

Synthesis of Rare-Earth Sulfides (RE=Yb, Eu, and Sm) with Valence-Fluctuated Characters and Their Applications

その他（別言語等）のタイトル	価数揺動状態がある希土類の硫化物合成とその応用
著者	LI Liang
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第390号
研究科・専攻	創成機能工学専攻
学位授与年月日	2016-09-28
URL	http://doi.org/10.15118/00009029

氏名	リョウ 李 良
学位論文題目	Synthesis of Rare-Earth Sulfides (RE=Yb, Eu, and Sm) with Valence-Fluctuated Characters and Their Applications (価数揺動状態がある希土類の硫化物合成とその応用)
論文審査委員	主査 教授 平 井 伸 治 教授 酒 井 彰 教授 関 根 ちひろ

論文内容の要旨

価数揺動状態とは、価数が時間的に揺らぐことによって整数値から離れた中途半端な値をとる場合のことである。価数揺動の特徴の一つに、価数が強く温度依存することがある。本研究では、価数揺動状態がある Sm, Eu, Yb について、その用途に見合う単相の硫化物を合成することを目的とする。

最初に、 Yb_2O_3 の CS_2 ガス硫化と熱処理によるイッテルビウム硫化物を合成した。斜方晶 Yb_3S_4 は p 型熱電材料、立方晶 YbS も 773 K 付近においてゼーベック係数が $1000 \mu\text{V/K}$ に達した後、1023~1173 K 付近から高温では n 型になる熱電材料として期待されている。

硫化実験の結果、粒径が細かく、比表面積が大きな Yb_2O_3 の場合、973~1073 K の低温の硫化では $\eta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ 、1273~1373 K の高温の硫化では $\varepsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$ 単相が生成した。これに対してさらに大きな比表面積の Yb_2O_3 の場合、873K の硫化でも $\eta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ 単相の生成が確認された。また、 $\eta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ を真空中で熱処理すると Yb_3S_4 が生成し、とくに長時間または高温で熱処理すると YbS を得ることができた。

次に、 Eu_2O_3 の CS_2 ガス硫化によりユーロピウム硫化物を合成した。 EuS は NaCl 型結晶構造を有する強磁性半導体であり、磁気相転移温度が水素液化温度 (20 K) の近くにあるため、水素液化磁気冷凍の液化段に利用できる磁気冷凍材料の候補材料である。

Eu_2O_3 には細粒と粗粒を用意し、細粒の場合、硫化時間にかかわらず 773 K の硫化では Eu_3S_4 単相、1073K の硫化では EuS 単相が生成した。 EuS の生成は、 Eu_2O_3 から

EuS₂を経て Eu₃S₄を生成し、次いで一部 Eu₂O₂Sを生成しながら EuSを生成するものと推定した。一方、細粒の場合、硫化条件にかかわらず Eu₃S₄は生成せず、硫化時間が 1.8 ks と 28.8 ks の場合、低温で生成した Eu₂O₂S はそれぞれ 1273 K と 1073 K より高温で消滅し、EuS 単相となった。すなわち、Eu₂O₃ から Eu₂O₂S を経て EuS を生成することが確認された。

また、EuS 焼結体の磁気ゼロ及び磁場中 (5T) の比熱を測定したところ、磁気ゼロの場合は 16.5 K に磁気転移に伴う大きなピーク、一方、磁場中は、ピークが磁場により広がりながら高温にシフトするという強磁性-常磁性状態を二次相転移する常磁性体の典型的な変化を示した。また、MPMS を用いた磁化測定から求めた単位体積当たりの磁気エントロピー変化の温度依存性から、16.8 K 付近に山型のピークが確認され、単結晶で見られた磁気エントロピー変化の値と一致した。すなわち、EuS 焼結体が単結晶と同等の磁気熱量効果を有することが明らかになった。

最後に、Sm₂S₃ 粉末と SmH₃ 粉末の反応焼結法により非化学量論組成の SmS_x, (0.55 < x < 1.2) 焼結体を作製した。これまで、Sm 金属と硫黄の直接反応により SmS_{0.96} が合成され、1000 K において性能指数 (Z) が $0.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ に達することが報告されている。最初に、BN 坩堝中で所定の配合比の Sm₂S₃ と SmH₃ の混合粉末を焼成後、パルス通電焼結法により焼結体を作製した。

焼結体の電気抵抗 (ρ) と S ゼーベック係数を測定したところ、 ρ は、仕込み組成が化学量論組成付近の焼結体では高温ほど減少する半導体的挙動を示した。一方、仕込み組成 (SmH₃ / Sm₂S₃) が 2~2.5 以上となり SmH₃ が過剰に仕込まれると電気抵抗率は金属的な挙動を示した。また、仕込み組成が化学量論組成付近では温度と共にゼーベック係数が増加する傾向が見られたが、それよりも SmH₃ を過剰に加えた場合の焼結体ではゼーベック係数の明確な温度依存性が見られなくなった。出力因子は、Sm 過剰の焼結体で $1000 \sim 1500 \mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ と化学量論比付近のものに比べると大きくなった。

ABSTRACT

In some rare earth compounds, valences of rare earth elements take non-integer values, because valence values of rare earth elements fluctuate spatially and temporally. The fluctuated valences depend strongly on the synthesis temperature. In this study, Yb, Eu, Sm based sulfides with

valence-fluctuation characters were to study the synthesis and stability and expected to discover new applications.

Ytterbium sulfides were prepared from CS₂ sulfurization of Yb₂O₃ and then heat treatments. Ytterbium sulfides (Yb₃S₄ and YbS) are expected to be employed as high temperature n-type thermoelectric materials due to their large Seebeck coefficient.

The influences of particle size and specific surface area of Yb₂O₃ powders, sulfurization temperature and time and CS₂ gas flow rate on preparation of ytterbium sesquisulfide (Yb₂S₃) were researched. Small particle size (< 1 μm) and large specific surface area (> 2 m²/g) of Yb₂O₃ are necessary for fabrication of pure Yb₂S₃. Single orthorhombic η-Yb₂S₃ and hexagonal ε-Yb₂S₃ were synthesized by the sulfurization of fine Yb₂O₃ powders at 973~1073 K and 1273~1323 K with CS₂ gas flow rate of 1.67 mL/s, respectively. Orthorhombic η-Yb₂S₃ transformed to hexagonal ε-Yb₂S₃ with increase of temperature. The heat treatments of Yb₂S₃ were investigated. Upon heat treatment at 1273 K for 3 hr in Ar/CS₂ atmosphere, orthorhombic Yb₂S₃ phase underwent phase transition to hexagonal Yb₂S₃ phase. Moreover, orthorhombic Yb₃S₄ was main phase after heat treatment at 1050° C for 8 hr under Ar atmosphere and Yb₂S₃ disappeared upon prolonged (12 hr) heat treatment. Single Yb₃S₄ phase could be obtained after treatment at 1273 K for 3 hr, or at 1473 K for 1 hr, under vacuum (~1.2×10⁻³ Pa). Single-phase YbS with a homogeneity range of YbS_{1.11-1.15} could be synthesized by treatment at 1773 K for 3 hr.

Secondly, europium sulfides were synthesized by CS₂ sulfurization of Eu₂O₃. EuS is a ferromagnetic semiconductor with NaCl type crystal structure. As this temperature is in the proximity of the boiling point of hydrogen, EuS is a potential magnetic refrigeration material.

The effects of Eu₂O₃ character and sulfurization conditions on the preparation of europium sulfides were researched. Single-phase Eu₃S₄ and EuS can be obtained by CS₂ gas sulfurization of spherical Eu₂O₃ with larger specific surface area and small grain size at 773 K for longer than 0.5 hr and 1073 K for 8 hr, respectively. Moreover, EuS can be fabricated from self-prepared needle Eu₂O₃ at 1023 K for 8 hr. The higher sulfurization temperature and shorter

sulfurization time accelerated the formation of high purity EuS. Specific surface area of synthetics lessened with the rising of sulfurization temperature and time. Synthetic pure Eu_3S_4 were treated under rich-sulfur atmosphere, inert atmosphere and vacuum, respectively. Single EuS phase was obtained at 973 K under rich-sulfur atmosphere or at 1073 K under inert atmosphere. The stability of Eu_3S_4 during annealing is weaker than all above mentioned conditions and the transformation finished at 873 K under vacuum of 1.2×10^{-5} Pa. The transformation of Eu_3S_4 to EuS was attributed to stability of Eu^{2+} at high temperature. The synthetic EuS powders were sintered under a uniaxial pressure of 50 MPa in vacuum. The large reversible magnetocaloric effect of polycrystalline EuS was observed, which underwent second-order ferromagnetic to paramagnetic transition at 16.8 K. The maximum of magnetic entropy change is as large as 6.32 J/mol/K and the adiabatic temperature change is 9.1 K under a vary magnetic field change of 5 T. The entropy value for polycrystalline EuS was revised by the combination of the magnetization and heat capacity data. The relative cooling power for polycrystalline EuS reached 69.26 and 125.39 J/mol for $\Delta H = 3$ T and 5 T, respectively.

Finally, non-stoichiometric samarium monosulfide (SmS_x , $0.55 < x < 1.2$) was synthesized from Sm_2S_3 and SmH_3 at 1273 K for 3 hr under vacuum. Until now, polycrystalline SmS prepared from the direct reaction between samarium and sulfur, has a thermoelectric figure of merit $ZT \sim 0.9$ with the optimal composition $\text{SmS}_{0.96}$. The influence of reaction ratio of Sm_2S_3 to SmH_3 on the fabrication of SmS was investigated.

The fabrication of SmS required the mole ratio of Sm_2S_3 to SmH_3 above 1. Lattice parameter of synthetic SmS increases firstly and then decreases to saturate following with the addition of SmH_3 content. SmS compact was sintered at 1373 K by spark plasma sintering. Density of synthetic SmS is about 99% of theory density. Seebeck coefficient of n-type semiconductor SmS_x decreases as temperature rises. The absolute value is distributed between 170–280 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. The electrical conductivity of SmS_x ($0.86 < x < 1.07$) decreases with temperature increasing and shows similar temperature dependence. The surplus Sm which randomly distributed in the SmS_x ($0.55 < x < 0.75$) matrix, leads to a remarked

reduces of electrical resistivity. The optimized power factor for $\text{SmS}_{0.6}$ and $\text{SmS}_{0.75}$ can reach $1500 \mu \text{W} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ at 600 K.

論文審査結果の要旨

価数が強く温度依存する価数揺動状態があるSm, Eu, Ybについて、その用途に見合う単相の硫化物を合成することを目的とした。それぞれの酸化物を原料に用い、 CS_2 溶液中にArガスを流すことにより気化させた CS_2 ガスと反応させることにより硫化物を合成した。最初に、Yb硫化物の合成では、p型熱電材料である Yb_3S_4 、高温でp型からn型熱電材料に転じるYbSの合成を目指し、 Yb_2O_3 の粒径と比表面積、硫化温度、硫化時間、硫化後の熱処理をパラメータとした検討を行った。結果的に、比表面積が大きな Yb_2O_3 ほど低温の硫化で η - Yb_2S_3 単相が得られ、これを真空中で熱処理すると Yb_3S_4 が生成し、とくに高温長時間の熱処理ではYbSが生成した。Eu硫化物の合成においても、Yb硫化物と同様のパラメータとした検討を行い、磁気冷凍材料の候補材料であるEuSの合成を目指した。とくに細粒の原料の場合、 Eu_2O_3 から $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ を経てEuSを生成するのに対し、粗粒の場合は Eu_2O_3 から EuS_2 を経て Eu_3S_4 を生成し、続いて一部 $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ を生成しながらEuSを生成する硫化過程を明らかにした。また、合成粉末から多結晶焼結体を作製し、その磁気熱量効果を評価したところ、すでに単結晶で報告されている磁気ゼロの場合の16.5 Kにある磁気転移に伴う大きな比熱のピークが多結晶でも初めて確認することができた。MPMSを用いた磁化測定から求めた磁気エントロピー変化の温度依存性からも、単結晶と多結晶で相違がないことを確認している。最後に、熱電材料として期待されるSmSについて Sm_2O_3 の硫化と熱処理を組み合わせても合成できなかったため、 Sm_2S_3 粉末と SmH_3 粉末の高温焼成とパルス通電焼を用いた反応焼結法によりSmS焼結体を作製した。とくに非化学量論組成の SmS_x 、($0.55 < x < 1.2$)の焼結体の作製を可能にし、熱電特性を評価したところ、化学量論比に対してSm過剰になるほど出力因子が増大することを明らかにした。以上の結果は、目的の組成の希土類硫化物の作製するために有効な指針を与えるものである。さらに、希土類の有効利用に繋がる結果も含まれており、材料工学の進歩に貢献するところが大きい。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと判断する。