

## 相転移を利用した三次電池

### Tertiary battery with use of phase transition

群馬高専<sup>1</sup>, 筑波大数理<sup>2</sup>, 筑波大 TREMS<sup>3</sup> ◦柴田 恭幸<sup>1</sup>, 岩泉 滉樹<sup>2</sup>, 福住 勇矢<sup>2</sup>, 守友 浩<sup>2,3</sup>

NIT, Gunma College<sup>1</sup>, Univ. of Tsukuba<sup>2</sup>, TREMS, Univ. of Tsukuba<sup>3</sup>

◦Takayuki Shibata<sup>1</sup>, Hiroki Iwaizumi<sup>2</sup>, Yuya Fukuzumi<sup>2</sup>, Yutaka Moritomo<sup>2,3</sup>

E-mail: shibata@gunma-ct.ac.jp

低温排熱等を電力に変換するエネルギーハーベスト技術はエコなスマート社会に不可欠な基盤技術である。我々は、エネルギーハーベストを実現する技術の一つとして、外界の温度変化により自ら充電される「三次電池」を提唱している。三次電池のセル構造は、電解液中に正極・負極に酸化還元電位の温度係数 $\alpha (= dV/dT)$ の異なる2種類の電池電極材料を配置した構成となっており、セル全体に温度変化を与えることで、正極と負極の間に起電力差が生じ、熱起電力を得ることができる[1]。しかしながら、これまでに報告されている三次電池の熱起電力[2]は $\sim 1\text{mV/K}$ とまだ小さいため、より大きな熱起電力を得ることができる電極材料探索が必要である。

本研究では、室温付近で相転移を示す材料の活用を検討した。相転移を示す電池材料として、Fe 欠損量を制御したコバルトプルシアンブルー類似体 ( $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}3.5\text{H}_2\text{O}$  : NCF82) 薄膜を選んだ。NCF82は温度上昇に伴い、320K付近で低スピン相(低温相)から高スピン相への相転移を示す。そして、この相転移に伴い電位曲線が大きく変化する(図1)。他方、 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}2.9\text{H}_2\text{O}$  (NCF90)は、320K付近では低スピン相のままである。そこで、NCF82/NCF90三次電池を作成し、その熱サイクルを調べた。電解液は、17mol/kg  $\text{NaClO}_4$ 水溶液である。図2は、昇温時におけるNCF82/NCF90三次電池のセル電圧( $V_{\text{cell}}$ )と温度の関係を示す。昇温に伴い $V_{\text{cell}}$ は徐々に上昇し、320K付近で急峻な $V_{\text{cell}}$ の上昇が観測され、120mV程度の熱起電力が得られた。講演では、高温での放電過程、降温過程、低温での放電過程を示し、NCF82/NCF90三次電池の性能を評価する。

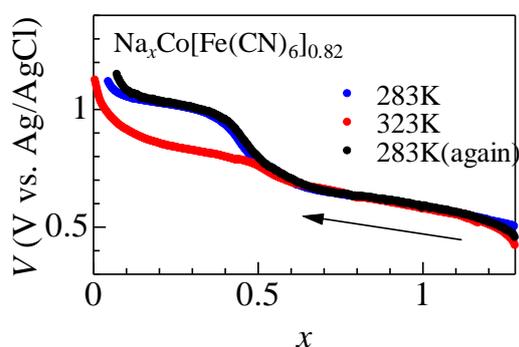


図1. NCF82の283Kおよび323Kの電位曲線

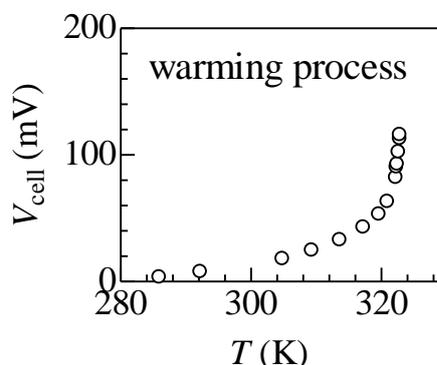


図2. 昇温過程におけるセル電圧( $V_{\text{cell}}$ )の温度( $T$ )依存性

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

[2] T. Shibata *et al.*, Sci. Reps., **8**, 14784 (2018), I. Takahara *et al.*, ChemstrySelect, **4**, 8558 (2019)