

「三次電池」のフィジビリティスタディ Feasibility study of Tertiary battery

目的 Purpose

IoT社会の実現には、数億から数兆個センサー等の電力が必要とされ、その電力として、環境熱を電気に変換するエネルギー・ハーベスト技術が望まれる。我々は、二次電池の電極材料を起電力の温度係数の大きなものに置き換えることにより、環境熱を電力変換できる「三次電池」を提案している。

方法 Method

共役高分子やプルシャンブルー類似体は、熱起電力係数 (α) が大きく「三次電池」の電極材料の有力候補である。しかしながら、 α は大きな物質依存性を示し、その定量的な理解はできていなかった。かけはし事業では、共役高分子やプルシャンブルー類似体における α の物質依存性の起源を考察する。

展望 Prospect

かけはし事業により、共役高分子とプルシャンブルー類似体における α の物質依存性の起源を提案した。前者は“活性原子”の数であり、後者は結晶学的なNaのサイト数である。今後、得られた指針に基づいて、より大きな α を示す物質を開発する。

共役高分子の α の物質依存性の起源

4つの共役高分子の α を決定し、表1に示す。また、モノマー分子の量子化学計算より、還元に伴う各構成原子のマリケン電荷の変化 (Δq) を評価した。そして、 Δq がある閾値 (Δq_{th}) を越えた原子を“活性原子”と定義した。表1に、活性原子の数 (N) を示す。 α と N との間に、強い相関が観測された。これは、活性原子が、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 酸化還元対のように、溶媒の配置エントロピーを変化 (ΔS) させるためと考えられる。

この経験則は、より大きな α を実現するため指針（活性原子の数の大きな共役高分子の探索）を教えてくれる。Iwaizumi, et al. APEX 15(2021)037001

	α (mV/K)	N ($\Delta q_{th}=0.08$)	N ($\Delta q_{th}=0.07$)	N ($\Delta q_{th}=0.06$)	N ($\Delta q_{th}=0.05$)
P3HT	1.08	3	5	6	8
MEH-PPV	0.46	1	1	4	8
PPP	0.41	2	2	4	6
PTAA	0.02	1	1	1	1

表1:共役高分子の α と活性原子数 (N) との相関

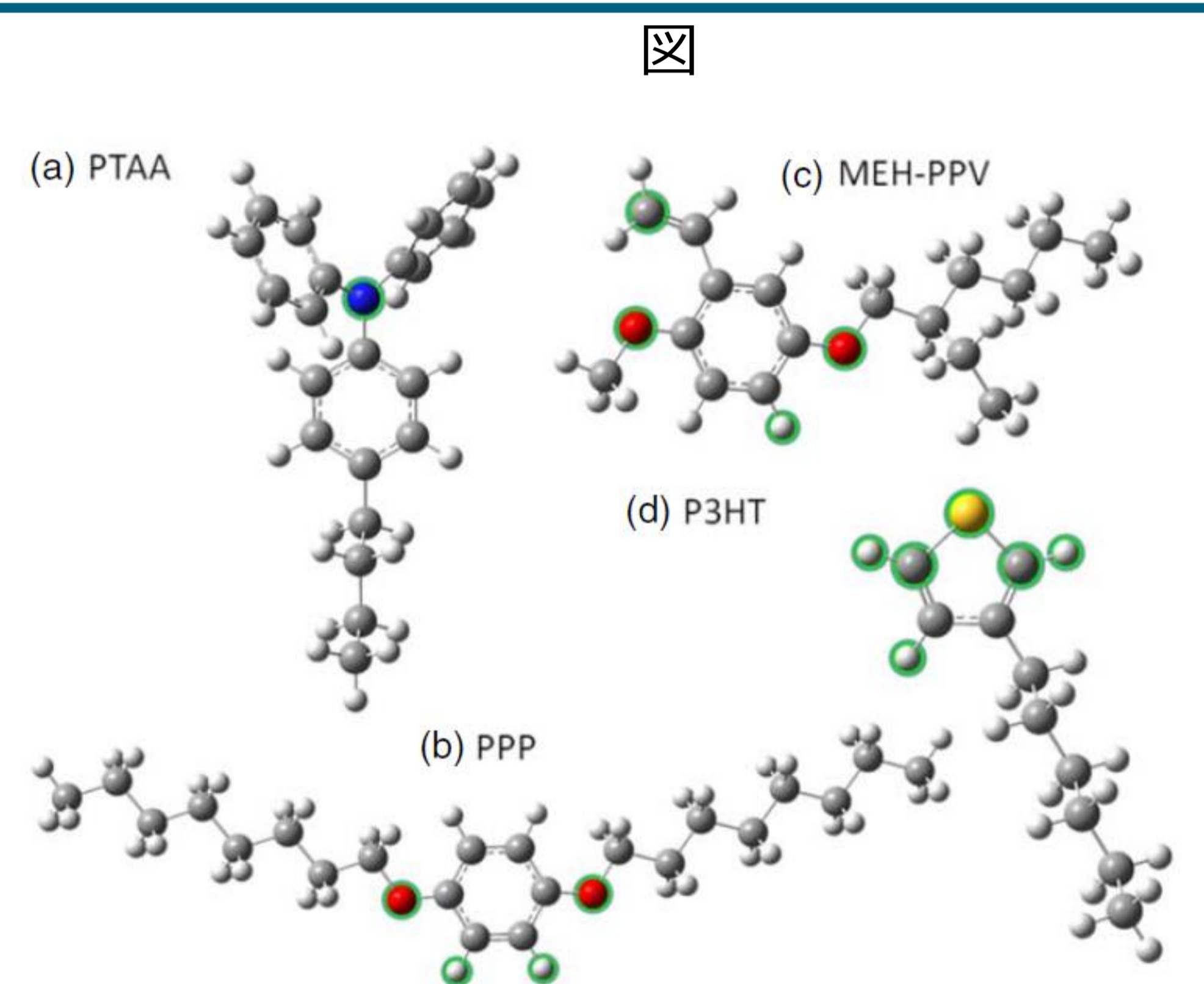


図1:共役高分子のモノマー構造。緑の丸は“活性原子”を示す。

プルシャンブルー類似体の α の物質依存性の起源

6つのプルシャンブルー類似体の α を決定し、表1に示す。また、各物質の酸化還元サイトとナノ立方体中のNaサイト数 (N) を表1に示す。 α と N との間に、強い相関が観測された。これは、プルシャンブルー類似体の α が、Naイオンの配置エントロピーの変化 (ΔS) で支配されていることを意味する。

この結果は、より大きな α を実現するため指針（Naサイトの数の大きなプルシャンブルー類似体の探索）を教えてくれる。Moritomo, et al. submitted

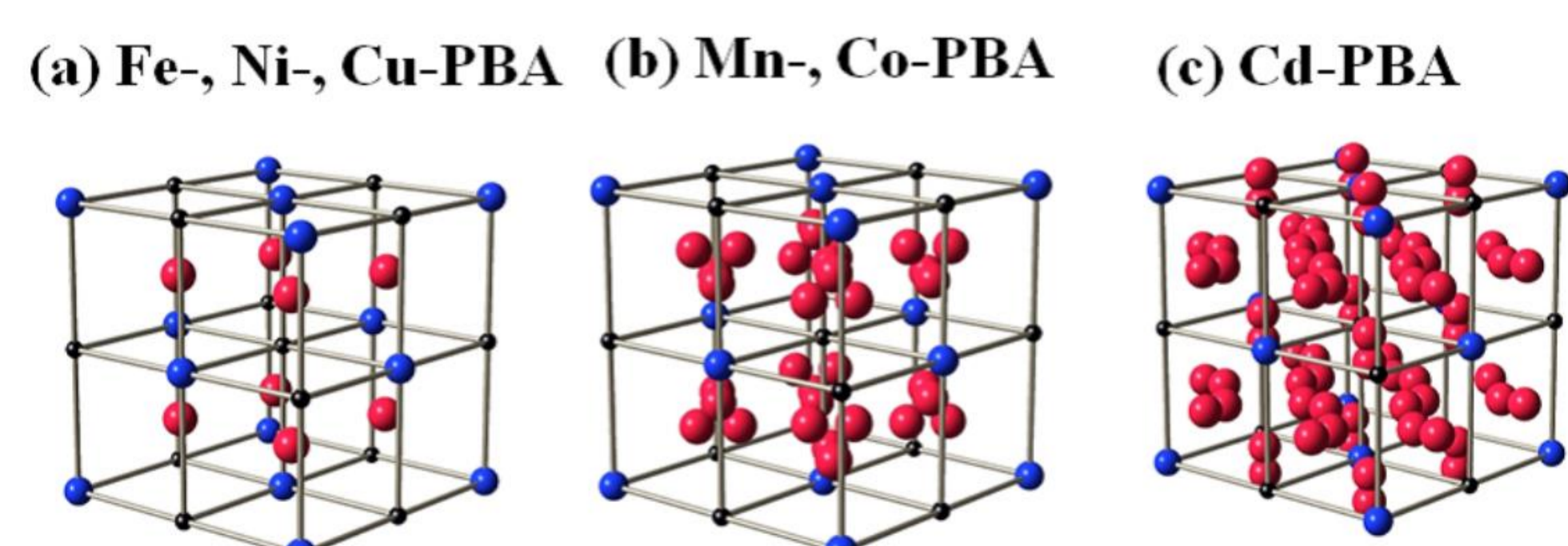


図2:プルシャンブルー類似体の結晶構造。赤球は、結晶学的なNaサイトを示す。

	α (mV/K)	Redox site	N
Mn-PBA	-0.68	$[Fe(CN)_6]$	4
Fe-PBA	+0.26	Co	1
Co-PBA	+0.57	Fe	4
Ni-PBA	-0.42	$[Fe(CN)_6]$	1
Cu-PBA	-0.35	$[Fe(CN)_6]$	1
Cd-PBA	-1.18	$[Fe(CN)_6]$	6

表2:プルシャンブルー類似体の α 、酸化還元サイト、ナノ立方体中のNaサイト数 (N)