

受入年度 平成 27 年

課題名 Mg₂Si 熱電材料の高温高圧合成

共同研究員氏名 森 嘉久

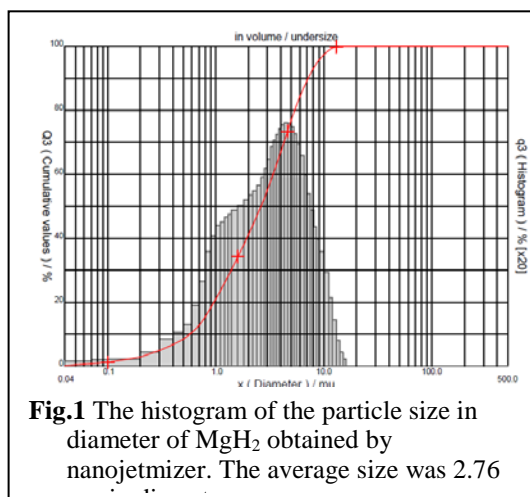
所属・職名 岡山理科大学 教授

受入教員 芳野 極 准教授

近年、低炭素社会実現にむけた取り組みの1つとして、排熱エネルギーの有効利用が注目されている。排熱エネルギーを電気エネルギーとして回収する熱電材料において、Mg₂Si 熱電材料は、その無毒性と豊富な埋蔵量により、環境低負荷な熱電材料として特に注目されて研究が盛んになされている。Mg₂Si 材料を合成する際、その相図を確認すると、Mg の沸点 (1363K) と Mg₂Si の融点 (1358K) が高温領域で近接しているため、合成中に Mg が蒸発することによる組成のずれる可能性がある。また原材料の Mg は、粉塵爆発の危険性があるため、良質な Mg₂Si 材料を合成することは非常に困難である。そこで本研究課題の目的は、惑星物質研究所にあるピストンシリンダー装置を使用して、優れた熱電性能を有する Mg₂Si の高圧合成をすることである。昨年までの共同研究の結果、良質な Mg₂Si 熱電材料の合成に高圧合成が有用であることが明らかとなり、いくつかのレポートもしくは国際会議等で報告してきた。課題としては、完全な高圧合成が出来ずに、その未反応物が酸化することで試料の劣化を招くことがあげられる。そこで平成 27 年度の研究課題としては、高圧合成における未反応物を減らすことを目標として研究を実施した。

これまでの放射光施設 (PF-AR) における高温高圧 X 線回折実験の結果から、Mg の融点 (923K) 以下の低温領域で合成する方が Mg の酸化を防ぐことが明らかとなっているので、ピストンシリンダー装置での合成は 673K 付近を合成温度として実験した。その合成温度は固相反応となるので、試料粉末の状態も合成に大きく寄与することが明らかである。Si 粉末に関してはナノジェットマイザを用いればサブミクロン径の試料準備することは可能であるが、Mg 粉末に関しては粉塵爆発の危険性があるため、入手可能な Mg 粉末 (粒径サイズは 60 μ 程度) を購入して合成実験を実施した。結果としては、長時間合成しても粉末粒径が大きいため未反応物を無くすることは出来なかった。そこで今年度は、Mg 粉末の代わりに MgH₂ 粉末を出発原料として高圧合成を実施した。

MgH₂ 粉末は水分に触れると Mg(OH)₂ 水酸化物に変化するが、それ以外は空気中でも安定な材料なため、Fig.1 に示すようにナノジェット



マイザーで平均粒径 $2.76\ \mu\text{m}$ の微粉末を得ることが可能となった。これで固相反応はこれまで以上に進むと考えられるが、水素放出温度が常圧で 623K 程度なので、これまでよりも高温に合成温度を設定しなければならない。その合成温度は放射光施設での X 線回折実験により 973K に設定した。

ピストンシリンダー装置での高压合成は、5mm ϕ で高さ 2mm のディスクを 5 枚準備し、BN カプセルに入れて、1GPa まで昇圧、973K まで昇温、合成時間を保持、常圧まで降圧、常温まで降温の手順で合成した。

合成物の表面写真を Fig. 2 に示す。顕微鏡で確認すると Mg や Si 粉末の未反応物がほとんど見受けられず、XRD の実験結果からも、未反応物からの MgO の出現がかなり抑制されていることが明らかとなった。

合成された試料に対する熱電性能測定は全て実施していないが、結果としてはこれまでの高压合成により出来た Mg_2Si と同等の熱電性能を有することは確認出来た。

ただし、合成中に水素が抜けて空気中の酸素と結合して水が合成されると考えられ、その水によるミクロな空間が試料内に形成されていることも予想されるので、その様子を電子顕微鏡等で観察し、熱電性能のその空隙量の違いによる変化などを調べる必要がある。

以上のように今年度の共同研究としては、出発試料を Mg から MgH_2 粉末に変えたときの違いを調べ、これまでの懸案であった Mg の酸化を抑制することに成功した。

今後の研究としては、酸化の課題に進展が見られたものの完全に酸化を防いではないので、まず酸素の供給源を調べる必要がある。放射光施設での高压 XRD 実験において試料容器を BN カプセルから NaCl カプセルに変更した結果、Mg の酸化が抑制されることが明らかとなったので、ピストンシリンダー装置での高压合成においても BN カプセルを NaCl カプセルに変更して合成実験する必要があると考えている。

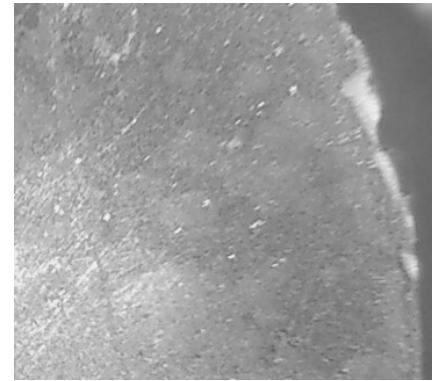


Fig.2 Surface photograph of Mg_2Si synthesized under pressure.