疎水性シリカメゾ構造体膜へのリン酸の導入と表面特性の評価 Introduction of Phosphoric Acid into Hydrophobic Mesoporous Silica Films and Evaluation of the Surface Properties

長岡技科大工¹ ○小橋 孝葵¹, 円子 友理¹, 山田 翔太¹, 多賀谷 基博¹

Nagaoka Univ. Tech. ¹, OTakaki Kobashi ¹, Yuri Maruko ¹, Syouta Yamada ¹, Motohiro Tagaya ¹ E-mail: takaki_kobashi@mst.nagaokaut.ac.jp

「緒 言 」 均一で規則的な細孔を有するシリカメゾ 構造体膜は、その高い比表面積を利用したセンサ応用 等がなされている. 最近, 生体材料応用も研究され, 細孔内・外の吸着水の状態がタンパク質吸着特性に影 響すると考えられている.本研究では,焼成温度によ って疎水性シリカメゾ構造体膜の表面特性を調整し, ピレン (C16H10) 分子をプローブとして表面特性を解 釈し、リン酸導入によって吸着水の状態を制御した. [実験] 疎水性シリカメゾ構造体膜の調製は非イ オン性界面活性剤を鋳型とし,テトラエトキシシラン, エタノール,水,塩酸の混合により得たシリカ前駆体 液を基板上へスピンコートして乾燥・焼成 (350, 450, 550 °C) して試料 (MPS-350, MPS-450, MPS-550) を 得た. 膜は XRD と XRF により評価した. ピレンのエ タノール溶液を高濃度 (3×10-3 M) と低濃度 (3×10-4 M) に調製し、ガラス基板と MPS 膜を浸漬してエタノ ール洗浄・乾燥を施して蛍光スペクトル (PL) を測定 した. リン酸を導入した MPS (PMPS) 膜は, リン酸を テトラエトキシシランに対する物質量比が P/Si=0.05, 0.1, 0.25 となる量で添加・調製した. 評価は XRD, XRF, FT-IR により行った. OH 伸縮振動に起因する FT-IR スペクトルは, 5 つのピークへ分離し (水分子同士 の OH 非対称伸縮振動 (3190 cm⁻¹), 水分子の OH 変角 振動 (3260 cm⁻¹), 水分子同士の OH 対称伸縮振動 (3410 cm⁻¹), Si-OH 又は Si に配位した水分子の OH 非 伸縮振動 (3460 cm⁻¹), Si-OH 又は Si に配位した水分 子の OH 伸縮振動 (3610 cm⁻¹)), ガウス関数によりフィ ッティングした.

[結果・考察] 調製した膜は透明性が高く, XRD (Fig. 1 (a)) より MPS の細孔構造は 2D ヘキサゴナル構 造であった. 焼成温度の上昇に伴い (100) に起因する 面間隔 (d_{100}) が小さくなり、シリカ骨格が密になっ た. 550 ℃では構造の歪が大きく, 450 ℃以下の焼成温 度が適していた. XRF による半定量分析 (Fig. 1 (b)) か ら、焼成温度による差異はなく炭素含有量が 16-17 mol%であった.この炭素は焼成により界面活性剤が分 解され細孔内へ固定化された成分と推測する. ピレン 溶液の PL より (Fig. 2 (a, b)), 低濃度ではモノマー状 であり、高濃度ではエキシマ―状であった。液相吸着 の結果, ピレンは, ガラス基板へ吸着せず (Fig. 2 (e, f)), MPS ヘピレン濃度に依らずモノマー状に吸着した (Fig. 2 (c, d)). MPS に対してピレン分子はメゾ細孔内 へ吸着してモノマー状態が維持された. PMPS の比表 面積は、P/Si=0 は 317 m²/g、P/Si=0.05 は 388 m²/g、 $P/Si=0.1 \text{ lt } 218 \text{ m}^2/\text{g}, P/Si=0.25 \text{ lt } 152 \text{ m}^2/\text{g} \text{ } \text{cbot}.$ PMPS の水酸基は FT-IR スペクトル (Fig. 3) より, Si -OH 又は Si に配位した水分子の OH 非伸縮振動の割 合が増加し、Si-OH 又は Si に配位した水分子の OH 伸縮振動の割合が減少し、リン酸の関与が判明した.

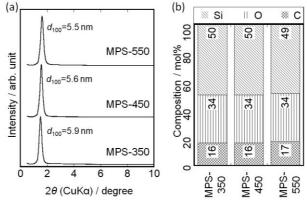


Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) chemical compositions of MPS-350, MPS-450 and MPS-550.

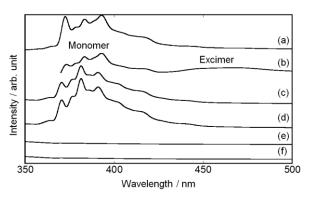


Fig. 2. Luminescence spectra of (a, b) ethanolic pyrene solution, the pyrene absorbed on (c, d) MPS-450, and (e, f) silicate glass at the (a, c, e) low and (b, d, f) high concentrations.

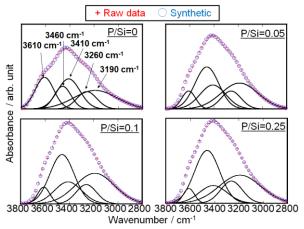


Fig. 3. Curve fitting results of the FT-IR spectral absorption bands attributed to the water molecules adsorbed on PMPS-450 at the different P/Si ratios. The synthetic data (\circ) were derived from raw data (+). The residual errors are 0.18–0.34 %.