

(9) 高効率熱電変換材料の開発と評価

研究代表者 工学部 小柳 剛

研究目的

熱電変換は、廃熱の有効利用法、環境に優しい冷却法として注目を集めているが、性能、コストの面で問題があり、一般には普及していない。これらの問題を解決するには、高効率熱電材料を開発する必要がある。熱電材料を高性能化する上で、格子熱伝導率の低減は不可欠である。固体の格子熱伝導率は、フォノンの自由行程が波長の半分程度になったとき、その系での最小値をとる。この状態は、非晶質固体で実現されるが、非晶質固体は電気的特性が劣っているため、熱電材料として利用できない。通常の結晶性固体は、電気的特性は優れているが、格子熱伝導率の最小値を実現することはできない。

本研究では、非晶質固体のように低い格子熱伝導率と結晶性固体のように優れた電気的特性をもつ材料系の実現を目指し、原子を内包した籠状結晶格子をもつフィルド・スクッテルダイト化合物およびクラスレート化合物の熱電特性を調べ、その熱電材料としての可能性を議論した。

研究成果

本研究で得られたフィルド・スクッテルダイト化合物 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ およびクラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ 、 Si_{30} の格子熱伝導率の温度特性を図 1 に示す。フィルド・スクッテルダイト化合物は、スクッテルダイト

構造の大きな空隙に、希土類元素を挿入した化合物である。 Yb を挿入した $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ の格子熱伝導率は、スクッテルダイト化合物 CoSb_3 のものに比べ、約 $1/8$ 以下に低減している。この値は、 La 、 Ce を挿入したフィルド・スクッテルダイト化合物のものよりも小さく、より重い原子を挿入することが格子熱伝導率の低減に有効であることがわかった。

Si クラスレート化合物は、ダイヤモンド構造の Si と同じように、4 配位結合で構成された共有結合性の強い結晶格子をもつ。 Si クラスレート化合物の格子熱伝導率は、単結晶 Si の格子熱伝導率に比べ $1/100$ 程度にまで低減している。また、非晶質 Si と同程度の格子熱伝導率を実現できていることもわかる。ダイヤモンド構造の Si から予測される格子熱伝導率の最小値を図中に示してあるが、 Si クラスレート化合物では、その値に近い格子熱伝導率が得られることがわかる。

フィルド・スクッテルダイト化合物およびクラスレート化合物では、空隙に挿入された原子は、隣接する原子と結合が弱く、空隙中で激しく熱振動して、結晶格子の熱伝導を阻害するため、低い格子熱伝導率を示すと考えられる。この効果を利用すれば、軽い元素で構成された物質でも、低い格子熱伝導率が実現でき、従来の重い元素で構成された物質中心の材料探索とは異なる新たな熱電材料探索の指針を与

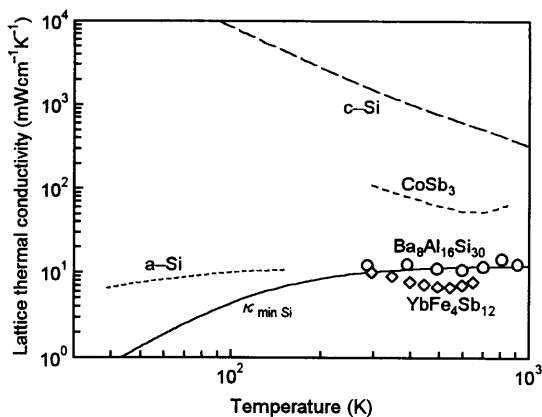


図 1. 格子熱伝導率の温度特性

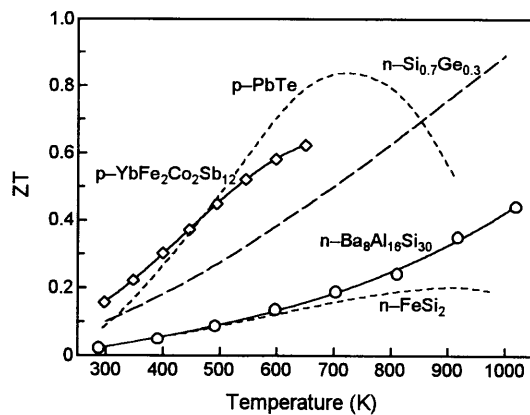


図 2. 無次元性能指数の温度特性

えると考えられる。

フィルド・スクッテルダイト化合物では結晶格子から、クラスレート化合物では空隙に挿入された原子からキャリアが供給されるため、共に金属的な電気的特性を示す。金属は電子熱伝導率が大きく、熱起電力も小さいことから、優れた熱電特性を示さない。フィルド・スクッテルダイト化合物、Siクラスレート化合物は共に共有結合性の強い結晶格子をもつことから、結晶格子を構成する元素の一部を別元素で置換して、キャリアを補償することで熱電特性の優れた半導体的特性を得ることが可能である。図2にキャリアを補償した $\text{YbFe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$ と $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ の無次元性能指数 ZT の温度特性を示す。 $\text{YbFe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$ の ZT は、代表的な中温度用熱電材料である PbTe のものには及ばないが、比較的高い値を示すことがわかる。 $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ は、高性能な高温用熱電材料として知られている Si-Ge の性能には及ばないが、現在でも安価な熱電材料として根強く研究されている FeSi_2 よりも高い熱電性能を示すことがわかる。本研究で得られた試料は、熱電特性が最適化されておらず、元素置換量の最適化および作製プロセスの改善などにより、これらの材料は、従来の熱電材料よりも優れた熱電性能を示す可能性が高く、新規高効率熱電材料として期待できる。

産業技術への貢献

本研究では、原子を内包した共有結合性の強い籠状結晶格子を有する物質が、熱電材料として有望であることを示した。特に Si クラスレート化合物は、非晶質固体のように低い格子熱伝導率と結晶性固体のように優れた電気的特性をもち、材料費も安価であることから、熱電変換素子の高効率化、低コスト化に貢献できると考えられる。

研究発表

1) 長本泰征、田中一洋、板倉一太、栗原 毅、小柳 剛：「 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 系化合物の熱電特性」；第59回応用物理学学会学術講演会予稿集、17a-L-11、p.153 (1998.9.17)

- 2) 長本泰征、田中一洋、板倉一太、栗原 毅、小柳 剛：「スクッテルダイト化合物の熱電特性」；日本金属学会1998年秋季大会講演概要、S₆-8、p.133 (1998.9.28)
- 3) 長本泰征、田中一洋、栗原 毅、板倉一太、小柳 剛：「 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 系化合物の作製とその熱電特性」；熱電変換シンポジウム'98論文集、II-6、(1998.12.1)、p.38
- 4) 田中一洋、長本泰征、栗原 毅、板倉一太、小柳 剛：「フィルド・スクッテルダイト化合物の低温熱電特性」；熱電変換シンポジウム'98論文集、PI-5、(1998.12.1)、p.66
- 5) 田中一洋、長本泰征、栗原 毅、小柳 剛：「フィルド・スクッテルダイト化合物の低温熱電特性」；第46回応用物理学関係連合講演会予稿集、28p-P3-4 (1999.3.28) (発表予定)
- 6) 長本泰征、田中一洋、栗原 毅、小柳 剛：「 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 系化合物の作製とその熱電特性」；第46回応用物理学関係連合講演会予稿集、28p-P3-5 (1999.3.28) (発表予定)
- 7) 吉武秀敏、長本泰征、永田圭司、梅本 篤、小柳 剛：「 Si クラスレート化合物の作製と熱電特性」；第46回応用物理学関係連合講演会予稿集、28p-P3-6 (1999.3.28) (発表予定)。

グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
小柳 剛	理工・環境共生	教授
浅田 裕法	理工・環境共生	助教授
岸本 堅剛	工・電気電子	助手
松浦 満	工・機能材料	教授
栗巢 普揮	工・機能材料	助手
長本 泰征	理工・物質工学	D 3
田中 一洋	理工・環境共生	M 1
塚本 昌義	理工・環境共生	M 1
中本 育生	理工・環境共生	M 1
吉武 秀敏	理工・環境共生	M 1

連絡先

TEL/FAX : 0836-35-9452

E-mail : koyanagi@aem.eee.yamaguchi-u.ac.jp