

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101184697 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200680018457. 9  
 (22) 申请日 2006. 05. 30  
 (30) 优先权数据  
 157881/2005 2005. 05. 30 JP  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2007. 11. 26  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/JP2006/310808 2006. 05. 30  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02006/129675 JA 2006. 12. 07  
 (73) 专利权人 旭硝子株式会社  
 地址 日本东京  
 专利权人 国立大学法人东京工业大学  
 (72) 发明人 细野秀雄 林克郎 金圣雄  
 平野正浩 鸣岛晓 伊藤节郎  
 (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
 司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.  
*C01F 7/16* (2006. 01)  
*H01B 1/08* (2006. 01)  
*H01B 13/00* (2006. 01)

(56) 对比文件  
 WO 2005/000741 A1, 2005. 01. 06, 全文.  
 EP 1500631 A1, 2005. 01. 26, 全文.  
 WO 03/033406 A1, 2003. 04. 24, 全文.

审查员 陈春晖

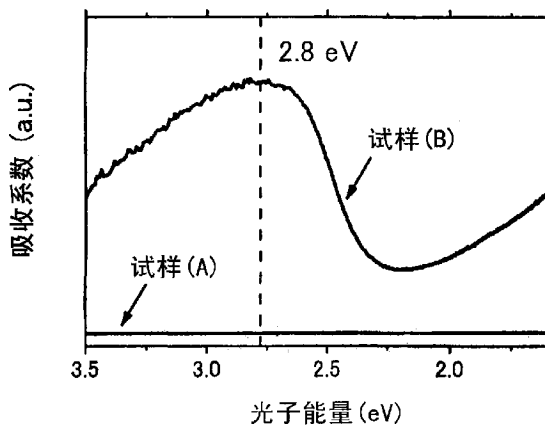
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

导电性钙铝石型化合物的制造方法

(57) 摘要

提供了不需要高额的设备、高温或长时间的反应以及复杂的反应控制,可以容易地稳定且低成本地得到具有良好特性的导电性钙铝石型化合物的制造方法。它是具有将前体热处理的工序的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其特征在于,上述前体为玻璃质或结晶质,含有Ca及/或Sr以及Al,换算成氧化物(CaO与SrO的合计:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的摩尔比为(12.6 : 6.4) ~ (11.7 : 7.3),CaO、SrO以及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的合计在上述前体中的含有率为50摩尔%以上,并且该方法包括将上述前体和还原剂混合,再将上述混合物在氧分压为10Pa以下的惰性气体或真空气氛中保持600 ~ 1415℃进行热处理的工序。



1. 导电性钙铝石型化合物的制造方法,它是具有将前体热处理的工序的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其特征在于,

所述前体为玻璃质或结晶质,含有 Ca 及 / 或 Sr 以及 Al, 换算成氧化物 CaO 与 SrO 的合计 :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比 = 12.6 : 6.4 ~ 11.7 : 7.3, CaO、SrO 以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的合计在所述前体中的含有率为 50 摩尔%以上,并且所述方法包括将所述前体和铝混合,再将所述混合物在氧分压为 10Pa 以下的惰性气体或真空气氛中保持 600 ~ 1415℃ 进行热处理的工序,其中,所述铝的混合量使得铝原子数相对于所述前体中的 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数的比为 0.65 ~ 7.4%。

2. 如权利要求 1 所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其特征在于,所述前体为具有 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 这一代表组成、具有三维连接的由空隙构成的结晶结构的钙铝石型化合物,或者钙铝石型化合物的 Ca 和 Al 的一部分或全部被其它元素取代的同型化合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其特征在于,所述前体含有的 Al 的一部分被相同原子数的 Si 或 Ge 取代。

4. 如权利要求 1 所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其特征在于,所述前体含有换算成氧化物的合计为 0 ~ 17 摩尔%的选自 Si、Ge 和 B 的至少 1 种;换算成氧化物的合计为 0 ~ 5 摩尔%的选自 Li、Na 和 K 的至少 1 种;换算成氧化物的合计为 0 ~ 10 摩尔%的选自 Mg 和 Ba 的至少 1 种;换算成氧化物的合计为 0 ~ 8 摩尔%的选自稀土类元素以及过渡金属元素的至少 1 种,所述稀土类元素是选自 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的至少 1 种,所述过渡金属元素是选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 的至少 1 种。

5. 如权利要求 1 所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其特征在于,所述前体和所述铝是平均粒径为 100 μ m 以下的粉末。

6. 如权利要求 5 所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其特征在于,惰性气体至少含有 Ar 或 He。

## 导电性钙铝石型化合物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及导电性钙铝石型化合物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 钙铝石型化合物具有  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (以下记为 C12A7) 这一代表组成, 具有三维连接的由直径约 0.4nm 的空隙 (ケージ, cage) 构成的特征结晶结构。构成该空隙的骨架带正电荷, 每单位晶格形成 12 个空隙。为了满足结晶的电中性条件, 该空隙的 1/6 被氧离子占据, 但是该氧离子与构成骨架的其它氧离子具有化学上的特异特性, 因此被特别称为游离氧离子。由于上述情况, C12A7 结晶被表示为  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}$  (非专利文献 1)。

[0003] 另外, 作为钙铝石型化合物已知有  $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (以下记为 S12A7), 也存在具有任意的 Ca 与 Sr 混合比的 C12A7 与 S12A7 的混晶化合物 (非专利文献 2)。

[0004] 细野等人发现, 将 C12A7 结晶的粉末或其烧结体在  $\text{H}_2$  气氛中进行热处理, 使  $\text{H}^-$  离子包接在空隙中, 再接着通过照射紫外光使电子包接在空隙中, 就可以在室温下诱导持久的导电性 (专利文献 1)。该被包接的电子被松缓地束缚在空隙中, 可以在结晶中自由运动, 因此赋予钙铝石型化合物的 C12A7 结晶以导电性。但是, 该方法所得的导电性钙铝石型化合物由于不能包接充分量的电子, 因此导电性不充分。

[0005] 细野等人还发现, 如果使用碱金属蒸气对 C12A7 单晶进行还原处理, 则空隙中的自由氧离子被电子置换, 可以制备单晶的导电性钙铝石型化合物 (专利文献 1)。但是, 在该方法中, 如要制备单晶, 则在利用钙的还原处理中需要长时间, 因此难以用于工业化生产。

[0006] 以往, 已知有通过一般的玻璃制备方法的熔融骤冷法, 得到具有 C12A7 组成的玻璃的技术 (非专利文献 3), 已知如果将该玻璃再加热使之结晶化, 则生成钙铝石型化合物的 C12A7。Li 等人报道, 通过空气中的熔融骤冷而得到的 C12A7 玻璃的再结晶化中必要的温度为  $940 \sim 1040^\circ\text{C}$ , 另外, 生成的主要的晶相为钙铝石型化合物的 C12A7 结晶, 得到作为副产物的  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  结晶 (非专利文献 4)。但是, 这样得到的钙铝石型化合物为在空隙中具有游离氧的绝缘体。

[0007] 细野等人发现, 通过将 C12A7 结晶在碳坩锅中熔融制得的透明的玻璃在氧分压为  $10^{-11}\text{Pa}$  的极低气氛中于  $1600^\circ\text{C}$  再加热 1 小时, 或者在真空中于  $1000^\circ\text{C}$  再加热 30 分钟使之结晶化, 生成导电性钙铝石型化合物 (非专利文献 5)。但是, 再加热处理中如上所述, 需要用于将玻璃再熔融的高温度以及极低氧分压的气氛或真空, 因此难以使用该方法在工业上廉价且大量地生产。

[0008] 【专利文献 1】W0 2005-000741 号公报

[0009] 【非专利文献 1】F. M. Lea 和 C. H. Desch, The Chemistry of Cement and Concrete, 第二版, p. 52, Edward Arnold & Co., 伦敦, 1956.

[0010] 【非专利文献 2】O. Yamaguchi, A. Narai, K. Shimizu, J. Am. Ceram. Soc. 1986, 69, C36.

[0011] 【非专利文献 3】今冈稔、ガラスハンドブック (昨花、高桥、境野编)、朝仓书店、

880 页 (1975)

[0012] 【非专利文献 4】W. Li, B. S. Mitchell, J. Non-Cryst. Sol. 1999, 255(2,3), 199.

[0013] 【非专利文献 5】S. W. Kim, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Sakai, M. Hirano 和 H. Hosono, J. Am. Chem. Soc., <http://pubs.acs.org/journals/jacsat/>, 网页发布日期: 2005 年 1 月 15 号)

[0014] 发明的揭示

[0015] 本发明的目的在于解决以往技术中所存在的上述缺点。即,在以往技术中,为了制备导电性钙铝石,需要高额的设备、控制复杂的反应条件的控制、高温或长时间的反应。因此,难以稳定且低成本地制造具有良好特性的导电性钙铝石型化合物。

[0016] 本发明人为了解决上述问题进行了认真的研究,完成了以下述内容为要旨的本发明。

[0017] (1) 导电性钙铝石型化合物的制造方法,它是具有将前体热处理的工序的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其特征在于,上述前体为玻璃质或结晶质,含有 Ca 及/或 Sr 以及 Al,换算成氧化物(CaO 与 SrO 的合计:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的摩尔比为(12.6 : 6.4) ~ (11.7 : 7.3),CaO、SrO 以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的合计在上述前体中的含有率为 50 摩尔%以上,并且该方法包括将上述前体和还原剂混合,再将上述混合物在氧分压为 10Pa 以下的惰性气体或真空气氛中保持 600 ~ 1415°C 进行热处理的工序。

[0018] 2. 如上述(1)所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其中,上述前体为具有 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之一代表组成、具有三维连接的由空隙构成的结晶结构的钙铝石型化合物,或者钙铝石型化合物的 Ca 和 Al 的一部分或全部被其它元素取代的同型化合物。

[0019] 3. 如上述(1)或(2)所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其中,上述前体含有的 Al 的一部分被相同原子数的 Si 或 Ge 取代。

[0020] 4. 如上述(1)~(3)中任一项所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其中,上述前体含有换算成氧化物的合计为 0 ~ 17 摩尔%的选自 Si、Ge 和 B 的至少 1 种;换算成氧化物的合计为 0 ~ 5 摩尔%的选自 Li、Na 和 K 的至少 1 种;换算成氧化物的合计为 0 ~ 10 摩尔%的选自 Mg 和 Ba 的至少 1 种;换算成氧化物的合计为 0 ~ 8 摩尔%的选自(选自 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的至少 1 种的稀土类元素)以及(选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 的至少 1 种过渡金属元素或典型金属元素)的至少 1 种。

[0021] 5. 如上述(1)~(4)中任一项所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其中,上述前体和上述还原剂是平均粒径为 100 μm 以下的粉末。

[0022] 6. 如上述(5)所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其中,上述还原剂粉末为由碳形成的粉末,将上述前体粉末与碳粉混合,并对该混合物进行热处理,其中该碳粉的混合量使得碳原子数相对于上述前体粉末中的 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数的比为 0.2 ~ 11%。

[0023] 7. 如上述(5)所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其中,上述还原剂粉末为由金属形成的粉末。

[0024] 8. 如上述(7)所述的导电性钙铝石型化合物的制造方法,其中,上述金属为铝,惰性气体至少含有 Ar 或 He。

[0025] 通过本发明的制造方法,可以不需要高额设备以及复杂的控制地收率良好、廉价

且大量地制造具有良好导电性的导电性钙铝石型化合物。另外,可以廉价地得到块状、粉状、膜状的导电性钙铝石型化合物。由于在 1415°C 以下可以不经熔融液,因此可以用廉价的装置制备。

#### 附图说明

[0026] 【图 1】例 1 中 C12A7 粉末的热处理前的成型体试样 (A) 及热处理后的成型体试样 (B) 的光吸收光谱的示图。

[0027] 实施发明的最佳方式

[0028] 本发明中,作为用于制备导电性钙铝石型化合物的前体,可以使用下述 (1) ~ (4) 等。

[0029] (1) 代表组成为  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  的绝缘性钙铝石型化合物、

[0030] (2) 在保持上述绝缘性钙铝石型化合物的晶格的骨架与由骨架形成的空隙结构的范围内,将骨架或空隙中的阳离子或阴离子的一部分或全部取代的同型化合物(以下,将代表组成为  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  的绝缘性或导电性的钙铝石型化合物、其阳离子或阴离子被取代的同型化合物简称为 C12A7 化合物)、

[0031] (3) 与上述 C12A7 化合物具有同等组成的玻璃、

[0032] (4) 以与上述 C12A7 化合物相当的组成混合的氧化物、碳酸化物、氢氧化物等粉末的混合物(以下简称为混合原料)。

[0033] 作为上述 C12A7 化合物,具体可例举下述的 (1) ~ (4) 等钙铝石型化合物以及同型化合物,但不限于此。

[0034] (1) C12A7 化合物的骨架的一部分或全部的阳离子被取代的铝酸锶  $\text{Sr}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、作为 Ca 与 Sr 的混合比任意变化的混晶的铝酸锶钙  $\text{Ca}_{12-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、

[0035] (2) 作为硅取代型钙铝石的  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ 、

[0036] (3) 空隙中的游离氧被  $\text{OH}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  等阴离子取代了的例如  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}:20\text{H}^-$  或  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}:2\text{F}^-$ 、

[0037] (4) 阳离子和阴离子均被取代了的例如 Wadalite  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}:6\text{Cl}^-$ 。

[0038] 作为上述混合原料可以是将构成上述 C12A7 化合物的单体元素的化合物,例如将碳酸钙、氧化铝按规定组成比混合后使用,另外也可以使用具有各种 Ca 与 Al 比的铝酸钙化合物(以下,分别将 CaO 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的比为 3 : 1、1 : 1 的该化合物称为 C3A 化合物、CA 化合物)、与它们同等组成的玻璃、以及他们的混合物。

[0039] 即,本发明中使用的上述前体含有 Ca 及 / 或 Sr 以及 Al,换算成氧化物的 (CaO 与 SrO) 的摩尔数的合计 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔数之比为 (12.6 : 6.4) ~ (11.7 : 7.3),优选为 (12.3 : 6.7) ~ (11.9 : 7.9)。另外,CaO、SrO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的合计在前体中的含有率为 50 摩尔%以上,优选在 75 ~ 100 摩尔%的范围内。前体如果为这样的组成,则可以提高经热处理生成的导电性钙铝石型化合物的比例,即提高收率,因此比较理想。

[0040] 另外,上述前体除了 Ca、Sr 和 Al 之外,在不损害本发明效果的范围内,也可以含有其它元素。

[0041] 如果使之含有 Si、Ge 及 / 或 B,则上述前体的熔融温度下降,熔融变得容易,使熔融液固化时使之玻璃化可以均质化,可以成形。因此,可以得到希望大小、形状的块状的导

电性钙铝石型化合物。另外,玻璃粉末的制备变得容易,因此优选。如果使之含有 Si、Ge 和 B,并使其中任 1 种以上的换算成氧化物的合计摩尔浓度在上述前体中为 1.5 摩尔%以上、优选为 3 ~ 19 摩尔%的范围,则可以得到上述效果,因此优选。另外,也可以以使其取代在生成的导电性钙铝石型化合物中的 Al 的位置的方式,含有 Si 或 Ge,此时,通过掺杂效果具有使包接在该化合物的电子密度增大的效果。为了得到掺杂效果,优选在上述前体中的含量在 3 ~ 17 摩尔%的范围内,更优选在 5 ~ 10 摩尔%的范围。Si、Ge 及 / 或 B 的含量如果超过 17 摩尔%,则有可能熔融温度再次上升、不能得到 Si 或 Ge 的掺杂效果。因此, Si、Ge 及 / 或 B 的含量优选在 19 摩尔%以下。

[0042] Li、Na、K 为使熔融温度降低的成分,优选以换算成氧化物的合计为 0 ~ 5 摩尔%的范围内使之含有任 1 种以上,更优选为 0 ~ 3 摩尔%。如果超过 5 摩尔%,则导电性下降因此不适宜。

[0043] Mg、Ba 是使熔融温度降低的成分,优选以换算成氧化物的合计为 0 ~ 10 摩尔%的范围内使之含有任 1 种以上,更优选为 0 ~ 5 摩尔%。如果超过 5 摩尔%,则导电性下降因此不适宜。

[0044] 另外,上述原料物质中也可以作为杂质,以换算成氧化物的合计为 0 ~ 8 摩尔%含有选自(选自 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的至少一种以上的稀土类元素)和(选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 的至少一种以上的过渡金属元素或典型金属元素)的至少 1 种以上,优选为 1 摩尔%以下。即,作为用于制备本发明的前体的原料,可以使用制备成高纯度的试剂,也可以使用作为铝酸钙的原料的石灰石、熟石灰、生石灰、氧化铝、氢氧化氧化铝、铝土矿等工业用原料,铝残灰、玻璃、或者作为天然产出的矿物的钙铝石型岩石等。

[0045] 本发明中,将具有上述组成的前体与还原剂粉末混合,将该混合物在氧分压 10Pa 以下的气氛中,保持在 600 ~ 1415°C 的范围内进行热处理,制造导电性钙铝石型化合物。作为前体使用绝缘性的 C12A7 结晶化合物时,通过上述热处理,与还原剂进行固相反应,游离氧被从 C12A7 化合物表面抽出,同时游离阳离子被从前体内部输送到表面附近。与此相伴游离氧在表面附近扩散,且生成的电子扩散到前体内部。因此,前体整体变化成导电性钙铝石型化合物。

[0046] 当作为前体使用具有与 C12A7 化合物相当组成的上述混合原料,将该前体与还原剂混合,再将该混合物热处理来制造导电性钙铝石型化合物时,经过热处理,首先,通过混合原料间的固相反应生成 C12A7 化合物,而后,通过与还原剂的固相反应,发生游离氧被从 C12A7 化合物抽出的反应,生成导电性钙铝石型化合物。特别是使用混有碳酸钙和氧化铝的混合原料时,为了充分进行生成 C12A7 化合物的反应,优选在暂时将混合原料加热到 1000°C 以上,使 C12A7 在前体的玻璃中析出之后进行上述热处理。另外,为了将 C12A7 化合物的生成反应以及由还原剂抽出游离氧的反应同时进行,优选将上述热处理的加热温度设为 1000 ~ 1415°C。

[0047] 作为前体使用与 C12A7 化合物同等组成的玻璃时,优选在暂时加热到 950°C 以上,使 C12A7 化合物在混合物中含有的前体的玻璃中析出之后进行上述热处理。另外,优选将上述热处理的加热温度设为 950 ~ 1415°C。

[0048] 如果热处理温度不到 600°C,则游离氧的抽出反应的反应速度、游离氧的扩散变

慢,导电性钙铝石型化合物的生成需要长时间。如果在 1200℃ 以上,则可以促进游离氧的抽出反应,同时前体中的游离氧的自身扩散系数显著增大,导电性钙铝石型化合物生成需要的时间缩短,因此优选。如果热处理温度超过 1415℃,则前体熔融,因此不适宜。如果为 1415℃ 以下,则不经过熔融液,因此可以用廉价的装置制造。

[0049] 由于本发明的制造方法的热处理温度促进游离氧离子的运送,因此可通过扩散使前体整体变化成导电性钙铝石型化合物,前体可以是粉状、块状、板状、片状、粉末的冲压体、成形了的粉末的烧结体、或者块状、板状等任一种形态。也可以使用 C12A7 化合物的板状的单晶。也可以使用厚度约 1cm 的玻璃块。

[0050] 特别是,如果为粉末,则可以通过短时间热处理就能得到良好导电率的导电性钙铝石型化合物。为此粉末的平均粒径优选在 1 ~ 100 μm 的范围内,另外,为了得到良好的导电性,更加优选在 10 μm 以下。如果平均粒径在 1 μm 以下,则经热处理后有可能造成粉末凝集。即使混入粒径为 100 μm 以上的前体粒子,也可以得到导电性钙铝石型化合物,但是与还原剂粉末混合时成为不均匀的混合状态,特别是当热处理时间短时,所得的导电性有可能不均匀。

[0051] 使用块状、板状的玻璃、粉末的成形体以及烧结体的前体时,可以使还原剂粉末与前体的表面接触进行热处理,通过前体中的游离氧的扩散,可以使前体整体变化成导电性钙铝石型化合物,可以得到板状或块状的导电性钙铝石型化合物。

[0052] 作为本发明的导电性钙铝石型化合物的制造方法中使用的还原剂,优选使用金属、金属间化合物、金属化合物、典型元素或典型元素化合物。另外,当还原剂为由这些材料形成的粉末状时,特别是作为前体使用粉末状的前体时,由于通过短时间热处理可以得到良好导电率的导电性钙铝石型化合物,因此优选。通过使还原剂粉末的平均粒径在 100 μm 以下,容易将其与前体粉末均一混合,可以得到导电性更加优良的导电性钙铝石型化合物,因此优选。另外,如果使平均粒径在 50 μm 以下,则可以更加均一的混合,更加优选。

[0053] 作为上述典型元素示例了碳。碳如果将上述前体还原成变成气体,从上述前体排出难以混入至制品中,因而可以得到高纯度的导电性钙铝石型化合物,因此优选使用。作为碳,可以使用无定形碳、石墨、金刚石、富勒烯、纳米碳管或者它们的混合物。作为还原剂混合的碳的比例以碳原子数相对于 Ca、Sr 以及 Al 的合计原子数的比值计优选为 0.2 ~ 11%。更优选为 1.9 ~ 7.6%。如果不到 1.9% 则有可能发生不均一的还原。如果超过 7.6% 则有可能局部的钙铝石型化合物分解。使用碳时,为了得到良好导电性的导电性钙铝石型化合物,优选使热处理温度在 900℃ 以上。

[0054] 作为上述金属,由于 Al、Ti 与碳比较,还原性高、容易实现低氧分压,同时容易得到且价格低廉,因此作为优选的示例,但不限于此。特别是作为还原剂使用 Al 时,最好是前体中含有的 Al 的量仅减去与作为还原剂添加的 Al 相同的原子数,使前体与还原剂的混合物的组成在上述的前体的组成的范围内。作为还原剂使用的 Al 的优选比例以作为还原剂使用的 Al 的原子数相对于前体中含有的 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数的比值计为 0.65 ~ 7.4%。如果不满 1.3% 则有可能出现不均一的还原,另外,如果超过 5.1%,则局部的钙铝石型化合物有可能分解,因此更优选为 1.3 ~ 5.1%。作为上述的将前体中含有的 Al 的量仅减去与作为还原剂使用的 Al 相同的原子数的方法,当以 C12A7 化合物的结晶粉末和生石

灰等的混合物作为前体时,可以向该前体中加入作为还原剂的 Al,当以铝酸钙化合物或氧化铝的混合物作为前体时,如将该前体和作为还原剂的 Al 以目的组成混合,则由于混合原料中不含有生石灰、熟石灰等吸湿性材料,因此容易处理,因而工业上有利。因此作为由前体和作为还原剂使用的 Al 形成的混合原料的制造方法,例如有 C12A7 化合物、C3A 化合物以及作为还原剂使用的金属铝以摩尔比计为 4 : 2 : 3 的比例混合的例子。或者是将 C3A、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al 以摩尔比计为 6 : 4 : 1 的比例混合的示例,但不限于此。如果使用冲压机将上述混合原料形成成型体,则可以促进游离氧的抽出反应,因而适宜。

[0055] 将进行上述热处理的气氛设为氧分压为 10Pa 以下。氧分压如果超过 10Pa,则热处理中不能充分进行游离氧的抽出反应,因此所得的导电性钙铝石型化合物的导电率下降。如果为 10<sup>-2</sup>Pa 以下,则前述的热处理温度中进一步促进游离氧的抽出反应,可以得到具有更良好导电性的导电性钙铝石型化合物。另外,氧分压如果不到 10<sup>-11</sup>Pa,则所得导电性钙铝石型化合物的导电性改善的效果减小。另外,如果为 10<sup>-9</sup>Pa 以上,则不需要进行用于进行低氧分压下的热处理的高额设备、气氛气的脱氧处理,因此更优选。

[0056] 该热处理气氛气可以通过向热处理炉内通入选自氩气、氮气、氦气以及一氧化碳气体等的 1 种至多种不含氧分子的气体来实现。另外,可以通过使用真空炉将真空度设为 50Pa 以下来实现。作为与前体混合的还原剂,使用金属,特别是铝时,进行热处理的气氛气优选为除氮气之外的气体,优选在上述的真空下。

[0057] 如果使用本发明的制造方法,可以不用高额的设备、复杂的反应条件的控制,不需要高温或长时间的反应,就能收率良好地合成导电性良好的导线性钙铝石化合物。

[0058] 实施例

[0059] 以下,通过实施例来具体地说明本发明,本发明不限于此。例 1 ~ 3、例 5 ~ 13、例 15 为实施例,例 4、例 14 为比较例。

[0060] [例 1]

[0061] 以换算成氧化物的摩尔比为 12 : 7 的比例将碳酸钙与氧化铝混合,在大气气氛下于 1300℃ 保持 6 小时之后冷却至室温,将所得的烧结物粉碎,得到平均粒径为 50 μm 的粉末。所得粉末(以下称为粉末 A)为白色的绝缘体,经 X 射线衍射为具有钙铝石型结构的 C12A7 化合物。

[0062] 将相对于粉末 A 的 100 质量份混合有 0.4 质量份的碳粉(平均粒径:10 μm)的混合粉末在 200kg<sub>r</sub>/cm<sup>2</sup> 的压力下冲压成型,形成直径 3cm、高 3cm 的成型体(试样 A)。该成型体中,碳原子数相对于 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数的比值为 1.9%。将该成型体装入至带盖的碳容器中,在氧浓度为 0.6 体积%的氮气气氛的氮气流炉中,使之升温至 1300℃ 保持 2 小时进行热处理。

[0063] 热处理后的成型体(试样 B)为深绿色,经 X 射线衍射测定确定为钙铝石型化合物。测定光扩散反射光谱,将通过库贝卡-芒克(Kubelka-Munk)法变换而得的光吸收光谱示于图 1。由该光吸收光谱可以确认,诱导了导电性钙铝石型化合物特有的以 2.8eV 为中心的强的光吸收带,另外,由该光吸收的强度可知,试样 B 的电子密度为 1.5×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>、具有超过 1S/cm 的电导率。由此可以确认,得到了导电性钙铝石型化合物。

[0064] [例 2、3]

[0065] 分别在 100 质量份的粉末 A 中混合 0.8、1.6 质量份的碳粉(平均粒径:10 μm),

将该混合粉末在带盖的碳容器中进行与例 1 相同的热处理。该混合粉末中的碳原子数相对于 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数的比值分别为 3.8%、7.6%。热处理后的粉末为深绿色,经 X 射线衍射测定确定为钙铝石型化合物。经光扩散反射测定而求得的电子密度为  $1.3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、 $7.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 。

[0066] [例 4]

[0067] 向 100 质量份的粉末 A 中混合 4.0 质量份的碳粉(平均粒径:10  $\mu\text{m}$ ),将该混合粉末在带盖的碳容器中进行与例 1 同样的热处理。该混合粉末中的碳原子数相对于 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数的比例为 19.4%。热处理后的粉末为白色,经 X 射线衍射测定没有检测到钙铝石型化合物,确认为  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{CaO-3Al}_2\text{O}_3$  的混合物。经光扩散反射测定求得的电子密度为  $1019/\text{cm}^3$  以下。

[0068] [例 5 ~ 7]

[0069] 将碳酸钙与氧化铝的粉末按照常规方法混合,在空气中于  $1300^\circ\text{C}$  下进行熔融,使用双辊进行冷却,制得 CaO 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比为 12 : 7 的 C12A7 组成的铝酸钙玻璃的玻璃片。相对于将所得玻璃片粉碎而得的平均粒径为 100  $\mu\text{m}$  的玻璃粉末(以下称为粉末 B)100 质量份,分别混合 0.4、0.8、1.6 质量份的碳粉(平均粒径:10  $\mu\text{m}$ ),除了使用带盖的氧化铝容器之外,对该混合粉末进行与例 1 同样的热处理。该混合粉末中的碳原子数相对于 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数之比分别为 1.9%、3.8%、7.6%。热处理后的粉末为深绿色,经 X 射线衍射测定确定为钙铝石型化合物。另外,经光扩散反射测定求得的电子密度为  $3.4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、 $1.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、 $4.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 。由以上可知,以铝酸钙玻璃粉末为起始原料,可以得到导电性钙铝石型化合物。

[0070] [例 8]

[0071] 将碳酸钙、氧化铝以及二氧化硅粉末按照常规方法混合,在空气中于  $1300^\circ\text{C}$  下进行熔融,用双辊进行冷却,制得由 CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  的摩尔比为 12 : 7 : 1、C12A7 为 95 摩尔%以及  $\text{SiO}_2$  为 5 摩尔%组成的铝酸钙玻璃的玻璃片。相对于将所得玻璃片粉碎而得的平均粒径 100  $\mu\text{m}$  的玻璃粉末 100 质量份,混合 0.8 质量份的碳粉(平均粒径:10  $\mu\text{m}$ )。除了将热处理温度设在  $960^\circ\text{C}$  之外,使用与例 5 ~ 7 同样的带盖的氧化铝容器对该混合粉末进行热处理。该混合粉末中的碳原子数相对于 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数的比值为 3.6%。热处理后的粉末为深绿色,经 X 射线衍射测定确定为钙铝石型化合物,另外,由光扩散反射测定求得的电子密度为  $1.1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ,可知得到了导电性钙铝石型化合物。

[0072] [例 9]

[0073] 对在 100 质量份的粉末 A 中混有 0.8 质量份的碳粉(平均粒径:10  $\mu\text{m}$ )的混合粉末施加与例 5 ~ 7 同样的热处理。该混合粉末中的碳原子数相对于 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数之比为 3.8%。热处理后的粉末为暗绿色、经 X 射线衍射测定确定为钙铝石型化合物。另外,经光扩散反射测定求得的电子密度为  $9.2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、可确定得到了导电性钙铝石型化合物。

[0074] [例 10]

[0075] 与例 9 同样,向 100 质量份的粉末 A 中混入 0.8 质量份的碳粉(平均粒径:10  $\mu\text{m}$ )得到混合粉末,除了将热处理温度变为  $1200^\circ\text{C}$  之外,对该混合粉末施加与例 5 ~ 7 同样的热处理。热处理后的粉末为暗绿色、经 X 射线衍射测定确定为钙铝石型化合物,电子密度为

2.  $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ , 可以确定得到了导电性钙铝石型化合物。

[0076] [例 11 ~ 13]

[0077] 相对于 100 质量份的粉末 B 分别混入 0.4、0.8、1.6 质量份的碳粉（碳原子数相对于 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数的比值分别为 1.9%、3.8%、7.6%，平均粒径： $10 \mu\text{m}$ ），对该混合粉末进行与例 5 ~ 7 同样的热处理。

[0078] 热处理后的粉末为暗绿色、经 X 射线衍射测定确定为钙铝石型化合物，经光扩散反射测定求得的电子密度分别为  $3.4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、 $1.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、 $4.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ，确定得到了导电性钙铝石型化合物。

[0079] [例 14]

[0080] 对没有添加碳粉的粉末 A 施加与例 5 ~ 7 同样的热处理。热处理后的粉末为白色、经 X 射线衍射测定确定为钙铝石型化合物，但经光扩散反射测定求得的电子密度为  $10^{17}/\text{cm}^3$  以下，为绝缘性。

[0081] [例 15]

[0082] 将对在 100 质量份的粉末 A 中混有 1.3 质量份的金属 Al 粉末（平均粒径：约  $50 \mu\text{m}$ ）的混合粉末与例 1 同样冲压成型后的成型体装入至碳容器中，不盖盖子，在用旋转泵抽成真空的真空炉中使之升温至  $1300^\circ\text{C}$  后保持 2 小时进行热处理。热处理时的真空度为 1Pa。该成型体中金属铝原子相对于 Ca、Sr 和 Al 的合计原子数的比值为 2.6%。

[0083] 热处理后的成型体为黑茶色、经 X 射线衍射测定确定为钙铝石型化合物。另外，由光扩散反射光谱可知，电子密度为  $1.3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 、具有 83S/cm 的电导率。

[0084] 产业上利用的可能性

[0085] 通过本发明，不需要使用高额的设备，就能够以迅速、低成本的工序制造导电性钙铝石型化合物，因此产业上有用。另外，本发明的制造方法所制得的导电性钙铝石型化合物可以应用于小型的电子发射装置、显示装置、或 X 射线源中甚至有机 EL 装置中电荷注入材料这样要求特殊接合特性的导体等。

[0086] 另外，在此引用在 2005 年 5 月 30 日提出申请的日本专利申请 2005-157881 号的说明书、权利要求、附图以及摘要的全部内容，作为本发明说明书的公开内容。

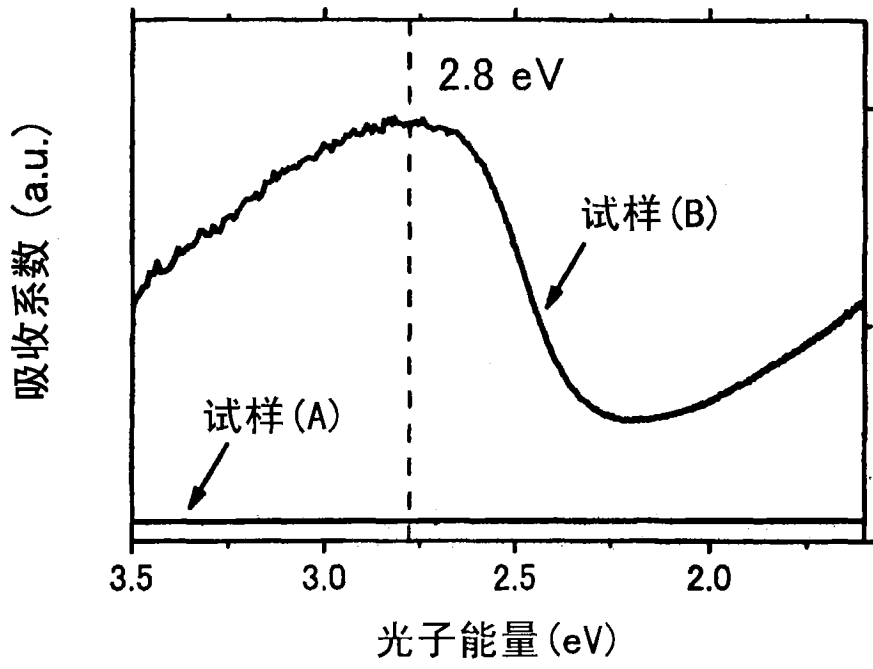


图 1