

対流が液体熱電変換素子の抵抗成分に与える影響

[1] 要旨

液体熱電変換器 (LTE) のデバイス抵抗 R は、溶液抵抗 R_s と電荷移動抵抗 R_{ct} だけでなく、反応物の物質移動による拡散抵抗 R_{dif} の成分も含む。回転ディスク電極法を用いた最近の研究によって、対流物質移動が抵抗成分に及ぼす効果が定量的に解明された。 R_s と R_{ct} は角速度 ω に依存しないが、 R_{dif} は ω の増加に伴い急速に減少した。そして、拡散層厚さ δ の ω 依存性を考慮し、観測された R_{dif} の ω 依存性が定量的に説明された。

[2] 本文

近年、エネルギーハーベスタ (環境発電) は、持続可能な開発目標 (SDGs) の達成という観点から精力的に研究されている。特に、電極間の温度差 ΔT を起電力に変換する熱電変換器の研究が盛んである。中でも、熱ガルバニック効果を利用する LTE は、酸化還元対を含む電解質が同一の電極に挟まれたシンプルな構造をしている。LTE の熱効率は、無次元性能指数 ZT ($= \alpha^2 \sigma T / \kappa$; α 、 σ 、 κ 、 T は電気化学ゼーベック係数、有効電気伝導率、有効熱伝導率、温度) によって決定される。熱効率を向上させるには、 α 、 σ 、 κ の微視的理解は不可欠である。

固体の抵抗に比べて、酸化還元対を含む電解質中の抵抗 R は複雑である。これは、 R はイオンの運動による R_s だけでなく、電極での酸化還元反応による R_{ct} 、そして、反応物供給のための拡散物質移動による R_{dif} を含むためである。 R_s は電解液中のイオンに作用する静電気力と (イオンの速度に比例する) 摩擦力のバランスによって決定され、 R_{ct} は電極表面における酸化還元イオンの反応速度に支配される。一定電流下では、電極表面付近において酸化還元反応が進行し反応物濃度が低下する。定常状態における拡散層の厚さ δ を仮定すると、反応物の拡散速度は $D \Delta C / \delta$ となる。 D は拡散係数、 ΔC は電極表面とバルク領域の濃度差である。電流下での平衡電位のシフトが R_{dif} ($= 2k_B T / eI \times \Delta C / C$; k_B 、 e 、 I 、 C はボルツマン定数、素電荷、電流、バルク領域の濃度) の起源である。LTE は古くから知られ近年精力的に研究されているが、抵抗成分に及ぼす対流効果の定量的考察はなかった。

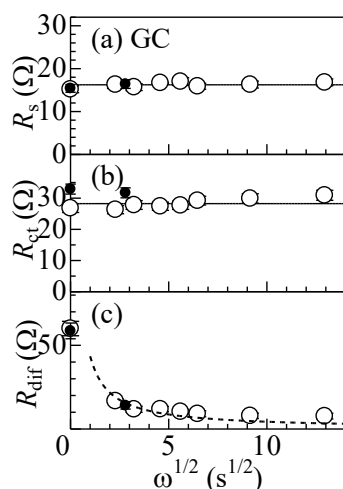


図 1. (a) R_s 、(b) R_{ct} 、(c) R_{dif} の $\omega^{1/2}$ 依存性。電極面積は 12.6 mm^2 である。白丸と黒丸は、それぞれ ω 増加および ω 減少実験で得られたデータを示す。(c) の破線は、 $R_{dif} \propto \omega^{-1/2}$ を用いた最小二乗法によるフィッ

ティング結果である。

最近、筑波大学数理物質系のメンバーを中心とする研究グループは、回転ディスク電極法を用いて、対流物質移動が抵抗成分に及ぼす効果を明らかにした。そして、 R_s と R_{ct} は角速度 ω に依存しないが、 R_{dif} は ω の増加に伴い急速に減少することを示した。さらに、ネルンスト拡散層モデルを用いて、 R_{dif} の ω 依存性を定量的に再現した。この成果は JPSJ の 2026 年 4 月号に掲載された。

LTE の熱効率を向上するには、 α 、 σ 、 κ を微視的に理解し、最適化する必要がある。固体に比べて、酸化還元対を含む電解質中の抵抗 R は複雑であるため、これまで微視的な考察はあまりなされてこなかった。今回、回転ディスク電極法と電気化学インピーダンス分光法を活用して、実験的に抵抗成分の ω 依存性が明らかになった。そして、 R_{dif} が $\omega^{-1/2}$ に比例するだけでなく、その比例係数がネルンスト拡散層モデルで定量的に再現できることが示された。なお、回転ディスク電極法では、 $\omega^{-1/2}$ に比例して拡散層の厚さ δ が減少する。したがって、現実の LTE においても、 δ を小さくできれば R を低減できると考えられる。本研究成果は、LTE の抵抗成分の微視的理解につながった数少ない例の一つとして、多くの研究者の注目を集めている。 R_{dif} の最適化はなされておらず、今後の研究の展開が期待される。

原論文 (2026 年 3 月 19 日公開済)

Convection Effect on Resistance Components in Liquid Thermoelectric Converter

R. Koshikawa, H. Niwa, and Y. Moritomo, J. Phys. Soc. Jpn. **95**, 044601 (2026).

<情報提供：守友 浩（筑波大学数理物質系）>