

排熱を電気に変換して蓄えるコイン型電池セル  
～イオン二次電池活物質の新たな応用～

研究成果のポイント

1. 正極と負極に同一の層状酸化物を用いたコイン型電池セルにおいて、電気化学ゼーベック効果<sup>※1)</sup>を初めて評価しました。
2. 温度差印加により生じた電圧の時間依存性を解析することにより、電極間でナトリウムイオンの移動が生じることがわかりました。
3. 熱から変換された電気を化学エネルギーとして蓄積できるため、微小電力を必要とするセンサー等の電源として用いられる可能性があります。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 小林航助教、守友浩教授らは、正極と負極に同一の層状酸化物  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $M$ : 遷移金属)を用いたコイン型電池セル(電池型サーモセル)が、温度差印加に伴い熱電変換効果を示すことを実証しました。特にコバルト酸ナトリウムを電極に用いた電池型サーモセルにおいては、通常のゼーベック効果<sup>※1)</sup>とは異なり、電圧に時間依存性が見られることがわかりました。これは温度差印加に伴い、ナトリウムイオンが電極活物質内で脱離・挿入反応を起こしていることにより説明されます。本サーモセルの製造にはイオン二次電池技術が適用できるため、安価な熱電変換素子の新たな候補として研究されることが期待されます。

最近、自然エネルギー源としての熱に注目が集まっています。熱電変換材料は固体の熱電気現象を利用して自然環境中の温度差を電力に変換することができます。現在、冷却用途や特殊環境における電源として実用化されているテルル化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )やテルル化鉛( $\text{PbTe}$ )は希少で毒性のある元素を含んでいるため、高価で自然環境での使用は困難です。近年これと異なり、電極と電解液から構成されるサーモセルにおいて電気化学ゼーベック効果の研究が進んでいます。すでに、プラチナ電極と  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+(3+)}$ 酸化還元対<sup>※2)</sup>が溶解した電解液による系で、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の約 5 倍の $\sim 1 \text{ mV/K}$ のゼーベック係数が観測されていますが、高価なプラチナが使われているため実用化は困難です。

本研究グループは、このプラチナ電極の代わりに、イオン二次電池で実用化されている層状酸化物を用いることで安価なサーモセルの作成を行い、電気化学ゼーベック効果を初めて精密に評価しました。評価されたゼーベック係数( $-6.8 \sim -29.7 \mu\text{V/K}$ )は低いものの、熱電変換のメカニズムを明らかにし、電極の改良によりさらに電圧が増大する可能性が示されました。

本研究成果は、米国物理学協会(AIP)が発行する雑誌「Applied Physics Letters」のオンライン版に 8 月 21 日付けで公開されます。

## 研究の背景

熱電変換材料は固体の熱電気現象を利用して熱と電気を相互に変換することができる材料です。社会活動で利用されるエネルギーの約 70%が排熱として捨てられており、最近この排熱がクリーンなエネルギー源として注目されています。熱と電気との関係については、電極間に温度差を与えることで電流が流れる現象(ゼーベック効果)が知られており、これを利用して排熱の有効活用が可能になると考えられます。この時、電極間の温度差と生じる電圧との比例係数をゼーベック係数( $S$ )といい、この数値が大きいほど、熱電変換効率が高い材料だということができます。熱電変換材料の性能は無次元性能指数( $ZT \equiv \sigma S^2 T / \kappa$ ,  $\sigma$ : 電気伝導率、 $T$ : 温度、 $\kappa$ : 熱伝導率)によって評価され、 $ZT=1$ が実用化の目安とされています。 $ZT$ を増大させるために、(1)低次元電子ガス<sup>※3)</sup>、(2)スピン・軌道エントロピー<sup>※4)</sup>、(3)フォノンガラス・エレクトロニック<sup>※5)</sup>の概念を用いて精力的に研究が進められており、基礎研究の段階では高い性能( $ZT \sim 1.5-2.5$ )が得られていますが、実用化されている  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  や  $\text{PbTe}$  を代替する材料はまだありません。これら新規材料の実用化のためには、結晶の配向化やナノ化等の複雑な工程が必要となるからです。そこで実用化の観点から、高い性能を犠牲にしても安価である素子の研究が進んでいます。

通常のゼーベック効果では素子中を電子が伝導するのに対し、電気化学ゼーベック効果では素子中をイオンが伝導します。電気化学ゼーベック効果は酸化還元対( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+} + e^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ )が溶解した水溶液やイオン液体(これらを総称して以下、電解液)とプラチナ電極を有するサーモセルにおいて観測されています。サーモセルでは電解液を用いるため  $S$  が通常の熱電素子に比べて小さく不利ですが、電気化学ゼーベック係数は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の約 5 倍程度の  $\sim 1 \text{ mV/K}$  であり、排熱からの発電素子候補として有望です。またサーモセルは酸化還元対が起電圧を担い、電解液が電気伝導と熱伝導を担うため、 $S$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$  を独立して制御することが可能です。これは通常の熱電変換材料においては、これらのパラメータがキャリア濃度の関数であるため、独立して制御できないこととは対照的です。しかし、サーモセルでは電極として高価なプラチナが使われているため、これを安価な他の材料で代替する必要があります。

## 研究内容と成果

本研究グループは、図 1 に示すようなプラチナ電極の代わりにイオン二次電池で用いられている層状酸化物を用いることで、安価な電池型サーモセルの作製に成功しました。サーモセルにはコイン電池として市販されている CR2032 型コインセルを用いました。また、電極には層状酸化物、アセチレンブラックとバインダーを混合してアルミに塗布した典型的な電極を用いました。このサーモセルは負極側にも正極材料を用いることを除いて、コイン型二次電池とまったく同様の構造を持ちます。つまり、正極と負極を同一材料にすることで、通常のイオン二次電池を熱電変換素子として使用できることが本研究の特徴です。このように電池型サーモセルの作製にはリチウムイオン電池技術の転用が可能であるため室温付近の排熱を安価に電力に変換できる可能性を秘めています。

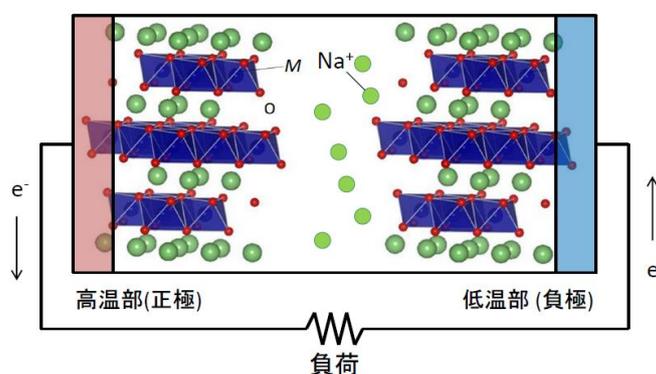


図 1 本研究で用いた電池型サーモセルの模式図。同一の活物質を含んだ正極・負極および電解液から構成される。正極・負極活物質は  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $M$ : 遷移金属) であり、単位当たり  $0 < x < 1$  個のナトリウムイオンを包含する。

図 2 に層状酸化物  $A_xMO_2$  ( $A=Li, Na, M=Fe_{0.5}Mn_{0.5}, Mn, Co$ )を電極とした電池型サーモセルの電圧の温度差依存性を示します。温度差は 2 つのペルチエ素子<sup>※6)</sup>により印加し、電圧はエレクトロメータで計測しました。破線の傾きより求めた電気化学ゼーベック係数を表 1 に示します。すべての層状酸化物において電気化学ゼーベック効果が生じることをはじめて確認しました。

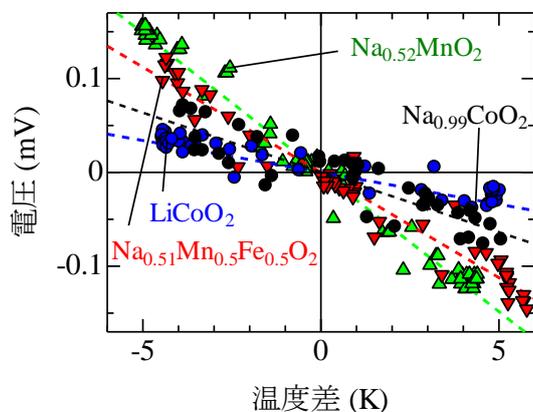


図 2 各種材料を電極とした電池型サーモセルにおける電圧と温度差の線形相関

電極材料	ゼーベック係数 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	温度 (K)
$\text{Na}_{0.99}\text{CoO}_2$	-12.7	298.0
$\text{Na}_{0.52}\text{MnO}_2$	-29.7	293.8
$\text{Na}_{0.51}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$	-22.4	297.5
$\text{LiCoO}_2$	-6.8	294.2

表 1 各種材料を電極とした電池型サーモセルの電気化学ゼーベック係数と計測温度

図 3 に  $\text{Na}_{0.99}\text{CoO}_2$  を電極に用いた電池型サーモセルの (a) 温度差、(b) 電圧の時間依存性を示します。電池型サーモセルにおける電圧の時間依存性の特徴は次の 2 点です。(1) 1325 秒で温度差を 22 K に設定すると -0.15 V の電圧が観測され、その後 1600 秒で電圧は 0 V となりました。このような電圧の時間依存性は電圧が一定となる通常の熱電変換効果とは対照的です。さらに (2) 1620 秒で温度差を 0 K に戻したにも関わらず 0.12 V の電圧が観測されました。温度差が 0 K では電圧が観測されない通常の熱電変換効果とは対照的であり、このような性質が熱電変換素子において観測されたのは初めてです。このような性質は、発電と蓄電の両方の機能を一つの素子が有するために生じており、本サーモセルを用いれば日中温度差のある時に発電しながら電力を蓄え、夜間に温度差が無くなっても蓄えた電気の使用が可能となります。

本研究グループは、電極材料のナトリウム量が時間とともに変化するモデルを用いて上記 2 つの特徴をよく再現することを示しました[図 3(b)中の赤い曲線]。このモデルによれば、温度差印加により正極・負極におけるナトリウムイオンの化学ポテンシャルが変化するため、高温である正極から低温である負極にナトリウムイオンが移動します。ある時間で化学平衡に達し電圧は 0 V になります。温度差を 0 K に設定すると正極と負極のナトリウム量の差を解消するために負極から正極にナトリウムイオンが戻るため上記の特徴が表れたと考えられます。

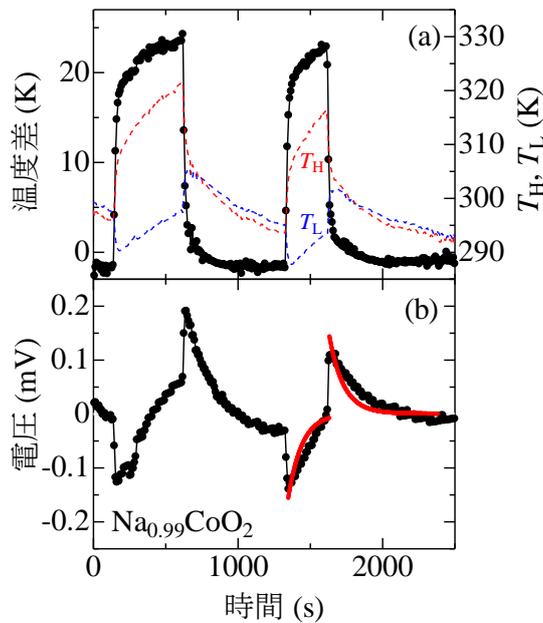


図 3  $\text{Na}_{0.99}\text{CoO}_2$  を電極に用いた電池型サーモセルにおける(a)温度差、(b)電圧の時間依存性。  
 図(a)の  $T_H$  ( $T_L$ )は電池型サーモセルの上部(下部)の温度を表す。図(b)の赤い曲線は計算結果を示す。

今回観測された電気化学ゼーベック係数の絶対値は 6.8 から 29.7  $\mu\text{V}/\text{K}$  とやや小さいものの、化学ポテンシャルの均一な電極を作成することで 400  $\mu\text{V}/\text{K}$  程度まで増大する可能性があります。今後は電極の改善とともに電池型サーモセルの内部抵抗低減のためイオン伝導度の高い電解液を使うなどの検討も予定しています。

#### 今後の展開

電気化学ゼーベック係数をより精密に評価するために、全固体電池やラミネート電池セル<sup>※7)</sup>を用いて研究を行います。本サーモセルは、通常のゼーベック効果と異なり、(1)電極材料と電解液の組み合わせによる複雑性、(2)電極が電圧を担い、電解液が内部抵抗と熱伝導を担う、(3)電極の作製条件による性能のばらつき等によって影響を受けるため、これらの最適化を図る必要があると考えています。

本研究成果は、科学技術振興機構研究成果展開事業・研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)「酸化還元反応を利用した熱電変換素子の開発」(研究代表者:小林 航)、熱・電気エネルギー技術財団第 21 回研究助成「層状遷移金属化合物における電気化学ゼーベック効果の研究」(研究代表者:小林 航)、文部科学省科学研究費補助金若手研究(A)「リチウムイオンポリマー電池素子を用いた遷移金属酸化物の物性制御」(研究代表者:小林 航)の研究テーマによるものです。

#### 掲載論文

題名: Seebeck effect in a battery-type thermocell

(和訳) 電池型サーモセルにおけるゼーベック効果

著者: Wataru Kobayashi(小林 航), Akemi Kinoshita(木下明美), Yutaka Moritomo(守友 浩),

掲載誌: Applied Physics Letters

発行日: 2015 年 8 月 21 日

## 用語解説

### ※1 ゼーベック効果と電気化学ゼーベック効果

$A + ne^- \leftrightarrow B$  (A, B: 化学種、 $n$ : 反応電子数、 $e^-$ : 電荷素量)の平衡状態にある酸化還元反応が温度差印加により非平衡になる。この温度差印加時に化学種 A, B のギブスの自由エネルギーの差に比例して電圧が生じる現象を電気化学ゼーベック効果と言う。通常のゼーベック効果では高温部から低温部に向かい素子中を電子が伝導するのに対し、電気化学ゼーベック効果ではイオンが伝導する違いがある。

### ※2 酸化還元対

反応物から生成物が生じる過程において、イオンや電子の授受がある反応が酸化還元反応であり、この時酸化剤と還元剤を担う化学種の対のこと。

### ※3 低次元電子ガス

二次元超格子や一次元量子細線などにみられる電子状態。フェルミ準位近傍の高い電子状態を利用することで高いゼーベック係数を得ることができる。

### ※4 スピン・軌道エントロピー

スピンと軌道の縮退に起因するエントロピーのこと。スピン量子数が  $S$  で軌道の縮退度が  $\beta$  である場合、このエントロピーは  $k_B \ln[(2S+1)\beta]$  ( $k_B$ : ボルツマン定数)となる。

### ※5 フォノンガラス・エレクトロニックリスタル

フォノンにとってはガラスのように乱れた材料であり、電子にとっては移動度の高い結晶のような材料のこと。

### ※6 ペルチェ素子

電流を印加すると温度差が生じるペルチェ効果を利用して、物質を加熱および冷却することのできる素子のこと。

### ※7 全固体電池・ラミネート電池セル

固体である正極・負極材に加えて、液体の電解液の代わりに固体電解質を用いる電池が全固体電池。コイン型セルの代わりにアルミラミネートを用いた薄型電池がラミネート電池セル。

## 問合わせ先

### 【研究に関すること】

小林 航(コバヤシ ワタル)

国立大学法人 筑波大学 数理物質系 助教

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 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