

メカニカルアロイング法によるペロブスカイト型分子結晶の固溶化: 構造と相転移挙動の組成依存性

(山口大院・創成科学¹, 東北大多元研²)

○森口 順平¹・鈴木 敦子¹・綱島 亮¹・芥川 智行²

Solid Solution of Perovskite-type Molecular Crystals by Mechanical Alloying Method: Composition Dependence of Structure and Phase Transition Behavior (¹*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*, ²*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University*)

○Jumpei Moriguchi,¹ Atsuko Masuya-Suzuki,¹ Ryo Tsunashima,¹ Tomoyuki Akutagawa²

In this study, we applied mechanical alloying which is a synthetic method of solid solution by grinding solid components to perovskite-type molecular crystals. Composition dependence on structure and phase transition behavior of solid solutions are discussed with comparing those prepared by recrystallization from solutions.

Keywords: perovskite, solid solution, Mechanical alloying

メカニカルアロイング法は、固体成分の機械的な粉碎混合により固溶体を作製する手法で、融点・溶解度・比重などの溶液・液相における性質が異なる成分での固溶化が利点である。今回、従来の溶液を用いた固溶体作製法では固溶化が困難であったペロブスカイト構造からなる分子結晶について、メカニカルアロイング法による固溶化を検討し、より幅広い組成域における固溶化が可能となり、その構造と相転移挙動の組成依存性について調査したので報告する。

dabco と hmta のモル比を $1-x:x$ とし、 x を 0~1.0 に変化させながら、 NH_4BF_4 と酸 HBF_4 の存在下で乳鉢を用いて機械的に攪拌させ、ペロブスカイト型分子結晶 $\{(\text{H}_2\text{dabco}_{1-x}\text{H}_2\text{hmta}_x)(\text{NH}_4)(\text{BF}_4)_3\}$ の作製を試みた。組成を LC-MS 測定・元素分析から、構造と相転移挙動を P-XRD と DSC 測定・複素誘電率測定から評価し、組成に対する構造と誘電物性の相関を調査した。

$x=0$ に相当する $(\text{H}_2\text{dabco})(\text{NH}_4)(\text{BF}_4)_3$ は、330 K において $\text{Pa}\bar{3}$ から柔粘性結晶相 $\text{Fm}\bar{3}c$ へと秩序-無秩序型相転移を示す^[1]。 $x = 1.0$ に相当する $(\text{H}_2\text{hmta})(\text{NH}_4)(\text{BF}_4)_3$ は、単結晶 X 線構造解析から空間群 $I4_1/a$ の構造と新たに明らかにした。作製した固溶体と併せ、P-XRD と DSC 測定の結果から構造の温度依存性を決定し、Figure 1 に状態図を示した。 $x = 0.4$ と 0.7 付近において、組成による構造相転移の存在を確認し、その中間相 $x = 0.5$ 付近では、空間群 $\text{Fm}\bar{3}c$ のまま相転移が消失していることが明らかになった。当日は誘電率の温度依存性測定の結果と併せ、詳細を議論する予定である。

[1] Lu-Lu Chu, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 11(5) 1668-1674 (2020).

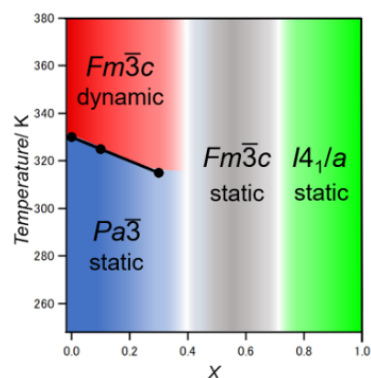


Fig. 1 Phase Diagram