(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7526483号
(P7526483)

(45)発行日　令和6年8月1日(2024.8.1)

(24)登録日　令和6年7月24日(2024.7.24)

(51)国際特許分類
Ｈ１０Ｎ　15/00　(2023.01)

ＦＩ
Ｈ１０Ｎ　15/00

請求項の数　4　（全19頁）

(21)出願番号　特願2020-559069(P2020-559069)
(86)(22)出願日　令和1年11月26日(2019.11.26)
(86)国際出願番号　PCT/JP2019/046096
(87)国際公開番号　WO2020/121799
(87)国際公開日　令和2年6月18日(2020.6.18)
審査請求日　令和4年7月20日(2022.7.20)
(31)優先権主張番号　特願2018-234327(P2018-234327)
(32)優先日　平成30年12月14日(2018.12.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　504171134
国立大学法人 筑波大学
茨城県つくば市天王台一丁目１番１
(74)代理人　100106909
弁理士　棚井 澄雄
(74)代理人　100188558
弁理士　飯田 雅人
(74)代理人　100169764
弁理士　清水 雄一郎
(72)発明者　守友 浩
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
(72)発明者　柴田 恭幸
群馬県前橋市鳥羽町５８０ 独立行政法人国立高等専門学校機構 群馬工業高等

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　熱電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

第１の電極と、前記第１の電極とは酸化還元電位の温度係数の異なる第２の電極と、電解質と、を備えた素子を有し、

前記第１の電極及び第２の電極は、温度の変化に伴って構造相転移して酸化還元電位が変化する材料を含み、

前記第１の電極と前記第２の電極とはそれぞれ前記電解質と接触して設けられ、

前記素子の温度を上昇又は下降させることにより前記第１の電極と前記第２の電極との間に酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子から電力を得るよう構成されてなり、

前記素子を前記構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、前記素子の温度を、前記上部臨界温度と前記構造相転移の下部臨界温度との間の使用温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、又は、

前記素子を前記構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、前記素子の温度を前記使用温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、熱電池。

【請求項２】

前記素子を前記構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整し前記酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子の温度を前記高温温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、又は、

前記素子を前記構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して前記酸化還元電位

の差を生じさせ、前記素子の温度を前記低温温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、請求項１に記載の熱電池。
【請求項３】
第１の電極と、前記第１の電極とは酸化還元電位の温度係数の異なる第２の電極と、電解質と、を備えた素子を有し、
前記第１の電極又は第２の電極のいずれかは、温度の変化に伴って構造相転移して酸化還元電位が変化する材料を含み、
前記第１の電極と前記第２の電極とはそれぞれ前記電解質と接触して設けられ、
前記素子の温度を上昇又は下降させることにより前記第１の電極と前記第２の電極との間に酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子から電力を得るよう構成されてなり、
前記素子を前記構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、前記素子の温度を、前記上部臨界温度と前記構造相転移の下部臨界温度との間の使用温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、又は、
前記素子を前記構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、前記素子の温度を前記使用温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、熱電池。
【請求項４】
前記素子を前記構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整し前記酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子の温度を前記高温温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、又は、
前記素子を前記構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子の温度を前記低温温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、請求項３に記載の熱電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、温度変化により電力を発生する熱電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
我が国の未利用の産業排熱は、国内で利用されている電力量の２倍以上である。また、我が国に降り注ぐ太陽熱エネルギーは、国内で利用されている電力量の１０００倍以上である。これらの熱エネルギーの一部を電気エネルギーに変換できれば、化石エネルギーの消費が抑えられ、二酸化炭素の削減に貢献することができる。
また、人体も熱エネルギーを発散しているため、この熱エネルギーを電気エネルギーに変換できれば、モバイル機器の充電が不要になる。そのためには、室温付近の熱エネルギーを安価に電気エネルギーに変換することができる「熱発電システム」が求められる。
【０００３】
温度差を電気エネルギーに変換する技術としては、例えば、半導体のゼーベック係数を利用した熱発電素子が知られている。この熱発電素子では、室温付近で性能が高い材料（Bi_2Te_3）が用いられる。しかしながら、この材料は、高価である上に、有毒な元素を含むという問題がある。また、この熱発電素子は、温度勾配をつけるために嵩高いものとなる。
【０００４】
これに対して、特許文献１では、熱起電力が異なる電極を同一の電解質層に接触させ、素子全体の温度を変化させることにより、起電力を発生する熱発電素子が開示されている。特許文献１に記載されている方法を用いた熱発電が、基礎研究レベルで実証されている。
【０００５】
例えば、非特許文献１では、正極を$Na_{1.6}Co[Fe(CN)_6]_{0.9}$、負極を$Na_{0.84}Co[Fe(CM)_6]_{0.71}$、電解液を１０ｍｏｌ／Ｌの$NaClO_4$水溶液とした熱発電素子を作製した。この熱発電素子は、２３℃と５０℃との間で２４ｍＶの

起電力が得られた。また、この熱発電素子は、熱効率が１．０％であった。この値は、カルノー効率が１１％である。

【０００６】

また、非特許文献２では、正極を$Na_{1.6}Co[Fe(CN)_6]_{0.9}$、負極を$Na_{1.32}Mn[Fe(CM)_6]_{0.83}$、電解液を１０ｍｏｌ／Ｌの$NaClO_4$炭酸プロピレン水溶液とした熱発電素子を作製した。この熱発電素子は、１３℃と４０℃との間で３９ｍＶの起電力が得られた。また、この熱発電素子は、熱効率が２．３％であった。この値は、カルノー効率が２３％である。

【０００７】

$Na_{1.6}Co[Fe(CN)_6]_{0.9}$の熱起電力係数は１．３ｍＶ／Ｋ、$Na_{0.84}Co[Fe(CM)_6]_{0.71}$の熱起電力係数は０．５ｍＶ／Ｋ、$Na_{1.32}Mn[Fe(CM)_6]_{0.83}$の熱起電力係数は－０．３ｍＶ／Ｋである。より大きな熱起電力と熱効率を得るためには、より大きな熱起電力係数を示す材料を創出することが不可欠である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【文献】特開２０１８－７３５９６号公報

【非特許文献】

【０００９】

【文献】Ｔ．Ｓｈｉｂａｔａ，Ｙ．Ｆｕｋｕｚｕｍｉ，Ｗ．Ｋｏｂａｙａｓｈｉ，ａｎｄ Ｙ．Ｍｏｒｉｔｏｍｏ，Ｔｈｅｒｍａｌ ｐｏｗｅｒ ｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ ｄｕｒｉｎｇ ｈｅａｔ ｃｙｃｌｅ ｎｅａｒ ｒｏｏｍ ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ，Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｅｘｐｒｅｓｓ．１１，０１７１０１（２０１８）．

【文献】Ｙ．Ｆｕｋｕｚｕｍｉ，Ｋ．Ａｍａｈａ，Ｗ．Ｋｏｂａｙａｓｈｉ，Ｈ．Ｎｉｗａ，ａｎｄ Ｙ．Ｍｏｒｉｔｏｍｏ，Ｐｒｕｓｓｉａｎ ｂｌｕｅ ａｎａｌｏｇｕｅｓ ａｓ ｐｒｏｍｉｓｉｎｇ ｔｈｅｒｍａｌ ｐｏｗｅｒ ｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｅｎｅｒｇｙ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，ＤＯＩ：１０．１００２／ｅｎｔｅ．２０１７００９５２．

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

熱発電素子が発生する熱起電力の大きさは、正極と負極の材料の熱起電力係数の差と温度変化の積で与えられる。さらに、熱発電素子の熱効率は、熱起電力に比例する。従って、より大きな熱起電力と熱効率を得るためには、より大きな熱起電力係数を示す電極材料、それを備えた素子、及びそれを備えた熱電池の構造が望まれていた。

【００１１】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、より大きな熱起電力が得られる熱電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本実施形態の熱電池は、以下のような実施の態様を含む。

［１］第１の電極と、前記第１の電極とは酸化還元電位の温度係数の異なる第２の電極と、電解質と、を備えた素子を有し、前記第１の電極及び第２の電極は、温度の変化に伴って構造相転移して酸化還元電位が変化する材料を含み、前記第１の電極と前記第２の電極とはそれぞれ前記電解質と接触して設けられ、前記素子の温度を上昇又は下降させることにより前記第１の電極と前記第２の電極との間に酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子から電力を得るよう構成されてなり、前記素子を前記構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、前記素子の温度を、前記上部臨界温度と前記構造相転移の下部臨界温度との間の使用温度に保って、前記素子から電

力を得るよう構成されてなる、又は、前記素子を前記構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、前記素子の温度を前記使用温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、熱電池。
［２］前記素子を前記構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子の温度を前記高温温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、又は、前記素子を前記構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子の温度を前記低温温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、［１］に記載の熱電池。
［３］第１の電極と、前記第１の電極とは酸化還元電位の温度係数の異なる第２の電極と、電解質と、を備えた素子を有し、前記第１の電極又は第２の電極のいずれかは、温度の変化に伴って構造相転移して酸化還元電位が変化する材料を含み、前記第１の電極と前記第２の電極とはそれぞれ前記電解質と接触して設けられ、前記素子の温度を上昇又は下降させることにより前記第１の電極と前記第２の電極との間に酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子から電力を得るよう構成されてなり、前記素子を前記構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、前記素子の温度を、前記上部臨界温度と前記構造相転移の下部臨界温度との間の使用温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、又は、前記素子を前記構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、前記素子の温度を前記使用温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、熱電池。
［４］前記素子を前記構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子の温度を前記高温温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、又は、前記素子を前記構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して前記酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子の温度を前記低温温度に保って、前記素子から電力を得るよう構成されてなる、［３］に記載の熱電池。
【００１３】
また、本発明の実施態様は、以下のような側面も含む。
［１Ａ］第１の電極と第２の電極が、単一の電解質を介して対向してなる熱発電素子であって、前記第１の電極は、温度の上昇に伴って構造相転移し、起電力が大きく変化する材料Ａを含み、前記第２の電極は、温度の上昇に伴って構造相転移し、前記材料Ａとは逆の方向に起電力が変化する材料Ｂまたは温度の上昇に伴って構造相転移せず、前記材料Ａとは逆の方向に起電力が変化する材料Ｃを含み、前記材料Ａは、$Na_xCo_{1-y}A_z[Fe(CN)_6]_z$（但し、ＡはＦｅ、Ｍｎ、ＮｉおよびＺｎからなる群から選択される少なくとも１種、０．８＜ｘ＜２．０、０．０＜ｙ＜１．０、０．７＜ｚ＜１．０）で表される化合物からなる熱発電素子。
［２Ａ］前記材料Ｃは、$Na_xCo_{1-y}[Fe(CN)_6]_z$（０．８＜ｘ＜２．０、０．８＜ｚ＜１．０）で表される化合物からなる［１Ａ］に記載の熱発電素子
［３Ａ］前記第１の電極、前記第２の電極および前記電解質を有するユニットが、一方のユニットの前記第１の電極と、他方のユニットの前記第２の電極とが隣り合うように複数積層されてなる［１Ａ］または［２Ａ］に記載の熱発電素子。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】実験例において用いたＮＣＦ膜の相図を示すグラフ図である。
【図２】実験例において用いたＮＣＦ膜の格子定数を示すグラフ図である。
【図３】実験例において用いたＮＣＦ膜の放電曲線を示すグラフ図である。
【図４】実験例において用いたＮＣＦ/NCF90熱電池の放電を示すグラフ図である。
【図５】実験例において用いたＮＣＭＦ膜の相図を示すグラフ図である。
【図６】本実施形態の熱電池の熱発電の概要を示す図である。
【図７】本発明の一実施形態における熱発電素子の断面図である。
【図８】参考実験例においてＮＣＦ膜の電位曲線を測定した結果を示す図である。
【図９】参考実験例において温度変化に対するＮＣＦ膜Ａの起電力を測定した結果を示す

図である。
【図１０】参考実験例においてＮＣＦ膜ＡまたはＮＣＦ９０膜Ａを酸化したときの電極容量の変化を示す図である。
【図１１】参考実験例で用いた熱起電力測定装置の模式図である。
【図１２】参考実験例において電気化学セルの起電力を測定した結果を示す図である。
【図１３】参考実験例において電気化学セルの容量の変化を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
以下、実施形態を挙げて本発明を詳細に説明する。
なお、本実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。
【００１６】
[熱電池の構成要素]
本実施形態の熱電池は、第１の電極と、第２の電極と、電解質層と、を備えた素子を有する。
【００１７】
（電極）
第１の電極と第２の電極とは、酸化還元電位の温度係数が異なる値を有している。第１の電極と第２の電極との酸化還元電位の温度係数が異なる値を有するとは、それぞれの電極を同じ条件で温度変化させた際に、酸化還元電位が変化し、その値が異なることを指す。例えば、同じ温度変化をさせた際に一方が大きな酸化還元電位の変化、他方が小さな酸化還元電位の変化を生じる場合などがある。また、第１の電極と第２の電極を同じ温度T_1へと変化させたとき、それぞれが正と負で逆の酸化還元電位の変化を生じる（例えば、第１の電極が負の酸化還元電位の変化を生じ、第２の電極が正の酸化還元電位の変化を生じる）こともさらに好ましい。
【００１８】
第１の電極又は第２の電極のいずれか又は両方は、温度の変化に伴って構造相転移して酸化還元電位が変化する材料を含んでいる。構造相転移するとは、物理的性質の変化、例えば体積の変化などが生じることで、温度の変化によってどのような構造相転移が起こるかは、例えば、二種類の遷移金属の間の協力的な電荷移動に誘起される構造相転移、および、Naの秩序-無秩序に誘起される構造相転移などが挙げられる。
【００１９】
なお、温度の変化とは温度の上昇又は下降を指す。温度の上昇に伴って構造相転移するとは、一定温度（例えば常温）よりも高い温度に前記材料の構造相転移の上部臨界温度がある場合、前記一定温度から上部臨界温度以上に温度を上昇させた場合に、構造相転移が起こることである。このような材料の場合、一方で、温度の上昇により構造相転移していた化合物の温度を、下部臨界温度以下に下降させた場合に、前記構造相転移する前の状態に戻る（すなわち、温度の下降に伴って別の状態へと構造相転移する）ことも起こる。
【００２０】
具体的には、本実施形態の構造相転移する化合物は、およそ常温を挟んでおよそ２０～３０℃の範囲で構造相転移を起こすことが好ましい。さらに具体的には、０～６０℃の範囲、好ましくは１０～５０℃の範囲のいずれかで構造相転移を起こすことが好ましい。
また、上部臨界温度と下部臨界温度が、いずれも０～６０℃の範囲内にあることが好ましい。
【００２１】
酸化還元電位が変化するとは、より具体的には、温度を構造相転移の臨界温度を挟んで３０℃変化させたときに、前記材料の酸化還元電位が１００ｍＶ以上変化することである。また、このとき酸化還元電位が１５０ｍＶ以上変化することが特に好ましい。目安として、熱起電力係数の絶対値が３．３ｍＶ／Ｋ以上、特に好ましくは５．０ｍＶ／Ｋ以上であることが好ましい。従来技術における構造相転移を起こさない材料は、例えば熱起電力

係数の絶対値が０．３～１．０ｍＶ／Ｋ等であり、本実施形態の材料は、これらに比べて電位が大きく変化する。目安として、本実施形態の材料はある温度において熱起電力定数が構造相転移を起こさない材料の３倍以上、好ましくは５倍以上である。

【００２２】

これらの温度の変化に伴って構造相転移して酸化還元電位が変化する材料としては、従来、電極に用いられる化合物より上述の構造相転移を起こし得る化合物を選択できる。例としては、Ｃｏ－ＰＢＡ（コバルトプルシャンブルー型錯体）の中から構造相転移して酸化還元電位が大きく変化する材料を選択することができる。

Ｃｏ－ＰＢＡのうち、具体的には、$Na_xCo_{1-y}A_y[Fe(CN)_6]_z$（但し、ＡはＦｅ、Ｍｎ、ＮｉおよびＺｎからなる群から選択される少なくとも１種、０．８＜ｘ＜２．０、０．０＜ｙ＜１．０、０．７＜ｚ＜１．０）で表される化合物が挙げられる。三次電池材料として、xの大体の値を指定した化合物としては、例えば、$Na_{0.1}Co[Fe(CN)_6]_{0.82}$や$Na_{0.2}Co_{0.44}Mn_{0.56}[Fe(CN)_6]_{0.90}$などが挙げられる。

【００２３】

また、構造相転移を起こす化合物としては、構造相転移を起こし、かつ酸化還元の可能な化合物を用いることも好ましい。そのような化合物としては、前述のＣｏ－ＰＢＡが挙げられ、また、層状酸化物（Na_xMO_2、Li_xMO_2：Ｍは遷移金属）、ポリアニオン材料（$LiFe_{1-z}M_zPO_4$、$LiFe_{1-z}M_zSiO_4$；Ｍは遷移金属）を用いることができる。

【００２４】

なお、前記Ｃｏ－ＰＢＡ及びポリアニオンは、二種類の遷移金属の間の協力的な電荷移動に誘起される構造相転移を起こし、前記層状酸化物は、Naの秩序-無秩序に誘起される構造相転移を起こす。

【００２５】

温度の変化に伴って構造相転移して前記酸化還元電位が変化する材料は、第１の電極又は第２の電極のいずれか一方でも、又は両方の構成素材であってもよい。

例えば、第１の電極又は第２の電極のいずれか一方が前記構造相転移する材料を構成素材とし、他方が前記構造相転移する材料でない材料を構成素材としていてもよい。この場合、素子の温度を変化させると、前記構造相転移する材料を構成素材とする電極の酸化還元電位が大きく変化し、他方の電極の酸化還元電位の変化が小さいので、酸化還元電位の差が大きくなり、大きな電力が得られる。

【００２６】

第１の電極又は第２の電極のいずれか一方を、温度の変化に伴って構造相転移する金属でない材料とするとき、その材料は従来電極に用いることのできる材料から適宜選択できる。例えば、一般的な電池材料である構造相転移を起こさない層状酸化物、構造相転移を起こさないポリアニオンなどが使用できる。

【００２７】

また、第１の電極又は第２の電極の両方が前記構造相転移する材料を構成素材としていてもよい。このとき、前記材料それぞれの構造相転移により、前記電極の間に起こる酸化還元電位の差が大きくなるように適宜選択されることが好ましい。例えば、電極の一方が温度の上昇により負の酸化還元電位の変化を生じる材料を構成素材とし、電極の他方が温度の上昇により正の酸化還元電位の変化を生じる材料を構成素材としていることもさらに好ましい。この場合、素子の温度を変化させると、前記構造相転移する材料を構成素材とする電極の酸化還元電位が変化し、一方の電極が正の、他方の電極が負の酸化還元電位の変化を生じるため、酸化還元電位の差が特に大きくなり、特に大きな電力が得られる。

【００２８】

構造相転移を起こす材料を電極のいずれか一方又は両方の構成素材に用いることで、従来の熱電池、すなわち構造相転移を起こさない材料を電極に用いた熱電池に比べて、特に大きな電位の差を得ることができる。例えば、従来の熱電池は常温付近の上下±２０℃（

例えば１０～５０℃）において、温度変化３０℃あたりの酸化還元電位の差は３０ｍＶ前後であったが、本願発明の熱電池では１００ｍＶ以上の酸化還元電位の差が得られ、従来に比べておよそ３倍以上の酸化還元電位の差が得られる。

【００２９】

本願の構造相転移を起こす材料を備えた熱電池は、電気エネルギーにより充電を行う従来の二次電池に対して、温度変化により充電を行うため、いわゆる三次電池ともいうことができる。

【００３０】

（電解質）

第１の電極と第２の電極とは、それぞれ電解質とは接触して設けられている。電解質との接触には、例えば、電解質が液体である場合は、第１の電極と第２の電極がいずれも電解質に浸漬されている形態などがある。

【００３１】

電解質としては、従来電池に使用されているものから適宜選択して使用できる。電解質としては、液体の電解質を用いることが好ましい。本実施形態では、電極に構造相転移により体積が変化する材料を用いるので、液体の電解質に電極を浸漬するという形態をとることで、電極の体積が変化しても電極と電解質の接触を保つことができるので、好適に用いることができる。また、液体電解質としては、電位が低いので電位窓の小さな可燃でない水系電解液が使え、安全であるという利点がある。

液体の電解質を用いる場合は、例えばアルカリ金属塩を溶媒に溶解してなる電解液を用いることができる。アルカリ金属塩としては、例えば、過塩素酸ナトリウム（$NaClO_4$）、塩化ナトリウム（ＮａＣｌ）、過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）等が挙げられる。溶媒としては、例えば、水、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等が挙げられる。

【００３２】

（その他の構成）

本実施形態の熱電池は、前記素子から電力を得るための他の構成を備えていてもよい。例えば、電極から放電を行うための端子、例えばリード線等を備えていてもよい。本実施形態の熱電池は、素子を収納するケーシング等を備えていてもよい。

【００３３】

（熱電池による熱発電）

本実施形態の熱電池は、前記素子の温度を上昇又は下降させることにより前記第１の電極と前記第２の電極との間に酸化還元電位の差を生じさせ、前記素子から電力を得るよう構成されてなる。

【００３４】

上述のように構成された本実施形態の熱電池の作用として、素子全体の温度を変化させることで、第１の電極と前記第２の電極とが共に温度が変化するので、酸化還元電位の温度係数の異なる第１の電極と前記第２の電極との間に酸化還元電位の差が生じる。

素子全体の温度を変化させるには、熱電池内の素子が含まれる部位を温める又は冷やすことによって行ってもよい。また、例えば熱電池全体を温める又は冷やすことによっても行うことができる。

第１の電極と前記第２の電極との間に酸化還元電位の差が生じると、素子からは電力を取り出すことができる。すなわち、素子の温度の変化による熱のエネルギー、又は素子の置かれている温度条件による熱のエネルギーが電力のエネルギーに変換される。

【００３５】

さらに具体的には、本実施形態の熱電池は、以下の（１）～（４）の過程により前記素子から電力を得てもよい。（１）～（４）はそれぞれの過程を独立して、又は任意に組み合わせて用いることができるが、以下に説明するように、（１）ついで（２）の過程を行い、又は、（３）ついで（４）のような過程を行うことにより、前記素子から電力を得ることが好ましい。

まず（１）ついで（２）の過程により電力を得る方法について説明する。
（１）素子を構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整して、酸化還元電位の差を生じさせ、素子の温度を高温温度に保って、素子から電力を得る。
この過程を図６に示して説明すると、本実施形態の熱電池の使用前には、熱電池は温度を変化させる前の温度T_Nの状態にある。本実施形態では、温度T_Nは常温に近い（２０～３５℃程度の）温度である。図６では、構造相転移する材料の一例として、$Na_xCo[Fe(CN)_6]_{0.82}$を用いた場合の、ナトリウム成分ｘごとの上部臨界温度を実線、下部臨界温度を破線で示している。
この過程では、まず素子を温度T_Nから、前記構造相転移する材料における、上部臨界温度以上の高温温度T_Uに調整する。上部臨界温度は、前記材料を低温から高温にして相転移させる際の（昇温時の）相転移の臨界温度である。上部臨界温度は材料によって異なるが、例えば本実施形態では上部臨界温度が３５～５５℃の範囲になる材料を選択しており、高温温度T_Uは５０～５５℃以上に設定できる。
素子の温度が上部臨界温度を上回ると、前記材料が構造相転移し、第１の電極と第２の電極との間の酸化還元電位の差が生じる。
【００３６】
ついで、素子の温度を上記した高温T_Uに保つ。第１の電極と第２の電極との間の酸化還元電位の差が生じた状態が維持されているので、素子からは電力を得ることができる。
【００３７】
ついで、（１）で構造相転移により変化した材料の化学組成を元に戻すための以下の（２）の過程を行う。
【００３８】
（２）素子を構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して酸化還元電位の差を生じさせ、素子の温度を低温温度に保って、素子から電力を得る。
この過程では、まず素子を温度T_Nから、前記構造相転移する材料における、下部臨界温度以下の低温温度T_Dに調整する。下部臨界温度は、前記材料を高温から低温にして相転移させる際の（降温時の）相転移の臨界温度である。下部臨界温度は材料によって異なるが、例えば本実施形態では上部臨界温度が３０～１０℃の範囲になる材料を選択しており、低温温度T_Dは２０～０℃以下に設定できる。
素子の温度が下部臨界温度を下回ると、前記材料が構造相転移し、第１の電極と第２の電極との間の酸化還元電位の差が生じる。
【００３９】
ついで、素子の温度を上記した低温温度T_Dに保つ。第１の電極と第２の電極との間の酸化還元電位の差が生じた状態が維持されているので、素子からは電力を得ることができる。
【００４０】
（１）について（２）の過程を行うことで、（１）の放電時に材料の化学組成（ｘ）が変化し、（２）の放電時に化学組成（ｘ）が元に戻る。このため、（１）について（２）を行う過程を繰り返して行うことで、放電を継続することができる。熱力学的には、（１）の過程で高温熱源から、（２）の過程で低温熱源に流れた熱エネルギーの一部が、電気エネルギーに変換されることになる。
【００４１】
次に、（３）ついで（４）の過程により電力を得る方法について説明する。
（３）素子を構造相転移の上部臨界温度以上の高温温度に調整して酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、素子の温度を、上部臨界温度と構造相転移の下部臨界温度との間の使用温度に保って、素子から電力を得る。
この過程では、まず素子を温度T_Nから、上述した高温温度T_Uに調整する。
素子の温度が上部臨界温度を上回ると、前記材料が構造相転移し、第１の電極と第２の電極との間の酸化還元電位の差が生じる。
【００４２】

ついで、素子の温度を、上述した上部臨界温度と下部臨界温度との間の温度である、使用温度T_Gに調整する。使用温度T_Gは、上部臨界温度を超えず下部臨界温度を超える値であれば任意に選択できる。本実施形態の電極の材料を用いた場合、上部臨界温度を超えず下部臨界温度を超える値は常温付近となるが、使用温度T_Gは常温でもよく、使用前の温度T_Nと同じでもよく、異なっていてもよい。

【００４３】

ついで、素子の温度を、上述した使用温度T_Gに保つ。使用温度T_Gは、構造相転移の上部臨界温度よりも低いが、下部臨界温度は超えているので、構造相転移した材料が相転移前の状態に戻ることはない。そのため、第１の電極と第２の電極との間の酸化還元電位の差が生じた状態が維持されているので、素子からは電力を得ることができる。

【００４４】

ついで、（３）で構造相転移により変化した材料の化学組成を元に戻すための以下の（４）の過程を行う。

【００４５】

（４）素子を構造相転移の下部臨界温度以下の低温温度に調整して酸化還元電位の差を生じさせ、ついで、素子の温度を上部臨界温度と構造相転移の下部臨界温度との間の使用温度に保って、素子から電力を得る。

この過程では、まず素子を温度T_Nから、上述した低温温度T_Dに調整する。

素子の温度が下部臨界温度を下回ると、前記材料が構造相転移し、第１の電極と第２の電極との間の酸化還元電位の差が生じる。

【００４６】

ついで、素子の温度を、上述した上部臨界温度と下部臨界温度との間の温度である、上述した使用温度T_Gに調整する。使用温度T_Gは常温でもよく、使用前の温度T_Nと同じでもよく、異なっていてもよい。

【００４７】

ついで、素子の温度を、上述した使用温度T_Gに保つ。使用温度T_Gは、構造相転移の下部臨界温度よりも高いが、上部臨界温度よりも低いので、構造相転移した材料が相転移前の状態に戻ることはない。そのため、第１の電極と第２の電極との間の酸化還元電位の差が生じた状態が維持されているので、素子からは電力を得ることができる。

【００４８】

（３）について（４）の過程を行うことで、（３）の放電時に材料の化学組成（ｘ）が変化し、（４）の放電時に化学組成（ｘ）が元に戻る。このため、（３）について（４）を行う過程を繰り返して行うことで、放電を継続することができる。熱力学的には、（３）の過程で高温熱源から、（４）の過程で低温熱源に流れた熱エネルギーの一部が、電気エネルギーに変換されることになる。

【００４９】

[熱発電素子]

図７は、本実施形態の熱電池に含まれる素子の一態様である、熱発電素子の断面図である。

本実施形態の熱発電素子１は、図７に示すように、第１の電極２と、第２の電極３と、電解質４とを有するユニット５を備える。

熱発電素子１において、第１の電極２は集電極６の一方の面６ａに設けられ、第２の電極３は集電極６の他方の面６ｂに設けられており、第１の電極２と第２の電極３は、集電極６を介して対向して配置されている。また、第１の電極２と第２の電極３は、セパレータ７を介して対向して配置されている。また、第１の電極２と第２の電極３は、セパレータ７に含浸させた単一の電解質４を介して、所定の間隔を置いて対向して配置されている。また、第１の電極２、第２の電極３および電解質４を有するユニット５が、一方のユニット５の第１の電極２と、他方のユニット５の第２の電極３とが集電極６を介して隣り合うように複数積層されている。また、第１の電極２と第２の電極３は、リード線８を介して電気的に接続されている。また、リード線８の途中には、熱発電素子１で発生した電流

を取り出すための回路（図示略）や装置（図示略）が設けられていてもよい。さらに、これらの構成要素は、ラミネートフィルム９で封止されている。

なお、第１の電極２と第２の電極３との間は、短絡を防ぐため絶縁されていることが好ましい。このような絶縁の手段としては、例えば、集電極６とラミネートフィルム９の間の隙間、電解質４（セパレータ７）とラミネートフィルム９の間の隙間（それぞれ図における集電極６、電解質４の上下端など）は、絶縁材料、例えば後述するバインダ樹脂等を用いて封止されていることが好ましい。

【００５０】

第１の電極２および第２の電極３は、同一の金属イオンが可逆的に出入りする材料を含む。また、第１の電極２および第２の電極３は、同一の金属イオンが析出または合金化する材料を含んでいてもよい。

【００５１】

第１の電極２は温度の上昇に伴って構造相転移し、起電力が大きく変化する材料Ａを含み、第２の電極３はアルカリ金属Ｂを含む。第２の電極３は、温度の上昇に伴って構造相転移し、温度の上昇に伴って材料Ａとは逆の方向に起電力が変化する材料Ｂ、または、温度の上昇に伴って構造相転移せず、温度の上昇に伴って材料Ａとは逆の方向に起電力が変化する材料Ｃを含む。なお、温度の上昇に伴う構造相転位により、材料Ａの起電力が大きく変化するとは、温度の上昇に伴って構造相転位を示さない材料と比べて起電力が大きく変化するという意味である。例えば、構造相転位を示す材料Ａとしては、熱起電力係数の絶対値が１０ｍＶ／Ｋ程度のものがあり、構造相転位を示さない材料Ｃとしては、熱起電力係数の絶対値が最大で１．３ｍＶ／Ｋのものがある。

【００５２】

材料Ａは、$Na_xCo_{1-y}A_z[Fe(CN)_6]_z$、$Na_xCo_{1-y}A_z[Fe(CN)_6]_z$（但し、ＡはＦｅ、Ｍｎ、ＮｉおよびＺｎからなる群から選択される少なくとも１種、０．８＜ｘ＜２．０、０．０＜ｙ＜１．０、０．７＜ｚ＜１．０）で表される化合物からなる。このような化合物としては、具体的に、$Na_{1.60}Co_{0.44}Mn_{0.56}[Fe(CN)_6]_{0.90}$等が挙げられる。

【００５３】

第１の電極２に温度の上昇に伴って構造相転移し、起電力が大きく変化する材料Ａを用いれば、効率的に熱エネルギーから電気エネルギーへの変換を行うことができる。

材料Ａとしては、熱発電素子１を使用する環境の温度変化の中点以下で構造相転移し、起電力が大きく変化する材料であることが好ましい。熱発電素子１に起電力を生じさせるために、例えば、人体熱や夏場の太陽熱を利用する場合、３０℃以下で構造相転移し、起電力が大きく変化する材料であることが好ましく、冬場の室内外の温度差を利用する場合、１０℃以下で構造相転移し、起電力が大きく変化する材料であることが好ましい。

【００５４】

材料Ｃは、温度の上昇に伴って構造相転移せず、温度の上昇に伴って材料Ａとは逆の方向に酸化還元電位が変化する材料であってもよく、また、材料Ａと同じ方向に変化する化合物、例えば、$Na_xCo_{1-y}[Fe(CN)_6]_z$（０．８＜ｘ＜２．０、０．８＜ｚ＜１．０）で表される化合物などであってもよい。

【００５５】

第１の電極２は、上記の材料Ａ以外に、バインダー樹脂（結着剤）や導電助剤を含んでいてもよい。

バインダー樹脂として、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）樹脂、フッ素ゴム等が挙げられる。

導電助剤としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック（ＡＢ）、ファーネスブラック、気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

【００５６】

電解質４としては、アルカリ金属塩を溶媒に溶解してなる電解液が用いられる。

アルカリ金属塩としては、例えば、過塩素酸ナトリウム（$NaClO_4$）、塩化ナトリ

ウム（ＮａＣｌ）、過塩素酸リチウム（ＬｉＣｌＯ$_4$）等が挙げられる。
溶媒としては、例えば、水、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等が挙げられる。
電解質４としては、安価である点から、水系電解質が好ましく、塩化ナトリウム水溶液がより好ましい。
【００５７】
また、図７には、熱発電素子１において、第１の電極２、第２の電極３および電解質４を有するユニット５が、一方のユニット５の第１の電極２と、他方のユニット５の第２の電極３とが隣り合うように複数積層されている場合を例示したが、本実施形態はこれに限定されない。本実施形態の熱発電素子１が、第１の電極２、第２の電極３および電解質４を有する１つのユニット５から構成されていてもよい。
【００５８】
本実施形態の熱発電素子１によれば、より大きな熱起電力が得られ、素子全体の温度変化を利用して、熱エネルギーを電気エネルギーへ変換することが可能である。また、水系電解質を用いることにより、より安価で、かつ廃棄する際に環境負荷が少ない熱発電素子１が得られる。
【００５９】
詳細には、第１の電極２が温度の上昇に伴って構造相転移し、電位が大きく変化する材料Ａを含み、第２の電極３が温度の上昇に伴って構造相転移し、温度の上昇に伴って材料Ａとは逆の方向に電位が変化する材料Ｂ、または、温度の上昇に伴って構造相転移せず、温度の上昇に伴って材料Ａとは逆の方向に電位が変化する材料Ｃを含むため、次のようにして、熱発電素子１は発電することができる。
第２の電極３が材料Ｂを含む場合について説明する。
人体の熱や太陽熱、気温等により、熱発電素子１の温度、すなわち、第１の電極２の温度と第２の電極３の温度を上昇させる。すると、第１の電極２に含まれる材料Ａが構造相転移して、第１の電極２は電位が大きく変化する。一方、第２の電極３に含まれる材料Ｂが構造相転移して、第２の電極３は第１の電極２とは逆の方向に電位が変化する。これにより、第１の電極２と第２の電極３の間に電位の差が生じて、電極間に電位の変化による起電力が生じ（起電力の変化）、熱発電素子１は充電される。充電された電気エネルギーは放電で取り出すことができる。
次に、人体から遠ざける、太陽熱を遮断する、気温が下がる等により、熱発電素子１の温度、すなわち、第１の電極２の温度と第２の電極３の温度を下降させる。すると、第１の電極２に含まれる材料Ａが構造相転移して、第１の電極２は電位が温度上昇時と逆の方向に大きく変化する。一方、第２の電極３に含まれる材料Ｂが構造相転移して、第２の電極３は第１の電極２とは逆の方向に電位が変化する。これにより、第１の電極２と第２の電極３の間に電位力差が生じて、熱発電素子１は充電される。充電された電気エネルギーは放電で取り出すことができる。
【００６０】
次に、第２の電極３が材料Ｃを含む場合について説明する。
人体の熱や太陽熱、気温等により、熱発電素子１の温度、すなわち、第１の電極２の温度と第２の電極３の温度を上昇させる。すると、第１の電極２に含まれる材料Ａが構造相転移して、第１の電極２は電位が大きく変化する。一方、第２の電極３に含まれる材料Ｃが構造相転移しないものの、第２の電極３は第１の電極２とは逆の方向に電位が変化する。これにより、第１の電極２と第２の電極３の間に電位の差が生じて、熱発電素子１は充電される。充電された電気エネルギーは放電で取り出すことができる。
次に、人体から遠ざける、太陽熱を遮断する、気温が下がる等により、熱発電素子１の温度、すなわち、第１の電極２の温度と第２の電極３の温度を下降させる。すると、第１の電極２に含まれる材料Ａが構造相転移して、第１の電極２は電位が温度上昇時と逆の方向に大きく変化する。一方、第２の電極３に含まれる材料Ｃが構造相転移しないものの、第２の電極３は第１の電極２とは逆の方向に電位が変化する。これにより、第１の電極２

と第２の電極３の間に電位の差が生じて、熱発電素子１は充電される。充電された電気エネルギーは放電で取り出すことができる。

【００６１】

また、第１の電極２と第２の電極３は、単一の電解質４を介して配置されているため、熱発電素子１を薄型化かつ小型化することができる。

【実施例】

【００６２】

以下、実験例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実験例に限定されるものではない。

【００６３】

［実験例１］

（電極の作製）

$K_3[Fe(CN)_6]$を０．８ｍｍｏｌ／Ｌ含み、$Co(NO_3)_2$を０．５ｍｍｏｌ／Ｌ含み、$NaNO_3$を１ｍｏｌ／Ｌ含む水溶液を用い、電解析出法により、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）電極板上に、ＮＣＦ（ナトリウムコバルト鉄）膜を形成した。電解析出では、電圧を０．４５Ｖ、電圧を印加する時間を１０分とした。これにより、ＩＴＯ電極板上にＮＣＦ膜からなる電極層を有する電極（第１の電極）を得た。

$K_3[Fe(CN)_6]$を０．８ｍｍｏｌ／Ｌ含み、$Co(NO_3)_2$を０．５ｍｍｏｌ／Ｌ含み、$NaNO_3$を５ｍｏｌ／Ｌ含む水溶液を用い、電解析出法により、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）電極板上に、ＮＣＦ９０膜を形成した。電解析出では、電圧を０．４５Ｖ、電圧を印加する時間を１０分とした。これにより、ＩＴＯ電極板上にＮＣＦ９０膜からなる電極層を有する電極（第２の電極）を得た。

ＩＴＯ電極板上に形成したＮＣＦ膜及びＮＣＦ９０膜を、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法により組成分析したところ、ＮＣＦ膜を形成する材料が$Na_xCo[Fe(CN)_6]_{0.82}$であり、ＮＣＦ９０膜を形成する材料が$Na_{1.6}Co[Fe(CN)_6]_{0.9}$であることが分かった。

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）装置としては、島津製作所社製のプラズマ発光分光分析装置ＩＣＰ－８１００を用いた。

【００６４】

Ａｇ／ＡｇＣｌ標準電極を対極として、第１の電極のＮＣＦ膜の温度ごとの電位を測定した。電解液としては、過塩素酸ナトリウム（$NaClO_4$）を１７ｍｏｌ／ｋｇ含む水溶液を用いた。

【００６５】

図１のグラフに、縦軸をＴ（温度）としたＮＣＦ膜の相図を示す。図において、中空の丸は昇温時の臨界温度、黒丸は降温時の臨界温度を示している。また、このデータを用いて、昇温時の臨界温度を実線、高温時の臨界温度を破線でプロットした。

図２のグラフに、縦軸をX線回折装置で測定したａ（格子定数、単位Å）としたＮＣＦ膜の図を示す。

【００６６】

高温相（図において実線よりも上の部分）は、Co^{2+}が多く含まれる相で、体積が大きい。低温相（図において破線よりも下の部分）は、Co^{3+}が多く含まれる相で、体積が小さい。ＮＣＦ膜の温度上昇に伴い、Fe^{2+}からCo^{3+}への協力的な電子移動が起こり、体積が増大する。

すなわち、このＮＣＦ膜はｘ（ナトリウムの濃度）ごとに、温度が実線で示す温度を上回って上昇した際、又は、破線で示す温度を下回って下降した際に、構造の変化、すなわち構造相転移が起こる。

【００６７】

図３のグラフに、ＮＣＦ膜の放電曲線を示す。該下部グラフの縦軸はＶ（起電力）、横軸はｘで、ＮＣＦ膜に含まれるナトリウムの含有量（濃度）を示している。

まず、電解液の温度を１０℃としてＮＣＦ膜の電位曲線の測定を開始した。このときの

電位曲線を破線で示す。次に、電解液の温度を５０℃としてＮＣＦ膜の電位曲線を測定した。このときの電位曲線を実線で示す。ついで、再び電解液の温度を１０℃としてＮＣＦ膜の電位曲線を測定した。このときの電位曲線を一点鎖線で示す。

図３の結果から、破線で示す電解液の温度を１０℃とした電位曲線では、０．９５Ｖ付近と０．５Ｖ付近にプラトー（曲線が横ばいしている部分）が観測された。このとき、ＮＣＦ膜の温度も１０℃になっている。

また、実線で示す電解液の温度を５０℃とした電位曲線では、高電位側のプラトーの電位が低下しており、例えば横軸が０．２の箇所で１５０ｍＶ低下している。これは、電解液の温度の上昇に伴って、ＮＣＦ膜の温度も上昇し（ＮＣＦ膜の温度も５０℃になり）、ＮＣＦ膜が相転移したことに起因すると考えられる。

【００６８】

図３のグラフによると、横軸のｘの値が０を超え０．５未満の範囲で、１０℃と５０℃の間で大きな電位差が生じている（実線と破線の間に間隔がある）。特に安定して大きな電位差が見られるｘ＝０．２～０．４の範囲では、電位差は１５０ｍＶ前後である。

【００６９】

［実験例２］

実験例１と同様の工程を用いて、ＮＣＦ膜及びＮＣＦ９０膜を調整した。

正極：ＮＣＦ９０膜

負極：ＮＣＦ膜

電解液：過塩素酸ナトリウム（$NaClO_4$）を１７ｍｏｌ／ｋｇ含む水溶液

を用いて電池セルを組んだ。

【００７０】

このＮＣＦ膜及びＮＣＦ９０膜を、低温条件T_L＝２８３Ｋ、１．０１Ｖ　ｖｓ　ＡＧ／ＡｇＣｌまで酸化し、正極と負極を相互に接触させず電解液内で対向するように浸漬して、電池セル（本実施態様の素子を含む）を組んだ。この電池セルの電極に起電力（酸化還元電位の差）の測定回路を接続した。電池セルを加熱又は冷却し、また充放電を行わせて起電力（V_{cell}）を測定した。

【００７１】

図４に示すように、電池セル（ＮＣＦ／ＮＣＦ９０熱電池）を高温条件T_H＝３２３Ｋまで加熱すると（熱充電を行うと）、１２０ｍＶの起電力が発生した（Ａ１）。高温条件T_Hを保ったまま、８０ｍＶまで放電したところ、２．５ｍＡｈ／ｇ（ＮＣＦ膜の重量換算）の電荷量が得られた（Ａ２）。

ついで、電池セルを低温条件T_L＝２８３Ｋまで冷却し、完全に低温相まで戻すために電池の充放電を行った（Ｂ１）。その結果、－４０ｍＶの起電力を得た（Ｂ１）。

低温条件T_L＝２８３Ｋで０ｍＶまで放電したところ、３．５ｍＡｈ／ｇの殿下量を得た（Ｂ２）。

再度同様の温度変化、充放電の操作（２サイクル目）を行ったが、ほぼ同じ挙動を示した（Ａ３，Ｂ３）。

【００７２】

［実験例３］

実験例１と同様の操作により、ＮＣＦ膜の膜成分のうちＭｎを部分置換したコバルトプルシャンブルーを含むＮＣＭＦ（ナトリウムコバルトマンガン鉄）膜を調整した。ＩＴＯ電極板上に形成したＮＣＭＦ膜を実験例１同様に誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法により組成分析したところ、ＮＣＭＦ膜を形成する材料は$Na_xCo_{0.44}Mn_{0.56}[Fe(CN)_6]_{0.90}$であった。ｘの値を０．２～１．３の範囲内で変更した６種類としたＮＣＭＦ膜を作成した。

【００７３】

ＮＣＭＦ膜の相図を、縦軸をＴ（温度）、横軸をｘ（Ｎａ含有量、結晶内Ｎａ濃度）とした図５に示す。図において、中空の丸は昇温時の臨界温度、黒丸は降温時の臨界温度を示している。また、このデータを用いて、昇温時の臨界温度を実線、降温時の臨界温度を

破線でプロットした。

【００７４】

高温相（図において実線よりも上の部分）は、Co^{2+}が多く含まれる相で、体積が大きい。低温相（図において破線よりも下の部分）は、Co^{3+}が多く含まれる相で、体積が小さい。ＮＣＭＦ膜の温度上昇に伴い、Fe^{2+}からCo^{3+}への協力的な電子移動が起こり、体積が増大する。

ＮＣＭＦ膜もx（ナトリウム含有量）ごとに温度によって構造相転移が起こることを示しており、ＮＣＦ膜同様に温度変化に伴って電位差が生じ、熱電池に使用可能なことが示された。

【００７５】

［参考実験例］

（電極の作製）

$K_3[Fe(CN)_6]$を０．８ｍｍｏｌ／Ｌ含み、$Co(NO_3)_2$を０．５ｍｍｏｌ／Ｌ含み、$NaNO_3$を１ｍｏｌ／Ｌ含む水溶液を用い、電解析出法により、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）電極板上に、ＮＣＦ膜Ａを形成した。電解析出では、電圧を０．４５Ｖ、電圧を印加する時間を１０分とした。これにより、ＩＴＯ電極板上にＮＣＦ膜からなる電極層を有する電極（電極１Ａ）を得た。

$K_3[Fe(CN)_6]$を０．８ｍｍｏｌ／Ｌ含み、$Co(NO_3)_2$を０．５ｍｍｏｌ／Ｌ含み、$NaNO_3$を５ｍｏｌ／Ｌ含む水溶液を用い、電解析出法により、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）電極板上に、ＮＣＦ９０膜Ａを形成した。電解析出では、電圧を０．４５Ｖ、電圧を印加する時間を１０分とした。これにより、ＩＴＯ電極板上にＮＣＦ９０膜からなる電極層を有する電極（電極２Ａ）を得た。

ＩＴＯ電極板上に形成したＮＣＦ９０膜Ａを、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法により組成分析したところ、ＮＣＦ９０膜Ａを形成する材料が$Na_{1.6}Co[Fe(CN)_6]_{0.9}$であることが分かった。

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）装置としては、島津製作所社製のプラズマ発光分光分析装置ＩＣＰ－８１００を用いた。

【００７６】

（ＮＣＦ膜Ａの電位曲線の測定）

Ａｇ／ＡｇＣｌ標準電極を対極として、電極１ＡのＮＣＦ膜の電位曲線（放電曲線）を測定した。 電解液としては、過塩素酸ナトリウム（$NaClO_4$）を１７ｍｏｌ／ｋｇ含む水溶液を用いた。

まず、電解液の温度を１８．５℃としてＮＣＦ膜Ａの電位曲線の測定を開始した。このときの電位曲線を、図８に実線で示す。

次に、電解液の温度を６０℃としてＮＣＦ膜Ａの電位曲線を測定した。このときの電位曲線を、図８に破線で示す。

最後に、電解液の温度を１８．５℃としてＮＣＦ膜Ａの電位曲線を測定した。このときの電位曲線を、図８に一点鎖線で示す。

図８の結果から、実線および一点鎖線で示す電解液の温度を１８．５℃とした電位曲線では、０．９５Ｖ付近と０．５Ｖ付近にプラトー（曲線が横ばいしている部分）が観測された。このとき、ＮＣＦ膜Ａの温度も１８．５℃になっている。

また、破線で示す電解液の温度を６０℃とした電位曲線では、高電位側のプラトーの電位が２００ｍＶ低下している。これは、電解液の温度の上昇に伴って、ＮＣＦ膜Ａの温度も上昇し（ＮＣＦ膜Ａの温度も６０℃になり）、ＮＣＦ膜Ａが相転移したことに起因すると考えられる。

ＮＣＦ膜Ａの温度が１８．５℃から６０℃に上昇したことにより、ＮＣＦ膜Ａの電位が２００ｍＶ変化したことから、実質的な熱起電力係数は４．８ｍＶ／Ｋ程度になると期待される。

【００７７】

（ＮＣＦ膜Ａの起電力の測定）

Ａｇ／ＡｇＣｌ標準電極を対極として、温度変化に対する電極１ＡのＮＣＦ膜Ａの電位（起電力）を測定した。

電解液としては、過塩素酸ナトリウム（$NaClO_4$）を１７ｍｏｌ／ｋｇ含む水溶液を用いた。

測定温度を２９０Ｋ～３４０Ｋとした。

結果を図９に示す。

図９の結果から、３３０Ｋ～３４０Ｋの間で電位が大きく変化している（起電力の変化）ことが確認された。

【００７８】

（起電力の評価）

図１０に示すように、電極１ＡのＮＣＦ膜Ａを０．９７Ｖまで酸化した。このとき、印加電流を２０μＡとした。また、電極２ＡのＮＣＦ９０膜Ａを１．０Ｖまで酸化した。このとき、印加電流を１６μＡとした。図１０には電位の変化を示す。

図１１に示す電気化学セル１００（NCF/NCF90熱電池に相当）を用いて、電極の熱起電力を測定した。

電気化学セル１００は、第１の電極１０１（電極１Ａ）と、第２の電極１０２（電極２Ａ）と、電解質１０３とを備える。

電気化学セル１００において、第１の電極１０１と第２の電極１０２は、ケース１０４内に収容された単一の電解質１０３を介して、所定の間隔を置いて対向して配置されている。また、第１の電極１０１と第２の電極１０２は、リード線１０５を介して電気的に接続されている。また、ケース１０４がヒーター１０６上に配置されている。

上記のＮＣＦ膜Ａを有する電極を電極１Ａ（正極）１０１とした。上記のＮＣＦ９０膜Ａを有する電極を電極２Ａ（負極）１０２とした。

電解質１０３としては、過塩素酸ナトリウム（$NaClO_4$）を１７ｍｏｌ／ｋｇ含む水溶液を用いた。また、動作を安定させるために、前記の水溶液に１ｍｏｌ／Ｌの塩酸を、全体の８質量％となるように加えた。

電気化学セル１００の温度を２０℃～６３．５℃まで上昇させながら、電気化学セル１００の起電力を測定した。結果を図１２に示す。

図１２の結果から、温度の上昇に伴って、電気化学セル１００の起電力は急激に上昇し、６３．５℃で１５０ｍＶに達することが確認された。実質的な熱起電力係数は３．５ｍＶ／Ｋであった。

さらに、６３．５℃において、電気化学セル１００を０Ｖまで放電した。このとき、印加電流を２μＡとした。放電曲線を図１３に示す。

図１３の結果から、電気化学セル１００は起電力を生じることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【００７９】

本発明の熱電池は、産業排熱、太陽熱、人体熱等を電気エネルギーに変換する熱発電素子、及び熱発電システム等に利用可能である。具体的には、本発明の熱発電素子は、設置型熱発電機、モバイル発電機、及びハイブリッド太陽エネルギー発電機等として利用可能である。

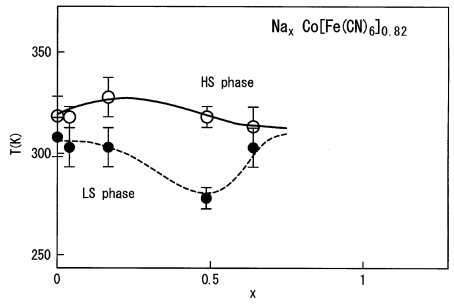
【符号の説明】

【００８０】

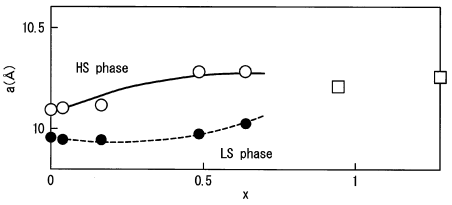
１・・・熱発電素子、２・・・第１の電極（電極１Ａ）、３・・・第２の電極（電極２Ａ）、４・・・電解質、５・・・ユニット、６…集電極、７・・・セパレータ、８・・・リード線、９・・・ラミネートフィルム。

【図面】

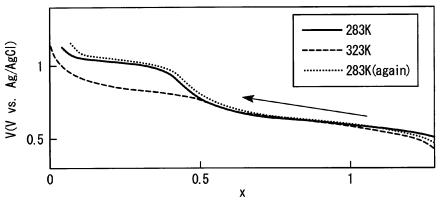
【図１】


Na_x $Co[Fe(CN)_6]_{0.82}$
HS phase
LS phase
T(K)
x

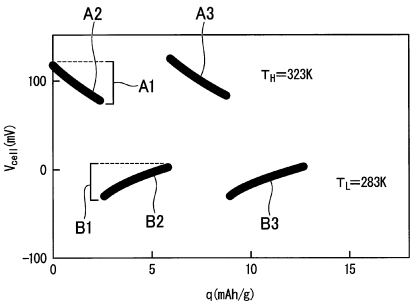
【図２】


HS phase
LS phase
a(Å)
x

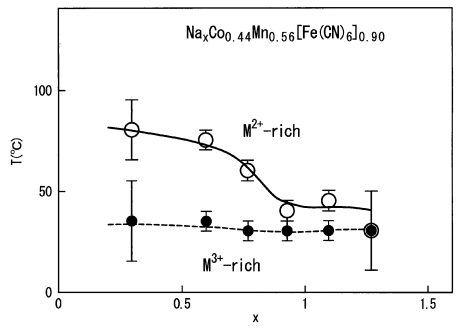
【図３】


283K
323K
283K(again)
V(V vs. Ag/AgCl)
x

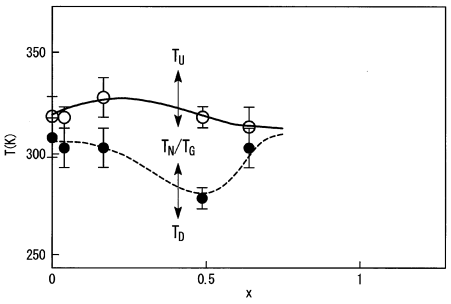
【図４】


A1
A2
A3
B1
B2
B3
T_H=323K
T_L=283K
V_{cell}(mV)
q(mAh/g)

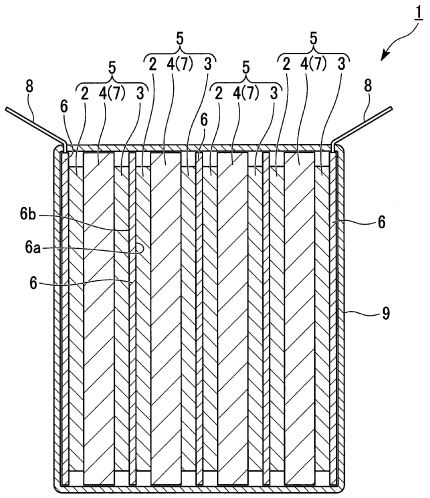
【図５】


$Na_xCo_{0.44}Mn_{0.56}[Fe(CN)_6]_{0.90}$
T(℃)
100
50
0
0
0.5
1
1.5
x
M^{2+}-rich
M^{3+}-rich

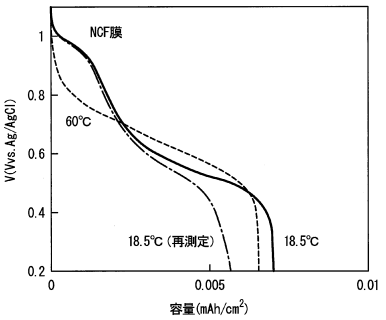
【図６】


T(K)
350
300
250
0
0.5
1
x
T_U
T_N/T_G
T_D

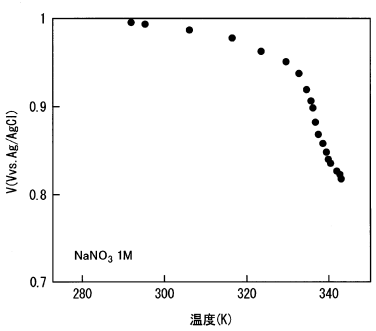
【図７】


1
5
2 4(7) 3
8
6
6b
6a
9

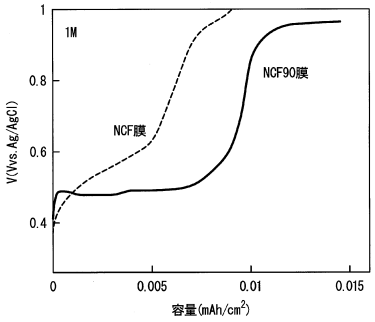
【図８】


NCF膜
60℃
18.5℃（再測定）
18.5℃
V(Vvs.Ag/AgCl)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.005
0.01
容量(mAh/cm²)

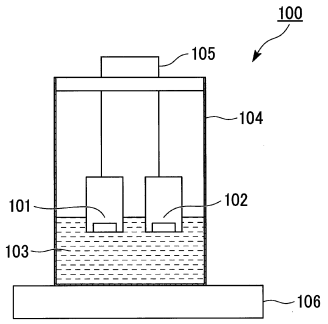
【図９】



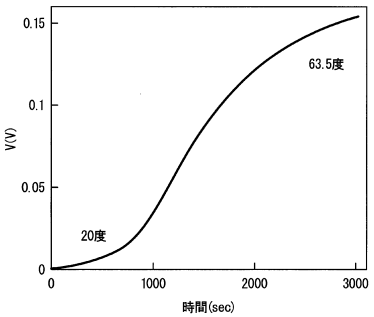
【図１０】



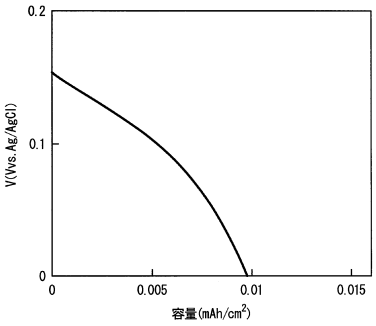
【図１１】



【図１２】



【図１３】



フロントページの続き

専門学校内

審査官　加藤 俊哉

(56)参考文献　特開２０１６－０９６０２４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／０３０７９０（WO，Ａ１）
特開２０１８－０７３５９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ１０Ｎ　１５／００