

スクッテルダイト化合物 $Mm_xCo_4Sb_{12}$ (Mm =ミッシュメタル) の高温高圧下における合成過程 X 線その場観察

In situ x-ray observation of synthesis process for skutterudite compound $Mm_xCo_4Sb_{12}$ (Mm = mischmetal) under high-temperature and high-pressure

関根ちひろ*, 加藤弘昂, 川田友和, 桑山貴幸, 金澤昌俊, 松井一樹
室蘭工業大学大学院 工学研究科, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Chihiro Sekine* Hirotaka Kato, Tomokazu Kawata, Takayuki Kuwayama,
Masatoshi Kanazawa and Kazuki Matsui

Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585, Japan

1 はじめに

スクッテルダイト化合物は熱電変換材料への応用が期待されている物質である。非充填スクッテルダイト化合物の一般形は、 TX_3 もしくは $\square T_4X_{12}$ (T : 遷移金属元素, X : プニコゲン元素, \square : 空隙) で表される。この空隙には希土類元素 R を充填することが可能であり、 X 原子が形成するカゴの中で R 原子が独立した熱振動 (ラットリング) を起こし、格子の熱伝導を低減させると考えられている。熱電変換材料の性能は性能指数 $Z=S^2/\rho\kappa$ (S : ゼーベック係数, ρ : 電気抵抗率, κ : 熱伝導率) で評価され、これに絶対温度 T を乗じた無次元性能指数 $ZT \geq 1$ が実用化の目安となっている。

性能向上のための充填に用いられる希土類元素は近年のレアアース問題などにより価格が高騰していることが難点である。そこで本研究では、複数の希土類が含まれる合金であるミッシュメタル(Mm)を用いた。 Mm は分離コストを省くことができるため安価であり、また、ランダムネスの導入やラットリング効果の増大により格子熱伝導率が低下し、熱電性能の向上が期待できる。本研究では、空隙に希土類元素などを部分的に充填させることで高い性能指数を示す $CoSb_3$ に、高温高圧合成法により、 Mm を充填させた $Mm_xCo_4Sb_{12}$ の合成を目指し、高温高圧下 X 線その場観察実験により、 $Mm_xCo_4Sb_{12}$ の合成条件を探ることを目的とした。

2 実験

X 線その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学実験施設 AR-NE5C において行った。圧力発生はキュービックアンビルプレス MAX80 と 6-6 アンビルセルを組み合わせで行った。出発物質には Mm , Co , Sb の各元素粉末を 0.4:4:12 の比で混ぜた混合物を用いた。X 線回折実験には半導体検出器 (SSD) と白色 X 線を用い、エネルギー分散法により行った。

3 結果および考察

Mm , Co , Sb 混合物の圧力 4.5GPa の各温度における X 線回折パターンは、室温~450°C の範囲では出

発物質である Co , Sb および Mm の主成分である Ce の回折線が見られるが (図 1(a))、450°C 以上で徐々に出発物質のピークが消失していき、560°C ですべてのピークにスクッテルダイト構造の面指数をつけることができた (図 1(b))。さらに加熱を続けると、760°C 付近で不純物ピークが発生し、820°C ですべてのピークが消失し熔融状態になった。

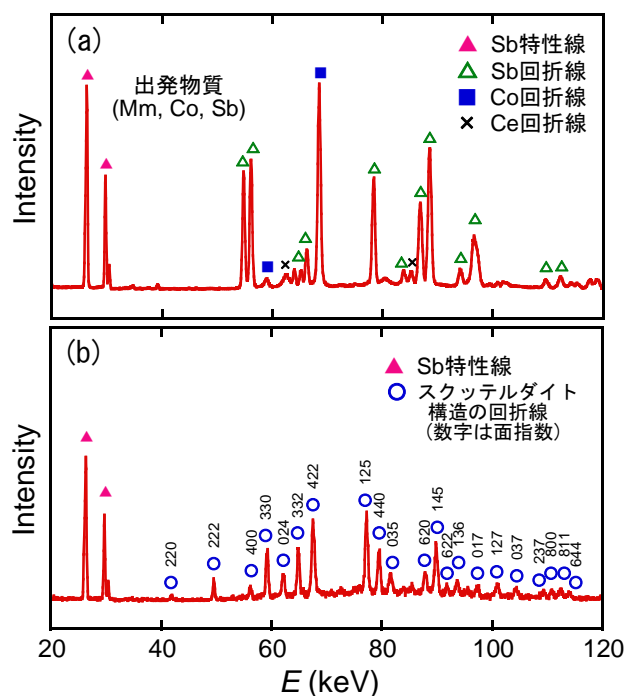


図1 (a) 圧力 4.5GPa, 室温における出発物質 (Mm , Co , Sb) の X 線回折パターン (b) 4.5GPa, 560°C における X 線回折パターン

4 まとめ

X 線その場観察実験により、不純物の成長を抑制し、 $Mm_{0.4}Co_4Sb_{12}$ の純良試料を得るための条件が、4.5GPa では 560°C~760°C の温度範囲であることを見出した。

* sekine@mmm.muroran-it.ac.jp