

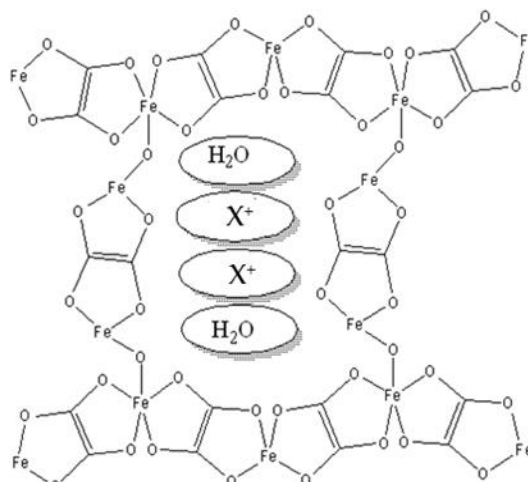
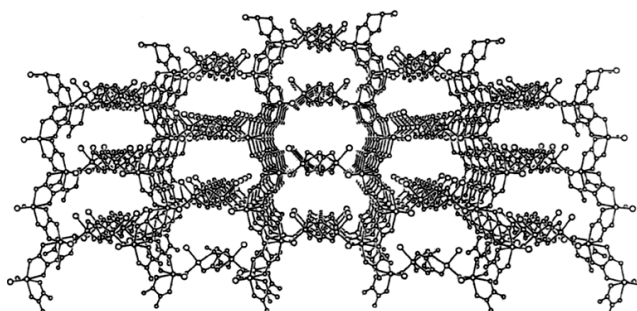
非対称一次元ナノチャンネルを有する単結晶 (NH₄⁺塩、Li⁺塩) のプロトン伝導

(北大院総化¹, 北大院理²) ○宮崎賢太郎¹, 景山義之², 丸田悟朗², 武田定²

Proton conduction in a single crystal with one dimensional asymmetric nano-channel

(Hokkaido Univ.) OKentaro Miyazaki, Yoshiyuki Kageyama, Goro Maruta, Sadamu Takeda

【序】ポテンシャル勾配の違いを利用し、2 μm 程度の微粒子を一方向に輸送可能であることが過去に報告されている。(文献1)ポテンシャル勾配の違いを結晶構造の中に創成し、交流電圧などの外部刺激を与えることで、結晶内でプロトンを一方向に輸送できるのではないかと考えた。そこで、空間群が Fdd2 で、対称心を持たない構造の結晶に注目した。今回注目した NH₄⁺塩、Li⁺塩の両塩は、結晶中に非対称な一次元チャンネルを形成し、その中に陽イオン(NH₄⁺、Li⁺)及び水分子が配列している。この一次元チャンネル中では水分子を介してプロトン伝導が起こる。このようなプロトンの動的挙動を、交流インピーダンス測定を用いて調べた。



{(X)₂(Fe₂O(ox)₂Cl₂) · pH₂O}_n (X = NH₄, Li; p = 2, 4)の結晶構造と部分構造式(ox: シュウ酸イオン)

【実験】試料の合成は文献²を参考に行なった。市販の試薬を水に溶かし、恒温槽に静置した。ゆっくり溶媒を蒸発させることで単結晶の試料を得た。最大辺が約1 mmの単結晶に対して、カーボン電極を取り付けた。NH₄⁺塩では、チャンネル方向とチャンネルと直交する方向でそれぞれ交流インピーダンス測定を行った。測定には、LCRメーターを用いた。LCRメーターに接続する測定容器は密閉でき、電熱線により容器内の温度コントロールが可能である。また、測定容器上部には開閉可能な穴があり、そこから、市販の加湿器を用いて加湿、乾燥窒素ガスを用いて除湿し、湿度コントロールを行った。電極を取り付けた NH₄⁺塩と Li⁺塩の単結晶に対し、温度 40℃におい

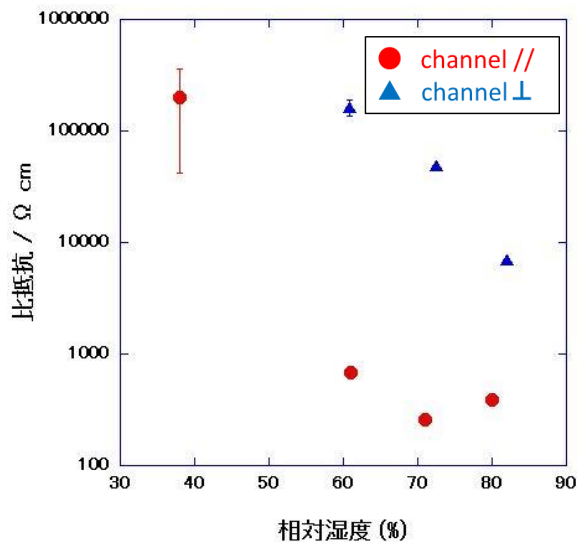


Fig.2 NH₄⁺塩の比抵抗の相対湿度依存性

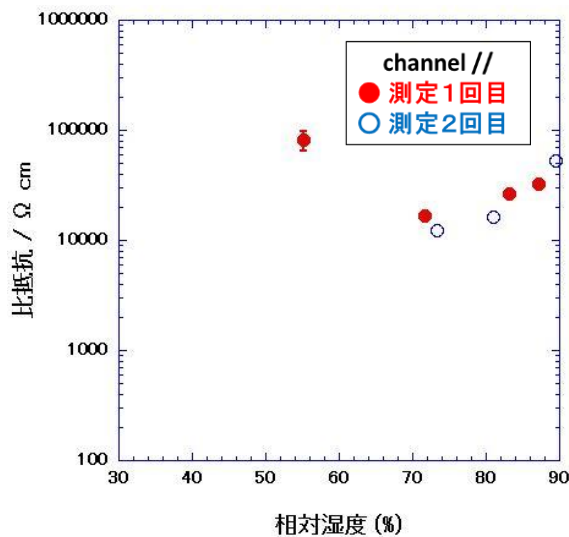


Fig.3 Li⁺塩の比抵抗の相対湿度依存性

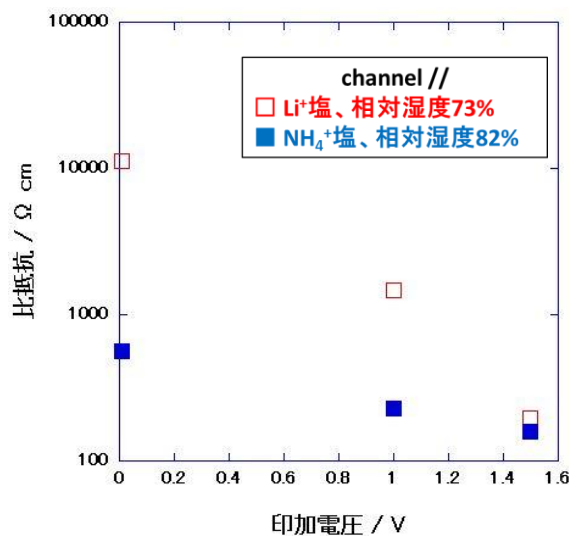


Fig.4 NH₄⁺塩と Li⁺塩の比抵抗の印加電圧依存性

て、様々な相対湿度の条件で交流インピーダンス測定を行った（印加交流電圧は 10 mV とした）。交流インピーダンス測定時の印加電圧の大きさに対して、直流抵抗が変化することが粉末試料の実験でわかっていた。そこで、チャンネル方向に電極を取り付けた両塩に対し、湿度を 70~80%程度に保ち、印加交流電圧を 10 mV~1.5 V の間で変化させ、印加交流電圧依存性の測定を行った。得られた測定結果に対し、ナイキスト線図を描き、円弧フィッティングを施すことで直流抵抗値を得た。得られた抵抗値から比抵抗値を算出し、それぞれの相対湿度や印加電圧に対してプロットし、解析を行った。

【結果】NH₄⁺塩と Li⁺塩の比抵抗値を印加電圧 10 mV で測定し、相対湿度に対してプロットした結果がそれぞれ Fig.2 と Fig.3 である。NH₄⁺塩では、チャンネルと平行、直交に電極を付けた両者とも、相対湿度の増加に伴い、比抵抗値が桁違いに小さくなることがわかった。また、チャンネルに平行なものと同直交なものを比べると、比抵抗の値が、相対湿度 60% で二桁違うことがわかった。これはチャンネル方向にプロトン伝導が起こりやすいことを示している。また、印加電圧の増加に伴い、比抵抗が減少する現象も見られた。この現象は Li⁺塩においても観測された(Fig.4)。Li⁺塩でも、相対湿度の増加に伴い、比抵抗が小さくなった。しかし、比抵抗の減少率は NH₄⁺塩ほどではなかった。

(1) R. Dean Astumian *Science* **1997**, 276, 917–922.

(2) Donatella Armentano, Giovanni De Munno, Francesc Lloret, Andrei V. Palii, and Miguel Julve *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2007–2013