

完全反磁性を持つ導電性高分子の開発に成功

超伝導体の性質の一つとして知られる完全反磁性（物質に対する外部磁場を物質内部で排除する性質）をもつ導電性高分子ポリアニリンの合成に成功しました。通常、導電性高分子は弱く磁石に引き付けられる常磁性を有しますが、これと相反する性質である完全反磁性を示す導電性材料の開発は初めてです。

導電性高分子は、導電性のみならず、多様な特性をもち、発光素子や電磁波の遮断材料、防錆材料などへの応用研究が行われてきました。その特性の一つに、常磁性（磁石に弱く引き付けられる性質）があります。

本研究グループは、今までに、さまざまな導電性高分子の合成方法を開発してきました。今回、最も汎用的な導電性高分子の一つであるポリアニリンについて、硫酸鉄存在下で合成することにより、常磁性とは反対に、超伝導体の性質の一つとして知られる完全反磁性（外部磁場を物質内部で排除する性質）を持たせることに成功しました。

このポリアニリンについて、超伝導量子干渉計(SQUID)測定を行ったところ、100 K (−173°C) 付近から徐々に磁化率が負となり、24 K (−249°C) 以下で完全反磁性を示すことを確認しました。また有機半導体でもある導電性高分子は、通常、電気伝導度の温度依存性が高く、低温になるほど電気伝導性は低下（電気抵抗が上昇）しますが、本研究で得られたポリアニリンは、温度による大きな電気抵抗の変化は示しませんでした。一方、超低温域では電気伝導度は大幅に低下しました。

今回発見したポリアニリンの完全反磁性は、従来の有機および無機導電性材料のいずれにも見られなかった性質です。通常の完全反磁性が生じるメカニズムとは異なる現象が生じている可能性があり、導電性高分子の新しい展開につながると期待されます。

研究代表者

筑波大学 数理物質系

後藤 博正 准教授

研究の背景

ポリアセチレンのドーピングにより電気伝導性をもつことが発見されて以来、導電性高分子はその導電機構の解明に関する研究や、新しい合成法の開発が行われてきました。しかし、大電力の送電に不向きであることや加工性の低さから、導電材としての応用よりも、新しい構造の共役系高分子の開発や触媒を用いた合成法、さらにその電子的性質を生かした電子・光機能性材料としての活用が注目され、例えば、発光素子、エレクトロクロミック素子、レーザー発振素子などの光学材料への応用、さらには医療材料（ウイルスの除去）などへの展開が進められています。

本研究グループは、これまで、最も汎用的な導電性高分子であるポリアニリンを中心に、その加工性を高めるため、繊維と導電性高分子を複合化し、導電性繊維やシートを作成してきた他、電気伝導性の向上を目指して、導電性高分子を用いたさまざまな金属錯体を作成し、超伝導量子干渉計（SQUID）^{注1}を用いてその磁性を調べてきました。その中で、導電性高分子が本来もっている常磁性（磁石に弱く引き付けられる性質）に反して、超伝導体の性質として知られる完全反磁性^{注2}をもつポリアニリンを、2021年に発見しました。しかしながら、そのような性質が生じる原因が分からず、その発現の条件探索と再現実験を続けてきました。

研究内容と成果

本研究で開発した導電性高分子ポリアニリンは、硫酸鉄存在下、水中で酸化剤を用いたアニリンの重合により合成しました（図1）。得られたポリアニリンを微分干渉顕微鏡（光の干渉を利用して、染色せずに試料表面のコントラストを可視化できる）で観察したところ、通常のエメラルドグリーンでなく、紺色の金属光沢を示しました（図2）。次に SQUID による磁気測定と電気伝導度の測定を行いました。その結果、100 K（-173°C）付近から徐々に磁化率が負となり、24 K（-249°C）以下で外部磁場に対する完全反発が見られました。これは、高分子主鎖において導電性高分子の電気伝導を担うポーラロン^{注3}の影響によると考えられます。常磁性体をもたらす不対電子を検出する電子スピン共鳴分析では、室温においてもシグナルが得られず、反磁性であることが示されました。また電気伝導度測定では、室温から低温まで、大きな電気抵抗の変化は見られませんでした。さらに極低温（<24K）まで冷却すると、電気抵抗は急激に増加しました。これらは今までの有機・無機導電性材料には見られない性質です。また、温度を変化させながら電気伝導度（温度の逆数に比例）を測定し、電気伝導のメカニズムを調べたところ、通常の導電性高分子に見られる三次元可動領域ホッピング^{注4}によるものではなく、最近接ホッピング現象^{注5}によるものであることが分かりました。このことは、高分子主鎖が高密度に集積していることを示唆しており、また、高分子主鎖間で量子的なトンネル効果（粒子が自身のもつエネルギーよりも高いエネルギー障壁を通り抜ける現象）が生じていることも考えられます。このような、超伝導体の要件^{注6}の一つである完全反磁性を示す導電性高分子は世界で初めてです。

今後の展開

今回発見したポリアニリンの完全反磁性は、従来の有機および無機導電性材料のいずれにも見られなかった性質です。通常の完全反磁性が生じるメカニズム（マイスナー効果^{注7}）とは異なる現象が生じている可能性があり、導電性高分子の新しい展開につながると期待されます。今後、完全反磁性転移温度の上昇を目指すとともに、電気伝導性の高い導電性高分子の開発をさらに進めていきます。

参考図

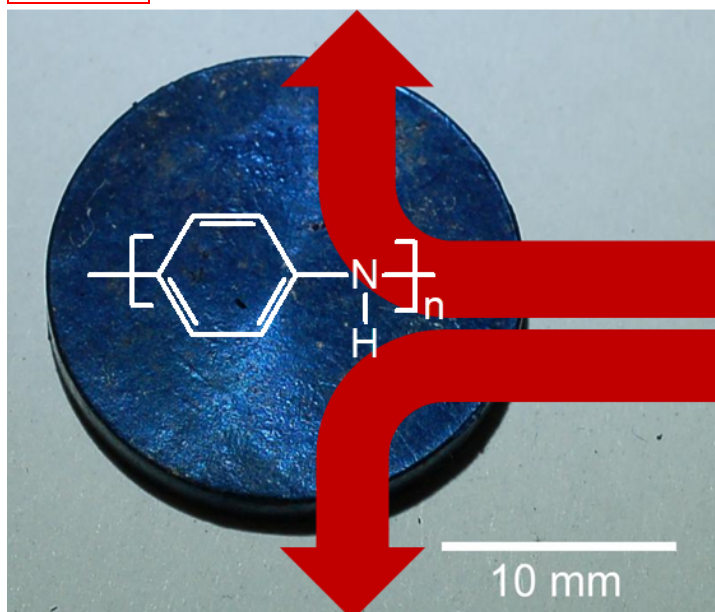


図1 本研究で開発したポリアニリンの分子構造と完全反磁性の模式図。赤の矢印は外部磁場を示す。

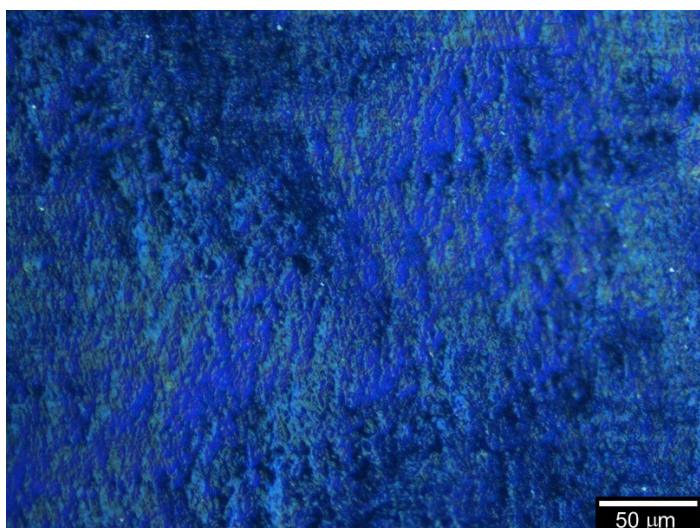


図2 本研究で開発したポリアニリン表面の微分干渉顕微鏡写真

用語解説

注1) 超伝導量子干渉計 (SQUID)

微弱な磁性を検出できる磁束計。素子開発だけでなく宇宙分野、医療分野でも使われている。

注2) 完全反磁性

外部の磁場を内部で完全に排除する性質。

注3) ポーラロン

導電性高分子は、正電荷とラジカルが分子骨格内でペアになり、これが高分子の間を移動することにより電気伝導性を示す。この正電荷とラジカルを導電性高分子のポーラロンと呼ぶ。

注4) 三次元可動領域ホッピング

電子が、ある程度近い距離でホッピングし、特定の領域間を三次元的に移動する現象。電子がホッピングして到達する距離は温度によって変わるため、温度依存性からその挙動を確認できる。

注5) 最近接ホッピング

電子が最も近い距離間をホッピングして電気伝導を担う現象。最近接準位の間でのみ生じる。

注6) 超伝導体の要件

完全反磁性を示すこと、臨界温度以下で電気抵抗がゼロとなること、および、超伝導相転移温度の前後での比熱の変化、の3点が挙げられる。

注7) マイスナー効果

超伝導体に特徴的な性質で、外部の磁場に対して完全に反発し、超伝導体内部の磁束がゼロになる現象。このため、超伝導体に磁石を近づけると空中に浮く。

研究資金

本研究は、科研費の研究プロジェクト（研究代表者：後藤博正）の一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Perfect diamagnetism of polyaniline

（ポリアニリンの完全反磁性）

【著者名】 Hiromasa Goto, Ryo Miyashita

【掲載誌】 Journal of Physical Chemistry

【掲載日】 2024年9月27日

【DOI】 10.1021/acs.jpcc.4c05317

問い合わせ先

【研究に関すること】

後藤 博正（ごとう ひろまさ）

筑波大学数理物質系物質工学域 准教授

URL: http://www2.ims.tsukuba.ac.jp/~gotoh_lab/

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp