

受入年度 平成 29 年

課題名 高温高圧下における Mg₂Si 熱電材料の熱電性能測定

共同研究員氏名 森 嘉久

所属・職名 岡山理科大学理学部・教授

受入教員 芳野 極 准教授

これまで当研究室では、排熱エネルギーを電気エネルギーに変換して回収する熱電変換材料の Mg₂Si に着目し研究も積極的に実施している。この材料は良質な合成をすることが困難で、それを克服するための手法として高圧技術を活用し、高圧合成法による成果をいくつか報告してきた。近年我々の共同研究者がこの物質に対して高圧下での熱電性能を研究し、2GPa までの圧力領域で熱電性能指数 ZT が 4 倍程度に増加することを報告した。そこで今年度の研究課題では、高温高圧下での熱電性能を測定するための技術開発をすることを目的に研究を実施した。

高圧実験は、大容積の高圧セルに対して超高压発生が可能な 6 軸高圧発生装置を用いた。設計した高圧セルは、Fig.1 に示すようにパイロフェライトの立方体(1 辺が 16.5 mm)で、断熱材にはジルコニアを使用した。パイロフェライトは高さ 9.25 mm, 5.00 mm, 2.25 mm になるように 3 分割し、高さ 9.25 mm, 5.00 mm のものをヒーターのパーツ、残りを試料室のパーツとして使用した。また、パイロフェライト全てに 10.0 mmΦ の穴を空け、その穴にジルコニアチューブを入れて外部との断熱をした。ヒーターにはグラファイトディスクを採用し、モリブデン箔を電極として使うことでグラファイトディスクに電力を供給する。Fig.2 にヒーター電極と熱電対の配置を示す。試料室はジルコニアに 3.0 mmΦ の穴を空けることで、高さ 2.25 mm, 外径 3.0 mmΦ の試料を配置する。試料上部にあるヒーターはセルの高さの中心に配置しているので、温度勾配が単調に減少することになる。

また、上下 2 つのヒーターを独立に制御することにより、試料温度の設定および温度差の制御が可能となる。熱電対には W3%Re-W25%Re を使用し、圧力下でアンビルにより切断されるのを防ぐ工夫を試行錯誤した結果、0.2 mmΦ の素線 4 本と 0.1 mmΦ の素線 2 本で撚り線を作成し、試料部には 0.1 mmΦ のみで接続することで、強度を確保しつつ試料部

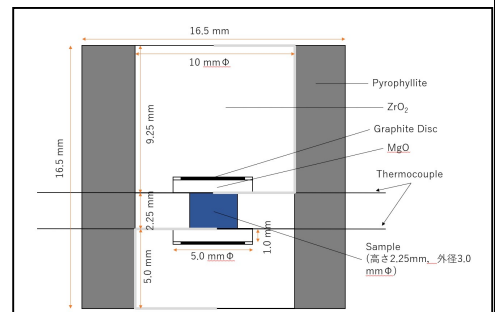


Fig.1 Schematic image of high-pressure cell which consists 2 heater parts (Top and Bottom) and sample part (Center).

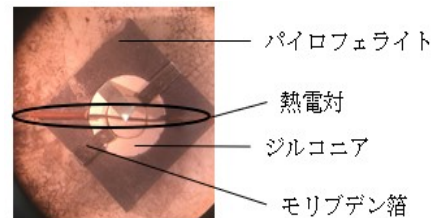


Fig.2 Photograph of a heater part. There are 2 Mo-leads for heater and a Nichrome-lead for measurement of EMF. A W-Re thermocouple was put on the diagonal direction.

にも圧力下で試料変形等の影響を与えないようにした。

今回実施した試料は、SPS 焼結された Al ドープ Mg_2Si で、それを $3\text{ mm}\Phi$, 高さ 2.2 mm に成形して試料部にセットした。 1.0 GPa , 1.5 GPa , 2.0 GPa , 2.5 GPa の圧力に対して、 $200^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で 50°C 毎の温度間隔で測定を実施した。測定手順としては、まず2つのヒーターを目的の試料温度にセットし、安定したら中心位置のヒーター温度はその温度を保ちながら、もう一方のヒーターをプラスマイナス 10°C の温度範囲に変化させることで、温度差に対する熱起電力を測定した。圧力 1 GPa における実験結果を Fig.3 に示す。各試料温度において、温度差に対する熱起電力が直線的に変化していることが分かる。この傾きからゼーベック係数を算出しプロットしたものが Fig.4 である。この結果は圧力 1 GPa におけるゼーベック係数の温度変化を示すもので、常圧で測定されたものと比較すると、 700 K 以下の温度領域で圧力の効果がある。なお、温度差が0の状態熱起電力が生じていることに対し、熱電対の圧力効果や試料表面と電極間の接触抵抗などの要因が考えられるが、それを明らかにするためには引き続き検討・実験が必要である。

一方、高温高圧下での電気伝導度測定も同様の温度領域に対して実施し、Fig.5 に示すような電気抵抗の温度変化が測定できることも明らかとなった。ただし、温度制御のプログラムと高圧セルの配線に関する課題も明らかとなっているので、今後はその電極配線を再検討しながらより安定した測定装置に改良したいと考えている。

今年度の研究成果として、まずは第1段階として高温高圧下でのゼーベック係数の測定可能な装置開発は成功した。更に電気抵抗の測定も可能となったが、これに関しては再度配線等を検討することで、高温高圧下でより安定に熱電性能測定が可能な装置に改良していきたいと考えている。

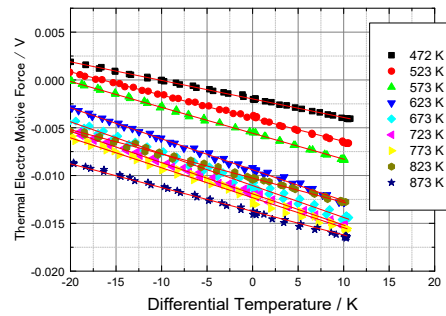


Fig.3 Thermal electromotive force function of differential temperature. The Seebeck coefficient were estimated by slopes.

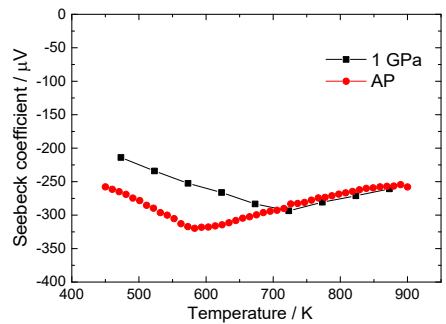


Fig.4 Temperature dependence of Seebeck coefficient under high pressure.

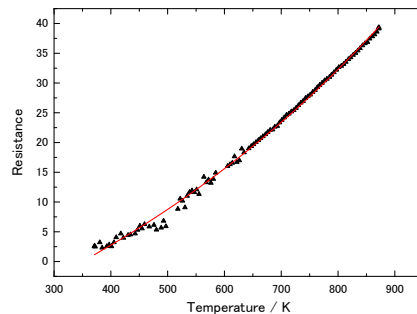


Fig.5 Temperature dependence of Resistance under high pressure.