

高性能分離膜応用を目指した多孔性分子ナノシートの 液相ボトムアップ創製

Bottom-up synthesis of porous molecular nanosheets toward realizing
high-performance separation membranes

研究代表者 大阪府立大学 大学院工学研究科 准教授 牧浦 理恵

Rie Makiura

共同研究者 大阪府立大学 大学院工学研究科 博士前期課程 西野 泰平

Shinpei Nishino

共同研究者 大阪府立大学 大学院工学研究科 博士後期課程 大畑 考司

Takashi Ohata

Highly crystalline molecular porous frameworks such as metal organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs) and hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) have attracted considerable attentions due to their highly regulated nanopores and rich structural diversity. By creating nanosheets with such porous materials, they can be used an ideal separation membrane with both high permeability and high selectivity. We have succeeded in creating highly oriented MOF and HOF nanosheets by developing an air/liquid interfacial synthesis. However, the synthetic condition factors that affect the nanosheet morphology (thickness, area, crystallinity), gas selectivity and permeability are still unknown. In order to understand how the synthetic parameters influence nanosheet formation, here we conducted crystal structure analyses of the nanosheets by both *in-situ* and *ex-situ* grain incidence X-ray diffraction (GIXRD) measurements. We first established *in-situ* GIXRD measurements system by creating original sample holder and careful examination of the diffraction systems. In addition, we found that the solution concentration and acidity sensitively influence the crystal structure of the nanosheets assembled at the air/liquid interfaces.

要旨

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ことが明らかになった。

1. まえがき

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（図1）。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

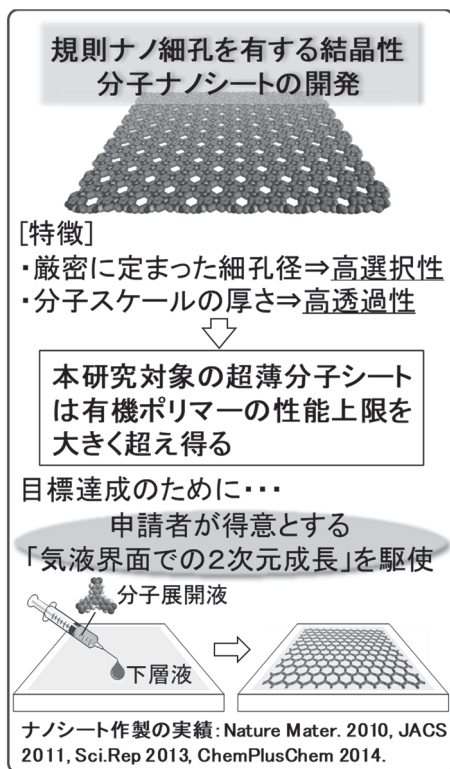


図1 研究目的の概要図

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が特徴である。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。本研究においては、気液界面その場 GIXRD 測定技術確立と、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目的とした。

2. 実験

2.1 試料

1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)-benzene (略称:BTB) (図 2a)⁽⁶⁾ と類似の三角形分子を構成要素とする水素結合型ナノシートおよびベンゼン誘導体ナノシート(略称: NS)

2.2 水素結合型ナノシートの作製

これまでに、BTB (図 2a)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 2b)、ヘキサゴナルの結晶構造を有する分子 NS (図 2c, 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(図 3)。

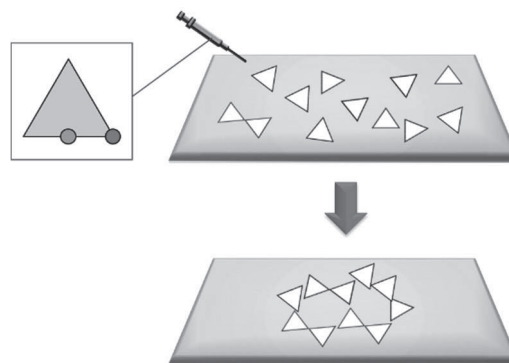


図2 気液界面ナノシート作製の概要図

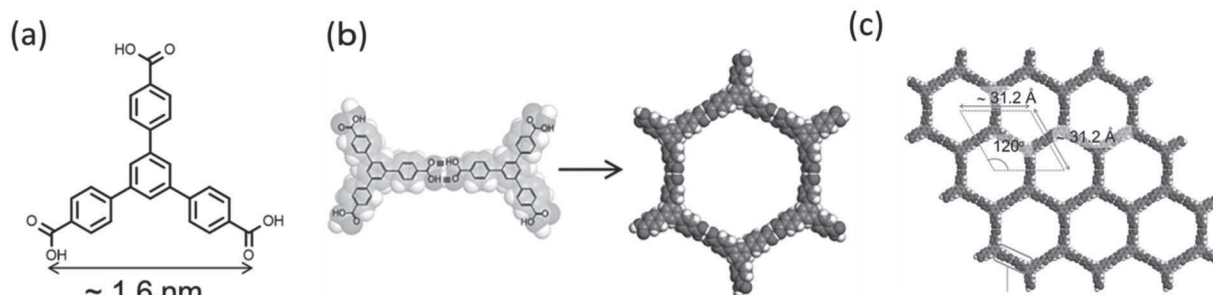


図3 BTB 分子と気液界面で形成される NS (LINAS-1)⁽⁶⁾

(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

2.3 ベンゼン誘導体ナノシートの作製

浅い容器(トラフ)に硝酸銅水溶液または塩酸水溶液を満し、その表面にベンゼン誘導体の溶液をシリンジを用いて展開した。

2.4 気液界面その場微小角X線回折測定

自作したテフロン製シャーレ型トラフ内の気液界面に形成されるナノシートに対して微小角入射 X 線回折 (GIXRD) 測定を行った (図4)。本測定では試料の上流に設置した Ge 単結晶ミラーを用いて単色 X 線を液面に打ち下ろし、液面に入射する角度を調整した。本実験は、入射角度を 0.114 度とした。GIXRD 測定は He ガス雰囲気中で実施し、BL19B2 に設置されている多軸回折計を用いた。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。

X線の波長は 0.124 nm (10 keV) に設定し、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) とソーラー スリット (発散角度 0.19°) でコリメーションを形成した。

気液界面測定における試料周りの構成

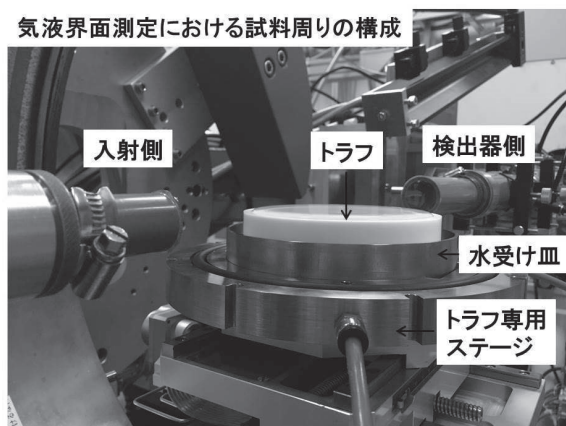


図4 気液界面その場GIXRD測定における試料周辺の構成

2.5 固体基板上試料の微小角X線回折測定

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、GIXRD 測定を行った (図5, 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 GIXRD 測定及び out-of-plane GIXRD 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

固体基板(Si基板)サンプル測定における設置図

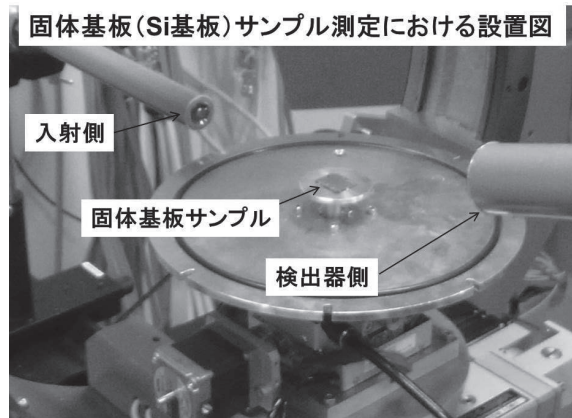


図5 固体基板サンプルのGIXRD測定における試料周辺の構成

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。

X線の波長は 0.124 nm (10 keV) に設定し、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 スリット (発散角度 0.13°) でコリメーションを形成した。試料はビームラインにて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、備え付けの He カプトドーム内に収納した。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。ビームラインにて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。

3. 結果と考察

3.1 水素結合型ナノシートのその場 GIXRD 測定^[1]

これまで、気液界面におけるその場 GIXRD 測定を行った際、固体基板上に転写された NS 結晶の回折ピーク位置に殆ど検出されなかったことが確認されている。これは、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。また、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 単結晶ミラ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。そのために本利用では、測定技術に関する課題の解決を目的に行った。

気液界面に形成された LINAS-1 の GIXRD パターンを図 6 に示す。これまでに同じ分子を気液界面で作製及び測定した際、明瞭なピークが確認されなかった。その結果に対し、本利用では 2.65° 付近にピークが確認された。この結果から、課題とされていたモノクロメーターの入射 X 線強度の揺らぎと Ge 単結晶ミラーの固定が改善されたことが示唆された。更にそのピークに関して、テフロン製バリアを用いた気

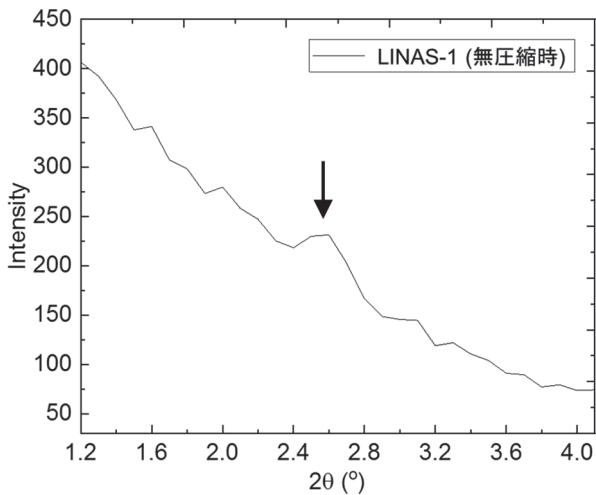


図 6 気液界面での LINAS-1 の回折ピーク

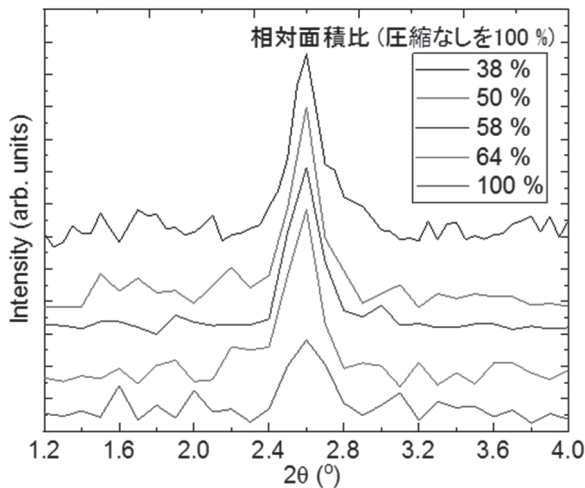


図 7 バリアでの圧縮に伴うピークの変化

表 1 圧縮によるピーク強度の変化

相対面積比 (%)	無圧縮時のピーク強度を1.0とした際の強度比
100	1.0
64	2.5
58	2.5
50	3.0
42	2.5

液界面の LINAS-1 の圧縮に伴う、ピークの変化を調査した。その結果、圧縮に伴い、background 強度に対するシグナル強度の比が増加することが確認された(図 7, 表 1)。また、高圧縮状態でも $2\theta = 2.65^\circ$ にピークが確認された。これらの結果から、圧縮に伴って気液界面に存在する超薄膜の密度が増加及び圧縮した場合でも結晶構造の破壊が生じていないことが示唆された。

3.2 固体基板上的の水素結合型ナノシート^[2-7]

シリコン基板に転写した NS の in-plane XRD パターンを図 8 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

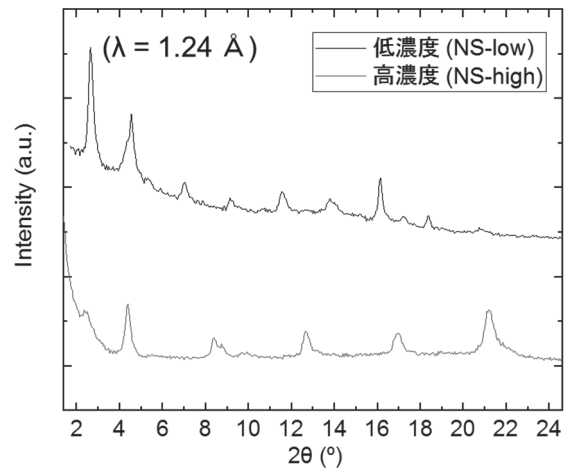


図 8 NS-low と NS-high の in-plane XRD パターン

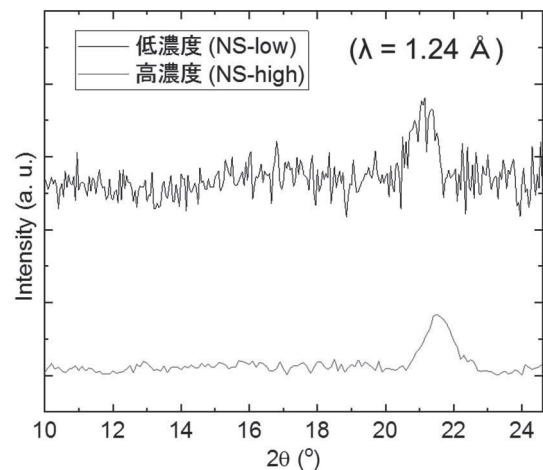


図 9 NS-low と NS-high の out-of-plane XRD パターン

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。

次に out-of-plane XRD パターンを図9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 π - π 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。

XRD 測定結果より想定される水素結合型ナノシートの2種類の構造を図10に示す。溶液が低濃度においては1種類の水素結合のみが形成され、比較的大きな細孔径を有する構造が構築される(図10a)。一方で、溶液が高濃度の条件においては、分子同士がより密に配列し、2種類の水素結合を形成し、その結果小さい細孔を有する構造が形成されることが示唆された。

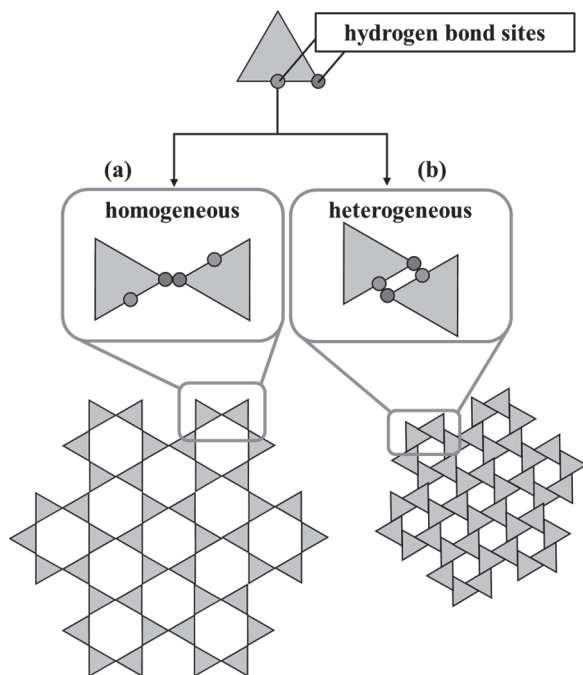


図9 NS-lowとNS-highのout-of-plane XRDパターン

3.3 ベンゼン誘導体ナノシートの気液界面その場GIXRD測定^[8-16]

硝酸銅水溶液上で形成される金属錯体NSに関して、気液界面でのその場測定を行った。気液界面でのベンゼン誘導体-銅(II)イオンの金属錯体NSのその場測定結果を図11に示す。その結果、 $2\theta=4.5^\circ$ にピーク

が確認されたことから、結晶構造が気液界面と固体基板との両方で同じ状態であることが推測された。しかしながら、固体基板上で $2\theta=4.5^\circ$ 以降の高角度に検出されたピークは気液界面では検出されなかった。その原因として、気液界面での回折ピーク強度が基板に比べ著しく小さく、バックグラウンドにピークが埋もれているためであると考えられる。次に、希塩酸上に溶液を展開し、水素結合から成るNSを形成後、高濃度の硝酸銅水溶液(0.4 M)を液相に希塩酸に注入することで、水素結合部が配位結合に変換させる手法を用いて、NS構造に伴う回折ピークの変化に関して調査した(図12)。しかしながら、ピーク強度が小さいことから、バックグラウンドに埋もれており、詳細な結晶状態変化の情報が得られなかった。

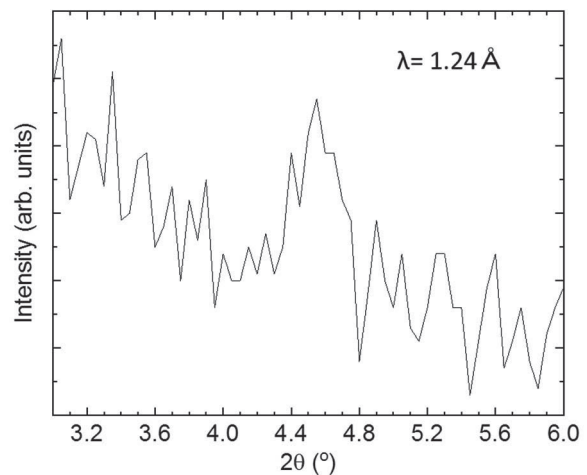


図11 気液界面でのベンゼン誘導体-銅(II)ナノシートのin-plane XRD プロファイル

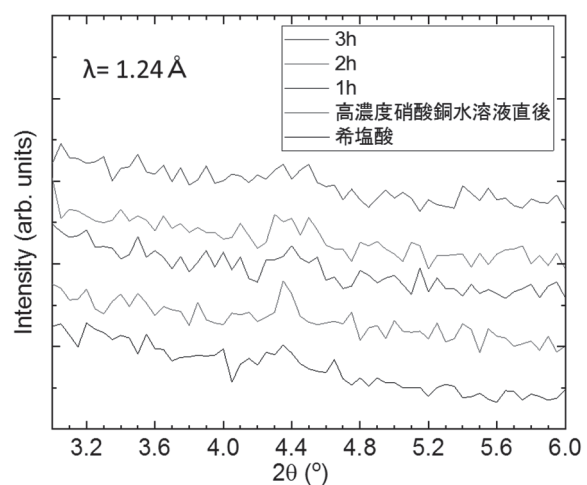


図12 気液界面でのベンゼン誘導体-銅(II)イオンナノシートのin-plane XRD プロファイル

3.3 固体基板上的ベンゼン誘導体ナノシート^[17-18]

ベンゼン誘導体溶液を各種水溶液（硝酸銅水溶液, 希塩酸 (pH=2)）に展開することで形成されるNSをシリコン基板に転写したサンプルの in-plane XRD プロファイルを図 13 に示す。硝酸銅水溶液の場合では、ベンゼン誘導体のカルボキシル基と銅(II)イオン間で配位結合が形成する一方で、希塩酸の場合では、カルボキシル基間での水素結合が形成し、異なる結晶構造となることが推測された。得られた XRD プロファイルから、硝酸銅の含有の有無の違いによって異なるピークパターンとなることが明らかになった。従って、推測の通り、気液界面で異なる結合様式の形成によって、違う結晶構造となることが示唆された。

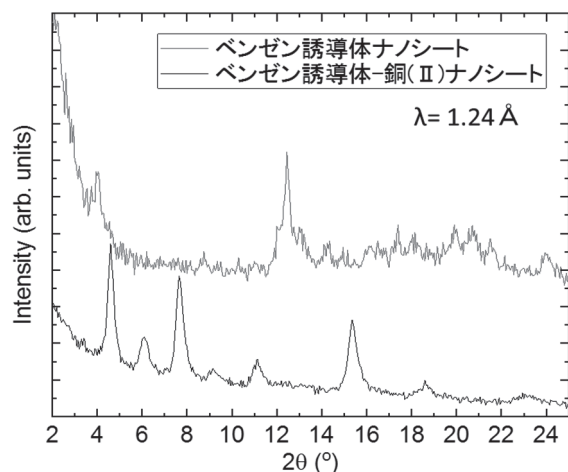


図 13 シリコン基板上に転写したベンゼン誘導体を構成要素とするナノシートの in-plane XRD プロファイル

4. まとめと今後の展開

気液界面を用いて分子膜を作製する手法は古くから知られているが、長鎖アルキルを含有した分子に適用される場合がほとんどであった。本研究において、長鎖アルキルを含まない分子にも適用可能であり、放射光X線回折測定により、単分子膜や多層膜、多孔質膜など様々な分子膜が作製できることを示すことができた。今後はさらにライブラリを充実させ、本手法の優位性と制限を明確に示し、基盤技術として確立させる。

分離膜材料の主流は有機ポリマーであり、それは現在も変わらないが、20年ほど前から新しい分子膜材料としてゼオライトが研究され、現在実用化されている例がある。本研究で対象とした分子膜は、高い分離能と透過性を有する分離膜として期待されるが、

応用利用には、欠陥の存在が課題である。この点に関して、膜の面積化、良質化、有機ポリマーとの複合化などを継続して検討し、実用化につなげたい。

発表論文

- [1] Ohata Takashi, Hirosawa Ichiro, Watanabe Takeshi, Makiura Rie, “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”, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 2018年.
- [2] 西野 泰平, 牧浦 理恵, 異種水素結合を用いた多孔性分子ナノシートの構造多様性, 第 11 回関西無機機能性材料研究会, 2019年.
- [3] Rie Makiura, “Liquid-phase interfacial nanoassembly of molecular building units into porous nanosheet crystals”, Joint Symposium of Asia Five Universities, Japan, 2017年.
- [4] Rie Makiura, “Air/liquid Interfacial nanoassembly of molecular building units into porous nanosheet crystals”, 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (11th JCSMCC), Japan, 2017年.
- [5] 牧浦 理恵, 気液界面における多孔性分子ナノシートの創製: 細孔サイズと形状の制御に向けた多成分の適用, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会, 2018年.
- [6] Rie Makiura, Interfacial nanocrafting of molecular building blocks into crystalline porous nanosheets. The 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7), 2019年.
- [7] 牧浦 理恵, 気液界面に形成された多孔性分子ナノシートの構造とモルフォロジ制御, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 2017年.
- [8] 大畑 孝司, 牧田 龍幸, 竹谷 純一, 牧浦 理恵, “高配向性 metal-organic framework ナノシート結晶の形態と電気的特性の相関調査”, 日本化学会第 98 春季年会, 2018年.
- [9] 牧浦 理恵, Electronic state tuning of molecular-based porous frameworks by introducing guest molecules into pores, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017年.
- [10] 大畑 孝司, 牧浦 理恵, 高配向性ニッケル錯体ナノシート結晶の気液界面合成, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017年.
- [11] Takashi Ohata, Rie Makiura, Synthesis of highly orientated metal-organic framework nanosheet crystals composed of triphenylene derivative at air/liquid interfaces, The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), Australia, 2017年.
- [12] 大畑 孝司・牧田 龍幸・竹谷 純一・牧浦 理恵, 電子機

- 能性 MOF ナノシート結晶のシート形態・配向性と電気的特性の相関関係調査, 第 64 回高分子研究発表会, 2018 年.
- [13] 測上 晃輝・牧浦 理恵, 気液界面における細孔径可変 MOF 薄膜の作製, 第 64 回高分子研究発表会, 2018 年.
- [14] 測上 晃輝・牧浦 理恵, Pore-size-adjustable MOF nanosheets assembled at air/liquid interfaces. 錯体化学第 68 回討論会, 2018 年.
- [15] 大畑 考司・牧田 龍幸・竹谷 純一・牧浦 理恵, OF ナノシート結晶の電子機能の開拓:配向性・シート形態と電気的特性の調査, 錯体化学第 68 回討論会, 2018 年.
- [16] 大畑 考司・牧田 龍幸・竹谷 純一・牧浦 理恵, 電子機能性 metal-organic framework ナノシート結晶の電気特性とモルフォロジーの相関調査, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会, 2018 年.
- [17] Takashi Ohata, Rie Makiura, Electronic functional MOF nanosheet crystals varied by orientation and morphology, The 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018 年
- [18] Takashi Ohata, Rie Makiura, Creation of electrically conductive metalorganic framework nanosheets utilizing liquid-phase interfacial coordination. Okinawa colloids, 2019 年.

参考文献

- (1) L. M. Robeson, "The upper bound revisited" *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008) .
- (2) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, "Functional Porous Coordination Polymers", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004) .
- (3) H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, "Introduction to Metal-Organic Frameworks", *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, K. Tsuchiyama, E. Pohl, K. Prassides, O. Sakata, H. Tajiri, O. Konovalov, "Air/Liquid Interfacial Nanoassembly of Molecular Building Blocks into Preferentially-Oriented Porous Organic Nanosheet Crystals via Hydrogen Bonding", *ACS Nano*, **11**, 10875-10882 (2017).
- (6) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, "Surface Nano-Architecture of a Metal-Organic Framework", *Nature Materials*, **9**, 565-571 (2010).