

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656165

研究課題名（和文）

Zwitter バイオミメティック材料の作製と評価

研究課題名（英文）

Fabrication and evaluation of Zwitter biomimetic material

研究代表者

高井 治 (TAKAI OSAMU)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：40110712

研究成果の概要（和文）：相異なる二つの特性を共存させ、一つの働きを付与する新しい材料設計指針として「Zwitter」バイオミメティック材料という分野の構築を目指した。本研究では、超はっ水/超親水、電解質/非電解質ガラス多孔体の作製を目指して、マイクロガラス多孔体の細孔内の表面処理方法の確立を行った。ソリューションプラズマプロセスによって、細孔内の有機物の除去および表面処理が可能であることを見いだした。

研究成果の概要（英文）：We have researched on “Zwitter” biomimetics material. The Zwitter biomimetics material includes two concepts of biomimetics and generates different functions. In this research, we have fabricated micro-porous glass with hydrophilic/hydrophobic. The inside of pore was modified by solution plasma processes and it was clarified that the removal of organic compound was possible by solution plasma process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	0	2,200,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,200,000	300,000	3,500,000

研究分野：プラズマ工学、表面材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：バイオミメティクス・表面

1. 研究開始当初の背景

生物は“形”を巧みに利用することで、様々な機能を発現している。例えば、ハスの葉は表面にある凹凸構造と疎水性表面によって超撥水性を発現している。また、ヤモリの足には微細な凹凸構造があり、その凹凸構造によって様々な物質との接着を実現している。

一方で、このような生物がもつ構造や機能を模倣して人工材料へと展開する研究が進められている。このような学問領域をバイオミメティクスと呼ぶ。バイオミメティクスによって、我々は微細な凹凸構造を人工材料に形成し、超はっ水性を示す人工材料を開発してきた。このような背景の元、バイオミメ

ティクス研究の次の段階として、従来の単純な模倣から、バイオミメティクスにより抽出した機能を組み合わせて、生物が持たない新しい機能を生み出すことが求められている。本研究では、そのような二種類以上の機能をバイオミメティクスの観点から抽出し、組み合わせて、全く新しい材料を作製する試みをZwitter バイオミメティクスとして行った。

2. 研究の目的

ガラス多孔体の細孔は広い面積を有し、この大面積の表面処理によって様々な官能基を付与することができる。生物は至る所、表面積を大きくすることで、機能を効率的に発現

している。そこで、我々は大きな表面積をもつマイクロ多孔体の作製と内部の表面処理方法について検討を進めた。また内部の水の状態測定をするために、細孔内部の圧力調整とIR測定が可能な制御システムを構築して、細孔内での水の分子振動を測定した。一連の研究によって細孔内部の機能化を図るための処理方法および計測方法の確立を行った。

3. 研究の方法

本研究では、メソポーラスシリカをミセルによる鑄型重合によって合成し、得られたメソポーラスシリカにソリュージョンプラズマを施すことによって、メソポーラスシリカ細孔内の表面処理を行った。また、分光計測システムを構築して、減圧環境下でのメソポーラスシリカ細孔内の水の状態を測定した。

4. 研究成果

(1)メソポーラスシリカの合成

マイクロガラス多孔体として、メソポーラスシリカの作製を行った。メソポーラスシリカはミセル構造がつくる自己集合構造を鑄型として合成を行った。0.5g トリブロックコポリマー P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{69}\text{EO}_{20}$) および 0.1g 1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナルフルオロブタン-1-スルホン酸(NFBS)と 0.084g ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩(SDBS)を3Mの塩酸溶液(38ml)に溶かし、継続的に攪拌した後、2.15gのTEOSを加えてメソポーラスシリカの合成を行った。

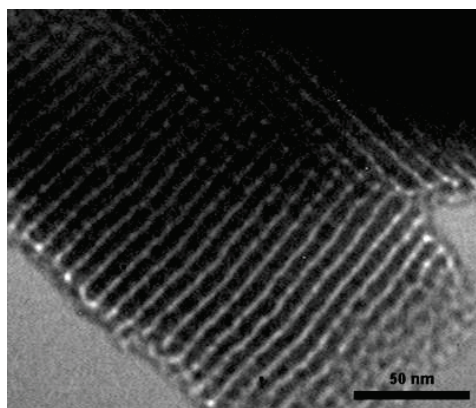


図1 合成したメソポーラスシリカ

(2)ソリュージョンプラズマによるメソポーラスシリカ細孔内の有機物の除去

メソポーラスシリカは、有機物のミセル構造を鑄型とした合成プロセスによって得られるため、できたメソポーラスシリカ内には有機物の残存物が存在する。一般にはこのような有機物を除去するためには、熱処理等の方法がとられる。しかし、高温の熱処理を行

うとメソポーラスシリカの構造が変化する可能性がある。そこで、この残存物を除去するために、再度ソリュージョンプラズマを施すことによって有機物の除去を行った。

メソポーラスシリカが分散した水溶液にタングステン電極を対向させて、電極間に2.4kV、パルス幅2 μs 、周波数15kHzのバイポーラパルス電圧を印加して、ソリュージョンプラズマを生起した。このソリュージョンプラズマによって生成した活性種によってメソポーラスシリカ内の有機物の除去を行った。

図2にソリュージョンプラズマ処理前後のメソポーラスシリカのFT-IR結果を示す。

ソリュージョンプラズマの処理前後において、C=C結合やC-H結合のスペクトルに変化が見られた。また、ソリュージョンプラズマ処理後にはそれらのピークが消失していることが明らかとなった。また、熱重量分析を行ったところ、ソリュージョンプラズマ処理後のメソポーラスシリカの熱重量減少変化が小さくなった。これは、ソリュージョンプラズマによって、メソポーラスシリカ内の有機物の除去が行われたためである。このようなソリュージョンプラズマによる処理方法によって、メソポーラスシリカの細孔構造を破壊することなく、メソポーラスシリカ表面の処理が可能となった。さらに、水溶液中でメソポーラスシリカにソリュージョンプラズマを施すと、メソポーラスシリカにOHが付与されると考えられる。これは、表面電位が低下することからも示唆された。このようなシラノール基が多数存在するメソポーラスシリカを作製することができた。

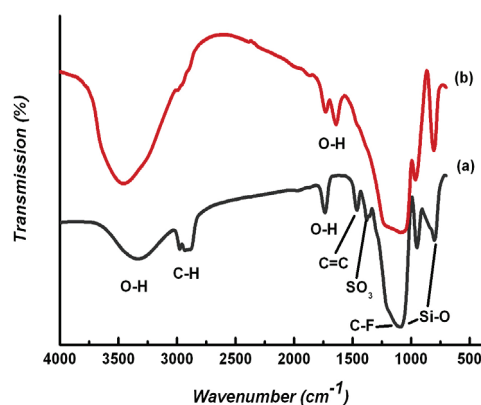


図2 合成したメソポーラスシリカ細孔内のSPP前後のFT-IRスペクトル

(3)メソポーラスシリカ内の分光計測

水はナノスケールの空間に束縛されるとバルクとは異なる性質を示す。細孔内壁表面にはシラノール基が高密度に存在し、高い親水性を示す。さらに、細孔内の水は、壁が形成する静電ポテンシャル場の影響を強く受

けて安定化する。このため細孔内には水が強く吸着する。しかし、細孔内の状態は環境雰囲気大きく依存する。材料応用に向け、細孔の機能を制御するためには、特異な水の挙動解明および制御が不可欠である。そこで本研究では、親水性ナノ細孔内における水分子の結合構造を微視的に解明することを目的とした。

赤外分光法を用いた細孔内水の計測を行った。メソポーラスシリカは、TMPS-1.5 (太陽化学株式会社製)を用いた。大気下の赤外吸収分光計測では、水蒸気に起因する赤外吸収強度が、吸着水に起因するものと比較し極めて大きい。このため、測定部を真空にできる装置を製作し、計測を行った。図3に示すように、赤外線的光路上に真空装置を置いた。この真空装置によって装置内の圧力を自由に制御することができる。

まず、メソポーラスシリカ内の水を除去するためにエタノールで細孔内を置換した。これを真空乾燥させて、エタノールを取り除き、そこに、水蒸気を所定の圧力で加えていった時の赤外吸収スペクトルの変化を調べた。

図4に、測定によって得られたメソポーラスシリカの赤外分光スペクトルを示す。3500cm⁻¹近傍を中心に、自由水とは異なる、細孔に束縛された水に由来するOH伸縮振動バンドが確認できた。水蒸気分圧の上昇とともに、ピーク中心が低波数側にシフトした。これらの結果はまず、供給した水分子がメソポーラスシリカ内に侵入し、束縛水となったことを示している。さらに、水蒸気分圧上昇に伴い、束縛水のエネルギー分布に変化が見られたことから、クラスター構造が変化したと言える。

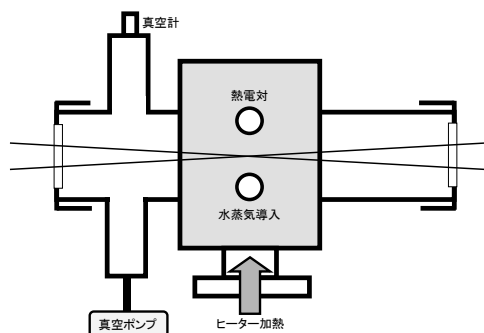


図3 減圧環境下での測定装置外観

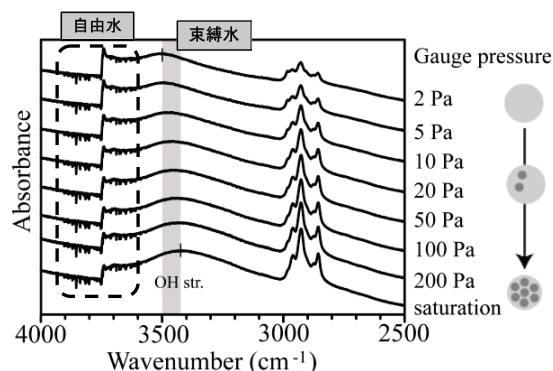


図4 水蒸気分圧に対する、メソポーラスシリカのFT-IRスペクトル変化

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7件)

- ① X. Hu, S.-P. Cho, O. Takai, N. Saito, “Size-controlled gold nanoparticles synthesized in solution plasma”, J. Phys. Chem. C, 115, 24569-24576 (2012), 査読有, DOI: 10.1021/jp207447c.
- ② P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “Ag Nanoparticles Incorporation in Mesoporous Silica Synthesized by Solution Plasma and their Catalysis for Oleic Acid Hydrogenation”, Materials Letters, 65, 1037-1040 (2011), 査読有, DOI: 10.1016/j.matlet.2011.01.009.
- ③ P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “Solution Solution plasma for template removal in mesoporous silica: pH and discharge time varying characteristics”, Thin Solid Films, 519, 7030-7035 (2011), 査読有, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.213.
- ④ M. A. Bratescu, N. Saito, O. Takai, “Redox reactions in liquid plasma during iron oxide and oxide-hydroxide nanoparticles synthesis”, Current Applied Physics, 11, S30-S34 (2011), 査読有, DOI: 10.1016/j.cap.2011.06.007.
- ⑤ S.-P. Cho, M. A. Bratescu, N. Saito, O. Takai, “Microstructural characterization of gold nanoparticles synthesized by solution plasma processing”, Nanotechnology, 22, 455701 (7 pages) (2011), 査読有, DOI: 10.1088/0957-4484/22/45/455701.
- ⑥ 山本泰望, 田辺郁, 高井治, 齋藤永宏, “ソリューションプラズマによる金ナ

ノ粒子担持花弁状シリカの合成”，表面技術，413-415（2011）、査読有。

- ⑦ P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “Solution Plasma Process for Template Removal in Mesoporous Silica Synthesis”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 49, 126202 (2010), 査読有, DOI: 10.1143/JJAP.49.126202.

[学会発表] (計 16 件)

- ① 寺島千晶、齋藤永宏、高井治，ソリューションプラズマによるナノ材料合成の進展，第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム，(Dec.20 2011, 横浜)
- ② M. A. Bratescu, N. Saito, O. Takai, “Solution plasma Processing”, The 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, (Sep 21, 2011, China)
- ③ O. Takai, “Solution Plasma: Physics, Chemistry and Applications”, 20th International Symposium on Plasma Chemistry, (July 25 2011, Philadelphia).
- ④ O. Takai, “Interfaces in Solution Plasma Processing”, 8th International workshop on interfaces at the boundary between natural and synthetic material, (June 26, 2011, Spain)
- ⑤ O. Takai, Solution Plasma and Its Applications, The 2nd Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The The 17th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, (Apr 26, 2011, Japan).
- ⑥ 青木淑恵，稗田純子，高井治，齋藤永宏，分光法によるメソポーラスシリカ細孔内制御水の調査，第 58 回応用物理学関係連合講演会，2011 年 3 月 9 日。
- ⑦ 青木淑恵，稗田純子，高井治，齋藤永宏，分光法によるメソポーラスシリカ細孔内制御水の解析，表面技術協会第 123 回講演大会，2011 年 3 月 7 日。
- ⑧ Y. Aoki, J. Hieda, O. Takai, N. Saito, “Infrared Spectroscopic Analysis of Bound Water in Mesoporous Silica”, Eleventh International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-11), (January 25, 2011, Nagoya)
- ⑨ P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “Au Nanoparticles Growth on Amino-SBA-15 Mesoporous Silica Functionalized by Solution Plasma”, Eleventh International Symposium on Biomimetic

Materials Processing (BMMP-11), (January 25, 2011, Nagoya).

- ⑩ Y. Aoki, J. Hieda, O. Takai, N. Saito, “Spectroscopic Investigation of Bound Water in Mesoporous Silica”, The 12th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design, (January 10, 2011, Thailand)
- ⑪ P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “AminoFunctionalizaion on SBA-15 Mesoporous Silica by Solution Plasma as the Active Site for Au Nanoparticles Growth”, The 12th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design, (January 10, 2011, Thailand)
- ⑫ H. Tanaka, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, “Surface Modification of Mesoporous Silica by Solution Plasma Treatment”, The 12th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design, (January 9, 2011, Thailand).
- ⑬ P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “Amino Functionalization on SBA-15 Mesoporous Silica using Solution Plasma and its ability for Gold Nanoparticles Growth”, 2010 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science (From Mirco & NanoScale Systems to Robotics & Mechatronics Systems, (November 8, 2010, Nagoya).
- ⑭ 青木淑恵，稗田純子，高井治，齋藤永宏，“赤外分光法によるメソポーラスシリカ細孔内制限水の解析”，日本金属学会 2010 年秋期(第 147 回)大会，(2010 年 9 月 25 日，北海道大学)。
- ⑮ P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “Simultaneous Ag Nanoparticles Impregnation on Mesoporous Silica and Organic Template Removal using Solution Plasma”, 3rd International Conference on Advanced Nano Materials (ANM2010), (Septempber 14, 2010, Morocco).
- ⑯ P. Pootawang, N. Saito and O. Takai, 10th Asia-Pasific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST) and 23th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM), (July 6, 2010, Korea).

[図書] (計 1 件)

- ① S.H. Lee, T. Ishizaki, K. Teshima. N. Saito, O. Takai, “Nanofabrication techniques and applications”, INTECH, 474-504 (2011).

[その他]
ホームページ等
<http://eco-t.esi.nagoya-u.ac.jp/~takai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高井 治 (TAKAI OSAMU)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：40110712

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし