

高選択・高感度センシング材応用に向けた
電子機能性金属錯体ナノシート結晶の気液界面合成
—その場微小角 X 線回折による
気液界面でのシート結晶構造・形成過程解明—
Air/Liquid Interfacial Synthesis of Electronic Functional Porous Metal-
Complex Nanosheet Crystals
-Structural Analysis and Clarification of Formation Process of Nanosheets
at Air/Liquid Interfaces
by 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

有機低分子と金属イオン間の配位結合により構築される多孔性結晶性の金属錯体は、有機分子の設計性を生かし、細孔サイズ、形状及び電気伝導性を多様に变化させることができる。そのため、ナノシート化により高い選択性と高い感度を併せ持つセンシング材としての応用が期待される。これまでに、気液界面を用いることで、完全に配向した結晶性の金属錯体ナノシート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)や電気伝導性に影響を及ぼす条件因子(反応時間、表面圧等)は未解明である。本課題では、ナノシート作製時の条件因子がナノシートの形成状態に及ぼす影響を解明することを目的とし、金属錯体ナノシートの気液界面その場微小角 X 線回折測定($\lambda=1.24 \text{ \AA}$)を行った。その結果、ナノシートの規則構造からの回折ピークが確認されたが、ピーク強度が小さく、バックグラウンドに埋もれていることから、構造解析や各条件因子の影響の解明に至らなかった。それ故に、ピーク強度を増大させる方策をとる必要があることが示された。

キーワード： 気液界面、センシング材、多孔性材料、 π 共役系、metal-organic framework、微小角 X 線回折

背景と研究目的：

揮発性有機化合物(VOC)ガスのセンシング技術は、環境汚染問題や健康被害対策の観点で重要性が高まっている。一般的に空気中の、ガス分子の精密なセンシングはガスクロマトグラフィーによる高価かつ大型な設備が必要とされているため、簡便かつ小型化が課題である。別のセンシング手法として、高分子の細孔やグラフェンに形成された細孔を利用し、その細孔でのトラップによる電子状態変化による検出が検討されている(図 1(a))。

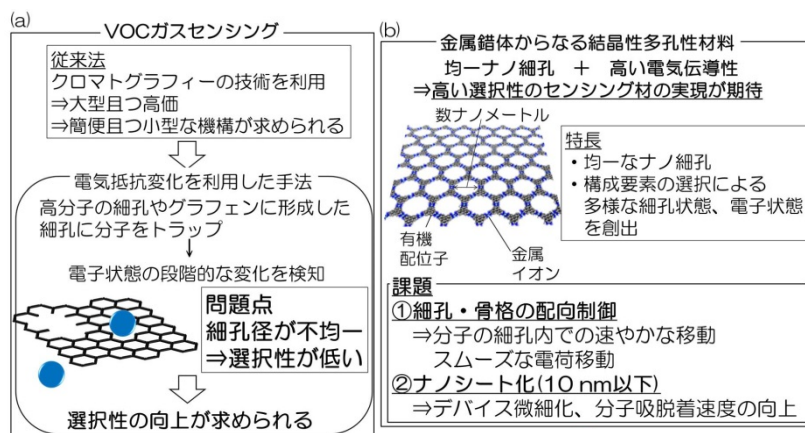


図 1. (a) VOC ガスセンシングにおける従来法と期待される電気抵抗変化を利用した手法、(b)本研究提案の多孔性金属錯体結晶のセンシング材応用の概要

この手法では、簡素な装置構成である事や微細化が容易である一方で、検体サイズに対応する均一な細孔の形成が困難であり、選択性に乏しい問題がある。そのため、高い選択性の実現が重要な課題である。その解決策として、金属イオンと有機低分子の配位結合により規則ナノ細孔を構築する結晶性の金属錯体が期待されている [1, 2](図 1(b))。金属イオンと有機低分子の組み合わせにより細孔のサイズや形状の厳密な制御可能である事に加え、金属イオンの含有による導電性制御が可能であり、多様な検体に対応した高い選択性の実現が期待される。一般的な水熱合成法では粉末(微結晶)で得られるが、センシング材応用へはナノシート(NS)化する必要がある。そのため、剥離による NS

作製手法が採用されるが、基板上に成膜する際、細孔方向が揃わない問題がある。細孔方向を揃えることで細孔への迅速な検体の吸脱着と一定方向に揃った速やかな電荷パスにより、高い感度を有するセンサーの実現が可能である。即ち、高配向性の導電性金属錯体 NS の創製により、高い選択性と感度を両立した抵抗変化型センサーの実現が期待される。

本研究では、高配向性の金属錯体 NS 創製のため、金属イオン水溶液面に配位子溶液の展開により、気液界面に NS を形成させる手法に着目した [3](図 2)。本手法では、有機配位子の疎水部と親水部の配置に応じて、気液界面に規則的に配列が生じる。そのため、錯形成後も規則配列が反映され、高配向性の金属錯体 NS が得られる。また、作製条件変更により、配向状態を保ちつつ、多様なシート状態を創出することが可能である。これまで、申請者は高配向性の金属錯体 NS の作製に成功し、シート面内方向に高い導電性を発現することを明らかにした。また、作製時間及び展開する分子溶液濃度の変更により、膜厚及び形態が変化することを明らかにしている。これらの知見は、気液界面から固体基板への転写後の測定により得られた結果であるために、基板の表面粗さや転写状態が影響し、気液界面でのシート形成メカニズム及び各種作製条件因子がシート形成状態に与える影響の詳細説明が困難である。また、今後、抵抗変化型センシング材としての応用には、均質かつ大面積の連続シートを基板上に成膜の実現を図る必要がある。そこで、本課題では、気液界面における NS のその場微小角 X 線回折(GIXD)測定を実施することで、作製条件因子(反応時間、表面圧等)と電気伝導性に影響を与える NS の形成状態(結晶性、膜厚、ドメインサイズ、被覆率)との相関の解明を目的とする。これにより、均質な NS を得る作製条件を明らかにし、結晶性金属錯体 NS の特長を最大限に利用した高選択性・高感度のセンサー材の創製を実現する。

実験：

【試料名、実験方法、使用装置・実験測定条件】

試料名：ベンゼン誘導体-銅(II)金属錯体 NS、ベンゼン誘導体 NS

波長: 1.24 Å (10 keV)

実験方法：

1. 基板サンプル XD 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、XD 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 XD 測定及び out-of-plane XD 測定を行った。

2. 気液界面その場 GIXD 測定

自作したテフロン製シャーレ型トラフ(略称：トラフ)を用いて、気液界面に 2 種の NS を作製し、GIXD 測定を行った。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

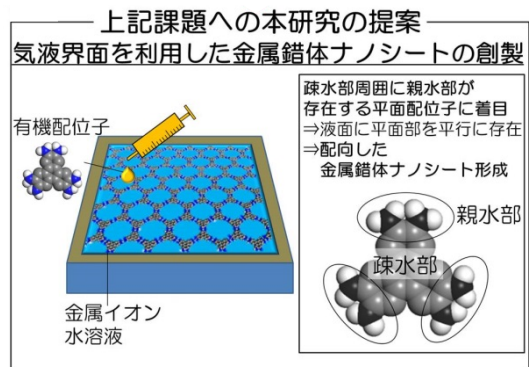


図 2. 気液界面を利用した金属錯体ナノシートの創製の概要

ーム内部に収納した。その後、Ge ウェハを用いて、ビームを 0.0114° 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。

これらのシリコン基板上及び気液界面の NS の情報を組み合わせ、結晶構造の経時変化や自作トラフに満たす水溶液の組成の影響を調査した。

結果および考察：

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 をシリコン基板上に転写したサンプルの in-plane XD プロファイルを図 3 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 XD 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。

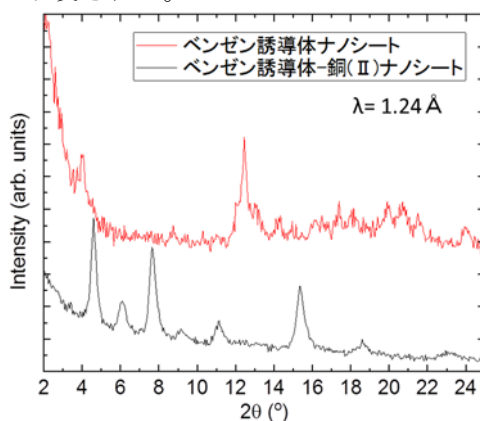


図 3. シリコン基板上に転写したベンゼン誘導体を構成要素とするナノシートの in-plane XD プロファイル

この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 4 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上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

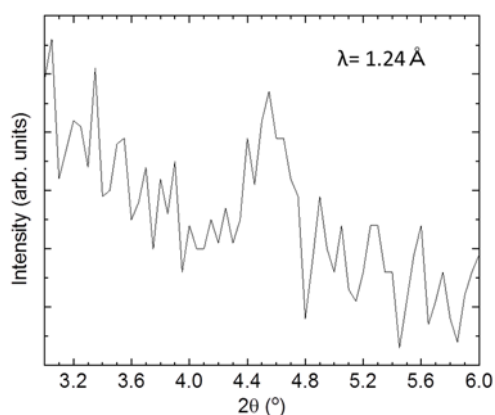


図 4. 気液界面でのベンゼン誘導体-銅(II)イオンナノシートの in-plane XD プロファイル

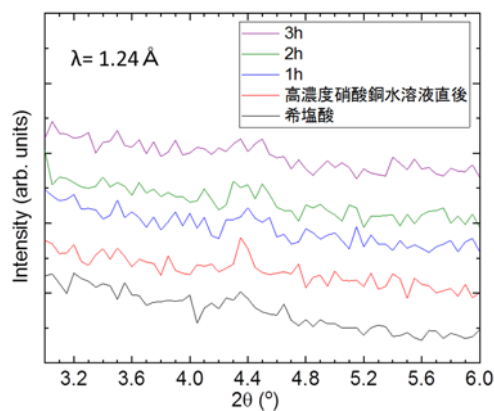


図 5. 気液界面でのベンゼン誘導体を希塩酸に展開した時、及び高濃度硝酸銅水溶液をその希塩酸中に注入した際の in-plane XD プロファイル

ピークの変化に関して調査した(図 5)。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。

まとめと今後の課題：

今回の測定実験から、気液界面その場 GIXD 測定により、金属錯体 NS の回折ピークの検出に成功した。しかしながら、ピーク強度が小さいために構造解析に必要なプロファイルを得るに至らなかった。従って、今後、検出されるピーク強度の増大が必要と考えられる。そのために、波長の変更、集光法の検討をする必要がある。また、数回且つ長時間のビームダンプにより、測定の中断を余儀なくされたために、十分な測定を実施できなかった。従って、今後、同条件での再測定とピーク強度の増加させる手法と検討する必要がある。

参考文献：

- [1] M. G. Campbell et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 4349–4352 (2015)
- [2] L. sun et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 3566–3579 (2016)
- [3] R. Makiura et al., *Nat. Mater.*, **9**, 565-571 (2010)