

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21176

研究課題名(和文)電気化学ペルチェ素子の創成

研究課題名(英文)Creation of electrochemical Peltier devices

研究代表者

山田 鉄兵(YAMADA, Teppei)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：10404071

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):熱化学電池は酸化還元反応に伴うエントロピー変化を利用して、温度差を電気エネルギーに変換する熱電素子の一種である。逆にこのセルに電流を印加することで、温度差を生じさせる電気化学ペルチェ効果に様々な分子技術を導入した。まず電気化学ペルチェ効果を実証する測定システムを設計した。それを用いて、フェロシアン・フェリシアン系において、0.1K程度の冷却効果の確認に成功した。これを1-/13-の系に適用して電気化学ペルチェ効果を実証し、さらに、ホストの導入により冷却効果が増強されることを明らかにした。このことは、包接・脱包接反応を電氣的に誘起し、それによって熱輸送を実現したことを意味する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、超分子化学の観点からは、外部電気回路によりホスト-ゲスト化学反応を誘起できること、またホスト-ゲスト化学反応の反応熱を電子冷却に利用できることを示した点で新規性が高い。また社会的には、温暖化に対して、部屋全体を冷却する代わりに局所的に冷却することでエアコンなどのエネルギー消費を減らす局所冷却技術に新たなデバイスを提案した点で意義が大きい。

研究成果の概要(英文):A thermocell is a type of thermoelectric device that converts temperature differences into electrical energy by utilizing entropy changes associated with redox equilibrium. The inverted reaction is called electrochemical Peltier effect, which produces a temperature difference by applying an electric current to this cell. We introduced various molecular techniques to the electrochemical Peltier effect. First, a measurement system was designed to demonstrate the electrochemical Peltier effect. Using this system, we succeeded in confirming a cooling effect of about 0.1 K in the ferrocyanide/ferricyanide system. We then applied this system to the 1-/13-system to demonstrate the electrochemical Peltier effect, and furthermore, we found the enhanced cooling effect by the introduction of a host molecule. This shows that the inclusion and elimination reactions are electrically induced, thereby realizing heat transport.

研究分野：無機化学、電気化学、超分子化学

キーワード：電気化学ペルチェ効果 ホスト-ゲスト化学 シクロデキストリン 超分子科学 熱化学電池 熱電変換

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

熱化学電池とは、酸化還元反応を利用した熱電変換素子の一種である。I⁻およびI₃⁻からなる熱化学電池を図1に示す。酸化還元平衡にある溶液に温度差を与えると、低温側ではエンタルピー駆動の酸化反応が優勢に、高温側では逆にエントロピー駆動の還元反応が優勢になる。その結果、外部に電気エネルギーを取り出すことが出来る。近年、カーボンナノチューブ電極などにより熱化学電池の性能が飛躍的に向上している (Kang et al., *Nat. Commun.* 2018)。我々はホストゲスト化学やPCET反応、NIPAMのLCST転移の利用などにより熱化学電池のゼーベック係数を向上させられることを明らかにした。すなわち、熱化学電池は半導体材料と比較しても遜色ない熱電変換効率を示すところに来ている。

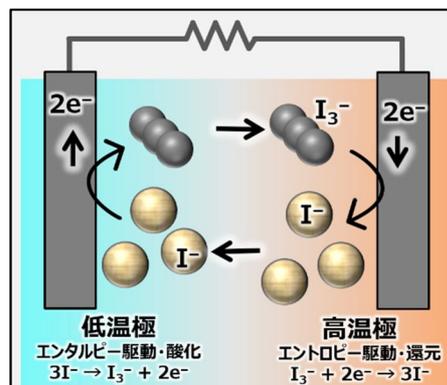


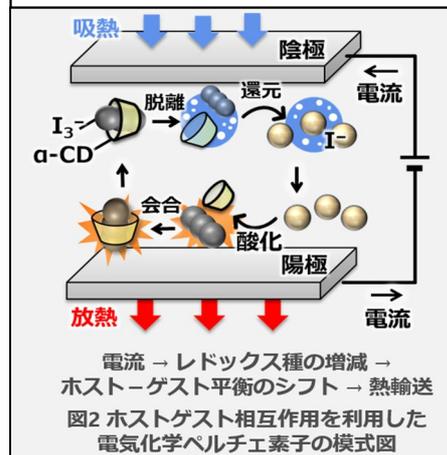
図1 熱化学電池の基本構造

2. 研究の目的

熱電効果の逆反応がペルチェ効果であり、熱を輸送する技術の一種である。近年、エアコンなどに代わる冷却素子が注目を集めており、例えば柔粘性結晶の圧縮効果による高い冷却効果 (Li et al., *Nature*, 2019) や磁気ペルチェ効果 (磁場中で電流印加による冷却で、磁気ゼーベック効果の逆反応、Uchida et al., *Nature*, 2018) など、新たな熱輸送技術に注目が集まっている。本申請では熱化学電池の逆反応を利用してペルチェ効果起こす、電気化学ペルチェ素子を作り出すことに挑戦した。

本研究の目的は、第一に、電気化学ペルチェ素子の測定システムを立ち上げ、実際に冷却効果があるかを実証することである。そこで、内田らの論文 (*Nature*, 2018) などを参考にセルを自作し、測定プログラムを開発して測定を行った。

本研究の第二の目的は、我々が熱化学電池に導入した様々な分子技術を、電気化学ペルチェ素子にも導入し、その冷却効果の向上を図ることである。そこで、I⁻およびI₃⁻からなる熱化学電池にシクロデキストリンを導入し、冷却効果を調べた (図2)。



3. 研究の方法

電気化学ペルチェ効果の評価には自作の実験系を用いた。測定系は測定セル、2つのソースメータ、サーミスタおよび恒温槽からなる。セルは PEEK 樹脂および 2 枚の白金板 (0.5 × 15 × 15 mm³) から成る。セルは 900 μL の電解液を用いて作製した。PEEK 樹脂の空洞 (1 × 1 × 1 cm³) に電解液を充填し、2 枚の白金板を樹脂と接着させてセルを作成した。セルの各電極に、銅テープを用いて金線を貼りつけ、ソースメータに接続した。

電極の温度はシート型サーミスタを用いて行った。サーミスタをもう 1 台のソースメータに接続し、一定時間ごとに定電流を印加した。抵抗値をもとに温度を計算した。非常に小さい電流を印加することでサーミスタで生じるジュール熱 (自己発熱) の影響をなるべく小さくした。ホルダーを用いてセル本体とサーミスタを固定した。ホルダーは 3D プリントにより作製したホルダー本体とシリコンゴムからなる。電極の温度変化がサーミスタに伝わるように、ホルダーを貫通するネジにより電極とサーミスタを物理的に接触させた。

セルに一定電流 (あるいは一定電圧) を印加し、その向きを一定間隔で反転させることで測定を行った。電流印加 (電圧印加) と温度測定は同時に行った。測定セルを恒温槽内に入れ、槽内の温度を 25 ± 1 °C で一定に保った状態で測定を行った。

4. 研究成果

(1) 電気化学ペルチェ測定用装置系の立ち上げとペルチェ効果の観測

測定セルおよびプログラムを自作し、電気化学ペルチェ効果を測定した。[Fe(CN)₆]^{3-/4-} の溶液を用いてセルを作成し、10 秒ごとに電流印加方向を切り替えて測定をおこなった。電流の印加方向を切り替えることで、ジュール熱の効果とゼーベック効果とを切り分けることが出来る。ま

た積算することで、外気温のドリフトなどの影響を排除できる。

結果を図3に示す。図に示すとおり、電流の印加方向を制御することで、約0.1 Kの冷却に成功した。これは、一般に、新規の電子冷却素子(上記の論文)が数 mK 程度の冷却効果を実証することと比較してインパクトのある結果である。

(2) ホスト-ゲスト化学および PCET 反応の利用

ホスト-ゲスト相互作用を電気化学ペルチェ効果(EPE)へと応用した新たなシステムを作成した。これまでに EPE の冷却手法への応用を志向した研究は殆ど行われておらず、性能を向上させる手法については未開拓であった。冷却性能を表す性能として電気化学ペルチェ係数(酸化還元に伴う熱量変化)があり、単位電荷の酸化還元に対してより多くの熱量変化が生じることで効率よい冷却が可能になる。熱化学電池で培った技術を利用して電気化学ペルチェ素子の性能の向上を図った。

過去の報告(Yamada et al., JACS 2016 他)を参考に、 Γ/I_3^- に α -CD を添加することで電気化学ペルチェ素子の性能の向上する。模式図を図2に示す。セルに電流を印加すると、陰極で I_3^- が還元され熱を吸収する一方、陽極で Γ の酸化により放熱する。このとき α -CD が存在すると、陰極では α -CD に包接された I_3^- が吸熱・脱包接される一方、陽極側の酸化により生じた I_3^- を α -CD が包接し発熱することで、輸送される熱量が増加すると期待される。

(1)で作成したセルを用い、4秒ごとに電流の印加方向を切り替えて定電流で温度を計測し、「酸化電流印加 t 秒後の温度 - 還元電流印加 t 秒後の温度」を t に対してプロットした。結果を図4に示す。図に示すように、酸化・還元に伴って温度上昇および低下が見られ、電気化学ペルチェ効果が現れることが実証された。興味深いことに、 α -CD を添加するとこのグラフの傾きが増大する。これは、一定の電流(電荷)の印加により、陽極では Γ が酸化されて I_3^- が生じるのに伴う発熱と、さらに I_3^- が α -CD に包接されることに伴う発熱が生じるためと考えられる。冷却側も同様に I_3^- が α -CD から脱包接される事による冷却効果が生じることで電気化学ペルチェ効果が増大したと考えられる。

(3) 電気化学ペルチェ係数を評価するための理論式

電気化学ペルチェ係数を評価するために、以下の仮定において成り立つ理論式(Eq. 2-1)を用いた。詳細な導出は卒業論文³²に記した。

$$T_{\text{ox}}(t) - T_{\text{red}}(t) = \left(T_{\text{ox}}(0) - T_{\text{red}}(0) - \frac{\Pi}{nFK} |I| \right) e^{-\frac{2K}{c}t} + \frac{\Pi}{nFK} |I| \quad (\text{Eq. 2-1})$$

ここで、 $T_{\text{ox}}(t)$ および $T_{\text{red}}(t)$: 酸化および還元開始後 t (sec) 後の電極温度、 Π : 電気化学ペルチェ係数 (J mol^{-1})、 n : 反応電子数、 F : ファラデー定数 (C mol^{-1})、 K : サーマルコンダクタンス(熱伝導のしやすさを表す値、 W K^{-1}) である。また、 C : セル定数 (J K^{-1})、 $|I|$: 印加電流の大きさ (A) である。特に熱伝導の影響が無視できるとき、Eq. 2-1 は

$$T_{\text{ox}}(t) - T_{\text{red}}(t) = \frac{2\Pi}{nFC} |I|t + \{T_{\text{ox}}(0) - T_{\text{red}}(0)\} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

と書き表せる。したがって、熱伝導の影響が無視できるほど十分短い時間および小さい電流値において $T_{\text{ox}}(t) - T_{\text{red}}(t)$ を時間 t に対してプロットすることで、得られる直線の傾きから電気化学ペルチェ係数を議論できる。

この方向きを比較したところ、 α -CD の添加により電気化学ペルチェ係数が 1.7 倍に増大したことがわかった。この 1.7 倍の増強効果というのは、逆反応の熱化学電池のゼーベック係数の増大効果と同じ倍率である。このことは非平衡熱力学の交差項(熱電特性、ゼーベック係数とペルチェ係数)は互いに等しいというオンサガーの相反定理が、ホスト-ゲスト系と熱電効果との間にも成り立つことを示唆していると考えられる。すなわち、熱化学電池において性能指数 ZT が大きなシステムを用いることで電気化学ペルチェ素子の性能が向上することが明らかになった。

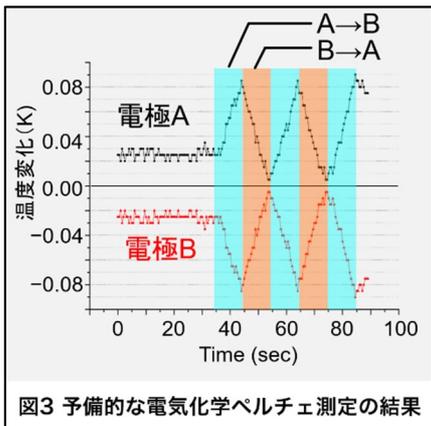


図3 予備的な電気化学ペルチェ測定の結果

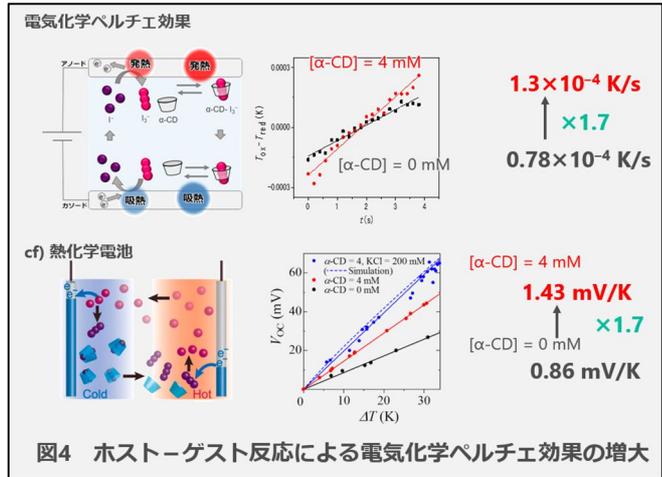


図4 ホスト-ゲスト反応による電気化学ペルチェ効果の増大

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Sekine Yurina, Nankawa Takuya, Yamada Teppei, Matsumura Daiju, Nemoto Yoshihiro, Takeguchi Masaki, Sugita Tsuyoshi, Shimoyama Iwao, Kozai Naofumi, Morooka Satoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Carbonated nanohydroxyapatite from bone waste and its potential as a super adsorbent for removal of toxic ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 105114 ~ 105114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jece.2021.105114	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 -
1. 著者名 Nagai Yuki, Ishiba Keita, Yamamoto Ryosuke, Yamada Teppei, Morikawa Masa aki, Kimizuka Nobuo	4. 巻 60
2. 論文標題 Light Triggered, Non Centrosymmetric Self Assembly of Aqueous Arylazopyrazoles at the Air/Water Interface and Switching of Second Harmonic Generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 6333 ~ 6338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202013650	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 -
1. 著者名 Kobayashi Takashi, Yamada Teppei, Tadokoro Makoto, Kimizuka Nobuo	4. 巻 27
2. 論文標題 A Novel ThermoCell System Using Proton Solvation Entropy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 4287 ~ 4290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004562	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 -
1. 著者名 Sekine Yurina, Nankawa Takuya, Yunoki Shunji, Sugita Tsuyoshi, Nakagawa Hiroshi, Yamada Teppei	4. 巻 2
2. 論文標題 Eco-friendly Carboxymethyl Cellulose Nanofiber Hydrogels Prepared via Freeze Cross-Linking and Their Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 5482 ~ 5491
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00831	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 -

1. 著者名 Guo Benshuai, Hoshino Yu, Gao Fan, Hayashi Keisuke, Miura Yoshiko, Kimizuka Nobuo, Yamada Teppei	4. 巻 142
2. 論文標題 Thermocells Driven by Phase Transition of Hydrogel Nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17318 ~ 17322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c08600	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 -

1. 著者名 Iwami Risa, Yamada Teppei, Kimizuka Nobuo	4. 巻 49
2. 論文標題 Increased Seebeck Coefficient of [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ /3 ⁺ Thermocell Based on the Selective Electrostatic Interactions with Cationic Micelles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1197 ~ 1200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200410	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 -

1. 著者名 Inoue Hiroataka, Liang Yimin, Yamada Teppei, Kimizuka Nobuo	4. 巻 56
2. 論文標題 Enhanced Seebeck coefficients of thermocells by heat-induced deposition of I ₃ ⁻ /hydrophobized-cyclodextrin complexes on electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7013 ~ 7016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02356F	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0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ウェブサイト
<https://inorg.chem.s.u-tokyo.ac.jp/>

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
---------	---------