

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
一般研究助成 成果報告書

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2025 年 4 月 22 日

氏名 守友 浩
所属 筑波大学
職位 教授

1. 申請研究の題目

温度変化で充電される「三次電池」の開発

2. 研究の目的

近年、地球環境保全や IoT 社会への基盤技術として、環境熱を電力に変換するエネルギーハーベスト技術が注目を浴びています。我々は、酸化還元電位の温度係数(α)を活用し、温度変化で充電される「三次電池」を提案しています。特に、プルシャンブルー類似体($\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$; M-PBA, M=Co, Mn, Ni)薄膜を配置した「三次電池」を試作し、温度上昇で充電→電力の取り出し→温度下降で充電→電力の取り出し、を実証しました。現状の三次電池の熱起電力(V_{cell})は 40mV 程度(40 度の温度変化)ですが、市販のキャパシタ回路を用いると数 V まですり上がります。しかしながら、「三次電池」の社会実装を実現するには、低コストで量産可能な塗布電極から構成される三次電池(塗布型「三次電池」)の研究開発を推進する必要があります。

本研究の目的は、(A)三次電池の低コスト化、および、(B)三次電池の性能の最適化により、三次電池を社会実装に近づけることです。これまでの研究で、Co-PBA および Ni-PBA 電極は良好なサイクル特性を示すことが分かっています。そこで、三次電池の低コスト化を目指して、Co-PBA および Ni-PBA 粉末から作成したペースト電極から構成される三次電池を試作・評価します。さらに、三次電池の容量 Q_{TB} を各電極の電位の温度微分(α)と電荷微分(β)で定式化し、その最大化の方法を確立します。

3. 研究の内容

塗布型「三次電池」の作成は、(1)材料合成、(2)塗布電極の作成・評価、(3)三次電池の試作・評価の工程からなります。

(1) 材料合成

プルシャンブルー類似体 M-PBA($\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$; Mは遷移金属)は、ジャングルジム様の -M-NC-Fe-NC-M- 三次元骨格構造を持ちます。 Na^+ は骨格の空隙は配置されており、かつ、電気化学的に Na^+ の挿入脱離が可能です。M-PBAは、所定の濃度の遷移金属イオンが溶解した水溶液Aに所定の濃度のフェロシアンイオンが溶解した水溶液Bを滴下・混合することにより、沈殿物として得ることができます。得られたM-PBAは、X線粉末回折、SEM観察、ICP元素分析、等で評価しました。

(2) 塗布電極の作成・評価

塗布電極は以下のように作成しました。まず、M-PBA、炭素粉末、PVDF を 7:2:1 の重量%で秤量し、NMP を加えて十分に混合しました。そして、混合物を卓上塗布機でステンレス箔上に塗布し、乾燥しました。塗布電極の評価は、充放電曲線のサイクル特性で行いました。Co-

PBA/Ni-PBA 三次電池では、正極に Co-PBA 電極、負極に Ni-PBA 電極を配置します。なお、 β は放電曲線を容量で微分したものです。塗布電極の α は以下の様に評価しました。電極を二つに切断し、塩橋で接続された二つのビーカセルにそれぞれを挿入しました。そして、ビーカセルに温度差を印可し、誘起された電位差を測定しました。 α は電位差を温度差で微分したものです。

(3) 三次電池の試作・評価

まず、正極と負極を 0.52V まで予備酸化しました。ビーカセル型三次電池では、電解液の入ったビーカに正極と負極を挿入しました。ラミネートフィルム型三次電池では、セパレータに電解液を十分にしみ込ませ、正極/セパレータ/負極と積層し、ラミネートフィルムの袋に電解液とともに封止しました。「三次電池」の評価は、熱サイクル試験で行いました。熱サイクル試験は、4つのステップ(低温 T_L から高温 T_H への昇温、 T_H での放電、 T_H から T_L への降温、 T_L での放電)から構成されます。昇温および降温ステップより熱起電力 V_{TB} を評価し、放電ステップより容量 Q_{TB} を評価しました。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

本研究で得られた主要な研究成果を列挙します。

1. 容量 Q_{TB} の定式化(文献1): 幾何学的な考察より Q_{TB} は、正極と負極の α と β を用いて、 $Q_{TB} = (\alpha_+ - \alpha_-) \Delta T / (\beta_+ / m_+ + \beta_- / m_-)(m_+ + m_-)$ と表すことができます。 ΔT は温度変化、 m は活物質重量です。正極に Co-PBA 電極、負極に Ni-PBA, Cu-PBA, Mn-PBA, Zn-PBA 電極を配置した8つのビーカセル型三次電池を試作し、その V_{TB} と Q_{TB} を評価しました。そして、観測された Q_{TB} が、 $Q_{TB} = (\alpha_+ - \alpha_-) \Delta T / (\beta_+ / m_+ + \beta_- / m_-)(m_+ + m_-)$ の傾向を示すことを確認しました。つまり、 Q_{TB} を増大するには、 β を小さくすればよいことが分かりました。
2. 混合電極による予備酸化ステップの省略(文献6): 塗布型「三次電池」の作成過程では、正極と負極の電位をそろえる予備酸化ステップが必要です。イオン二次電池の作成過程にはない予備酸化ステップは、三次電池作成を複雑かつ高コストにしています。そこで、塗布電極作成時に、還元状態の M-PBA 粉末と酸化状態の M-PBA 粉末を混合し、電極電位の制御を試みました。この電極を混合電極と呼びます。混合電極を配置したラミネートフィルム型三次電池は、予備酸化ステップなしに、良好な熱サイクル特性を示しました。混合電極を用いることで、塗布型「三次電池」の低コスト化が可能になります。
3. Cd-PBA 電極の活用による高容量化(文献8): Cd-PBA は大きな負の α ($=-1.18\text{mV/K}$) と小さな β を示すため、有望な負極材料です。しかしながら、Cd-PBA の電位($=0.64\text{V}$)にマッチする正極材料がありませんでした。そこで、典型的な正極材料である Co-PBA の Co を他の遷移金属に部分置換し、電位の制御を試みました。そして、CoMn-PBA の電位が 0.64V 程度になることを見出しました。CoMn-PBA/Cd-PBA 三次電池を試作したところ、 Q_{TB} の増大が確認できました。元素置換による電位マッチングが、三次電池の性能向上に有効であることを実証しました。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

我々は、酸化還元電位の温度係数(α)を活用し、温度変化で充電される「三次電池」を提案して研究開発を進めました。本研究により、「三次電池」の重要な指標である Q_{TB} の理解が深まりました。 $Q_{TB} = (\alpha_+ - \alpha_-) \Delta T / (\beta_+ / m_+ + \beta_- / m_-)(m_+ + m_-)$ の関係を観測データで確認することができました。 Q_{TB} の定式化は、我々に Q_{TB} を大きくする方法を教えてください。我々は、 β の小さな Cd-PBA 負極を活用しました。そして、CoMn-PBA/Cd-PBA 三次電池の Q_{TB} が、Co-PBA/Ni-PBA 三次電池の Q_{TB} より大きくなることを実証しました。

5-2. 社会的価値

温度変化で充電される「三次電池」は、環境熱を電力に変換するエネルギーハーベストの一つです。しかも、素子構造は本質的にイオン二次電池と同じなので、イオン二次電池の整合設備をそのまま活用できます。唯一の違いは、「三次電池」の作成には、正極と負極の電位をそろえる予備酸化ステップが必要なことでした。本研究では、混合電極を活用することにより、予備酸化ステップを省略できることを実証しました。社会実装の観点から、この成果は極めて重要であると考えます。

6. 研究成果

1. Y. Shimauro, T. Shibata, and Y. Moritomo, Interrelation between discharge capacity and charge coefficient of redox potential in tertiary batteries made of transition metal hexacyanoferrate, Jpn. J. Appl. Phys. 61, 044004 (2022).
2. A. H. Widdhiarta, Y. Shimauro, I. Nagai, T. Shibata, Y. Moritomo, Thermo-rechargeable batteries fabricated using low-cost materials, J. Ener. Power. Technol. 4, 2022 (2022)
3. H. Iwaizumi, Y. Shibata, and Y. Moritomo, Na⁺ diffusion in NaCo[Fe(CN)₆]_{0.90} film as investigated by transmission image, Jpn. J. Appl. Phys. 61, 120902 (2022).
4. T. Shibata, K. Nakamura, S. Nozaki, H. Iwaizumi, H. Ohnuki, and Y. Moritomo, Optimization of electrode parameters of NaCo_x[Fe(CN)₆]_{0.88}/Na_xCd[Fe(CN)₆]_{0.99} tertiary battery, Sus. Mater. Technol. 33, e00483 (2022).
5. Y. Moritomo, M. Sarukura, H. Iwaizumi, and I. Nagai, Partial oxidization synthesis of Prussian blue analogues for thermo-rechargeable battery, Batteries, 9, 393 (2023).
6. OY. Taniguchi, T. Aiba, T. Kubo, and Y. Moritomo, Thermorechargeable battery composed of mixed electrodes”, Future Batteries, 3, 100004 (2024).
7. K. Furuuchi, Y. Taniguchi, Y. Bao, H. Niwa, and Y. Moritomo, Battery resistance and its effects on performance of laminate film-type Co-PBA/Ni-PBA tertiary battery, Jpn. J. Appl. Phys. 64, 064001 (2024),
8. Y. Sakamoto and Y. Moritomo, Enhanced discharge capacity of thermorechargeable battery composed of Cd-PBA and potential-matched PBA, Sustain. Energy Fuels (2025). DOI: 10.1039/D4SE01843E
9. 柴田恭幸、大貫等、石澤朋哉、守友浩、「熱電池用電解液、熱電池」、特願 2023-138174、東京海洋大学、筑波大学、2023/9/28
10. 守友 浩、柴田恭幸、「熱電池」、特許 7526483、筑波大学、2024/7/24

以上