

(様式第 5 号)

熱応答性二次元配位高分子および炭素材料複合体の温度可変粉末 X線構造解析

Variable temperature powder X-ray diffraction measurements for two-dimensional coordination polymers and their composites incorporating carbon materials

大谷 亮・仲谷 学・磯本 悠佑
Ryo Ohtani, Manabu Nakaya, Yusuke Sekimoto

熊本大学大学院
Kumamoto Univ.

- ※ 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（トライアルユースを除く）。
- ※ 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）

二次元シート構造は、シート内の平面方向とシート間の垂直方向で異なる膨張挙動を設計できる有用な化合物群である。本研究では、ジグザグ型二次元配位高分子および酸化グラフェンナノシート積層体の温度可変粉末 X 線回折測定によりそれぞれの熱膨張挙動の検討を行った。二次元配位高分子においてはゲスト分子修飾により異方的熱膨張挙動の変換ができること、更にはゲスト導入量により異なる構造変化を示すことが明らかとなった。酸化グラフェンナノシート積層体では、酸素官能基の脱離に伴うシート間距離の減少が観測された。

(English)

Two-dimensional materials have attracted much attention because of their anisotropic thermal expansion (TE) behavior including in-plane and out-of-plane directions. In this study, we investigated TE of zigzag-layer type 2D coordination polymers (CPs) and graphene oxides by variable temperature powder X-ray diffraction measurements. We demonstrated that TE behavior of 2D CPs were modified with guest species, and a decrease of stacking distances of GO sheets through a remove of oxygen functional groups on the GO sheets.

2. 背景と目的

昇温（あるいは降温）に対して起こる物質の熱膨張は、材料の劣化やクラッキングと大きく関わっている。そのため、熱膨張はあらゆる素子の安定性および作動温度領域を決定する重要な物性であり、材料開発における究極の目標は膨張率ゼロの達成である。これまでに単一材料で膨張率が限りなくゼロに近い材料も開発されつつあるが、有効な設計と考えられているのが、正の膨張率を示す材料と負の膨張率を示す材料を組み合わせた複合材料の開発である。それぞれが相補的に働くことで、熱に対して巨視的には構造の全く変わらない材料が得られる。その観点から、温度上昇により収縮する負の膨張率を持つ材料や結晶軸によって正・負異なる膨張率を持つ異方的熱膨張を示す材料の開発およびその機構解明は、膨張率ゼロを達成するために極めて重要な役割を果たす。申請者は特に、異方的熱膨張を示す材料として、二次元シート構造に着目している。二次元シート構造は、シート内の平面方向とシート間の垂直方向で異なる膨張挙動を設計できる有用な化合物群である。これまで、結晶性の二次元配位高分子および酸化グラフェン(GO)ナノシートを積層させた GO 積層体に着目し、熱による構造変化の検討を行ってきた。二次元シートを溶媒で修飾することによる異方性の変換や GO シート

間距離の収縮など見出してきており、本申請研究では、放射光による粉末 X 線回折測定により研究室レベルでは得られない詳細な構造解析、温度による構造変化の様子を捉えることを目的とした。

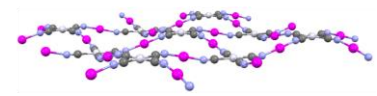
3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本申請研究では、100 K ~ 460 K を 20 K おきに粉末 X 線回折測定を行った。

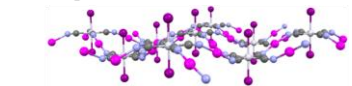
① ヨウ素修飾されたジグザグ型二次元配位高分子 $[\text{Mn}(\text{salen})_2]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{I}_2)_x]$ ($x = 0 \sim 1.0$)

金属イオンと有機配位子から成る配位高分子は、無限骨格構造を有し高い協同性と特異な外場応答性を持ち合わせた新しい機能性物質群として近年大きな注目を浴びている。今回用いる二次元配位高分子はゲスト分子の導入量により異なる熱膨張挙動を示すことを既に見出している。そこで、膨張率の定量的な議論、構造変化の様子まで明らかにするために、放射光を用いた温度制御下での粉末 X 線回折測定を行った。

MnPt のシート構造



MnPtxI₂ のシート構造

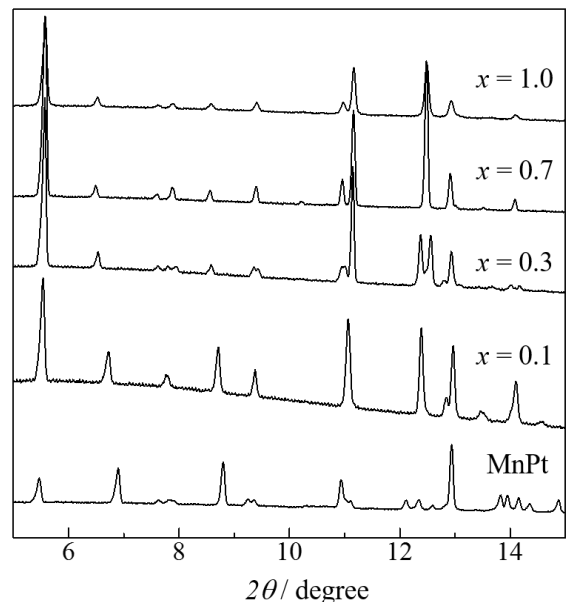


② 金属錯体 $[\text{Fe}(\text{trz})_3]\text{BF}_4$ 含有 GO ナノシート積層体

GO シート積層体は、熱によりグラフェンシート上の酸素官能基が脱離することでシート間距離が収縮する。これを利用し、シート間に取り込まれた金属錯体に摂動を与え機能制御が可能であることを見出してきた。そこで、詳細なシート間距離を評価するために放射光を用いた温度制御下での粉末 X 線回折測定を行った。

4. 実験結果と考察

① それぞれのキャピラリ封入試料について 100K から 460K まで 20K おきに測定を行った。MnPt ($x = 0$) は、温度上昇に伴い、ジグザグシートの収縮による ab 軸の減少と c 軸の増加が観測されたのに対し、MnPtxI₂ は、その傾向が逆転しジグザグシートの膨張による ab 軸の増加と c 軸の減少が観測された。すなわち、ゲスト分子であるヨウ素修飾により二次元シートの異方的熱膨張挙動の変換が可能であることが明らかになった。また、ヨウ素の割合に応じて低温領域で明らかに異なる構造変化をすることが分かった。具体的な構造変化の様子は現在検討中であるが、ヨウ素の割合が少ないほど二次元シート間のヨウ素分布に偏りが生じていると考えられ、その歪みの変化に基づく違いであると考えている。現在、それぞれの回折パターンを用いてリートベルト解析による精密構造解析を行っているところである。



② GO シート積層体における回折ピークは約 10° 付近に観測されるため、低角側を測定するために長時間露光を行った。しかし、バックグラウンドが極めて大きく今回のマシンタイムにおける測定では綺麗なデータを得ることができなかった。一方で、長時間露光により研究室では観測されなかった金属錯体由来の広角側の回折ピークが得られ、GO シート内でも金属錯体に大きな構造変化は起こっておらず、もとの構造が保たれていることが明らかとなった。

5. 今後の課題

ジグザグ型二次元配位高分子 $[\text{Mn}(\text{salen})_2]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{I}_2)_x]$ ($x = 0 \sim 1.0$) に関しては、現在リートベルト解析によって精密な構造解析を進めているところである。また最近、ラマンスペクトル測定によりヨウ素の割合および温度により I-Pt-I 振動ピークが変化することを見出している。本測定による構造解析の結果と組み合わせて検討することで、温度変化により起こる二次元シートの詳細な変化が明らかになると期待される。

また、GO サンプルにおいては、今回はマシンタイムの都合で低角側の回折ピークを得るための再測定を行えなかった。照射時間、サンプル量等の測定条件を最適化し次回測定に臨む必要がある。

6. 参考文献

なし

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）

なし

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）

二次元配位高分子、酸化グラフェン

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（2016年度実施課題は2018年度末が期限となります）。

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： 2018 年 3 月）