

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6353187号  
(P6353187)

(45) 発行日 平成30年7月4日(2018.7.4)

(24) 登録日 平成30年6月15日(2018.6.15)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 L 35/22 (2006.01) HO 1 L 35/22  
 HO 1 L 35/34 (2006.01) HO 1 L 35/34

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2012-274134 (P2012-274134)	(73) 特許権者	592218300
(22) 出願日	平成24年12月14日 (2012.12.14)		学校法人神奈川大学
(65) 公開番号	特開2014-120588 (P2014-120588A)		神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目2 7
(43) 公開日	平成26年6月30日 (2014.6.30)		番 1 号
審査請求日	平成27年12月4日 (2015.12.4)	(74) 代理人	100131679
			弁理士 ▲高▼橋 幸夫
		(72) 発明者	川上 博司
			神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目2 7
			番 1 号 学校法人神奈川大学内
		(72) 発明者	齋藤 美和
			神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目2 7
			番 1 号 学校法人神奈川大学内
		審査官	田邊 顕人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成が  $Ni_xCo_{3-x}O_4$  (但し、 $x$  は、 $0 < x \leq 0.3$  である。) で表され、 $p$  型の電気伝導性を示す、スピネル型構造を有する酸化物を用いた熱電材料の製造方法であって、

前記熱電材料を構成する金属イオンを所定の配合比で混合した原料に焼成処理を行い、岩塩型構造の焼結体とした後、示差熱分析で得られた岩塩型構造からスピネル型構造への相転移温度を基準とし、該相転移温度 - 300 K ~ 該相転移温度 + 100 K で、大気中においてアニール処理を行い、スピネル型構造を有する酸化物とすることを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項 2】

組成が  $A_xCo_{3-x}O_4$  (但し、 $A$  は、 $Zn$  又は  $Ag$  であり、 $x$  は、 $0 < x \leq 0.3$  である。) で表され、 $p$  型の電気伝導性を示す、スピネル型構造を有する酸化物を用いた熱電材料の製造方法であって、

前記熱電材料を構成する金属イオンを所定の配合比で混合した原料に焼成処理を行い、岩塩型構造の焼結体とした後、示差熱分析で得られた岩塩型構造からスピネル型構造への相転移温度を基準とし、該相転移温度 - 300 K ~ 該相転移温度 + 100 K で、大気中においてアニール処理を行い、スピネル型構造を有する酸化物とすることを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項 3】

組成が  $Zn_{0.1}Co_{2.9}O_4$  又は  $Ag_{0.2}Co_{2.8}O_4$  で表され、p型の電気伝導性を示す、スピネル型構造を有する酸化物を用いた熱電材料の製造方法であって、前記熱電材料を構成する金属イオンを所定の配合比で混合した原料に焼成処理を行い、岩塩型構造の焼結体とした後、示差熱分析で得られた岩塩型構造からスピネル型構造への相転移温度を基準とし、該相転移温度 - 300 K ~ 該相転移温度 + 100 K で、大気中においてアニール処理を行い、スピネル型構造を有する酸化物とすることを特徴とする熱電材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スピネル型構造を有する酸化物を用い、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電材料の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

クリーンエネルギーの開発が急がれる中、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換技術が注目されている。

【0003】

このような熱電変換システムに用いられる熱電素子としては、例えば、Bi-Te系（常温から500 Kまで）、Pb-Te系（常温から800 Kまで）、Si-Ge系（常温から1000 Kまで）、スクッテルダイト化合物（Zn-Sb系、Co-Sb系、Fe-Sb系等）などの化合物半導体が挙げられる。

【0004】

Bi-Te系とPb-Te系は、Te、Pbの毒性が非常に高いため、環境負荷が高いという点で代替素材の開発が求められている。

【0005】

Si-Ge系は、Geが高価格であるため、作製コストが増加し、高温での生成が必要になるため、量産性の点で劣るだけでなく、高温で酸化するため、熱電特性が変化してしまい、熱電特性の安定性に欠ける。

【0006】

スクッテルダイト化合物は、母体となる材料がp型であるため、p型とn型で熱電性の温度依存性が異なるだけでなく、Sbが結晶の構成元素に含まれるため、環境負荷が高い上、高温でのSbの蒸発により、熱電特性が変化してしまうため、高温での性能の安定性に欠ける。

【0007】

環境負荷が低い熱電材料としては、 $-FeSi_2$ 系材料が挙げられる。

【0008】

ところが、 $-FeSi_2$ 系材料の含まれる元素の組成、特に、FeとSiの組成の変化により、熱電性能の高い $-FeSi_2$ 以外に、熱電性能が低く、金属的性質を示す、 $-Fe_2Si_5$ や $-FeSi$ が生成される場合があるため、熱電性に大きな影響が現れ、結果として熱電性能が低下する場合があります、熱電特性の安定性に欠ける。

【0009】

このような状況下において、例えば、特許文献1には、耐熱性及び熱電特性の安定性に優れ、かつ量産性及び簡便性にも優れた熱電材料として、組成が $Co_xFe_{3-x}O_4$ （式中、 $x$ は $1 < x < 3$ ）であり、p型の電気伝導性を示す、スピネル型構造を有する酸化物からなる熱電材料が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-41871号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

熱電材料の特性を評価する指標としては、一般的に、性能指数  $Z (K^{-1}) (= S^2 / \rho)$  が用いられる。ここで、 $S$  は  $1 K$  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である (単位は  $V K^{-1}$ )。熱電材料は、それぞれ固有のゼーベック係数を持っており、ゼーベック係数が正であるもの ( $p$  型) と、負であるもの ( $n$  型) に大別される。 $\rho$  は電気伝導度である (単位は  $S cm^{-1}$ )。 $\kappa$  は、自由電子に基づく熱伝導と格子振動に基づく熱伝導との和によって表される熱伝導率である (単位は  $W cm^{-1} K^{-1}$ )。

## 【0012】

高い性能指数を実現するためには、高い出力因子と低い熱伝導率が求められるが、出力因子が熱電材料として取り出せる最大電力の指標として考えられている。

## 【0013】

しかしながら、特許文献 1 に記載された熱電材料は、十分な出力因子が得られていないという問題点があった。

## 【0014】

本発明の目的とするところは、高い出力因子が得られる熱電材料を製造することができる、熱電素子の製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

本発明の発明者は、前記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、組成が  $A_x Co_{3-x} O_4$  (但し、 $A$  は、 $Ni$ 、 $Zn$ 、 $Ag$  からなる群から選択されたいずれかの元素であり、 $x$  は、 $0 < x \leq 0.3$  である。) で表され、 $p$  型の電気伝導性を示す、スピネル型構造を有する酸化物を用いた熱電材料の製造方法が上記目的を達成することを見出して、本発明をするに至った。

## 【0016】

即ち、本発明の第一の熱電材料の製造方法は、組成が  $Ni_x Co_{3-x} O_4$  (但し、 $x$  は、 $0 < x \leq 0.3$  である。) で表され、 $p$  型の電気伝導性を示す、スピネル型構造を有する酸化物を用いた熱電材料の製造方法であって、前記熱電材料を構成する金属イオンを所定の配合比で混合した原料に焼成処理を行い、岩塩型構造の焼結体とした後、示差熱分析で得られた岩塩型構造からスピネル型構造への相転移温度を基準とし、該相転移温度 -  $300 K \sim$  該相転移温度 +  $100 K$  で、大気中においてアニール処理を行い、スピネル型構造を有する酸化物とすることを特徴とする。

## 【0017】

本発明の第二の熱電材料の製造方法は、組成が  $A_x Co_{3-x} O_4$  (但し、 $A$  は、 $Zn$  又は  $Ag$  であり、 $x$  は、 $0 < x \leq 0.3$  である。) で表され、 $p$  型の電気伝導性を示す、スピネル型構造を有する酸化物を用いた熱電材料の製造方法であって、前記熱電材料を構成する金属イオンを所定の配合比で混合した原料に焼成処理を行い、岩塩型構造の焼結体とした後、示差熱分析で得られた岩塩型構造からスピネル型構造への相転移温度を基準とし、該相転移温度 -  $300 K \sim$  該相転移温度 +  $100 K$  で、大気中においてアニール処理を行い、スピネル型構造を有する酸化物とすることを特徴とする。

## 【0018】

本発明の第三の熱電材料の製造方法は、組成が  $Zn_{0.1} Co_{2.9} O_4$  又は  $Ag_{0.2} Co_{2.8} O_4$  で表され、 $p$  型の電気伝導性を示す、スピネル型構造を有する酸化物を用いた熱電材料の製造方法であって、前記熱電材料を構成する金属イオンを所定の配合比で混合した原料に焼成処理を行い、岩塩型構造の焼結体とした後、示差熱分析で得られた岩塩型構造からスピネル型構造への相転移温度を基準とし、該相転移温度 -  $300 K \sim$  該相転移温度 +  $100 K$  で、大気中においてアニール処理を行い、スピネル型構造を有する酸化物とすることを特徴とする。

## 【発明の効果】

10

20

30

40

50

## 【0019】

本発明により得られた熱電材料は、高い出力因子が得られ、800 K以上においても優れた熱電特性を発揮するという利点がある。

## 【0020】

本発明により、高い出力因子が得られ、800 K以上においても優れた熱電特性を発揮する高温型の熱電材料を低コストで大量生産することが可能になるという利点がある。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0021】

【図1】  $Ni_x Co_{3-x} O_4$  における電気伝導度とゼーベック係数  $S$  の関係を表したグラフである。

10

【図2】  $Ni_x Co_{3-x} O_4$  における  $x$  の値とゼーベック係数  $S$  の関係を表したグラフである。

【図3】  $Ni_{0.05} Co_{2.95} O_4$  の XRD パターンを示した図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0022】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の熱電材料の製造方法は、組成が  $A_x Co_{3-x} O_4$  (但し、 $A$  は、 $Ni$ 、 $Zn$ 、 $Ag$  からなる群から選択されたいずれかの元素であり、 $x$  は、 $0 < x \leq 0.3$  である。) で表され、 $p$  型の電気伝導性を示す、スピネル型構造を有する酸化物を用いた熱電材料の製造方法であって、熱電材料を構成する金属イオンを所定の配合比で混合した原料に焼成処理を行い、岩塩型構造の焼結体とした後、大気中においてアニール処理を行い、スピネル型構造を有する酸化物とするものである。

20

## 【0023】

本発明においては、 $Ni$ 、 $Zn$ 、 $Ag$  からなる群から選択されたいずれかの金属イオン(酸化物など)と  $Co$  の金属イオン(四酸化三コバルトなど)を所定の配合比で混合して原料とする。混合後の状態は、特に限定されないが、微細粉末が好ましい。なお、混合後の状態が粉体、粒体などの場合には、プレス成形などの成形処理を行って原料とすることが好ましい。

## 【0024】

本発明における組成  $A_x Co_{3-x} O_4$  の  $A$  は、イオン半径が  $Co^{3+}$  と近いイオンとなるという理由から、 $Ni$ 、 $Zn$ 、 $Ag$  からなる群から選択されたいずれかの元素である。

30

## 【0025】

本発明における組成  $A_x Co_{3-x} O_4$  (但し、 $A$  は、 $Ni$ 、 $Zn$ 、 $Ag$  からなる群から選択されたいずれかの元素である。) の  $x$  は  $0.7$  を超えると、以下のシミュレーションの結果から十分な出力因子が得られないと考えられる。

## 【0026】

例えば、 $Ni_x Co_{3-x} O_4$  についていうと、 $Ni$  の量 ( $x$  の値) が増加すると、電気伝導度が増加し、ゼーベック係数が減少する。電気伝導度を横軸、ゼーベック係数  $S$  を縦軸としたグラフを作成すると、直線関係 ( $S = -86.849 + 612.82$ ) が得られ(図1参照)、 $Ni$  の量を横軸、ゼーベック係数  $S$  を縦軸としたグラフを作成しても、直線関係 ( $S = -1058.8x + 612.62$ ) が得られる(図2参照)。

40

## 【0027】

図1の直線関係 ( $S = -86.849 + 612.82$ ) を  $S = p(q - \ln) = -p \times \ln + p \times q$  に当てはめると、 $p = 86.85 \mu V$ 、 $q = 7.16$  となる。

## 【0028】

出力因子は  $S^2$  である。 $S^2$  に  $S = p(q - \ln)$  を代入すると、 $S^2 = (p(q - \ln))^2 x$  となる。ここで、出力因子の最大値 ( $S^2$ )  $_{max}$  は  $(p^2 (q - \ln)^2) x$  を微分すれば求めることができる。 $S^2$  を微分すると、 $(S^2)_{max} = 4p^2 \exp(q - 2)$  となり、上述した  $p = 86.85 \mu V$ 、 $q = 7.16$  を代入すると、 $(S^2)_{max} = 527 \mu W m^{-1} K^{-2}$  が得られる。出力因子の最大

50

値  $527 \mu W m^{-1} K^{-2}$  から電気伝導度の最適値  $\sigma_{opt}$  とゼーベック係数の最適値  $S_{opt}$  を求めると、それぞれ  $174 S cm^{-1}$  と  $174 \mu V K^{-1}$  となる。

【0029】

ゼーベック係数の最適値  $S_{opt}$  ( $174 \mu V K^{-1}$ ) を、図2のグラフに当てはめてみると、 $x_{opt}$  は  $0.41$  となる。

【0030】

本発明においては、出力因子以外の要素も考慮しなければならない。アニール処理の温度も重要な要素であり、アニール処理の最適温度を考慮すると、本発明における組成  $A_x Co_3 - x O_4$  (但し、Aは、Ni、Zn、Agからなる群から選択されたいずれかの元素である。) の  $x$  は  $0 < x < 0.3$  である。

10

【0031】

本発明における焼成処理は、原料を焼成して岩塩型構造 ( $CoO$ ) の焼結体とする。

【0032】

焼成処理としては、例えば、大気中において、 $1373 \sim 1573 K$  で1時間以上焼成する方法、大気中において、 $1273 K$  で仮焼成をした後、 $1473 K$  で本焼成をする方法などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】

焼成温度、焼成時間、焼成回数は、(実測密度/理論密度)  $\times 100$  から計算した相対密度が90%以上になるように適宜決定するのが好ましい。ここにいう実測密度は、焼成処理により得られた焼結体の重さ/焼成処理により得られた焼結体の体積であり、相対密度は、組成から求めた単位格子の重さ/XRDパターンより求めた単位格子の体積である。

20

【0034】

本発明においては、アニール処理により、岩塩型構造 ( $CoO$ ) の焼結体がスピネル型構造 ( $Co_3O_4$ ) の酸化物に転換する。

【0035】

アニール処理の温度は、示差熱分析で得られた岩塩型構造からスピネル型構造への相転移温度を基準とし、相転移温度 -  $300 K$  ~ 相転移温度 +  $100 K$  で行う。アニール処理の温度が相転移温度 -  $300 K$  未満であると、相転移にかなりの長時間が必要となるだけでなく、相転移が完全に行われなこともあるからであり、逆に、相転移温度 +  $100 K$  を超えると、相転移が起こらないからである。なお、アニール処理は、相転移温度 -  $50 K$  ~ 相転移温度 +  $10 K$  で行うのが好ましい。

30

【0036】

アニール処理の時間は、スピネル型構造 ( $Co_3O_4$ ) を有する酸化物に転換するという目的を達成すれば特に限定されないが、5時間以上が望ましく、通常10時間以上行い、スピネル型構造 ( $Co_3O_4$ ) を有する酸化物への転換が不十分な場合には、回数を増やし、時間を決定する。

【0037】

本発明により得られた熱電材料は、スピネル型構造を有し、立方晶で対称性がよく、基本骨格が  $Co_3O_4$  で、4配位の  $Co^{2+}$  サイトと6配位の  $Co^{3+}$  サイトからなり、p型の電気伝導性を示すものである。

40

【0038】

本発明により得られた熱電材料は、p型の電気伝導性を示すため、ゼーベック係数は正である。

【0039】

本発明により得られた熱電材料は、通常、n型の電気伝導性を示す熱電材料と接合し、一般に熱電素子と呼ばれる接合対の状態で使用される。熱電素子の性能指数は、p型の電気伝導性を示す熱電材料の性能指数  $Z_p$ 、n型の電気伝導性を示す熱電材料の性能指数  $Z_n$ 、p型の電気伝導性を示す熱電材料の形状及びn型の電気伝導性を示す熱電材料の形状に依存する。従って、p型の電気伝導性を示す熱電材料の形状及びn型の電気伝導性を示

50



．9％)と0.9347gの $Ag_2O$ (純度99.9%以上)をボールミルに投入した以外は、実施例2と同様の操作を繰り返し、本発明により得られた $Ag_{0.2}Co_{2.8}O_4$ で表され、スピネル型構造( $Co_3O_4$ )を有する熱電材料6を得た。

【0046】

(試験例1)出力因子

出力因子はゼーベック係数の二乗と電気伝導度との積( $S^2 \times \sigma$ )から求めることができる。熱電材料1~6について、873Kにおける電気伝導度とゼーベック係数を測定して、出力因子を計算した。ここで、電気伝導度は、低圧He中で直流4端子法を用い、ULVAC RIKOのZEM-3を用いて測定した。ゼーベック係数は、測定対象の熱電材料に温度差をつけ、ULVAC RIKOのZEM-3を用い、温度差と熱起電力の関係から測定した。

10

【0047】

表1に熱電材料1~6の873Kにおける電気伝導度、ゼーベック係数及び出力因子の値を示す。

【0048】

【表1】

試料	ゼーベック係数 $S$ ( $\mu V/K$ )	電気伝導度 $\sigma$ ( $S/cm$ )	出力因子 PF ( $\mu W/mK^2$ )
熱電材料1	468	8	175
熱電材料2	412	12	203
熱電材料3	407	14	231
熱電材料4	403	16	259
熱電材料5	590	1	56
熱電材料6	392	12	184

20

【0049】

以上の結果から、本発明により得られた熱電材料1~6は、いずれも、p型の電気伝導性を示し(ゼーベック係数が正)、高い出力因子が得られることがわかった。

30

【0050】

(実施例7)

1073K、20時間のアニール処理を973K、20時間のアニール処理に代えた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本発明により得られた $Ni_{0.05}Co_{2.95}O_4$ で表され、p型の電気伝導性を示し、スピネル型構造( $Co_3O_4$ )を有する熱電材料7を得た。

【0051】

(実施例8)

1073K、20時間のアニール処理を873K、20時間のアニール処理に代えた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本発明により得られた $Ni_{0.05}Co_{2.95}O_4$ で表され、p型の電気伝導性を示し、スピネル型構造( $Co_3O_4$ )を有する熱電材料8を得た。

40

【0052】

(試験例2)XRDパターン

熱電材料1、7及び8について、CuK $\alpha$ 放射線を用いた粉末XRDのパターンを求めた。その結果を図3に示す。

【0053】

図3から、 $Ni_{0.05}Co_{2.95}O_4$ の場合、示差熱分析で得られた岩塩型構造( $CoO$ )からスピネル型構造( $Co_3O_4$ )への相転移温度は1062Kであるが、アニ

50

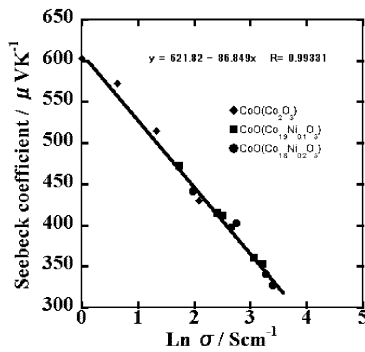
ール処理の温度が873 K、973 K、1073 KのそれぞれのXRDのパターンには、熱電特性が低下すると考えられるCoO型のピーク（記号  $\Delta$ ）が現れていないため、広いアニール処理温度域をもつことがわかった。

【産業上の利用可能性】

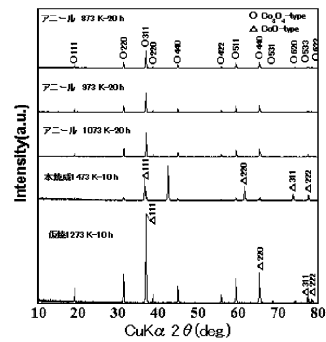
【0054】

本発明により得られた熱電材料は、長期間に渡り高温状態となる高出力の熱電発電モジュールに用いるp型の熱電材料として有用であり、本発明の熱電材料の製造方法は、長期間に渡り高温状態となる高出力の熱電発電モジュールに用いるp型の熱電材料を大量生産する手法として有用である。

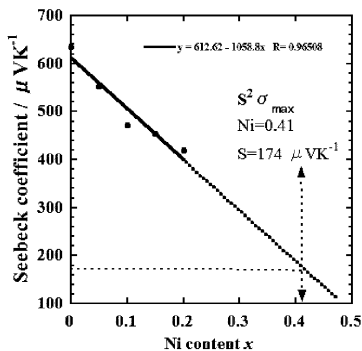
【図1】



【図3】



【図2】





---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-041871(JP,A)

特開2010-228927(JP,A)

特開2011-198989(JP,A)

特開2001-223393(JP,A)

特開平08-055706(JP,A)

特開平04-291903(JP,A)

J. A. K. Tareen, 外6名, Growth and electrical properties of pure and Ni-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single crystals, Materials Research Bulletin, 米国, 1984年, Vol. 19, No. 8, p. 989-997

N. K. Appandairajan, 外1名, A study of Co<sub>3</sub>-xNi<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 < x < 1) system, Proceedings of the Indian Academy of Science, Section A, IN, Indian Academy of Sciences, 1978年, Vol. 87, No. 4, p. 115-120

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/22

H01L 35/34

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)