

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 17 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18995

研究課題名（和文）包接解離現象によるイオンゼーベック効果を用いたゲルエネルギーハーベスターの開発

研究課題名（英文）Gel energy harvester using ionic thermoelectric effect by inclusion-dissociation phenomena

研究代表者

下村 武史（Shimomura, Takeshi）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：40292768

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は温度勾配下におけるイオンのもつエントロピーの輸送現象であるイオン熱電効果に、包接-解離現象を組み合わせ、大きな電位差を示すエネルギーハーベスターを実現することを目的としている。シクロデキストリンをエピクロロヒドリンで架橋したゲル、あるいはアクリレート系ポリマーをマトリックスとしてシクロデキストリンを導入したゲルを作製し、熱電効果の測定を実施した。後者のゲルではシクロデキストリンの導入率を制御することで、導電率の上昇や、ゼーベック係数が向上を実現することができた。本研究の目標とする包接解離現象のイオン熱電効果への相乗効果を確認することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼーベック効果の考え方をイオン熱電効果にもち込むアナロジーの達成を学術的意義ととらえている。半導体のゼーベック効果が大きい理由は、バンドギャップの存在により高温側と低温側の間に熱励起キャリアの濃度差がつく点である。本研究ではこの点に着目し、バンドギャップに相当するものとして、イオンのキャッチ&リリースポテンシャルの導入を実現した。アナロジーを導入により、高分子系ならではの転移現象を導入した系のデザインを実現することが本研究の挑戦的な意義である。熱電技術をキャパシター等エネルギーデバイスに適用することは社会的な意義であり、転移の仕組みを組み込んだ多彩なデザインは大きな波及効果を生む可能性がある。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to realize an energy harvester that exhibits a large potential difference by combining the ionic thermoelectric effect, which is the entropy transport phenomenon of ions under a temperature gradient, with the inclusion-dissociation phenomenon. Thermoelectric effects were measured on gels obtained by cross-linking cyclodextrin with epichlorohydrin or by introducing cyclodextrin into acrylate-based polymer matrix. In the latter gel, by controlling the introduction rate of cyclodextrin, it was possible to realize an increase in electrical conductivity and an improvement in the Seebeck coefficient. We were able to confirm the synergistic effect of the inclusion-dissociation phenomenon and the ionic thermoelectric effect, which was the target of this research.

研究分野：高分子物性、高分子電気物性

キーワード：イオン熱電効果 包接解離 シクロデキストリン 分子チューブ

1. 研究開始当初の背景

近年、導電性高分子を用いた新たなエネルギーハーベスティング技術として熱電変換が注目を集めている。周囲の廃熱を回収し、その一部を電気エネルギーに変換して利用するというこの熱電変換は無機半導体ではすでに実用化もなされており、身近なところではこれを用いた腕時計も実現している。その原理は、温度差を電圧に変換するゼーベック効果を用いており、導電性高分子で高効率での変換が実現できれば、軽量、フレキシブルかつ、資源量も多いため、IoT機器の電力供給をはじめとしてウェアラブル機器の電源などにも活用が期待されている。ここで、この熱電変換と同様な効果が電子系ではなく、イオン系においても実現されている。これは温度勾配による分子の輸送現象であるソレ効果を利用したものであり、イオン熱電効果と呼ばれている。古くから電解質水溶液などで起こることは知られており、電解質水溶液、電解質ゲル、イオン液体などで報告がなされている。このイオン熱電効果は電子熱電変換よりも2~3桁も大きな電圧 (10 mV K^{-1} のオーダー) を得ることができるという特徴を有しているが、熱ガバナニク効果などの電極反応を同時に起こさないと、電位差を得ることはできても、電力を得ることができないため、まだ、その注目は限定的である。

研究代表者は汎用の高分子フィルムに導電性高分子を複合し、可塑性した透明フィルムの熱電変換を実施したところ、巨大なゼーベック効果が得られたのと同時に、ドーパントの種類によってゼーベック係数の符号が反転することがわかった。キャリア種の変化はあり得ないため、原因を調査したところ、温度勾配にともないドーパントイオンに偏在が見られ、イオンゼーベック効果によるものと考えられた (特願 2018-205297)。以上から、対流さえ抑制することができればゲル電解質において、イオンによる熱電効果は容易に発現するとの確信を得た。

また、以前より温度勾配が転移温度を挟めば、ゼーベック効果に劇的な変化をもたらすとの漠然としたイメージをもっていたが、イオン熱電効果であれば、この実現は容易であると考えた。以前より、シクロデキストリンを用いたポリロタキサンの研究を実施していたことから、この包接-解離の転移現象を組み合わせることで、巨大イオンゼーベック効果の発現が可能との着想に至った。

2. 研究の目的

温度勾配下におけるイオンのもつエントロピーの輸送現象であるイオンゼーベック効果に、包接-解離現象を組み合わせ、大きな電位差を示すエネルギーハーベスターを実現し、センサーやキャパシター充電への応用を本研究の目的とした。

熱電変換に用いられるゼーベック効果は温度勾配下でのエントロピーの輸送現象とみなすことができるので、活発に研究されている電子や正孔の輸送によるもの限定されることなく、イオンにおいても類似の効果は発現し、これはソレ効果として知られている。固体電解質や溶媒の対流を抑制した電解質でも発現しうる現象であり、電解質のイオンゼーベック効果とも呼ぶべきこの熱電変換は電子系と比べて巨大な電位差 (ゼーベック係数 $\sim 10 \text{ mV K}^{-1}$) が観測される特徴が知られている (H. Wang, *et al.*, *Adv. Electron. Matter.*, **3**, 1700013 (2017))。ソレ効果に起因する電位差はイオンの濃度と、温度勾配下での化学ポテンシャルの釣り合いによって決定されるが、ここに温度変化に鋭敏なポテンシャルエネルギーを追加すれば、電位差は飛躍的に増大するはずとの発想に至った。

温度変化に鋭敏にイオンのキャッチ&リリースをするためのポテンシャルを組み込んだ仕組みとして、シクロデキストリン (CyD) のヨウ化物イオン (I_x^-) への包接-解離を利用することを考えた(図1)。CyDと I_x^- の包接エネルギーを $2k_B T$ ($T=300 \text{ K}$) 程度と見積もると、十分な温度差を与えれば、高温側と低温側の解離状態の I_x^- に7.4倍程度の濃度差を生み出すことができると見積もっており、 20 mV K^{-1} というゼーベック係数を得ると見積もられる。これを本研究の達成目標とする。

さらに、CyDをCyDの筒状重合体である分子チューブに変更すれば、包接-解離は平衡現象から転移現象へと移行し、巨大な電位差を発現できる。研究代表者らは過去に分子チューブと I_x^- の包接エネルギーを $7k_B T$ 程度と見積もっている (E. Ikeda, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4321 (2000))。高温側と低温側の温度が転移温度を挟めば、解離状態の I_x^- に1000倍程度の濃度差が生まれ、 70 mV K^{-1} という巨大なゼーベック係数 ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度差をつければ、7V程度の電位差) を得ることが可能となる。このため、センサーのみならずキャパシターの充電への利用等が可能となり、これを将来的な出口戦略とする。

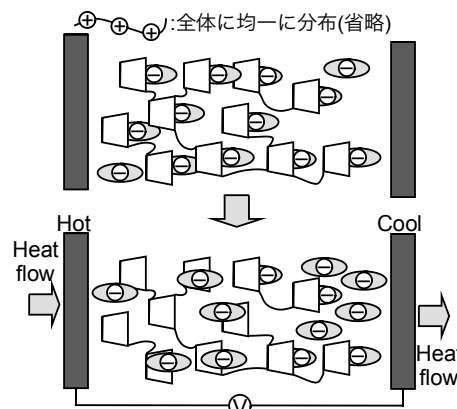


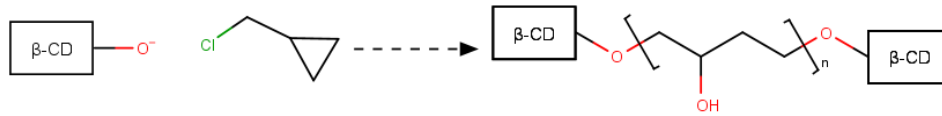
図1 本研究の概念図

3. 研究の方法

電解液を保持するマトリックスとして以下の2つのマトリックスを検討した。

1. ポリ(β -シクロデキストリン)(Poly β -CyD) または β -CyD を過剰なエピクロロヒドリン (EPC) で架橋したゲル:

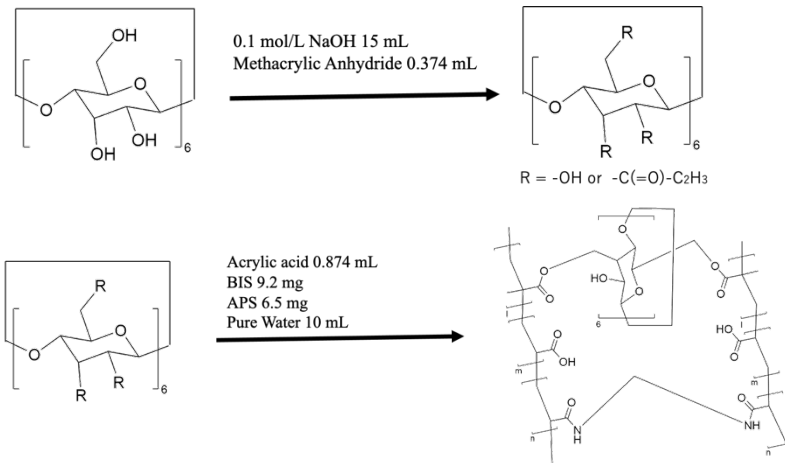
15 mL のサンプル瓶に所定量の CyD を量り取り、濃度をいくつか変更した NaOH 水溶液を 2 mL 添加した後、一晚攪拌しながら溶解させた。これに所定量の EPC を添加し、さらに 70°C に加熱して 12 時間攪拌し、ゲルを得た。得られたゲルは中性になるまで水置換を繰り返した。



スキーム 1 β -CyD を EPC で架橋したゲル

2. β -CyD を修飾したビニルモノマーとアクリル酸の共重合により作製したゲル:

β -CyD 0.7 g とメタクリル酸無水物 0.374 mL を 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 15 mL に溶解させ、常温で 6 時間攪拌した。この溶液を洗浄、脱塩、精製して β -CyD ビニルモノマーを得た。 β -CyD ビニルモノマー 1 g とアクリル酸 0.874 mL、N,N'-メチレンビスアクリルアミド (BIS) 9.2 mg、過硫酸アンモニウム (APS) 6.5 mg を超純水 10 mL 溶解させた。60°C の温度で 12 時間加熱しアクリル酸- β -CyD ポリマーゲルを得た。得られたポリマーゲルに対して水置換を繰り返



した。

スキーム 2 β -CyD ビニルモノマーとアクリル酸の共重合により作製したゲル

電解質は本来、アニオンだけを動かし、カチオンの動きを低下させるために、高分子電解質を用いることを計画していたが、まずはヨウ素ヨウ化カリウム溶液をゲルに浸透させ、用いることとした。純水 1 L に対してヨウ化カリウム 0.11 g、ヨウ素 0.2 g を溶解させヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を調整する。500 mL ビーカーに入れ、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を 250 mL 入れ、CyD ゲル 20 g を浸漬させる。紫外線によりヨウ素が分解することを防ぐためにビーカーをアルミホイルで囲い、この状態で上記の2種類のゲルを漬け、二日静置することで、電解液で膨潤したゲルの作製を行った。

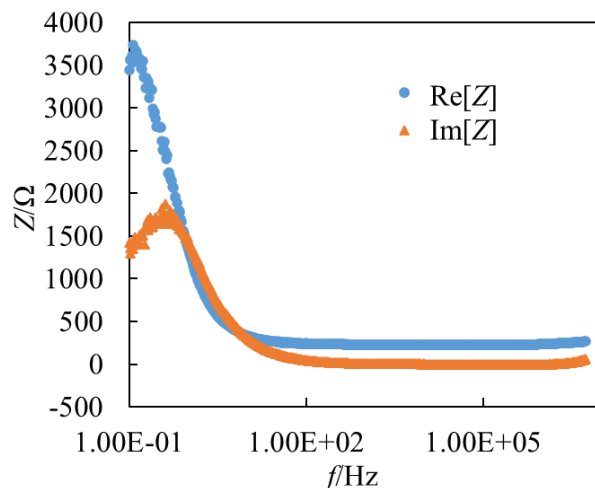
特性評価は既存のグローブボックス内に設置したヒーター、ペルチェクーラーで温度勾配を生成し、アルゴン環境下で導電率、ゼーベック効果を測定した。ただし、イオンゼーベック効果の場合、電極分極のため、直流の測定は意味をなさない。そこで、導電率は既存の LCR メータを用いた交流インピーダンス測定を、ゼーベック係数は既存のデジタルマルチメータまたは LCR メータを用いて、経時変化する電位差を温度変化とともに計測し、過渡的なゼーベック効果を計測し、目標値の達成を目指した。

4. 研究成果

方法 1 において、重合時の NaOH 濃度が 5 w% を超える高 pH 下、かつ 60°C 以上での反応条件下においてのみ、自立したゲルの作製ができた。合成時の安全性を高めるためや、精製の手間を少なくするために可能な限り低濃度の水酸化ナトリウム水溶液で合成を試みたが、反応性の高いグルコースの 2 位、3 位のヒドロキシ基に対して 0.6 倍程度のモル量の水酸化ナトリウム水溶液が必要であるとわかった。

熱電効果は一般に導電率とゼーベック係数から評価される。電子キャリアのゼーベック効果とは異なり、イオン性キャリアのソレー効果では直流の導電率からは正しい導電率は評価できない。そこで、試料のインピーダンス測定を行った (図 2)。10 Hz 以下の低周波領域において、電極分極が観測されることから、イオン性電解質材料であると考えられる。また、電極分極が現

れ始める前の、実部の平滑部分から抵抗値を読み取り、導電率を算出すると 0.2 mS cm^{-1} であることがわかった。導電率の値からはある程度 CyD に包接されていないヨウ化物イオンの存在が



示唆された。次にこのシステムにおいてゼーベック効果の測定を実施した。

図2 β -CyD を EPC で架橋したゲルのインピーダンススペクトル

同様の試料の V - ΔT 測定の結果を以下に示す。測定はアルゴン下で、中心の温度を 296 K、300 K、304 K に固定して行った。一般に、イオンに由来するゼーベック効果は大きなオフセット電圧をもつことが多いが、本系でも約 5 mV と比較的大きなオフセット電圧が観察された。 V - ΔT の関係は線形で有り、良好なゼーベック効果の測定を実施することができた。

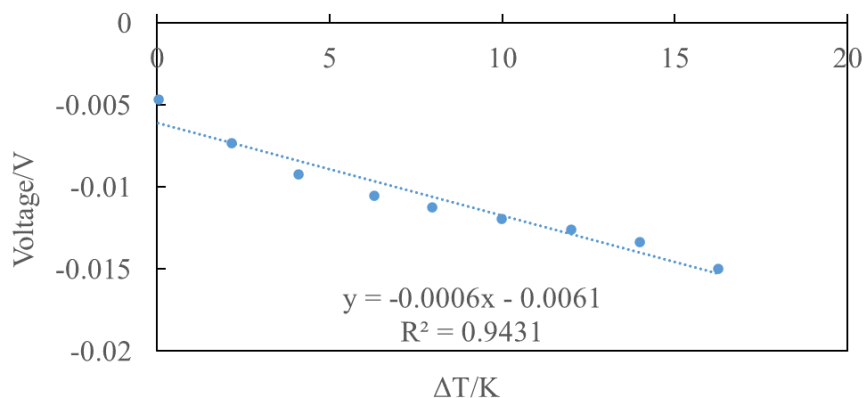


図3 β -CyD を EPC で架橋したゲルの V - ΔT 特性

各サンプルの ΔT に対する起電圧の傾きからゼーベック係数を算出した。その結果を図4に示す。

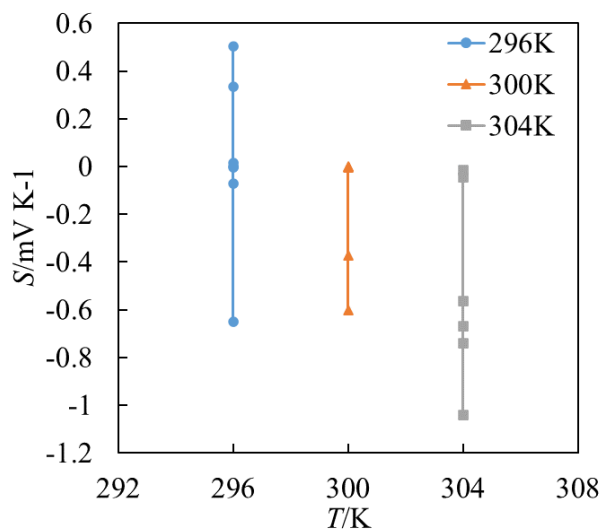


図4 β -CyD を EPC で架橋したゲルのゼーベック係数の温度依存性

中心温度 298 K、300 K での測定では有意なゼーベック係数が観察されなかったが、304 K において有意なゼーベック効果の発現を確認できた。方法 1 で作製したゲルは β -CyD の導入率を制御すると、ゲルの硬さに影響するため、ほとんど導入率の制御ができなかった。このため、 β -CyD の導入率が高すぎて、とくに 298 K、300 K ではフリーなヨウ化物イオンが少なく、有意なゼーベック係数が得られなかったのに対し、これは、温度が上昇したことにより、 β -CyD からヨウ化物イオンが解離し、フリーなヨウ化物イオンが増えたことで、ヨウ化物イオンの濃度差が明確に現れた可能性がある。しかし、ゼーベック係数の大きさはおよそ 1 mV K^{-1} であり、これは報告されているイオン熱電変換のシステムとしては決して大きな値とはいえない。そこで、 β -CyD の導入率の制御を目指して、方法 2 を行うこととした。

まず β -CyD ビニルモノマーの $^1\text{H NMR}$ 測定結果を図 5 に示す。ビニル基に由来する 5.5 ppm 付近にピークが観察されたことから、 β -CyD にビニル基を導入できていると確認できた。

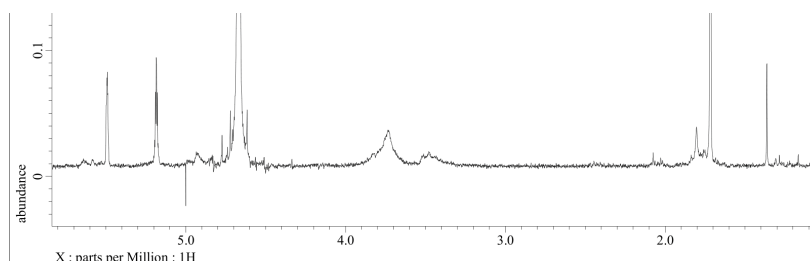


図 5 β -CyD ビニルモノマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトル

続いて熱電測定、導電率測定の結果を表 1 に示す。方法 1 の EPC による架橋ゲルと比較してゼーベック係数と導電率がともに向上している。この理由は β -CyD の濃度を制御することが容易となり、濃度を低下させたことが要因だと考えられる。EPC との架橋ゲルでは架橋度を上げるために β -CyD の導入率を高くする必要があった。そのため β -CyD の包接作用が強く働き、イオンが十分に移動しないという課題があげられた。今回作製したポリマーゲルではアクリル酸と共重合させることで β -CyD の導入率を低下させながらゲルを維持に成功した。よって導電率の上昇が観測された。

表 1 β -CyD 修飾ビニルモノマーとアクリル酸の共重合により作製したゲルの熱電特性

	CyD ratio / %	導電率 / mS cm^{-1}	ゼーベック係数 / mV K^{-1}
ビニル β -CyD ゲル (方法 2)	2.94	0.440	-8.30
CyD-EPC ゲル (方法 1)	6.67	0.187	-1.04

ゼーベック係数においても有意な上昇がみられ、 10 mV K^{-1} に迫る値を観測することができた。まだ導入率の最適化等を実施していないため、さらなるゼーベック係数の向上が期待される。現時点では CyD の導入の効果を十分に証明できていないため、この点についても詳細に検証を進めるべき、実験を行っている。

加えて、方法 2 ではアニオンを包接する CyD に限らず、カチオンを包接するクラウンエーテルやククルビットウリルを導入することも可能であり、アニオンとカチオンを包接できるゲルを高温側、低温側の特性に応じて接合することでより、包接の効果を得るような設計が可能であることに気がついた。すでにククルビットウリルの導入は確認され、より熱電効果に平衡や転移が影響を与えるようなシステムの模索を始めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mano Genki, Murasawa Yoshihiro, Shimamura Keisuke, Iso Ayaka, Kanehashi Shinji, Shimomura Takeshi	4. 巻 139
2. 論文標題 Fabrication, characterization, and thermoelectric properties of soft polyurethane foam loaded with semiconducting poly(3-hexylthiophene) nanofibers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 52354 ~ 52354
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/app.52354	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 蒲谷 勇樹, 下村 武史
2. 発表標題 題 シクロデキストリンポリマーの包接解離平衡を利用したイオン熱電効果
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉井 友哉, 兼橋 真二, 下村 武史
2. 発表標題 P3HTナノファイバーを用いたソフトアクチュエータの開発
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蒲谷 勇樹, 下村 武史
2. 発表標題 シクロデキストリンポリマーの包接解離平衡を利用したイオン熱電効果
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 直史, 下村 武史
2. 発表標題 PEDOT-セルロース複合体の作製と電気物性評価
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉井 友哉, 兼橋 真二, 下村 武史
2. 発表標題 P3HTナノファイバーを用いたソフトアクチュエータの開発
3. 学会等名 2022年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 元 鍾鳴, 下村 武史
2. 発表標題 MEH-PPV/SBSコンポジットフィルムの蛍光特性
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蒲谷 勇樹, 下村 武史
2. 発表標題 シクロデキストリンポリマーの包接解離平衡を利用したイオン熱電効果
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉井 友哉, 兼橋 真二, 下村 武史
2. 発表標題 P3HTナノファイバーを用いたソフトアクチュエータの開発
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蒲谷 勇樹, 下村 武史
2. 発表標題 シクロデキストリンポリマーの包接解離平衡を利用したイオン熱電効果
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 直史, 下村 武史
2. 発表標題 PEDOT-セルロース複合体の作製と電気物性評価
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉井 友哉, 兼橋 真二, 下村 武史
2. 発表標題 P3HTナノファイバーを用いたソフトアクチュエータの開発
3. 学会等名 2022年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木千陽子
2. 発表標題 高分子可塑化膜のイオンによる熱電変換
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下村武史
2. 発表標題 不織布（フレキシブル熱電変換不織布）
3. 学会等名 2021繊維学会基礎講座（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前川裕哉
2. 発表標題 自己修復ゲルの作製と物性
3. 学会等名 2021年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木千陽子
2. 発表標題 高分子可塑化膜のイオンによる熱電変換
3. 学会等名 2021年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島村圭祐
2. 発表標題 PVA:PEDOT/PSSハイドロゲルの特性評価
3. 学会等名 2021年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 小長谷重治、樋上晃裕、和田仁、次田泰裕、中谷敏雄、黒川晴巳、三島隆寛、椎木弘、前野聖二、下村武史 他82名、技術情報協会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 983
3. 書名 導電性材料の設計，導電性制御および最新応用展開	

1. 著者名 高分子学会	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 630
3. 書名 高分子材料の事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Shimomura Lab at TUAT http://web.tuat.ac.jp/~simo/research.html
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------