

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 8 月 26 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06847

研究課題名(和文) 高効率Mg<sub>2</sub>Si熱電モジュール開発に向けた熱電材料の高圧合成研究課題名(英文) High-pressure synthesis of high performance Mg<sub>2</sub>Si thermoelectric material

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：高温高圧下での熱電性能測定技術の確立を目指して研究を遂行し、6軸のマルチプレスを使用した6-6アンビル装置で高圧セルを設計した。結果として、パイロフィライトキューブ内に組み込む高圧セルのパーツを規格化することにより、高温高圧下での熱電性能が高精度で求めることが可能な装置開発が出来た。

試料合成の出発原料としてはMgH<sub>2</sub>の微粉末とSi粉末を使用し、設計したクランプセルと真空電気炉を組み合わせることで、Mg<sub>2</sub>Siが合成出来ることをXRDの構造解析や熱電性能測定から確認した。合成試料を直列に9つ並べた熱電モジュールの試作にも取り掛かり、温度差200℃において600mVの熱起電力を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究成果の学術的意義として、高温高圧下の極限環境下における熱電性能を精密に測定することが出来るようになったことが挙げられる。本研究課題においても、高圧技術によって新しい機能性を有した熱電材料開発をすることができたが、その電子物性メカニズムを明らかにするためには、高圧下において熱電物性を精密に測定することが重要となる。今回の測定技術は、ある程度規格化された高圧パーツの組み合わせによって高圧セルが構成されているので、測定者に依存することなく高温高圧下での熱電性能測定が可能となる。熱電モジュールの試作にも取り掛かり、600 mVの熱起電力を得ることが出来たので、今後の応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Equipment for the measurement of the Seebeck coefficient at high temperature and high pressure by means of 6-axis multi-anvil press was developed.

The high pressure cell consists of pyrophyllite cube as pressure medium, ZrO as thermal insulation, and graphite disk as heater. The two graphite disk heaters put on top and bottom the sample, were controlled individually. The thermoelectric property of Mg<sub>2</sub>Si under pressure was measured by using this system.

On the other hand, thermo-electric material of Mg<sub>2</sub>Si with high performance was synthesized by using the clamp cell for high pressure synthesis was designed by ourselves. The compound was evaluated by XRD analysis and thermoelectrical properties. Moreover, the prototype thermoelectric module was produced, and we can get the high thermoelectromotive force to be 600 mV.

研究分野：高圧物性

キーワード：高圧物性 シリサイド系半導体 高圧合成 熱電材料 構造・機能材料

### 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は積極的に研究がなされている。特にシリサイド系  $Mg_2Si$  半導体は、その構成元素が人体に無害であることや、豊富な埋蔵量を有する元素のため安価に入手することが可能なため、環境にやさしい材料「環境半導体」として注目されている。またその構成元素がユビキタス元素でもあるため、我が国の材料開発にとっても重要な材料となる。世界的な熱電変換材料の材料開発としては、欧州を中心に自動車のエンジン排熱発電を実用化する研究が進行中で、2020年の車載試験、2025年の市販予定に向けた研究計画が進められており、熱電デバイス性能の飛躍的向上が産業界より強く求められているところである。ただし、この熱電材料を自動車に搭載するための特有の課題は山積しており、世界的にその課題克服に向けて研究がなされている。 $Mg_2Si$  熱電材料の場合を考慮しても、電極部分の接触抵抗が大きいため発電効率が不足していることや熱安定な 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ず、モノレグ構造でのモジュールになること、高温環境下において熱電素子の表面が分解・酸化することで劣化し、耐久性が確保できないことなどが挙げられる。

本申請者らは、これまでに高压技術を駆使して高熱電性能を有する  $Mg_2Si$  熱電材料の材料開発に取り組んできた。高压技術を利用する理由として、 $Mg_2Si$  の融点 1358K 付近の高温領域で沸騰する Mg の反応を抑制できることや、p 型化を目指した Ag などの金属ドーピングをする際、高压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。実際に高压合成した  $Mg_2Si$  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、n 型と p 型の熱電性能測定が数サイクル (約 60 時間) 連続で、安定に測定できることが明らかとなった。また高压研究の注目すべき報告として、室温高压下での熱電性能指数:  $ZT(=S^2\sigma T/\kappa)$ 、ゼーベック係数: S、電気伝導率:  $\sigma$ 、熱伝導率:  $\kappa$  が 1.5 GPa 程度の圧力印加により 3 倍向上したことが挙げられる。圧力により ZT が増減する要因を考察するために  $Mg_2Si$  の電子構造を調べてみると、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が生じ、状態密度が増加することにより、ゼーベック係数が増大したと考えられる。理論計算の報告からも、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、また高压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。高压下においてキャリア数が増加することで S、 $\sigma$ 、 $\kappa$  の物性値が変化し、結果として ZT が常圧時の約 3 倍向上したと推測されるが、それを裏付けるためには、高压下におけるホール効果測定や熱電性能測定 (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て、物性を明らかにすることが重要となる。

### 2. 研究の目的

上述のように、自動車業界は、燃費を更に向上させるとともに、排熱を少しでも回収してエネルギーを再利用することを研究・開発している。 $Mg_2Si$  熱電材料は、非常に軽量でかつ環境にやさしい熱電材料のため、車載用の熱電材料として特に注目されている。この材料を実用化するには、更に n 型  $Mg_2Si$  熱電材料の熱電性能の向上を目指すとともに、熱電デバイスの開発に向けた研究が求められている。そこで本研究の目的としては、高压下における  $Mg_2Si$  熱電変換材料の基礎的研究の成果を発展的に活用し、中温領域 ( $\sim 500^\circ C$ ) において安定で高い熱電変換効率を有する (1) p 型  $Mg_2Si$  熱電材料を高压合成することと、その  $Mg_2Si$  熱電材料の (2) 高压物性を明らかにすることにより発電性能を向上させることである。

また、これまで取り組んできた高压合成法はピストンシリンダー装置による合成であったため、熱電モジュールが仮に試作出来たとしても、実用化に向けた量産は不可能である。そこで、独自設計した高压クランプセルでの試料合成法を確立し、その熱電素子を複数使用して、(3) 熱電モジュールを試作することも目的としている。モジュールを開発するとすると、そこで使用する電極の開発も不可欠であり、試料との接触抵抗が小さい電極を一体合成することで、素子としての熱電性能を向上させることも目的となる。

### 3. 研究の方法

本研究の遂行には、岡山大学惑星物質研究所の共同利用研究を活用し、(1) マルチプレスを使用した高温高压下における熱電性能測定技術の開発を行い、その装置を利用して (2)  $Mg_2Si$  熱電材料の高压物性を調べる。それと並行して実施する放射光施設での高温高压下での構造物性の結果を比較することで、圧力印加による熱電性能向上のメカニズムを解明する。高压合成に関しては、これまで放射光施設のマルチアンビルプレス装置を用いて高压合成の条件を調べてきたので、その合成条件を参考に、(3) ピストンシリンダー装置で熱電材料を合成する。さらに、量産化に向けた取り組みとして、加圧装置の独自設計したクランプセルに取り換え、それで合成された素子の評価や問題点を解決しながら、良質な試料合成を目指す。

原材料の粉末試料としては、高純度の Si と  $MgH_2$  粉末を準備する。初めから  $Mg_2Si$  を出発原料として用いない理由としては、高温高压下で  $Mg_2Si$  が分解することが放射光施設 PF-AR での高压 X 線回折実験より明らかとなっているからである。また原材料として Mg 粉末を使用しな

い理由としては、粉塵爆発の恐れから微粉末が入手困難であること、未反応物として残った Mg が酸化して合成物を劣化させるためなどがある。MgH<sub>2</sub> は水と反応して水酸化マグネシウムを形成するが、それ以外は空气中で安定であるため、微粉末を入手しやすいメリットがあるとともに合成中の高温領域において水素を放出するため、より還元的な環境での高温高压合成が可能で、Mg の酸化が生じにくいと考えられる。反応速度をコントロールするためには、粉末の粒径サイズをしっかりと分級することが重要である。微粉末はナノジェットマイザーにより得られ、さらにサイクロンにより分級された粉末を準備することが可能である。例えば、サイクロンにより分級されたシリコン粉末の粒径としては 41, 3, 0.1 μm と分級される。混合粉末試料は SEM でも観察、定量分析を行って出発原料の粒径状態や不純物の有無などを丁寧に調べた後、その粉末試料により得られた合成物の結果を比較していくことで、最適な条件を見出すことが出来る。この混合粉末を試料成型機でペレット状に成型して高压合成装置の試料室に封入することになる。

#### 4. 研究成果

(1) 6 軸マルチプレスによる熱電性能測定技術の開発としては、Fig.1 (左) に示すように高压セルを設計した。パイロフィライト製のキュービック内にセットする各パーツは、熱伝導率の低い ZrO<sub>2</sub> や絶縁体の BN などその目的に応じた材料で作られており、それらを組み上げることで、容易に高压セルが出来上がる。試料内の温度勾配を単調なものにするため、試料の位置はオフセット位置になるように設計されている。典型的な試料サイズは 5.0 mm φ × 2.2 mm である。試料の上下部にそれぞれグラファイトのディスクヒーターと測温用の熱電対が配置されており、それぞれ独立に温度制御が可能でデュアルヒーティングがシステムの特徴となっている。それによって、高温高压下でのゼーベック係数や電気伝導度測定測定の自動測定が可能となる。加圧装置としては 6-6 式となっており、Fig.1 (右) には、2 段目のアンビルが示されている。ヒーター電極として、サイドに配置した 4 つのアンビルを活用するとともに、上下のアンビルから熱起電力測定用の電極が使用できる。それ以外に、試料の温度勾配を測定するための 2 組の熱電対がアンビルの隙間から取得している。このように、試料部に対して 10 本程度の電極が外部から導入されており、それらの信号をフィードバックしながら高压下での熱電性能測定を実施することになる。

(2) Mg<sub>2</sub>Si 熱電材料の高压物性として、実際のゼーベック係数の測定結果を Fig.2 に示す。試料は Al ドープした Mg<sub>2</sub>Si で、2.4 GPa の圧力が印加されている。試料の温度は 100°C から 700°C までの範囲で 100°C 毎に設定しており、その設定温度において、一方のヒーターの温度を ±20°C の温度差が付くように温度制御することで、熱起電力の温度変化を測定し、その傾きからゼーベック係数を求めることになる。この測定結果が示すように、高压下においても、その試料内の温度差に対する熱起電力の依存性は直線的であり、その直線の傾きから、高い確度を有したゼーベック係数を求めることが可能となった。それぞれの設定温度に対する傾き依存性を計算することで、Fig.3 に示す圧力 2.4 GPa におけるゼーベック係数の温度依存性を導くことが出来る。

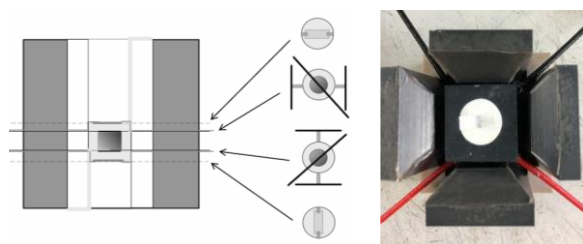


Fig.1 Schematic image of high-pressure cell for the measurement. Top and bottom heaters made by graphite sheet are controlled individually.

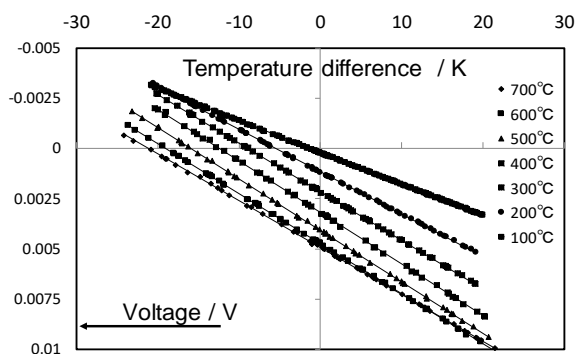


Fig.2 Thermal electromotive force of Al-doped Mg<sub>2</sub>Si as a function of temperature difference at various temperature at 2.4 GPa.

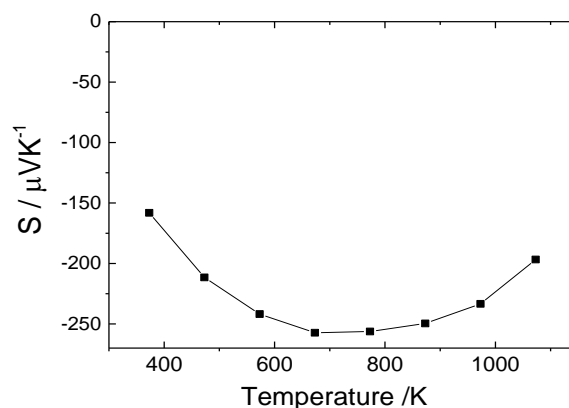


Fig.3 Temperature dependence of Seebeck coefficient of Al-doped Mg<sub>2</sub>Si at 2.4 GPa.

(3) クランプセルによる熱電素子の合成において、試料作成としては粉末粒径が  $3\ \mu\text{m}$  の  $\text{MgH}_2$  粉末と  $\text{Si}$  粉末を化学量論比に秤量し、外径  $10\ \text{mm}$ 、高さ  $5\ \text{mm}$  のペレットに成形して、BN カプセルの試料室に入れ、クランプ式加圧セルに封入した。セルを  $20\ \text{MPa}$  まで加圧してネジでクランプし、真空電気炉において  $773$ ,  $873$ ,  $973\ \text{K}$  の各温度で  $4$  時間合成した。合成した試料の XRD 解析結果から、合成温度を徐々に上げていくことにより、未反応の  $\text{Si}$  ピークが消滅していくことから、最適な合成条件を決めていくことにした。

最適な合成条件によって得られた試料のゼーベック係数測定の結果は、 $773\ \text{K}$  において約  $150\ \mu\text{V/K}$  であった。そのことから試作する熱電モジュールの使用温度を  $773\ \text{K}$  周辺の中温領域に設定し、 $0.5\ \text{V}$  程度の出力が得られるデバイスを開発することにした。つまり最大温度差を  $330\ \text{K}$  と仮定すると、素子当たりの起電力が約  $50\ \text{mV}$  で、 $9$  個直列接続すると  $450\ \text{mV}$  の起電力が得られることになる。試作した熱電モジュールは Fig.4 に示すように、ペレットの高さを  $4.2\ \text{mm}$  に揃えた  $9$  つのペレットを  $\text{Ni}$  箔の電極により直列に接続されたモノレグ構造となっている。上下のプレートセラミックネジで固定し、一方をヒーター加熱し、他方を空冷することで試料内に温度差を発生させる。 $873\ \text{K}$  まで昇温した場合の実験結果を Fig.5 に示す。生じた最大の温度差は  $320\ \text{K}$  であったが、その時に発生した熱起電力は  $650\ \text{mV}$  にも達した。



Fig.4 Photograph of the Thermoelectric module by using the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  pelets synthesized under pressure.

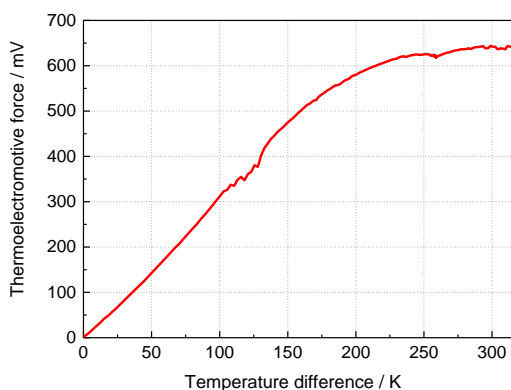


Fig.5 The thermoelectromotive force as a function of temperature difference under high temperature.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 1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 無
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 -

1. 著者名 Richaud Myriam, Le Goff Emilie, Cazevielle Chantal, Ono Fumihisa, Mori Yoshihisa, Saini Naurang L., Cuq Pierre, Baghdiguan Stephen, Godefroy Nelly, Galas Simon	4. 巻 10
2. 論文標題 Ultrastructural analysis of the dehydrated tardigrade <i>Hypsibius exemplaris</i> unveils an anhydrobiotic-specific architecture	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 4324 ~ 4324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-61165-1	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 C. Sekine, Y. Mori	4. 巻 56
2. 論文標題 Development of thermoelectric materials using high-pressure synthesis technique	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 05FA09 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/ JJAP.56.05FA09	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 3件/うち国際学会 10件）

1. 発表者名 森 嘉久, 石山 剛史, 芳野 極, Ran Wang, 五味 斎
2. 発表標題 5GPaまでの高温高圧熱電性能測定
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森嘉久, 中野法大, 石山剛史, 芳野極
2. 発表標題 マルチアンビルプレスを用いた熱電性能測定技術
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ナノアモルファス水素含有層状窒化炭素を出発原料にした高温高圧合成試料の結晶構造解析とその圧力効果
2. 発表標題 匠正治, 永田潔文, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平, 森嘉久, 財部健一
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石山剛史, 森嘉久, 麻原寛之
2. 発表標題 高圧合成したMg <sub>2</sub> Si熱電材料による熱電モジュールの試作
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森 嘉久, 石山 剛史, 芳野 極
2. 発表標題 高温高圧下における熱電性能測定
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y.Mori, N.Nakano, T.Yoshino
2 . 発表標題 The Measurement of Seebeck coefficient under Pressure using Six-axis Multi-Anvil Press
3 . 学会等名 Internationa symposium in Misasa 2019 & CMC ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Yusa, N. Hirao, Y. Mori, and Y. Ohishi
2 . 発表標題 Latest remodeling of multi-axis DAC system for radial XRD experiments
3 . 学会等名 Internationa symposium in Misasa 2019 & CMC ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 N. Nakano, Y. Mori, T. Yoshino
2 . 発表標題 Thermoelectric measurement of Al-doped Mg <sub>2</sub> Si under pressure
3 . 学会等名 56th European High Pressure Research Group Meeting (EHPRG-56) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 R.Tobo , R.Harada , Y.Mori
2 . 発表標題 High pressure synthesis using a clamp type piston cylinder and metal pack
3 . 学会等名 56th European High Pressure Research Group Meeting (EHPRG-56) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Yusa, Naohisa Hirao, Yoshihisa Mori, Yusuke Seto, Yasuo Ohishi
2. 発表標題 A multi-axis diamond anvil cell oscillation system for powder X-ray diffraction to improve statistics and analyze deviatoric stress
3. 学会等名 56th European High Pressure Research Group Meeting (EHPRG-56) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y.Mori
2. 発表標題 High-pressure synthesis and thermoelectric properties of Mg <sub>2</sub> Si
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry-2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Nakano, Y. Mori, T. Yoshino
2. 発表標題 Development of Thermoelectric Measurement at High-temperature and High-pressure using Six-axis Multi-Anvil Press
3. 学会等名 The 18th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics & The 2nd Workshop on High-pressure Study on Superconductors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Fujiwara, Y.Mori, K. Takarabe, H. Sugawara, Y. Hara, J. Gouchi, Y. Uwatoko
2. 発表標題 High Pressure Study of Hall Effect in Thermoelectric Mg <sub>2</sub> Si Semiconductor.
3. 学会等名 The 18th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics & The 2nd Workshop on High-pressure Study on Superconductors
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Y.Mori, N.Tamanoi, N.Sugimoto, T.Yoshino
2. 発表標題 Solid-phase reaction of Mg <sub>2</sub> Si under pressure
3. 学会等名 EMN Meeting TM2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N.Sugimoto, R.Tobo, N.Tamanoi, S.Matsuda, Y.Mori
2. 発表標題 Synthesis of high purity Mg <sub>2</sub> Si thermoelectric material by hot-pressing method
3. 学会等名 EMN Meeting TM2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N.Nakano, Y.Mori, T.Yoshino
2. 発表標題 The measurement of the Seebeck coefficient at high temperature and high pressure using 6-axis multi-anvil press
3. 学会等名 AIRAPT-26 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中野法大, 森嘉久, 芳野極, 財部健一
2. 発表標題 高温高圧下での熱電測定技術の開発
3. 学会等名 第58回高圧討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤原翔, 森嘉久, 財部健一, 上床美也, 郷地順, 菅原宏治
2. 発表標題 高压下におけるMg <sub>2</sub> Siのホール効果測定
3. 学会等名 第58回高压討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 芳野極, 中野法大, 森嘉久
2. 発表標題 デュアルヒーティングによる高压下における熱起電力測定
3. 学会等名 第58回高压討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔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