



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

研究ノート

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¹⁾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体を目指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³⁾には、無機π電子系高分子である $(SN)_x$ (I) が極低温 0.26 K 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)

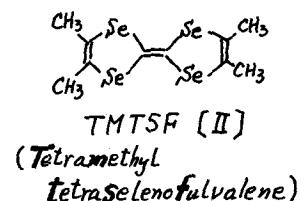
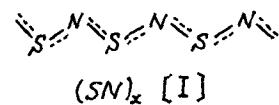
$(TMTSF)_2PF_6$ が 12

第1表

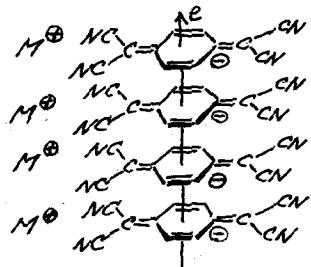
有機および高分子超電導体

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 $(TMTSF)_2PF_6$ の ClO_4^- 塩が常圧の下で超電導を示すことが報ぜられた。

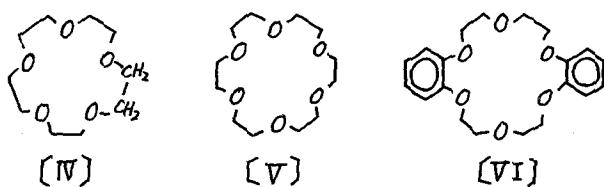
物 質	転 移 温 度 K
C_8K	0.55
$(SN)_x$	0.26
$(TMTSF)_2PF_6$	0.9 (12kbar下で)
$(TMTSF)_2CeO_4$	~1



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 $M^{+} \cdot TCNQ^{-}$ 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 [V] ~ [VI] などのように、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 $TCNQ^{-}$ 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、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 が存在するために有機溶剤に対する溶解性が高く、



- 註 1. 1964 年²⁾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と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. この液を微少な電流で電解すると、TTT が陽極で酸化され、 TTT^{\oplus} となり、これが溶液中の PF_6^- と [X] なる組成の不溶性物質として結晶状に陽極析出する。

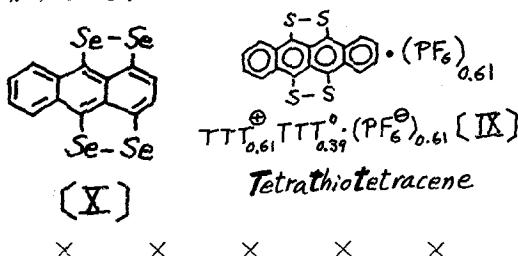


Crown Ether類

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たち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しているような平面構造のものを用い、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。⁷⁾ 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 $10 (\Omega \text{cm})^{-1}$ になってしまふ。

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、同様の構造の下に、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。



話題は変るが、昨年、Pennsylvania 大学の Mac Diarmid らによってポリアセチレン (PA)⁹⁾ (XI) フィルムを用いた有機電池が報ぜられ注目を浴びた。

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

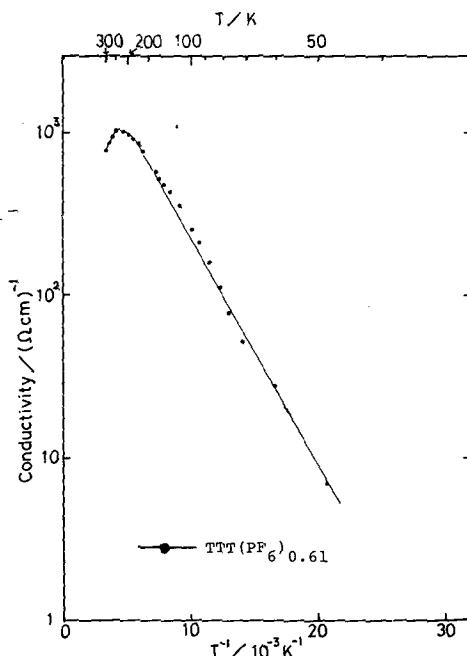
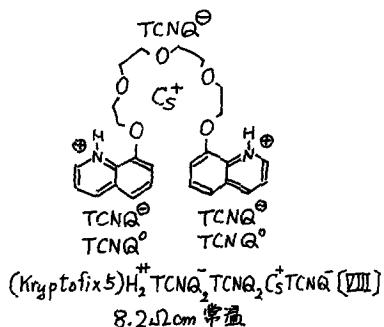
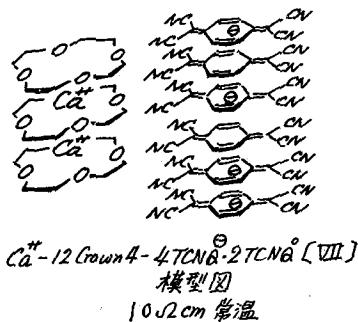


Fig. 1 Temperature dependences of the electrical conductivities of TTT complex.

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。

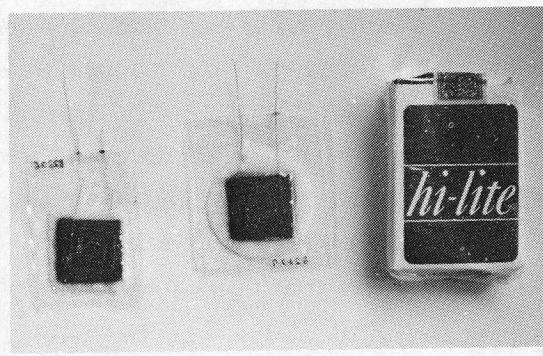
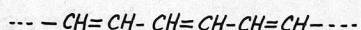


Fig. 3 ACF 電池

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纖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, 2.2AH/kg 程度である。

- 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. Mazaad, M. Ribault, K. Bechgaard: J. Physique Lett., **41**, L95 (1980).
- 5) K. Bechgaard, K. Carneiro, 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).



PA [XI]
Polyacetylene

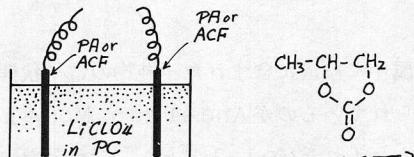
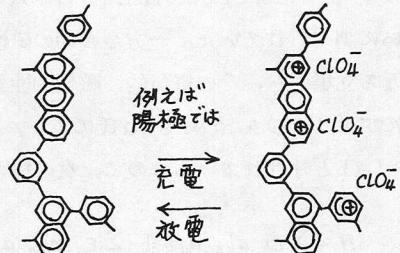


Fig. 2. PA or ACF battery propylene carbonate [XII]



ACF 模型図
active carbon fiber [XIII]