

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5598792号
(P5598792)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014.10.1)

(24) 登録日 平成26年8月22日(2014.8.22)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 35/34 (2006.01)

H O 1 L 35/34

H O 1 L 35/14 (2006.01)

H O 1 L 35/14

B 2 2 F 3/105 (2006.01)

B 2 2 F 3/105

B 2 2 F 3/14 (2006.01)

B 2 2 F 3/14

A

B 2 2 F 3/15 (2006.01)

B 2 2 F 3/15

請求項の数 8 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-136571 (P2010-136571)

(22) 出願日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(65) 公開番号 特開2011-249742 (P2011-249742A)

(43) 公開日 平成23年12月8日(2011.12.8)

審査請求日 平成25年5月13日(2013.5.13)

(73) 特許権者 000176660

株式会社三徳

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番
34号

(72) 発明者 橘川 武彦

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番
34号 株式会社三徳内

(72) 発明者 八木 伸介

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番
34号 株式会社三徳内

審査官 安田 雅彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム-シリコン系熱電変換材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料として少なくとも金属Mgと金属SiとSiO₂を使用し、これらを混合した状態で、真空もしくは不活性雰囲気中、450～1000で熱処理するマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の製造方法。

【請求項2】

原料として粉末形態の金属Si、SiO₂を使用することを特徴とする請求項1記載のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の製造方法。

【請求項3】

熱処理をホットプレス法、熱間等方圧プレス法(HIP)、放電プラズマ焼結法(SP S)、熱間圧延法、熱間押出法、熱間鍛造法で行うことを特徴とする請求項1または2記載のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の製造方法。

【請求項4】

原料の金属SiとSiO₂の混合比は、(金属Siのモル数)/(SiO₂のモル数)が1以上であることを特徴とする請求項1～3記載のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の製造方法。

【請求項5】

原料の金属Mgと金属SiおよびSiO₂の混合比は、(金属Mgのモル数)/((金属Siのモル数)+2×(SiO₂のモル数))が1.8～2.2であることを特徴とする請求項1～4記載のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の製造方法。

10

20

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の製造方法により得られるマグネシウム - シリコン系熱電変換材料であって、Cu - K 線をX線源とするX線回折測定において、MgO相に起因する $2\theta = 42.0^\circ \sim 44.0^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 (I_a) と Mg_2Si 相に起因する $2\theta = 39.0^\circ \sim 41.0^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 (I_b) との強度比 (I_a / I_b) が 0.03以上0.6以下 (0を含まない) であるマグネシウム - シリコン系熱電変換材料。

【請求項7】

MgO相の平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu m$ であることを特徴とする請求項6記載のマグネシウム - シリコン系熱電変換材料。

10

【請求項8】

Mg_2Si 相の平均粒径が $0.1 \sim 50 \mu m$ であることを特徴とする請求項6または7記載のマグネシウム - シリコン系熱電変換材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウム - シリコン系熱電変換材料およびその製造方法に関し、特に、マグネシウムシリサイド (Mg_2Si) のマトリックス中に少なくともMgO相が分散した複合材料およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

現在、排熱回収によるエネルギーの有効利用が注目されている。その中で熱電変換材料を用いた熱電変換素子を用い、排熱により発電し、電気エネルギーとして回収する方法が提案されている。熱電変換材料としては、従来よりBi - Te系、Co - Sb系、Zn - Sb系、Pb - Te系、Ag - Sb - Ge - Te系等が約200～800 Kの排熱を利用する用途で開発、一部実用化されている。しかしながら、これらの熱電変換材料に使用する元素は毒性やコストの面で様々な問題を有している。そのため、 Mg_2Si 等シリサイド系の熱電変換材料は、毒性がないこと、資源が豊富で安価であることから、その活用が検討されている。

【0003】

30

Mg_2Si の融点は1085 Kであるところ、Mgの沸点は1097 Kであり、MgとSiを溶解して Mg_2Si を作製する場合、Mgの蒸発が問題となる。そこで従来より、Mgの融点以上に加熱し、Si粉末と反応させる固相 - 液相反応を用い、 Mg_2Si 粉末を得る方法が研究されている。(特許文献1、2)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2000 - 54009号公報

【特許文献2】特開2002 - 285274号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1および2で開示された製造方法によると、得られる Mg_2Si は粉末状となり、さらに焼結工程が必要になるか、塊状で得られても熱電変換素子として使用に耐える十分な密度および強度を有していない。

【0006】

本発明の課題は、高い密度および強度を有するマグネシウム - シリコン系熱電変換材料を提供することにある。

本発明の別の課題は、本発明のマグネシウム - シリコン系熱電変換材料の製造に適した効率的な製造方法を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

また本発明によれば、原料として少なくとも金属Mgと金属SiとSiO₂を使用し、これらを混合した状態で、真空もしくは不活性雰囲気中、450～1000で熱処理するマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の製造方法が提供される。

さらに本発明によれば、Cu-K線をX線源とするX線回折測定において、MgO相に起因する $2\theta = 42.0^\circ \sim 44.0^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_a)とMg₂Si相に起因する $2\theta = 39.0^\circ \sim 41.0^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_b)との強度比(I_a/I_b)が0.6以下(0を含まない)であるマグネシウム-シリコン系熱電変換材料が提供される。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料は高い密度および強度を有する。本発明のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の製造方法は、本発明のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の製造に適した効率的な製造方法であって、Mg₂Siの合成と同時に密度の大きいマグネシウム-シリコン系熱電変換材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料のSEM像の写しである。(200倍)

20

【図2】実施例1のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料のSEM像の写しである。(1000倍)

【図3】実施例1のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の断面組織のMgマッピング像の写しである。

【図4】実施例1のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の断面組織のSiマッピング像の写しである。

【図5】実施例1のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の断面組織の酸素マッピング像の写しである。

【図6】実施例3のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料のSEM像の写しである。(200倍)

30

【図7】実施例3のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料のSEM像の写しである。(1000倍)

【図8】実施例3のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の断面組織のMgマッピング像の写しである。

【図9】実施例3のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の断面組織のSiマッピング像の写しである。

【図10】実施例3のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の断面組織の酸素マッピング像の写しである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

40

本発明のマグネシウム-シリコン系熱電変換材料の製造方法は、原料として少なくとも金属Mgと金属SiとSiO₂を使用し、これらを混合した状態で、真空もしくは不活性雰囲気中、450～1000で熱処理する。450以上に加熱することにより金属Mgは金属Siと反応し、Mg₂Siを生成する。また、金属MgはSiO₂を還元し、自身は酸化され、金属SiとMgOを生成する。還元されて生成した金属Siも金属Mgと反応しMg₂Siを生成する。SiO₂と金属Mgの反応を利用することで、生成するMg₂SiとMgOの粒子間に強固な結合が生じることから、密度および強度の高いマグネシウム-シリコン系熱電変換材料を得ることができる。金属Mgの蒸発を防ぐためには、なるべく低い温度で熱処理を行うことが好ましいが、十分に反応を進行するために500～750程度で行うことが好ましい。未反応の金属Mgが残留すると耐酸化性が著しく

50

低下する。熱処理時間は通常1分～3時間程度で行う。

【0011】

金属Mgは酸化しやすいため、熱処理を行う雰囲気は真空または不活性雰囲気で行うことが好ましい。さらに好ましくは不活性雰囲気で加圧した雰囲気にする。この場合、金属Mgの酸化を防ぐと同時に蒸発も抑制できる。

【0012】

金属Mgと金属Si、SiO₂の反応は、いわゆる液相-固相反応で進行する。したがって、金属Mgと金属Si、SiO₂は密に接触した状態であることが好ましい。さらに好ましくは予めボールミル等を使用して均一な混合状態としておく。また、原料を混合した後、プレス成形を行い、原料の密度を高くしておくことも有効である。金属Mg、金属Si、SiO₂は粉末形態のものをを用いることが好ましい。また、生成するMgO相は原料のSiO₂の形態を継承する。得られるマグネシウム-シリコン系熱電変換材料中のMgO相の粒径が小さく、分散している場合、電子伝導率を低下させることなく、熱伝導率を小さくできる傾向にある。したがって、原料に使用するSiO₂の平均粉末粒径は可能な限り小さい方が好ましく、工業生産上は0.1～100μmであることが好ましい。さらに好ましくは0.1～10μmである。一方、生成するMg₂Si相は、主に原料の金属Siの形態を承継する。Mg₂Si相の粒径は小さい方が熱伝導率を小さくできる傾向にある。したがって原料に使用する金属Siの平均粉末粒径は可能な限り小さい方が好ましく、工業生産上は0.1～50μmであることが好ましい。さらに好ましくは0.1～10μmである。ここでの平均粉末粒径とは、SEMによる観察像でランダムに選択した粉末の最長径とその最長径に垂直な線分で定められる短径との平均値を算出し、50個以上について同様に算出した値の平均値とした。

【0013】

原料に使用する金属Mg、金属Si、SiO₂の純度は高い方が好ましい。通常は99.9%以上の純度のものが使用できる。また、n型またはp型の特性を改善するため、ドーパントとしてB、Al、Ga、In、P、As、Sb、Bi、Li、Na、K、Ag、Cu、等から選択される少なくとも1種の元素を添加することができる。当然ながらドーパントもなるべく高純度の原料を使用することが好ましく、その添加量は通常5原子%以下である。

【0014】

熱処理は、雰囲気制御が可能な通常の熱処理炉で行うことができる。金属Mgの蒸発を抑制し、金属Mgと金属SiおよびSiO₂との反応を進行させ、密度および強度の高いマグネシウム-シリコン系熱電変換材料を得るために、炉内を大気圧以上に加圧して行うことが好ましい。さらに好ましくは、ホットプレス法、熱間等方圧プレス法(HIP)、放電プラズマ焼結法(SPS)、熱間圧延法、熱間押出法等加圧もしくは塑性加工を行いながら熱処理する。これらの方法で行うと、前述したSiO₂の反応を利用した効果とあいまって、密度および強度の高いマグネシウム-シリコン系熱電変換材料を得ることができる。

【0015】

原料の金属SiとSiO₂の混合比は、(金属Siのモル数)/(SiO₂のモル数)が1以上であることが好ましい。さらに好ましくは混合比が2以上、最も好ましくは3以上である。混合比を1以上とすることで生成するMgO相または残留するSiO₂の量を適当な範囲に制御することで、熱電特性と強度を有するマグネシウム-シリコン系熱電変換材料が得られる。

【0016】

原料の金属Mgと金属SiおよびSiO₂の混合比は、(金属Mgのモル数)/((金属Siのモル数)+2×(SiO₂のモル数))が1.8～2.2であることが好ましい。熱処理時に溶融した金属MgとSiO₂との反応は、 $2\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Si}$ である。したがって、SiO₂1モルの還元金属Mgは2モル消費される。この混合比が2.0の場合、原料中のMgとSi(金属SiおよびSiO₂中のSiの合計量)が

10

20

30

40

50

すべて Mg_2Si の合成に消費される場合の理論量である。この場合、金属 Mg が残留しにくいため好ましい。ただし、金属 Mg の蒸発を完全に抑えることは困難であるため、予め蒸発量に相当する金属 Mg を増量しておくことが好ましい。したがって、この混合比は、 $2.0 \sim 2.2$ の間で適宜調整することが最も好ましい。

【0017】

本発明のマグネシウム - シリコン系熱電変換材料は、 $Cu - K$ 線をX線源とするX線回折測定において、 MgO 相に起因する $2\theta = 42.0^\circ \sim 44.0^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_a)と Mg_2Si 相に起因する $2\theta = 39.0^\circ \sim 41.0^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_b)との強度比(I_a / I_b)が 0.6 以下(0 を含まない)である。本発明のマグネシウム - シリコン系熱電変換材料は、 Mg_2Si 相を主相とし、副相として少なくとも MgO 相を含有する。 I_a / I_b が 0.6 以下の場合、熱電特性と強度を両立できる。 I_a / I_b は、 0.2 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.1 以下である。

【0018】

前述の通り、マグネシウム - シリコン系熱電変換材料中の MgO 相の粒径が小さく、分散している場合、電子伝導率を低下させることなく、熱伝導率を小さくできる傾向にある。したがって、本発明のマグネシウム - シリコン系熱電変換材料中の MgO 相の平均粒径は可能な限り小さい方が好ましく、工業生産上は $0.1 \sim 100 \mu m$ であることが好ましい。さらに好ましくは $0.1 \sim 10 \mu m$ である。また、マグネシウム - シリコン系熱電変換材料中の Mg_2Si 相の粒径は小さい方が熱伝導率を小さくできる傾向にある。したがって、本発明のマグネシウム - シリコン系熱電変換材料中の Mg_2Si 相の平均粒径は可能な限り小さい方が好ましく、工業生産上は $0.1 \sim 50 \mu m$ であることが好ましい。さらに好ましくは $0.1 \sim 10 \mu m$ である。ここでの平均粒径とは、EPMAで MgO 相、 Mg_2Si 相を確認後、SEMによる観察像でランダムに選択した MgO 相、 Mg_2Si 相の最長径とその最長径に垂直な線分で定められる短径との平均値を算出し、50個以上について同様にして算出した値の平均値とした。

【0019】

前述の通り、本発明のマグネシウム - シリコン系熱電変換材料は n 型または p 型の特性を改善するため、ドーパントとして B 、 Al 、 Ga 、 In 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Li 、 Na 、 K 、 Ag 、 Cu 、等から選択される少なくとも1種の元素を含有することができる。その含有量は通常5原子%以下である。

【実施例】

【0020】

以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

原料として、金属 Mg 粉末(平均粉末粒径 $125 \mu m$)、金属 Si 粉末(平均粉末粒径 $43 \mu m$)、 SiO_2 粉末(平均粉末粒径 $49 \mu m$)をそれぞれ $2.62 g$ ($0.108 mol$)、 $0.51 g$ ($0.018 mol$)、 $1.08 g$ ($0.018 mol$)($(\text{金属} Si \text{のモル数}) / (\text{SiO}_2 \text{のモル数}) = 1$ 、 $(\text{金属} Mg \text{のモル数}) / ((\text{金属} Si \text{のモル数}) + 2 \times (\text{SiO}_2 \text{のモル数})) = 2$)秤量し、乳鉢にて5分間混合した。混合した原料を20のダイスに入れて、10 tの圧力でプレスし、ペレット形状とした。得られたペレットを熱処理炉にてアルゴン雰囲気下、 $700^\circ C$ で1時間熱処理した。その後室温まで炉冷し、ペレットを回収した。ペレットは Mg_2Si に特有の青紫色であった。ペレットをマイクロカッターで切断して、ペレットの断面を $Cu - K$ 線をX線源に使用し、X線解回折測定を行ったところ Mg_2Si と MgO の回折パターンによく一致した。 MgO 相に起因する $2\theta = 42.0^\circ \sim 44.0^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_a)と Mg_2Si 相に起因する $2\theta = 39.0^\circ \sim 41.0^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_b)との強度比(I_a / I_b)は、 0.53 であった。

次いで、ペレットの断面をEPMAにて観察した。図1～5に、それぞれ100倍のSE

M 像、1000 倍の SEM 像、Mg のマッピング像、Si のマッピング像、酸素のマッピング像を示した。これらから、 Mg_2Si 相をマトリックスとし、MgO 相が存在する組織を有することがわかった。MgO 相の形状は、原料の SiO_2 粉末と同様であった。SEM 像よりランダムに 50 個の MgO 相と Mg_2Si 相をそれぞれ選択し、平均結晶粒径を測定したところ、MgO 相は $53\ \mu m$ 、 Mg_2Si 相は $43\ \mu m$ であった。また、ペレットの断面を SEM で観察した際のボイドの量を（なし）、（少ない）、（多い）の三段階で評価したところであった。

【0021】

実施例 2 ~ 4

原料の金属 Mg 粉末、金属 Si 粉末、 SiO_2 粉末の配合を表 1 のように変更した以外は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示した。図 6 ~ 10 に、それぞれ実施例 3 で熱処理後に回収したペレットの断面の 100 倍の SEM 像、1000 倍の SEM 像、Mg のマッピング像、Si のマッピング像、酸素のマッピング像を示した。

【0022】

実施例 5

原料として、金属 Si 粉末（平均粉末粒径 $2\ \mu m$ ）、 SiO_2 粉末（平均粉末粒径 $3\ \mu m$ ）を使用し、ペレットをホットプレスにてアルゴン雰囲気下、10 MPa の圧力で 700、30 分間熱処理した以外は、実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

【0023】

比較例 1

原料として、 SiO_2 粉末を用いず、金属 Mg 粉末、金属 Si 粉末の配合を表 1 のように変更した以外は実施例 1 と同様にして行った。熱処理後、ペレットは粉末化した。結果を表 1 に示す。

比較例 2

原料の金属 Mg 粉末、金属 Si 粉末、 SiO_2 粉末の配合を表 1 のように変更した以外は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示した。

【0024】

【表 1】

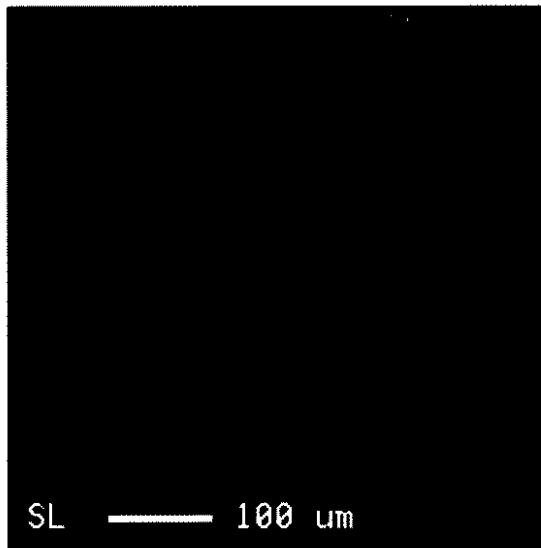
	金属Mg粉末 (mol)	金属Si粉末 (mol)	SiO_2 粉末 (mol)	X線回折で確認された結晶相	la/lb	MgO相の平均 結晶粒径 (μm)	Mg_2Si 相の平均 結晶粒径 (μm)	ボイド量
実施例1	0.108	0.018	0.018	Mg_2Si 相、MgO相	0.53	53	43	○
実施例2	0.090	0.025	0.011	Mg_2Si 相、MgO相、 SiO_2 相	0.22	46	40	○
実施例3	0.085	0.030	0.006	Mg_2Si 相、MgO相	0.03	41	39	○
実施例4	0.120	0.018	0.018	Mg_2Si 相、MgO相、Mg相	0.35	44	39	○
実施例5	0.108	0.018	0.018	Mg_2Si 相、MgO相	0.15	2	3	◎
比較例1	0.072	0.036	0	Mg_2Si 相	-	-	-	-
比較例2	0.122	0.011	0.025	Mg_2Si 相、MgO相、 SiO_2 相	0.90	56	42	△

10

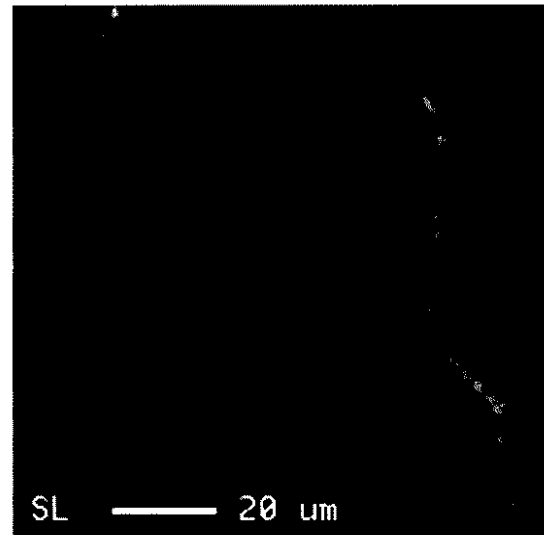
20

30

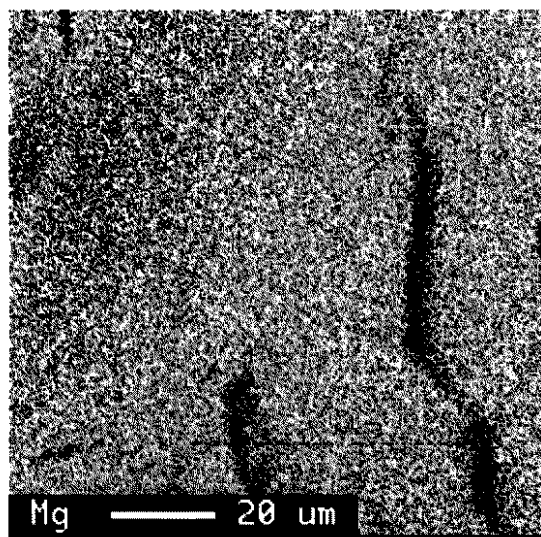
【図 1】



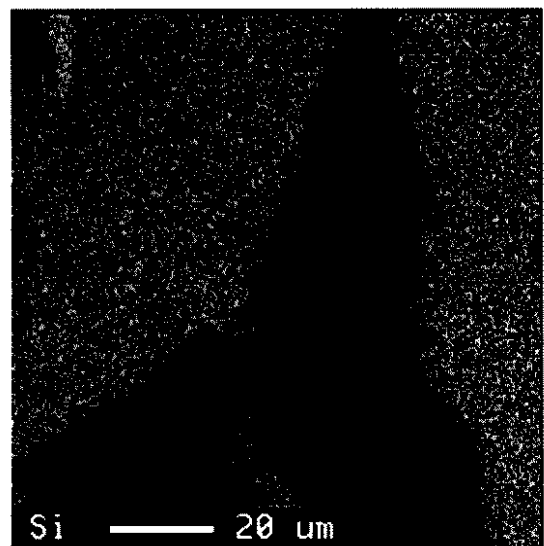
【図 2】



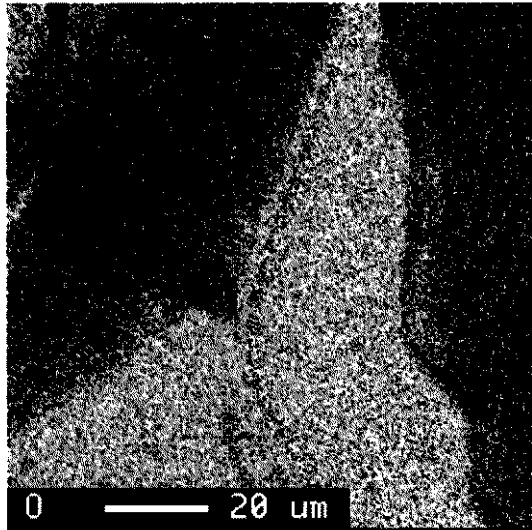
【図 3】



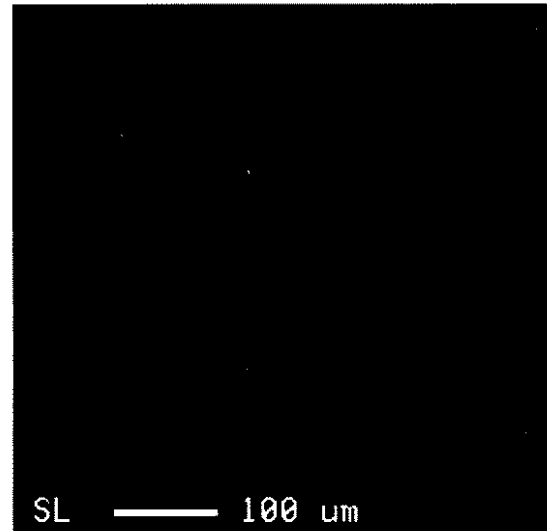
【図 4】



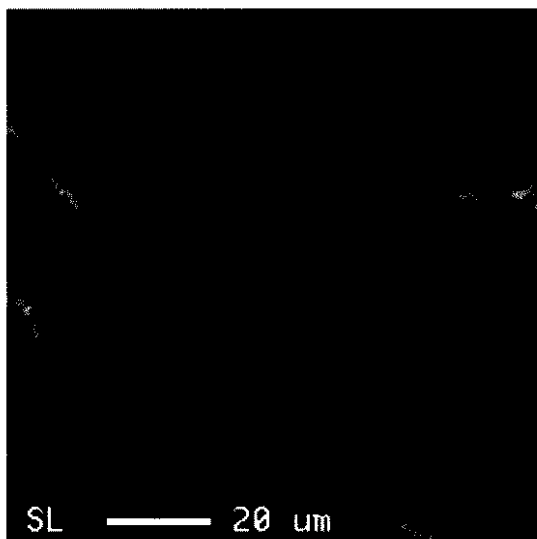
【図 5】



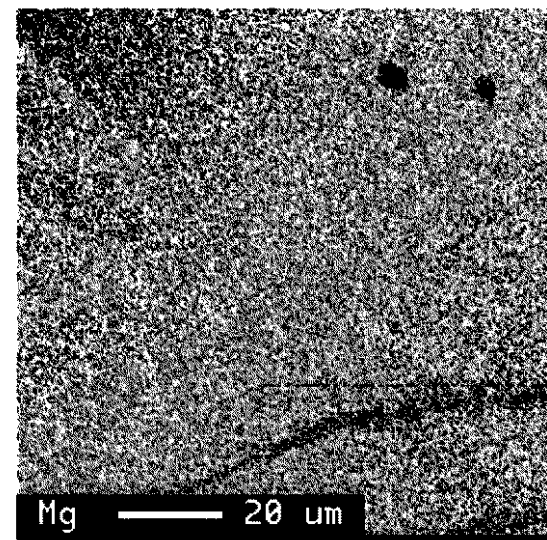
【図 6】



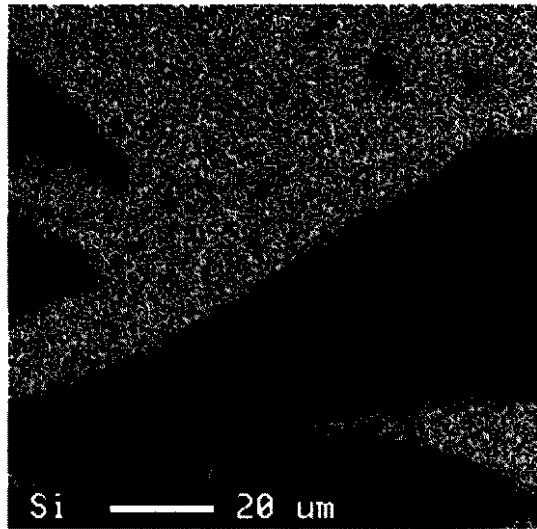
【図 7】



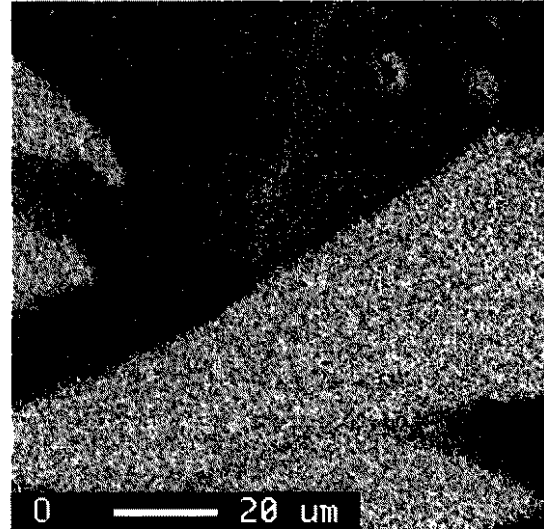
【図 8】



【図 9】



【図 10】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 2 2 C</i>	<i>1/05</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 C</i>	<i>1/05</i>	<i>C</i>
<i>B 2 2 F</i>	<i>3/17</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>3/17</i>	
<i>B 2 2 F</i>	<i>3/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>3/18</i>	
<i>B 2 2 F</i>	<i>3/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>3/20</i>	
<i>B 2 2 F</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>3/10</i>	<i>A</i>

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 4 7 2 6 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 2 4 9 7 4 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 3 5 9 9 9 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 3 / 0 6 9 0 0 1 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 5 - 3 2 5 4 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 3 5 / 1 4 - 2 2
 H 0 1 L 3 5 / 3 4
 B 2 2 F 3 / 1 0 - 2 0
 C 2 2 C 1 / 0 5
 C 2 2 C 2 3 / 0 0
 C 2 2 C 2 9 / 1 8