



# 未利用熱エネルギー変換研究部門 Division of Thermoelectrics for Waste Heat Recovery

設置期間 平成25年4月 ~ 平成30年3月

## 構成メンバー

部門長：西尾 圭史 (基礎工学部材料工学科)  
 飯田 努 (基礎工学部材料工学科)  
 向後 保雄 (基礎工学部材料工学科)  
 小柳 潤 (基礎工学部材料工学科)  
 田村 隆治 (基礎工学部材料工学科)  
 藤本憲次郎 (理工学部工業化学科)  
 安盛 敦雄 (基礎工学部材料工学科)

客員 : 4名



## 目的

地球温暖化への迅速な対応として300~600°Cの排熱を利用付加価値の高い電気エネルギーに変換する環境低負荷・生体適応型で、かつ10%以上の変換効率を期待される次世代熱電変換材料および発電システムの開発



## 将来的な開発目標

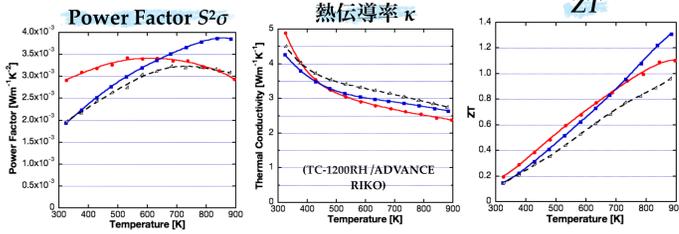
自動車排熱や工業排熱を有効利用するための実用向け環境低負荷型熱電変換材料、例えばシリサイト系(Mg-Si、Mn-Si)、Si系、Zintl系および酸化物系材料の開発および発電モジュール作製のための要素技術開発





# Mg<sub>2</sub>Si 熱発電素子実用化への取り組み

材料基礎熱電特性の向上 (不純物添加による発電量向上と熱伝導率の低減)



最大ZT (873 K)

Sb, Zn = 0.16 at% 1.10

Sb, Zn = 0.5 at% 1.26

従来原料

(Sb 0.5 at% + Zn 1.0 at%) 0.96

動作温度時の耐酸化特性の向上 (Mg<sub>2</sub>Siに整合した熱酸化防止膜用ガラスの組成設計および物性・膜質)

ガラス A: 15Na<sub>2</sub>O-15K<sub>2</sub>O-10CaO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50SiO<sub>2</sub>  
CTE 1.5×10<sup>-5</sup>/K (100-500°C)

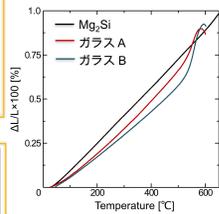
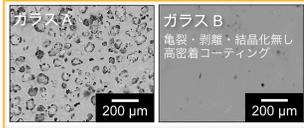
ガラス B: 11.5Na<sub>2</sub>O-11.5K<sub>2</sub>O-5CaO-5MgO-5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-57SiO<sub>2</sub>, CTE 1.3×10<sup>-5</sup>/K

熱電素子: Mg<sub>2</sub>Si, CTE 1.6×10<sup>-5</sup>/K

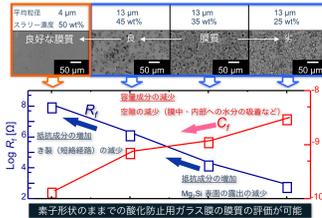
ディップコーティング+真空焼成(5~20 Pa)

粉末中心粒径 4~13 μm  
粉末質量濃度 25~50 wt%  
分散媒 エタノール  
引き上げ速度 20 mm/sec

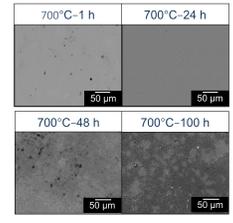
700°C-1h 焼成



交流インピーダンス法によるガラス膜の膜質評価



ガラス膜の700°C保持での耐久性評価



- ガラスの結晶化は僅かに進行している
- 明瞭なMgO析出の増加は認められない
- 明瞭な空隙・細孔・き裂の形成は認められない

作製したガラス膜はMg<sub>2</sub>Si 熱電素子の稼働温度域 (600°C) において熱酸化防止膜として有効に働く可能性大



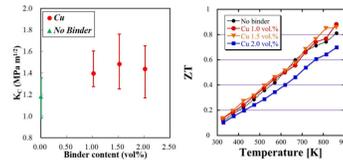
## 熱的・機械的に高耐久なMg<sub>2</sub>Siの開発

耐久性向上に必要な高靱性と発電出力の両立

靱性向上手段

- ①. 粒界への金属バインダー導入
- ②. Mg<sub>2</sub>Siの粒度分布制御
- ③. Mg<sub>2</sub>Siの複合材料化

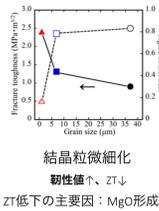
Mg<sub>2</sub>Si結晶粒界への金属バインダー添加



**Cu binder**

- Increase in toughness  
K<sub>c</sub> = 1.4 ~ 1.5 MPa√m (Large scatter of fracture toughness)  
- slight increase in ZT (~ 1.5 vol%)

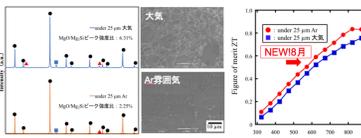
Mg<sub>2</sub>Si結晶粒径微細化(1)



結晶粒微細化 靱性↑、ZT↓

ZT低下の主要原因: MgO形成

② Mg<sub>2</sub>Si結晶粒微細化: 原料粉末の粉砕時の雰囲気熱電性能に及ぼす影響



大気及びAr雰囲気中で粉砕した焼結体の結晶性、材料組織の比較

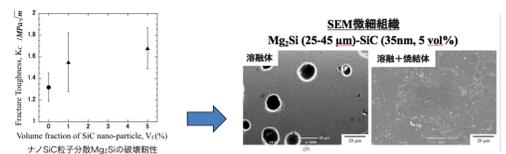
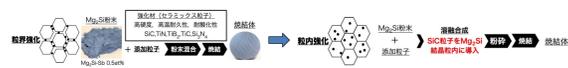
Ar雰囲気(グローブボックス中)で粉砕 → 焼結前後のMgO生成を抑制可能  
焼結後: 6.31 → 2.25% → 低減 (粒径25μm以下)

大気及びAr雰囲気中で粉砕した焼結体の熱電性能の比較

Ar雰囲気(グローブボックス中)で粉砕するだけでも熱電性能向上 (ZTで0.1程度)

今後、全ての粉体をグローブボックス内で操作

Mg<sub>2</sub>Si結晶粒径微細化(2)

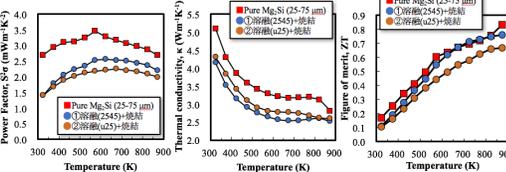


通常の焼結体 Mg<sub>2</sub>Si (25-75 μm)-SiC (35nm, 5 vol%)  
破壊靱性値 = 1.7 MPa√m

① Mg<sub>2</sub>Si (25-45 μm)-SiC (35nm, 5 vol%)  
② Mg<sub>2</sub>Si (under 25 μm)-SiC (35nm, 5 vol%)  
破壊靱性値 = 2.0 MPa√m

溶解処理を施すことで破壊靱性値2.0 MPa√m達成

③ 複合化: 溶解合成ナノSiC粒子複合粉末作製 — 熱電性能測定結果 —



※Mg<sub>2</sub>Si + SiCナノ粒子  
- 溶解処理を施すことで破壊靱性値2.0 MPa√mの達成  
- 熱伝導率の高いSiC粒子を添加も、焼結体熱伝導率低下 → ナノ粒子効果?  
- Power Factor低下も、ZTほぼ同程度を維持

- 熱電性能に悪影響するMgO減量のため、粉末作製工程を全て不活性雰囲気下で実施予定
- Mg<sub>2</sub>Si粒径、溶解パラメーター調整

