

三次電池の放電容量と酸化還元電位の電荷微分との相関

Interrelation between discharge capacity and charge coefficient of redox potential in tertiary battery

筑波大数理¹, 海洋大応物²

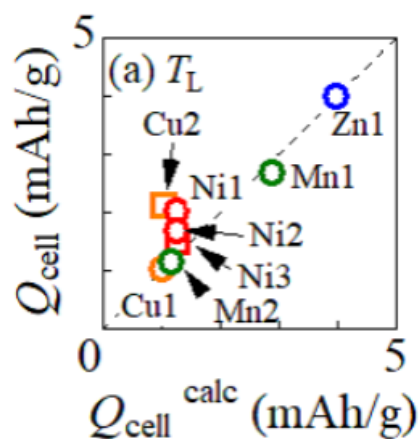
守友 浩¹, 島浦洋介¹, 柴田恭幸²

Univ. of Tsukuba¹, TUMSAT², Yutaka Moritomo¹, Yousuke Shimauro¹, Takayuki Shibata²

E-mail: moritomo.yutaka.gf@u.tsukuba.ac.jp

我々は、エネルギーハーベスト技術の一つとして、酸化還元電位の温度係数 (α) を活用した「三次電池」[1-3]を提案している。「二次電池」が外部電力で充電されるのに対して、「三次電池」はデバイスの温度変化で充電することができる。「三次電池」の電池としての重要な性能指標は、(1)熱起電力 V_{cell} と(2)放電容量 Q_{cell} である。 $V_{\text{cell}}^{\text{calc}}$ は $\Delta T(\alpha^+ - \alpha^-)$ と表すことができる。ここで、 ΔT は三次電池の温度変化であり、 α^+ と α^- は正極材料と負極材料の α である。三次電池の容量は、放電曲線の幾何学より、 $Q_{\text{cell}}^{\text{calc}}$ は $\Delta T(\alpha^+ - \alpha^-)/[\beta^+ / r - \beta^- / (1-r)]$ と表すことができる。ここで、 β^+ と β^- は正極材料と負極材料の酸化還元電位の電荷係数であり、 r は全活物質に対する正極活物質の割合である。本研究の目的は、 β の異なる活物質を用いた三次電池の V_{cell} と Q_{cell} を評価し、 Q_{cell} と β との関係を明らかにすることである。

$\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.87}$ (NCoF87) を正極、 $\text{Na}_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}$ (NNiF94)、 $\text{Na}_x\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.88}$ (NCuF88)、 $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.89}$ (NMnF89)、 $\text{Na}_x\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1.96}$ (ZnHCF) を負極とする三次電池を8種類作成した。 β^- は $-0.4 \Omega \text{ g/h}$ から $-6.1 \Omega \text{ g/h}$ の範囲に分散している。作成された三次電池の熱サイクル試験を行い、 V_{cell} と Q_{cell} を評価した。他方、三次電池の α^+ 、 α^- 、 β^+ 、 β^- および r と ΔT より、理論容量 ($Q_{\text{cell}}^{\text{calc}}$) を計算した。右図は、8種類の三次電池に対して、 Q_{cell} と $Q_{\text{cell}}^{\text{calc}}$ を比較したものである。各点が三次電池に対応する。 Q_{cell} と $Q_{\text{cell}}^{\text{calc}}$ は非常によく相関を示している。特に、Zn1 は、小さな $\beta^- (= -0.4 \Omega \text{ g/h})$ を反映して、非常に大きな値 ($= 3.98 \text{ mAh/g}$) を示した。



1. T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Appl. Phys. Express. 11, 018101 (2018).
2. Y. Fukuzumi, K. Amaha, W. Kobayashi, H. Niwa, and Y. Moritomo, Energy Technology, 6, 1 -7 (2018)
3. I. Takahara, T. Shibata, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, Chem. Select 4, 8558-8563 (2019)