

# 利用PEG修饰的 $\alpha$ -环糊精的LCST性质提升水系 $I^-/I_3^-$ 热化学电池的塞贝克系数

王 愉<sup>1</sup>, 彭 臻<sup>2</sup>, 邢兴浩<sup>1</sup>, 刘兴亮<sup>1</sup>, 梁益民<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>青海大学化工学院, 青海 西宁

<sup>2</sup>西湖大学理学院, 浙江 杭州

收稿日期: 2026年3月25日; 录用日期: 2026年5月1日; 发布日期: 2026年5月12日

## 摘 要

热化学电池是一种通过氧化还原反应将温度差直接转化为电能的绿色能源器件。本研究基于(二)乙二醇单乙醚全取代的 $\alpha$ -环糊精( $\alpha$ -CD)所表现出的最低共溶温度(LCST)特性, 以及其与 $I_3^-$ 之间的主-客体包合作用, 成功将由 $I^-/I_3^-$ 构成的热化学电池的塞贝克系数( $S_e$ )提升至最高4.4 mV/K (即1 K的温差可产生4.4 mV电压)。这一数值为目前 $I^-/I_3^-$ 热化学电池体系中的最高水平, 显著增强了其热电转换性能。此外, 本研究所采用的(二)乙二醇单乙醚全取代 $\alpha$ -CD仅需两步有机反应即可完成合成, 且原料来源广泛、成本低廉, 使其在热电能量转换领域展现出良好的实际应用前景。

## 关键词

热化学电池, 主-客体包合, 塞贝克系数

# Significantly Enhancing the Seebeck Coefficient of Aqueous $I^-/I_3^-$ Thermocell via the LCST Behavior of PEG-Modified $\alpha$ -Cyclodextrin

Yu Wang<sup>1</sup>, Zhen Peng<sup>2</sup>, Xinghao Bing<sup>1</sup>, Xingliang Liu<sup>1</sup>, Yimin Liang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining Qinghai

<sup>2</sup>School of Science, Westlake University, Hangzhou Zhejiang

Received: March 25, 2026; accepted: May 1, 2026; published: May 12, 2026

\*通讯作者。

文章引用: 王愉, 彭臻, 邢兴浩, 刘兴亮, 梁益民. 利用 PEG 修饰的  $\alpha$ -环糊精的 LCST 性质提升水系  $I^-/I_3^-$  热化学电池的塞贝克系数[J]. 材料科学, 2026, 16(5): 24-33. DOI: 10.12677/ms.2026.165096

## Abstract

Thermocells are green energy devices that directly convert temperature differences into electrical energy through redox reactions. In this study, we exploit the lower critical solution temperature (LCST) behavior of oligoethylene glycols fully substituted  $\alpha$ -cyclodextrin, along with its host-guest complexation with  $I_3^-$ , to significantly enhance the Seebeck coefficient ( $S_e$ ) of aqueous  $I^-/I_3^-$  thermogalvanic cells. A maximum  $S_e$  value of 4.4 mV/K was achieved (*i.e.*, a temperature difference of 1 K generates a voltage of 4.4 mV), which represents the highest reported value for  $I^-/I_3^-$ -based thermocells to date, leading to markedly improved thermoelectric performance. Moreover, the oligoethylene glycols fully substituted  $\alpha$ -CD used in this work can be synthesized via a simple two-step organic synthetic process from inexpensive and readily available starting materials, highlighting its strong potential for practical applications in thermoelectric energy conversion.

## Keywords

Thermocell, Host-Guest Interaction, Seebeck Coefficient

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

当今世界，尽管煤炭、石油和天然气等化石燃料仍然占据全球能源供应的主导地位，但其本质上属于不可再生资源，长期大规模开采已导致储量持续下降。同时，化石燃料燃烧所排放的大量温室气体是全球变暖的主要驱动因素之一，并进一步引发极端天气、海平面上升等一系列严峻环境问题。因此，将能源结构转向太阳能、风能和地热能等清洁可再生能源，已成为未来能源转型的关键方向。

在此背景下，废热作为一种来源广泛的能源形式，既存在于自然过程，也大量产生于人类活动之中，具有巨大的开发潜力。尤其是在化石燃料利用过程中，约有 20%~50% 的能量以废热形式被浪费 [1] [2]，其中低品位废热 (<232°C，约占 60%) 由于温度较低 [3] [4]，更难以被有效回收利用。基于半导体的热电器件 (thermoelectric generators) 凭借较高的转换效率，在高品位废热回收中占据重要地位。其性能通常用热电优值 ( $ZT$ ) 表征 [5]-[7]:

$$ZT = S_e^2 \sigma T / \kappa \quad (1)$$

其中， $S_e$  为塞贝克系数 ( $S_e = \Delta V / \Delta T$ ，即单位温差产生的电压)， $\sigma$  为电导率， $T$  为绝对温度， $\kappa$  为热导率。因此，提高  $S_e$  对于提升  $ZT$  至关重要。然而，传统半导体热电材料的  $S_e$  通常仅为  $\mu\text{V/K}$  量级 [8] [9]，在实际应用中往往需要通过多器件串联以获得足够电压，同时其在低品位废热利用方面仍面临诸多挑战 [10]。

相比之下，热化学电池 (thermocells) 由金属电极、电解液及其中的氧化还原电对组成，能够通过氧化还原反应直接将低品位热能转化为电能，其  $S_e$  通常可达到  $\text{mV/K}$  量级。以  $I^-/I_3^-$  水溶液体系为例 (图 1(a))，在高温侧  $I_3^-$  被还原为  $I^-$ ，而在低温侧  $I^-$  被氧化为  $I_3^-$ ，从而实现温差到电能的转化，其  $S_e$  约为 0.8 mV/K。除  $I^-/I_3^-$  外， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/4-$  体系因具有较高的  $S_e$  (-1.4 mV/K) 也被广泛研究；在有有机溶剂/水混合电解液中，其  $S_e$  可提升至 -2.9 mV/K [11]，进一步在水溶液中引入离子液体 (如胍盐和尿素) 后， $S_e$  可达到 -4.2 mV/K [12]。尽管如此，其性能距离废热高效回收的实际应用仍有较大差距，如何进一步提升  $S_e$  及  $ZT$  仍是亟待

解决的关键问题。

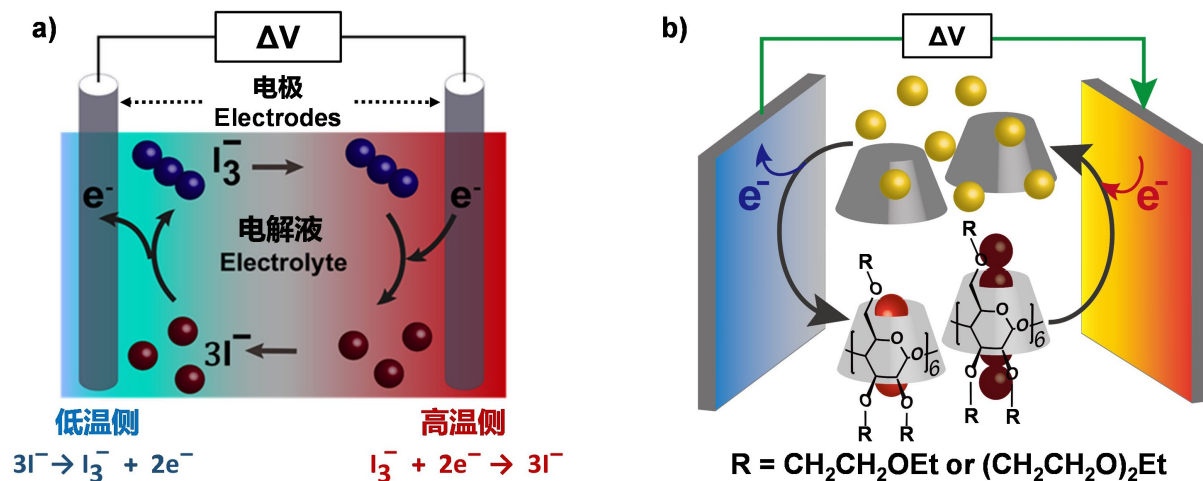


Figure 1. (a) Thermocell composed from  $I^-/I_3^-$ ; (b) Thermocell constructed from EG- $\alpha$ -CD or DEG- $\alpha$ -CD in this study  
图 1. (a)  $I^-/I_3^-$  组成的热化学电池; (b) 本研究 EG- $\alpha$ -CD 或 DEG- $\alpha$ -CD 构成的热化学电池

2016 年, T. Yamada 课题组将  $\alpha$ -环糊精( $\alpha$ -CD)引入  $I^-/I_3^-$  热化学电池体系[13]。由于  $\alpha$ -CD 在低温侧可与  $I_3^-$  发生主-客体包合作用, 而在高温侧发生解离, 从而有效放大了两侧  $I_3^-$  的浓度差, 使塞贝克系数( $S_e$ )由 0.8 mV/K 提升至 1.4 mV/K, 开创了“超分子热化学电池”的新概念。随后, 本文通讯作者在该课题组攻读博士期间, 系统筛选了多种全取代  $\alpha$ -CD 衍生物, 发现甲氧基全取代的  $\alpha$ -CD (MeO- $\alpha$ -CD) 可将  $S_e$  进一步提高至 1.9 mV/K [14], 并在体系中观察到 MeO- $\alpha$ -CD 与  $I_3^-$  之间的包合作用。

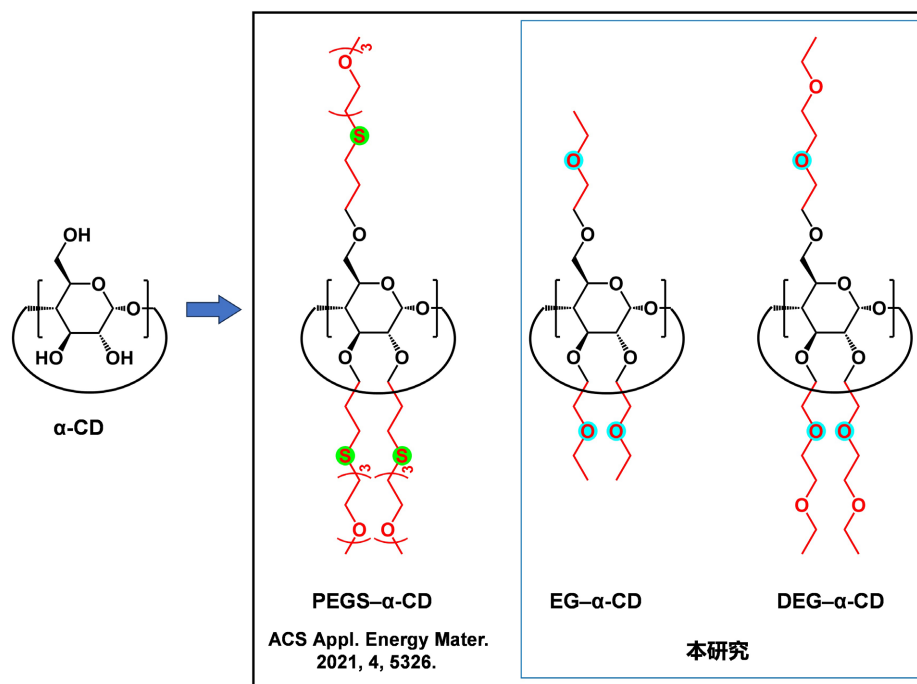


Figure 2. Molecular structures of PEGS- $\alpha$ -CD used in previous studies, and EG- $\alpha$ -CD and DEG- $\alpha$ -CD used in this study  
图 2. 先前研究中使用的 PEGS- $\alpha$ -CD 以及本研究使用的 EG- $\alpha$ -CD 和 DEG- $\alpha$ -CD 的分子结构

在此基础上, 使用 A. Zhang 课题组通过硫醇-烯点击反应合成的 PEG 全取代  $\alpha$ -CD (PEGS- $\alpha$ -CD, 其中 S 表示 PEG 与  $\alpha$ -CD 之间通过硫原子连接) 为主体分子[15], 研究发现该分子在  $I^-/I_3^-$  热化学电池中亦具有最低共溶温度(lower critical solution temperature, LCST)特性(图 2): 在低温侧, PEGS- $\alpha$ -CD 可在水溶液中完全溶解并充分包含  $I_3^-$ ; 而在高温侧, 其分子发生聚集, 显著削弱对  $I_3^-$  的包合作用, 从而进一步扩大两侧  $I_3^-$  的浓度差, 使  $S_e$  最高提升至 4.2 mV/K (低温侧为 25°C, 高温侧为 30°C~37°C) [16]。尽管该体系显著提高了  $I^-/I_3^-$  热化学电池的性能, 但 PEGS- $\alpha$ -CD 中的硫醚结构相较于醚键更为活泼, 长期使用过程中易发生化学反应, 影响稳定性。此外, 其相转变温度集中在 30°C~37°C 范围内, 即仅在该温区内热电转换效率较高, 限制了其实际应用的温度适用范围。与此同时, PEGS- $\alpha$ -CD 的合成需经历五步有机反应, 路线相对繁琐, 成本也相对高昂, 这也在一定程度上制约了其规模化应用。

本研究选用两种可通过两步有机反应简便合成的  $\alpha$ -CD 衍生物(图 2)——乙二醇单乙醚全取代  $\alpha$ -CD (EG- $\alpha$ -CD) 和二乙二醇单乙醚全取代  $\alpha$ -CD (DEG- $\alpha$ -CD)。这两类分子均通过氧原子将侧链与主体结构连接, 并以其为主体构筑了新型热化学电池体系(图 1(b))。该体系在展现出良好稳定性的同时, 其相转变温度范围分别为 32°C~45°C 和 50°C~58°C, 并在相应温区内实现了 4.4 mV/K (迄今为止  $I^-/I_3^-$  体系热化学电池的最高  $S_e$ ) 和 3.6 mV/K 的  $S_e$ 。上述结果不仅有效拓展了基于  $\alpha$ -CD 衍生物的超分子热化学电池的温度适用范围, 还有效提升了  $I^-/I_3^-$  体系热化学电池的  $S_e$ 。同时, EG- $\alpha$ -CD 和 DEG- $\alpha$ -CD 合成路径简洁高效, 具有良好的规模化制备潜力, 展现出较强的实际应用前景。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要仪器与试剂

核磁共振波谱仪(Bruker AVANCE NEO, 500 MHz)、H 型玻璃管、铂丝电极两根、热电偶温度计、磁力搅拌器两台(IKA RCT basic)、数字源表(Keithley 2400)、硅胶柱色谱(200~300 目)以及薄层色谱板。

实验所用  $\alpha$ -环糊精、对甲苯磺酰氯、乙二醇单乙醚、二乙二醇单乙醚、碘化钾、氢氧化钠、四氢呋喃、氘代氯仿、氯化钠、二氯甲烷、乙酸乙酯等试剂均购自安耐吉化学等试剂公司, 使用前未经进一步纯化。

### 2.2. 实验方法

#### 2.2.1. 化合物合成

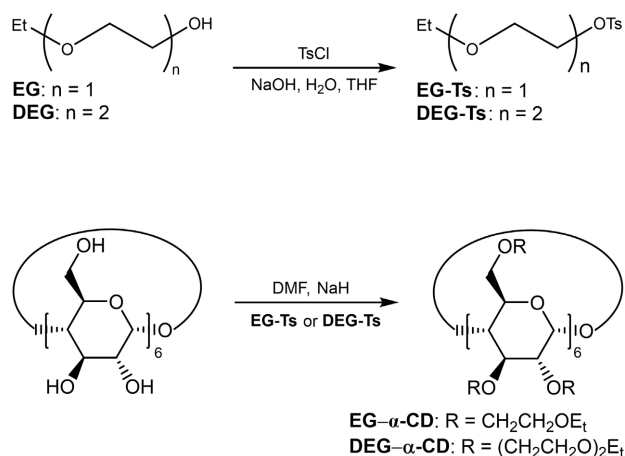


Figure 3. Synthetic routes of EG- $\alpha$ -CD and DEG- $\alpha$ -CD

图 3. EG- $\alpha$ -CD 和 DEG- $\alpha$ -CD 的合成路线

根据已报道文献的方法[17]合成了乙二醇单乙醚对甲苯磺酸酯(EG-Ts)和二乙二醇单乙醚对甲苯磺酸酯(DEG-Ts), 具体步骤如下(图 3): 在氮气保护下, 于 300 mL 三口烧瓶中加入 NaOH (14.3 g, 0.358 mol) 溶于超纯水(50 mL)的溶液, 并缓慢加入乙二醇单乙醚(EG)或二乙二醇单乙醚(DEG, 0.238 mol)溶于 THF (50 mL)的溶液, 随后将体系冷却至约 3°C。将对甲苯磺酰氯(38.3 g, 0.201 mol)溶于 THF (60 mL)配制成溶液, 在 0°C~5°C 条件下缓慢滴加至反应体系中, 滴加过程中控制体系温度不超过 5°C。滴加完成后, 将反应液升至室温并继续搅拌约 12 h。反应结束后, 用乙醚(3 × 100 mL)萃取混合液, 所得有机相以水反复洗涤至水相呈中性(pH ≈ 7)。随后对水相用二氯甲烷(3 × 50 mL)进行反萃取, 以回收可能残留的产物。合并所有有机相, 经无水硫酸钠干燥后过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 即得到目标产物。

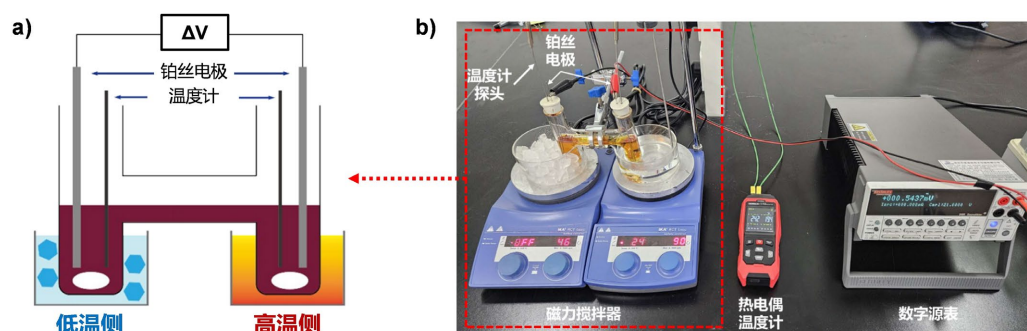
然后根据文献报道的方法[18]合成了 EG 取代的  $\alpha$ -环糊精(EG- $\alpha$ -CD)和 DEG 取代的  $\alpha$ -环糊精(DEG- $\alpha$ -CD)。具体合成方法如下: 将  $\alpha$ -环糊精(1.00 g, 1.03 mmol)与 KI (1.54 g, 9.28 mmol)加入无水 DMF (50 mL) 中, 在冰水浴下搅拌至完全溶解。随后加入 NaH (1.32 g, 55.0 mmol), 移至室温继续搅拌 1 h。将 DEG-Ts 或 EG-Ts (46.3 mmol)用适量 DMF 预先溶解后转入滴液漏斗, 在约 20 min 内缓慢滴加至上述反应液中, 滴加过程中将体系温度控制在 5°C 以下。滴加完毕后让体系自然升至室温, 并置于 30°C 油浴中搅拌反应 24 h。反应结束后, 缓慢滴加甲醇进行淬灭, 直至无气泡产生。随后减压旋蒸, 先除去甲醇, 再继续除去 DMF, 得到粗产物。粗品经硅胶柱层析纯化(200~300 目硅胶, 乙酸乙酯为洗脱溶剂), 合并目标馏分并减压除去溶剂, 最终得到透明油状产物 EG- $\alpha$ -CD 或 DEG- $\alpha$ -CD。

EG- $\alpha$ -CD:  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.15~1.19 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3.29~3.32 (m, 1H, CH), 3.48~3.70 (m, 17H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}$ ), 3.78~3.93 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.03~4.06 (m, 1H, CH), 4.13~4.17 (m, 1H, CH), 5.21 (d, 1H, CH)。

DEG- $\alpha$ -CD:  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.18~1.22 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3.26~3.31 (m, 1H, CH), 3.45~3.71 (m, 29H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}$ ), 3.77~3.90 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.97~4.04 (m, 1H, CH), 4.10~4.13 (m, 1H, CH), 5.14 (d, 1H, CH)。

### 2.2.2. 热电测定

本研究中  $S_e$  值及热化学电池稳定性的测定均采用如图 4 所示装置进行。H 型玻璃管的低温侧通过冰水浴控制在 15°C, 高温侧则通过加热逐步建立由小到大的温度差。高、低温侧各放置一枚磁力搅拌子, 在底部磁力搅拌器的作用下实现持续搅拌, 使体系在温差改变后能够迅速达到稳态, 从而缩短测量时间。两侧分别插入热电偶温度计和铂丝电极(半径 1 mm): 热电偶用于实时监测两侧温度差, 电极连接数字源表以测定不同温差条件下的开路电压。



**Figure 4.** Thermocell performance measurement setup used in this study: (a) Schematic illustration of the thermocell; (b) Photograph of the complete experimental setup

**图 4.** 本研究所采用的热化学电池性能测定装置: (a) 热化学电池示意图; (b) 整体测试装置实物照片

### 2.2.3. UV-Vis 光谱测定

使用紫外 - 可见分光光度计(Cary 60, Agilent Technologies)在 200~600 nm 波长范围内记录 UV-Vis 光

谱,分辨率为0.5 nm,狭缝宽度设定为0.5 nm。测试过程中采用光程为0.2 mm的石英比色皿。

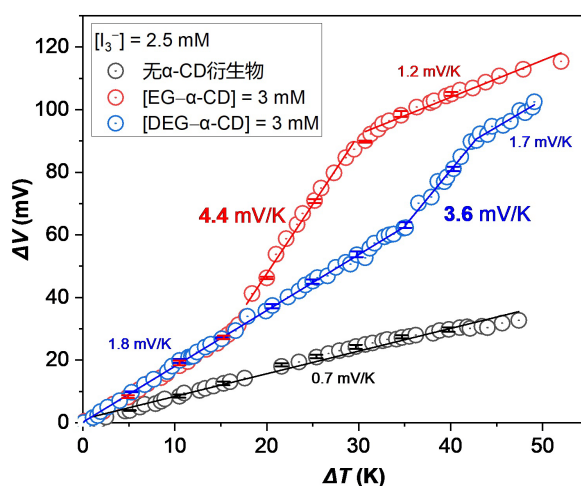
### 2.2.4. 理论计算

采用 Gaussian 16 程序[19],在水溶液模型中对  $I_3^-$  与  $\alpha$ -CD 包合物进行几何结构优化。计算在 B3LYP [20] [21]密度泛函方法下进行,基组采用 6~31G(d) [22]与 SSD 的混合基组。在获得优化结构后,进一步在相同的 B3LYP 密度泛函方法下,采用更高精度的 6~311G(d, p)与 SSD 混合基组进行单点能计算。随后,利用 Multiwfn [23]进行 IGMH (independent gradient model based on Hirshfeld partition) [24]分析,以研究  $I_3^-$  与  $\alpha$ -CD 之间的主-客体弱相互作用,并最终通过 VMD [25]对相关弱相互作用进行可视化表征。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 塞贝克系数测定

本研究采用  $I_2$  (2.5 mM)和 KI (12.5 mM),通过反应  $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$  配制  $I^-/I_3^-$  体系( $[I^-] = 10$  mM,  $[I_3^-] = 2.5$  mM)作为氧化还原电对,在此基础上加入不同浓度的 EG- $\alpha$ -CD 或 DEG- $\alpha$ -CD,并测定其开路电压。如图 5 所示,在未添加任何  $\alpha$ -CD 衍生物时,体系的  $S_e$  为 0.7 mV/K (黑色曲线)。当加入 EG- $\alpha$ -CD 或 DEG- $\alpha$ -CD 后,经优化筛选,3 mM 为最佳浓度;在  $\Delta T$  为 0~17 K 范围内,两者的  $S_e$  基本一致,约为 1.8 mV/K。当  $\Delta T$  超过 17 K 后,加入 EG- $\alpha$ -CD 的体系中  $S_e$  迅速跃升至 4.4 mV/K,并在  $\Delta T$  增加至 30 K 前维持较高水平,随后下降至约 1.2 mV/K;而在加入 DEG- $\alpha$ -CD 的体系中,当  $\Delta T$  升至约 35 K 后,  $S_e$  突增至 3.6 mV/K,并在  $\Delta T$  达到 42 K 后降低至约 1.7 mV/K。EG- $\alpha$ -CD 与 DEG- $\alpha$ -CD 中  $S_e$  的突变行为与其在水溶液中的相转变温度一致[18]。



**Figure 5.** Seebeck coefficient ( $S_e$ ) measurements of  $I^-/I_3^-$  thermocell under different conditions, with errors smaller than the size of the data points

**图 5.** 不同条件下的  $I^-/I_3^-$  热化学电池  $S_e$  测定, 误差小于数据点的尺寸

值得注意的是, EG- $\alpha$ -CD 体系所实现的最大  $S_e$  (4.4 mV/K) 高于先前报道的 PEGS- $\alpha$ -CD 体系 (4.21 mV/K) [16], 表明 EG- $\alpha$ -CD 的相转变对温度变化更为敏感。此外, EG- $\alpha$ -CD 的合成仅需两步反应, 而 PEGS- $\alpha$ -CD 需经过五步合成, 前者在合成简便性、成本及稳定性方面均表现出明显优势。

### 3.2. 热化学电池的稳定性

如图 6 所示, 将加入 EG- $\alpha$ -CD 的热化学电池的低温侧和高温侧温度分别控制在约 30°C 和 45°C, 该

温区正对应  $S_e$  的突变区间, 在此条件下形成约  $15^\circ\text{C}$  的温差, 并对其最大输出功率进行持续 5 小时的监测, 未观察到明显衰减。随后, 将加入 DEG- $\alpha$ -CD 的热化学电池的低温侧和高温侧温度分别设定为  $45^\circ\text{C}$  和  $60^\circ\text{C}$ , 在相同条件下连续测试 5 小时, 其最大输出功率同样保持稳定, 无明显下降。这些结果表明, 无论是 EG- $\alpha$ -CD 还是 DEG- $\alpha$ -CD 构筑的热化学电池体系均具有优异的稳定性和良好的实际应用潜力。

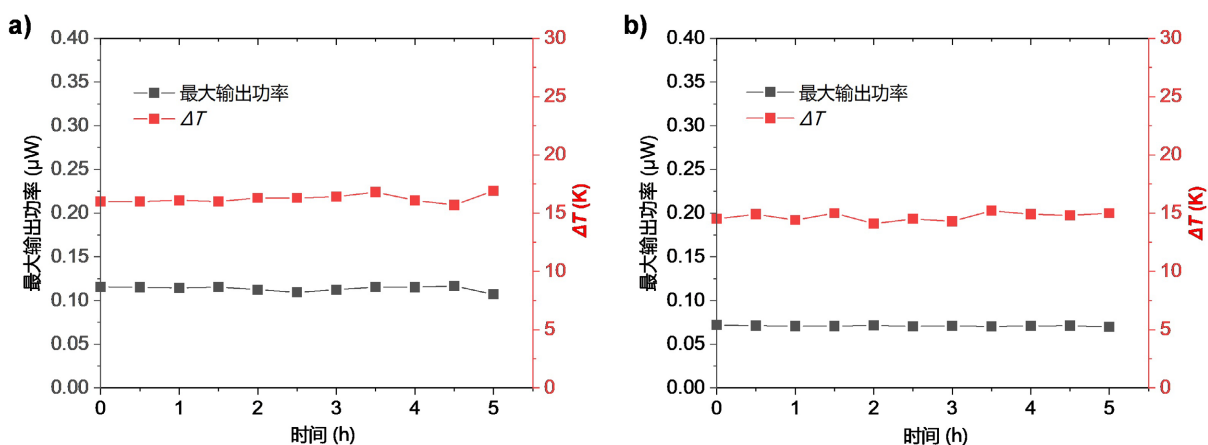


Figure 6. Stability measurements of thermocells based on EG- $\alpha$ -CD (a) and DEG- $\alpha$ -CD (b)

图 6. EG- $\alpha$ -CD (a) 和 DEG- $\alpha$ -CD (b) 组成的热化学电池的稳定性测定

### 3.3. UV-Vis 光谱分析

为研究  $\alpha$ -CD 衍生物与  $\text{KI}/\text{I}_2$  体系在主-客体包合过程中物种变化情况, 采用 UV-Vis 光谱对不同浓度 EG- $\alpha$ -CD 或 DEG- $\alpha$ -CD 存在下的  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  溶液进行了表征。如图 7 所示, 在未加入  $\alpha$ -CD 衍生物时, 可在 289 nm 和 351 nm 处观察到归属于  $\text{I}_3^-$  的特征双峰。随着 EG- $\alpha$ -CD 或 DEG- $\alpha$ -CD 的引入, 这两个吸收峰逐渐红移至 293 nm 和 361 nm, 可归因于  $\text{I}_3^- \subset \alpha$ -CD 衍生物包合物的形成。此外, 在 457 nm 处出现的吸收峰可归属于  $\text{I}_5^- \subset \alpha$ -CD 衍生物包合物。随着  $\alpha$ -CD 衍生物浓度的增加, 该峰强度先增强后减弱, 表明  $\text{I}_5^- \subset \alpha$ -CD 衍生物含量先增加后减少。这一现象可由以下平衡关系解释:

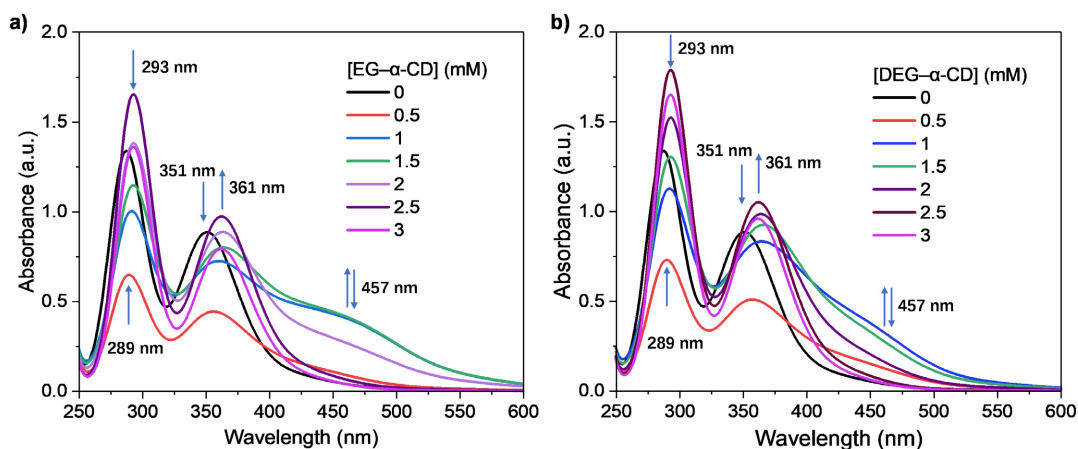
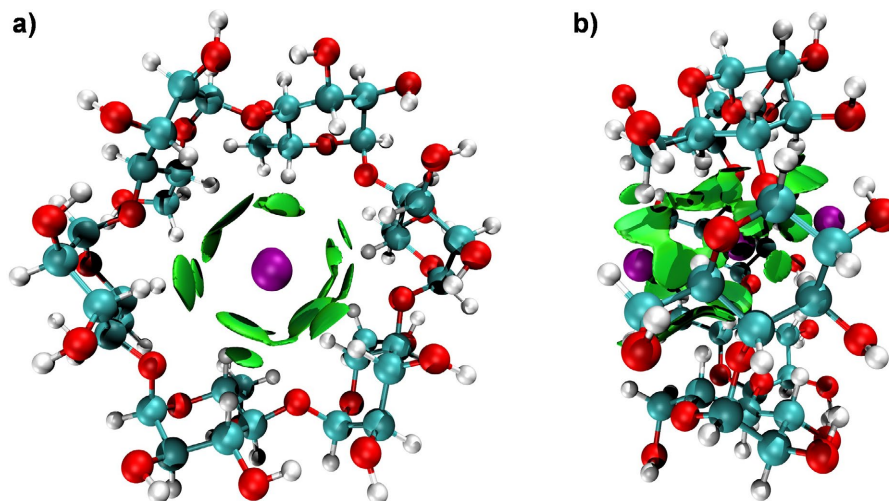


Figure 7. UV-Vis spectral analysis of  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  solutions containing EG- $\alpha$ -CD (a) and DEG- $\alpha$ -CD (b)

图 7. 含有 EG- $\alpha$ -CD (a) 和 DEG- $\alpha$ -CD (b) 的  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  溶液的 UV-Vis 光谱分析

当 EG- $\alpha$ -CD 浓度较低时, 上述平衡向右移动, 促进  $I_3^- \subset \alpha$ -CD 的生成; 而随着 EG- $\alpha$ -CD 浓度进一步增加, 体系中有足够的主体分子优先包含  $I_3^-$ , 使平衡向左移动, 从而导致  $I_3^- \subset \alpha$ -CD 含量下降。

### 3.4. 主 - 客体弱相互作用分析



**Figure 8.** Top view (a) and side view (b) of the IGMH analysis of the  $I_3^- \subset \alpha$ -CD inclusion complex  
**图 8.**  $I_3^- \subset \alpha$ -CD 包合物 IGMH 分析的俯视(a)和平视(b)图

$I_3^-$ 与  $\alpha$ -CD 之间的主 - 客体包合作用主要来源于疏水相互作用[12][13], 此外, 还存在  $I_3^-$ 与腔内烷基氢原子之间相对较弱的分子间相互作用, 但这一作用在以往研究中较少被系统计算与分析。本研究借助 Multiwfn 程序中的 IGMH 方法, 对该类弱相互作用进行了可视化分析。如图 8 所示,  $I_3^-$  (紫色球)与烷基氢(白色球)之间出现的绿色扁片(isovalue = 0.003)清晰表明二者之间存在显著的分子间相互作用。由于其他  $\alpha$ -CD 衍生物体系原子数较多、计算成本很高, 因此未进一步对其与  $I_3^-$ 或  $I_5^-$ 之间的弱相互作用进行深入计算研究。

## 4. 结论

本研究构建了基于 EG- $\alpha$ -CD 和 DEG- $\alpha$ -CD 的水相  $\Gamma/I_3^-$ 热化学电池, 利用其 LCST 行为及与  $I_3^-$ 的主 - 客体包合作用进一步提升了塞贝克系数( $S_e$ )。在优化条件下, EG- $\alpha$ -CD 体系达到 4.4 mV/K, DEG- $\alpha$ -CD 体系为 3.6 mV/K, 其中 4.4 mV/K 为目前  $\Gamma/I_3^-$ 体系的最高值。两体系在各自相转变温区内表现出优异稳定性, 连续运行 5 小时无明显衰减。与先前研究中的 PEGS- $\alpha$ -CD 相比, EG- $\alpha$ -CD 和 DEG- $\alpha$ -CD 合成仅需两步, 原料廉价, 且相转变温度分别扩展至 32 $^{\circ}$ C~45 $^{\circ}$ C 和 50 $^{\circ}$ C~58 $^{\circ}$ C, 显著拓宽了热化学电池的温度适用范围。UV-Vis 及 IGMH 分析显示,  $I_3^- \subset \alpha$ -CD 包合物及弱相互作用的形成, 为  $S_e$ 增强提供了分子机制依据。本研究为高效、稳定且可规模化的超分子热化学电池提供了新策略, 并在低品位废热回收中具有广阔的应用前景。

## 基金项目

青海省自然科学基金应用基础研究项目(2024-ZJ-774)。

## 参考文献

- [1] Hung, T.C., Shai, T.Y. and Wang, S.K. (1997) A Review of Organic Rankine Cycles (ORCs) for the Recovery of Low-

- Grade Waste Heat. *Energy*, **22**, 661-667. [https://doi.org/10.1016/s0360-5442\(96\)00165-x](https://doi.org/10.1016/s0360-5442(96)00165-x)
- [2] Jung, H.C., Krumdieck, S. and Vranjes, T. (2014) Feasibility Assessment of Refinery Waste Heat-to-Power Conversion Using an Organic Rankine Cycle. *Energy Conversion and Management*, **77**, 396-407. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.09.057>
- [3] Chu, S. and Majumdar, A. (2012) Opportunities and Challenges for a Sustainable Energy Future. *Nature*, **488**, 294-303. <https://doi.org/10.1038/nature11475>
- [4] Gur, I., Sawyer, K. and Prasher, R. (2012) Searching for a Better Thermal Battery. *Science*, **335**, 1454-1455. <https://doi.org/10.1126/science.1218761>
- [5] Telkes, M. (1947) The Efficiency of Thermoelectric Generators. I. *Journal of Applied Physics*, **18**, 1116-1127. <https://doi.org/10.1063/1.1697593>
- [6] Hicks, L.D. and Dresselhaus, M.S. (1993) Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit. *Physical Review B*, **47**, 12727-12731. <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.12727>
- [7] Tritt, T.M. (1999) Holey and Unholey Semiconductors. *Science*, **283**, 804-805. <https://doi.org/10.1126/science.283.5403.804>
- [8] Siddique, A.R.M., Mahmud, S. and Heyst, B.V. (2017) A Review of the State of the Science on Wearable Thermoelectric Power Generators (TEGs) and Their Existing Challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **73**, 730-744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.177>
- [9] Snyder, G.J. and Toberer, E.S. (2008) Complex Thermoelectric Materials. *Nature Materials*, **7**, 105-114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- [10] Vining, C.B. (2009) An Inconvenient Truth about Thermoelectrics. *Nature Materials*, **8**, 83-85. <https://doi.org/10.1038/nmat2361>
- [11] Kim, T., Lee, J.S., Lee, G., Yoon, H., Yoon, J., Kang, T.J., *et al.* (2017) High Thermopower of Ferri/Ferrocyanide Redox Couple in Organic-Water Solutions. *Nano Energy*, **31**, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.014>
- [12] Duan, J., Feng, G., Yu, B., Li, J., Chen, M., Yang, P., *et al.* (2018) Aqueous Thermogalvanic Cells with a High Seebeck Coefficient for Low-Grade Heat Harvest. *Nature Communications*, **9**, Article No. 5146. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07625-9>
- [13] Zhou, H., Yamada, T. and Kimizuka, N. (2016) Supramolecular Thermo-Electrochemical Cells: Enhanced Thermoelectric Performance by Host-Guest Complexation and Salt-Induced Crystallization. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 10502-10507. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04923>
- [14] Liang, Y., Yamada, T., Zhou, H. and Kimizuka, N. (2019) Hexakis(2,3,6-Tri-*O*-Methyl)- $\alpha$ -Cyclodextrin- $I_3^-$  Complex in Aqueous  $I^-/I_3^-$  Thermocells and Enhancement in the Seebeck Coefficient. *Chemical Science*, **10**, 773-780. <https://doi.org/10.1039/c8sc03821j>
- [15] Zhu, R., Qian, A., Yan, J., Li, W., Liu, K., Masuda, T., *et al.* (2018) Oegylated Cyclodextrins Responsive to Temperature, Redox, and Metal Ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 13258-13263. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01514>
- [16] Liang, Y., Ka-Ho Hui, J., Morikawa, M., Inoue, H., Yamada, T. and Kimizuka, N. (2021) High Positive Seebeck Coefficient of Aqueous  $I^-/I_3^-$  Thermocells Based on Host-Guest Interactions and LCST Behavior of Pegylated  $\alpha$ -Cyclodextrin. *ACS Applied Energy Materials*, **4**, 5326-5331. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00844>
- [17] Ouchi, M., Inoue, Y., Liu, Y., Nagamune, S., Nakamura, S., Wada, K., *et al.* (1990) Convenient and Efficient Tosylation of Oligoethylene Glycols and the Related Alcohols in Tetrahydrofuran-Water in the Presence of Sodium Hydroxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **63**, 1260-1262. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.1260>
- [18] Yan, J., Li, W., Zhang, X., Liu, K., Wu, P. and Zhang, A. (2012) Thermoresponsive Cyclodextrins with Switchable Inclusion Abilities. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 17424-17428. <https://doi.org/10.1039/c2jm33328g>
- [19] Frisch, M., *et al.* (2016) Gaussian 16, Revision A.03. Gaussian Inc.
- [20] Becke, A.D. (1993) Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [21] Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F. and Frisch, M.J. (1994) *Ab Initio* Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 11623-11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>
- [22] Hehre, W.J., Ditchfield, R. and Pople, J.A. (1972) Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, **56**, 2257-2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
- [23] Lu, T. (2024) A Comprehensive Electron Wavefunction Analysis Toolbox for Chemists, Multiwfn. *The Journal of Chemical Physics*, **161**, Article ID: 082503. <https://doi.org/10.1063/5.0216272>

- 
- [24] Lu, T. and Chen, Q. (2022) Independent Gradient Model Based on Hirshfeld Partition: A New Method for Visual Study of Interactions in Chemical Systems. *Journal of Computational Chemistry*, **43**, 539-555. <https://doi.org/10.1002/jcc.26812>
- [25] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K. (1996) VMD: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, **14**, 33-38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)