(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5828522号
(P5828522)
(45)発行日　平成27年12月9日(2015.12.9)　(24)登録日　平成27年10月30日(2015.10.30)

(51)Int.Cl.		F I	
H01L 35/34	(2006.01)	H01L	35/34
H01L 35/22	(2006.01)	H01L	35/22
C01G 51/04	(2006.01)	C01G	51/04

請求項の数 6　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2012-522703 (P2012-522703)
(86)(22)出願日　平成23年6月30日 (2011.6.30)
(86)国際出願番号　PCT/JP2011/065096
(87)国際公開番号　WO2012/002509
(87)国際公開日　平成24年1月5日 (2012.1.5)
審査請求日　平成26年5月26日 (2014.5.26)
(31)優先権主張番号　特願2010-152228 (P2010-152228)
(32)優先日　平成22年7月2日 (2010.7.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　504174135
国立大学法人九州工業大学
福岡県北九州市戸畑区仙水町１番１号
(74)代理人　100090697
弁理士　中前　富士男
(72)発明者　下▲崎▼　敏唯
福岡県北九州市戸畑区仙水町１－１　九州工業大学内
(72)発明者　西脇　秋史
大阪府堺市西区上野芝町４丁２８－４

審査官　安田　雅彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱電変換材料の製造方法及びこれに用いる製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる金属Ａ、遷移金属Ｍ、及び酸素Ｏで構成され、各元素の原子価により決定される整数ｘ、ｙ、ｚを用いた一般式がＡｘＭｙＯｚで表される熱電変換材料の製造方法において、

前記熱電変換材料の固体原料である塊状金属酸化物と、固体、液体、又は気体のいずれか１の状態の塩とを用い、前記塊状金属酸化物と前記塩とを拡散反応させ、基板上に前記ＡｘＭｙＯｚを形成するに際し、

前記基板は金属板であって、該金属板を構成する金属の酸化物の一部を絶縁膜とし、残部を前記塊状金属酸化物とし、前記絶縁膜を介して前記ＡｘＭｙＯｚを形成することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【請求項２】

アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる金属Ａ、遷移金属Ｍ、及び酸素Ｏで構成され、各元素の原子価により決定される整数ｘ、ｙ、ｚを用いた一般式がＡｘＭｙＯｚで表される熱電変換材料の製造方法において、

前記熱電変換材料の固体原料である塊状金属酸化物と、固体、液体、又は気体のいずれか１の状態の塩とを用い、前記塊状金属酸化物と前記塩とを拡散反応させ、基板上に前記ＡｘＭｙＯｚを形成するに際し、

前記基板はセラミックス板であって、蒸着又はメッキにより該セラミックス板上に金属膜を形成した後、該金属膜を酸化させて前記塊状金属酸化物とすることを特徴とする熱電変

換材料の製造方法。
【請求項３】
請求項１又は２記載の熱電変換材料の製造方法において、前記塊状金属酸化物はコバルト酸化物、前記塩はナトリウム塩、前記金属Ａはナトリウム、前記遷移金属Ｍはコバルト、前記ＡｘＭｙＯｚは$NaCo_2O_4$であることを特徴とする熱電変換材料の製造方法。
【請求項４】
請求項１又は２記載の熱電変換材料の製造方法において、前記塊状金属酸化物はマンガン酸化物、前記塩はカルシウム塩、前記金属Ａはカルシウム、前記遷移金属Ｍはマンガン、前記ＡｘＭｙＯｚは$CaMnO_3$であることを特徴とする熱電変換材料の製造方法。
【請求項５】
請求項１又は２記載の熱電変換材料の製造方法において、前記塊状金属酸化物はコバルト酸化物、前記塩はカルシウム塩、前記金属Ａはカルシウム、前記遷移金属Ｍはコバルト、前記ＡｘＭｙＯｚは$Ca_3Co_4O_9$又は$Ca_2Co_2O_5$あることを特徴とする熱電変換材料の製造方法。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項に記載の熱電変換材料の製造方法に用いる製造装置であって、前記塊状金属酸化物と前記塩を装入する反応容器と、該反応容器内の前記塊状金属酸化物と前記塩を加熱して拡散反応を進行させる加熱手段とを有することを特徴とする熱電変換材料の製造装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、廃熱を利用して発電するための熱電変換材料の製造方法及びこれに用いる製造装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
熱電変換材料は、ゼーベック効果やペルチェ効果を利用し、これにより、廃熱エネルギーを電気エネルギーに変換して、廃熱の有効利用を図るものである。
例えば、特許文献１に示すように、層状ペロブスカイト構造を有する$NaCo_2O_4$などの微小単結晶のａ軸方向における熱電特性が、これまでの金属系熱電変換材料の代表的存在であるBi_2Te_3系の熱電特性に比較して、著しく良いことが発見された。そこで、例えば、特許文献２や非特許文献１のように、$NaCo_2O_4$の大きな単結晶の作製が試みられているが、熱電発電に使用可能な単結晶の作製は、困難でコストもかかり実現できてない。
このため、多くの研究者が、多結晶体で高性能を示す$NaCo_2O_4$の作製を目指しているが、単結晶の性能に比較して著しく低い性能しか得られていないのが現状である。これは、単結晶のｃ軸方向（ａ軸方向と直交する$NaCo_2O_4$の積層方向）の性能がａ軸方向の１／２００程度であり、多結晶化すると、最大でも平均的な性能しか引き出せないことに由来している。このことは、多結晶で高性能化を実現するためには、全ての結晶を高性能な方向に配列させる必要があることを意味している。
【０００３】
通常、多結晶の$NaCo_2O_4$は、Co_3O_4などのＣｏ酸化物とNa_2CO_3の粉末を混合し、８８０～９５０℃の温度範囲で加熱（焼結）することにより作製される。なお、粉末は、反応が均一に、しかも速く進行するように、微細化される傾向にある。
しかし、このような作製法では、反応によって発生するガスに起因した空洞、未反応物や異種相の存在、粒界の弱結合など、結晶方位の異方性とは異なる他の要因も加わり、$NaCo_2O_4$の性能を劣化させることも問題となる。ここで、空洞などの他の要因に関しては、ホットプレス法やプラズマ焼結法などを用いて抑制する方法も検討されており、ある程度の成果は得られているが、配向化には何ら効果がない。
このため、多結晶の熱電変換材料の性能は単結晶の性能に比べて著しく劣っている。

【０００４】
また、多結晶で配向化させる試みとして、水酸化コバルト又は酸化コバルトの板状粒子と、ナトリウム金属塩とを混合し、この混合物を、板状粒子が一方向に配向するように成形し、この成形体を焼成して緻密化させることにより、ｃ軸方向が一方向に配向した焼結体を作製する方法がある。
この方法を利用した特許文献３や非特許文献２では、９０％の割合で＜００１＞方向に配向させることに成功し、配向化させない試料に対して性能が数倍向上することを示唆している。
また、薄膜で配向化を試みた研究として、例えば、非特許文献３や非特許文献４には、類似の物質である$Ca_3Co_4O_9$や$SrCo_4O_9$で配向化に成功している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開平９－３２１３４６号公報
【特許文献２】特開２００４－３５２９９号公報
【特許文献３】特開２０００－２１１９７１号公報
【非特許文献】
【０００６】
【非特許文献１】ミカミマサシ、外５名、「クリスタル　グロース　オブ　サーモエレクトリック　マテリアル　ＮａＸＣｏＯ２－δ　バイ　ア　フラックス　メソッド（Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｇｒｏｗｔｈ　ｏｆ　Ｔｈｅｒｍｏｅｌｅｃｔｒｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌ　ＮａＸＣｏＯ２－δ　ｂｙ　ａ　Ｆｌｕｘ　Ｍｅｔｈｏｄ）」、ザ　ジャパン　ソサイエティー　オブ　アプライド　フィジクス（Ｔｈｅ　Ｊａｐａｎ　Ｓｏｃｉｅｔｙ　ｏｆ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｈｙｓｉｃｓ）、Ｖｏｌ．４１、２００２年7月、ｐ．Ｌ７７７－Ｌ７７９
【非特許文献２】タジマシン、外３名、「サーモエレクトリック　プロパティーズ　オブ　ハイリー　テクスチャード　ＮａＣｏ２Ｏ４　セラミックス　プロセスド　バイ　ザ　リアクティブ　テンプレイティッド　グレイン　グロース（ＲＴＧＧ）　メソッド（Ｔｈｅｒｍｏｅｌｅｃｔｒｉｃ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｏｆ　ｈｉｇｈｌｙ　ｔｅｘｔｕｒｅｄ　ＮａＣｏ２Ｏ４　ｃｅｒａｍｉｃｓ　ｐｒｏｃｅｓｓｅｄ　ｂｙ　ｔｈｅ　ｒｅａｃｔｉｖｅ　ｔｅｍｐｌａｔｅｄ　ｇｒａｉｎ　ｇｒｏｗｔｈ（ＲＴＧＧ）　ｍｅｔｈｏｄ）」、マテリアルズ　サイエンス　アンド　エンジニアリング（Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａｎｄ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ）、Ｂ８６、２００１年2月、ｐ．２０－２５
【非特許文献３】酒井等、「アニソトロピック　サーモエレクトリック　プロパティーズ　イン　レイヤード　コバルト　ＡｘＣｏＯ２（Ａ＝Ｓｒ　アンド　Ｃａ）　ティンフィルム（Ａｎｉｓｏｔｒｏｐｉｃ　ｔｈｅｒｍｏｅｌｅｃｔｒｉｃ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｉｎ　ｌａｙｅｒｅｄ　ｃｏｂａｌｔ　ＡｘＣｏＯ２（Ａ＝Ｓｒ　ａｎｄ　Ｃａ）　ｔｈｉｎｆｉｌｍ）」、アプライド　フィジクス　レター（Ａｐｐｌ．　Ｐｈｙｓ．　Ｌｅｔｔ．）、Ｖｏｌ．８５、２００４年、ｐ．７３９
【非特許文献４】酒井章裕、外１名、「ナノブロック積層材料における結晶配向制御」、パナソニック　テクニカル　ジャーナル（Ｐａｎａｓｏｎｉｃ　Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ　Ｊｏｕｒｎａｌ）、Ｖｏｌ．５４　Ｎｏ．３、２００８年１０月、ｐ．５８－６０
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかしながら、前記従来の方法には、未だ解決すべき以下のような問題があった。
特許文献３や非特許文献２の方法は、例えば数μｍの微細な扁平状Co_3O_4結晶とNa_2CO_3とを反応させて$NaCo_2O_4$などを生成し、最終的には、扁平な微細粒子を焼結させてバルク化する工程を経る。このため、微細な粉末を焼結する際に生じる、空洞、

未反応生成物、及び異種相の存在、あるいは結晶粒界の弱結合による弊害を解消できない。従って、$NaCo_2O_4$の緻密化が図れず、熱電変換材料として利用する際の性能（電気伝導率）が低下する。
また、非特許文献３や非特許文献４の方法では、類似の物質である$Ca_3Co_4O_9$や$SrCo_4O_9$では薄膜の配向化に成功しているものの、$NaCo_2O_4$では薄膜化もできていない。従って、配向化による高性能化も実現されていない。
【０００８】
本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、単結晶に比較して低コストで容易に製造でき、しかも単結晶の性能に近づけることが可能な多結晶の熱電変換材料の製造方法及びこれに用いる製造装置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】
【０００９】
前記目的に沿う第１の発明に係る熱電変換材料の製造方法は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる金属Ａ、遷移金属Ｍ、及び酸素Ｏで構成され、各元素の原子価により決定される整数ｘ、ｙ、ｚを用いた一般式がＡｘＭｙＯｚで表される熱電変換材料の製造方法において、
前記熱電変換材料の固体原料である塊状金属酸化物と、固体、液体、又は気体のいずれか１の状態の塩とを用い、前記塊状金属酸化物と前記塩とを拡散反応させ、基板上に前記ＡｘＭｙＯｚを形成するに際し、
前記基板は金属板であって、該金属板を構成する金属の酸化物の一部を絶縁膜とし、残部を前記塊状金属酸化物とし、前記絶縁膜を介して前記ＡｘＭｙＯｚを形成する。
【００１０】
前記目的に沿う第２の発明に係る熱電変換材料の製造方法は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる金属Ａ、遷移金属Ｍ、及び酸素Ｏで構成され、各元素の原子価により決定される整数ｘ、ｙ、ｚを用いた一般式がＡｘＭｙＯｚで表される熱電変換材料の製造方法において、
前記熱電変換材料の固体原料である塊状金属酸化物と、固体、液体、又は気体のいずれか１の状態の塩とを用い、前記塊状金属酸化物と前記塩とを拡散反応させ、基板上に前記ＡｘＭｙＯｚを形成するに際し、
前記基板はセラミックス板であって、蒸着又はメッキにより該セラミックス板上に金属膜を形成した後、該金属膜を酸化させて前記塊状金属酸化物とする。
【００１１】
ここで、前記塊状金属酸化物はコバルト酸化物、前記塩はナトリウム塩、前記金属Ａはナトリウム、前記遷移金属Ｍはコバルト、前記ＡｘＭｙＯｚは$NaCo_2O_4$であることが好ましい。
また、前記塊状金属酸化物はマンガン酸化物、前記塩はカルシウム塩、前記金属Ａはカルシウム、前記遷移金属Ｍはマンガン、前記ＡｘＭｙＯｚは$CaMnO_3$であってもよい。
そして、前記塊状金属酸化物はコバルト酸化物、前記塩はカルシウム塩、前記金属Ａはカルシウム、前記遷移金属Ｍはコバルト、前記ＡｘＭｙＯｚは$Ca_3Co_4O_9$又は$Ca_2Co_2O_5$であってもよい。
【００１２】
第１、第２の発明に係る熱電変換材料の製造方法に用いる製造装置であって、前記塊状金属酸化物と前記塩を装入する反応容器と、該反応容器内の前記塊状金属酸化物と前記塩を加熱して拡散反応を進行させる加熱手段とを有する。
【発明の効果】
【００１３】
本発明に係る熱電変換材料の製造方法は、熱電変換材料の固体原料である塊状金属酸化物と塩とを拡散反応させることにより、結晶方位の揃った熱電変換材料を生成させることができる。これは、結晶方位に異方性がある合金系では、一般に、拡散の速い（拡散のし易い）方位に結晶が成長し、柱状の結晶粒界をもった拡散層が形成されることによる。

これによって、従来の方法に比較し空洞や欠陥が極めて少なく緻密で且つ結晶方位の揃った熱電変換材料を生成させることができる。
また、塊状金属酸化物を使用し、拡散反応を用いるので、空洞、未反応生成物、及び異種相の発生を抑制、更には防止でき、拡散層を緻密な組織に形成できる。
従って、単結晶に比較して低コストで容易に製造でき、しかも単結晶の性能に近づけることが可能な多結晶の熱電変換材料を製造できる。
【００１４】
ここで、基板を金属板で構成し基板上にＡｘＭｙＯｚを形成する場合、脆いＡｘＭｙＯｚを金属板で補強できると共に、金属板を構成する金属の酸化物である絶縁膜により、金属板とＡｘＭｙＯｚとの直接接触を防止（絶縁）できる。
また、基板をセラミックス板（例えば、アルミナ板）で構成し基板上にＡｘＭｙＯｚを形成する場合、蒸着又はメッキなどの方法を用いて、例えば、アルミナ板に金属膜を数μｍ～数ｍｍの厚さで成膜させ、これを直接炭酸ナトリウム（塩）中に浸漬させて金属膜を酸化させることにより（塊状金属酸化物に相当）、ＡｘＭｙＯｚを形成することもできる。
あるいは、アルミナ板に成膜させた金属膜を予め酸化させ、これを炭酸ナトリウム（塩）と反応させて、ＡｘＭｙＯｚを形成することもできる。
熱電発電素子は、熱電変換材料であるＰ型半導体とＮ型半導体とを組み合わせて作製される。この際、１つのＰＮ接合対では、取り出せる電力が小さいため、数多くの対を直列に接続する必要がある。多くの場合、熱電変換材料は金属電極で接合されるが、例えば、$NaCo_2O_4$やＣｏＯは脆いため、接合時に容易に破損する恐れがある。
そこで、ＡｘＭｙＯｚを、絶縁膜を介して金属板上に、又はセラミックス板上に形成することで、熱電変換材料の破損を抑制でき、その結果、単結晶に比較して低コストで容易に多結晶の熱電変換材料を製造できる。
【００１５】
特に、ＡｘＭｙＯｚが$NaCo_2O_4$である場合、その熱電特性が、これまでの金属系熱電変換材料の代表的存在であるBi_2Te_3系の熱電特性に比較して著しく良いため、本発明の効果がより顕著になる。
【００１６】
また、熱電変換材料の製造方法に用いる製造装置が、塊状金属酸化物と塩を装入する反応容器と、この反応容器内の塊状金属酸化物と塩を加熱して拡散反応を進行させる加熱手段とを有する場合、簡単な装置構成で熱電変換材料を製造できる。従って、単結晶に比較して低コストで容易に多結晶の熱電変換材料を製造できる。
【図面の簡単な説明】
【００１７】
【図１】本発明の一実施例に係る熱電変換材料の製造方法の説明図である。
【図２】（Ａ）は同熱電変換材料の製造方法に用いる製造装置の説明図、（Ｂ）は（Ａ）に適用した昇温パターンのグラフである。
【図３】コバルト板を焼成して形成した酸化膜のＸ線回折結果のグラフである。
【図４】製造した熱電変換材料の断面を表す金属組織の写真である。
【図５】同熱電変換材料のＸ線回折結果のグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１８】
続いて、添付した図面を参照しつつ、本発明を具体化した実施例につき説明し、本発明の理解に供する。
図１に示すように、本発明の一実施例に係る熱電変換材料の製造方法は、ナトリウム（金属Ａの一例）、コバルト（遷移金属Ｍの一例）、及び酸素Ｏで構成された$NaCo_2O_4$（ＡｘＭｙＯｚの一例）で表される熱電変換材料（Ｐ型半導体）の製造方法であり、熱電変換材料の固体原料であるコバルト酸化物（塊状金属酸化物の一例）１０と炭酸ナトリウム（ナトリウム塩の一例）１１とを拡散反応させて、結晶方位の揃った熱電変換材料を生成させる方法である。なお、図１中の符号１２は、熱電変換材料の生成過程で形成される

中間体である。以下、詳しく説明する。

【００１９】

製造する熱電変換材料は$NaCo_2O_4$であるが、本発明が対象とする熱電変換材料は、この$NaCo_2O_4$に限定されるものではなく、例えば、カルシウム（金属Ａの一例）、コバルト（遷移金属Ｍの一例）、及び酸素Ｏで構成された$Ca_3Co_4O_9$や$Ca_2Co_2O_5$がある。また、カルシウム（金属Ａの一例）、マンガン（遷移金属Ｍの一例）、及び酸素Ｏで構成された$CaMnO_3$で表される熱電変換材料（Ｎ型半導体）もある。

更に、以下に示すアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる金属Ａ、遷移金属Ｍ、及び酸素Ｏで構成され、各元素の原子価により決定される整数ｘ、ｙ、ｚを用いた一般式が$A_xM_yO_z$で表されるものもある。

【００２０】

ここで、金属Ａであるアルカリ金属としては、例えば、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）、又はセシウム（Ｃｓ）があり、またアルカリ土類金属としては、例えば、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、又はバリウム（Ｂａ）がある。

そして、遷移金属（遷移元素）Ｍとしては、例えば、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、アルミニウム（Ａｌ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ヒ素（Ａｓ）、イットリウム（Ｙ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、モリブデン（Ｍｏ）、カドミウム（Ｃｄ）、インジウム（Ｉｎ）、錫（Ｓｎ）、タンタル（Ｔａ）、又はタングステン（Ｗ）がある。

【００２１】

前記した$NaCo_2O_4$を製造するに際しては、まず、コバルト酸化物（酸化コバルト：ＣｏＯもしくはCo_3O_4等）１０を準備する。

このコバルト酸化物は粉状のものではなく、例えば、厚みが０．１～５ｍｍ程度の板状のもの（板材）を使用できるが、使用目的に応じて、厚みや形状を変更することは勿論可能である（例えば、厚みが数μｍ～数ｍｍ程度の膜でもよい）。また、コバルト酸化物は、コバルト板を加熱し酸化させることで得られるが、これに限定されるものではなく、予め作製したコバルト酸化物の薄板を準備してもよい。なお、$CaMnO_3$を製造するに際しては、マンガン酸化物（酸化マンガン：MnO_2）を準備する。

そして、このコバルト酸化物１０に、ナトリウムをカチオンとした炭酸塩（酸素酸塩の一例）である炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）１１を接触させる。

【００２２】

コバルト酸化物に接触させる塩としては、ナトリウムをカチオンとした水酸化物、他の酸素酸塩、又はハロゲン化物のうちのいずれか１種又は２種以上を使用してもよい。なお、他の酸素酸塩には、例えば、硝酸塩（硝酸ナトリウム：$NaNO_3$）、亜硝酸塩、硫酸塩、又はリン酸塩があり、また、ハロゲン化物には、例えば、塩化物（塩化ナトリウム：ＮａＣｌ）、フッ化物、臭化物、又はヨウ化物がある。

なお、使用する塩は、熱電変換材料を構成する金属Ａの種類に応じて、アルカリ金属又はアルカリ土類金属をカチオンとする水酸化物、酸素酸塩、又はハロゲン化物のうちのいずれか１種又は２種以上を使用することもできる。例えば、$Ca_3Co_4O_9$や$Ca_2Co_2O_5$、また$CaMnO_3$の場合は、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）、塩化カルシウム（$CaCl_2$）、又は硝酸カルシウム（$Ca(NO_3)_2$）等のカルシウム塩を使用できる。

【００２３】

ここで、コバルト酸化物１０と炭酸ナトリウム１１との接触は、図２（Ａ）に示す熱電変換材料の製造装置（以下、単に製造装置ともいう）１３により行う。

この製造装置１３は、コバルト酸化物１０と炭酸ナトリウム１１を装入する反応容器１４と、この反応容器１４内のコバルト酸化物１０と炭酸ナトリウム１１を加熱する加熱手段（図示しない）とを有する。なお、反応容器としては、例えば、蓋付きのるつぼ（アルミナ製）等を使用できるが、コバルト酸化物と炭酸ナトリウムを装入できれば、これに限定

されるものではない。また、加熱手段としては、例えば、電気炉等を使用できるが、反応容器内のコバルト酸化物と炭酸ナトリウムを加熱して拡散反応を進行させることができれば、これに限定されるものではない。

【００２４】

ここで、反応容器に装入するコバルト酸化物と炭酸ナトリウムの質量比は、炭酸ナトリウムの質量を、コバルト酸化物の質量の例えば、０．５倍以上１０倍以下（好ましくは、下限を１倍）とするのがよい。

コバルト酸化物の質量に対する炭酸ナトリウムの質量が０．５倍未満の場合、コバルト酸化物に対する炭酸ナトリウムの量が少な過ぎて、$NaCo_2O_4$の成長に必要なＮａの供給が絶たれ、$NaCo_2O_4$の成長が止まり、十分に成長させることができない。一方、炭酸ナトリウムの質量が１０倍を超える場合、コバルト酸化物に対する炭酸ナトリウムの量が多過ぎて、$NaCo_2O_4$が生成し成長するまでに時間を要する。

【００２５】

このように、反応容器１４内に装入したコバルト酸化物１０と炭酸ナトリウム１１を、加熱手段により加熱することで、炭酸ナトリウム１１を液体の状態（溶融塩）にする。なお、液体にした炭酸ナトリウムの中に、コバルト酸化物を入れてもよい。

ここで、加熱温度は、$NaCo_2O_4$が安定に存在し得る温度範囲であり、かつ、炭酸ナトリウムの融点（８５１℃）よりも高い温度であることが望ましい。具体的には、８６０～９５０℃の範囲（図２（Ｂ）中の斜線領域）内に設定する。なお、加熱温度は、$NaCo_2O_4$が安定に存在し得る温度範囲であれば、使用する塩の種類に応じて変更でき、$NaCo_2O_4$が安定に存在し得る温度範囲であり、かつ$NaCo_2O_4$が成長できる条件下であれば、一般的に高温ほど成長速度が速くなる傾向にある。

これにより、図１に示すように、コバルト酸化物１０の表面に炭酸ナトリウム１１を接触させ、コバルト酸化物１０と炭酸ナトリウム１１との反応によって、$NaCo_2O_4$の単相を、コバルト酸化物の炭酸ナトリウムとの接触面側に生成できる。

【００２６】

なお、上記した加熱温度の保持時間、即ち拡散に要する時間は、例えば、１０～２００時間程度としているが、これに限定されるものではなく、形成する$NaCo_2O_4$の厚みに応じて種々変更できる。

また、コバルト酸化物に接触させる溶融状態の炭酸ナトリウムには、予め酸化コバルト（ＣｏＯ）を溶解（飽和も含む）させたものを使用することもできる。このように、溶融状態の炭酸ナトリウムに酸化コバルトを予め溶解させることで、コバルト酸化物に接触させた際に、一度生成した$NaCo_2O_4$が炭酸ナトリウムに再溶解することを抑制、更には防止できる。従って、この場合、炭酸ナトリウムの質量を、前記した上限値（即ち、１０倍）よりも多く、例えば、炭酸ナトリウムの質量をコバルト酸化物の質量の１００倍程度まで多くすることもできる。

これにより、$NaCo_2O_4$の生成時間を更に短縮できる。なお、酸化コバルトを一定量溶解させた炭酸ナトリウムは、例えば、アルミナ製のるつぼ内に、炭酸ナトリウムと酸化コバルトの粉末（粒でもよい）を所定量装填し、８６０～９５０℃で加熱する方法により製造できる。

【００２７】

また、炭酸ナトリウムは、気体の状態（蒸気）にして、コバルト酸化物に接触させることもできる。

例えば、コバルト酸化物側を８６０～９５０℃に加熱し、炭酸ナトリウム側を９００～１１００℃に加熱することで、炭酸ナトリウムあるいは酸化ナトリウムの蒸気がコバルト酸化物側に飛散し、コバルト酸化物との反応によって、$NaCo_2O_4$の単相を生成できる。

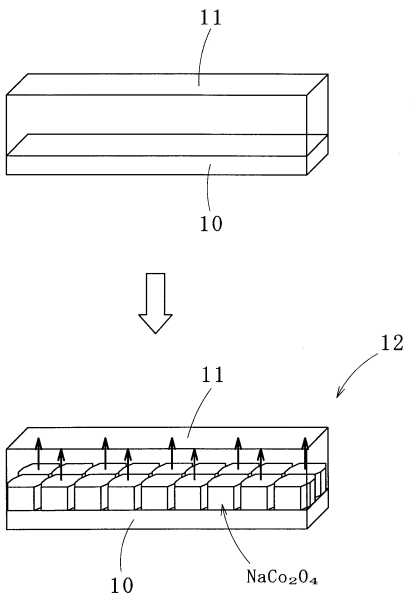
なお、塩としては、炭酸ナトリウム以外の塩も使用できるが、この場合、塩の加熱温度は、使用する塩の種類に応じて種々変更できる。

【００２８】

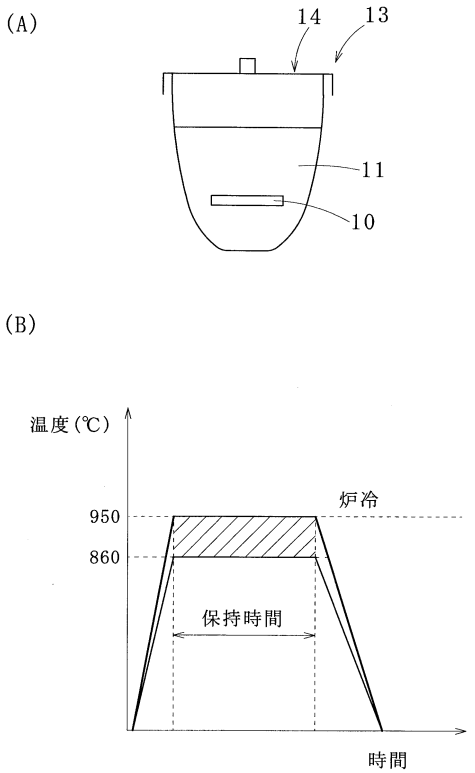
更に、炭酸ナトリウムは、固体の状態のままで、コバルト酸化物に接触させることもできる。
この場合、コバルト酸化物と炭酸ナトリウムとを、共に溶融しない温度範囲（例えば、８００～８５０℃程度）で加熱し、コバルト酸化物と炭酸ナトリウムとの反応によって、$NaCo_2O_4$の単相を生成できる。
なお、加熱温度は、使用する塊状金属酸化物と塩の種類に応じて種々変更でき、例えば、塊状金属酸化物と塩のうちのいずれか低い融点より５～１５０℃（好ましくは、下限を１０℃、上限を１００℃）低い温度範囲内に設定する。
【００２９】
また、上記した$NaCo_2O_4$は脆いため、金属板（基板の一例）であるコバルト板上に、酸化コバルト（ＣｏＯ：金属板を構成する金属の酸化物の一例）の絶縁膜を介して形成し、補強することもできる。
この方法としては、まず、コバルト板を準備し、コバルトが残存するように加熱して酸化コバルトを形成し、この酸化コバルトの一部を残して$NaCo_2O_4$を形成するのがよい。なお、初期のコバルト板厚みと初期の酸化コバルトの膜厚は、コバルト板の残存厚み、酸化コバルトの残存膜厚、及び生成した$NaCo_2O_4$厚みを最適とするため、コバルト板を酸化させるときの酸化コバルト、及び酸化コバルトと炭酸ナトリウムを反応させるときの$NaCo_2O_4$の生成及び生長過程を、種々の加熱温度や時間で調査することにより（過去の実績データに基づいて）、選択できる。
【００３０】
ここで、$NaCo_2O_4$形成後のコバルト板の残存厚みは、例えば、０．５～１ｍｍ程度、また、$NaCo_2O_4$形成後の酸化コバルトの残存膜厚は、例えば、０．０１～０．５ｍｍ程度である。そして、形成する$NaCo_2O_4$の厚みは、例えば、５０μｍ～２ｍｍ程度である。
なお、上記した各厚みは、使用用途に応じて種々変更できる。
また、上記した$NaCo_2O_4$は、金属板の代わりにセラミックス板等の上に形成することもできる。この場合、蒸着又はメッキによりセラミックス板上にＣｏ膜（金属膜の一例）を形成した後、このＣｏ膜を酸化させて前記したコバルト酸化物（塊状金属酸化物）とし、前記した方法で$NaCo_2O_4$を形成する。このコバルト酸化物は、全て$NaCo_2O_4$を作製するために使用できるが、例えば、その一部を絶縁膜として残存させてもよい。
【００３１】
なお、金属膜の成膜は、セラミックス板上に金属膜を形成できれば、蒸着やメッキに限定されるものではない。
また、上記した$NaCo_2O_4$を補強するための基板は、金属板やセラミックス板に限定されるものではなく、$NaCo_2O_4$を補強できれば、他の材質の基板を使用することもできる。
このように、拡散反応を用いることで、生成する$NaCo_2O_4$の結晶方位を、ｃ軸方向（拡散方向）の一方向に揃えることができる。ここで、一方向に揃えるとは、全ての結晶方位が完全に同じ方向に揃っている必要はなく、例えば、生成する$NaCo_2O_4$のうち、面積比で７０％（好ましくは、８０％、更には９０％）以上の結晶方位が、ｃ軸方向に対して±４５度（好ましくは、±３０度）の範囲内で傾斜しているものも含まれる。
【００３２】
以上のことから、拡散反応を用いることで、単結晶に比較して、低コストで、しかも作製法が容易な多結晶$NaCo_2O_4$の性能を、単結晶に匹敵する性能に近づけることが可能となる。
従って、この$NaCo_2O_4$をＰ型半導体とし、例えば、ＺｎＯや$CaMnO_3$をＮ型半導体とすることで、ＰＮ接合が可能となり、これを熱電発電素子として利用できる。特に、$CaMnO_3$を、上記した本発明の方法を用いて作製すれば、Ｐ型の$NaCo_2O_4$と同時に作製することも可能であり、製造プロセスが著しく簡素化される。

【実験例】
【００３３】
次に、本発明の作用効果を確認するために行った実験例について説明する。
まず、純度が９９．５質量％のＣｏ板を１１００℃で７２時間加熱して、酸化させた。コバルト酸化物は、室温ではCo_3O_4が安定であるが、図３に示すＸ線回折の結果から、ＣｏＯになっていることを確認できた。
次に、作製したＣｏＯ板（０．６ｇ）をアルミナ製角板の上に置き、このＣｏＯ板の上をNa_2CO_3（０．５ｇ）で覆い、８６０℃において２４時間、大気中で加熱した。この温度では、Na_2CO_3は融解して液体となっている。
【００３４】
この結果、ＣｏＯ板とNa_2CO_3の反応によって、図４に示すように、$NaCo_2O_4$が単相として拡散生成した。この生成した$NaCo_2O_4$は、ＣｏＯとNa_2CO_3（図４中では樹脂）との間に生成し、ＣｏＯとの接合面に対して垂直方向に結晶粒界が形成され、柱状晶の$NaCo_2O_4$が生成されていることが観察された。なお、図４において、Na_2CO_3の代わりに樹脂があるのは、試料を水で洗い流していることによる。
また、図4は、本発明方法で作成された$NaCo_2O_4$の顕微鏡組織写真を示すが、下部のCoOと上部の樹脂の間に観察される$NaCo_2O_4$の結晶粒界が拡散方向とほぼ平行になっていると共に、空洞や介在物などの欠陥が観察されていない。結晶粒界が拡散方向とほぼ平行になっていることは結晶方位が特定の方向に揃っていることを示唆しているが、その結晶方位は下記のX線回折の結果からｃ軸方向に揃っていることが示される。
【００３５】
次に、拡散生成層が存在する表面をＸ線回折した結果について、図５を参照しながら説明する。図５に示すように、$NaCo_2O_4$の回折ピークが得られ、特に＜００１＞方向の回折ピーク強度が強いことが分かった。このことは、$NaCo_2O_4$の＜００１＞方位が、拡散方向（ｃ軸方向）に向けて一方向に揃っていることを示している。この点に着目して、図４をみると、$NaCo_2O_4$の結晶粒界が拡散方向に平行（ＣｏＯ面に垂直）に整列していることが分かる。この図5は本方法で作成された熱電変換材料の結晶方位が揃っていることを示しており、図5の太い実線で示す$NaCo_2O_4$粉末の回折ピークは例えば＜102＞、＜104＞のピークが観察されているのに対して細い実線で示した本方法で作成された試験片では、これらのピークは観察されず、＜002＞、＜004＞のｃ軸方向に結晶方位が揃っていることが分かる。
以上のことから、本発明の熱電変換材料の製造方法を使用することで、単結晶に比較して低コストで容易に製造でき、しかも単結晶の性能に近づけることが可能な多結晶の熱電変換材料を製造できることが分かった。
【００３６】
以上、本発明を、実施例を参照して説明してきたが、本発明は何ら上記した実施例に記載の構成に限定されるものではなく、請求の範囲に記載されている事項の範囲内で考えられるその他の実施例や変形例も含むものである。例えば、前記したそれぞれの実施例や変形例の一部又は全部を組合せて本発明の熱電変換材料の製造方法及びこれに用いる製造装置を構成する場合も本発明の権利範囲に含まれる。
【符号の説明】
【００３７】
１０：コバルト酸化物（塊状金属酸化物）、１１：炭酸ナトリウム（塩）、１２：中間体、１３：熱電変換材料の製造装置、１４：反応容器

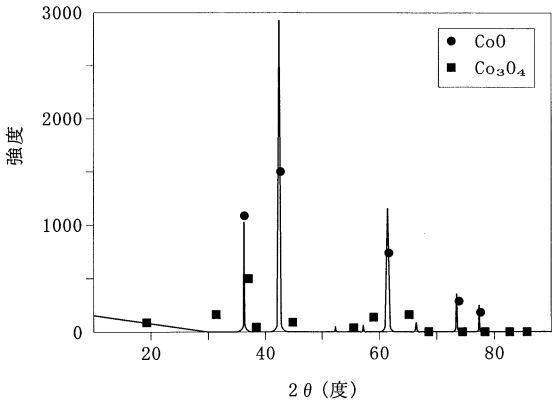
【図１】


11
10
12
11
10
$NaCo_2O_4$

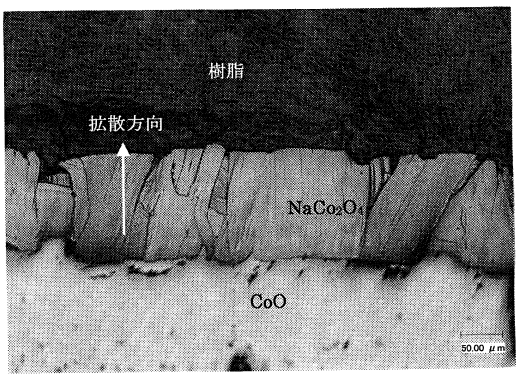
【図２】


(A)
14
13
11
10
(B)
温度(℃)
炉冷
950
860
保持時間
時間

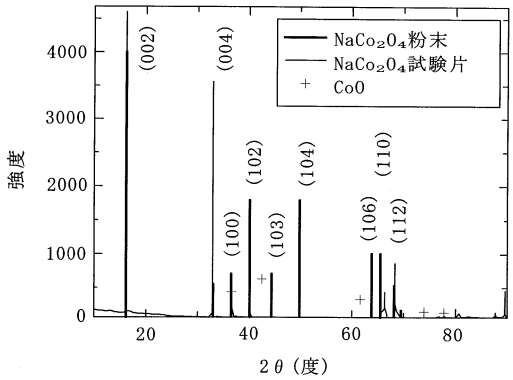
【図３】


3000
2000
1000
0
強度
20
40
60
80
2θ(度)
CoO
Co_3O_4

【図４】


樹脂
拡散方向
$NaCo_2O_4$
CoO
50.00 μm

【図５】


NaCo2O4粉末
NaCo2O4試験片
CoO
(002)
(004)
(100)
(102)
(103)
(104)
(106)
(110)
(112)
強度
4000
3000
2000
1000
0
20
40
60
80
2θ（度）

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０００－２１１９７１（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１２４４１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０９３４５０（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２７０４１０（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０３４５７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－３２１３４６（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００７／００３９６４１（ＵＳ，Ａ１）
特開２００８－１０５９１２（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１８４４０３（ＪＰ，Ａ）
Y.SASAGO et al., Large thermoelectric power in NaCo2O4 single crystals, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, １９９７年, Vol.6, No.20, pp.R12685-R12687
K.SUGIURA et al., Thermoelectric properties of epitaxial films of layered cobalt oxides fabricated by topotactic ion-exchange methods, International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings, ２００６年, pp.99-102
Y.C.LIOU et al., Synthesis of Ca3Co4O9 and CuAlO2 ceramics of the thermoelectric application using a reaction- Sintering process, Journal of the Australian Ceramic Society, ２００８年, Vol.4, No.1, pp.17-22

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　３５／００－３４
Ｃ０１Ｇ　５１／０４