

(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2017-168609
(P2017-168609A)

(43) 公開日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 35/32 (2006.01)	HO 1 L 35/32	A
HO 1 L 35/08 (2006.01)	HO 1 L 35/08	
HO 1 L 35/18 (2006.01)	HO 1 L 35/18	
HO 1 L 35/34 (2006.01)	HO 1 L 35/34	
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 21 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2016-51978 (P2016-51978)
 (22) 出願日 平成28年3月16日 (2016.3.16)

(出願人による申告) 平成27年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発」に係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000165974
 古河機械金属株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

(74) 代理人 100110928
 弁理士 速水 進治

(72) 発明者 轟 革
 茨城県つくば市観音台1-25-13 古河機械金属株式会社 開発本部 つくば総合開発センター内

(72) 発明者 向山 健司
 茨城県つくば市観音台1-25-13 古河機械金属株式会社 開発本部 つくば総合開発センター内

最終頁に続く

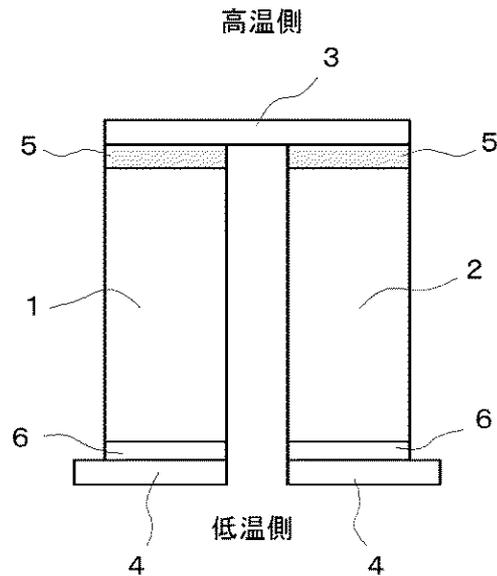
(54) 【発明の名称】 熱電変換素子、熱電変換モジュール、および熱電変換システム

(57) 【要約】

【課題】 充填スクッテルダイト構造のSb含有熱電変換材料と整合し、作動などにより温度が大幅に変化しても熱電変換材料と電極部材との接合面における構成成分の拡散を防止することができ、良好な発電特性を維持できる熱電変換素子を提供する。

【解決手段】 充填スクッテルダイト構造を有し、Sbを含有する熱電変換材料からなる熱電変換部材と、前記熱電変換部材に接して設けられ、Cr、Mo、およびWのうち少なくとも1種の元素を含み、0.1 μm以上500 μm以下の厚みを有する、メッキ層と、を含む熱電変換素子。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充填スクッテルダイト構造を有し、Sbを含有する熱電変換材料からなる熱電変換部材と、

前記熱電変換部材に接して設けられ、Cr、Mo、およびWのうち少なくとも1種の元素を含み、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する、メッキ層と、を含む熱電変換素子。

【請求項 2】

前記熱電変換材料が、 $R_rT_tX_x$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t \leq 5$ 、 $0 < x \leq 1.5$) で表され、

Rは、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、および第13族元素であり、

Tは遷移金属元素であり、

Xは、Sbである、請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項 3】

前記メッキ層が、Cr-Fe、Cr-Co、Cr-Ni、Mo-Fe、Mo-Co、Mo-Ni、W-Fe、W-Co、W-Niからなる群より選択される少なくとも1種の合金からなる、請求項1または2に記載の熱電変換素子。

【請求項 4】

前記メッキ層が、少なくとも2層のメッキ層を含み、各メッキ層が、Cr、Cr-Fe、Cr-Co、Cr-Ni、Mo-Fe、Mo-Co、Mo-Ni、W-Fe、W-Co、W-Niからなる群より選択される金属からなる、請求項1~3のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

【請求項 5】

前記メッキ層が、Cr、Mo、W、Fe、Co、およびNiからなる群より選択される3種の元素からなる三元合金を含む、請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項 6】

前記メッキ層が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の平均結晶粒径を有する、請求項1~5のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

【請求項 7】

前記メッキ層の少なくとも一部が、線膨張係数がなだらかに変化する傾斜材である、請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項 8】

熱電変換部材と、電極部材と、前記熱電変換部材と前記電極部材との間に設けられた拡散防止層とを含む、熱電変換モジュールであって、

前記熱電変換部材が、充填スクッテルダイト構造を有し、Sbを含有する熱電変換材料からなり、

前記拡散防止層が、前記熱電変換部材に接して設けられ、Cr、Mo、およびWのうち少なくとも1種の元素を含み、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する、メッキ層である、熱電変換モジュール。

【請求項 9】

前記熱電変換材料が、 $R_rT_tX_x$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t \leq 5$ 、 $0 < x \leq 1.5$) で表され、

Rは、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、および第13族元素であり、

Tは遷移金属元素であり、

Xは、Sbである、請求項8に記載の熱電変換モジュール。

【請求項 10】

前記メッキ層が、Cr-Fe、Cr-Co、Cr-Ni、Mo-Fe、Mo-Co、Mo-Ni、W-Fe、W-Co、W-Niからなる群より選択される少なくとも1種の合

10

20

30

40

50

金からなる、請求項 8 または 9 に記載の熱電変換モジュール。

【請求項 11】

前記メッキ層が、少なくとも 2 層のメッキ層を含み、各メッキ層が、Cr、Cr - Fe、Cr - Co、Cr - Ni、Mo - Fe、Mo - Co、Mo - Ni、W - Fe、W - Co、W - Ni からなる群より選択される金属からなる、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の熱電変換モジュール。

【請求項 12】

前記メッキ層が、Cr、Mo、W、Fe、Co、および Ni からなる群より選択される 3 種の元素からなる三元合金を含む、請求項 8 に記載の熱電変換モジュール。

【請求項 13】

前記メッキ層が、0.1 μm 以上 500 μm 以下の平均結晶粒径を有する、請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の熱電変換モジュール。

【請求項 14】

前記メッキ層の少なくとも一部が、線膨張係数がなだらかに変化する傾斜材である、請求項 8 に記載の熱電変換モジュール。

【請求項 15】

熱電変換部材と、電極部材と、前記熱電変換部材と前記電極部材との間に設けられた拡散防止層と、電流取出手段とを備える、熱電変換システムであって、

前記熱電変換部材が、充填スクッテルダイト構造を有し、Sb を含有する熱電変換材料からなり、

前記拡散防止層が、前記熱電変換部材に接して設けられ、Cr、Mo、および W のうち少なくとも 1 種の元素を含み、0.1 μm 以上 500 μm 以下の厚みを有する、メッキ層である、熱電変換システム。

【請求項 16】

前記熱電変換材料が、 $R_r T_t X_x$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t \leq 5$ 、 $0 < x \leq 1.5$) で表され、

R は、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、および第 13 族元素であり、

T は遷移金属元素であり、

X は、Sb である、請求項 15 に記載の熱電変換システム。

【請求項 17】

前記メッキ層が、Cr - Fe、Cr - Co、Cr - Ni、Mo - Fe、Mo - Co、Mo - Ni、W - Fe、W - Co、W - Ni からなる群より選択される少なくとも 1 種の合金からなる、請求項 15 または 16 に記載の熱電変換システム。

【請求項 18】

前記メッキ層が、少なくとも 2 層のメッキ層を含み、各メッキ層が、Cr、Cr - Fe、Cr - Co、Cr - Ni、Mo - Fe、Mo - Co、Mo - Ni、W - Fe、W - Co、W - Ni からなる群より選択される金属からなる、請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の熱電変換システム。

【請求項 19】

前記メッキ層が、Cr、Mo、W、Fe、Co、および Ni からなる群より選択される 3 種の元素からなる三元合金を含む、請求項 15 に記載の熱電変換システム。

【請求項 20】

前記メッキ層が、0.1 μm 以上 500 μm 以下の平均結晶粒径を有する、請求項 15 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の熱電変換システム。

【請求項 21】

前記メッキ層の少なくとも一部が、線膨張係数がなだらかに変化する傾斜材である、請求項 15 に記載の熱電変換システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、熱電変換素子、熱電変換モジュール、および熱電変換システムに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、環境負荷の低減が世界的規模で推進される傾向にある。エネルギーの効率的利用促進の一環として、熱機関などから発生する廃熱を回収し、電気へ変換する技術として、熱電変換モジュールが盛んに研究開発されている。熱電変換モジュールは、熱エネルギーを電気エネルギーに、あるいは電気エネルギーを熱エネルギーに直接変換できる装置である。熱電変換モジュールは、p型熱電変換部材とn型熱電変換部材とから構成され、一般的には複数のp型熱電変換部材とn型熱電変換部材とが交互に電氣的に直列に接続された構造を備える。特に、発電用途の熱電変換モジュールは、異種導電体を接合した一端と他端との温度差により起電力を生ずるといふゼーベック効果を利用している。かかる熱電変換モジュールにおいては、p型熱電変換部材とn型熱電変換部材とを接続した一端を高温部、他端を低温部にして両端に温度差が付けられている。

10

【 0 0 0 3 】

熱電変換材料の性質は、性能指数Zによって評価される。性能指数Zとは、ゼーベック係数S、熱伝導率及び電気抵抗率を用いた以下の式(1)によって表される。

$$Z = S^2 / (\quad) \quad \cdot \cdot \cdot \text{式 (1)}$$

また、熱電変換材料の性質は、性能指数Zと温度Tとの積によって評価されることがある。この場合には、式(1)の両辺に温度T(ここで、Tは絶対温度)を乗じて以下の式(2)とする。

20

$$Z T = S^2 T / (\quad) \quad \cdot \cdot \cdot \text{式 (2)}$$

式(2)に示したZ Tは無次元性能指数と呼ばれ、熱電変換材料の性能を示す指標になる。熱電変換材料は、このZ Tの値が大きいほど、その温度Tにおける熱電性能が高いことになる。式(1)および式(2)から、優れた熱電変換材料とは、性能指数Zの値を大きくできる材料、すなわちゼーベック係数Sが大きく、熱伝導率および電気抵抗率が小さい材料である。

【 0 0 0 4 】

また、電氣的な観点から熱電変換材料の性能を評価する場合、次式(3)で表される出力因子Pを用いる場合がある。

30

$$P = S^2 / \quad \cdot \cdot \cdot \text{式 (3)}$$

【 0 0 0 5 】

熱電変換材料の最大変換効率 η_{max} は、以下の式(4)で表される。

$$\eta_{max} = \{ (T_h - T_c) / T_h \} \{ (M - 1) / (M + (T_c / T_h)) \} \quad \cdot \cdot \cdot \text{式 (4)}$$

式(4)のMは、以下の式(5)によって表される。ここで T_h は熱電変換材料の高温端の温度、 T_c は低温端の温度である。

$$M = \{ 1 + Z (T_h + T_c) / 2 \}^{-0.5} \quad \cdot \cdot \cdot \text{式 (5)}$$

上記の式(1)~(5)から、熱電変換材料の熱電変換効率は、性能指数及び高温端と低温端との温度差が大きいほど、向上することが分かる。

40

【 0 0 0 6 】

熱電変換材料として今まで研究されてきた代表的なものには、 Bi_2Te_3 、 PbTe 、 AgSbTe_2 - GeTe 、 SiGe 、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{NiSn}$ 、 CoSb_3 を代表とするスキュテルダイト及び充填スキュテルダイト化合物、 Zn_4Sb_3 、 FeSi_2 、 NaCo_2O_4 酸化物、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 酸化物などがある。

【 0 0 0 7 】

中でも、300 ~ 600 の中温領域で使用可能な充填スキュテルダイト構造のSb含有合金が、この温度域で高い熱電変換性能を有するため注目されている。充填スキュテルダイト型熱電変換材料を使用して熱電変換モジュールを製作することができれば、従来の Bi_2Te_3 等の熱電変換材料が用いられている熱電変換モジュールよりもさらに高い

50

温度域において変換効率の高いモジュールの使用が可能となる。

【 0 0 0 8 】

一方、熱電変換部材を使用して熱電変換モジュールを作製する場合、p型、n型の各熱電変換部材と電極部材とを高温部および、低温部で接合する必要がある。300 ~ 600 の中温領域で使用可能な熱電変換モジュールを製作するには、p型の熱電変換部材とn型の熱電変換部材を連結する電極部材の材料の選択および、接合法が重要な課題であった。これは、熱電変換部材と電極部材とが接している面において、電極部材に含まれる元素が熱電変換部材に拡散することによって熱電変換部材の熱電変換性能が劣化したり、または熱電変換部材に含まれる元素が電極部材に拡散することによって電極部材の機械的特性または電気的特性が劣化し、熱電変換モジュールの発電性能が低下する場合があるためである。

10

【 0 0 0 9 】

このような熱電変換部材と電極部材との接触面における元素の拡散を防止するために、熱電変換部材と電極部材との間に拡散防止層を設けた熱電変換装置が提案されている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4）。

【 0 0 1 0 】

特許文献1および引用文献2に記載の熱電変換装置は、ビスマス（Bi）、テルル（Te）、アンチモン（Sb）およびセレン（Se）のうち少なくとも2種の元素を含む熱電変換素子に、拡散防止層が設けられている。この拡散防止層は、イオンプレーティング法により成膜されている。

20

【 0 0 1 1 】

引用文献3に記載の熱電変換装置は、Bi-Sb-Teを含む熱電変換素子に、Cu-Te、Cu-Bi、Ni-Te、Ni-Bi等の合金層がメッキ法により形成されている。

【 0 0 1 2 】

特許文献4に記載の熱電変換装置は、スクッテルダイト構造、充填スクッテルダイト構造、ホイスラー構造、ハーフホイスラー構造またはクレスレート構造の熱電変換部材の表面に、メッキまたはスパッタリングにより拡散防止層が設けられている。拡散防止層を形成する物質として、酸化銅、窒化アルミニウム、スクッテルダイト型結晶構造を有するコバルトアンチアンチモナイド化合物等が使用されている。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 5 - 5 0 2 7 2 号

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 5 - 5 0 2 7 3 号

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 4 - 1 9 7 6 6 0 号

【 特許文献 4 】 特許第 4 6 8 6 1 7 1 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

充填スクッテルダイト構造のSb含有熱電変換部材は、300 ~ 600 の中温領域で高い熱電変換性能を示すものの、熱電変換部材の構成成分であるアンチモン（Sb）と、電極部材の構成成分、または電極を接合するために用いられるロウ材またはペースト材の成分とが反応し、熱電変換性能が劣化する場合があった。また、充填スクッテルダイト構造のSb含有熱電変換部材は、スクッテルダイト構造等のほかの合金に比べ比較的大きな熱膨張係数を有するため、拡散防止層の密着性が不十分な場合があった。

40

【 0 0 1 5 】

本発明は上述のような課題に鑑みてなされたものであり、充填スクッテルダイト構造のSb含有熱電変換部材と整合し、作動などにより温度が大幅に変化しても熱電変換部材と電極部材との接合面における構成成分の拡散を防止することができ、良好な発電特性を維

50

持できる熱電変換素子を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明によれば、充填スクッテルダイト構造を有し、Sbを含有する熱電変換材料からなる熱電変換部材と、前記熱電変換部材に接して設けられ、Cr、Mo、およびWのうち少なくとも1種の元素を含み、0.1 μm以上500 μm以下の厚みを有する、メッキ層と、を含む熱電変換素子が提供される。

【0017】

また、本発明によれば、熱電変換部材と、電極部材と、前記熱電変換部材と前記電極部材との間に設けられた拡散防止層とを含む、熱電変換モジュールであって、

前記熱電変換部材が、充填スクッテルダイト構造を有し、Sbを含有する熱電変換材料からなり、

前記拡散防止層が、前記熱電変換部材に接して設けられ、Cr、Mo、およびWのうち少なくとも1種の元素を含み、0.1 μm以上500 μm以下の厚みを有する、メッキ層である、熱電変換モジュールが提供される。

【0018】

また、本発明によれば、熱電変換部材と、電極部材と、前記熱電変換部材と前記電極部材との間に設けられた拡散防止層と、電流取出手段とを備える、熱電変換システムであって、

前記熱電変換部材が、充填スクッテルダイト構造を有し、Sbを含有する熱電変換材料からなり、

前記拡散防止層が、前記熱電変換部材に接して設けられ、Cr、Mo、およびWのうち少なくとも1種の元素を含み、0.1 μm以上500 μm以下の厚みを有する、メッキ層である、熱電変換システムが提供される。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、熱電変換特性に優れるとともに、良好な熱電変換特性を維持できる熱電変換素子、および良好な熱電変換特性および発電特性を維持できる熱電変換モジュールおよび熱電変換システムが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本実施形態にかかる熱電変換モジュールの一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において同様な構成要素には同一の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0022】

図1は、本実施形態にかかる熱電変換素子が用いられた熱電変換モジュールの一例を示す模式図である。図1において、熱電変換モジュールは、熱電変換部材であるp型熱電変換部材1およびn型熱電変換部材2、高温側メッキ層5および低温側メッキ層6、ならびに高温側電極3および低温側電極4を備える。これらのメッキ層5および6が、拡散防止層として機能する。

【0023】

本願明細書において、熱電変換素子は、熱電変換部材1または2と、メッキ層5または6とを含む構成を指す。また、熱電変換システムは、図1に示される熱電変換モジュールにおいて、さらに電流取出手段（図示せず）を備えた構成を指す。ここで、電流取出手段は、図1に示される2つの低温側電極4に電氣的に接続される。

【0024】

本実施形態にかかる熱電変換素子は、充填スクッテルダイト構造を有し、Sbを含有する熱電変換材料からなる熱電変換部材と、熱電変換部材に接して設けられたメッキ層を備

10

20

30

40

50

える。このメッキ層は、Cr、Mo、およびWのうち少なくとも1種の元素を含み、0.1 μm以上500 μm以下の厚みを有する。

【0025】

一実施形態において、充填スクッテルダイト構造を有するSb含有熱電変換材料は、好ましくは、 $R_r T_t X_x$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t \leq 5$ 、 $0 < x \leq 1.5$)で表される材料であり、

Rは、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、および第13族元素であり、

Tは遷移金属元素であり、

Xは、Sbである。

10

【0026】

ここで、希土類元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuが挙げられる。

アルカリ金属元素としては、Li、Na、K、Rb、Cs、およびFrが挙げられる。

アルカリ土類金属元素としては、Ca、Sr、およびBaが挙げられる。

第13族元素としては、B、Al、Ga、In、およびTlが挙げられる。

遷移金属元素としては、好ましくは、Fe、Co、およびNiが挙げられる。

【0027】

本発明で用いられる熱電変換材料は、Sbを含有する。Sb含有熱電変換材料は、Cr、Mo、またはWを含有するメッキ層と組み合わせた場合、Sbがメッキ層を通過することができないため、他の部材へのSb拡散が防止される。

20

【0028】

このような構造を有する熱電変換材料は、溶解法、急冷凝固法（ガスアトマイズ、水アトマイズ、遠心アトマイズ、単ロール法、双ロール法）、メカニカルアロイング法（ボールミル法）、または単結晶育成法などと、ホットプレス法、加熱焼結法、放電プラズマ成型法、または熱処理法などを組み合わせることによって作製することができる。しかしながら、充填スクッテルダイト構造が得られる限り、製法としては特に上記に限定されない。

【0029】

本実施形態にかかる熱電変換材料の具体的な合成方法の例としては以下の(i)~(iii)がある。

30

【0030】

(i) 溶解法と熱処理法とを組み合わせた例。

所定比率で純金属の原料をカーボン坩堝に入れ、不活性ガス雰囲気中において、電気炉加熱によって1200℃まで加熱溶解する。5時間保持した後、900℃で6時間、引き続いて800℃で12時間、700℃で24時間、さらに600℃で12時間保持する。その後、室温まで冷却することにより、目的の熱電変換材料を得ることができる。

【0031】

(ii) 溶解法と放電プラズマ成型法とを組み合わせた例。

所定比率で純金属の原料をカーボン坩堝に入れ、不活性ガス雰囲気中において、1200℃まで加熱溶解し、5時間保持した後、水急冷する。水急冷した材料を700℃まで加熱し、24時間保持した後、室温まで冷却し、目的のインゴットを得る。このインゴット原料を粉碎し、粉末をカーボンダイスに入れ、真空もしくは不活性ガス雰囲気中において、60 MPaの圧力の下でパルス電流をかけながら500~750℃の温度まで加熱する。10分間保持した後、室温まで冷却することで目的の熱電変換材料を得ることができる。

40

【0032】

(iii) メカニカルアロイング法と放電プラズマ成型法とを組み合わせた例。

まず、不活性ガス雰囲気中において、所定比率で純金属粉末をアルミナ容器の中に入れ、アルミナボールと混合する。次いで、メカニカルアロイングを24時間行い、原料粉末

50

を得る。この粉末をカーボンダイスに入れ、真空もしくは不活性ガス雰囲気中において、60 MPaの圧力の下でパルス電流をかけながら500～750の温度まで加熱し、10分間保持する。その後、室温まで冷却することにより、目的の熱電変換材料を得ることができる。

【0033】

上記(i)～(iii)何れの合成方法を用いた場合も、得られた熱電変換材料は充填スクッテルダイト構造を有することが粉末X線回折によって確認された。そして、そのゼーベック係数S、電気抵抗率、熱伝導率と温度Tとの関係を測定し、無次元性能指数ZTの温度依存性を調べた。その結果、温度の上昇と共にZTが大きくなり、室温～600の温度範囲でZTは1.0～1.3に達する。

【0034】

p型熱電変換材料としては、 $(La, Ce, Pr)_{0.5-0.9}Ba_{0.01-0.1}Ga_{0.05-0.2}Ti_{0.05-0.2}Fe_{2.5-4.0}Co_{0-1.5}Sb_{1.1-1.3}$ の組成を有する化合物が好ましい。

【0035】

n型熱電変換材料としては、 $(Yb, La, Ce)_{0.05-0.3}Ca_{0.01-0.2}Al_{0-0.2}Ga_{0-0.2}In_{0-0.3}Fe_{0-0.5}Co_{3.5-4}Sb_1$ の組成を有する化合物が好ましい。

【0036】

メッキ層は、上記熱電変換材料の表面の少なくとも一部に、メッキ法により成膜される。メッキ層は、Cr-Fe、Cr-Co、Cr-Ni、Mo-Fe、Mo-Co、Mo-Ni、W-Fe、W-Co、W-Niからなる群より選択される少なくとも1種の合金からなることが好ましい。

これらの合金からなるメッキ層を拡散防止層として使用した場合、熱電変換材料に含まれるSbがメッキ層を通過することができず、電極部材等の部材へのSb拡散が防止される。メッキ層として使用するのに特に好ましい合金は、Cr、Mo、またはWが0wt%より大きく80wt%以下の組成を有する合金である。

【0037】

メッキ層は、各々異なる合金からなる2層以上のメッキ層を含んでいてもよい。各メッキ層を構成する金属または合金としては、Cr、Cr-Fe、Cr-Co、Cr-Ni、Mo-Fe、Mo-Co、Mo-Ni、W-Fe、W-Co、W-Niから選択される金属または合金を使用することができる。

【0038】

または、メッキ層は、Cr、Mo、W、Fe、Co、およびNiからなる群より選択される3種の元素からなる三元合金から構成されてもよい。あるいは、メッキ層は、これらの金属から選択される3種以上の元素から構成されていてもよい。

【0039】

メッキ層を作製するためのメッキ法は、当該分野で通常使用される技術が使用され得る。本実施形態において、メッキ層の厚みは、0.1 μm以上500 μm以下である。メッキ層の厚みは、より好ましくは10 μm以上300 μm以下であり、さらに好ましくは50 μm以上200 μm以下である。このような厚みのメッキ層とすることにより、メッキ層の厚みは、メッキ法の実施時間を調整することにより上記範囲内で適宜調整することができる。また、メッキ法を用いることにより、得られるメッキ層の組成の調整、厚みの調整が容易である。さらに、組成や厚み等がなだらかに変化する傾斜材とすることも可能である。また、メッキ法により、合金からなる層を、圧延板と比較して低コストで作製することができる。

【0040】

メッキ層を成膜するために使用されるメッキ法は、好ましくは、電解メッキ法である。電解メッキ法を用いることにより、組成および厚みの調節が容易であるとともに、低コストでメッキ層を作製することができる。

10

20

30

40

50

【0041】

一実施形態において、メッキ層は、線膨張係数がなだらかに変化する傾斜材とすることができる。傾斜材は、メッキ法を用いる公知の方法で作製することができる。

【0042】

本実施形態において、上記の熱電変換素子と電極部材とを、メッキ層を介して接合することにより熱電変換モジュールが作製される。メッキ層により、熱電変換材料と電極部材との間の構成成分の拡散が防止される。詳細には、熱電変換材料の構成成分が電極部材に拡散することが防止され、熱電変換材料の熱電変換特性が維持されるとともに、電極部材の発電性能が維持され得る。また、メッキ層の厚みが上記範囲であることにより、メッキ層の拡散防止能が維持される。

10

【0043】

本実施形態において、上記の熱電変換モジュールと電流取出手段とを電氣的接続することにより熱電変換システムが作製される。図1で示す熱電変換モジュールの場合、2つの低温側電極部材4を、電流取出手段を介して電氣的接続することにより、熱電変換システムを作製することができる。電流取出手段としては、当該分野で公知の手段を用いることができる。

【実施例】

【0044】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

20

【0045】

各実施例において、熱電変換材料を用いて、以下に示す条件で電解メッキ法を実施して、メッキ層を有する熱電変換材料を作製した。

【0046】

以下実施例では熱電変換材料を陰極として用い、以下の組成および条件でメッキ処理を行うことにより、熱電変換材料上にメッキ層を作製した。その後、得られたメッキ層の組成および厚みを測定した。メッキ層の組成は、測定箇所により異なるため、その範囲を記載する。また、メッキ層の組成の平均値を合わせて測定し、記載する。

なお、メッキ層の厚みは、メッキ層断面の走査電子顕微鏡(SEM)の観察写真により測定した。また、メッキ層の組成は、SEM-EDXにより測定した。

30

【0047】

(実施例1)

<メッキ条件>

・メッキ浴の組成

硫酸鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): 20 ~ 100 g/Lモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): 30 ~ 80

g/L

クエン酸ナトリウム($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$): 70 ~ 120 g/L

・メッキ浴のpH: 3 ~ 6

・メッキ浴温度: 25 ~ 50

・電流密度: 2 ~ 50 A/dm²

・陽極: C/Fe

・陰極(p型熱電変換材料): $\text{La}_{1.0}\text{Fe}_4\text{Sb}_{1.2}$

得られたメッキ層の組成(wt%): Fe(30 ~ 90 wt%) Mo(10 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成(平均、wt%): Fe(70 wt%) Mo(30 wt%)

メッキ層の厚み: 20 μm

40

【0048】

(実施例2)

<メッキ条件>

50

- ・メッキ浴の組成

硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : 20 ~ 100 g / L

タングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 10 ~ 100 g / L

クエン酸三アンモニウム ($\text{H}_4\text{NOCOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COONH}_4)\text{CH}_2\text{COONH}_4$) : 50 ~ 120 g / L

- ・メッキ浴の pH : 2 ~ 7

- ・メッキ浴温度 : 25 ~ 50

- ・電流密度 : 2 ~ 50 A / dm^2

- ・陽極 : C / Fe

- ・陰極 (p型熱電変換材料) : $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{1.2}$

10

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Fe (30 ~ 98 wt%) W (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Fe (75 wt%) W (25 wt%)

メッキ層の厚み : 20 μm

【0049】

(実施例3)

- ・メッキ浴の組成

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 0.2 M

モリブデン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 0.05 ~ 0.5 M

グルコン酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$) : 0.3 M

- ・メッキ浴の pH : 9 ~ 11

20

- ・メッキ浴温度 : 25 ~ 80

- ・電流密度 : 2 ~ 50 A / dm^2

- ・陽極 : C / Ni

- ・陰極 (p型熱電変換材料) : $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_4\text{Sb}_{1.2}$

12

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Ni (30 ~ 98 wt%) Mo (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Ni (70 wt%) Mo (30 wt%)

メッキ層の厚み : 25 μm

【0050】

(実施例4)

- ・メッキ浴の組成

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 0.08 M

タングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 0.32 M

クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) : 0.3 M

硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) : 0.5 M

ラウリル硫酸ナトリウム ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) : 0.5 M

- ・メッキ浴の pH : 2 ~ 12

- ・メッキ浴温度 : 25 ~ 80

- ・電流密度 : 2 ~ 100 A / dm^2

- ・陽極 : C / Ni

40

- ・陰極 (p型熱電変換材料) : $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_3\text{Co}$

1 Sb_{1.2}

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Ni (30 ~ 98 wt%) W (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Ni (75 wt%) W (25 wt%)

メッキ層の厚み : 25 μm

【0051】

(実施例5)

- ・メッキ浴の組成

硫酸コバルト ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 82 g / L

モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 48 g / L

50

クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) : 88 g / L

ホウ酸 (H_3BO_3) : 10 g / L

- ・メッキ浴の pH : 3
- ・メッキ浴温度 : 40
- ・電流密度 : 5 ~ 20 A / dm^2
- ・陽極 : C / Co
- ・陰極 (p型熱電変換材料) : $\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_3\text{Co}$

$_{1}\text{Sb}_{12}$

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Co (30 ~ 98 wt%) Mo (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Co (80 wt%) Mo (20 wt%)

メッキ層の厚み : 22 μm

【0052】

(実施例6)

- ・メッキ浴の組成

硫酸コバルト ($\text{CoSO}_4 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$) : 200 g / L

タングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 10 g / L

塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 60 g / L

ホウ酸 (H_3BO_3) : 30 g / L

- ・メッキ浴の pH : 6
- ・メッキ浴温度 : 40
- ・電流密度 : 1 ~ 10 A / dm^2
- ・陽極 : C / Co
- ・陰極 (p型熱電変換材料) : $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_3\text{Co}$

$_{1}\text{Sb}_{12}$

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Co (30 ~ 98 wt%) W (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Co (85 wt%) W (15 wt%)

メッキ層の厚み : 18 μm

【0053】

(実施例7)

第1のメッキ条件で第1のメッキ層を作製した後、第2のメッキ条件で第2のメッキ層を作製した。実施例7では、p型熱電変換材料(陰極)として、 $\text{La}_{0.8}\text{Fe}_3\text{Co}_{12}\text{Sb}_{12}$ を用いた。

(第1のメッキ層 (Fe - Mo))

- ・メッキ浴の組成

硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : 20 ~ 100 g / L

モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 30 ~ 80

g / L

クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) : 70 ~ 120 g / L

- ・メッキ浴の pH : 3 ~ 6
- ・メッキ浴温度 : 25 ~ 50
- ・電流密度 : 2 ~ 50 A / dm^2
- ・陽極 : C / Fe

(第2のメッキ層 (Cr))

- ・メッキ浴の組成

塩化クロム六水和物 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 106 g / L

ギ酸カリウム (HCOONa) : 80 g / L

塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 54 g / L

ホウ酸 (H_3BO_3) : 40 g / L

臭化カリウム (KBr) : 10 g / L

- ・メッキ浴の pH : 3

10

20

30

40

50

- ・メッキ浴温度：30
- ・電流密度：5 A / dm²
- ・陽極：C

得られたメッキ層を、600 で加熱した。加熱後のメッキ層は、Fe、MoおよびCrの合金として存在していた。メッキ層の組成は平均値として示す。

メッキ層の組成（平均、wt%）：Fe（65wt%）Cr（20wt%）Mo（15wt%）

メッキ層の厚み：120 μm

【0054】

（実施例8）

第1のメッキ条件で第1のメッキ層を作製した後、第2のメッキ条件で第2のメッキ層を作製した。実施例8では、p型熱電変換材料（陰極）として、Ce_{0.8}Fe₃Co₁Sb_{1.2}を用いた。

（第1のメッキ層（Fe-W））

- ・メッキ浴の組成

硫酸鉄（FeSO₄・7H₂O）：20～100 g / L

タングステン酸ナトリウム（Na₂WO₄・2H₂O）：10～100 g / L

クエン酸三アンモニウム（H₄NOCOCH₂C（OH）（COONH₄）CH₂

COONH₄）：50～120 g / L

- ・メッキ浴のpH：2～7
- ・メッキ浴温度：25～50
- ・電流密度：2～50 A / dm²
- ・陽極：C / Fe

（第2のメッキ層（Cr））

- ・メッキ浴の組成

塩化クロム六水和物（CrCl₃・6H₂O）：106 g / L

ギ酸カリウム（HCOONa）：80 g / L

塩化アンモニウム（NH₄Cl）：54 g / L

ホウ酸（H₃BO₃）：40 g / L

臭化カリウム（KBr）：10 g / L

- ・メッキ浴のpH：3
- ・メッキ浴温度：30
- ・電流密度：5 A / dm²
- ・陽極：C

得られたメッキ層を、600 で加熱した。加熱後のメッキ層は、Fe、CrおよびWの合金として存在していた。メッキ層の組成は平均値として示す。

メッキ層の組成（平均、wt%）：Fe（65wt%）Cr（20wt%）W（15wt%）

メッキ層の厚み：100 μm

【0055】

（実施例9）

第1のメッキ条件で第1のメッキ層を作製した後、第2のメッキ条件で第2のメッキ層を作製した。実施例9では、p型熱電変換材料（陰極）として、La_{0.7}Ba_{0.1}Ga_{0.1}Ti_{0.1}Fe₃Co₁Sb_{1.2}を用いた。

（第1のメッキ層（Fe-Mo））

- ・メッキ浴の組成

硫酸鉄（FeSO₄・7H₂O）：20～100 g / L

モリブデン酸アンモニウム（（NH₄）₆Mo₇O₂₄・4H₂O）：30～80

g / L

クエン酸ナトリウム（Na₃C₆H₅O₇）：70～120 g / L

10

20

30

40

50

- ・メッキ浴のpH：3～6
- ・メッキ浴温度：25～50
- ・電流密度：2～50 A / dm²
- ・陽極：C / Fe

(第2のメッキ層 (Fe - Cr))

- ・メッキ浴の組成
 - 塩化クロム六水和物 (CrCl₃ · 6H₂O) : 80 g / L
 - 塩化鉄四水和物 (FeCl₂ · 4H₂O) : 60 g / L
 - 塩化アンモニウム (NH₄Cl) : 48 g / L
 - ホウ酸 (H₃BO₃) : 15 g / L
 - グリシン (C₂H₅NO₂) : 75 g / L

10

- ・メッキ浴のpH：6
- ・メッキ浴温度：30
- ・電流密度：10 A / dm²
- ・陽極：C / Fe

得られたメッキ層を、600 で加熱した。加熱後のメッキ層は、Fe、CrおよびMoの合金として存在していた。メッキ層の組成は平均値として示す。

メッキ層の組成 (平均、wt%) : Fe (80 wt%) Cr (13 wt%) Mo (7 wt%)

メッキ層の厚み：150 μm

20

【0056】

(実施例10)

第1のメッキ条件で第1のメッキ層を作製した後、第2のメッキ条件で第2のメッキ層を作製した。実施例10では、p型熱電変換材料 (陰極) として、Ce_{0.7}Ba_{0.1}Ga_{0.1}Ti_{0.1}Fe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{1.2}を用いた。

(第1のメッキ層 (Fe - W))

- ・メッキ浴の組成
 - 硫酸鉄 (FeSO₄ · 7H₂O) : 20～100 g / L
 - タングステン酸ナトリウム (Na₂WO₄ · 2H₂O) : 10～100 g / L
 - クエン酸三アンモニウム (H₄NOCOCCH₂C(OH)(COONH₄)CH₂COONH₄) : 50～120 g / L

30

- ・メッキ浴のpH：2～7
- ・メッキ浴温度：25～50
- ・電流密度：2～50 A / dm²
- ・陽極：C / Fe

(第2のメッキ層 (Fe - Cr))

- ・メッキ浴の組成
 - 塩化クロム六水和物 (CrCl₃ · 6H₂O) : 80 g / L
 - 塩化鉄四水和物 (FeCl₂ · 4H₂O) : 60 g / L
 - 塩化アンモニウム (NH₄Cl) : 48 g / L
 - ホウ酸 (H₃BO₃) : 15 g / L
 - グリシン (C₂H₅NO₂) : 75 g / L

40

- ・メッキ浴のpH：6
- ・メッキ浴温度：30
- ・電流密度：10 A / dm²
- ・陽極：C / Fe

得られたメッキ層を、600 で加熱した。加熱後のメッキ層は、Fe、CrおよびWの合金として存在していた。メッキ層の組成は平均値として示す。

メッキ層の組成 (平均、wt%) : Fe (77 wt%) Cr (15 wt%) W (8 wt%)

50

メッキ層の厚み：200 μm

【0057】

(実施例11)

<メッキ条件>

・メッキ浴の組成

硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : 20 ~ 100 g/L

モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 30 ~ 80

g/L

クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) : 70 ~ 120 g/L

・メッキ浴のpH : 3 ~ 6

・メッキ浴温度 : 25 ~ 50

・電流密度 : 2 ~ 50 A/dm²

・陽極 : C/Fe

・陰極 (n型熱電変換材料) : $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{3.75}\text{Sb}_{1.2}$

$7.5\text{Sb}_{1.2}$

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Fe (30 ~ 90 wt%) Mo (10 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Fe (65 wt%) Mo (35 wt%)

メッキ層の厚み : 23 μm

【0058】

(実施例12)

<メッキ条件>

・メッキ浴の組成

硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : 20 ~ 100 g/L

タングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 10 ~ 100 g/L

クエン酸三アンモニウム ($\text{H}_4\text{NOCOCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COONH}_4)\text{CH}_2$

COONH_4) : 50 ~ 120 g/L

・メッキ浴のpH : 2 ~ 7

・メッキ浴温度 : 25 ~ 50

・電流密度 : 2 ~ 50 A/dm²

・陽極 : C/Fe

・陰極 (n型熱電変換材料) : $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{3.75}\text{Sb}_{1.2}$

$7.5\text{Sb}_{1.2}$

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Fe (30 ~ 98 wt%) W (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Fe (70 wt%) W (30 wt%)

メッキ層の厚み : 19 μm

【0059】

(実施例13)

・メッキ浴の組成

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 0.2 M

モリブデン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 0.05 ~ 0.5 M

グルコン酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$) : 0.3 M

・メッキ浴のpH : 9 ~ 11

・メッキ浴温度 : 25 ~ 80

・電流密度 : 2 ~ 50 A/dm²

・陽極 : C/Ni

・陰極 (n型熱電変換材料) : $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{1.2}$

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Ni (30 ~ 98 wt%) Mo (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Ni (70 wt%) Mo (30 wt%)

メッキ層の厚み : 22 μm

10

20

30

40

50

【0060】

(実施例14)

・メッキ浴の組成

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 0.08 Mタングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 0.32 Mクエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) : 0.3 M硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) : 0.5 Mラウリル硫酸ナトリウム ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) : 0.5 M

・メッキ浴のpH : 2 ~ 12

・メッキ浴温度 : 25 ~ 80

・電流密度 : 2 ~ 100 A / dm^2

・陽極 : C / Ni

・陰極 (n型熱電変換材料) : $\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{3.75}\text{Sb}_1$

10

2

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Ni (30 ~ 98 wt%) W (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Ni (65 wt%) W (35 wt%)

メッキ層の厚み : 20 μm

【0061】

(実施例15)

・メッキ浴の組成

硫酸コバルト ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 82 g / Lモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 48 g / Lクエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) : 88 g / Lホウ酸 (H_3BO_3) : 10 g / L

・メッキ浴のpH : 3

・メッキ浴温度 : 40

・電流密度 : 5 ~ 20 A / dm^2

・陽極 : C / Co

・陰極 (n型熱電変換材料) : $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}$

20

 $5\text{Co}_{3.75}\text{Sb}_{12}$

30

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Co (30 ~ 98 wt%) Mo (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Co (80 wt%) Mo (20 wt%)

メッキ層の厚み : 21 μm

【0062】

(実施例16)

・メッキ浴の組成

硫酸コバルト ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 200 g / Lタングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 10 g / L塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 60 g / Lホウ酸 (H_3BO_3) : 30 g / L

・メッキ浴のpH : 6

・メッキ浴温度 : 40

・電流密度 : 1 ~ 10 A / dm^2

・陽極 : C / Co

・陰極 (n型熱電変換材料) : $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}$

40

 $5\text{Co}_{3.75}\text{Sb}_{12}$

得られたメッキ層の組成 (wt%) : Co (30 ~ 98 wt%) W (2 ~ 70 wt%)

得られたメッキ層の組成 (平均、wt%) : Co (85 wt%) W (15 wt%)

メッキ層の厚み : 20 μm

【0063】

50

(実施例 17)

第1のメッキ条件で第1のメッキ層を作製した後、第2のメッキ条件で第2のメッキ層を作製した。実施例17では、n型熱電変換材料(陰極)として、 $Ce_{0.3}Ca_{0.1}Ga_{0.1}In_{0.1}Fe_{0.25}Co_{3.75}Sb_{1.2}$ を用いた。

(第1のメッキ層(Fe-Mo))

・メッキ浴の組成

硫酸鉄($FeSO_4 \cdot 7H_2O$): 20~100 g/L

モリブデン酸アンモニウム($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$): 30~80

g/L

クエン酸ナトリウム($Na_3C_6H_5O_7$): 70~120 g/L

10

・メッキ浴のpH: 3~6

・メッキ浴温度: 25~50

・電流密度: 2~50 A/dm²

・陽極: C/Fe

(第2のメッキ層(Cr))

・メッキ浴の組成

塩化クロム六水和物($CrCl_3 \cdot 6H_2O$): 106 g/L

ギ酸カリウム($HCOONa$): 80 g/L

塩化アンモニウム(NH_4Cl): 54 g/L

ホウ酸(H_3BO_3): 40 g/L

20

臭化カリウム(KBr): 10 g/L

・メッキ浴のpH: 3

・メッキ浴温度: 30

・電流密度: 5 A/dm²

・陽極: C

得られたメッキ層を、600 で加熱した。加熱後のメッキ層は、Fe、CrおよびMoの合金として存在していた。メッキ層の組成は平均値として示す。

メッキ層の組成(平均、wt%): Fe(70wt%) Cr(15wt%) Mo(15wt%)

メッキ層の厚み: 300 μm

30

【0064】

(実施例 18)

第1のメッキ条件で第1のメッキ層を作製した後、第2のメッキ条件で第2のメッキ層を作製した。実施例18では、n型熱電変換材料(陰極)として、 $Yb_{0.3}Ca_{0.1}Al_{0.1}Ga_{0.1}In_{0.1}Fe_{0.25}Co_{3.75}Sb_{1.2}$ を用いた。

(第1のメッキ層(Fe-W))

・メッキ浴の組成

硫酸鉄($FeSO_4 \cdot 7H_2O$): 20~100 g/L

タングステン酸ナトリウム($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$): 10~100 g/L

クエン酸三アンモニウム($H_4NOCOCH_2C(OH)(COONH_4)CH_2$

40

$COONH_4$): 50~120 g/L

・メッキ浴のpH: 2~7

・メッキ浴温度: 25~50

・電流密度: 2~50 A/dm²

・陽極: C/Fe

(第2のメッキ層(Cr))

・メッキ浴の組成

塩化クロム六水和物($CrCl_3 \cdot 6H_2O$): 106 g/L

ギ酸カリウム($HCOONa$): 80 g/L

塩化アンモニウム(NH_4Cl): 54 g/L

50

ホウ酸 (H_3BO_3) : 40 g / L

臭化カリウム (KBr) : 10 g / L

- ・メッキ浴の pH : 3
- ・メッキ浴温度 : 30
- ・電流密度 : 5 A / dm²
- ・陽極 : C

得られたメッキ層を、600 で加熱した。加熱後のメッキ層は、Fe、Cr および W の合金として存在していた。メッキ層の組成は平均値として示す。

メッキ層の組成 (平均、wt%) : Fe (80 wt%) Cr (15 wt%) W (10 wt%)

メッキ層の厚み : 350 μm

【0065】

(実施例 19)

第1のメッキ条件で第1のメッキ層を作製した後、第2のメッキ条件で第2のメッキ層を作製した。実施例 19 では、n 型熱電変換材料 (陰極) として、 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{3.75}\text{Sb}_{1.2}$ を用いた。

(第1のメッキ層 (Fe - Mo))

- ・メッキ浴の組成

硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : 20 ~ 100 g / L

モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 30 ~ 80

g / L

クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) : 70 ~ 120 g / L

- ・メッキ浴の pH : 3 ~ 6
- ・メッキ浴温度 : 25 ~ 50
- ・電流密度 : 2 ~ 50 A / dm²
- ・陽極 : C / Fe

(第2のメッキ層 (Fe - Cr))

- ・メッキ浴の組成

塩化クロム六水和物 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 80 g / L

塩化鉄四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 60 g / L

塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 48 g / L

ホウ酸 (H_3BO_3) : 15 g / L

グリシン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) : 75 g / L

- ・メッキ浴の pH : 6
- ・メッキ浴温度 : 30
- ・電流密度 : 10 A / dm²
- ・陽極 : C / Fe

得られたメッキ層を、600 で加熱した。加熱後のメッキ層は、Fe、Cr および Mo の合金として存在していた。メッキ層の組成は平均値として示す。

メッキ層の組成 (平均、wt%) : Fe (82 wt%) Cr (13 wt%) Mo (5 wt%)

メッキ層の厚み : 400 μm

【0066】

(実施例 20)

第1のメッキ条件で第1のメッキ層を作製した後、第2のメッキ条件で第2のメッキ層を作製した。実施例 20 では、n 型熱電変換材料 (陰極) として、 $\text{Ce}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{3.75}\text{Sb}_{1.2}$ を用いた。

(第1のメッキ層 (Fe - W))

- ・メッキ浴の組成

硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : 20 ~ 100 g / L

10

20

30

40

50

タングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 10 ~ 100 g / L

クエン酸三アンモニウム ($\text{H}_4\text{NOCOCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COONH}_4)\text{CH}_2$

COONH_4) : 50 ~ 120 g / L

- ・メッキ浴の pH : 2 ~ 7
- ・メッキ浴温度 : 25 ~ 50
- ・電流密度 : 2 ~ 50 A / dm^2
- ・陽極 : C / Fe

(第2のメッキ層 (Fe - Cr))

- ・メッキ浴の組成

塩化クロム六水和物 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 80 g / L

塩化鉄四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 60 g / L

塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 48 g / L

ホウ酸 (H_3BO_3) : 15 g / L

グリシン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) : 75 g / L

- ・メッキ浴の pH : 6
- ・メッキ浴温度 : 30
- ・電流密度 : 10 A / dm^2
- ・陽極 : C / Fe

得られたメッキ層を、600 で加熱した。加熱後のメッキ層は、Fe、CrおよびWの合金として存在していた。メッキ層の組成は平均値として示す。

メッキ層の組成 (平均、wt%) : Fe (78 wt%) Cr (15 wt%) W (7 wt%)

メッキ層の厚み : 450 μm

【0067】

(熱電変換モジュールの作製および評価)

実施例1~実施例20で作製したメッキ層付のp/n型熱電材料をサイズ5mm×5mm×7mm(高さ)の熱電変換素子に加工し、Cu電極とAgロウによりp/n型熱電素子を交互に連結して、サイズ50mm×50mm×7.6mm(高さ)の熱電変換モジュールを作製した。作製した熱電変換モジュールについて、ヒートサイクル試験を行った。具体的には、真空中、高温側にはブロックヒータを使用し、低温側を水冷により50以下に保持してヒートサイクル試験を行った。

高温側の電極部材の温度を200から60分かけて昇温し、600で30分保持し、その後、30分かけて200以下に降温するように制御して、このサイクルを200時間行った。このサイクル後、熱電変換モジュールの発電性能の変化も、内部抵抗の増加も見られなかった。さらに、熱電変換部材と電極部材との接合状態を観察したところ、これらは良好な状態で接合されていた。ヒートサイクル後の熱電変換部材と電極部材との元素分析を行ったところ、これらの間の元素の相互拡散は認められなかった。

【0068】

(比較例1)

メッキ層のない、実施例9のp型熱電変換材料、および実施例18のn型熱電変換材料をサイズ5mm×5mm×7mm(高さ)の熱電変換素子に加工し、Cu電極とAgロウによりp/n型熱電素子を交互に連結して、サイズ50mm×50mm×7.6mm(高さ)の熱電変換モジュールを作製した。作製した熱電変換モジュールについて、上記実施例と同様にして、ヒートサイクル試験を行った。その結果、時間経過とともに、熱電変換モジュールの発電出力は低下していき、6時間経過したとき、熱電変換モジュールは崩壊し、発電ができなくなった。熱電変換モジュールを解析した結果、Cu電極は熱電素子と反応して、融点600以下の化合物になっていることが認められた。

【0069】

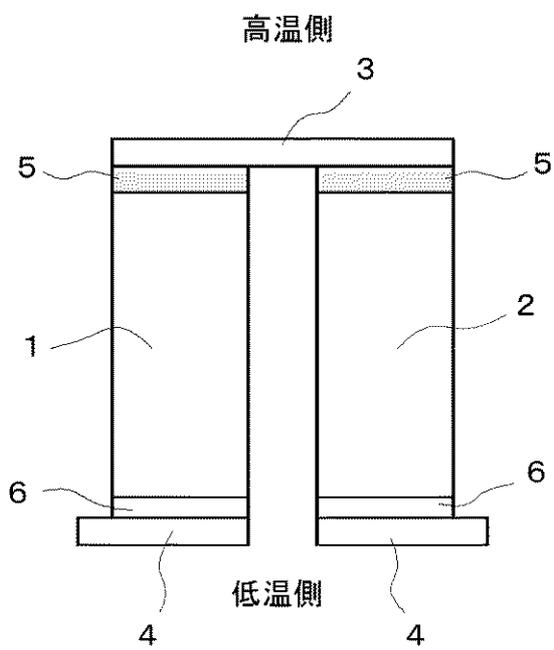
以上の結果から分かるように、本発明の熱電変換モジュールは600の高温でも継続的に発電することができ、電極/熱電変換素子の高温安定性が保たれた。

【符号の説明】

【0070】

- 1 p型熱電変換部材
- 2 n型熱電変換部材
- 3 高温側電極
- 4 低温側電極
- 5 高温側メッキ層（拡散防止層）
- 6 低温側メッキ層（拡散防止層）

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 富田 健稔
茨城県つくば市観音台 1 - 2 5 - 1 3 古河機械金属株式会社 開発本部 つくば総合開発センタ
ー内
- (72)発明者 住吉 篤郎
茨城県つくば市観音台 1 - 2 5 - 1 3 古河機械金属株式会社 開発本部 つくば総合開発センタ
ー内
- (72)発明者 越智 孝洋
茨城県つくば市観音台 1 - 2 5 - 1 3 古河機械金属株式会社 開発本部 つくば総合開発センタ
ー内
- (72)発明者 鈴木 尚吾
茨城県つくば市観音台 1 - 2 5 - 1 3 古河機械金属株式会社 開発本部 つくば総合開発センタ
ー内
- (72)発明者 菊地 昌晃
茨城県つくば市観音台 1 - 2 5 - 1 3 古河機械金属株式会社 開発本部 つくば総合開発センタ
ー内
- (72)発明者 郭 俊清
茨城県つくば市観音台 1 - 2 5 - 1 3 古河機械金属株式会社 開発本部 つくば総合開発センタ
ー内