



Title	有機超電導材料・有機電池など
Author(s)	三川, 礼; 野上, 隆
Citation	大阪大学低温センターだより. 1982, 40, p. 1-3
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8179
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

有機超電導材料・有機電池など

工学部 三 川 礼, 野 上 隆 (吹田 4266)

周知のように、Littleの理論的研究¹⁾に端を発して、高温超電導体への関心が高まり、低分子有機化合物ならびに高分子物質の超電導を目標として多くの導電性物質の研究がなされている。1965年²⁾にはグラファイトの層間にアルカリ金属を入れたグラファイト-アルカリ金属層間化合物 C_8M ($M=K, Rb, Cs$) が超電導を示すことが報告された(第1表)。また1975年には、³⁾無機 π 電子系高分子である $(SN)_x$ [I] が極低温 0.26K ではあるが超電導を示すことが発見された(第1表)。そして遂に1980年、低

分子有機化合物 [II]

 $(TMTSF)_2PF_6$ が 12

kbarの圧力の下で超電

導になることが報ぜられ、

また昨年は同じく(TMTSF)₂の ClO_4^- 塩⁵⁾が

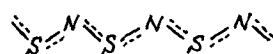
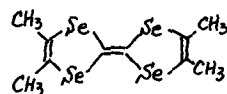
常圧の下に超電導を示す

ことが報ぜられた。

第 1 表

有機および高分子超電導体

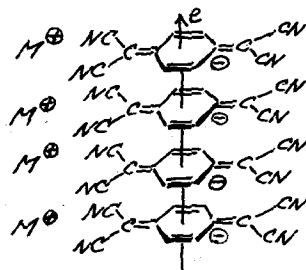
物 質	転 移 温 度 K
C_8K	0.55
$(SN)_x$	0.26
$(TMTSF)_2PF_6$	0.9 (12kbar下で)
$(TMTSF)_2CeO_4$	~1

 $(SN)_x$ [I]

TMTSF [II]

(Tetramethyl
tetraselenofulvalene)

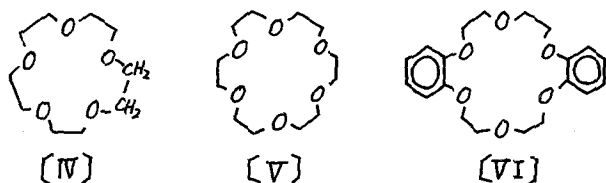
私どもの研究室でも数年来、以上のような物質探索を目的として、高い導電性をもつ一連の有機化合物の合成と物性の研究を行っている。一つの考は各種TCNQ金属塩に色々なCrown Etherを配位させることにより、結晶の導電性を制御しようという発想である。よく知られているように、TCNQ金属塩 $M^+ \cdot TCNQ^{\ominus}$ は [III] のように、TCNQの一次元的重なりを通じて電子の移動が起ると考えられている。Crown Etherは例えば [IV] ~ [VI] のように、酸素や窒素などを含む大きな王冠状の環状化合物で、土星の環のように陽イオンを強く取り囲むことが知られ、金属イオンの分離や触媒などとして溶液中で使われている物質である。各種のCrown Etherで囲まれた M^+ と $TCNQ^{\ominus}$ ならびにTCNQの組合せからなる100種余の導電性結晶を合成したが、⁶⁾それらのうち2つの例を [VII], [VIII] に示した。これらの結晶は、Crown Etherが存在するため有機溶剤に対する溶解性が高く、



[III]

註1. 1964年にLittleは共役高分子の側鎖に分極率の大きいシアニン色素のような置換基をつけた化合物は極低温でなくても超電導を呈する可能性があることを理論的に示した。

註2. この液を微量な電流で電解すると、TMTが陽極で酸化され、 TMT^+ となり、これが溶液中の PF_6^- と [K] なる組成の不溶性物質として結晶状に陽極析出する。

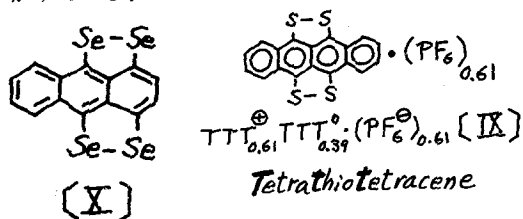


Crown Ether類

高分子などにブレンドするような用途には好適である。大きな導電性化合物の開発に対して私どもが進めているもう一つの方向は、陽イオン分子として、カルコゲン原子を含むとともにそのカルコゲン原子が分子から突き出ているような平面構造のものを、分子の積重なり方向での軌道の重なりを大きくするとともに横の分子同志間での軌道の重なりもあるようにして高い導電性を期待する方針である。

これらの研究で、未だ超電導を示す物質は得られていないが、私共が得た最も導電性の大きい物質は現在のところ [IX] である。Fig. 1 に示す通り常温近傍で水銀の $\frac{1}{10}$ 位の金属電導を示す。しかしながら、この物質は低温で比較的早く半導体へ転移し、50 K では $10 (\Omega\text{cm})^{-1}$ になってしまう。

測定した結晶は、TTT を $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ とともに $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ 中に溶解し所謂 electrocrystallization^{註2)} して作った単結晶である。また、同様の構想の下に、Se を含む新化合物として [X] の合成に成功し⁸⁾、現在 electrocrystallization にかけている。



× × × × ×

話題は変わるが、昨年、Pennsylvania 大学の Mac Diarmid らによってポリアセチレン (PA) [X] フィルムを用いた有機電池が報せられ注目を浴びた。

この電池の構成は、例えば Fig. 2 のような構成であって、充電可能な 2 次電池で軽量である。しか

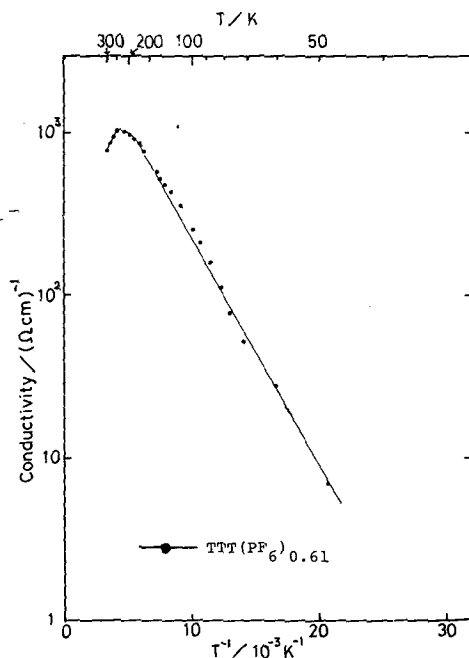
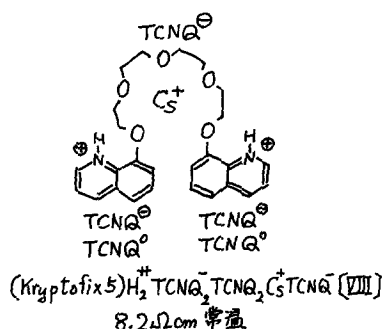
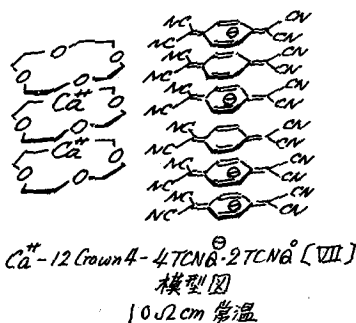


Fig. 1 Temperature dependences of the electrical conductivities of TTT complex.

しながら、PAは空气中で不安定なことが欠点である。私どもは、昨年夏頃から、 $1,000\text{m}^2/\text{g}$ 以上の非常に大きな比表面積をもつ特殊な活性炭繊維〔XIII〕active carbon fiber(ACF)が、勿論非常に安定な物質であるとともにFig.2の構成の電池が可能であり、その性能はPAの電池に十分比敵することを見出している。¹⁰⁾ ACFは吸着の目的で工業的に生産されており安価であるので、太陽電池による充電など実用的に有望かと考えている。

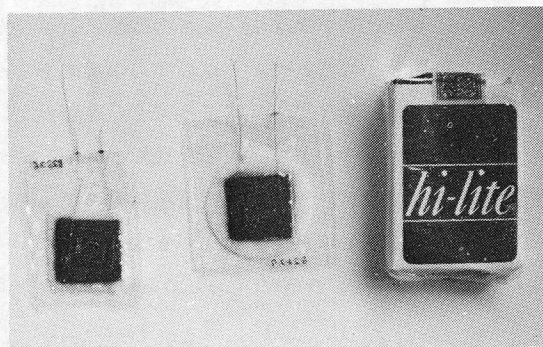
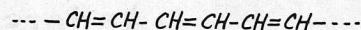


Fig.3 ACF電池

Fig.3は、 $2.8\text{cm} \times 2.8\text{cm}$ 、 180mg のACF電極2枚と上記電解質を含むガラス繊維紙隔膜からなる電池をプラス

チックフィルムで囲った試作電池の写真である。最大出力密度 8 kW/kg 、 2.2 AH/kg 程度である。



PA〔XI〕
Polyacetylene

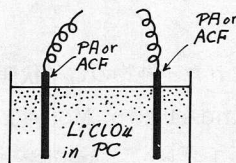
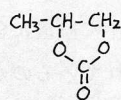
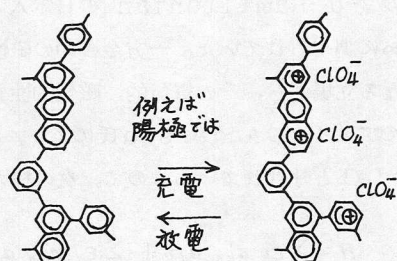


Fig.2. PA or ACF battery



PC〔XII〕
propylene carbonate



ACF 模型図
active carbon fiber〔XIII〕

- 1) W.A. Little: Phys. Rev., **134A**, 1416 (1964).
- 2) N.B. Hanney: Phys. Rev. Letters, **14**, 225 (1965).
- 3) R.L. Green, G.B. Street, L.J. Suter: Phys. Rev. Letters, **34**, 577 (1975).
- 4) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard: J. Physique Lett., **41**, L95 (1980).
- 5) K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, M. Olsen, F.B. Rasmussen, C.S. Jacobsen: Phys. Rev. Lett., **46**, 852 (1981).
- 6) K. Matsuoka, T. Nogami, T. Matsumoto, H. Tanaka, H. Mikawa: Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, 2015 (1982).
- 7) H. Tanaka, T. Nogami, H. Mikawa: Chem. Lett., 727 (1982).
- 8) S. Ohnishi, T. Nogami, H. Mikawa: Chem. Lett., in press (1982).
- 9) Chemical & Engineering News: Jan. 26, 1981; Oct. 12, 1981.
本学工学部 犬石研 金 藤 敬 一 高分子 **31**, 773 (1982).
- 10) T. Nogami, M. Nawa, H. Mikawa: J. Chem. Soc. Chem. Commun., in press. (1982).
名和, 野上, 三川, 分子構造討論会 **2P32** (1982).