

面内ひずみを水で調節して二次元 MOF の空間反転対称性を破る

～巨大分極を示す強誘電イオン伝導体開発のための新構造モチーフ～

ポイント

- ① 設計が極めて難しい空間反転対称性の破れた^{*1}二次元 MOF^{*2}を合成し、新しい強誘電イオン伝導体^{*3}として機能することを見いだした。
- ② 従来の強誘電体の約 1000 倍の分極値^{*4}を達成した。
- ③ 水蒸気に応答した第二次高調波発生(SHG)^{*5}の変換を達成した。

背景

近年、グラフェンを代表とする様々な二次元材料が機能性ナノデバイスを志向して世界中で活発に研究されています。次世代の無機材料として急速に発展している金属-有機構造体(MOF)においても、センサーやガス分離膜といった応用を目指した高機能性二次元 MOF が数多く報告されてきました。二次元 MOF は、独自の分子設計により多種多様な物質が合成開拓されてきた一方で、二次元シート構造の空間反転対称性を破ることは極めて難しく、報告例は限られています。

空間反転対称性の破れた物質群は極性材料とも呼ばれています。強誘電性や非線形光学特性などの高機能性を示すことから、MOF に限らず幅広い材料分野での合成探索が進められていますが、新たな物質系を切り開く化学的な設計指針が強く求められているのが現状です。

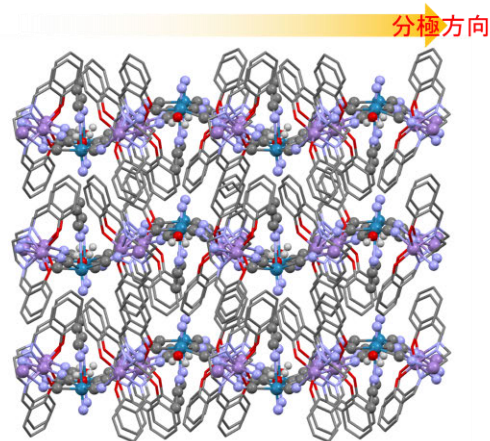
研究内容と成果

今回、九州大学大学院理学研究院の大谷亮准教授、宋衍慶氏(2024 年 9 月修士課程卒業)、時雨新氏、村上優介氏、平松光太郎教授、Le Ouay Benjamin(ルウェ バンジャマン)助教、大場正昭教授らは、九州大学大学院総合理工学研究院の辻雄太准教授、近畿大学理工学部の杉本邦久教授、株式会社リガクの菊池貴氏と共同で、空間反転対称性の破れた二次元 MOF、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{ReN}(\text{CN})_4(\text{MeCN})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ を開発し、室温で 20 mC/cm^2 (mC はミリクーロン、0.005 Hz) の巨大な分極値をもつ「強誘電プロトン伝導体」であることを発見しました(参考図 1)。

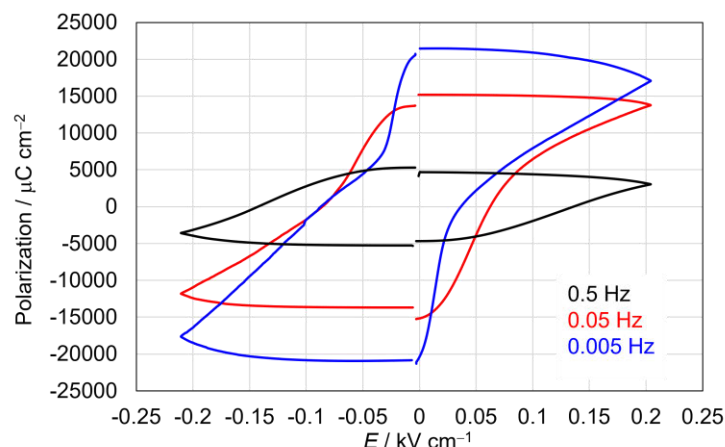
燃料電池分野などで研究開発が進むイオン伝導体(固体電解質)ですが、一般的にはイオン伝導と強誘電特性は両立しないと考えられてきました。しかしながら、本材料はこの常識を覆し、二次元 MOF の分極反転と結晶内のイオンの移動現象が同期することで(参考図 2)、強誘電特性を顕著に増強した機能性を示しました。その結果、従来の強誘電体の約 1000 倍の分極値を達成しました。

また、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{ReN}(\text{CN})_4(\text{MeCN})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ は波打ち二次元構造をもち、面内方向のひずみが一方にそろって(空間反転対称性が破れる)ことで極性が発現していました。この空間反転対称性の破れはプロトン伝導の媒体となっている水分子が誘起しており、第二次高調波発生(SHG)を水蒸気により変換可能な二次元 MOF であることも明らかにしました(参考図 3)。強誘電プロトン伝導体は、従来の極性材料とは一線を画す機能性をもつ固体材料として現在大きく着目されています。

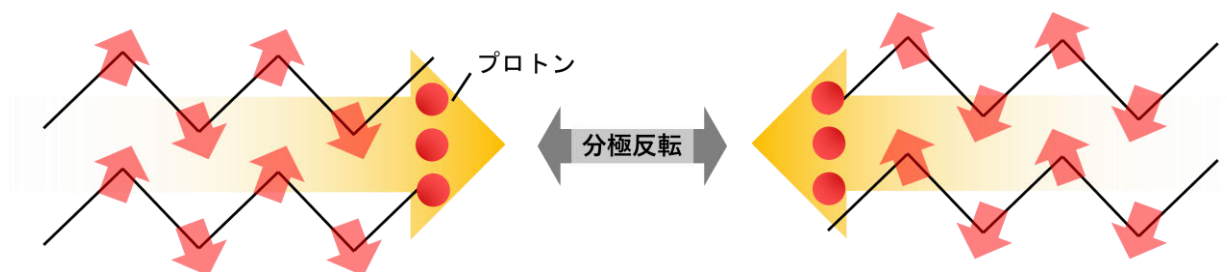
空間反転対称性の破れた二次元MOF：
 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{ReN}(\text{CN})_4(\text{MeCN})] \cdot \text{H}_2\text{O}$



強誘電ヒステリシスの周波数依存性

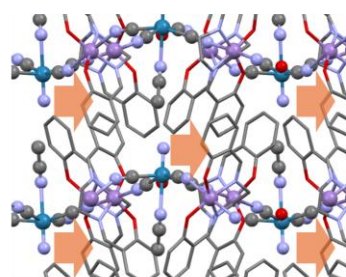


(参考図1) 今回報告した波打ち構造を有する二次元強誘電イオン伝導体の結晶構造と強誘電ヒステリシス^{*6}。

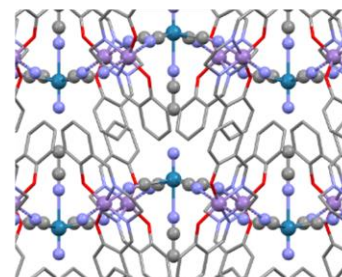


(参考図2) 骨格の双極子とプロトン移動が関連した分極反転メカニズムの概念図。赤矢印は、二次元骨格中の双極子を示している。

$[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{ReN}(\text{CN})_4(\text{MeCN})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
空間反転対称性の破れた極性構造



$[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{ReN}(\text{CN})_4(\text{MeCN})]$
無極性構造



$-\text{H}_2\text{O}$:
 脱水による極性の消失

$+\text{H}_2\text{O}$:
 吸水による極性の発現

(参考図3) 水の吸着・脱着を利用した空間反転対称性の破れ(極性)の変換。

今後の展開

以上の結果は、多様な物質系で強誘電イオン伝導を実現できる可能性を示しており、限りある資源を利用して高機能性固体材料を開発する指針となるだけでなく、材料の再利用・再資源化にも寄与する社会貢献につながると期待されます。

本研究成果は、2025年6月26日(木)(日本時間)にイギリス王立化学会(RSC)の国際学術誌「Chemical Science」にオンライン掲載されました。

研究者からひとこと：“波打ち”は、独特の応答性を引き出す柔軟な構造モチーフであり、これまで負の熱膨張などの観点から長年研究してきました。今回は、系統的な合成検討を進めていく過程で、空間反転対称性の破れた波打ち構造の発見に至りました。現在集中的に研究を進めている強誘電イオン伝導特性が発現することは完全に予想外でしたが、材料探索において新たな一歩を踏み出していると感じています。極性とイオン伝導の強相関には、新機能性に向けて大きな可能性が残されていると期待しています。

(大谷亮准教授)

【謝辞】

本研究の一部は、JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ(JPMJPR24M2)、同 創発的研究支援事業(JPMJFR216R)、日本学術振興会科学研究費 (JP22H05144、JP22H05145、JP22H05146、JP24K21784、JP24K01457、JP21K18936、JP24K01499、JP22K19052、JP24K08447、JP23K23297)、旭硝子財団、住友財団、カシオ科学振興財団、村田学術振興財団、SPRING-8(2022B0544、2022B1633)の支援を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌：Chemical Science

タイトル：A ferroelectric proton conductor with colossal polarization induced by in-plane symmetry breaking in a two-dimensional coordination polymer

(空間反転対称性の破れた二次元配位高分子からなる強誘電プロトン伝導体)

著者名：宋衍慶・辻雄太・杉本邦久・菊池貴・時雨新・村上優介・平松光太郎・Le Ouay Benjamin・大場正昭・大谷亮

DOI：10.1039/d4sc08700c

【用語解説】

(※1)空間反転対称性の破れ

ある対象物を左右・上下・前後の方向をすべてひっくり返した時に、元の状態と異なる状態になる現象。本研究では、二次元シート内のひずみ(面内ひずみ)の方向が一方向にそろうことで空間反転対称性の破れが生じている。

(※2)二次元 MOF

二次元シート構造をもつ金属-有機構造体。MOF は、Metal-Organic Framework の頭文字をとった略称。

(※3)強誘電イオン伝導体

イオン伝導体でありながら強誘電的な性質を示す新材料。伝導イオン種がプロトン(水素)の場合、強誘電プロトン伝導体とも呼ぶ。

(※4)分極値

材料に電界を加えたときに生じる電荷の偏りの大きさ。強誘電体は、電界を外しても分極が残留する性質をもつ。

(※5)第二次高調波発生(SHG)

空間反転対称性の破れた物質に光を当てると、もとの2倍の周波数の光を発生する物理現象。

(※6)強誘電ヒステリシス

材料に対して、ある周波数で電界を加えたときに生じる分極変化の様子。強誘電体の機能性を調べる上で、最初に調べることが多い。

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 大学院理学研究院 化学部門 准教授 大谷 亮(オオタニ リョウ)

TEL : 092-802-4146

Mail : ohtani[at]chem.kyushu-univ.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho[at]jimu.kyushu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

Mail : jstkoho[at]jst.go.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔(アンドウ ユウスケ)

TEL : 03-3512-3526 FAX : 03-3222-2066

Mail : presto[at]jst.go.jp