室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

Yb充填スクッテルダイト化合物の高圧合成と熱電特性

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2016-11-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 陳, 玉奇 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009028

氏　　名	チェン　ユーチー 陳 玉奇
学 位 論 文 題 目	High-pressure synthesis and thermoelectric properties of Yb-filled skutterudite compounds (Yb 充填スクッテルダイト化合物の高圧合成と熱電特性)
論 文 審 査 委 員	主　査　　教　授　関　根　ちひろ 教　授　酒　井　彰 教　授　平　井　伸　治

論文内容の要旨

熱電材料は,熱エネルギーを電気エネルギーに効率的に直接変換できる材料であり，温度差発電等のモジュールに不可欠な電子材料である。熱電材料の性能は無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ で評価される。ここで，T は絶対温度，S, σ，κ はそれぞれゼーベック係数，電気伝導率，熱伝導率である。さらに，κ は電子による寄与 κ_E と格子による寄与 κ_L の和で表される。非充填スクッテルダイト化合物 $CoSb_3$ は，体心立方晶系(空間群：Im-3)の結晶構造を持ち，12 個の Sb 原子が体心立方の体心位置を中心とした 20 面体のカゴを形成しており，その中心は空隙となっている。このカゴ内部の空隙は，一つの希土類イオンが充填できるほど大きく，結晶構造内に大きな空隙を有する結晶構造となっている。$CoSb_3$ は，その優れた熱電特性から注目されているが，κ が高いことが欠点である。しかし，結晶構造中に存在する空隙に希土類イオン等を充填することで，カゴ内部に充填されたイオンがまわりのイオンと弱く結合するため，低エネルギーの局所的な振動（ラットリング）を行うことから，格子の基本振動を妨げ，κ_L の大きな低減を引き起こすことが知られている。κ_L の大きな低減に寄与できる充填イオンは，イオン半径が小さく，質量の大きなイオンが適しており，Yb は，最も効果的な充填イオンの一つと考えられている。ラットリング効果を大きくするには，Yb イオンを高濃度に充填する必要があるが，従来の常圧下における合成法では，Yb の充填率は 20%　が限界である。しかし、高圧合成法を用いることで，化合物を構成するイオンの圧縮率の違い等により，高圧下で高濃度に Yb イオンを充填した試料を合成できる可能性がある。

そこで，本研究では，高圧合成法により，高い Yb 充填率 x の $Yb_xCo_4Sb_{12}$ の合成

を試み，その熱電特性を評価した。その結果，充填率 x は　0.29 まで向上させることに成功した。$Yb_xCo_4Sb_{12}$ の κ_L は，2.02　W/m·K まで低減した（$CoSb_3$ の 28%）。また，ゼーベック係数は負の値を示し，$CoSb_3$ の p 型伝導体から，n 型伝導体へと変換することが確認できた。しかし，その絶対値は低下した。これは，高濃度に Yb を充填したことにより，キャリア濃度（電子濃度）が高くなり過ぎたためと考えられる。そこで，過剰な電子を補償するために，Co サイトを Fe で置換した $Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$ （$0 \leq y \leq 1$）　の合成を行い，その熱電特性を評価した。$Yb_{0.3}Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{11.8}$ の ZT は，300K においで，最大 0.12 まで向上した（$CoSb_3$ の 12 倍）。

本研究では，高圧合成法を用いることで，高い充填率のスクッテルダイト化合物を合成できることを示すとともに，熱電性能を向上させることに成功した。このことは，スクッテルダイト型熱電材料の設計の幅を広げることにつながり，次世代熱電変換材料開発に新たな設計指針を与えるものであると考えられる。

ABSTRACT

Thermoelectric (TE) materials are materials that can transfer heat into electricity or vice visa directly. The efficiency of TE materials are evaluated by a dimensionless figure of merit ZT, defined as $ZT=S^2T/\rho\kappa$, where T is the absolute temperature, S represents the Seebeck coefficient, ρ is electrical resistivity, and κ is the total thermal conductivity ($\kappa=\kappa_E+\kappa_L$, where κ_E and κ_L are the electrical and lattice contribution, respectively). Following with Slack’s ideal TE material “Phonon Glass and Electron Crystal” concept, a binary skutterudites compound $CoSb_3$, which has a cubic unit cell (　　−3) with two fillable interstitial voids, has been intensely pursued as one of the most promising TE material owing to its flexibly tunable physical properties and excellent thermoelectric properties. However, its thermal conductivity κ is too large for a good TE material. It is believed that filling atoms, especially small and heavy atoms inside the interstitial voids, can remarkably decrease the lattice thermal conductivity κ_L. Yb has been proved as one of the most efficient filler for its low-vibration frequency that favors the maximum reduction of the κ_L. Unfortunately, the filling fraction of Yb is

limited around 0.2 by conventional synthesis method at ambient pressure. High-pressure synthesis technique has an advantage to tune widely the composition of $CoSb_3$ based skutterudites.

In this study, we have tried to synthesize $Yb_xCo_4Sb_{12}$ with a high filling rate x by high-pressure synthesis technique. The results of the electron probe micro analysis indicate that the actual Yb filling fraction x is improved to 0.29. The lowest κ_L of 2.02 W/m·K (28% of $CoSb_3$) is achieved in $Yb_{0.29}Co_4Sb_{12}$. On the other hand, the Seebeck coefficient S was decreased due to its high carrier concentration. To further optimize the figure of merit, the excess electrons in $Yb_xCo_4Sb_{12}$ need to be compensated. Therefore, the optimized Yb-filled Fe-substituted compounds $Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$ ($0 \leq y \leq 1$) were synthesized and the corresponding thermoelectric properties were also studied in detail. The optimized figure of merit ZT of 0.12 at 300 K was achieved in $Yb_{0.3}Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{11.8}$, which is 12 times higher than that in $CoSb_3$.

In this study, using high-pressure synthesis method, we have succeeded in synthesizing filled skutterudite compounds with high filling ratio and improved their thermoelectric properties. The results contribute development of next-generation thermoelectric materials.

論文審査結果の要旨

熱電材料は、熱エネルギーを電気エネルギーに効率的に直接変換できる材料であり、温度差発電等のモジュールに不可欠な電子材料である。本論文は、熱電材料の高性能化を目指したものであり、熱電技術向上のために重要なテーマである。熱電材料の性能は無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ で評価される。ここで、T は絶対温度、S、σ、κ はそれぞれゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率である。さらに、κ は電子による寄与 κ_E と格子による寄与 κ_L の和で表される。本論文が研究対象としている非充填スクッテルダイト化合物 $CoSb_3$ は、優れた熱電特性を有しており、次世代の高性能熱電材料への応用が期待されている物質である。しかし、κ が高いことが欠点である。$CoSb_3$ は、体心立方晶系（空間群：Im-3）の結晶構造を持ち、12個のSb原子が体心立方の体心位置を中心とした20面体のカゴを形成しており、その中心

は空隙となっている。このカゴ内部の空隙は、一つの希土類イオンが充填できるほど大きく、結晶構造内に大きな空隙を有する結晶構造となっている。この空隙に希土類イオン等を充填することで、カゴ内部に充填されたイオンがまわりのイオンと弱く結合するため、低エネルギーの局所的な振動（ラットリング）を行うことから、格子の基本振動を妨げ、κ_L の大きな低減を引き起こすことが知られている。κ_L の大きな低減に寄与できる充填イオンは、イオン半径が小さく、質量の大きなイオンが適しており、本論文で着目した Yb は，最も効果的な充填イオンの一つと考えられる。ラットリング効果を大きくするには、Yb イオンを高濃度に充填する必要があるが、従来の常圧下における合成法では、Yb の充填率は 20% が限界である。しかし、高圧合成法を用いることで、化合物を構成するイオンの圧縮率の違い等により、高圧下で高濃度に Yb イオンを充填した試料を合成できる可能性がある。

本論文は、大型プレスを用いた高圧合成法により、高い Yb 充填率 x の部分充填スクッテルダイト化合物 $Yb_xCo_4Sb_{12}$ の合成を試み、得られた試料の詳細な結晶構造解析、組成分析、熱電特性評価を基に熱電性能向上のための重要な知見を得ている。具体的な成果として、１）充填率 x を 0.29 まで向上させることに成功　２）$Yb_xCo_4Sb_{12}$ の κ_L は、$CoSb_3$ の 28% まで低減　３）ゼーベック係数が負の値を示したことから、$CoSb_3$ の p型伝導体から、n型伝導体へと変化することを確認　等である。しかし、ゼーベック係数の絶対値は低下した。これは、高濃度に Yb を充填したことにより、キャリア濃度（電子濃度）が高くなり過ぎたためと考えられる。そこで、本論文では、過剰な電子を補償するために、さらに、Co サイトをFeで置換した $Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$ (0≤y≤1) の合成を行い、その熱電特性を評価した。その結果、$Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$ の ZT は、300 K において、$CoSb_3$の12倍である 0.12 まで向上することを示した。

本論文では、高圧合成法を用いることで、高い充填率のYb充填スクッテルダイト化合物を合成できることを示すとともに、熱電性能を向上させることに成功している。以上より、本論文は、次世代熱電材料開発に新たな設計指針を与えるものであり、熱電技術分野への貢献が大であることから、博士（工学）の学位論文に値すると判断した。