

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420728

研究課題名 (和文) エネルギー変換・貯蔵用Mg-14族系合金粉末の低温固相合成法の開発

研究課題名 (英文) Low temperature synthesis of Mg-14 group alloys for energy conversion / storage media

研究代表者

佐藤 正志 (SATO, MASASHI)

東海大学・工学部・教授

研究者番号：20459449

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) : 本研究では、従来の溶解法では作製困難であったMg系高融点材料 (Mg_2Si , Mg_2Ge) および化学的に類似した Mg_2Sn について、第3元素として水素を介在させた新たな粉末冶金法を開発し、その反応メカニズムについて検討を行った。これは溶解を伴わない低温下での固相合成法であり、従来の溶解法と比較すると700K以上もの飛躍的な低温合成が可能となった。本研究において得られた知見を積極的に用いることで、過酷な温度管理等による組成制御の必要性がなくなることから、同系材料の研究開発の裾野が広がるのではないかと期待される。

研究成果の概要 (英文) : Novel method on the solid state synthesis of Mg_2Si , Mg_2Ge and Mg_2Sn was developed as a hydrogen powder metallurgy. This provides possibly easy controlled of the composition of alloys even at temperature around 600 K, markedly lower than traditional melting methods.

研究分野：固相－気相反応

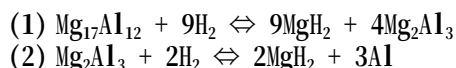
キーワード：シリサイド 低温合成 固相合成 水素 マグネシウム 固相－気相反応

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム (Mg) を主要構成元素とする化合物は、その豊富な地殻埋蔵量と軽量材料への要求から、多くの分野で研究開発が進められている。特に Mg と 14 族元素群との組み合わせによる合金系は、超電導材料、軽量構造材料、熱電変換材料、水素貯蔵材料、Li 電池用負極材料など、幅広い用途を網羅する多機能な材料系として期待が大きい。しかしながら、Mg は蒸気圧が非常に高いことから、伝統的な溶解法による合金作製では組成制御が困難である。特に Li イオン 2 次電池の負極材料や熱電変換半導体材料として注目されている Mg_2Si は、融点 (1358 K) と Mg の沸点 (1363 K) との間にほとんど差がないことから、溶解法による温度・組成管理は過酷であり、低温における新たな合成法が求められている。

最近の研究開発動向では、高圧を印加することで溶解温度の低下を目指す研究が主流である。約 1000 K 付近にまで合成温度を低温化することには成功しているが、1 GPa レベルの高圧を必要とするなど、特殊な極限環境下でのみ可能な手法の域を脱していない。

当研究グループでは、Mg 系合金を水素吸蔵材料として研究を継続してきた。その中で、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 金属間化合物について、相分離を介するつぎのような 2 段階の水素吸収・放出反応が可逆天気に起こることを見出した。



この反応は 600 K 付近の比較的低温で引き起こされることから、Mg-Al 系と化学的に類似した Mg-14 族元素系化合物の合成に利用できるのではないかと考えた。実際、試験的に Mg と Si 粉末を混合し、623 K において水素への暴露・真空への暴露を繰り返したところ、サイクルを重ねるごとに Mg_2Si 相が成長することを確認した。

類似した現象として、永久磁石の微細化工程として利用されている HDDR 現象があるが、本研究における現象は、飛躍的な反応温度低下があり、その反応機構には全く違うものが隠されていると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、新しい「水素を利用した粉末冶金法」として、水素吸収または放出反応を駆動力とした合金合成法を開発することを目的とした。特に Mg 基を有する合金系の中から、高融点材料である Si および Ge との組み合わせ、比較的融点は低いが同じく 14 族元素である Sn との組み合わせを選択した。Mg とこれら 14 族元素との混合粉末について、Mg が水素を吸収・放出することに伴って合金化が進行する過程を熱力学的平衡および反応速度論的な見地から観察・定量的に整理し、水素を利用した合金合成法概念と設計指

針を提示することを目指した。

3. 研究の方法

水素を介在させた新たな固相合成法により、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge の高融点合金および化学的に類似した Mg_2Sn 合金の合金化機構の提案と材料設計指針の提示を目指し、つぎの 3 つのアプローチで研究を行った。

(1) 繰り返し水素吸収・放出反応による合金相の成長: Mg 粉末と Si、Ge、Sn の 14 族元素群とを組み合わせ、高圧容器系内を高真空にした後、系内に水素ガスを供給して水素暴露・真空暴露を繰り返し、XRD において相を同定した。このとき、出発原材料の粉体を分級し、得られる合金資料の粒度分布を測定することにより、合金粒径制御の可能性についても探索した。

(2) Mg-H 系の圧力-組成等温線の作成: Mg が水素を吸収または放出しながら合金化が進行すると考えられることから、混合粉末中の Mg の圧力-組成等温線を作成し、繰り返し水素吸収・放出に伴う水素吸収量ならびに熱力学的な特性の変化を定量的に整理した。

(3) Mg の水素吸収量・放出量と合金化との関係: 圧力-組成等温線を基に、混合粉末内における Mg の水素吸収量ならびに放出量を厳密に制御しながら、水素球種量または放出量の異なるサンプルを作製し、各ステップにおける合金化の過程を追跡した。具体的には XRD による相の同定のほか、SEM-EDX、EPMA を利用した元素マッピングによる合金化過程を観察した。

(4) 合金化の反応速度論的研究: Mg の水素吸収に伴う圧力減少を時間分割によって水素吸収量を同定し、水素吸収速度を得た。異なる温度で水素吸収速度を測定することで、アレニウスプロットを作成し、純 Mg-H 系の反応速度と比較をしながら、合金化に関わる活性化エネルギー変化についての知見を得た。

4. 研究成果

本研究において、つぎの結果が得られた。

(1) Mg と Si、Ge、Sn のいずれの組み合わせにおいても、600 K 程度の低温下で原材料粉末に水素雰囲気暴露・真空暴露を繰り返すことで、金属間化合物相が徐々に成長していくことが明らかとなった。例として、Mg と Si の混合粉末に水素暴露・真空暴露を繰り返した試料の XRD 図を図 1 に示す。

また、得られる金属間化合物粉末については、その粒径が 14 族元素の原材料粉末粒径に強く依存することが分かった。これは、合金形成時に 14 族元素粉末粒子表面から Mg が吸着・侵入さらに拡散しながら金属間化合物

相を形成していく合金化機構を反映しているものと考えられ、予め原材料の粉体粒径を選択しておくことで、得られる金属間化合物の粒径を当該反応で制御することが出来ることが確認された。図2にはこれら反応モデルの概念図を示した。

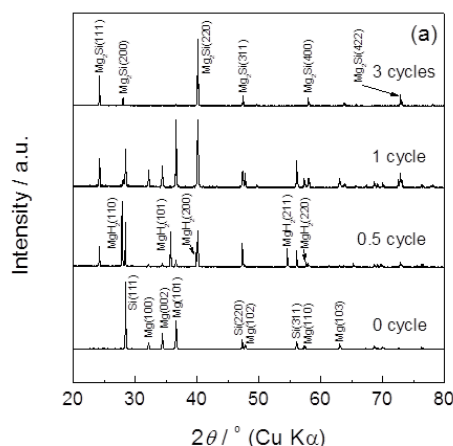


図1 623 K で水素暴露・真空暴露を繰り返した 2Mg+Si 粉末の粉末 XRD プロファイル

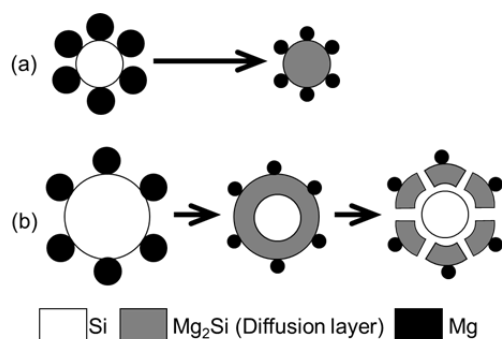


図2 水素暴露・真空暴露による Mg_2Si 粉末粒子の生成モデル (a) 原料 Si が小さい場合 (b) 原料 Si が大きい場合

(2) 金属間化合物の形成が、Mg への水素吸収・放出を伴いながら進行することから、原材料混合粉末中の Mg を基準として水素吸収量と放出量を定量的に調べ、圧力-組成等温線を作成した。Mg といずれの 14 族元素との組み合わせにおいても、Mg が水素化合物を形成する際のプラトー圧力には大きな差異は見られなかった。

一方、最大水素吸収量は、純 Mg では $\text{H}/\text{Mg}=2$ であるのに対し、14 族元素との混合粉末においては、 $\text{H}/\text{Mg}=0.66$ となって Mg への水素吸収量が急激に減少しており、粉末 XRD 測定の結果、14 族元素との金属間化合物が形成されていることが分かった。更に、水素吸収・放出を繰り返すほど、水素吸収量および放出量が低下することが分かった。 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sn のいずれの金属間化合物も水素を吸収しな

いことが知られていることから、水素雰囲気暴露・真空暴露を繰り返すことで最大水素吸収量が減少していくことは、金属間化合物相が成長していく結果と良く一致していると考えられる。

(3) 得られた圧力-組成等温線を利用して、原材料混合粉体内における Mg の水素吸収量ならびに放出量を厳密に制御しながら、水素の吸収または放出に伴う合金形成の過程を系統的に追跡した。

Mg への水素吸収量が異なる試料を作製し、粉末 XRD によって相の同定を行った結果、反応の初期段階では Mg 相、Si 相、 MgH_2 相の混合相が確認され、Mg への水素吸収反応が支配的であることが示唆された。

一方、反応の中期から後期にかけては、 MgH_2 相の成長が殆ど見られず、むしろ割合が小さくなり、同時に金属間化合物相の成長が確認された。このことから、

- 1) $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$
- 2) $2\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si}$

という 2 つの化学反応が同時に進行していることが明らかとなった。これは、他の 14 族元素と Mg との組み合わせにおいても同様であった。

(4) 異なる温度において合金形成反応を時間分割的に追跡し、合金形成速度をアレニウスプロットとして整理を行った。

その結果、水素の介在によって固相合成される当該反応では、従来の溶解法によって合成される反応と比較して、その合金形成に関わる活性化エネルギーが約 40% 程度にまで小さくなることが分かった。この大幅な活性化エネルギーの減少は、飛躍的な低温下で進行する合金化反応の結果と強い相関があるものと考えられる。

以上から、水素が雰囲気として介在することで、Mg に水素が吸収され、Mg が微粉化・清浄表面の露出が起り、エリンガムの原理によって雰囲気中の酸素分圧を低下させ、その低酸素分圧雰囲気が更に 14 族元素粒子表面の酸素を脱離させるというサイクルにより、清浄表面を有する Mg と 14 族元素の表面が接触して金属間化合物形成反応を促しているのではないかと考えられる。即ち、水素が介在することで出現する圧倒的な低温下での合金形成反応は、元素表面同士の電子授受を阻害している酸化物表面を間接的に除去することに起因していると考えられる。

従来の溶解法では作製困難であった高融点材料の新たな低温固相合成法を提案し、その反応メカニズムについてモデルを提示した。特に Mg_2Si は希少元素を用いない熱電変換材料等として注目をされており、本研究において得られた知見と合成法を積極的に用

いることで、過酷な温度管理等による組成制御の必要性がなくなることから、同材料の研究開発の裾野が広がるのではないかと期待することができる。

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3件)

- ① 佐藤 正志、鈴木 義人、樋口 昌史、浅香隆、Wilfried Wunderlich、マグネシウム-14 族系金属間化合物の低温固相合成、Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan、査読有、21 巻、2014、401-404
- ② Wilfried Wunderlich、Yoshihito Suzuki、Naoto Gibo、Takahiro Ohkuma、Muayyad Al-Abandi、Masashi Sato、Atta Ullah Khan、Takao Mori、Thermoelectric properties of Mg_2Si produced by new chemical route and SPS、Inorganics、査読有、Vol.2、2014、351-362
Doi:10.3390/inorganics2020351
- ③ Wilfried Wunderlich、Masashi Sato、Yoshihito Matsumura、Processing and Thermoelectric Properties of new Si- / Se- / Sn-based Intermetallics、Materials Science Forum、査読有、Vol.879、2016、2131-2137
Doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2131

〔学会発表〕(計11件)

- ① 鈴木義人、樋口昌史、浅香隆、W. Wunderlich、佐藤正志、密閉型水素粉末冶金法による Mg_2Si の低温合成、公益社団法人日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月、鹿児島
- ② 鈴木義人、佐藤正志、樋口昌史、浅香隆、W. Wunderlich、水素を利用した Mg-IVB 系金属間化合物の低温合成、2014 年秋季第 75 回応用物理学会学術講演会、2014 年 9 月、札幌
- ③ 鈴木義人、佐藤正志、樋口昌史、浅香隆、W. Wunderlich、水素を利用した Mg-Si 系金属間化合物の低温合成、日本金属学会 2014 年秋期大会、2014 年 9 月、名古屋
- ④ W. Wunderlich、浦川亮一、鈴木義人、佐藤正志、カン・アタ、森孝雄、 $Mg_2(Si, Ge, Sn)$ 粉末の低温固相合成とその焼結体の評価、2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月、神奈川
- ⑤ 浦川 亮一、樋口 昌史、浅香隆、W. Wunderlich、佐藤正志、水素を利用した Mg_2Ge 金属間化合物の低温合成および挙動観察、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 2015 年 9 月、名古屋

- ⑥ 安田仁、鈴木義人、樋口昌史、浅香隆、佐藤正志、水素を利用した Mg_2Si の低温固相合成挙動、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月、名古屋
- ⑦ Masashi Sato、Yoshihito Suzuki、Masashi Higuchi、Takashi Asaka、Hydrogen Assists the Solid-State Reactions of Mg-Si, Ge and Sn Systems、第 25 回日本 MRS 年次大会、2015 年 12 月、横浜
- ⑧ 安田仁、樋口昌史、浅香隆、W. Wunderlich、佐藤正志、Si 廃棄物を用いたナノサイズ Mg_2Si の合成と電気化学的 Li 吸蔵特性、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月、新潟
- ⑨ 安田仁、樋口昌史、浅香隆、W. Wunderlich、佐藤正志、Si 廃棄物を用いた多孔質 Si の作製、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月、新潟
- ⑩ Wilfried Wunderlich、Masashi Sato、Segregation at Grain Boundaries in Sintered Mg_2Ge Influence Thermoelectric Properties、Satellite-Workshop of Thermec: Integrated Computational Grain Boundary Engineering-the role of segregation、Graz、May 29th、2016
- ⑪ Wilfried Wunderlich、Masashi Sato、Yoshihito Matsumura、Processing and thermoelectric properties of new Si- / Se- / Sn-based intermetallics、Thermec 2016 International Conference on Processing and Manufacturing of Advance Materials-Processing, Fabrication, Properties, Applications、Graz、May 29th、2016

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 正志 (SATO, Masashi)
東海大学・工学部・教授
研究者番号：20459449

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

鈴木 義人 (SUZUKI, Yoshihito)
安田 仁 (YASUDA, Masashi)