

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6001578号
(P6001578)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

| | | |
|-------------------------|--------------|---|
| (51) Int.Cl. | F I | |
| HO 1 L 35/34 (2006.01) | HO 1 L 35/34 | |
| HO 1 L 35/16 (2006.01) | HO 1 L 35/16 | |
| HO 1 L 35/18 (2006.01) | HO 1 L 35/18 | |
| B 2 2 F 1/00 (2006.01) | B 2 2 F 1/00 | R |
| B 2 2 F 9/24 (2006.01) | B 2 2 F 9/24 | Z |
| 請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-17569 (P2014-17569) | (73) 特許権者 | 000003207 トヨタ自動車株式会社 |
| (22) 出願日 | 平成26年1月31日(2014.1.31) | | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 |
| (65) 公開番号 | 特開2015-144223 (P2015-144223A) | (73) 特許権者 | 504139662 国立大学法人名古屋大学 |
| (43) 公開日 | 平成27年8月6日(2015.8.6) | | 愛知県名古屋市千種区不老町1番 |
| 審査請求日 | 平成27年2月5日(2015.2.5) | (74) 代理人 | 100099759 弁理士 青木 篤 |
| | | (74) 代理人 | 100077517 弁理士 石田 敬 |
| | | (74) 代理人 | 100087413 弁理士 古賀 哲次 |
| | | (74) 代理人 | 100113918 弁理士 亀松 宏 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 コア／シェル型ナノ粒子の製造方法およびその方法を用いた焼結体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ソリューションプラズマ法を用いたコア／シェル型ナノ粒子の製造方法において、
溶液中でプラズマを発生させることにより、該溶液に溶解した2種の金属塩をそれぞれ還元して第1金属および第2金属を析出させる工程を含み、この工程が下記の段階：

第1電力を印加して上記プラズマを発生させることにより上記第1金属を選択的に析出させて、コアとしてのナノ粒子を形成する第1段階、および

上記第1電力より大きい第2電力を印加して上記プラズマを発生させることにより、上記第1金属よりも酸化還元電位が小さい上記第2金属を上記コア表面に析出させて、上記第1金属から成る上記コアを被覆する上記第2金属から成るシェルを形成する第2段階を含むことを特徴とするコア／シェル型ナノ粒子の製造方法。

【請求項2】

請求項1において、上記第1電力の印加により上記溶液の透過率(%)が時間に対して直線的に低下している期間中に、上記印加する電力を上記第2電力に増大させることを特徴とするコア／シェル型ナノ粒子の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2において、上記溶液の透過率(%)が[初期透過率 - 3%]以下かつ[初期透過率 - 5%]以上の範囲にあるときに上記印加する電力を上記第1電力から上記第2電力に増大させることを特徴とするコア／シェル型ナノ粒子の製造方法。

【請求項4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項において、上記第 1 金属および第 2 金属がそれぞれ Te および Bi であり、Te から成るコアを Bi から成るシェルで被覆したことを特徴とするコア/シェル型ナノ粒子の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項において、上記第 1 金属が Au であり、上記第 2 金属が Cu または Co であることを特徴とするコア/シェル型ナノ粒子の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法により製造したコア/シェル型ナノ粒子を焼結することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、コア/シェル型ナノ粒子の製造方法、その方法を用いた焼結体の製造方法およびその方法により製造した熱電変換材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、熱電変換材料 (Bi₂Te₃ 合金等) を製造するには、各構成元素の化合物 (BiCl₃、TeCl₄ 等) の溶液中に還元剤 (BaBH₄ 等) を添加して、各構成元素が複合したナノ粒子 (粒径: 数十ナノ程度あるいはそれ以下) として析出させ、この複合ナノ粒子を水熱合成により合金化し、この合金粉末を焼結して熱電変換材料 (Bi₂Te₃ 合金等) としていた。

20

【0003】

しかし、この方法には、下記の点 1) 2) 3) で問題があった。

1) 還元剤 (BaBH₄ 等) 由来の不純物 (Na, B 等) が残存し、最終製品の熱電変換特性が悪化する。不純物を除去するために、水熱合成前に複合ナノ粒子を洗浄することが必要であるが、完全に除去することは困難であり、洗浄後の不純物レベルは一定しないため、結局熱電変換特性の変動が避けられない。

【0004】

2) 焼結工程において、構成元素 (Bi, Te 等) のうち蒸発し易い元素 (Te 等) が蒸発によって失われるため、目標の合金組成 (Bi₂Te₃ 等) が実現できず、本来の熱電変換特性が得られない。その対策として、蒸発し易い元素について蒸発損失分を見込んで多めに仕込んでおくことが考えられる。しかし、例えば Te は高価であるため歩留り低下はコスト面で避けるべきであるし、そもそも蒸発による損失の程度は一定しないため結局目標組成を安定して得ることが困難である。

30

【0005】

3) 更に、複合粒子を合金化するために必要な水熱処理は、エネルギー増大と製造工程の複雑化を招くという欠点がある。

【0006】

一方、ソリューションプラズマ法によりナノ粒子を作成することが知られている。特許文献 1 には、金属塩の水溶液中でプラズマを生じさせて、粒径が 500 nm 以下の金属ナノ粒子を生成する方法が開示されている。生成したナノ粒子は金、銀、ロジウム、白金である。また、特許文献 2 には、ソリューションプラズマ法を用いて生成した微粒子をマルチアークプラズマ噴流とともに対象物 (ナノ粒子ではない) に吹き付けてコーティングする方法が開示されている。

40

【0007】

更に、特許文献 3 には、複数のコア部とこれらコア部を被覆するシェル部とを有するコア/シェル構造体で構成される熱電変換材料が開示されている。実施例では、コア部は ZnO 酸化物のナノ粒子 (3 nm) を、CoSb₃ 熱電変換材料のシェル部で覆った、コア/シェル型熱電変換材料であり、コアがフォノン散乱粒子として機能し熱電変換特性を高める。ソリューションプラズマ法については言及がない。

50

【0008】

いずれも、上記問題点1)～3)を解消することはできない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2008-013810号公報

【特許文献2】特開2002-045684号公報

【特許文献3】特開2005-294478号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

本発明は、ソリューションプラズマ法を用いることにより、上記従来技術の問題点1)2)3)を解消して、コア/シェル型ナノ粒子を製造する方法、その方法を用いた焼結体の製造方法およびその方法により製造した熱電変換材料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】

【0011】

上記の目的を達成するために、本発明によれば、ソリューションプラズマ法を用いたコア/シェル型ナノ粒子の製造方法において、

溶液中でプラズマを発生させることにより、該溶液に溶解した2種の金属塩をそれぞれ還元して第1金属および第2金属を析出させる工程を含み、この工程が下記の段階：

20

第1電力を印加して上記プラズマを発生させることにより上記第1金属を選択的に析出させて、コアとしてのナノ粒子を形成する第1段階、および

上記第1電力より大きい第2電力を印加して上記プラズマを発生させることにより、上記第1金属よりも酸化還元電位が小さい上記第2金属を上記コア表面に析出させて、上記第1金属から成る上記コアを被覆する上記第2金属から成るシェルを形成する第2段階を含むことを特徴とするコア/シェル型ナノ粒子の製造方法が提供される。

【0012】

望ましくは、上記溶液の透過率(%)が[初期透過率-3%]以下かつ[初期透過率-5%]以上の範囲にあるときに上記印加する電力を上記第1電力から上記第2電力に増大させる。

30

【0013】

望ましくは、上記第1金属および第2金属がそれぞれTeおよびBiであり、Teから成るコアをBiから成るシェルで被覆する。

【0014】

本発明によれば、更に、上記方法により製造したコア/シェル型ナノ粒子を焼結することを特徴とする熱電変換材料の製造方法が提供される。

【0015】

本発明によれば、更に、上記方法により製造されたことを特徴とする熱電変換材料が提供される。

【発明の効果】

40

【0016】

本発明によれば、前記従来技術の問題点1)2)3)は下記のように解決される。

1)還元剤を用いずにソリューションプラズマ法により還元を行うので、還元剤(BaBH₄等)由来の不純物(Na, B等)が存在せず、従来のように残存不純物に起因する最終製品の熱電変換特性の悪化が生じない。したがって、不純物を除去するための洗浄が不要であり、製造工程が簡略化できる。

【0017】

2)蒸発し易い構成元素(Te等)をコアとし、これを蒸発しにくい構成元素(Bi等)のシェル内に封入するので、焼結工程で蒸発によって失われることがなく、目標の合金組成(Bi₂Te₃等)が確実に実現でき、本来の熱電変換特性が安定して得られる。

50

蒸発し易い元素について蒸発損失分を見込んで多めに仕込んでおく必要はなく、高歩留りが確保できるのでコスト面で有利である。

【0018】

3) 更に、合金化は焼結時に行われるので、従来技術では合金化に必須であった水熱処理は不要となり、エネルギー増大と製造工程の複雑化を回避できる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】ソリューションプラズマ法を行うための装置を示す模式図。

【図2】ソリューションプラズマ法によるBi、Teの析出および粒成長に伴う溶液の透過率の変化を示す図。

【図3】従来技術(比較例1)によりBi₂Te₃熱電変換材料を製造する手順を示す模式図。

【図4】ソリューションプラズマ法(比較例2、3、実施例1)によりBi₂Te₃熱電変換材料を製造する手順を示す模式図。

【図5】ソリューションプラズマ法による比較例2、3、実施例1における経過時間と溶液の透過率との関係を示すグラフ。

【図6】比較例1、2、3、実施例1により得られたコア/シェル型ナノ粒子について、FE-SEM像、TEM像、EDX分析チャートをまとめて示す図。

【図7】比較例1、2、3、実施例1により得られたBi₂Te₃熱電変換材料について、XRD分析チャート、ICP分析値をまとめて示す図。

【図8】実施例および比較例で用いた元素について酸化還元電位を示す図。

【図9】ソリューションプラズマ法による比較例2、3、実施例1における反応の進行状況を比較して示す模式図。

【図10】ソリューションプラズマ法により(1)実施例2、(2)実施例3でそれぞれ作製したコア/シェル型ナノ粒子のTEM像を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明においては、複数種(典型的には2種)の金属の塩が溶解した溶液中でソリューションプラズマ法を実施する際に、まず、小さい電力でプラズマを発生させ、酸化還元電位の大きい(還元されやすい)第1金属を選択的に析出させてコア粒子を形成し、次に、プラズマ発生電力を増大させ、酸化還元電位の小さい(還元されにくい)第2金属を析出させる。第2金属は、先に析出・形成した第1金属のコア粒子表面に析出してシェルを形成する。これにより第1金属コアが第2金属シェル内に封入されたコア/シェル型ナノ粒子が生成する。

【0021】

典型的な態様においては、本発明をBi₂Te₃熱電変換材料の製造に適用できる。すなわち、Bi塩とTe塩とが溶解した溶液中で小さい値と大きい値との2段階の電力値でソリューションプラズマ法を行う。まず、小さい電力値でプラズマを発生させると、Bi、Teのうちで酸化還元電位が大きく還元されやすいTeが第1金属として析出してコア粒子を形成する。次に、大きい電力値でプラズマを発生させると、Bi、Teのうちで酸化還元電位が小さく還元されにくいBiが第2金属として析出する。このBi析出は既に存在するTeコア粒子上に優先的に起きる。これにより、TeコアがBiシェル内に封入されたコア/シェル型ナノ粒子が得られる。

【0022】

このTeコア/Biシェル構造によって、蒸発しやすいTeが焼結中に蒸発して失われることが防止され、本来のBi₂Te₃組成が安定して確保される。

図1に、本発明に用いるソリューションプラズマ装置を模式的に示す。溶液中で電極間に電圧を印加することにより、電極間で局所的に溶液が加熱され、生じた微細な気泡中で絶縁破壊が生じることでプラズマ放電が開始する。

【0023】

図2に、ソリューションプラズマ法によるBi、Teの析出および粒成長に伴う溶液の透過率の変化を示す。図中左端に示した溶液中でBi、Teが析出する。右に並列した3枚の写真は、経時的に析出量（析出物の個数と大きさ）の増大に応じて溶液の透過率が低下する様子を示している。本発明において、コアを析出させるための第1段階における小さい電力値から、シェルを析出させるための第2段階における大きい電力値への切り替えは、溶液の透過率によって析出量をモニターし、予め設定した透過率に達した時点で行うことができる。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【実施例】

【0024】

10

〔比較例1〕

比較のため、還元剤を用いる従来技術により、 Bi_2Te_3 熱電変換材料を作製した。下記の原料溶液および還元剤溶液を用意した。

【0025】

<原料溶液>

BiCl_3 : 0.170 g

TeCl_4 : 0.214 g

エタノール : 100 ml

【0026】

<還元剤溶液>

NaBH_4 : 0.218 g

エタノール : 100 ml

20

【0027】

図3に作製手順を示す。まず、(1)に示すように、原料溶液に還元剤溶液を添加し、Bi、Teを析出させる。得られたBi、Teの混合粉末を(2)に示すように水熱合成を行って合金化する。次に、生成物を(3)ろ過、(4)洗浄して、不純物を除去する。得られた合金粉末についてSEM観察、TEM観察、EDX分析を行う。最後に合金粉末を(5)焼結して Bi_2Te_3 熱電変換材料を得た。この Bi_2Te_3 熱電変換材料についてXRD分析、ICP分析を行った。

【0028】

30

〔比較例2〕

比較のため、ソリューションプラズマ法により、本発明による電力の切り替えは行わずに、 Bi_2Te_3 熱電変換材料を作製した。下記の原料溶液、電圧、電力を用いた。

【0029】

<原料溶液>

BiCl_3 : 0.170 g

TeCl_4 : 0.214 g

エタノール : 200 ml

【0030】

<電圧、電力>

印加電圧 : 1.5 kV

投入電力 : 50 W (一定)

40

【0031】

図4に作製手順を示す。まず、(1)に示すように、原料溶液中で電極間に電圧1.5 kVを印加し、50 Wの一定電力を投入して、Bi、Teを析出させる。得られたBi、Teの混合粉末を(2)ろ過、(3)洗浄して、不純物を除去した後、SEM観察、TEM観察、EDX分析を行う。最後に混合粉末を(4)焼結して Bi_2Te_3 熱電変換材料を得た。この Bi_2Te_3 熱電変換材料についてXRD分析、ICP分析を行った。

【0032】

〔比較例3〕

50

比較のため、ソリューションプラズマ法により、本発明による電力の切り替えは行わずに、 Bi_2Te_3 熱電変換材料を作製した。下記の原料溶液、電圧、電力を用いた。

【0033】

<原料溶液>

BiCl_3 : 0.170 g

TeCl_4 : 0.214 g

エタノール : 200 ml

【0034】

<電圧、電力>

印加電圧 : 1.5 kV

投入電力 : 140 W (一定)

10

【0035】

図4に作製手順を示す。まず、(1)に示すように、原料溶液中で電極間に電圧1.5 kVを印加し、140 Wの一定電力を投入して、 Bi 、 Te を析出させる。得られた Bi 、 Te の混合粉末を(2)ろ過、(3)洗浄して、不純物を除去した後、SEM観察、TEM観察、EDX分析を行う。最後に混合粉末を(4)焼結して Bi_2Te_3 熱電変換材料を得た。この Bi_2Te_3 熱電変換材料についてXRD分析、ICP分析を行った。

【0036】

[実施例1]

ソリューションプラズマ法により、本発明による電力の切り替えを行って、 Bi_2Te_3 熱電変換材料を作製した。下記の原料溶液、電圧、電力を用いた。

20

【0037】

<原料溶液>

BiCl_3 : 0.170 g

TeCl_4 : 0.214 g

エタノール : 200 ml

【0038】

<電圧、電力>

印加電圧 : 1.5 kV

投入電力 : 50 W 140 W (切り替え)

30

【0039】

図4に作製手順を示す。まず、(1)に示すように、原料溶液中で電極間に電圧1.5 kVを印加し、先ず50 Wの電力を投入して Te を析出させてコア粒子を形成し、次に投入電力を140 Wに増加して Bi を析出させてシェルを形成する。得られた Te コア/ Bi シェルのコア/シェル粉末を(2)ろ過、(3)洗浄して、不純物を除去した後、SEM観察、TEM観察、EDX分析を行う。最後にコア/シェル粉末を(4)焼結して Bi_2Te_3 熱電変換材料を得た。この Bi_2Te_3 熱電変換材料についてXRD分析、ICP分析を行った。

【0040】

図5を参照して、電力値の切り替えタイミングを説明する。図5は、経過時間に対する溶液の透過率の変化を示している。

40

【0041】

比較例2は、投入電力を切り替えずに終始小さい電力値50 Wで行った。そのため、酸化還元電位が大きくて還元されやすい Te が選択的に析出し、時間の経過により析出量の増大により、透過率が低下している。図中、経過時間90分位まではゆっくりと時間に対して直線的に(すなわちほぼ一定の小さい低下率で)透過率が低下し、経過時間90分付近で時間に対して曲線的に透過率が低下し(すなわちほぼ連続的に低下率が増加し)、その後は急速に時間に対して直線的に(すなわちほぼ一定の大きい低下率で)低下している。これは、90分位までは Te の一次粒子の個数が増大し、その後は一次粒子同士の凝集により粒子サイズが増大したためと考えられる。

50

【0042】

これに対して比較例3は、投入電力を切り替えずに終始大きい電力値140Wで行った。この場合、Teはもちろん、酸化還元電位が小さくて還元されにくいBiも併行して析出するため、短時間で急速に透過率が低下している。

【0043】

本発明による実施例1は、最初は小さい電力値50WでTeを選択的に析出させ、次に大きい電力値140Wに切り替えます。この切り替えのタイミングは、溶液の透過率(%)が、[初期透過率-3%]から[初期透過率-5%]までの範囲内の値になった時点がよい。この例では、図5に示すように、初期透過率は80%であるから、[80%-3%]から[80%-5%]まで、すなわち77%~75%の範囲内に低下した時点が切り替えタイミングである。

10

【0044】

すなわち、還元されやすい元素がコアを形成し、ナノサイズ(数十nm)を超えるほど成長する前に、小電力 大電力に切り替えて、シェル形成を開始することが適正である。本実施例で採用した電力切替タイミングを、図5の上部に「切替時間」と表示した。

一般に、Te-Bi系組成に限らず他の組成系においても、小電力でゆっくりと時間に対して直線的に(すなわちほぼ一定の低下率で)透過率が低下している期間中に、印加電力を小電力から大電力へ増大させる。

【0045】

溶液の透過率の測定は、UV-vis分析(可視・紫外分光法)によって行うことができる。

20

【0046】

《粉末の観察および分析》

図6に、比較例1、2、3、実施例1で得られた粉末試料(焼結前)について、SEM観察、TEM観察、EDX分析の結果をまとめて示す。

【0047】

比較例1は、還元剤を用いる従来技術により作製した粉末試料であり、観察した2箇所について同様に、EDX分析によってBiピークとTeピークが検出されており、BiとTeが一様に混在していることが分かる。

【0048】

比較例2は、ソリューションプラズマ法により終始一定の小さい電力(50W)を投入して作製した粉末試料であり、EDX分析のBi、Teのピーク強度の比較から、酸化還元電位が大きく還元されやすいTeが優先的に析出していることが分かる。

30

【0049】

比較例3は、ソリューションプラズマ法により終始一定の大きい電力(140W)を投入して作製した粉末試料であり、観察した2箇所について同様に、EDX分析によってBiピークとTeピークが検出されており、還元されやすいTeだけでなく、酸化還元電位が小さく還元されにくいBiも併行して析出しており、従来技術による比較例1と同様に、BiとTeが一様に混在していることが分かる。

【0050】

実施例1は、ソリューションプラズマ法により本発明に従って投入電力を小電力値から大電力値に切り替えて作成した粉末試料である。すなわち、第1段階で小電力(50W)を投入して、酸化還元電位が大きく還元されやすいTeが選択的に析出したTeリッチな領域(FE-SEM写真の箇所2)と、第2段階で大電力(140W)を投入して、酸化還元電位が小さく還元されにくいBiが析出したBiリッチな領域(FE-SEM写真の箇所1)とが明確に別個の相として存在する。

40

【0051】

大電力の第2段階においては、Teは既に第1段階で選択的に析出し溶液中には僅かに残存量するだけなので第2段階での析出量は僅かであり、Biは第1段階でほとんど析出せずに多量に残存するため第2段階での析出量は圧倒的に多い。更に、FE-SEM像お

50

よびTEM像から、Biリッチ相1はTeリッチ相2を取り囲んでおり、Teコア/Biシェル構造を構成していることが分かる。

【0052】

《熱電変換材料の分析》

図7に、比較例1、2、3、実施例1で得られた熱電変換材料(焼結体)について、XRD分析、ICP分析の結果をまとめて示す。

【0053】

XRD分析の結果から、比較例1(還元剤を用いる従来技術)、比較例3(ソリューションプラズマ法で終始大電力)、実施例1(ソリューションプラズマ法で本発明により電力を小から大に切り替え)は、 Bi_2Te_3 結晶格子からのピークが明瞭に認められ、 Bi_2Te_3 熱電変換材料合金が生成していることが確認できる。これに対して、比較例2(ソリューションプラズマ法で終始小電力でTeを優先的に析出)は Bi_2Te_3 結晶格子が不明瞭であり、 Bi_2Te_3 合金の形成が不完全である。

10

【0054】

ICP分析の結果から、本発明による実施例1は、観測した3点について安定して化学量論比 $\text{Te}/\text{Bi} = 1.5$ (仕込み値)に最も近い値が得られている。焼結時にTeの蒸発損失が効果的に防止できていることが分かる。

【0055】

これに対して比較例1~3の Te/Bi 比はいずれも本発明の実施例1に劣る。

【0056】

従来法の比較例1は、観測3点の平均値が最も低く、焼結時にTe蒸発が大きいことが分かる。

20

【0057】

図8に比較例および実施例で用いた元素の酸化還元電位を比較して示す。また、Bi、Teについて、表1に飽和蒸気圧特性を、表2に融点と沸点をそれぞれ示す。

【0058】

【表1】

表1 飽和蒸気圧特性

| | 温度 (°C) | | |
|----|---------|---------|---------|
| | 1mmHg | 100mmHg | 760mmHg |
| Bi | 1021 | 1271 | 1420 |
| Te | 520 | 838 | 1087 |

30

【0059】

【表2】

表2 融点と沸点

| | 温度 (°C) | |
|----|---------|------|
| | 融点 | 沸点 |
| Bi | 271.5 | 1564 |
| Te | 449.51 | 988 |

40

【0060】

ソリューションプラズマ法を適用した比較例2、3および実施例1について、図9を参照して、複合粒子の生成過程と焼結時の挙動について比較する。

【0061】

図9(1)に示すように比較例2では、終始一定の小電力を投入したため、先ずTeが

50

還元されて析出し、Te粒子が成長した後に、Biが還元されてBiTe複合粒子として成長する。ただし、この場合の複合は、Bi粒子とTe粒子とが単に共存混在しているだけであり、コア/シェル構造は形成されていない。

【0062】

この比較例2の場合、図7のICP分析結果では観測3点の平均値は仕込み値1.5に近いが、観測3点で最大値1.721～最小値1.289と大幅にばらついている。図7のXRD分析から示唆されたように、焼結過程での合金形成が不完全なためであると考えられる。

【0063】

図9(2)に示すように比較例3では、終始一定の大電力を投入したため、Teの還元析出が開始する間もなくBiの還元析出も開始し、BiTe複合粒子として成長する。ただし、この場合も複合と言っても、Bi粒子とTe粒子とが単に共存混在しているだけであり、コア/シェル構造は形成されていない。

10

【0064】

比較例3の場合、前述のとおり図7のXRD分析でBi₂Te₃結晶格子からのピークが明瞭に認められ、合金形成は行われているが、上述したようにコア/シェル構造は形成されていないため、焼結過程でのTe蒸発によりTe/Bi比が低下している。

【0065】

図9(3)に示すように実施例1では、第1段階の小電力投入により生成したTeコアが、第2段階の大電力投入により生成したBiシェルに被覆されたコア/シェル構造が形成されるので、焼結過程でTe蒸発が防止されつつ合金化が達成され、安定して化学量論比に近いTe/Bi比が確保できる。

20

【0066】

〔実施例2〕

ソリューションプラズマ法により、本発明による電力の切り替えを行って、触媒金属として有用なAuコア/Cuシェルのコア/シェル型ナノ粒子を作製した。下記の原料溶液、電圧、電力を用いた。

【0067】

<原料溶液>

テトラクロロ金(III)酸[HAuCl₄・4H₂O]: 1.2mmol

30

酢酸銅(II)[Cu(CH₃COO)₂・H₂O]: 4.8mmol

NaI: 5mmol

エタノール: 200ml

【0068】

<電圧、電力>

印加電圧: 1.5kV

投入電力: 50W 140W(切り替え)

【0069】

図10(1)に、粉末試料のTEM像を示す。Auコア/Cuシェルのコア/シェル構造が形成されていることが分かる。

40

【0070】

〔実施例3〕

ソリューションプラズマ法により、本発明による電力の切り替えを行って、触媒金属として有用なAuコア/Coシェルのコア/シェル型ナノ粒子を作製した。下記の原料溶液、電圧、電力を用いた。

【0071】

<原料溶液>

テトラクロロ金(III)酸[HAuCl₄・4H₂O]: 1.2mmol

酢酸コバルト(II)[Co(CH₃COO)₂・4H₂O]: 4.8mmol

NaI: 5mmol

50

エタノール：200ml

【0072】

<電圧、電力>

印加電圧：1.5kV

投入電力：50W 140W（切り替え）

【0073】

図10(2)に、粉末試料のTEM像を示す。Auコア/Coシエルのコア/シェル構造が形成されていることが分かる。

【0074】

以上、本発明の方法を Bi_2Te_3 熱電変換材料の製造（実施例1）およびAuコア/Cu（またはCo）シェル型触媒金属（実施例2、3）の製造に適用した例を説明したが、本発明はこれらに限らず、例えば以下の対象に適用できる。

【0075】

【表3】

表3

| 組成系 | 材料 | 用途例 |
|--------|--|--|
| セレン系 | Bi_2Se_3 | 熱電変換 |
| | PbSe | 熱電変換 |
| | Sb_2Se_3 | 熱電変換 |
| | ZnSe | 光学部品、赤外線センサ、夜間暗視装置, IR optics, Scintillator, Substrates, Modulators |
| | AgSe | 熱電変換 |
| テルル系 | PbTe | 熱電変換 |
| | Ag_2Te | 熱電変換 |
| | (AgSbTe_2) | 熱電変換 |
| | La_2Te_3 | 熱電変換 |
| | ZnTe | 発光ダイオードやレーザー素子, IR optics, Substrates, THz Detectors, THz emitters |
| アンチモン系 | CdTe | IR optics, Electro optical modulators, Substrates Detectors Crystal pieces for vacuum deposition |
| | Zn_4Sb_3 | 熱電変換 |
| | InSb | Hall element, Magneto resistive element |
| 硫黄系 | PdSb | 熱電変換 |
| | ZnS | 光センサ, IR optics, IR optics, polarizers, beamsplitters, 1/2 and 1/4 waveplates, substrates |
| | CdS | 光導電セル, 光センサ |
| 多元系 | PdS | 太陽電池 |
| | BiSbTe | 熱電変換 |
| | BiSbTeSe | 熱電変換 |
| | $\text{Zn}_4(\text{Sb}_{0.97}\text{Sn}_{0.03})_3$ | 熱電変換 |
| | $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12} (0 < x < 1)$ | 熱電変換 |

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明によれば、ソリューションプラズマ法によりコア/シェル型ナノ粒子を形成することができる。それにより、典型的には熱電変換材料の製造において、焼結過程で蒸発しやすい元素の蒸発を防止して狙いの化学組成を確保し、還元剤由来の不純物が混入しない

10

20

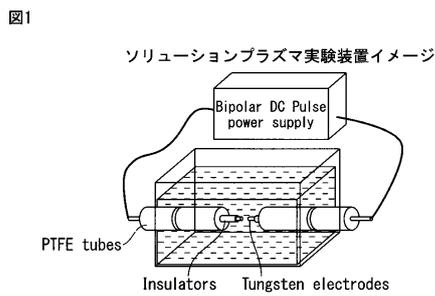
30

40

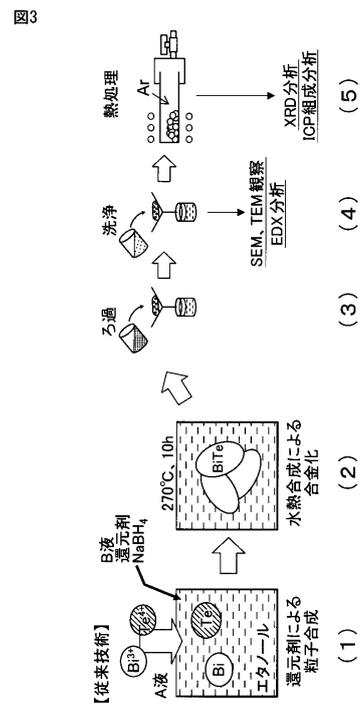
50

ため高純度を容易に達成可能であり、合金化のために水熱反応を必要としないので製造コストを低減できる。

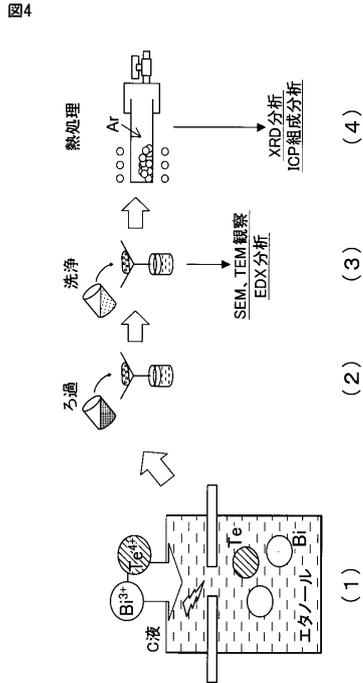
【 図 1 】



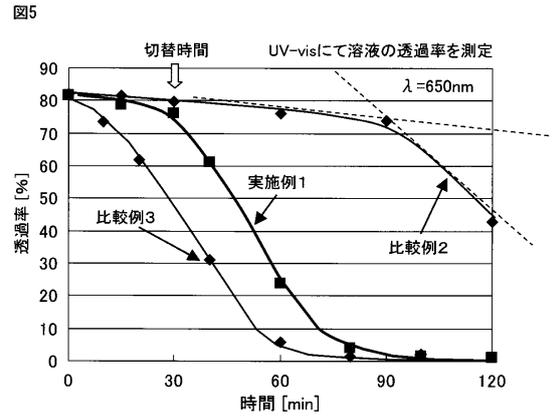
【 図 3 】



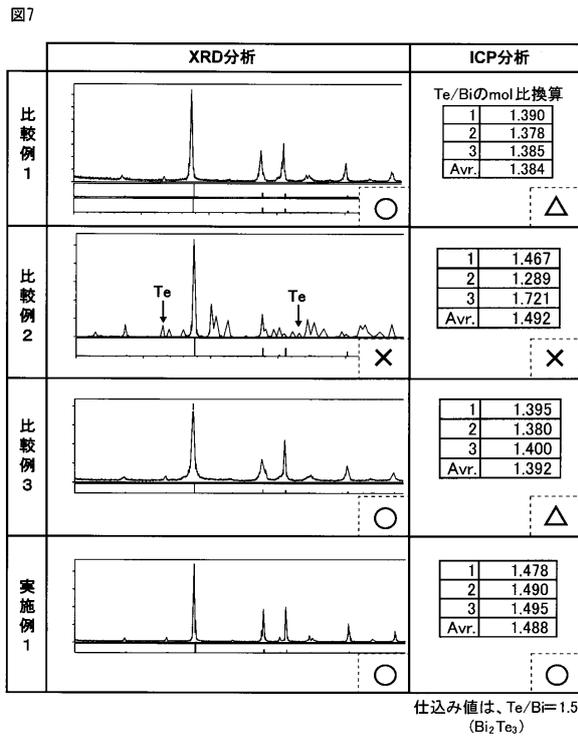
【 図 4 】



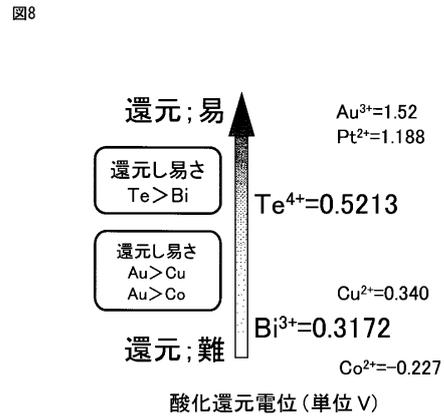
【 図 5 】



【 図 7 】

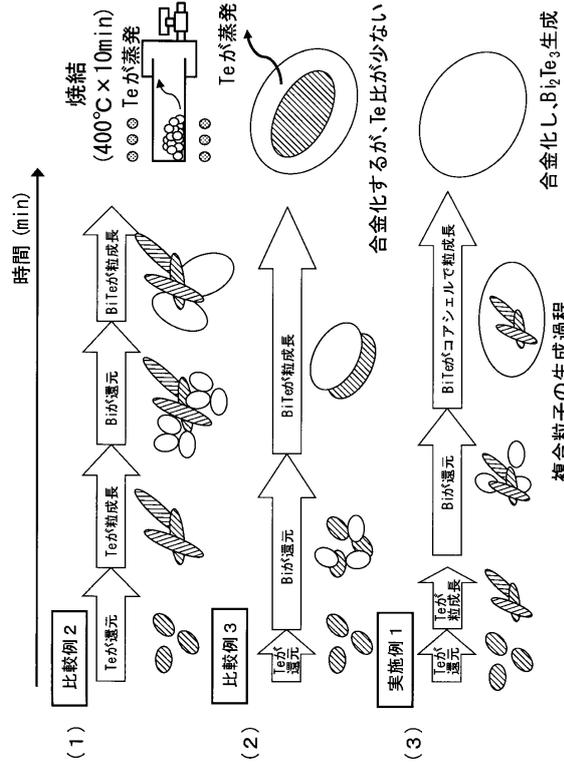


【 図 8 】



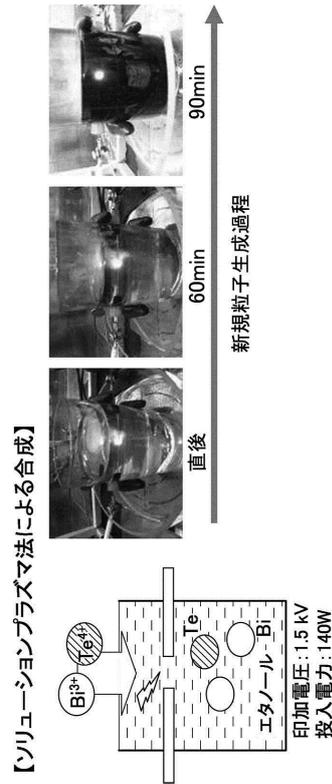
【図9】

図9



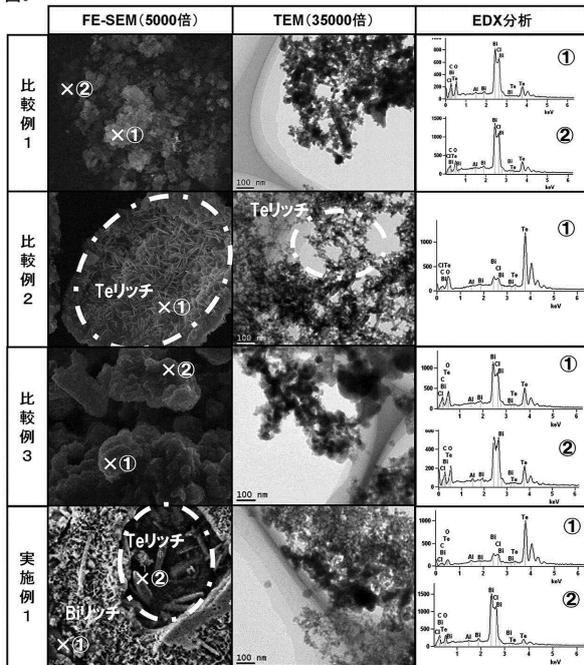
【図2】

図2



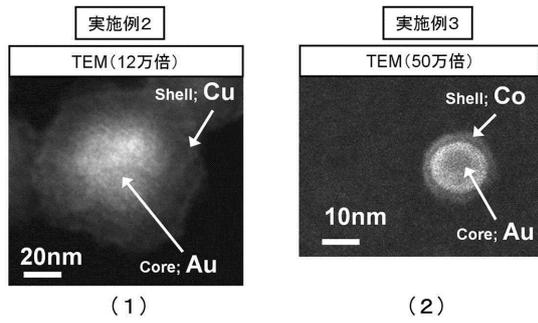
【図6】

図6



【図10】

図10



フロントページの続き

| | | | | |
|-------------|-----------------|---------|-------|---|
| (51)Int.Cl. | | F I | | |
| B 2 2 F | 9/14 (2006.01) | B 2 2 F | 9/14 | Z |
| B 2 2 F | 1/02 (2006.01) | B 2 2 F | 1/02 | A |
| B 8 2 Y | 40/00 (2011.01) | B 8 2 Y | 40/00 | |
| C 2 2 C | 12/00 (2006.01) | C 2 2 C | 12/00 | |

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(72)発明者 渡部 雅王

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 石切山 守

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 木下 洋平

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 齋藤 永宏

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

(72)発明者 簾 智仁

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

(72)発明者 兒玉 智己

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 安田 雅彦

(56)参考文献 特開2005-294478(JP,A)

特開2008-013810(JP,A)

特開2012-169619(JP,A)

米国特許出願公開第2010/0009338(US,A1)

米国特許出願公開第2003/0039860(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 3 5 / 3 4

H 0 1 L 3 5 / 1 4 - 2 6

B 2 2 F 1 / 0 0 - 0 2

B 2 2 F 9 / 1 4

B 2 2 F 9 / 2 4

C 2 2 C 1 2 / 0 0

C 0 1 B 1 9 / 0 4

B 8 2 Y 4 0 / 0 0