

特集

メソポーラス物質の新展開

プロトン伝導性メソポーラスシリカ薄膜の蒸気合成

西山 憲和*¹, 田中 俊輔*²

界面活性剤薄膜にテトラエトキシシラン (TEOS) 蒸気を接触させると, TEOS 蒸気が膜に浸透し, シリケート/界面活性剤の複合体が形成される. 本稿では, 蒸気浸透法によるメソポーラスシリカ薄膜の合成について解説する. また, 高濃度のリン酸基を含有したシリカ薄膜の合成とその高いプロトン伝導性について紹介する.

1. はじめに

周期構造メソポーラスシリカの合成¹⁻³⁾が報告されて以来, メソポーラスシリカの形態制御に関する研究は薄膜, 球状粒子, ワイヤ, ナノ粒子など広くにわたっている. 薄膜状メソポーラスシリカの報告は1994年頃からみられる. 粉末状メソポーラスシリカの合成手法を進展させ, 水熱条件下でメソ構造シリカを基板に析出させる手法が数グループから報告された⁴⁻⁶⁾. 一方, より簡便な手法として, 小川ら⁷⁻⁹⁾は界面活性剤・シリカ源を含む溶液を基板上に室温で塗布し, 溶媒を蒸発させる手法を報告している. 本手法は, スピンコーティング⁷⁻⁹⁾やディップコーティング^{10, 11)}法を用いて任意の基板に簡便に塗布可能であり, 水熱合成に比べ温和な条件で合成できることや大面積化にも適している. また, 最近では, 細孔の配向制御に関する研究報告も多くみられるようになった. 宮田ら¹²⁻¹⁴⁾は, ラビング処理を施したポリイミド膜上にチャンネル状細孔が面内配向したメソポーラスシリカ膜を水熱合成している. 電場¹⁵⁾や磁場¹⁶⁾を用いる手法やポリ (スチ

レン-b-エチレンオキシド)の配列を利用する手法¹⁷⁾により, 細孔が基板に対して垂直配向した薄膜を合成した報告もある.

これまで, メソポーラスシリカ薄膜や粉末の合成には, シリカ源として, コロイダルシリカ, シリコンアルコキシド, ケイ酸塩など液体および固体原料が用いられてきた. 一方, 我々は, シリカ源に蒸気を用いる手法を考案している. 本手法は, シリカ源であるテトラエトキシシラン (TEOS) を蒸気で供給し, 予め塗布しておいた界面活性剤薄膜と接触させる手法である. シリカ源蒸気が細孔壁に浸透し, 壁を高密度させることによって, 構造安定性を向上させることが分かっている. これまでに, 蒸気合成法を用いた特異な細孔構造を有するシリカ薄膜の合成¹⁸⁻²¹⁾やシリカ系以外の薄膜の合成²²⁾を報告してきた. 本報では, まず蒸気合成法によるメソポーラスシリカ薄膜の合成を紹介し, その後, リン酸基含有メソポーラスシリカ薄膜の合成とそのプロトン伝導性について紹介する.

2. メソポーラスシリカ薄膜の蒸気合成

調製手順をFig. 1に示す. まず, 界面活性剤を含む溶液を基板に塗布, 乾燥させ, 界面活性剤からなる薄膜を得る. 手法 (a) では, 界面活性剤薄膜をシリカ源蒸気および触媒蒸気 (塩酸あるいはアンモニア) と接触させる. 手法 (b) の様に触媒と界面活性剤の混合溶液を塗布し, シリカ源蒸気のみと接触させる手法も可能である. 異なる界面活性剤を用いて一次元チャンネル状細孔構造, 二次元ケージ状細孔構造, 三次元細孔構造のメソポーラスシリカ薄膜の合成が可能である.

2.1 一次元チャンネル状細孔構造シリカ薄膜の合成¹⁸⁾

界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド (C₁₆TAB) を用い, 手法 (a) によりTEOS蒸気処理した場合の薄膜のXRDパターンをFig. 2に示す. まず, TEOS蒸気処理する前ではC₁₆TABが層状に基板上に配列する. C₁₆TAB薄膜にTEOS蒸気が浸透するに従い, 層状構造の面間隔が大きくなり, 最終的に, ヘキサゴナル構造

*¹ NORIKAZU NISHIYAMA

大阪大学准教授

〔最終学歴〕1994年大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程修了. 博士 (工学). 〔専門〕反応分離工学, 膜材料工学.

〔趣味〕旅行計画, マラソン. 〔連絡先〕〒560-8531 豊中市待兼山町1-3 Fax. 06-6850-6256 E-mail: nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp (勤務先)

*² SHUNSUKE TANAKA

関西大学助教

〔最終学歴〕2005年大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了. 博士 (工学). 〔専門〕ナノ空間材料. 〔趣味〕映画・演劇鑑賞, 読書, 漫画. 〔連絡先〕〒564-8680 吹田市山手町3-3-35 Fax. 06-6388-8869 E-mail: shun_tnk@ipcku.kansai-u.ac.jp (勤務先)

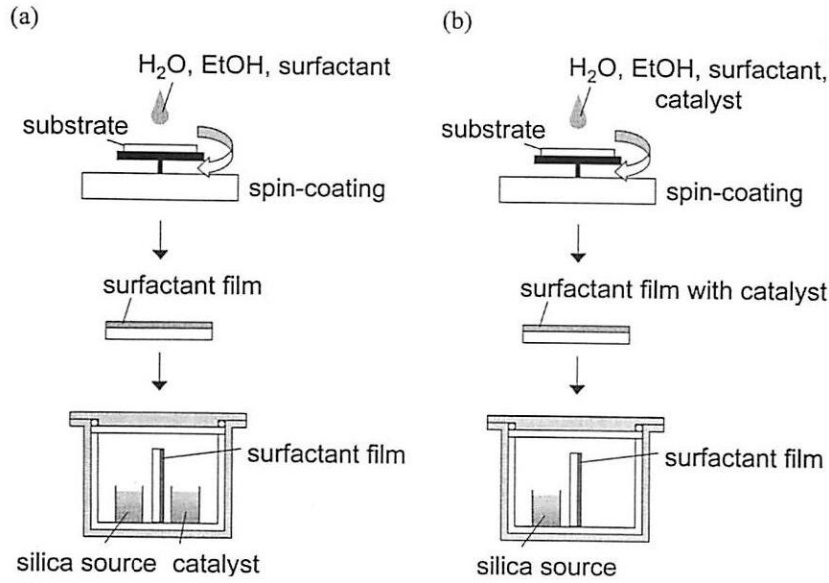


Fig. 1 Vapor infiltration synthesis of mesoporous silica films.

と思われる XRD パターンが得られた。TEOS の蒸気浸透過程で界面活性剤/シリケート複合体の形成および相変化が容易に起こることから、蒸気浸透過程ではシリカのネット

ワークはまだ十分に形成されておらず、複合体が相変化する程度の柔軟性を有するといえる。部分加水分解した TEOS は C₁₆TAB の親水基に結合し、徐々に親水部が高くなり、立体的にヘキサゴナル構造をとりやすくなるものと思われる。

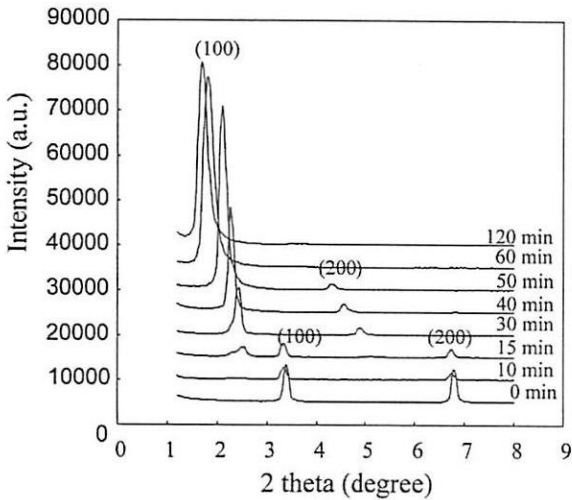


Fig. 2 Time course of XRD pattern of a silica-surfactant film.

蒸気浸透合成による薄膜形成メカニズムの概略図を Fig. 3 に示す。まず、界面活性剤分子 C₁₆TAB の集合体が基板上に形成する。シリカ種が界面活性剤分子集合体の層間に浸透し、界面活性剤/シリカ複合体を形成する。浸透と同時に、層状構造からヘキサゴナル構造へ相変化が起こる。シリカのネットワークが形成され、浸透が抑制される。このような相変化は溶媒蒸発法による薄膜形成過程にもみられる現象であるが、以上のように液相が存在しない場合においても有機無機複合体が形成され、さらにナノレベルでの相変化が起こることが示唆された。

蒸気浸透合成では、(1) TEOS の浸透および (2) TEOS の加水分解・縮合によるシリカネットワーク形成の2つの過程が競争的に進行するものと思われる。シリカネットワークの形成速度が速い場合、層間の膨張は短時間で押さえられ、短周期構造のものが得られる。逆にシリカ形成速度

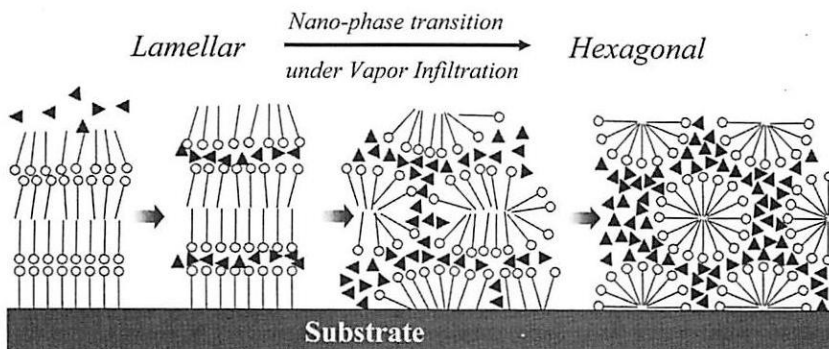


Fig. 3 Graphical illustration of the proposed model for the formation of a meso-structured silica film.

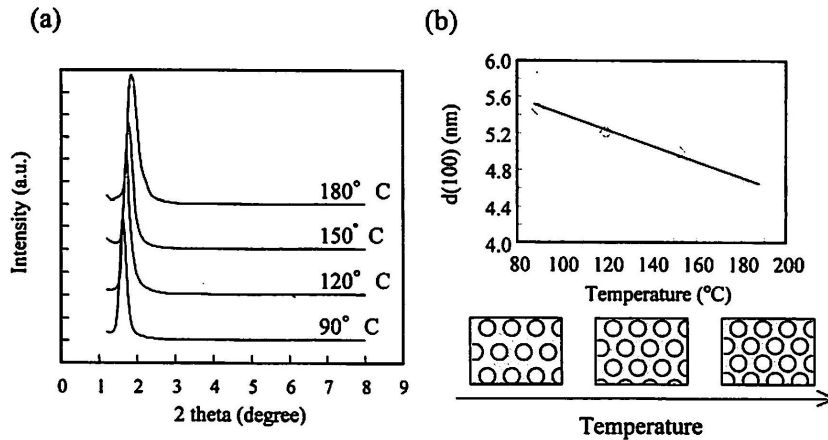


Fig. 4 (a) XRD patterns of calcined mesoporous silica films synthesized at different temperatures. (b) Effect of synthetic temperature on the $d(100)$ spacing of mesoporous silica films.

が遅ければ、長周期構造のものが得られている。「浸透」と「反応」の速度を決定する重要因子として反応温度、触媒の濃度・種類、界面活性剤薄膜の膜厚、シリカ源蒸気の種類などがある。例えば、種々の反応温度で蒸気合成した薄膜の面間隔 d 値をFig. 4に示す。高温ほどTEOSの反応速度が浸透速度に比べ大きくなり、TEOSが十分浸透する前にシリカ骨格が形成されたため、面間隔が小さくなった。反応速度を速くするほど面間隔 d 値が減少する同様の現象が、反応性の高いテトラメトキシシラン (TMOS) を用いた場合や、アンモニア蒸気を触媒として用いた場合においても確認された。

様々な分子長をもつ C_n TAB ($n = 8 \sim 18$) を用いた場合のXRDパターンおよび d 値をFig. 5に示す。 $C_8 \sim C_{18}$ まで周期性の高いメソ構造体を得られた。 d 値は界面活性剤の分子長が長くなるにつれ大きくなった。規則的周期構造体の合成が比較的難しいとされる C_8 TABや C_{18} TABにおいても周期性の高い構造が得られた。蒸気合成で得られた薄膜の d 値が液相法で得られるメソ構造体よりも大きいことか

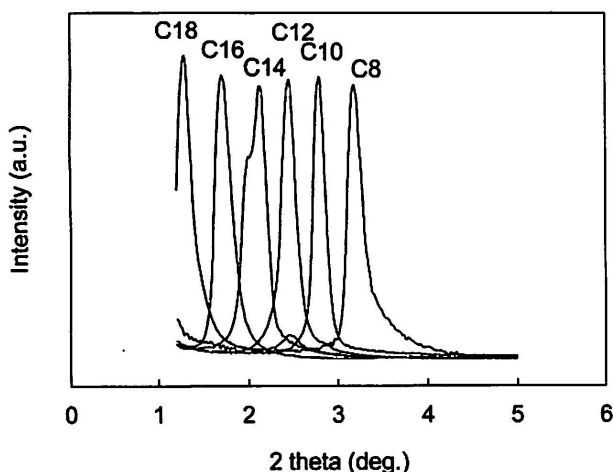


Fig. 5 XRD patterns of mesoporous silica films prepared by the vapor infiltration method using C_n TAB ($n = 8-18$).

ら、シリカ壁厚が大きいことが推測される。

また、蒸気合成では、液相合成に比べ高温で反応させるため、残存シラノール基が少なくなるものと考えられる。そのため蒸気合成で得られた薄膜の水熱安定性は優れていると予想される。膜の耐熱性、水熱安定性については次節で説明する。

2.2 二次元ケージ状細孔構造シリカ薄膜の合成

両親媒性ブロック共重合体を用いることによって、 C_n TAB系での合成に比べ細孔およびシリカ壁厚の大きな多孔体が形成される。トリブロックポリマー $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ (F127) を鋳型とした薄膜合成^{19,20}を紹介する。出発溶液 (F127, エタノール, 水) を基板上に塗布して得た薄膜は、 C_n TAB系の場合と異なり、周期構造をもたない。しかし、TEOS蒸気を浸透させると、基板に対して垂直方向に極めて高い周期性構造 ($d = 10.2$ nm) が形成された。また、界面活性剤除去後も周期性構造は規則性を低下させることなく維持した。

シリコン基板から薄膜部分を剥離したサンプルの窒素吸着等温線は、メソポーラス物質に特有のIV型であり、吸・脱着等温線のヒステリシスが確認された。BJH法により求めた平均細孔径は7.2 nmであった。Fig. 6に薄膜のFE-SEM像を示す。塗布溶液の界面活性剤の濃度を変化させることによって、膜厚を制御することが可能であり、(a)、(b)の膜は、膜厚200 nmでシリカの層8層、(c)～(f)の膜は、膜厚45 nmでシリカ5層、(g)は10層以上の膜である。

薄膜を剥離した後の基板表面にシリカの柱が残っていることが確認された (e)。このことから薄膜は規則的に配列したシリカの柱によって基板と密着し、細孔は平面内でつながった二次元ケージ状であることが分かった。膜上部から見た柱の配列を(h)に表した。白丸の位置に柱が存在し、その上下隣の層の柱は黒丸の位置に存在する。層状シリカの厚みは5.8 nmであった。

TEOS蒸気との接触時間を短くしたところ、層間に存在する柱の数が少ない層状構造の薄膜が得られことから、ま

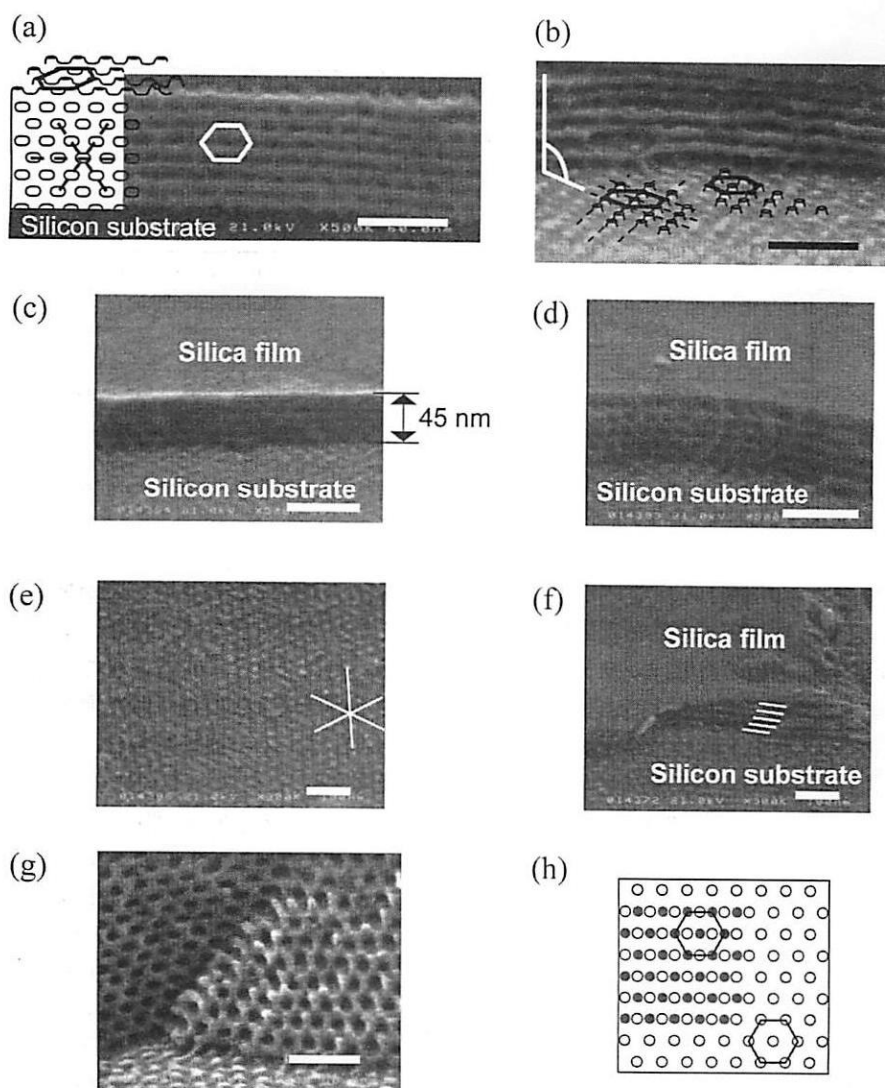


Fig. 6 FE-SEM images of calcined mesoporous silica films (Scale bar; 60 nm). (a) - (b) an 8-layered film. (c) - (f) a 5-layered film. (g) a more than 10-layered film. (h) A graphical illustration of the arrangement of the pillars observed from the top. Open and closed circles represent pillars under the first and the second layers, respectively.

ず、シリカと界面活性剤からなる層状構造が形成し、その後、相変化により層間の柱が形成され、最終的に二次元ケージ状細孔構造になるものと考えられる。

薄膜の耐熱性・水熱安定性を細孔径、細孔容積および d 値で評価した。それぞれの値をTable 1に示す。400°C、650°C、900°Cと高温になるに従い、 d 値、細孔容積は減少したが、その減少率は C_{12} TAB系で合成した薄膜より小さ

Table 1 Effect of thermal and hydrothermal treatments on the lattice spacing d , BET surface area, pore volume, and pore size of the calcined mesoporous silica thin films.

treatment conditions ^a	d (Å)	BET surface area (m ² /g)	pore volume (cm ³ /g)	pore size (Å)
400°C, in air	101	729	1.19	68
650°C, in air	99	716	1.15	68
900°C, in air	92	693	1.04	63
180°C, in water	101	726	1.12	68

^a The films were treated for 3 h.

く耐熱性は高いといえる。XRDパターンのピーク強度に変化はなく、周期構造が900°Cにおいても保持されることが分かった。また、耐圧製密閉容器内で180°Cの熱水に3時間置いた薄膜の物性値に変化はみられず、極めて水熱安定性が高いことが分かった。これは、シリカの壁厚が比較的厚いことと残存シラノール基の数が少ないことに起因するものと思われる。通常の液相法で作製された膜に比べ、蒸気合成で得られた膜は、残存シラノール基の数が極めて少ないことをFTIR測定により確認している。

2.3 流通法によるメソポーラスシリカ薄膜の合成

Fig. 1の手法 (b) では触媒が膜中に存在するため、気相でのシリカ粒子の生成を抑制できる。不揮発性である硫酸を酸触媒として用いることで、メソポーラスシリカ薄膜を合成できる。硫酸と界面活性剤 C_{16} TABの混合溶液を基板に塗布すると、ヘキサゴナル構造の複合体が得られる。硫酸が界面活性剤分子の親水部に吸着することによって、親水部が高くなり、ラメラ構造からヘキサゴナル構造へ

変化したものと思われる。シリカ源であるTEOSは、硫酸の存在する親水部に浸透し、相変化をせずに、シリカ/界面活性剤メソ構造体が形成された。本手法により、管型流通反応器を用いて、TEOS蒸気を連続的に供給し、メソポーラスシリカ薄膜を合成することが可能である²¹⁾。

400°Cでの焼成により、硫酸は膜内に残存しないことが分かった。一方、リン酸を酸触媒として用いた場合は、焼成後もリンが膜内に残存する。次節では、リン酸基含有メソポーラスシリカ薄膜の合成とプロトン伝導性について解説する。

3. リン酸基修飾メソポーラスシリカ薄膜の合成とプロトン伝導性

3.1 リン酸基修飾メソポーラスシリカ薄膜の合成

燃料電池やセンサー、リアクターの電解質として200～300°Cで作動可能なイオン伝導体の利用が期待されている。規則的な細孔構造を持つメソポーラスシリカは、無機材料であることから高い耐薬品性、耐溶媒性、耐熱性および機械的強度が期待される。本研究では、シリカ骨格内をプロトン供与体であるリン酸基によって修飾したリン酸基含有シリカ薄膜を蒸気浸透法により合成した²²⁾。

まず、界面活性剤Brij 30(C₁₂EO₄)、H₃PO₄、エタノールおよび水からなる前駆溶液を調製した。溶液をスピニング法によりシリコン基板上に塗布するとH₃PO₄-Brij 30複合体によって形成されたヘキサゴナル構造が確認された。このリン酸/Brij 30薄膜にTEOS蒸気を90°Cにて浸透させることによってリン酸基含有メソポーラスシリカ薄膜を合成した。薄膜断面のFE-SEM像 (Fig. 7) から、細孔が基板表面に平行に配列していることがわかる。

3.2 リン酸基含有メソポーラスシリカ薄膜のプロトン伝導性

本研究では、基板表面に平行な方向のプロトン伝導度を測定した。チャンネル状細孔が基板表面に平行に配列しているため、基板に垂直な方向より、水平方向のプロトン伝導度が100倍程度高い値を示す。

未結合のリン酸を除去するために、薄膜を脱イオン水で

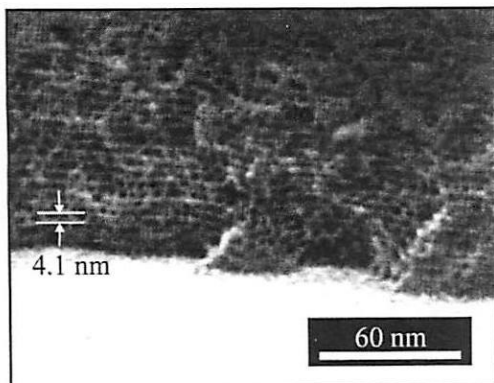


Fig. 7 An FE-SEM image of a cross-section of the mesoporous silica/phosphate composite film.

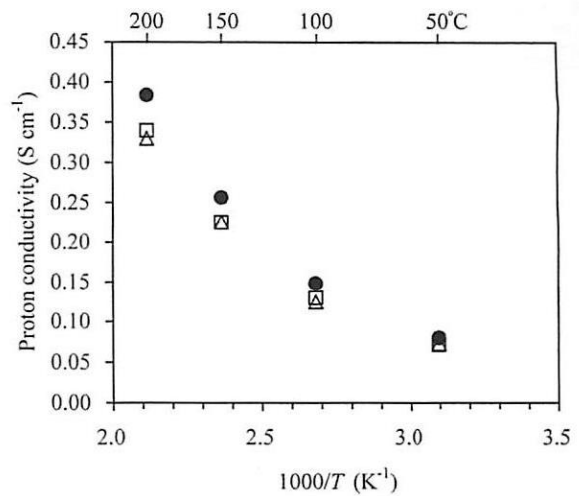


Fig. 8 Temperature dependence of proton conductivity of the silica/phosphate composite films at different water vapor pressures. Water vapor pressure: ● 2 kPa, □ 10 kPa, △ 20 kPa.

洗浄し、膜内のP/Siモル比およびプロトン伝導度を測定したところ、洗浄前後で、P/Siモル比およびプロトン伝導度は変化しないことから、フリーなリン酸は存在せず、P-OHおよびP-O-Siの状態に膜に存在するものと考えられる。本実験では塩酸を触媒として仕込んでいるが、塩酸を仕込まない場合でもリン酸が触媒となり、TEOSの浸透および脱水縮合は起こる。しかし、この場合、未反応のリン酸が膜内に残存してしまい、脱イオン水で洗浄するとプロトン伝導度が低下する。

塗布溶液のリン酸の濃度を変えて合成した薄膜のプロトン伝導度を測定した結果、リン酸のモル比が増加するに従い、プロトン伝導度が高くなることから、リン酸基の密度がプロトン伝導度に関与しているといえる。

水蒸気存在下でのプロトン伝導度をFig. 8に示す。プロトン伝導度は、水蒸気分圧(湿度)によらず一定であった。プロトン伝導の機構として、H₃O⁺が拡散するVehicle機構と、隣接するOH⁻間のプロトン移動やOH⁻の再配列がおこることによってプロトンが移動するGrotthuss機構²³⁾が報告されている。本薄膜は、低湿度下においても高いプロトン伝導性を示すことやプロトン伝導の活性化エネルギーが13 kJ/molと小さいことから、Grotthuss機構が支配的であると推察される。本薄膜はリン酸基や水酸基由来の化学吸着水を多く含有し、親水的な表面を有しているため、低湿度下においても高いプロトン伝導性を示したものと考えられる。

4. 終わりに

本手法により、界面活性剤とリン酸を塗布し、シリカ源蒸気で処理することにより、周期構造メソポーラスリン酸シリケート薄膜を合成することができる。通常の液相法では、リン酸を高濃度で含有したシリカ薄膜は、焼成段階で周期構造を維持できない。焼成に対して極めて高い構造安

定性を有することが、蒸気合成法で得られる薄膜の特徴といえる。

本薄膜は、基板に平行な方向に細孔が並んでいるため、基板に平行な方向のプロトン伝導度が、垂直な方向に比べて非常に高い。今後、電解質膜として燃料電池に組み込むためには、自立膜の作製や垂直方向に孔の開いた構造が必要となる。現在、三次元に貫通した細孔を有する薄膜の合成や有機材料とコンポジット化することによって自立膜を合成する手法の開発に取り組んでいる。

本解説の中で、リン酸基含有シリカ薄膜の研究は、大阪大学大学院博士後期課程の西山ゆうこさんとともに行ったものです。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990)
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992)
- 3) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmidt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
- 4) I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, S. M. Gruner, *Science*, **273**, 892 (1996)
- 5) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamich-Afara, G. A. Ozin, *Nature*, **379**, 703 (1996)
- 6) H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1285 (1997)
- 7) M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994)
- 8) M. Ogawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1149 (1996)
- 9) M. Ogawa, N. Masukawa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **38**, 35 (2000)
- 10) Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997)
- 11) A. Sellinger, P. R. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong, C. J. Brinker, *Nature*, **394**, 256 (1998)
- 12) H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **11**, 1609 (1999)
- 13) H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **12**, 49 (2000)
- 14) H. Miyata, T. Noma, M. Watanabe, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **14**, 766 (2002)
- 15) A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, J. Ghanbaja, *Nature Materials*, **6**, 602 (2007)
- 16) Y. Yamauchi, M. Sawada, A. Sugiyama, T. Osaka, Y. Sakka, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3693 (2006)
- 17) E. M. Freer, L. E. Krupp, W. D. Hinsberg, P. M. Rice, J. L. Hedrick, J. N. Cha, R. D. Miller, H.-C. Kim, *Nano Lett.*, **5**, 2014 (2005)
- 18) N. Nishiyama, S. Tanaka, Y. Egashira, Y. Oku, K. Ueyama, *Chem. Mater.*, **15**, 1006 (2003)
- 19) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Oku, Y. Egashira, K. Ueyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4854 (2004)
- 20) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Hayashi, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Lett.*, **33**, 1408 (2004)
- 21) S. Tanaka, T. Maruo, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Lett.*, **34**, 1148 (2005)
- 22) N. Nishiyama, J. Kaihara, Y. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Langmuir*, **23**, 4746 (2007)
- 23) N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 456 (1995)

Vapor Infiltration Synthesis of Proton Conductive Mesoporous Silica Films. Norikazu NISHIYAMA *¹ and Shunsuke TANAKA *² (*¹ Osaka University, Machikaneyama-cho, Toyonaka 560-8531, Japan, *² Kansai University, Yamate-cho, Suita 564-8680, Japan)

Vapor infiltration synthesis is a promising method for the preparation of thermally stable mesoporous silica film. We found nano-phase transition of an organic-inorganic nanocomposite under vapor infiltration of TEOS. Mesoporous silica/phosphate composite films were synthesized from a vapor phase. The silica/phosphate composite films showed high proton conductivity. The high phosphate group content and the ordered periodic mesostructure contributed to the high proton conductivity.

Key-words: Mesoporous silica, Films, Vapor infiltration synthesis, Phosphate group, Proton conductivity

(©2008 Catalysis Society of Japan)