

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-176360

(P2006-176360A)

(43) 公開日 平成18年7月6日(2006.7.6)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO1G 30/00 (2006.01)		CO1G 30/00	4G048
CO1B 33/06 (2006.01)		CO1B 33/06	4G072
HO1L 35/14 (2006.01)		HO1L 35/14	
HO1L 35/18 (2006.01)		HO1L 35/18	
HO1L 35/34 (2006.01)		HO1L 35/34	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)			

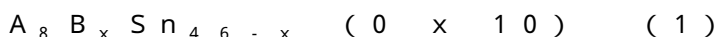
(21) 出願番号	特願2004-371428 (P2004-371428)	(71) 出願人	304020177 国立大学法人山口大学 山口県山口市吉田1677-1
(22) 出願日	平成16年12月22日 (2004.12.22)	(72) 発明者	小柳 剛 山口県山口市大字吉田1677-1 国立 大学法人山口大学内
		(72) 発明者	岸本 堅剛 山口県山口市大字吉田1677-1 国立 大学法人山口大学内
		Fターム(参考)	4G048 AA06 AB01 AC08 AD03 AE06 4G072 AA19 GG01 GG03 RR25

(54) 【発明の名称】 クラスレート化合物、クラスレート化合物の製造方法及び熱電変換素子

(57) 【要約】

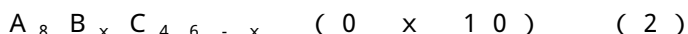
【課題】 新規なクラスレート化合物及びクラスレート化合物の新規な製造方法を提供する。また、該クラスレート化合物よりなる新規熱電変換素子をも提供する。

【解決手段】 下記組成式(1)で示されるクラスレート化合物。



(Aは7B族元素、Bはヒ素又はアンチモンを表す)

及び下記組成式(2)で示されるクラスレート化合物の製造方法において、メカニカルアロイング工程を用いることを特徴とする。



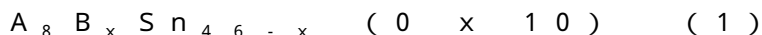
(Aは7B族元素、Bは5B族元素、Cは4B族元素をそれぞれ表す。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

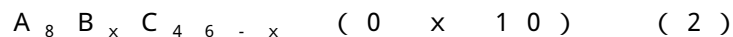
下記組成式(1)で表されるクラスレート化合物。



(組成式(1)において、Aは7B族元素、Bはヒ素又はアンチモンを表す。)

【請求項 2】

下記組成式(2)で表される化合物の製造方法であって、メカニカルアロイングの工程を少なくとも有するクラスレート化合物の製造方法。



(Aは7B族元素、Bは5B族元素、Cは4B族元素)

10

【請求項 3】

請求項2に記載の製造方法であって、メカニカルアロイングの原料として各構成元素の単体またはその構成元素同士よりなる化合物を使うことを特徴とするクラスレート化合物の製造方法。

【請求項 4】

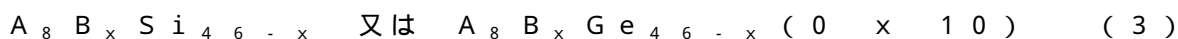
請求項1に記載のクラスレート化合物の製造方法であって、メカニカルアロイングの工程を少なくとも用いるクラスレート化合物の製造方法。

【請求項 5】

請求項1に記載のクラスレート化合物の焼結体である熱電変換素子。

【請求項 6】

請求項2に記載の製造方法による、下記組成式(3)であらわされる化合物であるクラスレート化合物の製造方法。

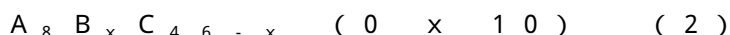


(Aは7B族元素、Bは5B族元素を表す。)

20

【請求項 7】

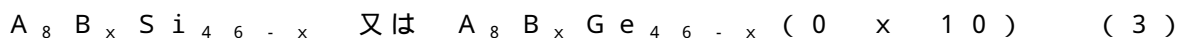
下記組成式(2)で表されるクラスレート化合物の焼結体である熱電変換素子。



(組成式(2)において、Aは7B族元素、Bは5B族元素、Cは4B族元素を表す。)

【請求項 8】

下記組成式(3)で表されるクラスレート化合物の焼結体である熱電変換素子。



(Aは7B族元素、Bは5B族元素を表す。)

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クラスレート化合物、クラスレート化合物の製造方法及び熱電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

ゼーベック効果を利用した熱電変換素子は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換することを可能とする。その性質を利用し、産業・民生用プロセスや移動体から排出される排熱を有効な電力に変換することができるため、熱電変換素子は、環境問題に配慮した省エネルギー技術として注目されている。

40

【0003】

ゼーベック効果を利用した熱電変換素子に用いられる熱電変換材料の性能指数 ZT は、下記式(A)で表すことができる。

$$ZT = \frac{S^2}{\rho} T \quad (A)$$

ここで、 S 、 ρ 、及び T は、それぞれ、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度及び測定温度を表す。

【0004】

50

上記式 (A) から明らかなように、熱電変換素子の性能を向上させるためには、素子に用いられる材料のゼーベック係数、電気伝導度を大きくすること、及び、熱伝導度を小さくすることが重要である。

【0005】

一方、性能指数 ZT における Z は、有効質量 (M^*)、移動度 (μ) 及び熱伝導度 (κ) との間で式 (B) で表される比例関係を有する。

$$Z = \frac{m^* \mu^3}{\kappa} \quad (B)$$

上記式 (B) から、 Z を向上させるためには有効質量と移動度とを向上させることが重要であることがわかる。

【0006】

高い性能指数を示す熱電変換材料として、従来から、ビスマス・テルル系材料、シリコン・ゲルマニウム系材料、鉛・テルル系材料などが知られている。さらに、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛粉を成形、焼成してなる熱電変換材料が知られている (例えば、特許文献1参照。)。

【特許文献1】特開2002-118296号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、熱電変換素子に好適な、新規なクラスレート化合物を提供することを目的とする。さらに本発明は、クラスレート化合物の製造方法及び新規な熱電変換素子を提供する

10

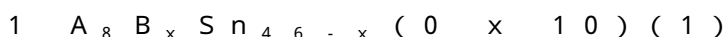
20

【課題を解決するための手段】

【0008】

即ち、本発明は、下記組成式で表されるクラスレート化合物である。

【0009】



(組成式 (1) において、A は 7 B 族元素、B はヒ素又はアンチモンを表す)。

【0010】



(A は 7 B 族元素、B は 5 B 族元素、C は 4 B 族元素) のクラスレート化合物の製造方法であって、メカニカルアロイングの工程を少なくとも有するクラスレート化合物の製造方法である。

30

【0011】

3 上記 2 に記載の製造方法であって、メカニカルアロイングの原料として、各構成元素の単体又はその構成元素同士による化合物を使うことを特徴とするクラスレート化合物の製造方法である。

【0012】

4 上記 1 に示したクラスレート化合物の製造方法であって、メカニカルアロイングの工程を少なくとも用いることを特徴とするクラスレート化合物の製造方法である。

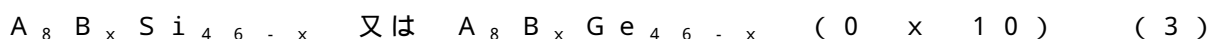
【0013】

5 1 に記載の組成式 (1) よりなるクラスレート化合物の焼結体である熱電変換素子である。

40

【0014】

6 2 に記載の製造方法において、クラスレート化合物が下記組成式 (3) であることを特徴とするクラスレート化合物の製造方法



(A は 7 B 族元素、B は 5 B 族元素を表す)。

【0015】

7 2 に示された組成式 (2) で表されるクラスレート化合物の焼結体である熱電変換素子である。

50

【0016】

8 6 に示された組成式(3)で表されるクラスレート化合物の焼結体である熱電変換素子である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、熱電特性を発現可能な新規クラスレート化合物及びその製造方法を提供できる。

【0018】

また、本発明によれば、本発明のクラスレート化合物を用いた熱電変換素子を提供できる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

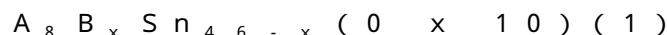
本発明は、新規な組成を有するクラスレート化合物及び該クラスレート化合物の新規な製造方法並びに該クラスレート化合物よりなる熱電変換素子である。

【0020】

以下に順次それらを詳細に説明する。

クラスレート化合物

本発明のクラスレート化合物1は、下記組成式(1)で表される。



(組成式(1)において、Aは7B族元素、Bはヒ素又はアンチモンを表す)。

20

【0021】

組成式(1)におけるxが上記範囲外であると、クラスレート化合物が金属的な特性を示すようになり、熱電変換素子として適さなくなることがある。クラスレート化合物の原子濃度は約 $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。クラスレート化合物(例えば、 $I_8 S n_{46}$ など)の単位格子の構成原子は54個なので、54個中1個がアクセプタ(ドナー)原子であれば、キャリア濃度はおよそ $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる。x < 6、及び x > 10の範囲ではキャリア密度が $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ よりも大きくなり、金属的な特性を示すようになる。

【0022】

クラスレート化合物1において、xの好ましい範囲は7 < x < 9である。

30

【0023】

クラスレート化合物1において、Aで表される7B族元素は特に限定されるものではないが、I, Brが好ましく、特にIが好ましい。

【0024】

Aで表される7B族元素を用いることにより、ゲストサイトを7B族元素で置換することでP型のクラスレート化合物を得ることが可能となる。

【0025】

7B族元素としては、ハロゲン元素であり、好ましくは塩素、臭素及びヨウ素の中から選ばれる。

【0026】

また、Bはヒ素又はアンチモンのいずれかである。

40

クラスレート化合物の製造方法

クラスレート化合物1は、メカニカルアロイングの工程を少なくとも有するクラスレート化合物の製造方法である。しかも、メカニカルアロイングの原料として構成元素を各々単体で用いてもよいし、また、その構成元素同士の化合物を使うこともできる。

【0027】

メカニカルアロイング工程によりクラスレート化合物を合成することにより、従来一般に行われている溶融方法に比べて、極めて容易にクラスレート化合物を生成することが可能である。特に、前記組成式(1)に示す化合物を含む下記組成式(2)で示す化合物全般に亘って好適にクラスレート化合物を製造することができる。

50

$A_8 B_x C_{46-x}$ (0 x 10) (2)
(Aは7B族元素、Bは5B族元素、Cは4B族元素を表す。)

ここで、Aはハロゲン元素であり、特に塩素、臭素及びヨウ素が好適に用いられる。またBは5族元素であり、特にヒ素又はアンチモンが好ましい。更にCは4B族元素であり、ケイ素、ゲルマニウム及びスズが好ましい。なかでも、スズが特に好適に用いられる。

【0028】

すなわち、好適に製造することが可能な組成は、次の組成式(3)及び(4)で示すことができる。

$A_8 B_x Si_{46-x}$ 又は $A_8 B_x Ge_{46-x}$ (0 x 10) (3)

$A_8 As_x Sn_{46-x}$ 又は $A_8 Sb_x Sn_{46-x}$ (0 x 10) (4) 10

メカニカルアロイングの動作時間としては、1h~200hが好ましく、20~100hがさらに好ましい。粉碎容器内のガス雰囲気としては、成分原料が気体元素である場合は、当該気体雰囲気、成分原料が固体の場合には、不活性ガスと水素との混合気体雰囲気であることが好ましい。不活性ガスと水素との混合気体を用いることにより、原材料又は合成物の酸化を防止する効果及び酸化物を還元して除去する効果が得られる。

【0029】

前記不活性ガスとしては、He, Ne, Ar等を用いることができ、これらの中でもArが好ましい。不活性ガス中の水素の含有量としては、5~10%が好ましい。

<熱電変換素子>

20

本発明の熱電変換素子は、本発明のクラスレート化合物の焼結体である。本発明の熱電変換素子は、本発明のクラスレート化合物を焼結する焼結工程とを経て製造することができるが、この方法に限定されるものではない。

【0030】

焼結工程においては、放電プラズマ焼結法、ホットプレス焼結法、熱間等方圧加圧焼結法等を用いて焼結することができる。

【0031】

放電プラズマ焼結法を用いる場合の焼結条件としては、温度は300~950が好ましく、300~700がより好ましい。焼結時間は、20~120分が好ましく、30~90分がより好ましい。圧力は、25~40MPaが好ましく、30~40MPaがより好ましい。 30

【0032】

本発明のクラスレート化合物の生成は、X線回折により確認することができる。具体的には、焼成後のサンプルがX線回折によりクラスレート相のみを示すものであれば、クラスレート化合物が合成されたことが確認できる。

(実施例)

以下、本発明を、実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。

【実施例1】

【0033】

40

熱電変換素子1(I₈Ge₃₈Sb₈)の製造

I₈Ge₃₈Sb₈の組成比になるように、8.28グラムのGeと4.02グラムの沃化アンチモンSbI₃と1.95グラムのSbを秤量した。それぞれは500μm以下に粉碎されている。それをメカニカルアロイング用の容積45ccのステンレス容器に入れた。同時に、直径10mmの窒化珪素のボール11個を入れた。それを10%水素希釈のアルゴン雰囲気中のグローブボックスで蓋を閉めた。それをグローブボックスから取り出し、フリッチュ社製遊星型ボールミル機P-7にセットした。スピード10で100h運転した。その後、粉碎粉を取り出し、それを放電プラズマ焼結装置を使って焼結した。焼結条件は、焼結温度600、雰囲気アルゴン0.6気圧、焼結保持時間30minとした。以上の工程により、熱電変換素子1を製造した。X線回折測定を行い、その回折パ 50

ターンをシミュレーションした理論値を比較した結果、熱電変換素子1はクラスレート構造の $I_8Ge_3.8Sb_8$ になっていることを確認した。その回折パターンをシミュレーション結果と合わせて、図1に示す。

【実施例2】

【0034】

熱電変換素子2 ($I_8Ge_3.8Sb_8$) の製造

$I_8Ge_3.8Sb_8$ の組成比になるように、8.28グラムのGeと3.05グラムのIと2.92グラムのSbを秤量した。それぞれは500 μ m以下に粉碎されている。それをメカニカルアロイング用の容積45ccのステンレス容器に入れた。同時に、直径10mmの窒化珪素のボール11個を入れた。それを10%水素希釈のアルゴン雰囲気中のグローブボックスで蓋を閉めた。それをグローブボックスから取り出し、フリッチュ社製遊星型ボールミル機P-7にセットした。スピード10で100h運転した。その後、粉碎粉を取り出し、それを放電プラズマ焼結装置を使って焼結した。焼結条件は、焼結温度600、雰囲気アルゴン0.6気圧、焼結保持時間30minとした。以上の工程により、熱電変換素子2を製造した。X線回折測定を行い、その回折パターンをシミュレーションした理論値を比較した結果、熱電変換素子2はクラスレート構造の $I_8Ge_3.8Sb_8$ になっていることを確認した。その回折パターンをシミュレーション結果と合わせて、図1に示す。

10

【実施例3】

【0035】

熱電変換素子3 ($I_8Ge_3.8Sb_8$) の製造

$I_8Ge_3.8Sb_8$ の組成比になるように、7.84グラムのGeと2.92グラムのSbと3.48グラムの沃化ゲルマニウム GeI_4 を秤量した。それぞれは500 μ m以下に粉碎されている。それをメカニカルアロイング用の容積45ccのステンレス容器に入れた。同時に、直径10mmの窒化珪素のボール11個を入れた。それを10%水素希釈のアルゴン雰囲気中のグローブボックスで蓋を閉めた。それをグローブボックスから取り出し、フリッチュ社製遊星型ボールミル機P-7にセットした。スピード10で100h運転した。その後、粉碎粉を取り出し、それを放電プラズマ焼結装置を使って焼結した。焼結条件は、焼結温度600、雰囲気アルゴン0.6気圧、焼結保持時間30minとした。以上の工程により、熱電変換素子3を製造した。X線回折測定を行い、その回折パターンをシミュレーションした理論値を比較した結果、熱電変換素子3はクラスレート構造の $I_8Ge_3.8Sb_8$ になっていることを確認した。その回折パターンをシミュレーション結果と合わせて、図1に示す。

20

30

【実施例4】

【0036】

熱電変換素子4 ($I_8Sn_3.8Sb_8$) の製造

$I_8Sn_3.8Sb_8$ の組成比になるように、11.11グラムのSnと2.40グラムのSbと2.50グラムのIを秤量した。それぞれは500 μ m以下に粉碎されている。それをメカニカルアロイング用の容積45ccのステンレス容器に入れた。同時に、直径10mmの窒化珪素のボール11個を入れた。それを10%水素希釈のアルゴン雰囲気中のグローブボックスで蓋を閉めた。それをグローブボックスから取り出し、フリッチュ社製遊星型ボールミル機P-7にセットした。スピード10で50h運転した。その後、粉碎粉を取り出し、それを放電プラズマ焼結装置を使って焼結した。焼結条件は、焼結温度340、雰囲気アルゴン0.6気圧、焼結保持時間30minとした。以上の工程により、熱電変換素子4を製造した。X線回折測定を行い、その回折パターンをシミュレーションした理論値を比較した結果、熱電変換素子4はクラスレート構造の $I_8Sn_3.8Sb_8$ になっていることを確認した。その回折パターンをシミュレーション結果と合わせて、図2に示す。

40

【図面の簡単な説明】

【0037】

50

【図1】実施例1～3で求められたクラスレート化合物のX線回折パターンを示す図である。

【図2】実施例4で求められたクラスレート化合物のX線回折パターンを示す図である。

【図1】

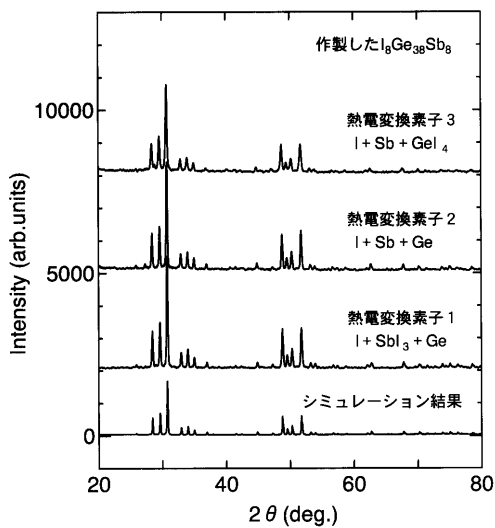


図1 作製した熱電変換素子1, 同2, 同3 ($I_8Ge_{38}Sb_8$)のX線回折パターン

【図2】

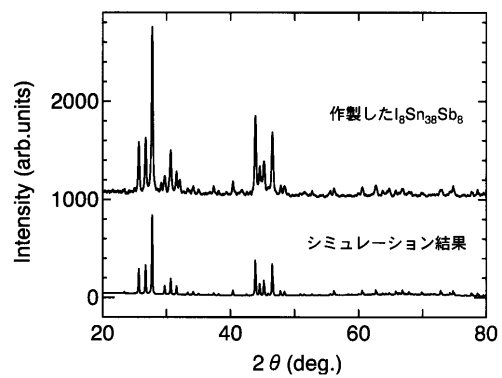


図2 作製した熱電変換素子4 ($I_8Sn_{38}Sb_8$)のX線回折パターン