

2024 年度年次報告書

材料の創製および循環に関する基礎学理の構築と基盤技術の開発

2024 年度採択研究代表者

大谷 亮

九州大学 大学院理学研究院

准教授

イオン伝導を利用した強誘電材料の革新

研究成果の概要

本研究では、極性骨格をもつイオン伝導体を新規合成し、伝導イオンと極性骨格が強相関した新物性の開拓と機構解明を行うことで、全く新しい極性材料「強誘電イオン伝導体」を確立することを目的としている。

本年度は、世界初の強誘電イオン伝導体として報告した $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ のもつ構造－物性相関を極性骨格と水分子との相互作用の観点から計算科学的に検討することで、水分子の整流特性をもつことを発見した。具体的には、一次元極性チャネル内の水分子が極性軸に対して正負の方向で移動するさいのエネルギー変化について計算したところ、方向の違いにより 0.2 eV 程度の違いが生じていた。これは、水分子が一方向に動きやすいことを示している。さらに、分子軌道論に基づいた相互作用解析を行ったところ、骨格中のシアニドと水分子間の反結合性的相互作用が移動の活性化エネルギーの違いを生み出していることが分かった。この整流特性は、強誘電イオン伝導体をもつ本質的な物理特性であり、イオン伝導による強誘電性発現にも寄与していると考えられる。⁽¹⁾

また、 $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ は、水分子の取り込みにより極性が発現する独特の構造特性をもつ。これは、ゲスト分子という新たな因子により、材料の空間反転対称性を後天的に制御できることを示している。このようなゲスト応答型の極性材料は極めて数が少なく、金属錯体をもつ柔軟な格子特有の性質であると考えられる。⁽²⁾ 特に、 $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ は、シアニドと水分子の水素結合が空間反転対称性の破れを誘起している一要因であることが分かった。今後、さらに合成開拓を進めることで、無極性構造体であっても、極性材料として展開できる可能性を示しており、強誘電イオン伝導体の候補物質を探る新しい指針を見出したと言える。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Y. Tsuji, R. Ohtani, "Rectified water migration behavior in the noncentrosymmetric channels of a ferroelectric proton conductor" *Inorg. Chem.* 2025, 64, 3868–3874.
- 2) Y. Shi, Y. Iwai, B. Le Ouay, M. Ohba, R. Ohtani, "Post-synthetic breaking of inversion symmetry in metal complex-based host–guest systems" *Eur. J. Inorg. Chem.* 2025, e202500059