

(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2004-186241

(P2004-186241A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 L 35/22

H O 1 L 35/22

H O 1 L 35/34

H O 1 L 35/34

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-348798 (P2002-348798)

(22) 出願日 平成14年11月29日 (2002.11.29)

(71) 出願人 503360115

独立行政法人 科学技術振興機構
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(74) 上記2名の代理人 100108671

弁理士 西 義之

(72) 発明者 平井 伸治

北海道室蘭市寿町1-13-13

最終頁に続く

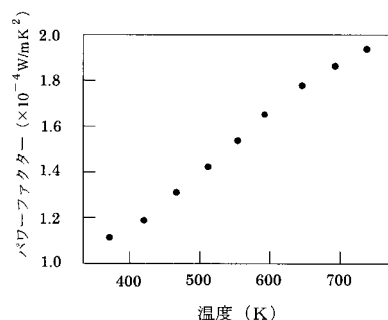
(54) 【発明の名称】 熱電変換材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱電変換材料を用いて、より大きな電力を得るためには、高温で、大きな性能指数、又は、大きなパワーファクターを有することが要求されると共に、高温での耐熱性に優れ、またドーパントが高温で、偏析等の現象を起こすことによる性能の劣化が生じないことが重要である。

【構成】 化学組成が AB_6 （ただし、Aは、Ba, Ca, Srから選ばれるアルカリ土類金属、Bはホウ素）で示されるアルカリ土類金属六ホウ化物粉末の焼結体からなり、ドーピングした不純物を含まず、 $100\sim 460^\circ\text{C}$ の温度範囲においてパワーファクターが $1.2\times 10^{-4}\text{ W/mK}^2$ 以上であることを特徴とする熱電変換材料。粉末を焼結助剤を用いなくて、真空中又は不活性ガス中で、 1500°C 以上の温度範囲で焼結する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学組成が AB_6 （ただし、A は、Ba, Ca, Sr から選ばれるアルカリ土類金属、B はホウ素）で示されるアルカリ土類金属六ホウ化物粉末の焼結体からなり、ドーピングした不純物を含まず、 $100 \sim 460^\circ\text{C}$ の温度範囲においてパワーファクターが $1.2 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ 以上であることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 2】

化学組成が AB_6 （ただし、A は、Ba, Ca, Sr から選ばれるアルカリ土類金属、B はホウ素）で示されるアルカリ土類金属六ホウ化物粉末を焼結助剤を用いなくて、真空中又は不活性ガス中で、 1500°C 以上の温度範囲で焼結することを特徴とする請求項 1 記載の熱電変換材料の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、熱電変換材料として有用な、高いパワーファクターを有する、アルカリ土類金属六ホウ化物焼結体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱電変換現象を利用して、温度差を電気に変換する技術は、将来のエネルギー源の候補として今や欠かせない。また、この熱電変換材料に電流を流すと、発熱又は吸熱現象を示すことから、小型冷蔵庫、小型冷凍庫、IC 素子の吸熱板、恒温槽、電熱用等の利用が見込まれ、一部は実用化に至っている。 20

【0003】

熱電変換材料としては、 Bi_2Te_3 , $PbTe$, $Si-Ge$, $FeSi_2$ 、炭化珪素系材料など既に多くの熱電変換材料が報告されており、これらに半導体形成元素をドーピングした各種の 2 元、3 元化合物からなる熱電変換材料についての出願がなされている（特許文献 1）。これらの熱電変換材料は、通常、結晶インゴット育成法、粉末焼結法、薄膜結晶生成法などで製造されている。

【0004】

アルカリ土類金属六ホウ化物は高融点化合物でありその熱起電力係数 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) は、 CaB_6 は -32.0 、 SrB_6 は -30 、 BaB_6 は -26.2 であることが知られている（非特許文献 1）。また、単結晶においては、大きなゼーベック係数を持ち、温度の上昇と共に、その値が増加することが報告されている（特許文献 2）。 30

【0005】

【特許文献 1】

特開 2001-223392 号公報

【非特許文献 1】

ゲ・ヴェ・サムソノフ他「データブック高融点化合物便覧」, 253 頁, 日・ソ通信社, 昭和 52 年 12 月 20 日発行

【非特許文献 2】

K. Gianno, et al., "Low-temperature thermoelectric power of CaB_6 ." J. Phys., Condens. Matter, 14 (2002) 1035-1043 40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

既に多くの熱電変換材料が報告されているが、それらが有効に作動する温度領域は限定されている。特に、 400°C 以上の高温領域において、利用可能な熱電変換材料は極めて少ない。

この温度領域で代表的な材料は $Si-Ge$ 合金であるが、電気伝導度を大きくするために添加した不純物が、長時間の使用中に偏析を起こして、性能を劣化させる等の問題がある 50

。また、一般に焼結材料は焼結助剤を用いないと良質な焼結体が和えられないため、助剤成分が焼結体に残存し、高温で長時間利用した場合の偏析の問題が生じる。

【0007】

熱起電力は、2種の電気伝導体を接合させたとき、2接点間の温度差 ΔT に比例して発生する電圧 V で、それらの間の比例定数をゼーベック係数という。それを α で表すと、 $V = \alpha \Delta T$ の関係式が成り立つ。

【0008】

熱電材料を熱電変換素子として利用する際の有効性を示す指標として、パワーファクター f_p がある。熱電材料の比抵抗を ρ とした時に、パワーファクター f_p は、 $f_p = \alpha^2 / \rho$ で表される。さらに、性能指数 Z は、 $Z = \alpha^2 / \rho \cdot \kappa$ (熱伝導率)で表される。

10

【0009】

熱電変換材料を用いて、より大きな電力を得るためには、熱電変換素子の両端により大きな温度差を与える必要がある。そのため、高温部の温度は出来るだけ高いことが望ましく、熱電変換材料には、高温で、大きな性能指数、又は、大きなパワーファクターを有することが要求されると共に、高温での耐熱性に優れ、またドーパントが高温で、偏析等の現象を起こすことによる性能の劣化が生じないことが重要である。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 B_{12} からなるクラスターを構成単位としたホウ素が、単体で、大きなゼーベック係数を持つことから金属の六ホウ化物の研究を進めている過程で、難焼結材料であるホウ化物の中で、アルカリ土類金属のホウ化物を焼結助剤を用いないで加圧焼結したものが、高温安定で耐熱性に優れており、高温長時間の使用でも偏析等の現象を起こすことによる性能の劣化がない熱電変換材料として使用できることを見出した。

20

【0011】

すなわち、本発明は、化学組成が AB_6 。(ただし、 A は Ba 、 Ca 、 Sr から選ばれるアルカリ土類金属、 B はホウ素)で示されるアルカリ土類金属六ホウ化物粉末の焼結体からなり、ドーピングした不純物を含まず、 $100 \sim 460^\circ C$ の温度範囲においてパワーファクターが $1.2 \times 10^{-4} W/mK^2$ 以上であることを特徴とする熱電変換材料、である。

【0012】

このアルカリ土類金属六ホウ化物焼結体からなる熱電変換材料は、融点が $2000^\circ C$ を越えており、何らの不純物の添加を必要としないで、高い性能指数を示すことから、室温から $1000^\circ C$ を超える高温までの広い温度領域において、熱電変換材料として使用が可能である。

30

通常、熱電変換材料には電気抵抗を下げる目的で不純物を添加することが行われており、高温、長時間利用での偏析の問題が避けられないが、本発明の焼結体はこのような不純物を含まないで、偏析の問題が生じない。

【0013】

また、本発明は、化学組成が AB_6 。(ただし、 A は、 Ba 、 Ca 、 Sr から選ばれるアルカリ土類金属、 B はホウ素)で示されるアルカリ土類金属六ホウ化物粉末を焼結助剤を用いないで、真空中又は不活性ガス中で、 $1500^\circ C$ 以上の温度範囲で焼結することを特徴とする上記の熱電変換材料の製造方法、である。

40

【0014】

本発明は、上記の通りの構成からなるものであるが、熱電変換性を発揮させるために、不純物のドーピングを必要としないことから、経時変化が少なく、安定した利用が可能となり、種々の用途を持った、熱電変換システムへの応用が期待される。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の熱電変換材料は、市販品として入手できるアルカリ土類金属六ホウ化物からなる原料粉末を、焼結助剤を用いないでホットプレス法、プラズマ焼結法、常圧焼結法等によ

50

り、焼結体として製造する。ホウ素単体を始め、ホウ化物の一般的傾向であるが、特に B_{12} クラスターを構成単位としたホウ化物は、難焼結性であるため、上記の方法で 1500°C 以上で焼結した場合、かさ密度 $60\sim 75\%$ 程度の焼結体を得られる。焼結温度が 1500°C 未満では焼結時間やホットプレスにより圧力を高めても良質な焼結体を得るのが困難である。温度の上限は特に限定されないが、装置の能力や省エネルギーを考慮して 1700°C 以下程度とすることが好ましい。

【0016】

例えば、アルカリ土類金属六ホウ化物粉末を高純度炭素の型に入れ、常温で加圧成型し、その成形体を内面に六方晶型 BN 粉末を塗布した炭素製ダイを使用し、真空中又は不活性ガス中で 20MPa 以上の圧力を加えてホットプレスする。ホットプレス法による熱電変換材料の製造は、緻密性が向上し、電気抵抗が低くなることから、性能指数の大きな熱電変換素子を得ることが可能となる。 10

【0017】

常圧焼結法の場合は、例えば、アルカリ土類金属六ホウ化物粉末をステンレス鋼製の押し型を用いて、室温で加圧成型した後、その成形体を真空中又は不活性ガス中で焼結する。常圧焼結法の場合には、その形態を自由に選べることから、応用からの形態の要求に答えて、熱電変換素子を製造することが容易である。

【0018】

【実施例】

次に、実施例により、さらに詳しくこの発明について説明する。 20

実施例 1

純度 99% の BaB_6 粉末 ($Si:0.2\%$, $Ca:0.02\%$, $Al:0.01\%$, $Fe:0.06\%$, $Mg:0.005\%$, 高純度化学 (株) 製: $BAlO_5XB$) 約 3g を、六方晶窒化ホウ素の粉末を塗布した炭素坩堝に入れ、高周波誘導加熱炉内の炭素製サセプター中にセットする。 $1\times 10^{-5}\text{ Torr}$ 以下に真空引きした後、試料に 20MPa の圧力を印加し、温度を 10K/min で 1500°C まで上昇させ、この状態で 45 分間加熱処理して、ホットプレス焼結体を得た。焼結体のかさ密度は約 70% であった。

図 1 に、得られた焼結体のパワーファクターの温度依存性を示すとおり、 $100\sim 460^{\circ}\text{C}$ の温度範囲においてパワーファクターは $1.2\times 10^{-4}\text{ W/mK}^2$ 以上であった。室温の性能指数は $1.2\times 10^{-5}/\text{K}$ であった。 30

【0019】

実施例 2

また、純度 99% の SrB_6 粉末 (高純度化学 (株) 製: $SRIO1PB$) 約 3g を、六方晶窒化ホウ素の粉末を塗布した炭素坩堝に入れ、高周波誘導加熱炉内の炭素製サセプター中にセットする。 $1\times 10^{-5}\text{ Torr}$ 以下に真空引きした後、試料に 20MPa の圧力を印加し、温度を 10K/min で 1500°C まで上昇させ、この状態で 30 分間加熱処理して、ホットプレス焼結体を得た。焼結体のかさ密度は約 70% であった。

【0020】

この試料の室温での、ゼーベック係数、比抵抗、パワーファクターの値は、それぞれ $89\mu\text{V/K}$ 、 $2\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $4\times 10^{-5}\text{ W/mK}^2$ であった。室温の性能指数は $1.2\times 10^{-5}/\text{K}$ であった。 40

【0021】

実施例 3

また、純度 99.5% の CaB_6 粉末 (添川理化 (株) 製) 約 3g を、六方晶窒化ホウ素の粉末を塗布した炭素坩堝に入れ、高周波誘導加熱炉内の炭素製サセプター中にセットする。 $1\times 10^{-5}\text{ Torr}$ 以下に真空引きした後、試料に 20MPa の圧力を印加し、温度を 10K/min で 1500°C まで上昇させ、この状態で 45 分間加熱処理して、ホットプレス焼結体を得た。焼結体のかさ密度は約 70% であった。

【0022】

この試料の室温での、ゼーベック係数、比抵抗、パワーファクターの値は、それぞれ 42 50

$\mu\text{V}/\text{K}$ 、 $9 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $2 \times 10^{-4} \text{W}/\text{mK}^2$ であった。室温の性能指数は $1.2 \times 10^{-5} / \text{K}$ であった。

【0023】

【発明の効果】

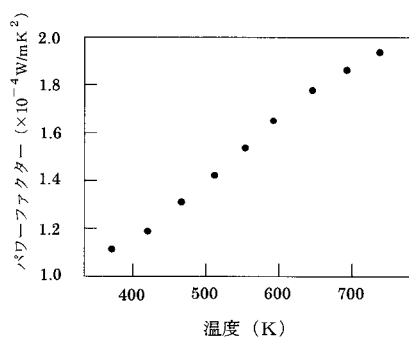
以上詳しく説明したとおり、この発明では化学組成が AB_6 。（ただし、AはAは、Ba, Ca, Srから選ばれるアルカリ土類金属、Bはホウ素）で示される、アルカリ土類金属六ホウ化物粉末の焼結体が、焼結助剤無添加の焼結体として提供されることから、化学的耐性に優れ、高温で安定で、長時間の使用に耐えうる熱電変換材料として利用され、クリーンエネルギーとしての熱電発電が実現される。

【図面の簡単な説明】

10

【図1】実施例1で得られた BaB_6 焼結体の熱電特性（パワーファクター）の温度依存性を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 西村 聡之
茨城県つくば市竹園3丁目15 106棟205号室
- (72)発明者 上村 揚一郎
茨城県牛久市上柏田3-66-2
- (72)発明者 森田 成紀
茨城県つくば市二の宮1丁目10-1
- (72)発明者 太田 道広
茨城県つくば市稲荷前24-12 カサ・ベルデ103号