

水素結合型誘電体 $\text{dabcoH} \cdot \text{X}$ におけるハライド固溶体の作製と構造・誘電物性への影響

(山口大・理¹・山口大院・創成科学²・東北大・多元研³) ○大石 優希¹・鈴木 敦子²・網島 亮²・芥川 智行³

Preparation, Structure and Dielectric Properties of Halide Solid Solutions of Hydrogen-bonded Dielectric $\text{dabcoH} \cdot \text{X}$ (¹*Faculty of Science, Yamaguchi University*, ²*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*, ³*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University*) ○Yuki Ohishi,¹ Atsuko Masuya-Suzuki,² Ryo Tsunashima,² Tomoyuki Akutagawa³

Monoprotonated dabcoH^+ employs two different structural types of dabco-H-dabco type hydrogen bonding chain or dabcoH-X type ion-pair structure and which depend on types of X, temperature and/or pressure. Herein we studied composition dependence of structure and dielectric behaviours of newly prepared halide solid solution of $\text{dabcoH} \cdot \text{XY}$ ($\text{dabco} = 1,4\text{-diazabicyclo}[2.2.2]\text{octane}$, X and Y = Cl, Br or I) and revealed that phase transition behaviours depends on mix ratio of halides.

Keywords : Dielectric; Solid Solution; Proton Displacement

水素結合型強誘電体は、重水素置換や化学的・物理的圧力によって誘電率や転移温度が変化する。一方、無機セラミック系誘電体では、固溶体を用いる事でも構造や物性を変調することができる。そこで今回、水素結合型誘電体 $\text{dabcoH} \cdot \text{Br}$ にイオン半径の異なるハロゲン化物イオンの固溶化を試み、化学圧力効果による構造と誘電物性の温度依存性に与える影響を調査したので報告する。

dabco の水溶液に臭化水素酸と塩酸または、ヨウ化水素酸のモル比を変えた混合液を 40°C 一定のオイルバス中で静置し、蒸発法による結晶化を試みた。数日後、無色針状結晶が析出し、CHN 元素分析と SC-XRD から組成と構造を決定し、熱分析や誘電率測定により物性を評価した。

今回、ハロゲンの混合比を変えて結晶化したところ、 $\text{dabcoH} \cdot (\text{Cl}_{1-x}, \text{Br}_x)$ は固溶比が数%の共晶型固溶体であり、 $\text{dabcoH} \cdot (\text{Br}_y, \text{I}_{1-y})$ は幅広い固溶比からなる全率型固溶体と明らかになった。 $\text{dabcoH} \cdot \text{Br}$ は 425 K と 458 K に一次相転移を示し、これは dabcoH^+ の水素結合鎖及び、相互作用の段階的な解離に由来する^[1]。一方、Cl を数%固溶化した $x = 0.75$ 固溶体では 435 K のみに転移が現れ、冷却過程のピークの方が高温側に現れる変化を示した(Figure 1.)。これは、イオン半径の異なるハロゲンの固溶化に伴った相互作用や格子体積の変化に由来していると考えられる。当日は、 $\text{dabcoH} \cdot (\text{Br}_y, \text{I}_{1-y})$ を含めた 2 つのハライド固溶体の構造や相転移挙動、誘電率の温度依存性について詳細に報告する予定である。

[1] Marek Szafranski., *J. Phys. Chem. B.* **2009** 113, 9479-9488

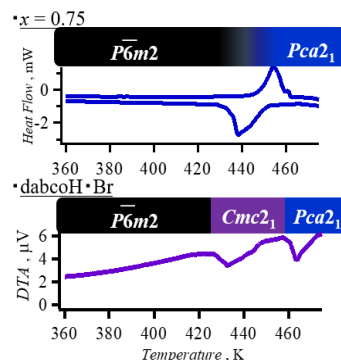


Figure 1. Phases diagrams and DSC charts of $\text{dabcoH} \cdot (\text{Cl}_{0.25}, \text{Br}_{0.75})$ and DTA charts of $\text{dabcoH} \cdot \text{Br}$