

有機熱電変換材料への応用を目指したシリコンポリマー電解質の開発

広島大学 大学院工学研究科
今榮 一郎

はじめに

世界で消費されるエネルギーのうち、約 3 分の 2 が未利用のまま排熱として地球環境に排出されている。この排熱の 80%以上が 200℃以下の中低温排熱エネルギーだが、この温度域の排熱は周囲との温度差が小さいために回収効率が低く十分な排熱回収が行えない。この排熱によって生成する熱エネルギーを電気エネルギーに変換（熱電変換）することができれば、電気依存性の高い現代社会に大いなる貢献ができる。

熱電変換とは、物質の両端に温度差が加えられると、高温部から低温部に電荷が移動することにより（図 1）、物質内に電位差（熱起電力）が生じる現象を利用して電気エネルギーを取り出す技術であり、火力発電所や工場などから排熱として地球環境に棄てられている熱エネルギーを有効に利用できる新しいエネルギー変換システムとして近年高い関心を集めている。熱電変換の効率、材料の熱起電力（ゼーベック係数） S 、電気伝導度 σ 、熱伝導度 κ に支配され、これらの因子から導かれる無次元性能指数 ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$) が大きいほど変換効率は向上する (T は平均の作動温度)。

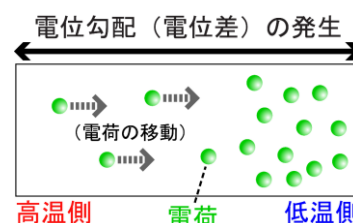


図 1：熱起電力の発生機構

これまでに実用化されている熱電変換材料は無機化合物のみであるが、希少金属を使用するため、高価、重い、脆いといった問題点がある。また、高い温度域では優れた変換特性を示すものの、廃棄されている熱エネルギーの多くを占める 200℃以下の温度域ではほとんど機能しないため、上述した排熱回収には適さない。

有機化合物は安価、軽量、フレキシブルといった特徴がある上、熱伝導度 (κ) が低いという特徴を有し、200℃以下の温度域での発電も可能なことから、有機化合物を用いた熱電変換材料の開発ができれば、ウェアラブル電子デバイス用フレキシブル電源への応用など幅広い分野での活用が見込まれるため、最近になって有機系の熱電変換材料の開発に高い関心が集められるようになった。

有機系の熱電変換材料は、構造的観点から分類すると導電性高分子とカーボンナノチューブとの 2 種類に大別できる。導電性高分子の中では、市販で入手できる高分子複合体である PEDOT:PSS（ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン）(PEDOT):ポリ(スチレンスルホン酸) (PSS)、図 2）が優れた特性を示すことから最も活発に研究されている。しか

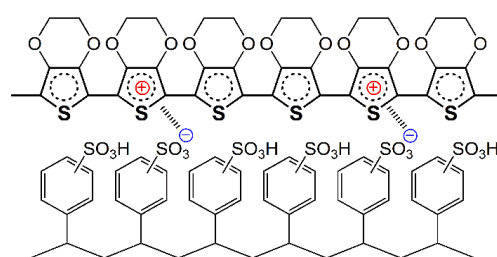


図 2：PEDOT:PSS の化学構造

しながら、PEDOT:PSS は機械的強度が低く、自立性の膜が得られないために実用化の観点から課題が残っていた。

申請者は、シリコーンゴムの特性に着目した。このポリマーの骨格を形成するシロキサン結合は、炭素-炭素結合よりも耐熱性に優れるだけでなく、幅広い温度域で高い柔軟性を示す特徴がある。このような特徴を有する高分子電解質を合成し、PEDOT のドーパントとして導入すれば、得られる高分子複合膜の柔軟性が改善され自立性膜が得られると考えた。また、耐熱性の向上も期待できる。

このような背景から、本研究課題では PEDOT だけでなく、様々な導電性高分子の優れた熱電変換特性を維持しつつ、柔軟な自立性膜を与える高分子複合体を作製することを目的として、柔軟な高分子鎖であるポリシロキサンを主骨格に導入した新規な高分子電解質を開発し、それらを用いた導電性高分子を合成し、その熱電変換特性を調査した。

結果と考察

・スルホン化ポリシロキサンの合成

側鎖にスルホン酸を有するポリシロキサンの合成は図 3 に従って行った。

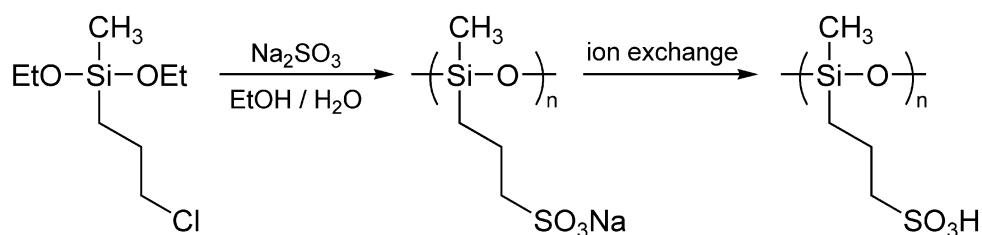


図 3 : スルホン化ポリシロキサン (PSiPS) の合成経路

得られたポリマーの構造を NMR スペクトルで確認したところ、¹H NMR スペクトルから、側鎖メチレン基のシグナルが 0.7 ppm (triplet), 1.8 ppm (multiplet), 2.9 ppm (triplet) に、メチル基のプロトンシグナルが 0.1 ppm (singlet) で観測されるとともに、²⁹Si NMR から末端基 D1 ユニット由来のケイ素のシグナルが -9 ppm 付近、主鎖 D2 ユニット由来のケイ素のシグナルが -20 ppm 付近に観測されたことから、目的とする高分子の構造が得られていることを確認した。また、MALDI-TOF MS スペクトルから得られたポリマーの分子量は約 1,500 程度であることがわかった。

・PSiPS を電解質として用いたサイクリックボルタンメトリー

図 4 にピロールおよびアニリンと電解質として PSiPS を含む水溶液中におけるサイクリックボルタンメトリーを示す。いずれにおいても、1 回目の掃引ではモノマーの酸化に由来する陽極波のみが観測されたのに対し、掃引を繰り返すと、モノマーの酸化電位より低電位側に新たな酸化還元波が出現した。この低電位側の酸化還元波は掃引を繰り返すごとに電流値が増大しており、作用電極上に電極活物質としてポリピロールおよびポリアニリンが析出していることがわかった。

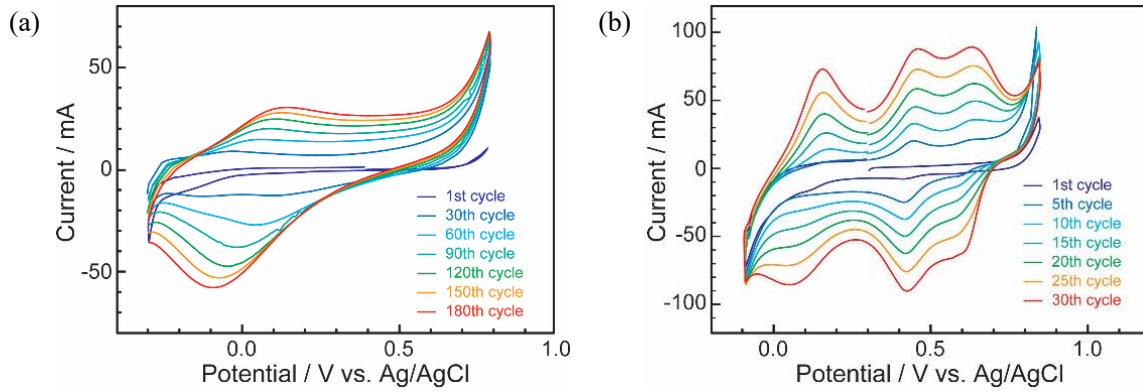
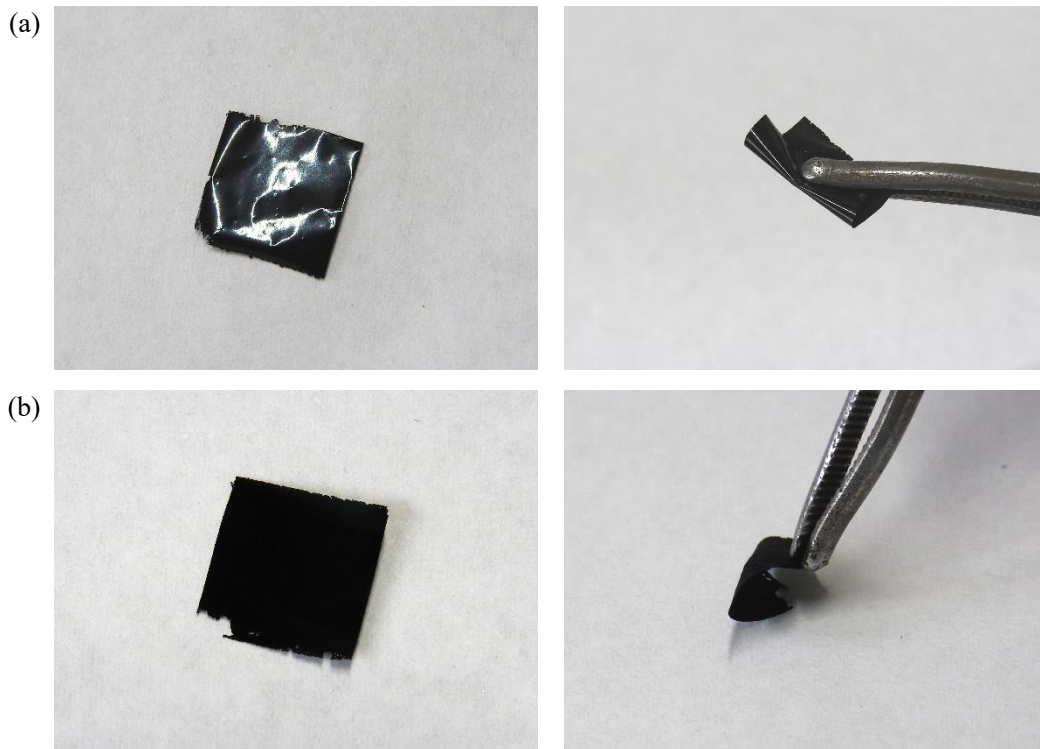


図 4 : (a) ピロールおよび (b) アニリンのサイクリックボルタンモグラム
(電解質 : PSiPS 0.1 M)

・ PSiPS を電解質として用いた電解酸化重合

作用電極および対電極としてステレンレス箔を用い、ピロール (0.1 M) および PSiPS (0.1 M) を含む水溶液 (20 mL) に対して定電流 (2 mA cm²) を 15 分間流すことで電解酸化重合を行った。作用電極上に析出した膜を蒸留水およびエタノールで洗浄後、真空乾燥し、電極から剥離することで PSiPS がドーピングされたポリピロール (PPy:PSiPS) を得た。また、同様の手法によりポリアニリン (PAni:PSiPS) および PEDOT:PSiPS を合成した。比較のために、PSS を電解質として用いて、同様の電解酸化重合を行うことで、PPy:PSS、PAni:PSS、PEDOT:PSS も合成した。



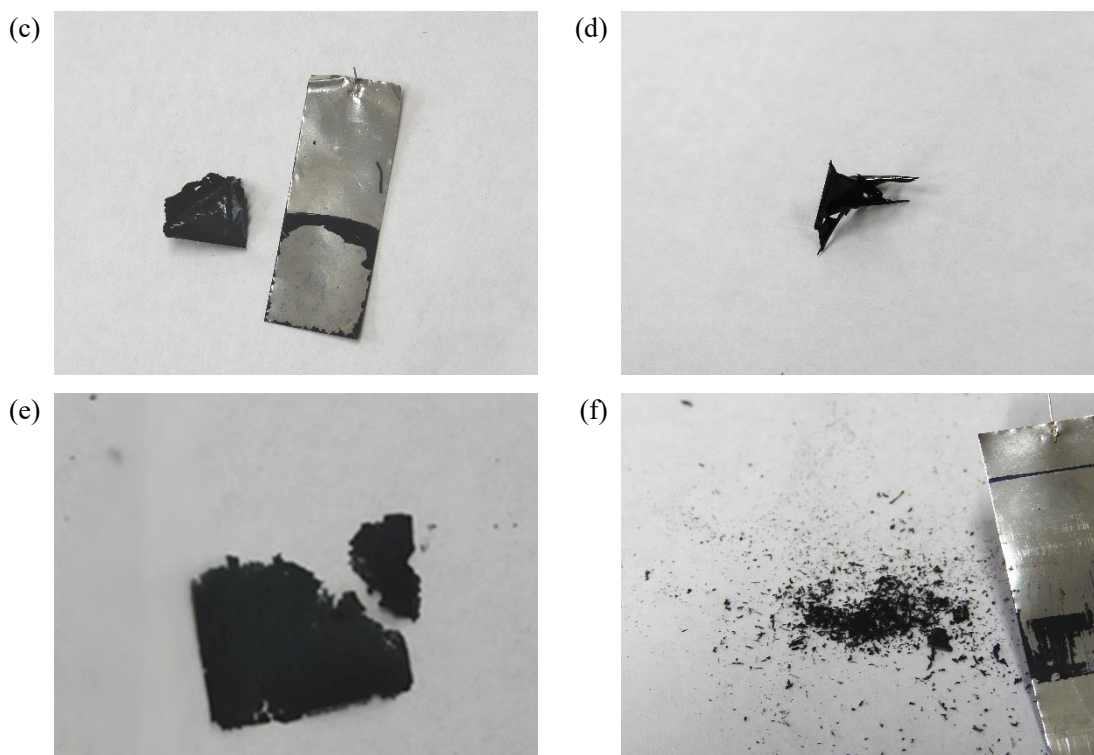


図 5 : (a) PPy:PSiPS、(b) PAni:PSiPS、(c) PEDOT:PSiPS、
(d) PPy:PSS、(e) PAni:PSS および(f) PEDOT:PSS の外観

得られた膜の外観を図 5 にまとめる。PSiPS を電解質として用いた場合は、いずれのポリマーも自立性の膜を得ることに成功した。また、PEDOT においては膜の柔軟性が乏しかったが、PPy や PAni の場合は柔軟性にも優れていることがわかった。一方、PSS を電解質として用いた場合、PEDOT では粉末状の試料しか得られず、PPy や PAni の場合でも膜が脆く破れやすかった。

・熱電変換特性

得られた膜の電気伝導度を直流 4 探針法（三菱化学、Loresta-GP）で、ゼーベック係数をペルチエ素子を用いた自作の測定装置でそれぞれ測定した。表 1 に測定データをまとめる。

表 1 : PSiPS および PSS をドーパントとして含む導電性高分子の熱電変換特性

polymer	dopant	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$PF / \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$
PPy	PSiPS	8.7×10^0	3.0×10^0	7.6×10^{-3}
	PSS	6.0×10^{-2}	1.6×10^1	1.6×10^{-3}
PAni	PSiPS	3.0×10^{-2}	6.3×10^0	1.2×10^{-4}
	PSS	4.1×10^{-1}	2.3×10^0	2.1×10^{-4}
PEDOT	PSiPS	7.3×10^1	9.1×10^0	6.1×10^{-1}
	PSS	-	-	-

($PF = \text{power factor} = \sigma S^2$)

PEDOT:PSSの自立膜が得られなかったために、PEDOTの熱電変換特性は比較できなかったが、PPyおよびPAniでは、ドーパントアニオンをPSSからPSiPSに変更してもPF値に大きな違いはなく、それぞれの熱電変換特性を維持できていることを明らかにした。

まとめ

フレキシブル熱電変換材料への応用を目指して、導電性高分子のドーパントイオンとして柔軟な主鎖骨格を有するスルホン化ポリシロキサンを開発した。得られた高分子電解質を用いてピロール、アニリンおよび3,4-エチレンジオキシチオフェンの電解酸化重合を行ったところ、いずれにおいても良好な自立膜を得ることができた。また、得られた膜の熱電変換特性を調査した結果、高分子電解質としてポリスチレンスルホン酸を用いた導電性高分子の熱電変換特性を維持できていることも明らかにした。