

《 解 説 》

円柱状マクロ細孔内でのメソポーラスシリカ形成

山口 央^{*,**}, 上條利夫^{*}, 寺前紀夫^{*}^{*}東北大学大学院理学研究科化学専攻, ^{**}PRESTO-JST

マクロサイズの円柱状アルミナ細孔内におけるメソポーラスシリカ合成について紹介する。アルミニウム膜の陽極酸化によって得られるアルミナ膜中には十数~数百 nm 程度の直径を有する円柱状アルミナ細孔が存在する。このようなアルミナ細孔内においてゾルゲル反応を行うことで、垂直配向した一次元シリカナノチャンネル集合体である円柱状メソポーラスシリカが形成される。また、らせん状などのメソ構造を有するメソポーラスシリカが形成するなど、アルミナ細孔内はメソポーラスシリカの細孔構造制御場として有効である。メソポーラスシリカをアルミナ細孔内に形成したアルミナ膜（複合メソポーラス膜）は、シリカ細孔内での物質移動を利用した化学プロセスの創製を可能とし、分離・分析や触媒、エネルギー変換などへの応用が期待される。

1. 緒言

界面活性剤ミセルを鋳型として形成されるメソポーラスシリカは、高い比表面積と吸着容量、分子サイズの均一な細孔径といった特徴を有し、その構造制御や細孔内部の機能化、様々な化学システムへの応用が進められている。メソポーラスシリカの分離・分析応用については、高比表面積に着目した粉末状メソポーラスシリカの吸着剤としての利用が最初の報告である¹⁾。以降、無機・有機化合物の吸着剤やクロマトグラフィーの充填剤としての応用が図られている²⁻⁶⁾。しかし、ゼオライトやシリカゲルなど他の多孔性材料に比べて特筆すべき分離特性を達成した報告例は少なく、メソポーラスシリカ細孔内での吸着（脱着）過程制御による分離特性向上が望まれる。一方、他の多孔性材料にないメソポーラスシリカの構造的特徴は分子サイズレベルの円柱状細孔（一次元ナノチャンネル）であり、この一次元（1D）ナノチャンネル内における物質移動過程の利用がメソポーラスシリカの分離・分析応用において

有効と考えられる。一般に、キャピラリー・クロマトグラフィーでは、キャピラリー内径を微小化することで、キャピラリー内部における物質の三次元的な拡散や溶液の対流を抑制し、分離能の向上が達成できる。メソポーラスシリカに存在する分子サイズの1Dナノチャンネルは、究極的に微小化したナノ流路と見なすことができ、ナノ流路内での物質移動を利用した新規分離システムの構築が期待できる。

メソポーラスシリカの形態は粉末と薄膜に大別でき、現段階では薄膜がメソポーラスシリカのナノ流路応用として適している。これまでに3D cubic構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を介した垂直（縦）方向での物質移動とセンシングについての報告例^{7,8)}がある。これらの系では、センサー基板上にメソポーラスシリカ薄膜を形成させることで、縦方向の物質移動制御に基づく分離とセンシングが達成されている。しかし、3D cubic構造の薄膜内における物質拡散は垂直（縦）方向と薄膜表面に対して平行（横）方向の3次的であるため、横方向の物質拡散は縦方向の物質移動制御において問題となる。このように、分離を指向したメソポーラスシリカ薄膜としては、垂直配向した1Dシリカナノチャンネルの集合体であることが望まれる。

我々は陽極酸化アルミナ（porous anodic alumina: PAA）膜に存在する円柱状アルミナ細孔内でのメソ

受理日：2007年9月10日

〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-3

東北大学大学院理学研究科化学専攻分析化学研究室

e-mail: yakira@mail.tains.tohoku.ac.jp

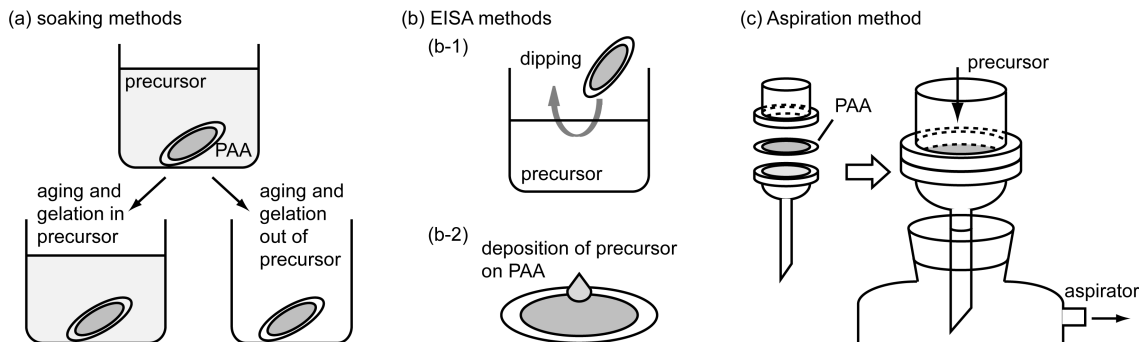


図1 複合メソポーラス膜の作成スキーム

ポーラスシリカ形成によって、垂直配向した1Dシリカナノチャンネルの形成を達成した⁹⁾。通常、固体基板上に形成される1Dシリカナノチャンネルの配向方向は基板表面に平行となる。従って、垂直配向した円柱状アルミナ細孔壁に沿って1Dシリカナノチャンネルを形成させることで、PAA膜表面に対して垂直配向した1Dシリカナノチャンネルの形成が可能となる。以降、メソポーラスシリカ（あるいはその前駆体であるシリカー界面活性剤ナノ複合体）を形成させたPAA膜を複合メソポーラス膜と称する。一方、Stuckyらのグループによる円柱状アルミナ細孔内（直径：数十～数百nm）でのメソポーラスシリカ形成では、円柱状細孔内部に特有のメソ構造の発現が報告された¹⁰⁾。このように、マクロレベルの細孔径である円柱状アルミナ細孔を反応場とすることで、チャンネル方向制御のみならず新たなメソ構造制御が可能となった。本稿では、メソポーラスシリカの形成手法と構造的特徴について記述し、さらに応用例についても紹介する。

2. メソポーラスシリカの形成手法

これまでに報告されている形成手法は三つに大別できる（図1）。第一の手法では、PAA膜を界面活性剤とシリカ源（主にtetraethoxysilane: TEOS）を含む前駆体溶液に浸漬（数十分～数時間）することでアルミナ細孔内に前駆体溶液を導入し、溶液中あるいは引き上げ後の乾燥過程でゲル化、シリカー界面活性剤ナノ複合体の自己組織化を進行させる（図1(a) ¹¹⁻¹⁵⁾）。第二は、PAA膜への前駆体溶液導入後、溶媒蒸発によりシリカー界面活性剤ナノ複合体の自

己組織化を進行させる手法である（図1(b) ^{8,16-19)}。第二の手法はしばしばEISA（Evaporation-induced self-assembly）法と論文中で記述されている。これらの手法では、シリカー界面活性剤ナノ複合体形成過程の温度と湿度の調節によって、細孔構造制御が可能である（3節 ^{13,18)}。しかし、問題点としてはシリカー界面活性剤ナノ複合体がアルミナ細孔内部のみならずPAA膜表面にも形成してしまうことである¹⁸⁾。アルミナ細孔内におけるメソポーラスシリカ形成の目的は、アルミナ細孔内部に形成したメソポーラスシリカをナノ流路として活用する点にある。従って、膜表面での形成物はアルミナ細孔内部への溶媒や分子のアクセスを阻害するために取り除く必要がある。

一方、第三の手法はPAA膜表面に不必要な構造物が形成しない吸引ろ過法（図1(c)）であり、我々の研究室で提唱している^{9,20)}。これは、PAA膜を通常のフィルターろ過器に設置し、アスピレーターで吸引しながら前駆体溶液をアルミナ細孔内に導入し、乾燥させることでシリカー界面活性剤ナノ複合体を形成させる手法である。

3. メソ構造

3.1 1Dシリカナノチャンネル

図2にセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）を用い、吸引ろ過法により形成したメソポーラスシリカの模式図と走査電子顕微鏡（SEM）、透過電子顕微鏡（TEM）画像を示す。ここで用いているPAA膜は、膜厚およそ60 μmの市販品（Anodisk, Whatman）である。なお、20～200 nmの間で数種類の細孔径のPAA膜が市販されているが、

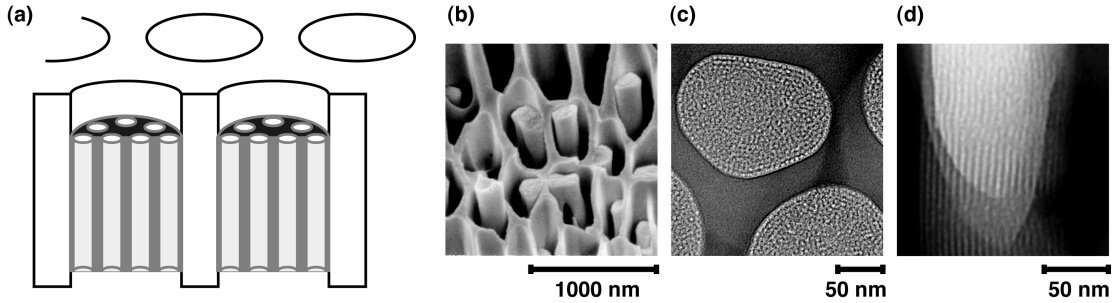


図2 CTABを鋳型として作成した複合メソポーラス膜の模式図 (a), SEM画像 (b), TEM画像 (c),(d)

**penetration of surfactant and TEOS
inside columnar alumina pore**

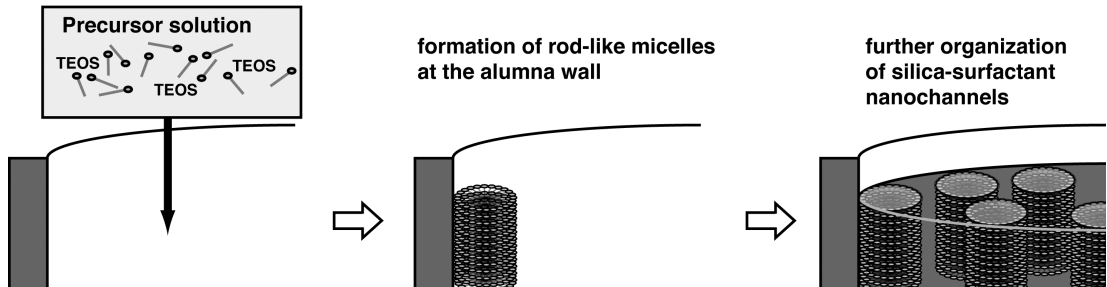


図3 予想される円柱状アルミナ細孔内におけるシリカー界面活性剤ナノ複合体形成スキーム

この値は膜裏面の細孔径でありPAA膜中のほとんどのアルミナ細孔径は200 nmである。我々は、主に細孔径の表示値が100 nmあるいは200 nmのPAA膜を購入し、実験に用いている。SEM画像から円柱状アルミナ細孔内に円柱状メソポーラスシリカの形成が確認できる(図2(b))。SEM画像において、アルミナ細孔に比して円柱状メソポーラスシリカの直径が小さいが、これはアルミナ細孔をリン酸エッチングにより広げたためであり、TEM画像に示すようにアルミナ細孔内にメソポーラスシリカはほぼ充填されている。なお、我々の初報では円柱状メソポーラスシリカの長さが5~20 μm であったが、現在ではおよそ50 μm 程度である。この円柱状メソポーラスシリカのTEM画像(図2(c)-(d))から、アルミナ細孔内にメソポーラスシリカが充填されていること、そのメソ構造はアルミナ細孔壁に沿って配向した1Dシリカナノチャンネルの集合体であることが分かる。また、アルミナ細孔壁近傍でシリカナノチャンネルの配列性が高いことから、図3に示すように細孔壁

近傍からシリカー界面活性剤ナノ複合体の組織化が進んでいると考えられる。

1Dシリカナノチャンネルの形成は、CTAB^{9,18)}の他にBrij56¹⁸⁾, Pluronic P123^{12,13,18,20)} (P123)を界面活性剤として用いた系で報告されている。Brij56やP123の系については、1Dシリカナノチャンネルの他に後述の3Dシリカナノチャンネルも形成するため、1Dと3Dの作り分けが必要となる。Yao¹³⁾らは図1(a)に示す浸漬法によってP123を鋳型としたメソポーラスシリカを形成させた。その結果、反応容器内の湿度が高い場合は3D、低い場合は1Dが優先的に形成することを観測し、低湿度条件下での遅いTEOS重合速度が1Dの優先的形成的の要因と報告した。Platschek¹⁸⁾らも、P123とBrij56を鋳型としたメソポーラスシリカ形成において、低湿度条件下での優先的1D形成を報告している。これらの結果から、TEOSの重合速度の差が円柱状アルミナ細孔内に形成するメソポーラスシリカのメソ構造に大きな影響を与えていると考えられる。

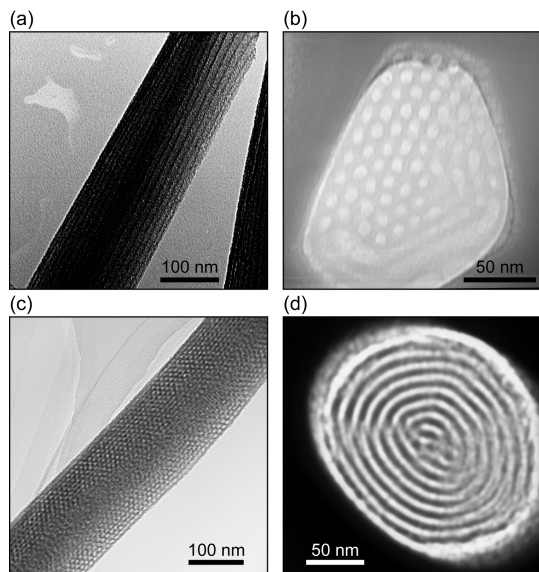


図4 P123を鋳型として吸引ろ過法により形成した円柱状メソポーラスシリカのTEM画像：(a),(b) 1D構造、(c)(d) 3D構造

吸引ろ過法においては、吸引ろ過器内外の温度や湿度の制御が困難である。そこで、我々は前駆体溶液の熟成条件によってメソ構造制御を試みた²⁰⁾。これは、TEOSとP123の混合溶液を一連の時間(2~24 h)と温度(0~60℃)で攪拌、熟成した後、吸引ろ過法によるメソポーラスシリカ形成に供するものである。その結果、熟成温度が高く、時間が長いことで1D(図4)の優先的形が確認され、60℃、24時間の熟成条件で1Dの割合が98%程度となった。報告されているP123ミセルの相図(0℃近傍でcubic、60℃でhexagonal)を考慮すると、熟成溶液内でのP123棒状ミセル形成が1Dの優先的形形成の要因と考えられる。

これまでに報告されているTEM画像を比べると、Platschek^{18,19)}らによるメソポーラスシリカの細孔構造が最も高い規則配列性を有している。細孔構造の配列性を重視する研究では、現段階で彼らの用いた手法(図1(b-2))が最も適していると考えられる。しかし、彼らの手法ではPAA膜表面にもメソポーラスシリカが形成するため、メソポーラスシリカをナノ流路として用いる場合には、我々が提唱している吸引ろ過法が適していると考えられる。

3.2 3Dシリカナノチャンネル

3D構造を有するメソポーラスシリカを円柱状アルミナ細孔内に形成させた研究はYangらによって初めて報告された¹¹⁾。その後、Wuら¹⁰⁾は3D構造についてTEM測定と自己無撞着場(self-consistent field; SCF)計算により詳細に検討した。TEM測定によって観測されたメソ構造は図4(b)と同様であり、彼らはこの構造として一重あるいは二重らせん構造(single- and double-helical geometries)であるキラリなメソポーラスシリカであると結論した。

また、Wuらは、アルミナ細孔径が小さく(およそ30 nm以下)なるとらせん状の“coiled cylindrical”から“spherical cage-like geometry”へとメソ構造が変化することを報告した。円柱状細孔の細孔径とメソ構造の関係について報告した研究はこの一報のみであり、界面活性剤のサイズや電荷など様々な因子について検討することが、円柱状マクロ細孔内でのメソ構造制御と形成機構の解明において重要と考えられる。なお、円柱状細孔内壁の化学状態もメソ構造制御に影響を与えると考えられる。これまでに、アルキルシランで表面を疎水化したアルミナ細孔内でのメソポーラスシリカ形成例¹¹⁾はあるが、表面の疎水性とメソ構造との関係についての系統だった研究は報告されていない。

3.3 焼成の問題点

シリカー界面活性剤ナノ複合体を形成させ、焼成により界面活性剤を除去することでメソポーラスシリカとなる。この焼成操作によってシリカ相の体積が収縮すると、シリカー界面活性剤ナノ複合体が円柱状アルミナ細孔内に充填されていても、焼成後は円柱状アルミナ細孔内に空隙が生じてしまう。我々がこれまでに行った研究では、CTABを鋳型としたメソポーラスシリカではTEM画像において空隙は観測されなかったが、P123やF127を鋳型とした場合は空隙が複数観測された。CTABを用いたメソポーラスシリカでは、他に比べて細孔径が小さく(CTAB: 3.4 nm, P123: 8 nm, F127: 12 nm)、細孔壁が薄い。断定はできないが、細孔径が小さく細孔壁が薄いメソポーラスシリカでは、焼成による収縮が小さく空隙が生じなかったと考えている。

Kuら¹⁶⁾は、収縮による空隙の形成を逆に利用して、複数のメソ構造を有するメソポーラスシリカの

形成を提唱した。これは、円柱状アルミナ細孔内に前駆体溶液の導入と焼成を繰り返すものである。この操作において、2種類の界面活性剤を含む前駆体溶液を用いることで、例えばP123とF127が鋳型となる2種類のメソ構造を有するメソポーラスシリカが形成される。複数のメソ構造を有するメソポーラスシリカの応用性については明確ではないが、収縮による空隙を埋める手段として上記の手法は有効と考えられる。

4. 応用例

メソポーラスシリカをアルミナ細孔内に形成させた複合メソポーラス膜は、メソポーラスシリカの分子ふるい効果を利用した精密ろ過膜として機能する。我々は、CTABを鋳型とした複合メソポーラス膜（細孔径：3.4 nm）を用いて分子の膜透過挙動を観測したところ、細孔直径以下の分子（ローダミン：~1 nm, ビタミンB12：1.7 nm）は透過するものの、大きな分子（ミオグロビン：4.0 nm, 牛血清アルブミン：6.4 nm）の膜透過は完全に抑制されていた⁹⁾。この実験は鋳型であるCTABがシリカ細孔内に存在する条件で行っているため、有効細孔径は3.4 nmより小さいと考えられるが、細孔直径以上の分子で抑制された膜透過挙動は、均一な細孔径による分子ふるい効果を反映した結果である。

複合メソポーラス膜を膜分離として用いる際の問題点は、界面活性剤を取り除くための焼成によって膜の強度が低下することである。我々が用いている市販のPAA膜（膜厚：60 μm）は焼成後に割れやすく、取り扱いに注意を要する。そこで、他の界面活性剤除去法について検討した。その結果、鋳型交換法により界面活性剤の除去とアルキルシランのシリカ細孔内壁への修飾操作を同時に行うことで、膜の強度を保ったまま界面活性剤の除去が可能であった²¹⁾。有機溶媒を用いた抽出操作でも同様に膜の強度は保たれることから、これらの界面活性剤除去操作は複合メソポーラス膜の応用において有効と考えられる。

複合メソポーラス膜は、分子サイズの均一な細孔径をナノ流路とした分離応用が期待でき、これまでに気相中におけるガス透過^{16,17)}、液相中における溶質分子の透過^{21,22)}などの研究例がある。また、シリカナノチャンネル内における物質移動過程の記述に必須である分子の吸着（分配）に関する研究²³⁾、分

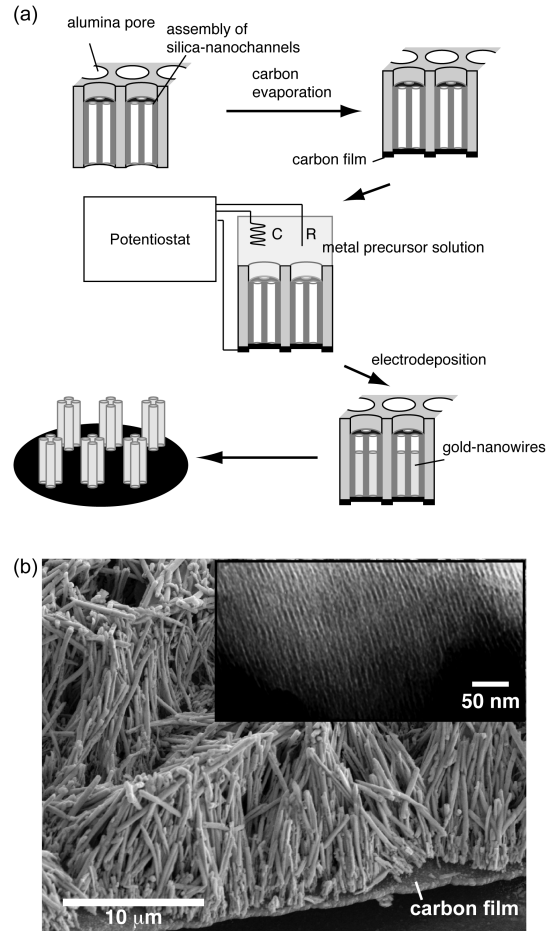


図5 複合メソポーラス膜を利用した (a) 金ナノワイヤーアレイの鋳型電析スキームと (b) SEM 画像。(b) 中図は、SEM 画像で観測される円柱状金の微細構造 (TEM 画像)

子の運動性に関する研究²⁴⁾などについて、我々は報告している。

また、複合メソポーラス膜は、金属ナノ構造体、特に低次元金属ナノワイヤーの鋳型として有効である^{10,14,19,25)}。例えば、金属イオンなどの金属前駆体をメソポーラスシリカ細孔内に導入後、還元ガスなどによる還元操作で金属ナノワイヤーが形成される。この手法は、メソポーラスシリカ粉末などでも用いられているものであり、金属ナノワイヤー合成で有効であるものの電極基板上への固定化は難しい。一方、複合メソポーラス膜を用いると、電析操作により低次元金属ナノワイヤーを電極表面に簡便に集積

可能である。図5に示すように、複合メソポーラス膜の裏面に電極となる導電性薄膜を形成させ、この導電性薄膜を作用電極とした電析後、アルミナおよびシリカ相を溶解させることで金属ナノワイヤーアレイが形成される。我々は、この手法により直径3~5 nm程度の一次元金属ナノワイヤーの集積化を達成した²⁵⁾。一方、Wuら¹⁰⁾はらせん状のメソポーラスシリカをアルミナ細孔内に形成し、電析操作によりらせん状の金属ナノワイヤーの形成に成功した。このように、複合メソポーラス膜は金属ナノワイヤーアレイの形成手段としても期待が持てる。

5. 結言

本稿では、円柱状アルミナ細孔内にメソポーラスシリカを形成させた複合メソポーラス膜について、我々の研究を中心に紹介した。メソ細孔を有する膜材料として、ポリマー系の精密ろ過膜などが広く用いられている。複合メソポーラス膜が内包する1Dシリカナノチャンネルは、ポリマー系材料では得られない構造的特徴があり、この1Dシリカナノチャンネル内における物質移動過程を制御することで、メソ細孔を利用した先進的分離・分析システムの創製が期待される。また、複合メソポーラス膜は金属酸化物から形成されているため、アルカリ溶液中で加水分解するなど化学的安定性はポリマー系材料に対して劣るものの、高温条件での利用が可能である。従って、高温条件での使用が求められる触媒やエネルギー変換系などの化学プロセスに複合メソポーラス膜は有効と考えられる。

複合メソポーラス膜の研究は緒についたばかりであり、内包する1Dシリカナノチャンネルを利用した革新的な分離・分析システム創製のためには、膜厚やシリカナノチャンネルの制御、シリカナノチャンネル内の機能化、メソ構造制御などの問題を一つ一つ解決する必要がある、今後の課題といえる。

謝 辞

本研究の遂行に必要な不可欠なTEM測定にご協力いただいている東北大学金属材料研究所の伊藤俊技官に深く感謝します。

文 献

1) X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J.

- Liu, and K. M. Kemner, *Science*, **276**, 923 (1997).
 2) H. Yoshitake, *New J. Chem.*, **29**, 1107 (2005).
 3) H. H. P. Yiu, C. H. Botting, N. P. Botting, and P. A. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2983 (2001).
 4) M. Raimondo, G. Perez, M. Sinibaldi, A. De Stefanis, and A. A. G. Tomlinson, *Chem. Commun.*, 1343 (1997).
 5) M. Grün, A. A. Kurganov, S. Schacht, F. Schüth, and K. K. Unger, *J. Chromatogr. A*, **740**, 1 (1996).
 6) T. Nassivera, A. G. Eklund, and C. C. Landry, *J. Chromatogr. A*, **973**, 97 (2002).
 7) T. Yamada, H.-S. Zhou, H. Uchida, M. Tomita, Y. Ueno, T. Ichino, I. Honma, K. Asai, and T. Katsube, *Adv. Mater.*, **14**, 812 (2002).
 8) N. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. López, T. J. Boyle, and C. J. Brinker, *Nano Lett.*, **4**, 551 (2004).
 9) A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, and N. Teramae, *Nature Mater.*, **3**, 337 (2004).
 10) Y. Wu, G. Cheng, K. Katsov, S. W. Sides, J. Wang, J. Tang, G. H. Fredrickson, M. Moskovits, and G. D. Stucky, *Nature Mater.*, **3**, 816 (2004).
 11) Z. Yang, Z. Niu, X. Cao, Z. Yang, Y. Lu, Z. Hu, and C. C. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4201 (2003).
 12) Q. Lu, F. Gao, S. Komarneni, and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8650 (2004).
 13) B. Yao, D. Fleming, M. A. Morris, and S. E. Lawrence, *Chem. Mater.*, **16**, 4851 (2004).
 14) W.-S. Chae, S.-W. Lee, M.-J. An, K.-H. Choi, S.-W. Moon, W.-C. Zin, J.-S. Jung, and Y.-R. Kim, *Chem. Mater.*, **17**, 2554 (2005).
 15) K. Jin, B. Yao, and N. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **409**, 172 (2005).
 16) A. Y. Ku, S. T. Taylor, and S. M. Loureiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6934 (2005).
 17) S. Yoo, D. M. Ford, and D. F. Shantz, *Langmuir*, **22**, 1839 (2006).
 18) B. Platschek, N. Petkov, and T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1134 (2006).
 19) N. Petkov, B. Platschek, M. A. Morris, J. D. Holmes, and T. Bein, *Chem. Mater.*, **19**, 1376 (2007).
 20) A. Yamaguchi, H. Kaneda, W. Fu, and N. Teramae, *Adv. Mater.*, in press.
 21) A. Yamaguchi, T. Yoda, S. Suzuki, K. Morita, and N. Teramae, *Anal. Sci.*, **22**, 1501 (2006).
 22) T. Yamashita, S. Kodama, M. Ohto, E. Nakayama, S. Hasegawa, N. Takayanagi, T. Kemmei, A. Yamaguchi, N. Teramae, and Y. Saito, *Anal. Sci.*, **22**, 1495 (2006).
 23) A. Yamaguchi, J. Watanabe, M. M. Mahmoud, R.

- Fujiwara, K. Morita, T. Yamashita, Y. Amino, Y. Chen, L. Radhakrishnan, and N. Teramae, *Anal. Chim. Acta*, **556**, 157 (2006).
- 24) A. Yamaguchi, Y. Amino, K. Shima, S. Suzuki, T. Yamashita, and N. Teramae, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3910 (2006).
- 25) Y. Chen, A. Yamaguchi, T. Atou, K. Morita, and N. Teramae, *Chem. Lett.*, **35**, 1352 (2006).
-

Synthesis of Mesoporous Silica Inside a Columnar Macropore

Akira Yamaguchi^{*,**}, Toshio Kamijo^{*}, and Norio Teramae^{*}

^{*}Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

^{**}PRESTO, JST

This paper describes synthesis of mesoporous silica inside columnar alumina pores. A porous anodic alumina membrane has a packed array of columnar alumina pores with tens to hundreds nm in diameter. When a precursor solution containing silica source and surfactants is introduced inside the alumina pores, columnar mesoporous silica composed of one-dimensional silica-nanochannels can be formed. In addition to the one-dimensional silica-nanochannels, mesoporous silica with other unique mesostructures can be formed. Thus, synthesis of mesoporous silica inside the alumina pore has a potential use to control pore structure of mesoporous silica. A hybrid mesoporous membrane, which is composed of an alumina membrane with mesoporous silica inside alumina pores, allows the use of mesoporous silica as nanofluidic systems toward various chemical systems.

Keywords: mesopore, alumina membrane, silica-surfactant nanochannel, mesoporous silica