

わずかな温度差で効率的に発電する電極材料の発見
～熱起電力は材料の熱膨張で決まる～

研究成果のポイント

1. コバルトプルシャンブルー類似体(※1)が有望な熱発電材料(※2)であることを見出しました。
2. 電極内で反応する金属に依存して、電流の向きが変わることを発見しました。
3. 熱起電力(※3)の起源が電極材料の熱膨張であることを突き止めました。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 学際物質科学研究センター(TIMS)守友浩教授の研究グループは、電池材料であるコバルトプルシャンブルー類似体が室温で大きな熱起電力(1度あたり0.2-0.8ミリボルト)を示すことを発見しました。この熱起電力は、現在知られている主な半導体熱発電材料である Bi_2Te_3 (テルル化ビスマス)の性能(1度あたり0.2ミリボルト)を凌駕します。この材料を用いることにより、低コストの熱発電素子の実現が期待されます。

廃熱の有効活用として近年、温度差を利用して発電する熱発電技術が注目されています。本研究グループは、リチウムイオン二次電池における正極と負極材料を熱起電力の大きな材料に置き換えることにより、低コストの熱発電が可能であることを提案し、研究開発を行ってきました。このような熱発電素子の実現のためには、わずかな温度差でも効率よく発電できる、熱起電力の大きな材料を開発する必要があります。

本研究では、コバルトプルシャンブルー類似体薄膜(厚さ1,000ナノメートル)を用いて、起電力の温度依存性を詳細に調べました。その結果、この材料が室温で大きな熱起電力を示すことを発見しました。さらに、反応する遷移金属に依存して、熱起電力の符号が変わる(電流の向きが変わる)ことを発見しました。このことは、材料の熱膨張係数が熱起電力の大きさを決めていることを意味しており、材料の熱膨張係数を考慮した点電荷モデルを用いて、符号を含めて、熱起電力を定量的に説明することができます。この開発指針に基づき、さらに大きな熱起電力を示す材料を開発し、低コストの熱発電素子の実現を目指します。

本研究成果は、アメリカ物理学会が発行する雑誌「AIP advance」のオンライン版に4月4日付けで公開されます。

*本研究成果は、矢崎科学技術振興記念財団および日本板硝子材料工学助成会の助成によるものです。

研究の背景

産業排熱、太陽熱、人体熱、等人間社会の営みのありとあらゆる場面で、室温付近の熱エネルギーが外界に放出されています。こうした熱エネルギーを低コストで電気エネルギーに変換することができれば、熱エネルギー再利用による低消費電力化、体温を利用したモバイル発電、建物表面の太陽熱を利用した発電、等が可能になります。これらの熱発電技術は私たちの社会の隅々にまで浸透し、社会の在り方にも大きな影響を及ぼします。

本研究グループは、リチウムイオン二次電池における正極と負極材料を熱起電力の大きな材料に置き換えることにより、低コストの熱発電が可能であることを提案(図1参照)しました。そして、電池材料であるコバルトプルシャンブルー類似体(図2参照)が室温で大きな熱起電力(1度あたり0.2-0.8ミリボルト)を示し、有望な熱発電材料であることを見出しました。

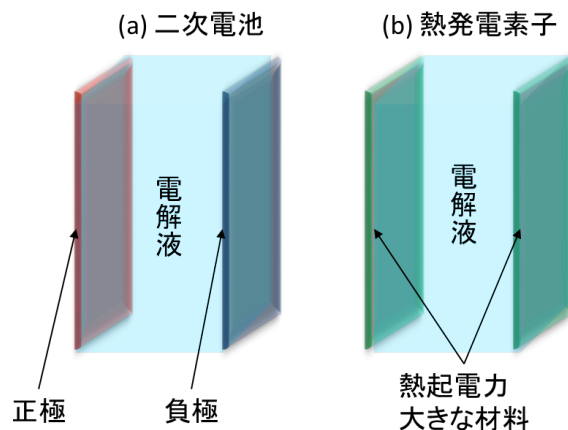


図1 (a)二次電池素子と(b)熱発電素子の模式図。

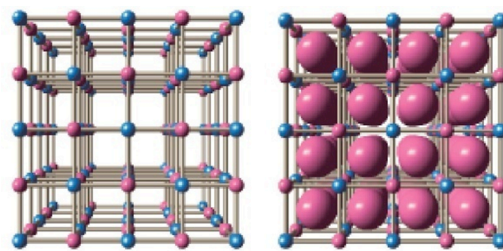


図2 コバルトプルシャンブルー類似体 $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ の結晶構造。左図は完全充電時、右図は完全放電時を示す。大きな赤丸、小さな青丸、小さな赤丸はそれぞれ、リチウムイオン、コバルトイオン、鉄イオンを示す。

研究内容と成果

コバルトプルシャンブルー類似体($\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$)薄膜は、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。薄膜は100ナノメートル程度の結晶粒から構成されており、膜厚は1,000ナノメートルでした。放電曲線は、ビーカー型電池セル[図1(a)]で測定しました。正極はコバルトプルシャンブルー類似体薄膜、負極は金属リチウム、電解液は1M LiClO_4 を溶解した炭酸エチレン/炭酸ジエチル溶液です。図3に、コバルトプルシャンブルー類似体の充電曲線を示します。放電レートは1Cです。I領域とII領域では鉄サイトが反応し、III領域ではコバルトサイトが反応します。

次に、各 Li 濃度に対して、電解液の温度と起電力との相関を詳細に調べました。温度の変化幅は 7 度以下です。起電力は温度に比例して変化しました。この傾きより、熱起電力を評価しました。なお、Li 金属の熱起電力を零と仮定しています。図4に、熱起電力を Li 濃度に足してプロットします。I 領域と II 領域では負の熱起電力、III 領域では正の熱起電力が観測されています。こうした熱起電力の変化は、材料の熱膨張係数を考慮した点電荷モデルで定量的に再現できます。これは、材料の熱膨張係数が熱起電力の大きさを決めていることを意味します。コバルトプルシヤンブルーの熱膨張係数は、 $2.8 \times 10^5 \text{K}^{-1}$ と報告されています。この値を用いて熱起電力の絶対値を評価すると 0.3-0.4 mV/K となり、実験結果を再現します。

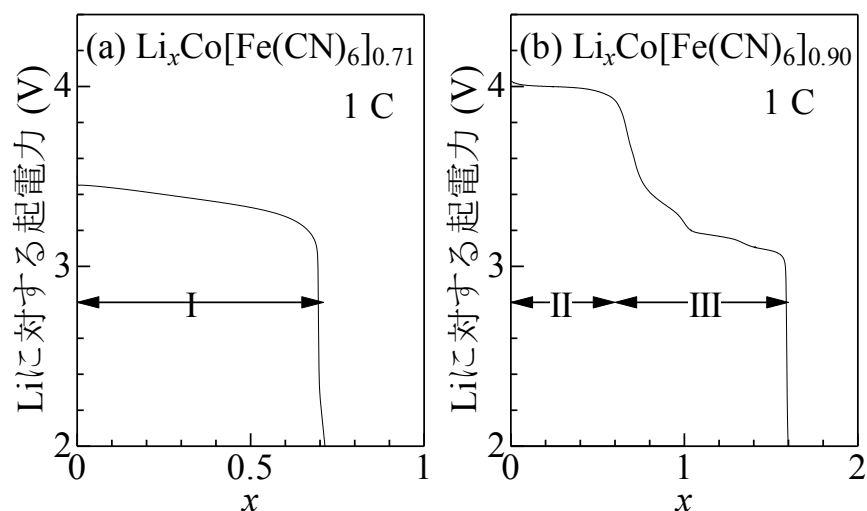


図 3 (a) $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}$ および(b) $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ 薄膜電極の放電曲線。x はリチウム濃度。放電レートは 1C。X 線吸収分光により、I 領域と II 領域では鉄サイトが反応し、III 領域ではコバルトサイトが反応することが報告されている。Fe 濃度を変えることにより、反応サイトを制御できる。

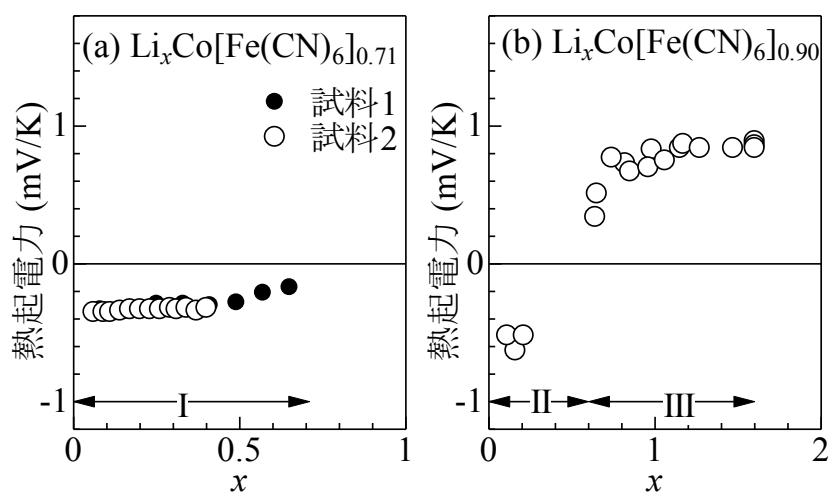


図 4 (a) $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}$ および(b) $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ 薄膜電極の熱起電力。x はリチウム濃度。I、II、III 領域は、図 3 と同じ。

今後の展開

本研究により、コバルトプルシャンブルー類似体が室温で大きな熱起電力を示し、現在知られている熱発電材料に勝る有望な材料であることが見出されました。さらに、材料の熱膨張係数が熱起電力の大きさを決めていることを突き止めました。今後、この開発指針に基づき、より大きな熱起電力を示す材料を開発し、低コストの熱発電素子の実現を目指します。

掲載論文

題名: Temperature effect on redox voltage in $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$

(和訳) コバルトプルシャンブルー類似体の起電力に及ぼす温度効果

著者: Rognvaldur Lindal Magnusson, Wakaru Kobayashi (小林 航), Masamitsu Takachi (高地 雅光), Yutaka Moritomo (守友 浩)

掲載誌: AIP Advance

発行日: 2017年4月4日

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、 $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ の化学組成をもつ。Li 濃度(x)とFe濃度(y)に依存して、Co または Fe が反応サイトとなる。水溶液から容易に合成できる低コスト電池材料である。

※2 熱発電

リチウムイオン二次電池における正極と負極材料を熱起電力の大きな材料に置き換えたデバイスは熱発電を示す。正極と負極が同じ温度の場合は、両者の間の起電力は零である。しかしながら、正極と負極に温度差をつけると、起電力が発生する。

※3 熱起電力

温度変化1度当たりの起電力の変化。この値が大きいほど、熱発電の効率が高い。典型的な半導体熱発電材料である Bi_2Te_3 の熱起電力は $0.2\text{mV}/\text{K}$ (室温)である。

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 学際物質科学センター 教授

【取材・報道に関すること】

国立大学法人 筑波大学 広報室

Tel: 029-853-2039

Fax: 029-853-2014

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