

# レドックス型温度差電池用電解質水溶液の熱伝導率測定 および温度差電池の性能評価

80123377 増田智紀

指導教員 長島昭

## 1. 結論

エネルギー需要は、産業の発達、人口の増加などによって年々伸びている傾向にあり、それに伴って化石エネルギーの使用量も年々増加している。その結果、限りある資源である化石エネルギーの枯渇が言われるようになった。また、エネルギー使用によって、二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物なども過剰に排出され、その結果環境汚染が起こっているのも事実である。これらの問題の対応策として、今までは利用していなかった、あるいは利用できなかったエネルギー、つまり未利用エネルギーの有効利用が必要とされている。未利用エネルギーの例としては自然によるエネルギー、人間の活動によるエネルギーのそれぞれにおいて様々に存在するが、その中でも太陽放射や産業排熱などの熱エネルギーに注目し、これらを利用する技術として温度差電池が提案されている。しかし、この温度差電池の設計、あるいは性能の評価には様々なデータが必要となる。そのような必要なデータの中でも、特に熱伝導率について分かっていないため、実用化には至っていないのが現状である。

そこで、本研究では、温度差電池の材料として最も有効とされるフェリシアン化カリウム( $K_3[Fe(CN)_6]$ )水溶液、フェロシアン化カリウム( $K_4[Fe(CN)_6]$ )水溶液について、使用条件に照らし合わせて求めた範囲から大気圧下で温度範囲が293K~353Kにおける熱伝導率を高精度において測定し、そのデータから得られた相関式を用いて温度差電池の変換効率、出力密度などを求め性能評価を行う手段を確立し、ニーズに応じたデザインを可能にすることを目的としている。

## 2. 温度差電池とは

電解質水溶液を用いた温度差電池の原理について詳しく述べる。電解質水溶液といっても、温度差電池で使われるものにはレドックスイオンといわれるものだけである。レドックスイオン(redox ion)とは還元(reduction)と酸化(oxidization)という2つの単語を短縮したものであり、温度によって酸化還元電位が変化する性質を持つ。つまり温度によって、



の反応が左へ進むか右へ進むか異なるという性質を有していることを表す。温度差電池のセルの構造はFigure 1のように

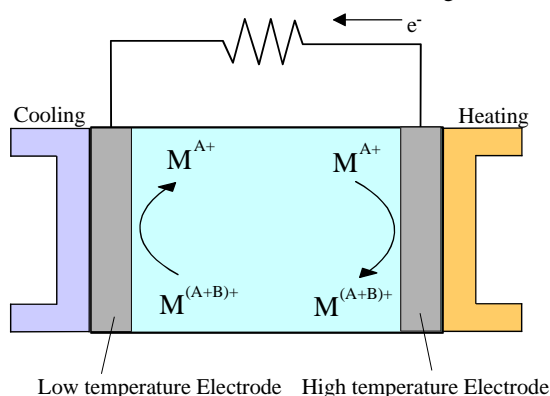


Figure 1 温度差電池

なっており、同じ電極であっても温度差を与えれば(1)の反応が起こり、電流が流れる。熱起電力が正の場合は Figure 1 のように高温側電極では  $M^{(A+B)+}$  が消費され、低温側電極では  $M^{A+}$  が消費される。その結果、どちらかのイオンが0になってしまうと電流は流れなくなってしまふ。しかし、実際には温度勾配や濃度勾配による拡散で電極には常にイオンが供給されるので、電流が流れなくなるということはないのである。最も大きな電流が流れる状態を定常状態といい、電極間では2種類のイオンの濃度勾配が逆方向に形成される。

## 3. 測定原理および装置

本研究では非定常細線法によって測定を行なっている。これは測定試料中に金属細線を張り、そこに直流電流を数秒間流すと細線が発熱し、細線自身が温度上昇する。この温度上昇と時間の対数値が比例関係であることを利用し熱伝導率を求めている。以下は非定常細線法の原理式である。

$$\lambda = \frac{q}{4\pi} \frac{d\Delta T}{d \ln t} \quad (2)$$

$\lambda$ : 熱伝導率[W/m/K]

$\Delta T$ : 細線の温度上昇[K]

$q$ : 細線の単位長さあたりの発熱量[W/m]

$t$ : 通電からの時間[s]

Figure 2 に本研究の測定装置を示す。試料の入った測定セル内の温度は恒温槽によって制御されており、白金抵抗側温体によって温度を測定している。電流源より細線を通電加熱し、その電流値をデジタルマルチメータで測定した標準抵抗の電圧から求めている。また、細線の電圧および抵抗はマルチメータで測定しており、電圧、電流、抵抗から温度変化をコンピュータで計算している。また、スイッチングは全てリレーボックスによって行なわれている。

また、測定精度を検討したところ、0.9%と求まった。

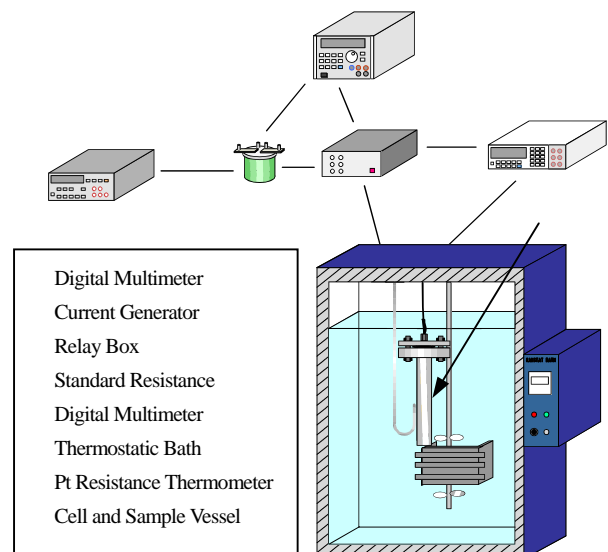


Figure 2 測定装置図

#### 4. 測定試料および範囲

本研究では、レドックスイオンの中でもフェリシアン化カリウム-フェロシアン化カリウム水溶液を選んだ。この試料を選んだ理由は、レドックスイオンを持つ電解質の中でも、熱起電力が高く安価で手に入るので温度差電池の材料として最も適していると考えたからである。

測定範囲に関しては、使用条件に適した温度範囲である293K~353K、濃度範囲は温度差電池の構造、温度勾配、試料の溶解モル濃度から0.80mol/dm<sup>3</sup>までとした。

また、混合溶液に関しては、温度差電池での濃度勾配を考慮に入れ、0.20mol/dm<sup>3</sup>-0.60mol/dm<sup>3</sup>、0.40mol/dm<sup>3</sup>-0.40mol/dm<sup>3</sup>、0.60mol/dm<sup>3</sup>-0.20mol/dm<sup>3</sup>の3通りの測定を行なった。

#### 5. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液、K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液測定結果

Figure 3 に、フェリシアン化カリウム水溶液とフェロシアン化カリウム水溶液の熱伝導率温度依存性結果を示す。2種類ともに、温度が増加するにしたがって熱伝導率は増加し、濃度が増加するにつれて熱伝導率が小さくなる傾向を示した。得られた測定値より温度、濃度の関数である熱伝導率相関式を作成した。その結果、フェリシアン化カリウム水溶液で最大偏差0.64%、フェロシアン化カリウム水溶液で最大偏差0.34%となり、その精度内で測定値を再現できる相関式を得ることができた。

#### 6. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液測定結果

Figure 4 にフェリシアン化カリウム-フェロシアン化カリウム水溶液の熱伝導率濃度比依存性を示す。温度が上がると熱伝導率が上がるのは上と同じだが、濃度比が大きくなる、言い換えるとフェリシアン化カリウムの濃度の割合が大きくなるにしたがって、熱伝導率が大きくなる傾向が得られた。

得られた熱伝導率より、混合溶液について相関式を作成した結果、最大偏差0.94%となる相関式を得ることができた。

#### 7. 温度差電池の性能評価

温度差電池の出力密度、効率、性能指数を求めるために、K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液の電気伝導率の相関式を温度差電池に適用した場合において最大偏差1%で求めた。

作成した熱伝導率、電気伝導率の相関式を用いることによって、従来の評価に比べ高精度な評価を行なうことが可能となった。例として、Figure 5 に電極板距離1mm、低温電極温度293K、電解質のモル濃度0.40mol/dm<sup>3</sup>-0.40mol/dm<sup>3</sup>での高温側電極の温度変化による出力密度、効率、性能指数の変化を示す。353Kにおいて3つの値は最大となり、出力密度は64.7W/m<sup>2</sup>、効率は0.18%、性能指数は0.18×10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>となる。効率は太陽電池や熱電変換素子と比べ小さい値となったが、出力密度に関しては太陽電池とほぼ同じ値に、性能指数に関しては半導体熱電変換素子に近い値となった。

#### 8. 結論

- レドックスイオンを持つ K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 水溶液、K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液、K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液の熱伝導率を293K~353Kにおいて高精度に測定した。
- 得られた測定値より相関式を作成し、それによって1種類の溶液では最大で0.64%、2種類の混合溶液では0.94%の最大偏差で測定値を再現することが可能となった。
- K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液の電気伝導率について

も、温度差電池に適用した場合において最大偏差1%の相関式を求めた。熱伝導率、電気伝導率の相関式から、これまでの性能評価に比べ精度の高い評価ができるようになった。

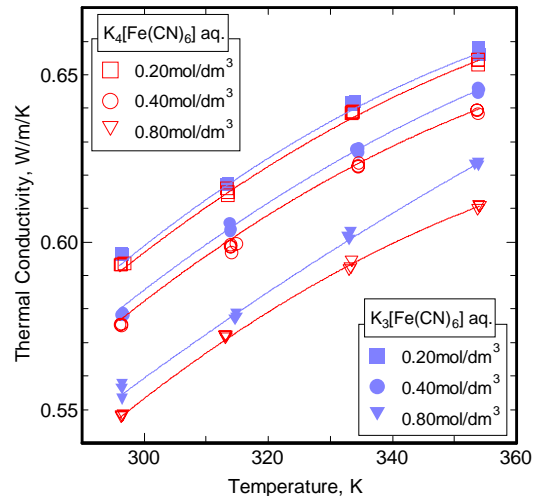


Figure 3 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液、K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液の熱伝導率温度依存性

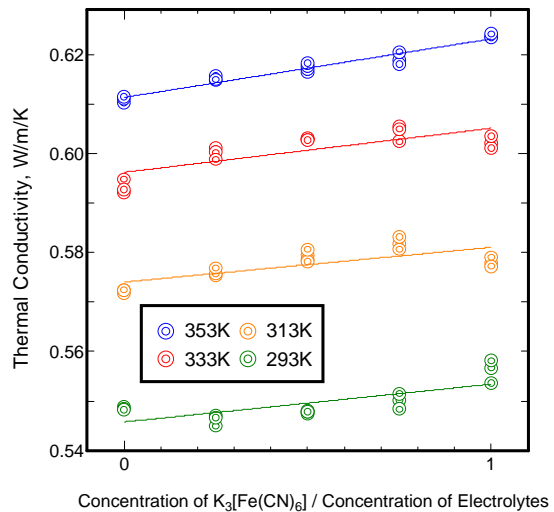


Figure 4 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液の熱伝導率濃度比依存性

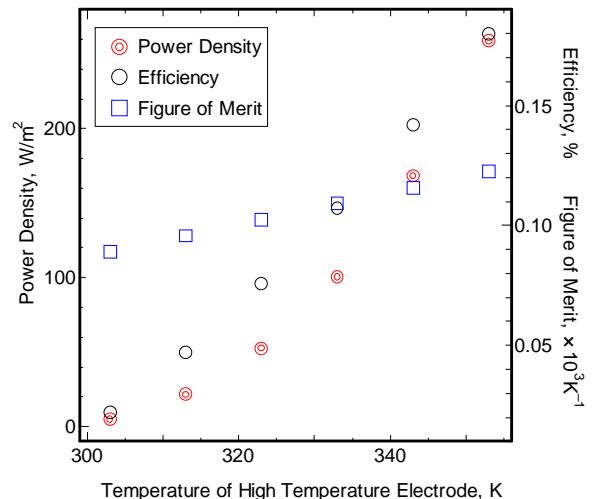


Figure 5 高温電極温度の変化による各性能の変化