

多孔性分子ナノシートの気液界面合成
— 固体基板に転写後の構造解析及び
気液界面その場微小角 X 線回折測定—
Air/liquid Interfacial Synthesis of Porous Molecular Nanosheets
-Structural Analysis of Nanosheets Solid Substrates and Development of
Air/Liquid in-situ Grazing Incident X-ray Diffraction Measurements-

大畑 考司^a, 廣沢 一郎^b, 渡辺 剛^b, 牧浦 理恵^a
Takashi Ohata^a, Ichiro Hirose^b, Takeshi Watanabe^b, Rie Makiura^a

^a大阪府立大学 大学院工学研究科, ^b高輝度光科学研究センター 産業利用推進室

^aOsaka Prefecture University, ^bJASRI,

配位高分子は、有機分子を主成分とした多孔性物質であり、有機分子の設計性を生かし、細孔サイズや形状を多様且つ容易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、透過性と選択性を兼ね備えた分離膜としての応用が期待される。これまでに、気液界面を用いて配位高分子ナノシートの作製に成功しているが、ナノシートの形成状態(厚さ、面積、結晶化度)に影響を及ぼす条件因子、ガス選択性や透過性は未解明である。本課題においては、固体基板に転写した配位高分子ナノシートの構造評価及び気液界面におけるナノシート形成過程解明のためのその場測定に向けた条件確認を行った。波長 0.124 nm における微小角入射 X 線回折(GIXD)測定を行い、in-plane および out-of-plane 測定の両方に関してピークが得られていることから、配位高分子ナノシートは高い結晶性を有し、さらに基板に対して配向していることがわかった。

キーワード： 分離膜、ナノシート、配位高分子、気液界面、微小角 X 線回折

背景と研究目的：

物質の分離・精製は、環境、エネルギー、化学工業などにおいて不可欠な操作である。膜による混合物の分離は、吸着分離や深冷分離などに比べ簡便且つ省エネルギーな方法として重要視されている。分離膜の材料としては、主にポリイミドなどの有機ポリマーが用いられており、作製が容易である一方、細孔径には分布が生じる。それゆえに、選択性(分離効率)を向上させるためには適度な厚みが必要であるが、厚すぎると透過(生産性)が低下するというトレードオフの関係がRobeson upper boundsとして知られている[1]。分離効率と生産性の両方を向上させるために、分子スケールでサイズの定まった規則ナノ細孔を有する極めて薄い膜(以降ナノシートと呼ぶ)の開発が強く望まれている。その候補として、配位高分子など、有機分子を主成分とする結晶性固体が挙げられる[2, 3]。有機分子の設計性を生かし、細孔サイズや形状を多様且つ容易に変化させることができる。しかしながら、一般的に用いられる合成法では微結晶粉末として得られるため、そのナノシート化が大きな課題である。

申請者らはこれまでに、配位高分子ナノシートの作製に成功している [4, 5]。これは結晶性且つ完全配向した配位高分子超薄膜の初めての例であり、気体と液体が接する2次元界面において形成されている点の特徴である。一方で、この手法を適用できる分子の種類やナノシートの形成状態(厚さ、

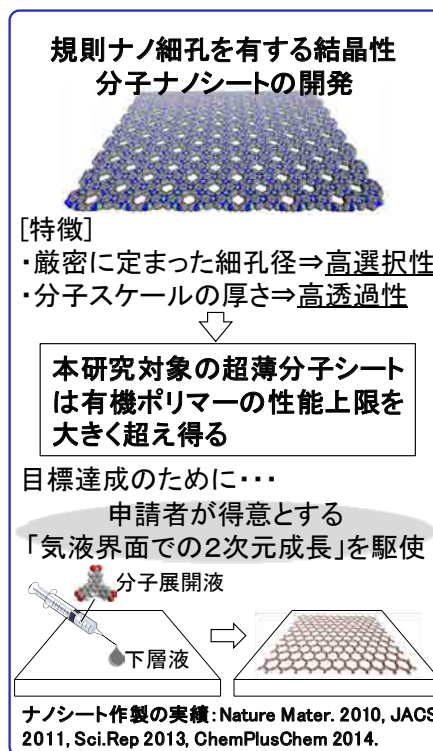


図 1. 研究目的の概要図

面積、結晶化度)に影響を及ぼす条件因子、ガス選択性や透過性は未解明である。そこで、本研究ではこれらの点を明らかにし、究極の性能を有する分離膜開発に向けた原理確認を行う。そのために、気液界面でのナノシートの界面で分子が連結し長周期構造を形成する過程を逐次把握する必要があり、その場GIXRD測定を行うことによる構造解析は必須である。本利用において、今後の気液界面でのナノシートのその場GIXRD測定に向け、固体基板に転写後のナノシートの構造評価を行うことを利用目的とした。

実験：

【試料】 トリフェニルベンゼン誘導体分子ナノシート(略称:NS1、膜厚：7 nm)

実験方法：気液界面で作製された NS1 をシリコン基板上に転写した超薄膜サンプルを BL19B2 備え付けのスイベルステージ用基板固定治具に固定し、微小角(GI)X線回折(XRD)を行った(Heガス雰囲気下、入射X線角度 $=0.16^\circ$)。測定はBL19B2に設置されている多軸回折計を用いた。また、超薄膜サンプルの基板への配向性を調べるために、0次元検出器によるin-plane GIXRD測定及び 2θ スキャン測定(便宜上out-of-planeと以降示す)により得られるXRDプロファイルを用いた結晶構造の解析に加え、2次元検出器を用いた2次元X線回折測定を行うことにより詳細な配向性評価を行った。

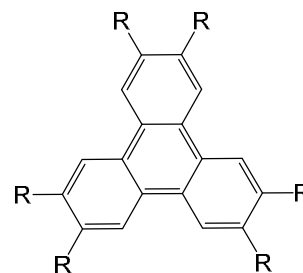


図2. トリフェニレン誘導体

実験条件

【波長】 0.124 nm (10 keV)

【回折計】

測定はBL19B2に設置されている多軸回折装置を用いて行った。受光側は2基の4象限スリット(入射側:横6 mm, 縦0.3 mm, 受光側:横10 mm, 縦2 mm)とソーラースリット(発散角度 0.13°)でコリメーションを形成した。

【試料の固定】

試料はBLに準備されている標準的な試料ホルダーを用いて試料を保持し、BLに備え付けのHeカプトドーム内に収納した。

【試料位置調整】

試料面法線が回折装置の ϕ 軸と並行になるように試料を設置した。BLで一般的に用いられているマクロコマンドを使用して試料位置調整を行った。

結果および考察：

・反応時間がNS1結晶形成に与える影響

気液界面での反応時間の変更がNS1結晶形成及び構造に与える影響調査するために反応時間を60分間と1分間の二条件を選択した。60分間の条件に関しては過去にNS1をシリコン基板上に複数回転写することにより作製されたサンプルをGIXRD測定を行った際(2016B2期、BL19B2)のin-plane GIXRDプロファイルを用いた。反応時間を1分間に設定したNS1に関しても同様にシリコン基板上に作製されたサンプルを用いた。

図3(a)にそれぞれのin-plane GIXRDパターンを示す。図3(a)より反応時間を1分間にした場合でもNS1は結晶化することが確認された。更に、 $2\theta=3.8^\circ$ 付近の(100)のピークを詳細に解析した結果(図3(b))、ほぼ同じ大きさのFWHM値($0.554(3)^\circ$ (60分間)、 $0.539(6)^\circ$ (1分間))を示すことが明らかになった。従って、NS1結晶形成は反応時間には依存しないことが示唆された。

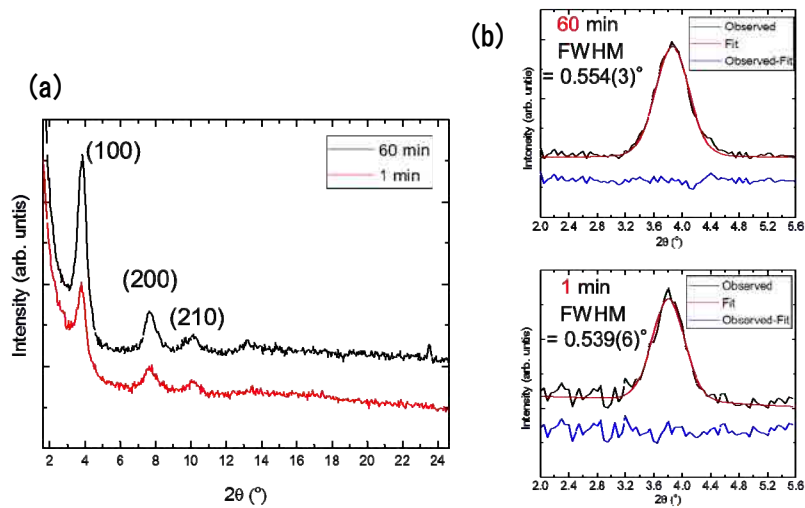


図 3. (a) 反応時間毎の in-plane GIXRD プロファイル、
(b) $2\theta=3.8^\circ$ 付近の(100)のピークの詳細解析

・ 2次元 X 線回折イメージを用いた配向性評価

この NS1 の配向性を確認するために、0次元検出器を用いた in-plane 及び out-of-plane GIXRD プロファイルと 2次元 X 線回折イメージを用いて解析を行った。反応時間が 1 分の NS1 の 2次元 X 線回折イメージとそれぞれ軸に対応する in-plane 及び out-of-plane GIXRD プロファイルを図 4 に示す。in-plane 及び out-of-plane GIXRD プロファイルを比較すると、out-of-plane と in-plane で回折パターンが異なっていることが明らかになった。この結果から、NS1 は 1 軸配向性の多結晶薄膜であることが示唆された。更に、2次元 X 線回折イメージを用いて、その配向状態を詳細に調べた。2次元 X 線回折イメージより、 $2\theta_z$ 軸上から大凡軸に垂直な形状で(001)のピークが確認された一方で、 $2\theta_{x,y}$ の軸上における $2\theta_{x,y} = 21.8^\circ$ 付近には殆ど観測されなかった。また、その回折イメージは 21.8° を中心とし、広い角度にわたるものであったことから、シリコン基板上において、NS1 は配向に分布が生じていることが示唆された。この原因として、物理的な転写が及ぼす NS のずれ、気液界面での NS の存在状態そのものに起因するもの及びバリアで寄せ集める際の NS 同士の衝突及び重なり合いなどが予測されるが、この原因の特定のためには、気液界面でのその場測定を行うことが必要であると考えられる。

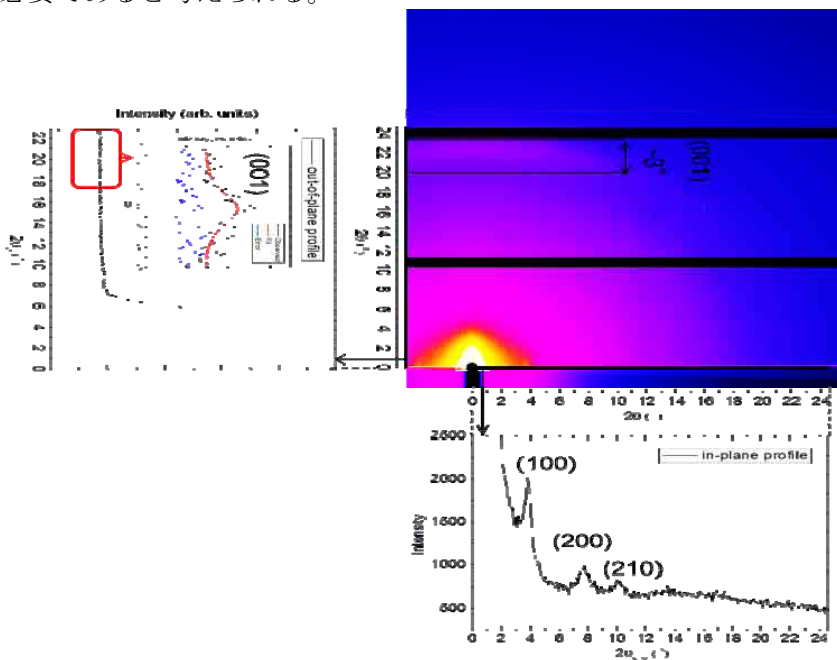


図 4. 0次元検出器及び2次元検出器を用いた NS1 結晶の配向性評価

今後の課題：

今回の測定によりシリコン基板上において、NS1 は配向に分布が生じていることが分かった。この分布の由来及び気液界面での結晶形成・存在状態を解明するためには気液界面その場微小角 X 線回折測定 of 技術確立をする必要があると考えられる。

参考文献：

- [1] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- [3] H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, **112**, 673 (2012).
- [4] 牧浦理恵 他, 平成 21 年度 重点ナノテクノロジー支援課題報告書(2009A), 2009A1703.
- [5] R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata and H. Kitagawa, *Nat. Mater.*, **9**, 565 (2010).