



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



部分充填スクッテルダイト化合物 YbxRh4Sb12 の高圧合成と熱電特性

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2020-06-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: シリマート, ジラッタガン メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00010185

氏 名 Sirimart Jirattagan (シリマート ジラッタガン)

学 位 論 文 題 目

High-pressure synthesis and thermoelectric properties of partially filled skutterudite compounds $\text{Yb}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$

(部分充填スキュテルダイト化合物 $\text{Yb}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ 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

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。 CoSb_3 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、熱伝導率 κ が高いことが欠点である。 CoSb_3 に希土類等を部分充填させた化合物は、格子熱伝導率 κ_L が大きく低減することが報告されている。充填率を高めることで、さらに格子熱伝導度を下げることが可能である。高圧合成法は、充填率を高めた試料の合成に有効な手段である。二元系のスキュテルダイト化合物の中で、 RhSb_3 も優れた熱電変換材料の候補である。しかし、 RhSb_3 を基本とした部分充試料の合成および熱電特性評価は、ほとんど行われていない。

本研究では、部分充填スキュテルダイト $\text{Yb}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ の高圧合成を試み、試料評価、熱電特性評価を行った。実際の Yb の充填率 x の最大値は、0.45 であった。この値はこれまでに報告されている $\text{Yb}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ の充填率よりも高い値である。ゼーベック係数、ホール効果の測定から、 $\text{Yb}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ は n 型伝導体であることがわかった。また、 $\text{Yb}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ の ZT の最大値は 420 K で 0.1 程度であったが、出力因子 (S^2/ρ) は、広い温度範囲 (250 K ~ 450 K) で実用化の目安となる高い値 ($10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) を示すことが確認できた。これらの結果は、今後の熱電変換材料の設計の幅を広げることにつながり、次世代の高性能な熱電変換材料開発の

発展に寄与するものであると考えられる。

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. CoSb₃-based skutterudite compounds have attracted considerable attention as one of the best candidates of TE materials. Although CoSb₃ shows excellent thermoelectric properties, κ is very high. The reduction in κ for a partially filled CoSb₃-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. Among binary skutterudite compounds, RhSb₃ is another promising TE materials. However, only a few studies have been conducted on the TE properties of partially guest ion filled RhSb₃-based compounds.

In this study, we have tried to synthesize partially filled skutterudites Yb_{*x*}Rh₄Sb₁₂ using a high-pressure and high-temperature (HPHT) synthesis method. The structure and chemical composition of the samples were studied and the actual Yb filling ratios were estimated. The electrical and thermal transport properties were studied for selected compounds.

The actual filling ratio x of Yb was estimated by scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX). SEM-EDX result indicates that the maximum x values of Yb can be increased to 0.45. This value has been considered to be higher than any Yb_{*x*}Rh₄Sb₁₂ reported thus far. The electrical resistivity, thermal conductivity, and Seebeck coefficient measurements of the compounds were performed from 2 to 700 K. The Seebeck and Hall coefficients of Yb-filled samples exhibited the n-type conductor behavior. The maximum ZT values of Yb_{*x*}Rh₄Sb₁₂ were determined to be 0.1 at 420 K. The power factor value is significantly large (more than 10^{-3} Wm⁻¹K⁻²) at a wide temperature range between 250 K and 450 K. These 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、熱伝導率 κ が高いことが欠点である。CoSb₃ に希土類等を部分充填させた化合物は、格子熱伝導率 κ_L が大きく低減することが報告されている。充填率を高めることで、さらに格子熱伝導度を下げることが可能である。高圧合成法は、充填率を高めた試料の合成に有効な手段である。二元系のスクッテルダイト化合物の中で、RhSb₃ も優れた熱電変換材料の候補である。しかし、RhSb₃ を基本とした部分充試料の合成および熱電特性評価は、ほとんど行われていない。

本研究では、部分充填スクッテルダイト Yb_xRh₄Sb₁₂ の高圧合成を試み、Yb の充填率 x が最大で 0.45 となる試料の合成に成功した。この値はこれまでに報告されている Yb_xRh₄Sb₁₂ の充填率よりも高い値である。さらに、Yb_xRh₄Sb₁₂ の ZT の最大値は 420 K で 0.1 程度であったが、出力因子 (S^2/ρ) は、広い温度範囲 (250 K~450 K) で実用化の目安となる高い値 ($10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)を示すことを見出した。

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クッ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。