

圧電体としての活用を指向した柔粘性/強誘電性分子結晶の開発

Development of Plastic/Ferroelectric Molecular Crystals as Piezoelectric Materials

北海道大学 原田潤

強誘電体は外部電場がなくても自発的な電氣的分極を持ち、外部電場の印加によりその分極の向きが反転する物質である。強誘電体は圧力による分極量の変化である圧電性およびその逆過程である逆圧電性を示し、それらを利用した幅広い産業活用がなされている。これまで研究開発されている強誘電体のほとんどは無機酸化物のセラミクスであるが、高性能な材料の多くは有毒な鉛や希少元素を含むため、その代替材料の開発が強く求められている。近年、これらの問題を解決可能な材料として分子性結晶の強誘電体が大いに注目されている。しかし、その圧電材料としての研究展開は未開拓である。その主な原因は、分子性強誘電結晶のほとんどが、結晶の分極軸方向を三次元的に変更出来ない一軸性強誘電体であり、多結晶材料では各結晶粒子の分極方向がバラバラで、圧電性が得られないことにある。

我々は最近、イオン性分子からなる柔粘性結晶に注目して分子性強誘電結晶の開発を行っている。柔粘性結晶はプラスチック結晶とも呼ばれ、加圧によりワックスのように伸展する。我々は、柔粘性結晶が対称性の高い立方晶系の結晶構造をとるという性質を利用し、多軸性の分子性強誘電結晶開発に成功した。この柔粘性/強誘電性結晶では、セラミクス強誘電体と同様に、分極方向を三次元的に変更可能であるため、結晶の配向制御が不要で、多結晶でも強誘電体として機能する。従って、この柔粘性/強誘電結晶はセラミクス強誘電体のように圧電体としての活用が期待できる。

本研究では、柔粘性/強誘電性結晶の多結晶体が大きな圧電性を示すことを明らかにした。分子性イオンからなり、高温で柔粘性結晶相、より低い温度で強誘電相となる柔粘性/強誘電性分子結晶の開発を行った。柔粘性/強誘電性結晶となることが期待される、様々な有機イオン結晶を合成し、その相転移の有無と相転移温度、結晶構造と相転移に伴う変化を明らかにした。それらの結果から、強誘電体となることが期待される化合物について、誘電率測定および分極-電場相関測定を行い、室温付近で強誘電性を示し、高温で柔粘性結晶となる有機イオン結晶をいくつか見出すことが出来た。これらの結晶は、柔粘性結晶であるため、粉末試料を高温で加圧することで、様々な形状に加工可能である。その性質を利用して、圧電性測定に適した半透明の多結晶フィルムを容易に作製することができた。これらの多結晶材料を用いて圧電係数 d_{33} 値を測定したところ、化合物によって値は異なるものの、いずれも 70-110 pC/N という大きな値を示した。これらの値は成分を最適化したチタン酸ジルコン酸鉛の数百 pC/N に比べると小さいものの、圧電ポリマーとして市販されているポリフッ化ビニリデンの 30 pC/N 程度よりも大きい。この結果は、柔粘性/強誘電性結晶の多結晶材料としての圧電性を実証し、柔粘性/強誘電性結晶が圧電材料の有望な開発対象であることを示している。

【参考文献】

- J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, and T. Inabe, *Nature Chem.*, 8, 946-952 (2016).
- J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kitamura, and T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 346-354 (2018).