



筑波大学
University of Tsukuba



独立行政法人国立高等専門学校機構
群馬工業高等専門学校
National Institute of Technology (KOSEN),
Gunma College

 Focus Systems

2020年2月6日

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学
独立行政法人 国立高等専門学校機構 群馬工業高等専門学校
株式会社 フォーカスシステムズ

相転移物質の利用による三次電池の高電圧化に成功
～室温付近の熱環境で充電可能な自立型電源の実現に向けて～

研究成果のポイント

1. 電極材料の相転移を活用することにより、三次電池の電圧を 120mV 程度まで上昇することに成功しました。
2. 三次電池は、室温付近の環境熱で充電される自立分散電源であり、交換・管理が不要なことから、各種センサーなどの電源として有望です。
3. 今後の材料設計により、さらなる起電力の巨大化が期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 エネルギー物質科学研究センター(TREMS) 守友浩教授と国立高等専門学校機構 群馬工業高等専門学校 柴田恭幸助教の研究グループは、相転移を示すコバルトプルシャンブルー類似体(※1)を配置したピーカーセル型三次電池(※2)を試作し、13℃から 47℃への昇温で 120mV 程度の起電力の発生に成功しました。この三次電池の熱効率(※3)は 0.9%であり、理論効率(※4)の 11%に匹敵します。

IoT 技術などを幅広く活用する未来社会 Society5.0 の実現に向け、2023 年には世界のセンサー市場が年間一兆個に達すると予想されています。しかしながら、それらの電池の交換・管理を行うことは現実的ではありません。三次電池は、どこにでもある室温付近の環境熱で充電できる自立分散電源(※5)であり、交換・管理が不要であることから、Society5.0 の必須技術の一つとされています。本研究グループは、未来の自立分散電源として、かねてより三次電池を提案してきました。

本研究では、「物質の酸化還元電位は相転移の前後で不連続に変化するので、相転移物質を電極に使用した三次電池では起電力が増大する」との考えに基づき、研究開発に取り組んできました。その結果、相転移を示すコバルトプルシャンブルー類似体を利用した三次電池において、13℃から 47℃への昇温で約 120mV の起電力を得ました。

今後、相転移材料の設計・開発により、さらなる起電力の巨大化が期待されます。また、産学連携による研究開発を進め、三次電池の社会実装を目指します。

本研究成果は、2月4日付「Scientific Reports」誌でオンライン公開されました。

* 本件は、科学研究費補助金、村田学術振興財団、国際科学技術財団、熱・電気エネルギー技術財団の研究助成、および、(株)フォーカスシステムズとの共同研究の成果です。

研究の背景

「三次電池」は、どこにでもある室温付近の環境熱で充電される自立分散電源です。昼夜の温度変化、日向と日陰、衣服の脱着、部屋への出入り、空調の On/Off など、地球上のどこにでもある、室温付近数十度の温度変化を電力に変換する「自立」型電源で、設置場所を選ばない「分散」性を有しています。IoT 社会の実現に向かって、2023 年にはセンサー市場が年間一兆個に達すると予想されており、それらの電池の交換・管理を行うことは現実的ではありません。しかも、センサーがアクセスの困難な場所(砂漠、海洋、密林、山岳など)に設置されるケースも少なくありません。自立分散電源は交換・管理が不要であり、内閣府が提唱する未来社会である Society5.0 の必須技術の一つです。例えば、三次電池をビル内に設置される防犯カメラの電源にすれば、昼夜の空調の On/Off で充電され、永続的に防犯カメラを駆動し続けます。また、荷物にとりつける GPS センサーの電源にすれば、荷物の積み下ろし時の温度変化で充電され、永続的に位置情報を発信し続けます。

本研究グループでは、これまで、コバルトプルシャンブルー類似体(Co-PBA: 図1)薄膜とマンガンプルシャンブルー類似体(Mn-PBA)薄膜を電極材料としたピーカーセル型三次電池を試作し、その動作を実証してきました。しかしながら、13°Cから 47°Cの温度変化で得られる起電力は 39mV と小さく、単セルではセンサーを駆動できません。そこで、「物質の酸化還元電位は相転移の前後で不連続に変化するので、相転移物質を電極に使用した三次電池では起電力が増大する」と考え(図 2)、研究開発を推進してきました。

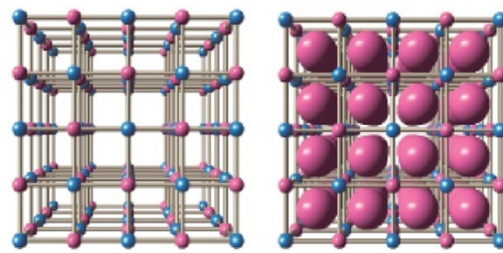


図 1 コバルトプルシャンブルー類似体の結晶構造。左図は完全充電時、右図は完全放電時を示す。大きな赤丸、小さな青丸、小さな赤丸はそれぞれ、ナトリウムイオン、コバルトイオン、鉄イオンを示す。

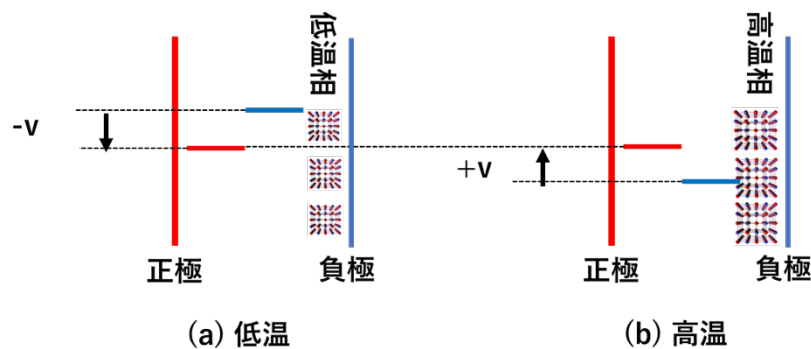


図 2 相転移を活用した三次電池の模式図。この例では、負極材料の酸化還元ポテンシャルは、低温相(高温相)では高い(低い)としている。

研究内容と成果

本研究では、二種対のコバルトプルシャンブルー類似体($\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}$ および $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$)薄膜を、電解析出法でインジウム錫酸化物(ITO)透明電極上に製膜しました。膜厚は $1\mu\text{m}$ 程度です。 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}$ (NCF82)は、室温直上で低温相から高温相へ相転移します。他方、 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ (NCF90)は低温相のままです。あらかじめ NCF90 と NCF82 薄膜を Ag/AgCl 標準電極に対して 1.01V まで酸化し、ピーカーセル型三次電池を組み上げました。正極、負極、電解液は、それぞれ、NCF90、NCF82、 10mol/L の NaClO_4 水溶液です。この三次電池において、 13°C から 47°C へ昇温することで、 120mV 程度の起電力の発生に成功しました(図 3(a))。また、 47°C で三次電池を放電したところ、 2.3mAh/g の電荷量を取り出すことができました(図 3(b))。Co-PBA の比熱と潜熱を考慮して、熱効率は 0.9% と評価されました。これは、理論効率の 11% に匹敵します。

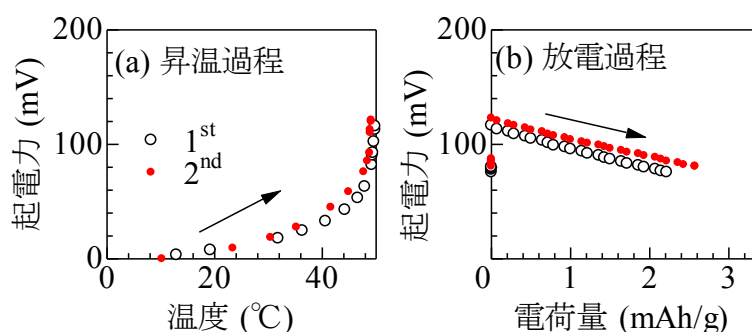


図 3 相転移を活用した三次電池の(a)昇温過程と(b)放電過程。白丸と赤丸は、それぞれ、一回目と二回目のデータである。放電過程の下限電圧は 80mV に設定した。

今後の展開

相転移を活用した三次電池は、どこにでもある環境熱から大きな起電力を得る有望な技術です。高機能な相転移材料を設計・開発することにより、起電力をさらに巨大化できると期待されます。今後、相転移材料の設計・開発を進め、さらなる起電力の巨大化を目指すとともに、産学連携を通じて三次電池の社会実装を目指します。

用語解説

※1 コバルトプルシャンブルー類似体

プルシャンブルー類似体の一種で、 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ の化学組成を持つ。Fe 濃度(y)により、相転移温度を精密に制御できる。また、高い放電容量と高い安定性を示すため、二次電池材料としても有望である。

※2 三次電池

正極と負極の酸化還元電位の温度係数が異なることを利用して、わずかな温度変化で充電される電池。二次電池が電力により充電されるのに対して、三次電池は環境熱で充電される。

※3 熱効率

熱機関の効率を表す物理量。温度サイクルに対して、[電池が発生した電気エネルギー]/[電池に流れ込んだ正味の熱量] で定義される。

※4 理論効率

高温(T_H)と低温(T_L)の間で動作する熱機関の効率の最大値であり、 $1 - T_L/T_H$ で表される。カルノー効率とも呼ばれる。

※5 自立分散電源

環境熱などの自然エネルギーを電力に変化し、かつ、設置場所の制限が小さな電源。Society5.0 を担うセンサーの電源として、必要な技術である。三次電池はどこにでもある環境熱で充電されるので、自立分散電源の一つと言える。

掲載論文

【題名】 Energy harvesting thermocell with use of phase transition
(相転移を活用した三次電池によるエネルギーハーベスト)

【著者】 Takayuki Shibata(柴田恭幸), Hiroki Iwaizumi (岩泉滉樹)、Yuya Fukuzumi(福住勇矢), and Yutaka Moritomo(守友浩),

【掲載誌】 Scientific Reports (DOI: 10.1038/s41598-020-58695-z)

問い合わせ先

【研究に関すること】

守友 浩(モリトモ ユタカ)

国立大学法人 筑波大学 数理物質系 エネルギー物質科学研究センター 教授

柴田 恭幸(シバタ タカユキ)

独立行政法人 国立高等専門学校機構 群馬工業高等専門学校 一般教科(自然科学) 助教

【取材・報道に関すること】

国立大学法人 筑波大学 広報室

Tel: 029-853-2040

Fax: 029-853-2014

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

独立行政法人 国立高等専門学校機構 群馬工業高等専門学校 総務課 総務・広報・評価係

Tel: 027-254-9007

Fax: 027-254-9022

E-mail: soumu-h@gunma-ct.ac.jp

株式会社フォーカスシステムズ IR・広報室

Tel: 03-5421-7790

Fax: 03-5421-3201

E-mail: koho@focus-s.com