

# プレスシンター法により作成した 不純物 (In, Te, Cd, Bi) 添加によるCoSb<sub>3</sub> 熱電特性

村瀬正義\*・橋本博貴\*\*

## Thermoelectric Property of CoSb<sub>3</sub> by the impurity (In, Te, Cd, Bi) addition produced by press Sinter Method

Masayosi Murase and Hirotaka Hashimoto

The thermoelectric property as we added impurities (In, Te, Cd, etc.) on last time to 1 ~ 10 wt.% in element (CoSb<sub>3</sub>) in making to be trial manufacture research of thermo device, was examined. This time, the change of the thermoelectric property in changing the impurity concentration with 15 ~ 30 wt.% was examined.

And, by material crushing method and changes for the crushing hour, etc., how the thermoelectric property consisted, was examined, and in addition, the thermoelectric property in adding Bi as an impurity was examined.

As the result, the thermoelectric property became bad, when In·Te·Cd was added as an impurity, when the dosage increased. However, the result with good characteristics came out, when the dosage of the impurity was made to be the 1~5 % Place.

The result that the figure of merit was better than other impurity addition, because thermal conductivity and resistivity of thermo device decrease, was obtained, when Bi was added as an impurity. However, the result that the thermoelectric property became the 1/100 further that study result in a past and that it satisfied it was not obtained.

### 1. はじめに

近年熱電材料として CoSb<sub>3</sub> はいろいろと研究されてきた。しかし、CoSb<sub>3</sub> は比較的熱電導率が高いため、従来の熱電素子を超える性能は得られていなかった。そこで私たちは、不純物を添加することにより、熱電導率を下げることを試みた。前回までの研究で、不純物添加 CoSb<sub>3</sub> の熱電特性の変化については、In, Te, Cd をそれぞれ 1~10wt.% 添加したときの熱電特性について調べたので、<sup>1), 2)</sup> 今回は、In, Te, Cd を 15~30wt.% 添加したときの特性変化と、PIES 法による混合粉碎の時間変化による特性の変化と、また熱伝導率を減少させるために Bi を 1~10wt.% 添加したときの素子の特性などを調べ、更に結晶構造の変化を調べるため、X線回析装置を使用し測定を行ったので報告する。

---

\* 電気工学科 \*\* 電気工学科大学院生

2. 実験方法

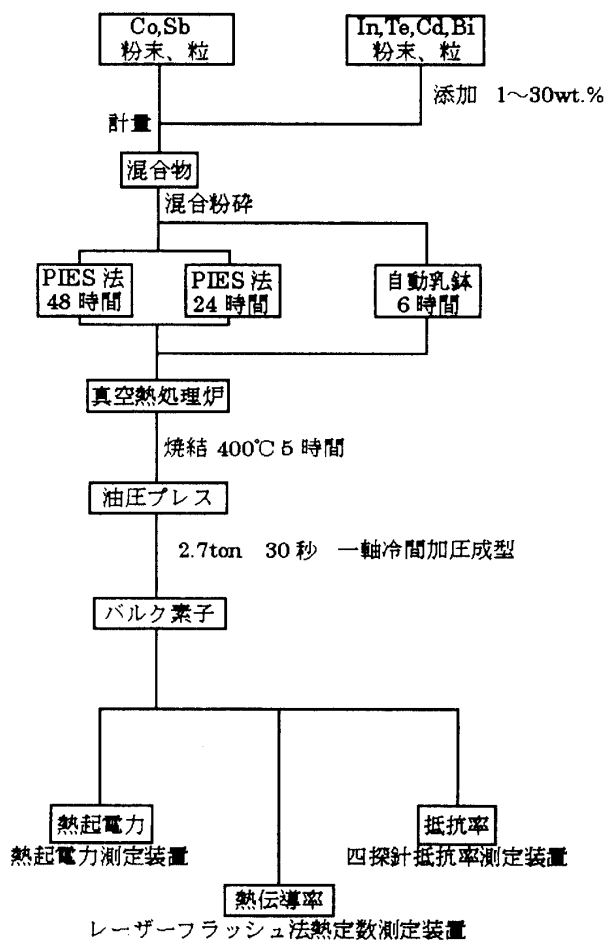


図-1 熱電素子の製造行程

本研究で作製したプレスシンター法による  $\text{CoSb}_3$  の作製手順を図-1 に示す。 $\text{CoSb}_3$  の作製は、作製しようとする素子の組成条件に基づき、素材の粉末または粒を計量する。この時、 $\text{In,Te,Cd,Bi}$  を条件に従って 1~30wt.% 添加しそれぞれの混合物を作製し、それを混合粉碎する。この粉碎方法に、自動乳鉢法と PIES 法とで混合粉碎を行った。粉碎時間はそれぞれ自動乳鉢法で 6 時間、PIES 法で 24、48 時間という条件で行った。そして、ここでできた混合物を坩堝に入れたのち真空熱処理炉に入れ、 $1 \times 10^{-4} [\text{Torr}]$  の真空条件で処理炉内を真空に引き、 $400^\circ\text{C}$ 、5 時間という一定条件で焼結をする（昨年の結果と比較検討するため、焼結条件を同じ条件にした）。次にここでできた焼結物を 1 度粉碎し、その粉末を油圧プレス機で 2.7ton、30 秒という条件で 2 回一軸冷間加圧成型し、バルク状の素子を作製した。こうしてできた素子のゼーベック係数  $\alpha$ 、熱伝導率  $\kappa$ 、電気抵抗率  $\rho$  を測定した。なお、ゼーベック係数  $\alpha$  は熱起電力測定装置を使用し、バルク素子の高温側と低温側の温度差を  $10 [\text{K}]$  一定として、常温~ $400 [\text{K}]$  の範囲で測定を行った。熱伝導率  $\kappa$  はレーザーフラッシュ法熱定数測定装置を、電気抵抗率は四探針抵抗率測定装置を使用して測定した。また結晶構造の変化を調べるため、X 線回折装置を使用し測定を行った。<sup>3)</sup>

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 CoSb<sub>3</sub> の In 添加によるゼーベック係数の温度特性

図-2 に PIES 法で 24 時間混合粉碎したときの、In 添加量変化によるゼーベック係数  $\alpha$  の温度特性について示す。横軸に高温側温度、縦軸にゼーベック係数をとっている。この図より、In の添加する量を増加させるとゼーベック係数が低下していき、10%以降ではあまり大きな変化はみられなかった。特に 10%以降では、無添加 CoSb<sub>3</sub> と比較すると、ゼーベック係数  $\alpha$  は、約 1/3~1/4 に減少している。

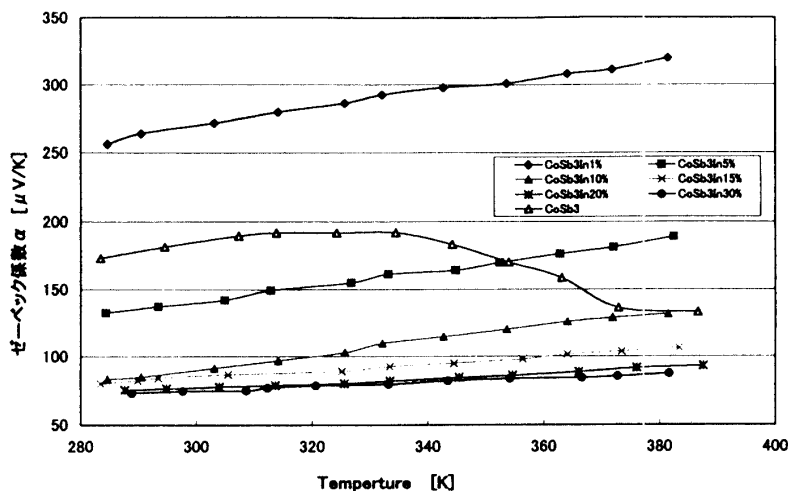


図-2 CoSb<sub>3</sub>のIn添加によるゼーベック係数の温度特性(PIES24時間)

#### 3-2 CoSb<sub>3</sub> の Te 添加によるゼーベック係数の温度特性

図-3 に PIES 法で 24 時間混合粉碎したときの、Te 添加量変化によるゼーベック係数の変化を示す。同じく横軸に高温側温度、縦軸にゼーベック係数をとっている。この図より、In と同じように Te の添加する量を増加させるとゼーベック係数が低下していき、10%以降ではあまり大きな変化はみられなかった。また、無添加 CoSb<sub>3</sub> と比較すると、約 1/2 以下の熱電出力しか得られなかった。

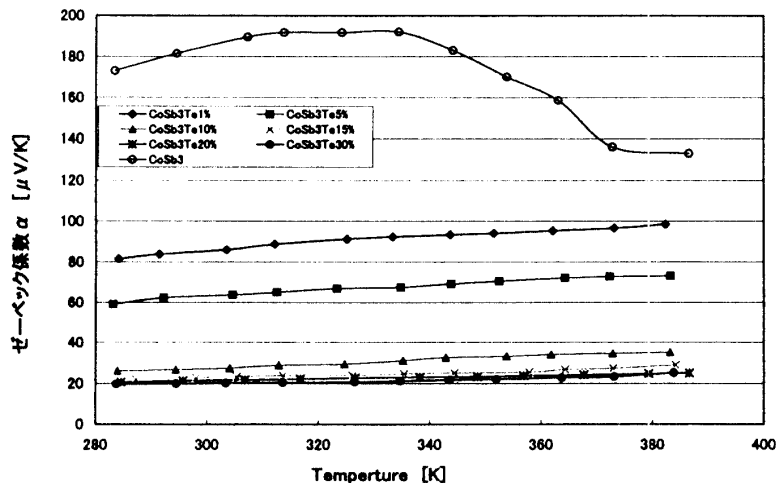


図-3 CoSb<sub>3</sub>のTe添加によるゼーベック係数の温度特性(PIES24時間)

### 3-3 CoSb<sub>3</sub>のCd添加によるゼーベック係数の温度特性

図-4にPIES法で24時間混合粉碎したときの、Cd添加量変化によるゼーベック係数の変化を示す。同じく横軸に高温側温度、縦軸にゼーベック係数をとってある。この図より、Cdを添加する量が10%の時が一番特性がよく、あとは5%、1%、15%、20%、30%という順番に特性が悪くなっている。また、無添加CoSb<sub>3</sub>と比較すると、1/6~1/8位まで熱電出力が減少している。またここでは示していないが、他の自動乳鉢法、PIES法で48時間混合粉碎した素子についても、In, Te, Cdそれぞれ数値の大小は異なるが、同じような結果となった。

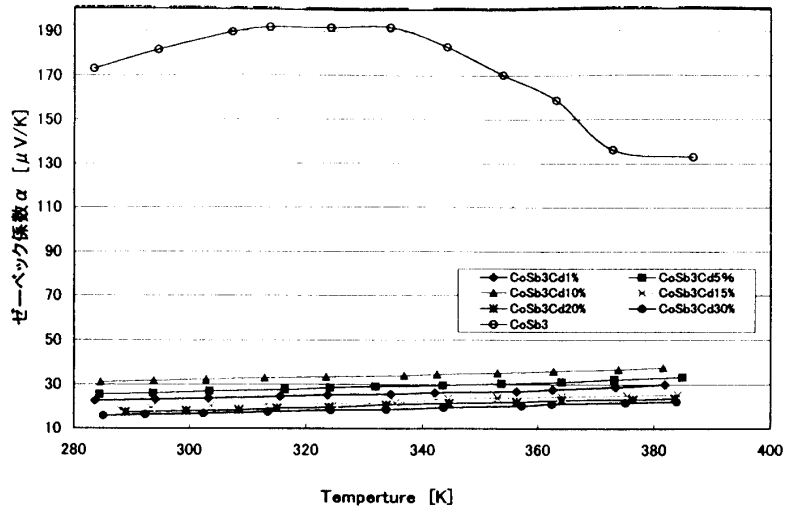


図-4 CoSb<sub>3</sub>のCd添加によるゼーベック係数の温度特性(PIES24時間)

### 3-4 CoSb<sub>3</sub>In1%の粉碎法の違いによるゼーベック係数の温度特性

図-5にCoSb<sub>3</sub>In1%にInを1%添加したときの混合粉碎条件の違いによる、ゼーベック係数の温度特性について示す。同じく横軸に高温側温度、縦軸にゼーベック係数をとってある。この図より、自動乳鉢法で作製したものよりPIES法で24時間混合粉碎したものの方が、また24時間より48時間混合粉碎したものの方がゼーベック係数が大きくなっていくことがわかる。これは、粒の大きさが小さく均一になり、また混合具合も均一になっていくためによるものだと考えられる。また他の素子についても同様な結果となった。

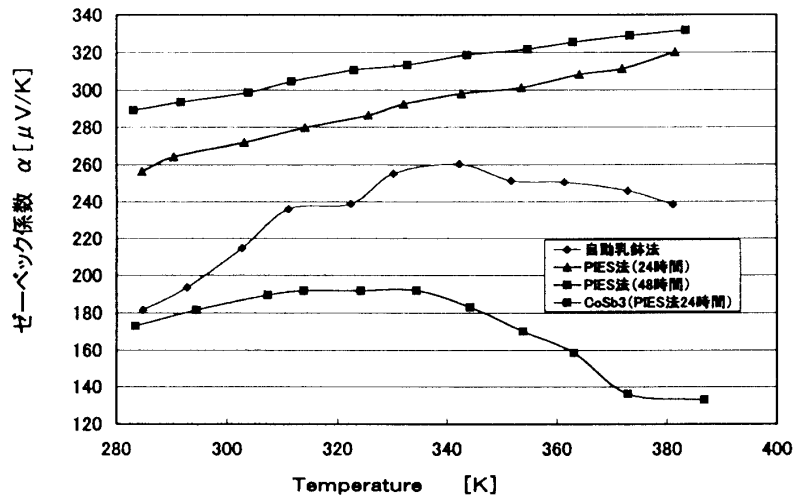


図-5 CoSb<sub>3</sub>In1%の粉碎法の違いによるゼーベック係数の温度特性

### 3-5 CoSb<sub>3</sub>のBi添加によるゼーベック係数の温度特性

図-6にPIES法で24時間混合粉碎したときの、Bi添加量変化によるゼーベック係数の変化を示す。同じく横軸に高温側温度、縦軸にゼーベック係数をとってある。この図より、Biを2%添加したときのものが、1番ゼーベック係数が高く、ついで5%、10%、の順となった。この時の熱電出力は、添加量が5%ぐらいまでは、無添加時と比較すると約8割程度の出力が得られていたが、それ以降では約半分弱にまで減少していた。また他の作製法の素子についても同じような結果となった。

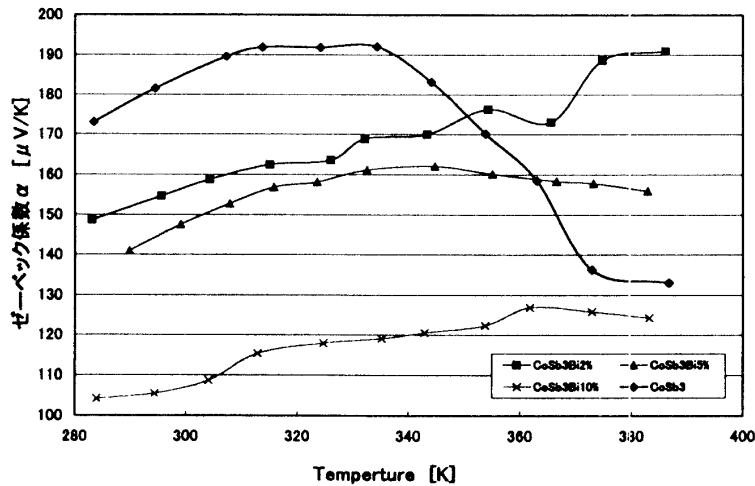


図-6 CoSb<sub>3</sub>のBi添加によるゼーベック係数の温度特性(PIES24時間)

### 3-6 各素子の平均抵抗率

図-7にPIES法で24時間混合粉碎したときの、各素子の平均抵抗率を示す。横軸に各素子を、縦軸に平均抵抗率をとってある。この表よりInを添加したものよりBi, Cd, Teを添加したものの方が1桁小さい値をとっていることがわかる。また表示していないが、他の自動乳鉢法やPIES法(24,48時間)のものも、同じような結果が得られている。無添加時と比較すると、不純物を添加することにより抵抗率が減少していることもわかる。

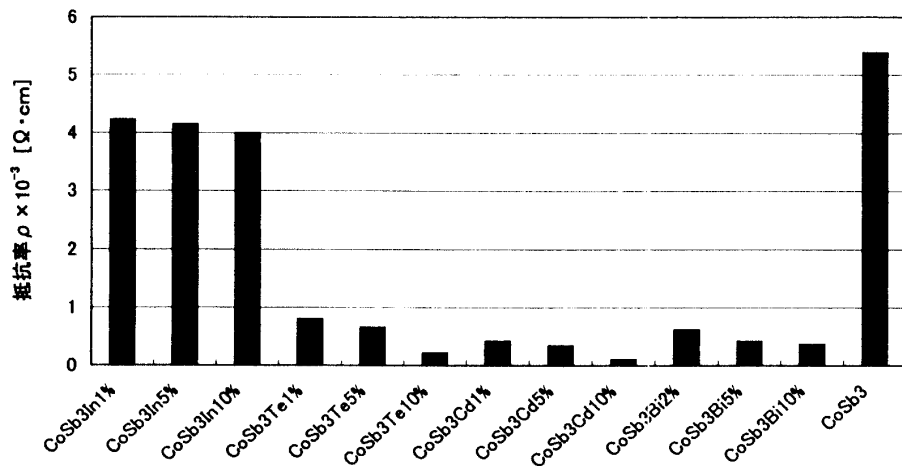


図-7 各素子の平均抵抗率(PIES24時間)

### 3-7 各素子の平均熱伝導率

図-8にPIES法で24時間混合粉碎したときの、各素子の平均熱伝導率を示す。同じく横軸に各素子を、縦軸に平均熱伝導率をとってある。この図より In, Te, Cd を添加したときのものより、Bi を添加したものが特に熱伝導率が小さく、よい特性が得られていたが、今まで研究されている特性のよい素子などと比較すると、まだ2桁ほど大きい値となっている。また無添加時と比較すると、不純物を添加することにより熱伝導率が向上していることがわかる。

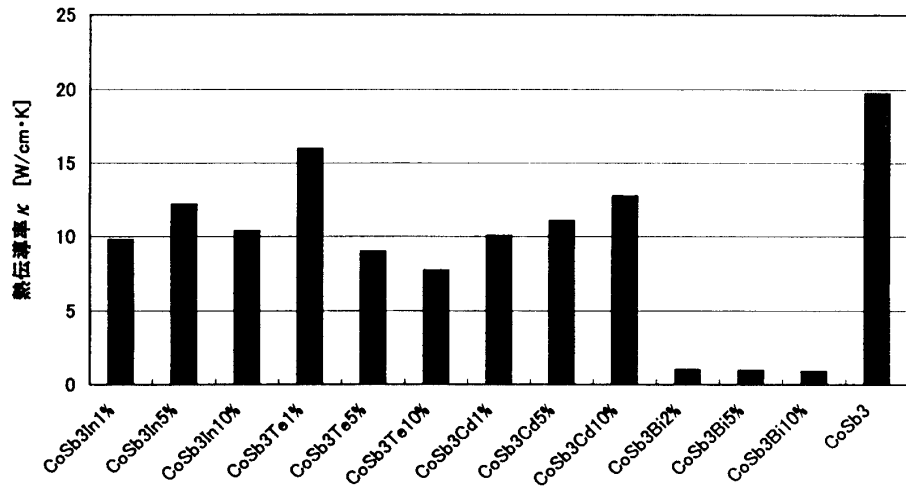


図-8 各素子の平均熱伝導率[PIES24時間]

### 3-8 各素子の性能指数

図-9 に各素子の性能指数を示す。同じく横軸に各素子を、縦軸に性能指数をとってある。この図より、In, Te, Cd を添加したものより、Bi を添加したものの方が特によい特性が得られている。これはBi を添加した際、ゼーベック係数や抵抗率にはあまり大きな変化は見られなかったが、熱伝導率が大幅に減少したためによるものである。無添加時と比較すると、最大時で約 100 倍に性能が向上していることがわかった。

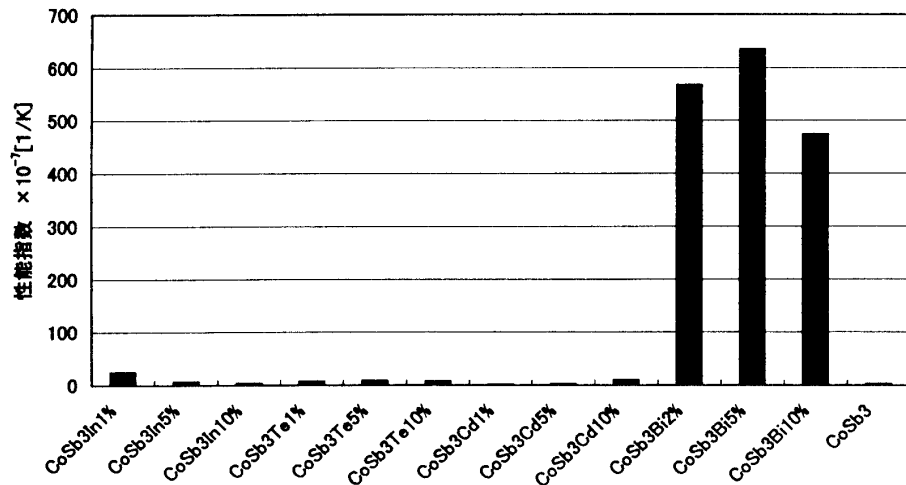


図-9 各素子の性能指数[PIES24時間]

### 3-9 $\text{CoSb}_3$ に Bi を添加したときの X 線回析波形パターン

図-10、11 に  $\text{CoSb}_3$  に Bi, In を添加したときの X 線回析波形パターンを示す。上から Bi 1%、2%、5%、10% となっている。これらの波形より、Bi を添加した際は、部分的に固溶して結晶性が悪くなっており、特に 5%、10% は、 $2\theta$  の角が  $28^\circ$  の近辺で、固溶反応が大きく出ている。逆に、Cd を添加した場合は、1%、5%、10% のいずれの素子も反応してはず、混合物となっている。

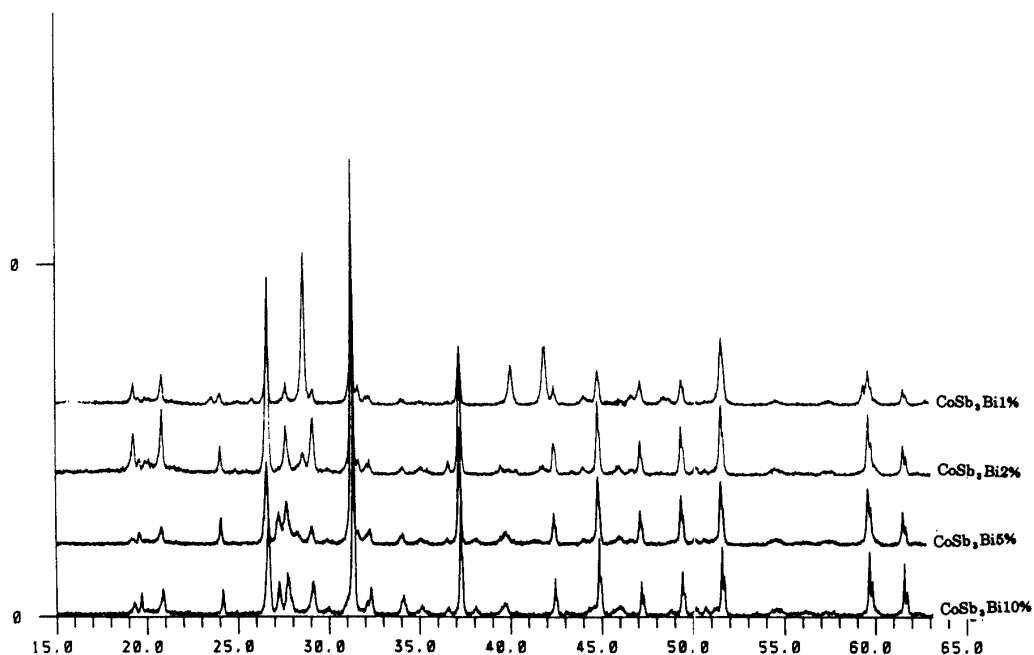


図-10  $\text{CoSb}_3$  に Bi を添加したときの X 線回析波形パターン

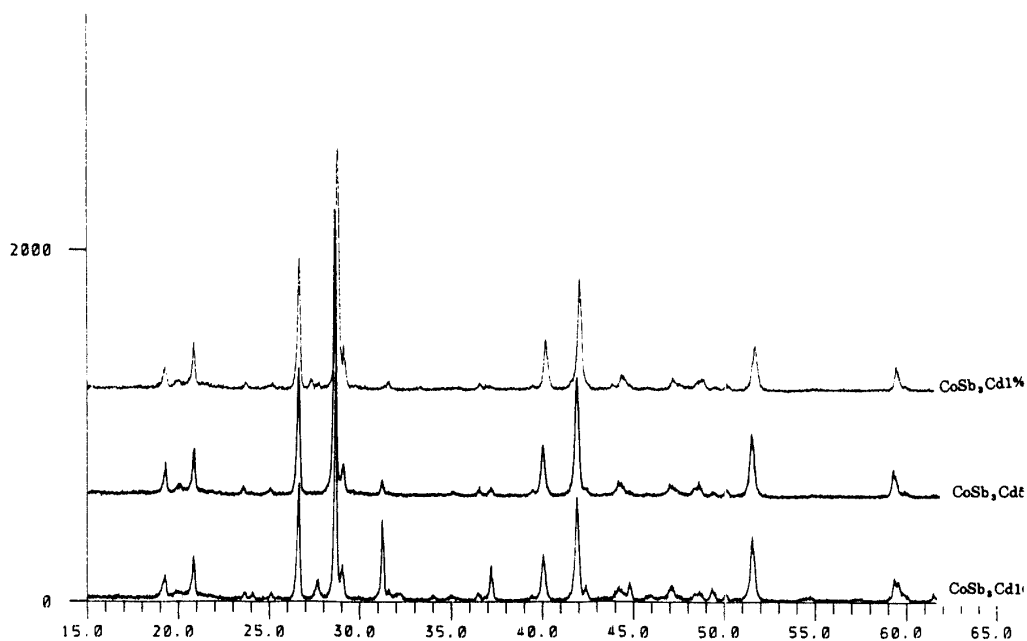


図-11  $\text{CoSb}_3$  に Cd を添加したときの X 線回析波形パターン

## 4. まとめ

最後にまとめとして、In、Te、Cd の添加する量が少ないうち(1~5%)は、特性は全般的に良いが、それ以上添加量が多いと抵抗率や、熱伝導率が減少してよい結果となるが、ゼーベック係数が大幅に減少してしまう結果、性能指数が悪くなってしまった。また、前回の無添加の物と比較しても 5%位までが添加の上限だと思われる。また Bi を添加したものは、無添加のものに比べ、ゼーベック係数は約2割程減少したものの、熱伝導率が大幅に減少し、抵抗率が小さくなった結果、特によい性能指数が得られている。中でも Bi を 5% 添加したときに、最大性能指数  $6.355 \times 10^{-5}$  [1/K]を得ることができたが、現在研究されている素子の約 100 分の 1 の値しかえられていない。また X 線回析の結果 Bi は混合量を増加させていくと固溶反応が大きくなっていき特性の向上が見られた。Cd は混合量を増加していても固溶化せず、混合物のまま、特性もあまりよい結果が得られなかった。

今後の研究課題として、Bi を添加したものを中心に、熱起電力の向上を目指すとともに、今回 X 線回析の結果で、反応しておらず混合物のままだったものを、焼結温度を変化させるなどをして固溶化させて、変化を調べ特性の向上を計り、また前回は行った不純物の複数添加も Bi を中心に行っていく予定である。

## 参考文献

- (1) 村瀬正義、橋本博貴、石川真人：不純物(In,Te,Cd)添加による  $\text{CoSb}_3$  の熱電特性、福井工業大学研究紀要第 29 号、pp47-54
- (2) 村瀬正義、橋本博貴、石川真人：不純物(In,Te,Cd)添加による  $\text{CoSb}_3$  の熱電特性、平成 10 年度電気関係学会北陸支部連合大会 講演論文集 P242
- (3) 加藤誠軌著：X 線回析分析 内田老鶴圃 (1990) pp175-196

(平成11年12月6日受理)