

研究成果報告書

研 究 題 目	メタルフリーな強誘電体におけるキュリー温度を制御する化学的製法の開発	実 施 年 度
		2019-2020 年度
代 表 研 究 者	所属	山口大学大学院 創成科学研究科
	氏名	綱島 亮 印

1. 研究の目的・背景

ペロブスカイト型強誘電体の代替材料として、金属イオンを全く含まない「分子性ペロブスカイト型強誘電体」を用い、無機強誘電体に劣らない強誘電特性(誘電率・自発分極・キュリー温度・焦電流)をメタルフリーな材料で実現することを目指した。無機ペロブスカイト化合物が強誘電体として優れている理由は、固溶体を得やすい点であり、イ

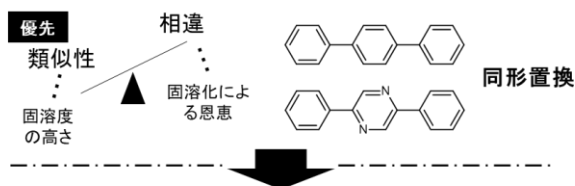
オン半径が同程度(固溶化し易い)のまま電子状態が異なる(安定な結合長や結合角が若干異なる)という遷移金属イオンの性質を上手く利用して、固溶化するイオンの組や組成比に応じて物性をきめ細かく制御できる。

強誘電体に限らず、物性材料の点で分子結晶・有機固体が無機固体に及ばない理由の一つが固溶体を得難いことであり、根本的な解決策が見いだせていない。有機・分子固溶体の研究の歴史は 1970 年代ごろに活発な時期があるように比較的早く、固溶化には外形の一致度があるように経験的に言われている。分子がより最密に充填しようとする有機・分子固体では、外形のわずかな相違によっても結晶構造が変わりやすく、「似て非なる」な分子は固溶化しにくい。

これらを踏まえた本提案では、ペロブスカイト型固溶体を得ることが可能な「似て非なる」分子 A と A' を見出すことで、新たな次世代強誘電体群を創出すると共に、有機・分子結晶が永く抱えていた固溶体の壁を崩す設計を獲得できると着想した。具体的には、ヘキサメチレンテトラミン(hmta)と 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(dabco)に着目した。共に、球に近い形状の分子で径や組成も似ている一方、中心対称性の有無が異なるため結晶中での配向や配列が異なることが知られている。

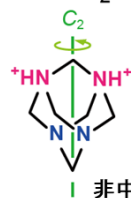
有機・分子結晶の固溶体

課題: 固溶化しやすい分子程、性質も似ているため固溶化するメリットが低い

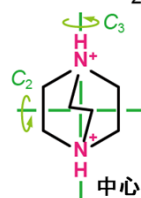


固溶化により構造や物性が変調する「似て非なる」分子の組

- ・ 次世代強誘電体の新たな物質群を創出
- ・ 有機・分子結晶の新たな固溶体設計



非中心対称



中心対称

電荷の重心 ≠ 回転中心 電荷の重心 = 回転中心

類似点

- ・ 分子径、形、組成
- ・ 高温で柔軟性結晶になる(結晶中で配向の自由度がない高運動状態)。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

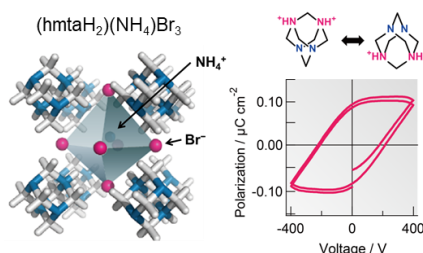
誘電物性は、外部電場で分子配向を制御することが機序であり、中心対称性の有無による物性の違いは大きい。**Hmta** は電荷の重心と回転運動の中心が一致しない非中心対称なため、誘電応答が大きくなり強誘電体も得やすい。一方、**dabco** では回転運動による電荷重心のずれは生じず、強誘電体にはなり得ない。これまで、**dabco** を用いたメタルフリーペロブスカイト型構造が 2000 年に報告されていたことから、本提案では **hmta** を用いたペロブスカイト型強誘電体の開発に着手し、その後、固溶体の作製を試みた。

1 年目：**hmta** は酸性条件下での不安定性からペロブスカイト型構造の構築が困難であったが、条件検討から独自の手法で解決することに成功し、強誘電体を得ることに成功した。学術論文として、*Angew. Chem. Int. Ed.*誌にて発表し、特許も出願済みである。同雑誌は化学分野の最高峰の雑誌であり、大学からのプレスリリース、新聞掲載（化学日報工業、文教新聞）、執筆依頼（月刊 機能材料）など高い評価と注目を集めた。

2 年目:当初の予定通り **dabco** と固溶体作製を試みた。200 通りを超える条件探索から目的の固溶体を得ることに成功した。構造解析や熱測定・誘電物性の測定から、固溶化することにより構造相転移温度が変化すると共に、誘電率の温度依存性にも両成分とも異なるピーク現れるなど、無機系でも見られているような固溶体に特徴的な挙動が現れた。分子運動性の詳細を固体 NMR 測定で評価したところ、固溶化により **hmta** や **dabco** の運動性が高まっていることも新たにわかった。これは、両分子の対称性の不一致から生じる構造の乱れが機序と考えられた。特に、球形状な金属イオンでは不可能な、形状を持つ分子に固有の新たな効果を見出すことに成功し、これを「対称欠陥」として結晶学の専門誌にて発表した。2020 年度に論文賞を受賞し、有機・分子固体において、今まで崩しようのなかった「固溶体」に対して、1 本の楔を打ち込むことにはじめて成功した。今後、「対称欠陥」の設計指針のもとで物質例を増やすことで、ペロブスカイト型構造に限定しない幅広い分子強誘電体での特性の向上やファインチューニングが可能になる。

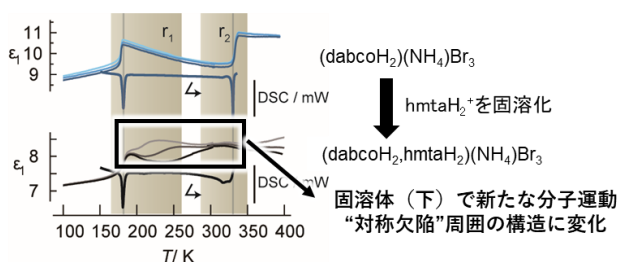
金属フリーペロブスカイト型強誘電体

Angew. Chem. Int. Ed., 2019



対称性の異なる分子からなるペロブスカイト型固溶体

CrystEngComm, 2020



誘電物性を組成変調可能な分子固体～ペロブスカイト型hmta-dabco固溶体

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時の計画では強誘電性の評価に用いる圧電性能測定器を計上したが、薬品や電子部品などの消耗品、構造解析に必要な治具、論文執筆に拘る費用に充てた。コロナ禍により 2020 年度は学会発表のための出張旅費が不要となったが、その分はオンライン学会・会議に対応する電気機器類や、総説の執筆に向けた書籍の購入に充て、全額を概ね予定通り使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

得られた成果に対する評価は、高 IF な学術論文への掲載、論文賞、学会発表賞などの学術的な層だけではなく、新聞掲載や寄稿の依頼など材料科学・科学に拘る幅広い層から得られたことは、何よりも本提案の高い将来性・期待を裏付けている。一方、現時点では実用レベルの物性値には到達していないものの、特許の出願や地盤となる「固溶化」の技術を既に解決できた点で本提案の目標は完全に達成できた。

無機ペロブスカイト強誘電体でも、固溶化する金属イオンの組み合わせや混合比などをきめ細かく変えた物質探索には、長い年月が費やされて来た。本提案でも同様の物質探索を一つ一つこなしていくことで、実用レベルの物質に到達することは時間の問題である。より競争の激しい世界に飛び込むことになるが、これまでに得た独自の物質勘・設計指針を武器に、地道な研究姿勢を崩さずにいれば極めて明るい未来が待っていると確信できる。

本研究の追行にあたり、ご支援を頂きこの場をお借りして御礼申し上げます。研究の進捗だけではなく、当該研究を進めた大学院生は学会賞や学長賞を受賞することができ、現在、研究者として社会に飛び出て活躍しています。研究・教育の両面で多大な業績を上げることができました。ありがとうございます。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

（1）論文：当該研究の成果は学術論文1, 2であるが、PIとして進めた他の研究成果として3と4を発表し何れも助成への謝辞を記載した。なお、論文1への高い評価から、論文賞・表紙の採択に加えて、レビュー執筆の招待を受け現在執筆中である。発表は2022年の見込み。

1. H. Morita, R. Tsunashima*, S. Nishihara and T. Akutagawa
“Doping of Metal-free Molecular Perovskite with Hexamethylenetetramine to Create Non-centrosymmetric Defects”
CrystEngComm, 22, 2279-2282 (2020). **Cover Article, TOP10-HOT Articles**



2. H. Morita, R. Tsunashima*, S. Nishihara, K. Inoue, Y. Omura, Y. Suzuki, J. Kawamata, N. Hoshino, and T. Akutagawa
“Ferroelectric Behavior of a Hexamethylenetetramine-based Molecular Perovskite Structure”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 9184–9187 (2019). **新聞掲載**

3. M. Fujibayashi, Y. Watari, R. Tsunashima*, S. Nishihara, S.-i. Noro, C.-G. Lin, Y.-F. Song, K. Takahashi, T. Nakamura, and T. Akutagawa “Structural Phase Transitions of a Molecular Metal Oxide” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 22446-22450 (2020).

4. Y. Uezu, R. Tsunashima*, C. Tanaka, M. Fujibayashi, J. Manabe, S. Nishihara, and K. Inoue
“Spin Crossover between the High-Spin and Low-Spin States and Dielectric Switching in the Ionic Crystals of a Fe(II) [2 x 2] Molecular Grid” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 93, 1583-1587 (2020). **Cover Article, BCSJ Award Article**

（2）学会発表：招待講演（1）、国際学会（2）、国内学会（5）を行った。うち、研究を進めた大学院生が国際会議にてポスター賞を受賞。他は省略。

○H. Morita, R. Tsunashima, “Structure and dielectric property of hydrogen bonding crystals of hexamethylenetetramine”, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, August, 3, 2018, Sendai, Japan. **Poster Award**

（3）その他：

- ・受賞：2019年度 山口大学 学長賞（研究を進めた大学院生：森田萩乃）
- ・寄稿：“非対称な分子の回転運動を利用した金属フリーペロブスカイト型強誘電体”森田萩乃、綱島亮、機能材料、2020、20号、42-48
- ・特許：「安全無害なペロブスカイト型強誘電体材料およびその製造方法」、綱島亮、森田萩乃、出願番号：2019-158713
- ・メディア：“「強誘電体」材料に新たな可能性！ー世界に先駆け身近な化学物質から合成ー”2019年8月1日 山口大学、“金属フリーの強誘電体 山口大学が開発 hmta を活用” 化学日報工業 2019年8月5日、“＝山口大学＝「強誘電体」材料に新たな可能性” 文教ニュース 2019年9月30日