

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5250762号
(P5250762)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 35/32	(2006.01)	HO 1 L 35/32	A
HO 1 L 35/34	(2006.01)	HO 1 L 35/34	
HO 1 L 35/22	(2006.01)	HO 1 L 35/22	
HO 2 N 11/00	(2006.01)	HO 2 N 11/00	A

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-69374 (P2009-69374)	(73) 特許権者	591040236
(22) 出願日	平成21年3月23日 (2009.3.23)		石川県
(65) 公開番号	特開2010-225719 (P2010-225719A)		石川県金沢市鞍月1丁目1番地
(43) 公開日	平成22年10月7日 (2010.10.7)	(73) 特許権者	390010216
審査請求日	平成23年3月25日 (2011.3.25)		ニッコー株式会社
	(出願人による申告) 平成20年度、経済産業省、地域イノベーション創出研究開発事業委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	(74) 代理人	100137394
			弁理士 横井 敏弘
		(72) 発明者	豊田 丈紫
			石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内
		(72) 発明者	佐々木 直哉
			石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換素子、熱電変換モジュール、及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

直径が1 μm以上10 μm以下のカルシウム・マンガン系酸化物熱電材料またはCo系複合酸化物からなる熱電変換材料粒子と、

カルシウム・マンガン系酸化物熱電材料またはCo系複合酸化物からなり、前記熱電変換材料粒子の周囲を被膜する、平均膜厚1 μm以下の被膜層と

を有し、

600 ~ 900 で焼成処理されてなる

熱電変換素子。

【請求項2】

前記被膜層は、直径500 nm以下の熱電変換材料微粒子により構成されてなる請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項3】

前記熱電変換材料粒子は、セラミックス系熱電変換材料からなる、直径2 μm以上3 μm以下の粒子であり、

前記熱電変換材料微粒子は、セラミックス系熱電変換材料からなる、直径200 nm以下の粒子である

請求項2に記載の熱電変換素子。

【請求項4】

前記被膜層は、熱電変換材料微粒子と、結着材としての金属酸化物微粒子とで構成され

てなる

請求項 2 に記載の熱電変換素子。

【請求項 5】

前記熱電変換材料粒子の平均粒径が、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下である

請求項 3 に記載の熱電変換素子。

【請求項 6】

p 型の熱電変換素子と n 型の熱電変換素子とを含む熱電変換モジュールであって、

前記熱電変換素子の少なくとも一方は、

直径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下のカルシウム・マンガン系酸化物熱電材料または Co 系複合酸化物からなる熱電変換材料粒子と、

カルシウム・マンガン系酸化物熱電材料または Co 系複合酸化物からなり、前記熱電変換材料粒子の周囲を被膜する、平均膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 以下の被膜層と、

銀電極と

を有してなる

熱電変換モジュール。

【請求項 7】

直径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下のカルシウム・マンガン系酸化物熱電材料または Co 系複合酸化物からなる熱電変換材料粒子と、直径 $500\ \text{nm}$ 以下のカルシウム・マンガン系酸化物熱電材料または Co 系複合酸化物からなる熱電変換材料微粒子とを混合する工程と、

混合された前記熱電変換材料粒子と前記熱電変換材料微粒子とを $600\sim 900$ で焼成処理する工程と

を含む熱電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、特許文献 1 には、熱電変換材料の粉末に結着材を混合してペースト化したものを電極上面に薄膜状に硬化させた熱電変換素子が開示されている。

また、特許文献 2 には、炭素などのコア材料で作られたコアと、テルル化ビスマスなどのシェル材料で作られたシェルとを有する熱電材料が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 270410 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 147625 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上述した背景からなされたものであり、高効率の熱電変換素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を達成するために、本発明に係る熱電変換素子は、直径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の熱電変換材料粒子と、前記熱電変換材料粒子の周囲を被膜する、平均膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 以下の被膜層とを有する。

【0006】

好適には、前記被膜層は、直径 $500\ \text{nm}$ 以下の熱電変換材料微粒子により構成される。

10

20

30

40

50

【0007】

好適には、前記熱電変換材料粒子は、セラミックス系熱電変換材料からなる、直径 $2\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子であり、前記熱電変換材料微粒子は、セラミックス系熱電変換材料からなる、直径 200nm 以下の粒子である。

好適には、前記被膜層は、熱電変換材料微粒子と、結着材としての金属酸化物微粒子とで構成されてなる。

【0008】

好適には、前記熱電変換材料粒子の平均粒径が、 $2\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下である。

【0009】

また、本発明に係る熱電変換モジュールは、p型の熱電変換素子とn型の熱電変換素子とを含む熱電変換モジュールであって、前記熱電変換素子の少なくとも一方は、直径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の熱電変換材料粒子と、前記熱電変換材料粒子の周囲を被膜する、平均膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下の被膜層とを有してなる。

10

【0010】

また、本発明に係る製造方法は、熱電変換材料の塊の表面に、熱電変換材料の原料ゾルを付着させる工程と、前記塊の表面に付着した前記原料ゾルをゲル化させる工程とを含む。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高効率の熱電変換素子を提供できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】熱電変換モジュール1の模式図である。

【図2】n型熱電変換素子3の断面を模式的に表す図である。

【図3】ナノ粒子の構造を説明する図である。

【図4】ナノ粒子の粒径を説明する図である。

【図5】(A)は、ナノ粒子添加による焼結温度の変化を示すグラフであり、(B)は、ナノ粒子添加による導電率の変化を示すグラフである。

【図6】熱電変換材料の性能指数を示す図である。

【図7】ナノ粒子添加量と抵抗率との関係を示すグラフである。

30

【図8】(A)は、熱電変換素子の表面のSEM画像であり、(B)は、熱電変換素子の断面のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

[背景]

まず、本実施形態における熱電変換材料が開発されるに至った背景を説明する。

近年、エネルギー・地球環境問題への関心の高まりとともに、産業分野からの廃熱の有効利用が検討されている。このような背景から熱電変換素子が注目されるようになってきている。熱電変換素子とは、ゼーベック効果を利用して熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換することが可能な素子であり、これを利用した熱電変換システムは、(1)メンテナンス性に優れる、(2)外部電力を要せず無排出のためクリーン、(3)システム全体を小型・軽量化できるという特徴がある。

40

【0014】

熱電変換材料は、 1K の温度差によって生じる起電力の大きさを表すゼーベック係数によって大きさを表し、この係数が正であるp型と、負であるn型に大別される。また、熱電変換素子は、p型とn型の2種類の熱電変換材料を並べ、それぞれを接合した状態で用いる。

【0015】

現在、高温大気中にて安定な熱電変換性能を有する材料として、酸化物材料が注目されており、p型熱電変換材料として、Ca,Bi,Sr,Naなどを含有するCo系複合酸化物が報告され

50

ている。

一方で、*n*型熱電材料としては、Bi,La,Ce等を含有一般式 CaMnO_3 からなる熱電変換材料や、 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ で表され電荷担体が電子からなるMn系熱電変換材料が提案されている。

【0016】

このような熱電変換材料の粒子は、その粒径によって性質が異なる。例えば、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の粒子（以下、ミクロン粒子と呼ぶ）は、熱伝導率が小さいため、高効率の熱電変換材料となりうるが、同時に、導電率も小さくなり、熱電変換材料としての性能が抑制される。また、ミクロン粒子をペースト状にして電極上に塗布した場合、熱電変換材料が電極表面から、はがれやすくなってしまふ。

一方で、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 未満の粒子（以下、ナノ粒子と呼ぶ）は、ミクロン粒子よりも高い導電率を期待できるが、生産性の低下、及び、ハンドリングの悪化を伴う。

【0017】

そこで、本実施形態の熱電変換素子は、ミクロン粒子をナノ粒子で被膜してなる。より具体的には、本実施形態の熱電変換素子は、焼結粉碎して得られた平均粒径 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ のミクロン粒子と、クエン酸錯体法などの溶液法で得られた $1\ \mu\text{m}$ 以下のナノ粒子とからなる。

【0018】

[実施形態]

本実施形態の熱電変換モジュール1について説明する。

図1は、熱電変換モジュール1の模式図である。

図1に例示するように、熱電発電モジュール1は、*p*型熱電変換素子2、*n*型熱電変換素子3、高温側電極4、*p*型に接続する低温側電極5、及び、*n*型に接続する低温側電極6により構成される。

*p*型熱電変換素子2は、例えば、*p*型熱電変換材料 $\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ の焼結ミクロン粒子と、この*p*型熱電変換材料のナノ粒子と、結着材CuOとを混合したペーストを印刷法で成形したものである。

*n*型熱電変換素子3は、例えば、*n*型熱電変換材料 $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ と、この*n*型熱電変換材料のナノ粒子と、結着材CuOとを混合したペーストを印刷法で成形したものである。

これら*p*型及び*n*型の熱電変換素子の膜厚は、例えば、 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度である。

【0019】

*p*型熱電素子2及び*n*型熱電素子3の一端面側には、高温側電極4がこれらの素子2及び3を掛け渡すように配置されている。*p*型熱電素子2の他端面側には低温側電極5が配置され、*n*型熱電素子3の他端面側には低温側電極6が配置されている。本例の高温側電極4及び低温側電極5,6は、Agで形成されているが、これに限定されるものではなく、Cu, Pt, Au, Pd, Ni等のいずれか又はその合金等で形成されてもよい。なお、本例では銀電極を用いているため、ペーストを電極上に印刷した後の焼成温度は、 $800\sim 900$ 程度であることが望ましく、この意味でも、ナノ粒子を添加することが好ましい。

【0020】

本例の熱電発電モジュール1において、*p*型熱電変換素子2及び*n*型熱電変換素子3の一端面側と他端面側との間に温度差が発生すると、*p*型熱電素子2では高温側電極4側から低温側電極5側に正孔が移動し、*n*型熱電素子3では高温側電極4側から低温側電極6側に電子が移動する。これにより、ゼーベック効果による上記温度差に応じた起電力（電圧）が低温側電極5,6間に発生する。

【0021】

図2は、*n*型熱電変換素子3の断面を模式的に表す図である。なお、以下の説明では、*n*型熱電変換素子3について説明するが、*p*型熱電変換素子2についても同様である。

図2に示すように、本例の*n*型熱電変換素子3は、平均粒径（メジアン径）が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下の焼結ミクロン粒子と、この焼結ミクロン粒子の周囲に付着した被膜層とを有する。本例の被膜層は、ナノ粒子及び結着材とからなり、被膜層の層厚は平均すると1

10

20

30

40

50

μm以下である。ナノ粒子の粒径は、焼結ミクロン粒子の十分の一程度である。また、結着材CuOの粒径は1 μm程度である。

このように構成されたn型熱電変換素子3において、熱は、主に焼結ミクロン粒子を通過して伝達されるものと期待される。一方、電気は、被膜となっているナノ粒子及び結着材を通過して伝達されるものと期待される。

【0022】

[焼結ミクロン粒子の製造方法]

p型及びn型の焼結ミクロン粒子は、所定の組成となるように秤量された出発物質を混合して焼結し、この焼結体を粉碎して得られたものである。

具体的には、n型の焼結ミクロン粒子として、以下のようにしてカルシウム・マンガン系酸化物熱電材料($\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$)を調製した。すなわち、炭酸カルシウム(CaCO_3)、酸化ランタン(La_2O_3)及び酸化マンガン(MnO_2)を所定の組成： $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ となるように秤量し、混合・プレス成形後、800 で大気フロー(200ml/min)にて1時間仮焼成した。次いでボールミルにて粉碎後、プレス成形・CIP成形(200MPa)し、1200 大気中にて10時間本焼成した。

上記で合成したn型の熱電変換材料をボールミルにて18~24時間粉碎して、平均粒径2~3 μmの焼結ミクロン粒子を得た。

【0023】

[ナノ粒子の製造方法]

p型及びn型のナノ粒子は、クエン酸と、所定の組成となるように秤量された出発物質とを攪拌して、前駆体溶液を作成した。この前駆体溶液を乾燥させ、上記焼結ミクロン粒子の焼成温度よりも低い温度で焼成して得られたものである。

具体的には、n型のナノ粒子として、以下のようにしてカルシウム・マンガン系酸化物熱電材料($\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$)を調製した。すなわち、硝酸カルシウム四水和物($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸ランタン六水和物($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及び硝酸マンガン六水和物($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を所定の組成： $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ となるように秤量し、これらを順にクエン酸一水和物に投入して150 にて加熱しながら攪拌して前駆体溶液を作成した。この前駆体溶液を150 で8時間乾燥させ、400 で4時間仮焼した後、600 で1時間焼成し、粒径100 nm程度のn型ナノ粒子を得た。

【0024】

[熱電変換素子の成形方法]

上記のように製造された焼結ミクロン粒子とナノ粒子と結着材とを、エチルセルロースなどの溶剤と共に混練してペースト状にする。このペーストを例えばスクリーン印刷によって、膜厚数十μm程度のp型又はn型の熱電変換素子に成形する。

なお、ナノ粒子は、粒径100 nm程度であり、凝集力が強いいため、十分に混練して、うまく分散させる必要がある。

【0025】

[ナノ粒子の構造]

図3に示すように、600 で焼成されたナノ粒子では、前駆体のピーク(主ピークの低角側ピーク)がなくなり、ペロブスカイト相のピークのみとなる。また、図4(A)及び(B)に示すように、600 で焼成することにより、粒径128 nmのナノ粒子($\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$)の単一相が得られており、1100 までの温度域では粒径が500 nm以下となっている。

【0026】

[ナノ粒子添加による特性変化]

図5(A)は、ナノ粒子添加による焼結温度の変化を示すグラフであり、図5(B)は、ナノ粒子添加による導電率の変化を示すグラフである。

また、図6は、熱電変換材料の性能指数を示す。

図5(A)に示すように、焼結ミクロン粒子(図の焼結粉)のみを加温した場合に比べ、焼結ミクロン粒子とナノ粒子とを2:1で混合して加温した場合には、より低い温度で

10

20

30

40

50

焼結が開始していることがわかる。すなわち、焼結ミクロン粒子にナノ粒子を添加することにより、より低い焼結温度で熱電変換素子を製造することが可能になる。また、ナノ粒子単体の焼結温度が低いことからわかるように、焼結ミクロン粒子とナノ粒子との混合物は、焼結ミクロン粒子単体よりも焼結性がよくなり、はがれの抑制が期待できる。

また、図5(B)に示すように、焼結ミクロン粒子(図の焼結粉)単体と比較して、焼結ミクロン粒子とナノ粒子とを2:1で混合した混合物は、より高い導電率を有する。図6からわかるように、導電率が高くなれば、熱電変換材料として性能指数も向上する。すなわち、焼結ミクロン粒子にナノ粒子を添加することにより、熱電変換性能が向上する。

【0027】

10

図7は、ナノ粒子の添加量と抵抗率との関係を示すグラフである。なお、本図の値を得るにあたり、n型焼結ミクロン粒子に対するn型ナノ粒子の混合割合を変化させてペーストを作成し、作成された各混合割合のペーストそれぞれを、上記印刷法にて10 μ m程度の膜に成形し、各成形膜の体積抵抗率を、低抵抗率計ロレスターGP MCP-T600(三菱化学株式会社製)による直流4探針法にて測定した。

図7に示すように、ナノ粒子の添加量は、10wt%以上であることが好ましい。より好ましくは、ナノ粒子を20wt%以上添加する。なお、ナノ粒子は、焼結ミクロン粒子と比較して、製造が困難であるため、添加量を抑えた方が生産性が向上する。そこで、最も好ましい形態としては、ナノ粒子を20~25wt%添加する。

【0028】

20

図8(A)は、熱電変換素子の膜表面のSEM画像であり、図8(B)は、n型熱電変換素子の断面のSEM画像である。

図8(A)から分かるように、焼結ミクロン粒子の表面にナノ粒子が多数付着している。このように、ナノ粒子は、焼結ミクロン粒子の周囲で薄い被膜を形成している。また、図8(B)から分かるように、焼結ミクロン粒子は多数の粒子間で互いにしっかりと結合している。これは、ナノ粒子が結着材として機能した結果であると考えられる。

【0029】

以上説明したように、本実施形態によれば、熱電変換素子の製造時における焼成温度の抑制、結着性の向上、及び、熱電性能の向上が期待できる。

【0030】

30

[被膜形成の変形例]

上記実施形態では、焼結ミクロン粒子とナノ粒子とを混練して印刷用のペーストを生成する方法を説明したが、微粉末のハンドリング性を考えると、以下の方法がより好ましい。すなわち、仮焼状態の焼結ミクロン粒子(本焼成前のもの)の表面に、ゾル状のナノ粒子原料を担持させてから、その後にゲル化させる。

より具体的には、上記ナノ粒子(ゾルゲルパウダー)を合成するのに必要な原料を水又はアルコールなどの溶媒に所定量溶解し、混合ゾルとする。この混合ゾルに所定量の大きな熱電変換材料の仮焼粉末(通常の湿式プロセスで混合、仮焼、粉碎したもの)を投入し、攪拌機や超音波等で粉末を十分に分散させる。その後、溶媒を揮散させて混合ゾルをゲル化させる事により、ゲル/仮焼粉末の複合物を得る。次に、得られた複合物を600~

40

800で加熱し、ゲルから分解ガスを除く事で、表面にナノ熱電パウダー(上記ナノ粒子)をコーティングした熱電変換材料を得ることができる。

本変形例によれば、ペースト化の際のハンドリングに優れた粉末となる。

【0031】

[ナノ粒子製造方法の変形例]

上記実施形態では、クエン酸に、硝酸カルシウム四水和物、硝酸ランタン六水和物及び硝酸マンガン六水和物などの出発物質を順次投入する形態を説明したが、収率などの観点から、以下の方法がより好ましい。すなわち、出発物質の混合溶液を作成し、この混合溶液に対してクエン酸を添加して前駆体液を作成する。

より具体的には、硝酸カルシウム四水和物、硝酸ランタン六水和物、硝酸マンガン六水

50

和物を用い、それぞれ1mol/Lの濃度の溶液を作成した。この出発溶液を所望の元素比となるように秤量して混合し、この混合溶液中の金属イオン0.15molに対して200mlのプロピレングリコールを添加しホットスターラーにて150にて加熱しながら攪拌する。次に金属イオンを安定化させるため、金属イオン量の3倍のキレート剤（クエン酸一水和物）を加えて前駆体溶液を作成する。

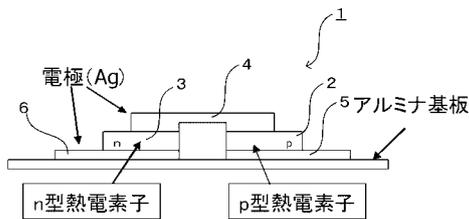
この前駆体溶液を用いてナノ粒子を製造すると、上記実施形態よりも高い収率が期待できる。

【符号の説明】

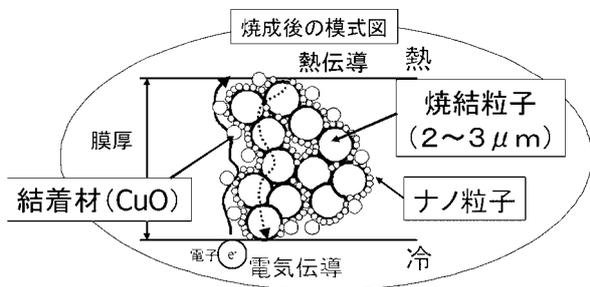
【0032】

- 1・・・熱電変換モジュール
- 2・・・p型熱電変換素子
- 3・・・n型熱電変換素子

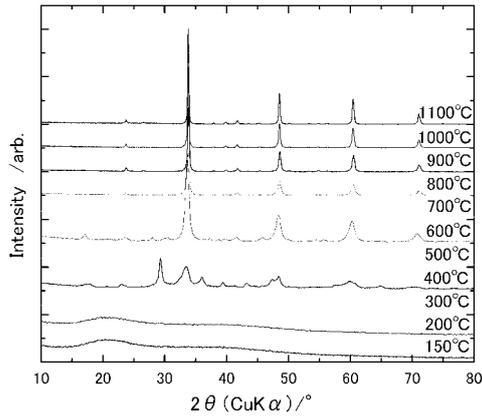
【図1】



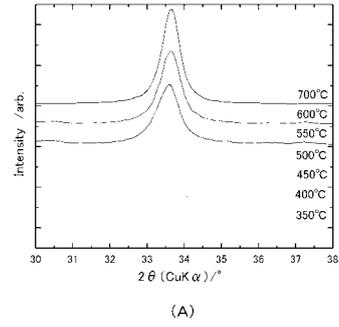
【図2】



【図3】



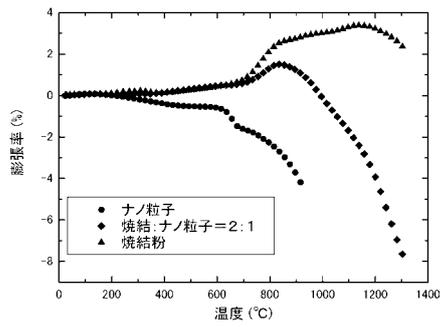
【図4】



温度 (°C)	2θ (°)	FWHM (°)	粒子径 (nm)
400	33.311	1.610	51
500	33.369	1.080	76
600	33.609	0.640	128
700	33.614	0.561	146
800	33.762	0.442	186
900	33.826	0.287	286
1000	33.780	0.238	345
1100	33.787	0.204	402

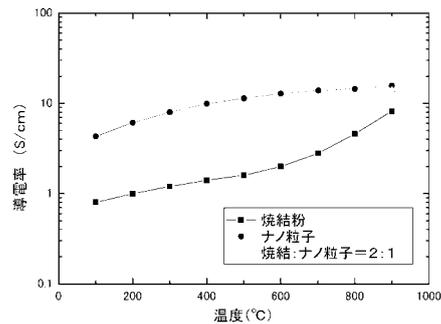
(B)

【図5】

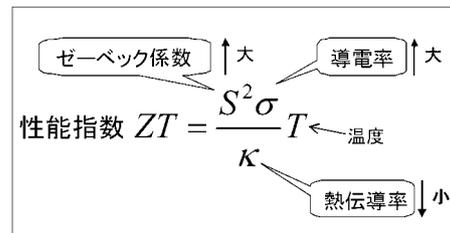


(A)

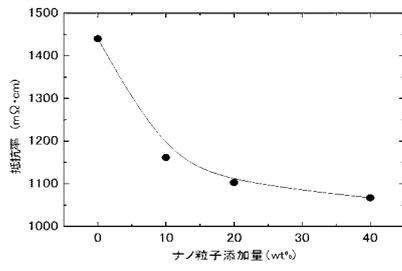
【図6】



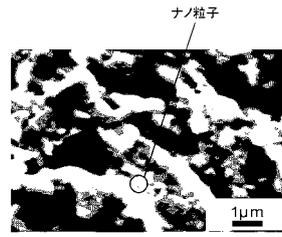
(B)



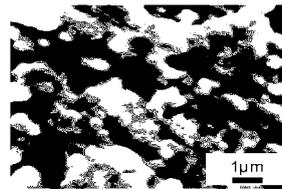
【図7】



【図8】



(A)膜素子の表面(7000倍)



(B)膜素子の断面(7000倍)

フロントページの続き

- (72)発明者 嶋田 一裕
石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内
- (72)発明者 田畑 裕之
石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内
- (72)発明者 中村 静夫
石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内
- (72)発明者 滝本 幹夫
石川県白山市相木町383 ニッコー株式会社内
- (72)発明者 木谷 直樹
石川県白山市相木町383 ニッコー株式会社内
- (72)発明者 亀井 寛
石川県白山市相木町383 ニッコー株式会社内
- (72)発明者 中村 大輔
石川県白山市相木町383 ニッコー株式会社内

審査官 羽鳥 友哉

- (56)参考文献 特開平02-071568(JP,A)
特開平06-268263(JP,A)
特開平11-209803(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/32
H01L 35/22
H01L 35/34
H02N 11/00