



## カゴ状物質における熱電変換材料の探索

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-25 キーワード (Ja): キーワード (En): CeFe <sub>2</sub> Al <sub>10</sub> , figure of merit, power factor 作成者: 川村, 幸裕, 関根, ちひろ メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/2823">http://hdl.handle.net/10258/2823</a>

## カゴ状物質における熱電変換材料の探索

その他（別言語等） のタイトル	A Search of Thermoelectric Conversion Material in Cage-Like Compounds
著者	川村 幸裕, 関根 ちひろ
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	13-16
発行年	2014-03-18
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/2823">http://hdl.handle.net/10258/2823</a>

## カゴ状物質における熱電変換材料の探索

川村 幸裕<sup>\*1</sup>, 関根 ちひろ<sup>\*2,\*1</sup>A Search of Thermoelectric Conversion Material  
in Cage-Like CompoundsYukihiro KAWAMURA<sup>\*1</sup>, and Chihiro SEKINE<sup>\*2,\*1</sup>

(原稿受付日 平成 25 年 9 月 30 日 論文受理日 平成 26 年 1 月 24 日)

## Abstract

Thermoelectric generation is one of sources of renewable energy for next generation. Ce1210-system is a candidate of new thermoelectric conversion material. In order to searching new thermoelectric conversion material, we synthesized  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  by high temperature and high-pressure technique. We confirmed that main phase of resulting compounds is  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ . In order to investigate the thermoelectric performance of this compound, we measured electrical resistivity, thermal conductivity and Seebeck coefficient. We estimated the dimension-less figure of merit  $ZT$  of  $6 \times 10^{-3}$  in maximum, which is less than 1/100 of indication of practical realization. On the other hand, we estimated the power factor of  $2 \times 10^{-4}$  in maximum at 170 K, which is larger than one-fifth of indication of practical realization.

Keywords :  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ , figure of merit, power factor

## 1 はじめに

東北地方太平洋沖地震に伴う福島第一原発の事故以来、原子力発電廃止の世論が高まっている。2 年以上すぎた現在でさえ、依然としてタンクの汚染水漏れ問題などがあり事態は収束できておらず、原子力発電に対しての風当たりは今後も強くなることが懸念される。そこで、これまでの原子力発電で賄われてきた電力を確保するためのエネルギー源が必要とされている。当面は火力発電で賄うことも可能であるが、化石燃料の枯渇問題や $\text{CO}_2$ 等の環境問題もあることから、環境に優しい再生可能なエネルギー源の開発が急務となっている。次世代の再生可能エネルギー源として我々が注目しているのは熱電発電である。半導体や金属材料に温度差をつけると起電力が発生する。これをゼー

ーベック効果といい、このゼーベック効果を利用して温度差から直接電気を生み出す発電方法が熱電発電である。熱電発電は原子力発電のような放射能もれのリスクや火力発電のような $\text{CO}_2$ の排出が問題になることがない、クリーンな発電方法であるが、変換効率が良くないため未だ実用化されていない。熱電発電は火力発電や地熱発電のように $100^\circ\text{C}$ 以上の温度が必要ではなく、比較的小さい温度差から利用できる。このことから様々な経済活動で生じる排熱を利用でき、将来性のある発電方法である。次世代の発電機としての実用化のためには熱電変換効率のよい新熱電材料が必要になる。熱電材料の性能を示すものの一つに熱電性能指数  $Z$  およびそれに絶対温度  $T$  [K] をかけた無次元性能指数と呼ばれる  $ZT$  がある。 $ZT$  はゼーベック係数  $S$  [V/K], 電気抵抗率  $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ], 熱伝導度  $\kappa$  [W/mK]を用いて

\*1 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター

\*2 室蘭工業大学 もの創造系領域

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \cdots \cdots \cdots (1)$$

で表され  $ZT > 1$  が実用化の目安である。また、実際に応用を考えた場合、高温熱浴と低温熱浴の温度差で発電を行うが、熱浴の熱容量が十分に大きく、熱浴が常に一定の温度に保たれるという条件下では、熱伝導度が高くても問題にならない。例えば登別市に流れる温泉水と付近の冷たい川の間で温度差発電した場合、新たに暖かい水および冷たい水が絶え間なく注ぎこむ。熱電発電素子に比べて川の熱容量は莫大であるため、素子の熱伝導度が高くても高温熱浴と低温熱浴の差はほとんど変わらない。そこで発電効率を考えた場合熱伝導度を除いて考えたパワーファクター  $PF$  という指標も重要になる。

$$PF = \frac{S^2}{\rho} [\text{W/mK}^2] \cdots \cdots \cdots (2)$$

$ZT$  の式(1)をみて明らかなようにすぐれた熱電材料は高いゼーベック係数、低い電気抵抗率、熱伝導度によって実現される。通常は電気抵抗率が低ければゼーベック係数が低く、熱伝導度が高くなり、高い熱電効率は望めない。しかし、いくつかの例外的な物質がある。例えばカゴ状物質や、近藤半導体などである。カゴ状物質は文字どおり結晶構造にカゴ状な部分が存在する物質で、カゴの中に原子が入り、その原子が周りの原子との結合が弱いことにより非調和な振動（ラットリング現象）を起こすがある。このラットリングによるフォノンの散乱により熱伝導度の低減がもたらされ、低い電気抵抗率を維持したまま低い熱伝導度を有することができる。その結果、高い熱電性能が期待できる。また、近藤半導体とは伝導電子と  $4f$  電子による混成 ( $c-f$  混成) によって半導体ギャップが形成されてできる半導体であり、 $c-f$ 混成が強まる温度領域で高いゼーベック係数をもつことにより  $ZT$  の向上が期待できる。

従来の熱電変換材料は材料設計の観点からゼーベック係数を大きくするために、重い元素を用いた材料開発が行われてきたが、重い元素による材料探索は限界に近い状況にあり、次世代熱電変換材料として新たな設計指針が提唱された。それが Phonon-Glass, Electron-Crystal (PGEC) である。PGEC とはガラス質のようにフォノンを通さず、結晶質のように電気を通す材料を意味する。前述のカゴ

状物質はこのPGECに該当する。

最近発見された1210系と呼ばれる  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T$ =遷移金属)も希土類のCeを内包するカゴ状物質である。さらに、近藤半導体に分類される物質である。1210系は次世代熱電変換材料の設計指針であるPGECに基づきながらも近藤半導体の性質により高いゼーベック係数を実現できる可能性がある。

これまで1210系の物質は常圧でのみ育成されており、高温・高圧合成による育成は全く行われてこなかった。高温・高圧合成法では常圧では合成できない物質も合成可能である。さらに常圧で合成できる物質であっても、常圧で合成した場合と高圧で合成した場合とで異なる物性を示すことがある。1210系の試料を高温・高圧合成法で育成することで、これまでにない高い熱電性能を示す物質が見つかる可能性がある。

本研究の目的は1210系を高圧合成により育成を試みることで高い  $ZT$  や  $PF$  をもつ熱電材料を探索することである。1210系はこれまで全く高温高圧合成の合成例がないことから、合成可能な温度・圧力条件を探る必要がある。そこで今回、我々は既に常圧で合成の報告がある  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  を高温・高圧合成により育成を試み、その熱電特性を調べた。

## 2 実験方法

高温・高圧合成は2段式の加圧システムを用いて8方向から均等に圧力をかけられる構造になっている川井式2段アンビル型圧力装置 (UHP-1500) を用いて合成した。合成条件は600°Cの温度下、4 GPaの圧力下で2時間保持して行った。試料評価はX線回折法を用いた。また、熱電性能を調べるために、ゼーベック係数、熱伝導度、電気抵抗率測定を Physical Properties Measurement System (PPMS, Quantum Design Ltd.)を用いて行った。

## 3 試料評価・熱電性能評価

### 3.1 試料評価

図1に高温・高圧合成法により育成した試料のX線回折パターンを示す。我々が合成した試料のX線パターンと  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  の計算値を示した。顕著なX線ピークは計算値と一致しており、 $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  を主相とする物質が合成できたことがわかる。一方で、不純物として原料であるCe, Al, Feのピーク

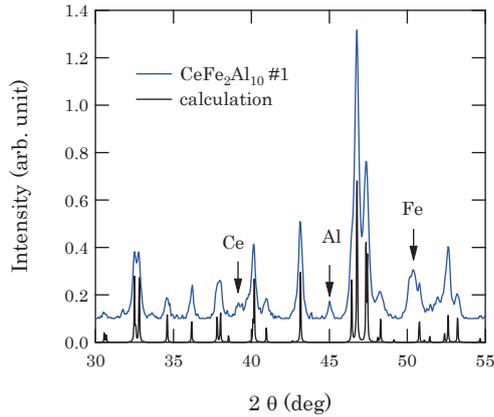


図1 CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のX線回折の結果

も少なからず観測され、反応が充分進行していないと考えられる。すなわちCeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の最適な合成温度は600°Cよりさらに高温にあり、合成温度を上げることで純良な試料ができる可能性がある。今回、高温・高圧合成法によって得られた試料の格子定数は $a = 9.008 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.228 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.084 \text{ \AA}$ であり、常圧合成多結晶試料の $a = 8.992 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.216 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.065 \text{ \AA}$ <sup>(1)</sup>より常圧育成単結晶試料の $a = 9.009 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.227 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.076 \text{ \AA}$ <sup>(2)</sup>に近い値になった。常圧合成とほぼ同じ格子定数であることから、今回得られたCeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の相はサイト置換などが起こっていない目的とする物質であると考えられる。また、本研究で得られた試料の格子定数が常圧で育成した多結晶のものより単結晶の格子定数に近いこと、へき開性があることから、高温・高圧合成で得られた試料は単結晶に近い状態にある可能性がある。一部不純物は含まれているが我々は高温・高圧合成法によるCeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の育成に世界に先駆けて成功した。

### 3.2 熱電特性

図2にCeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のゼーベック係数( $S$ )、熱伝導度( $\kappa$ )、電気抵抗率( $\rho$ )の温度依存性を示す。まず、ゼーベック係数(図2上段)は180 Kに極大値を示し、7 K付近で負の極小値を示す。負の極小値は反強磁性の可能性を示唆している。過去の報告では極大値は60  $\mu\text{V/K}$ 程度の高い値をとっていたが、今回は15  $\mu\text{V/K}$ 程度に留まった。

次に熱伝導度(図2下段、左軸)は50 K–300 Kの間であまり変化を示さず、7 W/Km程度の値を示した。低温では50 Kに結晶物質特有のピークを示し、その後0に向かって急激に低下した。

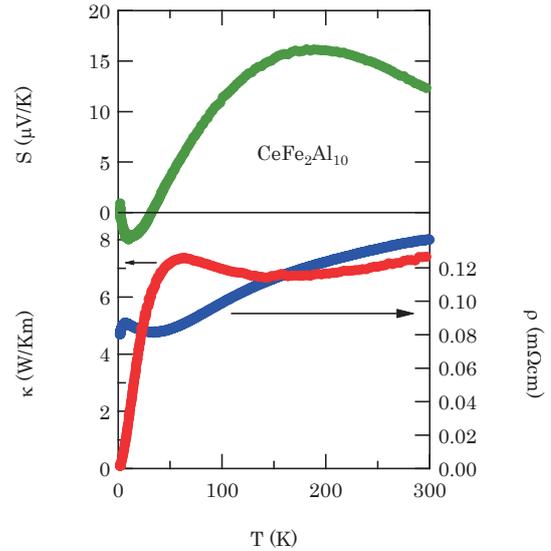


図2 CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のゼーベック係数( $S$ )、熱伝導度( $\kappa$ )、電気抵抗率( $\rho$ )の温度依存性

電気抵抗率(図2下段右軸)は室温から降温に伴い金属的に低下した。35 K以下で極小を示し、その後一旦上昇した後、7 K付近で下方に向けて折れ曲がりを示した。下方の折れ曲がりには磁気相転移の可能性を示唆している。過去の報告によると常圧合成試料では室温から降温に伴い半導体的に上昇しており、常圧合成とは異なる結果を得た。

図3に $S$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$ を(1), (2)式に代入して得た無次元性能指数 $ZT$ とパワーファクター $PF$ の温度依存性を示す。 $ZT$ は220 Kに極大値を示す。極大値は0.006程度で実用化の目安の $ZT = 1$ と比べると小さい値になった。この原因は既述したようにゼ

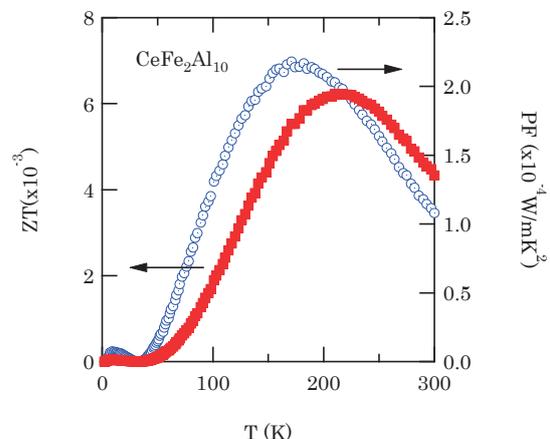


図3 CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の無次元性能指数( $ZT$ )とパワーファクター( $PF$ )の温度依存性

一ベック効果が過去の報告の 1/4 程度に小さくなったことに起因すると思われる。過去の報告では半導体であったにも関わらず、今回合成した試料では金属的な電気抵抗の温度依存性や低いゼーベック係数を示す。これは不純物の金属元素が大きく影響していると考えられる。

一方で、発電効率に関する指標である  $PF$  は 170 K 程度で極大値を示した。 $PF$  の実用化の目安は  $10^{-3} \text{ W/mK}^2$  程度であり、本研究ではその 1/5 程度と比較的高い値を示した。

## 4 今後の展望

### 4.1 $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ の純良化

我々は初めて高温・高圧合成法により  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  を主相とする試料の育成に成功したが、一方でまだ不純物を少なからず含んでいる。温度条件・圧力条件を調節することで純料な  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  の育成を試みる。今回ゼーベック係数が従来の 1/4 程度であり  $PF$  に換算すると従来の 1/16 程度であったにもかかわらず、実用化の目安の 1/5 程度の比較的高い値である。このことから、試料の純良化により実用化可能な  $PF$  が得られる可能性がある。

### 4.2 1210 系のその他の物質合成

今回  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  の合成に成功したことにより、1210 系の物質が高圧合成できることが確認できた。この結果は常圧では合成不可能な 1210 系の物質を合成するための足がかりとすることができる。常圧で合成できない物質を合成することで、これまでに現れていない新奇物性や高い熱電性能を示す物質が見つかる可能性がある。また、1210 系には  $\text{CeCo}_2\text{Al}_{10}$  や  $\text{CeRh}_2\text{Al}_{10}$  など物性には興味を持たれているが常圧でできないために断念されている物質がある。高圧合成でこれらの物質の育成ができれば、この試料を用いた物性測定を行いたい共同研究者が世界中から現れることが予想できる。

### 4.3 実用化へ向けて

今回合成した  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  の  $PF$  は 170 K 近傍で極大値を示す。この温度領域では液化天然ガス Liquefied Natural Gas (LNG) を用いた温度差発電へ

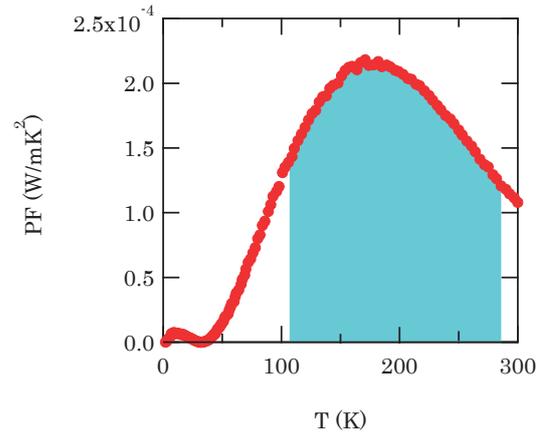


図4 LNGと室温との温度差発電を行った場合に有効となる  $PF$  の領域

の実用化が期待できる。LNG は輸送・貯蔵の為に体積を小さくする目的で液化した天然ガスである。日本で使われている天然ガスは主に LNG タンカーを用いて液体状態で輸送される。輸送は液体状態であるが、使用する為にはこれを気化させる必要がある。気化させる途中の経路に熱電変換材料を用いることで、海水 (280 K 程度) と LNG の沸点である 110 K との温度差での温度差発電ができ、北海道では石狩 LNG 基地などで利用できる可能性がある。

この場合は前述したように、熱浴の熱容量が十分に大きいことから、 $ZT$  よりも  $PF$  の方が重要になってくる。実際の温度差発電を考えた場合は、図 4 の塗りつぶしたエリアで示したような面積に相当したエネルギーが得られる。ゆえに 170 K 近傍で極大値をもつ本研究の物質は  $PF$  の絶対値が  $10^{-3} \text{ W/mK}^2$  を超えれば LNG を用いた実用化が期待できる。

## 参考文献

- (1) Y. Muro, K. Motoya, Y. Saiga, and T. Takabatake, Formation of a Hybridization Gap in a Cage-Like Compound  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 083707 (3 pages).
- (2) T. Nishioka, Y. Kawamura, T. Takesaka, R. Kobayashi, H. Kato, M. Matsumura, K. Kodama, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, Novel Phase Transition and the Pressure Effect in  $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$ -type  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T = \text{Fe, Ru, Os}$ ), J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 123705 (4 pages).