T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

Title	Effect of channel geometry on power generation properties of the prototypical convection thermogalvanic cells
論題	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
Authors	Yutaka Ikeda, Kazuki Fukui, Yoichi Murakami
著者	池田寛, 福井一輝, 村上陽一
Citation	Conference Paper of The 54th National Heat Transfer Symposium of Japan, , , Paper# 1971
出典	第54回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2017-5), , , Paper# 1971
Conference Name	The 54th National Heat Transfer Symposium of Japan
会議名称	第54回日本伝熱シンポジウム
Conference Place	Omiya
会議開催地	大宮
Publication Date	May 24, 2017
発行日	2017年5月24日

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

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

Effect of channel geometry on power generation properties of the prototypical convection thermogalvanic cells

伝学　*池田　寛　（東工大）　福井　一輝　（東工大）　伝正　村上　陽一　（東工大）

Yutaka IKEDA[1], Kazuki FUKUI1[1], and Yoichi MURAKAMI[1]

[1] Dept. of Mech. Eng., Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

This paper presents the results of our recent investigations on the forced-convection type thermo-electrochemical cells that are aimed to realize an incorporation of the function of electricity generation in the forced-convection cooling. Specifically, we used ionic liquids dissolved with redox pair ($[Co^{II/III}(bpy)_3][NTf_2]_{2/3}$) as a working fluid and our prototype cell to understand the effect of the electrode shapes and the flow rate on the power generation properties. We found several important differences and discussed them with the results of our thermo-fluid simulations.

Key Words: Heat transfer, Thermo-electrochemical cell, Heat exchanger, Ionic liquid

1. 緒論

1.1　背景と研究の動機　我々の周りには，冷却が必要な機器や機械が多く存在している．身近な物ではスマートフォン等の機器に使用されている電子回路素子，大きなものでは熱機関（エンジンやタービン）やデータセンターの CPU 群などがある．これらの機器・機械は冷却を要するため，その排出する熱の除去を積極的に行う必要性を伴っている．すなわち，冷却が不十分な場合には動作異常や熱効率の低下を起こし，破損に至る可能性があるということである．

なお，固体熱電素子の分野では，このような排熱がしばしば「廃熱」と書かれるが，これは，そのような熱があたかも伴う義務なく随意に入手できる熱であるかのような印象を与え，誤解を招きかねない．この種の熱は，熱源機器（母機器）を冷却する要求下に発生している熱である以上，「排熱」と呼ぶべきものであろう．固体熱電素子の研究開発は古くから行われているが(1,2)，これらは宇宙空間利用や体温微少発電等の冷却が求められていない場合には適用が正当化されうる一方，上述のようなエンジン，タービン，サーバーCPU 群などの産業の排出熱に適用する場合には，しばしばその適用は工学的に許容されない．すなわち，熱電素子が有意に働くためには素子の両面間に有意な温度差がついていることが必要あるが，これは「熱電素子自身が熱源と環境（~25 °C）との間で十分支配的な熱抵抗になること（母機器の温度を上昇させること）」を意味し，冷却が必要という前提条件に反するからである．すなわち，固体熱電素子を上記のような産業排熱源に用いる場合，熱源である母機器の温度を上昇させない限り熱電素子の両面間には温度差がつかないというジレンマが存在している．本研究では以下，冷却の義務が伴う熱は「排する必要がある熱」であると考え，排熱と書く．

大量の排熱を，環境（~25 °C）までの熱抵抗を低く抑えながら除去するために，しばしば，10^2–10^4 W/m^2 K の高い熱伝達率を達成可能(3)な，液冷による強制対流冷却が行われる．一方，非平衡熱力学の考えから，散逸（エントロピー生成）が「流束 × 勾配」であることから考えれば，積極的な冷却の場面というのは，自由エネルギーが顕著に損なわれる場面でもある．著者らは，強制対流冷却が要される多くの産業的場面において，現状損なわれている自由エネルギーの一部を回収する方法論，言い換えると，強制対流冷却の場面の中に発電の機能を伴わせる方法論の追求を行っている．

1.2　従来の関連技術　液体系での熱電変換には，熱電気化学変換（英語では thermogalvanic conversion または thermo-electrochemical conversion）と呼ばれる技術が存在している(4,5)．この技術では，溶媒に溶解させた酸化還元

種対（redox 対）の平衡電位が温度に依存することを用い，二電極間の温度差から電力を生みだすものである．従来報告の大半は水や有機溶媒を用いたもの[4,6]で，適用可能な温度上限が低い（~ 100 °C）という問題があった．近年になり，高い熱安定性をもつイオン液体（常温溶融塩）[7]を溶媒兼電解質（注：イオン液体はイオンのみからなる溶融塩なので，それ自体が電解質）として用いた例が報告された[8,9]．しかし，それらの報告では液体を静的，或いは（その温度差により誘起される）わずかな自然対流を伴う条件下で測定したもので，その他には流体の撹拌効果を検証した報告[10]が僅かにあるのみであった．強制対流冷却の条件を想定して研究を行った報告は，著者らの知る限り，これまで存在していない．

1.3　当研究室のこれまでの関連成果と知見　我々は昨年度，後述する redox 対を溶解させたイオン液体を作動流体（以下，流体）とした強制対流型熱電変換（以下，フロー型熱電変換）のプロトタイプ・セルを開発し，一種類の電極形状を用いて基礎的な知見を得た[11]．図 1a にプロトタイプ・セルの断面模式図を示す．セルの上部から室温の流体が入り，カソード（陰極，0.3 mm 厚のプラチナ板）の上側を通過して，その端部で下方へ折り返し，アノード（被冷却物を模した陽極）とカソードとで挟まれた領域（以下，流路）へと進む．アノードは，機械加工したニッケル金属の表面に（平衡的な酸化還元を保証するための）厚さ約 100 nm の白金膜をスパッタで付着させたものである．アノードの下側からは矩形のセラミックヒーターが密着させられている．アノード電極表面では redox 対の酸化が，カソードではその還元が行われ，外部回路に電力が取り出される．昨年度は本セルを用いて発電の実証を行い，その電流−電圧曲線（I-V カーブ）を始めとした基礎特性を理解した．特に，本セルの発電性能が，低温側の電極であるカソード表面における物質移動律速（低い温度によるイオン液体の粘度増大による）によって制限されていることが見出された[11]．

1.4　本研究の目的　先行研究[11]によって動作の確認と基礎的な特性が理解されたものの，これは一種類の電極形状のみに対して成され，電極（流路）の形状やサイズが特性に及ぼす影響は不明であった．そこで本研究では，その形状が発電特性に及ぼす影響を明らかにするとともに，その考察を通じ，発電特性を向上させるための設計指針を得ることを目的とする．

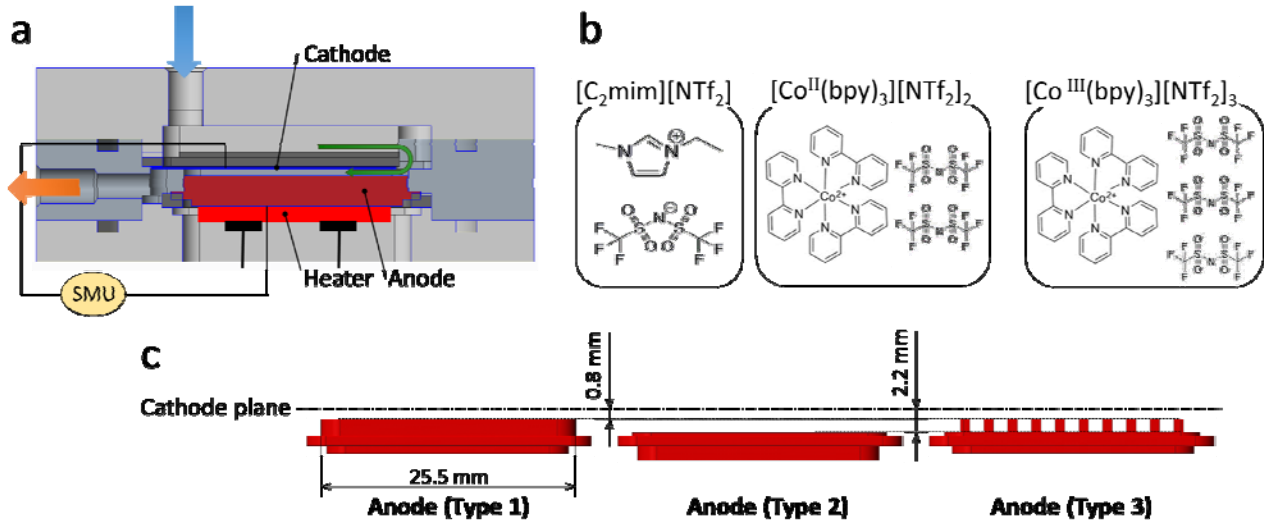

Fig. 1 (a) Schematic illustration of our prototype thermo-electrochemical cell. The inlet and outlet flows are indicated by the blue and orange arrows, respectively. “SMU” is the source-measure unit. (b) Molecular structures of the ionic liquid and redox pairs used. (c) Three types of anode electrodes used in this study viewed horizontally from their sides. The dimensions are indicated in the figure.

2. 実験

2.1　温度制御　ヒーターは目標の温度 T_H に保持するようフィードバック制御を行った．アノードについては，ビオ数が 1 より十分小さいため，以降ではアノード温度を T_H に等しいとみなす．実際，ANSYS Fluent®を用いたシミュレーションではアノード内の最大温度と最小温度との差は 8 K 以下であり，この仮定がおよそ妥当であることが裏付けられている．

2.2　試料　イオン液体には [C_2mim][NTf_2]（図 1b）を用いた．redox 対（図 1b）の酸化種には[$Co^{III}(bpy)_3$][NTf_2]$_3$を，還元種には[$Co^{II}(bpy)_3$][NTf_2]$_2$ を用い，両者が共に 0.06 M となるようにイオン液体に溶解させた[11,8]．この溶

液は，残留酸素や水分の影響により再現性が損なわれることを避ける為，酸素と水分が 1 ppm 以下に保たれた窒素雰囲気のグローブボックス中で約 6 時間撹拌後，60 °C で 2 時間真空乾燥を行ってから実験に使用した．

2.3　使用した電極　図 1c に，用いたアノード電極の側面図を示す．昨年度の研究[11]で使用されたタイプ 1（電極表面：平坦，電極間距離：0.8 mm）に加え，そこから電極間隔（流路幅）を広げたタイプ 2（電極間距離：2.2 mm），および，フィン形状としたタイプ 3 の，計 3 種類を使用した．

2.4　実験手順　実験装置における作動流体の駆動には，チュービングポンプ（Cole-Parmor, master flex 77390）を用いた．送液チューブにはテフロン樹脂製のものを用い，redox 対を含む流体が機械部品と接触することを避けた．電流-電圧曲線にはソース・メジャーユニット（Keithley, 2450）を用いた．セルの各箇所の温度は熱電対により計測し，ヒーター消費電力はパワーメータ（HIOKI, 3333）を用いて計測した．本報告では，T_H を 80 –200 °C の範囲，流量 G を 50 – 500 μL/s の範囲で変化させた．このときの流路のレイノルズ数は 5 未満であった．

3. 結果と考察

3.1　実験結果と考察　図 2a と図 2b に，電極タイプ 1 を用いて測定した I-V カーブを示す．これらは，アノード温度への依存性（図 2a）および流量 G への依存性（図 2b）を示している．I-V カーブにおける縦軸上と横軸上の値は，それぞれ短絡電流（I_{SC}）および開放電圧（V_{OC}）と呼ばれる．前者は回路が無負荷で閉じられているとき（$V = 0$）の電流を，後者は回路が開放されているとき（$I = 0$）の電圧にあたる．図 2a では V_{OC} が T_H に対しほぼ線形に増加しているが，これは起電力 $\propto \Delta T$ であることによる結果と説明できる．

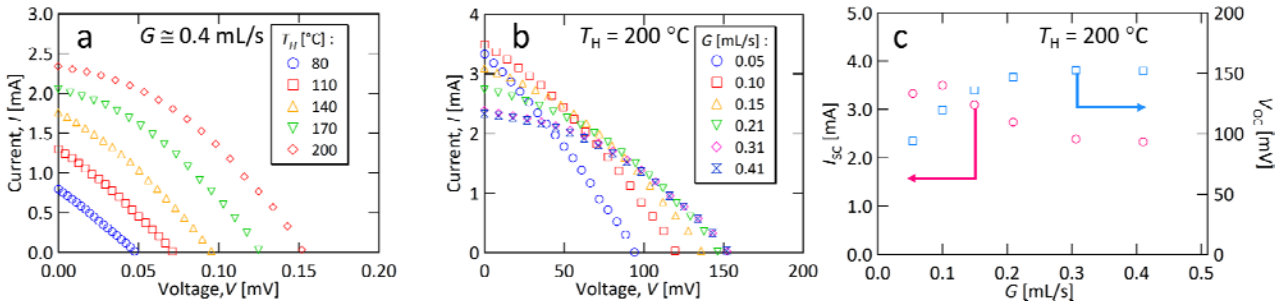

Fig. 2 Results obtained using the type 1 electrode. Obtained I-V curves showing the (a) temperature dependence and (b) flow rate dependence, and (c) their I_{SC} and V_{OC} values plotted against G. The experimental conditions are shown in the figures.

図 2c に，図 2b における I_{SC} と V_{OC} を，流量 G に対してプロットしたグラフを示す．これから，V_{OC}（∝ 両電極間温度差）は G の増加とともに一定値に収束すること，および，I_{SC}（∝ redox 種の電極への輸送量）はある値で極大を取ることがわかる．前者（V_{OC}）は $G = 0$ の極限で（セルが均温化するために）ゼロとなるものだが，これが G 増大とともに増大し，ある程度の G からカソードの上面側からの流入流体による冷却と，下面側からの加熱とがバランスしていったためと考えられる．後者（I_{SC}）については，昨年度の研究[11]から，G の増大にともにカソード温度が低下することで，カソード表面におけるイオン液体粘度が増大して redox 種の拡散係数 D が低下することで，I_{SC} が G に対して極大をもつ挙動となることが判明しており，その結果に一致している．

図 3a に I-V カーブのアノード電極形状への依存性を示す. 本図の実験条件は $T_H = 200$ °C, $G \cong 0.4$ mL/s である．図中には，対応するアノード電極（流路）形状のシンボルを付している．（このシンボルでは，上の青色部分がカソードを，下の赤色部分がアノードを，それらの間の白い部分が流路を表している.）また，発電の電力 P が IV の積であることを用いて図 3a を P-V カーブに書き直したのが図 3b である．P は V に対して最大値をもつ．

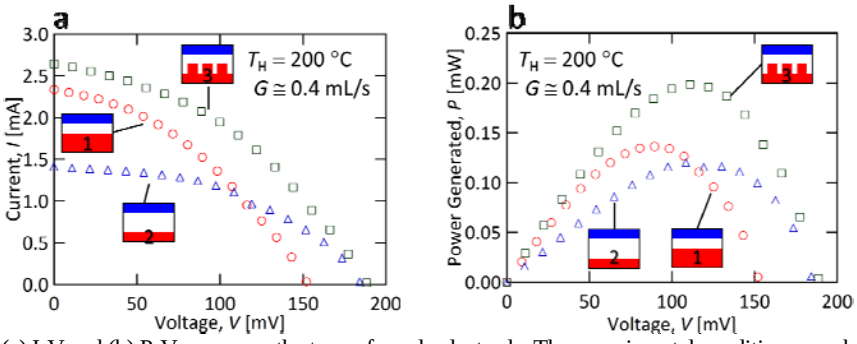

Fig. 3 Dependence of (a) I-V and (b) P-V curves on the type of anode electrode. The experimental conditions are shown in the figures.

続いて，図 3a の結果の考察を行う．V_{OC} は，タイプ 2（広い平板）の方がタイプ 1（狭い平板）より大きい．これは，前者の方が両電極間温度差（ΔT）がより大きいためと説明される．また，タイプ 3（フィン）とタイプ 2（広い平板）の V_{OC} はほぼ同じ値であり，これは両タイプにおけるΔT が同程度であったことを示しているが，これは，タイプ 3 の方がカソードーアノード間の最近接距離が小さいものの，後に示す熱流体シミュレーションの結果のように，タイプ 3 ではフィン形状に起因する流れによって，アノードからの温度境界層のカソード面への到達が抑制されたことが理由の一つと考えられる．

一方，I_{SC} の値は，タイプ 2（広い平板）の方がタイプ 1（狭い平板）より小さい．これは電極間距離が長いほど電極間の物質輸送レートが低下するためと説明できる．タイプ 3（フィン形状）の I_{SC} はタイプ 1 のそれよりさらに大きく，前者の物質輸送が後者のそれより大きかったことを意味する．この理由の一つとして，前者の表面積がより大きいことが考えられるが，一方で前者の平均電極間距離の方が大きいことから，表面積の違いのみからタイプ 3 の I_{SC} がタイプ 1 のそれを上回ることを十分に説明できない．この点の解釈は次節で熱流体シミュレーションの結果を用いて行う．

図 4a に発電電力 P_{max}（図 3b の最大値にあたる電力）の流量 G への依存性を示す．いずれの電極についても，$G > 0.1$ mL/s 以上の範囲で，P_{max} は G に対して一定となっている．このことは，図 2c で，V_{OC} と I_{SC} との積が G に対してほぼ一定となることと同じ理由によると考えられる．また，タイプ 3 では，いずれの G でも他の電極タイプより P_{max} が大きくなっているが，これは，V_{OC} と I_{SC} ともにタイプ 3 が他のタイプより大きいため（図 3a 参照）と説明できる．

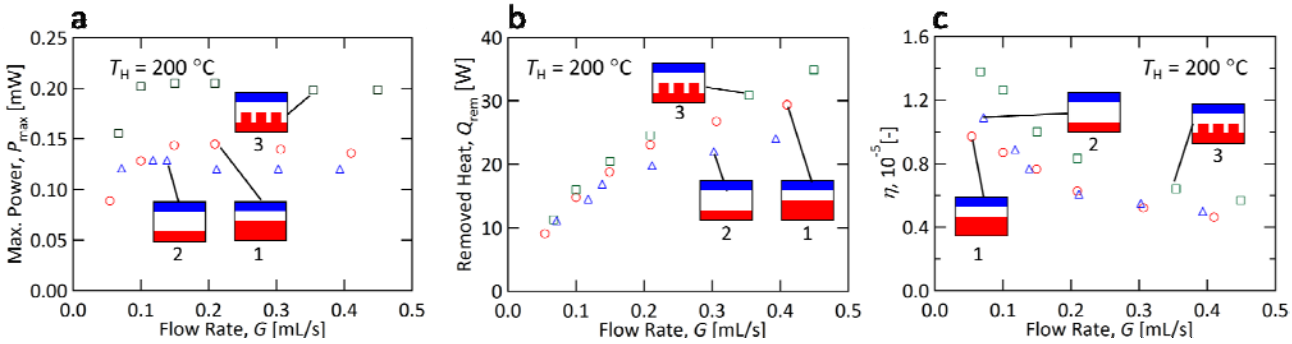

Fig. 4 Dependence of (a) the maximum power generated, (b) removed heat, and (c) the parameter η (see text) on the flow rate measured for the three types of anode electrodes. For all the cases, T_H was 200 °C.

図 4b に，ヒーターからの除熱量 Q_{rem} と流量 G との関係を示す．これから，タイプ 3（フィン形状）はどの G においても最も高い熱通過率を有していること，すなわち表面積増大の効果が支配的であったことを示している．また，タイプ 1 とタイプ 2（ともに平板形状）とを比較すると，流路幅が小さい前者の方が除熱量が大きい結果となっているが，これは水力直径と熱伝達率との関係から予想される通りの結果である．すなわち，フィン形状のタイプ 3 は，タイプ 1 と比較して(i)表面積が増えることの有利と(ii)流路の水力直径が増えることの不利とがあるが，除熱量がタイプ 1 より多いという実験結果は，(i)の有利が(ii)の不利に勝っていることを示している．

ここで，少し本系の効率について議論する．本研究では冒頭に述べた目的によって，次のような通常の熱電変換研究で用いられる指標η

$$\eta \equiv \frac{P}{Q_{rem}} \tag{1}$$

は，本システムの性能を評価するのに必ずしも妥当な効率とはならないことに注意が必要である．なぜなら，冒頭で述べたように，本技術は，発電量の獲得と同時に「より多くの Q_{rem} を達成すること」が目的なためで，そうすると式(1)の指標を用いた場合には，被冷却物に対してより多くの Q_{rem} を達成（より低い対流熱抵抗を達成）するほど効率が下がる，ということがおきるためである．しかし，本稿ではひとまず式(1)で定義されるηを使い，以下に議論を進める．

図 4c にηの G への依存性を示す．タイプ 3（フィン形状）が全ての G について最も高いηを示した．一方，平板形状のタイプ 1 とタイプ 2 とではηが同程度となったが，これは両者の P_{max}（図 4b）と Q_{rem}（図 4c）を見ると両電極についての大小関係が同じであるため，式(1)で P と Q_{rem} との比をとると結果的に同程度のηとなるためである．ηでみるとタイプ 1 とタイプ 2 では「同じ」になってしまうが，上に述べた本技術の目的から，「被冷却物からより多くの熱を取り除き，より多くの電力を発生した」タイプ 1 の方が遥かに優れていることになる．本研究では今後，本技術の目的に基づいたより適切な効率評価指標を考える必要がある．

3.2　シミュレーション結果と考察　図 5a に，実験値を元にして ANSYS Fluent®で本セル内部の温度分布のシミュレーションを行った結果を示す．図中には，各電極におけるカソード温度の実験値と，シミュレーションから求めたカソード内温度の平均値，最大値，および最小値を付している．

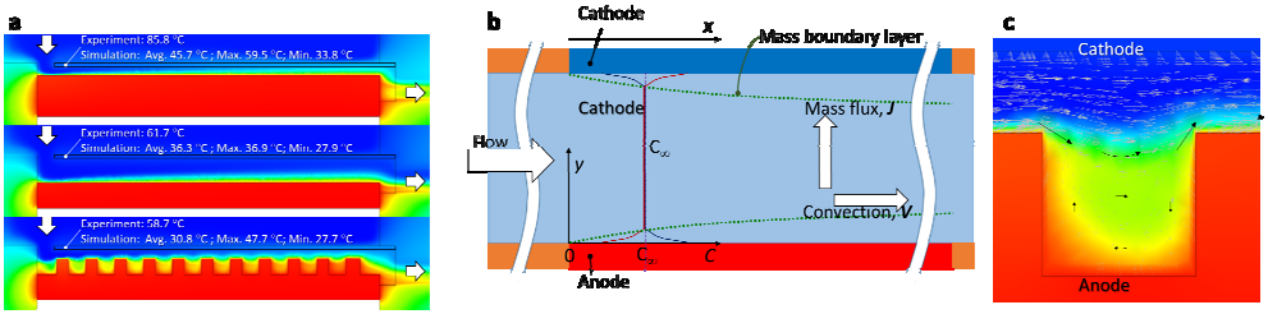

Fig. 5 (a) Simulation results for the three electrode types. (b) Schematic illustration of mass transfer with convection. (c) Thermal contour plot and velocity vector around the fin structure in the type 3 electrode. All the simulations were carried out with the anode temperature: 200 °C, flow rate: 450 μL/s, and inlet fluid temperature: 23 °C.

前節で考察したように，高温側であるアノードをフィン型形状とすることで，アノード最近接部からの温度境界層が平板の場合（タイプ 1）に比べて薄くなっていることが確認できる．これより，開放電圧 V_{OC} を向上させるためには，温度境界層が薄くなるような形状が望ましいと言える．

式 2 に，電流と比例関係である，電気化学系におけるイオンの物質輸送方程式[5,12]を示す．

$$\boldsymbol{J} = -D\nabla C - \frac{zF}{RT} DC\nabla\phi + C\boldsymbol{V} \tag{2}$$

ここで $\boldsymbol{J}$ はイオンの物質流束ベクトル，D は物質拡散係数，C はイオン濃度，z はイオンの電子数，F はファラデー定数，R は気体定数，T は温度，$\nabla\phi$は電極と溶液間の電位差，$\boldsymbol{V}$ は作動流体の対流（移流）を表している．式 2 の右辺第一項は拡散，第二項は泳動，第三項は対流を意味している．泳動項は，イオン液体が高濃度な電解質となっており，液中の電位勾配は極めて小さいと考えられるために，無視している．タイプ 1 やタイプ 2 などの平板電極の場合，$\boldsymbol{V}$ は $\boldsymbol{J}$ と直交方向にあるため，　$\boldsymbol{V}$ は $\boldsymbol{J}$ に寄与しないと考えられる．図 5b にこのときの予想される濃度境界層の模式図を示す. フィン型電極の場合は, フィンの存在により $\boldsymbol{V}$ の方向がわずかに変化するので，溶液の対流が redox 種の物質流束に寄与し得る．実際，図 5c に示すように，フィン型電極における速度場のシミュレーション結果は，一部分の対流ベクトルが電極面垂直方向の速度成分を含んでいる．従って，短絡電流 I_{SC}

を増加させるためには，主流の対流ベクトル $\boldsymbol{V}$ に対して，電極面垂直方向の速度成分を付与するような形状が有用であることが示されている．

4. 結言

本研究では，冒頭で述べた目的のプロトタイプ・セルについて，３種類のアノード形状を用いて実験およびシミューレーションを行い，以下の知見を得た．

３種類のアノード形状の中で，フィン型のもの（タイプ 3）が，排熱源に対する冷却性能と発電性能を共に向上させることができ，即ち比較的高い除熱量と発電量の両方を達成できることから，最も優れていることを見出した．これは，伝熱面積と電気化学反応面積とを増大させながらも（短絡電流 I_{SC} の向上），アノードとカソードの間に比較的大きな温度差を保持する（開放電圧 V_{OC} の向上）ことができる特徴によると説明できる．測定の結果（図 3）において，３種類の電極の中でこの形状のものが最も大きな IV 積を与えることは，この特徴を裏付けている．物質輸送については，タイプ 3 のみが作動流体の主流方向と直角方向（＝電極間を結ぶベクトルの方向）にも対流（移流）が存在するため（図 5c），この形状が特に両電極間の物質の促進に繋がったと考えられる．このような理解から，今後の効率向上を行うための幾つかの設計指針が得られた．

参考文献

(1) F. J. DiSalvo, *Science* **285** (1999) 703.

(2) G. D. Mahan and J. O. Sofo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93** (1996) 7436.

(3) F. P. Incropera et al., *Fundamentals of Heat and Mass Tranfer,* (1996) 8

(4) T. I. Quickenden and Y. Mua, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 3985.

(5) P. F. Salazar et al., *J. Appl. Electrochem.* **44** (2014) 325.

(6) M. Bonetti et al., *J. Chem. Phys.* **134** (2011) 114513.

(7) R. D. Rogers and K. R. Seddon, *Science* **302** (2003) 792.

(8) T. J. Abraham et al., *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 2639.

(9) N. Jiao et al., *J. Electrochem. Soc.* **161** (2014) 3061.

(10) P. F. Salazar et al., *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 20676

(11) 乙山 克彦，東京工業大学　平成 27 年度機械宇宙学科卒業論文

(12) A. V. Sokirko, *Electrochimica Acta* **39** (1994) 597.

54th National Heat Transfer Symposium of Japan

May 24th(Wed) – 26th(Fri), 2017
Omiya Sonic City
Organized by Heat Transfer Society of Japan

2017/05/24～2017/05/26

omiya sonic city

Time Table | Session List | Author Index

2017/05/24 | 2017/05/25 | 2017/05/26

Time Table

- 2017/05/24 (Day1)
- 2017/05/25 (Day2)
- 2017/05/26 (Day3)

Session List

- General Session (GS)
- Organized Session (OS)
- Best Presentation Award Session (BPA)
- Special Session (SS)
- Promoted Session (PRS)

Author Index