

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21163

研究課題名(和文) 巨大ゼーベック効果を示す熱電変換材料の分子形状に着目した計算化学的考察

研究課題名(英文) Study on thermoelectric materials exhibiting giant Seebeck effect by computational considerations from a viewpoint of molecular shape

研究代表者

小島 広孝 (Kojima, Hirotaka)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：70713634

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)：近年注目されている有機系熱電変換材料に関して、以前より報告している巨大なゼーベック係数について、その発現機構の解明を目指している。本研究では、複数の有機分子が同様の巨大ゼーベック効果(GSE)を示したことから、その分子形状に着目し、複数の計算化学研究を実施した。その結果、DFT計算を用いた基準振動解析から、特異的な振動モードが関与している疑いが示唆され、また分子動力学計算による熱伝導率の算出により、導電方向における熱伝導率の低減がGSE発現の一因となっている可能性も示唆された。これらを実験から得た結果と突き合わせることで、GSE発現の有無や、分子配向効果等として観測されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Recently, thermoelectric materials generating electricity from waste heat have much attention and we have reported that some molecular compounds show particularly large Seebeck coefficient. The goal of our work is to discover the mechanism to exhibit the giant Seebeck effect (GSE). In this study, we focus on molecular shape which closely relates to the electronic state and perform several computational studies as well as experimental measurements. As a result, specific vibration mode is found in the GSE compounds from normal mode analysis with DFT calculations. Also, MD calculations give a low lattice thermal conductivity along the conductive direction. These dependencies can be partially seen in experimental results such as molecular orientation effect.

研究分野：化学

キーワード：ゼーベック効果 熱電変換 廃熱利用 再生可能エネルギー 基準振動解析 分子動力学計算

### 1. 研究開始当初の背景

身の回りの廃熱をエネルギーに変換する熱電変換材料について、炭素材料や有機材料を用いたフレキシブル熱電材料の開発が近年盛んに進められている。研究代表者らは以前より C<sub>60</sub> において、100 mV/K を超える従来理論から逸脱した巨大なゼーベック係数を観測しており、さらに同様の特異な熱電現象が他の材料でも見つかってきたことから、この巨大ゼーベック効果の発現要因についての調査を開始した。

### 2. 研究の目的

複数の材料で巨大ゼーベック効果が確認されたことから、電子状態に強く寄与する分子骨格の形状に着目して調査対象となる材料分子を選定し、各材料についての熱電特性の評価を行った。また、実験的研究と併せて、種々の計算化学的手法を組み合わせた考察を行った。巨大ゼーベック効果の機構解明につながる複合的なアプローチとして、振電相互作用や熱伝導率の算出を行った。

### 3. 研究の方法

種々の分子性固体材料について薄膜を作製し、その熱電物性を評価した。金電極を真空蒸着したガラス基板を真空チャンバー内に設置し、電圧および温度計測装置に配線した。チャンバー内を真空排気した後、クヌーセンセルに入れた粉末試料を加熱し、基板上に成膜した。成膜後、in-situ にて基板温度ごとの電流-電圧特性、および薄膜の膜内方向に温度差を印加した際の熱起電力についてそれぞれ測定した。測定後、ex-situ にて膜厚測定、示差熱測定 (DSC)、および SPring-8 における二次元すれすれ入射 X 線回折 (2D-GIXD) 測定を行い、熱物性や構造変化の温度依存性をそれぞれ調査した。

また、DFT 計算を用いて、振電相互作用の評価を行った。構造最適化により得た電荷中性状態と荷電状態 (+1 または -1) の分子構造について、中性状態と荷電状態における各原子の平衡位置のずれを基にして、B3LYP/6-31G(d) 準位において、基準振動解析を行った。各基準振動モードの電子-フォノンカップリング (Huang-Rhys 因子) を算出した。その後、エネルギーの次元に換算した総和から再配列エネルギーを見積もった。

さらに分子動力学計算を用いて、熱伝導率を算出した。巨大ゼーベック効果が観測されている C<sub>60</sub> およびスマネンについて、それぞれ 500 および 768 分子を含む集合体を結晶構造に基づいてモデリングした。250 K から 450 K までの温度範囲で等圧等温 (NPT) 計算を行い、得られた各原子のエネルギーとストレステンソルから、Green-久保方程式に基づいて熱伝導率を計算した。計算には分子動力学計算パッケージ LAMMPS を使い、general AMBER force field (GAFF) および既報の力場をそれぞれスマネンと C<sub>60</sub> に対して適用した。

同様の計算を、ランダムな分子配向をもつアモルファス構造に対しても行った。

### 4. 研究成果

本研究で熱電特性を測定した各材料 (図 1) のうち、PDI、PDA 類縁体を除く全ての材料で、従来理論 (図 1 のハッチング部分に相当) に従わない巨大ゼーベック効果の兆候が得られた。巨大ゼーベック効果を示す温度域は材料によって異なり、その温度依存性もまちまちであった。当初予想していた分子形状による特性の違いに関して、 $\pi$  共役系が平面状/歪曲状によらず、また共役面が短冊状の分子から円板状の分子まで相違なく同様の傾向が見られた。また、多くの分子で、多数キャリアが電子である n 型のゼーベック係数を示した。

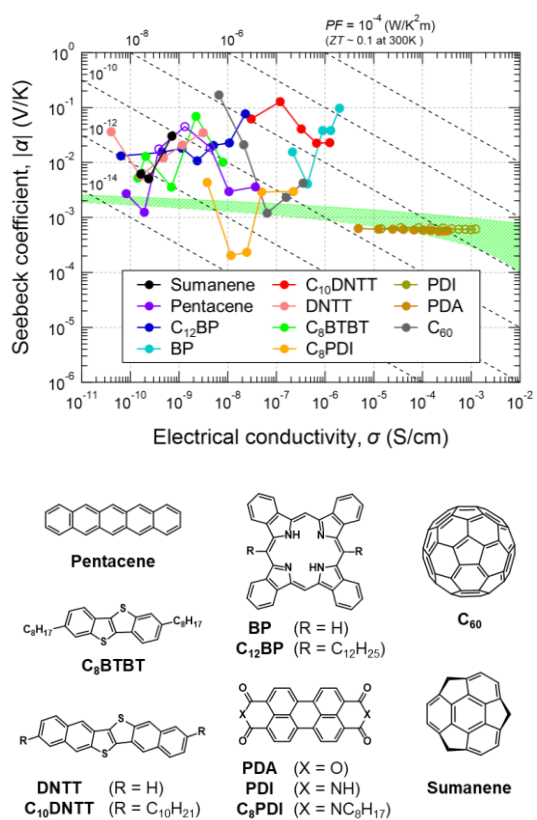


図 1 各分子におけるゼーベック係数と導電率の関係 (右側のプロットほど高温での測定を表し、●は n 型、○は p 型のゼーベック係数を表す)

いずれの材料においても  $\pi$  スタック方向に導電性が優勢であることが、結晶についてのトランスファー積分の計算等からこれまでに判明している [1] が、GIXD 測定 (図 2) により、PDI 以外の材料では面外方向 (図 2 の縦軸) の低角域および面内方向 (図 2 の横軸) の高角域にスポットが多く得られたことから、基板に対して分子が垂直配向しやすい傾向が得られた。すなわち、熱電測定時に温度差を印加している方向と、導電性の高い分子配向が揃っている割合が高いと言える。唯一

巨大ゼーベック効果を示さなかった PDI では、他の材料とは逆に、基板に対して分子が平行配向しやすい傾向が得られ、熱流方向と電流方向が一致しなかった。これにより、熱流方向と電流方向の整合／不整合が、巨大ゼーベック効果の発現に影響している可能性が示唆された。

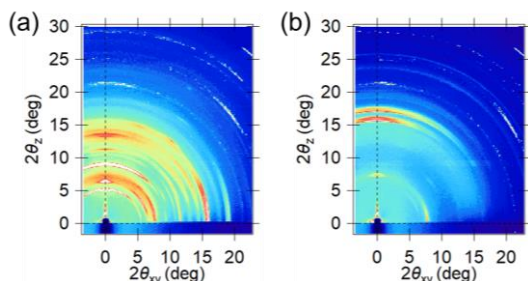


図2 (a) BP および(b) PDI 薄膜の GIXD パターン

次に、ゼーベック測定を行った各分子に関して、DFT 計算を用いて再配列エネルギーを算出した。その結果、電子および正孔注入時の構造変化に伴う再配列エネルギーに分子間での顕著な差異は認められなかった。しかし、再配列エネルギーの構成要素である Huang-Rhys 因子について振動数分布を調べたところ、巨大ゼーベック効果が確認されている複数の分子において、比較的強度の大きな基準振動モードが低波数域に特異的に現れた (図3)。これらの基準振動モードはいずれも分子面内における全対称伸縮運動に由来するものであり、 $\pi$ 共役系への摂動の比較的大きな振動モードと考えられる。この傾向は中性-負荷電状態間で強く見られ、実験でも n 型の巨大ゼーベック係数が多く得られている (図1) ことから、両者の因果が疑われる。一方で、この振動モードの再配列エネルギーへの寄与はそれ程大きくなく、最大 27% 程度 (Pentacene の場合) にとどまることが分かった。

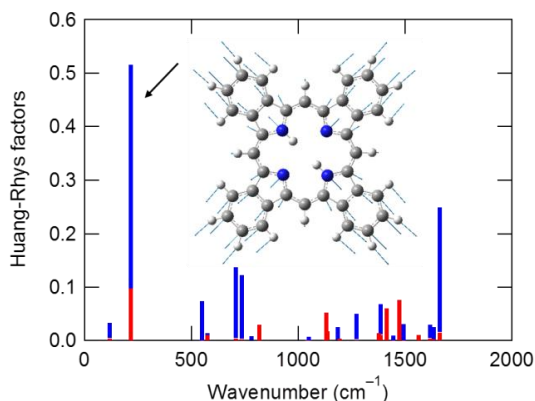


図3 BP における Huang-Rhys 因子の振動数依存性に対応する基準振動モード (赤色は中性-正荷電状態間、青色は中性-負荷電状態間を表す)

さらに、いくつかの材料について、分子動力学計算を用いて格子熱伝導率を算出した。

球体分子である  $C_{60}$  は高対称性に起因して、室温の固体中でさえ回転運動していることが知られている。これは一般的な分子の熱運動が並進運動によることとは対照的であり、回転運動により付加的な熱の散逸が起こっていると期待される。実際に、密度の高い結晶構造においても空隙を多く含むアモルファス構造においても分子運動に大きな違いは見られず、両者はガラス(1 W/mK)や水(0.6 W/mK)に匹敵する低い熱伝導率を等しく示した。

次に、結晶構造において格子熱伝導率の方向依存性を調べたところ、 $C_{60}$  では高対称性により等方的な値が得られたのに対し、歪曲分子であるスマネンでは分子スタック方向である z 方向に対して垂直方向 (x 方向および y 方向) に高い値を示した (図4)。これは一般的な分子がスタック方向に高い熱伝導を示すのに対して、side-by-side の分子間相互作用による熱伝導が優位なことを示しており、時間分解マイクロ波伝導度測定 (TRMC)[2]やバンド理論計算[3]から得られているスタック方向に電気伝導が流れやすい傾向とは相反する。この原因として $\pi$ 共役系が歪曲していることが挙げられ、これにより分子スタック方向の分子間相互作用が抑制され、熱伝導が特異的に低減している珍しい系であると考えられる。x 方向および y 方向では比較的大きい温度依存性を示し、高温ほど熱伝導率が低くなった。一方、z 方向では  $C_{60}$  に匹敵する低い熱伝導率を示した。これらの結果から、 $C_{60}$  とスマネンのいずれにおいても、電気伝導しやすい方向において極めて低い熱伝導が観測されたため、これが巨大ゼーベック効果の発現の一因となっている可能性が示唆された。

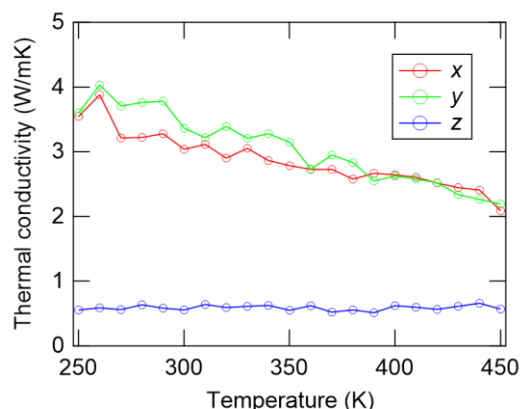


図4 結晶構造モデルのスマネンにおける格子熱伝導率の方向依存性

本研究課題では、複数の実験および計算化学的手法を組み合わせたアプローチを実施し、巨大ゼーベック効果の発現要因に関わる幾つかの知見を得た。今後はこれらを統合的に取り扱うことのできる手法を確立し、当該現象の原因究明に迫る予定である。

[1] H. Kojima *et al.*, Bull. Chem. Soc. Jpn, **84**, 1049–1056 (2011).

[2] T. Amaya *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **131**, 408–409 (2009).

[3] B.-T. Wang *et al.*, Carbon, **94**, 174–180 (2005).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, M. Nakagawa, K. Takahashi, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Yakiyama, H. Sakurai, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, and M. Nakamura, *Universality of Giant Seebeck Effect in Organic Small Molecules*, Mater. Chem. Front. *In press*, (doi: 10.1039/C7QM00596B) (査読あり)

② H. Kojima, M. Nakagawa, R. Abe, F. Fujiwara, Y. Yakiyama, H. Sakurai, and M. Nakamura, *Giant Seebeck Effect in Sumanene: The Unique Thermal Conductivity Elucidated by Molecular Simulations*, Chem. Lett. **47**, 524–527 (2018) (doi: 10.1246/cl.171210). (査読あり)

③ H. Kojima, R. Abe, M. Ito, Y. Tomatsu, F. Fujiwara, R. Matsubara, N. Yoshimoto, and M. Nakamura, *Giant Seebeck Effect in Pure Fullerene Thin Films*, Appl. Phys. Express, **8**, 121301 (4 pages) (2015) (doi: 10.7567/APEX.8.121301). (査読あり)

[学会発表] (計19件)

① H. Kojima, R. Abe, T. Takeuchi, S. Inoue, S. Izawa, M. Kikuchi, M. Hiramoto, Y. Yakiyama, H. Sakurai, and M. Nakamura, *Recent Progress on Understanding the Origin of Giant Seebeck Effect in Organic Small Molecules*, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2018), Valencia, Spain, (2018) B16.

② H. Kojima, R. Abe, M. Nakagawa, T. Takeuchi, M. Ito, K. Takahashi, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, M. Kikuchi, D. Kuzuhara, H. Yamada, N. Yoshimoto, and M. Nakamura, *Giant Seebeck Effect in Organic Semiconductors: A DFT Study of the Vibronic Coupling*, International Union of Materials Research Societies-The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM), Kyoto, Japan, (2017) A5-P29-032.

③ H. Kojima, R. Abe, and M. Nakamura, *Specific thermoelectric effect in organic materials and the computational elucidation*, International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR) 2017, Sun

Moon Lake, Taiwan, (2017). (Invited Lecture)

④ 小島広孝, 阿部竜, 井上智史, 中村雅一, 特異な熱電現象の解明を指向した分子動力学計算による熱物性の評価, 第31回分子シミュレーション討論会, 金沢商工会議所 (石川県金沢市), (2017) 320S+277P.

⑤ 小島広孝, 熱を電気に変換する有機半導体材料とその特異な性質, 第3回 SPERC 研究交流発表会, 岩手大学復興祈念銀河ホール (岩手県盛岡市), (2017). (ゲスト講演)

⑥ 小島広孝, 阿部竜, 中村雅一, 有機材料における特異な熱電現象と計算化学的解析, 第66回高分子討論会, 愛媛大学城北キャンパス (愛媛県松山市), (2017) 2K12. (依頼講演)

⑦ 小島広孝, 特異な熱電現象の解明を指向した電子と格子の化学計算, 奈良先端科学技術大学院大学異文化融合ワークショップ「電子格子相互作用: 基礎物理からデバイス応用まで」, 奈良先端科学技術大学院大学 (奈良県生駒市), (2017).

⑧ 小島広孝, 有機熱電変換材料に関する計算化学的考察, 有機固体若手の会冬の学校 2017, ホテルあかね (神奈川県足柄下郡湯河原町), (2017) P24.

⑨ H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, K. Takahashi, M. Nakagawa, D. Kuzuhara, H. Yamada, and M. Nakamura, *Impact of Intra-molecular Vibrations on the Giant Seebeck Effect in Organic Semiconductors: DFT Study of Vibronic Coupling*, KJF-International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF) 2016, Fukuoka, Japan, (2016) Y-06.

⑩ H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, M. Nakagawa, M. Ito, K. Takahashi, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, M. Kikuchi, D. Kuzuhara, H. Yamada, N. Yoshimoto, and M. Nakamura, *Giant Seebeck effect in organic semiconductors*, European Advanced Materials Congress 2016, Stockholm, Sweden (2016).

⑪ H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, M. Nakagawa, M. Ito, K. Takahashi, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, D. Kuzuhara, H. Yamada, and M. Nakamura, *Universality of Giant Seebeck Effect in Organic Semiconductors: Impact of the Activation Energy of Electrical Conductivity*, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016), Kyoto, Japan, (2016) P50.

⑫ M. Nakagawa, R. Abe, F. Fujiwara, H. Kojima, K. Takahashi, D. Kuzuhara, T. Oguri, M. Kikuchi, T. Watanebe, T. Koganezawa, H. Yamada, N. Yoshimoto,

and M. Nakamura, *2D-GIXD Analysis of Small Organic Materials Exhibiting the Giant Seebeck Effect*, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016), Kyoto, Japan, (2016) P51.

- ⑬ 竹内高伸, 中川真理雄, 藤原史弥, 阿部竜, 高橋功太郎, 山田容子, 葛原大軌, 渡辺剛, 小金澤智之, 小島広孝, 中村雅一, 分子配向の影響における巨大ゼーベック効果, 第13回薄膜材料デバイス研究会, 龍谷大学響都ホール校友会館 (京都府京都市), (2016) 22p-P16.
- ⑭ 小島広孝, 阿部竜, 藤原史弥, 中川真理雄, 中村雅一, DFT 計算を用いた有機熱電変換材料における振電相互作用の評価, 第10回分子科学討論会, 神戸ファッションマート (兵庫県神戸市), (2016) 1P044.
- ⑮ 小島広孝, 阿部竜, 藤原史弥, 中川真理雄, 中村雅一, 巨大ゼーベック係数を示す有機低分子における振電相互作用の評価, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区), p. 10-071 (2016) 19a-P3-21.
- ⑯ 小島広孝, 阿部竜, 藤原史弥, 中川真理雄, 中村雅一, 有機熱電材料における振電相互作用の評価, 日本熱電学会 計算 & データ研究会, 東京大学本郷キャンパス (東京都文京区), (2016).
- ⑰ H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, K. Takahashi, M. Ito, R. Matsubara, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, and M. Nakamura, *Universality of Giant Seebeck Effect in Organic Semiconductors*, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics and 13th European Conference on Thermoelectrics (ICT & ECT 2015), Dresden, Germany, (2015) 18B.3.
- ⑱ R. Abe, K. Takahashi, M. Ito, F. Fujiwara, H. Kojima, R. Matsubara, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, and M. Nakamura, *Irregularly large Seebeck coefficients and their temperature dependence observed in pure organic semiconducting materials*, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), Tokyo, Japan, p. 230 (2015) E-P11. (Outstanding Student Poster Award 受賞)
- ⑲ 藤原史弥, 阿部竜, 伊藤光洋, 高橋功太郎, 葛原大軌, 山田容子, 小栗貴文, 菊池護, 吉本則之, 渡辺剛, 小金澤智之, 小島広孝, 中村雅一, 巨大ゼーベック効果を発現する有機低分子材料の探索: 分子配向の効果, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋), p. 11-113 (2015) 13p-PB8-

16.

〔図書〕 (計2件)

- ① 小島広孝, 有機半導体材料における巨大ゼーベック効果, 中村雅一 監修, フレキシブル熱電変換材料の開発と応用, シーエムシー出版(東京, 2017), 第II編, 第4章, pp. 47-57 (ISBN 978-4-7813-1255-2).
- ② 中村雅一, 小島広孝, “やわらかい”熱電材料を追い求めて—有機材料が熱電変換にブレークスルーをもたらす!?, 月刊「化学」2016年8月号 (化学同人), 71 (8), 31-35 (2016).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/greendevic/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小島 広孝 (KOJIMA, Hirotaka)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号: 70713634

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし