



平成 28 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】

未利用熱エネルギーを変換する熱発電素子

排熱を刈り取る低コスト熱発電素子

【整理番号】

TK16-54

【代表機関】

筑波大学

【調査研究代表者(氏名、連絡先 TEL & Mail)】

守友 浩、029 853-4337、moritomo.yutaka.gf@u.tsukuba.ac.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

AIST：大谷 実

NIMS：三石和貴

KEK：小野寛太

【TIA 外連携機関】

なし

【報告書作成者】

守友 浩

【報告書作成年月日】

平成 29 年 3 月 31 日

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

TIA かけはしの連携推進のために(1)2件のシンポジウムを主催、(2)TIA 主催シンポジウム 4 件の報告。

1. かけはし第一回研究会、筑波大学自然 B 棟会議室、平成 28 年 11 月 21 日、発表者(発表順)、守友浩(Tsukuba)、山本淳(AIST)、田中喜典(NIMS)、小野寛太(KEK)、小林航(Tsukuba)、参加者 30 名程度
2. かけはし第一回研究会「量子ビームを用いた熱電変換素子の解析技術」、KEK 2 号館大会議室、平成 29 年 1 月 30 日、発表者(発表順)、小野新平(電中研)、清水直(理研)、大江純一郎(東邦大)、吹留博一(東北大)、豊田智史(京大)、小林航(Tsukuba)、武市泰男(KEK)、参加者 30 名程度
3. 第 2 回 TIA 光・量子計測シンポジウム(平成 28 年 11 月 10 日、つくば国際会議場)守友浩「電池型熱セルによる排熱利用」
4. 第 2 回 TIA 光・量子計測シンポジウム(平成 28 年 11 月 10 日、エポカルつくば)小林航「電池型熱セルによる排熱利用」(ポスター)
5. 第 8 回 TIA シンポジウム(平成 28 年 10 月 11 日、イイノホール&カンファレンスセンター)守友 浩「電池型熱セルによる排熱利用」(ポスター)



6. TIA かけはし「ポスター交流会」～計算科学・計測技術・インフォマティクスの融合によるインテリジェント解析～（平成28年8月30日、エポカルつくば）小林航「Development of battery-type thermocell」（ポスター）

これらの活動により、我々が発案した『熱発電セル』の概念がTIA関連研究者に浸透した。熱発電セルを実現するために必要なこと、つまり、電気化学的な熱起電力の大きな物質の探索・開発・予測、に関して物質・計測・計算の強い連携が期待できる。熱発電セルは体温や一日の温度差を電気エネルギーに変換する技術であり、モバイル機器に組み込めるモバイル熱発電を可能とする。熱発電セルはTIAのかけはしであるだけでなく、『二次電池技術』と『熱電変換技術』のかけはしでもある。

【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

我々が発案した『熱発電セル』の実現に不可欠な、電気化学的な熱起電力の大きな物質の探索・開発・予測、に関して、以下の大きな進展があった。

1. 『熱発電セル』の概念の飛躍

H28年度申請時の『熱発電セル』の概念は、高温電極と低温電極の温度差を電気エネルギーに変換するものであった。これは、半導体熱電変換と同じ概念である。この素子では、いかに高温電極と低温電極の温度差をつけるか、がエネルギー変換効率を高める重要な要因である。その後、我々は、素自然体の温度の上昇・加工を電気エネルギーに変換する方式を見出し温度差が不要なこの方式では、エネルギー変換効率を低下させず素子の薄膜化や大型化が可能となる。（平成28年10月28日に特許出願。）

2. 電気化学的な熱起電力の決定法

『熱発電セル』は、二次電池の正極と負極に電気化学的な熱起電力の大きな物質を配置した構造をもつ。そのため、既存の二次電池製造技術がそのまま転用できる。残された問題は、電気化学的な熱起電力の大きな物質の探索・開発・予測である。我々は、まず、既存二次電池材料の熱起電力の決定（探索）を試みた。正極と負極の熱容量を大きくした熱起電力測定用の電池セルを開発し、高精度で信頼性の高い熱起電力の決定法を確立した。（原著論文投稿予定）

3. プルシャンブルー類似体の熱起電力

コバルトプルシャンブルー類似体の熱起電力をLi濃度の関数として決定した。その結果、酸化還元サイトが変わると熱起電力の符号が変わることを分かった。得られた実験結果は、点電荷モデルと物質の熱膨張とで無理なく説明することができた。（原著論文投稿中）

4. 熱起電力の支配要因

上記の実験結果は、熱起電力が結晶構造と熱起電力で支配されていることを示唆している。この経験則が正しいのであれば、熱起電力の大きな物質の開発指針（予測）は単純である。熱膨張係数の大きくイオンインターカレーションが可能な物質を合成する、である。ただし、他の物質系で詳細な検討を行い、この経験則の適用限界を知る必要がある。

主な、研究成果の報告を列挙する。

1. Yutaka Moritomo "Structural properties of transition metal hexacyanoferrate as secondary battery material", AsCa2016, Hanoi, Vietnam, 2016/12/6
2. Yutaka Moritomo "Structural properties of transition metal hexacyanoferrate as secondary battery material", APenergy2016, Hsinchu, Taiwan, 2016/9/7

- 3 . Yutaka Moritomo "Visualization of Li⁺ deintercalation dynamics in cobalt hexacyanoferrate", ICMM2016, Sendai, 2016/9/5
- 4 . Yutaka Moritomo "Average and local structure of c cathode materials" NSRRC seminar, 2016/3/14
- 5 . (招待) 守友 浩「プルシャンブルー類似体の光誘起現象と構造物性」錯体討論会、福岡大学、2016/9/10
- 6 . 福住 勇矢、小林 航、守友 浩「熱セルを用いた P2 型 Na_xCoO₂ の熱電変換効果の計測」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟県、2016/9/16
- 7 . 天羽 薫、守友 浩、小林 航「O3 型 NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ 固溶体の構造-電池特性相関」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟県、2016/9/16
- 8 . 赤間 翔太、天羽 薫、小林 航、丹羽 秀、守友 浩「層状酸化物固溶体の EXAFS 解析」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟県、2016/9/16
- 9 . 小林 航、伊王野 慎司、天羽 薫、赤間 翔太、守友 浩「層状酸化物 NaMO₂ における起電力の静水圧効果」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟県、2016/9/16
- 10 . 丹羽秀治、天羽薫、小林航、守友 浩「軟 X 線分光によるナトリウムイオン電池用層状酸化物の電子状態観察」第 57 回電池討論会、幕張メッセ、2016/11/29
- 11 . 柴田恭幸、浦瀬翔太、守友 浩「異種遷移金属部分置換によるマンガンプルシャンブルー類似体の電気化学特性の向上」第 57 回電池討論会、幕張メッセ、2016/11/29
- 12 . 丹羽秀治、高地雅光、岡本淳、Wen-Bin Wu、Di-Jing Huang、守友浩「共鳴軟 X 線発光分光によるナトリウムイオン電池正極活物質の局所電子状態測定」第 30 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、神戸芸術センター、2017/1/8
- 13 . 小林 航、丹羽 秀治、守友 浩「ペロブスカイト型酸化物固溶体の EXAFS 解析」第 64 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県、2017/3/17
- 14 . 小林 航、天羽 薫、守友 浩「高圧力下における LiMPO₄ (M=Fe, Co) の結晶構造解析」第 64 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県、2017/3/17
- 15 . 福住 勇矢、小林 航、守友 浩「P2 型 Na_xCoO₂ の起電力の温度依存性」第 64 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県、2017/3/17
- 16 . 丹羽 秀治、高地 雅光、岡本 淳、WuWen-Bin, Huang Di-Jing, 守友 浩「ナトリウムイオン電池正極プルシャンブルー類似体の局所電子状態観測」第 64 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県、2017/3/17

【今後の予定】

H28 年度には非常に大きな調査研究の進展があった。

1. 『熱発電セル』の概念の飛躍：これにより、『熱発電セル』の実用化が見えてきた。
2. 電気化学的な熱起電力の決定法：電気化学的な熱起電力の大きな物質の探索・開発をルーチンで行えるようになった。
3. プルシャンブルー類似体の熱起電力：比較的大きな正と負の熱起電力を示す物質が見つかったので、『熱発電セル』の試作が可能となった。
4. 熱起電力の支配要因：熱起電力が結晶構造と熱膨張係数で予測できる可能性が見出された。ただし、他の物質系で詳細な検討を行い、この経験則の適用限界を知る必要がある。



今後の研究計画は、二つある。まず、『熱発電セル』の試作し、その有用性を実証する。これにより、民間企業との共同開発を開始するとともに、『熱発電セル』実用化にむけたプロジェクトを推進する。第二に、電気化学的な熱起電力の大きな物質の探索・開発・予測を推進する。まずは、多くの二次電池材料に対して熱起電力を決定し、結晶構造と熱膨張係数との相関を定量的に調べる。結晶構造と熱膨張係数に関しては、PFとSPring-8等の放射光施設を共同利用する。