

研究ハイライト

熱化学電池は酸化還元反応の平衡電位の温度依存性を利用して、温度差から電気エネルギーを生み出す熱電変換素子の一種である。その熱電変換効率は単位温度差あたりの電位差、ゼーベック係数に比例するため、大きなゼーベック係数を示す材料が求められる。我々は以下の2つの研究により大きなゼーベック係数を有する熱化学電池を実現した。

(1) LCST 反応を利用した高ゼーベック係数を実現した熱化学電池の実現¹⁾

キンヒドロン¹の酸化還元電位の pH 応答性と pNIPAM-アクリル酸共重合体 (Poly(AAC-co-NIPAM)) の温度応答性の pH 変化とを組み合わせることで、 -6 mV/K を越える大きなゼーベック係数を示すことを見出した (図 1)。この高いゼーベック係数は lower-critical solution temperature (LCST) 転移付近で見られることから、ポリマーの LCST 転移に伴って溶液の pH が変化し、それに伴ってキンヒドロン¹の酸化還元平衡電位がシフトしたためであることが明らかになった。さらに、アクリル酸の代わりにアミンを導入した共重合体 (Poly(DMAPM-co-NIPAM)) では、温度に応じた pH 応答が逆転し、それに伴って $+6 \text{ mV/K}$ を越える大きな正のゼーベック係数を得ることも成功した。これは、物質の相転移現象を熱電変換に応用した点で画期的であり、小さな温度差を利用した熱電変換素子の利用に繋がると期待される。

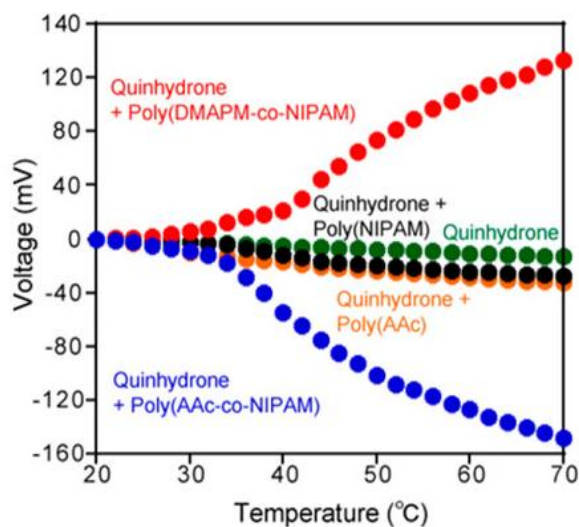


図 1 キンヒドロンと LCST ポリマーの混合溶液を用いた熱化学電池の電位-温度図。

1. *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 17318 (2020).

(2) PCET 反応を利用した熱化学電池の高ゼーベック係数の実現²⁾

プロトン共役電子移動 (PCET) 反応により放出されるプロトンの溶媒和エントロピーを利用した熱化学電池を作成した。ルテニウムトリス (ピイミダゾール) 錯体などのルテニウム錯体は、pH に応じて 1 電子 1 プロトンもしくは 1 電子 3 プロトンの PCET 反応を示す。このルテニウム錯体を用いて熱化学電池を作成したところ、反応プロトン数に応じてゼーベック係数が向上し、最大で -3.7 mV/K に達した。反応プロトン数 1 つあたりやく $1\sim 1.5 \text{ mV/K}$ のゼーベック係数が得られ、約 $100\sim 150 \text{ kJ/mol}$ のエントロピー変化が生じていることが分かった。これは pH 変化に用いるバッファのリン酸もしくはクエン酸のプロトン付加に伴う水和エントロピー変化と良い一致を示し、一連の反応に伴うエントロピー変化を熱電変換に利用できることが明らかになった。

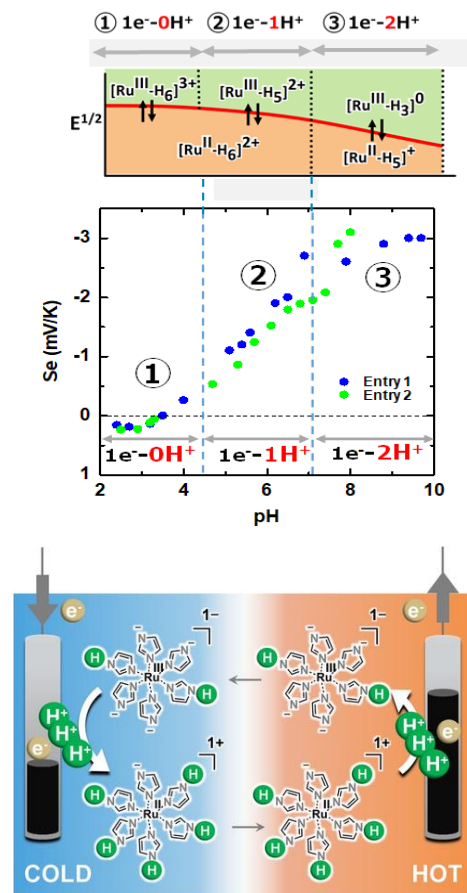


図 2 ルテニウムトリス (ピイミダゾール) 錯体の Pourbaix 図 (上) と熱化学電池のゼーベック係数 (下)。

2. *Chem. Eur. J.*, **27**, 4287 (2021).

INORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

A thermo-chemical battery is a type of thermoelectric conversion device that generates electrical energy from temperature differences by utilizing the temperature dependence of the equilibrium potential of redox reactions. Since the thermoelectric conversion efficiency is proportional to the Seebeck coefficient, the potential difference per unit temperature difference, materials with a large Seebeck coefficient are required. We have developed a thermo-chemical battery with a large Seebeck coefficient through the following two studies.

(1) Realization of thermo-chemical battery with high Seebeck coefficient by using LCST reaction

By combining the pH-responsive redox potential of quinhydrone with the temperature-responsive pH change of pNIPAM-acrylic acid copolymer (Poly(AAC-co-NIPAM)), a large Seebeck coefficient of over -6 mV/K was found. This high Seebeck coefficient was observed near the lower-critical solution temperature (LCST) transition, indicating that the redox equilibrium potential of quinhydrone shifted with the change in pH of the solution due to the LCST transition of the polymer. In addition, the amine was substituted for acrylic acid. Furthermore, in the copolymer with amine instead of acrylic acid (Poly(DMAPM-co-NIPAM)), the pH response was reversed as a function of temperature, and a large positive Seebeck coefficient of over +6 mV/K was obtained. This is a breakthrough in the application of the phase transition phenomenon of materials to thermoelectric conversion, and is expected to lead to the use of thermoelectric conversion devices that utilize small temperature differences.

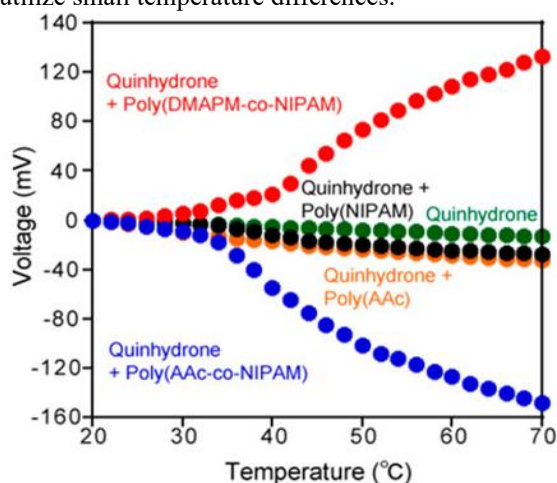


Fig. 1 Potential-temperature diagram of a thermo-chemical battery using a mixed solution of quinhydrone and LCST polymer.

1. *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 17318 (2020)

(2) Realization of high Seebeck coefficient in thermo-chemical batteries using PCET reaction

A thermo-chemical battery utilizing the solvation entropy of protons released by the proton conjugated electron transfer (PCET) reaction was prepared. Thermo-chemical batteries were prepared using ruthenium tris(biimidazole) complexes and other materials, and it was found that the Seebeck coefficient derived from the solvation entropy of the released protons was obtained by changing the pH.

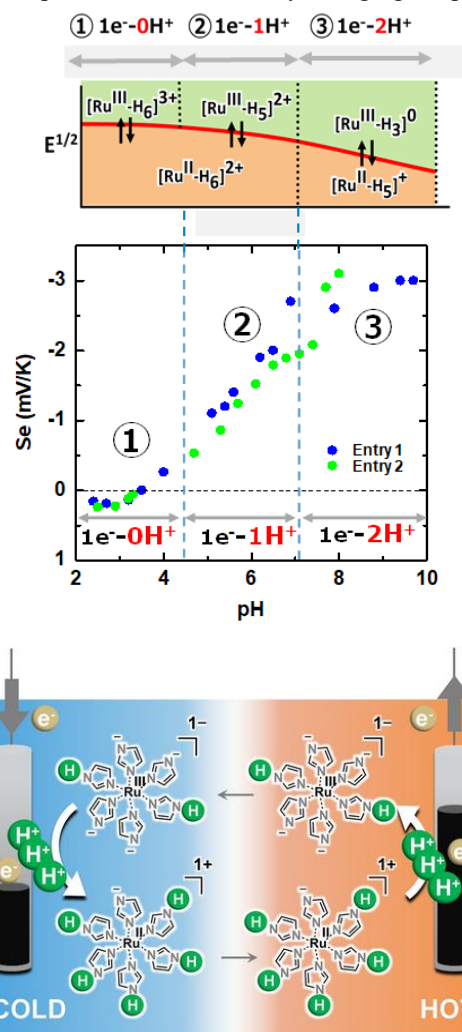


Fig. 2 Pourbaix diagram of ruthenium tris(bi-imidazole) complex (top) and Seebeck coefficient of thermochemical battery (middle). Schematic illustration of a thermocell consisting of PCET complex (bottom).

2. *Chem. Eur. J.*, **27**, 4287 (2021)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) 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**, No.12, pp.6333-6338 (2021).
- 2) Takashi Kobayashi, Teppei Yamada, Nobuo Kimizuka, "A Novel Thermocell System Using Large Solvation Entropy of Proton", *Chem. Eur. J.*, **27**, No.13, pp.4287-4290 (2020).
- 3) Yurina Sekine, Takuya Nankawa, Shunji Yunoki, Tuyoshi Sugita, Hiroshi Nakagawa, Teppei Yamada, "Eco-friendly carboxymethyl cellulose nanofiber hydrogels prepared via freeze crosslinking and their applications", *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, No.12, pp.5482-5491 (2020).
- 4) Benshuai Guo, Yu Hoshino, Fan Gao, Keisuke Hayashi, Yoshiko Miura, Nobuo Kimizuka, Teppei Yamada, "Thermocells Driven by Phase Transition of Hydrogel Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, No.41, pp.17318-17322 (2020).
- 5) Risa Iwami, Teppei Yamada, Nobuo Kimizuka, "Increased Seebeck Coefficient of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Thermocell Based on the Selective Electrostatic Interactions with Cationic Micelles", *Chem. Lett.*, **49**, No.10, pp.1197-1200 (2020).
- 6) Hirotaka Inoue, Yimin Liang, Teppei Yamada, Nobuo Kimizuka, "Enhanced Seebeck Coefficient of Thermocells by Heat-Induced Deposition of I_3^- /Hydrophobized α -Cyclodextrin Complexes on Electrode", *Chem. Commun.*, **56**, No.51, pp.7013-7016 (2020).

2. 解説・総説

- 1) "プロトン伝導性配位高分子の創成", Teppei Yamada, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **61**, pp.46-54 (2013).
- 2) "Designer Coordination Polymers: Dimensional Crossover Architectures and Proton Conduction", Teppei Yamada, Kazuya Otsubo, Rie Makiura, Hiroshi Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, pp.6655-6669 (2013).

3. 著書

- (1) 「プロトン共役電子移動反応を利用した熱化学電池」, 山田鉄兵, 山内美穂, 石元孝佳, セラミックス, **56**, **2**, -特集 水素を活かすセラミックス- (2021).
- (2) 「プルシアンブルーナノ薄膜のプロトン伝導能評価」, 石崎学, 小野健太, 丹野弘也, 金井塚勝彦, 栗原正人, 山田鉄兵, 北川宏, 錯体化学会討論会講演要旨集, 67372 (2017).
- (3) 「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, 九州大学低温センターだより, **12** (2018).
- (4) 「二次電池材料へ向けた配位高分子」, 山田鉄兵, 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター第13号, *LPM Lett.*, **13**, 8-10 (2016).
- (5) 「配位高分子を用いたナノ細孔プロトン伝導体」, 山田鉄兵, *M&BE*, **26**, 19-24 (2015).

4. その他

国内

- (1) 郭本帥, 山田鉄兵, 高帆, 星野友 (国立大学法人九州大学)「電解液, 電解質水溶液および発電装置」, 特開 2018-133319
- (2) 山田鉄兵, 周泓遙, 君塚信夫 (独立行政法人科学技術振興機構)「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」, 特許 6511708 号
- (3) 北川宏, 山田鉄兵, 小林浩和, 向吉恵 (国立大学法人京都大学)「金属ナノ粒子複合体およびその製造方法」, 特許 6188700 号
- (4) 北川宏, 山田鉄兵, 藤江和之 (国立大学法人京都大学, 京セラ株式会社)「多孔性配位高分子ーイオン液体複合体および電気化学デバイス用電解質」, 特許 5924627 号,

海外

- (1) 山田鉄兵, 周泓遙, 君塚信夫 (独立行政法人科学技術振興機構)「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」, 国際公開 WO2017/155046
- (2) 北川宏, 山田鉄兵, 小林浩和, 向吉恵 (国立大学法人京都大学)「金属ナノ粒子複合体およびその製造方法」, 国際公開 WO2014/046107