

極性分子の回転を利用した強誘電性有機イオン結晶の開発

¹北大院総化, ²北大院理

○川村勇人¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Development of Ferroelectric Organic Ionic Crystals Using Rotation of Polar Molecules

○Yuto Kawamura¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Ferroelectrics are substances that exhibit spontaneous electric polarization even in the absence of an external electric field, and the direction of the polarization can be reversed by inverting the electric field. Recently, molecular ferroelectrics have attracted interest because they can be synthesized from non-toxic and abundant elements. We found that crystals consisting of perrhenate ion and quinuclidinium ion, which is a polar cage-shaped organic cation, show ferroelectricity derived from the rotation of the polar cation. The cubic crystal system in the high temperature phase provides unique ferroelectricities. In this research, we have attempted to develop new ferroelectric organic ionic crystals by exploring crystals of polar organic cations having shapes similar to quinuclidinium ion.

【序】 外部電場がない状態でも一定の分極をもち、ある閾値以上の外部電場を印加することで分極方向の反転が可能な物質は強誘電体と呼ばれる。強誘電体の分極と電場の相関はヒステリシスループを描き、反転可能な自発分極をもつことや、焦電性、圧電性などの性質をもつことから、数多くの実用例が存在する。しかし、従来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もつ無機酸化物がほとんどであり、高性能な材料の多くは有害な鉛や希少元素を含んでいるため、代替材料の開発が求められている。その中で近年、分子性強誘電体が注目を集めている。分子性強誘電体は多様な分子の設計によって安全かつ豊富な元素から作製が可能であることに加え、その溶媒可溶性から、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活用も期待されている。

当研究室では、分子性強誘電体の中でも、有機イオン結晶に注目した。有機イオン結晶は、分子性のカチオンまたはアニオンとその対イオンからなる結晶であり、結晶の構成成分を独立に設計し、イオンの組み合わせを変えることで容易に多種の化合物を作製することが可能である。これまでの研究から、かご状の有機アミンの共役酸であり極性をもつキヌクリジニウムイオンと過レニウム酸イオン(Fig. 1)からなる結晶が、極性分子の回転に由来する強誘電性を示し、高温相で立方晶系となることが特異な性質の発現につながることを見出した^[1]。本研究では、キヌクリジンと同様の形状、または近い形状をもつ有機アミンを用いて結晶を作製することで、新たな強誘電性有機イオン結晶の開発を目指した。

【方法】有機アミンと酸との中和反応，または陰イオン交換樹脂を用いた陰イオン交換反応によって，複数の有機アミンと酸の組み合わせから多種のイオン結晶を作製した．作製したイオン結晶の粉末を用いて，水，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．作製した結晶を用いて，温度可変単結晶 X 線構造解析，示差走査熱量 (DSC) 測定，第二次高調波発生 (SHG) 測定，温度可変粉末 X 線回折測定，誘電率測定などを行った．

通常，強誘電体は固相相転移を起こし，低温では極性構造をもつ強誘電相，高温では極性構造をもたない常誘電相となる．そこで，DSC 測定で固相相転移の有無を調べ，温度可変単結晶 X 線構造解析によってそれぞれの相の結晶構造を決定した．良好な単結晶の作製が困難であるものについては，DSC 測定で固相相転移の有無を調べた後，SHG 測定を行うことで，それぞれの相について，対称心をもつ構造であるかどうかを調べた．低温相で SHG 活性，高温相で SHG 不活性となる結晶は，低温相が強誘電相，高温相が常誘電相であることが期待される．室温相が SHG 活性で，高温相が SHG 不活性であった化合物については，さらに温度可変粉末 X 線回折測定を行うことで，高温相の晶系を決定した．作製したこれらの結晶について，誘電率測定等を行うことで，強誘電体であるかどうかを調べた．

【結果・考察】作製した結晶について，DSC 測定よりそのほとんどが固相相転移を起こすことがわかった．温度可変単結晶 X 線構造解析から，その中のいくつかの結晶は室温相で極性構造をもち，高温相では無極性構造となることがわかった．良好な単結晶が得られなかった結晶についても，SHG 測定の結果から，いくつかの結晶が室温で対称心のない構造となり，高温相では対称心のある構造となることがわかった．温度可変粉末 X 線回折測定から，高温相で対称心のある化合物は立方晶系や六方晶系の結晶格子となることがわかった．

これらの結果は，作製した多種の有機イオン結晶のいくつかが強誘電体となる可能性があることを示している．本講演では，これらの化合物の結晶構造解析，誘電率測定の結果等を中心に議論する予定である．

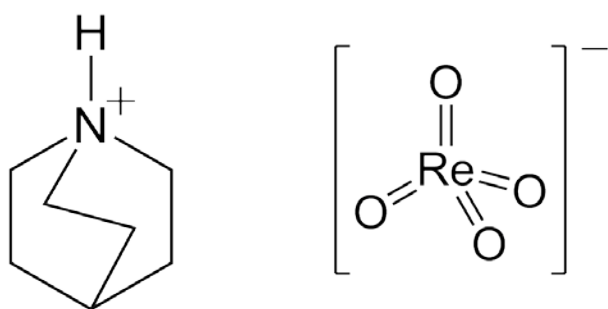


Fig. 1. Quinuclidinium ion and perrhenate ion.

【参考文献】

- [1] Jun Harada, Takafumi Shimojo, Hideaki Oyamaguchi, Hiroyuki Hasegawa, Yukihiro Takahashi, Koichiro Satomi, Yasutaka, Suzuki, Jun Kawamata, and Tamotsu Inabe, *Nature Chem.* **8**, 946 (2016).