

pH 応答性ナノ多孔質 SiO₂ 超薄膜の作製と選択的イオン透過

pH-Responsive Ultrathin Nanoporous SiO₂ Films for Selective Ion Permeation

東北大院工 ○石崎 裕也, 山本 俊介, 宮下 徳治, ミツ石 方也

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.,

○Yuya Ishizaki, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi

E-mail: yuya.ishizaki.t7@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】ナノ多孔質(NP)薄膜材料のナノ構造および表面特性の制御は、分子やイオンの選択分離、センサー材料などへの応用の観点から重要である。これまでに我々は、poly(*N*-dodecyl acrylamide) (pDDA)とかが型シルセスキオキサン(SQ)含有ランダム共重合体(p(DDA/SQ))からなる高分子ナノシートの光酸化により、細孔径および膜厚を nm スケールで制御可能な NP SiO₂ 超薄膜の作製を報告した^[1,2]。一方で、このような NP 材料の表面特性を同時に制御することができれば、細孔径だけでなく温度や pH などの外部刺激に応じた選択的分子分離や分子輸送特性の向上が期待される。本研究では、pH 応答性シランカップリング材の 1 つである 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES, 図 1)を用いて NP SiO₂ 超薄膜の表面機能化およびその選択的イオン透過を検討した。

【実験】p(DDA/SQ):pDDA ブレンドナノシートの光酸化により NP SiO₂ 超薄膜を作製した。その後、APTES を用いたシランカップリング反応によりアミノ化 NP SiO₂ 超薄膜 (NP SiO₂-NH₂)を得た。NP SiO₂-NH₂ 超薄膜のイオン透過性はサイクリックボルタンメトリー測定を用いて検討した。酸化還元種には Ru(NH₃)₆^{2+/3+}および Fe(CN)₆^{3-/4-}を用いた。

【結果と考察】図 2 に NP SiO₂ または NP SiO₂-NH₂ で被覆した Au 基板を作用極として得られた酸化ピーク電流密度を、Au 基板を作用極として得られた酸化ピーク電流密度で規格化した値 (J_{pa})を溶液 pH に対してプロットした結果を示す。その結果、NP SiO₂-NH₂ を用いた場合、溶液 pH が NP SiO₂-NH₂ の等電点 (iep = 6.60)より低い条件において Fe(CN)₆^{3-/4-}に対して選択的なイオン透過性を示した。これは、NP SiO₂-NH₂ 表面に存在するアミノ基がプロトン化されることにより、カチオン種である Ru(NH₃)₆^{2+/3+}の細孔内への拡散が制限される一方で、アニオン種である Fe(CN)₆^{3-/4-}は静電的引力によりイオン透過が促進されたためであると考えられる。実際、未修飾 NP SiO₂ を用いた場合では、酸化還元種にかかわらず溶液 pH に対するイオン透過性の変化は見られなかった。以上の結果から、NP SiO₂ 超薄膜の表面機能化および電荷選択的なイオン透過の実現に成功した。

[1] Y. Ishizaki et al., *Langmuir*, 2018, **34**, 8007. [2] Y. Ishizaki et al., *ACS Appl. Nano. Mater.*, 2020, **3**, 7454.

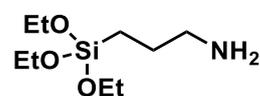


Fig. 1 Chemical structures of APTES. Et = ethyl groups.

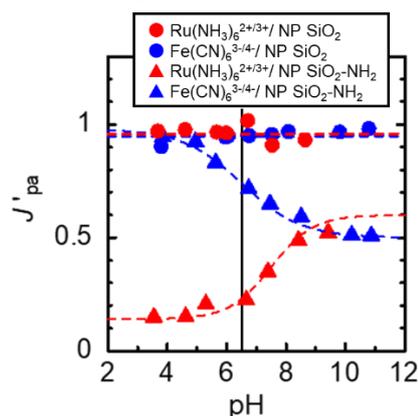


Fig. 2 J_{pa} -pH plots of Ru(NH₃)₆^{2+/3+} (red) and Fe(CN)₆^{3-/4-} (blue) for NP SiO₂ (circles) and NP SiO₂-NH₂ (triangles) thin films on Au electrodes. The solid line shows the iep of ultrathin SiO₂-NH₂ films: pH = 6.60. Sweeping rate = 20 mV s⁻¹.