

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14603

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888016

研究課題名(和文) フラーレン類縁体の特異的熱電効果に関する計算化学的考察

研究課題名(英文) Computational Consideration of the Specific Thermoelectric Effect in Fullerenes

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・特任助教

研究者番号：70713634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：近年精力的に行われている熱電変換材料研究において、実用化を指向した材料開発を行うことが早急に求められている。これまでに行われた物質探索から、球状分子であるフルーレンが特異的な熱電特性を示すことがわかりつつある。本研究では、追実験により熱電特性の温度依存性を明らかにし、温度によって分子構造や熱物性の変化を観察した。また、GPGPUを利用した分子動力学計算により、構造物性相関と特異な熱電効果の発現機構の解明を試みた。その結果、フルーレン集合体の構造や分子運動に起因して熱物性が変化する兆候が得られ、特異的な熱電効果の発現との相関性に関して、その糸口となりうる結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Thermoelectric materials generating electrical energy from waste heat have attracted much attention recently, and the materials survey is required from the standpoint of the fundamental study and applications. The specific thermoelectric characteristics are observed for fullerene C60 as a spherical molecule, and therefore the temperature dependence of the properties are investigated with other structural and thermal measurements in this work. In addition, we have tried to discover a structure-property relationship and the mechanism of exhibiting the specific thermoelectric effect by using molecular dynamics calculations combined with GPGPU techniques. As a result, it is observed that a specious effect concerned with the structural change of the bulk model and molecular motions brings the thermal properties modulation, which may affect to the specific thermoelectric behavior of C60.

研究分野：化学

キーワード：フルーレン ゼーベック効果 熱電変換 分子動力学 廃熱利用 再生可能エネルギー

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の研究が近年盛んに行われており、とりわけカーボンナノチューブなどの炭素材料を用いたフレキシブル熱電変換素子の開発が進んでいる。フラーレン C<sub>60</sub> は金属錯体やドーパントとの共蒸着膜において、約 1 mV/K の大きなゼーベック係数が報告されているが[T. Menke *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 093304 (2012). など]、高純度 C<sub>60</sub> 薄膜の熱電変換特性を測定したところ、100 mV/K を超える巨大なゼーベック係数を示し、特異的な熱電現象を示す物質であることがわかりつつあった。球体分子である C<sub>60</sub> は室温の結晶状態でさえ回転運動をしていることが知られており、この回転運動と特異な熱電効果との間に何らかの関連性が疑われた。この高純度フラーレンに特異的な熱電現象の機構解明を進めることで、次世代熱電変換材料の設計指針が得られると期待した。

2. 研究の目的

これまでに行われてきた熱電変換特性(ゼーベック係数  $\alpha$  および導電率  $\sigma$ ) 評価について熱電特性の温度依存性を調べることで、分子構造や回転運動の変化とそれに伴う熱的および電気的性質の変化を調べる。並行して、分子動力学計算を行い、試料内での分子運動と種々の物性値の温度変調に伴う変化を考察する。実験的および計算化学的アプローチにより、C<sub>60</sub> の特異的なゼーベック効果発現の機構解明を目指す。

3. 研究の方法

予め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用の配線をつないでおく。フロンティアカーボン社製高純度 C<sub>60</sub> をクヌーセンセルに入れ、チャンバー内を真空排気した後、クヌーセンセルを加熱し、C<sub>60</sub> 薄膜を製膜した。in-situ で基板温度を変化させながら電流-電圧測定および導電率測定を行った。また、薄膜の膜内方向に温度差をつけ、ゼーベック測定を行った。測定後、チャンバーから取り出した薄膜について、膜厚測定、示差熱測定(DSC) および SPring-8 における in-situ の二次元すれすれ入射 X 線回折(2D-GIXD)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。

分子動力学計算には GROMACS 4.6 を用いた。力場は既報[L. Monticelli, J. Chem. Theory Comput. **8**, 1370 (2012)]のものを用い、ファンデルワールスのカットオフ半径=1.6 nm の条件にて、非帯電の C<sub>60</sub> 分子 500 分子をモデリングした。単結晶構造(面心立方構造)とランダム構造を基に作成した微結晶構造の 2 種類の構造について、200 K から 400 K までアニールし、10 ns のプロダクション計算により種々の物理量の温度依存性を調べた。

4. 研究成果

300 K ~ 360 K における導電率の温度依存性を調べたところ、指数的に変化することがわかった(図1)。これを基に活性化エネルギー  $E_a$  を調べたところ、335 K 付近でステップ的に変化する傾向が見られた。また、ゼーベック係数の温度依存性を測定したところ、いずれも n 型のゼーベック係数を示し、300 K で最も大きな絶対値を示した。その後、昇温に伴ってゼーベック係数は減少するものの、330 K を境に再び上昇に転じた。これにより、330 K ~ 335 K 付近で何らかの電気的特性の変化が起こっていることが示唆された。一方で、よく知られている C<sub>60</sub> の回転運動の変化とそれに伴う対称性構造の変化の起こる 260 K とは異なる温度域であることから、それらとは別の変化であることが推測された。

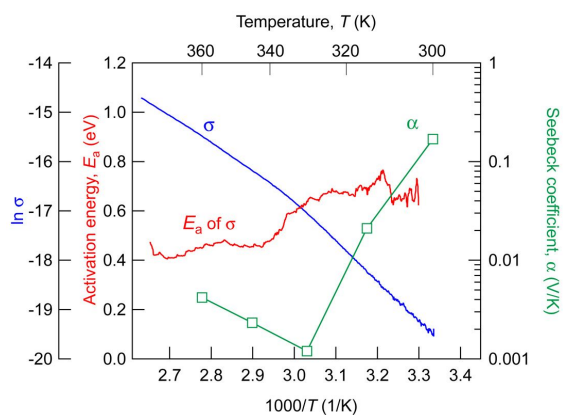


図1. C<sub>60</sub> のゼーベック係数  $\alpha$ 、導電率  $\sigma$ 、活性化エネルギー  $E_a$  の温度依存性

この温度域における構造変化について調べるため、SPring-8 における 2D-GIXD 測定を行った(図2)。これにより fcc 結晶における(111)、(220)、(311)に該当すると思われるピークが観測された。しかしながら 360 K から 240 K まで降温させたものの、大きな構造変化を確認することはできなかった。また、DSC 測定においても、260 K 付近の回転運動の変化に伴うピークを除いて、大きな変化は観測できず、電気測定で見られた 330 K ~ 335 K 付近の異常を裏付ける実験結果は得られなかった(図3)。

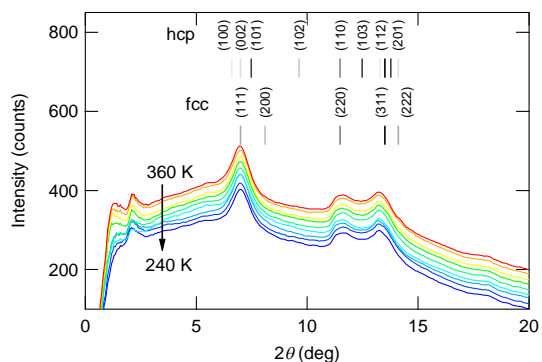


図2. 2D-GIXD の温度依存性(降温過程)

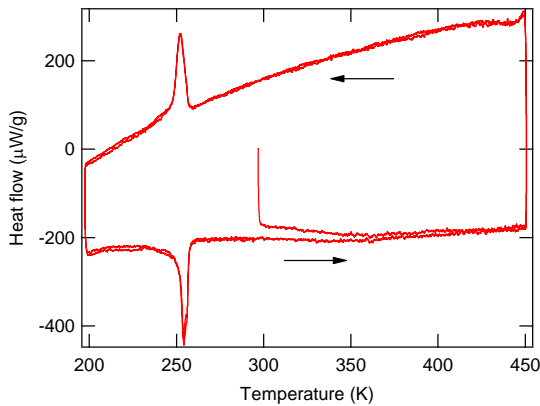


図3. C<sub>60</sub>ペレットのDSCサーモグラム

そこで分子動力学計算により、熱物性の温度依存性についての考察を試みた。作成した2種類の構造について、各分子間の中心距離をプロットしたところ、微結晶構造では単結晶構造における(111)面内の性質が強く表れていることがわかった。また、密度の変化に付随して、比熱が上昇する傾向が見られた。次に、それぞれの構造において回転運動の自己相関関数を single および double exponential でフィッティングして解析したところ、高密度な単結晶構造では自己相関関数が素早く減衰する傾向が見られた。一方、微結晶構造では時定数の異なる2種類の減衰が観測され、昇温過程では330K付近にピークが見られた(図5)。微結晶構造の方が低密度であり、分子間に多くの空隙を有していることから、

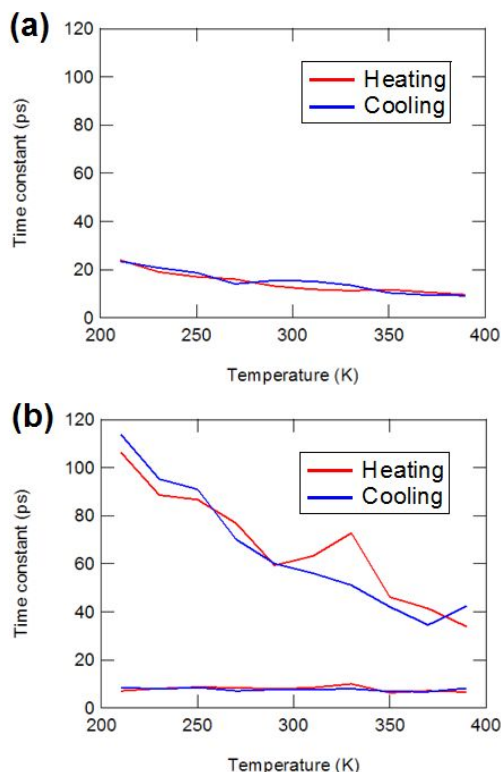


図4. C<sub>60</sub>の(a)単結晶モデルと(b)微結晶モデルの回転運動の自己相関関数の減衰の時定数

遅い減衰は分子空隙に由来していると予測された。トラジェクトリの解析からも、分子空隙に対して分子が移動する重心振動が観測され、空隙によって回転運動が散逸していると考えられた。

さらに、原子間力分布解析 ( Force Distribution Analysis, B. I. Costescu, F. Gräter, BMC Biophysics, 6, 5 (2013). )により各原子間の相互作用を概算し、熱流束の自己相関関数  $J(0) \cdot J(t)$  を基に、Green-Kubo 公式を用いて熱伝導率を算出したところ、回転運動が制限された微結晶状態の方が高い熱伝導率を示す傾向が示された。これにより、分子空隙に対して分子が移動する重心振動によって(図5)、衝突した分子の局在化フォノンが隣接分子に伝播し、局地的に熱伝導率が上昇した可能性が示唆された。回転運動の散乱は、これに付随して起こっていると考えられる。以上より、このような局地的な熱伝導経路の存在が、熱流とキャリア流との相互作用に寄与していることが推察され、C<sub>60</sub>の特異的な熱電効果の一因を担っている可能性が示された。

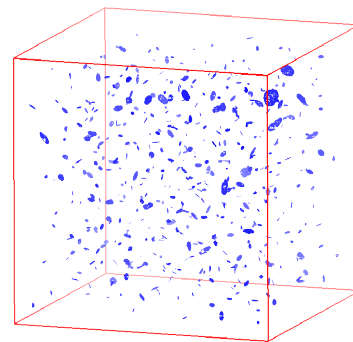


図5. 微結晶モデルにおけるC<sub>60</sub>分子の並進移動の軌跡を表す模式図

その他、計画段階では Li@C<sub>60</sub> などの金属内包フラーレンや化学修飾フラーレン類の熱電測定や、電界効果トランジスタ構造を利用した測定を予定していたが、フラーレン類縁体以外にも有望分子が浮上したことや、測定装置のトラブルが重なったため、終了時点では未着手となっている。今後も、種々の材料群に対して総合的な判断をしながら、材料探索と熱電機構の解明を進めていく予定である。

## 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2件)

小島広孝, 阿部竜, 藤原史弥, 伊藤光洋, 橋爪拓也, 松原亮介, 中村雅一, 分子動力学法による熱電変換材料の熱物性評価, 信学技報, 114, 51-56 (2014). (査読なし)

<http://www.ieice.org/ken/paper/20141010gBSD/>



M. Ito, N. Okamoto, R. Abe, H. Kojima, R. Matsubara, I. Yamashita, and M. Nakamura, Enhancement of Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube Composites by Inserting Biomolecules at Nanotube Junctions, *Appl. Phys. Express*, 7, 065102 (2014). ([査読あり](#))  
DOI:10.7567/APEX.7.065102

〔学会発表〕(計 13 件)

小島広孝, 阿部竜, 藤原史弥, 伊藤光洋, 橋爪拓也, 松原亮介, 中村雅一, 巨大ゼーベック係数を示すフラレンの回転運動と熱物性との相関性, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会(2015.3.11), 東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市), p.11-104 11, p-D4-3.

阿部竜, 藤原史弥, 高橋功太郎, 小島広孝, 松原亮介, 葛原大軌, 山田容子, 山本達也, 薬師寺秀典, 池田征明, 中村雅一, 温度変調に伴うキャリア伝導機構変化を利用した新奇有機熱電材料の探索(III): 巨大ゼーベック効果の特異性と普遍性, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会(2015.3.11), 東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市), p.11-10511, p-D4-4. 藤原史弥, 阿部竜, 伊藤光洋, 橋爪拓也, 小島広孝, 松原亮介, 中村雅一, 巨大ゼーベック効果を発現する有機低分子熱電材料の探索: ヘリンボーン型パッキング構造を持つペンタセンの熱電効果, 応用物理学会関西支部平成 26 年度第 3 回講演会(2015.2.27), 奈良先端科学技術大学院大学(奈良県生駒市), p-21.

H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, M. Ito, T. Hashizume, T. Oguri, M. Kikuchi, T. Watanabe, T. Koganezawa, R. Matsubara, N. Yoshimoto, M. Nakamura, Irregular Thermoelectric Behavior of  $C_{60}$  and Computational Elucidation of Its Origin, 2014 MRS Fall Meeting (2014.12.4), Boston, USA, BB7.11.

R. Abe, M. Ito, K. Takahashi, H. Kojima, R. Matsubara, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, M. Nakamura, Novel Organic Thermoelectric Materials Utilizing Temperature-Induced Alternation of Structure and Carrier Transport, 2014 MRS Fall Meeting (2014.12.4), Boston, USA, BB7.05. ([Poster Award Nominee](#))

R. Abe, K. Takahashi, M. Ito, H. Kojima, D. Kuzuhara, H. Yamada, R. Matsubara, and M. Nakamura, Experimental Evidences of Giant Seebeck Coefficients over 0.1 V/K in Organic Semiconductors, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE) 2014 (2014.9.24), Tsukuba, Japan, p. 53, O16.

小島広孝, 阿部竜, 藤原史弥, 伊藤光洋, 橋爪拓也, 松原亮介, 中村雅一, 分子動力学計算による熱電変換材料の熱物性評価, 第 8 回分子科学討論会(2014.9.24), 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市), 4P067.

阿部竜, 伊藤光洋, 高橋功太郎, 小島広孝, 松原亮介, 葛原大軌, 山田容子, 中村雅一, 温度変調に伴うキャリア伝導機構変化を利用した新奇有機熱電材料の探索(II): 巨大ゼーベック効果は定常現象か?, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(2014.9.19), 北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市), p.12-182 19p-PA6-17. ([Poster Award 受賞](#))

R. Abe, M. Ito, K. Takahashi, H. Kojima, R. Matsubara, D. Kuzuhara, H. Yamada, M. Nakamura, Novel Design of Organic Thermoelectric Materials Utilizing Controlled Structural Transition: Benzoporphyrin Derivatives, The 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2014) (2014.5.15), Koganei, Japan, p.152, P-62.

阿部竜, 伊藤光洋, 高橋功太郎, 小島広孝, 松原亮介, 葛原大軌, 山田容子, 中村雅一, 構造相転移に基づく伝導機構変化を利用した新奇有機熱電材料の探索(I): ベンゾポルフィリン類縁体, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会(2014.3.20), 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市), p.12-178, 20p-E6-7.

小島広孝, 戸松康行, 阿部竜, 伊藤光洋, 松原亮介, 中村雅一, フラレンの巨大な熱電効果と分子シミュレーション解析, 応用物理学会関西支部平成 25 年度第 2 回講演会(2013.10.9), 奈良先端科学技術大学院大学(奈良県生駒市), P-13. 小島広孝, 戸松康行, 阿部竜, 伊藤光洋, 松原亮介, 中村雅一, フラレンの巨大な熱電効果と分子シミュレーション解析, 第 7 回分子科学討論会(2013.9.27), 京都テルサ(京都府京都市), 4P058.

H. Kojima, T. Kakinuma, M. Ashizawa, H. Matsumoto, T. Mori, Size and Symmetry Effects on Cycloalkyl Naphthalene Tetracarboximides, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia (2013.9.18), Kyoto, Japan, p. JSAP-MRS-V-03818p-PM6-1.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 1 件)

名称: 熱電変換材料及び熱電変換素子  
発明者: 中村雅一, 小島広孝, 阿部竜, 山田容子, 葛原大軌, 高橋功太郎, 山本達也, 薬師寺秀典, 池田征明

権利者：国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学，日本化薬株式会社  
種類：特許  
番号：特許願 2014-039712 号  
出願年月日：平成 26 年 2 月 28 日  
国内外の別： 国内

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・特任助教

研究者番号：70713634

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし