

新規分離・分析場としてのナノチャンネル集合体

山口 央

東北大学大学院理学研究科

1. 研究のねらい

物質の空間的・時間的な分離・分析手法は、複数の化学物質の網羅的分析手段として必須といえる。研究者はこれまでに、ナノチャンネル集合体作製に関する革新的技術を世界に先駆けて開発し、精密分子ふるい能を有する分離・分析場として有効であることを実証してきた。本研究では、ナノチャンネル集合体作成技術を基軸に分離・分析場としてのナノチャンネルの特異性を解明すると共に、ナノチャンネルの特異性を利用した物質の空間的・時間的分離手法の開発を目指した。特に、サイズの異なる一連のナノチャンネル集合体作製手法と機能化手法の確立、ナノチャンネル内部の特異な物理物性の解明を図り、ナノチャンネル内部での物質移動を利用した分離・分析手法の設計と構築を重点的に推進した。

2. 研究成果

【ナノチャンネル集合体作成技術の確立】

ナノチャンネル集合体は、陽極酸化アルミナ (PAA) 膜の円柱状マクロ細孔内にシリカー界面活性剤ナノ複合体を形成することで得られる。ナノチャンネル内部における物質移動過程は、チャンネル径と形状に大きく依存することが予想されるため、サイズの異なる一連の界面活性剤を用いたナノチャンネル集合体作成条件について精査した。その結果、表 1 に示すように直径 3~12 nm の範囲で直径が異なるシリカナノチャンネル集合体の作製が可能となった。また、トリブロックコポリマーである P123 界面活性剤を用いた系では、一次元 (1D) 配向した 1D ナノチャンネル構造、螺旋あるいは cubic 構造の 3D ナノチャンネル構造の作り分けが可能となった。図 2 に P123 を用いてシリカナノチャンネル集合体を形成させた PAA 膜 (以降 NAM と呼称) の模式図を示す。さらに、シランカップリングの鑄型交換修飾法を用いたナノチャンネル内部の機能化が可能であることを確認した。

また、PAA に代わるマクロポーラス膜として陽極酸化スズの作製を行った。陽極酸化スズは導電性を有するため、電気化学的操作による分離・分析スキームの設計が可能となった。さらに、ナノチャンネル集合体を鑄型とした貴金属ナノチャンネル集合体を作製し、金属ナノワイヤーの光学的・電気的物性を利用した分析系の創製を可能とした。

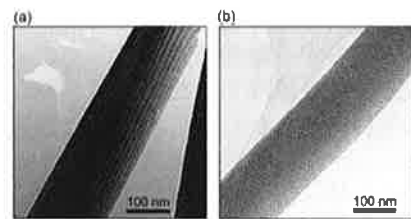


図 1 P123 を用いて形成した(a)1D、(b) 3D ナノチャンネル構造の TEM 像

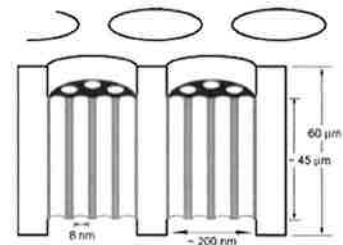


図 2 NAM の模式図

表 1 複合メソポーラス膜中のメソ細孔構造

	界面活性剤						
	Brij76	CTAB	Brij56	Brij78	Brij98	P123	F127
細孔径 / nm	3.0	3.4	3.8	4.6	5.1	8	12
細孔構造	1D	3D	3D	3D	3D	1D or 3D	3D

【ナノチャンネル内部の物性評価】

ナノチャンネル内部に閉じこめられた分子の物性 (極性、粘性、分子運動性など) は、バルクと異なることが知られている。本研究では、ナノチャンネル内部における物質移動を利用した分離・分析手法の開発を目指している。そこで、時間分解蛍光 (TRF) 分光法による分子運動性の定性評価、膜透過実験による物質拡散の定量評価を行い、ナノチャンネル内部における物質拡散

過程の分子論的な解明を本研究で目指した。

TRF分光法では、CTABが充填された直径 3.4 nmのシリカナノチャンネル内部に種々の蛍光プローブ分子を導入して、そのTRFスペクトルのダイナ

ミックストークスシフト (DSS) 解析を行った。その結果、いずれのプローブ分子においてもDSS寿命がバルク溶液中に比べて3桁程度大きく、シリカナノチャンネル内部の分子運動性が極端に低下していることを明らかとした。さらに、CTAB充填のシリカナノチャンネル内部における種々のフェロセン誘導体の見かけの拡散係数 (D_{NAM}) を膜透過実験により算出したところ、バルク溶液中に比べて5桁程度小さな値であることが分かった (表 2)。また、表 2 に示す D_{NAM} から予想されたフェロセン誘導体の存在分布を図 2 に示す。

さらに、温度制御下での TRF 測定によってシリカナノチャンネル内に閉じこめられたミセル分子の相転移過程、光誘起プロトン移動過程について検討し、熱力学的考察に基づくシリカナノチャンネル内部での物質移動過程の解明を行った。

【ナノチャンネル集合体を用いた分離・分析システムの構築】

図 2 で示すような NAM を 2 つの溶液間に設置することで、シリカナノチャンネル内での物質移動を利用した分離・分析系の構築が可能となる。現在までに、分子サイズの均一なナノチャンネルに由来する精密濾過膜としての活用を確認している。しかし、NAM を用いた時間的・空間的な物質分離を達成するためには、NAM の膜厚を 500 μm 以上とすることが表 2 で示す見かけの拡散定数から推測された。このような膜厚の NAM の作製は本研究内で達成できておらず、今後の課題である。一方、金属薄膜上にナノチャンネルを有する PAA 薄膜あるいはメソポーラスシリカ薄膜を形成させ、ポーラス薄膜での光導波路モードを利用することで、ナノチャンネル内に取り込まれた分子の高感度検出が可能であることを見いだした。この検出手法は、ナノチャンネル集合体を検出場とした新規分析手法として期待でき、今後の研究課題である。

3. 主な論文

- 1) A. Yamaguchi *et al.*, "Extraction mechanisms of charged organic dye molecules into silica-surfactant nanochannels in a porous alumina membrane", *Anal. Chim. Acta*, **556**, 157-163 (2006).
- 2) A. Yamaguchi *et al.*, "Local environments of Coumarin Dyes within Mesoporous Silica-Surfactant Nanocomposite", *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3910-3916 (2006).
- 3) Y. Chen, A. Yamaguchi, T. Atou, K. Morita, N. Teramae, "Electrodeposition of Long-Ranged Arrays of One-Dimensional Gold-Nanowire by Using a Mesoporous Silica Membrane as a Template", *Chem. Lett.*, **35**, 1352-1353 (2006).
- 4) T. Yamashita, S. Kodama, M. Ohto, E. Nakayama, S. Hasegawa, N. Takayanagi, T. Kemmei, A. Yamaguchi, N. Teramae, Y. Saito, "Permeation flux of organic molecules through silica-surfactant nanochannels in a porous alumina membrane", *Anal. Sci.*, **22**, 1495-1500 (2006).
- 5) A. Yamaguchi, T. Yoda, S. Suzuki, K. Morita, N. Teramae, "Diffusivities of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium inside Silica-Nanochannels Modified with Alkylsilanes", *Anal. Sci.*, **22**, 1501-1507 (2006).
- 6) A. Yamaguchi, H. Kaneda, W. Fu, N. Teramae, "Structural control of surfactant-templated mesoporous silica formed inside columnar alumina pores", *Adv. Mater.*, in press.

4. 受賞

2005 年度日本分析化学会奨励賞受賞、「表面第二高調波発生分光法の開発および機能性界面の創製」(2005 年 9 月)

表 2 フェロセン誘導体の D_{NAM}

	D_{NAM} / $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Fc-COO ⁻	5.3±0.4
Fc-NMe ₃ ⁺	5.4±0.1
Fc-OH	10±0.5
Fc-NMe ₂	27±1.7

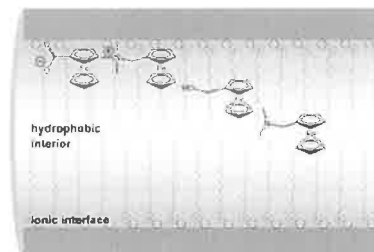


図 2 シリカナノチャンネル内部におけるフェロセン誘導体の存在分布