

令和元年6月12日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05902

研究課題名(和文)有機ケイ素を層間に持つ層状ペロブスカイトの機能強化

研究課題名(英文)Formation of Hybrid Layered Perovskites with Silsesquioxane Interlayers

研究代表者

片岡 祥 (Kataoka, Sho)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：50435765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、有機ケイ素を層間に持つ層状ペロブスカイトの機能を強化することを目的とする。独自に開発した層状ペロブスカイトは、金属ハロゲン層と有機ケイ素化合物であるカゴ状シルセスキオキサン(POSS)で構成される。その特徴としてナノ細孔があるが、細孔容積が十分ではなく、機能強化が困難であった。そこで層間材料であるPOSSの一部を有機アミンに交換することで、POSSによる層間距離を維持したまま、ナノ細孔容積を制御できることを明らかにした。また、層間材料を有機アミンに交換することで、この材料を基板上に塗布すると層状構造を維持しており、応用展開への道筋を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機無機ハイブリッド型層状ペロブスカイト化合物は、ペロブスカイト層と絶縁層が交互に存在する低次元材料であり、半導体材料や発光素子材料など様々な分野への応用が期待されている。これまでに開発した層状ペロブスカイトは、結晶構造を維持したままナノ細孔を持つという特色があったが、細孔容積が十分でないという問題があった。本研究で細孔比表面積を制御する技術を確立したことで、ナノ細孔を有効に利用して機能強化に繋がることが期待される。また、少量の有機アミンを添加することで、薄膜化への道筋も示された。これにより、細孔を活用した機能向上への研究へ繋げていきたい。

研究成果の概要(英文)：This research project aims to improve the functionalities of layered perovskites with silsesquioxane interlayers, which we developed. Owing to the rigid structure of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), micropores between perovskite layers were formed. We demonstrated that the micropore volume can be controlled through the addition of a small amount of organic amine to POSS interlayers, while the layer distance was maintained at the size of POSS. Furthermore, the addition of amine allowed maintaining the layered perovskite structures even when these products are coated on substrates. It was difficult to coat this type of hybrid layered perovskites on substrates only with the POSS interlayers. These results reveal the potential of these layered perovskites to a wide variety of applications.

研究分野：化学工学、材料化学、表面化学

キーワード：Layered perovskite silsesquioxane porous structure hybrid film

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子材料の機能の宝庫として知られるペロブスカイトは、半導体、強誘電体、超伝導体など幅広い分野で研究されてきた。その中でも、ペロブスカイト太陽電池は、発電効率が20%を超える吸収体として近年大きな注目を集めている。その中で、本研究で検討する層状ペロブスカイトは、ペロブスカイト層とバリア層（有機層）が交互に存在した構造を持つ。電子や励起子などがペロブスカイト層内の閉じ込められる量子効果により、通常のペロブスカイトとは異なる性質を持つ。これまで、有機アンモニウム塩と金属ハロゲン化物層から構成される有機無機ハイブリッド型層状ペロブスカイトは、磁性材料、半導体、発光素子、シンチレータなどへの様々な応用が検討されてきた。提案者は、有機基を末端に持つシルセスキオキサン（Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes : POSS）を層間に持つ層状ペロブスカイトを独自に開発した。通常の有機アンモニウム塩（ RNH_3^+ ）の代わりに、層間材料に、強固なカゴ状シルセスキオキサン骨格と8つのプロピルアンモニウム基末端で構成されるPOSSを持つ。POSSが強固な骨格を持つため、ペロブスカイト層間距離が大きく（約1.7 nm）、且つ結晶性・安定性の高い層状ペロブスカイトが得られた。これまで、POSSを「ビルディングブロック」として用いて、分子レベルから構造を組み立てた複合体を作製することが提案されてきた。しかしながら、POSSのカゴ状骨格を生かした規則的構造を持つ複合体の報告例はなかった。

2. 研究の目的

本研究では、有機ケイ素を層間に持つ層状ペロブスカイトの機能を強化することを目的とする。独自に開発した層状ペロブスカイトは、金属ハロゲン化物層とカゴ状骨格を有する有機ケイ素層で構成される。これまで、複数の金属種について層状ペロブスカイトの作製に成功しており、それぞれ磁性材料、太陽電池の吸収体、発光素子としての機能を持つことが分かっている。この層状ペロブスカイトの特長の一つは、細孔構造を持つことである。我々の開発した層状ペロブスカイト以外に、このような細孔を持つ層状ペロブスカイトは現時点でも報告されていない。層状ペロブスカイトの機能強化を行うために細孔容積が十分であるとは言えないため、細孔容積の制御する技術を確認するとともに、その細孔を使った機能強化を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、層間材料としてアミノプロピル基を末端に持つPOSSを使用する（以下、A-POSSと略す）。A-POSSは、前駆体（アミノプロピルトリエトキシシラン）を濃塩酸で加水分解したのち、再結晶することで精製する。得られたA-POSSと金属ハロゲン化物を良溶媒に溶かした後、貧溶媒中で再結晶することで層状ペロブスカイトが得られる。層状ペロブスカイトの細孔制御を行うために、A-POSSの一部を有機アミンに変えて金属ハロゲン化物と良溶媒に溶かした後、貧溶媒で再結晶した。有機アミンとして、エチルアミン（EA）とフェネチルアミン（PEA）を使用し、添加する前に塩酸で中和してアンモニウム塩とした。高周波誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES）により、得られた複合体に含まれる銅とケイ素の比を計算して、アンモニウム塩の含有率を決定した。

4. 研究成果

原料に様々な組成でアミンとA-POSSを加えることで、A-POSSと有機アミンを持つ複合体が得られることが分かった。例えば、EAとA-POSSをアミン数で3:1の割合で加えたとき、ICP-AESの結果から複合体（A-POSS+EAと略す）にはアミン数で16.1%のEAが含まれていることが分かった。この値を交換率（replacement ratio、 x ）とする。得られた複合体とA-POSS単独で合成した層状ペロブスカイトの粉体X線回折（pXRD）パターンを図1に示す。

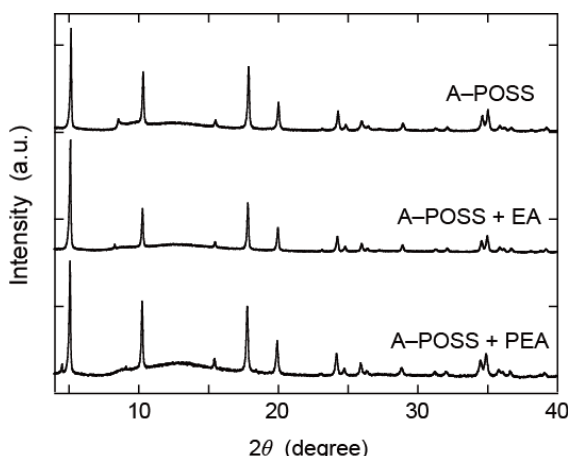


図1： A-POSSと有機アミン（EA、PEA）を層間に持つ層状ペロブスカイトのpXRDパターン

これにより層状構造を維持していることが分かったとともに、得られた複合体は層間材料にPOSS単独で用いた複合体と同じ層間距離を持つことが分かった。一方、PEAとA-POSSをアミン数で1:1の割合で加えたとき、交換率は8.8%であることが分かった（A-POSS+PEAと略す）。その

pXRD パターンから、得られた複合体も同じ層間距離の層状構造を持つことが分かった。様々な組成で複合体を作製した中で、有機アミンの割合が多くなると、A-POSS 由来の層間距離を維持できなくなり、EA あるいは PEA 由来の層間距離を持つ層状ペロブスカイトができる。有機アミンが単独で層間材料であるペロブスカイトは細孔を持たないため、目的の材料とは異なる。本手法で A-POSS 由来の層間距離を維持できる材料の交換率は、0~20%程度であることが分かった。

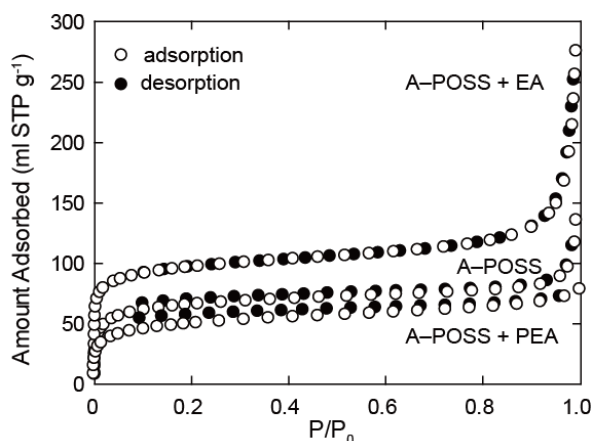


図 2 : A-POSS と有機アミンを層間に持つ層状ペロブスカイトの吸着等温線

得られた複合体に関して、77K における窒素吸脱着測定を行った結果を図 2 に示す。層間に A-POSS が単独で存在する場合と比較して、A-POSS + EA の場合は窒素吸着量が増加し、A-POSS + PEA の場合は窒素吸着量が減少していることが分かる。EA は A-POSS より小さいため、層間にある EA によって、細孔が拡大していることが示唆される。一方、より大きな PEA の場合、細孔が縮小していることが分かった。そこで、交換率が 3.8%~20%の範囲で複合体を作製し、それぞれ窒素吸脱着測定を行った。得られた吸着等温線から BET 比表面積を求め、交換率 x に対してプロットしたものを図 3 に示す。

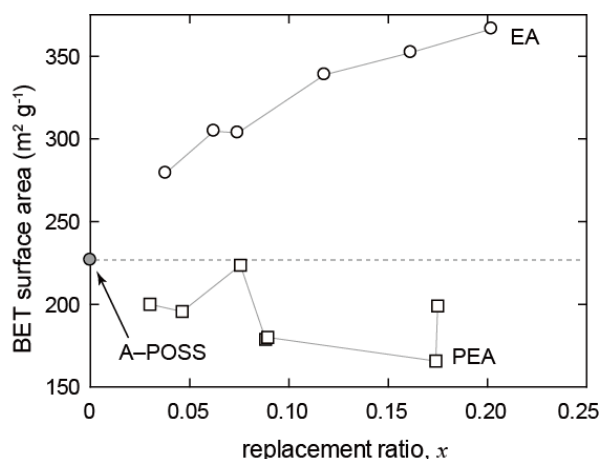


図 3 : 有機アミンの交換率 x に対する BET 比表面積の変化

これより、層間に EA を持つ場合、交換率の増加に伴って BET 比表面積が単調的に増加する。一方、層間に PEA を持つ場合、交換率の増加に伴って BET 比表面積が単調的に減少することが明らかとなった。これより、有機アミンの添加量を変えて、交換率を変えることで、層状ペロブスカイトの細孔の BET 比表面積を制御できる。pXRD パターンから、層間距離を維持したまま、細孔容積をコントローラできることを示している。また、有機アミンを添加した場合、DMF 等の溶媒に溶かして基板にコーティングした際に、層状構造を維持することが分かっている。これより、有機ケイ素を層間に持つ層状ペロブスカイトの応用展開の可能性を見出した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Sho Kataoka, Wako Kaburagi, Hiroyuki Mochizuki, Yoshihiro Kamimura, Kazuhiko Sato, and Akira Endo, Hybrid Lead Halide Layered Perovskites with Silsesquioxane Interlayers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 査読有, 18, 2018, 95-99
 Sho Kataoka, Yoshihiro Kamimura, Akira Endo, Toward Increasing Micropore Volume

between Hybrid Layered Perovskites with Silsesquioxane Interlayers、*Langmuir*、査読有、34、2018、4166-4172

片岡 祥、カゴ型シルセスキオキサンを層間に持つ層状ペロブスカイトの開発、*ゼオライト*、査読有、36、2019、12-17

〔学会発表〕(計 2件)

片岡祥、遠藤明、ナノ細孔を持つ層状ペロブスカイト型化合物の作製、第33回ゼオライト研究発表会、(2017/11/30-12/01 長良川国際会議場)

Sho Kataoka, Aki ra Endo, Hybrid Layered Perovskites with Nanopores, 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017)、(2017/08/27-08/29, Yoshida Campus, Kyoto University, Japan)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：細孔を有する有機無機層状ペロブスカイト型化合物とその有機無機層状ペロブスカイト型化合物の製造方法

発明者：片岡 祥

権利者：国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2017-224406

出願年：2017

国内外の別：国内

取得状況(計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。