

(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2009-302332

(P2009-302332A)

(43) 公開日 平成21年12月24日(2009.12.24)

| (51) Int.Cl.           | F I          | テーマコード (参考) |
|------------------------|--------------|-------------|
| HO 1 L 35/08 (2006.01) | HO 1 L 35/08 |             |
| HO 1 L 35/32 (2006.01) | HO 1 L 35/32 |             |
| HO 2 N 11/00 (2006.01) | HO 2 N 11/00 | A           |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

|           |                              |          |                  |
|-----------|------------------------------|----------|------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-155650 (P2008-155650) | (71) 出願人 | 598098526        |
| (22) 出願日  | 平成20年6月13日 (2008.6.13)       |          | アルゼ株式会社          |
|           |                              |          | 東京都江東区有明3丁目1番地25 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100106002        |
|           |                              |          | 弁理士 正林 真之        |
|           |                              | (72) 発明者 | ▲高▼橋 恒           |
|           |                              |          | 東京都江東区有明3丁目1番地25 |

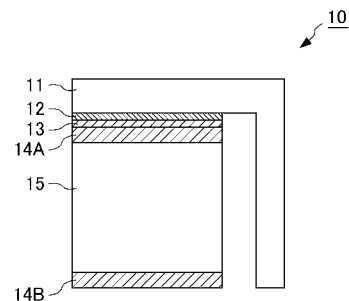
(54) 【発明の名称】 熱電変換素子及び熱電変換素子用導電性部材

(57) 【要約】

【課題】 高温条件下であっても、電気伝導率及び熱伝導率が低下することがない安価な熱電変換素子を提供する。

【解決手段】 焼結体セル15と、この焼結体セル15の一方の面として規定される加熱面とこの加熱面の反対側の面として規定される冷却面とに取り付けられる一対の電極14と、からなる単素子と、前記電極14とは異なる他の電極と電気的に接続するための導電性部材11と、を備え、金及び白金のうち少なくとも一方の金属からなる金属層12を有し、この金属層12を介して前記単素子の電極14と前記導電性部材11とが電気的に接続されることを特徴とする熱電変換素子10を提供する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

焼結体セルと、この焼結体セルの一方の面として規定される加熱面とこの加熱面の反対側の面として規定される冷却面とに取り付けられる一対の電極と、からなる単素子と、前記電極とは異なる他の電極と電気的に接続するための導電性部材と、を備え、金及び白金のうち少なくとも一方の金属からなる金属層を有し、この金属層を介して前記単素子の電極と前記導電性部材とが電気的に接続されることを特徴とする熱電変換素子。

**【請求項 2】**

前記導電性部材が、ニッケル金属からなることを特徴とする請求項 1 記載の熱電変換素子。 10

**【請求項 3】**

前記単素子の電極と前記金属層との間に配設され、且つ金属の微粒子が分散された導電性ペーストを焼成してなる導電層をさらに有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱電変換素子。

**【請求項 4】**

前記金属の微粒子には、Au の微粒子及び Ag の微粒子のうち少なくとも一方が含まれることを特徴とする請求項 3 記載の熱電変換素子。

**【請求項 5】**

前記焼結体セルが、複合金属酸化物の焼結体からなることを特徴とする請求項 1 から 4 10  
いずれか記載の熱電変換素子。

**【請求項 6】**

前記複合金属酸化物が、アルカリ土類金属、希土類金属、及びマンガン含有することを特徴とする請求項 5 記載の熱電変換素子。

**【請求項 7】**

請求項 1 から 6 いずれか記載の熱電変換素子の製造に用いられる熱電変換素子用導電性部材であって、

ニッケル金属からなり、且つ金及び白金のうち少なくとも一方の金属からなる金属層を有することを特徴とする熱電変換素子用導電性部材。

**【発明の詳細な説明】** 30**【技術分野】****【0001】**

本発明は、熱電変換素子に関し、特に、優れた電気伝導率及び熱伝導率を有する熱電変換素子、及びこの熱電変換素子の製造に用いられる熱電変換素子用導電性部材に関する。

**【背景技術】****【0002】**

熱電変換とは、ゼーベック効果やペルチェ効果を利用し、熱エネルギーと電気エネルギーとを相互に変換することをいう。この熱電変換を利用すれば、ゼーベック効果を用いて熱流から電力を取り出すことができ、またペルチェ効果を用いて材料に電流を流すことで吸熱し、冷却現象を起こすことができる。このような熱電変換は、直接変換であることから、エネルギー変換の際に余分な老廃物を排出せず、廃熱を有効利用できる。また、モータやタービンのような可動装置が不要であるため、設備点検等が不要であると言った様々な特長を有しており、エネルギーの高効率利用技術として注目されている。 40

**【0003】**

熱電変換には、通常、熱電変換素子と呼ばれる金属や半導体の素子が用いられている。これら熱電変換素子の性能（例えば、変換効率）は、熱電変換素子の形状や材質に依存することから、性能を向上させるために様々な検討が行われている。

**【0004】**

例えば、熱電変換モジュールに使用される熱電変換素子として、p 型半導体と n 型半導体とを交互に多数、直列に接続して構成されたものが提案されている（例えば、特許文献 50

1 参照)。これら熱電変換素子の材料としては、一般的にBi-Te系やSi-Ge系等の半導体を用いられている。そして、Bi-Te系等の半導体は、室温近傍及び300~500の中温域で優れた熱電特性を示すとされている。

#### 【0005】

しかしながら、Bi-Te系等の半導体は、高温域での耐熱性（高温安定性）が低く、高温域での使用は困難である。また、Bi-Te系等の半導体は、高価で有毒な稀少元素（例えば、Te、Ge等）を含むため、製造コストが高く、環境負荷が大きいといった問題を有する。

#### 【0006】

そこで、本発明者は、高価で有毒な稀少元素を含むBi-Te系等の半導体の使用を回避して低コスト化を実現すべく、単一材熱電変換素子とリード線とで構成される単一材熱電変換素子モジュールを先に提案している（例えば、特許文献2参照）。この熱電変換素子モジュールは、同一素材の単素子を複数個、基板上で相互に接続することにより形成され、単素子の一方の面として規定される加熱面とこの加熱面の反対側の面として規定される冷却面との間に生じる温度差により発電する。単素子の加熱面と冷却面には、銀ペーストを焼成してなる一对の電極が形成されており、隣接する加熱面側の電極と冷却面側の電極とをリード線等の導電性部材で電氣的に接続した構成が採用されている。

【特許文献1】特開平1-179376号公報

【特許文献2】国際公開第05/124881号パンフレット

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

しかしながら、上記特許文献2記載の熱電変換素子モジュールにおいて、導電性部材として安価なニッケル金属等を用いた場合には、高温条件下で電気伝導率や熱伝導率が低下するという問題があった。電気伝導率及び熱伝導率の低下は、熱電変換素子の熱電変換効率に大きく影響を及ぼすことから、解決すべき重要課題である。

#### 【0008】

本発明は、上記のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温条件下であっても、電気伝導率及び熱伝導率が低下することがない安価な熱電変換素子及びこの熱電変換素子の製造に用いられる熱電変換素子用導電性部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、高温条件下における電気伝導率及び熱伝導率の低下は、電極と導電性部材との界面に生成した金属酸化物による接触抵抗の増加が原因であることを突き止め、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

#### 【0010】

請求項1記載の熱電変換素子は、焼結体セルと、この焼結体セルの一方の面として規定される加熱面とこの加熱面の反対側の面として規定される冷却面とに取り付けられる一对の電極と、からなる単素子と、前記電極とは異なる他の電極と電氣的に接続するための導電性部材と、を備え、金及び白金のうち少なくとも一方の金属からなる金属層を有し、この金属層を介して前記単素子の電極と前記導電性部材とが電氣的に接続されることを特徴とする。

#### 【0011】

請求項1記載の熱電変換素子によれば、金及び白金のうち少なくとも一方の金属からなる金属層を介して、単素子の電極と導電性部材とが電氣的に接続されている。即ち、単素子の電極と導電性部材との間に金属層が介在することにより、導電性部材が空気中の酸素と反応して酸化物を生成する確率を低減できる。このため、ニッケル金属等の安価な金属からなる導電性部材を用いた場合であっても、金属酸化物等の生成を抑制でき、界面における接触抵抗の増加を抑制できる結果、電気伝導率及び熱伝導率の低下を回避できる。

10

20

30

40

50

## 【0012】

請求項2記載の熱電変換素子は、請求項1記載の熱電変換素子において、前記導電性部材が、ニッケル金属からなることを特徴とする。

## 【0013】

上述した通り、本発明の熱電変換素子では、単素子の電極と導電性部材との間に金属層を介在させることにより、導電性部材を構成する金属表面の酸化を抑制できることから、安価な金属からなる導電性部材が好適に用いられる。このため、安価なニッケル金属が好適に用いられる。これにより、高温条件下であっても、電気伝導率及び熱伝導率が低下することがない安価な熱電変換素子を提供できる。

## 【0014】

請求項3記載の熱電変換素子は、請求項1又は2記載の熱電変換素子において、前記単素子の電極と前記金属層との間に配設され、且つ金属の微粒子が分散された導電性ペーストを焼成してなる導電層をさらに有することを特徴とする。

## 【0015】

請求項3記載の熱電変換素子によれば、単素子の電極と金属層との電氣的接続に、導電性ペーストから形成される導電層が用いられる。これにより、電気伝導率及び熱伝導率を低下させることなく、熱電変換素子を形成できる。

## 【0016】

請求項4記載の熱電変換素子は、請求項3記載の熱電変換素子において、前記金属の微粒子には、Auの微粒子及びAgの微粒子のうち少なくとも一方が含まれることを特徴とする。

## 【0017】

請求項4記載の熱電変換素子によれば、導電性ペーストを構成する金属の微粒子として、周期表第11族の元素であるAu、Agの少なくともいずれかの金属を用いることにより、高い電気伝導率及び熱伝導率を有する熱電変換素子が得られる。

## 【0018】

請求項5記載の熱電変換素子は、請求項1から4いずれか記載の熱電変換素子において、前記焼結体セルが、複合金属酸化物の焼結体からなることを特徴とする。

## 【0019】

請求項5記載の熱電変換素子は、焼結体セルとして複合金属酸化物の焼結体を用いることにより、上記請求項1から4に係る発明の作用効果が効果的に得られると共に、耐熱性や力学的強度を向上させることができる。また、複合金属酸化物は安価であることから、より安価な熱電変換素子を提供できる。

## 【0020】

請求項6記載の熱電変換素子は、請求項5記載の熱電変換素子において、前記複合金属酸化物が、アルカリ土類金属、希土類金属、及びマンガン含有することを特徴とする。

## 【0021】

請求項6記載の熱電変換素子は、アルカリ土類金属、希土類金属、及びマンガンを構成元素とする複合金属酸化物を用いることによって、高温での耐熱性をさらに向上させることができる。アルカリ土類金属元素としてはカルシウムを用いることが好ましく、希土類元素としてはイットリウム又はランタンを用いることが好ましい。具体的には、ペロブスカイト型CaMnO<sub>3</sub>系複合酸化物等が例示される。ペロブスカイト型CaMnO<sub>3</sub>系複合酸化物は、一般式Ca<sub>(1-x)</sub>M<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Mはイットリウム又はランタンであり、0.001 ≤ x ≤ 0.05である)で表されるものであることがさらに好ましい。

## 【0022】

請求項7記載の熱電変換素子用導電性部材は、請求項1から6いずれか記載の熱電変換素子の製造に用いられる熱電変換素子用導電性部材であって、ニッケル金属からなり、且つ金及び白金のうち少なくとも一方の金属からなる金属層を有することを特徴とする。

## 【0023】

請求項7記載の熱電変換素子用導電性部材は、ニッケル金属からなり、且つ金及び白金

10

20

30

40

50

のうち少なくとも一方の金属からなる金属層を有する。このため、請求項 1 から 6 いずれか記載の熱電変換素子の製造に好適に用いられ、高温条件下であっても、電気伝導率及び熱伝導率が低下することがない安価な熱電変換素子を提供できる。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、高温条件下であっても、電気伝導率や熱伝導率が低下することがない安価な熱電変換素子を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

< 熱電変換素子 >

本発明の一実施形態に係る熱電変換素子 10 の概略構成図を図 1 に示す。図 1 に示されるように、本実施形態に係る熱電変換素子 10 は、焼結体セル 15 と、この焼結体セル 15 の一方の面として規定される加熱面とこの加熱面の反対側の面として規定される冷却面とに取り付けられる一对の電極 14 A 及び 14 B と、からなる単素子を備えている。また、電極 14 とは異なる他の電極と電氣的に接続するための導電性部材 11 と、金及び白金のうち少なくとも一方の金属からなる金属層 12 と、を備えており、この金属層 12 を介して前記単素子的一对の電極 14 A 及び 14 B と、前記導電性部材 11 とが電氣的に接続されている。

10

【0026】

[ 焼結体セル ]

本実施形態で用いられる焼結体セル 15 は、従来公知の熱電変換材料から形成される。熱電変換材料としては、ビスマス - テルル系化合物、シリカ - ゲルマニウム系化合物、又は複合金属酸化物等からなる焼結体が挙げられる。これらのうち、耐熱性や力学的強度を向上させることが可能な複合金属酸化物の焼結体が好ましく用いられる。また、複合金属酸化物は安価であることから、より安価な熱電変換素子を提供できる。

20

【0027】

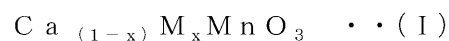
焼結体セル 15 の形状は、熱電変換素子 10 の形状、及び所望の変換効率に合わせて、適宜選択されるが、直方体又は立方体であることが好ましい。例えば、加熱面及び冷却面の面積が 5 ~ 20 mm × 1 ~ 5 mm、高さが 5 ~ 20 mm であることが好ましい。

【0028】

焼結体セル 15 を構成する複合金属酸化物としては、アルカリ土類金属、希土類、及びマンガンを構成元素として含む複合金属酸化物が好ましく用いられる。このような複合金属酸化物によれば、高い耐熱性を有し且つ優れた熱電変換効率を有する熱電変換素子が得られる。中でも、下記一般式 ( I ) で表される複合金属酸化物を用いることがより好ましい。

30

【化 1】



[ 式 ( I ) 中、M はイットリウム及びランタノイドの中から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、x は 0 . 001 ~ 0 . 05 の範囲である。 ]

40

【0029】

上記一般式 ( I ) で表される複合金属酸化物からなる焼結体セル 15 の製造方法の一例について説明する。まず、粉碎ボールを投入した混合ポット内に、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、さらに純水を加え、この混合ポットを振動ボールミルに装着して 1 ~ 5 時間振動させ、混合ポットの内容物を混合する。得られた混合物を濾過、乾燥し、乾燥後の混合物を電気炉において 900 ~ 1100、2 ~ 10 時間で仮焼成する。仮焼成して得られた仮焼成体を振動ミルで粉碎し、粉碎物を濾過、乾燥する。乾燥した後の粉碎物にバインダーを添加し、乾燥した後に分級することにより造粒する。その後、得られた造粒体をプレス機で成型し、得られた成型体を電気炉で 1100 ~ 1300、2 ~ 10 時間本焼成する。これにより、上記一般式 ( I ) で表される  $\text{CaMnO}_3$  系の焼結体セル 1

50

5 が得られる。

【0030】

ここで、上記の製造方法により得られる焼結体セル15のゼーベック係数は、焼結体セル15を2枚の銅板で挟持し、ホットプレートを用いて下方の銅板を加熱することにより上方及び下方の銅板に5の温度差を設け、上方及び下方の銅板に生じた電圧から測定することができる。また、抵抗率は、デジタルボルトメータを用いた4端子法で測定することができる。

【0031】

例えば、上記一般式(I)で表されるCaMnO<sub>3</sub>系の焼結体セル15のゼーベック係数を測定すると、100μV/K以上の高い値が得られる。上記一般式(I)で表される組成において、xが0.001~0.05の範囲内であれば、ゼーベック係数が高く、抵抗率が低い値が得られるため、熱電変換材料として好ましい。

10

【0032】

[電極]

一对の電極14A及び14Bは、焼結体セル15の一方の側の面として規定される加熱面と、反対側の面として規定される冷却面とに各々形成される。一对の電極14A及び14Bとしては特に限定されず、従来公知の電極を用いることができる。焼結体セル15の加熱面及び冷却面の両端にスムーズに温度差が生じるように、例えば、メッキ加工された金属体やメタライズ加工されたセラミック板からなる銅電極を、ハンダ等を用いて焼結体セル15に電氣的に接続することにより形成される。

20

【0033】

好ましくは、一对の電極14A及び14Bは、焼結体セル15の加熱面及び冷却面に、後述するような導電性ペーストを塗布して焼結する方法により形成される。塗布方法は特に限定されず、刷毛、ローラー、スプレーによる塗布方法が挙げられ、スクリーン印刷方法等を適用することもできる。焼結する際の焼成温度は、200~800であることが好ましく、400~600であることがより好ましい。焼成時間は10分~60分であることが好ましく、30分~60分であることがより好ましい。また、焼成は、突沸を回避するために段階的に昇温することが好ましい。このようにして形成された電極の厚さは、1μm~10μmであることが好ましく、2μm~5μmであることがより好ましい。

30

【0034】

上記方法によれば、一对の電極14A及び14Bをより薄く形成することができる。また、従来のようにバインダー等を用いる必要がなくなるため、熱伝導率及び電気伝導率の低下を回避でき、熱電変換効率をより高めることができる。さらには、焼結体セル15と一对の電極14A及び14Bとが一体化されることで、熱電変換素子10の構造を単純化できる。

【0035】

[金属層]

本実施形態に係る熱電変換素子10では、単素子の電極14Aと導電性部材11との間に、金及び白金の少なくとも一方の金属からなる金属層12を備える。即ち、単素子の電極14Aと導電性部材11との間に金属層12を介在させて、単素子の電極14Aと導電性部材11とを電氣的に接続することにより、導電性部材11が空気中の酸素と反応して酸化物を生成する確率を低減できる。このため、ニッケル金属等の安価な金属からなる導電性部材11を用いた場合であっても、金属酸化物等の生成を抑制でき、界面における接触抵抗の増加を抑制できる結果、電気伝導率及び熱伝導率の低下を回避できる。

40

【0036】

金属層12の厚さとしては特に限定されないが、好ましくは50nm~1000nmの範囲内であり、より好ましくは100nm~500nmの範囲内である。金属層12の厚さが100nm以上であれば、導電性部材11の表面における酸化物の生成をより効果的に抑制できるとともに、金属層12を介在させたことによる電気伝導率及び熱伝導率の低

50

下を抑制できる。

【0037】

金属層12の形成方法としては特に限定されず、従来公知の金属薄膜形成法により形成できる。例えば、各種スパッタリング法や真空蒸着法等が挙げられ、これらのうち、マグネトロンスパッタリングが好ましく採用される。金属層12は、例えば本実施形態のように、導電性部材11の表面上に上記方法により形成することができ、金属層12を有する導電性部材11と上記単素子とを、導電性ペーストを用いて接合することにより、熱電変換素子10を得ることができる。

【0038】

上述したように、本実施形態に係る熱電変換素子10は、金属層12を有する導電性部材11と単素子とを導電性ペーストで接合して形成されることから、金属層12と電極14Aとの間に導電層13を備える。

【0039】

導電性ペーストとしては、例えば、(A)金属の微粒子(粉末)70~92質量部、(B)水又は有機溶媒7~15質量部、(C)有機バインダ1~15質量部を含有するものを用いることができる。ここで、(A)金属の微粒子としては高い電気伝導性を示す周期表第11族元素が好ましく、金、銀のうち少なくともいずれかの金属を用いることがより好ましく、銀を用いることがさらに好ましい。微粒子の形状は球状、楕円球状、柱状、鱗片状、繊維状等の種々の形状とすることができる。金属の微粒子の平均粒子径は、1nm~100nmであり、1nm~50nmであることがより好ましく、1nm~10nmであることがさらに好ましい。このような平均粒子径を有する微粒子を用いることによって、より薄い膜を形成できるとともに、より緻密で表面平滑性の高い層を形成できる。また、このようなナノサイズの平均粒子径を有する微粒子の表面エネルギーは、バルク状態の粒子の表面エネルギーと比べて高い値を示す。このため、金属本来の融点よりもはるかに低い温度で焼結形成することが可能となり、製造工程を簡略化できる。

【0040】

また、(B)有機溶媒としては、ジオキサン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサノン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ブチカルビトールアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジアセトンアルコール、テルピネオール、ベンジルアルコール、及びフタル酸ジエチル等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0041】

(C)有機バインダとしては、熱分解性の良いものが好ましく、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、アクリル樹脂、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、ポリビニルブチラル等、ブチラル樹脂誘導体、フェノール変性アルキド樹脂、ひまし油脂肪酸変性アルキド樹脂等のアルキド樹脂等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。このうち、セルロース誘導体を用いることが好ましく、エチルセルロースを用いることがより好ましい。その他必要に応じて、ガラスフリット、分散安定剤、消泡剤、カップリング剤等、他の添加剤を配合することができる。

【0042】

導電性ペーストは、常法に従い上述の(A)~(C)成分を十分に混合した後、さらに、ディスパース、ニーダー、三本ロールミル、ポットミル等により混練処理を行い、その後、減圧脱泡することにより製造することができる。導電性ペーストの粘度は特に限定されず、所望の粘度に適宜調整されて使用される。

【0043】

[導電性部材]

導電性部材11としては特に限定されず、金、銀、銅、アルミニウム等の従来公知の導電性部材が用いられるが、特に、安価であり、高温酸化雰囲気中で比較的安定な導電性部

10

20

30

40

50

材であるニッケルが好ましく用いられる。上述した通り、本実施形態に係る熱電変換素子 10 では、単素子の電極 14 A と導電性部材 11 との間に金属層 12 を介在させることにより、導電性部材 11 の表面の酸化を抑制できることから、安価であり、高温酸化雰囲気中で比較的安定なニッケルが好適に用いられる。これにより、高温条件下であっても、電気伝導率及び熱伝導率が低下することがない、又は低下があっても少ない安価な熱電変換素子 10 を提供できる。

#### 【0044】

導電性部材 11 は、熱伝導率も高いことから、熱の伝導を回避するために、導電性部材 11 の断面積を小さくして熱を伝え難くすることが好ましい。具体的には、電極 14 A 又は 14 B の面積と導電性部材 11 の断面積との比率が 50 : 1 ~ 500 : 1 であることが好ましい。導電性部材 11 の断面積が大きすぎて上記範囲外となると、熱が伝導して必要な温度差が得られず、また、導電性部材 11 の断面積が小さすぎて上記範囲外となると、電流を流すことができなくなるうえ、機械的強度も劣る。

10

#### 【0045】

なお、本実施形態では、上述の金属層を表面に有する導電性部材を、熱電変換素子用導電性部材として提供することもできる。より詳しくは、金及び白金のうち少なくとも一方の金属からなる金属層を表面に有する、ニッケル金属からなる熱電変換素子用導電性部材を提供することができる。このような熱電変換素子用導電性部材によれば、高温条件下であっても、電気伝導率及び熱伝導率が低下することがない、又は低下があっても少ない安価な熱電変換素子の形成が可能となる。

20

#### 【実施例】

#### 【0046】

##### [実施例 1]

##### <単素子の作製>

炭酸カルシウム、炭酸マンガ、及び酸化イットリウムを  $Ca / Mn / Y = 0.9875 / 1.0 / 0.0125$  となるように秤量し、ボールミルにより湿式混合を 18 時間行なった。その後、ろ過及び乾燥を行い、1000 で 10 時間、大気中で仮焼を行なった。得られた仮焼粉を粉碎後、 $1 t / cm^2$  の圧力で 1 軸プレスにより成形した。これを 1200 で 5 時間、大気中で焼成させ、 $Ca_{0.9875} Y_{0.0125} MnO_3$  焼結体セルを得た。この焼結体セルの寸法は、約  $8.3 mm \times 2.45 mm \times 8.3 mm$  であった。

30

#### 【0047】

この焼結体セルの上面及び下面に、ハリマ化成株式会社製の銀ナノペースト（平均粒子径：3 nm ~ 7 nm、粘度：50 ~ 200 Pa · s、溶剤：1-デカノール（デシルアルコール））を、刷毛を用いて塗布し、600 で 30 分間焼付けることにより、電極を形成した。

#### 【0048】

##### <金属を有する導電性部材の作製>

ニッケル金属からなる導電性部材（コネクタ）の表面上に、マグネトロンスパッタリング法により金属を形成した。金属の厚みは 100 nm であった。

40

#### 【0049】

##### <熱電変換素子の作製>

上記で得られた単素子と、金属を有する導電性部材とを、導電性ペーストを用いて接合することにより熱電変換素子を得た。導電性ペーストとしては、電極形成の際に使用した上記のハリマ化成株式会社製銀ナノペーストを用い、同様にして 600 で 30 分間焼付けすることにより接合した。

#### 【0050】

##### <熱電変換素子モジュールの作製>

上記で得た熱電変換素子 24 個を、上記金属を有する導電性部材により直列に接続することにより、熱電変換素子モジュールを作製した。

50



## 【 0 0 5 1 】

## [ 比較例 1 ]

実施例 1 において、金層を設けなかった以外は実施例 1 と同様の方法により、熱電変換素子及び熱電変換素子モジュールを作製した。

## 【 0 0 5 2 】

## [ 電気特性の測定 ]

実施例 1 及び比較例 1 で得られた熱電変換素子モジュールの電気特性を評価した。具体的には、発電試験前後におけるモジュール抵抗値の測定を行うことにより、評価を実施した。評価結果を表 1 に示す。

なお、発電試験は高温側を 540 に設定したホットプレートにより加熱し、低温側を銅製の水冷ヒートシンクにより冷却することで、モジュールに温度差を設け、その時の開放電圧及び短絡電流から、発電出力を算出した。開放電圧は実施例 1 及び比較例 1 とともに 1.46 V となったが、短絡電流は実施例 1 では 632 mA、比較例 1 では 535 mA であった。

10

## 【 0 0 5 3 】

## 【表 1】

|              | 発電試験前  | 発電試験後  |
|--------------|--------|--------|
| 実施例 1 (金層あり) | 1.57 Ω | 2.16 Ω |
| 比較例 1 (金層なし) | 1.65 Ω | 2.60 Ω |

20

## 【 0 0 5 4 】

表 1 に示されるように、電極と導電性部材（ニッケル金属）との間に金層を備える本実施例によれば、金層を備えていない比較例に比して発電試験後におけるモジュール抵抗値の増加を抑制できることが確認された。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 5 5 】

【図 1】本発明の一実施形態に係る熱電変換素子 10 の概略構成図である。

## 【符号の説明】

## 【 0 0 5 6 】

- 10 熱電変換素子
- 11 導電性部材
- 12 金属層
- 13 導電層
- 14 A、14 B 電極
- 15 焼結体セル

30

【 図 1 】

