

均質ナノ細孔を有する電子機能性金属錯体ナノシート結晶の  
 気液界面合成  
 -固体基板に成膜したナノシートの微小角 X 線回折測定による  
 結晶構造・配向性の解明-  
**Air/Liquid Interfacial Synthesis of  
 Electronic Functional Porous Metal-complex Nanosheet Crystals  
 -Clarification of Structure and Orientation of Nanosheets on Solid  
 Substrates by Grazing Incident X-ray Diffraction Measurements-**

大畑 考司<sup>a</sup>, 西野 泰平<sup>a</sup>, 廣沢 一郎<sup>b</sup>, 渡辺 剛<sup>b</sup>, 牧浦 理恵<sup>a</sup>  
 Takashi Ohata<sup>a</sup>, Shimpei Nishino<sup>a</sup>, Ichiro Hirose<sup>b</sup>, Takeshi Watanabe<sup>b</sup>, Rie Makiura<sup>a</sup>

<sup>a</sup>大阪府立大学 大学院工学研究科, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター 産業利用推進室  
<sup>a</sup>Osaka Prefecture University, <sup>b</sup>JASRI,

有機低分子と金属イオン間の配位結合により構築される多孔性結晶性の金属錯体は、有機分子の設計性を生かし、細孔サイズ、形状及び電気伝導性を多様に変化させることができる。そのため、ナノシート化により高い選択性と高い感度を併せ持つセンシング材としての応用が期待される。これまでに、気液界面を用いることで、完全に配向した結晶性の金属錯体ナノシート作製に成功した。一方で、センシング能に大きく影響を及ぼすナノシートの形成状態(厚さ、面積、結晶化度)の制御が課題である。本研究の目的は、気液界面を用いた金属錯体ナノシート合成手法における作製条件(反応時間、表面圧縮度合いなど)がナノシートの形成状態に与える影響を明らかにすることである。そのために、対象とする金属錯体ナノシートの結晶構造・配向状態に関する基礎的な知見を得る必要がある。そこで、本利用課題では、作製条件因子の一つである転写回数が結晶構造へ与える影響とナノシートの熱安定性を調べるために、固体基板上に転写したナノシートに関して X 線回折(XD)測定を行った。転写回数の増加に伴い、out-of-plane XD 測定における回折ピーク位置が異なった。また、加熱下における金属錯体ナノシートの in-plane XD 測定を行った。室温から 75°C 付近までは XD パターンに変化が見られず、135°C 以上ではピークシフトや強度の変化が見られたことから、高温では結晶構造が変化することが示唆された。

キーワード： 気液界面、センシング材、多孔性材料、 $\pi$  共役系、metal-organic framework、微小角 X 線回折

背景と研究目的：

揮発性有機化合物(VOC)ガスのセンシング技術は、環境汚染問題や人体への健康被害対策の観点で重要性が高まっている。一般的に空気中の、ガス分子の精密なセンシングはガスクロマトグラフィーの手法による高価かつ大型な設備が必要とされているために、簡便かつ小型化が求められてきた。別のセンシング手法として、高分子の細孔やグラフェンに形成された細孔を利用し、その細孔でのトラップによる電

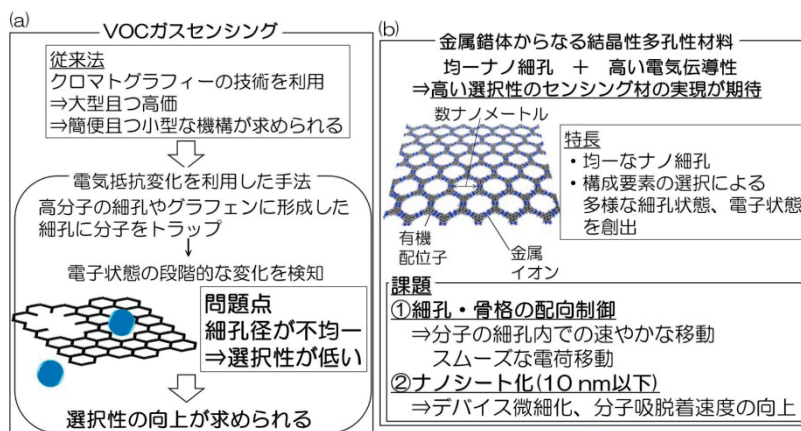


図 1(a) VOC ガスセンシングにおける従来法と期待される

電気抵抗変化を利用した手法、

(b) 本研究提案の多孔性金属錯体結晶のセンシング材応用の概要

子状態変化による検知が検討されている (図 1(a))。この手法では、簡素な装置構成である事や微細化が容易である一方で、検体サイズに対応する均一な細孔の形成が困難であり、選択性に乏しい問題がある。そのため、高い選択性の実現が重要な課題である。その解決策として、金属イオンと有機低分子の配位結合により規則ナノ細孔を構築する結晶性の金属錯体が期待されている(図 1(b)) [1, 2]。採用分子やイオンの組み合わせにより、細孔のサイズや形状の厳密な制御可能である事に加え、金属イオンの含有による導電性の制御が可能であることから多様な検体に対応した高い選択性の実現が期待される。しかしながら、通常の合成手法では粉末 (微結晶)状態であることから、センシング材応用へはナノシート化する必要がある。また、規則細孔の方向をマクロに揃えることで細孔への速やかな検体の吸脱着と一定方向に揃ったスムーズな電荷移動路により、高い感度の実現が可能である。即ち、高配向性の導電性金属錯体ナノシートの創製により、高い選択性と感度を両立した抵抗変化型センサーの実現が期待される。

本研究では、高配向性の金属錯体ナノシートを創製するために、金属イオン水溶液面に配位子溶液の展開により、気液界面にナノシートを形成させる手法に着目した[3] (図 2)。本手法では、高配向性の金属錯体ナノシートが得られることに加え、作製条件の変更により、配向状態を保ちつつ、多様なシート状態を創出することが可能である。申請者は高い配向性の金属錯体ナノシートの作製に成功し、シート面内方向に高い導電性を発現することを明らかにした。一方で、センシング能に大きく影響を及ぼすナノシートの形成状態 (厚さ、面積、結晶化度)の制御が課題である。本研究の目的は、作製条件因子 (反応時間、表面圧縮など)がナノシートの形成状態に与える影響を解明することである。そのために、対象とする金属錯体ナノシートの結晶構造・配向状態に関する基礎的な知見を得る必要がある。本利用課題では、作製条件因子の一つである転写回数が結晶構造へ与える影響作製条件因子の一つである転写回数が結晶構造へ与える影響とナノシートの熱安定性を調べるために、固体基板上に転写したナノシートに関して XD 測定を行った。

## 実験：

### 【試料名、実験方法、使用装置・実験測定条件】

試料名：ベンゼン誘導体-金属(II)ナノシート

トリアジン誘導体ナノシート

波長：1.24 Å (10 keV)

実験方法及び実験測定条件：気液界面で作製されたナノシートをシリコン基板上に転写した超薄膜サンプルを BL19B2 備え付けのスィベルステージ用基板固定治具に固定し、GIXD 測定を行った (He ガス雰囲気下、入射 X 線角度=0.16°)。測定は BL19B2 に設置されている多軸回折計を用い、0 次元検出器による in-plane XD 測定及び out-of-plane XD 測定を行った。また、トリアジン誘導体ナノシートに関して、熱安定性と加熱に伴う構造変化を調べるためにアントンパール社製 DH-1100 の温度制御ステージを用いて、in-situ で GIXD 測定を行った。

## 結果および考察：

これまでに、ベンゼン誘導体-金属(II)ナノシートに関して、20 回シリコン基板上に転写成膜した固体基板サンプルの測定を行い、結晶形成と高い配向状態であることを確認している。今回は、固体基板上に 1 回転写を行ったナノシート試料について測定を行った。In-plane XD プロファイルでは、1 回転写においても、20 回と同様のピークパターンが観測された (図 3(a))。一方で、20 回転写の試料の out-of-plan XD プロファイルでは、ナノシートの積層に由来するピークが 13° から 16° にかけて見られたのに対し、1 回転写時にはピーク強度が小さく、12° から 15° にかけてシフトしていることが確認された(図 3(b))。気液界面におけるナノシートの内外に隙間が存在する。そのために、基板に転写した際にも隙間が残存し、凹凸が生じる。その凹凸によって、複数回の転写では、ナノシートが傾くためにピーク位置がシフトしたと考えられる。また、他の要因として、転写によって生じるナノシート同士

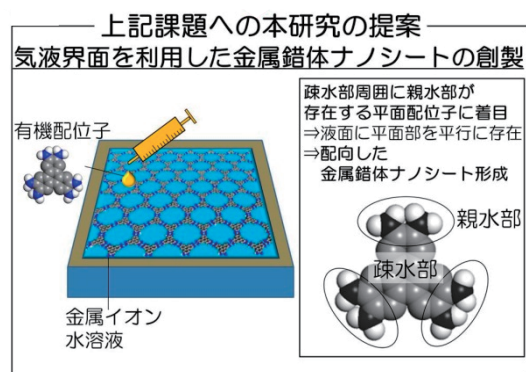


図 2 気液界面を利用した金属錯体ナノシートの創製の概要

の間の距離がXDプロファイルに反映されているためと推測される。

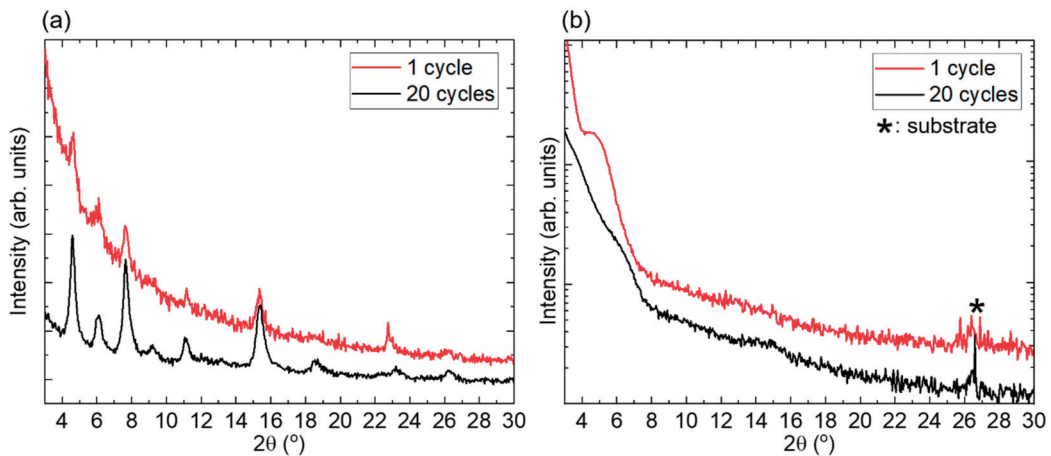


図3 シリコン基板上に成膜したベンゼン誘導体-金属(II)ナノシートのGIXDプロファイル(a) in-plane XRDプロファイル、(b)out-of-plane XRDプロファイル

次に、トリアジン誘導体間の水素結合によって形成されるナノシートの *in-situ* 加熱 XRD 測定の結果を図4に示す。室温から75°Cまでは、同じピークパターンが観測されたことから、結晶構造が保持されていることが明らかになった。更に温度を上昇させ、135°Cに到達した際、ピークのシフトと新たなピークの発現が確認され、異なる結晶構造が形成されていることが確認された。従って、75°Cまではナノシートの構造が保持され、それ以上の加熱によって135°C以上になった場合には結晶構造の相転移が生じることが示唆された。

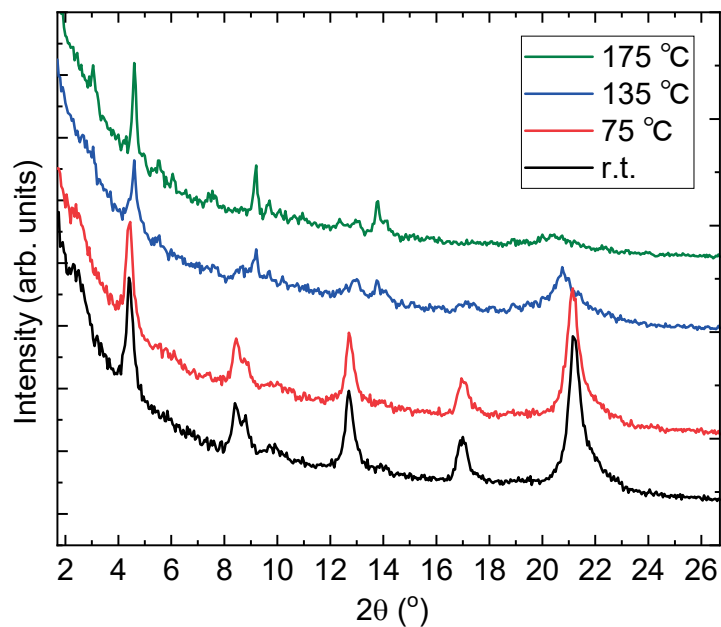


図4 トリアジン誘導体ナノシートの *in-situ* 加熱 in-plane XRD プロファイル

#### 参考文献

- [1] M. G. Campbell, D. Sheberla, S. F. Liu, T. M. Swager and M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 4349.
- [2] L. Sun, M.G. Campbell and M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 3566.
- [3] R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka and O. Sakata et al., *Nat. Mater.*, **2010**, *9*, 565.