新しいエレクトロケミカルヒートポンプの理論

石原 顕光, 元平 直文, 太田健一郎*, 神谷 信行

横浜国立大学工学部 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

Theory of a New Electrochemical Heat Pump

Akimitsu ISHIHARA, Naobumi MOTOHIRA, Ken-ichiro OTA,* and Nobuyuki KAMIYA

Department of Engineering, Yokohama National University (79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan)

Received September 8, 1998; Accepted February 22, 1999

An idea of a new electrochemical heat pump that uses the combination of an electrolytic reaction at lower temperature to absorb low grade thermal energy and a thermochemical reaction at higher temperature to produce more efficient thermal energy has been proposed. At lower temperature an endothermic reaction proceeds with electrolysis, where the reaction could not occur thermochemically. At higher temperature an exothermic reaction that is the reverse reaction of the electrolysis proceeds thermochemically to produce high grade thermal energy. The thermodynamic consideration showed that the theoretical coefficient of performance of this electrochemical heat pump with continuous transportation of working substances could reach up to the value of the inverse Carnot factor that is defined by the higher and the lower temperatures of the system. The irreversibility of the system such as the mechanical work required to transport of working substances and the thermochemical reaction at higher temperature decreased the coefficient. Introducing the quantity of the entropy production due to irreversibility, the relationship between the coefficient and the irreversibility was derived. The $\Delta H^\circ - \Delta S^\circ$ diagram (ΔH° : the standard enthalpy change of the reaction, ΔS° : the standard entropy change of the reaction) was found to be useful for the selection of the reactions.

Key Words: Energy Conversion, Electrochemical Heat Pump, Thermodynamics

1 緒 言

エネルギーの有効利用及び省エネルギーは、持続可能な社会を実現するうえで、極めて重要な課題である。熱力学的解析によれば、各種工業プロセスはさらなる省エネルギーが可能であるとされている¹⁾。省エネルギーシステムの1つにヒートポンプがある。ヒートポンプは、低温の熱をより質の高い高温の熱に変換し、熱を有効利用するものである。中でも、化学反応を利用したケミカルヒートポンプは、貯蔵の安定性、高い蓄熱密度、便利な輸送特性などの長所を持つため、活発な研究開発が行われている²⁻⁴⁾。しかし、従来のケミカルヒートポンプは、①2つ以上の反応系が組み合わされるため、システムが複雑になる。②利用できる反応系が固液反応や気液反応に限られている。③工業廃熱のような高温の廃熱に利用できない、などの欠点を持っている。ケミカルヒートポンプの長所を保ちつつ、これらの欠点を解決することができれば、新たな省エネルギーシステムとして高い利用価値を持つであろう。

ケミカルヒートポンプの欠点はケミカルヒートポンプに電気エネルギーを利用することで解決される。まず、自発的には進行しない反応を電気エネルギーを加えることによって、

進行させることができるため、単一の酸化還元反応のみでシステムを構成することができる。さらに、酸化還元反応であればよいので、均一相反応の利用が可能となり、利用できる反応系の選択の幅が飛躍的に増加する。また、電解質に溶融塩を用いれば、高温の工業廃熱に適用することも可能となる。

本論文では、新たに提案するエレクトロケミカルヒートポンプの基盤としての熱力学的考察を試みることを目的とする。

2 理論及び考察

2.1 新しいエレクトロケミカルヒートポンプシステムの提案

我々の提案するエレクトロケミカルヒートポンプは、単一の酸化還元反応を利用し、低温部において電気分解を行って吸熱し、高温部において自発的に進行する発熱反応を利用して放熱するシステムである。その動作の原理を、Fig. 1に示す。このシステムでは、低温部において、自発的には進行しない反応を電気エネルギーを与えることにより進行させる。そのため、システムを単一の酸化還元反応によって構成することができる。

単一の酸化還元反応をヒートポンプに利用するエレクトロケミカルヒートポンプは1990年にKreysaらによって提案

Fig. 1 Principle of a new electrochemical heat pump system.

されている⁵⁾。彼らの提案したシステムは、低温部は我々の提案したシステムと同様であるが、高温部において、電気化学セルを作動させ電気エネルギーを回収しつつ放熱する点が異なっている。彼らは、室温付近での水溶液系において実験も行っている⁶⁾。しかし、特に工業廃熱のような高温での作動においては、電極や隔膜など電池セルを構成する材料の安定性の問題が生じると考えられるので、熱化学的に放熱する新しく提案したエレクトロケミカルヒートポンプの方が優れていると言って良いであろう。

2.2 エレクトロケミカルヒートポンプの熱力学的考察

2.2.1 反応系の設定と熱力学ダイアグラムの作製

エレクトロケミカルヒートポンプに用いる化学反応系は、酸化還元反応でなければならない。また、現実系への適用を考慮すると、熱を汲み上げ、放出する熱源は場所的に固定されている状況が多いと考えられるので、作業物質は輸送特性に優れている均一系の気体あるいは液体を利用することが望ましい。そこで、熱力学的考察を行うために、エレクトロケミカルヒートポンプに用いる化学反応系の例として、次の均一気相酸化還元反応を取り上げる。

熱力学的計算を簡単にするために、全ての化学量論係数を1とし、反応物と生成物の化学量論係数の和は等しいとした。いずれかの物質の化学量論係数が1以外で、反応物と生成物の化学量論係数の和が等しくない場合も、同様の取り扱いをおこなうことができる。また、そのような場合の反応系の選択については、最後に言及する。

反応(1)は、 $A(g)/C(g)$ 及び $B(g)/D(g)$ の酸化還元対に分解できるとする。すなわち、

ここで、 $E(l)$ は電解質のイオン、 e は電子、 z は反応に関与する電子数である。

(1)の反応の標準エンタルピー変化 ΔH° と標準エントロピー変化 ΔS° をそれぞれ、 -50 kJ/mol 、 -50 J/K mol とし、温度によらず一定であると仮定する。現実には、多少とも ΔH° と ΔS° が温度に依存するが、各温度における値を用い

ることにより、以下と同様の取り扱いが可能である。

熱力学的考察のために、次のように反応系の条件設定を行う。まず低温部での電気分解も、高温部での熱化学反応も各々閉鎖系で行うとする。すなわち、閉鎖系において、低温部で電気分解し各成分の分圧を変化させる。その分圧から高温部において自発的に反応を進行させ、平衡状態とする。高温部での平衡分圧を保ったまま、 $A(g)$ と $C(g)$ 及び $B(g)$ と $D(g)$ に分離し、再度低温部で電気分解するというシステムを考える。

$A(g)$ 1モルと $B(g)$ 1モルの状態を基準にとり、そこから反応進行度 ξ モル($0 < \xi < 1$)だけ反応が進行した状態を考える。系の全モル数は、つねに2である。また、各ガスは理想気体として近似できるとする。このとき、

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln((1-\xi)/2) \quad (4)$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln((1-\xi)/2) \quad (5)$$

$$\mu_C = \mu_C^\circ + RT \ln(\xi/2) \quad (6)$$

$$\mu_D = \mu_D^\circ + RT \ln(\xi/2) \quad (7)$$

$$h_A = h_A^\circ \quad (8)$$

$$h_B = h_B^\circ \quad (9)$$

$$h_C = h_C^\circ \quad (10)$$

$$h_D = h_D^\circ \quad (11)$$

$$S_A = S_A^\circ - R \ln((1-\xi)/2) \quad (12)$$

$$S_B = S_B^\circ - R \ln((1-\xi)/2) \quad (13)$$

$$S_C = S_C^\circ - R \ln(\xi/2) \quad (14)$$

$$S_D = S_D^\circ - R \ln(\xi/2) \quad (15)$$

である。ここで、 μ_A は物質Aの化学ポテンシャル、 h_A は物質Aのモルエンタルピー、 S_A は物質Aのモルエントロピー、 R は気体定数、 T は絶対温度を表し、 $^\circ$ は標準状態を意味している。

熱力学の関係式より、閉鎖系のギブスエネルギー、エンタルピー、エントロピーをそれぞれ G 、 H 、 S とし、 n_A を物質Aのモル数とすると、

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B + \mu_C n_C + \mu_D n_D \quad (16)$$

$$H = h_A n_A + h_B n_B + h_C n_C + h_D n_D \quad (17)$$

$$S = S_A n_A + S_B n_B + S_C n_C + S_D n_D \quad (18)$$

である。ここで、 $n_A = n_B = 1 - \xi$ 、 $n_C = n_D = \xi$ である。したがって、温度 T を指定することにより、 $A(g)$ 1モルと $B(g)$ 1モルの状態を基準とした G 、 H 、 S の ξ に対する依存性を求めることができる。 $T = 1000 \text{ K}$ として、 ξ に対して G 、 H 、 $T \cdot S$ を描いたのがFig. 2である。 S に関しては T を乗じてプロットした。計算で求まるのは、各々 $G - (\mu_A^\circ + \mu_B^\circ)$ 、 $H - (h_A^\circ + h_B^\circ)$ 、 $T \cdot \{S - (S_A^\circ + S_B^\circ)\}$ であるが、議論には変化量のみが必要であるため、これらを省略して G 、 H 、 $T \cdot S$ と表す。Fig. 2において、 G が極小となる状態がこの温度での平衡状態である。Fig. 2中、平衡状態に対応する反応進行度を ξ_e とし、 ξ_e におけるギブスエネルギー、エンタルピー、エントロピーをそれぞれ G_e 、 H_e 、 S_e とする。

いまFig. 2において、 ξ_1 で表される非平衡状態の反応系があった場合(そのときのギブスエネルギー、エンタルピー、エントロピーは G_1 、 H_1 、 S_1 とする)、 1000 K においては ξ_1 から ξ_e まで反応が自発的に進行し、ギブスエネルギーは G_1 から G_e まで減少する。

Fig. 2 Dependence of G , H , TS of homogeneous gas redox reaction on ξ at 1000 K. $\Delta H^\circ = -50 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, (a) TS , (b) H , (c) G .

Fig. 3 Behavior of a new electrochemical heat pump. (a) TS , (b) H , (c) G .

2. 2. 2 エレクトロケミカルヒートポンプの動作原理

Fig. 3に、高温部温度 $T_H = 1000 \text{ K}$ 、および低温部温度 $T_L = 900 \text{ K}$ としたときのダイアグラムを横軸を描いて描く。 T_H における平衡状態に対応する反応進行度を ξ_e とする。 T_H において、 ξ_e に対応するギブスエネルギー、エンタルピー、エントロピーをそれぞれ $G_{e,H}$, $H_{e,H}$, $S_{e,H}$ とし、 T_L におけるギブスエネルギー、エントロピーを $G_{e,L}$, $S_{e,L}$ とする。 T_L における電気分解による反応進行度の変化を $\Delta\xi$ とし、 $\xi_e - \Delta\xi$ を ξ_1 とする。 $\Delta\xi$ は、 T_H での熱化学的な反応の進行量でもある。 ξ_1 に対応する熱力学量を先ほどの e を1とかえて、 T_H において $G_{1,H}$, $H_{1,H}$, $S_{1,H}$ とし、 T_L において $G_{1,L}$, $S_{1,L}$ と表す。Fig. 3を用いて、エレクトロケミカルヒートポンプの動作原理を説明する。

まず、 T_L において、電気分解を行い、 ξ_e から ξ_1 へ組成を変化させる。理論分解電圧 E_{theo} は、次式のように ξ に対する G の傾きで与えられ、組成に依存する。

$$E_{theo} = -1/zF \cdot (\partial G / \partial \xi)_{T,P} \quad (19)$$

F はファラデー定数である。電気分解に必要な電気エネルギーは、 $(G_{1,L} - G_{e,L})$ で与えられ、このとき $(T_L \cdot S_{1,L} - T_L \cdot S_{e,L})$ の熱を吸収する。 ξ_1 で表される組成で反応系を高温部 T_H へ移動させると、 T_H における平衡状態である ξ_e まで自発的に反応が進行する。このとき、 $(H_{1,H} - H_{e,H})$ の発熱を伴う。ここで、 T_H での平衡分圧を保ったまま、 $A(g)$ と $C(g)$ 及び $B(g)$ と $D(g)$ の酸化還元対に分離する。この分離においては、各成分の化学ポテンシャルに変化はないので、理論的に外部からの仕事は必要がない。その後、酸化還元対を T_L に移動させ、再度電気分解を行うというサイクルを繰り返す。したがって、トータルとして $(G_{1,L} - G_{e,L})$ の電気エネルギーを利用し、 $(H_{1,H} - H_{e,H})$ の放熱を行うことになる。

2. 2. 3 エレクトロケミカルヒートポンプの熱力学的解析

外部から電気エネルギーを加えて作動させる外部駆動型ヒートポンプの能力は、成績係数 COP により評価される。 COP は放熱量 Q_H と外部から加えた電気エネルギー W_e の比で定義される。

$$COP = Q_H / W_e \quad (20)$$

一般に、 COP が3以上で、石油燃料を直接燃焼させて加熱するよりも効率が高くなり、ヒートポンプとしての利用価値があるとされている。

我々の提案したエレクトロケミカルヒートポンプにおいて、 W_e と COP は $\Delta\xi$, T_H , T_L の関数であり、 Q_H は $\Delta\xi$, T_H の関数である。そこでまず、 T_H と T_L を固定したときの、電解量 $\Delta\xi$ の影響を考察する。いま、 $T_H = 1000 \text{ K}$, $T_L = 900 \text{ K}$ とする。この条件において、 Q_H と W_e の $\Delta\xi$ 依存性を Fig. 4 に示す。明らかに、 Q_H は $\Delta\xi$ に比例して増加する。それに対して、 W_e は非線形的に増大する。このことは、 $\Delta\xi$ の増加とともに多くの熱量を放出するが、そのために必要な電気エネルギーの増加がより大きいことを示している。結果として、 $\Delta\xi$ の増加とともに、必要な電気エネルギー量が、放出する熱量に近付いてゆく。 COP の $\Delta\xi$ 依存性は Fig. 5 となる。Fig. 5 には T_H を 1000 K として、 T_L をいくつか変化した場合

Fig. 4 Dependence of Q_H and W_e on $\Delta\xi$. $T_H = 1000 \text{ K}$, $T_L = 900 \text{ K}$, (a) Q_H , (b) W_e .

の結果もあわせて示した。いずれの場合も、 COP は $\Delta\xi$ の増加とともに急激に減少し、最小値 1 に近づく。Fig. 5 により、 COP が 3 以上の条件で運転するために抑えるべき必要な $\Delta\xi$ を具体的に知ることができる。例えば、 $T_H=1000$ K で 100 K の昇温を行う場合、 $\Delta\xi$ を 0.4 mol 以内に抑えて運転すれば良いことがわかる。

2. 2. 4 不可逆性に基づくエントロピー生成を用いた解析

COP が減少する理由を、不可逆性に注目して考察する。ヒートポンプ 1 サイクルにおいて、生成したエントロピー量を σ 、低温部で吸収した熱量を Q_L とすると、熱力学第 1 法則、第 2 法則は次式となる。

$$Q_H = Q_L + W_e \quad (21)$$

$$Q_H/T_H = Q_L/T_L + \sigma \quad (22)$$

但し、 σ 、 Q_L 以外の記号はすでに用いている意味である。 σ は、ヒートポンプサイクルにおける全ての不可逆現象によって生成するエントロピーの総量であり、不可逆性の指標である。そして、熱力学第 2 法則より、 $\sigma \geq 0$ である。(21)、(22)式より、 Q_H 、 W_e 、 COP は σ を含んだ次式で与えられる。

$$Q_H = T_H/T_L \times Q_L + T_H \cdot \sigma \quad (23)$$

$$W_e = (T_H - T_L)/T_L \times Q_L + T_H \cdot \sigma \quad (24)$$

$$COP = T_H / (T_H - T_L) - T_H \cdot T_L / (T_H - T_L) \times \sigma / W_e \quad (25)$$

$\sigma=0$ のとき、すなわち、全ての過程を可逆的に行かせた場合、 Q_H 、 W_e 、 COP は T_H と T_L のみで決まり、用いる反応系の種類に依らない。このとき、 COP は逆カルノーサイクルの値となり、与えられた T_H と T_L において最高値をとる。

$\sigma>0$ のとき、(23)式より、 Q_H は σ の増加とともに線形的に増加することがわかる。我々の提案したエレクトロケミカルヒートポンプの本質的な不可逆性は、高温部における熱化学反応にある。高温部において熱化学反応を起こすということは、可逆的に行えば電気エネルギーとして取り出しうる ($G_{1,H} - G_{e,H}$) を、不可逆的に熱として放出することを意味する。したがって、 σ は次式で与えられる。

$$\sigma = (G_{1,H} - G_{e,H}) / T_H \quad (26)$$

一方、(24)式より、 W_e も σ に関して線形的に増加する。すなわち、熱の昇温を不可逆的に行うほど、多くの電気エネルギーが必要となることを意味する。不可逆過程では加えた電気

Fig. 5 Relationship between COP and $\Delta\xi$ at several T_L . $T_H=1000$ K, T_L /K; (a)950, (b)900, (c)800.

エネルギーは、単にジュール熱 $T_H \cdot \sigma$ となって放出される。したがって、 σ によって W_e を増加させれば、 Q_H も増加するが、その増加量の比率は 1 対 1 で、 COP は 1 に近付いてゆく。

2. 2. 5 連続的な物質移動を伴うエレクトロケミカルヒートポンプ

COP を減少させないためには、反応を可逆に近い状態、 $\sigma=0$ で行えばよい。このことは、連続的な物質の移動を行うことによって可能となる。電解量に比べて反応物質の量を十分に大きくすれば、 $\Delta\xi$ を無限小とすることができる。また、物質の連続的な移動により、ヒートポンプを常に ξ_e 近傍で作動させることができる。このとき COP は逆カルノーサイクルの COP に近付き、与えられた T_H 、 T_L のもとで最大値をとる。

連続的な物質移動を伴うエレクトロケミカルヒートポンプの COP は、 T_H と昇温幅 $T_H - T_L$ で決まる。Fig. 6 に、 T_H をいくつか変化させたときの、 T_L に対する COP の変化を示す。Fig. 6 より、 T_H が大きいほど、また昇温幅が小さいほど、 COP は大きくなることがわかる。昇温幅が同じであれば、より高温の熱を取り扱うほど、 COP は増加する。

作動物質の連続移動を行わせるには、機械仕事が必要となる。その機械仕事は、物質移動の不可逆性により、エントロピーを生成し、 COP を低下させる要因となる。この機械仕事に基づく不可逆性に関しても、(21)及び(22)式を用いた一般的取り扱いの中で議論することができる。そして、その機械仕事を含んだ状態で COP が 3 以上を満たす条件を検討することができる。本論文では、用いる化学反応系自身に基づく不可逆性に注目しているため、機械仕事に基づく不可逆性については、これ以上議論しない。

2. 3 不可逆性を考慮した反応系の選択

エレクトロケミカルヒートポンプを、 $\Delta\xi \rightarrow 0$ で完全に可逆的に行わせると、その COP は逆カルノーサイクルの COP となり、 T_H 及び T_L (あるいは $T_H - T_L = \Delta T$) という外的な条件のみで決まり、用いる反応系の種類によらない。すなわち、可逆プロセスを考える限り、用いる反応系の種類

Fig. 6 Relationship between COP of a new electrochemical heat pump with continuous substances transportation and ΔT at several T_H . T_H /K; (a)1200, (b)1000, (c)800.

Fig. 7 Plots of COP versus $\Delta\xi$ at several T_H . T_H/K ; (a) 2000, (b) 1800, (c) 1600, (d) 1400, (e) 1200, (f) 1000, (g) 800, (h) 600.

に優劣はない。しかし、現実には、 $\Delta\xi \rightarrow 0$ を実現することは不可能であり、多少なりとも不可逆性が必ず存在する。この不可逆性を考慮に入れた場合、用いる反応系の種類により、 COP の減少に与える影響に差異が生じることが考えられる。そこで、反応系を特徴づける熱力学量として ΔH° と ΔS° を選び、これらが、 $\Delta\xi > 0$ の場合に COP に与える影響について考察する。この考察から、外的条件として与えられる T_H 及び T_L (あるいは ΔT) に対して用いるべき反応系の選択指標を見いだすこととする。

COP に影響を与える因子として、 $\Delta\xi$, T_H , ΔT , ΔH° 及び ΔS° が考えられる。そこで、それぞれの因子が COP に与える影響について順に考察を加える。

2. 3. 1 $\Delta\xi$ が COP の減少に与える影響 ΔH° と ΔS° がそれぞれ -50 kJ/mol , -50 J/K mol で温度に依存しない反応系(1)を用いたとき、昇温幅 ΔT を 100 K と固定し、様々な T_H においてエレクトロケミカルヒートポンプを作動させた場合の、 COP と $\Delta\xi$ の関係を Fig. 7 に示す。この反応系を用いた場合、 $T_H = 600 \text{ K}$ 付近での $\Delta\xi$ に対する COP の減少の程度は、 $T_H = 2000 \text{ K}$ 付近での減少の程度に比べて明らかに小さいことがわかる。つまり、エレクトロケミカルヒートポンプを作動させる温度によって、 COP の減少の程度が異なるということである。このことは、不可逆性に基づく COP の減少を抑えることのできる最適温度の存在を意味している。

$\Delta T = 100 \text{ K}$ として、 $\Delta\xi$ をいくつか指定し、 T_H を変数としたときの COP の減少の程度を Fig. 8 に示した。ここでは、 COP の減少の程度を比較することが目的なので、縦軸は Q_H と W_e の比である COP を、与えられた T_H と T_L における最大値 $COP_{max} (= T_H/(T_H - T_L))$ で除した COP^* をプロットした。

$$COP^* = COP / COP_{max} \quad (27)$$

Fig. 8 から、不可逆性が小さいとき、すなわち $\Delta\xi \rightarrow 0$ のとき、 COP^* は T_H によらず最大値と一致する。そして、 $\Delta\xi$ が大きくなるにつれて、 COP の減少の程度は、 T_H により顕著な差が生ずることがわかる。そして、ある $\Delta\xi$ に対して、最大値をとる T_H (これを $T_{H,max}$ とする) が存在する。このことは、 $T_{H,max}$ でエレクトロケミカルヒートポンプを作動させ

Fig. 8 Comparison of the decrease of COP^* against T_H at several $\Delta\xi$. $\Delta\xi/\text{mol}$; (a) 0.001, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.04.

Fig. 9 $T_{H,max}$ as a function of $\Delta\xi$. ($\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}/\Delta S^\circ/\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$); (a) $-50/-50$, (b) $-50/-100$, (c) $-100/-50$, (d) $-100/-100$.

れば、不可逆性に基づく COP の減少を最も小さく抑えることができることを意味している。現実のプロセスにおいて不可逆性が避けられない以上、不可逆性を考慮に入れた反応系の選択は重要である。Fig. 8 より、 $T_{H,max}$ の $\Delta\xi$ に対する依存性は小さいように見える。そこで、 $\Delta\xi$ に対する $T_{H,max}$ の変化を Fig. 9 に示す。Fig. 9 中には、いくつかの ΔH° と ΔS° を組み合わせた反応系の結果も示した。いずれの組み合わせの反応系においても、 $T_{H,max}$ は $\Delta\xi$ に大きくは依存しない。したがって、ある ΔH° と ΔS° を持つ反応系は、 $\Delta\xi$ の程度によらず、特定の $T_{H,max}$ を持つことがわかる。 $\Delta\xi$ の程度によらないことは、反応系の選択において、重要な意味を持っている。つまり、不可逆性の程度の大小によらず、外的条件の T_H のみによって反応系を選択することができるということである。

2. 3. 2 ΔT が $T_{H,max}$ に与える影響 本節では、昇温幅 ΔT の影響を考察する。 $\Delta\xi$ は $T_{H,max}$ に大きな影響を与えないことが明らかとなったので、 $\Delta\xi = 0.01 \text{ mol}$ として、いくつかの ΔH° と ΔS° を組み合わせた反応系に対して、 ΔT を変化させたときの COP の減少の程度を Fig. 10 に示す。縦軸は Fig. 8 と同様に、 COP を規格化した COP^* とした。こ

Fig. 10 Comparison of the decrease of COP^* against T_H at several ΔT . $\Delta T/K$; (a)25, (b)50, (c)75, (d)100, (e)150, (f) 200.

Fig. 11 $T_{H,max}$ as a function of ΔT . ($\Delta H^\circ/kJ\ mol^{-1}/\Delta S^\circ/JK^{-1}\ mol^{-1}$); (a)-50/-50, (b)-50/-100, (c)-100/-50, (d)-100/-100.

の場合も、 $T_{H,max}$ の存在が明らかである。さらに、 $T_{H,max}$ は ΔT によらず、ほぼ一定であることが推察される。そこで、 $T_{H,max}$ と ΔT の関係を Fig. 11 に示す。この場合も $\Delta\xi$ の場合と同様に、 $T_{H,max}$ は ΔT に大きくは依存しない。以上の考察により、ある ΔH° と ΔS° を持つ反応系は $\Delta\xi$ 、 ΔT に大きくは依存しない $T_{H,max}$ を持つことがわかった。したがって、エレクトロケミカルヒートポンプに用いる反応系の選択においては、 $\Delta\xi$ 、 ΔT ではなく T_H のみが重要なパラメータであるといえる。

2. 3. 3 ΔH° と ΔS° と $T_{H,max}$ の関係 いくつかの ΔS° に対して、 ΔH° が $T_{H,max}$ に与える影響を Fig. 12 に示した。ただし、 $\Delta\xi=0.01$ モル、 $\Delta T=100$ K の条件とした。Fig. 12 より、 ΔH° の絶対値が小さいほど $T_{H,max}$ は低下し、逆に ΔS° の絶対値が小さいほど $T_{H,max}$ は上昇することがわかる。

Fig. 12 と同じ条件に対応する COP^* の変化を Fig. 13 に示す。 COP^* は、 ΔH° の絶対値が小さいほど、また ΔS° の絶対値が大きいほど 1 に近いことがわかる。すなわち、反応系の ΔH° の絶対値が小さく ΔS° の絶対値が大きいほど、不可逆性に基づく COP の減少は抑えられるのである。

Fig. 12 Influence of ΔH° on $T_{H,max}$ at several ΔS° . $\Delta S^\circ/JK^{-1}\ mol^{-1}$; (a)-25, (b)-50, (c)-75, (d)-100, (e)-125.

Fig. 13 Influence of ΔH° on COP^* at several ΔS° . $\Delta S^\circ/JK^{-1}\ mol^{-1}$; (a)-25, (b)-50, (c)-75, (d)-100, (e)-125.

2. 3. 4 各因子が COP に与える影響に関する考察

これまでに議論した因子の中で、最も重要な因子は、 $\Delta\xi$ である。 $\Delta\xi$ を無限小にすることができれば、熱化学反応の不可逆性に基づく COP の減少は生じない。したがって、まず $\Delta\xi$ を可能な限り小さくすることが重要である。Fig. 8 に見られるように、 $\Delta\xi$ が小さいとき、 T_H の変化に対する COP^* の減少の影響は小さい。

T_H 、 ΔT に関しては、式(25)に見られるように、 T_H は高い方が良く、 ΔT は小さい方が COP は増加するが、これらはヒートポンプを動作させるための外的条件として与えられるものであり、任意に設定することは困難であろう。

ΔH° 及び ΔS° に関しては、低温部での吸熱が $T \cdot \Delta S$ に、高温部での放熱が ΔH となるので、いずれの影響も同等であると考えられる。次節において、 ΔH° 、 ΔS° による反応系の選択に有用なダイアグラムの作成を試みる。

2. 3. 5 ΔH° - ΔS° ダイアグラムの作成 Fig. 12 を利用して、反応系の ΔH° と ΔS° を軸とする平面に $T_{H,max}$ の等高線を描いたものが Fig. 14 である。Fig. 14 を用いれば、外的条件として与えられた T_H に対して、不可逆性に基づく COP の減少の少ない反応系を持つべき ΔH° と ΔS° の組み合わせを知ることができる。 COP の減少の程度は、 ΔS° の絶

Fig. 14 Contour lines of $T_{H,max}$. $T_{H,max}/K$; (a)300, (b)500, (c)750, (d)1000, (e)1250, (f)1500.

Fig. 15 Dependence of $\Delta\xi$ on $T_{H,max}$. $A+B=2C+D$ ($\Delta H^\circ/kJ\ mol^{-1}/\Delta S^\circ/JK^{-1}\ mol^{-1}$); (a)-50/-50, (b)-50/-100, (c)-100/-50, (d)-100/-100.

対値が大きいほど抑えられるので、ある T_H に対する最適な ΔH° と ΔS° を持つ反応系の中で、最も ΔS° の絶対値が大きい反応系を選択するとよい。

また逆に、ある ΔH° と ΔS° を持つ反応系をエレクトロケミカルヒートポンプとして利用する場合、作動させる最適な T_H を知ることができる。例えば、(1)式で表現される反応系として次のシフト反応(28)がある。

シフト反応の ΔH° と ΔS° はそれぞれ 298 K において、 $-41.138\ kJ/mol$, $-42.173\ J/K\ mol$ である。したがって、Fig. 14 より、 $T_H=600\ K$ 付近で作動するエレクトロケミカルヒートポンプの反応系として利用すると、不可逆性に基づく COP の減少を最も小さく抑えることができる。

2.3.6 化学量論係数が1以外の場合 これまでは、化学量論係数が全て1であり、反応物と生成物の化学量論係数の和は等しい場合を考察してきた。化学量論係数が1以外で、反応物と生成物の化学量論係数の和が等しくない場合も、同様の考察を行うことができる。ここでは、その例として次の

Fig. 16 Relationship between ΔT and $T_{H,max}$. $A+B=2C+D$ ($\Delta H^\circ/kJ\ mol^{-1}/\Delta S^\circ/JK^{-1}\ mol^{-1}$); (a)-50/-50, (b)-50/-100, (c)-100/-50, (d)-100/-100.

Fig. 17 Contour lines of $T_{H,max}$. $T_{H,max}/K$; (a)300, (b)500, (c)750, (d)1000, (e)1250, (f)1500.

反応系を考える。

COP に影響を与える因子として、 $\Delta\xi$, T_H , ΔT , ΔH° 及び ΔS° が考えられる。(29)の反応に対して、いくつかの ΔH° と ΔS° の組み合わせに対して、Fig. 15 に $\Delta\xi$ と $T_{H,max}$ の関係を、Fig. 16 に ΔT と $T_{H,max}$ の関係を示す。Fig. 15 及び Fig. 16 から明らかなように、(29)の反応の場合においても、 $T_{H,max}$ は $\Delta\xi$, ΔT にあまり依存しないことがわかる。このことから化学量論係数が1以外の場合においても、同様の取り扱いを行うことができる。Fig. 14 と同様に、(29)の反応に対して、 $T_{H,max}$ の等高線を描いたものが、Fig. 17 である。Fig. 17 を用いて、(29)式で表されるタイプの反応系の選択指針を得ることができる。

3 結論

本論文では、ケミカルヒートポンプに電気エネルギーを利用する新しいエレクトロケミカルヒートポンプを提案し、その動作原理及び反応系の設計指針について考察を加え、次のような結論を得た。

a. エレクトロケミカルヒートポンプの動作原理

1. 新しいエレクトロケミカルヒートポンプは、単一の酸化還元反応を利用し、低温部において電気分解を行って吸熱し、高温部において自発的に進行する発熱反応を利用して放熱するシステムである。
 2. 電解量を大きくすることは、高温部での不可逆性の増加につながり、 COP が減少する。また、 COP が3以上となる電解量を求めることができる。
 3. 電解量に比べて反応物質の量を十分に大きくし、高温部と低温部間の物質の連続的な移動を行うことにより、エレクトロケミカルヒートポンプの COP は、逆カルノーサイクルの効率に近づく。
 4. 反応物質の連続的な移動を行うために必要な機械仕事は COP の低下を伴う。その機械仕事に基づく不可逆性も考慮し、 COP が3以上となる条件を評価できる一般的取り扱いを行った。
- b. エレクトロケミカルヒートポンプに用いる反応系の選択指針
1. 現実には避けられない不可逆性を考慮した場合、与えられた外的条件において、用いるべき反応系を選択する必要がある。
 2. ある ΔH° と ΔS° を持つ反応系には、熱化学反応の不可

逆性に基づく COP の減少を最も抑えることのできる高温側作動温度が存在する。

3. ヒートポンプを作動させるべき高温側作動温度が与えられた場合、選択すべき反応系の ΔH° と ΔS° の組み合わせを示すダイアグラムを利用して系の選択を行う。

謝 辞

本研究は、新エネルギー産業技術総合開発機構の独創的産業技術研究開発促進事業の援助を得て行われた。記して謝する。

文 献

- 1) K. W. Li, *Applied Thermodynamics: Availability Method and Energy Conversion*, Taylor & Francis, Washington, WA, Chap. 1 (1996).
- 2) 亀山秀雄, 山下 勝, 斎藤泰和, 触媒, **31**, 285 (1989).
- 3) 亀山秀雄, 冷凍, **71**, 476 (1996).
- 4) 亀山秀雄, 冷凍空調設備, **11**, 136 (1996).
- 5) G. Kreysa and G. F. Darbyshire, *Electrochim. Acta*, **35**, 1283 (1990).
- 6) L. Dittman, K. Juttner, and G. Kreysa, *Electrochemical Engineering and Energy*, Plenum Press, New York, N.Y., p. 57-65 (1994).