

### 1. はじめに

p 形と n 形の FeSi<sub>2</sub> を接合した熱発電素子は、温度差 800°C のとき、p-n 一对でおよそ数百 mV の熱起電力を発生する。この素子一对の厚さを薄くし、p-n-p-n-... と直列に接合しながら積層化することによって、小型で高い起電力が得られる素子を作製できると考えられる。これまで我々の研究室では、積層方法として、焼結後の一对の単独素子をセラミック用半田で接合していく方法が用いられてきたが、半田による接触抵抗の影響を避けるため、圧粉体に成型する時点で一体積層化し、焼結する方法を試みた。

本研究では、高温で安定であり絶縁に対して信頼性が高いと考えられるアルミナ粉末を層間の絶縁層に用い、Cu 添加 FeSi<sub>2</sub> 一体型積層デバイスを作製し、熱電特性を評価することを目的とした。

### 2. 実験方法

p 形 Fe<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.08</sub>Si<sub>2.1</sub>、n 形 Fe<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>Si<sub>2.1</sub> の組成でそれぞれ 0.5wt%Cu を添加したインゴットを作製した。インゴットを微粉碎し、PVA を加え粒径を 0.3mm 程度に揃えた。p 形および n 形粉末を U 字型ダイスの先端で分岐させて充填し、次の層と直列接続となるように、接合部(1 層目の n 形部と 2 層目の p 形部)を除いてアルミナ粉末を絶縁層として充填し、3~5 層順次充填させて圧粉体を成型し、焼結を行った。添加した PVA を酸化除去する焙焼条件は、[1] 炉内温度を昇温速度 80°C/h で 400°C まで昇温させる条件と、[2] 昇温速度 80°C/h でプログラム設定温度を 200°C まで昇温させた後、昇温速度 200°C/h で炉内温度を 400°C まで昇温させる条件とした。焙焼後は炉内を真空にし、200°C/h で昇温させ 1170°C で 3 時間焼結を行い、熱処理を施した。特性の評価は次の(1)~(3)で行った。

(1) 単独素子、3 層半田積層デバイス、および 3 層一体型積層デバイスを、いずれも 270MPa で本プレスを行い、焙焼条件[1]で焼結し、それぞれを比較した。

(2) 370MPa と 200MPa の 2 つの条件で本プレスを行った。焼結時に、アルミナ板を試料の上に乗せることによる荷重の有無と焙焼条件[1]、[2]における焼結密度の変化を比較するため、計 16 個の試料を作製し、測定を行った。

(3) 実験(2)で良好な特性を示した条件で 3 層一体型積層デバイスを作製し、実験(1)の結果と比較した。

### 3. 結果および考察

3 層半田積層デバイスと、焙焼条件[1]および[2]の 3 層一体型積層デバイスの温度差 800K における負荷特性を図 1 に示す。

(1) 単独素子の温度差 800K における最大電力は

7.34mW、内部抵抗は 3.56Ω となった。3 層半田積層デバイスは単独素子と比べると最大電力は 2.6 倍の 18.9mW となり、内部抵抗は 3.4 倍の 11.9Ω となった。3 層一体型積層デバイスでは最大電力は 2.1 倍の 15.5mW となり、内部抵抗は 4 倍の 14.1Ω となった。3 層一体型積層デバイスの特性が上記のような値になった原因としては、一体型積層デバイスと単独素子ではプレス圧および焙焼時間の最適条件が異なるために焼結密度が低下すると考えられる。

(2) 焼結密度は焙焼条件[1]の場合 370MPa で本プレスを行った条件、焙焼条件[2]の場合 200MPa で本プレスを行った条件で向上した。両条件ともアルミナ板による荷重をかけることにより、さらに 3~4% 密度が向上した。

(3) 良好な特性を示した条件として、200MPa で本プレスを行いアルミナ板による荷重をかけ焙焼条件[2]で焼結した。作製した 3 層一体型積層デバイスを単独素子と比べると、最大電力は 2.2 倍の 16.2mW となり、内部抵抗は 3.5 倍の 12.5Ω となった。結果(1)の一体型積層デバイスと比べると最大電力は同等だが、内部抵抗は 11% 減少した。

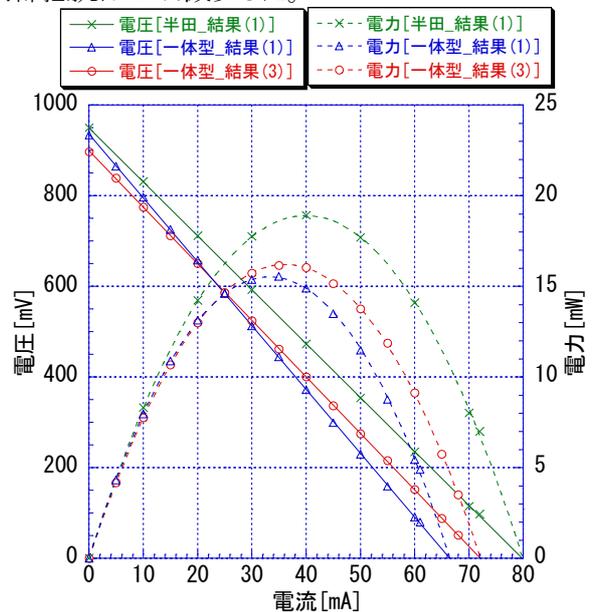


図 1 半田積層デバイスと焙焼条件[1]および[2]の一体型積層デバイスの温度差 800K の負荷特性

### 4. おわりに

FeSi<sub>2</sub> の 3 層一体型積層デバイスを作製することができたが、最大電力は単独素子の 2.1 倍と 3 倍には届かなかった。プレス圧等、焼結条件の再度検討した結果、最大電力をさらに向上させることは出来なかったが、内部抵抗を 11% 減少させることが出来た。