

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-210726

(P2016-210726A)

(43) 公開日 平成28年12月15日(2016.12.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 323/00 (2006.01)	C07D 323/00	4C022
C07D 339/06 (2006.01)	C07D 339/06	4C023
H01B 1/16 (2006.01)	H01B 1/16	Z 5G301

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-95554 (P2015-95554)	(71) 出願人	504136568 国立大学法人広島大学 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
(22) 出願日	平成27年5月8日(2015.5.8)	(74) 代理人	110001427 特許業務法人前田特許事務所
特許法第30条第2項適用申請有り 平成26年11月21日に、2014年広島大学新技術説明会要旨集にて発表 平成26年12月13日に、第11回広島大学「ナノバイオインフォ化学シンポジウム」要旨集にて発表		(72) 発明者	西原 禎文 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院理学研究科内
		(72) 発明者	市橋 克哉 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院理学研究科内
		(72) 発明者	井上 克也 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院理学研究科内
		Fターム(参考)	4C022 NA02
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 キャリアドーピング法および導電体

(57) 【要約】

【課題】金属錯体の伝導性を向上することができるキャリアドーピング法および導電体を提供することを目的とする。

【解決手段】

本発明のキャリアドーピング法は、リチウムイオンを包接したクラウンエーテルとジチオレート金属錯体とがイオン結合することにより形成されたイオン伝導性結晶を、リチウムイオン以外の酸化還元性を有する金属イオンが溶解した溶液に浸漬させることにより、イオン伝導性結晶におけるリチウムイオンを金属イオンと交換し、イオン伝導性結晶にキャリアである電子または正孔をドーピングすることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

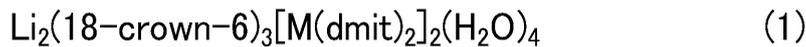
リチウムイオンを包接したクラウンエーテルとジチオレート金属錯体とがイオン結合することにより形成されたイオン伝導性結晶を、前記リチウムイオン以外の酸化還元性を有する金属イオンが溶解した溶液に浸漬させることにより、前記イオン伝導性結晶における前記リチウムイオンを前記金属イオンと交換し、前記イオン伝導性結晶にキャリアである電子または正孔をドーピングすることを特徴とするキャリアドーピング方法。

【請求項 2】

前記クラウンエーテルが 18-crown-6 であるとともに、前記イオン伝導性結晶が下記式(1)で表され、かつ前記金属イオンが、銅イオン(Cu^{2+})であることを特徴とする請求項 1 に記載のキャリアドーピング方法。

10

【化 1】



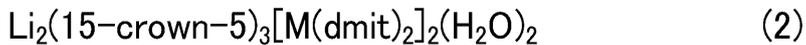
(式中、dmit は、1,3-ジチオール-2-チオン-4,5-ジチオレートを示し、M は Ni、Pd、Au 及び Pt のいずれかの金属を示す。)

【請求項 3】

前記クラウンエーテルが 15-crown-5 であるとともに、前記イオン伝導性結晶が下記式(2)で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のキャリアドーピング方法。

20

【化 2】



(式中、dmit は、1,3-ジチオール-2-チオン-4,5-ジチオレートを示し、M は Ni、Pd、Au 及び Pt のいずれかの金属を示す。)

【請求項 4】

前記 M が、Ni であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 に記載のキャリアドーピング方法。

【請求項 5】

前記溶液中の前記金属イオンの濃度が 0.01 ~ 1 M であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のキャリアドーピング方法。

30

【請求項 6】

前記溶液の温度が 20 ~ 40 であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のキャリアドーピング方法。

【請求項 7】

前記浸漬させる時間が 2 時間以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のキャリアドーピング方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のキャリアドーピング方法によりキャリアドーピングされたことを特徴とする導電体。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クラウンエーテルを用いたキャリアドーピング方法および導電体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、キャリアドーピング(電子・正孔の注入)による有機物伝導体や分子性伝導体(金属と同程度の高い伝導性を示す分子性結晶)の開発が試みられている。

【0003】

50

例えば、有機結晶などに中性の金属原子を注入することでキャリアドーピングを行い金属化した事案などが報告されている。

【0004】

より具体的には、ピセンに対してカリウムをドーピング、あるいはフラーレンに対してルビジウムやセシウムなどのアルカリ金属をドーピングすることにより、超伝導相が発現することが知られている（例えば、非特許文献1, 2参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】R. Mitsuhashi, et. al., Nature, 464, 76 (2010)

10

【非特許文献2】V. Buntar and H. W. Weber, Supercond. Sci. Technol., 9, 599 (1996)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記非特許文献に記載の方法においては、結晶中の間隙（隙間）に不純物を混入させて、電気伝導性の向上を図る方法であるため、結晶構造が劇的に変化してしまい、結果として、構造を維持した状態でのキャリアドーピングを達成できない、あるいはキャリアドーピング後の導電体（金属錯体）の電気伝導性が十分に向上しないという問題があった。

【0007】

20

そこで、本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、キャリアドーピング前のイオン伝導性結晶の構造を維持した状態で、キャリアドーピング後の導電体の電気伝導性を向上することができるキャリアドーピング法および導電体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明のキャリアドーピング方法は、リチウムイオンを包接したクラウンエーテルとジチオレート金属錯体とがイオン結合することにより形成されたイオン伝導性結晶を、リチウムイオン以外の酸化還元性を有する金属イオンが溶解した溶液に浸漬させることにより、イオン伝導性結晶におけるリチウムイオンを金属イオンと交換し、イオン伝導性結晶にキャリアである電子または正孔をドーピングすることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、安価かつ簡単な方法により、キャリアドーピング後のイオン伝導性結晶における電気伝導性を向上させることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の実施形態に係るイオン伝導性結晶の結合状態を示す図である。

【図2】本発明の実施例におけるイオン交換前のイオン伝導性結晶と、イオン交換後のイオン伝導性結晶のIRスペクトルを示す図である。

40

【図3】本発明の実施例におけるイオン交換前のイオン伝導性結晶と、イオン交換後のイオン伝導性結晶のUVスペクトルを示す図である。

【図4】本発明の実施例におけるイオン交換前のイオン伝導性結晶と、イオン交換後のイオン伝導性結晶の電気抵抗率を示す図である。

【図5】本発明の実施例におけるイオン交換前のイオン伝導性結晶のアレニウスプロットを示す図である。

【図6】本発明の実施例におけるイオン交換後のイオン伝導性結晶のアレニウスプロットを示す図である。

【図7】本発明の実施例におけるイオン交換後のイオン伝導性結晶におけるEPM A測定を行った部分を示す図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のキャリアドーピング法（カチオン交換法）は、リチウムイオンを包接したクラウンエーテルとジチオレート金属錯体とがイオン結合することにより形成されたイオン伝導性結晶を、リチウムイオン以外であって、リチウムイオン以外の酸化還元性を有する金属イオン（以下、単に「金属イオン」という。）が溶解した溶液に浸漬させることにより、イオン伝導性結晶におけるリチウムイオンを金属イオンと交換し、イオン伝導性結晶にキャリア（電子または正孔）をドーピングする方法である。

【0012】

そして、このような方法により、元々、リチウムイオンが存在していたサイトに、別の金属イオンを挿入する（即ち、イオン交換を行う）ことが可能になるため、イオン伝導性結晶に大きな構造変化を生じることなく、キャリアのドーピングを行うことが可能になる。

10

【0013】

即ち、本発明のキャリアドーピング法を使用することにより、キャリアドーピング前のイオン伝導性結晶の結晶構造を維持した状態で、キャリアをドーピングすることができるため、結晶構造の変化を生じることなく、安価かつ簡単な方法により、キャリアドーピング後のイオン伝導性結晶（即ち、キャリアドーピング後の導電体）における伝導性を向上させることが可能になる。

【0014】

本発明のイオン伝導性結晶は、リチウムイオンを包接したクラウンエーテル（18-クラウン-6）とジチオレートニッケル錯体（ $Ni(dmit)_2$ ）とが電氣的に引き合った構造を有するものである。

20

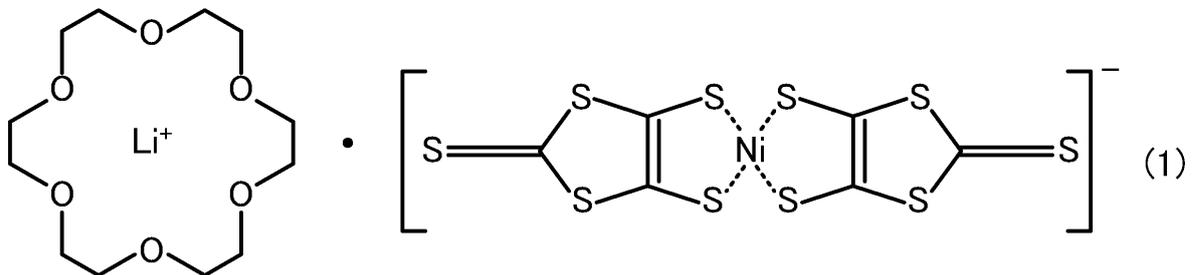
【0015】

より具体的には、本発明で使用されるイオン伝導性結晶は、全体として1価のカチオンであるリチウムイオンを包接したクラウンエーテル（ Li^+ （18-クラウン-6））と、1価のアニオンであるジチオレートニッケル錯体（ $Ni(dmit)_2$ ）とがクーロン力によって電氣的に引き合い、結びつけられることにより（即ち、イオン結合することにより）形成されている。

【0016】

【化1】

30



18-crown-6 Lithium cation

Ni(dmit)₂ monovalent anion

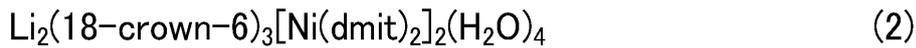
40

【0017】

図1に式(1)で表されるイオン伝導性結晶の構造図を示す。図1に示すように、イオン伝導性結晶1は、2つのリチウムイオン2に対し、3つのクラウンエーテル3と、2つのジチオレートニッケル錯体4と、4つの水分子5により構成され、以下の化学式により表される。

【0018】

【化2】



【0019】

(式中、dmitは1,3-ジチオール-2-チオン-4,5-ジチオレートを示す。)

そして、図1に示すように、3つのクラウンエーテル3を1つのユニットとし、これが一次元的に積層することにより、結晶内にイオンチャンネル9が形成されており、クラウンエーテル3に包接されたりチウムイオン2が、クラウンエーテル3からなるイオンチャンネル9内を移動することができる。従って、上記式(2)で表される結晶は、イオン伝導性を有することになる。

10

【0020】

ここで、ジチオレートニッケル錯体(Ni(dmit)₂)は、バンド構造を有しており、様々な価数を取り得ることが知られている。そのうち、-1価では、磁性体としての性質を示し、分子磁性体の分野では有用なビルディングブロックとして用いられている。一方、0価から-1価の間、及び-1価から-2価の間では、伝導体としての性質を示すことが知られており、いくつかの超伝導体も報告されている。また、ジチオレートニッケル錯体(Ni(dmit)₂)は、上記式(2)で表される結晶内において、ダイマーを形成しており、このダイマーが1次元に配列することにより、スピンラダー構造を有している。

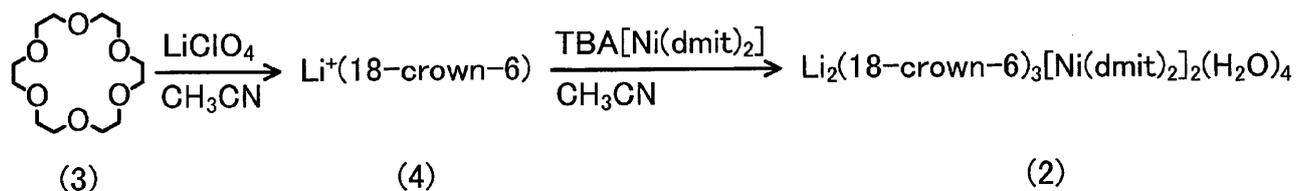
20

【0021】

次に、本実施形態におけるイオン伝導性結晶の製造方法の概略を以下の反応スキーム1に示す。

【0022】

【化3】



30

【0023】

< 反応スキーム1 >

式(2)で表される、全体として1価のカチオンであるリチウムイオンを包接したクラウンエーテル(Li⁺(18-クラウン-6))と1価のアニオンであるジチオレートニッケル錯体とからなるイオン伝導性結晶を得るには、まず、式(3)の18-クラウン-6と過塩素酸リチウム(LiClO₄)とをアセトニトリルに溶解した溶液を準備する。

【0024】

また、TBA·Ni(dmit)₂(ビス(1,3-ジチオール-2-チオン-4,5-ジチオレート)ニッケル(III)酸テトラブチルアンモニウム)を合成し、このTBA·Ni(dmit)₂をアセトニトリルに溶解して、ジチオレートニッケル錯体を含有する溶液を準備する。なお、TBA·Ni(dmit)₂は、公知の方法(例えば、Steinmecke, G.; Sieler, H. J.; Krimes, R.; Hoyer, E. Phosphorus Sulfur 1979, 7, 49を参照)により合成することができる。

40

【0025】

次いで、過塩素酸リチウムとクラウンエーテル(18-クラウン-6)が溶解したアセトニトリル溶液(以下、「溶液A」という。)をサンプル管に流し込み、ジチオレートニッケル錯体が溶解したアセトニトリル溶液(以下、「溶液B」という。)を、溶液Aと溶液Bとが急激に混合しないように、サンプル管に流し込む。

【0026】

50

次いで、サンプル管に蓋をせず、室温で3～4日、暗所にて静置することにより、上述の式(1)に示すように、式(4)に示すリチウムイオンを包接したリチウム-クラウンエーテル(Li⁺(18-クラウン-6))とジチオレートニッケル錯体とが電気的引き合い、式(2)で表されるイオン伝導性結晶を得ることができる。

【0027】

また、本発明で使用されるイオン伝導性結晶は、リチウムイオンと交換される他の金属イオンに対応させて、選択することができる。

【0028】

より具体的には、イオン伝導性結晶に含まれるクラウンエーテルに対して、交換される他の金属イオンの結合定数が、リチウムイオンの結合定数よりも大きい場合に、この金属イオンを使用することができる(なお、クラウンエーテルと金属イオンの結合定数については、R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, and J. J. Christensen, Chem. Rev., 85, 271-339 (1985)、R. M. Izatt, K. Pawlak, and J. S. Bradshaw, Chem. Rev., 91, 1721-2085 (1991)、R. A. Samant, V. S. Ijeri, and A. K. Srivastava, J. Chem. Eng. Data, 48, 203-207 (2003)を参照)。

10

【0029】

例えば、交換される金属イオンがカリウムイオン(Cu²⁺)の場合、クラウンエーテル(18-クラウン-6)に対するカリウムイオンの結合定数は4.17であり、これは(18-クラウン-6)に対するリチウムイオンの結合定数2.69よりも大きいため、クラウンエーテル(18-クラウン-6)を有するイオン伝導性結晶をイオン交換体として使用することができる。

20

【0030】

また、例えば、交換される金属イオンがユウロピウムイオン(Eu³⁺)の場合、クラウンエーテル(15-クラウン-5)に対するユウロピウムイオンの結合定数は5.6であり、これは(15-クラウン-5)に対するリチウムイオンの結合定数4.26よりも大きいため、クラウンエーテル(15-クラウン-5)を有するイオン伝導性結晶をイオン交換体として使用することができる。

【0031】

即ち、リチウムイオンを包接し、全体として1価のカチオンであるリチウムイオン-クラウンエーテル(Li⁺(15-クラウン-5))を有するイオン電導性結晶が使用される。

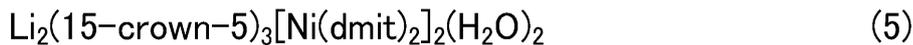
30

【0032】

この場合、イオン伝導性結晶の製造方法は、上述の18-クラウン-6を使用する場合と同様であり、上述の18-クラウン-6を15-クラウン-5に置き換えて製造することにより、下記式(5)で表されるイオン伝導性結晶を得ることができる。

【0033】

【化4】



40

【0034】

ここで、クラウンエーテルに対する金属イオンの結合定数は、クラウンエーテルのサイズに依存するため、交換される金属イオンに対応させて、結合定数の大きなクラウンエーテルのサイズを選択することにより、キャリアドープ後の金属錯体の伝導性を向上させることが可能になる。

【0035】

なお、交換対象となる金属イオンとしては、特に限定されず、上述の銅イオンやユウロピウムイオンの他、例えば、銀イオン、鉄イオン、コバルトイオン、クロムイオン、及びランタノイド系の金属イオン等を挙げることができる。

【0036】

50

次に、本発明の実施形態に係るキャリアドーピング法について説明する。

【0037】

本発明のキャリアドーピング法は、リチウムイオンを包接したクラウンエーテルとジチオレート金属錯体とがイオン結合することにより形成されたイオン伝導性結晶を、金属イオンが溶解した溶液に浸漬させることにより、イオン伝導性結晶におけるリチウムイオンを金属イオンと交換し、結晶内において金属イオンの価数が変化することにより、イオン伝導性結晶にキャリア（電子または正孔）をドーピングする方法である。

【0038】

そして、本発明においては、金属イオンの価数が変化する際のエネルギー（酸化電位）が、 $(Ni(dmit)_2)^-$ の価数が変化するエネルギー（還元電位）と同等程度かそれ以上の場合にキャリアがドーピングされる。

10

【0039】

より具体的には、 $(Ni(dmit)_2)$ 結晶の Li^+ と金属イオン (M^{n+}) が交換された後、 $M^{n+} \rightarrow M^{(n-1)+}$ になるエネルギー（還元電位）が、 $(Ni(dmit)_2)^-$ $(Ni(dmit)_2)^0$ になるエネルギー（酸化電位）と同程度かそれ以上になった場合に、 $(Ni(dmit)_2)$ 相にキャリアが導入（この場合は、正孔がドーピング）される。

【0040】

また、本発明においては、金属イオンの価数が変化する際のエネルギー（還元電位）が、 $(Ni(dmit)_2)^-$ の価数が変化するエネルギー（酸化電位）と同等程度かそれ以上の場合にキャリアがドーピングされる。

20

【0041】

より具体的には、 $(Ni(dmit)_2)$ 結晶の Li^+ と金属イオン (M^{n+}) が交換された後、 $M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+}$ になるエネルギー（酸化電位）が、 $(Ni(dmit)_2)^-$ $(Ni(dmit)_2)^{2-}$ になるエネルギー（還元電位）と同程度かそれ以上になった場合に、 $(Ni(dmit)_2)$ 相にキャリアが導入（この場合は、電子がドーピング）される。

【0042】

ここで、金属イオンのイオン交換を確実に行うとの観点から、溶液中の金属イオンの濃度は、 $0.01 \sim 1M$ が好ましい。

30

【0043】

また、同様に、金属イオンのイオン交換を確実に行うとの観点から、溶液の温度は、 $20 \sim 40$ が好ましく、反応時間（即ち、イオン伝導性結晶を金属イオンが溶解した溶液に浸漬させる時間）は、2時間以上が好ましい。

【0044】

なお、上記実施形態は以下のように変更しても良い。

【0045】

上記実施形態においては、ジチオレート金属錯体としてジチオレートニッケル錯体 $(Ni(dmit)_2)$ を使用した。ジチオレート金属錯体はこれに限定されず、電荷を中性に保つためのアニオンであってもよい。例えば、ジチオレートパラジウム錯体 $(Pd(dmit)_2)$ やジチオレート白金錯体 $(Pt(dmit)_2)$ 、ジチオレート金錯体 $(Au(dmit)_2)$ を使用する構成としてもよい。

40

【実施例】

【0046】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではなく、これらの実施例を本発明の趣旨に基づいて変形、変更することが可能であり、それらを本発明の範囲から除外するものではない。

【0047】

（イオン伝導性結晶の合成）

式(3)の18-クラウン-6（東京化成工業（株）製、商品名18-crown-6-Ether）1

50

30 mg と過塩素酸リチウム（無水）（関東化学（株）製、商品名 Lithium perchlorate, anhydrous）10 mg とをアセトニトリル（ナカライテスク（株）製）5 ml に溶解し、溶液 A を得た。

【0048】

また、公知の方法により、 $TBA \cdot Ni(dmit)_2$ を合成し、次いで、この $TBA \cdot Ni(dmit)_2$ 7 mg をアセトニトリル（ナカライテスク（株）製）5 ml に溶解して、ジチオレートニッケル錯体を含有する溶液 B を得た。

【0049】

次いで、5 ml の溶液 A を 10 ml のサンプル管に流し込んだ後、5 ml の溶液 B を、溶液 A と溶液 B とが急激に混合しないように（溶液 A の界面を乱さないように）、サンプル管にゆっくりと流し込んだ。

10

【0050】

次いで、溶液 A と溶液 B が流し込まれたサンプル管に蓋をせず、室温で 3 ~ 4 日、暗所にて静置した。そうすると、サンプル管の底に濃緑色の板状結晶が沈殿し、式（2）で表されるイオン伝導性結晶を得た。

【0051】

（キャリアドーピング）

次いで、得られたイオン伝導性結晶を、1 M の塩化銅二水和物水溶液（和光純薬工業（株）製、液温：30℃）に、24 時間、浸漬させ、イオン伝導性結晶におけるリチウムイオンを 2 価の銅イオン（ Cu^{2+} ）と交換した。

20

【0052】

また、同様に、得られたイオン伝導性結晶を、1 M の塩化カリウム水溶液（ナカライテスク（株）製、液温：30℃）に、24 時間、浸漬させ、イオン伝導性結晶におけるリチウムイオンをカリウムイオンと交換した。

【0053】

（IR スペクトル測定）

次いで、イオン交換を行う前のイオン伝導性結晶と、イオン交換後のイオン伝導性結晶の IR スペクトルの測定を行った。以上の結果を、図 2 に示す。

【0054】

なお、IR スペクトルの測定は、赤外分光計（日本分光（株）製、商品名：FT-IR 660 plus）を使用し、KBr 錠剤（30 mg 程度）と測定する試料を 20 回程度すりつぶして、加圧することにより、KBr ディスクを作製し、これを測定することにより行った。

30

【0055】

図 2 に示すように、銅イオン（ Cu^{2+} ）と交換したイオン伝導性結晶のスペクトルにのみ、約 2000 cm^{-1} ~ 約 6000 cm^{-1} の領域に CT（Charge Transfer：電荷移動遷移）バンドと考えられるブロードなピークが観測された。

【0056】

（UV スペクトル測定）

次いで、イオン交換を行う前のイオン伝導性結晶と、銅イオンと交換後のイオン伝導性結晶の UV スペクトル（紫外線吸収スペクトル）の測定を行った。以上の結果を、図 3 に示す。

40

【0057】

なお、UV スペクトルの測定は、紫外分光光度計（日立（株）製、商品名：U-3310 分光光度計）を使用し、各試料を KBr で希釈してペレット（厚さ：0.5 mm）を成型することにより行った。

【0058】

図 3 に示すように、銅イオン（ Cu^{2+} ）と交換したイオン伝導性結晶のスペクトルにのみ、約 600 ~ 700 nm の領域に CT（Charge Transfer：電荷移動遷移）バンドと考えられるブロードなピークが観測された。

50

【 0 0 5 9 】

また、ペレットの色が濃緑色（イオン交換前）から黒色（イオン交換後）に変化したことから、2価の銅イオン（ Cu^{2+} ）への交換により、電子状態が変化したことが判る。

【 0 0 6 0 】

即ち、上述の図2、図3に示すスペクトル、及びペレットの色が変化したことから、2価の銅イオン（ Cu^{2+} ）への交換により、CTバンドがUV領域からIR領域へとシフトしたものと考えられる。

【 0 0 6 1 】

（電気抵抗率測定）

上述のごとく、CTバンドがUV領域からIR領域へとシフトしたものと考えられ、また、紫外光が有するエネルギーの方が、赤外光が有するエネルギーより大きいことを考慮すると、イオン交換により、電荷移動遷移に必要なエネルギーが小さくなったものと考えられる。そこで、イオン交換前後の試料について、電気抵抗率（比抵抗）の測定を行い、物性を評価した。

10

【 0 0 6 2 】

より具体的には、イオン交換を行う前のイオン伝導性結晶の粉末試料を圧縮してペレットを成型し、抵抗率計（Keithley Instruments製、商品名：6517A 高抵抗メータ）を使用した2端子法により電気抵抗率を測定した。また、銅イオンと交換後の粉末試料については、粉末試料を圧縮してペレットを成型し、抵抗率計（advantest製、商品名：R6581T デジタルマルチメータ）及び電圧電流発生器（advantest製、商品名：R6161 ソースメータ）を使用した4端子法により電気抵抗率を測定した。また、全ての測定のプロブには、シルベスト（徳力化学研究所製、金ペースト）を用いた。以上の結果を、図4に示す。

20

【 0 0 6 3 】

図4に示すように、300Kにおける、イオン交換を行う前の試料の電気抵抗率は $2.81 M \cdot cm$ であるのに対し、銅イオンと交換後の試料の電気抵抗率は $3.96 \cdot cm$ であり、イオン交換により、比抵抗が6桁減少していることが確認された。

【 0 0 6 4 】

また、アレニウスプロットにより、イオン交換前の試料の活性化エネルギーは $0.473 eV$ 、イオン交換後の試料の活性化エネルギーは $0.115 eV$ であることが判明した。

30

【 0 0 6 5 】

なお、「アレニウスプロット」とは、横軸に温度Tの逆数、縦軸に比抵抗の自然対数値をとったプロットである。このプロットについて、線形関数でフィッティングを行い、活性化エネルギーの値を見積もった。交換前のイオン伝導性結晶では、300～210K、銅イオンへの交換を行った試料では、300～120Kの範囲で、それぞれフィッティングを行った。なお、今回、算出した活性化エネルギーは、傾きとボルツマン定数との積を電子ボルト単位に変換したものである。イオン交換前の試料のアレニウスプロットを図5に示すとともに、銅イオンへのイオン交換後の試料のアレニウスプロットを図6に示す。

【 0 0 6 6 】

以上より、イオン伝導性結晶におけるリチウムイオンを2価の銅イオン（ Cu^{2+} ）へ交換することにより、キャリアドーピングが行われ、電気伝導性が向上したことが判る。

40

【 0 0 6 7 】

（EPMA測定）

次いで、イオン交換後のイオン伝導性結晶のEPMA（Electron Probe Micro Analyzer）測定を行った。より具体的には、イオン交換後の試料を割り、その断面に対して電子線を照射して、発生する特性X線のスペクトルを取得し、そのスペクトルを解析することにより、試料の構成元素（即ち、ニッケルを基準としたニッケル、硫黄、及び銅の原子比）を分析した。

【 0 0 6 8 】

50

なお、E P M A 測定装置（日本電子（株）製、商品名：J X A - 8 2 0 0）を使用して、図 7 に示す試料の断面部分 1 ~ 4 の各々に対して E P M A 測定を行った。また、加速電圧を 1 5 k V、照射電流量を 1 0 n A に設定し、1 0 μ m のビーム径を有する電子線を、2 0 秒間、照射した。以上の結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

測定部位	Ni	S	Cu
1	1	5.06	0.86
2	1	3.50	0.62
3	1	4.76	0.76
4	1	5.33	0.59

10

【 0 0 7 0 】

表 1 に示すように、断面部分 1 ~ 4 のいずれの部分においても、銅が検出された。このことから、イオン交換により、リチウムイオンが銅イオンへ交換されたことが判る。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 1 】

本発明の活用例としては、クラウンエーテルを用いたキャリアドーピング方法および導電体が挙げられる。

20

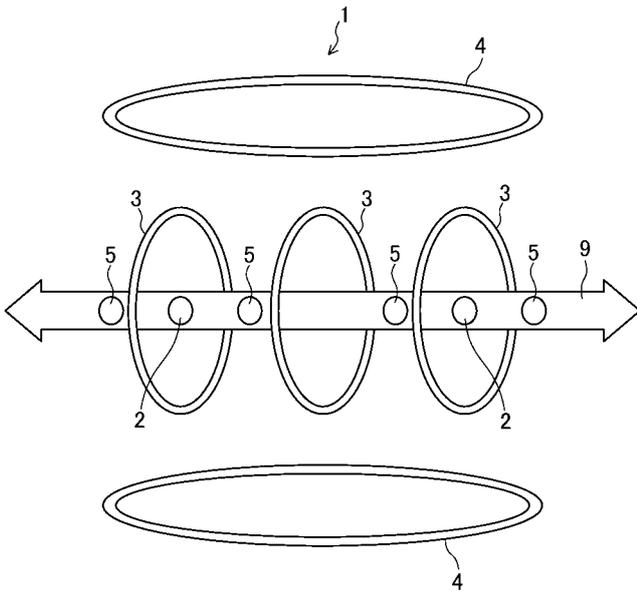
【符号の説明】

【 0 0 7 2 】

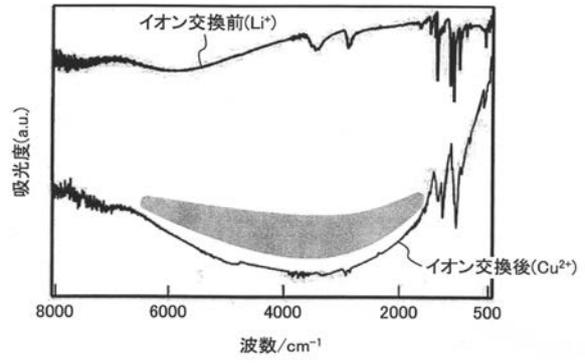
- 1 イオン伝導性結晶
- 2 リチウムイオン
- 3 クラウンエーテル
- 4 ジチオレートニッケル錯体
- 5 水分子
- 9 イオンチャネル

30

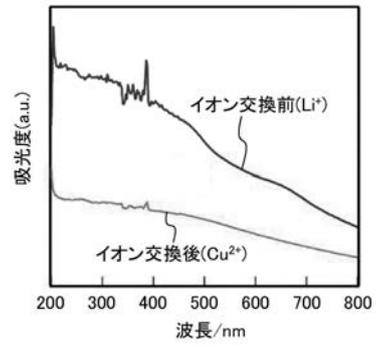
【 図 1 】



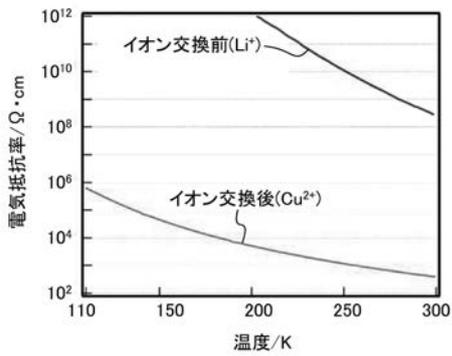
【 図 2 】



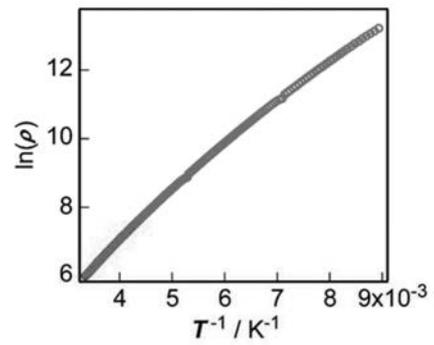
【 図 3 】



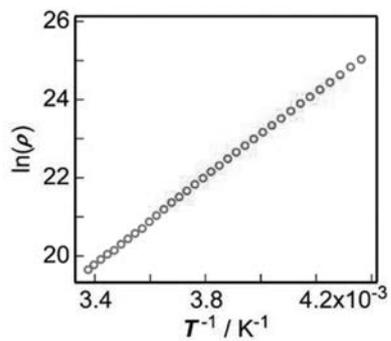
【 図 4 】



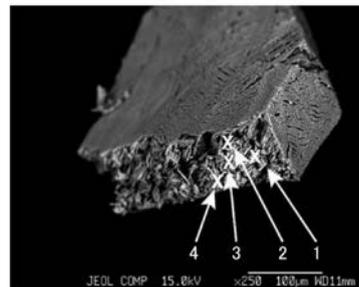
【 図 6 】



【 図 5 】



【 図 7 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C023 NA03

5G301 DA02 DA10 DD10 DE10