

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	熱化学発電と強制対流冷却を統合したレドックスフロー熱電変換の研究
Title(English)	
著者(和文)	池田寛
Author(English)	Yutaka Ikeda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11736号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:村上 陽一,井上 剛良,花村 克悟,平井 秀一郎,伏信 一慶
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11736号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和三年度 学位論文

熱化学発電と強制対流冷却を統合した  
レドックスフロー熱電変換の研究

東京工業大学 工学院

機械系 機械コース

池田 寛

指導教員

村上 陽一 准教授



# 目次

第1章 緒言 .....	1
1.1 研究背景.....	2
1.1.1 熱発生の場合.....	2
1.1.2 積極冷却の必要性.....	4
1.1.3 積極冷却に伴う熱エネルギーの有効仕事の散逸.....	5
1.1.4 孤立系における積極冷却.....	6
1.2 既存の熱ハーベスティング技術.....	7
1.2.1 固体熱電変換.....	7
1.2.2 有機ランキンサイクル.....	13
1.2.3 熱化学発電.....	15
1.3 レドックスフロー熱電変換の創出.....	20
1.3.1 積極冷却における熱ハーベスティング技術.....	20
1.3.2 コンセプトの着想.....	21
1.3.3 イオン分布の予測.....	22
1.4 本技術の適用可能性の検討.....	24
1.4.1 パワーエレクトロニクスへの適用.....	24
1.4.2 無線基地局の基板への適用.....	27
1.4.3 原子力電池を含む系への適用.....	29
1.4.4 宇宙等の孤立系への適用.....	30
1.5 研究目的.....	31
1.6 本論文の構成.....	32
第1章の参考文献.....	33
第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討.....	43
2.1 本章のイントロダクション.....	44
2.2 シミュレーションの方法と条件.....	44
2.2.1 試薬.....	44

2.2.2	テストセルの構造及び電極形状 .....	45
2.2.3	メッシュと解析条件 .....	47
2.3	シミュレーション結果と考察 .....	49
2.3.1	等温加熱条件における流量の影響 .....	49
2.3.2	電極形状の影響 .....	51
2.3.3	重力方向の影響 .....	55
2.3.4	作動流体の影響 .....	57
2.3.5	一定熱流束加熱条件における流量の影響 .....	58
2.4	本章で得られた知見のまとめ .....	62
	第2章の参考文献 .....	63

### 第3章 高イオン伝導溶媒を用いたフロー熱電変換システムの構築と

	その性能解明 .....	65
3.1	本章のイントロダクション .....	66
3.2	実験及び計測の方法 .....	66
3.2.1	電解液の作製 .....	66
3.2.2	テストセルの構造 .....	68
3.2.3	発電性能の計測 .....	69
3.2.4	冷却性能の計測 .....	70
3.2.5	ゼーベック係数の計測 .....	71
3.2.6	粘度の計測 .....	71
3.3	電極間距離の影響 .....	72
3.3.1	発電性能 .....	72
3.3.2	冷却性能 .....	78
3.4	電極形状の影響 .....	80
3.4.1	発電性能 .....	80
3.4.2	冷却性能 .....	83
3.5	カソード温度の影響 .....	84
3.5.1	発電性能 .....	85
3.5.2	冷却性能 .....	89
3.6	流量の影響 .....	90

3.6.1	発電性能	91
3.6.2	冷却性能	96
3.7	一定熱流束加熱の条件の場合の考察	97
3.8	連続使用に対する耐久性	99
3.9	本系の性能評価指標の導入と適用	101
3.10	本章で得られた知見のまとめ	103
	第3章の参考文献	104
第4章	低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上	107
4.1	本章のイントロダクション	108
4.1.1	低粘度高沸点溶媒の選定	108
4.1.2	イオン液体と低粘度高沸点溶媒の混合	110
4.2	実験及び計測の方法	112
4.2.1	電解液の作製	112
4.2.2	粘度の計測	113
4.2.3	導電率の計測	113
4.2.4	比熱の計測	114
4.2.5	熱伝導率の計測	115
4.3	作動流体の物性と溶質濃度依存性	116
4.4	カソード温度の影響	120
4.4.1	発電性能	121
4.4.2	冷却性能	126
4.5	流量の影響	127
4.5.1	発電性能	127
4.5.2	冷却性能	134
4.6	性能評価指標の適用	135
4.7	本章で得られた知見のまとめ	136
	第4章の参考文献	137

第5章 結言 .....	141
5.1 本論文のまとめ .....	142
5.2 今後の展望 .....	143
第5章の参考文献.....	145
付録 本論文に関する研究発表 .....	147
謝辞.....	149

# 第1章

## 緒言



## 1.1 研究背景

現代社会は電力と情報通信を基幹技術として発展しているが、その動作に伴って、大量の熱を大温度差下で移動する「積極冷却」が使用されている。本節では、研究背景として1.1.1項で冷却が要求される熱発生場面を述べる。その後、1.1.2項で積極冷却が要求される原理的理由を議論する。続く1.1.3項では、積極冷却に伴う熱エネルギーの仕事への可換分が損失される現状の課題を指摘する。最後に1.1.4項で宇宙環境等のエネルギー的に孤立した系における冷却場面を議論する。

### 1.1.1 熱発生場面

CPUの処理能力増大に伴う発熱量増大と、小型化による高密度実装により、発熱密度が増大している。例えば、CPUの発熱量の目安であるThermal Design Powerでは、近年、最大165Wを94℃以下<sup>[1]</sup>に保つ事を要求している。一方、CPUの排熱面がパッケージ上面と仮定すると、その面積は17cm<sup>2</sup>程度<sup>[2]</sup>であり、熱流束として9.8W/cm<sup>2</sup>程度を94℃以下で移動することが要求されている。一方、CPUの排熱面がヒートシンク取付部と仮定すると、その面積は84cm<sup>2</sup>程度<sup>[2]</sup>であり、熱流束として2W/cm<sup>2</sup>程度を94℃以下で移動することが要求されている。冷却方式は、従来の空冷式から水冷式への転換が進んでいる。普及している多くの水冷式冷却装置は、Fig. 1.1<sup>[3]</sup>に示すような、CPUに接するColdplateを水で冷やし、加熱された水をラジエーターに移動して放熱するものである。空冷式で必要となるヒートシンクが不要となることや、周囲温度の影響を

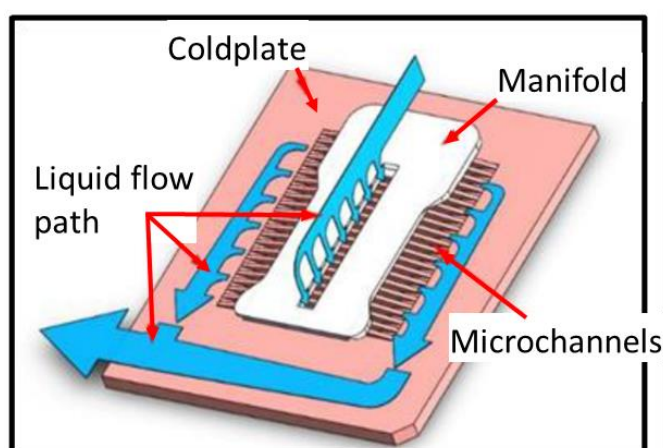


Figure 2 - DLC example of a cold plate and coolant loop

Fig. 1.1 Dellが公開している2021年の技術資料<sup>[3]</sup>から引用したDirect Liquid Cooling (DLC)の模式図。

## 第1章 緒言

受けないことから CPU の高密度実装に有用であるため、データセンターの省スペース化、消費電力削減に効果的である<sup>[4,5]</sup>。さらに、放熱を行う場所や方法の自由度が高いことから、例えば屋外で放熱するなど、消費電力の約 40%を冷却が占めると報告されている<sup>[6,7]</sup>データセンターのエネルギー使用量削減にも有効である<sup>[4,5]</sup>。さらに近年は相変化を利用するためにサーバラック全体を液体に浸漬させる液浸式が研究されている<sup>[8,9]</sup>。

近年の宇宙機では、搭載される実験装置の高性能化や、通信衛星として高周波数帯の信号増幅用半導体素子が使用される<sup>[10,11]</sup>ことで発熱量が増大し、高熱流束冷却が求められている。また、発熱体からラジエーターまでの距離が遠いことから、液体を使用したヒートパイプ<sup>[12,13]</sup>やポンプ流体ループ<sup>[14]</sup>による熱の移動 (Fig. 1.2, 米航空宇宙局 (NASA) が公開している国際宇宙ステーションで使用しているポンプ流体ループの模式図) が使用されている<sup>[15-18]</sup>。また、宇宙機は太陽ふく射面が高温に加熱されながら、日陰面は冷却されることから温度差が生じる。生じる温度差を均一化するためにもヒートパイプは使用されている<sup>[13]</sup>。

熱機関は熱エネルギーを高温熱源から低温熱源へ移動することで仕事に変換する装置である。例えば内燃機関は装置内部でガスを燃焼させ、外燃機関は外部の高温熱源で作動流体を加熱する。したがって、装置の溶融を防ぐために積極冷却が必要とな

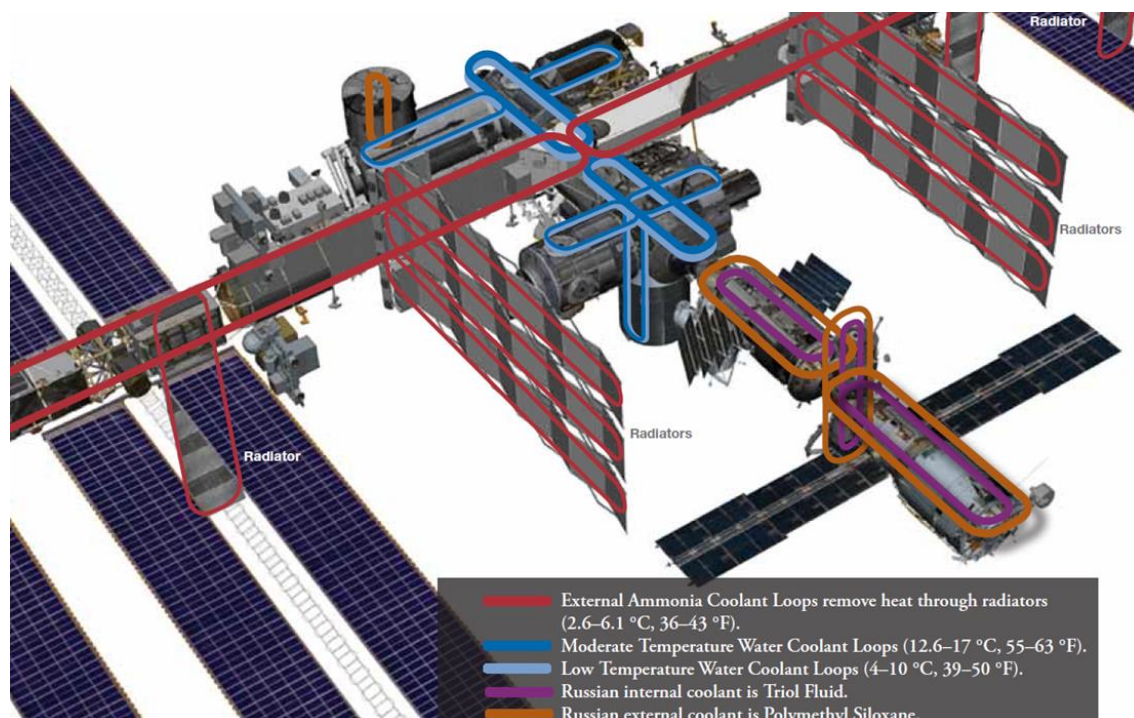


Fig. 1.2 NASA が公開している国際宇宙ステーションの 2010 年版の解説資料<sup>[8]</sup>から引用した、国際宇宙ステーションに使用されているポンプ流体ループの模式図。

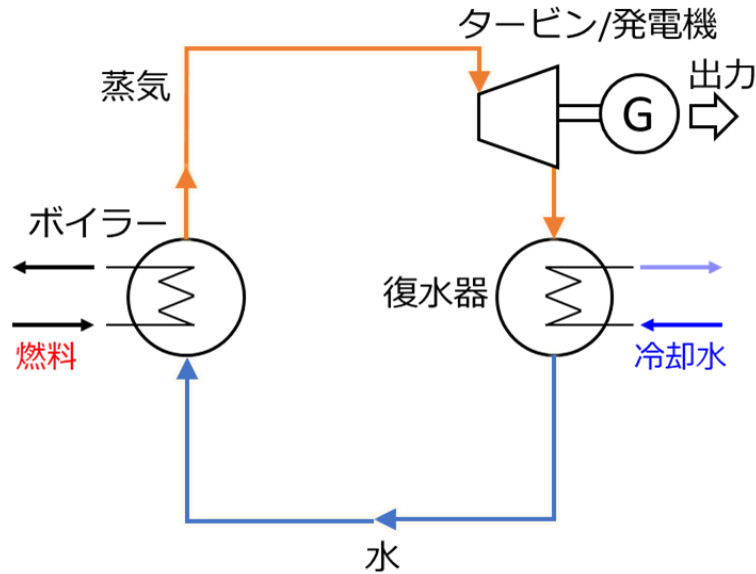


Fig. 1.3 火力発電所の水/蒸気の経路の模式図.

っている. また, 後述のように低温側熱源温度が低いほど熱効率が增大するため, 火力発電所では Fig. 1.3 の模式図のように, タービン通過後の蒸気を冷却して液化させる復水器が設置されている.

### 1.1.2 積極冷却の必要性

前節で示したような積極冷却が広く使用されている理由は, 機器の動作に伴う発熱は, 適切に除去しなければ機器温度を上昇させ, 熱効率低下や誤動作などの原因となるからである. 例えば, 発電機等の熱機関では熱効率上限が次式のカルノー効率  $\eta_{\text{Carnot}}$ ,

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1-1)$$

で与えられるため, 熱効率上昇のためには排熱側温度  $T_L$  の低下, もしくは燃焼側温度  $T_H$  の上昇が必要になる. 後者の場合, 材料保護のための冷却が必要になる.

また, 電子機器では, 故障・誤動作レート  $k$  [ $\text{s}^{-1}$ ]が温度  $T$  [K]の Arrhenius 式,

$$k = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1-2)$$

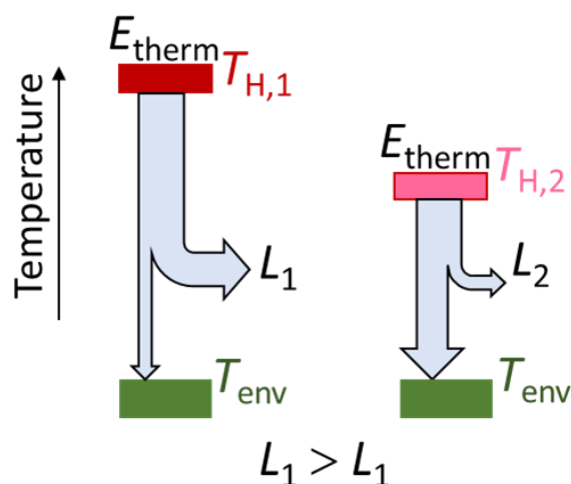


Fig. 1.4 温度  $T_H$  の熱エネルギー  $E_{\text{therm}}$  [J] が環境温度  $T_{\text{env}}$  [K] に対して行える仕事  $L$  [J] の温度による変化.

に比例する<sup>[9]</sup>ことが知られており、機器温度の過度な上昇を防ぐ必要がある。ここで、 $E_a$  は活性化エネルギー [J]、 $k_B$  はボルツマン定数 ( $1.386 \times 10^{-23}$  J/K) である。

このように多くの機器は、機器温度をある上限以下に保つために発熱を迅速に除去する積極的な冷却を必要としている。

### 1.1.3 積極冷却に伴う熱エネルギーの有効仕事の散逸

熱力学の第二法則により、高温の熱源にある熱エネルギーから仕事を得るためには、低温の熱源へ熱を移動する必要がある。熱エネルギー  $E_{\text{therm}}$  [J] が高温熱源  $T_H$  [K] から環境温度  $T_{\text{env}}$  [K] へと移動するとき得られる最大仕事は熱エネルギーのエクセルギー  $E_X$  [J] と呼ばれ、

$$E_X \equiv E_{\text{therm}} \left( 1 - \frac{T_{\text{env}}}{T_H} \right) \quad (1-3)$$

で定義される。上式は、熱エネルギー  $E_{\text{therm}}$  について、高温であるほどより多くの仕事を得られ、低温では得られる仕事が少ないことを示している。Fig. 1.4 にこの模式図を示す。さらに、大温度差下で大量の熱エネルギーを移動させる積極冷却では、強い非平衡によってエクセルギーが高レートで損失する。このことを以下で述べる。

熱エネルギー  $E_{\text{therm}}$  [J] が温度  $T_{\text{liq}}$  [K] の冷却媒体へと移動した後の、冷却媒体が環境温度  $T_{\text{env}}$  [K] に対して有するエクセルギー  $E_{X,\text{liq}}$  [J] は次式で求められる。

$$E_{X,\text{liq}} = E_{\text{therm}} \left( 1 - \frac{T_{\text{env}}}{T_{\text{liq}}} \right) \quad (1-4)$$

## 第1章 緒言

熱エネルギー $E_{\text{therm}}$  [J]が冷却媒体に移動する前に有していたエクセルギー $E_x$ は式(1-3)なので、次式

$$E_x - E_{x,\text{liq}} = Q \left( \frac{T_{\text{env}}}{T_{\text{liq}}} - \frac{T_{\text{env}}}{T_H} \right) = Q \frac{T_{\text{env}}}{T_{\text{liq}} T_H} (T_H - T_{\text{liq}}) \quad (1-5)$$

で表すようにこれらの差分が、冷却に伴う損失エクセルギーとなる。ここで、熱エネルギー $E_{\text{therm}}$  [J]は熱 $Q$  [J]としての移動を仮定する。さらに、熱を単位時間あたりの熱流量 $\dot{Q}$  [W]として、熱移動に伴うエクセルギー損失レート $E_{x,\text{loss}}$  [W]が次式で求められる。

$$E_{x,\text{loss}} = \dot{Q} \frac{T_{\text{env}}}{T_{\text{liq}} T_H} (T_H - T_{\text{liq}}) \propto \dot{Q} (T_H - T_{\text{liq}}) \quad (1-6)$$

したがって大温度差(大きい $\Delta T = T_H - T_{\text{liq}}$ )かつ迅速な熱移動(大きい $\dot{Q}$ )を行う積極冷却は、熱エネルギーのエクセルギーを高レートに損失させていく行為である。エネルギー問題解決のために本エクセルギーの有効利用が重要となるが、従来は冷却の要求が優先されてきたように思われる。

### 1.1.4 孤立系における積極冷却

以上では、機器の動作で発生する熱を積極的に除去する必要性を述べ、続いて積極冷却に伴う熱エネルギーのエクセルギー損失を述べてきた。エネルギーを外部から供給できないようなエネルギー的に孤立した系では、冷却に使用するエネルギーを最小限に抑えることが重要となる。例えば、深宇宙探査機や惑星探査機では太陽光を十分に利用できず、地球からの物資供給も困難であることから、孤立系といえる。さらに多くの場合、このような孤立系は運用期間が長く、搭載するエネルギー源の量とペイロードとのバランスを考慮する必要がある。

一方、熱制御の要求は搭載機器の発熱を適切に放熱することや、太陽面とそれ以外の面における宇宙機内の温度差を均一化すること、冷間時に機器温度を適切に保つことなどがある。探査機では主に過熱防止のためにサーマルブランケットが使用され、保温には電気ヒーターが使用されてきた。また、火星探査機では液体を機械式ポンプで循環させ、発生熱をラジエーターへ輸送するポンプ流体ループ(Mechanically Pumped Fluid Loop)が使用されてきた<sup>[16]</sup>。

## 1.2 既存の熱ハーベスティング技術

前節で述べた低温排熱(200 °C 以下)は, エネルギー密度が低い一方, 総量が莫大であることから, その再利用を目的とした研究<sup>[20-22]</sup>が多く進められてきた. 特に電気エネルギーへの変換である排熱発電(熱ハーベスティング)は, 発電原理によって, 固体熱電変換<sup>[23-26]</sup>, 有機ランキンサイクル<sup>[27-29]</sup>, 熱化学発電<sup>[30-34]</sup>とに大別できる. 多くはシステムから外部の環境(大気・河川等)に移動された後の, 薄く広がった熱エネルギーを研究対象としている. 本節ではこれらの既存技術を概説する.

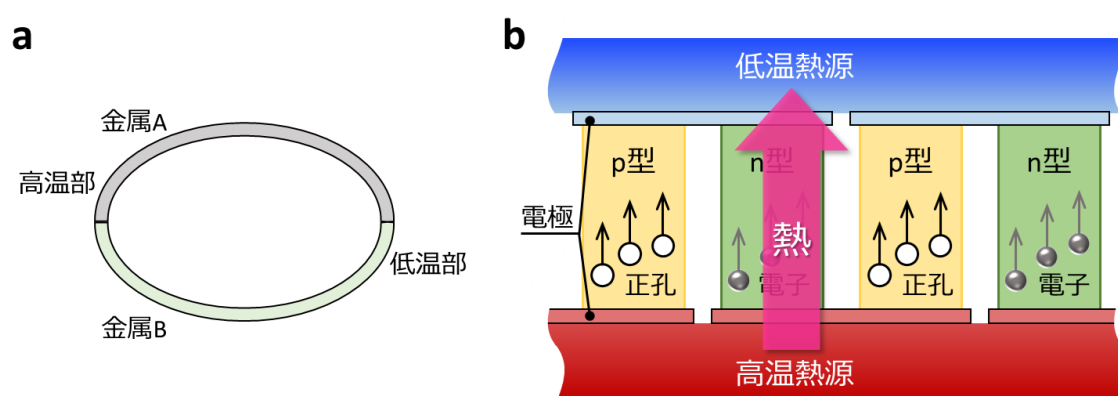


Fig. 1.5 (a)異種金属を接合した熱電素子の断面模式図. (b) p型半導体, n型半導体を直列に接続した熱電変換素子に温度差を付与している状態の断面模式図.

### 1.2.1 固体熱電変換

本項ではまず, 変換素子の材料開発について概説した後, 熱抵抗とシステム全体の観点から, 固体熱電変換の工学的意義を議論する. 固体熱電変換は, 1821年に T. J. Seebeck によって発見された温度差を電位差に変換するゼーベック効果<sup>[35]</sup>を利用し, 熱エネルギーを電気エネルギーに変換する技術である. その発電原理は, 金属の場合には高温部の電子が熱励起され, 高エネルギーになることで低温側に移動することに起因する(Fig. 1.5a). 半導体の場合では, Fig. 1.5b のように, 高温で電子が高エネルギーとなる n 型半導体と, 高温で正孔が高エネルギーとなる p 型半導体を電氣的に直列, 熱的に並列に接続し, 温度差( $T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$ )を電位差 $\Delta E$ に変換させるものである.

$$\Delta E = S(T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}) \quad (1-7)$$

ここで  $S$  はゼーベック係数[V/K]である. 固体熱電変換のエネルギー変換効率 $\eta$ は次式

$$\eta = \left( \frac{T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}} \right) \left[ \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \left( \frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}} \right)} \right] \quad (1-8)$$

で与えられ<sup>[26]</sup>, Fig. 1.6<sup>[36]</sup>中の黄色の塗り潰しで示すようにその値が低い. ここで,  $T_{\text{hot}}$ ,  $T_{\text{cold}}$ ,  $T_m$ はそれぞれ熱電素子の高温側温度, 低温側温度, 平均温度,  $Z$ は無次元性能指数である. 効率が低い一方, 可動部が無いことから低騒音・高耐久の特徴を持つ. この特徴からコストよりも信頼性が重視される環境(深宇宙探査機)等で使用されてきた<sup>[23,26]</sup>. また, 熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換することから, 廃熱・排熱エネルギーの回収技術として期待され, 研究が行われている<sup>[23-26,37-39]</sup>.

### 固体熱電変換素子の材料開発

固体熱電変換の性能は, 熱電素子の無次元性能指数  $ZT$

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho k} = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (1-9)$$

で表され<sup>[23,25,26,40]</sup>, この値が大きいほど熱電変換効率が上がる. ここで  $\rho$  は電気抵抗率 [ $\Omega \cdot \text{m}$ ],  $k$  は熱伝導率 [ $\text{W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ ]である. さらに, 熱電素子中の熱伝導はフォノンと電子

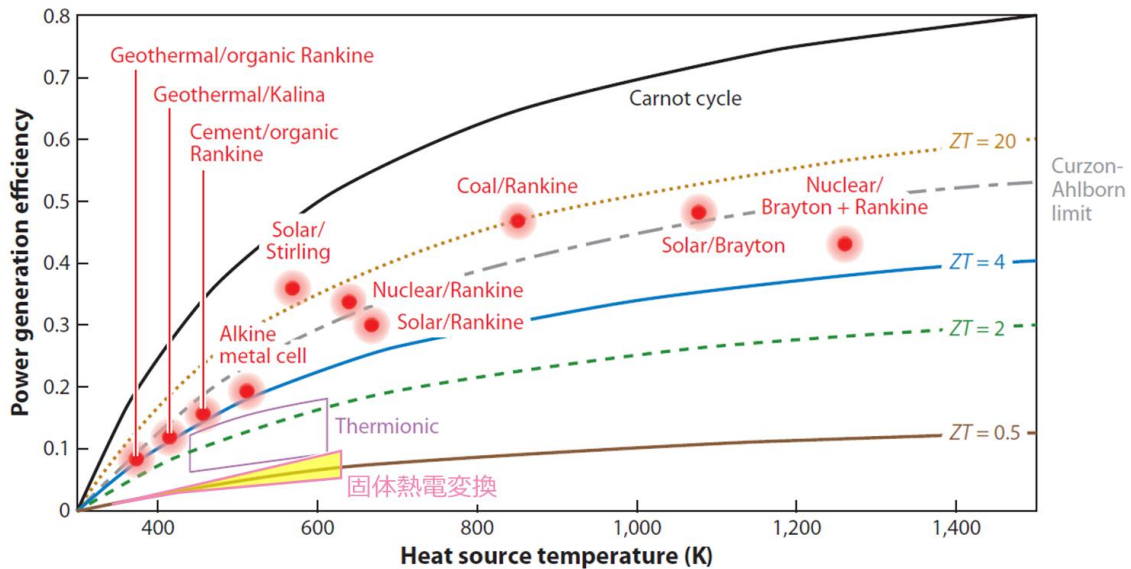


Fig. 1.6 各種発電システムの発電効率と熱源温度の関係(低温側温度は 300 K と仮定). 固体熱電変換に関するレビュー論文 (A. Shakouri (2011))<sup>[36]</sup>の Figure 2 から引用し, 筆者が黄色塗りつぶしと漢字の説明を追記. 黒の実線がカルノー効率を示し, 黄色の四角が現状の固体熱電変換を示す. 茶色の実線, 緑色の破線, 青の実線, 黄色の点線は, 熱電変換の無次元性能指数  $ZT$  の増大を仮定した場合の発電効率. 本図の本博士論文への使用については著作権管理会社 (Copyright Clearance Center) からライセンスを取得済み.

## 第1章 緒言

それぞれで輸送され<sup>[38,41,42]</sup>, 熱電素子の熱伝導率  $k$  はフォノン由来の格子熱伝導率  $k_L$  と電子由来の電子熱伝導率  $k_e$  を用いて次式で表される.

$$k = k_L + k_e \quad (1-10)$$

したがって,  $ZT$  を向上させるため,  $\rho$  の増大と  $k$  の低減を両立する方法として, フォノン輸送を低下させるフォノン散乱が注目され, 近年の研究の基本方針となっている<sup>[23,25,26,40]</sup>. 具体的には, 合金等で単位格子内に空隙を配置する方法<sup>[43,44]</sup>や, ナノスケールの界面散乱を利用する方法<sup>[38,45]</sup>などが研究されている.

### 固体熱電変換の宇宙探査機への応用例

太陽光が弱い, もしくは届かない深宇宙や火星上における電源として, 放射性同位体の崩壊熱を利用して熱電変換素子で発電する, 原子力電池の一種である「放射性同位体熱電気転換器」(Radioisotope Thermoelectric Generator) が研究され, 数々の探査機で使用されてきた<sup>[46,47]</sup>. それらの構造は Fig. 1.7 に示す<sup>[48,49]</sup>ように, 8 個の放射性同位体(プルトニウム 238)を熱源として, その周囲に多数の熱電素子モジュールを配置し, 熱電素子の外周にフィンを有している. 熱電素子低温側はアルミニウム製のラジエータ

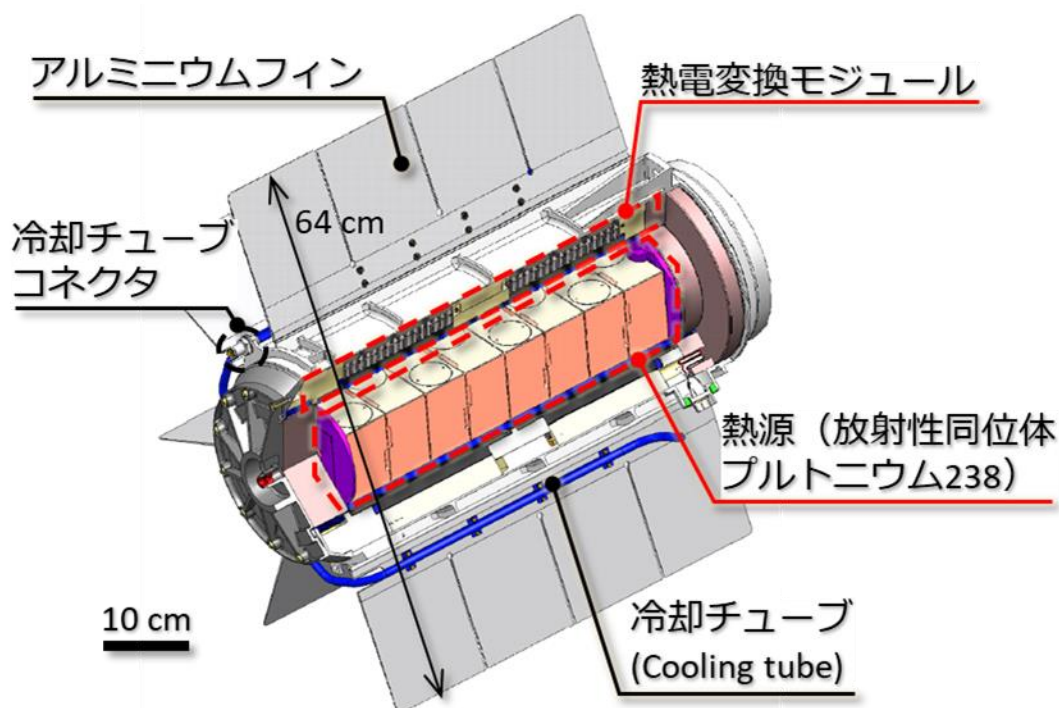


Fig. 1.7 NASA の火星探査機キュリオシティ, パーサヴィアランスに搭載されている放射性同位体熱電気転換器の模式図. 学術論文(A.V. von Arx (2006))<sup>[48]</sup>の Figure 1 から引用したグラフィックに筆者が寸法注記及び日本語の説明を追記. 本図の本博士論文への使用については出版社 (AIP Publishing LLC) から許諾を取得済み.



## 第1章 緒言

ーフィンによって宇宙への熱放射で冷却され、高温側との温度差を得て発電する。また、火星探査機(キュリオシティ、パーサヴィアランス)では、冷却チューブ内の液体をローバーの保温や放熱等の熱制御にも利用している<sup>[50]</sup>。本電源ユニットの質量は 45 kg、発電量は約 110 W、寿命は 17 年以上である<sup>[51-53]</sup>。

### 固体熱電変換の自動車への応用に関する研究例

内燃機関のエンジンでは、燃料のエネルギーの 35-40%を熱エネルギーとして廃棄していると言われ<sup>[20,54]</sup>、廃熱回収による燃費向上の研究が多く行われてきた。熱電素子を使用する研究<sup>[54-62]</sup>は、排気ガスの熱エネルギーを電気エネルギーとして回収することを目的とし、Fig. 1.8a<sup>[59,63]</sup>のように排気ガス流路の周囲に熱電素子を設置している。また、素子への温度差付与を目的に、Fig. 1.8b のように熱電素子の低温側に冷却水を対流させている。しかし、素子内の温度差は、排気ガス温度と冷却水との温度差である約 700 K よりも大幅に小さく、50-250 K となることが報告されている<sup>[59-61]</sup>。これは、Fig. 1.9 に示すような固体内の発熱から流体への熱伝達に至るまでの一連の伝熱経路において、固体-流体間の熱伝達の熱抵抗が最大となるためである。

これまで発電量増大の研究が自動車メーカーを中心として進められ<sup>[55,56,58,59,64,65]</sup>、発電量は最大 1000 W<sup>[62]</sup>に達している。しかし、熱抵抗でシステムを考えると、工学的な正当化が困難である。具体的には、熱電素子低温側用の冷却水の熱交換器が必要になること、追加のシステムが複雑なこと、実際の走行条件では十分な性能が発揮されない(実験は実用的でない高負荷の連続運転で排ガス温度を高くしている<sup>[59]</sup>)等から実用化には至っていない<sup>[59,66]</sup>。また、もし実用化するための省スペース化とコスト低減のために、熱電素子低温側を空冷する場合を考えると、前述の界面熱抵抗がシステムで最大となる問題(Fig. 1.9)から熱電素子の両端に十分な温度差がつかず、性能が研究段階の想定より低下する。

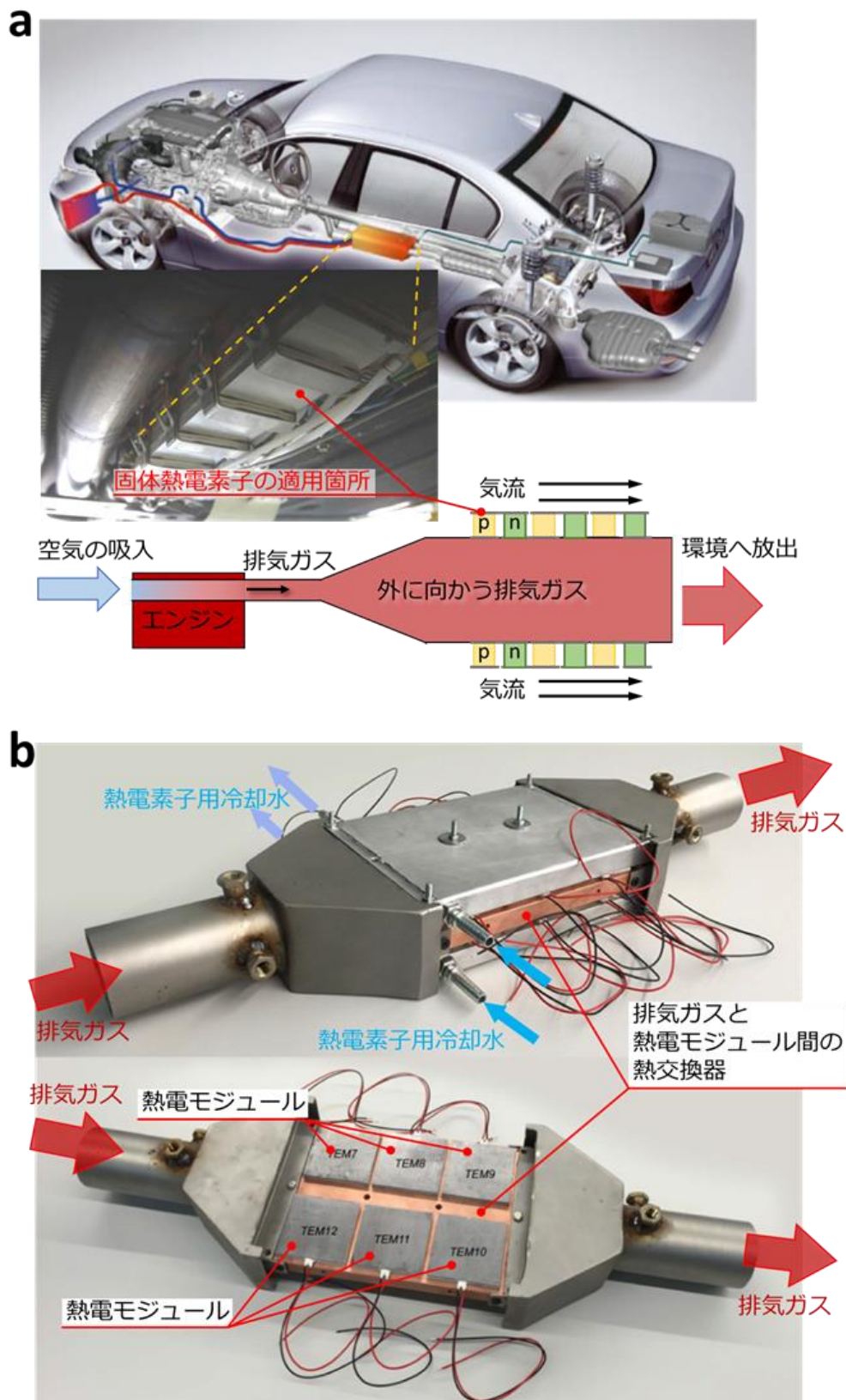


Fig. 1.8 (a)自動車の実車適用例とその模式図. 上部の車両グラフィック及び熱電モジュール写真は BMW 社の米国エネルギー省報告資料 (A. Eder and M. Linde (2011))<sup>[63]</sup>の Page 12, Page 11 から引用し, 筆者が配置し, 橙破線を追記した. (b)排ガス熱電変換の実験装置の写真. 学術論文 (A. Massager et al. (2017))<sup>[59]</sup>の Fig. 1 から引用した写真に筆者が矢印と日本語注記を追記した. 本写真の本博士論文への使用については出版社 (Elsevier B.V.) から許諾を取得済み.

## 第1章 緒言

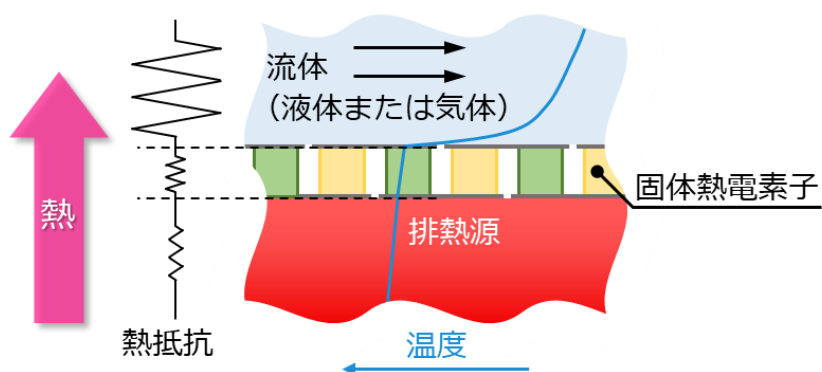


Fig. 1.9 固体-流体(液体または気体)の界面における熱抵抗と温度分布の模式図. 温度差は固体内ではなく、熱抵抗が最大である流体の境界層内に主に生じる.

### 固体熱電変換の工学的意義

前述のように、固体熱電変換は科学の発展に多大な貢献をしたが、システム全体の熱抵抗を考慮すると、冷却を必要としている場面への適性は低い。これは、固液界面の熱伝達の熱抵抗がシステム中で最大となるため、固体内に発生する温度差が小さくなることによる。すなわち、Fig. 1.10 に示すように、排熱面表面に付した熱電素子内の温度差  $\Delta T$  を増大させるために、熱電素子の熱抵抗を増大すると、作動流体温度  $T_{\text{流体}}$  が不変であることから、熱電素子内の温度差の増大 ( $\Delta T \Rightarrow \Delta T'$ ) が、排熱面温度の増大 ( $T_{\text{排熱面}} \Rightarrow T_{\text{排熱面}}'$ ) と等価となる。これは、冷却の妨害となるため、排熱面を有する機器が冷却を必要としていれば問題となる。加えて、熱抵抗増大による熱流の低下は、発電のための入力熱量減少を意味するため、効率増大に反して総発電量は低下すると考えられる。

したがって、固体熱電変換の工学的に正当な適用先は、冷却を必要としない、システムから外部へ放出された後の熱、もしくは極限環境などになることに注意が必要である。

# 第1章 緒言

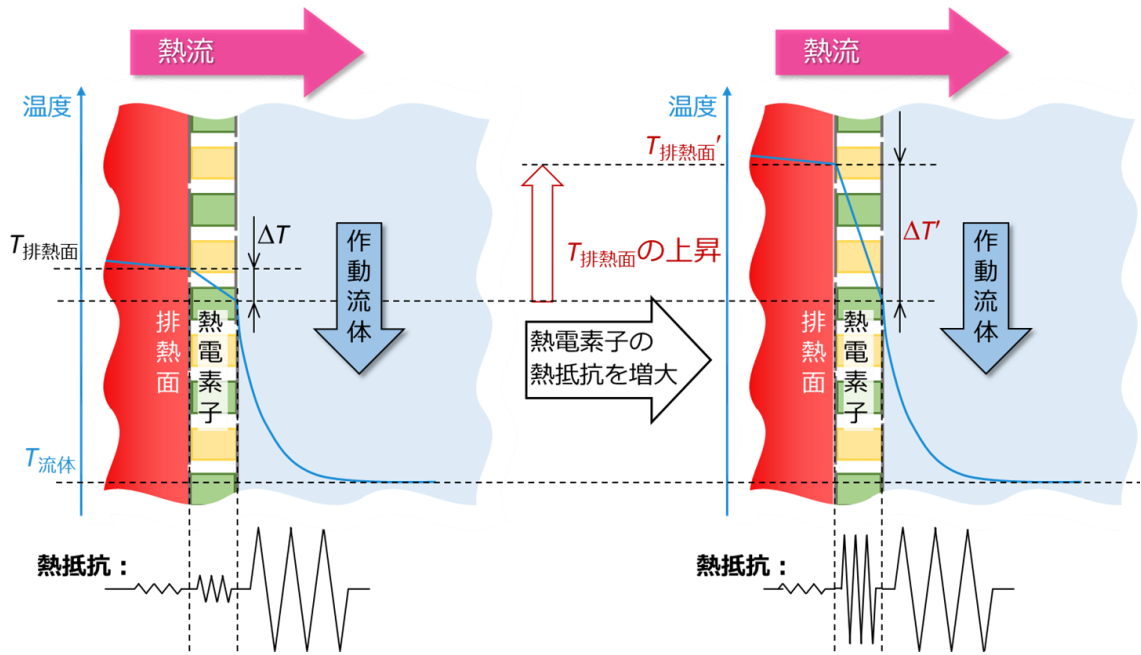


Fig. 1.10 固体熱電素子を含む一次元定常熱伝導における、温度と熱抵抗の模式図。熱電素子の温度差を増大させるために熱抵抗を増大させると、作動流体温度  $T_{\text{流体}}$  が不変であることから排熱面温度  $T_{\text{排熱面}}$  が上昇する問題が生じる。

## 1.2.2 有機ランキンサイクル

有機ランキンサイクルとは、水の基本蒸気サイクルであるランキンサイクルの作動流体を、低沸点の有機溶媒に置換したサイクルであり、Fig. 1.11a に基本構成を示すように、蒸発器、タービン、凝縮器、循環ポンプで構成されている。Fig. 1.11b に対応する模式的な温度-エントロピー曲線を示す。低圧で液体状態の作動流体はポンプで圧縮(①→②)され、蒸発器で熱源から加熱され気化される(②→③)。その後、タービン/発電機で膨

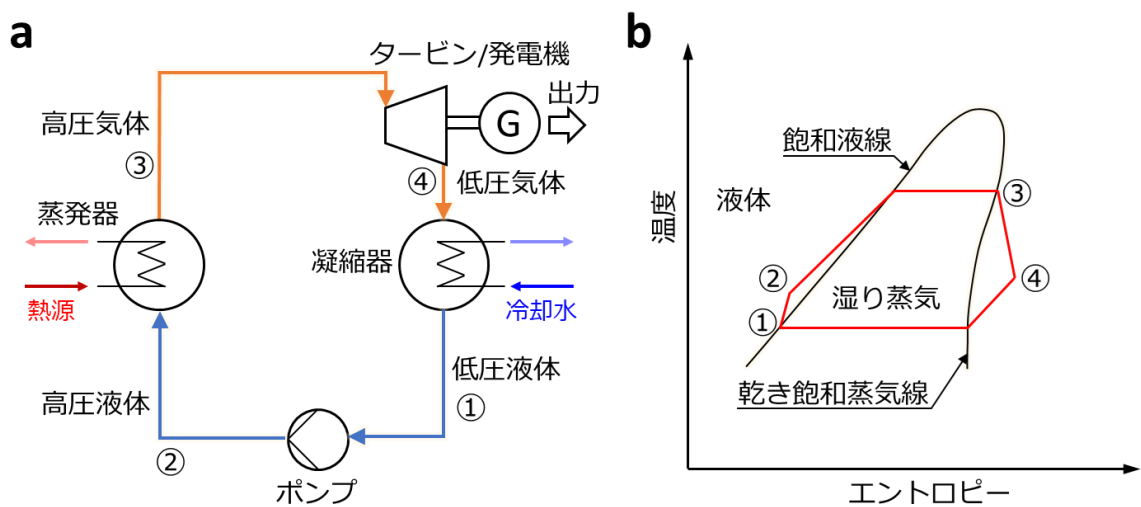


Fig. 1.11 有機ランキンサイクルの(a)基本構成、および(b)その構成における模式的な温度-エントロピー線図。圧縮過程、膨張過程の不可逆性によるエントロピー増大を考慮した。

## 第1章 緒言

張による仕事で電力を取り出した後(③→④),凝縮器で冷却水によって冷却されて低圧液体へ戻る(④→①).本サイクルは,作動流体に使用する有機溶媒を変更することで,幅広い熱源温度に対応可能<sup>[67,68]</sup>な特徴を有している.具体的な熱源温度と作動流体の一覧を Table 1.1<sup>[68]</sup>に示す.

有機ランキンサイクルは,低い熱源温度で作動することから,地熱発電<sup>[69]</sup>,ガスタービン発電の廃熱利用発電<sup>[70]</sup>,バイオマス発電等で実用化され,中規模~大規模の廃熱利用の技術として広く使用されている<sup>[29]</sup>.一方,船舶やトラックのディーゼルエンジンの廃熱利用が研究されているが,システムが大規模になる<sup>[71]</sup>. Fig. 1.12 に,船舶で使用されているコンパクトタイプの排熱回収装置<sup>[72,73]</sup>を示す.本装置の外寸は高さ × 幅が 2.2 m × 2.5 m であり,トラック等の小規模な移動体への適用は困難である.

Table 1.1 有機ランキンサイクルの熱源温度に対する最適な作動流体の一覧. 2016 年の学術論文 (J. Hærvig et al.)<sup>[68]</sup>の Table 4 の情報を引用して作成.

Temperature [°C]	Working liquid
50–60	R23 (Trifluoromethane)
65–70	Ethane
75–90	R7146 (Sulfur Hexafluoride)
95–120	R218 (Octafluoropropane)
125–160	R227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropan)
165–170	R124 (2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoroethane)
175–185	R236ea (1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane)
190	R245fa (1,1,2,2,3-pentafluoropropane)
195–200	Isopentane
205–235	Pentane
240–255	R123 (2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane)
260–280	R141b (1,1-dichloro-1-fluoroethane)

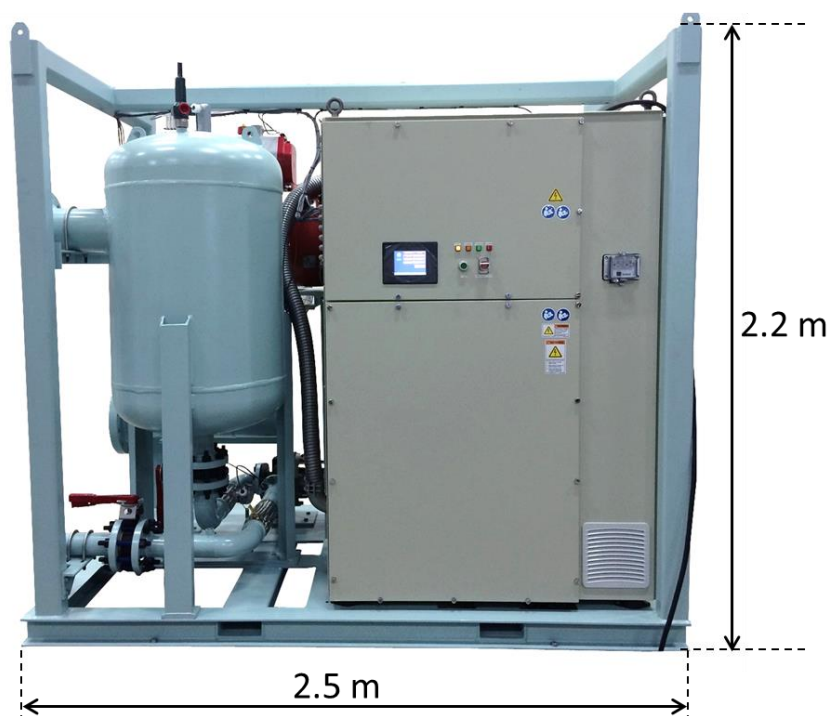


Fig. 1.12 船舶用の有機ランキンサイクルを使用するコンパクト排熱回収装置. 三菱重工マリンマシナリ社のウェブサイト<sup>[73]</sup>から引用した図に筆者が寸法を追記.

### 1.2.3 熱化学発電

本節では、液体側で行う熱電変換技術である熱化学発電 (Thermogalvanic conversion<sup>[30,31]</sup> or Thermo-electrochemical conversion<sup>[33,34]</sup>)について概説する. 本技術では, Fig. 1.13 のように非等温セル中に酸化還元対溶液を満たし, 電極間に与えた温度差を電位差に変換する. このエネルギー変換は, 熱力学的に決定される酸化還元反

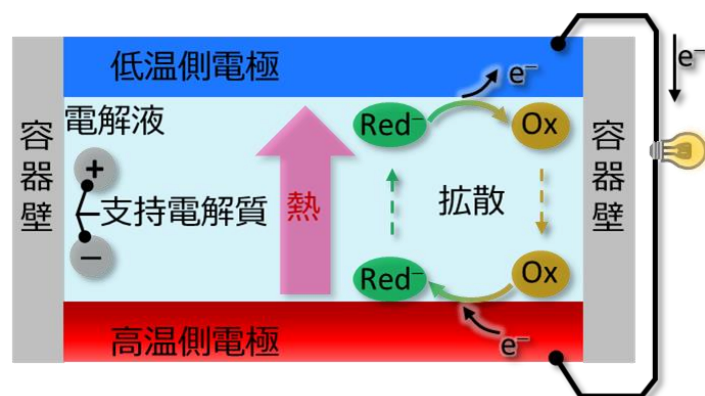


Fig. 1.13 熱化学発電の模式図. 酸化還元対を溶解させた電解液に電極を挿入し, 電極間に温度差を印加することで, 酸化還元電位の温度依存性に由来する電位差が外部に取り出せる. 各電極上で反応した酸化種及び還元種は拡散で対向電極へ輸送され, 定期的に発電される.

## 第1章 緒言

応の平衡電位の温度依存性を利用している。電極間の温度差に比例して発生する熱起電力は、次式によって表される。

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\Delta S}{nF} \quad (1-11)$$

ここで $\partial E$ は電極間電位差 [V]を、 $\partial T$ は電極間温度差[K]を、 $\Delta S$ は還元種と酸化種のエントロピー差(還元種-酸化種)、 $n$ は反応電子数[-]、 $F$ はファラデー定数(96485 C/mol)を表す。また、通常、反応エントロピー差 $\Delta S$ の温度依存性は十分小さく無視できると仮定される<sup>[74]</sup>。

本式は次のように導出される<sup>[75]</sup>。まず、酸化還元反応に伴う酸化種と還元種のギブズエネルギー差 $\Delta G$  [J]とエントロピー差 $\Delta S$  [J]が次式で表される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-12)$$

また、電極電位(ポテンシャル) $E$ と $\Delta G$ の関係は、次式で定義される。

$$\Delta G = -nFE \quad (1-13)$$

上述の式(1-12)、(1-13)を $T$ で偏微分し、それぞれから以下の2式が得られる。

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad (1-14)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -nF \frac{\partial E}{\partial T} \quad (1-15)$$

ここで、エンタルピー差 $\Delta H$ の温度依存性は十分小さく、無視できると仮定されている<sup>[74]</sup>。式(1-14)、(1-15)を整理することで式(1-11)が導かれる。

熱化学発電の最大の特徴は、1 mV/K オーダーの高いゼーベック係数で、固体熱電変換より1桁大きい。一方、実用化には電解液の漏出や蒸発の問題など、形態上の課題があり、近年はゲル化による形態安定性向上の研究<sup>[76,77]</sup>も進められている。

溶媒種類に関係なく、固体熱電変換と同様に電圧と電流がトレードオフの関係にある。すなわち、電極間距離を長くすると電極間温度差を大きくできるため、より高い電圧が得られるが、イオン輸送距離の増大によって電流が低下する。一方、電極間距離を短くすると電流は増大するが、電圧が低下する。さらに、固体の場合に加えて、自然対流によ

## 第1章 緒言

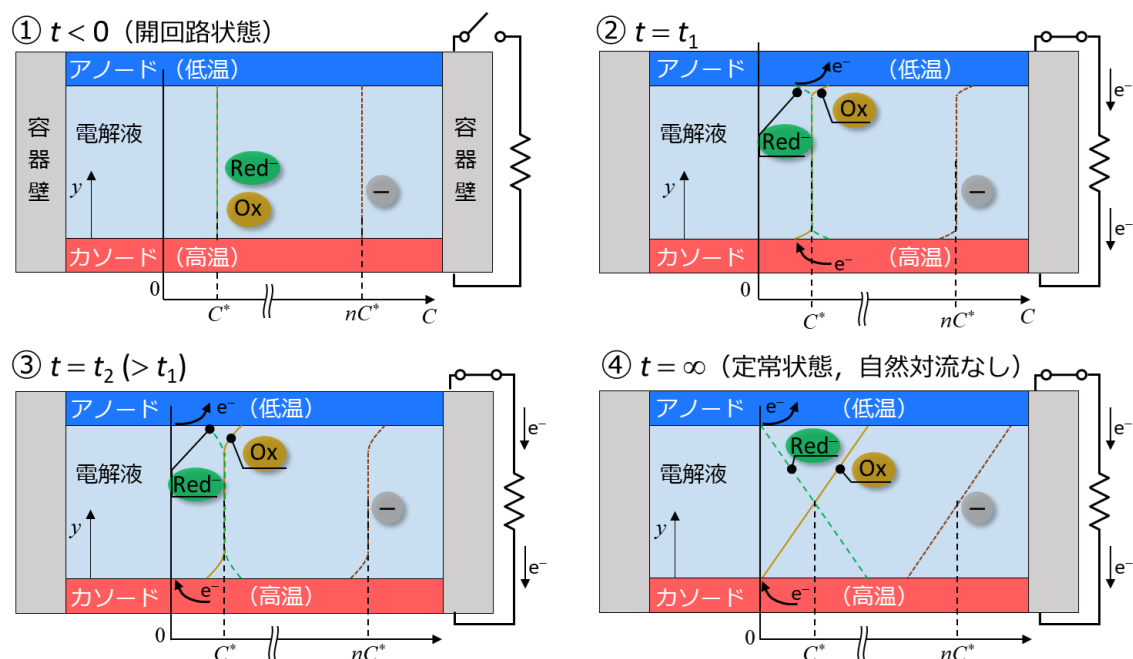


Fig. 1.14 熱化学発電のイオン分布の模式図. 酸化種 Ox, 還元種 Red<sup>-</sup>, 支持電解質が拡散と泳動によって輸送される.

る物質輸送の促進が電流を増大する一方、温度差の低下によって電圧が低下する。電極間距離が小さくなるほど自然対流の影響が大きくなることも報告<sup>[78,79]</sup>されている。

Fig. 1.14 に熱化学発電におけるイオン分布の模式図を示す。反応直後はアノード表面の還元反応により酸化種 Ox が還元種 Red<sup>-</sup>へと変化する。カソード表面では反対に酸化反応により還元種 Red<sup>-</sup>が酸化種 Ox へと変化する。酸化還元反応と同時に、電荷中性を維持するために支持電解質が泳動により輸送される。したがって、電解質濃度が高いとき、酸化種および還元種の輸送に対する泳動の影響は無視でき、拡散の影響が支配的となる。定常状態では、自然対流がないと仮定すると④のように直線的な濃度分布となり、濃度差に基づく一定の電流が流れる。

### 水溶液系

水溶液系の研究は、19世紀末の報告<sup>[80]</sup>以降、現在まで続いて<sup>[34]</sup>おり、鉄系もしくはヨウ素系の錯体を中心に、様々な酸化還元対が研究<sup>[32]</sup>されてきた。近年は添加塩による溶媒和効果を利用する例<sup>[81]</sup>や、溶質の相変化を利用する例<sup>[82,83]</sup>、超分子を利用する例<sup>[84,85]</sup>など、酸化還元反応以外の方法でエントロピー変化を増大させることによるゼーベック係数増大の研究も進められている。水溶液系は高い安全性の利点の一方で、沸点により使用可能温度が制限される課題がある。Fig. 1.15 に代表的な酸化還元対であ



## 第1章 緒言

Table 1.2 代表的な酸化還元対の種類, その水溶液のゼーベック係数, およびその測定条件.

Redox couple	Seebeck coefficient [mV/K]	Electrode	Concentration [mol/L]	Supporting electrolyte
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	-1.4 <sup>[33]</sup>	MWNT <sup>a</sup>	0.4	N/A
$\text{I}^-/\text{I}^{3-}$	0.53 <sup>[86]</sup>	Pt	0.4	N/A
$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$	-0.43 <sup>[87]</sup>	Cu	$1 \times 10^{-5}$	KCl

<sup>a</sup>MWNT = multi-walled carbon nanotube.

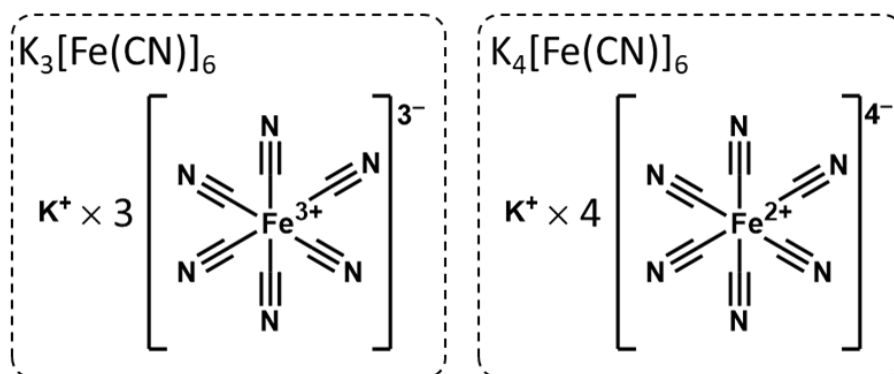


Fig. 1.15 左:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 右:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の分子構造.

るフェリシアン化カリウム ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), フェロシアン化カリウム ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) の分子構造を, Table 1.2 に代表的な酸化還元対の水溶液におけるゼーベック係数<sup>[33,86,87]</sup>を示す.

### 有機溶媒系

有機溶媒の使用は, 温度範囲が広いことに加えて, 水には溶解しない酸化還元対も使用可能な利点がある<sup>[32,87]</sup>. これにより, 溶液系の選択の自由度が大きくなり, より高性能な溶液系を追求した研究<sup>[87-90]</sup>が行われている. その結果, ゼーベック係数が酸化種および還元種の電荷数  $Z_{\text{ox}}, Z_{\text{red}}$  に対して  $(Z_{\text{ox}}^2 - Z_{\text{red}}^2)$  に比例すること<sup>[88]</sup>や, 溶媒粘度  $\eta$  に対して  $\eta^{0.4}$  に比例すること<sup>[91]</sup>, 酸化還元対は金属錯体以外の有機物でもエントロピー効果で熱電変換可能なこと<sup>[89]</sup>などが明らかにされてきた. Fig. 1.16 に代表的な有機溶媒の分子構造を, Fig. 1.17 にコバルト系の酸化還元対の分子構造を, Table 1.3 に代表的な酸化還元対溶液のゼーベック係数<sup>[86,90,91]</sup>を示す.

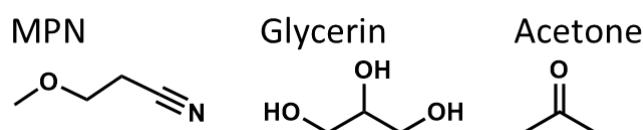


Fig. 1.16 有機溶媒 3-Methoxypropionitrile (MPN), グリセリン, アセトンの分子構造.

## 第1章 緒言

Table 1.3 代表的な酸化還元対の種類, その溶液のゼーベック係数, およびその測定条件.

Redox couple	Seebeck coefficient [mV/K]	Solvent	Electrode	Concentration [mol/L]	Supporting electrolyte
I <sup>-</sup> /I <sup>3-</sup>	0.34 <sup>[86]</sup>	MPN	Pt	0.4	N/A
Co <sup>II/III</sup> (bpy) <sub>2/3</sub>	2.19 <sup>[90]</sup>	MPN	Pt	0.01	N/A
Fe <sup>2+/3+</sup>	0.14 <sup>[91]</sup>	Glycerin	Pt	N/A	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O/ FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Fe <sup>2+/3+</sup>	3.60 <sup>[91]</sup>	Acetone	Pt	N/A	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O/ FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O

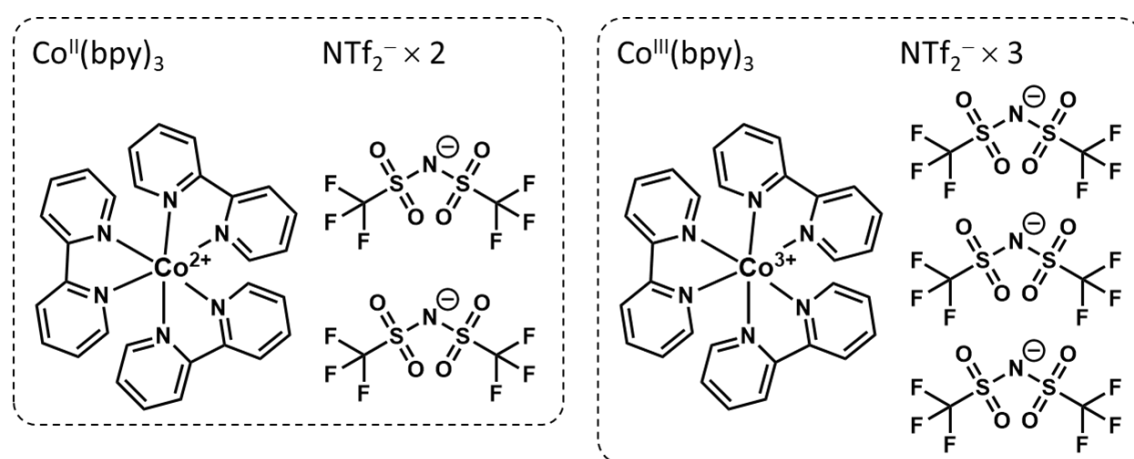


Fig. 1.17 左:Co<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 右:Co<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の分子構造.

### イオン液体系

イオン液体とは, 塩のみからなる融点 100 °C 以下の常温溶融塩である<sup>[92,93]</sup>. 代表的なイオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]の分子構造を Fig. 1.18 に示す. 液体中には陽イオンと陰イオンのみが存在するため, 非常に低い蒸気圧(難揮発性), 高い熱的安定性(難燃性), 高いイオン伝導性(高導電率), 高い電気化学的安定性(広い電位窓)を有する<sup>[92,93]</sup>. また, イオン液体が導電性を有することから, イオン液体自体が溶媒と電解質の役割を

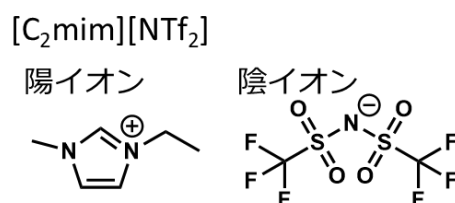


Fig. 1.18 イオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]の分子構造.

する(支持電解質が不要). これらの特徴は, 高い熱安定性による使用温度範囲の向上, 高い導電率による電流の増大, 広い電位窓による酸化還元対の多い選択肢など, 熱化

## 第1章 緒言

学発電に適しているため、近年活発に研究されている<sup>[34,86,94-97]</sup>。しかし、イオン液体の高粘度に起因する溶質の遅い物質輸送特性が発電を制限することが課題として明らかになっている<sup>[98,99]</sup>。その解決のため、イオン液体と有機溶媒の混合溶媒を用いて発電能力を向上させる研究も報告されている<sup>[90,100]</sup>。Table 1.4 に代表的な酸化還元対についての[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液におけるゼーベック係数<sup>[74,86,94]</sup>を示す。

### 1.3 レドックスフロー熱電変換の創出

Table 1.4 代表的な酸化還元対のイオン液体([C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>])溶液のゼーベック係数とその測定条件。

Redox couple	Seebeck coefficient [mV/K]	Electrode	Concentration [mol/L]
I <sup>-</sup> /I <sup>3-</sup>	0.154 <sup>[86]</sup>	Pt	0.4
Co <sup>II/III</sup> (bpy) <sub>2/3</sub>	1.66 <sup>[94]</sup>	Pt	0.1
[Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>3+/2+</sup>	0.50 <sup>[74]</sup>	Pt	N/A

#### 1.3.1 積極冷却における熱ハーベスティング技術

前節の熱ハーベスティング技術は、機器の動作で外部環境へ放出された熱を対象とされていた。一方、1.1.2 項で述べたように、多くの機器は積極冷却を要求している。もし適切な冷却が為されなければ、機器温度が上昇し、故障・誤動作レートの増大や熱効率の低下など、工学的に許容できない結果となる。しかし積極冷却は、1.1.3 項で述べたように大量の熱エネルギーを大温度差下で迅速に移動する強い非平衡を原因として、熱エネルギーの一部が発散する問題がある。すなわち、1.2 節で述べた系外へ移動後の排熱を対象とした研究は、エクセルギーを損失した後の熱エネルギーを対象としていることになる。

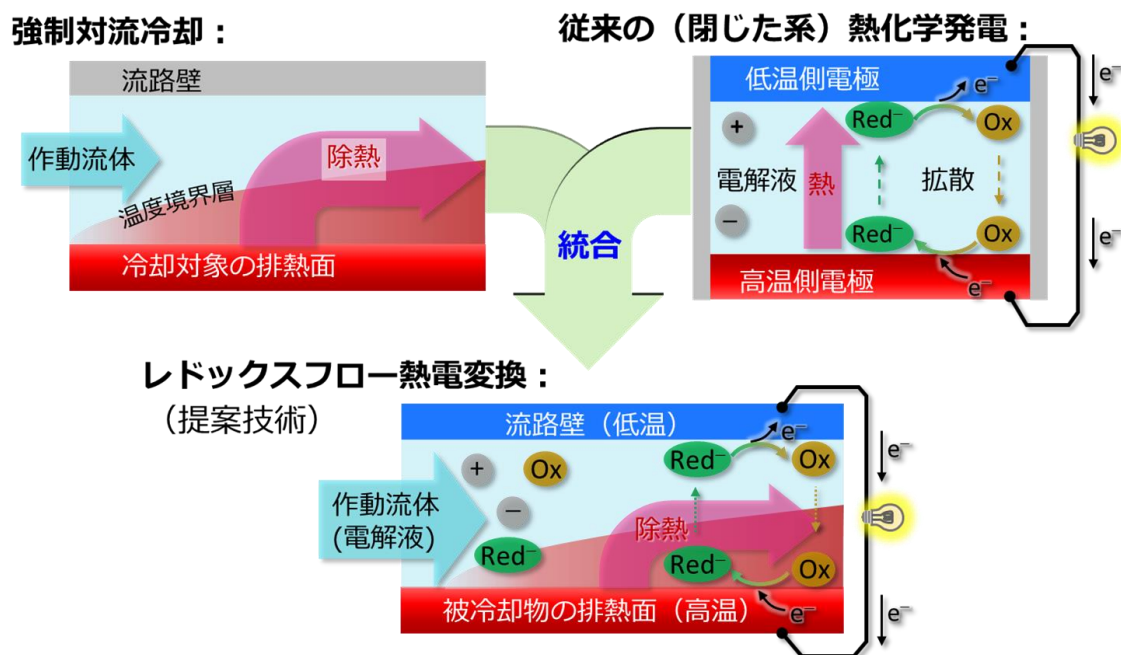


Fig. 1.19 液体を使用した強制対流冷却に熱化学発電を統合し、レドックスフロー熱電変換のコンセプトを創出するの概念模式図。

### 1.3.2 コンセプトの着想

そこで、本研究ではエクセルギーが損失されるその場所におけるエクセルギー回収を着想した (Fig. 1.19). その方法として、液体の強制対流冷却で生じる急峻な温度差 (温度境界層) を発電に活用することを注目した. 具体的には、1.2.3 項で述べた、液体で行う熱電変換技術である熱化学発電を強制対流冷却に統合するレドックスフロー熱電変換のコンセプトを着想した. より具体的には、酸化還元対を溶解させた電解液を強制対流冷却の作動流体とすることで、上述のコンセプトを実現できると考えた.

本コンセプトの最大の特徴は、冷却を主眼としたエネルギーハーベスティング技術な点である (Fig. 1.20). 適用対象は、積極冷却が必要で液冷が使用されている場面全般となり、本コンセプト実現のインパクトは大きいと考える. 例えば、宇宙探査機等の孤立系でありながら積極冷却と電力を必要としている状況が考えられる.

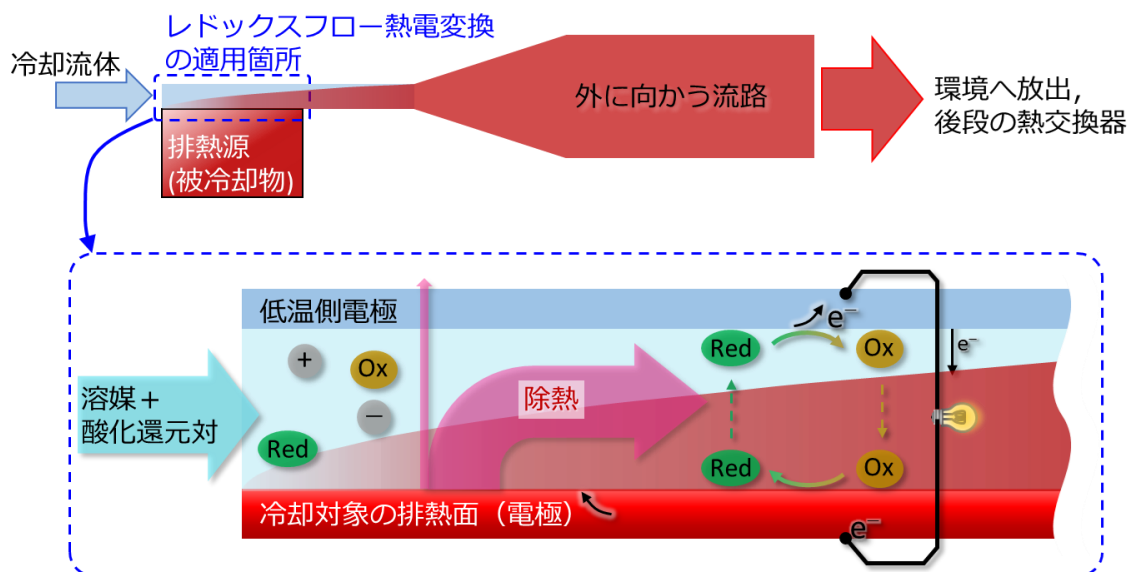


Fig. 1.20 レドックスフロー熱電変換の概念模式図. 物体の冷却を主目的とし, その際に物体壁面上に生じる温度境界層における急峻な温度勾配を熱化学発電に利用し, 現状積極冷却の場面で散逸している熱エネルギーのエクセルギーを電力として一部回収するコンセプト.

### 1.3.3 イオン分布の予測

対流がない静的セルの熱化学発電におけるイオン分布は Fig. 1.14 で示したように, 反応開始時点の急峻な濃度勾配が減少していき, 定常状態では直線的となる. 強制対流を有する本コンセプトでは, 温度境界層が流下方向に向かって進展していくように,

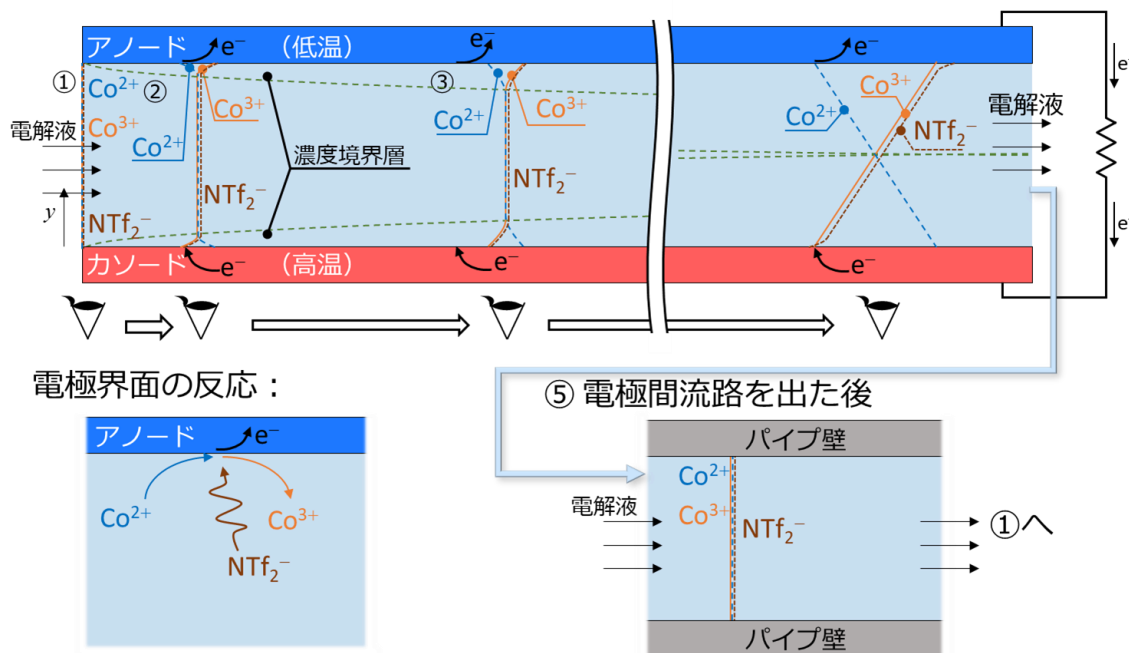


Fig. 1.21 レドックスフロー熱電変換のイオン分布の模式図. 図中①~③は Fig. 1.14 に対応している. ⑤のように, 電極間流路を流出した後のパイプ区間でイオン分布は均一化され, 再び電極間流路へ流入し, ①の状況から反応が進行する.

## 第1章 緒言

Fig. 1.21 に示すように流下方向に向かって静的セルの時間が進んでいく濃度分布となるが、定常状態では  $\text{NTf}_2^-$  イオンのみ電極近傍の分布が指数関数的になると考えられる。一般に、電解液中のイオン  $j$  の輸送レート  $J_j$  [ $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ ] は Nernst-Planck の式<sup>[75]</sup>

$$J_j = -D_j \nabla C - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j \mathbf{v} \quad (1-16)$$

で表される。ここで、 $C$  はイオン濃度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]、 $D$  は拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]、 $z_j$  はイオンの価数 [-]、 $F$  はファラデー定数 ( $9.64853 \times 10^4$  C/mol)、 $\phi$  は電位 [V]、 $\mathbf{v}$  は対流速度 [m/s] である。対流のある状況における定常状態において、 $\text{Co}^{2+/3+}$  はそれぞれ電極表面で反応するため、供給/消費されるが、 $\text{NTf}_2^-$  イオンは反応しないため、電極表面における流束が0となる。したがって、電極表面における  $\text{NTf}_2^-$  イオンの  $y$  方向の流束は、

$$0 = -D \frac{\partial C}{\partial y} - \frac{zF}{RT} DC \frac{\partial \phi(y)}{\partial y} + C v_y \quad (1-17)$$

と表される。さらに電極近傍で  $y$  方向の流速  $v_y$  も 0 と仮定すると、

$$\frac{\partial C}{\partial y} = -\frac{zF}{RT} C \frac{\partial \phi(y)}{\partial y} \quad (1-18)$$

となる。ここで、電極近傍の電位分布は電気二重層の影響を受けるが、ここでは簡単に自然対数の指数関数に比例すると仮定する。

$$\phi(y) = \phi_0 \exp(-\kappa y) \quad (1-19)$$

式(1-19)を式(1-18)に代入し、両辺を  $y$  で積分することで、 $\text{NTf}_2^-$  イオンの  $y$  方向の濃度分布が次式のように得られ、

$$\log C = \frac{zF}{RT} \frac{\phi_0 \exp(-\kappa y)}{\kappa} + A \quad (1-20)$$

さらに整理して指数関数との関係が得られる。

$$C = \exp\left(\frac{zF}{RT} \frac{\phi_0 \exp(-\kappa y)}{\kappa}\right) + A \quad (1-21)$$

もし、電極上に流れを攪拌するような意匠を施し、物質輸送が攪拌された場合、②の状態に戻ると考えられる。次に、液体が電極間流路を通過し、配管に戻ると、酸化還元

## 第1章 緒言

反応がないことから図中⑤に示すように濃度分布が均一化される。そして再び電極間流路へと流入し、①の状況から反応が進行する。

本セルの場合も、静的セルと同様、支持電解質を高濃度に存在する条件では酸化種、還元種の輸送における泳動の影響は無視できると考えられる。また、対流の影響は電極間方向と対流方向が直交しているため、影響を及ぼさないと考えられる。

### 1.4 本技術の適用可能性の検討

本節では、本提案技術が実現された場合の工学的に有用と思われる適用先を述べる。1.4.1 項では発展が顕著なパワーエレクトロニクスへの適用を、続く 1.4.2 項では IoT で重要となる無線基地局の基板への適用を、そして 1.4.3 項では深宇宙探査等で使用される原子力電池への適用を検討する。

まず、本技術を以降の各技術へ適用する場合、液体接触面の腐食が考えられる。これは、金やニッケル等の安定な金属を無電解めっきすることで対策可能と考える。無電解めっきとは Fig. 1.22 に示すようにイオン化傾向の違いや還元剤を使用するなどしてめっき処理品の表面で化学反応を自発的に進行させるめっき技術である。複雑な形状でも均一な膜厚となることが特徴で、配管の内面へもめっき可能である。

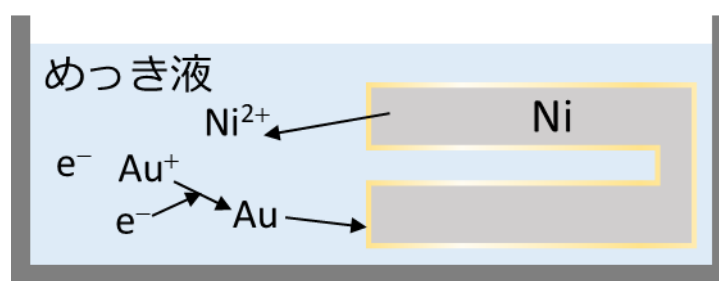


Fig. 1.22 ニッケル板への金の無電解めっきの模式図。化学反応でめっきが進行するため、複雑な形状でも膜厚が均一となる。

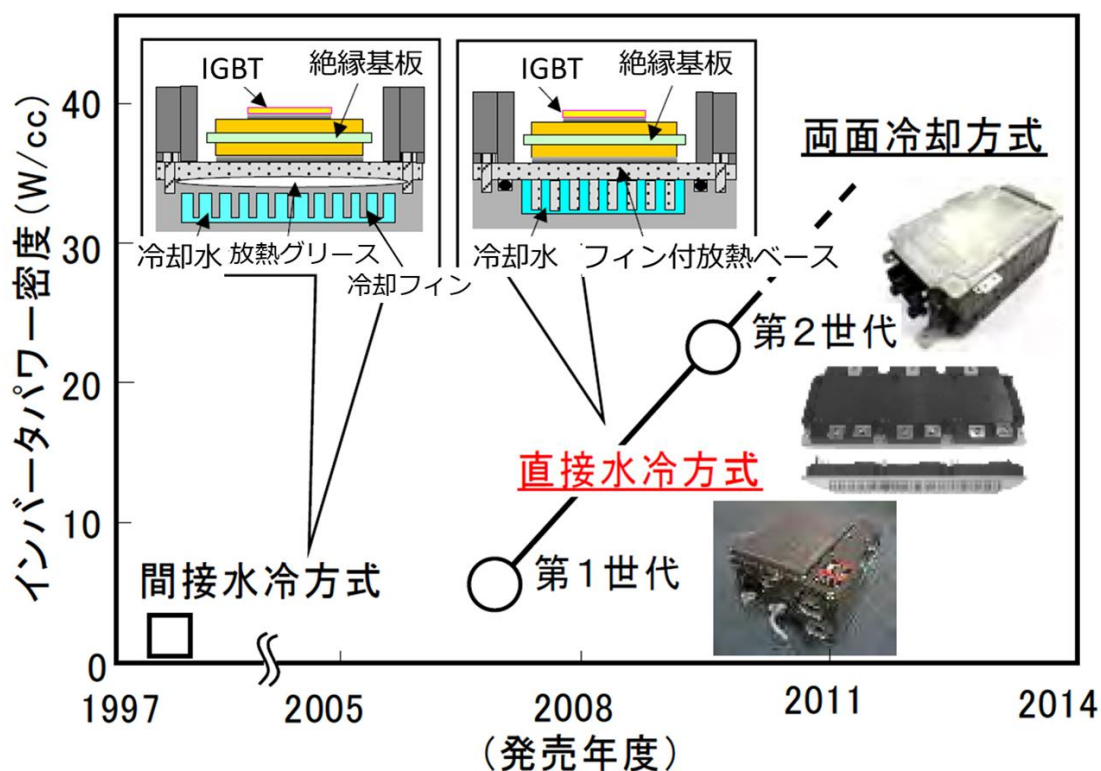
#### 1.4.1 パワーエレクトロニクスへの適用

パワーエレクトロニクスとは、電気工学の主要な 3 分野 (エレクトロニクス, 電力, 制御) の境界領域に存在する技術<sup>[101,102]</sup>であり、電力変換と制御を行う技術である。エレクトロニクスとは信号処理のような電子回路の技術を、電力とはモーターや変圧器などを意味する<sup>[101]</sup>。パワーエレクトロニクスは太陽光発電の直流/交流変換や、家電の制御、発電、

## 第1章 緒言

送電技術等に幅広く使用されている<sup>[103]</sup>. 機器の消費電力低減のために, パワーエレクトロニクスにおける電力変換効率の増大が研究されている.

パワーエレクトロニクスにおける電力変換効率の増大は, 発熱の低減の研究と同一の意味を有する. 近年, 機器の消費電力増大と小型化の結果, パワーエレクトロニクスの発熱密度が増大し,  $300 \text{ W/cm}^2$  に達すると言われている<sup>[104]</sup>. 膨大な発熱の一方で, モジュール温度はシリコン基板で  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  以下<sup>[105]</sup>に保つことが要求されており, 発熱低減と冷却技術の研究が進められている. 冷却技術は, Fig. 1.23 に示すように近年は液体を



IGBT: Insulated Gate Bipolar Transistor (絶縁ゲートバイポーラトランジスタ)

Fig. 1.23 HEV, EV 向けインバータのパワー密度増加トレンドと冷却方式. 日本伝熱学会誌「伝熱」の 2020 年 10 月号特集記事(堀内ら, 2020)<sup>[106]</sup>の図 8 から引用したグラフィックに筆者が組図注記及び語句注記を追記した. 「間接水冷方式」はモジュールから冷却水までの間に放熱グリースと冷却フィンとを介する形状を, 「直接水冷方式」はモジュールと冷却フィンが一体となり, 冷却水がモジュールに直接接触する形状を表す.



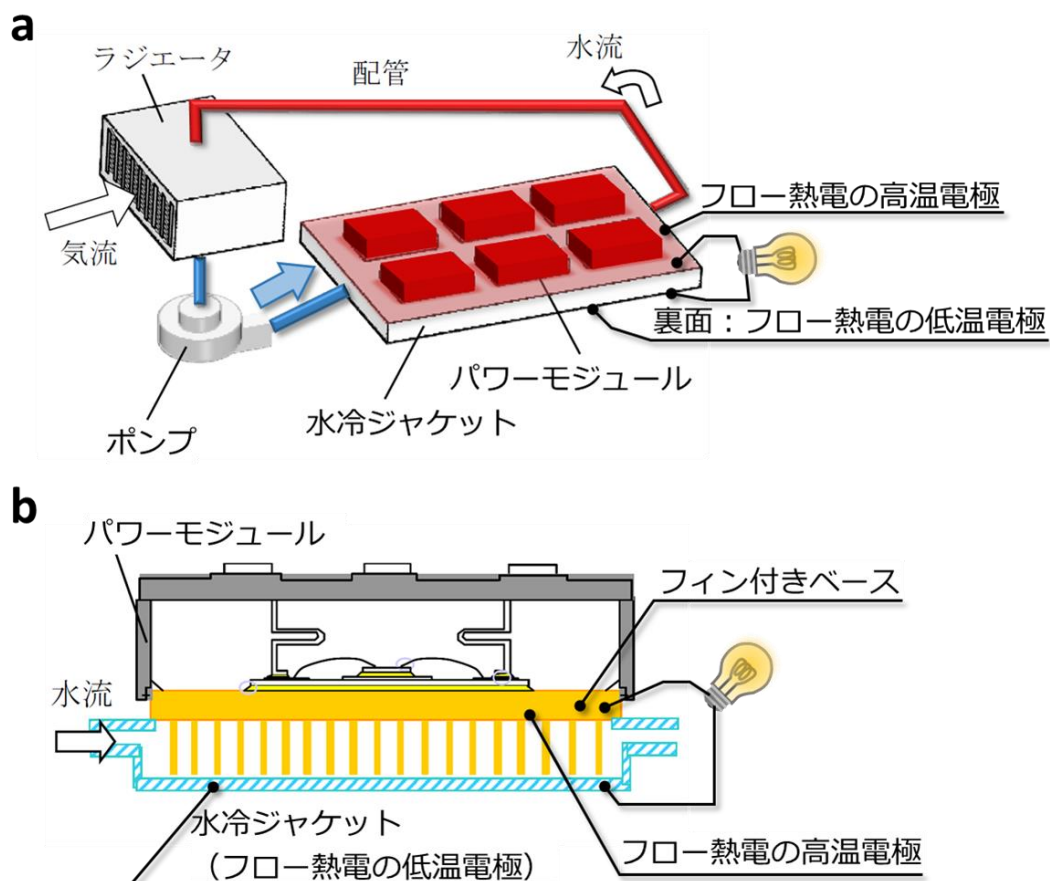


Fig. 1.24 (a)パワーエレクトロニクスの循環液冷の構造模式図と、レドックスフロー熱電変換の適用例の模式図。(b)パワーエレクトロニクスの直接水冷の模式図と、レドックスフロー熱電変換の適用模式図。いずれも日本伝熱学会誌「伝熱」の2020年10月号特集記事(堀内ら, 2020)<sup>[106]</sup>から引用した図に筆者が注記を追記した。さらにaの図は着色も行った。

モジュールに直接当てて冷却する「直接水冷方式」が主流となっている<sup>[106]</sup>。直接水冷方式はパワーエレクトロニクスモジュールがヒートシンクフィンを備えており、冷却水から発熱部分までの熱抵抗を従来のヒートシンク別体形状よりも低減させるものである。

本論文では、既存の水冷に対する適用を提案する。その全体の模式図を Fig. 1.24a に、パワーエレクトロニクスにおける流路に平行な断面の断面模式図を Fig. 1.24b に示す<sup>[106]</sup>。鉄道を駆動させるためのパワーエレクトロニクスでは、大電力を扱うため、複数のパワーモジュールが使用される。これらの均温化が求められており、パワーモジュールの冷却フィンで冷却水路を構成する方式がよく使用されている。このような状況は、レドックスフロー熱電変換と親和性が高い。すなわち、冷却媒体を電解液とし、基板を高温電極とすると、冷却用ジャケットが低温電極となり、従来通りの液冷を行いながら発電が行える。ここで発電した電力は、センサー駆動、データ送信用電源として用いることが想定している。例えば、半導体の機器温度や冷却の作動流体流量のモニタリング電源とすることで、故障防止に貢献できると考えられる。

## 第1章 緒言

ここで、本技術のパワーエレクトロニクス冷却への適用を想定し、三菱電機の次世代自動車用パワー半導体モジュール J1 シリーズ<sup>[107]</sup>を対象として、有意な発電を行うために必要な発電密度を試算する。本モジュールは冷却フィン一体型の直接水冷方式のパワーモジュールであり、定格電圧 650 V、定格電流 600 A の性能を有している<sup>[107]</sup>。公表されている資料では発熱量の記載が無いため、公表されている熱抵抗に関する記述から発熱量を概算し、要求される冷却能力及びその 1%を発電すると仮定したときの発電密度を求める。技術資料によると、本モジュールを 400 V、600 A で運転し、冷却水温度を 65 °C に維持しているときのモジュール温度は最大 150 °C であり、熱抵抗は約 0.165 K/W である<sup>[107]</sup>。したがって、モジュール-冷却水間の熱抵抗が前述の 1 要素のみである状況を仮定すると、その通過熱は 520 W となる。本項ではこの熱をモジュールの発熱レートであり冷却すべき熱と仮定する。したがって、要求される冷却能力は 5.7 W/cm<sup>2</sup>、冷却量の 1%を発電するとしたときに要求される発電密度は 570 W/m<sup>2</sup>となる。

### 1.4.2 無線基地局の基板への適用

Internet of Things (IoT, モノのインターネット)とは、従来インターネットに接続されていなかった様々なモノがネットワークに接続され、相互に情報交換を行う仕組みである<sup>[108]</sup>。IoT の特徴として、センサーを大量に設置し、それらが全てネットワークに接続されることが挙げられる。センサーは大量に細かく分散しているため、低消費電力と各デバイスにおける自立電源が必要となり、そのような技術は商品化と規格化がされている<sup>[109]</sup>。

近年サービスが開始された 5G 通信は低遅延、同時多接続の特徴から IoT 化の普及に重要な技術となっている<sup>[110]</sup>。しかし、5G 通信は使用する電波が短波長 (3.6~6 GHz, 28 GHz) であるため<sup>[111]</sup>、高速通信の一方で「視界通信」とも呼ばれる<sup>[110]</sup>程に電波到達距離が短い。そのため、本格的な普及のためには大量の屋内用無線基地局(スモールセル)を建設する必要がある<sup>[110]</sup>、消費電力の急増や無線基地局とユーザーとの距離が近いことによる基地局冷却ファンの騒音が問題となることが予想される。

スモールセルの市場規模は増大を続けており、総務省の情報通信白書によると、世界の屋内用スモールセル市場規模は 2016 年の 4.7 億ドルに対し、2018 年が 8.4 億ドル、2020 年は 10.2 億ドルに達している<sup>[112]</sup>。また、電磁波のエネルギーが周波数に比例する ( $E = hv$ ,  $E$ : エネルギー,  $h$ : プランク定数,  $v$ : 電磁波の周波数)ことから、ミリ波帯を扱う機器の消費電力は従来よりも急増すると考えられる。したがって、今後の本格的な 5G

## 第1章 緒言

通信の普及や 6G 通信の開発には、基地局の消費電力軽減と静音化が求められると考えられる。実際、KDDI とフィンランドの Nokia 社は 2021 年 6 月、従来は空冷で対応されてきた基地局基板を液冷化する実証実験<sup>[113-115]</sup>の開始を発表した。基板液冷部の外観写真を Fig. 1.25<sup>[115,116]</sup>に示す。そこで、レドックスフロー熱電変換の基地局基板液冷への適用を想定している (Fig. 1.25 下部)。具体的には、基地局の基板冷却に使用する液冷ジャケットを低温電極とし、基板を高温電極とする。得られた電力は液体循環ポン



Fig. 1.25 Nokia 社が開発した水冷式の 5G 基地局基板部とレドックスフロー熱電変換の適用模式図。Nokia 社の Web サイト<sup>[115]</sup>および ASCII.jp の Web サイト<sup>[116]</sup>から引用した写真に、筆者が説明等を追記した。

## 第1章 緒言

プ動力および熱交換用ラジエーターのファン動力とすることで、基地局の消費電力削減に貢献すると考える。

ここで、5G 基地局の基板液冷への本技術の適用を想定し、NOKIA のミリ波帯用基地局<sup>[117,118]</sup>を対象として、有意な発電に必要な発電密度を試算する。当該基地局の電波の最大出力は  $2 \times 5 = 10 \text{ W}$  である。基地局の消費電力の 90 %が排熱になると言われている<sup>[113]</sup>ので、消費電力の 10 %が電波出力だと仮定すると、当該基地局の消費電力は 100 W となる。寸法は、公開されているデータシート<sup>[117]</sup>の体積  $0.01 \text{ m}^3$  から、 $25 \text{ cm} \times 40 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  と仮定する。以上より、もし本技術を適用し、発熱量の 1%にあたる 9 W を発電する場合、 $2.7 \text{ W/m}^2$  の発電密度が必要となる。

### 1.4.3 原子力電池を含む系への適用

1.2.1 項で述べたように、太陽光が届かない距離の探索を行う深宇宙探索では太陽電池以外の電源を必要としており、放射性同位体を熱源とした熱電変換を行う原子力電池 (Radioisotope thermoelectric generator) が必要とされる場面となっている。現在の原子力電池は、熱電モジュール低温側を宇宙マイクロ波背景放射で冷却しているが、その温度は約  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  になっており<sup>[51]</sup>、効率は 8%である<sup>[51]</sup>。また、Fig. 1.7 で示されるように放熱フィンの大きさに由来して、探査機への搭載位置が制限されている。そこで、Fig. 1.26 に示すような、レドックスフロー熱電変換での原子力電池の熱電モジュール低温側の冷却を提案する。本提案では以下のような複数の利点が考えられる。

- 熱電モジュールの低温側の冷却を従来の固体間の熱伝導から液体の熱伝達とすることで熱電モジュール両端の温度差を増大
- 放熱用ラジエーターまで液体で熱を輸送することによって、ラジエーターや原子力電池モジュールの設置自由度を増大
- 対流冷却に必要なポンプ動力はレドックスフロー熱電変換で発電した電力を使用
- 効率増大とフィン設置の自由度増大に伴い、搭載する同位体熱源やフィン体積が削減され、原子力電池に関するロケットのペイロードを削減

すなわち、フロー熱電変換における冷やすべき物体を固体熱電素子の低温側表面に設定することで、固体熱電モジュールの発電量を増大しつつ、レドックスフロー熱電変換によっても発電を行う相乗効果が期待される。これにより原子力電池に関する打ち上げ時体積、重量が削減できると考える。また、本システムの追加によるポンプ動力は、本技術の発電によって相殺できると考えている。

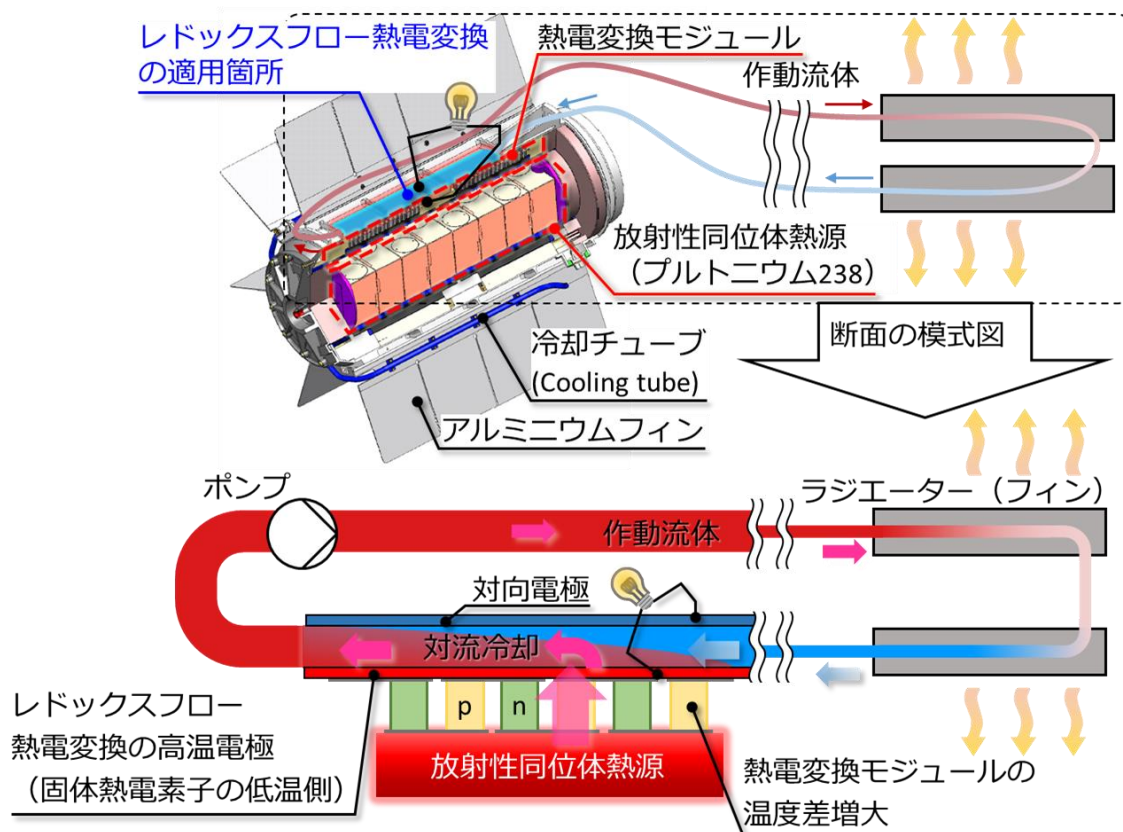


Fig. 1.26 本技術を宇宙用の放射性同位体熱電気転換器 (Fig. 1.7) に適用する模式図. 上の放射性同位体熱電気転換器のグラフィックは 2006 年の学術論文 (A.V. von Arx (2006))<sup>[49]</sup> の Figure 1 から引用しており, これに筆者が説明等を追記している. 本グラフィックの本博士論文への使用については出版社 (AIP Publishing LLC) から許諾を取得済み. 下部の断面模式図は動作を示している. 本技術で既存の熱電素子モジュールの低温面を冷却し, 発電量を増大させるとともに, 作動流体内の温度境界層で発電し, ポンプ動力を発電する.

#### 1.4.4 宇宙等の孤立系への適用

深宇宙探査機や長期間のミッションを行う人工衛星は, 運用中の物資供給が困難な孤立系である. 特にエネルギーにおいて, 地球周回の人衛衛星は太陽光が利用できるが, それ以外の宇宙機は予め搭載されたエネルギーのみしか利用できない. さらに 1.1.4 項で述べたように, 熱制御として放熱 (熱エネルギーの排出) に電力を使用することもある. このような状況に対して, 本提案技術は冷却と同時に排出される熱エネルギーの一部を電力として回収するため, 非常に有効だと考えられる. さらに, 液体経路の設定によっては均温化にも利用できるため, ヒーター電力も低減できる 2 重の効果が期待でき, 付加価値が高い技術となることが期待される.

また, 現在 NASA が進めている月面探査計画 (Artemis Project<sup>[119]</sup>) が進展し, 宇宙へと居住圏が拡大されたとき, レドックスフロー熱電変換は熱制御と熱ハーベスティングを

## 第1章 緒言

兼ね備えた有力な技術となりうる。具体的には、居住空間の機器の発熱を除去し、宇宙へ移動する、ヒートパイプが使用される状況<sup>[13]</sup>で有用と考える。本技術の適用によって、熱移動と同時に補助的な電力が得られ、ポンプ動力等や照明等への使用が考えられる。Fig. 1.27 に、NGO 団体 Moon Village Association が発表している月面居住の構想においてレドックスフロー熱電変換を適用することを想定した模式図を示す。本図は Moon Village Association が公表しているグラフィック<sup>[120]</sup>に追記して作成した。人間の居住空間が月の地中にあるように描かれており、本技術が煙突のように設置され、熱交換と熱ハーベスティングを行うことを想定している。

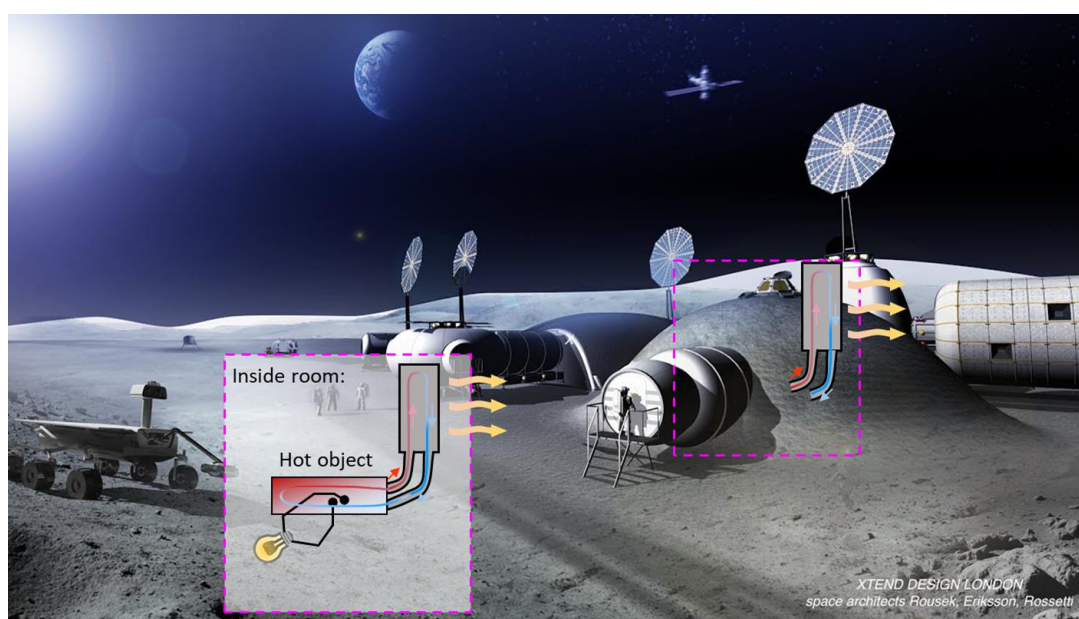


Fig. 1.27 月面居住時に本技術を適用する模式図。本グラフィックは NGO 法人 Moon Village Association (オーストリア) の 2019 年のプレスリリースサイト<sup>[120]</sup>から引用し、そこに筆者が図を追記している。月面に建設した住宅内の空調(熱交換)を本技術で行いながら、補助電源として機能する状況を想定。

### 1.5 研究目的

前述のように、機器の動作で必要とされる積極冷却は、熱エネルギーを高温物体から低温物体へ積極的に移動する状況であり、「水流の落下があるのにそこに水車を設置していない状況」<sup>[121]</sup>といえる。すなわち、熱エネルギーが高温物体に存在するときに有していた高いポテンシャルが、低温の物体へと移動することでポテンシャルも低下してしまう(有効エネルギーの低下)状況であった。換言すれば、「熱エネルギーのエクセルギー」

## 第1章 緒言

が積極冷却で散逸することが問題であった。従来の排熱発電技術の多くは、ポテンシャルが低下した後の熱エネルギーを研究対象としており、迅速な熱移動に伴うエクセルギー散逸へは対処できていなかったと思われる。そこで本研究では、散逸するエクセルギーを一部回収するコンセプトの「レドックスフロー熱電変換」の実証と性能支配要因の解明および性能向上を目的とする。具体的に、以下の事項を対象とする。

- 熱流体シミュレーションでテストセルの除熱性能、内部の温度分布、圧力損失を予測し、電極形状への依存性を明らかにする。
- 高い熱安定性と高いイオン濃度を有するイオン液体を使用し、本コンセプトを実現する
- 発電・冷却に必要な流体駆動仕事と発電量を比較し、本技術を実証する
- 発電特性の解析から性能支配要因を解明し、性能向上指針を獲得する
- 低い粘度と高い電気化学安定性を有する高沸点溶媒を使用し、イオン液体の結果との比較から、物質輸送特性が発電特性に与える影響を解明し、性能向上指針を獲得する

### 1.6 本論文の構成

本論文では、前節の目的達成のため、独自に開発したレドックスフロー熱電変換のテストセルを用いて、物質輸送特性が異なる2種類の溶媒について研究を進めた。本論文は以下の全5章で構成される。

第1章では排熱発生の現状と原因の一因である積極冷却の必要性について述べた後、排熱発電の従来技術をレビューした。続いて積極冷却で散逸される有効エネルギーについて論じ、その状況で生じる急峻な温度差を熱電変換に活用する「レドックスフロー熱電変換」のコンセプトを提案した。その後、提案コンセプトの適用可能性を検討した。

第2章ではテストセルに対してまず一定温度条件で熱流体シミュレーションを行い、作動流体の流動を伴うテストセル内部の温度分布および圧力損失の電極間距離と電極形状への依存性を予測、評価した。また、除熱量も比較し、冷却性能の観点から本技術に最適な流路形状を予測した。さらに、重力方向による熱流動特性を比較し、影響が小さいことを確認した。次に作動流体を変えた場合も計算し、物質輸送特性が除熱量に与える影響を明らかにした。一定温度条件のシミュレーションで得られた性能の予測を元

## 第1章 緒言

に、一定熱流束条件でもシミュレーションを行い、実際の冷却場面に本技術を適用した場合に最適な運転条件が一意に定まることを予測した。

第3章では、本技術の第一段階として、高い熱安定性とイオン伝導性を有する室温溶解塩であるイオン液体を使用した作動流体の実験について述べた。なお、性能の定量化と実験の安全さから、一定温度条件で実験をおこなった。発電性能の電極間距離、電極形状、高温電極温度、液体流量に対する依存性から各種電気抵抗を定量化し、物質移動が性能を支配していることを明らかにした。また、冷却と発電に必要な液体力学的仕事に対する発電量、除熱量を比較し、本技術の工学的有用性を示した。

第4章では、第3章で判明した物質輸送律速への対処として、低粘度かつ高沸点の溶媒を使用した実験について述べた。選定した低粘度高沸点溶媒はそれだけでは導電性を有さないが、酸化還元対の高濃度な溶解によって、イオン液体の場合と同等の高い導電率となることが明らかになった。物質輸送特性が発電性能に与える影響をイオン液体の場合と比較して明らかにした。

第5章では異なる物質輸送特性を有する作動流体の実験を通して得られた知見を総括し、今後のさらなる性能向上に向けた指針を論じた。

## 第1章の参考文献

- [1] Intel, “インテル® Core™ i9-10900X X シリーズ・プロセッサ。” <https://www.intel.co.jp/content/www/jp/ja/products/sku/198019/intel-core-i910900x-xseries-processor-19-25m-cache-3-70-ghz.html> (Accessed: Dec. 25, 2021).
- [2] Intel, “12th Generation Intel® Core™ Processors Datasheet Rev. 004.” Jan. 2022.
- [3] M. Ogle, “Dell Technologies Direct Liquid Cooling Support for New PowerEdge Servers,” Mar. 2021.
- [4] T. Brunschwiler, G. I. Meijer, S. Paredes, W. Escher, and B. Michel, *Proc. 14th Int. Heat Transf. Conf. IHTC14-23352*, 429–440 (2011).
- [5] M. K. Patterson, S. Krishnan, and J. M. Walters, “On Energy Efficiency of Liquid Cooled HPC Datacenters,” *2016 15th IEEE Intersoc. Conf. Therm. Thermomechanical Phenom. Electron. Syst.*, 685–693 (2016).
- [6] Z. Song, X. Zhang, and C. Eriksson, “Data Center Energy and Cost Saving Evaluation,” *Energy Procedia* **75**, 1255–1260 (2015).



## 第1章 緒言

- [7] J. Cho, T. Lim, and B. S. Kim, “Viability of Datacenter Cooling Systems for Energy Efficiency in Temperate or Subtropical Regions: Case Study,” *Energy Build.* **55**, 189–197 (2012).
- [8] 日経エレクトロニクス, “空冷・液冷から相変化へ 「効率より性能」が進化促す,” 32–37, 2018年9月号.
- [9] J. Roach, “To Cool Datacenter Servers, Microsoft Turns to Boiling Liquid,” <https://news.microsoft.com/innovation-stories/datacenter-liquid-cooling/> (Accessed: Feb. 23, 2022).
- [10] The European Space Agency, “Very High Throughput Satellite Ready to Pump Heat.” [https://www.esa.int/Applications/Telecommunications\\_Integrated\\_Applications/Very\\_High\\_Throughput\\_Satellite\\_ready\\_to\\_pump\\_heat](https://www.esa.int/Applications/Telecommunications_Integrated_Applications/Very_High_Throughput_Satellite_ready_to_pump_heat) (Accessed: Feb. 21, 2022).
- [11] R. De Gaudenzi, P. Angeletti, D. Petrolati, and E. Re, “Future Technologies for Very High Throughput Satellite Systems,” *Int. J. Satell. Commun. Netw.* **38**, 141–161 (2020).
- [12] T. D. Swanson and G. C. Birur, “NASA Thermal Control Technologies for Robotic Spacecraft,” *Appl. Therm. Eng.* **23**, 1055–1065 (2003).
- [13] K. N. Shukla, “Heat Pipe for Aerospace Applications—An Overview,” *J. Electron. Cool. Therm. Control* **05**, 1–14 (2015).
- [14] 大西晃, *宇宙機の熱設計*, 名古屋大学出版会, 2014.
- [15] J. van Es, H. J. van Gerner, R. C. van Benthem, S. Lapensée, and D. Schwaller, “Component Developments in Europe for Mechanically Pumped Loop Systems (MPLs) for Cooling Applications in Space,” *46th Int. Conf. Environ. Systems, ICES-2016-196* (2016).
- [16] A. D. Paris, P. Bhandari, and G. C. Birur, “High Temperature Mechanically Pumped Fluid Loop for Space Applications –Working Fluid Selection,” *SAE Trans.* **113**, 892–898 (2004).
- [17] R. Ponnappan, B. Donovan, and L. Chow, “High-Power Thermal Management Issues in Space-Based Systems,” *AIP Conf. Proc.* **608**, 65–72 (2002).
- [18] National Aeronautics and Space Administration, *Reference Guide to the International Space Station*, Washington, DC, 2010.
- [19] JEDEC, “Failure Mechanism and Models for Semiconductor Devices JEP122H.” JEDEC Publication, Sep. 2016.
- [20] E. Garofalo, M. Bevione, L. Cecchini, F. Mattiussi, and A. Chiolerio, “Waste Heat to Power: Technologies, Current Applications, and Future Potential,” *Energy Technol.* **8**, 2000413 (2020).
- [21] A. Chiolerio, E. Garofalo, F. Mattiussi, M. Crepaldi, G. Fortunato, and M. Iovieno, “Waste Heat to Power Conversion by Means of Thermomagnetic Hydrodynamic Energy Harvester,” *Appl. Energy* **277**, 115591 (2020).

- [22] H. Liu, H. Fu, L. Sun, C. Lee, and E. M. Yeatman, “Hybrid Energy Harvesting Technology: From Materials, Structural Design, System Integration to Applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.* **137**, 110473 (2021).
- [23] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex Thermoelectric Materials,” *Nat. Mater.* **7**, 105–114 (2008).
- [24] L. E. Bell, “Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems,” *Science* **321**, 1457–1461 (2008).
- [25] T. M. Tritt and M. A. Subramanian, “Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird’s Eye View,” *MRS Bull.* **31**, 188–198 (2006).
- [26] J. He and T. M. Tritt, “Advances in Thermoelectric Materials Research: Looking Back and Moving Forward,” *Science* **357**, eaak9997 (2017).
- [27] H. Chen, D. Y. Goswami, and E. K. Stefanakos, “A Review of Thermodynamic Cycles and Working Fluids for the Conversion of Low-Grade Heat,” *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 3059–3067 (2010).
- [28] B. F. Tchanche, Gr. Lambrinos, A. Frangoudakis, and G. Papadakis, “Low-Grade Heat Conversion into Power Using Organic Rankine Cycles – A Review of Various Applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 3963–3979 (2011).
- [29] P. Colonna, E. Casati, C. Trapp, T. Mathijssen, J. Larjola, T. Turunen-Saaresti, and A. Uusitalo, “Organic Rankine Cycle Power Systems: From the Concept to Current Technology, Applications, and an Outlook to the Future,” *J. Eng. Gas Turbines Power* **137**, 100801 (2015).
- [30] T. I. Quickenden and C. F. Vernon, “Thermogalvanic Conversion of Heat to Electricity,” *Sol. Energy* **36**, 63–72 (1986).
- [31] T. I. Quickenden and Y. Mua, “A Review of Power Generation in Aqueous Thermogalvanic Cells,” *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3985–3994 (1995).
- [32] A. Gunawan, C.-H. Lin, D. A. Buttry, V. Mujica, R. A. Taylor, R. S. Prasher, and P. E. Phelan, “Liquid Thermoelectrics: Review of Recent and Limited New Data of Thermogalvanic Cell Experiments,” *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **17**, 304–323 (2013).
- [33] R. Hu, B. A. Cola, N. Haram, J. N. Barisci, S. Lee, S. Stoughton, G. Wallace, C. Too, M. Thomas, and A. Gestos, “Harvesting Waste Thermal Energy Using a Carbon-Nanotube-Based Thermo- Electrochemical Cell,” *Nano Lett.* **10**, 838–846 (2010).
- [34] M. F. Dupont, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Thermo-Electrochemical Cells for Waste Heat Harvesting – Progress and Perspectives,” *Chem. Commun.* **53**, 6288–6302 (2017).
- [35] T. J. Seebeck, “Magnetische Polarisation Der Matalle Und Erze Durch Temperatur-Differenz,” *Abh. K. Akad. Wiss. Zu Berl.* **Berlin**, 265–373 (1822).

- [36] A. Shakouri, “Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials,” *Annu. Rev. Mater. Res.* **41**, 399–431 (2011). DOI: 10.1146/annurev-matsci-062910-100445
- [37] F. J. DiSalvo, “Thermoelectric Cooling and Power Generation,” *Science* **285**, 703–706 (1999).
- [38] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, and P. Gogna, “New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials,” *Adv. Mater.* **19**, 1043–1053 (2007).
- [39] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, “Perspectives on Thermoelectrics: From Fundamentals to Device Applications,” *Energy Environ. Sci.* **5**, 5147–5162 (2012).
- [40] L. Yang, Z.-G. Chen, M. S. Dargusch, and J. Zou, “High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications,” *Adv. Energy Mater.* **8**, 1701797 (2018).
- [41] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, “Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit,” *Phys. Rev. B* **47**, 12727–12731 (1993).
- [42] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, and M. S. Dresselhaus, “Experimental Study of the Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit,” *Phys. Rev. B* **53**, R10493–R10496 (1996).
- [43] Z.-G. Chen, X. Shi, L.-D. Zhao, and J. Zou, “High-Performance SnSe Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenge,” *Prog. Mater. Sci.* **97**, 283–346 (2018).
- [44] W.-D. Liu, L. Yang, Z.-G. Chen, and J. Zou, “Promising and Eco-Friendly  $\text{Cu}_2\text{X}$ -Based Thermoelectric Materials: Progress and Applications,” *Adv. Mater.* **32**, 1905703 (2020).
- [45] K. Lu, L. Lu, and S. Suresh, “Strengthening Materials by Engineering Coherent Internal Boundaries at the Nanoscale,” *Science* **324**, 349–352 (2009).
- [46] “Overview | About RPS,” *NASA RPS: Radioisotope Power Systems*. <https://rps.nasa.gov/about-rps/overview> (Accessed: Nov. 25, 2021).
- [47] J. Yang and T. Caillat, “Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation,” *MRS Bull.* **31**, 224–229 (2006).
- [48] A. V. von Arx, “MMRTG Heat Rejection Summary,” *AIP Conf. Proc.* **813**, 743–750 (2006). DOI: 10.1063/1.2169255
- [49] T. C. Holgate, R. Bennett, T. Hammel, T. Caillat, S. Keyser, and B. Sievers, “Increasing the Efficiency of the Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator,” *J. Electron. Mater.* **44**, 1814–1821 (2015).
- [50] G. Carr, L. Jones, and V. Morenos, “Mars Science Laboratory (MSL) Power System Architecture,” *10th Int. Energy Convers. Eng. Conf.*, AIAA 2012-4058 (2012).

- [51] NASA, “Enhanced Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator (eMMRTG) Concept,” <https://rps.nasa.gov/resources/56/enhanced-multi-mission-radioisotope-thermoelectric-generator-emmrtg-concept/>, (Accessed: Feb. 27, 2022).
- [52] NASA, “Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator (MMRTG),” [https://mars.nasa.gov/internal\\_resources/788/](https://mars.nasa.gov/internal_resources/788/), (Accessed: Oct. 19, 2021).
- [53] T. Hammel, R. Bennett, S. Keyser, R. Sievers, and W. Otting, “Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator (MMRTG): Proven Power for Next Generation Radioisotope Power Systems,” *10th Int. Energy Convers. Eng. Conf.*, AIAA 2012-4063 (2012).
- [54] D. Champier, “Thermoelectric Generators: A Review of Applications,” *Energy Convers. Manag.* **140**, 167–181 (2017).
- [55] U. Birkholz, E. GroB, U. Stöhrer, K. Voss, D. O. Gruden, and W. Wurster, “Conversion of Waste Exhaust Heat in Automobiles Using FeSi<sub>2</sub>-Thermoelements,” *Proc. Seventh Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers.*, 124–128 (1988).
- [56] J. Liebl, S. Neugebauer, A. Eder, M. Linde, B. Mazar, and W. Stütz, “The Thermoelectric Generator from BMW is Making Use of Waste Heat,” *MTZ Worldw.* **70**, 4–11 (2009).
- [57] R. Rodriguez, M. Preindl, J. S. Cotton, and A. Emadi, “Review and Trends of Thermoelectric Generator Heat Recovery in Automotive Applications,” *IEEE Trans. Veh. Technol.* **68**, 5366–5378 (2019).
- [58] M. Mori, T. Yamagami, M. Sorazawa, T. Miyabe, S. Takahashi, and T. Haraguchi, “Simulation of Fuel Economy Effectiveness of Exhaust Heat Recovery System Using Thermoelectric Generator in a Series Hybrid,” *SAE Int. J. Mater. Manuf.* **4**, 1268–1276 (2011).
- [59] A. Massaguer, E. Massaguer, M. Comamala, T. Pujol, L. Montoro, M. D. Cardenas, D. Carbonell, and A. J. Bueno, “Transient Behavior under a Normalized Driving Cycle of an Automotive Thermoelectric Generator,” *Appl. Energy* **206**, 1282–1296 (2017). DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.10.015
- [60] G. P. Meisner, “Skutterudite Thermoelectric Generator For Automotive Waste Heat Recovery,” presented at the The Third Thermoelectrics Applications Workshop, Baltimore, Maryland, 2011, <https://www.energy.gov/sites/default/files/2014/03/f10/meisner.pdf>, (Accessed: Dec. 21, 2021).
- [61] G. P. Meisner, “Advanced Thermoelectric Materials and Generator Technology for Automotive Waste Heat at GM,” presented at the The Second Thermoelectrics Applications Workshop, San Diego, CA, 2012, <https://www.energy.gov/sites/default/files/2014/03/f13/meisner.pdf>, (Accessed: Dec. 21, 2021).

## 第1章 緒言

- [62] J. C. Bass, N. B. Elsner, and F. A. Leavitt, “Performance of the 1 KW Thermoelectric Generator for Diesel Engines,” *AIP Conf. Proc.* **316**, 295–298 (1994).
- [63] A. Eder and M. Linde, “Efficient and Dynamic – The BMW Group Roadmap for the Application of Thermoelectric Generators,” <https://www.energy.gov/eere/vehicles/downloads/efficient-and-dynamic-bmw-group-roadmap-application-thermoelectric>, (Accessed: Feb. 15, 2022).
- [64] D. Crane, J. LaGrandeur, V. Jovovic, M. Ranalli, M. Addinger, E. Poliquin, J. Dean, D. Kossakovski, B. Mazar, and C. Maranville, “TEG On-Vehicle Performance and Model Validation and What It Means for Further TEG Development,” *J. Electron. Mater.* **42**, 1582–1591 (2013).
- [65] T. Y. Kim, J. Kwak, and B. Kim, “Energy Harvesting Performance of Hexagonal Shaped Thermoelectric Generator for Passenger Vehicle Applications: An Experimental Approach,” *Energy Convers. Manag.* **160**, 14–21 (2018).
- [66] C. B. Vining, “An Inconvenient Truth about Thermoelectrics,” *Nat. Mater.* **8**, 83–85 (2009).
- [67] A. Mahmoudi, M. Fazli, and M. R. Morad, “A Recent Review of Waste Heat Recovery by Organic Rankine Cycle,” *Appl. Therm. Eng.* **143**, 660–675 (2018).
- [68] J. Hærvig, K. Sørensen, and T. J. Condra, “Guidelines for Optimal Selection of Working Fluid for an Organic Rankine Cycle in Relation to Waste Heat Recovery,” *Energy* **96**, 592–602 (2016). DOI: 10.1016/j.energy.2015.12.098
- [69] TURBODEN, “The Biggest ORC Geothermal Plant in Japan.” <https://www.turboden.com/case-histories/2132/mitsubishi-heavy-industries> (Accessed: Dec. 17, 2021).
- [70] GE News, “GE’s ORegen Waste Heat Recovery System to Boost Brunei Power Station Output with No Additional Emissions.” <https://www.ge.com/news/press-releases/ges-oregen-waste-heat-recovery-system-boost-brunei-power-station-output-no> (Accessed: Dec. 18, 2021).
- [71] A. T. Hoang, “Waste Heat Recovery from Diesel Engines Based on Organic Rankine Cycle,” *Appl. Energy* **231**, 138–166 (2018).
- [72] 三菱重工船用機械エンジン, “低温熱源を利用したコンパクト高性能排熱回収装置 ‘HydrocurrentTM Organic Rankine Cycle (ORC) Module 125 EJW,’” *三菱重工技報* **52**, 54–56 (2015).
- [73] 三菱重工マリンマシナリ株式会社 ニュースサイト, “三菱重工マリンマシナリ株式会社 ORC システム初号機 マースクライン船で運転を開始,” [https://www.mhi.com/jp/group/mhimme/news/topics/160413\\_01.html](https://www.mhi.com/jp/group/mhimme/news/topics/160413_01.html) (Accessed: Dec. 17, 2021).

- [74] Y. Yamato, Y. Katayama, and T. Miura, “Effects of the Interaction between Ionic Liquids and Redox Couples on Their Reaction Entropies,” *J. Electrochem. Soc.* **160**, H309–H314 (2013).
- [75] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, Weinheim, 2001.
- [76] L. Jin, G. W. Greene, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Redox-Active Quasi-Solid-State Electrolytes for Thermal Energy Harvesting,” *ACS Energy Lett.* **1**, 654–658 (2016).
- [77] A. Taheri, D. R. MacFarlane, C. Pozo-Gonzalo, and J. M. Pringle, “Flexible and Non-Volatile Redox Active Quasi-Solid State Ionic Liquid Based Electrolytes for Thermal Energy Harvesting,” *Sustain. Energy Fuels* **2**, 1806–1812 (2018).
- [78] B. Burrows, “Discharge Behavior of Redox Thermogalvanic Cells,” *J. Electrochem. Soc.* **123**, 154–159 (1976).
- [79] T. Ikeshoji, F. N. B. de Nahui, S. Kimura, and M. Yoneya, “Computer Analysis on Natural Convection in Thin-Layer Thermocells with a Soluble Redox Couple Part2 E-I Relation, Electric Power, Heat Flux and Electrochemical Heat Pump,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **312**, 43–56 (1991).
- [80] A. Gockel, “Ueber Die Beziehungen Der Peltier’schen Wärme Zum Nutzeffect Galvanischer Elemente,” *Ann. Phys.* **260**, 618–642 (1885).
- [81] J. Duan, G. Feng, B. Yu, J. Li, M. Chen, P. Yang, J. Feng, K. Liu, and J. Zhou, “Aqueous Thermogalvanic Cells with a High Seebeck Coefficient for Low-Grade Heat Harvest,” *Nat. Commun.* **9**, 5146 (2018).
- [82] B. Yu, J. Duan, H. Cong, W. Xie, R. Liu, X. Zhuang, H. Wang, B. Qi, M. Xu, Z. L. Wang, and J. Zhou, “Thermosensitive Crystallization–Boosted Liquid Thermocells for Low-Grade Heat Harvesting,” *Science* **370**, 342–346 (2020).
- [83] H. Zhou and P. Liu, “High Seebeck Coefficient Electrochemical Thermocells for Efficient Waste Heat Recovery,” *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 1424–1428 (2018).
- [84] H. Zhou, T. Yamada, and N. Kimizuka, “Supramolecular Thermo-Electrochemical Cells: Enhanced Thermoelectric Performance by Host–Guest Complexation and Salt-Induced Crystallization,” *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10502–10507 (2016).
- [85] B. Guo, Y. Hoshino, F. Gao, K. Hayashi, Y. Miura, N. Kimizuka, and T. Yamada, “Thermocells Driven by Phase Transition of Hydrogel Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 17318–17322 (2020).
- [86] T. J. Abraham, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Seebeck Coefficients in Ionic Liquids –Prospects for Thermo-Electrochemical Cells,” *Chem. Commun.* **47**, 6260 (2011).

- [87] Y. V. Kuzminskii, V. A. Zasukha, and G. Y. Kuzminskaya, “Thermoelectric Effects in Electrochemical Systems. Nonconventional Thermogalvanic Cells,” *J. Power Sources* **52**, 231–242 (1994).
- [88] J. T. Hupp and M. J. Weaver, “Solvent, Ligand, and Ionic Charge Effects on Reaction Entropies for Simple Transition-Metal Redox Couples,” *Inorg. Chem.* **23**, 3639–3644 (1984).
- [89] M. Bonetti, S. Nakamae, M. Roger, and P. Guenoun, “Huge Seebeck Coefficients in Nonaqueous Electrolytes,” *J. Chem. Phys.* **134**, 114513 (2011).
- [90] M. A. Lazar, D. Al-Masri, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Enhanced Thermal Energy Harvesting Performance of a Cobalt Redox Couple in Ionic Liquid–Solvent Mixtures,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 1404–1410 (2016).
- [91] D. Inoue, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, “Scaling Relation between Electrochemical Seebeck Coefficient for  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in Organic Solvent and Its Viscosity,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 033602 (2021).
- [92] R. D. Rogers and K. R. Seddon, “Ionic Liquids—Solvents of the Future?,” *Science* **302**, 792–793 (2003).
- [93] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, “Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry,” *Chem. Soc. Rev.* **37**, 123–150 (2008).
- [94] T. J. Abraham, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “High Seebeck Coefficient Redox Ionic Liquid Electrolytes for Thermal Energy Harvesting,” *Energy Environ. Sci.* **6**, 2639 (2013).
- [95] T. Migita, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Thermoelectromotive Force of Some Redox Couples in an Amide-Type Room-Temperature Ionic Liquid,” *Electrochemistry* **77**, 639–641 (2009).
- [96] T. J. Abraham, D. R. MacFarlane, R. H. Baughman, L. Jin, N. Li, and J. M. Pringle, “Towards Ionic Liquid-Based Thermoelectrochemical Cells for the Harvesting of Thermal Energy,” *Electrochim. Acta* **113**, 87–93 (2013).
- [97] L. Aldous, J. J. Black, M. C. Elias, B. Gélinas, and D. Rochefort, “Enhancing Thermoelectrochemical Properties by Tethering Ferrocene to the Anion or Cation of Ionic Liquids: Altered Thermodynamics and Solubility,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 24255–24263 (2017).
- [98] N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrode Kinetics of Some Iron Complexes in an Imide-Type Room-Temperature Ionic Liquid,” *J. Electrochem. Soc.* **154**, F211 (2007).
- [99] T. J. Abraham, N. Tachikawa, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Investigation of the Kinetic and Mass Transport Limitations in Thermoelectrochemical Cells with Different Electrode Materials,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2527–2532 (2014).

## 第1章 緒言

- [100] J. He, D. Al-Masri, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Temperature Dependence of the Electrode Potential of a Cobalt-Based Redox Couple in Ionic Liquid Electrolytes for Thermal Energy Harvesting,” *Faraday Discuss.* **190**, 205–218 (2016).
- [101] W. E. Newell, “Power Electronics-Emerging from Limbo,” *1973 IEEE Power Electron. Spec. Conf.*, 6–12 (1973).
- [102] 松定プレジジョン, “脱炭素社会を支えるパワエレの基礎.” [https://www.matsusada.co.jp/column/power\\_electronics.html](https://www.matsusada.co.jp/column/power_electronics.html) (Accessed: Dec. 28, 2021).
- [103] 東京工業大学 研究ストーリー, “10 年先を見据えたパワエレ技術の応用で企業との大型共同研究を次々と推進 — 赤木泰文” . <https://www.titech.ac.jp/public-relations/research/stories/faces20-akagi> (Accessed: Dec. 27, 2021).
- [104] R. Kibushi, K. Yuki, N. Unno, T. Ogushi, M. Murakami, T. Numata, T. Ide, and H. Nomura, “Enhancement of the Critical Heat Flux of Saturated Pool Boiling by the Breathing Phenomenon Induced by Lotus Copper in Combination with a Grooved Heat Transfer Surface,” *Int. J. Heat Mass Transf.* **179**, 121663 (2021).
- [105] 池田良成, 西村芳孝, 望月英司, 高橋良和, “パワーモジュールにおけるパッケージ技術の現状と展望,” *J. Smart Process.* **4**, 46–50 (2015).
- [106] 堀内敬介, 西原淳夫, 中津欣也, “鉄道および自動車駆動用パワーエレクトロニクス冷却技術,” *J. Heat Transf. Soc. Jpn.* **59**, 21–25 (2020).
- [107] 石原三紀夫, “次世代自動車用パワー半導体モジュール ‘J1 シリーズ’,” *三菱電機技報* **88**, 47–50 (2014).
- [108] Amazon Web Services, Inc., “IoT とは? (Internet of Things - モノのインターネット).” <https://aws.amazon.com/jp/iot/what-is-the-internet-of-things/> (Accessed: Dec. 27, 2021).
- [109] EnOcean, “EnOcean – The World of Energy Harvesting Wireless Technology.” Feb. 2020.
- [110] 坂東大輔, *図解即戦力 IoT 開発がこれ 1 冊でしっかりわかる教科書*, 技術評論社, 東京, 2020.
- [111] GetNavi web ゲットナビ, “【ゼロから知れる 5G】第 6 回／高速・大容量通信を支える周波数帯「サブ 6 帯・ミリ波帯」について,” <https://getnavi.jp/digital/436194/> (Accessed: Nov. 11, 2021).
- [112] 総務省, “令和 3 年版 情報通信白書, デジタル経済の進展と ICT 市場の動向,” <https://www.soumu.go.jp/johotsusintokei/whitepaper/ja/r03/html/nd105100.html>, (Accessed: Nov. 28, 2021).
- [113] Nokia, “Nokia and Elisa See Sustainability Leap in World-First 5G Liquid Cooling Deployment,” <https://www.nokia.com/about-us/news/releases/2020/06/03/nokia->



## 第1章 緒言

- and-elisa-see-sustainability-leap-in-world-first-5g-liquid-cooling-deployment/  
(Accessed: Nov. 28, 2021).
- [114] Nokia, “Nokia and KDDI Trial Japan’s First Liquid Cooling Innovation to Promote Sustainability,” <https://www.nokia.com/about-us/news/releases/2021/06/18/nokia-and-kddi-trial-japans-first-liquid-cooling-innovation-to-promote-sustainability/>  
(Accessed: Nov. 28, 2021).
- [115] Nokia, “Zero Emission,” <https://www.nokia.com/networks/topic/zero-emission/>  
(Accessed: Nov. 28, 2021).
- [116] ASCII.jp × TECH , “水冷するのは PC だけじゃない！ 5G 時代は基地局も液体冷却対応に” . <https://ascii.jp/elem/000/004/034/4034520/> (Accessed: Dec. 27, 2021).
- [117] E. Gubbins, “Nokia Small Cell Portfolio,” <https://onestore.nokia.com/asset/210320>,  
(Accessed: Feb. 27, 2022).
- [118] Nokia, “AirScale mmWave Radio,” <https://www.nokia.com/networks/mobile-networks/airscale-radio-access/mmwave-radio/> (Accessed: Nov. 28, 2021).
- [119] NASA, “ARTEMIS Plan Program Overview.” Sep. 2020,  
<https://www.nasa.gov/specials/artemis/>, (Accessed: Dec. 03, 2021).
- [120] Moon Village Association, “MVA Press Release Distributed at STSC COPUOS, 56th Session.” Feb. 06, 2019, <https://moonvillageassociation.org/mva-press-release-distributed-at-stc-copuos-56th-session/>, (Accessed: Feb. 27, 2022).
- [121] 日本機械学会, *JSME テキストシリーズ 熱力学*, 丸善, 2002.

## 第2章

# 熱流動シミュレーションによる 流路形状の検討

## 2.1 本章のイントロダクション

本章は4節からなり, 2.2節ではシミュレーションの方法として, シミュレーション対象の試薬及びテストセルの構造を述べた後, 使用したメッシュと解析条件が示される. 続く2.3節では, シミュレーション結果として, 除熱量, 電極間温度差, セル内温度分布等の熱流動特性及び圧力差が流量, 電極形状, 重力方向, 作動流体について示され, 発電性能の予測が述べられる. 最後に2.4節では本章で得られた知見がまとめられる.

## 2.2 シミュレーションの方法と条件

### 2.2.1 試薬

#### 溶媒

高いイオン伝導性を有する常温溶融塩として, イオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]を使用した. 電荷中性だが低粘度な高沸点溶媒としてγ-ブチロラクトン(GBL)を使用した. 各溶媒の分子構造を Fig. 2.1 に, 物性値を Table 2.1 に示す. [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]は安定なイオン液体の中で比較的 low 粘度な種類である. GBL は工業利用されている比較的 low コスト (2,500~4,300 USD/ton<sup>[1]</sup>, 電気化学の溶媒として一般的なアセトニトリル<sup>[2]</sup>は 3,800 USD/ton<sup>[3]</sup>)の溶媒である.

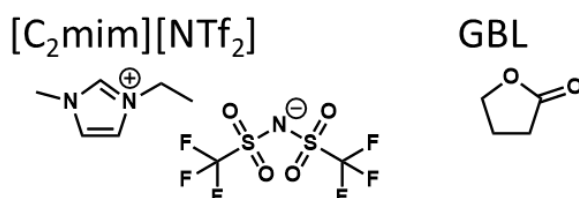


Fig. 2.1 シミュレーションに使用した溶媒の分子構造. 左:[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], 右:GBL.

Table 2.1 シミュレーションに使用した溶媒の物性.

Solvent	Boiling point [°C]	Freezing point [°C]	Viscosity [mPa·s]	Electrochemical window [V]	Specific heat [J/g·K]
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	N/A <sup>a</sup>	-50 <sup>[4]</sup>	34 <sup>b[5]</sup>	4.7 <sup>c[6]</sup>	1.3 <sup>b</sup>
GBL <sup>[7]</sup>	204	-44	1.7 <sup>b</sup>	8.2 <sup>d</sup>	1.5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>分解温度約 455 °C, <sup>[4]</sup>25 °C で計測, <sup>c</sup>支持電解質の添加無し, 直径 3 mm のグラッシーカーボン電極で計測, <sup>d</sup>0.65 mol/L の tetraethylammonium tetrafluoroborate を支持電解質として使用し, 直径 3 mm の グラッシーカーボン電極で 25 °C で計測.

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

### 酸化還元対

Fig. 1.17 に示したコバルト系のピピリジン錯体である  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_2$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine,  $\text{NTf}_2 = \text{bis}(\text{trifluoromethylsulfonyl})\text{amide}$ )を還元種として,  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_3$ を酸化種として使用した.  $\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  は熱化学発電で一般的に使用されている酸化還元対の中で比較的高いゼーベック係数と熱安定性を有するため選定した.

### 2.2.2 テストセルの構造及び電極形状

本章では, 本研究のコンセプト(積極冷却における散逸エクセルギーの一部の電力回収)を実証するために開発したテストセルについて熱流体シミュレーションを実施する. Fig. 2.2a に流れに平行なセル断面の模式図を, Fig. 2.2b に流れ方向から見た断面(Fig. 2.2a の A-A 断面)を示す. 本セルは, 冷却されるべき高温物体を電極(カソード,  $2.7 \text{ cm} \times 2.2 \text{ cm} = 5.9 \text{ cm}^2$ )で模擬し, 対向電極(0.3 mm の白金板)とで形成される矩形流路に電解液を作動流体として強制対流することで積極冷却と発電とを同時に行う. 詳細は 3.2.2 項で述べる. 電極間距離は意図的に小さく設定し, 熱伝達率の増大と電気抵抗の低減を意図した. ここで, 流路断面積, すなわち流れの水力直径と熱伝達率は, 伝熱学の無次元数によって予想が可能である. すなわち, Fig. 2.2a のような電極間矩形流路の水力直径  $D_h$  は, 長辺を  $a$ , 短辺を  $b$  とすると次式で与えられる.

$$D_h \equiv \frac{4ab}{2(a+b)} = \frac{2ab}{a+b} \quad (2-1)$$

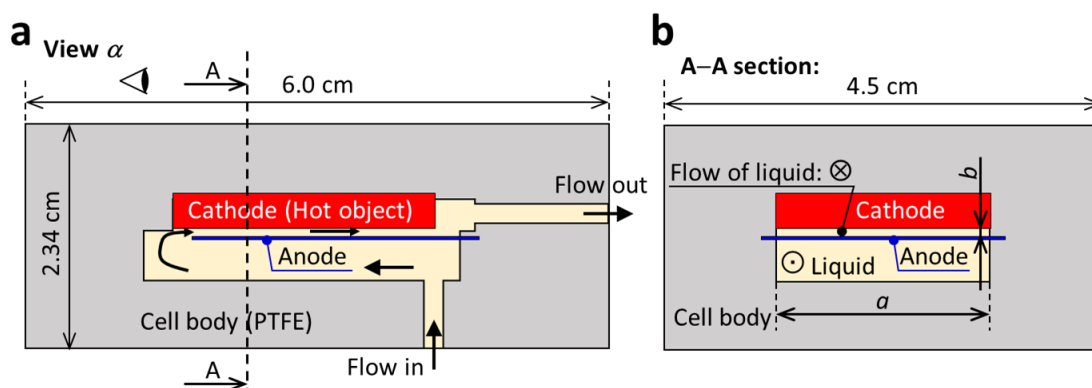


Fig. 2.2 テストセルの断面模式図. (a)流れに平行な断面. 液体はセル下部から流入し, 右向きへ流出する. (b)流れに垂直な断面で, View  $\alpha$  の A-A 断面. アノード下側では液体が紙面法線方向奥から手前向きへと流れ, 電極間領域(アノード上側)では液体が紙面法線方向手前から奥向きへと流れる.

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

この矩形流路における, 対流する流体の熱伝導と熱伝達との無次元数であるヌセルト数  $Nu$  は熱伝達率  $h$  [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]と液体の熱伝導率  $k$  [ $W/(m \cdot K)$ ]を用いて,

$$Nu \equiv \frac{hD_h}{k} \quad (2-2)$$

と定義される. また, 管内の十分発達した層流流れでは  $Nu$  が一定となる<sup>[8]</sup>ことから, 熱伝達率  $h$  は次式

$$h = Nu \frac{k}{D_h} \quad (2-3)$$

となり, 管内の十分発達した層流流れでは水力直径を縮小するほど熱伝達率が向上することが予想される.

本章のシミュレーションで使用した4種類の電極形状を Fig. 2.3 に示す. 便宜上, 図中の注釈のように#1~#4 を呼称とする. それぞれの特徴及び使用の狙いを以下に述べる.

電極#1: 表面が平坦で, 電極間距離が 0.8 mm. 電極間流路が矩形流路となる.

4種類中で最小の水力直径を有することから, 最大の除熱量となる一方, 電極間温度差  $\Delta T$  は小さくなると予想. 圧力損失が最大になると予想.

電極#2: 表面が平坦で, 電極間距離が 2.2 mm. 電極間流路が矩形流路となる.

4種類中で最大の水力直径を有することから,  $\Delta T$  が最大となる一方, 除熱量は最小になると予想. 圧力損失は最小になると予想.

電極#3: 表面が流れに垂直のフィン型(高さ 1.4 mm, 幅 1.0 mm, ピッチ 1.5 mm)で, 電極間距離が最短部 0.8 mm, 最長部 2.2 mm. 電極間流路が凹凸流路となる.

流れに垂直のフィンによって, 電極間方向の渦が発生し, 流れが乱れることで対極への熱輸送, 物質輸送の促進を期待. したがって,  $\Delta T$  は小さく, 除熱量は大きくなると予想. 圧力損失は大きくなると予想.

電極#4: 表面が流れに平行のフィン型(高さ 1.4 mm, 幅 1.0 mm, ピッチ 1.5 mm)で, 電極間距離が最短部 0.8 mm, 最長部 2.2 mm. 電極間流路が凹凸流路となる.

流動抵抗の小さい, フィン底部に流れが集中し,  $\Delta T$  が大きく, 除熱量は小さくなると予想. 圧力損失は#2の次に小さいと予想.

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

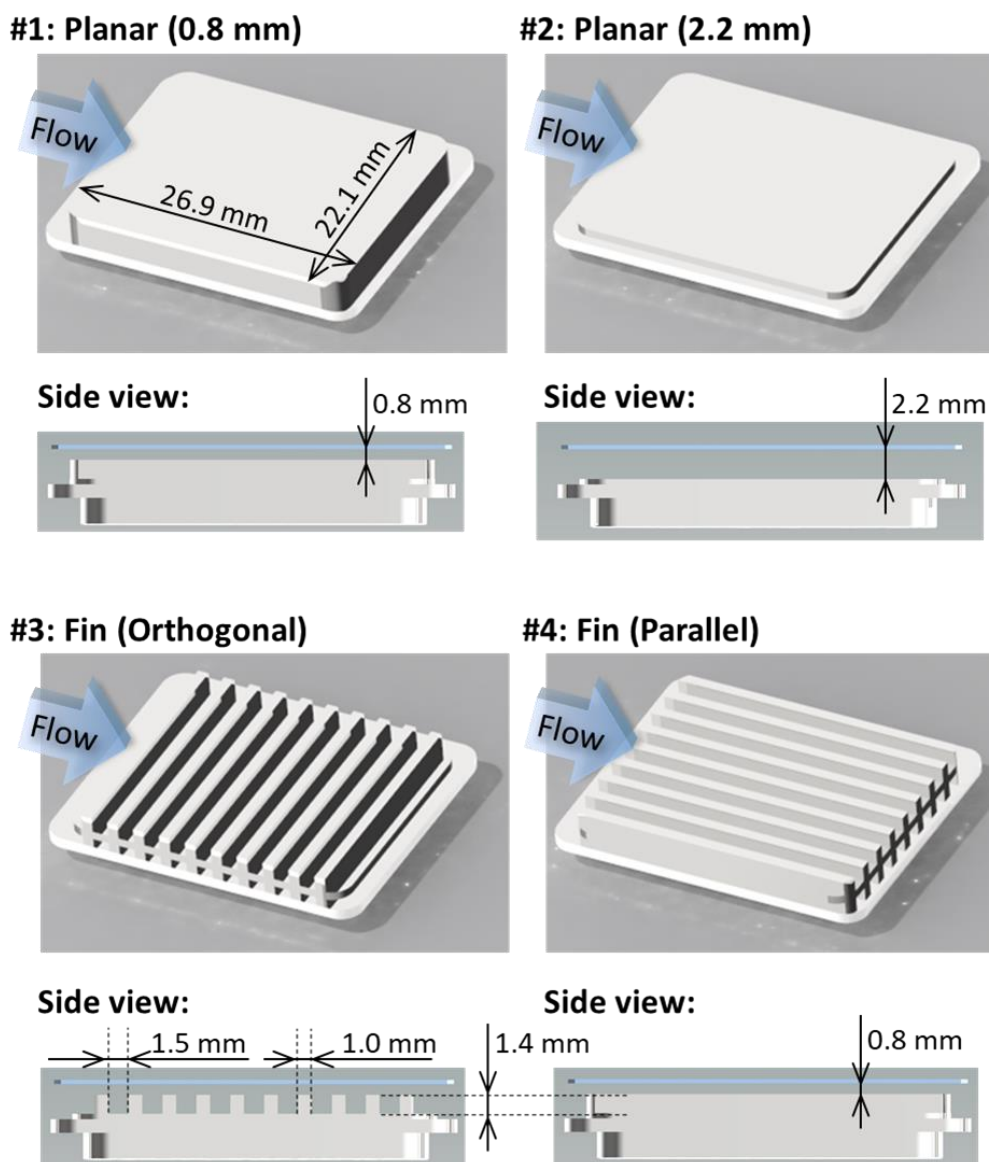


Fig. 2.3 シミュレーション対象として選択した4種類のカソード形状と特徴. #1 および#2 は表面が平板形状で電極間に矩形流路を形成する. #3 は流れに垂直方向のフィン(高さ 1.4 mm, 幅 1.0 mm, ピッチ 1.5 mm)を有する. #4 は平行方向のフィン(高さ 1.4 mm, 幅 1.0 mm, ピッチ 1.5 mm)を有する.

Table 2.2 電極形状ごとの形状的特徴.

	#1: Planar (0.8 mm)	#2: Planar (2.2 mm)	#3: Fin (Orthogonal)	#4: Fin (Parallel)
Channel width [mm]	0.8	2.2	0.8, 2.2	0.8, 2.2
Fluid contact surface area [cm <sup>2</sup> ]	5.89	5.89	12.1	12.7

### 2.2.3 メッシュと解析条件

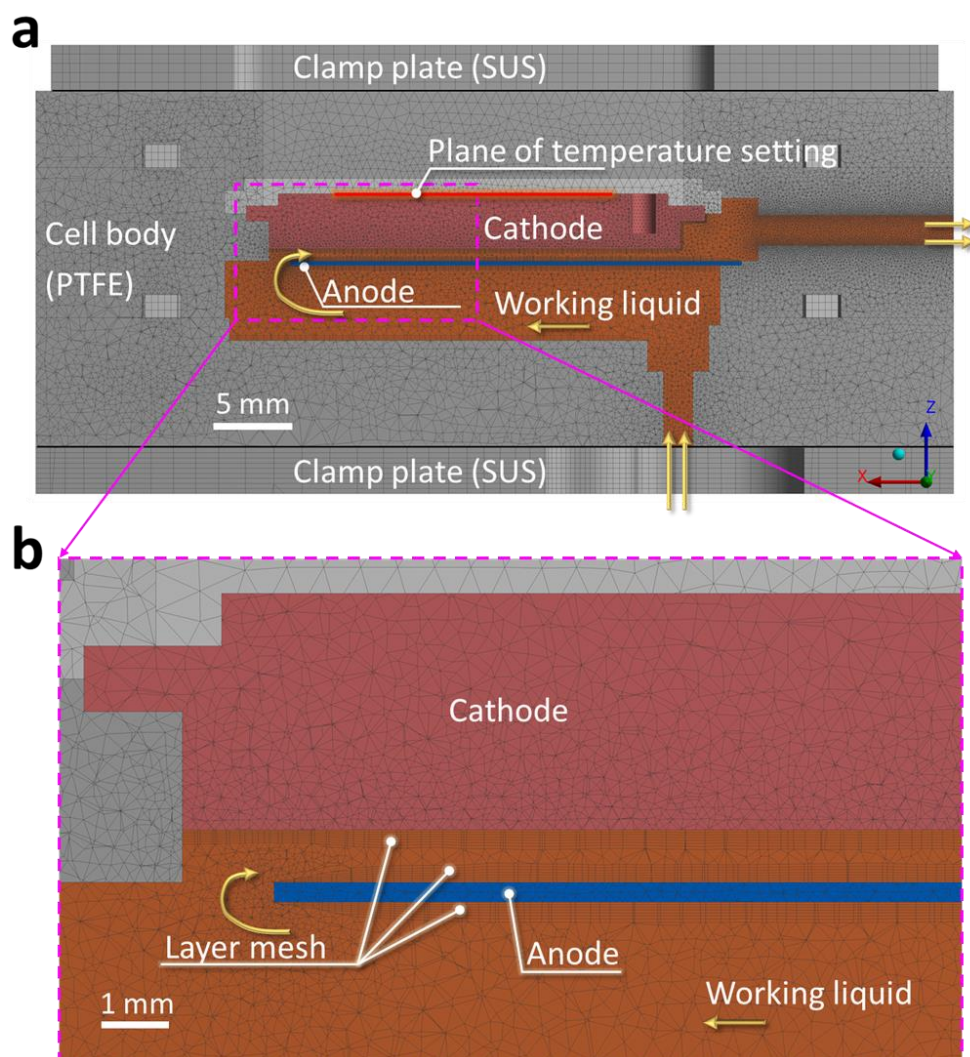


Fig. 2.4 計算に使用した電極#1 のメッシュの断面. (a)セル断面の全体図, (b)電極間チャンネル入口付近の拡大図.

シミュレーションは ANSYS Fluent<sup>®</sup>で行った. 計算に使用した典型的なメッシュの断面を Fig. 2.4 に示す. 液体中の固体表面近傍における境界層を正しく計算するために, 固体表面に 7 層のレイヤーメッシュを配置した. その他の流体と固体部分は四面体メッシュを使用した. 計算の信頼性を向上させるため, メッシュの歪度は 0.9 未満に抑え, メッシュ数は約 400 万個とした. 計算の定常判断は, 計算結果の静定及び物理量(熱量, 流量)の収支の確認によって行った. 2500 回前後で十分に収束した.

作動流体(電解液)の浮力を考慮するため, 作動流体の密度の温度依存性及び重力を設定した. 前者は,  $[C_2mim][NTf_2]$  溶液の場合は  $[C_2mim][NTf_2]$  の密度の温度依存性の文献値<sup>[9]</sup>を用いた. GBL 溶液の場合は, GBL の文献値<sup>[10]</sup>における直線比例の勾配と, 筆者が  $Co^{II/III}(bpy)_3(NTf_2)_{2/3}$  0.21 M の電解液について室温で計測した値とを組み合わせた一次相関式を用いた. また, 電解液の粘度の温度依存性を測定し, 得られたフィ

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

ッティング式を解析に使用した。低粘度高沸点溶媒(GBL)では比熱の温度依存性も測定し、解析に使用した。

その他、セル表面の自然対流の影響を考慮するため、垂直等温壁面及び水平加熱平板の温度と熱伝達率の相関式<sup>[11,12]</sup>から算出した値を元に熱伝達率を設定した。また、ふく射放熱を考慮するため、PTFE 及び SUS に放射率を設定した。(それぞれ、第4章では0.7と0.15、第5章では0.4と0.1。)

### 2.3 シミュレーション結果と考察

#### 2.3.1 等温加熱条件における流量の影響

実際の冷却場面は多くの場合、一定熱流束条件で表面温度を低く保つことが求められる。一方、本研究の提案技術の性能を評価するためには一定温度条件とし、性能の温度依存性を明らかにするほうが単純でわかりやすい。そこでまず本項では、等温加熱条件でカソード温度を制御した場合のシミュレーション結果を述べる。

まず、作動流体に酸化還元対( $\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$ ) 0.06 M の $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 溶液を設定し、電極#1(平板形状, 電極間距離 0.8 mm, 電極面積 5.89  $\text{cm}^2$ )について解析した結果を述べる。Fig. 2.5a にカソード温度 170 °C, セル入口温度 26 °C における電極間温度差 $\Delta T$ , 圧力差 $\Delta P$ を, Fig. 2.5b に除熱量  $Q$  の流量依存性を示す。0.8 mm の電極間距離で 95 K~140 K の大きな温度差が生じていることから、温度境界層が薄いこと、及びその急峻な温度差が熱電変換に活用できることが示唆されている。

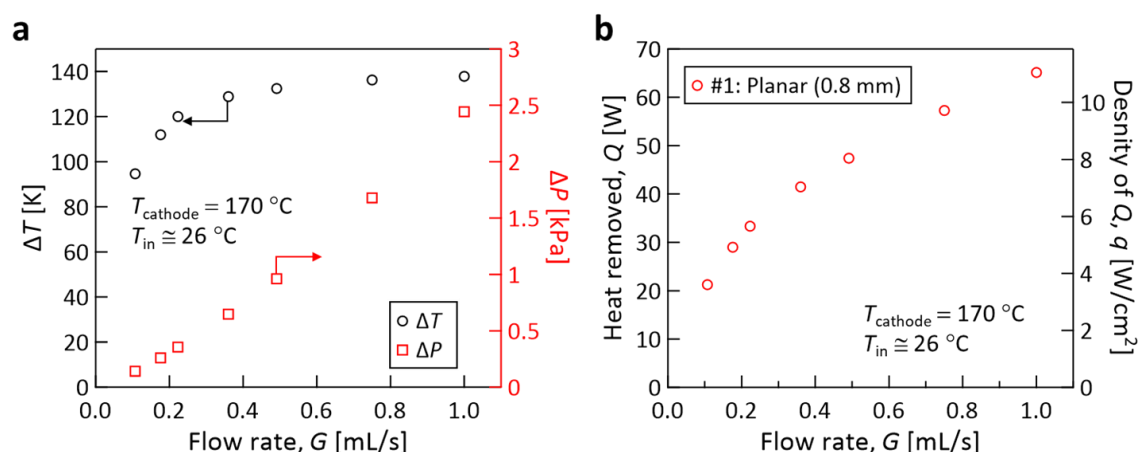


Fig. 2.5 等温加熱条件の電極#1(平板, 電極間距離 0.8 mm)において、作動流体の溶媒に $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ を、カソード温度に 170 °C を、セル入口温度に 26 °C を設定して計算した(a)電極間温度差 $\Delta T$ (左軸), セル通過前後の圧力差 $\Delta P$ (右軸), 及び(b)除熱量  $Q$  と対応する除熱密度  $q$  の流量依存性。



## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

その確認のために、Fig. 2.6 に流れ方向の断面における温度のコンター図を示す。比較的 low 流量の  $G = 0.22 \text{ mL/s}$  (電極間チャンネルの流速  $1.3 \text{ cm/s}$ ) では液体温度の上昇がアノードに到達しているが、 $G = 0.5 \text{ mL/s}$  (Fig. 2.6b, 比較的高流量, 電極間チャンネルの流速  $2.8 \text{ cm/s}$ ) では液体温度の上昇がアノードに到達していないことが確認できた。

また、圧力差が流量に比例していた結果は、層流の円管内定常流の圧力損失を与える Darcy–Weisbach の式

$$\Delta p = \frac{64 L \rho v^2}{Re D} \quad (2-4)$$

からの予測と一致していた。ここで  $\Delta p, v, L, D, \rho$  はそれぞれ圧力損失 [Pa], 流量 [m/s], 流路長さ [m], 流路直径 [m], 液体密度 [ $\text{kg/m}^3$ ] である。また、 $Re$  は円管内のレイノルズ数(次式)である。

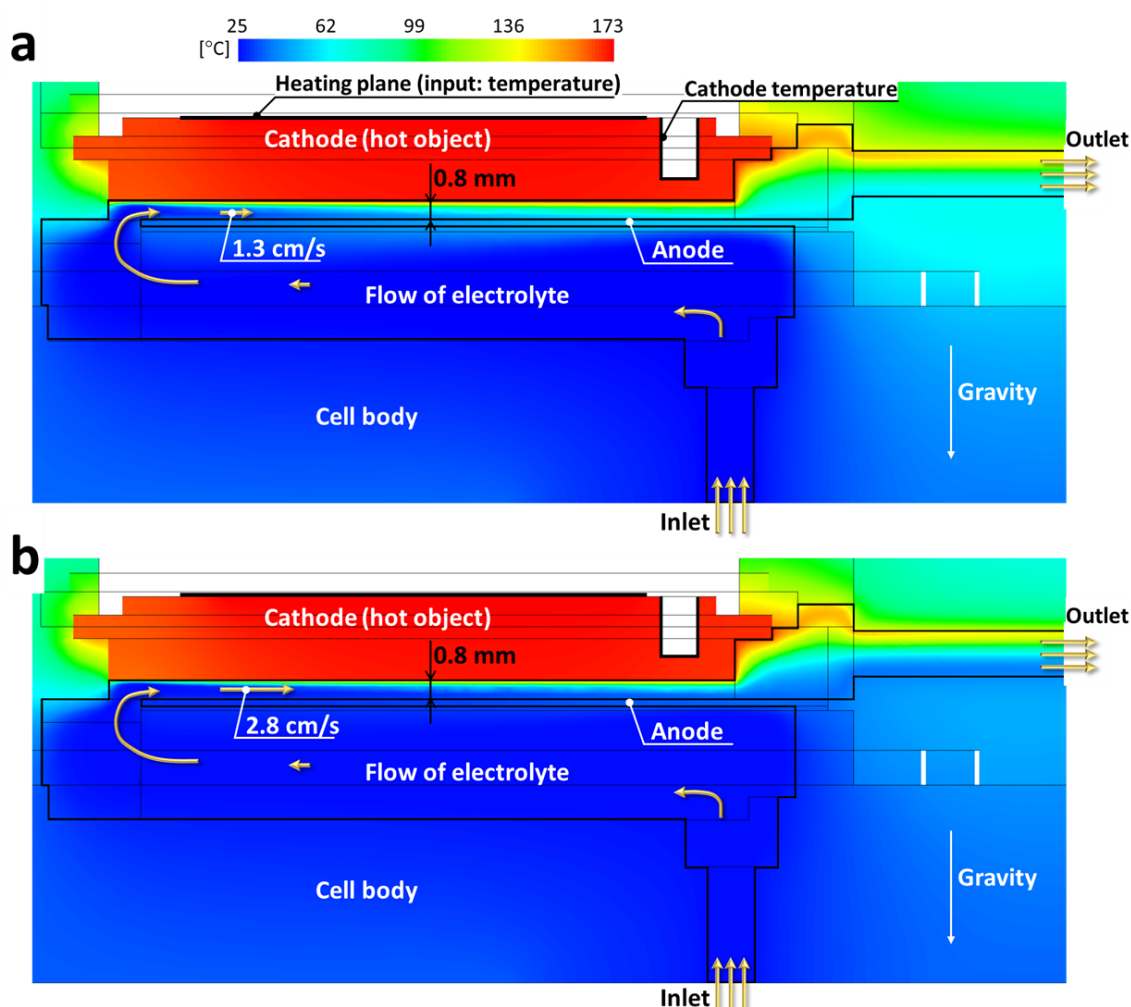


Fig. 2.6 等温加熱条件の流路幅 0.8 mm, カソード温度  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , 溶媒 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , 流量(a)  $0.22 \text{ mL/s}$ , (b)  $0.49 \text{ mL/s}$  におけるセル内の流れに平行な断面の温度コンター図。液体はセル下部から流入し、紙面右向きへと流出する。

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (2-5)$$

除熱量は 20 W～65 W となり, 対応する熱伝達率は 320 W/(m<sup>2</sup>·K)～870 W/(m<sup>2</sup>·K)となった. 使用したイオン液体の熱伝導率は 0.13 W/(m·K) @ 300 K<sup>[13]</sup>と水 (0.61 W/(m·K) @ 300 K<sup>[14]</sup>)よりも低いことを考慮すると, 電極間距離を小さくしたことによる冷却促進の効果があつたと思われる.

### 2.3.2 電極形状の影響

Fig. 2.7 に, 4 種類の電極(それぞれの形状は Fig. 2.3 を参照)においてカソード温度一定( $T_{\text{cathode}} = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), セル入口温度一定(約 26 °C)で流量  $G$  を 0.1 mL/s から 1.0 mL/s まで変化させたときの, 電極間温度差 $\Delta T$  及びセル通過前後の圧力差 $\Delta P$  の計算結果を示す. 電極間距離が 4 種類中で最大となる#2 の $\Delta T$ が全流量で最大となつたが,

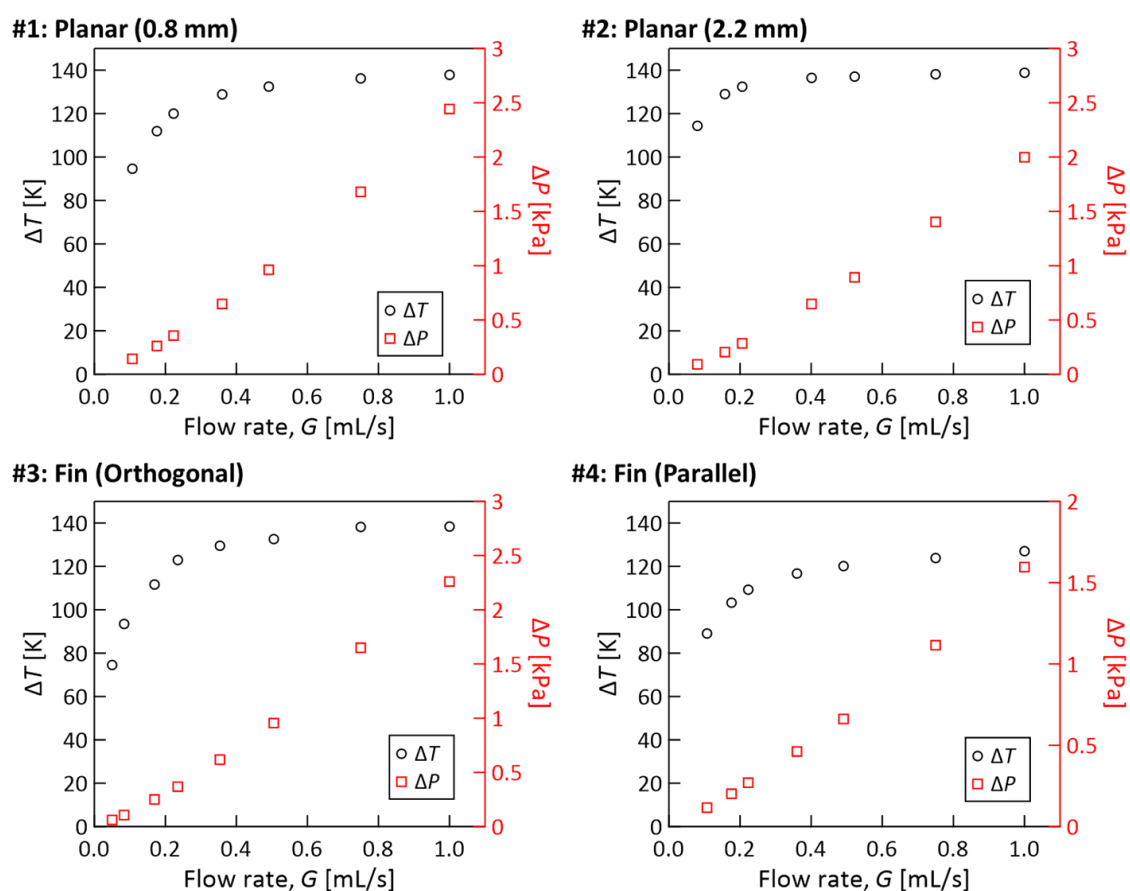


Fig. 2.7 等温加熱条件における電極 4 種類についてカソード温度 170 °C 一定, セル入口温度約 26 °C で計算した電極間温度差 $\Delta T$ (左軸)及びセル通過の圧力損失 $\Delta P$ (右軸)の流量依存性. 作動流体は  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.06 M の  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  溶液.

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

他の形状でも、流量 0.5 mL/s で約 130 K、1.0 mL/s で約 140 K の大きな温度差が示された。

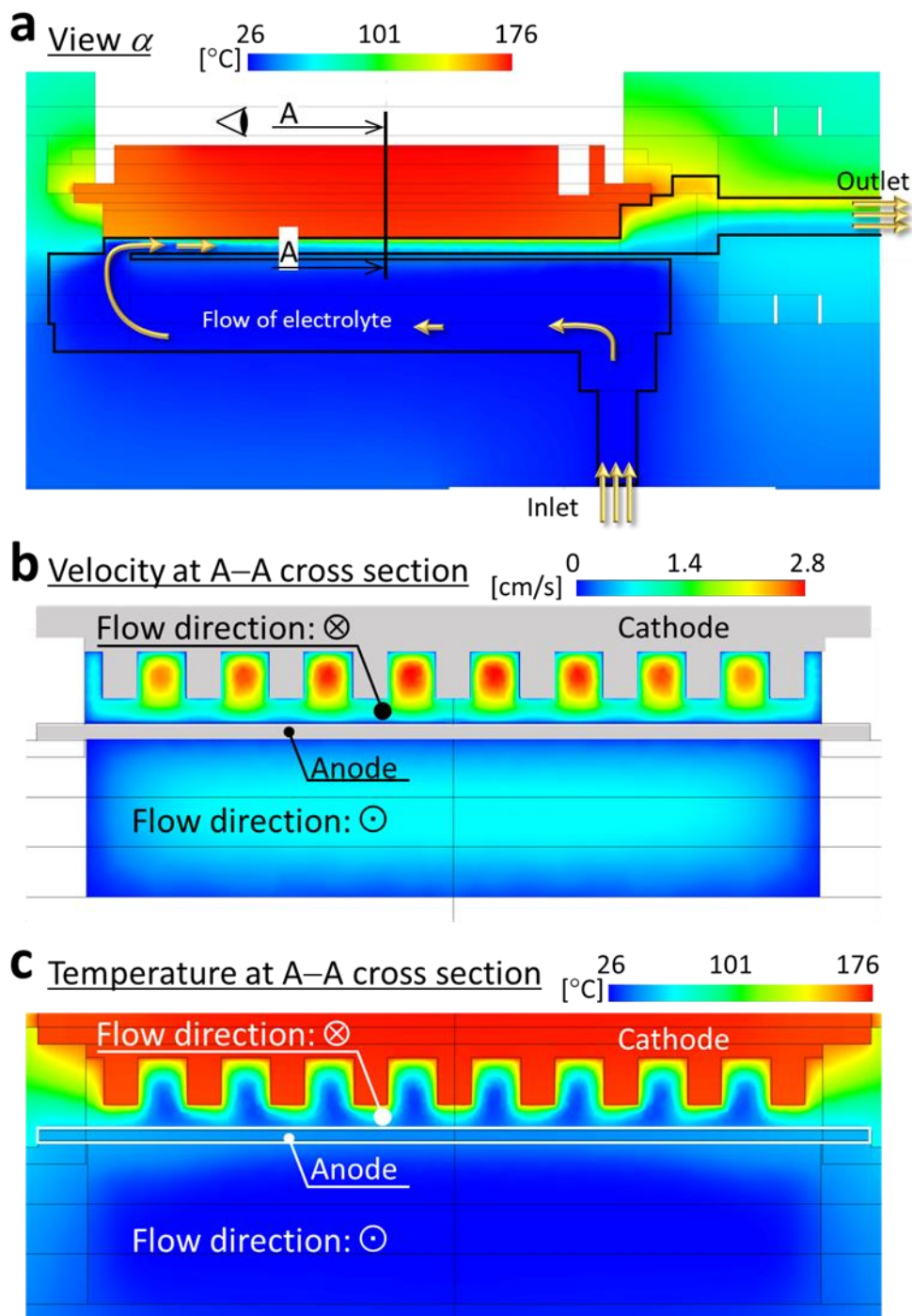


Fig. 2.8 等温加熱条件, 電極#4 のカソード温度 170 °C, 流量 0.5 mL/s, セル入口温度 26 °C における, (a)流れに平行な断面の温度のコンター図, (b)流れに垂直な断面 (View  $\alpha$  の A-A 断面) の液体流速コンター図, (c)流れに垂直な断面 (View  $\alpha$  の A-A 断面) の温度コンター図. b, c では, 液体は紙面垂直方向に流れており, アノード下側において紙面奥から手前に向かって, 電極間領域では紙面手前から奥に向かって流れている。

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

一方、流れに平行なフィン形状の#4は $\Delta T$ が他の3種類よりも約10 K小さくなり、 $G = 0.5 \text{ mL/s}$ で120 K、 $G = 1.0 \text{ mL/s}$ で127 Kとなった。電極間チャンネルの流速分布はFig. 2.8のようになっており、予想通り、流動抵抗が小さくなるフィン谷部に流れが集中し、フィン山部の流速が小さくなっていた。その結果、電極間距離が0.8 mmとなるフィン山部の液体温度が上昇し、アノードが加熱されたと考えられる。Fig. 2.9に示す流れ方向の

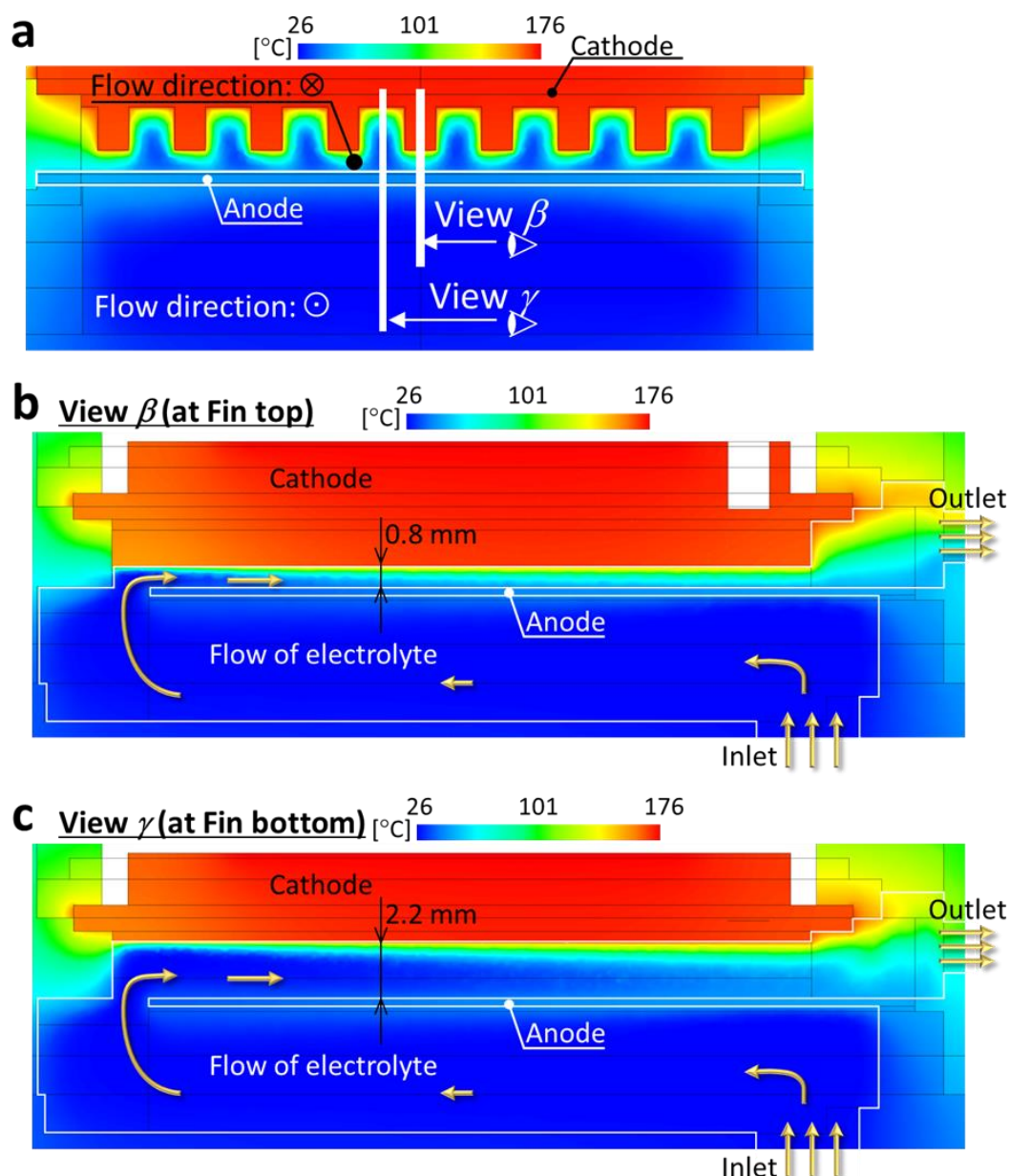


Fig. 2.9 等温加熱条件、電極#4のカソード温度170°C、流量0.5 mL/sにおける温度コンター図。(a)流れに垂直な断面。作動流体は、アノードの下側では紙面法線方向に奥から手前に向かって流れ、電極間領域では紙面手前から奥に向かって流れている。(b)フィン山部(電極の中央)の流れに平行な断面。(c)フィン谷部の流れに平行な断面。

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

断面における温度コンター図は、フィン山部では液体温度の上昇が電極間流路の初期から始まっており、アノードが加熱されている様子を示している。

また、電極#4の圧力損失が他の形状よりも小さくなったことは、電極間チャンネルの液体温度が上昇したことによる、粘度の低下が原因だと考えられる。

次に Fig. 2.10 に除熱量  $Q$  の計算結果を示す。水力直径が最大の#2が予想通り最小の除熱量となったが、水力直径が最小の#1とフィン型の#3は  $G > 0.5$  mL/s で大小に差が付き、#1が最大となる予想と異なり、#3が最大の除熱量を示した。 $G = 0.5$  mL/s における電極間の流れは、#1、#3ともに  $Re \cong 3$  であり、この  $Re$  を目安に、フィン型電極の流れが変わったと考えられる。すなわち、Fig. 2.11 で示されるように  $Re < 3$  ではフィン底部に液体が循環的に滞留し、追加の熱抵抗として働くとともに有効面積を低下させているために冷却性能が低い、 $Re > 3$  でフィン底部の流れが主流と交わるようになることで冷却性能が増大したと考えられる。

前述の考察において、フィン谷間の  $G < 0.5$  mL/s における液体の滞留は、浮力が主な原因だと考えられる。そこで、次項では上下の向きを反転させた場合のシミュレーションを実施し、浮力による流動様式や冷却性能への影響を解明した。

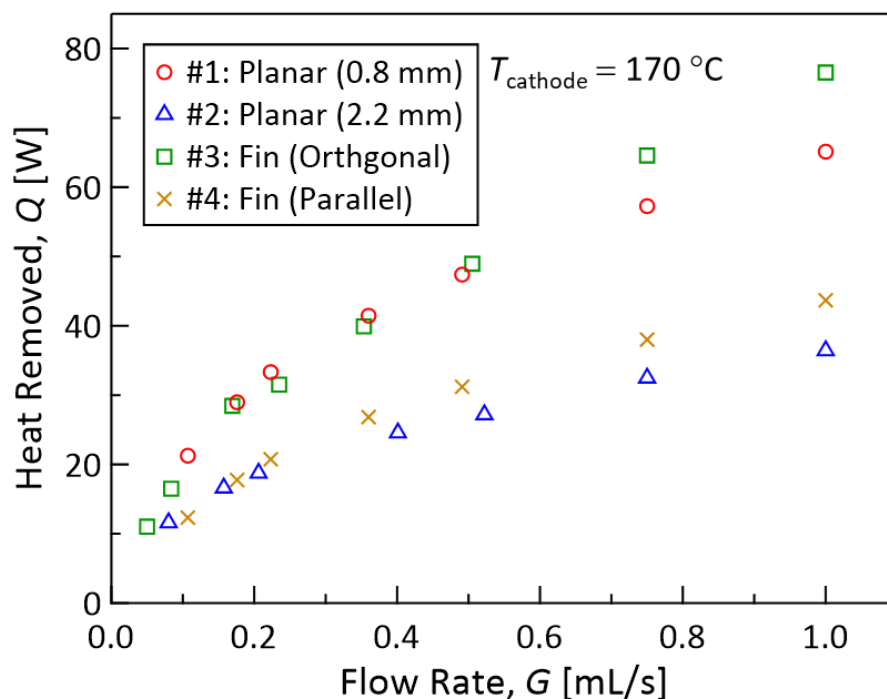


Fig. 2.10 電極4種類について等温加熱条件(カソード温度 170 °C), セル入口温度約 26 °C のシミュレーションで得られた除熱量  $Q$  の流量依存性。

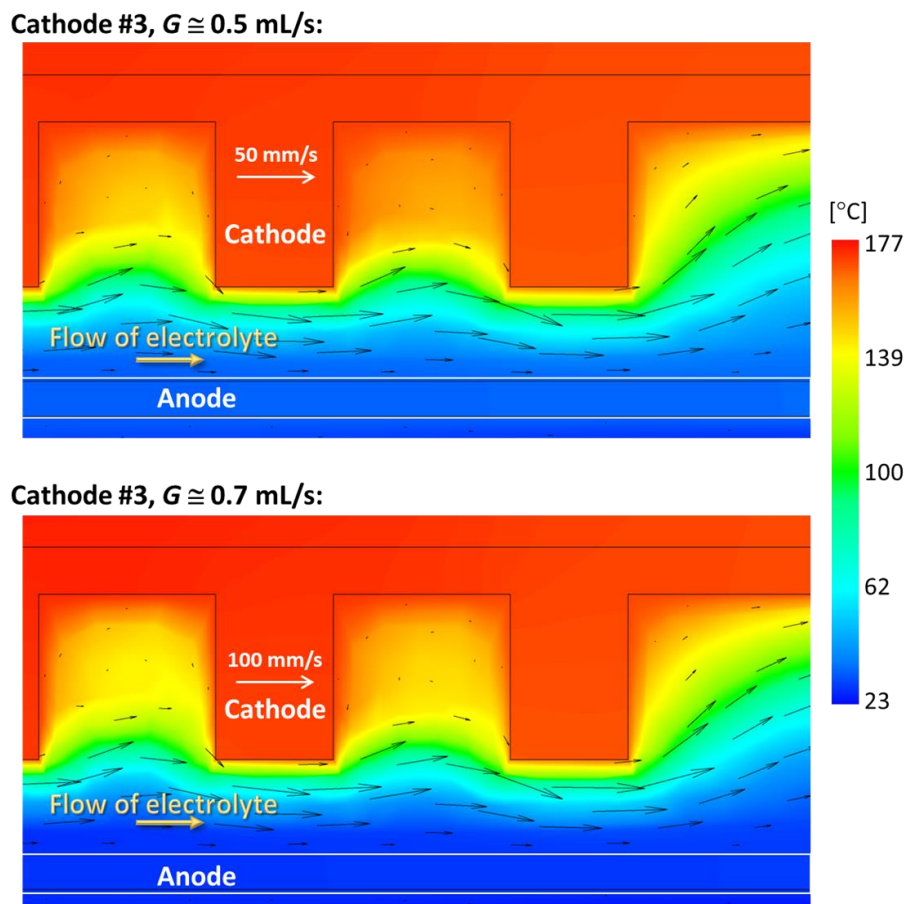


Fig. 2.11 カソード#3, カソード温度 170 °C の流量 0.5 mL/s 及び 0.7 mL/s における電極間流れの温度コンター図と速度ベクトル.

### 2.3.3 重力方向の影響

本項では、上下方向の逆転を想定し、重力方向を逆向きに設定したシミュレーションの結果を通して、本テストセルに及ぼす浮力の影響を明らかにする。

Fig. 2.12 に電極#1 及び#3 における、 $\Delta T$  の流量依存性について、上下の向きを変えた場合の結果を示す。"Top heat"が高温電極が鉛直方向上向きの場合、"Bottom heat"が高温電極が鉛直方向下向きの場合である。いずれの電極形状についても、 $G < 0.3 \text{ mL/s}$  で差が現れ、#3 は Bottom heat の場合が顕著に $\Delta T$  が小さくなった。すなわち、浮力によって液体に電極間方向への移流が発生していることを示している。Fig. 2.13 の除熱量  $Q$  では、#1 について上下方向の影響が表れない一方で、#3 は  $G < 0.3 \text{ mL/s}$  で差が表れた。 $G = 0.3 \text{ mL/s}$  における電極間流れは、#3 のフィン山部(流路幅 0.8 mm)において流速 1.7 cm/s で、レイリー数  $Ra$  及びグラスホフ数  $Gr$  は  $Ra \cong 1300$ ,  $Gr \cong 12$  となっ

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

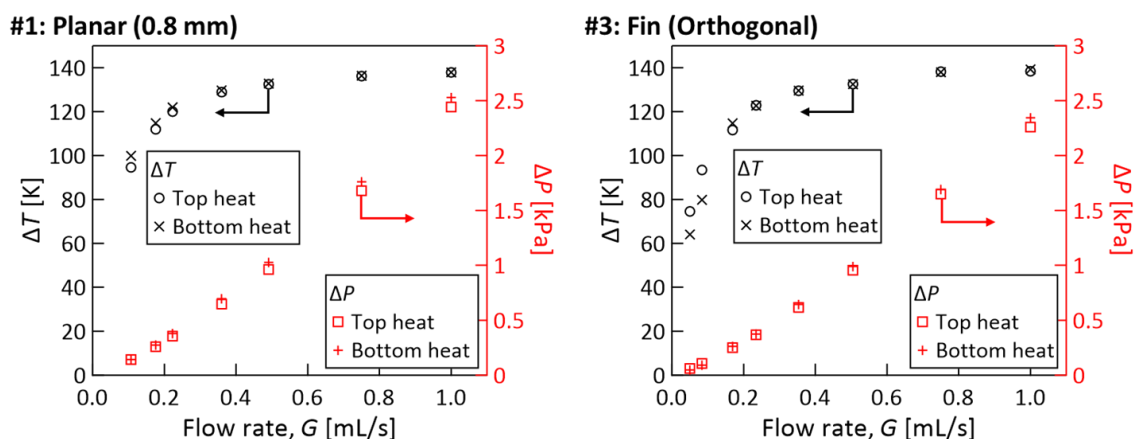


Fig. 2.12 2種類の電極形状における電極間温度差 $\Delta T$ (左軸)及びセル通過の圧力損失 $\Delta P$ (右軸)の流量依存性に及ぼす重力方向の影響. “Top heat”はカソードが鉛直方向上側にある向き(Fig. 2.6と同一の向き), “Bottom heat”は重力方向を反転させ, カソードが鉛直方向下側にある向き.

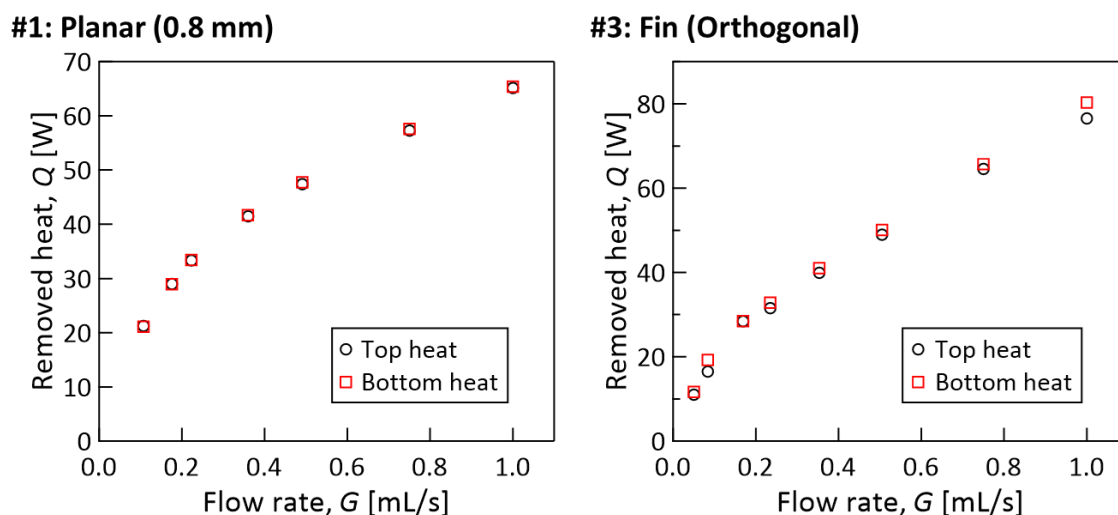


Fig. 2.13 2種類の電極形状におけるカソード除熱量 $Q$ の流量依存性に及ぼす重力方向の影響. “Top heat”はカソードが鉛直方向上側にある向き(Fig. 2.6と同一の向き), “Bottom heat”は重力方向を反転させ, カソードが鉛直方向下側にある向き.

た. また, 自然対流と強制対流の効果の目安<sup>12)</sup>となる  $Gr/Re^2$  は,  $Gr/Re^2 \cong 3$  となり, さらに,  $G \cong 0.2$  mL/s では  $Gr/Re^2 \cong 9$  に急増した. したがって, 本セルにおける自然対流の効果は  $Gr/Re^2 < 3$  ( $G < 0.3$  mL/s)を目安に発現すると考えられ, 冷却性能及び発電性能を追求するための高流量の実験においては上下方向による影響が無視できる.

Fig. 2.14 に, 最も重力の影響が大きく表れた電極#3, カソード温度  $170$  °C, 流量  $0.08$  mL/s における温度コンター図と流れベクトルを示す. 浮力の影響が表れ, 加熱面が鉛直方向上向きにある場合は液体が滞留し, 液体温度が上がる様子が確認される.

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

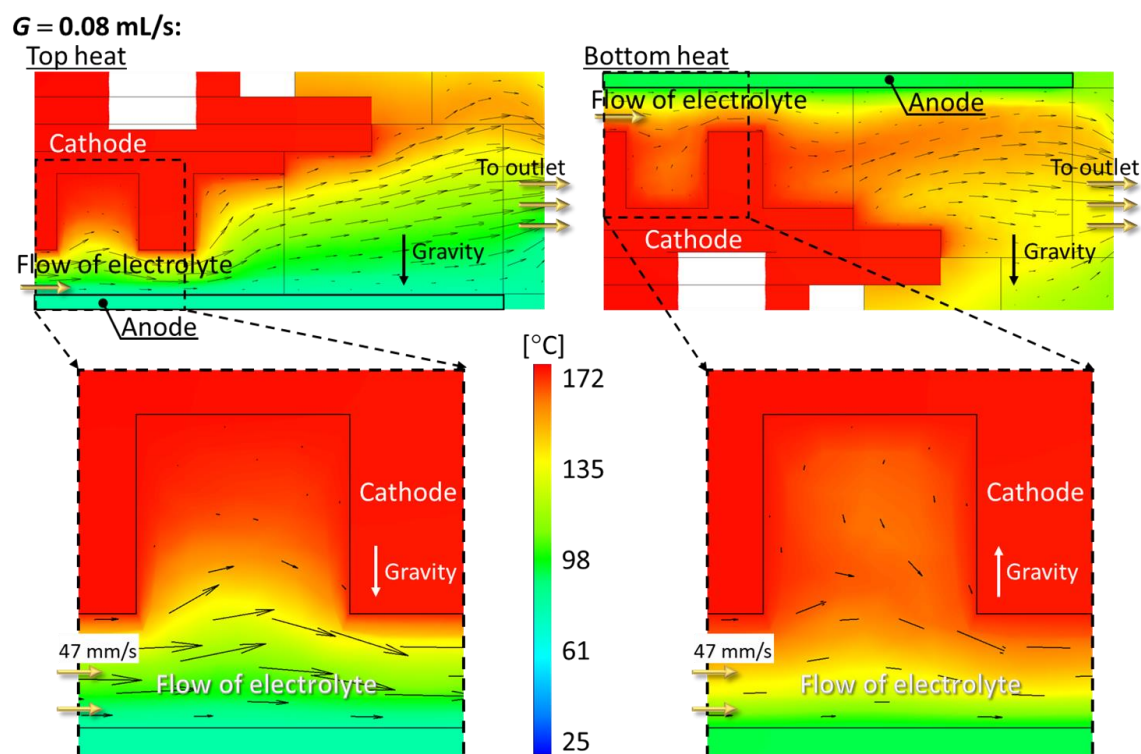


Fig. 2.14  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 溶液, 電極#3,  $T_{\text{cathode}} = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G = 0.08\text{ mL/s}$ における, 重力が温度分布に与える影響. 左: 高温電極(カソード)が鉛直方向上側にある状況, 右: 高温電極(カソード)が鉛直方向下側にある状況.

### 2.3.4 作動流体の影響

本項では, 低粘度かつ高沸点な溶媒である GBL を使用した作動流体 ( $\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  濃度 0.21 M) で行ったテストセルの熱流体シミュレーションについて述べる. 電極形状は#1 (平板, 電極間距離 0.8 mm) を対象とした. Fig. 2.15 にカソード温度  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , セル入口温度約  $26\text{ }^\circ\text{C}$  における電極間温度差  $\Delta T$  及び圧力損失  $\Delta P$  の流量依存性を示す. なお, 比較として, 前章の  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  の結果を灰色の  $\times$  で併記した.

$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  の場合よりも低下した  $\Delta T$  は, 流体の動粘性係数  $\nu$  と熱拡散率  $\alpha$  との比を表す, 次式で定義されるプラントル数

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \eta \frac{c_p}{k} \quad (2-6)$$

の違いによると考えられる. GBL の比熱は  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  よりも大きい, 粘度が大幅に低い. そのため,  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  と GBL の  $Pr$  はそれぞれ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$  において 370, 40 となる.  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  溶液と比較して  $Pr$  が小さくなった GBL 溶液は, 温度境界層が厚くな



## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

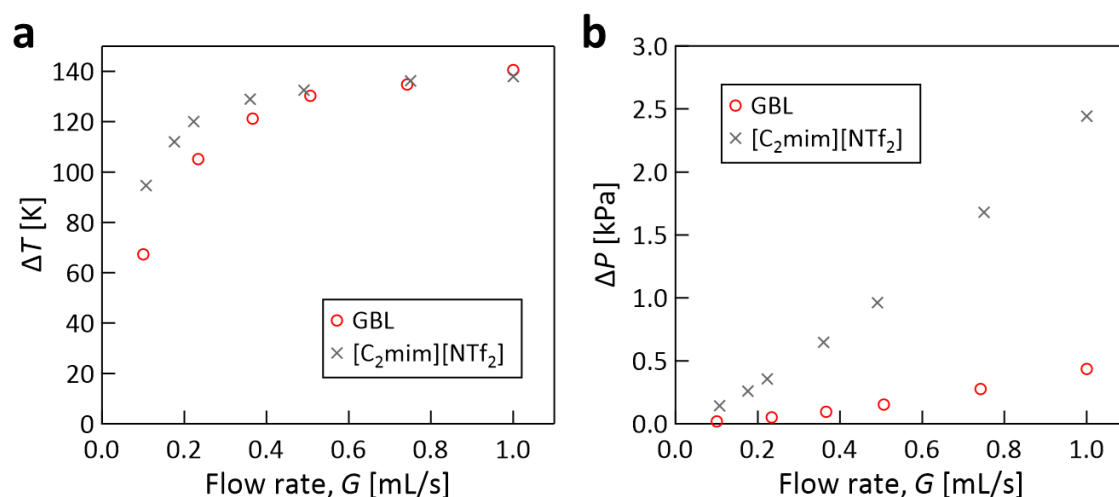


Fig. 2.15 電極#1, カソード温度 170 °C, セル入口温度約 26 °C における 2 種類の作動流体 (GBL 溶液, [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] 溶液) の (a) 電極間温度差  $\Delta T$ , (b) 圧力損失  $\Delta P$  の流量依存性. 重力の向きはカソードが鉛直方向上側にある状況.

ること, すなわち電極間温度差が小さくなることを意味しており, 今回の計算結果と一致する. Fig. 2.16 に, 流れと平行な断面における温度分布を示す. 温度レンジは a, b で統一しているため, GBL 溶液の場合に液体内の温度が流れに沿って上昇していく様子がよく分かる. ここで, ゼーベック係数 1.69 mV/K とすると, 今回の最大温度差 15 K に対応する電位差は, 25 mV である. これは有意な電位差であり, 電圧降下による発電への悪影響が懸念される.

次に, 圧力差  $\Delta P$  は低粘度化によって予想通り低下した. しかし, 粘度が 1/10 程度に低下したことに対し,  $\Delta P$  は 1/6 程度となった. 今回, 定性的な合致を確認できたので追求しないが, 定量的な予測には, 使用するメッシュと計算の支配方程式に注意する必要があると思われる.

次に, Fig. 2.17 に除熱量  $Q$  の流量依存性を示す. 比較として, 前章の [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] の結果を灰色の × で併記した. [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] 溶液よりも GBL 溶液のほうが大きな  $Q$  となっていることは,  $Pr$  が小さくなったことに起因する.

### 2.3.5 一定熱流束加熱条件における流量の影響

実際の冷却場面では, 一定熱流束条件の場合が多い. そこで本項では, 一定熱流束加熱条件で流量を変化させたシミュレーションを実施した結果から, 実際の冷却場面に本システムを適用した場合の性能を議論する. 境界条件は, 高温の被冷却物体を模擬したカソードの一部 (第 3 章, 4 章の実験に対応させるため, ヒーターの接触面) に 50 W の伝熱量を設定し, セル入口の液体温度を 26.0 °C, 環境温度を 23.0 °C とした. その他

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

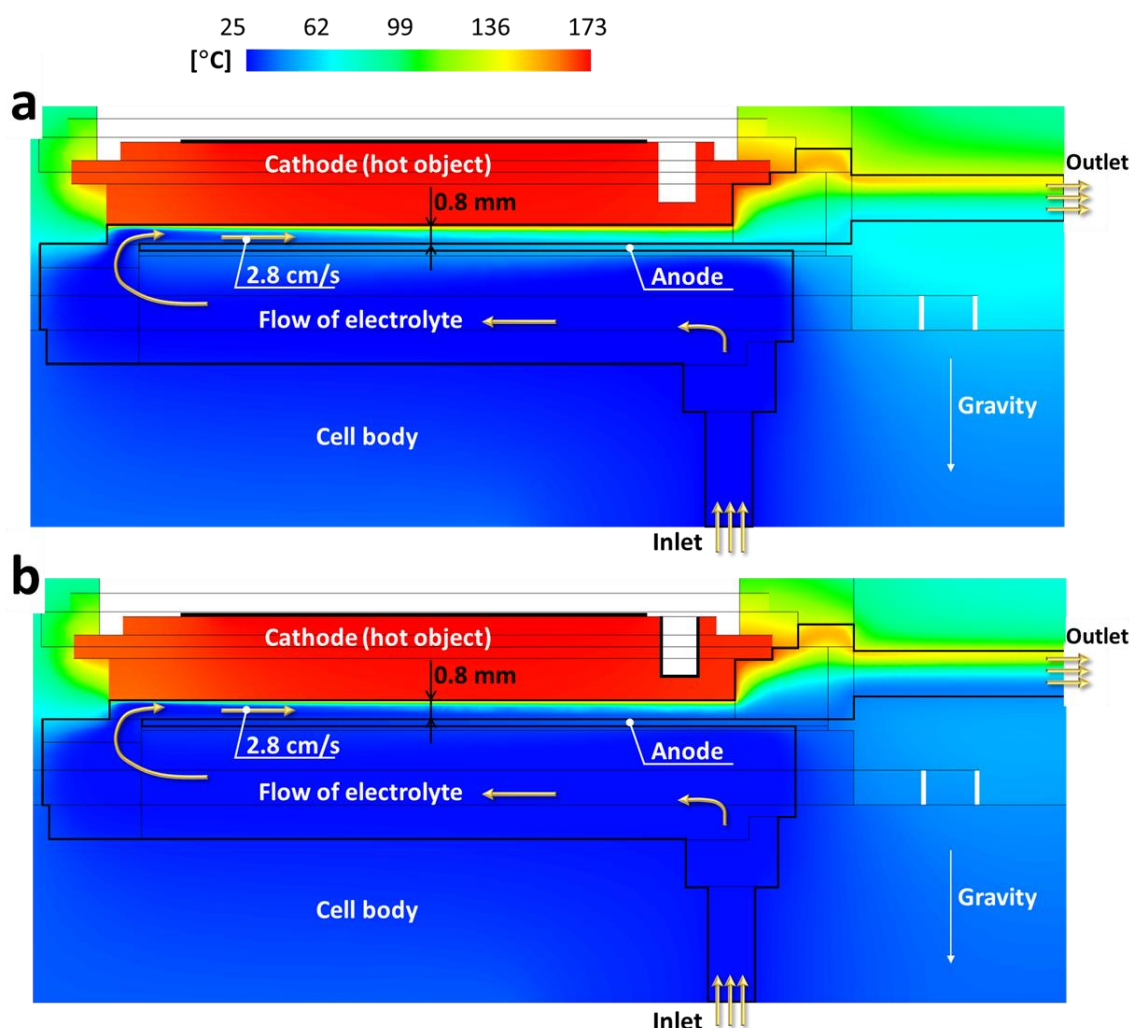


Fig. 2.16 カソード#1, カソード温度 170 °C, 流量 0.5 mL/s における(a) GBL 溶液と(b) [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] 溶液の主流方向と平行な断面の温度コンター図.

の物性値や境界条件は 2.2.3 項と同一であり, 酸化還元対である Co<sup>II/III</sup>(bpy)<sub>3</sub>(NTf<sub>2</sub>)<sub>2/3</sub> が濃度 0.06 M でイオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]に溶解した電解液を作動流体とした.

流量増大で冷却能力が増大する (Fig. 2.10) ことから, Fig. 2.18a に示すように流量  $G$  の増大に伴ってカソード温度  $T_{\text{cathode}}$  が低下した. さらに, Fig. 2.18b のように電極間温度差  $\Delta T$  (カソード及びアノードそれぞれの液体に接触する反応面の平均温度の差) も  $G$  増大に伴って減少した.  $G$  増大により電極間流路の液体流速が上昇することから温度境界層が薄くなり,  $\Delta T$  が  $G$  とともに増大すると予想されたが,  $T_{\text{cathode}}$  低下の影響のほうがより大きいことが明らかになった. このことは, Fig. 2.19 の  $G = 0.25$  mL/s 及び 0.5 mL/s における, カラーレンジを同一としたセル中央断面の温度分布図から各電極温度と電極間の液体温度に注目することで明確に理解できる. すなわち, Fig. 2.19a の  $G = 0.25$  mL/s では液体中の温度境界層がカソードから進展してアノードへ到達しているが, Fig. 2.19b の  $G = 0.5$  mL/s では到達しておらず, アノード温度が低い ( $G = 0.25$  mL/s: 54 °C,

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

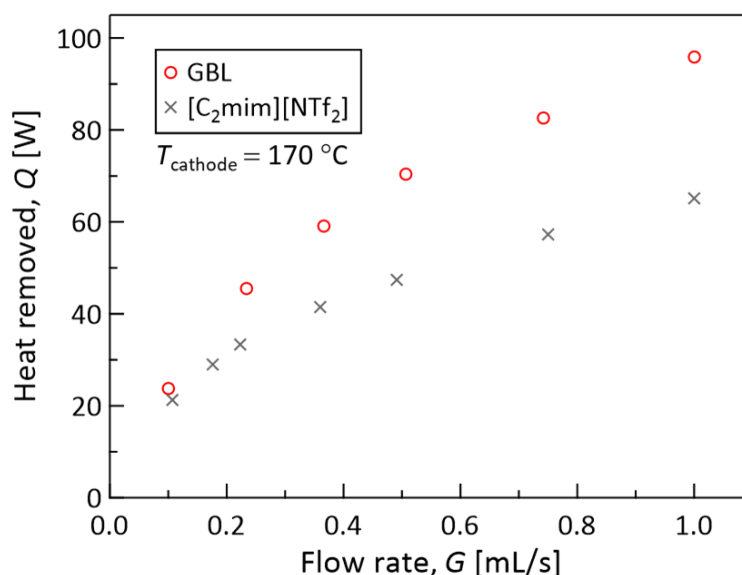


Fig. 2.17 電極#1, カソード温度 170 °C, セル入口温度約 26 °C における 2 種類の作動流体の除熱量  $Q$  の流量依存性.

$G = 0.5 \text{ mL/s}$ : 35 °C). 一方, カソード温度が  $G$  増大により 48 K 低下 ( $G = 0.25 \text{ mL/s}$ : 215 °C,  $G = 0.5 \text{ mL/s}$ : 167 °C) しており, アノード温度の低下幅 (19 K) よりも大きいことから  $\Delta T$  が  $G$  増大によって低下していることが示されている.

レドックスフロー熱電変換では, 電極間に生じる電位差 (起電力) が  $\Delta T$  に比例する (式 (1-7)) ことから, 一定熱流束加熱条件において流量を増大させると, 起電力の減少が予想される. さらに, 電極間の平均液体温度が低下することから物質拡散性も低下し, 電流も減少することが予想される. したがって, 一定熱流束加熱条件では流量増大が発電量減少を招くと考えられる.

一方, 流量を  $G \text{ [m}^3\text{/s]}$ , テストセル前後の圧力差を  $\Delta P \text{ [Pa]}$  としたとき, セル通過に要する流体力学的仕事  $W_{\text{pump}} \text{ [W]}$  は, 次式により与えられる.

$$W_{\text{pump}} \equiv G\Delta P \quad (2-7)$$

Fig. 2.18c に  $W_{\text{pump}}$  の流量依存性を示す.  $W_{\text{pump}}$  は  $G$  と  $P$  の積であり,  $G$  の増大とともに  $\Delta P$  も増大する性質を有することから,  $W_{\text{pump}}$  が  $G$  の増大とともに二次関数的に増大したと説明される.

以上より, 実際の冷却場面 (一定熱流束条件) に対して本技術を適用する場合, 発電量最大, ポンプ仕事最小となる最適な運転条件が, 表面温度が設計で規定される上限温度になる最小の流量として一意に定まる. すなわち, 設計で規定される上限温度が  $T^*$  である場合, Fig. 2.18a 中の赤破線で示すように対応する流量が  $G^*$  となり, 電極間温度

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

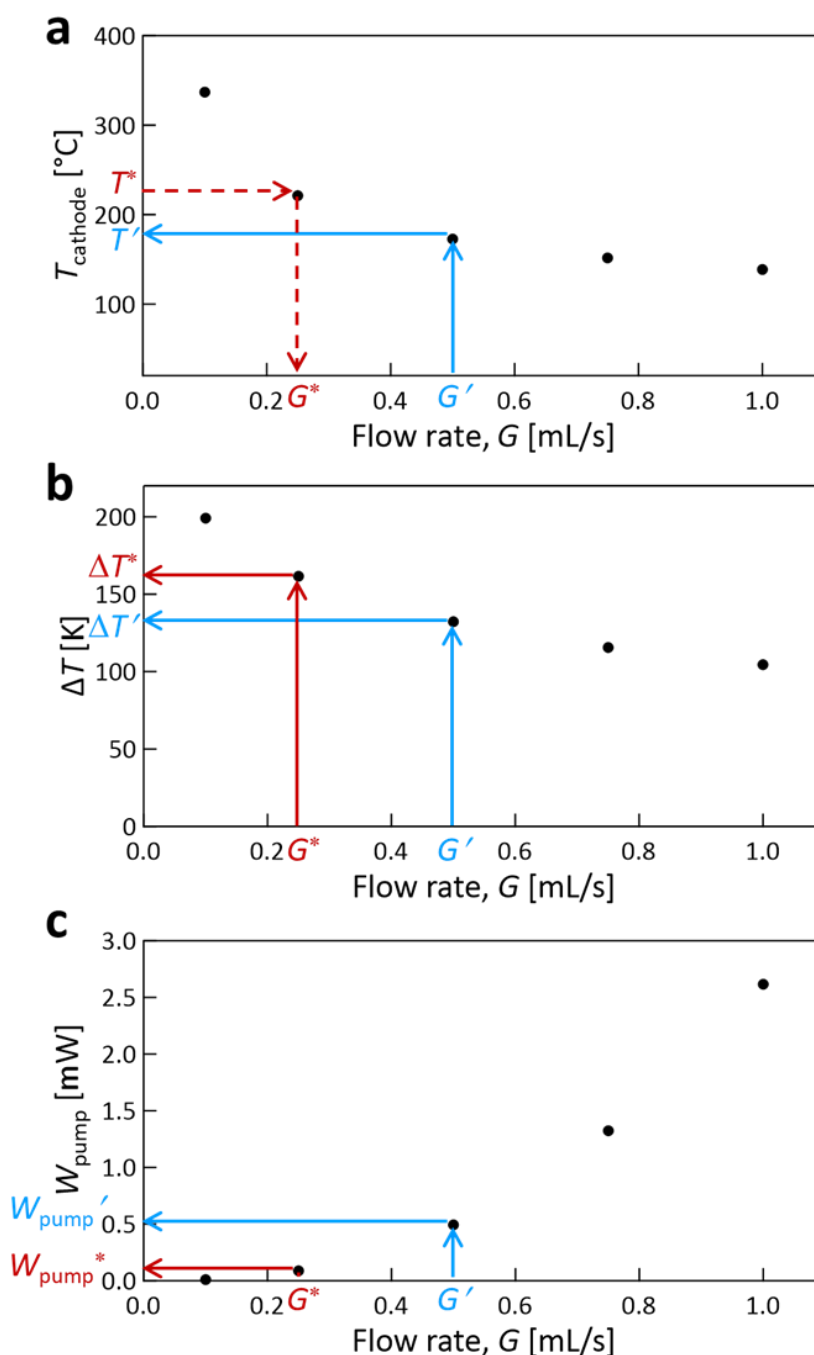


Fig. 2.18 カソード#1 のテストセルを対象に一定熱流束加熱条件(カソード上面の一部に 50 W の伝熱量を設定), セル入口温度 26 °C で流量を変化させたシミュレーション結果. (a)カソード温度  $T_{\text{cathode}}$ , (b)電極間温度差 $\Delta T$ , (c)セル通過に要する流体力学的ポンプ仕事  $W_{\text{pump}}$  それぞれの流量依存性.

差が $\Delta T^*$  (Fig. 2.18b)であるが, もし流量を青字の  $G'$ に増大させると Fig. 2.18a 中の青実線より, 表面温度が  $T'$ へと低下し, 電極間温度差が $\Delta T'$ へ減少することから起電力が低下する. さらにポンプ仕事 Fig. 2.18c 中赤字の  $W_{\text{pump}}^*$ から青字の  $W_{\text{pump}}'$ へと増大し, 流量増大が性能低下を招く. したがって, 本技術を実際の冷却場面へ適用した場合も, フロー熱電変換のコンセプトが成立するはずと考えられる.

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

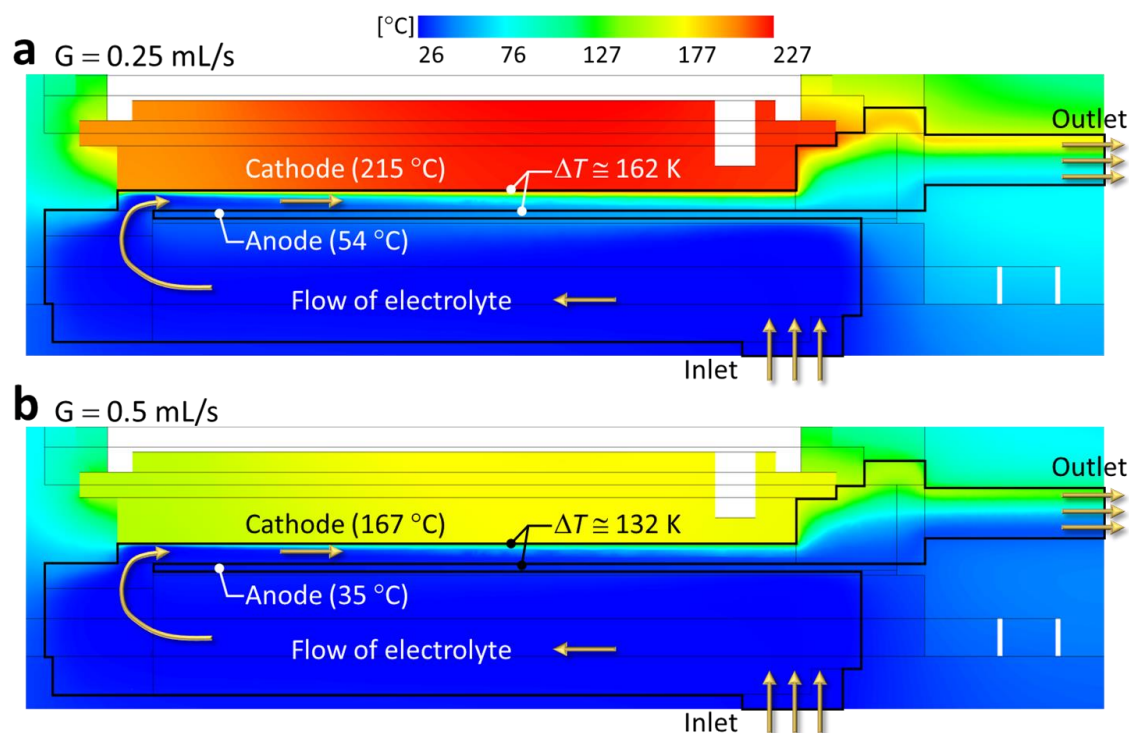


Fig. 2.19 カソード#1, 一定熱流束加熱条件(カソード上面の一部に 50 W の伝熱量を設定して解析), セル入口温度 26 °C の液体流量(a) 0.25 mL/s, (b) 0.5 mL/s におけるセル断面の温度コンター図. なお, 温度に対応するカラーバーのレンジを同一にしている.

### 2.4 本章で得られた知見のまとめ

本章では, レドックスフロー熱電変換のテストセルに対する, 実験を想定した熱流体シミュレーションを(i)イオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], (ii)低粘度高沸点溶媒γ-Butyrolactone の作動流体について行い, 以下の知見を得た.

- イオン液体を用いた場合, 電極間温度差は大流量において電極形状に依存せず, 温度境界層が電極間距離よりも薄い.
- カソード温度 170 °C, 作動流体の入口温度 25 °C の場合, 0.8 mm の電極間距離においても 100 K 以上の電極間温度差がおおよそ全ての流量条件で定常的に保たれる.
- 除熱量は  $Re < 3$  となる流量では電極#1(平板形状, 電極間距離 0.8 mm)が最大だが,  $Re > 3$  となる流量では表面積が最大の電極#3(フィン形状, 直交)が最大となる.
- 流れに平行に配置したフィン形状では流動抵抗が小さいフィン谷部に流れが集中し, 間隙が小さいフィン先端面近傍の流れが停滞することにより電極間温度差の低下と熱抵抗の増大を招く.

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

- 流れに直交に配置したフィン形状ではフィン谷部の流れが循環滞留し、追加の熱抵抗のように働くことで熱抵抗の増大を招く。
- 重力の影響は  $Gr/Re^2 > 3$  となる高流量条件で無視できる。
- 低粘度高沸点溶媒 GBL はイオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]よりも  $Pr$  が一桁程度小さく、冷却性能に優れる。この場合も温度境界層は十分薄く、電極間温度差への影響は小さい。

## 本章に関する情報

本章の内容の一部は *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 25838–25848 (2019) 及び *Sustainable Energy and Fuels* **5**, 5967–5974 (2021)で発行された論文を含む。

## 第2章の参考文献

- [1] C. C. Satam and M. J. Realff, “Comparison of Two Routes for the Bio-based Production of Economically Important C<sub>4</sub> Streams,” *J. Adv. Manuf. Process.* **2**, e10054 (2020).
- [2] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam Heidelberg, 2007.
- [3] F. Rezaie, V. Pirouzfard, and A. Alihosseini, “Technical and Economic Analysis of Acrylonitrile Production from Polypropylene,” *Therm. Sci. Eng. Prog.* **16**, 100463 (2020).
- [4] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen, “Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids,” *Thermochim. Acta* **357–358**, 97–102 (2000).
- [5] A. Hofmann, M. Migeot, and T. Hanemann, “Investigation of Binary Mixtures Containing 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Azanide and Ethylene Carbonate,” *J. Chem. Eng. Data* **61**, 114–123 (2016).
- [6] M. P. S. Mousavi, B. E. Wilson, S. Kashfolgheta, E. L. Anderson, S. He, P. Bühlmann, and A. Stein, “Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures that Optimize Specific Energy,” *ACS Appl. Mater. Interf.* **8**, 3396–3406 (2016).
- [7] M. Ue, K. Ida, and S. Mori, “Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors,” *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2989–2996 (1994).
- [8] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, T. L. Bergman, and A. S. Lavine, *Principles of Heat and Mass Transfer*, 7th ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2013.

## 第2章 熱流動シミュレーションによる流路形状の検討

- [9] M. Tariq, A. P. Serro, J. L. Mata, B. Saramago, J. M. S. S. Esperança, J. N. Canongia Lopes, and L. P. N. Rebelo, “High-Temperature Surface Tension and Density Measurements of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bistriflamide Ionic Liquids,” *Fluid Phase Equilibria* **294**, 131–138 (2010).
- [10] F. Chen, Z. Yang, Z. Chen, J. Hu, C. Chen, and J. Cai, “Density, Viscosity, Speed of Sound, Excess Property and Bulk Modulus of Binary Mixtures of  $\gamma$ -Butyrolactone with Acetonitrile, Dimethyl Carbonate, and Tetrahydrofuran at Temperatures (293.15 to 333.15) K,” *J. Mol. Liq.* **209**, 683–692 (2015).
- [11] McAdams. Wiliam Henry, *Heat Transmission*, 3rd ed., McGRAW-HILL, New York, NY, 1985.
- [12] S. W. Churchill and H. H. S. Chu, “Correlating Equations for Laminar and Turbulent Free Convection from a Vertical Plate,” *Int. J. Heat Mass Transf.* **18**, 1323–1329 (1975).
- [13] R. Ge, C. Hardacre, P. Nancarrow, and D. W. Rooney, “Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K,” *J. Chem. Eng. Data* **52**, 1819–1823 (2007).
- [14] A. F. Mills, *Heat Transfer*, 2nd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1999.

## 第3章

# 高イオン伝導溶媒を用いた フロー熱電変換システムの構築と その性能解明



## 3.1 本章のイントロダクション

本章は 10 節からなり、高イオン伝導溶媒としてイオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]を使用した電解液を作動流体とした、強制対流冷却と熱化学発電を統合するコンセプトの実証、及びその発電の支配メカニズムの解明が示される。3.2 節では実験方法が示される。続く 3.3 節では発電性能、冷却性能の電極間距離依存性が、3.4 節では電極形状依存性が示される。以降では、3.3 節、3.4 節で明らかになった、最大の性能を発揮する形状の電極を使用する。3.5 節では、発電性能・冷却性能のカソード温度依存性が示される。さらに 3.6 節では流量依存性が明らかにされ、用いたテストセルの発電の支配要因が明らかにされる。本論文で行った実験は全て一定温度条件であった。しかし、実際の冷却場面では一定熱流束条件が多くを占めることから、3.7 節では実験結果から熱流束に近い 2 条件に注目し、一定熱流束条件の実験結果と仮定した場合の考察が述べられる。さらに 3.8 節では実用時の連続運転を想定した、耐久性が述べられる。3.9 節では性能評価指標が導入され、3 種類の電極形状について適用された結果が議論される。最後に 3.10 節では本章で得られた知見がまとめられる。

## 3.2 実験及び計測の方法

### 3.2.1 電解液の作製

#### 酸化還元対

コバルト系のビピリジン錯体<sup>[1]</sup>である Co<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (bpy = 2,2'-bipyridine, NTf<sub>2</sub> = bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, Fig. 1.15a)を還元種として、Co<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Fig. 1.15b)を酸化種として使用した。Table 3.1 に熱化学発電で使用されている主な酸化還元対のゼーベック係数を示す<sup>[1,2]</sup>。本研究で使用した Co<sup>II/III</sup>(bpy)<sub>3</sub>(NTf<sub>2</sub>)<sub>2/3</sub> は、酸化種 (Co<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>)と還元種 (Co<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>)の電子軌道の差による、電子スピンの高自由度 (spin multiplicity<sup>[3,4]</sup>) に起因して高いゼーベック係数を有する<sup>[3-7]</sup>。本錯体は八面体形錯体であり、Co<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub> の電子軌道が低スピン型の t<sub>2g</sub><sup>6</sup> 軌道 (Fig. 3.1 左) に対し、Co<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub> は高スピン型の (t<sub>2g</sub>)<sup>5</sup>(e<sub>g</sub>)<sup>2</sup> 軌道に分裂している (Fig. 3.1 右)<sup>[4-6,8]</sup>。酸化還元反応において、高スピン型の Co<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub> における電子の配置の自由度が高いため酸化還元反応エントロピーが増大し、ゼーベック係数が高くなっていると考えられている<sup>[3-7]</sup>。

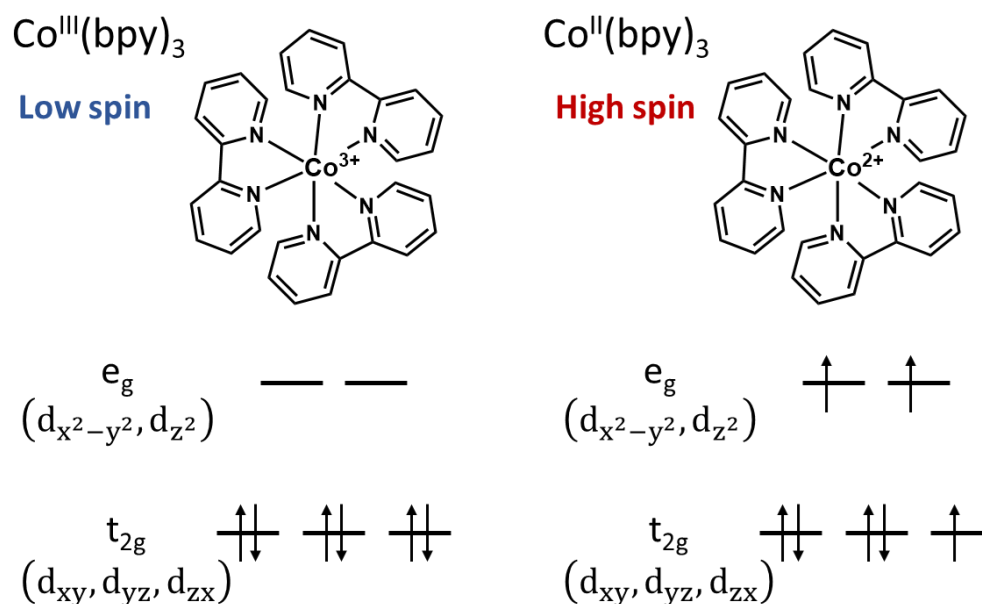


Fig. 3.1  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3$  及び  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$  が取りうる電子軌道の模式図.

Table 3.1 主要な酸化還元対のゼーベック係数とその測定条件.

Redox couple	Solvent	Seebeck coefficient [mV/K]
$\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{bpy})_3$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	1.5
$\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}$	Water	-1.4 <sup>[1]</sup>
$\text{I}^-/\text{I}^{3-}$	Water	0.5 <sup>[2]</sup>

### 溶媒

高いイオン伝導性を有する常温溶融塩として、イオン液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (IoLiTec, 純度 99.5 %以上, Fig. 3.2)を使用した.  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ は比較的低粘度のイオン液体であり、イオンのみで構成されることから高い導電性を有するため、溶媒と支持電解質とを兼ねる. また、熱安定性として熱分解温度約 455 °C (沸点無し)<sup>[9]</sup>, 凝固点約-50 °C<sup>[9]</sup>, 電気化学安定性として電位窓約 4.7 V<sup>[10]</sup>を有する安定な溶媒である. 使用前に脱水処理として 110 °C で 3 時間以上の真空乾燥を行った.

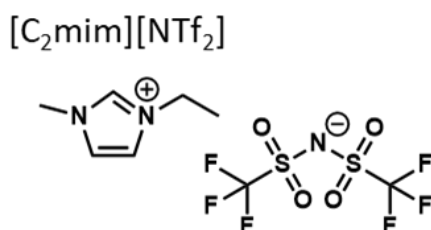


Fig. 3.2  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ の分子構造.

#### 電解液の作製手順

脱水処理後の溶媒に対して、等モル量の  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  を溶媒に投入後、マグネチックスターラーで 30 分以上攪拌し、電解液を作製した。目視では溶質が溶解しているように見えたが、溶液に He-Ne レーザー光 (波長 632.8 nm, 出力 5–10 mW) を照射すると  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  の合成時に含まれる不純物由来と思われる散乱が確認された。そこで、0.2  $\mu\text{m}$  親水性 PTFE フィルター (Millex SLLGC13NL, Merck) で濾過し、再度液体中に He-Ne レーザー光を照射して散乱がないことを確認した。また、紫外-可視-近赤外分光光度計 (UV-3600, 島津) で濾過前後の紫外可視近赤外分光スペクトルを計測し、変化がないことを確認した。

#### 3.2.2 テストセルの構造

Fig. 3.3a に使用したフロー熱電変換のテストセル断面模式図を、Fig. 3.3b に実験中の外観写真を、Fig. 3.3c に流れ全体及び周辺装置の模式図を示す。1.2 節で述べたように、電解液はセル下部より流入し、アノード下の広い空間 (圧力低下と温度上昇が無視できる程小さい) を通過し、0.8 mm (もしくは 2.2 mm) の電極間矩形流路に流入する。その後、カソード (被冷却物を模擬) を冷却し、同時に電極間の発電を行った後にセル側面より外部へ流出する。電解液のセル入口温度は外部のチラーによって一定に制御される。電解液の流動は、ローラーチュービングポンプによって電解液に非接触で行われる。温度計測に使用した熱電対の種類と特徴を Table 3.2<sup>[11]</sup> に示す。ヒーター温度は K 型のシース熱電対で、セル表面温度及びカソード温度は T 型熱電対 (素線径 0.2 mm) で計測した。後者の K 型熱電対は最も一般的で広く使用されている。T 型熱電対は測定温度範囲が比較的限定されているが、許容差が最も小さく、精度の高い計測が可能であるために本研究で使用した。

電極間距離を #1: 0.8 mm と #2: 2.2 mm とした理由は、(i) Fig. 3.4 に示すように、流れ方向 27 mm の電極において、 $T_{\text{cathode}} = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G = 0.5\text{ mL/s}$  のとき、温度境界層が電極終端付近で対極へ到達する程度、(ii) 加工公差を  $\pm 0.08\text{ mm}$  と仮定 (基準寸法 0.5 mm ~ 3 mm における JIS 普通公差<sup>[12]</sup> の精級  $\pm 0.05\text{ mm}$ , 中級  $\pm 0.1\text{ mm}$  の中間として設定) し、電極間距離の誤差を 10% 以内にするためである。

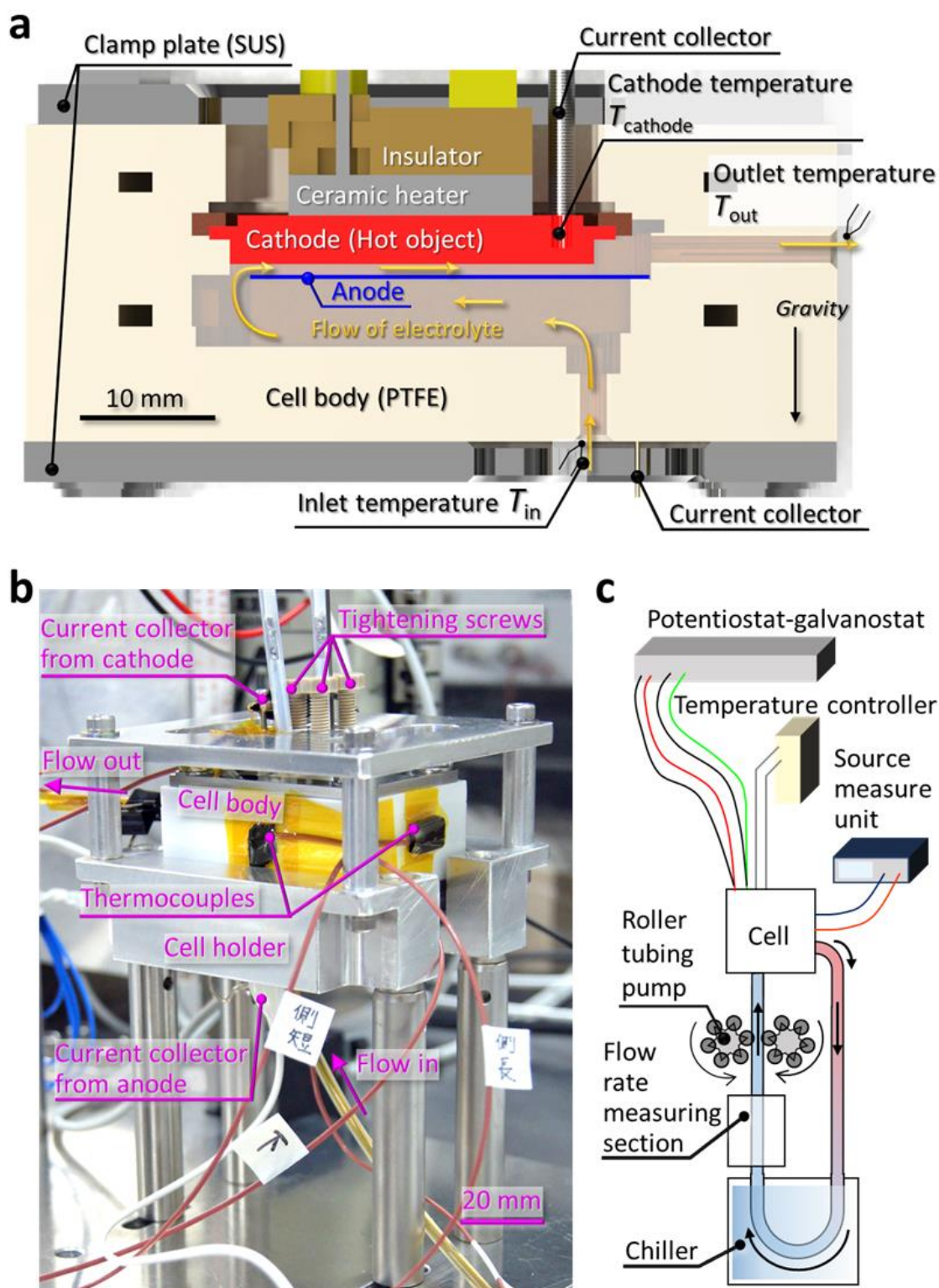


Fig. 3.3 (a)テストセル断面の模式図, (b)テストセルの実験中の外観写真, (c)実験セットアップの模式図.

### 3.2.3 発電性能の計測

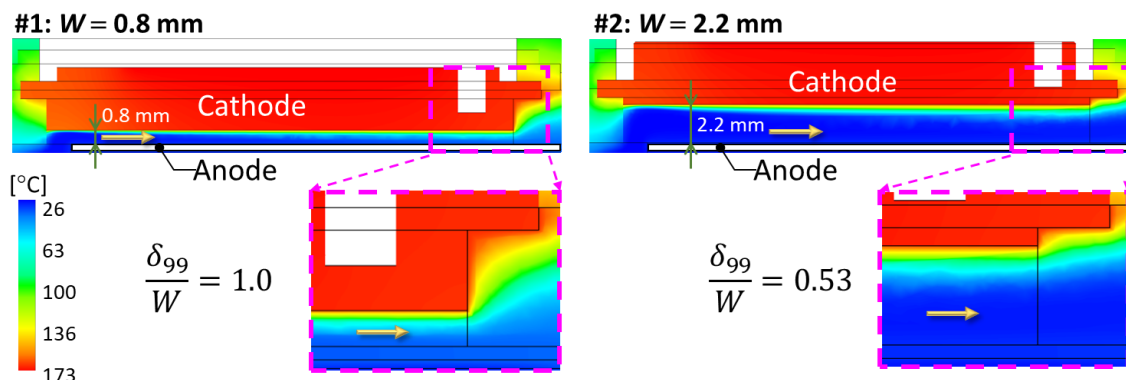


Fig. 3.4  $T_{\text{cathode}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $G = 0.5\text{ mL/s}$ , 電極#1 および#2 におけるシミュレーションによるテストセル断面の温度分布. 上部の図はセル断面中の電極間流路を抜粋したもので、下部は流路終端付近を拡大したものである.

発電性能の計測はソースメジャーユニット (Model 2450, Keithley) を使用して電圧を掃引し、電流を測定することで行った. 発電と同時に、ポテンショスタットガルバナスタット (VersaSTAT4, Princeton Applied Research) で交流インピーダンス計測も行い、電荷移動抵抗及び溶液抵抗を測定した.

実験は、流量を一定に保ちカソード温度をパラメーターとする場合 (性能のカソード温度依存性) と、カソード温度を一定に保ち流量をパラメーターとする場合 (性能の流量依存性) を行った. いずれの場合も、固体流体界面の境界条件はカソード壁温一定の条件であり、実際の冷却場面の多くを占める熱流束一定の条件とは異なる. この理由は、(i) 実験の制御が簡単であるため、(ii) 発電性能の整理、評価を明確にするため、である. 熱流束一定の条件における議論は 3.7 に示した.

### 3.2.4 冷却性能の計測

除熱量  $Q$  は、ヒーターの消費電力  $Q_{\text{heater}}$  からサイリスタレギュレーターの消費電力  $Q_{\text{thyristor}}$  及び、セル表面の逃げ熱量  $Q_{\text{escape}}$  とを減算して算出した ( $Q \equiv Q_{\text{heater}} - Q_{\text{thyristor}} - Q_{\text{escape}}$ ).  $Q_{\text{escape}}$  は、セル表面から周囲へ散逸していく熱

Table 3.2 熱電対 JIS 規格の比較<sup>[8]</sup>. ヒーター温度には K 型を、それ以外には T 型を使用した.

	K type	T type
Material	Chromel (nickel-chromium)/Alumel (nickel-aluminum)	Copper/Constantan
Temperature range	-200 °C ~ 1200 °C	-200 °C ~ 350 °C
Tolerance (JIS Class 1)	±1.5 °C <sup>a</sup>	±0.5 °C <sup>b</sup>

<sup>a</sup>-40 °C ~ 375 °C, <sup>b</sup>-40 °C ~ 125 °C.

### 第3章 高イオン伝導溶媒を用いたフロー熱電変換システムの構築とその性能解明

量で、ホルダーとの接触による熱伝導、外部の空気の自然対流による熱伝達、ふく射熱の総合である。これらは、セルに液体を入れない状態(空の状態)における、ヒーターの定常状態での消費電力とセル外表面温度 4 箇所、室温とを計測し、4 箇所のセル外表面温度の平均と室温との差の関数として定式化した。

#### 3.2.5 ゼーベック係数の計測

当研究室で開発された 2 室式のセル (Fig. 3.5) を使用した。本装置では、高温側セル温度  $T_{\text{High}}$  と低温側セル温度  $T_{\text{Low}}$  をそれぞれ任意の値 ( $T_{\text{High}}$ : 室温 ~ 210 °C,  $T_{\text{Low}}$ : 5 ~ 100 °C) に設定し、そのときの液体温度と起電力 (開放電圧) とを測定する。液体温度は、ガラス瓶内部の液体試料に浸漬した T 型熱電対で計測し、表示と記録をメモリハイログャー (LR8431, HIOKI) で行った。

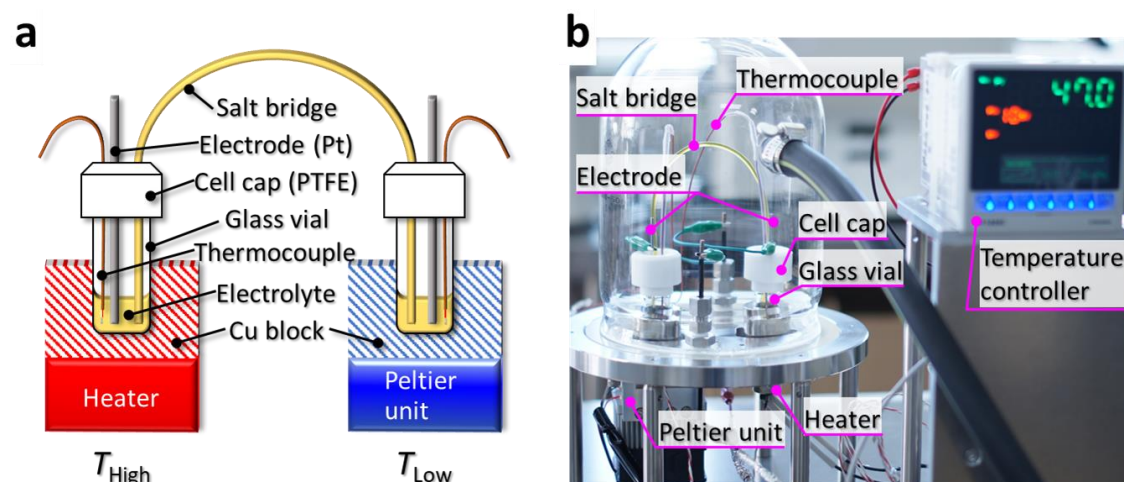


Fig. 3.5 ゼーベック係数測定装置の(a)模式図, (b)実験セットアップの写真.

#### 3.2.6 粘度の計測

電解液の粘度計測は温度調節機能付きのコーンプレート式粘度計 (R/S plus, Brookfield) で行った。計測試料の吸湿を防ぐため、コーンプレート周囲をカバーし、乾燥窒素を供給しながら計測した。液体内の温度均一のために 2 回連続で計測し、2 回目の結果を使用した。

### 3.3 電極間距離の影響

#### 3.3.1 発電性能

まず、発電性能への影響を考える。まず、本研究で使用するセルでは、低温側電極がセル内部で液体に完全に浸漬しており、積極的な温度制御は行っていない。したがって、強制対流で高温電極の熱の大部分が排出されていると仮定してもなお、流路幅が狭ければ温度差が小さく、広ければ温度差が大きくなることが予想される。そして電極間の電圧は温度差に比例することから、流路幅が狭ければ低い電圧が、広ければ高い電圧の発生が予想される。次に、電流は電子の流束に比例し、本系では電子の輸送は酸化還元対分子によって行われた後、電極表面反応で電子が授受される。したがって、流路幅は電荷キャリアの輸送距離と同等に考えられる。さらに、前述のように流路幅は低温側電極の温度にも影響すると考えられる。したがって、流路幅が狭ければ大きい電流が、広ければ小さい電流が予想される。最後に、液体を矩形流路に通過させるときの圧力損失は、流路幅が狭ければ大きく、広ければ小さくなると予想される。大きな圧力損失は冷却・発電に必要な流体力学仕事が大きくなるため、好ましくない。

以上の予想を Table 3.3 にまとめた。これらが電圧と電流の積である発電量に与える影響を解明するため、Fig. 3.6 に示す 2 種類の電極を使用して実験した。これらはいずれも表面が平板の電極で、電極間距離(流路幅)が狭い 0.8 mm の#1 と広い 2.2 mm の#2 である。

次に、電極間距離(流路幅)が冷却性能に与える影響を考える。式 2-3 により、水力直径が小さいほど熱伝達率が向上する。すなわち、電極#1 のほうが短い電極間距離により高い冷却性能が予想される。

Fig. 3.7a にカソード温度( $T_{\text{cathode}}$ ) 170 °C、流量( $G$ ) 0.5 mL/s の定常状態で測定した電流-電圧( $I$ - $V$ )曲線を示す。開放電圧( $V_{\text{oc}}$ ,  $V @ I = 0$ )は流路幅に対する変化が小さく、流路幅が温度差に与える影響は小さいことが明らかになった。このときの約 200 mV の  $V_{\text{oc}}$  から、本作動流体のゼーベック係数 1.49 mV/K によって電極間温度差を計算する

Table 3.3 予想される電極間距離が発電性能に与える影響.

	#1: Narrow (0.8 mm)	#2: Wide (2.2 mm)
Advantage	Large electric current	High voltage, low pressure
Disadvantage	Low voltage, high pressure	Small electric current

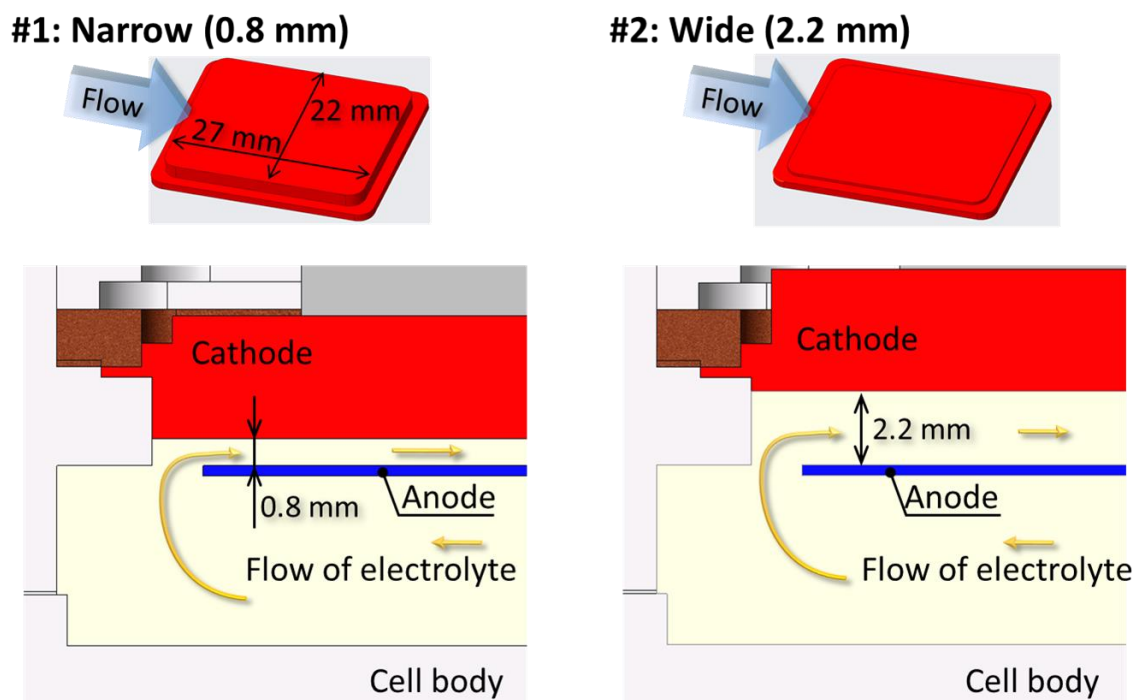


Fig. 3.6 高温電極(カソード, 上部)及び電極間断面(下部)のCAD 模式図. いずれもアノードとの間に矩形流路を形成し, 流路幅が 0.8mm となる電極#1 と 2.2 mm となる電極#2.

と, 約 134 K となり, シミュレーションの結果 (Fig. 2.10) との一致を得られた. 一方, 短絡電流 ( $I_{SC}$ ,  $I @ V = 0$ ) は流路幅の増大に伴って大幅に減少しており, 輸送距離の影響が大きいことが明らかになった. Fig. 3.7a の各点の積によって決定した電力-電圧 ( $P-V$ ) 曲線を Fig. 3.7b に示す. 発電性能は流路幅が狭い場合が広い場合を上回ったことから, 物質輸送距離の増大による電流低下の影響が電圧増大の影響を上回っていることが明らかになった.

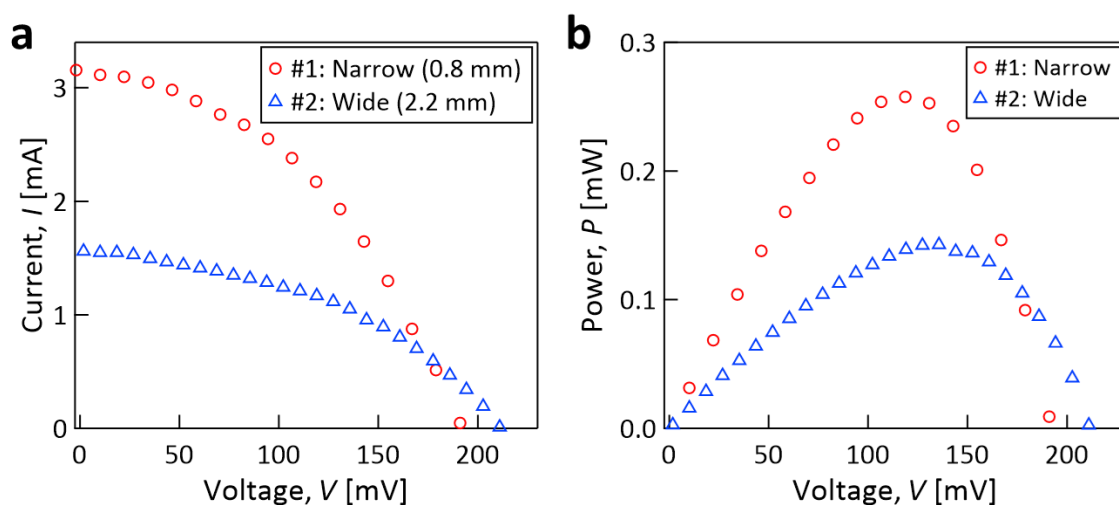


Fig. 3.7 カソード温度 170 °C, 流量 0.5 mL/s で測定した(a)電流-電圧 ( $I-V$ ) 曲線, (b)電力-電圧 ( $P-V$ ) 曲線の流路幅依存性.



結果の考察

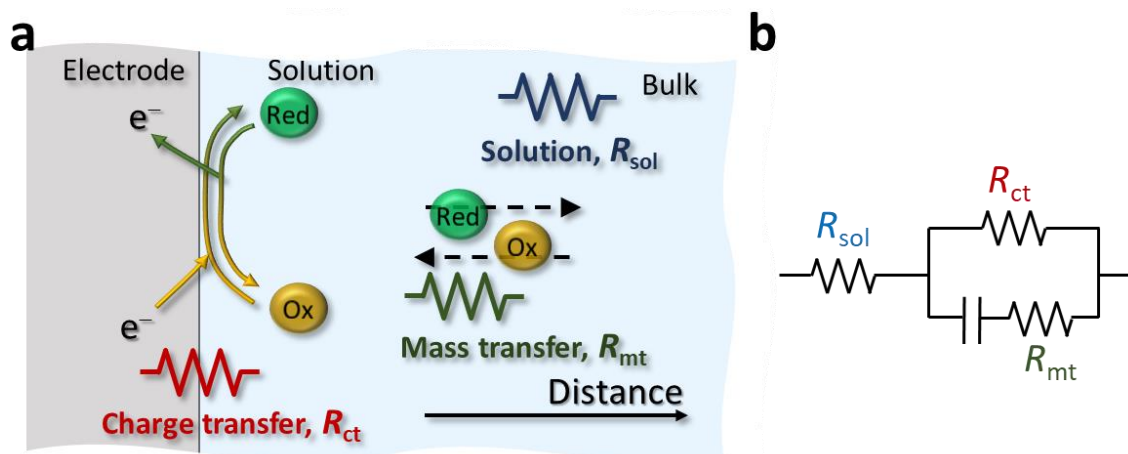


Fig. 3.8 本系が有すると考えられる電気化学抵抗(左:電荷移動抵抗  $R_{ct}$ , 溶液抵抗  $R_{sol}$ , 物質移動抵抗  $R_{mt}$ )及び抵抗決定に使用する Randles 等価回路(右)の模式図.

次に電気化学抵抗の比較で、電極間距離が発電性能に与える影響を考察する. 溶液中の酸化還元対が電極表面で反応する本系が有すると考えられる抵抗の模式図を Fig. 3.8a に示す. 本系は、電極表面での酸化還元に伴う電荷移動に起因する電荷移動抵抗  $R_{ct}$ , 酸化還元対の溶液バルク領域から電極界面の反応領域への輸送に起因する物質移動抵抗  $R_{mt}$ , 溶液抵抗  $R_{sol}$  が含まれると考えられる. これらの抵抗は、Fig. 3.8b に示す Randles の等価回路モデルを用いて解析できる. Fig. 3.9a の交流インピーダンス計測で得られたナイキスト線図から  $R_{ct}$  及び  $R_{sol}$  を得た. 具体的には、プロットの実数軸との交点が  $R_{ct}$ , 半円部の直径が  $R_{sol}$  である.

Fig. 3.9b は、物質輸送律速となる限界電流  $I_{lim}$  (-400 mV のときの電流) が観測されるまで電圧の範囲を広げた  $I-V$  カーブである. 物質移動抵抗  $R_{mt}$  は、定常状態の拡散層厚さの仮定<sup>[13]</sup>から得られた  $I_{lim}$  に関する式

$$R_{mt} = \frac{RT}{nF} \frac{2}{I_{lim}} \quad (3-1)$$

を用いて決定した. ここで、 $R$  は気体定数 (8.314 J/(K·mol)),  $T$  は電極平均温度 [K],  $n$  は反応電子数 [-],  $F$  はファラデー定数 (96485 C/mol) である. 上式は、電極表面で  $O + ne \leftrightarrow R$  ( $O$ : 酸化種,  $R$ : 還元種)の酸化還元反応が進行し、電極に平行に流れがあることで Fig. 3.10 に示すような拡散層が形成されている状況から導出される. なお、Fig. 3.10 はカソード上で還元反応が進行している状況を示し、 $C_{O^*}$ が液体バルクの還元種濃度を、 $C_{O(x=0)}$ が電極表面における濃度を表す.

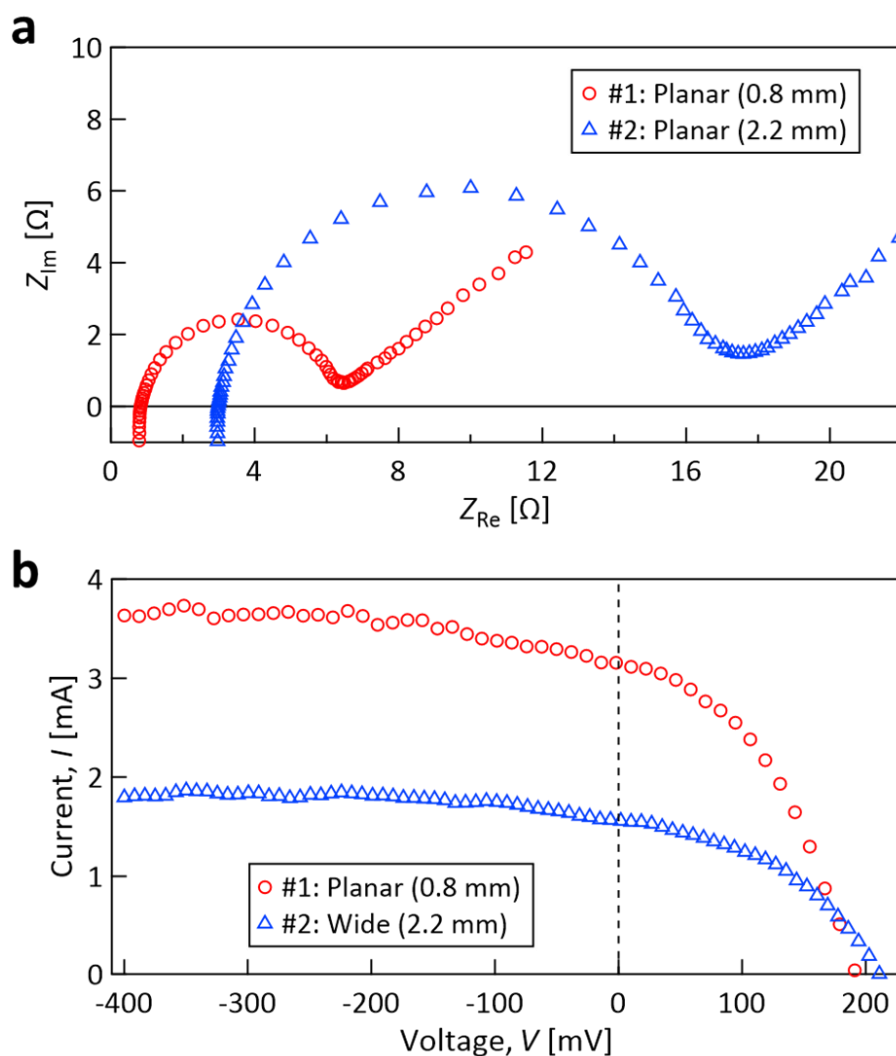


Fig. 3.9 カソード温度 170 °C, 液体流量 0.5 mL/s, セル入口温度 26 °C における電極 2 種類の (a)ナイキスト線図, (b)電流が物質輸送律速になるまで掃引した  $I$ - $V$  カーブ.

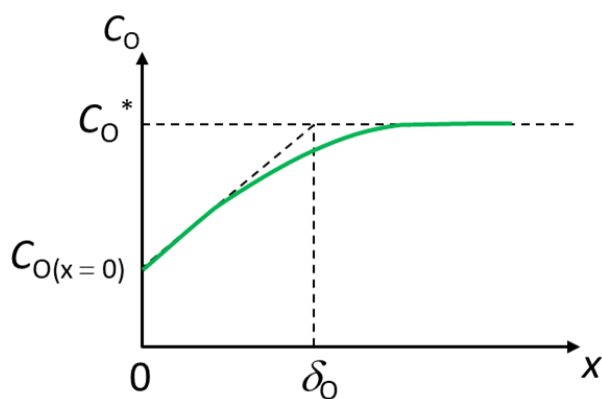


Fig. 3.10 カソード近傍の酸化種の濃度分布模式図. 電極表面が  $x = 0$  で, 実線が濃度分布を, 破線が拡散層近似を表している.  $\delta_0$  と  $C_{O(x=0)}$  はそれぞれ拡散層厚さと電極表面の酸化種 O の濃度.

酸化種と還元種が両方存在する電解液中の電流  $I$  と電圧  $E$  は

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{m_O}{m_R} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{I_{\text{lim},c} - I}{I - I_{\text{lim},a}} \right) \quad (3-2)$$

で表される<sup>[13]</sup>. ここで,  $E^{0'}$  はフォーマル電位,  $I_{\text{lim},c}$  は還元限界電流,  $I_{\text{lim},a}$  は酸化限界電流であり,  $m_X$  (X: O or R) は次式で定義する変数である.

$$m_X \equiv \frac{D_X}{\delta_X} \quad (3-3)$$

ここで,  $D_X$  は X の拡散係数,  $\delta_X$  は X の拡散層厚さである. 式(3-2)において,  $I = 0$  となる平衡電位  $E_{\text{eq}}$  は次式で表される.

$$E_{\text{eq}} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{m_O}{m_R} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( - \frac{I_{\text{lim},c}}{I_{\text{lim},a}} \right) \quad (3-4)$$

したがって, 微小な物質移動の過電圧  $\eta_{\text{mt}}$  は次式で表される<sup>[13]</sup>.

$$\eta_{\text{mt}} = E - E_{\text{eq}} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{I_{\text{lim},c} - I}{I - I_{\text{lim},a}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( - \frac{I_{\text{lim},c}}{I_{\text{lim},a}} \right) \quad (3-5)$$

ここで, 平衡電位からのずれが小さい範囲における物質移動抵抗  $R_{\text{mt}}$  は,

$$R_{\text{mt}} \equiv \left( \frac{\partial \eta_{\text{mt}}}{\partial I} \right)_{I=0} \quad (3-6)$$

と定義される. 式(3-5)を(3-6)に代入することで, 次式の  $R_{\text{mt}}$  が得られる.

$$R_{\text{mt}} = \frac{RT}{nF} \left( \frac{I_{\text{lim},a} - I_{\text{lim},c}}{I_{\text{lim},a} I_{\text{lim},c}} \right) \quad (3-7)$$

式(3-7)は単一電極についての式である. 一方, 本論文のテストセルは 2 電極であり, 総合的な  $R_{\text{mt}}$  を決定する必要がある. そこで酸化と還元の限界電流を表す ( $I_{\text{lim},a}$  と  $I_{\text{lim},c}$ ) のペアを新しく ( $I_{\text{lim},\text{forward}}$  と  $I_{\text{lim},\text{backward}}$ ) と表記することにする. ここで, “ $I_{\text{lim},\text{forward}}$ ” はテストセルの電極が通常の向きで反応していること, すなわち“カソード”と読んでいる高温電極上で還元反応が進行し, カソードとして働いている状況の限界電流を意味するものとする. 反対に, “ $I_{\text{lim},\text{backward}}$ ” は通常とは反対方向に反応が進む状況, カソード(高温電極)上で酸化反応が進行し, アノードとして働いている状況の限界電流を意味する

### 第3章 高イオン伝導溶媒を用いたフロー熱電変換システムの構築とその性能解明

ものとする. 本テストセルにおいて,  $I_{\text{lim,backward}}$  が  $-I_{\text{lim,forward}}$  に等しいと仮定すると, 共通の限界電流  $I_{\text{lim}}$  を用いて,

$$I_{\text{lim,forward}} \cong -I_{\text{lim,backward}} \equiv I_{\text{lim}} (> 0) \quad (3-8)$$

と表わせるようになる. ここで, 式(3-8)を式(3-7)に代入することで,

$$R_{\text{mt}} \cong \frac{RT}{nF} \frac{2}{I_{\text{lim}}} \quad (3-9)$$

が導かれる.

上記方法により定量化した各種電気抵抗を Fig. 3.11 に示す. まずどちらの電極間距離とも物質移動抵抗が支配的であり, 全抵抗に対する割合が#1 では 73 %, #2 では 67 %となった. 一方, 電荷移動抵抗は最も小さく, イオン液体から作製した電解液が十分たかい導電率を有している事が明らかになった. #1 と#2 の抵抗は, 全てにおいて#2 が大きく, 電極間距離の増大に伴う電荷キャリアの輸送距離増大が発電性能を減少させることが明らかになった. 特に物質移動抵抗への影響が顕著であることがわかった.

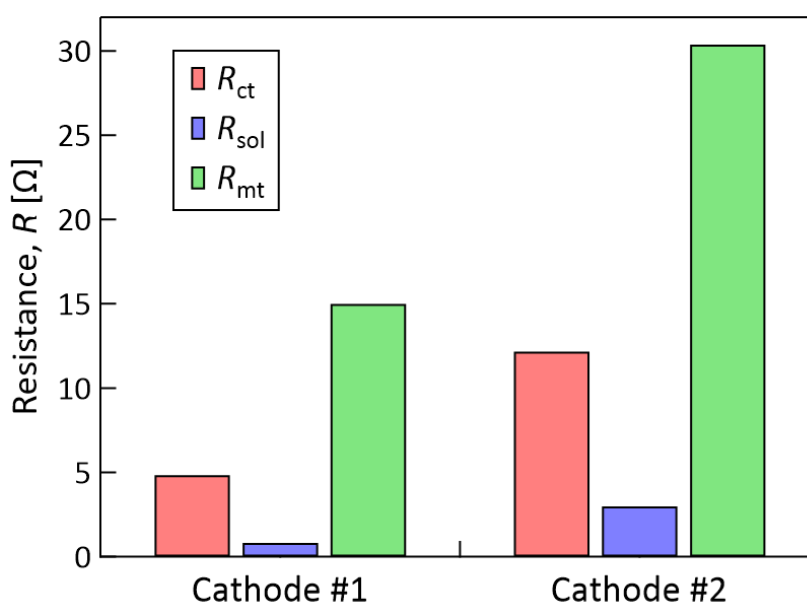


Fig. 3.11 カソード温度 170 °C, 液体流量 0.5 mL/s, セル入口温度 26 °C における電極 2 種類の各種電気抵抗(電荷移動抵抗  $R_{\text{ct}}$ , 溶液抵抗  $R_{\text{sol}}$ , 物質移動抵抗  $R_{\text{mt}}$ )の比較.

### 3.3.2 冷却性能

冷却性能の実験結果として、除熱量のカソード温度依存性 ( $G = 0.5 \text{ mL/s}$ ) を Fig. 3.12a に、流量依存性 ( $T_{\text{cathode}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ) を Fig. 3.12b に示す. 伝熱理論の予想通り、流路幅が狭い場合の冷却性能が広い場合よりも優れていた. また、Fig. 3.12a は  $Q$  の  $T_{\text{cathode}}$  に対する勾配が一定であることから、流量一定では本系がニュートンの冷却の法則

$$Q = hA(T_{\text{cathode}} - T_{\text{fluid}}) \quad (3-10)$$

に従い、熱伝達率が一定であることを示唆している. 実際、 $T_{\text{fluid}}$  として電極間矩形流路直前の液体温度  $T_{\text{channel,in}}$  を使用し計算した熱伝達率  $h$  は Fig. 3.13a に示すように  $T_{\text{cathode}}$  の変化に対してほぼ一定となった. 一方、 $G$  増大に対する  $Q$  の増大 (Fig. 3.12b) は、 $G$  増大と共に増大した  $h$  (Fig. 3.13b) が起因していると考えられる. これは、流路中の液体温度上昇による熱抵抗が  $G$  に反比例するためである.

電極間流れについて、壁面が一定熱流束条件、チャンネル大きさよりも流路長さが十分に大きいことから、十分に発達した流れと仮定できる. そのとき、流れ方向の温度は Fig. 3.14 のように、放熱面の壁面温度と流体温度が直線的に上昇し、出口液体温度  $T_{\text{f,out}}$  は入口温度  $T_{\text{f,in}}$  よりも  $\Delta T_2$  だけ高くなる. また、熱伝達率が流れ方向に一定であるので、流路壁面温度と液体温度の差  $\Delta T_1$  も全域で一定となる. すなわち、Fig. 3.14 の状況において、最大温度差  $\Delta T$  は  $\Delta T_1 + \Delta T_2$  に等しく、熱抵抗  $R$  が

$$R = \frac{\Delta T}{Q} = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{Q} \quad (3-11)$$

と表される. また、液体の流路区間におけるエネルギーの保存により、

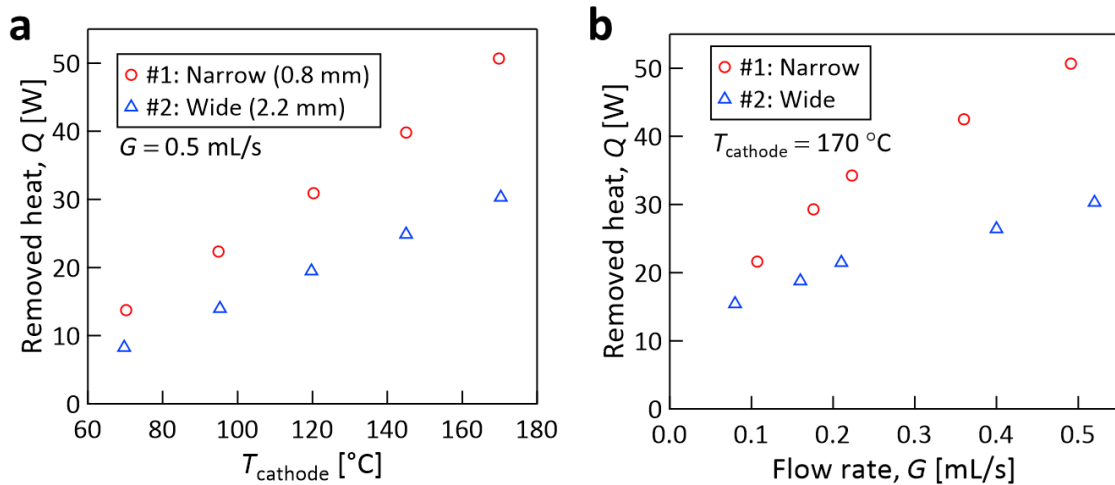


Fig. 3.12 2種類の流路幅における除熱量  $Q$  の(a)カソード温度依存性 (流量  $0.5 \text{ mL/s}$ ), (b)流量依存性 (カソード温度  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

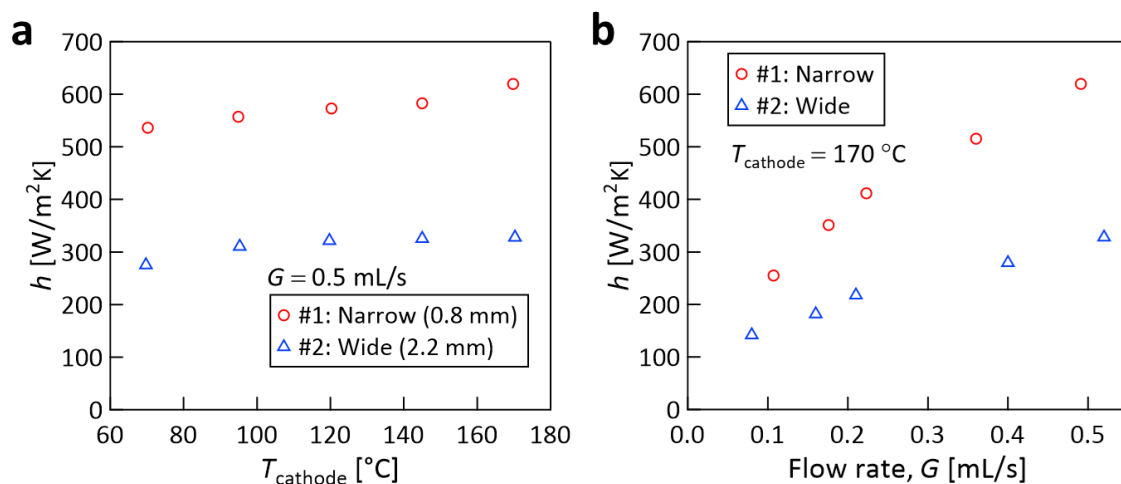


Fig. 3.13 2種類の流路幅における熱伝達率  $h$  の(a)カソード温度依存性(流量 0.5 mL/s), (b)流量依存性(カソード温度 170 °C).

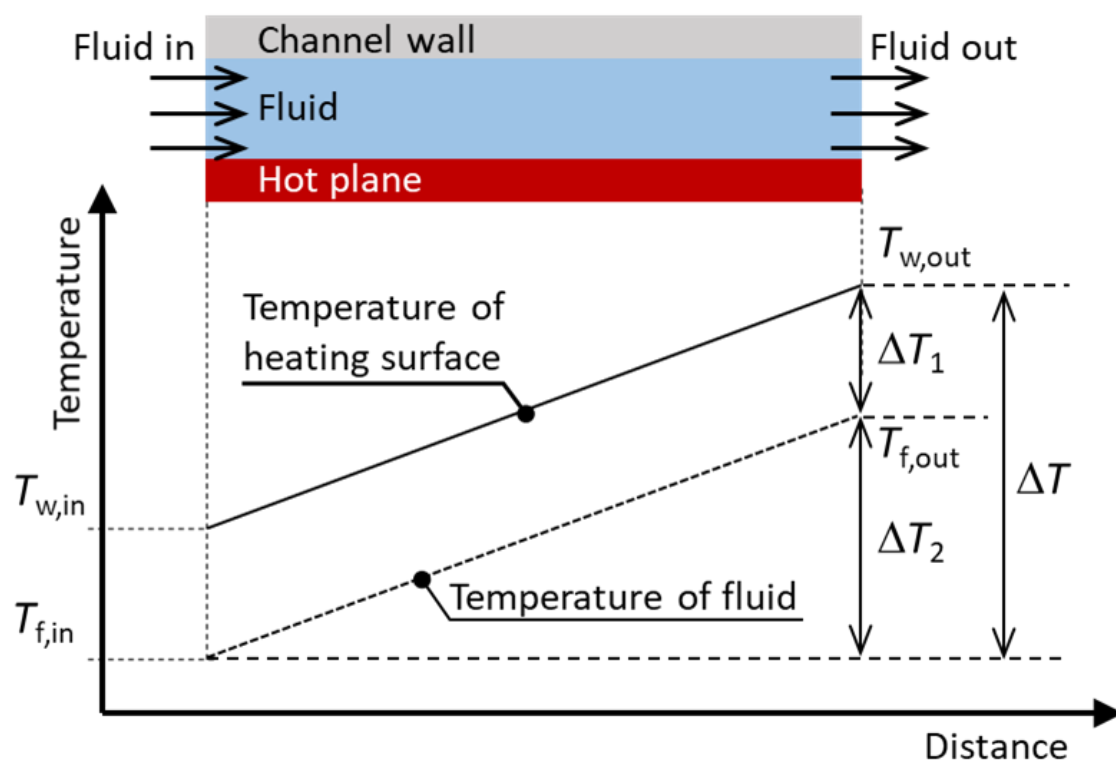


Fig. 3.14 一定熱流束条件,十分に発達した流れを仮定したチャンネル内の高温壁面温度及び液体温度上昇の模式図. 壁面温度と液体温度の差 $\Delta T_1$ が一定のまま,流れ方向に沿ってそれぞれ上昇していき,液体温度は $\Delta T_2$ 上昇する.

$$Q = \rho C_p G \Delta T_2 \quad (3-12)$$

### 第3章 高イオン伝導溶媒を用いたフロー熱電変換システムの構築とその性能解明

の関係が得られる。ここで、 $\rho, C_p, G$ はそれぞれ、液体の密度 [kg/m<sup>3</sup>], 定圧比熱 [J/(kg·K)], 流量 [m<sup>3</sup>/s]である。また、流れ方向に熱伝達率が一定なので、伝熱面積を  $A$  [m<sup>2</sup>]とすると、次式が成り立つ。

$$Q = hA\Delta T_1 \quad (3-13)$$

以上より、式(3-12)と(3-13)を(3-11)に代入することで、全熱抵抗

$$R = \frac{1}{hA} + \frac{1}{\rho C_p G} \quad (3-14)$$

が得られる。ここで、右辺第一項は熱伝達によって生じる熱抵抗であり、第二項は流体の温度上昇によって生じる熱抵抗である。

以上より、流路幅の比較においては、発電、冷却いずれも狭い場合 (0.8 mm)が優れていることが明らかになった。

## 3.4 電極形状の影響

### 3.4.1 発電性能

次に、Fig. 3.15 右に示す、流れに対して垂直方向のフィン形状に注目し、その影響の予想と実験結果とを、前節の#1(平板形状、流路幅 0.8 mm)と比較しながら考察する。

流れに対して垂直方向のフィンにより、鉛直方向の(電極に直交する)渦が発生し、電極間の物質輸送を促進し、電流が増大する利点が考えられる。一方、そのような対流は熱も運ぶため、低温側電極の温度が上昇し、電圧が低下する欠点も考えられる。表面積増大による電流への影響は、低温側電極の流速により小さいと予想される。

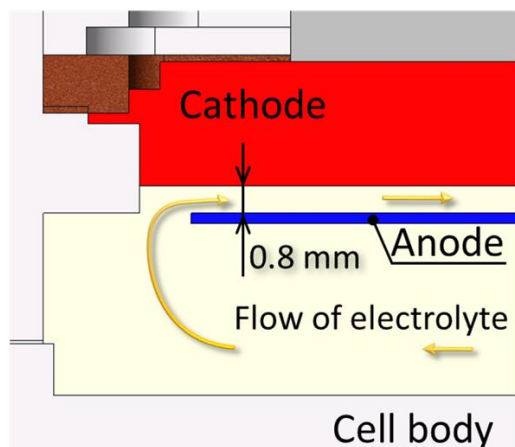
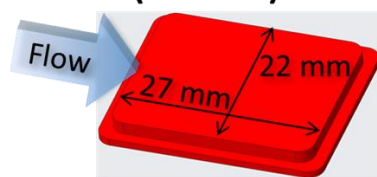
冷却性能に対しては、フィンによる伝熱面積増大による利点が考えられる。

以上の予想を Table 3.4 にまとめた。本研究では、低温側電極が流速して電流が制限されていると考え、高温側電極の平行なフィン形状を採用しなかった。垂直形状による

Table 3.4 電極形状が発電性能に与える影響の予想。

	#1: Planar (0.8 mm)	#3: Fin (Orthogonal)
Advantage	Large electric current	Large electric current
Disadvantage	High voltage, high pressure	Low voltage

#1: Planar (0.8 mm)



#3: Fin (Orthogonal)

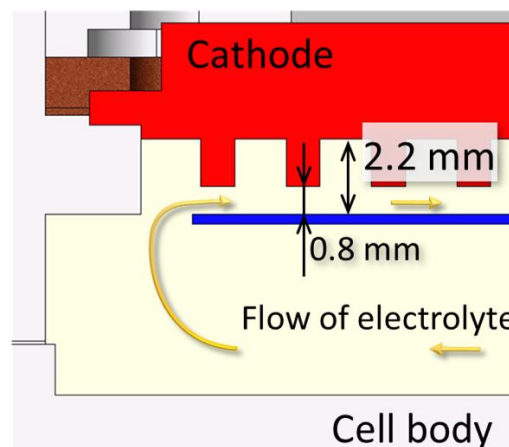
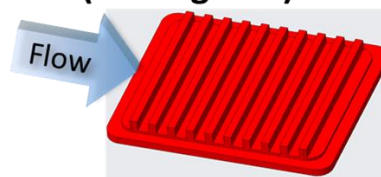


Fig. 3.15 高温電極(カソード, 上部)及び電極間断面(下部)の CAD 模式図. 平板形状で, アノードとの流路幅が 0.8mm となる電極#1 と, 流路に直行するフィン形状を有する電極#3.

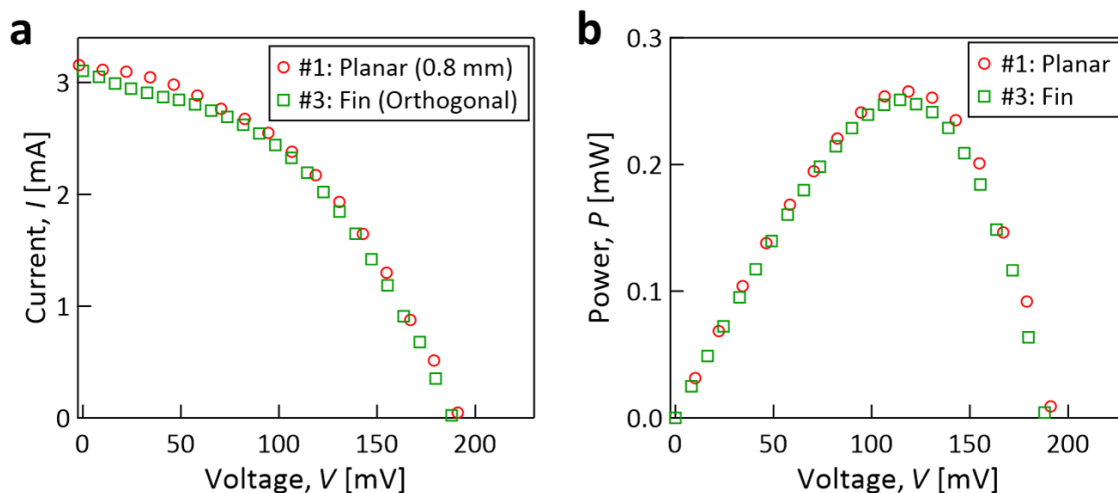


Fig. 3.16  $T_{\text{cathode}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $G = 0.5\text{ mL/s}$ ,  $T_{\text{in}} \cong 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  で測定した(a)電流-電圧( $I$ - $V$ )曲線, (b)電力-電圧( $P$ - $V$ )曲線の流路形状依存性.

前述の渦の影響が大きいと考えたためである. また, 低温側電極は白金板 (0.3 mm 厚) で統一することで, パラメーター変化の影響を明確にすることを意図した.

Fig. 3.16a に  $T_{\text{cathode}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $G = 0.5\text{ mL/s}$  の定常状態で測定した電流-電圧曲線 ( $I$ - $V$  曲線)を示す. 予想通り  $V_{\text{oc}}$  の変化が小さい一方で,  $I_{\text{sc}}$  の変化も小さかった.  $I_{\text{sc}}$  への影響が小さい原因として, (i)電流がアノード(低温側電極)で制限されている, (ii)フィン形状の有効反応面積が平板の場合と同等であった, が考えられる.  $I$ - $V$  曲線がほぼ



同一であったことから、発電性能も Fig. 3.16b のようにほぼ一致した。なお、当該条件における電極間の流れは  $Re < 3$  の層流流れである。

### 結果の考察

発電性能が電極形状によらずおおよそ同一であったことについて、各種電気抵抗から考察を行う。カソード温度 170 °C、流量 0.5 mL/s、セル入口温度約 25 °C における、交流インピーダンス計測から作成したナイキスト線図を Fig. 3.17a に、物質輸送律速の状況の  $I-V$  曲線を Fig. 3.17b に示す。これらの結果から、3.3.1 項と同様の方法で各種電気抵抗を求めた。その結果を Fig. 3.18 に示す。発電特性(Fig. 3.16b の  $P-V$  曲線)が近いことと同様に、各種電気抵抗のバランスもほぼ同一であった。このことは、フィン形状によって表面積が大きいはずの#3 において、電気化学反応に関わる実質的な面積が小さくなり、平板形状#1 と同程度になったことを示唆している。これは、シミュレーションで得た除熱量(Fig. 2.10)と液体の温度分布(Fig. 2.11)と一致している。

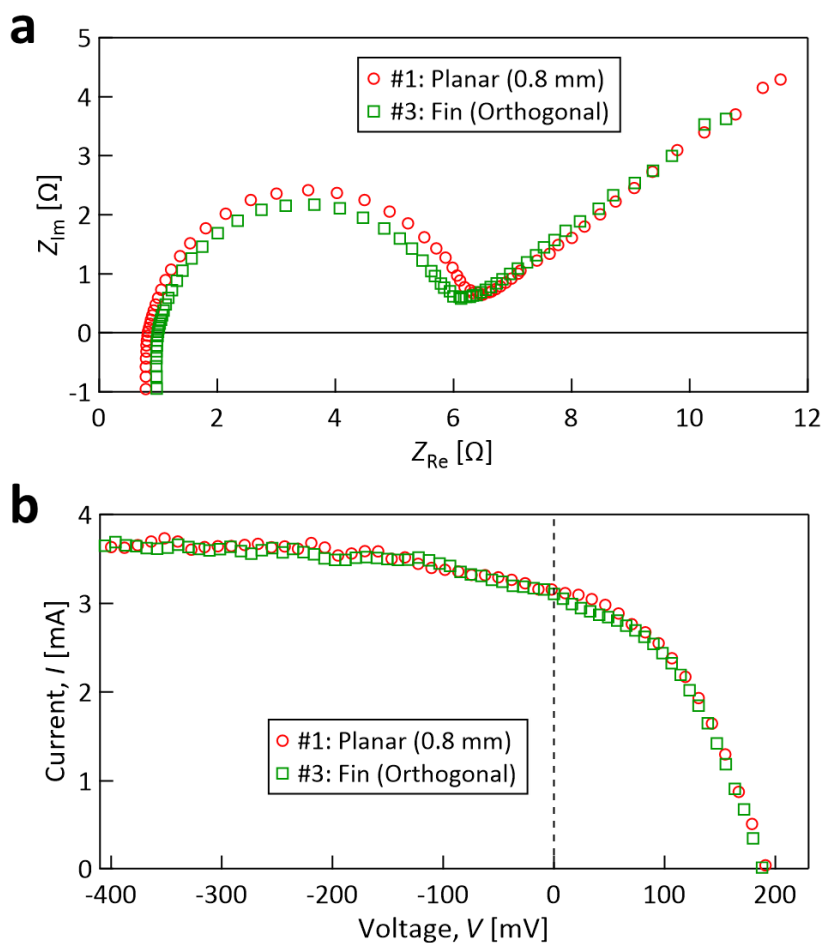


Fig. 3.17 カソード温度 170 °C、液体流量 0.5 mL/s、セル入口温度 26 °C における電極 2 種類の (a)ナイキスト線図, (b)電流が物質輸送律速になるまで掃引した  $I-V$  カーブ。

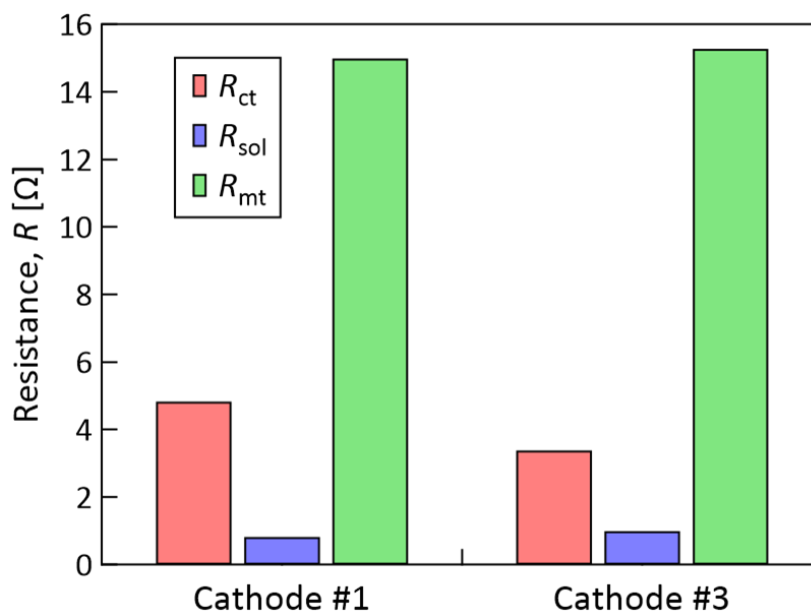


Fig. 3.18 カソード温度 170 °C, 液体流量 0.5 mL/s, セル入口温度 26 °C における電極 2 種類の各種電気抵抗 (電荷移動抵抗  $R_{ct}$ , 溶液抵抗  $R_{sol}$ , 物質移動抵抗  $R_{mt}$ ) の比較.

### 3.4.2 冷却性能

次に, Fig. 3.19a に  $G = 0.5 \text{ mL/s}$  でカソード温度を変化させたときの除熱量を示す. 予想と異なり, フィン形状の#3 の冷却性能が平板形状の#1 よりも劣った. しかし, その差は 10%以内であり, 実験上の誤差の範囲とも考えられる. これは流量依存性についても (Fig. 3.19b) も同様であり,  $G < 0.5 \text{ mL/s}$  において, #1 と#3 の冷却性能はほぼ同一を示したシミュレーション (Fig. 2.10) と同様の結果となった. また, #3 の発電性能が大きい電

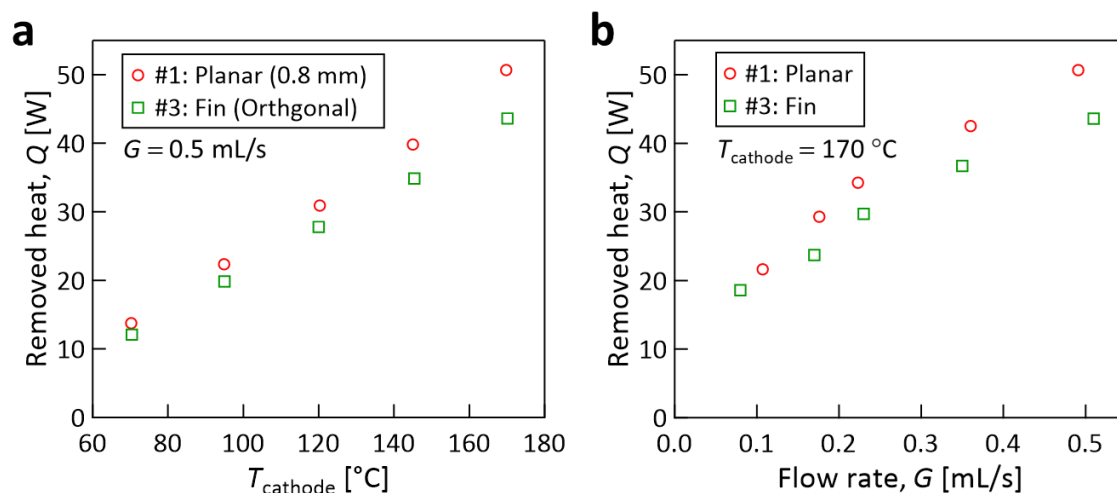


Fig. 3.19  $T_{in} \cong 25 \pm 2 \text{ °C}$  で計測した, 異なる流路形状における除熱量  $Q$  の (a)カソード温度依存性 ( $G = 0.5 \text{ mL/s}$ ) 及び (b)流量依存性 ( $T_{cathode} = 170 \text{ °C}$ ).

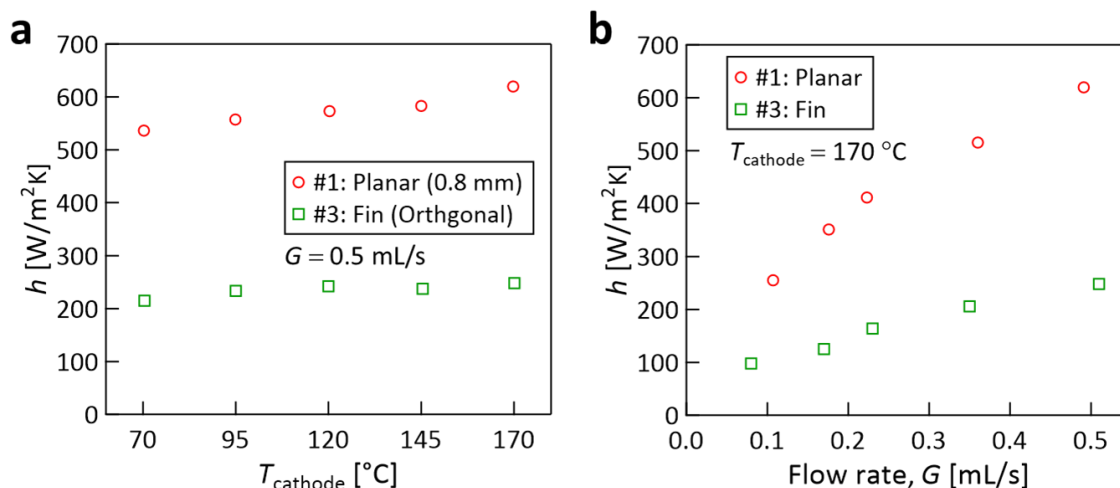


Fig. 3.20  $T_{\text{in}} \cong 25 \pm 2^{\circ}\text{C}$  で計測した, 異なる流路形状による熱伝達率  $h$  の(a)カソード温度依存性 ( $G = 0.5 \text{ mL/s}$ )及び(b)流量依存性 ( $T_{\text{cathode}} = 170^{\circ}\text{C}$ ).

極面積がもたらす発電量増大の予想よりも低く, #1 と同等であったことから, #3 のフィン形状は実効面積が小さくなっており, #1 と同程度になっていることが明らかになった.

Fig. 3.20 に, 電極間距離の場合 (#1 と #2 の比較, 3.3.2 節)と同様に式3-10を用いて計算した熱伝達率を示す. #3 の計算には, フィン形状の全表面積を使用したことから, 顕著に小さい  $h$  となった. また, 電極間距離の比較の場合と同様に, 熱伝達率の温度に対する依存性が小さく, 本系の電極間流れが十分発達していることが示された.

以上, 3 種類の電極形状の結果を総合し, 発電量と除熱量がともに最大の性能を示した電極#1 (平板形状, 電極間距離 0.8 mm) が実験した 3 種類の中で最も優れることが明らかになった. 電極間距離が最小の形状が最大の発電性能を有していることから, 酸化還元対の輸送が発電を制限していることが示唆されている. 次節以降では, 電極#1 について, カソード温度及び液体流量が発電特性に与える影響の解明を通して性能支配要因を明らかにしていく.

### 3.5 カソード温度の影響

前節において, 電極#1 (平板形状, 電極間距離 0.8 mm) が, 本論文で扱う 3 電極中で最大の発電性能と冷却性能を同時に達成することが明らかになった. そこで本節では, 電極#1 に注目し, その発電特性の温度依存性を明らかにする. 具体的には, 作動流体流量  $G$  を一定に保持し, カソード (高温側電極) 温度  $T_{\text{cathode}}$  を 70~170  $^{\circ}\text{C}$  に変化させ, 発電特性を計測する.

### 3.5.1 発電性能

Fig. 3.21 に  $G = 0.5 \text{ mL/s}$  で  $T_{\text{cathode}}$  を  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  に変化させたときの電流-電圧曲線を示す.  $T_{\text{cathode}}$  上昇に伴う開放電圧  $V_{\text{oc}}$  の増大は, 電極間温度差  $\Delta T$  の増大を示している. 短絡電流  $I_{\text{sc}}$  も増加しているが, これは電極間の液体温度上昇による粘度低下が起因すると考えられる. 電極間流路の平均粘度をシミュレーションで求めた結果,  $T_{\text{cathode}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  への変化で約 30%低下していた. 他に,  $I$ - $V$  カーブの形状がカソード温度によって変化している. 具体的には,  $T_{\text{cathode}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  では直線的 (Ohmic) である一方,  $T_{\text{cathode}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$  では弓なりに曲がっており, 途中の温度では曲がっていく経過を示していた. 本  $I$ - $V$  カーブの電圧掃引範囲を  $-400 \text{ mV}$  にまで拡大した結果をに示す. 全ての温度において, 最終的には曲線が水平な直線に漸近し, 物質輸送律速による限界電流を示す.

次に, Fig. 3.22 に発電量-電圧曲線を示す. 全ての温度において安定した発電が得られ, 本作動流体は  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  の発熱面に対して安定であることが明らかになった. 本グラフから, 各カソード温度における最大発電量  $P_{\text{max}}$  を決定した.  $P_{\text{max}}$  を電極間温度差  $\Delta T$  に対して整理した結果を Fig. 3.23 に示す. 図中の点線は二次関数のフィッティングであり,  $P = IV \propto V^2/R \propto \Delta T^2$  で説明されるように思えるが, 本系では電気抵抗も温度依存性を有すると考えられる. そこで, 発電中のセルに対して, 各種電気抵抗を定量化した. 実験手順及び理論の詳細は 3.2.2 項に記した.

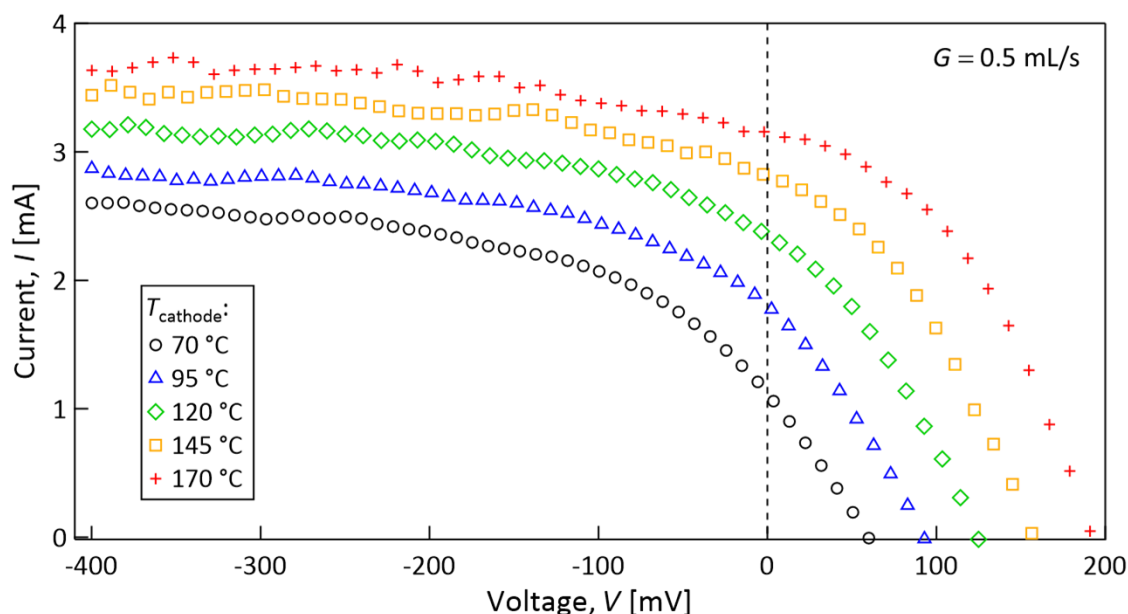


Fig. 3.21 電極#1, 流量  $0.5 \text{ mL/s}$ , セル入口温度約  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  で  $-400 \text{ mV}$  まで掃引し, 物質輸送律速の状況を観察できる電流-電圧曲線のカソード温度依存性.

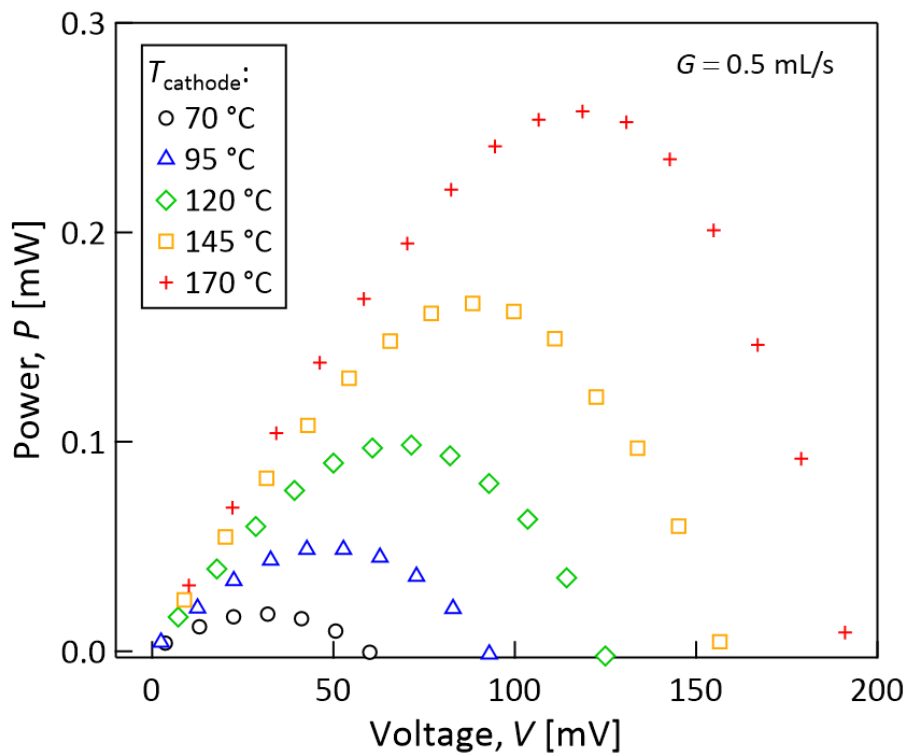


Fig. 3.22 電極#1, 流量 0.5 mL/s, セル入口温度約 25 °C で測定した電力-電圧曲線のカソード温度依存性.

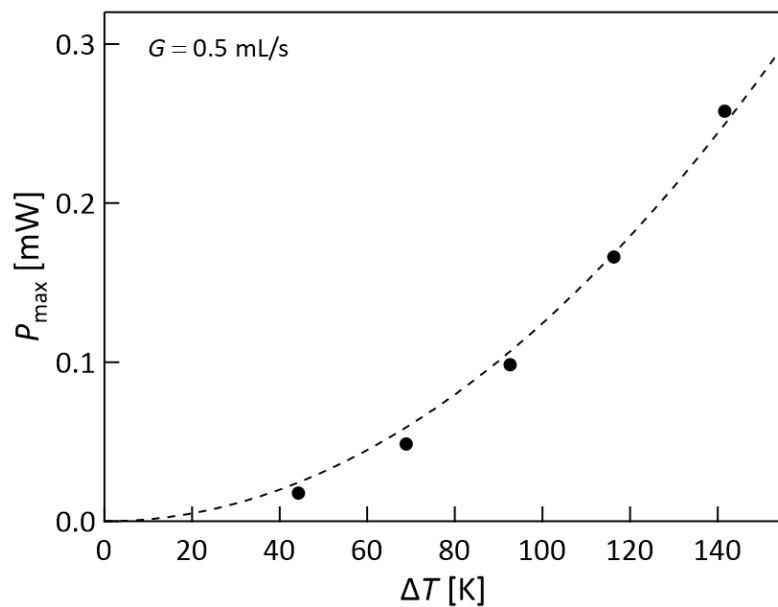


Fig. 3.23 電極#1, 流量 0.5 mL/s, セル入口温度一定 (25±1 °C) において, カソード温度を変化させたときの電極間温度差  $\Delta T$  に対する最大発電量  $P_{\max}$  の変化.

### 結果の考察

### 第3章 高イオン伝導溶媒を用いたフロー熱電変換システムの構築とその性能解明

Fig. 3.24 に得られたナイキスト線図を示す. 実軸交点から溶液抵抗  $R_{sol}$  を, 半円部直径から電荷移動抵抗  $R_{ct}$  を求めた. 物質移動抵抗  $R_{mt}$  は Fig. 3.21 の限界電流  $I_{lim}$  より求めた. Fig. 3.25 に電気抵抗のカソード温度依存性を示す. 全ての温度において  $R_{sol}$  が最も低く, イオン液体が高濃度電解質として高い導電性を有していることがわかる.  $R_{mt}$ ,  $R_{ct}$  が  $T_{cathode}$  の上昇に対して低下しており, 作動流体の平均温度上昇による粘度低下がその原因だと考えられる. 特に  $R_{mt}$  の  $T_{cathode} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  における 25%の低下は, 前述の粘度の 30%低下とほぼ一致しており,  $R_{mt}$  が粘度に大きく依存していることが明らかになった. また, 電気抵抗全体 ( $R_{ct} + R_{sol} + R_{mt}$ ) に対する  $R_{mt}$  の比率はエラー! 参照元が見つかりません. のように  $T_{cathode}$  の上昇とともに増大し, 物質輸送が発電の制限

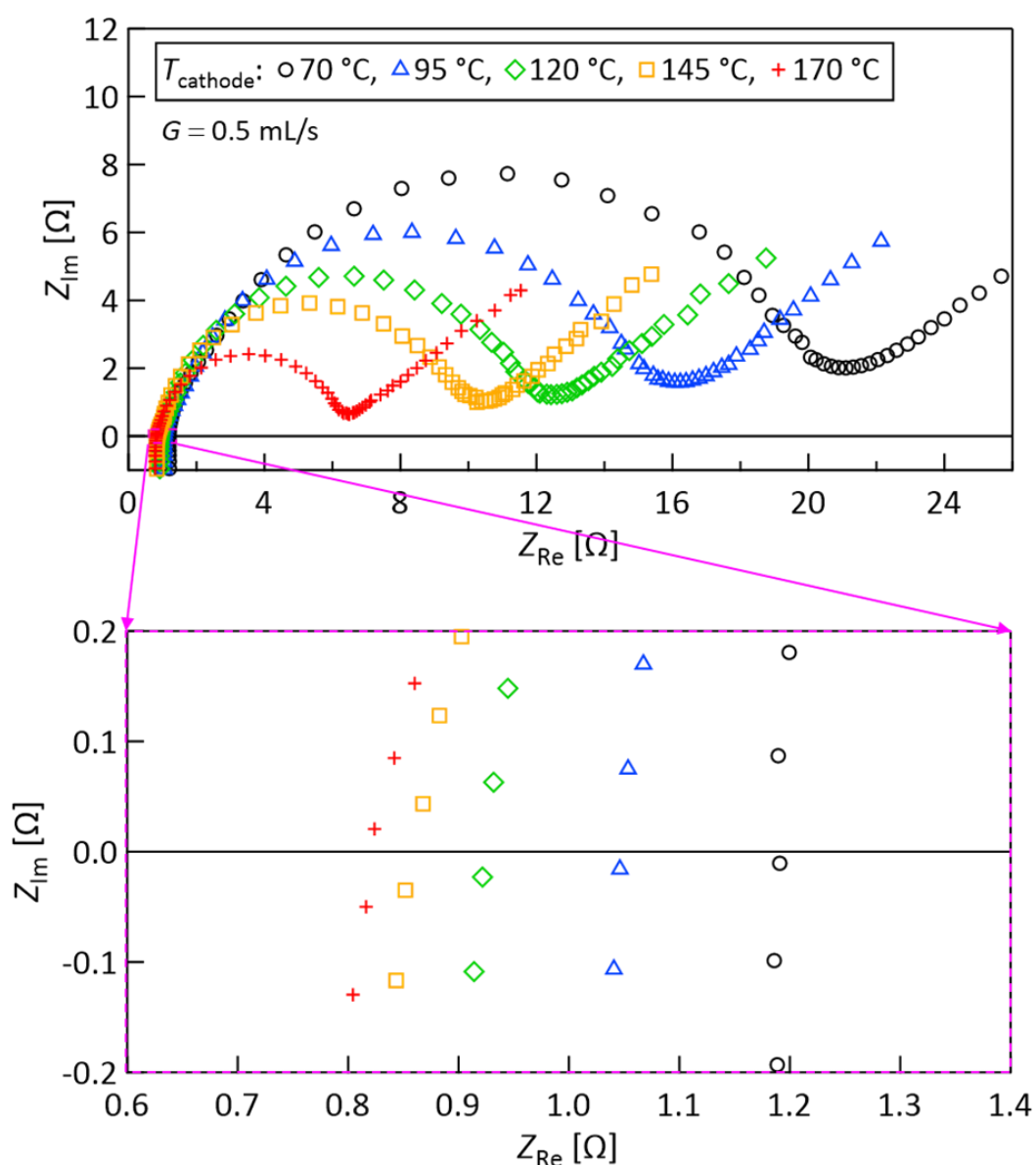


Fig. 3.24 電極#1, 流量 0.5 mL/s, セル入口温度一定 ( $25\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) における, ナイキスト線図のカソード温度依存性.

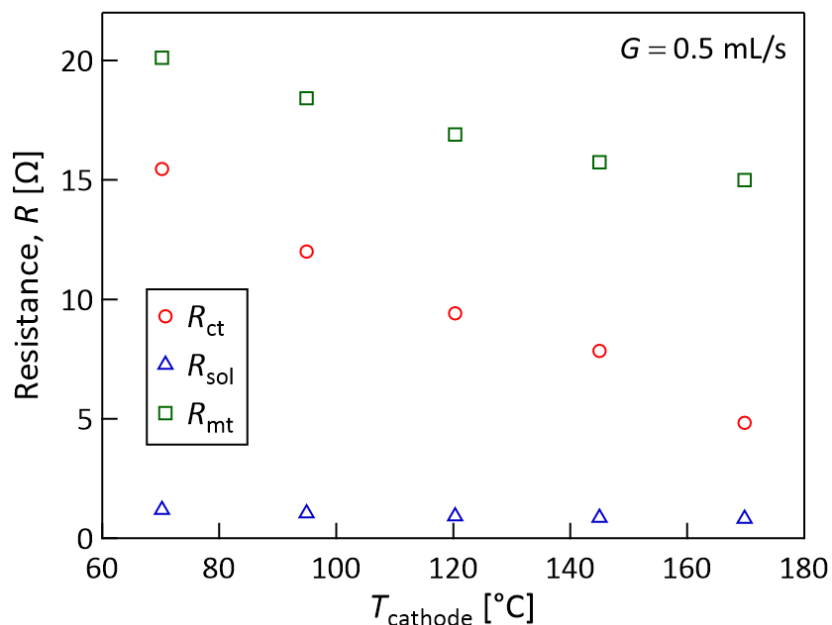


Fig. 3.25 流量 0.5 mL/s, セル入口温度約 25 °C における各種電気抵抗 (電荷移動抵抗  $R_{\text{ct}}$ , 溶液抵抗  $R_{\text{sol}}$ , 物質移動抵抗  $R_{\text{mt}}$ ) のカソード温度依存性.

要因であり, それが高温でより顕著になっていく,  $I-V$  カーブの形状からの考察と一致した.

$R_{\text{ct}}$  の  $T_{\text{cathode}}$  上昇による減少率は最も大きく,  $T_{\text{cathode}} = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$  で 70%減少した. イオン液体中の鉄系錯体の電極表面における酸化還元反応の速度論は, Tachikawa ら<sup>[14]</sup>が外圏型電子移動反応 (Outer-sphere electrochemical reaction<sup>[15]</sup>)の理論<sup>[14]</sup>で説明しており, 電荷移動反応の平衡定数  $k^0 (\propto R_{\text{ct}}^{-1})$  の活性化エネルギーは,

$$k^0 = K_p \kappa_{\text{el}} \nu_n^0 \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger + E_{a(\eta)}}{RT}\right) \quad (3-15)$$

のように再配向エネルギー (Reorganization energy)<sup>[14]</sup>  $\Delta G^\ddagger$  と粘度の活性化エネルギー  $E_{a(\eta)}$  との和 ( $\Delta G^\ddagger + E_{a(\eta)}$ ) となる. ここで,  $K_p$  は前駆体平衡因子 (Precursor equilibrium constant<sup>[14]</sup>, 反応領域における反応物の濃度の, 溶液全体に対する比率),  $\kappa_{\text{el}}$  は電荷伝達係数 (Electronic transmission coefficient<sup>[14]</sup>, 電荷移動反応が起こる確率),  $\nu_n^0$  は核頻度因子 (Nuclear frequency factor<sup>[14]</sup>, 近似的に粘度に反比例) である. 粘度の活性化エネルギーとは, 粘度の逆数である fluidity がアレニウスの式でフィッティングできることが経験的に知られており, その時のフィッティングパラメーターである.

Fig. 3.26 のアレニウスプロットから求めた, 作動流体の  $E_{a(\eta)}$  は 23.5 kJ/mol, 電荷移動抵抗の逆数  $R_{ct}^{-1}$  の活性化エネルギーは 20.5 kJ/mol と近く (室温の熱エネルギーは 2.48 kJ/mol), 本系も電荷移動反応が粘度に支配されていることが明らかになった.

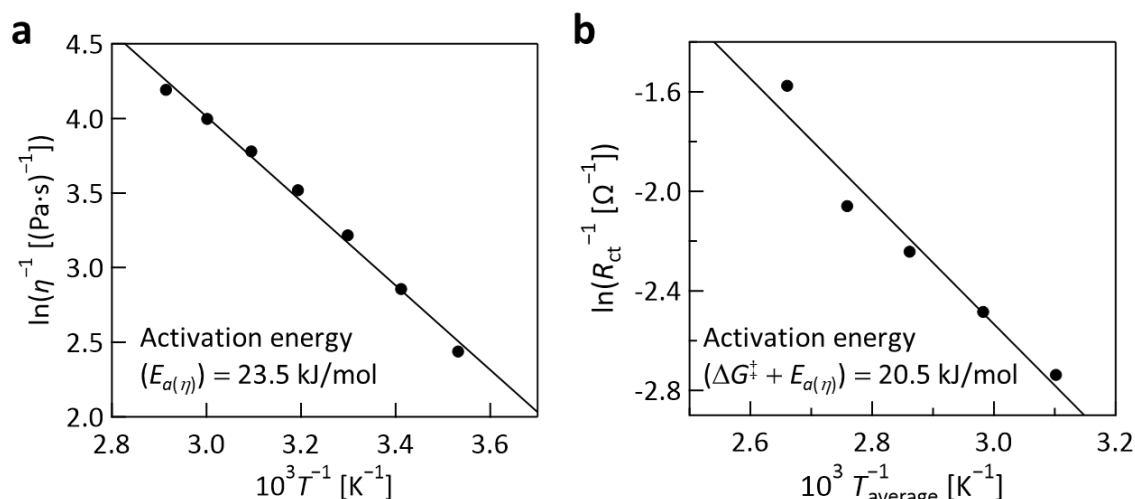


Fig. 3.26 (a)  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  の  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.06 M 溶液における粘度  $\eta$  のアレニウスプロット, (b) Fig. 3.25 における電荷移動抵抗  $R_{ct}$  の逆数 ( $\propto k_0$ ) の二電極平均温度 (アノード及びカソード) に対するアレニウスプロット. それぞれの活性化エネルギーは近似直線の勾配より算出した.

### 3.5.2 冷却性能

次に, Fig. 3.27 に除熱量  $Q$  及び熱伝達率  $h$  のカソード温度依存性を示す. 除熱量は最大 50 W (カソード温度 170 °C, 流量 0.5 mL/s), 対応する除熱密度は 8.6 W/cm<sup>2</sup>, 熱伝達率は 600 W/(m<sup>2</sup>·K) となった.

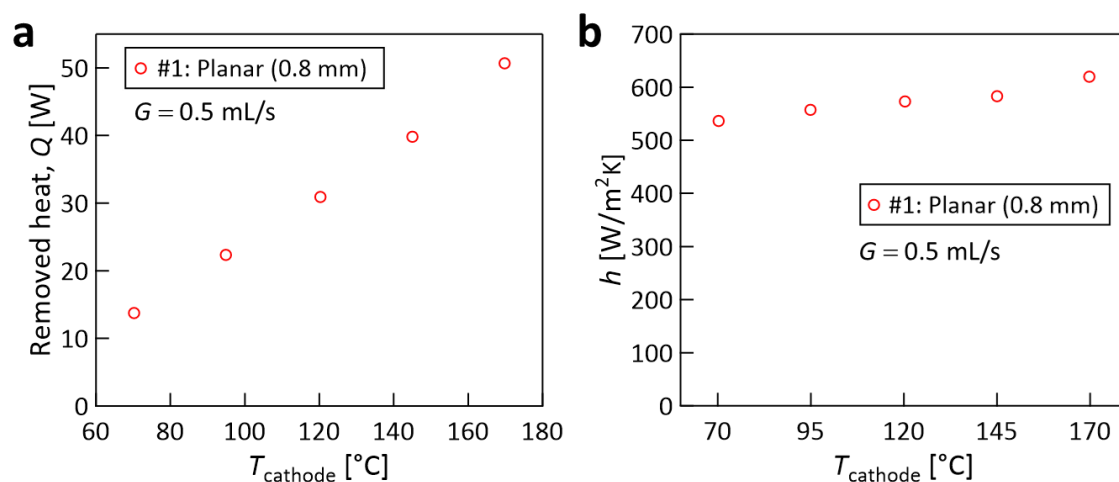


Fig. 3.27 流量 0.5 mL/s, セル入口温度約 25 °C における (a) 除熱量  $Q$ , (b) 熱伝達率  $h$  のカソード温度依存性.



### 3.6 流量の影響

作動流体流量の大小は、電極間流路の液体の平均温度に影響を与える。低流量時には温度が上昇することから電圧の低下と電流の増大が、高流量時には温度が低下することから、電圧の上昇と電流の減少が予想される。発電量は電流と電圧の積であることから、予想が困難である。本項ではカソード温度  $T_{\text{cathode}}$  を 170 °C に設定し、作動流体流量  $G$  を 0.1~0.5 mL/s に変化させたときの発電特性からその影響を明らかにしていく。

### 3.6.1 発電性能

まず Fig. 3.28 に  $I$ - $V$  カurve を示す.  $V_{oc}$  は  $G$  とともに増大し, 予想通り電極間温度差の増大が明らかになった. 一方,  $I_{sc}$  の  $G$  に対する変化は単調ではなかった. しかし, 物質移動律速による限界電流  $I_{lim}$  が観測される  $-400$  mV まで電圧を掃引した結果

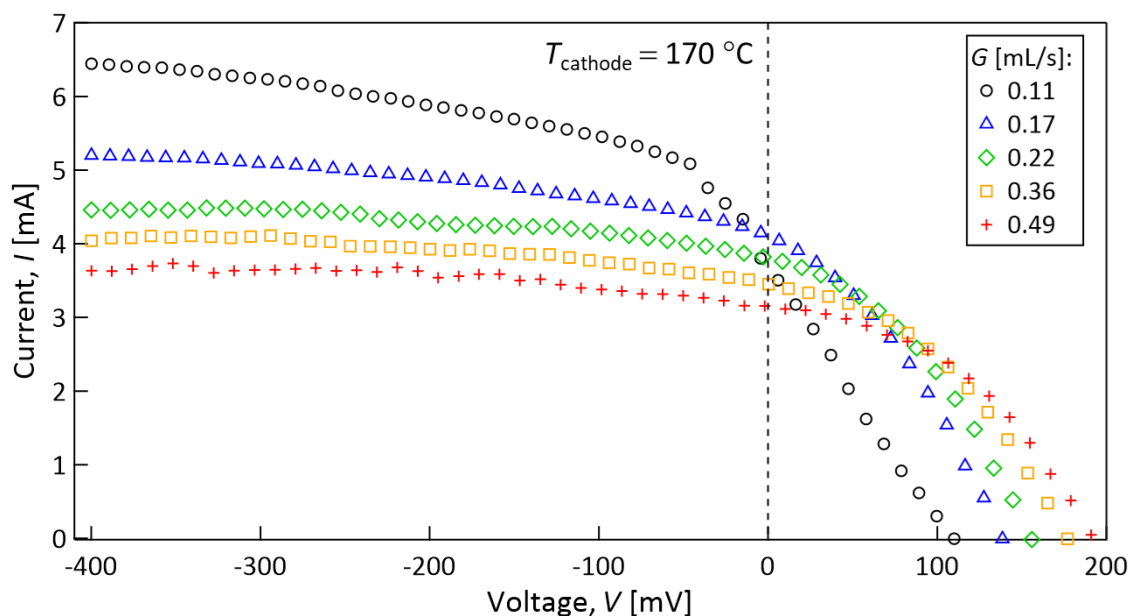


Fig. 3.28 カソード温度 170 °C, セル入口温度約 25 °C で液体流量  $G$  を 0.1 mL/s から 0.5 mL/s まで変化させたときの電流-電圧曲線.

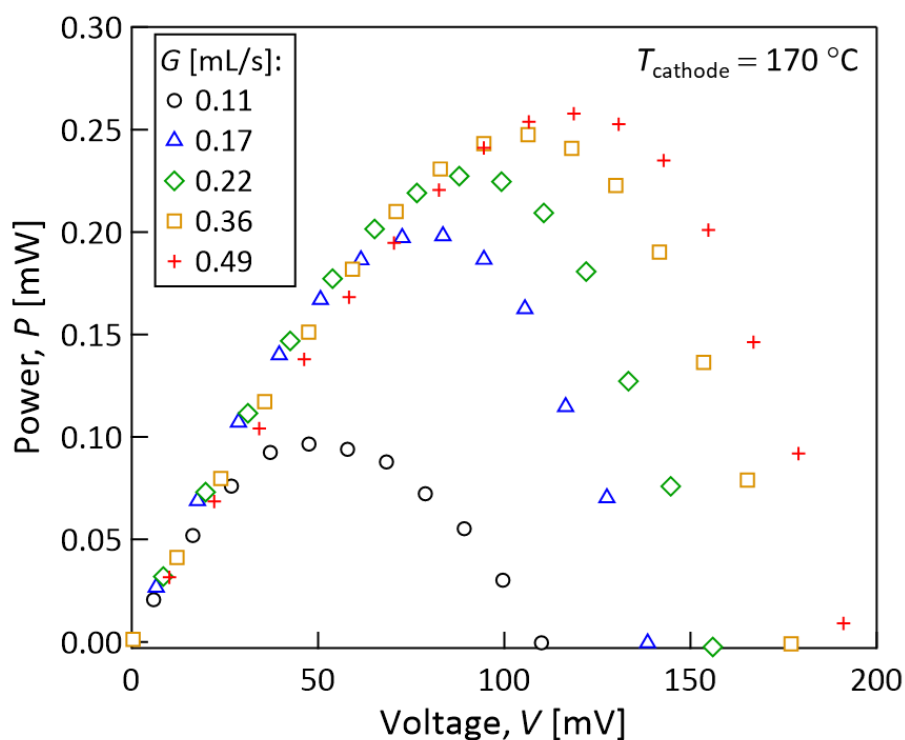


Fig. 3.29 カソード温度 170 °C, セル入口温度約 25 °C で液体流量  $G$  を 0.1 mL/s から 0.5 mL/s まで変化させたときの電力-電圧曲線.

(Fig. 3.28b),  $I_{\text{lim}}$  は  $G$  に対して単調減少を示した. これは予想通り, 液体温度低下による粘度上昇が原因と考えられる. 次に, Fig. 3.29a に  $P$ - $V$  カーブを示す. 本図から各流量の最大発電量  $P_{\text{max}}$  を決定し,  $G$  で整理した結果を Fig. 3.30 に示す. 発電性能は  $G$  と共に増大し, 電圧上昇の効果が電流低下の効果よりも大きいことが明らかになった. すなわち, 低流量 ( $< 0.25$  mL/s) では温度差上昇による電圧増大の効果が支配的だが, 高流量 ( $> 0.25$  mL/s) では液体温度低下による電気抵抗増大の効果が同等になることを示している. この仮説を, 電気抵抗の定量化によって検証した.

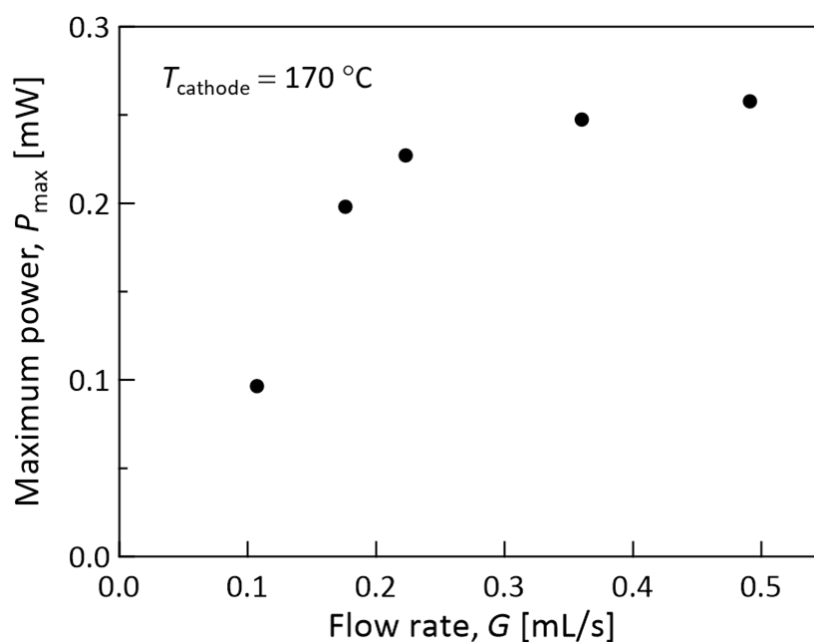


Fig. 3.30 カソード温度 170 °C, セル入口温度約 25 °C における最大発電量  $P_{\text{max}}$  の流量依存性.

### 結果の考察

Fig. 3.31 に発電中の交流インピーダンス計測のナイキスト線図を示す. 本グラフ及び Fig. 3.28b より決定した本系の電気抵抗の流量依存性を Fig. 3.32 に示す.  $G < 0.25$  mL/s における  $R_{\text{mt}}$  の増加率が大きく, 液体温度低下の影響が大きいという上述の仮説と一致する結果となった. また,  $G > 0.25$  mL/s においては  $R_{\text{ct}}$  の増加が大きくなり, アノード温度の低下が示唆される.

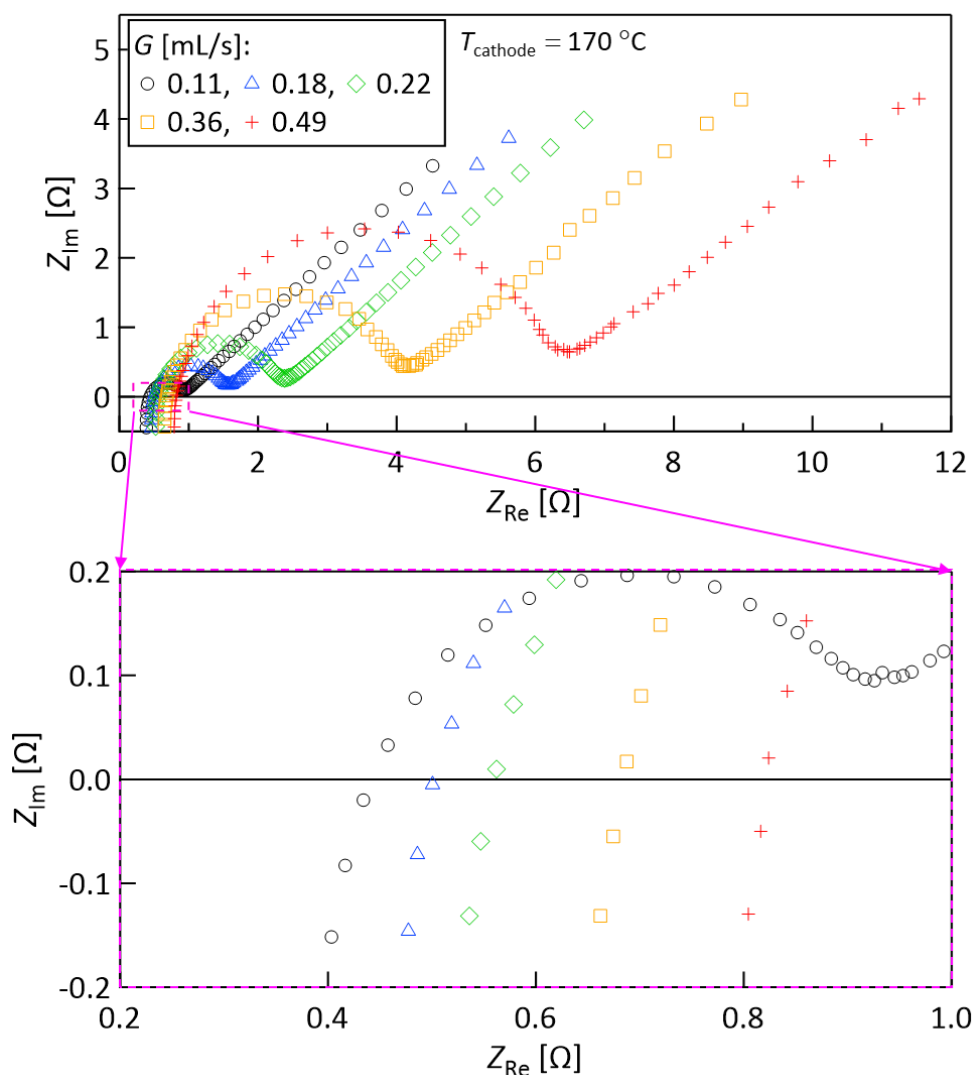


Fig. 3.31 カソード温度 170 °C, セル入口温度約 25 °C におけるテストセルのナイキスト線図の流量依存性.

さらに,  $G$  に伴う  $R_{ct}$  の増大は, 電極間流路の酸化還元対の拡散係数  $D$  の低下も示唆しており, 以下で検証する. 交流インピーダンス計測で得られるインピーダンスの実数成分  $Z_{Re}$ , 虚数成分  $Z_{Im}$  を, それぞれ(角周波数  $\omega$ )<sup>-1/2</sup> で整理すると Fig. 3.33 に示す Randles plot が得られる. 図中の実線は線形フィッティングの結果である.  $Z_{Re}$ ,  $Z_{Im}$  それぞれの直線の勾配は理想的に同一の次式で表される  $\sigma$

$$\sigma = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{D_0 C_0^*}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R^*}} \right) \quad (3-16)$$

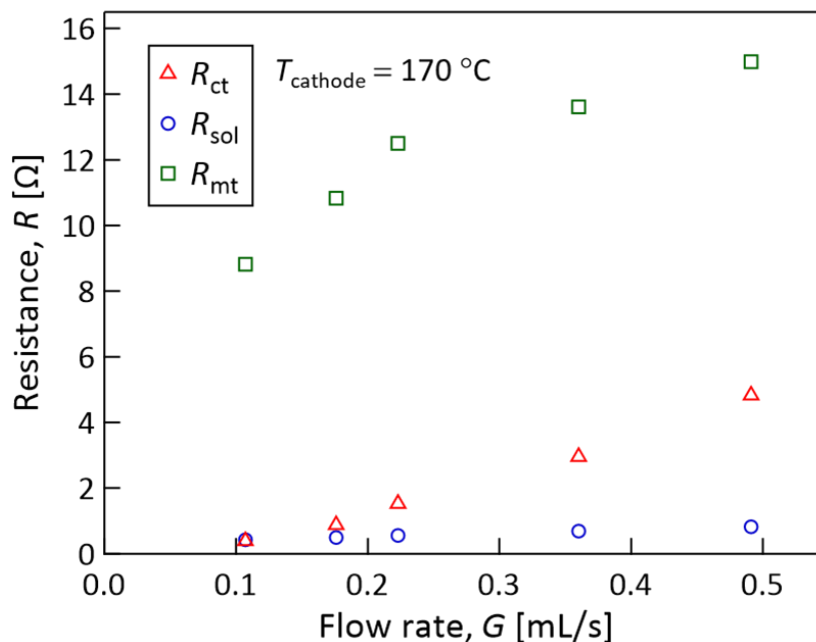


Fig. 3.32 カソード温度 170 °C, セル入口温度 25 °C におけるテストセルの各種電気抵抗 (電荷移動抵抗  $R_{ct}$ , 溶液抵抗  $R_{sol}$ , 物質移動抵抗  $R_{mt}$ ) の流量依存性.

になることが知られている. ここで,  $D_O$ ,  $D_R$  はそれぞれ酸化種と還元種の拡散係数,  $C_O^*$ ,  $C_R^*$  は酸化種と還元種の作動流体バルク濃度である. 本系では, 酸化種と還元種は同一濃度で溶解させているため,  $C_O^* = C_R^*$  である. 一方,  $D_O$ ,  $D_R$  は一般的に異なる<sup>[16]</sup> が, 本系は差が小さいことが報告されている<sup>[1]</sup>. 実際, Fig. 3.34 の電極#2 (平板, 2.2 mm) で  $T_{cathode} = 170\text{ °C}$ ,  $G = 0.5\text{ mL/s}$  において酸化方向及び還元方向それぞれの限界電流の絶対値がおおよそ等しくなり, 拡散係数も同程度であることが示唆されている. そこで本研究では  $D_O = D_R = D$  と仮定し, 交流インピーダンス計測から  $D$  を求める次式

$$D = 2 \left( \frac{RT}{C\sigma F^2 A} \right)^2 \quad (3-17)$$

を得た. Fig. 3.35 に式3-17から決定した  $D$  の流量依存性を示す.  $R_{ct}$  の増大に対応した  $D$  の低下が確認できた. 以上では  $D$  を電気化学計測より求めたが, 次に流体力学的にも算出する. 低レイノルズ数流れの溶質の拡散係数  $D$  は, Stokes-Einstein 則より, 次式

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (3-18)$$

### 第3章 高イオン伝導溶媒を用いたフロー熱電変換システムの構築とその性能解明

で表される. ここで  $k_B$  はボルツマン定数 [J/K],  $\eta$  は粘度 [Pa·s],  $r$  は溶質の半径 [m] である. したがって,  $D$  は  $(T/\eta)$  に比例すると予想される. 電極間流路における  $T, \eta$  それぞれの体積平均を熱流体シミュレーションで求めた結果, Fig. 3.35 のように  $D$  と同一の形状となった. 以上から, 流量増大に伴う電流の減少 (Fig. 3.28) 及び電荷移動抵抗  $R_{ct}$ , 物質移動抵抗  $R_{mt}$  の増大 (Fig. 3.32) は液体粘度の上昇が主な原因ということが明らかになった.

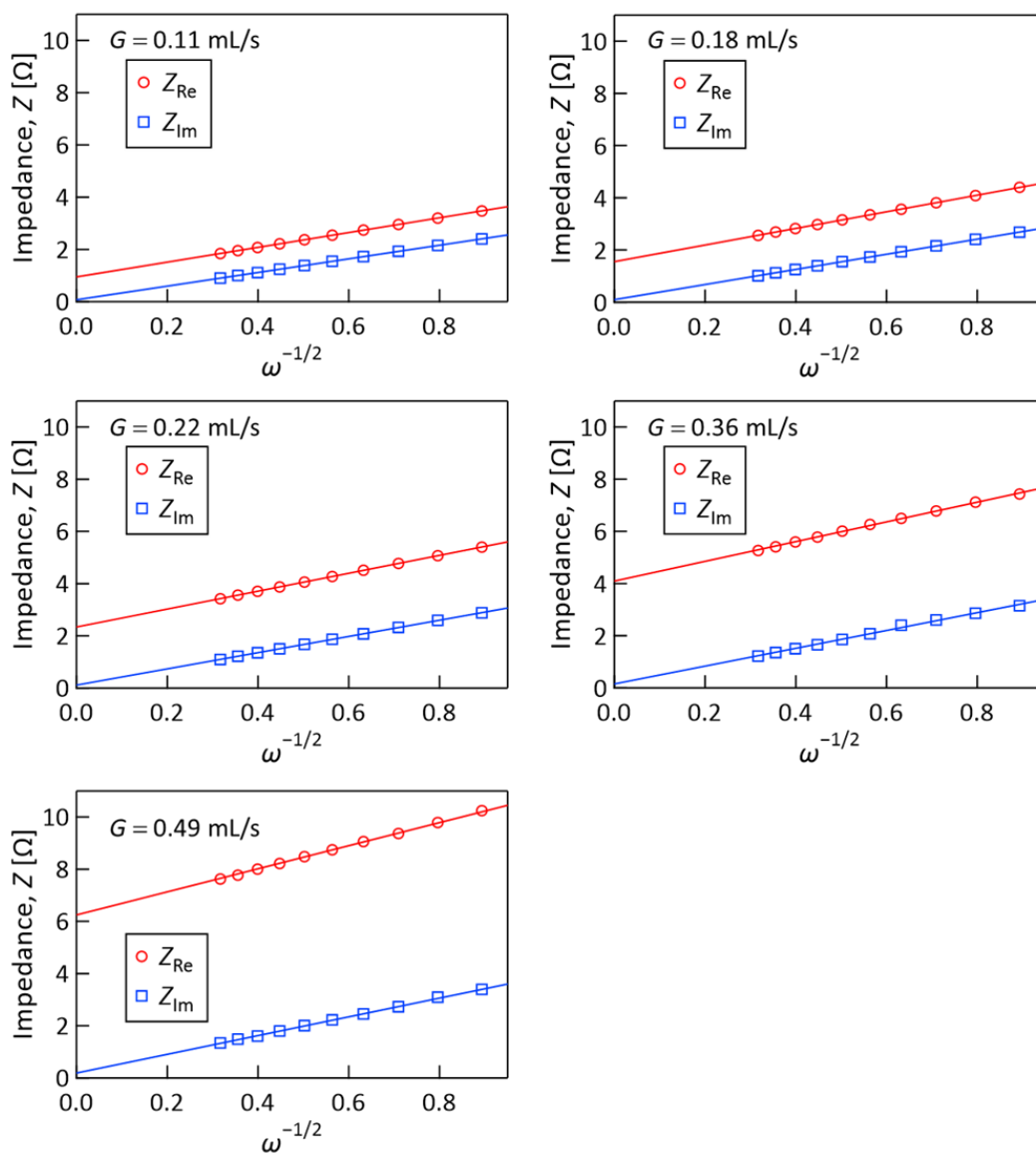


Fig. 3.33 カソード温度 170 °C, セル入口温度 25 °C, 流量 0.1–0.5 mL/s における Randles plot.

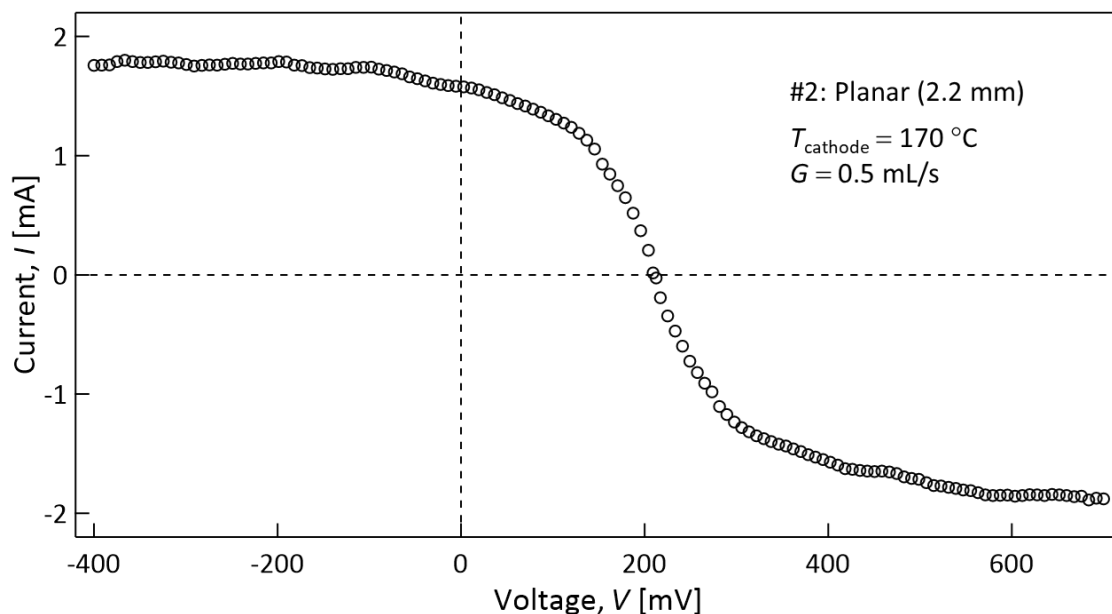


Fig. 3.34 電極#2(平板, 2.2 mm)を使用し, カソード温度 170 °C, セル入口温度 26 °C, 流量 0.5 mL/s において電圧を正負方向それぞれに掃引した  $I$ - $V$  カーブ.

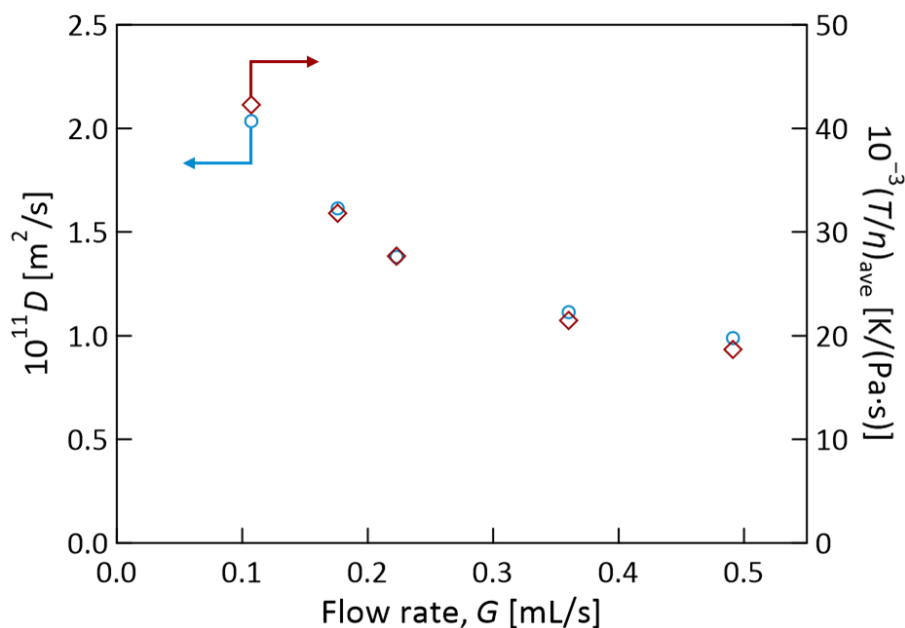


Fig. 3.35 電極間流路におけるカソード温度 170 °C のときの酸化還元対の拡散係数  $D$  (左軸) 及び(液体温度の体積平均)/(液体粘度の体積平均) (右軸)の流量依存性.

### 3.6.2 冷却性能

Fig. 3.36 に, 前項の発電と同時に行っている除熱量  $Q$  及び熱伝達率  $h$  の流量依存性を示す. 流量に対する除熱量の変化は非線形を示し, 熱伝達率が流量に正の依存性を示す.

を有することが明らかになった。これは、液体温度に起因する熱抵抗(式(3-14))が、流量増大と共に低下することが原因である。

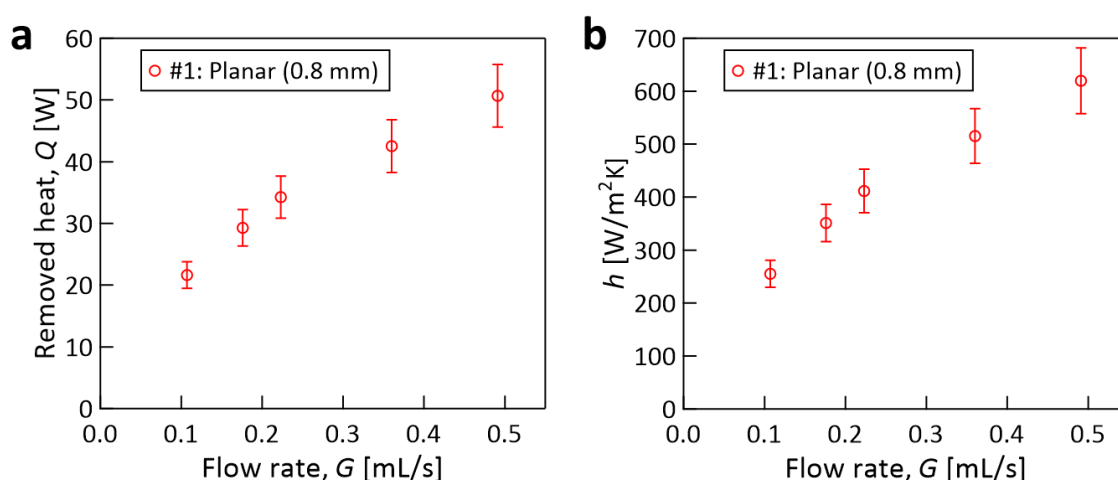


Fig. 3.36 カソード温度 170 °C, セル入口温度 25 °C, 流量 0.1–0.5 mL/s における(a)除熱量  $Q$  及び (b)熱伝達率  $h$  の流量依存性. エラーバーは計測誤差を考慮し, 値の 10%とした.

### 3.7 一定熱流束加熱の条件の場合の考察

以上では、実験の便宜上高温壁面であるカソード電極を一定温度条件としたが、第1章で述べたように本研究コンセプトは強制対流冷却と熱化学発電の統合であり、実際の運営においては一定熱流束条件に適用することになる。そこで、一定熱流束条件で実験を行った場合に除熱と発電の挙動がどうなるかという点、及び最適な運転条件の設定方法について本節で議論する。

本節では、これまでに得られた実験結果から除熱量が約 40 W となった電極#1 の 2 種類の条件 ( $T_{\text{cathode}} = 145 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $G = 0.5 \text{ mL/s}$ ,  $Q = 39.8 \text{ W}$  と  $T_{\text{cathode}} = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $G = 0.36 \text{ mL/s}$ ,  $Q = 42.5 \text{ W}$ ) における結果を比較し、本コンセプトを熱流束一定の条件で運転した場合の結果の予想を議論する。

まず、熱流束一定では Fig. 3.37a に示すように排熱面温度(本実験では  $T_{\text{cathode}}$ )が流量減少に伴って上昇する。Fig. 3.37b が示すように、 $T_{\text{cathode}}$  の上昇は発電量を増大させるため、熱流束一定の条件では流量減少によって発電量が增大する(Fig. 3.37c)。すなわち、与えられた熱量の下、なるべく高い温度での運転が高い性能を発揮する。また、流量の減少は、液体のセル通過に要する流体力学仕事  $W_{\text{pump}}$  も減少させる。



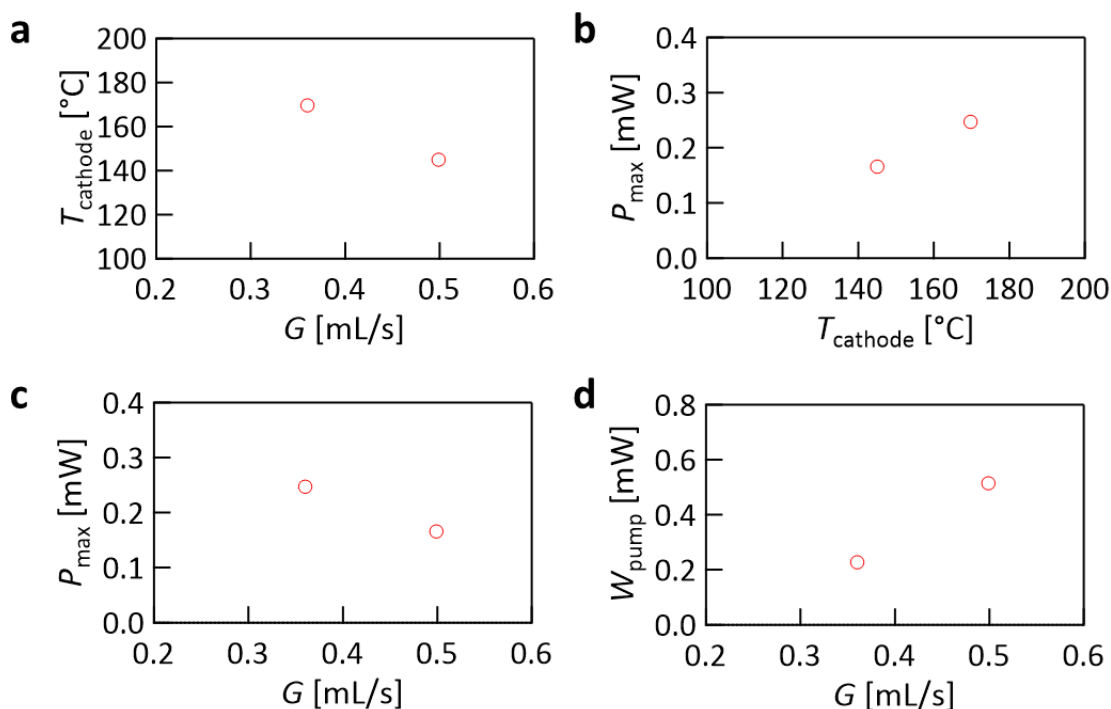


Fig. 3.37 除熱量約 40 W における(a)カソード温度  $T_{\text{cathode}}$  の流量依存性, (b)発電量  $P_{\text{max}}$  のカソード温度依存性, (c)発電量  $P_{\text{max}}$  の流量依存性, (d)セル通過の流体力学仕事  $W_{\text{pump}}$  の流量依存性.

一方、実際の冷却場面では、熱流束が規定される他に、表面温度の設計で規定される上限温度が存在する。すなわち、本コンセプトを一定熱流束壁面の実際の場面で使用するとき、表面温度と流量で与えられる運転条件について、表面温度を設計で規定される上限温度とした場合、Fig. 3.38a の赤矢印のようにして赤字の流量  $G^*$  が定まる。すると、Fig. 3.38b の赤矢印のように赤字の発電量  $P^*$  が定まり、Fig. 3.38c の赤矢印から赤字のポンプ仕事  $W_{\text{pump}}^*$  が定まる。次に、流量を増大した場合を考えると、Fig. 3.38a の青字の  $G'$  に増大し、青矢印のようにして青字の表面温度  $T'$  へと低下する。このとき、Fig. 3.38b 中の青矢印で発電量が青字の  $P'$  に減少し、Fig. 3.38c 中の青矢印からポンプ仕事が増大し、発電量とポンプ仕事とともに性能低下の方向へ変化する。すなわち、表面温度を設計で規定される上限温度とした場合が最適条件(発電量最大、ポンプ仕事最小)として一意に定まる。

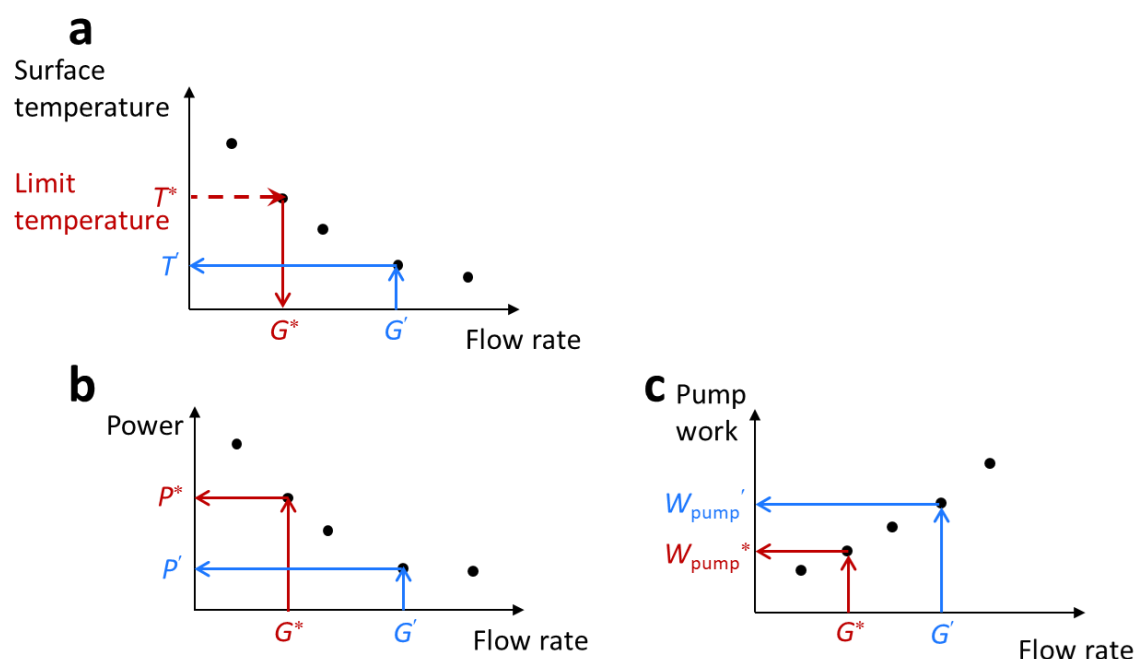


Fig. 3.38 一定熱流束加熱条件において運転条件が一意に定まることを示す模式図. (a)表面温度の流量依存性, (b)発電量の流量依存性, (c)ポンプ仕事の流量依存性.

### 3.8 連続使用に対する耐久性

本研究の提案技術が想定する適用先は連続運転が前提となるため、提案技術が連続使用に対する耐久性を有することが必要となる。そこで本節では、本研究で構築したシステムを連続運転した前後の発電特性及び吸光度の計測結果を議論する。

作動流体に  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.06 M の  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  電解液を約 15 mL 使用し、電極に #2: 2.2 mm を使用した。実験は、1 日目に発電実験使用前の電解液の光吸収スペクトルを計測 → 発電実験を 8 時間連続で実施 (Fig. 3.39a, 流量を 0.5 mL/s に固定し、カソード温度を 70 °C に 3 時間保持 → 95 °C に 1 時間保持 → 170 °C に 4 時間保持) → システムを分解せずに 16 時間、室温で静置 → 2 日目に初日と同条件の発電実験を 4 時間連続で実施 (Fig. 3.39b, 流量を 0.5 mL/s に固定し、カソード温度を 170 °C に 4 時間保持) → システムを分解後に回収した電解液の光吸収スペクトルを計測、で行った。光吸収スペクトル計測は、計測範囲における吸光度が小さい光路長 1 mm の石英セルを使用し、計測可能な範囲に吸光度を調整するためにメタノールで 200 倍希釈した溶液を計測した。

### 第3章 高イオン伝導溶媒を用いたフロー熱電変換システムの構築とその性能解明

発電特性を示す電流-電圧曲線は, Fig. 3.40a に示すように合計 12 時間の加熱と 16 時間の静置によらずほぼ一致し, 発電性能の劣化が小さいことが示された. また, 発電実験前後の紫外-可視吸光度スペクトルも Fig. 3.40b に示すように変化が小さく, 電解液の劣化が小さいことも示された. したがって, 電極表面を白金スパッタし, セル構造体を PTFE 樹脂で構成した本システムにおける本提案技術の耐久性は高いといえる.

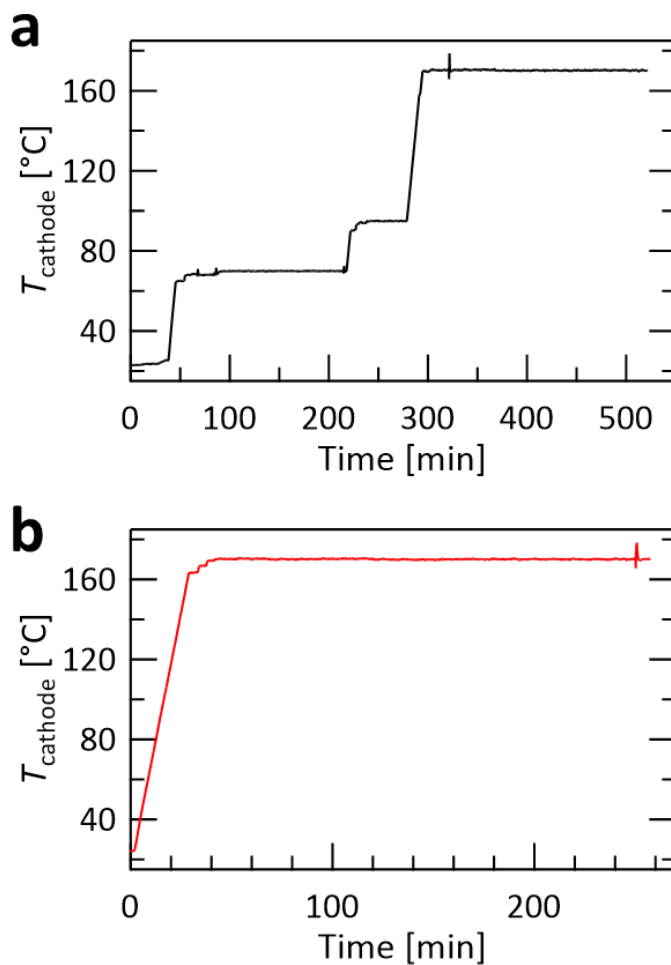


Fig. 3.39 流量を 0.5 mL/s に保ち, 実験条件として制御したカソード温度  $T_{\text{cathode}}$  の時間変化. (a)1 日目, (b)2 日目.

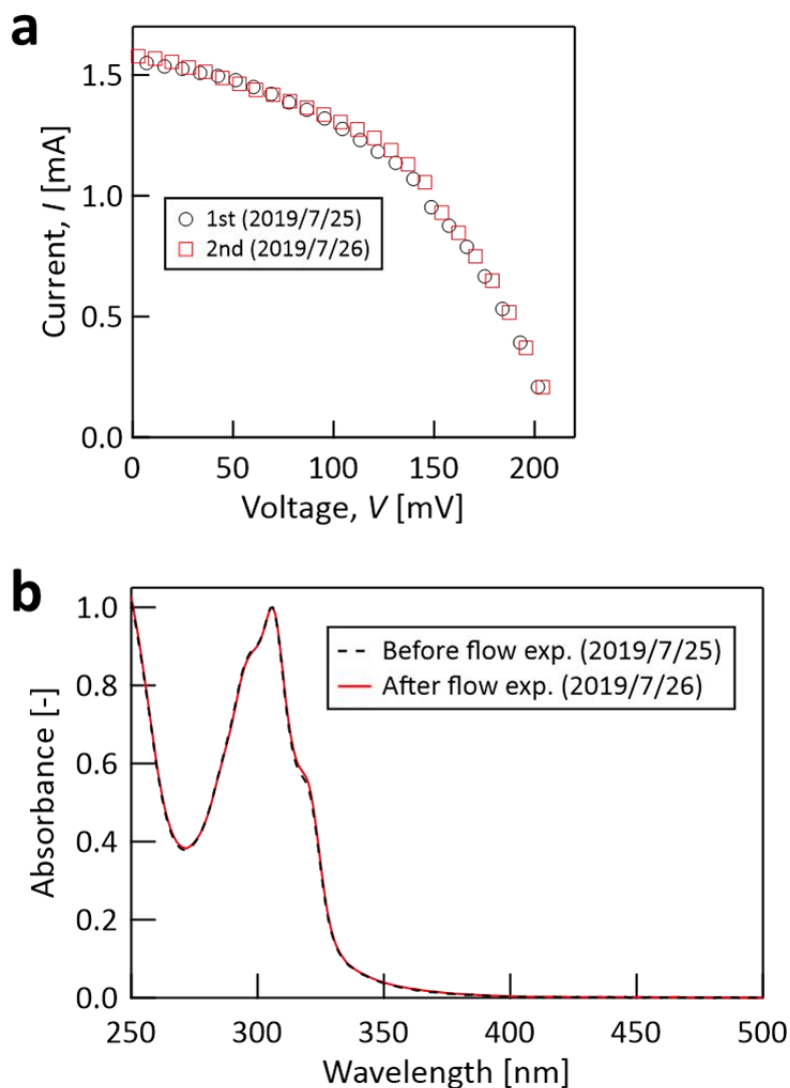


Fig. 3.40 レドックスフロー熱電変換の連続使用に対する耐久性. (a)カソード#2 (2.2 mm),  $T_{\text{cathode}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $G \approx 0.5\text{ mL/s}$  の条件で同一セットアップのまま計測した電流-電圧曲線の経時安定性, (b)発電実験前後の紫外-可視吸光スペクトル(光路長 1 mm, メタノール 200 倍希釈, 500 nm の吸光度を 0 に設定後, ピーク波長 306 nm の値で吸光度を規格化).

### 3.9 本系の性能評価指標の導入と適用

これまで, 検証した 3 種類の電極形状で, 最大の発電量と除熱量を有する電極#1 (平板形状, 電極間距離 0.8 mm) が最高の性能を有するとしてきた. しかし, #1 は水力直径が最小の形状であるため, 圧力損失が最大になるはずであり, 冷却・発電に必要な流体駆動仕事が増大になると考えられる. 作動流体をテストセルに通過させるための流体力学仕事  $W_{\text{pump}}$  は, 流体流量  $G$  [mL/s] とセル通過の圧力損失  $\Delta P$  [Pa] を用いて, 次式

$$W_{\text{pump}} = G\Delta P \quad (2-7)$$

で求められる. 式(2-7)はポンピングロスや, セル以外の区間の圧力損失を考慮していない, 理想的な状況であることに注意が必要である. これは, 熱機関の理論効率上限がカルノー効率によって与えられることと同様の, 理論的な上限を考えることに等しい.

一方, 一般的な熱電素子や熱化学発電では, 性能評価が  $\phi \equiv (\text{発電量 } P)/(\text{入力熱量 } Q)$  で行われることが多い. ここで, 本系の  $\phi$  を比較してみると,  $T_{\text{cathode}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G \cong 0.5 \text{ mL/s}$  の条件では, 電極#1, 2, 3 でそれぞれ  $5.1 \times 10^{-6}$ ,  $4.7 \times 10^{-6}$ ,  $5.8 \times 10^{-6}$  となる. もし  $\phi$  の大小で性能を評価すれば, #3 > #1 > #2 の順番となり, 最大の冷却性能(本技術の主目的)を有する#1 が 2 番目になってしまい, 正当な評価とならない. この原因は, Fig. 1.20 下の模式図のように本系の入力熱量  $Q$  は大部分が対流冷却の媒体に除去され, 対向電極へ届く  $Q'$  は  $Q$  の 1%程度となることである. 電極#1 で  $T_{\text{cathode}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G \cong 0.5 \text{ mL/s}$  の実験結果に合わせて行った熱流体シミュレーションの結果(Fig. 2.6a)で, 温度境界層がアノードに到達せず, カソードの排熱の大部分が作動流体によって除去されていることが示されている. また,  $P/Q'$  ( $T_{\text{cathode}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G \cong 0.5 \text{ mL/s}$ ) は各電極でそれぞれ,  $5.6 \times 10^{-4}$ ,  $4.0 \times 10^{-4}$ ,  $7.0 \times 10^{-4}$  となる.

そこで, セル通過の流体力学仕事  $W_{\text{pump}}$  に対する発電量のゲイン  $\Lambda$ ,

$$\Lambda = \frac{P_{\text{max}}}{W_{\text{pump}}} = \frac{P_{\text{max}}}{G\Delta P} \quad (3-19)$$

を導入し, 評価に用いる.  $\Lambda > 1$  は冷却に必要なエネルギー以上の発電を意味し, 排熱回収技術の副次電源としての有効性を示す. 本研究では  $\Delta P$  について, 次の 2 個の理由により, 実験結果を再現する熱流体シミュレーションの結果を使用した. (i)  $Re < 3$  の層流流れであり, 計算の定量性が高いと判断した, (ii) セルが小型, 流量が少ないため, 圧力が小さく, 正確な計測が困難であった. Fig. 3.41a に 3 電極の  $T_{\text{cathode}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$  におけるゲイン  $\Lambda$  の流量依存性を示す.  $G < 0.3 \text{ mL/s}$  では  $\Lambda > 1$  となり, 本技術のコンセプトが実証され, 従来は冷却によって散逸していた熱エネルギーのエクセルギーの一部回収の有効性が示された. 一方,  $G > 0.3 \text{ mL/s}$  で  $\Lambda < 1$  となるのは,  $W_{\text{pump}}$  の増大に加えて,  $P_{\text{max}}$  の増加が鈍化している(Fig. 3.29)ことも原因だと考えられる. また, Fig. 3.41a は, 全ての電極形状の  $\Lambda$  がほぼ同一の流量依存性を有することを示している. すなわち, 電極形状に関係なく, より多くの発電量のためにはより多くの流体仕事が必要となること, ま

### 第3章 高イオン伝導溶媒を用いたフロー熱電変換システムの構築とその性能解明

たこの性能を向上させるには電極形状以外の改善が必要である。実際、今回のシミュレーションにおいて、セルの入口-出口間の細い管路部分の圧力損失が全体の半分以上を占めていることが判明しており、今後のセル設計の改善指針の一つとなっている。

$\Lambda$ は発電量に注目した無次元数であり、次に除熱量  $Q$  も含めた性能評価を行う。無次元数として、 $\Theta$ を次式のように導入する。

$$\Theta = \left( \frac{P_{\max} Q}{W_{\text{pump}}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-20)$$

Fig. 3.41b に 3 電極の  $T_{\text{cathode}} = 170^\circ\text{C}$  における計算結果を示す。 $\Lambda$ と同様に、全ての電極形状が同一の曲線上にあり、冷却性能も流体仕事を代償として必要とすること、及び電極形状以外で性能向上していく必要があることが明らかになった。

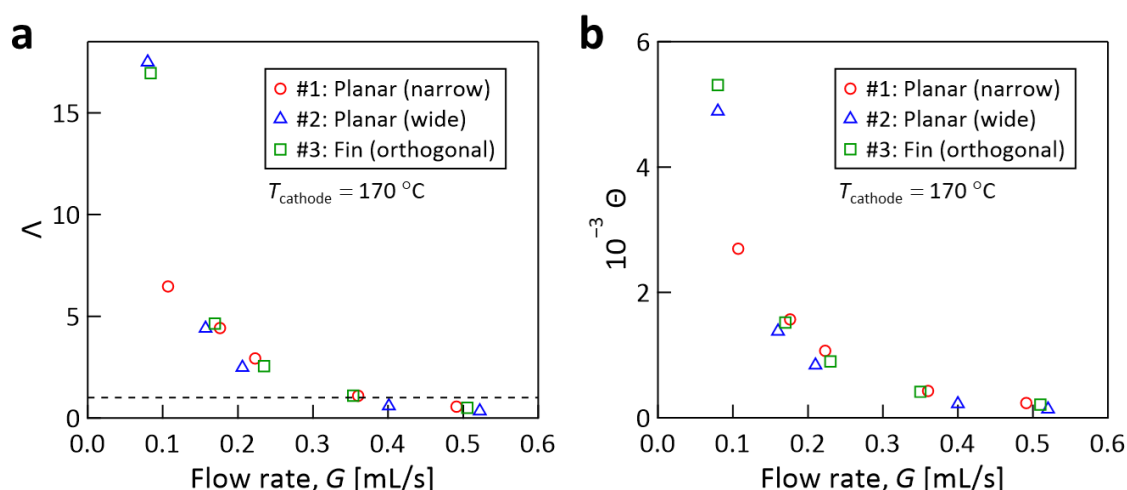


Fig. 3.41 カソード温度  $170^\circ\text{C}$ 、セル入口温度  $26^\circ\text{C}$  における 3 種類の電極の(a)ゲイン $\Lambda$ 、(b)除熱量を含めた無次元数 $\Theta$ の流量依存性。

### 3.10 本章で得られた知見のまとめ

本章では、レドックスフロー熱電変換の作動流体の溶媒に常温熔融塩であるイオン液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ を使用し、以下の知見を得た。

- 排熱面を積極的に冷却(熱伝達率  $600 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ )しながら  $0.26 \text{ mW}$ 、密度  $0.44 \text{ W}/\text{m}^2$  での発電が実現された。

### 第3章 高イオン伝導溶媒を用いたフロー熱電変換システムの構築とその性能解明

- 電極間流路の水力直径の低減が発電性能と冷却性能をそれぞれ向上させる事が見出された。
- 低流量 (0.3 mL/s 以下) 条件で, 作動流体をセルに通過させる流体力学仕事を上回る発電量が得られ, 本技術が実証された。
- 作動流体のセル通過に要する流体力学仕事に対する発電量のゲイン $\Lambda$ は流路形状に依存しないことが見出され, 電極間流路以外の圧力損失の低減が必要であることが明らかになった。
- 除熱量を含めた無次元数 $\Theta$ も流路形状に依存しないことが見出された。発電性能・冷却性能の向上と流路の圧力損失がトレードオフの関係にあることが明らかになった。

#### 本章に関する情報

本章の内容の一部は *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 25838–25848 (2019) 及び *Thermal Science and Engineering* **28**, 15–28 (2020) で発行された論文を含む。

#### 第3章の参考文献

- [1] T. J. Abraham, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “High Seebeck Coefficient Redox Ionic Liquid Electrolytes for Thermal Energy Harvesting,” *Energy Environ. Sci.* **6**, 2639 (2013).
- [2] T. J. Abraham, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Seebeck Coefficients in Ionic Liquids –Prospects for Thermo-Electrochemical Cells,” *Chem. Commun.* **47**, 6260 (2011).
- [3] J. T. Hupp and M. J. Weaver, “Solvent, Ligand, and Ionic Charge Effects on Reaction Entropies for Simple Transition-Metal Redox Couples,” *Inorg. Chem.* **23**, 3639–3644 (1984).
- [4] M. F. Dupont, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Thermo-Electrochemical Cells for Waste Heat Harvesting – Progress and Perspectives,” *Chem. Commun.* **53**, 6288–6302 (2017).
- [5] J. He, D. Al-Masri, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Temperature Dependence of the Electrode Potential of a Cobalt-Based Redox Couple in Ionic Liquid Electrolytes for Thermal Energy Harvesting,” *Faraday Discuss.* **190**, 205–218 (2016).

- [6] Y. Katayama, S. Nakayama, N. Tachikawa, and K. Yoshii, “Electrochemical Behavior of Tris(2,2'-Bipyridine)Cobalt Complex in Some Ionic Liquids,” *ECS Trans.* **75**, 497–505 (2016).
- [7] D. H. Macartney and N. Sutin, “Electron-Exchange Rates of Polypyridine Complexes: Electron-Transfer Reactions Involving the Tris(Polypyridine)Nickel(II/III) Couple in Acidic Aqueous Media,” *Inorg. Chem.* **22**, 3530–3534 (1983).
- [8] K. Tomiyasu, Y. Kubota, S. Shimomura, M. Onodera, S.-I. Koyama, T. Nojima, S. Ishihara, H. Nakao, and Y. Murakami, “Spin-State Responses to Light Impurity Substitution in Low-Spin Perovskite LaCoO<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B* **87**, 224409 (2013).
- [9] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen, “Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids,” *Thermochim. Acta* **357–358**, 97–102 (2000).
- [10] M. P. S. Mousavi, B. E. Wilson, S. Kashefolgheta, E. L. Anderson, S. He, P. Bühlmann, and A. Stein, “Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures That Optimize Specific Energy,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 3396–3406 (2016).
- [11] 日本産業規格, “JIS C 1602: 熱電対.” 2015.
- [12] 日本産業規格, “JIS B 0405 普通公差—第1部:個々に公差の指示がない長さ寸法及び角度寸法に対する公差.” 1991.
- [13] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, Weinheim, 2001.
- [14] N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrode Kinetics of Some Iron Complexes in an Imide-Type Room-Temperature Ionic Liquid,” *J. Electrochem. Soc.* **154**, F211 (2007).
- [15] J. T. Hupp and M. J. Weaver, “The Frequency Factor for Outer-Sphere Electrochemical Reactions,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **152**, 1–14 (1983).
- [16] Y. Katayama, S. Nakayama, N. Tachikawa, and K. Yoshii, “Electrochemical Behavior of Tris(2,2'-Bipyridine)Cobalt Complex in Some Ionic Liquids,” *J. Electrochem. Soc.* **164**, H5286–H5291 (2017).





## 第4章

# 低粘度高沸点溶媒を 用いることによるシステム性能の向上

### 4.1 本章のイントロダクション

本章は 7 節からなり, 前章で明らかになった性能支配要因である物質輸送を改善するため, 低粘度高沸点溶媒を使用して高物質輸送を追求した結果が示される. まず 4.1 節では溶媒の選定及びイオン液体を希釈した場合の発電性能が示され, 低粘度高沸点溶媒のみを溶媒とする作動流体が最大の性能を有することが示される. 4.2 節では実験方法が示される. 続く 4.3 節では, 低粘度高沸点溶媒を使用した作動流体の物性が示され, レドックスフロー熱電変換に有用であることが明らかにされる. そして 4.4 節でレドックスフロー熱電変換の発電性能・冷却性能のカソード温度依存性が示される. さらに 4.5 節で流量依存性も示され, 低粘度化による物質輸送促進の利点が明らかにされる. そして 4.6 節で性能評価指標の適用が示され, 本提案技術で将来的に冷却システム全体の電力を発電する可能性が議論される. 最後に 4.7 節では, 本章で得られた知見がまとめられる.

#### 4.1.1 低粘度高沸点溶媒の選定

前章でイオン液体を溶媒とした電解液を作製し, これを作動流体として用いてレドックスフロー熱電変換のコンセプトを実証した. また, 発電時の各種電気抵抗の定量化により, 作動流体中の酸化還元対の物質移動が発電を制限していることが明らかになり, 発電性能向上の指針として, 物質輸送の促進を見出していた. そこで本章では, 作動流体の溶媒の低粘度化による物質輸送の促進をおこなった. また, 本技術の適用先温度は 200 °C 以下の排熱面としているため, 使用する溶媒の沸点が 200 °C 以上となることを選定方針とした.

前述の方針と合わせて, 溶媒の選定方針は次のように定めた. (i)水程度の低粘度(1 mP·s 程度)であること (ii)高沸点(200 °C 以上)であること (iii)電気化学的に安定(4 V 以上)であること (iv)大量生産されており, 価格が安いこと (v)毒物及び劇物取締法に非該当であること. 以上の選択方針でまとめた, 電気化学で広く使用されている複数の溶媒の物性を Table 4.1<sup>[1,2]}</sup>に示す. Fig. 4.2 の沸点を粘度に対してプロットしたグラフが示すように, 溶媒の高沸点化に伴う高粘度化の傾向があるが,  $\gamma$ -Butyrolactone (GBL) は高沸点と低粘度のバランスが優れていた. GBL は水と同程度の低粘度(1.7 mPa·s @ 25 °C)かつ比較的高い沸点(204 °C)と広い電位窓(8.2 V (tetraethylammonium

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

tetrafluoroborate を 0.65 M で溶解させ、直径 3 mm glassy carbon rods を電極に使用した場合))を有する有機溶媒<sup>[2]</sup>である。さらに、工業利用されていることから大量生産されており、比較的安価 (2500–4300 USD/ton<sup>[3]</sup>, 電気化学で広く使用されている Acetonitrile が 3800 USD/ton<sup>[4]</sup>)かつ毒物及び劇物取締法に非該当であり、本技術の溶媒として適当な性質を有していると判断した。したがって、本章では GBL を使用する。

なお、GBL よりも高沸点である Propylene carbonate (PC, 炭酸プロピレン) を使用しなかった理由は、(i)粘度が GBL よりも高い(2.5/1.7 = 1.5倍)ことと、(ii)Ue がリチウム塩や第四級アンモニウム塩を用いた電解液において、PC よりも GBL の導電率が高くなることを報告<sup>[5]</sup>しているためである。

Table 4.1 電気化学で広く使用されている溶媒の物性.

Solvent	Boiling point [°C]	Melting point [°C]	Viscosity <sup>a</sup> [mPa·s]	Permittivity <sup>a</sup> [F/m]
Propylene carbonate (PC) <sup>[1]</sup>	241	-49	2.5	64
Ethylene carbonate (EC) <sup>[1]</sup>	238	36	90	90
$\gamma$ -Butyrolactone (GBL) <sup>[2]</sup>	204	-44	1.7	42
Water <sup>[1]</sup>	100	0	0.89	78
Acetonitrile (ACN) <sup>[2]</sup>	82	-49	0.3	36

<sup>a</sup> Measured at 25 °C.

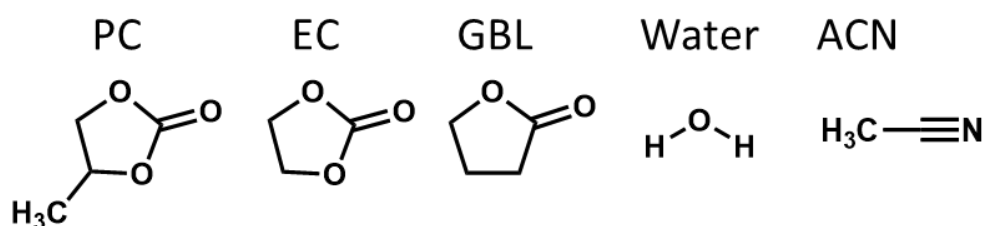


Fig. 4.1 Table 4.1 で示した各溶媒の分子構造.

## 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

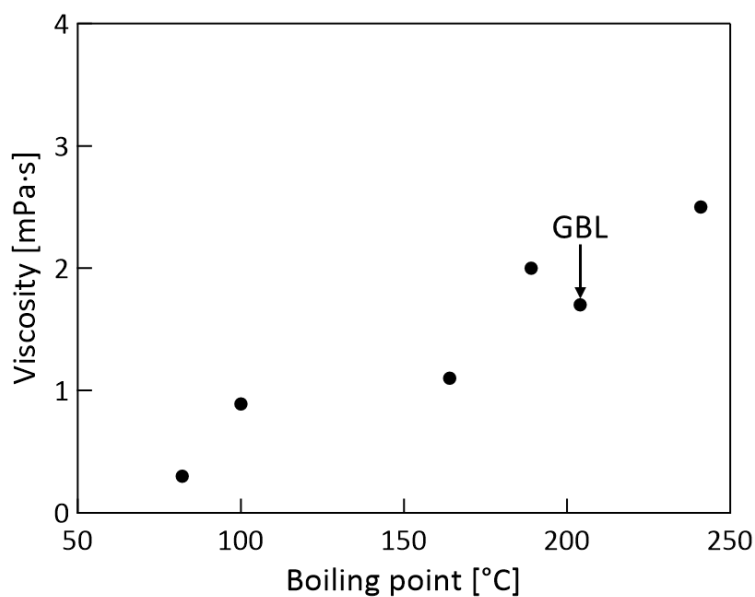


Fig. 4.2 Table 4.1 で示した主要な溶媒の粘度と沸点.

### 4.1.2 イオン液体と低粘度高沸点溶媒の混合

低粘度高沸点溶媒として GBL を選定したが、GBL は導電性を有さない絶縁性の液体である。そのため、GBL のみを溶媒とすると電解液の溶液抵抗がイオン液体を使用した場合よりも大きくなり、発電性能を低下させることが考えられる。そこで、イオン液体との混合により最大の発電性能を発揮すると考え、2 種の溶媒を混合し、この混合溶媒に酸化還元対を溶解させて電解液を作製し、レドックスフロー熱電変換の発電実験を行い、その最大発電量で溶媒混合比率の性能評価を行った。

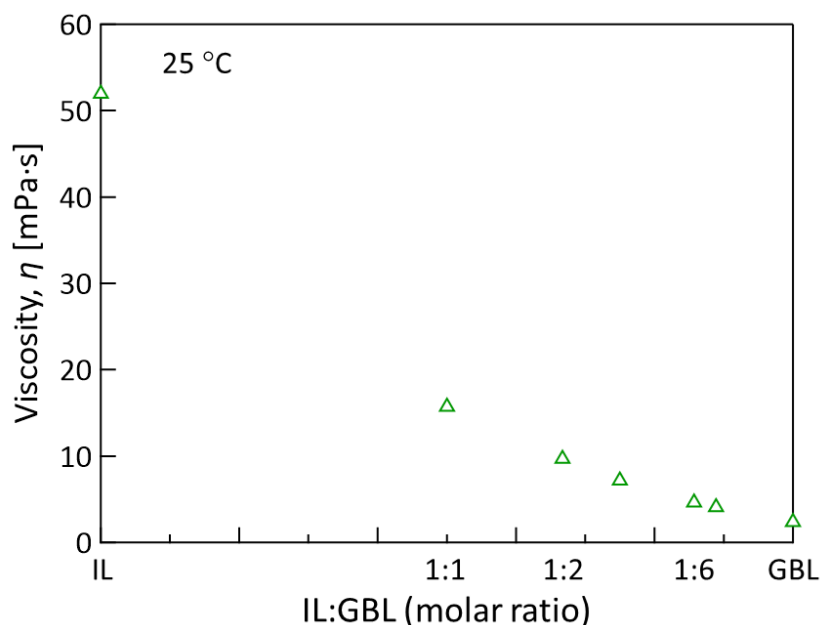


Fig. 4.3 粘度 $\eta$ の溶媒混合比率([C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]:GBL のモル比)依存性.

各溶媒の混合比率はモル比で決定し、電解液は酸化還元対を混合溶媒に対して 0.06 M 溶解させて作製した。試料作製の詳細は 3.2.1 項と同一である。

まず、Fig. 4.3 に作動流体の 25 °C における粘度の混合比依存性を示す。今回、作動流体の低粘度化追求が目的だったため、GBL 比率が高い条件を重点的に探索した。最終的に、IL のみの粘度 (52 mPa·s) から GBL のみの粘度 (2.4 mPa·s) へと約 20 倍の低粘度化を達成した。

1.2.3 項で述べたように、イオン液体への有機溶媒の混合による拡散性の向上は他のグループでも研究されており<sup>[6,7]</sup>、それらの報告では有機溶媒に MPN, DMSO<sup>[6]</sup>, PC<sup>[7]</sup>を使用し、様々なイオン液体との混合が研究されている。その報告では、溶液中の酸化種及び還元種それぞれの拡散係数を測定し、有機溶媒の比率増大に対して単調増加することが述べられている。低レイノルズ数の溶液中において、拡散係数は粘度に反比例することから、本研究の結果と一致する。

次に、Fig. 4.4 に電極#1 (幅 0.8 mm 矩形流路) で  $T_{\text{cathode}} = 170\text{ °C}$ ,  $G = 0.5\text{ mL/s}$  における最大発電量  $P_{\text{max}}$  の混合比依存性を示す。GBL 比率の増大に応じて発電量が単調増加し、前章のイオン液体のみの結果 (0.3 mW) から 2.2 mW へと約 8 倍の増大を確認した。前述の、静的な熱化学発電における IL と有機溶媒の混合溶媒を使用した例<sup>[6,7]</sup>では、有機溶媒のみの条件では溶液抵抗の増大によって発電量が減少し、混合比に最適値が存在すると報告されており、今回の結果とは異なる。これは、使用した有機溶

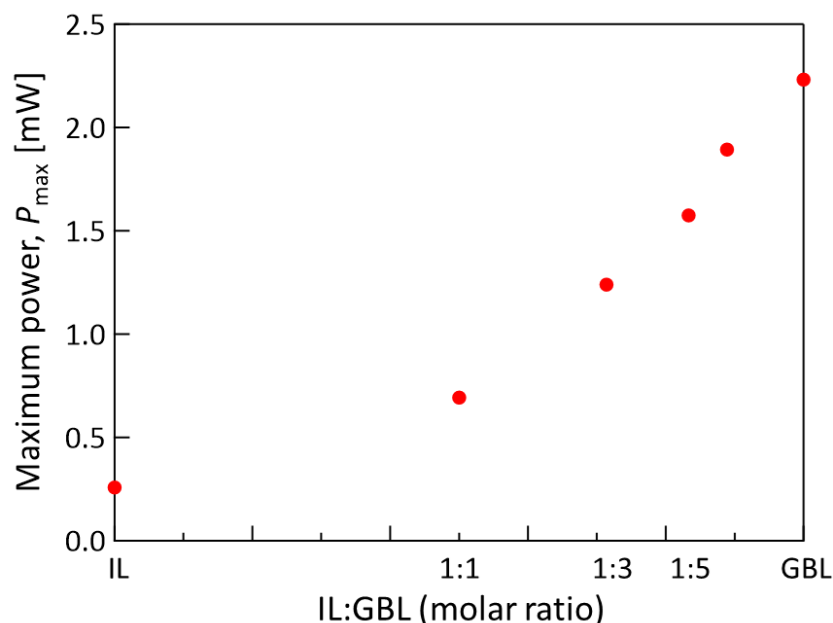


Fig. 4.4 電極#1, カソード温度 170 °C, 流量 0.5 mL/s における最大発電量  $P_{\max}$  の溶媒混合比率 ([C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]:GBL のモル比) 依存性. 酸化還元対濃度は全て 0.06 M に固定.

媒の違いや、セル中の流れが異なる(従来研究<sup>[6,7]</sup>は静的, 本研究は強制対流)ことに起因すると考えられる. 本研究において GBL のみを溶媒とした条件が最大の発電性能を発揮したのは, 導電率の観点から予想外であり, 低粘度化による物質輸送促進の効果が導電率低下の効果を上回ったと考えられる. また, イオン液体を使用しないことによる引火性の懸念もある. そこで, 次節で GBL のみを溶媒とした作動流体の物性を詳細に測定する.

## 4.2 実験及び計測の方法

レドックスフロー熱電変換の実験装置は第3章と同一の物を使用した. 発電性能と冷却性能の計測は, それぞれ 3.2.2 項と 3.2.3 項と同様に行った.

### 4.2.1 電解液の作製

酸化還元対は第3章と同一のコバルト系ビピリジン錯体  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_2$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_3$  を使用した.

高い物質輸送性と高い熱安定性を有する溶媒として,  $\gamma$ -Butyrolactone (GBL) (TCI, 純度 99.0 %以上)を使用した. 脱水処理としてモレキュラーシーブ 4A(ナカライテスク)を 24 時間以上浸漬した. その後, 上澄みを使用した.

## 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

### 電解液の作製手順

3.2.1 項と同様の手順で行った。

#### 4.2.2 粘度の計測

電解液の粘度計測は温度調節機能付きの低粘度用コーンプレート式粘度計 (DV2T, Brookfield) で行った。第3章で使用した R/S plus の場合と同様に、液体の温度均一化のために2回連続で計測し、2回目の結果を使用した。

#### 4.2.3 導電率の計測

温度調節機能付きの自作密閉 2 電極セルを使用し、ポテンショスタットガルバナスタット (VersaSTAT4, Princeton Applied Research) の周波数応答アナライザーで交流インピーダンス計測を行った。密閉セルは Fig. 4.5a の CAD 分解図に示すように、 $\phi 8$  mm の穴を有する、5 mm 厚の PEEK 構造体を白金電極で挟み込み、温調ジャケット (アルミ製) で固定して使用した。Fig. 4.5b に断面模式図を、Fig. 4.5c に外観写真を示す。温度調節は PEEK 構造体及びアルミジャケット内部に温調水を循環 (LTCi-150HP, アズワン) させることで行い、セル内部の温度は PEEK 構造体に挿入したシース熱電対 (T 型ヘッドレス形シース熱電対 外径 1 mm, チノー) で計測した。温度の定常待ちとして、計測までに 15 分以上静置した。熱電対の温度表示にはデジタルマルチメーター (34465A, Keysight) を使用した。



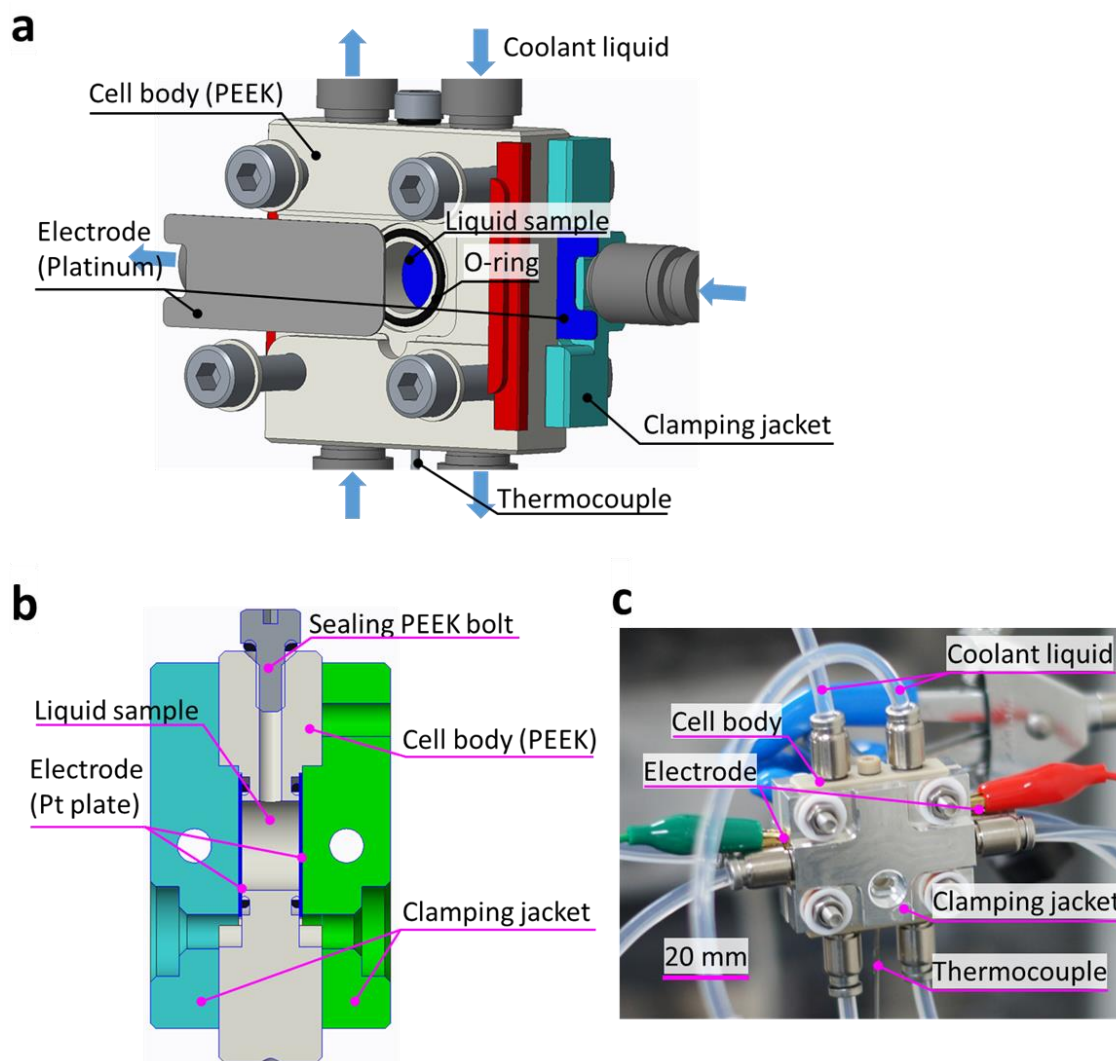


Fig. 4.5 導電率セルの (a) CAD 分解図, (b)断面模式図, (c)実験時の外観写真.

#### 4.2.4 比熱の計測

入力補償型示差走査熱量測定装置 (DSC8000, PerkinElmer) を使用し,  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 115\text{ }^{\circ}\text{C}$  で階段法によって測定した. 試料の定圧比熱は, PerkinElmer より提供された比熱が既知の基準用サファイア板と測定データとを使用して決定した. 試料はアルミニウムパンに密封し, DSC 測定前後の重量減少がないことを確認した.

正確な比熱計測のためには, 試料用パンとサファイア用パンの空重量の差が小さいことが求められる. 本研究では, ウルトラマイクロ天秤 (Cubis MSA2.7S, Sartorius) で  $\pm 0.7\text{ }\mu\text{g}$  以内の組み合わせを選別した.

#### 密度

## 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

室温で 1 mL の超純水の質量を 5 回計測し、体積と質量の係数を決定した後、電解液試料 1 mL の質量を 5 回計測することで密度を算出した。

### 4.2.5 熱伝導率の計測

熱伝導率測定装置 (ai-Phase Mobile M10, ai-Phase) を使用し、温度波熱分析法 (Temperature wave analysis method)<sup>[8]</sup>で 20 °C における電解液の熱伝導率を測定し、10 回の測定の平均値を使用した。温度波熱分析法とは、Fig. 4.6<sup>[9]</sup>のようにペルチェモジュールで発生させた交流温度波を、参照試料を挟む 2 本の熱電対で測定し、計測試料側に位置する熱電対 2 における温度波の振幅減衰が計測試料に依存する性質を利用する、ISO で標準化<sup>[10]</sup>されている熱伝導率の非定常計測法である。熱伝導率の決定は、基準試料 2 種類の計測との比較で行う。Fig. 4.7 に実験装置の写真を示す。本方法で

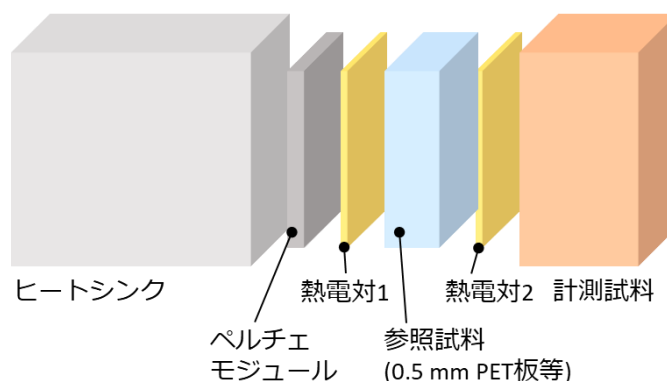


Fig. 4.6 温度波熱分析法の実験装置の模式図。アイフェイズ社のカタログ<sup>[9]</sup>を参考に筆者が作成。

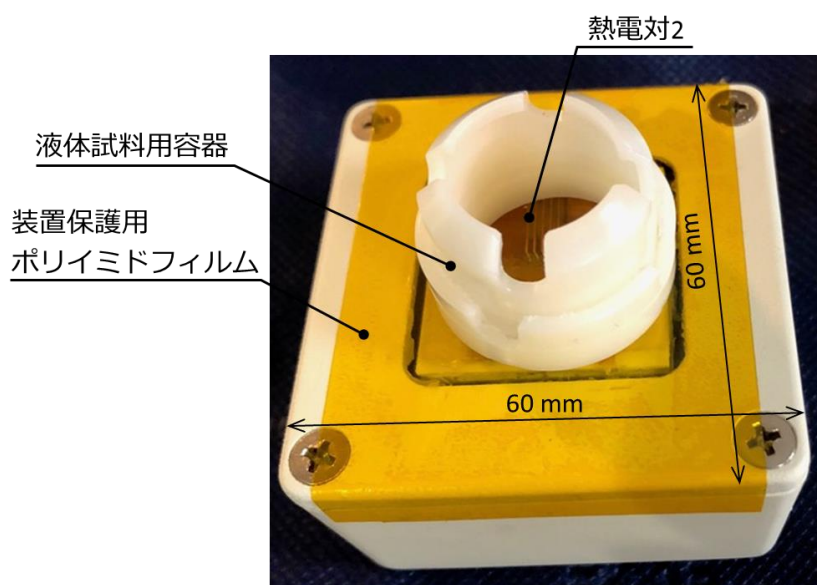


Fig. 4.7 液体熱伝導率計測装置 (ai-Phase Mobile M10) の外観写真。アイフェイズ社より提供された写真に筆者が寸法と説明を追記。

## 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

は、交流温度波の振幅が 1 K 以内、周波数 0.05 Hz 程度、試料サイズ 10 × 10 mm で計測するため、液体の自然対流の影響が排除される。

### 4.3 作動流体の物性と溶質濃度依存性

本節では、GBL のみを溶媒とした作動流体について、物性や発電性能の酸化還元対濃度依存性を明らかにし、最適な作動流体を決定する。

まず酸化還元対  $\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  の溶解度を吸光度計測で測定し、0.47 M と決定した。前章で使用してきたイオン液体  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  の 0.1 M 程度<sup>[11]</sup>に対して大幅に高濃度な溶解度であり、高いイオン濃度による発電性能への寄与が期待される。電解液の粘度は Fig. 4.8 に示すように濃度への依存性を示し、溶解度近傍の濃度で急激に高粘度化することが明らかになった。高粘度化は物質輸送を妨げることから発電性能を低下させるため、過度に高濃度な電解液は発電性能を低下させることが予測される。一般に、酸化還元対が溶解した電解液中の電流は、次式(4-1)の Nernst-Planck の式<sup>[12]</sup>のイオン  $j$  の流束  $J$  [ $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ ] に比例する。

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \quad (4-1)$$

したがって、濃度  $C$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] と拡散係数  $D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] の増大が発電性能向上のために必要である。ここで、 $z_j$  はイオンの価数[-]、 $F$  はファラデー定数 ( $9.64853 \times 10^4 \text{ C/mol}$ )、 $\phi$  は電位 [V]、 $v$  は対流速度 [ $\text{m/s}$ ] である。一方、拡散係数  $D$  は低レイノルズ数流れ中で溶液粘度  $\eta$  [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ] に反比例する (Stokes-Einstein 式, 式(4-2))

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (4-2)$$

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

ため、今回の高濃度化に伴う粘度の増大は、発電性能に対する濃度の最適値の存在を示唆している。ここで  $k_B$  はボルツマン定数 ( $1.380649 \times 10^{-23}$  J/K),  $r$  は溶質を球体に近似したときの半径[m]である。

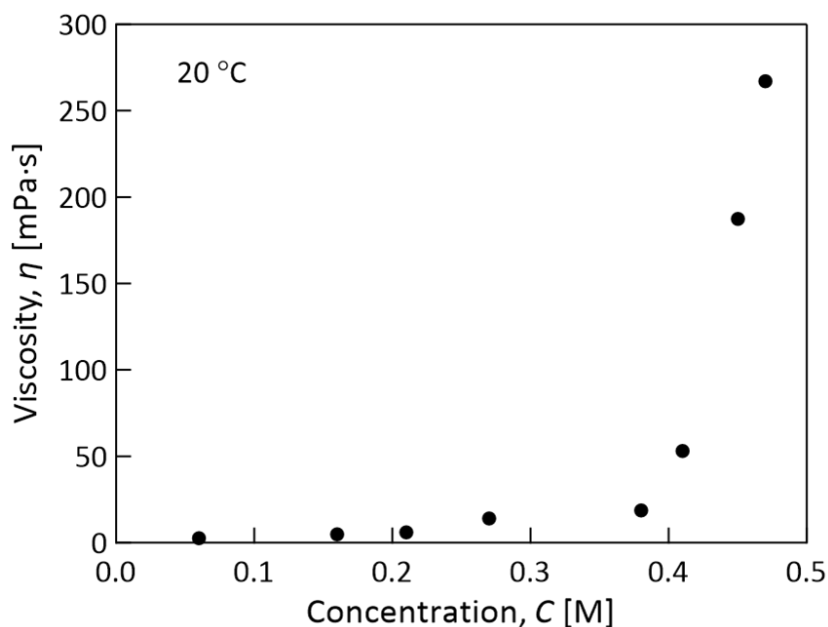


Fig. 4.8  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  の GBL 溶液の粘度  $\eta$  の濃度依存性.

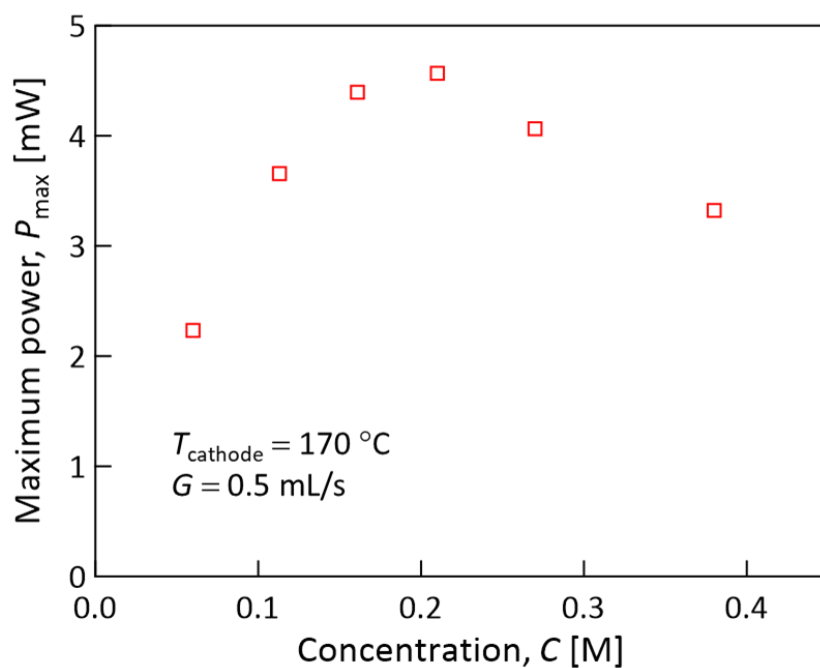


Fig. 4.9  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  の GBL 溶液のカソード 170 °C, 流量 0.5 mL/s における 最大発電量  $P_{\text{max}}$  の濃度依存性.

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

実際に、前章のセルと電極#1(流路幅 0.8 mm)を使用し,  $T_{\text{cathode}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $G \cong 0.5\text{ mL/s}$  の条件で測定した発電量の濃度依存性は Fig. 4.9 に示すように最適値を有しており, 0.21 M が最適な濃度であることが判明した. この濃度の電解液について, 電圧を支配するゼーベック係数及び電流を支配する導電率を測定し, その結果を Fig. 4.10 及び Table 4.2 に示した. イオン液体溶液と比較して増大したゼーベック係数は, 電解液の低粘度化によって溶媒の再配向 (solvent reorganisation)<sup>[6,13]</sup>が促進されたためだと考えられる. 導電率は, 支持電解質を添加していないにも関わらず, イオン液体溶液と同等の高い値となった. このことから, 高濃度で溶解している酸化還元対が支持電解質としても作用していることが示されている.

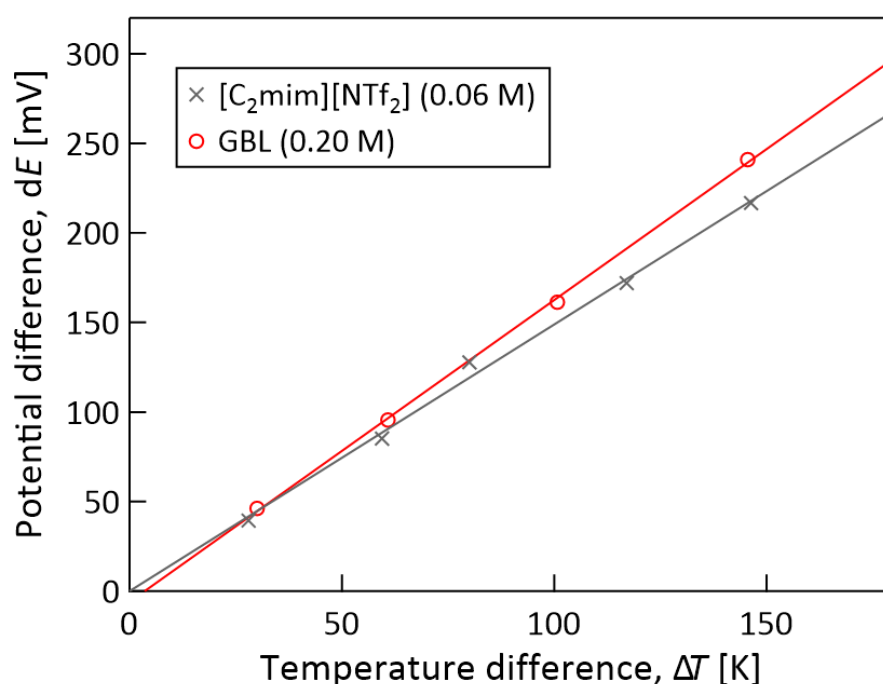


Fig. 4.10 [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液と GBL 溶液における電極間の熱起電力  $dE$  の温度差依存性. (低温側温度 20 °C)

Table 4.2 作製した電解液の物性.

	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	GBL
Solubility [M]	~0.1 <sup>[11]</sup>	0.47
Viscosity [mPa·s]	52 <sup>a</sup>	2.4 <sup>a</sup>
Seebeck coefficient [mV/K]	1.49 <sup>a</sup>	1.69 <sup>b</sup>
Electrical conductivity [S/m]	0.73 <sup>a</sup>	0.76 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $C = 0.06\text{ M}$ , <sup>b</sup>  $C = 0.21\text{ M}$ .

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

有機溶媒のみをフロー熱電変換の作動流体の溶媒に使用することの課題である、可燃性を確認するため、濃度 0.21 M の電解液に炎を直接 3 分間照射した。結果, Fig. 4.12 に示すように着火せず、実用上十分な難燃性を有していることが明らかになった。これは, GBL の低い蒸気圧 (58.7 Pa@300 K<sup>[14]</sup>)に加え, 酸化還元対の高濃度な溶解が蒸気圧をさらに低下させたためだと考えられる。

また, 本技術は積極冷却が第一の目的であるため, 冷却性能も重要である。そこで, 冷却性能に関わる熱物性である, 熱伝導率及び比熱を測定した。比熱の温度依存性を Fig. 4.11 に, 結果を Table 4.3 に示す。前章で使用した[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]の場合と比較して熱伝導率の変化が小さい一方で, 比熱が増大しており, 冷却性能の向上が期待される。

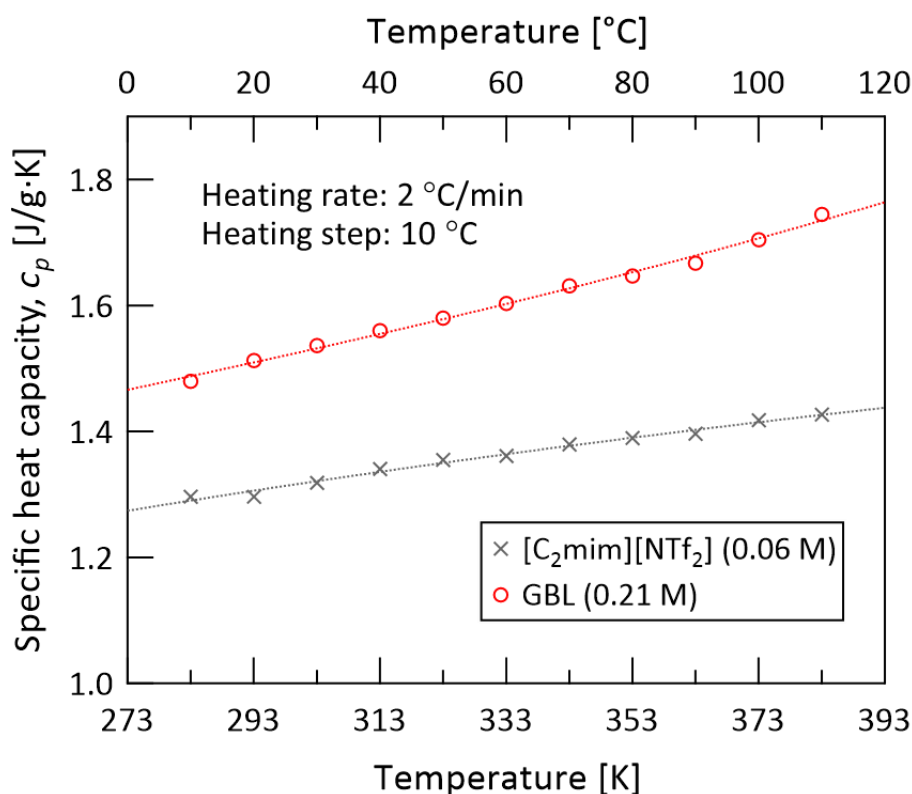


Fig. 4.11 作製した電解液の定圧比熱の温度依存性。階段法で測定し, 温度範囲は 5 °C から 115 °C まで, 昇温幅は 10 °C, 昇温レートは 2 °C/分で行った。点線は 3 次の多項式によるフィッティング。

Table 4.3 作製した電解液の 20 °C における熱物性。

	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ], C = 0.06 M	GBL, C = 0.21 M
Thermal conductivity [W/(m·K)]	0.22	0.23
Specific heat [J/(g·K)]	1.3	1.5
Prandtl number [-]	370	40

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

また、速度境界層と温度境界層の比率を表すプラントル数  $Pr$  が 40 となり、生成される温度境界層は薄く、電極間温度差が維持されることが予想される結果となった。

以降では、最大の発電性能を発揮し、難燃性も有している  $\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  濃度 0.21 M の GBL 溶液について、その発電性能、冷却性能の詳細を明らかにする。

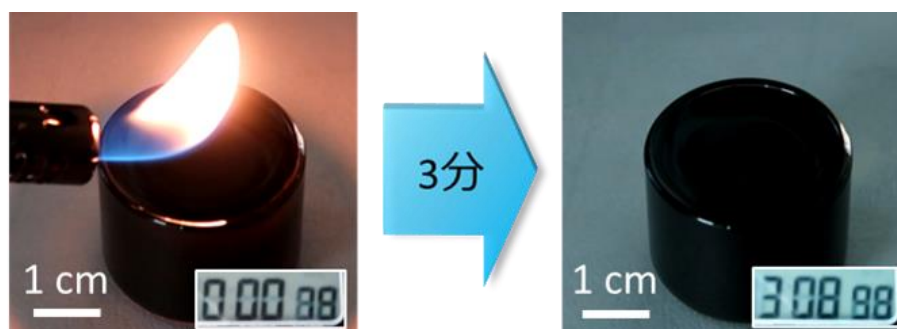


Fig. 4.12  $\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.21 M の GBL 溶液の不燃性確認. 炎の直接照射を 3 分間続けても着火せず、実用上十分な不燃性があることを確認した。

#### 4.4 カソード温度の影響

本節では、 $\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.21 M の GBL 溶液を作動流体として使用したときの、レドックスフロー熱電変換の発電性能及び冷却性能のカソード温度依存性を通して、作動流体の低粘度化の影響を明らかにする。

### 4.4.1 発電性能

発電特性として, Fig. 4.13 に流量一定(0.5 mL/s), セル入口温度  $26 \pm 4$  °C における  $I$ - $V$  曲線を示す. 図中の×は, 比較用の[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液の  $T_{\text{cathode}} = 170$  °C の結果である.  $T_{\text{cathode}} = 170$  °C における  $V_{\text{OC}}$  の変化が小さく, 電極間温度差の変化が小さいと考えられる. 実際, ゼーベック係数から算出した電極間温度差は[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液と

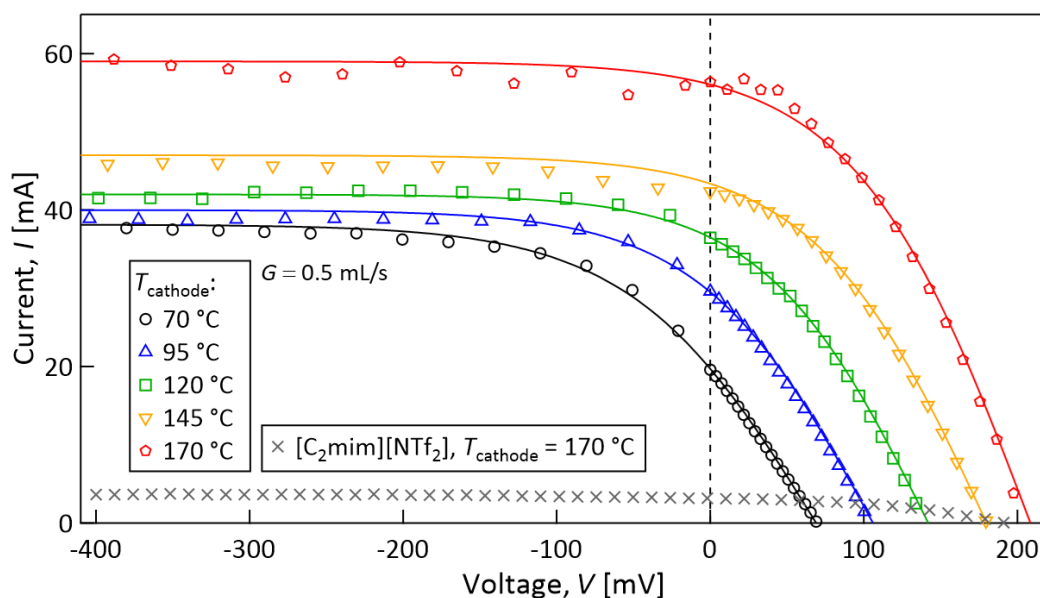


Fig. 4.13 液体流量 0.5 mL/s,  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.21 M の GBL 溶液における電流-電圧曲線のカソード温度依存性. 灰色の×は前章の[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液の結果の一部.

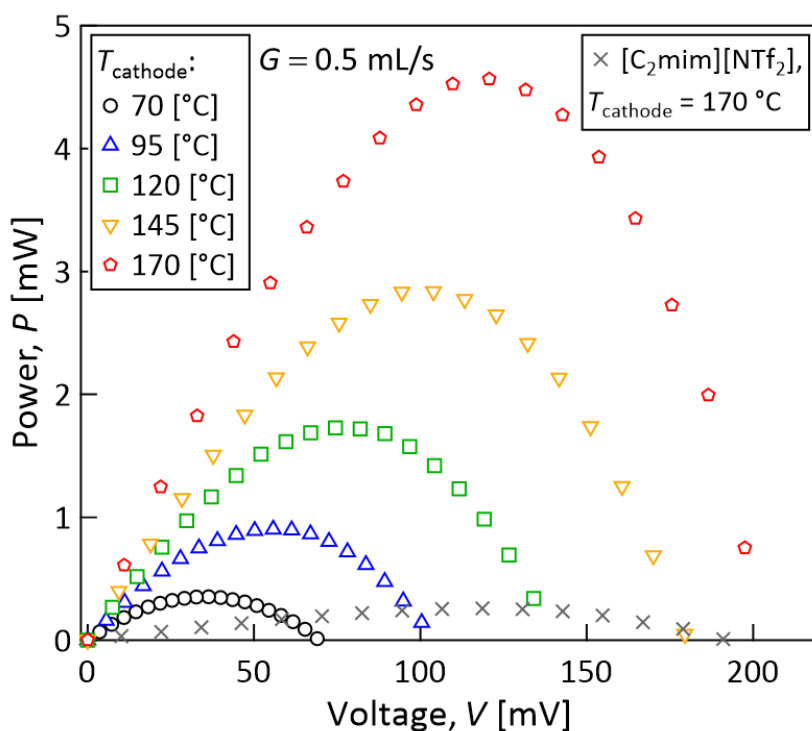


Fig. 4.14 電力-電圧曲線のカソード温度依存性. 液体流量 0.5 mL/s,  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.21 M の GBL 溶液を使用した結果. 灰色の×は前章の[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液の結果の一部.



#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

GBL 溶液の場合でそれぞれ, 128 K と 123 K となった. また, 123 K の温度差は第 2 章のシミュレーションで得た温度差 130 K で凡そ一致し, 計算の妥当性とプラントル数 40 程度の作動流体においても 0.8 mm の距離に大温度差が生成されることを実験的に示した. 一方,  $I_{sc}$  は溶媒の変更によって大幅に増大し, Fig. 4.14 の発電性能が大幅に向上している. このことから, 低粘度化による物質輸送促進は発電性能向上に有効であることが明らかになった. また, 発電性能の経時安定性として,  $T_{cathode} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$  における  $V_{oc}$  の時間変化を測定した結果, Fig. 4.15 に示すように安定して発電を続けていることが確認され, GBL を溶媒とした作動流体の熱安定性と経時安定性が示された.

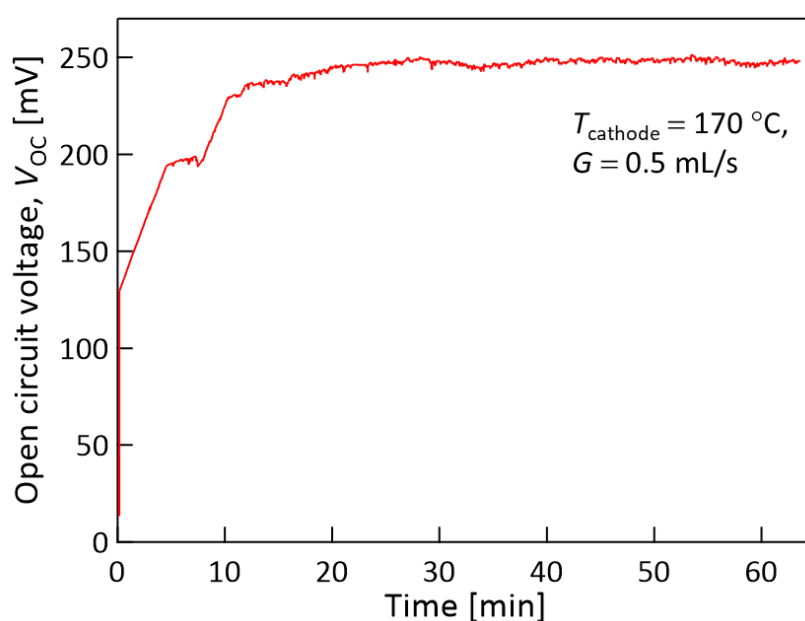


Fig. 4.15 発電(開放電圧  $V_{oc}$ )の経時安定性.  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.21 M の GBL 溶液を使用し, カソード温度  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 液体流量  $0.5\text{ mL/s}$  における結果.

#### 結果の考察

次に, 低粘度な作動流体における各種電気抵抗のバランスを明らかにし, さらなる性能向上指針を見出す必要がある. 電荷移動抵抗  $R_{ct}$  及び溶液抵抗  $R_{sol}$  は発電中のセルに対する交流インピーダンス計測 (Fig. 4.16) より, 物質移動抵抗  $R_{mt}$  は限界電流計測 (Fig. 4.13) より求めた.

Fig. 4.17 に本系の各電気抵抗のカソード温度依存性 (流量  $0.5\text{ mL/s}$ , セル入口温度  $26\pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) を示す. 比較として, Fig. 4.18 にイオン液体溶液と同時にプロットした場合を示す. まず本系の場合に注目すると, 全ての抵抗で温度依存性が小さいことが確認され,  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  溶液の場合 (Fig. 3.25) と異なる. これは, GBL 溶液では室温で十分低粘

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

度であることから、温度上昇に伴う粘度低下が抵抗に与える影響が相対的に減少しているのだと考えられる。次に、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 溶液の場合との比較に注目する。予想通り、物質輸送に対応する  $R_{\text{mt}}$  が顕著に低下したが、依然として各電気抵抗の中では最大であり、支配要因となっていることが明らかになった。したがって、さらなる発電性能向上のためにはさらなる低粘度化、高濃度化に加えて対流による物質輸送も利用する必要がある。また、予想外の結果として  $R_{\text{ct}}$  が  $R_{\text{mt}}$  以上に顕著に低減し、実験上の測定下限程度にまでなった。電荷移動抵抗は 3.4.1 節で述べたように、Tachikawa らによって粘度が支配的であることが明らかにされ、3.4.2 節では実験から求めた拡散係数との関係も明らかにした。そこで本系における Randles plot と式3-17により拡散係数  $D$  を決定し、さらに粘度と  $R_{\text{ct}}^{-1}$  の活性化エネルギーをそれぞれ決定した。これらの結果を Fig. 4.19 および Fig. 4.20 に示す。本系では、粘度の活性化エネルギーが  $R_{\text{ct}}^{-1}$  の活性化エネルギーの

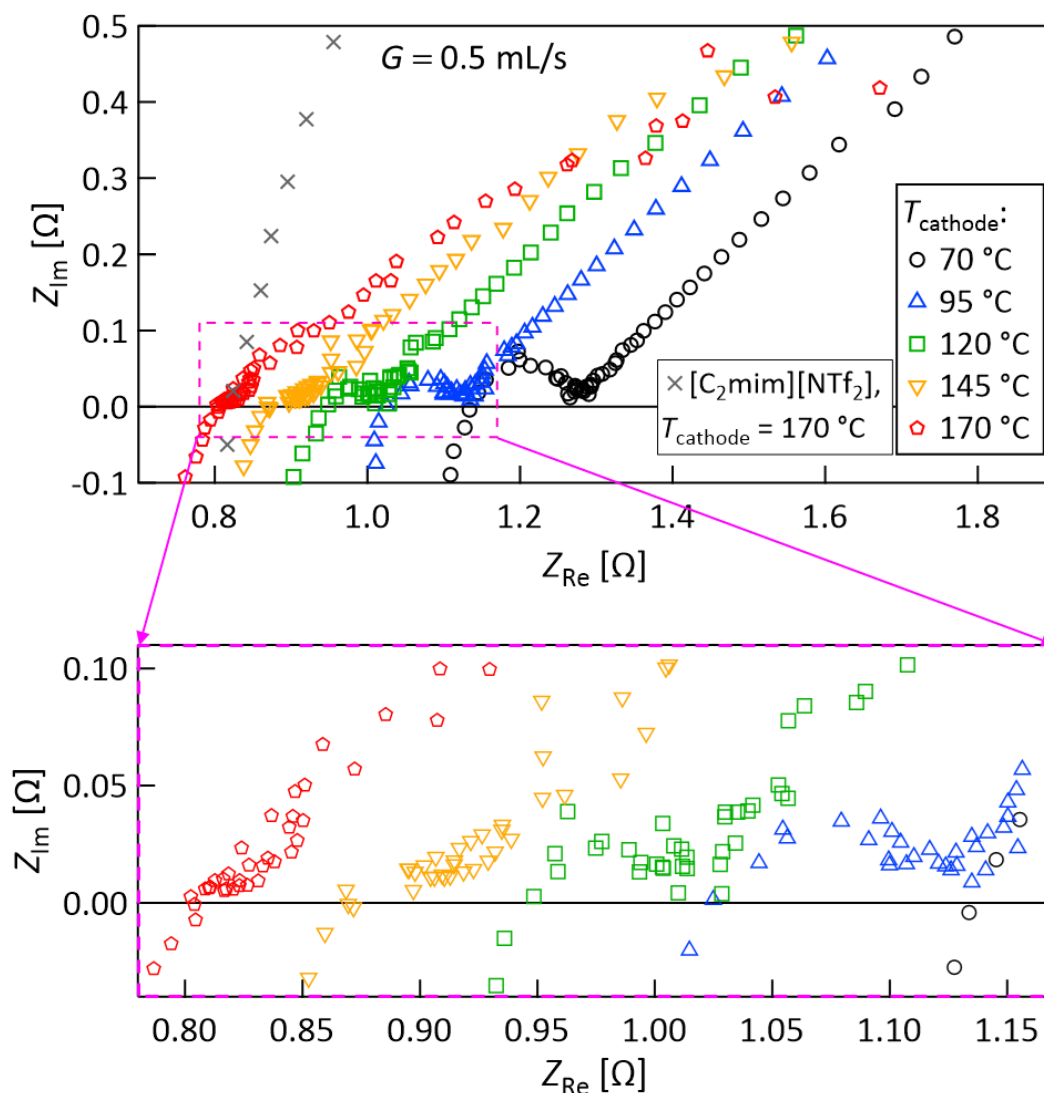


Fig. 4.16  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.21 M の GBL 溶液における流量 0.5 mL/s, セル入口温度約 26°C のナイキスト線図のカソード温度依存性. 下部は実軸付近(四角点線枠)部の拡大.

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

半分程度であり、イオン液体溶液の場合と異なり、粘度が支配的ではないことが明らかになった。Tachikawaらによれば、 $R_{ct}^{-1}$ の活性化エネルギーは粘度の活性化エネルギーと溶媒再配向エネルギーとの和となる<sup>[15]</sup>。したがって、低粘度な本系では粘度と溶媒の再配向エネルギーが同程度で電荷移動に影響を与えていると考えられる。

また、拡散係数は、全ての実験したカソード温度において、イオン液体溶液と比較して3倍程度増大しており、溶媒再配向エネルギーも低下していることが推察される。

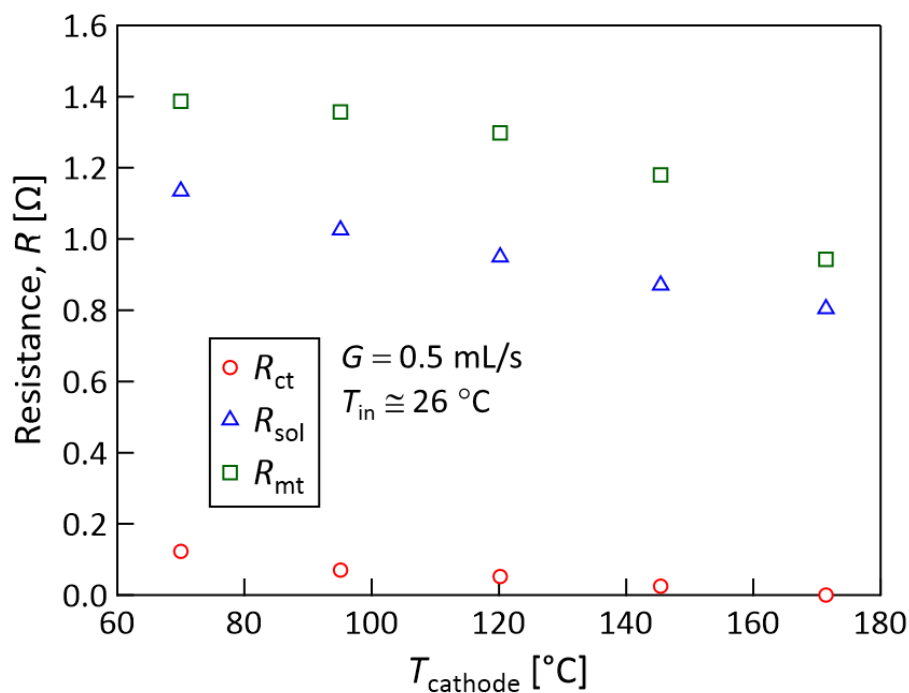


Fig. 4.17  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.21 M の GBL 溶液を使用し、セル入口温度 26 °C、液体流量 0.5 mL/s における各種電気抵抗 (電荷移動抵抗  $R_{ct}$ , 溶液抵抗  $R_{sol}$ , 物質移動抵抗  $R_{mt}$ ) のカソード温度依存性.

第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

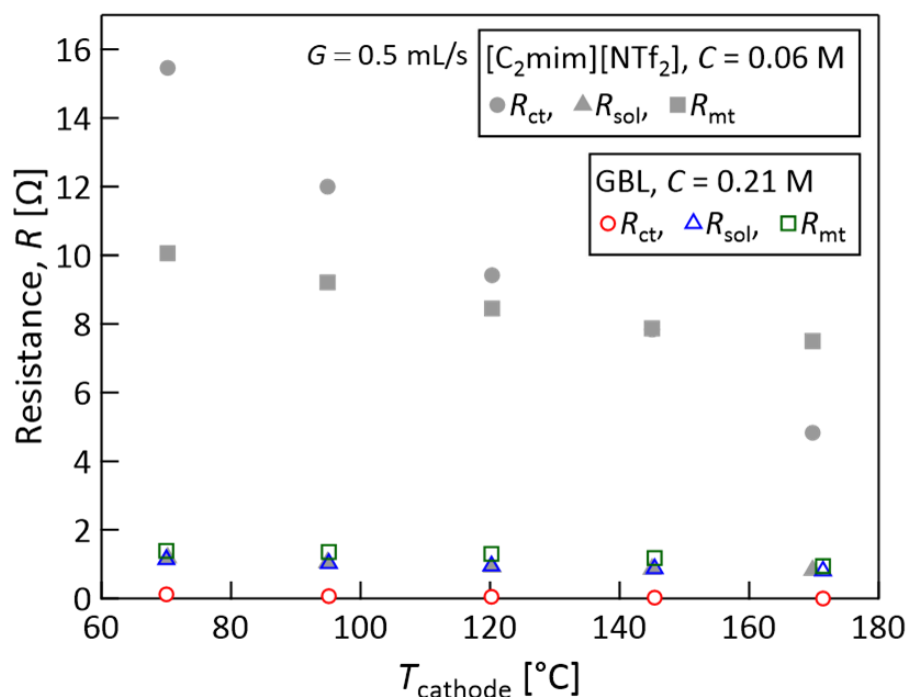


Fig. 4.18 各種電気抵抗のカソード温度依存性の GBL 溶液と $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 溶液との比較.

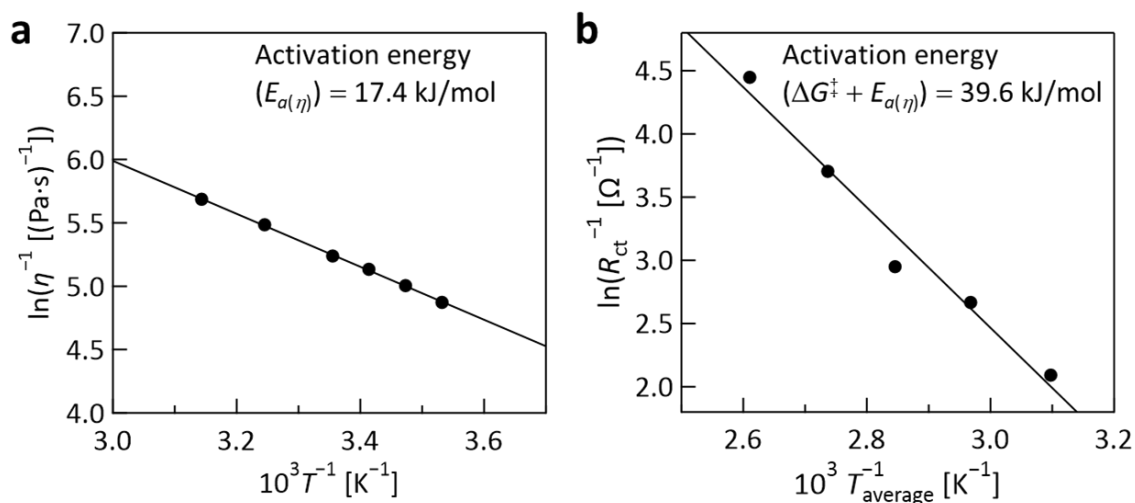


Fig. 4.19  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.21 M の GBL 溶液の(a)粘度及び(b)テストセルに流量 0.5 mL/s で対流させ、カソード温度を変化させたときのテストセルの電荷移動抵抗の逆数 ( $R_{\text{ct}}^{-1}$ )の Arrhenius plot. 後者は横軸の温度にアノードとカソードの平均温度を用いた.

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

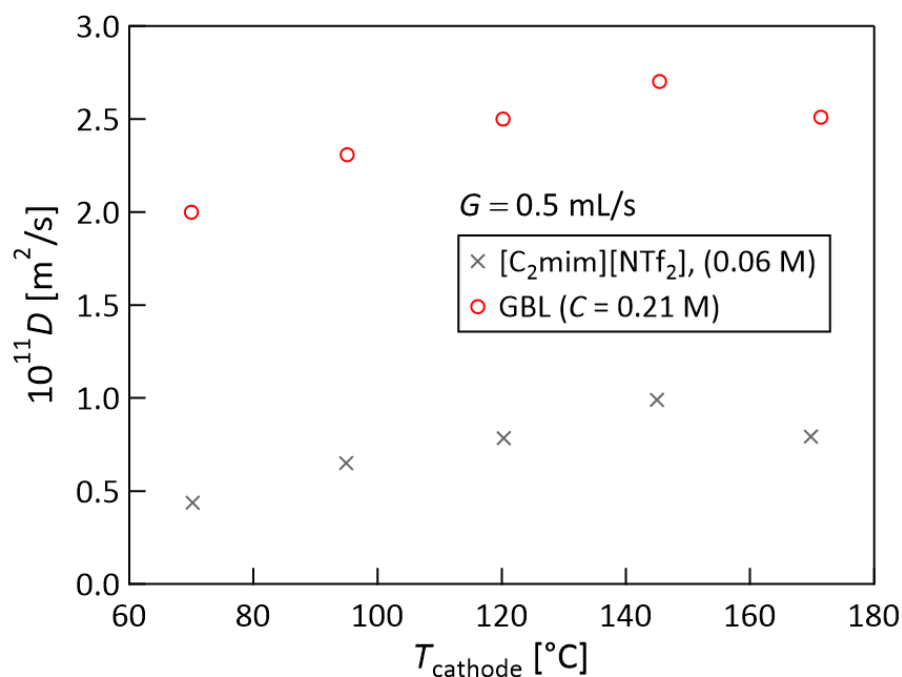


Fig. 4.20 2種類の作動流体について流量 0.5 mL/s でテストセルに流動させているときの交流インピーダンス計測から算出した拡散係数  $D$  のカソード温度依存性の比較.

#### 4.4.2 冷却性能

最後に、本溶液を用いた場合の冷却性能を Fig. 4.21 に示す. 比熱の増大からの予想通り、冷却性能の向上が確認された.

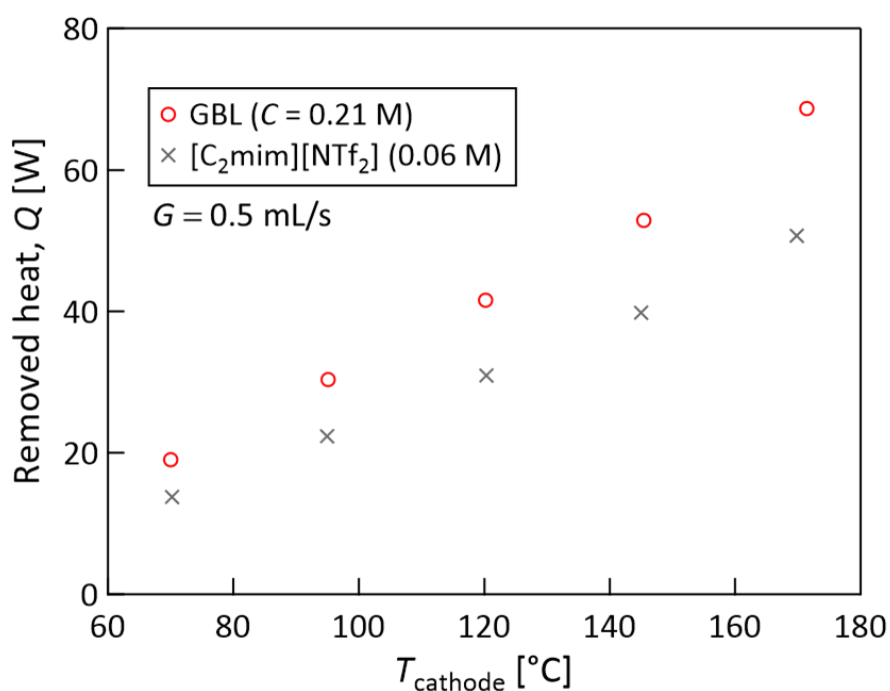


Fig. 4.21 GBL 溶液, 流量 0.5 mL/s, セル入口温度 25 °C における除熱量  $Q$  のカソード温度依存性. 比較として, 前章の[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液の結果を灰色の×で併記.

## 4.5 流量の影響

本節では、前節と同一の作動流体 ( $\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_{2/3}$  0.21 M の GBL 溶液) を使用した場合のカソード温度一定 ( $170\text{ }^\circ\text{C}$ ) における発電性能、冷却性能の流体流量への依存性を明らかにしていく。

### 4.5.1 発電性能

まず、Fig. 4.22a にカソード温度を  $170\text{ }^\circ\text{C}$ 、セル入口温度を  $26\pm 4\text{ }^\circ\text{C}$  に固定し、作動流体流量を  $0.1\text{ mL/s}$  から  $1.1\text{ mL/s}$  まで変化させたときの  $I$ - $V$  カーブを示す。電圧の掃引範囲を広げ、限界電流  $I_{\text{lim}}$  の測定まで行ったときの結果を Fig. 4.22b に示す。それぞれ、図中の  $\times$  は、比較用の  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  溶液の  $T_{\text{cathode}} = 170\text{ }^\circ\text{C}$  の結果である。 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  溶液の場合 (Fig. 3.28) と同様に、流量増大に伴って電圧が上昇し、電流が低下していく傾向となり、 $G$  増大によって電極間流路の液体温度が低下していることが示唆される。Fig. 4.23 に開放電圧  $V_{\text{OC}}$ 、短絡電流  $I_{\text{SC}}$ 、限界電流  $I_{\text{lim}}$  それぞれの流量依存性をまとめた。 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  溶液では、高粘度によって流量が  $0.5\text{ mL/s}$  までに制限されていたが、GBL 溶液では  $1.1\text{ mL/s}$  まで実験が行えた。 $V_{\text{OC}}$  の単調増加から、電極間温度差  $\Delta T$  が  $G$  とともに増大する一方で、 $I_{\text{SC}}$  はおおよそ一定、 $I_{\text{lim}}$  は減少していることから、アノード温度が低下していることと、 $I_{\text{SC}}$  は溶液粘度以外で制限されていることが考察される。

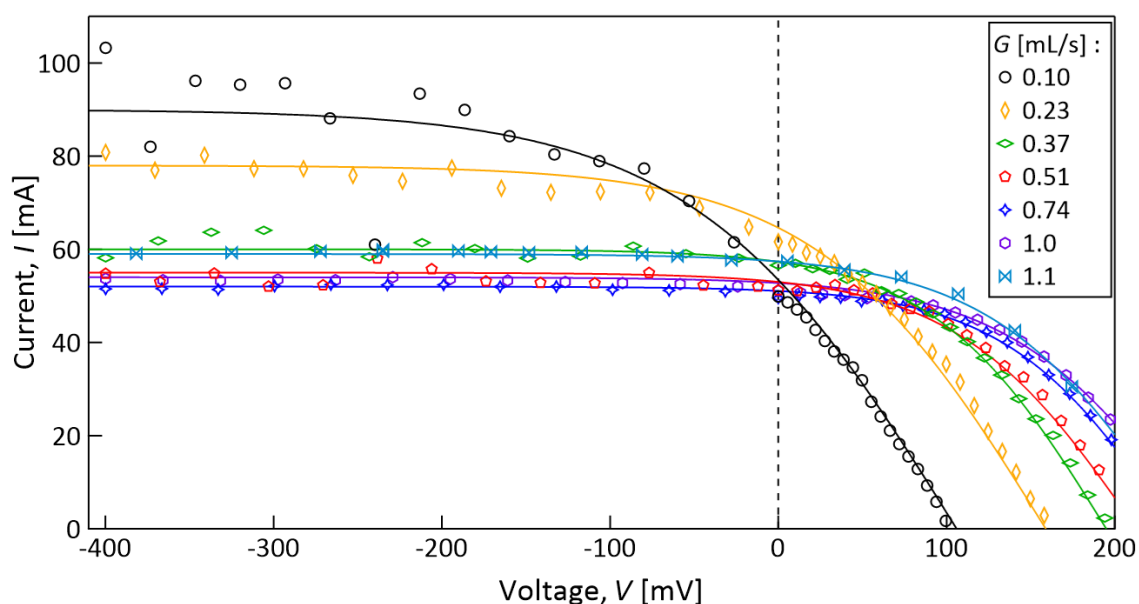


Fig. 4.22 GBL 溶液でカソード温度  $170\text{ }^\circ\text{C}$ 、セル入口温度約  $26\text{ }^\circ\text{C}$  における電流-電圧曲線の作動流体流量依存性。

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

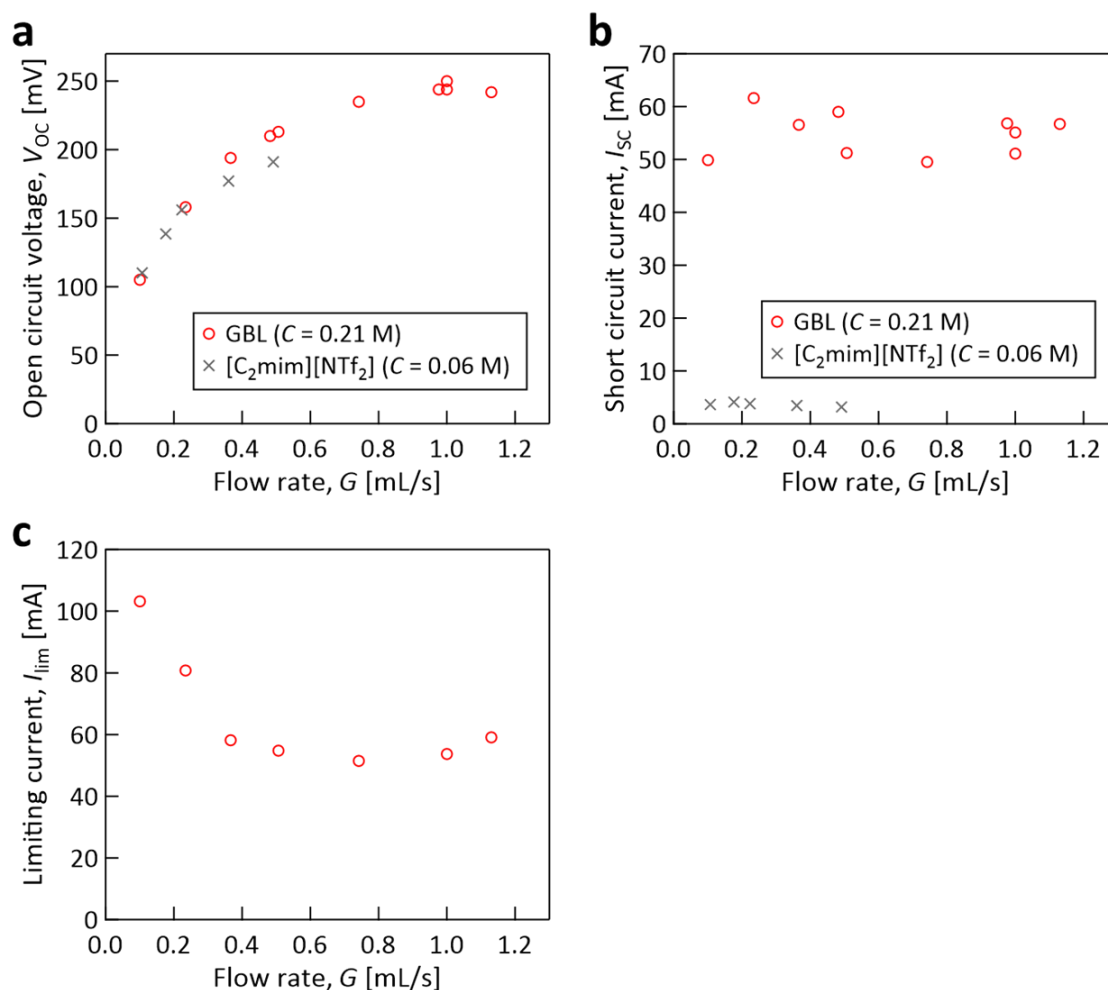


Fig. 4.23 カソード温度 170 °C 一定, セル入口温度約 26 °C における(a)開放電圧  $V_{OC}$ , (b)短絡電流  $I_{SC}$ , (c)限界電流  $I_{lim}$  の流量依存性.

続いて, Fig. 4.24 に各流量における電力-電圧曲線を示す. 本図で決定した各流量の最大発電量  $P_{max}$  及びその密度  $p_{max}$  を  $G$  について整理した結果を Fig. 4.25 に示す. Fig. 4.23 の  $V_{OC}$  単調増加により, 発電量も  $G$  に対して単調増加し, 面積 5.89 cm<sup>2</sup> の電極で発電密度 10 W/m<sup>2</sup> を達成した. このときの電圧は 150 mV 程度で, 単セルで昇圧コンバーター(#12017 LTC3108, ストロベリーリナックス)を介して緑 LED8 個(L3-G0030-4500, Linkman)の同時連続点灯(Fig. 4.27a), 及び昇圧無しでファンモーター(SOL-

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

MP2, 共立電子産業)の連続回転(Fig. 4.27b)に成功した. 本デモンストレーションによって, 本技術の発電量が有用であることを示せたと考えている.

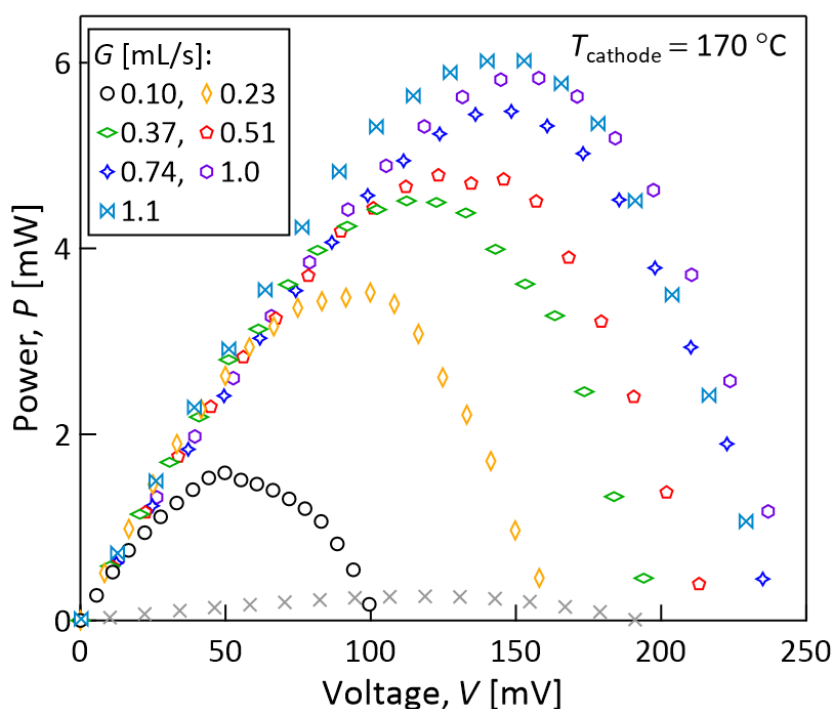


Fig. 4.24 GBL 溶液, カソード温度 170 °C 一定, セル入口温度約 26 °C における電力-電圧曲線の流量依存性. 比較として, 前章の[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液の結果を灰色の×で併記.

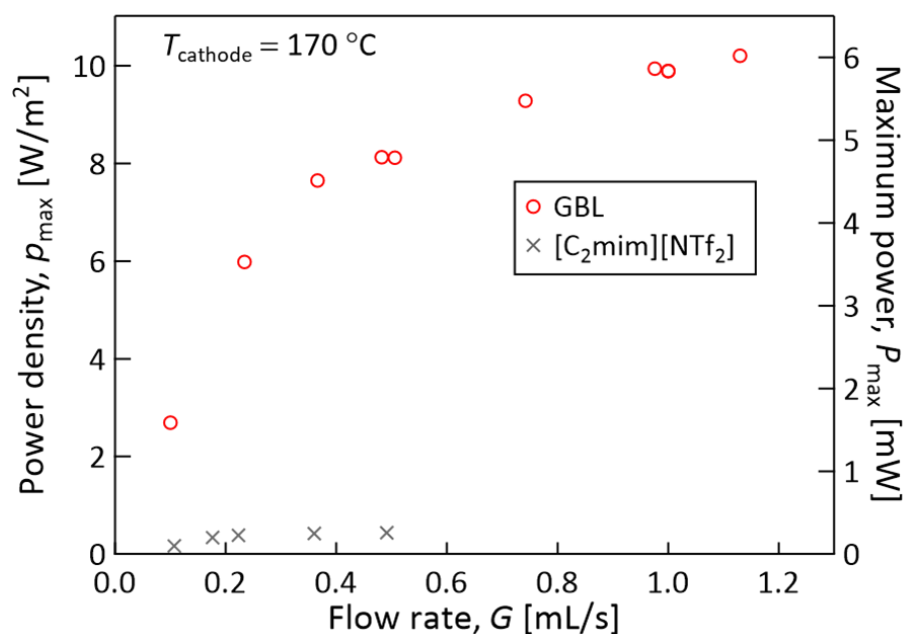


Fig. 4.25 GBL 溶液, カソード温度 170 °C 一定, セル入口温度約 26 °C における, 最大発電密度  $p_{\max}$  (左軸) 及び最大発電量  $P_{\max}$  (右軸) の流量依存性. 比較として, 前章の[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液の結果を灰色の×で併記.



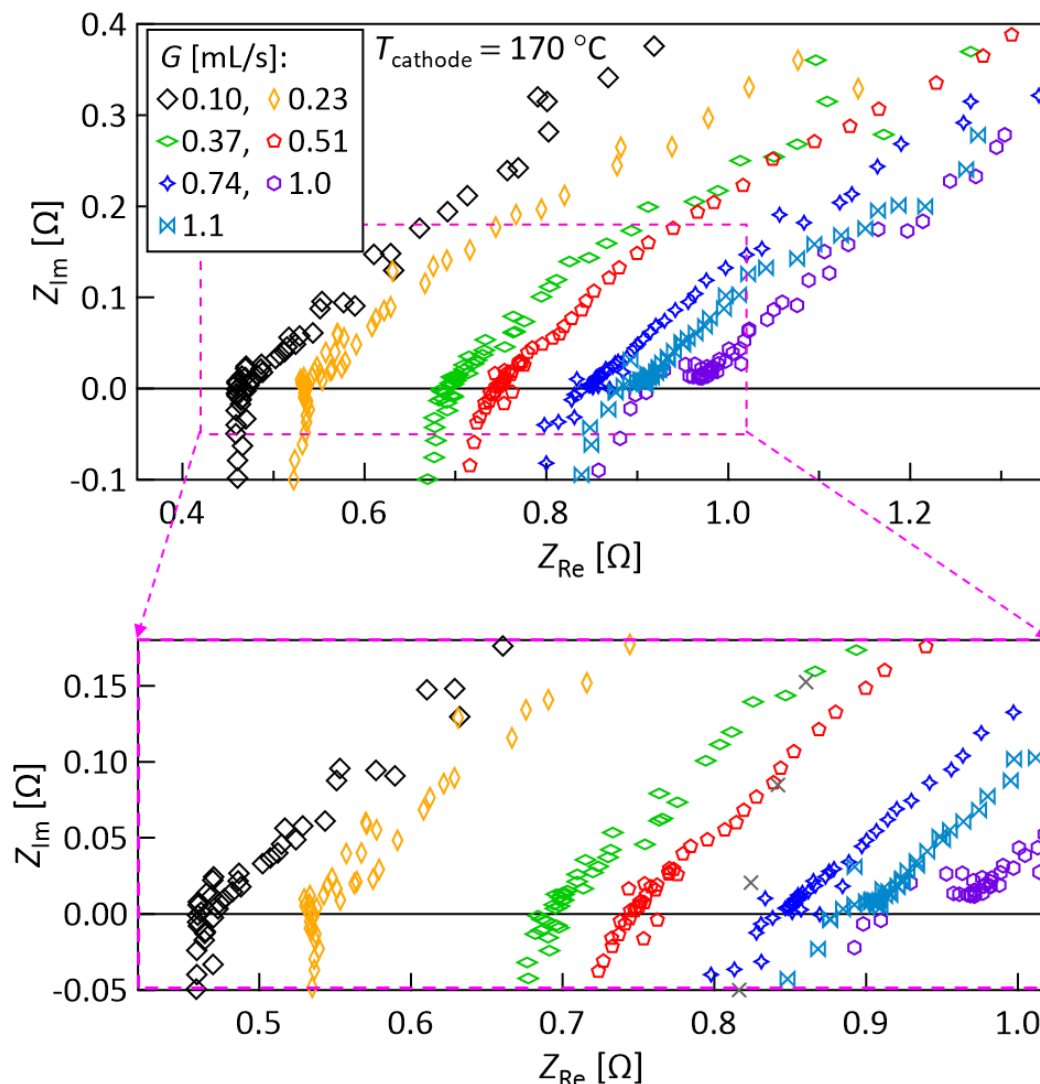


Fig. 4.26 GBL 溶液, カソード温度 170 °C, セル入口温度約 26 °C におけるテストセルのナイキスト線図の流量依存性. 下部は実軸付近(四角点線枠)部の拡大.

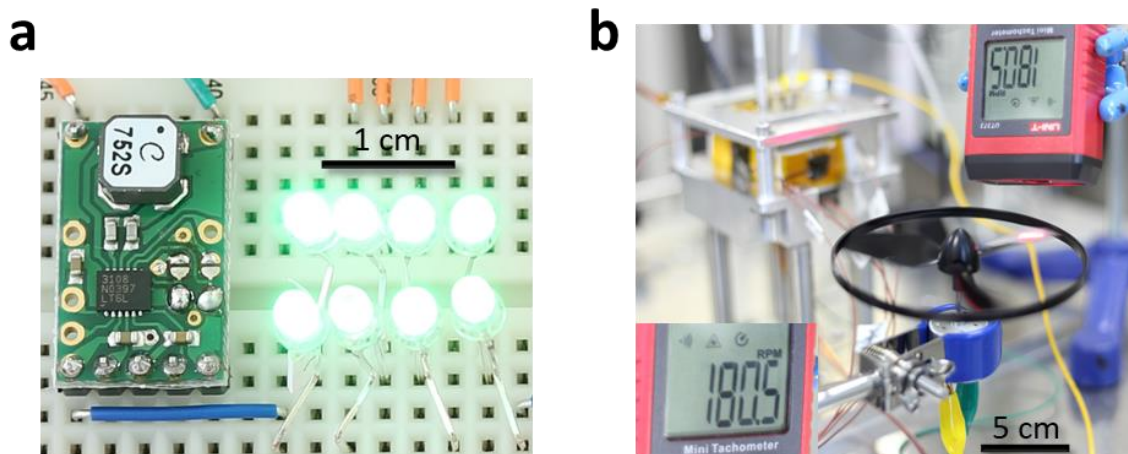


Fig. 4.27 酸化還元対 0.21 M の GBL 溶液における発電性能のデモンストレーション ( $T_{\text{cathode}} = 170$  °C,  $G = 1.1$  mL/s,  $T_{\text{in}} = 30$  °C). (a)LED の連続点灯, (b)レーザー式回転計 (UT373, UNI-T) で回転数を計測しているモーターファンの連続回転.

結果の考察

次に、本系の抵抗特性の解明を通して、さらなる発電性能の向上に向けた指針獲得を目指す。まず、Fig. 4.26 に発電実験と同時に測定した交流インピーダンス計測によって得たナイキスト線図を示す。本図から溶液抵抗  $R_{sol}$  及び電荷移動抵抗  $R_{ct}$  を決定した。物質移動抵抗  $R_{mt}$  は Fig. 4.23 の  $I_{lim}$  より決定した。Fig. 4.28 に本系における各種電気抵抗の流量依存性を示す。 $R_{sol}$  及び  $R_{mt}$  が  $G$  増大とともに上昇し、これは Fig. 4.22 から考察した、溶液温度の低下による粘度増大と拡散係数低下の影響が考えられる。溶液温度低下の検証としてアノード温度を実験とシミュレーションによりそれぞれ求めた。実験では、 $\Delta T$  が電圧  $V$  に比例することを利用し、次式

$$T_{anode} = T_{cathode} - \frac{V}{Se} \quad (4-3)$$

を使用してアノード温度を決定した。シミュレーションでは、アノードの電気化学反応面（カソードに面している液体接触面）の平均温度を計算した。

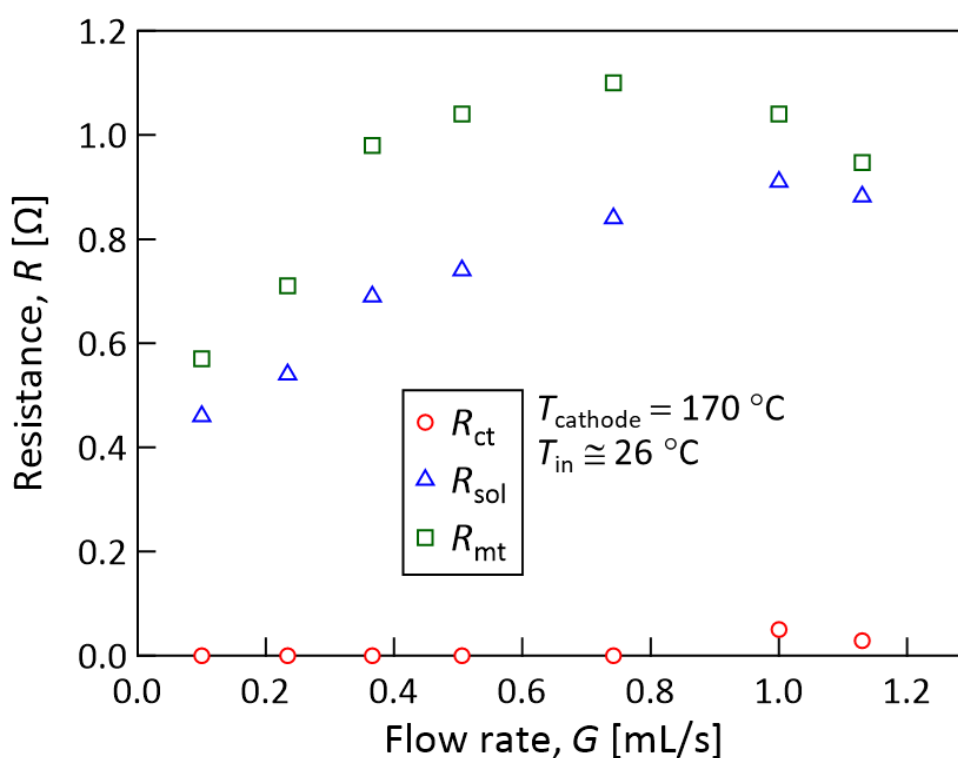


Fig. 4.28 酸化還元対 0.21 M の GBL 溶液, カソード温度 170 °C, セル入口温度 26 °C における各種電気抵抗 (電荷移動抵抗  $R_{ct}$ , 溶液抵抗  $R_{sol}$ , 物質移動抵抗  $R_{mt}$ ) の流量依存性.

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

Fig. 4.29 に示すように、予想通り、アノード温度が流量増大とともに低下していることが確認でき、溶液粘度が  $R_{sol}$  と  $R_{mt}$  が溶液粘度に強く影響されることが明らかになった。一方 Fig. 4.28 では  $R_{ct}$  が非常に小さく、流量への依存性が無いように見える。これはイオン液体溶液の場合と異なる。 $R_{ct}$  は電極表面での酸化還元反応に伴う電子の移動に関係するため、溶質の拡散係数が影響する。本系における拡散係数を、前節と同様に求めた。その Randles plot を Fig. 4.30 に、拡散係数を Fig. 4.31 に示す。本系では、 $D$  が実験した流量範囲で一定となり、これが低い  $R_{ct}$  の原因となっていることが明らかになった。これは、GBL 溶液の粘度上昇が温度低下に対して鈍感であることに起因すると考えられる。

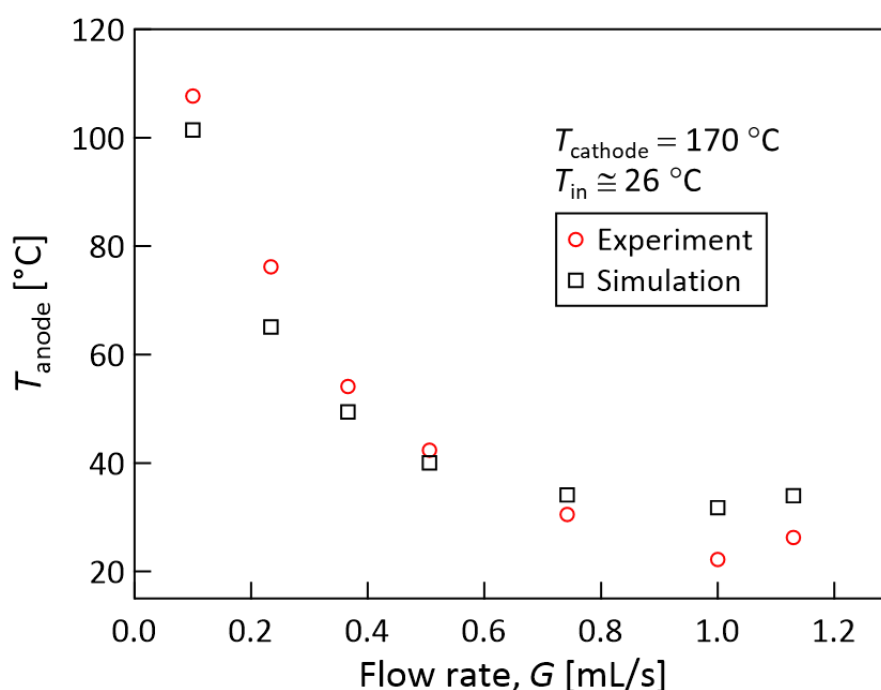


Fig. 4.29 酸化還元対 0.21 M の GBL 溶液, カソード温度 170 °C, セル入口温度 26 °C におけるアノード温度の流量依存性. 実験値はカソード温度と起電力から式(4-3)を用いて求めた. 計算値は熱流体シミュレーションにおける液体接触面の平均温度を使用した.

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

以上、 $G$  増大に伴う  $R$  の増大について考察してきたが、 $R$  増大の一方で  $P_{\max}$  は単調増加しており、電圧増大の影響のほうが抵抗の影響よりも大きいことがわかる。それほど低粘度化による発電性能向上の効果は大きく、重要な性能向上指針であることが明白となった。

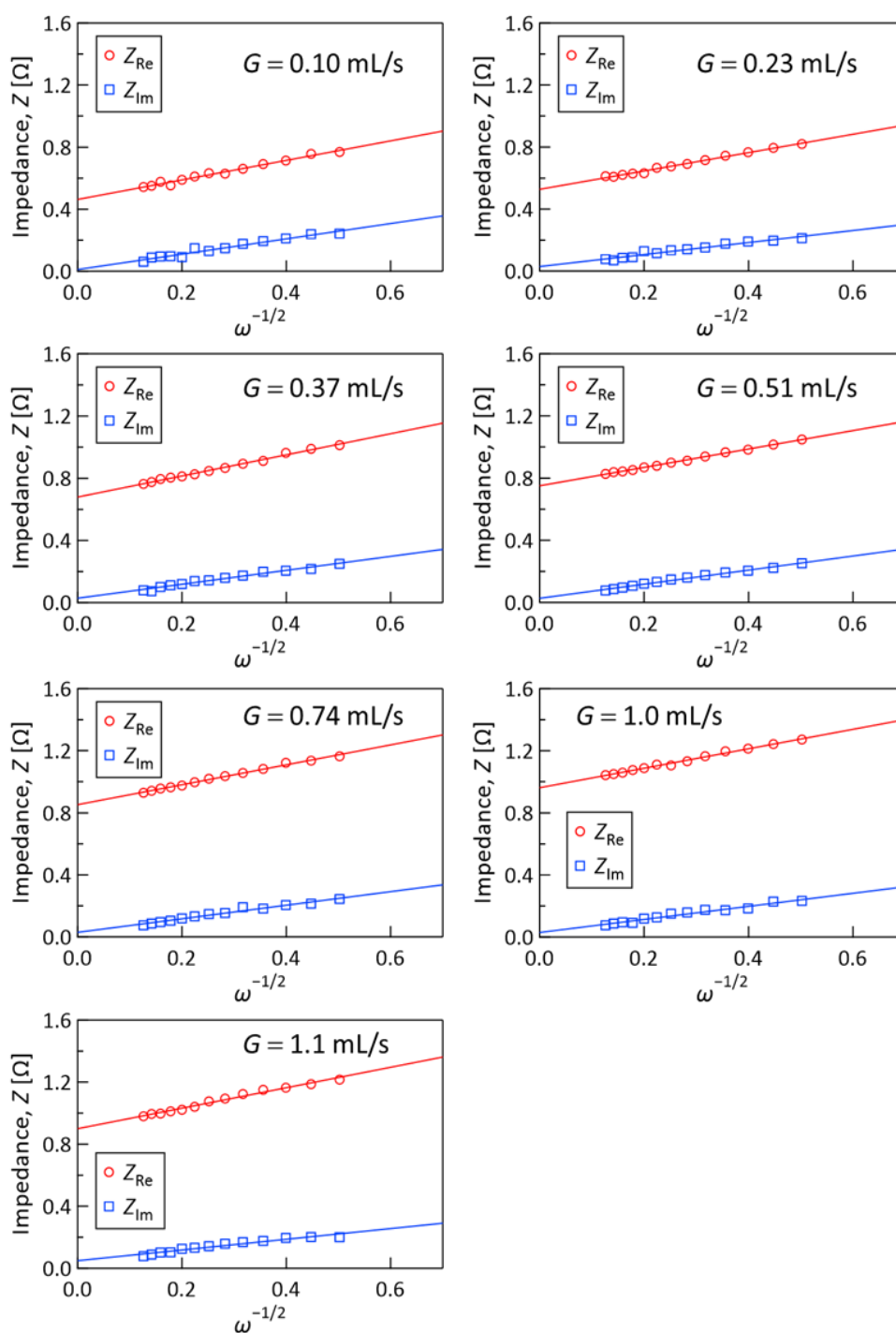


Fig. 4.30 酸化還元対 0.21 M の GBL 溶液, カソード温度 170 °C, セル入口温度 26 °C, 流量 0.1 mL/s から 1.1 mL/s におけるテストセルの Randles plot の流量依存性。

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

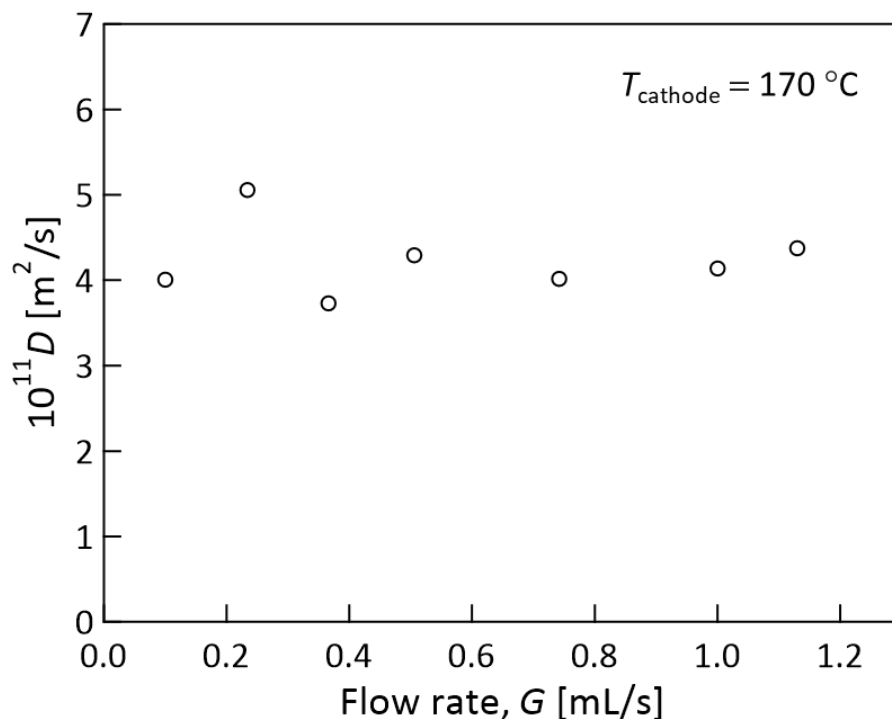


Fig. 4.31 酸化還元対 0.21 M の GBL 溶液, カソード温度 170 °C, セル入口温度 26 °C のテストセルにおける拡散係数  $D$  の流量依存性.

#### 4.5.2 冷却性能

最後に, 冷却性能を Fig. 4.32 に示す. 流量 1.1 mL/s で 108 W (18.4 W/cm<sup>2</sup>) の除熱を行い, 熱伝達率は 1160 W/(m<sup>2</sup>·K) に達した. 比較の参考として, マイクロチャンネルヒ

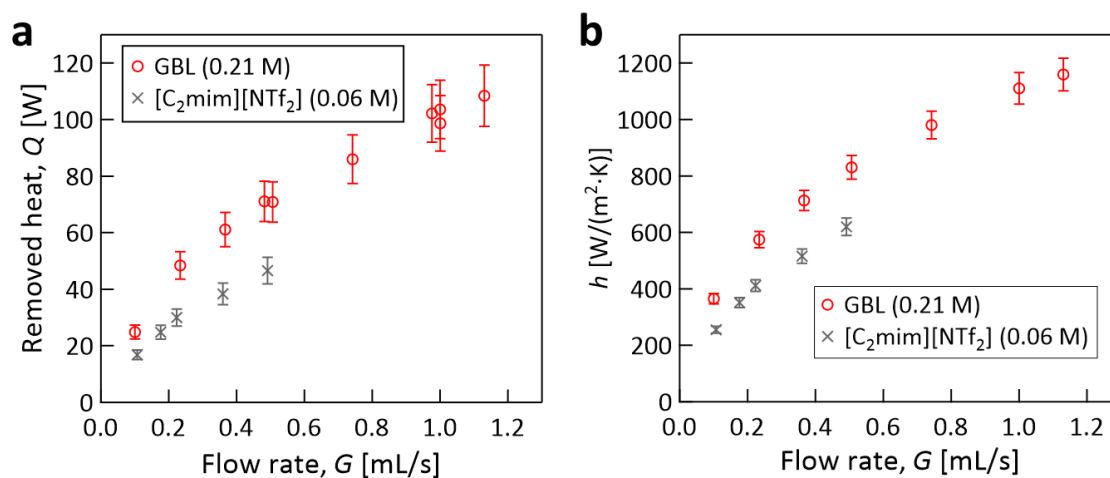


Fig. 4.32 酸化還元対 0.21 M の GBL 溶液, カソード温度 170 °C, セル入口温度 26 °C におけるテストセルの冷却性能の流量依存性. (a)除熱量  $Q$ . エラーバーは値の 10%. (b)熱伝達率  $h$ . 比較として, 前章の[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]溶液の結果を灰色の×で併記.

## 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

ートシンの除熱量は  $500 \text{ W/cm}^2$ <sup>[16]</sup>, 3 mm 以上のヒートシンク<sup>[17]</sup>の水を使用したときの除熱量は  $20 \text{ W/cm}^2$ <sup>[18]</sup>程度と言われている。

### 4.6 性能評価指標の適用

本節では, GBL 溶液の作動流体に対して性能評価指標による性能評価を行う。まず, 一般的に使用されている  $\phi \equiv (\text{発電量 } P)/(\text{入力熱量 } Q)$  は, アノードへの入熱量に対して 0.7%以下, カソードの除熱量に対しては 0.01%以下であった。一方, ポンプ仕事に対するゲイン  $\Lambda$  (式3-19) は Fig. 4.33a に示すように 10~1000 へと顕著に増大した。これはエネルギー的に自立した冷却とそれ以上のエネルギー回収を行っていることを示している。今回の大きな  $\Lambda$  は, (i)低粘度化によるポンプ仕事の低減, (ii)物質輸送の改善による導電率の増大が原因と考えられる。すなわち, 冷却性能の向上を伴う発電性能の向上を意味しており,  $\Lambda$  が工学的に有意義な指標だといえる。

次に, 冷却性能も考慮した無次元性能指数  $\Theta$  (式 3-13) は Fig. 4.33b のように低流量で急激に増大する結果となった。 $\Theta$  は分母がポンプ仕事の 2 乗であるため, 低流量条件におけるポンプ仕事の低下が性能指数  $\Theta$  に極端に反映されたと考えられる。

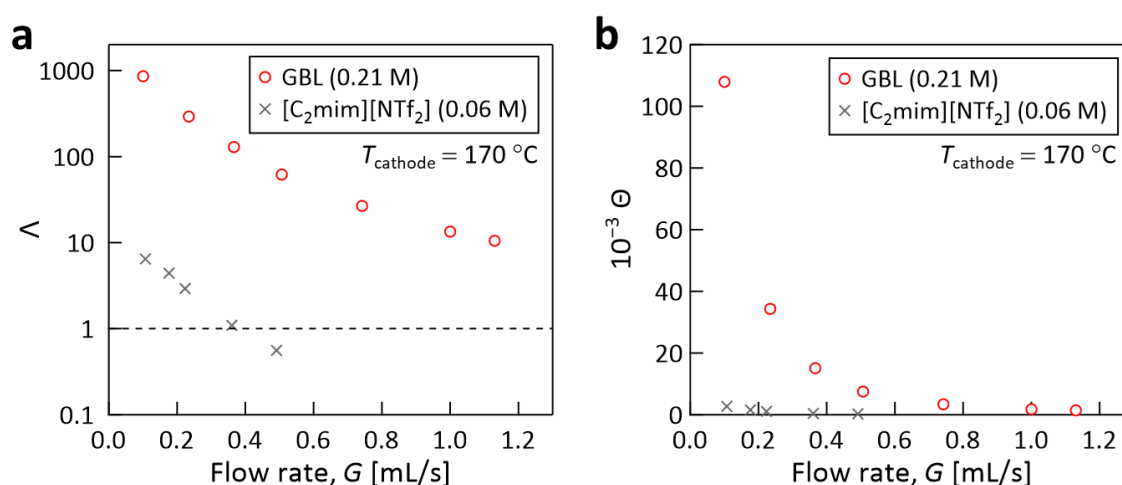


Fig. 4.33 酸化還元対 0.21 M の GBL 溶液, カソード温度 170 °C, セル入口温度 26 °C における, (a)発電量のポンプ仕事に対するゲイン  $\Lambda$ , 及び(b)除熱量を考慮した無次元数  $\Theta$  の流量依存性。比較として, 前章の  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  溶液の結果を灰色の x で示した。

ここで,  $\Lambda$  が 10~1000 と大きな値を達成したことから, 本研究の提案技術で冷却システム全体を駆動する電力が得られるかどうかを考える。本研究の実験では, 作動流体のコタミネーションを防止するため, ポンプ効率が低いローラーチュービングポンプを使用していた。一方, ピストンタイプのポンプは高効率であり, 最大 90%と報告<sup>[19]</sup>されている

## 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

ため、ポンピングロスは小さいと考えることができる。次に、パイプ中の圧力損失 $\Delta P$  は次式の低レイノルズ流れにおけるポアズイユの式

$$G = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L} \quad (4-4)$$

( $R$ : パイプ半径 [m],  $\eta$ : 粘度 [Pa·s]) を整理することで、次式

$$\Delta P \propto \frac{GL}{D^4} \quad (4-5)$$

で示すように流量  $G$  [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]とパイプ長  $L$  [m]に比例し、パイプ直径  $D$  [m]の4乗に反比例する。また、多くのマニホールドを有する冷却システムは Fig. 4.34 に示すように大半のパイプは太く、冷却の場面のみ流路を絞る(マイクロチャンネル<sup>[20]</sup>)ことで高い伝熱性能の達成と圧力損失の低減を行っている。以上のことから、ポンプを用いた液体循環式冷却では圧力損失の大半が冷却の場面のみで発生すると考えることができ、10~1000 の大きい $\Lambda$ で冷却システムを駆動することも可能だと推察される。

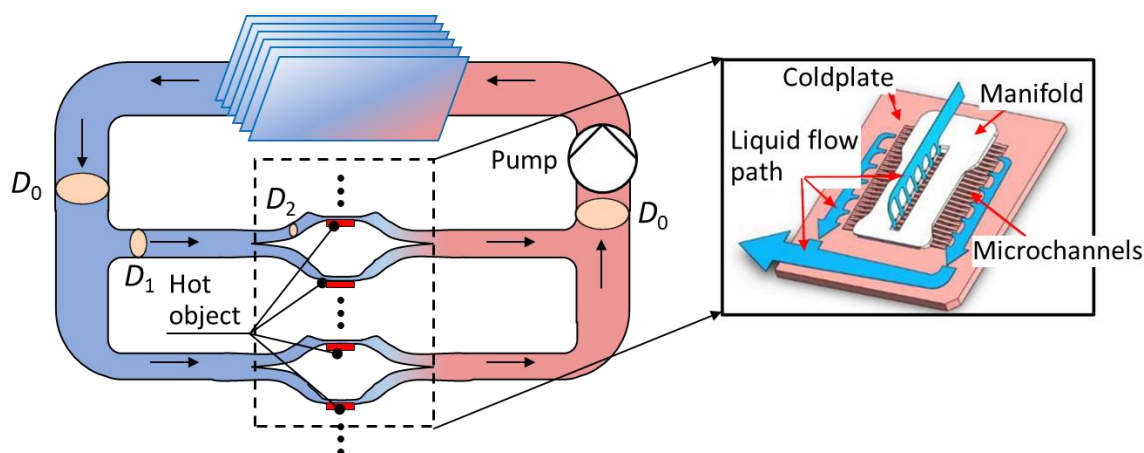


Fig. 4.34 マニホールドを有する液体循環式冷却の模式図。右のグラフィックは実際に DELL で使用されている CPU の冷却技術(Direct Liquid Cooling)で、DELL が公開している 2021 年の技術資料<sup>[20]</sup>から引用した。

### 4.7 本章で得られた知見のまとめ

本章では、低粘度かつ高沸点の有機溶媒を使用した作動流体を作製し、その物性及びフロー熱電変換に使用したときの発電性能を明らかにし、以下の知見を得た。

## 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

- 酸化還元対濃度を固定し、イオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]に GBL を混合すると発電性能が単調に向上し、溶媒が最も低粘度となる GBL のみの場合が最大の性能となる。
- 発電性能は GBL 溶液中の酸化還元対濃度にも依存し、最適な濃度が存在する。これは、高濃度によるイオン密度の増加による電流増大の効果と、粘度上昇による電流低下の効果がバランスした結果である。
- 高濃度に溶解した (0.21 M) 酸化還元対は、非導電性の溶媒中で支持電解質としても働き、イオン液体を使用した場合と同等の高い導電率を達成する。
- 低粘度化によって物質輸送が促進され、発電性能が 10 W/m<sup>2</sup> に達した。
- プラントル数 40 程度の作動流体を使用した場合でも、強制対流の温度境界層によって、0.8 mm の電極間距離に 130 K 程度の温度差が生じる。
- 冷却性能は最大 18 W/cm<sup>2</sup> で、マイクロチャンネルヒートシンクとしては低いが、通常の大サイズのヒートシンクとしては妥当な冷却性能を有する。

## 本章に関する情報

本章の内容の一部は *Sustainable Energy and Fuels* **5**, 5967–5974 (2021) で発行された論文を含む。

## 第 4 章の参考文献

- [1] Z. Yu, N. Vlachopoulos, M. Gorlov, and L. Kloo, “Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells,” *Dalton Trans.* **40**, 10289–10303 (2011).
- [2] M. Ue, K. Ida, and S. Mori, “Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors,” *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2989–2996 (1994).
- [3] C. C. Satam and M. J. Realff, “Comparison of Two Routes for the Bio-based Production of Economically Important C<sub>4</sub> Streams,” *J. Adv. Manuf. Process.* **2**, e10054 (2020).
- [4] F. Rezaie, V. Pirouzfard, and A. Alihosseini, “Technical and Economic Analysis of Acrylonitrile Production from Polypropylene,” *Therm. Sci. Eng. Prog.* **16**, 100463 (2020).



- [5] M. Ue, “Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and  $\gamma$ -Butyrolactone,” *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3336–3342 (1994).
- [6] M. A. Lazar, D. Al-Masri, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Enhanced Thermal Energy Harvesting Performance of a Cobalt Redox Couple in Ionic Liquid–Solvent Mixtures,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 1404–1410 (2016).
- [7] J. He, D. Al-Masri, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Temperature Dependence of the Electrode Potential of a Cobalt-Based Redox Couple in Ionic Liquid Electrolytes for Thermal Energy Harvesting,” *Faraday Discuss.* **190**, 205–218 (2016).
- [8] T. Hashimoto, J. Morikawa, T. Kurihara, and T. Tsuji, “Frequency Dependent Thermal Diffusivity of Polymers by Temperature Wave Analysis,” *Thermochim. Acta* **304–305**, 151–156 (1997).
- [9] ai-Phase, “Ai-Phase Mobile M10.” 2019, <http://www.ai-phase.co.jp/products/brochure/>, (Accessed: Dec. 15, 2021).
- [10] ISO, “[ISO\_22007-6:2014] Plastics — Determination of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity — Part 6: Comparative Method for Low Thermal Conductivities Using a Temperature-Modulation Technique.” Jun. 2014, <https://www.iso.org/standard/59508.html>, (Accessed: Nov. 03, 2021).
- [11] T. J. Abraham, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “High Seebeck Coefficient Redox Ionic Liquid Electrolytes for Thermal Energy Harvesting,” *Energy Environ. Sci.* **6**, 2639 (2013).
- [12] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, Weinheim, 2001.
- [13] D. Inoue, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, “Scaling Relation between Electrochemical Seebeck Coefficient for  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in Organic Solvent and Its Viscosity,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 033602 (2021).
- [14] V. Pokorný, V. Štejfá, M. Fulem, C. Červinka, and K. Růžička, “Vapor Pressures and Thermophysical Properties of Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate,  $\gamma$ -Valerolactone, and  $\gamma$ -Butyrolactone,” *J. Chem. Eng. Data* **62**, 4174–4186 (2017).
- [15] N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrode Kinetics of Some Iron Complexes in an Imide-Type Room-Temperature Ionic Liquid,” *J. Electrochem. Soc.* **154**, F211 (2007).
- [16] L. J. Missaggia, J. N. Walpole, Z. L. Liao, and R. J. Phillips, “Microchannel Heat Sinks for Two-Dimensional High-Power-Density Diode Laser Arrays,” *IEEE J. Quantum Electron.* **25**, 1988–1992 (1989).

#### 第4章 低粘度高沸点溶媒を用いることによるシステム性能の向上

- [17] T. Dixit and I. Ghosh, “Review of Micro- and Mini-Channel Heat Sinks and Heat Exchangers for Single Phase Fluids,” *Renew. Sustain. Energy Rev.* **41**, 1298–1311 (2015).
- [18] R. W. Keyes, “Physical Limits in Digital Electronics,” *Proc. IEEE* **63**, 740–767 (1975).
- [19] T. A. Minav, P. A. Immonen, J. J. Pyrhonen, and L. I. E. Laurila, “Effect of PMSM Sizing on the Energy Efficiency of an Electro-Hydraulic Forklift,” *XIX Int. Conf. Electr. Mach. - ICEM 2010*, 1-6 (2010).
- [20] M. Ogle, “Dell Technologies Direct Liquid Cooling Support for New PowerEdge Servers,” Mar. 2021.



## 第5章

### 結言

### 5.1 本論文のまとめ

本論文は、現在広く使用されながらも熱エネルギーの最大有効仕事(エクセルギー)を高レートで損失している積極冷却を対象とし、損失されているエクセルギーの一部を電力として回収する技術を創出した。加えて性能支配要因の解明と性能向上を行い、以下の知見を得た。

第2章では、実験を想定した熱流体シミュレーションを行い、カソード温度 170 °C、流量 0.5 mL/s の条件では 0.8 mm の電極間距離に 100 K 以上の定常温度差が生じることを確認し、液体中の温度境界層を利用した熱電変換のコンセプトが実現可能であることを示した。また、電極間距離を広げた場合および電極形状をフィン形とした場合のシミュレーションも行い、対象としたテストセルではフィン形状よりも平板形状の除熱量が大きく、発電性能も同様となる予想を得た。その理由として、電極間で形成される流路における水力直径が支配的であること、及び本セルと試行した実験条件では流れのレイノルズ数が低いことによって渦が生じないことを見出した。

さらに、テストセル内の作動流体の浮力を考慮するため、重力の向きを反転させたシミュレーションも行った結果、ある流量以上では影響が小さいことを明らかにした。流量の目安として、流れの無次元数であるグラスホフ数  $Gr$  とレイノルズ数  $Re$  の比率  $Gr/Re^2 > 3$  では重力の影響が無視できることを見出した。最後に、作動流体を低粘度な有機溶媒に変更することで、セル通過前後の圧力損失が約 1/5 倍に低下するとともに冷却性能も増大することを確認した。

第3章では、コンセプトの実証を確認するため、高イオン伝導、かつ不燃性を有することから高い安全性が期待できるイオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]で実験を行い、積極冷却しながら発電するコンセプトを実現した。冷却性能及び発電性能の電極形状依存性を明らかにし、冷却性能は水力直径が小さいほうが高く、古典的な伝熱理論からの予測に一致することを明らかにした。熱伝達率は最大で約 600 W/(m<sup>2</sup>·K)となり、積極的な冷却が進んでいると判断した。発電量は 0.26 mW、発電密度は 0.44 W/m<sup>2</sup>であった。さらに、一定以下の流量においてはポンプ動力よりも多くの発電量が得られていることも判明した。また、電気化学計測を通して想定される電気化学抵抗を定量化した結果、物質輸送が発電を制限していることが明らかになった。

## 第5章 結言

第4章では、前章で明らかになった、本テストセルの発電性能が物質輸送に制限されていることを踏まえた物質輸送性の追求を行った。はじめに、イオン液体[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]の高い熱安定性とイオン伝導性を活用するために、低粘度な高沸点溶媒γ-ブチロラクトンで[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]を希釈した混合溶媒を作製し、その物質輸送特性を計測した。更に発電性能も計測した結果、低粘度高沸点溶媒のみを使用し、酸化還元対を高濃度に溶解させた電解液が最大の発電性能を示すことを見出した。これは高濃度な酸化還元対が支持電解質としても作用したことが原因と考えられる。

見出した最適な作動流体を用いて発電性能を計測した結果、最大で 10 W/m<sup>2</sup> の発電密度、1160 W/(m<sup>2</sup>·K)の熱伝達率に達し、緑 LED8 個の連続点灯やファンモーターの連続運転に成功した。一方、発電中の各種電気抵抗は、依然として物質輸送が支配的であることが明らかになり、さらなる低粘度化が必要であることが示唆された。

ここで、本論文で達成した発電密度 10 W/m<sup>2</sup> を、1.4 節で本技術の適用可能性の検討に際して試算した発電能力に対して評価する。パワーエレクトロニクスについて、次世代自動車用パワー半導体モジュールを対象とすると、冷却量の 1%に相当する発電密度は 570 W/m<sup>2</sup>であった。無線基地局の基板については、ミリ波帯用基地の基板を対象とすると、冷却量の 1%に相当する発電密度は 2.7 W/m<sup>2</sup>であった。これらの試算は冷却量の 1%と仮定しているため、設定の自由度が高い。そこで、10 W/m<sup>2</sup> で前述の状況に適用した際の発電量を、温度や流量の条件を単純化して試算する。パワー半導体モジュールでは、0.09 W の発電で冷却量に対して 0.02%、無線基地局では 3.3 W の発電で冷却量に対して 4%となった。低消費電力、長距離通信が特徴の IoT 無線規格である LPWA (Low Power Wide Area)の消費電力が 0.2 W 程度<sup>[1]</sup>と報告されており、本提案技術を社会実装するためには、発電密度をさらに 1 桁以上増大させる必要がある。

### 5.2 今後の展望

本節では、提案技術であるレドックスフロー熱電変換の発電性能をさらに 1 桁以上向上させるために考えられる展望を述べる。発電量は電圧と電流の積であるため、発電性能向上には電圧増大と電流増大の 2 種類のアプローチがある。

### 電流増大のアプローチ

本論文では電流増大が作動流体の物質輸送特性の向上で実現可能であることを示した。一方、電荷キャリアである酸化還元対濃度の高濃度化は電流量増大に有効だが、過度な高濃度化は作動流体の高粘度化を招き、電流量を低下させることも明らかになった。そこで、酸化還元対が高濃度でありながら作動流体が低粘度であるような溶液系の開発が電流量増大に有効だと考えられる。具体的には、室温で液体状態の酸化還元対を使用できれば高濃度かつ低粘度な電解液の開発が可能だと考える。さらに、液体酸化還元対が溶媒としても働けば、作動流体の作製が容易になる利点もある。このような液体酸化還元対は現状、イオン液体に酸化還元活性な官能基を付加した Redox-active ionic liquid の開発が報告<sup>[2-7]</sup>されており、特にフェロセンを付加したものをを用いた熱電変換の実証が報告されている<sup>[4]</sup>。しかし、電極間電位差の温度係数であるゼーベック係数が低い ( $< 0.23 \text{ mV/K}$ <sup>[4]</sup>) ため、レドックスフロー熱電変換に使用するためには本論文で用いたコバルトイオン等の付加による高いゼーベック係数 ( $> 1 \text{ mV/K}$ ) の実現が必要である。

また、発電性能の高温電極形状への依存性が小さかったことから、低温側電極が発電を律速していることが示唆される。このことから、低温側電極の表面積増大も有効と考えられる。具体的には、電極のスケールアップの影響を解明することや、境界層の発達を考慮した電極形状の工夫が考えられる。

本論文では、流れのレイノルズ数が低い (3 以下) ために電極形状は平板形状が最大の性能を有していた。しかし、平板形状のまま電極を大型化し、流れ方向の長さが伸びると、境界層が厚くなる。境界層は温度、速度、物質の3種類について考えられるが、物質境界層内部は反応物が枯渇しているため、電極反応が物質移動律速となる。したがって、本系における境界層は薄いほど電流増大が期待され、好ましい。すなわち、スケールアップの際には境界層が常に薄くなる形状とすることが求められる。これは対流冷却の冷却性能についても同様であるため、対流冷却のピンフィン等の文献が有用な情報源になると考えている。

### 電圧増大のアプローチ

## 第5章 結言

次に、電圧増大のために考えられる方法を述べる。1.2.3項で述べたように、熱化学発電における熱起電力係数は、高温電極と低温電極における反応エントロピー差 $\Delta S$ に比例する。そのため、電圧増大のために $\Delta S$ の増大が必要となる。

電解液中では、 $\Delta S$ は酸化還元対分子と溶媒分子との相互作用や溶媒和、電子軌道など様々な影響を受けると考えられている。その中で、溶媒のアクセプター数(Acceptor number, AN)と酸化種、還元種の電荷数 $Z_{\text{Ox}}$ 、 $Z_{\text{Red}}$ 及びイオン半径 $r$ を用いた経験式<sup>[8,9]</sup>

$$\Delta S = K_1 + K_2(\text{AN}) + K_3 \left( \frac{Z_{\text{Ox}}^2 - Z_{\text{Red}}^2}{r} \right) \quad (5-1)$$

がエントロピー差をよく表すとされてきた。ここで $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ はそれぞれ定数である。したがって、酸化種と還元種の電荷数の絶対数を大きくし、 $Z_{\text{Ox}}^2 - Z_{\text{Red}}^2$ を増大させることが、ゼーベック係数を増大させる溶液系の選択方針となる。同時に、分子直径を小さくすること、具体的には配位子に小さな分子を選択することなどが酸化還元対の開発方針となる。また、溶液粘度の低減がゼーベック係数を向上させる報告<sup>[10]</sup>もあり、これは溶媒-溶質間の相互作用が弱くなったためと説明されている。したがって、電流だけでなく電圧も増大させることから電解液の低粘度化は今後も追求する必要がある。

また、反応エントロピー差 $\Delta S$ を相変化等で物理的に増大させゼーベック係数を増大させる報告が最近報告されており、そのような溶液系の探索、開発も追求する必要がある。例えば、(i)酸化還元対の溶媒和に影響を与える塩を添加すること<sup>[11]</sup>、(ii)低温電極上で還元種を析出させ、高温電極上で溶解させる塩を添加すること<sup>[12]</sup>、(iii)酸化還元対の一方を蒸発させ、蒸発のエントロピー差も発電に利用すること<sup>[13]</sup>(アセトン-イソプロパノールの酸化還元反応)、(iv)ホストゲスト相互作用により酸化還元対の濃度差を増大させること<sup>[14]</sup>、などが報告されている。特に(iii)の気-液の相変化は蒸発潜熱により冷却性能も増大するため、レドックスフロー熱電変換にとって重要だと考えられる。

## 第5章の参考文献

- [1] R. K. Singh, P. P. Puluckul, R. Berkvens, and M. Weyn, "Energy Consumption Analysis of LPWAN Technologies and Lifetime Estimation for IoT Application," *Sensors* **20**, 4794 (2020).
- [2] Y. Gao, B. Twamley, and J. M. Shreeve, "The First (Ferrocenylmethyl)Imidazolium and (Ferrocenylmethyl)Triazolium Room Temperature Ionic Liquids," *Inorg. Chem.* **43**, 3406–3412 (2004).



- [3] B. Gélinas and D. Rochefort, “Synthesis and Characterization of an Electroactive Ionic Liquid Based on the Ferrocenylsulfonyl(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Anion,” *Electrochim. Acta* **162**, 36–44 (2015).
- [4] L. Aldous, J. J. Black, M. C. Elias, B. Gélinas, and D. Rochefort, “Enhancing Thermoelectrochemical Properties by Tethering Ferrocene to the Anion or Cation of Ionic Liquids: Altered Thermodynamics and Solubility,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 24255–24263 (2017).
- [5] E. Mourad, L. Coustan, P. Lannelongue, D. Zigah, A. Mehdi, A. Vioux, S. A. Freunberger, F. Favier, and O. Fontaine, “Biredox Ionic Liquids with Solid-like Redox Density in the Liquid State for High-Energy Supercapacitors,” *Nat. Mater.* **16**, 446–453 (2017).
- [6] J. E. F. Weaver, D. Breadner, F. Deng, B. Ramjee, P. J. Ragoon, and R. W. Murray, “Electrochemistry of Ferrocene-Functionalized Phosphonium Ionic Liquids,” *J. Phys. Chem. C* **115**, 19379–19385 (2011).
- [7] B. Gharib and A. Hirsch, “Synthesis and Characterization of New Ferrocene-Containing Ionic Liquids: Ferrocene-Containing Ionic Liquids,” *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4123–4136 (2014).
- [8] J. T. Hupp and M. J. Weaver, “Solvent, Ligand, and Ionic Charge Effects on Reaction Entropies for Simple Transition-Metal Redox Couples,” *Inorg. Chem.* **23**, 3639–3644 (1984).
- [9] T. Migita, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Thermoelectromotive Force of Some Redox Couples in an Amide-Type Room-Temperature Ionic Liquid,” *Electrochemistry* **77**, 639–641 (2009).
- [10] D. Inoue, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, “Scaling Relation between Electrochemical Seebeck Coefficient for  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in Organic Solvent and Its Viscosity,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 033602 (2021).
- [11] J. Duan, G. Feng, B. Yu, J. Li, M. Chen, P. Yang, J. Feng, K. Liu, and J. Zhou, “Aqueous Thermogalvanic Cells with a High Seebeck Coefficient for Low-Grade Heat Harvest,” *Nat. Commun.* **9**, 5146 (2018).
- [12] B. Yu, J. Duan, H. Cong, W. Xie, R. Liu, X. Zhuang, H. Wang, B. Qi, M. Xu, Z. L. Wang, and J. Zhou, “Thermosensitive Crystallization–Boosted Liquid Thermocells for Low-Grade Heat Harvesting,” *Science* **370**, 342–346 (2020).
- [13] H. Zhou and P. Liu, “High Seebeck Coefficient Electrochemical Thermocells for Efficient Waste Heat Recovery,” *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 1424–1428 (2018).
- [14] H. Zhou, T. Yamada, and N. Kimizuka, “Supramolecular Thermo-Electrochemical Cells: Enhanced Thermoelectric Performance by Host–Guest Complexation and Salt-Induced Crystallization,” *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10502–10507 (2016).

## 付録 本論文に関する研究発表

### 学術論文

1. Y. Ikeda, K. Fukui, and Y. Murakami, “Integration of Thermo-Electrochemical Conversion into Forced Convection Cooling,” *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 25838–25848 (2019).
2. 村上 陽一, 池田 寛, 「熱電気化学発電の強制対流冷却への統合」, *Thermal Science and Engineering* **28**, 15–28 (2020).
3. Y. Ikeda, Y. Cho, and Y. Murakami, “Thermogalvanic Energy Harvesting from Forced Convection Cooling of 100–200 °C Surfaces Generating High Power Density,” *Sustainable Energy and Fuels* **5**, 5967–5974 (2021).

### 国際会議

#### 査読有, 口頭発表

1. Y. Ikeda, K. Fukui, and Y. Murakami, “Thermo-Galvanic Electric Power Generation Combined with Forced Convection Cooling: The Cell Development and Property Elucidations,” *The Second Pacific Rim Thermal Engineering Conference*, Maui, USA, Presentation#: PRTEC-24294, Dec. 17, 2019.
2. Y. Ikeda, Y. Cho, and Y. Murakami, “Thermo-Electrochemical Power Generation Integrated into Active Forced-Flow Cooling: Significant Output Power Enhancement by Use of High Boiling Point Solvents,” *ACS Fall 2021*, Online, Presentation#: 3581442, Aug. 26, 2021.
3. Y. Ikeda, Y. Cho, and Y. Murakami, “Thermo-Electrochemical Power Generation Integrated with Forced Convection Cooling: Proof of Concept and the Enhancement of Power Generation and Cooling Performances,” *The Second Asian Conference on Thermal Sciences*, Online, Presentation#: ACTS-21024, Oct. 4, 2021.

### 国内会議

#### 査読無, 口頭発表

1. 池田 寛, 福井 一輝, 村上 陽一, 「フロー型熱電変換のプロトタイプセルの発電特性に及ぼす流路形状の影響」, 第 54 回 日本伝熱シンポジウム, 大宮, 発表番号 G214, 2017 年 5 月 25 日.

## 付録 本論文に関する研究発表

2. 池田 寛, 福井 一輝, 村上 陽一, 「フロー熱電変換に用いるレドックス対溶液の低粘度化追求とそのイオン輸送及び起電力特性への影響」, 第 55 回 日本伝熱シンポジウム, 札幌, 発表番号 C114, 2018 年 5 月 29 日.
3. 池田 寛, 福井 一輝, 村上 陽一, 「イオン液体を用いたフロー熱電発電の創出:対流冷却と熱電気化学発電の統合」, 電気化学会第 87 回大会, オンライン, 発表番号 1O15, 2020 年 3 月 17 日.
4. 池田 寛, 村上 陽一, 「冷却と熱電気化学発電とを統合したフロー熱電発電の創出—コンセプト実証, 特性解明, および各種電気化学抵抗の定量決定—」, 熱工学コンファレンス 2020, オンライン, 発表番号 C133, 2020 年 10 月 10 日.
5. 池田 寛, 長 勇毅, 村上 陽一, 「低粘度高沸点溶媒を用いたフロー熱電発電の開発 発電・冷却性能の大幅向上とそのメカニズム解明」, 第 58 回 日本伝熱シンポジウム, オンライン, 発表番号 D122, 2021 年 5 月 25 日.
6. 池田 寛, 長 勇毅, 村上 陽一, 「発電密度  $10 \text{ W/m}^2$  超のレドックスフロー熱電発電の開発」, 第 18 回日本熱電学会学術講演会, オンライン, 発表番号 S1A2, 2021 年 8 月 23 日.

### 査読無, ポスター発表

1. 池田 寛, 村上 陽一, 「冷却しながら発電する『フロー熱電変換』の創出」, 4 大学ナノ・マイクロファブリケーションコンソーシアム 10 周年記念シンポジウム, 新川崎, 発表番号なし, 2019 年 3 月 22 日.
2. 池田 寛, 村上 陽一, 「フロー熱電変換の試作セルにおける各抵抗の定量決定とセル改善に向けた指針獲得」, 第 56 回 日本伝熱シンポジウム, 徳島, 発表番号 K1406, 2019 年 5 月 29 日.

### 受賞・その他

1. 優秀プレゼンテーション賞, 公益社団法人 日本伝熱学会, 2019 年 5 月.
2. 第 18 回 日本熱電学会学術講演会 優秀講演賞, 一般社団法人 日本熱電学会, 2021 年 8 月.
3. 特別研究員-DC2, 日本学術振興会, 2021 年 4 月～.

謝辞

## 謝辞

本博士論文研究を終えるにあたり、六年間にわたり懇切なご指導を賜った村上先生に心より感謝申し上げます。真摯にメカニズムを突き詰め、現象を支配する物理を解明する研究者としての哲学を学ばせていただきました。肝に銘じて今後も精進させていただきます。また、多くの発表を経験させて下さり、長年にわたり多大なご教示とご支援を下さったこと、深く感謝申し上げます。

オープンファシリティセンター設計製作部門大岡山工場の職員の皆様には実験装置の製作で大変お世話になり、誠にありがとうございました。杉原様の丁寧な加工のおかげで本研究の実験を進めることができました。また、奥野様が親身にご対応くださった電極の追加工により装置を無事構築できました。ご助力に深く感謝いたします。

東京工業大学物質理工学院 山中一郎教授には、電気化学現象の解釈に関して貴重なアドバイスを頂きましたこと、厚く御礼申し上げます。

神奈川県立産業技術総合研究所 佐藤博士には、スパッタに関する相談で大変お世話になり、ありがとうございました。松垣様には、クリーンルーム内のことやスパッタの技術的相談など、設備に関する様々な面で大変お世話になりました。ご助力のお蔭で確実なスパッタが行なえたこと、感謝いたします。株式会社 アイフェイズ 代表取締役 橋本寿正 東京工業大学名誉教授には液体の熱伝導率計測に関して様々な相談とご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

研究室メンバーの先輩、同期、後輩の皆様に感謝します。皆様のおかげで六年間に渡る研究生生活を楽しめ、研究を進められました。ありがとうございました。

最後に、これまで育ててくれた両親と、暖かい家族に感謝します。