

Mg₂Si の低温合成メカニズムに関する一考察

On the Mechanism of Low Temperature Synthesis for Mg-Si Systems

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、その融点 (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。

本研究グループでは、Mg と Si の混合粉末を水素雰囲気下に静置することで、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って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。

本研究では、該当反応の反応メカニズムとして、反応系に水素が介在することで、原材料である Mg または Si 表面の酸化物層が減少または除去されるなど、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 Mg または Si の酸化物層から酸素を脱離・酸化物の除去するため、適切なゲッターを選定することで、Mg-Si 反応系の反応が進行するか否かを検証することを目的とした。

エリンガム図[3]から、Si のみの表面酸化物を除去するために、Si 酸化物よりも酸化物の形成標準自由エネルギーが小さく Mg 酸化物よりも酸化物の形成標準自由エネルギーが大きな Ti、Mg の表面酸化物を除去するために酸化物の形成標準自由エネルギーが小さい Ca をそれぞれ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 Ti または 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 Ti または 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.