

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/155046 A1

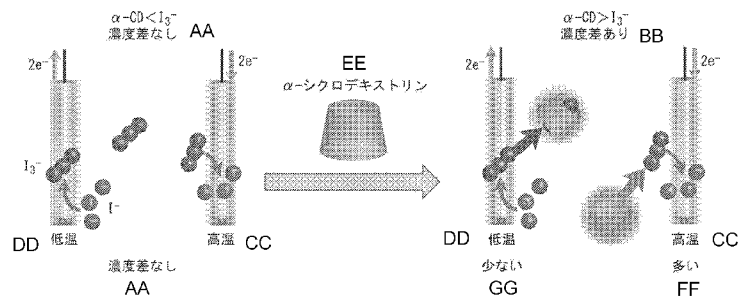
- (51) 国際特許分類:
H01L 37/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
G01K 7/02 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
H01L 35/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009511
- (22) 国際出願日: 2017年3月9日(09.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-046309 2016年3月9日(09.03.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 山田 鉄兵(YAMADA Teppei); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 周 泓遥(ZHOU Hongyao); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 君塚 信夫(KIMIZUKA Nobuo); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL, AND THERMOELECTRIC CONVERSION DEVICE, THERMO-CHEMICAL BATTERY AND THERMOELECTRIC SENSOR HAVING SAID MATERIAL

(54) 発明の名称: 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

[図3]



- AA Concentration difference absent
- BB Concentration difference present
- CC High temperature
- DD Low temperature
- EE α -cyclodextrin
- FF Large
- GG Small

(57) Abstract: Provided are a thermoelectric conversion material having a considerably increased Seebeck coefficient, and a thermo-electric conversion device, a thermochemical battery and a thermoelectric sensor which include the material. The thermoelectric conversion material of the present invention comprises a redox couple and a trapping compound by which only one of the redox couple is selectively trapped at low temperature and released at high temperature.

(57) 要約: ゼーベック係数を大幅に増加させる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を提供する。本発明の熱電変換材料は、レドックス対と、前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物と、を有する。



WO 2017/155046 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、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に関する。

本願は、2016年3月9日に、日本に出願された特願2016-046309号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 廃熱などの微少なエネルギーを電力に変換するため、熱電変換材料が近年注目を集めている。中でもモバイル機器などへのエネルギー源として、薄くて効率の良い熱電変換材料に期待が集まっている。しかし、従来の合金系熱電変換材料には、熱伝導性が高く、ゼーベック係数 (S_e) が低いという欠点があった。そこで、酸化還元可能なイオンの溶液を用いた熱電変換材料の一種である熱化学電池が、近年注目を集めている（非特許文献1）。

[0003] 従来の固体の熱電合金のゼーベック係数 (S_e) が約 0.2 mV/K であるのに対して、熱化学電池はゼーベック係数 (S_e) が一桁大きい値を持ちながら、低コストで製造できることが期待されている。例えば、 I^- と I_3^- からなる熱化学電池では、酸化還元平衡により形成される平衡電位が、高温と低温ではずれることにより電位を発生する。そのゼーベック係数は約 $600 \mu\text{V/K}$ となり、合金系熱電変換材料と比較して高いことが知られている。しかしながら、電解質の伝導性が低い問題があった。一層のゼーベック係数の向上が必要とされていた（非特許文献2）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：シーオドー・ジェー・エーブラハム (Theodore J. Abraham) ら、「ハイ・シーベック・コイフィシエント・レド

ックス・アイオニック・リキッド・イレクトロライツ・フォー・サーマル・エナジー・ハーベスティング (High Seebeck coefficient redox ionic liquid electrolytes for thermal energy harvesting)」、エナジー・アンド・インバイオレンメンタル・サイエンス (Energy & Environmental Science)、(英国)、2013年、第6巻、p. 2639-2645

非特許文献2：シーオドー・ジェー・エーブラハム (Theodore J. Abraham) ら、「シーベック・コイフィッシェンツ・イン・アイオニック・リキッドズ・プロスペクツ・フォー・サーモ・イレクトロケミカル・セルズ (Seebeck coefficients in ionic liquids—prospects for thermoelectrochemical cells)」、ケミッカル・コミュニケーションズ (Chemical Communications)、(英国)、2011年、第47巻、p. 6260-6262

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記のような問題を解決するため、ゼーベック係数を向上させる新たな手法として、レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出することが可能な捕捉化合物に着目した。レドックス対がヨウ化物イオン (I^-) と三ヨウ化物イオン (I_3^-) である場合の具体的な例としては、ホスト・ゲスト化学に着目し、例えば、シクロデキストリンを電解液に加えることで、低温では I_3^- がシクロデキストリンに捕捉される一方、高温では I_3^- が放出されるため、酸化還元平衡電位が大きくなる。これによりゼーベック係数を向上させ、熱電変換効率を向上させた熱電変換材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出す

る捕捉化合物を電解質に添加することにより、ゼーベック係数を従来の熱電変換材料より向上させることが可能であることを見出した。ヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンからなる熱化学電池の具体例の場合、三ヨウ化物イオンを低温で捕捉し、かつ、高温で放出するシクロデキストリンを添加することで、ゼーベック係数 (S_e) を 2 mV/K 程度まで向上させることが可能であることを見出した。

本発明は以下の [1] ~ [11] の通りである。

[0007] [1] レドックス対と、

前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物と、を有することを特徴とする熱電変換材料。

[2] 前記捕捉化合物が環状化合物、らせん状化合物からなる群から選択された少なくとも1種以上であることを特徴とする [1] に記載の熱電変換材料。

[3] 前記捕捉化合物が低温において自己集合する分子であることを特徴とする [1] または [2] のいずれかに記載の熱電変換材料。

[4] 前記捕捉化合物が包接化合物を形成するホスト化合物であることを特徴とする [1] または [2] のいずれかに記載の熱電変換材料。

[5] 前記捕捉化合物が、シクロデキストリン、デンプン (アミロース)、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシドからなる群から選択された1種以上であることを特徴とする [1] または [2] に記載の熱電変換材料。

[6] 前記レドックス対は、ヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオン、フェロシアン化物イオンとフェリシアン化物イオン、コバルトトリスビピリジン (I I) とコバルトトリスビピリジン (I I I) からなる群から選択された1対であることを特徴とする [1] ~ [5] のいずれか一項に記載の熱電変換材料。

[7] 前記捕捉化合物を低温において自己集合させる電解質を更に含むことを特徴とする [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の熱電変換材料。

[8] [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の熱電変換材料と一对の電極とを備える熱電変換装置。

[9] 前記一对の電極が異なる温度に設定されたことを特徴とする [8] に記載の熱電変換装置。

[10] [8] または [9] に記載の熱電変換装置を含むことを特徴とする熱化学電池。

[11] [8] または [9] に記載の熱電変換装置を含むことを特徴とする熱電センサー。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物を電解質に添加することにより、ゼーベック係数を従来の熱電変換材料より向上させることが可能となる。特に、ヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンからなる熱化学電池にシクロデキストリンを添加することで、ゼーベック係数を $2000 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度まで向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の熱電変換材料を備える熱電変換装置を示す概念図である。

[図2] α -シクロデキストリンによる I_3^- を選択的に包接することを示す概念図である。

[図3] α -シクロデキストリン (α -CD) を添加することより、低温側第1電極付近に I_3^- を選択的に包接することを示す概念図である。

[図4]ゼーベック係数 (S_e) と、 α -シクロデキストリンの添加濃度 ($[\alpha\text{-CD}]_0$) と I_3^- の添加濃度 ($[\text{I}_3^-]_0$) の比 ($[\alpha\text{-CD}]_0 / [\text{I}_3^-]_0$) との関係を示す図である。

[図5]カリウムイオンを含む系において、 α -シクロデキストリンと I_3^- との包接化合物が更にカリウムイオンと自己集合することを示す概念図である。

[図6]錯体の 353 nm の吸光度から評価した溶液中の錯体濃度を示す図であ

る。

[図7] α -シクロデキストリン (α -CD)、 β -シクロデキストリン (β -CD)、 γ -シクロデキストリン (γ -CD) と I_3^- -イオンと包接化合物を形成する結合定数のアレニウスプロットである。

[図8] デンプンの主成分であるアミロースがヨウ素を取り込むことを示す概念図である。

[図9] ヨウ素-デンプン錯体による吸光度の変化 (観測波長 552 nm) を示す図である。

[図10] H型容器を用いて作成した実施例1の熱化学電池を示す概念図である。

[図11] 実施例1のゼーベック係数の評価のプロットである。

[図12] HCl添加後のゼーベック係数 (実線、mV/K) を示す図である。

[図13] I_3^- 包接による電力密度の増加 (電解質: HCl) を示す図である。

[図14] α -CDと電解質を加えた電池の電力密度の経時変化を記録した図である。

[図15] KCl添加後のゼーベック係数 (実線、mV/K) を示す図である。

[図16] 針状結晶の顕微鏡写真である。

[図17] $K[(\alpha\text{-CD})_2 \cdot I_5]$ の結晶構造を示す図である。

[図18] I_3^- 包接による電力密度の増加 (電解質: KCl) を示す図である。

[図19A] ゼーベック係数 (S_e) と、 α -CDの濃度と I_3^- 濃度との比との関係を表す図です。濃度条件: $[CD] = 0 \sim 5 \text{ mM}$; $[I_3^-] = 2.5 \text{ mM}$; $[I^-] = 10 \text{ mM}$; $[KCl] = 0, 200 \text{ mM}$ 。

[図19B] ゼーベック係数 (S_e) と、 β -CDの濃度と I_3^- 濃度との比との関係を表す図です。濃度条件: $[CD] = 0 \sim 5 \text{ mM}$; $[I_3^-] = 2.5 \text{ mM}$; $[I^-] = 10 \text{ mM}$; $[KCl] = 0, 200 \text{ mM}$ 。

[図19C] ゼーベック係数 (S_e) と、 γ -CDの濃度と I_3^- 濃度との比との関係を表す図です。濃度条件: $[CD] = 0 \sim 5 \text{ mM}$; $[I_3^-] = 2.5 \text{ mM}$; $[I^-] = 10 \text{ mM}$; $[KCl] = 0, 200 \text{ mM}$ 。

[図19D]ゼーベック係数 (S_e) と、5種類のホスト分子の濃度との関係を表す図です。濃度条件： $[CD] = 0 \sim 8 \text{ mM}$ ； $[I_3^-] = 2.5 \text{ mM}$ ； $[I^-] = 10 \text{ mM}$ 。

[図20]KCl添加なしの電流密度／電力密度－電圧曲線である。

[図21]KCl 200 mM添加の電流密度／電力密度－電圧曲線である。

[図22]ゼーベック係数を評価する図である。

[図23]ゼーベック係数と、デンプン濃度（6個のグルコース換算）と I_3^- 濃度との比との関係を示す図である。

[図24]デンプン添加する実施例5におけるKClを0.2 M加えた場合電力の経時変化を示す図である。

[図25]ゼーベック係数 (S_e) と、ポリエチレングリコール3000 (PEG 3000) の濃度 (モノマー換算、 $\text{mM}_{\text{monomer}}$) との関係を示す図である。

[図26]ゼーベック係数 (S_e) と、ポリビニルピロリドン (PVP) の濃度 (モノマー換算、 $\text{mM}_{\text{monomer}}$) との関係を示す図である。

[図27]ゼーベック係数を評価する図である。

発明を実施するための形態

[0010] <熱電変換材料>

本発明の熱電変換材料は、レドックス対と、前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物と、を有する。なお、本明細書において「熱電変換材料」とは、熱を電気に、または、電気を熱に直接変換する材料をいい、例えば、ゼーベック効果を利用するデバイス、ペルチェ効果を利用するデバイス、トムソン効果を利用するデバイス等において用いることができる材料を意味する。図1は、本発明の熱電変換材料を備える熱電変換装置を示す概念図である。

[0011] 前記捕捉化合物としては、前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物であれば特に制限がないが、例えば、捕捉対象を化合物の中に閉じ込むことができる環状化合物、らせん状

化合物等の高分子などが挙げられる。また、例えば、前記捕捉化合物が低温において自己集合してからなる集合体が前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出することができれば、前記捕捉化合物が低温において自己集合する化合物であってもよい。その環状化合物は、例えばシクロデキストリンであり、そのらせん状化合物は、例えば、デンプンである。前記捕捉化合物がシクロデキストリン、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール等からなる群から選択された1種以上であることが好ましく、シクロデキストリンであることがより好ましい。

[0012] 前記レドックス対は、酸化剤活性種と還元剤活性種とからなる。酸化剤活性種から還元反応で還元剤活性種に還元し、あるいは、還元剤活性種から酸化反応で酸化剤活性種に酸化することができる。前記レドックス対は、ヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオン等からなる群から選択された1対であることが好ましく、より好ましくはヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンである。

[0013] 本発明の熱電変換材料は、イオン性電解質を含み、このイオン性電解質がイオン液体であることが好ましく、水と有機溶媒とを含む水系溶媒または水であることがより好ましい。例えば、イオン性電解質が水系溶媒または水である場合、レドックス対が水系溶媒または水において酸化還元反応が起こし、かつ、前記捕捉化合物が、水系溶媒または水において、前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出することを特徴とする。

[0014] イオン性電解質がレドックス対以外のイオンを含んでもよい。例えば、イオン性電解質が水系溶媒または水である場合、アルカリイオンを含むことが好ましい。

さらに、前記捕捉化合物を低温において自己集合させる電解質を含むことが好ましい。

前記レドックス対がヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンである場合、捕捉化合物は三ヨウ化物イオンを捕捉することができるシクロデキストリンであ

ることが好ましく、 α -シクロデキストリンであることがより好ましい。イオン性電解質が水系溶媒または水であることが好ましい。水系溶媒または水が更にアルカリイオンを含むことが好ましい。

[0015] <熱電変換装置>

本発明の熱電変換装置は前述の熱電変換材料と一对の電極を有する。なお、「熱電変換装置」とは、熱電変換材料を利用したゼーベック素子やペルチエ素子等の熱エネルギーと電気エネルギーとを相互変換することができる熱電変換素子や、熱電変換材料を利用する公知の装置をすべて含む装置をいう。

本発明の熱電変換装置は、例えば、レドックス対と、前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物と、イオン性電解質と、第1電極と第2電極とを備え、かつ、前記電解質は、前記第1電極の少なくとも一部の表面及び第2電極の少なくとも一部の表面と物理的に接触している。

[0016] <<捕捉化合物>>

捕捉化合物が、前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物であれば特に制限がないが、例えば、捕捉対象を化合物の中に閉じ込むことができる環状化合物、らせん状化合物等の高分子などが挙げられる。また、例えば、捕捉化合物は、捕捉対象を包接して包接化合物を形成するホスト化合物であることが好ましい。また、例えば、前記捕捉化合物が低温において自己集合してからなる集合体が前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出することができれば、前記捕捉化合物が低温において自己集合する化合物であってもよい。その環状化合物は例えばシクロデキストリンであり、そのらせん状化合物は、例えば、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシドである。また、そのホスト化合物は、例えば、シクロデキストリン、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシドである。前記捕捉化合物がシクロデキストリン、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキ

シド、ポリエチレングリコール等からなる群から選択された1種以上であることが好ましく、シクロデキストリンであることがより好ましい。

シクロデキストリンとしては、例えば、 α -シクロデキストリン (α -CD)、 β -シクロデキストリン (β -CD)、 γ -シクロデキストリン (γ -CD)、ヘキサキス-(2, 6-ジ-O-メチル)- α -シクロデキストリン (Di-O-Me- α -CD)、およびヘキサキス-(2, 3, 6-トリ-O-メチル)- α -シクロデキストリン (Tri-O-Me- α -CD) からなる群から選択された1つ又は2つ以上の化合物が挙げられる。 α -シクロデキストリン (α -CD)、ヘキサキス-(2, 6-ジ-O-メチル)- α -シクロデキストリン (Di-O-Me- α -CD)、およびヘキサキス-(2, 3, 6-トリ-O-メチル)- α -シクロデキストリン (Tri-O-Me- α -CD) からなる群から選択された1つ又は2つ以上の化合物がより好ましい。

[0017] <<レドックス対>>

前記レドックス対は、酸化剤活性種と還元剤活性種とからなる。酸化剤活性種から還元反応で還元剤活性種に還元し、あるいは、還元剤活性種から酸化反応で酸化剤活性種に酸化することができる。前記レドックス対はヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオン、フェロシアン化物イオンとフェリシアン化物イオン、コバルトトリスビピリジン(II)とコバルトトリスビピリジン(III)、フェロセンモノカルボン酸(FeII)とフェロセニウムモノカルボン酸(FeIII)からなる群から選択された1対であることが好ましく、より好ましいはヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンである。

[0018] <<イオン性電解質>>

イオン性電解質は、イオン液体やイオン性固体であることが好ましく、水と有機溶媒とを含む水系溶媒または水であることがより好ましい。例えば、イオン性電解質が水系溶媒または水である場合、レドックス対が水系溶媒または水において酸化還元反応が起こり、かつ、前記捕捉化合物が、水系溶媒または水において、前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し

、かつ、高温で放出することを特徴とする。水系電解質が更にカリウムなどのアルカリイオンを含むことが好ましい。

[0019] <<第1電極または第2電極>>

前記電解質に接触している第1電極または第2電極の一部表面部分の材料としては、白金または炭素などの導電材料が挙げられるが、溶解電位が高く耐腐食性が優れた白金が好ましい。また、製造コストが低く表面積が大きい観点から黒鉛などの炭素が好ましい。

[0020] <<第1の実施態様の熱電変換装置>>

本発明の第1の実施態様の熱電変換装置としては、例えば、第1電極において、前記レドックス対の一方の還元剤が他方の酸化剤に変化する酸化反応が起こり、前記第2電極において、前記酸化剤が前記還元剤に変化する還元反応が起こる。第1電極と第2電極の間に温度差が存在し、その温度差に起因して電位差が生じ、前記第1電極と第2電極の間に熱起電力を発生するゼーベック素子などの発電装置が挙げられる。

[0021] <<第2の実施態様の熱電変換装置>>

本発明の第2の実施態様の熱電変換装置としては、例えば、第1電極において、前記レドックス対の一方の還元剤が他方の酸化剤に変化する酸化反応が起こり、前記第2電極において、前記酸化剤を前記還元剤に変化する還元反応が起る。前記第1電極と第2電極の間の電位差が存在し、その電位差に起因して温度差が生じ、前記第1電極と第2電極の間に熱の移動を生じるペルチェ素子などの冷却・加熱装置が挙げられる。

[0022] <<第3の実施態様の熱電変換装置>>

本発明の第3の実施態様の熱電変換装置としては、例えば、低温側の前記第1電極においてレドックス対の酸化反応が起こり、高温側の前記第2電極において前記レドックス対の還元反応が起こる。捕捉化合物が前記レドックス対の酸化剤活性種をトラップし、前記第1電極と第2電極の間に熱起電力を発生させるn-型のゼーベック素子が挙げられる。

[0023] <<第4の実施態様の熱電変換装置>>

本発明の第4の実施態様の熱電変換装置は、例えば、ヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンと、シクロデキストリンと、水または水系溶媒とを備え、かつ、低温側の第1電極と高温側の第2電極とを備える。水系電解質は、第1電極の少なくとも一部の表面及び第2電極の少なくとも一部の表面と物理的に接触し、少なくとも電解液と接触している電極表面部分の材料は白金または炭素などの導電材料である。この中でも溶解電位が高く耐腐食性が優れた白金が特に好ましい。また、製造コストが低く表面積が大きい観点から黒鉛などの炭素が好ましい。

水系電解質としては、更にカリウムなどのアルカリイオンを含むことが好ましい。

[0024] <熱化学電池 (thermo-electrochemical cell)>

本発明の熱化学電池 (thermo-electrochemical cell) は、本発明の熱電変換材料を利用して、第1電極と第2電極間の温度差より、第1電極と第2電極において酸化還元反応が起こり、第1電極と第2電極間の電位差を生じるゼーベック素子を備える。

ゼーベック素子は、下記の数式1で示すゼーベック系数 (S_e) で評価する。

[0025] [数1]

$$S_e = \frac{\Delta E(\text{高温} - \text{低温})}{\Delta T} \quad \dots (1)$$

(式中、 ΔE が電極間の電位差であり、 ΔT が温度差である。)

[0026] 本発明の熱化学電池が備える熱電変換材料は、レドックス対と、前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物とを含む。レドックス対の酸化剤活性種濃度 ($[Ox]$) 及び還元剤活性種濃度 ($[Red]$) と、電極温度 (T)、標準電位 (E_f) との関係から、第1電極または第2電極において、レドックス対の酸化還元電位 (E

) は、ネルンストの式である以下の数式 (2) で表すことができる。

[0027] [数2]

$$E = E_f + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \dots (2)$$

式 (2) で示す通り、レドックス対の酸化還元電位 (E) は、標準電位 (E_f)、温度、レドックス対の酸化剤活性種濃度 ([Ox]) 及び還元剤活性種濃度 ([Red]) に依存する。

[0028] 本発明は、レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物とを含むことより、例えば、低温側の第1電極付近において、酸化反応で生じた酸化剤活性種を捕捉し、酸化剤活性種濃度 ([Ox]) を減少させる。高温の第2電極付近において、還元反応の反応物である酸化剤活性種を放出し、酸化剤活性種濃度 ([Ox]) を増加させる。その結果、第1電極付近と第2電極付近との酸化剤活性種濃度 ([Ox]) 差が生じ、捕捉化合物を含まない従来の温度差電池に比べて、濃度差を使って第1電極と第2電極との電位差を発生させる。

[0029] <<第1実施態様の熱化学電池>>

[シクロデキストリンの添加]

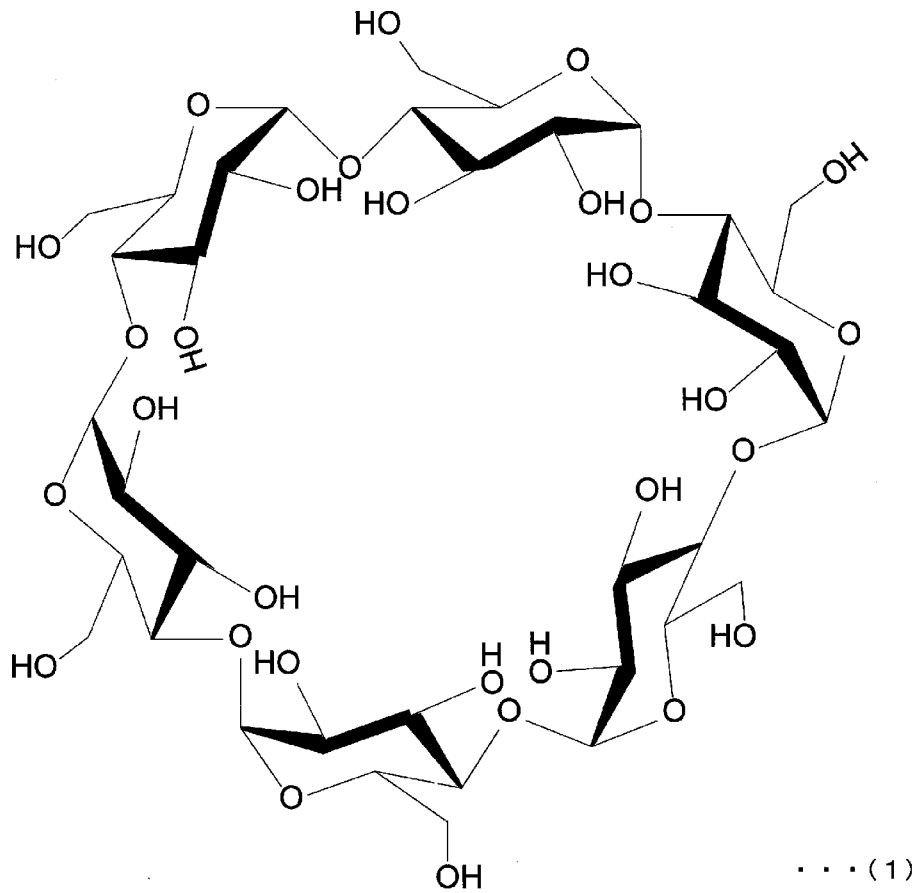
本発明の第1実施態様の熱化学電池は、ヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンと、 α -シクロデキストリンと、水または水系溶媒とを備え、かつ、低温側の第1電極と高温側の第2電極とを備える。

[0030] [α -シクロデキストリンによる I_3^- の包接]

化学式 (1) で表す α -シクロデキストリンによる I_3^- の包接は、従来技術に開示されているように、親水的な I^- より、疎水的な I_3^- を選択的包接する。

[0031]

[化1]



[0032] 図2は、低温側電極付近において、 α -シクロデキストリンによる I_3^- を選択的に包接することを示す概念図である。

[0033] 低温側の第1電極付近において、酸化反応(I^-/I_3^-)で生じた酸化剤活性種 I_3^- を捕捉し、酸化剤活性種濃度($[I_3^-]$)を減少させる。高温の第2電極付近において、還元反応(I_3^-/I^-)の反応物である酸化剤活性種を放出し、酸化剤活性種濃度($[I_3^-]$)を増加させる。その結果、第1電極付近と第2電極付近との酸化剤活性種濃度($[I_3^-]$)差が生じ、捕捉化合物を含まない従来の温度差電池に比べて、濃度差を使って第1電極と第2電極との電位差を増大する(数式3)。

[0034]

[数3]

$$\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} (\text{低温}) < \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} (\text{高温}) \quad \dots (3)$$

ネルンストの式である下記の数式 (4) より、電位は濃度に依存するので、濃度差がある場合、電位差が増大する (図3に示す)。

[0035] [数4]

$$E = E_f + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \quad \dots (4)$$

[0036] 図3は、 α -シクロデキストリン (α -CD) を添加することより、低温側第1電極付近に I_3^- を選択的に包接することを示す概念図である。

[0037] その結果、 α -シクロデキストリンの添加により、ゼーベック係数が、添加前の3倍の約2 mV/Kという高い値を得ることができる。

[0038] [捕捉化合物の相対濃度とゼーベック係数]

図4は、ゼーベック係数 (S_e) と、 α -シクロデキストリン添加濃度 ($[\alpha\text{-CD}]_0$) と I_3^- の添加濃度 ($[I_3^-]_0$) の比 ($[\alpha\text{-CD}]_0 / [I_3^-]_0$) との関係及び包接されていない I_3^- の濃度と $[\alpha\text{-CD}]_0 / [I_3^-]_0$ との関係を示す図である。図4に示すように、 $[\alpha\text{-CD}]_0 / [I_3^-]_0 > 1$ 以後、10°Cの第1電極 (破線) と40°Cの第2電極 (実線) で表す包接されていない I_3^- の濃度の差が大きくなる。

等温滴定型カロリーメトリーより求めた α -CD と I_3^- の結合定数を下記表1に示す。温度が30°C上昇した場合、 α -CD と I_3^- の結合定数が12%減少した。

[0039]

[表1]

α-CDとI₃⁻の結合定数
(等温滴定型カロリメトリー)

10°C	40°C
3.7×10 ⁵	4.4×10 ⁴

[0040] 図4の実線は、ネルンスト式である数式(5)でシミュレーションで求めたゼーベック係数(S_e)である。I₃⁻の濃度差により、ゼーベック係数の増加することが示された。

[0041] [数5]

$$E = E_f + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \dots (4)$$

[0042] <<第2実施態様の熱化学電池>>

[支持電解質のゼーベック係数への影響]

本発明の第2実施態様の熱化学電池は、カリウムイオンなどのアルカリイオンを更に添加すること以外は、第1実施態様の熱化学電池と同じである。アルカリイオンの添加により、更に高いゼーベック係数が得られる。

例えば、カリウムイオン(K⁺)を添加することによって、第1電極付近、暗緑色の沈殿K[(α-CD)₂-I₅]が生じ、I₃⁻の濃度をさらに減少させる。低温側第1電極付近の沈殿の量は、高温側第2電極付近の沈殿の量より多い。沈殿生成によるI₃⁻の濃度差を拡大する。その結果、ゼーベック係数が最大1.96mV/Kに増加する。そのゼーベック係数が得られる理由には、以下の3つがある。(図5)

- [1] 低温において自己集合(沈殿生成)する。
- [2] 溶液中の錯体濃度が低くなる。
- [3] 低温におけるI₃⁻濃度がさらに低くなる。

[0043] 図5は、カリウムイオンを含む系において、α-シクロデキストリンとI₃

-との包接化合物が更にカリウムイオンと自己集合することを示す概念図である。

[0044] 図6は、 α -シクロデキストリンと I_3^- の錯体の353nmの吸光度評価した溶液中の錯体濃度を示す図である。低温側に α -シクロデキストリンと I_3^- の錯体が自己集合し、溶液中の濃度が低減する。

[0045] 図6から第1電極が10℃、第2電極が40℃において、沈殿がある場合と沈殿がない場合の I_3^- の濃度のデータを、表2に示す。

[0046] [表2]

I_3^- の濃度[mM]

	10℃	40℃	濃度比
沈殿あり	9.9×10^{-4}	2.6×10^{-2}	26倍
沈殿なし	4.2×10^{-3}	3.2×10^{-2}	7.6倍

したがって、カリウムイオンを添加する場合にゼーベック係数が増加した理由は、沈殿の生成により、 I_3^- の濃度差が拡大されたことであると考えられる。

[0047] <<本発明の第3実施態様と第4実施態様の熱化学電池>>

[α -CD、 β -CD、 γ -CDの間で効果を比較]

本発明の第3実施態様と第4実施態様の熱化学電池は、 α -シクロデキストリン(α -CD)の代わりに、それぞれ、 β -シクロデキストリン(β -CD)、 γ -シクロデキストリン(γ -CD)を用いること以外は、第1実施態様の熱化学電池と同じである。

α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンと I_3^- イオンと包接化合物を形成する結合定数のアレニウスプロットを、図7に示す。 β -シクロデキストリンと γ -シクロデキストリンは、 α -シクロデキストリンほどの結合定数がないが、一定の温度依存性がある。

β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンを有する熱化学電池は、 α -シクロデキストリンほど高いゼーベック係数(S_e)が得られない。しかし、シクロデキストリンなしのものより、高いゼーベック係数(S_e)

を示す。

[0048] 図7は、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンと I_3^- イオンとが包接化合物を形成する結合定数のアレニウスプロットである。

[0049] 図7に示すように、 α -シクロデキストリン (α -CD) と同様に、 β -シクロデキストリン (β -CD) を添加した場合、 β -CD- I_3^- 包接化合物を形成し、例えば、4 mMの β -シクロデキストリンの場合、 S_e が1.1 mV/Kである。更に K^+ を添加した場合、沈殿が生じ、 S_e が1.5 mV/Kである。 γ -シクロデキストリンを添加した場合、 γ -CD- I_3^- 包接化合物を形成する。 S_e が0.92 mV/Kである。しかし、更に K^+ を添加しても、沈殿が生じない。 S_e が1.0 mV/Kである。

[0050] <<本発明の第5実施態様の熱化学電池>>

[捕捉化合物にデンプンを使う]

本発明の第5実施態様の熱化学電池は、シクロデキストリンの代わりにアミロース（デンプンの主成分）を用いること以外は、第1実施態様の熱化学電池と同じである。同様にゼーベック係数の向上効果が見られた。

デンプンの主成分であるアミロースは、図8に示すようにヨウ素を取り込む（捕捉する）。

アミロース（デンプン）でも同様にゼーベック係数の向上効果が見られる。

[0051] 図9は、ヨウ素-デンプン錯体による吸光度の変化（観測波長552 nm）を示す図である。温度が上がると、濃度が減少し、温度が下がると、濃度が増加する。

本発明の第5実施態様の熱化学電池は、第1実施態様と同様にデンプンの添加によってゼーベック係数が増加する。

[0052] <熱電センサー>

本発明の熱電センサーは、前述の本発明の各熱電変換材料を利用して、電極間の温度差を感知する装置である。本発明の熱電変換材料は、ゼーベック

係数が高いので、温度センサーとしての感度が高い。例えば、前述の α -シクロデキストリンと、ヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンと、カリウムイオンとを有する水溶液とを含む熱電変換材料を用いて、さらに第1及び第2白金電極とを備える熱電変換装置からなる熱電センサーが挙げられる。そのような熱電センサーの場合、第1と第2電極間の温度差が 1°C だけでも 2 mV の電圧を生じることができる。精度の良い電圧計等の電位差を測定する装置をつなぐことで、 0.000001°C 程度の違いを認識できるセンサーを作成できる。この程度の温度差を認識できれば、例えば、壁の向こう側にいる人の体温から伝わる熱が一方の電極を加熱し、人を感知することができる。また、熱源から輻射した微弱な赤外線を感知することができる。さらに、一方の電極側に例えば紫外線等の特定の光を吸収して発熱ができる材料が設けられる場合、わずかな光を感知する熱電センサーに応用することが可能である。

実施例

[0053] (実施例1)

<電解液の調製>

図10に示すような2つの試験管を有するH型容器に、 I_2 (317 mg 、 1.25 mmol)と KI (415 mg 、 2.50 mmol)と水とを入れ、 $[\text{KI}_3]$ 50 mM 、 $[\text{KI}]$ 50 mM の溶液を調整した。その溶液 2.5 ml に、 $\alpha\text{-CD}$ (25 mM) 0.2 mmol を添加した後、 KI 水溶液で希釈し、 $[\text{KI}_3]$ 2.5 mM 、 $[\text{KI}]$ 10 mM 、 $[\alpha\text{-CD}]$ 4 mM の溶液を得た。H型の2つの試験管の第1試験管を氷浴に設置して第1電極付近の温度を 10°C に保持し、第2試験管を $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ で調整できる恒温槽に設置して第2電極付近の温度を $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ に調整した。

[0054] <電池の構成>

$[\text{KI}_3]$ 2.5 mM 、 $[\text{KI}]$ 10 mM 、 $[\alpha\text{-CD}]$ 4 mM からなる水溶液を含む第1試験管と第2試験管のそれぞれに白金線を挿入した。

[0055] < I_3^- の包接によるゼーベック係数の増加>

図11に示す直線の傾きから、ゼーベック係数を求めた。 α -シクロデキストリンを加えるとゼーベック係数が 0.86 mV/K から 1.43 mV/K に増加した。

[0056] (実施例2)

実施例2は、 HCl (0.1 M) を添加すること以外は、実施例1と同じである。図12は、 HCl 添加後のゼーベック係数 (実線) [mV/K] を示す図である。実施例1と同様に、図12からゼーベック係数 (S_e) は α -CD未添加の 0.56 mV/K から添加後の 1.16 に増加した。図12に実施例1との対比も示した。 HCl 添加により、 I_3^-/I^- の活量が変化した。 S_e は α -CD添加の場合、 1.43 mV/K から 1.16 mV/K に減少し、 α -CD未添加の場合、 0.86 mV/K から 0.56 mV/K に減少した。

[0057] <包接による電力密度増加 (電解質: HCl) >

α -CDの添加により、開放電圧 (V_{oc}) の増加と出力電力密度の増加が観測された。

図13が I_3^- 包接による電力密度の増加 (電解質: HCl) を示す図である。

[0058] <電力密度の経時変化 (α -CDあり) >

図14は α -CDと電解質 (\diamond : HCl) を加えた電池の電力密度の経時変化を記録した図である。

[0059] (実施例3)

実施例3は、 KCl (0.2 M) を添加したこと以外は、実施例1と同じである。図15は、 KCl 添加後のゼーベック係数 (実線、 mV/K) を示す図である。実施例1と同様に、図15において、ゼーベック係数 (S_e) は、 α -CD未添加の 0.86 mV/K から添加後の 1.96 mV/K へと増加した。図15に実施例1との対比も示した。 KCl 添加により、 I_3^-/I^- の活量が変化しなかった。 S_e は α -CD添加の場合、 1.43 mV/K から 1.96 mV/K に増加し、 α -CD未添加の場合、 0.86 mV/K

で変化しなかった。

[0060] 実施例3では、実施例1、2と異なり、暗緑色の沈殿K [(α-CD)₂-I₅] が観測された。沈殿の生成はゼーベック係数増加の原因であると考えられる。

[0061] <K [(α-CD)₂-I₅] の結晶構造>

暗緑色の沈殿物を同定するために、以下の水溶液を調整し、その沈殿物の構造を評価した。水溶液中の各イオン濃度を以下に示した。

$$[I_3^-]_0 = [I^-]_0 = 8 \text{ mM},$$

$$[\alpha-CD]_0 = 4 \text{ mM},$$

$$[KCl] = 80 \text{ mM}$$

上記溶液を2日静置して針状結晶(図16)を得た。その結晶構造は、X線回折装置(XRD)を測定し、その解析結果を図17に示す。

[0062] [包接による電力密度増加(電解質:KCl)]

図18に示すように、α-CDの添加により、開放電圧(V_{oc})の増加と出力電力密度の増加が観測された。

[0063] [電力密度の経時変化(α-CDあり)]

図14は、α-CDと電解質(O:KCl)を加えた電池の電力密度の経時変化を記録した図である。

[0064] (実施例4)

<α-CD、β-CD、γ-CD、Di-O-Me-α-CD、Tri-O-Me-α-CDの添加効果>

実施例4の熱化学電池は、α-シクロデキストリン(α-CD)の代わりに、それぞれ、β-シクロデキストリン(β-CD)、γ-シクロデキストリン(γ-CD)、ヘキサキス-(2,6-ジ-オ-メチル)-α-シクロデキストリン(Di-O-Me-α-CD)、ヘキサキス-(2,3,6-トリ-オ-メチル)-α-シクロデキストリン(Tri-O-Me-α-CD)を用いること以外は、実施例1の熱化学電池と同じである。

[0065] 図19A、19B、19Cは、ゼーベック係数とホスト分子の相対濃度と

の関係を示す図である、シクロデキストリンの添加濃度 ($[CD]_0$) が 0 ~ 5 mM、三ヨウ化物イオンの添加濃度 ($[I_3^-]_0$) が 2.5 mM、ヨウ化物イオンの濃度 ($[I^-]$) が 10 mM、塩化カリウムの濃度 ($[KCl]$) が 0、200 mM である。

[0066] 図 19 A、19 B、19 C に示すように、 α -シクロデキストリンと同様に、 β -シクロデキストリンを添加した場合、 β -CD- I_3^- -包接化合物を形成し、例えば、4 mM の β -シクロデキストリンの場合、 S_e が 1.1 mV/K である。更に K^+ を添加した場合、沈殿が生じ、 S_e が 1.5 mV/K である。 γ -シクロデキストリンを添加した場合、 γ -CD- I_3^- -包接化合物を形成し、例えば、4 mM の β -シクロデキストリンの場合、 S_e が 1.1 mV/K である。更に K^+ を添加した場合、沈殿が生じない。

[0067] 図 19 D は、ゼーベック係数と 5 種類のホスト分子の濃度との関係を表す図である、シクロデキストリンの添加濃度 ($[CD]_0$) が 0 ~ 8 mM、三ヨウ化物イオンの添加濃度 ($[I_3^-]_0$) が 2.5 mM、ヨウ化物イオンの濃度 ($[I^-]$) が 10 mM である。

[0068] 図 19 D に示すように、 α -シクロデキストリンと同様に、 β -シクロデキストリンを添加した場合、 β -CD- I_3^- -包接化合物を形成し、例えば、4 mM の β -シクロデキストリンの場合、 S_e が 1.1 mV/K である。 γ -シクロデキストリンを添加した場合、 γ -CD- I_3^- -包接化合物を形成し、例えば、4 mM の γ -シクロデキストリンの場合、 S_e が 0.8 mV/K である。ヘキサキス-(2, 6-ジ-*o*-メチル)- α -シクロデキストリンを添加した場合、*Di-o-Me*- α -CD- I_3^- -包接化合物を形成し、例えば、4 mM のヘキサキス-(2, 6-ジ-*o*-メチル)- α -シクロデキストリンの場合、 S_e が 1.5 mV/K である。ヘキサキス-(2, 3, 6-トリ-*o*-メチル)- α -シクロデキストリンを添加した場合、*Tri-o-Me*- α -CD- I_3^- -包接化合物を形成し、例えば、4 mM の *Tri-o-Me*- α -CD の場合、 S_e が 1.85 mV/K である。

[0069] α -CD、 β -CD、 γ -CD の間で電流密度/電力密度-電圧曲線の比

較>

図20は、KCl添加なしの電流密度／電力密度－電圧曲線の図である。

溶液の各イオンの濃度は以下である。

× : [CD] = 0 mM

[I₃⁻] = 2.5 mM

[I⁻] = 10 mM

◇ : γ-CD添加

△ : β-CD添加

○ : α-CD添加

実線 : 電力密度－電圧曲線

破線 : 電流密度－電圧曲線

[0070] 図21は、KCl 200 mM添加の電流密度／電力密度－電圧曲線の図である。溶液の各イオンの濃度は以下である。

× : [CD] = 0 mM

[I₃⁻] = 2.5 mM

[I⁻] = 10 mM

[KCl] = 200 mM

▽ : [CD] = 0 mM

[I₃⁻] = 50 mM

[I⁻] = 50 mM

△ : ×にβ-CD添加

○ : ×にα-CD添加

実線 : 電力密度－電圧曲線

破線 : 電流密度－電圧曲線

[0071] 上記の結果から、α体に比べて空孔が大きなβ-CDおよびγ-CDを宿主分子に用いた場合も、それぞれのI₃⁻との結合定数を反映したゼーベック係数の変化を示した。

[0072] (実施例5)

実施例5はシクロデキストリンの代わりに添加濃度がグルコース換算で0、30、60 mM (g l u換算)のデンプンを添加した以外は、実施例1と同様である。ゼーベック係数の評価を行い、添加濃度がグルコース換算で0、30、60 mM (g l u換算)のデンプンを添加後開放電圧 (V_{oc})と電極間の温度差との関係性を評価し、図22に示すゼーベック係数を求めた。

[0073] 図23はゼーベック係数と、デンプン濃度(6個グルコース換算濃度、6 g l u o s e)と I_3^- 濃度の比($[6 \text{ g l u o s e}] / [I_3^-]$)との関係性を示す図である。

[0074] <電力密度の経時変化(デンプン)>

図24は、デンプン添加する本実施例におけるKCIを0.2M加えた場合の電力密度の経時変化を示す図である。対比するために、 α -シクロデキストリンを添加した実施例3におけるKCIを0.2M加えた場合の電力密度の経時変化も併記した。

[0075] (実施例6)

実施例6はシクロデキストリンの代わりにポリエチレングリコール4000(キシダ化学株式会社製、平均分子量は2,700~3,400)(PEG4000)添加した以外に、実施例1と同様にゼーベック係数の評価を行った。図26はゼーベック係数とポリエチレングリコール3000の濃度(モノマー換算、 mM_{monomer})との関係性を示す図である。図26に示すように添加濃度がモノマー換算で10mMである場合、ゼーベック係数が1.35 mV/Kであった。

[0076] (実施例7)

実施例7はシクロデキストリンの代わりにポリビニルピロリドン(キシダ化学株式会社製、分子量40,000)(PVP)添加した以外に、実施例1と同様にゼーベック係数の評価を行った。図27はゼーベック係数とポリビニルピロリドンの濃度(モノマー換算濃度、 mM_{monomer})との関係性を示す図である。添加濃度がモノマー換算で20mMである場合、ゼーベック係数が1.15 mV/Kであった。

[0077] (実施例8)

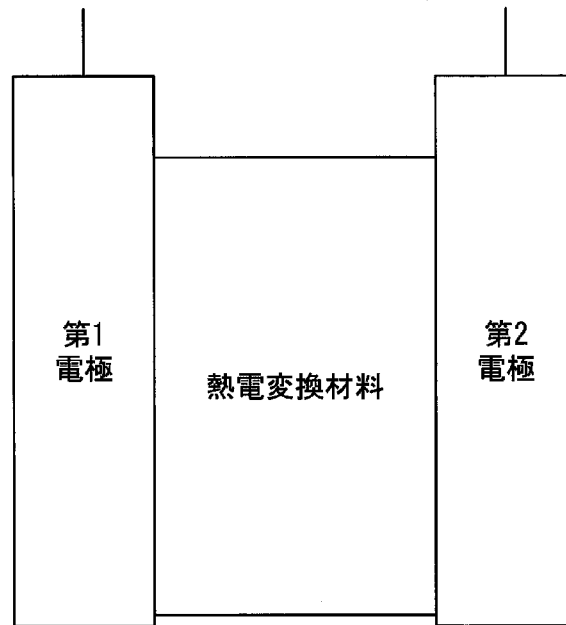
実施例8はレドックス対としてヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンの代わりにフェロセンモノカルボン酸 (FeI₁) (シグマアルドリッチ社製) とその酸化体であるフェロセニウムモノカルボン酸 (FeI₁I) を用い、 α -シクロデキストリンの代わりに β -シクロデキストリンを添加した以外に、実施例1と同様にゼーベック係数の評価を行った。図27に示すように、 β -シクロデキストリンなしおよび β -シクロデキストリンを2.0 mM添加した開放電圧 (V_{oc}) と電極間の温度差 (ΔT) との関係の評価し、それぞれのゼーベック係数が-0.98と-1.20 mV/Kであった。 β -シクロデキストリンが還元体のフェロセンモノカルボン酸 (FeI₁) を選択的に補足することが確認された。

請求の範囲

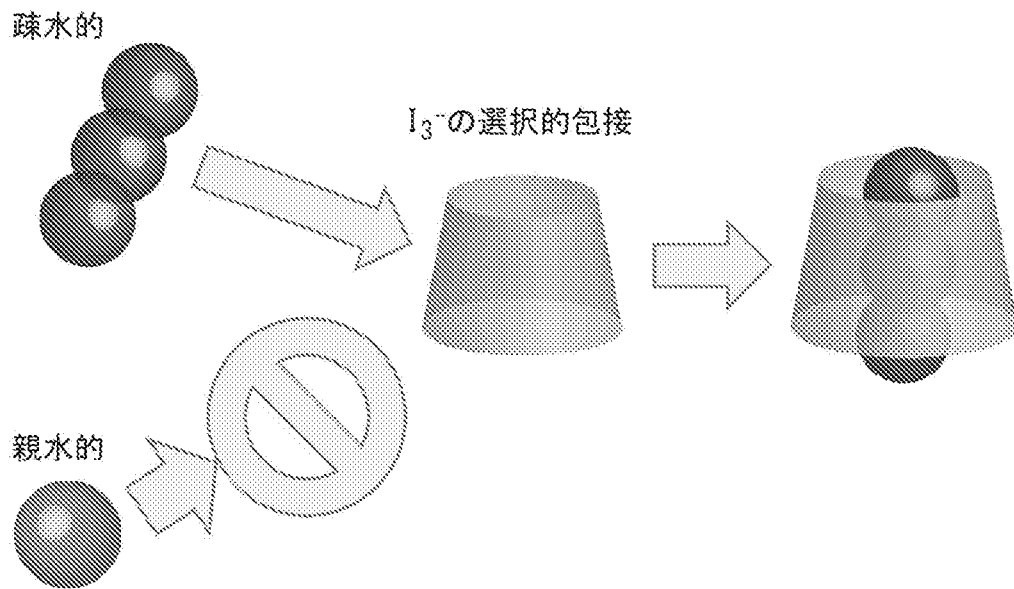
- [請求項1] レドックス対と、
前記レドックス対の一方のみを選択的に、低温で捕捉し、かつ、高温で放出する捕捉化合物と、を有することを特徴とする熱電変換材料。
- [請求項2] 前記捕捉化合物が環状化合物、らせん状化合物からなる群から選択された少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の熱電変換材料。
- [請求項3] 前記捕捉化合物が低温において自己集合する分子であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の熱電変換材料。
- [請求項4] 前記捕捉化合物が包接化合物を形成するホスト化合物であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の熱電変換材料。
- [請求項5] 前記捕捉化合物が、シクロデキストリン、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキッドからなる群から選択された1種以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱電変換材料。
- [請求項6] 前記レドックス対は、ヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオン、フェロシアン化物イオンとフェリシアン化物イオン、コバルトトリスピリジン(11)とコバルトトリスピリジン(111)からなる群から選択された1対であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の熱電変換材料。
- [請求項7] 前記捕捉化合物を低温において自己集合させる電解質を更に含むことを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の熱電変換材料。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の熱電変換材料と一对の電極とを備える熱電変換装置。
- [請求項9] 前記一对の電極が異なる温度に設定されたことを特徴とする請求項8に記載の熱電変換装置。
- [請求項10] 請求項8または9に記載の熱電変換装置を含むことを特徴とする熱化学電池。

[請求項11] 請求項8または9に記載の熱電変換装置を含むことを特徴とする熱電センサー。

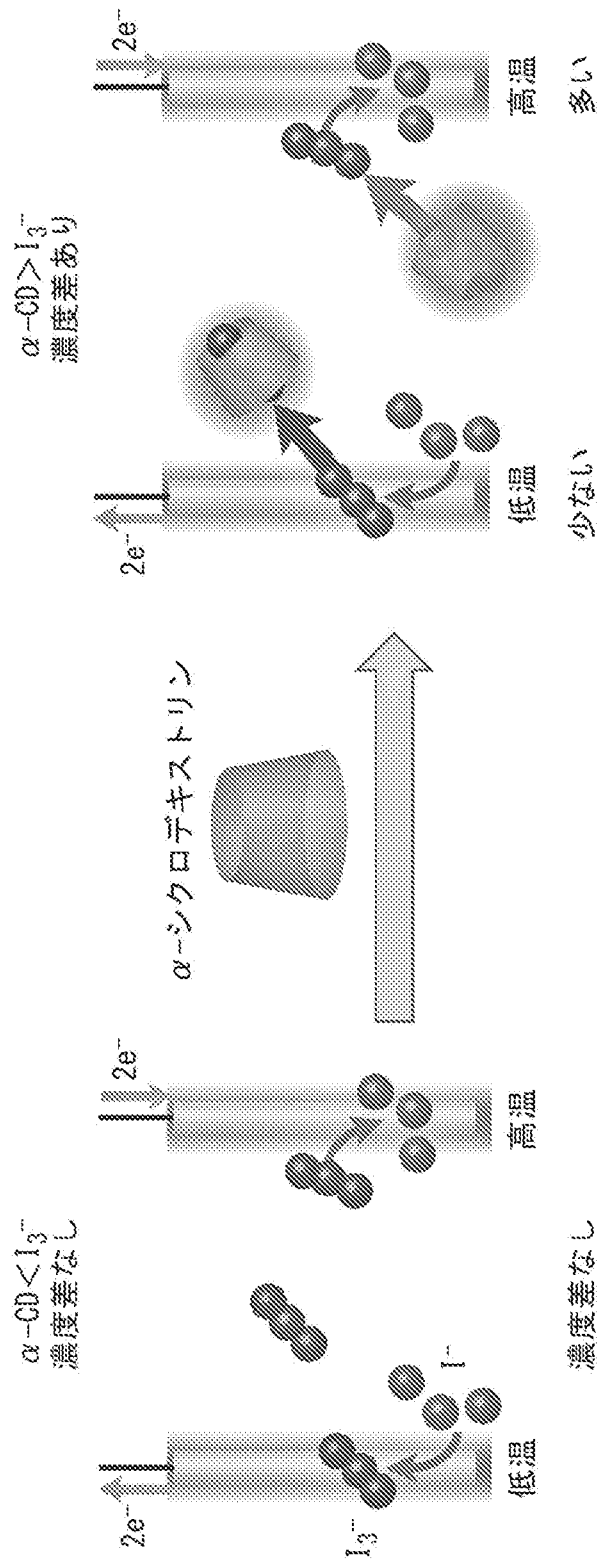
[図1]



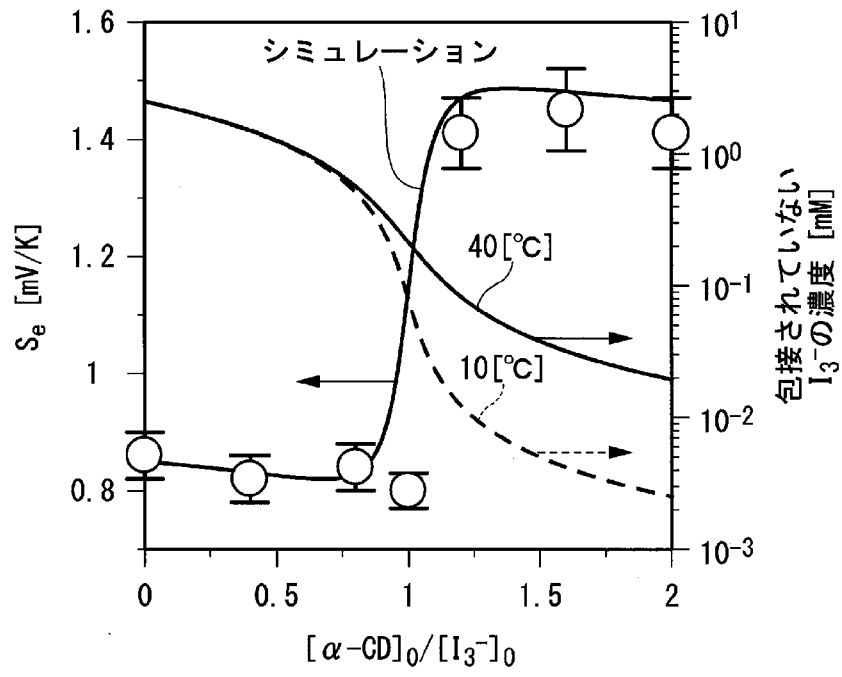
[図2]



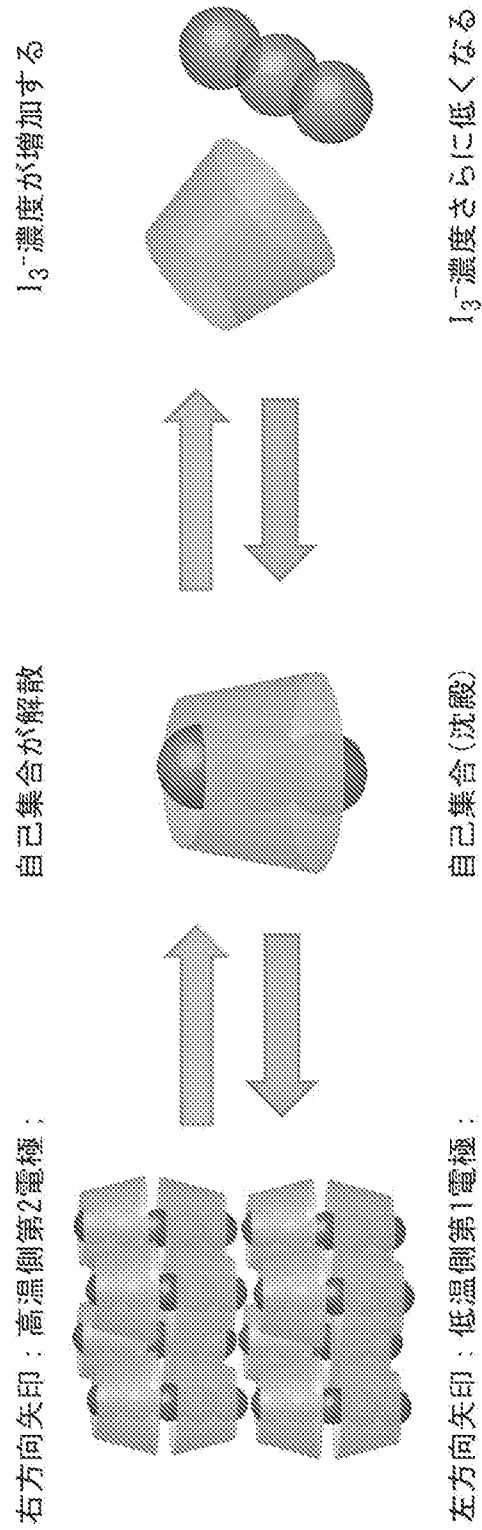
[図3]



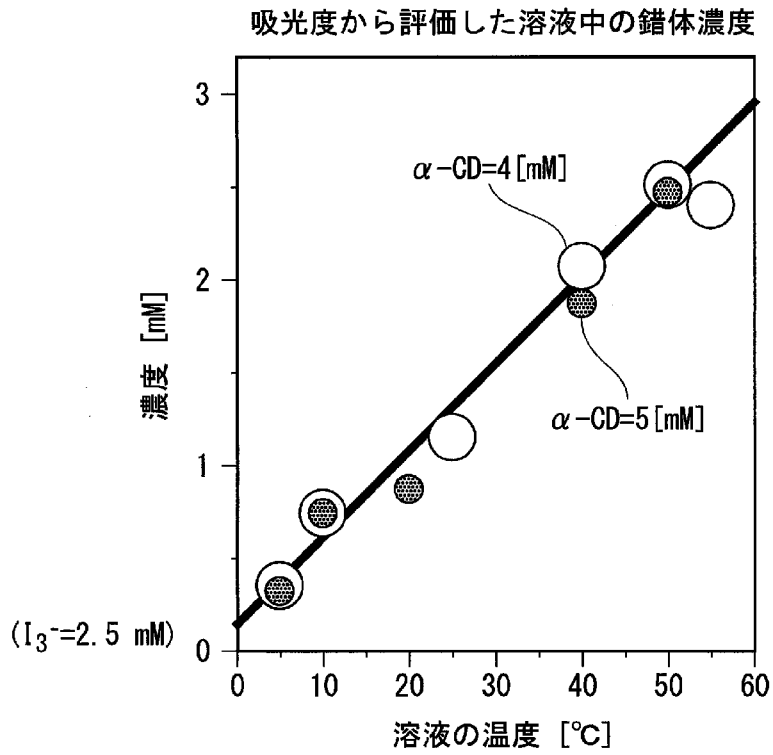
[図4]



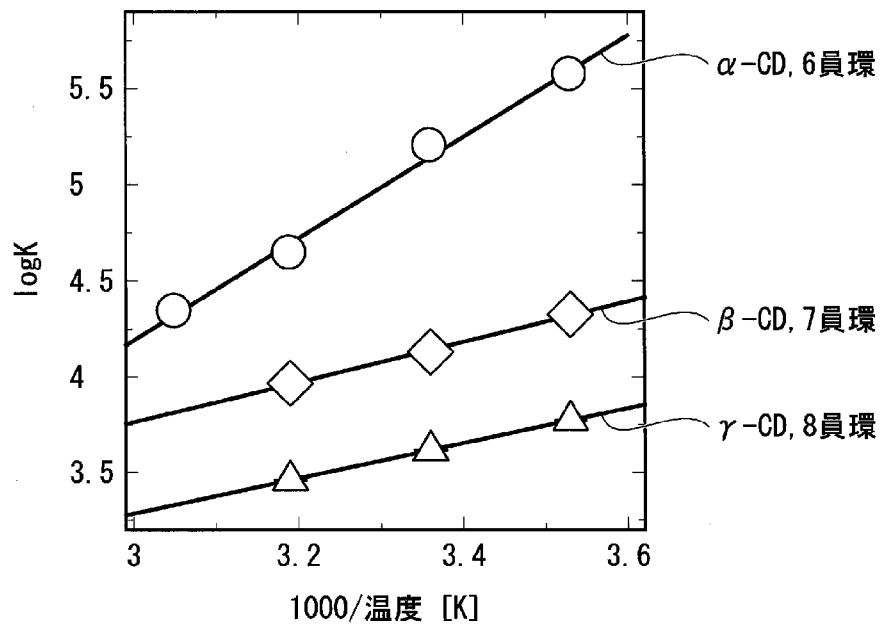
[図5]



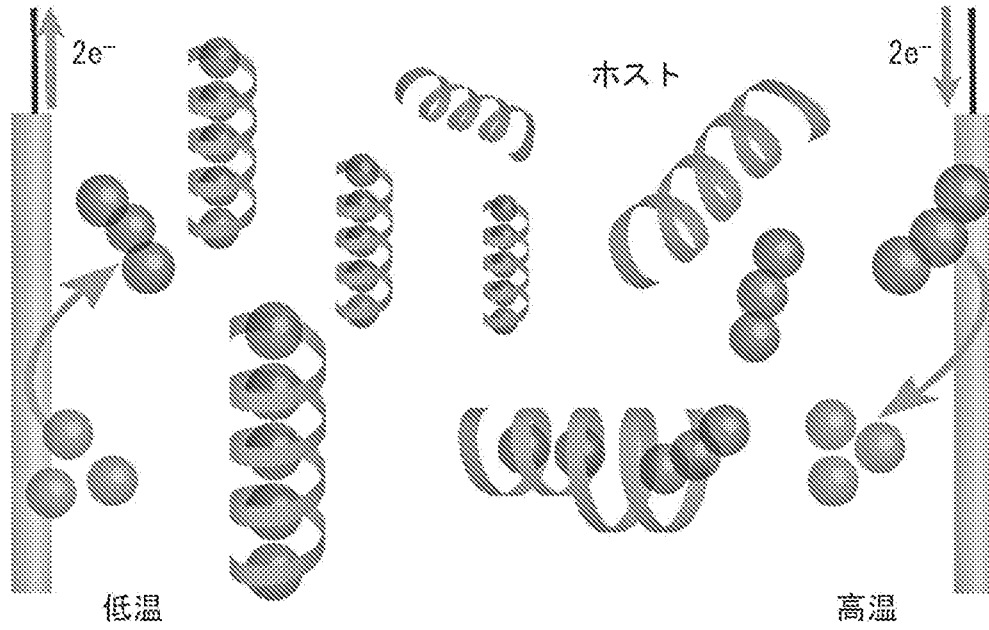
[図6]



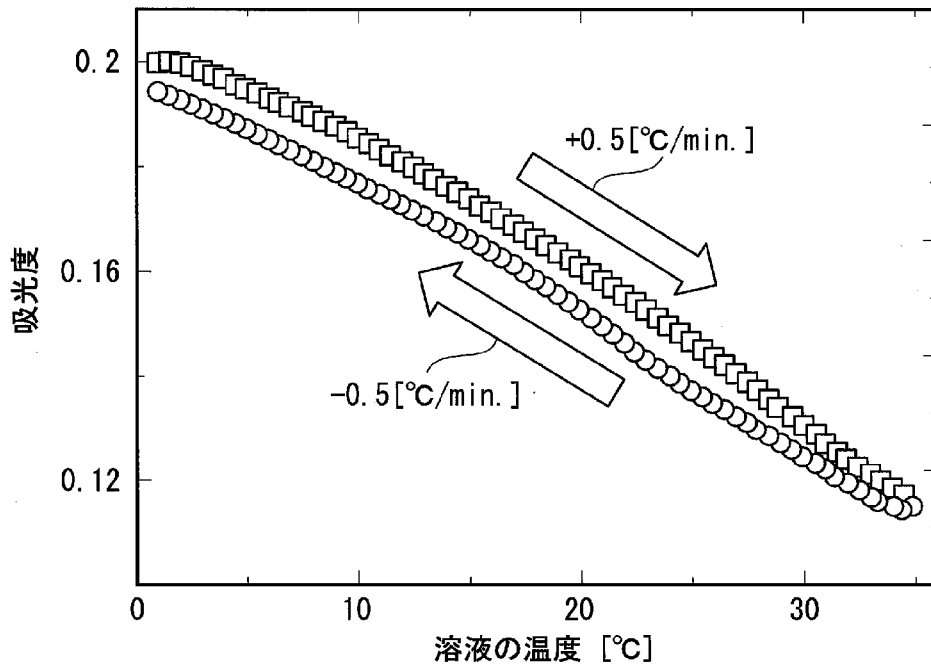
[図7]



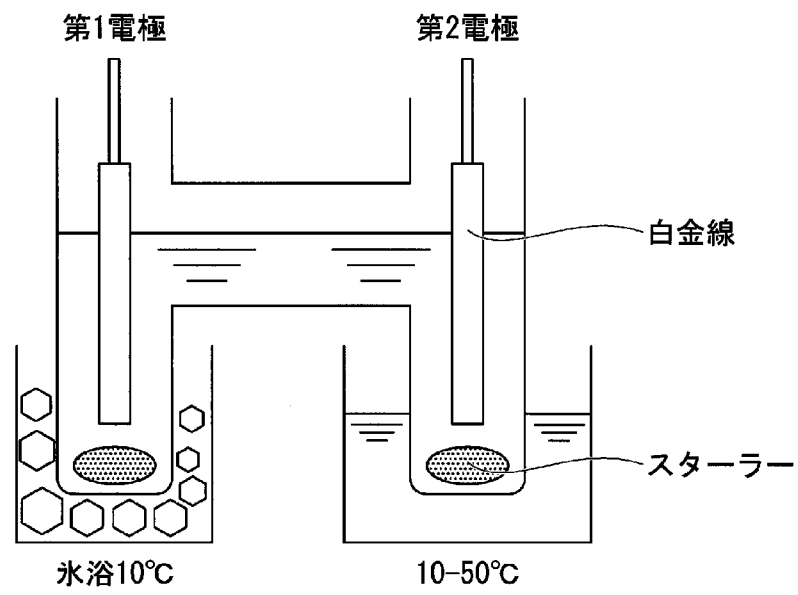
[図8]



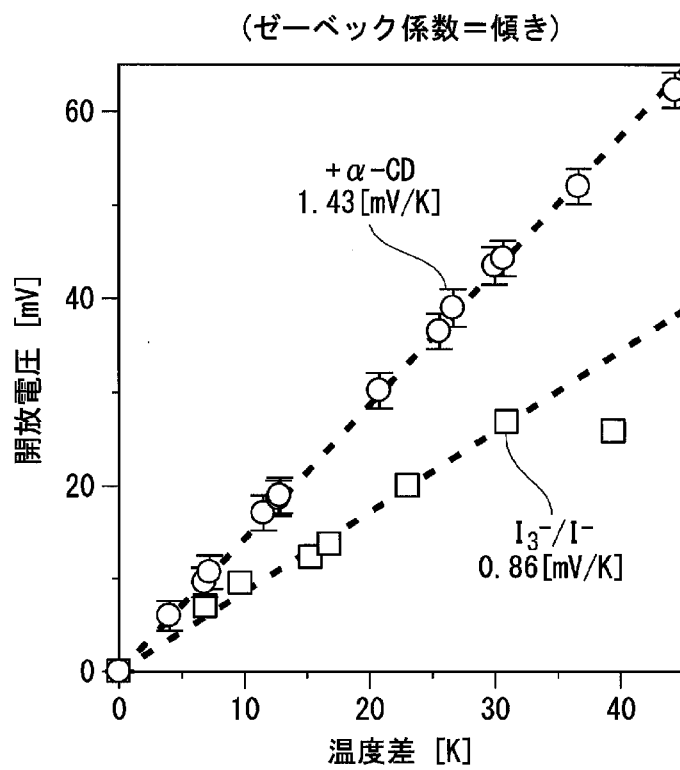
[図9]



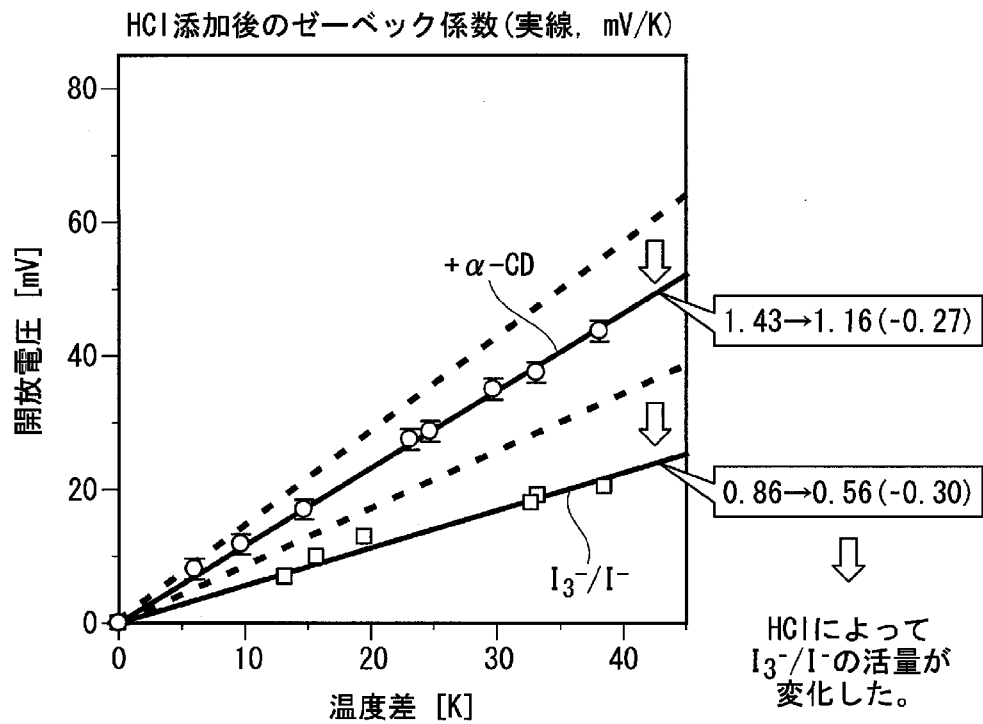
[図10]



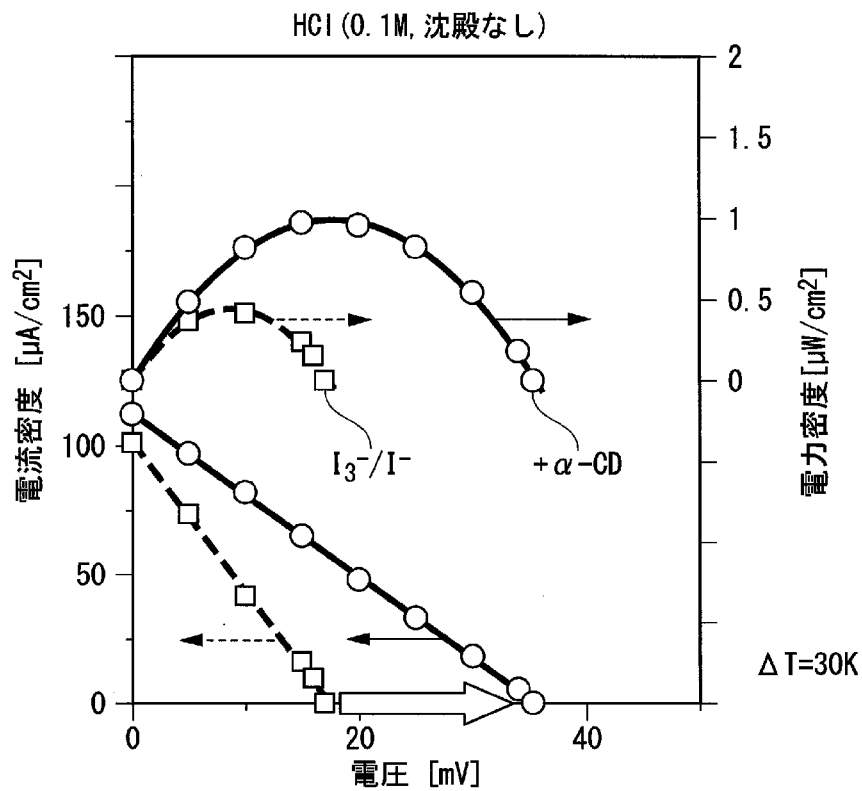
[図11]



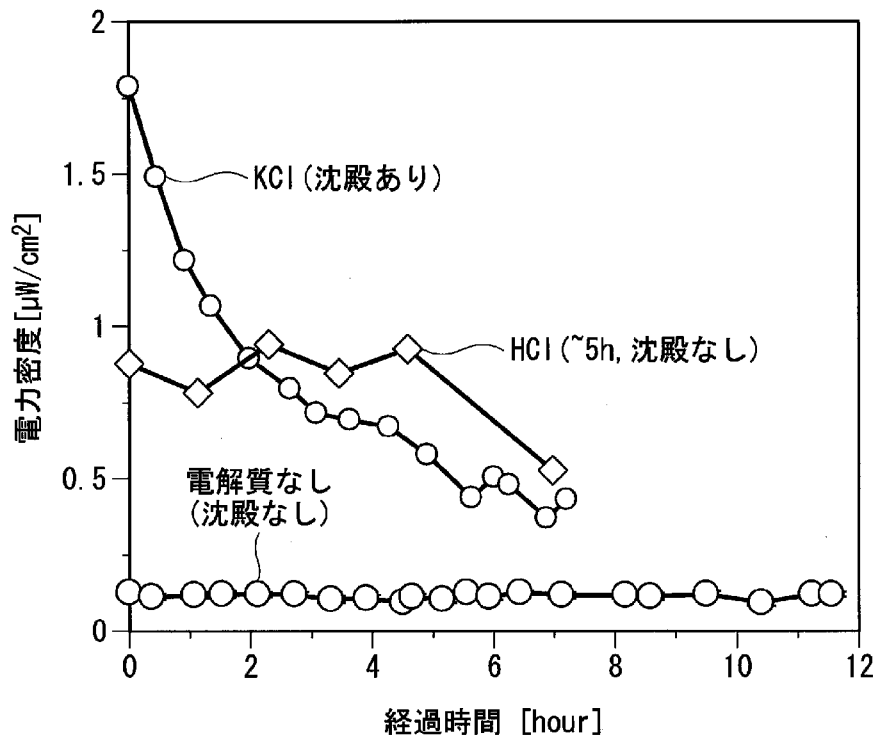
[図12]



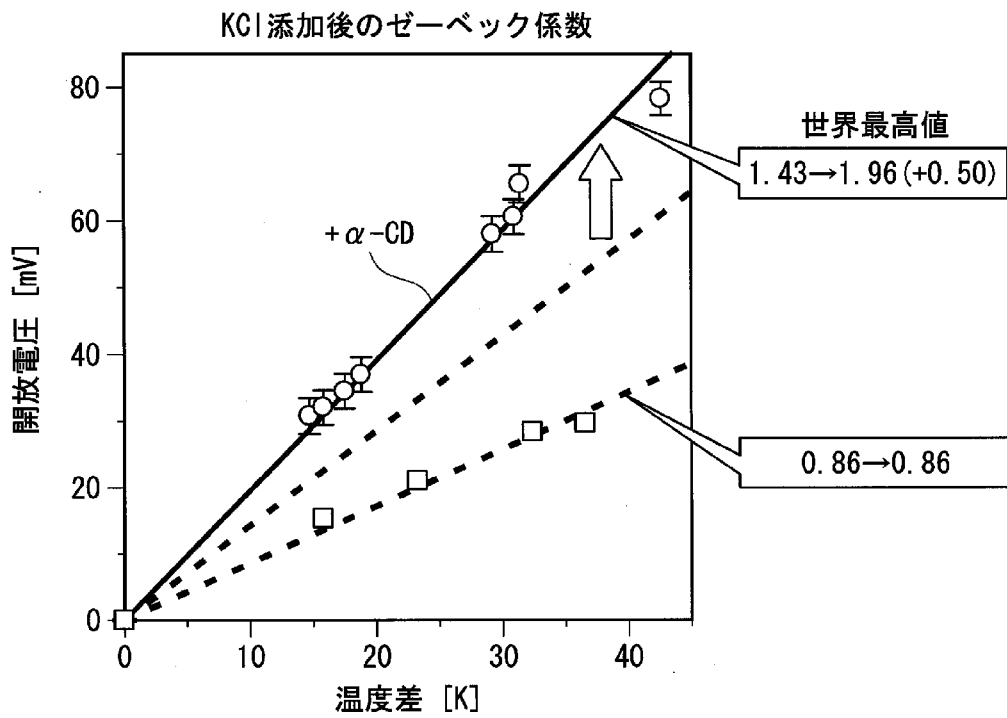
[図13]



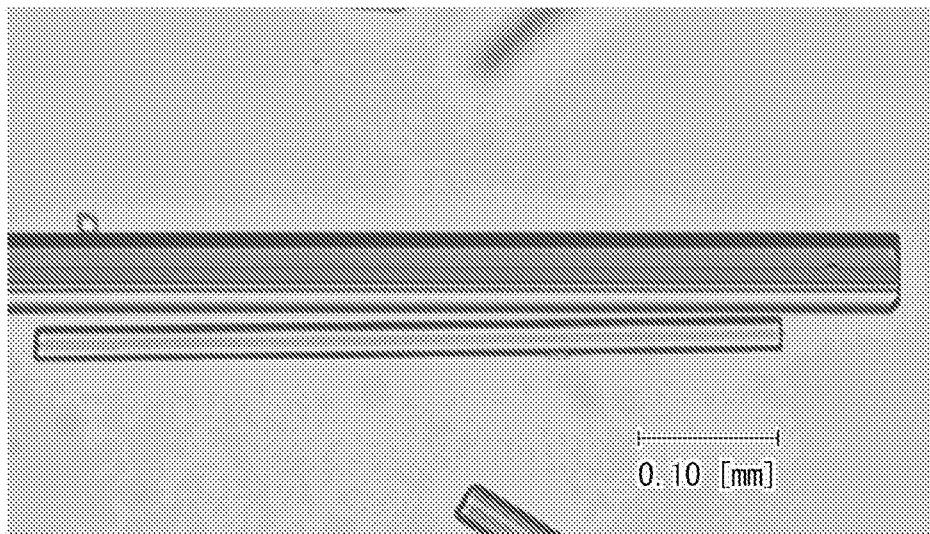
[図14]



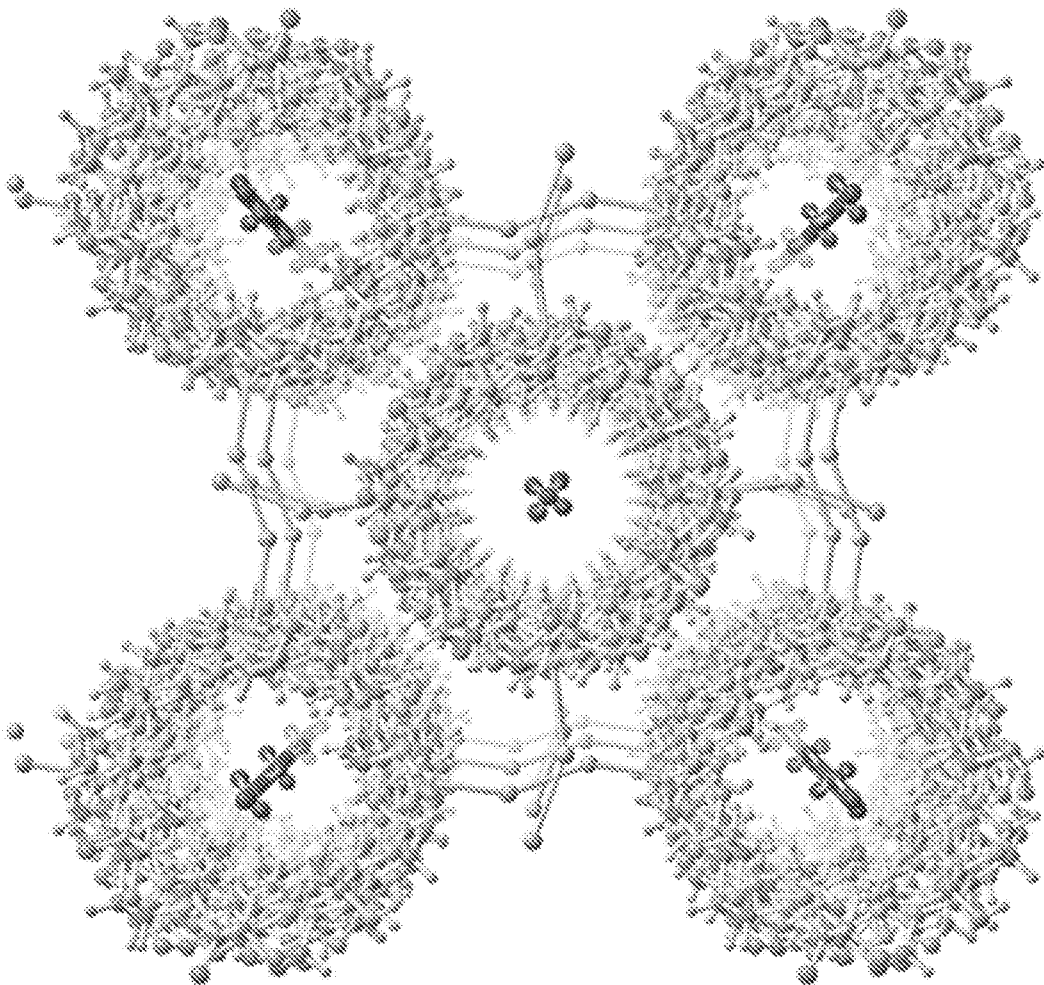
[図15]



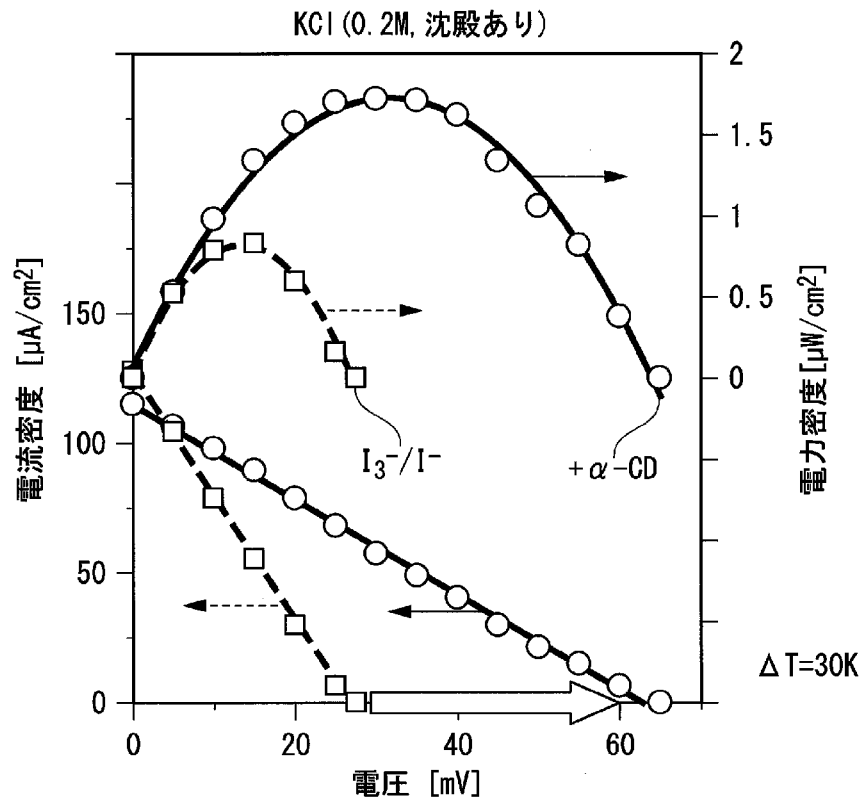
[図16]



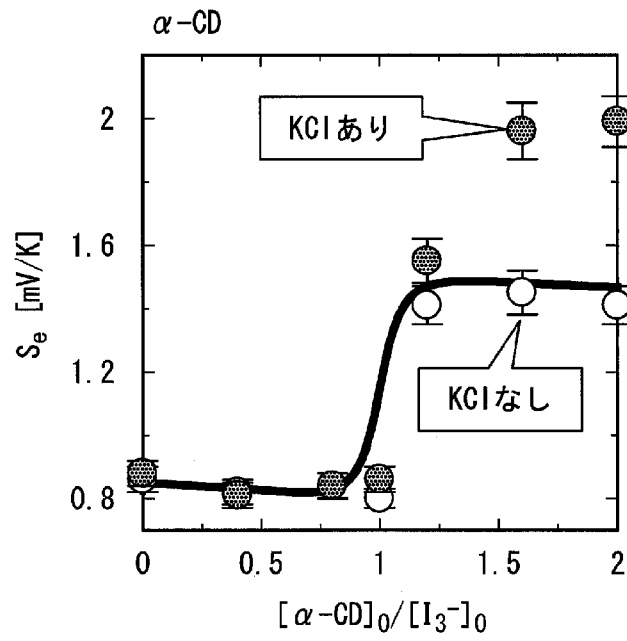
[図17]



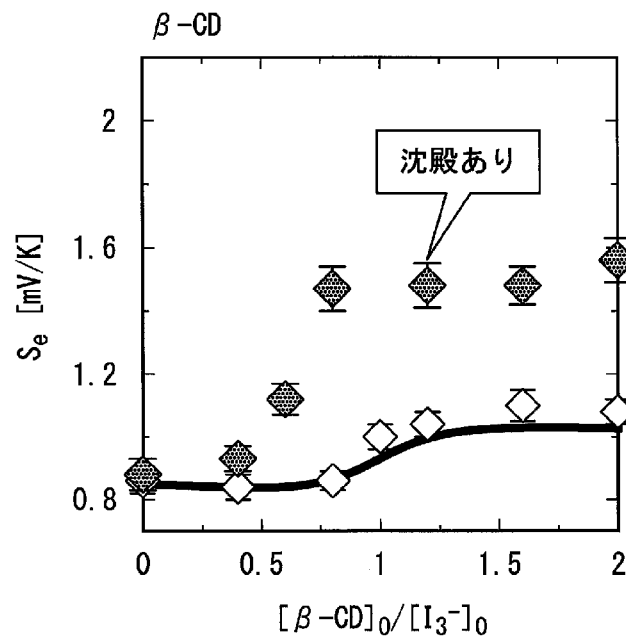
[図18]



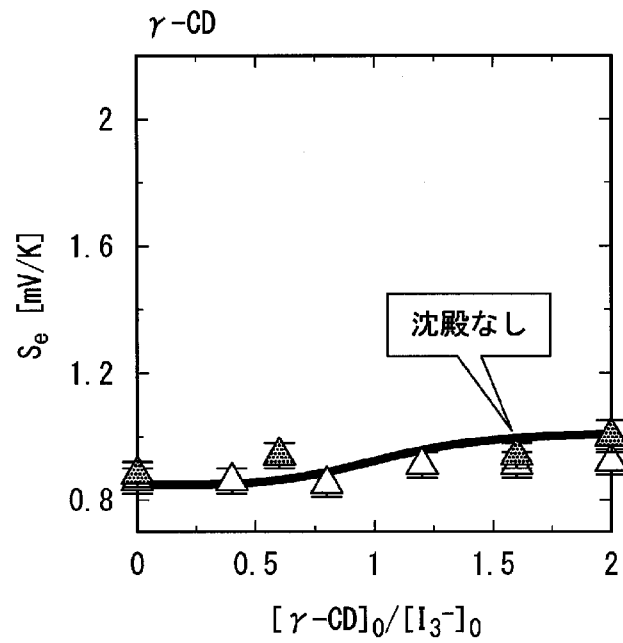
[図19A]



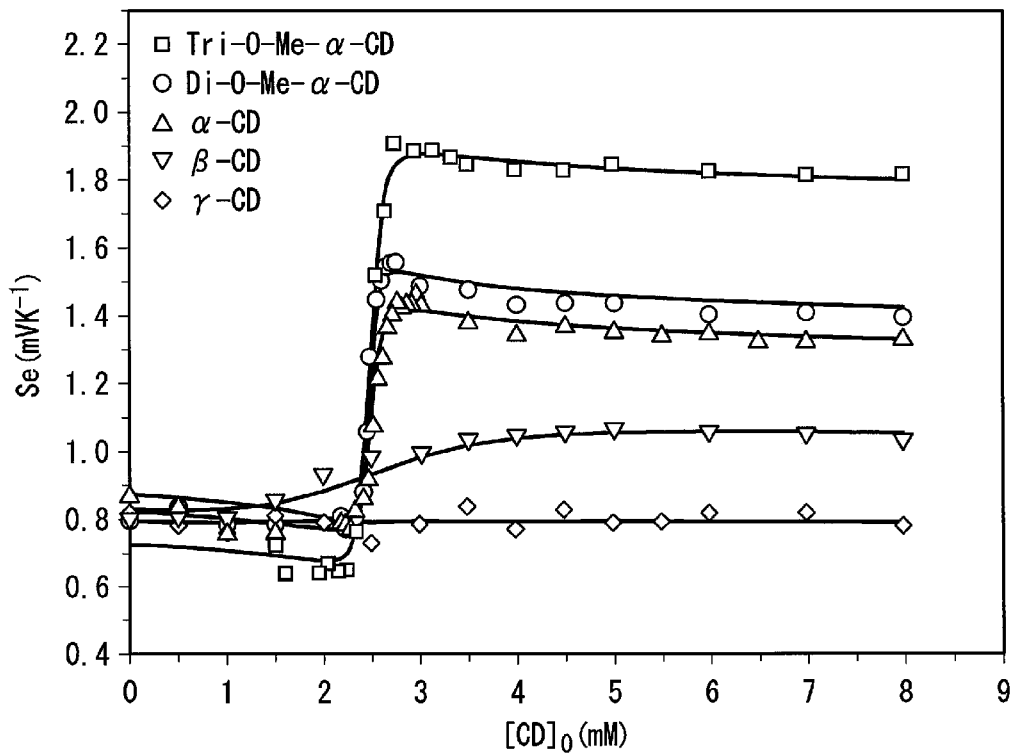
[図19B]



[図19C]

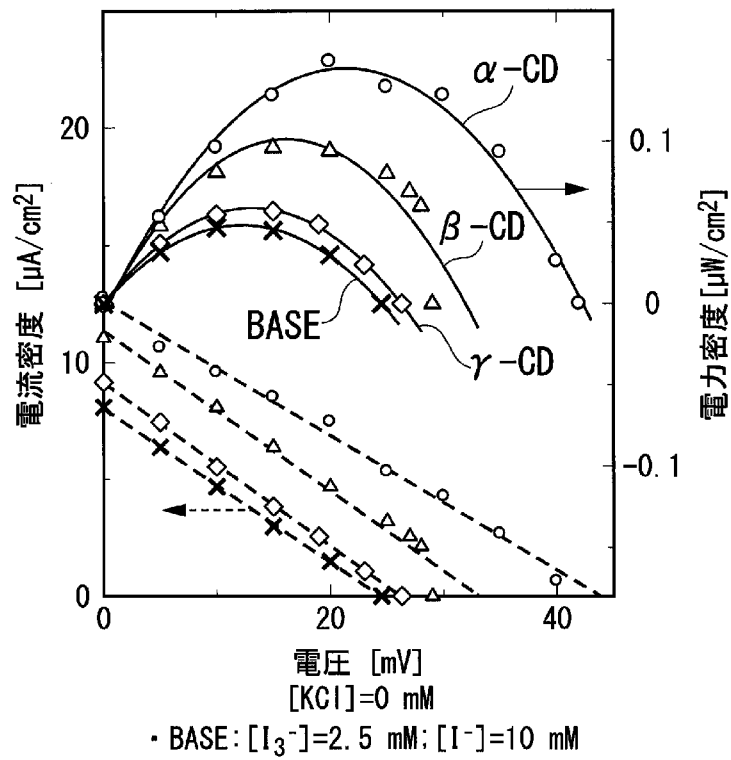


[図19D]

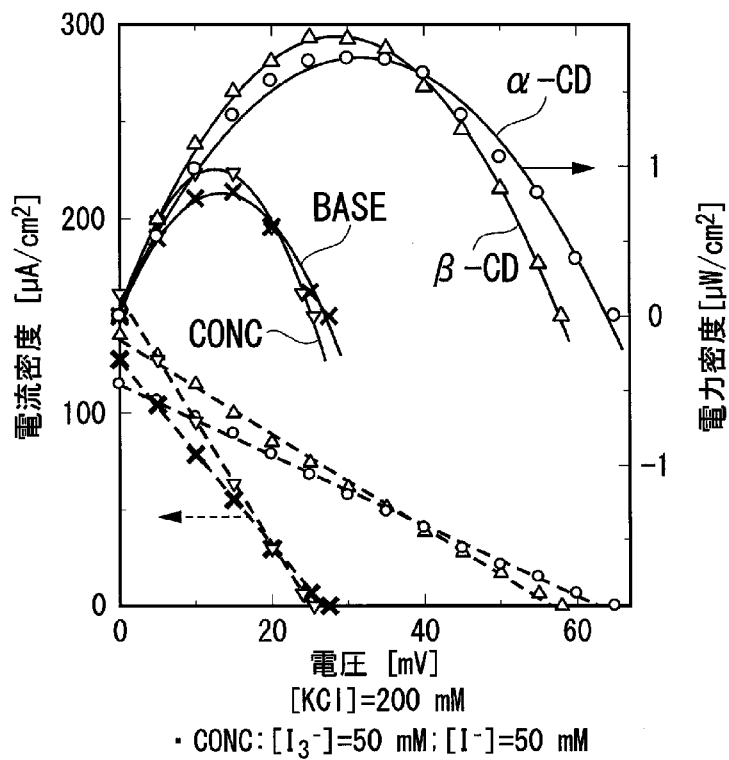


Tri-O-Me- α -CD: Hexakis-(2, 3, 6-tri-O-methyl)- α -Cyclodextrin
 Di-O-Me- α -CD: Hexakis-(2, 6-di-O-methyl)- α -Cyclodextrin

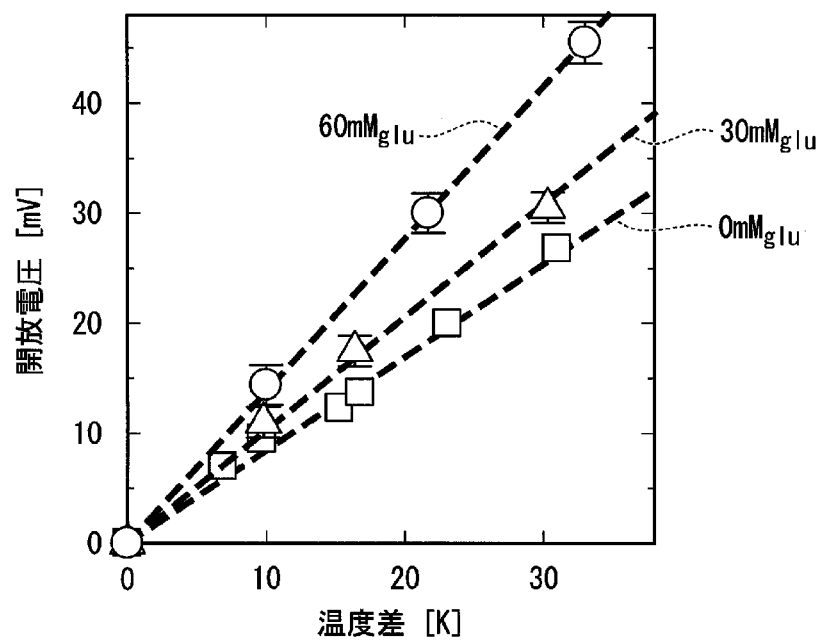
[図20]



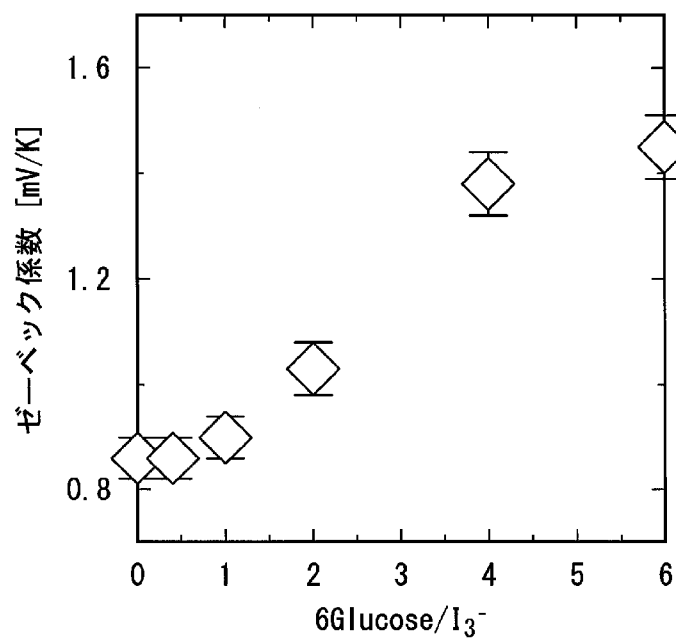
[図21]



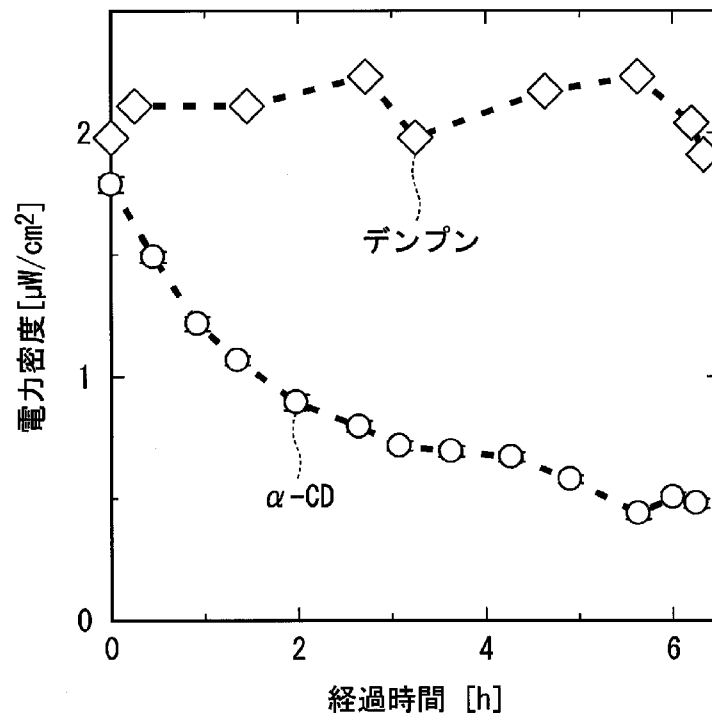
[図22]



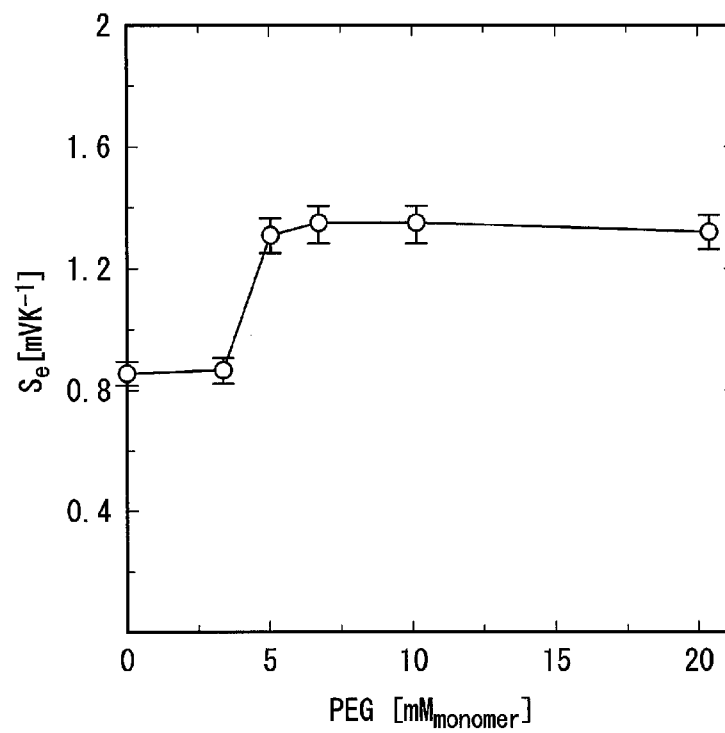
[図23]



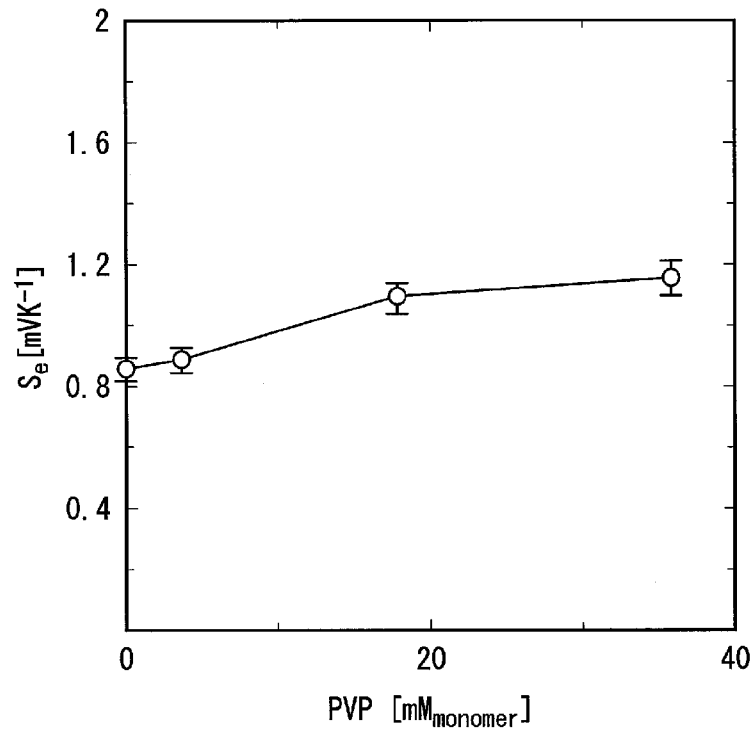
[図24]



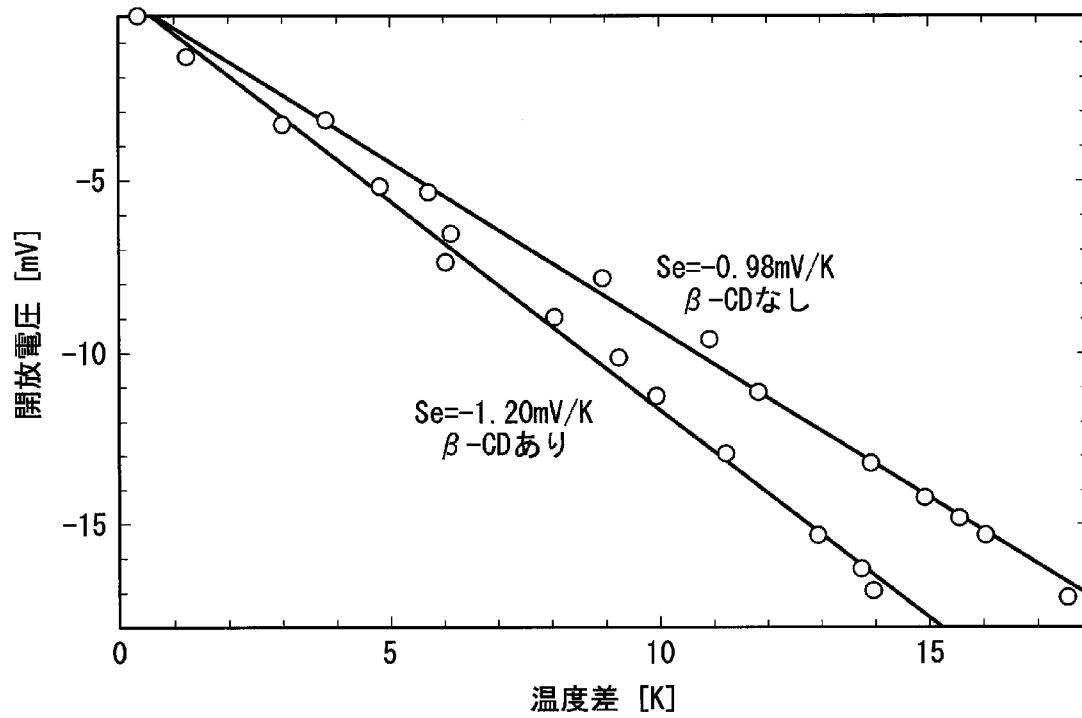
[図25]



[図26]



[図27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/009511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L37/00(2006.01)i, G01K7/02(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L37/00, G01K7/02, H01G9/20-21, H01L35/24, H01L51/00, H01M14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-216252 A (Fujitsu Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), paragraphs [0006] to [0044]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-11
Y	WO 2006/123785 A1 (Nippon Chemicals Co., Ltd.), 23 November 2006 (23.11.2006), paragraphs [0003] to [0005], [0018] to [0064]; fig. 1 to 2 & JP 4982361 B2 & TW 200643092 A	1-11
Y	JP 2005-71895 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), paragraphs [0011] to [0039] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 April 2017 (17.04.17)	Date of mailing of the international search report 09 May 2017 (09.05.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009511

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-235011 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 19 August 2004 (19.08.2004), paragraphs [0005] to [0038] (Family: none)	1-11
Y	WO 2015/164907 A1 (MONASH UNIVERSITY), 05 November 2015 (05.11.2015), paragraphs [0006] to [0074]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-11
Y	HASSAN A.H. et al., Combining thermogalvanic corrosion and thermogalvanic redox couples for improved electrochemical waste heat harvesting, Electrochemistry Communications, 2015, Vol.58, pp.76-79	1-11
Y	JP 2003-229605 A (SK Kaken Co., Ltd.), 15 August 2003 (15.08.2003), paragraph [0043] (Family: none)	11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L37/00(2006.01)i, G01K7/02(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L37/00, G01K7/02, H01G9/20-21, H01L35/24, H01L51/00, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-216252 A (富士通株式会社) 2006.08.17, 段落[0006]-[0044]及び図1-2 (ファミリーなし)	1-11
Y	WO 2006/123785 A1 (日宝化学株式会社) 2006.11.23, 段落[0003]-[0005], [0018]-[0064]及び図1-2 & JP 4982361 B2 & TW 200643092 A	1-11
Y	JP 2005-71895 A (東洋インキ製造株式会社) 2005.03.17, 段落[0011]-[0039] (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
17.04.2017

国際調査報告の発送日
09.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 安田 雅彦	5 F	9 4 4 7
電話番号 03-3581-1101 内線 3514		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-235011 A (三菱製紙株式会社) 2004. 08. 19, 段落[0005]－[0038] (ファミリーなし)	1－1 1
Y	WO 2015/164907 A1 (MONASH UNIVERSITY) 2015. 11. 05, 段落[0006]－[0074]及びFIGS. 1－3 (ファミリーなし)	1－1 1
Y	HASSAN A.H. et al., Combining thermogalvanic corrosion and thermogalvanic redox couples for improved electrochemical waste heat harvesting, Electrochemistry Communications, 2015, Vol. 58, pp. 76-79	1－1 1
Y	JP 2003-229605 A (エスケー化研株式会社) 2003. 08. 15, 段落[0043] (ファミリーなし)	1 1