

Mg₂Si の低温合成に及ぼす表面酸化被膜の影響

Effects of Surface Oxide Layer on Low Temperature Synthesis of Mg₂Si

東海大工 安田 仁, 樋口 昌史, 浅香 隆, W. Wunderlich, [○]佐藤 正志

Tokai Univ., Masashi Yasuda, Masashi Higuchi, Takashi Asaka, W. Wunderlich, [○]Masashi Sato

E-mail: masashis@tokai-u.jp

珪化マグネシウム(Mg₂Si)は、地殻埋蔵量2位 (Si) と 8位 (Mg) の元素で組み合わせられ、多機能な性質から幅広い利用用途が提案されている。しかしながら、Mg₂Si の融点 (1358 K) が Mg の沸点 (1363 K) に近いこと、伝統的な溶解法では Mg の蒸発抑制・組成制御に技術的限界があった。現在、溶解法では垂直ブリッジマン法によって Mg の蒸発を抑制する試みや、固相法ではメカニカルアロイング法などを利用した常温・常圧による作製などの研究が進められているが、いずれも大量生産には不向きである。

本研究グループでは、Mg と Si の混合粉末を水素に曝すだけで、600 K 付近の圧倒的低温下においてさえ Mg₂Si を合成することができ、この反応系は、i) Mg + H₂ → MgH₂ ii) MgH₂ + Si → Mg₂Si + H₂ からなる2つの反応が同時に起こるという極めて特殊な反応系であることを報告してきた[1]。熱力学的には、Mg などの水素吸収材料において、温度や圧力などのストレスが印加されない限り、自然に水素吸収反応過程が放出過程に転ずることは考え難い。これは、Mg への水素吸収反応が直接の駆動力として Mg₂Si の低温合成に寄与しているのではないことを示唆している。

本研究では、反応系に水素が介在することが原材料である Mg または Si 表面の酸化被膜に影響を与え、清浄表面またはそれに近い表面の形成を促して、Si への Mg の侵入・拡散[2]が生じているのではないかと考えた。水素を使用せずにゲッターを利用することにより、Mg または Si の酸化被膜から酸素を脱離・酸化物の除去をし、Mg-Si 反応系の反応が進行するか否かを検討することを目的とした。

エリンガム図[3]から、Mg および Si のいずれよりも酸化物の形成標準自由エネルギーが小さい Ca をゲッターとして選択した。焼結フィルター (0.5 μm 以下) で2部屋に仕切られた真空容器を用意した。組成比が Mg:Si = 2:1 となるような Mg 粉末 (純度 99.9 % 以上、粒度 180 μm 以下) および Si 粉末 (純度 99 % 以上、粒度 150 μm 以下) を乳鉢で混合したもの、金属 Ca 粒 (99 % 以上) を別々の部屋に入れた。真空度 0.1 Pa 以下、温度 623 K で 24 時間放置した。

粉末 XRD の結果より、金属 Ca を原料近傍に設置することで、水素の介在がなくても、Mg₂Si 相が成長していることが分かった。水素が介在すること自体が Mg₂Si 合成の直接的な駆動力ではなく、むしろ原料表面の酸化物を除去する間接的な役割を担っているものと示唆された。

謝辞：本研究の一部は、JSPS 科研費 (課題番号 26420728, 17K06845) の助成を受けて行われた。

[1] 安田仁ほか, 第76回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 01-072 (2015)

[2] 佐藤正志ほか, J. Soc. Inor. Mater. Jpn. 21 (2014) 401-404.

[3] R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, John Wiley & Sons, Inc., New York, p.84-85.