

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05260

研究課題名(和文)多孔質構造を利用したp型、および、n型有機熱電材料の開発

研究課題名(英文) Development of p- and n-type organic thermoelectric materials with porous structure

研究代表者

中野 義明 (Nakano, Yoshiaki)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：60402757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：(ED0-TTF-I)2C104について、電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の同時測定を行った。電気抵抗率、ゼーベック係数は、室温から相転移温度の190 K付近までは、半導体的挙動、190 K以下では金属的挙動を示した。一方、熱伝導率は、室温で $0.5 \sim 1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ と小さな値を示し、相転移温度で大きな変化はなかった。したがって、本物質の熱伝導率は格子熱伝導率に支配されている。また、超分子相互作用を活用した新規p型、n型材料の開発を目的とし、ED0-TTF-X2 (X = Br, I)、X2BTBT (X = Br, I)、クアテルチオフェン誘導体、TCNQ誘導体やその錯体を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会を実現する上で、高性能熱電変換材料の開発が急務である。しかしながら、実用レベルに達しているのは、希少・毒性元素を含んだ無機材料が多く、熱電材料の普及を妨げている。そこで本研究では、研究が遅れている低分子系熱電材料の開発を行った。また、微小かつ非常に脆いという有機結晶の性質が低分子系熱電材料の研究を困難にしていることから、このような試料の熱電物性を正しく評価するための試料ホルダーの開発を行った。その結果、実用レベルには達していないものの、有機結晶で導電性を有しつつ、 $1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以下の低い熱伝導率を示す物質を見出し、熱伝導率を抑制するための知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：For (ED0-TTF-I)2C104, the electrical resistivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity were simultaneously measured. The electrical resistivity and Seebeck coefficient showed semiconducting behavior from room temperature to around 190 K of the phase transition temperature, and metallic behavior below 190 K. On the other hand, the thermal conductivity showed a small value of  $0.5$  to  $1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  at room temperature, and there was no significant change in the phase transition temperature. Therefore, the thermal conductivity of this material is dominated by the lattice thermal conductivity. ED0-TTF-X2 (X = Br, I), X2BTBT (X = Br, I), quaterthiophene derivatives, TCNQ derivatives and their complexes were examined for the purpose of developing new p-type and n-type materials utilizing supramolecular interactions.

研究分野：物性有機化学

キーワード：分子性導体 超分子化学 ハロゲン結合 水素結合 熱電材料 電荷秩序

### 1. 研究開始当初の背景

熱電材料の開発は、持続可能な社会を実現する上で重要な課題である。しかしながら、実用レベルに達している熱電材料は無機材料であり、希少・毒性元素を含有しているものが多い。この点が、熱電変換の普及が妨げられている原因の1つになっている。一方、有機熱電材料は豊富に存在する元素から構成されており、廃棄処理も容易で環境負荷が小さいことから、高性能化が切望されている。

熱電材料の性能を示す無次元性能指数  $ZT$  は、ゼーベック係数  $S$ 、電気伝導度  $\sigma$ 、電子熱伝導度  $\kappa_e$ 、格子熱伝導度  $\kappa_{ph}$  を用いて式 1 で、古典的なモデルでは、格子比熱  $C$ 、音速  $v$ 、フォノンの平均自由行程  $l$ 、単位胞間の結合強さ  $K$ 、格子定数  $a$ 、単位胞内の総原子量  $M$ 、フォノンの緩和時間  $\tau_{ph}$  を用いて  $\kappa_{ph}$  は式 2 で表される。

$$ZT = S^2\sigma T / (\kappa_e + \kappa_{ph}) = (S^2\sigma T / \kappa_e) / (1 + \kappa_{ph} / \kappa_e) \quad (1)$$

$$\kappa_{ph} = (1/3)Cvl = (1/3)Cv^2\tau_{ph} \quad (2)$$

$$v = (Ka^2/M)^{1/2} \quad (3)$$

$$l = v\tau_{ph} \quad (4)$$

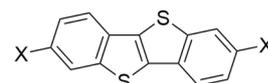
$ZT$  が大きいほど性能がよく、 $ZT > 1$  が実用化の目安となっている。式 1 で  $S^2\sigma T / \kappa_e$  は主に電子構造で決定されるので、 $ZT$  の分母にある格子熱伝導度  $\kappa_{ph}$  の低減、言い換えると、 $C$  の低減、 $K$  の低減、 $M$  の増大、 $a$  の増大 ( $M$  は  $a^3$  とともに増大するため)、 $\tau_{ph}$  の低減が、 $ZT$  の向上につながる。高い  $ZT$  を実現するため、電子にとっては結晶のように規則正しい高導電性物質であるが、熱伝導の担い手であるフォノン(格子振動)にとってはガラスのように乱れた物質であればよいという概念が提案されている。この概念は PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) と呼ばれ、熱電材料の開発指針の1つとしてラットリングの利用が提案されている。ラットリングとは、かごの中のゲスト原子がおもちゃのガラガラのように運動する非調和振動である。非調和振動はフォノンを散乱し、 $\kappa_{ph}$  を抑制する。あるいは、 $\kappa_{ph}$  を低減するには、重元素の導入、構造的乱れ、ミスフィット構造、不整合構造の導入等が提案されている。

### 2. 研究の目的

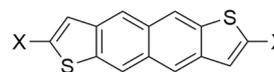
低分子系材料は高分子系材料と比較して、一般的な単結晶構造解析が可能であり、構造制御の点で有利であると考えられるが、導電性の低さが敬遠されている理由の1つである。しかしながら、BTBT、NDTのような分子は、高い易動性を示す有機 FET 材料として知られているし、TTF 誘導体や TCNQ 誘導体から成る電荷移動錯体で高い電気的特性を示すものも存在する。したがって、これらの共役系を母骨格とした分子を用いることで、熱電材料に求められる大きな出力因子 ( $S^2\sigma$ ) の実現が期待される。また、このような分子にヨウ素を導入すれば、重元素の導入による  $\kappa_{ph}$  の低減だけでなく、ハロゲン結合ネットワークの構築により空隙を有する結晶構造(多孔質構造)の構築も期待できる。通常、このような空隙には、結晶化に用いた溶媒分子やイオン等が取り込まれる形で存在し、それらがラットリング振動のような非調和振動や構造的乱れの要因となる。すなわち、共役系分子の示す導電性を維持したままで、フォノン散乱による  $\kappa_{ph}$  の低減が期待される。本研究では、以上のような PGEC の概念に沿った p 型、n 型有機熱電材料の開発を行った。また、一般的に有機結晶は、微小かつ非常に脆いという性質のため、市販の装置で熱電特性を正しく評価することは極めて困難である。このことは、一般の研究者の有機熱電材料研究へ参入する際の大きな障壁となっていると考えられる。そこで、有機結晶のような試料の熱電特性評価を行うための試料ホルダーの開発を行った。

### 3. 研究の方法

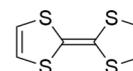
p 型有機熱電材料の開発を目的として、ハロゲンを導入した EDO-TTF 誘導体、BTBT 誘導体、クアテルチオフエン誘導体、n 型有機熱電材料の開発を目的として、TCNQ 誘導体、ピリジル基を導入した NDI、PDI 誘導体の結晶、または、その電荷移動錯体の結晶を作



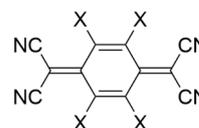
BTBT: X = H  
I<sub>2</sub>BTBT: X = I



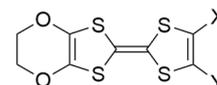
NDT: X = H  
I<sub>2</sub>NDT: X = I



TTF



TCNQ: X = H  
F<sub>4</sub>TCNQ: X = F



EDO-TTF: X = Y = H  
EDO-TTF-I: X = I, Y = H  
EDO-TTF-I<sub>2</sub>: X = Y = I  
EDO-TTF-Br<sub>2</sub>: X = Y = Br

製し、結晶構造と物性の関係を調べた。また、微小かつ非常に脆い有機結晶の熱電特性評価を行うため、放射の影響を抑えた試料ホルダーの開発を行った

#### 4. 研究成果

##### (1) EDO-TTF-X<sub>2</sub> 錯体

EDO-TTF のジプロモ体 EDO-TTF-Br<sub>2</sub>、ジヨード体 EDO-TTF-I<sub>2</sub> を (Bu<sub>4</sub>N)ReO<sub>4</sub> を含む電解液中で電解結晶成長を行うことにより、(EDO-TTF-Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>、(EDO-TTF-I<sub>2</sub>)ReO<sub>4</sub> の単結晶を得た。

(EDO-TTF-Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> は半導体的導電性を示した。結晶構造解析の結果、EDO-TTF-Br<sub>2</sub> 分子は結晶学的に 2 種類 (A (赤) と B (青)) になっており、それらが交互に積層していた (図 1)。分子 A、B の中央の C=C の結合長は、1.353(7)、1.371(6) Å であり、分子 B の方が A よりもよりイオン化していると考えられる。また、分子 A、B と ReO<sub>4</sub> の相互作用 Br...O-Re の距離、角度 (図 2) に着目すると、分子 B の方がより強く ReO<sub>4</sub> と相互作用しており、分子 B の正電荷を安定化、電荷秩序相の安定化に寄与していることが示唆された。(EDO-TTF-I<sub>2</sub>)ReO<sub>4</sub> では、EDO-TTF-I<sub>2</sub> 分子は Head-to-Tail 型で積層した 2 量体を形成し、ヨウ素と ReO<sub>4</sub> の間にハロゲン結合が形成され、2 量体間は分子長軸方向に大きくずれていた。両塩では、ハロゲン結合が結晶構造や物性の決定に重要な役割を果たしていることが示唆された。

##### (2) (EDO-TTF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> の熱電物性

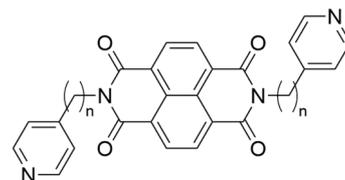
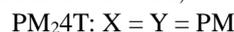
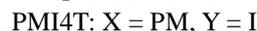
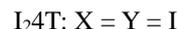
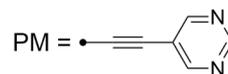
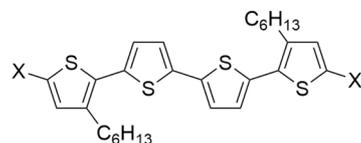
ヨウ素結合能を有する EDO-TTF-I のラジカルカチオン塩 (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> の電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の同時測定を行った。さらに、Wiedemann-Franz 則から算出した導電キャリアの熱伝導率 ( $\kappa_c$ ) および無次元性能指数 ZT を含めて、図 3 に示した。測定は 3 回行い、#2101 では従来の試料ホルダー、#2102 と #2103 では放射の影響を抑えた改良型試料ホルダーを用いた。従来型試料ホルダーでは、試料の一方の端に熱伝導率の参照となるマンガン線を取り付けてあるが、改良型試料ホルダーでは、試料の両端にマンガン線を取り付けることにより、放射の影響を補正した。

従来型、改良型ともに、室温から温度低下に伴い  $\rho$ 、S は増大して半導体的挙動を示した後、190 K 付近の相転移温度以下では減少し、金属的挙動を示した。一方、 $\kappa_{obs}$  は、従来型 (#2101) では高温領域で熱伝導率の増大が観測されたが、改良型 (#2102、#2103) では、熱伝導率の増大は観測されなかった。従来型 (#2101) で観測された熱伝導率の増大は放射の影響と考えられ、試料ホルダーの改良により、より正確に熱伝導率を評価できたと考えられる。

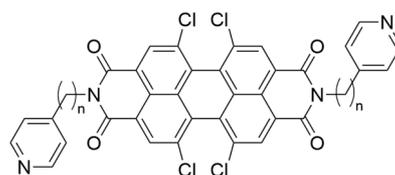
また、相転移において電子系は大きく変化しているにもかかわらず、熱伝導率に大きな変化が見られなかったことや Wiedemann-Franz 則により見積もったキャリア熱伝導率、本物質の熱伝導率は、導電キャリア以外の寄与が支配的であることが分かった。残念ながら、ZT は 10<sup>-3</sup> オーダーと小さな値に留まったが、熱伝導率は 1 W K<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> 程度以下の小さな値であった。

##### (3) クアテルチオフェン誘導体

4T を出発物質として、ヨウ素化により I<sub>2</sub>4T、菌頭カップリング反応により PMI4T、PM<sub>2</sub>4T を合成した。サイクリックボルタメトリーによる測定から、4T、I<sub>2</sub>4T、PMI4T、PM<sub>2</sub>4T の第 1 酸化電位はそれぞれ、0.51\*、0.52、0.53、0.54 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> (\*は酸化ピーク電位) であった。電子求引的な置換基を導入しても電子ドナー性は保たれており、ボルタモグラムの形状から電気化学的可逆性も向上していることが分かった。また、分光電気化学測定からラジカルカチオンの発生と安定性を確認した。



(PyC<sub>n</sub>)<sub>2</sub>NDI



(PyC<sub>n</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>PDI

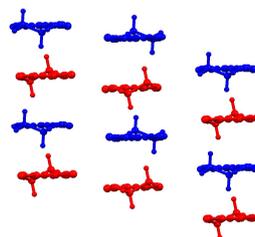


図 1 EDO-TTF-Br<sub>2</sub> の分子配列

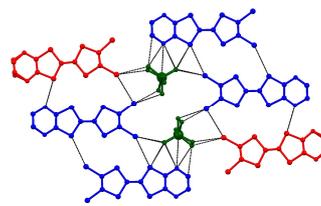


図 2 EDO-TTF-Br<sub>2</sub> の短距離接触

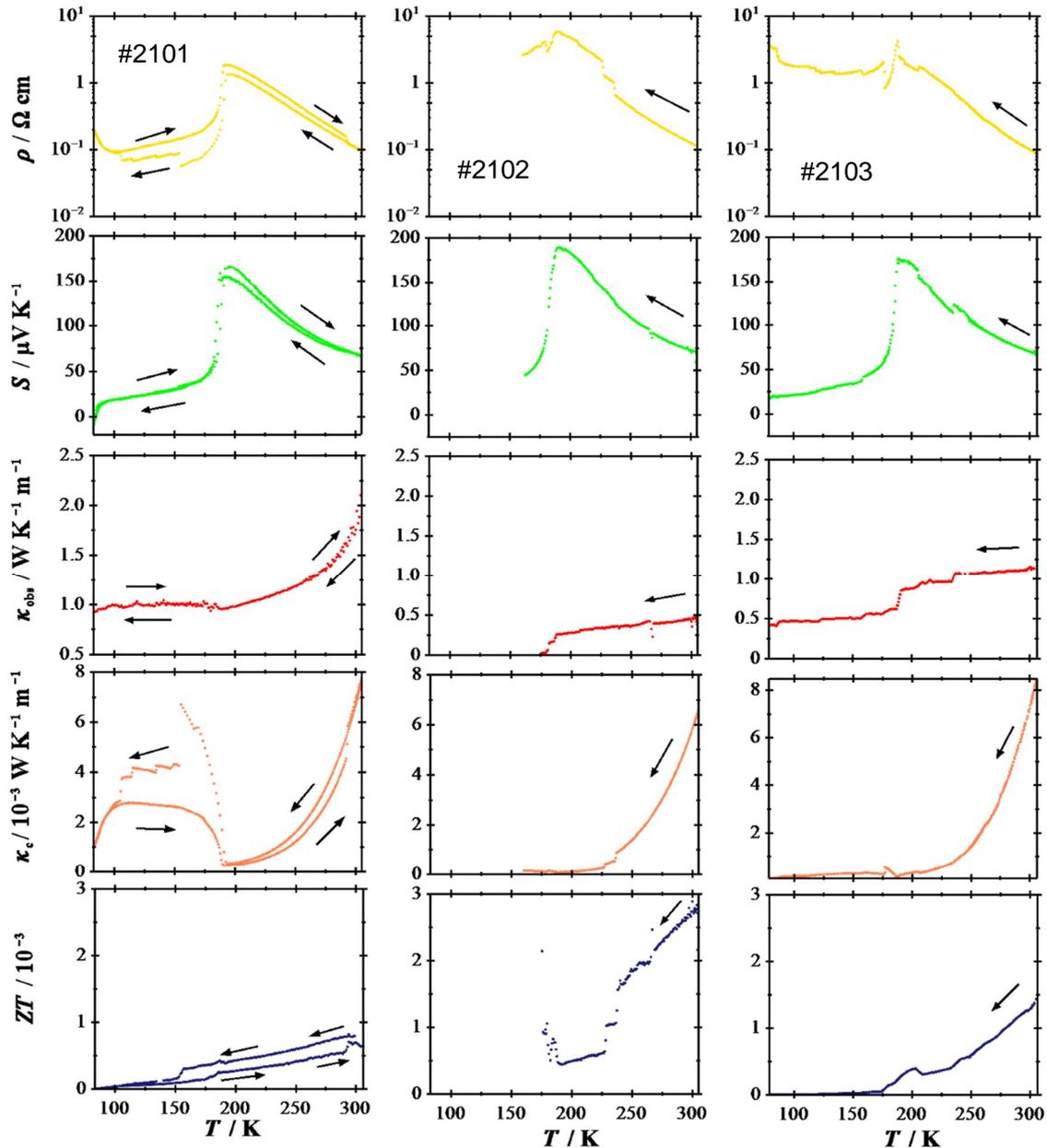


図3 (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>の熱電特性の温度依存性。 $\rho$ : 電気抵抗率、 $S$ : ゼーベック係数、 $\kappa_{\text{obs}}$ : 熱伝導率、 $\kappa_c$ : キャリア熱伝導率 (Wiedemann-Franz 則による)、 $ZT$ : 無次元性能指数。

PMI4T を、熱ヘキサンから徐冷法、クロロホルムとアセトニトリルを用いた蒸発法により結晶化し、空間群 *Pbca* の結晶 1、空間群 *Pca2<sub>1</sub>* の結晶 2 を得た。また、PMI4T と NOBF<sub>4</sub> を反応させた後、蒸発法により空間群 *P-1* の結晶 3 を得た。X 線構造解析の結果、これらの結晶は全て中性の PMI4T であった。また、ピリミジン部位の水素結合、ヘキシル基の凝集等の共通する構造的特徴を有していたことから、これらの相互作用が結晶構造を決定する上で最も優勢であると考えられる。結晶 1 と 2 では、クアテルチオフェン部位がヘリンボーン構造を形成し、ヨウ素とピリミジンの窒素の間にヨウ素結合が観測された。一方結晶 3 では、ヨウ素結合は観測されなかったが、クアテルチオフェン部位が分子長軸、分子短軸にずれながらスタックし、1 次元積層層カラムを形成していた。すなわち、ヨウ素結合と / 相互作用が拮抗しており、結晶化条件の違いにより多形が生じたと考えられる。

PM<sub>2</sub>4T をピリジン/メタノール、または、クロロホルムから再結晶することにより、空間群 *P-1* の PM<sub>2</sub>4T の結晶、空間群 *P2<sub>1</sub>/n* の PM<sub>2</sub>4T·2CHCl<sub>3</sub> の結晶を得た。どちらの結晶でも、クアテルチオフェン部位は 1 次元積層層カラムを形成しており、ピリミジン環の水素結合により、ネットワーク構造が形成されていた。PM<sub>2</sub>4T·2CHCl<sub>3</sub> では、クロロホルム分子が、PM<sub>2</sub>4T で形成する空隙に取り込まれていた。今後、ラジカルカチオン塩の結晶作製条件を最適化し、構造と物性を明らかにしていく予定である。

#### (4) X<sub>2</sub>BTBT

X<sub>2</sub>BTBT (X = Br, I) を改良した手法で合成し、X 線構造解析の結果、両者は互いに同形であり、スタック型の分子配列をとっていた。分子長軸方向には、ハロゲン結合が形成されていた。隣接分子間における HOMO 間の重なり積分、分子間相互作用エネルギーは積層方向に強く 1 次元であり、ヘリンボーン型の分子配列である BTBT とは大きく異なっていた。X<sub>2</sub>BTBT では、分極しやすいハロゲン原子によって、分散力による安定化の寄与が大きな / 相互作用が CH/ 相互作用よりも優勢になっていると考えられる。また、電解法により陽ラジカル塩(I<sub>2</sub>BTBT)PF<sub>6</sub> が得られた。I<sub>2</sub>BTBT のヨウ素原子と PF<sub>6</sub> のフッ素原子との間に XB が存在しており、I<sub>2</sub>BTBT は分子長軸方向に分子の半分だけスリップした スタック型積層構造をとっていた。

#### (5) TCNQ 誘導体の錯体

(RDABCO)I (R = Me, Et, Pr, Hex) と TCNQ、または F<sub>4</sub>TCNQ を混合することにより、対応する N-アルキル DABCO と TCNQ 誘導体の塩を得た。アルキル鎖の違いにより TCNQ、F<sub>4</sub>TCNQ 分子は、均一カラム、あるいは 2~4 量化といった多彩な 1 次元積層カラム、2 次元シート構造を形成していたが、TCNQ 分子の積層面間距離は、ある一定の範囲に収まることが分かった。(HexDABCO)(TCNQ)<sub>2</sub> では、他の塩とは異なりアルキル基同士の接近が見られ、0.5 W K<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> 程度の低い熱伝導率を示した。これは、アルキル基同士の分散力という弱い相互作用により結晶構造が構築されていることによると考えられ、熱伝導率低減のための指針になると考えられる。

#### (6) ピリジル基を有するナフタレンジイミド誘導体 ((PyC<sub>n</sub>)<sub>2</sub>NDI)

(PyC<sub>n</sub>)<sub>2</sub>NDI (n = 1, 2) と水素結合ドナー分子である 1,4-ジヒドロキシベンゼン (*p*-(HO)<sub>2</sub>Bz)  $\lambda$  1,3-ジヒドロキシベンゼン (*m*-(HO)<sub>2</sub>Bz)  $\lambda$  1,3,5-トリヒドロキシベンゼン ( $\lambda$  1,3,5-(HO)<sub>2</sub>Bz)  $\lambda$  1,2,4,5-テトラヒドロキシベンゼン ( $\lambda$  1,2,4,5-(HO)<sub>2</sub>Bz)  $\lambda$  ブロマニル酸 (H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>An)  $\lambda$  ハロゲン結合ドナー分子である 1,4-ジフルオロ-2,3,5,6-テトラヨードベンゼン (I<sub>4</sub>F<sub>2</sub>Bz)  $\lambda$  1,3,5-トリクロロ-2,4,6-トリヨードベンゼン (I<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>Bz) を混合することにより、共結晶、または、塩の粉末、結晶を得た。得られた結晶について、X 線構造解析を行い、これまでに [(PyC<sub>1</sub>)<sub>2</sub>NDI](H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>An)<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (**1**) (P<sub>2</sub>/n)  $\lambda$  [(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI][*p*-(HO)<sub>2</sub>Bz] (**2**) (P-1)  $\lambda$  [(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI][*m*-(HO)<sub>2</sub>Bz] (**3**) (P-1)  $\lambda$  [(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI](I<sub>4</sub>F<sub>2</sub>Bz) (**4**) (P<sub>2</sub>/n) の結晶構造を明らかにした。錯体 **1** では、H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>An 分子から (PyC<sub>1</sub>)<sub>2</sub>NDI 分子へプロトンが移動し、(HPyC<sub>1</sub>)<sub>2</sub>NDI<sup>2+</sup> と HBr<sub>2</sub>An<sup>-</sup> との塩になっており、(HPyC<sub>1</sub>)<sub>2</sub>NDI<sup>2+</sup> が HBr<sub>2</sub>An<sup>-</sup> にサンドイッチされた 3 量体が構造単位となり、結晶を構築していた。3 量体間には、HBr<sub>2</sub>An<sup>-</sup> 同士の間には、Br $\cdots$ Br、Br $\cdots$ O のハロゲン結合、C-H $\cdots$ O の水素結合等が形成されていた。錯体 **2** では、(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI のピリジン環の窒素と *p*-(HO)<sub>2</sub>Bz のヒドロキシ基の水素の間で水素結合が形成され、1 次元鎖が形成されていた。1 次元鎖間には、ピリジン環の水素とカルボニル基、ナフタレン環の水素とヒドロキシ基の酸素の間に水素結合が形成され 2 次元シートを形成していた。また (PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI 同士は、分子短軸方向に大きくずれて積層していた。錯体 **3** は錯体 **2** とよく似た結晶構造になっており、(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI のピリジン環の窒素と *m*-(HO)<sub>2</sub>Bz のヒドロキシ基の水素の間の水素結合で 1 次元鎖が形成され、1 次元鎖間の水素結合により 2 次元シートを形成していた。また (PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI 同士は、分子短軸方向に大きくずれて積層していた。ただし、錯体 **3** では、*m*-(HO)<sub>2</sub>Bz がディスオーダーしていた。錯体 **4** では、(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI 分子と I<sub>4</sub>F<sub>2</sub>Bz 分子が分離積層構造をとっていた。(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI 分子は、分子長軸・短軸方向ずれて積層カラムを形成していたが、ずれの大きさは錯体 **2**、**3** よりもはるかに小さかった。(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI の積層カラム同士の間には、ピリジン環の窒素とナフタレン環の水素の間に水素結合が形成され、隣接カラムは積層軸に対して 90°回転していた。(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NDI の積層カラムと I<sub>4</sub>F<sub>2</sub>Bz の積層カラムの間には、ヨウ素とカルボニル基の間でハロゲン結合、フッ素とピリジン環の水素の間で水素結合が形成されていた。以上より、(PyC<sub>n</sub>)<sub>2</sub>NDI は、水素結合やハロゲン結合のアクセプター分子として十分機能し、ネットワーク構造を構築する上で有用な分子であると考えられる。

#### (7) ピリジル基を有するペリレンジイミド誘導体 ((PyC<sub>n</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>PDI)

(PyC<sub>n</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>PDI は、N-アルキルテトラクロロペリレンジイミドと同程度の第 1 還元電位 -0.8 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> (E<sub>LUMO</sub> = -4 eV) を有すると考えられる。*o*-ジクロロベンゼン (Cl<sub>2</sub>Bz) 中で Zn 粉末、またはテトラキス(ジメチルアミノ)エチレンを還元剤として (PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>PDI に作用させたところ、濃緑色溶液が得られた。さらにこの溶液より、暗緑色の粉末とともに、橙色板状結晶を得た。橙色板状結晶は X 線構造解析により、Cl<sub>2</sub>Bz 分子を含む中性結晶 (PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>PDI·2Cl<sub>2</sub>Bz であることが分かった。(PyC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>PDI は、塩素間の立体障害のために、ペリレン骨格中のナフタレン部位間の 2 面角で 30 度程度ねじれており、ピリジルエチル基はシス型となっていた。また、ピリジン環同士は - 積層カラムを形成し、ペリレン骨格の間に Cl<sub>2</sub>Bz 分子が挿入する形で積層していた。Zn 粉末による還元で得られた暗緑色粉末の加圧成型試料について電気伝導度を測定したところ、室温伝導度 1.7×10<sup>-8</sup> S cm<sup>-1</sup>、活性化エネルギー 0.36 eV の半導体的挙動を示した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Huang Pingping, Yoshida Yukihiro, Nakano Yoshiaki, Yamochi Hideki, Hayashi Mikihiro, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 61
2. 論文標題 Strong Proton Electron Coupling in Planar Metal Complex with Redox Active Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202204521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202204521	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Romanenko Nikita R., Kuzmin Alexey V., Khasanov Salavat S., Faraonov Maxim A., Yudanova Evgeniya I., Nakano Yoshiaki, Otsuka Akihiro, Yamochi Hideki, Kitagawa Hiroshi, Konarev Dmitri V.	4. 巻 51
2. 論文標題 Complexes of transition metal carbonyl clusters with tin( $\text{II}$ ) phthalocyanine in neutral and radical anion states: methods of synthesis, structures and properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 2226 ~ 2237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt04061h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Yoshino Harukazu, Hasegawa Akifumi, Kuroda Natsuki, Ishikawa Manabu, Tanaka Rika, Kozaki Masatoshi, Nakano Yoshiaki, Otsuka Akihiro, Yamochi Hideki	4. 巻 88
2. 論文標題 Disorder-Enhanced Dimensionless Thermoelectric Figure of Merit $zT$ of Non-stoichiometric Organic Conductor $(\text{TTT})_2\text{I}_3^+$ ( $x < 0.1$ )	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 104708 ~ 104708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.104708	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Liu Lai Chung, Jiang Yifeng, Mueller-Werkmeister Henrike M., Lu Cheng, Moriena Gustavo, Ishikawa Manabu, Nakano Yoshiaki, Yamochi Hideki, Miller R. J. Dwayne	4. 巻 205
2. 論文標題 Observation of counterion effects and dimensionality reduction in single-crystal $(\text{EDO-TTF})_2\text{SbF}_6$ with ultrafast electron diffraction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 EPJ Web of Conferences	6. 最初と最後の頁 04007 ~ 04007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1051/epjconf/201920504007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishikawa Tadahiko, Urasawa Yohei, Shindo Taiki, Okimoto Yoichi, Koshihara Shin-ya, Tanaka Seiichi, Onda Ken, Hiramatsu Takaaki, Nakano Yoshiaki, Tanaka Koichiro, Yamochi Hideki	4. 巻 9
2. 論文標題 Optical Study of Electronic Structure and Photoinduced Dynamics in the Organic Alloy System [(EDO-TTF)0.89(MeEDO-TTF)0.11]2PF6	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1174 ~ 1174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app9061174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 D. V. Konarev, S. S. Khasanov, Y. Nakano, A. F. Shestakov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya	4. 巻 2018
2. 論文標題 Molecular Structure, Optical, and Magnetic Properties of Free-Base Naphthalocyanine Dianions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Eur. J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 3410 ~ 3415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201800364	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計27件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 小川凌平, 石田耕大, 岡本尚大, 石川学, 中野義明, 大塚晃弘, 矢持秀起
2. 発表標題 モノアルキル化DABCOとTCNQ誘導体から成るラジカルアニオン塩の構造と物性
3. 学会等名 第15回分子科学討論会2021札幌
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川村泰喜, 橋本顕一郎, 吉見一慶, 石川学, 中野義明, 大塚晃弘, 矢持秀起, 春木理恵, 熊井玲児, 足立伸一, 小林晃人
2. 発表標題 第一原理計算による有機導体(EDO-TTF-I)2ClO4の電子状態の解析
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会(2022年)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉野治一, 石川学, 小川凌平, 中井暁量, 中野義明, 大塚晃弘, 矢持秀起
2. 発表標題 改良型定常比較法による有機伝導体(ED0-TTF-I)2ClO4のzT
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会(2022年)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小川凌平, 石田耕大, 石川学, 岡本尚大, 中野義明, 大塚晃弘, 矢持秀起
2. 発表標題 N-アルキル化DABCOを対カチオンとするTCNQ誘導体のラジカルアニオン塩の構造と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中孝記, 宮田潔志, 福本恵紀, 中野義明, 矢持秀起, 腰原伸也, 恩田健
2. 発表標題 時間分解光電子顕微鏡による有機導電体(ED0-TTF)2PF6の光誘起相転移の観測
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福島太陽, 中野義明, 石川学, 矢持秀起
2. 発表標題 ハロゲン結合供与性ベンゾチエノベンゾチオフェン(X <sub>2</sub> BTBT, X = Br, I)の合成と結晶構造
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019名古屋
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野義明, 村上才門, 福島太陽, 石川学, 矢持秀起
2. 発表標題 ハロゲン結合ドナー分子から成る有機導電体(EDO-TTF-Br <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub> の構造と物性
3. 学会等名 第18回京都大学物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川学, 中野義明, 大塚晃弘, 矢持秀起
2. 発表標題 分子性結晶における分子配列幾何学の安定性について
3. 学会等名 第18回京都大学物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福島太陽, 中野義明, 石川学, 矢持秀起
2. 発表標題 臭素化・ヨウ素化ベンゾチエノベンゾチオフェンの結晶構造とハロゲン結合
3. 学会等名 第18回京都大学物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡本尚大, 橋本壘人, 中野義明, 石川学, 矢持秀起
2. 発表標題 ハロゲン結合の供与体、受容体の両方になり得るオリゴチオフェンの合成と構造
3. 学会等名 第18回京都大学物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福永大喜, 高橋佑輔, 石田耕大, 小野田祥太郎, 中野義明, 石川学, 矢持秀起
2. 発表標題 ヨウ素結合供与部位を導入したEDO-TTF系導電体の開発
3. 学会等名 第18回京都大学物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小川凌平, 清水さらら, 石田耕大, 中野義明, 石川学, 矢持秀起
2. 発表標題 ハロゲン結合や水素結合を活用した有機導電体の開発
3. 学会等名 第18回京都大学物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田耕大, 高橋佑輔, 中野義明, 石川学, 大塚晃弘, 矢持秀起, 賣市幹大, 春木理恵, 熊井玲児, 足立伸一
2. 発表標題 (EDO-TTF-I)2C104におけるヨウ素を媒介とする相互作用と相転移挙動
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平原誉士, 村上賢太郎, 上中敬太, 石川学, 大塚晃弘, 中野義明, 矢持秀起, 春木理恵, 熊井玲児, 足立伸一, 賣市幹大
2. 発表標題 電荷秩序物質(TMTTF) <sub>3</sub> [TTF(CO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ]の相転移挙動
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石川学, 上中敬太, 村上賢太郎, 中野義明, 賣市幹大, 大塚晃弘, 矢持秀起
2. 発表標題 (TMTTF) <sub>3</sub> [TTF(CO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ]の硫酸中における電気抵抗変化, および結晶成長条件の検討
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野義明, 石田耕大, 高橋佑輔, 石川学, 大塚晃弘, 矢持秀起, 賣市幹大, 春木理恵, 熊井玲児, 足立伸一
2. 発表標題 ヨウ素化ED0-TTF導電体の構造と物性
3. 学会等名 第5回 造形科学若手研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福島太陽, 中野義明, 矢持秀起
2. 発表標題 ハロゲン化ドナー分子を用いた有機導電体の合成と物性
3. 学会等名 第5回 造形科学若手研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田耕大, 高橋佑輔, 中野義明, 石川学, 大塚晃弘, 矢持秀起, 賣市幹大, 春木理恵, 熊井玲児, 足立伸一
2. 発表標題 (ED0-TTF-I)2C <sub>10</sub> I <sub>4</sub> におけるヨウ素を媒介とする相互作用と相転移挙動
3. 学会等名 有機固体若手の会2018秋の学校
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田耕大, 高橋佑輔, 中野義明, 石川学, 大塚晃弘, 矢持秀起, 賣市幹大, 春木理恵, 熊井玲児, 足立伸一
2. 発表標題 ヨウ素結合、水素結合を利用した電荷移動錯体における分子間相互作用と物性
3. 学会等名 第16回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野義明, 石田耕大, 高橋佑輔, 石川学, 大塚晃弘, 矢持秀起, 売市幹大, 春木理恵, 熊井玲児, 足立伸一, 前里光彦, 北川宏
2. 発表標題 ヨウ素結合ドナー、アクセプターを用いた電荷移動錯体の開発
3. 学会等名 第17回物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川学, 中野義明, 大塚晃弘, 矢持秀起
2. 発表標題 全TTF型ラジカル塩の分子および電荷配列構造の解析
3. 学会等名 第17回物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福島太陽, 中野義明, 石川学, 矢持秀起
2. 発表標題 ハロゲン結合供与性有機半導体X2BTBTの合成と物性
3. 学会等名 第17回物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上才門, 中野義明, 石川学, 矢持秀起
2. 発表標題 ハロゲン結合性陽イオンラジカル塩(ED0-TTF-Br <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub> の合成と構造
3. 学会等名 第17回物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野田祥太郎, 中野義明, 石川学, 石田耕大, 矢持秀起
2. 発表標題 ヨウ素結合供与部位を導入したED0-TTF-I <sub>2</sub> の陽イオンラジカル塩の電解合成と構造
3. 学会等名 第17回物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本壘人, 中野義明, 石川学, 矢持秀起
2. 発表標題 ヨウ素結合供与, 受容部位の両方を有するオリゴチオフェンの合成と構造
3. 学会等名 第17回物性科学センター講演会・研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 L. C. Liu, Y. Jiang, H. M. Mueller-Werkmeister, C. Lu, G. Moriena, M. Ishikawa, Y. Nakano, H. Yamochi, R. J. D. Miller
2. 発表標題 Observation of counterion effects and dimensionality reduction in single-crystal (ED0-TTF) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub> with ultrafast electron diffraction
3. 学会等名 XXI International Conference on Ultrafast Phenomena 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshiaki Nakano
2. 発表標題 Syntheses, Crystal Structures, and Physical Properties of Organic Conductors Composed of Halogen Bond Donors and Acceptors
3. 学会等名 7th International Symposium on $\pi$ -System Figuration (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

分子性材料分科ホームページ <a href="http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/mms/index.html">http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/mms/index.html</a> 京都大学大学院理学研究科化学専攻分子性材料分科 <a href="http://www.kuchem.kyoto-u.ac.jp/mms.html">http://www.kuchem.kyoto-u.ac.jp/mms.html</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	石川 学  (Ishikawa Manabu)		
研究協力者	大塚 晃弘  (Otsuka Akihiro)		
研究協力者	矢持 秀起  (Yamochi Hideki)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	吉野 治一  (Yoshino Harukazu)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
	化学物理研究所	固体物理研究所		
ロシア連邦				
カナダ	トロント大学			
ドイツ	マックスプランク研究所	ポツダム大学		