

温度変化を利用した熱電池 (三次電池)の全固体化

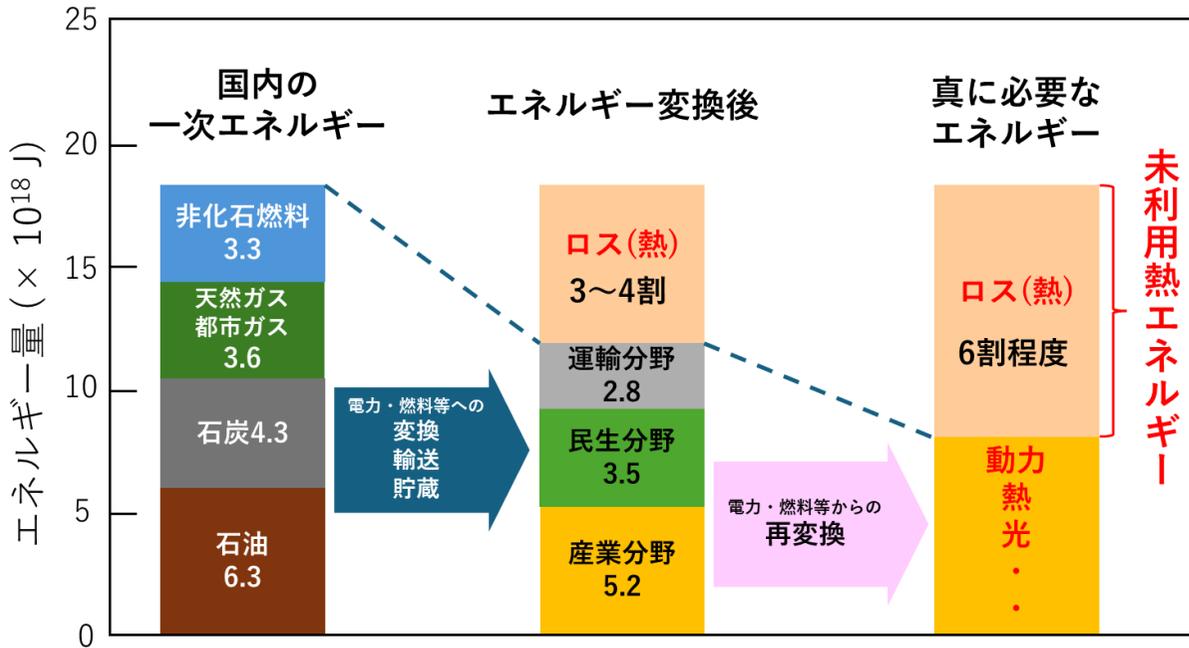
東京海洋大学学術研究院

海洋電子機械工学部門

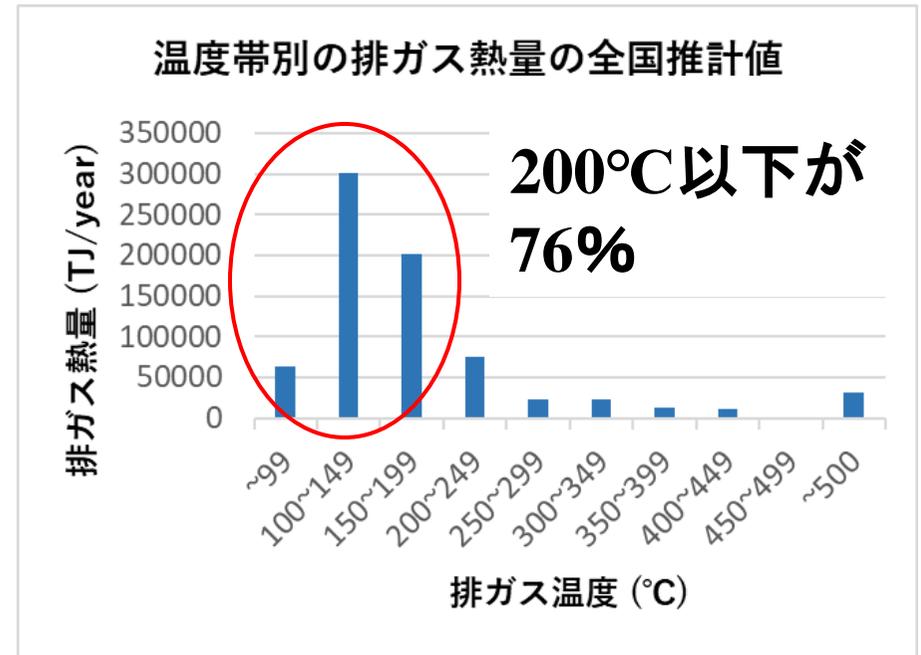
助教 柴田 恭幸

2025年2月27日

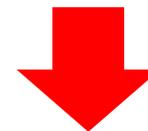
低温熱利用の重要性



資源エネルギー庁
令和5年度エネルギー需要実績(速報)を基に作成



2019年産業分野の排熱実態調査報告書
(TherMAT/NEDO)を基に作成



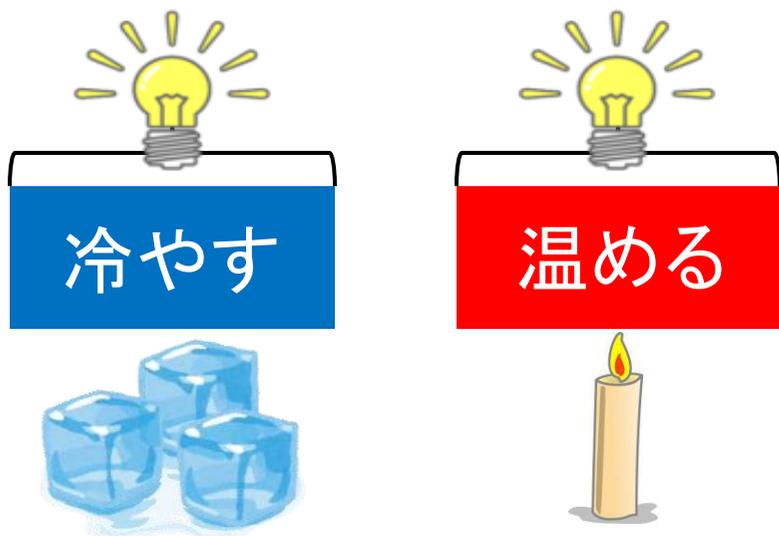
国内の一次エネルギーは最終的に6割程度が「未利用熱エネルギー」として排出されている。

未利用熱エネルギーのうち、200°C以下の「低温熱エネルギー」を有効活用することが、持続可能社会の鍵と考えられている。

三次電池とは

三次電池のコンセプト || 二次電池×熱電変換

室温付近の低温熱エネルギーを活用した、エネルギーハーベストデバイス



素子の温度変化で充電

低温熱エネルギーの温度変化がエネルギー源に

素子の仕様

- ① 電池を温めたり、冷やしたりすることで充電される。
(素子内の温度差不要)
- ② 何度でも放電可能
- ③ 既存二次電池との互換性が高い
- ④ 材料が安価・無害
- ⑤ 低コスト

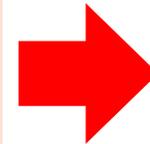
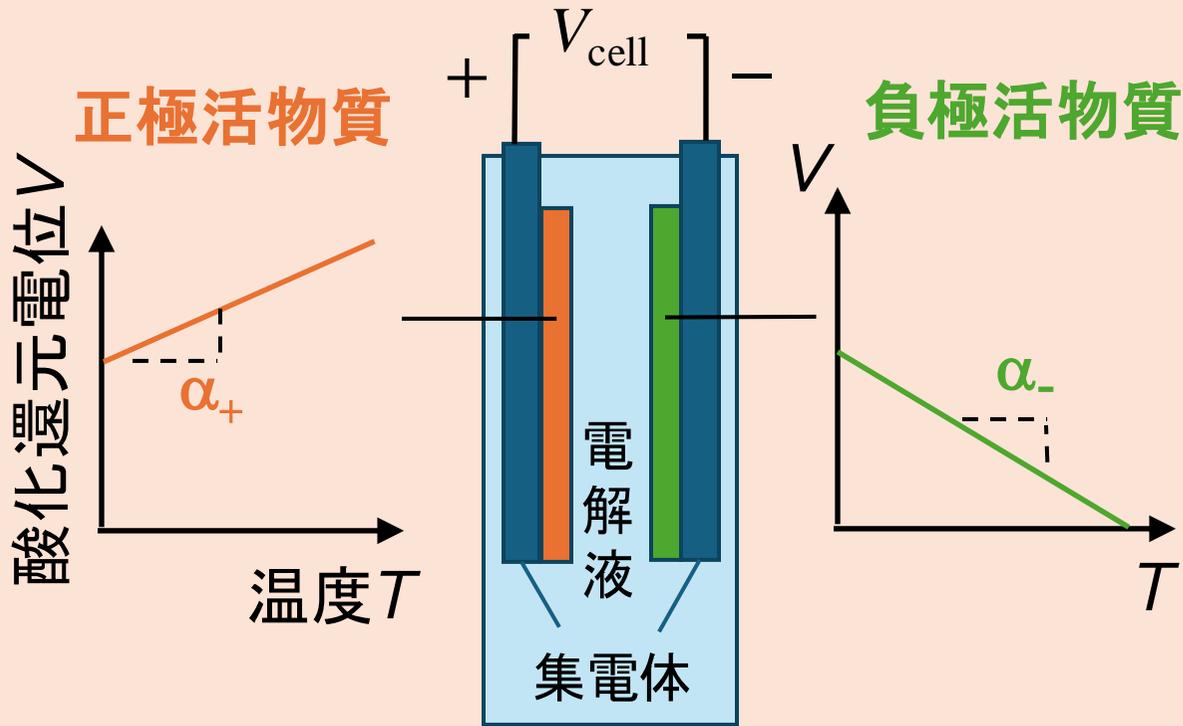
守友 浩、小林航、特許第6908256号「熱発電素子」、筑波大学、2021/7/5登録

守友 浩、柴田恭幸、特許第7526483号「熱電池」、筑波大学、2024/7/24登録

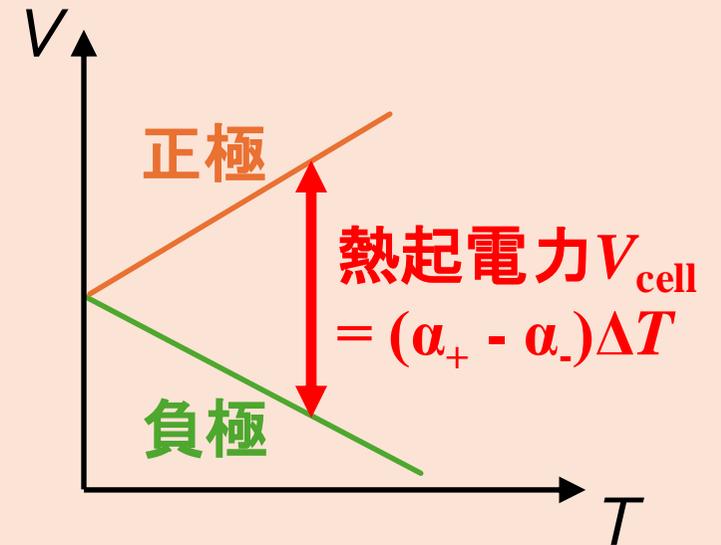
三次電池の発電原理

酸化還元電位の温度係数 α の差を利用して熱的に充電

デバイス模式図

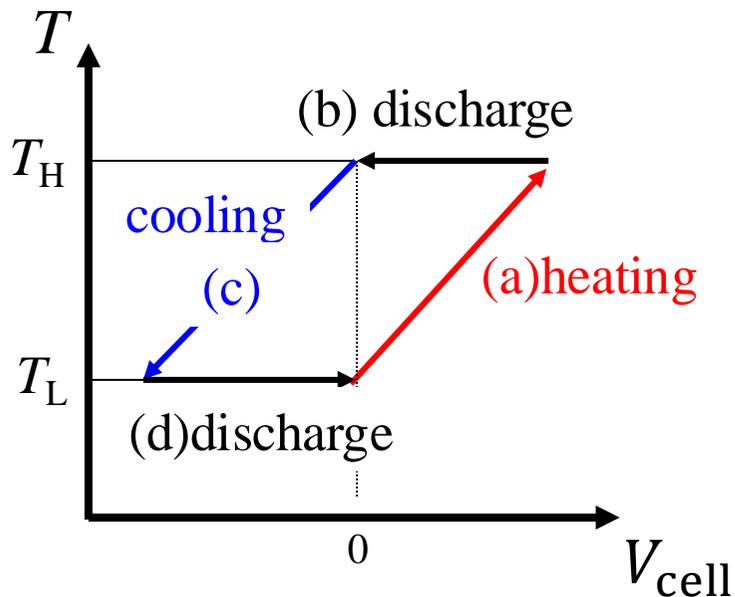


温度変化で
熱起電力が発生



三次電池の動作例

熱サイクルの模式図



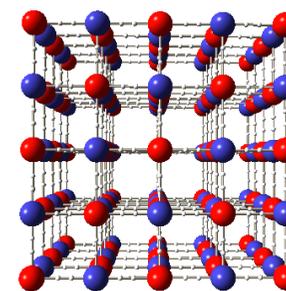
正極: Co-PBA

($\alpha = +0.57 \text{ mV/K}$)

負極: Ni-PBA

($\alpha = -0.42 \text{ mV/K}$)

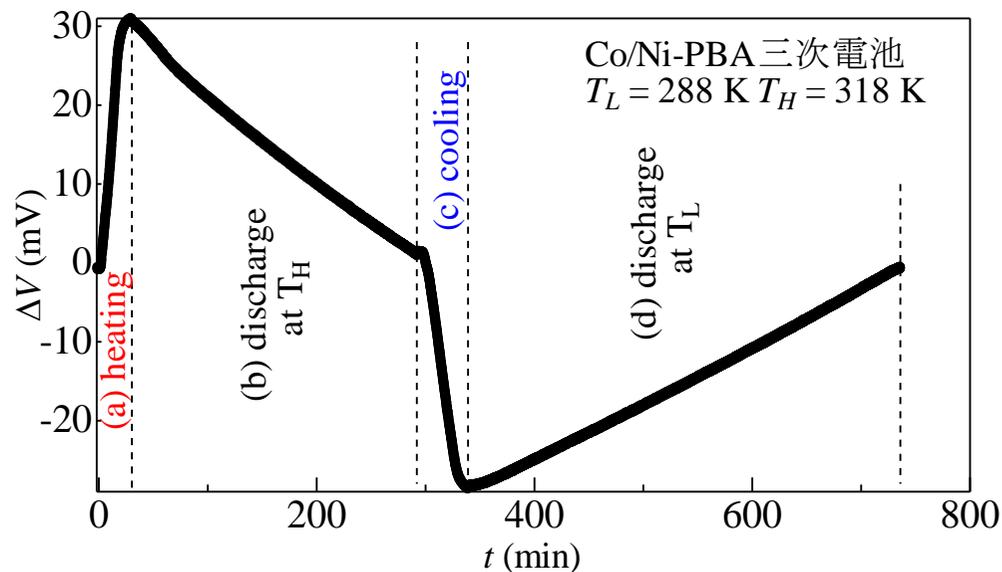
Y.Moritomo et al., JPSJ 90,
063801 (2021)



プルシャンブルー類似体(PBA)

- (a) **heating**: 起電力発生(充電)
- (b) discharge: 放電(電力取り出し)
- (c) **cooling**: 起電力発生(充電)
- (d) discharge: 放電(電力取り出し)

Co-PBA/Ni-PBA三次電池



- ・水系電解液で動作
- ・良好な熱サイクル特性
- ・約**1mV/K**の大きな熱起電力

想定される用途(三次電池全般)

- センサー用電源
- 環境の温度変化を利用した充電されるため、電池交換が難しい場所への設置など、設置場所を選ばない自立分散電源

従来技術とその問題点

既存の三次電池は、

- 約1mV/Kの熱起電力を有する
- 室温付近の温度変化を活用可能

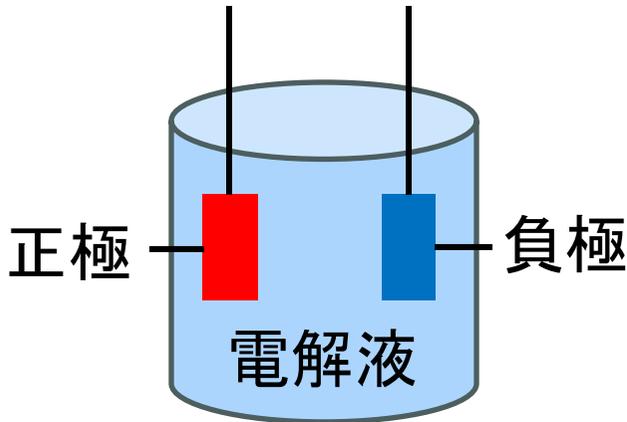
等の特徴を持つが、電解液を用いるため、

- 液漏れの可能性
- 熱応答の観点で電解液の嵩がデメリットになる可能性

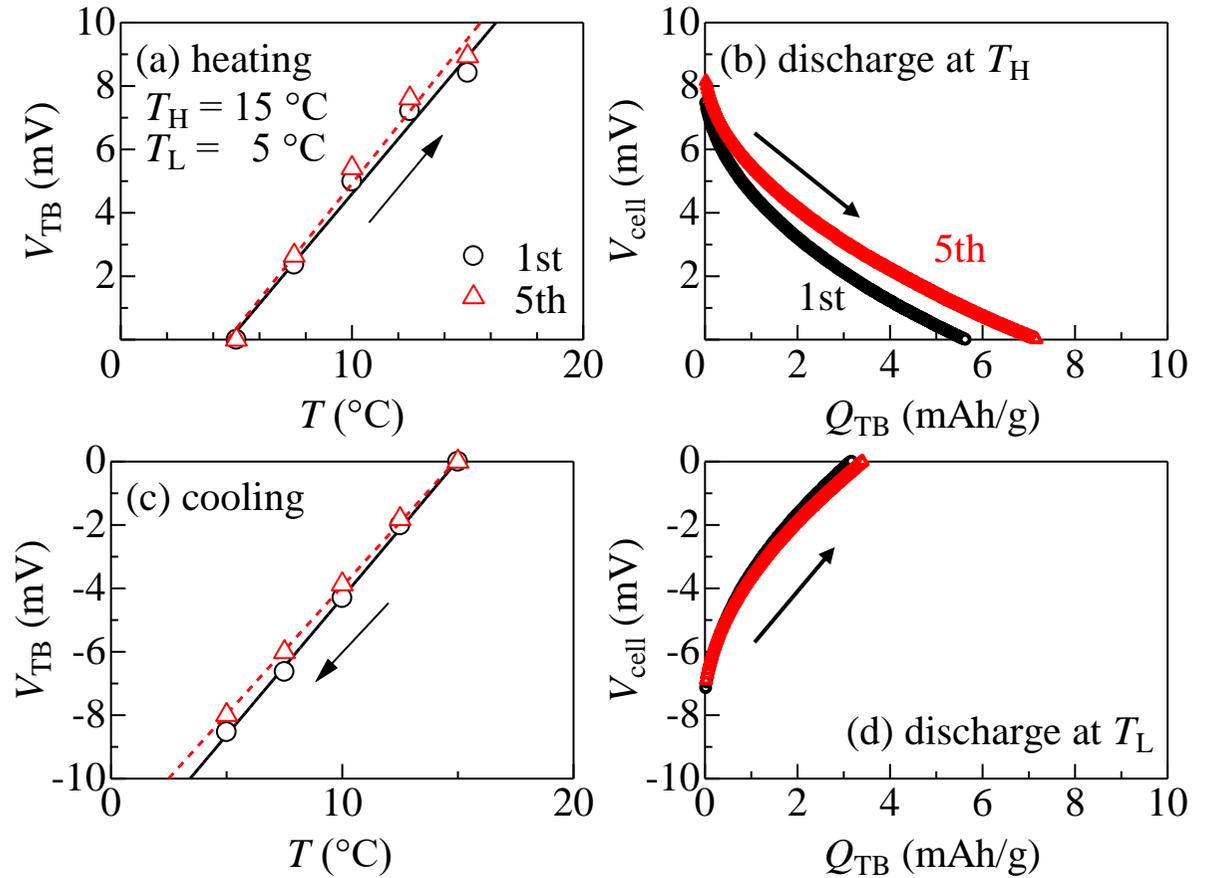
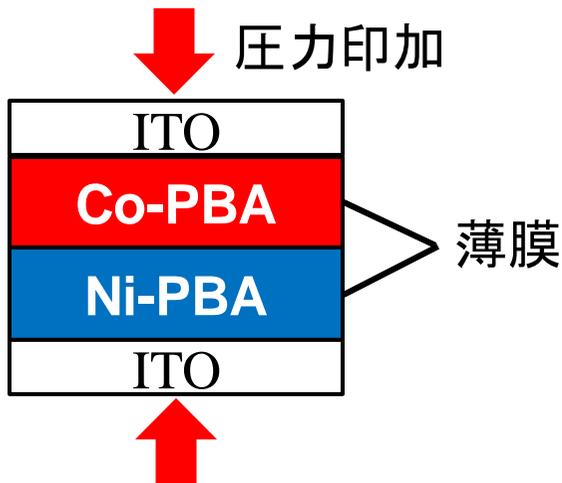
等の問題があり、更なる開発要素を要する。

接合型全固体三次電池

従来型三次電池



接合型三次電池



電解液がない圧着接合された素子でも
三次電池動作する→全固体化

接合型全固体三次電池の問題点

既存の電解液を用いた三次電池に比べ、接合型全固体三次電池は小型化できる等の利点があるが、

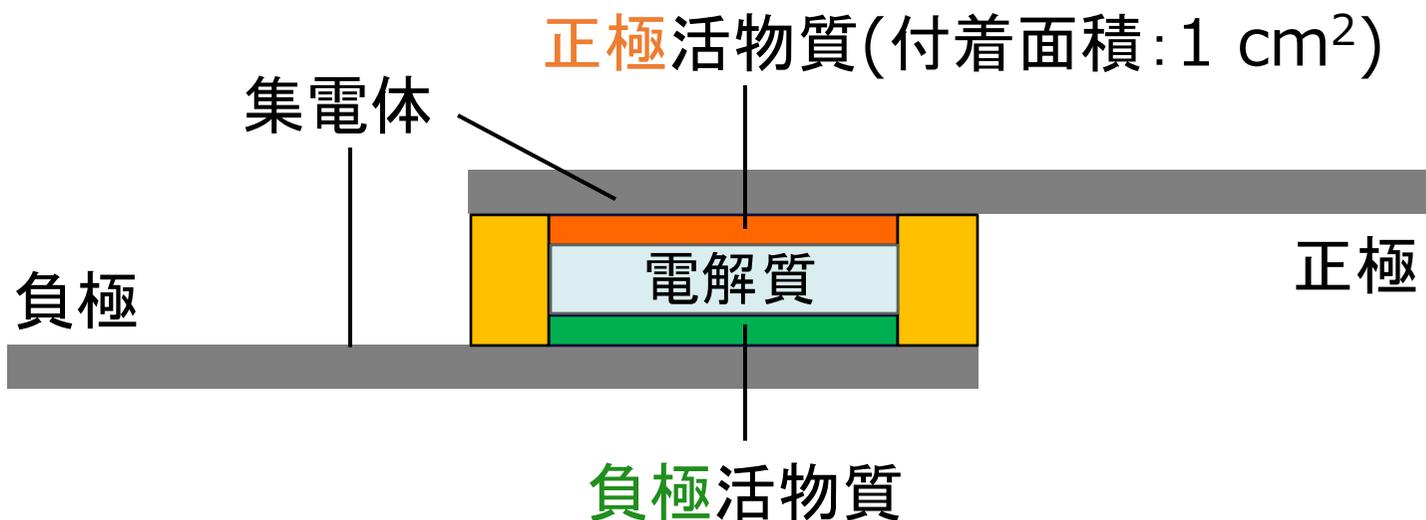
- 薄膜を使用(活物質量を稼げない)
- 接合界面の不安定性による高抵抗
- 高温、低温で大きな放電容量差

等の問題があり、開発が進んでいない。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術(電解液使用)の問題点であった、液漏れの恐れ等を改良することに成功した。
- 従来技術(接合型全固体三次電池)の問題点であった、高い内部抵抗の低減に成功した。
- 従来(接合型)は電極に薄膜を使用するため、高密度化ができなかったが、固体電解質を使用することで、粉末活用が可能となり、電池の高密度化が可能となった。
- 全固体化により、熱応答性の向上が期待される。

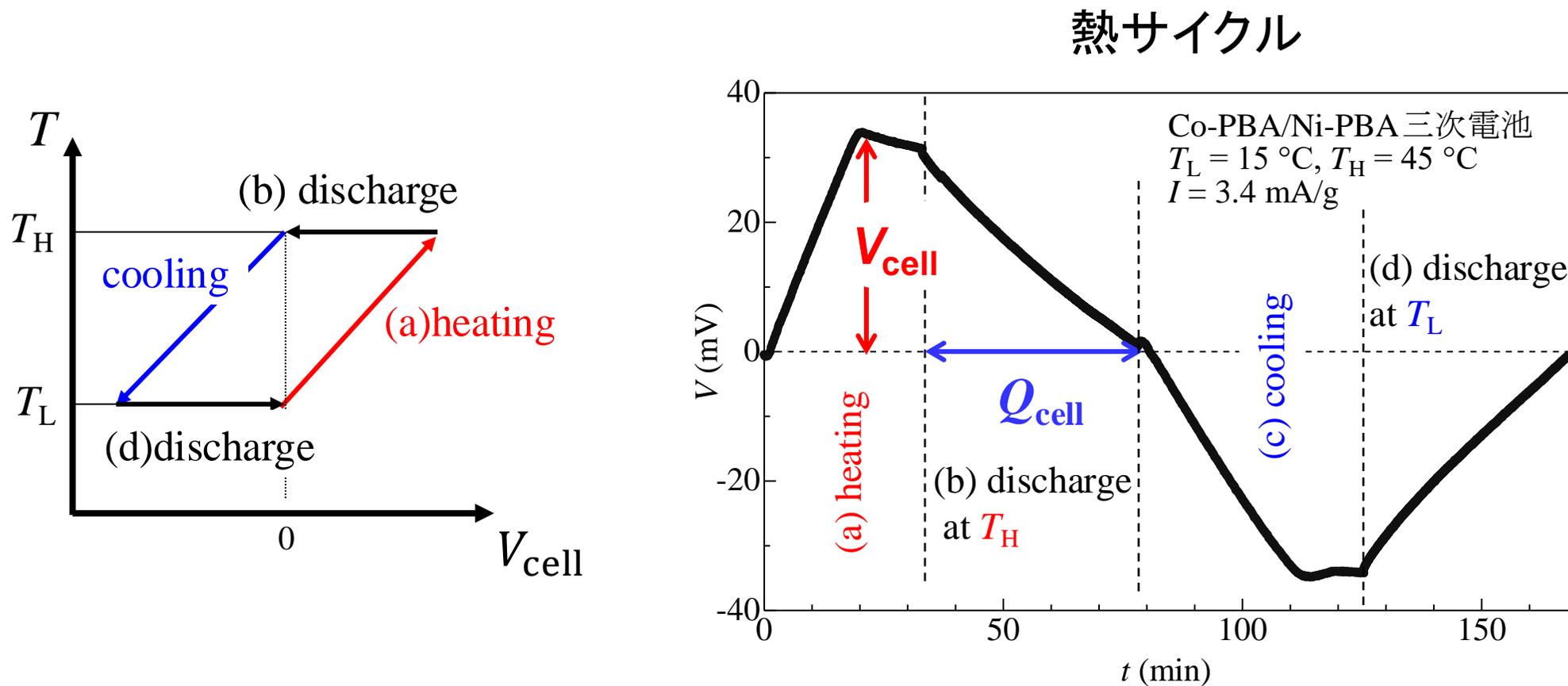
全固体三次電池の形状例



ポリマー電解質の作製

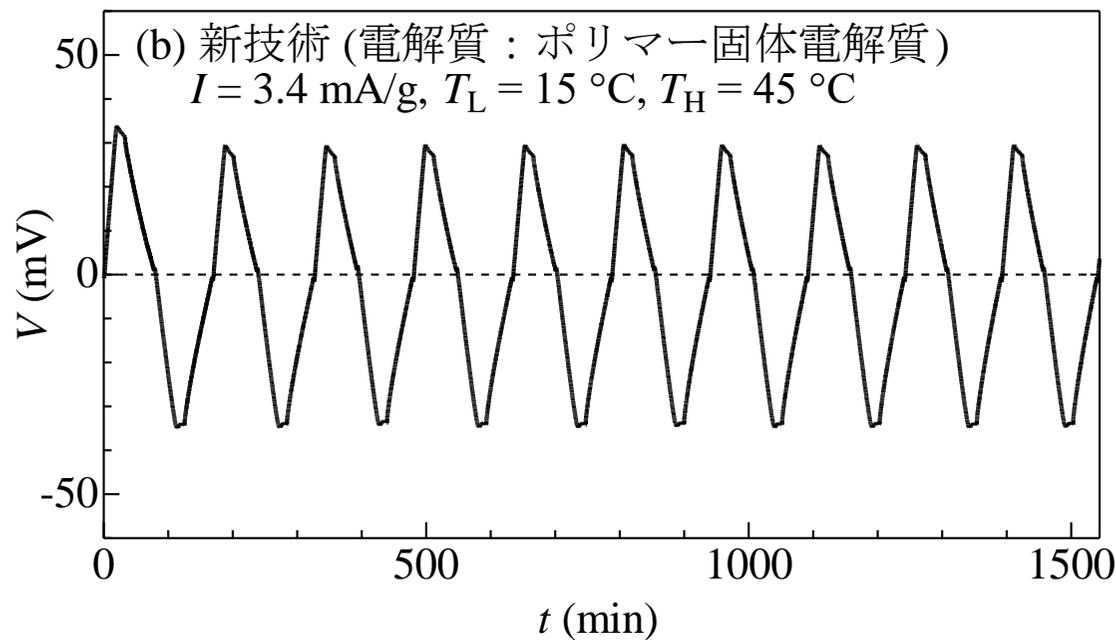
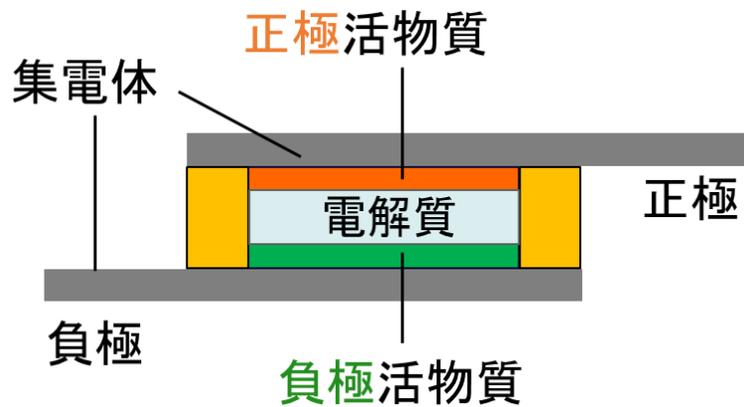
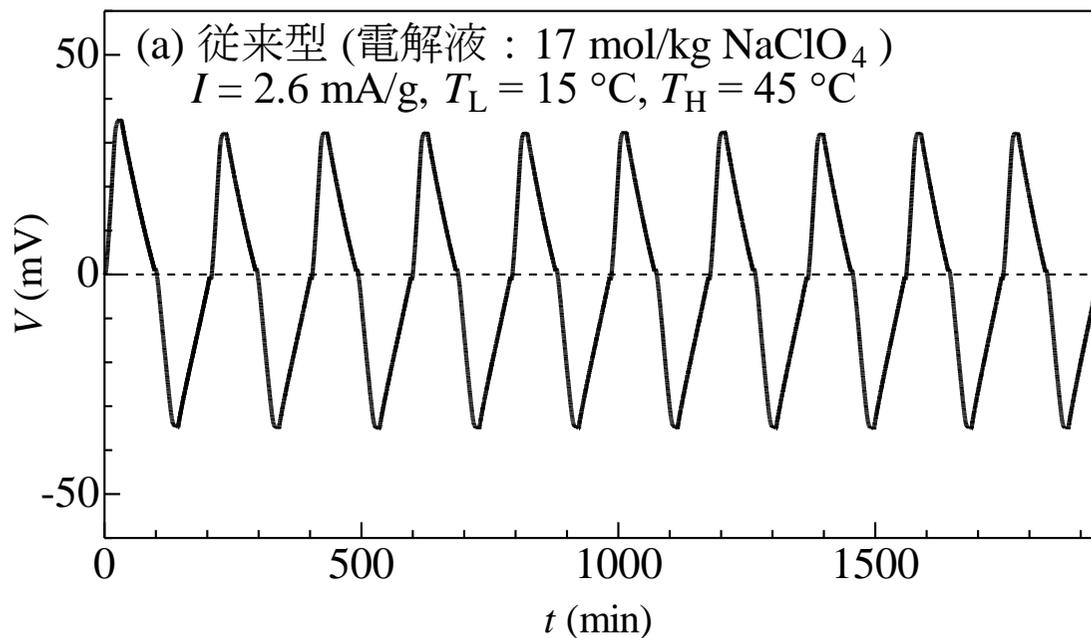
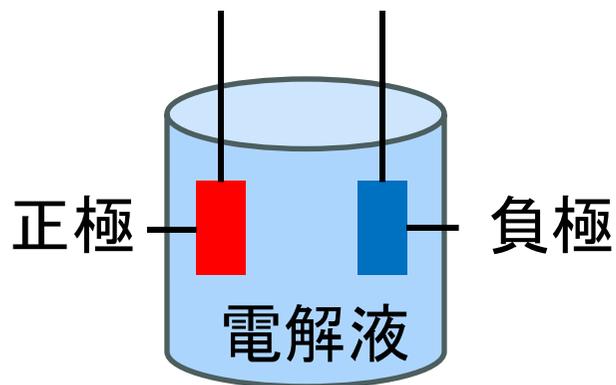
ポリアクリル酸ナトリウム0.3gに対し、17 mol/kg NaClO₄水溶液を600 μL混合し、固形化したものを使用

ポリマー電解質を用いた全固体三次電池

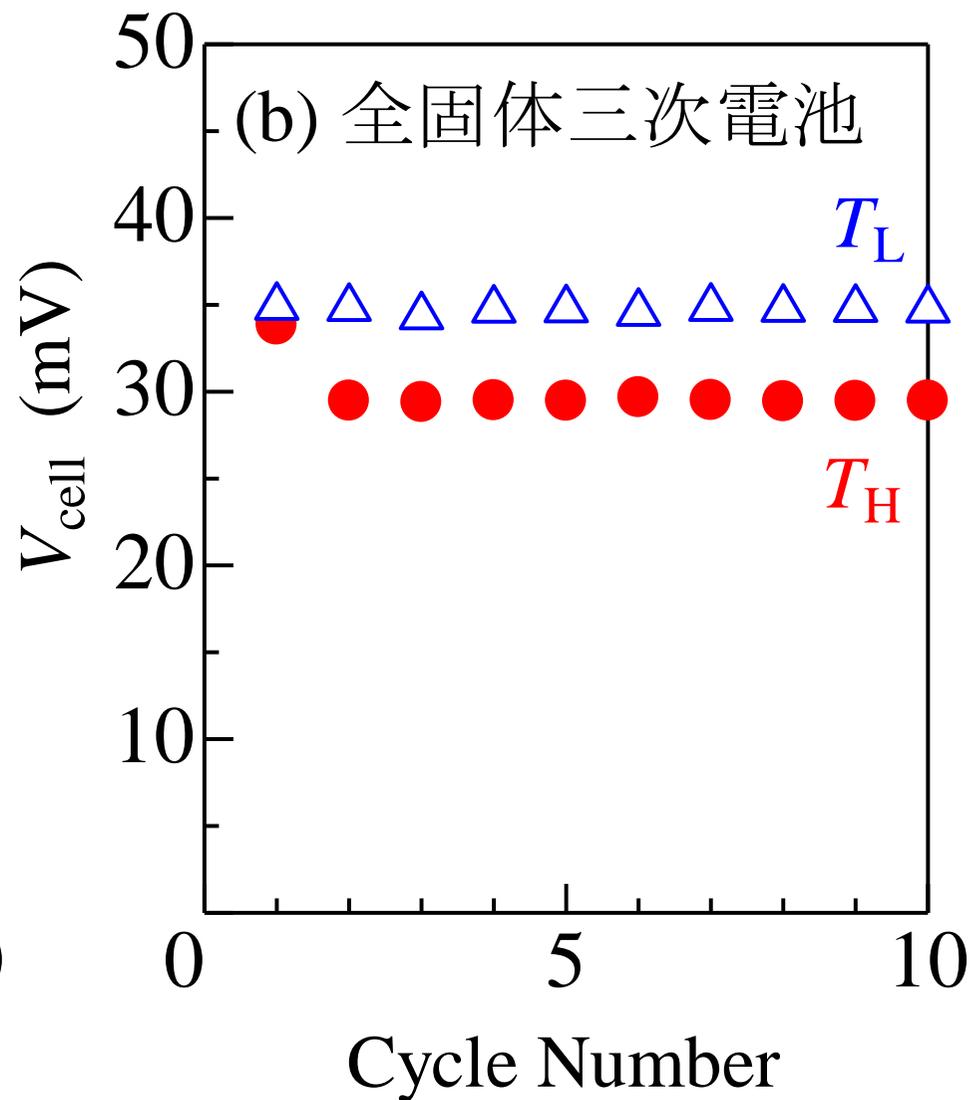
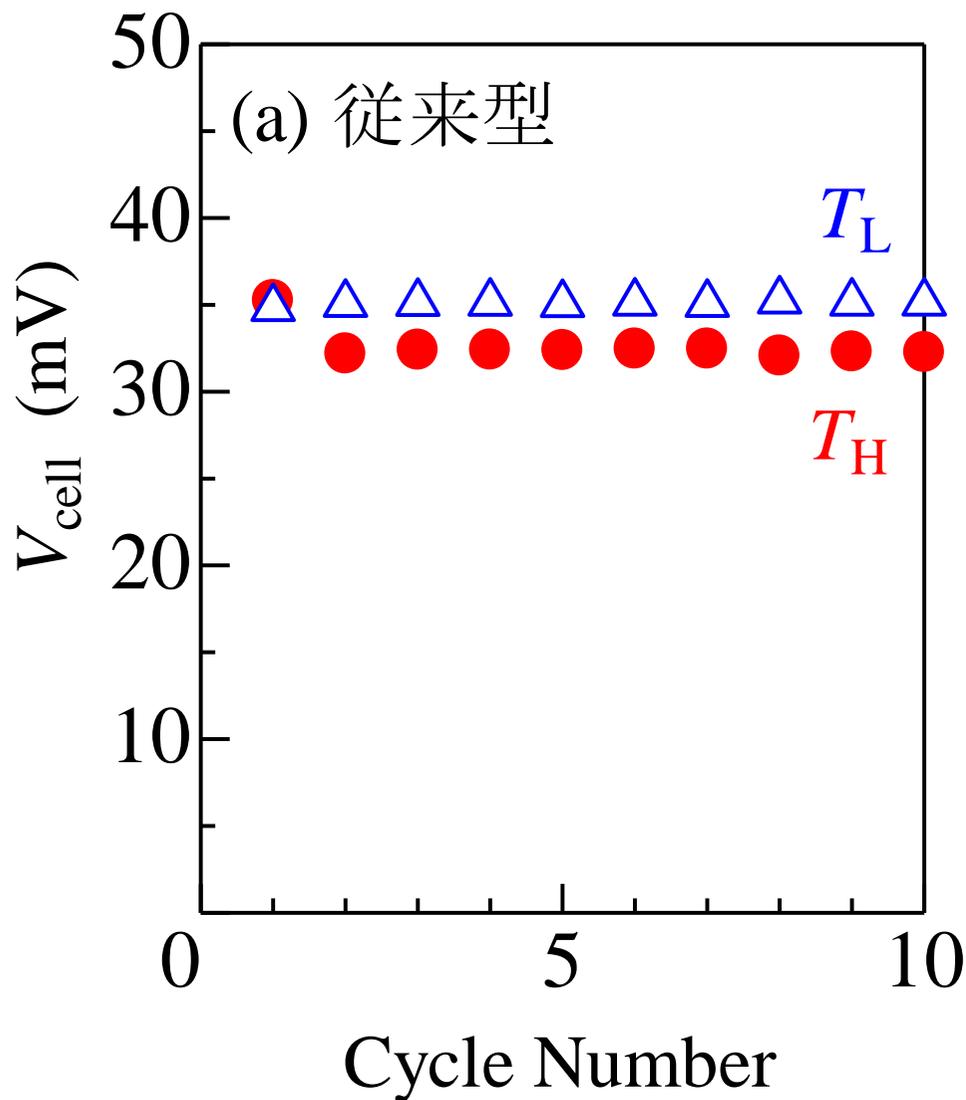


※重量は正負極の全活物質重量

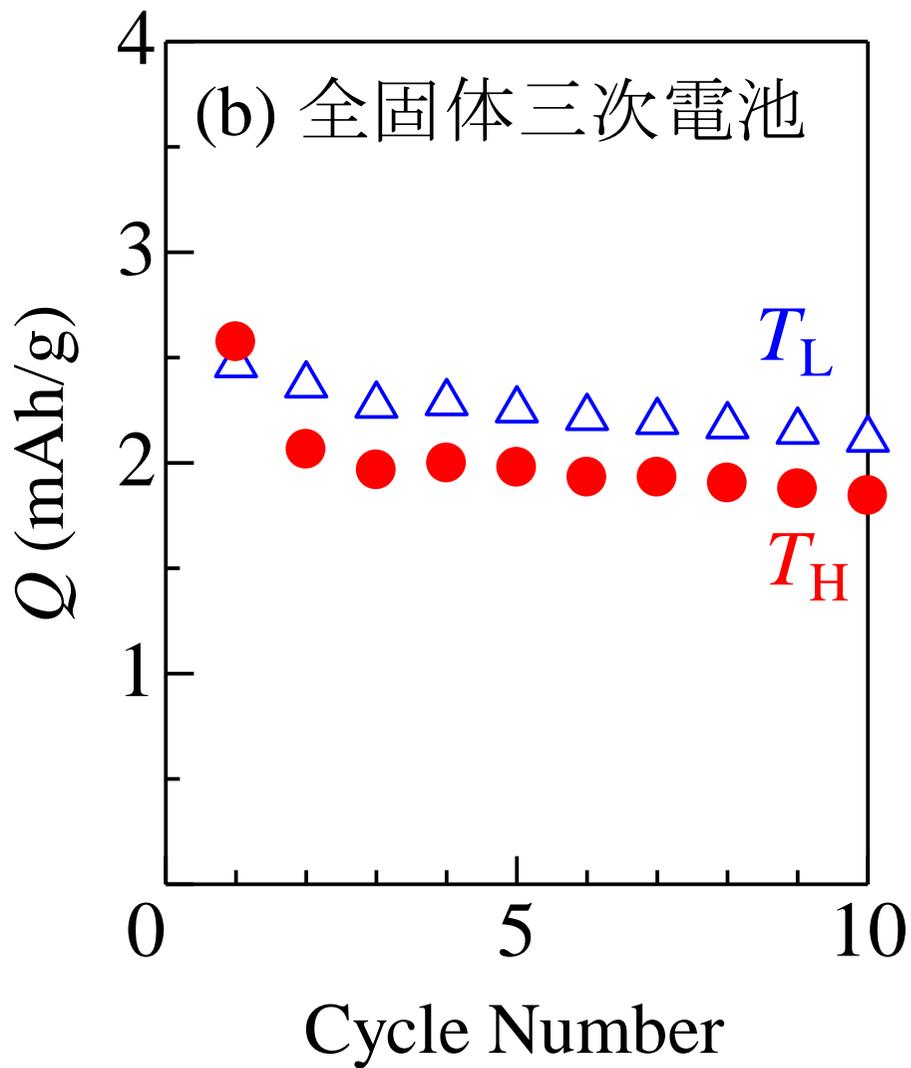
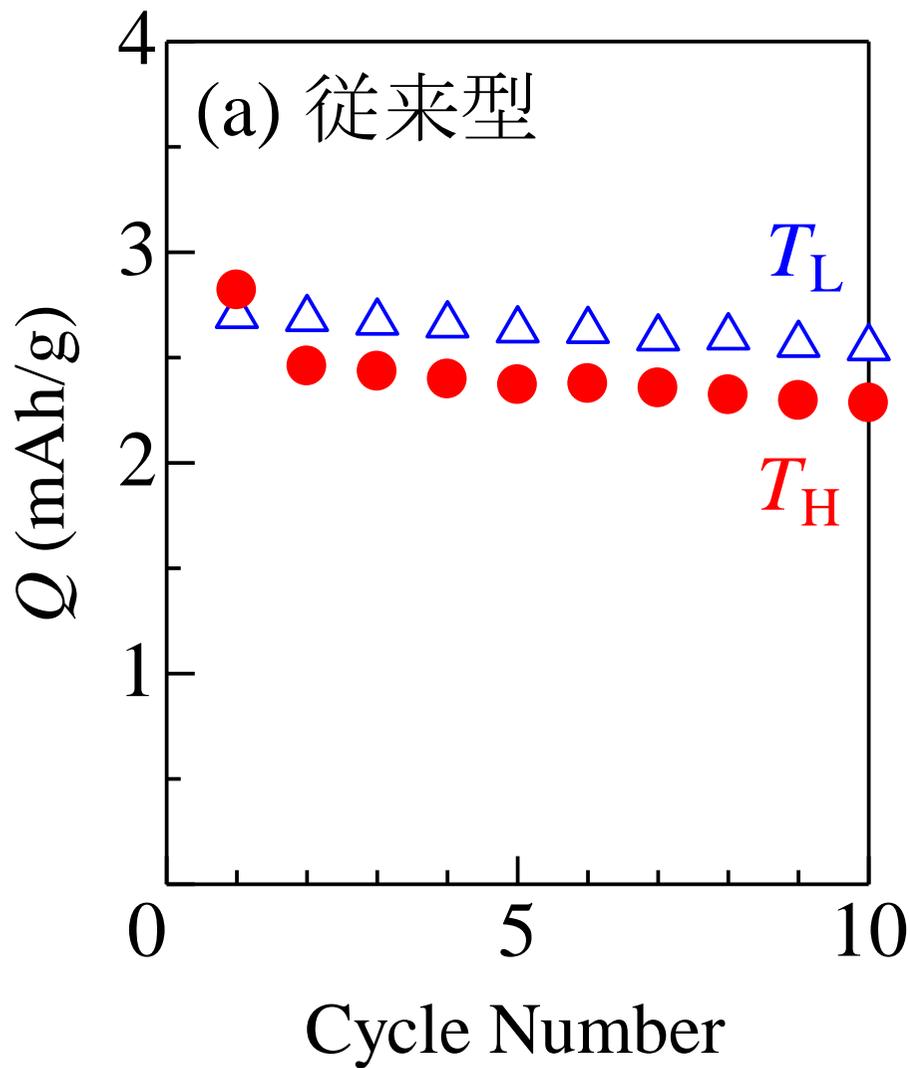
熱サイクル特性



熱起電力のサイクル特性



放電容量のサイクル特性



想定される用途

- センサー用電源
- 全固体化により高密度化が可能となるため、省電力デバイス用以外の電源への応用の可能性
- 電池構造の自由度が向上するため、従来型よりも幅広い設置が可能な電源に

実用化に向けた課題

- 現在、ポリマー電解質を用いた全固体三次電池の動作が可能なところまで開発済み。しかし、熱応答速度が改善しているかどうかの点が未解決である。
- また、他の固体電解質を活用した展開も今後重要になる。
- 熱応答速度の検証は、測定環境を現在構築中であり、今後評価をしていく。
- 実用化に向けて、容量のサイクル特性の向上および、高温・低温での熱起電力を安定化させ技術を確立する必要もあり。

企業への期待

- 未解決の熱応答速度の検証については、測定環境を整えることで一定の理解ができると考えている。
- 全固体二次電池の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、固体電解質を開発中の企業、エネルギーハーベストや低温排熱の有効利用を検討している企業には、本技術の導入が有効と思われる。
- 全固体三次電池に限らず、三次電池全般の市場展開の検討。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は低温排熱を効率よく電気エネルギーに変換可能な三次電池の形状自由度を向上させるため、持続可能な低炭素社会実現への貢献ができると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 三次電池導入にあたっての技術指導等。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 全固体三次電池
- 出願番号 : 特願2024-150590
- 出願人 : 東京海洋大学
- 発明者 : 柴田恭幸、大貫 等、
長井一郎、尾崎映志

産学連携の経歴

- 2023年-2025年 JST可能性検証[企業等連携]に採択
- 2022年-2025年 自動車関連企業との共同研究

お問い合わせ先

東京海洋大学 海の研究戦略マネジメント機構

T E L 03-5463-0859

e-mail olcr-soudan@m.kaiyodai.ac.jp