

(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2015-18954

(P2015-18954A)

(43) 公開日 平成27年1月29日(2015.1.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 35/34 (2006.01)	HO 1 L 35/34	4 G O 4 8
HO 1 L 35/16 (2006.01)	HO 1 L 35/16	
HO 1 L 35/22 (2006.01)	HO 1 L 35/22	
HO 1 L 29/06 (2006.01)	HO 1 L 29/06 6 O 1 N	
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-145503 (P2013-145503)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成25年7月11日 (2013.7.11)	(71) 出願人	501402730 株式会社アドマテックス 愛知県みよし市黒笹町丸根1099番地2 O
		(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	100113918 弁理士 亀松 宏
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ナノコンポジット熱電変換材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特定の形状のフォノン散乱粒子を分散させて熱伝導率を低減し熱電変換性能を高めたナノコンポジット熱電変換材料を製造する方法を提供する。

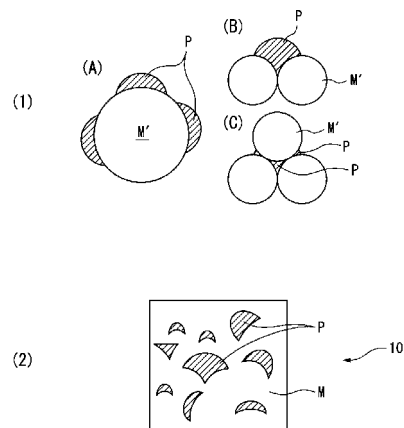
【解決手段】 熱電変換材料のマトリクス中にフォノン散乱粒子として酸化物が分散したナノコンポジット熱電変換材料の製造方法であって、

溶液中で、熱電変換材料を構成する元素を塩の還元により、フォノン散乱粒子を構成する酸化物を前駆体の重合により、それぞれナノ粒子として析出および成長させ、これらナノ粒子の混合物を回収する第1段階、および上記混合物を水熱処理により合金化して複合ナノ粒子とした後に焼結する第2段階を含み、

上記第1段階において、熱電変換材料を構成する第1群元素のナノ粒子の析出または成長を、フォノン散乱粒子を構成する第2群元素酸化物のナノ粒子の析出または成長よりも先行させることを特徴とするナノコンポジット熱電変換材料の製造方法。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱電変換材料のマトリクス中にフォノン散乱粒子として酸化物が分散したナノコンポジット熱電変換材料の製造方法であって、

溶液中で、熱電変換材料を構成する元素を塩の還元により、フォノン散乱粒子を構成する酸化物を前駆体の重合により、それぞれナノ粒子として析出および成長させ、これらナノ粒子の混合物を回収する第 1 段階、および

上記混合物を水熱処理により合金化して複合ナノ粒子とした後に焼結する第 2 段階を含み、

上記第 1 段階において、熱電変換材料を構成する第 1 群元素のナノ粒子の析出または成長を、フォノン散乱粒子を構成する第 2 群元素酸化物のナノ粒子の析出または成長よりも先行させることを特徴とするナノコンポジット熱電変換材料の製造方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 において、

上記第 1 段階は、下記 < A > < B > < C > のいずれかの処理：

< A > 下記の工程 (1) (2) を順次行う：

(1) 下記条件《 1 》を満たすように、熱電変換材料を構成する第 1 群元素の塩と、フォノン散乱粒子を構成する第 2 群元素酸化物の前駆体との溶液を形成する。

《 1 》上記溶液中において、同一の還元剤の存在下で、塩が還元されて第 1 群元素のナノ粒子が析出する速度が、前駆体が重合して第 2 群元素酸化物のナノ粒子が析出する速度より大きくなるように、塩および前駆体を選択する。

20

(2) 上記溶液に還元剤を混合して塩から第 1 群元素のナノ粒子を析出させると同時に、前駆体の重合により第 2 群元素酸化物のナノ粒子を析出させ、これらナノ粒子の混合物を回収する。

または、

< B > 下記の工程 (1) (2) を順次行う：

(1) 下記条件《 1 》を満たすように、熱電変換材料を構成する第 1 群元素の塩の第 1 溶液およびフォノン散乱粒子を構成する第 2 群元素酸化物の前駆体の第 2 溶液をそれぞれ形成する。

《 1 》同一の還元剤の存在下で、塩が還元されて第 1 群元素のナノ粒子が析出する速度が、前駆体が重合して第 2 群元素酸化物のナノ粒子が析出する速度より大きくなるように、塩および前駆体を選択する。

30

(2) 第 1 溶液に還元剤を混合して第 1 群元素のナノ粒子を析出させた後、第 2 溶液を投入し第 2 群元素酸化物のナノ粒子を析出させ、これらナノ粒子の混合物を回収する。

または、

< C > 下記の工程 (1) (2) を順次行う：

(1) 下記条件《 1 》を満たすように、熱電変換材料を構成する第 1 群元素の塩の第 1 溶液およびフォノン散乱粒子を構成する第 2 群元素酸化物の前駆体の第 2 溶液をそれぞれ形成する。

《 1 》同一の還元剤の存在下で、塩が還元されて第 1 群元素のナノ粒子が析出する速度が、前駆体が重合して第 2 群元素酸化物のナノ粒子が析出する速度より大きくなるように、塩および前駆体を選択する。

40

(2) 第 1 溶液に還元剤を混合して第 1 群元素のナノ粒子を析出させ、静置して凝集させた後、第 2 溶液を投入し第 2 群元素酸化物のナノ粒子を析出させ、これらナノ粒子の混合物を回収する。

を行い、

次いで、上記第 2 段階は、下記の工程 (3) (4)：

(3) 上記混合物を水熱処理して第 1 群元素のナノ粒子と第 2 群元素酸化物のナノ粒子とを合金化して複合ナノ粒子とする。

50

(4) 上記複合ナノ粒子を焼結してバルク体とする。
を順次行うことを特徴とするナノコンポジット熱電変換材料の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2において、

第1群元素を、Si、Bi、Sb、Te、Seから選択することを特徴とするナノコンポジット熱電変換材料の製造方法。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項において、

第2群元素を、Si、Bi、Sb、Te、Se、Ti、Alから選択することを特徴とするナノコンポジット熱電変換材料の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の形状を有するフォノン散乱粒子が熱電変換材料マトリクス中に分散したナノコンポジット熱電変換材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ナノコンポジット熱電変換材料は、熱電変換材料をマトリクスとし、このマトリクス中にナノサイズのフォノン散乱粒子をナノオーダーの間隔で分散させたナノコンポジット構造を有する熱電変換材料である。

20

【0003】

熱電変換材料の変換効率は下記の無次元性能指数ZTによって表される。また、 $ZT = S^2 \sigma / \kappa T$ は、出力因子あるいは電気特性と呼ばれる。

$ZT = S^2 \sigma / \kappa T$ ……変換効率（無次元性能指数）

$S^2 \sigma$ ……出力因子（電気特性）

S : ゼーベック係数

σ : 電気伝導率

κ : 熱伝導率

T : 絶対温度

【0004】

30

最上式に示したように変換効率は熱伝導率の逆数に比例するため、熱伝導率が小さいほど変換効率は高まる。ナノコンポジット熱電変換材料は、ナノサイズのフォノン散乱粒子をナノオーダーの間隔で配置してフォノン散乱を増強し、熱伝導率のうちフォノン伝導分を低下させて熱伝導率を低下させる。

【0005】

より高い熱電変換性能を達成するには、フォノン散乱粒子によるフォノン散乱効果を高める必要がある。例えば、特許文献1には、熱電変換材料マトリクスとフォノン散乱粒子との界面が0.1nm以上の界面粗さを付与することで、フォノン散乱効果を高めている。これにより、それ以前に比べると熱伝導率が低下し熱電変換性能が向上する。

【0006】

40

しかし、フォノン散乱粒子と熱電変換材料マトリクスとの界面の粗さによる効果には限界があった。すなわち界面の粗さに留まらず、フォノン散乱粒子の形状全体をフォノン散乱に有利な形状にすれば、更に熱伝導率が低下して熱電変換性能の向上が期待されていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第4715953号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0008】

本発明は、特定の形状のフォノン散乱粒子を分散させて熱伝導率を低減し熱電変換性能を高めたナノコンポジット熱電変換材料を製造する方法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】

【0009】

上記の目的を達成するために、本発明の製造方法は、熱電変換材料のマトリクス中にフォノン散乱粒子として酸化物が分散したナノコンポジット熱電変換材料の製造方法であって、

溶液中で、熱電変換材料を構成する元素を塩の還元により、フォノン散乱粒子を構成する酸化物を前駆体の重合により、それぞれナノ粒子として析出および成長させ、これらナノ粒子の混合物を回収する第1段階、および

上記混合物を水熱処理により合金化して複合ナノ粒子とした後に焼結する第2段階を含み、

上記第1段階において、熱電変換材料を構成する第1群元素のナノ粒子の析出または成長を、フォノン散乱粒子を構成する第2群元素酸化物のナノ粒子の析出または成長よりも先行させることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、熱電変換材料を構成する第1群元素のナノ粒子の析出または成長を、フォノン散乱粒子を構成する第2群元素酸化物のナノ粒子の析出または成長に対して先行させることにより、先行して析出・成長し凝集した熱電変換材料ナノ粒子間の間隙または谷間を充填する状態でフォノン散乱ナノ粒子が析出・成長するので、フォノン散乱ナノ粒子の外形は2つ以上の円弧から成る多重円弧形となり、従来得られた概略球形に比べて下記(1)、(2)、(3)の効果が得られる。

【0011】

(1) 同量の球形フォノン散乱粒子に比べて、フォノン散乱界面積が著しく増加し、熱伝導率が大幅に低減できる。

(2) 従来の球形フォノン散乱粒子に比べて、少ない量のフォノン散乱粒子で等しい熱伝導率低減効果を達成できるので、電気絶縁性のフォノン散乱粒子を用いた場合に導電性の低下を軽減できる。

(3) 伝導キャリアの入射方向によっては、キャリアのトンネル効果が起き、電気伝導率の低下を更に低減できる。

上記(1)(2)(3)の効果により、熱電変換効率 ZT が大幅に向上する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、先行して析出・成長する熱電変換材料構成元素(第1群元素)のナノ粒子の表面に後から析出・成長するフォノン散乱粒子構成元素(第2群元素)が第1群元素のナノ粒子の表面形状を反映して2つ以上の円弧形状から成ることを示し、(1)は複合ナノ粒子の状態、(2)は焼結後のバルク体の状態を示す。

【図2】図2は、本発明の二重円弧形状のフォノン散乱ナノ粒子が、熱電変換材料構成元素ナノ粒子の表面に形成される際の、接触角を示す。

【図3】図3は、本発明の二重円弧形状のフォノン散乱粒子と、従来の球形フォノン散乱粒子とについて、熱電変換材料マトリクスとの界面の密度を、ナノ粒子体積に対して示す。

【図4】図4は、本発明による多重円弧形状から成る(1)接触角大および(2)接触角小のナノ粒子と、(3)従来の球形のナノ粒子について、キャリア散乱およびトンネル効果を比較して模式的に示す。

【図5】図5は、反応速度を説明するためのグラフである。

【図6】図6は、ナノコンポジット熱電変換材料のフォノン散乱粒子の体積分率に対する格子熱伝導率を実施例と比較例について比較して示す。

10

20

30

40

50

【図 7】図 7 は、ナノコンポジット熱電変換材料のフォノン散乱粒子の体積分率に対する電気伝導率を実施例と比較例について比較して示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、熱電変換材料のマトリクス中にフォノン散乱粒子として酸化物が分散したナノコンポジット熱電変換材料の製造方法であって、

溶液中で、熱電変換材料を構成する元素を塩の還元により、フォノン散乱粒子を構成する酸化物を前駆体の重合により、それぞれナノ粒子として析出および成長させ、これらナノ粒子の混合物を回収する第 1 段階、および

上記混合物を水熱処理により合金化して複合ナノ粒子とした後に焼結する第 2 段階を含み、

上記第 1 段階において、熱電変換材料を構成する第 1 群元素のナノ粒子の析出または成長を、フォノン散乱粒子を構成する第 2 群元素酸化物のナノ粒子の析出または成長よりも先行させることを特徴とする。

【0014】

本発明において、上記第 1 段階において、熱電変換材料構成元素のナノ粒子の析出または成長を、フォノン散乱粒子構成酸化物のナノ粒子の析出または成長よりも先行させる方法は、下記 < A > < B > < C > のいずれかの形態による。

【0015】

形態 < A >

下記の工程 (1) (2) を順次行う：

(1) 下記条件《 1 》を満たすように、熱電変換材料を構成する第 1 群元素の塩と、フォノン散乱粒子を構成する第 2 群元素酸化物の前駆体との溶液を形成する。

《 1 》上記溶液中において、同一の還元剤の存在下で、塩が還元されて第 1 群元素のナノ粒子が析出する速度が、前駆体が重合して第 2 群元素酸化物のナノ粒子が析出する速度より大きくなるように、塩および前駆体を選択する。

(2) 上記溶液に還元剤を混合して塩から第 1 群元素のナノ粒子を析出させるのと同時に、前駆体の重合により第 2 群元素酸化物のナノ粒子を析出させ、これらナノ粒子の混合物を回収する。

【0016】

形態 < B >

下記の工程 (1) (2) を順次行う：

(1) 下記条件《 1 》を満たすように、熱電変換材料を構成する第 1 群元素の塩の第 1 溶液およびフォノン散乱粒子を構成する第 2 群元素酸化物の前駆体の第 2 溶液をそれぞれ形成する。

《 1 》同一の還元剤の存在下で、塩が還元されて第 1 群元素のナノ粒子が析出する速度が、前駆体が重合して第 2 群元素酸化物のナノ粒子が析出する速度より大きくなるように、塩および前駆体を選択する。

(2) 第 1 溶液に還元剤を混合して第 1 群元素のナノ粒子を析出させた後、第 2 溶液を投入し第 2 群元素酸化物のナノ粒子を析出させ、これらナノ粒子の混合物を回収する。望ましくは、上記投入後、1 ~ 48 hr 攪拌熟成させる。アルコキシドの場合は、ゾルゲル反応を促進させるために水を白濁しない程度に投入する。

【0017】

< C > 下記の工程 (1) (2) を順次行う：

(1) 下記条件《 1 》を満たすように、熱電変換材料を構成する第 1 群元素の塩の第 1 溶液およびフォノン散乱粒子を構成する第 2 群元素酸化物の前駆体の第 2 溶液をそれぞれ形成する。

《 1 》同一の還元剤の存在下で、塩が還元されて第 1 群元素のナノ粒子が析出する速度が、前駆体が重合して第 2 群元素酸化物のナノ粒子が析出する速度より大きくなるように、塩および前駆体を選択する。

10

20

30

40

50

(2) 第1溶液に還元剤を混合して第1群元素のナノ粒子を析出させ、静置して凝集させた後、第2溶液を投入し第2群元素酸化物のナノ粒子を析出させ、これらナノ粒子の混合物を回収する。望ましくは、上記静置は1~48hr行い、十分に凝集させる。望ましくは、第2溶液の投入後は、超音波で十分に拡散促進させた後、1~48hr攪拌熟成させる。アルコキシドの場合は、ゾルゲル反応を促進させるために水を白濁しない程度に投入する。

【0018】

本発明の方法における上記第2段階は、具体的には下記の工程(3)(4)を順次行う。

【0019】

(3) 上記混合物を水熱処理して第1群元素のナノ粒子と第2群元素酸化物のナノ粒子とを合金化して複合ナノ粒子とする。水熱処理の温度は、一般に175~550、望ましくは240~350、より望ましくは240~300である。

通常、水熱処理に供するナノ粒子の混合物は、洗浄により不純物成分を除去する。

水熱処理後には、乾燥により溶媒を除去して、複合ナノ粒子の粉末として回収する。

【0020】

(4) 上記複合ナノ粒子を焼結してバルク体とする。焼結の温度は、一般に250~550、望ましくは300~500、より望ましくは300~450である。

【0021】

図1を参照して、本発明の(1)複合ナノ粒子の析出・成長状況および(2)焼結体中のフォノン散乱粒子の分散状況を説明する。

まず図1(1)に示すように、本発明の第1段階において、熱電変換材料の球形のナノ粒子M'が先行して析出・成長し、次いで、(A)単独の熱電変換材料ナノ粒子M'の表面にフォノン散乱ナノ粒子Pが析出し、断面が2個の円弧から成る2重円弧(三日月)状に成長する、または(B)2個の熱電変換材料ナノ粒子M'の接触した谷間にフォノン散乱ナノ粒子Pが析出し、断面が3個の円弧から成る3重円弧状に成長する、または(C)3個の熱電変換材料ナノ粒子M'の2個の接触した谷間にまたは3個の接触した穴に、フォノン散乱粒子Pが析出し、断面が3個の円弧から成る3重円弧状に成長する。

このようにして、熱電変換材料ナノ粒子M'とフォノン散乱ナノ粒子Pとの混合物が得られる。

【0022】

本発明の第2段階において、この複合ナノ粒子Cを水熱反応により合金化した後に焼結すると、図1(2)に示すように、熱電変換材料のマトリクスM中に2重または3重円弧状のフォノン散乱粒子Pが分散したナノコンポジット熱電変換材料10が得られる。

【0023】

図2を参照して、熱電変換材料ナノ粒子M'の表面に析出・成長したフォノン散乱ナノ粒子Pの2重円弧形状(三日月状)の断面の両端部と熱電変換材料ナノ粒子M'の表面との接触角について説明する。

【0024】

望ましくは、接触角は $1^\circ < \theta < 90^\circ$ であり、ナノ粒子の直径aは $1\text{ nm} < a < 50\text{ nm}$ であり、より望ましくは $\theta < 60^\circ$ 、 $a < 15\text{ nm}$ である。

【0025】

が 90° 未満になることで、同じ体積でもフォノン散乱界面積が大幅に増加する。ナノ粒子直径aが小さくなると同様に界面積が増加する。

【0026】

図3に、本発明の多重円弧形状のナノ粒子の直径bの値を種々に変えた場合について、熱交換器熱電変換材料中のフォノン散乱粒子の体積率(vol%)と界面密度との関係を示す。従来の球形状のナノ粒子に比較して、本発明の多重円弧形状によりナノ粒子界面積が大幅に増大することが分かる。図中、aはフォノン散乱粒子の直径である。

【0027】

10

20

30

40

50

更に、上記、 a の範囲内であれば、キャリアの入射方向によっては、トンネル効果が発生するサイズ（数原子層～数nm）を含むことが可能になる。

これについて、図4に、(1)(2)本発明により形成した多重円弧形状のフォノン散乱粒子と(3)従来の球形のフォノン散乱粒子について、キャリア散乱およびトンネル効果の様子を模式的に示す。本発明によれば、(1)接触角が大きい場合には三日月状断面の両端部で、(2)接触角が小さい場合には三日月状断面の全体について、トンネル効果が発生するサイズ（フォノン散乱粒子の断面厚さ）になり得る。従来の球形(3)では、トンネル効果が発生するサイズは得難い。

【0028】

なお、図5を参照して、本発明の形態<A>における「析出する速度」を説明する。図5に示されるように、一般に合成反応において、時間と反応体濃度の低下率（反応率）の関係を表すグラフの傾きを反応速度と呼ぶ。例えば、図5の一次反応の場合は、 $\ln(C/C_0) = -kt$ 、 C ：濃度（時刻 t ）、 C_0 ：初期濃度（時刻 $t=0$ ）、 t ：反応開始からの経過時間、 k ：反応速度定数である。アレニウスの式により、 $k = A \exp(-E/RT)$ である。

【0029】

本発明の実施形態A、B、Cを比較すると相対的に下記の特徴がある。

実施形態A...長所：フォノン散乱粒子の直径 a が小さい。

短所：接触角が大きい。

実施形態B...長所：接触角が小さい。したがって、界面密度が大きい。

短所：フォノン散乱粒子の直径 a が中程度。

実施形態C...長所：弧の数が多い。

したがって、同一のフォノン散乱粒子直径での界面積が大きい。

短所：フォノン散乱粒子の直径 a が大きい。

【実施例】

【0030】

本発明の実施形態A、B、Cにより、表1に示す条件でBiTeSb合金の熱電変換材料マトリクス中に断面が多重円弧状のフォノン散乱粒子が0.5～11vol%分散したナノコンポジット熱電変換材料を作製し、接触角、ナノ粒子直径 a 、格子熱伝導率、電気伝導率を測定した。測定結果も表1に示した。

【0031】

《本発明例のサンプル作製》

〔マトリクス熱電変換材料用原料〕

ナノコンポジット熱電変換材料のマトリクス熱電変換材料として、各形態共通のBiTeSb熱電変換材料を構成する第1群元素(Bi、Sb、Te)の塩として、下記原料を用いた。

〔第1群元素の塩〕

Bi源：BiCl₃ 0.24g

Sb源：SbCl₃ 0.68g

Te源：TeCl₄ 1.51g

以下、実施形態A、B、C毎に説明する。

【0032】

実施形態<A>：実施例1～7

〔フォノン散乱粒子用原料〕

表1の実施例1～7に示すように、フォノン散乱粒子を構成する第2群元素酸化物(SiO₂)の前駆体として、TEOS（テトラエトキシシラン：Si(OC₂H₅)₄)を用いた。

【0033】

〔第2群元素酸化物の前駆体〕

SiO₂源：TEOS 0.14g

10

20

30

40

50

溶媒として、表 1 の実施例 1 ~ 7 に示したように、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 プロパノールのいずれかを用いた。

【0034】

まず、第 1 段階として、下記の工程 (1) (2) を順次行った。

(1) 溶液の形成

上記の第 1 群元素の塩と第 2 群元素酸化物の前駆体とを上記各溶媒 100 ml に溶解して表 1 に示した実施例 1 ~ 7 の各溶液を作製した。

上記の溶液に、還元剤として NaBH_4 (1.59 g)、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.10 g)、アスコルビン酸 (7.40 g) のいずれかを上記溶媒 100 ml に溶解した溶液を表 1 に示したように用いた。

10

【0035】

実施形態 < A > に必要な条件《 1 》は下記のとおり満たされている。

条件《 1 》：実施例 1 ~ 7 の各溶液中において、各還元剤に対して、第 1 塩 (BiCl_3 、 SbCl_3 、 TeCl_4) が還元されて第 1 群元素 (Bi 、 Sb 、 Te) が析出する速度は、前駆体 (TEOS) が重合して第 2 群元素酸化物 (SiO_2) が析出する速度より大きい。

【0036】

(2) ナノ粒子の析出・成長

実施例 1 ~ 7 の各溶液に表 1 に示した各還元剤溶液を滴下し、第 1 群元素 (Bi 、 Sb 、 Te) を析出させつつ、第 2 群元素酸化物 (SiO_2) を析出させた。その際、図 1 (1) に示すように、析出速度が大きい第 1 群元素 (Bi 、 Sb 、 Te) が先に成長して球状のナノ粒子となり、そのナノ粒子の表面あるいはナノ粒子間の間隙または谷間に第 2 群元素酸化物 (SiO_2) のナノ粒子が多重円弧状に成長した。

20

【0037】

得られた実施例 1 ~ 7 の各溶媒のスラリーを水 500 ml でろ過洗浄し、その後更に、同じ溶媒 300 ml でろ過洗浄した。これによりナノ粒子の混合物が得られた。

【0038】

次に、第 2 段階として、下記の工程 (3) (4) を順次行った。

(3) 水熱処理：複合ナノ粒子の形成

上記の混合物を密閉のオートクレーブに入れ、240、48 hr の水熱処理を行い、合金化させた。その後、窒素ガスフロー雰囲気中で乾燥させた。これにより、 BiTeSb 合金ナノ粒子と SiO_2 ナノ粒子との複合ナノ粒子の粉末が回収された。

30

【0039】

(4) 焼結：ナノコンポジット熱電変換材料の完成

複合ナノ粒子粉末を 360 で SPS 焼結した。これにより、 BiTeSb 熱電変換材料マトリクス中にフォノン散乱粒子としての SiO_2 ナノ粒子が分散したナノコンポジット熱電変換材料のバルク体を得られた。

【0040】

TEM 観察により、実施例 1 ~ 7 の SiO_2 の接触角 および直径 a を測定し、各々表 1 に示す。

40

得られた焼結体の格子熱伝導率および電気伝導率を測定し、結果を表 1 に示す。

【0041】

実施形態 < B > : 実施例 8 ~ 14

〔フォノン散乱粒子用原料〕

〔フォノン散乱粒子用原料〕

表 1 の実施例 8 ~ 14 に示すように、フォノン散乱粒子を構成する第 2 群元素酸化物 (SiO_2 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 TiO_2) の前駆体として、それぞれ珪酸ソーダ 3 号、 TEOS 、 Bi エトキシド、 Sb エトキシド、 Te エトキシド、 Ti アルコキシドを用いた。

【0042】

50

[第2群元素酸化物の前駆体]

SiO_2 源	: TEOS	0.14 g
	: 珪酸ソーダ	0.08 g
Bi_2O_3 源	: Biエトキシド	0.23 g
Sb_2O_3 源	: Sbエトキシド	0.17 g
TeO_2 源	: Teエトキシド	0.21 g
TiO_2 源	: Tiアルコキシド	0.15 g

溶媒として、表1の実施例8~14に示したように、2-プロパノールを用いた。

【0043】

まず、第1段階として、下記の工程(1)(2)を順次行った。

10

(1) 溶液の形成

上記の第1群元素の塩を溶媒2-プロパノール100mlに溶解して第1溶液とし、上記の第2群元素酸化物の前駆体を溶媒2-プロパノール100mlに溶解して第2溶液とした。

上記の溶液に、還元剤として NaBH_4 (1.59g)、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.10g)のいずれかを溶媒2-プロパノール100mlに溶解した溶液を表1に示したように用いた。

【0044】

実施形態に必要な条件《1》は下記のとおり満たされている。

条件《1》: 実施例8~14の各溶液中において、各還元剤に対して、塩(BiCl_3 、 SbCl_3 、 TeCl_4)が還元されて第1群元素(Bi、Sb、Te)が析出する速度は、前駆体(珪酸ソーダ3号、TEOS、Biエトキシド、Sbエトキシド、Teエトキシド、Tiアルコキシド)が重合して第2群元素酸化物(SiO_2 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 TiO_2)が析出する速度より大きい。

20

【0045】

(2) ナノ粒子の析出・成長

実施例8~14の各第1溶液を表1に示した各還元剤溶液を滴下し、第1群元素(Bi、Sb、Te)を析出させた後、第2溶液を投入し第2群元素酸化物(SiO_2 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 TiO_2)を析出させた。その際、図1(1)に示すように、析出速度が大きい第1群元素(Bi、Sb、Te)が先に析出・成長して球状のナノ粒子となり、そのナノ粒子の表面あるいはナノ粒子間の間隙または谷間に第2群元素酸化物(SiO_2 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 TiO_2)のナノ粒子が多重円弧状に成長した。

30

【0046】

得られた実施例8~14の2-プロパノールのスラリーを水500mlでろ過洗浄し、その後更に、2-プロパノール300mlでろ過洗浄した。これによりナノ粒子の混合物が得られた。

【0047】

次に、第2段階として、下記の工程(3)(4)を順次行った。

(3) 水熱処理: 複合ナノ粒子の形成

上記の混合物を密閉のオートクレーブに入れ、240、48hrの水熱処理を行い、合金化させた。その後、窒素ガスフロー雰囲気中で乾燥させた。これにより、BiTeSb合金ナノ粒子と SiO_2 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 または TiO_2 のナノ粒子との複合ナノ粒子の粉末が回収された。

40

【0048】

(4) 焼結: ナノコンポジット熱電変換材料の完成

複合ナノ粒子粉末を360でSPS焼結した。これにより、BiTeSb熱電変換材料マトリクス中にフォノン散乱粒子としての SiO_2 ナノ粒子、 Bi_2O_3 ナノ粒子、 Sb_2O_3 ナノ粒子、 TeO_2 ナノ粒子または TiO_2 ナノ粒子が分散したナノコンポジット熱電変換材料のバルク体が得られた。

50

【0049】

TEM観察により、実施例8～14の SiO_2 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 または TiO_2 の接触角 および直径 a を測定し、各々表1に示す。

得られた焼結体の格子熱伝導率および電気伝導率を測定し、結果を表1に示す。

【0050】

実施形態<C>：実施例15～16

〔フォノン散乱粒子用原料〕

〔フォノン散乱粒子用原料〕

表1の実施例15～16に示すように、フォノン散乱粒子を構成する第2群元素酸化物(SiO_2 、 Sb_2O_3)の前駆体として、それぞれTEOS、Sbエトキシドを用いた

10

【0051】

〔第2群元素酸化物の前駆体〕

SiO_2 源：TEOS 0.14g

Sb_2O_3 源：Sbエトキシド 0.17g

溶媒として、表1の実施例15～16に示したように、エタノールを用いた。

【0052】

まず、第1段階として、下記の工程(1)(2)を順次行った。

(1)溶液の形成

上記の第1群元素の塩を溶媒エタノール100mlに溶解して第1溶液とし、上記の第2群元素酸化物の前駆体を溶媒エタノール100mlに溶解して第2溶液とした。

20

上記の溶液に、還元剤として $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.10g)を溶媒エタノール100mlに溶解した還元剤溶液を表1に示したように用いた。

【0053】

(2)ナノ粒子の析出・成長

実施例15～16の各第1溶液に表1に示した各還元剤溶液を滴下し、第1群元素(Bi、Sb、Te)を析出させた。48時間静置して、ナノ粒子を凝集させた。その後、第2溶液を投入し第2群元素酸化物(SiO_2 、 Sb_2O_3)を析出させた。その際、図1(1)に示すように、第1群元素(Bi、Sb、Te)が既に析出・成長して球状のナノ粒子となった状態であり、そのナノ粒子の表面あるいはナノ粒子間の間隙または谷間に第2群元素酸化物(SiO_2 、 Sb_2O_3)のナノ粒子が多重円弧状に成長した。

30

【0054】

得られた実施例15～16のエタノールスラリーを水500mlでろ過洗浄し、その後更に、エタノール300mlでろ過洗浄した。これによりナノ粒子の混合物が得られた。

【0055】

次に、第2段階として、下記の工程(3)(4)を順次行った。

(3)水熱処理：複合ナノ粒子の形成

上記の混合物を密閉のオートクレーブに入れ、240℃、48hrの水熱処理を行い、合金化させた。その後、窒素ガスフロー雰囲気中で乾燥させた。これにより、BiTeSb合金ナノ粒子と SiO_2 または Sb_2O_3 のナノ粒子との複合ナノ粒子の粉末が回収された。

40

【0056】

(4)焼結：ナノコンポジット熱電変換材料の完成

複合ナノ粒子粉末を360℃でSPS焼結した。これにより、BiTeSb熱電変換材料マトリクス中にフォノン散乱粒子としての SiO_2 ナノ粒子または Sb_2O_3 ナノ粒子が分散したナノコンポジット熱電変換材料のバルク体を得られた。

【0057】

TEM観察により、実施例15～16の SiO_2 、 Sb_2O_3 の接触角 および直径 a を測定し、各々表1に示す。

得られた焼結体の格子熱伝導率および電気伝導率を測定し、結果を表1に示す。

50

【0058】

〔比較例〕

比較のため、上記合金マトリクス中にフォノン散乱粒子として従来の球状の SiO_2 ナノ粒子（市販品：粒径5nmまたは15nm）が10～15vol%分散したナノコンポジット熱電変換材料を作製した。

【0059】

《比較例の作製条件》

〔マトリクス熱電変換材料用原料〕

実施例1～16と共通の原料を用いた。

〔第1群元素の塩〕

Bi源： BiCl_3 0.24gSb源： SbCl_3 0.68gTe源： TeCl_4 1.51g

〔フォノン散乱粒子〕

市販品 SiO_2 （粒径5nmまたは15nm）を0.034～0.054g（15vol%の場合）を用いた。

【0060】

100mlのエタノール中に上記第1群元素の第1塩およびフォノン散乱粒子を投入し、得られた溶液に還元剤として NaBH_4 1.59gの100ml溶液の還元剤溶液を滴下して、第1群元素（Bi、Sb、Te）のナノ粒子と SiO_2 ナノ粒子との混合物を得た。この混合物を密閉のオートクレーブに入れ、240℃、48hrの水熱処理を行い、合金化させた。その後、窒素ガスフロー雰囲気中で乾燥させた。これにより、BiTeSb合金ナノ粒子と SiO_2 ナノ粒子との複合ナノ粒子の粉末が回収された。

【0061】

この複合ナノ粒子粉末を360℃でSPS焼結した。その際、 SiO_2 ナノ粒子はそのまま維持され、BiTeSb熱電変換材料マトリクス中に分散したナノコンポジット熱電変換材料のバルク体を得られた。

【0062】

10

20

【表 1】

表 1

区分	実施形態	実施例	還元剤	溶媒	フォノン散乱粒子		接触角 θ	a (nm)	格子熱伝導率 (W/m/K)	電気伝導率 (S/cm)
					原料	種類				
本発明例	A	1	NaBH ₄	メタノール	TEOS	SiO ₂	74	8	0.13	421
		2	NaBH ₄	エタノール	TEOS	SiO ₂	86	7	0.12	465
		3	NaBH ₄	1-プロパノール	TEOS	SiO ₂	67	4	0.09	432
		4	NaBH ₄	2-プロパノール	TEOS	SiO ₂	72	5	0.11	425
		5	N ₂ H ₄ · H ₂ O	2-プロパノール	TEOS	SiO ₂	53	8	0.15	413
		6	アスコルビン酸	2-プロパノール	TEOS	SiO ₂	55	10	0.16	448
		7	NaBH ₄	ブタノール	TEOS	SiO ₂	78	7	0.13	435
	B	8	N ₂ H ₄ · H ₂ O	2-プロパノール	珪酸ソーダ3号	SiO ₂	28	12	0.13	411
		9	N ₂ H ₄ · H ₂ O	2-プロパノール	TEOS	SiO ₂	21	9	0.09	479
		10	NaBH ₄	2-プロパノール	TEOS	SiO ₂	19	13	0.11	482
		11	NaBH ₄	2-プロパノール	Biエトキシド	Bi ₂ O ₃	36	7	0.12	445
		12	NaBH ₄	2-プロパノール	Sbエトキシド	Sb ₂ O ₃	22	9	0.11	455
		13	NaBH ₄	2-プロパノール	Teエトキシド	TeO ₂	45	15	0.19	402
		14	NaBH ₄	2-プロパノール	Tiアルコキシド	TiO ₂	41	17	0.21	386
	C	15	N ₂ H ₄ · H ₂ O	エタノール	TEOS	SiO ₂	15	22	0.29	453
		16	N ₂ H ₄ · H ₂ O	エタノール	Sbエトキシド	Sb ₂ O ₃	13	25	0.26	422
比較例						SiO ₂	球状	5, 15	0.58	392

10

20

30

40

50

表 1 に示したように、本発明例は、比較例に比べて、格子熱伝導率が大幅に低下し、かつ、高い電気伝導率が確保されている。

実施形態 A、B、C を比較する。

【0063】

接触角 は、実施形態 A > B > C の順に小さくなっている。

【0064】

粒子直径 a は、実施形態 A < B < C の順に大きくなっている。

【0065】

これはいずれも、熱電変換材料ナノ粒子の比表面積が A < B < C の順に大きくなるためである。それにより格子熱伝導率および電気伝導率が全般的に高くなる。

【0066】

図 6、7 に、本発明例と比較例について、ナノコンポジット熱電変換材料のフォノン散乱粒子の体積分率と各特性との関係を示す。

【0067】

まず図 6 にフォノン散乱粒子の体積分率に対して格子熱伝導率をプロットした。体積分率は、本発明例 0.5 ~ 1.1 vol%、比較例 5 ~ 2.0 vol% (粒径 5 nm) および 1.0 ~ 3.0 vol% (粒径 15 nm) である。本発明例の代表として実施形態 B の結果を示した (図 6、7、8 について共通)。

【0068】

図中上部の水平破線 (「BiSbTe」と付記) は、フォノン散乱粒子を含まない BiSbTe 熱電変換材料 (本発明のマトリクス材料) のみの場合の格子熱伝導率 ρ_{ph} であり、0.90 W/m/K である。

【0069】

これに対して、球状のフォノン散乱粒子 (SiO₂) が分散している比較例は、フォノ

ン散乱粒子の粒径 15 nm (体積率 10 ~ 30 vol%) の場合に格子熱伝導率 ρ_{ph} が 0.57 ~ 0.52 W/m/K であり、粒径 5 nm (体積率 5 ~ 20 vol%) の場合に格子熱伝導率 ρ_{ph} が 0.34 ~ 0.12 W/m/K であり、フォノン散乱粒子の分散により、大幅に低下している。

【0070】

更に、多重円弧状のフォノン散乱粒子 (体積率 0.5 ~ 1.1 vol%) が分散している本発明例は、フォノン散乱粒子体積率の増加に伴い 0.5 ~ 0.02 W/m/K と低下の度合いが大きくなっており、少ない体積率で極めて大幅に格子熱伝導率 ρ_{ph} が低下している。

【0071】

このように本発明によれば、多重円弧形状のフォノン散乱粒子により、フォノン散乱界面が大幅に増大 (図3参照) したことにより、格子熱伝導率 ρ_{ph} が大幅に低下する。

10

【0072】

次に図7に、フォノン散乱粒子の体積率に対して電気伝導率をプロットした。

図中上部の水平破線 (「BiSbTe」と付記) は、フォノン散乱粒子を含まない BiSbTe 熱電変換材料 (本発明のマトリクス材料) のみの場合の電気伝導率であり、900 S/cm である。

【0073】

これに対して、球状のフォノン散乱粒子 (SiO_2 、粒径 5 nm、体積率 10 ~ 30 vol%) が分散している比較例は、電気伝導率が、270 ~ 390 S/cm であり、多重円弧状のフォノン散乱粒子 (体積率 0.5 ~ 1.1 vol%) が分散している本発明例は、比較例より高い体積率でフォノン散乱粒子が分散しているにもかかわらず 320 ~ 700 S/cm と比較例より高い値を示している。

20

【0074】

この結果は、本発明によれば多重円弧状のフォノン散乱粒子は界面密度が高いにも関わらず、比較例の球状フォノン散乱粒子の場合と同一曲線上の変化となっていると観ることができる。これは、本発明の多重円弧状のフォノン散乱粒子は、トンネル効果 (図4(1)(2)参照) により、界面増加によるキャリア散乱の増加 (= 電気伝導率の低下) が抑制されているためである。

【産業上の利用可能性】

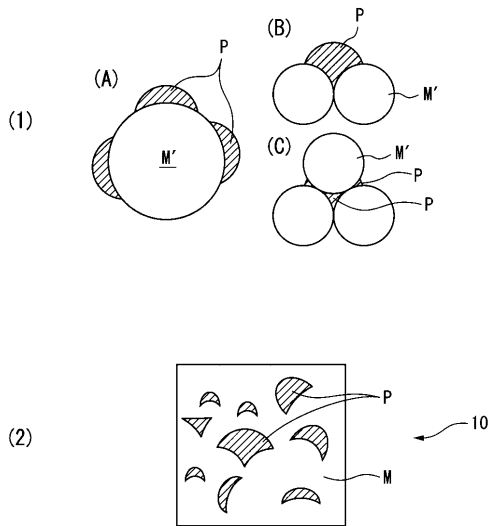
30

【0075】

本発明によれば、多重円弧状のフォノン散乱粒子を分散させて熱伝導率を低減し熱電変換性能を高めたナノコンポジット熱電変換材料を製造する方法が提供される。

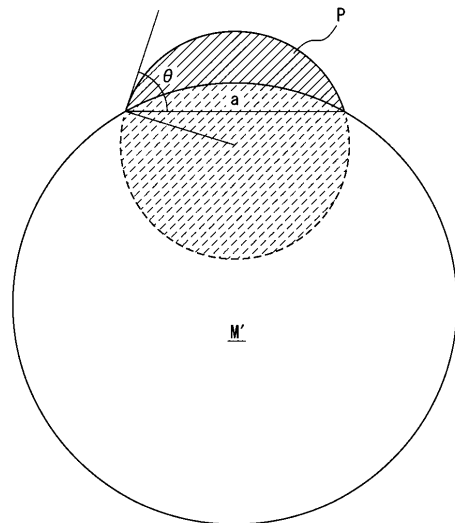
【 図 1 】

図1



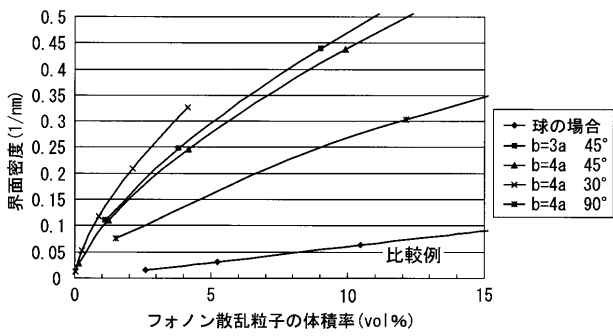
【 図 2 】

図2



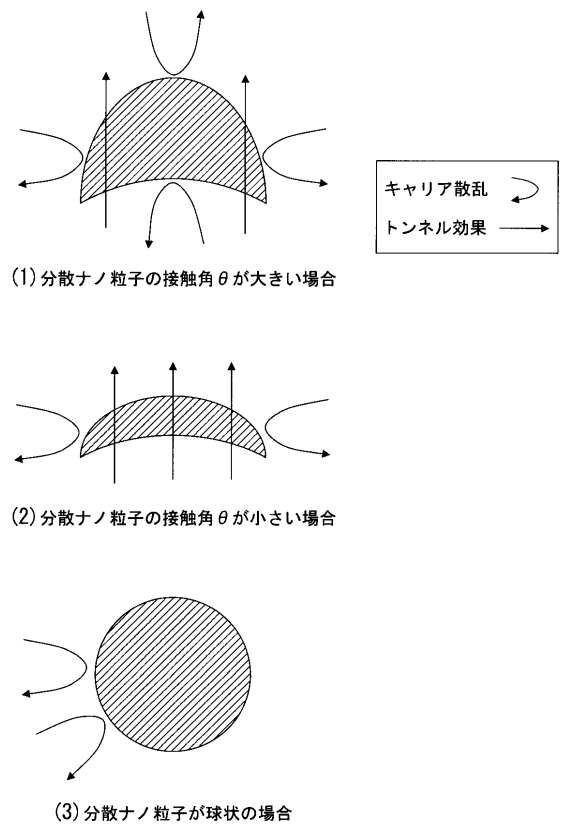
【 図 3 】

図3



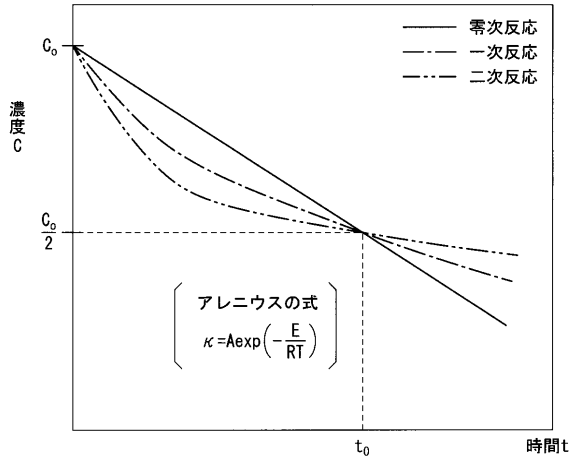
【 図 4 】

図4



【 図 5 】

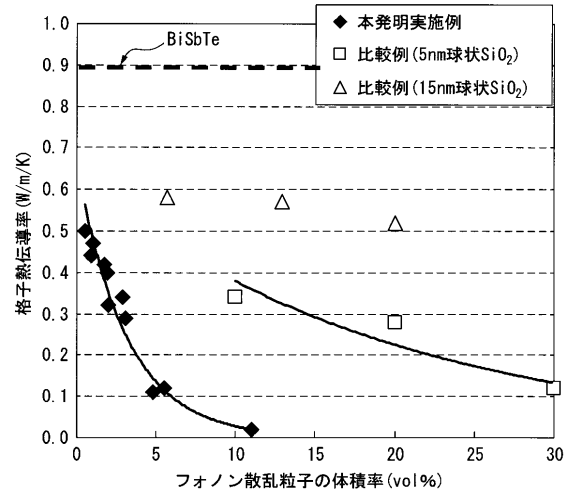
図5



【 図 6 】

図6

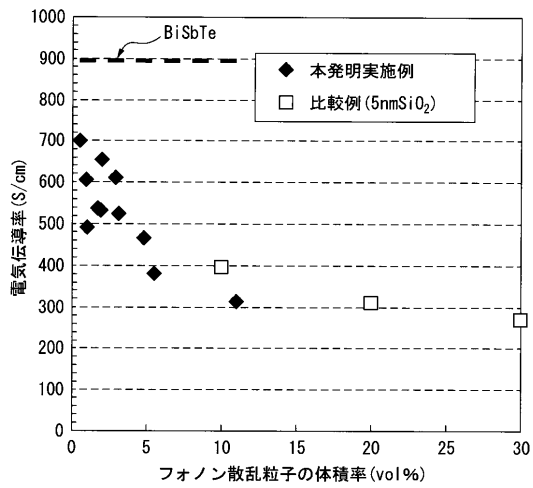
$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}} T$$



【 図 7 】

図7

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}} T$$



【手続補正書】

【提出日】平成26年11月17日(2014.11.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

熱電変換材料のマトリクス中に多重円弧状のフォノン散乱粒子として酸化物が分散したナノコンポジット熱電変換材料の製造方法であって、

溶液中で、熱電変換材料を構成する元素を塩の還元により、フォノン散乱粒子を構成する酸化物を前駆体の重合により、同一の還元剤を用いてそれぞれナノ粒子として析出および成長させ、これらナノ粒子の混合物を回収する第1段階、および

上記混合物を水熱処理により合金化して複合ナノ粒子とした後に焼結する第2段階を含み、

上記第1段階において、熱電変換材料を構成する第1群元素のナノ粒子の析出または成長を、フォノン散乱粒子を構成する第2群元素酸化物のナノ粒子の析出または成長よりも先行させることを特徴とするナノコンポジット熱電変換材料の製造方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 1 G 30/00	(2006.01)	C 0 1 G 30/00	
B 8 2 Y 30/00	(2011.01)	B 8 2 Y 30/00	

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(72)発明者 村井 盾哉

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 小暮 智也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 河合 洋一郎

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 大川内 義徳

愛知県みよし市黒笹町丸根1099番地20 株式会社アドマテックス内

Fターム(参考) 4G048 AA02 AB02 AC08 AD04 AD10 AE08