

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04336

研究課題名（和文）高圧合成したシリサイド系熱電材料による熱電モジュール開発

研究課題名（英文）Development of thermoelectric module of the silicide materials synthesized under pressure

研究代表者

森 嘉久（Mori, Yoshihisa）

岡山理科大学・理学部・教授

研究者番号：00258211

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ピストンシリンダー装置およびクランプ式高圧セルを使用して実施してきたMg₂Si熱電素子の高圧合成において、高圧合成が不得手とする生産性を向上させるための手段として、量産に適したSPS装置を組み合わせる研究開発を実施した結果、その生産性が飛躍的に向上するとともに、合成した熱電素子の熱電性能や耐久性も向上させることができた。更に、これまでの研究課題であった電極との接触抵抗に関しても、SPS合成時に電極と素子とを一体合成することで、その接触抵抗を激減させることにも成功した。一方、6軸マルチプレスによる熱電性能測定装置を開発し、SPS焼結したAlドーブMg₂Siの高圧下における熱電性能を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義として、電極と熱電素子をSPS装置によって一体合成することで接触抵抗が大きく減少した現象が、その電極との接触界面における状況を理解するために重要な知見を与えることができた。また、6軸装置を利用して開発した高圧下での熱電性能測定装置を使ってAlドーブMg₂Si熱電材料の熱電性能を測定した結果は、SPS合成時に印加する加重によって合成物の熱電物性に与える影響を理解する上で重要な情報を与えることになった。社会的意義として、これまでの高圧合成技術を発展させるために活用したSPS装置は、合成の効率を飛躍的に向上させるだけでなく、合成物の耐久性も向上させることができたので、応用面でも期待される。

研究成果の概要（英文）：We have studied high-pressure synthesis of Mg₂Si thermoelectrics using a piston-cylinder apparatus and a clamp-type high-pressure cell. In order to improve productivity, which is a drawback of high-pressure synthesis, we have combined our research and development with an SPS apparatus suitable for mass production. As a result, productivity was dramatically improved, and thermoelectric performance and durability of the synthesized thermoelectric elements were also improved. Furthermore, by integrating the electrode and element during SPS synthesis, the contact resistance between the electrode and element was successfully reduced significantly. On the other hand, a thermoelectric property measurement system using a 6-axis multi-press was developed to measure the thermoelectric properties of SPS-synthesized Al-doped Mg₂Si under high pressure.

研究分野：高圧物性

キーワード：熱電材料 シリサイド 高圧合成 SPS合成 排熱

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

エネルギーの有効利用の一環として、排熱エネルギーを回収する熱電変換の研究が盛んに行われており、特に、自動車排気ガスの排熱エネルギーを電気エネルギーとして再利用する方法は、2020年の車載試験に向けて欧州などで積極的に研究がなされている。良質な熱電変換デバイスとして現在市販されている熱電変換材料の原材料には、レアメタル等の稀少金属や、人体に有害な物質が使用されており、実用化・商品化には課題が山積している。この課題を解決すべく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」が注目されており、特にシリサイド系のマグネシウムシリサイド (Mg_2Si) 熱電変換材料は、中温領域の熱発電素子として実用可能な最優良材料であるため、日本が先進的に研究を行っている。この熱電材料特有の課題としては、自動車に載せるためには発電効率が不足していることと、熱安定な p 型 Mg_2Si が未開発なため、n, p 接合型熱電モジュールが開発できないことなどがある。自動車産業界の求める熱電変換効率を有する熱電デバイスを 2020 年の車載試験までに開発するためには、熱安定な p 型 Mg_2Si の開発と、発電効率の飛躍的向上は最重要課題といえる。

課題克服のために、当研究室では高圧技術を駆使して高性能 Mg_2Si 熱電材料の開発に取り組んできた。高圧技術を利用する理由は、 Mg_2Si の融点 1358 K 付近の高温領域で沸騰する Mg の①反応を抑制できることや、p 型化を目指した Ag などの②金属ドープをする際、高圧環境の方が優れているという理論計算の結果が得られたためである。実際に高圧合成した Mg_2Si 熱電材料の中温領域でのゼーベック係数の測定結果では、異なる高圧下での合成条件により熱電性能が制御できる可能性を示唆している。

また、ロシアの金属物理研究所グループとの共同研究によって実施した高圧下での熱電性能実験の結果から、その熱電性能指数 ZT が 1.5GPa 程度の圧力印加により 3 倍にも向上することを報告した。これは高品質の n 型 $\text{Mg}_2\text{Si:Al}$ を焼結して出来た合成物を、室温高圧下での ZT 測定した結果である。圧力により ZT が増加・減少する要因を考察するために Mg_2Si の電子構造を詳細に調べてみると、伝導帯は X 点で僅かに縮退が解けた 2 つのバンドからできており、圧力印加でバンド構造のチューニング、すなわちバンド縮退化が生じ、状態密度が増加するため、結果的に圧力によるゼーベック係数の増大が期待される。実際に、理論計算によると約 1.5 GPa の圧力により伝導帯の縮退が解けることが示唆されており、また高圧下におけるドルーデ光反射測定の実験結果からは、圧力印加でキャリア数が増大することが確認出来た。熱伝導率においては、圧力印加により密度が増加し、比熱が上昇することで高くなるが、 Mg_2Si では格子熱伝導率の増加が 1.5 GPa で 3-4% (密度増加から推定) と見積もると、キャリア数増加による電子熱伝導率に支配されていると考えられる。上述のように高圧下においてキャリア数が増加することで S , σ , κ の物性値が変化し、結果として ZT が常圧時の約 3 倍向上したと考えられる。今後この熱電材料の ZT をさらに飛躍的な向上をさせるためには、キャリア数の制御が重要課題であり、そのためには高圧下でキャリア数が増加する現象を解明することが、その課題克服の近道になると考えている。実際にその物性を解明するためには、高圧下における熱電性能測定 (ゼーベック係数測定、電気伝導度測定、熱伝導度測定) などの基礎研究を積み重ねることが重要である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、これまでの独自の成果と知見をさらに発展させ、まずは車載用熱電モジュールの実用化を目指して、それに適した素子を開発することである。そのためには(1)p 型 Mg_2Si 熱電材料の確実な高圧合成を確立し、 π 型熱電モジュールへの足掛かりを作ること、量産に適した高圧合成装置を開発し、その高圧セルで(2)接触抵抗が小さい電極の一体合成をすることで、素子としての熱電性能を向上させること、また、これまで実用化に対して課題とされている(3)酸化によるデバイス劣化の課題解決することを目的として材料開発をしていく。

一方、素子の実用化を実現するためには、熱電性能指数 ZT を大きくすることが不可欠である。1.5GPa の圧力印加によって ZT が 3 倍にも上昇した結果を受け、更なる向上を目指すためにもそのメカニズムを解明する必要がある。そこで高圧下において精密な熱電性能測定が可能な装置を開発してその実験を追実験することで、圧力によって熱電性能が変化する現象の要因を明らかにする。

3. 研究の方法

Mg_2Si で熱車載用熱電モジュールを作成するために克服すべき大きな課題は以下のとおりで、それらを研究期間内に解決しながら、モジュール開発へアプローチする。

- 安定した p 型 Mg_2Si を合成して、 π 型のモジュール開発する
- 電極部分の接触抵抗を小さくして、発生電力を向上させる
- 高温下での表面酸化によるデバイスの劣化を抑える
- 高圧下で熱電性能指数が向上するメカニズムを解明する

これらを遂行するために以下の手順で研究を実施する。

p 型 Mg_2Si の高圧合成については、これまでの研究成果である Ag ドープした p 型 Mg_2Si の高圧合成技術を確立し、量産化への道筋をつけることである。この高圧合成法は非常に複雑で、合

成した試料のゼーベック係数が、高温下で p 型伝導から n 型伝導へと変換する現象に悩まされたが、出発原料の微粉末状態の見直しや高圧合成条件を PF-AR での高圧 XRD 実験から決定するなどの基礎的研究を積み重ねることで高温領域で安定な p 型 Mg_2Si の合成に成功している。この研究期間内では、この高圧合成条件をさらに最適化するとともに、量産化を念頭に合成手順の簡易化に向けた合成方法を開発する。

電極部分の接触抵抗を小さくして、発電性能を向上させる課題について、これまでも電極と熱電素子を一体に焼結する手法が考案されており、その成果報告がされてきた。高圧合成法にとって電極との一体成型は非常に相性が良く、高圧セルに封入した熱電試料の上下に電極やその電極材の粉末を散布することで、一体成型された素子が出来上がる。その熱電性能を向上させるためには、一体焼結された熱電素子において熱電材料と電極との境界面がどのような状況になっていて、それが熱電性能にどのような影響を及ぼすのかを明確にしておかなければ、安定したデバイスを量産することは出来ない。

高温下での、表面酸化の抑制については、高圧合成での特徴を活かした新しいデバイス素子の開発を目指している。従来、合成した熱電素子の表面を絶縁体でコーティングする等の提案がなされているが、本研究では、高圧実験では圧力媒体としても使用できる円筒状のパイロフェライト中に熱電素子を入れ、上下には上述の電極を配置したものを一体合成する。熱電素子は円筒状パイロフェライトと電極により密封状態となり、酸化を防ぐことができる。

高圧下で熱電性能指数が向上するメカニズムを解明するためには、高圧下において熱電性能を精密に測定することが最も重要である。共同研究グループの測定装置は、トロイダル型の対向アンビルを利用したものでその発生圧力は 10 GPa 以上である。一方、試料室のサイズは非常に小さいため、熱電性能測定のように試料内に温度勾配を付けて測定しなければならないものはその精度に不安が残る。そこで試料容積を確保しつつも十分な発生圧力を有した測定装置の開発が必要となる。これまで岡山大学惑星物質研究所の共同利用研究を活用してその装置開発を行っており、本研究課題においてもその開発を継続しながら、 Mg_2Si 熱電材料の高圧熱電物性を明らかにしていく。

4. 研究成果

(1)高圧合成による Mg_2Si 熱電材料の開発

Mg_2Si 熱電材料の合成には MgH_2 の微粉末と Si 粉末を使用し、それをペレット状に成型する。合成した素子に対して耐酸化性を調べるために実験を行うと、時間とともに表面の酸化による劣化が進行し抵抗値が徐々に上昇していくことが分かった。そこで素子の耐酸化性を向上させるためにパイロフェライトチューブの中に上記ペレットを同時に封入してクランプセルにて高圧合成を実施した。

その合成法によってできた合成物の耐久性を調べた測定結果を Fig.1 に示す。実験は Fig.1(上図)に示したように素子の上下に対して温度差を付けながら 1 サイクルの 3 時間の間隔で昇温・降温を繰り返し、そのサイクルに対して抵抗値を測定すると Fig.1(下図)のように抵抗値が上昇と減少を繰り返すことになる。酸化等で素子表面が劣化する場合はこのサイクルを繰り返していくことによって徐々に抵抗値が上昇するが、素子表面をパイロフェライトで包んだこの素子はサイクルに対しては安定していることが理解できる。

上記の方法により、耐酸化性を有した素子を合成することは可能になったが、パイロフェライトチューブの準備や高圧クランプセルを用いるなど、作業効率が悪くなったので、より効率的な合成手法を模索することとなった。その解決策の一つとして SPS 焼結と高圧合成を組み合わせた装置での高圧合成を実施することにした。

SPS 装置で焼結した素子に対しても同様の時間間隔で昇温・降温のサイクルを繰り返して耐酸化性を調べた。実験の結果を Fig.2 に示す。この場合は、抵抗値以外にもゼーベック係数の時間変化もプロットしているが、常に安定していた。その測定を 30 日間連続測定後も抵抗値の上昇などの変化はほとんど見受けられなかった。素子の側面が大気に触れながらの実験であるにもかかわらず劣化が抑制されたのは、測定した温度領域が

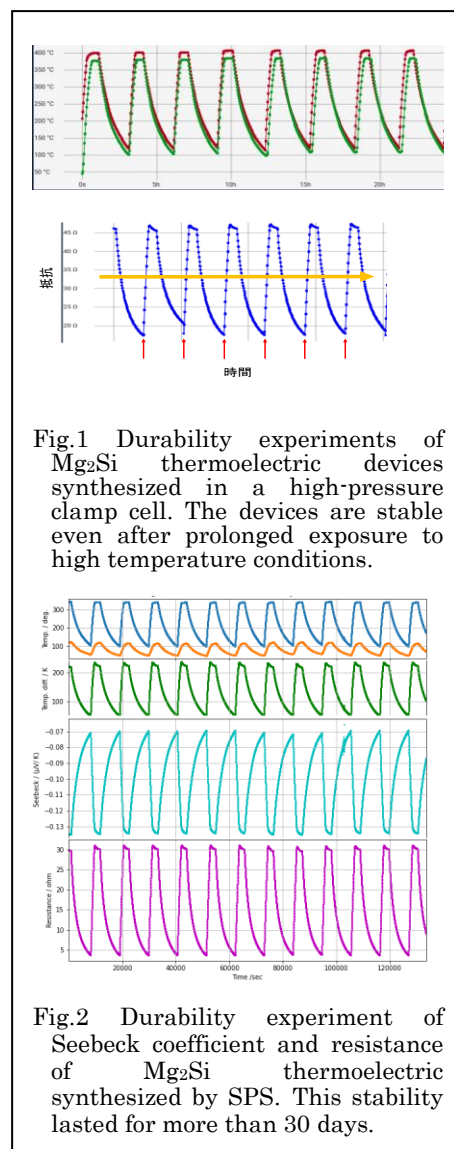


Fig.1 Durability experiments of Mg_2Si thermoelectric devices synthesized in a high-pressure clamp cell. The devices are stable even after prolonged exposure to high temperature conditions.

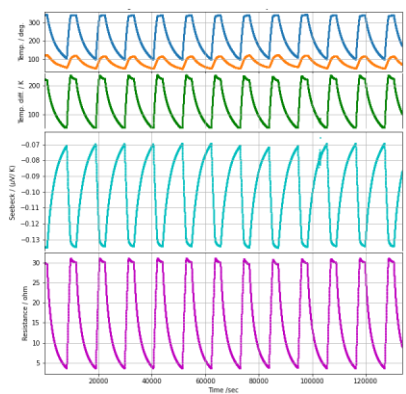


Fig.2 Durability experiment of Seebeck coefficient and resistance of Mg_2Si thermoelectric synthesized by SPS. This stability lasted for more than 30 days.

400°Cまでの比較的低い中温領域であったことだけでなく、焼結の状態が良いことも要因として考えられる。この結果から Mg_2Si 熱電素子合成には SPS 装置を活用した高压合成が有効であることが分かった。

(2)電極部分の接触抵抗

素子と電極の接触抵抗を軽減させるためにそれらを一体に SPS 焼結した。その合成物の写真を Fig.3(左)に示す。素子のサイズは 10 mmφで高さが 4 mm 程度、素子の上下には厚さ 0.5 mm 程度の電極が一体に合成されている。電極との界面の状態は Fig.3(右)に示す SEM 像で観察したが、大きな亀裂等は存在していないことを確認した。

接触抵抗を求めるには、素子に対して温度差を付けた状態で外部に可変抵抗を接続してその I-V 特性から求めることになる。その測定結果を Fig.4 に示す。この直線の傾きから接触抵抗に試料の内部抵抗を加えた抵抗値が求まるが、電極の有無によってそれらの抵抗値は 0.33Ω および 1.23Ω となり、電極を一体合成することによって接触抵抗が大きく減少することが確認できた。

更に車載への搭載を考慮した場合、高温状態においてエンジン等の振動を長時間付加することによって電極と熱電材料との界面にどのような影響を与えるかを調べておく必要がある。そこで、実際にこの合成素子をディーゼルエンジンに搭載し、高温で振動環境のある状態に長時間放置した前後で接合部の変化を SEM 観察によって評価した。その結果、エンジンの最大温度が 400°C 程度の車載搭載実験ではあったが、実験前後の SEM 写真を比較しても大きな変化は見受けられず、実用化に向けて期待が持てる結果となった。

(3) 高压下での熱電性能

高压下での熱電性能測定では、6 軸マルチプレスによる 6-6 型の加圧方式を採用しており、二段目の 6 つのアンビルを高精度に組み上げることが重要となる。そこでアンビルガイドおよびアンビル間のガスケットを一体ものとして 3D プリンタで設計・製作することにより、Fig.5 に示すようなガスケットレスの高圧セルを容易に組み上げることが可能となった。

測定する試料としては、Al ドープした Mg_2Si 熱電材料を SPS 焼結したもので、それを直径 3.0 mm、高さ 2.2 mm のサイズに成形して試料室に封入し、圧力 1.0 GPa、1.5 GPa、2.0 GPa、2.5 GPa の各圧力に対して、473 K~773 K の温度範囲で熱電性能測定としての熱起電力測定と電気抵抗測定を行った。

その結果、熱起電力測定から求まるゼーベック係数の圧力依存性では、1.5GPa までの圧力印加に伴って減少するが、その後増加する傾向が見られた。一方、電気抵抗率の圧力依存性では、圧力印加とともに電気抵抗率は減少し、その後、ほぼ一定の値になることが分かった。それらの結果から求めたパワーファクターの圧力依存性の結果を Fig.6 に示す。パワーファクターの値はその測定温度によって異なるが、全ての温度において圧力増加に伴い 1.5GPa までは上昇し、その後減少する傾向はみられた。温度が 573.15K の時が最も圧力に対する変化が大きく、1GPa から 1.5GPa までの圧力増加に対してパワーファクターは 7 倍の増加を示した。この圧力に対する傾向は、これまで報告されている結果と非常に良い一致を示したことになる。

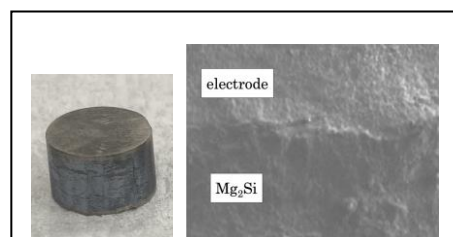


Fig.3 Photograph (left) and SEM image (right) of Mg_2Si device synthesized with electrode.

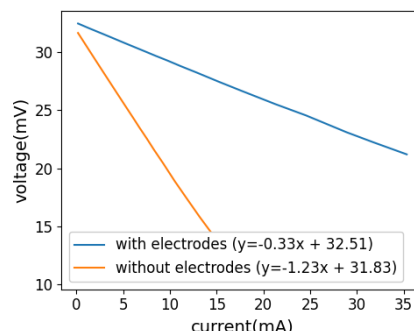


Fig.4 I-V characteristics of elements (Orange) and elements with electrodes (Blue). The slope of each line represents the contact resistance.

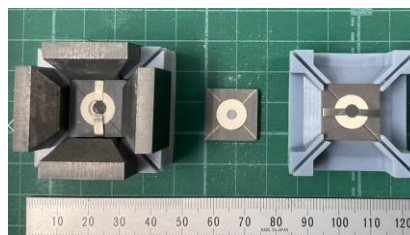


Fig.5 Photograph of a high pressure cell for thermoelectric measurement developed for a 6-axis multi-press.

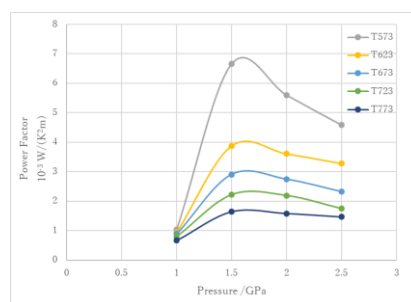


Fig.6 Pressure dependence of the power factor of Al-doped Mg_2Si thermoelectric material. For all temperatures, the power factor shows a maximum around 1.5 GPa.

と非常に良い一致を示したことになる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshino Takashi, Wang Ran, Gomi Hitoshi, Mori Yoshihisa	4. 巻 91
2. 論文標題 Measurement of the Seebeck coefficient under high pressure by dual heating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 035115 ~ 035115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5143525	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 石山 剛史, 森 嘉久
2. 発表標題 高圧クランプセルで電極等を一体合成した Mg ₂ Si 熱電素子の耐酸化性
3. 学会等名 日本高圧力学会第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石山剛史、森嘉久
2. 発表標題 高圧クランプセルで電極を一体合成したMg ₂ Siの熱電素子の耐久性
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 麻原寛之, 近藤千尋, 森 嘉久, 青木諭志
2. 発表標題 水冷式エンジンに対する排熱回収システム検討
3. 学会等名 非線形問題研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森嘉久
2. 発表標題 新規熱電材料開発を目指した高压合成法と高压物性測定技術の紹介
3. 学会等名 第23回 MRS-J 山口大学支部研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森 嘉久, 大矢 岬輝, 芳野 極
2. 発表標題 Al ドープ Mg ₂ Si 熱電材料における熱電性能の压力依存性
3. 学会等名 第63回高压討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森 嘉久, 仲佐, 太助, 彦野, 太樹夫, 山崎 大輔
2. 発表標題 SPS 装置とドリッカマーアンビルを組み合わせた高温高压装置の開発
3. 学会等名 第63回高压討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshihisa Mori
2. 発表標題 Thermoelectric measurements of Mg ₂ Si at high temperature and high pressure
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y.Mor, K.Ohya, K.Nakai
2. 発表標題 Measurement of thermoelectric properties on Al-doped Mg2Si under high-pressure by using the multi-anvil apparatus
3. 学会等名 APAC-Silicide 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本高圧力学会	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 500
3. 書名 高圧力の科学・技術事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------