

# 水和イオン伝導体を活用した 熱電変換技術

---



OSAKA UNIVERSITY  
School of Science  
Graduate School of Science

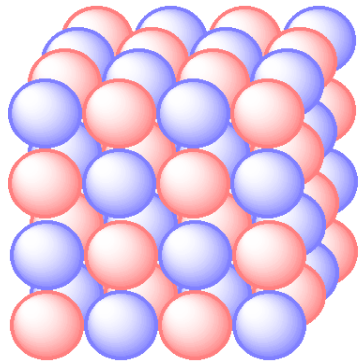
大阪大学 大学院理学研究科 化学専攻

准教授 吉成信人

2022年1月12日

# Non-Coulombic Ionic Solid (NCIS) の創製

自然界のイオン性固体



クーロン力支配型

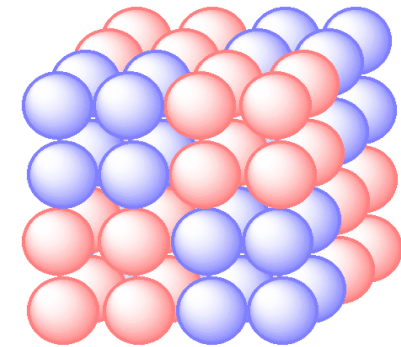
$$(E_C > E_N)$$

錯体分子技術



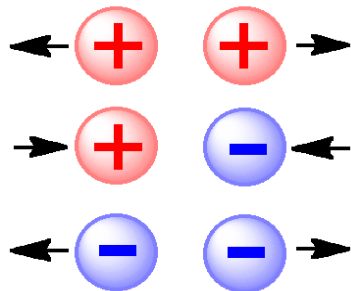
ナノサイズ化  
表面機能化

NCIS

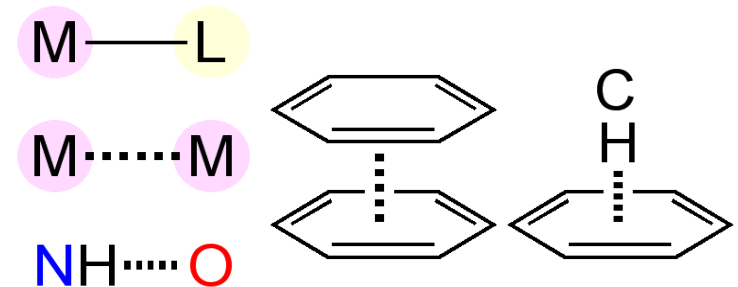


非クーロン力支配型

$$(E_N > E_C)$$



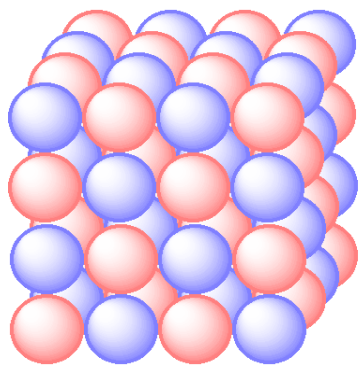
クーロン力 ( $E_C$ )



非クーロン力 ( $E_N$ )

# Non-Coulombic Ionic Solid (NCIS) の創製

自然界のイオン性固体



クーロン力支配型

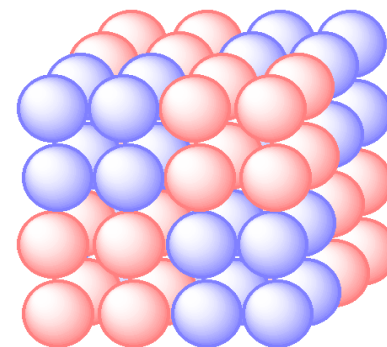
$$(E_C > E_N)$$

錯体分子技術



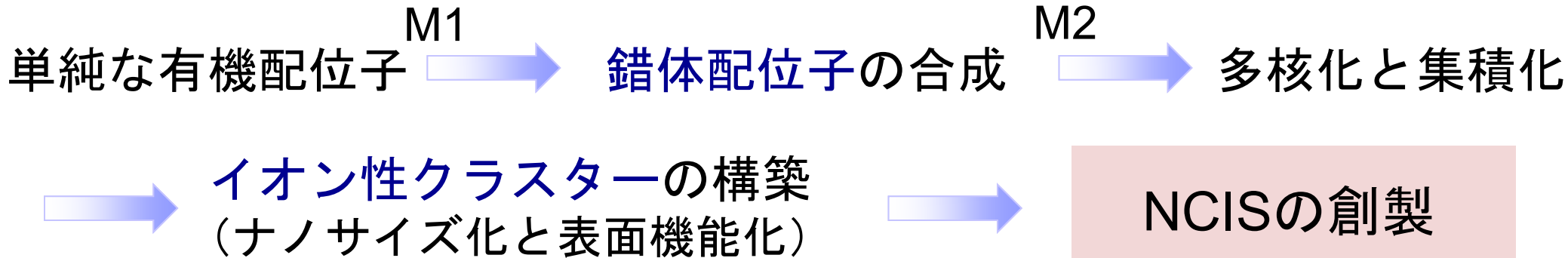
ナノサイズ化  
表面機能化

NCIS

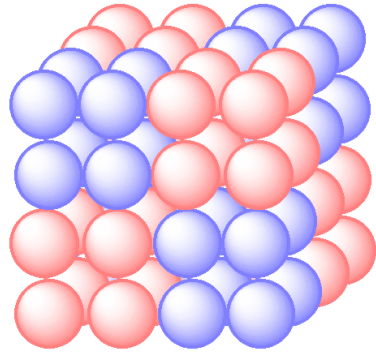


非クーロン力支配型

$$(E_N > E_C)$$



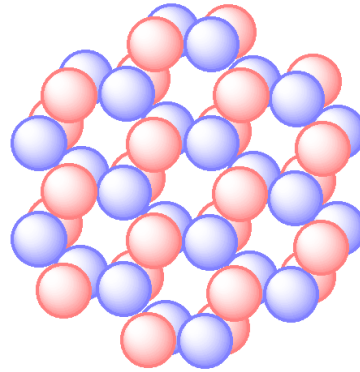
## <電荷分離型>



クラスターイオンの  
最密充填配列

多種多重のNCの導入

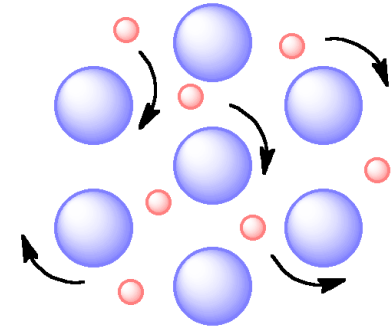
## <低充填型>



クラスターイオンの  
低配位連結

NCの総数と方向制御

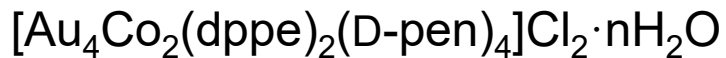
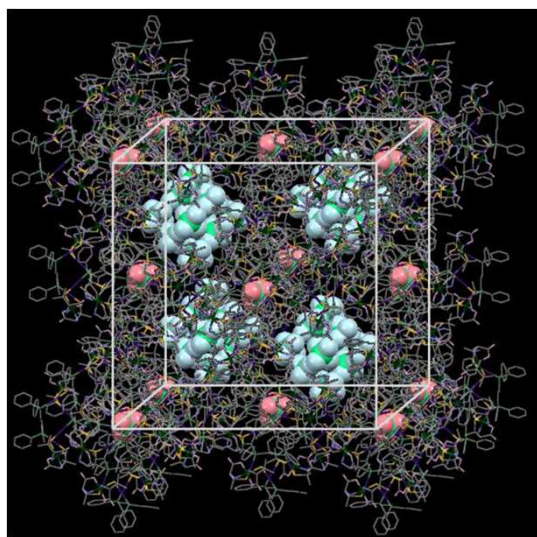
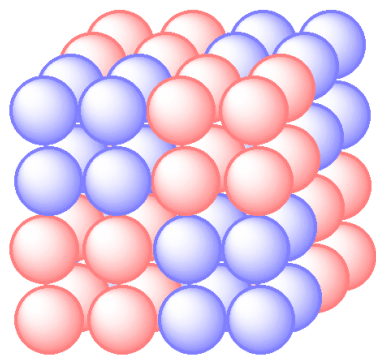
## <イオン流動型>



クーロン束縛の  
極小化

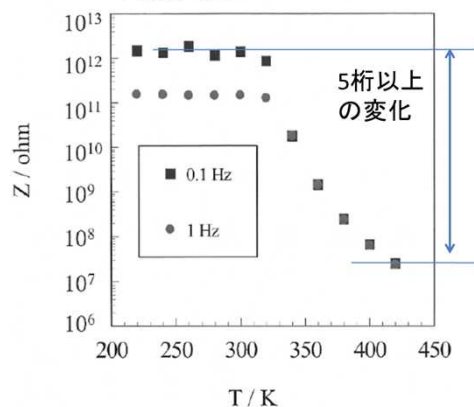
巨大クラスターと  
小イオンの組み合わせ

## <電荷分離型>

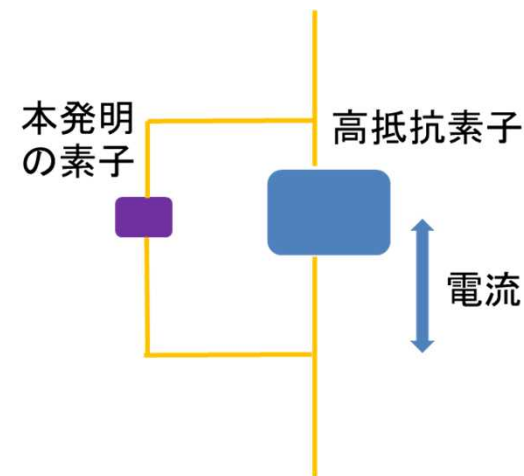


## ○温度上昇による急激な電気抵抗減少

インピーダンスの温度依存性

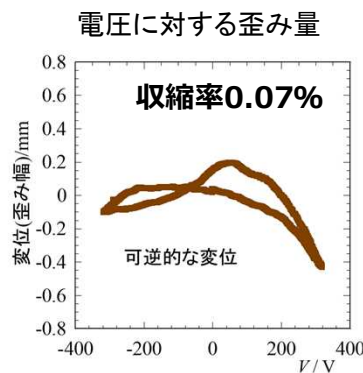
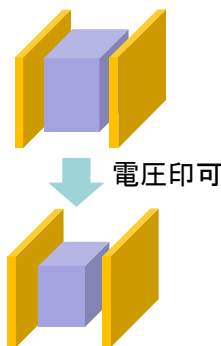


CTR型サーミスタとして振る舞う

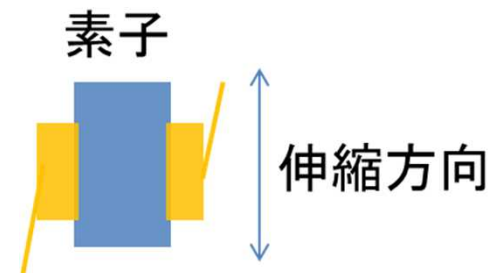


装置保護回路として利用可能

## ○等方的な負の電歪効果



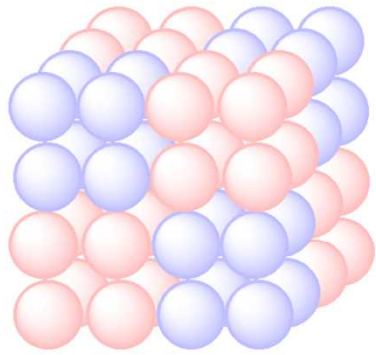
電圧を印可すると全方位に収縮



電圧方向と直行方向に駆動できる  
アクチュエーターとして利用可能

# Non-Coulombic Ionic Solid (NCIS) の創製

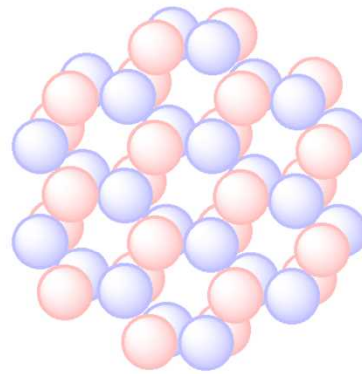
<電荷分離型>



クラスターイオンの  
最密充填配列

多種多重のNCの導入

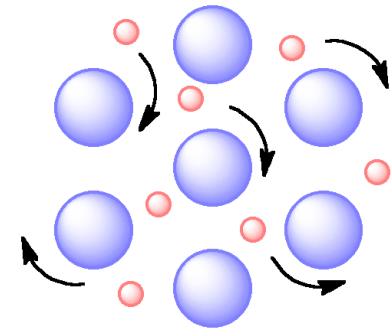
<低充填型>



クラスターイオンの  
低配位連結

NCの総数と方向制御

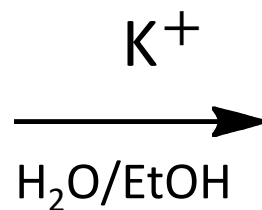
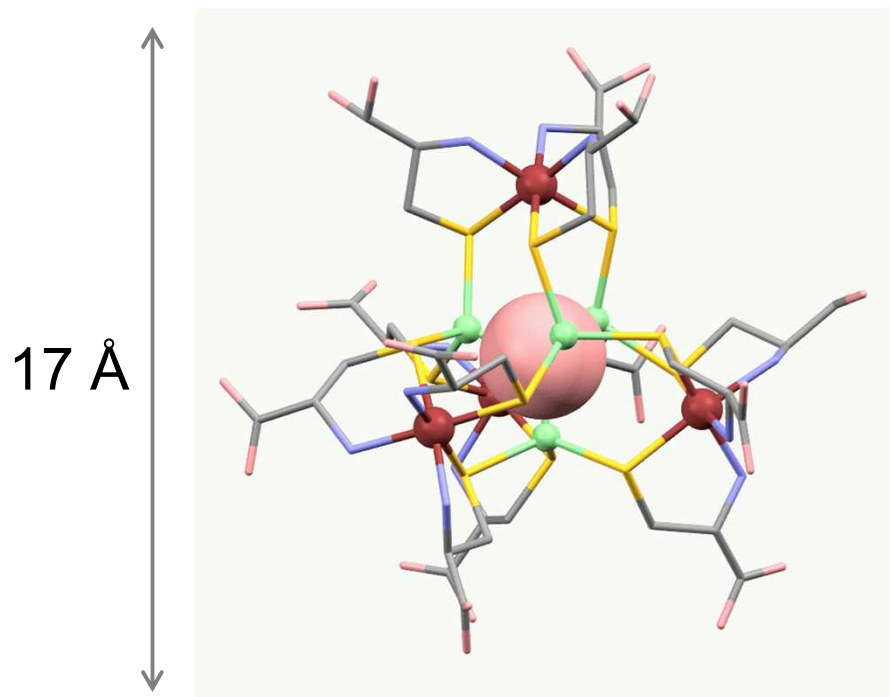
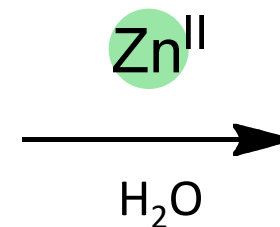
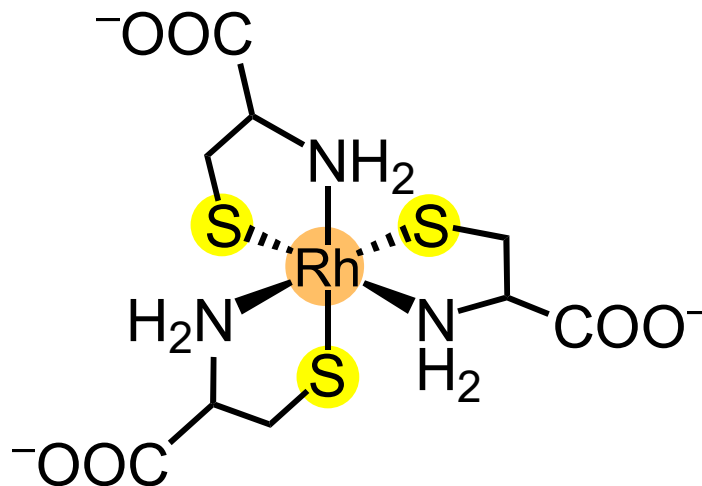
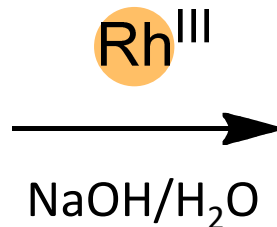
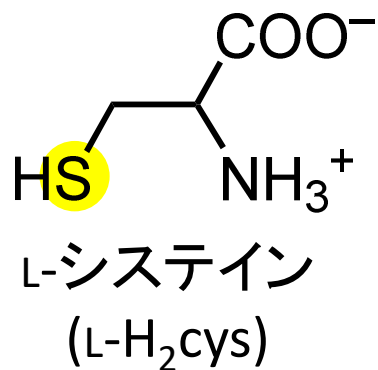
<イオン流動型>



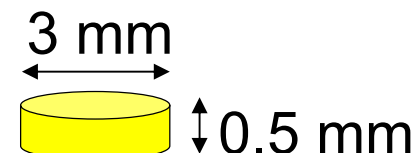
クーロン束縛の  
極小化

巨大クラスターと  
小イオンの組み合わせ

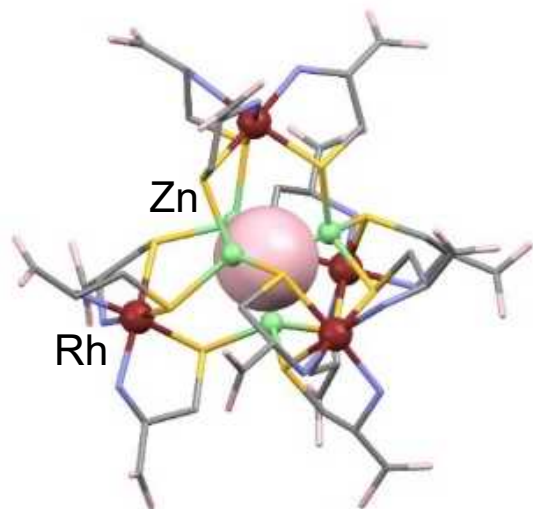
# イオン流動型NCIS (K<sub>6</sub>[1]) の合成



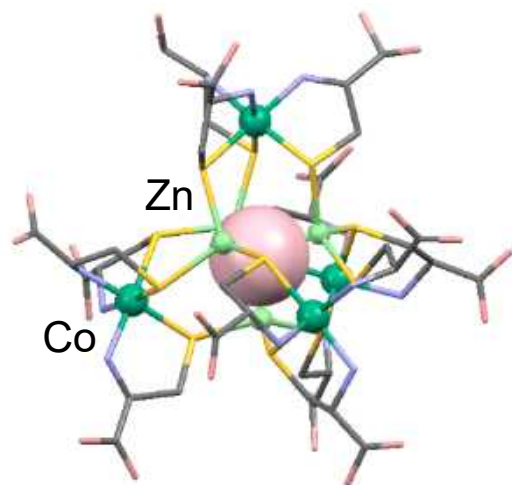
K<sub>6</sub>[1]·nH<sub>2</sub>O  
収率: ~50%

  
 ハンドプレスで  
 成形可

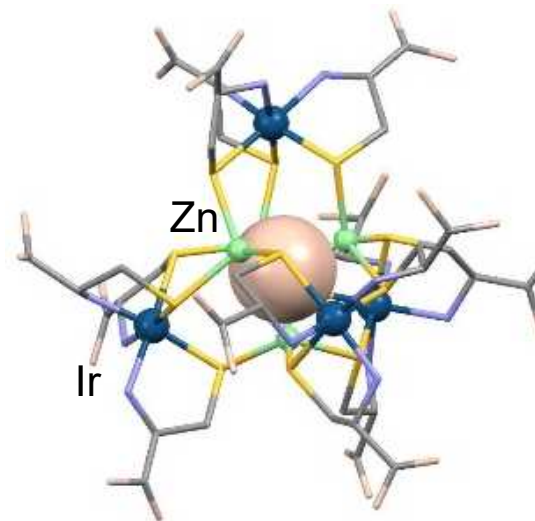
# イオン流動型NCISの類似体の合成



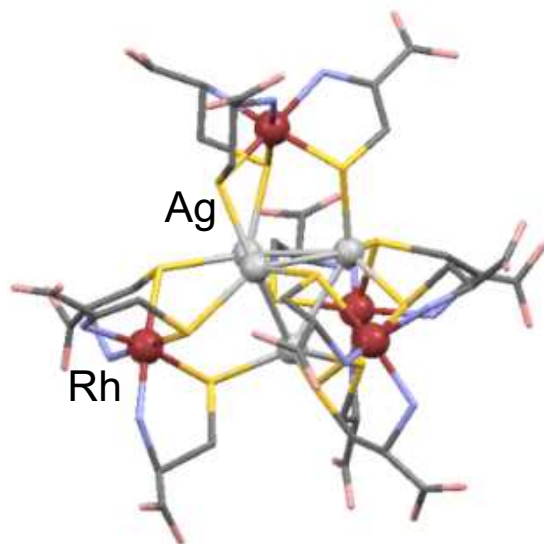
$K_6[Rh^{III}_4Zn^{II}_4O]$



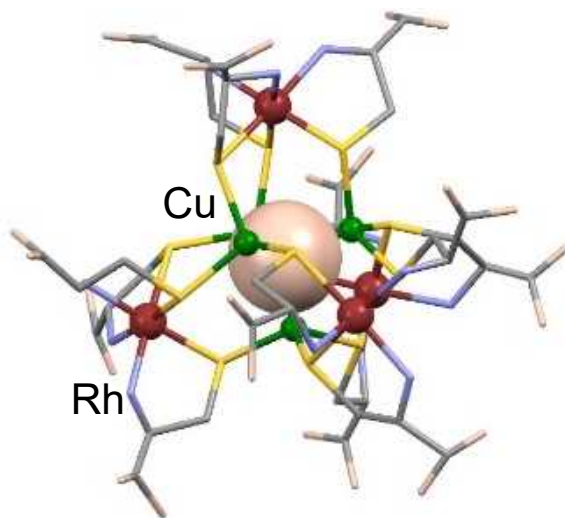
$[Co^{III}_4Zn^{II}_4O]^{6-}$



$[Ir^{III}_4Zn^{II}_4O]^{6-}$



$[Rh^{III}_4Ag^I_4H]^{9-}$



$[Rh^{III}_4Cu^{II}_4O]^{8-}$

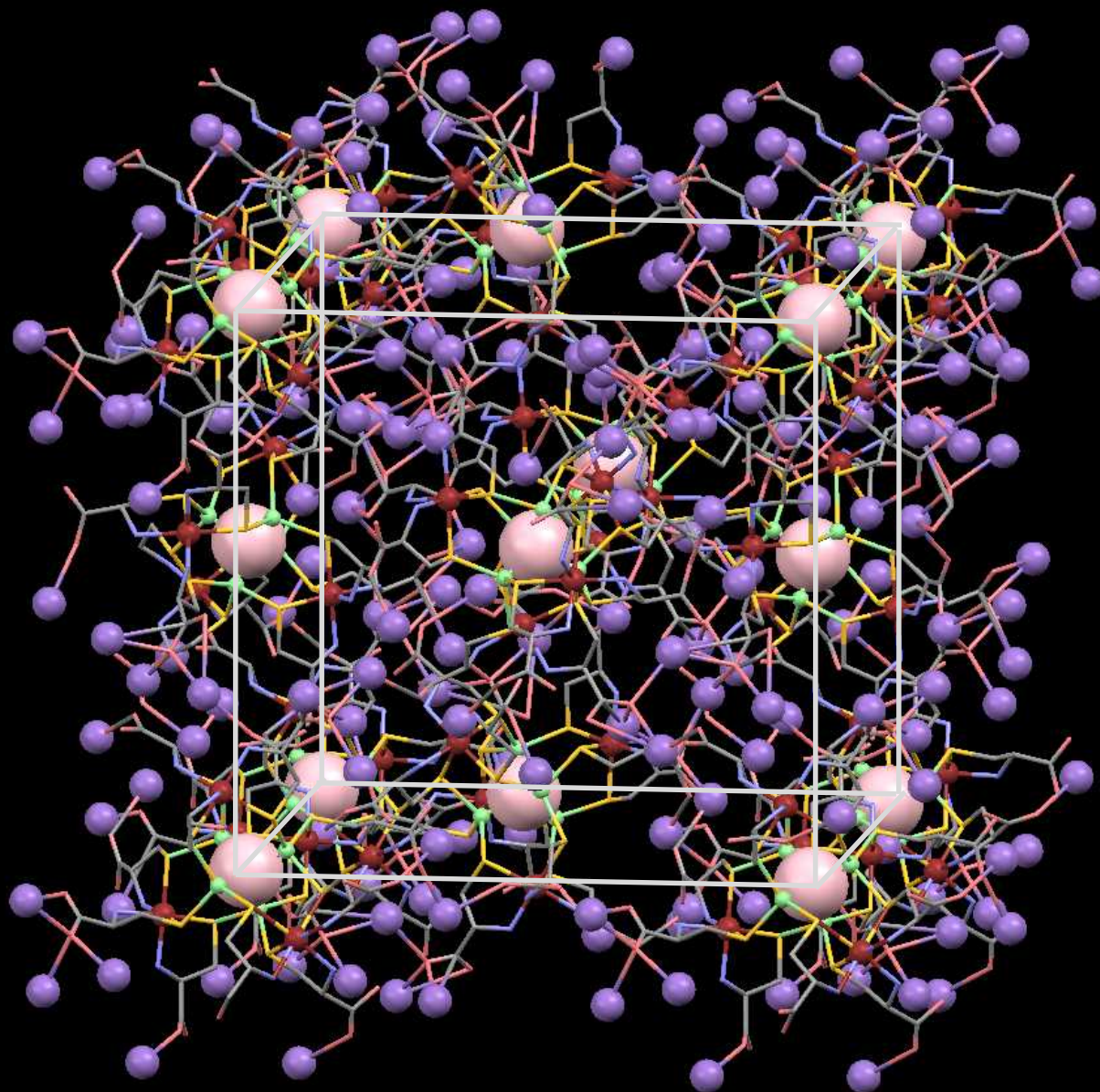
金属イオンやコア元素が異なる類似体が合成可能

- ・電荷(陽イオン導入量)
- ・陽イオンの流路
- ・安定性、コスト

などを調整可能

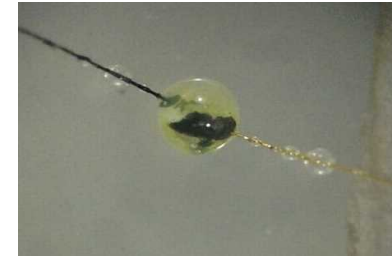


# イオン流動型NCIS (K<sub>6</sub>[1]) の結晶構造

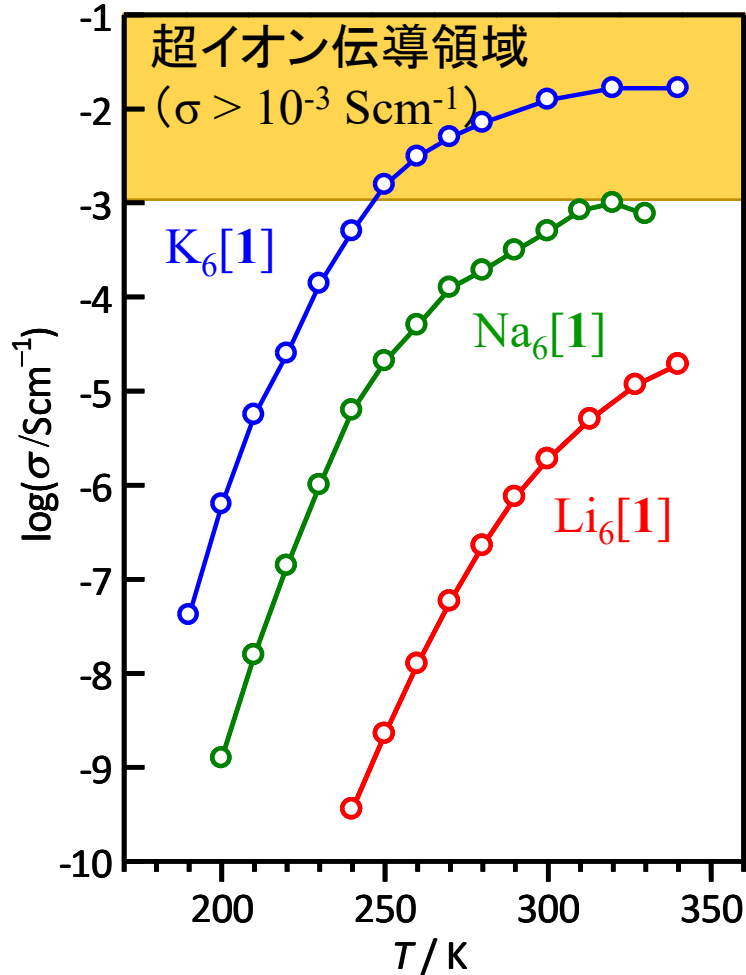


23 Å

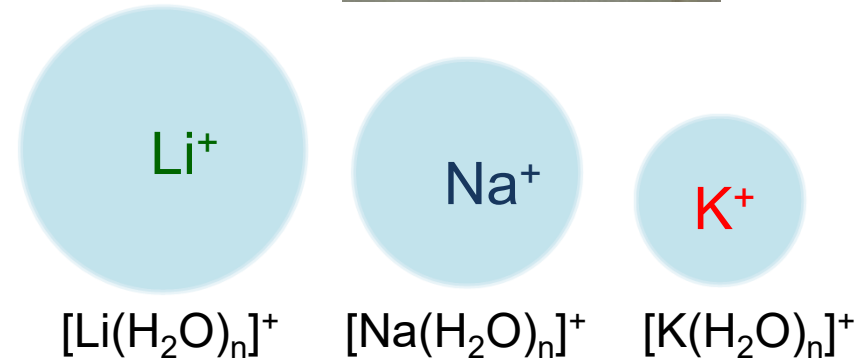
Cubic,  $P2_13$   
 $a = 22.99 \text{ \AA}$   
 $V = 12152 \text{ \AA}^3$



## < 単結晶伝導率の温度依存性 >



K₆[1]において超イオン伝導を確認  
( $\sigma > 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ )

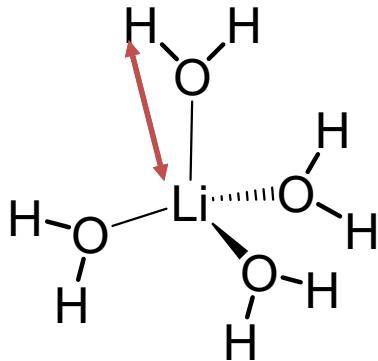
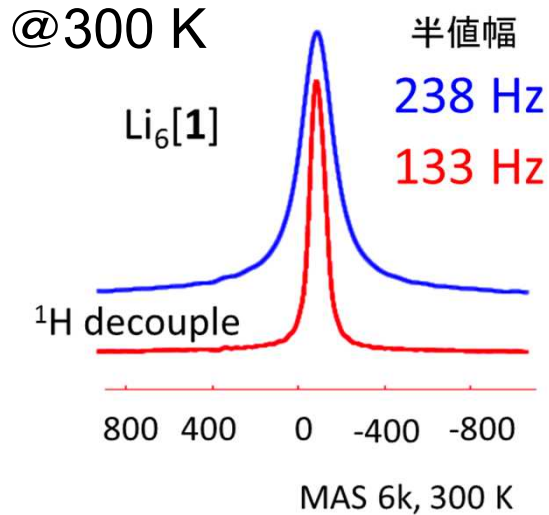


	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
イオン半径 / Å	0.90	1.16	1.52
水和半径 / Å	3.40	2.76	2.32
水溶液中の移動度 / S cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	33.5	43.5	64.6

$$\sigma_{300\text{K}} : \text{Li}_6[1] < \text{Na}_6[1] < \text{K}_6[1]$$

$$\sim 10^{-6} \quad \sim 10^{-3} \quad \sim 10^{-2}$$

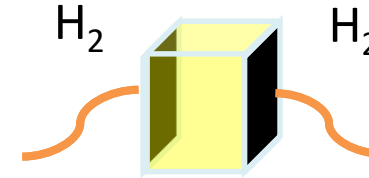
## ○固体<sup>7</sup>Li NMRスペクトル測定



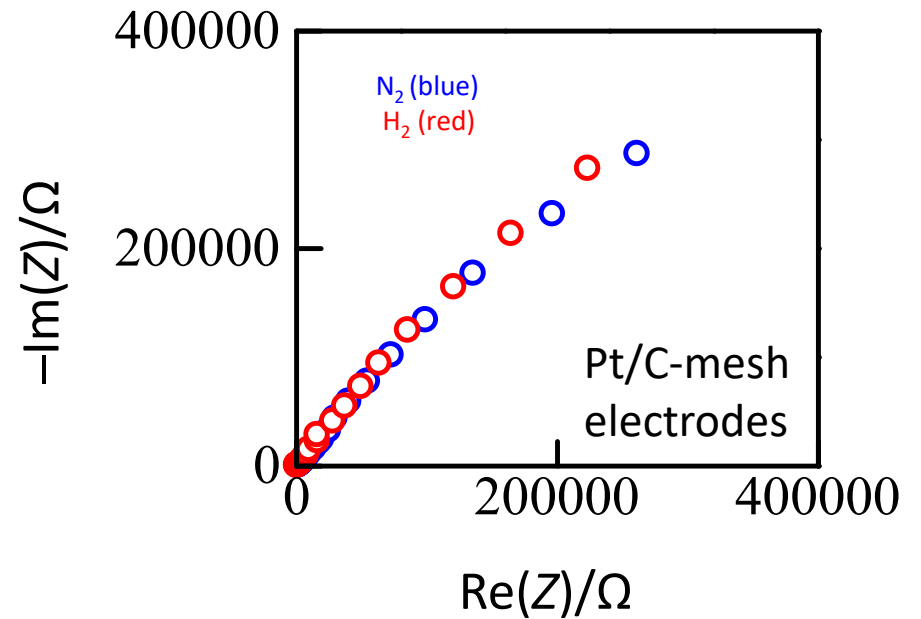
Li-H間に強いカップリング

アルカリ金属イオンが水和状態

## ○H<sub>2</sub>/PtC電極を用いた伝導率試験

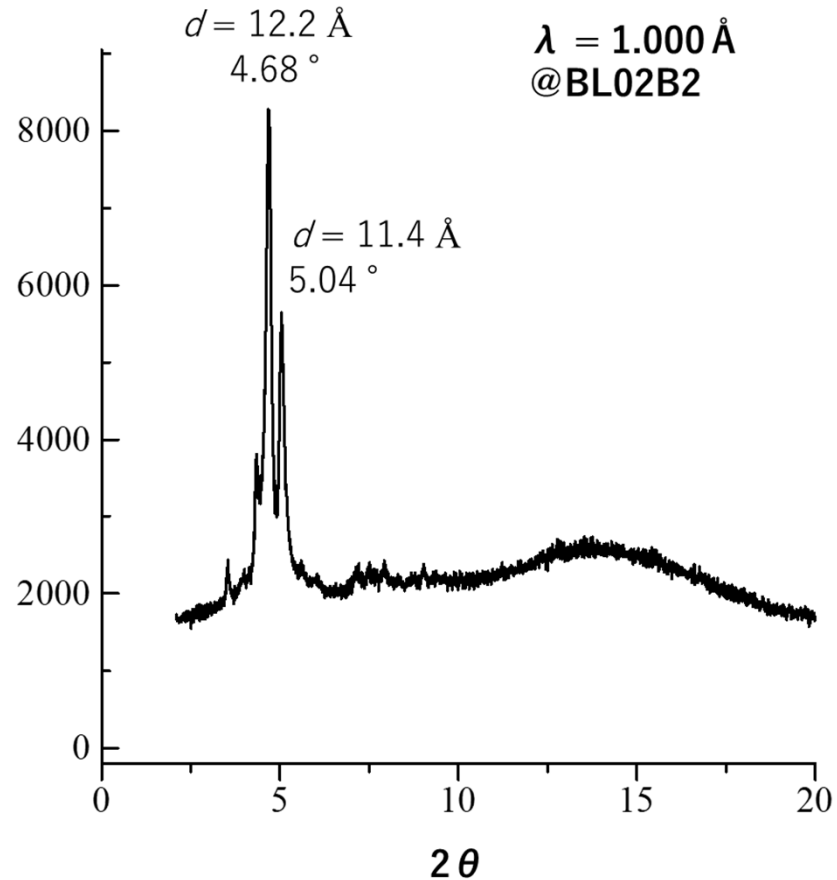
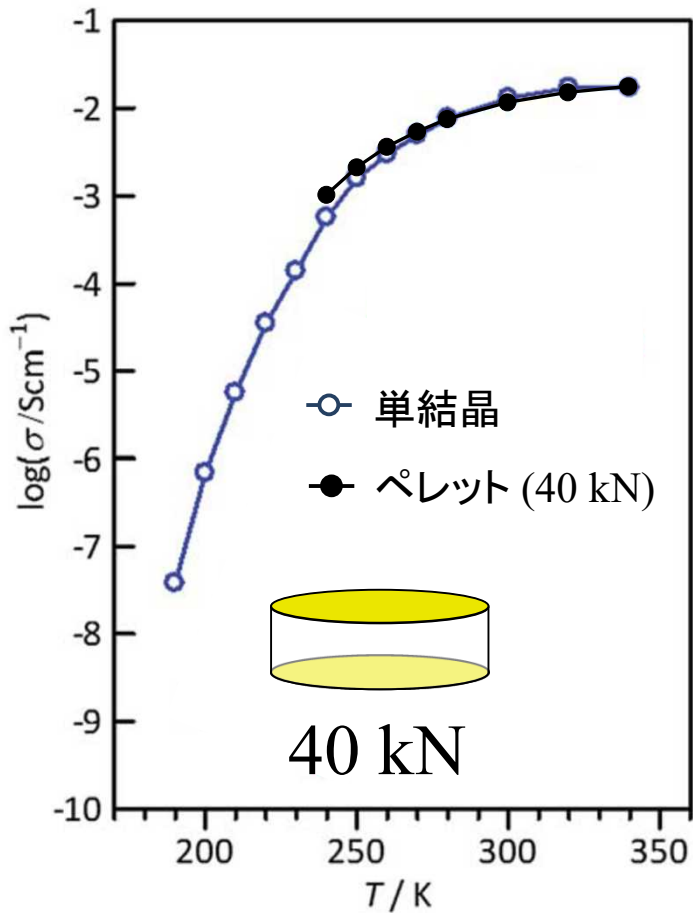


※ H<sub>2</sub>/PtC電極: 水素イオンを供給できる  
→ H<sup>+</sup>ノンブロッキング電極

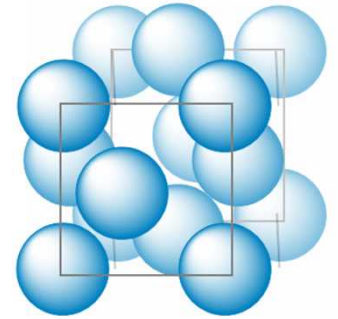


水素イオン伝導の寄与は極めて小さい

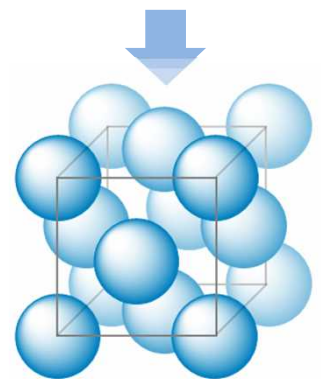
# ペレット成型後のイオン伝導度



$\text{K}_6[\text{Rh}_4\text{Zn}_4(\text{L-cys})_{12}\text{O}]$  超イオン伝導体  
粉末X線データ (ペレット・乾燥状態)



結晶状態  
 $d = 15.1 \text{ \AA}$

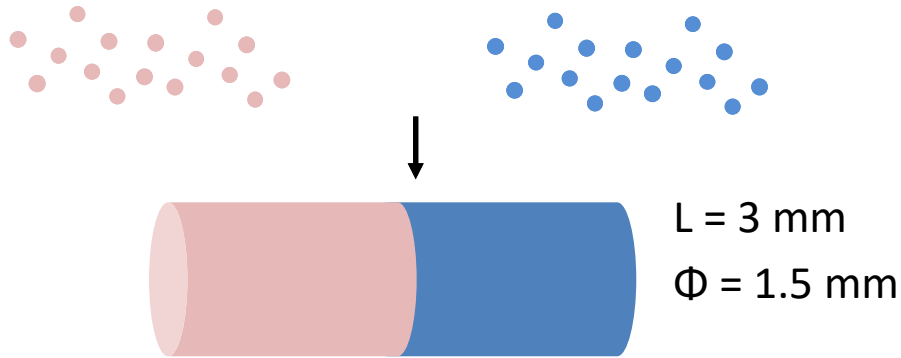


ペレット状態  
 $d = 12.2 \text{ \AA}$   
(最密充填)

ペレットが単結晶と同等のイオン伝導度を保持する

非晶質化、ペレット化したにも関わらず伝導率が低下しない！

# ペレットにおける相互イオン拡散



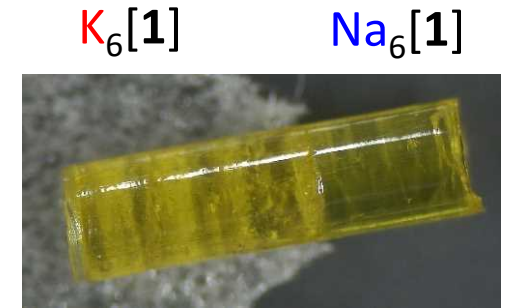
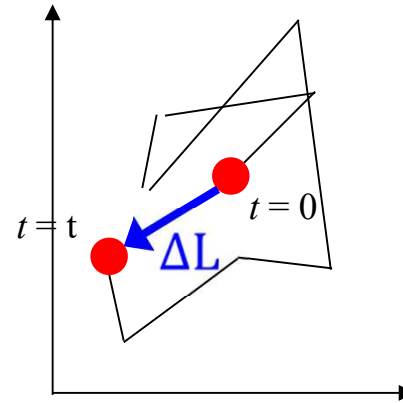
2種類の粉体を成形器で圧着  
↓ 60時間



$D = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

(NMR:  $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ )

✓ 固体でのイオン拡散を確認



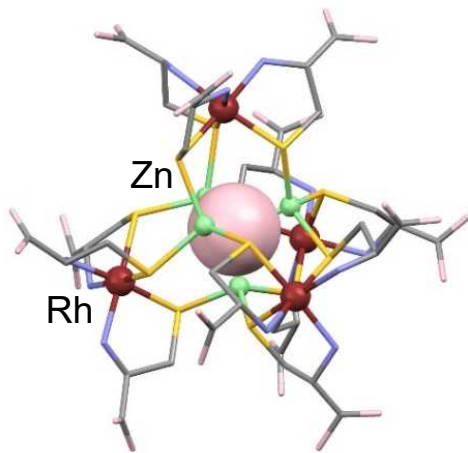
Fickの法則

$\Delta L = \sqrt{2Dt}$

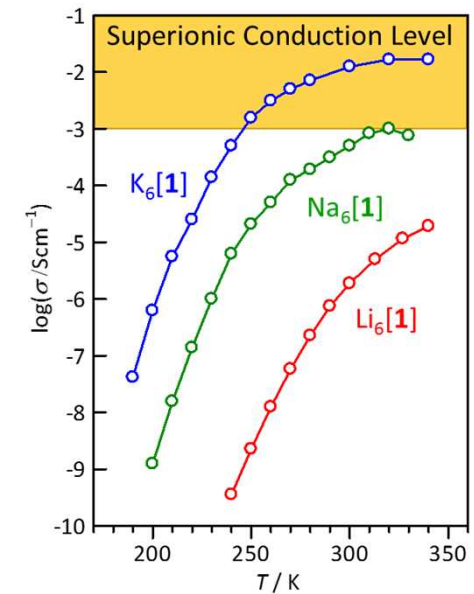
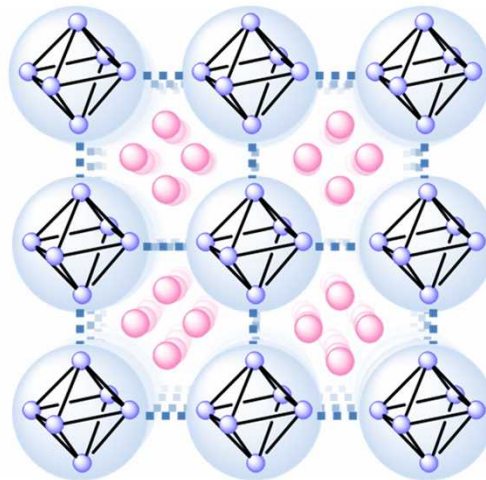
	$D$
$K^+$ in KCl	$5 \times 10^{-27} \text{ cm}^2/\text{s}$
$K^+$ in KCl aq	$2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

# イオン流動型NCISの特徴（まとめ）

- 水和アルカリ金属イオンが伝導種となる固体イオン伝導体
- 電圧印可により重アルカリ金属イオンが固体中を高速移動
- 球状金属錯体の結晶格子の隙間が伝導経路（ペレット成型しても性能が劣化しない）

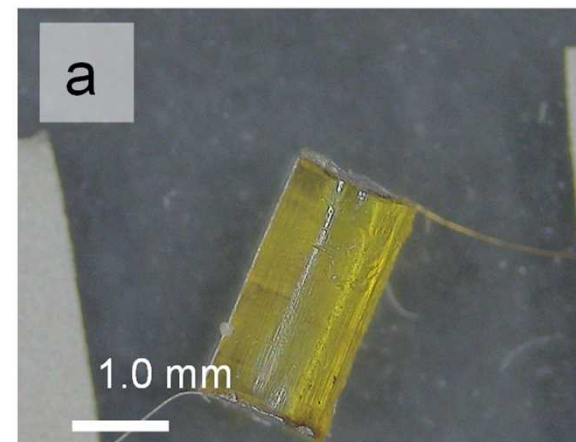
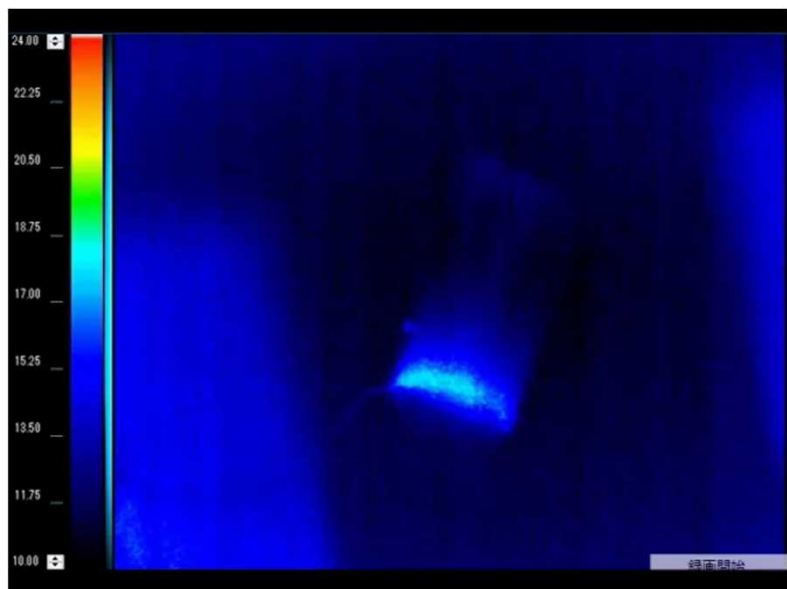


$K_6[1]$  ( $1.3 \times 10^{-2}$  S/cm)

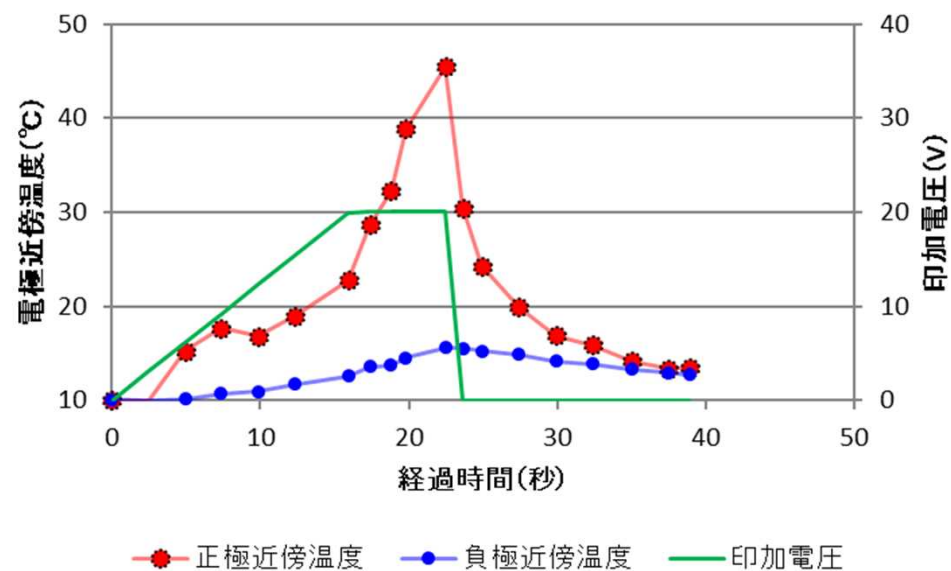


$\sigma_{300K} : K^+ > Na^+ > Li^+$

# 電圧印可による温度差発生

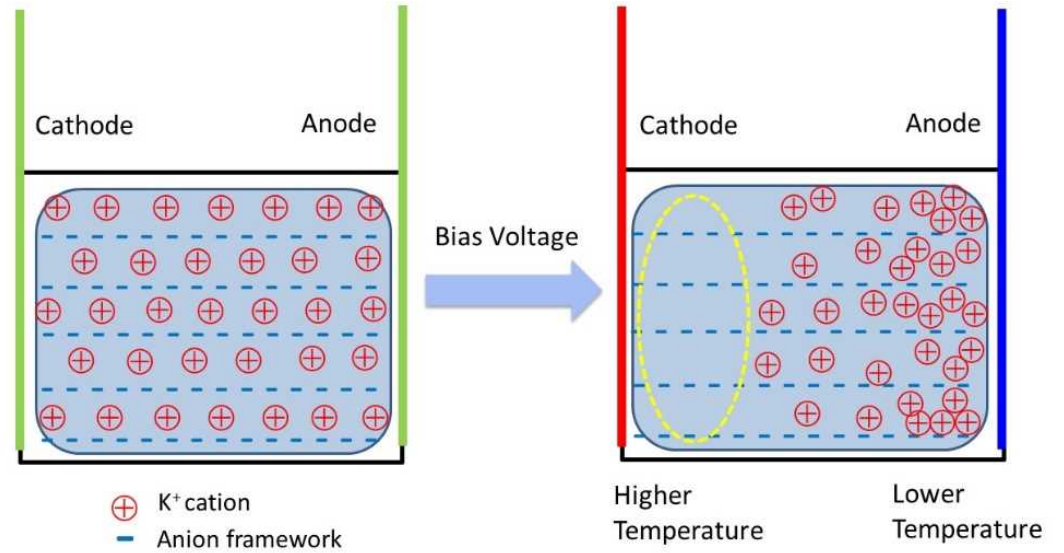
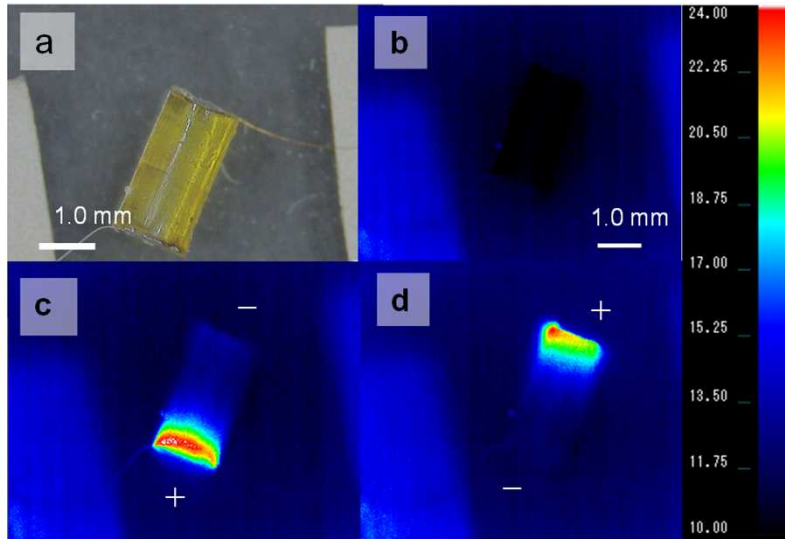


電圧(20V)印可により  
電極間に大きな温度差が生じる

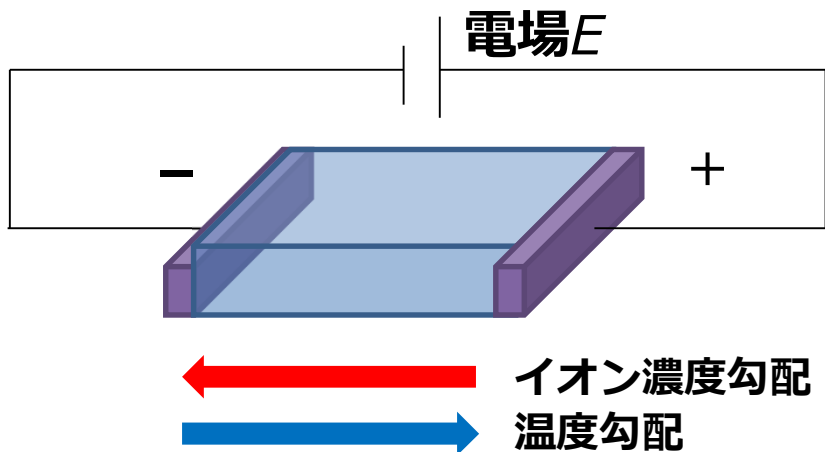


最大電流: 1.2 A、最大消費電力 0.024 W

# 温度差発生の原因

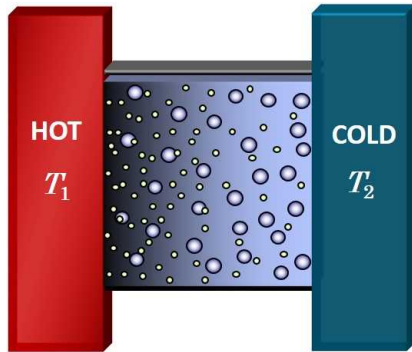


1.  $K^+$ イオンが負極側に大きく移動
2. 正極側の電気抵抗が大きくなり急激に発熱





## 温度勾配と濃度勾配



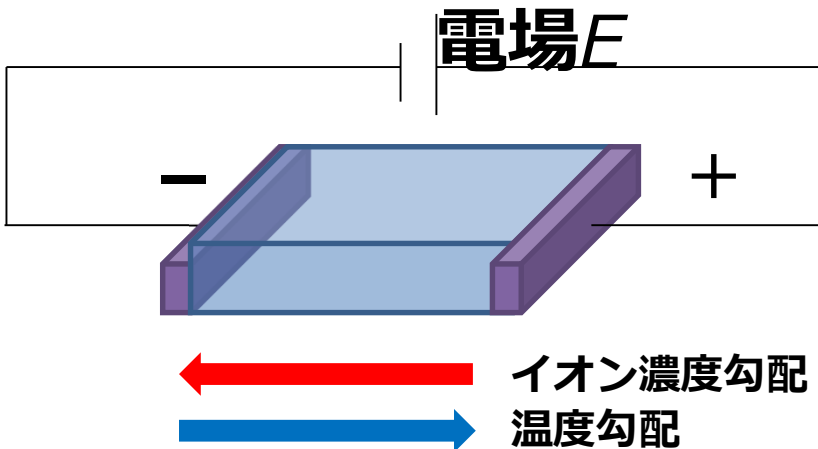
### <ソレー効果>

- ◇溶液に対して温度勾配を印加  
⇒ 物質の濃度勾配が生じる

### <デュホー効果>

- ◇溶液に対して濃度勾配を印加  
⇒ 物質の温度勾配が生じる

## 本願の着想点：固体中での電場による濃度勾配の発生



- ◇固体中で物質の拡散は起こらないため、通常は「濃度勾配」は生じない

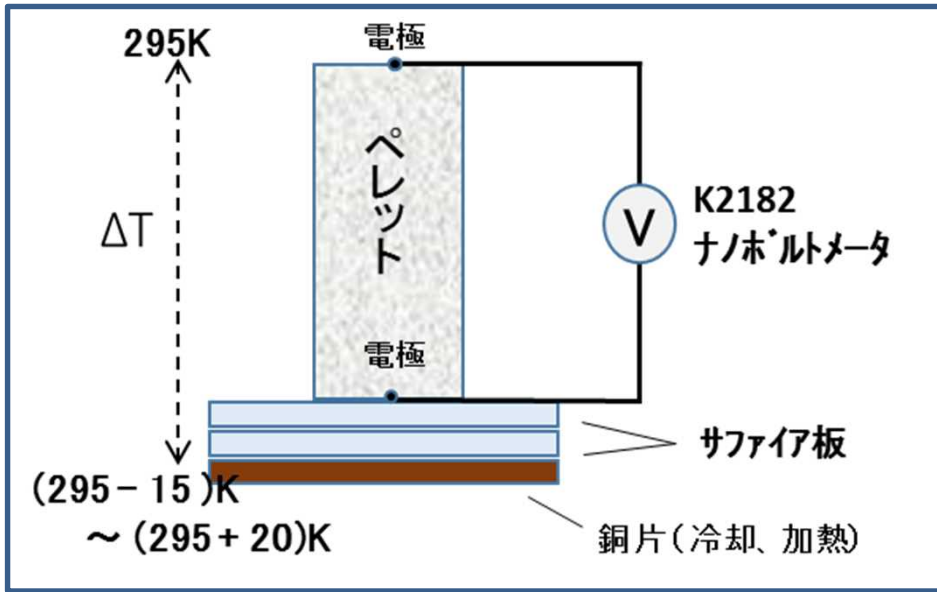


イオン流動型NCIS内部では、陽イオンが自由運動する

**\* 電場を印加してイオン濃度勾配を作る  
(固体では世界初)**

# 温度差による電位差発生

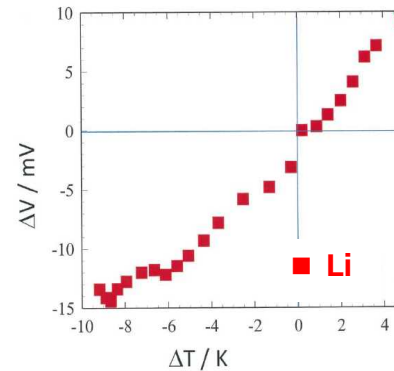
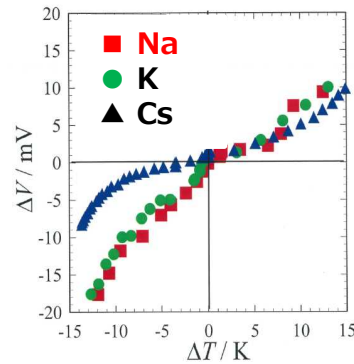
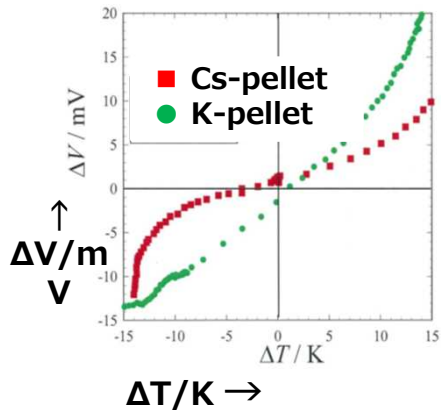
## <測定装置>



## <測定結果>

試料A	熱起電力 (mV/K)
Li	1.2 ~ 1.8
Na	0.7 ~ 1.3
K	0.8 ~ 1.2
Cs	0.3 ~ 0.5

試料 ;  $A_6[Zn_4Rh_4(L-cys)_{12}]O \cdot nH_2O$



Cf. 電子ゼーベック効果

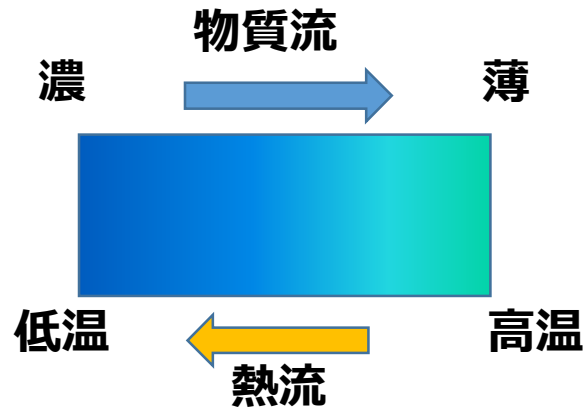
~0.01 mV/K

<ナノボルトメータによる電圧 (ΔV) / 温度差 (ΔT) >

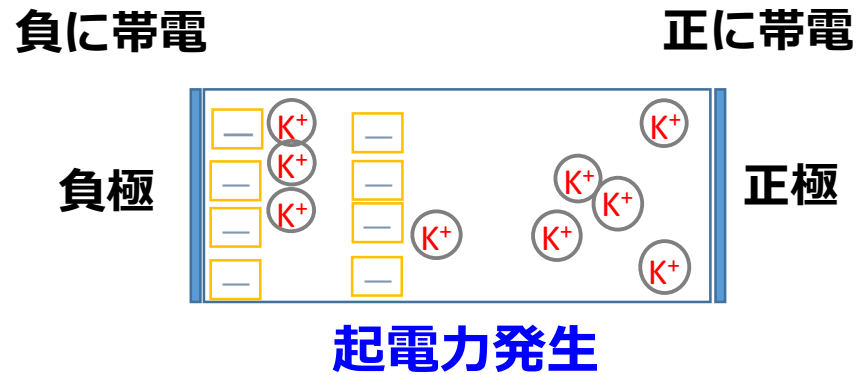
# 温度差による電位差発生

## イオンゼーベック効果 (新現象)

### ① イオン濃度勾配形成

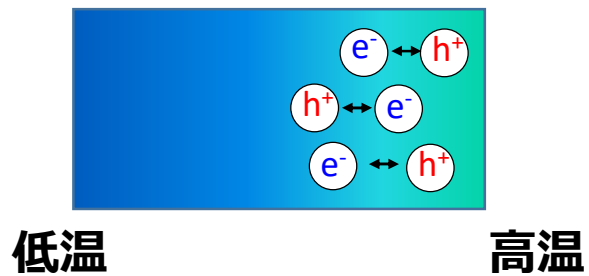


### ② 両極の帯電により起電力発生

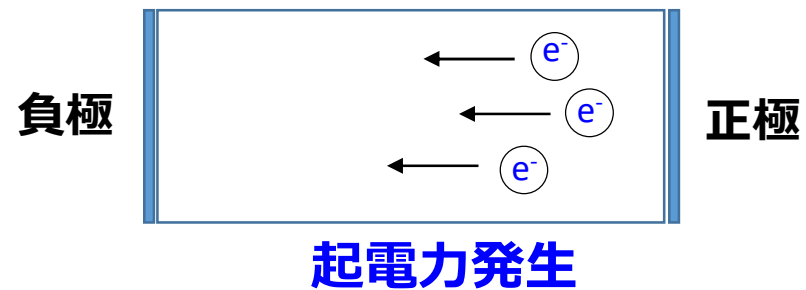


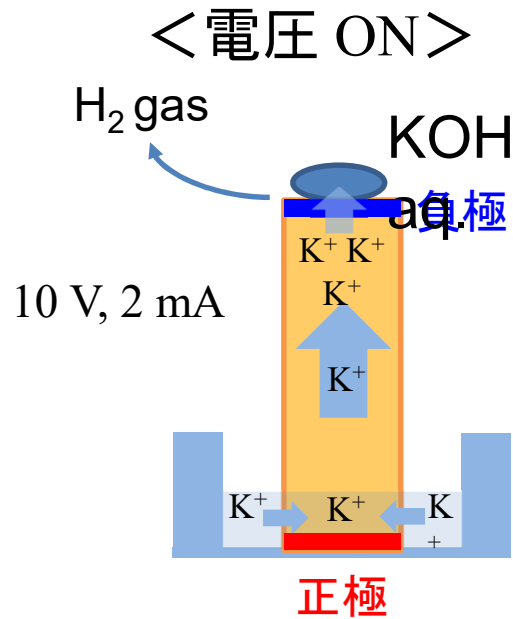
## 電子ゼーベック効果 (公知技術)

### ① 高温部でキャリアがより多く発生



### ② キャリア拡散により起電力発生





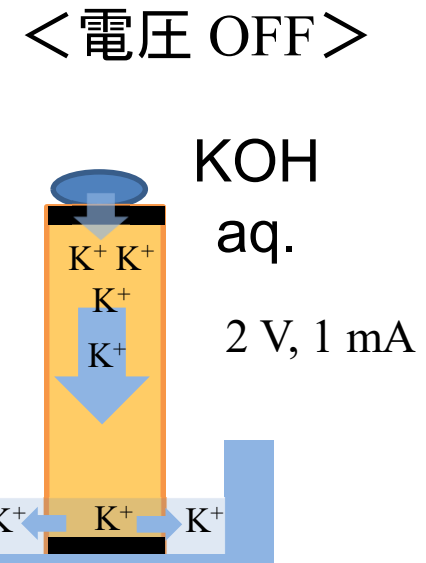
- ・正極から負極へK<sup>+</sup>イオンが移動



K<sup>+</sup>濃度勾配 + 水の移動

$$k = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{Vs}^{-1}$$

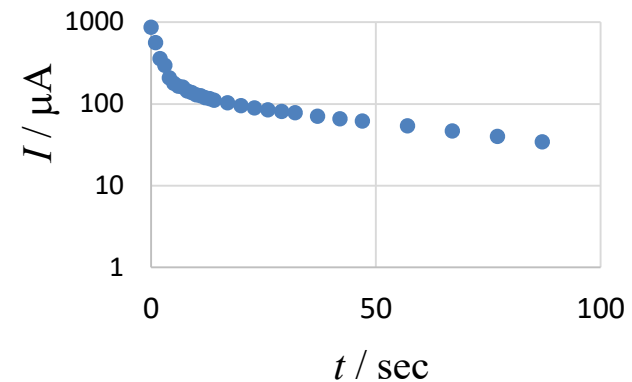
大きな電気透水係数を観測



- ・濃度勾配によりK<sup>+</sup>イオンが拡散



自発電流の発生



## 従来技術とその問題点

従来型の電熱変換材料、電熱変換材料は電子の移動により電熱/熱電変換を達成している。しかしながらその多くは金属材料であり、電流絶縁が必要である。また、大電流を必要とするため、消費電力が大きい。

## 新技術の特徴・従来技術との比較

- 新技術は、電荷当たりの質量が大きい「水とアルカリ金属イオン」の移動に基づく熱電/電熱変換技術である。

**世界初：イオンゼーベック効果による熱起電力**

- 熱伝導抵抗や電流抵抗が大きく、低電力で大きな温度勾配や、大きな熱起電力を得られる。

**電力 < 0.01W 温度差: 10-30 K/mm 熱起電力 0.3~1.8mV/K**

- 電流による物質流が生じることから新しい物質輸送法となる可能性がある

# 新技術の特徴・従来技術との比較

	(新技術) イオン流動型NCIS	ペルチェ素子
主要素材	金属電極/金属錯体/金属電極 ( $K_6[Rh_4Zn_4(L-cys)_{12}O] \cdot H_2O$ )	n型半導体/金属電極/p型半導体
駆動原理	流動性金属イオンによる デュホー効果/ソレー効果	自由電子による ゼーベック効果/ペルチェ効果
機能	電圧印可による温度差発生 ※ 冷却能力はない 温度差による起電力発生 ※ 定常電流は取り出せない	電圧印可による熱輸送 温度差による発電
最大温度勾配	30 K/mm	27 K/mm (K社製品)
最大消費電力	0.024 W	4.56 W (K社製品)
熱起電力	0.3~1.8 mV/K	~0.01 mV/K

## 想定される用途

- 数mm程度の範囲に40 K以上の温度差が発生できることから、スポット加熱に利用可能
- 温度差により端子両端に大きな電位差が生じることから、温度変化に応答するスイッチなどへの用途が考えられる。
- 電圧を印可すると、端子の両端をイオンとともに水分子が移動することから、電圧で水の浸透を制御できる隔壁としての利用も可能



## 実用化に向けた課題

- 化学修飾による性能の向上/低廉化(調査中)
- 運動可能なカチオン種の探索
- 純粋なイオン伝導体であり、本質的に電子不導体であることから、「熱電流」の取り出しには不適である

※ 閾値電圧(4-5V)を超えるとイオン伝導により電流が流れる可能性がある

## 企業への期待

全く新しいコンセプトのイオン伝導材料を用いて

- スポット加熱素子
- 温度センサー
- 透水素子

などへの利用可能性を検討いただける企業には、具体的な数値目標などを示してもらい、共同研究などを展開したい。

## 本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称：熱電変換素子
- ・ 出願番号：特願2018-086168、PCT/JP2019/017850
- ・ 出願人：国立研究開発法人科学技術振興機構
- ・ 発明者：今野 巧、山下 智史、中澤 康浩、吉成 信人

# 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](mailto:license@jst.go.jp)**