The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of niobium-based half-Heusler thermoelectric materials with high efficiency and high-temperature stability
Author(s)	Silpawilawan, Wanthana
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76571
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name (Wanthana Silpawilawan)	
Title	Development of niobium-based half-Heusler thermoelectric materials with high efficiency and high-temperature stability [高い効率と高い高温安定性を有するニオブ基ハーフホイスラー熱電材料の開発]

Abstract

Thermoelectric (TE) materials have a potential for converting waste heat or heat loss every time an engine runs, a machine operates, into electricity. This feature is beneficial to improve sustainable energy solutions, as well as non-renewable source efficiency in a global. The efficiency of a TE device is determined by a temperature gradient across the device and a material's performance called the TE figure of merit, zT. zT is determined by $zT = S^2\sigma T\kappa^{-1}$, where S is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, T is the absolute temperature, and κ is the thermal conductivity ($\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{lat}$, the electronic and lattice contributions, respectively). $zT \geq 1$ is a target for the practical applications of TE devices for power generation. Key strategies to achieve this target are increasing S and suppressing κ_{lat}. Lately, half-Heusler (HH) compounds are capable of TE materials due to their outstanding performance, excellent electrical properties, especially high S. However, to achieve a high-performance module, not only zT but high-temperature stability and compatibility of n- and p-type materials also become vital parameters.

In this thesis, I figure out that the NbFeSb compound is more stable than typical ZrCoSb at high-temperature both in an inert atmosphere and in air. It could be concluded that NbFeSb is more suitable for p-type HH TE material than ZrCoSb in the viewpoint of not only the TE properties but also the thermomechanical properties and high-temperature stability. Furthermore, I also studied the substitution effect on the TE properties of NbFeSb substituted 10% Nb site with Ti, Zr, or Hf. In this case, the Ti-substituted sample is improved and exhibited the highest power factor and zT values.

Secondly, I am searching for the n-type HH compound that provided similar performance and thermomechanical properties with my previous p-type for the fabrication of TE generator modules. In this part, I focus on the $Nb_{0.85}CoSb$ system, which exhibits extremely low lattice thermal conductivity and good TE performance due to the Nb-site vacancies, introduce alloy disorder scattering. The results revealed that the Ti-substituted system exhibits better performance in both TE and thermomechanical properties than the Zr- and Hf-substituted systems. Moreover, the Ti-substituted samples show excellent high-temperature stability in an inert atmosphere up to 1073 K and in the air up to 773 K.

Then, to confirm the experimental results, we theoretically simulate a 2π-module based on the Nb-based HH compounds of n-type $Nb_{0.75}Ti_{0.1}CoSb$ and p-type $FeNb_{0.9}Ti_{0.1}Sb$ using the COMSOL code. The maximum conversion efficiency of over 4.0% with the maximum power density of is 2.31 Wcm^{-2} are obtained when the cold-side and hot-side temperatures are 298 K and 773 K, respectively.

Finally, Nb-based HH compounds are developed through substitution, leading to high TE efficiency and high-temperature stability. Furthermore, the compatibility of n- and p-type TE materials promote a HH TE module with high-performance. I expect this study would lead to a novel strategy for practically useful in TE devices.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	(Wanthana Silpawilawan)	
論文審査担当者	(職)	氏　名
	主 査 (准教授)	牟田　浩明
	副 査 (教　授)	山本　孝夫
	副 査 (教　授)	北田　孝典
	副 査 (准教授)	秋山　庸子
	副 査 (教　授)	黒崎　健（京都大学複合原子力科学研究所）

論文審査の結果の要旨

熱電材料は、廃熱を電気に変換しうる。この機能は、エネルギーの高効率利用を導き、様々なエネルギー問題の解決に資する。n 型と p 型の熱電材料を組み合わせて作る熱電発電デバイスの効率は、デバイスにかかる温度差と、無次元性能指数 zT と呼ばれる熱電材料の性能によって決まる。zT が 1 を超えることが、発電用デバイスの実用的な応用に際しての目安とされている。近年、ハーフホイスラー化合物が、高性能熱電材料になりうる物質群として大きな注目を集めている。しかしながら、高性能熱電熱電デバイスを実現するには、材料の zT だけでなく、材料の高温安定性や、n 型材料と p 型材料間の親和性も重要な因子となる。

第一章では、熱電変換技術の基礎と応用がまとめられている。熱電材料の高性能化の基本的な指針が述べられている。ハーフホイスラー化合物熱電材料のこれまでの開発動向と、本論文で対象とするニオブ系ハーフホイスラー化合物の特徴がまとめられている。

第二章では、p 型ハーフホイスラー化合物の FeNbSb を取り上げて、その熱電特性、高温安定性、熱膨張率が評価されている。FeNbSb は不活性雰囲気下と空気雰囲気下の両方で、従来型の p 型ハーフホイスラー化合物の ZrCoSb より安定であることが明らかにされている。さらに、FeNbSb のニオブサイトをチタン、ジルコニウム、ハフニウムで置換することで、熱電特性の大幅な向上が示されている。これらのことから、FeNbSb は熱電特性だけでなく高温安定性の観点からも、ZrCoSb よりも p 型ハーフホイスラー化合物熱電材料として適していると結論付けられている。

第三章では、n 型ハーフホイスラー化合物の $Nb_{0.85}CoSb$ を取り上げて、その熱電特性、高温安定性、熱膨張率が評価されている。$Nb_{0.85}CoSb$ の熱伝導率が FeNbSb よりも十分に低いこと、この低い熱伝導率はニオブサイトの欠陥にあることが示されている。$Nb_{0.85}CoSb$ のニオブサイトをチタン、ジルコニウム、ハフニウムで置換することで、熱電特性の大幅に向上すること、特にチタン置換のときに最も zT が高くなることが示されている。チタン置換型の $Nb_{0.85}CoSb$ は、不活性雰囲気下では 1073 K まで、空気中では 773 K まで、優れた高温安定性を示すことが明らかにされている。さらに、p 型材料をチタン置換型の FeNbSb、n 型材料をチタン置換型の $Nb_{0.85}CoSb$ としたときに、p 型材料と n 型材料との熱膨張率の差が最も小さくなることが示されている。

第四章では、p 型材料をチタン置換型の FeNbSb、n 型材料をチタン置換型の $Nb_{0.85}CoSb$ とした熱電発電モジュールの発電特性が評価されている。COMSOL コードを用いた有限要素解析の結果、低温側を 298 K、高温側を 773 K としたとき、最大出力密度 2.31 Wcm^{-2}、最大効率 4.0%が得られることが示されている。

第五章は結論であり、本研究で得られた成果が要約されている。

以上のように、本論文は、ニオブ系ハーフホイスラー化合物熱電材料の開発に関して重要な知見を与えており、これらの知見は、熱電材料ならびに熱電変換モジュールの開発に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。