

分離膜向け分子ナノシートの液相界面合成に向けた 気液界面 GIXD 技術の確立

Establishment of in-situ GIXD Measurements at Air/Liquid Interfaces for Structural Analysis of Molecular Separation Membrane Assembled at Liquid Interfaces.

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 [5,6]。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

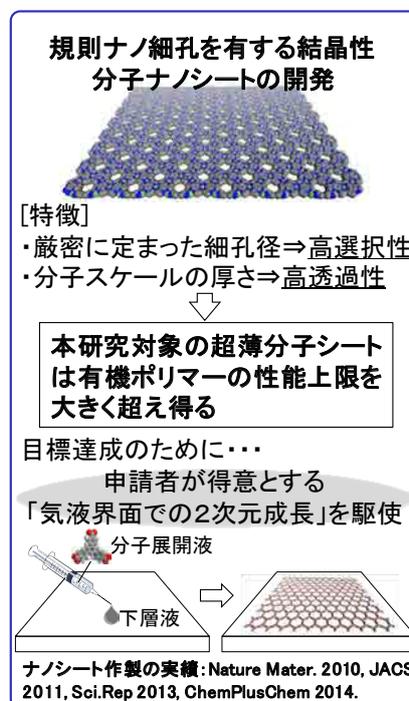


図1. 研究目的の概要図

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、気液界面その場GIXD測定技術を確認するために、原理と2017A期にBL19B2にて実施した際に確認された課題の改善の確認を行った。

実験：

試料名：1,3,5-tris-(4-carboxyphenyl)-benzene (略称:BTB)

BTBにより形成されるナノシート (略称：LINAS-1[4])

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)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(GI)X線回折測定を行った。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(θ_1)を調整する。本実験は、 θ_1 を 0.114° とした。GIXD測定はHeガス雰囲気で行われ、BL19B2に設置されている多軸回折計を用いた。今回は、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。

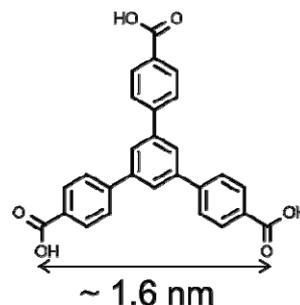


図 2. 1,3,5-tris-(4-carboxyphenyl)

【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)とソーラースリット(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：

これまで、気液界面におけるその場 GIXD 測定を行った際(2017A 期、BL19B2)、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 GIXD パターンを図 3 に示す。2017A 期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 4, 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。

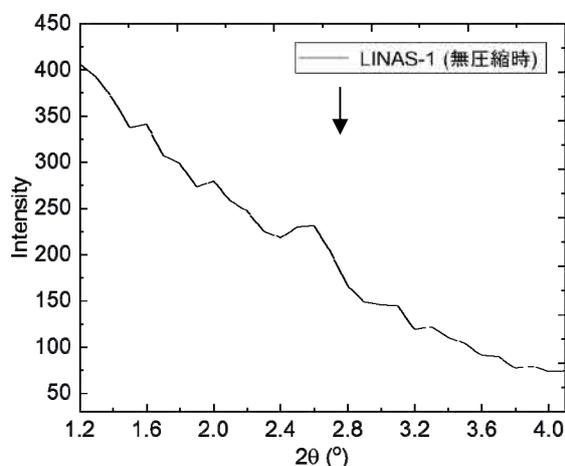


図 3. 気液界面での LINAS-1 の回折ピーク

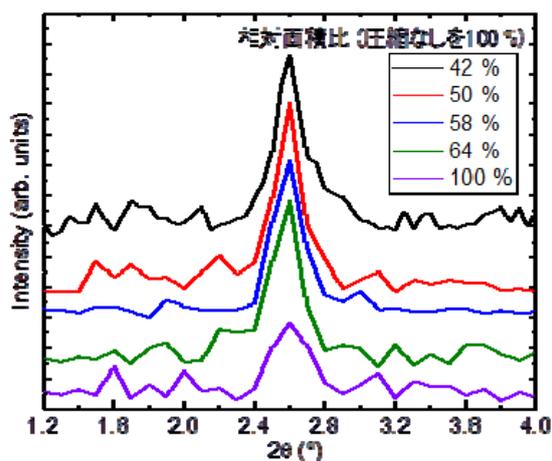


図4. バリアでの圧縮に伴うピークの変化

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

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] R. Makiura, K. Tsuchiyama, E. Pohl, K. Prassides, O. Sakata, H. Tajiri, O. Kononov, *ACS NANO*, **11**, 10875 (2017)
- [5] 牧浦 理恵、本山 宗一郎、梅村 泰史、山中 宏晃、坂田 修身、北川 宏、平成 21 年度 重点ナノテクノロジー支援課題報告書 (2009A), 2009A1703.
- [6] R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata and H. Kitagawa, *Nat. Mater.*, **9**, 565 (2010).