

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2020

課題番号：18H05995・19K21139

研究課題名(和文)ペロブスカイト構造をモチーフとした電荷分離空間の創製と応用

研究課題名(英文)Creation of charge-separated nanospace in the perovskite structure

研究代表者

梅山 大樹(UMEYAMA, Daiki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・独立研究者

研究者番号：00821480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：ReO₃型構造を持つ化合物としてFeF₃、ReO₃型構造を(100)面に沿ってスライスし、二次元状にした構造を持つ化合物としてCoBr₂(pz)₂を対象として合成・解析を行った(pz = pyrazine)。FeF₃については空隙サイトのイオンによる占有を試みたところ、Naイオンによって最大14%まで占有可能であることが分かり、電荷を注入することに成功した。CoBr₂(pz)₂については熱的応答性を熱重量測定により解析し、一次元の界面律速反応機構によってpzの非等価な熱反応が進行することを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では固体構造中で同じ環境にあるはずの構成要素(配位子)が熱的に異なる振る舞いを示すことを発見し、そのメカニズムを追究した。この現象は、熱反応によって初めに生成物の種(核)が生成し、その種が成長していく過程で配位子が別々の振る舞いを始めると考えることで説明できる。これは核生成と結晶成長を伴う固体化学反応の一種であり、反応の速度を制御することで準安定相の合成や未知化合物の合成に利用できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Solid FeF₃ and CoBr₂(pz)₂ (pz = pyrazine) were investigated as 3D and 2D ReO₃-type structures, respectively. The vacancy site of FeF₃ was successfully occupied by sodium ions up to 14%, forming Na_xFeF₃ (0 < x < 0.14). The thermal behavior of CoBr₂(pz)₂ was investigated by differential thermal analysis. The anisotropic thermal reaction of pz was found to proceed by a one-dimensional kinetic mechanism in which the reaction rate was determined at the interface of the reactant and product.

研究分野：錯体化学

キーワード：電荷分離構造 熱反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと6つの配位子からなる八面体が頂点共有することで得られる固体構造は、その空隙が陽イオンで絞められた場合はペロプスカイト構造、空隙が占有されない場合は ReO_3 型構造となる。八面体を基本単位とする頂点共有構造は、無機物や錯化合物で多くみられる普遍性の高い構造モチーフである。そこで本研究ではこれらの構造モチーフを用いて、空隙サイトでの電荷分離空間の実現や、熱的応答の面で対称性の破れなどを発現できるかなどの物性を検討することとした。

2. 研究の目的

ReO_3 型構造を持つ化合物として FeF_3 、 ReO_3 型構造を (100) 面に沿ってスライスし、二次元状にした構造を持つ化合物として $\text{CoBr}_2(\text{pz})_2$ を対象とした (pz = ピラジン)。 FeF_3 については空隙サイトのイオンによる占有を試み、部分的にペロプスカイト構造を得ることを目的とした。 $\text{CoBr}_2(\text{pz})_2$ については熱的応答性を熱重量測定により解析することを目的とした。

3. 研究の方法

FeF_3 については、 $\text{FeF}_2 \cdot \text{FeF}_3 \cdot \text{NaF}$ の混合物を 700 度、アルゴン雰囲気下で 24 時間加熱し、得られた化合物を粉末 X 線回折により解析した。また、酸化数が 2+ の鉄が酸化されるかを調べるため、得られた化合物のフッ素ガス曝露試験を実施した。 $\text{CoBr}_2(\text{pz})_2$ については示唆熱重量測定を等速昇温法、等温保持法によって行い、ピラジンの脱離による重量変化を解析した。

4. 研究成果

・三次元 ReO_3 型構造の空隙サイトのイオン化

$\text{FeF}_2 \cdot \text{FeF}_3 \cdot \text{NaF}$ の混合物をモル比 1 : 9 : 1 で 700 度、アルゴン雰囲気下で 24 時間加熱した結果、褐色の粉末が得られた。得られた化合物を粉末 X 線回折により解析した結果、空隙サイトが部分的に占有された構造 Na_xFeF_3 ($x = 0.1$) が得られたことが明らかになった。また x について自由度があり、 $x = 0.05$ および 0.14 の構造についても合成に成功した。これら構造は ReO_3 型構造の空隙サイトが部分的に Na イオンによって占有されたもので、 ABX_3 で表されるペロプスカイト構造となっている。構造中に二価の鉄イオンが存在することから、フッ素ガス曝露による鉄イオンの酸化を試みたが、常温 90 kPa の曝露試験では鉄の酸化は確認されず、安定であることが明らかとなった。

・二次元 ReO_3 型構造の熱的挙動の解析

金属ハロゲン化物に有機物を加えた二次元 ReO_3 型構造を研究対象とし、 $\text{MX}_2(\text{pz})_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}; X = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}; \text{pz} = \text{ピラジン}$) を合成した。この構造は空隙サイトを持つ三次元ペロプスカイト構造である FeF_3 を二次元状に展開したものとネットワークポロジが等しい。これらの化合物の熱的ふるまいを調べたところ、構成要素であるピラジン分子が異なる温度で脱離する現象が見られた。 $\text{MX}_2(\text{pz})_2$ は正方格子をもち、構造中のピラジンは化学的にすべて等価であるにも関わらず、上述の熱的に非等価なふるまいが M, X の組み合わせによらず普遍的にみられた。このような非等価性は他の物質においても観測されることが文献調査によりわかったが、そのメカニズムについては未解明であったため、 $\text{CoBr}_2(\text{pz})_2$ を題材として以下に示す解析を行った。

・等速昇温法による活性化エネルギーの推定

熱重量特性を昇温速度 4, 8, 16 K min^{-1} で測定した。 $\text{CoBr}_2(\text{pz})_2$ からピラジンが二段階に脱離する反応の進行率を X で表す。昇温速度が違って同一の反応率 X においては反応速度関数は等しいと仮定し、 X の時間微分を $1/T$ に対してプロットすることで反応の活性化エネルギーを推定した (Friedman 法)。この方法によって一段階目、二段階目の反応の活性化エネルギーをそれぞれ 159 kJ mol^{-1} 、132 kJ mol^{-1} と算出した。

$M = \text{Co}, X = \text{SCN}$ の物質については $X = \text{Br}$ の物質と類似の構造を持つにもかかわらず、熱的ふるまいが大きく異なる。これは、熱によるピラジン脱離の反応メカニズムが異なることを示唆している。

・等温保持法による反応速度論解析

最も明瞭な階段状の TGA 曲線を示す $\text{CoBr}_2(\text{pz})_2$ について、等温保持法によって熱反応の進行を解析し、固相反応機構の解析を行った。一段階目のピラジン脱離プロセスについて、一次元の界面律速反応の速度論式を用いてシミュレーションした結果、実験値と良好なフィッティングが得られた。一次元界面律速反応は、熱反応の反応物と生成物の結晶構造とも整合性があり、 $\text{CoBr}_2(\text{pz})_2$ の二次元シート構造に垂直な反応面が、シートと平行に一方方向に進行していくことで、反応物の一次元構造が生成することが示唆された。固相反応によって得られた生成物の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察を行うと、反応物に由来するプレート状

のモルフォロジーの中に、プレート面に垂直なクラックが多数生じていることが明らかとなった。クラックの生成は、二次元シートに垂直な反応面が進行して生成物の結晶が成長する一次元の界面律速反応機構と整合しており、TGA による解析を裏付ける結果である。異なる温度での TGA 解析により、 $\text{CoBr}_2(\text{pz})_2$ の反応機構は温度に依存せず一定であることが分かった。また、 $\text{NiBr}_2(\text{pz})_2$ についても同様の解析を行い、一次元界面律速反応で反応が進行することが示唆された。これらの結果から、 $\text{MX}_2(\text{pz})_2$ が有する二次元ペロブスカイトの構造モチーフは金属イオン種によらず普遍的な熱反応機構を有することが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 梅山 大樹
2. 発表標題 Molecular Expansion of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites
3. 学会等名 China-Japan Symposium of Functional Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梅山 大樹
2. 発表標題 Molecular Expansion of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites
3. 学会等名 13th Japan-France workshop on Nanomaterials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梅山 大樹
2. 発表標題 Induced defect formation in organic-inorganic hybrid materials for heterogeneous catalysis
3. 学会等名 ACS Spring 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------