

メソポーラスシリカ薄膜の合成と細孔内部のイオン移動に関する研究

2011年3月修了 47-086708 高橋 飛鳥
指導教員 大宮司 啓文 准教授

Mesoporous silica SBA-16 thin films were synthesized on a Si substrate via the dip-coating method. SEM analysis revealed that these films possess highly ordered 3D cubic structure. After these films were filled with either pure water, or KCl, or HCl aqueous solutions, the ionic current passing through the mesopores was measured by applying an electric field to find out ion transport phenomena. If the ion transport phenomena in mesoporous silica are completely elucidated, this will enhance its use in applications where it is intended to be employed as an adsorbent, catalyst, and filter. The measured I-V curves were non-linear. This document discusses the relationship between the non-linear I-V curves and the ionic flow inside the 3D cubic pore structure. The effect of the dimensions and surface properties of mesopores on the I-V curves are discussed as well.

Key words: Nanofluidics, Ionic Current, Mesoporous Silica, SBA-16

1 緒言

界面活性剤のミセルをテンプレートに合成されるメソポーラスシリカは、直径 2 nm - 50 nm の細孔を有し、非常に大きな比表面積を持つことから、吸着剤や触媒、フィルターなどに応用されている。メソポーラスシリカの一種に、界面活性剤にトリブロックコポリマー F127(EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆)を用いて合成される SBA-16¹⁾ と呼ばれるものがある。SBA-16 は、accessibility に優れた立方構造 (3D-cubic 構造) を形成可能であり、工業製品への応用という点で非常に優れた材料である。SBA-16 の応用として、窒素酸化物や硫黄酸化物などの環境汚染物質の高感度検出とその除去を目的としたセンサーやフィルターなどが考案されている。SBA-16 は幅広い分野での応用が期待されているが、SBA-16 細孔内におけるイオンや分子の移動現象についての報告²⁾ は少なく、未だに細孔内での物質移動現象の完全な解明は成されていない。今後、SBA-16 を利用した工業材料の高機能化・高性能化や応用範囲の拡大を実現する上で、細孔内の物質移動という基礎的な現象の理解は必須である。そこで、本研究では SBA-16 細孔内におけるイオン移動現象の解明を目的として、3D-cubic 構造を持つ SBA-16 薄膜をシリコン基板上に合成し³⁾、さらに、合成した SBA-16 細孔内に純水もしくは KCl 水溶液、HCl 水溶液を満たした時に、電位勾配によって細孔内を流れるイオン電流を計測した⁴⁾。

2 メソポーラスシリカ SBA-16 薄膜の合成

2.1 材料

シリコン基板には、面方位 (100) のシリコン基板(協同インターナショナル)を用いた。シリコン基板の洗浄には、n-ヘキサン (和光純薬工業)、アセトン (和光純薬工業)、2-プロパノール (和光純薬工業)、純水を用いた。純水は milli-Q (ミリポア) により作成した。また、シリコン基板上の有機系汚れの除去と基板表面の濡れ性上昇のために使用したピラニア溶液の作成には、硫酸 (和光純薬工業) と過酸化水素 (和光純薬工業)を用いた。メソポーラスシリカ薄膜の溶液の作成には、界面活性剤として Pluronic F127 (BASF)、シリカ前駆体として TEOS (東京化成工業)、エタノール (和光純薬工業)、1M 塩酸 (和光純薬工業) を用いた。

2.2 実験手順

メソポーラスシリカ SBA-16 薄膜の合成は、大きく次の 4 つの工程から構成される。

- i. 基板洗浄
- ii. コーティング溶液作成
- iii. ディップコーティング
- iv. 乾燥・焼結

i. 基板洗浄

まず、シリコン基板を n-ヘキサン、アセトン、純水に順番に浸してそれぞれ 10 分間ずつ超音波洗浄する。次に、ピラニア溶液 (H₂SO₄ : H₂O₂ = 4 : 1 v/v) に基板を浸してピラニア洗浄を 30 分間行う。ピラニア洗浄では、基板上の有機系の汚れを除去すると共に、基板上に酸化膜を形成して濡れ性を上昇させる。ピラニア洗浄後、純水で基板表面に付着したピラニア溶液を洗い流す。最後に 2-プロパノールに基板を浸し、10 分間超音波洗浄し、そのまま 2-プロパノール中で 1 時間置いておく。洗浄の終わった基板は、クリーンベンチ内で保存する。

ii. コーティング溶液作成

シリカ前駆体と界面活性剤の溶液をそれぞれ準備する。シリカ前駆体の溶液は、TEOS (2.0 g)、エタノール (11.28 g)、純水 (1.40 g)、1 M 塩酸 (0.20 g) を密閉容器に入れて室温で 30 分間攪拌して作成する。界面活性剤の溶液は、Pluronic F127 (0.35 g) とエタノール (11.28 g) を密閉容器に入れて室温で攪拌して作成する。シリカ前駆体の溶液の攪拌が終わったら、界面活性剤の溶液にシリカ前駆体の溶液を加え、室温でさらに 30 分間攪拌する。2 つの溶液を混合して得られる溶液の最終的なモル比率は、TEOS : F127 : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 0.0029 : 51 : 9.2 : 0.021 となる。

iii. ディップコーティング

準備したコーティング溶液に洗浄した基板を浸し、0.7 mm/sec の一定速度で引き上げる。基板全体が溶液から引き上げられたところ、液面直上で 2 分間保持する。その後、基板を完全に引き上げる。この工程は、湿度を 60 % に保った空間内で行う。

iv. 乾燥・焼結

基板を 70 °C で 8 時間乾燥させる。乾燥後、440 °C で 4 時間焼結させ、テンプレートとして用いた界面活性剤を取り除き、シリカの骨格を焼成させる。焼結は、1 °C /min で 440 °C まで炉内の温度をゆっくりと上昇させて行う。

FE-SEM (S-4800 : Hitachi High Technologies) を用いて、シリコン基板上に合成された SBA-16 薄膜の SEM 観察を行い、構造を確認する。

2.3 実験結果及び考察

メソポーラスシリカ SBA-16 薄膜は 3D-cubic 構造をとる事が知られているが、その構造は界面活性剤の濃度に依存するため、合成条件を検討する必要がある。本実験で用いた手順に従い合成されたメソポーラスシリカ SBA-16 薄膜の SEM 観察の結果を Fig. 1 に示す。これらの SEM 画像から、上面と断面で細孔が一様に分布しているのが確認できる。これは、3D-cubic 構造に見られる特徴と一致する。今回の実験で得られた SBA-16 薄膜が全体に均一な 3D-cubic 構造を持つ事が確認された。また、その細孔は直径 10nm 程度となり、膜厚は 50 nm 程度になる事が分かった。

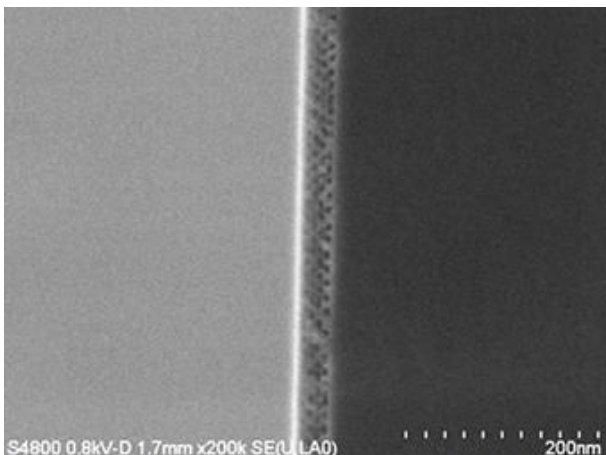
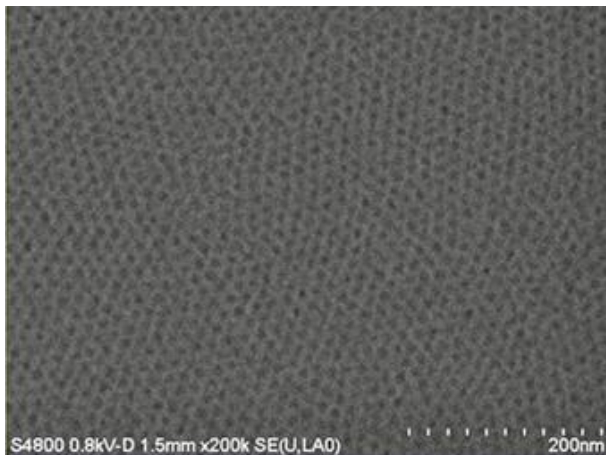


Fig. 1 SEM images of a SBA-16 film synthesized on a Si substrate on the top surfaceplane (top) and in the cross section (bottom).

3 イオン電流計測

3.1 ナノフルイディックデバイス

SBA-16 細孔内部を流れるイオン電流を計測するために、ナノフルイディックデバイスを作成した。ナノフルイディックデバイスは、Fig. 2 に示すように、シリコン基板上に合成された SBA-16 薄膜の上に、リザーバーが形成された PDMS マイクロチャンネルチップを貼り付けたものである。本実験では、リザーバーの形状が異なる PDMS マイクロチャンネルチップを用いて、2 種類のナノフルイディックデバイスを作成した。また、PDMS マイクロチャンネルチップと SBA-16 薄膜の貼り付けには、wet PDMS と呼ばれる液状の PDMS を使用した。

ナノフルイディックデバイスを用いて、SBA-16 細孔内を流れるイオン電流を計測するためには、予め細孔内に溶液を満たしておく必要がある。そこで、計測の前にナノフルイディックデバイスを水蒸気に 2 時間曝し、細孔内を親水性の SiOH 基で修飾する。次に、ナノフルイディックデバイスを純水に浸した状態で脱気処理を施す。さらに、溶液に 1 日浸しておく。これにより、細孔内に溶液が導入される。

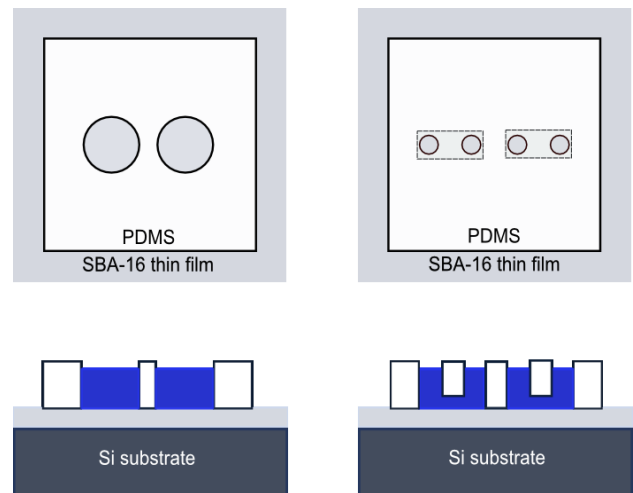


Fig. 2 Schematics of a nanofluidic device for ionic current measurement.

3.2 実験方法

ナノフルイディックデバイスに純水もしくは KCl 水溶液、HCl 水溶液を満たした時のイオン電流を計測する。すでに細孔内に溶液が導入されたナノフルイディックデバイスのリザーバーに溶液を満たし、Ag/AgCl 電極を直接挿入する。そして、ソースメーター(236SMU, Keithley)により、2 つの電極間に電位差を与え、細孔内を流れるイオン電流を計測する。今回の計測は、外部電場・磁場の影響を除去するためにシールドボックス内で行う。さらに、ソースメーターと電極の間をつなぐケーブルには、トライアキシャルケーブルを使用した。

3.3 実験結果及び考察

Fig. 3にSBA-16細孔及びリザーバーに純水を満たした時のイオン電流計測から得られたI-V曲線を示す. このI-V曲線を見ると, 対称性と非線形性を持っている事が確認できる. このI-V曲線について検討を行う. 本実験では, 電位勾配によってイオンを移動させており, この場合に計測されるイオン電流は次式から見積もる事ができる.

$$I_a = FA \frac{D_a N_a z_a^2 e}{kT} \frac{V}{L} \quad (1)$$

ここで, I_a , D_a , n_a , z_a は, それぞれイオン種 a のイオン電流, 拡散係数, モル濃度, 価数である. A は流路断面面積, e は電気素量, F はファラデー定数, k はボルツマン定数, T は絶対温度をそれぞれ意味している. V は電圧で, リザーバー内においては一定であるとする. L は2つのリザーバー間の距離である. SBA-16薄膜断面においてイオンの移動に寄与する領域を, 幅1mm, 高さ50nmと仮定し, 空隙率を50%ととして計算すると, $A = 2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ となる. 今, $D_{\text{H}^+} = 9.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $n_{\text{H}^+} = 6.02 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ($=10^{-7} \text{ M}$), $z_{\text{H}^+} = 1$, $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $L = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ であるとして, 1Vの電圧を印加した時のイオン電流値を見積もると, 式(1)より $I = 8.7 \times 10^{-14} \text{ A}$ となる. 1Vの電圧を印加した時の実測値は約 $3 \times 10^{-8} \text{ A}$ である事から, 計算値よりも 10^5 - 10^6 程度大きな電流が流れている. 実測値と計算値とでこれほどの違いが生じた原因としては, 細孔内でイオン濃縮が起こった事により, 細孔内のイオン濃度がバルクの濃度よりも高くなった事が考えられる. また, この結果からは, 細孔内のイオン濃度がバルクの濃度には依存せずに, 細孔内表面電荷によって決定されるという事が推察できる.

さらに, Fig. 3のI-V曲線からは, $\pm 0.5 \text{ V}$ 付近で電流値の急激な立ち上がりが生じているのが確認できる. この電流値の立ち上がりが起きる領域に着目し, この領域での電流値の時間変化を確認した. Fig. 4に, $V = 0.47, 0.48, 0.49$ の電圧を印加した時に計測された電流値の時間変化を示す. このグラフからは, イオン電流が約4nAと約9nAの2つの値をとっている事が読み取れる. これらの結果から, SBA-16細孔内に静電ポテンシャルバリアが存在していると考えられる. I-V曲線で確認された電流値の急な立ち上がりは, 静電ポテンシャルバリアを超えるだけの電圧が印加された時にイオン電流が急激に上昇する事を示していると考えられる. この電流値の立ち上がりが起きる原因としては, SBA-16の細孔構造と細孔内表面電荷が影響していると推測できる. SBA-16の細孔構造は, インクボトル型と呼ばれるもので, 直径9.5nmの球状の空間が, 直径2.3nm長さ2.0nmの孔によって連続的につながれている⁵⁾. この形状と細孔内表面電荷の影響により, 非線形なI-V曲線が得られた可能性がある. しかし, 現状では, I-V曲線の非線形性とSBA-16細孔構造および細孔内表面電荷の関係については, 完全には解明されていない.

ナノフルイディックデバイスに濃度の異なるKCl水溶液を満たした時のイオン電流を計測した. 得られたI-V曲線をFig. 5に示す. このグラフには, 4つの濃度の異なる

KCl水溶液についての計測結果が示されている. 用いたKCl水溶液の濃度は 10^{-4} M , 10^{-2} M , 1 M , 3 M である. 得られたI-V曲線は, 純水の場合と同様に, ある値以上の電圧が印加された時に電流値が急激に上昇する非線形性を示している. さらに, 3MのI-V曲線を除いた, 10^{-4} M , 10^{-2} M , 1 M のI-V曲線を見ると非常によく一致する事が確認できる. これは, KCl溶液の濃度が1M以下の場合, 計測されるイオン電流は, 濃度に依存しない事を示唆している. この実験で確認された1M以下のKCl水溶液のI-V曲線の傾向は, 細孔内表面電荷に起因するものであると考えられる.

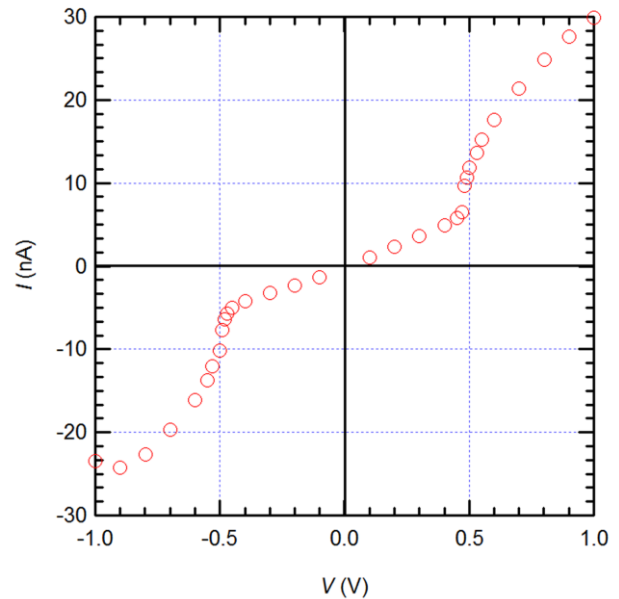


Fig. 3 I - V curve of a nanofluidic device filled with pure water.

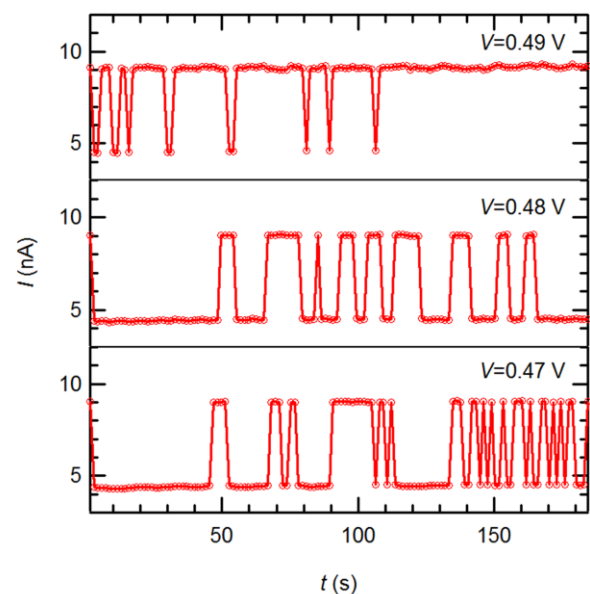


Fig. 4 Time courses of ionic current at $V = 0.47, 0.48$ and 0.49 V .

SBA-16 細孔の狭い孔の直径は 2.3 nm である. 今回の実験で用いた溶液の濃度の場合, 孔の直径とデバイ長が近い大きさになる. デバイ長 λ_D は, 以下の式で与えられる.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{2n_{a0} z_a^2 e^2}} \quad (2)$$

ここで, ϵ_0 は真空の誘電率, ϵ は水の比誘電率, n_{a0} はイオン種 a のバルク濃度である. 溶液濃度が 10^{-4} M, 10^{-2} M, 1 M, 3 M の時のデバイ長は, 式(2)よりそれぞれ 30.4 nm, 3.04 nm, 0.304 nm, 0.174 nm となる. ナノフルイディックデバイスが 10^{-4} M, 10^{-2} M の KCl 水溶液で満たされている場合を考えると, デバイ長は孔の径を完全に越える. 一方, 1 M, 3 M の KCl 水溶液が満たされている場合は, デバイ長は孔の径の 1/3, 1/6 程度となる. これは, 溶液濃度が 1 M 以下の時, SBA-16 細孔内を流れるイオンは表面電荷によって支配され, 溶液濃度が 1 M を超える時, SBA-16 細孔内を流れるイオンはバルク濃度によって支配される事を意味していると言える.

KCl 水溶液の場合, 電流値の上昇が ± 0.3 V 付近で起きている. 純水を用いた計測で確認された電流値上昇は ± 0.5 V 付近で起きていたので, それよりも低い電圧で電流値が上昇している. この結果は, 細孔内の静電ポテンシャルバリアが溶液濃度に依存する可能性を示していると言推測できる.

ナノフルイディックデバイスに濃度の異なる HCl 溶液を満たした時のイオン電流計測を行った. その結果を Fig. 6 に示す. グラフから, 溶液濃度によって得られる I-V 曲線の傾向に違いが出る事が確認できる. 10^{-1} M と 10^{-2} M の I-V 曲線はよく一致するが, 1 M の I-V 曲線は全く異なる傾向を示している. KCl の場合と同様に, 細孔内表面電荷がイオン移動に寄与していると考えられる. ただし, この計測で用いたデバイスは, これまでの計測で使用したデバイスとは異なる.

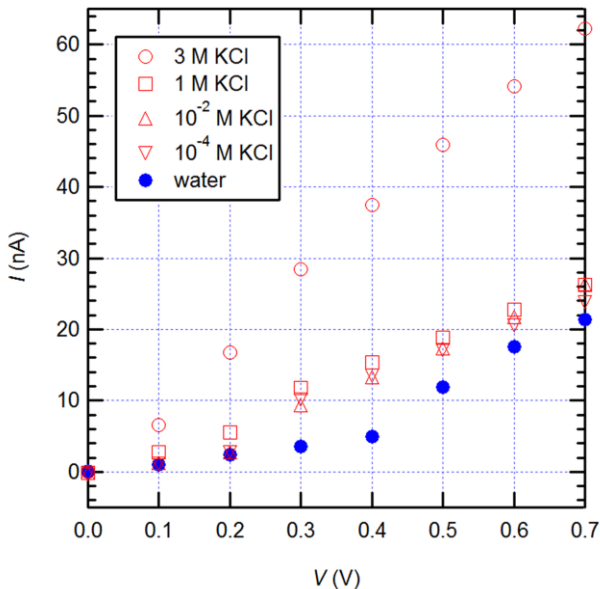


Fig. 5 I - V curves of a nanofluidic device filled with either KCl aqueous solutions or pure water

4 結言

- (1) 界面活性剤 F127 を用いて合成した SBA-16 薄膜は, 直径 10 nm 程の細孔を持つ 3D-cubic 構造となった.
- (2) SBA-16 細孔内を純水で満たした時のイオン電流は, 計算値よりも大きな値を示す. また, I-V 曲線は非線形となり, ± 0.5 V 付近で電流値が上昇する. さらに, この領域では電流値は 2 つの値をとる.
- (3) SBA-16 細孔内に濃度の異なる KCl 水溶液を満たした場合のイオン電流計測を行った. 3M KCl 水溶液の I-V 曲線は, 他の I-V 曲線よりも高い電流値を示し, 線形的な傾向を示した. 一方, 1M 以下の I-V 曲線は, ± 0.3 V 付近で電流値が上昇する非線形な曲線となった.
- (4) SBA-16 細孔内に濃度の異なる HCl 水溶液を満たした場合の I-V 曲線は, KCl 水溶液の場合と同様に, 濃度によって異なる傾向を示した.

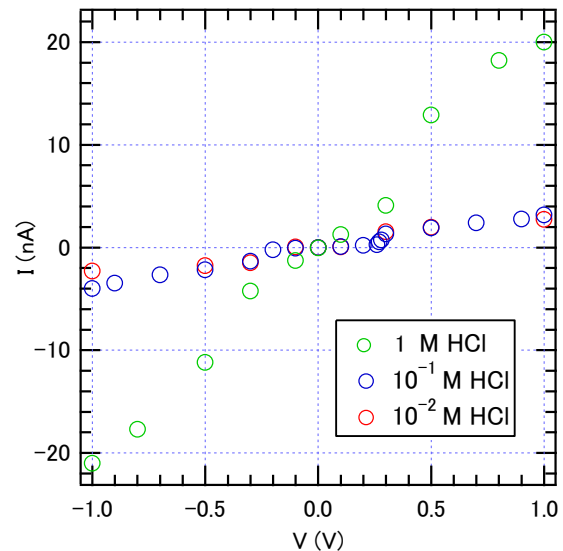


Fig. 6 I - V curves of a nanofluidic device filled with either HCl aqueous solutions

文献

- 1) Zhao, D., Yang, P., Melosh, N., Feng, J., Chmelka, B.F., and Stucky, G.D. (1998) *Advanced Materials*, 10, pp. 1380–1385.
- 2) Fan, R., Huh, S., Yan, R., Arnold, J., and Yang, P. (2008) *Nature Materials*, 7, pp. 303–307.
- 3) Kataoka, S., Endo, A., Harada, A., Inagi, Y., and Ohmori, T. (2008) *Applied Catalysis A*, 342, pp. 107–112.
- 4) Lu, Y., Gangli, R., Drewien, C.A., Anderson, M.T., Brinker, C.J., Gong, W., Guo, Y., Soyez, H., Dunn, B., Huang, M.H., and Zink, J.I. (1997) *Nature*, 389, pp. 364–368.
- 5) Sakamoto, Y., Kaneda, M., Terasaki, O., Zhao, D., Kim, J.M., Stucky, G., Shin, H.J., and Ryoo R. (2000) *Nature*, 408, pp. 449–453.