

# 無機化学研究室

## 研究ハイライト

(1) DES を用いた中温域で作動する熱化学電池を実現<sup>1)</sup>

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。熱化学電池は単位温度差あたりの電位差、ゼーベック係数が高いという利点があるが、いくつかの課題も有する。課題の一つに、溶媒の沸点を超える温度で用いることが困難である点がある。廃熱としては 100~200 °C (中温域) の熱が多く存在しているため、この中温域で作動する電解液が必要である。高沸点な電解液としてはイオン液体が良く知られるが、イオン液体は基質との相互作用が小さいため、酸化還元反応エントロピーおよびゼーベック係数が小さくなる傾向がある。

そこで我々は深共晶液体 (Deep Eutectic Solvent, DES) に着目した。DES は水素結合性の溶媒とイオン性の溶媒を混合したもので、それぞれの相互作用を弱めるために融点が大きく下がり、室温で液体となるものを指す。エチレングリコールと塩化コリンの 2:1 混合物は Ethaline と呼ばれる DES の一種である。この Ethaline を溶媒として、熱化学電池ではベンチマークとなっている  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  を用いた熱化学電池を作成した (図 1)。その結果、Ethaline、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  からなる熱化学電池は  $-1.67 \text{ mV/K}$  という大きなゼーベック係数を示し、また  $165^\circ\text{C}$  でも作動することがわかった。特に  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  が低濃度の条件では非常に大きなゼーベック係数を示し、Ethaline と強く水素結合をしていることが示唆された。

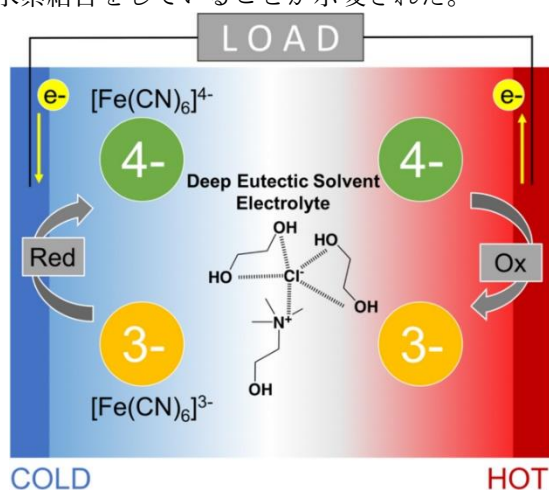


図 1 Ethaline を溶媒として用いた  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  からなる熱化学電池の模式図。<sup>1)</sup>

1. *Sci. Rep.*, **11**, 11929 (2021).

(2) 電気化学ペルチェ効果に対するホスト-ゲスト化学の効果と Onsager の相反定理<sup>2)</sup>

熱化学電池の逆反応に電気化学ペルチェ効果 (Electrochemical Peltier Effect, EPE) がある。EPE では、外部電流の印加に伴って熱の出入りが生じ、ペルチェ素子などと同様に電子冷却が可能である。EPE 効果はこれまでも多数の報告があるものの、ホスト-ゲスト化学などの酸化還元に応答する分子技術を用いた例は無かった。

我々は  $\Gamma/\text{I}_3^-$  を用いた EPE 素子を作成し、引加電流や時間を制御して測定システムを構築した。この EPE 測定システムに  $\alpha\text{-CD}$  を導入したところ、冷却効率が向上した。 $\Gamma/\text{I}_3^-$  を用いた熱化学電池 (図 2 左上) では外部電流の印加に伴って陽極で  $\text{I}_3^-$  への酸化反応が生じ、それにより発熱する。一方陰極では  $\text{I}_3^-$  が 3 つの  $\Gamma^-$  へと還元され、吸熱が生じる。ここに  $\alpha\text{-CD}$  を加えると、陽極では生じた  $\text{I}_3^-$  が  $\alpha\text{-CD}$  に補足されることにより余計に発熱し、逆に陰極側では還元により消費された  $\text{I}_3^-$  が平衡的に  $\alpha\text{-CD}$  から脱離する際に余分の吸熱が生じるためと何が得られる (図 2 右上)。ペルチェ係数の増加率 (図 2 下) は 1.7 倍で、 $\alpha\text{-CD}$  を添加した際の熱化学電池のゼーベック係数の向上率と同じであった。よってホスト-ゲスト化学を用いた EPE についても Onsager の相反定理が成り立つことがわかった。

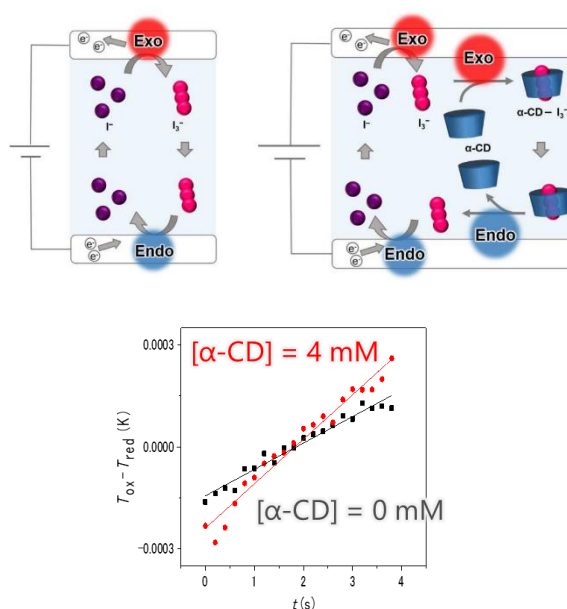


図 2  $\Gamma/\text{I}_3^-$  (左上) およびそれに  $\alpha\text{-CD}$  を添加した (右上) EPE セルの模式図。(下) EPE 効果

2. *Research Square*, DOI: 10.21203/rs.3.rs-654324/v1

# INORGANIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) Thermocell consisting of DES for the use of middle-temperature range<sup>1)</sup>

A thermocell is a class of thermoelectric conversion device that uses the temperature dependence of the redox potential and generates electrical energy from a temperature difference. Thermocells have the advantage of high voltage per unit temperature difference (Seebeck coefficient), while they have several challenges, one of which is the difficulty to use thermoelectric cells at temperatures above the boiling point of the solvent. Due to the enormous amount of waste heat in the temperature range of 100 to 200 °C (i.e. middle-temperature range), an electrolyte that can operate in this middle-temperature range is needed. Ionic liquids are well-known electrolytes with a high boiling point, although the redox entropy and Seebeck coefficient of the ionic liquid thermocell is small because of their small interaction with the substrate. Therefore, we focused on deep eutectic solvents (DES), where hydrogen-bonding solvents and ionic compounds are mixed and their melting points are greatly decreased to become liquids at room temperature due to the weakening of both interactions between the solvents. A 2:1 mixture of ethylene glycol and choline chloride is a type of DES called ethaline. We prepared a thermocell using ethaline as a solvent with  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ , which is regarded as a benchmark in thermocells (Fig. 1). As a result, the thermocell composed of ethaline and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  exhibited a large Seebeck coefficient of  $-1.67 \text{ mV/K}$  and could be operated at 165 °C. In particular, the Seebeck coefficient was very large at low concentrations of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ , suggesting a strong hydrogen bonding with ethaline.

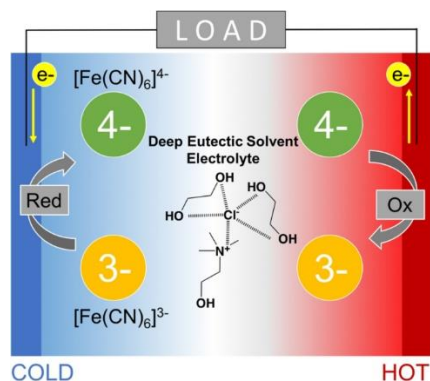


Figure 1. Schematic illustration of a thermocell consisting of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  with Ethaline as a solvent.<sup>1)</sup>

1. *Sci. Rep.*, **11**, 11929 (2021).

### (2) Host-guest chemistry for electrochemical Peltier effect and Onsager's reciprocal theory<sup>1)</sup>

The electrochemical Peltier effect (EPE) is an inverted reaction of the thermochemical battery. In EPE, heat transfer occurs according to the application of an external current, and as a result, enables electronic cooling similar to Peltier devices. Although there have been many reports on the EPE effect, no examples have been reported using redox-responsive molecular techniques such as host-guest chemistry.

We developed an EPE device using  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  and constructed a measurement system by tuning the current and time of applied current. In a thermocell using  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (upper left in Fig. 2), an oxidation reaction to  $\text{I}_3^-$  occurs at the anode upon the application of an external current, which generates heat. On the other hand, at the cathode,  $\text{I}_3^-$  is reduced to three  $\text{I}^-$  anions, resulting in endothermy. When  $\alpha\text{-CD}$  is added to the cathode, extra heat is generated at the anode because the generated  $\text{I}_3^-$  is captured by  $\alpha\text{-CD}$ , while at the cathode side, extra endothermic heat is generated when  $\text{I}_3^-$  consumed by the reduction reaction and is desorbed from  $\alpha\text{-CD}$  (upper right of Fig. 2).

The increase in the Peltier coefficient (bottom of Fig. 2) was 1.7-fold, which is the same as the increase in the Seebeck coefficient of the thermocell when  $\alpha\text{-CD}$  is added. This shows that Onsager's reciprocal theory can be found in the redox-induced host-guest chemistry.

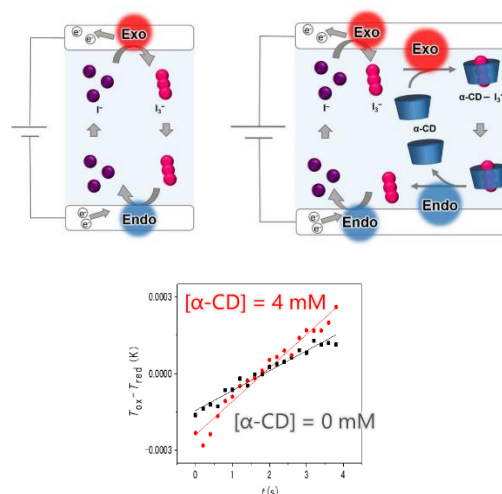


Figure 2. Scheme of  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (upper left) and  $\alpha\text{-CD}$ -added (upper right) EPE cells. (bottom) Result of EPE measurement.

2. *Research Square*, DOI: 10.21203/rs.3.rs-654324/v1

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) Toyotaka Nakae, Hiroto Miyabe, Masaki Nishio, Teppei Yamada, Yoshinori Yamanoi, “Synthesis, structure and photophysical properties of yellow-green and blue photoluminescent dinuclear and octanuclear copper(I) iodide complexes with a disilanylene-bridged bipyridine ligand”, *Molecules*, **26**, No.22, pp.6852 (2021).
- 2) Prince Ravat, Hikaru Uchida, Ryosuke Sekine, Ko Kamei, Akihisa Yamamoto, Oleg Kononov, Motomu Tanaka, Teppei Yamada, Koji Harano, Eiichi Nakamura, “De Novo Synthesis of Free-Standing Flexible 2-D Intercalated Nanofilm Uniform over Tens of cm<sup>2</sup>”, *Adv. Mater.*, **34**, No.22, 2106465 (2021).
- 3) Satoshi Miyatsu, Maiko Kofu, Akihito Shigematsu, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa, Wiebke Lohstroh, Giovanna Simeoni, Madhusudan Tyagi, Osamu Yamamuro, “Quasielastic Neutron Scattering Study on Proton Dynamics Assisted by Water and Ammonia Molecules Confined in MIL-53”, *Struct. Dyn.*, **8**, No.5, 54501 (2021).
- 4) Toyotaka Nakae, Masaki Nishio, Tsukasa Usuki, Minako Ikeya, Chika Nishimoto, Suguru Ito, Hiroshi Nishihara, Mineyuki Hattori, Shigenobu Hayashi, Teppei Yamada, Yoshinori Yamanoi, “Luminescent Behavior Elucidation of a Disilane-Bridged D–A–D Triad Composed of Phenothiazine and Thienopyrazine”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, No.42, pp.22871-22878 (2021).
- 5) Hongyao Zhou, Teppei Yamada, Nobuo Kimizuka, “Supramolecular Thermocells based on Thermo-Responsiveness of Host–Guest Chemistry”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, No.5, pp.1525-1546 (2021).
- 6) Naura Fakhira Antariksa, Teppei Yamada, Nobuo Kimizuka, “High Seebeck Coefficient in Middle-Temperature Thermocell with Deep Eutectic Solven”, *Sci. Rep.*, **11**, No.1, pp.11929-11929 (2021).
- 7) 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<sub>2</sub>/Ti mesh electrode”, *Sci. Rep.*, **11**, No.1, pp.13929-13929 (2021).
- 8) Yimin Liang, Joseph Ka-Ho Hui, Masa-aki Morikawa, Hirotaka Inoue, Teppei Yamada, and Nobuo Kimizuka, “High Positive Seebeck Coefficient of Aqueous I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> Thermocells Based on Host–Guest Interactions and LCST Behavior of PEGylated  $\alpha$ -Cyclodextrin”, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, No.5, pp.5326-5331 (2021).
- 9) Yurina Sekine, Takuya Nankawa, Teppei Yamada, Daiju Matsumura, Yoshihiro Nemoto, Masaki Takeguchi, Tsuyoshi Sugita, Iwao Shimoyama, Naofumi Kozai, Satoshi Morooka, “Carbonated nanohydroxyapatite from bone waste and its potential as a super adsorbent for removal of toxic ions Author links open overlay panel”, *J. Environ. Chem.*, **9**, No.2, pp.105114 (2021).

## 2. 解説・総説

- 1) 中江 豊崇, 西尾 正樹, 山野井 慶徳, “光機能有機ケイ素化合物”, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **76**, pp.31-39 (2020).

## 3. 著書

- (1) 山田鉄兵, 山内美穂, 石元孝佳, 「プロトン共役電子移動反応を利用した熱化学電池」, セラミックス, 56, 2, -特集 水素を活かすセラミックス- (2021).

## 4. その他

-