

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18974

研究課題名(和文)熱力波に基づいた新規発電デバイスの開発

研究課題名(英文)Development of a new power generation device based on thermopower wave

研究代表者

佐野 紀彰(SANO, Noriaki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70295749

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文): 本研究はStranoら2010年に発見した熱力波を発電原理とし、大きな出力電圧を発生することができる新規発電デバイスを開発する。Stranoらが得た20 mVよりも50倍大きい1.0 Vを発生させる熱力波デバイスの作製に成功した。発電特性を調べたところ、炭素質量あたりの発電量が0.0035 J/gであった。NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>やNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をグラファイト充填層に混合して燃焼し、あらかじめ結晶(石英管内の蒸着膜)を作っておくことが発電量を確実にするには有効であることも分かった。燃焼中に残留するグラファイト粉の充填状態も発電の経時変化に大きな変化を与えることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、様々な電池が小型発電機として研究されている。また、キャパシタなどバックアップ電源としての研究が盛んである。いずれの研究も課題が多く、その状況下でまったく新規な発電デバイスの発明、開発が有意義である。本研究は従来にない新しい発電デバイスを開発するものであり、短時間に確実に電極を供給するデバイスとして意義がある。

研究成果の概要(英文): This research developed a new power generation device that can generate a large output voltage based on the principle of thermopower wave discovered in 2010 by Strano et al. We have succeeded that a thermopower wave device generated 1.0 V, which was 50 times larger than the 20 mV obtained by Strano et al. When the power generation characteristics were examined, the power generation per carbon mass was 0.0035 J/g. It was also found that crystals (deposited film in a quartz tube) generated by burning of powder mixture of carbon-NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was necessary to realize the power generation. It was also found that the how the graphite powders are backed also had a great influence on the power generation.

研究分野：化学工学

キーワード：thermopower wave

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年 (2010 年) に、マサチューセッツ工科大学 (MIT) の Prof. M. Strano らのグループが燃料電池を含む様々な種類の電池と全く異なる原理に基づいて発電が起こる現象である「熱力波 (Thermopower wave)」を発見し、Nature Materials に報告した (Nature Materials 9, 423-429 (2010))。ここでは、単層カーボンナノチューブの表面に樹脂火薬を薄く塗布して空気中で火薬のみ燃焼させると、カーボンナノチューブの表面エネルギーが火薬の燃焼とともに変化して電子の流れが生じ、発電となると説明がされている。Strano ら報告した熱力波デバイスを図 1 に示す。

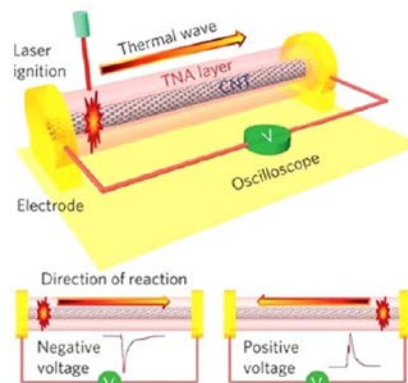


図 1 Strano らが Nature Materials に報告した熱力波デバイスの構造 (Nature Materials 9, 423-429 (2010))。

この発電デバイスは従来から知られている電池とは全く異なる原理に基づいた発電であり、短時間でも急な発電を要するときに活用できると説明されている。なおこの発電デバイスでは固体電解質型燃料電池で必要となる高価な触媒や電解質膜も不要であり、またリチウム電池等の二次電池等で問題となる有害な廃液、廃材料が発生せず、低コストで作製できる利点がある。

ただし、高価なカーボンナノチューブを使用する必要があり、また発電時間も一瞬なので用途は極めて限定的である。さらに、発電して得られる電圧も 20mV と極めて低い値である。したがって、高価な原料を用いずに出力電圧が高い熱力波デバイスの開発が必要である。

### 2. 研究の目的

- ・本研究ではこの熱力波デバイスをカーボンナノチューブは使用せず、安価な黒鉛粉として熱力波デバイスを極めて安価に提供できる方法を提案する。
- ・また、電圧をさらに高めた出力を得るように新しいデバイスの設計をし、その用途拡大に寄与できる実験結果をえる。
- ・実際に熱力波デバイスを作製して発電実験を行い発電特性を調べて、この熱力波デバイスの基礎的な機構の解明を試みる。

### 3. 研究の方法

試行錯誤により、簡単な方法で石英管と炭素粉により熱力波による発電デバイスを作製することを考えた。図 2 にその構造を示す。また、図 2 にその写真をしめす。石英管に黒鉛粉を充填し、その石英管を酸素ラインに接続する。石英管の両端には炭素棒を挿入し、炭素棒と石英管の隙間を通して酸素が入り出す。酸素入口付近の黒鉛充填層にはマッチの発火剤の粉末を混ぜておく。その部分を酸素の流れとともにライターで加熱すると発火し、黒鉛充填層が燃焼し始める。黒鉛充填層は酸素流れ上流側から次第に燃焼してゆき、1 分近くかけて火が広がり燃焼を継続する。石英管両端に挿入した炭素棒の間の電圧を測定することによって、黒鉛充填層の燃焼が起こす発電電圧を測定した。測定にはデータロガーを用いた。

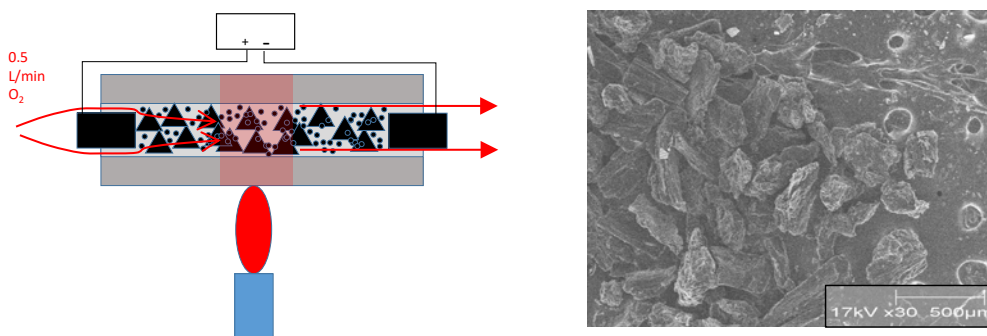


図 2 熱力波による発電デバイスの構造 (SEM 像は使用した黒鉛粉)

#### 4. 研究成果

##### 4. 1 熱力波デバイスの作成と発電実験（電圧の経時変化の測定）

図3に作製した熱力波デバイスの写真を示す。黒鉛の燃焼とともに発電がおこり、石英管内に挿入している炭素棒の間に電圧が生じることが分かった。石英管でなくパイレックスガラス等の別な材料で作製すると、黒鉛の燃焼で起こる熱により溶けてしまうことがあることが分かった。

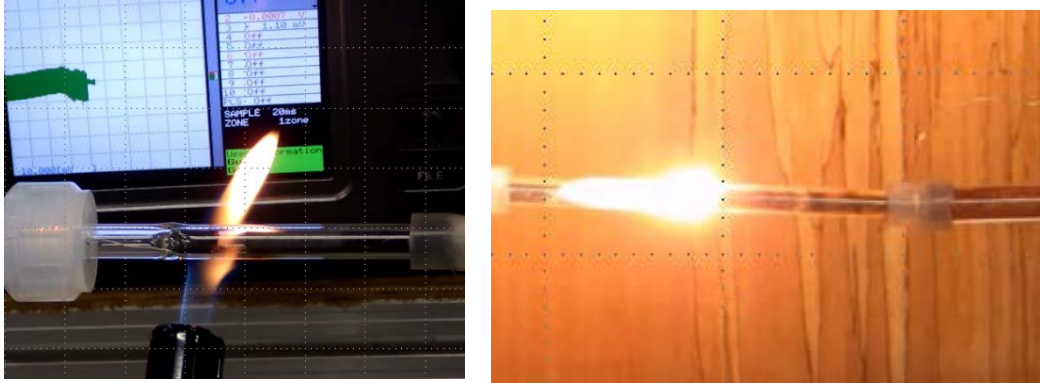


図3 熱力波デバイスの着火の様子と黒鉛充填層が燃焼している様子

図4に熱力波デバイスの発電の様子を示す。ここでは黒鉛が着火してからの電圧の経時変化を示している。また、実験回数を8回としてその回毎の発電の様子を示す。

いずれの場合も電圧が時間をかけて増加し、10~30秒ほどで最大値を示す。最大値を示した後は電圧は緩やかに下降してゆき、その電圧下降の時期にはノイズが大きくなることがわかる。

電圧の最大値は1Vにほぼ達することがあることが分かる。この値は、Stranoらの発電デバイスの50倍の大きな電圧である。

電圧の最大値、その最大値を獲得するまでの時間、および電圧最大値を維持する時間、などの数値は毎回変化し、定性的な再現性は明らかにあるが定量的な再現をすることは現段階では困難である。

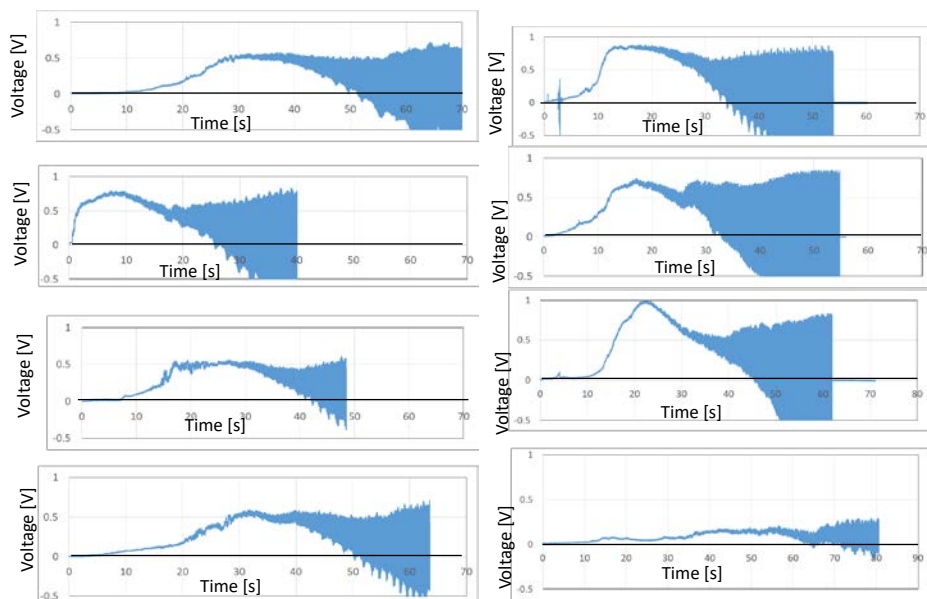


図4 石英管と黒鉛粉充填によって作製した熱力波デバイスの発電特性（電圧の経時変化）

#### 4.2 熱力波デバイスの作成と発電実験（電圧の経時変化の測定）

石英管と黒鉛粉充填によって作製した熱力波デバイスで生じる電流と電圧を同時にそくていし、電力の経時変化を求めるために図5に示す装置を開発した。ここでは、石英管両端に挿入した炭素棒の間に  $100\ \Omega \sim 200\text{k}\ \Omega$  の 11 種類の抵抗を並列に接続している。プログラマブルリレーによってそれらの抵抗は 1 つずつ選択されて順番に接続されるようにする。炭素棒間の電圧は連続で測定し、抵抗が切り替わりながら発生する電圧をモニタにリングする。電流は電圧を抵抗値でわることによって求めることができる。

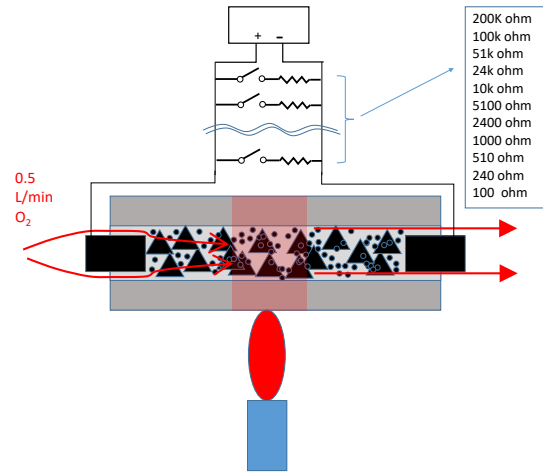


図5 電流、電力を獲得するために作製した熱力波デバイス装置

図6に図5の装置で測定された電圧変化を示す。抵抗が高い値から低い値に切り替えて行く度に電圧が減少することが分かる。その抵抗切り替えサイクルを繰り返すことにより、そのサイクル内の近似的な電圧-電力特性を得ることができる。（1つの抵抗切り替えサイクルの間に特性が変化するために、その瞬間の電圧-電力特性が正確に求められるわけではない。）

図7に、抵抗切り替え操作により求められる電圧、電流、電力の経時変化をしめす。電力の変化をみると、この熱力波デバイスから得られる最大電力がわかる。この結果から、得られる最大電力は  $34\ \mu\text{W}$  であることが分かった。このときの黒鉛粉の燃焼による消費速度を求めると  $9.5\ \text{mg/s}$  であった。これらの値から、炭素質量あたりの発電量が  $0.0035\ \text{J/g}$  であることが分かった。この値は炭素の燃焼熱 ( $394\text{kJ/mol} = 32.8\text{kJ/g}$ ) と比較すると極めて小さい。すなわち、炭素の燃焼による消費時には炭素の持つ化学エネルギーの大半は熱の放出にまわっていると云える。

図7に、抵抗切り替え操作により求められる電圧、電流、電力の経時変化をしめす。電力の変化をみると、この熱力波デバイスから得られる最大電力がわかる。この結果から、得られる最大電力は  $34\ \mu\text{W}$  であることが分かった。このときの黒鉛粉の燃焼による消費速度を求めると  $9.5\ \text{mg/s}$  であった。これらの値から、炭素質量あたりの発電量が  $0.0035\ \text{J/g}$  であることが分かった。この値は炭素の燃焼熱 ( $394\text{kJ/mol} = 32.8\text{kJ/g}$ ) と比較すると極めて小さい。すなわち、炭素の燃焼による消費時には炭素の持つ化学エネルギーの大半は熱の放出にまわっていると云える。

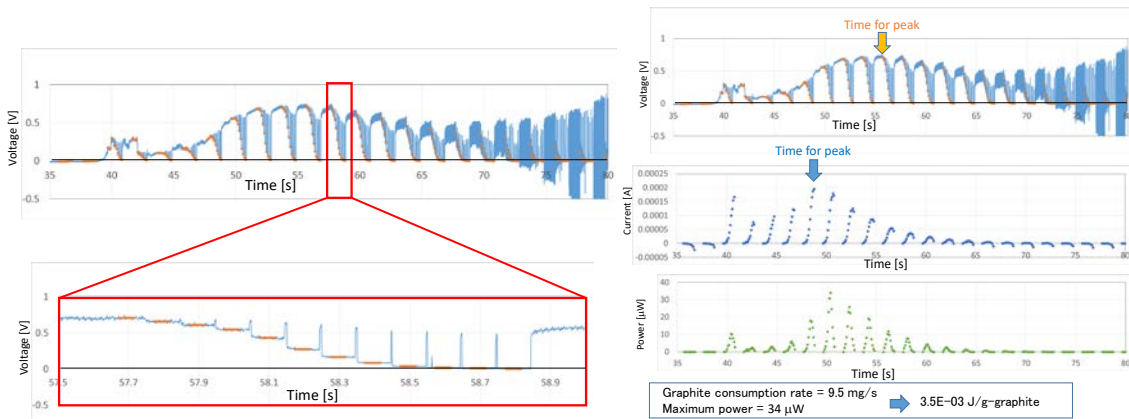


図6 図5の装置によって測定された電圧の経時変化 図7 抵抗切り替え操作により求められる電圧、電流、電力の経時変化

#### 4.3 発電メカニズム

石英管と黒鉛粉をつかった熱力波デバイスの発電実験において、時折発電が起きないことがあった。発電が起こる場合と起こらない場合の実験条件、実験後の状況を詳細に調べた。その結果、発電が起こるときには石英管内には結晶が残留することがわかった。すなわち、その結晶の存在が本研究で作製した熱力波デバイスの発電に欠かせないものであることを意味する。この結晶の写真を図8、9に示す。



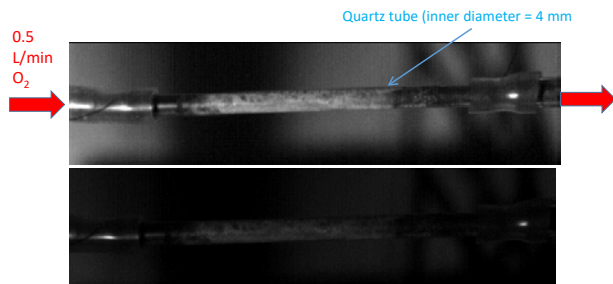


図8 発電実験後の熱力波デバイスの様子  
(白い部分が結晶のある場所)

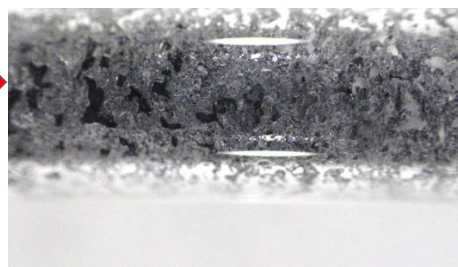


図9  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  と黒鉛粉の混合粉を  
燃焼させて生成する結晶

この結晶について、何が原料として生成するかを考えた。黒鉛粉の着火を助けるためにマッチの着火剤の粉を黒鉛充填層の一部に入れていたが、その成分にPが含まれるので、Pを含む結晶であると考えた。そこで $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ と黒鉛粉の混合粉を石英管に入れて燃焼させると、結晶が生成した。この結晶を石英管内に残して、純粋な炭素粉を充填して燃焼させると発電ができた。すなわち、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ と黒鉛粉の混合粉から生成する結晶を石英管内壁に塗布しておけば純粋な黒鉛の燃焼から発電を得ることができるとわかった。同様の実験を $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ではなく $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を使用して行ってみたところ、同様に発電を得ることができた。一方、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を使つて同様の実験をしたところ発電は得られなかった。

#### 4. 4 燃焼状態について

石英管内のグラファイトの燃焼の様子を高速カメラによって観察した。燃焼中に残留するグラファイト粉の充填状態が発電の経時変化に大きな変化を与えることが分かった。燃焼温度は $1000^\circ\text{C}$ を大きく超えるときがあり、運転条件が適切でないと石英管が融解する。安定した発電のためには燃焼状態を精密に制御することが重要であることがわかった。

#### 4. 5 まとめ

マサチューセッツ工科大学 (MIT) の Prof. M. Strano らのグループが燃料電池を含む様々な種類の電池と全く異なる原理に基づいて発電が起こる現象である「熱力波 (Thermopower wave)」を発見し、Nature Materials に報告した (Nature Materials 9, 423 (2010))。本研究はこの熱力波を発電原理とし、かつ Strano らが報告した発電デバイスの 50 倍以上の出力電圧を発生することができる実用レベルの新規発電デバイスを開発する。

本研究により、Strano らが得た 20 mV よりも 50 倍大きい 1.0 V を発生させる熱力波デバイスの作製に成功した。独自の回路を作って発電特性を測定することにより、開放電圧、抵抗を変えた閉回路を通しての電流、最大電力の経時変化を測定し、発電特性を調べた。その結果、炭素質量あたりの発電量が 0.0035 J/g であった。デバイスは石英管に充填した黒鉛粉を酸素の流れとともに燃焼するだけの簡単なものであるが、着火のために仕込む成分が発電量に大きな影響を与えることが分かった。その成分を模擬して $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ や $\text{Na}_2\text{SO}_4$ をグラファイト充填層に混合して燃焼し、あらかじめ結晶 (石英管内の蒸着膜) を作っておくことが発電量を確実にするには有効であることも分かった。

石英管内のグラファイトの燃焼の様子を高速カメラによって観察した。燃焼中に残留するグラファイト粉の充填状態が発電の経時変化に大きな変化を与えることが分かった。燃焼温度は $1000^\circ\text{C}$ を大きく超えるときがあり、運転条件が適切でないと石英管が融解する。安定した発電のためには燃焼状態を精密に制御することが重要であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐野紀彰
2. 発表標題 Thermopower Waveに基づいた発電デバイスに関する研究
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----