

Thermoelectric properties of partially filled skutterudites $RxCo_4Sb_{12}$ ($R = La, Ce,$ and Nd) synthesized under high pressures

| | |
|----------------|---|
| その他（別言語等）のタイトル | 高圧下で合成された部分充填スキュテルダイト $RxCo_4Sb_{12}$ ($R = La, Ce$ および Nd) の熱電特性 |
| 著者 | MONA Yuttana |
| 学位名 | 博士（工学） |
| 学位の種別 | 課程博士 |
| 報告番号 | 甲第435号 |
| 研究科・専攻 | 工学専攻・先端情報電子工学コース |
| 学位授与年月日 | 2019-03-25 |
| URL | http://doi.org/10.15118/00009908 |

氏 名 MONA YUTTANA

学位論文題目 高圧下で合成された部分充填スキテルダイト $R_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
($R = \text{La}, \text{Ce}$ および Nd) の熱電特性

論文審査委員 主査 教授 関根 ちひろ
教授 中根 英章
准教授 武田 圭生

論文内容の要旨

熱電変換材料は、効率的に熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換可能な材料であり、熱電発電や熱電冷却に不可欠な電子材料である。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。熱伝導率 κ は、さらに電子による寄与 (κ_E) と格子による寄与 (κ_L) の和で表される。熱電性能を決定する各パラメータ S , ρ , κ_E は、いずれもキャリア濃度の関数であり独立に制御することはできない。しかし、格子熱伝導率 κ_L は、結晶構造等で決まり、キャリア濃度に依存しないため、独立に制御可能である。キャリア濃度を最適化した上で、さらに ZT を向上させる方法として、 κ_L の低減は重要である。CoSb₃ は、その特殊な結晶構造・電子構造から、熱電変換材料への応用が期待されている物質であるが、 κ_L が高いことが欠点である。しかし、CoSb₃ に希土類元素等を部分的に充填することで、 κ_L が大きく低減することが知られており、充填率が高いほど κ_L の減少率も高くなることが報告されている。

本研究では、高温高圧合成法により、高い充填率の部分充填スキテルダイト化合物 $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の合成を試みた。その結果、純良な試料の合成に成功し、La, Ce, Nd の最大充填率 x は、それぞれ 0.28, 0.37, 0.33 となった。これらの値は、これまでに報告されている常圧下で合成された $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の充填率よりも高い値であった。得られた試料に関して、電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数、ホール係数、比熱の測定を行い、熱電特性を評価した。その結果、La, Ce, Nd を充填した試料は、いずれも n 型半導体の性質を示した。また、最大の ZT 値は、 $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の 700K において 0.48 と高い値を示した。

ABSTRACT

Thermoelectric (TE) materials have been utilized for power generation devices by the direct conversion of waste heat into electrical power. The efficiency of TE materials is determined by the dimensionless figure of merit $ZT=S^2T/\rho\kappa$, where S is the Seebeck coefficient, T is the absolute temperature, ρ is the electrical resistivity, and κ is the thermal conductivity. CoSb_3 -based skutterudite compounds have attracted considerable attention as one of the best candidates of TE materials. Although CoSb_3 shows excellent thermoelectric properties, κ is very high. The reduction in κ for a partially filled CoSb_3 -based skutterudite is one promising method for improving the TE performance. Partially filled skutterudite compounds with high filling ratio are expected for high-performance TE materials. High pressure benefits the entrance of guest ions into the voids of the filled skutterudite structure than ambient pressure.

In this study, we have tried to synthesize partially filled skutterudites $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ were prepared by the high-pressure and high-temperature (HPHT) synthesis method. The structure and chemical composition of the samples were studied and the actual La, Ce and Nd filling ratios were estimated. The electrical and thermal transport properties were studied for selected compounds.

The actual filling ratio x of La, Ce or Nd was estimated by scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX). SEM-EDX results indicate that the maximum x values of La, Ce, and Nd can be increased to 0.28, 0.37 and 0.33, respectively. These values have been considered the highest for any $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, and $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ reported thus far. The electrical resistivity, thermal conductivity, and Seebeck coefficient measurements of the compounds were performed from 5 to 760 K. Furthermore, the Hall coefficient and specific heat of the compounds were also measured below 300 K. The Seebeck and Hall coefficients of La-, Ce-, and Nd-filled samples exhibited the n-type conductor behavior. The maximum ZT values of $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ were determined to be 0.48 at 700 K. This results contribute development of next-generation TE materials.

論文審査結果の要旨

熱電変換材料は、効率的に熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換可能な材料であり、熱電発電や熱電冷却に不可欠な電子材料である。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。熱伝導率 κ は、さらに電子による寄与 (κ_{e}) と格子による寄与 (κ_{L}) の和で表される。熱電性能を決定する各パラメータ S , ρ , κ_{e} は、いずれもキャリア濃度の関数であり独立に制御することはできない。しかし、格子熱伝導率 κ_{L} は、結晶構造等で決まり、キャリア濃度に依存しないため、独立に制御可能である。キャリア濃度を最適化した上で、さらに ZT を向上させる方法として、 κ_{L} の低減は重要である。CoSb₃ は、その特殊な結晶構造・電子構造から、熱電変換材料への応用が期待されている物質であるが、 κ_{L} が高いことが欠点である。しかし、CoSb₃ に希土類元素等を部分的に充填することで、 κ_{L} が大きく低減することが知られており、充填率が高いほど κ_{L} の減少率も高くなることが報告されている。

本研究では、高温高压合成法により、高い充填率の部分充填スキテルダイト化合物 La_xCo₄Sb₁₂, Ce_xCo₄Sb₁₂, Nd_xCo₄Sb₁₂ の合成を試みた。その結果、純良な試料の合成に成功し、La, Ce, Nd の最大充填率 x は、それぞれ 0.28, 0.37, 0.33 となった。これらの値は、これまでに報告されている常圧下で合成された La_xCo₄Sb₁₂, Ce_xCo₄Sb₁₂, Nd_xCo₄Sb₁₂ の充填率よりも高い値であった。得られた試料に関して、電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数、ホール係数、比熱の測定を行い、熱電特性を評価した。その結果、La, Ce, Nd を充填した試料は、いずれも n 型半導体の性質を示した。また、最大の ZT 値は、Nd_xCo₄Sb₁₂ の 700K において 0.48 と高い値を示した。

以上より、本論文は、これまで得ることができなかった高い充填率の部分充填スキテルダイト化合物の合成に成功しており、次世代熱電変換材料の開発につながる研究成果であり、当該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。