様　式　C－19、F－19－1、Z－19　(共通)

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２ 年　４ 月 ２１ 日現在

機関番号：１０１０１
研究種目：挑戦的研究（萌芽）
研究期間：2018～2019
課題番号：１８Ｋ１９０４９

研究課題名（和文）柔粘性/強誘電性イオン結晶の開拓による分子性圧電材料の創製

研究課題名（英文）Development of molecular piezoelectric materials by exploring plastic/ferroelectric ionic crystals

研究代表者
原田　潤（HARADA, JUN）

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号：００３１３１７２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　4,900,000円

研究成果の概要（和文）：いつかの柔粘性/強誘電性イオン結晶を開発し，その粉末試料を高温で加圧成形することで，バルク多結晶体を作製した．圧電テスターを用いて多結晶体のd33値を求めたところ，80～110 pC/N程度の分子結晶としては非常に大きい値を示すことを見出した．また，これらの結晶では，その強誘電性分極の起源がカチオンとアニオンの配置のズレによるもの，極性分子の双極子モーメントによるもの，いずれにおいても大きな圧電性が観測されている．このことは，柔粘性/強誘電性イオン結晶で見られる大きな圧電性が，結晶格子の加圧変形のしやすさに起因していることを示唆している．

研究成果の学術的意義や社会的意義
無機酸化物セラミクスの強誘電体は圧電材料として産業界で広く用いられている．しかし，高性能材料の多くが有毒な鉛や希少元素を含むため，その代替材料が強く求められている．近年，無毒で豊富な元素からなる分子結晶の強誘電体が大いに注目されているが，圧電材料としての研究展開はほぼ未開拓である．その大きな理由の一つとして，分子結晶は結晶構造の対称性が低く，一般に，多結晶体では圧電体として機能しないことがあげられる．本研究では，我々が最近開発した柔粘性/強誘電性イオン結晶という新しいタイプの強誘電体に着目し，分子結晶として初めて多結晶体での大きな圧電性発現に成功した．

研究成果の概要（英文）：We developed new plastic/ferroelectric ionic crystals and pressed the powder samples at high temperature to produce bulk polycrystalline samples. The d33 values of the polycrystalline samples were evaluated using a piezoelectric tester, which were found to be very large as molecular crystals (about 80 to 110 pC/N). In these crystals, the large piezoelectricity was observed irrespective of the origin of the ferroelectric polarization, i.e. displacement off cations and anions and dipole moment of polar molecules. The results indicate that the large piezoelectricity found in the plastic/ferroelectric ionic crystal can be attributed to the facile deformation of the crystal lattice under pressure.

研究分野：機能物性化学

キーワード：分子性固体

※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。

１．研究開始当初の背景

強誘電体とは自発的な電気的分極を持ち，外部電場により分極の向きを反転できる物質である．強誘電体の示す圧電性(加圧による分極の大きさの変化)は，ピエゾ素子として非常に多くの製品に応用されている．近年，分子結晶の強誘電体が大いに注目されているが，分子性強誘電結晶の圧電体としての研究展開はほぼ未開拓といえる．その主な原因は，分子性強誘電結晶のほとんどが，結晶構造の対称性が低い一軸性の強誘電体であり，多結晶材料では圧電性を示さないことにある．強誘電体は結晶構造で決まる特定の方向に分極している．一軸性強誘電体ではその分極方向の 180 度反転は可能であるが，それ以外の向きに結晶を分極させることは出来ない．従って，多結晶材料中での各結晶粒子の分極方向はバラバラで，結晶方位に依存する各粒子の圧電効果は打ち消し合い，試料全体としては圧電性を示さない．一方，産業界で広く用いられているチタン酸ジルコン酸鉛などの酸化物強誘電体は，高温相で対称性の高い立方晶系のペロブスカイト型の結晶構造をとる．そのため，結晶を複数の異なる方位に分極可能な多軸性の強誘電体となる．その結果，セラミクスのような多結晶からなる材料でも電場印加(分極処理)により，結晶粒子の分極方向をほぼ一方向に揃えることが可能となる(図 1)．そして，多結晶材料でも単結晶と同程度の大きさの分極と圧電性を示す．

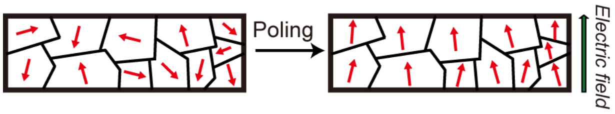


図 1. 多軸性強誘電体の多結晶体の分極処理．結晶粒界を実線，各結晶粒子の分極方向を矢印で表す．

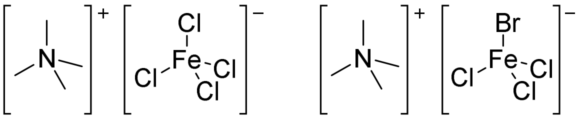
２．研究の目的

我々は最近高温で柔粘性結晶相となる分子結晶が室温で強誘電性を示せば，多軸性の強誘電体となり，分子性強誘電結晶の低次元性に起因する欠点を克服できることを見出した(J. Harada *et al.*, ***Nature Chem.***, *8*, 946, 2016)．この柔粘性/強誘電性結晶は電場印加により結晶の配向と分極方向を三次元的に変更できるという，これまでの分子性強誘電体にない特異な性質を示す．つまり，この分子性結晶は多軸性強誘電体であり，セラミクス強誘電体のような分極処理が可能で，粉末試料でも単結晶のような大きな分極が得られる．従来の分子性強誘電結晶には見られないこの特異な性質は，高温の柔粘性結晶相が立方晶系の結晶構造をとることに由来している．この立方晶系の結晶構造は分子結晶としては極めて珍しいが，分子が等方的に回転して球形に近い空間を占める柔粘性結晶中では，ごく一般的なものである．従って，高温で柔粘性結晶となる化合物が室温で強誘電体となれば，その結晶は三次元的に分極処理が可能であり，圧電体としての活用が期待できる．また，中性分子からなる柔粘性結晶は，一般に，揮発性が非常に高く，その機能材料としての活用は難しい．しかし，我々の開発した柔粘性/強誘電性結晶は分子性の陽イオンと陰イオンからなるイオン結晶であり，その蒸気圧は非常に低い．本研究では，この柔粘性/強誘電性イオン結晶が，多結晶試料でも圧電材料として活用できることを示し，これまでにない全く新しい機能性化合物群を確立することを目的とした．

３．研究の方法

我々が最初に報告した柔粘性/強誘電性イオン結晶である過レニウム酸キヌクリジニウムは，368 K 以上で立方晶系の構造を持つ柔粘性結晶相となり，367 K 以下では強誘電相となる．この化合物の粉末を押し固めた多結晶体のディスクに電場を印加して分極処理すると，試料全体の分極は著しく増大し，単結晶と同程度の分極値を示した．従って，この化合物は多結晶体でも圧電性を示すことが期待される．しかし，室温における抗電場が大きく，圧電性測定に適した比較的厚みのあるペレット(数十μm 程度)を分極処理することは出来なかった．

そこで，室温でも抗電場が小さい柔粘性/強誘電性イオン結晶の開発を進めた．合成したいくつかの柔粘性/強誘電性イオン結晶の中で，四塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(1)および一臭化三塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(2)が室温でも抗電場が比較的小さく，多結晶体で大きな圧電性を示すことを見出した．



1　　　　2

この 2 つの化合物はいずれも正四面体に近い構造を持つほぼ無極性の陽イオンおよび陰イオンからなり，同じ結晶構造をもつ同形結晶であった．示差走査熱量測定により，いずれの結晶も，温度変化による相転移を示し，5 つの異なる固相(高温から I，II，III，IV，V 相)をとることがわかった．高温の I 相は，立方晶系の塩化セシウム型構造を持つ柔粘性結晶相であり，多結晶粉末を高温で加圧することで，膜厚数十μm 程度の半透明な自立多結晶フィルムを容易に作製することが出来た(図 2)．そこでこれらのフィルムを用いて電気的測定を行い，その強誘電性および圧電性を評価した．

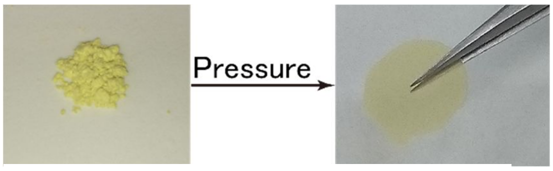


図 2．化合物 1 の多結晶フィルムの作製．

４．研究成果

化合物 1 および 2 の多結晶フィルムは室温付近の III 相および IV 相において強誘電性を示し，その自発分極の大きさは相によって異なることがわかった(図 3)．単結晶 X 線構造解析で得られた結晶構造から，III 相および IV 相では，陽イオンと陰イオンが対称的な配置からずれた結晶構造をとっていることがわかった．化合物 1 および 2 のいずれも，ほぼ無極性のイオン性分子で構成されている．従って，分子のもつ双極子モーメント由来の分極は非常に小さく，結晶の自発分極は主として陽イオンと陰イオンの配置のズレによって発生している．このことは，過レニウム酸キヌクリジニウムにおいて，極性を持つキヌクリジニウムイオンの双極子モーメントの反転が強誘電性を担っていたのとは対照的である．また，化合物 1 および 2 はいずれも，III 相と IV 相で異なる大きさの自発分極を示したが，この違いは結晶構造における陽イオンと陰イオンのずれの大きさの違いにより説明できた．

また，1 と 2 の多結晶体が高い圧電性を示すことがわかった．圧電テスターを用いて多結晶フィルムの圧電係数 d_{33} を測定したところ，1 は 80 pC/N 程度，2 は 110 pC/N であり，市販の圧電ポリマー(30 pC/N 程度)よりも大きな値が得られた．

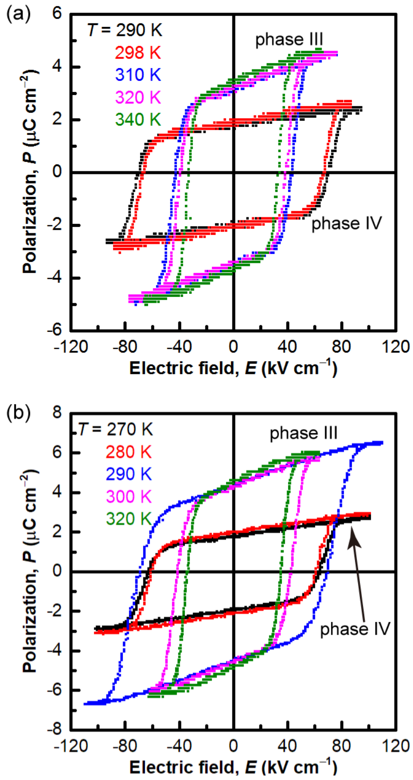


図 3．化合物(a)1，(b)2 の多結晶フィルムの分極–電場相関ヒステリシス．10 Hz の交流電場で測定．

さらに，過レニウム酸キヌクリジニウムと類似した構造を持つ新しい柔粘性/強誘電性イオン結晶 3 を新たに開発した．この化合物の粉末を高温で加圧することで容易に，透明な多結晶体を作製することが出来た(図 4)．

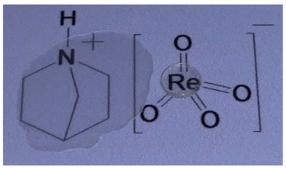


図 4．化合物 3 の透明多結晶体．

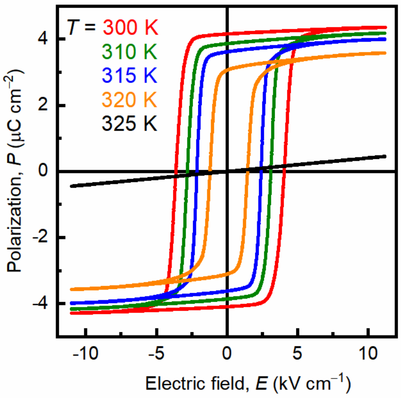


図 5．化合物 3 の多結晶体の分極–電場相関ヒステリシス．10 Hz の交流電場で測定．

化合物 3 は過レニウム酸キヌクリジニウムと同形結晶であり，323 K 以上で立方晶系の構造を持つ柔粘性結晶となり，322 K 以下では極性を持つ有機カチオンの配向変化に由来する強誘電性を示した．また，分極反転に必要な抗電場は室温で 4 kV/cm 程度と非

常に小さく，比較的厚みを持つ多結晶体でも容易に分極反転が可能であった(図 5).

化合物 3 の多結晶体を分極処理し，圧電テスターで d_{33} を測定したところ，90 pC/N 程度の大きな圧電性を示すことを明らかにした．この結晶 3 の分極発現は主として極性分子の双極子モーメントに由来しており，イオンのズレに起因する 1 および 2 とは異なる．このような分極発現の機構の違いにもかかわらず，柔粘性/強誘電性結晶がいずれも大きな圧電性を示したことは，これらの物質に共通する特徴である，結晶格子の加圧変形のしやすさなどに起因していることを示唆している．これらの結果から，柔粘性/強誘電性イオン結晶が，圧電材料の有望な開発対象であることが分かった.

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計7件（うち査読付論文　5件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　1件）

1．著者名 Kobayashi Keisuke、Hasegawa Hiroyuki、Takahashi Yukihiro、Harada Jun、Inabe Tamotsu	4．巻 2
2．論文標題 Electronic properties of tin iodide hybrid perovskites: effect of indium doping	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6．最初と最後の頁 1291～1295
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c7qm00587c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Harada Jun、Yoneyama Naho、Sato Shota、Takahashi Yukihiro、Inabe Tamotsu	4．巻 19
2．論文標題 Crystals of Charge-Transfer Complexes with Reorienting Polar Molecules: Dielectric Properties and Order-Disorder Phase Transitions	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Crystal Growth & Design	6．最初と最後の頁 291～299
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.cgd.8b01418	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 HARADA Jun	4．巻 60
2．論文標題 Dynamics of Molecules in Crystals: X-ray Crystallographic Analysis and Development of Functional Materials	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Nihon Kessho Gakkaishi	6．最初と最後の頁 96～103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5940/jcrsj.60.96	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 原田　潤	4．巻 39
2．論文標題 柔粘性/強誘電性結晶の開発	5．発行年 2019年
3．雑誌名 機能材料	6．最初と最後の頁 46～54
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Takahashi Yukihiro、Takehisa Mika、Tanaka Eri、Harada Jun、Kumai Reiji、Inabe Tamotsu	4．巻 11
2．論文標題 Incorporating Spacer Molecules into the Tetrathiafulvalene?p-Chloranil Charge-Transfer Framework: Modulating the Neutral?Ionic Phase Transition	5．発行年 2020年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6．最初と最後の頁 1336～1342
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpclett.9b03847	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Yoneya Makoto、Harada Jun	4．巻 124
2．論文標題 Molecular Dynamics Simulation Study of the Plastic/Ferroelectric Crystal Quinuclidinium Perrhenate	5．発行年 2019年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6．最初と最後の頁 2171～2177
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b09559	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Harada Jun、Kawamura Yuto、Takahashi Yukihiro、Uemura Yohei、Hasegawa Tatsuo、Taniguchi Hiroki、Maruyama Koji	4．巻 141
2．論文標題 Plastic/Ferroelectric Crystals with Easily Switchable Polarization: Low-Voltage Operation, Unprecedentedly High Pyroelectric Performance, and Large Piezoelectric Effect in Polycrystalline Forms	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6．最初と最後の頁 9349～9357
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.9b03369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計8件（うち招待講演　2件／うち国際学会　4件）

1．発表者名 HARADA Jun
2．発表標題 Development of Plastic/Ferroelectric Ionic Molecular Crystals
3．学会等名 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference（国際学会）
4．発表年 2018年

１．発表者名
HARADA Jun

２．発表標題
Development of Plastic/Ferroelectric Crystals

３．学会等名
ICCC2018 43rd International Conference on Coordination Chemistry（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2018年

１．発表者名
原田　潤，米山奈帆，横倉聖也，高橋幸裕，稲辺保

２．発表標題
柔粘性/強誘電性結晶の開発

３．学会等名
第12回分子科学討論会2018福岡

４．発表年
2018年

１．発表者名
川村勇人，原田潤，高橋幸裕，稲辺保

２．発表標題
極性を持つイオン性分子からなる強誘電性結晶の開発

３．学会等名
第12回分子科学討論会2018福岡

４．発表年
2018年

１．発表者名
能塚凜，原田潤，高橋幸裕，稲辺保

２．発表標題
強誘電性を示す柔粘性有機イオン結晶の開発

３．学会等名
第12回分子科学討論会2018福岡

４．発表年
2018年

１．発表者名 HARADA Jun
２．発表標題 DEVELOPMENT OF PLASTIC/FERROELECTRIC IONIC MOLECULAR CRYSTALS
３．学会等名 CEMS Topical Meeting on Modern Ferroelectrics 2018（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 HARADA Jun
２．発表標題 Development of plastic/ferroelectric ionic molecular crystals
３．学会等名 AsCA2018/CRYSTAL32（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 原田　潤，川村勇人，高橋幸裕
２．発表標題 柔粘性/強誘電性イオン結晶の開発
３．学会等名 第13回分子科学討論会2019名古屋
４．発表年 2019年

〔図書〕　計0件

〔出願〕　計1件

産業財産権の名称	発明者	権利者
含窒素化合物，多結晶成形体及び多結晶薄膜	原田　潤	国立大学法人北海道大学
産業財産権の種類、番号	出願年	国内・外国の別
特許、2019-102845	2019年	国内

〔取得〕　計0件

〔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