

高分子の酸化還元ポテンシャルの温度係数の起源

Origin of Thermal Coefficient of Redox Potential in Polymers

筑波大数理¹, 筑波大理工学群², 筑波大数物系³, 物材機構⁴

○岩泉 滉樹¹, 井上 大¹, 安田 剛⁴, 守友 浩^{1,2,3}

Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹, Sch. Sci and Eng., Univ. Tsukuba², Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba³, NIMS⁴

○Hiroki Iwaizumi¹, Dai Inoue², Takeshi Yasuda⁴, Yutaka Moritomo^{1,2,3}

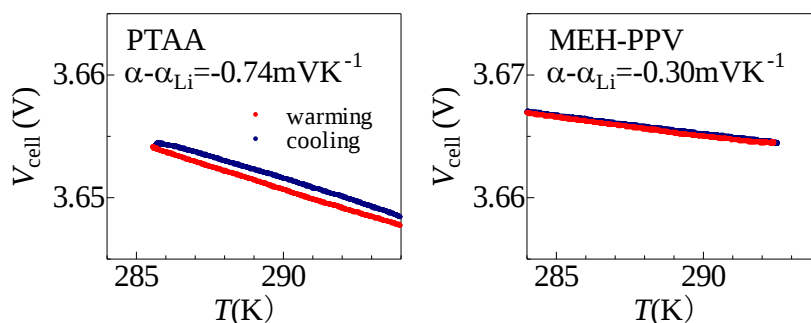
E-mail: s2030037@s.tsukuba.ac.jp

近年の IoT 需要から、身近な未利用エネルギーを電力に変換するエネルギーハーベスト技術が注目を浴びている。例えば、熱エネルギーで自己充電を行う「三次電池」を用いて、柴田らは 22° C から 50° C の間の温度サイクルで 1.0%の熱効率(カルノー効率の 11%)を報告した[1]。この「三次電池」の実用化のためには、酸化還元電位の温度変化 (α) が大きな物質の探索・開発・設計が重要である。熱力学的には、 α は反応前後の系全体のエントロピーの差を素電荷で除したものに等しい。以前、我々はいくつかの高分子に対して α を決定し、主鎖骨格依存性を確認した[2]。本研究では、より単純な構造をもつ高分子にて α を決定し、量子化学計算と組み合わせることでその微視的な起源の探求をおこなった。

酸化還元電位の温度依存性は、正極に高分子、負極に Li、電解液に 1 M の LiClO₄ を溶解した EC/DEC 溶液を用いたピーカーセルで行った。正極は、ITO 透明電極上に対象の高分子をキャストしたものである。恒温水槽にて 0.3 K/min の温度変化を与え、セルの電位差 (V_{cell}) を電解液の温度 (T) の関数として測定した。

下図に、 V_{cell} の温度依存性の例を示す。図中の赤と青は、それぞれ、昇温時と降温時のデータである。両者の傾きはほぼ一致している。トリアリルアミンを骨格の主鎖をもつ Poly(4-butylphenyl-diphenylamine) (PTAA : 左図) では、温度上昇に伴い V_{cell} が下降している。データの最小二乗フィットと $\alpha_{\text{Li}} (=0.76\text{mV/K})$ より、 α は 0.02mV/K と求まった。同様に p-フェニレンビニレン骨格の主鎖をもつ poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV : 右図) においても、温度上昇に伴い V_{cell} が下降しているが、PTAA と傾きが異なっている。データの最小二乗フィットと $\alpha_{\text{Li}} (=0.76\text{mV/K})$ より、 α は 0.46mV/K と求まった。

講演では、密度汎関数法を用いた量子化学計算の結果から α の物質依存性について考察を行う。



参考文献

- [1] T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi & Y. Moritomo, *Appl. Phys. Express* **11**, 017101 (2018).
- [2] H. Iwaizumi, T. Sugano, T. Yasuda, Y. Shimoi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 097004 (2019).