

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2007～2008

課題番号：20900124

研究課題名(和文) 包接型希土類系熱電変換材料のパノスコピック形態制御による高性能化

研究課題名(英文) Development of High-performance Thermoelectric Materials of Rare-earth Compounds with Clathrate Structure by Panoscopic Morphological Control

研究代表者

勝山 茂 (KATSUYAMA SHIGERU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00224478

研究成果の概要：ゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱と電気エネルギーの直接相互変換を行う材料を熱電変換材料と呼ぶ。熱電変換材料の高性能化には、材料の原子レベルから結晶粒レベルまでの幅広い範囲にわたる階層的な形態制御（パノスコピック形態制御）が非常に効果的である。結晶構造中に原子空孔が存在する一種の包接型化合物であるスクッテルダイト化合物  $\text{CoSb}_3$  および希土類ヘビーフェルミオン化合物  $\text{YbAl}_3$  について、空孔への原子挿入、および結晶粒微細化・添加物微細分散化により形態制御を行い、熱電変換材料としての高性能化を試みた。その結果、 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}\text{-MoO}_2$  複合焼結体において 1.22(773K)、 $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3\text{B}_{0.10}$  において 0.32(323K)の無次元性能指数  $ZT$  が得られた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	0	3,600,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率、スクッテルダイト、ヘビーフェルミオン、階層的形態制御、メカニカルミリング

## 1. 研究開始当初の背景

一般に棒状の金属または半導体の一端を高温  $T_H$  に、他の一端を低温  $T_L$  に保った時、両端に電位差が生じるが、この現象をゼーベック効果、生じた電位を熱起電力と呼ぶ。 $\Delta T = T_H - T_L$  とした時、起電力  $V$  は  $V = S \cdot \Delta T$  と表され、ここで  $S$  は 1 の温度差に対する起電力であり、ゼーベック係数または熱電能と

呼ばれる。一方、2種類の金属または半導体を接合し、その接合界面（温度  $T_j$ ）を通じて電流  $I$  を流すと、電流の向きに応じて  $Q = S \cdot T_j \cdot I$  に相当する熱の放出または吸収が起こるが、この現象をペルチェ効果と呼ぶ。このようなゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱と電気を相互に変換する材料を熱電変換材料と呼ぶ。

この材料を利用した熱電変換システムはこれまで僻地での電力供給システム、宇宙探査機の電源、エレクトロニクス素子の冷却および恒温制御システムなどに主として用いられてきた。これまで他のエネルギーシステムと比較した場合にコスト面や効率の点で劣り、その幅広い普及が妨げられていたが、近年、システムの改良、高い性能を持った材料の開発によりその性能の向上が図られ、また最近のエネルギー・環境問題への取り組みの高揚と相まってその発展が大いに期待されている。

本研究は以上のような背景から、申請者の専門であるメカニカルグラインディング(MG)やメカニカルアロイング(MA)などの粉末冶金的技術を駆使して、材料の階層的な微細構造制御を行い、熱電変換材料の更なる性能の向上を計るものである。

## 2. 研究の目的

熱電変換材料の性能は一般に性能指数  $Z=S^2/(\rho\kappa)$  によって示される。ここで  $S$  は既出のゼーベック係数、 $\rho$  は電気抵抗率、 $\kappa$  は熱伝導率である。また、この  $Z$  と平均動作温度  $T$  との積  $ZT$  は無次元性能指数と呼ばれる。この  $Z$  および  $ZT$  が大きいほど熱電変換材料としての性能が高いことになり、 $ZT=1$  が実用レベルかどうかの目安となっている。 $Z$  および  $ZT$  を大きくするためには、 $S$  を大きく、 $\rho$  および  $\kappa$  を小さくする必要がある。これらのパラメータはその物質のバンド構造、キャリア密度と深い関係があるため、結晶構造、構成元素など結晶中における原子レベルでの微細構造に大きく影響を受ける。一方において、 $\rho$  および  $\kappa$  はキャリアおよびフォノンの散乱による影響を強く受けるため、結晶粒界や析出物などの微細組織の影響を受ける。すなわち、熱電変換材料の高性能化には、原子レベル( $\sim$ nm)から結晶粒レベル( $\sim$  $\mu$ m)までの幅広い範囲にわたる階層的な形態制御(パノスコピック形態制御)が必要である。

本研究では、マトリックスとなる熱電変換物質として、スクッテルダイト化合物  $\text{CoSb}_3$  および希土類ヘビーフェルミオン化合物  $\text{YbAl}_3$  を取り上げ、階層的形態制御による性能の向上を試みる。

$\text{CoSb}_3$  はキャリア移動度が高いため、適度な大きさのゼーベック係数と電気抵抗率を持つが、熱伝導率、特に熱伝導率の格子成分が熱電変換材料としてはかなり大きいという欠点を持っており、 $ZT$  はそれほど大きな値は得られていなかった。しかしながら、この物質の結晶には、単位格子あたり2個のボイドが存在し、このボイドにLaやCe、Ybなどの希土類元素が充填したもの(希土類充填スクッテルダイト)では、熱伝導率が大きく減少し、性能が大きく向上することが見いださ

れている。

一方、 $\text{YbAl}_3$  はヘビーフェルミオン系(重い電子系)に属する化合物であり、熱電変換材料としては極めて低い電気抵抗率( $1\mu\Omega\text{m}$ 以下)を持つにもかかわらず、数十 $\mu\text{VK}^{-1}$ という比較的高いゼーベック係数を持つ物質であるが、熱伝導率が室温において数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とかなり高く、熱電変換材料としての性能は低い値に留まっている。 $\text{YbAl}_3$  は $\text{Cu}_3\text{Au}$ と同じ結晶構造を持つが、この構造は欠損型ペロブスカイト構造と見ることができ、8個のAl原子が作る八面体の中心に単位格子あたり1個の空孔(ボイド)が存在する。最近、このボイドにMnなどの遷移元素を導入することができ、その化合物では熱伝導率が減少することが報告されているが、固溶度が小さく、まだ十分な性能が得られていない。

以上はボイドへの原子充填という原子レベルでの形態制御であるが、一方で、既述したように熱伝導率は結晶粒界や析出物による影響も受けるため、これらの材料の更なる性能の向上には、結晶粒、析出物レベルでの形態制御が有効であると考えられるが、以上の材料についてこれらの面からの検討はまだほとんど行われていないのが現状である。

本研究は、これら希土類充填スクッテルダイトおよび希土類ヘビーフェルミオン化合物について、ボイド充填元素種や充填原子量を変えたり、さらにMGやMAなどの粉末冶金的技術を駆使して結晶粒径を制御し、また適当な添加物を添加してその形態を制御した複合体化することにより熱電変換材料としての更なる性能の向上を計ることを目的としている。

## 3. 研究の方法

本研究で取り扱った包接型希土類系化合物は希土類充填スクッテルダイトおよび希土類ヘビーフェルミオン化合物である。以下に各化合物について試料作製法等、研究方法をそれぞれ具体的に述べる。

### (1) 希土類充填スクッテルダイト化合物

希土類充填スクッテルダイト化合物  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  は各元素の直接反応で合成した。Ce、Fe、CoおよびSb粉末を所定の比に秤量し、石英管中に真空封入した。封入管は873Kで3時間、1273Kで30時間加熱した後、氷水中に急冷した。急冷後の試料はそのまま973Kで30時間焼鈍し、反応を完了させた。反応後の試料はメノウ乳鉢にて粉碎し、市販の $\text{MoO}_2$ 粉末をモル比にて $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}:\text{MoO}_2=1-x:x$  ( $x=0, 0.05, 0.10$ )になるように加えて混合した。この混合粉末約10gを、メノウ製のポット(容積約 $45\text{cm}^3$ )にメノウ製ボール(直径7mm)20個とともに入れ、遊星型ボールミルを用いて真空中で最大10時間ミリング処理を行った。粉碎後の粉末試料は

カーボンダイスに装填し、放電プラズマ焼結装置 (SPS) を用いて 40MPa の加圧下、真空中 873K で 15 分間焼結を行った。

得られた試料の相同定は室温において X 線回折により行った。試料の微細構造組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) により、試料の化学組成は電子線プローブ微細分析装置 (EPMA) により調べた。Ar ガス気流中、室温から 773K の温度範囲において 2 端子法によりゼーベック係数  $S$  の測定を、4 端子法により電気抵抗率  $\rho$  の測定を行った。試料の熱拡散率 ( $D$ ) と比熱 ( $C_p$ ) をレーザーフラッシュ法で測定し、アルキメデス法で測定した密度 ( $d$ ) と合わせて  $\kappa = D \cdot C_p \cdot d$  の式から試料の熱伝導率  $\kappa$  を算出した。測定により得られた  $S$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$  を用いて無次元性能指数  $ZT$  ( $=S^2 T / (\rho \cdot \kappa)$ ) を計算し、試料の熱電変換性能を評価した。

#### (2) 希土類ヘビーフェルミオン化合物

所定の割合に秤量した Yb インゴットおよび B 粉末 (または C 箔) を Al 箔に包み込み、アルゴンガス中でアーク溶解した。得られたボタン状試料をアルゴンガスで満たしたグローブボックス中で粉碎した後、カーボンダイスに装填し、SPS により真空中 873K、100MPa の加圧下で 15 分間焼結を行った。焼結後の試料は真空石英管中において 873K で 168 時間焼鈍した。得られた試料について、上述の希土類充填スクッテルダイト化合物の場合と同様の方法で、試料の同定、熱電性能の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 希土類充填スクッテルダイト化合物

焼結後の  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  および  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}\text{-MoO}_2$  複合焼結体 ( $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}\text{)}_{1-x}\text{(MoO}_2\text{)}_x$  の X 線回折パターンは立方晶のスクッテルダイト  $\text{CoSb}_3$  とほぼ同じパターンを示したが、少量の Sb、 $\text{FeSb}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  の回折ピークも観察された。これら不純物相の回折ピーク強度はミリング時間の増加に伴い増加する傾向が見られ、特に 10 時間以上のミリング処理では大きく増加する傾向が見られた。これはミリング処理中における試料の酸化、あるいは粉碎容器およびボールからの不純物の混入による影響であるのかもしれない。そこで、本実験ではミリング処理時間を 5 時間と設定した。また、 $\text{MoO}_2$  の添加量  $x=0.05$  および  $0.10$  の試料では  $\text{MoO}_2$  の回折ピークは観察されなかった。これは  $\text{MoO}_2$  の添加量が少量であったためであると考えられる。

図 1(a) はミリング処理を加えていない  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  焼結体の SEM 写真である。結晶粒径は数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  と比較的幅広く分布しているのがわかる。また、焼結体の相対密度は約 92% であった。図 1(b) は 5 時間ミ

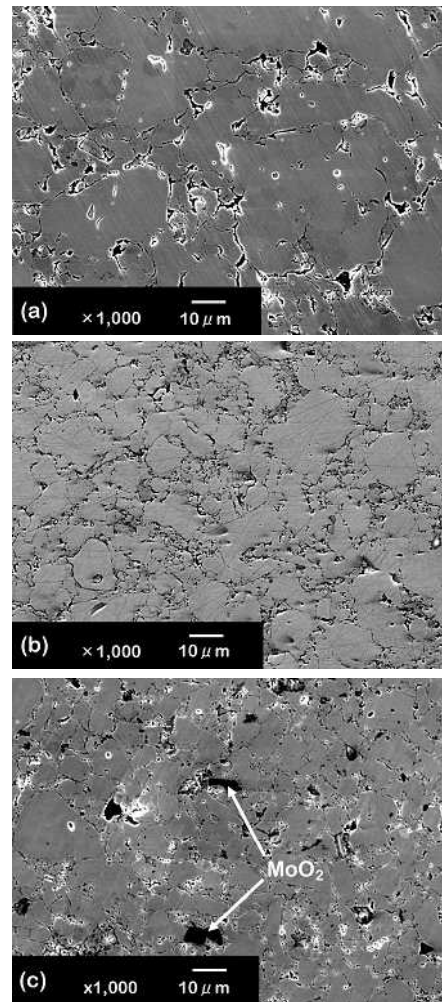


図 1 (a)、(b)  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  焼結体および (c)  $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12})_{0.95}(\text{MoO}_2)_{0.05}$  複合焼結体の SEM 写真。ミリング時間は (a) 0 時間、(b) および (c) 5 時間。

リング処理した  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  焼結体の SEM 写真であるが、(a) に比べて結晶粒径が小さくなっているのがわかる。図 1(c) は 5 時間ミリング処理した  $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12})_{0.95}(\text{MoO}_2)_{0.05}$  複合焼結体である。 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  結晶粒に比べて  $\text{MoO}_2$  結晶粒は小さいが、それほど微細になっている様子ではなかった。EPMA による組成分析の結果、母相の組成は  $\text{Ce}_{0.7}\text{Fe}_{2.9}\text{Co}_{1.1}\text{Sb}_{12}$ 、添加した  $\text{MoO}_2$  粒子の組成は  $\text{MoO}_{1.96}$  であった。仕込み組成に比べて母相中の Ce の量は若干減少していたが、 $\text{MoO}_2$  粒子は酸化も還元もされていないことがわかった。 $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}\text{)}_{1-x}\text{(MoO}_2\text{)}_x$  複合焼結体の相対密度は 92-97% 程度であり、 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  焼結体の密度よりやや大きかった。

図 2(a)、(b) はそれぞれ  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  および  $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}\text{)}_{1-x}\text{(MoO}_2\text{)}_x$  複合焼結体のゼーベック係数および電気抵抗率の温度依存性を示したものである。ミリング処理を加えた試料および  $\text{MoO}_2$  を添加した試料においてゼー

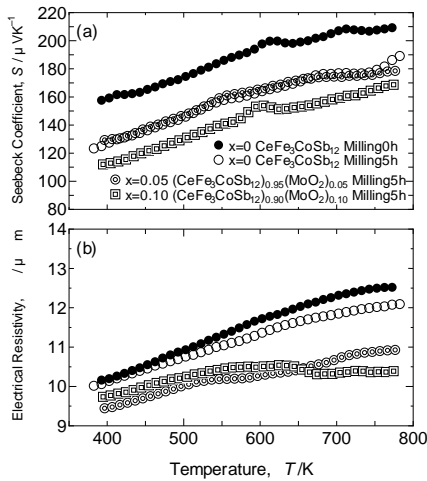


図 2  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  焼結体および  $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12})_{1-x}(\text{MoO}_2)_x$  複合焼結体の (a) ゼーベック係数および (b) 電気抵抗率の温度依存性。

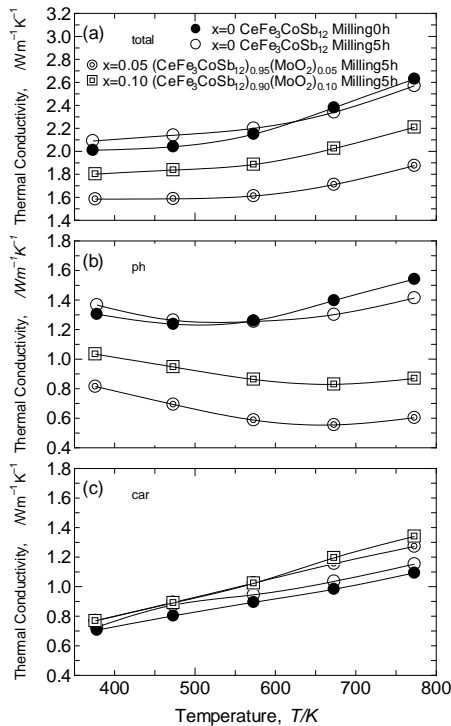


図 3  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  焼結体および  $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12})_{1-x}(\text{MoO}_2)_x$  複合焼結体の (a) 全熱伝導率  $\kappa_{\text{total}}$ 、(b) 格子成分  $\kappa_{\text{ph}}$  および (c) キャリア成分  $\kappa_{\text{car}}$  の温度依存性。

ベック係数が減少する傾向が見られる。これは既述したようにミリング処理した試料では  $\text{FeSb}_2$  などの不純物相が析出し、このゼーベック係数が室温で約  $40\mu\text{VK}^{-1}$  と小さいこと、また  $\text{MoO}_2$  のゼーベック係数も室温で約  $-3\mu\text{VK}^{-1}$  と小さいことによるものと思われる。

一方、電気抵抗率は  $\text{MoO}_2$  の添加により減少する傾向が見られるが、ミリング処理によ

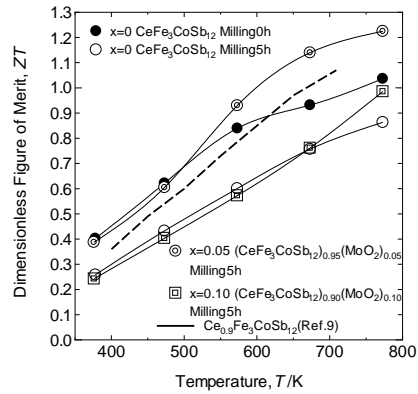


図 4  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  焼結体および  $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12})_{1-x}(\text{MoO}_2)_x$  複合焼結体の  $ZT$  の温度依存性。

ってはほとんど影響を受けない。この現象も  $\text{MoO}_2$  の室温における電気抵抗率が約  $2\mu\Omega\text{m}$  と小さいことによると考えられるが、 $\text{MoO}_2$  を添加した試料ではミリング処理を加えても電気抵抗率の上昇がほとんど見られないのが興味深い。 $\text{MoO}_2$  の添加は電気抵抗率の低減に有効であることがわかった。

図 3(a) は  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  および  $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12})_{1-x}(\text{MoO}_2)_x$  複合焼結体の熱伝導率の温度依存性を示したものである。 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  の熱伝導率は  $\text{MoO}_2$  の添加により減少し、添加量の増加に伴いさらに減少する傾向がある。この結果は、 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  と  $\text{MoO}_2$  の複合化が電気抵抗率のみならず熱伝導率の低減にも有効であることを示している。

一般に材料中のキャリアが一種類である場合、材料の全熱伝導率  $\kappa_{\text{total}}$  は

$$\kappa_{\text{total}} = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{car}}$$

と表される。ここで  $\kappa_{\text{ph}}$  は格子振動による熱伝導率、 $\kappa_{\text{car}}$  はキャリアの伝導による熱伝導率である。Wiedemann-Franz 則によれば、 $\kappa_{\text{car}}$  は電気伝導度  $\sigma$  および温度  $T$  と  $\kappa_{\text{car}} = L \cdot \sigma \cdot T$  の関係がある ( $L$  はローレンツ数)。  $L$  をゼーベック係数の測定値とフェルミ-ディラック積分から求めた縮退フェルミエネルギーを用いて計算し、 $L \cdot \sigma \cdot T = \kappa_{\text{car}}$  から  $\kappa_{\text{car}}$  を評価し、 $\kappa_{\text{ph}}$  は測定値の全熱伝導率から  $\kappa_{\text{car}}$  を引いて求めた。

図 3(b) および (c) は以上より求めた  $\kappa_{\text{ph}}$  と  $\kappa_{\text{car}}$  の温度依存性を示したものである。少しデータにばらつきがあるが、ミリング処理した  $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12})_{1-x}(\text{MoO}_2)_x$  複合焼結体の  $\kappa_{\text{ph}}$  は一般に  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  より小さい。一方、複合焼結体の  $\kappa_{\text{car}}$  は  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  よりいくらか大きくなっている。この結果は  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  と  $\text{MoO}_2$  の複合化がフォノン散乱の誘起に有効であることを示している。 $\text{MoO}_2$  を添加したことによる  $\kappa_{\text{car}}$  の増加は  $\text{MoO}_2$  の高い熱伝導率によるものであろう。

図4に実験により得られた  $S$ ,  $\rho$  および  $\kappa$  を用いて計算した無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性を示す。本研究ではミリング時間5時間の  $(\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12})_{0.95}(\text{MoO}_2)_{0.05}$  が773Kにおいて最大1.22の  $ZT$  を示し、無添加、ミリング未処理の  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  の値を上回った。

#### (2) 希土類ヘビーフェルミオン化合物

Ybは融点(1097K)と沸点(1466K)の温度差が小さいため、アーク溶解による合成ではYbがアーク溶解中に蒸発し、合成後の試料中におけるYbが仕込み組成よりも少なくなる傾向が見られる。そこで、まず  $\text{YbAl}_3$  の合成において  $\text{YbAl}_3$  単相が得られる仕込み組成の検討を行った。仕込み組成  $\text{Yb}_{1.00}\text{Al}_3$ 、 $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$ 、 $\text{Yb}_{1.10}\text{Al}_3$  の3種類の試料について、873Kで168時間焼鈍後にX線回折による相同定を行ったところ、 $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$  においてほぼ立方晶の  $\text{YbAl}_3$  単相が得られた。そこで、BおよびCを添加した化合物においてもYbとAlの仕込みモル比を1.05:3とした。

X線回折による相同定の結果、Bを添加した  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3\text{B}_{0.05}$ 、 $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3\text{B}_{0.10}$  の焼鈍後のX線回折パターンはほぼ  $\text{YbAl}_3$  単相と同じパターンであり、不純物相のピークは認められなかった。一方、Cを添加した試料では、焼鈍後の  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3\text{C}_{0.05}$ 、 $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3\text{C}_{0.10}$  のX線回折パターンにごくわずかの  $\text{YbAl}_2$  の回折ピークが認められた。

図5に無添加の  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$  およびB添加、C添加の試料のゼーベック係数の温度依存性を示す。ゼーベック係数の符号はすべて負であり、添加による影響を受けず、また温度の上昇に伴いその絶対値は単調に減少していく傾向を示した。BまたはC添加により若干その絶対値が小さくなる傾向が見られるものの、ゼーベック係数はほとんど添加による影響を受けなかった。

図6に各試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は  $0.4 \sim 0.5 \mu\Omega\text{m}$  と、そのゼーベック係数に比べて非常に小さな値を示し、温度とともに増加する金属的な振る舞いを示した。また、BまたはC添加により電気抵抗率が受ける影響はほとんど見られなかった。以上、ゼーベック係数および電気抵抗率の値がBまたはCの添加によりほとんど影響を受けないことはこれらの元素の添加によって材料中のキャリア濃度がほとんど影響を受けていないことを示している。

図7(a)に各試料の熱伝導率の温度依存性を示す。熱伝導率は室温から573Kにわたって  $20 \sim 30 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と、熱電変換材料としてはかなり大きな値を示した。C添加試料の熱伝導率は無添加の試料とほとんど差は見られなかったが、B添加試料では  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3\text{B}_{0.05}$ 、 $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3\text{B}_{0.10}$  とともに大きく減少した。

図7(a)、(b)はそれぞれ Wiedemann-Franz 則により全熱伝導率を  $\kappa_{\text{car}}$  と  $\kappa_{\text{ph}}$  に分離して評価

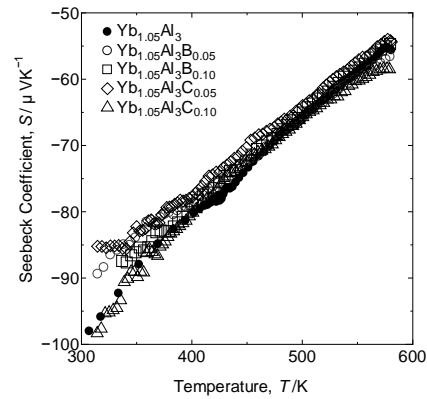


図5  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$ 、B添加  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$  およびC添加  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$  のゼーベック係数の温度依存性。

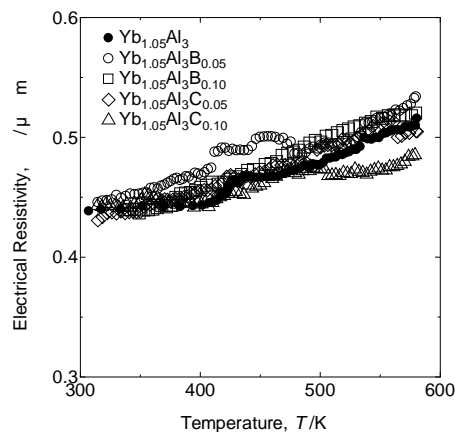


図6  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$ 、B添加  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$  およびC添加  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$  の電気抵抗率の温度依存性。

したものである。B添加試料、C添加試料ともに  $\kappa_{\text{car}}$  の値は無添加の  $\text{Yb}_{1.05}\text{Al}_3$  とほとんど差は見られないが、このことは、ゼーベック係数、電気抵抗率の結果同様、これら元素の添加により材料中のキャリア密度が変化していないことを示している。一方、 $\kappa_{\text{ph}}$  についてはC添加試料に比べてB添加試料では無添加の試料に対する熱伝導率減少の割合が大きい。このことは  $\text{Cu}_3\text{Au}$  型結晶構造を持つ  $\text{YbAl}_3$  のポイドへの元素充填が元素種によってはその熱伝導率の低減に有効であることを示している。その機構の詳細については現時点では不明であるが、スクッテルダイト化合物  $\text{CoSb}_3$  のポイドへの希土類元素充填による熱伝導率の減少が、ポイド内における希土類元素の熱振動 (rattling) によるものとされていることを考慮すれば、同様の現象によるものが予想される。BとCによる効果の違いは元素種の大きさ (Bの方が小さく、ポイド内での熱振動が容易である) によるのかも示れない。

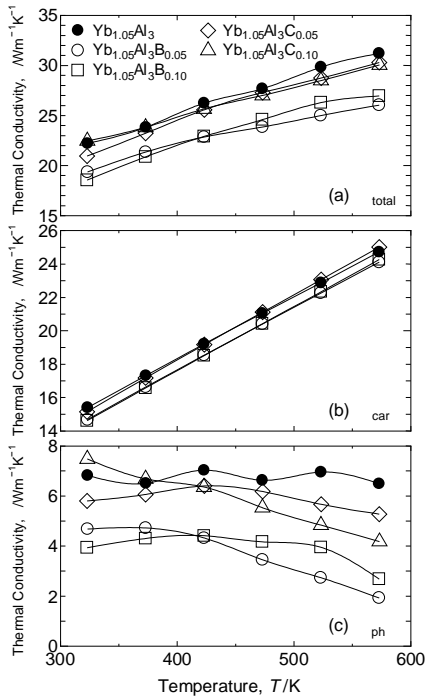


図7 Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>、B添加 Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>およびC添加 Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>の(a) 全熱伝導率  $k_{total}$ 、(b) キャリア成分  $k_{car}$  および(c) 格子成分  $k_{ph}$  の温度依存性。

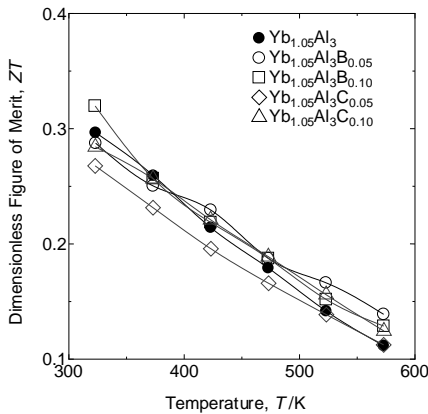


図8 Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>、B添加 Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>およびC添加 Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>の ZT の温度依存性。

図8は以上の結果から評価した無添加の Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub> および Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>B<sub>0.05</sub>、Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>B<sub>0.10</sub>、Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>0.05</sub>、Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>0.10</sub> の ZT の温度依存性を示したものである。B および C 添加により大幅な性能の向上は得られなかったが、Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub>B<sub>0.10</sub> で 323K において最大 ZT=0.32 の値が得られ、無添加の Yb<sub>1.05</sub>Al<sub>3</sub> の値を若干上回った。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

Shigeru Katsuyama, Hiroshi Nishimura and Mikio Ito; “Thermoelectric Properties of CeFe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub>-FeSb<sub>2</sub> Composite”, J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, Vol.54, p15-19, 2007, 査読有。

勝山茂、岡田博; “メカニカルミリングおよび SPS による酸化物微細分散希土類充填スクテルダイト複合焼結体の作製とその熱電特性”、粉体および粉末冶金、54 巻、p375-380、2007、査読有。

Shigeru Katsuyama, Hiroshi Okada and Katsuhito Miyajima; “Thermoelectric Properties of CeFe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub>-MoO<sub>2</sub> Composite”, Materials Transactions, Vol.49, p1731-1736, 2008, 査読有。

勝山茂; “希土類元素を含む熱電変換材料”、金属、78 巻、p772-778、2008、査読無。

〔学会発表〕(計3件)

勝山茂、岡田博; “メカニカルミリングおよび SPS による酸化物微細分散希土類充填スクテルダイト複合焼結体の作製とその熱電特性”、希土類討論会、2007 年 5 月 7 日、九州大学。

勝山茂; “メカニカルミリングおよび SPS による酸化物微細分散希土類充填スクテルダイト複合焼結体の作製とその熱電特性”、日本熱電学会学術講演会、2007 年 7 月 29 日、早稲田大学。

鈴木美保、勝山茂、田中敏宏; “AuCu<sub>3</sub>型構造を持つ希土類ヘビーフェルミオン化合物の熱電特性”、粉体粉末冶金協会 2008 年秋季大会、2008 年 11 月 5 日、九州大学。

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝山 茂 (KATSUYAMA SHIGERU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00224478

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし