

# 分離膜向け多孔性分子ナノシート結晶の気液界面合成と —微小角X線回折による固体基板に転写したナノシートの構造解析— Air/Liquid Interfacial Synthesis of Porous Molecular Nanosheet Crystals -Structural Analysis of Nanosheets Deposited 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,

有機分子を主成分とした結晶性の多孔性高分子は、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、気液界面を用いて多孔性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多孔性分子ナノシートの構造評価を行った。波長 0.124 nm における微小角入射 X 線回折 (GIXRD) 測定を行い、in-plane および out-of-plane 配置の両方に関して回折ピークが得られていることから、多孔性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。更に、気液界面に展開する有機分子溶液濃度を変更することで得られるナノシートの結晶構造が変化する事が明らかになった。

**キーワード：** 分離膜、ナノシート、多孔性分子ナノシート、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、多孔性分子ナノシートなど、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出来る。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[R. Makiura et al, Nature Mater. 2010, 日本経済新聞などに掲載, SPring-8 BL13XU実験により得られた成果] [4, 5]。これは結晶性且つ完全配向した多孔性分子ナノシート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。最近では、この気液界面を用いた手法により、金属を含まない

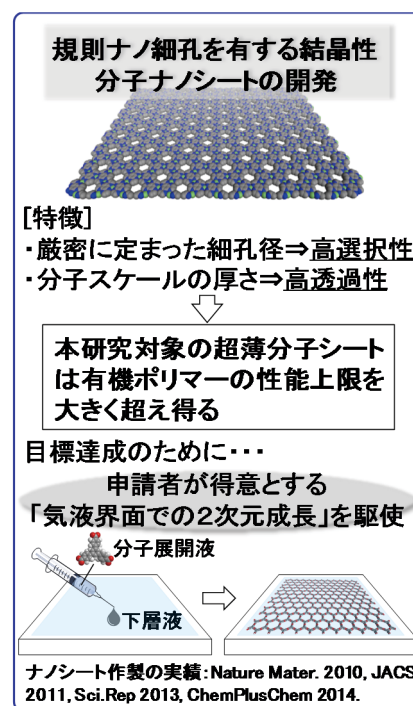


図 1. 研究目的の概要図

有機分子のみからなる分子ナノシートの作製に成功した[6]。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、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る、その場GIXD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分子ナノシート形成過程の詳細な解明に向け、固体基板に転写後のナノシートの構造評価を行い、構造状態及び配向状態を把握することを利用目的とした。

## 実験方法：

### 【試料】

試料名：1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)-benzene(略称:BTB)(図 2(a))[6]と類似のベンゼン誘導体を構成要素とする水素結合型ナノシート(略称：NS)

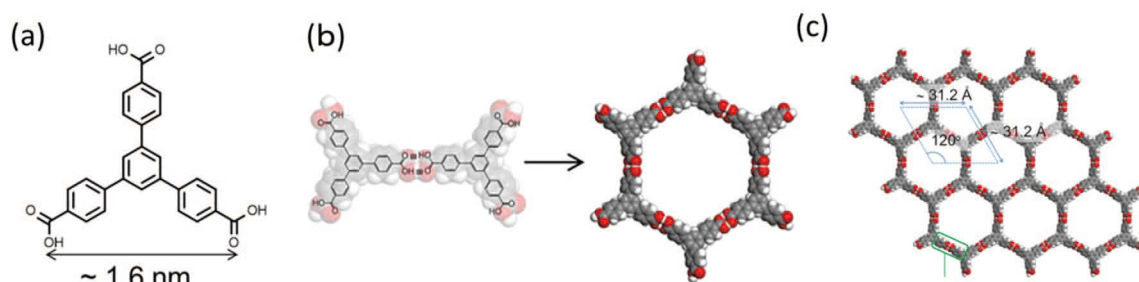


図 2. BTB 分子と気液界面で形成される NS (LINAS-1)[6]

(a)BTB の分子構造、(b)BTB 間の水素結合により形成される NS、(c)LINAS-1 の構造

これまでに、BTB を気液界面に展開する事で、BTB 同士が水素結合により連結し(図 2(b))、ヘキサゴナルの結晶構造を有する分子 NS (図 2(c), LINAS-1)が形成されることが明らかになっている[6]。本測定では、その BTB に類似の分子構造を有するベンゼン誘導体を用いて、同様に気液界面に NS を作製した。気液界面で作製された NS 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、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た。また、超薄膜サンプルの結晶構造と基板に対する配向状態を調べるために、0 次元検出器による in-plane GIXD 測定及び out-of-plane GIXD 測定を行った。また、気液界面での作製条件が結晶構造に与える影響を調べた。本測定では、気液界面に展開するベンゼン誘導体溶液の濃度に着目し、低濃度、高濃度のそれぞれの条件で作製した NS の結晶構造の違いを調べた。

【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 基の四象限スリット(入射側:横 6 mm, 縦 0.3 mm, 受光側:横 10 mm, 縦 2 mm)とソーラーズスリット(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  $\phi$  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：

### 【測定内容、結果の概要】

シリコン基板に転写した NS の in-plane XRD パターンを図 3 に示す。低濃度で作製した NS の XRD パターンは高濃度のものとは異なることが明らかになった。この結果から、展開液濃度変更が気液界面で形成される NS の結晶構造を変化させることが示唆された。以降、低濃度で形成さ

れる結晶構造を NS-low と称し、高濃度の際に形成されるものを NS-high とする。このピークパターンから、結晶構造を解析した結果、NS-low の場合、既報の BTB と同様のヘキサゴナルの結晶構造を有することが示唆された[6]。一方で、NS-high の場合では、上記の構造と異なる結晶構造を形成することが明らかとなった。これらの結果から、気液界面での作製条件変更が結晶形成に大きく影響を与えることが示唆された。

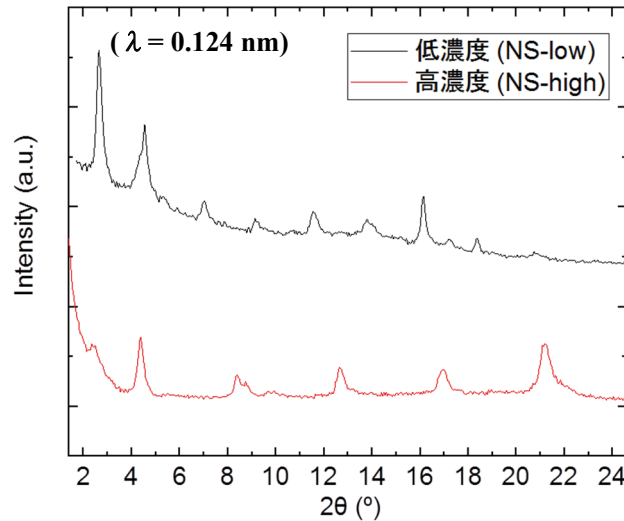


図 3. NS-low と NS-high の in-plane XRD パターン

次に out-of-plane XRD パターンを図 4 に示す。その結果、in-plane XRD パターンで現れたピークが確認されなかったことから、高い配向性を有する事が示唆された。また、 $2\theta=22^\circ$ 付近のピークから、LINAS-1 と同様に  $\pi$ - $\pi$  相互作用によってシートが積層した状態になっていることが明らかになった。

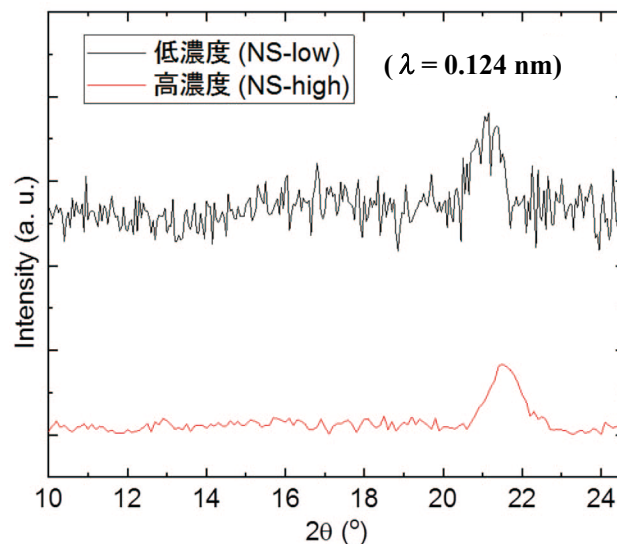


図 4. NS-A と NS-B の out-of-plane XRD パターン

#### まとめと今後の課題：

気液界面法により作製したナノシートを固体基板上に転写した試料の GIXRD 測定を行った結果、気液界面に展開するナノシートの構成要素分子の溶液濃度が、ナノシートの結晶構造に影響を与えることが明らかになった。一方で、この展開液濃度の影響が、気液界面でナノシートが形成されるどの段階（展開直後、静置時、表面圧縮時）で生じているか、不明である。そこで、今後の課題として、気液界面のその場 GIXRD 測定実施により、ナノシートの詳細を解明する。

参考文献：

- [1] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008)
- [2] S. Kitagawa et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004)
- [3] H.-C. Zhou et al., *Chem. Rev.*, **112**, 673 (2012)
- [4] 牧浦 理恵ら、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 et al., *Nat. Mater.*, **9**, 565 (2010)
- [6] R. Makiura et al., *ACS NANO*, **11**, 10875 (2017)