

特異な強誘電性を示す有機柔粘性イオン結晶の開発

(北大院・総化¹, 北大院・理²)

○大山口英明¹, 下条啓文¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Development of organic plastic ionic crystals showing unique ferroelectricity

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University¹,
Faculty of Science, Hokkaido University²)

○Hideaki Oyamaguchi¹, Takafumi Shimojo¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2},
Tamotsu Inabe^{1,2}

【序】外部電場のない状態でも一定の分極（自発分極 P_s ）が保持され、その中でもある閾値（抗電場 E_c ）以上の外部電場を印加することによってその向きを反転できる物質を強誘電体という。これまでの強誘電体はチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛などのペロブスカイト型構造を持つ無機酸化物がほとんどであったが、それらの多くは有害な鉛や希少元素を含んでいるため、現在その代替材料の開発が強く求められている。特に有機物からなる分子性強誘電体は、環境への負荷が少ないだけでなく、その可溶性により、無機強誘電体では困難な、フレキシブルな有機エレクトロニクスデバイスの素子としての応用も期待されるため、近年大いに注目されている。

代表的な分子性強誘電体の一つとして有機イオン結晶が挙げられる。有機イオン結晶は有機物のカチオンあるいはアニオンとその対イオンから構成され、両イオンを独立に設計することで多様な物質を容易に作り出すことが可能である。これまでにピリジンやイミダゾールといった平面かつ円形に近い構造を持つ有機アミンからなるイオン結晶のいくつかは、極性カチオンの結晶中での面内回転運動に伴う分極反転により、強誘電体となることを見出されている。本研究では従来の円盤型分子ではなく球状骨格を持つ有機カチオンを用いることで新たな強誘電体の開発を行った。

【実験】有機塩基と酸との中和によりイオン結晶を合成した。合成したイオン結晶の粉末を用いて、エタノールなどを溶媒とした蒸発法によって単結晶を作製した。得られた単結晶に対し X 線結晶構造解析、DSC 測定、誘電率測定などを行うことで、その結晶が強誘電体となるかどうか検討を行った。

【結果・考察】我々は1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン（キヌクリジン）と過レニウム酸との中和から得られるイオン結晶（図1）が、極性を持つキヌクリジニウムイオンの回転運動とそれに伴う結晶の対称性の変化により、他の分子性強誘電結晶にはない特異な強誘電性を発現することを見出した^[1]。DSC測定により、345 Kと367 Kに相転移が存在し、単結晶を用いた分極-電場相関測定では、345 Kから367 Kの温度範囲において強誘電体特有のヒステリシス曲線が観測された（図2）。この強誘電相の結晶格子は、立方晶が1本の体対角線に沿って僅かに歪んだ三方晶系（菱面体格子、 $a = 6.360(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.912(3)^\circ$, 空間群 $R3m$, 350 K）で、その1本の体対角線を極性軸とする極性構造となる。一方、368 K以上になると、両イオンは各サイトで等方的な回転運動を行い、常誘電性の柔粘性結晶相へと変化し、結晶は立方晶系（ $a = 6.3881(11) \text{ \AA}$, 空間群 $Pm\bar{3}m$, 380 K）の塩化セシウム型構造となる。一般に分子性結晶は、結晶構造の対称性が低く、結晶の特定の方向にしか分極が現れないが、この化合物の場合、高温の柔粘性結晶相ですべての結晶軸が等価な立方晶系の構造となるため、電場印加により結晶の配向と分極方向を3次元的に制御することが出来る（図3）。本講演では、結晶構造の対称性の変化に伴って発現するこの特異な強誘電性について分極-電場相関測定の結果などと共に報告する予定である。

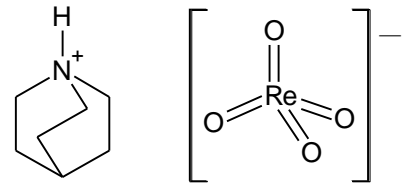


図1. キヌクリジニウムイオン（左）、過レニウム酸イオン（右）。

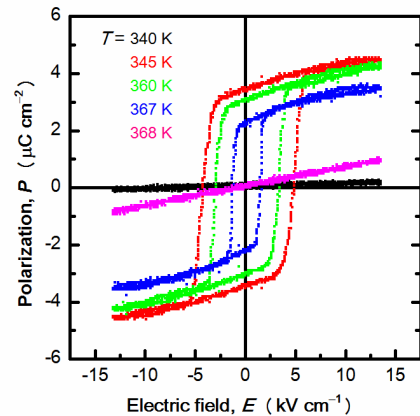


図2. 単結晶の分極-電場ヒステリシス。

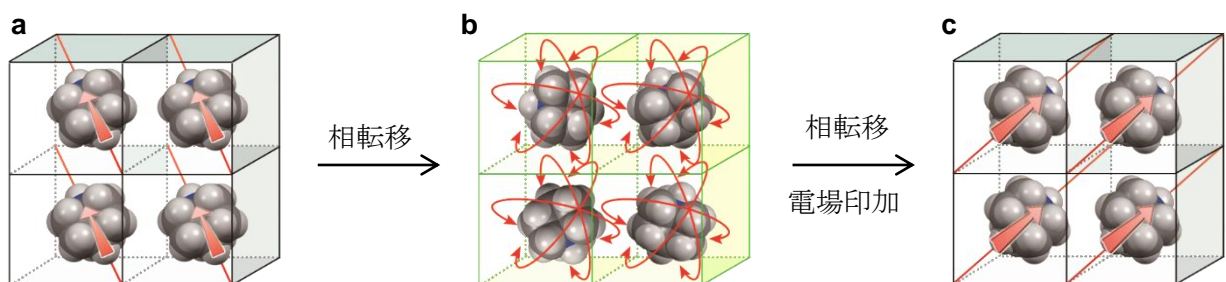


図3. 電場印加による分極方向の変調. a. 強誘電相（電場印加前）. b. 柔粘性結晶相. c. 強誘電相（電場印加後）。

[1] J. Harada, S. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Inabe, *Nature Chem.* in press. (2016) DOI : 10.1038/NCHEM.2567