

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21181

研究課題名(和文)電子伝導性液体の物理化学

研究課題名(英文)Physical chemistry on electroconductive liquid

研究代表者

小林 由佳(Kobayashi, Yuka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：80334316

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機ラジカル分子を用いて、液体(流動)状態で電子伝導性を示す伝導性ゲルの創製およびそのメカニズムの解明を行った。この電子伝導性ゲルは、有機ラジカルの混入量が僅か8wt%程度の濃度で実現した。より高濃度のゲルでは、一般的な有機半導体結晶と同等以上の 10^{-4} S/cmの高い室温伝導性を示した。このゲルを乾固させたキセロゲルは低温まで金属伝導性を示した。この電子伝導性ゲルのXRDおよびキセロゲルのTEM、分光エリプソメトリー等の各種分析を行ったところ、粉体および単結晶と同系の結晶格子を有するが、完全に一致はせず、溶媒を混和した状態でゲル特有の準安定状態を形成することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、ほとんどの物質の伝導性は固体状態においてのみ発現する。一方で、様々な社会ニーズの変化により、複雑な動きを必要とするロボティクスやアクチュエーション挙動を正確にアウトプットとして取り出すための変形や伸縮を許容する伝導性材料の開発が望まれている。本研究では、有機ラジカル分子が18 wt%程度の混入量で一般的な固体有機半導体を上回る高い伝導性を電子伝導性のソフトゲルの創製に成功した。また、構造や電子状態に関する考察から、流動体中における伝導性のメカニズムに関する知見が得られたため、今後、その機構を他物質へ拡張した次世代の革新的な流動性伝導材料開発へ応用できる。

研究成果の概要(英文)：Electron-conductive soft gels have been synthesized using an electroactive organic radical molecule and the conducting mechanism has been investigated. The conductive gels could be formed even including only ca 8 wt% of the radical molecule in organic solvents. The maximum electrical conductivity of the gel with 18 wt% of the radical reached to 10^{-4} S/cm, which is greater than those of usual solid-state organic semiconductors. The xero gels, which are completely dried the soft gels out, exhibited metallic conduction under low temperatures. Various analyses such as XRD, TEM for xero gels, and spectroscopic ellipsometry revealed that lattice constant of the conductive gels is quite similar but not exactly the same with those of powder or single crystals. This fact suggests that the radical molecules in the gels aggregate with an own manner involving solvents as a meta-stable state.

研究分野：物性化学 固体化学

キーワード：有機電子材料 有機ラジカル 電気伝導度

1. 研究開始当初の背景

現在、ほとんどの物質の伝導性は固体状態においてのみ発現する。一方で、様々な社会ニーズの変化により、変形や伸縮を伴う伝導性材料への関心が高まっている。これは、複雑な動きを必要とするロボティクスやアクチュエーション挙動を正確にアウトプットとして取り出すための電極材料が強く必要とされているためである。現状では、固体金属を中間メディアに分散させた材料が主流であり、高い伝導性を保持したまま流動性を持った、真に適した材料がほとんど存在しない。なぜならば、水銀のように液体状態で金属性を示す物質は稀であり、もしその機構を他物質へ拡張した物質が創製できれば、それは次世代の革新的な材料となることが期待される。そのためには、これを可能とする物質群を発掘すると共に、原子、分子レベルから液体状態、固体状態において電子伝導性発現に至るメカニズムについて学術的に明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

水銀が金属特性を有するのは、2つの価電子を有するs軌道と空のp軌道が原子の凝集によって伝導バンドを形成するためである。故に、原子間距離を物理的に引き離して気体に近づけていくと金属絶縁体転移が起こる。ここで注目すべきは、液体中で実現されるある程度の揺らぎ許容するルーズな凝集様式で伝導バンドが形成されるという点である。本研究ではこの点に着目し、単一成分純有機ラジカル分子を金属原子に見立てて、有機溶媒やイオン液体などの液体に溶解して、溶液中での分子集合状態と電子伝導性の関係を構造、電子輸送の観点から追跡する。そして、均一溶液が電子伝導性を獲得する過程を通して、機能発現のための分子集合形態および伝導メカニズムについて総合的な視野から知見を得る。そして、この機構を一般化し、自在に形を変える液体(流動性)伝導物質を設計するための新しい指針を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、単一性分子で伝導性を発現する有機ラジカル分子を用いる。これらは、分子単独ではラジカルが局在しているが、2分子がダイポールモーメントを相殺するように凝集すると、ラジカルが非局在化して電子状態が大きく変わることが、DFTを用いたこれまでのスピン密度解析から明らかとなっている。このことは、水銀と類似した議論が成り立つ可能性を示唆する。そこでまず、有機ラジカル分子を有機溶媒に異なる濃度で溶解し、濃度と伝導性発現の関係を調べた。これらの溶液状態での精密な電子伝導性測定を可能にするために、特殊な溝構造を有する4端子伝導性セルを設計、作製し、それを用いて測定を行った。次に、溶液状態における分子配列(構造)を推定するために、粉末X線回折法(XRD)や透過型電子顕微鏡(TEM)、更に、エリブソメトリー分光分析を行い、固体状態との分子配列の違いについて考察した。

4. 研究成果

(1) 電子伝導性液体の合成

単一成分有機ラジカル分子を様々な有機溶媒に溶解または分散させた結果、いくつかの高沸点溶媒にほぼ完全に溶解し、数週間～数ヶ月の長期間を経て物理ゲル化に成功した(図1)。温度、溶媒、濃度を始めとする様々な条件検討を行ったものの、この期間を短縮する方法は見つからない。最もゲル化に適した溶媒を用いて、濃度の異なる物理ゲルを合成した。その結果、ゲル化はある一定濃度範囲内(7.9~18.5 wt%)で生じることが明らかとなった。この物理ゲルの強度は小さく、機械的刺激(攪拌)により容易に崩れ、流動性液体(ソフトゲル)となった。ゲルの色は、粉体状態の赤褐色とは異なり、黄色系へと顕著な変化が見られた。これは、凝集における分子配列が変化したことを示唆する。このゲルを本測定用に設計、作製された電気測定用の4端子セルに充填することにより、抵抗値測定を行った。



図1 電子伝導性物理ゲルの様子

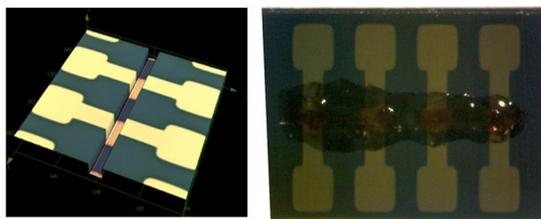


図2 本研究用に作製された流動性伝導体電気測定用の4端子セル(左)と図1のゲルを充填した様子

(2) 電子伝導性液体の輸送特性

有機ラジカル分子の濃度が 7.9, 11.5, 18.5 w% の 3 種類のゲルについて、図 2 のような 4 端子金電極を用いて、室温で抵抗値測定を行った。図 3 には、1 μ A の直流電流を印加した場合の抵抗値の濃度依存性を示す。測定直後は、伝導性成分が電極に接していないため、絶縁しているが、ほどなく導通が開始した。いずれも時間経過を経ても伝導性が持続することから、イオン性キャリアではなく、電子伝導キャリアによる伝導挙動であることが分かる。電気伝導度が最も大きいのは濃度の高い 18.5 w% のゲルで、その値は 10^{-4} S/cm オーダーであり、一般的な固体有機半導体の平均値よりもむしろ高伝導度であることが明らかとなった。伝導度が必ずしも基質濃度に比例した結果にはなっていないが、ゲル中での基質の集合状態の違いに依るものと考えられる。これは、7.9w%の基質を均一に溶解したゲル化前の溶液と、ゲル化後の伝導性の大きな違いを示すコントロール実験から推測されるものである。つまり、流動体中で、伝導性基質が取る集合状態が、伝導性発現および向上の鍵を握ることが分かる。これを輸送現象から推し量るために、数時間に渡る連続測定を行い、その伝導性の変化を追跡した(図4)ここから、ゲルの伝導性は3段階の変化を遂げることが分かる。測定初期には溶媒の揮発が始まり、基質濃度が上がることによる抵抗値の減少が見られるが、経過時間が1時間に近づくと抵抗値の上昇が見られた。更に数時間をかけて溶媒がゆっくりと揮発し、最終的に乾固したキセロゲル化した。キセロゲルの抵抗値の温度依存性を測定したところ、低温まで金属伝導性を示した。この挙動により、ゲル中での伝導分子は溶媒と混和して集合状態を取っており(準安定状態)溶媒が揮発するにつれて、一度その準安定状態を崩し、最安定な固体状態へと変化することが分かった。

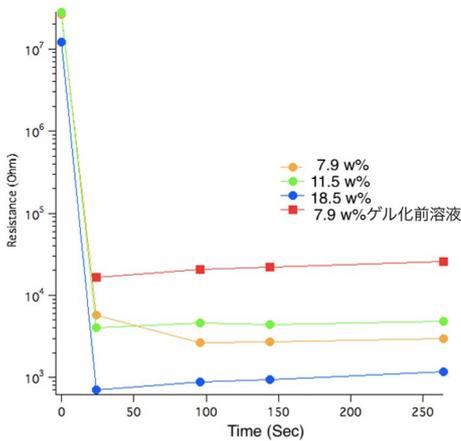


図 3 伝導性ソフトゲル抵抗値の濃度依存性

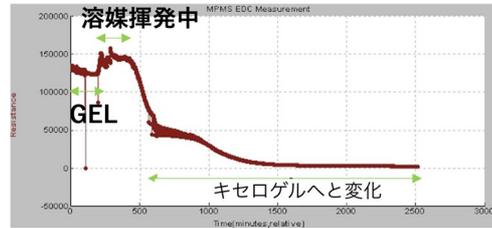


図 4 溶媒揮発における伝導性ソフトゲルの抵抗値変化

(3) 電子伝導性液体の集合状態

伝導性ソフトゲル中の分子配列に関する情報を得るため、粉末 X 線回折測定 (XRD) および透過型電子顕微鏡測定 (TEM) をそれぞれ室温条件下で行った。XRD については、ゲル状態のまま測定を行ったところ、サンプル粉末状態と同様にブロードなピークパターンを有しており、その周期性に類似性が見られた。TEM 分析については、乾固させる必要があるため、ゲルを TEM 測定用グリッド上に塗布した後にゲル中の集合状態を保存するべく、高真空下で高速に溶媒を除去した。低加速電圧を印加して電子顕微鏡観察および電子線回折を行った (図 5)。その結果、数 μ m 長の板状の固体の析出が確認され、また、その格子定数は金属バンド構造を有する単結晶のダイマー構造から成るユニットセルの周期性に近い値であった。また、そのうちのひとつが僅かながら単結晶よりも大きな値を取ることが分かった。このことは、ゲル中においてもダイマー構造を基本単位とし、単結晶に類似したシート構造に近い形の集合状態を取るが、スタッキングの一方方向がややゆるく状態であることを示唆する。また、分光エリプソメトリーによる分析では、可視光領域におけるゲルの光学特性が、単結晶や粉末結晶とは完全には一致せず、似て非なる集合状態の存在が示唆された。これは、輸送特性に基づく考察と一致する。

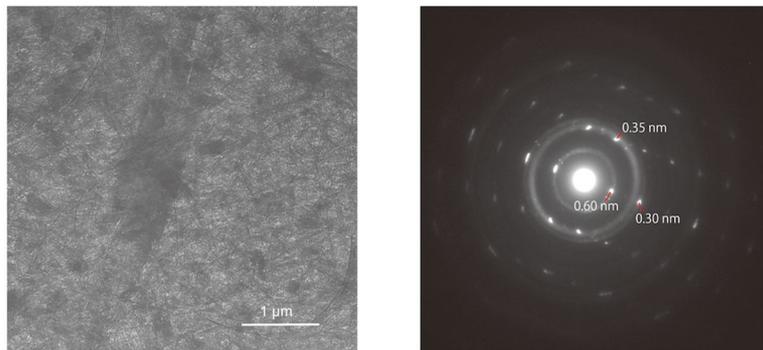


図 5 電子顕微鏡観察像 (左) 電子線回折像 (右)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuka Kobayashi, Kazuto Hirata, Samantha N. Hood, Hui Yang, Aron Walsh, Yoshitaka Matsushita, Kunie Ishioka	4. 巻 11
2. 論文標題 Crystal structure and metallization mechanism of the p-radical metal TED	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 11699
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0sc03521a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuka Kobayashi, Kazuto Hirata, Samantha N. Hood, Hui Yang, Aron Walsh, Yoshitaka Matsushita, Kunie Ishioka
2. 発表標題 Crystal structure and metallization mechanism of single-component pure organic metal TED
3. 学会等名 CGCT-8（国際学会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------