

1. はじめに

FeSi₂ の p-n 接合熱発電素子は、p 型は n 型に比べて内部抵抗が約 10 倍大きい。MnSi_{1.73} は p 型の熱電半導体であり、FeSi₂ と使用温度が近く、内部抵抗が小さい。そこで FeSi₂ の p 型部を MnSi_{1.73} に置き換えることが可能ならば、内部抵抗が減少し、より優れた特性の素子を作製することができると思われる。しかし MnSi_{1.73} と FeSi₂ は異種材料ということもあり、これまでの研究では直接接合することは難しかった。昨年度の研究で FeSi₂ と MnSi_{1.73} の焼結体を別々に作製した後、焼結体の間に銅板を挟み加熱処理を行ったところ接合することに成功した。

本研究では FeSi₂ と MnSi_{1.73} の接合に成功した条件で素子を作製し、昨年度の素子と熱電特性を比較することを目的とした。

2. 実験方法

[焼結体の作製] n 型は Fe_{0.96}Co_{0.04}Si_{2.1} に Cu を無添加、1wt% 添加、p 型は MnSi_{1.83} の組成で秤量し、Ar 雰囲気中でアーク溶解を行いボタン状インゴットを作製した。インゴットを粉碎し 1 μm 以下の微粉末にした。結合剤として 5wt% PVA 水溶液を粉末に対して 1wt% になるように加え、ふるいを用いて粒径を 180~355 μm に揃えた。造粒した粉末を 32.5mm×8mm のダイスに充填し、プレス圧 380MPa で圧粉体を作製し 3 時間焼結した。焼結温度は、p 型 MnSi_{1.73} は 1125°C とし、Cu を無添加の FeSi₂ は 1170°C とした。Cu を 1wt% 添加した FeSi₂ は融点下がるため 1140°C とした。

FeSi₂ に Cu を添加した試料は、十分な熱電特性を得るため、800°C で 2 時間の熱処理を行った。

[接合実験] 作製した焼結体は回転研磨機で耐水研磨紙 #320、#600 の順で研磨した。接合は n 型、p 型間の端部のみで行うことから、接合部以外を絶縁するためにアロンセラミックボンドを薄く塗付した。p 型 MnSi_{1.73} と n 型 FeSi₂ の間に厚さ 1mm の銅板を挟み、試料がずれないように形状に合わせたイソライトケースで固定した。試料の上から荷重を加え、電気炉に入れ、昨年度と同じ条件の真空中 1011°C で 1 分間の加熱処理を行った。また、Cu を 1wt% 添加した FeSi₂ は 1084°C、1030°C および 1020°C の条件でも行った。接合に成功した素子の温度差特性、負荷特性を調べた。

3. 実験結果および考察

Cu 無添加の FeSi₂ は接合部が溶融せずに接合

されなかった。この原因として、1011°C で Cu の溶融が始まるのは FeSi₂ に添加された Cu と反応して融点を下げるためであり、Cu 無添加では溶融が始まらなかったと考えられる。1wt% Cu 添加した FeSi₂ を昨年度の条件をもとに接合実験を行った。Cu の表面は変色し、赤紫色に反応を示していたが、接合は出来なかった。荷重を増やし、再度接合を試みたが、接合には至らなかった。そこで、Cu の融点により近づけた 1084°C、1030°C の条件で加熱し、接合することに成功した。1084°C の条件で作製した素子はほとんど電力が得られなかった。これは Cu が溶融したために抵抗の高い Cu₃Si などの化合物が生成されたためと考えられる。1031°C で接合した素子の温度差 800°C における負荷特性を図 1 に示す。負荷特性の最大電力点まで測定できなかったため点線で外挿した。比較として昨年度の素子の負荷特性もあわせて示した。開放電圧 140mV、短絡電流密度 39 mA/mm² を示し、最大出力は 1.4mW/mm² が得られた。電圧は昨年製の素子の半分程度しか得られなかったが、電流密度は昨年製に比べて、約 2 倍得られた。また最大電力は昨年度製の素子の 1.1 倍程度の値になった。また広い範囲で電流が得られることから使用できる負荷の範囲が広がったと考えられる。

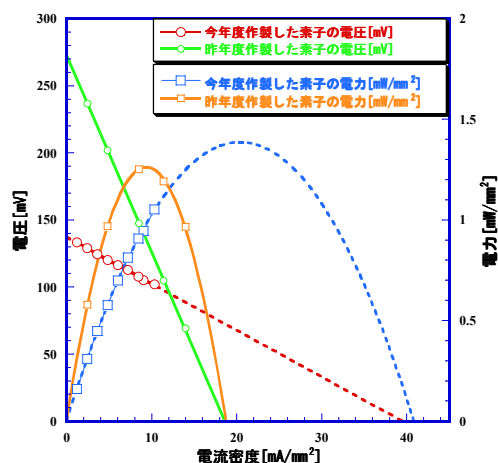


図 1 温度差 800°C の負荷特性

4. おわりに

今年度、接合に成功した素子は、昨年度の接合素子よりも最大電力が高く、負荷特性に優れていることが予想される。