(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005 年2 月10 日 (10.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/013383 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01L 35/22, C01G 51/00, 53/00, C04B 35/00, H02N 11/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009255

(22) 国際出願日: 2004 年6 月24 日 (24.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-282293 2003 年7 月30 日 (30.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟橋 良次 (FUNAHASHI, Ryoji) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).

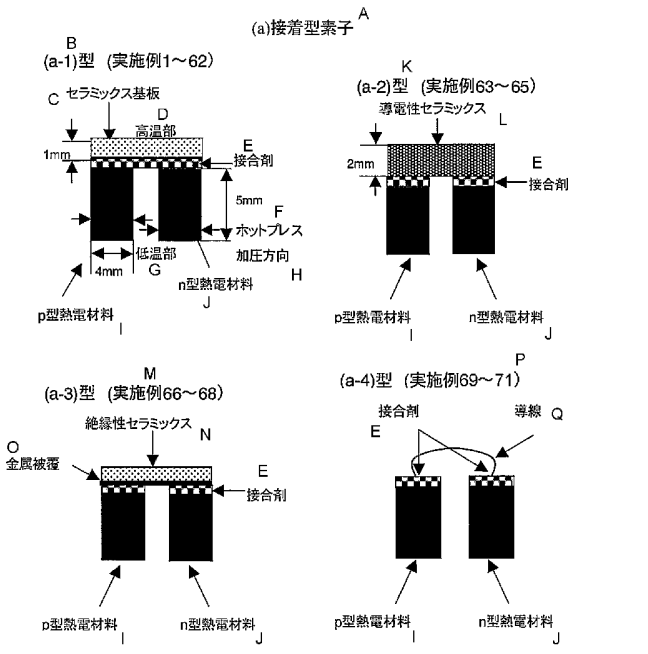
(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜ＴＮＫビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERTER AND THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE

(54) 発明の名称: 熱電変換素子及び熱電変換モジュール



A...(a) BONDED DEVICE
B...(a-1) TYPE (EXAMPLES 1-62)
C...CERAMIC SUBSTRATE
D...HIGH-TEMPERATURE PORTION
E...BONDING MATERIAL
F...HOT PRESS
G...LOW-TEMPERATURE PORTION
H...DIRECTION OF PRESSURE APPLICATION
I...p-TYPE THERMOELECTRIC MATERIAL
J..n-TYPE THERMOELECTRIC MATERIAL
K...(a-2) TYPE (EXAMPLES 63-65)
L...CONDUCTIVE CERAMIC MATERIAL
M...(a-3) TYPE (EXAMPLES 66-68)
N...INSULATING CERAMIC MATERIAL
O...METAL COATING
P...(a-4) TYPE (EXAMPLES 69-71)
Q...CONDUCTOR WIRE

(57) Abstract: A thermoelectric converter is disclosed which comprises a p-type thermoelectric material composed of a CoO_2 composite oxide represented by a certain general formula, and an n-type thermoelectric material composed of a composite oxide having a perovskite crystal structure or a lamellar perovskite crystal structure represented by a certain general formula. A thermoelectric conversion module is also disclosed wherein a plurality of such thermoelectric converters are joined together. The thermoelectric converter has high conversion efficiency and good conductivity, and is excellent in thermal stability and chemical durability.

(57) 要約: 本発明は、特定の一般式で表されるＣｏＯ$_2$系複合酸化物からなるｐ型熱電変換材料と、特定の一般式で表されるペロブスカイト型又は層状ペロブスカイト型結晶構造を有する複合酸化物からなるｎ型熱電変材料とを構成要素として含む熱電変換素子、及び該熱電変換素子を複数接合してなる熱電変換モジュールを提供するものである。本発明によれば、高い変換効率と良好な導電性を有し、且つ熱的安定性、化学的耐久性等にも優れた熱電変換素子を得ることができる。

WO 2005/013383 A1

SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

熱電変換素子及び熱電変換モジュール

技術分野

本発明は、熱電変換素子、熱電変換モジュール及び熱電変換方法に関する。

背景技術

我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は３０％程度であり、約７０％ものエネルギーを熱として大気中に廃棄している。また、工場、ごみ焼却場などにおいて燃焼により生ずる熱も、他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように、我々人類は非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用することが効果的である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は有効な手段と考えられる。熱電変換とはゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端に温度差をつけることで電位差を生じさせ、発電を行うエネルギー変換法である。

このような熱電変換を利用する発電、即ち、熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中に配置して、両端に外部抵抗を接続するだけで電気が得られ、一般の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。このためコストも安く、燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電を行うことができる。また熱電発電は高出力密度での発電が可能であるため、発電器（モジュール）そのものが小型、軽量化でき携帯電話やノート型パソコン等の移動用電源としても用いることが可能である。

この様に、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担うと期待されている。熱電発電を実現するためには、高い変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料により構成される熱電変換モジュールが必要となる。

これまでに高温・空気中で優れた熱電性能を示す物質として、$Ca_3Co_4O_9$等のCoO_2系層状酸化物が報告されており、熱電変換材料についての開発は、進行しつ

つある（R. Funahashi ら、Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1127 (2000)参照）。

しかしながら、熱電変換材料を用いて効率の良い熱電発電を実現するために必要となる熱電変換モジュール、すなわち発電器の開発が遅れているのが現状である。

図面の簡単な説明

図１は、接合剤を用いて熱電変換材料を導電性材料に接着して得られた熱変換素子の一例を模式的に示す図面である。図２は、焼結又は圧着によって電気的に接続して得られた熱電変換素子の一例を模式的に示す図面である。図３は、導体材料を用いて熱電変換材料を電気的に接触させて得られた熱電変換素子の一例を模式的に示す図面である。図４は、複数の（ａ－１）型素子を基板上に接続した構造の熱電変換モジュールの概略図である。図５は、（ｓ－２）型素子を用いた熱電変換モジュールの一例の断面の概略図である。図６は、実施例１、６３及び７５の熱電変換素子の開放電圧と高温部の温度との関係を示すグラフである。図７は、実施例１及び７５の熱電変換素子の電気抵抗と高温部の温度との関係を示すグラフである。

発明の開示

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、熱電発電を実現するために必要な高い変換効率を有し、且つ熱的安定性、化学的耐久性等に優れた熱電変換素子及び熱電変換モジュールを提供することである。

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、特定の複合酸化物からなるｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、これらの材料の端部を電気的に接続して得られる素子は、高い変換効率と良好な導電性を有し、且つ熱的安定性、化学的耐久性等も良好であり、熱電変換素子として優れた性能を発揮し得るものであることを見出した。そして、これらの熱電変換材料を利用して優れた性能を有する各種形態の熱電変換素子を作製し、更に、得られた熱電変換素子を用いて、小型で高い出力密度を有し、耐久性にも優れた熱電変換モジュールを完成するに至った。

即ち、本発明は、下記の熱電変換素子、熱電変換モジュール、及び熱電変換方法を提供するものである。

１．　一般式：$Ca_aA^1_bCo_cA^2_dO_e$（式中、A^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Ｙおよびランタノイドからなる群から

選択される一種又は二種以上の元素であり、A^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、2．2≦a≦3．6；0≦b≦0．8；2．0≦c≦4．5；0≦d≦2．0；8≦e≦10である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$Bi_fPb_gM^1_hCo_iM^2_jO_k$（式中、$M^1$は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、M^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、1．8≦f≦2．2；0≦g≦0．4；1．8≦h≦2．2；1．6≦i≦2．2；0≦j≦0．5；8≦k≦10である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物からなるp型熱電変換材料と、

一般式：$Ln_mR^1_nNi_pR^2_qO_r$（式中、Lnはランタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びYからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、R^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、0．5≦m≦1．7；0≦n≦0．5；0．5≦p≦1．2；0≦q≦0．5；2．7≦r≦3．3である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$(Ln_sR^3_t)_2Ni_uR^4_vO_w$（式中、Lnはランタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^3は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びYからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、R^4は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、0．5≦s≦1．2；0≦t≦0．5；0．5≦u≦1．2；0≦v≦0．5；3．6≦w≦4．4である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の複合酸化物からなるn型熱電変換材料とを、

構成要素として含む熱電変換素子。

2．　p型熱電変換材料が、一般式：$Ca_aA^1_bCo_4O_e$（式中、A^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、2．2≦a≦3．6；

０≦ｂ≦０．８；８≦ｅ≦１０である。）で表される複合酸化物からなるものであり、ｎ型熱電変換材料が、一般式：$La_xR^5_yNiO_z$（式中、R^5は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びランタニドからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、０．５≦ｘ≦１．２；０≦ｙ≦０．５；２．７≦ｚ≦３．３である。）で表される複合酸化物からなるものである上記項１に記載の熱電変換素子。

３．　一般式：$Ca_aA^1_bCo_cA^2_dO_e$（式中、A^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、A^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、２．２≦ａ≦３．６；０≦ｂ≦０．８；２．０≦ｃ≦４．５；０≦ｄ≦２．０；８≦ｅ≦１０である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$Bi_fPb_gM^1_hCo_iM^2_jO_k$（式中、$M^1$は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、M^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、１．８≦ｆ≦２．２；０≦ｇ≦０．４；１．８≦ｈ≦２．２；１．６≦ｉ≦２．２；０≦ｊ≦０．５；８≦ｋ≦１０である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物からなるｐ型熱電変換材料の一端と、

一般式：$Ln_mR^1_nNi_pR^2_qO_r$（式中、Ｌｎはランタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びYからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、R^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、０．５≦ｍ≦１．７；０≦ｎ≦０．５；０．５≦ｐ≦１．２；０≦ｑ≦０．５；２．７≦ｒ≦３．３である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$(Ln_sR^3_t)_2Ni_uR^4_vO_w$（式中、Ｌｎはランタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^3は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びYからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、R^4は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、

Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、０．５≦ｓ≦１．２；０≦ｔ≦０．５；０．５≦ｕ≦１．２；０≦ｖ≦０．５；３．６≦ｗ≦４．４である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の複合酸化物からなるｎ型熱電変換材料の一端とを、

電気的に接続してなる熱電変換素子。

４．　ｐ型熱電変換材料が、一般式：$Ca_aA^1_bCo_4O_e$（式中、A^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、２．２≦ａ≦３．６；０≦ｂ≦０．８；８≦ｅ≦１０である。）で表される複合酸化物からなるものであり、ｎ型熱電変換材料が、一般式：$La_xR^5_yNiO_z$（式中、R^5は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びランタニドからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、０．５≦ｘ≦１．２；０≦ｙ≦０．５；２．７≦ｚ≦３．３である。）で表される複合酸化物からなるものである上記項３に記載の熱電変換素子。

５．　電気的に接続する方法が、接合剤を用いてｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を導電性材料に接着する方法、ｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を直接若しくは導電性材料を介して圧着若しくは焼結させる方法、又は導体材料を用いてｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を電気的に接触させる方法である上記項３に記載の熱電変換素子。

６．　２９３Ｋ～１０７３Ｋの温度範囲において、熱起電力が６０μＶ／Ｋ以上である上記項１～５のいずれかに記載の熱電変換素子。

７．　２９３Ｋ～１０７３Ｋの温度範囲において、電気抵抗が２００ｍΩ以下である上記項１～５のいずれかに記載の熱電変換素子。

８．　上記項１～５のいずれかに記載された熱電変換素子を複数個用い、一つの熱電変換素子のｐ型熱電変換材料の未接合の端部を、他の熱電変換素子のｎ型熱電変換材料の未接合の端部に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続してなる熱電変換モジュール。

９．　熱電変換素子の熱電変換材料の未接合の端部を基板上において接続してなる上記項８に記載の熱電変換モジュール。

１０．　上記項８に記載の熱電発電モジュールの一端を高温部に配置し、他端を低温部に配置することを特徴とする熱電変換方法。

本発明では、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料として、特定の複合酸化物を組み合わせて用いる。この様な特定の複合酸化物を組み合わせて用いることによって、高い熱電変換効率と良好な電気伝導性を発揮する熱電変換素子を得ることができる。以下、本発明で用いるｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料について具体的に説明する。

ｐ型熱電変換材料

ｐ型熱電変換材料としては、一般式：$Ca_aA^1_bCo_cA^2_dO_e$（式中、A^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、A^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、$2.2 \leqq a \leqq 3.6$；$0 \leqq b \leqq 0.8$；$2.0 \leqq c \leqq 4.5$；$0 \leqq d \leqq 2.0$；$8 \leqq e \leqq 10$である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$Bi_fPb_gM^1_hCo_iM^2_jO_k$（式中、$M^1$は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、M^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、$1.8 \leqq f \leqq 2.2$；$0 \leqq g \leqq 0.4$；$1.8 \leqq h \leqq 2.2$；$1.6 \leqq i \leqq 2.2$；$0 \leqq j \leqq 0.5$；$8 \leqq k \leqq 10$である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物を用いる。上記各一般式においてランタノイド元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu等を例示できる。

この様な一般式で表される複合酸化物は、Ca、Co及びOにより構成されるCa_2CoO_3という組成比、又はBi、M^1及びOにより構成される$Bi_2M^1_2O_4$という組成比の岩塩型構造を有する層と、六つのOが一つのCoに八面体配位し、その八面体がお互いに辺を共有するように二次元的に配列したCoO_2層が交互に積層した構造を有するものであり、前者の場合、Ca_2CoO_3のCaの一部がA^1で置換され、さら

にこの層の Co の一部及び CoO_2 層の Co の一部が A^2 によって置換されており、後者では Bi の一部が Pb 又は M^1 の一部で置換され、Co の一部が M^2 によって置換されている。

これらの複合酸化物はｐ型熱電変換材料として高いゼーベック係数を有し、且つ電気伝導性も良好である。例えば、１００Ｋ以上の温度で１００μＶ／Ｋ程度以上のゼーベック係数と、５０ｍΩｃｍ程度以下、好ましくは３０ｍΩｃｍ程度以下の電気抵抗率を有し、温度の上昇とともにゼーベック係数が増加し、電気抵抗率が減少する傾向を示すものを得ることができる。

上記した複合酸化物の内で、好ましい複合酸化物の一例として、

一般式：$Ca_aA^1_bCo_4O_e$ （式中、A^1、ａ、ｂ及びｅは上記に同じ。）で表される複合酸化物を挙げることができる。

上記各一般式で表される複合酸化物は、単結晶体或いは多結晶焼結体の何れでも良い。

これらの複合酸化物の製造方法については、特に限定はなく、上記した組成を有する単結晶体又は多結晶体を製造できる方法であればよい。

例えば、フラックス法、ゾーンメルト法、引き上げ法、ガラス前駆体を経由するガラスアニール法等の単結晶製造法、固相反応法、ゾルゲル法等の粉末製造法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法、ケミカル・ベーパー・デポジション法等の薄膜製造法等の公知の方法によって上記組成を有する結晶構造の複合酸化物を製造すればよい。

これらの方法の例として、以下、固相反応法による本発明の複合酸化物の製造方法について説明する。

本発明の複合酸化物は、例えば、目的とする複合酸化物の元素成分比率と同様の元素成分比率となるように原料物質を混合し、焼成することによって製造することができる。

焼成温度及び焼成時間については、目的とする複合酸化物が形成される条件とすれば良く、特に限定されないが、例えば、１０７３～１３７３Ｋ（絶対温度）程度の温度範囲において、２０～４０時間程度焼成すれば良い。尚、原料物質として炭酸塩や有機化合物等を用いる場合には、焼成する前に予め仮焼きして原料

物質を分解させた後、焼成して目的の複合酸化物を形成することが好ましい。例えば、原料物質として炭酸塩を用いる場合には、１０７３～１１７３Ｋ（絶対温度）程度で１０時間程度仮焼きした後、上記した条件で焼成すれば良い。焼成手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。焼成雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、例えば、不活性雰囲気中で焼成することも可能である。生成する複合酸化物中の酸素量は、焼成時の酸素分圧、焼成温度、焼成時間等により制御することができ、酸素分圧が高い程、上記一般式における酸素比率を高くすることができる。

また、ガラス前駆体を経由するガラスアニール法では、まず、原料物質を溶融し、急冷して固化させる。この際の溶融条件は、原料物質を均一に溶融できる条件であれば良いが、溶融容器からの汚染や原料成分の蒸発を防止するためには、例えば、アルミナ製ルツボを用いる場合には、１４７３～１６７３Ｋ（絶対温度）程度に加熱して溶融することが好ましい。加熱時間については特に限定はなく、原料物質が均一に溶融するまで加熱すればよく、通常、３０分～１時間程度の加熱時間とすれば良い。加熱手段については、特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等の任意の手段を採用することができる。溶融の際の雰囲気は、例えば空気中や３００ｍｌ／ｌ程度以下の酸素気流中等の酸素含有雰囲気とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、不活性雰囲気で溶融しても良い。

急冷条件については特に限定的ではないが、形成される固化物の少なくとも表面部分がガラス状の非晶質層となる条件で急冷すればよい。例えば、溶融物を金属板上に流し出し、上方から圧縮する等の手段により急冷すればよい。冷却速度は、通常、７７３Ｋ（絶対温度）／秒程度以上とすればよく、10^3Ｋ／秒以上とすることが好ましい。

次いで、急冷により形成された固化物を酸素含有雰囲気中で熱処理することによって、該固化物の表面から、目的とする複合酸化物が繊維状の単結晶として成長する。

熱処理温度は、１１５３～１２０３Ｋ（絶対温度）程度とすればよく、空気中や酸素気流中等の酸素含有雰囲気中で加熱すればよい。酸素気流中で加熱する場合には、例えば、３００ｍｌ／分程度以下の流量の酸素気流中で加熱すればよい。熱処理

時間については、特に限定はなく、目的とする単結晶の成長の程度に応じて決めればよいが、通常、６０～１０００時間程度の加熱時間とすればよい。

原料物質の混合割合は、目的とする複合酸化物の組成に応じて決めることができる。具体的には、上記固化物の表面の非晶質層部分から繊維状の複合酸化物単結晶が形成される際に、該非晶質部分の溶融物の組成を液相組成として、これと相平衡にある固相の組成の酸化物単結晶が成長するので、互いに平衡状態にある融液相と固相（単結晶）の組成の関係によって、出発原料の組成を決めることができる。

この様な方法で得られる複合酸化物単結晶の大きさは、原料物質の種類、組成比、熱処理条件等により変わり得るが、例えば、長さ１０～１０００μm程度、幅２０～２００μm程度、厚さ１～５μm程度の繊維状の形状を有するものとなる。

上記したガラス前駆体を経由するガラスアニール法及び固相反応法の何れの方法においても、焼成時の酸素流量により得られる物質の含有酸素量を制御することができ、流量が多いほど含有酸素量も多くなるが、含有酸素量の変化は、複合酸化物の電気的特性に大きな影響を及ばさない。

原料物質は焼成により酸化物を形成し得るものであれば特に限定されず、金属単体、酸化物、各種化合物（炭酸塩等）等が使用できる。Ｃａ源としては、酸化カルシウム（ＣａＯ）、塩化カルシウム（$CaCl_2$）、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）、硝酸カルシウム（$Ca(NO_3)_2$）、水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）、ジメトキシカルシウム（$Ca(OCH_3)_2$）、ジエトキシカルシウム（$Ca(OC_2H_5)_2$）、ジプロポキシカルシウム（$Ca(OC_3H_7)_2$）等のアルコキシド化合物等を用いることができ、Ｃｏ源としては酸化コバルト（ＣｏＯ、Co_2O_3、Co_3O_4）、塩化コバルト（$CoCl_2$）、炭酸コバルト（$CoCO_3$）、硝酸コバルト（$Co(NO_3)_2$）、水酸化コバルト（$Co(OH)_2$）、ジプロポキシコバルト（$Co(OC_3H_7)_2$）等のアルコキシド化合物等を用いることができる。その他の元素についても同様に元素単体、酸化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、アルコキシド化合物等を用いることができる。また、上記複合酸化物の構成元素を二種以上含む化合物を使用してもよい。

<u>ｎ型熱電変換材料</u>

ｎ型熱電変換材料としては、一般式：$Ln_mR^1_nNi_pR^2_qO_r$（式中、Ｌｎはラ

ンタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びYからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、R^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、$0.5 \leqq m \leqq 1.7$；$0 \leqq n \leqq 0.5$；$0.5 \leqq p \leqq 1.2$；$0 \leqq q \leqq 0.5$；$2.7 \leqq r \leqq 3.3$である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$(Ln_sR^3_t)_2Ni_uR^4_vO_w$（式中、Lnはランタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^3は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びYからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、R^4は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、$0.5 \leqq s \leqq 1.2$；$0 \leqq t \leqq 0.5$；$0.5 \leqq u \leqq 1.2$；$0 \leqq v \leqq 0.5$；$3.6 \leqq w \leqq 4.4$である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物を用いる。上記一般式において、m値は、$0.5 \leqq m \leqq 1.7$であり、$0.5 \leqq m \leqq 1.2$であることが好ましい。また、ランタノイド元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu等を例示できる。また、R^1及びR^3で表される元素の内で、それぞれの好ましい元素の例として、Na、K、Sr、Ca及びBiからなる群から選択された一種又は二種以上の元素を挙げることができる。

上記各一般式で表される複合酸化物は、負のゼーベック係数を有するものであり、該酸化物からなる材料の両端に温度差を生じさせた場合に、熱起電力により生じる電位は、高温側の方が低温側に比べて高くなり、n型熱電変換材料としての特性を示す。具体的には、上記複合酸化物は、３７３Ｋ以上の温度において負のゼーベック係数を有し、例えば、３７３Ｋ以上の温度で－１～－２０μＶ/Ｋ程度のゼーベック係数を有するものとなる。

更に、上記複合酸化物は、電気伝導性がよく、低い電気抵抗率を示し、例えば、３７３Ｋ以上の温度において、２０ｍΩｃｍ程度以下の電気抵抗率を有するものとすることができる。

上記した複合酸化物は、前者がペロブスカイト型の結晶構造、後者が一般に層状ペロブスカイトと呼ばれる結晶構造を有するものであり、一般に前者がABO_3構造、後

者がA_2BO_4構造とも呼ばれる。どちらの複合酸化物もLnの一部がR^1又はR^3で置換され、Niの一部がR^2又はR^4で置換されている。

上記したn型熱電変換材料の内で、好ましい複合酸化物の一例として、一般式：$La_xR^5_yNiO_z$（式中、R^5は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi、Y 及びランタニドからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、$0.5 \leqq x \leqq 1.2$；$0 \leqq y \leqq 0.5$；$2.7 \leqq z \leqq 3.3$である。）で表される複合酸化物を挙げることができる。この場合、ランタニドとしては、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu 等を例示できる。この複合酸化物は、１００Ｋ（絶対温度）以上の温度で－１～－２０μV/K程度のゼーベック係数を有するものとなる。更に、該複合酸化物は、電気伝導性がよく、低い電気抵抗率を示し、例えば、１００Ｋ（絶対温度）以上の温度において、１０mΩｃm程度以下の電気抵抗率を有するものとすることができる。

上記複合酸化物の多結晶焼結体は、目的とする複合酸化物の金属成分比率と同様の金属成分比率となるように原料物質を混合し、焼成することによって製造することができる。即ち、上記一般式におけるLn、R^1、R^2、R^3、R^4及びNiの金属成分比率となるように原料物質を混合し、焼成することにより、目的とする複合酸化物の多結晶焼結体を得ることができる。

原料物質としては、焼成により酸化物を形成し得るものであれば特に限定されず、金属単体、酸化物、各種化合物（炭酸塩等）等を使用できる。例えば、La源としては、酸化ランタン（La_2O_3）、炭酸ランタン（$La_2(CO_3)_3$）、硝酸ランタン（$La(NO_3)_3$）、塩化ランタン（$LaCl_3$）、水酸化ランタン（$La(OH)_3$）、アルコキシド化合物（ジメトキシランタン（$La(OCH_3)_3$）、ジエトキシランタン（$La(OC_2H_5)_3$）、ジプロポキシランタン（$La(OC_3H_7)_3$）等）等を使用でき、Ni源としては、酸化ニッケル（NiO）、硝酸ニッケル（$Ni(NO_3)_2$）、塩化ニッケル（$NiCl_2$）、水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）、アルコキシド化合物（ジメトキシニッケル（$Ni(OCH_3)_2$）、ジエトキシニッケル（$Ni(OC_2H_5)_2$）、ジプロポキシニッケル（$Ni(OC_3H_7)_2$）等）等を使用できる。その他の元素についても同様に酸化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、アルコキシド化合物等を用いることができる。また本発明の複合酸化物の構成元

素を二種以上含む化合物を使用してもよい。

焼成温度及び焼成時間については、目的とする複合酸化物が形成される条件とすればよく、特に限定されないが、例えば、１１２３～１２７３Ｋ（絶対温度）程度の温度範囲において、２０時間～４０時間程度焼成すればよい。尚、原料物質として炭酸塩や有機化合物等を用いる場合には、焼成する前に予め仮焼して原料物質を分解させた後、焼成して目的の複合酸化物を形成することが好ましい。例えば、原料物質として、炭酸塩を用いる場合には、８７３～１０７３Ｋ（絶対温度）程度で１０時間程度仮焼した後、上記した条件で焼成すればよい。

焼成手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。焼成雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、例えば、不活性雰囲気中で焼成することも可能である。

生成する複合酸化物中の酸素量は、焼成時の酸素分圧、焼成温度、焼成時間等により制御することができ、酸素分圧が高い程、上記一般式における酸素比率を高くすることができるが、熱電特性には大きな影響を与えない。

また、上記したｐ型熱電変換材料として用いる複合酸化物と同様に、例えば、フラックス法などの方法によって単結晶体として製造することも可能である。

熱電変換素子

本発明の熱電変換素子は、上記したｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を電気的に接続したものである。この場合、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料の熱起電力の絶対値の和が、例えば、２９３～１０７３Ｋ（絶対温度）の範囲の全ての温度において６０μＶ／Ｋ程度以上、好ましくは１００μＶ／Ｋ程度以上となるように熱電変換材料を組合せて用いることが望ましい。また、両材料とも、２９３～１０７３Ｋ（絶対温度）の範囲の全ての温度において電気抵抗率が５０ｍΩｃｍ程度以下、好ましくは３０ｍΩｃｍ程度以下、より好ましくは８ｍΩｃｍ程度以下であることが望ましい。

使用するｐ型熱電変換材料及びｎ型熱電変換材料の形状、大きさ等については、特に限定されるものではなく、目的とする熱電変換モジュールの大きさ、形状等に応じて、必要な熱電性能を発揮できるように適宜決めればよい。例えば、一辺が１μｍ～

１０ｃｍ程度の断面と１００μｍ～２０ｃｍ程度の長さを有する直方体状の材料や、断面の直径が１μｍ～１０ｃｍであって、長さが１００μｍ～２０ｃｍ程度の円柱状の材料として用いることができる。

ｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を電気的に接続するための具体的な方法については、特に限定はないが、接合した際に、２９３～１０７３Ｋ（絶対温度）の全ての範囲において素子の熱起電力が６０μＶ／Ｋ以上、電気抵抗が２００ｍΩ以下の特性を維持できる方法が好ましい。

具体的な接続方法としては、例えば、高温での使用に耐え得る方法として、接合剤を用いてｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を導電性材料に接着する方法、ｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を直接又は導電性材料を介して圧着又は焼結させる方法、導体材料を用いてｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を電気的に接触させる方法等を例示できる。以下、これらの方法についてより具体的に説明する。

尚、接続によって生じる電気抵抗は、接続方法や接合部分の面積、使用する導電性材料の種類、大きさなどに依存するが、一般に、熱電変換素子全体の抵抗に占める接合部の抵抗の割合が５０％程度以下となるように接続条件を設定することが好ましく、１０％程度以下となるように設定することがより好ましく、５％程度以下となるように設定することが更に好ましい。

図１は、接合剤を用いてｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を導電性材料に接着して得られた熱変換素子の一例を模式的に示す図面である。図１において、（ａ－１）型の素子は、接合剤を用いてｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を基板に接着したものである。接合剤としては、金属ペースト、ハンダなどを用いることができるが、特に、１０７３Ｋ程度の高温においても溶融することなく、化学的に安定であり、低抵抗を維持できるものとして、金、銀、白金などの貴金属、これらの貴金属を含む合金等のペーストを用いることが好ましい。接着時には、基板と熱電変換材料とを密着させるために、加圧しながら接合剤を固化させても良い。基板としては、１０７３Ｋ程度の高温の空気中においても酸化されない材料を用いることが好ましく、例えば、アルミナなどの酸化物セラミックスからなる基板を用いればよい。基板の長さ、幅、厚さなどは、モジュールの大きさ、電気抵抗等に合わ

せて適宜設定すればよい。

図１に示した（ａ－２）型の素子は、基板として導電性セラミックス基板を用いるものであり、この場合には、基板と熱電変換材料との接着部分にのみ接合剤を付与すればよいが、絶縁性セラミックスを用いる場合には、（ａ－１）型のようにｐ型熱電変換材料の接着部分とｎ型熱電変換材料の接着部分の間を導電性を有する接合剤で連結する方法、（ａ－３）型のように絶縁性セラミックスに金属被覆を設ける方法などによってｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を電気的に接続することが可能である。

（ａ―２）型の素子で用いる導電性セラミックスについては、１０７３Ｋ程度の高温の空気中においても酸化されない材料を用いることが好ましい。また、基板の長さ、幅、厚さなどは、モジュールの大きさ、電気抵抗等に合わせて適宜設定すればよい。

（ａ－３）型の素子で用いる金属被覆としては、高温の空気中で酸化されず、低い電気抵抗を有するものであればよく、例えば、蒸着法などによって形成された銀、金、白金などの貴金属、貴金属合金等の被覆を用いることができる。

図１の（ａ－４）型の素子は、ｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を導線で接続したものである。導線の接続には、（ａ－１）型の素子と同様の接合剤を用いることができる。導線としては、１０７３Ｋ程度の高温の空気中においても酸化されない材料を用いることが好ましく、例えば、金、銀、白金線などを用いることができる。導線の長さ、形状などについても、モジュールの大きさ、電気抵抗などに合わせて適宜選択すればよい。

図２は、焼結又は圧着によって電気的に接続して得られた熱電変換素子の一例を模式的に示す図面である。

図２の（ｓ－１）型素子は、ｐ型熱電変換材料の端部とｎ型熱電変換材料の端部を直接焼結させて接続した熱電変換素子である。このような材料は、例えば、ｐ型熱電変換材料の一面とｎ型熱電変換材料の一面を焼結させた後、ダイヤモンドカッターなどを用いて焼結面に切り込みを入れて、両材料の一部分を分離させることによって得ることができる。切り込みの長さについては特に限定されず、必要な電気抵抗、電圧、機械的強度などに基づいて適宜決めればよい。両材料の接触部分については、その面積が大きくなると素子全体の電気抵抗が低減するが、その一方で熱電変換材料の

分離した部分の長さが短いと、高温部と低温部の温度差が小さくなって発生電圧が小さくなるので、これらの点を考慮して適宜決めればよい。

図２の（ｓ－２）型素子は、焼結や圧着によって素子を形成する際に、熱電変換材料間における反応防止、高い機械的強度の維持等のために、熱電変換材料間に金属シート、金属網、接合剤、導電性セラミックスなどの導電性材料を配置した状態で焼結や圧着を行って得られた素子である。この場合、金属シート、金属網などとしては、材料間の反応を防止でき、しかも低抵抗の材料であれば特に限定なく使用できる。厚さは、通常、１～１００μｍ程度が好ましい。接合剤としては、例えば、前記した接合剤を用いる接着方法で使用する貴金属ペースト等を用いることができる。また、導電性セラミックスとしては、特に限定はなく、適当な厚さの板状等の導電性セラミックス等を使用できる。

図２の（ｓ－３）型素子は、導電性セラミックスを基板として用い、これにｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を焼結によって接合したものである。また、（ｓ－４）型素子は、（ｓ－２）型素子と同様の金属シート、金属網などを用い、これを介して、ｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を導電性セラミックス基板に焼結によって接合したものである。

図２に示す素子を焼結法で作製する際には、ホットプレス焼結などの方法で加圧下で焼成することによって、材料間の密着性をより向上させることができる。

図３は、導体材料を用いてｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を電気的に接触させて得られる熱電変換素子の一例を模式的に示す図面である。

図３の（ｃ－１）型素子は、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料に孔を開け、そこに導体材料を貫通させて、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を電気的に接続した熱電変換素子である。導体材料としては、１０７３Ｋ程度の高温においても溶融することなく、化学的に安定であり、低抵抗の材料を用いることが好ましい。例えば、上記した金属シート、金属網等の他、板状、棒状などの導電性セラミックス；アルミナなどの絶縁性セラミックスの表面を蒸着法等で金、銀等を被覆して導電性を付与した板状、棒状などの材料等を用いることができる。

（ｃ－２）型熱電変換素子は、ｐ型熱電変換材料の端部とｎ型熱電変換材料の端部に、導線等の各種の導体材料をクリップ等で固定して電気的に接続した熱電変換素子

である。クリップの材質としては、例えば１０７３Ｋ程度の高温の空気中でも酸化されない材料を用いることが好ましく、金などの金属、アルミナ等の絶縁セラミックス等を用いることができる。導体材料としては、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を低抵抗で電気的に接続できる材料であればよく、例えば、各種金属、導電性セラミックスなどを用いることができる。導体材料の長さ、幅、厚さ等は、モジュールサイズ、電気抵抗等に合わせ適宜決めればよい。

導体材料を固定する機構としては、特に限定はなく、例えば、バネ式、ねじ込み式等のクリップで導体材料を挟み込んで固定すればよい。

（ｃ－３）型熱電変換素子は、ｐ型熱電変換材料の端部とｎ型熱電変換材料の端部に上記した各種の導体材料をねじ止めして電気的に接続した熱電変換素子である。導体材料としては、上記（ｃ－１）型素子で用いたものと同様の材料を使用できる。

熱電変換モジュール

本発明の熱電変換モジュールは、上記した熱電変換素子を複数個用い、一つの熱電変換素子のｐ型熱電変換材料の未接合の端部を、他の熱電変換素子のｎ型熱電変換材料の未接合の端部に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続したものである。

通常は、接合剤を用いて熱電変換素子の未接合の端部を基板上に接着する方法で、ｐ型熱電変換材料の端部と、他の熱電変換素子のｎ型熱電変換材料の端部とを基板上において接続すればよい。

図４に、一例として、接合剤を用いて、基板上に複数の（ａ－１）型素子を接続した構造の熱電変換モジュールの概略図を示す。

図４の熱電変換モジュールは、熱電変換素子として、（ａ－１）型素子を用い、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料の未接合の端部が基板に接するようにして素子を配置し、接合剤を用いて、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料が直列に接続されるように、該基板上に熱電変換素子を接着して得られたものである。

基板は、主として、均熱性や機械強度の向上、電気的絶縁性の保持等の目的で用いられるものである。基板の材質は特に限定されないが、６７５Ｋ程度以上の高温において、溶融、破損等を生じることが無く、化学的に安定であり、しかも熱電変換材料、接合剤等と反応しない、絶縁体であって熱伝導性がよい材料を用いることが好まし

い。熱伝導性が高い基板を用いることによって、素子の高温部分の温度を高温熱源の温度に近づけることができ、発生電圧値を高くすることが可能となる。また、本発明で用いる熱電変換材料が酸化物であることから、熱膨張率などを考慮すると、基板材料としては、アルミナ等の酸化物セラミックスを用いることが好ましい。

熱電変換素子を基板に接着する場合には、低抵抗で接続可能な接合剤を用いることが好ましい。例えば、銀、金、白金等の基金属、貴金属合金等のペースト、はんだ、白金線等を好適に用いることができる。

図５は、接触法によって得られた（ｓ－２）型素子を用いた熱電変換モジュールの一例の断面の概略図である。高温部のセラミックス基板については、図４のモジュールと同様にして、接合剤を用いてｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料が直列に接続されるように熱電変換素子を接着すればよい。

低温部側については、例えば、接合剤を用いてアルミナなどの絶縁セラミックス基板を熱電変換素子に接着すればよい。低温部側の基板接続に用いる接合剤としては、高温側からモジュールを伝わってきた熱を低温側から大気中へ逃がすために、熱伝導度の高い接合剤を用いることが好ましい。また、各素子間の絶縁性を保持する必要があることから、基板全体に接合剤を付与する場合には、電気絶縁性の良い接合剤を用いる必要がある。この様な接合剤としては、例えば、シリコーン系接合剤等を用いることができる。また、熱電変換素子の低温部側が導電性物質に非接触状態で用いられる場合、例えば、低温部側が大気に接する状態で用いられる場合等には、低温部側に絶縁セラミックスを接着することなく、熱電変換材料が露出した状態で用いても良い。

一つのモジュールに用いる熱電変換素子の数は限定されず、必要とする電力により任意に選択することができる。図４は、８４個の熱電変換素子を用いたモジュールの概略の構造を示すものである。モジュールの出力は、熱電変換素子の出力に熱電変換素子の使用数を乗じたものとほぼ等しい値となる。

本発明の熱電変換モジュールは、その一端を高温部に配置し、他端を低温部に配置することによって電圧を発生することができる。例えば、図４及び図５のモジュールでは、基板面を高温部に配置し、他端を低温部に配置すればよい。尚、本発明の熱電変換モジュールは、この様な設置方法に限定されず、いずれか一端を

高温側に配置し、他端を低温部側に配置すればよく、例えば、図４及び図５のモジュールについては、高温部側と低温部側を反対にして設置しても良い。

高温部の熱源としては、例えば、自動車エンジン；工場；火力乃至原子力発電所；溶融炭酸塩型（MCFC）、水素膜分離型（HMFC）、固体酸化物型（SOFC）等の各種燃料電池；ガスエンジン型、ガスタービン型等の各種コジェネレーションシステム等から出る２００℃程度以上の高温熱や、太陽熱、熱湯、体温等２０～２００℃程度の低温熱等を用いることができる。

以上の様に、本発明によれば、高い熱電変換効率を有し且つ熱的安定性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料により構成される、優れた性能を有する熱電変換素子を得ることができる。また、本発明によって各種構造の熱電変換素子が提供されることから、熱電変換モジュールの使用目的やコストなどに応じて、最適な熱電変換素子を容易に得ることができる。

また、この様な熱電変換素子を用いた本発明の熱電変換モジュールは、熱耐久性に優れたものであり、高温部を１０００Ｋ程度の高温から室温まで急冷しても、破損することがなく、発電特性も劣化し難いものである。

この様に、本発明の熱電変換モジュールは、小型で高い出力密度を有するばかりでなく、熱衝撃にも強いことから、工場やゴミ焼却炉、火力・原子力発電所、各種燃料電池やコジェネレーションシステム等の廃熱利用だけではなく、温度変化が激しい自動車エンジンの熱を利用した熱電発電への応用も可能である。

さらには２００℃程度以下の熱エネルギーからも発電が可能であることから、熱源を装着することにより、携帯電話やノートパソコンなど移動機器用の充電が不要な電源としても利用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例１～６２

原料として、炭酸カルシウム、酸化ビスマス及び酸化コバルトを用い、化学式：$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$ で表される複合酸化物と同様の元素比となるように原料物質を混合し、大気圧中において、１０７３Ｋで１０時間仮焼した。次いで、得られた焼成物を粉砕し、成形して、３００ml/分の酸素ガス気流中で１１５３Ｋで２０時間焼成した。

その後、得られた焼成物を粉砕、加圧成形し、空気中で１０ＭＰａの一軸加圧下に、１１２３Ｋで２０時間のホットプレス焼結を行い、ｐ型熱電変換材料用の複合酸化物を作製した。

一方、原料として、Ｌａ，Ｂｉ及びＮｉの各硝酸塩を用い、化学式：$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$で表される複合酸化物と同様の元素比となるように原料物質を混合し、アルミナるつぼ中で蒸留水に溶解し撹拌混合した後、得られた水溶液を加熱して水を蒸発させて、乾固した。乾固物を大気中、８７３Ｋで１０時間加熱し、得られた焼成物を粉砕、混合した後、加圧成形し、３００ｍｌ/分の酸素ガス気流中で１２７３Ｋで２０時間焼成した。次いで、焼成物を粉砕し混合して、加圧成形後、再度、３００ｍｌ/分の酸素ガス気流中で１２７３Ｋで２０時間焼成し、得られた焼成物を粉砕し、加圧成形した後、空気中で１０ＭＰａの一軸加圧下に、１１７３Ｋで２０時間のホットプレス焼結を行ってｎ型熱電変換材料用の複合酸化物を作製した。

上記した方法で得られたｐ型熱電変換材料用の複合酸化物とｎ型熱電変換材料用の複合酸化物について、それぞれホットプレス時の加圧軸に平行な面を４ｍｍ×４ｍｍ、加圧面内に長さ５ｍｍで直方体状に切り出し成形して、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を作製した。この様にして得られたｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料のそれぞれ１本ずつについて、４ｍｍ×４ｍｍ面に銀ペーストを塗り、それらを、表面に銀ペーストを塗布した長さ８ｍｍ、幅５ｍｍ、厚さ１ｍｍのアルミナ基板上に平行に立てた。

次いで、銀ペーストを乾燥、固化させるため、１０７３Ｋ、空気中で１５分間熱処理を行い、図１の（ａ－１）型の熱電変換素子（実施例１）を作製した。

また、ｐ型熱電変換材料及びｎ型熱電変換材料として、下記表１及び表２に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例１と同様にして、図１の（ａ－１）型の熱電変換素子（実施例２～６２）を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表１及び表２に示す。

また、後述する実施例を含めた全ての実施例について、２９３～１０７３Ｋの温度範囲において、電圧を高低温端の温度差で除した熱起電力は６０μＶ／Ｋ以上であった。

表　1

接着型素子（ａ－１）型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力(mW) 973K、温度差600K
1	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	120.0	46.0	23
2	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	125.0	52.0	22
3	$Ca_{2.2}Na_{0.8}Co_4O_{8.1}$	$La_{1.2}Na_{0.2}NiO_{2.7}$	100.0	45.0	16
4	$Ca_{2.5}Na_{0.5}Co_4O_{7.8}$	$La_{0.5}Na_{0.5}NiO_{2.7}$	120.0	45.0	23
5	$Ca_{2.2}K_{0.8}Co_4O_{8.3}$	$La_{1.2}K_{0.2}NiO_{2.9}$	110.0	55.0	16
6	$Ca_{2.2}Li_{0.8}Co_4O_{8.1}$	$La_{1.2}Li_{0.2}NiO_{2.9}$	90.0	50.0	12
7	$Ca_{3.2}Ti_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.8}Bi_{0.2}NiO_{3.3}$	80.0	85.0	5
8	$Ca_{3.2}V_{0.2}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.8}Bi_{0.2}NiO_{3.3}$	75.0	90.0	5
9	$Ca_{3.2}Cr_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.8}Bi_{0.2}NiO_{3.3}$	85.0	95.0	5
10	$Ca_{3.2}Mn_{0.2}Co_4O_{9.5}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	70.0	80.0	4
11	$Ca_{3.2}Fe_{0.2}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	80.0	90.0	5
12	$Ca_{3.2}Ni_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	75.0	85.0	5
13	$Ca_{3.2}Cu_{0.2}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	105.0	70.0	11
14	$Ca_{3.2}Zn_{0.2}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	70.0	70.0	5
15	$Ca_{3.6}Pb_{0.2}Co_4O_{9.8}$	$La_{0.9}Pb_{0.2}NiO_{3.1}$	100.0	55.0	13
16	$Ca_{2.5}Sr_{0.5}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Sr_{0.2}NiO_{3.0}$	120.0	40.0	26
17	$Ca_{2.5}Ba_{0.5}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.8}Ba_{0.3}NiO_{3.1}$	90.0	55.0	11
18	$Ca_{2.5}Al_{0.5}Co_4O_{9.5}$	$La_{0.8}Al_{0.1}NiO_{2.9}$	100.0	60.0	12
19	$Ca_{2.9}Bi_{0.1}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	45.0	19
20	$Ca_{2.5}Bi_{0.5}Co_4O_{9.5}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	100.0	40.0	18
21	$Ca_{3.6}Bi_{0.4}Co_4O_{10}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	45.0	19
22	$Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Y_{0.2}NiO_{3.2}$	110.0	80.0	11
23	$Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}La_{0.2}NiO_{3.2}$	80.0	100.0	5
24	$Ca_{2.7}Ce_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Ce_{0.2}NiO_{3.2}$	110.0	80.0	11
25	$Ca_{2.7}Pr_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Pr_{0.2}NiO_{3.2}$	70.0	70.0	5
26	$Ca_{2.7}Nd_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Nd_{0.2}NiO_{3.2}$	105.0	80.0	10
27	$Ca_{2.7}Sm_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Sm_{0.2}NiO_{3.2}$	85.0	90.0	6
28	$Ca_{2.7}Eu_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Eu_{0.2}NiO_{3.2}$	110.0	80.0	11
29	$Ca_{2.7}Gd_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Gd_{0.2}NiO_{3.2}$	90.0	75.0	8
30	$Ca_{2.7}Dy_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Dy_{0.2}NiO_{3.2}$	110.0	80.0	11

表　2

接着型素子（ａ－１）型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力(mW) 973K、温度差 600K
31	$Ca_{2.7}Ho_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Ho_{0.2}NiO_{3.2}$	100.0	105.0	7
32	$Ca_{2.7}Er_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Er_{0.2}NiO_{3.2}$	115.0	80.0	12
33	$Ca_{2.7}Yb_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Yb_{0.2}NiO_{3.2}$	110.0	90.0	10
34	$Ca_{2.7}Lu_{0.3}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Lu_{0.2}NiO_{3.2}$	90.0	90.0	6
35	$Ca_{2.2}Na_{0.4}Bi_{0.4}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	80.0	11
36	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	85.0	75.0	7
37	$Ca_{2.2}Na_{0.4}Pb_{0.2}Co_4O_{8.9}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	80.0	11
38	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Pb_{0.2}Co_4O_{9.0}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	80.0	65.0	7
39	$Ca_{2.2}Na_{0.4}M_{0.4}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	100.0	80.0	9
40	$Ca_{2.2}Na_{0.4}Y_{0.4}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	90.0	10
41	$Ca_{2.2}Na_{0.4}La_{0.4}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	105.0	95.0	8
42	$Ca_{2.2}Na_{0.4}Eu_{0.4}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	110.0	8
43	$Ca_{2.2}Na_{0.4}Ce_{0.4}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	100.0	80.0	9
44	$Ca_{2.2}Na_{0.4}Gd_{0.4}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	90.0	10
45	$Ca_{2.2}Na_{0.4}Nd_{0.4}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	80.0	11
46	$Ca_{2.2}Na_{0.4}Sm_{0.4}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	105.0	110.0	7
47	$Ca_{2.2}Na_{0.2}M_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	80.0	11
48	$Ca_{2.2}Na_{0.2}Y_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	80.0	11
49	$Ca_{2.2}Na_{0.2}La_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	100.0	75.0	10
50	$Ca_{2.2}Na_{0.2}Eu_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	80.0	11
51	$Ca_{2.2}Na_{0.2}Ce_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	90.0	95.0	6
52	$Ca_{2.2}Na_{0.2}Gd_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	85.0	85.0	6
53	$Ca_{2.2}Na_{0.2}Nd_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	95.0	80.0	8
54	$Ca_{2.2}Na_{0.2}Sm_{0.2}Co_4O_{9.2}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	95.0	9
55	$Ca_{2.2}M_{0.4}Bi_{0.4}Co_4O_{9.0}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	100.0	70.0	10
56	$Ca_{2.2}K_{0.4}Bi_{0.4}Co_4O_{9.0}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	100.0	80.0	9
57	$Ca_{2.2}Sr_{0.4}Bi_{0.4}Co_4O_{9.0}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	90.0	100.0	6
58	$Ca_{2.2}Ba_{0.4}Bi_{0.4}Co_4O_{9.0}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	80.0	105.0	4
59	$Ca_{2.6}M_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	80.0	11
60	$Ca_{2.6}K_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	90.0	90.0	6
61	$Ca_{2.6}Sr_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	110.0	80.0	11
62	$Ca_{2.6}Ba_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.1}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	70.0	100.0	4

実施例６３～６５

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、各熱電変換材料の４ｍｍ×４ｍｍの面に銀ペーストを塗り、長さ８ｍｍ、幅５ｍｍ、厚さ２ｍｍの導電性基板（$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$）の上に平行に立てた。

次いで、銀ペーストを乾燥、固化させるため、１０７３Ｋ、空気中で１５分間熱処理を行い、図１の（ａ－２）型の熱電変換素子を作製した。

また、ｐ型熱電変換材料及びｎ型熱電変換材料として、下記表３に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例６３と同様にして、図１の（ａ－２）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表３に示す。

表３

(a-2)型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力(mW) 973K 温度差 600K
63	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	140.0	35.0	40
64	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	140.0	40.0	35
65	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	145.0	40.0	38

実施例６６～６８

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、各熱電変換材料の４ｍｍ×４ｍｍの面に銀ペーストを塗り、長さ８ｍｍ、幅５ｍｍ、厚さ２ｍｍのアルミナ基板の表面を蒸着法によって銀で被覆した導電性基板上に平行に立てた。

次いで、銀ペーストを乾燥、固化させるため、１０７３Ｋ、空気中で１５分間熱処理を行い、図１の（ａ－３）型の熱電変換素子（実施例６６）を作製した。

また、実施例６７及び６８として、下記表４に示す組成の複合酸化物を用いること

以外は、実施例６６と同様にして、図１の（ａ－３）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表４に示す。

表　４

(a-3)型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力(mW) 973K 温度差 600K
66	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	150.0	45.0	36
67	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	145.0	35.0	43
68	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	130.0	45.0	27

実施例６９～７１

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、各熱電変換材料の４ｍｍ×４ｍｍの面に銀ペーストを塗り、長さ１０ｍｍ、直径０．５ｍｍの白金線の両端をそれぞれ各熱電変換材料の銀ペーストを塗布した面上に位置させ、銀ペーストを乾燥、固化させるため、１０７３Ｋ、空気中で１５分間熱処理を行い、図１の（ａ－４）型の熱電変換素子（実施例６９）を作製した。

また、実施例７０及び７１として、下記表５に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例６９と同様にして、図１の（ａ－４）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表５に示す。

表 5

(a-4)型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力(mW) 973K 温度差 600K
69	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	160.0	40.0	46
70	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	150.0	45.0	36
71	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	155.0	50.0	35

実施例７２～７４

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、一本ずつのｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料のそれぞれの４ｍｍ×５ｍｍの面同士を密着させ、その面に垂直に加圧しながら、１０７３Ｋで３時間ホットプレス焼成を行った。

次いで、接合界面を材料の一端から長手方向（長さ５ｍｍの方向）に３ｍｍの長さまでダイヤモンドカッターを用いて切り込みを入れ、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料とを分離した。この方法により、図２に示す（ｓ－１）型の焼結型素子（実施例７２）を得た。

また、実施例７３及び７４として、下記表６に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例７２と同様にして、図２の（ｓ－１）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表６に示す。

表　6

焼結型素子（ｓ－１）型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力 (mW) 973K 温度差 600K
72	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	120.0	30.0	35
73	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	115.0	35.0	27
74	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	110.0	35.0	25

実施例７５～７７

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、一本ずつのｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料のそれぞれの４ｍｍ×５ｍｍの面の間に直径０．２５ｍｍ、２３メッシュ／inch の銀網をはさみ、接触面に垂直方向に加圧しながら、１０７３Ｋ、空気中で３時間熱処理を行って、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を接合した。

次いで、接合界面を材料の一端から長手方向（長さ５ｍｍの方向）に３ｍｍの長さまでダイヤモンドカッターを用いて切れ込みをいれ、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料とを分離した。この方法により、図２に示す（ｓ－２）型の焼結型素子（実施例７５）を得た。

また、ｐ型熱電変換材料及びｎ型熱電変換材料として、下記表７に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例７５と同様にして、図２の（ｓ－２）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表７に示す。

表　7

(s-2)型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力 (mW) 973K 温度差 600K
75	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	125.0	62.0	38
76	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	115.0	35.0	27
77	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	120.0	40.0	26

実施例７８～８０

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、ｐ型熱電変換材料の４ｍｍ×４ｍｍの面とｎ型熱電変換材料の４ｍｍ×４ｍｍの面の両面上に位置するように、長さ８ｍｍ、幅５ｍｍ、厚さ２ｍｍの$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$の導電性基板を載せ、接触面に垂直方向に加圧しながら１０７３Ｋ、空気中で３時間熱処理を行って焼結させ、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料に導電性基板を接合することにより、図２の（ｓ－３）型の熱電変換素子を作製した。

また、実施例７９及び８０として、下記表８に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例７８と同様にして、図２の（ｓ－３）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表８に示す。

表　8

(s-3)型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力 (mW) 973K 温度差 600K
78	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	150.0	35.0	46
79	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	140.0	40.0	35
80	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	140.0	35.0	40

実施例８１～８３

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、ｐ型熱電変換材料の４ｍｍ×４ｍｍの面とｎ型熱電変換材料の４ｍｍ×４ｍｍの面の上に、それぞれ直径０．２５ｍｍ、２３メッシュ／inch の銀網を載せ、更に、両面上に位置するように、長さ８ｍｍ、幅５ｍｍ、厚さ２ｍｍの $La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$ の導電性基板を載せ、接触面に垂直方向に加圧しながら１０７３Ｋ、空気中で３時間熱処理を行って焼結させて、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料に導電性基板を接合することにより、図２の（ｓ－４）型の熱電変換素子（実施例８１）を作製した。

また、実施例８２及び８３として、下記表９に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例８１と同様にして、図２の（ｓ－４）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表９に示す。

表　9

(s-4)型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力 (mW) 973K 温度差 600K
81	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	150.0	30.0	54
82	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	140.0	35.0	40
83	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	145.0	30.0	50

実施例８４～８６

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、各材料の側面である４ｍｍ×５ｍｍの面に材料の一端から長手方向（長さ５ｍｍの方向）へ１ｍｍ、左右の端から２ｍｍの位置に直径１ｍｍのドリルで穴を材料の反対側の面まで貫通させた。この穴に直径１．２ｍｍの銀線を差し込み、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を接続することによって、図３に示す（ｃ－１）型

の熱電変換素子（実施例８４）を作製した。

また、実施例８５及び８６として、下記表１０に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例８４と同様にして、図３の（ｃ－１）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表１０に示す。

表 １０

接触型素子

(c-1)型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力 (mW) 973K 温度差 600K
84	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	120.0	40.0	26
85	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	115.0	35.0	27
86	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	120.0	40.0	26

実施例８７～８９

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、各材料の上部面（４×４ｍｍの面）側に、銀製のバネ式のクリップを用いて銀製の直径0.5mm、長さ１０mmの導線を固定して、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を接続することによって、図３に示す（ｃ－２）型の熱電変換素子（実施例８７）を作製した。

また、実施例８８及び８９として、下記表１１に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例８７と同様にして、図３の（ｃ－２）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表１１に示す。

表　１１

(c-2)型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力 (mW) 973K 温度差 600K
87	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	135.0	35.0	37
88	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	130.0	35.0	35
89	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	140.0	40.0	35

実施例９０～９２

実施例１で用いたものと同様の組成及び形状のｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を用い、各材料の上部面（４ｍｍ×４ｍｍの面）にメスのねじ山を切った。一方、二カ所の孔を設けた長さ８ｍｍ、幅５ｍｍ、厚さ２ｍｍの$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$の導電性基板を、孔の位置が熱電変換材料のねじ山に位置と一致する様に両材料上に載せ、該導電性基板をｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料にねじ止めすることによって、図３に示す（ｓ－３）型の熱電変換素子（実施例９０）を作製した。

また、実施例９１及び９２として、下記表１２に示す組成の複合酸化物を用いること以外は、実施例９０と同様にして、図３の（ｃ－３）型の熱電変換素子を作製した。尚、各酸化物を製造する際の焼成温度については、組成に応じて１０７３～１２７３Ｋの範囲で変更し、更に、ホットプレス焼結の温度についても、１１２３～１１７３Ｋの範囲で変更した。

得られた熱電変換素子について、９７３Ｋにおける熱起電力及び電気抵抗と、９７３Ｋ、温度差６００Ｋにおける出力を下記表１２に示す。

表　１２

(c-3)型

実施例 No.	p型材料	n型材料	熱起電力 (μV/K) 973K	電気抵抗 (mΩ) 973K	出力 (mW) 973K 温度差 600K
90	$Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_{9.4}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.1}$	150.0	30.0	54
91	$Ca_3Co_4O_{8.9}$	$LaNiO_{3.1}$	140.0	35.0	40
92	$Ca_{2.6}Na_{0.2}Bi_{0.2}Co_4O_{9.3}$	$La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_{3.2}$	150.0	40.0	41

特性試験例１

実施例１、６３及び７５で得た各熱電変換素子について、各素子の接合部を電気炉により加熱し、他端部を冷却して発電特性を評価した。図６は、高温部を３００～１０００K、低温部を２９３～４００Kとしたときの発生電圧（開放電圧）と高温部の温度との関係を示すグラフである。発生電圧（開放電圧）は、高温部の温度上昇により増加する傾向が認められた。

これらの各素子の発生電圧を比較すると、実施例１及び６３の素子の発生電圧が、実施例７５の素子の発生電圧より高い傾向が認められる。これは、材料の上面部に基板を接合した実施例１及び６３の素子では、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料の分離している長さが、材料の長さと同じ５mmであるのに対して、材料側面を焼結させて切り込みを入れた実施例７５の素子は、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料の分離している長さが３mmであることが影響しているものと考えることができる。即ち、低温側からの材料が分離している長さが長い程、その間での温度差を大きく取ることができるため、発生電圧が高くなるものと思われる。

また、図７は、実施例１及び７５の素子について、電気抵抗と高温部の温度との関係を示すグラフである。これから明らかなように、温度の上昇と共に電気抵抗が低下する傾向が認められた。

実施例９３～９７

実施例１で得た熱電変換素子を８４個用い、これらを長さ８cm、幅６cm、厚さ１mmのアルミナ基板上に、素子の接合していない面が接するように載せ、銀ペーストを用いて、各素子のｐ型端部とｎ型端部を交互に接続して、図４に示す熱電変換モジュール（実施例９３）を作製した。

実施例１で得た熱電変換素子に代えて、実施例７５、６３、８１又は８４で得た熱電変換素子を用い、その他は、実施例９３と同様にして、実施例９４～９７の熱電変換モジュールを作製した。

得られた各熱電変換モジュールについて、アルミナ基板を高温部とし、ｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料の接合部を低温部として、高温部を９７３K、低温部との温度差を６００Kとした場合の開放電圧と、内部抵抗及び最高出力を表１３に示す。

ここで開放電圧は外部抵抗を負荷せず、モジュールに温度差を与えた時生じる電圧である。出力はモジュールの内部抵抗と同じ抵抗値を負荷したとき最高値に達した。

また、全ての実施例において、高温部を９７３Ｋとした場合、０．５Ｗ以上の出力が得られた。

表　１３

実施例 No.	素子形態	開放電圧(V) 973K	電気抵抗(Ω) 973K	出力(W) 973K 温度差 600K
93	実施例 1	6.0	4.6	1.6
94	実施例 75	6.2	3.2	1.8
95	実施例 63	7.0	3.5	2.5
96	実施例 81	7.4	3.2	3.0
97	実施例 84	5.8	4.1	1.6

請求の範囲

1． 一般式：$Ca_aA^1_bCo_cA^2_dO_e$（式中、A^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、A^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、$2.2 \leqq a \leqq 3.6$；$0 \leqq b \leqq 0.8$；$2.0 \leqq c \leqq 4.5$；$0 \leqq d \leqq 2.0$；$8 \leqq e \leqq 10$である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$Bi_fPb_gM^1_hCo_iM^2_jO_k$（式中、$M^1$は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、M^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、$1.8 \leqq f \leqq 2.2$；$0 \leqq g \leqq 0.4$；$1.8 \leqq h \leqq 2.2$；$1.6 \leqq i \leqq 2.2$；$0 \leqq j \leqq 0.5$；$8 \leqq k \leqq 10$である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物からなるp型熱電変換材料と、

一般式：$Ln_mR^1_nNi_pR^2_qO_r$（式中、Lnはランタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びYからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、R^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、$0.5 \leqq m \leqq 1.7$；$0 \leqq n \leqq 0.5$；$0.5 \leqq p \leqq 1.2$；$0 \leqq q \leqq 0.5$；$2.7 \leqq r \leqq 3.3$である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$(Ln_sR^3_t)_2Ni_uR^4_vO_w$（式中、Lnはランタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^3は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びYからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、R^4は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、$0.5 \leqq s \leqq 1.2$；$0 \leqq t \leqq 0.5$；$0.5 \leqq u \leqq 1.2$；$0 \leqq v \leqq 0.5$；$3.6 \leqq w \leqq 4.4$である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種

の複合酸化物からなるｎ型熱電変換材料とを、

構成要素として含む熱電変換素子。

２．　ｐ型熱電変換材料が、一般式：$Ca_aA^1_bCo_4O_e$（式中、A^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Ｙおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、２．２≦ａ≦３．６；０≦ｂ≦０．８；８≦ｅ≦１０である。）で表される複合酸化物からなるものであり、ｎ型熱電変換材料が、一般式：$La_xR^5_yNiO_z$（式中、R^5は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi、Ｙ及びランタニドからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、０．５≦ｘ≦１．２；０≦ｙ≦０．５；２．７≦ｚ≦３．３である。）で表される複合酸化物からなるものである請求項１に記載の熱電変換素子。

３．　一般式：$Ca_aA^1_bCo_cA^2_dO_e$（式中、A^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Ｙおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、A^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、２．２≦ａ≦３．６；０≦ｂ≦０．８；２．０≦ｃ≦４．５；０≦ｄ≦２．０；８≦ｅ≦１０である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$Bi_fPb_gM^1_hCo_iM^2_jO_k$（式中、$M^1$は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Ｙおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、M^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、１．８≦ｆ≦２．２；０≦ｇ≦０．４；１．８≦ｈ≦２．２；１．６≦ｉ≦２．２；０≦ｊ≦０．５；８≦ｋ≦１０である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物からなるｐ型熱電変換材料の一端と、

一般式：$Ln_mR^1_nNi_pR^2_qO_r$（式中、Ｌｎはランタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びＹからなる群から選択される一種又は二種以上の元素

であり、R^2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、０．５≦ｍ≦１．７；０≦ｎ≦０．５；０．５≦ｐ≦１．２；０≦ｑ≦０．５；２．７≦ｒ≦３．３である。）で表される複合酸化物、及び一般式：$(Ln_sR^3_t)_2Ni_uR^4_vO_w$（式中、Ｌｎはランタノイドから選択される一種又は二種以上の元素であり、R^3は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi及びＹからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、R^4は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Nb及びTaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、０．５≦ｓ≦１．２；０≦ｔ≦０．５；０．５≦ｕ≦１．２；０≦ｖ≦０．５；３．６≦ｗ≦４．４である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の複合酸化物からなるｎ型熱電変換材料の一端とを、
電気的に接続してなる熱電変換素子。

４．　ｐ型熱電変換材料が、一般式：$Ca_aA^1_bCo_4O_e$（式中、A^1は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Ｙおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、２．２≦ａ≦３．６；０≦ｂ≦０．８；８≦ｅ≦１０である。）で表される複合酸化物からなるものであり、ｎ型熱電変換材料が、一般式：$La_xR^5_yNiO_z$（式中、R^5は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Ca、Sr、Ba、Al、Bi、Ｙ及びランタニドからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、０．５≦ｘ≦１．２；０≦ｙ≦０．５；２．７≦ｚ≦３．３である。）で表される複合酸化物からなるものである請求項３に記載の熱電変換素子。

５．　電気的に接続する方法が、接合剤を用いてｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を導電性材料に接着する方法、ｐ型熱電変換材料の一端とｎ型熱電変換材料の一端を直接若しくは導電性材料を介して圧着若しくは焼結させる方法、又は導体材料を用いてｐ型熱電変換材料とｎ型熱電変換材料を電気的に接触させる方法である請求項３に記載の熱電変換素子。

６．　２９３Ｋ～１０７３Ｋの温度範囲において、熱起電力が６０μＶ／Ｋ以上である請求項１～５のいずれかに記載の熱電変換素子。

７．　２９３Ｋ～１０７３Ｋの温度範囲において、電気抵抗が２００ｍΩ以下である請求項１～５のいずれかに記載の熱電変換素子。

８．　請求項１～５のいずれかに記載された熱電変換素子を複数個用い、一つの熱電変換素子のｐ型熱電変換材料の未接合の端部を、他の熱電変換素子のｎ型熱電変換材料の未接合の端部に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続してなる熱電変換モジュール。

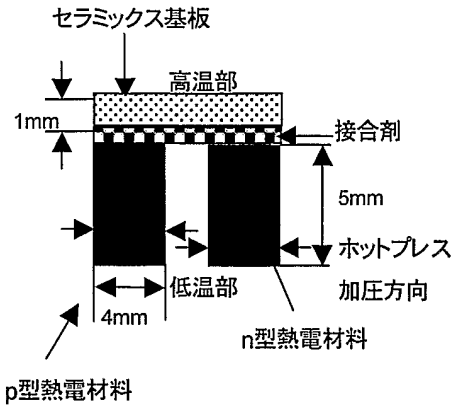
９．　熱電変換素子の熱電変換材料の未接合の端部を基板上において接続してなる請求項８に記載の熱電変換モジュール。

１０．　請求項８に記載の熱電発電モジュールの一端を高温部に配置し、他端を低温部に配置することを特徴とする熱電変換方法。

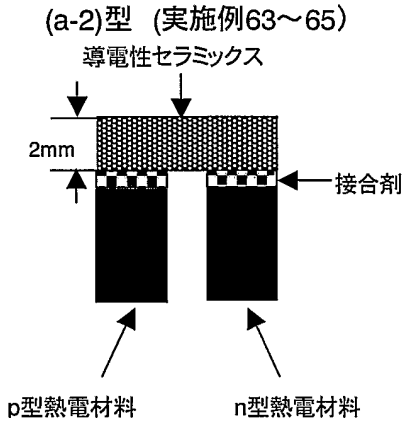
図 1

(a)接着型素子

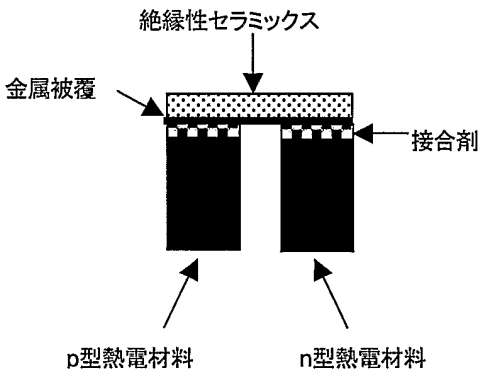
(a-1)型 (実施例1～62)



(a-2)型 (実施例63～65)



(a-3)型 (実施例66～68)



(a-4)型 (実施例69～71)

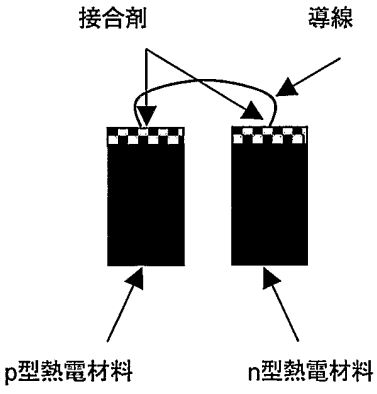


図 2

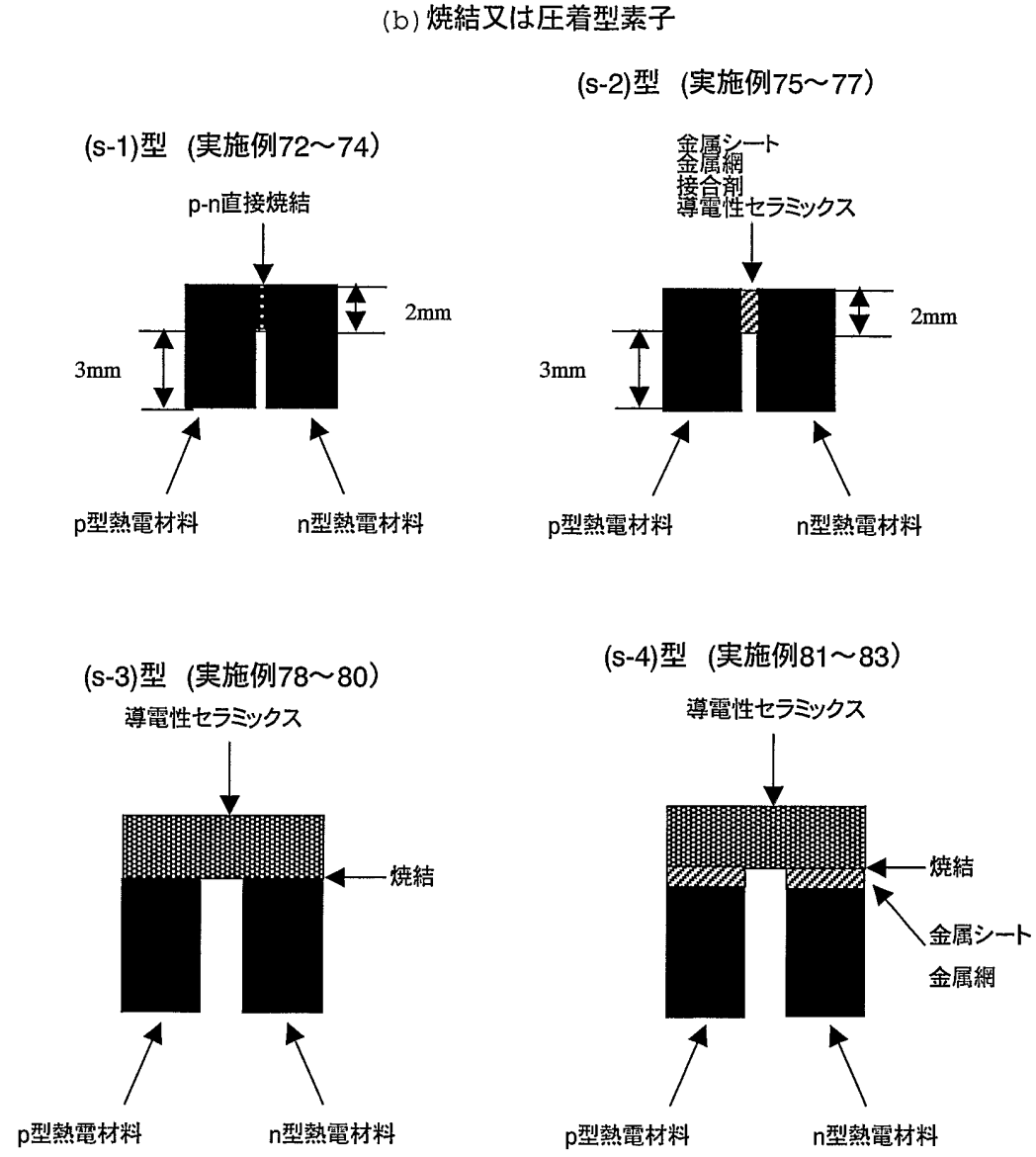
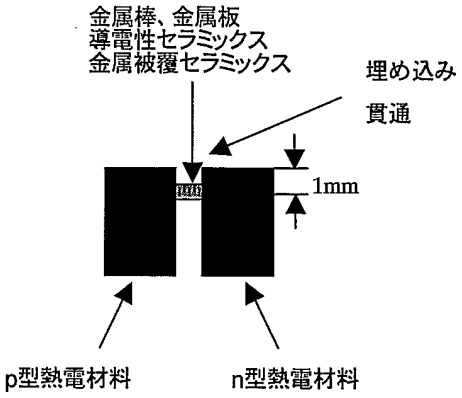

(b) 焼結又は圧着型素子
(s-1)型 (実施例72～74)
p-n直接焼結
2mm
3mm
p型熱電材料
n型熱電材料
(s-2)型 (実施例75～77)
金属シート
金属網
接合剤
導電性セラミックス
2mm
3mm
p型熱電材料
n型熱電材料
(s-3)型 (実施例78～80)
導電性セラミックス
焼結
p型熱電材料
n型熱電材料
(s-4)型 (実施例81～83)
導電性セラミックス
焼結
金属シート
金属網
p型熱電材料
n型熱電材料

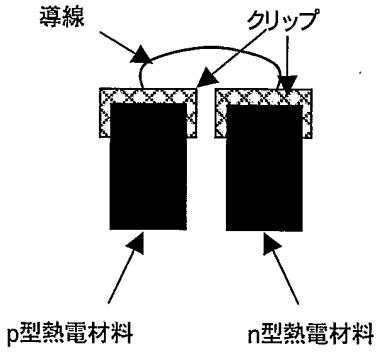
図 3

（c）接触型素子

(c-1)型 (実施例84～86)



(c-2)型 (実施例87～89)



(c-3)型 (実施例90～92)

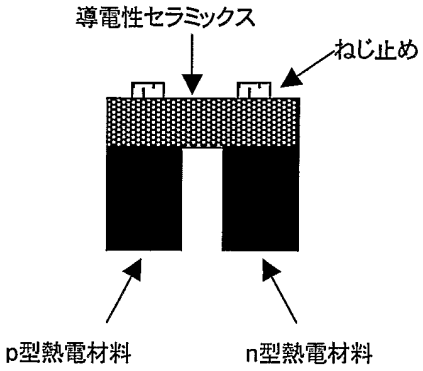


図 4

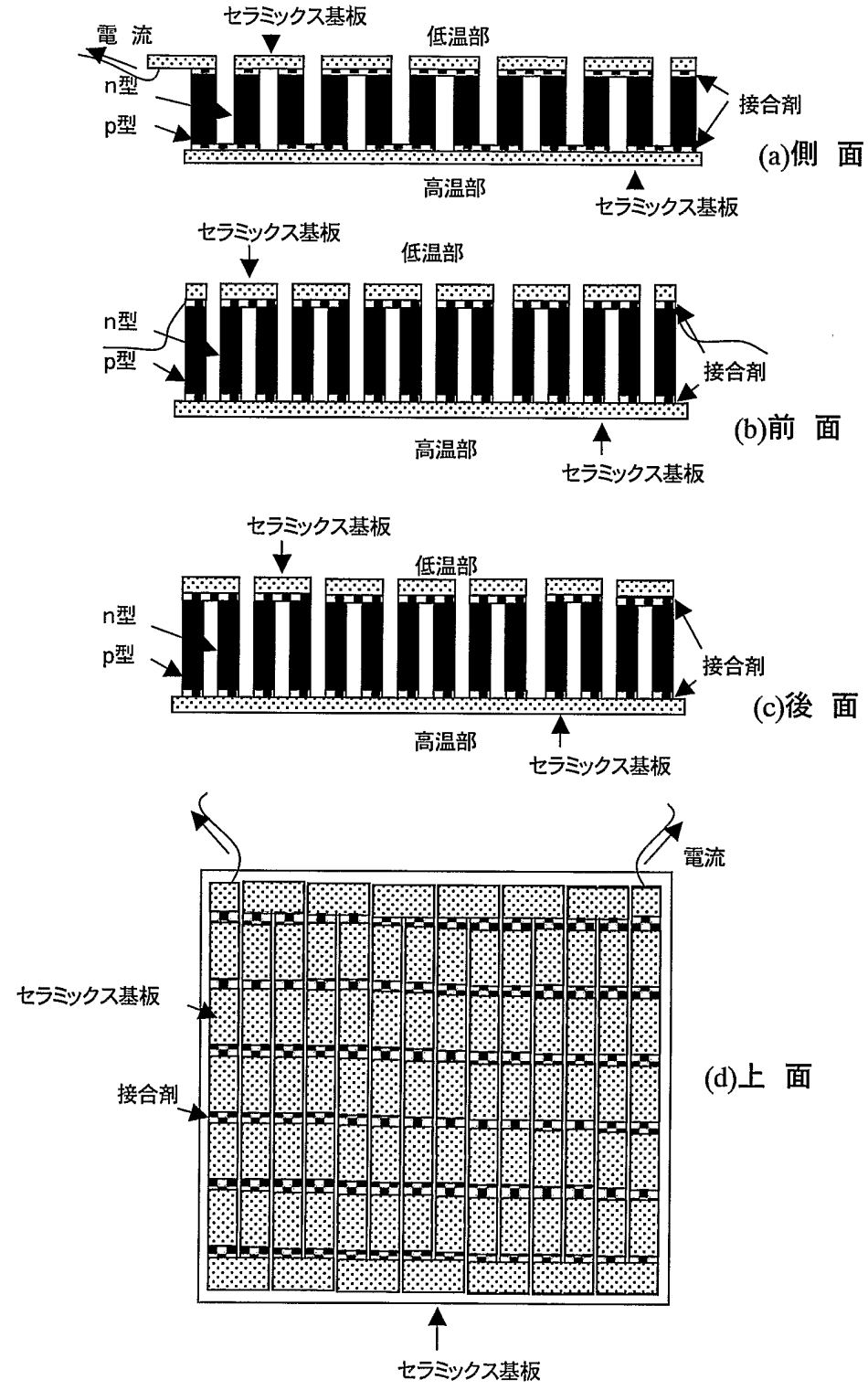

電 流
セラミックス基板
低温部
n型
p型
接合剤
(a)側 面
高温部
セラミックス基板
セラミックス基板
低温部
n型
p型
接合剤
(b)前 面
高温部
セラミックス基板
セラミックス基板
低温部
n型
p型
接合剤
(c)後 面
高温部
セラミックス基板
電流
セラミックス基板
接合剤
(d)上 面
セラミックス基板

図 5

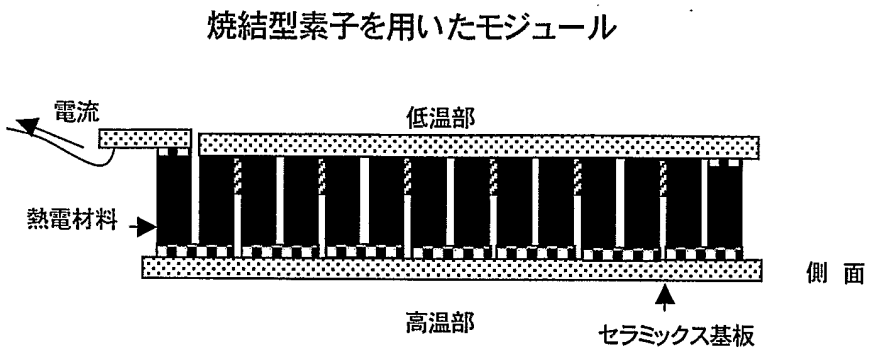

焼結型素子を用いたモジュール
電流
低温部
熱電材料
側 面
高温部
セラミックス基板

図 6

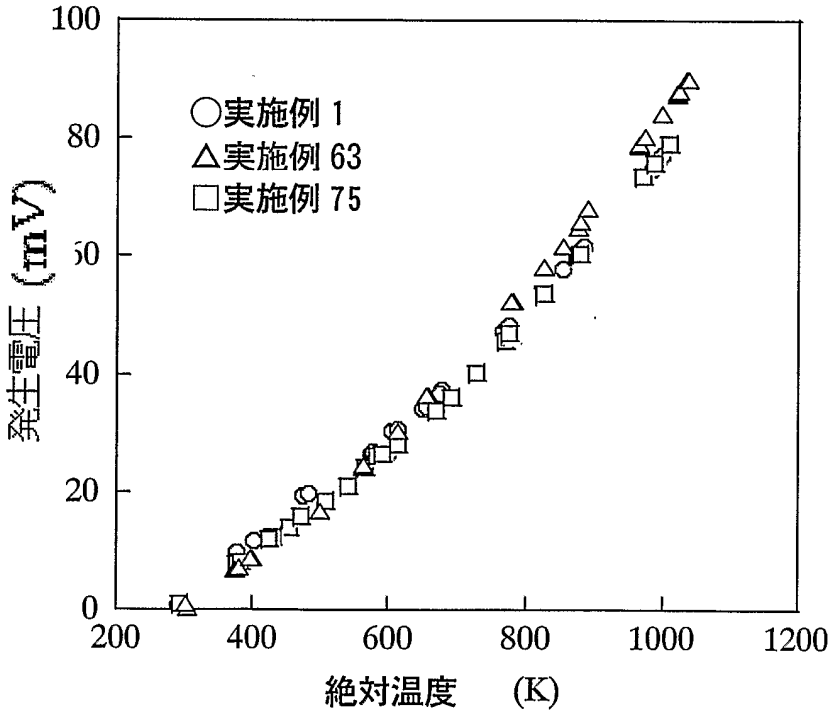
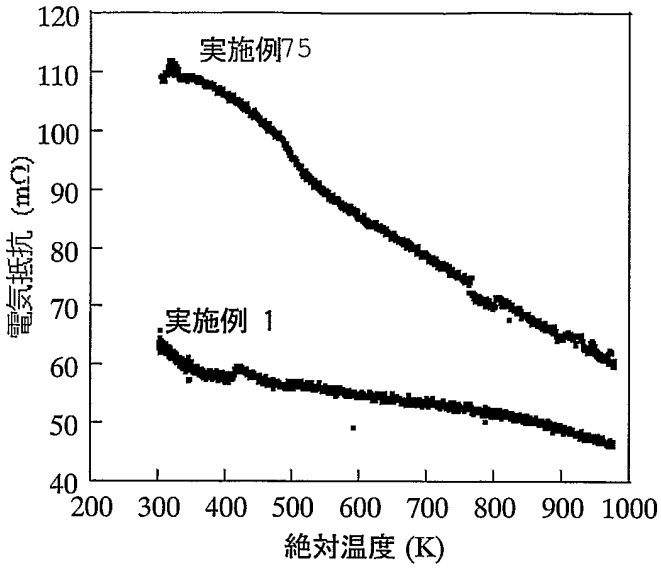

○実施例 1
△実施例 63
□実施例 75
発生電圧 (mV)
絶対温度 (K)
0
20
40
60
80
100
200
400
600
800
1000
1200

図 7


実施例75
実施例 1
電気抵抗 (mΩ)
絶対温度 (K)
120
110
100
90
80
70
60
50
40
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/009255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01L35/22, C01G51/00, C01G53/00, C04B35/00, H02N11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] H01L35/22, C01G51/00, C01G53/00, C04B35/00, H02N11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-076447 A (Japan Society of Powder and Powder Metallurgience and Technology), 15 March, 2002 (15.03.02), Par. No. [0021] (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-064021 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 13 March, 2001 (13.03.01), Claim 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-223393 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 17 August, 2001 (17.08.01), Claims & EP 1123902 A1 & US 2001/17152 A1	1-10

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)	05 October, 2004 (05.10.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/009255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-280619 A (Hokushin Corp.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claim 1 & US 2002/157699 A1	1-10
Y	JP 2003-034583 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 07 February, 2003 (07.02.03), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2002-141562 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 17 May, 2002 (17.05.02), Claim 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-019544 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 23 January, 2001 (23.01.01), Claims (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-008086 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 Januray, 2003 (10.01.03), Page 5; table 1; comparative example 1 (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP2004／009255

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ H01L35／22、C01G51／00、C01G53／00、C04B35／00、H02N11／00

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ H01L35／22、C01G51／00、C01G53／00、C04B35／00、H02N11／00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922－1996年
日本国公開実用新案公報	1971－2004年
日本国実用新案登録公報	1996－2004年
日本国登録実用新案公報	1994－2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP　2002－076447　A（独立行政法人産業技術総合研究所）2002.03.15、【0021】（ファミリーなし）	1－10
Y	JP　2001－064021　A（工業技術院長）2001.03.13、請求項1（ファミリーなし）	1－10
Y	JP　2001－223393　A（経済産業省産業技術総合研究所）2001.08.17、特許請求の範囲　＆　EP　1123902　A1　＆　US　2001／17152　A1	1－10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14．09．2004	国際調査報告の発送日　05.10.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員）　4M　8617 加藤　浩一 電話番号　03－3581－1101　内線　3460

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（2004年1月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００２－２８０６１９　Ａ（北辰工業株式会社）2002.09.27、請求項１　＆　ＵＳ　２００２／１５７６９９　Ａ１	１－１０
Ｙ	ＪＰ　２００３－０３４５８３　Ａ（株式会社豊田中央研究所）2003.02.07、全文（ファミリーなし）	１－１０
Ｙ	ＪＰ　２００２－１４１５６２　Ａ（独立行政法人産業技術総合研究所）2002.05.17、請求項１（ファミリーなし）	１－１０
Ｙ	ＪＰ　２００１－０１９５４４　Ａ（工業技術院長）2001.01.23、特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１０
Ｙ	ＪＰ　２００３－００８０８６　Ａ（出光興産株式会社）2003.01.10、第５頁表１比較例１（ファミリーなし）	１－１０