

# Studies on functional development of polar crystals based on asymmetric metal complex

柳澤, 純一

<https://hdl.handle.net/2324/6787411>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏名	柳澤 純一			
論文名	Studies on functional development of polar crystals based on asymmetric metal complex (非対称金属錯体を基盤とする極性結晶の合成と機能開発)			
論文調査委員	主査	九州大学 理学研究院	教授	大場 正昭
	副査	九州大学 理学研究院	教授	酒井 健
	副査	九州大学 先端物質化学研究所	教授	佐藤 治
	副査	九州大学 理学研究院	准教授	大谷 亮
	副査	熊本大学 大学院先端科学研究部	教授	速水 真也

### 論文審査の結果の要旨

自発分極を有する極性結晶は、強誘電特性や圧電特性、第二次高調波発生 (SHG) 等の構造の非中心対称性に基づく物性を示し、センサーやアクチュエータへ応用が可能である。代表的な極性物質の1つであるペロブスカイト型無機酸化物  $\text{BaTiO}_3$  では、 $\text{Ti}^{4+}$  の二次ヤーン・テラー効果などの反転対称性が破れる要因が明らかになっており、それを基に極性酸化物の設計指針が提案されている。しかし、この設計指針が適用できる系は限定的であり、非中心対称性の結晶構造を安定化するための新たな設計指針が求められている。また、極性構造と磁気特性の連動によって生じる磁気電気効果を示す極性結晶は、マルチフェロイクス材料への応用も期待される。さらに近年では、極性結晶における多機能性材料への展開を目指して、プロトン伝導性を有する極性結晶の研究も進んでいる。しかし多くの場合は、極性構造内に伝導イオンを取り込んだ単一固体物質の設計と合成が困難であるため、極性構造と連動した機能発現には至っていない。本研究では、非対称金属錯体である  $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$  を構築素子とした極性結晶の合成法を確立し、極性構造に基づいた機能発現ならびに極性構造とプロトン伝導性の機能連動を目的に研究が遂行された。各章の内容及び審査結果について、以下に示す。

第1章では、非対称金属錯体  $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$  を構築素子とした無極性構造を持つ新規有機無機ハイブリッド  $(\text{NEt}_4)_2[\text{MnN}(\text{CN})_4]$  ( $\text{NEt}_4\text{Mn}$ ) を合成した。脱溶媒体である  $\text{NEt}_4\text{Mn}$  を水蒸気に曝すことで3水和体  $\text{NEt}_4\text{Mn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  に変化することを見出した。粉末試料を用いた第二次高調波発生測定により、 $\text{NEt}_4\text{Mn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が室温において SHG 活性を示したことから、極性構造を有することを確認した。また、極性構造を有する  $\text{NEt}_4\text{Mn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の粉末試料を用いた交流インピーダンス測定により、 $\text{NEt}_4\text{Mn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が1次元チャンネル内の水分子を介したプロトン伝導を示すことを明らかにした。一方、脱溶媒体  $\text{NEt}_4\text{Mn}$  をメタノールで再結晶することで、極性構造を有する  $\text{NEt}_4\text{Mn}\cdot \text{MeOH}$  を得た。298 K における水およびメタノールの蒸気吸着測定により、 $\text{NEt}_4\text{Mn}$  が水分子を選択的に吸着挙動することを確認し、 $\text{NEt}_4\text{Mn}$  が溶媒蒸気に対して選択的な極性変換を示すことを見出した。各溶媒和構造の詳細な解析より、 $\text{NEt}_4\text{Mn}$  における溶媒蒸気選択的な極性変換は、溶媒分子の親水性および疎水性が溶媒和構造の安定性に影響を与えたと考察した。本研究では、有機無機ハイブリッドの構造柔軟性に起因した溶媒蒸気選択的な極性変換を示すことを見出し、その極性変換およびプロトン伝導のメカニズム解明に関して重要な成果をあげた。

第2章では、非対称金属錯体  $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$  と  $\text{K}^+$ イオンを組み合わせることで、 $\text{K}_2[\text{MnN}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{KMn}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) を合成した。単結晶 X 線構造解析より、 $\text{KMn}\cdot\text{H}_2\text{O}$  は錯体分子が head-to-tail 形で自己集積した極性一次元鎖構造を形成しており、極性一次元鎖が同一方向に配列することで極性構造を形成し、さらに水分子が  $c$  軸方向の一次元チャンネル内において極性軸に沿って配列していることを明らかにした。また、 $\text{KMn}\cdot\text{H}_2\text{O}$  を脱水処理して得た無水物  $\text{KMn}$  では、格子内で半分の一次元鎖が反転して無極性結晶に変化することを確認した。 $\text{KMn}$  の水の吸脱着測定では、gate-open 型の水吸着挙動が観測され、その際に極性構造が復元したことから、水の吸脱着に伴う極性—無極性の可逆的な構造変化に成功した。単結晶試料を用いて  $\text{KMn}\cdot\text{H}_2\text{O}$  の強誘電特性を評価すると、強誘電体に特徴的なヒステリシスが確認された。また、このとき  $\text{KMn}\cdot\text{H}_2\text{O}$  は  $3.2\times 10^4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  という非常に大きな残留分極を示した。この結果より、外部電場による極性一次元鎖の反転に加えて、チャンネル内に存在するプロトンが一方向に偏る事が示唆された。一方で、交流インピーダンス測定より、 $\text{KMn}\cdot\text{H}_2\text{O}$  が一次元チャンネル内の水分子によるプロトン伝導を示すことを明らかにした。 $\text{KMn}\cdot\text{H}_2\text{O}$  が異方的なチャンネル構造およびプロトン伝導を併せ持つことから、単結晶試料を用いて直流バイアス下における交流インピーダンス測定を行うと、 $-1\text{ V}$  の直流バイアス印加時に Nyquist plot で2つの半円が確認された。これは、直流バイアスによって2つの伝導成分が生じたことを意味しており、この伝導成分がともにプロトン由来であることを見出した。この結果は、直流バイアスにより1次元チャンネルにおいて水分子の多いドメインと少ないドメインに分離した事に起因すると考察した。また、直流バイアス依存測定により、 $\text{KMn}\cdot\text{H}_2\text{O}$  は外部電場の大きさおよび方向によってプロトン伝導度が見出された。これは、極性一次元鎖から形成される非対称構造を有するイオンチャンネルによって生じたことを考察した。一次元チャンネルの方向によってプロトン伝導度に差が生じたことから、 $\text{KMn}\cdot\text{H}_2\text{O}$  はプロトン整流特性を示した初めての単一固体物質と言える。これらの結果は、非対称金属錯体を用いた極性空間の設計が、イオン整流特性の発現に有効であることを示している。本研究は、単一固体物質における可逆的な極性変換、ならびにイオン整流特性を示す極性結晶の新たな設計指針を確立した優れた成果である。

第3章では、 $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$  を用いた  $\text{NEt}_4\text{Mn}$  および  $\text{M}_2[\text{MnN}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) を組み合わせることで、 $(\text{NEt}_4)_{2-x}\text{M}_x[\text{MnN}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M} = \text{Na}: \text{TEANaMn}, \text{K}: \text{TEAKMn}, \text{Rb}: \text{TEARbMn}, \text{Cs}: \text{TEACsMn}$ ) を合成した。単結晶 X 線構造解析より、 $\text{TEANaMn}$  は閃亜鉛鉱型の三次元構造を形成していることを確認した。一方で、 $\text{TEAKMn}$ 、 $\text{TEARbMn}$  および  $\text{TEACsMn}$  は、 $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$  が自己集積することでシアノ架橋型クラスター構造 ( $\text{TEAKMn}$ : 三核構造、 $\text{TEARbMn}$ 、 $\text{TEACsMn}$ : 四核構造) を形成していることを見出した。 $\text{TEARbMn}$  のクラスターは、 $\text{Rb}^+$  イオンと  $\text{NEt}_4^+$  イオンをそれぞれ取り込むことで、歪んだクラスター構造を有することを確認した。さらに、 $\text{TEAKMn}$ 、 $\text{TEARbMn}$  においては、クラスター構造が同一方向に配列することで中心対称性が破れていることを明らかにした。室温における SHG 測定から極性構造の存在が確認された。これらの結果は、カチオンの複合化が非対称錯体分子の集積構造に影響を与えることを示しており、極性結晶の設計指針を確立する上で重要な成果である。

以上の結果より、本研究では非対称金属錯体を基盤とした極性結晶の新たな設計指針を確立し、分子レベルで非対称空間を設計することで、これまで着目されてこなかった極性構造とイオン伝導特性の連動に成功した。この成果は新たなイオン整流性材料の開発につながるもので、卓越した研究業績であると認められる。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。