

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630322

研究課題名(和文) 空孔構造が外部刺激により制御可能なメソポーラスシリカ膜の創成

研究課題名(英文) Open pores with stimuli-responsive gate on meso porous silica surfaces

研究代表者

高橋 雅英 (Takahashi, Masahide)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20288559

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、本手法の高い汎用性を最大限に活用したメソポーラスシリカ膜への外部刺激応答性の付与に着目し、外部刺激により駆動するナノ-マイクロデバイスの創製を目指した。これにより、高い比表面積を有するメソポーラスシリカ材料に μm サイズの外部刺激応答構造を付与し、物理的特性の変調を用いた外部刺激応答性が nm 領域においても発現するような、 $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ に渡る広範なサイズ領域での機能性界面構造創製へとつながる成果を得た。具体的には、メソ孔の開口部径を機械的刺激により制御し、選択的な吸脱着特性を有する多孔性薄膜を実現した。

研究成果の概要(英文)：Mesoporous siloxane materials have been utilized variety of applications including drug delivery, catalyst, and micro container for chemical processing. The pore characteristics largely affect the performance of the materials. A control of the pore structure by external stimuli has long been one of the central issue of the research of the mesoporous materials. In the present project, meso pore structure of mesoporous organo siloxane thin film is controlled by an external mechanical stimulus for attaining switchable gate property. It was found that the meso structure of organosiloxane film largely depends on a degree of deformation of PDMS substrates. The deformation is confirmed as a reversible process. The responsible mesostructured siloxane films are expected for application in drug delivery, dynamic polarizer, responsive catalyst and others.

研究分野：材料化学

キーワード：応答性材料 メソ多孔体 開口制御 徐放 ドラッグデリバリー

1. 研究開始当初の背景

溶媒、湿度、温度等の外部刺激に対して応答性を有する機能性材料はこれまでに広く研究されており、次世代のセンシング材料、アクチュエーター、分離媒体等への応用が期待されている。一般的な外部刺激材料では、有機分子の光異性化や相転移をトリガーとして機能性の発現が試みられている。すなわち、利用する分子に固有な特性の変調に伴うプロセスが利用されている。一方で、多層膜界面を効果的に利用し界面における各種物性の僅かな差異により外部刺激応答性が発現されれば、プロセスの一般性は極めて高くなる。すなわち、機能性有機分子を利用することなく広範な材料での外部刺激応答性材料の創出が可能となる。近年、我々は、外場応答有機分子を用いることなく多層膜界面での力学的特性ミスマッチを利用した外部刺激応答性薄膜の作製を報告した(*Adv. Mater.* 2010, 22, 3303, *Sci. Rep.* 2012, 2, 683)。具体的には、ゾル-ゲル手法により多層膜を設計し、異質層界面における応力の蓄積と緩和を制御することにより、 μm サイズの微細周期構造に可逆的な湿度応答性を発現させた。さらに、周期構造の形成と消失に伴いサイズ選択的な粒子の着脱に成功した。本手法における外部刺激応答性は多層膜の物理的特性の差異に起因しているため、化学的・熱的耐久性が比較的高い無機材料をはじめとした種々の材料群への拡張が可能である。

2. 研究の目的

本研究では、本手法の高い汎用性を最大限に活用したメソポーラスシリカ膜への外部刺激応答性の付与に着目し、外部刺激により駆動するナノ~マイクロデバイスの創製を目指す。具体的には、メソ孔の開口部径を刺激により制御し、選択的な吸脱着特性有する多孔性薄膜を実現する。メソポーラスシリカ膜に対する表面酸化処理により、親水性の異なる2層膜を作製する。この薄膜に極性溶媒を暴露することにより、上部層のシロキサンネットワーク(メソ細孔壁)のみを選択的に膨潤させ、メソ細孔径の外場制御を実現する。メソポーラスシリカは触媒担体、ドラッグデリバリー、分離剤、低屈折率膜、断熱材等、種々の応用開拓が期待されており、外部刺激応答性の付与は新たな材料機能化ツールになり得る。本研究成果は、外部刺激応答性はメソ細孔内に取り込んだ活性分子の徐放性スイッチングの実現を可能にすると考えられる。

3. 研究の方法

溶媒、湿度、温度等の外部刺激に対して応答性を有する機能性材料はこれまでに広く研

究されており、次世代のセンシング材料、アクチュエーター、分離媒体等への応用が期待されている。一般的な外部刺激材料では、有機分子の光異性化や相転移をトリガーとして機能性の発現が試みられている。すなわち、利用する分子に固有な特性の変調に伴うプロセスが利用されている。一方で、多層膜界面を効果的に利用し界面における各種物性の僅かな差異により外部刺激応答性が発現されれば、プロセスの一般性は極めて高くなる。すなわち、機能性有機分子を利用することなく広範な材料での外部刺激応答性材料の創出が可能となる。

我々は最近、特徴的な階層的高次構造を利用して、光が誘起する分子凝集性を利用した、刺激応答型のハイブリッド材料が実現できることを見いだした。二酸化チタンナノ粒子-フォトモノマー(アクリルアミド)ハイブリッド薄膜に、紫外光を入射し、薄膜表面のみで光重合反応を誘起すると表面ポリマー膜とナノ粒子分散ゲルからなる複層薄膜を形成できる。このとき、表面膜と酸化物ゲルの力学特性の差を利用して、薄膜表面褶曲による μm スケールの周期的微細構造を自己組織的に形

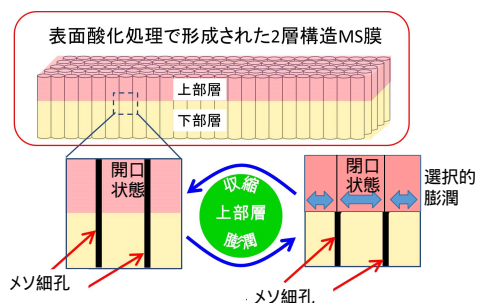


図1 **メソポーラスシリカ膜**に対する表面酸化処理により、親水性の異なる2層膜を作製する。この薄膜に極性溶媒を暴露することにより、上部層のシロキサンネットワーク(メソ細孔壁)のみを選択的に膨潤させる。**メソ細孔壁の膨潤は細孔径の減少につながり、nmスケールでの外部刺激応答性が発現すると期待される。**

成できる(*Adv. Mater.*, 19, 4343 (2007))。その後の研究で、この微細構造は、湿度に応じて消失/再生することを見いだした。このような湿度応答性は、二酸化チタンナノ粒子分散膜のメソ構造による湿度応答性(吸水・膨潤)と膜厚方向に凍結された非平衡状態(アクリ

ルアミドの分子量分布)が相関することに起因することを報告している (*Adv. Mater.*, 22, 3303 (2010))。最近では、本手法を各種材料に展開し、有機 - シリカハイブリッド系で多世代褶曲形成と応答性制御に成功している (*Sci. Rep.* 2012, 2, 683)。これらに加えて、外部刺激により薄膜内部の面内・面外力学的不均一性を制御し、可逆的光誘起屈折率変化やリライタブルホログラフィックメモリーなど、有機 - 無機ハイブリッド材料を用いたユニークな応答性材料を報告してきている (*NPG Asia Mater.* 4, e22 (2012), *Appl. Phys. Lett.*, 88, 191914 (2006), *Adv. Func. Mater.* 19, 2569 (2009))。

ここで、本研究では、本手法の高い汎用性を最大限に活用したメソポーラスシリカ膜への外部刺激応答性の付与に着目し、外部刺激により駆動するナノ - マイクロデバイスの創製を目指す。これにより、高い比表面積を有するメソポーラスシリカ材料に μm サイズの外部刺激応答構造を付与することができ、さらには、物理的特性の変調を用いた外部刺激応答性が nm 領域においても発現すれば、nm ~ μm に渡

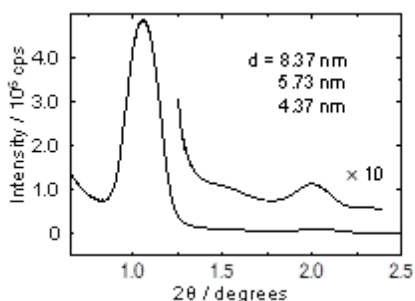


図2 メソポーラス有機シリカ / PDMS 基板の小角 X 線回折

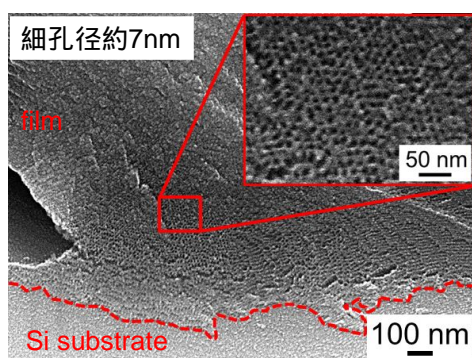


図3 メソポーラス有機シリカ薄膜の断面 SEM イメージ。約 7nm の細孔径のメソ孔が規則配列している様子が見て取れる。

が可能となると考えられる。具体的には後述するようにメソ孔の開口部径を刺激により制御し、選択的な吸脱着特性を有する多孔性薄膜の実現を目指す (図1)。メソポーラスシリカ膜に対する表面酸化処理により、親水性の異なる 2 層膜を作製する。この薄膜に極性溶媒を暴露することにより、上部層のシロキサンネットワーク (メソ細孔壁) のみを選択的に膨潤させ、メソ細孔径の外場制御を実現する。メソポーラスシリカは触媒担体、ドラッグデリバリー、分離剤、低屈折率膜、断熱材等、種々の応用開拓が期待されており、大学研究機関・企業において広く研究が試みられている。これらの研究成果に対して、外部刺激応答性の付与は新たな材料機能化ツールになり得る。本研究成果は、外部刺激応答性はメソ細孔内に取り込んだ活性分子の徐放性スイッチングの実現など種々の応用が期待される。

4. 研究成果

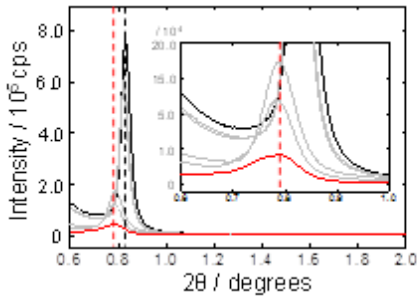
ソフト基板上へのメソポーラス有機シリカ薄膜の形成と変形によるメソ構造制御

変形可能なソフト基板表面にメソポーラス有機シリカ薄膜を形成した。ソフト基板として、作製・成形が容易なポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた。透明かつ変形可能な基板を作製し、表面を UV オゾン処理により親水化して、ゾルーゲル法によるメソポーラス有機シリカ膜をスピンコート法で形成した。得られたメソポーラス有機シリカ薄膜 / PDMS 基板はある程度の変形までは、クラックを形成することなく変形可能である。

得られたメソポーラス有機シリカ薄膜の小角 X 線回折を図2に示す。1度付近のメソ構造による回折ピークと 1.5度および2度付近にも小さな回折ピークが観測され、正方晶 ($c/a = 1.15$) を空間格子とする結晶構造 (I4/mmm) であると考えられる。また、図3に示す薄膜の断面 SEM においても、7nm 程度の周期性を有するメソポアが全膜厚に渡って観測された。

このような素性のメソポーラス有機シリカ薄膜の基板を変形させ、メソ構造の変化をその場測定小角 X 線回折法を用いて解明した。PDMS 基板を 1cm 角程度の直方体に成形し、その一面を UV オゾン処理により親水化して、メソポーラス有機シリカ薄膜を形成した。得られた試料を、自製のジグにより挟み込み、一軸方向に加圧した際のメソ構造変化を測定した。測定は、X 線の入射方向に垂直に加圧した状態について行った。メソ構造周期の変化を、基板の線変形率の関数として評価した。線変形率は、0 から 16% の範囲で測定を行った。

る広範なサイズ領域での機能性界面構造創製



低角側へのピークシフト → 構造周期間隔が広がる

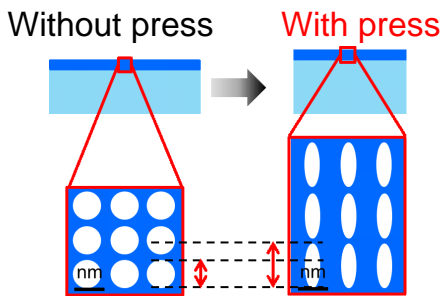


図4 メソポーラス有機シリカ薄膜/PDMS への一軸加圧による小角 X 線ピークの変化と一軸圧縮によるメソ構造変形のモデル図。

その場合小角 X 線回折測定結果を図4に示す。X 線入射方位に対して垂直に一軸加圧した結果、メソ構造による回折ピークは小角側にシフトした。この変化は、基板である PDMS が圧縮されることにより、メソポーラス有機シリカ薄膜の面内方向に圧縮応力が印加し、膜厚方向への変形により応力緩和しているためであると考えられる。変形のモデルを図4に同様に示す。面内方向圧縮応力によりメソ孔が変形し、膜厚方向へ伸張することで、応力緩和していることが示唆される。この変化は、可逆的に観測され外部応力の印加によりメソ構造が変形することが、初めて実験的に示された。基板の変形度に対する、その場合小角 X 線散乱から得られた面間隔の変化を図5に示す。変形度が大きくなると、面外方向の面間隔が増大している傾向が見て取れる。この変化をより詳細に観察すると、変形度 3% 付近と 8% 付近で変化の度合いが変化していることが分かる。PDMS 基板の変形度が増大すると、非線形的にメソ構造の面間隔が変化しており、非常に興味深い現象である。

多層膜を面内圧縮した際に、膜界面における力学的不安定性による褶曲形成は古くから知られており、本研究においても、PDMS 基板と比べてヤング率が大きなメソポーラス有機シリカ層が、膜界面における応力により褶曲して褶曲構造が出現している。褶曲周期は、メソポーラス有機シリカ膜と PDMS 基板のヤ

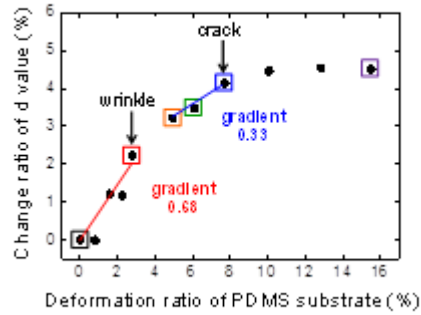


図5 メソポーラス有機シリカ薄膜/PDMS への一軸加圧による昇格 X 線ピークの変化。

ング率の比、シリカ膜の膜厚に依存することが知られており、今後の研究でメソポーラスシリカ膜の力学定数の解明に利用できると想定されるが、本研究では対象としない。PDMS 基板の変形度 3% で褶曲の形成が初めて観測されており、褶曲により PDMS 基板圧縮応力が緩和したために、変形度 3 ~ 8% で面間隔の変化率が低下する（傾きが小さくなったこと）が説明できる。また、変形度 8% に着目すると、膜表面にクラックが形成していることが確認される。褶曲形成と同様にクラック形成により、PDMS 基板圧縮応力が緩和され、8% 以上ではメソ孔の面間隔がほとんど変化していないと説明できる。すなわち、ソフト基板である PDMS 圧縮により、メソポーラス有機シリカ/PDMS 界面で生じた力学的不均一性は、次に示す機構により緩和され、メソ構造制御に利用可能である。

- (1) 変形度 0 ~ 3% : 基板変形により生じた膜界面における力学的不均一性は、メソ孔の変形（面内方向への押しつぶし）により緩和され、面外方向のメソ孔間隔が増大する。
- (2) 変形度 3 ~ 8% : 界面の力学的不均一性をメソ孔の変形により吸収することが困難となり、有機シリカ膜自体が褶曲することで応力を緩和する。界面の力学的不均一性は圧縮に伴い増大するため、この領域ではメソ孔の変形と膜自体の褶曲により応力が緩和する。
- (3) 変形度 8% 以上 : 膜自体が機械的に破壊され、力学的不均一性が解放されるために、これ以上の圧縮によるメソ構造の変化は発現しない

変形度が 3 ~ 8% の領域では、外部からの機械刺激によりメソ構造（数 nm 領域）と表面褶曲構造（50 μm 領域）の 4 桁程度異なる空間スケールで発現する現象が共奏的に作用して、界面に生じる力学的不均一性を緩

和している。物理化学的に非常に興味深く、今後のより詳細な科学的な解釈を進めていきたいと考えている。

まとめ

本プロジェクトにより、メソポーラス薄膜におけるメソ孔の構造を外部応力により制御できることを見いだした。圧縮応力に対してはメソ孔が圧縮変形することで応力緩和すること、引っ張り応力に対しては引っ張り方向にメソ孔が伸張することが実験的に示された。数 nm の領域の構造が、マクロな変形に対して応答しているという初めても報告であり、基礎科学的に興味深い。また、それだけではなく、メソポーラス材料表面における開口のゲート制御にも利用可能であり、メソポーラス材料の新しい応用を開拓することが大いに期待できる。

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 17 件)

- [1] Tokudome Y., Morimoto T., Tarutani N., Vaz P., Nunes C., Prevot V., Stenning G., Takahashi M.,
“Layered Double Hydroxide Nanocluster: Aqueous, Concentrated, Stable, and Catalytically-Active Colloids Towards Green Chemistry”,
ACS Nano, Accepted for publication.
(2016) 査読あり
DOI: 10.1021/acsnano.6b02110
- [2] Takahashi M.,
“Functional interfaces of titanate nanotubes with controlled orientation/aggregation”,
J. Cer. Soc. Jpn., 125[5], 495-499 (2016).
査読あり
DOI: 10.2109/jcersj2.16008
- [3] Tokudome Y., Kuniwaki H., Suzuki K., Carboni D., Poologasundarampillai G., Takahashi M.,
“Thermo-responsive wrinkles on hydrogels for soft linear actuators”,
Adv. Mater. Interfaces, published on line early view. (2016) 査読あり
DOI: 10.1002/admi.201500802
- [4] Suzuki K., Malfatti L., Carboni D., Loche D., Casula M., Moretto A., Maggini M., Takahashi M., Innocenzi P.,
“Energy transfer induced by carbon quantum dots in porous zinc oxide nanocomposite films”,
J. Phys. Chem. C, 119 (5), 2837–2843 (2015). 査読あり
DOI: 10.1021/jp510661d
- [5] Tokudome Y., Hara, T., Abe R., Takahashi M.,
“Transparent and robust siloxane-based hybrid lamella film as a water vapor barrier coating”,
ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (21), 19355–19359 (2014). 査読あり
DOI: 10.1021/am5054477
- [6] Takahashi M., Suzuki K., Tokudome Y., Malfatti L., Innocenzi P.,
“Responsive microstructures on organic-inorganic hybrid films”,
J. Sol-Gel Sci. Technol., 70(2), 272-277 (2014). (invited paper) 査読あり
DOI: 10.1007/s10971-014-3301-0

[学会発表] (計 13 件)

1. Takahashi M.,
iCeMS International Symposium on Processing and Engineering of Porous Materials
“Metal Hydroxides as a New Platform for Functional Nano Materials”
Kyoto University, Kyoto, Japan,
27/Nov/2015
2. Takahashi M.,
Nano Mercosur 2015,
“Metal hydroxide nanotube brushes for functional interface”
Pallazio Ruge, Jeronimo Salguero, Buenos Aires, Argentina 7/Oct/2015
3. Takahashi M.,
Nanoapp 2015 Conference
“Stimuli-responsive microarchitectures with peristaltic capabilities based on bilayered hybrid materials”
Hotel Habask, Maribor, Slovenia
2015/6/23-26
4. Takahashi M.,
ICNM 2014 (The International Conference on Nano Materials for health, energy and environment)
“Metal hydroxide nanotube brushes for functional interface”
Flic en Flac, Mauritius, 31/Aug/2014 - 5/Sep/2014
5. Takahashi M.,
CIMTEC2014 (13th International Conference on Modern Materials and Technologies),
“Highly doped organic-inorganic hybrid materials for memory and laser applications”
Montecacini Terme, Italy, 8-19/Jun/2014

6. Takahashi M.
The 2014 Symposium SiO₂, Advanced
Dielectrics and Related Devices,
“Responsive micro wrinkles on
siloxane-polymer hybrid films for selective
adsorption/desorption substrates”
Cagliari, Italy, 16-18/Jun/2014

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 雅英 (Takahashi Masahide)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：20288559

(2)研究分担者

徳留 康明 (Tokudome Yasuaki)
大阪府立大学・工学研究科・准教授
研究者番号：50613296