



高压下で合成された充填スキュテルダイト化合物 $\text{Smy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ の熱電特性

メタデータ	言語: English 出版者: 公開日: 2020-12-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: フュアンヨッド, アトチャリヤ メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00010337

氏 名 PHUANGYOD ATCHARIYA (フアンヨット アトチャリヤ)

学位論文題目 Thermoelectric properties of filled skutterudite compounds $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ prepared under high pressure (高圧下で合成された充填スキテルダイト化合物 $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ の熱電特性)

論文審査委員 主査 教授 関根 ちひろ
教授 川口 秀樹
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。熱電変換モジュールには、 n 型と p 型の熱電変換材料が必要であるが、同じ結晶構造、同じ構成元素から n 型、 p 型両方の材料が合成できる材料系は、両者の熱膨張係数が同程度であるため、モジュールを作製する場合に有利である。 Sb を含む充填スキテルダイト化合物 $RT_4\text{Sb}_{12}$ は、優れた熱電特性を有することから、次世代の高性能熱電変換材料への応用が期待されている物質である。さらに、 R の充填率や T 元素の置換により、 n 型、 p 型両方の材料合成が可能である。最近、充填スキテルダイト化合物 $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ において、 Sm の充填量 y と Fe , Ni の比率 x を変えることで、 p 型から n 型へと変化することが示され、比較的高い ZT が報告された。しかし、従来の合成方法では、 x , y の可変量には限界があり、広い範囲で $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ の熱電特性を調べることはできなかった。そこで、我々は高圧合成法により、この問題を解決し、この系における ZT のさらなる向上を目指した。

本研究では、高圧合成法により、 Sm の充填量 y , Fe/Ni の比 x を広い範囲で変化させた充填スキテルダイト化合物 $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ の試料合成を試み、試料評価、熱電特性評価を行った。従来の合成方法では、 Ni 置換量 $x = 0.4$ 付近で、実際の Sm の充填量は 0.3 以下であったのに対し、同様の Ni 置換量で、 Sm の最大充填量は $y = 0.56$ と大きく向上した。このことは、高圧合成法により、 Ni 置換量を変化させずに Sm の充填量を大きく変化させることができることを示しており、この系の設計の幅を広げることにつながると考えられる。また、ゼーベック係数、ホール効果の測定から、 Sm の充填率 y と Fe , Ni の比 x を変えることで、 p 型伝導体、 n 型伝導体を作り分けることに成功した。室温における n 型 $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$

の ZT の最大値は 0.167 であり、高温ではさらに高い ZT を示す可能性がある。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ものであると考えられる。

ABSTRACT

The efficiency of thermoelectric (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. TE devices require both n-type and p-type materials. It is important that both of them can be obtained from the same matrix with the same crystal structure because small mismatch in the thermal expansion coefficient is important for fabricating a TE module. Sb-based filled skutterudite compounds $RT_4\text{Sb}_{12}$ have attracted considerable attention as one of the best candidates of TE materials. Furthermore, both p-type and n-type filled skutterudite compounds can be synthesized depending on the filling ratio of R atom and the partial substitution of T atom. Recent studies of $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ indicated the p/n crossover and relatively high ZT value. In this system, the TE properties can be tuned by the Sm filling ratio y and the substitution Fe/Ni content x . However, the tunable range of the filling ratio y of Sm atom and Fe/Ni substitution ratio x is limited by conventional synthesis methods. High-pressure synthesis (HPS) using multi-anvil press could overcome this problem. This method enables to increase filling fraction of R atom in the filled skutterudite structure in comparison to conventional methods. The optimized ZT in $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ could be achieved by carefully expanding the research areas of synthesis with tuning x and y .

In this study, we have tried to synthesize $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ using the HPS method. The structure and chemical composition of the samples were studied. The maximum value of actual Sm filling ratio was $y = 0.56$ with actual Ni content $x \sim 0.40$ while $y < 0.3$ in samples with similar x values prepared by conventional methods. By using HPS technique, we could prepare $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ samples with various Sm filling ratio in spite of almost the same Ni content. The p/n crossover determined by Seebeck and Hall coefficients was around $x = 0.3$ of Ni content. P-type and n-type skutterudites could be obtained by tuning Sm-filling ratio and Fe/Ni content. The highest ZT value of 0.167 was achieved for n-type skutterudite at room temperature. HPS using multi-anvil press made it possible to enlarge the variation of TE material design. These results contribute development of next-generation TE materials.

論文審査結果の要旨

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。 Sb を含む充填スクッテルダイト化合物 RT_4Sb_{12} は、優れた熱電特性を有することから、次世代の高性能熱電変換材料への応用が期待されている物質である。さらに、 R の充填率や T 元素の置換により、 n 型、 p 型両方の材料合成が可能である。最近、充填スクッテルダイト化合物 $Sm_y(Fe_{1-x}Ni_x)_4Sb_{12}$ において、 Sm の充填量 y と Fe, Ni の比率 x を変えることで、 p 型から n 型へと変化することが示され、比較的高い ZT が報告された。しかし、従来の合成方法では、 x, y の可変量には限界があり、広い範囲で $Sm_y(Fe_{1-x}Ni_x)_4Sb_{12}$ の熱電特性を調べることはできなかった。

本論文では、高圧合成法により、 Sm の充填量 y 、 Fe/Ni の比 x を広い範囲で変化させた充填スクッテルダイト化合物 $Sm_y(Fe_{1-x}Ni_x)_4Sb_{12}$ の試料合成を試み、試料評価、熱電特性評価を行った。従来の合成方法では、 Ni 置換量 $x = 0.4$ 付近で、実際の Sm の充填量は 0.3 以下であったのに対し、同様の Ni 置換量で、 Sm の最大充填量は $y=0.56$ と大きく向上した。このことは、高圧合成法により、 Ni 置換量を変化させずに Sm の充填量を大きく変化させることができることを示しており、この系の設計の幅を広げることにつながると考えられる。また、ゼーベック係数、ホール効果の測定から、 Sm の充填率 y と Fe, Ni の比 x を変えることで、 p 型伝導体、 n 型伝導体を作り分けることに成功した。室温における n 型 $Sm_y(Fe_{1-x}Ni_x)_4Sb_{12}$ の ZT の最大値は 0.167 であり、高温ではさらに高い ZT を示す可能性がある。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るものと考えられる。

以上より、本論文は、次世代の熱電変換材料開発の発展に寄与するものであり、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。