

(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2011-29307

(P2011-29307A)

(43) 公開日 平成23年2月10日 (2011.2.10)

|                      |                  |               |   |             |
|----------------------|------------------|---------------|---|-------------|
| (51) Int.Cl.         |                  | F I           |   | テーマコード (参考) |
| <b>H O 1 L 35/22</b> | <b>(2006.01)</b> | H O 1 L 35/22 |   |             |
| <b>C O 1 B 35/04</b> | <b>(2006.01)</b> | C O 1 B 35/04 | D |             |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

|           |                              |          |                     |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-171907 (P2009-171907) | (71) 出願人 | 301023238           |
| (22) 出願日  | 平成21年7月23日 (2009.7.23)       |          | 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番地1    |
|           |                              | (72) 発明者 | 森 孝雄                |
|           |                              |          | 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 |
|           |                              |          | 行政法人物質・材料研究機構内      |
|           |                              | (72) 発明者 | 西村 聡之               |
|           |                              |          | 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 |
|           |                              |          | 行政法人物質・材料研究機構内      |
|           |                              | (72) 発明者 | 穴戸 統悦               |
|           |                              |          | 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  |
|           |                              |          | 国立大学法人東北大学内         |
|           |                              | (72) 発明者 | 野村 明子               |
|           |                              |          | 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  |
|           |                              |          | 国立大学法人東北大学内         |

(54) 【発明の名称】 熱電素子

(57) 【要約】

【課題】本発明は、従来にはない高い熱電能指数を有する熱電素子を提供することを目的とする。

【解決手段】上記課題を解決するために、熱電素子は、結晶生成時に添加された亜鉛を反応時に加熱除去されてなる重希土類元素多ホウ化結晶からなり、重希土類多ホウ化物にニッケルが固溶されてなることを特徴とする手段を採用した。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

重希土類元素多ホウ化物よりなる熱電素子であって、結晶組成を構成する原料に添加された亜鉛が、生成時の加熱により除去されてなる重希土類元素多ホウ化結晶からなることを特徴とする熱電素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

本発明は、イットリウム等の重希土類多ホウ化物よりなる熱電素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

特許文献 2 に示すように、従来、熱電素子については、現代社会で効率的にエネルギーを使用するために盛んな材料研究が行われており、信頼性の高い静かな冷却装置や発電機に使用するための大きな需要が築かれた。

一方で、多ホウ化物は、特徴として、高融点を有し、高温においても熱的、化学的に極めて安定であるという劣悪環境下での魅力的な特性を有し、低熱伝導率であり、高温でもその熱電性能が鋭く上昇するものが発見された（特許文献 1、2）。しかし応用に供するためにより高い性能が必要というのが現状であった。

20

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

本発明は、このような実情に鑑み、従来にはない高い熱電能指数を有する熱電素子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】

## 【0004】

発明 1 の熱電素子は、結晶組成を構成する原料に添加された亜鉛が、生成時の加熱により完全に除去されてなる重希土類元素多ホウ化結晶からなることを特徴とする。

## 【発明の効果】

30

## 【0005】

発明 1 は、全温度域で従来にはない高い性能を発揮しえるにいたった。

本発明の特徴を結晶構造的に明確にはできないが、下記実施例にて明らかにしたように、従来の同様な組成のものとは異なった結晶構造を有しているものである。

また、その生成過程、特に、亜鉛が生成過程でどのような経緯で除去されるのかを具体的に明らかにできない。しかし、従来周知の生成過程を考慮すると、亜鉛は、他の原料とともに一端溶融して混合され、それが、その後の加熱継続により蒸発して除去されたものとするのが、適切と考える。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0006】

40

【図 1】実験番号 2、8 のパワーファクター値を示すグラフ。

【図 2】実験番号 8 の結晶を示す SEM 像。

【図 3】実験番号 2 の結晶を示す SEM 像。

【図 4】実験番号 2、8 の結晶の電気抵抗の特性を示すグラフ。

【図 5】実験番号 2、8 のゼーベック係数を示すグラフ。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0007】

イットリウム Y と重希土類元素（Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu）が同様に 3 価を取るので、類似した電気的性質を示すことより、実施例のイットリウム Y を重希土類元素（Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu）に置換しても同様

50

な作用効果を発揮させ得ることは、特許文献 1 から容易に類推できる。

結晶作製の原料に対して添加された亜鉛が、生成時の加熱により完全に除去されることで、当該結晶がどのように変化したのかを現時点では充分明快に分析することはできていない。

なお、亜鉛が生成時の加熱によりどのような経緯により除去されているかについてを明らかにする事実を明確にはできないが、従来周知の生成過程を考慮すると、亜鉛は、他の原料と中に一端溶解し、それがその後の加熱継続により蒸発して除去されたものとするのが、適切と考える。

この場合の亜鉛の添加量の上限は、7 (A t o m i c %) 以下、好ましくは、6 (A t o m i c %) 以下、より好ましくは 5 (A t o m i c %) 以下、またその下限は、1 (A t o m i c %) 以上、好ましくは、2 (A t o m i c %) 以上、より好ましくは 3 (A t o m i c %) 以上とするのが望ましい。

前記上限を超えると亜鉛の蒸発量が大きくなりすぎてしまうために試料の合成自体に支障をきたし始める。

また、下限未満であると亜鉛添加による結晶性の変化の効果が大きく認められない。

なお、以下の実施例では、添加された亜鉛が結晶中に存在しないことを確認している。

図 2、図 3 を比較すると以下の理由で、結晶性に以下のような変化が生じているものと思われる。

従来よりこの重希土類多ホウ化物の結晶にはマイクロクラックやケイ素の偏析などが認められ、結晶性があまり高くないという問題があった（非特許文献 1）。図 2 の S E M 写真がそれを如実に示している。つまり、結晶の中に不純物あるいは分相に由来すると思われる母体とは異なる領域が見える。それに比べて亜鉛が介在し、それが加熱除去された図 3 の結晶では、組織面においてより一様であり、尚かつ光沢を呈していることが観測される。Z n の介在が母体結晶の形成に際し、化学組成面での純化、結晶配向性の向上、マイクロクラックの存在量の低減に好ましい影響を与えていることが推量される。

図 4 に Z n の介在の有無で比較した電気抵抗の特性を記す。Z n を介在させた方の重希土類元素多ホウ化物結晶の抵抗が全温度域で大きく減少していることが観測される。これは化学組成面での純化、結晶配向性の向上、マイクロクラックの存在量の低減が影響したためであると考えられる。すなわち、結晶から不純物元素が除かれ、結晶の原子整列の度合いが向上し、更に電気伝導パスを寸断するマイクロクラックの存在量が低減したため考えられる。一方で図 5 にゼーベック係数の比較を示す。通常は、抵抗の大きな減少があるとゼーベック効果の大きな減少につながる。しかし、抵抗の方が最高温度では 5 0 0 % 以上の変化を示しているのに、ゼーベック係数の方は 2 0 % 程度の減少に留まっている。その理由として、ゼーベック係数は結晶性にあまり大きく依存しないため、結果的に Z n の介在によって重希土類元素多ホウ化物結晶の熱電パワーファクターの大きな上昇を得ることができた。

また、Z T（熱電能指数）は、パワーファクターを熱伝導率で割った量である。熱伝導率が低下することは熱電性能に有利に働く。

重希土類多ホウ化物はそもそも本質的に低熱伝導率を示す系であるのが特徴である。ケイ素などが熱伝導率が比較的高いことを鑑みると、当発明における結晶性の向上による大きな熱伝導率の上昇がないことが予想される。また、抵抗の低下による熱伝導率の上昇は W i e d e m a n n - F r a n z 則によりこの大きさの抵抗ではそれほど大きく貢献しないことが予想される。これにより、パワーファクター値 ( $10^{-5} \text{ V}^2 / \text{K}^2 \Omega \text{ m}$ ) と同等に、いわゆる Z T（熱電能指数）が上昇することが期待される。

#### 【実施例 1】

#### 【0008】

本実施例は、亜鉛を添加した場合を示す。

まず、表 1、2 に示す結晶を得るために、Y B<sub>4</sub> とホウ素 B の粉そして S i 粉末を表 1 の原材料表に示す割合となるように混合して、アーク炉などを用いて加熱して反応させる。（なお、Y B<sub>4</sub> ではなくて、Y 金属、または他の Y B<sub>n</sub> から出発してももちろん良い）

。次に、この原料結晶に固溶する元素（X）を添加し、良く混合して、アーク炉などを用いて溶融する。

（なお、２段階ではなくて、固溶させようとする元素（X）を最初から添加して一段階の反応で合成を行う方法も同様に可能である）。

なお、上記の反応方法をとおして、アーク炉でなくとも、電気炉そのほかの加熱炉で十分加熱できる方法で合成しても良い。

このようにして得られた結晶成分を分析すると、実験番号２ではZnは消滅していた。一方、他の元素の添加の場合には、これらを含有了結晶体を得ることができた。その詳細を表１に示す。

なお実験番号８については、最初から元素を添加せず、結晶組成の面で、実験番号２と同じものを生成させた例である。

本発明の実施例は実験番号２に相当し、その他は参考例である。

【表１】

| 実験<br>No. | 結晶名   | 原材料(Atomic%) |    |   |       | 結晶組成(Atomic%) |      |      |      |
|-----------|-------|--------------|----|---|-------|---------------|------|------|------|
|           |       | B            | Si | Y | (X)   | B             | Si   | Y    | (X)  |
| 1         | TM190 | 88           | 6  | 2 | 4(Cu) | 86.07         | 7.15 | 2.13 | 4.65 |
| 2         | TM191 | 88           | 6  | 2 | 4(Zn) | 91.73         | 6    | 2.27 | --   |
| 3         | TM193 | 88           | 6  | 2 | 4(Fe) | 87.61         | 6.23 | 2.13 | 4.02 |
| 4         | TM194 | 88           | 6  | 2 | 4(Rh) | 87.43         | 6.78 | 2.16 | 3.63 |
| 5         | TM195 | 88           | 6  | 2 | 4(Ti) | 88.91         | 5.26 | 2.14 | 3.68 |
| 6         | TM196 | 88           | 6  | 2 | 4(Mo) | 86.12         | 6.34 | 1.94 | 5.59 |
| 7         | TM197 | 88           | 6  | 2 | 4(Mn) | 88.33         | 5.61 | 2.2  | 3.86 |
| 8         | TM205 | 88           | 6  | 2 | --    | 89.92         | 7.82 | 2.26 | --   |

添加量：中間結晶 に対する（X）元素の添加量

【表２】

| 実験<br>No. | 結晶名   | composition         | 参考写真 |
|-----------|-------|---------------------|------|
| 1         | TM190 | YB40.41Si3.35Cu2.18 |      |
| 2         | TM191 | YB40.4Si2.64        | 図４   |
| 3         | TM193 | YB41.13Si2.92Fe1.55 |      |
| 4         | TM194 | YB40.47Si3.14Rh1.68 |      |
| 5         | TM195 | YB41.54Si2.55Ti1.71 |      |
| 6         | TM196 | YB44.39Si3.27Mo2.88 |      |
| 7         | TM197 | YB40.15Si2.55Mn1.75 |      |
| 8         | TM205 | YB39.78Si3.46       | 図３   |

【実施例２】

【０００９】

前記実施例１の各結晶についてのパワーファクター値を測定したので以下の表３に示す。

。

【表 3】

| 実験<br>No. | パワーファクター値 ( $10^{-5} \text{V}^2/\text{K}^2 \Omega \text{m}$ ) |        |       |       |       |       |        |
|-----------|---------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
|           | 330K                                                          | 380 K  | 480 K | 580 K | 680 K | 880 K | 1040 K |
| 1         | 0.085                                                         | 0.147  | 0.224 | 0.436 | 0.649 | 2.081 | 3.801  |
| 2         | 1.232                                                         | 1.372  | 1.781 | 2.362 | 3.134 | 5.282 | 7.679  |
| 3         | 0.077                                                         | 0.107  | 0.232 | 0.463 | 0.705 | 1.61  | 3.92   |
| 4         | 0.071                                                         | 0.074  | 0.078 | 0.04  | 0.006 | 0.055 | 1.32   |
| 5         | 0.411                                                         | 4.3e-5 | 0.266 | 0.031 | 0.024 | 0.236 | 0.544  |
| 6         | 0.083                                                         | 0.039  | 0.032 | 0.032 | 0.002 | 0.036 | 0.535  |
| 7         | 0.332                                                         | 0.720  | 0.841 | 0.981 | 1.68  | 2.88  | 4.57   |
| 8         | 0.299                                                         | 0.433  | 0.615 | 1.02  | 1.57  | 3.39  | 5.76   |

【産業上の利用可能性】

【0010】

日本の一次供給エネルギーの約 3 / 4 が熱エネルギーのまま廃棄されている現状において、熱電発電素子は熱エネルギーを回収して有用な電気エネルギーに直接変換できる唯一の固体素子として注目される。本発明の関わる高温域では特に大きな熱エネルギーが廃棄されており、本発明の材料は、例えば、火力発電所、原子力発電所、焼却施設、工場などにおける高温排熱の熱電発電用途に使用できると期待される。また、熱電発電素子はその信頼性から宇宙で R T G 発電のために、実際に N A S A の火星探査機に搭載されて主要電力源として使用されている。この場合は核燃料の燃焼を熱源とするので、高温熱電材料が不可欠であり、本発明材料は有望である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献 1】特許第 4081547 号

【特許文献 2】特許第 2810980 号

【非特許文献】

【0012】

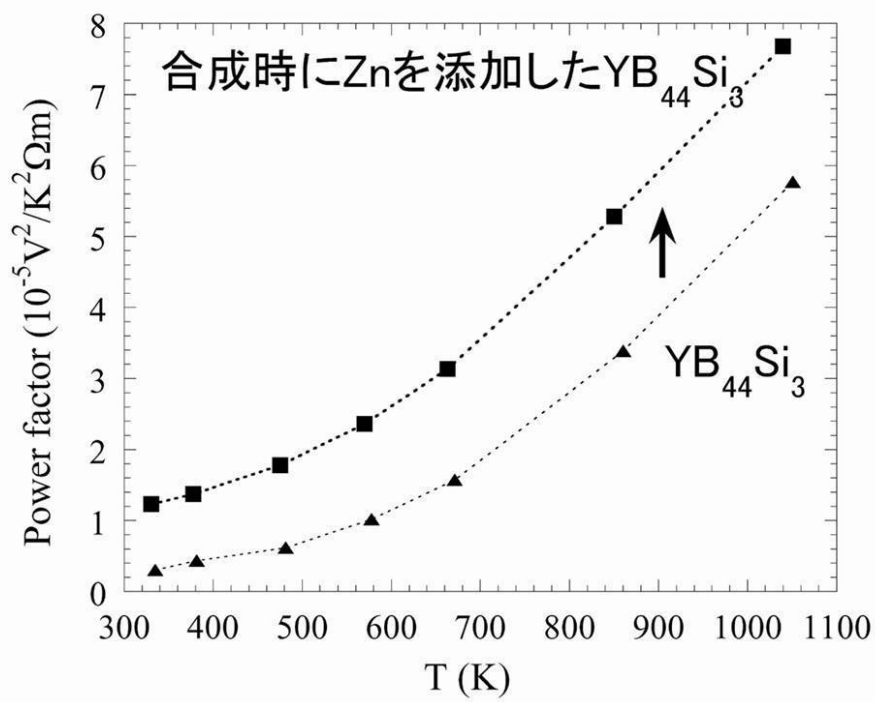
【非特許文献 1】Z. Kristallogr. 221 (2006) 464-471 / DOI 10.1524/zkri.2006.221.5-7.464

10

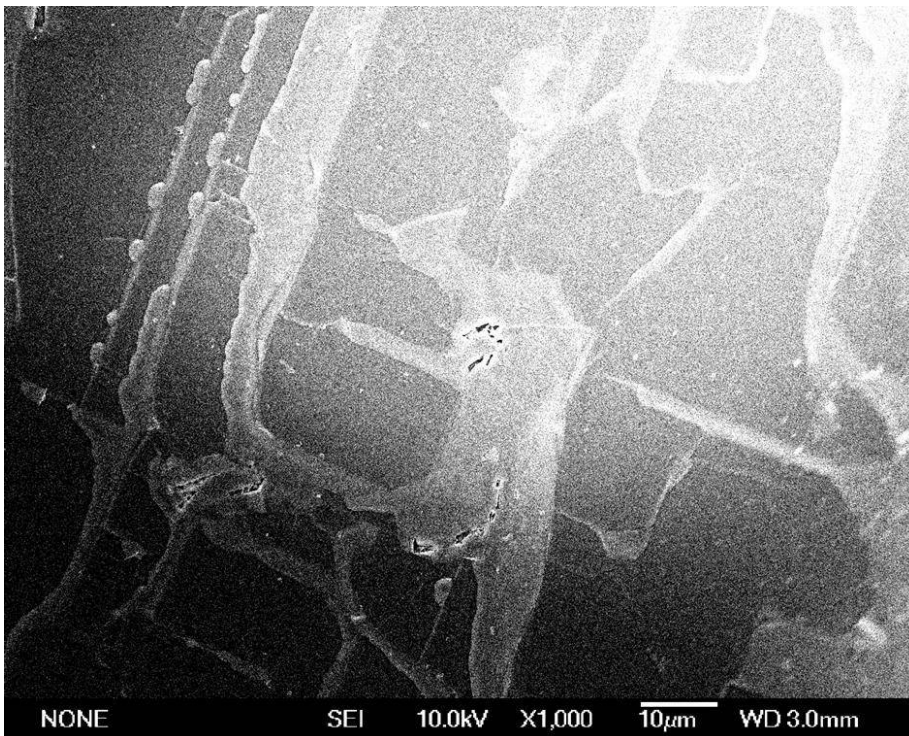
20

30

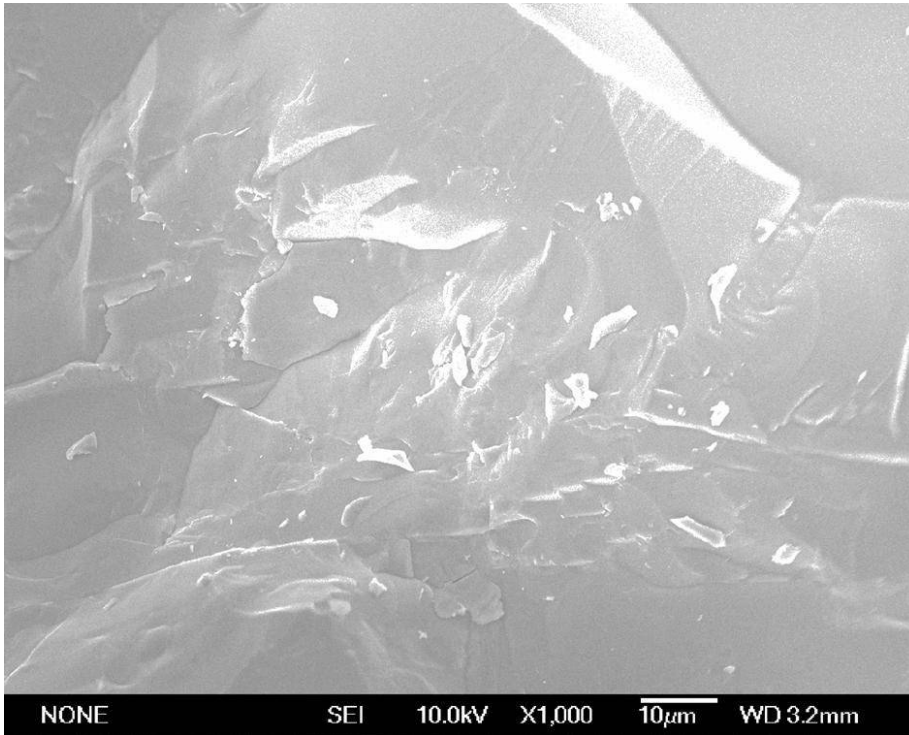
【図 1】



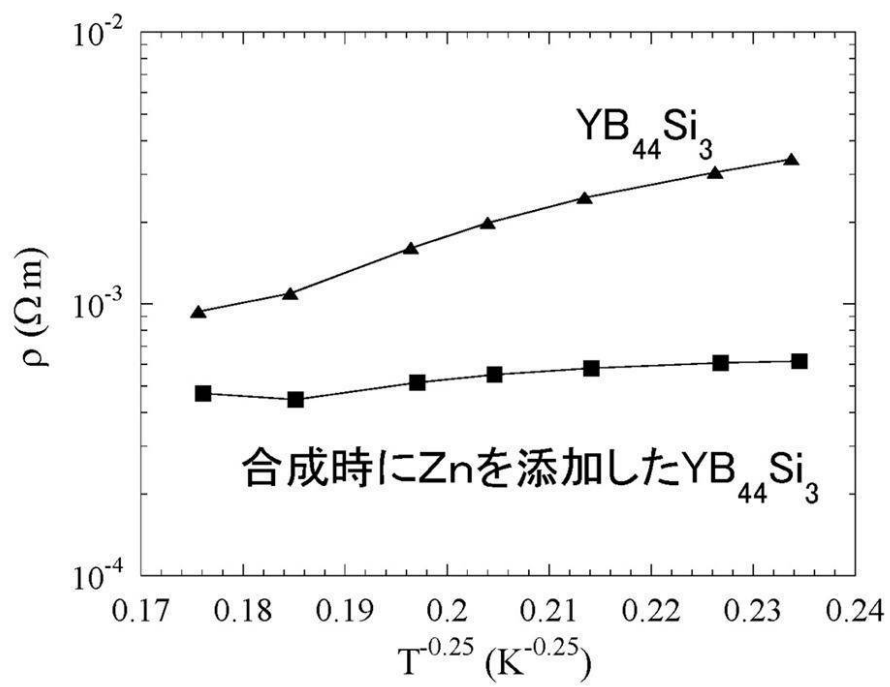
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

