

(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2010-141096

(P2010-141096A)

(43) 公開日 平成22年6月24日(2010.6.24)

| (51) Int.Cl.                   | F I           | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| <b>H O 1 L 35/14 (2006.01)</b> | H O 1 L 35/14 |             |
| <b>H O 1 L 35/32 (2006.01)</b> | H O 1 L 35/32 | A           |
| <b>C 2 2 C 18/00 (2006.01)</b> | C 2 2 C 18/00 |             |
| <b>C 2 2 C 18/04 (2006.01)</b> | C 2 2 C 18/04 |             |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

|           |                              |          |                       |
|-----------|------------------------------|----------|-----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-315503 (P2008-315503) | (71) 出願人 | 000001199             |
| (22) 出願日  | 平成20年12月11日 (2008.12.11)     |          | 株式会社神戸製鋼所             |
|           |                              |          | 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100075409             |
|           |                              |          | 弁理士 植木 久一             |
|           |                              | (74) 代理人 | 100115082             |
|           |                              |          | 弁理士 菅河 忠志             |
|           |                              | (74) 代理人 | 100125184             |
|           |                              |          | 弁理士 二口 治              |
|           |                              | (74) 代理人 | 100125243             |
|           |                              |          | 弁理士 伊藤 浩彰             |
|           |                              | (74) 代理人 | 100129757             |
|           |                              |          | 弁理士 植木 久彦             |

最終頁に続く

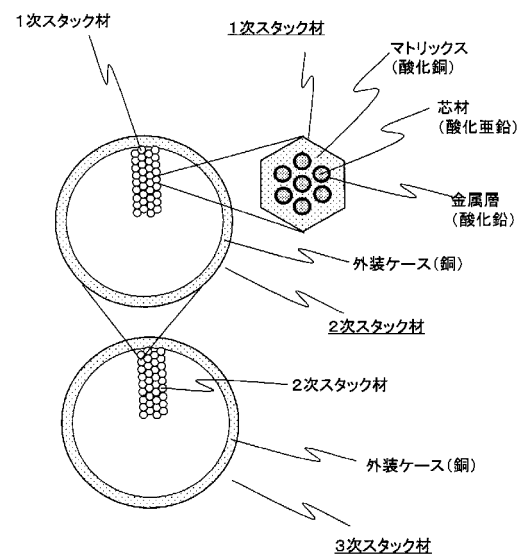
(54) 【発明の名称】 熱電複合材料

(57) 【要約】

【課題】 十分に長く、高温側と低温側とで熱移動が起こりにくい線状の熱電複合材料を提供すること。

【解決手段】 金属酸化物マトリックス中に熱電材料の芯が複数埋設されている線状の熱電複合材料であり、前記熱電材料の芯が金属酸化物または半金属であり、前記熱電材料の芯の平均直径が5 nm以上60 nm以下であることを特徴とする熱電複合材料。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属酸化物マトリックス中に金属酸化物または半金属の芯が複数埋設されている線状の熱電複合材料であって、前記芯の平均直径が 5 nm 以上 60 nm 以下であることを特徴とする熱電複合材料。

## 【請求項 2】

前記芯が、亜鉛または亜鉛合金の酸化物である請求項 1 に記載の熱電複合材料。

## 【請求項 3】

前記亜鉛合金の酸化物が、合金元素として Al、Mg、Ti、Ga、Ge、In、Sn、As、Sb および Nb よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を 0.01 質量% 以上 5 質量% 以下の合計量で含有する請求項 2 に記載の熱電複合材料。

10

## 【請求項 4】

前記亜鉛または亜鉛合金の酸化物の結晶の c 面が、線状熱電複合材料の長手方向に配向している請求項 2 または 3 に記載の熱電複合材料。

## 【請求項 5】

前記の金属酸化物マトリックスと芯との間に、鉛または鉛合金の酸化物層が存在する請求項 2～4 のいずれかに記載の熱電複合材料。

## 【請求項 6】

前記芯が、ビスマスまたはビスマス合金である請求項 1 に記載の熱電複合材料。

## 【請求項 7】

前記芯が、亜鉛粉末と、ビスマスまたはビスマス合金の粉末を含むものであり、前記粉末の合計を 100 質量部としたとき、亜鉛粉末量が 5 質量部以上 25 質量部以下である請求項 6 に記載の熱電複合材料。

20

## 【請求項 8】

前記の金属酸化物マトリックスと芯との間に、亜鉛または亜鉛合金の酸化物層が存在する請求項 6 または 7 に記載の熱電複合材料。

## 【請求項 9】

前記金属酸化物マトリックスが、銅または銅合金の酸化物である請求項 1～8 のいずれかに記載の熱電複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、マトリックス中に熱電材料の芯が複数埋設されている熱電複合材料に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

熱電材料は、ゼーベック効果を利用して温度差から発電を行う発電装置や、ペルチェ効果を利用して冷却または加熱を行う装置に用いられている。

## 【0003】

熱電材料の熱電変換効率を示す指標として、下記式 (1) で表される無次元熱電性能指数 ZT がある：

40

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad \cdots (1)$$

〔式 (1) 中、S はゼーベック係数 ( $S = -\Delta V / \Delta T$ 、 $\Delta V$  = 熱起電力、 $\Delta T$  = 温度差) であり、 $\sigma$  は電気伝導率であり、 $\kappa$  は熱伝導率であり、T は温度である。〕

## 【0004】

現在の熱電材料の ZT は、最も高いものでも 1 程度であり、さらに高い ZT を示す (即ち熱電変換効率が高い) 熱電材料が求められている。これに関して、キャリアのド・ブロイ波長と同程度以下 (ナノサイズ) にまで熱電材料のサイズを低減することで、量子効果が発現し、ZT が飛躍的に向上することが知られている。

## 【0005】

50

例えば特許文献1は、その実施例等で、シリコン、ゲルマニウムまたはこれらの酸化物のマトリックス膜中に熱電材料である $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 製のナノワイヤ（平均直径10nm以下）が複数埋設されている熱電複合材料を開示している。

#### 【0006】

また特許文献2は、その特許請求の範囲等で、樹脂マトリックスに複数埋設したカーボンナノチューブ中に熱電材料のナノワイヤが充填されている熱電複合材料、及びこれを電極に接続した熱電変換素子を開示している。

【特許文献1】特開2004-193526号公報

【特許文献2】特開2007-59647号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

熱電材料のゼーベック効果を利用して有効に発電するためには、高温側と低温側との間に十分な温度差があることが必要である。しかし熱電材料の長さが不十分であると、熱電材料を挟んだ高温側から低温側に熱移動が起こり、温度差が減少してしまう。そこで温度差を有効利用して効率的に発電するためには、十分な長さの熱電材料が必要である。

#### 【0008】

しかし特許文献1の方法では、アルミニウム-シリコンまたはゲルマニウム膜を成膜してマトリックスを形成するため、十分な厚さのマトリックスおよび十分な長さの熱電材料ナノワイヤを製造できない。特許文献1の実施例では、200nmの厚さの混合膜しか製造しておらず、その結果、熱電材料ナノワイヤの長さは200nmでしかない。なお特許文献1の方法でも成膜時間を長くすれば、十分な厚さのマトリックスおよび十分な長さの熱電材料ナノワイヤを製造できると理論上考えられるが、そのような工業生産は実際上困難である。

#### 【0009】

また特許文献2は、熱電複合材料および熱電変換素子の製造方法を記載しているが、実際に熱電複合材料および熱電変換素子を製造し、その特性を評価した実施例は記載されていない。なお特許文献2には「配向したカーボンナノチューブを形成できるため、mmオーダー厚の実用的なナノワイヤを備えた熱電変換素子を得ることができる。」と記載されている。しかし特許文献2には一般的なカーボンナノチューブの製造方法が記載されているだけで、mmオーダーのカーボンナノチューブを製造するための具体的方法は記載されていない。

#### 【0010】

本発明は上記のような事情に鑑みなされたものであって、その目的は、十分に長く、高温側と低温側とで熱移動が起こりにくい線状の熱電複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明の熱電複合材料は、金属酸化物マトリックス中に金属酸化物または半金属の芯が複数埋設されている線状の熱電複合材料であって、前記熱電材料の芯の平均直径が5nm以上60nm以下であることを特徴とする。

#### 【0012】

本発明の好ましい実施態様では、前記芯は亜鉛または亜鉛合金の酸化物である。亜鉛合金の酸化物を用いる場合は、合金元素として、好ましくはAl、Mg、Ti、Ga、Ge、In、Sn、As、SbおよびNbよりなる群から選ばれる少なくとも1種を0.01質量%以上5質量%以下の合計量で含有する。前記亜鉛または亜鉛合金の酸化物の結晶のc面が、線状熱電複合材料の長手方向に配向していることが好ましい。この実施態様において、前記の金属酸化物マトリックスと熱電材料の芯との間に、鉛または鉛合金の酸化物層が存在していても良い。

#### 【0013】

本発明の好ましい別の実施態様では、芯はビスマスまたはビスマス合金である。この実

10

20

30

40

50

施態様において、熱電材料の芯が亜鉛粉末と、ビスマスまたはビスマス合金の粉末を含むものであり、前記粉末の合計を100質量部としたとき、亜鉛粉末量が5質量部以上25質量部以下であることが好ましい。また前記の金属酸化物マトリックスと熱電材料の芯との間に、亜鉛または亜鉛合金の酸化物層が存在していても良い。

#### 【0014】

本発明の熱電複合材料において、前記金属酸化物マトリックスが、銅または銅合金の酸化物であることが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

本発明の線状の熱電複合材料からは、十分な厚さの熱電素子を製造できる。このような熱電素子は、高温側から低温側への熱移動を防ぎ、例えば自動車、ゴミ焼却炉、工場プラントなどから出る廃熱を有効利用して効率よく発電できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

本発明の熱電複合材料は、例えば特許文献1に記載されているような膜状ではなく、線状であり、十分な長さを有することを特徴の1つとする。このような線状熱電複合材料を、適切な長さに切断して並べて接続することによって、十分な厚さの熱電素子を製造できる。そのような熱電素子は、高温側と低温側との熱移動を抑制し、効率よく発電できる。

#### 【0017】

本発明の熱電複合材料は、そのマトリックスが金属酸化物であることを特徴の1つとする。金属酸化物は、金属に比べて熱伝導率が低く、高温側から低温側への熱移動を抑制できる。マトリックスは、好ましくはニッケルまたは銅の酸化物、またはこれらの合金の酸化物であり、より好ましくは銅または銅合金の酸化物である。その理由は、(1)ある程度厚い金属酸化物層が形成でき、(2)200℃程度以下の温度で中間焼鈍が可能であるため縮径加工を続けて行うことができるからである。銅合金としては、Sn及び／又はZnなどの微量成分を含有するものなどが挙げられる。

#### 【0018】

また本発明の熱電複合材料は、熱電材料の芯の平均直径が5nm以上60nm以下であることを特徴の1つとする。この平均直径は、好ましくは10nm以上30nm以下である。熱電材料の芯の平均直径が60nm以下であれば、量子効果によるZTの飛躍的向上が期待できる。なお本発明の線状の熱電複合材料は、後述するように縮径加工を経る製造方法で製造することができる。しかし断線させずに、芯の平均直径を5nm未満にまで縮径加工することは困難である。

#### 【0019】

熱電材料芯の平均直径は、100本以上の熱電材料芯を無作為に選び、各芯の最大直径を可算平均して求める。各芯の最大直径は、高分解能走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡による断面写真から測定できる。

#### 【0020】

本発明の熱電複合材料は、(1)線状であり、(2)マトリックスが金属酸化物であるため熱伝導率が低く、(3)さらに熱電材料芯の平均直径が、量子効果が期待できるナノサイズであるため優れたZTを示すことができる。本発明の熱電複合材料のZTは、好ましくは5以上、より好ましくは6以上、さらに好ましくは7以上である。

#### 【0021】

本発明の熱電複合材料では、金属酸化物系の熱電材料、及び半金属系の熱電材料のいずれも使用できる。以下では、熱電材料として金属酸化物を用いるもの、及び半金属を用いるものを順に説明する。

#### 【0022】

〈熱電材料が金属酸化物である熱電複合材料〉

金属酸化物系の熱電材料として、亜鉛または亜鉛合金の酸化物が代表的である。前記亜鉛合金としては、Al、Mg、Ti、Ga、Ge、In、Sn、As、SbおよびNbよ

10

20

30

40

50

りなる群から選ばれる少なくとも1種（特にAl）を0.01質量%以上5質量%以下の合計量で含有するものが好ましい。このような亜鉛合金の酸化物は、より高いZTを示す。Al等の合金成分の合計量が0.01質量%未満であると、ZT向上効果が十分に発揮されない。一方、この合計量が5質量%を超えると、亜鉛や亜鉛酸化物に対してAl等が合金化されない。

#### 【0023】

亜鉛または亜鉛合金の酸化物を熱電材料として用いる場合、その結晶のc面が、線状熱電複合材料の長手方向に配向していることが好ましい。このc面に垂直な方向の熱伝導率が低いため、c面が長手方向に配向している熱電複合材料は、さらに優れたZTを示す。

#### 【0024】

ここで「c面が長手方向に配向している」とは、 $f = (P - P_0) / (1 - P_0) \geq 0.90$ （前記式中、 $f$ : Lotgering factor、 $P = (\sum I_{00c}) / (\sum I_{hkl})$ 、 $I_{00c}$ : c面からのX線回折強度、 $I_{hkl}$ : (hkl)面からのX線回折強度、 $P_0$ : ランダム配向の場合の強度比）ことを指し、例えば線状熱電複合材料の横断面を試料面として $\theta-2\theta$ 法のX線回折を行うことで判定することができる。

#### 【0025】

亜鉛または亜鉛合金の酸化物である熱電材料芯と金属酸化物マトリックスとの間に鉛または鉛合金の酸化物層が存在する熱電複合材料が好ましい。このような構成の熱電複合材料は、後述する製造方法において、マトリックス金属（例えば銅）と亜鉛または亜鉛合金との間で金属間化合物（例えば銅-亜鉛金属間化合物）が形成されず、優れたZTを示すことができる。

#### 【0026】

〈熱電材料が半金属である熱電複合材料〉

電子のエネルギー準位について価電子帯と伝導帯が一部重なっている物質は一般的に半金属と呼ばれている。半金属系の熱電材料として、ビスマスまたはビスマス合金が代表的である。ビスマス合金としては、 $Bi_2Te_3$ 、 $Be_2(Te, Se)_3$ 、 $Bi_{88}Sb_{12}$ などが知られている。また、ビスマスまたはビスマス合金のほか、 $PbTe$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $SiGe$ なども使用することができる。

#### 【0027】

熱電材料の芯が亜鉛粉末とビスマスまたはビスマス合金の粉末で構成されたものであり、前記粉末の合計を100質量部としたとき、亜鉛粉末量が5質量部以上25質量部以下であることが好ましい。前記亜鉛粉末量は、より好ましくは10質量部以上20質量部以下である。なおこの場合、熱電材料の芯には亜鉛粉末とビスマスまたはビスマス合金の粉末とが混合した状態で存在する。

#### 【0028】

本発明の線状の熱電複合材料は、後述するように縮径加工を経て製造することができる。しかしビスマスまたはビスマス合金は冷間加工性が乏しく、縮径加工の際に断線等の問題が発生し得る。そこで金属マトリックスの穴にビスマスまたはビスマス合金の粉末を充填する際、潤滑剤として亜鉛粉末も添加してスタック材を形成し、これを縮径加工すれば、断線等の問題を回避して、熱電複合材料およびその前駆体を効率よく製造できる。この亜鉛量が5質量部未満であると、潤滑剤の作用が十分に発揮されない。一方、亜鉛量が25質量部を超えると、熱電材料としてのビスマスの働きが阻害される。

#### 【0029】

ビスマスまたはビスマス合金である熱電材料芯と金属酸化物マトリックスとの間に亜鉛または亜鉛合金の酸化物層が存在する熱電複合材料が好ましい。このような構成の熱電複合材料は、後述する製造方法において、熱電材料であるビスマスまたはビスマス合金が酸化されず、優れたZTを示すことができる。

#### 【0030】

〈熱電複合材料の製造例〉

本発明の線状の熱電複合材料は、(1) 金属マトリックスの穴に金属マトリックスとは

10

20

30

40

50

異なる金属または半金属の芯を複数埋設してスタック材を形成し、前記スタック材を縮径加工する工程、および（２）前記縮径加工したスタック材を酸化する工程を含む方法で製造できる（以下、この方法を「本発明の製造方法」と略称することがある）。特許文献１のような成膜技術ではなく、縮径加工を用いることによって、線状熱電複合材料を十分な生産速度および歩留まりで効率よく製造できる。以下、本発明の製造方法について順に説明する。なお、本発明において「前駆体」という場合は、酸化工程前の状態のスタック材を指すものとする。また、金属マトリックス中に熱電材料となる金属または半金属の芯を複数埋設したものは、縮径加工の前であっても後であっても「スタック材」と記載する。

#### 【００３１】

（１）スタック材の形成および縮径加工（熱電複合材料前駆体の製造）

本発明の製造方法では、まず金属マトリックスの穴に熱電材料となる金属または半金属の芯を複数埋設して、スタック材を形成する。この金属マトリックスは、好ましくはニッケル若しくは銅またはこれらの合金、より好ましくは銅または銅合金である。

#### 【００３２】

本発明の製造方法において、縮径加工には特に限定はなく、押出し（例えば静水圧押出し）、引抜き、圧延、スウェッジ加工等の手段を利用すればよい。引抜き加工の速度は、好ましくは $20\text{ m/min}$ 程度以下（より好ましくは $10\text{ m/min}$ 程度以下）、静水圧押出し加工の速度は、好ましくは $1.2\text{ m/min}$ 程度以下（より好ましくは $0.6\text{ m/min}$ 程度以下）である。

#### 【００３３】

熱電複合材料前駆体の加工性を向上させるために、縮径加工の途中で、例えば $200^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で焼鈍を行ってもよい。金属芯として亜鉛または亜鉛合金を使用する場合、この焼鈍工程または後述する酸化工程で、亜鉛と金属マトリックス（例えば銅または銅合金）とが反応して金属間化合物（例えば銅－亜鉛金属間化合物）が形成されることがある。これに関して、金属マトリックスの穴に鉛または鉛合金の層（例えばシート）を形成してから、その中に亜鉛または亜鉛合金を充填することによって、金属間化合物の形成を防止できる。

#### 【００３４】

本発明の製造方法では、縮径加工したスタック材を組み合わせて、複合スタック材を形成し、さらにこの複合スタック材を縮径加工しても良い。さらに、この複合スタック材の形成および縮径加工を繰り返しても良い。１パスのみの縮径加工で、平均直径がナノサイズである芯を形成することは可能であるが、断線等の問題が発生し得る。そこで複合スタック材の形成およびその縮径加工を繰り返すことによって、断線等の問題を回避して、十分に小さな平均直径の芯を歩留まり良く形成できる。

#### 【００３５】

上記複合スタック材の形成手段としては、例えば下記実験例で示すように、縮径加工したスタック材を、マトリックスと同じ金属製のケースに挿入することなどが挙げられるが、本発明の製造方法はこの手段に限定されるものではない。また複合スタック材の縮径加工は、上述の手段が利用できる。

#### 【００３６】

以上のように、本発明の熱電複合材料の製造例として複数回の縮径加工による方法を説明したが、本発明の熱電複合材料は他の方法によっても製造される。例えば、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 等の酸化物マトリックス前駆体を形成しておき、この前駆体に水素やヘリウムなどのイオンをナノサイズのエリアで照射し、イオンが通過した軌跡部分を加水分解してナノサイズの複数の孔を空け、この孔にBiなどの半金属の融液を圧入することにより、酸化物マトリックスに半金属の芯材が埋設された状態の熱電複合材料を形成することもできる。

#### 【００３７】

（２）熱電複合材料前駆体の酸化

熱電材料の芯が金属酸化物（例えば亜鉛または亜鉛合金の酸化物）である熱電複合材料は、この酸化工程で、金属マトリックスと金属芯との両方を酸化させることによって製造

10

20

30

40

50

できる。一方、熱電材料の芯が半金属（例えばビスマスまたはビスマス合金）である熱電複合材料は、この酸化工程で、半金属芯を酸化させずに、金属マトリックスだけ酸化させることによって製造できる。以下では、熱電材料が金属酸化物である場合と半金属である場合とに分けて説明する。

#### 【0038】

（i）熱電材料が金属酸化物である場合

この実施形態では金属マトリックスおよび金属芯の両方とも酸化させるので、十分な時間および温度で熱電複合材料前駆体を酸化させればよい。また酸化力を高めるために湿度が高い雰囲気中で前駆体を酸化させても良い。また前記雰囲気中に微量の亜硫酸ガス（ $\text{SO}_2$ ガス）を添加しても良い。

#### 【0039】

熱電材料が金属酸化物である場合、酸化工程で線状前駆体に磁場を印加しながら、金属芯を酸化させることが好ましい。磁場を印加することで、金属酸化物芯の結晶配向を揃えることができる。またこの場合、線状の熱電複合材料前駆体の長手方向を軸として前駆体を回転させながら磁場印加して酸化処理を行うと、金属酸化物（特に酸化亜鉛または亜鉛合金酸化物）の結晶配向性がさらに向上し、さらに高いZTが実現できる。

#### 【0040】

（ii）熱電材料が半金属である場合

ビスマスまたはビスマス合金等の半金属である熱電材料を使用する場合、酸化工程でこれらが酸化されると、ZTが劣化する。そこで半金属熱電材料を使用する場合は、これらの酸化を防止する必要がある。そこでこの実施態様の本発明では、半金属芯の酸化を防止するために、金属マトリックスと半金属芯との間に、酸化を防止する金属層を配置することが好ましい。酸化防止用の金属層としては、例えば安定な酸化物を形成する金属が挙げられ、好ましくは亜鉛または亜鉛合金である。

#### 【0041】

この製造方法では、相対湿度が60～100%（好ましくは80～90%）である大気圧程度の空気雰囲気下で、熱電複合材料の前駆体を、200～350℃（好ましくは250～300℃）で15～70時間（好ましくは20～50時間）加熱することによって、マトリックスの金属のみを金属酸化物に変換させる。また前記雰囲気中に微量の $\text{SO}_2$ ガスを添加しても良い。 $\text{SO}_2$ は $\text{H}_2\text{O}$ と反応して $\text{H}_2\text{SO}_3$ （亜硫酸ガス）を形成する。この $\text{H}_2\text{SO}_3$ によって酸化が促進される。

#### 【実施例】

#### 【0042】

以下、実験例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実験例によって制限を受けるものではなく、上記・下記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0043】

##### 実験例1

直径67mmの銅インゴットに、端から端までを貫通する直径16.0mmの円筒状を7個開け、その穴に亜鉛棒を挿入して、一次スタック材を形成した。これに静水圧押出しによる縮径加工（速度1.2m/min）を施して、断面が六角形（対辺間距離2.3mm）である縮径加工した一次スタック材を形成した。

#### 【0044】

縮径加工した一次スタック材433本を束ね、これらを一体化して、銅製の外層パイプケース（外径67mm、内径47mm）に挿入し、この両端を電子ビーム溶接して、二次スタック材を形成した。これに静水圧押出しによる縮径加工（速度1.2m/min）を施して、直径が0.80mmである丸棒状の熱電複合材料前駆体を形成した。このときの亜鉛芯の直径は3.2μmであった。なお本実験例および下記実験例における芯の直径の値は、縮径加工率から計算した値である。

#### 【0045】

上述した二次スタック材の縮径加工の途中で、 $200^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で焼鈍を行ったが、この焼鈍中に銅マトリックスと亜鉛芯とが反応して、銅－亜鉛金属間化合物が形成されていた。これは、断面の組成分析で確認した。また断線が生じるために、さらなる縮径加工を施すことはできなかった。

#### 【0046】

この前駆体を、相対湿度が90%であり、濃度10ppmの $\text{SO}_2$ ガスを含む大気圧程度の空気雰囲気下、 $300^{\circ}\text{C}$ で50時間加熱する酸化処理を行い、マトリックスが酸化銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )であり、熱電材料が酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )である線状熱電複合材料を形成した。

#### 【0047】

酸化処理後の線状熱電複合材料から、長さ5mmの材料を切り出し、低温端 $25^{\circ}\text{C}$ ( $298\text{K}$ )及び高温端 $500^{\circ}\text{C}$ ( $773\text{K}$ )の条件で(中間温度 $T = 538\text{K}$ )、ゼーベック係数 $S$ 、電気伝導率 $\sigma$ 及び熱伝導率 $\kappa$ を測定して、この材料の無次元熱電性能指数 $ZT$ を求めた。

#### 【0048】

実験例1の線状熱電複合材料の $ZT$ は0.62であった(熱電複合材料の直径0.80mm及び長さ5mm、酸化亜鉛芯の直径 $3.2\mu\text{m}$ 、 $T = 538\text{K}$ )。なお、酸化亜鉛芯の直径を70nmまで絞っても、 $ZT$ の値は0.67程度にしかならなかった。

#### 【0049】

##### 実験例2

直径67mmの銅インゴットに、端から端までを貫通する直径16.0mmの円筒状を7個開け、その穴の内側に沿わせて厚さ0.05mmの鉛シートを円筒状に巻き、その中に亜鉛棒を挿入し、その両端を電子ビーム溶接して、一次スタック材を形成した。これに静水圧押出しによる縮径加工(速度 $1.2\text{m/min}$ )を施して、断面が六角形(対辺間距離 $2.3\text{mm}$ )である縮径加工した一次スタック材を形成した。

#### 【0050】

縮径加工した一次スタック材433本を束ね、これらを一体化して、銅製の外層パイプケース(外径67mm、内径47mm)に挿入し、この両端を電子ビーム溶接して、二次スタック材を形成した。これに静水圧押出しによる縮径加工(速度 $1.2\text{m/min}$ )を施して、断面が六角形(対辺間距離 $2.3\text{mm}$ )である縮径加工した二次スタック材を形成した。なお二次スタック材の縮径加工の途中で、 $200^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で焼鈍を行った。

#### 【0051】

縮径加工した二次スタック材433本を束ね、これらを一体化して、銅製の外層パイプケース(外径67mm、内径47mm)に挿入し、この両端を電子ビーム溶接して、三次スタック材を形成した。これに静水圧押出しによる縮径加工(速度 $1.2\text{m/min}$ )を施して、直径が0.40mmである丸棒状の熱電複合材料前駆体を形成した(図1)。このときの亜鉛芯の直径は20nmであった。なお三次スタック材の縮径加工の途中でも、 $200^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で焼鈍を行ったが、銅－亜鉛金属間化合物は形成されなかった。これは断面の組成分析で確認した。これは、鉛層が銅－亜鉛金属間化合物の形成を防止したためである。

#### 【0052】

この前駆体を、相対湿度が90%であり、濃度10ppmの $\text{SO}_2$ ガスを含む大気圧程度の空気雰囲気下、 $300^{\circ}\text{C}$ で25時間加熱する酸化処理を行い、マトリックスが酸化銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )であり、熱電材料が酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )であり、その間に酸化鉛層が存在する線状熱電複合材料を形成した(図2)。なお、 $300^{\circ}\text{C}$ で50時間加熱してもほぼ同様の結果であった。

#### 【0053】

実験例1と同様にして求めた実験例2の線状熱電複合材料の $ZT$ は、6.1であった(熱電複合材料の直径0.40mm及び長さ5mm、酸化亜鉛芯の直径20nm、 $T = 538\text{K}$ )。

10

20

30

40

50



## 【0054】

## 実験例3

亜鉛棒の代わりにZn-1質量%A1合金棒を使用して、一次スタック材を形成したこと以外は、実験例1と同様にして、マトリックスが酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)であり、熱電材料がZn-1質量%A1合金の酸化物である線状熱電複合材料を形成した。この実験例3でも、実験例1と同様に、二次スタック材の縮径加工途中の焼鈍で銅-亜鉛金属間化合物が形成されていた。また断線が生じるために、さらなる縮径加工を施すことはできなかった。

## 【0055】

実験例1と同様にして求めた実験例3の線状熱電複合材料のZTは、0.15であった(熱電複合材料の直径0.80mm及び長さ5mm、Zn-1質量%A1合金酸化物の芯の直径3.2μm、T=538K)。

10

## 【0056】

## 実験例4

亜鉛棒の代わりにZn-1質量%A1合金棒を使用して、一次スタック材を形成したこと以外は、実験例2と同様にして、マトリックスが酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)であり、熱電材料がZn-1質量%A1合金の酸化物であり、その間に酸化鉛層が存在する線状熱電複合材料を形成した。この実験例4でも、実験例2と同様に、二次スタック材および三次スタック材の縮径加工途中の焼鈍を行ったが、銅-亜鉛金属間化合物は形成されなかった。

## 【0057】

実験例1と同様にして求めた実験例4の線状熱電複合材料のZTは、6.8であった(熱電複合材料の直径0.40mm及び長さ5mm、Zn-1質量%A1合金酸化物の芯の直径20nm、T=538K)。

20

## 【0058】

## 実験例5

線状前駆体の長手方向に垂直に10Tの磁場を印加しながら酸化処理を行った(図3)こと以外は、実験例4と同様にして、マトリックスが酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)であり、熱電材料がZn-1質量%A1合金の酸化物であり、その間に酸化鉛層が存在する線状熱電複合材料を形成した。磁場印加によって、熱電材料であるZn-1質量%A1合金酸化物の結晶のc面が、線状熱電複合材料の長手方向に配向した。このことをX線回折によって確認した。

30

## 【0059】

実験例1と同様にして求めた実験例5の線状熱電複合材料のZTは、7.4であった(熱電複合材料の直径0.40mm及び長さ5mm、Zn-1質量%A1合金酸化物の芯の直径20nm、T=538K)。

## 【0060】

## 実験例6

直径67mmの銅インゴットに、端から端までを貫通する直径16.0mmの円筒状を7個開け、その穴の内側に沿わせて厚さ0.02mmの亜鉛シートを円筒状に巻き、その中にビスマス粉末および亜鉛粉末の混合物(粉末合計100質量部中、亜鉛粉末2質量部)を充填し、この両端を電子ビーム溶接して、一次スタック材を形成した。これに静水圧押出しによる縮径加工(速度1.2m/min)を施して、断面が六角形(対辺間距離2.3mm)である縮径加工した一次スタック材を形成した。

40

## 【0061】

縮径加工した一次スタック材433本を束ね、これらを一体化して、銅製の外層パイプケース(外径67mm、内径47mm)に挿入し、この両端を電子ビーム溶接して、二次スタック材を形成した。これに静水圧押出しによる縮径加工(速度1.2m/min)を施して、直径が0.80mmである丸棒状の熱電複合材料前駆体を形成した。このときのビスマス-亜鉛芯の直径は3.2μmであった。なお潤滑剤として作用する亜鉛量が少なく、断線が生じるために、さらなる縮径加工を施すことはできなかった。

50

## 【0062】

この前駆体を、相対湿度が90%であり、濃度10ppmのSO<sub>2</sub>ガスを含む大気圧程度の空気雰囲気下、300℃で50時間加熱する酸化処理を行い、マトリックスが酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)であり、熱電材料がビスマス(Bi)である熱電複合材料を形成した。

## 【0063】

酸化処理後の線状熱電複合材料から、長さ5mmの材料を切り出し、低温端25℃(298K)及び高温端150℃(423K)の条件で(中間温度T=361K)、ゼーベック係数S、電気伝導率σ及び熱伝導率κを測定して、この材料の無次元熱電性能指数ZTを求めた。なお、実験例1~5の場合に比べて高温端の温度を低くしたのは、Biの融点が約271度と低いためである。

10

## 【0064】

実験例6の線状熱電複合材料のZTは、0.53であった(熱電複合材料の直径0.80mm及び長さ5mm、ビスマス-亜鉛芯の直径3.2μm、T=361K)。

## 【0065】

## 実験例7

厚さ0.02mmの亜鉛シートを使用せず、銅インゴットの穴にビスマス粉末および亜鉛粉末の混合物(粉末合計100質量部中、亜鉛粉末20質量部)を充填したこと以外は、実験例6と同様にして、マトリックスが酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)であり、熱電材料がビスマス(Bi)である線状熱電複合材料を形成した。実験例7の線状熱電複合材料では、酸化工程でビスマスが部分的に酸化していた。このことは断面の組成分析で確認した。

20

## 【0066】

実験例6と同様にして求めた実験例7の線状熱電複合材料のZTは、0.02であった(熱電複合材料の直径0.80mm及び長さ5mm、ビスマス-亜鉛芯の直径3.2μm、T=361K)。

## 【0067】

## 実験例8

直径67mmの銅インゴットに、端から端までを貫通する直径16.0mmの円筒状を7個開け、その穴の内側に沿わせて厚さ0.02mmの亜鉛シートを円筒状に巻き、その中にビスマス粉末および亜鉛粉末の混合物(粉末合計100質量部中、亜鉛粉末20質量部)を充填し、この両端を電子ビーム溶接して、これに静水圧押出しによる縮径加工(速度1.2m/min)を施して、断面が六角形(対辺間距離2.3mm)である縮径加工した一次スタック材を形成した。

30

## 【0068】

縮径加工した一次スタック材433本を束ね、これらを一体化して、銅製の外層パイプケース(外径67mm、内径47mm)に挿入し、この両端を電子ビーム溶接して、二次スタック材を形成した。これに静水圧押出しによる縮径加工(速度1.2m/min)を施して、断面が六角形(対辺間距離2.3mm)である縮径加工した二次スタック材を形成した。

## 【0069】

縮径加工した二次スタック材433本を束ね、これらを一体化して、銅製の外層パイプケース(外径67mm、内径47mm)に挿入し、この両端を電子ビーム溶接して、三次スタック材を形成した。これに静水圧押出しによる縮径加工(速度1.2m/min)を施して、直径が0.40mmである丸棒状の熱電複合材料前駆体を形成した(図4)。このときのビスマス-亜鉛芯の直径は20nmであった。

40

## 【0070】

この前駆体を、相対湿度が90%であり、濃度10ppmのSO<sub>2</sub>ガスを含む大気圧程度の空気雰囲気下、300℃で25時間加熱する酸化処理を行い、マトリックスが酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)であり、熱電材料がビスマス(Bi)であり、これらの間に酸化亜鉛層が存在する熱電複合材料を形成した(図5)。なお、300℃で50時間加熱してもほぼ同様の結果であった。

50

## 【0071】

実験例6と同様にして求めた実験例8の線状熱電複合材料のZTは、5.4であった（熱電複合材料の直径0.40mm及び長さ5mm、ビスマス－亜鉛芯の直径3.2 $\mu$ m、 $T = 361\text{ K}$ ）。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0072】

【図1】実験例2で作製した熱電複合材料前駆体の断面を示す模式図である。

【図2】実験例2で作製した熱電複合材料の断面を示す模式図である。

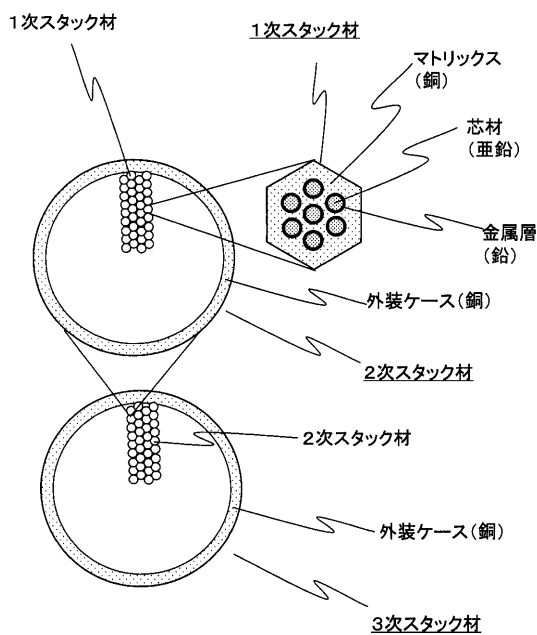
【図3】実験例5で用いた磁場を印加しながら酸化処理を行う装置を示す模式図である。

【図4】実験例8で作製した熱電複合材料前駆体の断面を示す模式図である。

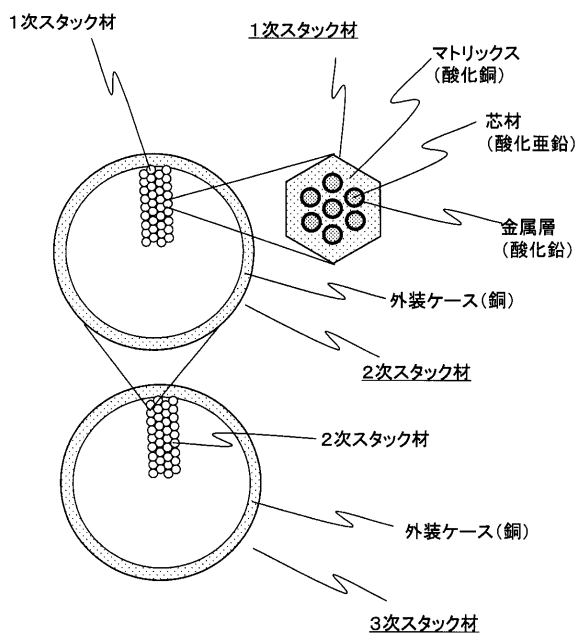
【図5】実験例8で作製した熱電複合材料の断面を示す模式図である。

10

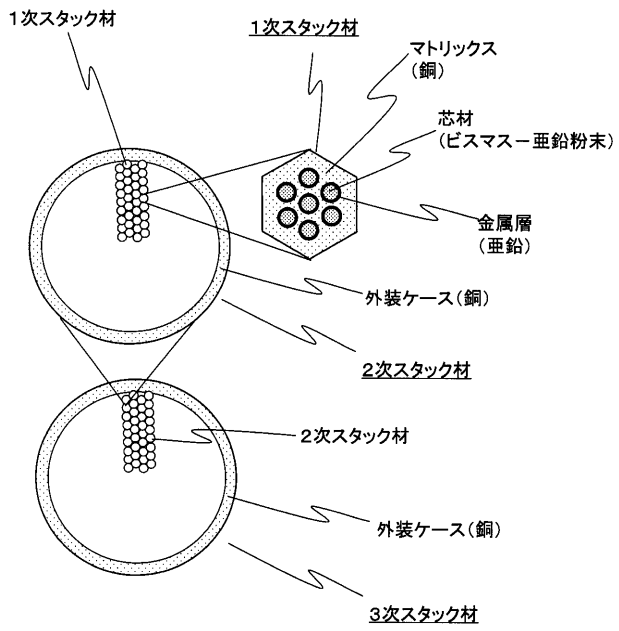
【図1】



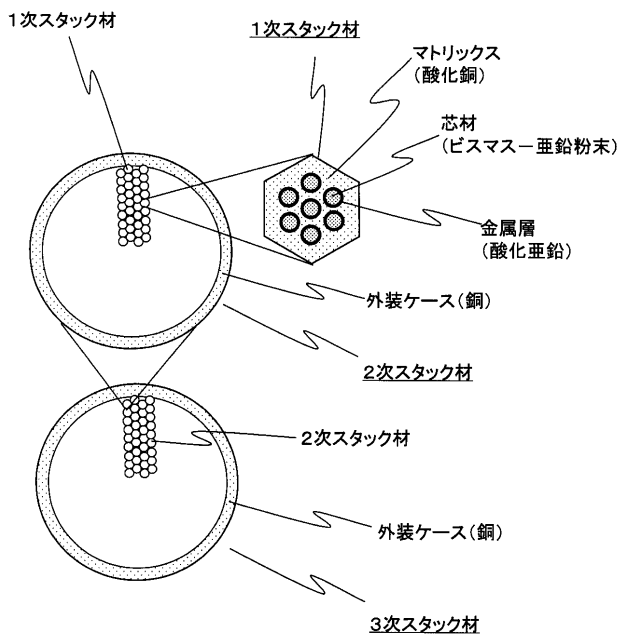
【図2】



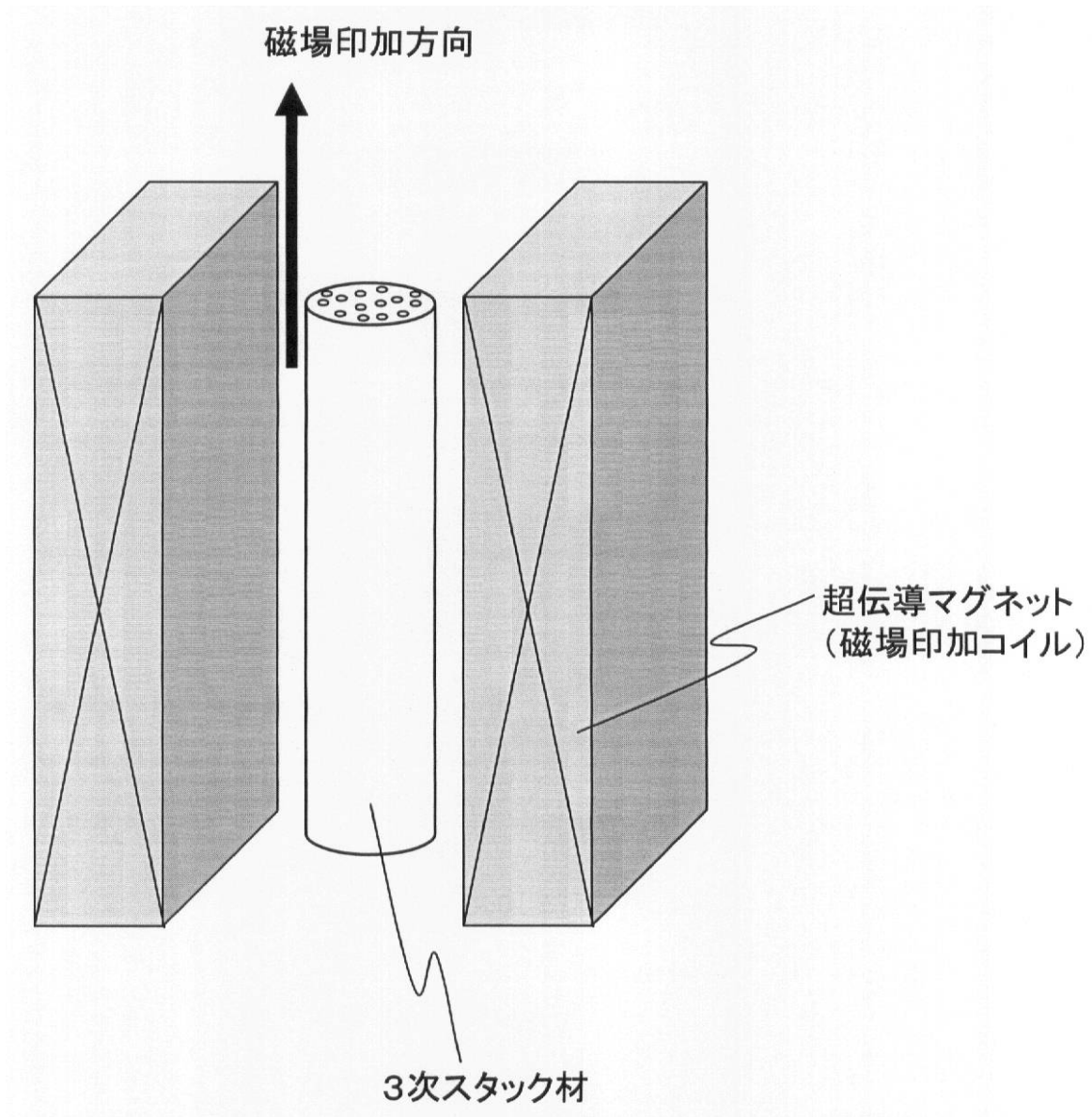
【図 4】



【図 5】



【図 3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 長谷 隆司

神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 財津 享司

神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内