



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2107066F

BL番号：15

(様式第5号)

熱応答性二次元配位高分子の温度可変粉末X線構造解析

Variable temperature powder X-ray diffraction measurements for two-dimensional coordination polymers

岩井 優大・大谷 亮・柳沢 純一

Yudai Iwai, Ryo Ohtani, Jun-ichi Yanagisawa

九州大学院理学府化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本申請課題では、粉末X線回折およびLe Bail解析を通して二次元層状化合物である $(PPh_4)[Cu_2(CN)_3](1)$ (Fig.1)の熱膨張挙動の解明を目的とした。X線回折パターンのピークシフトからこの化合物は100 - 500 Kの温度範囲において正の熱膨張挙動(Positive Thermal Expansion; PTE)を示すことが明らかになったが、その膨張率が250 K付近で変化していることがわかった。今後、この結果に対してLe Bail解析を行うことでより詳細なメカニズムの解明に取り組む予定である。

(English)

In this work, the thermal expansion behavior of a two-dimensional layered compound, $(PPh_4)[Cu_2(CN)_3](1)$ (Fig.1), was investigated by Powder X-Ray Diffraction and Le Bail analysis. The peak shifts of the X-Ray Diffraction patterns revealed that the compound exhibits Positive Thermal Expansion (PTE) behavior in the temperature range of 100-500 K, and the expansion rate changes around 250 K. We plan to perform Le Bail analysis on this result to elucidate the mechanism in more detail.

2. 背景と目的

多くの物質は温度の上昇に伴い膨張する。材料開発に当たってこの特性は劣化の原因となるため、熱膨張が生じない物質の開発が望まれている。近年の研究では、温度の上昇に伴い収縮する負の熱膨張挙動 (Negative Thermal Expansion; NTE)や膨張、収縮がほとんど0 (Zero Thermal Expansion; ZTE)といった通常とは異なった熱膨張挙動を示す化合物が報告されている。申請者はこれまでに配位高分子 $(PPh_4)[Cu_2(CN)_3](1)$ (Fig. 1)を合成し、その構造の解析を行ってきた。単結晶構造解析の結果からこの化合物はCuとCNからなる二次元シート間に PPh_4^+ が挟まった構造であることがわかった。本申請課題では100 - 500 Kまでの温度範囲での粉末X線回折、およびLe Bail解析を用いて、化合物1の熱膨張挙動の解明を目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

1の構造評価は、Hilgenberg社製のX線結晶解析用キャピラリー（材質：ボロシリケートガラス、長さ：80 mm、内径：0.1 mm）に粉末サンプルを封入し、BL-15の粉末X線回折装置を用いて実施した。二次元半導体検出器を 2θ 走査し、 2θ 角度範囲は $5^\circ \sim 61^\circ$ の測定条件で行った。温度制御はCryo (Rigaku)を用いて100 - 500 Kの範囲で行い、露光は1 minで行った。X線波長はSRM

640e を用いて校正し、 $\lambda = 1.08 \text{ \AA}$ とした。本申請課題は熱膨張挙動の解明を目的としているため主に低角側のピークシフトに注目しながら測定を行った。

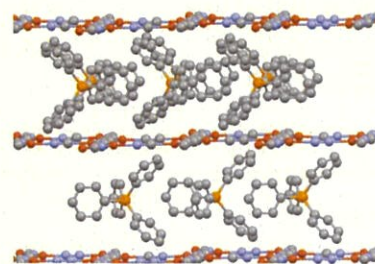


Fig. 1 1 の構造

4. 実験結果と考察

300 K の粉末 X 線回折の結果と単結晶のシミュレーションを比較することで、目的の化合物の測定が行えていることを確認した。500 K から測定をはじめ、100 K まで温度を変化させながら 40 K ごとに測定を行うと、(Fig. 2) 主に低角側のピークにおいて温度変化に伴うシフトが観測された。温度の低下に伴い、高角シフトしていたことから **1** が PTE を示すことがわかった。しかし、そのシフト率は 250 K 付近を境に変化しており、熱膨張率が異なっていることが示唆された。これに対して Le Bail 解析を用いることでより詳細な検討を行う予定である。

今回の測定によって熱膨張率の変化する温度範囲が明らかとなったため、その詳細なメカニズムについて議論することが可能となった。

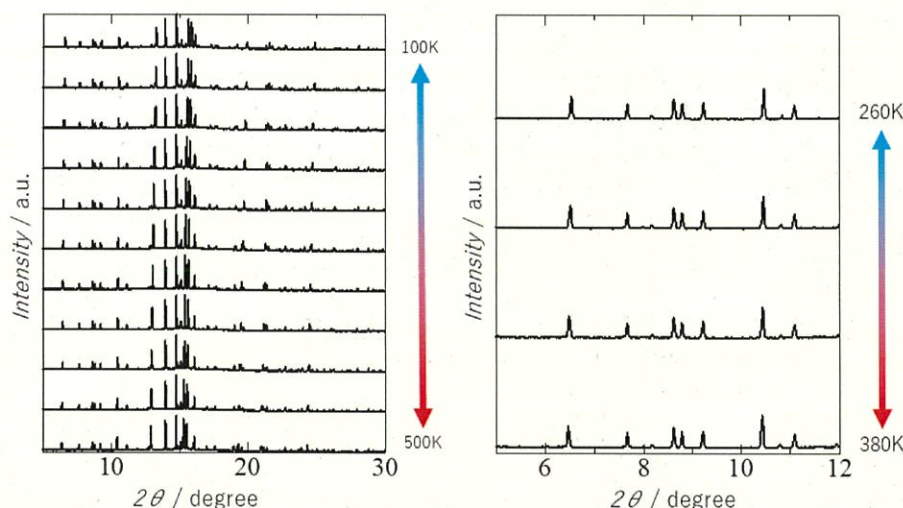


Fig.2 1 の X 線回折パターン

5. 今後の課題

得られた粉末 X 線回折パターンに対する Le Bail 解析を行い、格子定数の算出を行う。

6. 参考文献

1. Yingjun Zhao, Maochun Hong, Weiping Su, Rong Cao, Zhongyuan Zhou, Albert S. C. Chan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1685-1686.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

今後執筆予定

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

熱膨張、シアノ架橋化合物、二次元層状化合物、粉末 X 線回折

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末(2021 年 3 月 31 日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2024 年 5 月)
 ② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期: 年 月)