

分子科学会優秀ポスター賞を受賞して

凝縮系物性研究部門 森研究室 修士2年 永盛 寛之

去る2024年9月に京都大学にて開催された第18回分子科学討論会にてポスター発表を行い、分子科学会優秀ポスター賞を受賞する栄誉に与りました。受賞対象となった発表は、森研究室でかねてより研究されてきたEDOT系オリゴマー伝導体の電子構造をSeebeck効果により調べたというものです。以下でこの内容をご紹介させていただきます。

物質に印加した温度勾配の大きさに比例して起電力が生じる現象であるSeebeck効果では、その物質の電子構造を反映した熱起電力が生じることが知られています。このためHall効果測定と相補的に、伝導キャリアの情報を引き出す測定手法としても有用です。また通常であれば散逸してしまう熱エネルギーを直接的に電気エネルギーに変換できることから、Seebeck効果はエネルギーハーヴェスティングの文脈で注目を集めてきました。しかし一般に電気伝導度とSeebeck係数は原理的にトレードオフの関係にあり、優れた熱電変換材料の物質設計は難しいとされてきました。その中で最も実社会での応用が検討されてきた導電性高分子の1つとして知られるPEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-stylenesulfonate)][1]は、本来トレードオフであるはずの高い電気伝導度と顕著な熱電特性の両者を有していますが、その起源は明らかとなっていないませんでした。これは高分子系特有の分子量分散、つまり鎖長の揃ったポリマーを取り出して単結晶を得ることが困難であったことが背景にあります。そこで森研究室ではこれまで6量体から18量体の分散があるPEDOTの単量体を有機合成のパワー(!)で二量体、三量体、四量体...と1つずつEDOT系オリゴマー伝導体として合成していき、それぞれの鎖長で電荷移動塩として結晶を得ることによりPEDOT系における特異な物性の起源を電気特性を中心に明らかにしてきました[2-6]。これまで森研究室で積み重ねられた研究成果によりEDOT系オリゴマー伝導体の電気伝導度は、モット絶縁体状態から室温付近での金属状態にまで飛躍的に向上してきており、ついにPEDOT:PSSが有する物性の起源に迫る準備が整ってきました。というのも電気伝導度と熱電特性の両者が優れた系にアプローチする上で、電気伝導度が高いことは前提条件

となるからです。

以上の背景を踏まえて、弊所の金道研究室で特任助教をされている今城 周作博士との共同研究で、私はEDOT系オリゴマー伝導体におけるSeebeck係数の温度依存性を測定しました。ここでは今回のポスター発表で中心となった3量体塩[5]と4量体塩[6]における成果について述べさせていただきます。まず3量体塩についてですが、本物質は室温で高い伝導度を示しており、活性化エネルギーの小さな半導体的な電気特性が報告されています。この3量体塩においてSeebeck係数が広い温度範囲で正の値で得られました。一方で4量体に関しては室温以上で金属的、そしてそれ以下で半導体的な挙動を示すことが報告されています。この4量体塩では全温度領域でSeebeck係数が正の値で得られました。単純な1次元バンドから考えると、オリゴマー伝導体はその組成から3量体、4量体の塩とも負の値であることが予想されます。しかし結晶構造を調べると、3量体塩では分子が2量化して1次元的に積層しており、バンドは上部バンドと下部バンドに分かれ、下部バンドのフェルミエネルギー付近でのバンド分散を反映して、正のSeebeck係数が得られていると考えられます。その一方で4量体塩については、結晶構造解析より分子積層方向の2量化は見られず、分子内分極により半導体化していることが明らかとなっており、その効果を反映したSeebeck係数を考える必要があります。

そして最後に室温におけるEDOT系オリゴマー伝導体の熱電特性を検討したところ、3量体塩においてPEDOT:PSSと遜色ないSeebeck係数が得られており、熱電変換材料の最大出力の指標であるパワーファクターは有機系材料としてトップクラスの値となっていることが明らかになりました。このパワーファクターの値に関してPEDOT:PSSと比較してみると値にして1桁ほどの開きがありましたが、これは電気伝導度で差が開いているためだと考えられます。今後はEDOT系オリゴマー伝導体に対してバンドフィリング変調を行って系統的に熱電特性を探索することにより、PEDOT:PSSが有する物性の起源に迫れればと考えています。

