

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620165

研究課題名(和文)強誘電性液体の開発

研究課題名(英文)Development of liquid ferroelectrics

研究代表者

君塚 信夫(Kimizuka, Nobuo)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90186304

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):本研究は、従来固体(金属酸化物、無機結晶、高分子)においてのみ得られる強誘電性を、イオン液体を基盤とするソフトマテリアルにおいて実現するための新しい方法論を開拓することを目的とした。前年度までに、芳香族スルホン酸を有するイオン液体について、特定の温度領域で強誘電ヒステリシスを観測した。本年度は、PUND測定により、誘電ヒステリシスにおける常誘電成分、強誘電成分ならびにリーク電流成分の評価を行った。その結果、電極近傍における交流電場印可に伴い、分子の反転(配向変化)が誘起されていること、またイオン液体の分子レベルの共連続相構造が誘電ヒステリシスに密接に関わることを明らかにした。

研究成果の概要(英文): Although a wide range of compounds such as inorganic oxides, organic-inorganic hybrids, liquid crystals, and polymers have been shown to reveal ferroelectric properties, liquids have never considered as ferroelectrics.

In this study, we have demonstrated for the first time that ionic liquids (ILs) reveal show non-paraelectric properties and display hysteresis in the polarity-electric field curve, which is a unique characteristic of ferroelectrics above room temperature.

At room temperature (300 K), only an appreciable P-E loop was observed under application of electric field. On the other hand, upon heating the IL up to 370 K, polarization hysteresis became eminent, indicating the IL molecules underwent ferroelectric ordering. The increase in polarization upon repeating the applied electric field cycles indicates that the initially unpolarized ionic liquid show ferroelectric ordering and the size of polarized domains increased with cycles of the applied electric field.

研究分野：高分子

キーワード：強誘電性 イオン液体 共連続相

1. 研究開始当初の背景

誘電性は、電気伝導性、磁性と並んで物質中の電子が示す最も基本的な機能のひとつであり、不揮発性メモリー(FRAM)、コンデンサーとなどのエレクトロニクス材料のほか、圧電素子など多方面に応用されている。今日、強誘電性材料の殆どは無機材料であり、その典型例であるチタン酸バリウム (BaTiO_3) はペロブスカイト構造における原子の重心位置の変位により生じる電気双極子を起源とする (図1)。有機分子を含む強誘電体としては、強誘電性ポリマーであるポリ(フッ化ビニリデン)が知られ、置換基の主鎖周りの剛体回転により分極が反転するが、数百 kV/cm もの高い駆動電場が要求される。近年ではクロコニックの結晶において、水素結合による変位型の強誘電性が報告されたが (Tokura et al., *Nature*, **2010**, 463, 789)、これらの分子性結晶は薄膜化できないという致命的欠点を有する。即ち、常温常圧で大面積のナノ薄膜となりえる、安定かつフレキシブルな分子強誘電体の設計指針は未だに得られていなかった。

2. 研究の目的

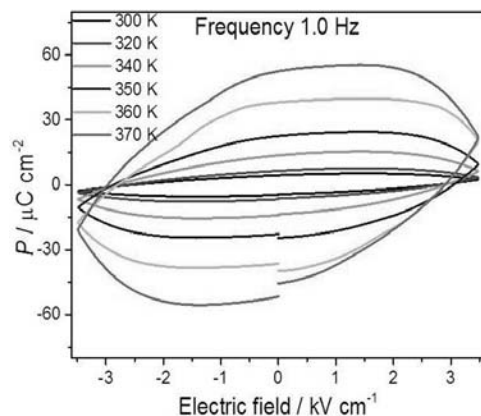
本研究は、従来固体(金属酸化物、無機結晶、高分子)においてのみ得られる強誘電性を、イオン液体を基盤とするソフトマテリアルにおいて実現するための新しい方法論を開拓することを目的とした。

3. 研究の方法

様々なアンモニウム塩とアニオンの組み合わせからなる既知もしくは新規のイオン液体を研究対象とした。これらのイオン液体を薄型 ITO 電極セル (厚み $\sim 20 \mu\text{m}$, $6.8 \mu\text{m}$) に封入し、強誘電性測定装置を用いて誘電特性を系統的に調査した。このとき、①交流電場の大きさ、②周波数、③温度、④電極表面の構造のパラメータを変化させ、強誘電ヒステリシスを示す化合物、またその温度、交流電場などの条件を詳細に検討した。強誘電ヒステリシスが得られた化合物については、PUND(Positive Up Negative Down)測定法を用いて、常誘電成分と強誘電成分を分離し解析した。

4. 研究成果

種々のイオン液体について、誘電特性を系統的に調査した結果、芳香族アニオンを含む 1,3-イミダゾリウム塩から成るイオン液体がある温度範囲で特異的に強誘電ヒステリシスを与えることを見出した(図1)。図1は、様々な温度における P (分極) -E (電場) の関係を示している。室温において、P-E 曲線に有意なループは観測されないが、370K まで加熱すると、顕著なヒステリシスが観測された。このことは、イオン液体が強誘電性を示すことを示唆する。興味深いことに、残留分極値 (E=0 における P 値) は印加した交流



電図1 様々な温度における P-E 曲線 (周波数 1.0 Hz, サンプル厚み $20 \mu\text{m}$)

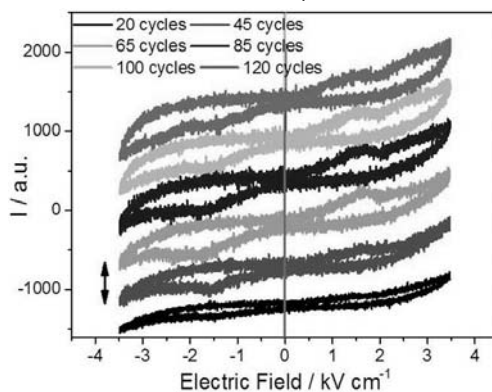


図2 I-E 特性

場サイクル数を増すと上昇し、85 回以上のサイクル数で一定 ($P = 60 \mu\text{C cm}^{-2}$, 350 K) となった。電流-電圧(I-E)曲線 (図2) においては、 $+1.5 \text{ kVcm}^{-1}$, -1.5 kVcm^{-1} に強誘電性物質に特有の分極反転電流が観測された。これらの結果は、印加電場サイクル数を増すとともに、イオン液体の配向ドメインの大きさが増し、この配向ドメインが強誘電性を示すことを意味する。

図1において、 $+1.5 \text{ kVcm}^{-1}$, -1.5 kVcm^{-1} よりも印加電圧が高いと P 値の減少がみられるが、これはリーク電流成分の寄与と考えられる。そこで強誘電性成分と常誘電性成分、リーク電流成分の寄与を評価するために、PUND 測定を行った。その結果、変位電流の大きさは、高温側で大きくなること判った。図2(b)におけるパルス電圧印加後、P 値の減衰がみられ、常誘電成分ならびにリーク電流成分の存在を意味する。一方、減衰後に P 値は一定となり、強誘電性成分が存在することが判った。次に、イオン液体のドメイン構造を成長させるために、370K において 3.5 kVcm^{-1} の交流電場印加を 70 サイクル行ったところ (周波数 1.0 Hz)、最大分極値 P_s は $7 \mu\text{C cm}^{-2}$ から $14 \mu\text{C cm}^{-2}$ に増加し、ポーリング効果が観測された。このポーリング効果は 340K \sim 370K の温度範囲で観測され、この条件でイオン液体/電極界面における配向ドメインが効果的に形成されることが判った。最適化された条件において、 $P_s = 80 \mu\text{C cm}^{-2}$ (0.1 Hz) が得られ、興味深いことに、この値は過去に

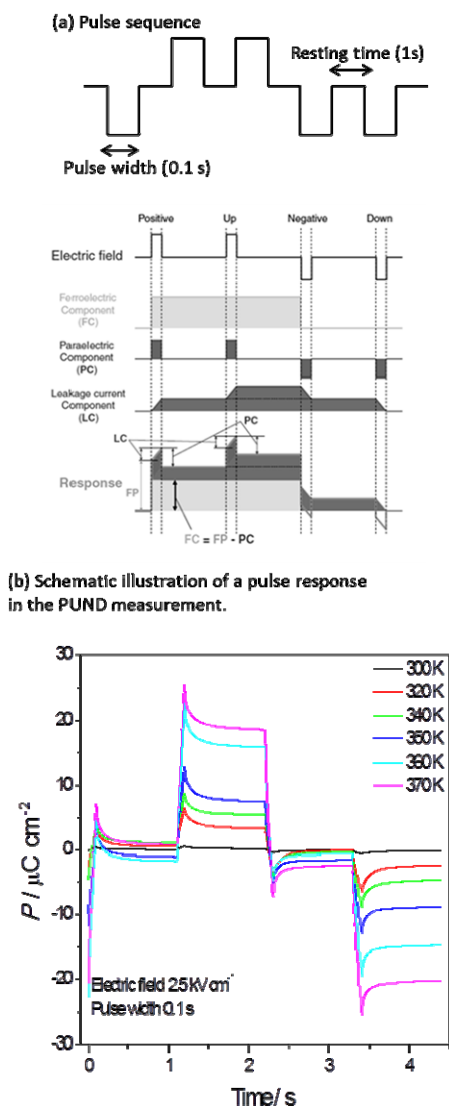


図3 PUND測定結果

報告されている有機強誘電体や強誘電液晶を超えることが判った。

観測された強誘電性応答は、電極セルの厚みには依存しないことを確認した。また、イオン液体において電圧印加を止めた際の分極値の半減期は18分程度であり(350 K)、液体であるにも関わらず、分極構造が高度に維持されることが判った。

以上のように、イオン液体が強誘電性を示すことがはじめて明らかとなった。このことは、イオン液体がカチオン性分子とアニオン性分子が分子レベルの共連続カラム状構造(共連続相)を与えており、この共連続相構造の構造変化には時間がかかるため、もはやアモルファス液体中の分子運動では記述できない。すなわち、イオン液体中の共連続相構造は、交流電場の印加に対して速度論的な活性化ポテンシャルを与え、これが液体であるにも関わらず強誘電性が観測された理由と考えられる。このように、萌芽的であるが極めて挑戦的な課題に対して、極めて有意義な成果が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① K. Ishiba, M-a. Morikawa, C. Chikara, T. Yamada, K. Iwase, M. Kawakita, N. Kimizuka
 “Photoliquefiable Ionic Crystals: A Phase Crossover Approach for Photon Energy Storage Materials with Functional Multiplicity”
Angew. Chem.Int. Ed., 54, 1532-1536, 2015, (査読有) DOI: 10.1002/amie.201410184
- ② T. S.Kang, K. Ishiba, M-A. Morikawa, N. Kimizuka
 “Self-assembly of Azobenzene Bilayer Membranes in Binary Ionic Liquid-Water Nanostructured Media”, *Langmuir*, 30, 2376-2384, 2014, (査読有) DOI: 10.1021/la405010f
- ③ K. Masutani, M-a. Morikawa, N. Kimizuka
 “A Liquid Azobenzene Derivative as a Solvent-Free Solar Thermal Fuel”
Chem. Commun., 50, 15803-15806, 2014, (査読有) DOI: 10.1039/c4cc07713j
- ④ T. Soejima, Y. Amako, S. Ito, N. Kimizuka,
 “Light-Reducible Dissipative Nanostructures Formed at the Solid-Liquid Interface”
Langmuir, 30, 14219-14225, 2014, (査読有) DOI: 10.1021/la5036568
- ⑤ M-a. Morikawa, R. Nii, N. Kimizuka
 “Redox-Active Microcapsules of Cytochrome c Formed at the Ionic Liquid-Water Interface”
Chem. Lett., 42, 8, 788-790, 2013, (査読有) DOI: 10.1246/cl.130249
- ⑥ M-a. Morikawa, K. Murata, K. Yamada, N. Kimizuka
 “Controlled Formation of Microspheres from Ferrocene-derivatized Amino Acids in Binary Aqueous/Organic Media”
Chem. Lett., 42, 5, 501-503, 2013, (査読有) DOI: 10.1246/cl.130050
- ⑦ M-a. Morikawa, S. Tsunofuri, N. Kimizuka
 “Controlled Self-Assembly and Luminescence Characteristics of Eu(III) Complexes in Binary Aqueous/Organic Media”
Langmuir, 29 (42), 12930-12935, 2013, (査読有) DOI: 10.1021/la403216e

[学会発表] (計 10 件)

- ① 君塚信夫
 第2回リーディング大学院研究会「金属錯

体の固体物性化学最前線—金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域をめざして—, 2015/2/20, 東北大学 (仙台市) 分子組織系フォトンアップコンバージョンの化学 Photon Upconversion based on Molecular Self-Assembly

- ② ○下野智弥・松木昌也・山田鉄兵・出倉駿
北川宏・君塚信夫
日本化学会 第 95 春季年会, 2015/3/27, 日本大学 理工学部船橋キャンパス (船橋市), コリン誘導体を用いたキラル柔粘性結晶の合成と物性
- ③ ○松木昌也・山田鉄兵・出倉駿・北川宏、
君塚信夫
日本化学会 第 95 春季年会, 2015/3/27, 日本大学 理工学部船橋キャンパス (船橋市) キラル柔粘性結晶の合成とイオン伝導特性
- ④ ○吉田莉捺・大石八寿徳・森川全章・君塚信夫
第 51 回化学関連支部合同九州大会, 2014/6/28, 北九州国際会議場 (北九州市), 水/イオン液体界面の動的制御に基づくタンパク質ナノ粒子の作製と DNA の内包特性
- ⑤ ○石場啓太・長尾侑弥・主税智恵・外山泰弘・川北美香・森川全章・山田鉄兵・君塚信夫
第 63 回高分子討論会, 2014/9/25, 長崎大学 (長崎市), イオン性アゾベンゼン誘導体における光誘起結晶—イオン液体フェーズクロスオーバー特性
- ⑥ ○吉瀬大亮・石場啓太・森川全章・君塚信夫
第 50 回化学関連支部合同九州大会, 2013/7/6, 北九州国際会議場 (北九州市), オリゴエーテルジアンモニウム塩によるポリオキソメタレート自己集積構造制御
- ⑦ ○大石八寿徳・森川全章・君塚信夫
第 62 回高分子討論会, 2013/9/13, 金沢大学角間キャンパス (金沢市), イオン液体/水界面を利用したタンパク質ナノカプセルの作製とその機能
- ⑧ ○石場啓太・吉瀬大亮・森川全章・君塚信夫
第 62 回高分子討論会, 2013/9/12, 金沢大学角間キャンパス (金沢市), ポリオキソメタレートの自己組織化に基づくナノ構造の形成とその光還元特性
- ⑨ ○石場 啓太・主税 智恵・外山 泰弘・川北 美香・森川 全章・君塚 信夫
日本化学会第 94 春季年会, 2014/3/27, 名古屋大学東山キャンパス (名古屋市), イオン性アゾベンゼン誘導体の合成とフォトクロミック特性(1)結晶—液体相転移の光制御
- ⑩ ○長尾 侑弥・石場 啓太・外山 泰弘・川北 美香・森川 全章・君塚 信夫
日本化学会第 94 春季年会, 2014/3/27, 名

古屋大学東山キャンパス(名古屋市), イオン性アゾベンゼン誘導体の合成とフォトクロミック特性(2)結晶構造に依存した光相転移挙動

[産業財産権]

- 出願状況 (計 1 件)
名称: アゾベンゼン化合物及びこれを用いたヒートポンプシステム
発明者: 君塚信夫、森川全章、石場啓太、長尾 侑弥、川北美香、外山泰弘
権利者: 国立大学法人九州大学, (株) デンソー
種類: 特許権
番号: 特願 2014-252671
出願年月日: 2014 年 12 月 15 日
国内外の別: 国内

[その他]

- ホームページ等
君塚研究室
<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~kimizuka/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

- 君塚 信夫 (Nobuo Kimizuka)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号: 90186304