

LB法によるフラーレン・脂肪酸混合単分子膜の作成と性能評価

¹分子研, ²総研大, ³愛知教育大

○片柳英樹^{1,2}, 野村拓夢³, 川崎裕介³, 水野雄太³, 日野和之³, 三浦浩治³

Fabrication and characterization of LB films of fullerene - fatty acid mixed monolayers

○Hideki Katayanagi^{1,2}, Takumu Nomura³, Yusuke Kawasaki³, Yuta Mizuno³, Kazuyuki Hino³, Kouji Miura³

¹*Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Japan*

²*Department of Structural Molecular Science, SOKENDAI, Japan*

³*Department of Chemistry, Aichi University of Education, Japan*

【Abstract】 To apply the high symmetric nature of the electronic states of fullerenes especially for the optical devices, monolayers including the pristine fullerenes (C₆₀) without any chemical modification were produced at the air/water interface with the aid of fatty acid matrices. The stearic acid and oleic acid were used as the matrices. Stearic acid is expected to be inert and oleic acid to have π - π interactions. To examine the stability of the monolayers, the surface pressure - area (π -A) isotherms of the monolayer at the interface were obtained with various mole fractions of C₆₀ using a commercial Langmuir trough. The π -A isotherms suggest that the fullerenes can be dispersed by excess amount of stearic acid matrix. The oleic acid matrix also dispersed the fullerenes. However, the reproducibility was not sufficient probably due to the irreversible π - π interactions during a compression process of the π -A measurement. The monolayers including well-dispersed fullerenes at the interface will be transferred on a substrate with the Langmuir-Blodgett (LB) method. Photoelectrochemical properties of the LB film will be examined.

【序】 フラーレンを基板に 1 層から数層堆積させた薄膜は、電子デバイスや光学材料としての利用をはじめ、潤滑性能等の力学的特徴を生かした応用等も含む、多彩な用途での利用が検討されている。しかしフラーレンは成膜の際に凝集しやすく、またその整列・配向の制御も困難であり、品質の安定性の確保や、性能発現機構の詳細な検討は不十分であった。そこで我々は、両親媒性のフラーレン誘導体である「硫酸化フラーレン」を合成し[1]、この分子が気液界面に単分子膜を形成する性質を利用して、LB 法により、ガラスまたは ITO 基板上に硫酸化フラーレンが規則的に配列した薄膜を作成することを試みた[2, 3]。その結果稠密な単分子膜が得られ、また、電気化学計測から、この膜が溶液中の反応物イオン電荷選択的電子移動を示すことがわかった[4]。

化学修飾による方法で均一なフラーレン単分子膜が得られることがわかったが、親水性側鎖の導入によりフラーレンの持つ高い対称性を損なってしまうため、フラーレンの電子状態を変化させてしまうと考えられる。そこで、フラーレンに脂肪酸をマトリクスとして加えた混合系から LB 膜を作成することを考えた。なるべく影響の小さいマトリクスとして直鎖飽和脂肪酸であるステアリン酸(C₁₈H₃₆O₂)と、フラーレンとの相互作用および膜の固定化に用いることができる二重結合を含むオレイン酸

(C₁₈H₃₄O₂)を用いた。類似の系を用いた成膜の例は報告されているが[5, 6], 機能発現において鍵となる, フラーレンの膜内での分散状態についてはよくわかっていなかった。そこで, 本研究では, これらの混合系について表面圧面積(π -A)曲線を測定し, 極限占有面積を求めることにより, 膜の分散状態を詳細に評価した。

【実験】 π -A 曲線の測定は, 市販のラングミュアトラフを利用した。下層には 20°C の純水を用いた。トラフの水面に混合系試料溶液を展開して Langmuir 膜(L 膜)を形成させ, トラフに付属するバリアを移動させて L 膜の面積を変化させながら表面張力を測定することにより, その π -A 曲線を測定した。なお, この装置では生成した L 膜を Langmuir-Blodgett 法(LB 法)により固体基板に転写することも可能である。

【結果・考察】 C₆₀/ステアリン酸混合系について, C₆₀ のモル分率(x_{C60})の変化に対する, π -A 曲線の測定から求めた極限占有面積($A_{\pi \rightarrow 0}$) の変化を Fig. 1(a)に示す。広範囲の x_{C60} の領域で $A_{\pi \rightarrow 0}$ は凝集した多層膜を示唆する実線に添っているが, $x_{C60} = 0.015$ の点では単分子膜を示唆する点線の値を超えている。 $x_{C60} = 0.02$ 付近において x_{C60} の小さな変化で膜の構造が大きく変化して凝集に至ると予想される。C₆₀/オレイン酸混合系について, 同様の測定結果を Fig. 1(b)に示す。ステアリン酸の場合と同様に, $x_{C60} = 0.015$ の点では単分子膜の形成が示唆される。しかしそれより高い x_{C60} の値においては, ステアリン酸の場合と異なり実線とは傾向が一致しなかった。これはオレイン酸の二重結合とフラレンとの π - π 相互作用により, オレイン酸を含んだ凝集体が生成しているためであると考えられる。

以上の結果から, 混合系ではマトリクスの種類やモル分率の調整により, フラーレンの分散状態を制御できる可能性が示唆された。そこで今後, $x_{C60} = 0.015$ 付近において LB 法による成膜を試み, 光電気化学特性を測定して, フラーレンの分散状態と特性との関係を明らかにする。

【参考文献】

- [1] 日野, 伊田, 伊藤, 遠藤, 河合, 中野, 三浦, 第 7 回分子科学討論会, 3P037(2013).
- [2] 片柳, 川井, 久野, 日野, 三浦, 第 9 回分子科学討論会, 3P044(2015)
- [3] 片柳, 川崎, 水野, 日野, 三浦, 第 10 回分子科学討論会, 2P068(2016).
- [4] H. Katayanagi *et al.* 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 1P12(2017).
- [5] Y. S. Obeng and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6279 (1991).
- [6] G. Williams *et al.* *Thin Solid Films* **209**, 150 (1992).

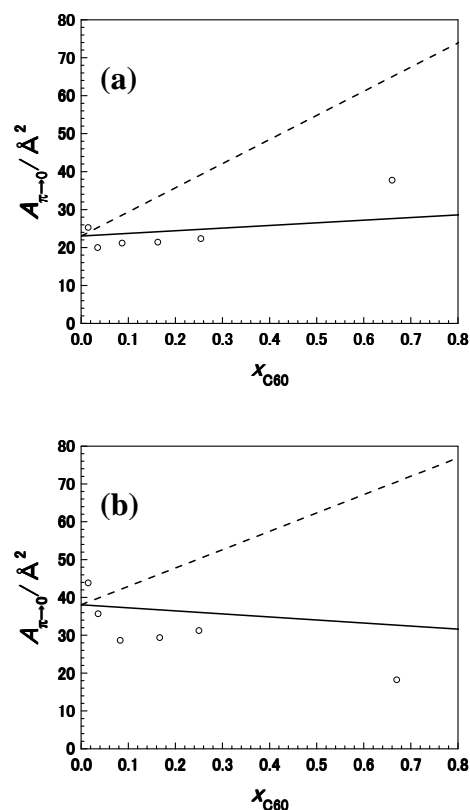


Fig. 1. Dependence of limiting surface area on the mole fraction of fullerene in C₆₀ - stearic acid (a) and C₆₀ - oleic acid (b) mixed systems. Solid and dashed lines connect limiting surface areas of fatty acids ((a) stearic acid: $A_{\pi \rightarrow 0} = 23.2 \text{ \AA}^2$, (b) oleic acid: $A_{\pi \rightarrow 0} = 38.1 \text{ \AA}^2$) at $x_{C60} = 0$ and the values of fullerene monolayer ($A_{\pi \rightarrow 0} = 86.6 \text{ \AA}^2$: solid line) and of fullerene multilayer ($A_{\pi \rightarrow 0} \sim 30 \text{ \AA}^2$: dashed line) at $x_{C60} = 1$, respectively.