

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：12614

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01822

研究課題名（和文）固体の相転移を活用した高効率熱-電気エネルギー変換機構の解明

研究課題名（英文）Highly Efficient Thermal-Electric Energy Conversion Mechanism Utilizing Phase Transitions in Solid Materials

研究代表者

柴田 恭幸 (Shibata, Takayuki)

東京海洋大学・学術研究院・助教

研究者番号：30758264

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,100,000円

研究成果の概要（和文）：三次電池は環境の温度変化で蓄発電するデバイスであり、この電極に相転移を示す物質を用いると大きな電位変化が生じ高効率な三次電池が開発できる。その設計指針を決めるため、電極材料の相転移挙動を理解目指した。その結果、室温直上で電荷移動相転移を示すコバルト-マンガンプルシャンブルー類似体において、電荷移動相転移はNa濃度に対して、ほぼ全域で起こっていることが明らかとなった。また、三次電池のデバイス性能指標である熱起電力と放電容量に関する理論式を提案し、実験結果をそれらの式で再現可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、身近な環境の温度変化で熱-電気エネルギー変換が可能な三次電池の性能向上を目指すため、電極材料の物性評価を行った。また、三次電池の性能を最大限引き出すための方法を検討し、実験結果を理論的に表現することを可能とした。これらの成果は、今後の三次電池開発の指針を与えるもので、学術的意義が高いものとする。また、これらの成果を受け、実際に三次電池の熱起電力の増大にも成功しており、未利用熱の社会還元への寄与という意味でも、社会的意義も大きいと考える。

研究成果の概要（英文）：A tertiary battery generates electricity by changing the temperature of the environment surrounding the battery. If a material exhibiting a phase transition is used for the electrode, a large potential change is generated, allowing for the development of a highly efficient tertiary battery. To determine the design guidelines, it was necessary to understand the phase transition behavior of electrode materials. As a result, it was found that the charge-transfer phase transition occurs almost everywhere with respect to the Na concentration in the cobalt-manganese Prussian blue analogue, which exhibits a charge-transfer phase transition just above room temperature. In addition, we proposed theoretical equations for thermal voltage and discharge capacity, which are the performance indexes of tertiary batteries, and found that the experimental results can be reproduced by these equations.

研究分野：応用物理学一般

キーワード：三次電池 エネルギーハーベスティング プルシャンブルー類似体 相転移 放射光X線 紫外-可視吸収スペクトル 赤外吸収スペクトル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

4. 研究成果

【コバルト-マンガンプルシャンブルー類似体(CoMn-PBA)薄膜の酸化還元プロセスと電荷移動相転移の相関】

CoMn-PBA は室温直上での電荷移動相転移を示す。そこで、CoMn-PBA 薄膜の酸化還元プロセスと電荷移動相転移の相関を放射光 X 線回折、赤外吸収分光測定、in situ 可視吸収分光測定より評価した。その結果、電荷移動相転移は CoMn-PBA の Na 濃度に対して、ほぼ全域で起こっていることが観測された。また、その酸化還元プロセスは、低温相では Co, Mn, Fe の順で酸化が進み、高温相では Fe, Mn, Co の順で酸化が進むことがわかり、電荷移動相転移に伴い酸化プロセスの逆転が生じることが明らかとなった。

【PBA 粉末を活用した三次電池】

三次電池の実用化を視野に入れると、二次電池のように粉末試料を用いた電極での動作実証をする必要がある。そこで、粉末試料を活物質としたペースト型電極を用いた三次電池による動作実証実験を行った。本実験は、正極に Co-PBA を、負極にニッケルプルシャンブルー類似体 (Ni-PBA)、電解液には、17mol/kg NaClO₄ 水溶液を用いた 2 極式ピーカーセルにて行い、薄膜電極で作製した三次電池と同様に熱サイクル測定が可能であることを確認した。

【三次電池の放電容量の最適化】

三次電池の性能指標は、熱起電力(V_{cell})と放電容量(Q_{cell})である。 V_{cell} は正極と負極の酸化還元電位の温度係数の差で決定される。他方、 Q_{cell} は放電曲線の幾何学より、 $Q_{cell} = -V_{cell} / [\beta_+ / r + \beta_- / (1-r)]$ で表すことができる。ここで、 β_+ (β_-) と r は正極 (負極) の酸化還元電位の容量微分と正極活物質の重量比である。これら関係を実験的に確かめるため、 β と r の異なった三次電池を系統的に作成し、その V_{cell} と Q_{cell} の相関を評価した。その結果、 V_{cell} と Q_{cell} の β および r 依存性は上記の計算式で再現可能であることを明らかとした。

【三次電池の出力電圧と放電容量の電流値依存性】

三次電池の出力性能を評価するため、Co-PBA と Ni-PBA を用いた三次電池の温度差 30 度における単位活物質重量当たりの電流値による出力電圧と放電容量の変化を 45 °C の環境下で調べた。その結果、 V_{cell} は電池の内部抵抗を反映して、電流値の増大とともに減少し、 Q_{cell} は電圧降下のみを考慮して予想される値よりもわずかに小さくなることがわかった。これは、正負極の放電曲線が印加電流値により変形することを考慮することで説明できることを明らかとした。

【無電解質三次電池の動作評価】

本研究では、Co-PBA 薄膜と Ni-PBA 薄膜を物理的に接合した無電解質三次電池の性能を調べた。その結果、5 から 15 °C の間の熱サイクルにおいて観測される熱起電力 V_{cell} は従来の電解液を用いた三次電池と同等の値を示すことが明らかとなった。

【電極物質の酸化還元電位の温度係数とゲストイオンの相関】

本研究では、三次電池に使用する電解液を従来のナトリウム系電解液からリチウム系電解液に置き換え、電極材料である PBA 中のイオンサイトを占有するイオンをナトリウムイオンからリチウムイオンに置き換えた時に、酸化還元電位の温度係数がどのように変化するかを調べた。その結果、PBA 中のイオンサイトを占有するイオンをリチウムイオンにすることで、ナトリウムイオン時よりも温度係数の絶対値が増大することを発見した。

【Co-PBA 薄膜における透過像によるマクロな Na⁺拡散】

Co-PBA 薄膜の色は 物質中の Na⁺濃度に強く依存していることが知られている。本研究ではこの特性を利用して Na⁺濃度の分布の時間発展を調べた。まず、Co-PBA 薄膜に Na⁺濃度の分布が異なる境界層を作り、時間経過に伴う Co-PBA 薄膜の透過像を観察した。その結果、初期段階では明瞭な Na⁺濃度の境界が観測されるのに対し、1 時間後では境界がボケ始めていることが観測された。また、画像解析により Na⁺濃度の一次元分布を評価し、一次元拡散方程式で定

量的な解析を行うことで、マクロな拡散係数を求めた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shibata Takayuki, Matsushima Hirotda, Nagai Ichiro, Ohnuki Hitoshi	4. 巻 12
2. 論文標題 An Electrolyte-Free Thermo-Rechargeable Battery Made of Prussian Blue Analog Thin Films	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Processes	6. 最初と最後の頁 175 ~ 175
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/pr12010175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Ozaki Eishi, Shibata Takayuki, Nagai Ichiro, Ohnuki Hitoshi, Moritomo Yutaka	4. 巻 14
2. 論文標題 Current dependence of output voltage and discharge capacity of a tertiary battery	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 55004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0199462	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Shibata Takayuki, Nakamura Kota, Nozaki Shu, Iwaizumi Hiroki, Ohnuki Hitoshi, Moritomo Yutaka	4. 巻 33
2. 論文標題 Optimization of electrode parameters of $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.88}/\text{Na}_x\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99}$ tertiary battery	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Materials and Technologies	6. 最初と最後の頁 e00483 ~ e00483
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.susmat.2022.e00483	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Iwaizumi Hiroki, Shibata Takayuki, Moritomo Yutaka	4. 巻 61
2. 論文標題 Na^+ diffusion in $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ film as investigated by transmission image	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 120902 ~ 120902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/aca267	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagai Ichiro, Shimaura Yousuke, Shibata Takayuki, Moritomo Yutaka	4. 巻 14
2. 論文標題 Performance of tertiary battery made of Prussian blue analogues	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 094004 ~ 094004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac1b0f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwaizumi Hiroki, Shibata Takayuki, Moritomo Yutaka	4. 巻 57
2. 論文標題 Electron transfer phase transition and oxidization process in $\text{Na}_{0.44}\text{Co}_{0.56}\text{Mn}_{0.90}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13700 ~ 13703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc05727h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimaura Yousuke, Shibata Takayuki, Moritomo Yutaka	4. 巻 61
2. 論文標題 Interrelation between discharge capacity and charge coefficient of redox potential in tertiary batteries made of transition metal hexacyanoferrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 044004 ~ 044004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac5420	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Widdhiarta Arnold Hendharto, Shimaura Yousuke, Nagai Ichiro, Shibata Takayuki, Moritomo Yutaka	4. 巻 4
2. 論文標題 Thermo-rechargeable Batteries Fabricated Using Low-cost Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Energy and Power Technology	6. 最初と最後の頁 1 ~ 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.21926/jept.2201011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石澤 朋哉, 柴田 恭幸, 長井 一郎, 大貫 等, 守友 浩
2. 発表標題 ニッケルブルシャンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 尾崎 映志, 柴田 恭幸, 長井 一郎, 大貫 等, 守友 浩
2. 発表標題 Na _x Co[Fe(CN) ₆]0.87/Na _x Ni[Fe(CN) ₆]0.94三次電池の熱起電力と放電容量の放電レート特性
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石澤 朋哉, 柴田 恭幸, 長井 一郎, 大貫 等
2. 発表標題 コバルトブルシャンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 長井 一郎, 石澤 朋哉, 柴田 恭幸, 大貫 等
2. 発表標題 マグネシウムをゲストイオンとして内包する新規コバルトブルシャンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岩泉 滉樹, 柴田 恭幸, 守友 浩
2. 発表標題 コバルトプルシアンブルー類似体薄膜中のNaイオン拡散の可視化
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾崎 映志, 柴田 恭幸, 大貫 等, 守友 浩
2. 発表標題 三次電池の放電レート特性と内部抵抗との相関
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 守友 浩, 吉田 悠馬, 井上 大, 岩泉 滉樹, 小林 慎太郎, 河口 彰吾, 柴田 恭幸
2. 発表標題 プルシアンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数の決定要因
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩泉 滉樹, 立原 弘貴, 柴田 恭幸, 丹羽 秀治, 守友 浩
2. 発表標題 プルシアンブルー類似体の拡張電荷移動モデル
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長井 一郎, 島浦 洋介, 柴田 恭幸, 守友 浩
2. 発表標題 Co-PBA/Ni-PBA三次電池のサイクル特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 守友 浩, 島浦 洋介, 柴田 恭幸
2. 発表標題 三次電池の放電容量と酸化還元電位の電荷微分との相関
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田 恭幸, 岩泉 滉樹, 中村 康太, 野崎 秀, 大貫 等, 守友 浩
2. 発表標題 三次電池の放電容量と活物質重量比との相関
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩泉 滉樹, 柴田 恭幸, 守友 浩
2. 発表標題 $\text{Na}_x\text{Co}_{0.44}\text{Mn}_{0.56}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ ($0.00 < x < 1.60$) における電荷移動相転移と酸化還元プロセス
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 熱電池用電解液、熱電池	発明者 柴田恭幸、大貫等、 石澤朋哉、守友浩	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-138174	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 熱電発電装置	発明者 2)徐 何秋岑、永山 祐一、磯谷 和臣、 柴田 恭幸	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-196936	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	守友 浩 (Moritomo Yutaka) (00283466)	筑波大学・数理物質系・教授 (12102)	
研究協力者	大貫 等 (Ohnuki Hitoshi) (60223898)	東京海洋大学・学術研究院・教授 (12614)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------