

氏名	やなか あゆみ 谷中 あゆみ
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第971号
学位授与の日付	令和2年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学位論文題目	The study of the ferroelectricity of odd, even, odd-even, and even-even nylons (奇数、偶数ナイロンおよび奇数-偶数、偶数-偶数ナイロンの強誘電性に関する研究)
審査委員	(主査)教授 山雄健史 准教授 坂井 互 教授 則末智久 理事・副学長 堤 直人 准教授 木梨憲司

論文内容の要旨

ナイロンは、アミド基の間の分子間水素結合を備えた、高い融点、高い耐熱性、および高い結晶性をもつ有用なエンジニアリングプラスチックの1つである。アミド基に挟まれた炭素原子の数が奇数である奇数ナイロンや奇数-奇数ナイロンでは、分子鎖中の極性アミド基は、分子間水素結合により平行にパッキングしている。そのため、これらのナイロンではゼロでない正味の分極がゼロ電場下で生じ、それが外部交流電場によってスイッチングされる(強誘電スイッチング)。一方、偶数ナイロン、偶数-偶数ナイロン、および偶数-奇数ナイロンでは、分子鎖の極性アミド基が反平行にパッキングするため、正味の分極がゼロになり、強誘電性は示さないと考えられてきた。しかし、これらは非常に単純化したモデルを用いた議論であり、実際のナイロンでの正味の分極の発生とそのスイッチングは、ナイロンの結晶形態とそのモルフォロジーに大きく依存する。そのため、ナイロンの強誘電性は非常に複雑である。本論文では、偶数ナイロンと奇数ナイロン、および偶数-偶数ナイロンとおよび奇数のナイロンの強誘電性に着目し、スピニコアティング技法で作製した分子配向のないナイロン薄膜の強誘電特性を解明した。

ナイロンの詳細な強誘電特性を、自発分極-電場(P-E)ヒステリシスループと電流-電場(I-E)ヒステリシスループで調べた。前者では強誘電体への外部電場Eの印加による自発分極Psの反転を、また後者では強誘電体の分極反転履歴の詳細を調べることができる。これらのヒステリシスループのほか、ナイロンの強誘電性の評価には、示差走査熱量測定(DSC)や広角X線回折(WAXD)測定などの構造分析も使用した。さらに、偶数ナイロンのエネルギー貯蔵特性についても調べた。

第I章では、ナイロン11とナイロン12のスピニコアティング薄膜について、その結晶構造と強誘電性の相関を調べた。 δ' 結晶形をもつナイロン11および γ' 結晶形をもつナイロン12において強誘電特性が観察された。これらの結晶形はツイストチェーン構造で特徴付けられ、この構造をもたない δ および γ 結晶形をもつナイロンよりも水素結合が弱くなることが強誘電性の発現に起因する。この結果は、奇数ナイロンと偶数のナイロンで、強誘電応答の起源が類似していること

を示唆する。

第 II 章では、偶数-偶数ナイロンのナイロン 6-12、ナイロン 10-12、ナイロン 12-12、および奇数-偶数ナイロンのナイロン 11-12 のスピコート薄膜の強誘電性を調査した。ナイロン 11-12 は、偶数ナイロンよりも大きな残留分極 P_r 値を示した。これらのナイロン試料では、結晶化度と微結晶サイズが大きいほど、 P_r 値が大きくなった。しかし、溶解後急冷 (MQ) した試料とアニール後急冷 (AQ) した試料の両方で、測定した P_r 値は理論的に期待される値よりもかなり小さかった。さらに、AQ 試料の γ 結晶の結晶化度が MQ 試料の結晶化度よりはるかに高いにも関わらず、AQ 試料の P_r 値は、MQ 試料に匹敵するか、わずかに高い程度であった。これらの挙動は、以下に示すように、分子間水素結合と自由体積に起因すると考えられる。すなわち、高い結晶化度は強誘電応答を強化するが、同時に分子間水素結合を密にするため、結果として双極子の回転が抑制され、 P_r 値が下がったと考えられる。さらに、AQ 試料では自由体積が小さいと推定されており、強誘電ドメインの自発分極の回転を抑制した可能性もある。

一方で、高温で測定したナイロン 10-12 では、水素結合が弱まったナノドメインの自発分極の回転に起因する、リラクサー強誘電応答も観察された。この強誘電性は、ナイロンの電力貯蔵用途への使用を期待させるものである。

そこで第 III 章では、高温のナイロン 10-12 のエネルギー貯蔵特性を調べた。ナイロン 10-12 は、一般的に強誘電性を示すとされる奇数ナイロンまたは奇数-奇数ナイロンに比べ P_r 値が低く、室温では通常の強誘電性スイッチングを示す。一方、高温になると、リラクサー強誘電性のようなスリムな電気変位-電場 (D-E) ループを示す。このナイロン 10-12 のスリムな D-E ヒステリシスループは、エネルギー貯蔵特性が広く研究されている PVDF ベースのポリマーよりも優れたエネルギー効率を与えると期待される。結果としてナイロン 10-12 の貯蔵エネルギー密度は低いものの、高温での高いエネルギー効率を示し、エネルギー貯蔵用途にとって非常に魅力的であることがわかった。

以上のように、申請者の研究は、 γ もしくは γ' 結晶構造をもつさまざまな偶数ナイロンが強誘電特性を示すことを明らかにした。これらは、ナイロンの強誘電性が炭素数だけではなく、ポリマー鎖の無秩序性にも依存することを意味する。また申請者は、エネルギー貯蔵装置としての用途に対するナイロンの潜在的な可能性を示した。今回実施されたナイロンの強誘電性とエネルギー貯蔵特性の評価は、有機強誘電体を使用した高性能エネルギー貯蔵デバイスの将来の開発のための有望な道を開くのに貢献する学術的な基礎研究である。

論文審査の結果の要旨

強誘電体は、電場を印加することなく自発分極をもつ誘電体の一種であり、外部電場の印加により自発分極の方向を反転させることができる。強誘電体材料は鉛系酸化物などの無機材料が有名で、高い分極率と低い誘電損失のため、電気エネルギー貯蔵、不揮発性メモリなど、さまざまな電子材料やデバイスなどへの応用可能性をもつ。強誘電体材料の軽量化と柔軟性の実現のため、高分子材料を用いた研究開発が進められている。そのような背景のもと、強誘電性高分子材料として、ビニリデン系高分子やそれらの共重合体、奇数ナイロンが報告されている一方、偶数ナイロンは無極性の結晶構造をもつため、強誘電性は示さないと考えられてきた。しかし近年、偶数

ナイロンの強誘電性が報告され、注目を集め始めている。

申請者は偶数ナイロンの自発分極の分極反転のメカニズムと、強誘電特性の解明を目的に、交流印加電圧に対して、分極-印加電場ヒステリシス曲線（外部電場を強誘電体に印加することにより自発分極が反転される）だけでなく、応答電流のヒステリシス曲線（強誘電体の分極反転履歴の詳細がわかる）を詳細に観測した。偶数ナイロンの強誘電性と反強誘電性の起源を明らかにするため、複数の偶数ナイロンの強誘電性を調査し、さらにエネルギーハーベストまたはエネルギー貯蔵材料への応用の可能性についても調べた。

過去の研究においては、ナイロンフィルムを延伸して分子鎖が延伸方向に配向した薄膜試料を得ていたため、分子配向がナイロンの強誘電性に与える影響を取り除けなかった。そこで申請者は分子配向が起こらないスピコート法でナイロン薄膜を作製した。

申請者はまず、奇数ナイロンのナイロン 11、および偶数ナイロンのナイロン 12 のスピコート薄膜の結晶構造と強誘電特性の相関を調べた。厚さを揃えたスピコート薄膜に対し、熔融後急冷と熔融後徐冷の処理をし、熔融後急冷した試料では、さらにアニール後急冷、およびアニール後徐冷したものも用意した。これらの処理は、得られるナイロン膜の結晶構造に影響を与えた。ナイロン 11 とナイロン 12 の両方に対し、分子鎖方向にねじれた結合を含む結晶構造が強誘電性に大きく関連することを示した。

次に、申請者は、偶数-偶数ナイロンと奇数-偶数ナイロンのスピコート薄膜の強誘電性を調べた。偶数-偶数ナイロンとしてナイロン 6-12、ナイロン 10-12、およびナイロン 12-12 を、また奇数-偶数ナイロンとしてナイロン 11-12 を合成した。熔融後急冷またはアニール後急冷処理をしたこれらのスピコート薄膜で、X 線回折とヒステリシスループのデータから、強誘電性と、特定の結晶相での結晶化度や結晶子サイズなどの結晶パラメーターとの相関を調べた。さらに、ナイロン試料の自由体積が強誘電性と相関していると推定し、アニールに伴い増加する小さな自由体積が小さな残留分極を引き起こすことを示した。また、ナイロン 10-12 の温度依存強誘電性を調査し、ナイロン試料は高温において、リラクサ強誘電性を示すこと、およびこれは高温で水素結合が弱まったナノドメインの電氣的な回転によって引き起こされることを明らかにした。

さらに申請者は、ナイロン 10-12 試料の高温でのエネルギー密度やエネルギー効率などのエネルギー貯蔵特性を調査した。熔融後急冷試料やアニール後急冷試料のエネルギー密度を決定し、高い電場下でもエネルギー効率は低下しないことを示した。さらに両方のサンプルが 90%を超える高いエネルギー効率をもつことも明らかにした。

以上の申請者により実施されたナイロンの強誘電性とエネルギー貯蔵特性の評価は、将来の有機強誘電体を使用した高性能エネルギー貯蔵デバイスの開発のための有用な知見を提供する学術的な基礎研究であると評価した。

本論文は、以下に示す査読制度のある学術雑誌に掲載済みの論文 2 編、および掲載の決まった 1 編を基礎としている。いずれも申請者が筆頭著者である。

1. Ayumi Yanaka, Wataru Sakai, Kenji Kinashi, and Naoto Tsutsumi, “Ferroelectric switching in spin-coated nylons 11 and 12”, *Journal of Applied Polymer Science* **137**(10) 48438-1-9 (2019). DOI: 10.1002/app.48438.
2. Ayumi Yanaka, Wataru Sakai, Kenji Kinashi, and Naoto Tsutsumi, “Ferroelectric performance of nylons 6-12, 10-12, 11-12, and 12-12”, *RSC Advances* **10**(27), 15740-15750

(2020). DOI: 10.1039/D0RA02310H.

3. Ayumi Yanaka, Wataru Sakai, Kenji Kinashi, and Naoto Tsutsumi, “Nylon 10-12-based ferroelectric capacitor for energy storage” AIP Advances, to be published.