

柔らかい強誘電分子結晶の機能チューニングに成功

～オーダーメイドの機能材料開発に期待～

ポイント

- ・異なる分子を均一に混ぜ合わせた、柔らかい強誘電分子結晶の固溶体合成方法を開発。
- ・強誘電性分極の温度特性をチューニングし、材料の焦電性能の大幅向上に成功。
- ・用途に合わせた機能チューニングを可能とし、将来の実用化に向けて大きく前進。

概要

北海道大学大学院理学研究院の原田 潤准教授らの研究グループは、柔らかい強誘電分子結晶の機能チューニングに成功しました。

高温で柔らかい結晶相となり、室温で強誘電性を示す機能材料「柔粘性/強誘電性結晶」は、研究グループが 2016 年 7 月に世界で最初に発表した機能性物質で、押すとワックスのように延びて広がる強誘電体です。粉末を押し固めるだけで、透明な強誘電性フィルムやディスクを簡単に作製できるという、従来の材料にはない特性を持つため、現在広く用いられているセラミクス強誘電体などとは異なる用途での応用も期待されています。しかし、実用化に向けた材料開発において重要なカギとなる、特定の用途に合わせて機能をチューニングする方法が確立されていませんでした。

今回、研究グループは、2 種類の柔粘性/強誘電性結晶の溶液から、急速に沈殿を生成することにより、異なる構成分子を任意の割合で均一に混ぜ合わせた結晶（固溶体）を合成し、強誘電体として利用できる温度範囲や、分極特性などのチューニングに成功しました。それにより、例えば、赤外線センサー感度として重要な電圧応答焦電性能指数も大幅に向上し、現在広く使われているセラミクス強誘電体の 10 倍以上の値が得られています。

今回開発した手法は他の柔粘性/強誘電性結晶にも適用可能で、用途に合わせたオーダーメイドの材料開発により、将来の実用化に向けて、大きく前進したといえます。

なお、本研究成果は、2024 年 7 月 18 日（木）公開の Journal of the American Chemical Society 誌に掲載されました。



柔粘性/強誘電性結晶の固溶体粉末を押し固めて作製したフィルム（厚さ 0.1 mm 程度）

【背景】

強誘電体は、外部電場を切った状態でも自発的な電気分極（プラスとマイナス）を持ち、ある大きさの電場（抗電場）より大きい電場がかかると、その分極の向きが反転する物質です。強誘電体は、大きな誘電率を示し、また、温度変化や力を加えることで分極の大きさが変化する、焦電性や圧電性などの多彩な機能を示します。特に、チタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛など無機酸化物のセラミクス強誘電体は、コンデンサー、不揮発メモリ、赤外線センサー、圧電素子などの材料として幅広く産業利用されています。このセラミクス強誘電体は、現代のテクノロジーにとって不可欠な機能材料ですが、高性能材料の多くは有毒な鉛を含むという問題を抱えています。そのため、無毒で高い加工性をもつ分子性結晶の強誘電体が注目されています。

研究グループは、高温で柔粘性結晶相となり、室温で強誘電性を示す新しいタイプの機能材料「柔粘性/強誘電性結晶」を開発しています。従来の分子性結晶の強誘電体は、単結晶でないと機能しませんが、この柔粘性/強誘電性結晶はセラミクス強誘電体のように多結晶材料でも強誘電体として機能します。また、粉末を押し固めるだけで簡単に透明な多結晶フィルムが得られます。従って、セラミクス強誘電体を代替し、あるいは、その機能を補完する材料として注目されています。既に、国内外のグループにより、数多くの柔粘性/強誘電性結晶が開発されていますが、材料としての活用において必要となる、機能を用途に合わせて調整する方法が確立されていませんでした。

【研究手法】

研究グループはこれまでにいくつもの柔粘性/強誘電性結晶を開発しています。しかし、特定の条件では、非常に高い性能を示す結晶であっても、実際にそれを活用して実用化するためには、用途に合わせた機能チューニングが必要です。現在幅広く産業利用されている無機酸化物のセラミクス強誘電体も、母体となる酸化物強誘電体に、異なる金属イオンを持つ酸化物を混ぜ合わせた固溶体として実用化されています。しかし、分子結晶は、一般に、溶液から調製するため、溶解度が異なる化合物の固溶体を作製するのは困難です。今回は、溶液から急速に沈殿を生成することで、この問題を克服し、2種類の柔粘性/強誘電性結晶が均一に混ざった固溶体の合成に成功しました。

【研究成果】

本研究では、2019年6月に発表した高性能な柔粘性/強誘電性結晶である過レニウム酸 1-アザビシクロ[2.2.1]ヘプタニウム ($[\text{AH}][\text{ReO}_4]$, 1) を用いて、2種類の柔粘性/強誘電性結晶、過レニウム酸キヌクリジニウム ($[\text{QH}][\text{ReO}_4]$, 2)、過ヨウ素酸 1-アザビシクロ[2.2.1]ヘプタニウム ($[\text{AH}][\text{IO}_4]$, 3) それぞれとの固溶体を合成しました (図 1)。これらの化合物はいずれも、分子の形状が似通ったカチオン及びアニオンからなるイオン性の分子結晶で、水やエタノールに良く溶けます。しかし、例えば、1と2を1:1の割合で含む水溶液を蒸発させても、1と2の固溶体ではなく、それぞれの結晶が混在する固体の混合物が得られます (図 2)。これは、分子結晶の固溶体を溶液から合成しようとするときに頻繁に起こる問題です。

通常、分子結晶は、それを溶かした溶液を冷却し、あるいは、溶媒を蒸発させることで作製します。しかし、それらの操作は物質を精製する過程でもあります。そのため、2種類の化合物の溶液からは、溶解度の低い化合物から順に結晶化し、最終的に2種類の結晶の混合物が得られがちです。また、固溶体を得られる場合でも、その組成は原料溶液とは大きく異なることが多く、組成の均一な固溶体を高収率で得ることは容易ではありません。

そこで、この問題を解決するために、溶液からできるだけ急速に結晶を析出させることで、結晶成

長の際に化合物が精製される時間を与えないようにしました。具体的には、2種類の柔粘性/強誘電性結晶を溶かしたエタノール溶液に、これらの結晶を溶かさないうへキサンを大量に加え、結晶を短時間で微細な粒子として沈殿させました。これにより、原料溶液とほぼ同じで、均一な組成を持つ固溶体が90%程度の収率で得られました(図2)。この方法は、1と2及び1と3の固溶体のどちらにも適用可能で、いずれも、任意の割合で混じり合った固溶体(全率固溶体)を合成することに成功しました。

このようにして固溶体を作製することで、強誘電体として利用できる上限温度を、100 Kにもわたる幅広い温度範囲で自由に変更することに成功しています。そして、強誘電体の温度変化による分極量の変化を示す焦電性をチューニングし、室温における性能を大幅に向上させることができました。強誘電体1は高い焦電性を示し、赤外線センサー材料としての活用などが期待されています。今回、1の固溶体を作製することで、その焦電特性を柔軟に調整することに成功しています。例えば、1の多結晶フィルムの室温の焦電係数 ρ は $190 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ですが、1と3を8:2の割合で含む固溶体([AH][Re_{0.8}I_{0.2}O₄])では $290 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ と大きく向上しています。また、センサー材料としての評価で重要な電圧応答焦電性能指数 F_v は、固溶体([AH][Re_{0.8}I_{0.2}O₄])で $0.80 \text{ m}^2 \text{C}^{-1}$ であり、広く用いられているチタン酸ジルコン酸鉛のセラミクス($0.059 \text{ m}^2 \text{C}^{-1}$)の10倍以上の大きさとなっています。

【今後への期待】

今回開発した固溶体の合成方法は、他の柔粘性/強誘電性結晶にも適用可能です。これまで数多くの柔粘性/強誘電性結晶が開発されていますが、それらの固溶体を合成し、強誘電体の機能を柔軟に調整することで、純物質では得られない特性を実現することも可能となります。このように固溶体に着目することで、純物質の持つ特性への依存から脱却し、目的に合わせたオーダーメイドの機能材料を調製する段階に研究開発を進めることができます。それにより、従来用途での柔粘性/強誘電性結晶の実用化に向けて大きく前進するとともに、この物質がもつユニークな特性を活かした、従来材料では不可能であった新しい用途につながることを期待されます。

【謝辞】

本研究はJSPS 科研費 JP19H00884、JP23H01931の助成を受けたものです。

論文情報

論文名 Solid Solutions of Plastic/Ferroelectric Crystals: Toward Tailor-Made Functional Materials
(柔粘性/強誘電性結晶の固溶体：オーダーメイド機能性材料開発に向けて)
著者名 原田 潤¹、竹久美佳¹、川村勇人²、長谷川裕之³、薄井智靖⁴ (¹北海道大学大学院理学研究院、²北海道大学大学院総合化学院、³島根大学学術研究院教育学系、⁴株式会社村田製作所)
雑誌名 Journal of the American Chemical Society (化学の専門誌)
DOI 10.1021/jacs.4c07676
公表日 2024年7月18日(木)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 准教授 原田 潤 (はらだじゅん)

T E L 011-706-3563 F A X 011-706-3563 メール junharada@sci.hokudai.ac.jp

U R L https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~kotai/harada_group/index.html

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

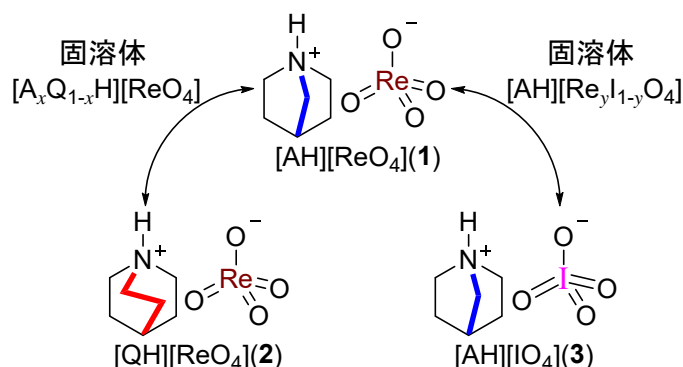


図 1. 柔粘性/強誘電性結晶 1、2 及び 3 とそれらの固溶体

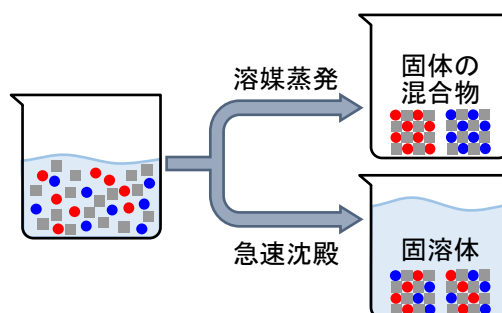


図 2. 柔粘性/強誘電性結晶の固溶体合成。通常の方法（溶媒蒸発）では固体の混合物が得られるが、急速沈殿により固溶体を得られる。