科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 26 年 5 月 15 日現在

機関番号: 11301 研究種目: 基盤研究(C) 研究期間: 2011~2013 課題番号: 23550222

研究課題名(和文)揮発性元素を含む金属シリサイドの低温合成と熱電特性評価

研究課題名(英文) Synthesis and characterization of metal silicides including volatile metals

研究代表者

山田 高広 (Yamada, Takahiro)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号:10358260

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文):高い蒸気圧を有する揮発性元素を含んだ新しい化合物を探索する本研究課題において,NaおよびMgを含んだ5つの新規スズ化物と鉛化物(Na2MgX, X=Sn, Pb, Na2Mg3X2, X=Sn, Pb, およびNa4Mg4Sn3)を合成することに成功し,それらの結晶構造や熱電特性を評価した.5つの新規化合物の中でNa2MgSnが,最も高いパワーファクター(1.5×10-3 Wm-1K-2, 300 K)を示した. 揮発性の高いMgを含んだ既知化合物Mg2Siの粉末を,減圧雰囲気下で加熱することで,Mg2Siが分解した後にMgのみが蒸発除去され,多孔質のSi粉末が生成することを明らかにした.

研究成果の概要(英文): New ternary sodium-magnesium stannides and plumbides, Na2MgX (X=Sn, Pb), Na2Mg3X2, (X=Sn, Pb), and Na4Mg4Sn3, were synthesized by heating the constituent elements. Their crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction and the thermoelectric power factors were estimated f rom the measured Seebeck coefficients and electrical conductivities. Na2MgSn, which crystallizes in the L i2CuAs-type structure (hexagonal, P63/mmc, Z = 2, a = 0.50486(11) nm, c = 1.0095(2) nm), showed highest po wer factor of 1.5x10-3 Wm-1K-1 at 300 K among the novel compounds. Polycrystalline Si powder consisting of micro-porous grains was prepared by heating Mg2Si powder at 873 K for 40 h under a pressure of 500 Pa. The porous Si grains were composed of submicrometer- to micrometer-si zed Si crystals with open spaces. The formation of the porous Si grains was attributed to Mg evaporation f

rom Mg2Si grains, followed by crystallization of Si.

研究分野: 化学

科研費の分科・細目: 材料化学

キーワード: シリサイド スズ化物 鉛化物 熱電材料 結晶構造 相転移

1.研究開始当初の背景

金属と Si の化合物である金属シリサイドは,熱電材料や高温発熱体として応用される機能性材料が数多く含まれる物質群である.これら金属シリサイドの粉体やバルク体は,一般に,原料となる金属と Si を, Si の融点(1687 K)以上,または融点に近い温度で加熱することで合成される.近年,研究代表者らは金属と Si の粉末原料に Na を添加して加熱することで,金属シリサイドの粉末やバルク体が低温(773–1173 K)で合成できる新しい低温合成法を開拓した.

低温合成では,高温条件下では取り扱えない蒸気圧の高い元素(揮発性元素)を合成系に加えることが可能となる.研究代表者らが見いだした Na を利用した低温合成法を用いることで,揮発性元素を含んだシリサイドや,他の 14 族元素と揮発性元素で構成される新しい化合物が合成されることが期待された.

揮発性元素と 14 族元素を含む 3 元系化合物の研究例は少なく,例えば,Na と Mg と 14 族元素で構成される 3 元系化合物の報告例はない.そのため,本研究課題で合成が期待される化合物に対する学術的な興味は大きく,それらの結晶構造や材料特性を明らかにすることは重要である.

2.研究の目的

本研究課題では,低温において高い蒸気圧を有する元素を含むシリサイド,また他の 14 族元素 (Ge, Sn, Pb) との新規化合物の合成を試み,それらの結晶構造を解明し,基礎的な物性として特に熱電特性を明らかにすることを目的とした.

3.研究の方法

本研究課題では,揮発性元素として主に Na と Mg に着目し,これらと Si や他の 14 族元素の組み合わせに対し,Na を用いて低 温で合成を行った.生成した化合物の単相試料を得るために,原料元素比,加熱温度,雰囲気を変化させて得られた試料に対し,粉末 X 線回折(XRD)測定を行い,試料中の結晶相の同定を行った.また,必要に応じて,高温においても粉末 XRD 測定を行った.

試料から単結晶を取り出し ,Ar 雰囲気下でガラスキャピラリー内に封じて単結晶 XRD 測定を行い ,ソフトウェア SHELXL-97 を用いて ,合成された化合物の結晶構造を解析した .

合成された新規化合物の最も単相に近い 試料は、粉砕した後に圧粉成形体を作製し、 適切な温度で加熱することで焼結体を作製 した.この焼結体を用いて、電気伝導率とゼ ーベック係数を、直流四端子法と温度差起電 力法を用いて Ar 雰囲気中で測定した.

試料の組成分析を,必要に応じて,エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置や ICP 発光分析装置を用いて行った.

4. 研究成果

本研究において,揮発性元素を含む新規のシリサイド及びジャーマナイドは合成することはできなかったが,NaおよびMgを含む5つの新規のスズ化物および鉛化物を合成することに成功し,それらの結晶構造や熱・電気的特性を明らかにすることができた.以下に,それらの成果を示す.

(1)Na₂MgSn とその熱電特性

金属組成比が Na:Mg:Sn = 2:1:1 の原料を 加熱して得られた焼結体試料の粉末 XRD パ ターンのほぼ全ての回折線が,六方晶系,a= 5.056(5) Å, c = 10.098(8) Å の格子定数で説 明された.この XRD パターンは Li₂CuAs 型 構造の Na₂CdSn (六方晶, a = 4.990 Å, c = 10.111 Å)とよく類似していた .試料の加熱前 後の重量変化がほとんどなかった(約-1%)こ とから,この化合物の化学組成を Na₂MgSn とし,Na₂CdSn の Cd を Mg に置き換えた結 晶構造を初期モデルとして,単結晶構造解析 を行なった.その結果,六方晶系,空間群 $P6_3/mmc$, a = 5.0486(11) Å, c = 10.095(2) Åで,信頼度因子が R1 = 0.031, wR2 = 0.067となり, Mg と Sn 原子で構成される ²_∞[(MgSn)²-]ハニカム格子層が Na 原子を挟 んで c 軸方向に積層した結晶構造が明らか になった(Fig.1).

Fig. 2 に Na_2MgSn の焼結体試料(理論密度に対する相対密度:約 75%)の電気抵抗率(ρ) と,ゼーベック係数(S)の温度依存性を示す.電気抵抗率は 100~Kで $9.6~m\Omega$ cm であり,この値は温度の上昇ととともに徐々に増加し, 360~Kで最高値 $10.4~m\Omega$ cm を示した後,温度の増加とともに減少(635~Kで $4.1~m\Omega$ cm)した.ゼーベック係数は 303~Kで+ $390~\mu$ VK-1を示し,温度の上昇とともに減少(430~Kで $148~\mu$ VK-1)した. S^2/ρ より求められるパワーファクターの最大値は $1.5\times10^{-3}~Wm^{-1}K^{-2}$ (300~K)で,この値は,高特性熱電材料 Bi_2 Te3の値($4.0\times10^{-3}~Wm^{-1}K^{-2}$, 室温)の約 40~%であった.

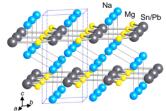


Fig. 1 Crystal structure of Na₂MgSn and α-Na₂MgPb.

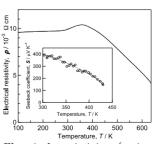


Fig. 2 Electrical resistivity (main graph) and Seebeck coefficient (inset) of the polycrystalline sample of Na_2MgSn .

(2)Na₂MgPb とその結晶構造相転移

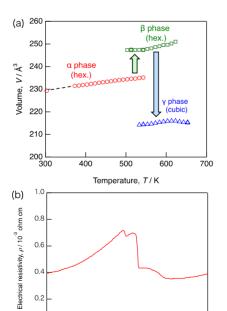
新規鉛化物 Na₂MgPb が,構成金属原料を 973 K で 2 h,その後 823 K で 12 h 加熱する ことで合成された 単結晶 X 線回折測定より, 293 K における Na₂MgPb(相)は Na₂MgSn と同じ Li₂CuAs 型構造(六方晶系, P6₃/mmc, Z = 2,a = 5.110(2) Å,c = 10.171(4) Å at 293 K)であった(Fig. 1).Na₂MgPb の高温粉末 XRD 測定より,α-Na₂MgPb は 493 K から 553 K にかけて六方晶系の中間相(相)に転移し,相は 533 K から 633 K にかけて立方晶系の高温相(相)に構造相転移することが明らかになった.各相のモル体積は 転移で約 4%増加し, 転移では約 13%減少した(Fig. 3a).

粉末X線回折からは 相および 相の結晶 構造は明らかにすることができなかったが, 密度汎関数法を用いた第一原理計算により,

相の結晶構造は ,inverse Heusler 構造 (立 方晶系, F43m, Z=4, a=7.5481(2) Å, 653 K) である可能性が高いことが示された . 計算により見積もられた α -Na₂MgPb および γ -Na₂MgPb のギブス自由エネルギーの差,

 $G=G_Y-G_\alpha$, は $-3~{
m kmol^{-1}}(298~{
m K})$ と小さく,温度の増加とともに Gの値は負から正に変化した.室温においては α - ${
m Na}_2{
m MgPb}$ が, $900~{
m K}$ 以上では ${
m Y}$ - ${
m Na}_2{
m MgPb}$ が安定相であることが示された.この計算結果は,実験で観測された相転移温度とは異なるものの,傾向は一致した.

相の $300~\mathrm{K}$ における電気抵抗率は $0.39~\mathrm{m}\Omega\mathrm{cm}$ で $,490~\mathrm{K}$ まで増加した後 $,490~\mathrm{K}$ と $523~\mathrm{K}$ で急激に減少した $(\mathrm{Fig.~3b})$. これらの電気抵抗率の不連続な変化が観測された温度は , の構造相転移が起きる温度とよく一致した .



Temperature, 7/K Fig. 3 Molar volume (a) and electrical resistivity (b) of Na_2MgPb .

500

600

(3) $Na_2Mg_3X_2$, $X=Sn,Pb \geq Na_4Mg_4Sn_3$

Na-Mg-Sn 系において、Na₂MgSn 以外に 2 つの 3 元系スズ化物が合成された.各相の単相に近い試料は、それぞれモル比 Na:Mg:Sn = 22:30:21 と 4:4:3 の原料組成から合成された.それぞれの相の化学組成を Na₂Mg₃Sn₂、Na₄Mg₄Sn₃ として、単結晶による X 線構造解析を行った結果、Na₂Mg₃Sn₂ は斜方晶系、空間 群 *Ibam*、a=7.3066(9) Å,b=14.456(13) Å,c=6.6433(7) Å,Na₄Mg₄Sn₃ は斜方晶系、空間群 *Fmmm*、a=6.879(3) Å,b=7.154(2) Å,c=22.285(7) Å で,Fig. 4 に示す結晶構造モデルが得られた.

 $Na_2Mg_3Sn_2$ の結晶構造は Mg_5Ga_2 型構造に類似し, Na 原子を中心とした Sn 原子で構成される $Na-Sn_6$ 八面体と $Na-Sn_4$ 四面体, およびMg 原子を中心とした Sn 原子で構成される $Mg-Sn_4$ 四面体が稜や面を共有しながら 3 次元的につながっている. $Na_4Mg_4Sn_3$ の結晶構造は , $Na-Sn_6$ 八面体と $Mg-Sn_4$ 四面体が面を共有しながら a, b 軸方向に連なった層を形成し, その層間に Na 原子が低い占有率で位置する構造と見なすことができる.

Na-Mg-Pb 系では、Na₂Mg₃Sn₂と同型構造の Na₂Mg₃Pb₂ が合成された。Na₂Mg₃Pb₂ の 単相試料は、モル比 Na:Mg:Pb = 21:30:19 の 原料から合成され,結晶構造は斜方晶系、空間群 Ibam で、格子定数は a=7.4272(11) Å、b=14.770(3) Å、c=6.6852(11) Å であった.

Na₂Mg₃Sn₂ \(\mathbb{L}\) Na₄Mg₄Sn₃, Na₂Mg₃Pb₂ \(\mathbb{O}\) 焼結体試料(理論密度に対する相対密度は 76-80%)の 300 K における電気伝導率は、そ れぞれ 1.9×10⁵ Sm⁻¹, 1.5×10⁵ Sm⁻¹, 3.3×10⁵ Sm-1 であり、測定温度範囲(300-600 K)では、 いずれも温度の上昇に伴い減少した. Na₂Mg₃Sn₂, Na₄Mg₄Sn₃ および Na₂Mg₃Pb₂ のゼーベック係数の値は、300-600 Kの範囲 ではそれぞれ+47-+72 μVK⁻¹, +33-+67 μVK⁻¹, +10-+24 μVK⁻¹で, 温度とともに増 加した.パワーファクター(PF)の最大値は, $Na_2Mg_3Sn_2$ $Cl_{3} 5.4\times10^{-4} Wm^{-1}K^{-2}$ (500 K), $Na_4Mg_4Sn_3$ Cl_3 4.2×10^{-4} $Wm^{-1}K^{-2}$ (600 K), Na₂Mg₃Pb₂では 1.1×10⁻⁴ Wm⁻¹K⁻² (575 K)で あった. これらの値は,高特性熱電材料 Bi_2Te_3 の PFの値 $(4.0\times10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2})$ の 14%, 11%, 3%に相当した(Fig. 5)

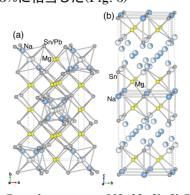


Fig. 4 Crystal structures of $Na_2Mg_3X_2$, X=Sn, Pb (a) and $Na_4Mg_4Sn_3$ (b).

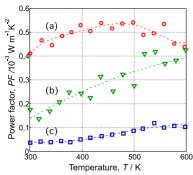


Fig. 5 Power factors of the polycrystalline samples of Na₂Mg₃Sn₂ (a), Na₂Mg₃Sn₂ (b), and Na₂Mg₃Sn₂ (c).

(4) Mg₂Si を原料とした Si 多孔体の合成

高い熱電特性を示すシリサイドである Mg_2Si に着目し,この化合物から揮発性元素である Mg を強制的に脱離させることを試みた. Mg_2Si 粉末を減圧(500 Pa)下において873 K で 40 h 加熱することで,多孔質 Si 結晶粒子からなる粉末が作製された(Fig. 6).多孔質 Si 結晶粒子の大きさは,原料の Mg_2Si 粉末とほぼ同じ $400~\mu m$ 以下で,粒径が数 10~nm から数 μ m の Si の一次粒子で構成され,粒子表面および内部に,孔径が数 10~nm から数 μ m の細孔が形成していた.多孔質 Si 粒子表面の一部に,原料の Mg_2Si 粒子の表面酸化物に由来すると考えられる MgO が観測されたが,試料を希塩酸で洗浄することができた.MgO のみを試料から取り除くことができた.

得られた多孔質粒子の形状や粒径が原料の Mg_2Si 粒子の形状とほぼ同じであることから,減圧下での加熱で Mg_2Si 粒子から Mg が蒸発し,残された Si が結晶化することで,多孔質の Si 粒子が生成したと考えられた.多孔質 Si 粒子の形状が,原料の Mg_2Si 粒子と同じと仮定すると,得られた多孔質 Si 粒子の気孔率は約 70%と見積もられた.

本合成法は,触媒担持やセンサー,電極等への応用が期待されている Si 多孔体の簡便な合成法として期待できる.

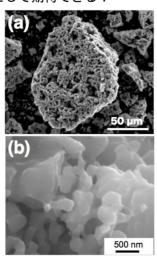


Fig. 6 SEM images of the porous Si grains prepared from Mg₂Si grains: low-magnified image (a) and high-magnified image (b).

(5) 謝辞

 Na_2MgSn および Na_2MgPb の研究における密度汎関数法を用いた第一原理計算は,ドイツのアーヘン工科大の R. Dronskowski 教授,R. P. Stoffe 氏,V. L. Deringer 氏との共同研究で行われ,高温での粉末 XRD 測定は産業技術総合研究所の池田卓史氏との共同研究である.また, $Na_2Mg_3X_2$,X=Sn,Pb と $Na_4Mg_4Sn_3$ に関する研究は,東北大学工学研究科の修士の学生であった石山亮氏との共同研究である. Mg_2Si を原料とした Si 多孔体の合成の研究は,豊田中央研究所の板原浩氏と共同で行われた.これらの方々に感謝の意を表す.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

T. Yamada, T. Ikeda, R. P. Stoffel, V. L. Deringer, R. Dronskowski, H. Yamane, Synthesis, Crystal Structure, and High-Temperature Phase Transition of the Novel Plumbide Na₂MgPb, Inorganic Chemistry, 印刷中

DOI: 10.1021/ic500466w

T. Yamada, H. Yamane, Low-temperature preparation and thermoelectric properties of CrSi₂, MnSi_{1.7+6}, and CoSi using a Na flux, Phys. Status Solidi C, 查読有, Vol.10, 2013, pp.1692–1695.

DOI: 10.1002/ pssc.201300339

T. Yamada, H. Itahara, <u>H. Yamane</u>, Preparation of micro-porous Si particles from Mg₂Si powder, Materials Letters, 查読有, Vol.98, 2013, pp.157–160.

DOI: 10.1016/j.matlet.2013.02.022

K. Kanno, <u>T. Yamada</u>, <u>H. Yamane</u>, Lowtemperature Synthesis of Group 4-8 Transition Metal Carbides Using Lithium or Sodium, 粉体および粉末冶金, 査読有, Vol.59, 2012, pp.652-660.

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjspm/59/11/59_652/_article/-char/ja/

T. Yamada, H. Sato, H. Yamane,

Preparation of Niobium Disilicide Coating by Heating Niobium in a Sodium-Silicon Melt, Materials Transactions, 查読有, Vol.53, 2012, pp.2141–2144.

DOI: 10.2320/ matertrans.MAW201213

H. Yamane, H. Sato, T. Yamada

Powder X-ray diffraction pattern of NbSi_{1.9} containing planar stacking faults, Intermetallics, 查 読 有 , Vol.22, 2012, pp.189–192.

DOI: 10.1016/j.intermet.2011.11.002

T. Yamada, V. L. Deringer, R. Dronskowski, H. Yamane, Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Physical Properties of the Ternary Na/Mg Stannide Na₂MgSn, Inorganic Chemistry, 査読有, Vol.51, 2012,

pp.4810-4816.

DOI: 10.1016/j.intermet.2011.11.002

<u>山田高広</u>, Na をフラックスに用いた金属ケイ化物系熱電材料の合成, 日本熱電学会誌, 査読無, 8 巻, 2012, pp.13-18.

[学会発表](計20件)

山田高広、板原浩、山根久典 , Mg_2Si の熱分解による多孔質 Si 粒子の合成 , 日本金属学会 2014 年春期講演大会 , 2014 年 3 月 23 日 , 東京都

石山亮, 山田高広, 山根久典, Na と Mg を含むスズ化物の合成と結晶構造および電気的特性, 日本セラミックス協会 2014 年 年会, 2014 年 3月19日, 横浜市

山田高広, 池田卓史, 山根久典, 新規鉛化物 Na₂MgPb の結晶構造と電気的特性, 2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 19 日, 相模原市

T. Yamada, R. Ishiyama, H. Yamane, Synthesis and characterization of novel sodium magnesium stannides ,International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013年9月29日, Sendai, Japan 山田高広, 板原浩, 山根久典, Mg2Si 粉末を用いた多孔質 Si 粉末の合成,第74回応用物理学会秋季学術講演会,2013年9月20日,京田辺市

石山亮,山田高広,山根久典, $Na_2Mg_3X_2$ (X=Sn, Pb)の結晶構造および電気的特性,日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム,2013年9月5日, 長野市

<u>山田高広</u>, 池田卓史, <u>山根久典</u>, Na₂MgPb の 結晶構造と構造相転移, 日本セラミックス協 会第 26 回秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 5 日,長野市

 $\underline{\text{T. Yamada}}$, R. Ishimaya, $\underline{\text{H. Yamane}}$, Synthesis, crystal structures, and thermoelectric properties of Na-Mg-Sn compounds, The 32nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2013) , 2013 年 7 月 2 日 , Kobe, Japan

石山亮,山田高広,山根久典, $Na_2Mg_3X_2(X=Sn,Pb)$ の合成と結晶構造および電気的特性,2013年第60回応用物理学会春季学術講演会,2013年3月29日,厚木市

山田高広, 池田卓史, 山根久典, 新規鉛化物 Na₂MgPb の結晶構造および電気的特性, 日本 セラミック協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 19 日, 東京都

山田高広, 板原浩, 山根久典, Mg2Si 粉末からの多孔質 Si 粉末の合成, 日本セラミック協会2013 年年会, 2013 年 3 月 18 日, 東京都石山亮, 山田高広, 山根久典, Na と Mg を含む新規スズ化物の合成と結晶構造および電気的特性,第11回日本金属学会東北支部研究発表大会, 2012 年 12 月 13 日, 仙台市山田高広, 板原浩, 山根久典, Mg2Si からの多孔質 Si 粉末の合成, 粉体および粉末冶金協会

平成 24 年度秋季大会(第 110 回講演大会), 2012年11月20日,草津市

石山亮, 山田高広, 山根久典, Na-Mg-Sn 系新規化合物の合成と結晶構造および電気的特性, 平成24年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会,2012年11月8日,盛岡市山田高広,活性金属を利用した金属ケイ化物および炭化物の合成,東海若手セラミスト懇話会第45回・2012年秋期講演会,2012年10月19日,長久手市

T. Yamada, V. L. Deringer, R. Dronskowski, H. Yamane, Synthesis, crystal structure, and thermoelectric properties of Na₂MgSn, UMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012 年 9 月 25 日, Yokohama, Japan

山田高広, Na を用いたケイ化物およびスズ化物系熱電材料の合成,日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム,2012年9月20日,名古屋市

板原浩, 旭良司, <u>山田高広</u>, <u>山根久典</u>, Mg₂Si 微粒子の新規合成手法の開発, 日本セラミッ クス協会 第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 9月 19日, 名古屋市

山田高広, 山根久典, ナトリウム・マグネシウム・スズ化合物の合成と熱電特性,2012年秋季第73回応用物理学会学術講演会,2012年9月13日,松山市

山田高広, 山根久典, Na-Mg-Sn 系化合物の合成と結晶構造および熱電特性, 粉体粉末冶金協会平成24年度春季大会,2012年5月22日,京都市

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称:MgxSi 系多孔体及びその製造方法 発明者:板原浩 , <u>山田高広</u> , <u>山根久典</u>

権利者:同上 種類:特許

番号:特願 2012-128452 出願年月日:24 年 6 月 5 日

国内外の別:国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 高広 (YAMADA, Takahiro) 東北大学・多元物質科学研究所・准教授 研究者番号:10358260

(2)連携研究者

山根 久典 (YAMANE, Hisanori) 東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 20191364