

冷却液を使って電気エネルギーを得る 液体熱電変換素子「熱化学電池」の高性能化

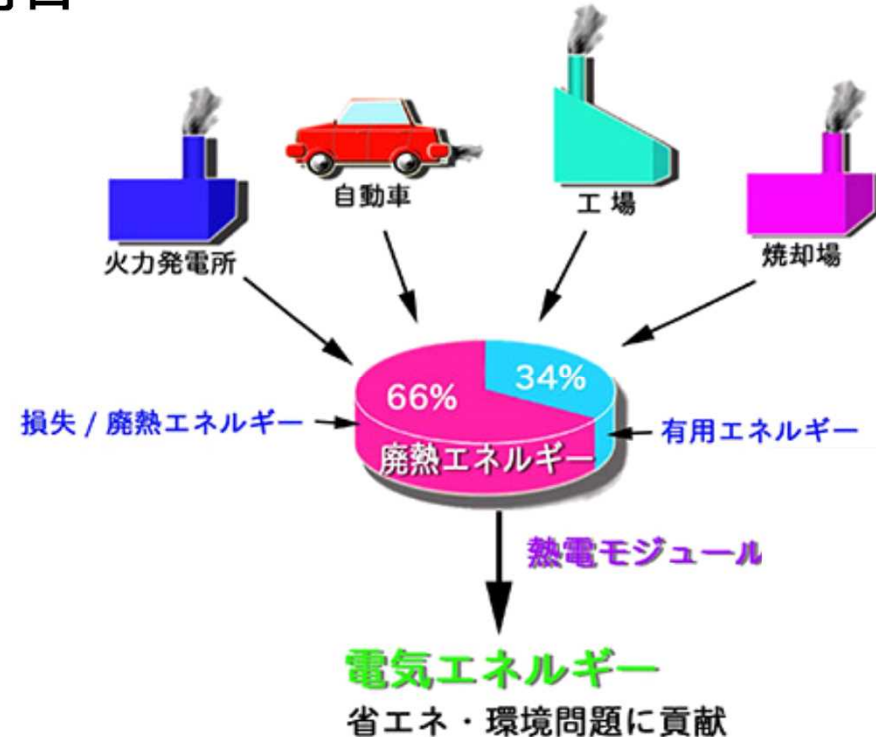
東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻
教授 山田 鉄兵

2023年1月12日

熱を電気に変えられたらうれしい

- 石油のエネルギーの大部分は仕事をせずに熱になる
- 小型デバイスが劇的に増えている

→ 新たな熱電変換技術の開拓



従来の半導体熱電変換技術とその問題点

既に実用化されているものには、 Bi_2Te_3 などの半導体熱電変換素子による方法があるが、

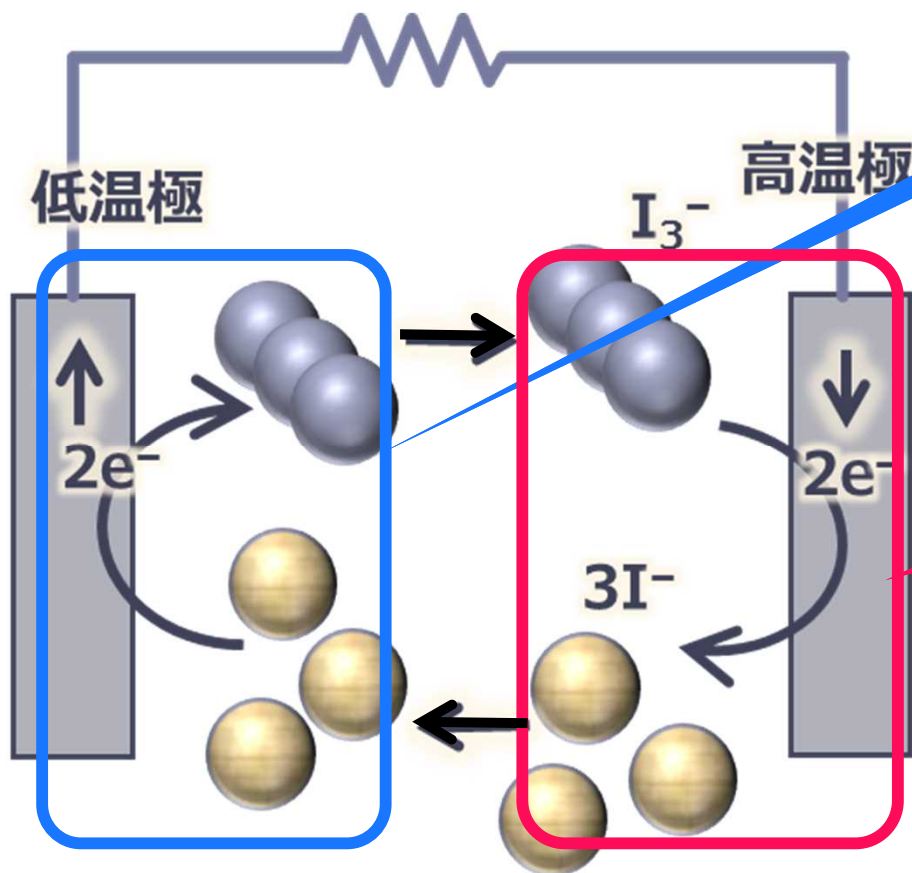
BiやTeの希少性と毒性の問題

小さい起電力のため集積化が必要

等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。

熱化学電池

(酸化還元反応を用いた熱電変換技術、従来法)



(1) 低温極での酸化反応
 $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$

(2) I_3^- が高温極へ拡散

(3) 高温極での還元反応
 $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$

(4) I^- が低温極へ拡散

従来の熱化学電池の問題点

酸化還元対として $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ が最も広く用いられているが、

キャリア伝導性が低く性能指数が半導体に及ばない

シアン化物のため廃棄などが困難等の問題がある。

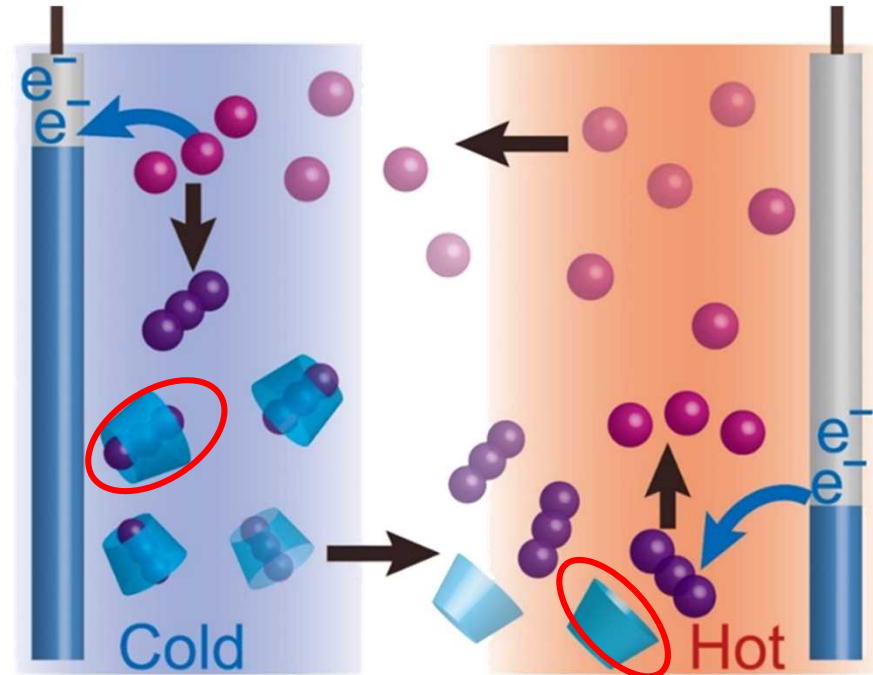
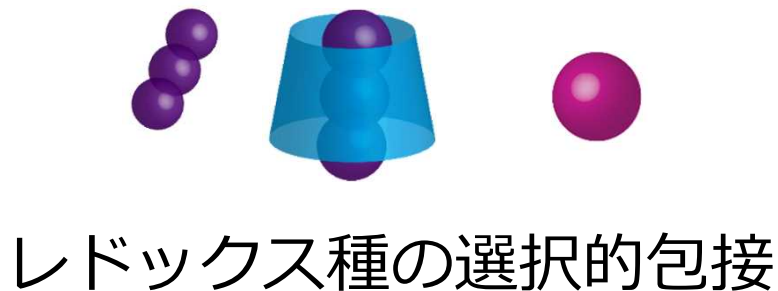
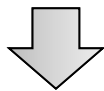
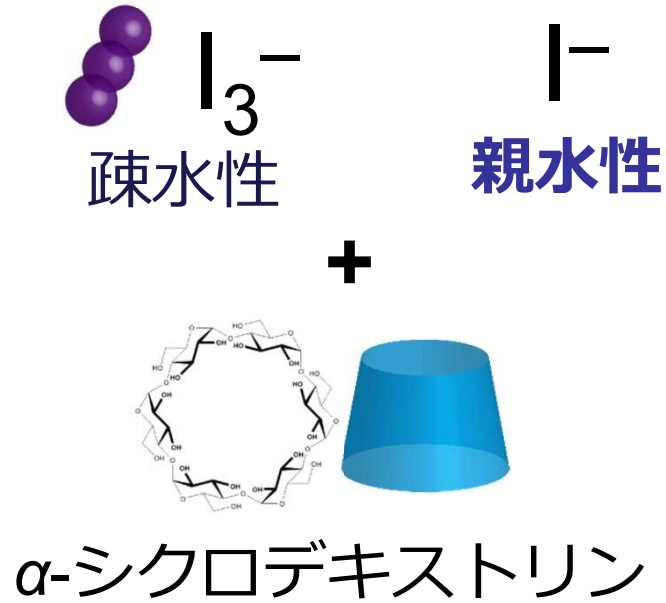
新技術の特徴・従来技術との比較

- 様々な熱応答性分子技術を用いることで、熱化学電池のゼーベック係数（単位温度差あたりの電圧）を向上させた
- 熱電変換効率は（およそ）ゼーベック係数の二乗に比例する

本技術に関する知的財産権①

- 発明の名称：
熱電変換材料とそれを有する熱電変換装置、熱化学電池及び熱電センサー
- 出願番号：PCT/JP2017/009511
- 出願人：国立研究開発法人 科学技術振興機構
- 発明者：山田 鉄兵、周 泓遙、君塚 信夫

超分子化学を用いる新しい熱化学電池



低温側： I_3^- が包摂
負にシフト

高温側： I_3^- が脱離
正にシフト

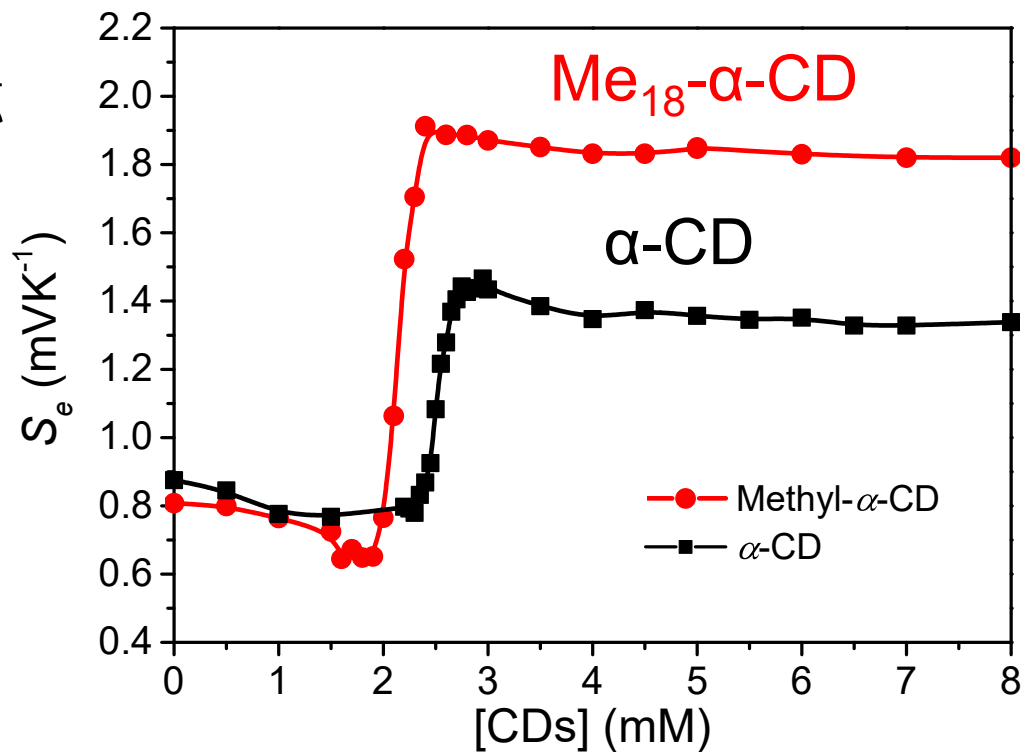
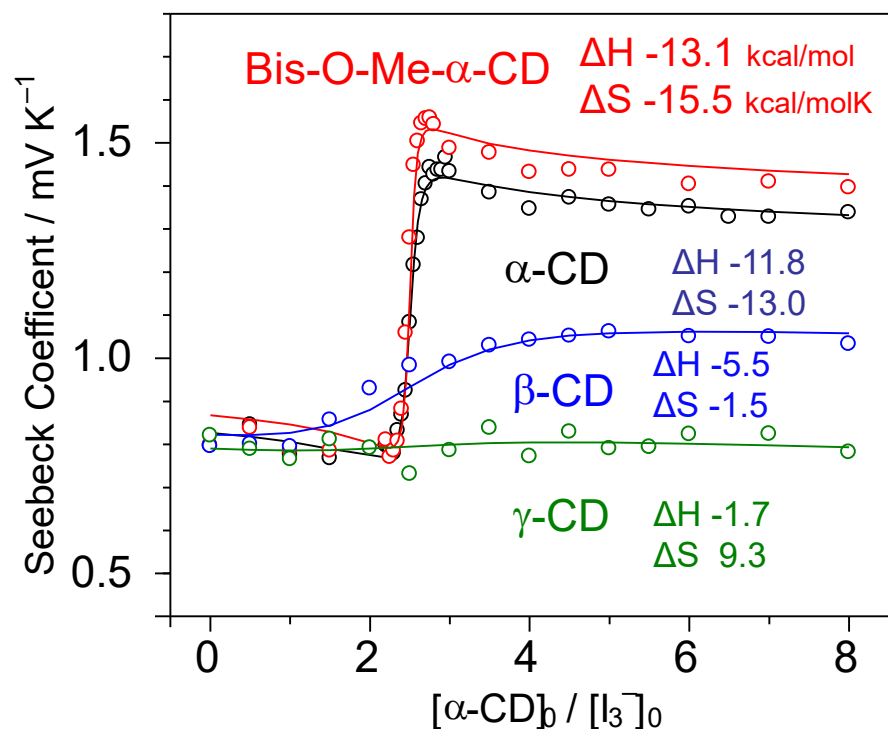
ネルンストの式 $E = E_f + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$ に由来する

より大きな電位差
超分子・熱的濃淡電池

ITC測定による会合定数との比較

$$S_e = -\frac{\Delta H}{2nFT} + \frac{R}{nF} \times \ln \sqrt{A(A - K')} - K'$$

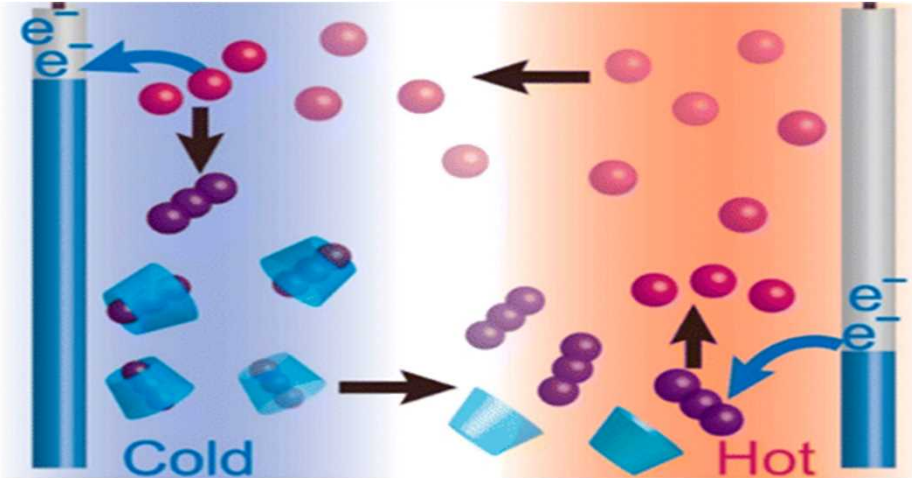
$\Delta H = 1 \text{ kcal/mol}$ が約 0.06 mV/K に対応



水溶液中で $S_e = +1.92 \text{ mV/K}$ を達成

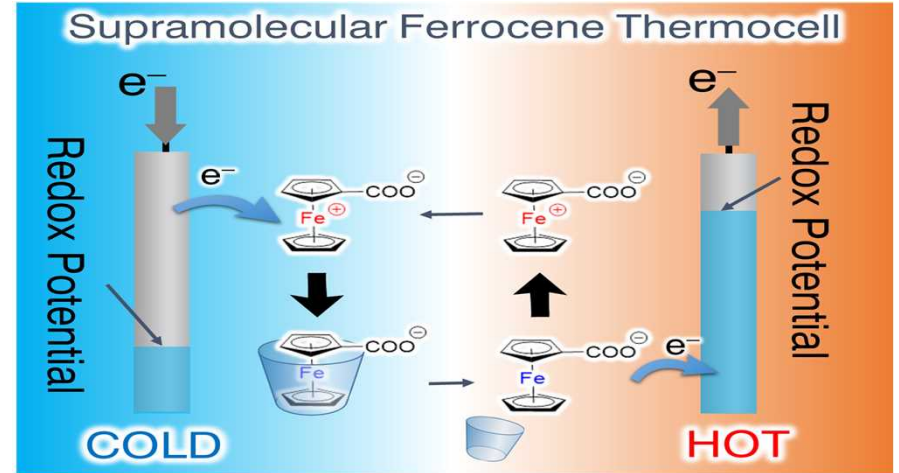
フィッティングにより ΔH 、 ΔS が求まる

多様なホストゲスト熱化学電池

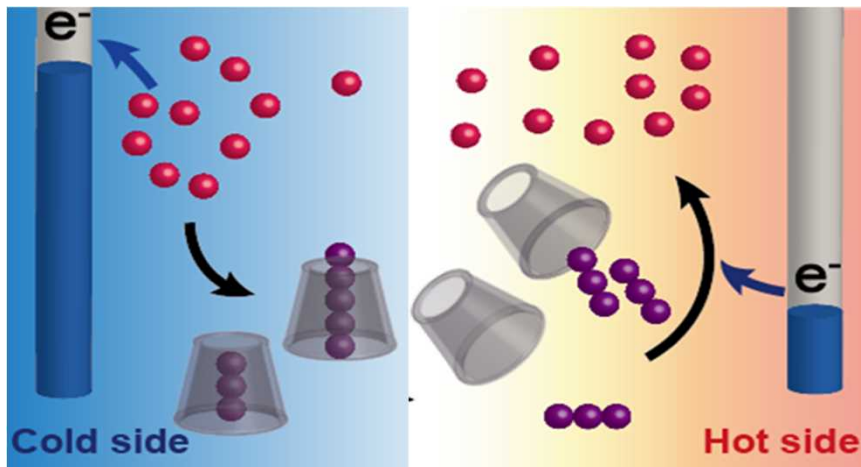


ヨウ素と α -CD

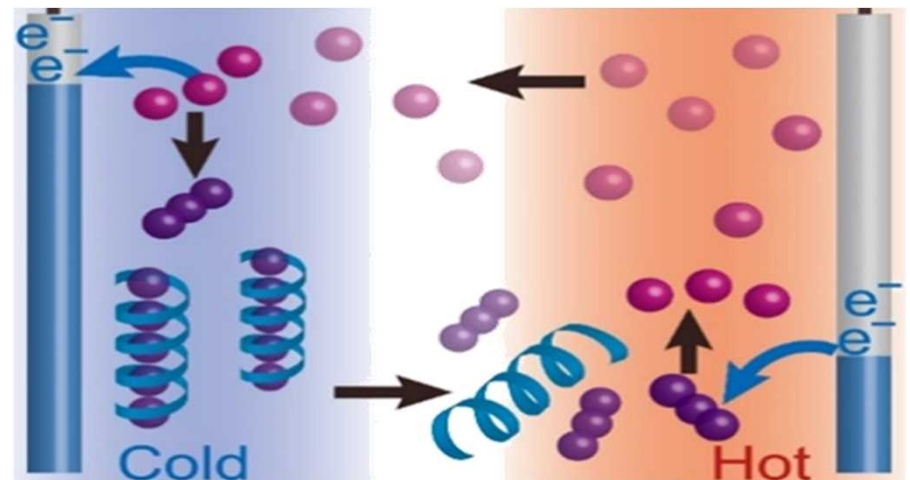
BCSJ, 2019
JACS, 2016



フェロセンと β -CD Chem. Sci., 2019



ヨウ素と $\text{Me}_{18}\alpha$ -CD Polymer J., 2018



ヨウ素とデンブンプン・PVP

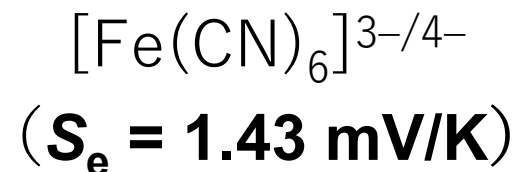
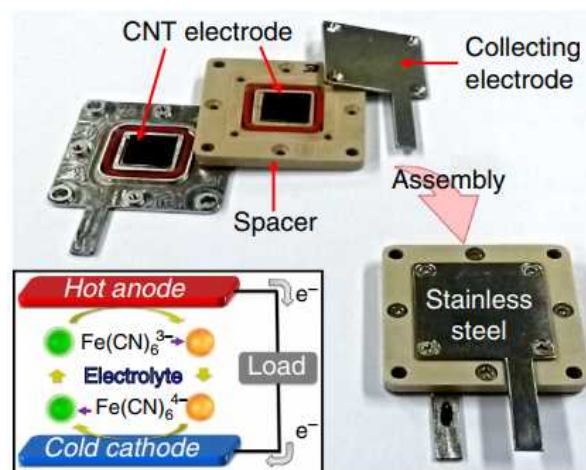
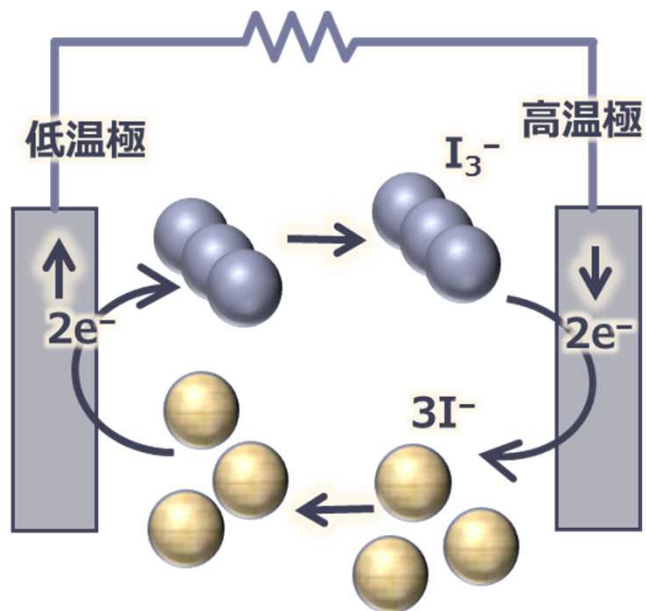
本技術に関する知的財産権②

- 発明の名称：
熱電変換用電解液、これを備える熱電変換素子、熱化学電池、
温度調節装置、および熱電センサー
- 出願番号：特願2021-163893（未公開）
- 出願人：国立大学法人 東京大学
- 発明者：山田 鉄兵、君塚 信夫、小林 傑、的場 史憲

どこまで性能を上げれば実用化が見えるか

熱化学電池の長所と短所

熱化学電池の現状の性能指数



+

高比表面積炭素電極

Im et al., *Nat. Commun.*, 7, 10600 (2016)

ZT : 0.16 @50 °C

$$ZT = \frac{\sigma S_e^2}{\kappa} T$$

- 高いゼーベック係数
- 安価な材料
- × 低いキャリア伝導性

→ **3.5 mV/K** が一つのマイルストーン

(普通の) 熱化学電池のゼーベック係数

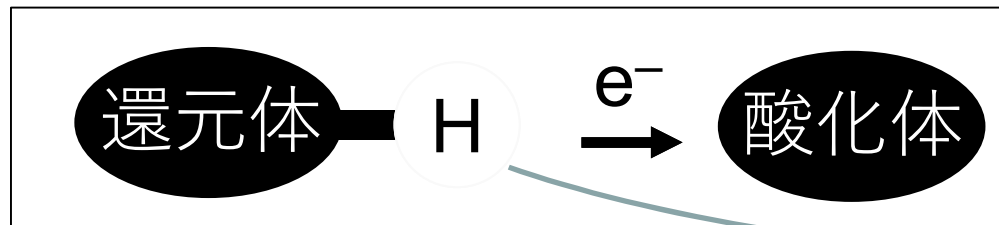
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - nF\Delta E$$

$$S_e = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\Delta S_{rc}}{nF} \quad \Delta S_{rc}: \text{酸化還元反応の反応エントロピー}$$

単位温度差当たりの電圧（ゼーベック係数）は酸化還元反応に伴うエントロピー変化に比例する

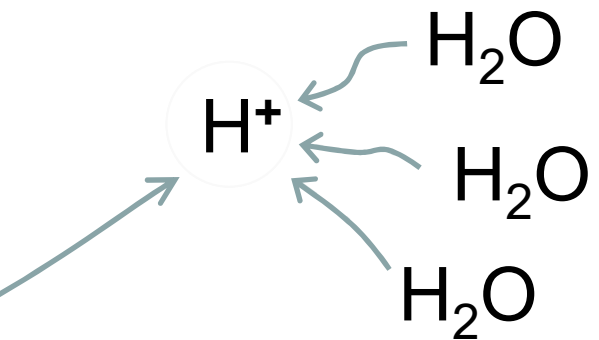
→ 電荷が大きく、イオン半径が小さいほど良い

プロトン共役電子移動反応（PCET）の利用



PCET反応

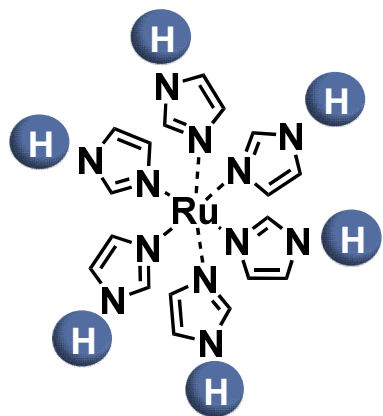
酸化によりH⁺を放出



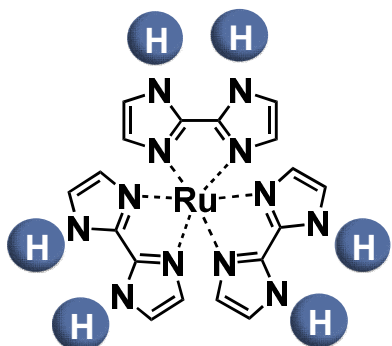
溶媒和による大きな
エントロピー変化

PCET反応を示す酸化還元種

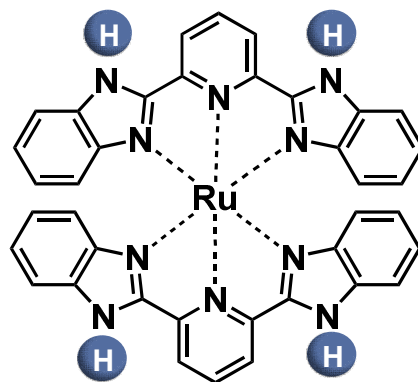
ルテニウムイミダゾール錯体



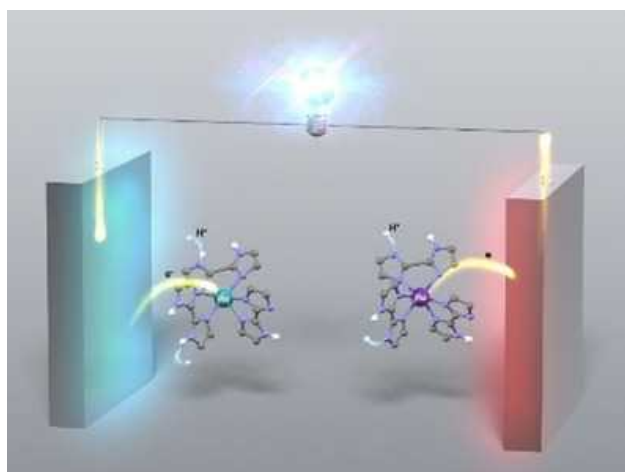
[Ru(Him)₆]



[Ru(H₂biim)₃]

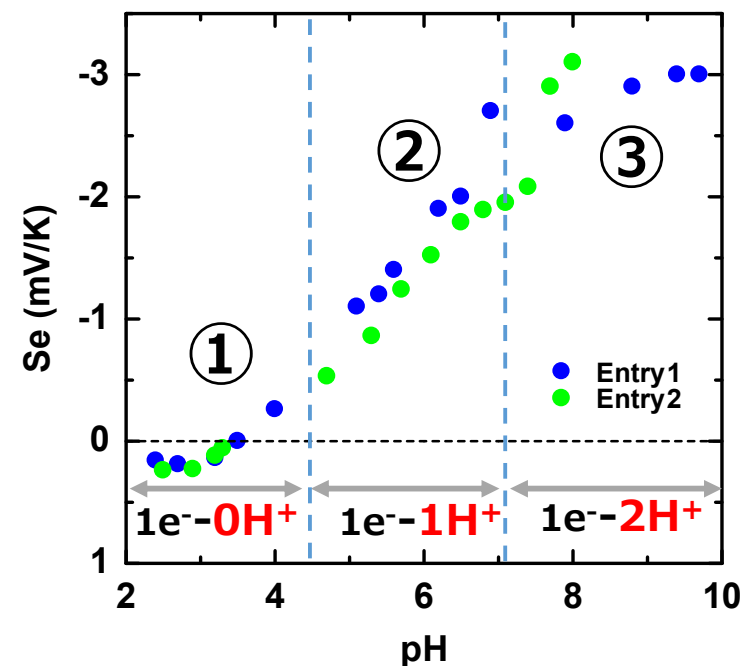


[Ru(H₂bzimpy)₂]



Chem. Eur. J. 2020

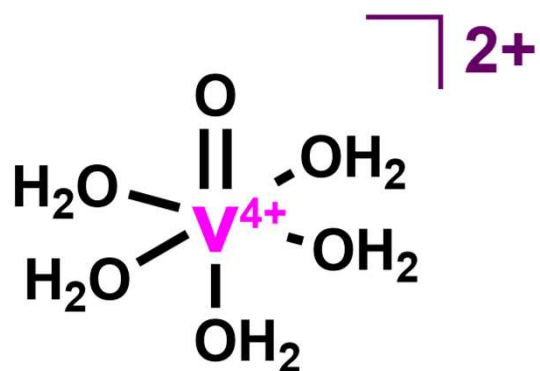
S_e係数のpH依存変化



- 高ゼーベック係数 (−3.7 mV/K)
- × 高価
- × 低溶解度 (キャリア濃度)

PCET反応を示す酸化還元種

バナジウムアクア錯体



	Se (mV/K)	σ (mS/cm)	κ (W/mK)	ZT ($\times 10^{-3}$)
Vanadium	-2.9	97.9 (50 mM)	0.62	39
Ruthenium	-3.7	2.1 (1 mM)	0.51	1.7
[Fe(CN) ₆] ^{4-/3-}	-1.4	190.3 (400 mM)	0.55	21

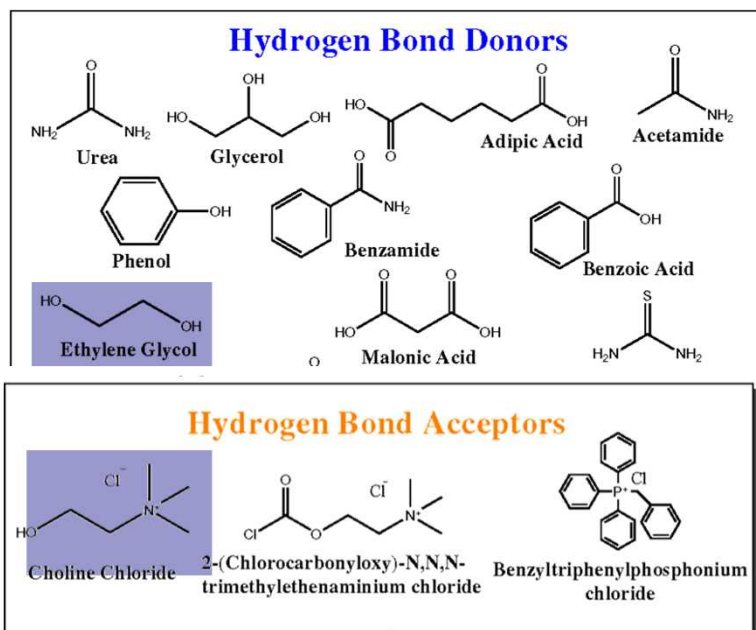
- 安価
- 1e⁻ / 3H⁺ PCET反応
- 高い溶解度
- VRFで広く使われている

熱電変換性能が
ベンチマークの[Fe(CN)₆]^{4-/3-}の約2倍

中温型熱化学電池

【背景】

- 100~200 °C（中温域）の廃熱が膨大に存在する
（>200 °Cは利用しやすく、<100 °Cはエクセルギーが小さい）
- 水は中温域で蒸発するため使えない
- イオン液体は溶媒和エントロピーが小さい

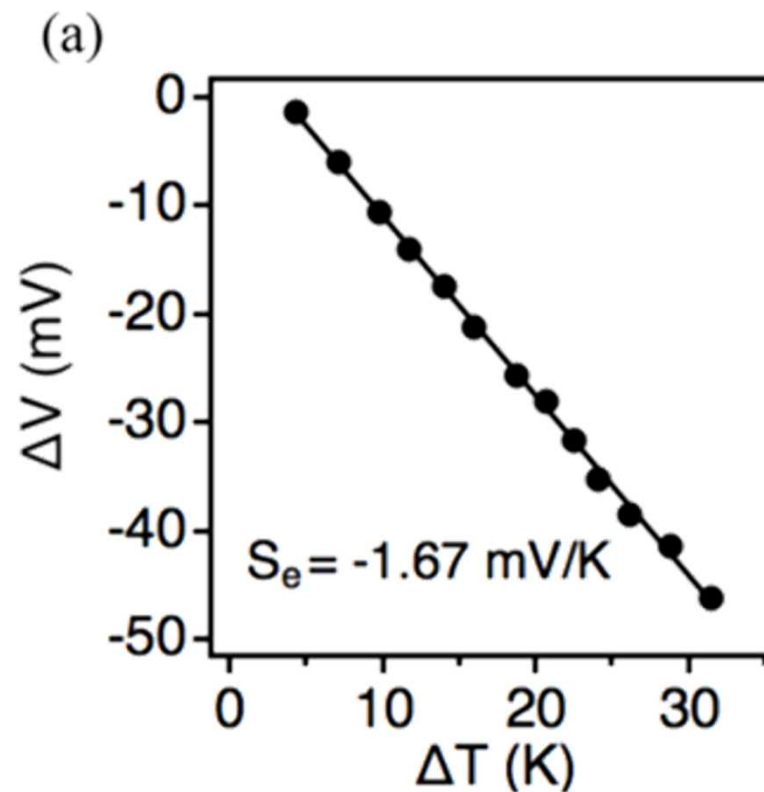
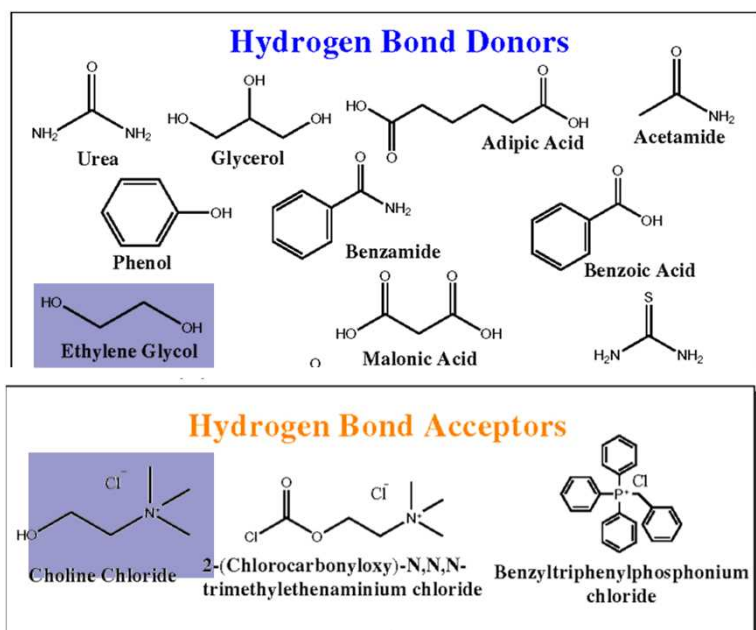


深共晶溶媒

(Deep Eutectic Solvent)

- イオン性化合物と水素結合の組合せ
→ 混ぜると融点が大きく下がる
- レドックス分子との相互作用と
高沸点を両立

中温型熱化学電池

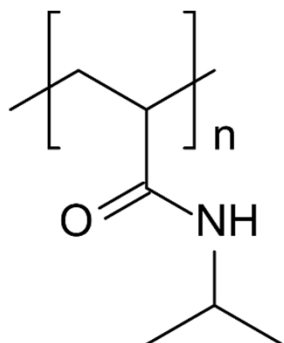


165 °Cで比較的高いゼーベック係数を実現

本技術に関する知的財産権③

- 発明の名称 : 電解液および発電装置
- 出願番号 : 特願2017-028444
- 出願人 : 国立大学法人 九州大学
- 発明者 : 星野 友、郭 本帥、 山田 鉄兵、 高 帆

LCST転移とPCET反応の組合せ



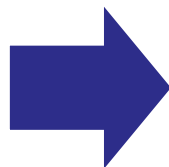
Poly(N-isopropyl)acrylamide
(NIPAM)

Lower critical solution temperature
(LCST) と呼ばれる相転移を
35 °C付近で示す

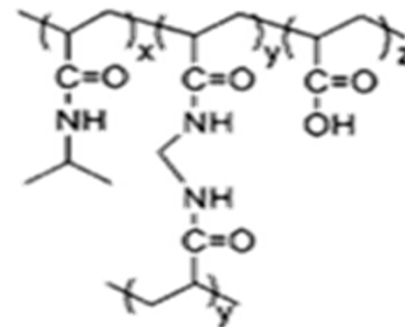
$T > 35^{\circ}\text{C}$



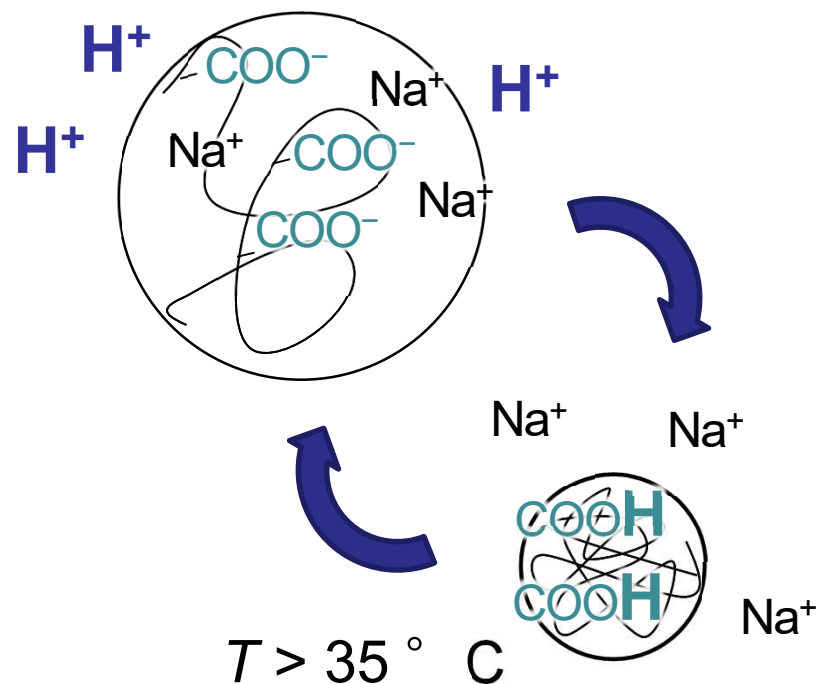
親水性



疎水性



NIPAMとアクリル酸の共重合体
Poly(AAc-co-NIPAM)



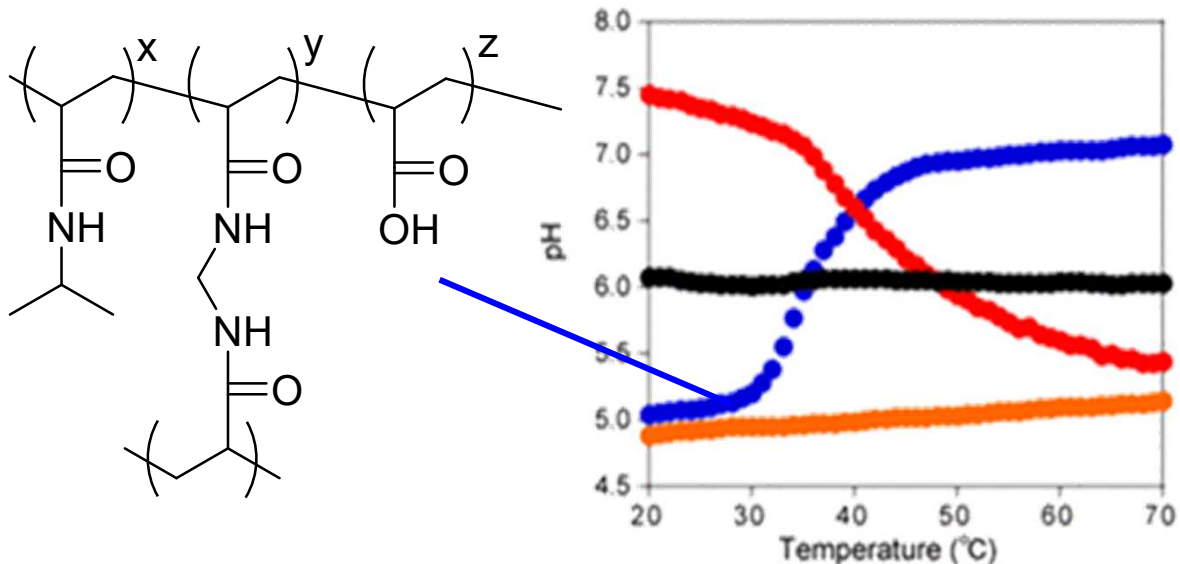
Hoshino et al., *Adv. Mat.*, 2014

LCST転移とPCET反応の組合せ

$\Delta T \Leftrightarrow \text{pH}$

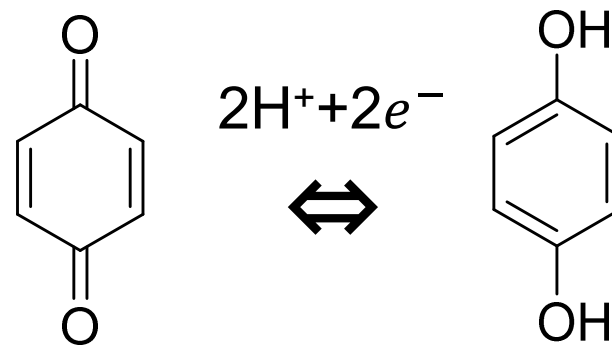
$\text{pH} \Leftrightarrow \Delta V$

Poly(AAc-co-NIPAM)



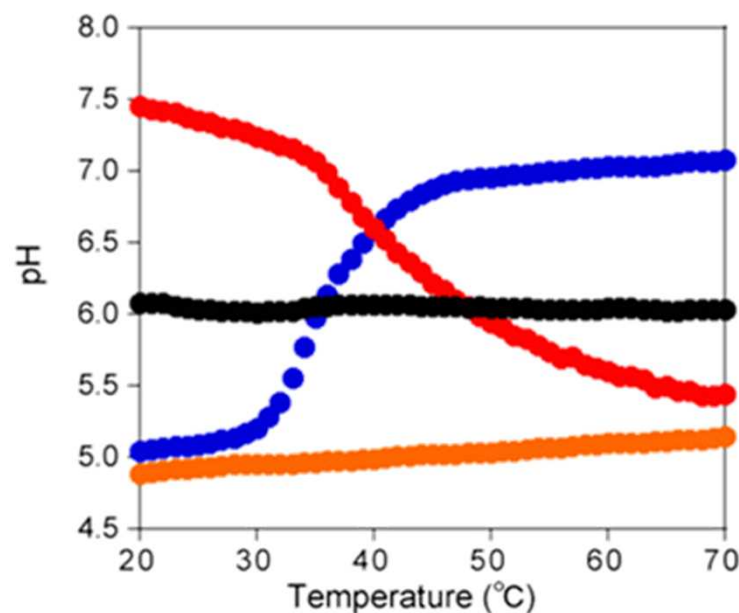
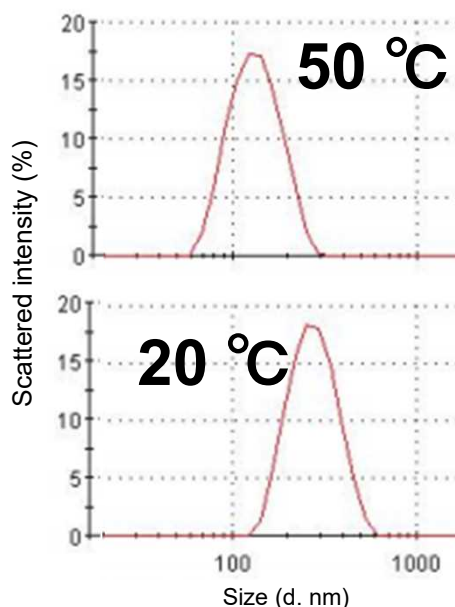
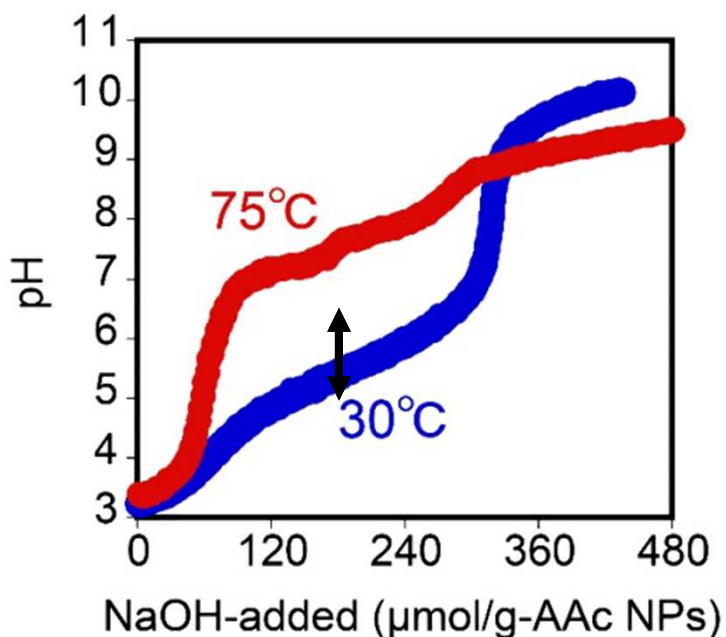
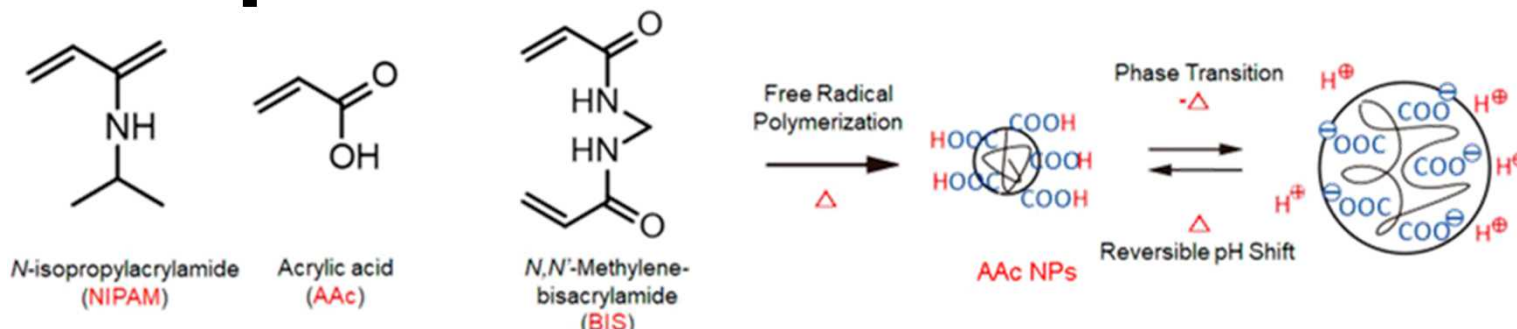
LCST転移により可逆にpHを変化
 $\Delta \text{pH} / \Delta T = 0.049 / \text{K}$

キンヒドロ
(パラキノンとp-ヒドロキノンの
1:1 混合体)



PCET 反応は
1pHあたり59 mVの電位差を示す

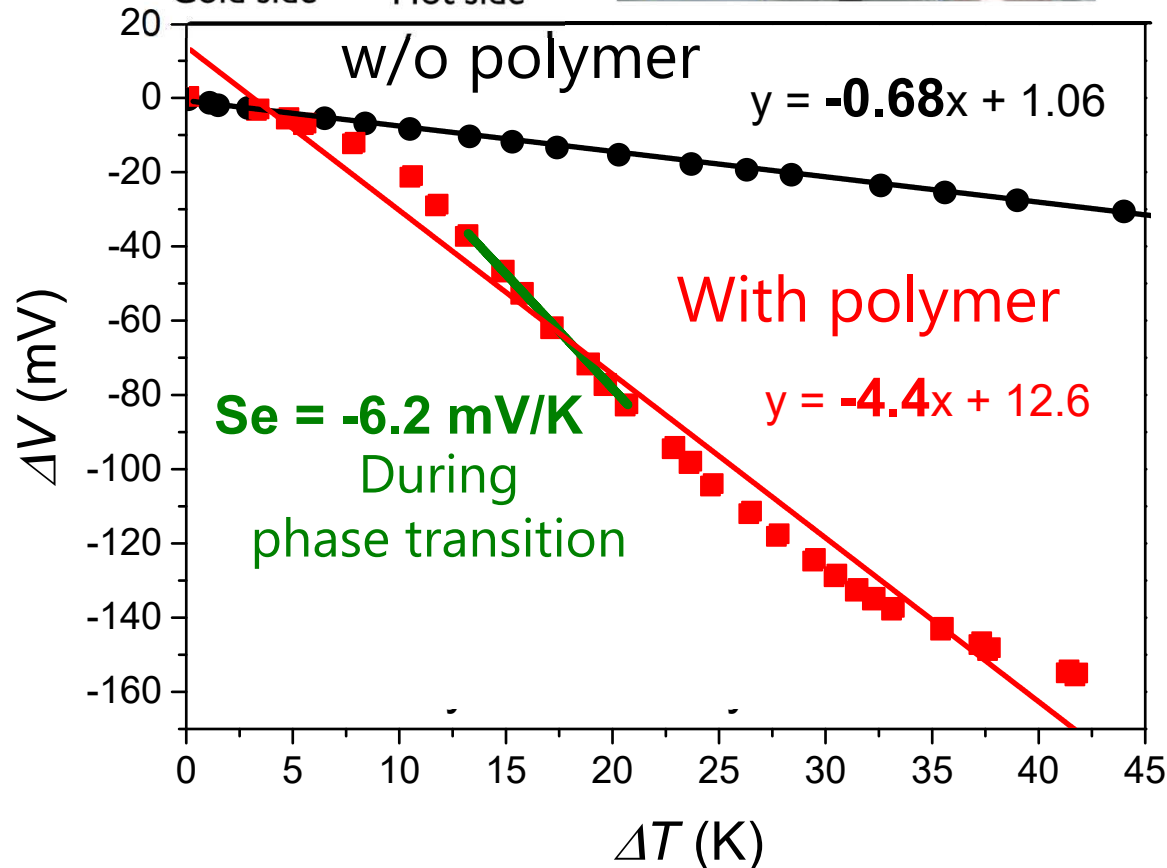
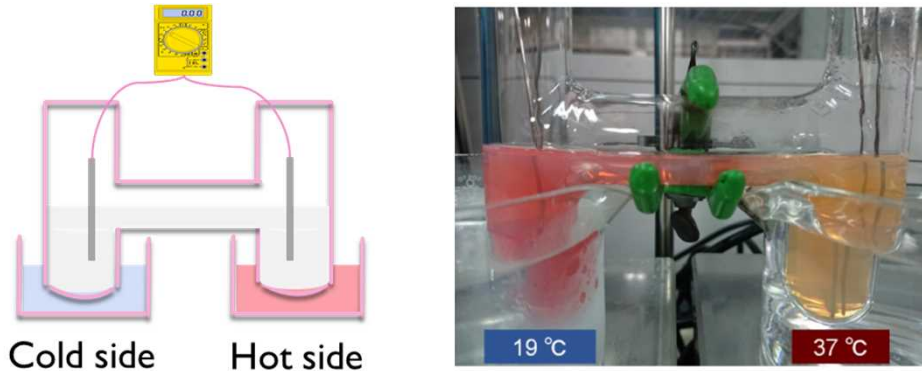
pNIPAMナノ粒子の調整



低温： 340 $\mu\text{g/g}$
 高温： 60 $\mu\text{g/g}$ で中和
 その間の量のNaOHを加える

低温で酸、高温でアルカリ
 LCST転移温度付近で変化

ゼーベック係数の評価



Constants:

- Quinhydrone conc. (10 mM)
- Initial pH = 4.16
- Initial temperature (r.t.)

Variables:

- A) Quinhydrone + HCl
- B) Quinhydrone + Polymer (5.6 mM)

ポリマー無し

Se = -0.6 mV/K

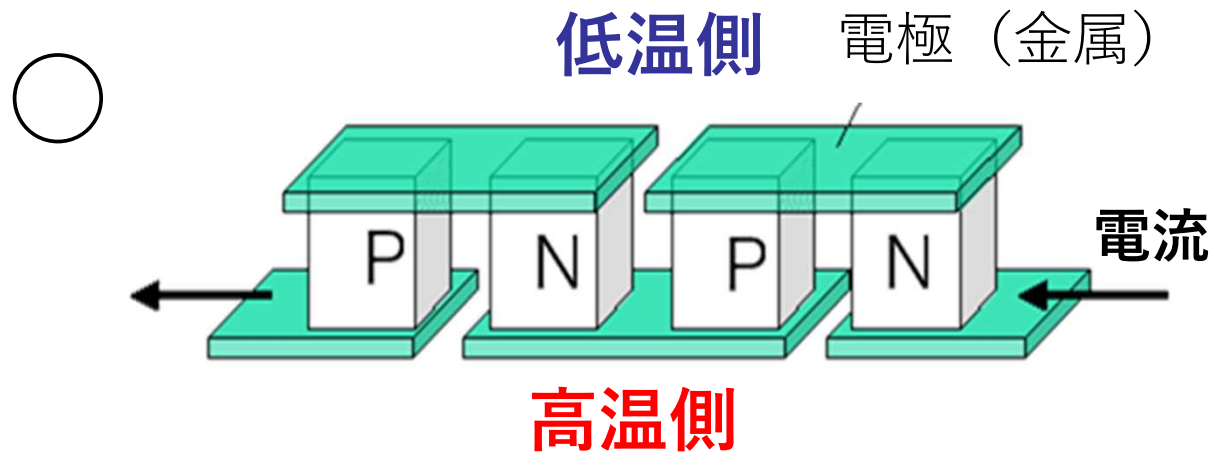
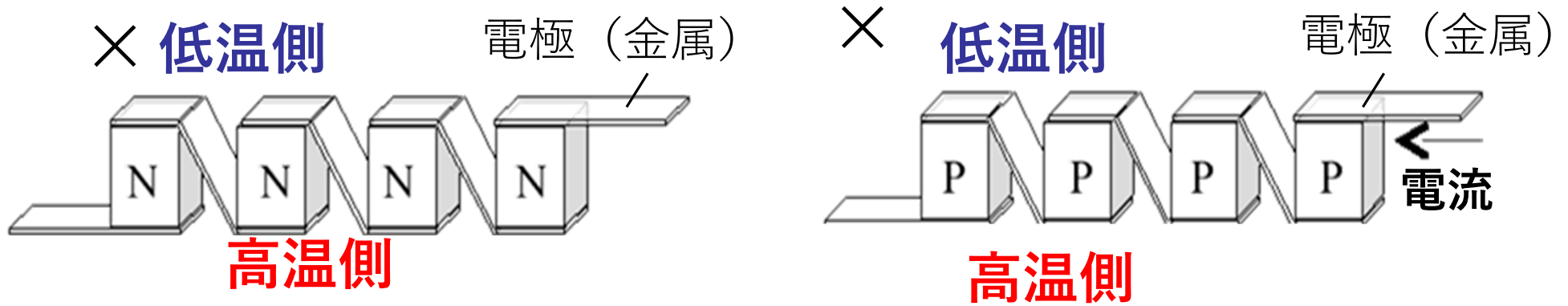
ポリマー有り

Se = -4.4 mV/K

相転移近辺

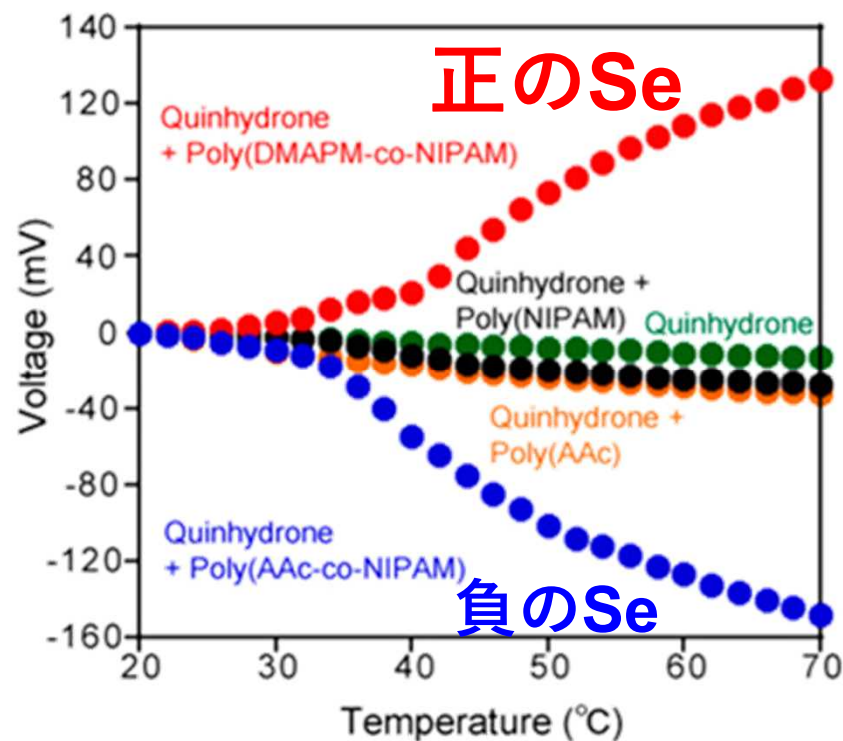
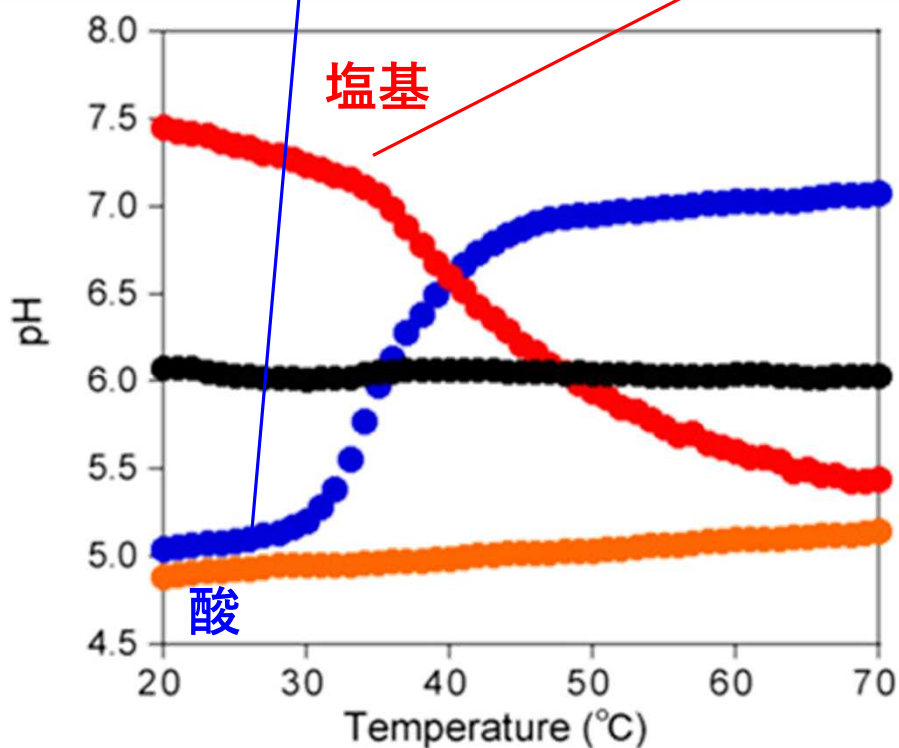
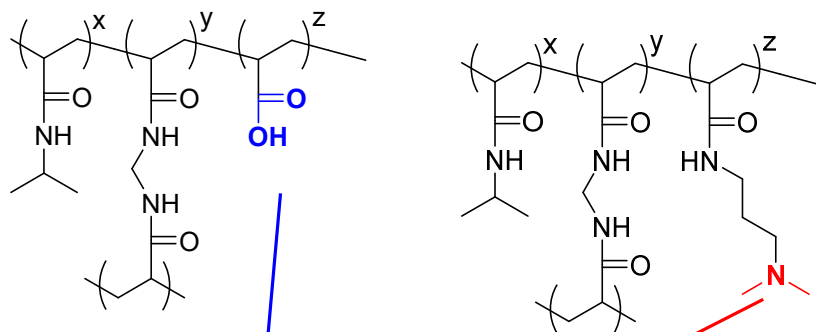
Se = -6.2 mV/K

π型接続



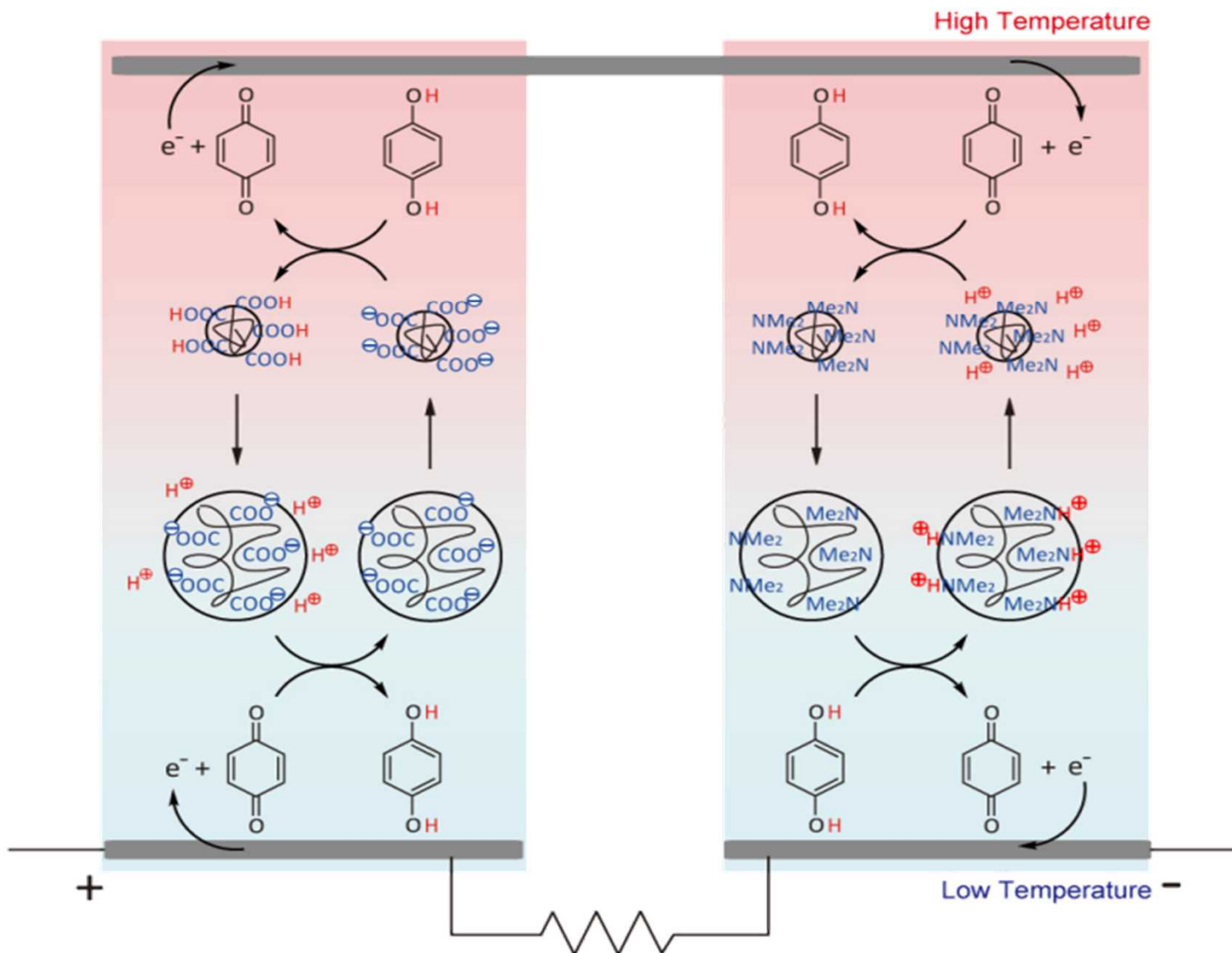
P型とN型の両方が必要

p・n型両方での大きなゼーベック係数



官能基の制御により正負両方の大きなゼーベック係数を実現

単一システムによるπ型セル



実用化に向けた課題

- 現在、正負それぞれ6 mV/Kを超えるゼーベック係数を実現している。
- 今後はキャリア拡散に加え、伝導度に影響するホストゲスト反応、**LCST**転移、プロトン脱離・捕捉などの評価を行う。
- 循環型熱化学電池への展開も検討している。

想定される用途

- 本技術の特徴は、熱電変換材料が液体であることである。それを生かすためには、冷却水の代わりに用いて、冷却素子と発電素子を両立したシステムとすることで、キャリア伝導度の問題を解決できると期待される。
- 熱電発電により冷却性能の向上も期待される。

企業への期待

- 本技術には多様な電解液や電極を作成する企業（素材）、素子を作成する企業（デバイス）、排熱を持っており熱電変換素子の利用に興味がある企業（出口）が協業することで実用化が一足飛びに目指せると考えている。
- それぞれの分野の企業との連携組織をゆくゆくは作っていききたい。

お問い合わせ先

国立研究開発法人科学技術振興機構

知的財産マネジメント推進部 知財集約・活用グループ

TEL 03-5214-8486

e-mail license@jst.go.jp