

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420731

研究課題名(和文) 高温高压合成によるシリサイド系熱電材料の実用化

研究課題名(英文) High-pressure synthesis of Silicide Thermoelectric Material

研究代表者

森 嘉久 (Yoshihisa, Mori)

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：シリサイド系熱電材料の実用化に向けた取り組みとしてMg<sub>2</sub>Si熱電材料の高温高压合成実験を実施した。基礎データとして、放射光施設とマルチアンビルプレス装置を用いた高压合成条件の探索やピストンシリンダー装置での高压合成を行い、ホットプレス装置による合成実験で実用化に向けた研究を実施した。

その結果、複数回の焼結により良質なMg<sub>2</sub>Siを合成することが出来たが、複数回の高压合成は非効率的で、実用化するには反応速度を向上させる必要があった。そこで大気中で安定なMgH<sub>2</sub>微粉末による合成を研究した結果、反応速度が飛躍的に向上するとともに、これまでの課題であったMg酸化物が抑制された熱電材料の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：High-pressure and high-temperature (HP-HT) synthesis of the Mg<sub>2</sub>Si thermoelectric material was studied. At first, HP-Ht X-ray diffraction study was carried out to determine the synthetic condition. The material was synthesized under HP-HT condition by using the piston cylinder equipment, and finally by using the Hot-press equipment.

As a result, high quality Mg<sub>2</sub>Si was synthesized by the multiple sinterings, but the technique is extremely inefficient. In order to improve a reaction rate, fine powder of MgH<sub>2</sub> instead of Mg was used. It is possible to grind to fine powder because the MgH<sub>2</sub> is stable at atmospheric condition. By using the MgH<sub>2</sub> fine powder, the reaction rate improved rapidly. Moreover it is possible to avoid the oxidation of Mg because the MgH<sub>2</sub> releases hydrogen under high temperature. The Seebeck coefficient at high temperature of the compound decreased, and the electrical conductivity at high temperature increased.

研究分野：高压物性

キーワード：高压合成 熱電材料 シリサイド 放射光 測定技術 熱電性能

## 1. 研究開始当初の背景

低炭素社会を目指す上でエネルギーの再利用は重要課題の1つであり、排熱エネルギーを再利用できる熱電変換材料の研究は盛んになっている。たとえば発電効率5%の熱電素子を全世界の自動車の10%に装着すると、その発電効果は風力発電の発電にも匹敵する予測されていることもあり、自動車業界も積極的に研究を進めている。排気ガスの高温エネルギーから電気エネルギーを取り出す方法はすでに一部で実用化に向けた取り組みがなされているが、変換効率や経済性などから、熱電変換材料の開発はまだ発展途上にあると言わざるをえない。また、現在実用化されている主な熱電モジュールの原材料には、高価で希少なレアメタル等の金属元素あるいは人体にとって有害な元素が使用されており、経済性や安全性を考慮すると新規熱電材料の開発が望まれる。そのためには安価で豊富に入手できる「ユビキタス元素」でかつ人体にとって無害な元素を原材料とした高性能の熱電材料を開発することが重要である。

当研究室ではシリコンなどのユビキタス元素を使用した高性能な半導体物質を「環境半導体」と位置付け、様々な材料開発に取り組んでいる。東京理科大学の飯田らによりシリサイド系のマグネシウムシリサイドによる熱電変換素子の開発が積極的に行われ、シリコン廃棄物とマグネシウムの混合材料を出発原料にして、手のひら大の廃熱発電材のモジュール化に関する報告がなされた。しかしながら、その熱電性能は決して大きな値であるとは言い難い。この原因としては、 $Mg_2Si$  は通常 N 型半導体で、安定した P 型  $Mg_2Si$  が開発されていないため、N 型のみを用いたモノレグモジュール構造となっていることが挙げられる。そこで世界中の研究者が安定した P 型  $Mg_2Si$  の研究を行っているが、未だ商品化に耐え得る材料開発の報告は無い。そこで当研究室では上記のことに注目し、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ことにより、常圧での激しい Mg の反応を抑制することが可能であることや、P 型化にするために行う Ag などの金属ドーピングが高圧環境の方が優れているという理論計算結果が得られたためであり、これまでその高圧技術の有用性を報告してきた。ただし、高圧合成により得られる試料のサイズは非常に小さいため、その試料の熱電特性を測定は市販の装置では測定できないため、装置開発が必要不可欠である。当研究室ではその小さい試料測定用の治具を開発しており、これを使用することにより高温領域でのゼーベック係数や電気抵抗の測定が可能となった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、熱電変換材料  $Mg_2Si$  においてより高効率で高機能を有した熱電変換材料を合成することにある。これまでも

$Mg_2Si$  熱電材料は研究されているが、モジュール開発を進めることに重点を置いたがために、 $Mg_2Si$  元来の基礎物性が明らかになったとは言い難い。本研究室ではこれまで、放射光施設における高温高圧 X 線回折 (XRD) 実験を実施することで、その構造物性の詳細と、高温高圧下での反応状態を調べ、高圧合成の条件 (圧力や温度、保持時間、昇温・降温速度など) を探索してきた。その高圧合成条件をもとにピストンシリンダー装置で合成し、熱電性能測定を行う。その際、高圧合成により得られる試料のサイズは非常に小さく通常の測定装置では測定できないので、それを可能にする測定装置の開発をすることも目的の一つとなる。

そして最終的には、高圧合成による高効率の熱電材料を開発するとともに、実用化に向けた取り組みとして、より低圧領域での合成法の確立することも本研究の目的としている。

## 3. 研究の方法

本研究の遂行には、放射光施設 PF-AR の NE5 ビームラインにおける構造解析実験と岡山大学地球物質科学研究センター (ISEI, 現在の地球惑星物質研究所) での高温高圧合成実験、当研究室におけるホットプレス装置による合成、熱電特性の物性測定の実験と理論計算が並行に行われる。

## (1)放射光実験による高圧合成条件の探索

最適に合成条件を調べるために、つくばの放射光施設 PF-AR での高圧 XRD 実験を行う。実験は NE5 ビームラインに設置してある高圧 XRD 装置 MAX80 を使用し、BN カプセルに封入された試料からの回折線を解析する。

Mg 粉末の試料粒径と反応速度の関係について調べるとともに、 $MgH_2$  粉末についても同様の実験を行い、それらを比較しながら最適な高圧合成条件を探索する。

## (2)高圧合成

得られた常圧下での最適な合成条件を基にして、ISEI の共同利用研究の制度を活用して既設のピストンシリンダー装置で高圧合成実験を実施する。本装置は圧力発生領域が 2 GPa と高くはないが、装置の扱いが簡易であることと試料サイズが他の装置より大きく取れることを特徴としている。

## (3)ホットプレスによる合成

ピストンシリンダー装置は、研究材料の合成としては問題ないが、実用化に向けた材料開発としては困難な手法であるため、より低圧領域での合成を目指して、ホットプレス機の装置による合成の可能性を探る。

## (4)熱電性能測定の開発と測定

ピストンシリンダー装置により高圧合成される試料のサイズは 5 mm 程度である。市販されている熱電性能測定装置ではそのサイズの試料は測定できないため、測定装置の開発が不可欠となる。装置の開発、校正をした後、実際に合成した試料の熱電性能測定実験を行う。

#### 4. 研究成果

##### (1)ホットプレスによる合成実験

ホットプレス装置の合成は、30 MPa, 643 K の条件で実施した。ピストンシリンダー装置での最適合成条件を参考に、12 時間合成した試料の XRD パターンを Fig.1 (最下部)に示す。Mg の回折線があり、未反応物が残っていることが分かる。この合成時間を 48 時間まで延長しても未反応物からの回折線が消失することがなかったため、二次焼結を実施した。6 時間の合成時間を 2 回繰り返した試料の XRD パターンを Fig.1 (中央部)に示す。先ほどのパターンと比較すると、明らかに未反応物が減少している。更に 4 時間の合成時間を 3 回繰り返した試料の XRD パターン (Fig.1 最上部)からは、未反応物がほとんど消失した。ホットプレス装置による合成は、複数回の焼結を実施することで良質な試料を合成することが可能になることが明らかとなったが、実用化を考慮した場合、反応速度の向上が課題となる。そのためには Si 粉末粒径に対して同等の粒径を有した Mg の微粉末を準備する必要があるが、後述の  $MgH_2$  微粉末がそれを克服することになる。ホットプレス装置により合成された試料のゼーベック係数を Fig.2 に示す。ホットプレス装置により合成された試料のゼーベック係数は、SPS 法により焼結されたものより小さな値を示すことが明らかとなった。

##### (2) $MgH_2$ 粉末を用いた高压合成

放射光施設での高温高压 XRD 実験より  $MgH_2$  は 973 K で  $H_2$  を放出し  $Mg_2Si$  を合成す

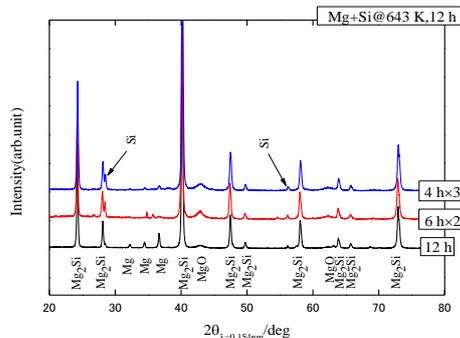


Fig.1 ホットプレス装置を用いて複数回の焼結により合成された  $Mg_2Si$  の XRD パターン

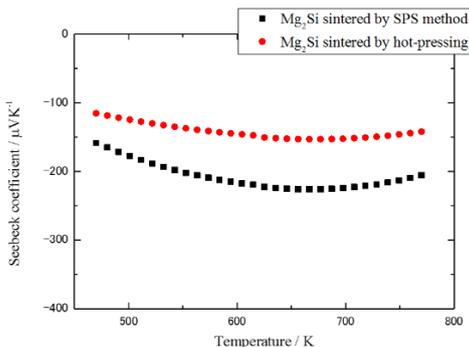


Fig.2 ホットプレス装置および SPS 焼結装置により合成された試料のゼーベック係数測定の結果

ることが分かった。そこでピストンシリンダー装置での合成実験では、1 GPa, 973 K を合成条件とした。 $MgH_2$  と Si の微粉末粒径が同等であったので、1 時間の合成で十分反応が進むことが明らかとなった。実際にピストンシリンダー装置により 1 時間合成した試料の XRD パターンを確認すると、未反応物からの回折線はほとんどなく、Mg 粉末で 12 時間合成した試料よりも良質であることが分かった。また、常压下、923 K の環境で 6 時間保持すると  $Mg_2Si$  は分解することが報告されているが、高压下 973 K では、18 時間保持しても  $Mg_2Si$  は分解しないことが確認され、圧力技術により  $Mg_2Si$  の分解を抑制することが可能であることが明らかとなった。

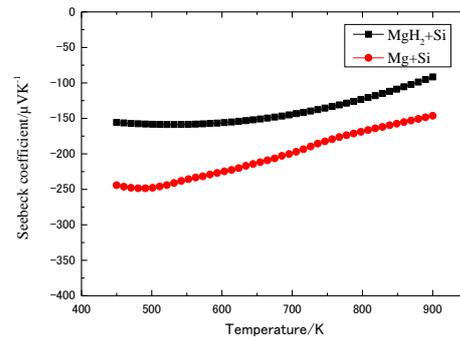


Fig.3 Mg と Si 粉末で高压合成した  $Mg_2Si$  と  $MgH_2$  と Si 粉末で高压合成された  $Mg_2Si$  のゼーベック係数の測定結果

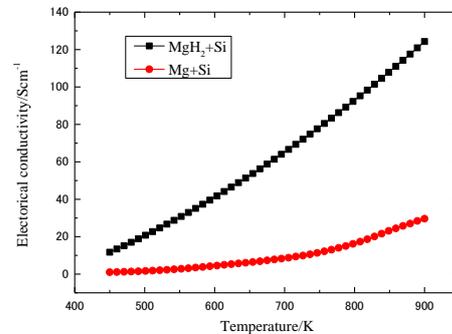


Fig.4 Mg と Si 粉末で高压合成した  $Mg_2Si$  と  $MgH_2$  と Si 粉末で高压合成された  $Mg_2Si$  の電気抵抗の測定結果

Mg と Si 粉末で高压合成した試料と  $MgH_2$  と Si 粉末で高压合成した試料のゼーベック係数の温度依存性の測定結果を Fig.3 に示す。両者を比較すると後者の方が絶対値として約 3/5 小さくなっており、その原因をキャリアの減少と仮定すると Mg の格子欠陥が減少したと推測される。一方、電気伝導率の温度依存性を Fig.4 に示す。 $MgH_2$  粉末で合成した試料の電気伝導率が約 10 倍向上することが明らかとなった。その要因としては、固相反応においては微粉末  $MgH_2$  の反応速度が速く、効率的に  $Mg_2Si$  の合成が進行するとともに、 $MgH_2$  から放出される水素が酸素と結合することで酸化物の合成が抑制されるためと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① C.Sekine, Y.Mori, “Development of thermoelectric materials using high-pressure synthesis technique.”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56** (2017) 05FA09 1-6. DOI: 10.7567/JJAP.56.05FA09 査読有
- ② Y. Imai, H. Sugawara, Y. Mori, S. Nakamura, A. Yamamoto, K. Takarabe, “Energetic consideration of compounds at Mg<sub>2</sub>Si-Ni electrode interlayer produced by spark-plasma sintering.”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56** (2017) 05DC03 1-8. DOI: 10.7567/JJAP.56.05DC03 査読有
- ③ 森嘉久, “マルチアンビル装置と Mg<sub>2</sub>Si 熱電材料の高圧合成”: 2016 高圧力の科学と技術, **26** (2016), No.3, 240-246, DOI: 10.4131/jshpreview.26.240 査読有
- ④ A.E.Karkin, V. I.Voronin, N.V.Morozova, S. V.Ovsyannikov, K.Takarabe, Y.Mori, S.Nakamura, V.V.Shchennikov, “Unconventional Electronic Properties of Mg<sub>2</sub>Si Thermoelectrics Revealed by Fast-Neutron-Irradiation Doping”, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02980 査読有
- ⑤ S. Nakamura, Y. Mori, K. Takarabe, “Mg<sub>2</sub>Si Thermoelectric Device Fabrication with Reused-silicon.”, *Jpn. J. Appl. Phys. Conf. Proc.*, **3** (2015) 011202 1-7. DOI: 10.7567/JJAPCP.3.011202 査読有
- ⑥ Y. Imai, Y. Mori, S.Nakamura, K.Takarabe, “Consideration about the synthesis pressure effect on lattice defects of Mg<sub>2</sub>Si using 1st principle calculation.”, *J. Alloys Compounds*, **664** (2015) 369-377. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.112 査読有
- ⑦ N.V.Morozova, S.V.Ovsyannikov, I.V. Korobeinikov, A.E.Karkin, K.Takarabe, Y.Mori, S.Nakamura, V.V.Shchennikov, “Significant enhancement of thermoelectric properties and metallization of Al-doped Mg<sub>2</sub>Si under pressure.”, *J. Appl. Phys.*, **115** (2014) 213705 1-9. DOI: /10.1063/1.4881015 査読有
- ⑧ S.Nakamura, Y. Mori, K.Takarabe, “Analysis of the Microstructure of Mg<sub>2</sub>Si Thermoelectric Devices.”, *J. Electron. Mater.*, **43** (2014) 2174-2178. DOI 10.1007/s11664-014-3000-1 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① Y.Mori, Y.Kaihara, “Solid-phase reaction of Mg<sub>2</sub>Si under pressure”, EMN Meeting on TM2017, 2017/03/14-03/16, Hanoi, Vietnam.
- ② N. Sugimoto, R. Toubou, N. Tamanoi, S.

Matsuda, Y.Mori, “Synthesis of high purity Mg<sub>2</sub>Si thermoelectric material by hot-pressing method”, EMN Meeting on TM2017, 2017/03/14-03/16, Hanoi, Vietnam.

- ③ Y.Mori, “High pressure synthesis and thermoelectric measurement of Mg<sub>2</sub>Si”, HPSP17 & WHS, 2016/08/07-08/11, Tokyo, Japan.
- ④ N.Tamanoi, N.Sugimoto, Y.Mori, T.Yoshino, K.Takarabe, “High pressure synthesis of Mg<sub>2</sub>Si by using MgH<sub>2</sub>”, HPSP17 & WHS, 2016/08/07-08/11, Tokyo, Japan.
- ⑤ S.Nakamura, A.Shigemune, S.Shiga, Y.Mori, K.Takarabe, “Low Cost Fabrication of Mg<sub>2</sub>Si Thermoelectric Device with Reused-silicon”, APAC-Silicide2016, 2016/07/16-07/18, Fukuoka, Japan.
- ⑥ Y.Imai, H.Sugawara, Y.Mori, S.Nakamura, A.Yamamoto, K.Takarabe, “Energetic Consideration of Compounds Formed at Mg<sub>2</sub>Si/Ni Electrode Boundary Layer”, APAC-Silicide2016, 2016/07/16-07/18, Fukuoka, Japan.
- ⑦ Y.Mori, “Structural and thermoelectrical studies on Mg<sub>2</sub>Si synthesized under pressure”, EMN Meeting on TM2016, 2016/02/21-02/25, Orland, USA.
- ⑧ N.Tamanoi, N.Sugimoto, Y.Mori, K.Takarabe, “High-pressure X-ray diffraction study of Mg<sub>2</sub>Si synthesized by using MgH<sub>2</sub>”, EMN Meeting on TM2016, 2016/02/21-02/25, Orland, USA.
- ⑨ Y.Mori, (他 4 名), “Thermoelectric properties of Mg<sub>2</sub>Si synthesized under pressure”, AIRAPT-25 & EHPRG-53, 2015/08/30-09/04, Madrid, Spain.
- ⑩ Y.Kaihara, Y.Mori, T.Yoshino, K.Takarabe, “Seebeck coefficient of Mg<sub>2</sub>Si synthesized under pressure”, 52<sup>nd</sup> EHPRG, 2014/09/07-09/12, Lyon, France.
- ⑪ I.V.Korobeynikov, N.V.Morozova, S.V. Ovsyannikov, A.E.Karkin, K.Takarabe, Y.Mori, S.Nakamura, V.V.Shchennikov, “Thermoelectric properties and metallization of Al-doped Mg<sub>2</sub>Si under pressure”, 52<sup>nd</sup> EHPRG, 2014/09/07-09/12, Lyon, France.
- ⑫ Y.Mori, (他 4 名) “High-pressure synthesis of Mg<sub>2</sub>Si thermoelectric material”, ICSS-Silicide, 2014/07/19-07/21, Tokyo, Japan.

[その他]

ホームページ等

[http://www.das.ous.ac.jp/blog/mori\\_yoshihisa](http://www.das.ous.ac.jp/blog/mori_yoshihisa)

## 6. 研究組織

(1)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