

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21760562

研究課題名(和文)

高アクセス性ポーラスナノ構造薄膜の作製と電子デバイス用ホスト材料としての応用

研究課題名(英文) Preparation and electrochemical application of nanostructured films with high pore accessibility

研究代表者 田中 俊輔 (TANAKA SHUNSUKE)

関西大学・環境都市工学部・助教

研究者番号：20454598

研究成果の概要(和文)：

イオン伝導性材料としてメソポーラス材料の用途を拡大するために、メソポーラスシリカの特異なメソ細孔内に電解質媒体であるイオン液体を充填した無機-有機ハイブリッド構造体の調製に取り組んだ。界面活性剤と同様に分子集合体を形成すると報告されている長鎖のイオン液体種 1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(C16mimCl)を用いて、それらの分子集合体の自己組織化とシリコンアルコキシドの加水分解・重縮合反応を利用して、メソ構造シリカを調製することでイオン液体種を固定化することを試みた。また、同様に四級アンモニウム塩であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド(C16TACl)を固定化したサンプルを調製し、固定化による有機構成成分の特性変化を比較評価した。細孔構造およびシリカ骨格の結合状態に大きな違いは見られなかったが、C16TACl に比べて C16mimCl はシリカと強く相互作用していることを明らかにした。また、メソ細孔という制限空間に C16mimCl を固定化することにより、長鎖イオン液体のイミダゾリウム基同士が強固に π - π 相互作用することが示唆された。シリカーイオン液体およびイオン液体間におけるイミダゾリウム基を介した強い相互作用は、通常の場合浸固定化や短鎖のイオン液体種を用いた場合では見られない特異な特性であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：

Alkylimidazolium-based long-chain ionic liquid (LCIL) was immobilized in silica nanopores via supramolecular assembling approach. In order to discuss the characteristic features of LCIL in confined nanospace except the characteristic of the host materials, we have prepared the silica host with monodisperse morphology and nanostructure system to immobilize LCIL. The nanostructure is composed of three distinct regions, the silica framework, the hydrophobic interior of the alkyl chains, and the organic-inorganic ionic interface. The supramolecular self-assembling approach provided opportunities for the homogeneous confinement of molecules in well-ordered nanopores. We speculate that the restricted motion of the head groups is due to the π - π stacking interactions between imidazolium rings and the electrostatic interactions with silica polar surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：規則性ナノ構造体、自己組織化、アクセシビリティ、イオン液体

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤分子の集合構造を鋳型として合成されるメソポーラス材料は、従来のポーラス材料とは異なり、メソ孔領域の均一な細孔と特異的な規則構造を有するため、新規ナノ材料として環境・エネルギー、光学・エレクトロニクス、医療・バイオなどへの応用が期待されている。機能性材料の持つ本来の性能を十分に発現させるためには、各階層レベルでの構造・形態を制御することが重要である。マクロレベルでの形態制御の一つとして、薄膜状メソポーラス材料の合成に関する研究が数多く報告されている。メソポーラス薄膜は基板上において巨視的なスケールで構造・配向制御が可能であり、分離膜や高感度センサーはもとより、さらには超高密度記録媒体の基盤材料、生体分子のホストとしての応用が大いに期待されている。しかし、このようなホスト-ゲスト化学に基づいた用途においては、ゲスト種の高いアクセシビリティを有する構造が必要不可欠であり、貫通性・連続性の低い細孔構造では今後のデバイスへの応用展開に制限が生じる。

一方、イオン伝導性材料は、キャパシタ、燃料電池、センサなどのさまざまな電気化学素子に用いられている。中でも、イオン液体は難燃性、難揮発性に基づく安全性を特徴として、電解質への適用を試みる研究が盛んである。

2. 研究の目的

本研究課題では、規則的に配列した微小ナノ空間を高速イオン伝導パスとして機能させることを目的とし、ゲスト種の導入に適した高いアクセシビリティを有するメソポーラス材料の作製および微小ナノ空間にイオン液体を包括した電気デバイス創製のための基礎的研究を行う。

イオン伝導性材料としてメソポーラス材料の用途を拡大するために、メソポーラス材料の特異なメソ細孔内に電解質媒体であるイオン液体を充填した無機-有機ハイブリッド構造体の調製に取り組んだ。

(1) 制限ナノ空間場に電解質媒体であるイオン液体を導入したハイブリッド型メソ構造体の調製を試みた。

(2) ゲスト種のナノ空間へのアクセス性、イオン液体とナノ空間内との相互作用に注目し、複合化に適したメソポーラス材料の構造制御を試みた。

(3) イオン液体を構造規定剤として利用することにより、ナノ構造の構築およびイオン液体の充填をワンポットで行うことを試みた。また、メソポーラス特異空間場におけるイオン液体の物性の一端の解明を試みた。

3. 研究の方法

(メソ多孔体薄膜の調製)

界面活性剤に Pluronic F127、酸触媒に塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸 (p-TSA)、金属アルコキシドにオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を用いた。エタノール、イオン交換水、酸触媒、Pluronic F127 からなる出発溶液をシリコンあるいはガラス基板上にスピン塗布した。界面活性剤薄膜と金属アルコキシド (0.5ml) を耐圧容器に入れて密閉し、金属アルコキシド蒸気を界面活性剤膜に暴露させた (60-100 °C)。その後、空気雰囲気下 400 °C で 3 時間焼成した。

(シリカーイオン液体複合材料の調製)

四級アンモニウム塩としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド (C16TACl)、長鎖イオン液体として 1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (C16mimCl) を用いた。さらに、シリカ源として TEOS、溶媒として水とエタノール、触媒として 10 wt% アンモニア水を使用した。

60 vol% エタノール水溶液 (NH₃ 濃度: 0.1 M) となるように、エタノール、水、アンモニア水を混合し、テンプレートを溶解させ TEOS を 1.5 g 加えた。室温で 1 日静置したのち遠心分離にて回収し、乾燥 (100 °C, 24 h) した。また、熱処理 (600 °C, 5 h) にてテンプレートを除去した。調製したシリカ粒子は XRD、SEM、TEM、TGA、FT-IR、NMR、ガス吸着測定にて評価を行った。

4. 研究成果

(1) メソポーラスシリカの細孔内にイオン液体を固定化することで、微小空間という特異な環境でイオン液体の優れた特徴が向上、新たな機能性が発現されることを期待し、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMI-BF₄) を固定化したメソポーラスシリカを合成した。あらかじめ調製したシリカ担体にイオン液体を含浸する 2 段階法とシリカ前駆体とイオン液体の混合溶液から複合体を得る 1 段階法の異なる二つの方法を用いて行った。2 段階の固定化法により調製した粒子には、10 wt% の EMI-BF₄ が含まれていることがわかった。一方、1 段階の固

定化法により調製した粒子では、およそ 30 wt% のイオン液体が粒子内に固定化されていることがわかった。また、1 段階法を用いた場合、イオン液体が鑄型となりメソ孔を形成することがわかり、シリカマトリックス内にナノレベルで固定化されていることを明らかにした。多孔体転換後の細孔特性評価より、イオン液体の添加量を増加させることで、細孔容積、平均細孔径が増加することがわかった。

(2) Fig. 1 に硫酸あるいは *p*-TSA を用いて、TEOS 蒸気にて合成したメソ構造シリカ薄膜の XRD 回折パターンを示した。硫酸と *p*-TSA を比較すると、硫酸は時間経過とともに回折ピークが消失したのに対し、*p*-TSA を用いた場合、長時間に亘って周期構造を維持していることがわかった。

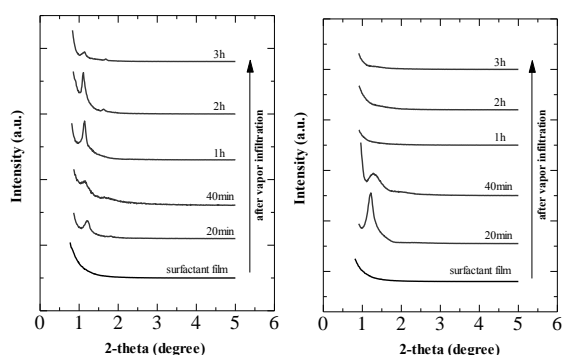


Fig. 1 XRD patterns of as-made silica thin films prepared using (left) sulfuric acid or (right) *p*-TSA.

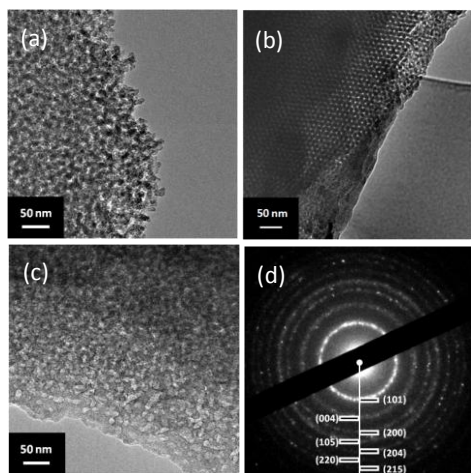


Fig. 2 TEM images of calcined (a,b) silica and (c) titania films using (a) sulfuric acid or (b,c) *p*-TSA and (d) electron diffraction of (c).

Fig. 2(a, b) に合成時間 1 時間のメソポーラスシリカ薄膜の TEM 像を示した。硫酸を用いて得られた薄膜は wormhole-like 細孔構造を有していることが確認できた。また、*p*-TSA

を用いて得られた薄膜は高い構造周期性を有しており、TEM 像からヘキサゴナルに配列したチャンネル状細孔を確認できた。有機酸触媒を含んだ界面活性剤薄膜にシリコンアルコキシド蒸気を供給し、接触させる気相合成法により、チャンネル状細孔がランダムに配向したメソポーラスシリカ薄膜を調製することができた。一般的に、メソポーラスシリカ薄膜を基板上に製膜すると、基板に対してチャンネル状細孔が平行に配向することが知られている。一方、気相合成を用いることにより、薄膜のチャンネル細孔がランダム配向し、膜表面にアクセス性の高い細孔構造を付与することができることを見出した。

Fig. 2(c) にチタンテトライソプロポキシド蒸気を用いて合成したメソポーラスチタニア薄膜の TEM 像を示した。通常、メソポーラスチタニア薄膜の細孔は焼成時の結晶化に伴い消失しやすい。得られた薄膜には、構造周期性はないもののナノサイズの細孔を確認することができた。また、Fig. 2(d) は電子線回折像であり、薄膜の細孔壁はアナターゼ型に結晶化されていることがわかった。

(3) 界面活性剤と同様に分子集合体を形成すると報告されている長鎖のイオン液体種を用いて、それらの分子集合体の自己組織化とシリコンアルコキシドの加水分解・重縮合反応を利用して、メソ構造シリカを調製することでイオン液体種を固定化することを試みた。長鎖イオン液体として C16minCl を固定化したメソポーラスシリカを合成した。また、同様に四級アンモニウム塩である C16TACl を固定化したサンプルを調製し、固定化による有機構成成分の特性変化を比較評価した。

細孔規則性を低角 XRD にて評価したところ、テンプレート除去前で 2° 付近に回折ピークが観察され、テンプレートとシリカが均一に複合化されていることがわかった。また、テンプレート除去後も構造規則性は維持されており、長鎖イオン液体を用いてもメソポーラスシリカが調製できることを確認した。両サンプルの回折パターンの形状、面間隔、収縮率を比較したが、テンプレート種による構造の違いは観察されなかった。続いて、TEM による直接観察を行ったところ、粒子表面に wormhole-like な細孔構造が確認された。また、窒素吸脱着測定 (-196°C) にて、詳細な細孔構造を評価したところ、比表面積 (S_{BET})、細孔容積 (V_{total})、細孔径 (d_{pore})、細孔壁厚 (w) はそれぞれ同等であることが示された。さらに、 ^{29}Si NMR 測定によるシリカ骨格の評価から、シリカ骨格の結合状態にも大きな違いがないことがわかった。以上の結果より、長鎖イオン液体はメソポーラスシリカ合成において四級アンモニウム系陽イオン性界面活性

剤と同様に作用することが確認された。また長鎖イオン液体は四級アンモニウム系界面活性剤よりもやや高い界面活性を示すことから、調製されるメソポーラスシリカの細孔構造も高周期性であることがわかった。

イオン液体を含有したシリカは極めて低い窒素吸着量を示した。また、メタノール、エタノール、アセトン溶液を用いて細孔内に含まれるテンプレートの抽出実験を行った。窒素吸着測定により抽出前後の比表面積、細孔容積を比較したところ、四級アンモニウム塩の抽出は容易に起こるのに対し、長鎖イオン液体は抽出されにくいことがわかった。

さらに、テンプレートを含有したシリカについて NMR 測定を行い、テンプレートとシリカの複合状態を評価した。C16mimCl を含有したシリカと C16mimCl 単体について ^{13}C NMR 測定を行ったところ、各結合部炭素に由来するシグナルが観察された (Fig. 3)。各シグナルを比較したところ、複合化されることによって低周波側へのケミカルシフトとピーク半値幅の減少が確認された。このことから、メソ細孔という閉塞空間が C16mimCl の分子運動に影響を与えていることが示唆される。さらに、FT-IR 測定ではイミダゾリウム環に由来する吸収バンドが観察されているにもかかわらず、 ^{13}C NMR 測定ではイミダゾリウム環 (a-c) とその周りの炭化水素シグナルが複合化されることによって消失することがわかった。この結果は、長鎖イオン液体のイミダゾリウム基が細孔内で π - π 相互作用して存在すること、およびシリカ-テンプレート間の強固な相互作用を示唆するものであると考えられる。シリカ-イオン液体およびイオン液体間におけるイミダゾリウム基を介した強い相互作用は、通常の場合では見られない特異な特性であることを確認した。

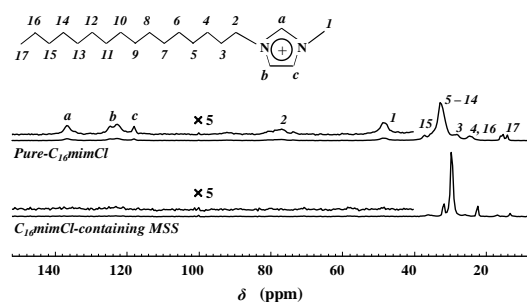


Fig. 3 ^{13}C NMR spectra of C₁₆mimCl-containing mesostructured silica and pure C₁₆mimCl.

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)

[学会発表] (計 5 件)

(1) 来田康司, 藤本治貴, 牧野貴至, 田中俊輔, 三宅義和, Fabrication and properties of mesostructured silica using long-chain ionic liquid as a template, Chemeca2010, 2010 年 9 月 28 日, オーストラリア, アデレード

(2) 来田康司, 藤本治貴, 牧野貴至, 田中俊輔, 三宅義和, 長鎖イオン液体含有メソポーラスシリカ球の二酸化炭素吸着特性, 第 42 回化学工学会秋季大会, 2010 年 9 月 7 日, 京都

(3) 田中俊輔, 界面活性剤を用いたポーラス材料の調製, 環境&資源エネルギー研究会, 2010 年 7 月 23 日, 大阪

(4) 来田康司, 田中俊輔, 三宅義和, 触媒含有界面活性剤薄膜を用いたメソ構造体の気相合成, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 18 日, 広島

(5) 田中俊輔, 来田康司, 三宅義和, Fabrication and properties of mesoporous thin films synthesized by vapor deposition into a triblock copolymer template, The 5th Conference of Aseanian Membrane Society, 2009 年 7 月 14 日, 神戸

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/Bunri/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 俊輔 (TANAKA SHUNSUKE)

関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 助教

研究者番号: 20454598

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし