

1. はじめに

現在、発電所等から出る廃熱をリサイクルすることが出来れば、エネルギーの有効利用になるため、熱を直接電気に変換できる熱電半導体が注目されている。FeSi₂熱電半導体は資源が豊富で環境にやさしい原料である鉄とケイ素で作られているため経済的である。また低純度な原料を使用しても実用化に十分な熱電特性を示す。さらに、高温大気中での使用に耐えることから注目を集めている。しかし FeSi₂焼結体は作製時は金属相であり、半導体相であるβ相にするには 800°Cで長時間の熱処理をする必要がある為、熱電半導体の作製においてのコストが掛かる。しかし、FeSi₂に Cu を添加することにより熱処理時間を大幅に短縮できる事が報告されている。よって、FeSi₂熱電半導体を作製するコストの削減が可能となった。熱処理時間を短縮できる可能性を他元素でも探るため、FeSi₂に Cu より原子番号が1つ大きい元素の Zn を添加することとした。

本研究では、Zn を 1wt%添加した FeSi₂焼結体を作製し、過去の研究¹⁾における Cu 添加 FeSi₂と、本研究の Zn 添加 FeSi₂焼結体の熱処理時間に対する熱電能および比抵抗の変化を測定し、Zn 添加効果の有効性を比較検討した。

2. 実験結果

p 型 Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_{2.1} および n 型 Fe_{0.96}Co_{0.04}Si_{2.1} の組成で秤量した。p 型および n 型それぞれに Zn を 1wt%添加し、Ar 雰囲気中でアーク溶解し、ボタン状インゴットを作製した。インゴットを鉄鉢と自動乳鉢で粒径 3μm 以下の粉末にした。粉末に結合剤として 5wt%ポリビニールアルコール(PVA)水溶液を 1wt%添加した後、角状ダイスに充鎮し、170MPa で仮プレスを行った。作製した圧粉体を軽く粉碎し、ふるいに掛け 180~355μm に粒径を揃えた。造粒した試料を 8mm×32mm のダイスに充鎮し、380MPa で本プレスを行い、圧粉体を作製した。焼結する前の工程として、PVA を取り除く為、焙焼を施した。圧粉体を電気炉に入れ、空気送風をしながら 5 時間かけて 400°Cまで上昇させ、PVA を酸化させて取り除いた。その後、炉内を真空にして、焼結温度 1170°Cまで上昇させ、3 時間保った。作製した焼結体を異なった熱処理時間で比抵抗

および熱電能を測定するために、自動切断機を用いて四等分に切り分けた。熱処理は 800°Cで、熱処理時間を 0~36 時間で行った。作製した試料は表面を研磨して X 線回折および熱電特性の測定を行った。

作製した試料より測定した熱処理時間に対する熱電能の変化を図 1 に示す。また、過去の Cu を無添加および 0.5wt%添加したデータを比較するためにあわせて示した。

3. 結果

本研究の Zn を 1wt%添加した n 型 FeSi₂ の熱電能は 4 時間のとき -196μV/K であり、0.5wt%Cu 添加した n 型 FeSi₂ では -190μV/K が得られている。よって、Zn 添加した FeSi₂ の方が熱電能は優れていると考えられる。しかし、未熱処理では特性が得られないことから、Zn 添加効果によるβ相の生成反応は Cu の添加効果には及ばないことがわかった。

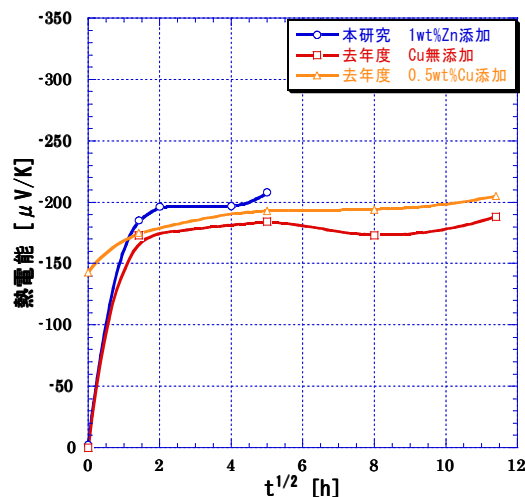


図 1 熱処理時間に対する熱電能の変化

4. おわりに

Zn 添加によるβ相の生成反応は Cu の添加効果には及ばないが、優れた特性が期待できる結果も確認出来た為、より詳細な熱電特性を測定し、有効性を検討していくことが今後の課題と考えられる。

参考文献

- 1) 大橋弘幸, 粕谷 永: p 形および n 形 FeSi₂焼結体の Cu 添加効果, 平成 17 年度卒業論文.