

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5702315号
(P5702315)

(45) 発行日 平成27年4月15日 (2015. 4. 15)

(24) 登録日 平成27年2月27日 (2015. 2. 27)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 35/34 (2006.01)	HO 1 L 35/34
HO 1 L 35/26 (2006.01)	HO 1 L 35/26
HO 1 L 35/16 (2006.01)	HO 1 L 35/16

請求項の数 18 外国語出願 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2012-24719 (P2012-24719)	(73) 特許権者	507342261
(22) 出願日	平成24年2月8日 (2012. 2. 8)		トヨタ モーター エンジニアリング ア
(65) 公開番号	特開2012-169619 (P2012-169619A)		ンド マニュファクチャリング ノース
(43) 公開日	平成24年9月6日 (2012. 9. 6)		アメリカ, インコーポレイティド
審査請求日	平成25年10月10日 (2013. 10. 10)		アメリカ合衆国, ケンタッキー 4101
(31) 優先権主張番号	13/023, 746		8, アーランガー, アトランティック ア
(32) 優先日	平成23年2月9日 (2011. 2. 9)		ベニュー 25
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノコンポジット熱電材料の合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コア材料の逆ミセル又はミセルを形成する工程；

コア材料の逆ミセル又はミセルにビスマス含有化合物を加えて、ビスマス含有化合物が中に分散している逆ミセル又はミセルを形成する工程；

形成されたミセル又は逆ミセルに、ビスマス含有化合物と合金を形成する還元剤の存在下で、テルル含有化合物を加えて、コア - シェル構造を有するコンポジット熱電ナノ粒子を形成する工程；

コア - シェルナノ粒子を、水酸化アンモニウム、水及びメタノールを含む溶媒混合物中で洗浄する工程、ここで、前記コア - シェル粒子は未凝集のまま残り、かつ、1 ~ 25 ナノメートルの粒子サイズを有する；

を含む、熱電ナノ粒子の形成方法。

【請求項 2】

前記溶媒混合物が、全体積に対して0.29 ~ 0.59体積%の水酸化アンモニウムと、全体積に対して10 ~ 20体積%の水と、全体積に対して80 ~ 90体積%のメタノールを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記溶媒混合物が、全体積に対して0.4体積%の水酸化アンモニウムと、全体積に対して14.94体積%の水と、全体積に対して84.66体積%のメタノールを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

ビスマス含有化合物を加える工程が、ビスマス含有化合物に P 型ドーパントを供給することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

テルル含有化合物を加える工程が、テルル含有化合物に N 型ドーパントを供給することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

テルル含有化合物を加える工程が、テルル含有化合物が中に分散している逆ミセル又はミセルを形成し、当該逆ミセル又はミセルを加えることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

テルル含有化合物に N 型ドーパントを供給することを含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

コア材料のミセル又は逆ミセルを形成する工程が、
有機溶剤又は水溶液中に界面活性剤を溶解させる工程；
溶解した界面活性剤に水性相又は有機相を加える工程；
コア材料を加えて、逆ミセル又はミセルの水性部分中に分散されたコア材料ナノ粒子を形成する工程；及び

下記の工程：

pH を調節してコア形成反応を開始させる工程；

試薬を導入してコア形成反応を開始させる工程；

照射又は加熱してコア形成反応を開始させる工程；

pH を調節して系を安定化させる工程；及び

逆ミセル又はミセルにコア材料ナノ粒子を直接加える工程；

から成る群から選ばれる工程；

を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

ビスマス含有化合物を加える工程が、
溶剤又は水溶液中に界面活性剤を溶解させる工程；
溶解した界面活性剤にビスマス含有化合物を加えて、ビスマス含有材料を含む溶剤又は水性部分を有する逆ミセル又はミセルを形成する工程；及び
ビスマス含有材料を含む溶剤又は水性部分を有する形成されたミセル又は逆ミセルを加える工程；

を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

ビスマス含有化合物が中に分散しているミセル又は逆ミセルを形成する工程が、
溶解した界面活性剤にドーパントを加えて、当該ドーパントを含む水性部分を有する逆ミセル又はミセルを形成する工程；
をさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

コア材料のミセル又は逆ミセルを形成する工程が、
溶媒に界面活性剤を溶解させる工程；
溶解した界面活性剤に水酸化アンモニウムを加える工程；及び
テトラメチルオルトシリケートを加えて、ミセル又は逆ミセルの水性部分中に分散された SiO_2 ナノ粒子を形成する工程；
を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

ビスマス含有化合物を加える工程が、
コア材料のミセル又は逆ミセルを形成する溶媒以外の溶媒中にコア材料のミセル又は逆ミセルを形成する界面活性剤以外の界面活性剤を溶解させる工程；
溶解した界面活性剤にクエン酸ビスマスを加えて、クエン酸ビスマスを含む水性部分を

10

20

30

40

50

有するミセル又は逆ミセルを形成する工程；及び

クエン酸ビスマスを含む水性部分を有する形成されたミセル又は逆ミセルを加える工程

；

を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

テルル含有化合物を加える工程が、

コア材料のミセル又は逆ミセルを形成する溶媒以外の溶媒中にコア材料のミセル又は逆ミセルを形成する界面活性剤以外の界面活性剤を溶解させる工程；

N a T e H 材料を形成し、溶解した界面活性剤に前記 N a T e H 材料を加えて、N a T e H を含む水性部分を有するミセル又は逆ミセルを形成する工程；及び

N a T e H を含む水性部分を有する形成されたミセル又は逆ミセルを加える工程；

を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

クエン酸ビスマスを加える工程を含み、クエン酸ビスマスのビスマスイオンが、テルルの存在下でビスマス金属に還元され、S i O₂ コアナノ粒子の周りで自発的な合金の形態が起こる、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の方法に従って形成された熱電ナノ粒子からナノコンポジット材料を製造する方法であって、

コア材料ナノ粒子の包含物を含むシェル材料の網目構造を形成する工程；及び

前記網目構造を焼結してナノコンポジット材料を形成する工程；

を含む方法。

【請求項 1 6】

コア材料の逆ミセル又はミセルを形成する工程；

コア材料の逆ミセル又はミセルにクエン酸ビスマスを加えて、クエン酸ビスマスが中に分散している逆ミセル又はミセルを形成する工程；

形成されたミセル又は逆ミセルに、クエン酸ビスマスと合金を形成する還元剤の存在下で、テルル含有化合物を加えて、コア - シェル構造を有するコンポジット熱電ナノ粒子を形成する工程；

コア - シェルナノ粒子を、水酸化アンモニウム、水及びメタノールを含む溶媒混合物中で洗浄する工程、ここで、前記コア - シェル粒子は未凝集のまま残り、かつ、1 ~ 2 5 ナノメートルの粒子サイズを有する；

を含む、熱電ナノ粒子の形成方法。

【請求項 1 7】

クエン酸ビスマスを加える工程が、コア材料のミセル又は逆ミセルに酒石酸アンチモンカリウムを加えることを含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

テルル含有化合物を加える工程が、クエン酸ビスマスを加える工程において形成されたミセル又は逆ミセルにセレンを加えることを含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、熱電ナノ粒子 (thermoelectric nanoparticles) に関し、特に、熱電コンポジットナノ粒子及び熱電ナノコンポジット材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

熱勾配から電気エネルギーを得るために熱電材料およびデバイスを利用することがある。現在の熱電材料は、式 $Z T = T S^2 /$ により定義される熱電変換効率が限られている。上式の $Z T$ 又は性能指数は、ゼーベック係数 S 、電気伝導率 及び熱伝導率 を含む材料の巨視的な輸送パラメーターに関係する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

熱電変換効率を高めるために、ゼーベック係数及び電気伝導率を増加させるとともに熱伝導率を減少させることができる。3つのパラメーター S 、 σ 及び κ は相互に関連しているため、 ZT を増加させることは困難である。例えば、特定の材料のドーピングは、電気伝導率を増加させる一方でゼーベック係数を減少させ、熱伝導率を増加させることがある。従って、従来の材料よりも改善された ZT を有する材料が当該技術分野で必要とされている。当該技術分野では、ゼーベック係数及び電気伝導率を増加又は維持するとともに熱伝導率を低下させることにより熱電変換を増加させることも必要とされている。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

【 0 0 0 4 】

熱電コンポジット材料を形成するのに利用できる熱電ナノ粒子及び材料を製造するためにナノ構造材料を利用できる。しかしながら、かかるナノ構造材料は、製造するのが困難で費用がかかることがあり、また、コンポジット材料を形成するために加工するのが困難なことがある。従って、当該技術分野では、高い熱電変換効率を有する材料をもたらす、熱電ナノ構造材料及びその製造方法が必要とされている。さらに、当該技術分野では、費用効率が高く、拡張性のある熱電ナノ粒子の製造方法が必要とされている。さらに、当該技術分野では、当該技術分野における製造に関する技術的問題を解消する改善された特性を有し、望ましい粒子サイズを保つ熱電コンポジットの製造方法が必要とされている。

【 課題を解決するための手段 】

20

【 0 0 0 5 】

一形態において、コア材料の逆ミセル又はミセルを形成する工程；金属カチオンを有する少なくとも1種のシェル材料を、金属カチオンと合金を形成する還元剤の存在下で、コア材料の逆ミセル又はミセルに加えて、コア-シェル構造を有するコンポジット熱電ナノ粒子を形成する工程；及びコア-シェルナノ粒子を、水酸化アンモニウム、水及びメタノールを含む溶媒混合物中で洗浄する工程、ここで、前記コア-シェル粒子は未凝集のまま残り、かつ、1～25ナノメートルの粒子サイズを有する；を含む熱電ナノ粒子の形成方法を開示する。

【 0 0 0 6 】

さらなる形態において、コア材料の逆ミセル又はミセルを形成する工程；金属カチオンを有する少なくとも1種のシェル材料を、金属カチオンと合金を形成する還元剤の存在下で、コア材料の逆ミセル又はミセルに加えて、コア-シェル構造を有するコンポジット熱電ナノ粒子を形成する工程；コア-シェルナノ粒子を、水酸化アンモニウム、水及びメタノールを含む溶媒混合物中で洗浄する工程、ここで、コア-シェル粒子は未凝集のまま存在し、かつ、1～25ナノメートルの粒子サイズを有する；及びコンポジット熱電ナノ粒子の形成後にナノコンポジット材料を形成する工程を含み、ナノコンポジット材料がコア材料ナノ粒子の包含物(inclusions)を含むシェル材料の網目構造を含む、熱電材料の形成方法を開示する。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 7 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の一実施態様の工程の図示的表現である。

40

【 0 0 0 8 】

【 図 2 】 図 2 は、別の実施態様の工程の図示的表現である。

【 0 0 0 9 】

【 図 3 】 図 3 は、さらなる実施態様の工程の図示的表現である。

【 0 0 1 0 】

【 図 4 】 図 4 は、一実施態様に従って製造された熱電材料であって、テルル化ビスマスの網目構造を含みその中に二酸化ケイ素ナノ粒子が分散している熱電材料のTEM画像である。

【 0 0 1 1 】

50

【図5】図5は、図4の材料のXRDプロットである。

【0012】

【図6】図6は、図2の反応により形成された材料のSEM-EDS画像である。

【0013】

【図7】図7は、焼結後の図6の材料のSEM-EDS画像である。

【0014】

【図8】図8は、アンチモンを含むテルル化ビスマスのXRDスペクトルである。

【0015】

【図9】図9は、セレンを含むテルル化ビスマスのXRDスペクトルである。

【0016】

【図10】図10は、ゼーベック係数に及ぼすアンチモンドーピングの増加の効果を示すプロットである。

【0017】

【図11】図11は、図2の反応と、全体積に対して0.4体積%の水酸化アンモニウムと全体積に対して14.94体積%の水と全体積に対して84.66体積%のメタノールとの溶媒混合物を使用する洗浄工程を含むことにより形成された材料のSEM-EDS画像である。

【0018】

【図12】図12は、図2の反応と、全体積に対して0.4体積%の水酸化アンモニウムと全体積に対して14.94体積%の水と全体積に対して84.66体積%のメタノールとの溶媒混合物を使用する洗浄工程を含むことにより形成された材料のTEM画像である。

【0019】

【図13】図13は、図2の反応と、水を使用する洗浄工程を含むことにより形成されたSEM画像である。

【0020】

【図14】図14は、図2の反応と、全体積に対して0.04体積%の水酸化アンモニウムと全体積に対して10体積%の水と全体積に対して89.96体積%のメタノールとの溶媒混合物を使用する洗浄工程を含むことにより形成された材料のSEM画像である。

【0021】

【図15】図15は、図2の反応と、全体積に対して0.2体積%の水酸化アンモニウムと全体積に対して10体積%の水と全体積に対して89.8体積%のメタノールとの溶媒混合物を使用する洗浄工程を含むことにより形成された材料のSEM画像である。

【0022】

【図16】図16は、図2の反応と、全体積に対して0.4体積%の水酸化アンモニウムと全体積に対して19.92体積%の水と全体積に対して79.68体積%のメタノールとの溶媒混合物を使用する洗浄工程を含むことにより形成されたSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

図1には、塩基性溶液中のコア材料及びビスマス含有化合物を用意する工程、ベース形成熱電ナノ粒子の存在下でビスマス含有化合物とテルル含有化合物を反応させる工程を含む、熱電ナノ粒子の形成方法の第1の実施態様が示されている。一形態において、ビスマス含有溶液は7を超えるpHを有する。

【0024】

一形態において、ビスマス含有化合物は、クエン酸ビスマス、クエン酸アンモニウムビスマス及び塩基性溶液に可溶性の他のビスマス塩から選択できる。上記のとおり、ビスマス含有化合物は、好ましくは、塩基性の範囲のpHで可溶性である。

【0025】

一形態において、テルル含有化合物は、テルル塩及び水素化テルルナトリウムから選択できる。さらに、テルル還元剤を現場(in-situ)で合成するためにテルル粉末を直接使

10

20

30

40

50

用できる。

【0026】

例えばクエン酸ビスマスなどのビスマス含有化合物は、例えば水素化テルルナトリウムなどのテルル含有化合物と反応して、コア材料の粒子の周りに自発的に合金を形成する。一形態において、コア材料は、例えば SiO_2 、金属、半導体、絶縁体、セラミック、カーボン、ポリマー、塩又はそれらの組み合わせや、セラミック材料、例えばアルミナ、二酸化チタン及び酸化ジルコニウムなどの様々な材料から選択でき、シェル材料は、 Bi_2Te_3 、カルコゲナイド半導体、例えばテルル化ビスマス及びテルル化鉛など、金属、半金属、例えば導体、半導体及び絶縁体の二元、三元又は四元合金など、ケイ素とゲルマニウムの化合物、スクテルライト材料、例えば CoSb_3 材料など、希土類金属間化合物、例えば YbAl_3 など、クラスレート構造材料、例えばシリコンゲルマニウムなど又はSN骨格に基づく材料、 Mg_2Si 及び Mg_2Si のドーブ形、ハーフホイスラー合金、例えば MnNiSn 材料(MはZr、Hf及びTiを表すことがある)など、多成分金属化合物、例えば NaCo_2O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ など、並びに熱電材料及びドーピング材料、例えば、第III族、第IV族、第V族、第VI族及び第VII族元素、かかる元素の酸化物、合金及び塩などから選択できる。

10

【0027】

上記方法は、熱電材料において望ましい様々なドーパントを用意する工程を含んでもよい。当該方法は、最終的な熱電化合物にP型及びN型ドーパントを供給する工程を含んでもよい。一形態において、当該方法は、ビスマス含有化合物にP型ドーパントを供給する工程を含んでもよい。アンチモン、アンチモン塩、及び酒石酸アンチモンカリウムなどの様々なP型ドーパントが含まれてもよい。さらに、当該方法は、テルル含有化合物にN型ドーパントを供給する工程を含んでもよい。一形態において、N型ドーパントは、例えばセレン及び水素化テルルナトリウムなどの様々な化合物から選択できる。

20

【0028】

一形態において、図2及び3に開示されている方法は、ミセル及び/又は逆ミセルを使用することを含んでもよい。一形態において、当該方法は、コア材料の逆ミセル又はミセルを形成する工程、コア材料の逆ミセル又はミセルにビスマス含有化合物を加えて、ビスマス含有化合物が中に分散している逆ミセル又はミセルを形成する工程、形成されたミセル又は逆ミセルに、ビスマス含有化合物と合金を形成する還元剤の存在下で、テルル含有化合物を加えて、コア-シェル構造を有するコンボジット熱電ナノ粒子を形成する工程を含む。上記方法と同様に、P型及びN型ドーパントが、それぞれビスマス含有化合物及びテルル含有化合物に含まれてもよい。さらに、テルル含有化合物が中に分散している逆ミセル又はミセルの形成によりテルル含有化合物を導入することができる。上記のようなN型ドーパントは、逆ミセル又はミセル中への分散のためのテルル含有化合物とともに加えられても、あるいは、別々に加えられてもよい。

30

【0029】

上記方法は、ビスマス含有化合物を有する逆ミセル又はミセルを、テルル化合物が中に分散している逆ミセル又はミセルと組み合わせる工程を含んでもよい。

【0030】

コア材料のミセル又は逆ミセルを形成する工程は、有機溶剤又は水溶液中に界面活性剤を溶解させる工程、次に、溶解した界面活性剤に水性相又は有機相を加える工程、次に、逆ミセル又はミセルの水性部分中に分散したコア材料ナノ粒子を形成するコア材料を加える工程を含む。さらに、下記の群から選ばれる更なる工程を実施してもよい。当該群は、pHを調節してコア形成反応を開始させる工程；試薬を導入してコア形成反応を開始させる工程；照射又は加熱してコア形成反応を開始させる工程；pHを調節して系を安定化させる工程；逆ミセル又はミセルに1又は複数のコア構造を直接加える工程；逆ミセル又はミセルの水性部分中に分散されたコア材料ナノ粒子を形成する材料にコア材料を加える工程を含むことができる。

40

【0031】

50

別の形態において、ビスマス含有化合物が中に分散しているミセル又は逆ミセルを形成する工程は、溶媒又は水溶液中に界面活性剤を溶解させる工程；溶解した界面活性剤にビスマス含有化合物を加えて、ビスマス含有材料を含む溶剤又は水性部分を有する逆ミセル又はミセルを形成する工程を含む。さらに、界面活性剤中に、例えば上記のドーパントなどのさらなる材料を溶解させて、さらなる材料を含む水性部分を有するミセル又は逆ミセルを形成している界面活性剤中にドーパント及びビスマス含有材料を溶解させることができる。

【0032】

あるいは、コア材料のミセル又は逆ミセルを形成する工程は、溶媒中に界面活性剤を溶解させる工程、水酸化アンモニウムを溶媒に加える工程、及びミセル又は逆ミセルの水性部分中に分散された二酸化ケイ素ナノ粒子を形成する材料にテトラメチルオルトシリケートを加える工程を含む。ミセル又は逆ミセルの形成後、ミセル又は逆ミセルにビスマス含有化合物を導入することができる。

10

【0033】

さらに、コア材料は予めナノ粒子として形成されたものであってもよく、溶液中又はミセル若しくは逆ミセル中に直接加えてもよい。

【0034】

上記のように、クエン酸ビスマスはビスマス含有化合物として使用でき、界面活性剤により溶解してミセル又は逆ミセルを形成する。さらに、界面活性剤中に溶解して上記のようにミセルを形成した水素化テルルナトリウムを使用することによりテルルのミセル又は逆ミセルを形成することができる。クエン酸ビスマスのミセルがテルルのミセルと組み合わせられた場合、クエン酸ビスマスのビスマスイオンは、テルルの存在下でビスマス金属に還元され、コアナノ粒子の周りでの自発的な合金形成工程が起こる。

20

【0035】

コア-シェルナノ粒子コンポジットの形成後、コア-シェルナノ粒子コンポジットを溶媒混合物中で洗浄して、ナノ粒子のサイズを保ち、ナノ粒子の凝集を防止することができる。溶媒混合物は、水酸化アンモニウム及びメタノールを所望の比で含むことができる。一形態において、溶媒混合物は、全体積に対して0.29~0.59体積%の水酸化アンモニウムと、全体積に対して10~20体積%の水と、全体積に対して80~90体積%のメタノールを含む。さらなる形態において、溶媒混合物は、全体積に対して0.4体積%の水酸化アンモニウムと、全体積に対して14.94体積%の水と、全体積に対して84.66体積%のメタノールを含む。上記特定範囲内の溶媒混合物中でナノ粒子を洗浄する工程は、ナノ粒子の凝集を防止し、ナノ粒子を1~25ナノメートルの望ましいサイズ範囲内に保つ。先に概説した範囲から外れると、マイクロサイズの粒子をもたらすナノ粒子の潜在的な凝集をもたらす。

30

【0036】

熱電ナノ粒子の形成及び洗浄工程の後、その材料を、熱電装置において使用するために、ナノコンポジット材料に成形することができる。一形態において、この形成工程は、コンポジット熱電ナノ粒子を焼結して、コア材料ナノ粒子の包含物を含むシェル材料の網目構造を形成することを含んでよい。別の態様において、コンポジット熱電ナノ粒子の形成後に網目構造を含むナノコンポジット材料を形成するナノ粒子の融合工程を実施する。

40

【実施例】

【0037】

以下の実施例により上記方法の様々な形態について詳しく説明する。ここでは、テルル化ビスマスシェル材料を二酸化ケイ素の周りに形成させてコンポジットナノ粒子を形成した。

実施例

酸素の反応を排除するために合成中に窒素又はアルゴンガスを使用した。250 mLのシュレンク (Schlenk) フラスコに5.909 gのTe粉末、103 mLのH₂O及びテフロン (Teflon) (登録商標) 攪拌棒を加えた。-200メッシュのTe粉末を使用して

50

良好な結果を達成することができる。より大きなメッシュ数の粉末も使用できる。N型の $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ を調製するために、Se粉末をこの段階でフラスコに加えた。

【0038】

次に、反応フラスコを氷水浴で10分間冷却した。高速で攪拌されている反応への不活性ガスの還流下で、6.235gの NaBH_4 を分割して加えた。 NaBH_4 の各部分を、さらなる還元剤を加える前に少しの時間待って溶解させた。これは、反応フラスコの熱が蓄積するおそれをなくすことを意図する。

【0039】

全てのTeが溶解するまで、不活性ガスのもとで反応を攪拌した。これは、一般的に、6~8時間かかる。 NaTeH の形成中に水浴をヒートシンクとした。反応が完了するまでに要した時間は、例えばTe粉末の表面積、攪拌の速度及び効果、並びに反応物がどの程度速く室温まで温まったかなどの因子に依存する。反応は、一連の色変化を経て、白色沈殿物を含む紫色の液体になる。 NaTeH 合成が8時間を超える時間かかることは通常であるので、それを次の日に使用してコンポジットナノ粒子を成功裏に製造した。

【0040】

1Lの4口丸底フラスコに、テフロン(登録商標)被覆攪拌パドルと、反応フラスコ内を酸素フリー環境にするために必要な適切なアダプターを備え付けた。攪拌パドルは、エマルジョンの非常に激しい攪拌がナノコンポジット中への構成元素の分配を助けることが判ったため、攪拌パドルが推奨される。フラスコを不活性ガスにより脱気する。

【0041】

次に、エマルジョンを生成させる。23.286gの Igepal CO-520 及び265mLのシクロヘキサンを1L丸底反応フラスコに加えた。攪拌パドルによる激しい攪拌を開始し、合成中ずっと維持した。5.36mLの H_2O と38.8 μL の30%水酸化アンモニウムの溶液を調製し、次に反応フラスコに加えた。このエマルジョンを次に5分間攪拌した。3.35mLのテトラメチルオルトシリケートをエマルジョンに加えてシリカナノ粒子を現場(in-situ)で成長させた。

【0042】

次に、反応を不活性雰囲気のもとで少なくとも4時間攪拌した。合成のこの段階で反応を最長15時間まで攪拌し続けた。

【0043】

SiO_2 ナノ粒子合成物を少なくとも4時間攪拌後、3.48mLの30%水酸化アンモニウムを6.02mLの H_2O に溶解させた。この水酸化アンモニウム溶液に7.743gの酒石酸アンチモンカリウム三水和物及び3.088gのクエン酸ピスマスを溶解させた。未ドープ Bi_2Te_3 又はN型の $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ を調製するために、アンチモン塩は省いた。この溶液は、アンチモン塩とピスマス塩の全てを完全に溶解させるためにかなりの混合と音波処理を必要とすることがある。アンチモン塩及びピスマス塩は、水酸化アンモニウム溶液に分割して加えてもよい。

【0044】

次に、ピスマス溶液を、 SiO_2 ナノ粒子合成物を含む反応フラスコに加えた。激しい攪拌を不活性雰囲気のもとで続ける。

【0045】

アンチモン及びピスマス溶液を SiO_2 ナノ粒子合成物と10分間激しく攪拌後、反応は、 NaTeH を加えることができるように準備が整った。まず、空気に暴露しないように注意を払いながら NaTeH をフリットガラスフィルターに通す必要がある。得られた紫色の液体を、ピスマス及びシリカ(P型材料が生成する場合にはアンチモンも)を含む1L反応フラスコに速く滴下添加した。反応フラスコは、合成中に濃度の局在化を防止するためにできるだけ迅速かつ激しく攪拌されるべきである。 NaTeH 反応物をフィルターにかけた場合に単離されるフィルターケーキを次に25mLの H_2O により洗浄した。この水洗物も同じフリットガラスフィルターに通して濾過し、合成に迅速に滴下した。 NaTeH 溶液の全てを合成に加えた後、反応を不活性雰囲気下でさらに1時間攪拌した。

【 0 0 4 6 】

次に、精製し易くするために、エマルジョンを破壊した。100 mLのメタノール又はアセトンを反応物に攪拌しながら加えると、I g e p a l C O - 5 2 0により形成された懸濁液からコンボジットナノ粒子が析出した。次に、コンボジットナノ粒子を、自発的に又は遠心分離により沈降させコンボジットナノ粒子を粗生成物溶液から単離することができる。いずれの方法によっても、酸化物の形成を防止するために、生成物は空気に暴露されるべきではない。コンボジットナノ粒子は、反応溶液をデカントすることにより最終的に回収される。

【 0 0 4 7 】

コンボジットナノ粒子を、次に水と水酸化アンモニウムとメタノールの溶媒混合物中で洗淨することができる。溶媒混合物は、全体積に対して0.29～0.59体積%の水酸化アンモニウムと、全体積に対して10～20体積%の水と、全体積に対して80～90体積%のメタノールを含む。

【 0 0 4 8 】

空気がコンボジットナノ粒子に接するのを避けることに注意を払いながら、精製された生成物を、さらなるメタノールとともに、乾燥のためのフラスコに移す。不活性ガス流をフラスコ内の精製された材料のスラリーの上方に吹き込んで、スラリーに音波を当てながらスラリーをゆっくりと乾燥させた。この操作は数時間かかる。

【 0 0 4 9 】

この精製された粉末の試料を、まず、アルゴン流のもとで395℃で5分間ベーキングした。次に、グローブボックス内にパンチとダイ（コンボジットナノ粒子を焼結するため）を入れた。熱電コンボジットナノ粒子を熱圧プレス機で395℃及び50 MPaで1時間焼結した。

【 0 0 5 0 】

実施例に記載した方法により、10ナノメートル未満のサイズを有するコンボジットナノ粒子が生成し、当該コンボジットナノ粒子は、シリカ包含物を含むアンチモン又はセレンがドーピングされたテルル化ビスマスを含むことができる。上記方法により製造されたテルル化ビスマスナノ粒子が図4のTEM画像に示されている。テルル化ビスマスのXRDスペクトルは図5に示されている。このXRDデータは、純粋なテルル化ビスマス材料の形成を示している。

【 0 0 5 1 】

図4及び5のテルル化ビスマス材料に加えて、ドーピングされたテルル化ビスマス材料も製造できる。図6～8に示されているように、P型のアンチモンがドーピングされた材料を上記の方法により製造できる。アンチモンがドーピングされた材料のSEM画像は図6及び7に、当該材料の焼結の前及び後の両方について示されている。このSEM画像は、Sb、Bi、Te、O及びSi種の均一な分布を示している。アンチモンがドーピングされた試料についてのXRDデータが図8に示されている。このXRDデータは、アンチモンがドーピングされたテルル化ビスマスの純粋な試料を、当該材料の既知のXRDスペクトルと比較して示している。アンチモンがドーピングされたテルル化ビスマスは244 $\mu\text{V/K}$ のゼーベック係数を有する。図10は、様々なレベルのアンチモンドーピング量がどれだけゼーベック係数が変えるかを示す図である。望ましいゼーベック係数を達成する様々な材料を製造することができる。

【 0 0 5 2 】

さらに、本明細書の発明の詳細な説明及び実施例に概説した方法によりN型のドーピングされた熱電材料を製造することができる。N型のテルル化ビスマス材料を製造するためにドーピング材料としてセレンを使用できる。セレンがドーピングされた材料のXRDスペクトルは図9に示されている。

【 0 0 5 3 】

特定の範囲でメタノールと水と水酸化アンモニウムを含む溶媒混合物を含む洗淨工程により、図11のSEM-EDS画像中に見られるスケーリングを含まない生成物が生成す

10

20

30

40

50

る。さらに、図 1 2 に示されている T E M 画像から、ナノ粒子から形成されたものがそれらのナノスケールサイズを保ち、凝集しないことが確認された。本願で規定した範囲から外れる洗浄条件の種類は、図 1 3 ~ 1 6 の S E M - E D S 画像に示されているようにナノ粒子のスケーリングをもたらす。スケーリングはシリカ粒子の凝集を示す。

【 0 0 5 4 】

上記の図面、議論および説明は、本発明の特定の実施態様を例示するものであるが、本発明の実施の際の制限を意味するものでない。上に示した教示内容を参照して、当業者は本発明の様々な改良を容易に理解するであろう。本発明の範囲を規定するのは、全ての均等物を包含する次の特許請求の範囲である。

本発明に関連する発明の実施態様の一部を以下に示す。

10

〔 態 様 1 〕

コア材料の逆ミセル又はミセルを形成する工程；

コア材料の逆ミセル又はミセルにビスマス含有化合物を加えて、ビスマス含有化合物が中に分散している逆ミセル又はミセルを形成する工程；

形成されたミセル又は逆ミセルに、ビスマス含有化合物と合金を形成する還元剤の存在下で、テルル含有化合物を加えて、コア - シェル構造を有するコンポジット熱電ナノ粒子を形成する工程；

コア - シェルナノ粒子を、水酸化アンモニウム、水及びメタノールを含む溶媒混合物中で洗浄する工程、ここで、前記コア - シェル粒子は未凝集のまま残り、かつ、1 ~ 2 5 ナノメートルの粒子サイズを有する；

20

を含む、熱電ナノ粒子の形成方法。

〔 態 様 2 〕

前記溶媒混合物が、全体積に対して 0 . 2 9 ~ 0 . 5 9 体積 % の水酸化アンモニウムと、全体積に対して 1 0 ~ 2 0 体積 % の水と、全体積に対して 8 0 ~ 9 0 体積 % のメタノールを含む、上記態様 1 に記載の方法。

〔 態 様 3 〕

前記溶媒混合物が、全体積に対して 0 . 4 体積 % の水酸化アンモニウムと、全体積に対して 1 4 . 9 4 体積 % の水と、全体積に対して 8 4 . 6 6 体積 % のメタノールを含む、上記態様 1 に記載の方法。

〔 態 様 4 〕

ビスマス含有化合物を加える工程が、ビスマス含有化合物に P 型ドーパントを供給することを含む、上記態様 1 に記載の方法。

30

〔 態 様 5 〕

テルル含有化合物を加える工程が、テルル含有化合物に N 型ドーパントを供給することを含む、上記態様 1 に記載の方法。

〔 態 様 6 〕

テルル含有化合物を加える工程が、テルル含有化合物が中に分散している逆ミセル又はミセルを形成することを含む、上記態様 1 に記載の方法。

〔 態 様 7 〕

テルル含有化合物に N 型ドーパントを供給することを含む、上記態様 6 に記載の方法。

40

〔 態 様 8 〕

請求項 1 に記載の逆ミセル又はミセルと、テルル含有化合物が中に分散しているミセル又は逆ミセルとを組み合わせる工程を含む、上記態様 6 に記載の方法。

〔 態 様 9 〕

コア材料のミセル又は逆ミセルを形成する工程が、

有機溶剤又は水溶液中に界面活性剤を溶解させる工程；

溶解した界面活性剤に水性相又は有機相を加える工程；及び

下記の工程；

p H を調節してコア形成反応を開始させる工程；

試薬を導入してコア形成反応を開始させる工程；

50

照射又は加熱してコア形成反応を開始させる工程；
pHを調節して系を安定化させる工程；
逆ミセル又はミセルに1又は複数のコア構造を直接加える工程；及び
逆ミセル又はミセル中に分散されたコア材料ナノ粒子を形成する材料にコア材料を加える工程；
から成る群から選ばれる工程；
を含む、上記態様1に記載の方法。

[態様10]

ビスマス含有化合物が中に分散しているミセル又は逆ミセルを形成する工程が、
溶剤又は水溶液中に界面活性剤を溶解させる工程；
溶解した界面活性剤にビスマス含有化合物を加えて、ビスマス含有材料を含む溶剤又は水性部分を有する逆ミセル又はミセルを形成する工程；
を含む、上記態様1に記載の方法。

10

[態様11]

ビスマス含有化合物が中に分散しているミセル又は逆ミセルを形成する工程が、
溶剤又は水溶液中に界面活性剤を溶解させる工程；
溶解した界面活性剤にさらなる材料を加えて、当該さらなる材料を含む水性部分を有する逆ミセル又はミセルを形成する工程；
を含む、上記態様10に記載の方法。

20

[態様12]

熱電コンボジットナノ粒子が、 SiO_2 、金属、半導体、絶縁体、セラミック、カーボン、ポリマー又はそれらの組み合わせ並びに例えばアルミナ、二酸化チタン及び酸化ジルコニウムなどのセラミック材料から選ばれるコアと、 Bi_2Te_3 、カルコゲナイド半導体、例えばテルル化ビスマス及びテルル化鉛など、金属、半金属、例えば導体、半導体及び絶縁体の二元、三元又は四元合金など、ケイ素とゲルマニウムの化合物、スクテルライト材料、例えば CoSb_3 材料など、希土類金属間化合物、例えば YbAl_3 など、クラスレート構造材料、例えばシリコンゲルマニウムなど又はSN骨格に基づく材料、 Mg_2Si 及び Mg_2Si のドーブ形、ハーフホイスラー合金、例えば MNiSn 材料（MはZr、Hf及びTiを表すことがある）など、多成分金属化合物、例えば NaCo_2O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ など、並びに熱電材料及びドーピング材料、例えば、第III族、第IV族、第V族、第VI族及び第VII族元素、かかる元素の酸化物、合金及び塩などから選ばれるシェルを含む、上記態様1に記載の方法。

30

[態様13]

コア材料のミセル又は逆ミセルを形成する工程が、
溶媒に界面活性剤を溶解させる工程；
溶解した界面活性剤に水酸化アンモニウムを加える工程；
テトラメチルオルトシリケートを加えて、ミセル又は逆ミセルの水性部分中に分散された SiO_2 ナノ粒子を形成する工程；
すでにナノ粒子形態にあるコア材料を加える工程；
を含む、上記態様1に記載の方法。

40

[態様14]

ビスマス含有化合物のミセル又は逆ミセルを形成する工程が、
溶媒中に界面活性剤を溶解させる工程；
溶解した界面活性剤にクエン酸ビスマスを加えて、クエン酸ビスマスを含む水性部分を有するミセル又は逆ミセルを形成する工程；
を含む、上記態様13に記載の方法。

[態様15]

テルル化物のミセル又は逆ミセルを形成する工程が、
溶媒中に界面活性剤を溶解させる工程；
NaTeH材料を形成し、溶解した界面活性剤に前記NaTeH材料を加えて、NaT

50

e Hを含む水性部分を有するミセル又は逆ミセルを形成する工程；
を含む、上記態様 1 1 に記載の方法。

[態様 1 6]

クエン酸ビスマスを加える工程を含み、クエン酸ビスマスのビスマスイオンが、テルルの存在下でビスマス金属に還元され、 SiO_2 コアナノ粒子の周りで自発的な合金の形態が起こる、上記態様 1 5 に記載の方法。

[態様 1 7]

コンポジット熱電ナノ粒子の形成後にナノコンポジット材料を形成するナノ粒子の融合工程を含み、ナノコンポジット材料が網目構造を含む、上記態様 1 に記載の方法。

[態様 1 8]

前記形成工程が、コア材料ナノ粒子の包含物を含むシェル材料の網目構造を形成しているコンポジット熱電ナノ粒子を焼結することを含む、上記態様 1 に記載の方法。

[態様 1 9]

コア材料の逆ミセル又はミセルを形成する工程；

コア材料の逆ミセル又はミセルにクエン酸ビスマスを加えて、クエン酸ビスマスが中に分散している逆ミセル又はミセルを形成する工程；

形成されたミセル又は逆ミセルに、クエン酸ビスマスと合金を形成する還元剤の存在下で、テルル含有化合物を加えて、コア - シェル構造を有するコンポジット熱電ナノ粒子を形成する工程；

コア - シェルナノ粒子を、水酸化アンモニウム、水及びメタノールを含む溶媒混合物中で洗浄する工程、ここで、前記コア - シェル粒子は未凝集のまま残り、かつ、1 ~ 25 ナノメートルの粒子サイズを有する；

を含む、上記態様 1 に記載の方法。

[態様 2 0]

クエン酸ビスマスを加える工程が、コア材料のミセル又は逆ミセルに酒石酸アンチモンカリウムを加えることを含む、上記態様 1 9 に記載の方法。

[態様 2 1]

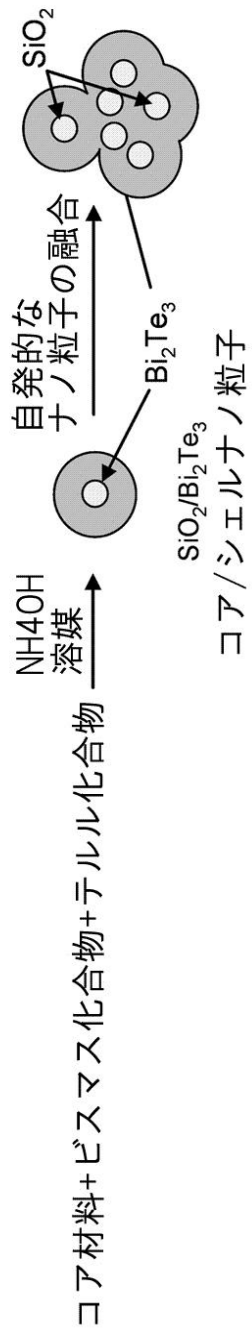
テルル含有化合物を加える工程が、クエン酸ビスマスを加える工程において形成されたミセル又は逆ミセルにセレンを加えることを含む、上記態様 1 9 に記載の方法。

10

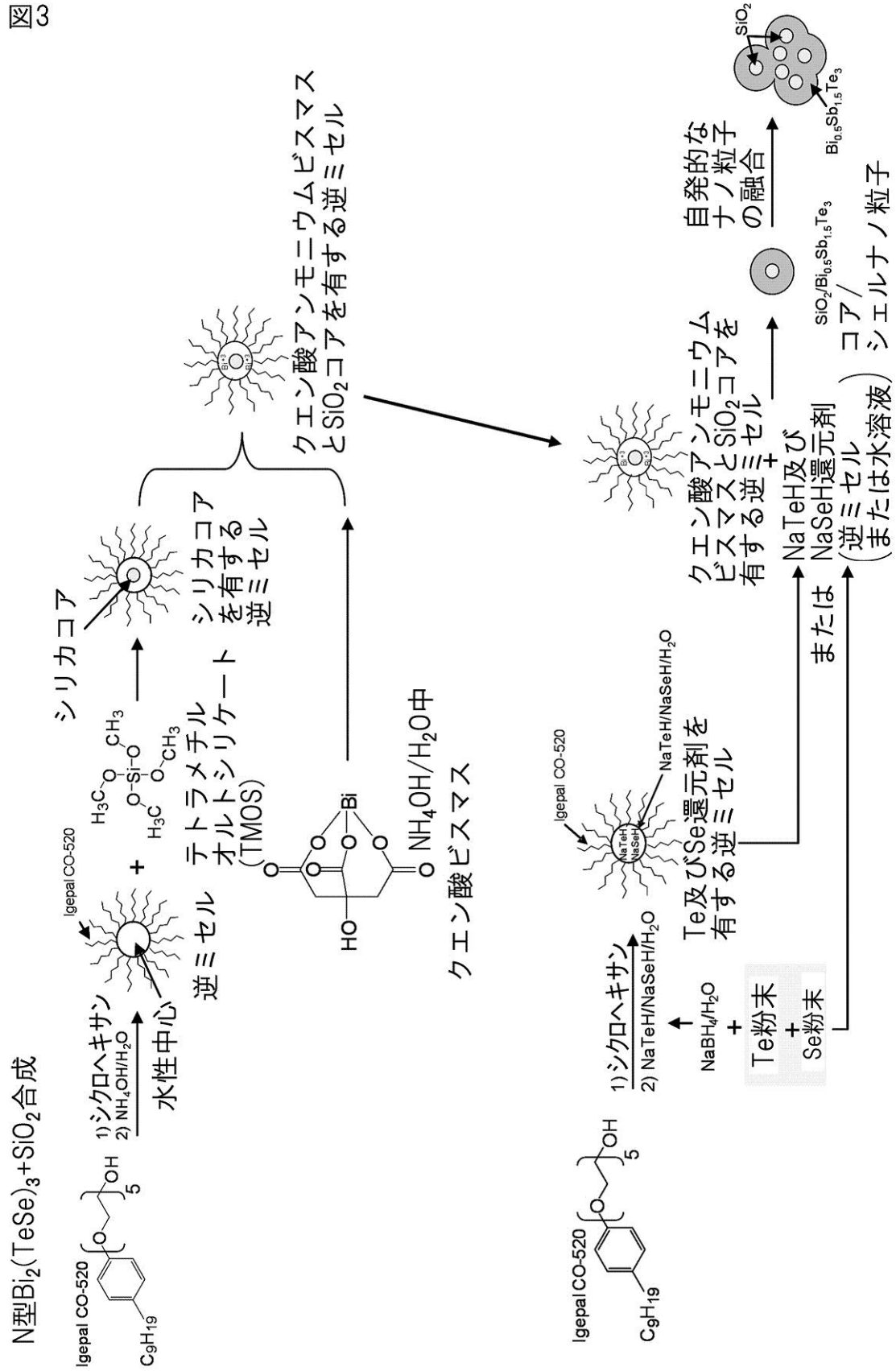
20

【図1】

図1

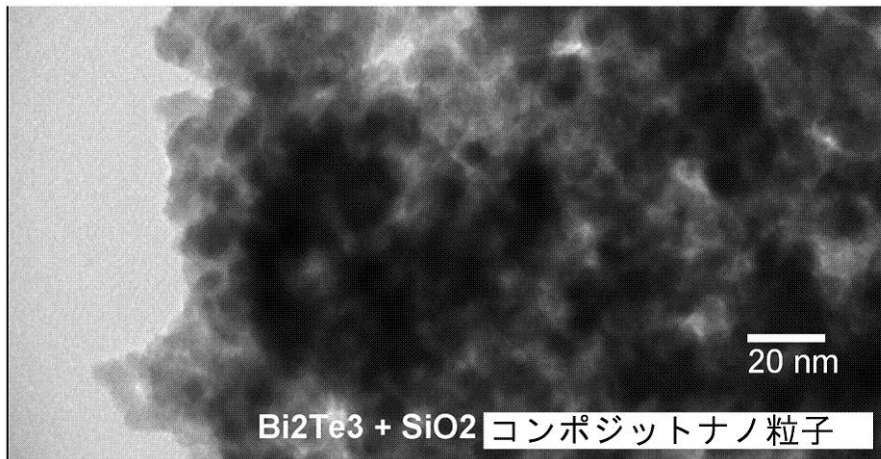


【図3】

N型 $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3 + \text{SiO}_2$ 合成

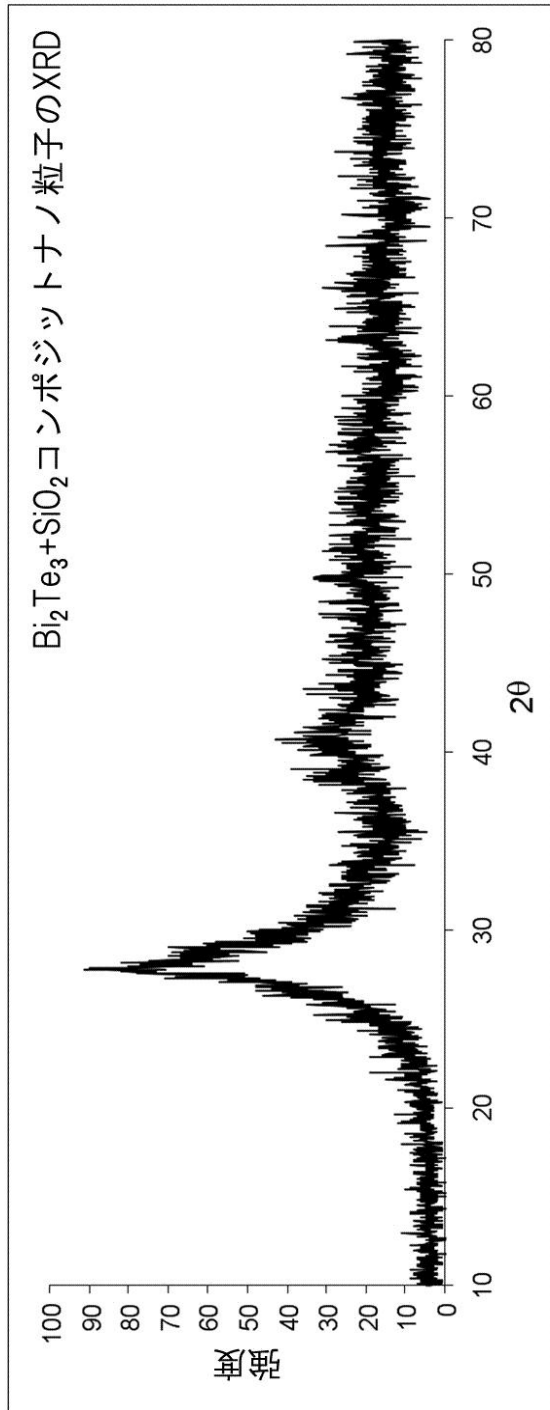
【図4】

図4



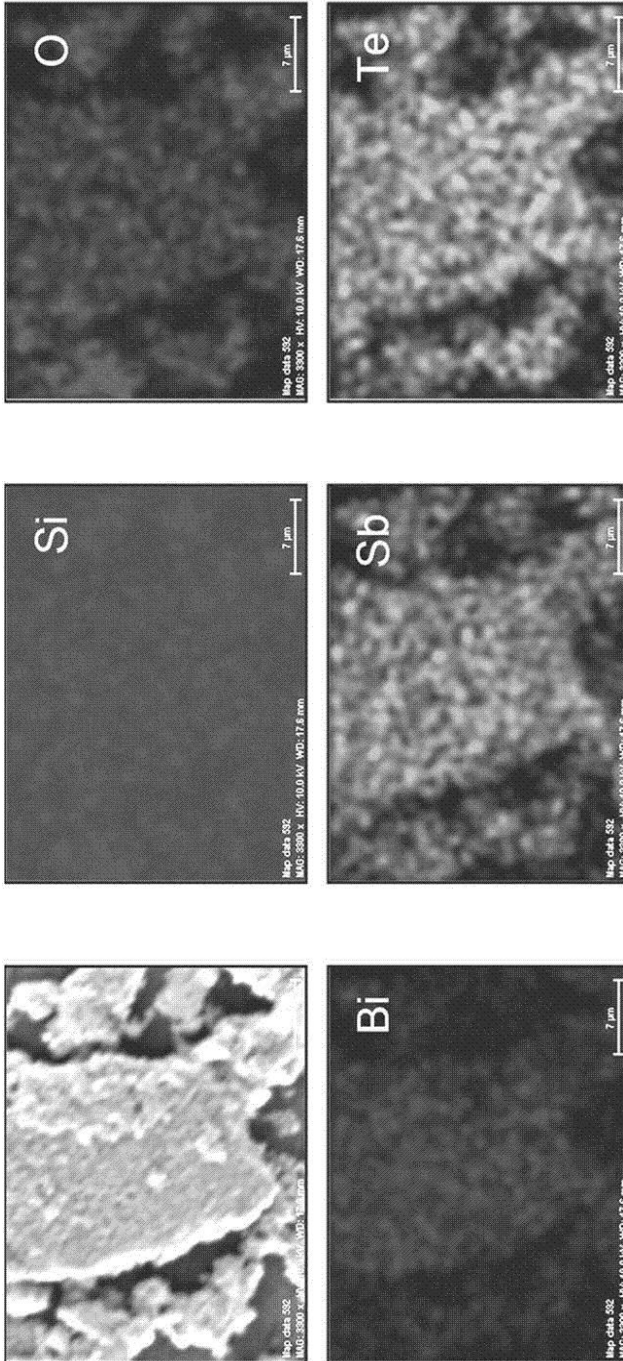
【図5】

図5



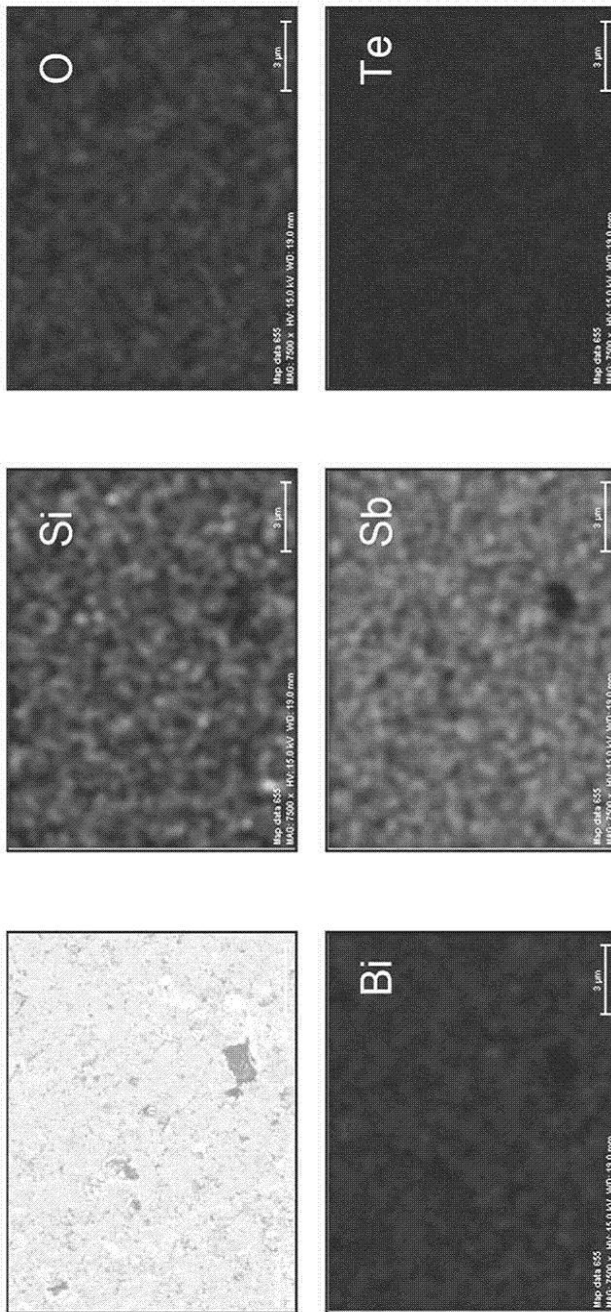
【図6】

図6



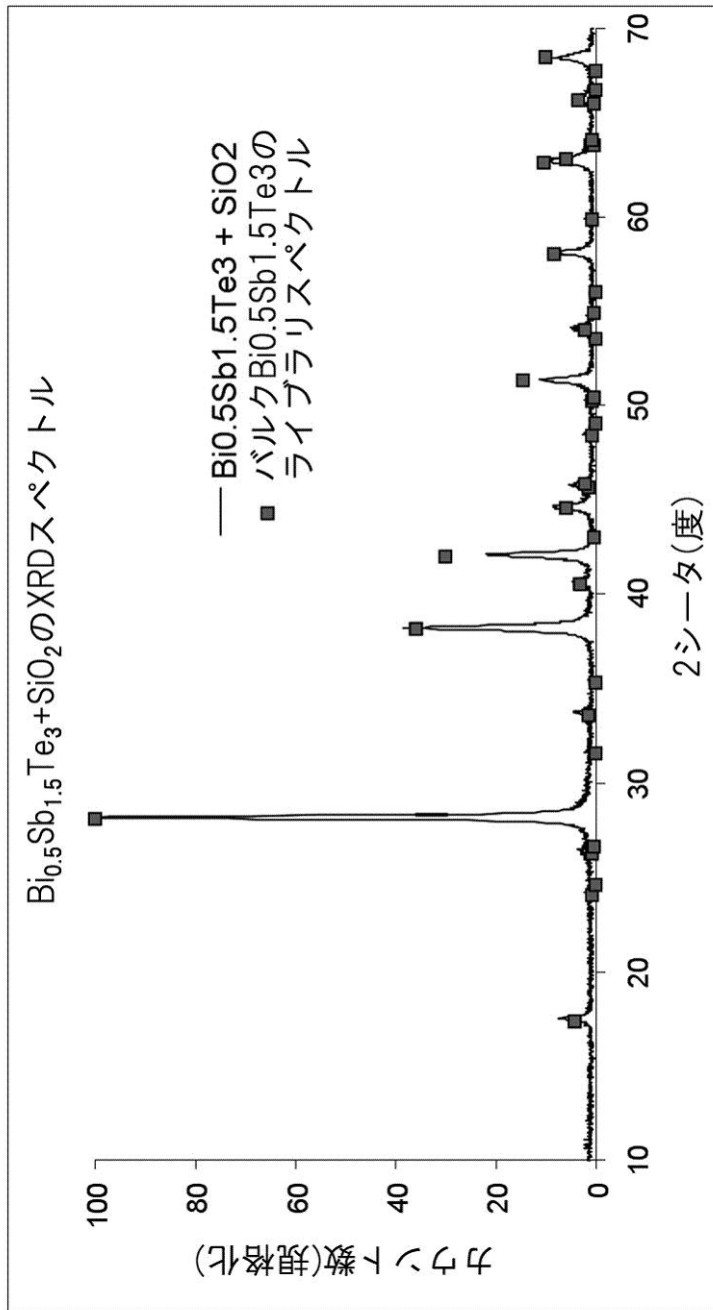
【図7】

図7



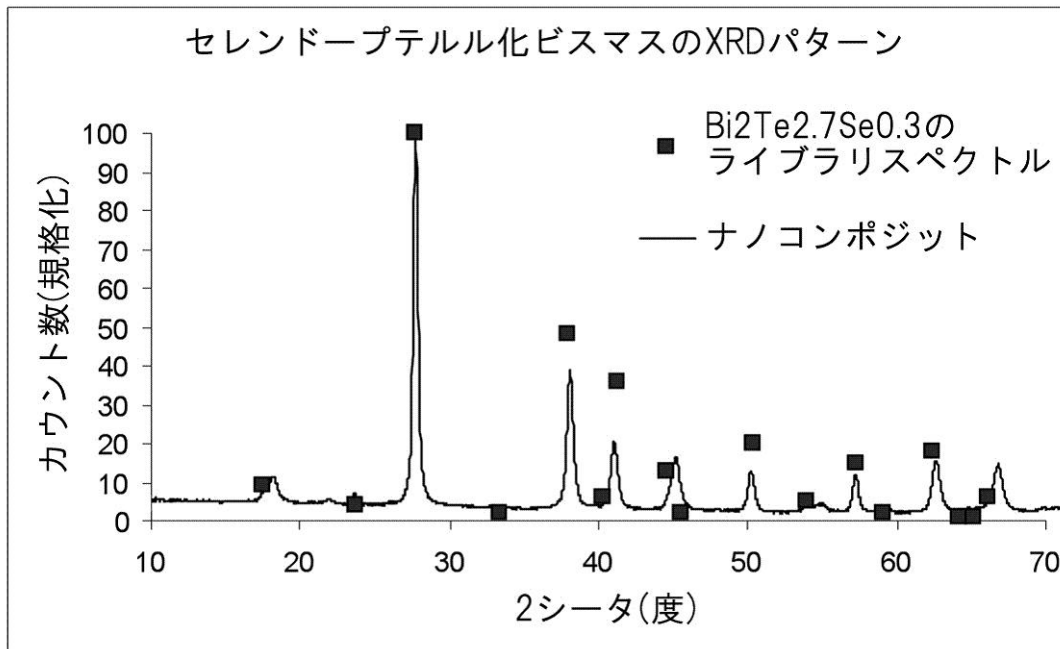
【図 8】

図 8



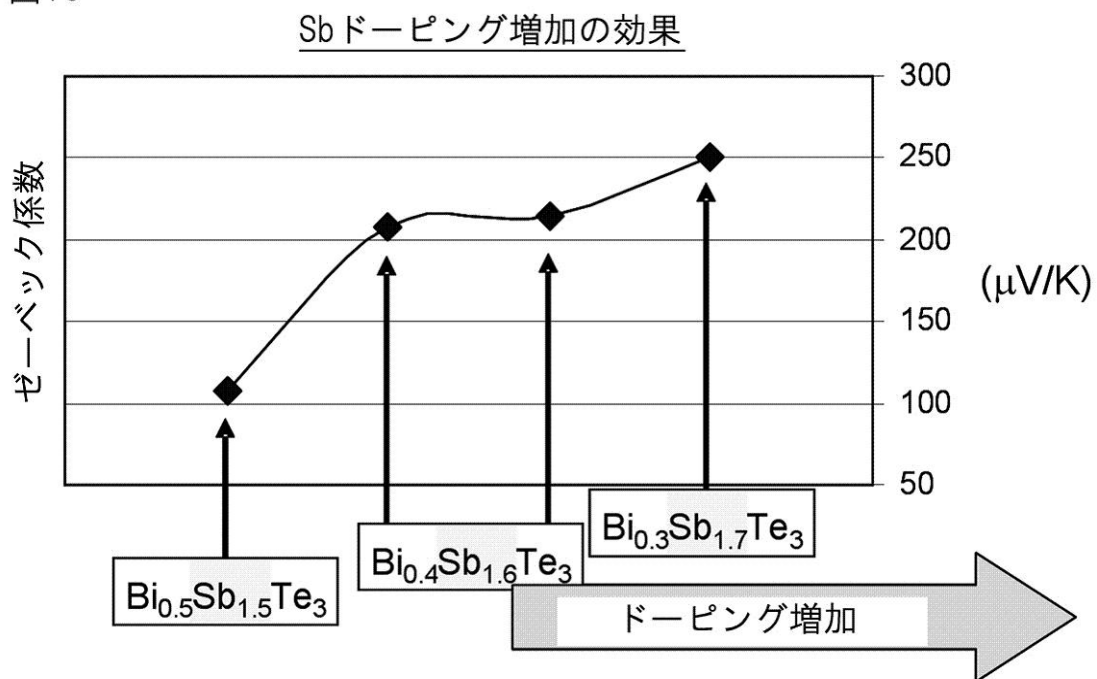
【図9】

図9



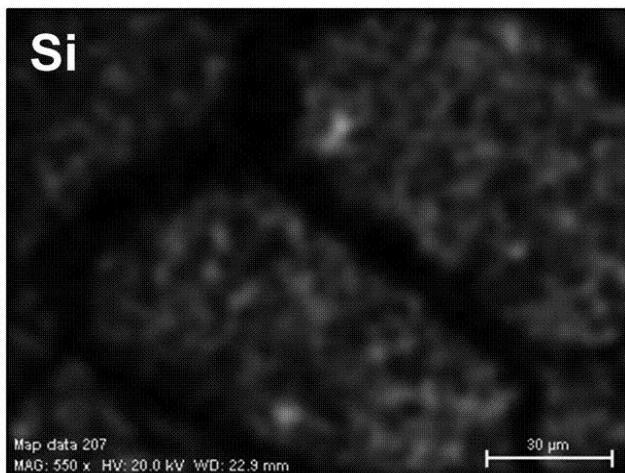
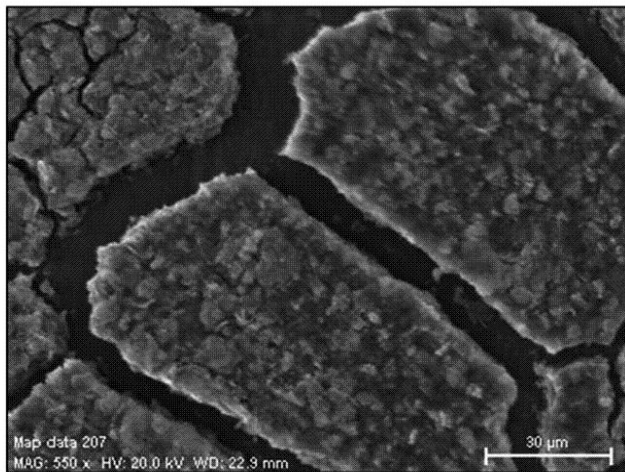
【図10】

図10



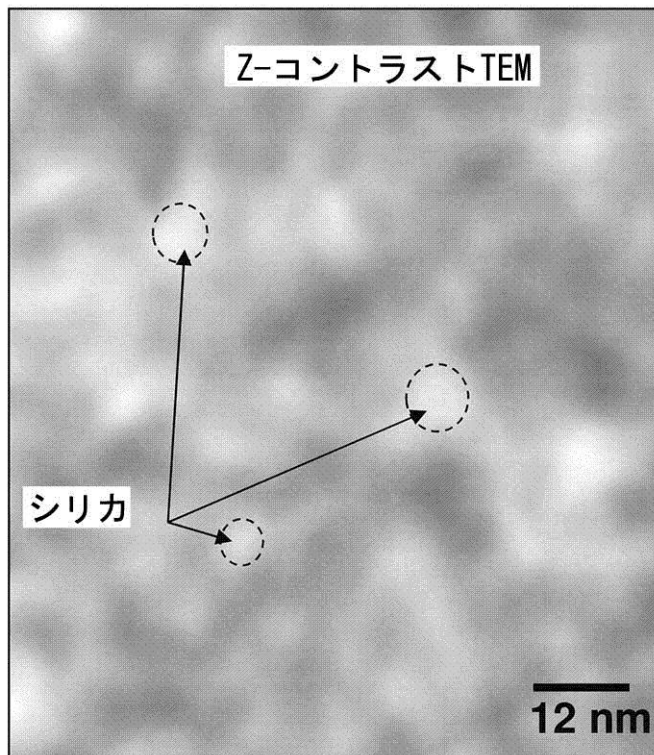
【図 11】

図11



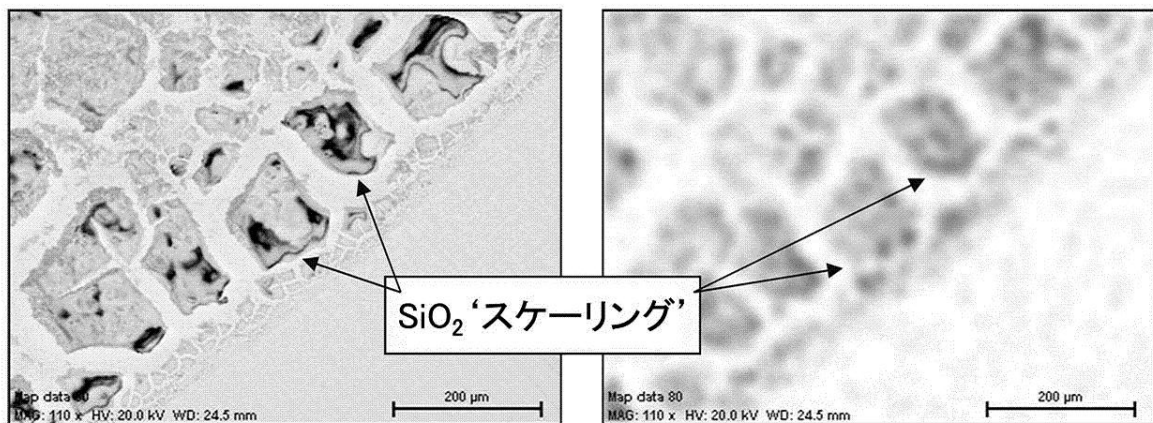
【図 12】

図12



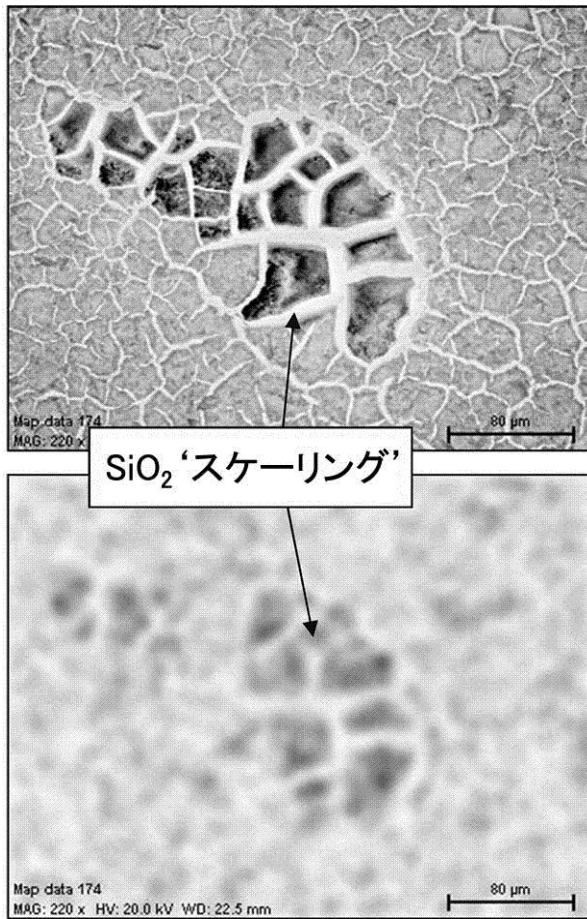
【図 13】

図13



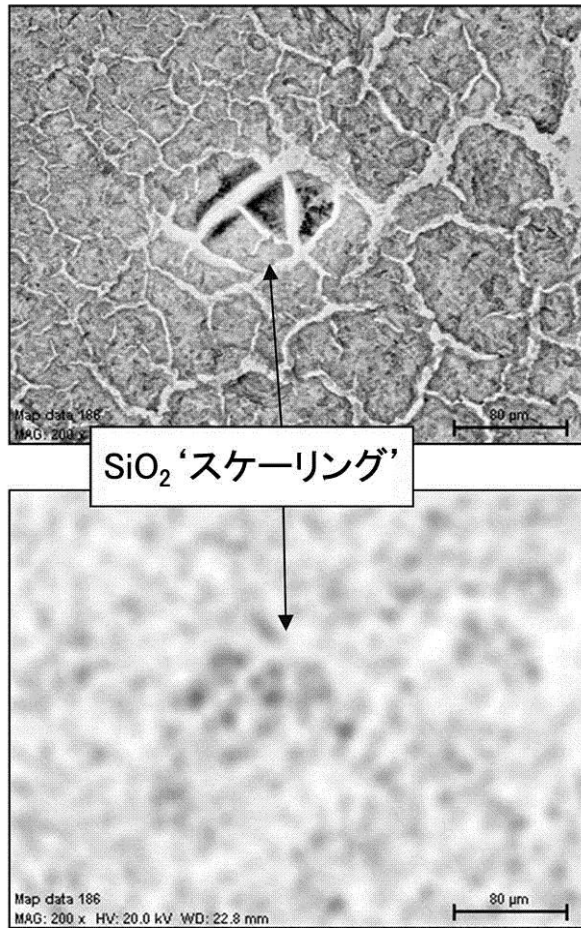
【図 14】

図14



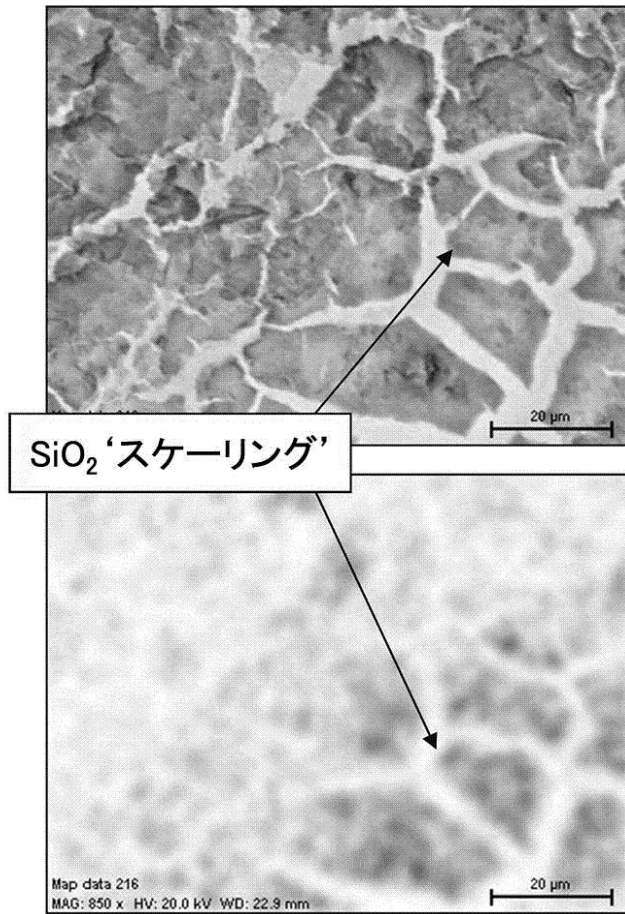
【図15】

図15



【図16】

図16



フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 マイケル ボール ロウ

アメリカ合衆国, ミシガン 48169, ピンクニー, ノールウッド ストリート 155

審査官 安田 雅彦

(56)参考文献 国際公開第2010/099146(WO, A1)

特開2007-191789(JP, A)

特開2008-111187(JP, A)

特開2004-244281(JP, A)

特開2010-199276(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/00-34

H01L 37/00-04