

## 1. Introduction

熱電変換技術は、車や火力発電所により発生する廃熱を、電気に変換する技術である。エネルギー不足の問題がある現在において注目されているエネルギー変換技術の1つである。熱電変換材料は次式の無次元性能指数  $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$  ( $\alpha$ :ゼーベック係数  $T$ :温度  $\rho$ :電気抵抗率  $\kappa$ :熱伝導率)により評価され、 $ZT \geq 1$  が実用化の目安となっている。CoSb<sub>3</sub>系スキテルダイトは単位格子がMX<sub>3</sub>型の立方晶系を持ち、籠状の格子の中に2つの大きな空隙をもっている材料で、現在実用化されているBiTe系に出力因子  $S = \alpha^2 / \rho$ が匹敵し、BiTe系に比べ高い温度領域で使用可能であるため注目されている。しかし比較的大きい熱伝導率 $\kappa$ が問題となっている。スキテルダイトの2つの空隙に原子を充填することにより、 $\kappa$ の低減が期待できる。有効な充填金属としてBaがあり、Ba充填のスキテルダイトはBa<sub>0.3</sub>Co<sub>3.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb<sub>12</sub>で900 Kのとき $ZT = 1.2$ と大きな値を得ている。本研究ではBaに性質が類似しているSrを充填したCoSb<sub>3</sub>系スキテルダイトの作製と熱電特性評価を行った。

## 2. Experimental Procedures

Sr<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> ( $x = 0, 0.25, 0.4$ )は焼結した後、SPS (Spark Plasma Sintering) 法を用いて作製した。焼結体作製において原料粉は、Sr (99%), Co (99.9%), Sb (99.9%)を用いた。酸化を防ぐためArガス雰囲気にした真空グローブボックス内で秤量を行った。Sbの秤量はSbの高蒸気圧・高温化で昇華しやすい性質から、1 mass%過剰になるよう秤量を行った。焼結は、①石英管封入法、②Arガス中法、③真空置換Arガス中法の三種類の方法で行った。①の石英管封入法ではCoSb<sub>3</sub>とSr<sub>0.4</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>の作製を行った。秤量した試料を石英管の中に詰め、 $1.8 \times 10^{-4}$  Pa以下の真空中で封入し焼結を行った。②の方法は試料をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plateに入れ炉内にArガス流中で焼結を行った。③の方法は、試料をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plateに入れ炉内を真空引きをした後Arガス置換の後Arガス流入中での焼結を行った。焼成温度は、方法①が1027 °C, 24時間焼結後670 °C, 120時間焼きなましを行った。方法②, ③は900 °C, 6時間、800 °C, 24時間、650 °C, 12時間、550 °C, 6時間で焼結し、その後焼結体を粉砕しSPS法で作製した。構造評価には、粉末X線回折(XRD)法を用いた。電気抵抗率は直流四端子法、ゼーベック係数の測定には定常熱流法、熱伝導率はレーザーフラッシュ法を用いて測定を行った。

## 3. Results and Discussion

### 3-1. ①石英管封入法

CoSb<sub>3</sub>は焼結することが出来たが、Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>は昇温中に石英管が破裂した。この原因は石英管はアルカリ土類金属であるSrと反応し、破裂したと考えられる。

### 3-2. ②Arガス中法

この方法では、CoSb<sub>3</sub>とSr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの不純物に分離してしまっ。原因は、十分にガス置換することが出来なかったことが考えられる。

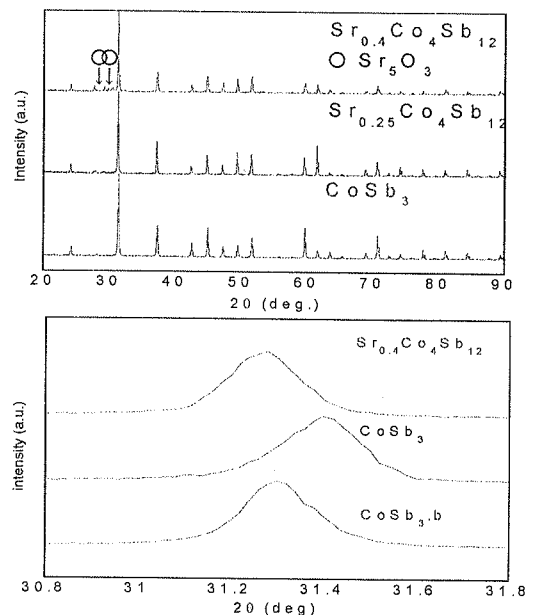


図1. 真空置換Arガス中法のXRDパターン(上)と拡大図(下)

### 3-3. ③真空置換 Ar ガス中法

図1に作製した試料のXRDパターンとその拡大図を示す。 $\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  以外は単相を得ることが出来た。Srを充填した試料はしてない試料よりもピークが左にシフトしている。ブラッグの条件式  $2d\sin\theta=n\lambda$  ( $d$ :格子間距離  $n$ :自然数  $\lambda$ :波長)より格子が広がったことが示されている。これはSrが充填されていることを示している。充填量の多い  $\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  よりも  $\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  のピークの方が左にシフトしているのは、 $\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の試料中に不純物相が析出したことが原因だと考えられる。

### 3-4. 高温測定

図2に電気抵抗率の温度依存性を示す。 $\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  は半導体的、 $\text{CoSb}_3$  は金属的な挙動を示している。報告では  $\text{CoSb}_3$  は半導体で、Srが充填されると電子がドープされ金属的な挙動を示すと言われているが全く逆の測定結果がえられた。これは不純物によるためだと考えられる。

図3にゼーベック係数の温度依存性を示す。 $\text{CoSb}_3$  はゼーベック係数が正の値を示し、 $\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  はゼーベック係数が負の値を示している。Srを充填することにより電子のキャリアが増加しゼーベック係数が負の値になったと考えられる。

図4に出力因子の温度依存性を示す。出力因子  $S$  は  $\text{CoSb}_3$  が 790 K で最大値  $4.4 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ 、 $\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  が 580 K で最大値  $7.5 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$  を示した。レーザーフラッシュ法にて熱伝導率を測定し無次元性能指数  $ZT$  を算出した。 $\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の  $ZT$  は 680 K で最大値  $1 \times 10^{-2}$  を示した。文献値では  $\text{Sr}_{0.28}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  が 850 K で最大値 0.9 を示し、本実験で作製した試料の  $ZT$  値は文献値よりも一桁以上小さな値になった。この原因としては、文献値の試料との作製方法の違い、不純物の有無などが考えられる。

## 4. Conclusion

①の石英管封入法ではSr充填試料が作製出来なかった。その原因は石英管とSrが反応してしまうためであると考えられる。②の方法では、Arガス置換が不十分で残留酸素と反応してしまうためSr充填試料は作製出来なかった。③の方法では、XRDパターンからはSr充填試料が作製出来た。無次元性能指数  $ZT$  は  $\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  が 680 K で最大値  $1 \times 10^{-2}$  を示した。

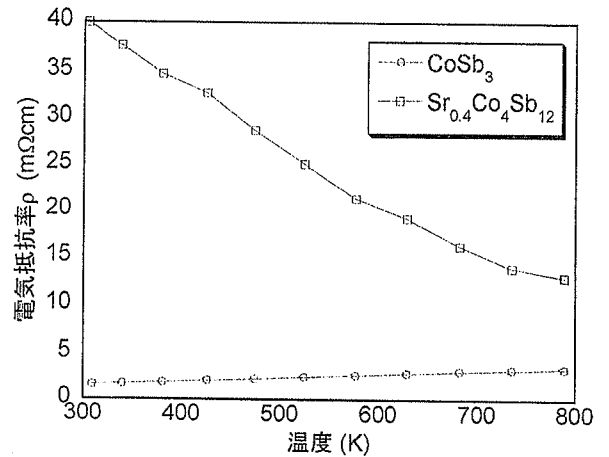


図2. 真空置換Arガス中法で作製した試料の電気抵抗率の温度依存性

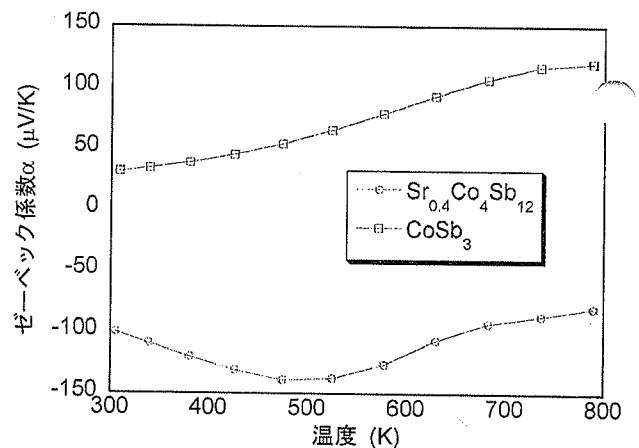


図3. 真空置換Arガス中法で作製した試料のゼーベック係数の温度依存性

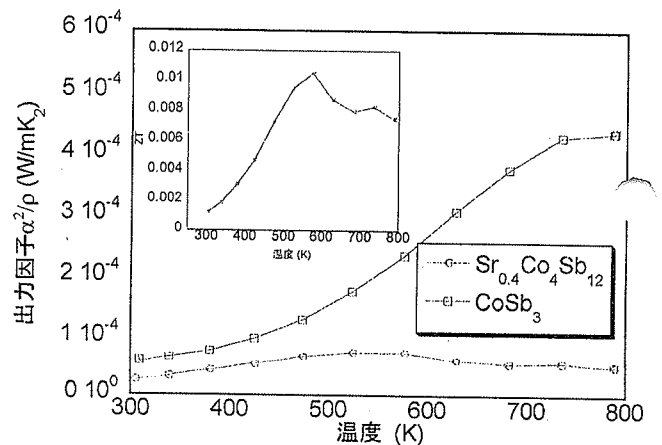


図4. 真空置換Arガス中法で作製した試料の出力因子の温度依存性と  $\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性