

相変化材料を用いた熱電発電機構により駆動される 高温域で動作可能なIoTセンサの理論解析

池田 夏輝¹ 繁田 亮¹ 川原 圭博²

概要: 本研究では, 化学電池が使用できない厳しい温度環境においても動作可能なIoTセンサデバイスの提案を行う。エネルギーハーベスティング技術の一種である熱電発電は, 厳しい温度環境下におけるデバイスの駆動手法として有用である。一般に, 熱電発電を利用するためには, 空間内に厳密な温度境界がなければならぬとされる。しかし, そのような状況は限られており, 実際には空間内に温度勾配がない状況や高温液体と周囲気体の間のように温度境界が曖昧な状況なども多い。本論文では相変化材料を用いた熱電発電機構により駆動されるセンサデバイスを提案する。提案手法では, 相変化材料の温度は相変化中一定であり, 相変化材料と外部環境との間に温度差が生じることを利用し, これまで熱電発電が不向きとされてきた状況における発電を可能とする。センサデバイスの設計手法を示したのち, 相変化材料の容量や発電量や発電継続時間の関係性といった提案デバイスの特徴を求めるため, 熱回路を用いた数値解析を行った。数値解析により, 例えば, 高温液体と相変化材料との相変化温度との差が 25°C の場合, 5cm 四方の発電機構で 30 分に渡って数 100mW の発電量が得られることが示された。続いて, 一般的な電池の残余電力量に相当する, 相変化材料の潜熱吸収量の推定手法に関する初期検討を行った。

Theoretical Analysis of IoT Sensors Operable in High-Temperature Driven by Thermoelectric-Harvester with Phase-Change-Material

NATSUKI IKEDA¹ RYO SHIGETA¹ YOSHIHIRO KAWAHARA²

1. はじめに

すべてのモノがインターネットで繋がる Internet of Things (IoT) の実現が叫ばれるなか, IoT 環境の実現に向けセンサデバイスは最も重要な役割を担うエッジデバイスである。センサデバイスの構成要素としては, (i) 電源・(ii) センシング部・(iii) データ処理部・(iv) データ送信部に大別される。それぞれ, (ii) はセンサが (iii) は MCU が (iv) は無線モジュールが対応する。センサデバイスのさらなる普及拡大に向けて, 大きな障壁となっているのが (i) 電源の問題である。化学反応により電気を生み出す化学電池を電源として用いることが多いが, 化学電池にはセンサデバイスのその他の構成要素 (=電子部品) と比較していくつ

かの欠点が存在する。代表的なものとして, 動作温度範囲の狭さを挙げることができる。

我々は, 従来の化学電池が動作不可能であるが電子部品が動作可能である領域 [1], [2], 具体的には 100°C–200°C の領域においてもセンサデバイスを駆動可能な手法を提案する。これらの厳しい環境下でセンサデバイスを駆動する場合に有用と考えられるのが, エネルギーハーベスティング (EH) 技術の一種である熱電発電 (Thermoelectric Harvesting) である。熱電発電とは, 素子両面に生じた温度差を電力に変換できる熱電素子 (Thermoelectric Generator = TEG, 図 2 (a) 参照) を用いた発電を意味する。

熱電発電においては熱電素子両面の温度差をいかに保つかが重要である。そのため, 一般的に図 1 (a) のように空間内に予め厳密な温度境界が存在する状況下 (例えば, 温水パイプと冷水パイプとの間を境に温度が大きく異なる状況下) で用いられる。しかしながら, このような状況は限定的であり, 実際には以下のように熱電発電の利用が困難

¹ 東京大学大学院情報理工学系研究科
Graduate School of Information Science and Technology,
The University of Tokyo

² 東京大学大学院工学系研究科
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

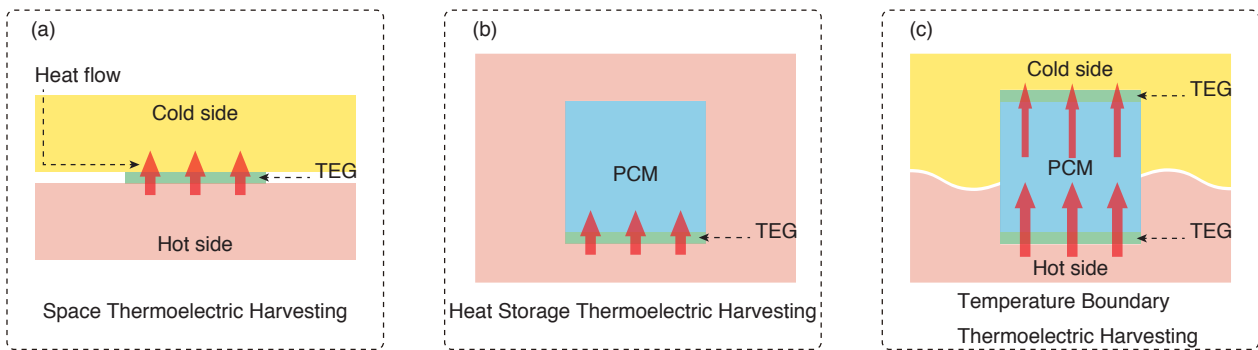


図 1 空間熱電発電，熱貯蔵熱電発電，温度境界熱電発電の比較。

な状況が数多く存在する。

- (i) 空間内の温度が均一な状況．熱電素子を置くだけでは，素子両面に温度差が生じない．
- (ii) 空間内の温度境界が曖昧な状況．例えば，高温液体と周囲気体との境界面は揺らいでおり，素子両面の温度差を維持するのは非常に困難である．

我々は，従来研究でまだ解かれていない (ii) の状況下においても熱電発電が可能となる手法を提示する．アプリケーション例としては，調理中の高温の料理油に直接浮かべ，継続的に油の温度をセンシング・データ送信できるデバイスなどが考えられる．料理油の温度を測定するには，スティック温度計などを利用するのが一般的であるが，それらでは調理中に常に温度監視するのは難しい．揚げ物料理では油の温度が非常に重要でありその温度は食材の投入などにより変動するため，油に直接投入し続けられる温度計が理想的であり，本研究の提案手法を利用することで初めて実現される．

上記のような状況下で熱電発電を利用する際に鍵となるのが相変化材料である．相変化材料とは，凝固や融解といった相変化に必要な熱エネルギーの総量（潜熱）が大きい物質のことである．相変化の間，物質の温度は相変化温度で一定に保たれる．相変化材料の接する外界の温度が相変化温度をまたいで時間的に変化した場合，外界と相変化材料との間に温度差が発生する．この温度差は相変化材料の相変化が完全に終了するまで（完全に凝固するまで，あるいは完全に融解するまで）維持される．従って，熱電素子の片面に相変化材料を接触させると，反対面に接した外界の状況によっては，相変化材料が外界温度と異なる温度層として作用し，熱電素子両面に温度差が生じて発電が可能となる．相変化材料を用いた熱電発電全般を以下，相変化熱電発電 (Thermoelectric Harvesting with Phase-Change-Material) と呼称する．

これまで，(i) 空間内の温度が均一な状況下における，相変化熱電発電の利用例が報告されている．図 1 (b) に，その概念図を示す．外気温が相変化温度をまたいで変化すると，相変化材料が外部と熱流をやりとりする温度一

定の熱の貯蔵場所として機能し，相変化が完了するまで発電が継続される．この利用例は，熱貯蔵熱電発電 (Heat Storage Thermoelectric Harvesting) と呼ばれる．Becker や Yeatman らは，航空機離着時の外気温が時間的に変化することに着目し，熱貯蔵熱電発電で駆動される航空機診断用のセンサデバイスの提案を行った [4]．

本研究では，(ii) 空間内の温度境界が曖昧な状況下における，相変化熱電発電の利用を実現する．図 1 (c) に，その概念図を示す．相変化材料を挟む形で，複数の熱電素子を高温側と低温側に接触させる．外気温が変化し，高温側温度 T_{High} ，低温側温度 T_{Low} ，相変化温度 T_{PC} の関係性が，それぞれ $T_{\text{High}} > T_{\text{PC}} > T_{\text{Low}}$ へと変化すると，相変化材料部分を温度一定の厳密な温度境界として，熱流が高温側から相変化材料を経由して低温側へと流れ，各々の熱電素子両面に温度差が生じて発電が可能となる．高温側から相変化材料への熱流量と相変化材料から低温側への熱流量の大きさが釣り合う可能性は極めて低いため，相変化が進行し，最終的に相変化が完了するまで発電が継続される．この利用を本稿では，温度境界熱電発電 (Temperature Boundary Thermoelectric Harvesting) と呼ぶことにする．

温度境界熱電発電により駆動されるセンサデバイスの実現のため，以下の 2 つの問題点を解く．

- (i) 温度境界熱電発電駆動型センサデバイスの設計と理論解析．理論解析に伴い，「相変化材料の相変化温度と外界との温度差」・「相変化材料の容量（≡ バッテリサイズ）」・「相変化継続時間（≡ バッテリ容量）」・「出力電力」の関係性についても併せて求める．この関係性は今回扱う温度境界熱電発電のみならず，同様に相変化材料を用いる熱貯蔵熱電発電により駆動されるセンサデバイスの設計指針ともなり得る．
- (ii) 相変化材料の潜熱吸収量推定手法の提案．相変化が終了すると相変化材料の温度は環境温度へと急速に収束するため，熱電素子両面の温度差が小さくなり，得られる電力がデバイス駆動に必要な電力を下回る．そのため，相変化材料の潜熱吸収量（≡ バッテリ残余容量）を計測し，残余駆動時間を把握することがセンサ

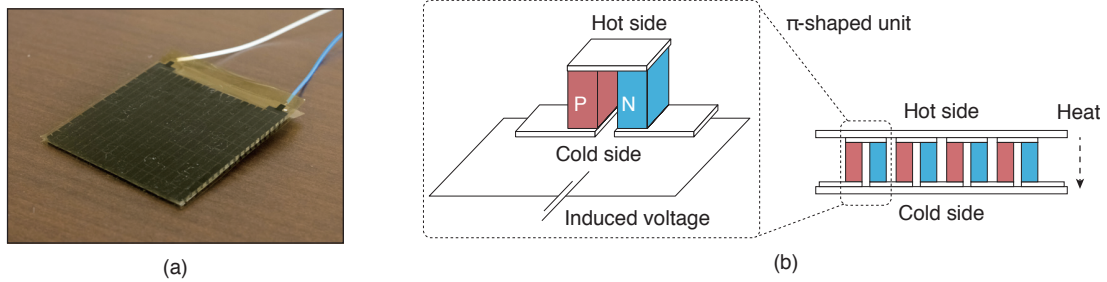


図 2 (a) 熱電素子の動作原理. (b) 熱電素子の例 (KELK Ltd. KTGM199-2 [3].)

表 1 熱電素子の特性 [3].

電気抵抗	熱抵抗	ゼーベック係数	サイズ
2.16 Ω	1.066 K/W	72 mV/K	48 mm × 56.5 mm × 1.35 mm

デバイスの実現には不可欠となる。しかし、先にも説明したとおり相変化中の物質は温度一定であり、単純な温度測定では潜熱吸収量の計測が困難である。そこで、本研究では物質の固体と液体との誘電率の違いに着目し、電気的特性から潜熱吸収量を計測する手法を示す。こちらは発電用途に限らず、相変化材料を用いた応用先に広く適用可能な手法でもある。

本稿では、上記問題点の1つ目に主に焦点を当てて議論を進める。2つ目の問題点に関しては、初期検討のみにとどめている。以下の流れで構成される。まず、背景や過去の熱電発電を用いた取り組みを整理し第2章にてまとめる。続く第3章にて温度境界熱電発電駆動型センサデバイスの設計と理論解析について述べる。第4章にて相変化材料の潜熱吸収量推定手法に関する初期検討の説明を行う。最後、第5章にて、結論と今後の研究方針をまとめる。

2. 背景および関連研究

本章では、まず熱貯蔵熱電発電や温度境界熱電発電の構成要素である熱電素子や相変化材料に関する基礎知識を第2.1節および第2.2節で述べ、続く第2.3節で相変化熱電発電の一つである熱貯蔵熱電発電の概略および過去研究について述べることとする。

2.1 熱電素子

熱電素子は熱を電力に変換することのできる素子であり、図2(b)にその動作原理を示す。熱電素子はp型半導体、n型半導体の2種の材料から構成され、基本単位はそれらを直列に繋げたπ型構造である。π型構造の一方の側を加熱し、他方の側を低温に保つと、ゼーベック効果によって電圧が誘起され、電流を取り出すことができる。π型ユニットを直列接続することで、熱電素子全体の出力電圧および電流を調整可能となる。ゼーベック係数(α [V/K]), 熱電素子両面の温度差(ΔT [K])を用いると、素子全体での誘導電圧(V_{TEG} [V])は、 $V_{TEG} = \alpha \times \Delta T$ と

表される。そのほかのEH技術と比較して、熱電発電には多くの利点がある。可動部がないことによる長寿命性や高い信頼性、動作可能温度領域の広さ、スケラビリティなどの長所を持ち合わせ、高温・低温・大型・小型熱源などあらゆる熱源から電気を取り出すことができる。古くは人工衛星の電源として、放射性物質の崩壊熱を利用した放射性同位体熱電発電(Radioisotope Thermoelectric Generation = RTG)に用いられてきた[6], [7]他、近年では、工場や自動車などの高温廃熱や未利用熱から電力エネルギーを直接回収する技術として世界的に注目が集まっている[8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15].

2.2 相変化材料

物質が固体から液体へ、あるいは液体から固体へと変化する時、温度が一定に保たれた状態で熱エネルギー(潜熱 Q_{PC})の吸収または放出が生じる。相変化材料は、相変化の際の潜熱が大きい物質のことである。融解・凝固中の相変化材料の温度変化の様子を図3(a)に示す。

相変化材料は主に、外界の温度変化に対して敏感な反応を示す製品を出荷する際の熱保護のためや、機器本体の発熱や温度上昇を特定の温度域で抑えるために用いられている[16]。相変化温度が 0°C である H_2O (液体:水, 固体:氷)は最も知られた相変化材料の一つであり、2000年以上前から冷蔵用として利用されてきた。例えば、相変化温度以下で予冷された氷により、 0°C 以上の暖かい環境でも製品を冷たく保つことができる。温度に敏感な製品の周囲を氷で梱包すると、製品と外部環境との間に温度 0°C の熱障壁が形成される。氷は周囲の熱を吸収し始めて溶けていくが、氷が溶ける間は、温度 0°C の熱障壁を維持し続ける。完全に氷が水へ変化するまで温度一定のまま熱を吸収し、相変化が完了した時点で、水の温度はそれが外部環境の温度と等しい温度へ達するまで急速に上昇し始める。以上は氷から水への相変化を利用した例であるが、逆に水から氷への相変化を利用することにより、製品を一定温度以下に

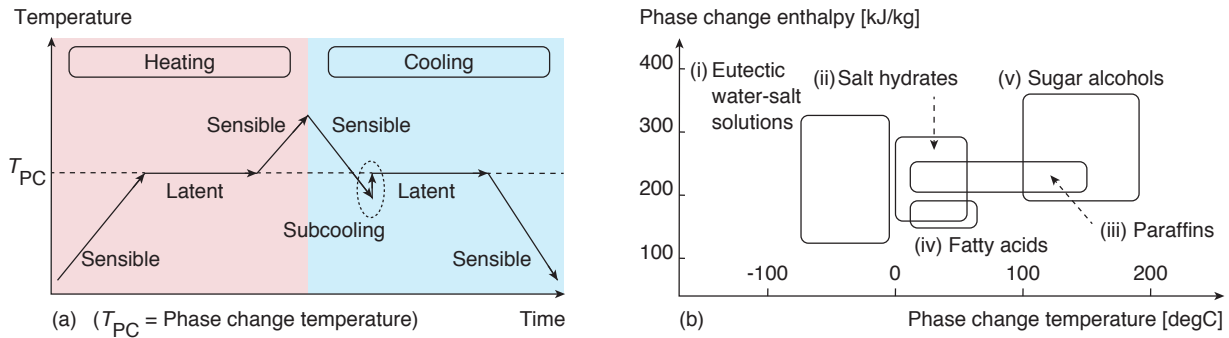


図 3 (a) 相変化材料の融解時と凝固時の変化の様子. (b) 相変化材料として利用可能な物質クラスと, それらの典型的な相変化温度および潜熱 [5].

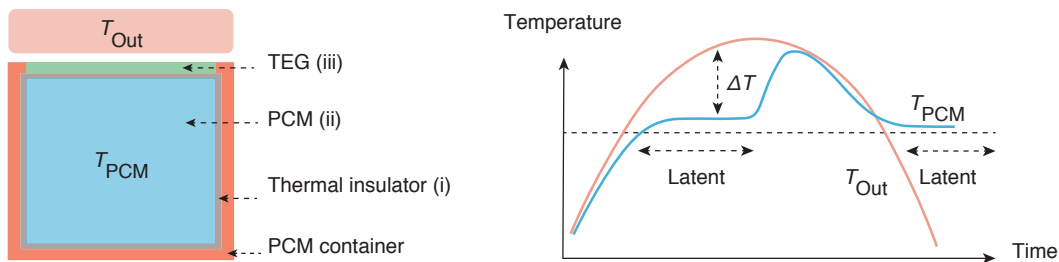


図 4 熱貯蔵熱電発電の概念図. (a) 熱貯蔵熱電発電の構造の断面図. (b) 外部環境と相変化材料の温度変化の様子.

下がらないように保護することも可能である.

相変化材料として適している物質の物理的および技術的要件は以下の通りである [5].

- (i) 用途に適した相変化温度 T_{PC} を持つこと.
- (ii) 相変化に要する熱エネルギー, 潜熱 Q_{PC} が大きいこと. 一般に, 相変化材料の潜熱は顕熱の 50–100 倍である. この要件により, より少ない容量の相変化材料で長い相変化時間を実現することができる.
- (iii) 材料を繰り返し使用しても相変化時の振る舞いが変わらないこと. 用途により, 求められる繰り返し使用回数は大きく異なる.
- (iv) 狭い温度範囲で融解・凝固が進行することを保証するため, 過冷却 (図 3 (a) 参照) 時の温度降下が少ないこと.
- (v) 材料内に潜熱 Q_{PC} を短時間で貯蔵または放出するため熱伝導性が優れていること. この要件が必要かどうかは, 用途によって大きく異なる.
- (vi) 低い蒸気圧・小さい体積変化・化学的安定性を持ち, 相変化材料の容器などに使われる他の材料との親和性が高いこと.

図 3 (b) に, 相変化材料として利用できる物質のクラス分類と, それらの相変化温度および相変化時の潜熱 Q_{PC} を示す. ここに示すすべてのクラスにおいて, 上記の 6 条件を満たす物質が存在する. 相変化材料の特性を決める重要な 2 つの基準, 相変化温度と潜熱 Q_{PC} は分子効果に大き

く依存するため, 同一クラス内の物質は近い分布を示している. また, 潜熱 Q_{PC} は物質の相変化温度と大まかに比例している. より詳細な情報や相変化材料の詳しい例については [5], [17], [18] などをご覧いただきたい.

2.3 熱貯蔵熱電発電

図 4 (a) に熱貯蔵熱電発電の概略を示す. 構成要素としては熱電素子 (TEG)・相変化材料 (PCM)・相変化材料の容器および断熱材であり, 相変化材料は理想的には熱電素子を介してのみ外部環境と熱的に接触している. 環境温度 $T_{Out}(t)$ が変動すると, 熱電素子を通して熱が流れる. R [K/W] を相変化材料と外部環境との間の熱抵抗, C [K/W] を相変化材料の熱容量とおくと, 相変化材料温度 $T_{PCM}(t)$ は時定数 τ [s] = $R \times C$ で決まる時間遅れで $T_{Out}(t)$ に追従する. この時間遅延により, 熱電素子の両端に小さな温度差 $\Delta T = |T_{Out}(t) - T_{PCM}(t)|$ が生じ, わずかに電力が生ずる. 相変化中は $T_{PCM} = \text{const} = T_{PC}$ を維持し, ΔT が増加し, 得られる電力も大きくなる. 熱貯蔵熱電発電を一般的な熱電発電, 空間熱電発電と比較すると, 長所と短所は以下の通りとなる.

- (i) **Pros:** 空間内の温度が均一な状況でなくても発電できる.
- (ii) **Cons:** 用途に応じた適切な相変化温度 T_{PC} を選択する必要がある.
- (iii) **Cons:** 相変化が終了すると, 出力電力が著しく減少

する。

Becker や Yeatman らにより、熱貯蔵熱電発電で駆動される航空機診断用のセンサデバイスに関する研究が複数なされてきた [4], [19], [20], [21], [22], [23]。彼らは航空機離着陸時の外気温変化を利用して発電を行った。熱貯蔵熱電発電を用いた航空機診断用デバイスは [4] で導入されたのちに、デバイスの理論解析および数値解析が行われた [21]。さらに、実際の飛行条件を加味した発電シミュレーションが [19] でなされ、無線ネットワークと統合したアプリケーションが提案された [20]。また Nakagawa らは、マンホール表面の日々の温度変動を利用して駆動されるデバイスを用い、下水道つまりによる水などの溢れを事前に検知するシステムを提案した [24]。

3. 温度境界熱電発電駆動型センサデバイス

温度境界熱電発電駆動型センサデバイスのアプリケーション例を図 5 (a) に示す。調理中の高温の料理油に直接浮かべ、継続的に油の温度の値をセンシング・データ送信するデバイスである。調理中の料理油は温度が 160°C–170°C 辺りまで上昇するため、使用可能温度範囲の狭い化学電池では実現不可能なデバイスであるが、温度境界熱電発電を用いることでこのアプリケーションが可能となる。また、アプリケーション例のシステムダイアグラムを図 5 (d) に示す。センサデバイスの電源以外の構成要素のうち、センシング部・データ処理部に関しては耐高温部品が存在するが、データ送信部に関しては耐高温の部品が現時点では市販されていないため、プロトタイプを実装する際にはマイクロコントローラの PWM 出力を活用して自作基盤上のコイルアンテナから無線を送信することを想定している。

温度境界熱電発電駆動型センサデバイスの概要を図 5 (b) に示す。構成要素として熱電素子 (TEG)・相変換材料 (PCM)・相変換材料の容器および断熱材を有している点は熱貯蔵熱電発電 (図 4 参照) と同様であるが、熱流を高温側から相変換材料を経由して低温側へと流すため、相変換材料部分を厳密な温度境界として、複数の熱電素子がそれぞれ異なる環境と接している点が大きく異なる。空気と接している面の熱電素子には熱交換を促進するためにヒートシンクを配置している。以下では、 $T_{\text{Liquid}}(t) \gg T_{\text{Air}}(t)$ である状況を想定して議論を進める。

3.1 熱回路を用いた理論解析

温度境界熱電発電の構成要素、相変換材料の容量 (≡ バッテリサイズ) が大きければ大きいほど相変換継続時間が長くなるが、デバイス全体が大きくなり設置の容易さに欠ける。また、相変換材料の相変換温度 T_{PC} と液体の温度 $T_{\text{Liquid}}(t)$ との温度差 $\Delta T = |T_{\text{Liquid}}(t) - T_{\text{PC}}|$ が大きいほど発生電力が大きくなり取れるが、相変換継続時間 (≡ バッテリ容量) は短くなる。これらの関係性、つまりは「相変換

表 2 熱と電気の相似性。

ポテンシャル	流れ	抵抗	容量
温度 [K]	熱流 [W]	熱抵抗 [K/W]	熱容量 [J/K]
電圧 [V]	電流 [A]	電気抵抗 [Ω]	静電容量 [F]

材料の相変換温度と外界との温度差 ΔT 」・「相変換材料の容量 (≡ バッテリサイズ)」・「相変換継続時間 (≡ バッテリ容量)」・「出力電力」のバランスを知るため、熱回路法を応用した熱解析を用いて温度境界熱電発電の数値解析を行う。熱回路法とは、表 2 に示す熱と電気の相似性を利用した熱解析手法である。解析対象を適切な領域に分割し、それらに物理値 (例えば、熱抵抗値や固定温度) を指定することにより、熱解析を電気回路解析と同様に扱うことができる。

提案デバイスの熱回路モデルを図 5 (c) に示す。解析を単純にするため、液体温度 ($T_{\text{Liquid}}(t)$) と空気温度 ($T_{\text{Air}}(t)$) は空間内に温度分布が生じていないと仮定する。2つの熱電素子を通して相変換材料が2種類の熱源と熱交換しているため、電気回路と同様の重ね合わせの原理を適用し回路を2分割する。それぞれ、(i) 液体とデバイスの間のみ熱流が発生し、空気との間には熱流が存在しない完全断熱状態、(ii) 空気とデバイスの間のみ熱流が発生し、液体との間には熱流が存在しない完全断熱状態、とする。回路を分割すると、熱貯蔵熱電発電の重ね合わせとしてそれぞれを扱うことができる。

相変換材料の蓄熱量 Q_{PCM} [J] と熱流 dQ_{PCM}/dt [J/s = W] は以下のように表される。

$$Q_{\text{PCM}} = Q_{\text{PCM}(i)} + Q_{\text{PCM}(ii)} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_{\text{PCM}(i)}}{dt} &= \frac{T_{\text{Liquid}}(t) - T_{\text{PCM}}(t)}{R_{(i)}} \quad (2) \\ &= \frac{T_{\text{Liquid}}(t) - T_{\text{PCM}}(t)}{\left(\frac{1}{R_{\text{TEG}-1}} + \frac{1}{kR_{(*)}} \right)^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_{\text{PCM}(ii)}}{dt} &= \frac{T_{\text{Air}}(t) - T_{\text{PCM}}(t)}{R_{(ii)}} \quad (3) \\ &= \frac{T_{\text{Air}}(t) - T_{\text{PCM}}(t)}{\left(\frac{1}{R_{\text{TEG}-2} + R_{\text{Heatsink}}} + \frac{1}{(1-k)R_{(*)}} \right)^{-1}} \end{aligned}$$

$Q_{\text{PCM}(i)}$ [J] と $Q_{\text{PCM}(ii)}$ [J] はそれぞれ、分割した回路 (i) および (ii) の相変換材料に蓄えられた熱量である。 R_{TEG} [K/W] と $R_{(*)}$ [K/W] はそれぞれ熱電素子と部品 (*) (断熱材/相変換材料容器) の熱抵抗を表す。 k ($0 < k < 1$) は液体と接触している相変換材料容器の割合を表す。また、相変換材料に熱が流れ込む方向を正と定義する。上記で既に $T_{\text{Liquid}}(t) \gg T_{\text{Air}}(t)$ を仮定しているが、例えばさらに $T_{\text{Liquid}}(t) > T_{\text{PCM}}(t) > T_{\text{Air}}(t)$ が成立する場合、熱は液

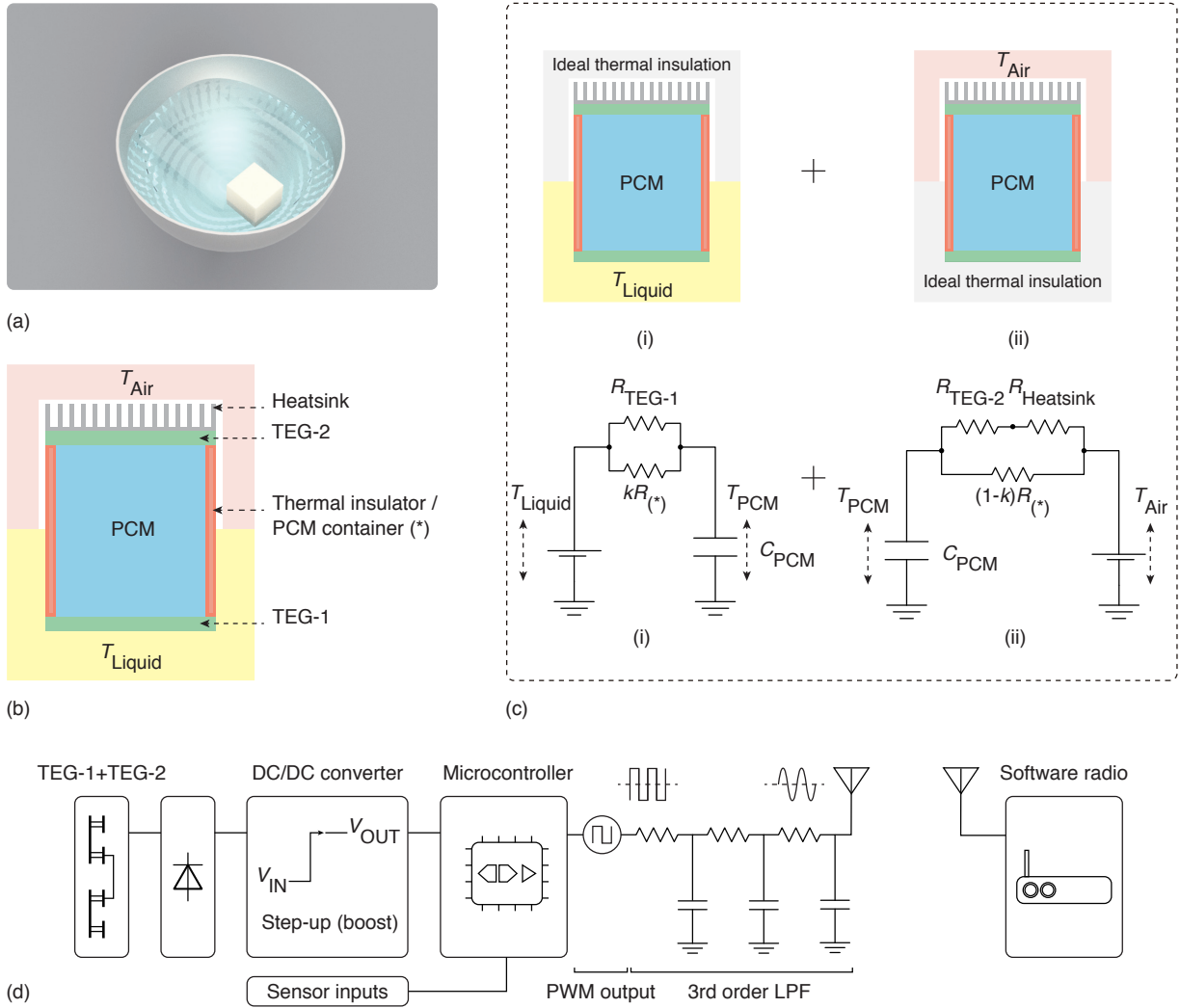


図 5 (a) 温度境界熱電発電駆動型センサデバイスのアプリケーション例のイメージ図。調理中の高温の料理油に直接放り込み、継続的に油の温度の値をセンシング・データ送信するデバイス。(b) 温度境界熱電発電の概要図。(c) 熱の重ね合わせ理論を応用して分割された温度境界熱電発電の熱回路モデル。(d) (a) に示したアプリケーション例のシステムダイアグラム。

体から相変化材料へと流れ込み、相変化材料から空気へと流れ出す。

続いて、「相変化材料の相変化温度と外界との温度差 ΔT 」・「相変化材料の容量 (≒ バッテリサイズ)」・「相変化継続時間 (≒ バッテリ容量)」・「出力電力」を算出していくため、以下の条件を置く。 $t < 0$ のとき、

$$T_{\text{PCM}} = T_{\text{Liquid}} = T_{\text{PC}} \quad (4)$$

$$Q_{\text{PCM}} = C_{\text{PCM}} T_{\text{PCM}} = C_{\text{PCM}} T_{\text{PC}} \quad (5)$$

とする。 C_{PCM} [J/K] は相変化材料の熱容量、 T_{PC} [K] は相変化温度である。また、 $0 \leq t \leq t_1$ のとき、

$$T_{\text{PCM}}(t) = T_{\text{PC}} \quad (6)$$

$$T_{\text{Liquid}}(t) = T_{\text{PCM}}(t) + \Delta T \quad (7)$$

$$T_{\text{Air}}(t) = T_{\text{Liquid}}(t) - 40 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{PCM}}(t) &= \int_0^t \frac{dQ_{\text{PCM}}}{d\tau} d\tau \quad (9) \\ &= \int_0^t \left(\frac{dQ_{\text{PCM}(i)}}{d\tau} + \frac{dQ_{\text{PCM}(ii)}}{d\tau} \right) d\tau \\ &\approx \int_0^t \left(\frac{\Delta T}{R_{\text{TEG-1}}} + \frac{\Delta T - 40}{R_{\text{TEG-2}} + R_{\text{Heatsink}}} \right) d\tau \\ &= \left(\frac{\Delta T}{R_{\text{TEG-1}}} + \frac{\Delta T - 40}{R_{\text{TEG-2}} + R_{\text{Heatsink}}} \right) t \\ Q_{\text{PCM}}(t_1) &= \left(\frac{\Delta T}{R_{\text{TEG-1}}} + \frac{\Delta T - 40}{R_{\text{TEG-2}} + R_{\text{Heatsink}}} \right) t_1 \quad (10) \\ &= L_{\text{PCM}} M_{\text{PCM}} \end{aligned}$$

とする。 $\Delta T = |T_{\text{Liquid}}(t) - T_{\text{PC}}|$ は相変化材料の相変化温度 T_{PC} と液体の温度 $T_{\text{Liquid}}(t)$ との温度差である。式 (8) より、空気の温度 $T_{\text{Air}}(t)$ は液体の温度 $T_{\text{Liquid}}(t)$ から 40°C

表 3 熱解析に用いたパラメータ一覧.

L_{PCM}	相変材料の潜熱	200	kJ/kg
ρ_{PCM}	相変材料の密度	1.0	g/cm ³
$\rho_{TEG}/\rho_{TEG-1}/\rho_{TEG-2}$	熱電素子の電気抵抗 [3]	1.15	Ω
$R_{TEG}/R_{TEG-1}/R_{TEG-2}$	熱電素子の熱抵抗 [3]	1.043	K/W
$R_{Heatsink}$	ヒートシンクの熱抵抗 [25]	0.2	K/(W · cm ²)
$\lambda_{(*)}$	(*) 部分の熱伝導率 [26]	0.002	W/m · K
α	熱電素子のゼーベック係数 [3]	72	mV/K

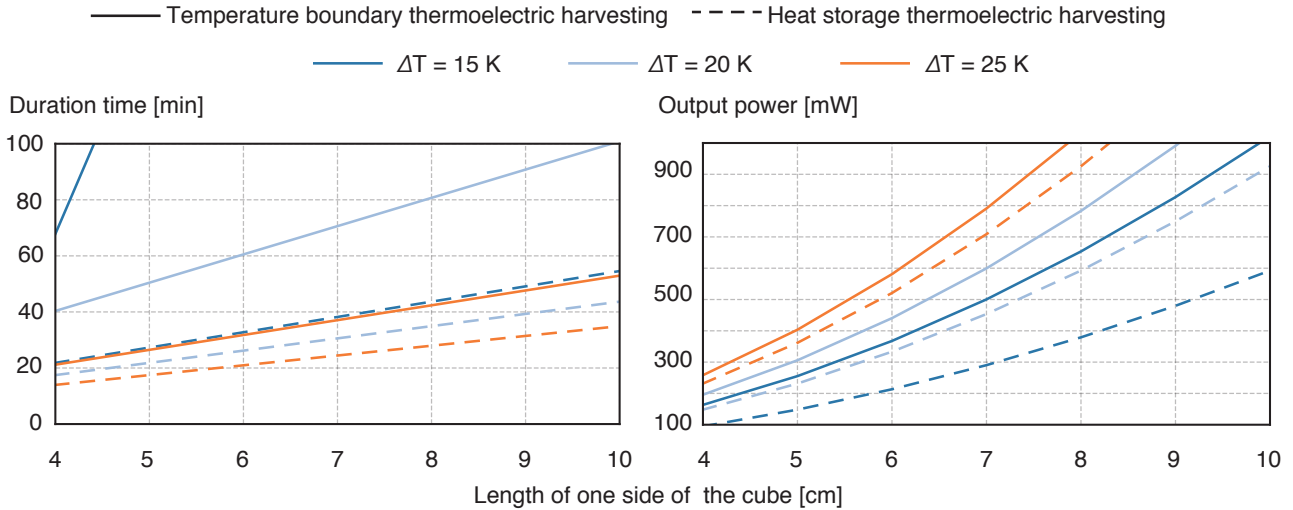


図 6 数値解析の結果. 実線は温度境界熱電発電の結果, 点線は熱貯蔵熱電発電の結果. 横軸はどちらも同じく相変材料の容器を立方体としたときの 1 辺の長さ, 縦軸はそれぞれ相変継続時間と出力電力を表す.

低いとしている. これは仮に液体を 170 °C 近い油とすると, 液体表面から約 5 cm 上空の空気温度が実測で約 130 °C であることに由来している. L_{PCM} [J/kg] と M_{PCM} [kg] はそれぞれ相変材料の潜熱と質量である. 熱電素子内部の電気抵抗と外部負荷との間でインピーダンス整合している場合, 最大出力電力 $P_{Out\ max}$ は以下となる.

$$P_{Out\ max} = \frac{(V_{TEG-1}/2)^2}{\rho_{TEG-1}} + \frac{(V_{TEG-2}/2)^2}{\rho_{TEG-2}} \quad (11)$$

$$= \frac{(\alpha\Delta T)^2}{4\rho_{TEG-1}} + \frac{(V_{TEG-2}/2)^2}{\rho_{TEG-2}}$$

ρ_{TEG} [Ω] が熱電素子の内部電気抵抗である. 熱電素子 TEG-2 両面の温度差は, TEG-2 とヒートシンクとの熱抵抗比で決定される.

以上より, 「相変材料の相変温度と外界との温度差 ΔT 」・「相変材料の容量 (≡ バッテリサイズ)」・「相変継続時間 (≡ バッテリ容量)」・「出力電力」はそれぞれ, 上記の各式に登場した $\Delta T \cdot M_{PCM} \cdot t_1 \cdot P_{Out\ max}$ に対応する. 数値解析に用いる相変材料やその他の部品の熱抵抗などの値を表 3 に示す. 式 (9) からわかる通り, 本稿では解析を単純にするため, 部品 (*) から熱の流れを無視している. 厳密な解析では, この部分からの熱の流れも無視できないため, 表 3 にはその計算に必要な断熱材のパラメータも示している.

それぞれのパラメータを変えた数値解析の結果を図 6 に示す. 実線は温度境界熱電発電の結果, 点線は空気側の熱電素子を廃して熱貯蔵熱電発電をデバイスの駆動源として利用した場合の結果である. 熱貯蔵熱電発電の場合, TEG-2 が存在せず, $k = 1$ としたときに対応する. 横軸はどちらも同じく相変材料の容器を立方体としたときの 1 辺の長さである. ここで容器を立方体としているのは, 大きさを具体的に想像しやすいためだけであり, 熱電素子が適切に配せる形状であれば容器形状に制限はない. 縦軸は, 左が相変継続時間 (≡ バッテリ容量), 右が出力電力である. 温度境界熱電発電は熱貯蔵熱電発電と比較して, 相変継続時間が延長され出力電力が上昇することがわかる. 特に相変材料と液体との温度差 ΔT が小さいとき, つまり相変材料と空気との温度差が大きいときに, 相変継続時間の上昇幅が増加する. これらは, 相変材料を, 熱を貯蔵するためでなく, 厳密な温度境界としての役割を果たしつつ熱流を高温側から低温側へとながすために使用していることによるものである.

解析結果より, 1 辺の大きさが 5 cm–10 cm 程度のセンサデバイスの場合, 相変温度と液体温度との差 ΔT が 25 °C 程度で, 20 分以上に渡って 100 mW 以上発電可能であると示された. これは例えば図 5 (a) で説明したアプリケーション例にとって十分な値である.

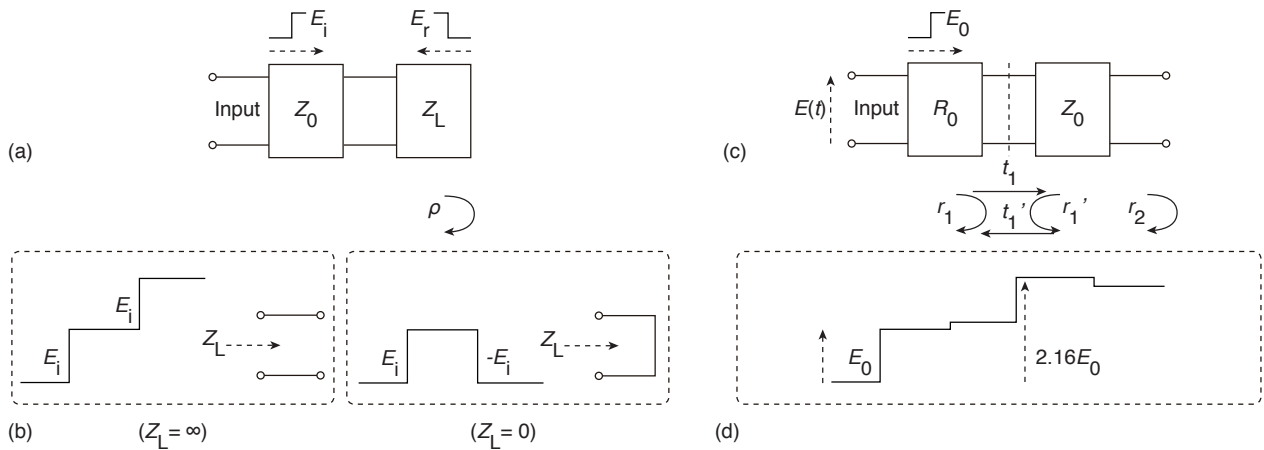


図 7 TDR 法の説明.

4. 相変化材料の潜熱吸収量推定手法

本章では、相変化材料の相変化中の潜熱吸収量推定手法に関する基礎検討について述べる。相変化が終了した段階で相変化材料の温度が環境温度へと急速に収束するため、熱電素子両面の温度差が小さくなり、得られる電力が著しく減少する。つまりは、相変化が完了するまでの残り時間が一般的な電池の残余電力量に相当する。そのため、相変化材料の潜熱吸収量を計測し、残りどれほどで発電ができなくなるかの把握が実用的なデバイスの実現には不可欠である。しかし、第 2 章でも説明したとおり、相変化中の物質は温度一定であり、単純な温度測定では潜熱吸収量の計測が困難である。

これまで、物質が吸収した熱量の計測方法としては、熱流センサを用いた手法が存在した。熱流センサは、熱電素子と同様のゼーベック効果を用いてセンサを貫く熱流を測定するデバイスである。センサを貫く熱流がセンサ両面の温度差に比例し、その温度差がセンサ両端に生じる電圧に比例することを利用して、熱流を電気信号に変換し読み取る。熱流センサを相変化材料の潜熱吸収量計測に用いるためには、相変化材料全体をセンサで覆わなくてはならない。相変化材料全体を熱流センサで覆うには、大面積でフレキシブルな熱流センサが不可欠となる。近年、袋状の熱流センサが提案されたが [27]、まだ実用段階ではなく製造は困難である。さらに、本手法では常に熱流センサで計測し続けなければ、正しい潜熱吸収量が算出されない。温度境界熱電発電駆動のデバイスは電池を搭載していないため、相変化が開始した時点で、エネルギーハーベスティングによる発電量が熱流センサの起動に十分であるとは限らない。そこで、継続的に計測し続ける必要のない、つまりは間欠的に物理量を計測するのみで潜熱吸収量を推定できる手法が望ましい。本研究では物質の固体と液体との誘電率の違いに着目し、電気的特性から潜熱吸収量を計測する手法の提案を行う。

4.1 固体と液体の誘電率の違いに着目した潜熱吸収推定手法

相変化中、例えば固体から液体に遷移する間、温度一定を保ったまま、容器に入れられた相変化材料はすべて固体の状態から徐々に液体の部分がが増えていく。そのため、容器内の相変化材料の平均的な誘電率を測定することで容器内の固体と液体の割合を算出できると推察される。最も一般的な相変化材料である H_2O を例に挙げると、固体時(氷)の誘電率が 3、液体時(水)の誘電率が 80 であるため、容器内の H_2O の平均誘電率が 3 であればすべて固体で相変化が発生していない状態、平均誘電率が 80 であればすべて液体で相変化が完了している状態となり、相変化中は相変化の進み具合に依存して 3-80 の平均誘電率を示すと考えられる。

誘電率測定手法は、容量法・共振器法・TDR 法(時間領域反射率測定法 = Time Domain Reflectometry Method)などが存在する [28]。このうち容量法は板状やフィルム状のサンプル向け、共振器法は薄膜フィルム向けと一般的に言われるため、体積の大きい相変化材料の平均誘電率測定にはあまり適さない。本研究では、TDR 法で議論を進めることとする。TDR 法は土中の水分量計測の手法としても有名である [29], [30]。

TDR 法では一般的にステップ・ジェネレータとオシロスコープの組み合わせで測定を行う。ステップ・ジェネレータで急峻なエッジを持つステップ信号を生成し、そのステップ信号が伝送線を往復する速度を時間領域で測定することで誘電率が求まる。電圧が伝送線を伝わる速度 v_p [m/s] は、誘電率を ϵ_r 、真空中の光速を v_c [m/s] として、一般的に $v_p = v_c / \sqrt{\epsilon_r}$ となる。TDR 法は、(i) 伝送線路長に沿った部分の平均誘電率が測定可能である、(ii) 温度に測定値が依存する、(iii) 迅速な測定が可能である、という特徴を持ち合わせる。

伝送線路の往復時間の求め方を説明するため、まず図 7 (a) を考える。伝送線路が有限長で、終端負荷のインピー

ダンス Z_L が線路の特性インピーダンス Z_0 と異なる場合、終端負荷で発生した第 2 波が線路上を信号源へと戻る。この反射波は、負荷に供給されなかったエネルギーである。この反射波と入射波の比は電圧反射係数 ρ と呼ばれ、 $\rho = (Z_L - Z_0)/(Z_L + Z_0)$ と表される。従って、終端開放 ($Z_L = \infty$)、終端短絡 ($Z_L = 0$) のそれぞれで、オシロスコープで観測される波形は図 7 (b) のようになる。波形観測によりステップ信号が伝送線路を往復する時間が求まり、伝送線路に沿った長さの平均の誘電率が求まる。

相変化材料が容器に入っている場合、容器の壁や物質の表面から溶け始める。これを不均一融解という。不均一融解が生じている状態では、伝送線路の終端のみならず、伝送線路中でも特性インピーダンスの不連続な部分が生じることから、線路終端以外からの反射も観測される。図 7 (c) の測定回路を考える。例えば、それぞれのインピーダンスを $R_0 = 50 \Omega$ 、 $Z_0 = 75 \Omega$ とする。インピーダンスの不連続部分での反射係数および透過係数は以下の通りである。

$$r_1 = \frac{Z_0 - R_0}{Z_0 + R_0} = 0.20 \quad (12)$$

$$r_2 = \frac{\infty - Z_0}{\infty + Z_0} = 1.0 \quad (13)$$

$$r'_1 = \frac{R_0 - Z_0}{R_0 + Z_0} = -0.20 \quad (14)$$

$$t_1 = 1 + r_1 = 1.20 \quad (15)$$

$$t'_1 = 1 + r'_1 = 0.80 \quad (16)$$

議論を単純にするためケーブルの減衰は無視して考える。ステップ信号が回路へ伝搬するとまず r_1 の電圧比で反射され、観測される電圧は

$$E(t) = (1 + r_1)E_0 = 1.2E_0 \quad (17)$$

となる。続いて、線路終端に達した波は反射係数 r_2 で元の方向に戻り、そのうち透過係数 t'_1 分が $E(t)$ に加わり

$$E(t) = (1 + r_1 + t_1 \times r_2 \times t'_1)E_0 = 2.16E_0 \quad (18)$$

となる。さらに、反射と透過を繰り返し、

$$\begin{aligned} E(t) &= (1 + r_1 + t_1 \times r_2 \times t'_1 + t_1 \times r_2 \times r'_1 \times r_2 \times t'_1)E_0 \\ &= 1.968E_0 \end{aligned} \quad (19)$$

となる。以下、同様の反射と透過が続き、ケーブルの減衰が無ければ、最終的に $E(t) = 2E_0$ に落ち着く。観測される波形は図 7 (d) のようになり、線路終端からの反射波が帰ってきたタイミングを判定することができる。しかし、伝送線路に沿ったインピーダンス不連続点が多くなるほど、観測される波形に様々な凹凸が生じることになり、線路終端からの反射波の観測が難しくなることが予想される。相変化中の物質内のインピーダンス不連続点の個数は各々の

物質の状態などに依存すると考えられるため、この影響は解析的ではなく実験的に求めるのがよいであろう。本稿ではここまでにとどまり、さらなる深い考察は今後の課題とする。

5. まとめと今後の方針

本研究では、空間内の温度境界が曖昧な状況、つまりは従来の一般的な熱電発電の利用が困難な状況下においても熱電発電が可能となる手法、温度境界熱電発電の提案を行った本手法は、単なるバッテリーレスデバイスを実現するだけでなく、従来の電池では駆動不可能な温度領域においてセンサデバイスを動かすことが可能とし、センサの適用領域拡大に大きく貢献するものである。まず最初に温度境界熱電発電により駆動されるセンサデバイスの設計を示し、続いて数値解析を熱回路法を用いて実施した。これにより、温度境界熱電発電の特徴である相変化材料の容量や、継続稼働時間や発電量などの関係性を導いた。続いて、実用的なデバイス実現に不可欠な相変化材料の潜熱吸収量推定手法に関する議論を行い、最初の取りかかりとして、固体と液体との誘電率の違いに着目し、物質の平均誘電率測定のために TDR 法を選択して考察を進めた。現時点での潜熱吸収量推定手法の考察は未だ初期段階であり、解析的なものにとどまっている。

今後は実験や深い理論考察を続け、潜熱吸収量推定手法の確立をまず目指す。続いて、温度境界熱電発電で駆動されるデバイスを実装し、第 3 章でも述べたようなアプリケーション例が実現可能であることを示す。

参考文献

- [1] Inc., T. I.: High-Temperature Guide (2012).
- [2] Corp., P.: Coin Type Lithium Batteries for High Temperature (2019).
- [3] Ltd., K.: Thermo Generation Module Data (2019).
- [4] Samson, D., Otterpohl, T., Kluge, M., Schmid, U. and Becker, T.: Aircraft-Specific Thermoelectric Generator Module, *J. Electron. Mater.*, Vol. 39, No. 9, pp. 2092–2095 (2010).
- [5] Mehling, H. and Cabeza, L. F.: *Heat and cold storage with PCM*, Springer, Berlin, Germany (2008).
- [6] Anderson, D. J.: NASA Radioisotope Power Conversion Technology NRA Overview, *AIP Conf. Proc.*, Vol. 746, No. 421, pp. 421–428 (online), DOI: 10.1063/1.1867158 (2005).
- [7] NASA: NASA Radioisotope Power System (2019).
- [8] Kaibe, H., Makino, K., Kajihara, T., Fujimoto, S. and Hachiuma, H.: Thermoelectric Generating System Attached to a Carburizing Furnace at Komatsu Ltd., Awazu Plant, *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1449, pp. 524–527 (2012).
- [9] Aranguren, P., Astrain, D., Rodriguez, A. and Echeverri, A. M.: Experimental Investigation of the Applicability of a Thermoelectric Generator to Recover Waste Heat from a Combustion Chamber, *Appl. Energ.*, Vol. 152, No. 15, pp. 121–130 (2015).

- [10] Liu, X., Deng, Y., Li, Z. and Su, C.: Performance Analysis of a Waste Heat Recovery Thermoelectric Generation System for Automotive Application, *Energy Convers. Manag.*, Vol. 90, No. 15, pp. 121–127 (2015).
- [11] Magnetto, D. and Vidiellab, G.: Reduced Energy Consumption by Massive Thermoelectric Waste Heat Recovery in Light Duty Trucks, *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1449, pp. 471–474 (2012).
- [12] Mazar, B.: State of the Art Prototype Vehicle with a Thermoelectric Generator, *3rd Thermoelectrics Applications Workshop 2012*, Office of Energy Efficiency And Renewable Energy, pp. 1–13 (2012).
- [13] Maranville, C.: Thermoelectric Opportunities for Light-Duty Vehicles, *3rd Thermoelectrics Applications Workshop 2012*, Office of Energy Efficiency And Renewable Energy, pp. 1–13 (2012).
- [14] Wang, W., Cionca, V., Wang, N., Hayes, M., O’Flynn, B. and O’Mathuna, C.: Thermoelectric Energy Harvesting for Building Energy Management Wireless Sensor Networks, *Int. J. Distrib. Sens. Netw.*, Vol. 9, No. 6, pp. 1–31 (2013).
- [15] Ikeda, N., Shigeta, R., Shiomi, J. and Kawahara, Y.: Design and Implementation of a Soil Profile Probe Powered by Air and Soil Temperature Differences, *J. Phys.: Conf. Ser.* (2019).
- [16] Zalba, B., Marin, J. M., Cabeza, L. F. and Mehling, H.: Review on Thermal Energy Storage with Phase Change: Materials, Heat Transfer Analysis and Applications, *Appl. Therm. Eng.*, Vol. 23, No. 3, pp. 251–283 (2003).
- [17] Hailot, D., Bauer, T., Kroner, U. and Tammé, R.: Thermal Analysis of Phase Change Materials in the Temperature Range 120–150 °C, *Thermochim. Acta*, Vol. 513, No. 1–2, pp. 49–59 (2011).
- [18] Waschull, J., Muller, R. and Romer, S.: Investigation of Phase Change Materials for Elevated Temperatures, *Proceedings of the 11th International Conference on Thermal Energy Storage (EFFSTOCK ’09)*, Energy Storage, pp. 14–17 (2009).
- [19] Elefsiniotis, A., Samson, D., Becker, T. and Schmid, U.: Investigation of the Performance of Thermoelectric Energy Harvesters Under Real Flight Conditions, *J. Electron. Mater.*, Vol. 42, No. 7, pp. 2301–2305 (2013).
- [20] Kiziroglou, M. E., Elefsiniotis, A., Wright, S. W., Toh, T. T., Mitcheson, P. D., Yeatman, E. M. and Becker, T.: Performance of phase change materials for heat storage thermoelectric harvesting, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 103, No. 19, pp. 193902–1–193902–5 (2013).
- [21] Kiziroglou, M. E., Wright, S. W., Toh, T. T., Mitcheson, P. D., Yeatman, E. M. and Becker, T.: Design and Fabrication of Heat Storage Thermoelectric Harvesting Devices, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, Vol. 61, No. 1, pp. 302–309 (2014).
- [22] Kiziroglou, M. E., Becker, T., Wright, S. W., Yeatman, E. M., Evans, J. W. and Wright, P. K.: Three-Dimensional Printed Insulation For Dynamic Thermoelectric Harvesters With Encapsulated Phase Change Materials, *IEEE Sens. Lett.*, Vol. 1, No. 4, pp. 5500404–1–5500404–4 (2017).
- [23] Allmen, L. V., Bailleul, G., Becker, T., Decotignie, J.-D., Kiziroglou, M. E., Leroux, C., Mitcheson, P. D., Mueller, J., Pigué, D., Toh, T. T., Weisser, A., Wright, S. W. and Yeatman, E. M.: Aircraft Strain WSN Powered by Heat Storage Harvesting, *IEEE Indust. Electron.*, Vol. 64, No. 9, pp. 7284–7292 (2017).
- [24] Nakagawa, K. and Suzuki, T.: A High-efficiency Thermoelectric Module with Phase Change Material for IoT Power Supply, *Procedia Eng.*, Vol. 168, pp. 1630–1633 (2016).
- [25] Ltd., A. C.: LC100 (2016).
- [26] Asahi Fiber Glass Co., L.: Vacuum Insulation Panel (2019).
- [27] of Advanced Industrial Science, N. I. and Technology: Development of Measurement Technology of Heat Inflow and Outflow of Material During Phase Change Using Heat Flow Sensor (2019).
- [28] Technologies, K.: Dielectric Constant (2016).
- [29] Topp, G. C., Davis, J. L. and Annan, P.: Electromagnetic Determination of Soil Water Content: Measurements in Coaxial Transmission Lines, *Water Resour. Res.*, Vol. 16, No. 3, pp. 574–582 (1980).
- [30] Noborio, K.: Measurement of Soil Water Content and Electrical Conductivity by Time Domain Reflectometry: a Review, *Comput. Electron. Agr.*, Vol. 31, No. 3, pp. 213–237 (2001).