



図5-5　サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン－ミリスチルクロライド(SA-3ADM-MY) 0.01 g / 100 $cm^3$クロロホルム分散液を気-液界面上に広げたときのそれぞれ滴下量に対する表面圧-面積等温曲線の変化

(a)：0.5 $cm^3$、　(b)：1.0 $cm^3$、　(c)：1.5 $cm^3$、　(d)：2.0 $cm^3$
(e)：2.5 $cm^3$、　(f)：3.0 $cm^3$、　(g)：4.0 $cm^3$、　(h)：4.5 $cm^3$

横軸はトラフの展開面積(A)、縦軸は表面圧(Π)
測定温度20 ℃、圧縮速度64.3 $cm^2$ / min

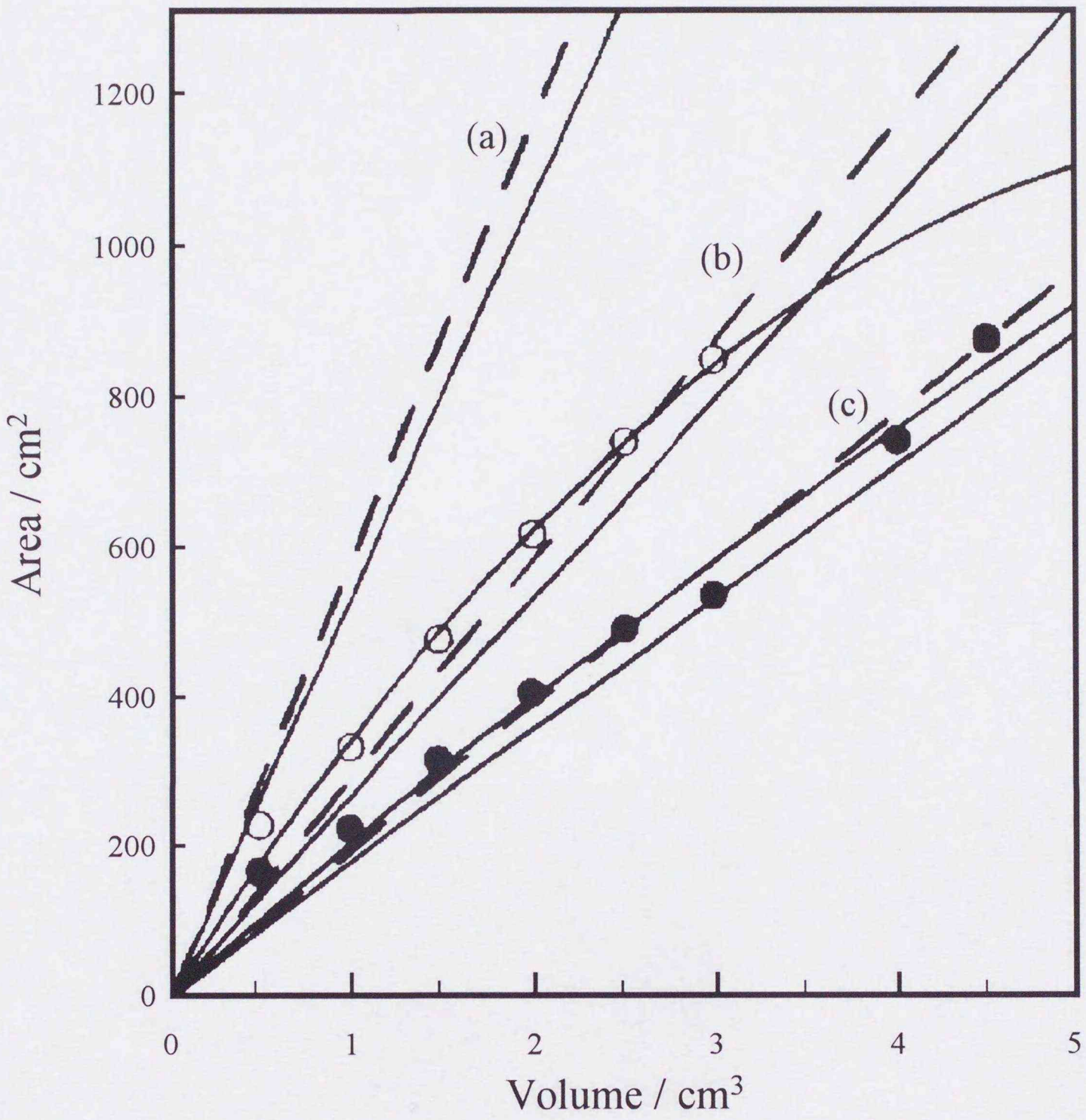



図5-6　クロロホルム分散液の展開量($V$)と極限面積($A_c$)の関係

○：サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン
　　ーステアリルクロライド(SA-3ADM-ST)
●：サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン
　　ーミリスチルクロライド(SA-3ADM-MY)

波線：SA-3ADM-STの計算から求め直線
実線：SA-3ADM-MYの計算から求め直線

(a)単粒子層、(b)二重層、(c)三重層として計算した場合

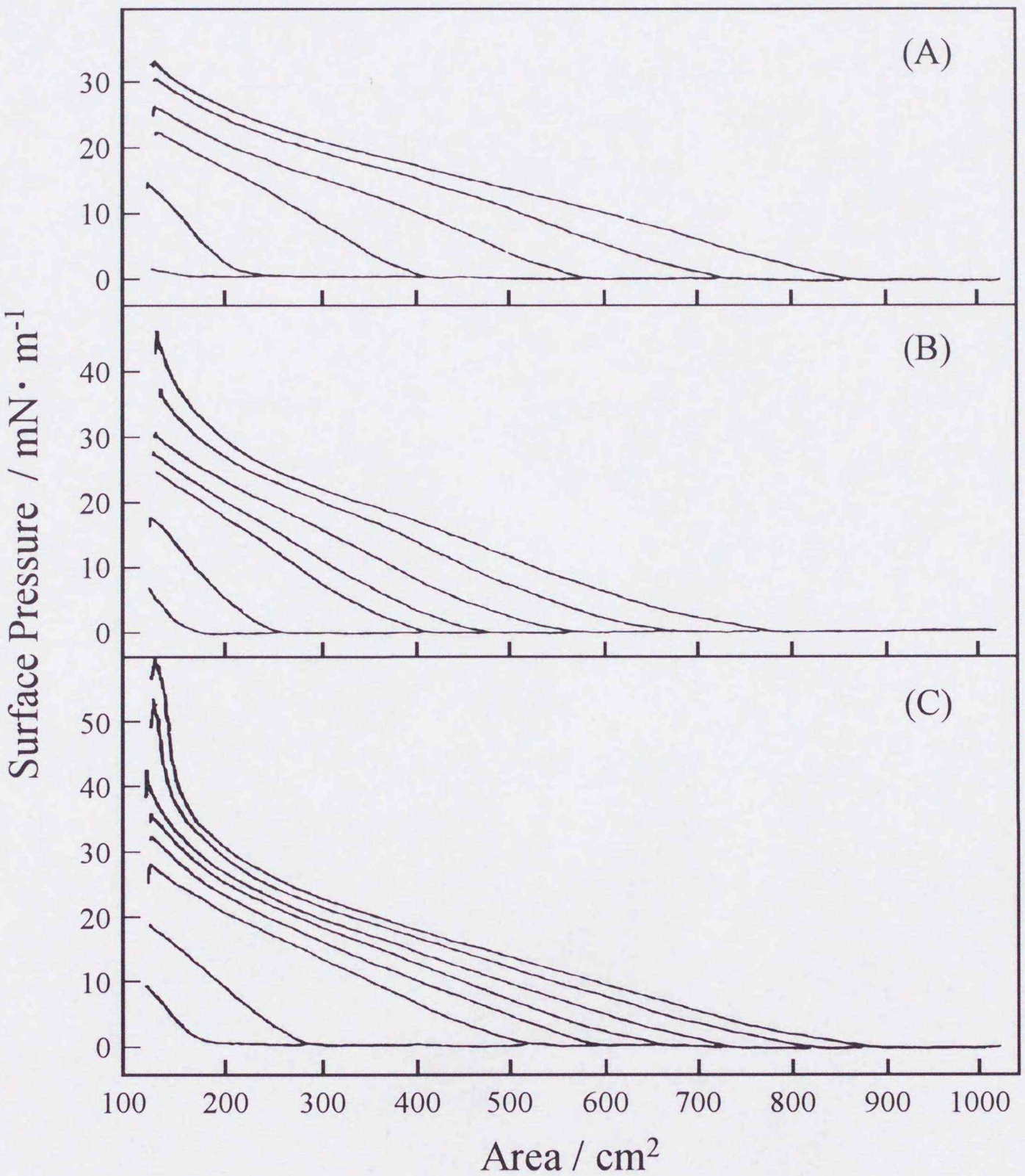



図5-7　各試料の展開容量に対する表面圧-面積等温曲線

(A)：サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシランー
デカノールクロライド(SA-3AM-DE)
(滴下容量：V=0.5、1、2、3、4、5 $cm^3$ )
(B)：サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシランー
ミリスチルクロライド(SA-3AM-MY)
(滴下容量： V=0.5、1、2、2.5、3、4、5 $cm^3$ )
(C)：サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシランー
ステアリルクロライド(SA-3AM-ST)
(滴下容量： V=0.5、1、2、2.5、3、3.5、4、5 $cm^3$ )

展開容量の増加に伴い最終面圧が大きくなった。
測定温度20 ℃、圧縮速度64.3 $cm^2$ / min

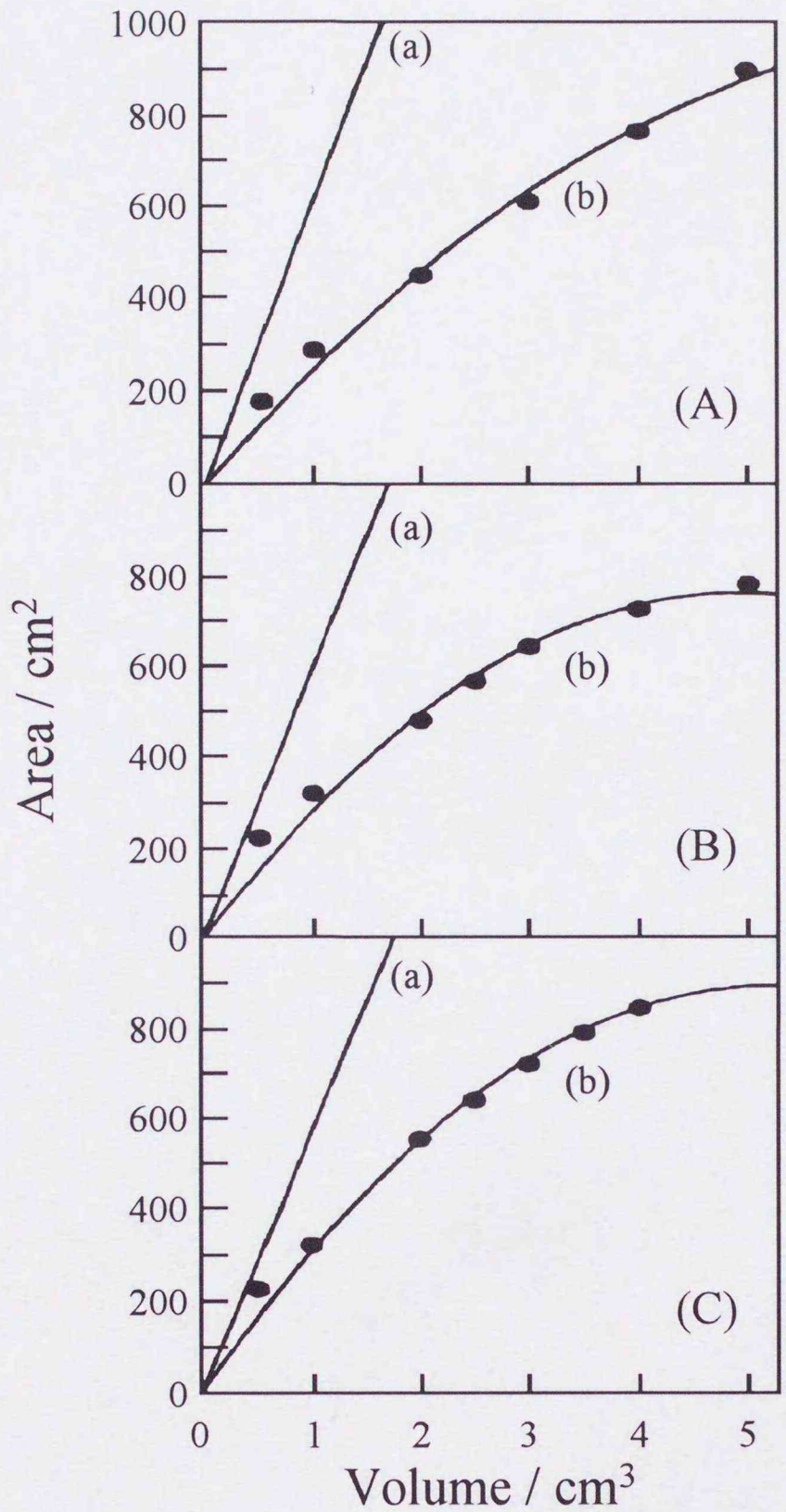



図5-8　各試料の展開容量($V$)に対する極限面積($A_c$)の関係

(A)：サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン
　　ーデカノールクロライド(SA-3AM-DE)
(B)：サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン
　　ーミリスチルクロライド(SA-3AM-MY)
(C)：サポナイトー(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン
　　ーステアリルクロライド(SA-3AM-ST)

(a)：単粒子層を水-空界面上で形成していると仮定したときの計算上の直線。
(b)：実験結果のプロットを外挿した線

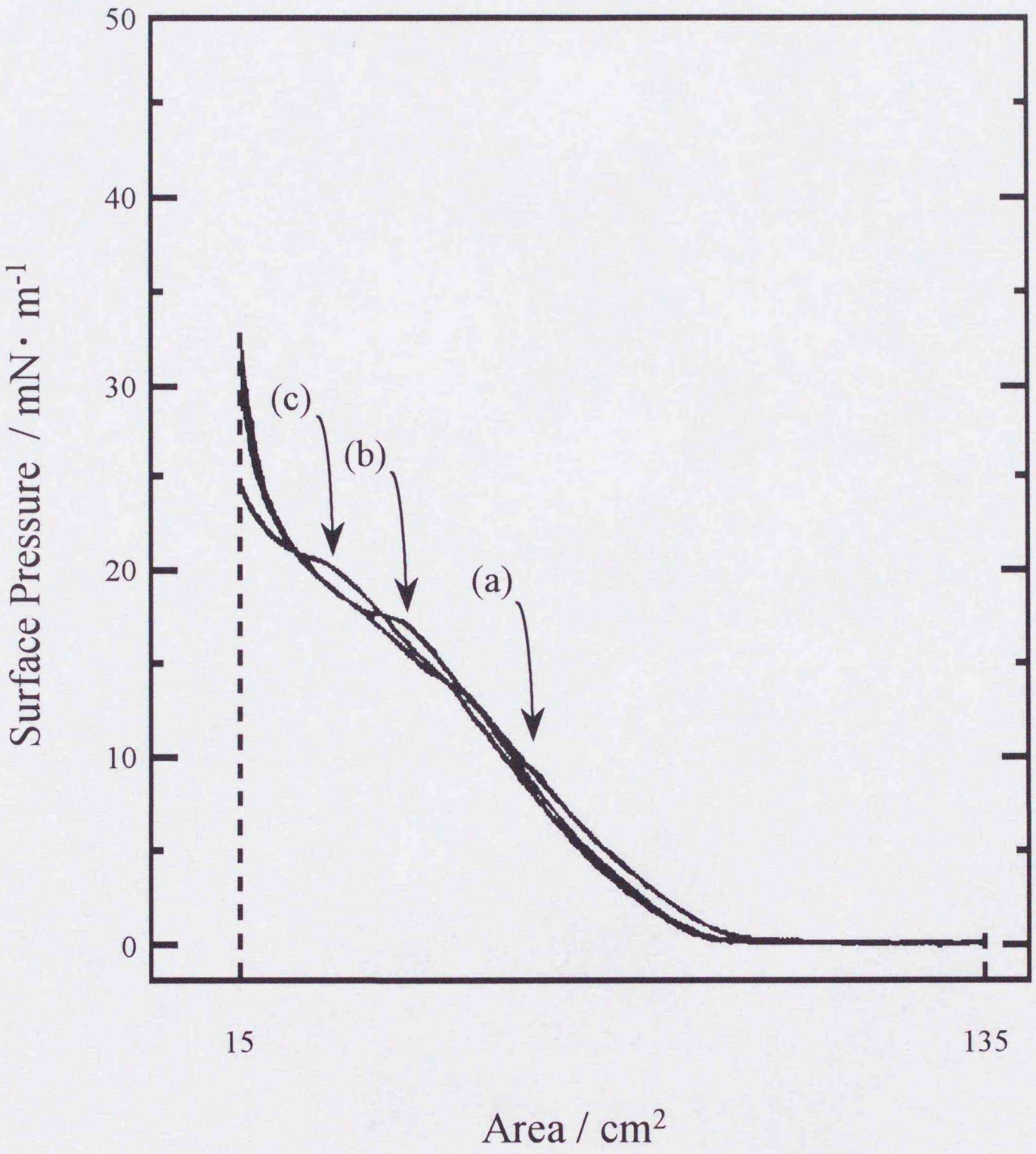



図5-9　下層水の水温を10 °C**(a)**、20 °C **(b)**、30 °C **(c)**と変えたときの、
サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランー
ステアリルクロライド(SA-3ADM-ST)の表面圧-面積等温線

平坦部の開始表面圧
(a) 10 °C : 14.5 mN / m
(b) 20 °C : 17.5 mN / m
(c) 30 °C : 21.0 mN / m

圧縮速度10 mm / min

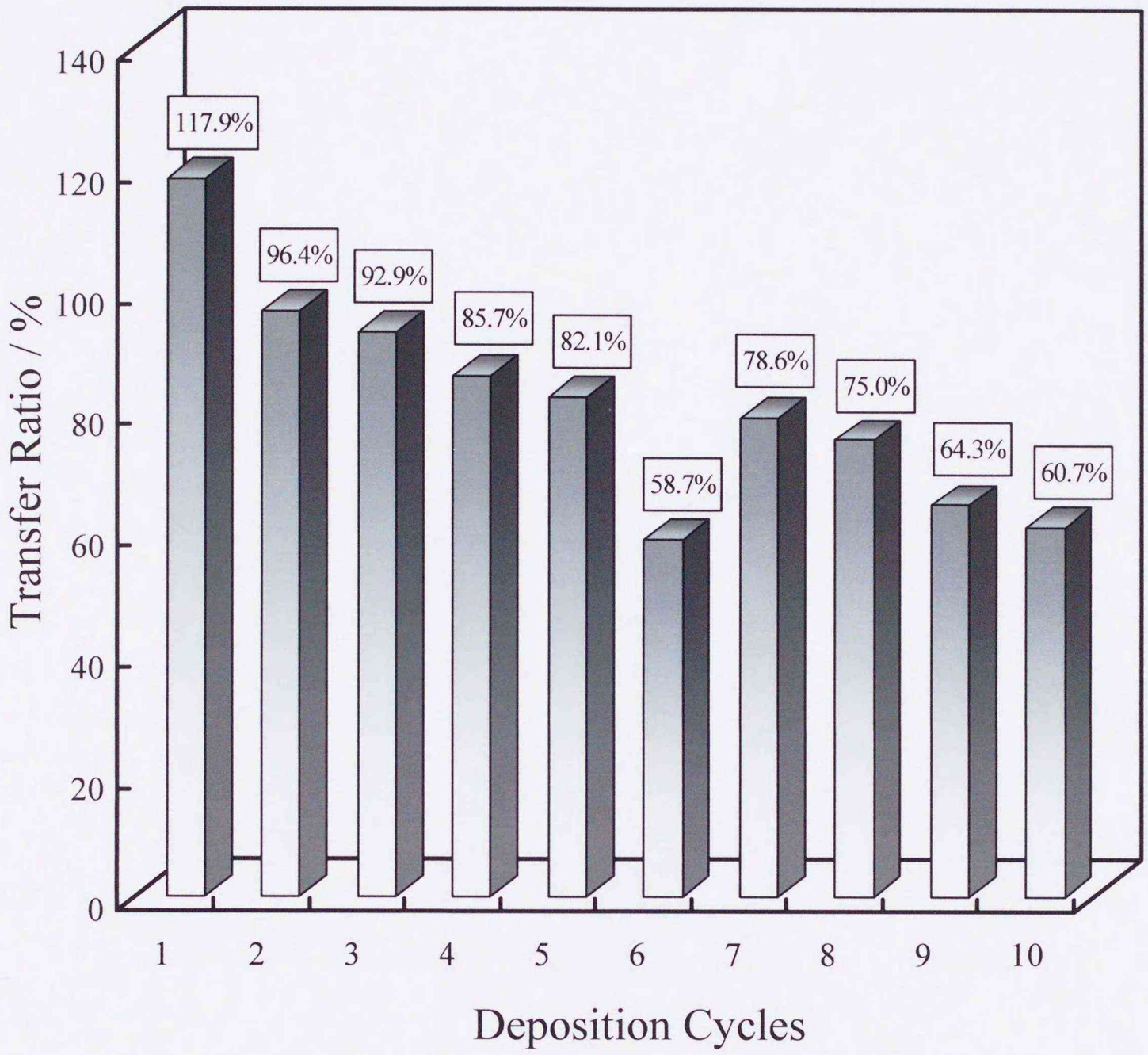



図5-10 サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン
ーステアリルクロライド(SA-3ADM-ST)のLB膜法による累積率

基板への累積形態はZ-タイプの膜であった。

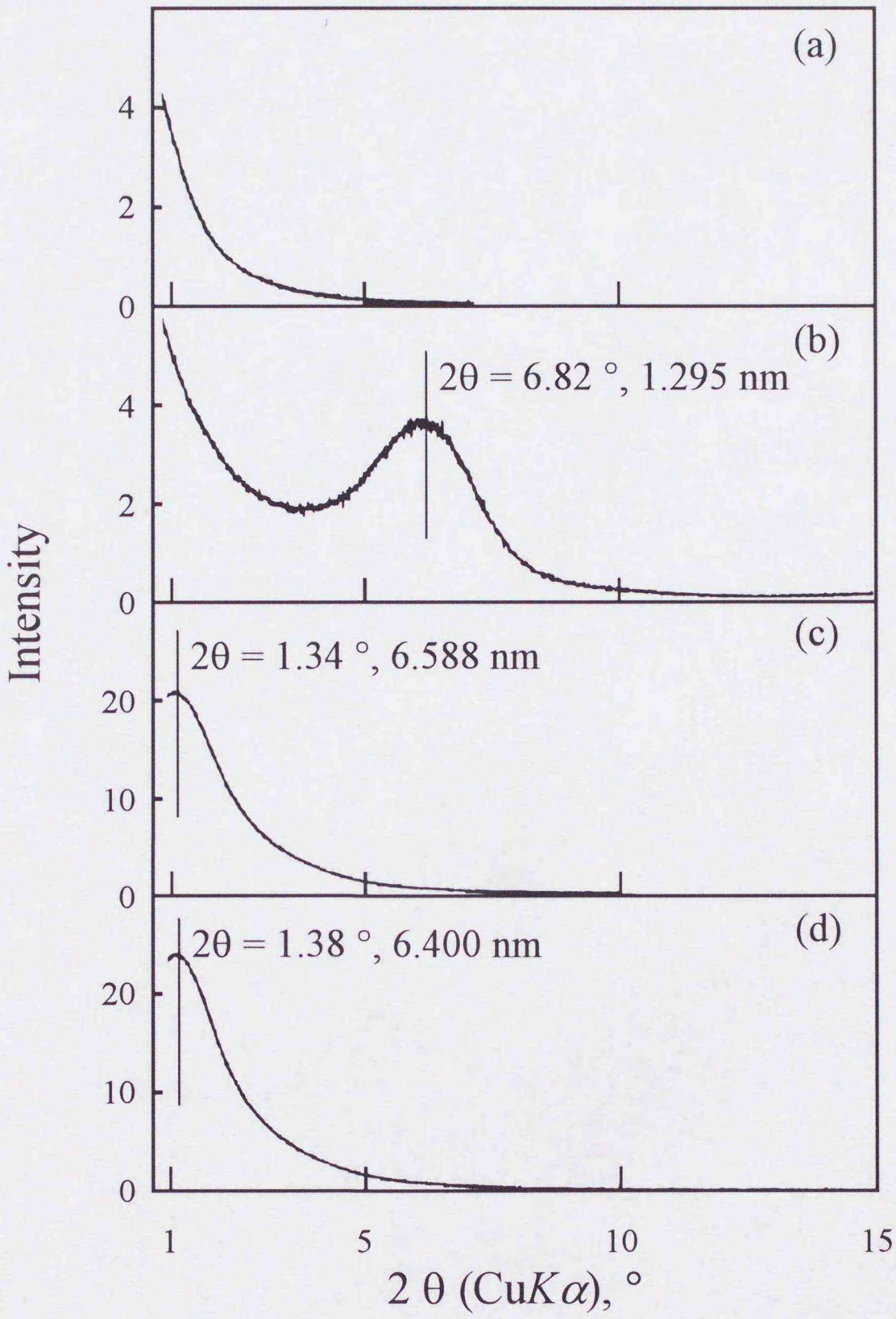



図5-11 エックス線回折パターン

(a)：裸のグラッシーカーボン
(b)：塗布法によるサポナイトキャスト膜－グラッシーカーボン
(サポナイト層：9.5 Å)
(c)：サポナイト－(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン
－ステアリルクロライド
塗布法による(SA-3ADM-ST)キャスト膜－グラッシーカーボン
(d)：LB膜法によるSA-3ADM-STを20層累積したグラッシーカーボン

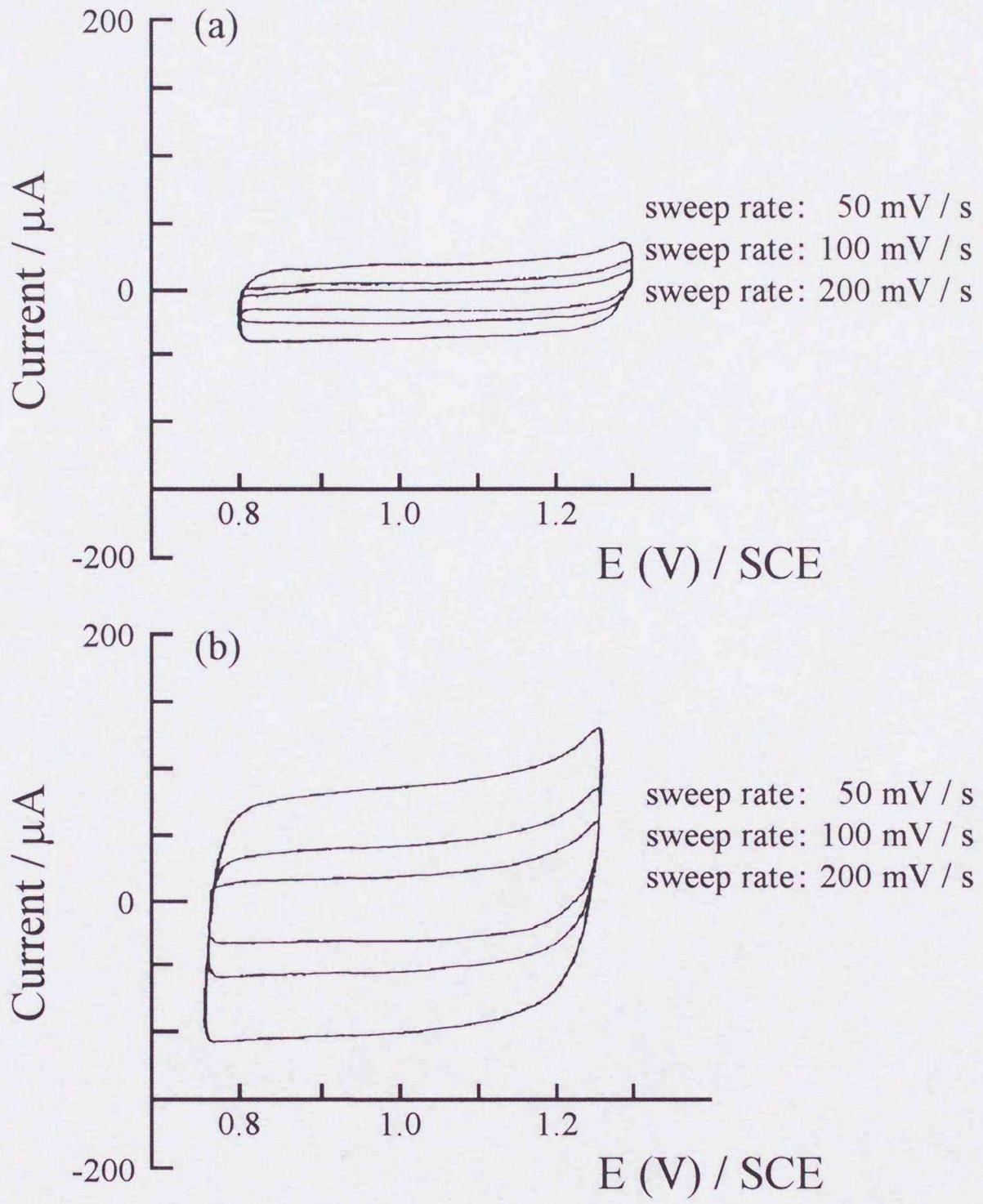



図5-12 電解質0.05 M $Na_2SO_4$のときのサイクリックボルタモグラム

(a)：裸のグラッシーカーボン電極を作用電極としたとき
(b)：サポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン
ーステアリルクロライド(SA-3ADM-ST)をキャストした
グラッシーカーボン電極を作用電極としたとき

対象電極は白金ネット
参照電極は標準カロメル電極（SCE）
走査速度50 mV / s、100 mV / s、200 mV / s

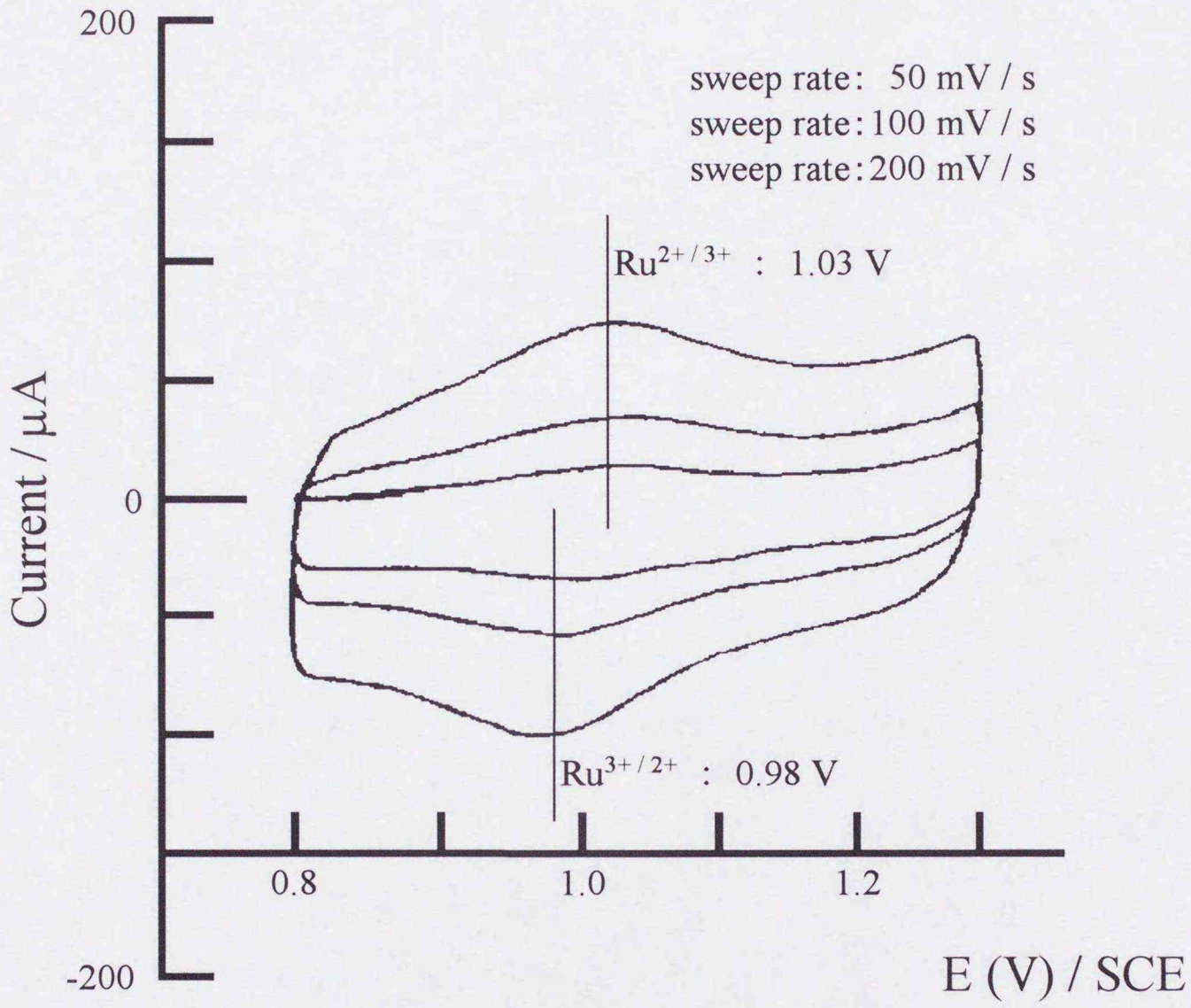



図5-13 $1 \times 10^{-5}$ M濃度の$[Ru(bpy)_3]Cl_2$ を含んだ0.05 M $Na_2SO_4$
電解質溶液中で、裸のグラッシーカーボン電極の
サイクリックボルタモグラム

対象電極は白金ネット
参照電極は標準カロメル電極（SCE）
走査速度50 mV / s、100 mV / s、200 mV / s

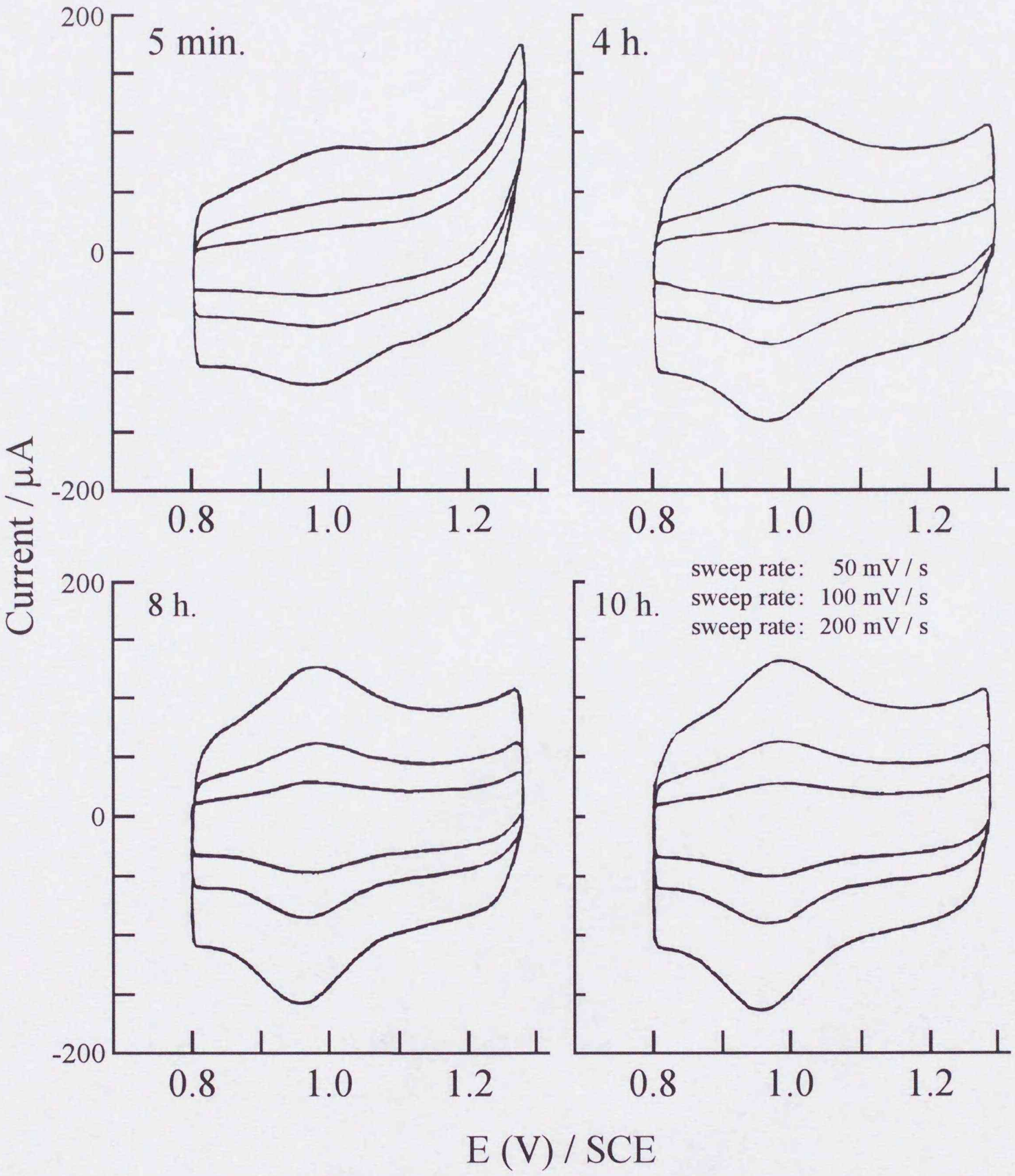



図5-14 LB膜法で作製したサポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチル
エトキシシランーステアリルクロライド(SA-3ADM-ST)の
粘土累積膜による修飾電極のサイクリックボルタモグラム

対象電極は白金ネット
参照電極は標準カロメル電極（SCE）
走査速度50 mV / s、100 mV / s、200 mV / s

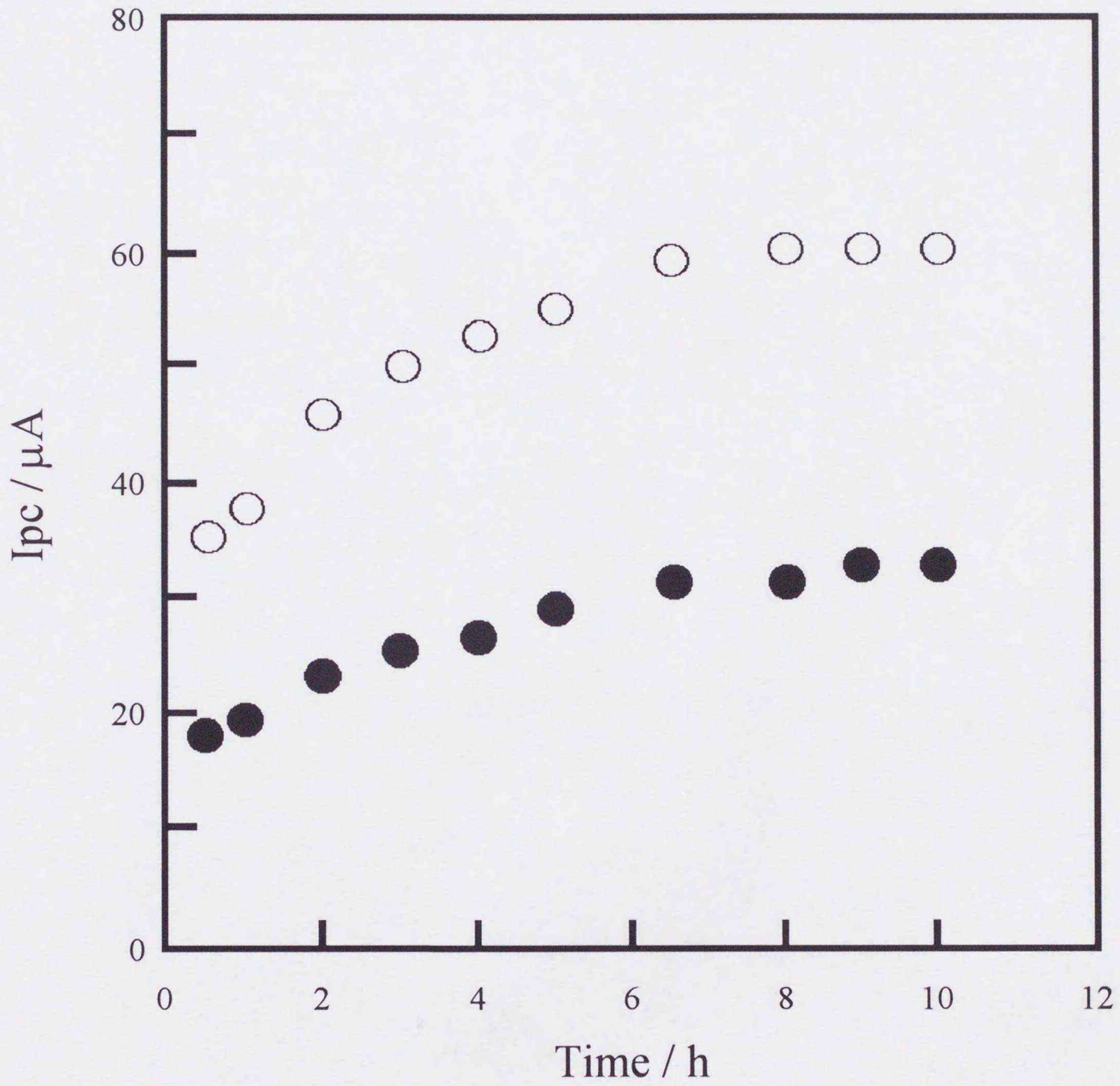



図5-15 溶液に浸しておいた時間(Time / h)と
陰極ピーク電流(Ipc / μA)の依存性

●：走査速度100 mN / s
○：走査速度200 mV / s

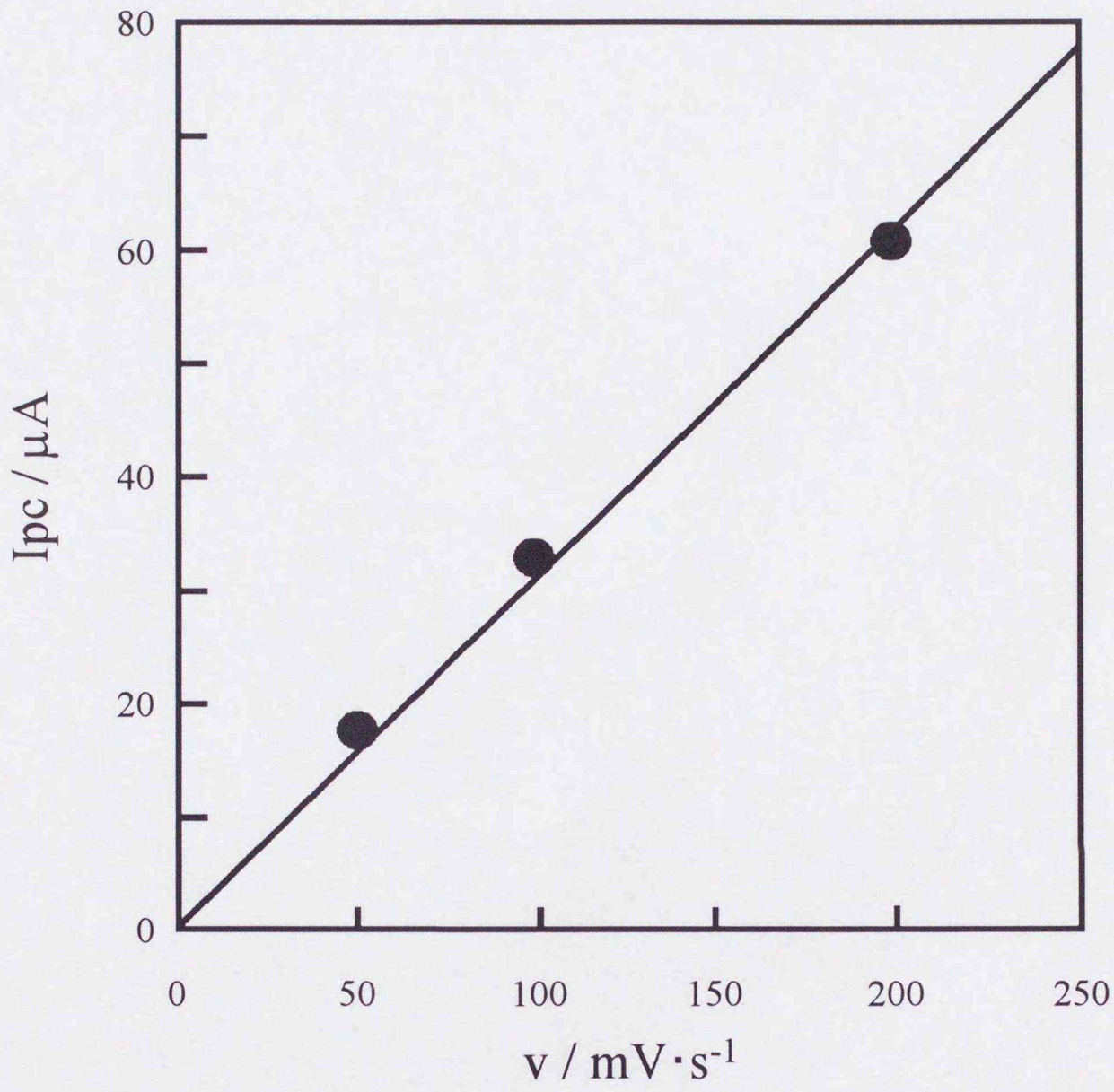



図5-16 LB膜法で作製したサポナイトー(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシランーステアリルクロライド((SA-3ADM-ST)の粘土累積膜による修飾電極の陰極ピーク電流(Ipc)と走査速度(v)の依存性

対象電極は白金ネット
参照電極は標準カロメル電極（SCE）
走査速度50 mV / s、100 mV / s、200 mV / s
修飾電極は測定前に10時間浸した

通常のキャスト法による粘土修飾：$Ipc \propto a \times V^{1/2}$ (拡散律速)

# 第 6 章　再構築法により合成した疎水性ハイドロタルサイトの LB 膜化

## 概要

陰イオン交換能を有する層状無機化合物、ハイドロタルサイト[$Mg_6Al_2(OH)_{16}(A)_2 \cdot 4H_2O$ : A = anion]を約 500 °C で加熱し層間の構造水を除去した後、ステアリン酸ナトリウム($CH_3(CH_2)_{16}COO^- \cdot Na^+$)水溶液と反応させて疎水化を行った(再構築法)[1, 2]。疎水化したハイドロタルサイト(疎水性ハイドロタルサイト)を凍結乾燥し、クロロホルムに分散した後 LB(Langmuir-Blodgett)膜作成装置で気-液界面上に展開した。 表面圧-面積等温曲線の関係から疎水性ハイドロタルサイトは可逆的なモノレイヤーを気-液界面上に形成していることが確認された。 疎水性ハイドロタルサイトのモノレイヤーをガラス基板上に一層累積し、原子間力顕微鏡(AFM : Atomic Force Microscope)観測を行った。

## はじめに

ハイドロタルサイトは、天然に産出する粘土鉱物の一種で構造式は $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 \sim 5H_2O$ で与えられる。 しかし、多くの同じ結晶構造を持つ鉱物が発見され、また合成[3-6]もされたため、一般組成式

$$[M^{2+}_{1-x}M'^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}\ [A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$$

$M^{2+}$ : Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn の 2 価金属

$M'^{3+}$ : Al, Fe, Cr, In の 3 価金属

$A^{n-}$ : $Cl^-$, $Br^-$, $CO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$, $Fe(CN)_4^{4-}$, 有機アニオン

で表される不定比化合物をハイドロタルサイト類として呼称している。

ハイドロタルサイト類の基本構造を、図 6-1 に示した[7-10]。ブルーサイト($Mg(OH)_2$)類似のプラスに荷電した基本層と、そのプラス量と当量のアニオンと層間水から成るマイナスに荷電した中間層から単位層が成り立っている層状無機化合物である。 基本層では、通常 $M^{3+}$が $M^{2+}$を最大 $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ のモル比まで置換し、その置換量に依存してプラス荷電量が決まる。 このプラス荷電量を中間層のアニオンが中和して、結晶全体としての電気的中性を保ち、中間層のアニオンが占めた残りのスペースは層間水で満たされている。 この中間層のアニオンはイオン交換性を有し、層間水はゼ

オライト水のように可逆的に離脱復水する。 ハイドロタルサイト類が他の層状無機化合物と異なる点は、イオン交換能(インターカレート能)を有する多くの層状無機化合物が、陽イオンを交換するのに対し、陰イオンを層間に取り込むめることである[11]。また、450～700 °C に加熱することで $Al_2O_3$ が MgO に固溶した NaCl 型 MgO を生成するが、これは水と反応することで元のハイドロタルサイト構造に戻ることが可能で、純水で処理すれば、層間アニオンとして $OH^-$(あるいは水に炭酸イオンが溶け込んでいれば $CO_3^{2-}$)が入り、アニオンを共存させておけば、そのアニオンを層間に取り込み、比較的大きな有機アニオンも取り込むことが可能となる[1, 2]。 イオン交換能(インターカレート能)を有する層状無機化合物の多くは、そのホスト・ゲスト作用により低濃度のゲスト化合物でもホスト化合物中に取り込むことで、いわゆる濃縮(層状無機化合物の層間での濃度が高い状態)するため、電極表面に塗布したいわゆる修飾電極(粘土修飾電極[12-16])とすれば電気化学的に活性となるため、高感度センサーとして利用が期待される。 更に、環境・生命に影響を及ぼす化合物(例えば環境ホルモン)の多くは陰イオン官能基を有することから、環境監視センサー・浄化材料としてハイドロタルサイト修飾電極は有用であると考えられる。 また、鉄・コバルト・銅・亜鉛を構造に持ったハイドロタルサイト類を基板上に累積し、焼成することで電子セラミックスを極めて薄く膜化できるため高密度・多層化する技術の一つとして期待される。

## 実験

ハイドロタルサイトの合成：

硝酸マグネシウム九水和物 15.4 g、硝酸アルミニウム六水和物 7.5 g、水酸化ナトリウム 6.4 g、炭酸ナトリウム 9.5 g をそれぞれ 100 $cm^3$ テフロン容器に入れ、蒸留水 50 $cm^3$ を加えて密閉した後、75 °C で 14 日間反応した。 加熱終了後、上澄み液を全て取り除いて蒸留水で 2 回洗浄した後、再び上澄み液を取り除いて 1 日凍結乾燥した[17]。

ハイドロタルサイトの疎水化：

ハイドロタルサイトを気-液界面上に展開するために、長鎖アルキル基を有する陰イオンとしてステアリン酸ナトリウム($CH_3(CH_2)_{16}CO_2^-\cdot Na^+$)を用い再構築法[1, 2]によるイオン交換により疎水化を行った。 疎水化によりクロロホルム中への分散性は良くなった。 水熱合成で作成したハイドロタルサイトを大気雰囲気下で 500 °C、3 時間焼成した。 焼成後、常温まで放冷したサンプル 0.2 g を、ステアリン酸ナトリウム水

溶液(ステアリン酸ナトリウム 0.37 g を 50 $cm^3$ 遠沈管に秤り取り、エタノールを 2, 3 滴添加して超純水を加え、全体で 40 $cm^3$ としウォーターバスにより約 80 °C に加熱し完全に溶かして調整した)の入った遠沈管に分散させた。 その後、振とう器による 30 分の撹拌と超音波洗浄機による 30 分の分散を 2 度繰り返した後、18 時間撹拌した。撹拌終了後、遠心分離器により 5000 rpm、30 分の遠心分離をして上澄みを全て取り除いた後、1 日凍結乾燥した。 この様にして得られたハイドロタルサイトを今後は疎水性ハイドロタルサイトと呼ぶことにする。

LB 膜実験用のクロロホルム展開液の調整：

疎水性ハイドロタルサイト約 20 mg を約 80 $cm^3$ のクロロホルム中に分散した。 振とう器による 30 分の撹拌と超音波洗浄機による 30 分の分散を 3 回繰り返した後、18 時間撹拌した。 更に 30 分の超音波洗浄機による分散をした後、吸引ろ過した。 ろ過にはポアサイズ 10 μm のテフロン製メンブランフィルターを用いた。 その後、ろ液を別の 100 $cm^3$ メスフラスコに移し入れ、クロロホルムを加えて 100 $cm^3$ とした。疎水性ハイドロタルサイトのクロロホルム分散溶液を作成した場合、多くのハイドロタルサイト粉末がフィルターに補足され、一部がろ過された。 クロロホルムへの疎水性ハイドロタルサイト分散溶液の分散濃度を調べるため、50 $cm^3$ を薄目の白金坩堝に量り取り、60 °C 無風下で一昼夜乾燥し重量を測定した。 その結果、100 $cm^3$ 中に約 2.0 mg 分散していることが確認できた。

測定：

疎水性ハイドロタルサイトの元素分析には、蛍光エックス線元素分析装置(Horiba 製：MESA-500NA)を用いた。 元素分析の測定試料は、重量測定の結果得られた粉末を再度クロロホルムで懸濁し、マイラー膜上に移し取りドライヤーで静かに乾かして作成した。 測定は軽元素（Na～Ca）について 15 kV、500 mA、200 sec で測定した。

疎水性ハイドロタルサイトによる気-液界面上へのモノレイヤーの作成及び表面圧-面積等温曲線、LB 膜法による累積膜の作成を LB 膜作成装置(日本レーザ電子製：NL-LB140-MWC)で行った。 LB 膜の実験はクーン方式で展開面積 160～16 $cm^2$（トラフ幅 80 mm)、モノマー圧縮速度 10 mm / min、水温 25.0±0.2 °C で行い、表面圧測定には幅 10 mm のウィルヘルミプレートを使用した。

水熱合成により作成したハイドロタルサイト粉末は透過型電子顕微鏡(日立製：S-3500N)による外観の観察を行った。 また、垂直付着法でモノレイヤー1 層を累積し

た疎水性ハイドロタルサイトLB膜と、塗布法により作成したものに関して原子間力顕微鏡(東陽テクニカ製コントロール・ステーションNanoscopeⅢ/Ⅲa)による観察を行った。 原子間力顕微鏡による観察はカンチレバー[$Si_3N_4$]によるタッピングモードAFMで行った。

## 結果と考察

疎水性ハイドロタルサイトのクロロホルム分散液の元素分析：

LB 膜作成に用いる疎水性ハイドロタルサイト分散液中に疎水性ハイドロタルサイトが実際に分散していることを確認するため、蛍光X線元素分析装置により定性分析を行った。 測定の結果得られた蛍光エックス線スペクトルを図6-2に示した。 ハイドロタルサイトは疎水化するまではクロロホルムへ分散する事はほとんどないが、疎水化することによって明らかに、クロロホルム溶液になじみよく分散した。しかし、疎水性サポナイトが透明であったときと比べ疎水性ハイドロタルサイトの場合は、懸濁液であること明白で、見た目にも白濁しており、実際にテフロンフィルターによるろ過によってその多くが、補足されてしまった。 クロロホルム中に何らかの物質が溶け込んでいることは、図6-3に示すように疎水性ハイドロタルサイトの表面圧-面積等温曲線が観測されることからわかってはいたが、ハイドロタルサイトである確証はその時点では明らかでなかった。 そこで、まずクロロホルム 50 $cm^3$ を無風下で蒸発し、試料の重量を測定したところおよそ 1.0 mg の白色粉末が得られた。 次にこの粉末が何であるかを確認するために蛍光エックス線による元素分析を試みた。図6-2(a)はこの様にして得られた、白色粉末をマイラー膜上に移した物の蛍光エックス線スペクトルで、明らかにMgとAlに由来するピークが観測された。 (b)はブランクのマイラー膜で、フィラーとして用いているSi微粉末とエックス線の光源に由来するRhのピークが観測されるだけで、MgとAlのピークに相当する領域には、何らピークが観測されなかった。 このことから、疎水性ハイドロタルサイトを分散させたクロロホルム分散溶液中には実際に疎水性ハイドロタルサイトが分散していることが考えられる。

.LB 膜作成と表面圧測定：

水界面上に展開したハイドロタルサイト膜が添加量に対して直線性を示すモノレイヤーであることを確認するため、展開液量と極限面積の関係を調べた。 疎水性ハ

イドロタルサイト分散液を 0.5 $cm^3$ マイクロシリンジを用いて、トラフに入った超純水の気-液界面上に展開し、クロロホルムを蒸発させるため 30 分放置した後、展開面積を徐々に圧縮し表面圧-面積等温曲線（Π-A Curves）を測定した。 クロロホルム分散溶液の滴下液量を 0.4～0.6 $cm^3$ の範囲で変えて、得られた表面圧-面積等温曲線を図 6-3 に示した。 表面圧-面積等温曲線は可逆的であった。 表面圧は、30～50 $cm^2$ トラフ面積の範囲で 15 mN / m までゆっくりと上昇し、さらに圧縮すると 40 mN / m まで急激に上昇した。 それ以上圧縮すると、崩壊することが確認された。 図 6-4 にサンプルの添加液量($V$)とその時の極限面積($A_c$)の関係をプロットし、回帰計算から求めた直線を点線で示した。 点線は原点を通る線であり、疎水性ハイドロタルサイト膜が気-液界面でモノレイヤーを形成していると考えられた。 得られたデータより線形回帰計算によって求めた関係式は次の式になる。

$$A_c = 76.7\ V\ (cm^2) \qquad (1)$$

ハイドロタルサイトの構造式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}[CH_3(CH_2)_{18}COO]_n$ として考え n = 2 とした場合、その分子量は 1094.96 ($F_w$)と計算される。 ハイドロタルサイトの結晶構造は Hexagonal で、単位格子における Z = 3/8、L = 3、 a = 0.3102 nm、 c = 2.3404 nm である [7]。 気-液界面上をハイドロタルサイトの単位セルの Hexagonal シートが覆っているとしたならば、$a \times a \times \sin(120\ °) = 0.08333\ nm^2$ (S)が単位格子当たりの面積である。もし、疎水ハイドロタルサイトが、単一層で気-液界面上に平行に浮かんでいると仮定したならば、その総表面積は次の関数で与えられる [18]。

$$A(mono)_{cal} = C \times S \times N / (F_w \times Z/L) = 73.3\ V\ (cm^2) \qquad (2)$$

C はハイドロタルサイトのクロロホルム分散液への分散濃度で、0.002 g / 100 $cm^3$ であることが実験でわかっている。 N はアボガドロ定数($6.02 \times 10^{23}$)である。 わずかな誤差があるものの、単一層が形成されていると仮定したときと非常によい一致を示すことがわかり、気-液界面上でモノレイヤーとして形成していると考えられる。

<u>電子顕微鏡及び原子間力顕微鏡による形態観測</u>：

疎水性ハイドロタルサイトの粉末を走査型電子顕微鏡で観察した物を図 6-5 に示した。 一見、針状晶に見えるが実際には、薄片の微結晶がくしゃくしゃに凝集している状態で観測された。 薄片の微結晶の粒径はおよそ 50 nm であった。 図 6-6～8 にかけて、気-液界面上に形成した疎水性ハイドロタルサイトのモノレイヤーを親水性ガラス基板上に移し取ったもの、及び塗布法に作成したものを示した。 モノレイヤ

ーを一層累積したものの、原子間力顕微鏡観測像から、疎水性ハイドロタルサイトは楕円形に近い薄片の微粒子で、ガラス基板上に滑らかな表面として累積されている様子が観測された。 一方、塗布法で作成した場合、表面の凹凸は激しく、不均一な表面をしていた。 図 6-6 を拡大し、断面観察した物を図 6-7 に示した。 この図の解析から、疎水性ハイドロタルサイトの微結晶は、およそ 10～50 nm の範囲の粒径で、高低差が 1～3 nm の範囲であった。 また、この図を斜め方向から描いた物を図 6-8 に示したが、滑らかで(横軸 100 nm に対し、高さ 5 nm)、である様子がわかる。

LB 法により、疎水性ハイドロタルサイトを基板上に均一な薄膜として累積できる可能性を見いだした。

## まとめ

疎水性ハイドロタルサイトを分散したクロロホルムの蛍光X線元素分析より Mg と Al 成分が検出されたのでクロロホルム中に疎水性ハイドロタルサイトが分散していると確認できた。 疎水性ハイドロタルサイトを分散したクロロホルムは可逆的な表面圧-面積等温曲線を示した。 極限面積と滴下量の関係はよい直線関係を示し、気-液界面上にモノレイヤーを形成していると考えられた。 LB 法と塗布法での製膜の原子間力顕微鏡観察像の比較より、LB 法のものは比較的規則正しく平らな表面を形成していた。

## 参考文献


1) Kanezaki, E. *Hyomen* **1996**, *17* (12), 750.

2) Putyera, K.; Bandosz, T. J.; Jagiello, J.; Schwarz, J. A. *Applied Clay Science* **1995**, *10*, 177.

3) Miyata, S. *Clays and Clay Minerals* **1975**, *23*, 369.

4) Miyata, S.; Okada, A. *Clays and Clay Minerals* **1977**, *24*, 14.

5) Miyata, S. *Clays and Clay Minerals* **1980**, *28*, 50.

6) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.

7) Ross, G. J.; Kodama, H. *American Mineralogist* **1967**, *52*, 1036.

8) Taylor, H. F. W. *Mineralogical Magazine* **1973**, *39* (304), 377.

9) Gastuche, M. C.; Brown, G.; Mortland, M. M. *Clay Minerals* **1967**, *7*, 177.

10) Brown, G.; Gastuche, M. C. *Clay Minerals* **1967**, *7*, 193.

11) Miyata, S. *Clays and Clay Minerals* **1983**, *31*, 305.

12) Qiu, J.; Villemure, G. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *395*, 159.

13) Yao, K.; Taniguchi, M.; Nakata, M.; Shimazu, K.; Takahashi, M.; Yamagishi, A. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *457*, 119.

14) Yao, K.; Taniguchi, M.; Nakata, M.; Yamagishi, A. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *458*, 249.

15) Yao, K.; Taniguchi, M.; Nakata, M.; Takahashi, M.; Yamagishi, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 2410.

16) Yao, K.; Taniguchi, M.; Nakata, M.; Takahashi, M.; Yamagishi, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 2890.

17) Cai, H.; Hillier, A. C.; Franklin, K. R.; Nunn, C. C.; Ward, M. D. *Science* **1994**, *266*, 1551.

18) Inukai, K.; Hotta, Y.; Tomura, S.; Takahashi, M.; Yamagishi, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 7679.

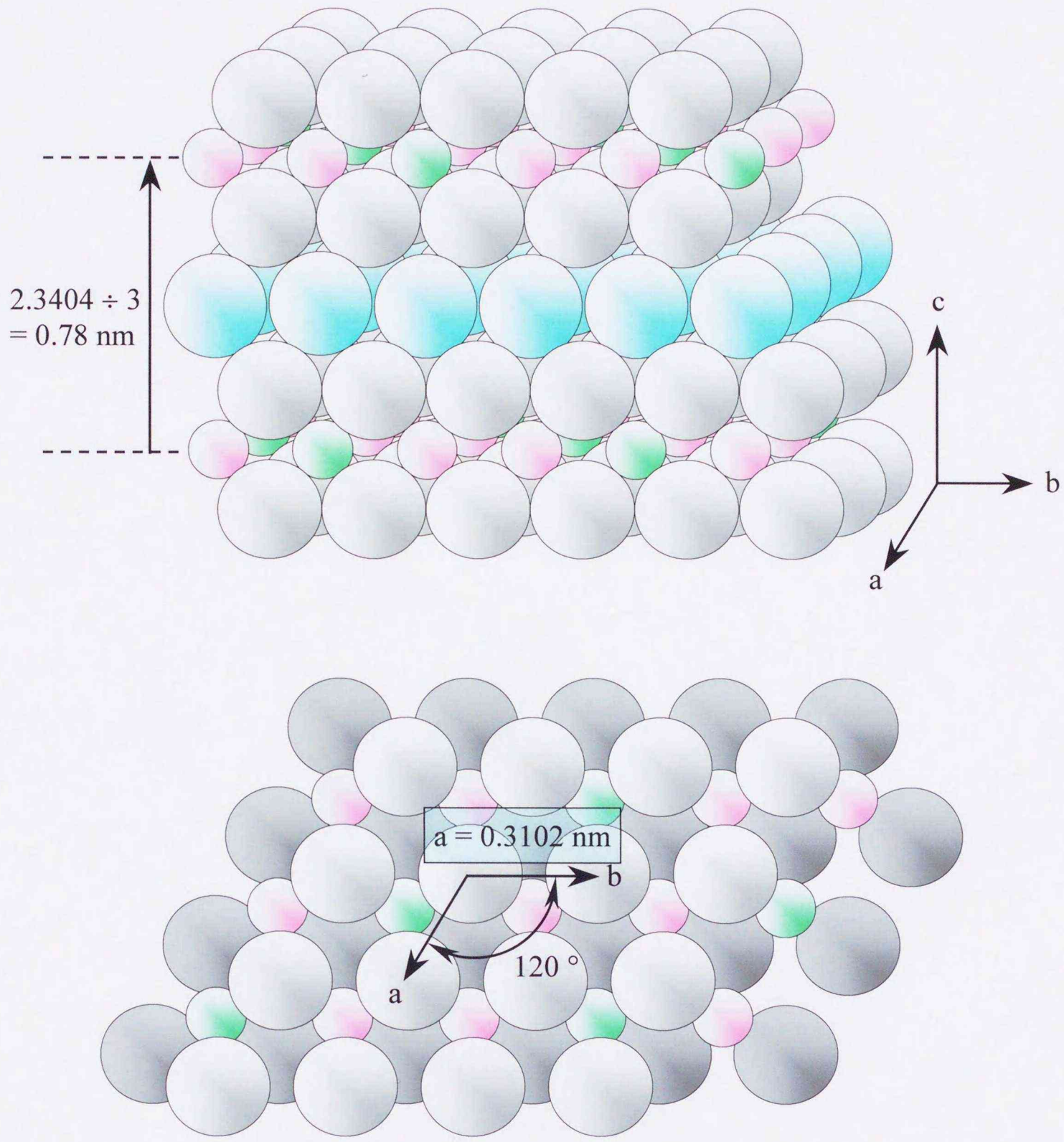
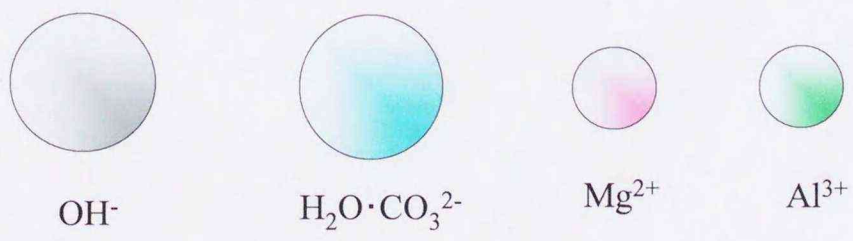



図6-1　ハイドロタルサイトの構造

$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Hexagonal
Z = 3/8, L = 3, a = 0.3102 nm, c = 2.3404 nm



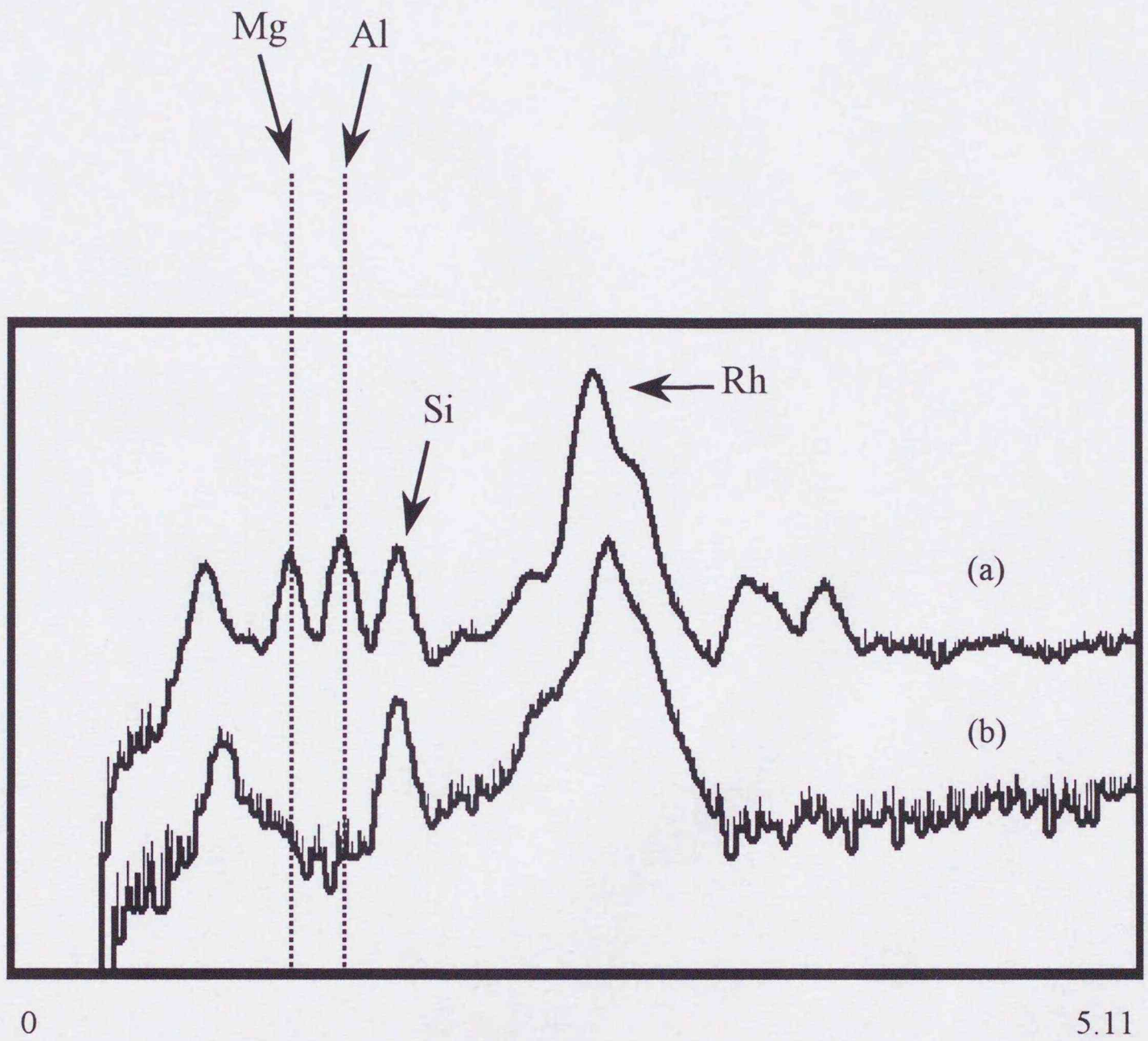



図6-2　蛍光X線による元素分析

(a)　クロロホルム中に分散した疎水性ハイドロタルサイトを、10 μmテフロンフィルターでろ過したろ液を、マイラー膜上に滴下し、乾燥濃集したサンプル
(b)　(a)で用いたマイラー膜(サンプル無し)

Rhのピークは管球帰属
Siのピークはマイラー膜帰属

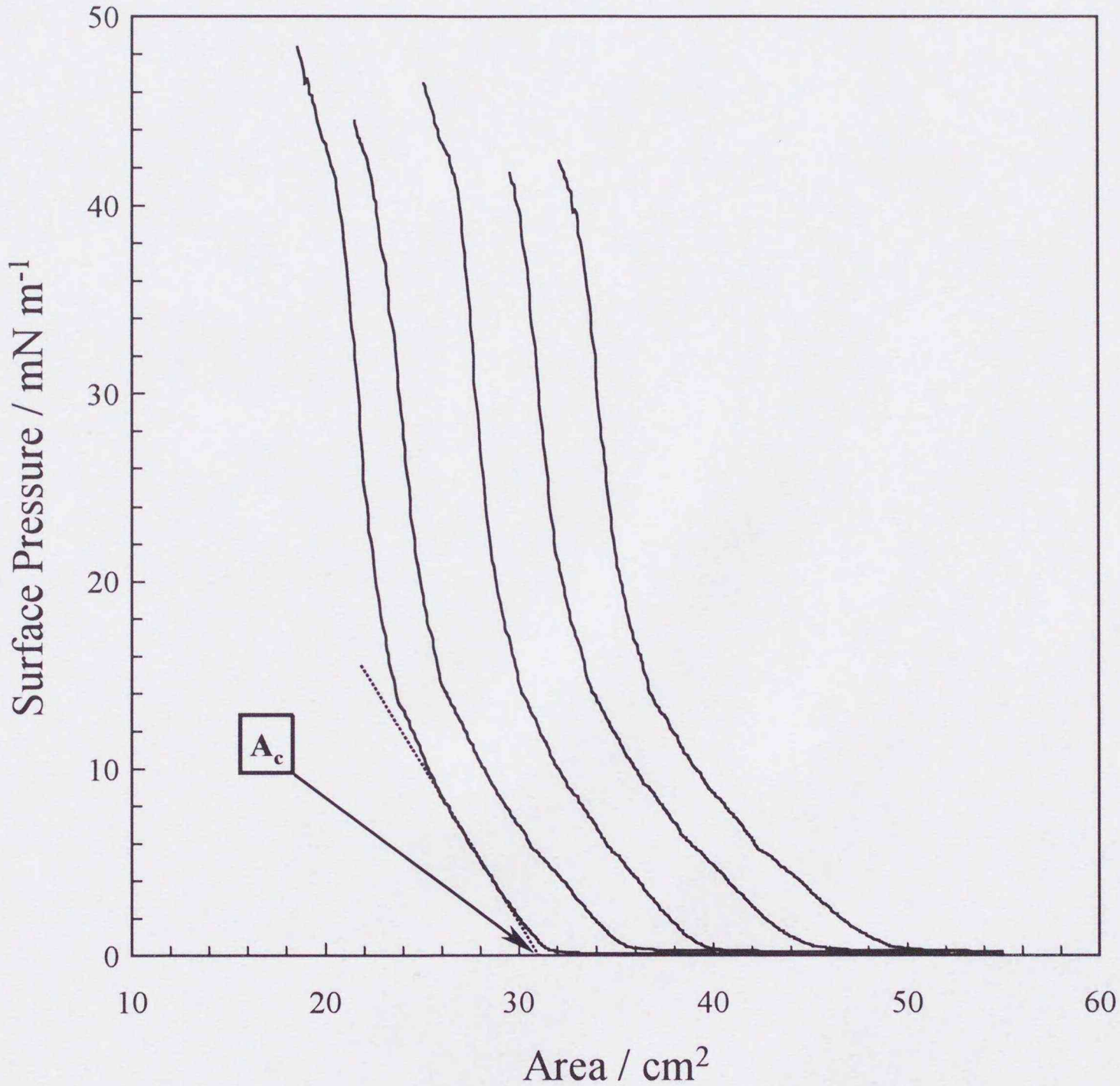



図6-3　疎水性ハイドロタルサイトの表面圧-面積等温曲線

滴下液量は左の曲線から
0.40 $cm^3$、0.45 $cm^3$、0.50 $cm^3$
0.55 $cm^3$、0.60 $cm^3$

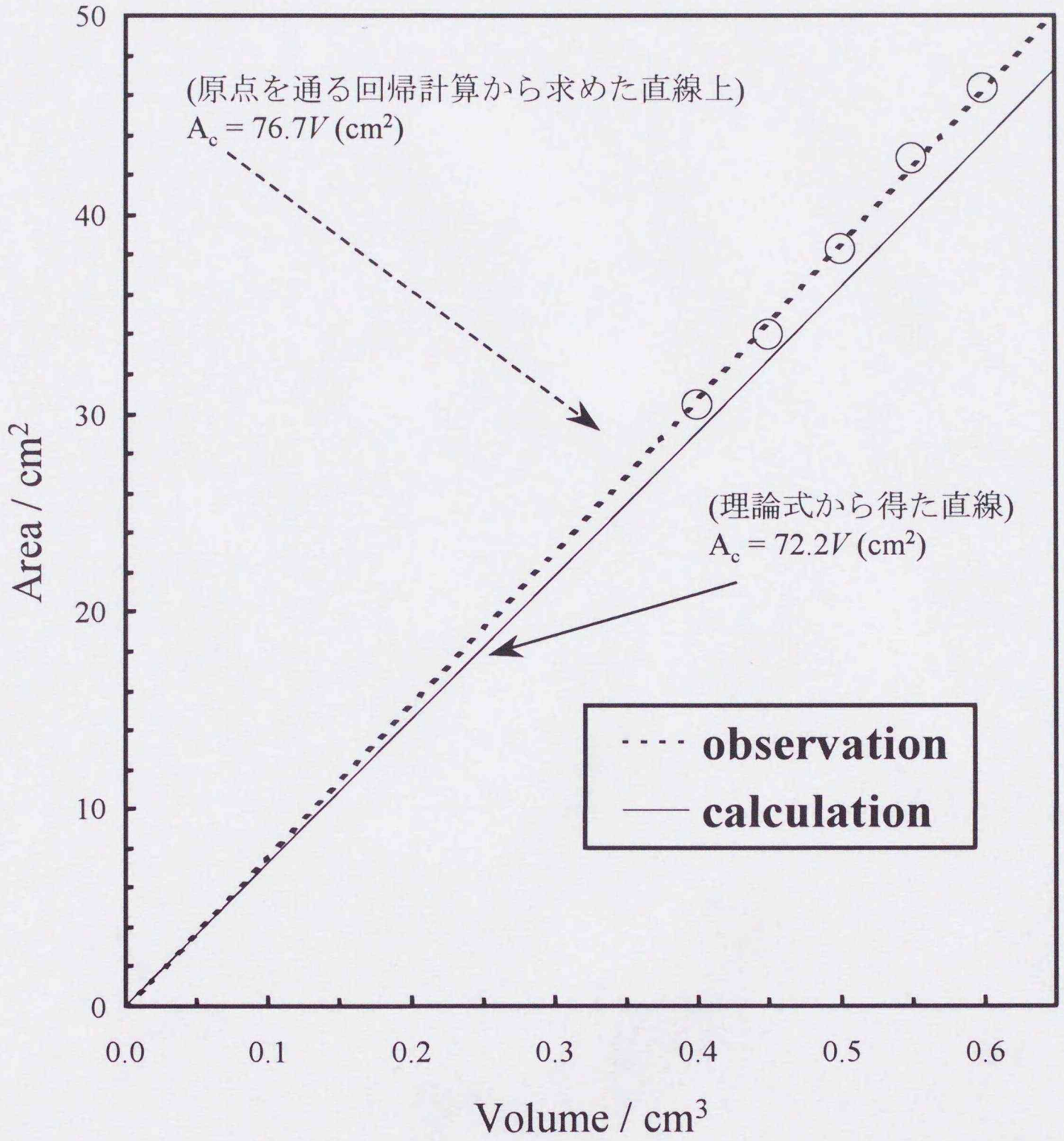



図6-4　疎水性ハイドロタルサイトのクロロホルム分散溶液
展開液量に対する極限面積の変化

点線は得られたデータを直線として仮定し、統計的に算出した
直線はモノレイヤーとして仮定して得られた理論式

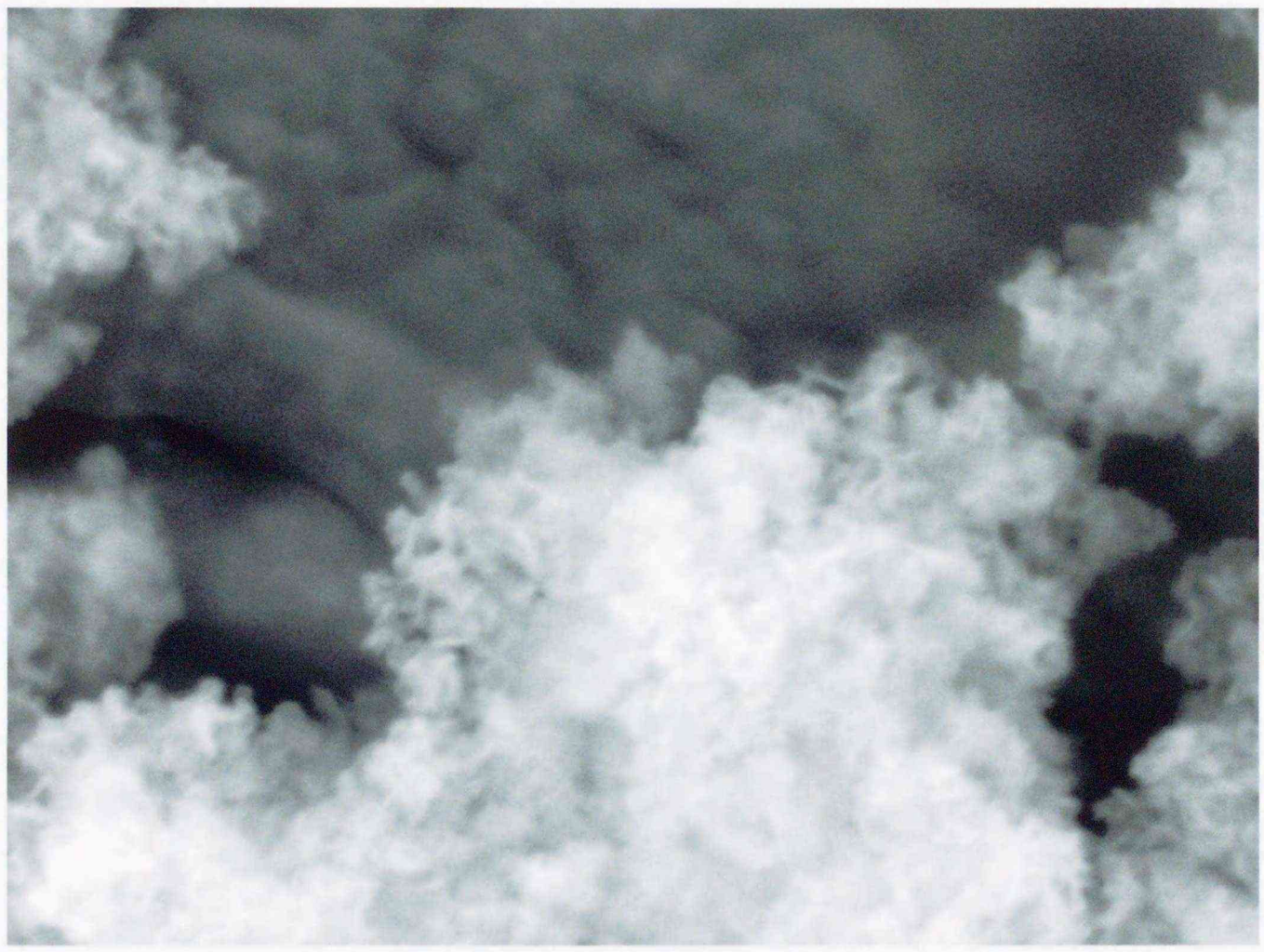



図6-5　疎水性ハイドロタルサイトの走査型電子顕微鏡による観察像

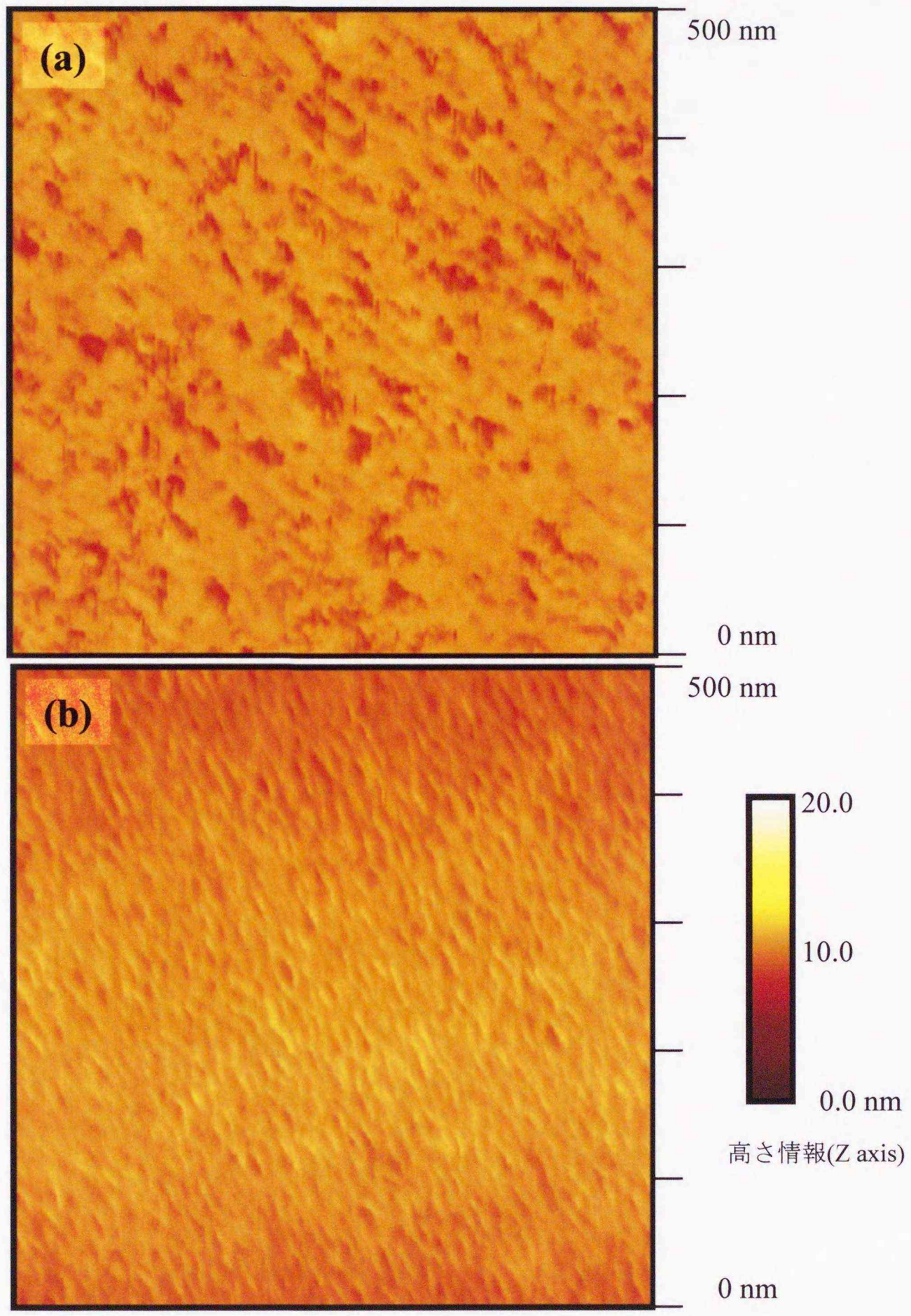
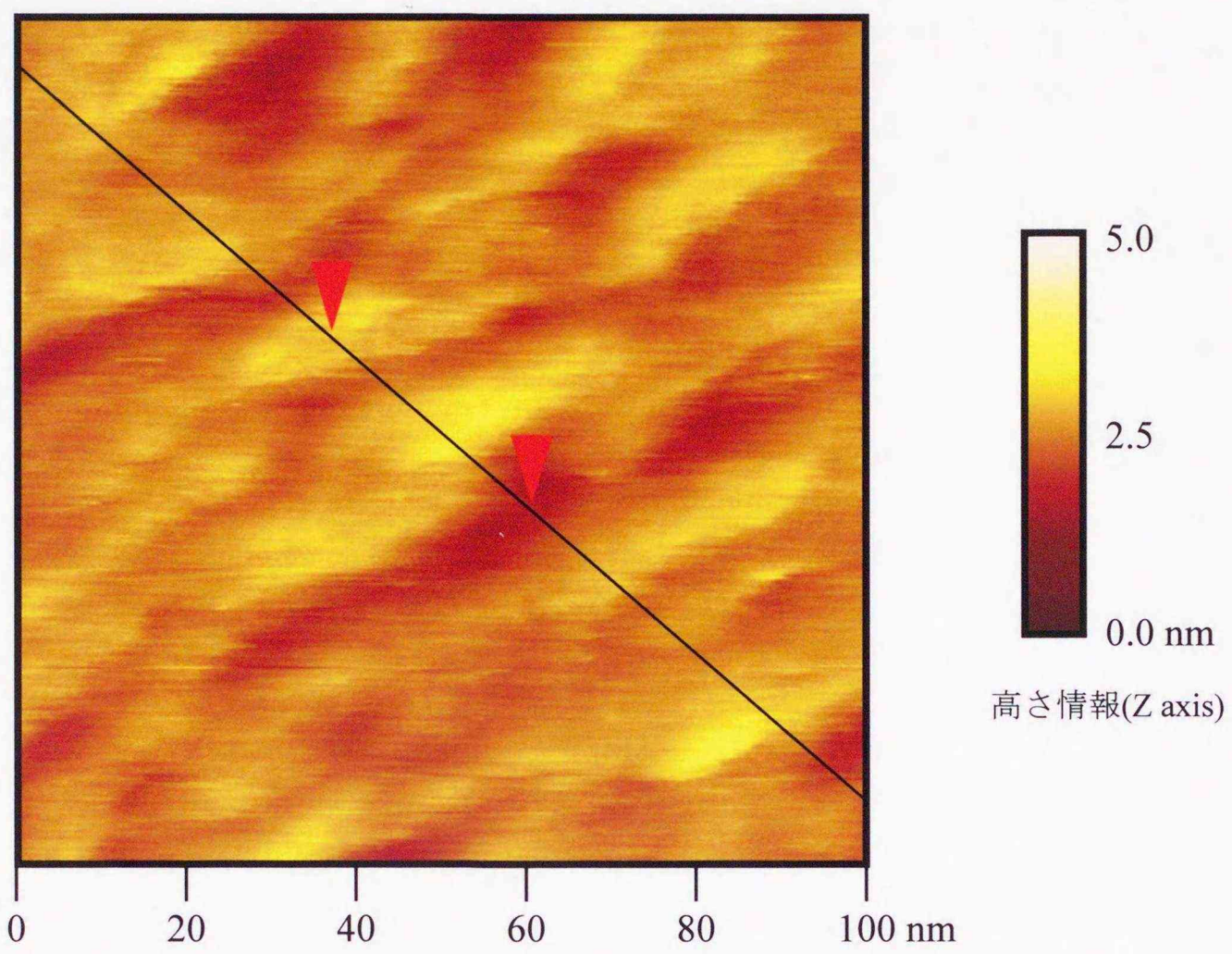



図6-6　疎水性ハイドロタルサイトを親水性ガラス基板上にLB膜法及び塗布法により作成したものの原子間力顕微鏡観察

(a)：塗布法により作製した疎水性ハイドロタルサイト膜
(b)：LB法により作製した1層の疎水性ハイドロタルサイト膜



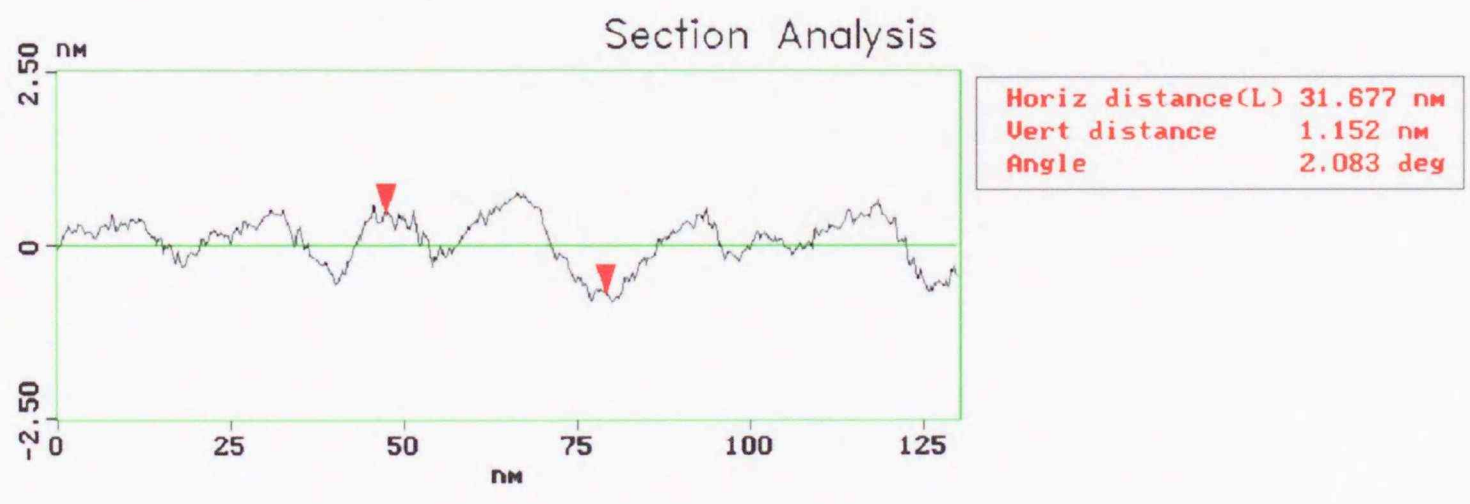




図6-7　疎水性ハイドロタルサイトを親水性ガラス基板上に
LB膜法により作成したものの原子間力顕微鏡観察

断面観察

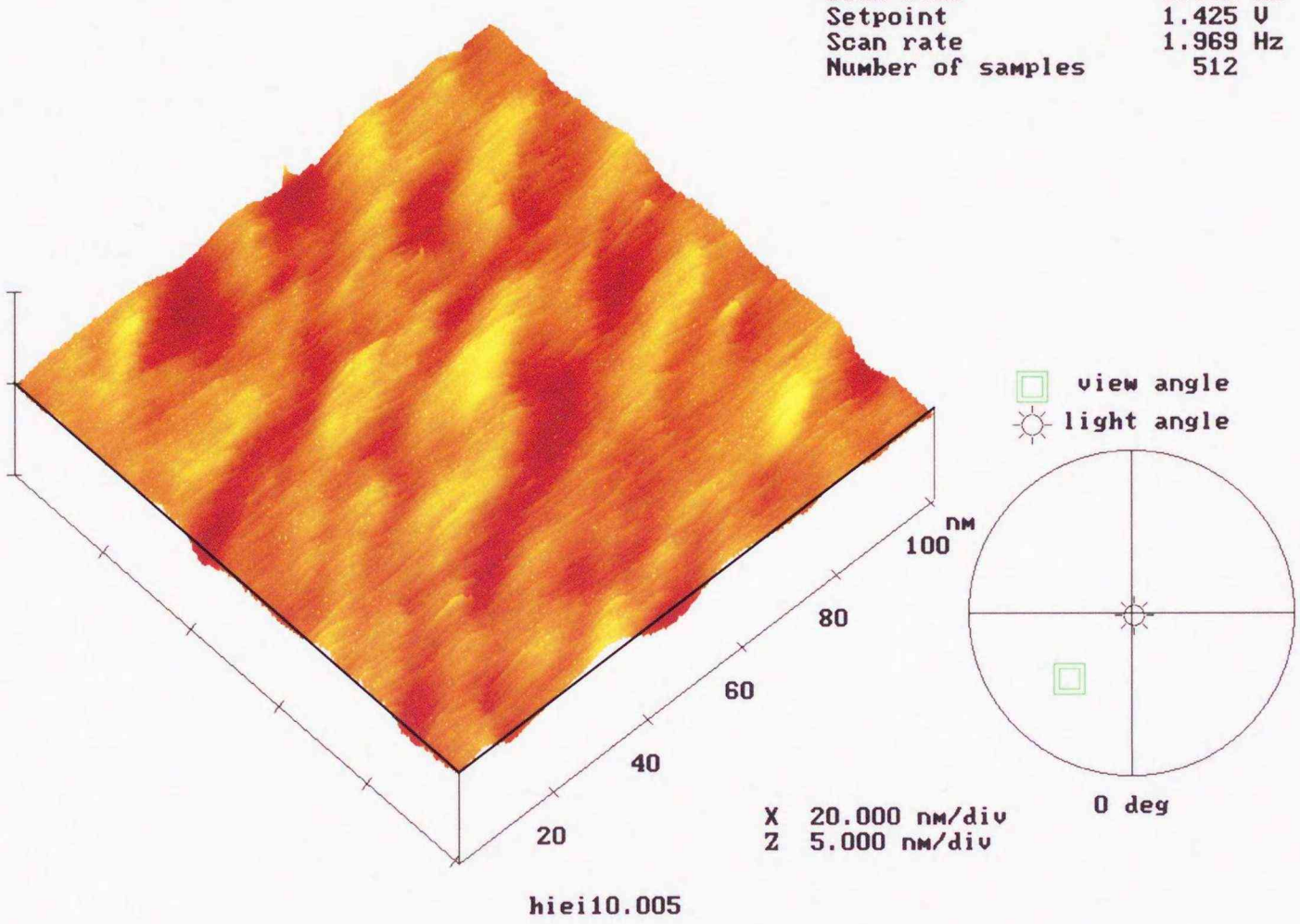
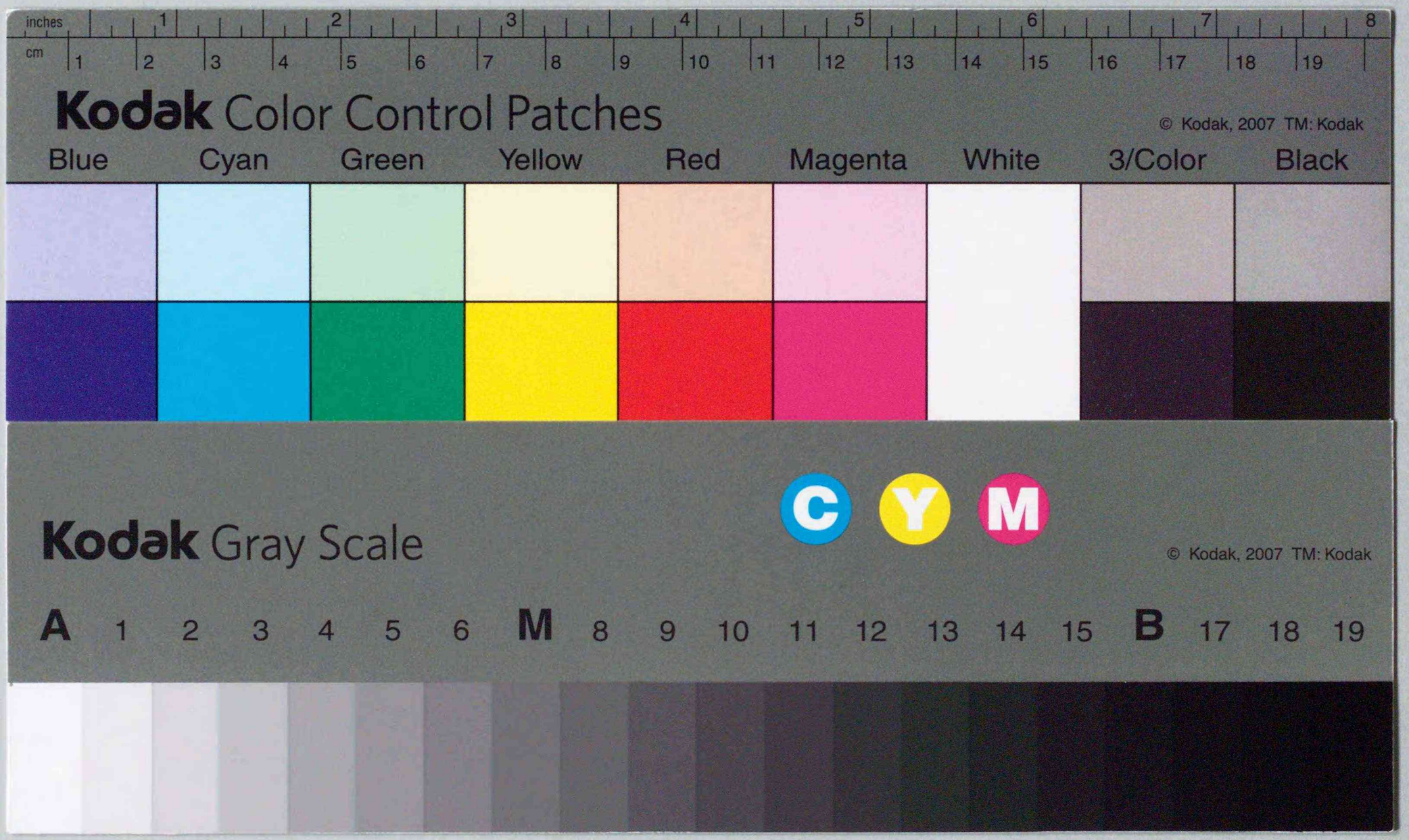



図6-8　疎水性ハイドロタルサイトを親水性ガラス基板上に
LB膜法により作成したものの原子間力顕微鏡観察

斜めから見た立体表示


inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19