

IoT社会・ゼロエミッション社会に向けた 電気化学熱電変換

数理物質科学研究群 物理学学位プログラム 井上 大
数理物質系 福住 勇矢

1. はじめに

IoT社会・ゼロエミッション社会の実現には、身近な生活環境中のエネルギーから電気エネルギーを作り出すエネルギーハーベスト技術の開発が重要である。その技術の一つとして、電気化学ゼーベック効果を用いた熱電変換セルが注目されている[1]。

ここでは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液を使用した熱電変換セルを一例に、動作原理を簡単に説明する。図1に熱電変換セルの模式図を示す。電極間に温度差を印加すると、高温側の電極で酸化反応 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^-$) が進行する一方、低温側で還元反応 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) が進む。全体として電極間に電位差が発生し、外部回路を接続すると電流の取り出しが行われる。電極反応で発生した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は緩やかに電解液中を反対方向に移動することで、反応は持続的に進行する。この熱電変換セルの性能を決定づける重要なパラメータが電

気化学ゼーベック係数 α ($= dV/dT$: V は酸化還元電位、 T は温度)である。電気化学熱電変換の実用化には、より大きな α を示す溶液の探索が必要である。当研究グループでは2019年より、溶液の α に関する研究を始めた。

ところで、実際の α の決定法は文献によって実に様々である[1][2]。研究を始めるにあたり、当グループでも独自に最良の α の決定法を確立する必要が生じた。

さらに、 α の決定に留まらず、現象の微視的な理解は重要である。熱力学の観点から、 α は酸化還元反応に伴う系のエントロピー変化 ($\Delta S \equiv S_{\text{red}} - S_{\text{ox}}$) を素電荷で除したものに等しい。溶液系のエントロピー変化を議論するには酸化(還元)状態の溶質まわりの配位環境を知る必要があり、これにはX線吸収分光(XAFS)測定が有効である。そこで、XAFS測定に適する液体セルが必要になった。

本稿では、工作部門で設計相談・機械工作委託をした(i) α 決定用の熱セルの開発と(ii) XAFS測定用セル(透過法・蛍光法)の開発についてまず紹介する。そして(iii)これらの装置によって得られた結果と今後の展望について簡単に述べる。

2. α 決定用の熱セルの開発

α は、印加した電極間の温度差 ΔT に対して生じた起電力 ΔV の傾きから決定する。よって、両極の温度を独立にモニター・制御し、同時に電極間の電圧を測定する必要がある。また、短時間で正確な温度制御が可能ないように、少量の溶液で測定できることが望ましい。

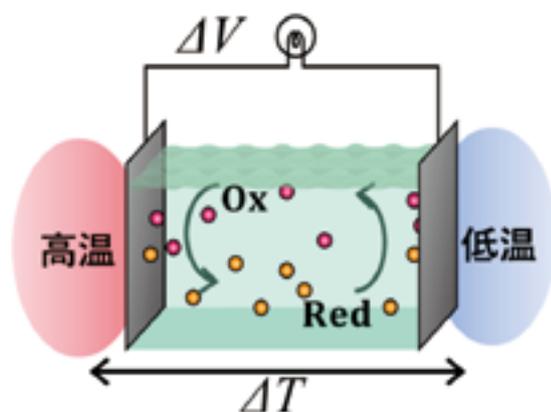


図1 熱電変換セルの模式図。Ox(Red)は電解液に溶解した溶質の酸化状態(還元状態)を表す。電極間の温度差 ΔT から起電力 ΔV が発生する。

図2に、今回開発した α 決定用の熱セルの設計図を示す。中心の試料室は数百 μ Lの溶液で満たされ、両端を白金電極で挟み、熱電対を仕込んだアルミを接続する。アルミのネジ径や厚みは、セルの組み立てがしやすく熱応答性が良い仕様を工作部門と検討した。アルミの外側にはペルチェ素子を接続させ温度制御する。さらに測定可能な温度幅を広げるため、ペルチェ素子の外側にヒートシンク・ファンを接続し、ペルチェ素子自体に生じる温度差を維持させる工夫を行った[3]。

図3に、 α 決定用の熱セルのテスト測定結果を示す。テストには $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液を用いた。1時間程度の短い測定時間にもかかわらず、0.1 Kオーダーの精度で安定した温度制御ができ、昇温過程(赤)と降温過程(青)での結果が一致した。これはセル全体の熱応答性が優れていることを示し、実験に十分な性能を発揮しうることが確認できた。

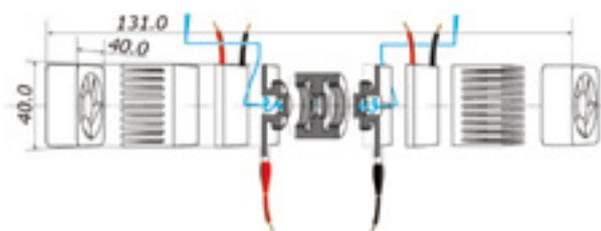


図2 溶液用熱セルの設計図。中心が試料室で、両端を白金電極とねじ込み式のアルミ部材で挟む。ペルチェ素子で両端の電極温度を独立に制御し、温度差によって生じる起電力を測定する。

3. X線吸収分光 (XAFS) 測定用セルの開発

XAFS測定は、エネルギーを変えながら試料に放射光X線を入射し吸収スペクトルを得る測定方法で、透過法と蛍光法がある。本実験において試料は液体であるため、測定用セルではX線が入出射できる窓が必要である。また、短時間で容易に組み立てられ測定時間中溶液を十分に保持し続けられることが必要である。

図4に、開発した(a)透過法用と(b)蛍光法用のXAFS測定用セルの写真と(c)測定の配置を示す。透過法と蛍光法は測定する溶液の濃度領域によって使い分ける。試料には有機溶媒を想定しているため、セル本体にPTFEを用いた。透過法用セルでは、窓材にカプトンシートを使用し、押さえ板でカプトンを固定する。使用する有機溶媒によってX

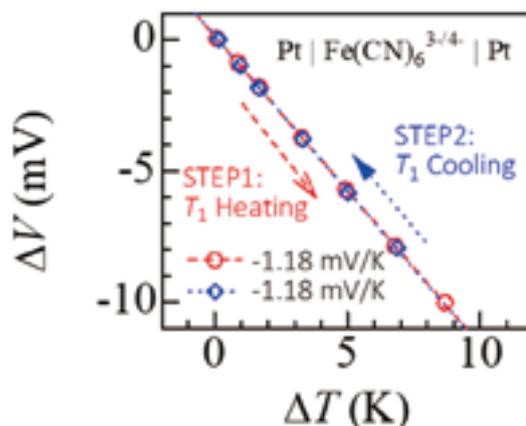


図3 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の α 測定結果。赤は昇温過程、青は降温過程をそれぞれ表す。

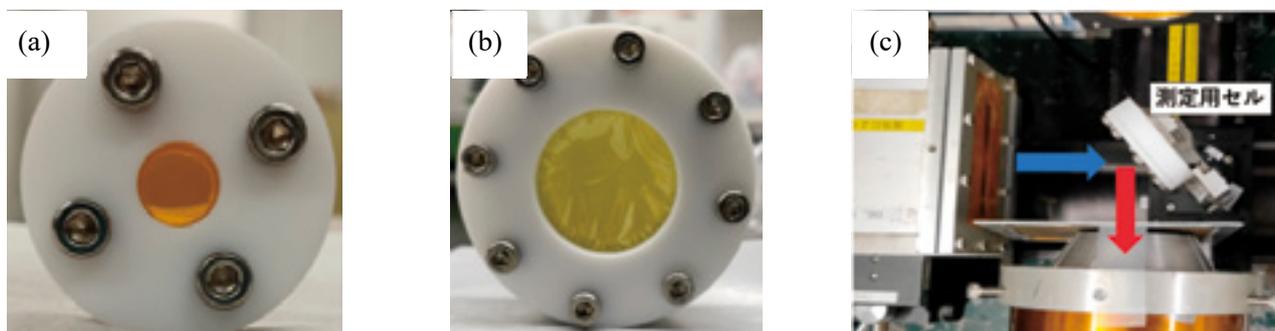


図4 (a)透過法用と(b)蛍光法用のXAFS測定用セル。(c)はPFでの蛍光収量法測定の様子。青矢印は入射X線、赤矢印は蛍光X線を表す。

線の透過率が異なるため、厚さが異なる中板を複数作製し、光路長の溶液厚さ（光路長）を制御できるように設計した。蛍光法用セルでは、長時間の測定に耐えるよう工作部門と検討し、Oリングで気密性を強化している。

図5に、作製した測定用セルの気密性のテストの様子を示す。透過法用セルでは、測定に必要な15-30分程度の時間は十分な量の液体が保持されるが、2時間経つと気泡が大きくなることが分かった。一方、蛍光法用セルでは測定に必要な1-2時間を大きく超えてもセル内の気泡は極めて小さいままであり、Oリングの効果があつた。いずれのセルも、XAFS測定に十分適していることが分かった。

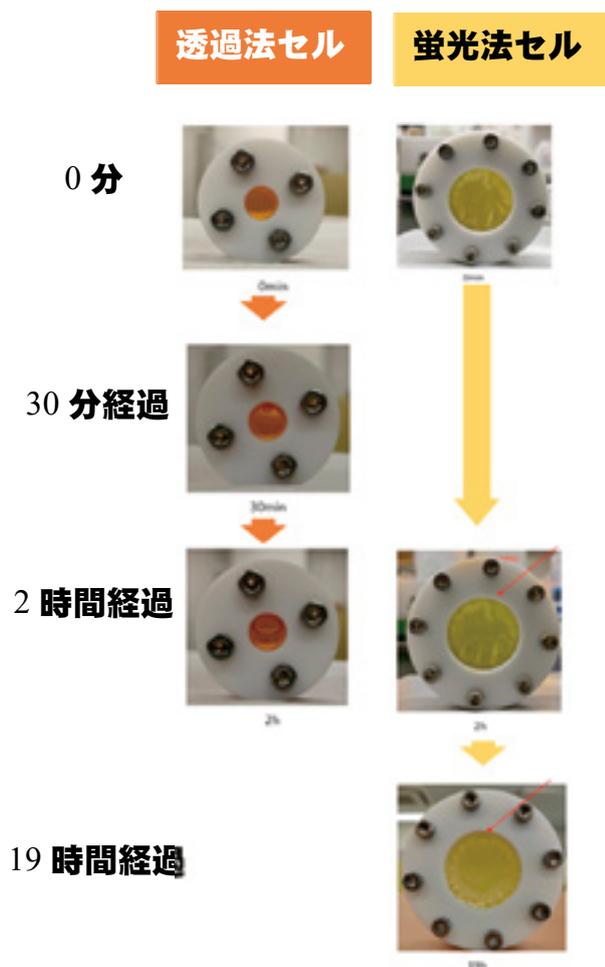


図5 透過法用と蛍光法用のXAFS測定用セルのリークテスト写真。透過法用は2時間後に半分程度が気泡になっているが、蛍光法用は19時間たっても気泡（赤矢印）が極めて小さいまま維持された。

4. 熱セル・XAFSセルにより得られた結果

ここからは、開発した2つのセルで得られた研究成果を紹介する。

α 決定用の熱セルを用いて、溶質 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ を用いた16種類の有機溶媒における α を決定した。試料は、有機溶媒に $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を10 mMずつ溶解し作製した。用いた有機溶媒は、エタノール (Et)、1-プロパノール (1Pr)、2-プロパノール (2Pr)、1-ブタノール (1Bu)、2-ブタノール (2Bu)、イソブチルアルコール (iBu)、エチレングリコール (EG)、グリセリン (glycerin)、アセトン (acetone)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、炭酸プロピレン (PC)、テトラヒドロフラン (THF)、アセトニトリル (MeCN)、酢酸エチル (EA) であり、これらの溶媒はプロトン性と非プロトン性に分けられる。

図6に、(a) プロトン性溶媒、(b) 非プロトン性溶媒における起電力の温度依存性を示す。塗りつぶしが昇温過程、中空きが降温過程を表す。すべての溶液において昇温過程、降温過程が一致し、熱履歴は見られない。傾き α は0.14~3.6 mV/Kと幅広く分布し、顕著な溶媒分子依存性が確認された。

次に、XAFS測定でFeイオンまわりの局所構造を調べた。測定はKEKのフォトンファクトリー (PF)

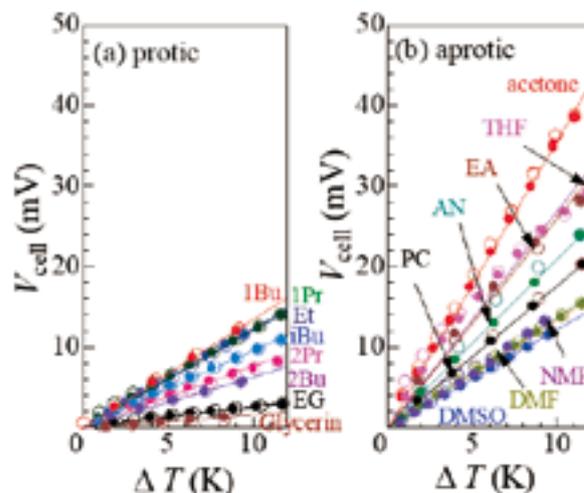


図6 (a) プロトン性溶媒、(b) 非プロトン性溶媒における起電力の温度差依存性。傾きが α に対応する。

BL-9A を利用した。

図 7 に Fe^{2+} 溶液の FeK 端吸収端プリエッジスペクトルを示す。縦軸が吸光度、横軸がエネルギーである。また、溶媒名の後の括弧内には、図 3 で得られた α の値が示されている。プリエッジスペクトルは $1s \rightarrow 3d$ への電子励起に対応し、選択則により禁制遷移であるためメインピークに比べて強度が弱い。溶液中の Fe イオンは通常 FeL_6 として 6 つの溶媒分子 (L) が配位する八面体構造をとる。八面体構造は Fe イオンの d 軌道と配位子の p 軌道との混成が弱く、強度が小さいダブルピークを示す。しかし、対称性が低下し配位子の p 軌道との混成が大きくなると、ピーク強度が増しシングルピークとなることが知られている [4]。図 5 では、 α の値が小さい EG ではダブルピークであることがわかる。他方、 α の値が大きい acetone, THF, PC では、ピーク強度が増し、シングルピークに変化していることがわかる。したがって、 α が大きな溶媒分子は、Fe まわりの対称性が低下することを示唆する結果が得られた。

5. まとめと今後の展望

本研究では、熱電変換セルの α の決定や、溶液の X 線吸収分光測定を装置開発の段階から行った。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ を用いた有機溶液では、 α の顕著な溶媒分子依存性が見られた。また X 線吸収分光測定により、

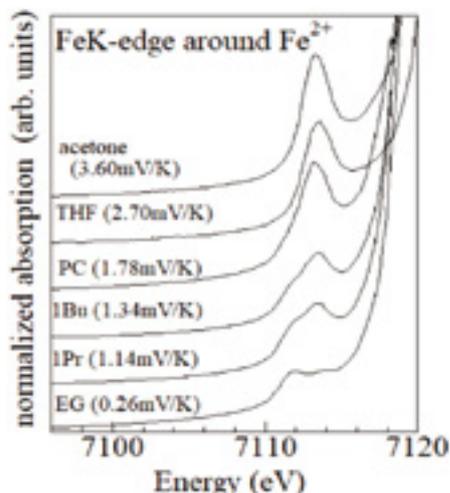


図 7 Fe^{2+} 溶液の FeK 吸収端プリエッジスペクトル。括弧内に α の値を示す。

α が大きな溶液では Fe^{2+} まわりの対称性が低下していることを示唆する結果が得られた。

今後は XAFS 測定をより詳細に行い、EXAFS 解析を通じて Fe イオンまわりの局所構造（配位子、配位数、結合長等）を明らかにしていく。

6. 謝辞

今回、工作ニュースに寄稿する機会を頂きました。本研究で用いた装置の設計・実験の導入には、数理工学系の守友浩教授、丹羽秀治助教のご指導・ご助言を頂きました。ここに感謝の意を示します。工作部門の方々には、熱セルの増設・改良など、多数のお願いに丁寧に対応して頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。特に XAFS 測定セルはビームタイムが迫っている中、迅速に対応して頂き、無事に間に合い測定することができました。今後ともお世話になりますが、どうぞよろしくお願い申し上げます。

参考文献

- [1] J. Duan, G. Feng, B. Yu, J. Li, M. Chen, P. Yang, J. Feng, K. Liu and J. Zhou., *Nat Commun.* 9, 5146 (2018)
- [2] J. Kim, J. Lee, R. Palem, M. Suh, H. Lee and T. Kang., *Sci Rep.* 9, 8706(2019)
- [3] Y. Fukuzumi, K. Amaha, W. Kobayashi, H. Niwa and Y. Moritomo., *Energy Technol.* 6, 10 (2018).
- [4] T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 6297 (1997)
- [5] D. Inoue, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.* 90, 033602 (2021) Editors' Choice

連絡先

井上大 s2130038@s.tsukuba.ac.jp