

# 「赤さびから発電」の発見

未利用エネルギーの活用を目指した画期的熱電変換材料探索へのチャレンジ

## Our Breakthrough with "Power Generation from Rust"

Challenge to Find a Groundbreaking Thermoelectric Conversion Material for Practical Application of Unutilized Energy

(電力技術研究所 材料技術G 材料T)

未利用エネルギーの活用を目指し、画期的な熱電変換材料の探索に取り組んだ。どこにでも豊富に存在する元素だけを組み合わせる発想のもと、鉄元素に着目して研究を進めた。その結果、赤さびの1種である化合物オキシ水酸化鉄( $\alpha$ -FeOOH)は、従来材料に対し、熱電性能が3~4倍、原料コスト約1/1000を実現できる有望な候補になることを発見した。

(Materials Technology Team, Materials Engineering Group, Electric Power Research and Development Center)

We have worked to find a groundbreaking thermoelectric conversion material in order to make practical use of unutilized energy. This study was carried out by focusing attention on the element "iron" based on the concept that we should only combine elements that exist abundantly anywhere. As a result, we found oxy-iron hydroxide ( $\alpha$ -FeO(OH)), which is known as a kind of rust, that has a thermoelectric performance 3 to 4 times higher than existing thermoelectric materials, and the raw material costs a thousand times less.

### 1 研究背景

近年、未利用エネルギーの電力への変換技術に関する基礎研究が進んでいる。その変換技術の一つに、熱を電気に直接換える「熱電変換技術(ゼーベック効果)」が知られている。この技術を用いたシステムは、構造がシンプルで可動部がなく定期メンテナンスが不要なため、長寿命・低維持コストになることが期待されている。古くは、惑星間探査機ボイジャーなどの電力源や近年では体温による腕時計電源や温泉排熱からの発電などが試みられている。しかし、このシステムの性能は、用いる熱電変換材料自身の持つ特性に大きく左右される。また、熱電変換材料は、熱電変換効率が経済性の観点から不十分であるのに加え、有望な材料は「レアメタル」を主成分とするため供給量に限界がある等の課題を抱えている。そこで「どこにでも存在する安い元素を組み合わせる高性能な熱電変換材料はできないものだろうか?」という発想から、基礎研究に着手した。

### 2 研究構想

無限に存在する元素の組み合わせから、偶然、有望な候補材料に辿りつくことは奇跡に近い。そこで、候補材料を絞り込むために、まず本研究の着眼点から外れる「希土類金属」「貴金属」「レアメタル」「有毒元素」「希ガス」を候補元素から除外した。その結果、第1図の赤丸で囲った15種類の元素に絞られた。これらの組み合わせから新規材料を探索することになるが、この15種類から3種類

選択するだけでも単純に考えて数百通りの組み合わせが存在する。実際には、さらに組み合わせる元素の比率(組成)や並び方(結晶構造)を考慮して候補材料を抽出することになるので、網羅的な良否検討には膨大な時間が必要になる。

そこで、さらに候補元素を絞ることにし、身の回りで豊富かつ安価に入手できる「Fe(鉄)」に着目した。しかし、ひと口に鉄と言っても膨大な数の鉄化合物がある。そこで、医学や創薬の分野で実績のある「第一原理計算」を試みることにした。

これは、原子レベルにおける物質の基本法則となる「量子力学」に基づき、複数の原子の組み合わせ比率(組成)や並び方(結晶構造)から、物質内部に含まれる電子の存在分布やエネルギーの情報(電子構造)を特定できるものである。

これにより、物質の電子の存在分布およびこれから導かれる熱電変換性能の評価指標の1つである「ゼーベック係数」が予め明らかになれば、新規な物質を実際に合成・評価しなくても、計算から性能の優劣を判断し、ゼーベック係数が高い有望な物質を効率的に抽出できる可能性が考えられた。

まず、物質に温度差が発生した際に電圧(電気)が生じる物理現象(ゼーベック効果)を、物質中の電子移動を表す理論式(ボルツマン方程式)を変形することによって表す計算式を導いた。

その結果、計算式中の各項はいずれも「第一原理計算」の結果に基づき算出可能なものであることがわかり、「ゼーベック係数」を計算によって求めることが可能となった。

なお、実際に計算結果を得るには膨大なデータを一括して計算式に代入する演算処理が必要になることから演算過程で取扱いミスが無いかが検証する目的で、従来の熱電変換材料の文献値と今回の計算結果を比較し、結果の一致を確認した。

第1図 周期律表から候補元素の抽出

### 3 研究成果概要

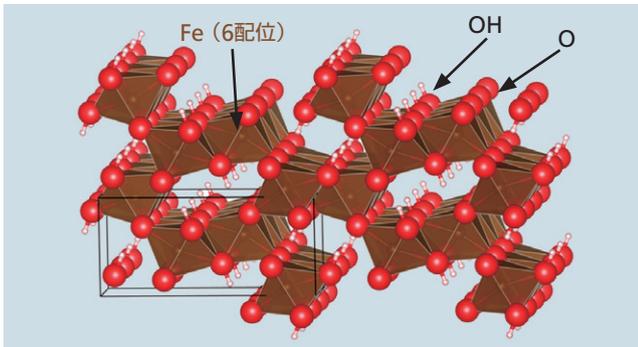
本研究で導いた計算プロセスを用い、鉄系化合物の検討に着手後1年間で、候補材料を順次絞り込み有望材料を最終的に数種類抽出した。それらは、鉄(Fe)以外にカルシウム(Ca)、シリコン(Si)、酸素(O)、水素(H)のいずれかを組み合わせた安価な元素からなる化合物である。

これら化合物に共通する「原子の並び方(結晶構造)」は、ナノ(10億分の1メートル)サイズレベルでFe原子を中心に正八面体ユニットが繋がった特徴的な結晶構造(原子の並び)を有しており、熱電性能が高くなる要因として着目している。

### 4 赤さびの性能

候補材料の一例として、身の回りに豊富に存在する「赤さび」の1種であるオキシ水酸化鉄( $\alpha$ -FeO(OH))の概要と、計算から導いたゼーベック係数の評価結果を以下に説明する。

第2図に示すオキシ水酸化鉄( $\alpha$ -FeO(OH))は、前記正八面体ユニットが奥行方向に1列に並んだ結晶構造(原子の並び)を有している。



第2図  $\alpha$ -FeO(OH)の結晶構造

熱電変換材料においては、発電した電気は材料中を流れるので、電気を通さない絶縁体は可能性が極めて低い。本研究でも、有望な材料抽出の良否判定にバンドギャップ(電子が自由に移動できる伝導帯へ移るために必要なエネルギー障壁)を活用し、バンドギャップが2.0eV程度以下の半導体を可能性があるものと判断し、次のステップのゼーベック係数計算に進めた。

また、半導体の特性を有すると、シリコン半導体のように不純物添加等によるキャリア(伝導電子又は正孔)制御から電気伝導性等の電気特性を任意に設計することができる。

本研究では研究構想で示したように、構築した計算プロセスをこの結晶構造に適用し電子構造を計算した。

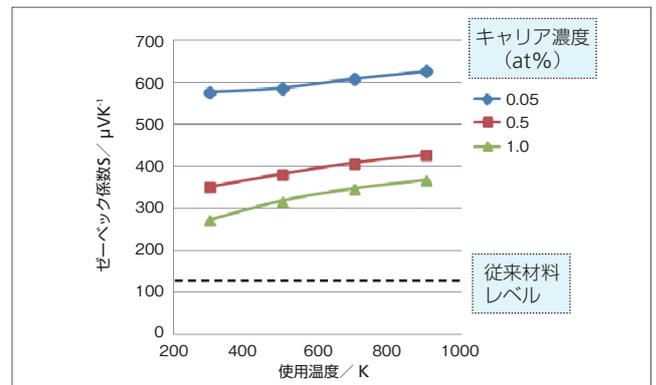
得られた電子構造からオキシ水酸化鉄はバンドギャ

ップが約1.8eVの良好な半導体であり、熱電変換材料の有望候補になり得ることがわかった。

次に電子構造に基づいて計算したゼーベック係数の使用温度依存性およびキャリア濃度依存性を第3図に示す。ゼーベック係数は数値が大きいほど同じ温度差で発生する電圧が大きくなり高性能である。

計算の結果、「赤さび」は従来材料に対して、ゼーベック係数が3~4倍程度高く、広い使用温度領域(300~900K)で高性能のまま安定しているという結果が得られた。これは、幅広い使用用途が期待できる結果である。

さらに、低いキャリア濃度領域で最適化すれば高い熱電性能を引き出せるとの見通しを得た。



第3図 「赤さび」熱電変換材料におけるゼーベック係数の使用温度およびキャリア濃度依存性

### 5 今後の展開

実用上有望な候補材料を見出すことができたので、今後は、簡単な熱電変換モジュールを作製し、電気抵抗や発電効率など実用化に向けた技術課題について評価を進めたいと考えている。

安価な汎用元素から高性能な熱電変換材料が得られれば、熱電変換システムの多くを占める材料費が約1/1000に低減でき、さらに、シンプルなシステム構成のメリットを生かせば、熱電変換システム分野への多くの企業の参入を促し、幅広く普及することが期待できる。

将来的には本技術による比較的温度の低い未利用エネルギーの有効利用により、低炭素社会への貢献と非常用電源への活用による災害に強い社会の実現を目指していきたい。

#### <謝辞>

本研究の成果は一般財団法人ファインセラミックスセンター(JFCC)の技術協力を得て実施したものです。

#### <外部発表実績>

- (1) H25年5月29日 国際学会E-MRS成果発表(フランス)
- (2) H25年6月12日 中日新聞朝刊1面 記事掲載
- (3) H25年7月22日 TBSラジオ「森本毅郎・スタンバイ」研究紹介(インタビュー音声)



執筆者/森 匡見