

フotonサイエンス国際卓越大学院プログラム (XPS)

光科学特別実習 報告書

氏名	内田 光
所属部局	理学系研究科化学専攻
研究機関・企業名	Pacificchem(国際学会)
日程	西暦 2021 年 12 月 16 日 ~ 西暦 2021 年 12 月 21 日

化学の国際学会 Pacificchem2021 にて、“Robust and homogeneous nm-thick reverse bilayer film made of conical fullerene amphiphiles”というタイトルでポスター発表を行った。

3588629 - Robust and homogeneous nm-thick reverse bilayer film made of conical fullerene amphiphiles

07:00pm - 09:00pm - December 19, 2021 | Room: Virtual

Hikaru Uchida | Prince Ravat | Ryosuke Sekine | Ko Kamei | Prof. Koji Harano | Eiichi Nakamura

View More

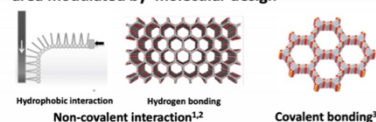
Upload High Resolution Image of Your Poster

Robust and homogeneous nm-thick reverse bilayer film made of conical fullerene amphiphiles

(The University of Tokyo) ○ Hikaru Uchida, Prince Ravat, Ryosuke Sekine, Ko Kamei, Koji Harano, Eiichi Nakamura

Introduction: 2D organic nanofilm

Specific 2D structure and properties, and large surface area modulated by molecular design



Challenge in nanofilm fabrication

- Practical size, robustness, and uniformity
- Precise control of thickness

This Work

Robust and uniform synthesis of wafer-sized 2D thin film



- Multi-COOH groups
- pseudo C₅ conical structure
- Rigid skeleton
- Forming skewed dimer



Self-assembled bilayer via hydrogen bonding (H-bonding)

Adv. Mater. 2021, in press

発表内容は次の通りである。

グラフェンのような有機二次元超薄膜材料はその特異的な構造や物性、機能性から多くの注目を集めている。疎水性相互作用のような弱い相互作用により形成される Langmuir-Blodgett (LB) 膜から、共有結合のような強い結合から成る共有結合性有機構造体 (COF) など、多くの二次元構造体・薄膜物質が報告されている。しかしながら、こういった二次元物質の精密な構造・膜厚 (層数) 制御や実用的な均一性、サイズおよび強度での作製の実現はいまだ困難であり、二次元材料研究において重要な課題である。我々は、低分子の自己集合から成る二分子膜の概念と中間的な強度を有する水素結合を併せることで、大面積合成・転写可能かつ強靱な自己集合膜が創製可能であると発想した。単量体として多点の水素結合性部位を有する両親媒性分子を用いることで、親水部位が層内部に配向した逆二分子膜が合成可能であることが期待され、高い強度と柔軟性を併せ持つ二分子膜構造を構成単位とする膜厚制御可能な超薄膜の作製を目指した。本発表では、水素結合部位としてカルボキシル基を 5 つ有する円錐状フラーレン両親媒性分子 (CFA) を単量体として用いた、大面積で均一に作製可能な超薄膜 (フラーレンフィルム: FF) の界面合成およびフラーレン層間水素結合ネットワークを有する二分子膜構造の同定と物性について報告する。CFA 溶液 (トルエン/1-ブタノール=3/1) を水上に滴下・蒸発させることで、FF が水上に

均一な膜として簡便に得られた。水上の膜は平滑な基盤に転写可能で、酸化膜付きシリコンウェハ状に転写することで色味の違いとして膜が視認され、その被覆範囲と均一さから約 30 cm² もの面積で均一に作製されていることが明らかとなった。また、試料上の数点における可視光反射率測定および広範囲に及ぶ走査電子顕微鏡 (SEM) 観察から高い均一性が定量的に確認された。原子間力顕微鏡 (AFM) 測定により、FF は最薄 3.0 nm の膜厚で得られることが明らかとなり、CFA 二分子から成る二分子膜構造であることが推測された。X 線反射率法 (XRR) および赤外分光スペクトル解析を行うことにより、層内部に親水性部位が配向し、カルボキシル基と水分子の水素結合ネットワークから成る逆二分子構造であることが明らかとなった。また、CFA 溶液濃度を 2、3、4 倍とすることで二層、三層、四層と one-pot での膜厚制御が可能である上、界面合成と転写を繰り返すことにより逐次的な積層も可能であり、簡便かつ精密な膜厚制御が可能であることも分かった。また、水上における微小角入射広角 X 線散乱および透過電子顕微鏡 (TEM) 用グリッドに転写した試料の TEM 解析によりアモルファス構造を有することも明らかとなり、単量体の擬五回対称性に起因していると考えられる。以上のように、水素結合相互作用能を有する両親媒性分子を用いて界面合成を用いることで、均一で強靱かつ大面積合成可能逆二分子膜構造の構築を達成した。さらに、FF の湿度依存性キャリア伝導度を測定することにより、プロトン伝導性を有することが示唆された。95 %RH において 10⁻⁴ S cm⁻¹ 程度のプロトン伝導度が観測され、ナフィオンなどの市販されているプロトン伝導材料に比べて 100 分の 1 程度であった。プロトン伝導は層内部の水素結合ネットワークに起因する現象であることが示唆され、逆二分子膜構造の構築が二次元プロトン伝導に役立っていることが期待された。近年、疎水空間中の水素結合ネットワークは高いプロトン伝導を示すことが期待されており、FF はフラーレン層に挟まれた二次元プロトン伝導物質のプラットフォームとして期待される。

自身の発表および学会を通じて国内外の研究者と交流することができ、新たな知識を得るとともに研究者の人脈も広げることができた。