

# 2024年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

## 【研究題目】

有機柔粘性結晶のナノサイズ化による分子ダイナミクスの制御と機能探索

【整理番号】 TK24-11

【代表機関】 東北大学

【調査研究代表者（氏名）】 出倉 駿

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

筑波大学：堀 優太

【TIA 外連携機関】

なし

【報告書作成者】

東北大学 出倉 駿

【報告書作成年月日】

2024年4月1日

【連携推進（具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等）】

本調査研究は、固体でありながら液相分子のような分子運動性を示す、有機物質特有の中間相である柔粘性結晶（PC）相をナノサイズ化することで、PC材料の機能性材料としてのポテンシャルを調査し、さらに最大化することを目的としている。東北大学のグループが有機ナノPC材料を合成するとともに、その相挙動や誘電物性を明らかにし、筑波大学のグループが量子化学計算やMDシミュレーションなどの計算科学的アプローチによって微視的な現象を解き明かすことで、有機ナノPCの次世代材料としての可能性を調査するものである。

本期間内においては、各機関代表者間で日常的に連絡をとり連携を図るとともに、オンサイトでの研究打ち合わせを計2回行った。

【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

柔粘性結晶(PC)相は、固体でありながら液相のような分子運動性を示す有機物質特有の中間相であり、PC相を活かした次世代の熱量材料や強誘電体の開発が注目されている。しかし、PC相を示す物質や条件は限られており、実用的な機能性材料に向けて革新が求められる。本研究では、PC相物質の設計と機能を飛躍的に向上させるために、バルクPC物質のナノ化に着目した。ナノ材料はバルクよりも格段に大きい比表面積を持ち、その表面・界面の自由度からバルクとは本質的に異なる性質を示す。実際に、調査研究代表者の出倉（東北大）と機関代表者の堀（筑波大）は過去の共同研究において、酸-塩基型の有機単結晶を微結晶化することで界面での分子運動性が増大し、これによる無加湿プロトン伝導性が向上することを見出している（S. Dekura, Y. Hori, H. Mori *et al.*, *Solid State Ionics* **372**, 115775 (2021).）。この結果は、ナノ化による表面・界面の導入で分子運動性を劇的に向上させる可能性を示唆しており、既存材料のPC

物質への変換や、これに基づく強誘電性、高速イオン伝導性、熱材料特性の創発可能性を示している。

本調査期間において、東北大学のグループでは、イオン性 PC 材料である過レニウム酸キヌクリジニウムを対象に、液相法によって数百 nm の微粒子を合成し、条件を検討することで物性評価に十分な量の粉末試料として回収することに成功した。示差走査型熱量測定 (DSC) の結果、合成した微粒子サンプルは、原料のバルク材料と比較して固相-PC 相転移温度が低下することが実験的に初めて明らかになった。現在、粒子サイズの制御のために低温・フロー合成可能な設備を導入し、系統的な相転移温度制御を試みている。また、バルク材料であるが、棒状分子からなる新しい PC 材料を見出すことに成功した。加えて、既知の PC 材料であるスクシノニトリルにおいて、PC 相にもかかわらず巨視的な分極ヒステリシス挙動を見出すことに成功しており、PC 材料の高いポテンシャルを見出すに至っている。

筑波大学のグループでは、現在上記の系に対する量子化学計算および MD シミュレーションによる検証を進めている。東北大学のグループで今後着手予定である固体 NMR 分光法などの実験的アプローチと相補的に考察することで、有機ナノ PC の特異な分子ダイナミクスを明らかにし、新たな学理構築につながると期待される。

#### 【今後の活動予定】

上記の成果を端緒に更なる基礎研究を進め、有機ナノ PC の科学を開拓するとともに、科研費などの外部資金獲得に繋げ、さらに研究を推進する予定である。