

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560848

研究課題名(和文)シリサイド系熱電材料の高温高压合成

研究課題名(英文)High-pressure synthesis of silicide 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) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：排熱エネルギーを電気エネルギーに変換できる熱電変換材料が活発に研究されている。特に注目されているMg₂Siに対し、高压合成による新しい機能性の探索研究を行った。実験内容は、放射光施設での高压XRD実験、ピストンシリンダー装置での高压合成と合成物の熱電性能測定である。特に高压合成では試料のサイズが小さいので、測定装置の開発が不可欠である。

高压XRD実験からAgをドーブする場合は原料粉末のMgとSiと同時に仕込み、Mgの融点以下の温度で合成したほうが良いことが明らかとなった。熱電性能測定装置の開発にも成功し、その測定結果から、高压合成によりn型Mg₂Siがより真性の方向に進むことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Recently thermoelectric material has been studied actively because the material can recover waste heat energy as electric energy. Magnesium silicide (Mg₂Si) is expected as an ecological friendly semiconductor. We have researched new functional material by using high-pressure (HP) technique. In this study, HP X-ray diffraction (XRD) at synchrotron radiation facility, HP synthesis by using piston cylinder equipment, and thermoelectric measurement were performed. Furthermore the equipment of thermoelectric measurement for small samples was developed.

The result of HP-XRD study suggested it is difficult for the powder of Mg₂Si to replace Ag with Mg under pressure. A mixture of Mg, Si, and Ag powders were reacted below melting point of Mg. Therefore, the mixture were used in the HP-synthesis at 1 GPa for 12 hrs. The result of thermoelectric measurements expects HP technique advance the conduction type of Mg₂Si from n-type to intrinsic.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：熱電材料 高压合成 放射光 シリサイド

1. 研究開始当初の背景

エネルギーの有効利用の一環として、廃熱等の熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換の研究が盛んになっている。たとえば自動車の高温の排気ガスと室温との温度差を利用して電気エネルギーを取り出す方法はすでに一部で実用段階の研究がなされている。しかしながら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。一方、高価で稀少なレアメタル等の金属元素は資源が限られているうえに、特定の産出国に偏在していることから、輸入が不安定になる危険性がある。資源の少ないわが国では、それらの稀少元素を使うかわりに安価で豊富に入手できる「ユビキタス元素」を使用して高性能の材料を開発することが国を挙げての方針となってきた。さらに、いくら熱電性能が高くとも用いる材料元素が人体にとって無害でなければ将来的に受け入れられない。そこで当研究室では近年これらの要求に答えるべく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。本研究課題の研究対象である熱電変換材料の開発もその一端である。

近年、東京理科大学の飯田教授らによりシリサイド系のマグネシウムシリサイドの熱電素子としての開発が積極的に行われ、手のひら大の廃熱発電材のモジュール化に関する報道がなされた。環境にやさしい元素による熱電モジュール化成功のニュースは非常に注目すべきものであるが、その効率は決して高い値であるとは言い難い。これは、図1の主な熱電変換材料の熱電性能の温度依存性に示したようにもともと Mg_2Si は *n* 型であり、安定した *p* 型 Mg_2Si が開発されていない現状では *n* 型のみを用いたモノレグモジュールとしてでしか実用化できないため、その発電効率は低くまた生産効率も悪い。

より高効率で価格的にも安定したモジュールを開発するためには、*p* 型 Mg_2Si の開発が非常に重要なファクターとなっている。

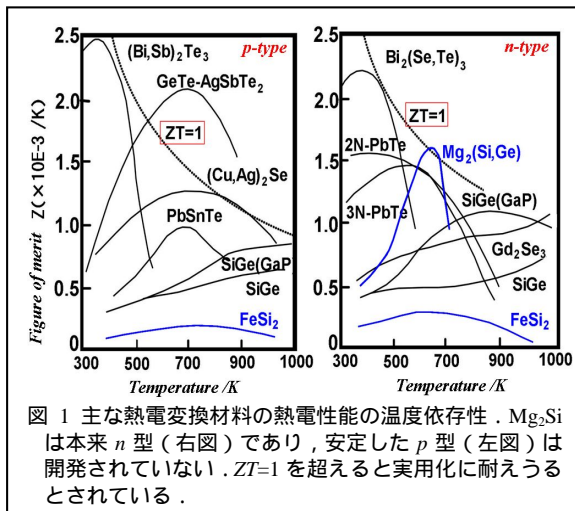


図1 主な熱電変換材料の熱電性能の温度依存性。 Mg_2Si は本来 *n* 型(右図)であり、安定した *p* 型(左図)は開発されていない。 $ZT=1$ を超えると実用化に耐えうるとされている。

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。そこで本研究を遂行するにあたり、放射光施設における高温高压 X 線回折(XRD)実験を活用することで、その構造物性の詳細を明らかにしていくとともに、高温高压下での反応状態を調べることで、高压合成の条件(圧力や温度、保持時間、昇温・降温速度など)を探索する。その高压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。高压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。そこで上記の放射光実験や試料の高压合成を実施しながら測定装置の開発をすることも目的の一つとする。

そして最終的には、高効率の熱電モジュール開発に不可欠な *p* 型 Mg_2Si の合成することを本研究の目的としている。

3. 研究の方法

(1)基礎物性の取得

まずは、現状のシリサイド系熱電材料で最有力候補である Mg_2Si の基礎データを収集することに重点を置く。 Mg_2Si の合成が困難な要因として、 Mg の沸点(1363K)と Mg_2Si の融点(1358K)が近く、 Mg 蒸発による組成のずれ、 Mg 粉末による粉塵爆発の危険、不純物の混入などが考えられる。また、 Mg が酸化することで合成物が劣化する問題もある。常圧の合成では石英管中に真空封入して高温で反応させることで組成の微妙な調整を行い、*p* 型化を目指した Ag の置換量に対する試料の合成実験と、水素還元型の電気炉により還元雰囲気化での合成実験を実施しながら、それらにより得られた合成物質の結晶構造及び熱電特性の測定を行う。

(2)放射光実験による高压合成条件の探索

高压合成により、新しい機能を有した熱電材料開発を目指すのだが、その合成条件は、ドーパントの量だけでなく、合成する時の圧力や温度、保持時間、昇温・降温速度など様々な高压合成条件のパラメータがある。そこで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 での高压 XRD 実験を行う。実験は NE5 ビームラインに設置してある高压 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。

現在開発が求められている *p* 型 Mg_2Si の合成を目指すためには、そのための置換元素を Ag だけでなく他の置換元素も考慮しながら最適な置換元素の探索を行う。

(3)高压合成

得られた常圧下での最適な合成条件を基にして、ピストンシリンダー装置での高压合

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ことを特徴としている。この装置は岡山大学地球物質科学研究センター (ISEI) に既設されており、共同利用研究の制度を活用して合成を実施する。

(4) 熱電性能測定の開発

ピストンシリンダー装置により高圧合成の試料としては大きなサイズを得ることが可能であるが、それでも 5 mm 程度である。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。装置開発した装置の校正を市販装置による測定結果と比較することで行い、その後、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) 高圧 XRD 実験の結果

出発試料としては、試薬の Mg_2Si 粉末だけでなく Mg と Si の混合粉末で、それらに対して置換物質 Ag を 0.1 at% ~ 5 at% 置換した試料を準備した。それらの試料において様々な圧力で実験を行い、その基礎構造物性を明らかにしてきた。圧力が 1 GPa の結果を図 2 に示す。 Mg_2Si を出発試料とした場合、 Mg_2Si の融点以下の 773 K でも試料が分解し Si や MgO からの回折線が出現した。 Ag を添加した場合はその温度よりも低い温度で分解が始まったが、 Ag と Mg が置換されるのではな

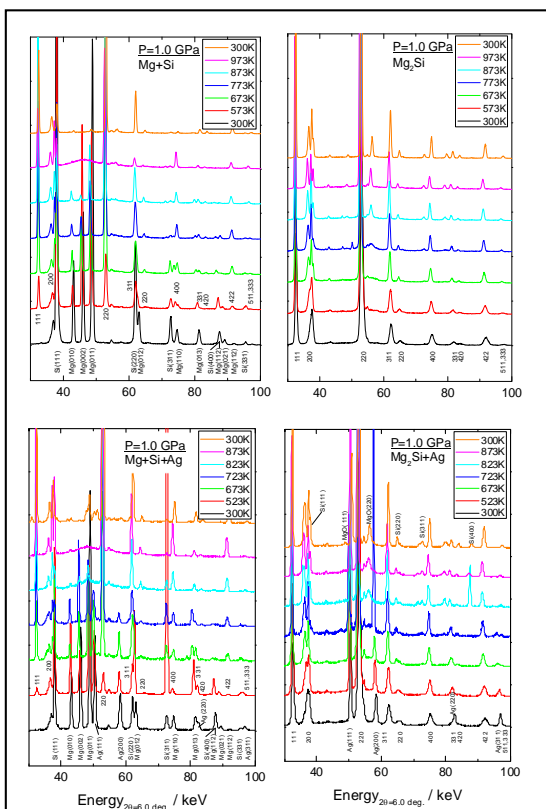


図 2 PF-AR での圧力 1 GPa における高温 XRD 実験結果。出発試料は Mg_2Si 粉末、 Mg と Si 混合粉末で p 型化を考慮した Ag を置換した試料を準備。

く別の化合物を合成された。この結果は、高純度の Mg_2Si は安定な状態であり、その状態から置換することは困難であることを示唆する。一方、出発原料を Mg と Si の混合粉末とした高圧 XRD 実験の結果では、 Mg の融点以下の 573 K で既に Mg_2Si からの回折線が出現している。また Ag を入れた試料の場合では、昇温とともに Ag の回折線が減少しながら Mg_2Si が合成されるので、 Ag が Mg と置換された構造になっていると予想された。この温度領域は Mg と Si は固体なので、高圧合成の場合、低い温度領域での固相反応で試料が合成されることが明らかとなった。

(2) 高圧合成実験

高圧 XRD 実験の結果を考慮して最適な高圧合成条件を設定し、ピストンシリンダー装置で合成を実施し、合成物の XRD 実験によりその反応状態を確認した。試料容積が大きいため合成時間が予定よりも長くする必要があり、仮焼結の手法を組み合わせることで効率的な合成法の確立が出来た。

(3) 熱電性能測定装置の開発

高圧合成した試料のサイズが限られているため、そのサイズでも測定可能な熱電性能測定装置の開発は不可欠である。開発した測定用の治具を図 3 に示す。パイロフェライト製の測定治具にはあらかじめ熱電性能測定用の 4 本の配線と温度測定および示差熱測定用の熱電対が埋め込まれており、人的誤差が生じにくい構造とな

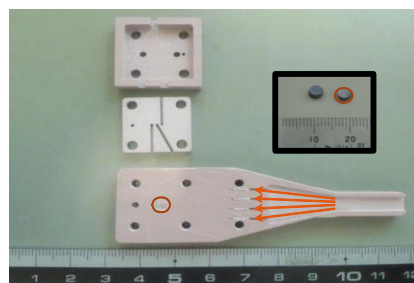


図 3 熱電測定用具。試料を配置する基板にはあらかじめ 1 mm 間隔で測定用の配線がなされており、試料サイズ 4 mm 程度あれば測定可能である。上の蓋内部には試料の温度測定および示差熱測定用の熱電対が埋め込まれており、試料をセラミックねじで挟み込んで固定する。

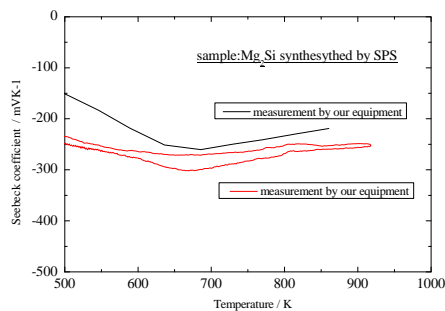


図 4 開発した測定用具の校正実験。SPS 焼結により得られた Mg_2Si を熱電特性評価装置 ZEM-3 (アルバック理工製) および開発した装置で測定したゼーベック係数の比較。

っている。測定する際には、試料表面および配線表面を研磨し、蓋をセラミックねじで固定することで試料を保持する。この治具の開発の結果、測定誤差が格段に小さくなり、高精度を有した実験が可能となった。実際にこの治具を使用して測定したゼーベック係数の結果を図4に示す。用いた試料はSPS焼結により得られた焼結体で、同じ試料を熱電特性評価装置 ZEM-3(アルバック理工製)で測定した結果と合わせて表示している。温度の制御方式に違いがあるため多少違いがあるものの、許容範囲の測定結果が得られた。

(4) 高圧合成試料のゼーベック係数

高圧合成された試料のゼーベック係数の測定結果を図5に示す。試料はMg粉末とSi粉末を1GPaで12時間高圧合成したもので、出発試料のSi粉末の平均粒径が5.65 μm と1.36 μm を使用した。測定の温度範囲は973Kまでで、室温からの昇温・降温サイクルで約12時間を要している。図5は数サイクルの測定結果であるが、双方とも非常に安定していることが分かる。Si粒径の違いによってゼーベック係数の値が異なる原因は解明できていないが、その要因の一つとして反応の進み具合が関係していると考えられる。合成条件での反応状態を高圧XRD実験により調べてみると、5.65 μm の方の反応速度が速いことが明らかとなった。また高圧合成した試料のXRD実験で出発試料の未反応物からの回折線を比較しても同様の結果となった。詳細は更に研究を進めていく必要があるが、実験事実として高圧合成でMg₂Siを完全に反応させると、ゼーベック係数が小さくなる(p型Mg₂Siに近づく)ことが明らかとなった。p型Mg₂Siに関しては、Agドーブを中心に高圧合成の研究を遂行し、本研究期間内で合成条件を確立する段階までには到達しており、今後はその条件で高圧合成した試料の熱電性能を評価することになる。

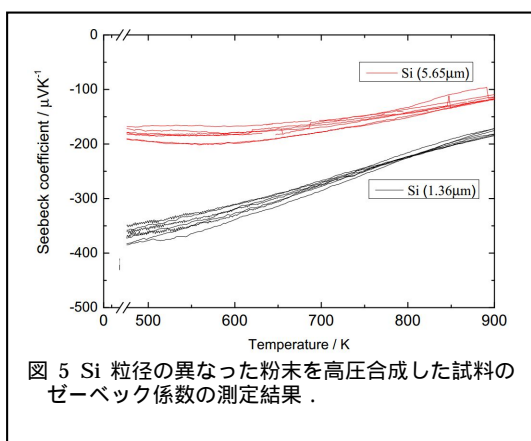


図5 Si粒径の異なった粉末を高圧合成した試料のゼーベック係数の測定結果。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4件)

Y.Imai, Y.Mori, S.Nakamura, K.Takarabe, “Energetic consideration of the conduction type of Mg₂Si doped with Cu, Ag, or Au using first-principle calculations.”, J. of

Alloys and Compounds, **549**(2013) 175–178. DOI:10.1016/j.jallcom.2013.12.015 査読有 Y.Mori, Y.Kaihara, S.Nakamura, T.Yoshino, K.Takarabe, “High-pressure X-ray diffraction study and thermoelectric measurements of Mg₂Si”,

Phys. Stat. Sol. (c), **10**(2013) 1847-1849. DOI: 10.1002/pssc.201300404 査読有

Y.Imai, Y.Mori, S.Nakamura, K.Takarabe.

“Energetic Prediction of Mg₂Si-Ca₂Si Pseudobinary System using First-Principles Calculations.”, J. of Alloys and Compounds, **558**(2013) 179-187 査読有

DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.12.083

Y.Imai, Y.Mori, S.Nakamura, K.Takarabe.

“Energetic consideration of the conduction type of Mg₂Si doped with Cu, Ag, or Au using first-principle calculations”, J. of Alloys and Compounds, **549**(2013) 175-178

DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.09.026 査読有

〔学会発表〕(計 9件)

Y.Kaihara, Y.Mori, T.Yoshino, K.Takarabe, “Thermoelectric measurement of Mg₂Si synthesized under pressure”, 51st EHPRG, 2013/09/01-09/06, London, UK.

Y.Mori, Y.Kaihara, S.Nakamura, K.Takarabe, “High-pressure X-ray diffraction study and thermoelectric properties of Mg₂Si”, APAC-Slicide 2013, 2013/07/27-07/29, Tsukuba, Japan.

S.Nakamura, Y.Mori, K.Takarabe, “Study on sintering effects on Grain size, electrical resistivity and Seebeck coefficient of thermoelectric Mg₂Si”, APAC-Slicide 2013, 2013/07/27-07/29, Tsukuba, Japan.

Y.Mori, Y.Kaihara, K.Takarabe, “X-ray diffraction study of Mg₂Si and Ag-doped Mg₂Si under pressure”, 24th AIRAPT, 2013/07/07-07/12, Seattle, USA.

Y.Mori, Y.Kaihara, T.Yoshino, S.Nakamura, K.Takarabe, “High-pressure synthesis of Mg₂Si thermoelectric material”, 32nd ICT, 2013/06/30-07/04, Kobe, Japan

S.Nakamura, Y.Mori, K.Takarabe, “Sintering without grain growth for Mg₂Si Thermoelectric Devices”, 18th ISTMC, 2012/8/27-8/31, Salzburg, Germany

Y.Mori, K.Takarabe, T.Otani, Y.Imai, “X-ray diffraction study of Ag-doped Mg₂Si thermoelectric material under high-pressure and high-temperature” 15th HPSP 2012/7/25-7/27, Montpellier, France

〔その他〕ホームページ等

<http://www.das.ous.ac.jp/mori>

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