

Na-In-Sn 系金属間化合物の結晶構造と熱電特性

Crystal structure and thermoelectric properties of Na-In-Sn intermetallic compound

°山田 高広^{1,2}, 菅野 雅博¹, 竈本 倫丈¹, 永井 秀明³, 山根 久典¹

(1.東北大多元研, 2.JST さきがけ, 3.産総研)

°Takahiro Yamada^{1,2}, Masahiro Kanno¹, Michitake Kamamoto¹, Hideaki Nagai³, Hisanori Yamane¹

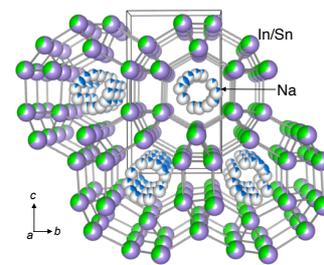
(1. IMRAM, Tohoku Univ., 2. JST-PRESTO, 3. AIST)

E-mail: yamataka@tagen.tohoku.ac.jp

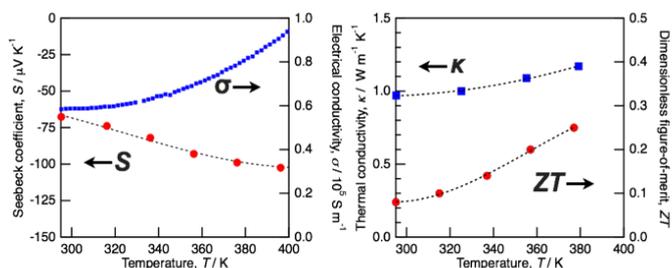
熱電材料は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換することができるため、排熱などの有効利用への応用が期待されている。講演者らは、トンネル構造を有する金属間化合物に着目し、 $\text{Na}_{2-x}\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_{4-x}$ ($-0.04 < x < 0.30$, 六方晶系, 空間群 $P6_122$, $a = 6.3471\text{--}6.3150$, $c = 6.1341\text{--}6.1718$ Å)の焼結体試料が室温近傍で高い熱電特性 ($ZT=0.56\text{--}0.98$, $x=0.19$, 295 K) を示すことを明らかにした¹⁾。 $\text{Na}_{2-x}\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_{4-x}$ と類似した結晶構造を有する $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$ が報告²⁾されているが、その熱電特性は明らかにされていない。本研究では $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$ の結晶構造と焼結体試料の熱電特性を調べた。

原料金属 (Na 片, In 片及び Sn 粒) を, Ar ガス雰囲気 ($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ 濃度 < 1 ppm) 下のグローブボックス内で所定量 (モル比 Na:In:Sn=1:1:2) 秤量した。原料や試料の加熱は, ステンレススチール製の容器内に Ar 雰囲気中で密封した焼結 BN 製の坩堝内で行った。原料金属を 843 K で 10 h 加熱した後, 試料を粉砕し, 圧粉成型 ($3 \times 3 \times 14 \text{ mm}^3$ または $\phi 10\text{--}11 \times 3\text{--}4 \text{ mm}^3$) した後, 633 K で 36 h 加熱した。得られた試料の粉砕・混合・成型・焼成を Ar 雰囲気中で 3 回繰り返すことで焼結体試料を作製した。焼結体試料のゼーベック係数 (S) と電気伝導率 (σ), 熱伝導率 (κ) を, それぞれ温度差起電力法と直流四端子法, ホットディスク法を用いて Ar 雰囲気中で測定した。構造解析に用いた単結晶は, 原料金属を 1123 K まで加熱して溶解させた後, 炉冷して得られた試料から取り出した。Ar 雰囲気下でガラスキャピラリー内に単結晶を封じ, XRD 法で結晶構造解析を行った。

本研究で解析された $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$ の結晶構造は, 斜方晶系, 空間群 $P2_12_12_1$, $a = 6.3012(2)$, $b = 6.5652(2)$, $c = 11.3771(4)$ Å で, 報告された構造 (斜方晶系, $P2_12_12_1$, $a = 6.279(4)$, $b = 6.543(2)$, $c = 11.396(2)$ Å)²⁾ とほぼ同様であった。In と Sn の混合サイトが骨格構造を形成し, その中の a 軸方向に伸長する螺旋状のトンネル内に Na サイトが位置する。既報の結晶構造の Na サイトは 1 つ (占有率 1) だが, 本解析では, Na サイトは 6 つの分割サイト (占有率 0.07–0.21) として表記された (Fig. 1)。

Fig. 1. Schematic drawing of the crystal structure of $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$.

$\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$ の焼結体試料 (相対密度: 83%) を作製し, それらの 295 K におけるゼーベック係数および電気伝導率, 熱伝導率を測定したところ, それぞれの値は $-67 \mu\text{VK}^{-1}$, $5.85 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$, $0.97 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。これらの測定値から求められる ZT は 0.08 であり, その値は温度上昇とともに増加し, 377 K において 0.25 に達した (Fig. 2)。

Fig. 2. Thermoelectric properties of the polycrystalline sample of $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$.

参考文献: 1) T. Yamada *et al.* *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4708, 2) W. Blase *et al.* *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 505.

謝辞: 本研究は日本学術振興会(JSPS)科研費(26288105)および日本技術振興機構(JST)さきがけの助成を受けて行なわれた。