

【研究成果の要約】

氏名	桑折 仁
1. 研究題目	熱電発電を利用したガスのみで稼働する厨房機器の開発
2. 研究内容	<p>ガスを利用した厨房機器は地震が発生すればガス供給が止まる。しかし、フライヤーなどは炎を自動的に消せるが、油は高温を維持したままで危険である。そこで、本研究では厨房機器の火炎を利用した、既存の機器に後付け可能な熱電発電ユニットを開発し、その出力特性を精査し、究極的にはその電力でファンや安全装置を稼働させる商用電力不要のガス完結型機器の開発を目指した。</p> <p>熱電発電材料はその材料により、高出力を維持する有効な温度領域、耐熱性、耐酸化性、構成元素の毒性の有無などが大きく異なる。そのため、本研究課題では安全性やこれまでの実績を鑑みて、ケイ化物熱電材料に注目した。特に β-FeSi₂ は耐熱性、耐酸化性に優れており、火炎で直接加熱することができるため、これをベースとして開発した。Fe サイトを元素置換し、Ni, Nb, Cr, V, Mo, Ta などの耐火元素やドーパ材として用いられる Al を置換し、熱電特性、耐火性を評価した。これと並行し、高温用熱電材料の探索を行った。超高温用ヒーター材料としても使用される MoSi₂ に着目し、高融点ケイ化物 WSi₂ との擬二元系化合物の組成と熱電特性の相関を検討した。熱源を直火ではなく、もう少し低い温度帯の熱源を想定し、ホイスラー合金である Fe₂TiSi の開発も行った。Ti サイトに対して p 型を狙い Ca または Mg を置換し、n 型を狙い V または Cr を置換した。置換量はいずれも価電子濃度 VEC が 5.99 または 6.01 となるように調整し、熱電特性を評価した。</p> <p>β-FeSi₂, MoSi₂-WSi₂, Fe₂TiSi はアーク溶解炉で母合金を作製した。アルミナ乳鉢・乳棒で粉碎し、放電プラズマ焼結機 (SPS; Spark Plasma Sintering) にて焼結した。各試料は大気中にて室温から 1000 K の温度範囲で小温度差法によりゼーベック係数を、DC4 端子法により電気抵抗率を測定した。</p> <p>β-FeSi₂ はブンゼンバーナーを使って、短冊状試料の一端を加熱し、もう一方は Cu 二重管を使った測定治具に無機接着剤または Ag ペーストで接着し冷却水を流して、温度差を負荷し、温度差熱起電力特性を測定した。測定後の試料表面はオージェ電子分光 (AES; Auger Electron Spectroscopy) で分析した。この結果から p 型試料として Nb 置換試料、n 型試料として Ni 置換試料を選定し、SPS で Π 字型素子の作製を試みた。Fe₂TiSi は熱電特性の測定結果より p 型は Mg 置換試料、n 型は Cr 置換試料、電極には Ni を用い、SPS で Π 字型素子を作製した。得られた Π 字型素子を用いて、温度差-熱起電力特性および内部抵抗を測定し、出力特性を評価した。</p>
3. 研究成果	<p>β-FeSi₂ は置換元素を検討した結果、耐火性試験において、p 型において 60 min 加熱中 100 nm 程度の酸化膜を保持した Nb 置換と、n 型を示した Ni 置換を用いて Π 字素子を作製した。直接接合試料では切り出しの際に n 型材料側に亀裂が入り割れた。SUS 板を電極とし、p 型材料と n 型材料を Ag ろう (RZ100) で接合した Π 字型素子は 700 K まで加熱したところで電極が外れてしまったが、その時点での熱起電力は 1.42 mV であった。</p> <p>MoSi₂-WSi₂ は Mo_{0.25}W_{0.75}Si₂ が最も大きい出力因子 (PF; Power Factor) を示し、0.6 mWm⁻¹K⁻² を 400 K で示した。この値を示した後、1000 K まで緩やかに減少し、その値は 0.5 mWm⁻¹K⁻² であり、広い温度範囲で高い値を示すことが明らかとなった。</p> <p>Fe₂TiSi で構成された Π 字型素子は 873 K で 294 μW を示した。これは \square5 mm\times10 mm の分枝寸法であり、今後、寸法最適化と対の数を増やすことにより、出力特性の向上は期待できる。</p>

【研究成果の概要】	
氏 名	桑折 仁
1. 研究題目	熱電発電を利用したガスのみで稼働する厨房機器の開発
<p>はじめに</p> <p>ガスを利用した厨房機器は地震が発生すればガス供給が止まる。しかし、フライヤーなどは炎を自動的に消せるが、油は高温を維持したままで危険である。そこで、本研究では厨房機器の火炎を利用した、既存の機器に後付け可能な熱電発電ユニットを開発し、その出力特性を精査し、究極的にはその電力でファンや安全装置を稼働させる商用電力不要のガス完結型機器の開発を目指した。</p> <p>熱電発電材料はその材料により、高出力を維持する有効な温度領域、耐熱性、耐酸化性、構成元素の毒性の有無などが大きく異なる。そのため、本研究課題では安全性やこれまでの実績を鑑みて、ケイ化物熱電材料に注目した。特に β-FeSi₂ は耐熱性、耐酸化性に優れており、火炎で直接加熱することができるため、これをベースとして開発した。Fe サイトを元素置換し、Ni, Nb, Cr, V, Mo, Ta などの耐火元素やドーパ材として用いられる Al を置換し、熱電特性、耐火性を評価した。これと並行し、高温用熱電材料の探索を行った。超高温用ヒーター材料としても使用される MoSi₂ に着目し、高融点ケイ化物 WSi₂ との擬二元系化合物の組成と熱電特性の相関を検討した。熱源を直火ではなく、もう少し低い温度帯の熱源を想定し、ホイスラー合金である Fe₂TiSi の開発も行った。Ti サイトに対して p 型を狙い Ca または Mg を置換し、n 型を狙い V または Cr を置換した。置換量はいずれも価電子濃度 VEC が 5.99 または 6.01 となるように調整し熱電特性を評価した。</p> <p>実験</p> <p>β-FeSi₂, MoSi₂-WSi₂, Fe₂TiSi はアーク溶解炉で母合金を作製した。アルミナ乳鉢・乳棒で粉碎し、放電プラズマ焼結機(SPS; Spark Plasma Sintering)にて焼結した。各試料は大気中にて室温から 1000 K の温度範囲で小温度差法によりゼーベック係数を、DC4 端子法により電気抵抗率を測定した。</p> <p>β-FeSi₂ はブンゼンバーナーを使って、短冊状試料の一端を加熱し、もう一方は Cu 二重管を使った測定治具に無機接着剤または Ag ペーストで接着し冷却水を流して、温度差を負荷し、温度差熱起電力特性を測定した。測定後の試料表面はオージェ電子分光(AES; Auger Electron Spectroscopy)で分析した。この結果から p 型試料として Nb 置換試料, n 型試料として Ni 置換試料を選定し、SPS で Π 字型素子の作製を試みた。Fe₂TiSi は熱電特性の測定結果より p 型は Mg 置換試料, n 型は Cr 置換試料, 電極には Ni を用い、SPS で Π 字型素子を作製した。得られた Π 字型素子を用いて、温度差-熱起電力特性および内部抵抗を測定し、出力特性を評価した。</p> <p>結果</p> <p><u>β-FeSi₂</u></p> <p>置換元素を検討した結果、耐火性試験において、いずれの試料の熱起電力も経時変化は確認できず、p 型で酸化膜が 100nm 程度で保持された Nb置換と、n 型を示した Ni 置換を用いて Π 字型素子を作製した。直接接合試料では切り出しの際に n 型材料側に亀裂が入り割れた。SUS 板を電極とし、p型材料とn型材料を Ag ろう(RZ100)で接合した Π 字型素子は 700 K まで加熱したところで電極が外れてしまったが、その時点での熱起電力は 1.42 mV であった。</p>	

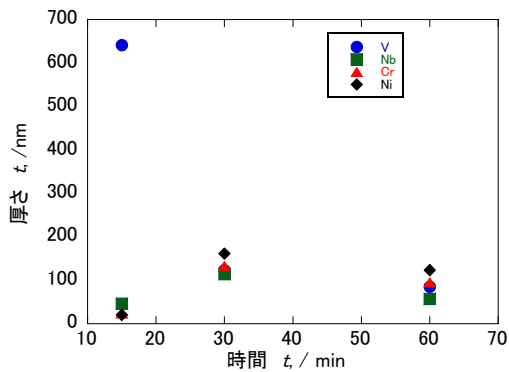


Fig. 1 $\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{Si}_2$ (M=V, Nb, Cr, Ni) の加熱時間に対する酸化被膜の厚さ.

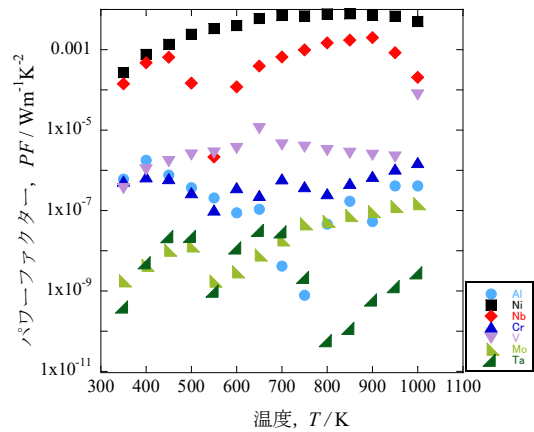


Fig. 2 元素置換 $\beta\text{-FeSi}_2$ の PF.

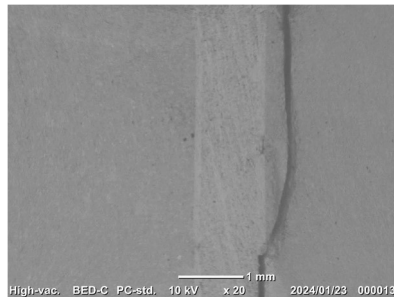
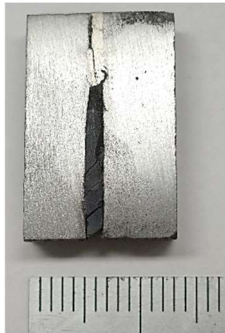


Fig.3 $\beta\text{-FeSi}_2$ 口字素子. Fig. 4 $\beta\text{-FeSi}_2$ 口字素子破断部.

Fig. 5 ろう付法による口字素子.

MoSi₂-WSi₂ 擬二元系化合物

MoSi₂-WSi₂ に関して、ゼーベック係数は電気抵抗率と連動して単純な上に凸の曲線ではなく途中で傾きが変わる挙動が確認された。これらの結晶において変態は確認されていないことから、物性の温度依存性に影響を与える要因が別に存在することが考えられる。粉末 XRD の解析結果から Mo リッチ相と W リッチ相の混相になっていることが示唆された。Mo_{0.25}W_{0.75}Si₂ が最も大きい出力因子 (PF; Power Factor) を示し、0.6 mWm⁻¹K⁻² を 400 K で示した。この値を示した後、1000 K まで緩やかに減少し、その値は 0.5 mWm⁻¹K⁻² であり、広い温度範囲で高い値を示すことが明らかとなった。

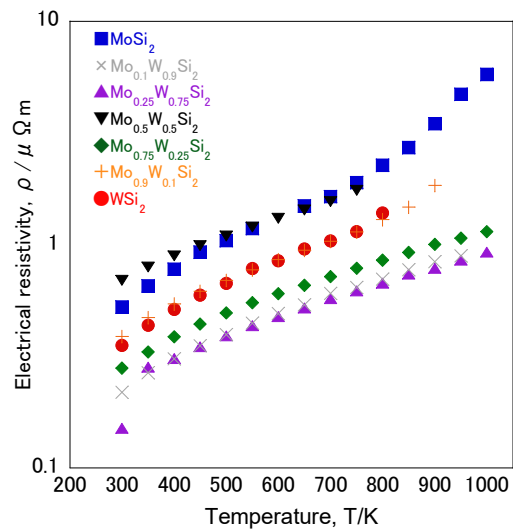


Fig. 6 MoSi₂-WSi₂ の電気抵抗率の温度依存性.

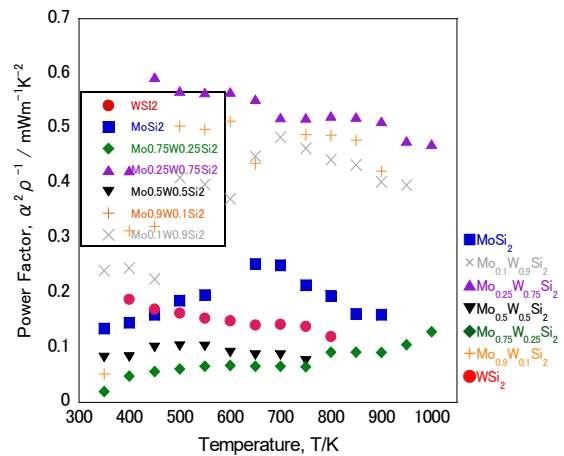
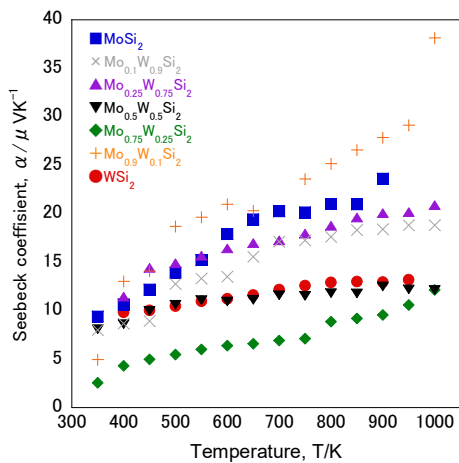


Fig. 7 MoSi₂-WSi₂ のゼーベック係数の温度依存性. Fig. 8 MoSi₂-WSi₂ の出力因子の温度依存性.

Fe₂TiSi ホイスラー合金

ゼーベック係数の測定結果から、Ca 置換、Mg 置換、V 置換は p 型伝導、Cr 置換は n 型伝導であることが確認された。Ca 置換、Mg 置換、Cr 置換は目論見通り制御できたが、V 置換は目論見通り制御できなかった。このことから Ti サイトの置換を想定したが、別のサイトに置換されたことが考えられる。Fe₂TiSi で構成された Π 字型素子は 1073 K、1173 K の温度で接合することができた。1073 K で接合した素子は SPS 接合中に熱電材料と Ni 電極がずれたために、p 型材料と Ni 電極の接合面積が小さくなった。このことから 1173 K で接合した資料を用いて出力特性を測定した。

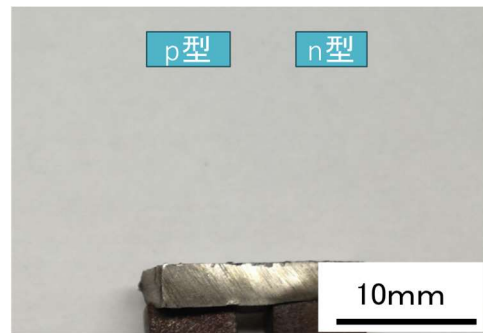


Fig. 9 Fe₂TiSi を用いた Π 字型素子。
(SPS 温度: 1073 K)

Π 字型素子の熱起電力は 873 K で最大値 0.818 mV を示した後減少した。内部抵抗は温度上昇にともないわずかながら減少したことから、反応層の形成は認められなかった。出力は 873 K で 294 μW を示した。これは口 5 mm×10 mm の分枝寸法であり、今後、寸法最適化と対の数を増やすことにより、出力特性の向上は期待できる。

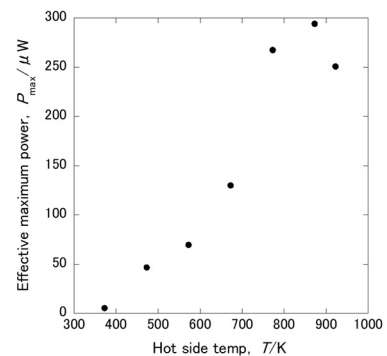
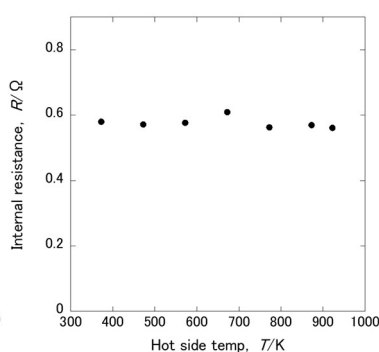
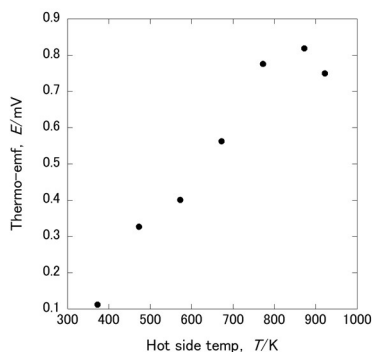


Fig. 10 熱起電力の温度変化. Fig. 11 内部抵抗の温度変化. Fig. 有効最大出力の温度変化.