

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360092

研究課題名(和文) ナノ細孔内部の分子・イオンの移動現象の解析と制御

研究課題名(英文) Analysis and control of molecule and ion transport in nanopores

研究代表者

大宮司 啓文 (Daiguji, Hirofumi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10302754

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：近年のナノスケールの流体システムに関する材料合成，実験計測，理論解析技術の進歩は10ナノメートルより小さい流路内部のイオン移動を体系的に研究することを可能にしている．このように小さな系では，大きな系では見られないような特異なイオン移動現象が見られる．10ナノメートルより小さい流路におけるイオン移動の研究は，細胞におけるタンパク質のイオンチャネルを模倣するような人工イオンチャネルを探索したり，高エネルギー密度の燃料電池におけるプロトン交換膜を探索したりする機会を提供する．この研究では，規則的な細孔構造をもつメソポーラスシリカ内部を流れるイオン流について実験計測と理論解析を行った．

研究成果の概要(英文)：Recent advances in synthesis, measurement, and analysis techniques of nanofluidic systems have allowed ion transport to be systematically explored in narrow, confined channels with dimensions of less than 10 nm. In such small dimensions, anomalous ion transport can be observed. The studies of ion transport in sub-10 nm fluidic channels provide opportunities to explore artificial ion channels that can mimic protein ion channels in physiological cells or proton exchange membranes in high energy density fuel cells. In this study, the measurement and analysis of ion transport in well-dimensioned mesoporous silica by applying electric fields were conducted in order to effectively apply them to various technologies.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：マイクロ・ナノスケール物質移動 流体 化学物理 化学工学

1. 研究開始当初の背景

はじめに、本研究の学術的なテーマであるナノ細孔内部の物質移動(ナノフルイデイクス)の背景を説明する。ナノフルイデイクスの研究は2000年頃から急速に増えている。ナノスケールの空間内の分子・イオンの移動については、それ以前から、物理、化学、工学など様々な分野において研究されているが、最近、特に注目されている理由として以下の3項目を挙げることができる。

- (1) 構造や組成が明確に特定できるナノスケールの細孔をもつ材料の合成技術が進歩したこと
- (2) 観察や計測技術が進歩したこと
- (3) 一分子計測などの応用技術が注目されていること

研究代表者は2002年頃、この分野の研究に着手し、これまでにナノスケールの空間に閉じ込められた液体の性質を利用した様々なデバイスの提案を行ってきた。ナノフルイデイク電界効果トランジスタ(Nano Lett. 4 (2004) 137), ナノフルイデイク電池(Nano Lett. 4 (2004) 2315), ナノフルイデイクダイオード(Nano Lett. 5 (2005) 2274, Nano Lett. 7 (2007) 547)などが挙げられる。また、分子シミュレーションによる理論解析も行ってきた。これらの成果は主に次の2つの文献にまとめられている。H. Daiguji, "Ion transport in nanofluidic channels," Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 901; H. Daiguji, "Nanofluidics," Comprehensive Nanoscience and Technology, Academic Press (2010)。これらの研究は、はじめ、生体分子の分離検出デバイスを目指したものであったが、ナノスケールの細孔内のイオン、分子、液体の構造的性質、移動特性について多くの知見を得ることができた。同時に、これらの研究をさらに発展させれば、グリーン・イノベーションのコア技術である、吸着材、フィルタなどの材料の高性能化・高機能化に繋がるのではないかとこの本研究課題の着想に至った。

また、本研究で対象とするナノ細孔は代表長さが数ナノメートル、すなわち、吸着材やフィルタとして用いられている材料の細孔と同じオーダーである。従来のナノフルイデイクスの研究対象が、主にサブマイクロから数10ナノメートルであり、連続体による移動現象の解析が可能であるのに対して、本研究で対象とするナノ細孔内の移動現象においては、分子の分散性、すなわち個々の分子間力を無視することができない。このようなスケールの移動現象を解析し、新たな制御方法を提案できれば、これまでの研究成果を具体的なグリーン・イノベーション技術へ応用することができると考えた。

2. 研究の目的

吸着材、フィルタ、触媒層、電極など、ナノ細孔を有する材料の高性能化・高機能化は、グリーン・イノベーションのコア技術の一つと考えられる。ナノ細孔内部の物質移動が正確に理解できれば、物質移動の視点から細孔構造や表面特性を最適化することが可能になり、ナノ細孔を有する材料の新たな設計指針の提案が期待される。本研究では、特に、メソポーラスシリカのような細孔構造や表面特性が比較的明らかな親水性ナノ細孔内部のイオンの移動現象を、理論解析、およびマイクロチップ上に合成されたナノ細孔膜を用いた実験計測により明らかにすることを目的とする。また、ナノ細孔内部のイオンの移動を正確に制御することに挑戦し、ナノ細孔の新たな応用可能性を示すことを目的とする。

3. 研究の方法

メソポーラスシリカのような細孔構造や表面特性が比較的明らかな親水性ナノ細孔内部のイオンの移動現象を明らかにし、新しい移動制御の方法を提案するために、以下の3項目の研究を行う。

- (1) メソポーラスシリカ薄膜の合成、および移動現象を計測できるマイクロチップの製作(材料合成)
- (2) イオン移動現象の実験計測(実験計測)
- (3) ナノ細孔内のイオンの分布、イオンの移動現象の解析(理論解析)

4. 研究成果

- (1) メソポーラスシリカ薄膜の合成、および移動現象を計測できるマイクロチップの製作(材料合成)

ここでは2種類のメソポーラスシリカ薄膜、SA-16とSBA-15を合成し、マイクロチップを製作した。

(a) SBA-16薄膜 初めにSi基板を、n-ヘキサン、アセトン、純水で10分ずつ超音波洗浄し、piranha溶液(H₂SO₄:H₂O₂=2:1)に浸した後、超純水で洗浄してから2-プロパノールに1時間浸した。次に、TEOS(2.0g)、エタノール(11.28g)、純水(1.40g)、1M塩酸(0.20g)の混合溶液を60℃で30分、Pluronic F127(0.35g)とエタノール(11.28g)の混合溶液を室温で30分攪拌した。その後、2つの溶液を混合し、室温でさらに30分攪拌した。洗浄したSi基板を浸し、0.7mm/sの一定速度で引き上げる。その後、基板を70℃で8時間乾燥させる。乾燥後、440℃で4時間焼成した。ディップコーティングの工程は、温度(25℃)と湿度(60%RH)が調整されたグローブボックス内で行った。構造解析は

FE-SEM (S-4800, Hitachi High Technologies), TEM (H-9000UHR, Hitachi High Technologies), XRR & XRD system (SmartLab 9 kW system, RIGAKU)を用いて薄膜の構造評価を行った。

図1 (a)はシリコン基板上に合成されたSBA-16薄膜の上面のFE-SEM画像, 図1 (b)は断面のTEM画像を示している。上面と断面の両方において細孔が一樣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。また、その細孔直径10 nm程度であり、膜厚は35 nm程度である。図1 (c)はイオン電流を計測する装置の概略図を示す。メソポーラスシリカ薄膜の上にPDMSで作成した2つの溶液溜めを配置した。

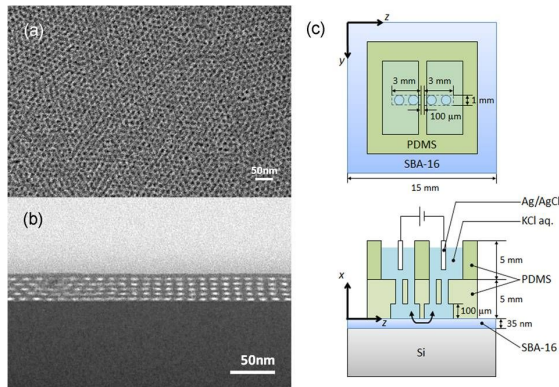


図1 SBA-16薄膜の(a) FE-SEM画像(表面図), (b) TEM画像(断面図), (c) イオン電流計測用マイクロチップの概略図。

(b) SBA-15薄膜 エタノール(15.0 g), 純水(0.78 g), 0.1 M 塩酸(0.15 g)の混合溶液, およびPluronic P123 (0.3 g) とエタノール(14.25 g)の混合溶液をそれぞれ別々の容器に入れて室温で1時間攪拌した。その後、2つの溶液を混合して、室温でさらに1時間攪拌した。Si基板をこの溶液に浸した後、3.0 mm/sの引き上げ速度でディップコーティングを行い、基板表面に薄く溶液をコーティングした。ディップコーティングにより得られた薄膜を、24時間室温でエイジングし、70°Cで1時間乾燥させた後、500°Cで5時間焼成することによりテンプレートを除去してSBA-15薄膜を得た。

また、ここでは、マイクロスケールで規則性の高い細孔構造をもつメソポーラスシリカ薄膜を合成する条件を検討した。

図2 (a)と図2 (b)はSBA-15メソポーラスシリカ薄膜について、引き上げ方向と垂直な断面のSEMとTEMの画像をそれぞれ示している。画像より薄膜が2D-hexagonal構造の細孔を持っていることがわかる。図2 (c)と図2 (d)はイオン電流を計測する装置の断面図と上面である。また、図2 (e)はPDMSのカバーを取り付ける前のマイクロチップの説明図である。SBA-15は薄膜上面方向に細孔口がないため、薄膜断面方向にある細

孔口と溶液溜めが繋がるように加工する必要がある。

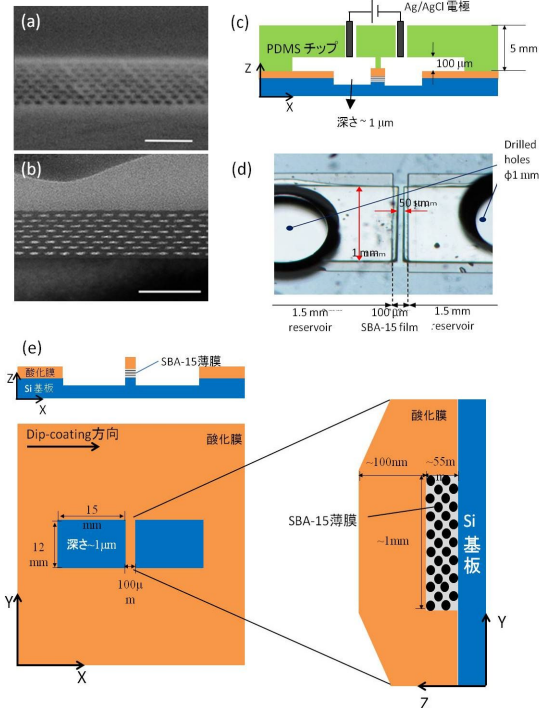


図2 SBA-15薄膜の(a) FE-SEM画像(断面図)と(b) TEM画像(断面図)。スケールは50 nmである。(c) イオン電流計測用マイクロチップの概略図, および(d)その光学顕微鏡画像, および(e)PDMSのカバーを取り付ける前のマイクロチップの説明図。

(2) イオン移動現象の実験計測(実験計測)

濃度の異なる6つのKCl水溶液をメソポーラスシリカ細孔と溶液溜めに満たし、DC電場を与えることにより流れるイオン電流を測定した。図3は測定されたI-V曲線を示す。SBA-16の場合、測定されたI-V曲線は 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} Mの低濃度において非線形性を示した。SBA-16はインクボトル型の細孔構造を持ち、直径9.5 nmの球状の空洞が長さ2.0 nm, 直径2.3 nmのシリンダー型の細孔によって繋がっている。300 Kにおける溶液のデバイ長さ λ_D は 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1 Mの各濃度において97, 30.4, 9.7, 3.04, 0.97, 0.304 nmである。したがって、濃度が 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} Mの時、 λ_D は球状の直径より大きくなり、細孔内部の水溶液はユニポーラな水溶液(壁面の電荷と反対符号のイオンのみが存在する水溶液)となる。このような濃度範囲でI-V曲線は非線形性を示した。SBA-15は直径約5 nmの均一なシリンダー型の細孔を持つ。濃度が 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} Mの時、細孔内部の水溶液はユニポーラな水溶液になるが、I-V曲線は線形であった。一方、濃度が 10^{-2} , 10^{-1} , 1 Mの時はSBA-15,

SBA-16ともI-V曲線は線形であった。

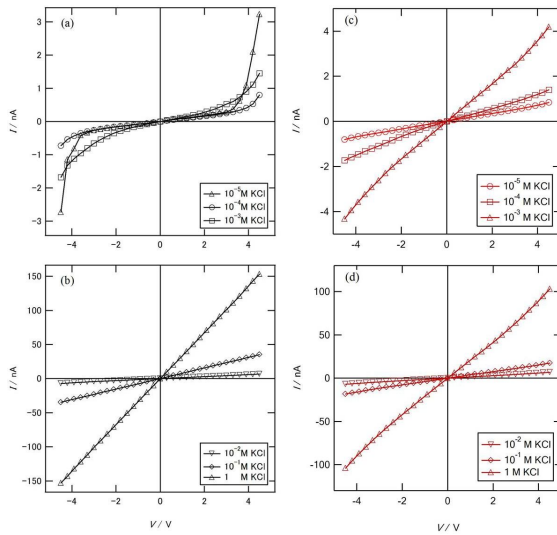


図3 測定された電流-電圧曲線。(a)と(b)はSBA-16,(c)と(d)はSBA-15に6種類の濃度の異なるKCl水溶液(10⁻⁵, 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻², 10⁻¹, 1 M)を満たした。

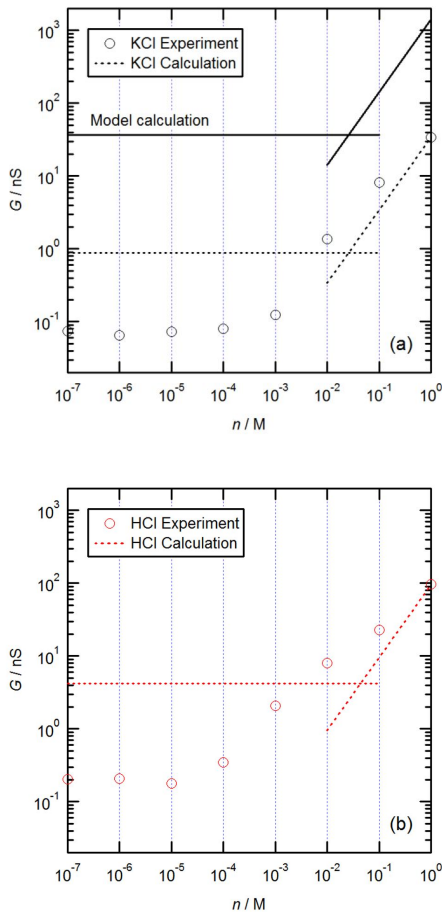


図4 コンダクタンスとイオン濃度の関係(G-n 曲線)(a) KCl 水溶液と(b)HCl 水溶液。

また, SBA-16 について, KCl 水溶液と HCl 水溶液を満たした場合の I-V 曲線のコンダクタンスと濃度の関係を図4に示す. いずれも低濃度領域において I-V 曲線が非線形になることにより, コンダクタンスが非常に小さくなる様子が捉えられている. しかし, K⁺と H⁺の易動度や表面電荷に与える影響は同じではない. その結果コンダクタンスが急激に低下する濃度が異なると考えらえる.(計算結果については後述する.)

(3) ナノ細孔内のイオンの分布, イオンの移動現象の解析(理論解析)

先の実験で得られた I-V 曲線の非線形性を明らかにするために数値シミュレーションを行った. 図5(a)は計算モデルを示している. SBA-16の球状の空洞は bcc 結晶構造の原子の位置にあるが, [111]方向を z 軸方向と定めた. 図5(b)は細孔壁に一樣な表面電荷を仮定して細孔内部の電位分布(x-z 平面)を解いた計算の結果を示している. 中央のシリンダー周りに電位障壁ができることがわかった. さらに, 定常状態におけるイオン電流の解析を, Poisson-Nernst-Planck 式にパラメータ C₁ (0 < C₁ < 1)と C₂ (0 < C₂ < 1)を新たに導入した, 以下の修正された Poisson-Nernst-Planck 式を用いて行った.

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \left(n_a z_a e + \frac{\rho_s}{C_1} \right) \quad (1)$$

$$\frac{dJ_a}{dz} = 0 \quad (2)$$

ここで, J_aはイオン a の電流密度であり, 次式で与えられる.

$$J_a = -z_a e D_a \left[C_2 \left(\frac{dn_a}{dz} \right) + \frac{z_a n_a e}{kT} \left(\frac{dV}{dz} \right) \right] \quad (3)$$

D_a, n_a, z_aはそれぞれ, イオン a の拡散係数, モル濃度, 価数である. e は電気素量, k は Boltzmann 定数, Tは絶対温度, Vは電圧, ε₀は真空の誘電率, εは比誘電率である. パラメータ C₁ (0 < C₁ < 1)と C₂ (0 < C₂ < 1)は数 nm の空間における分子の離散性を表すために導入した. C₁は表面電荷の周りの誘電率を抑え, C₂は濃度勾配によるイオン拡散を抑える効果を表す. 図5(c)と図5(d)はパラメータ C₁, C₂を変化させたときの J-V 曲線の変化の様子を示している. C₁と C₂の値が1のときは線形であるが, C₁と C₂の値が小さくなるにつれて非線形になる様子が捉えられている.

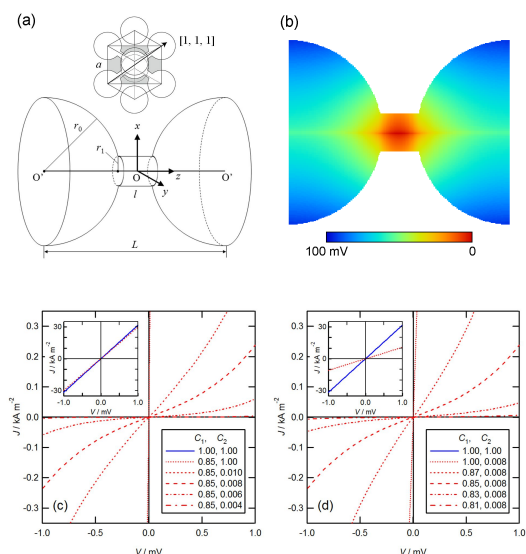


図5 (a) モデル細孔のモデルと(b) モデル細孔内部の電位分布の計算結果． K^+ イオンの電流密度と電極間電位差の関係 (J - V 曲線) について(c) パラメータ C_2 の効果と(d) パラメータ C_1 の効果 (雑誌論文 参照) ．

最後に，計算結果と実験結果を比較検討した．図6はKCl水溶液の濃度と I - V 曲線のコンダクタンスの関係を示す． 10^{-4} と 10^{-3} M のとき，コンダクタンスの実験値は計算値よりかなり小さく，細孔内部に存在する電位障壁により，イオン電流が抑制されていると解釈できる．

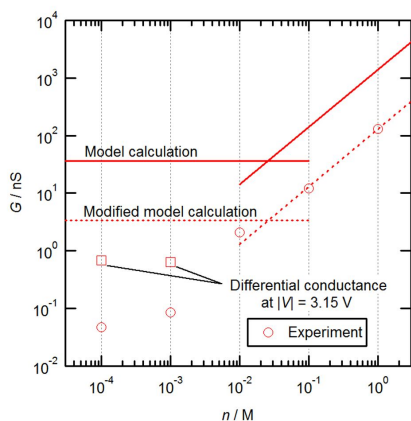


図6 実験結果と計算結果の比較(コンダクタンスとイオン濃度 (G - n 曲線))

メソポーラスシリカ SBA-15 と SBA-16 薄膜の合成，構造評価，およびその細孔内部を流れるイオン電流の測定，理論解析を行った．SBA-16 薄膜はインクボトル型の細孔構造を持ち，水溶液を満たすと細孔の狭い部分に電位障壁ができる．細孔内部に満たされる水溶液の濃度が十分に低い時(ユニポーラな水溶液が満たされている時)，電位障壁により I - V 曲線が非線形性を示すが，水溶液の濃度が高くなると線形になる．一方，均一なシリンダー

型の細孔を持つ SBA-15 薄膜においては， I - V 曲線は常に線形になる．

5. 主な発表論文等

(研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Junho Hwang and Hirofumi Daiguji, Ion transport in sub-10 nm Nanofluidic channels -Synthesis, measurement and modeling, Israel Journal of Chemistry, 査読有, 54, 2014.

Junho Hwang and Hirofumi Daiguji, Proton transport in mesoporous silica SBA-16 thin films with three dimensional cubic structures, Langmuir, 査読有, 29, 2013, 2406-2411.

Hirofumi Daiguji, Junho Hwang, Asuka Takahashi, Sho Kataoka and Akira Endo, Ion transport in mesoporous silica SBA-16 thin films with 3D cubic structures, Langmuir, 査読有, 28, 2012, 2671-3677.

[学会発表](計3件)

Junho Hwang and Hirofumi Daiguji, Ion and proton transport in mesoporous silica SBA-16 thin films with three dimensional cubic structures, ASME 11th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels (ICNMM2013), 6/19/2013, Sapporo, Japan.

Hirofumi Daiguji, Transport and adsorption phenomena in mesoporous silica, ASME 10th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels (ICNMM2013), 7/10/2012, Rio Grande, Puerto Rico.

Junho Hwang and Hirofumi Daiguji, Ion transport in mesoporous silica SBA-16 thin films with 3D cubic structures, 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena -Science and Engineering, 12/12/2011, Shima, Japan.

6. 研究組織

(1)研究代表者

大宮司 啓文 (DAIGUJI HIROFUMI)
 東京大学・大学院工学系研究科・教授
 研究者番号：10302754

(2)研究協力者

遠藤 明 (ENDO AKIRA)
 産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・グループ長