

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	新型分子性ヨウ化物が示すガス吸着表面伝導状態の解明とセンサーへの応用				
研究テーマ (欧文) AZ	Investigation for the gas-sensitive surface conductivity in the organometal iodide $Cr_2I_6(Pn)_4$ toward gas sensor application				
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓)ムラカワ	名)ヒロシ	研究期間 B	2015年11月~2016年11月
	漢字 CB	村川	寛	報告年度 YR	2016 年
	ローマ字 CZ	Murakawa	Hiroshi	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	大阪大学大学院理学研究科物理学専攻・助教				

概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)

申請者が合成した新物質  $Cr_2I_6(C_8N_2H_4)_4$  は、大気中の雰囲気に応じて電気伝導度が劇的に変化する性質を示すことから特定のガス種を敏感に検知するセンサーとしての応用可能性が期待される。本研究では、このガス種の特定と吸着状態、電気伝導機構の解明と、ガスセンサーとしての性能評価に取り組んだ。まず、高い純度でのガス置換が可能な試料空間を設計し、大気中に含まれる主要な気体(窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素、水素、ヘリウム)中で電気伝導度の測定を行った。その結果、これらの気体中では電気伝導度は極めて低いままの絶縁体であった。一方で、電気伝導度は空気中の湿度に依存して数万倍程度の大きな変化を示すことを発見した。次に精密な湿度制御が可能な試料空間を構築し、電気伝導度の湿度依存性と湿度変化に対する応答性能について評価した。図に示すように、電気伝導度の応答速度は市販の湿度センサー(Sensirion)よりも高速であり、特に低湿度領域では湿度変化の繰り返しに対して高い再現性を示すことが明らかになった。また、30%以下の低湿度領域では湿度と電気伝導度との間に直線的な関係性が見られた。一般的に普及しているセンサー素子は、ガスとの接触面積を増やすために多孔質構造の体積吸着型であることに対して、本物質ではバルクの単結晶でありながらも湿度変化に対して表面電気伝導が高速で応答することがわかった。試料表面上に吸着された水が薄い伝導層を形成し、湿度に応じてその経路の切断と再生が瞬時に進行するものと考えられる。一方、X線構造解析により本分子は平面的な  $Cr_2I_6$  の2核錯体構造を有するとともに、この分子結晶では1次元ヨウ素ネットワーク構造と  $C_8N_2H_4$  による面接触型ネットワークが実現していることが明らかとなった。これらの結果についてまとめた論文は Chemistry Letters 46 554 (2017)に掲載された。今後、この特徴的な結晶構造と表面電気伝導度との関係性の解明が期待される。

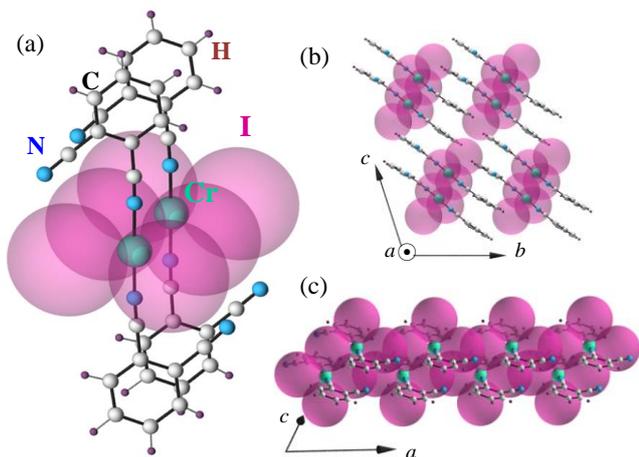


図1  $Cr_2I_6(C_8N_2H_4)_4$  の分子構造 (a) と結晶構造 (b)。 (c) 分子結晶内の1次元ヨウ素ネットワーク。

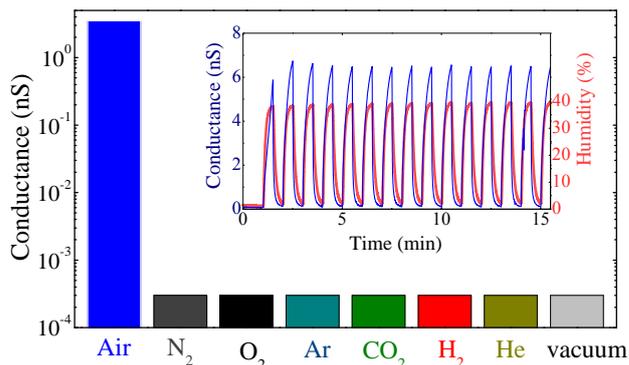


図2 様々なガス環境下での電気伝導度と、湿度変化に対する電気伝導度の応答性。

キーワード FA	分子性ヨウ化物	湿度敏感な電気伝導	2核錯体
----------	---------	-----------	------

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA		研究課題番号 AA							
研究機関番号 AC		シート番号							

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Synthesis and Characterization of Iodide-coordinated Dinuclear Molecular Single Crystal $\text{Cr}_2(\mu\text{-I})_2\text{I}_4(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4)_4$							
	著者名 <sup>GA</sup>	H. Murakawa <i>et al.</i>	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemistry Letters					
	ページ <sup>GF</sup>	554 ~ 556	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	7	巻号 <sup>GD</sup>	46
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

欧文概要 EZ

We newly synthesized single crystals of  $\text{Cr}_2\text{I}_6(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4)_4$ , in which highly symmetric planar dinuclear  $\text{Cr}_2\text{I}_6$  units are partially stacked, forming a one-dimensional iodide network. Although the electrical conductance of  $\text{Cr}_2\text{I}_6(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4)_4$  was quite low ( $< 0.3$  pS) in a vacuum, it showed drastic enhancement ( $\sim 10^4$  times the value in vacuo) when the single crystalline sample was exposed to humid air. We made sure that electrical conductance remained low in various kinds of gas, such as  $\text{N}_2$  (which has a natural abundance of 78.08%),  $\text{O}_2$  (20.94%), Ar (0.93%),  $\text{CO}_2$  (0.04%), He (500 ppm), and  $\text{H}_2$  (50 ppm), all of which are major constituents of air. Since only the molecule having a high natural abundance in air except above-mentioned gases is  $\text{H}_2\text{O}$ , we conclude that  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in air are the origin of the drastic conductance enhancement in  $\text{Cr}_2\text{I}_6(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4)_4$ . We analyzed the response speed of electrical conductance to the changes in the humidity level. In our experiment, a nearly instantaneous change of humidity level was produced by switching the completely dried air (0%) and humid air (40%). Electrical conductance exhibited a quick and repeatable response to the humidity-level changes over a 1 minute cycle. During the humidification process, the response speed of conductance in  $\text{Cr}_2\text{I}_6(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4)_4$  was slightly slower than that of the commercially available humidity sensor “Sensirion”. On the other hand, it was much faster over the dehumidification process. The  $\text{H}_2\text{O}$  absorption on a surface of the single crystal is a possible origin of the electrical conduction, that permitted the fast and highly-sensitive response to a humidity change. Further studies will be required to clarify the mechanism.