

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/140856 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002391
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-088683 2011 年 4 月 12 日(12.04.2011) JP
特願 2011-220060 2011 年 10 月 4 日(04.10.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人 筑波大学(UNIVERSITY OF TSUKUBA)
[JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目
1 番 1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 守友 浩
(MORITOMO, Yutaka) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つ
くば市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波
大学内 Ibaraki (JP). 小林 航 (KOBAYASHI,
Wataru) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台
一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki
(JP).

- (74) 代理人: 亀井 岳行(KAMEI, Takeyuki); 〒1040032
東京都中央区八丁堀三丁目 2 番 9 号 石橋ビ
ル 3 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

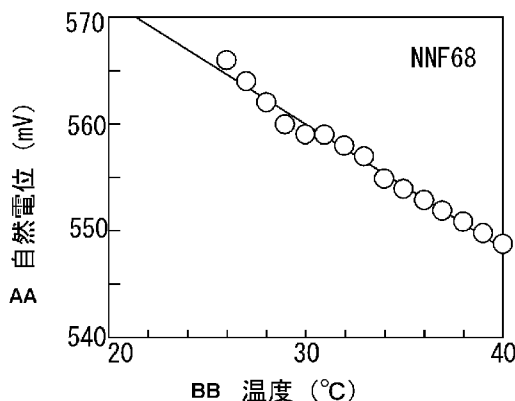
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION METHOD AND THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT IN WHICH REDOX REACTION IS USED

(54) 発明の名称: 酸化還元反応を利用した熱電変換方法および熱電変換素子

[図2]



AA SELF-POTENTIAL (mV)
BB TEMPERATURE (°C)

(57) Abstract: A compact, low-cost, and highly efficient thermoelectric conversion technique is provided by a thermoelectric conversion method in which there is used a redox reaction, the method characterized in that: a first electrode (6) containing an active material, and a second electrode (7) containing the same active material as the first electrode (6), are brought into contact with an electrolyte (2) containing alkali metal ions; the first electrode (6) or the second electrode (7) is heated or cooled, whereby a temperature difference is generated between the first electrode (6) and the second electrode (7); and a thermoelectromotive force caused by a redox reaction in each of the electrodes (6, 7) is generated.

(57) 要約: アルカリ金属イオンを含む電解質 (2) に対して、活物質を含む第 1 の電極 (6) と、前記第 1 の電極 (6) と同一の活物質を含む第 2 の電極 (7) と、を接触させて、前記第 1 の電極 (6) および第 2 の電極 (7) のいずれか一方を加熱または冷却することで、前記第 1 の電極 (6) と前記第 2 の電極 (7) との間に温度差を発生させて、各電極 (6, 7) における酸化還元反応による熱起電力を発生させることを特徴とする酸化還元反応を利用した熱電変換方法により、小型で低コストで高効率の熱電変換技術を提供する。

明 細 書

発明の名称：

酸化還元反応を利用した熱電変換方法および熱電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換方法および熱電変換素子に関し、特に、酸化還元反応を利用した熱電変換方法および熱電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 一般に、熱電変換技術は、熱エネルギーと電気的なエネルギーとを変換する技術であり、様々な日常生活や生産活動で発生する廃熱を電力に変換したり、電圧を印加して温度差を発生させたりすることが可能である。

このような熱電変換技術に関し、以下の特許文献 1 ～ 3 記載の技術が従来公知である。

特許文献 1（特開平 5－1 4 4 4 8 3 号公報）には、フェロシアン化カリウム ($K_4Fe^{II}(CN)_6$) およびフェリシアン化カリウム ($K_3Fe^{III}(CN)_6$) の水溶液中に黒鉛シートを入れて煮沸することにより、フェロシアン化カリウムおよびフェリシアン化カリウムが層間に挿入された黒鉛層間化合物を作成し、一対の黒鉛層間化合物を電極（E 1，E 2）として、フェロシアン化カリウムおよびフェリシアン化カリウムの水溶液に浸して、一方の電極（E 1）を高温熱源（2）に接触させ、他方の電極（E 2）を低温浴（3）に接触させることで、電極間に熱起電力を発生させる電気化学的温度差電池が記載されている。

[0003] 特許文献 2（特開平 5－1 6 6 5 5 4 号公報）には、一対の白金（Pt）電極をフェロシアン化カリウムおよびフェリシアン化カリウムの水溶液に浸して、白金電極の温度が 10℃および 70℃となるように温度制御をすることで熱起電力を発生させる技術が記載されている。また、特許文献 2 には、一対の白金電極の間をガラスフィルターまたはイオン交換樹脂の隔膜で仕切

り、温度差が消失した後に、濃度差に基づいて起電力を発生させる濃度差電池として機能させる技術と組み合わせることも記載されている。

- [0004] 特許文献3（特開平6－140082号公報）には、同一材料からなる一对の電極（1，3）をフェロシアンイオンとフェリシアンイオンの容積中に浸した状態で温度差を発生させることで熱起電力を発生させる温度差電池が記載されている。また、特許文献3には、一对の電極（1，3）をイオン交換膜（6）で仕切ると共に、イオン交換膜（6）を挟んで一对の白金電極（7，8）を配置して濃度差による起電力を発生可能な技術と組み合わせることも記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平5－144483号公報（「0002」～「0003」、
「0012」、図1）
特許文献2：特開平5－166554号公報（「0011」、図1）
特許文献3：特開平6－140082号公報（「0002」～「0003」、
「0019」～「0020」図1、図2）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] （従来技術の問題点）

引用文献1～3記載の技術では、電解質であるフェロシアンイオンやフェリシアンイオンの移動により起電力を発生させているが、分子量が大きいいため、比較的移動速度が低速であり、熱起電力の発生速度や応答性が低い問題がある。

また、電極として黒鉛シートや白金電極を使用する場合、薄膜化、極薄化に限界があり、小型化に限界がある問題があると共に、電極の表面近傍でしか反応が発生しにくく、電極全体が均一に使用されず、効率が悪い問題がある。

さらに、電極として白金電極を使用する場合、貴金属である白金（Pt）が高価であり、コストが高くなる問題もある。

[0007] 特に、引用文献 1～3 記載の技術では、電池として機能する際に、電子の受け渡しを行う活物質であるフェロシアンイオンやフェリシアンイオンが、電解質（溶媒）中に溶けた状態となっている。よって、溶液に溶けない活物質を使用することが困難である問題がある。また、溶ける量に限界があるため、活物質の密度を高くすることに限界があり、効率を向上させにくいと共に、所定量の活物質を確保するにはある程度の量の溶液が必要となり、電池全体の小型化が困難である問題もある。

[0008] 本発明は、小型で低コストで高効率の熱電変換技術を提供することを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記技術的課題を解決するために、請求項 1 に記載の発明の酸化還元反応を利用した熱電変換方法は、

アルカリ金属イオンを含む電解質に対して、電子の受け渡しを行う活物質を含む第 1 の電極と、前記第 1 の電極と同一の活物質を含む第 2 の電極と、を接触させて、前記第 1 の電極および第 2 の電極の少なくとも一方を加熱または冷却することで、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に温度差を発生させて、各電極における酸化還元反応および電解質中のアルカリ金属イオンの移動による熱起電力を発生させることを特徴とする。

[0010] 請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法において、

導電性の基板の表面に、前記活物質としてのシアノ架橋金属錯体が、成膜されて作成された前記第 1 の電極及び第 2 の電極を使用することを特徴とする。

[0011] 請求項 3 に記載の発明は、請求項 2 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法において、

前記第 1 の電極および第 2 の電極は、インジウムスズ酸化物の基板表面に

シアノ架橋金属錯体が成膜されて作成された
ことを特徴とする。

[0012] 請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法において、

前記活物質としてのコバルト酸リチウムにより構成された前記第 1 の電極及び第 2 の電極を使用する
ことを特徴とする。

[0013] 請求項 5 に記載の発明は、請求項 4 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法において、

リチウム欠損を引き起こした前記第 1 の電極及び第 2 の電極を使用する
ことを特徴とする。

[0014] 請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法において、

前記活物質としての炭素により構成された前記第 1 の電極及び第 2 の電極を使用する
ことを特徴とする。

[0015] 請求項 7 に記載の発明は、請求項 6 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法において、

リチウム導入した前記第 1 の電極及び第 2 の電極を使用する
ことを特徴とする。

[0016] 請求項 8 に記載の発明は、請求項 1 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法において、

前記第 1 の電極および第 2 の電極のいずれか一方を、太陽熱により加熱する
ことを特徴とする。

[0017] 請求項 9 に記載の発明は、請求項 1 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法において、

前記第 1 の電極、第 2 の電極および前記電解質とを有する層状の構成を、

一方の層状の構成の第 1 の電極と、他方の層状の構成の第 2 の電極とが隣り合うように積層し、積層された最も外側の第 1 の電極と、最も外側の第 2 の電極との間に温度差を発生させることを特徴とする。

[0018] 請求項 10 に記載の発明は、請求項 1 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法において、

前記第 1 の電極、第 2 の電極および前記電解質とを有する構成を、複数有し、一方の第 1 の電極を、他方の第 2 の電極に直列に接続したことを特徴とする。

[0019] 前記技術的課題を解決するために、請求項 11 に記載の発明の酸化還元反応を利用した熱電変換素子は、

アルカリ金属イオンを含む電解質と、

電子の受け渡しを行う活物質を含む第 1 の電極であって、前記電解質に接触する前記第 1 の電極と、

前記第 1 の電極と同一の活物質を含み且つ前記電解質に接触する第 2 の電極と、

前記第 1 の電極および前記第 2 の電極の少なくとも一方に設けられ、加熱または冷却される被温冷部と、

を備え、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に発生した温度差に応じて、各電極における酸化還元反応および電解質中のアルカリ金属イオンの移動により熱起電力を発生させる

ことを特徴とする。

[0020] 請求項 12 に記載の発明は、請求項 11 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子において、

導電性の基板の表面に、前記活物質としてのシアノ架橋金属錯体が、成膜されて作成された前記第 1 の電極および第 2 の電極、

を備えたことを特徴とする。

[0021] 請求項 13 に記載の発明は、請求項 12 に記載の酸化還元反応を利用した

熱電変換素子において、

インジウムスズ酸化物により構成された前記基板を有する前記第 1 の電極
および第 2 の電極、

を備えたことを特徴とする。

[0022] 請求項 1 4 に記載の発明は、請求項 1 1 に記載の酸化還元反応を利用した
熱電変換素子において、

前記活物質としてのコバルト酸リチウムにより構成された前記第 1 の電極
及び第 2 の電極、

を備えたことを特徴とする。

[0023] 請求項 1 5 に記載の発明は、請求項 1 4 に記載の酸化還元反応を利用した
熱電変換素子において、

リチウム欠損を引き起こした前記第 1 の電極及び第 2 の電極、

を備えたことを特徴とする。

[0024] 請求項 1 6 に記載の発明は、請求項 1 1 に記載の酸化還元反応を利用した
熱電変換素子において、

前記活物質としての炭素により構成された前記第 1 の電極及び第 2 の電極

、

を備えたことを特徴とする。

[0025] 請求項 1 7 に記載の発明は、請求項 1 6 に記載の酸化還元反応を利用した
熱電変換素子において、

リチウム導入した前記第 1 の電極及び第 2 の電極、

を備えたことを特徴とする。

[0026] 請求項 1 8 に記載の発明は、請求項 1 1 に記載の酸化還元反応を利用した
熱電変換素子において、

太陽熱により加熱される前記被温冷部、

を備えたことを特徴とする。

[0027] 請求項 1 9 に記載の発明は、請求項 1 1 に記載の酸化還元反応を利用した
熱電変換素子において、

前記第 1 の電極、第 2 の電極および前記電解質とを有する層状の構成を、一方の層状の構成の第 1 の電極と、他方の層状の構成の第 2 の電極とが隣り合うように積層され、

前記被温冷部が、積層された最も外側の第 1 の電極および最も外側の第 2 の電極の少なくとも一方に設けられた

ことを特徴とする。

[0028] 請求項 20 に記載の発明は、請求項 11 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子において、

前記第 1 の電極、第 2 の電極および前記電解質とを有する構成を、複数有し、

一方の第 1 の電極が、他方の第 2 の電極に直列に接続された

ことを特徴とする。

発明の効果

[0029] 請求項 1、11 に記載の発明によれば、同一の活物質を含む一对の電極をアルカリ金属イオンを含む電解質に接触させているため、小型で低コストで高効率の熱電変換技術を提供することができる。

請求項 2、12 に記載の発明によれば、活物質としてシアノ架橋金属錯体を使用されているため、低コスト化と、薄膜化を容易に行うことができる。

請求項 3、13 に記載の発明によれば、ITO 基板を使用しない場合に比べて、低コスト化することができる。

[0030] 請求項 4、14 に記載の発明によれば、コバルト酸リチウムにより構成された電極が使用されているため、既存のリチウムイオン電池を生産する施設や材料を利用することができ、低コスト化が可能である。

請求項 5、15 に記載の発明によれば、リチウム欠損をしない場合に比べて、効率を高めることができる。

請求項 6、16 に記載の発明によれば、炭素により構成された電極が使用されているため、既存の電池を生産する施設や材料を利用することができ、低コスト化が可能である。

[0031] 請求項 7, 17 に記載の発明によれば、リチウム導入をしない場合に比べて、効率を高めることができる。

請求項 8, 18 に記載の発明によれば、太陽熱を利用しているため、化石燃料や原子力等を使用する場合に比べて、クリーンな構成とすることができる。

請求項 9, 19 に記載の発明によれば、層状の構成を積層しない場合に比べて、熱抵抗を大きくすることができ、熱電変換効率を向上させることができる。

請求項 10, 20 に記載の発明によれば、直列に接続しない場合に比べて、全体の電圧を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]図 1 は本発明の実施例 1 の熱電変換素子の説明図である。

[図2]図 2 は実験例 1-1 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に自然電位を取ったグラフである。

[図3]図 3 は実験例 1-2 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に熱起電力を取ったグラフである。

[図4]図 4 は実験例 2-1 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に自然電位を取ったグラフである。

[図5]図 5 は実験例 2-2 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に熱起電力を取ったグラフである。

[図6]図 6 は実験例 3-1 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に自然電位を取ったグラフである。

[図7]図 7 は実験例 3-2 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に熱起電力を取ったグラフである。

[図8]図 8 は実施例 2 の熱電変換素子の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

[図9]図 9 は本発明の実施例 3 の熱電変換素子の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

[図10]図 1 0 は本発明の実施例 4 の熱電変換素子の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

[図11]図 1 1 は実験例 4 の測定装置の説明図である。

[図12]図 1 2 は実験例 4 の実験結果の説明図であり、横軸に温度差を取り、縦軸に電位差を取ったグラフである。

[図13]図 1 3 は本発明の実施例 5 の熱電変換素子の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

[図14]図 1 4 は実施例 5 の熱電変換素子が直列に接続されたモジュールの説明図である。

[図15]図 1 5 は実験例 6 の実験結果の説明図であり、横軸に温度差を取り、縦軸に電位差を取ったグラフである。

発明を実施するための形態

[0033] 次に図面を参照しながら、本発明の実施の形態の具体例である実施例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、以下の図面を使用した説明において、理解の容易のために説明に必要な部材以外の図示は適宜省略されている。

実施例 1

[0034] 図 1 は本発明の実施例 1 の熱電変換素子の説明図である。

図 1 において、本発明の実施例 1 の熱電変換素子の一例としての電池 1 は、液体状の電解質 2 が収容される電解質槽 3 を有する。実施例 1 の電解質槽 3 は、被温冷部の一例としての第 1 槽 3 a と、第 2 槽 3 b と、第 1 槽 3 a および第 2 槽 3 b を接続する接続部 3 c と、を有する。実施例 1 の電解質槽 3 には、アルカリ金属イオンの一例としてのナトリウムイオン (Na^+) を含む塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液が電解質 2 として収容されている。

[0035] 前記電解質槽 3 には、第 1 の電極の一例として、第 1 槽 3 a に浸漬されて電解質 2 と接触する負極 6 と、第 2 の電極の一例として、第 2 槽 3 b に浸漬されて電解質 2 と接触する正極 7 とが配置されている。実施例 1 の電極 6, 7 は、同一の構成となっており、基板 6 a, 7 a の表面に、シアノ架橋金属

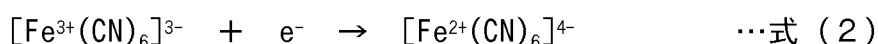
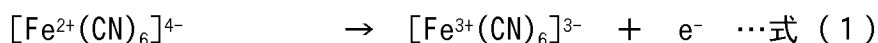
錯体により構成された表面層 6 b, 7 b が支持されている。実施例 1 では、前記基板 6 a, 7 a は、導電性の ITO (Indium Tin Oxide、インジウム錫酸化物) 電極板を使用した。これに限定されず、例えば、シリコン基板の表面に導電性の金属 (金や銅等) が被覆された構成とすることも可能である。

[0036] また、表面層 6 b, 7 b は、シアノ架橋金属錯体の一例としての $\text{Na}_{0.21}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.68} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$ が使用されている。前記シアノ架橋金属錯体は、電解析出法により ITO 基板 6 a, 7 a の表面に成膜されているが、これに限定されず、スピンコート法等、従来公知の種々の作製方法を採用可能である。なお、以下、 $\text{Na}_{0.21}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.68} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$ を、Na の「N」、Ni の「N」、Fe の「F」、O の「68」をとって、「NNF68」と表記し、シアノ架橋金属錯体に関しては、同様の表記法で表記をする。

実施例 1 の第 1 槽 3 a には、加熱体の一例としての熱源 8 が設置されており、第 1 槽 3 a に収容された電解質 2 や正極 6 が加熱可能に構成されている。

[0037] (実施例 1 の作用)

前記構成を備えた実施例 1 の電池 1 では、熱源 8 により加熱されていない状態では、第 1 槽 3 a 内の電解質 2 と第 2 槽 3 b 内の電解質 2 との間で温度差が発生せず、電極 6, 7 で温度差が発生しない。このとき、各電極 6, 7 において、表面層 6 b, 7 b では、下記の式 (1) の酸化反応と、式 (2) の還元反応とが、反応速度が同一 (平衡) となり、電流が流れない。



そして、熱源 8 により加熱が開始されると、第 1 槽 3 a 内の電解質 2 や負極 6 が加熱され、第 2 槽 3 b 内の電解質 2 や正極 7 との間に温度差が発生する。温度が上昇すると、NNF68 の薄膜では酸化反応の速度が還元反応の速度に比べて相対的に速くなる。したがって、第 1 槽 3 a 側の電極が負極 6 となり、第 2 槽 3 b 側の電極が正極 7 となる。この電極 6, 7 での反応に伴って、

電解質 2 内でアルカリ金属イオンであるナトリウムイオン Na^+ が移動する。

したがって、電極間 6, 7 に温度差が発生すると、シアノ架橋金属錯体が活物質となって電子の受け渡しが行われ、電極 6, 7 間には電流が流れる。すなわち、実施例 1 の電池 1 では、電解質 2 と電極 6, 7 との酸化還元反応に起因して熱起電力が発生する。

[0038] したがって、実施例 1 の電池 1 では、引用文献 1～3 記載の技術のように電解質として分子量の大きなフェロシアンイオン等を使用する場合に比べて、原子量の小さいナトリウムイオンが使用されており、電解質 2 において高速でのイオンの移動が期待できる。よって、熱起電力の発生速度や応答性が向上することが期待できる。

また、実施例 1 の電極 6, 7 の表面層 6 b, 7 b では、低コスト且つ電解析出等で厚さを $1\ \mu\text{m}$ 程度まで薄膜化が容易なシアノ架橋金属錯体を使用されており、引用文献 1～3 のバルク状の電極に比べて、小型化ができる。また、薄膜化することで、酸化還元反応が薄膜の内部まで高速且つ均一に発生し、バルク状の電極を使用する場合に比べて、使用されない部分が少なく、効率よく電極 6, 7 が使用される。

[0039] さらに、実施例 1 の電極 6, 7 では、基板 6 a, 7 a として、白金電極に比べて低コストな IT0 電極を使用しており、コストを削減することが可能である。

特に、実施例 1 では、電極 6, 7 として、同一の構成の電極を使用しており、構成の異なる電極の組を使用する場合に比べて、部品点数を削減でき、コストを低減することも可能である。

また、実施例 1 では、電解質として、低コスト且つ容易に入手可能な塩化ナトリウムの水溶液を使用しており、さらに低コスト化することができる。

[0040] (実験例)

次に、実施例 1 の効果を確認するための実験を行った。

(実験例 1)

実験例 1 では、IT0 基板の表面に電解析出法により、膜厚 $1600[\text{nm}]$ の $\text{Na}_{0.72}\text{Ni}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.68} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$ の膜を製膜する。そして、1 [M(=mol/L)]のNaCl水溶液中で酸化を行い、 $\text{Na}_{0.21}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.68} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$ の薄膜、すなわち、NNF68の薄膜を得た。

[0041] (実験例 1 - 1)

図2は実験例1-1の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に自然電位を取ったグラフである。

実験例1-1では、得られたNNF68の薄膜を1 [M]のNaCl水溶液に浸し、自然電位の温度依存性を測定した。測定は、ITO基板を市販のポテンショスタットに接続して、参照電極に対する電位を自然電位として測定した。なお、自然電位とは、前記式(1)の酸化反応と、式(2)の還元反応の反応速度が同一となり、電流が流れなくなる電圧である。

実験例1-1の実験結果を図2に示す。

図2において、自然電位は、温度上昇に伴って、 -1.1 [mV/度]の割合で低下することが確認された。したがって、NNF68の薄膜では、前述のように酸化反応の速度が還元反応の速度に比べて相対的に速くなり、この酸化反応の速度上昇に伴って電極に電子が発生し、自然電位が相対的に低下する。

[0042] (実験例 1 - 2)

図3は実験例1-2の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に熱起電力を取ったグラフである。

次に、実験例1のNNF68の薄膜が成膜されたITO基板を2つに分割して、それぞれを、実施例1の構成の電解質槽3に収容された1 [M]のNaCl水溶液に浸した。室温は23度であった。次に、熱源8を作動させて、2つのNNF68の薄膜間の起電力を測定した。

実験結果を図3に示す。

図3において、グラフの横軸に取った第1槽3a内の水溶液の温度上昇に伴って、薄膜の起電力が、 -0.55 [mV/度]の割合で低下していった(熱起電力の絶対値は大きくなっている)。すなわち、両電極間に温度差を

発生させると、両極間で自然電位に差が発生し、熱起電力は、温度上昇に伴う自然電位の変化に起因するものであると考えられる。

[0043] (実験例 2)

実験例 2 では、ITO基板の表面に電解析出法により成膜した、膜厚1400[nm]、1370[nm]の $\text{Na}_{1.60}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ の薄膜、すなわち、NCF90の薄膜を使用した。

(実験例 2 - 1)

図 4 は実験例 2 - 1 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に自然電位を取ったグラフである。

実験例 2 - 1 では、実験例 1 - 1 と同様にして、自然電位の温度依存性を測定した。実験結果を図 4 に示す。

図 4 において、自然電位は、温度上昇に伴って、 $+0.7 [\text{mV}/\text{度}]$ で増大することが確認された。

[0044] (実験例 2 - 2)

図 5 は実験例 2 - 2 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に熱起電力を取ったグラフである。

次に、実験例 1 - 2 と同様にして、NCF90の薄膜をそれぞれ、1[M]のNaCl水溶液に浸して起電力を測定した。このときの室温は20度であった。

実験結果を図 5 に示す。

図 5 において、グラフの横軸に取った第 1 槽 3 a 内の水溶液の温度上昇に伴って、薄膜の起電力が、 $+0.85 [\text{mV}/\text{度}]$ の割合で増大した。

[0045] (実験例 3)

実験例 3 では、ITO基板の表面に電解析出法により成膜した、膜厚950[nm]、1000[nm]の $\text{Na}_{0.84}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ の薄膜、すなわち、NCF71の薄膜を使用した。

(実験例 3 - 1)

図 6 は実験例 3 - 1 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に自然電位を取ったグラフである。

実験例 3-1 では、実験例 1-1、1-2 と同様にして、自然電位の温度依存性を測定した。実験結果を図 6 に示す。

図 6 において、自然電位は、温度上昇に伴って、 $-0.85 [\text{mV}/\text{度}]$ で低下することが確認された。

[0046] (実験例 3-2)

図 7 は実験例 3-2 の実験結果の説明図であり、横軸に温度を取り、縦軸に熱起電力を取ったグラフである。

次に、実験例 1-2、2-2 と同様にして、NCF71 の薄膜をそれぞれ、 $1 [\text{M}]$ の NaCl 水溶液に浸して起電力を測定した。このときの室温は 20 度であった。

実験結果を図 7 に示す。

図 7 において、グラフの横軸に取った第 1 槽 3 a 内の水溶液の温度上昇に伴って、薄膜の起電力が、 $-0.7 [\text{mV}/\text{度}]$ の割合で増大した。

[0047] したがって、前記実験例 1~3 から、実施例 1 の電池 1 では、室温付近で、 $1 [\text{mV}/\text{度}]$ 程度の比較的大きな熱起電力が得られている。よって、例えば、負極 6 の数を増やしたり、電極 6、7 の組を多くし、且つ、直列に接続することで、比較的大きな起電力を、室温近くで発生させることが可能になっている。

実施例 2

[0048] 図 8 は実施例 2 の熱電変換素子の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

なお、この実施例 2 の説明において、前記実施例 1 の構成要素に対応する構成要素には同一の符号を付して、その詳細な説明を省略する。

この実施例 2 は、下記の点で前記実施例 1 と相違しているが、他の点では前記実施例 1 と同様に構成されている。

[0049] 図 8 において、実施例 2 の熱電変換素子の一例としての複合型電池 1' では、電解質 2 が収容された電解質槽 3' の左右両側に対向して、一对の電極 6'、7' が配置されている。各電極 6'、7' の電解質槽 3' 側の表面に実施例 1 と同様に構成された表面層 6 b'、7 b' が配置されており、表面

層 6 b' , 7 b' が電解質 2 に接触している。被温冷部の一例としての実施例 2 の負極 6' には、電解質槽 3' とは逆側の面に、発電素子の一例としての太陽電池 1 1 が支持されている。太陽電池 1 1 は、従来公知の発電素子であり、p 型半導体により構成された陽極 1 2 と、n 型半導体により構成された陰極 1 3 と、を有する。そして、実施例 2 では、実施例 1 の熱源 8 に替えて、熱源の一例としての太陽 8' を使用する。

[0050] (実施例 2 の作用)

前記構成を備えた実施例 2 の複合型電池 1' では、太陽光に含まれる紫外線 8 a' により太陽電池 1 1 で発電を行うと共に、太陽光に含まれる赤外線 8 b' により負極 6 が加熱される。したがって、赤外線 8 b' の加熱に伴って、電極 6' , 7' 間に温度差が発生し、実施例 1 の電池 1 と同様に、熱起電力が発生する。よって、実施例 2 の複合型電池 1' では、熱源の一例としての太陽 8' からの太陽光を利用し、発電を行うことができる。特に、実施例 2 では、電極 6' , 7' 間に温度差を発生させる際に、太陽電池 1 1 で使用される紫外線 8 a とは波長が異なる赤外線 8 b が主として利用されており、太陽光を効率よく利用することが可能となっている。なお、電池 1' の電極 6' , 7' と、太陽電池 1 1 の電極 1 2 , 1 3 とは、直列でも並列でも任意の接続方法が可能である。

実施例 3

[0051] 図 9 は本発明の実施例 3 の熱電変換素子の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

なお、この実施例 3 の説明において、前記実施例 1、2 の構成要素に対応する構成要素には同一の符号を付して、その詳細な説明を省略する。

この実施例 3 は、下記の点で前記実施例 1、2 と相違しているが、他の点では前記実施例 1、2 と同様に構成されている。

[0052] 図 9 において、実施例 3 の熱電変換素子の一例としての電池 1'' では、実施例 2 と同様に構成された電解質槽 3' や電極 6' , 7' を有し、実施例 2 の太陽電池 1 1 に替えて、熱流路 2 1 が支持されている。前記熱流路 2 1 に

は、外部に接続された図示しない熱発生部からの流体が上端の導入部 2 1 a から導入され、下端の排出部 2 1 b から排出される。

電池 1'' を、例えば、自動車に搭載した場合には、熱発生部は自動車のエンジンを使用可能であり、自動車のエンジンで発生した廃熱で加熱された流体を、熱流路 2 1 に導入可能である。また、熱発生部としての温泉や銭湯等から排出される湯を、加熱された流体として熱流路 2 1 に導入することも可能である。この他にも、地熱や、商業施設やオフィスビル等からの廃熱等を利用することも可能である。

[0053] (実施例 3 の作用)

前記構成を備えた実施例 3 の電池 1'' では、廃熱等を利用して、電極 6' , 7' 間に温度差を発生させて、熱起電力を発生させ、発電を行うことができる。特に、実施例 3 の電池 1'' では、本来は廃棄されるだけの廃熱等を有効利用することも可能である。なお、負極 6' 側を加熱するのに並行して、正極 7' 側を外気に接触させたり、送風する等して冷却することも可能であり、温度差を大きくすることで、熱起電力を大きくして発電効率を高めることも可能である。

実施例 4

[0054] 図 1 0 は本発明の実施例 4 の熱電変換素子の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

なお、この実施例 4 の説明において、前記実施例 1 ～ 3 の構成要素に対応する構成要素には同一の符号を付して、その詳細な説明を省略する。

この実施例 4 は、下記の点で前記実施例 1 ～ 3 と相違しているが、他の点では前記実施例 1 ～ 3 と同様に構成されている。

図 1 0 において、実施例 4 の熱電変換素子 3 1 は、活物質の一例としてのコバルト酸リチウム (LiCoO_2) からなる一对の第 1 の電極 3 2 および第 2 の電極 3 3 を有する。電極 3 2 , 3 3 どちらしも、間隔をあけて配置されており、電極 3 2 , 3 3 の間は、一对の壁部材 3 4 で仕切られている。したがって、前記電極 3 2 , 3 3 および壁部材 3 4 により囲まれた空間には、電解質溶液

36が収容されている。

そして、実施例4では、第1の電極32に、熱源の一例としてのヒータ37が接触しており、第1の電極32が被温冷部となっている。

[0055] 実施例4の電極32, 33は、 LiCoO_2 の粉末をバインダーとカーボンブラックと共に混ぜ合わせ、スラリーを作製し、このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して、 120°C で2時間乾燥させ電極とした。なお、以下、この電極32, 33を「 LiCoO_2 電極」と記載する。

また、実施例4の壁部材34は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) により構成したが、材料はこれに限定されず、使用可能な任意の材料に変更可能である。

さらに、実施例4では、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとを体積比で1対1で混合した溶媒 (EC+DEC溶液) 中に、アルカリ金属イオンの一例としてのリチウムイオン (Li^+) を含む過塩素酸リチウム (LiClO_4) を1モル溶かした溶液を、電解質溶液36の一例として使用した。

[0056] なお、実施例4の電極32, 33では、作製された LiCoO_2 電極に対して、リチウム欠損を引き起こしたものを使用した。すなわち、1モルの過塩素酸リチウムが溶かされたEC+DEC溶液に、 LiCoO_2 電極と、リチウム金属の電極とを浸し、 LiCoO_2 電極が正極、リチウム金属が負極となるように電圧を印加した。このとき、 LiCoO_2 電極では、以下の式(3)の反応が発生し、リチウムイオンが流出して、 LiCoO_2 電極にリチウムの欠損が発生する。

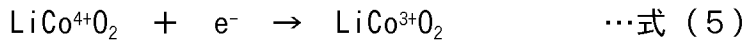
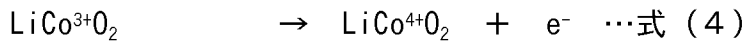


なお、式(3)において、 x は0より大きく1未満の数値である。

すなわち、この電圧印加により、 LiCoO_2 電極は、いわば、充電がされた状態となる。

[0057] (実施例4の作用)

前記構成を備えた実施例4の熱電変換素子31では、ヒータ37により第1の電極32が加熱されていない状態では、以下の式(4)に示す酸化反応と、式(5)に示す還元反応とが平衡して電流が流れない。



そして、ヒータ 37 により第 1 の電極 32 が加熱されると、電極 32, 33 間に温度差が発生し、平衡状態が崩れる。LCO 電極では、温度が高くなると、酸化反応の速度が上昇し、第 1 の電極 32 が負極となり、第 2 の電極 33 が正極となる。この電極 32, 33 での反応に伴って、収容空間 36 の電解質において、分子量が非常に小さく移動速度の速いアルカリ金属イオンであるリチウムイオン Li^+ が移動する。したがって、実施例 4 の熱電変換素子 31 でも、実施例 1～3 と同様に、電極 32, 33 における酸化還元反応に起因して熱起電力が発生する。

[0058] 特に、実施例 4 では、従来公知のリチウムイオン電池において正極として使用されているコバルト酸リチウムの電極を使用することが可能であり、既存の生産設備を使用することができ、コスト上昇を抑制することができる。また、従来技術のように、白金 (Pt) 電極のような高価な電極を使用する必要がなく、コストを削減することができる。

また、実施例 4 の熱電変換素子 31 では、実施例 1～3 と同様に、活物質が固体である電極 32, 33 中に存在しており、従来のように活物質が液体である溶液中に存在する構成に比べて、活物質の密度が高くなる。したがって、実施例 4 の熱電変換素子 31 では、活物質の密度が低い従来の構成に比べて、熱電変換の効率も向上すると共に、低密度の溶液を使用せず、高密度の活物質を使用しており、薄型で小型化しても、同様の出力を得ることが可能になっている。

また、実施例 4 の熱電変換素子 31 では、活物質として、溶液に溶けない材料も使用することができ、材料選択の幅を広げることができる。

[0059] (実験例)

次に、実施例 4 の効果を確認するための実験を行った。

(実験例 4)

図 11 は実験例 4 の測定装置の説明図である。

図 1 1 において、実験例 4 では、実施例 4 の電極 3 2, 3 3 や電解質溶液 3 6 を使用した。実験例 4 では、電界質溶液 3 6 中に、電界質溶液 3 6 を攪拌する回転子 4 1 を配置した。また、電極 3 2, 3 3 の間に、電圧計を接続して電位差 ΔV を測定すると共に、電極 3 2, 3 3 の間に熱電対 4 2 を接続して、電極 3 2, 3 3 間の温度差 ΔT も測定した。

[0060] (実験例 4 - 1, 4 - 2)

図 1 2 は実験例 4 の実験結果の説明図であり、横軸に温度差を取り、縦軸に電位差を取ったグラフである。

実験例 4 - 1 では、回転子 4 1 を停止させた状態で、ヒータ 3 7 に電流を供給することで、温度差 ΔT を発生させ、最大で 13.5 [K] の温度差が発生した。なお、電位差 ΔV の測定は、温度差 ΔT が、4.5 [K]、7 [K]、13.5 [K] の場合に行った。実験結果を図 1 2 の黒丸 (●) で示す。

また、実験例 4 - 2 では、回転子 4 1 を回転させた状態で、ヒータ 3 7 に電流を供給して、温度差 ΔT を発生させ、最大で 12 [K] の温度差が発生した。なお、電位差 ΔV の測定は、温度差 ΔT が、4.5 [K]、6 [K]、9 [K]、12 [K] の場合に行った。実験結果を図 1 2 の四角 (□) で示す。

[0061] 図 1 2 において、実験例 4 - 1, 4 - 2 のいずれにおいても、温度差 ΔT が大きくなるに連れて、電位差 ΔV が大きくなる結果が得られた。この実験結果から、ゼーベック係数を演算すると、実験例 4 - 1, 4 - 2 は、それぞれ、1.08 [mV/K]、0.99 [mV/K] であった。なお、これは、現在実用化されている熱電変換素子の一例としてのペルティエ素子で使用されているビスマステルル (Bi_2Te_3) の 5 倍程度であった。したがって、実施例 4 の熱電変換素子 3 1 は、従来公知のペルティエ素子に比べて、高効率の熱電変換素子を作製できることが期待できる。

[0062] (実験例 4 - 3)

次に、実験例 4 - 3 として、リチウム欠損を引き起こしていない LCO 電極を

使用して、同様に実験を行った。

実験例 4-3 では、測定を 2 回行った結果、電極間に最大で 18.5 [K]、17.9 [K] の温度差 ΔT が発生し、このときの電位差 ΔV が 2.6 [mV]、1.9 [mV] であった。これらのゼーベック係数を演算すると、それぞれ、0.14 [mV/K]、0.11 [mV/K] であった。これらは、実験例 4-1、4-2 に比べて、1桁小さいが、従来のビスマステルル (Bi_2Te_3) 系に比べて、1/2 程度の効率は有していることが確認された。

実験例 4-3 でゼーベック係数が小さくなった原因は、リチウム欠損がない LCO 電極、すなわち、充電していない LCO 電極では、酸化還元反応が引き起こされにくい、LCO 電極に自然に発生している少量のリチウム欠損や、LCO 電極が電解質溶液中に浸された時にリチウムイオンの導入が自然に発生したことに起因していると考えられる。

実施例 5

[0063] 図 13 は本発明の実施例 5 の熱電変換素子の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

なお、この実施例 5 の説明において、前記実施例 1～4 の構成要素に対応する構成要素には同一の符号を付して、その詳細な説明を省略する。

この実施例 5 は、下記の点で前記実施例 1～4 と相違しているが、他の点では前記実施例 1～4 と同様に構成されている。

図 13 において、実施例 5 の熱電変換素子の一例としての電池 51 では、合計で 10 層分の電極 52-1、52-2、52-3、…、52-10 が、間隔をあけて平行に配置されている。

実施例 5 の電極 52-1～電極 52-10 は、実施例 4 の電極 32、33 と同様に、アルミ箔の表面にコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が塗布された構成が採用されている。そして、第 1 層の電極 52-1 および第 10 層の電極 52-10 では、アルミ箔 53 の片面にコバルト酸リチウムが塗布された活物質層 54 が形成されており、第 2 層の電極 52-2～第 9 層の電極 52-9

では、アルミ箔 53 の両面にコバルト酸リチウムが塗布された活物質層 54 が形成されている。なお、第 1 層および第 10 層の電極 52-1, 52-10 でも、第 2 層～第 9 層の電極 52-2～52-9 と同様に構成されている。

[0064] 各電極 52-1～52-10 の間には、保持部材の一例としてのセパレータ 56 が配置されている。前記セパレータ 56 は、従来公知の電池で使用されているセパレータが使用されている、セパレータ 56 には、電界質溶液が保持されている。なお、図 13 では、理解を容易にするために、模式的に、セパレータ 56 とその両側を挟む電極 52-1～52-10 との間に電界質溶液 57, 58 の層を記載している。

実施例 5 の電界質溶液 57, 58 は、EC+DEC 溶液中に過塩素酸リチウム (LiClO_4) を 1 モル溶かした溶液が使用されている。

[0065] 図 13 において、実施例 5 では、各電極 52-1～52-10 およびセパレータ 56 の外側は、外装部材の一例としてのフィルム 59 で被覆されると共に、1 層の電極 52-1 と 10 層目の電極 52-10 には、導線 61 が接続されている。

そして、実施例 5 では、被温冷部の一例としての第 1 層の電極 52-1 の外側に、予め設定された温度 T_H の高温熱浴 62 が接触して配置されている。また、被温冷部の一例としての第 10 層の電極 52-10 の外側に、高温熱浴 62 の温度 T_H よりも低温の予め設定された温度 T_L の低温熱浴 63 が接触して配置されている。したがって、実施例 5 の各電極 52-1, 52-2, ..., 52-10 の温度 $T_1, T_2, \dots, T_{10}$ は、各熱浴 62, 63 の温度 T_H, T_L の温度差により、自然に、 $T_H = T_1 > T_2 > \dots > T_{10} = T_L$ となる。

よって、実施例 5 では、対向する電極 52-1～52-10 の各組において、高温側の電極 52-1～52-9 が第 1 の電極となり、低温側の電極 52-2～52-10 が第 2 の電極となっている。

[0066] 図 14 は実施例 5 の熱電変換素子が直列に接続されたモジュールの説明図

である。

図 1 4 において、実施例 5 の電池モジュール 7 1 では、3 つの電池 5 1 が、電氣的に直列に接続されている。すなわち、図 1 4 に示すように、第 2 の電池 5 1 B の第 1 層の電極 5 2 - 1 の導線 6 1 が第 3 の電池 5 1 C の第 1 0 層の電極 5 2 - 1 0 に接続され、且つ、第 2 の電池 5 1 B の第 1 0 層の電極 5 2 - 1 0 の導線 6 1 が第 1 の電池 5 1 A の第 1 層の電極 5 2 - 1 に接続されている。

そして、各電池 5 1 A ~ 5 1 C は、共通の高温熱浴 6 2 および低温熱浴 6 3 に接触している。

[0067] (実施例 5 の作用)

前記構成を備えた実施例 5 の電池 5 1 では、各電極 5 2 - 1 ~ 5 2 - 1 0 の活物質層 5 4 がセパレータ 5 6 に保持された電界質溶液 5 7, 5 8 を挟んで対向して配置されており、各電極 5 2 - 1 ~ 5 2 - 1 0 の間には、それぞれ温度差 $\Delta T 1 = T 1 - T 2$ 、 $\Delta T 2 = T 2 - T 3$ 、 $\dots$ 、 $\Delta T 9 = T 9 - T 1 0$ が発生している。したがって、各電極 5 2 - 1 ~ 5 2 - 1 0 の間で熱起電力が発生し、電流が流れ、第 1 層の電極 5 2 - 1 と第 1 0 層の電極 5 2 - 1 0 と間で電位差 ΔV が発生する。このときの電位差 ΔV は、各電極 5 2 - 1 ~ 5 2 - 1 0 の間で発生する電位差 $\Delta V 1 = S (T 1 - T 2)$ 、 $\Delta V 2 = S (T 2 - T 3)$ 、 $\dots$ 、 $\Delta V 9 = S (T 9 - T 1 0)$ の和となる。なお、 S は、ゼーベック係数である。

すなわち、 $\Delta V = \Delta V 1 + \Delta V 2 + \dots + \Delta V 9 = S (T 1 - T 1 0) = S (T H - T L)$ となる。

[0068] 実施例 4 のように 1 層の薄型素子の場合、電極間につく温度差は、理想的には $(T H - T L)$ であるが、実際の温度差は、熱抵抗等により、熱浴間の温度差 $(T H - T L)$ よりも小さくなる。これに対応して、実施例 5 のような多層型の電池 5 1 では、多層化することで、熱抵抗を大きくすることができ、第 1 層の電極 5 2 - 1 と第 1 0 層の電極 5 2 - 1 0 との間に発生する温度差 ΔT は、 $T H - T L$ に近づく。すなわち、温度差が理想値に近づき、発

生する電位差 ΔV を大きくすることができ、効率を高めることができる。

また、実施例5の電池モジュール71では、電池51を直列に接続することで、発生する電圧を高めることができ、電池51の数を増やすことで、mVオーダーではなく、Vオーダーの電圧を発生させることも可能である。

実施例 6

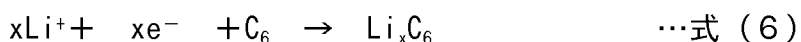
[0069] 次に実施例6の説明をするが、この実施例6の説明において、前記実施例1～5の構成要素に対応する構成要素には同一の符号を付して、その詳細な説明を省略する。

この実施例6は、下記の点で前記実施例1～5と相違しているが、他の点では前記実施例1～5と同様に構成されている。

実施例6の熱電変換素子の一例としての電池は、実施例4のコバルト酸リチウムが使用された電極に代えて、活物質の一例としての炭素（グラファイト、 C_6 ）が使用された電極が採用されており、電極以外は同様に構成されているため、詳細な説明は省略する。すなわち、実施例6では、実施例4と同様の電界質溶液やヒータ等が使用されている。

[0070] 実施例6の電極は、炭素粉末を、実施例4と同様に、バインダーとともに混ぜ合わせて、スラリーを作製して、スラリーをアルミニウム箔上に塗布して、120℃で2時間乾燥させて電極とした。なお、この電極を、以下、「C電極」と表記する。

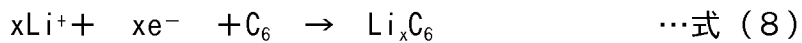
なお、実施例6の電極では、実施例4のリチウム欠損とは逆に、C電極に対して、以下の式（6）に示すように、リチウムの導入を引き起こしたものを使用した。すなわち、実施例4と同様に、1モルの過塩素酸リチウムが溶かされたEC+DEC溶液に、C電極と、リチウム金属の電極とを浸し、C電極が正極、リチウム金属が負極となるように電圧を印加した。このとき、C電極では、以下の式（6）の反応が発生し、リチウムイオンが流入して、C電極にリチウムの導入が発生する。



これにより、C電極は、いわば放電された状態となる。

[0071] (実施例6の作用)

前記構成を備えた実施例6の電池では、ヒータにより第1の電極が加熱されていない状態では、以下の式(7)に示す酸化反応と、式(8)に示す還元反応とが平衡して電流が流れない。



そして、実施例4と同様に、ヒータにより第1の電極が加熱されると、電極間に温度差が発生し、平衡状態が崩れる。C電極では、温度が高くなると、還元反応の速度が上昇し、第1の電極(32)が正極となり、第2の電極(33)が負極となる。この電極(32, 33)での反応に伴って、電解質溶液(36)において、分子量が非常に小さく移動速度の速いアルカリ金属イオンであるリチウムイオン Li^+ が移動する。したがって、実施例6の電池でも、実施例1～5と同様に、電極(32, 33)における酸化還元反応に起因して熱起電力が発生する。

[0072] (実験例)

次に、実施例6の効果を確かめるための実験を行った。

(実験例6)

実験例6では、実施例4と同様の実験装置を使用して、電極の間の電位差 ΔV を測定すると共に、電極間の温度差 ΔT も測定した。

[0073] (実験例6-1)

図15は実験例6の実験結果の説明図であり、横軸に温度差を取り、縦軸に電位差を取ったグラフである。

実験例6-1では、実験例4-1と同様に、回転子41を停止させた状態で、ヒータ37に電流を供給することで、温度差 ΔT を発生させ、最大で20[K]程度の温度差を発生させた。なお、測定は2つの異なる試料について行い、電位差 ΔV の測定は、温度差 ΔT が、5[K]、10[K]、12.5[K]、16[K]、20[K]、21[K]、の場合に行った。実験結果を図15に示す。

[0074] 図15において、実験例6-1において、温度差 ΔT が大きくなるに連れて、電位差 ΔV の絶対値が大きくなる結果が得られた。この実験結果から、ゼーベック係数を演算すると、実験例6-1では、2回の測定が -1.65 [mV/K]、 -1.70 [mV/K]であった。なお、これは、現在実用化されている熱電変換素子の一例としてのペルティエ素子で使用されているビスマステルル (Bi_2Te_3) の8倍程度であった。したがって、実施例6の熱電変換素子は、従来公知のペルティエ素子に比べて、高効率の熱電変換素子を作製できることが期待できる。

[0075] (実験例6-2)

実験例6-2では、実験例4-3と同様に、放電を行わないC電極（すなわち、リチウム導入のない電極）を使用して、ゼーベック係数の測定を2回行った。各測定では、電極間に、 12.5 [K]、 17.8 [K]の温度差を発生させると、 -13.2 [mV]、 -12.8 [mV]、が測定された。これより、ゼーベック係数は、 -1.06 [mV/K]、 -0.72 [mV/K]と見積もられた。これは、実験例6-1に比べて半分程度になっているが、従来のビスマステルル系に比べて、4倍程度高くなっている。なお、実験例6-1に比べて小さなゼーベック係数は放電しないC電極において酸化還元反応が引き起こされにくいことに起因している。

したがって、実験例6-1、6-2から、リチウム導入をしなくても、従来よりも高効率の素子が作成可能であるが、リチウム導入をした方が、さらに高効率の素子を作成可能であることが確認された。

[0076] (変更例)

以上、本発明の実施例を詳述したが、本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内で、種々の変更を行うことが可能である。本発明の変更例(H01)～(H07)を下記に例示する。

(H01) 前記実施例において、基板の一例としてのIT0電極にシアノ架橋金属錯体を析出させる場合について説明し、コスト面からはIT0電極を使用するこ

とが望ましいが、これに限定されず、白金、金、アルミニウム等の導電体表面に製膜することも可能である。

[0077] (H02) 前記実験例において例示した電解質については、例示したものに限られず、任意のアルカリ金属イオンを含む電解質を使用可能である。特に、アルカリ金属イオンの一例としての Li^+ イオンを使用する場合には、従来公知のリチウムイオン電池の構成を利用して、セパレータを固体電解質として使用することも可能となり、更なる小型化、薄膜化が可能となり、正極と負極を多層、多段に並べて、小型で大容量化や高電圧化することも可能となる。特に、リチウムイオン電池の構成を使用する場合には、公知の技術を利用して、低コストな素子開発が十分に可能であり、室温付近での熱発電や太陽熱発電が期待できる。

[0078] (H03) 前記実施例において、シアノ架橋金属錯体は、実験例で例示した構成に限定されず、製法や用途等に応じて、Aをアルカリ金属の少なくとも一種、Mを遷移金属の少なくとも一種、Lを遷移金属の少なくとも一種、xを0より大きく2以下の数、yを0より大きく1以下の数、zを0より大きく14以下の数とした場合に、化学式 $\text{A}_x\text{M}[\text{L}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表されるシアノ架橋金属錯体を使用可能である。なお、前記Aのアルカリ金属としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Csが挙げられる。また、前記Mの遷移金属としては、Fe、Mn、Ni、Co、Cr、V、Cu、Znが挙げられる。また、Lの遷移金属としては、Fe、Cr、V、Mn、Tiが挙げられる。また、x、y、zは、それぞれ、遷移金属Mの1モルに対するアルカリ金属A、 $\text{L}(\text{CN})_6$ 、結晶水 H_2O の割合（モル）を示し、シアノ架橋金属錯体では、製法や構造により、xが0～2、yが0～1、zが0～14の値を取りうる。なお、本願明細書および特許請求の範囲において、「異なる組成の錯体」とは、アルカリ金属A、遷移金属M、Lおよび数x、yの少なくとも1つが異なるものを指している。

[0079] (H04) 前記実施例において、熱源として、電極6、6'を加熱する構成を例示したが、これに限定されず、電極6、6'側を加熱せず、電極7、7'

側を冷却することで温度差を発生させる構成とすることも可能であり、電極 6, 6' 側を加熱し且つ電極 7, 7' 側を冷却することで更に大きな温度差を発生させる構成とすることも可能である。他にも、熱電変換素子を衣服に装着して、人体の体温と外気温との温度差を利用して、熱発電を行うことも可能である。

(H05) 前記実験例において、特許文献 2, 3 に記載されているような濃度差を利用して発電を行う構成も組み合わせることも可能である。

[0080] (H06) 前記実施例における熱電変換素子では、外部に電流を取り出すと、ナトリウムイオンやリチウムイオンが移動し、内部では、いわば、充電が発生するため、無限に電流を取り出すことができず、熱発電効率が経時的に低下する。したがって、起電力や電極間の温度差をモニタリングして、内部を放電させるプロセス、例えば、逆に電流を流したり、逆の電極を加熱したりするプロセスを、定期的、自動的に実行することが望ましく、このようにすることで、電池としての性能を持続させることができる。なお、蓄電素子と接続して、電力発生時には、蓄電素子を充電すると共に、起電力が低下すると蓄電素子から電流を受けて電池 1、1'、1''、3 1、5 1 の内部の放電を行うことも可能である。

また、熱発電効率が低下した状態では、温度勾配による起電力をリチウムイオンやナトリウムイオンの濃度差による起電力が打ち消した状態となり、正味の起電力がなくなった状態であるので、熱発電効率が低下した場合に、温度勾配を取り除く、すなわち、太陽熱や熱浴を取り除くことで、濃度差による起電力を取り出すことができる。なお、濃度差による起電力が取り出されると、電極の放電が発生するため、濃度差による起電力が取り出された後に、温度勾配をつけると、再度、熱発電を行うことが期待できる。

[0081] (H07) 前記実施例 4～6 において、リチウム欠損やリチウム導入を行うことが望ましいが、省略することも可能である。

産業上の利用可能性

[0082] 前述の本発明の熱電変換素子は、電圧印加で温度差を誘起するペルティエ

素子や、熱発電素子、太陽熱発電素子、蓄電素子と一体化した電力システムとして使用することが可能である。

また、本発明の熱電変換素子は、安価で薄型の熱電変換素子の実現可能であり、ポータブル（携帯性、可搬性）、または、ウェアブル（着用性、身につけられる）な熱発電素子として使用することが可能である。さらに、ポータブルまたはウェアブルな熱充電素子としても使用することが可能である。

符号の説明

[0083] 1, 1', 1'', 31, 51…熱電変換素子、
2, 36, 57, 58…電解質、
3a, 6', 32, 52-1, 52-10…被温冷部、
6, 6', 32, 52-1～52-9…第1の電極、
6a, 7a…基板、
6b, 7b, 6b', 7b'…シアノ架橋金属錯体、
7, 7', 52-2～52-10…第2の電極。

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ金属イオンを含む電解質に対して、電子の受け渡しを行う活物質を含む第1の電極と、前記第1の電極と同一の活物質を含む第2の電極と、を接触させて、前記第1の電極および第2の電極の少なくとも一方を加熱または冷却することで、前記第1の電極と前記第2の電極との間に温度差を発生させて、各電極における酸化還元反応および電解質中のアルカリ金属イオンの移動による熱起電力を発生させることを特徴とする酸化還元反応を利用した熱電変換方法。
- [請求項2] 導電性の基板の表面に、前記活物質としてのシアノ架橋金属錯体が、成膜されて作成された前記第1の電極及び第2の電極を使用することを特徴とする請求項1に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法。
- [請求項3] 前記第1の電極および第2の電極は、インジウムスズ酸化物の基板表面にシアノ架橋金属錯体が成膜されて作成されたことを特徴とする請求項2に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法。
- [請求項4] 前記活物質としてのコバルト酸リチウムにより構成された前記第1の電極及び第2の電極を使用することを特徴とする請求項1に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法。
- [請求項5] リチウム欠損を引き起こした前記第1の電極及び第2の電極を使用することを特徴とする請求項4に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法。
- [請求項6] 前記活物質としての炭素により構成された前記第1の電極及び第2の電極を使用することを特徴とする請求項1に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法。

- [請求項7] リチウム導入した前記第1の電極及び第2の電極を使用することを特徴とする請求項6に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法。
- [請求項8] 前記第1の電極および第2の電極のいずれか一方を、太陽熱により加熱することを特徴とする請求項1に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法。
- [請求項9] 前記第1の電極、第2の電極および前記電解質とを有する層状の構成を、一方の層状の構成の第1の電極と、他方の層状の構成の第2の電極とが隣り合うように積層し、積層された最も外側の第1の電極と、最も外側の第2の電極との間に温度差を発生させることを特徴とする請求項1に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法。
- [請求項10] 前記第1の電極、第2の電極および前記電解質とを有する構成を、複数有し、一方の第1の電極を、他方の第2の電極に直列に接続したことを特徴とする請求項1に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換方法。
- [請求項11] アルカリ金属イオンを含む電解質と、
電子の受け渡しを行う活物質を含む第1の電極であって、前記電解質に接触する前記第1の電極と、
前記第1の電極と同一の活物質を含み且つ前記電解質に接触する第2の電極と、
前記第1の電極および前記第2の電極の少なくとも一方に設けられ、加熱または冷却される被温冷部と、
を備え、
前記第1の電極と前記第2の電極との間に発生した温度差に応じて、各電極における酸化還元反応および電解質中のアルカリ金属イオンの移動により熱起電力を発生させる
ことを特徴とする酸化還元反応を利用した熱電変換素子。

- [請求項12] 導電性の基板の表面に、前記活物質としてのシアノ架橋金属錯体が、成膜されて作成された前記第1の電極および第2の電極、
を備えたことを特徴とする請求項11に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子。
- [請求項13] インジウムスズ酸化物により構成された前記基板を有する前記第1の電極および第2の電極、
を備えたことを特徴とする請求項12に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子。
- [請求項14] 前記活物質としてのコバルト酸リチウムにより構成された前記第1の電極及び第2の電極、
を備えたことを特徴とする請求項11に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子。
- [請求項15] リチウム欠損を引き起こした前記第1の電極及び第2の電極、
を備えたことを特徴とする請求項14に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子。
- [請求項16] 前記活物質としての炭素により構成された前記第1の電極及び第2の電極、
を備えたことを特徴とする請求項11に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子。
- [請求項17] リチウム導入した前記第1の電極及び第2の電極、
を備えたことを特徴とする請求項16に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子。
- [請求項18] 太陽熱により加熱される前記被温冷部、
を備えたことを特徴とする請求項11に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子。
- [請求項19] 前記第1の電極、第2の電極および前記電解質とを有する層状の構成を、一方の層状の構成の第1の電極と、他方の層状の構成の第2の電極とが隣り合うように積層され、

前記被温冷部が、積層された最も外側の第 1 の電極および最も外側の第 2 の電極の少なくとも一方に設けられた

ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子。

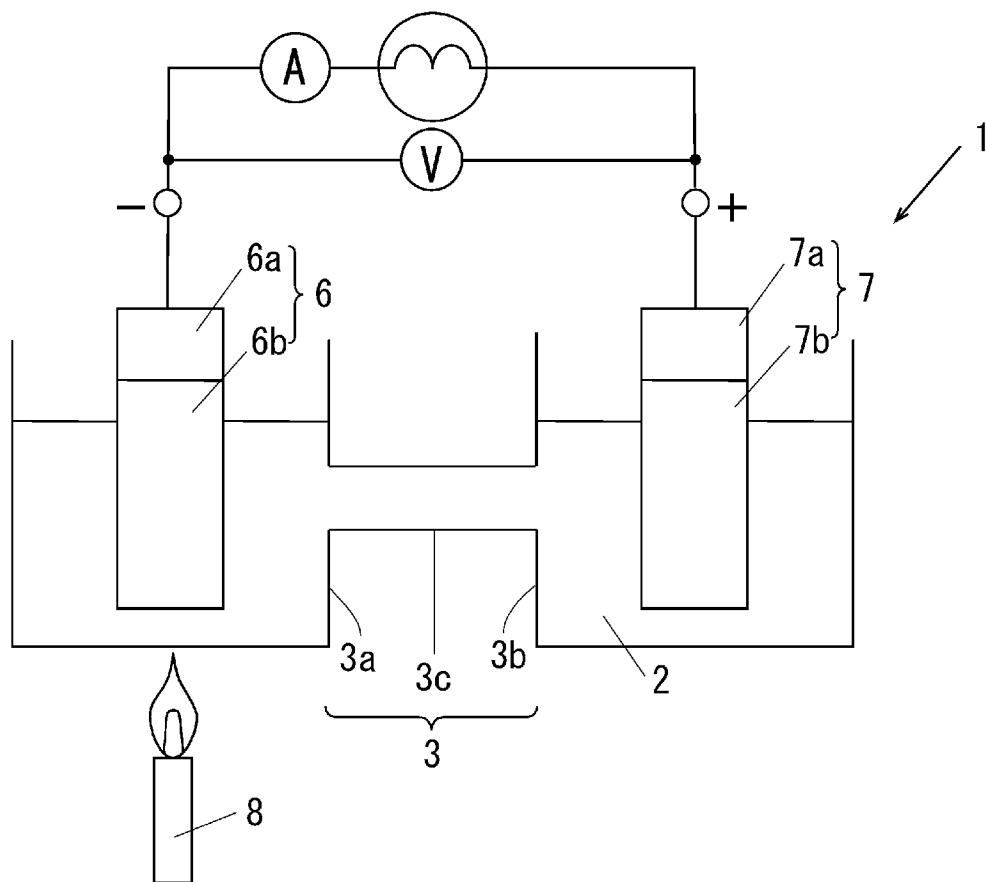
[請求項20]

前記第 1 の電極、第 2 の電極および前記電解質とを有する構成を、複数有し、

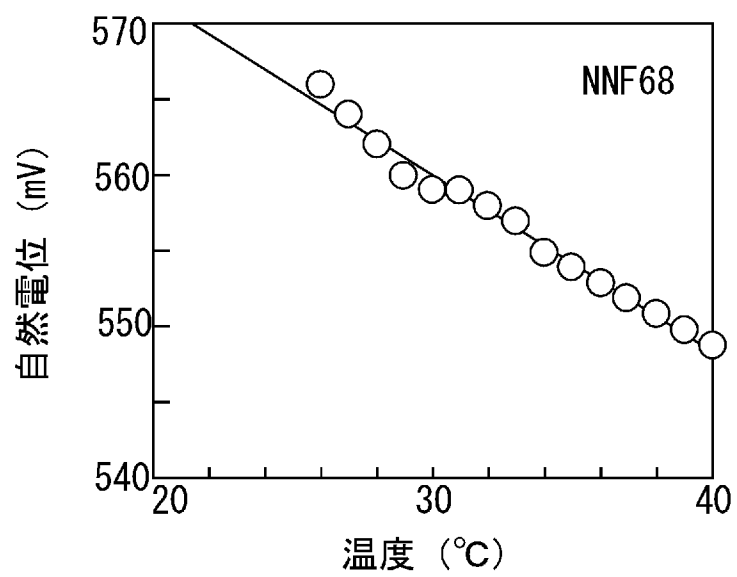
一方の第 1 の電極が、他方の第 2 の電極に直列に接続された

ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の酸化還元反応を利用した熱電変換素子。

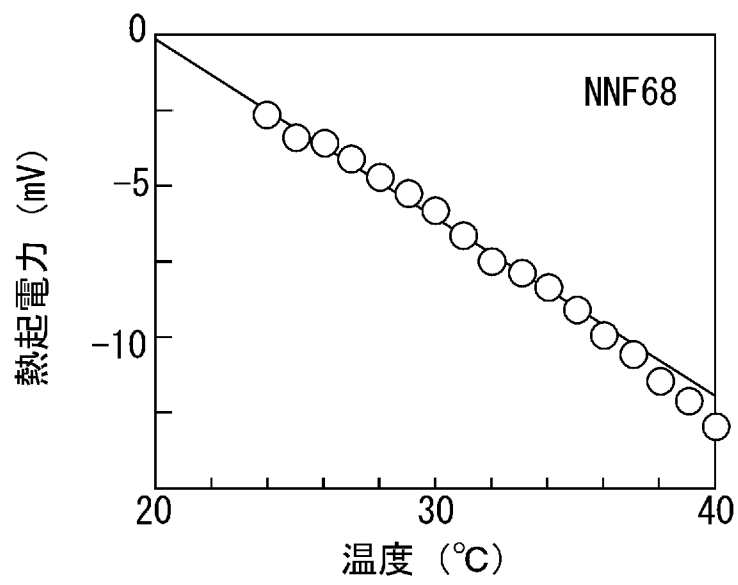
[図1]



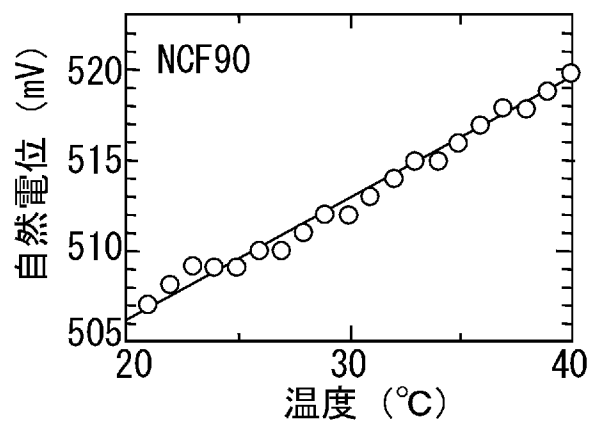
[図2]



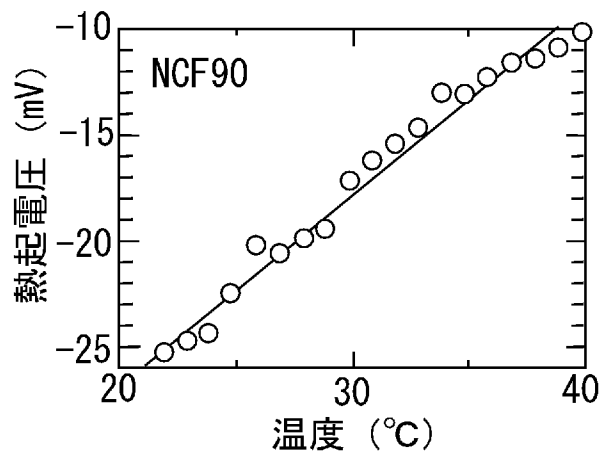
[図3]



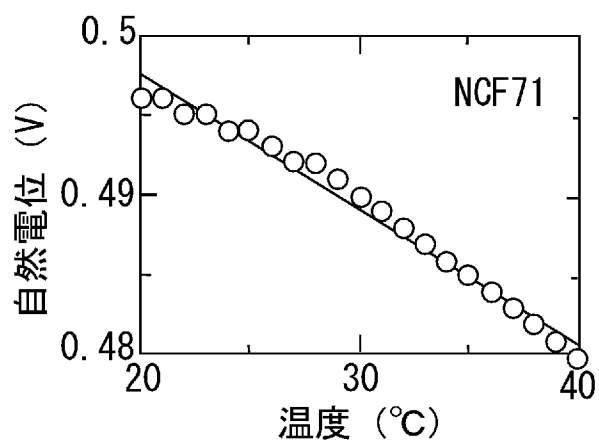
[図4]



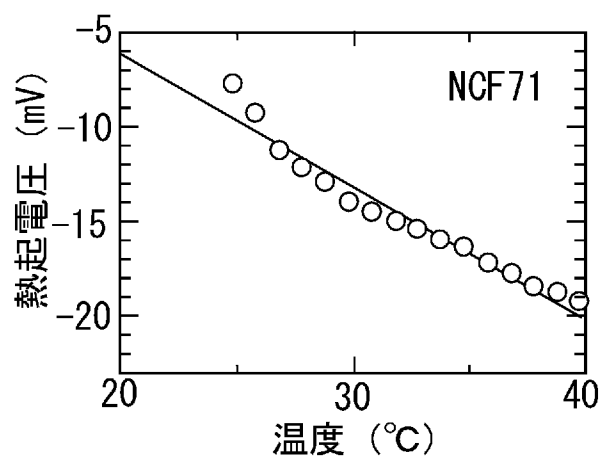
[図5]



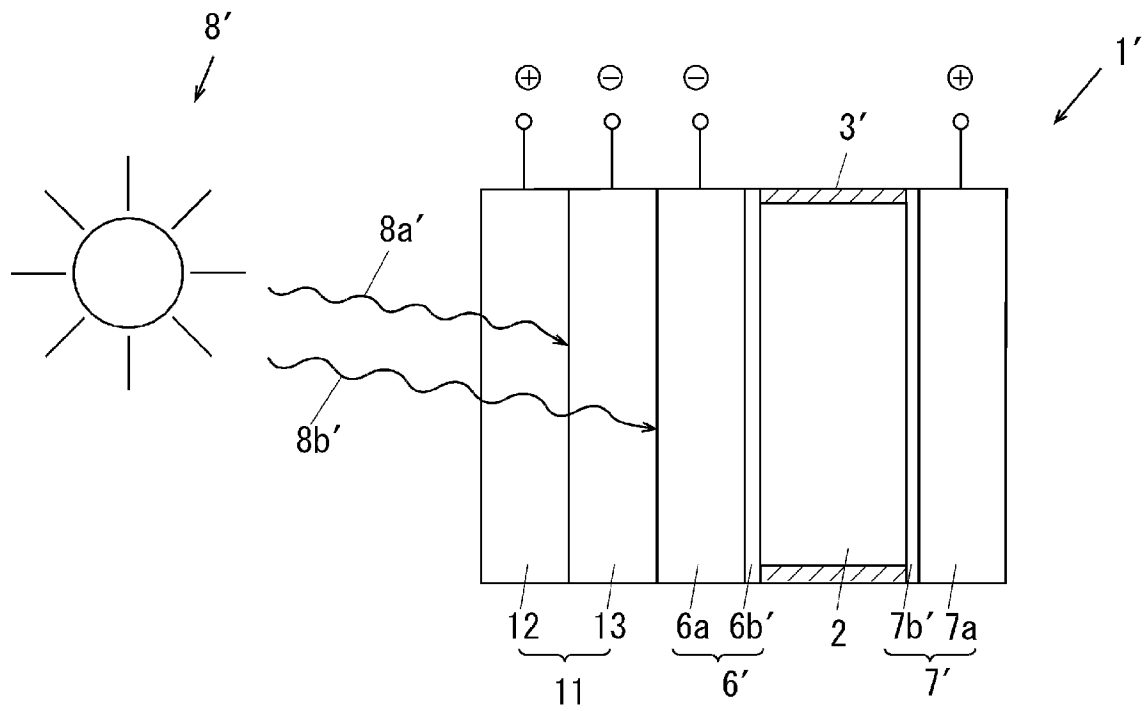
[図6]



[図7]



[図8]



[図9]

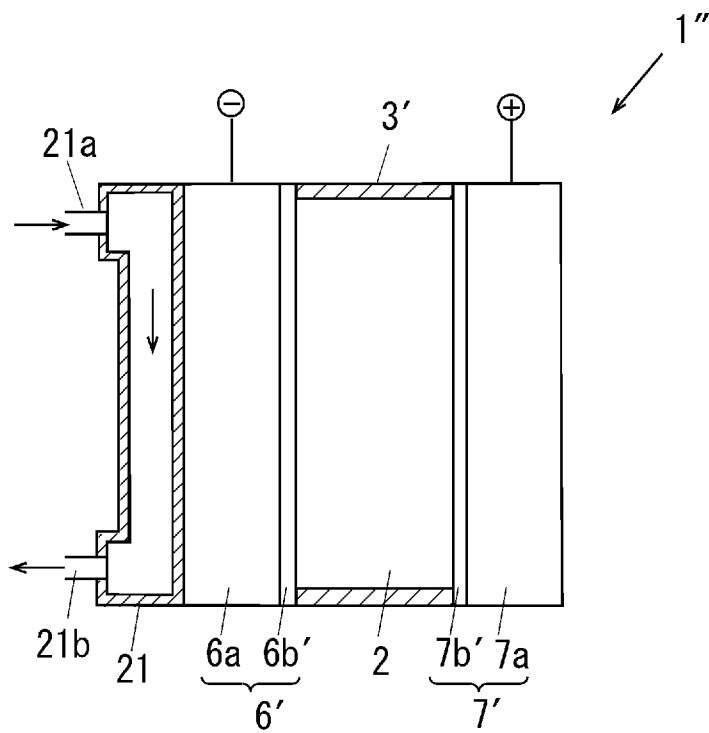


Fig. 3 is a cross-sectional view of a semiconductor device. It shows a substrate 31 with a lower layer 33 and an upper layer 36. A central region 34 contains a patterned layer 37. A wire is connected to the top of layer 37.

A schematic diagram of a battery system. A rectangular container 36 is filled with a material labeled LiCoO_2 . Inside the container, there are two vertical rectangular electrodes 32 and 33. A curved line representing a separator is positioned between the electrodes. At the bottom of each electrode is a small rectangular component, likely a current collector. A heating element 41, depicted as a horizontal oval with a central circle, is located at the bottom of the container. A thermocouple 42 is positioned at the top of the container, with its sensing junction 37 located between the two electrodes. Wires from the thermocouple and a separate heating power source 38 (labeled 'ヒータ電源') enter the container. A voltage difference ΔV is indicated between the two electrodes. The label '熱電対' (thermocouple) is associated with the thermocouple 42.

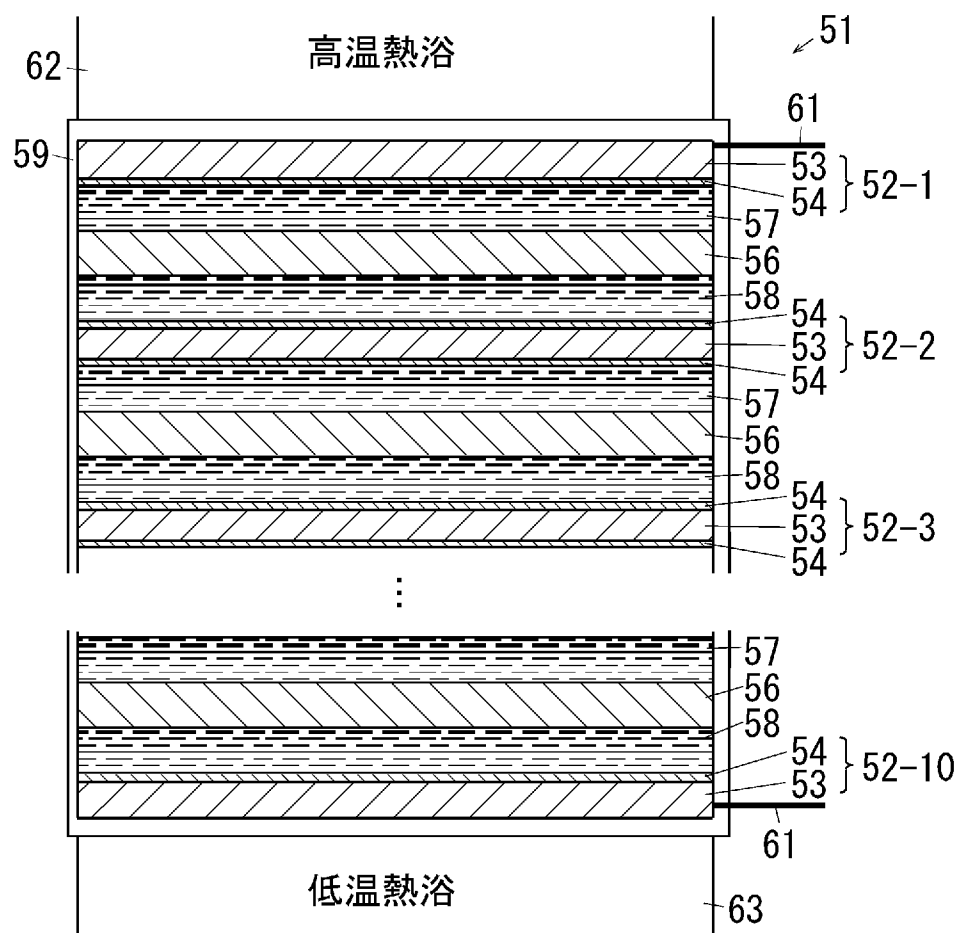
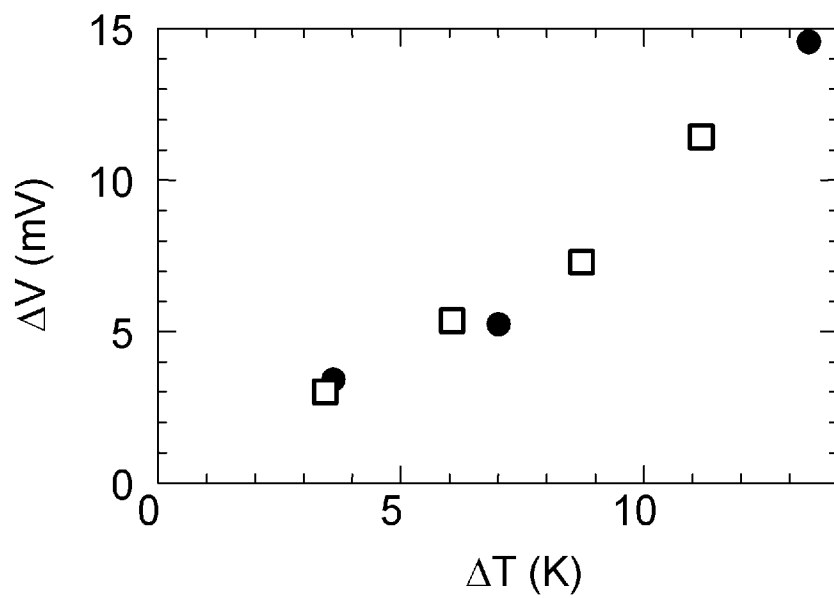


Figure 1 is a scatter plot showing the relationship between the change in voltage (ΔV in mV) on the y-axis and the change in temperature (ΔT in K) on the x-axis. The x-axis ranges from 0 to 25 K, and the y-axis ranges from 0 to -35 mV. Two data series are plotted: 100% deuterated (filled triangles) and 50% deuterated (filled circles). Both series show a decrease in ΔV as ΔT increases, with the 100% deuterated sample showing a steeper decline.

ΔT (K)	ΔV (mV) (100% deuterated)	ΔV (mV) (50% deuterated)
~4	-10	-
~11	-	-19
~13	-22	-
~17	-32	-
~20	-	-33
~21	-35	-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-243979 A (Toho Besuron Kabushiki Kaisha), 03 December 1985 (03.12.1985),	1, 6, 10, 11, 16, 20
Y	claims; Detailed Explanation of the Invention (Family: none)	4, 5, 8, 14, 15, 18
Y	Teruki MOTOHASHI, Yuta SUGIMOTO, Yuji MASUBUCHI, Muneo SASAKAWA, Hisao YAMAUCHI, Shin'ichi YOSHIKAWA, "Sojo Cobalt Sankabutsu LixCoO ₂ (4): Netsuden Henkan Tokusei to Denshi Kozo", Dai 57 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, The Japan Society of Applied Physics, 2010.03, pages 09 to 075, lecture no.19a-ZC-7	4, 5, 14, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June, 2012 (29.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002391

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-114349 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims 1 to 3; overall of "Detailed Explanation of the Invention" (Family: none)	8, 18
A	JP 9-259944 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 03 October 1997 (03.10.1997), the entire specification (Family: none)	1-20
A	WO 01/071821 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 September 2001 (27.09.2001), the entire description & US 2002/0180042 A1 & AU 4275601 A	1-20
A	JP 5-144483 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 11 June 1993 (11.06.1993), the entire specification (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 60-243979 A (東邦ベスロン株式会社) 1985. 12. 03, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明 (ファミリーなし)	1, 6, 10, 11, 16, 20
Y		4, 5, 8, 14, 15, 18
Y	本橋輝樹、杉本雄太、鱒渕友治、笹川崇男、山内尚雄、吉川信一、 層状コバルト酸化物 Li_xCoO_2 (4) : 熱電変換特性と電子構造, 第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 社団法人応用物理学会, 2010. 03, p. 09-075 講演番号 19a-ZC-7	4, 5, 14, 15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司

4 X

9 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-114349 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.05.20, 請求項 1-3、発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	8, 18
A	JP 9-259944 A (日本電信電話株式会社) 1997.10.03, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-20
A	WO 01/071821 A1 (信越化学工業株式会社) 2001.09.27, 明細書全体 & US 2002/0180042 A1 & AU 4275601 A	1-20
A	JP 5-144483 A (日本電信電話株式会社) 1993.06.11, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-20