

硫酸化フラーレンのLB膜転写条件の検討と イオン電荷選択的電子移動反応

¹愛知教育大, ²分子研, ³総研大

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

Preparation and optimization of the Langmuir-Blodgett films of a sulfonated fullerene and its ion-charge selective electron transfer

○Yuta Mizuno¹, Takumu Nomura¹, Yusuke Kawasaki¹,
Kazuyuki Hino¹, Kouji Miura¹, Hideki Katayanagi^{2,3}

¹ Department of Chemistry, Aichi University of Education, Japan

² Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Japan

³ Department of Structural Molecular Science, SOKENDAI, Japan

【Abstract】 Langmuir-Blodgett (LB) monolayer film electrodes of a sulfonated fullerene having a C6 alkyl chain were fabricated. For single-layered film deposition, we examined experimental conditions such as compression speed of Langmuir films and transfer speed onto the substrate. As a result of measuring the film thickness of the single-layer transferred substrate, it was confirmed that a film having a substantially uniform thickness was transferred. Cyclic voltammograms of redox reactions of $K_3[Fe(CN)_6]$ and $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ were obtained using the LB film electrode as a working electrode. The results show that the LB film electrode has ion-charge selectivity of reactants for electron transfer.

【序】 フラーレンは球状骨格を有する分子であり、分子全体に共役系が広がっていて、光物理的、電子的な特性をもつため幅広い分野で研究されている。中でも、フラーレンを基板に1層から数層堆積させた薄膜は、電子デバイスとしての利用等が検討されている。我々はこれまでに、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、この誘導体分子が気液界面に単分子膜(L膜)を形成する性質を利用して、Langmuir-Blodgett (LB) 法により、親水性基板に11層膜転写することを試みてきた[1]。しかし、膜厚測定を行った結果、配向性をもって均一に並んでいることは確認できたものの、11層膜転写することができなかった。

そこで今回、単層膜転写に集中して、圧縮・転写速度の条件検討を試み、基板に転写された膜が均一であることを確認することにした。本研究では、最適条件で膜転写したITOガラス基板を用いてサイクリック・ボルタンメトリー(CV)測定を行う。アニオン性鉄錯体 $K_3[Fe(CN)_6]$ およびカチオン性ルテニウム錯体 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ の酸化還元反応について、これまでの結果の再現性に加えて、今回見出す最適条件によりLB膜を作製し、ガラス基板を被覆した硫酸化フラーレンの電子移動を調べることを目的とする。

【実験】 硫酸化フラーレンの合成は以下のように行った。まず、クロロ酢酸と対応するヒドロキシアルキルアミンを縮合させ、フラーレンとパラホルムアルデヒドを加え

て加熱還流し、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン($C_{60}NC_nOH$)を合成した。次に $C_{60}NC_nOH$ をピリジン中でクロロ酢酸と作用させることで、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン-*O*-スルホン酸($C_{60}NC_nOSO_3H$)を合成した。本実験では $n=6$ (C6) を試料として用いた。

π -A 曲線の測定および LB 薄膜の作製は、市販のラングミュアトラフを利用した。トラフの水面に試料溶液を展開して 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圧を測定することにより、その π -A 曲線を測定した。基板には親水性基板であるガラス基板を使用した。単層膜転写については、L 膜の表面圧を一定に保ち、基板の転写開始方向を水中から大気中へ固定して行った。膜の圧縮速度は、2, 4, 6, 8 mm/min の 4 通り、基板への転写速度は 1, 5, 10 mm/min の 3 通りの条件を設定し、検討した。作製した LB 膜は、膜厚測定により均一さを評価した。また、これらの実験で得られた最適条件で ITO ガラス基板に膜転写を行い、この基板を作用電極として、アニオン性鉄錯体 $K_3[Fe(CN)_6]$ およびカチオン性ルテニウム錯体 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ に対して CV 測定を行った。

【結果・考察】 単層膜転写した基板の膜厚測定を行った結果、ほぼ均一な厚みの膜が転写されていることが確認できた。単層膜転写の最適条件は、圧縮速度：8 mm/min、転写速度：5 mm/min と分かった。図 1 は、最適条件により作製した単層膜の膜厚の様子を示す。基板表面が露出している青色の部分と膜で覆われている橙黄色の部分と比較すると高さの差が約 2 nm であり、これは硫酸化フラーレン 1 分子分の大きさである。このことから、硫酸化フラーレンが単層膜転写されていることが分かった。

単層膜転写した ITO ガラス基板を用いた CV 測定の結果を図 2, 3 に示す。図中の点線は何も被覆していない ITO 電極、実線は硫酸化フラーレン LB 膜で被覆した ITO 電極を用いた場合の酸化還元反応を示す。アニオン性鉄錯体の場合は、基板を膜で被覆していないときは酸化還元ピークを示し、被覆したときは酸化還元ピークをほとんど示さなかった。一方、カチオン性ルテニウム錯体の場合は、どちらの基板でも酸化還元ピークを示した。このことから、硫酸化フラーレン LB 膜は、金属錯体の電荷に依存して、電子移動を阻害または媒介することが考えられた。

【参考文献】

[1] P. Wang *et al.* *Thin Solid Films.* **327**, 96 (1998).

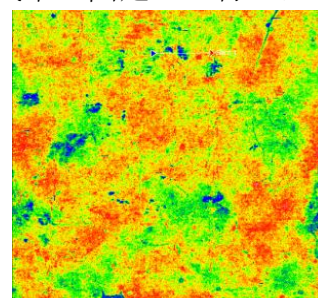


Fig. 1. Film thickness profile of the monolayer.

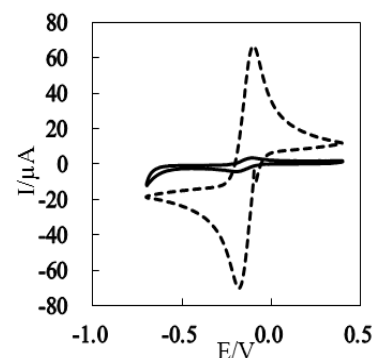


Fig. 2. Cyclic voltammograms of $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

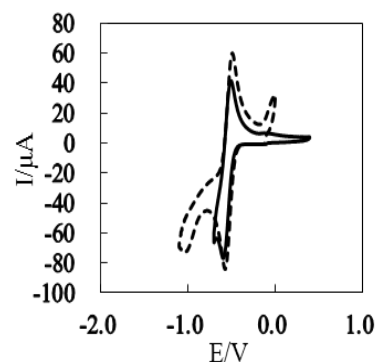


Fig. 3. Cyclic voltammograms of $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$.