

## シクロデキストリンとヨウ素との相互作用による熱電池の性能向上

山田, 鉄兵

九州大学大学院工学研究院応用化学部門 | 九州大学分子システム科学センター

周, 泓遥

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

君塚, 信夫

九州大学大学院工学研究院応用化学部門 | 九州大学分子システム科学センター

<https://doi.org/10.15017/1933251>

---

出版情報 : 九州大学低温センターだより. 12, pp.7-11, 2018-03. Kyushu University Low Temperature Center

バージョン :

権利関係 :

## シクロデキストリンとヨウ素との相互作用による熱電池の性能向上

山田 鉄兵、周 泓遥、君塚 信夫

九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門

九州大学 分子システム科学センター

## 1. はじめに

熱を電気に変換する熱電変換技術が近年注目を集める。熱電変換技術としては、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  などの半導体材料を用いた熱電変換素子が実用化されているが、重元素を利用することや単素子当たりの電圧が低いことなどの課題がある。そこで近年熱電池が注目を集める。熱電池は、酸化還元反応の温度依存性を用いた熱電変換素子である。英語では Thermo-electrochemical cell、Thermogalvanic cell などと呼ばれ、熱化学電池と訳されることが多かった。しかし近年 Thermocell という呼称が定着しつつあるので、本稿ではこれを直訳した熱電池という呼称を用いる。熱電池の仕組みは図1のとおりである。熱電池は酸化還元活性な分子もしくはイオンの酸化体および還元体をメトキシプロピオニトリルなどの溶媒に溶解した電解液から構成される。この電解液に温度勾配を与えると、Nernst の式 (式 (1)) に従った平衡電位が形成される。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^a}{a_{\text{red}}^b} \quad \text{式 (1)}$$

ただし  $E$ : 平衡電位、 $E_0$ : 標準電極電位、 $R$ : 気体定数、 $T$ : 絶対温度、 $F$ : ファラデー定数、 $a_{\text{ox}}$  および  $a_{\text{red}}$ : 酸化体および還元体の活量、 $n, a, b$  は酸化還元反応の反応式  $a \text{Ox} + ne^- \rightarrow b \text{Red}$  を満たす整数である。

この平衡電位は温度依存性があることは、1897年の Richards らの論文において既に議論されている。<sup>1</sup> その後も池庄司<sup>2</sup>、MacFarlane と Pringle<sup>3-6</sup>、Im<sup>7</sup>、Burrows<sup>8</sup>、Quickenden<sup>9</sup> らのグループが熱電池の研究成果を報告しており、熱電池の研究は120年にわたって断続的に行われているといえる。

この電位変化の温度依存性は、半導体におけるゼーベック効果と同様に考えることができる。Richards らは、カロメル電極のゼーベック係数が  $0.2 \text{ mV K}^{-1}$  程度であると見積もっている。Nernst らは銀/塩化銀電極においても約  $0.2 \text{ mV K}^{-1}$  のゼーベック係数を示すことを報告している。一般の電気化学の教科書において、温度に気をつけて測定を行う必要があると記されているが、この効果が一つの理由である。その後 Burrows らが溶液で  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  の酸化還元対を用いることで高い性能が出ることを報告し、現在ではコバルト錯体で高いゼーベック係数が得られることが報告されるようになっていく。<sup>8</sup> 近年、熱電池の課題であるイオン電導度の問題は、電極面積を大きくすることで解決できることが Im らの報告で明らかになり、理論的な検討も進んでいる。<sup>7,10</sup> さらにイオン液体や固体電解質を用いることで使用可能な温度範囲を広げるという研究もおこなわれている。

このように、近年では熱電池の構成要素である電極、溶媒、レドックス対およびセル構成について様々な研究が行われ、性能指数  $ZT$  は急速に向上して  $0.1$  に達していると考えられる。性能指数  $ZT$  とは

$$ZT = \frac{\sigma S_e^2}{\kappa} T \quad \text{式 (2)}$$

で表される値で、熱電変換材料の性能を表す指数として広く利用される。ただし  $\sigma$ : キャリア伝導度 ( $\text{S m}^{-1}$ )、 $S_e$ : ゼーベック係数 ( $\text{V K}^{-1}$ )、 $T$ : 絶対温度 ( $\text{K}$ )、 $\kappa$ : 熱伝導度 ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) である。

熱電変換効率  $\eta$  はおよそ  $\eta = \eta_c \times \frac{1}{4} ZT$  で見積もることができる。 $\eta_c$  はカルノー効率を表す。ただし  $ZT$  が小さい範囲に限られる近似である。

実用化検討の目安が  $ZT = 1$  とされており、熱電池はあと一桁程度の性能向上が求められている。しかし一方で、これまでの「組合せの科学」はやりつくされているのも実情である。そこで我々は、温度差を化学反応・物理反応に積極的に用いて熱電池の性能向上を目指した。具体的には酸化還元活物質とホストとの包摂-脱離反応を導入することで、熱電池の性能向上を目指した。<sup>11,12</sup>

## 2. $\alpha$ -シクロデキストリンと $I_3^-$ とのホスト-ゲスト相互作用を利用した熱電池

我々はまず  $I^-/I_3^-$  型の熱電池に着目した。この熱電池の模式図を図 1 に示す。この反応は低温極で  $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$  の反応が、高温極で逆の還元反応が起こる。これは、低温側では 3 つの  $I^-$  イオンが 1 つの  $I_3^-$  イオンに変化することによるエンタルピーの利得があり、一方で高温側ではエントロピー駆動の反応が進行するためである。この反応により生じた低温極の  $I_3^-$  が高温極へ、高温極で生じた  $I^-$  が低温極へと拡散することで、反応サイクルが完結する。このように熱電池の駆動には、イオンの拡散速度および酸化還元反応速度が速いことに加え、酸化還元反応に伴うエントロピー・エンタルピー変化が大きいことが重要である。

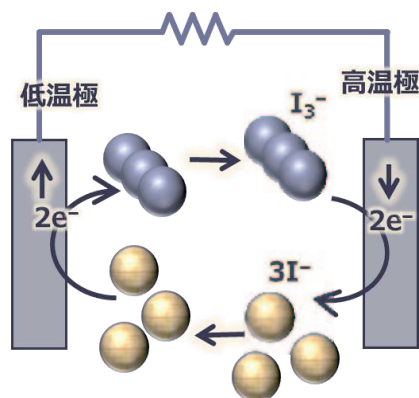


図 1  $I^-/I_3^-$  型熱電池の模式図。

そこで我々はこの  $I^-/I_3^-$  型熱電池にホスト-ゲスト相互作用を導入し、酸化還元反応におけるエントロピーおよびエンタルピー変化を増大させることで熱電変換素子の性能向上を目指した。そのため我々はシクロデキストリン (CD) に着目した。シクロデキストリンは環状に重合したオリゴ糖であり、水酸基を環の外側に向けることで内部に疎水空間を形成する。 $I_3^-$  はファンデルワールス相互作用が強く、シクロデキストリン (CD) の内部に取り込まれる一方、 $I^-$  はイオン性が強く働き、CD には取り込まれにくく、とりわけ  $\alpha$ -CD は  $I_3^-$  を強く束縛することが知られている。そこで  $\alpha$ -CD を  $I^-/I_3^-$  型熱電池に添加し、性能の変化を調べた。<sup>11</sup>

## 3. 実験

実験は H 字管を用いて行った。実験系を図 2 に示す。H 字管に KI (12.5 mM) および  $I_2$  (2.5 mM) を水に溶解させることで、液中で  $I_3^-$  を 2.5 mM 生成させた。H 字管の片側を氷浴に、反対側を湯浴に浸すことで、H 字管内の温度を制御した。低温側・高温側それぞれの温度を温度計でモニターした。さらに 2 本の白金線を電極として低温側・高温側それぞれに浸漬させ、白金線間の電圧を測定した。

両極間の温度差と、得られた電圧とをプロットしたものを図 3a に示す。図より、電圧は温度差にほぼ比例することがわかる。その比例係数は熱電変換の変換効率を決定する重要なパラメータであり、Seebeck 係数と呼ばれる。I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 型熱電池の Seebeck 係数は、0.86 mV K<sup>-1</sup> であった。ここに α-CD を加えると、電圧が上昇し、ゼーベック係数も 1.43 mV K<sup>-1</sup> まで上昇した。

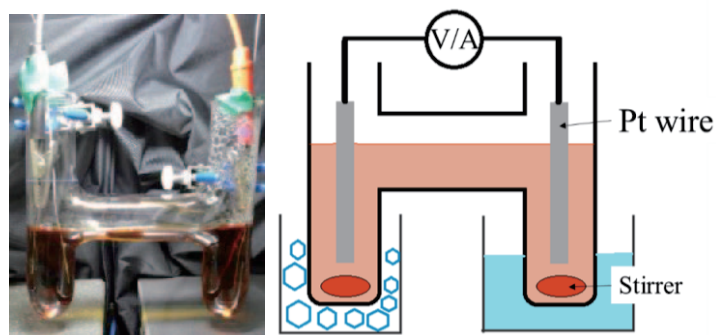


図 2 測定装置の写真 (左) と模式図 (右)。<sup>11</sup>

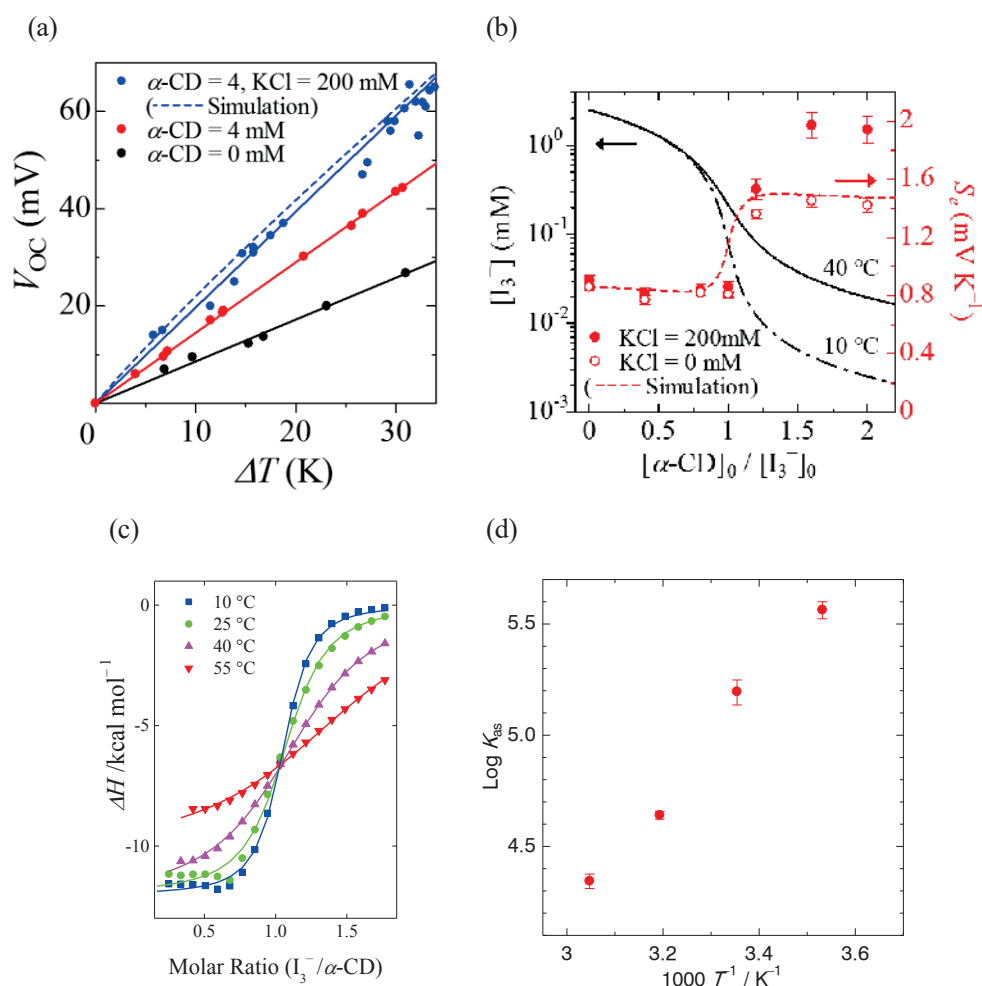


図 3 (a) 電極間の温度差と電圧の関係。 [KI] = 12.5 mM, [I<sub>2</sub>] 2.5 mM, 黒丸 : [α-CD] = 0 mM, 赤丸 : [α-CD] = 4 mM, 青丸 : [α-CD] = 4 mM + [KCl] = 200 mM。 (b) α-CD の I<sub>3</sub><sup>-</sup> に対する濃度とゼーベック係数の関係。 (c) ITC 測定の測定結果と、 (d) 会合定数の温度依存性。<sup>11</sup>

α-CD の濃度とゼーベック係数の関係を図 3b にプロットした。図に示すとおり、α-CD の濃度が

薄い範囲では、ゼーベック係数はわずかに減少するが、 $I_3^-$ に対して約1当量の $\alpha$ -CDを添加することで急激に増加し、 $1.4 \text{ mV K}^{-1}$ 程度で飽和することがわかった。

このゼーベック係数の向上の原理を調べるため、 $I_3^-$ イオンと $\alpha$ -CDとの包接の熱力学的パラメータを等温滴定カロリメトリー (Isothermal titration calorimetry, ITC) 法で評価した (図 3c)。ITC 測定より、 $I_3^-$ と $\alpha$ -CDが1:1で会合していること、そして会合のエンタルピーおよびエントロピーがそれぞれ $-12 \text{ kcal mol}^{-1}$ および $-17 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度であることがわかった (図 3d)。この結果を元に、包摂されていない $I_3^-$ の濃度をプロットしたものが図 3bの黒線になる。この結果より、フリーの $I_3^-$ の濃度が $40^\circ\text{C}$ と $10^\circ\text{C}$ とで一桁程度違うこと、また $\alpha$ -CDが1当量以上添加された際に濃度差が現れることがわかる。得られた $I_3^-$ の濃度の差から、Nernstの式 (式 (1)) にしたがって電圧を計算したものが図 3bの赤の点線で表されている。この点線と実測値が良い一致を示したことから、上記のメカニズムで熱電池のゼーベック係数の向上が起こったこと明らかになったと考えられる。すなわち、 $\alpha$ -CDを添加することで低温側では $I_3^-$ イオンが補足され、酸化還元活性な $I_3^-$ の濃度が低下する。それにより、低温側では平衡が $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ の方向へ偏る。一方高温側では $I_3^-$ イオンと $\alpha$ -CDとの会合定数が小さく、低温側と比較して、より多くの $I_3^-$ イオンが存在する。そのため高温側では平衡が $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ の方向へ偏る。 $\alpha$ -CDの添加によりこの一連のメカニズムに伴って酸化還元反応が促進されることで、熱電池の電圧およびゼーベック係数が向上する。 $\alpha$ -CD添加による $I^-/I_3^-$ 型熱電池の性能向上のメカニズムの模式図を図 4 に示す。また支持電解質として KCl を電解液中に添加すると、低温側において $K[(\alpha\text{-CD})_2I_3]$ の結晶化が誘起され、低温側の $I_3^-$ の濃度がさらに低下し、ゼーベック係数が $2 \text{ mV K}^{-1}$ まで増加することもわかった (図 3a, 青線)。

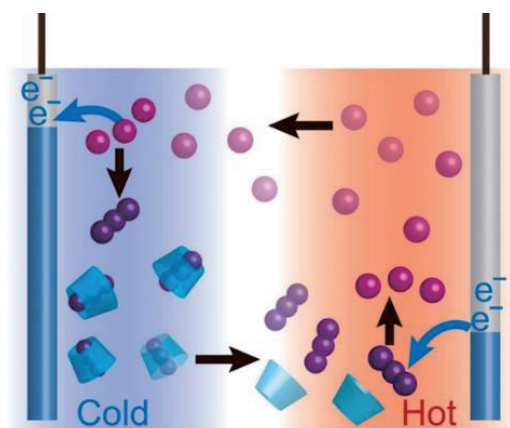


図 4  $\alpha$ -CD を添加した  $I^-/I_3^-$  型熱電池の模式図<sup>11</sup>

#### 4. 超分子熱電池の特徴と課題

この手法で熱電池の性能を向上させるためには、次の3つの性質が求められる。

- (1) ホストは、酸化体もしくは還元体のうち一方のみを選択的に捕捉する。
- (2) ゲストは、ホストによる補足により、酸化還元活性を失う。
- (3) ホスト材料は可逆に低温側で酸化還元活性なゲストを捕捉し、高温側で放出する。

これら3つの性質を実現する技術として、超分子化学的な包接反応は理想的である。我々は $\alpha$ -CDによる $I_3^-$ の包接反応の他にも、デンプンや Polyvinylpyrrolidone(PVP)と $I_3^-$ の包接も利用可能であることを既に報告している。<sup>12</sup> 既に熱電池の性能指数は、実用レベルの一手前まで来ており、超分子化学の手法を用いることで、「最後の1マイル」を達成できるのではないかと期待している。

一方で、超分子化学の利用は万能な解決策ではない。超分子熱電池の課題として、以下の問題があげられる。

- (1) 酸化還元活性な分子やイオンは、一般にレドックスに伴う再配向が小さい。つまり酸化体と還元体の構造は極めてよく似ている場合が多い。そのため、ホスト化合物は形が似ており、サイズが僅かに異なり、価数が異なるゲストを、選択的に認識することが求められる。
- (2) 熱電池においては酸化還元活物質が対極へと拡散することが必要である。包摂体の拡散能は、ゲスト単体とくらべて極端に小さくなってはならない。また、電流を増大させる際には、ゲストの包接・脱離の反応速度が重要になる。予備的な実験において、強く選択的に包摂する組み合わせでは脱包摂の反応速度が遅い、というトレードオフが出現することが示唆されている。
- (3) ホスト-ゲスト反応が起こる温度域でしか機能しない。排熱として最も多いのが 200 °C 前後のものであるが、水溶液を用いる熱電池では 200 °C の排熱の利用は困難である。イオン液体や高沸点溶媒中でのホスト-ゲスト反応は未だ十分に研究されているとはいえない。ましてや 200 °C 前後で起こるホスト-ゲスト反応は未開拓である。

## 5. まとめ

本ノートは雑誌論文に投稿したもの<sup>11</sup>について解説したものである。

超分子熱電池の研究は始まったばかりであり、今後の展開が期待される。また超分子化学の立場から見れば、上記のような課題の解明を目指した研究は少ない。課題(1)は、高い認識能、(2)は反応速度論、(3)は溶媒や温度域を変えた(つまり会合の分子間相互作用の種類を変えた)ホスト-ゲスト相互作用、の重要性を示唆している。これらの観点からホスト-ゲスト反応を捉え直すことで、全く新しい展開が可能になるのではないかと期待している。

## 6. 参考文献

- (1) Richards, T. W. *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **1897**, *24*, 39.
- (2) Ikeshoji, T. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1987**, *60*, 1505.
- (3) Abraham, T.; Tachikawa, N.; Macfarlane, D.; Pringle, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2527.
- (4) Lazar, M. A.; Al-Masri, D.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1404.
- (5) Abraham, T. J.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (22), 6260.
- (6) Hasan, S. W.; Said, S. M.; Sabri, M. F. M.; Bakar, A. S. A.; Hashim, N. A.; Hasnan, M. M. I. M.; Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (April), 29328.
- (7) Im, H.; Kim, T.; Song, H.; Choi, J.; Park, J. S.; Ovalle-Robles, R.; Yang, H. D.; Kihm, K. D.; Baughman, R. H.; Lee, H. H.; Kang, T. J.; Kim, Y. H. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10600.
- (8) Burrows, B. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 154.
- (9) Quickenden, T. I.; Mua, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (11), 3985.
- (10) Zhang, L.; Kim, T.; Li, N.; Kang, T. J.; Chen, J.; Pringle, J. M.; Zhang, M.; Kazim, A. H.; Fang, S.; Haines, C.; Al-Masri, D.; Cola, B. A.; Razal, J. M.; Di, J.; Beirne, S.; MacFarlane, D. R.; Gonzalez-Martin, A.; Mathew, S.; Kim, Y. H.; Wallace, G.; Baughman, R. H. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (12), 1605652.
- (11) Zhou, H.; Yamada, T.; Kimizuka, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (33).
- (12) Zhou, H.; Yamada, T.; Kimizuka, N. *Sustain. Energy Fuels* **2018**.