

固体イオン伝導体による熱化学電池のゼーベック係数の制御

(¹九大院工、²九大 CMS、³JST-さきがけ)

○山田 鉄兵^{1,2,3}、下野 智弥¹、松木 昌也¹、君塚 信夫^{1,2}

Control of Seebeck Coefficient of Thermo-Electrochemical Cell by Solid Electrolyte

(Kyushu Univ., JST-PRESTO)

Tepei Yamada, Tomoya Shimono, Masaya Matsuki, Nobuo Kimizuka

【序】

IoT デバイスなどへの電源として、廃熱を電気エネルギーに変換する熱電変換素子の様な発電素子が注目を集める。室温付近での熱電変換素子としては Bi_2Te_3 などの半導体が用いられるが、1 素子あたり、温度差あたりの起電力（ゼーベック係数、 Se ）が約 0.2 mV/K と低く、多数のデバイスの直列接続が必要となる。また直列につなぐ際には導電体で接続すると熱の流出が起こるため、p 型と n 型の熱電変換素子を交互に接続する必要がある。しかし n 型の熱電変換素子と比べ、p 型の素子の特性が低いため効率の良い熱電変換ができないという問題がある。

我々は熱化学電池に着目した。熱化学電池はレドックス対が形成する酸化還元平衡電位が温度により変化することを利用する熱電変換素子である（図 1）。平衡電位の温度変化は 1 mV/K 前後と高いため、素子の簡素化が期待できる。しかしこれまでは液体を用いるため、デバイス化が困難であった。

我々はこの熱化学電池の固体デバイス化を目指した。具体的にはヨウ化物イオン (I^-) とトリヨウ化物イオン (I_3^-) との酸化還元からなる熱化学電池を固体イオン伝導体中で行うことで、ゼーベック係数や性能にどのような影響が出るか評価を行った。

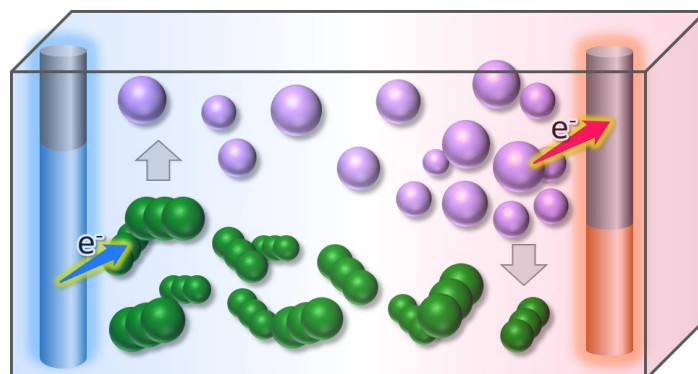


図 1 固体熱化学電池の模式図。緑が I_3^- 、紫が I^- を示す。濃淡などによる平衡電位の変化に伴い酸化還元平衡電位が変化し、熱電変換が可能になる。

ヨウ化物イオンを有する固体イオン伝導体として、コリン(Choline)に着目した(図2)。コリンはOH基を有しており、ヨウ化物イオンとの水素結合を形成することで、ヨウ素の脱離を防ぐことが可能となる。我々はここにI₃⁻をドープすることで、固体熱化学電池の構築を目指した。

【実験】

ヨウ化コリンをメタノールに溶解し、規定量のヨウ素を加えたのち溶媒を減圧留去してサンプルを得た。粉末 XRD 回折パターンは、元のヨウ化コリンのものと同様であった。また DSC カーブもほぼ同様で、相挙動にも変化が見られなかったことから、I₃⁻が均一に混ざった構造が構築されたことがわかった。熱電測定には Choline [I₃]_{0.99} [I⁻]_{0.01} を用いた。得られた試料をペレットに整形し、ITO 電極で挟み、温度差を加え、Sourcemeter を用いて負荷電圧と電流を測定した。

【結果と考察】

この試料を用いて得られた温度差と電位差との関係を図2に示す。固体相である III 相において起電力が確認され、ゼーベック係数は $S_e = -0.82 \text{ mV/K}$ となり、高温側が負極となる p 型の特性を示した。

一方、溶液系でのゼーベック係数は $+0.55 \text{ mV/K}$ 程度と、固体系とは符号が逆で n 型の特性を示すことが知られており、実際に我々も確認した。以上の結果より、熱化学電池を固体化することで、溶液系とは全く異なる結果が得られることがわかった。原因については現在考察中であるが、ネルンストの式

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[I_3^-]}{[I^-]}$$

より、イオンの濃淡が温度勾配で形成されることで、電位差が現れたと推測している。イオン結晶中では、イオンの移動度がイオン種ごとに大きく異なっているため、溶液中では見られない濃淡の差が生じ、それにより溶液系とは異なるゼーベック係数が得られたものと考えている。このことは、柔粘性結晶相への相転移により熱電効果がほとんど見られなくなったことから示唆される。

熱伝導率や伝導度、 zT および熱効率についても見積もった。イオン伝導度が非常に低いため zT および熱効率は低い値となったが、長時間の安定作動は確認された。

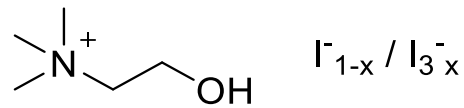


図2 ヨウ化コリンの分子構造

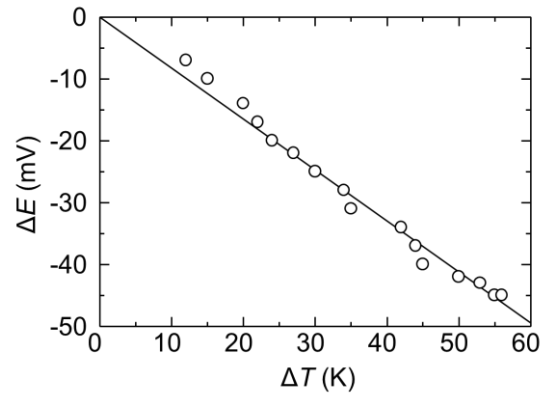


図2 ヨウ化コリン試料の電位差(ΔE)と温度差(ΔT)との関係