

プレスリリース

常温付近の小さな温度変化で発電できる 新たな電解液・デバイスを創出

～IoT センサーの自立駆動用電源などに応用期待～

2025 年 5 月 16 日
一般財団法人電力中央研究所

【ポイント】

- 昼夜の温度変化など小さな温度差（14～23℃）でより多く発電できる新手法を発見
- 熱電変換デバイスを試作し、繰り返し発電できることを実証
- IoT センサーなど電子機器を自立駆動させる電源への応用に期待

【概要】

一般財団法人電力中央研究所（理事長：平岩芳朗）エネルギー変換・エネルギー貯蔵研究本部エネルギー化学研究部門の松井陽平主任研究員、前田有輝主任研究員は、セミクラスレートハイドレート¹の生成/分解反応を応用することで、常温付近の小さな温度変化を熱電変換に利用できる新たな電解液を創出しました。

熱電変換をはじめとした環境発電技術は、IoT 社会を支えるセンサー等の電子機器を自立的に駆動させる電源として期待されています。熱電変換デバイスは空間的な温度差や時間的な温度差から電気を作り出すデバイスであり、実用化に向けて身の回りの小さな温度差から大きな電圧を得る方法が望まれています。

本研究では、熱電変換技術のうち、電気化学反応を用いる熱 - 電気化学変換に着目しました。熱 - 電気化学変換では、酸化還元種²の電位の温度依存性（以下ゼーベック係数と呼ぶ³）がデバイスの電圧を決定する重要な因子となります。熱 - 電気化学変換では、フェロシアンid/フェリシアンidが酸化還元種としてしばしば用いられ、そのゼーベック係数は通常の水溶液中で - 1.4 mV/K 程度です。今般、水とセミクラスレートハイドレートを形成する物質（ゲスト分子）を添加することで、そのゼーベック係数を最大 10 倍程度（ - 13.8 mV/K）まで引き上げることに成功しました。さらに、その電解液を用いて、繰り返し発電可能な熱電変換デバイスを試作し、14～23℃という小さな時間的な温度変化を利用した発電が可能であることを実証しました。

本成果は、昼夜の温度変化といった身の回りのありふれた小さな温度差を利用可能な熱電変換技術の革新に寄与することが期待できます。

本研究成果は、2025 年 4 月 23 日付けで、米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」に掲載されました。

1. 背景

環境発電は身の回りのありふれた微小なエネルギーを活用した発電技術であり、IoT社会を支えるセンサー等を自立的に駆動させる電源として技術発展が期待されています。その中で熱電変換技術は、小さな温度差を使って電気を生み出す技術であり、IoTを支える電子機器の駆動用電源として期待されています。熱電変換技術のうち、「熱 - 電気化学変換」は、電池のようなデバイスを用いて電気化学反応を介して熱を電気に変換する技術です。熱 - 電気化学変換デバイスの性能は、ゼーベック係数に大きく左右されるため、このゼーベック係数をいかに高めるかを焦点として世界中で様々な検討がなされています。

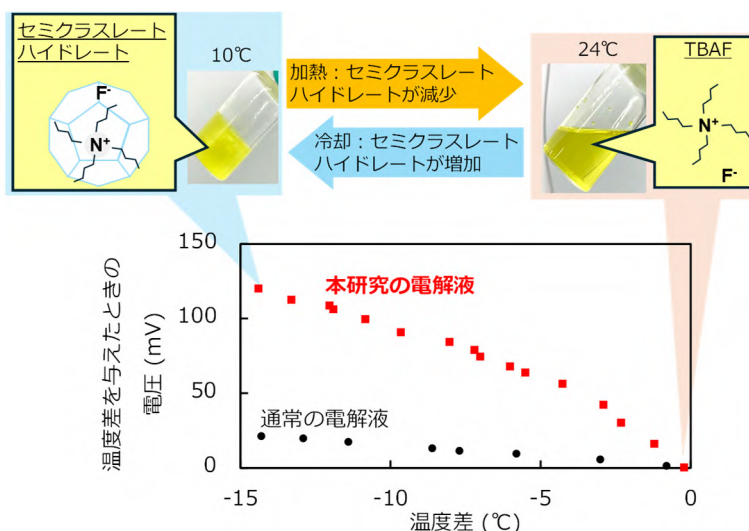


図 1：電解液に温度差を与えた時に発生する電圧
酸化還元種はフェロシアニド/フェリシアニドです。電解液の一方を 24 に保持し、他方の温度を下げた時に発生する電圧を測定した結果です。

2. 研究成果の特長

ゼーベック係数の向上

本研究では、酸化還元種としてフェロシアニド/フェリシアニドを利用しています。通常フェロシアニド/フェリシアニドは水溶液として用いられることが多いですが、本研究ではその水溶液にテトラブチルアンモニウムフルオリド (TBAF) を加えました。水と TBAF の混合物は常温付近でセミクラスレートハイドレートを形成することが知られています。この電解液に 2 つの電極を挿入し、温度差を与えると、通常の電解液と比較して極めて大きな電圧が発生することが分かりました (図 1)。この電圧の変化は常温付近 (19 ~ 24 付近) で顕著であり、 -13.8 mV/K のゼーベック係数は通常の電解液の 10 倍程度に相当します。

ゼーベック係数が向上するメカニズムの解明

通常、ゼーベック係数は酸化還元反応のエントロピー (乱雑さを表す状態量) の変化に由来します。本研究では、エントロピー変化の効果に加えて、以下の 2 つの現象によってゼーベック係数を増大させています。

- ◆ セミクラスレートハイドレートの生成・分解による液相中の TBAF 濃度の変化 (図 2 上)
温度が下がりセミクラスレートハイドレートが生成すると、電解液はセミクラスレートハイドレートと液相が共存。TBAF がセミクラスレートハイドレートを形成することで、液相中の TBAF 濃度が低下 (図 2)。
- ◆ フェロシアニド/フェリシアニドの酸化還元電位への TBAF 濃度の影響 (図 2 下)
TBAF 濃度が低くなると、酸化還元電位は正に大きくシフト。つまり、温度が下がることでセミクラスレートハイドレートが生成すると、液相中の TBAF 濃度が低下、酸化還元電位が正にシフト (図 2)。

この機構に基づいて想定される電位変化量を理論的に計算したところ、図 1 の実験結果と良好に一致しており、提案したゼーベック係数向上メカニズムの妥当性を確認することができました。

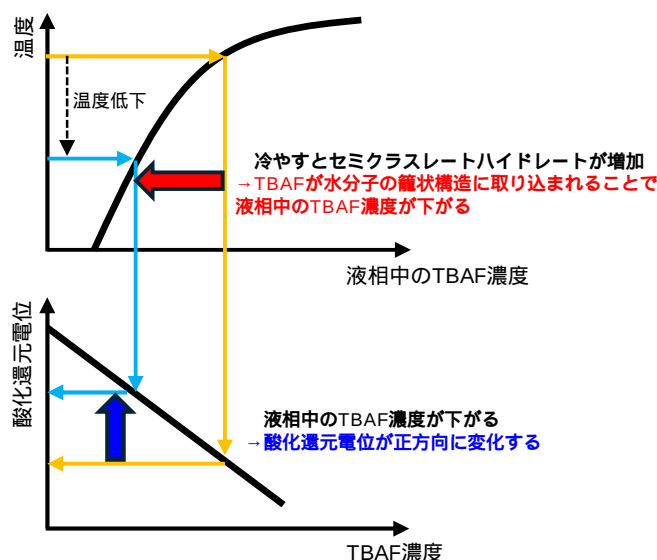


図 2：ゼーベック係数向上のメカニズム

上：温度と電解液の液相中 TBAF 濃度の関係
下：TBAF 濃度とフェロシアニド/フェリシアニドの酸化還元電位の関係

熱電変換デバイスの試作

本研究で創出した電解液を用いて熱電変換デバイスを試作しました（図3）。このデバイスは電池のように一対の電極と組成の異なる2種類の電解液で構成されており、その一方に本研究で創出した電解液を採用しました。これにより、常温付近の小さな時間的溫度変化（14～23℃）によって繰り返し発電することができます。まず、23℃ではセミクラスレートハイドレートが少なく、フェロシアニド/フェリシアニドの酸化還元電位が負にシフトしているため、左側の電極における酸化反応、右側の電極における還元反応によって放電します。放電後、14℃まで温度を下げてセミクラスレートハイドレートが増加すると、左側においてフェロシアニド/フェリシアニドの酸化還元電位が正にシフトします。これにより、左側の電極における還元反応、右側の電極における酸化反応（23℃と逆向きの反応）によって放電することができます。さらに、放電後に23℃に戻すことで最初の状態に戻り、再度放電が可能になります。

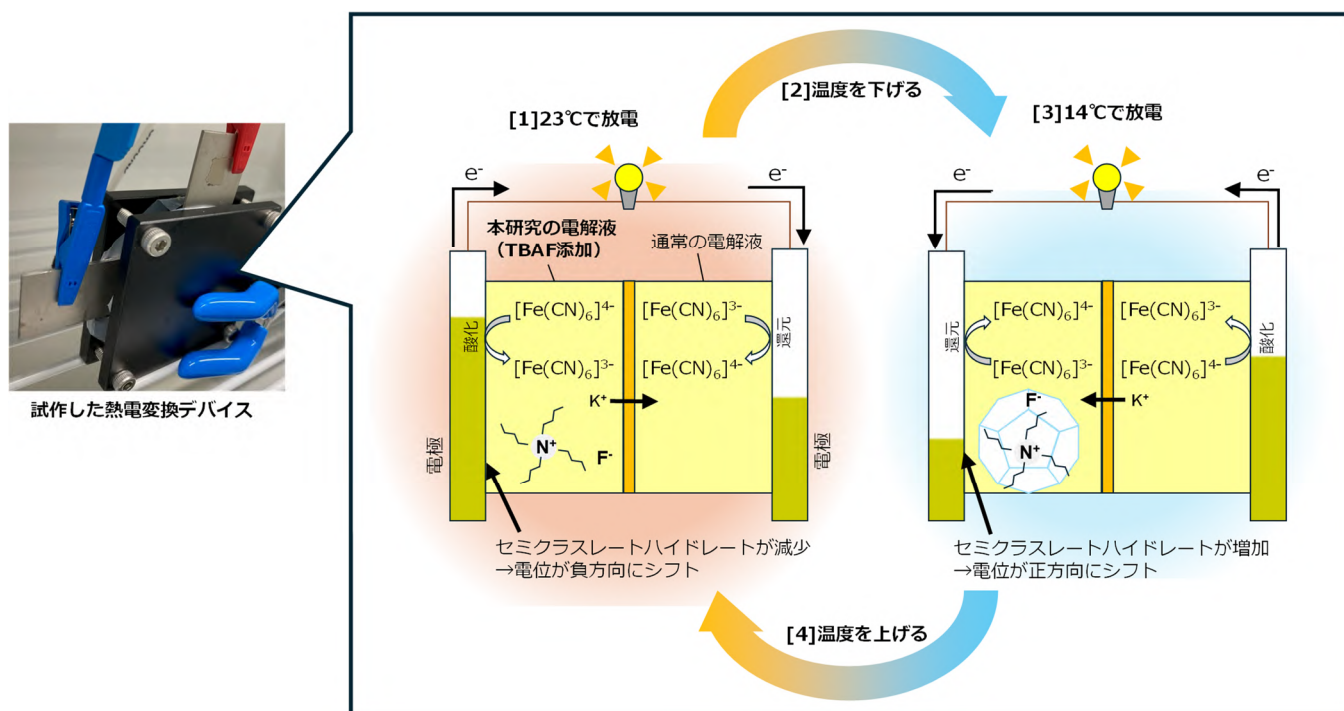


図3：試作した熱電変換デバイスの動作原理

[Fe(CN)₆]⁴⁻:フェロシアニド、[Fe(CN)₆]³⁻:フェリシアニド。K⁺:カリウムイオン。

「[1]23℃で放電→[2]温度を下げる→[3]14℃で放電→[4]温度を上げる」というサイクルで繰り返し発電することができる。

3．本研究成果の意義と今後の展望

本研究では、常温付近で高いゼーベック係数を実現する新たな電解液設計方法を示し、さらにその電解液が熱電変換に応用可能であることを示しました。本研究を基盤として、昼夜の温度変化といった身の回りのありふれた小さな温度差を活用する熱電変換デバイスを創出できれば、多様な設置場所で電力を供給することができます。引き続き、小型化を実現するための出力密度向上など、本技術の高度化を進めてまいります。

<用語説明>

¹ セミクラスレートハイドレート：クラスレートハイドレート的一种。クラスレートハイドレートは、複数の水分子が形成する籠状構造の中に他の分子（ゲスト分子）が包接された物質であり、セミクラスレートハイドレートでは水分子の籠状構造の形成にゲスト分子（本研究におけるTBAF）が一部参加している。

² 酸化還元種：電池等の電気化学デバイスの中で酸化還元反応する化学種。

³ ゼーベック係数：温度が1℃変化したときの酸化還元電位変化量。デバイスの電圧の大きさの指標となる。「ゼーベック効果」とは本質的に異なるが、熱-電気化学変換分野において酸化還元種の温度依存性を表す指標として定義されて用いられている。

< 論文タイトルと著者 >

論文タイトル : Large Temperature Dependence of Redox Potential Driven by Semiclathrate Hydrate Formation for Thermo-Electrochemical Conversion

著者 : Yohei Matsui, Yuki Maeda (電中研)

掲載誌 : Journal of the American Chemical Society

DOI: 10.1021/jacs.5c04430

なお、本研究は JSPS 科研費 若手研究 24K17222 の助成を受けたものです。

以 上

< お問い合わせ先 >

一般財団法人電力中央研究所 広報グループ 担当 : 林田、藤本

電話 : 03 - 3201 - 5349 (広報グループ直通)

E-mail : hodo-ml@criepi.denken.or.jp

本件は、文部科学記者会、科学記者会、エネルギー記者会で資料配布しております。