チオフェンデンドリマーの巨大ゼーベック係数

Giant seebeck coefficients of thiophene dendrimers

神戸大院工 °隠岐晃太, 山口真奈, 堀家匠平, 武智恭世, 小柴康子, 福島達也, 森敦紀, 石田謙司
Kobe Univ., °Kota Oki, Mana Yamaguchi, Shohei Horike, Chikayo Takechi, Yasuko Koshiba, Tatsuya Fukushima, Atsunori Mori, Kenji Ishida
E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp and kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

はじめに

熱電変換は温度差が電位差に直接変換されるゼーベック効果を用いた発電技術であり、環境発電素子のひとつとして期待されている。熱電特性は無次元性能指数$ZT = S^2\sigma T/\kappa$で評価され、動作温度 T にて大きなゼーベック係数 S と導電率σ、小さな熱伝導率κが要求される。近年、軽量性や柔軟性、低熱伝導性などから有機熱電材料に注目が集まっているが、出力の低さが開発課題となっている。本研究では大きなゼーベック係数の獲得に向け、新たにデンドリマー(樹状有機分子）材料に注目した。

量子化学計算

Mott の理論[1]によると、ゼーベック係数はフェルミ準位近傍の電子状態密度（DOS）の勾配に比例する。そこで分子構造の対称性が高く、高度に分岐しているデンドリマーを利用することで、フロンティア軌道の縮重ならび急峻な DOS 勾配を得られ、ゼーベック係数を高められると予想した。Fig. 1a に示す、チオフェンをビルディングブロックとしたデンドリマー2,3 並びに比較として直鎖状オリゴチオフェン 1 の量子化学計算（DFT/B3LYP 6-31G*）を行ったところ（Fig. 1b-c)、分子構造の分岐と対称性の増加に伴い HOMO/LUMO の縮重性が増加する結果を得たため、これら熱電特性を比較することで当該コンセプト実証を目指した。

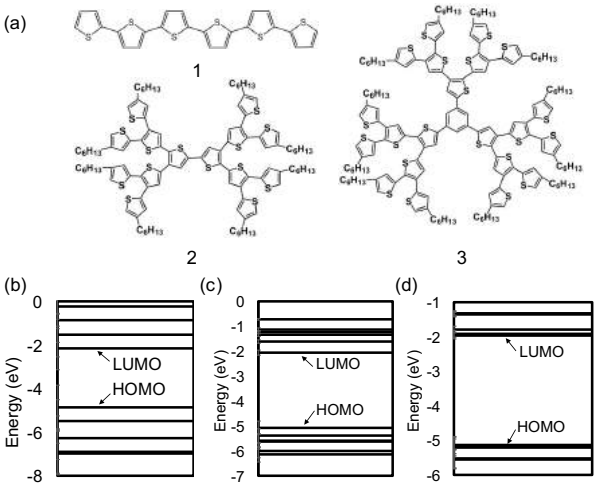

Fig. 1 (a) Chemical structures of origomeric and dendritic thiophenes. (b~d) Molecular orbital energy levels (b) Linear origomeric thiopehe 1. (c) and (d) thiophene dendrimers 2 and 3.

実験方法

デンドリマー2,3 を新たに有機合成後[2]、そのクロロホルム溶液 0.01 M をそれぞれ作製した。デンドリマーに荷電キャリアを生成するため、$FeCl_3$ のクロロホルム分散液を混合することでドーピングした。この混合液を 4 mm ギャップの Cr/Au 電極を設けた石英基板上にドロップキャストすることで成膜した。電極間に温度差を付与しながら電位差を計測することでゼーベック係数を決定した。同じ素子にて直流二端子法により導電率を測定した。測定は減圧下、300 K にて行った。

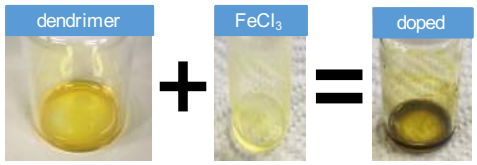

Fig.2 Optical photographs of chloroform solution of dendrimer 2 before and after $FeCl_3$ doping.

結果と考察

黄色のデンドリマー溶液が $FeCl_3$ の添加により黒色を呈したため(Fig.2)、荷電キャリアの生成が確認できた。デンドリマー2,3 および軌道縮重性の低い直鎖状チオフェン 1(Fig. 1(d)1)の熱電特性を Table 1 に示す。直鎖状チオフェン 1 のゼーベック係数は約 80 $\mu V \cdot K^{-1}$ と報告されている[3]。一方、デンドリマー2,3 のゼーベック係数はそれぞれ最大で 135 $\mu V \cdot K^{-1}$、343 $\mu V \cdot K^{-1}$ が得られ、フロンティア軌道の縮重性増加に伴いゼーベック係数が増加する傾向を実証できた。これらのゼーベック係数は既存の無機熱電材料の中で最高性能を示す Bi_2Te_3(225 $\mu V \cdot K^{-1}$)[4]と同等または上回る値である。一方、デンドリマー2,3 の導電率はそれぞれ8.3×10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$、2.0×10^{-5} $S \cdot cm^{-1}$ が得られた。有機材料に典型的な熱伝導率として 0.1 ~ 1.0 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ を仮定した時、ZT は7.0×10^{-8} ~ 4.5×10^{-5}と予想される。実用水準($ZT \geq 1$)の達成に向け、今後導電性材料とのコンポジット等による導電性向上という課題を見出した。

本研究の一部は日本学術振興会(JSPS)科研費による助成を受けたものである。

参考文献

[1] Mott, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **156**, 368(1936).
[2] Tanaka et al., *Chem-Eur. J.* **19**, 1658 (2013).
[3] Tagani *J. Phys. D Appl. Phys*. **49**, 12 (2016).
[4] Kusano et al., *J. Jap. Inst. Metals* **66**, 10 (2002).

Table 1 Seebeck coefficient and conductivities

	Linear 1	Dendrimer 2	Dendrimer 3
S ($\mu V \cdot K^{-1}$)	80	135	343
σ ($S \cdot cm^{-1}$)	N/A	8.3×10^{-3}	2.0×10^{-5}

© 2018年 応用物理学会