

EE07 遠藤 司
指導教員 加藤 雅彦

1. はじめに

現在、日本での電力供給の大部分は原子力発電と火力発電に依存しており、発電における熱量の大部分は損失として外部に放出されている。その廃熱をエネルギーとして再利用する方法として熱を電気に直接変換できる熱電材料に注目が集まりつつある。本研究では、 FeSi_2 という鉄とケイ素によって構成される熱電材料を使用する。どちらも比較的安価な工業用原料であるため、低コストで素子を作製できる。しかし、実用化するためにはまだまだ低コスト化が必要なため、本来真空中で行なわれる焼結工程を大気中で行い、更なる低コスト化を狙える。

過去の研究で、Al を添加すると半導体化せず、熱電特性が得られないと報告されていた^[1]。しかし、前年度の研究で、 FeSi_2 に対して Al を 10wt% と過剰に添加して大気中焼結したところ、半導体化することが確認された。そこで本研究では、前年度よりさらに過剰に Al を添加した FeSi_2 を大気中で焼結し、Al の添加量と熱電特性の関係を解明することを目的とした。

2. 実験方法

p 型 $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_{2.1}$ と n 型 $\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{Si}_{2.1}$ の組成で原料を秤量し、Al を 10wt% と 20wt% 添加したものを各 20g 作製した。溶解、粉碎、造粒した粉末をプレスし、圧粉体に成型した。大気中で 1200°C で 3h 焼結し、焼結体を作製した。10wt% Al 添加試料は、粉末状の酸化アルミニウム(アルミナ)に埋めて焼結したのも作製し、焼結後の試料の状態や熱電特性について検証した。

3. 結果

10wt% Al 添加試料では、図 1 に示すように、表面に皮膜が形成された。X線回折装置によってこの皮膜を分析したところ、 FeSi_2 を含んだ成分であることが分かった。しかし、n 型・p 型共に Si の酸化を抑制することは出来たが Fe の酸化が内部まで進行しており、熱電能を得ることは出来なかった。

20wt% Al 添加試料では、熱処理を行っても熱電能を得ることは出来なかった。表面を見ると、薄く変色しており、金属光沢も弱く、焼結密度が低いことが確認できた。

10wt% Al 添加試料で、アルミナ粉末中に埋めて焼結した試料は、焼結したままでは熱電能を得るこ

とができなかったが、100h の熱処理を行ったところ熱電能は $122\mu\text{V/K}$ を示した。前年度の同一条件で作製された素子は、焼結したままで $96\mu\text{V/K}$ が得られ、100h 熱処理後は $159\mu\text{V/K}$ であった。多少熱電能に違いはあるが、10wt% Al 添加では、大気中でも熱電能が得られることが確認された。

20wt% Al 添加試料では、熱処理を行っても熱電能を得ることができず、X 線回折によって内部の状態を調べたところ、過剰に添加された Al が FeSi と反応し、 Al_2FeSi が形成されていた。このことから、Al を過剰に添加すると FeSi と反応する Al の量が増えてしまい、酸化防止の為に皮膜の形成を邪魔しているのではないかと考えられる。



図 1 焼結後に形成された酸化皮膜

4. おわりに

前年度の研究で、n 型 FeSi_2 +10wt% Al の実験結果は報告されたが、今年度の研究では総重量以外をすべて同一の条件で p 型・n 型の試料を作製したところ、10wt% Al 添加では全ての試料で半導体化が確認できた。さらに Al 過剰な 20wt% Al 添加では、まったく半導体化しないことがわかった。これは、Al を過剰に添加しすぎると試料の酸化が促進されてしまうことが考えられる。

5. 今後の進展

大気中焼結においても Al の添加によって FeSi_2 を半導体化できることがわかったが、耐酸化皮膜を形成させるためには、Al 添加量の詳細な検討が必要である。

文献

- [1] 井藤幹夫, 永井 宏, 田中高志, 勝山 茂, 真島一彦, 熱電変換シンポジウム 1998 論文集, pp.48-49, (1998).