

# エネルギーハーベスティングへの応用を目的とした無機黒色顔料の合成

## Synthesis of Inorganic Black Pigment for Application to Energy Harvesting

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, Mn-Fe-O 系無機黒色顔料, 熱電素子

### 1. 緒言

近年、光や熱などの環境中に存在する微小なエネルギーを回収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[1]。本研究では、太陽電池等に用いられる Si のバンドギャップよりもエネルギーの低い赤外線に注目した。赤外線は Si ベースの太陽電池を透過するため、未利用赤外線のエネルギーを回収する方法の一つとして、光 - 热変換による熱を利用した熱電発電を検討している。黒色物質の多くは光を吸収して熱に変換する性質を持つ。このことから赤外線を効率良く熱に変換する黒色顔料を熱電素子表面に塗布することで、高効率な未利用赤外線のエネルギーが回収可能だと考えた。入手性の高い黒色顔料にカーボンや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とされている[2]。本研究では無害で入手性の高い原料を用いた Mn-Fe-O 系無機黒色顔料に注目し、これまでに合成実験およびハロゲン光を照射した際の熱電素子表面における試料の有無による発電特性の違いを評価した。合成した試料は Bixbyite ( $Mn_{0.74}Fe_{1.26}O_3$ ) を主成分とした混相であり、特に Bixbyite を多く含んだ試料(1000°C, 2 時間の熱処理)を塗布した場合にグラファイトと同程度の電力が得られることがわかった[3]。そこで本研究では、さらなる発電特性の向上を目指し、単相 Bixbyite の合成を行った。その後、同様に発電特性を測定し、結果を比較した。

### 2. 方法

原料は  $Mn_3O_4$  粉末と  $Fe_2O_3$  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。仕込み組成比が Mn:Fe=1:1 となるように  $Mn_3O_4$  と  $Fe_2O_3$  を合計 10g 秤量し、プロパンノール中にて 2 時間湿式混合した。混合粉末をアルミナポートに充填し、電気炉(光洋サーモシステム株式会社, KTF045N1)を用いて空気中で熱処理を施した。Crum らは 851°C ~ 940°C の温度域で单相 Bixbyite が得られることを報告している[4]。そこで処理条件を 900°C、2 時間および 10 時間とし、詳細な処理時間を検討した。また、2 時間熱処理した試料のうち 5g をプロパンノール中にて 2 時間湿式粉碎した後、更に 2 時間熱処理した。その後、XRD(株式会社リガク, RINT2500)により結晶相の同定を行った。

ペルチエ素子 (Thermonamic Electronics Corp., Ltd, Tec1-12708) の高温面にシリコーングリスを用いて銅板を貼り、グラファイトおよび合成した試料を塗布したものをそれぞれ製作した。試料は 0.5[g] 量り取り、乳鉢と乳棒を用いて細かく粉碎してからプロパン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。低温面にはヒートシンクを取り付けることで放熱した。次にペルチエ素子を暗箱内に設置し、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、測定結果から電流・電力を算出した。

### 3. 結果

図 1 に合成した試料の XRD パターンを示す。900°Cで 2 時間熱処理した試料では  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の 012 と 116 回折に帰属されるピーク（矢印）以外は全て Bixbyite によるものであった。一方、900°Cで 2 時間 2 回熱処理した試料および 10 時間熱処理したものは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークが消失し、単相 Bixbyite が得られた。図 2 に各試料の発電特性を示す。グラファイトを塗布した場合は  $0.477 \mu\text{W}$  の最大電力が得られた。一方、単相 Bixbyite を塗布した場合は 900°Cで 2 時間 2 回熱処理した試料から  $2.84 \mu\text{W}$ 、900°Cで 10 時間熱処理した試料から  $2.64 \mu\text{W}$  の最大電力が得られ、グラファイトを塗布した場合の結果を 1.2 倍程度上回った。以上より、単相 Bixbyite を塗布することによる発電特性の向上を確認した。

### 4. 結言

光 - 熱変換による発電特性向上のため、単相 Bixbyite の合成を行った。900°Cで 2 時間熱処理した試料では  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の 012 と 116 回折に帰属されるピークが観測されたことから、この処理条件では反応が不十分あることがわかった。一方、900°Cで 2 時間 2 回熱処理した試料および 10 時間熱処理した試料からは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークが消失し、単相 Bixbyite が得られることがわかった。また、グラファイトを塗布した場合の発電特性を 1.2 倍程度上回ったことから、単相 Bixbyite は混相試料を上回る光 - 熱変換が可能であることが示唆された。

### 5. 今後の予定

本研究ではこれまでに、無機黒色顔料の合成およびハロゲン光を照射した際の発電特性を評価した。しかし、ハロゲン光には赤外線に加え、可視光線が含まれているため、赤外線の吸収を評価する手法が必要である。そこで、現在は光音響分光法 (Photoacoustic Spectroscopy : PAS) を用いた測定を検討している。これは光音響効果を応用した、光と熱の変換を音波として検出する分光手法である。

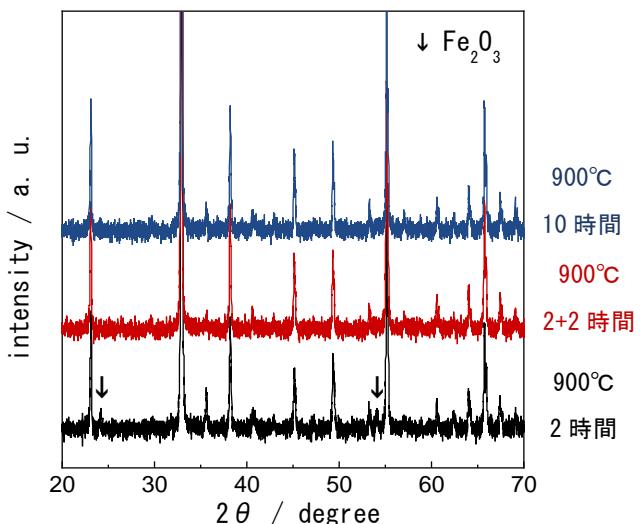


図 1 合成した試料の XRD パターン

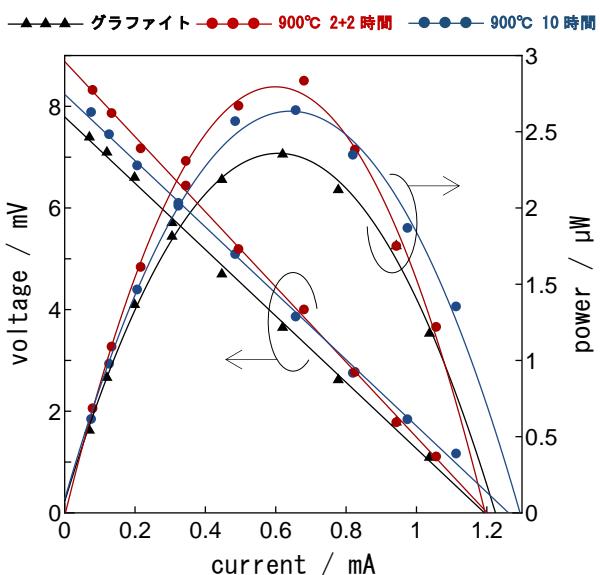


図 2 各試料の発電特性

### 文献

- [1] K. Takeuchi, ウェアラブルデバイス向けエネルギーハーベスティング技術, Electrochemistry, 84(2016) 157
- [2] K. Amemiya, H. Koshikawa, M. Imbe, et al., Perfect blackbody sheets from nano-precision microtextured elastomers for light and thermal radiation management, J. Mater. Chem. C, 7(2019) 5418
- [3] 小林恵士, 黒木雄一郎, 温度差発電における熱電素子表面の無機黒色顔料の影響, 日本セラミックス協会 2021 年年会 講演予稿集, 2E01
- [4] J. V. Crum, B. J. Riley and J. D. Vienna, Binary Phase Diagram of the Manganese Oxide-Iron Oxide System, J. Am. Ceram. Soc, 92(2009) 2378