

## 異形分子からなるペロブスカイト型固溶体 ( $\text{dabcoH}_2, \text{hmtaH}_2$ ) ( $\text{NH}_4$ ) ( $\text{BF}_4$ )<sub>3</sub> の作製と構造

(山口大<sup>1</sup>, 山口大院創成科学研究科<sup>2</sup>, 東北大多元研<sup>3</sup>)

○森口順平<sup>1</sup>・綱島亮<sup>2</sup>・芥川智之<sup>3</sup>

Preparation and structure of perovskite-type solid solution ( $\text{dabcoH}_2 \text{ hmtaH}_2$ ) ( $\text{NH}_4$ ) ( $\text{BF}_4$ )<sub>3</sub> consisting of heteromorphous molecule (<sup>1</sup>Yamaguchi University, <sup>2</sup>Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, <sup>3</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University)  
○Junpei Moriguchi,<sup>1</sup> Ryo Tunashima,<sup>2</sup> Tomoyuki Akutagawa<sup>3</sup>

In this study, we report a structure and phase transition behavior of solid solution which was newly prepared from mixing a perovskite-type compound consisting of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) and hexamethylenetetramine (hmta). Composition, structure and thermally induced phase transition behaviors were investigated by powder X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry (DSC) and complex permittivity measurements.

*Keywords* : perovskite, solid solution, phase transition

[序] 分子強誘電体を含む分子固体では、無機化合物のような固溶体を用いる物性制御が限定的になる。これは、混合しやすい分子ほど形と大きさが類似することに一因がある。今回、中心対称性の有無が異なる一方、共に球形な分子 dabco と hmta(図 1)のジプロトン化体を A サイトで固溶化させたペロブスカイト構造  $\text{A}(\text{NH}_4)(\text{BF}_4)_3$  について、その作製条件の精査、及び、得られた系について結晶構造、誘電性、相転移挙動を評価したので報告する。

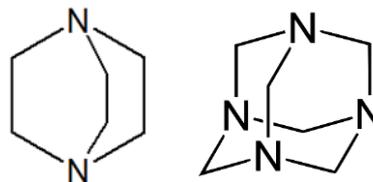


図 1. dabco (左) と hmta (右)

[実験] dabco と hmta のモル比を 10 : 0、10 : 2、10 : 4、10 : 6、10 : 8、10 : 10 と 20% ずつ変えて混合した水溶液に  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  と  $\text{HBF}_4$  水溶液を加えた後、 $80^\circ\text{C}$  で一定としたオイルバス中で蒸発法による結晶化を試みた。数時間で無色のブロック状結晶が析出し、固溶体の結晶を P-XRD、DSC、誘電率の温度依存性を評価した。また温度を  $10^\circ\text{C}$  とした同様の結晶化から得た系についても同様の評価を行い、作製条件による変化を併せて調査した。

[結果・考察]  $(\text{dabcoH}_2)(\text{NH}_4)(\text{BF}_4)_3$  は既存の化合物であり、 $60^\circ\text{C}$  において構造相転移を示すことが報告されている<sup>[1]</sup>。今回、hmta の混合比を変えて  $80^\circ\text{C}$  で結晶化させた系について、いずれの P-XRD パターンも  $(\text{dabcoH}_2)(\text{NH}_4)(\text{BF}_4)_3$  に対応したが、回折ピークは hmta 仕込み比の増加に応じて低角側へシフトした。DSC を用いた相転移挙動の評価では、仕込み比に応じて hmta が固溶化している可能性が示唆された。温度  $10^\circ\text{C}$  で結晶化した系では、P-XRD の回折ピークと転移温度の変化がより大きくなる傾向が見られ、結晶化温度・速度の制御の重要性も明らかになった。発表では仕込み比に応じた構造や相転移挙動、誘電率の温度依存性について詳細に報告する予定である。

[1] Lu-Lu Chu, Tie Zhang, Wan-Ying Zhang, Ping-Ping Shi, Ji-Xing Gao, Qiong Ye, and Da-Wei Fu *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020** 11 (5), 1668-1674.