

# 電気化学ゼーベック係数 $\alpha$ と粘性係数 $\eta$ との不思議な相関

## [1] 要旨

エネルギーハーベスト技術の一つとして、電気化学ゼーベック効果を用いた熱電変換セルがよく知られている。電気化学ゼーベック係数  $\alpha = (dV/dT)$  ( $V$  は溶質の酸化還元電位、 $T$  は温度) は、熱電変換セルの性能を支配する重要なパラメーターの一つである。この研究では、最も単純な酸化還元対 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) を 16 種対の有機溶媒に溶解し、その  $\alpha$  を決定した。 $\alpha$  は有機溶媒に強く依存して、0.14mV/K (グリセリン) から 3.60mV/K (アセトン) まで広く分布した。さらに、 $\alpha$  と有機溶媒の粘性係数  $\eta$  との間における経験則 ( $\alpha \propto \eta^{-0.4}$ ) を発見した。

## [2] 本文

ゼロエミッション社会の実現には、環境熱から低コストで電気エネルギーを作り出すエネルギーハーベスト技術の開発が鍵となる。エネルギーハーベスト技術の一つとして、電気化学ゼーベック効果を用いた熱電変換セル(図1参照)がよく知られている。電気化学ゼーベック係数  $\alpha = (dV/dT)$  ( $V$  は溶質の酸化還元電位、 $T$  は温度) は、熱電変換セルの性能を支配する重要なパラメーターの一つである。一例として、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  水溶液を電解液とした熱電変換セルの動作を説明する。電極間に温度差  $\Delta T$  を印加すると、電極間に電位差  $\Delta V (= \alpha \Delta T)$  が生じる。高温側の電極では、酸化反応 ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^-$ ) が進行し、外部回路に電子が取り出される。逆に、低温側の電極では酸化反応 ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) が進行し、外部回路から電子が取り込まれる。つまり、外部回路に電流が流れる。他方、電極反応で生成した  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) は、低温側(高温側)の電極に向かって電解液内を緩やかに移動する。

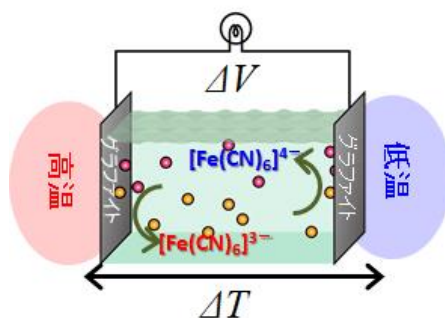


図 1. 電気化学ゼーベック効果を用いた熱電変換セル

高性能な熱電変換セルを開発するには、大きな  $\alpha$  を示す溶媒—溶質系を開発する必要がある。熱力学的には、 $\alpha$  は還元に伴う系のエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) を素電荷で除したものに等しい。大切なことは、溶質 (例えば、3d 電子の配置エントロピー) だけでなく、溶媒分子 (例えば、配置エントロピー) もエントロピーを担っていることである。つまり、 $\alpha$  の大きさは、溶質だけでなく、溶媒にも依存する。しかしながら、これまでの電気化学ゼーベック効果の研究対象は、水溶液系や一部の有機溶媒系に限られていた。

最近、筑波大学数理物質科学研究科物理学専攻のメンバーを中心とする研究グループは、最も単純な酸化還元対 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) を 16 種対の有機溶媒に溶解し、その  $\alpha$  を決定した。 $\alpha$  は有機溶媒に

強く依存して、0.14mV/K（グリセリン）から3.60mV/K（アセトン）まで広く分布した。さらに、 $\alpha$ と有機溶媒の粘性係数 $\eta$ との間における経験則（ $\alpha \propto \eta^{-0.4}$ ）を発見した。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)の 2021年3月号に掲載された。

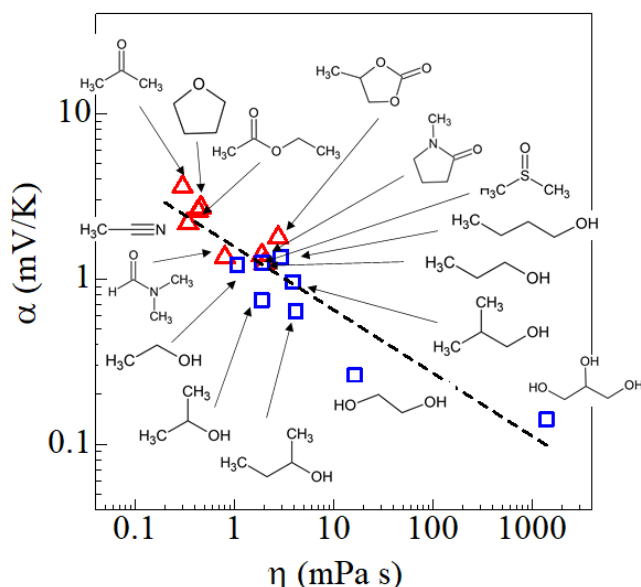


図2. 有機溶媒に溶解した $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の電気化学ゼーベック係数 $\alpha$ と粘性係数 $\eta$ との相関。四角と三角は、それぞれ、プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒を示す。点線は、 $\alpha$ と $\eta$ との間における経験則（ $\alpha \propto \eta^{-0.4}$ ）である。

図2に、有機溶媒に溶解した $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の電気化学ゼーベック係数 $\alpha$ を粘性係数 $\eta$ に対して示した。 $\alpha$ の大きな物質依存性は、溶質の還元（ $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ）に伴う溶媒の配置エントロピーの変化（ $\Delta S_{\text{solvent}}$ ）に帰結される。還元状態では、溶質の電荷は小さく、溶質が近傍溶媒に与える影響が小さく（配置エントロピーが大きく）なると考えられる。そのため、還元に伴う溶媒の配置エントロピーの変化は正となり、実験結果と整合する。 $\alpha$ と粘性係数 $\eta$ との相関は以下のように解釈できる。 $\eta$ の起源は分子間相互作用であり、分子間相互作用が大きい溶媒では $\eta$ が大きく、分子間相互作用が小さい溶媒では $\eta$ が小さい。分子間相互作用が大きい溶媒では、分子間距離や分子間方位に強い束縛が存在し、溶媒の配置エントロピーが小さい。そのため、 $\alpha$ （ $= \Delta S_{\text{solvent}}/e$ ）は小さい。他方、分子間相互作用が小さな溶媒では、分子間距離や分子間方位の束縛弱く、溶媒の配置エントロピーが大きい。そのため、 $\alpha$ （ $= \Delta S_{\text{solvent}}/e$ ）も大きい。

この研究で発見された $\alpha$ と $\eta$ との間に経験則（ $\alpha \propto \eta^{-0.4}$ ）には、理学的な意義と工学的な意義がある。 $\alpha$ というパラメーターを通じて、我々は、間接的に溶質近傍の溶媒構造の変化を見ることが出来る。この研究では、得られた経験則（ $\alpha \propto \eta^{-0.4}$ ）に対して、分子間相互作用の観点から定性的な解釈を与えた。今後、より本格的な理論または計算により、実験的に得られた冪(-0.4)が説明されることを期待する。他方、この経験則は、我々に $\alpha$ を大きくする方法を教えてくれる。事実、アセトンの $\alpha$ （ $= 3.60\text{mV/K}$ ）は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の $\alpha$ （ $= 1.4\text{mV/K}$ ）と比べて2倍以上大きい。こうした研究により、低コストで単純な構造を持つ熱電変化セルの性能がさらに向上すると期待される。

原論文 (2月26日公開済)

[Scaling Relation between Electrochemical Seebeck Coefficient for  \$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}\$  in Organic Solvent and Its Viscosity](#)

Dai Inoue, Hideharu Niwa, Hiroaki Nitani, and Yutaka Moritomo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 033602 (2021).

<情報提供 守友 浩（筑波大学数理物質系）>