

令和元年6月9日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02329

研究課題名(和文) 車載排熱発電システム実用化に向けた革新的高出力・高耐久シリサイド熱電池の実現

研究課題名(英文) Development of automotive silicide thermoelectric battery possessing sufficient power generation ability and long-lifetime

研究代表者

飯田 努 (Iida, Tsutomu)

東京理科大学・基礎工学部材料工学科・教授

研究者番号：20297625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,500,000円

研究成果の概要(和文)：熱電変換型自動車排熱発電実用化に向けた環境低負荷型熱電変換材料マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)の熱発電性能および高温耐久性の向上に向けた基礎研究を実施した。研究推進の結果、新不純物導入による人工的歪導入への局所的高圧下における熱電半導体電子物性、粒内・粒界精密調査による熱電特性向上への電子・格子状態評価、電極 Mg₂Si界面の混合層精密調査およびMg₂Si粒界精密調査と劣化メカニズム解明、および不純物導入および高圧合成による熱電特性要素の個別制御に関する知見を得た。当該知見は、車載用熱発電モジュール開発において、同材料の高出力化および高耐久化に資する結果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気中CO₂濃度は410ppmを越え、気候変動の裏付けのように本邦でも歴史的な豪雨、巨大台風、竜巻被害が頻発している。今後の途上国の経済活動拡大に鑑み、先進工業国として排熱再資源化によるCO₂削減技術を開発・実用化することは重要な責務であると考え。本研究における成果は、環境低負荷型熱電変換材料Mg₂Siによる排熱発電システムの実用化を下支えする基本材料の熱発電性能および高温耐久性の向上に資する基礎研究成果であり、自動車排気系用途のみならず産業炉への排熱発電システムの展開を通して低炭素社会構築に貢献できる波及効果を有していると考え。

研究成果の概要(英文)：Thermoelectric properties of the environmentally benign material of magnesium silicide (Mg₂Si) have been investigated in terms of (i) effects of the introduction of high pressure, (ii) evaluation of electron and phonon behavior at elevated operation temperatures, (iii) thermal stability at Mg₂Si matrix and interface of Mg₂Si/Ni electrode, and (iv) influence of the incorporated donor impurities. It turns out that by the experimental results the project brings on fruition contributive to the development of thermoelectric power generation system using Mg₂Si.

研究分野：エネルギー変換材料・システム

キーワード：熱電発電 Mg₂Si 高圧合成 Spring-8 非弾性中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

(1) 先進工業国として CO₂ 削減技術を開発・実用化・提供することは重要な責務である。これまで熱電発電の研究開発は学術的・産業施策的に多くの取組みがなされ、エネルギー変換効率～10%への熱電変換材料と汎用熱電発電モジュールの開発に到達した。しかし主要なアプリケーションである自動車排気熱用途においては、2025年市販予定に向け車載排熱発電システム実用化開発が進む一方、車載用途熱電発電モジュール開発を支援する観点から、さらなる高出力・高耐久な材料開発が必要である。

2. 研究の目的

(1) 熱電変換型自動車排熱発電用途の環境低負荷型熱電変換材料マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)について、現状の Mg₂Si のスタートアップ的熱電発電性能および耐久性を大きく凌駕する熱電発電素子性能の実現に向けた、熱電発電能力向上ならびに高耐久性の確保に資する以下に示す①～③を実現するための材料開発を行う。①熱電池の発電能力(パワーファクター)向上、②大気雰囲気中高温時の電極界面耐久性向上、③低温域における発電動作温度域の拡大

3. 研究の方法

- (1) 熱電池の発電能力向上: 新不純物導入による人工的歪導入への局所的高圧下における熱電半導体電子物性
- (2) 熱電池の発電能力向上: 粒内・粒界精密調査による熱電特性向上への電子・格子状態評価
- (3) 高温温度域耐久性向上: 電極-Mg₂Si 界面の混合層精密調査および Mg₂Si 粒界精密調査と劣化メカニズム解明
- (4) 発電温度域の拡大: 不純物導入および高圧合成による熱電特性要素の個別制御

4. 研究成果

(1) 熱電池の発電能力向上: 新不純物導入による人工的歪導入への局所的高圧下半導体電子物性

n 形不純物の Al を添加した Mg₂Si (Mg₂Si:Al)熱電素子に 2 万気圧の圧力を加えると電気抵抗が 1/10 以上低下し、それはゼーベック係数の減少を補って余りあり、結果的にパワーファクターが $8 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$ という世界最高性能に属する値になることを契機とし、Mg₂Si:Al の電気抵抗のミクロな物理を明らかにする目的で、①絶縁化と抵抗回復過程の詳細検討、②常圧及び高圧力下でのホール効果測定を実施しそれぞれに成果を得た。

① プラズマ放電焼結法 (PAS)により作製した焼結体 Mg₂Si:Al(電子数 $n=6.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $\mu_H=96 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{S})$)の電気抵抗の絶縁化とアニールによる回復過程について、図 1 に示すように Mg₂Si:Al に中性子を照射すると電気抵抗が、4.2 K で $1.2 \times 10^5 \text{ m}\Omega$ から $0.8 \text{ m}\Omega$ に 5 桁も、室温でも 3 桁程度の電気抵抗増加がみられた。これは中性子照射により正常位置の Mg がキックアウトされ、その結果生じた Mg 空孔が深い不純物準位を形成し電気抵抗増大に至ったものと推定された。この様に電気抵抗的に絶縁化した Mg₂Si:Al は熱アニールを施すことにより電気抵抗値は回復するが、特に 548～598 K で回復が著しく、この温度域でキックアウトされた Mg が元の正常な位置に戻るものと考えられる。各温度アニールで電気抵抗を測定すると、その特徴が明らかになった。すなわち、598 K でアニールすると、その電気抵抗は室温から低温までほぼ半導体的振る舞いを示した。648 K でアニールすると、その電気抵抗は温度依存性をほとんど示さず、773 K でアニールすると、その電気抵抗は中性子照射前の振る舞いと同一になる。このような電気抵抗の振る舞いを理解する目的でモデル解析として 2 バンド伝導モデルを採用し、フィッティング解析を実施した。その結果、電気抵抗の第 1 バンド成分は温度依存性として $T^{1/2}$ に比例し、第 2 バンド成分は $-\ln T + T^2$ とすればアニールによる電気抵抗の振る舞いが極めて良好に再現できることが判明した。第 2 バンド成分はその温度依存性と寄与の大きさから近藤効果、電子・電子散乱効果の和である。第 1 バンド成分の温度依存性は自明ではなく物理的説明はなお考察中である。これは絶縁性から低抵抗の Mg₂Si:Al の電気抵抗の温度振る舞いが明らかになった点でも面白く、また、この様に複雑なものであることも興味深く、Mg₂Si:Al の中性子照射ならびにアニール効果を明らかにし、これまでに世界的に報告されていない成果を得るに至った。

② 常圧及び高圧力下でのホール効果測定(図 2)

上記研究項目①において Mg₂Si:Al のたいへん興味深い電気抵抗の振る舞いが明らかになったので、伝導機構の詳細を知る目的で中性子照射を行っていない Mg₂Si:Al の常圧および圧力下でのホール効果を実施した。なお、Mg₂Si 半導体のホール効果測定、解析が先行研究の文献的に不十分であることが判明したので、電子数 $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の高純度試料について常圧下で行い、詳細な測定と解析を行った。その結果、電子の散乱機構として、低温ではイオン化不純物散乱が、室温付近では谷間音響フォノン散乱が主要であり、音響フォノン散乱や光学フォノン散乱は従来効果であるとの結論を得た。谷間音響フォノン散乱は Mg₂Si 半導体の伝導帯構造が多谷であることに由来している。

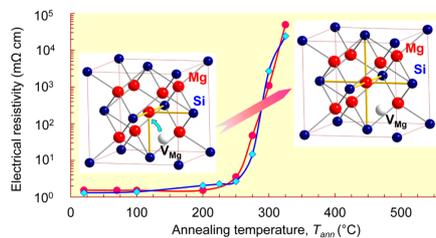


図 1 Mg₂Si:Al の電気抵抗の変化とアニール効果

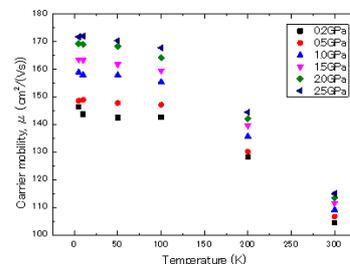


図 2 Mg₂Si:Al のホール効果測定結果

次に Mg₂Si:Al(電子数 $n=5.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $\mu_H=10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{sec})$)のホール効果測定を、温度 5 K～300 K、圧力 0.2～2.5 GPa の範囲で実施した。移動度の温度変化は全ての圧力下で同様で、温度 5 K～100 K ではほぼ一定、100 K～300 K で 30 %程度減少する傾向を示した。その温度変化は高純度試料と同様の解析が可能と思われる。高濃度にドーブした Mg₂Si:Al の①、②の成果はともに世界的にこれまでにないものである。一方、高濃度にドーブした Mg₂Si:Al(電子数 $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)の移動度の理解を①で示した 2 バンドモデル、②で示したホール効果測定結果を統合し統一的描像を確立する問題は今後の研究課題である。

(2) 熱電池の発電能力向上: 粒内・粒界精密調査による熱電特性向上への電子・格子状態評価

本研究で対象としている熱電変換材料としての Mg₂Si は環境低負荷かつ安価で、500～800 K の範囲で高い変

換効率を示す点から、自動車の排気熱に利用される材料として期待されている。熱電変換材料の有効性は無次元性能指数 ZT 値で評価される。ZT 値はゼーベック係数と電気伝導率、電子熱伝導率、格子熱伝導率に依存し、これらの支配因子を制御することで ZT 値を向上させることができる⁽¹⁾。支配因子の中でも格子熱伝導率は材料の構造に依存する因子である⁽²⁾。現在、Mg₂Si は熱電変換性能を向上させるため n 形不純物の Al に加え、Sb や Zn などの不純物を添加しており、これらの不純物の合金散乱機構に起因する格子熱伝導率の低減が確認されている⁽¹⁾。しかしながら不純物の添加による局所構造の変化は解明されていない。よって、不純物の添加による局所構造の変化を解析することは不純物の格子熱伝導率への寄与を明らかにするために非常に重要であると考えられる。そこで本研究では、①Sb、Zn 共添加 Mg₂Si (Mg₂Si:Sb/Zn) の Sb 及び Zn 添加による局所構造の変化を解析することを目的として、蛍光 X 線吸収微細構造(蛍光 XAFS)測定を行った。さらに、②米国エネルギー省(DoE) Oak Ridge National Laboratory, Spallation Neutron Source の非弾性中性子散乱装置 SEQUOIA を用いて Sb、Zn 共添加 Mg₂Si について非弾性散乱測定を行ない、Multiphonon neutron scattering 算出を通して熱発電温度域における Phonon 分散にかかる情報取得に取り組んだ。

①Mg₂Si:Sb/Zn の Sb 及び Zn 添加による局所構造の変化を解析することを目的とした蛍光 XAFS 測定では硬 X 線を用いて Sb 及び Zn の K 端近傍の X 線吸収スペクトルを測定した。蛍光 XAFS は微量な不純物に対して高い感度を示し、硬 X 線はバルク敏感であることから、今回の測定は Mg₂Si:Sb/Zn の測定に適していると考えられる。測定から得られたスペクトルと多重散乱理論を用いて算出されたスペクトルを比較することで局所構造解析を行った結果について報告する。

試料は、プラズマ放電焼結法 (PAS)を用いて、Sb および Zn を 0.5 % 添加した Mg₂Si:Sb/Zn を作製した。SPring-8 BL37XU に設置されたナノビーム X 線蛍光分析装置を用いて、Sb 及び Zn の K 端近傍の X 線吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルから動径分布関数 (RDF) を導出した。次に、構造モデルを仮定し FEFF6 によって RDF を算出し、測定によって得られた RDF に最小二乗フィッティングを行った。構造モデルは、作製試料の X 線回折測定 (XRD) 及び先行研究より、逆蛍石型構造をとっているとして、Si サイトモデル (A モデル)、Mg サイトモデル (B モデル)、4b サイトモデル (C モデル) の 3 つを仮定した。また格子定数はリートベルト法を用いて精密化した値を用いた。フィッティングによって最適化されたパラメータから構造モデルの妥当性を判断し、局所構造の議論を行った。

解析によって得られた Sb についての RDF では 2.4 Å、3.9 Å 付近にピークが見られた。A~C モデルの RDF と定性的な比較を行った結果、A モデルであると考えられたので、A モデルの第一近接及び第三近接原子についてフィッティングを行った (図 3)。フィッティングによって最適化されたパラメータから、Sb 周りの局所構造としては、A モデルは妥当であると判断した。また、算出されたパラメータから Sb の Si サイトへの置換により第一近接原子を歪ませ、第三近接原子ではその歪みが緩和されていると考えられる。Zn では第一近接原子のみで A~C モデルでフィッティングを行った。フィッティングの結果は R 因子が大きくなったことから全てのモデルについて妥当ではないといえる。これは、2 つの原因が可能性として考えられる。1 つ目は蛍光 XAFS 測定でのエネルギーのスキャン範囲が足りずに近接原子のピークを分離できなかったこと、2 つ目は Zn が別の導入サイトであることが考えられる。Sb、Zn 共添加 Mg₂Si では蛍光 XAFS を測定し、解析することで Sb が Si サイトに置換することで第一近接原子を歪ませ、第三近接原子ではその歪みの緩和が明らかになった。

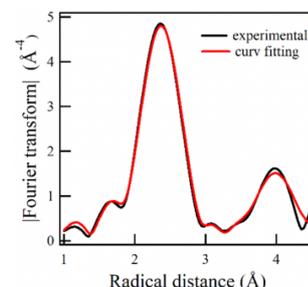


図 3 Mg₂Si における Sb で得られた EXAFS の解析結果

②米国 DoE の Oak Ridge National Laboratory, Spallation Neutron Source の非弾性中性子散乱装置 SEQUOIA を用いて実施した Mg₂Si:Sb/Zn の測定では、2 つの Fermi Chopper を備えた高エネルギー解像度、高 Q 解像度を有する非弾性測定装置を用いた。中性子源からサンプルまでの距離は 20 m、サンプルから ³He Position sensitive detector までの距離は 5.53 m で、入射エネルギー 40 meV、エネルギー解像度は 0.001 %、サンプルホルダーはアルミニウム製の平板を用いて測定を行った。綿密な打ち合わせを数ヶ月かけて行ない、米国側の全面協力により、本測定に特化した電気炉を新たに設計した上で、東京理科大で数十グラム合成した Mg₂Si、および Mg₂Si:Sb/Zn である Mg₂SiSb_{0.005}、Mg₂SiSb_{0.005}Zn_{0.005}、Mg₂SiSb_{0.016}Zn_{0.016} の合計 4 つのサンプルそれぞれに関して、300、500、700、800 K の 4 つの温度、合計 16 測定を、それぞれ 5 時間程度行なった。3~5 K 程度の低温度域での非弾性散乱測定は過去に報告があるものの、熱電素子が機能するような高温での測定は、本取組みが世界で初めてである。この温度域での測定のために、in situ 測定用の電気炉を搭載したサンプルホルダーを新規に作成した。測定データは Oak Ridge National Laboratory の協力のもと、解析を行ない Multiphonon neutron scattering の結果を得ることができた。図 4 にサンプルごとに Multiphonon neutron scattering をエネルギーに対してプロットしたものを示す。この図 4 の 300K での測定結果は、5 K での既報値⁽³⁾とよく一致しており、測定は概ね良好な結果を導き出したと考えて居る。いずれのサンプルにおいても、300 K で 18 meV 付近にピークが存在する。このピークは Brillouin zone における TA モードに起因したピークである⁽⁴⁾。このピークは、温度上昇に伴って、低エネルギー側にシフトし、800 K では、17 meV 付近までピークが移動している。また、温度上昇に伴って、ピーク強度が下がっている。いずれのサンプルにおいても、300 K で 27.3 meV 付近に観察されたピークは、温度上昇に伴って低エネルギー側にシフトし、800 K では、26.3 meV 付近までピークが移動している。このピークは TO1 モードに起因したピークである⁽⁴⁾。また、このピークの強度には大きな変化が見られなかった。さらに、いずれのサンプルにおいても、300 K で 35.5 meV 付近に観察されたピークが、温度上昇に伴って、低エネルギー側にシフトし、800 K では、33.5 meV 付近までピークが移動している。このピークは LO1 モードに起因したピークである⁽⁴⁾。また、温度上昇に伴って、ピーク強度が下がっている。図 5 に温度ごとに Multiphonon neutron scattering をエネルギーに対してプロットしたものを示す。いずれの温度でもサンプルによる相違は見られない。図 5-(a) 300 K と図 5-(b) 500 K で、23 meV と 39 meV に見られた小さなピークは、それぞれ Brillouin zone の LA モードと LO2 モードに起因したピークである。これらの 2 つのピークは図 5-(c) 700 K と図 5-(d) 800 K では、ほぼみられなくなっている。それぞれのピークも温度上昇に伴い、そのシャープネスが小さくなっている。これらは、温度上昇に伴っての熱振動による影響であると考えられる。以上のように、Mg₂Si 単体、および Sb、Zn 添加 Mg₂Si において、組成による Multiphonon neutron scattering の相違は、本測定では観察されなかった。しかしながら、温度上昇に伴い、変化が見られ、特に TA モードと TO1 モードにおける低エネルギー側へのシフトが顕著に見られた。一方で、LA モードと LO2 モードに起因したピークは、いずれもピーク強度が小さく、熱振動の影響で、700 K や 800 K ではほとんど見られない状態となった。このように、Mg₂Si 単

体、および $Mg_2Si:Sb/Zn$ においての 300~800 K という幅広い温度変化により Multiphonon neutron scattering の変化を観察した研究は、世界的に見て本研究が初めてであり、温度によるピークシフトがあることを明らかにすることができた。今後、取得されたデータに対して理論的な解析を継続して実施し、熱発電温度域における Phonon 分散にかかる情報を抽出する予定である。

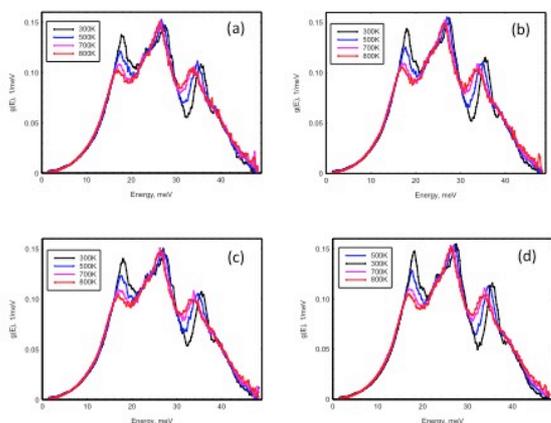


図 4 Multiphonon neutron scattering の温度依存性
(a) $Mg_2SiSb_{0.005}Zn_{0.005}$, (b) $Mg_2SiSb_{0.016}Zn_{0.016}$,
(c) $Mg_2SiSb_{0.05}$, (d) Mg_2Si

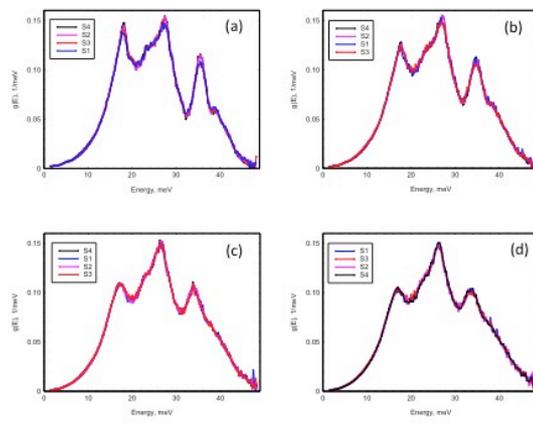


図 5 Multiphonon neutron scattering の試料依存性
(a)300K, (b)500K, (c)700K, (d)800K

(3) 高温動作時界面耐久性向上: 電極- Mg_2Si 界面の混合層精密調査および Mg_2Si 粒界精密調査と劣化メカニズム解明

高性能・長寿命の Mg_2Si 熱電池の実現において、 Mg_2Si 母体のみでなく、その電極として用いる Ni との界面の性状の解明は重要である。本研究では、透過電子顕微鏡(TEM)により、熱電池の単脚素子における熱電物質母体と金属電極との界面の組織を観察・評価することで、 Mg_2Si と Ni との界面(Mg_2Si/Ni)界面付近の性状を理解し、熱電池の高性能と長寿命に資する知見を得ることを目的とした。

観察実施にあたり、TEM 観察用の幅広試料の調製方法を検討し確立した。本研究を着手する以前は、収束イオンビーム法(FIB)を用いて TEM 観察用薄片(幅 20 μm 程度以上、深さ 10 μm 程度以上、厚さ 100 nm 程度以下)を試料観察位置で加工・採取し観察に供していたが、採取時に薄片を高い確率で紛失する可能性があること、一度採取した薄片に追加の加工ができないこと、という二つの課題があった。これらを解決するため「バルク・サンプリング」法を適用した。すなわち、FIB 法を用いて、数 μm 程度の厚さで試料を採取してから、TEM 観察に適した 100 nm 程度以下にまで薄片化を進めた、TEM と走査電子顕微鏡(SEM)と共通な試料ホルダーを準備し、加工の途中経過を SEM で随時観察し、TEM 観察に適した形状の薄片に調製できるようになった。当初利用した FIB の加工条件では、加工損傷が薄片試料に多く残り電子線回折像が得られなかったため、二段階加工に切り替えた。すなわち、厚さ 5 μm 程度まで FIB で薄片化した後、加工条件が比較的緩慢な Ar イオンスパッタによる加工に切り替えた結果、電子線回折像が得られるようになった。

これまでの研究で、PAS により作製した Mg_2Si の粒子と Ni 粒子を同時 PAS 焼結した単脚素子について、母体と電極との界面を断面観察し、界面に Mg, Si, Ni の三元相が複数あること、および、これらが界面を横切って観察された電気抵抗の段差に対応する可能性があることについては知られている。このような母体元素と金属元素から構成される異相の存在は、熱電池の高性能・高寿命化に影響があると考えられ、形成されないことが望ましい。同時 PAS 焼結のような高温プロセスは、上記の異相が形成される大きな要因である。異相が形成されないための比較的低温プロセスによる電極形成を試みた。集積回路の電極形成に用いられる金属ペーストの利用に着目した。金属ペーストは、高分子溶媒に金属粒子が分散されたもので、加熱により高分子溶媒を飛ばし、金属のみを残すプロセスであり、200°C程度以下の比較的低温での処理が可能である。図 6 に、PAS 形成した Mg_2Si バルク材に金属ペーストを塗布し低温加熱により電極形成した試料の断面 TEM 観察の例を示す。組成分析および電子線回折から母体側 Mg_2Si および金属電極側 Ni の明瞭な相を観測した。しかし、母体と電極の間に 5~10 μm 厚さの湾曲した中間層が観察された。三元相などの異相の存在は示唆されなかったが、広く炭素元素が分散し、高分子溶媒の残渣が示唆された。このような中間層の形成は、結晶母体の緻密さ、表面の平坦性、金属ペーストの粘度など、本プロセスの実現において考慮すべき多数の因子があることを示しているが、異相の形成を抑える手法として有用であると考えられる。 Mg_2Si 熱電池の実運用において、大気雰囲気の高温暴露による劣化を防ぐことも課題である。大気雰囲気中に長時間暴露した Mg_2Si 内部の劣化の原因を断面 TEM 観察から考察した。図 7 に、PAS 焼結した Mg_2Si 試料を大気中で高温長時間暴露した素子の断面観察結果を示す。焼結圧力 50 MPa で焼結して 873 K、1000 時間の大気暴露後でも破損しなかった試料 B を断面観察したところ、表面での酸化物形成(厚さ 2 μm 程度)のみが認められ、その下の組織はほぼ変化しなかった。それに対して、より低い焼結圧力 30 MPa で焼結し、873 K、60 時間で破断した試料 A では、表面酸化領域の下方に、 MgO と Mg_2Si の混相微粒子が空隙(100 nm 程度

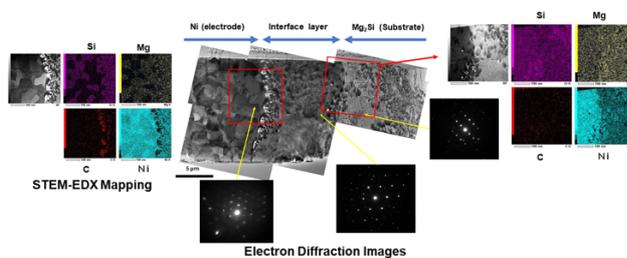


図 6 キャプション金属ペーストから作成した Mg_2Si/Ni 界面の電子顕微鏡観察

寸法)を伴って認められた。この内部の酸化相と母体との膨張率の差が、大気暴露による破断の原因であると考えられる。さらに、W 元素を添加して 773 K、700 時間大気暴露しても重量変化がほとんど認められなかった試料 C では、焼結時に W 粒子および WSi_2 粒子が形成し、 MgO の形成を抑制したこと、また、これら粒子が組織を分散強化したことが示唆された。以上のように、 Mg_2Si 熱電池の実現に対して課題となる電極プロセスと母体の劣化の詳細を、断面 TEM を主な手段として考察した。

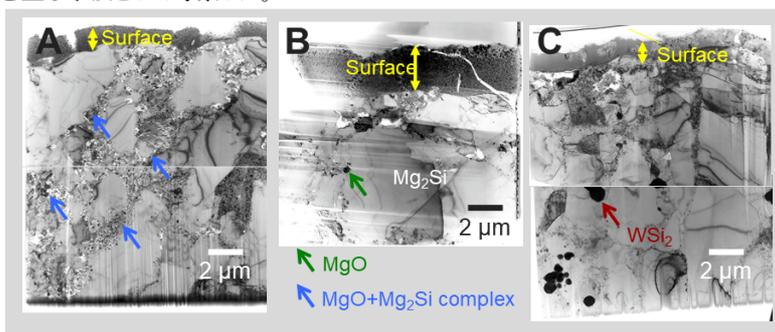


図 7 高温大気暴露した Mg_2Si 試料の断面 TEM 観察像

(4) 発電温度域の低温化:不純物導入による熱電特性要素の個別制御

高压合成法により、高純度の Mg_2Si 熱電材料を合成し、その熱電性能変化を評価することを目標にして研究を実施した。高压合成を実施するにあたり、最適な温度および圧力の合成条件を確定するために、まずは PF-AR(つくば)放射光施設の NE5 ビームラインにあるマルチプレス装置を利用した高压 X 線回折実験により、高温高压条件下での構造解析実験を行った。この実験によりどのような環境下で Mg_2Si が合成されるかを確認することができるが、2 GPa までの圧力実験の結果、合成温度 873 K の温度で、1 時間程度保持すれば十分合成可能であり、むしろそれ以上の Mg_2Si の融点まで高温にすると、Mg の酸化が促進されることが明らかとなった。圧力の効果を明らかにするため、まずは常圧での合成実験を行った。合成温度は 1273 K までのいくつかの温度で、合成物は X 線回折装置(XRD)により評価した。XRD 測定の結果から、圧力容器に封入するだけでは Mg_2Si が合成されないことが明らかとなった。次に、クランプセルを用いて 0.1 MPa のほぼ常圧領域で、773 K の温度で 4 時間合成したところ、図 8 に示すように、出発原料の Mg や Si の未反応物からの回折線があるものの、 Mg_2Si が合成されることが分かった。更に圧力を 20 MPa に増加することでより、同じ合成温度、合成時間であっても反応が進むことが明らかとなった。残された課題としては、合成温度が Mg_2Si の融点以下であるため酸化化合物である MgO を如何に抑制するかで、簡易真空バックによる効果を検討した後に、高温真空炉での合成によって、大幅に改善されることが明らかとなった。

合成物の熱電性能測定としては、ゼーベック係数と電気伝導度の温度依存性を測定するとともに、熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により測定した。ゼーベック係数の値を SPS 焼結された標準試料と比較すると絶対的に 1/10 程度と低い値となった。これは高压合成により Mg の欠陥が減少したためと推察している。電気伝導度に関しては、標準試料とはほぼ同程度の依存性を示しており、パワーファクターとしてはゼーベック係数の効果が大いため 2 桁の減少となった。一方、熱伝導率の温度依存性を標準試料と比較したところ、図 9 に示すように、これまでの Mg_2Si に比べて 300 K 以上低い温度領域において 50% 以下の低い熱伝導率の値を得ることができた。

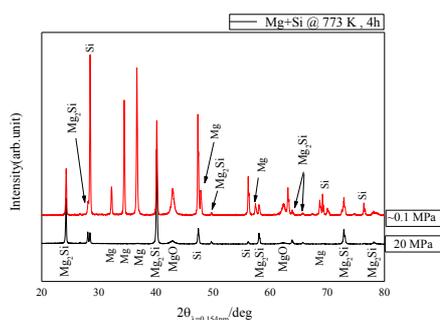


図 8 20MPa のクランプセルを用いて合成した試料の XRD パターン

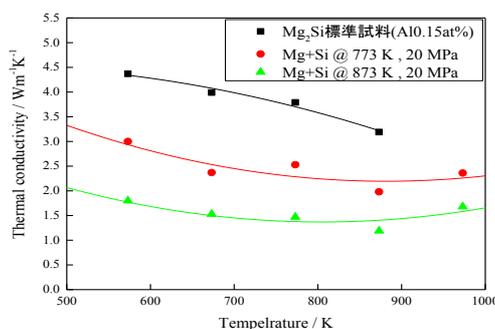


図 9 高压合成した試料の熱伝導率の温度依存性 標準試料と比較しても半分程度の熱伝導率を示す

この原因は継続して調査研究中であるが、熱電材料にとって熱伝導率が大幅に減少したことは新規熱電材料を開発する上で非常に重要な知見を与える研究成果である。結果的に ZT の値は、標準試料と比較して 1/50 程度の減少となったが、より低温領域での合成や低い熱伝導率を有する材料の合成など、高压合成法が熱電材料の開発に有用であることが明らかとなった。特に、本研究で実施した高压合成における局所圧力では、格子定数値の約 1% 縮小に相当する値であり、不純物添加による格子内歪導入で実現できる範囲のものであることから、今後の不純物導入と既出の精密電子・格子測定データと合わせて熱電性能向上に向けた検討の指針になる成果と考える。

<引用文献>

- ① M.Akasaka et. al, Journal of Applied Physics 104, 013703 (2008)
- ② 竹内 恒博, 日本熱電学会誌, 第 8 巻第 3 号 27~32 (2012)
- ③ D. Bessas, R.E.Simon, K. Friese, M. Moza, R.P. Hermann, J. Phys.: Condens. Matter, 26, 485401(2014)
- ④ A. Chernatynskiy, S. R. Phillpot, Phy. Rev. B., 92, 064303(2015)

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 4 件, 全 4 件中)

- ① Yoji Imai, Naomi Hirayama, Atsushi Yamamoto, Tsutomu Iida and Ken-ichi Takarabe, Exploratory Study of Substitutional Elements in Mg₂Si for Inducing State of Negative Chemical Pressure, Materials Transactions, 査読有, 59 巻, 2018, 1417 - 1422
DOI:10.2320/matertrans.M2017410
- ② Ryo Inoue, Junki Nakano, Takashi Nakamura, Takuji Ube, Tsutomu Iida, Yasuo Kogo, Mechanical and thermoelectric properties of intragranular SiC- Nanoparticle/Mg₂Si composites, Journal of Alloys Compound., 査読有, 775 巻, 2018, 657 - 666
DOI:10.1016/j.jallcom.2018.10.066
- ③ Naomi Hirayama, Tsutomu Iida, Mariko Sakamoto, Keishi Nishio & Noriaki Hamada, Substitutional and interstitial impurity p-type doping of thermoelectric Mg₂Si: a theoretical study, Science and Technology of Advanced Materials, 査読有, 20 巻, 2018, 160 - 172
DOI:10.1080/14686996.2019.1580537
- ④ C. Sekine and Y. Mori, Development of thermoelectric materials using high-pressure synthesis technique, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 56 巻, 2017, 05FA09-1-6
DOI:10.7567/JJAP.56.05FA09

[学会発表](計 7 件, 全 28 件中)

- ① S. Fujiwara, Y. Mori, K. Takarabe, H. Sugawara, Y. Hara, J. Gouchi, Y. Uwatoko, High Pressure Study of Hall Effect in Thermoelectric Mg₂Si Semiconductor, The 18th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-18) & The 2nd Workshop on High-pressure Study on Superconductors (WHS-2), 2018 年
- ② H. Yusa, N. Hirao, Y. Mori, Y. Ohishi, Latest remodeling of multi-axis DAC system for radial XRD experiments, Joint symposium of Misasa 2019 & Core-Mantle Coevolution, 2018
- ③ T. Iida, K. Kaita, T. Yamashita, H. Hamba, T. Kawamura, K. Tani, F. Ikeda, T. Kodama, R. Hatanaka, D. Shiojiri, R. Inoue, and Y. Kogo, Updated thermoelectric properties of n-type Mg₂Si and elemental techniques applied for power generation device fabrication, 3rd Asia Conference on Thermoelectrics (3rd ACT), 2018
- ④ 角野知之, 西尾 直, 山澤真吾, 沖 直人, 高橋良暢, 滝川夏海, 保井晃, 新田清文, 関澤央輝, 徳村真子, 竹本将司, 飯田努, 小嗣真人, 高輝度放射光を用いた Mg₂Si の電子状態及び局所構造解析, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2018
- ⑤ N. Nakano, Y. Mori, T. Yoshino, The measurement of the Seebeck coefficient at high temperature and high pressure using 6-axis multi-anvil press, 26th international Conference of The International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology (AIRAPT), 2017
- ⑥ M. Tokumura, H. Hanba, D. Shiojiri, T. Iida, Examination of thermal stability and deterioration at grain boundary of n-type Mg₂Si for better endurance, Materials Research Society Fall Meeting, 2017
- ⑦ 藤原 翔, 森 嘉久, 財部 健一, 上床 美也, 郷地 順, 菅原 宏治, 高圧下における Mg₂Si のホール効果測定, 第 53 回高圧討論会, 2017

[図書](計 2 件)

- ① Tsutomu Iida, Yasuo Kogo, Atsuo Yasumori, Keishi Nishio, and Naomi Hirayama, (Ed.: Zhifeng Ren), Chap.20 Silicide modules: Practical issues in developing Mg₂Si with good stability for generating power from waste heat sources in Advanced Thermoelectrics, Materials, Contacts, Device, and System, CRC Press, New York, 2018
- ② Yasuo Kogo, Tsutomu Iida, (Ed.: Zhifeng Ren), Chap.14 Mechanical properties of thermoelectric materials in Advanced Thermoelectrics, Materials, Contacts, Device, and System, CRC Press, New York, 2018

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等 <http://www.tus-iidalab.net/jpn/home-jpn.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 森 嘉久

ローマ字氏名: (MORI, Yoshihisa) 所属研究機関名: 岡山理科大学 部局名: 理学部 職名: 教授

研究者番号(8 桁): 00258211

研究分担者氏名: 菅原 宏治

ローマ字氏名: (SUGAWARA, Hiroharu) 所属研究機関名: 首都大学東京 部局名: システムデザイン研究科 職名: 准教授

研究者番号(8 桁): 40270889

研究分担者氏名: 財部 健一

ローマ字氏名: (MORI, Yoshihisa) 所属研究機関名: 岡山理科大学 部局名: 理学部 職名: 特任教授

研究者番号(8 桁): 50122388

研究分担者氏名: 中村 重之

ローマ字氏名: (NAKAMURA, Shigeyuki) 所属研究機関名: 津山工業高等専門学校 部局名: 総合理工学科 職名: 教授

研究者番号(8 桁): 80207878

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 小嗣 真人 ローマ字氏名: (KOTSUGI, Masato)

研究協力者氏名: 竹内 謙 ローマ字氏名: (TAKEUCHI, Ken)