

# Development of Supramolecular Thermocell and Polysulfide Based Thermocell

梁, 益民

<https://doi.org/10.15017/2534411>

---

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 梁 益民

論 文 名 : Development of Supramolecular Thermocell and Polysulfide Based Thermocell  
(超分子熱化学電池の展開および、ポリスルフィドを用いた熱化学電池)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

エネルギー需要がひっ迫する中、大量に排出されている廃熱を電気エネルギーに変換する熱電変換技術は重要になっている。従来の半導体型熱電変換素子は、重金属を用いる点や一素子当たりの電圧が低いことなどの課題があり、近年熱化学電池が注目を集めている。

本研究ではこの熱化学電池に超分子科学を導入することで、熱化学電池の起電力の向上を目指した。また詳細な理論解析を行うことで、熱力学的な性質と、熱化学電池の熱起電力との間の関係を明らかにした。

2章では、3ヨウ化物イオンを包摂する $\alpha$ -シクロデキストリンをメチル化し、包摂エンタルピーを向上させることで、沈殿を生じることなく高いゼーベック係数を実現した熱化学電池の研究について報告した。熱化学電池の性能のホスト濃度依存性を調べたところ、従来のホスト-ゲスト系を超える、1.9 mV/K という高いゼーベック係数が得られた。また、当量の評価から、この Me18  $\alpha$ -シクロデキストリンを用いた場合は3ヨウ化物イオンが単に包摂されるだけでなく、5ヨウ化物イオンが包摂されていることがわかった。この5ヨウ化物イオンと3ヨウ化物イオンの包摂熱力学パラメータを、フィッティングにより明らかにし、また溶液中の包摂されていない3ヨウ化物イオン濃度の温度依存性から、ホスト-ゲスト反応によるゼーベック係数向上のメカニズムを明らかにした。さらに、伝導度を向上させるため、塩化カリウムを添加しても、この熱化学電池では沈殿がみられなかった。これは、先行研究の無置換 $\alpha$ -シクロデキストリンを用いた際に大量の沈殿がみられたのとは対照的である。これらの結果から、水溶液中でも安定に出力を得ることのできる超分子熱化学電池を得ることに成功した。また5ヨウ化物イオンは偏光フィルタなどでも重要な働きをしており、その溶液科学を発展させた点も重要である。

3章では、超分子熱化学電池として多様なホスト化合物を用い、ゼーベック係数を向上させるホスト化合物を明らかにするとともに、熱力学的な理論的背景を詳細に明らかにした。ホスト化合物として、 $\alpha$ -シクロデキストリン、 $\beta$ -シクロデキストリン、 $\gamma$ -シクロデキストリン及び Me12  $\alpha$ -シクロデキストリンの4種の化合物を用いたところ、Me12- $\alpha$ -シクロデキストリンを用いた場合に最も高い熱起電力を示すことが分かった。またこのゼーベック係数とホスト濃度との関係を示す理論式を明らかにし、この式を用いてフィッティングを行うことで、ホスト-ゲスト相互作用の熱力学的パラメータを解明した。この値は、等温滴定カロリーメトリー法により算出された熱力学的パラメータと比較的良好一致を示した。この結果より、ホスト-ゲスト相互作用が熱化学電池の

熱起電力に及ぼす影響が明らかになり、包摂エンタルピーが起電力向上に重要であることがわかった。

4章ではポリスルフィドを酸化還元活性種として用いた熱化学電池を新規に構築した。熱化学電池のエネルギー密度は低いため、安価な酸化還元活性種を用いることが重要である。そこで、リチウム硫黄電池などで用いられ、安価なポリスルフィドを用いて熱電測定を行った。すると、単体硫黄の添加に伴ってゼーベック係数が負から正へと変化することが分かった。サイクリックボルタメトリーを測定しながら紫外可視スペクトルの変化を追跡するオペランド測定により、レドックスに伴う酸化還元活性種を明らかにした。その結果、単体硫黄を添加していない際には  $S_3$  ラジカルアニオン種と  $S_3$  ジアニオン種との間の酸化還元平衡が重要であるのに対し、単体硫黄の添加によって  $S_8$  および  $S_8^{2-}$  の間の酸化還元平衡と、 $S_6^{2-}$  と  $S_3^{2-}$  の間の酸化還元平衡とが主な酸化還元平衡になっていることが明らかになった。この結果は、ポリスルフィドを酸化還元種として用いることでゼーベック係数の正負を制御できることを意味している。また、ポリスルフィド熱化学電池の詳細な解析により、一部未解明であったリチウム-硫黄電池の酸化還元活性種を明らかにすることができた点も重要である。

5章では本論文の総括と今後の展望について述べた。