

ヨウ化コリンへのトリヨウ化物イオンのドーピングによる 選択的イオン伝導性とp型熱化学電池の構築

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、君塚 信夫^{1,2}

Selective Ionic Conductivity of Triiodide in Choline Iodide by Doping and Construction of p-Type Thermocell

○Tepei Yamada,^{1,2,3} Tomoya Shimono,¹ Nobuo Kimizuka^{1,2}

¹ Division of Applied Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan

² Center for Molecular Systems, Kyushu University, Japan

³ PRESTO, JST, Japan

【Abstract】 Thermoelectrochemical cell or thermocell is a class of thermoelectric generator that have relatively high Seebeck coefficient. We used solid salt of choline iodide doped with triiodide as an electrolyte of solid-state thermocell. It emerges thermoelectric voltage up to -0.87 mV/K. The sign of the Seebeck coefficient is opposite to that consists of an aqueous solution of iodide/triiodide. Ionic conductivity of $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ is two to three orders of magnitude higher than that without doping, indicating that ionic conductivity of I_3^- is high than that of I^- . This difference on the ionic conductivity could be a key for the thermoelectric conversion in the thermocell.

【序】

熱化学電池は、酸化還元対を含有する電解質から構成される熱電変換素子の一種である。キャリア伝導度が低いことなどの欠点がある一方で、素子あたりの起電力が大きいことや安価な材料で構築できることなどの長所がある。その発電効率 η は、カルノー効率 $\eta_c = \Delta T/T_h$ と比較して $ZT/4$ 程度の理論効率となる。ただし T_h 、 ΔT はそれぞれ高温熱源の温度及び電極間の温度差を表す。近年、 ZT が 10^{-1} を上回る熱化学電池が報告され、注目を集めている。¹

我々はこれまでに、熱化学電池のゼーベック係数を、ホストゲスト化学を利用して向上させることに成功してきた。² 更にポリマーの相転移も利用できることを報告している。更に我々は、熱化学電池の電解質の固体化に取り組んでいる。昨年分子科学討論会では、ヨウ化コリンにヨウ素をドーピングした固体電解質を用いた熱化学電池が構築可能であることを報告した。今年はそのゼーベック係数の発現メカニズムについてより詳細に調べたので報告する。

【実験方法】

ヨウ化コリン (ChI) にヨウ素を 1% 混合したもの ($\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$) を試料として用いた。ヨウ素をドーピングしたサンプルの同定は PXRD および元素分析により行った。得られたサンプルを直径 10 mm、厚さ 1 mm 程度のペレットに加圧成型し、交流インピーダンス法によりサンプルのイオン伝導度を測定した。さらに DSC 測定により相挙動を調べた。 $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ を直径 10 mm、厚さ 10 mm 程度のペレットに加圧成型し、ITO 基板で挟んだ上、上下に温度差を形成することで、熱化学電池の測定を行った。サンプルの温度は、熱電対により測定するとともに、サーモカメラで確認した。電位差および電流-電圧曲線はソースメーター 2401 を用いて測定した。

【結果・考察】

得られたゼーベック係数の測定結果を図 1(a)に示す。図に示すとおり、ゼーベック係数は負の値を取り、約 -0.87 mV/K という値を取った。これは溶液系でのゼーベック係数 ($+0.55 \text{ mV/K}$ 、図 1(b)) と逆の符号となった。さらに興味深いことに、図 1 (a)において、 ΔT が 45 K を超えたあたりで熱起電力の上昇が見られなくなった。これは、高温側の温度が約 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ に達し、柔粘性結晶相に相転移したためであると考えられる。このことから、負のゼーベック係数を示す p 型の熱化学電池として機能するのは、低温相に限られることがわかった。

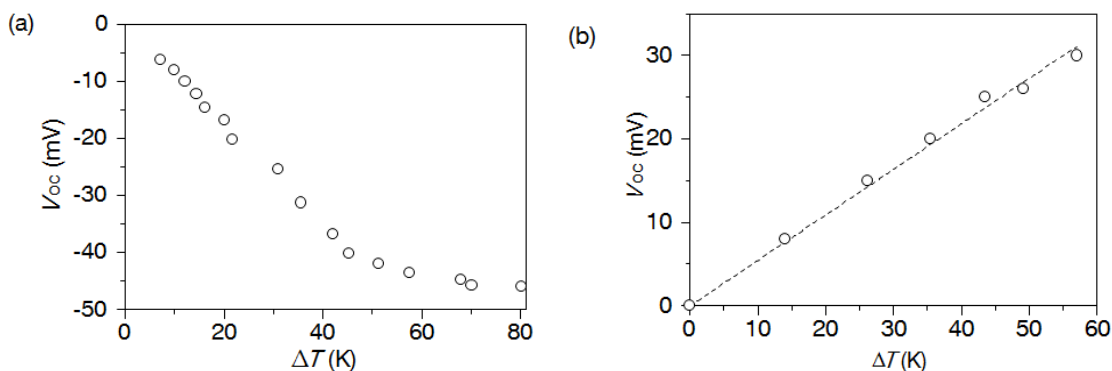


Figure 1. Thermoelectric voltage with applied temperature gradient. (a) Electrolyte: solid $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$. (b) Electrolyte: aqueous solution of ChI (80 mM) and I_2 (2 mM).

イオン伝導度の測定結果を図 2 左に示す。図に示すとおり、 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の低温結晶相において、 $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ のイオン伝導度は ChI よりも 2~3 桁程度高いことがわかった。さらに、 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ において ChI のイオン伝導度が 1 桁程度急激に向上するのに対し、 $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ のイオン伝導度は相転移に伴う大きな変化が見られず、両者のイオン伝導度の差が小さくなることがわかった。このことは低温相において、 I_3^- のドーピングにより、 I_3^- イオンのイオン伝導度が高いことを示唆している。 I^- イオンは、イオン結晶の Madelung 場の再安定位置に存在しているため、イオン拡散が極めて遅くなっている一方、 I_3^- は不安定であり、高い伝導度を示す。そのため、両者の熱拡散に大きな差が出ており、濃度勾配が生じることで、図 1 のようなゼーベック効果が見られたと考えられる (図 2 右)。

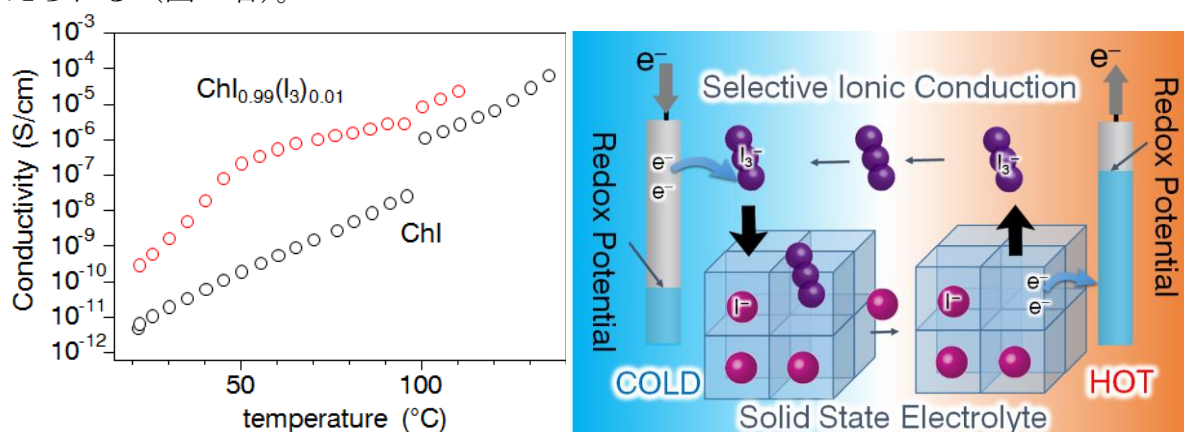


Figure 2. (Left) Ionic conductivity of $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ and ChI . (Right) Schematic illustration.

【参考文献】

- 1 H. Im, T. Kim, H. Song, J. Choi, J. S. Park, R. Ovalle-Robles, H. D. Yang, K. D. Kihm, R. H. Baughman, H. H. Lee, T. J. Kang and Y. H. Kim, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 10600.
- 2 H. Zhou, T. Yamada and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 10502–10507.