

## 液相界面ボトムアップ法による分離膜向け分子ナノシートの創製と構造解析

### Structural Analysis of Molecular Nanosheets for Separation Membrane Assembled with a Bottom-Up Approach at Liquid Interfaces

大畑 考司<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>, Ichiro Hirotsawa<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,

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。また、ビーム打ち下ろし設定における水表面からの全反射の確認を行った。

**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 [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、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、得られた薄膜

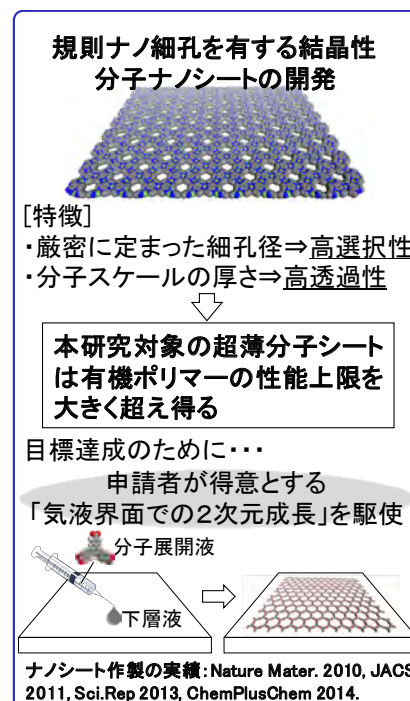


図 1. 研究目的の概要図

の構造解析は必須である。固体基板に転写後のナノシートの構造評価に加え、気液界面におけるその場X線回折測定を行い、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。

### 実験：

#### 【試料】

試料名：トリフェニルベンゼン誘導体分子ナノシート(略称:NS1)

ベンゼン誘導体分子ナノシート(略称:NS2)

#### 実験方法

自作したテフロン製シャーレ型トラフ(略称：トラフ)の気液界面に形成される NS の微小角(GI) X線回折を行った。測定は BL19B2 に設置されている多軸回折計を用いた。また、トラフを BL19B2 備え付けの XY ステージと He カプトンドームを用いて測定するために、自作のステージを XY ステージに固定し、その自作ステージ上部にトラフを設置することにより、He カプトンドーム内部に収納した。その後、Ge ウエハを用いて、ビームを 0.11422° 打ち下ろすことにより、液面から反射され、検出されるビームの強度が最大になるように設定した。また、テフロン製バリアで NS を寄せ集めることにより、検出されるプロファイルの変化に関して調査を行った。

【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 8 mm, 縦 0.4 mm, 受光側：横 10 mm, 縦 10 mm)とソーラスリット(発散角度 0.19°)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 カプトン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。

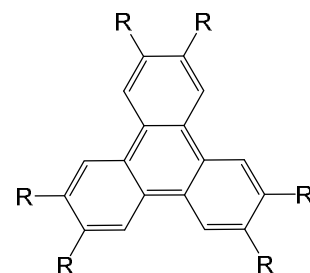


図 2. トリフェニレン誘導体

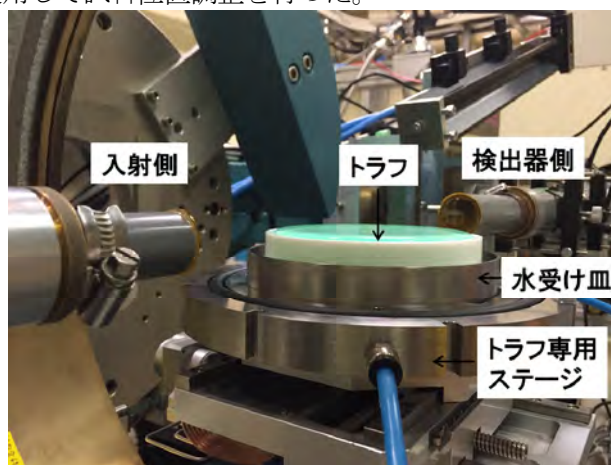


図 3. 気液界面のその場 X 線回折用装置

### 結果および考察：

気液界面の NS1 に関する in-plane GIXRD プロファイルと過去に気液界面で作製された NS1 をシリコン基板上に転写した試料の GIXRD 測定を行った際(2016B2 期、BL19B2)の in-plane GIXRD プロファイルを図 4(a)に示す。気液界面の NS1 に関するプロファイルにおいて、シリコン基板上の NS1 で観察された回折ピークとほぼ同じ回折角にピークが非常に弱い強度で観察された。ピーク強度が小さくなった原因として、シリコン基板上の NS1 は転写を複数回行っているために累積膜厚が

数十～数百ナノメートルのスケールであるのに対し、気液界面の NS1 の膜厚は数ナノメートルであるために強度が小さくなったと考えられた。ビームライン上流のモノクロメーターの入射 X 線強度の揺らぎと Ge ウエハーの固定が不十分であったためにより、入射角がスキャン中に徐々にずれていったことも原因の一つと推定された。また、回折計のモーターに由来すると考えられる振動により、液面が揺れることが確認されたことから、液面の振動している間のスキャンデータがノイズとして反映されていることも示唆された。これらから、除振機構及びビーム打ちおろし機構の改良が必要であることが分かった。

気液界面に作製した NS2 を用いたバリアでの圧縮前後に関する in-plane GIXRD プロファイルの変化を図 4 (b) に示す。プロファイル比較の結果、圧縮有りの場合にピーク強度が増大した。バリアで圧縮を行った場合、ビーム上に存在する NS2 の分子数が圧縮なしの場合に比べて多いためピーク強度が大きくなったと示唆された。

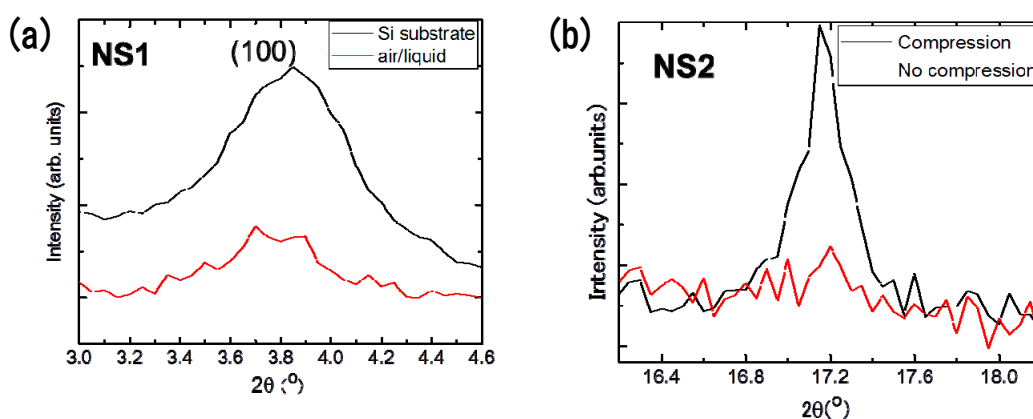


図 4. 気液界面での NS 由来のピークプロファイル

(a)シリコン基板上と気液界面での NS1 由来のピークの比較, (b)バリアでの圧縮の有無の違いによる NS2 由来のピークの比較

#### 今後の課題：

本実験課題においては、気液界面に作製した配位高分子ナノシートのその場 XRD 測定を行った。その結果、安定したその場測定を行うためには、光学系及び実験装置の更なる改良を行う必要があることが明らかになった。本研究で目的とするナノシートの形成過程の解明及び作製条件因子がナノシートの形成状態に与える影響の解明を達成するためには、気液界面におけるその場測定が必要である。そのために、今回明らかになった問題を解決していく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).