

# 三次電池の実現に向けた材料開発

## 概要

Society5.0では、あらゆる情報をセンサで取得し、AIによって解析することで、新たな価値を創造することが想定されている。センサ用独立電源として活用できるエネルギー・ハーベスト技術を開発し、Society5.0の実現に貢献する。

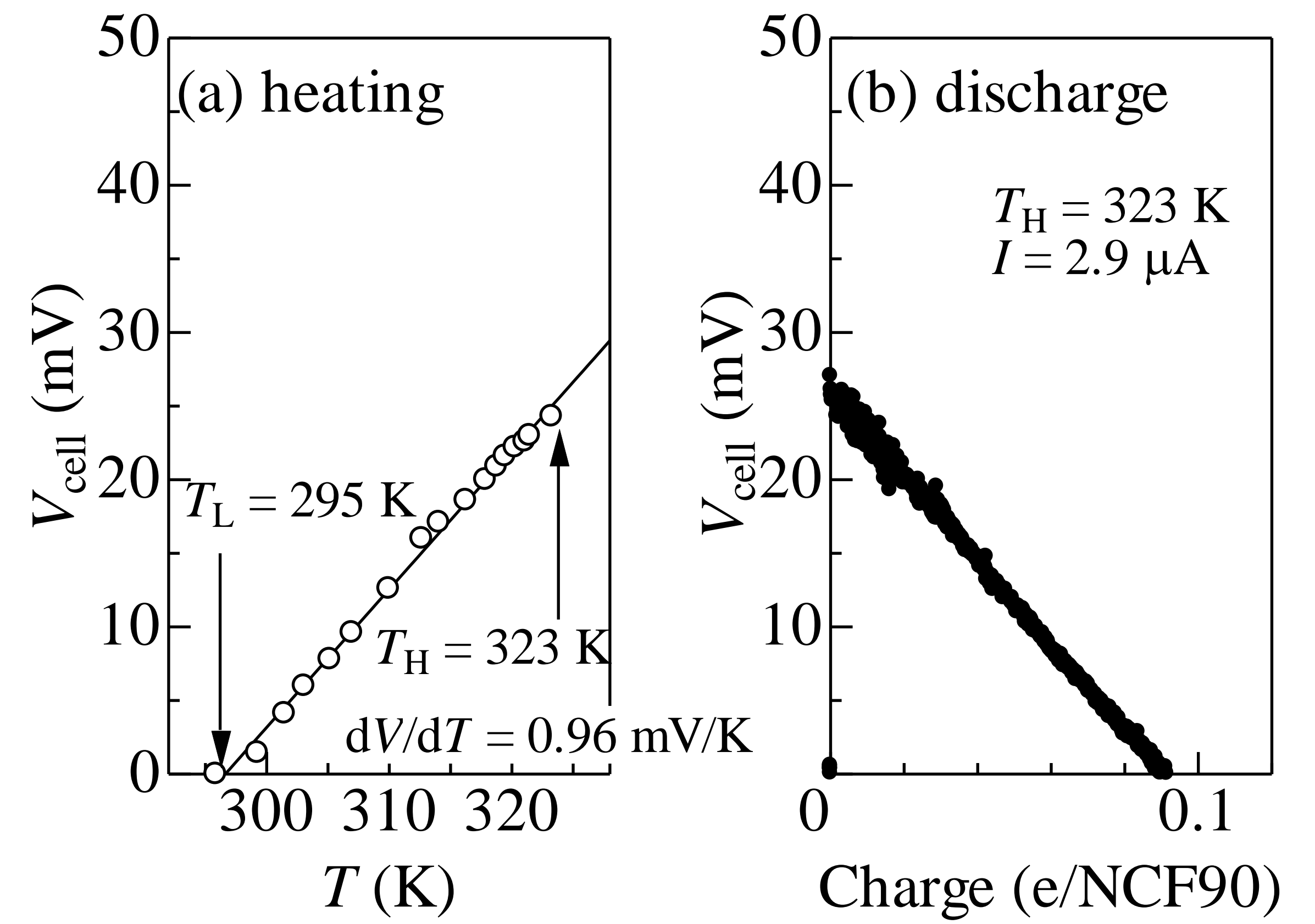
三次電池は、温めたり/冷やしたりすることにより、充電される電池である。電池の起電力 $V_{cell}$ を微小温度 $\Delta T$ に対して、 $V_{cell}(T+\Delta T) = V_{cell}(T) + \alpha_{cell}\Delta T$ と展開する。第二項により、 $\Delta T$ を与えると $V_{cell}$ が発生する。三次電池の $V_{cell}$ を増大させるためには、 $\alpha$ の絶対値の大きな材料開発が不可欠である。

温度変化で永続的に電力を供給できる三次電池は、Society5.0の実現に不可欠なセンサー用独立電源として理想的である。将来的には、i)三次電池の高出力化とii)情報機器の低消費電力化が交差し、徐々に三次電池へスマホ、タブレット、モバイルPCの二次電池を置き換えると期待できる。

## 三次電池の実証

我々は、NCF90を正極、NCF71を負極として、ビーカセル型の『三次電池』を作成した。電解液は、10mmol/Lの $\text{NaClO}_4$ 水溶液である。図(a)は、熱発電セルの温度を低温( $T_L=295\text{K}$ )から高温( $T_H=323\text{K}$ )まで上昇させた時の、温度と『三次電池』の起電力との関係を示す。温度変化に比例して、セルの起電力は0.96mV/Kの割合で増大した。図(b)に、定電流の条件下における、 $T_H$ での放電過程を示す。取り出した電荷量に比例して起電力が低下し、やがて、起電力が零となった。最終的に、NCF90当たり0.09個の電荷を取り出すことができた。次に、 $T_H$ で放電が完了した熱発電セルの温度を $T_L$ にもどした。電池の起電力は、温度変化に比例して減少した。 $T_L$ においても、電力を取り出すことができた。

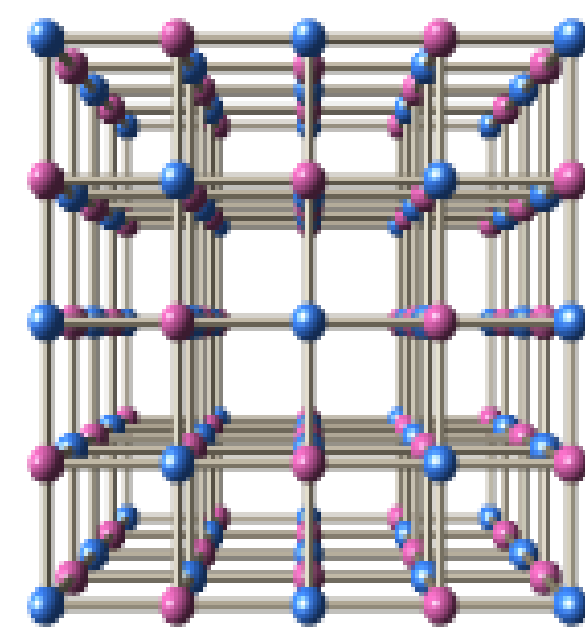
熱機関の熱効率 $\eta$ は、[熱機関が行った仕事]/[正味に流入した熱量]、で定義される。『三次電池』の場合は、[熱機関が行った仕事]は放電時の電力に対応し、NCF90当たり2.3meVである。[正味に流入した熱量]は、プルシャンブルー類似体の比熱(4.16meV/K)より、NCF90当たり233meVとなる。したがって、 $\eta$ は1.0%となる。この値はカルノー効率の11%に対応する。



T. Shibata, et al., *Appl. Phys. Express* 11, 017101 (2018).

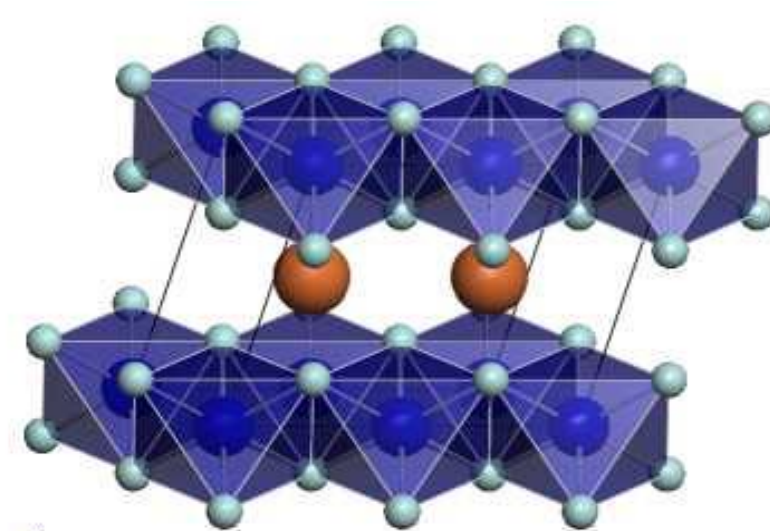
## 巨大 $\alpha$ 材料の探索

プルシャンブルー類似体  
0.7 mV/K (NCF71)  
0.3 ~ 1.4 mV/K (NCF90)  
-0.3 ~ 1.2 mV/K (NMF83)  
支配要因: d電子の配置エントロピー



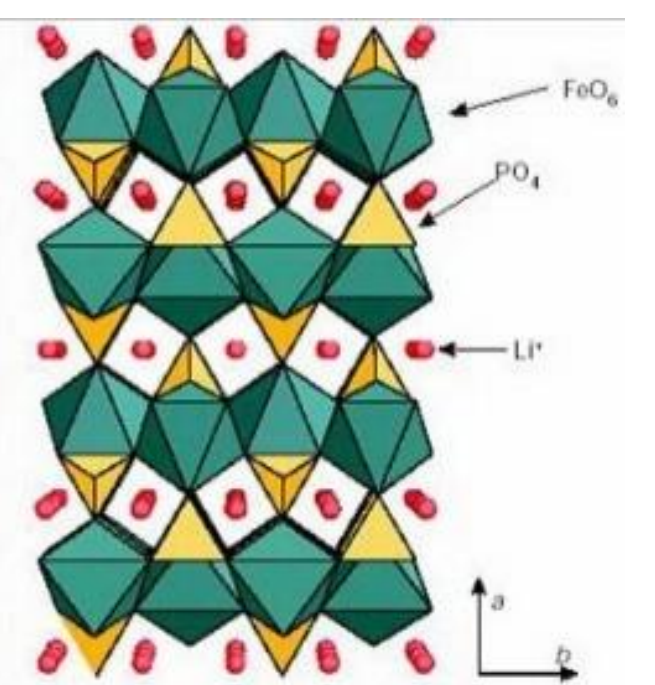
Y. Fukuzumi, et al., *Energy Technol.* 6, 1865 (2018).

$\text{NaCoO}_2$   
0 ~ 0.9 mV/K  
支配要因: Naの配置エントロピー



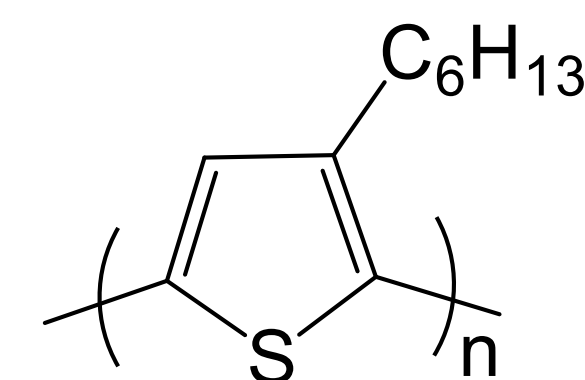
Y. Fukuzumi, et al., *AIP Adv.* 8, 065021 (2018).

$\text{LiFePO}_4$   
0.9 mV/K  
支配要因: 振動エントロピー

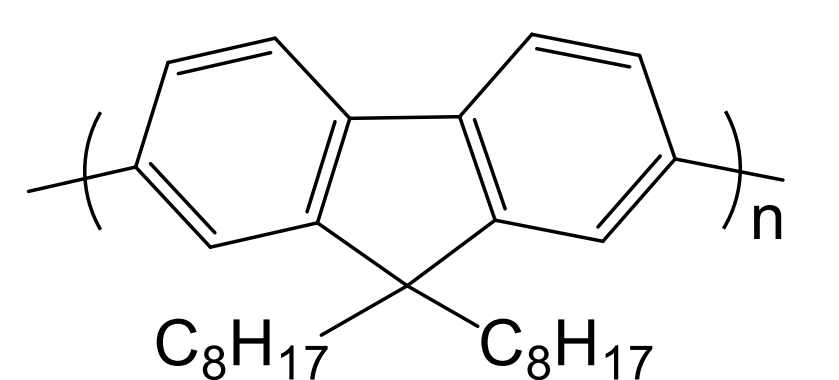


Y. Fukuzumi, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 06551 (2019).

高分子  
支配要因: 振動エントロピー



+0.32mV/K



-0.57mV/K

H Iwaizumi, et al. submitted.