

受入年度：2019 年度 前期・後期・随時

提出日： 2020 年 6 月 25 日

共同利用の種類： 国際共同利用・一般共同利用・設備共同利用・ワークショップ

課題名： 高温高圧下における Mg_2Si 熱電材料のパワーファクター

共同研究員氏名： 森嘉久

所属・職名： 岡山理科大学・教授

研究報告・ワークショップ実施報告：

熱電変換材料の研究は排熱エネルギーの有効利用の観点から盛んにおこなわれている。特にユビキタス元素で人体にも無害な元素で構成される「環境半導体」の一つである Mg_2Si は、日本の研究グループを中心に積極的に研究を進められてきた。これまで当研究室では IPM との共同利用研究によりピストンシリンダー装置を用いた高圧合成法により良質な Mg_2Si 熱電材料の合成研究を推進しており、通常では得られない優れた熱電性能を有する Mg_2Si が効率的に合成されることを明らかにしてきた。さらに、Mg の代わりに MgH_2 を出発原料とすることで、マグネシウムの酸化が抑制されるとともに、微粉末の MgH_2 試料を準備することにより固相反応が著しく促進されるなど、Mg 粉末を使用するよりも効率的に合成されるようになった。一方この Mg_2Si 熱電材料は、2 GPa までの圧力領域で、熱電性能指数 ZT の値が 3 倍程度増加するとともに、抵抗率が 10 分の 1 まで減少すると報告されているので、その原因を究明することが、更に高い熱電性能を有する熱電材料の開発にもつながる。そこで、本共同利用研究では 6 軸超高压発生装置(6UHP-70)を活用した高温高圧下での熱電性能測定装置を立ち上げの研究を継続的に実施してきた。昨年までの研究成果としては、規格化した形状の高圧セルや電極・熱電対の配置、温度制御と測定系のシステム構築を確立することで、安定的に高圧下でのゼーベック係数と電気抵抗率の測定が可能になってきた。課題として、この熱電材料が金属に近い抵抗率を示す物質のため、WC アンビルを電極として熱起電力や電気抵抗率測定すると、アンビルによる熱起電力の影響が無視できなくなることがあったので、本年度はその課題克服に向けた対策を実施した。

実験は、SPS 焼結された Al-Mg₂Si 試料の高圧下での熱電性能測定を通じて装置の検証を行った。試料を 3 mm φ、高さ 2.2 mm に成形し、16.5 mm³ のパイロフィライトキューブ高圧セルの試料部にセットし、1.0 GPa、1.5 GPa、2.0 GPa、2.5 GPa の圧力に対して、473 K~773 K の温度範囲で熱起電力測定を行った。1.0 GPa での熱起電力の測定結果を Fig.1 に示すが、試料内に温度差が無い状態であるにもかかわらず熱起電力が生じていることが分かる。その要因を解明するため、アンビルを電極として測定した熱起電力とアンビル間を通した Ni 電極により測定した熱起電力を比較する実験を実施した。実験手順としては Fig.2(a)に示すように、試料上下の温度を同じ基準温度まで上昇した後、一方を基準温度に保持しながらもう一方の温度を ±10 K 変化させることで試料内に温度勾配を付けて熱起電力を測定してその基準温度でのゼーベック係数を求める。この基準温度を 473 K から 873 K まで 50 K 毎に測定することでゼーベック係数の温度変化が求まる。双方の熱起電力の時間依存性の結果を Fig.2(b)に示す。基準温度から一方の温度を ±10 K 変化させることで熱起電力が変化するが、アンビル間に配線した Ni 導線で測定した熱起電力の場合は、Fig.2(without WC anvil)に示したように 0 mV を中心に変化している。一方、アンビルを電極として測定した熱起電力は、Fig.2(with WC anvil)のように温度上昇とともに徐々に EMF は減少した。この測定結果は、電極に使用したアンビル材 WC の熱起電力の影響を示しているものであり、この測定結果から Fig.3 に示すようにアンビルを電極として使用した場合の補正曲線を作成することができた。873 K までの温度変化に対して WC を使用しない Ni 電極だけの場合の EMF は、0.2 mV 程度の上昇であるが、WC を電極として使用した場合は -0.3 mV まで減少した。この補正曲線が作成できたことにより、今後この熱電材料の熱電性能測定をする際は、WC アンビルを電極として用いても高精度な熱電性能測定を効率的に測定することが可能となった。この研究成果は、第 60 回高圧討論会や第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、第 67 回応用物理学会春季学術講演会にて報告した。

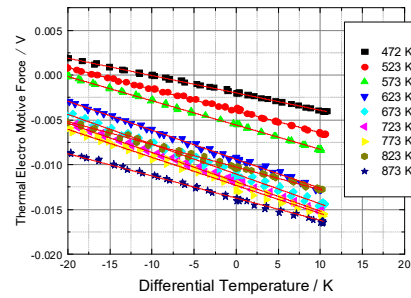


Fig.1 Thermal electro motive force (EMF) of Al-Mg₂Si as a function of differential temperature at various temperatures under 1 GPa. The seebeck coefficient is calculated by the inclination. The value of EMF at 0 differential temperature is lower than 0 V.

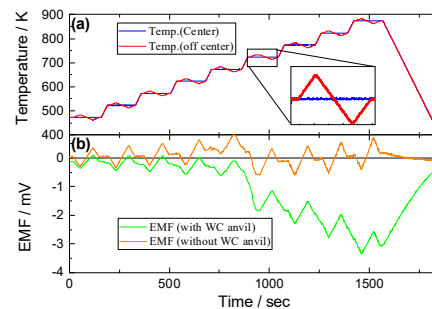


Fig.2 (a) Experimental process to measure the thermo-electromotive forces (EMF) controlled by dual heating system. (b) Comparison between the values of EMF by using the WC anvils as leads and that not using the WC anvils under pressure.

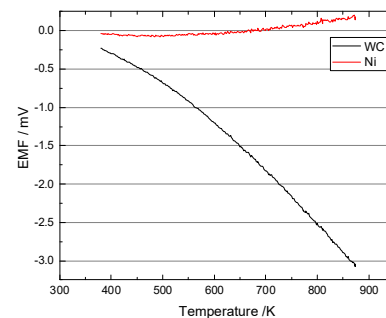


Fig.3 The temperature dependence of EMF for Al-Mg₂Si with WC leads as used by anvils and Ni leads without WC anvils under pressure.