

■受領No.1439

深共晶溶液を用いた高温熱化学電池の開発

代表研究者

山田 鉄兵
東京大学 教授

Development of high-temperature thermocell consisting of deep eutectic solvent

Principal Researcher

YAMADA, Teppei,

The University of Tokyo Professor

熱化学電池の溶媒に深部共晶溶媒 (DES) を適用し、高温動作で高いゼーベック係数 (Se) を達成した。エチレングリコールと塩化コリンからなる DES 中で、フェリシアン化物とフェロシアン化物 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) の酸化還元対のゼーベック係数 (Se) は -1.67 mV/K に到達した。分光分析の結果、これはレドックス対と DES との間の強い相互作用によるものであることが判明した。さらに、このセルは $135\sim 165 \text{ }^\circ\text{C}$ の広い温度範囲で動作させることができる。この結果は、廃熱回収の用途に望まれる機能である。

Deep eutectic solvent (DES) was applied to the solvent of thermocell and high Seebeck coefficient (Se) of the thermocell was achieved at high-temperatures operation. The Se of a redox couple of ferricyanide and ferrocyanide ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) reaches -1.67 mV/K in a DES consisting of ethylene glycol and choline chloride. Spectroscopic analysis reveals that this is due to the strong interactions between the redox couple and the DES. Furthermore, the cell can operate over a wide temperature range of $135\sim 165 \text{ }^\circ\text{C}$. This result is a desired feature for waste-heat recovery applications.

1. 研究内容

$100\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ の中温域の廃熱は、産業界から豊富に供給されているにもかかわらず、その多くは回収されずに捨てられているため、その回収は重要な課題である。中温熱回収用の熱化学電池の電解質は、約 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ の高温においても優れた熱安定性が必要である。このため、イオン液体 (IL) や MPN、DMSO、 γ -ブチロラクトンなどの高沸点有機溶媒を用いた熱電変換システムが開発されている。これらの溶媒は、その温度での熱安定性が高く、揮発性も無視できるので、中温の廃熱利用には適している。一方で、IL を用いた熱化学電池

は水系に比べて Se が低いものが多い。式 (1) に示すように、サーモセルの Se は ΔS に比例する。

$$Se = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\Delta S_{rc}}{nF} \quad (1)$$

ここで、 ΔE は開放電位、 ΔT は温度差、 ΔS は酸化還元種の部分モルエントロピーの変化 (酸化還元反応エントロピー)、 n は反応中の電子数、 F はファラデー定数である。IL は分子間相互作用が小さくなるように設計されているため、酸化還元反応エントロピーは小さく、Se の増強は制限される。したがって、高い酸化還元反応エントロピー

ーと広い動作温度を併せ持つ電解質が求められる。本研究では、電解質として深部共晶溶媒 (DES) を用いることで、高い Se と中温域での作動性を両立させた新しいサーモセルシステムを提案した。DES は有機塩と水素結合供与体の共晶混合物で、混合物の融点が著しく低いものを指す。DES の低融点は、水素結合供与体がイオン種と錯形成し、錯体中のイオン電荷の非局在化を促進することに起因していると考えられる。この現象により混合物の融点が低下するため、DES は室温で液体として存在する。バルクの DES の物性は IL と似ており、特にその熱安定性は高いが、構成分子の水素結合性などが強い溶媒和を実現できると考えた。本研究では塩化コリン (ChCl) とエチレングリコール (EG) の 1:2 混合物からなるエタリンと呼ばれる DES の 1 つを利用した。

エタリンサーモセルの Se 測定を精緻に行った。図 1a は、温度差に対してプロットされたセルの開回路電位 (V_{oc}) である。このプロットの傾きから、15 mM の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ を用いた場合のサーモセルの Se は -1.67 mV K^{-1} と見積もられた。

この高い Se は溶媒和とエントロピー差に由来する。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ に比べて表面電荷密度が高く、それによって水素結合が強く、密な溶媒和殻に包まれる。その結果、2 つの種の間には大きなエントロピー差が生じ、これがエタリン熱電対の高い Se に反映される。Se の濃度依存性を Fig. 2b に示す。エタリン熱電対の Se の絶対値は、溶質濃度の上昇とともに緩やかに減少する。この Se の傾向は、Se が電解質濃度の平方根に比例するデバイヒュッケル理論で説明されるように、静電的相互作用が増大した効果として合理化できる。

エタリン媒体中の様々な濃度の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の溶媒和環境を FT-IR 分光法で調べた。C≡N 伸縮振動は、静電環境および水素結合環境の変化に敏感であるため、異なる溶質濃度におけるその挙動を調べることで、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ を取り巻く溶

媒和構造を例示することができる。酸化還元種の濃度が溶媒-溶質間に形成される H-結合の程度に影響すると推測され、これは Se の傾向を裏付けるものであった。エタリン電解質では、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 濃度の増加により C≡N 伸縮ピークがブルーシフトしていることが確認された。このブルーシフトは、溶媒分子とニトリル配位子との間の水素結合の強度と、さらなる水素結合の形成という 2 つの要因に起因している可能性がある。これらの現象は水素結合の強化または形成が C≡N 結合の締め付けを引き起こし、その結果ブルーシフトを引き起こすことを意味する。これを考慮すると、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 濃度の増加により、エタリンと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 間に形成される水素結合の数が増加することがわかる。一方、水系電解質ではシフトがほとんどなく、酸化還元種と水の水素結合の量は溶質の濃度に影響されないことが示唆された。またスペクトルの結果から、エタリンは水と比較して濃度変化に対して敏感であることがわかった。つまり、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ を導入すると、エタリンの水素結合ネットワークがより容易に破壊され、水素結合供与体であるエチレングリコールが溶質と容易に相互作用できるようになる。エタリンは、エチレングリコールの水酸基、コリン、トリメチルアンモニウム基など様々な官能基からなり、それらが様々な溶媒-溶質相互作用を形成し、ひいてはレドックスカップルを取り巻く溶媒和構造を変化させる可能性がある。エタリンでは H-結合の形成がより容易に起こるため、水と比較してこの溶媒中での変化がより大きくなると考えられる。その結果、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の Se はレドックスカップルの濃度が異なるほど顕著に変化し、図 1 に示す Se の傾向を反映していることがわかった。

エタリン熱化学電池の電力性能を評価するため、電流-電圧関係を調べた (図 1c)。電解質間の ΔT は 29.7 K に保たれ、 T_{hot} を約 165 °C に固定した。エタリン熱化学電池は、図 1c に示すように、水系

よりも高い電力密度を示し、最大で 14 mW m^{-2} に達した。この高い電力性能は、電解液のイオン伝導度が高いことに起因する。さらに、高い動作温度もまた、セル内のイオン輸送を促進することに寄与している。エタリン電解質は、 $T = 165 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 cP 以下の低粘度を示し、最適なイオン輸送とレドックスカップルの熱電セル全体への拡散を可能にすることが明らかになった。

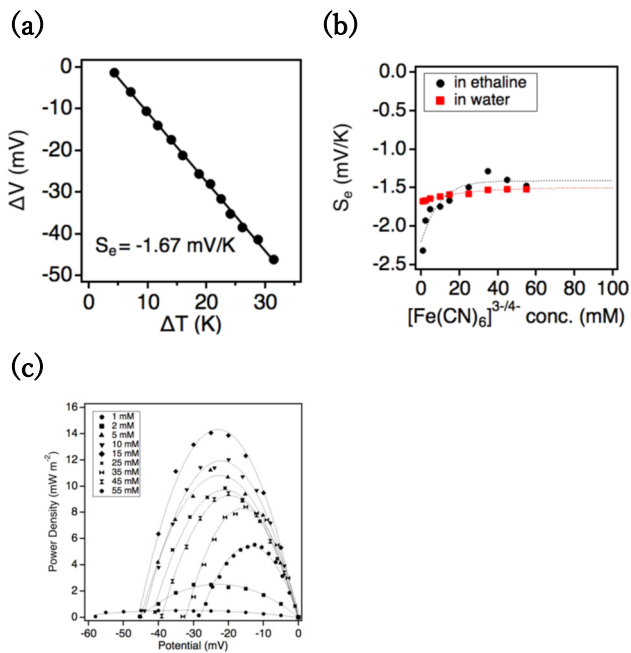


図 1 エタリン熱化学電池のゼーベック係数。(a) エタリンを溶媒とし、 $15 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ からなる熱化学電池の温度差に対する開路電圧 (T_{hot} 約 $165 \text{ }^\circ\text{C}$)。 (b) エタリンおよび水 (赤四角) 系熱化学電池の S_e の濃度依存性。エタリン熱化学電池の出力 ($T_{\text{hot}} = 165 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{cold}} = 135.3 \text{ }^\circ\text{C}$)

2. 発表 (研究成果の発表)

Naura Fakhira Antariksa, Teppei Yamada, Nobuo Kimizuka,

High Seebeck Coefficient in Middle-Temperature Thermocell with Deep Eutectic Solvent, *Sci. Rep.*, 11, 1, 11929-1-7, (2021).

H. Zhou, T. Yamada, N. Kimizuka,

Supramolecular Thermocells based on Thermo-Responsiveness of Host-Guest

Chemistry,

Bull. Chem. Soc. Jpn., 94, 5, 1525-1546, (2021).

Hiroto Eguchi, Takashi Kobayashi, Teppei Yamada, David S. Rivera Rocabado, Takayoshi Ishimoto, Miho Yamauchi,

Inversely polarized thermo-electrochemical power generation via the reaction of an organic redox couple on a TiO_2/Ti mesh electrode, .

Sci. Rep., 11, 1, 13929-13929-1-7, 2021.

Yimin Liang, Joseph Ka-Ho Hui, Masa-aki Morikawa, Hirotaka Inoue, Teppei Yamada, and Nobuo Kimizuka,

High Positive Seebeck Coefficient of Aqueous I^-/I_3^- Thermocells Based on Host-Guest Interactions and LCST Behavior of PEGylated α -Cyclodextrin, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4, 5, 5326-5331, 2021.

Yuki Nagai, Keita Ishiba, Ryosuke Yamamoto, Teppei Yamada, Masa-aki Morikawa, Nobuo Kimizuka,

Light-Triggered, Non-Centrosymmetric Self-Assembly of Aqueous Arylazopyrazoles at the Air-Water Interface and Switching of Second-Harmonic Generation,

Angew. Chem. Int. Ed., 60, 12, 6333-6338, 2021.