

マグネシウムシリサイド系熱電材料の実用化に向けた製造プロセス

飯田 努¹⁾ 平山 尚美²⁾

1. はじめに

気候変動を裏付けるかのようにわが国でも歴史的な豪雨、巨大台風、竜巻被害が頻発している。学術的には未だ気候変動とCO₂増加の相関に議論があるが、大気中CO₂濃度は400 ppmを越えるまでになり、今後の途上国の経済活動拡大に鑑み、先進工業国としてCO₂削減技術を開発・実用化・提供することは重要な責務であるといえる。現在、573~773 Kの排熱を利用付加価値の高い電気エネルギーに変換する環境低負荷・生体適応型で、かつ高い変換効率(10%以上)が期待される次世代環境低負荷型の熱-電気直接変換(熱電変換)材料の開発が行われている。排熱発電の重要な用途の一つとして自動車があるが、欧州では2025年に極めて厳しい自動車向けCO₂排出規制が導入される。また、途上国での爆発的な自動車需要の増加は従来エンジンによるものが大多数であり、2030年時点でも生産台数のおよそ90%が燃焼系のエンジンを搭載すると予測されている。こうしたことから、自動車向け排熱再資源化へのニーズは近年極めて大きいものとなりつつある。

2. 自動車向け排熱発電の動向

全世界の年間CO₂排出量において、運輸部門(自動車関係)の排出量は~20%であり、非常に大きな割合を占めている。先進工業国では2025年頃には環境低負荷型アドバンスカーであるプラグインハイブリッド車や電気自動車の普及が20~30%と見込まれている(欧州自動車工業界 ACEA 資料)が、途上国では内燃機関搭載車(ガソリン車・ディーゼル車)が依然として主流であり、欧米の予測値では2030年時点でも世界中で6t以下の内燃機関自動車が年間1億台以上生産されるとされ、欧米諸国では、特に内燃機関自動車の燃費向上・CO₂削減への大きな圧力がある。EUや米国が設定する燃費基準値は、1372 kg 車重を基準として、欧州:24.4 km/

Liter(2021年), 31.0 km/Liter(2025年), 米国:26.0 km/Liter(2025年), 日本:19.0 km/Liter(2020年:2020年以降は無し)となっており、欧米諸国では基準未達成に伴う制裁金額が高額なことから対策が急務となっている。

内燃機関搭載車におけるCO₂削減では、軽量化や小排気量化等様々な対策があるが、本特集で扱う固体素子型熱電変換方式による「自動車エンジン排熱発電」は、電子制御・ITS(Intelligent Transport Systems)・IoT(Internet of Things)等による車上電力需要の著しい増加に対し電力供給を行いながらCO₂を削減できる手法として欧米では実装開発段階に入っている。具体的には、エンジンの未利用排気ガス(873~1473 K)から熱電発電で200~1000 Wの電力供給を行い、エンジンから機械的に動力を得ている補機類(水・油圧ポンプ・過給器等)を電動制御化してエンジン負荷低減による燃費改善(2020年時点で5%程度~最大10%:ドイツBMW社試算値)を実現するというものである(図1)。近年は、本邦の自動車メーカーにおいても開発が活発化している。

現在、実用向けに関しては、環境低負荷型熱電変換材料マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)の近年の性能向上が評価さ

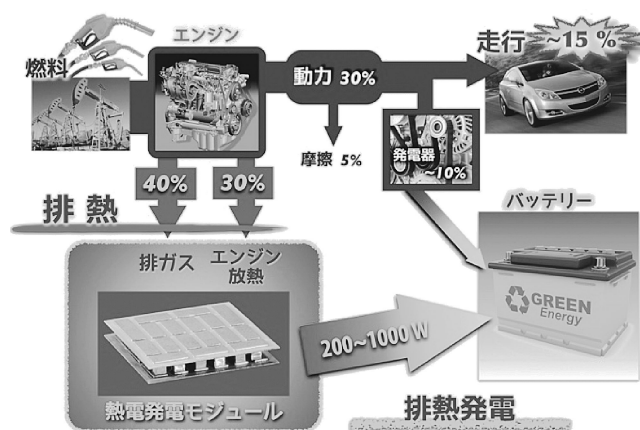


図1 自動車エンジンにおける排熱と熱電変換。

* 東京理科大学基礎工学部 材料工学科; 1)教授 2)助教(〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1)
Recent Progress in the Development of Mg₂Si-based Thermoelectric Materials; Tsutomu Iida, Naomi Hirayama (Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science, Tokyo)
Keywords: magnesium silicide, thermoelectric power generation, thermoelectric device, mechanical property, impurity doping, finite element method, first-principles calculation
2016年3月2日受理[doi:10.2320/materia.55.302]

れ、欧州では熱電変換型自動車排熱発電用の3有力熱電材料の1つに挙げられている。

3. マグネシウムシリサイド (Mg_2Si)

本項では、 Mg_2Si に関する実用化に向けた現在の技術的到達度について「材料熱電特性」「素子化プロセスと発電量」「材料機械的特性」を紹介する。また、 Mg_2Si はn形電気伝導の際に実用に十分な発電特性を示すが、p形では実用に向けた目処はまだ立っていない。現在主流のn形とp形から構成されるいわゆる π 型構造の熱電発電モジュール製作においてはp形材料として、マンガンスリサイド系やテトラヘロライト系と組み合わせたモジュールの販売が2015年より開始されている。こうした点について、現在取り組んでいるp形 Mg_2Si についても概観する。

(1) 基本熱電特性

実用に向けた Mg_2Si 原料の多くは溶融合成法により作製されており、無次元性能指数 ZT は、900 K付近で0.8~1.0程度の値を示すものが用いられている。 Mg_2Si で実用的な発電特性を得るためには不純物添加が必要である。 Mg_2Si は熱力学的にドナー型欠陥を生成して安定化することが知られているためアンドープでn形を示し、Al(13族)、Sb(15族)、Bi(15族)等のn形不純物添加により実用性能を実現する。AlはMg(2族)サイトに、Sb、BiはSi(14族)サイトに置換してn形電気伝導を示すことが知られている⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。図2および図3は現在取り組んでいるSbとMgと等電子不純物であるZn(13族)の同時添加試料の熱電特性(ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率)と、熱電変換効率の指標となる無次元性能指数 ZT 値を示している。熱電特性の測定にはAdvance-Riko社のZEM3とTC-1200Hを使用している。SbとZnの添加濃度はともに0.5 at%である。この条件での試料作製プロセスは大変再現よく、概ね873 Kにおいて熱伝導率は2.8 W/mK、 ZT 値は0.84を示している。算出した

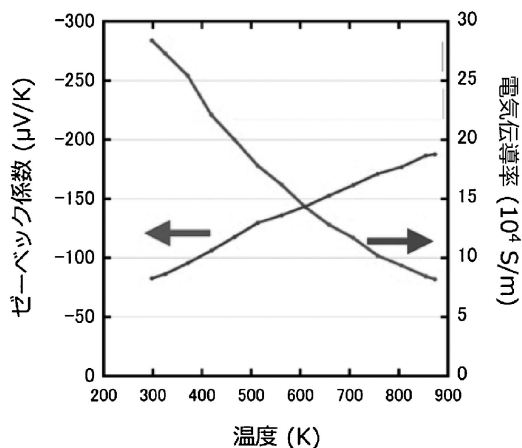


図2 SbとZnを同時添加したn形 Mg_2Si のゼーベック係数および電気伝導率の温度依存性。

最大パワーファクター値は873 Kにおいて $3.4 \times 10^{-3} W/mK^2$ である。

より高い ZT 値の実現に向けて、SnやGeを導入した $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ と $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ に関する開発も多く行われており、 $Si_{1-x}Ge_x$ や $Si_{1-x}Sn_x$ の合金散乱機構に起因する熱伝導率低減により、現状 $ZT \sim 1.55$ 程度の値が得られている⁽⁸⁾。しかし、 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ に関しては、実用化に向けた $\sim 673 K$ 以上での使用環境においては大気中での劣化対策が取り組まれている最中であり、今後大きく期待される。

(2) 低接触抵抗と電極

ハーベスティング用途以外の比較的中規模以上の熱電発電においては、素子の形状にもよるが、大きな電流値(\sim 数十A)を示すことから、電極素材の選定と接触抵抗の低減は重要である。 Mg_2Si の想定動作温度域は600~900 Kであることから、プロセス許容最高温度として1100 Kまで想定すると、使用できる比較的低抵抗な金属電極材は限られてくる。現在は、使用温度域での安定性に加え、オーミック接触、低接触抵抗性、プロセス簡便性、資源寿命の観点からNi電極

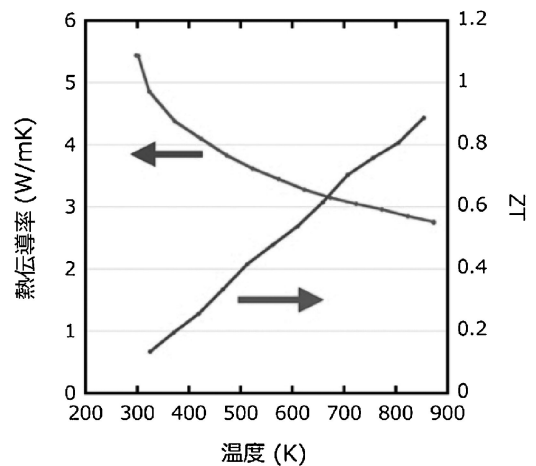


図3 SbとZnを同時添加したn形 Mg_2Si の熱伝導率および ZT 値の温度依存性。

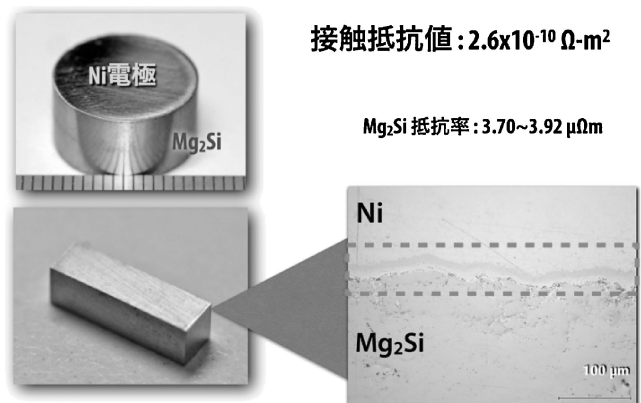


図4 プラズマ活性化焼結プロセスにより形成されたNi電極と Mg_2Si との界面。

を使用している。図4は、溶融合成法によりSbとZnを同時添加したMg₂Si原料粉(25~75 μm)を、エレニックス社製プラズマ活性化焼結法(Plasma Activated Sintering: PAS法)を用いてMg₂Siの焼結時に同時焼結でNi電極をMg₂Siマトリックスに焼結・接着作製したペレットを示している。Ni/Mg₂Si界面は良好で、プロセス温度の~1200 Kにおいても顕著な拡散は示していない。現状で、十分な接触抵抗値(~10⁻¹⁰ Ω·m²)を達成している。

(3) 発電能力

図2および図3に示した熱電特性測定データを有限要素法ANSYSの伝熱-電流連成解析により、5×5×5 mm³の素子の発電量を計算すると、現時点で3.64 W/cm²の電力密度が得られている。図5は作製したSb+Znを添加したMg₂Si発電素子の実発電電力密度測定結果である。熱接合材等、実際の発電環境を考慮したANSYS計算値と実測値は概ね良い一致傾向を示している。(素子高さ)/(素子断面積)の小さな値を持つ素子形状は頻繁なヒートサイクルの自動車用途に、1.0に近い比較的長い素子形状は定置炉用途に向いていると考えられる。5×5×5 mm³の実素子による発電電力密度は2.98 W/cm²が得られており、実用上は十分な性能が得られている。

(4) 機械的特性

自動車用排熱発電システムにおいては、耐振動性および燃焼ガス系ヒートサイクル耐久性が実用上重要であるため、素材の機械的特性(曲げ強度、破壊靱性値、ヤング率等)を十分に担保する必要がある。実用化に向けて重要な破壊靱性値について、代表的な中温度域熱電発電材料の値について見てみると、PbTe: ~0.7 MPa√m, CoSb₃: ~0.82 MPa√m, Si_{0.8}Ge_{0.2}: 0.9~1.1 MPa√m, となっており、主要な熱電材料は概ねガラス程度の値~0.7 MPa√mで、自動車特有の高振動環境と燃焼ガスによる高レートヒートサイクルにより生ずる急激な膨張収縮からの応力に耐えられるような、デバイス構造的対策あるいは素材の複合材料化などの対策が急務である。表1はこれまでに取得しているSb+Znを添加した

Mg₂Siの機械的特性値である。現在、ファインセラミックスのSiC並みの靱性値1.5~2 MPa√mを有する発電素子の開発を行っている。

(5) 第一原理計算によるp形不純物添加Mg₂Siの理論解析

(a) 安定かつ高出力なp形不純物添加Mg₂Siの必要性

従来、Mg₂Siの性能向上にはSbやBiなどのn形不純物が主に用いられてきた。一方で、p形不純物を添加した系は、熱電性能と高温安定性の点でn形Mg₂Siに劣るという問題がある。例えば、Mg₂SiにAgを添加した系では、低温でp形伝導性を示すものの、650 K以上の高温では伝導性が変化してn形になってしまうという事が報告されている⁽⁸⁾。

しかし、熱電発電ではΠ型モジュール構造が広く用いられており、この構造ではn/p両極の半導体を必要とする。したがって、もし安定かつ高出力なp形Mg₂Siを作製できれば、従来のn形不純物添加Mg₂Siと組み合わせて、素子性能を最大限に引き出す熱電モジュールが実現できると考えられる。また、熱膨張係数や機械的特性に近い同一母材の素子を使用することで、モジュールの高温耐久性の向上も期待できる。そこで、我々は、安定かつ高出力なp形Mg₂Siの実現を目指し、材料開発の第一歩として、理論的手法による新規p形不純物の探索を行った。

(b) 不純物添加系における格子緩和計算

Mg₂Siは空間群Fm $\bar{3}$ mに属する閃亜鉛鉱構造を持つ。本研究では、不純物原子が占める位置として、MgおよびSi置換と、図6に示すセルの中心(4bサイト)への格子間侵入を考えた。また、不純物添加系を扱うため、ユニットセル複数個から成るスーパーセルを用いた。実験で用いられる不純物濃度は0.1~1%オーダーだが、これを再現するには2×2×2倍以上の大きさのスーパーセルを必要とする。そのため、不純物添加系の計算では、しばしば計算コストが問題となる。本研究では、擬ポテンシャル法に基づく第一原理計算コードQuantum Espressoを用いて、96原子(Mg原子64個、Si原子32個)中に不純物原子を1個添加した場合(濃度

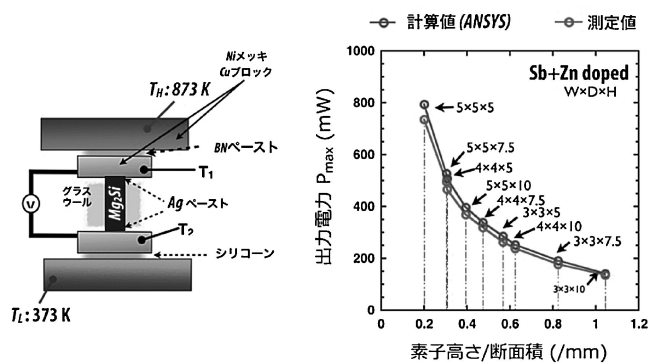


図5 873 K と 373 K の温度差における発電量の素子形状依存性。

表1 SbとZnを同時添加したn形Mg₂Siの機械的特性。

	Mg ₂ Si-Sb+Zn (0.5 at%)	測定手法
ヤング率(GPa)/室温	135~143	Nano-indentation
ヤング率(GPa)/室温	105~108	Ultrasonic test
ヤング率(GPa)/@600°C	92~95	Free resonance
ポアソン比	0.19	Ultrasonic test
Stress(MPa)	40~55	4 point bending test
破壊靱性値(MPa m ^{1/2})	0.9~1.5	SENB method
破壊靱性値(MPa m ^{1/2})	1.0~1.5	IF method
熱膨張係数(1/K)	16.4 × 10 ⁻⁶	Thermo mechanical analysis
熱伝導率(W/mK)@600°C	2.8	Laser flash

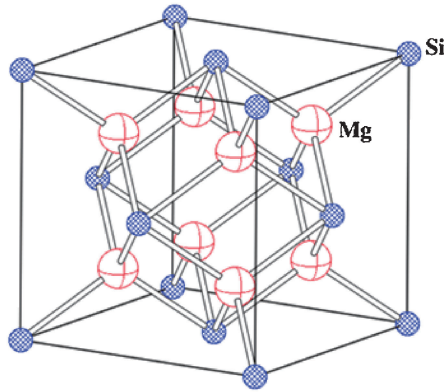


図6 Mg₂Siの結晶構造.

~1.04%)についての計算を行った.

不純物添加系の安定構造における格子定数および、原子の相対的な位置を得るため、格子緩和計算を行った. 格子緩和計算は、原子間に働く力から結晶内の原子の安定位置を決定する計算である. 計算条件としては、GGA(一般化密度勾配近似)汎関数によるノルム保存型擬ポテンシャルを用い、エネルギーカットオフを60 Ry, k点の分割数を(k_x, k_y, k_z) = (8, 8, 8)とした. 自己無撞着計算の収束閾値には全エネルギー 10^{-8} Ryを取った. また、構造緩和計算にはBroyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno quasi-newton アルゴリズムを用い、閾値として、全系のエネルギー 10^{-5} Ryと原子に働く力の成分 10^{-4} Ry/Bohr, およびセルに生じる圧力0.5 kbarを設定した.

(c) 置換型および侵入型 p 形不純物の探索

格子緩和計算の結果から、全エネルギーを用いて不純物添加系の形成エネルギーを求めた. Mg, Si, 4b サイトにおける形成エネルギーは、それぞれ次のように表される:

$$\Delta E(\text{Mg}_{2-\xi}\text{SiA}_\xi) = E(\text{Mg}_{2-\xi}\text{SiA}_\xi) + \xi E(\text{Mg}) - E(\text{Mg}_2\text{Si}) - \xi E(\text{A}),$$

$$\Delta E(\text{Mg}_2\text{Si}_{1-\xi}\text{A}_\xi) = E(\text{Mg}_2\text{Si}_{1-\xi}\text{A}_\xi) + \xi E(\text{Si}) - E(\text{Mg}_2\text{Si}) - \xi E(\text{A}),$$

$$\Delta E(\text{Mg}_2\text{SiA}_2) = E(\text{Mg}_2\text{SiA}_2) - E(\text{Mg}_2\text{Si}) - \xi E(\text{A}).$$

ここで、A は不純物、 ξ , E はモル数と全エネルギーを表す.

種々の不純物原子における形成エネルギーを図7にまとめる. 第I群(Li, Ag, Na, K)は1個の原子であり、Mg置換により正孔を放出すると期待される原子群である. 同様に、第II群(B, Ga)はSi置換されればp形不純物となる. また、第III群の原子(S, Se, F, Cl)は、電気陰性度が高いことから、もしこれらが格子間に侵入すれば、周囲の電子を引きつけることで正孔を生成すると期待される. 電子状態の不純物サイト依存性の例として、Li, F添加系の状態密度を図8に示す. この結果から分かるように、不純物の占有サイトによって、系の電子状態やn形/p形伝導性が影響を受ける.

本研究で調査した不純物のうち、SとSe以外の全ての不純物が、p形となるサイト(第I群:Mgサイト, 第II群:Siサイト, 第III群:4bサイト)において最も低い形成エネルギーを示した.

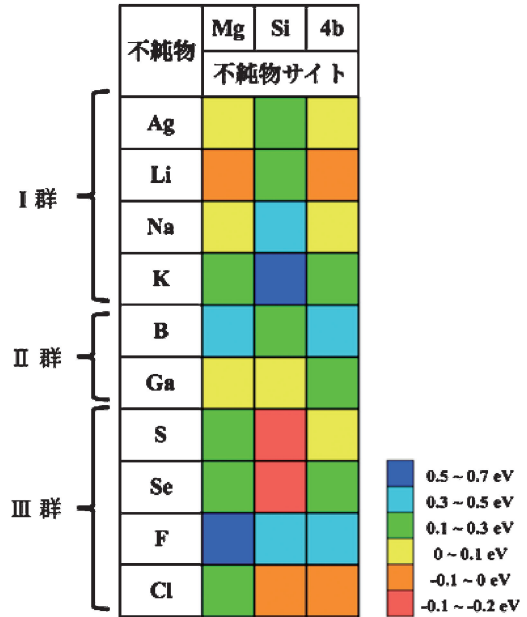


図7 不純物原子のMg₂Si添加時の形成エネルギー.

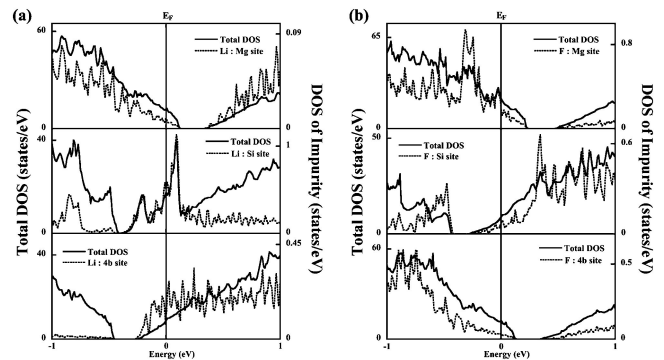


図8 (a) Li添加, (b) F添加におけるMg₂Siの状態密度.

さらに、代表的なp形不純物であるAgの最安定サイト(Mg置換)の形成エネルギー(0~0.1 eV)を基準にとると、第I群ではNa, 第II群ではGa, 第III群ではClが、Agと同程度またはそれ以下の形成エネルギーでp形サイトに入ることが分かった. しかし、図7に示されるように、不純物の多くは2つ以上のサイトで低い形成エネルギーを持つため、p形サイトに安定に留まらないことが懸念される. 例えば、AgはMgサイトだけでなく4bサイトでも0.1 eV以下の形成エネルギーを持ち、Li, Naも同様である. この結果から、不純物が複数のサイトを占め、電子と正孔の両方が生成される可能性が示唆される. Ag添加系の高温における伝導性の変化⁽⁹⁾も、熱ゆらぎによりAgの占有サイトが変わり、電子が生成されてキャリアの相殺が起きたためかもしれない.

最後に、第III群のSとSeの形成エネルギーについて述べる. 図7から、これらの原子はSi置換で非常に安定であり、負の形成エネルギーを示すことが分かる. このとき、伝

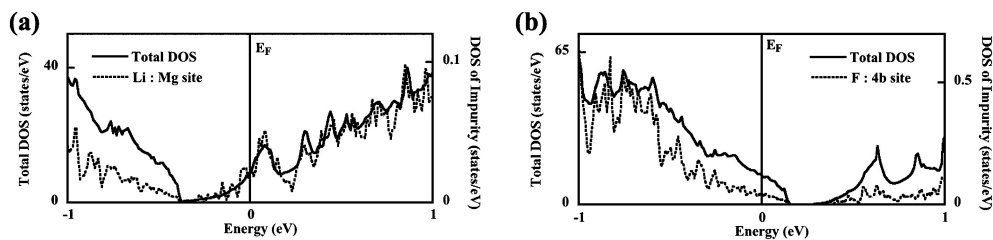


図9 Mg欠陥を有するMg₂Siに対し、(a) Li(Mg サイト)および(b) F(4b サイト)を添加した場合の状態密度。

導帯内に不純物準位が形成されることから、SとSeはp形不純物ではなく、n形不純物として働くと考えられる。

(d) Mg欠陥の寄与

Mg₂Siは、4bサイトへの侵入型Mg欠陥により、intrinsicにn形伝導性を示すことが、理論研究から報告されている⁽¹⁰⁾。この欠陥の寄与の一例として、不純物(Li, F)とMg欠陥を同濃度(1.04%)含む系の計算結果を図9に示す。F添加系はMg欠陥の存在に関わらずp形を示したのに対し、Li添加系はn形に転じた。同様に、図7のFを除く全ての不純物において、同量の欠陥を含む系はn形を示した。すなわち、Mg欠陥により電子が放出され、不純物由来の正孔と相殺した結果、F添加系以外では多数キャリアが電子となったと考えられる。以上より、安定なp形伝導性を得るには、Mg欠陥の制御が重要な要素であると結論できる。

文 献

- (1) V. E. Boriseneko: Semiconducting Silicide, Springer, Berlin, (2000), 285.
- (2) I. Nishida: J. Mater. Sci. Soc. Jpn., **15**(1978), 72-86.
- (3) R. J. Labotz, D. R. Mason and D. F. O'Kane: J. Electrochem. Soc., **110**(1963), 127-134.
- (4) C. B. Vining: Thermoelectric properties of silicides, CRC Handbook on Thermoelectronics, ed. by D. M. Rowe, CRC Press, (1994), 277-282.
- (5) U. Birkholz, E. Gross and U. Stoehrer: Polycrystalline iron disilicide as a thermoelectric generator material, CRC Handbook

on Thermoelectronics, ed. by D. M. Rowe, CRC Press, (1994), 287-298.

- (6) T. Kajikawa, K. Shida, S. Shiraiishi, T. Ito, M. Ohmori and T. Hirai: Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics, (1998), 362-369.
- (7) Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I. A. Nishida and K. Masumoto: Mater. Trans. JIM, **33**(1992), 845-850.
- (8) P. Gao, X. Lu, I. Berkun, R. D. Schmidt, E. D. Case and T. P. Hogan: Appl. Phys. Lett., **105**(2014), 202104.
- (9) M. Akasaka, T. Iida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takanashi, T. Imai and N. Hamada: J. Appl. Phys., **104**(2008), 013703.
- (10) A. Kato, T. Yagi and T. N. Fukusako: J. Phys.: Condens. Matter, **21**(2009), 205801.

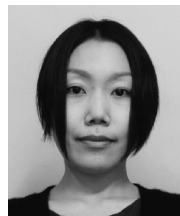
★★

飯田 努
 1995年 明治大学 工学研究科 電気工学専攻 博士課程修了
 1995年 日本学術振興会 特別研究員
 2001年 東京理科大学基礎工学部材料工学科 講師
 2012年4月- 現職
 専門分野：環境低負荷型半導体材料工学
 ©2000年よりシリサイド熱電変換材料の開発に従事。半導体エネルギー変換材料およびデバイス技術を中心に活動。

★★



飯田 努



平山尚美