

# 無機黒色顔料を塗布した熱電素子における発電特性

## Power Generation Characteristics of Thermoelectric Generator Coated with Inorganic Black Pigment

小林恵士<sup>1)</sup>

指導教員 黒木雄一郎<sup>1)</sup>

1) サレジオ工業高等専門学校 専攻科 電子セラミック研究室

キーワード：エネルギーハーベスティング，無機黒色顔料，熱電素子，温度差発電，マンガフェライト

### 1. 緒言

近年、光、熱など環境中に存在する微少なエネルギーを収穫して電力に変換する技術“エネルギーハーベスティング”が注目されている。この技術で発電できる電力は数  $\mu\text{W}$  から数  $\text{mW}$  程度であるが、これは小型電子機器の自律電源となりうる電力であり、低消費電力化技術の進歩によって無線センサ等の自律駆動を実現するための技術として期待されている。一例として、シリコン太陽電池では可視光がエネルギー源に用いられるが、それ以外のエネルギーは捨てられており、近年、紫外線や赤外線を電力に変換する未利用エネルギー回収技術が研究されている[1]。本研究では、太陽光パネルに用いられるSiのバンドギャップ(1.11eV)よりもエネルギーの低い赤外線に注目した[2]。赤外線はSiベースの太陽電池を透過するため、赤外線を熱に変換できれば、未利用エネルギーが回収可能となる。また、黒色物質の多くは光を吸収して熱に変換する。効率良く赤外線を吸収して熱に変換可能な黒色顔料を熱電素子表面に塗布すれば、高効率な未利用赤外線の回収が可能だと考えた。入手性の高い黒色顔料としてグラファイトが挙げられるが、光吸収デバイス等への応用において耐久性の面から実用化は難しい[3]。そこで無害で入手性の高い原料による無機黒色顔料としてマンガフェライト( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )に注目した[4][5]。本研究では熱電素子にグラファイト及び合成した試料を塗布し、黒色顔料の有無による発電特性の違いを評価した。

### 2. 実験方法

原料として $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 粉末と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末(どちらも株式会社高純度化学研究所製, 99.9%)を使用した。Mn : Fe 比が 1 : 2 となるように、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を合計 10g 秤量した。その後、プロパノール中にて 2 時間湿式混合した。混合粉末をアルミナボートに充填し炉心管内に収め、電気炉(光洋サーモシステム株式会社, KTF045N1)を用いて 1000°C および 1100°C で 30 分および 2 時間の熱処理を施した。得られた試料をガラス試料板に充填し、XRD(株式会社リガク, RINT2500)を用いて結晶相の同定を行った。ペルチェ素子(Thermonamic Electronics Corp., Ltd, Tec1-12708)の高温面に銅箔テープを貼り、グラファイト及び合成した試料を塗布した。試料は、それぞれ 0.5[g] 量り取り、乳鉢と乳棒を用いて細かく粉砕してからプロパノールに分散したものを塗布し、よく乾燥させてから実験に使用した。また、ペルチェ素子と銅箔テープの間にある接着剤が熱の伝達を阻害している可能性があるためプロパノールを用いて接着剤を除去した。低温面にはヒートシンクを取り付けることで放熱した。次にペルチェ素子に負荷抵抗を接続し、ハロゲン光源を用いて光を照射した際の負荷抵抗両端の電圧を測定した。その後、電流・電力を算出した。抵抗値を変化させた場合においても同様の実験を行い、発電特性を測定した。

### 3. 実験結果

図1に試料のXRD回折パターンを示す。いずれの試料も  $MnFe_2O_4$ 、Bixbyite ( $Mn_{0.74}Fe_{1.26}O_3$ )、 $Fe_2O_3$  のピークが混在したものであった。得られた  $MnFe_2O_4$  のピークはいずれも微弱なものであった。熱処理による反応が不十分であったため Mn と Fe の比が 1:2 とならず Bixbyite の 0.74:1.26 の比率になり、未反応の  $Fe_2O_3$  のピークが観測されたものと考えられる。図2に各試料にハロゲン光を照射した際の電圧と電力を示す。試料未塗布の場合では、最大電圧が 2.913 mV、最大電力 0.4774  $\mu W$  が得られた。グラファイトを塗布した場合には、最大電圧が 7.393 mV、最大電力 2.353  $\mu W$  が得られた。未塗布の場合と比較して電圧が 4.480 mV、電力が 1.876  $\mu W$  上昇した。また 1000°C で 2 時間熱処理した試料の測定結果はグラファイトを塗布して得られた結果より 0.023  $\mu W$  上昇した。このことから素子表面の黒色物質によって光吸収が促され、温度が上昇したため電圧と電力が上昇することを確認できた。

### 4. 結言

本研究では熱電素子を用いた光-熱変換による温度差発電において、マンガンフェライトの合成および黒色顔料の有無による発電特性の比較を目的とした。黒色顔料の有無による発電量の差は最大で 1.899  $\mu W$  であった。1000°C で 2 時間熱処理した試料の測定結果がグラファイトを塗布して得られた結果をわずかに上回ったことから、本研究で合成した試料はグラファイトに代わる高い耐久性を有する光-熱変換材料として応用可能であることが示唆された。

### 5. 今後の展望

本研究では、黒色顔料を用いることによって発電特性が向上することを確認したが、具体的な光吸収係数や添加物を加えた場合の影響は明らかになっていない。今後は、更に光-熱変換効率が高い黒色顔料を開発するために①第一原理計算を用いた Bixbyite およびマンガンフェライトの光吸収メカニズムの解明②添加物による光-熱変換効率の向上を目指す。

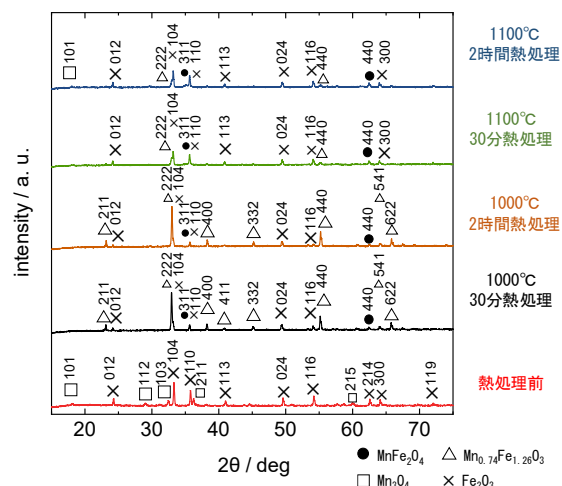


図1 試料のXRD回折パターン

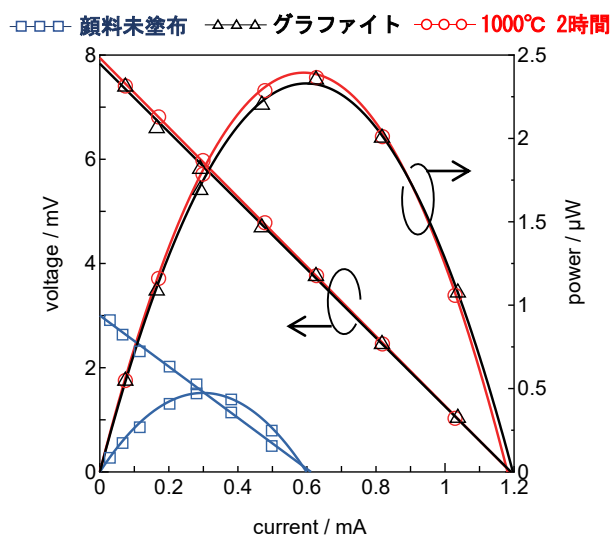


図2 各試料におけるハロゲン光を照射した際の電圧と電力

### 文献

- [1] 竹内敬治, エネルギーハーベスティングの最新動向, 一般社団法人表面技術協会, 67(2016)334
- [2] 太陽電池, 濱川圭弘 著, コロナ社(2004)
- [3] K. Amemiya, H. Koshikawa, M. Imbe, T. Yamaki and H. Shitomi, Journal of Materials Chemistry C, 7(2019)5418
- [4] 増井敏行, 温都蘇, 今中信人, 優環境型酸化物顔料の現状, 色材協会誌, 84(2011)439
- [5] 田中章彦, 片山博, 金森祥一, 各種酸化鉄, 酸化マンガン混合物および天然含鉄マンガン鉱よりのマンガンフェライトの生成について, 室蘭工業大学研究報告. 理工編, 7(1970)369