

固相反応法により合成した $CeyFexCo_{4-x}Sb_{12}$ の熱電特性

著者	唐 新峰, 陳 立東, 後藤 孝, 平井 敏雄
雑誌名	日本金属学会誌
巻	63
号	11
ページ	1412-1415
発行年	1999
URL	http://hdl.handle.net/10097/53281

固相反応法により合成した $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ の 熱電特性

唐新峰 陳立東
後藤孝 平井敏雄

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1412-1415
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Thermoelectric Properties of $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ Prepared by a Solid State Reaction

Xinfeng Tang, Lidong Chen,
Takashi Goto and Toshio Hirai

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

The filled skutterudite compounds, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($x=0-1.0$, $y=0-0.15$), were prepared from powders of Co, Fe, Sb and $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ by solid state reaction, and their thermoelectric properties were investigated. $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($x=0-1.0$, $y=0-0.15$) compounds showed p-type conductivity. Carrier concentration (p) increased with increasing substitution Fe for Co site, and decreased with increasing Ce content. Electrical conductivity (σ) increased with increasing Fe content. The seebeck coefficient (α) increased with increasing Fe content for $CeFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$, but decreased with increasing Fe content for $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$. Thermal conductivity (κ) decreased significantly with the substitution of Fe for Co and filling of Ce into Sb dodecahedron voids. The thermoelectric figure of merit was improved by the combination of Fe substitution and Ce filling. The maximum ZT value of 0.8 was obtained for $Ce_{0.12}Fe_{0.71}Co_{3.29}Sb_{12}$ at 750 K.

(Received April 21, 1999; In Final Form June 29, 1999)

Keywords: filled skutterudite, solid state reaction, carrier concentration, electrical conductivity, thermal conductivity, seebeck coefficient, thermoelectric property

I. 緒 言

スクッテルダイト(skutterudite, $CoAs_3$ 型)構造を持つ $CoSb_3$ 系化合物は高いキャリア移動度, 高い電気伝導度, 比較的高いゼーベック係数を有することから熱電材料として期待されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾. 特に, CoP_3 , $CoAs_3$, $CoSb_3$, $IrSb_3$, $RhSb_3$ などの合成および電気的, 熱的性質については多くの報告がなされている⁽⁴⁾⁻⁽¹²⁾. これらのスクッテルダイト化合物では, 一般に, 格子振動による熱伝導度が高いため, 熱電特性の向上には熱伝導度の低減が重要な課題となっている. 熱伝導度を低減させるために, 他元素の固溶⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, 微細組織の制御⁽¹⁵⁾などの他に, スクッテルダイト構造中のSb二十面体空洞に金属原子を充填させた充填スクッテルダイト(filled skutterudite)⁽¹⁾⁽³⁾を作製することが試みられている. 充填原子のサイズがSb二十面体空洞に比べて小さければ, 充填原子の局所的な振動により熱伝導度が低下することが報告されている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾.

従来, CeやLaが充填した($LnFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($Ln=Ce, La$))スクッテルダイトの熱的, 電気的性質が報告されて

いる. Feリッチ組成側で, Salesら⁽¹⁾は溶融法により $LaFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($x=2.0\sim 4.0$) および $CeFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($x=2.0\sim 4.0$)を合成し, $x=3$ の組成で最大の ZT (800 Kで約0.9)が得られたと報告した. Fleurielら⁽³⁾もFeリッチ組成側の $CeFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($x=3.0\sim 4.0$)の熱電特性について報告している. しかし, いずれにおいてもLnの充填量の解析やFe含有量による熱的, 電気的性質に対する影響についてはよく分かっていない. 一方, Coリッチ組成側では, Morelli⁽¹⁹⁾やUher⁽¹³⁾らは $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ を合成し, その低温における熱伝導度を測定し, Ceの充填量とCoサイトへのFeの置換量が熱伝導度に及ぼす影響について報告したが, Coベースの $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ の高温熱電特性についての報告例はない.

充填スクッテルダイト化合物の合成方法としては, 従来主に溶融法が用いられている. しかし, Co-Sb二元系では1147 Kで $CoSb_2$ から $CoSb_3$ への包晶反応が起こるため, 溶融法では単相の $CoSb_3$ や $CoSb_3$ ベースの充填スクッテルダイトの合成は困難である. また, ランタノイドなどの充填元素は酸化しやすいため酸素の混入なども問題である.

本研究では, 酸化しやすい充填元素であるCeの塩化物を

出発原料に用い、固相反応法による $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 充填スクッテルダイトの合成を試みた。さらに、得られた Co リッチ組成の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ の電氣的、熱的性質を調べ、それらと組成との関係を明らかにすることを目的とする。

II. 実験方法

1. 試料の作製

出発原料には Co(99.99%), Fe(99.99%), Sb(99.9999%), $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%)を用いた。Co, Sb, Fe および $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ を適量称量し、混合してペレットを作製した。923~1123 K, 172.8 ks で、Ar-7% H_2 の雰囲気において固相反応を行った。得られた粉末を HCl と HNO_3 の混合酸により処理し、不純物相((Fe, Co)Sb₂ および Sb)を除去した。得られた $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 粉末を出発原料として直接通電焼結を用いて、873 K, 900 s, 真空下において焼結した。

2. 特性評価

得られた試料の相および格子定数を粉末 X 線回折法(リガク: RAD-C, $CuK\alpha$)により調べた。試料の組成を ICP 発光分光分析法により決定した。焼結体の密度をアルキメデス法により測定した。電気伝導度を直流四端子法によりアルゴン雰囲気中で測定した。試料に 0~10 K の温度差を生じさせて熱起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。真空中でレーザーフラッシュ法(真空理工: TC-7000 型)により熱伝導度の測定を行った。Van der Pauw 法を用いてホール係数を測定し、キャリア濃度を計算した。いずれの測定も室温から 800 K までの温度範囲で行った。

III. 結果と考察

1. 相組成と電氣的性質

固相反応で得られた粉末は、 $y=0\sim 0.15$ の範囲で、 $x < 1.0$ では単相の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ で、 $x \geq 1.0$ では主相 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ のほかに微量の (Fe, Co)Sb₂ と Sb が存在した。**Fig. 1** に仕込み組成 $Ce:Fe:Co:Sb=1:1:3:13$ で、923 K, 172.8 ks の固相反応で得られた粉末を酸処理した後の X 線回折図形を示す。酸処理後は充填スクッテルダイトのピークのみが認められた。単相の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ を原料に用いて、直接通電焼結を行い、相対密度が 98% 以上の焼結体が得られた。

Fig. 2 に各種組成の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ のキャリア濃度の温度依存性を示す。いずれの試料もホール係数が正の値であり、p 型伝導を示した。Ce の充填の有無にかかわらず、Fe の置換量の増加に伴って、キャリア濃度は増加した。逆に、Ce の充填によってキャリア濃度は減少した。一般に $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ では Co は +3 価、Fe は +2 価、Ce は +3 価を呈すると考えられており⁽¹⁸⁾、Co サイトへの Fe の置換によって、価電子が不足するため、正孔が生成されて、ホー

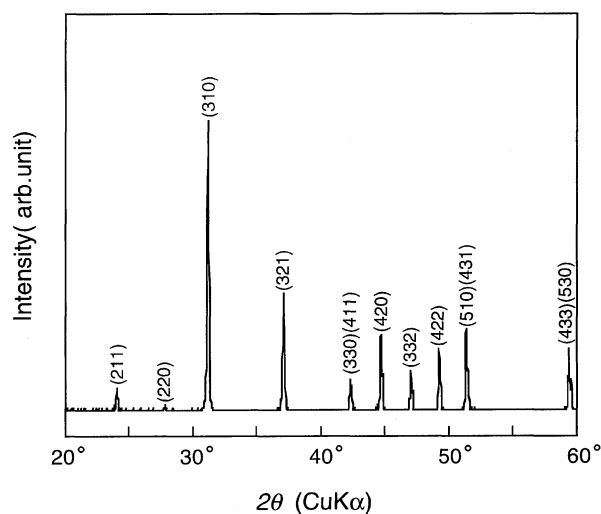


Fig. 1 X-ray diffraction of $Ce_{0.12}Fe_{0.71}Co_{3.29}Sb_{12}$ synthesized at 923 K 172.8 ks (after treatment of HCl+ HNO_3).

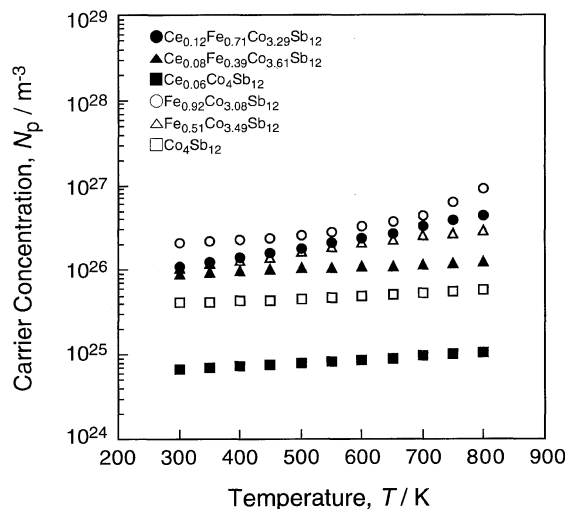


Fig. 2 Temperature dependence of carrier concentration for $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$.

ルキャリア濃度が増加する。なお、Ce を充填すると、価電子が補充され、ホールキャリア濃度が減少したと考えられている。

Fig. 3 に各種組成の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ の電気伝導度の温度依存性を示す。Fe を添加しない $CoSb_3$ の電気伝導度は温度の上昇につれて減少した。Fe の置換によって、高温での電気伝導度が増加し、電気伝導度の温度依存性が小さくなった。Caillat⁽⁹⁾ は p 型 $CoSb_3$ 単結晶のキャリア濃度が $1 \times 10^{23} m^{-3}$ から $1 \times 10^{25} m^{-3}$ へ増加すると、室温における σ は $5 \times 10^3 S m^{-1}$ から $2 \times 10^5 S m^{-1}$ に増加し、また、その温度依存性は正の温度係数から負の温度係数に変化することを報告している。本実験で得られた $CoSb_3$ の電気伝導度は同程度のキャリア濃度を持つ単結晶と同様な値および温度依存性を示した。また、これまで $CoSb_3$ 焼結体の電気伝導度は単結晶の値より低いことが報告されているが、本実験で得

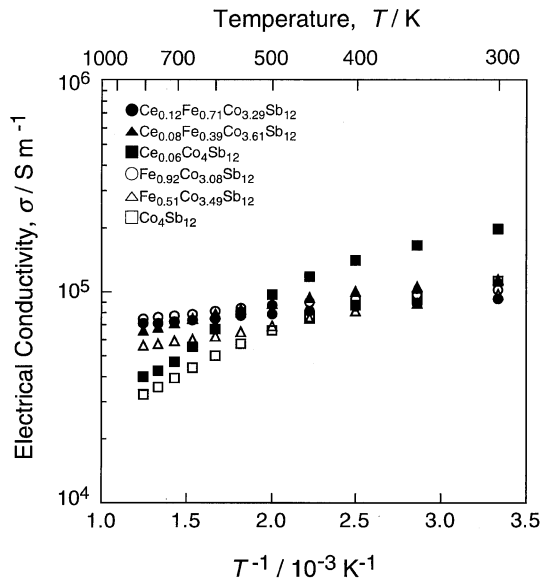


Fig. 3 Temperature dependence of electrical conductivity for $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$.

られた $CoSb_3$ 焼結体の電気伝導度は従来報告された $CoSb_3$ 焼結体の値⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾ より高い。

一方, Ce を充填しない $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ の合成や電気伝導度について報告された例はない. Ce を充填した $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ について, Fe リッチ側の組成において σ は Fe の含有量の増加につれて増加する⁽¹⁾⁽¹⁸⁾ ことが報告されているが, Co リッチ組成側の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($x < 2$) の σ の温度依存性については報告例はない. また, $Ce_{0.06}Co_4Sb_{12}$ の電気伝導度が $CoSb_3$ より大きい値を示したのは Ce の 4f 電子が Co の 3d および Sb の p 電子とハイブリッド化してバンドギャップを減少させたためかもしれない.

Fig. 4 に各種組成の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ のゼーベック係数 (α) の温度依存性を示す. ゼーベック係数は温度の上昇につれて増大し, 600~800 K 付近で極大を示した. Fe の置換量の増加につれて, α のピーク温度は高温側にシフトした. Ce を充填すると, $x=0$ の試料を除いて, α の値が増加するとともに, α のピーク温度が低温側にシフトした. 一般に, ゼーベック係数はキャリア濃度の増加につれて減少し, キャリアの有効質量 (m^*) の増加につれて増加すると考えられる. $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ において, キャリアの有効質量は Ce の充填によって増大することが報告されている. Ce が充填している場合, $Ce_{0.06}Co_4Sb_{12} \rightarrow Ce_{0.08}Fe_{0.39}Co_{3.61}Sb_{12} \rightarrow Ce_{0.12}Fe_{0.71}Co_{3.29}Sb_{12}$ の順で, キャリア濃度が上昇すると同時にゼーベック係数が増大したのは m^* が増大したためかもしれない. 本実験で得られた各種組成で $Ce_{0.12}Fe_{0.71}Co_{3.29}Sb_{12}$ が最も大きいゼーベック係数の値を示し, 750 K 付近で $200 \mu V K^{-1}$ であった.

2. 熱的性質

Fig. 5 に各種組成の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ の熱伝導度 (κ) の温

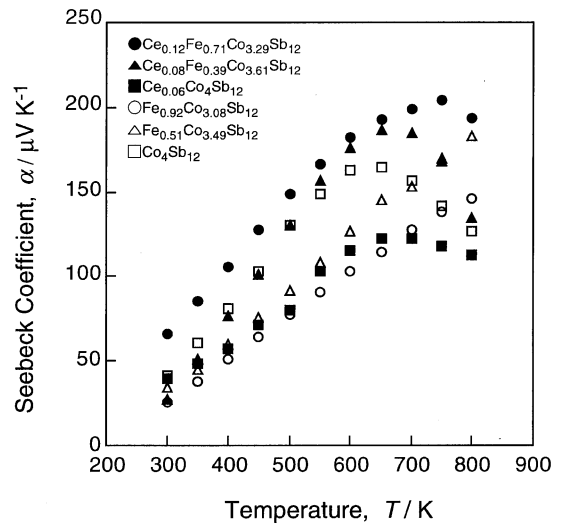


Fig. 4 Temperature dependence of seebeck coefficient for $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$.

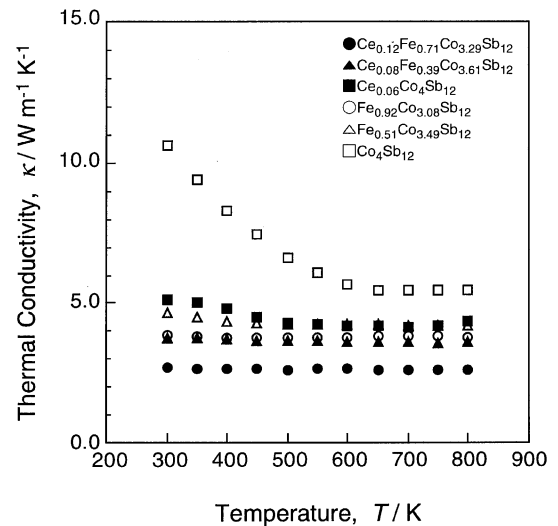


Fig. 5 Temperature dependence of thermal conductivity for $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$.

度依存性を示す. $CoSb_3$ の κ は室温から 800 K に増加するにつれて, $11 W m^{-1} K^{-1}$ から $6 W m^{-1} K^{-1}$ に減少した. Co サイトに Fe が置換すると, κ が顕著に減少するとともに, その温度依存性も小さくなった. また, Ce の充填によって κ はさらに低下した.

Fe の置換により κ が減少し, また, κ の温度依存性も小さくなることは, 固溶によってフォノン散乱が顕著になったためと考えられる. Sb 二十面体への Ce の充填については, 一般に Ce のイオンサイズが二十面体空洞に比べて小さいため, 充填した Ce 原子が rattling を起こし, 熱伝導度が低下すると考えられている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. 一方, Uher ら⁽¹³⁾ は $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 充填スクッテルダイトは $\square Co_4Sb_{12}$ (\square は空洞) と $CeFe_4Sb_{12}$ との固溶体であると見なすことができると考え, Ce の充填率 (y) が約 0.5 付近で κ が極小になることを推測し

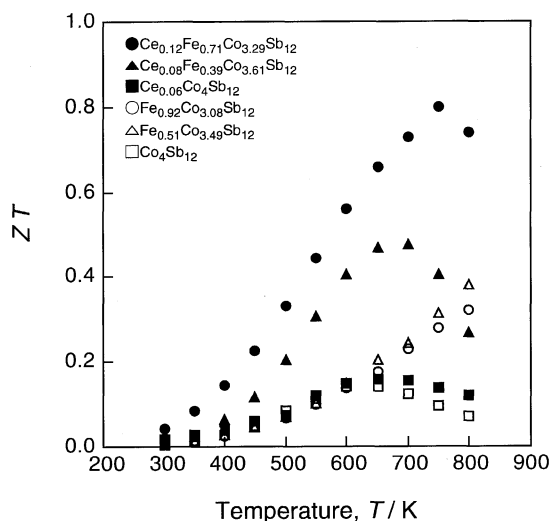


Fig. 6 Temperature dependence of ZT for $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$.

ている。

3. 性能指数

Fig. 6 に電気伝導度 (σ), ゼーベック係数 (α), 熱伝導度 (κ) の実測値から算出した各種組成の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ の無次元性能指数 (ZT) の温度依存性を示す。いずれの組成でも, ZT は温度の上昇につれて増加し, 600~800 K 付近で極大を示した。Fe の置換のみ, または Ce の充填のみによる性能指数の向上はあまり見られないが, Fe の置換と Ce の充填の両方の効果によって ZT が増大している。これは前述したように, Fe の置換と Ce の充填によって熱伝導度が減少したこと, Ce の充填によってキャリア濃度が減少して, ゼーベック係数が増加したことが起因している。本実験では, $Ce_{0.12}Fe_{0.71}Co_{3.29}Sb_{12}$ が最大の ZT を示し, 750 K 付近で約 0.8 を示した。

IV. 結 論

本研究では, 出発原料として Sb, Co, Fe 粉末および $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ を用いて, 923~1123 K の固相反応で充填スクッテルダイトの合成を試み, $x=0 \sim 1.0$, $y=0 \sim 0.15$ の組成範囲において単相の $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ が得られた。単相の試料について高温電気的, 熱的性質と組成との関係を調べ, 次の結果を得た。

(1) $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 試料は p 型伝導を示し, ホールキャリア濃度は Fe の置換量の増加とともに増加し, Ce の充填量の増加とともに減少した。電気伝導度は Fe の置換量の増加とともに増加した。

(2) ゼーベック係数は, Ce を充填しない試料では Fe の置換量の増加とともに低下し, 最大値を示す温度は高温側にシフトした。一方, Ce を充填した試料では Fe の置換量の

増加につれて α が増加し, また, Fe の含有量が一定の時は, Ce の充填によって, α は増加し, α のピーク温度は低温側にシフトした。

(3) 熱伝導度は Ce の充填および Fe の置換によって減少し, 熱伝導度の低減には充填原子の局所振動によるフォノン散乱効果のほかに, Fe の固溶効果も大きいことが分かった。

(4) 無次元性能指数 ZT は温度の上昇とともに増加し, 600~800 K 付近で極大を示した。特に $Ce_{0.12}Fe_{0.71}Co_{3.29}Sb_{12}$ 試料の ZT は 750 K 付近で約 0.8 を示した。

本研究の一部は粉体粉末冶金協会萌芽的研究助成金および財団法人材料科学研究助成基金助成金の援助を受けて行われた。

文 献

- (1) B. C. Sales, D. Mandrus and R. K. Williams: Science, **272**(1996), 1325-1328.
- (2) J. -P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, D. T. Morelli and G. P. Meisner: in Proc. 15th Inter. Conf. on Thermoelectrics, Edited by T. Caillat, IEEE, (1996), pp. 100-106.
- (3) J. -P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky: in Proc. 16th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1997), pp. 1-11.
- (4) J. Ackermann and A. Wold: J. Phys. Chem. Solid, **38**(1977), 1013-1016.
- (5) G. A. Slack and V. G. Tsoukala: J. Appl. Phys., **76**(1994), 1665-1671.
- (6) D. T. Morelli, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, J. Vandersande, B. Chen and C. Uher: Phys. Rev., **B51**(1995), 9622-9628.
- (7) D. Mandrus, A. Migliori, T. W. Darling, M. F. Hundley, E. J. Peterson and J. D. Thompson: Phys. Rev., **B52**(1995), 4926-4931.
- (8) T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky: J. Crystal Growth, **166**(1996), 722-726.
- (9) T. Caillat, A. Borshchevsky and J. -P. Fleurial: J. Appl. Phys., **80**(1996), 4442-4449.
- (10) E. Arushanov, K. Fess, W. Kaefer, Ch. Kloc and E. Bucher: Phys. Rev., **B56**(1997), 1911-1917.
- (11) Y. Nagamota, K. Tanaka and T. Koyanagi: in Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1998), pp. 302-305.
- (12) H. Anno, H. Tashiro, H. Kaneko and K. Matsubara: in Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1998), pp. 326-329.
- (13) C. Uher, S. Q. Hu and J. H. Yang: in Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1998), pp. 306-309.
- (14) S. Katsuyama, Y. Kanayama, M. Ito, K. Majima and H. Nagai: in Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1998), pp. 342-345.
- (15) 勝山 茂, 七條洋一, 一瀬晃之, 真島一彦, 永井 宏: 粉体および粉末冶金, **44**(1997), 29-33.
- (16) G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli, T. M. Tritt and A. C. Ehrlich: J. Appl. Phys., **79**(1996), 4002-4008.
- (17) D. T. Morelli and G. P. Meisner: J. Appl. Phys., **77**(1995), 3777-3781.
- (18) B. X. Chen, J.-H. Xu, C. Uher, D. T. Morelli, G. P. Meisner, J.-P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky: Phys. Rev., **B55**(1997), 1476-1480.
- (19) D. T. Morelli, G. P. Meisner, B. X. Chen, S. Q. Hu and C. Uher: Phys. Rev., **B56**(1997), 7376-7383.
- (20) J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales: J. Appl. Phys., **78**(1995), 1013-1018.
- (21) B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, and J. R. Thompson: Phys. Rev., **B56**(1997), 15081-15089.