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: 1 1 3 0 1 |
|--|
| 研究種目: 基盤研究(C) |
| 研究期間: 2011 ~ 2013 |
| 課題番号: 2 3 5 5 0 2 2 2 |
| 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 Na₂MgSn 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 mΩcm 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 mΩcm を示した後,温 度の増加とともに減少(635 K で 4.1 mΩcm) した.ゼーベック係数は303 K で+390 μ VK⁻¹ を示し,温度の上昇とともに減少(430 K で 148 μ 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1.5×10⁻³ Wm⁻¹K⁻² (300 K)で,この値は,高特性熱電材料 Bi₂Te₃ の値(4.0×10⁻³ Wm⁻¹K⁻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 $-3 \text{ kmol}^{-1}(298 \text{ K})$ 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 -Na₂MgPbが,900 K以上ではY-Na₂MgPb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 K における電気抵抗率は 0.39 mΩcm で,490 K まで増加した後,490 K と 523 K で急激に減少した(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.



Fig. 3 Molar volume (a) and electrical resistivity (b) of Na_2MgPb .

(3) Na₂Mg₃X₂, X=Sn,Pb \succeq Na₄Mg₄Sn₃

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.

Na₂Mg₃Sn₂の結晶構造はMg₅Ga₂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-Sn₆八面体と Na-Sn₄四面体, お よびMg原子を中心とした Sn 原子で構成さ れる Mg-Sn₄ 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. Na₄Mg₄Sn₃ の結晶構造は, Na-Sn₆八面体と Mg-Sn₄四面 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 .

 $Na_2Mg_3Sn_2 \ge Na_4Mg_4Sn_3, Na_2Mg_3Pb_2 \mathcal{O}$ 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, $Na_2Mg_3Sn_2 \ C|$ **5**.4×10⁻⁴ Wm⁻¹K⁻² (500 K), $Na_4Mg_4Sn_3 \ C|$ **1** $4.2 \times 10^{-4} \ Wm^{-1}K^{-2} \ (600 \ K),$ 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(4.0×10⁻³ Wm⁻¹K⁻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 $Na_2Mg_3Sn_2$ (a), $Na_2Mg_3Sn_2$ (b), and $Na_2Mg_3Sn_2$ (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 Mg2Si 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.Mg2Si 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 Mg2Si 粉末とほぼ同じ 400 μ 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、 粒子表面あよび内部に、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 Mg2Si 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で、 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 Mg2Si 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 Mg2Si 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 Mg2Si 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 Mg_2Si grains: low-magnified image (a) and high-magnified image (b).

(5) 謝辞

Na2MgSn および Na2MgPb 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,Na2Mg3X2,X=Sn,Pb と Na4Mg4Sn3 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.Mg2Si 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)

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

DOI: 10.1021/ic500466w

<u>T. Yamada</u>, <u>H. Yamane</u>, 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

<u>T. Yamada</u>, H. Itahara, <u>H. Yamane</u>, Preparation of micro-porous Si particles from Mg₂Si powder, Materials Letters, 査読有, 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, 査読有, 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, 査読有, Vol.22, 2012, pp.189–192.

DOI: 10.1016/j.intermet.2011.11.002

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

pp.4810-4816. 平成 24 年度秋季大会(第 110 回講演大会), DOI: 10.1016/j.intermet.2011.11.002 2012年11月20日,草津市 山田高広, 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, Mg2Si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 月19日,長久手市 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, UMRS-International 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, 名古屋市 Synthesis and characterization of novel sodium magnesium stannides ,International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of 9月19日,名古屋市 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 月13日,松山市 学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 20 日, 京 田辺市 石山亮, <u>山田高広</u>, <u>山根久典</u>, Na₂Mg₃X₂ (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, 日,京都市 2013年9月5日,長野市 〔産業財産権〕 山田高広,池田卓史,山根久典, Na2MgPbの 結晶構造と構造相転移,日本セラミックス協 出願状況(計1件) 会第26回秋季シンポジウム, 2013年9月5 日,長野市 T. Yamada, R. Ishimaya, H. Yamane , 権利者:同上 種類:特許 crystal structures. Synthesis, and thermoelectric properties of Na-Mg-Sn 番号:特願 2012-128452 compounds, The 32nd International 出願年月日:24年6月5日 Conference on Thermoelectrics (ICT2013), 国内外の別:国内 2013年7月2日, Kobe, Japan 6.研究組織 石山亮, <u>山田高広</u>, <u>山根久典</u>, Na₂Mg₃X₂(X = Sn, Pb)の合成と結晶構造および電気的特性, (1)研究代表者 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 研究者番号:10358260 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 (2)連携研究者 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 研究者番号: 20191364 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 <u>山田高広</u>, 板原浩, <u>山根久典</u>, Mg₂Si からの多 孔質 Si 粉末の合成,粉体および粉末冶金協会

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 T. Yamada, V. L. Deringer, R. Dronskowski, H. Yamane, Synthesis, crystal structure, and thermoelectric properties of Na₂MgSn, 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, 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 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 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 名称: MgxSi 系多孔体及びその製造方法 発明者:板原浩,山田高広,山根久典

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

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