

ケイ化マグネシウム熱電変換素子作製のための 簡易な反応焼結手法の開発

山本佳嗣*

Development of a Simple Reaction Sintering Method for Fabrication of Magnesium Silicide Thermoelectric Device

Yoshitsugu YAMAMOTO

To synthesize an Mg_2Si ceramics, Mg and Si powder mixed with the mole ratio of 2:1 was heat-treated in alumina crucible sealed in an inert atmosphere. The dense sintered body was obtained, and it was crushed and powdered for XRD. From the XRD pattern, it was found that unreacted Si phase was included in the body, and this suggests the evaporation of Mg caused by incompletely sealing of crucibles during heat-treatment. The obtained body showed the thermoelectric properties of n-type. The unreacted Si was considered to degrade the thermoelectric performance of this material.

Key words: Magnesium Silicide, Thermoelectric Material, Reaction Sintering Method, Seebeck Effect, Use of Energy

1. はじめに

ケイ化マグネシウム (Mg_2Si) 熱電変換素子は、200~600 °C 程度の中温領域において性能を発揮する代表的な熱電変換材料であり、軽量である等の特長から、自動車等の移動体の排熱を有効に活用できる材料として期待されている^{1,2)}。

一方、シリコン (Si) とマグネシウム (Mg) を熱処理して Mg_2Si を合成しようとする、Mg が合成温度付近で酸化及び蒸発してしまい、合成が不可能となる。これを避けるため、高真空状態を保ちながら、不活性ガス (アルゴン (Ar)) とともにガラス管に封入したうえで熱処理を行う等といった工夫が必要となる³⁻⁷⁾が、この合成の困難さが、 Mg_2Si の価格を引き上げる一因ともなっている。

また、このようにして得られる Mg_2Si は非常に脆い粗粒体であるが、熱電特性を引き出し、素子

として用いるためには、焼結して緻密化する必要がある。この際も同様に、材料の酸化分解等を抑える必要があり、放電プラズマ焼結装置等といった特殊な装置を用いて作製を行うことが必要となる^{1,6)}。これもまた、 Mg_2Si 素子の利用が進みにくい理由の一つとなっている。

当所ではこれまで、量産に向く Mg_2Si の簡易製造法の開発を目指し、研究を行ってきた。その結果、窯業用坩堝に Mg と Si を入れて蓋を封止し、熱処理することで、特殊な装置を用いることなく、 Mg_2Si を合成することに成功している。またその際、熱処理条件 (主に冷却時の条件) を制御することで、合成反応と同時に焼結反応を進め、緻密な塊状体を得られる可能性を見出してきた。

そこで本研究では、市場化に向けたスケールアップを見越し、従来の窯業用設備を転用した簡易な合成手法を用いて、熱電特性を有する緻密な Mg_2Si 焼結体を作製することを試みた。

* プロジェクト研究課

2. 実験方法

2. 1 試料合成

市販の Mg 粉末と Si 粉末をモル比 2 : 1 となるよう秤量してアルミナ製 B1 坩堝（内径 46 mm × 高さ 36 mm, 容量 30 mL）に所定量（5 g 程度）投入し, Ar ガスで満たしたグローブボックス中に入れて坩堝内を Ar ガスで置換した. ボックス中でアルミナ製の蓋を被せ, PVP 糊で封止したうえでボックスから取り出し, さらに耐熱ボンドで封止して空気中で一昼夜, ボンドを固化させた. 図 1 に Ar 封入坩堝の概略図を示す.

坩堝を雰囲気制御可能な電気炉に入れ, 空気雰囲気または Ar 雰囲気下で, 900~1,100 °C の温度で数時間, 熱処理を行った. これにより, Mg が坩堝内で融解し, Mg 浴中に Si が溶解することで液相反応が進み, Mg₂Si の合成が可能となる^{2,6)}.

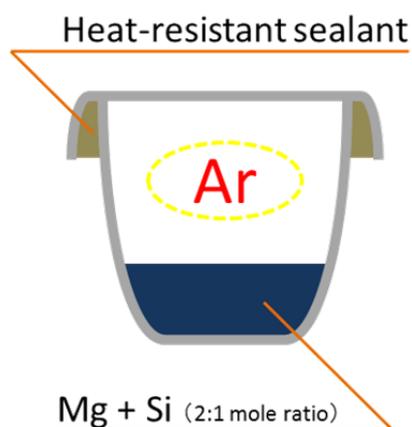


図 1 Ar 封入坩堝概略図

2. 2 試料の物性評価（結晶相同定, 密度測定, 熱電能測定）

冷却後, 得られた塊状試料をメノウ乳鉢で粉碎

し, 粉末 X 線回折測定により結晶相の同定を行った.

また, 塊状試料を所定の形状, サイズに切削・研磨した後, 既定の測定方法（JIS R 1634 : 「ファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法」）に基づき密度測定を行った. 浸漬媒にはアセトンを用いた.

熱電特性の評価には ULVAC 理工製の熱電特性評価装置 ZEM-3 を用い, 試料の Seebeck 係数を測定することで行った. Seebeck 係数 S [V/K] は試料内の高温部と低温部との温度差 ΔT [K] と, その温度差により高温部と低温部間に発生する電位差 E [V] を用いて $S = E / \Delta T$ で表され, 材料の熱電変換能を示すパラメータの一つである⁸⁾.

3. 結果・考察

3. 1 試料外観

炉内を Ar 雰囲気とし, 1,000 °C でそれぞれ 2, 4, 8 時間熱処理した後, 放冷した試料の外観を図 2 に示す. いずれの場合も, 青黒色の粗粒体が得られた. 熱処理温度を 1,100 °C に上げ, 4 時間処理後, 放冷した試料の外観を図 3 に示す. 粗粒感は減少したものの, 空孔が多く, 緻密体とはならなかった. そこで, 冷却時間を制御し, 1,100 °C で 4 時間熱処理後, 20 °C/時の速度でゆっくり冷却を行った. 得られた試料の外観を図 4 に示す. 放冷した試料とは異なり, 金属光沢を持つ青黒色の塊状試料が得られた. 1,050 °C で 4 時間熱処理後, 5 °C/時の速度で非常にゆっくり冷却した試料の外観を図 5 に示す. 冷却速度を遅くすることで, 粗粒感がほぼ見られない, 緻密で一様な塊状体を得ることができた.

一方, 炉内を空気雰囲気とした場合は, いずれも塊状の試料は得られず, 黒灰色の粉体となった.



図 2 Ar 雰囲気中 1,000 °C で所定の時間, 熱処理した試料の外観図



図 3 Ar 雰囲気中 1,100 °C で 4 時間熱処理後、放冷して得られた試料の外観



図 4 Ar 雰囲気中 1,100 °C で 4 時間熱処理後、20 °C/時で冷却して得られた試料の外観



図 5 Ar 雰囲気中 1,050 °C で 4 時間熱処理後、5 °C/時で冷却して得られた試料の外観

3. 2 試料物性

炉内を Ar 雰囲気とし、1,000 °C または 1,100 °C で熱処理後、放冷した試料の X 線回折パターンを図 6 に示す。1,000 °C で熱処理した試料は、ほぼ単相の Mg_2Si となっていることが確認された。

一方、熱処理温度を 1,100 °C に上昇させた試料

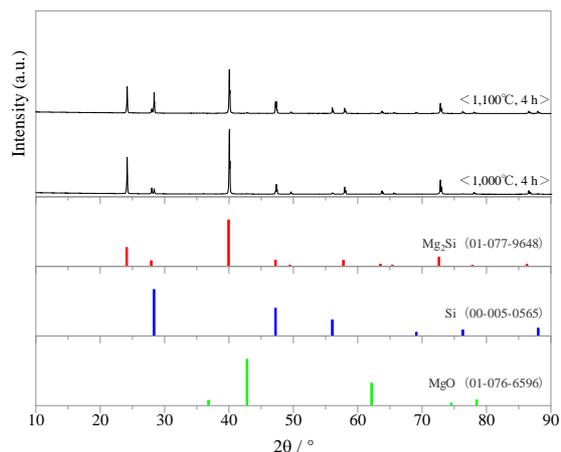


図 6 Ar 雰囲気中で熱処理し、放冷した試料の XRD パターン

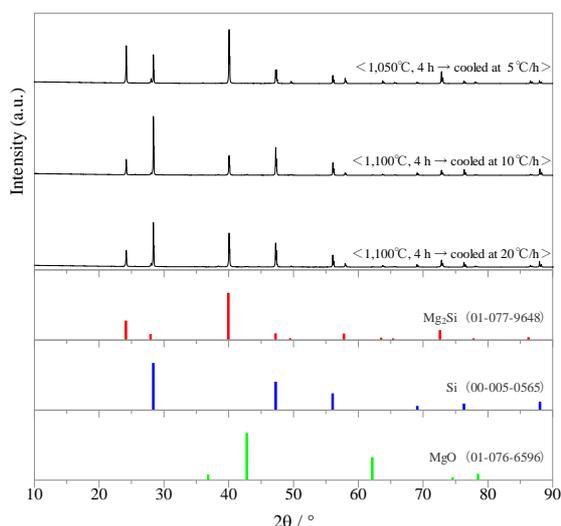


図 7 Ar 雰囲気中で熱処理し、冷却時間を制御した試料の XRD パターン

では、Si のピークが大きくなっていることが確認された。1,050 °C または 1,100 °C で熱処理後、冷却速度を制御し、5~20 °C/時でゆっくり冷却した試料の X 線回折パターンを図 7 に示す。1,100 °C で熱処理した試料では、冷却速度を遅くするほど Si のピークが大きくなっていた。また、1,050 °C で熱処理後、5 °C/時の速度で非常にゆっくり冷却した試料でも、同様に、Si のピーク強度が大きくなっていた。これらのことから、高温時、耐熱ボンドによる封止強度が十分でなく、Mg が坩堝外に蒸散してしまい、出発原料と生成物との組成比にズレが生じ、未反応の Si が残留していると考えられる。

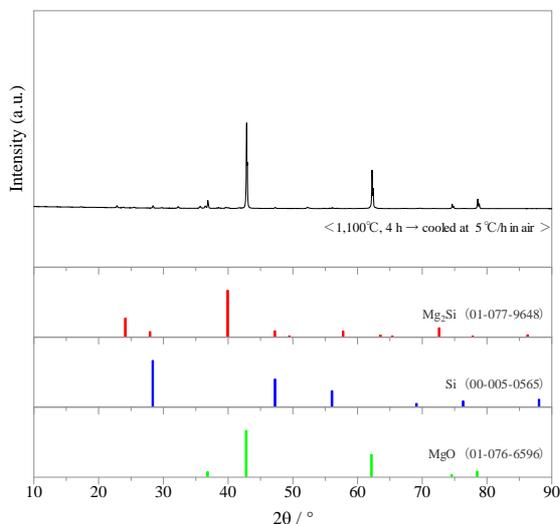


図 8 空気雰囲気中で熱処理し、冷却時間を制御した試料の XRD パターン

炉内を空気雰囲気とし、1,100 °C で 4 時間、熱処理を行った後、5 °C/時の速度でゆっくり冷却した試料の X 線回折パターンを図 8 に示す。MgO に帰属される非常に強いピークが観察され、Mg がほとんど酸化されていることが確認された。これは、上記同様、耐熱ボンドによる封止が十分にできておらず、炉内の酸素が坩堝中に入り込んでしまったことによると思われる。今後、坩堝の封止方法に改善を施す必要があると考えられる。

Ar 雰囲気下、1,050 °C で 4 時間熱処理後、5 °C/時の速度で冷却して得られた緻密塊状体について、密度測定を行ったところ、2.05 g/cm³ の値を得た。純粋な Mg₂Si の密度は 1.99 g/cm³ であり⁹⁾、今回得られた試料は純粋な Mg₂Si よりも高い密度を有しているといえる。X 線回折測定の結果から、塊状体内には未反応の Si が残留していることが示唆されており、Si の密度は 2.33 g/cm³ と Mg₂Si よりも高い値であることから、密度測定の結果は、残留 Si の存在と整合するものである。

緻密塊状体の表面を研磨することで、約 3.4 × 3.8 × 7.0 mm³ の角柱状試料を削り出し、熱電能測定を行った。研磨した試料の外観を図 9 に、熱電特性評価の結果 (Seebeck 係数, power factor) を図 10 に示す。Seebeck 係数が負の値を示していることから、導電キャリアとして電子が寄与する n 型の熱電変換能を有することが確認された。また、温度が上がるにつれて係数の絶対値が上昇することが確認されたが、各温度領域において、



図 9 Ar 雰囲気中 1,050 °C で 4 時間熱処理後、5 °C/時で冷却し、研磨した試料の外観

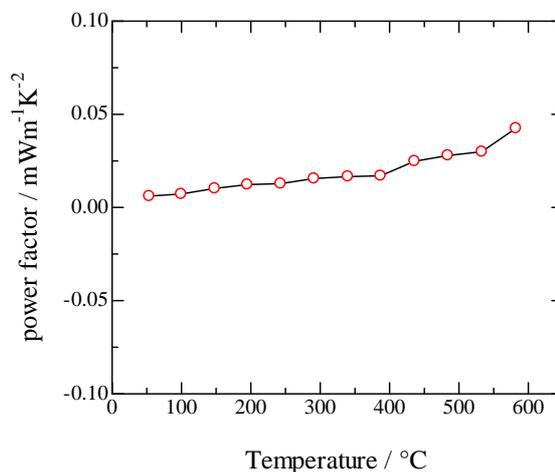
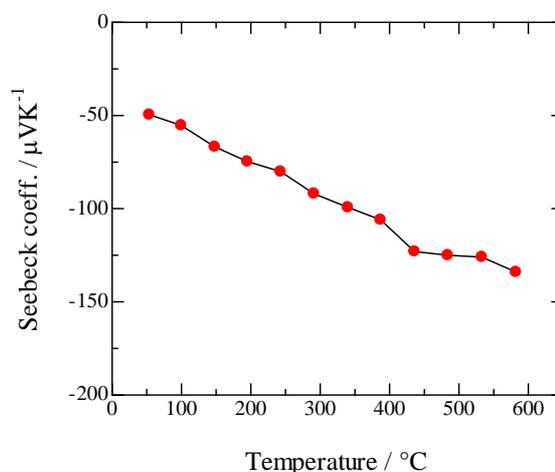


図 10 試料の熱電特性 (Seebeck 係数および power factor)

純粋な Mg₂Si における係数と比べ 1/5 程度と低い値であった¹⁰⁻¹²⁾。また、power factor についても同様に、文献値¹⁰⁾よりも低い値となった。最も高い power factor が得られた 600 °C において、

Mg₂Si に対する熱伝導率の文献値 3.27 W/mK¹⁾ を用いて無次元性能指数 ZT を試算したところ、 $ZT = 0.011$ と見積もられた。Mg₂Si 中の過剰な Si は、特定の濃度範囲において導電率や熱起電力の低下を引き起こすと言われており¹³⁾、今回の結果についても塊状体中の残留 Si が強く影響していると考えられる。Si の残留は、高温時の坩堝外への Mg 蒸散の結果であることが示唆されたことから、熱電特性向上の点からも、坩堝の封止方法に改善を加える必要があると言える。

4. まとめ

排熱を有効活用するための熱電変換材料として期待される Mg₂Si について、特殊な装置を用いることなく、従来の窯業用設備を転用した簡易な合成手法により緻密な Mg₂Si 焼結体を作製することを試み、以下の結果を得た。

- ・Ar 雰囲気下で坩堝を封止することにより、坩堝内を不活性状態として Mg₂Si の合成、焼結を行うことを試みたが、封止強度が十分でなく、炉内を空気雰囲気とした場合では原料の酸化を抑えることはできなかった。

- ・炉内を Ar 雰囲気とすることにより、Mg₂Si の合成、焼結を行うことに成功し、特に 1,050 °C で 4 時間熱処理後、冷却を 5 °C/時と非常にゆっくり行うことで、緻密な焼結体を得られた。

- ・坩堝の封止強度が十分でないことから、原料の Mg が坩堝外に一部蒸散し、得られた焼結体には未反応の Si が残留していた。これが材料の熱電特性を低下させていることが示唆された。

今後、坩堝の封止方法に改善を施し、量産に向けたスケールアップを見越した簡易な合成、焼結手法の確立を目指したい。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構研究成果展開事業 A-STEP フィージビリティスタディ 探索タイプの助成を受け実施しました。

参考文献

1) T. Nemoto et al. : “Power Generation Characteristics of Mg₂Si Uni-Leg Thermoelectric Generator” . J. Electron.

- Mater., 41(6), p1312-1316 (2012)
- 2) 丹羽陽亮ほか：“Na 添加 Mg₂Si の熱電特性” . 日本金属学会誌, 72(9), p693-697 (2008)
- 3) 杉山明ほか：“メカニカルアロイングを利用した Mg₂Si 基複合熱電材料の作製” . 粉体および粉末冶金, 45(10), p952-957 (1998)
- 4) 杉山明ほか：“メカニカルアロイングおよびパルス通電焼結を利用した Mg₂Si-MnSi_{1.73} 熱電材料の作製” . 日本金属学会誌, 64(5), p355-358 (2000)
- 5) Y. Niwa et al. : “Thermoelectric Properties of Ca-Mg-Si Alloys” . Mater. Trans., 50(7), p1725-1729 (2009)
- 6) K. Kim et al. : “Synthesis Characteristics and Thermoelectric Properties of the Rare-earth-doped Mg₂Si System” . J. Korean Phys. Soc., 57(4), p1072-1076 (2010)
- 7) 坂之上悦典ほか：“Mg₂Si 粉体の合成に関する研究(人に優しい環境に優しい次世代医療材料の開発(IV))” . 京都府中小企業技術センター技報, 37, p33-37 (2009)
- 8) 坂之上悦典ほか：“環境対応型熱電変換素子材料の廃熱利用可能性について” . 京都府中小企業技術センター技報, 38, p37-41 (2010)
- 9) 孫斌ほか：“粉末冶金法による Mg₂Si の固相合成機構の解明” . 高温学会誌, 37(6), p321-325 (2011)
- 10) J. Tani et al. : “Thermoelectric Properties of Sb-doped Mg₂Si Semiconductors” . Intermetallics, 15, p1202-1207 (2007)
- 11) 松野光晴ほか：“液相一固相反応法によるマグネシウムシリサイド化合物の合成とその熱電特性” . J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 56(1), p26-29 (2009)
- 12) D. Cederkrantz et al. : “Enhanced Thermoelectric Properties of Mg₂Si by Addition of TiO₂ Nanoparticles” . J. Appl. Phys., 111(2), p023701-1-7 (2012)
- 13) T. Yi et al. : “Synthesis and Characterization of Mg₂Si/Si Nanocomposites Prepared from MgH₂ and Silicon, and their Thermoelectric Properties” . J. Mater. Chem., 22, p24805-24813 (2012)