

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完了

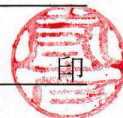
2026年 4月 2日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 筑波大学

氏 名 守友 浩



【提出書類】

(1) 成果報告書(本紙)

添付書類: 研究状況を示す論文や写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

フィルム型電極による液体熱電変換素子の出力向上

(西暦) 2025年 4月 ～ 2026年 3月

本研究の成果1. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 液体熱電変換素子の抵抗成分解析 (文献1、文献8)

液体熱電変換素子 (LTE) の酸化還元対として、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ と $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ とが精力的に研究されている。我々は、これまで、グラファイト粒子を分散した塗布電極を配置した $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ LTE の抵抗成分を電極の厚さ (t) に対して詳細に調べ、その結果を報告 (T. Aiba, Y. Moritomo, Sustain. Energy & Fuels, 8, 2139 (2024)) てきた。

そこで、グラファイト分散電極を配置した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ LTE の抵抗成分を電極の厚さ t に対して詳細に調べた。溶液抵抗 R_s は t に依存しないが、電荷移動抵抗 R_{ct} と拡散抵抗 R_{dif} が t の増大に伴い低減することが分かった。これは、 R_{ct} と R_{dif} が、マクロな電極面積ではなく、ミクロな電極表面積に比例するためである。また、 R_{dif} は t に反比例して増大するが、 t は臨界値 ($\sim 40 \mu\text{m}$) を超えると飽和してしまう。これは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ がこの厚さを超えて電極の奥まで拡散できないためである。類似の現象は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ LTE でも観測され、 t の臨界値は $\sim 80 \mu\text{m}$) であった。これは、イオン半径が小さな $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ が、電極の奥まで拡散できることを反映している。

さらに、電気化学インピーダンス分光法 (EIS) で R_{dif} の直接の評価に成功した。これまでの研究 (T. Aiba, Y. Moritomo, Sustain. Energy & Fuels, 8, 2139 (2024)) では、EIS で R_s と R_{ct} の評価はできたが、 R_{dif} の評価はできていなかった。そこで、1 mHz の低周波までの測定を行った。得られた複素インピーダンスを、有限拡散インピーダンスを含んだ等価回路で解析し、 R_{dif} を評価した。なお、1 mHz においても抵抗の虚数成分が残留しており、反応物の濃度分布が定常状態に至っていなかった。そこで、温度差を印可した LTE において、熱起電力の時間変化を長時間測定した。この結果、定常状態に至るには 16 時間程度かかることが分かった。この時間は、電極付近に拡散層の形成される時間に対応する。

20K の温度差を印可した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ LTE の最大出力は 0.12 W/m^2 、50K の温度差を印可した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ LTE の最大出力は 0.76 W/m^2 であった。電極間距離 d は 10 mm であった。我々の LTE の最大出力を過去に報告されている最大出力と比較したところ、中間的な値であることが分かった。

2. LTE の有効熱伝導率に対する対流効果 (文献2、文献9)

LTE の性能を支配する物理量は、素子抵抗 R 、有効熱伝導率 κ_{eff} 、電気化学ゼーベック係数 α の三つである。LTE 熱効率を高めるためには、 κ を低減する必要がある。温度差の印加された電解液では、浮力による対流 (ベナール対流) が起こっていると考えられる。静止した電解液では熱伝導のみにより熱移動が起こるが、対流があると熱伝導と対流熱伝達による熱伝達が起こる。つまり、対流があると κ_{eff} が低下すると考えられる。しかしながら、LTE において、対流と κ_{eff} との定

量的な関係は明らかになっていなかった。

そこで、対流が有効熱伝導度に与える効果を評価した。流体力学によると、ベナール対流が存在する電解液の $\kappa_{\text{eff}}/\kappa$ (κ は静止している電解液の熱伝導率) は、レーリー数 Ra のみで決定される。レーリー数は、電極間距離 d 、温度差 ΔT 、重力加速度 g 、体積熱膨張率 β 、動粘性係数 η' 、熱拡散率 κ' で記述される。電解液の Ra を評価するために、使用した電解液の β 、 η' 、 κ' を決定した。そして、 d と ΔT を系統的に変えながら、 $\kappa_{\text{eff}}/\kappa$ と Ra と評価した。 $\kappa_{\text{eff}}/\kappa$ を Ra に対してプロットしたところ、 $\kappa_{\text{eff}}/\kappa \propto Ra^{-0.38}$ と近似できる一つの曲線を描いた。この経験式を用いれば、ベナール対流が存在する電解液の κ_{eff} を予測することができる。

κ_{eff} の増大は、LTE の熱効率の低減につながる。そこで、電解液中に物理的障害を導入し、 κ_{eff} の低減を試みた。障害物としてはポリウレタスポンジを用いた。障害物の導入により、 $\kappa_{\text{eff}}/\kappa$ を 14.8 から 1.7 まで低減することができた。

3. LTE の抵抗成分に及ぼす対流効果(文献3、文献10)

LTE に一定電流を流し続けるには、バルク領域から電極表面へ反応物を供給する必要がある。通常は、拡散物質移動で反応物の供給が行われる。電極で反応が起こると、バルク領域の反応物濃度 C に比べて、電極表面 C_s での濃度が低下する。ここで、拡散層の厚さを δ とすると、拡散物質移動は $D\Delta C/\delta$ となる。濃度差 ΔC は $C_s - C$ で与えられる。この濃度差が R_{dif} の起源である。他方、電解液に対流があると、拡散物質移動に加えて対流物質移動が起こる。そのため、 R_{dif} は低減すると期待される。しかしながら、LTE において、対流と R_{dif} との定量的な関係は明らかになっていなかった。

そこで、回転電極法(RRD)を用いて、対流と抵抗成分との関係を調べた。自然対流ではなく、RRD による強制対流を選択した理由は2つある。まず、自然対流では電解液に温度分布が生じる。抵抗成分の大きさは温度に強く依存するので、対流効果を温度効果から分離する必要がある。他方、強制対流では温度分布はない。また、自然対流では流体の速度分布は複雑であり、解析的な記述は困難である。他方、RRD 法では、流体速度は電極からの距離と電極の角速度 ω で解析的に記述できる。EIS 法を用いて、LTE の抵抗成分を ω に対して詳細に調べた。 R_s と R_{ct} は ω に依存しないが、 R_{dif} は ω の増大に伴い急激に低減した。これは、対流物質移動が拡散物質移動を補うためである。詳細な解析により、 R_{dif} が $\omega^{-1/2}$ に比例することが分かった。他方、ネルンストの拡散層モデルから $\delta \propto \omega^{-1/2}$ が得られる。 R_{dif} の表式と拡散物質移動が電流に一致することにより、 R_{dif} が $\omega^{-1/2}$ に比例することを導いた。しかも、計算された比例係数(=30.9 $\Omega \text{ s}^{-1/2}$)は、観測値(=43.5 $\Omega \text{ s}^{-1/2}$)と良い一致を示した。

4. ゼラチンの表面電荷に誘起された電極電位のシフト(文献4、文献11)

電気化学ゼーベック係数 α は LTE の熱効率を決定する重要なパラメータである。 α が大きいほど、熱効率が高くなる。従来型の LTE の α は 1-2mV/K 程度である。近年、ゼラチンや PVA 等を加えた電解液を用いた LTE において巨大な α (～十数—数十 mV) が報告されている。そして、巨大な α は熱拡散効果に由来すると解釈されている。我々は、その現象に興味を持ち、さまざまな条件で実験を行った。そして、ゼラチンが電極電位自体をシフトしていることに気が付いた。

そこで、ゼラチンが電極電位に与える効果を系統的に調べた。片方の電極だけにゼラチンを塗布して電位差を測定すれば、ゼラチンによる電位シフトが評価できる。そして、ゼラチンを塗布することにより、電極電位が -0.5V もシフトすることが分かった。また、ゼラチンを塗布しない条件でも計測を行い、電位差が生じないことを確認した。電極間には温度差が印加されていないので、観測された電位シフトは熱拡散効果とは無関係であることが分かる。さらに、電解液の溶質種類と濃度を変えて、電極電位のシフトを系統的に調べた。その結果、電位シフトの大きさが電解液の pH にス

ケールすることを見出した。電位シフトの pH 依存性は、ゼラチンの表面電荷の pH 依存性に酷似している。そこで、ゼラチンの正の表面電荷が巨大な電位シフトの起源であると提案した。

今後の課題

この一年間で非常に大きな進展があった。

学術的な観点からは、

- ・拡散抵抗 R_{dif} の評価方法を確立
- ・対流が有効熱伝導度に与える効果を定量的に評価
- ・対流が R_{dif} に与える効果を定量的に評価

を行い、LTE のパラメータの微視的理解に大きく貢献した。この成果に関連して、4つの招待講演（文献6, 7, 12, 13）を行った。今後は、これらの知見をベースに高効率な LTE の開発を行う。

工学的な観点からは、ゼラチンの研究により

- ・表面電荷による電極電位をシフト
- を提唱した。世界的に精力的な LTE の開発研究がなされているが、この観点からの開発研究はない。今後は、この観点に基づき、高効率な LTE の開発を展開する。

(4) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

なし

(5) 本研究の成果の公表先

1. S. Fukuda and Y. Moritomo, Resistance components of liquid thermoelectric converter composed of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aqueous electrolyte and graphite-dispersing electrodes, RSC Adv., 15, 43304 (2025)
2. T. Yamaguchi, S. Fukuda, and Y. Moritomo, Convection Effect on Heat Transfer in Liquid Thermoelectric Converter, J. Phys. Soc. Jpn., 95, 025002 (2026).
3. R. Koshikawa, H. Niwa, and Y. Moritomo, Convection effect on resistance components in liquid thermoelectric converter, J. Phys. Soc. Jpn., 95, 044601 (2026).
4. S. Sato, and Y. Moritomo, Electrode potential modified by gelatin surface charge, RSC Adv., in press.
5. 山田 悠、守友 浩、Adhyapak Parag、Karpe Sachin、Patil Anisha、Kulkarni Milind 「巨大な起電力を示す熱電変換素子」応用物理学会秋季季学術講演会、名古屋、2025/9/10
6. (invited) Y. Moritomo, Reduction of resistance component in liquid thermoelectric converter, IWTED2025, Tokyo, 2025/12/16
7. (invited) Y. Moritomo, High power liquid thermoelectric converter using viscosity-controlled electrolyte, PacifiChem symposium, Hawaii, 2025/12/20
8. 福田 壮志、守友 浩「 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 液体熱電変換素子の抵抗成分解析」応用物理学会春季学術講演会、東京、2026/3/16
9. 山口 智紀、福田 壮志、守友 浩「液体熱電変換素子の有効熱伝導率に対する対流効果」応用物理学会春季学術講演会、東京、2026/3/16
10. 守友 浩、越川 竜、丹羽 秀治「LTE の抵抗成分に及ぼす対流効果」応用物理学会春季学術講演会、東京、2026/3/16

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

11. 佐藤翔哉、守友 浩「ゼラチンの表面電荷に誘起された電極電位のシフト」応用物理学会春季学術講演会、東京、2026/3/16
12. (招待)守友 浩「電気化学を活用した熱エネルギーハーベスト」プライムコア研究会、つくば、2026/2/24
13. (招待)守友 浩「電気化学を活用した熱エネルギーハーベスト」2025 年度第四回エネルギーハーベスト・コンソーシアム(EHC)総会第二部、東京(オンライン)、2026/3/10

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。