

(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2010-37131

(P2010-37131A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/00 (2006.01)	C O 4 B 35/00	J 4 G O 3 O
H O 1 L 35/22 (2006.01)	H O 1 L 35/22	
H O 1 L 35/34 (2006.01)	H O 1 L 35/34	
H O 2 N 11/00 (2006.01)	H O 2 N 11/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-201068 (P2008-201068)	(71) 出願人	301021533
(22) 出願日	平成20年8月4日 (2008.8.4)		独立行政法人産業技術総合研究所
			東京都千代田区霞が関1-3-1
		(71) 出願人	000230593
			日本化学工業株式会社
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号
		(74) 代理人	110000796
			特許業務法人三枝国際特許事務所
		(72) 発明者	舟橋 良次
			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
		(72) 発明者	仲岡 泰裕
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 n型熱電特性を有する酸化物焼結体

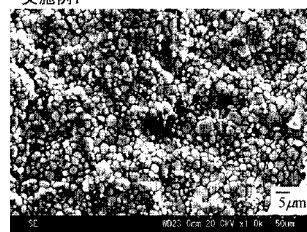
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 n型熱電変換材料として優れた性能を有し、高い耐久性を有する材料を提供する。

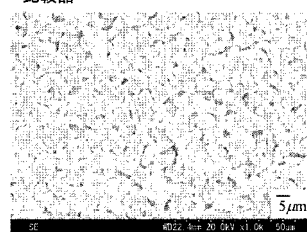
【解決手段】 下記組成式で表される酸化物からなる焼結体であって、該焼結体を構成する結晶粒子の50%以上が1 μm未満の粒径を有することを特徴とする酸化物焼結体：組成式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_z\text{O}_z$ (式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、x、y及びzはそれぞれ次の範囲である：0 < x < 0.5、0 < y < 0.2、2.7 < z < 3.3) で表される酸化物。

【選択図】 図4

実施例1



比較品



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記(1)項又は(2)項に記載した組成式で表される酸化物からなる焼結体であって、該焼結体を構成する結晶粒子の50%以上が1μm未満の粒径を有することを特徴とする酸化物焼結体：

(1) 組成式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ (式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 x 、 y 及び z はそれぞれ次の範囲である： $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $2.7 < z < 3.3$)で表される酸化物、

10

(2) 組成式： $(\text{Ca}_{1-s}\text{M}^3_s)_2\text{Mn}_{1-t}\text{M}^4_t\text{O}_u$ (式中、 M^3 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^4 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 s 、 t 及び u はそれぞれ次の範囲である： $0 < s < 0.5$ 、 $0 < t < 0.2$ 、 $3.6 < u < 4.4$)で表される酸化物。

【請求項 2】

下記条件を満足する請求項 1 に記載の酸化物焼結体：

(1) 100 以上の温度で負のゼーベック係数を有すること、

(2) 100 以上の温度で50mΩcm以下の電気抵抗率を有すること、

(3) 幅4 mm、厚さ3 mmの焼結体について、スパン幅30 mmで室温において測定した三点曲げ強度が150MPa以上であること。

20

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の酸化物焼結体からなる n 型熱電変換材料。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の n 型熱電変換材料を n 型熱電変換素子として含む熱電発電モジュール。

【請求項 5】

下記(1)項又は(2)項に記載した組成式で表される酸化物粉末であって、一次粒子の70%以上の個数が1μm未満の粒径を有するものである、請求項 1 又は 2 に記載の酸化物焼結体製造用の酸化物粉末：

(1) 組成式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ (式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 x 、 y 及び z はそれぞれ次の範囲である： $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $2.7 < z < 3.3$)で表される酸化物、

30

(2) 組成式： $(\text{Ca}_{1-s}\text{M}^3_s)_2\text{Mn}_{1-t}\text{M}^4_t\text{O}_u$ (式中、 M^3 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^4 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 s 、 t 及び u はそれぞれ次の範囲である： $0 < s < 0.5$ 、 $0 < t < 0.2$ 、 $3.6 < u < 4.4$)で表される酸化物。

【請求項 6】

X線回折パターンから求めた結晶子の大きさが75nm以下であって、BET比表面積が $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項 5 に記載の酸化物粉末。

40

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 に記載の酸化物粉末を成形した後、酸化雰囲気中で焼結させることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の酸化物焼結体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 5 又は 6 に記載の酸化物粉末100重量部に対して、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、CuO及び SiO_2 からなる群から選ばれた少なくとも一種の低融点酸化物を0.1～10重量部含む原料を用いる請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた n 型熱電特性と高い破壊強度を有する焼結体、該焼結体の用途及び該焼結体の製造に適する酸化物粉末に関する。

【背景技術】

【0002】

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 % 程度に過ぎず、約 70 % ものエネルギーを最終的には熱として大気中に廃棄している。また、工場やごみ焼却場などにおいて燃焼により生じ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。

10

【0003】

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できるようにすることが有効である。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が有効な手段である。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で温度差をつけることで電位差を生じさせて発電を行うエネルギー変換法である。この熱電発電では、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（室温）に配置して、それぞれの両端に導線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。

20

【0004】

このように、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技術として期待されているが、熱電発電を実現するためには、高い熱電変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料を大量に供給することが必要となる。

【0005】

これまでに、高温の空气中で優れた熱電変換性能を示す物質として $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 等の CoO_2 系層状酸化物が報告されている（例えば、下記特許文献 1 ～ 5 等参照）。しかしながら、これらの酸化物は、全て p 型の熱電特性を有するものであり、ゼーベック係数が正の値を示す材料、即ち、高温側に位置する部分が低電位部となる材料である。

30

【0006】

n 型熱電変換特性を有する酸化物としては、 SrTiO_3 、 ZnO 、 LaNiO_3 等が知られているが、これ等の内で、 SrTiO_3 については、高い導電性を得るためには結晶内に酸素欠損が必要であり、高温の空气中では酸化により熱電変換特性が劣化するという欠点がある。また、 ZnO 、 LaNiO_3 等については、高温の空气中でも高い電導性を示すものの、ゼーベック係数が $20\mu\text{V/K}$ 以下と低いため、十分な熱電変換効率を得ることができない。

【0007】

一方、 CaMnO_3 は、Ca 又は Mn の一部を適当な元素で置換することによって高温の空气中でも良い電導性を示すものとなり、ゼーベック係数も $100\mu\text{V/K}$ を超えるため、n 型酸化物熱電変換材料として、実用化が期待される材料である（下記非特許文献 1 及び 2 参照）。しかしながら、この酸化物の多結晶焼結体は、熱応力に対して脆性破壊し易いという欠点があり、この焼結体を用いた熱電発電モジュールについては、熱電変換のために両端に温度差をつけると、簡単に破損して発電性能が劣化するという大きな問題点がある。

40

【0008】

このため、熱電発電の実用化のためには、より優れた熱電変換効率を有する n 型熱電変換材料の開発が望まれている。

【特許文献 1】特許第 3069701 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 223393 号公報

【特許文献 3】特許第 3089301 号公報

【特許文献 4】特許第 3472814 号公報

50

【特許文献5】国際公開WO 03/000605号公報

【特許文献6】特開2003-282964号公報

【非特許文献1】M. Ohtaki H. Koga, T. Tokunaga, K. Eguchi and H. Arai, J. Solid State Chem., 120, 105-111 (1995)

【非特許文献2】D. Flahaut, T. Mihara, F. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, J. Appl. Phys., 100, 084911.1-081911.4 (2006)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、
n型熱電変換材料として優れた性能を有し、且つ熱電発電時の温度差によっても破壊し難い、高い耐久性を有する材料を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記した課題を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、特定の組成式で表されるカルシウム-マンガン系複合酸化物について、特定の条件を満足する非常に微細な粉末を原料として用い、これを焼結して微細な結晶粒からなる焼結体とする場合には、得られる多結晶焼結体は、優れたn型熱電特性を有し、且つ非常に高い破壊強度を有するものとなり、加熱—冷却サイクルによっても破壊の生じ難い、耐久性に優れた熱電変換材料となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

20

【0011】

即ち、本発明は、下記の酸化物焼結体、該焼結体の用途及び該焼結体の製造に適する酸化物粉末を提供するものである。

1. 下記(1)項又は(2)項に記載した組成式で表される酸化物からなる焼結体であって、該焼結体を構成する結晶粒子の50%以上が1μm未満の粒径を有することを特徴とする酸化物焼結体：

(1) 組成式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ (式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、x、y及びzはそれぞれ次の範囲である： $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $2.7 < z < 3.3$)で表される酸化物、

30

(2) 組成式： $(\text{Ca}_{1-s}\text{M}^3_s)_2\text{Mn}_{1-t}\text{M}^4_t\text{O}_u$ (式中、 M^3 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^4 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、s、t及びuはそれぞれ次の範囲である： $0 < s < 0.5$ 、 $0 < t < 0.2$ 、 $3.6 < u < 4.4$)で表される酸化物。

2. 下記条件を満足する上記項1に記載の酸化物焼結体：

(1) 100以上の温度で負のゼーベック係数を有すること、

(2) 100以上の温度で50mΩcm以下の電気抵抗率を有すること、

(3) 幅4mm、厚さ3mmの焼結体について、スパン幅30mmで室温において測定した三点曲げ強度が150MPa以上であること。

40

3. 上記項1又は2に記載の酸化物焼結体からなるn型熱電変換材料。

4. 上記項3に記載のn型熱電変換材料をn型熱電変換素子として含む熱電発電モジュール。

5. 下記(1)項又は(2)項に記載した組成式で表される酸化物粉末であって、一次粒子の70%以上の個数が1μm未満の粒径を有するものである、上記項1又は2に記載の酸化物焼結体製造用の酸化物粉末：

(1) 組成式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ (式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であ

50

る。また、 x 、 y 及び z はそれぞれ次の範囲である： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $2.7 \leq z \leq 3.3$ で表される酸化物、

(2) 組成式： $(\text{Ca}_{1-s}\text{M}^3_s)_2\text{Mn}_{1-t}\text{M}^4_t\text{O}_u$ (式中、 M^3 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^4 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 s 、 t 及び u はそれぞれ次の範囲である： $0 \leq s \leq 0.5$ 、 $0 \leq t \leq 0.2$ 、 $3.6 \leq u \leq 4.4$ で表される酸化物。

6. X線回折パターンから求めた結晶子の大きさが75nm以下であって、BET比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である上記項5に記載の酸化物粉末。

7. 上記項5又は6に記載の酸化物粉末を成形した後、酸化雰囲気中で焼結させることを特徴とする、上記項1又は2に記載の酸化物焼結体の製造方法。

8. 上記項5又は6に記載の酸化物粉末100重量部に対して、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、CuO及び SiO_2 からなる群から選ばれた少なくとも一種の低融点酸化物を0.1～10重量部含む原料を用いる上記項7に記載の方法。

【0012】

以下、本発明のn型熱電変換材料として優れた性能を有する酸化物焼結体及びその製造方法について具体的に記載する。

【0013】

本発明の酸化物焼結体は、下記(1)項又は(2)項に記載した組成式で表される酸化物からなる焼結体であって、該焼結体を構成する結晶粒子の50%以上が $1 \mu\text{m}$ 未満の粒径を有することを特徴とするものである：

(1) 組成式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ (式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 x 、 y 及び z はそれぞれ次の範囲である： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $2.7 \leq z \leq 3.3$ で表される酸化物(以下、「複合酸化物1」ということがある)、

(2) 組成式： $(\text{Ca}_{1-s}\text{M}^3_s)_2\text{Mn}_{1-t}\text{M}^4_t\text{O}_u$ (式中、 M^3 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^4 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 s 、 t 及び u はそれぞれ次の範囲である： $0 \leq s \leq 0.5$ 、 $0 \leq t \leq 0.2$ 、 $3.6 \leq u \leq 4.4$ で表される酸化物(以下、「複合酸化物2」ということがある)。

【0014】

上記した特徴を有する本発明の複合酸化物1又は複合酸化物2からなる焼結体は、例えば、組成式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ (式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 x 、 y 及び z はそれぞれ次の範囲である： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $2.7 \leq z \leq 3.3$)、又は組成式： $(\text{Ca}_{1-s}\text{M}^3_s)_2\text{Mn}_{1-t}\text{M}^4_t\text{O}_u$ (式中、 M^3 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^4 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 s 、 t 及び u はそれぞれ次の範囲である： $0 \leq s \leq 0.5$ 、 $0 \leq t \leq 0.2$ 、 $3.6 \leq u \leq 4.4$)で表される組成を有し、一次粒子の70%以上の個数が粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満の粒子からなる酸化物粉末を成形し、酸化雰囲気中で焼結させることによって得ることができる。

【0015】

上記した条件を満足する酸化物粉末の製造方法については特に限定はなく、例えば、原料成分を含む溶液から調製する湿式法も採用できるが、製造効率の観点から固体原料のまま反応させる固相法を用いることが好ましい。

【0016】

原料粉末を固相法で作製する場合には、原料としては、焼成により酸化物を形成し得るものであれば特に限定なく使用できる。例えば、金属単体、酸化物、各種化合物(炭酸塩

10

20

30

40

50

等)等を用いることができる。例えばCa源としては、酸化カルシウム(CaO)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、塩化カルシウム(CaCl_2)、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、アルコキシド化合物(ジメトキシカルシウム($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシカルシウム($\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジプロポキシカルシウム($\text{Ca}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等)等を用いることができ、Mn源としては、酸化マンガン(Mn_2O_3)、二酸化マンガン(MnO_2)、硝酸マンガン($\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$)、塩化マンガン(MnCl_3)、水酸化マンガン($\text{Mn}(\text{OH})_3$)、アルコキシド化合物(ジメトキシマンガン($\text{Mn}(\text{OCH}_3)_3$)、ジエトキシマンガン($\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、ジプロポキシマンガン($\text{Mn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)等)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。

10

【0017】

これらの原料を、目的とする酸化物粉末の金属成分比と同一の金属成分比となるように混合し、酸化雰囲気中において焼成することによって、上記した組成式で表される酸化物粉末を得ることができる。酸化雰囲気は、例えば、酸素を1%程度以上含む雰囲気であればよく、例えば、大気中、酸素気流中などでよい。

【0018】

この際、焼成温度を600~1100 程度、好ましくは800~1000 程度とすることによって、不純物量が少なく、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径をより多く含む原料粉末を得ることができる。焼成時間については特に限定はなく、上記した条件を満足する酸化物粉末が得られるまで焼成すればよいが、通常、5~20時間程度とすればよい。さらに、必要に応じて、粉末作製後、粉砕を行い、 $1\mu\text{m}$ 以下の粉末のみを篩い分けなどにより分級して一次粒子の70%以上の個数が $1\mu\text{m}$ 未満の粒径を有する粉末を得ても良い。

20

【0019】

尚、本明細書において、酸化物粉末の粒径は、光散乱法で測定した粒度分布から求めた値である。光散乱法は、粉体を分散媒に分散させたものにレーザー光を照射し、粒子に入射されて散乱した光を検出器で検出する方法であり、検出された散乱光の散乱角は、大きい粒子の場合は前方散乱となり、小さい粒子の場合は側方散乱または後方散乱となる。測定された角度分布から、入射光波長および粒子の屈折率等の情報を用いて粒子径分布を算出し、さらに得られた粒子径分布から平均粒子径を算出することができる。

【0020】

生成する酸化物粉末中の酸素量は、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。

30

【0021】

本発明では、酸化物粉末としては、特に、上記した600~1100 程度という比較的低い温度で焼成して得られたものが好ましい。このような低温で焼成して得られる酸化物粉末は、結晶性が低く結晶子が小さい微粉末であり、高温で焼成して得られた粒子を粉砕して得られる結晶性の高い微粉末と比較すると、焼結性が良好である。このため、このような結晶子の小さい酸化物粉末を用いることによって、より緻密な焼結体を得ることが可能となる。本発明では、特に、X線回折パターンから求めた結晶子の大きさが75nm程度以下の酸化物粉末が好ましい。

40

【0022】

また、上記した比較的低温で焼成して得られる酸化物粉末は、粒子の成長途中で焼成を止めているため、周囲の一次粒子と凝集体を形成しやすい傾向があり、完全に一次粒子にまで分散させることは困難である。このため、光散乱法で粒子径を測定した場合、凝集体の粒子径を測定していることになり、本来の一次粒子の大きさよりも大きい値が得られやすい傾向がある。このため、高温で焼成した粉末を粉砕して得られる微粉末と比較した場合に、光散乱法で測定した粒子径が同一であっても、BET比表面積が大きくなる傾向がある。本発明では、特に、BET比表面積が $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上の酸化物粉末を用いることが好ましい。

50

【0023】

以上より、本発明では、特に、一次粒子の70%以上の個数が粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の粒子からなり、X線回折パターンから求めた結晶子の大きさが 75nm 程度以下、BET比表面積が $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 程度以上という条件を満足する酸化物粉末を用いることが好ましい。

【0024】

本発明の複合酸化物1又は複合酸化物2からなる焼結体を作製するには、まず、上記した条件を満足する酸化物粉末を必要な形状に成形する。

【0025】

成形方法については特に制限はないが、例えば、 $1\sim 10\text{cm}\phi$ 程度の円形、 $1\sim 10\text{cm}$ 程度の正方形等の断面を有する金型に原料粉末を入れて、例えば、 $5\sim 200\text{kN}$ 程度の荷重をかけて成形すればよい。

10

【0026】

また、成形時の操作性を高めるため、スプレードライなどにより、原料とする酸化物粉末を凝集させ、二次粒径が $5\sim 50\mu\text{m}$ 程度の顆粒にして用いても良い。

【0027】

また、成形時に、酸化物粉末に、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 CuO 、 SiO_2 等の低融点酸化物を混合し、これを原料として成形し、焼結させる場合には、添加された低融点酸化物が焼結助剤として作用して、得られる酸化物焼結体を高密度化して、破壊強度及び破壊靱性を高めることができる。上記した低融点酸化物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができ、その添加量は、原料とする酸化物粉末100重量部に対して、10重量部程度以下とすることができる。特に、低融点酸化物を添加することによる効果を発揮させるためには、原料とする酸化物粉末100重量部に対して、 $0.1\sim 10$ 重量部程度とすることが好ましい。

20

【0028】

次いで、酸化物粉末の成形体を酸化雰囲気中で焼結させることによって、目的とする酸化物焼結体を得ることができる。酸化雰囲気としては、原料粉末の作製時と同様に、例えば、酸素を1%程度以上含む雰囲気とすることができる。

【0029】

焼結時の温度は、 $1000\sim 1250$ 程度とすればよい。上記温度範囲における加熱時間は、特に限定はなく、目的とする条件を満足する焼結体を得ることができればよいが、通常、 $5\sim 20$ 時間程度とすればよい。焼結のための熱処理方法については特に限定はなく、例えば、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。

30

【0030】

上記した方法によって、組成式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ （式中、 M^1 、 M^2 、 x 、 y 及び z は上記に同じ）、又は組成式： $(\text{Ca}_{1-s}\text{M}^3_s)_2\text{Mn}_{1-t}\text{M}^4_t\text{O}_u$ （式中、 M^3 、 M^4 、 s 、 t 及び u は上記に同じ）で表される組成を有する酸化物からなる焼結体であって、該焼結体を構成する結晶粒子の50%以上が $1\mu\text{m}$ 未満の粒径を有する酸化物焼結体を得ることができる。

【0031】

尚、本明細書では、焼結体を構成する結晶粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡を用い、視野内で $50\sim 200$ 程度の任意の結晶粒の最長辺を計測して求めた値である。

40

【0032】

上記した組成式で表される酸化物焼結体の内で、組成式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ で表される複合酸化物の焼結体を構成する結晶は、図1の上図に示すようなペロブスカイト型結晶構造を有するものである。また、組成式： $(\text{Ca}_{1-s}\text{M}^3_s)_2\text{Mn}_{1-t}\text{M}^4_t\text{O}_u$ で表される複合酸化物の焼結体を構成する結晶は、図1の下図に示すような層状ペロブスカイト型結晶構造を有するものである。

【0033】

上記した条件を満足する複合酸化物1からなる焼結体及び複合酸化物2からなる焼結体は、いずれも100以上の温度で負のゼーベック係数を有し、且つ100以上の温度で $50\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下という低い電気抵抗率を有するものであり、 n 型熱電変換材料として優れた熱電

50

変換性能を発揮できる。

【0034】

更に、本発明の酸化物焼結体は、高い破壊強度を有するものであり、例えば、室温で幅4mm、厚さ3mmの焼結体について、スパン幅30mmで測定した三点曲げ強度が150MPa以上という高い強度を有するものであり、高温で繰り返し使用した場合にも優れた耐久性を発揮することができる。

【0035】

本発明の酸化物焼結体は、上記した優れた性能を有するものであり、例えば、上記した特性を利用して、空気中において高温で用いるn型熱電変換材料として有効に利用することができる。

10

【0036】

本発明の酸化物焼結体をn型熱電変換素子として用いた熱電発電モジュールの一例の模式図を図2に示す。該熱電発電モジュールの構造は、公知の熱電発電モジュールと同様であり、高温部用基板、低温部用基板、p型熱電変換材料、n型熱電変換材料、電極、導線等により構成される熱電発電モジュールであり、本発明の複合酸化物はn型熱電変換材料として使用される。

【発明の効果】

【0037】

本発明の酸化物焼結体は、負のゼーベック係数と低い電気抵抗率を有し、且つ非常に高い破壊強度を有するものとなり、加熱—冷却サイクルによっても破壊の生じ難い、耐久性に優れたn型熱電変換材料となる。

20

【0038】

よって、本発明の酸化物焼結体は、このような特性を利用して、高温の空気中で用いるn型熱電変換材料として有効に利用することができる。よって、該複合酸化物を熱電発電モジュールのn型熱電変換素子としてシステム中に組み込むことにより、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーを有効に利用することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0040】

30

実施例1

炭酸カルシウム (CaCO_3)、酸化イットルビウム (Yb_2O_3)、及び酸化マンガン (MnO_2)の粉末を元素比で $\text{Ca}:\text{Yb}:\text{Mn}=0.9:0.1:1.0$ となるように秤量し、十分に混合してアルミナるつばに仕込み、950℃、空気中で12時間焼成した後、粉碎を行い、組成式： $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_1\text{O}_{3.0}$ で表される酸化物粉末を得た。得られた酸化物粉末について、光散乱法により測定した粒度分布を図3に示す。図3から、一次粒子の平均一次粒子径が $0.8\mu\text{m}$ で、粒子数の71%が $1.0\mu\text{m}$ 未満の粒径を有していることが分かる。また、この酸化物粉末は、X線回折パターンから求めた結晶子の大きさが 63.6nm であり、BET比表面積が $7.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0041】

40

次いで、この酸化物粉末100重量部に対して、 Bi_2O_3 を1重量部添加して混合し、これを金型に入れ10kNで加圧し、 $2\text{cm}\phi$ 、厚さ5mmの円板状に成形し、空気中、1250℃で15時間焼結させて、 $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_1\text{O}_{2.9}$ で表される酸化物の焼結体を得た。

【0042】

得られた酸化物焼結体の走査型電子顕微鏡像を図4の上図に示す。この走査型電子顕微鏡像の解析により、上記した酸化物焼結体は、結晶粒の50%以上が $1\mu\text{m}$ 未満の粒径を有することが確認できた。

【0043】

一方、比較として、酸化物粉末を作製する際の焼成温度を1200℃とすること以外は、上記した方法として、酸化物粉末を作製した。得られた酸化物粉末は、平均粒子径が $1.2\mu\text{m}$

50

mであり、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の割合は50%であった。この酸化物粉末を用いて、上記した方法と同様にして作製した酸化物焼結体（比較品1）の走査型電子顕微鏡像も図4の下図に示す。走査型電子顕微鏡像の解析により、比較品1の酸化物焼結は、結晶粒の80%以上が $1\ \mu\text{m}$ 以上の粒径を有することが確認できた。

【0044】

実施例1の酸化物焼結体について、 $100 \sim 700$ におけるゼーベック係数（S）の温度依存性を示すグラフを図5に示す。図5から、この複合酸化物が、 100 以上の温度において負のゼーベック係数を有するものであり、高温側が高電位となるn型材料であることが確認できた。

【0045】

なお、以下の全ての実施例においても、ゼーベック係数は、 100 以上において、負の値であり、実施例1と同様に、温度の上昇とともに低下する傾向が示された。

【0046】

また、実施例1の酸化物焼結体について、電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図6に示す。図6から、該複合酸化物の電気抵抗率は、 $0 \sim 800$ の温度の全ての範囲において、 $50\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下という低い値であることが判る。

【0047】

また、実施例1の焼結体と比較品の焼結体をそれぞれn型熱電変換素子とし、 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体をp型熱電変換素子として用い、これらの素子を5mm角の断面と4.5mmの高さとなるよう切断成形し、銀シートと銀ペーストを用い、8対のp、n型素子を交互に直列接続した含む熱電モジュールを作製した。

【0048】

この熱電モジュールについて、高温側を 250 、低温側を 20 として、発電性能を測定した後、モジュールを室温まで冷却して、再び、上記の温度差をつけるサイクルを4回繰り返し、加熱-冷却サイクルによる内部抵抗の変化を測定した。結果を図7に示す。実施例1の焼結体をn型熱電変換素子としたモジュールの内部抵抗はサイクルを繰り返しても変化がほとんど無いが、比較品を用いたモジュールでは内部抵抗がサイクル後に増加することやモジュールの破損が生じたことが分かる。比較品における内部抵抗の増加はn型熱電変換素子の破損によるものと思われる。この結果から、実施例1の焼結体を用いたn型熱電変換素子は、破壊強度が高く、加熱-冷却サイクルによる破損が生じ難いことが分かる。

【0049】

実施例2～129

下記表1～表12に示す元素比となるように原料物質を混合して、実施例1と同様にして、酸化物粉末を合成し、実施例1と同様にして酸化物粉末を粉碎して、一次粒子の70%以上の個数が $1\ \mu\text{m}$ 未満の粒径を有する粉末を得た。これらの酸化物粉末は、いずれもX線回折パターンから求めた結晶子の大きさが $75\ \text{nm}$ 以下であって、BET比表面積が $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であった。

【0050】

次いで、得られた酸化物粉末を用いて、実施例1と同様にして、表1～表12に示す組成を有する酸化物焼結体を得た。

【0051】

得られた各酸化物焼結体について、 300 におけるゼーベック係数、 300 における電気抵抗率、室温での破壊強度、及び $1\ \mu\text{m}$ 未満の結晶粒の割合を表1～表12に示す。破壊強度は、幅4mm、厚さ3mm、スパン幅30mmの試料について室温にて三点曲げ強度を測定し、得られた荷重-変位曲線で荷重が極大値となる値である。また、粒径が $1\ \mu\text{m}$ 未満の結晶粒の割合は、各焼結体について、走査型電子顕微鏡を用いて1000倍の倍率で観察し、視野内で50～200個の結晶粒の最長辺を計測して得た結果から算出した値である。

【0052】

表1～表12から明らかなように、全実施例の試料について、 $1\ \mu\text{m}$ 未満の結晶粒の割

10

20

30

40

50

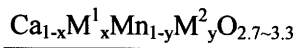
合は50%以上であり、n型の熱電特性と50mΩcm以下の電気抵抗率及び150MPa以上の破壊強度を有することが確認できた。

【0053】

比較として、焼成温度を1200 とすること以外は実施例1と同様の方法で、実施例65と同じ組成を有す酸化物粉末を作製した。得られた酸化物粉末は、平均粒子径が1.5μmであり、粒径1μm未満の粒子の割合は45%であった。この酸化物粉末を用いて実施例1と同様にして、比較品2の酸化物焼結体を得た。

【0054】

【表1】



実施例	M ¹	x	M ²	Y	焼結助剤 重量%	S(μV/K) 300℃	ρ(mΩcm) 300℃	σ _f (MPa) 室温	1μm未満 の結晶粒 の割合%
1	Yb	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−113	5	170	50
比較品 1	Yb	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−111	12	100	20
2	Yb	0.1	—	0	焼結助剤 0重量%	−125	3	165	52
3	Sm	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−125	10	177	55
4	Eu	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−122	5	180	52
5	Gd	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−118	9	182	51
6	Nd	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−126	7	179	55
7	Dy	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−124	8	165	54
8	Ho	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−118	6	180	56
9	Er	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−120	10	182	53
10	Tb	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−129	8	179	52
11	Lu	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−128	11	168	51
12	Sr	0.1	—	0	V ₂ O ₅ 10重量%	−111	19	190	55

【0055】

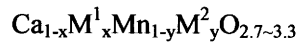
10

20

30

40

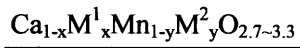
【表 2】



実施例	M ¹	x	M ²	Y	焼結助剤 重量%	S(μV/K) 300℃	ρ(mΩcm) 300℃	σ _r (MPa) 室温	1μm 未満 の結晶粒 の割合%
13	Ba	0.1	—	0	V ₂ O ₅ 1重量%	−110	8	170	54
14	Al	0.1	—	0	SiO ₂ 5重量%	−100	5	175	55
15	Bi	0.1	—	0	CuO 5重量%	−112	6	183	52
16	Y	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−119	7	180	53
17	La	0.1	—	0	焼結助剤 0重量%	−115	8	178	55
18	Yb	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−108	12	185	57
19	Sm	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−99	11	190	50
20	Eu	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−105	15	192	51
21	Gd	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−106	13	189	56
22	Nd	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−100	14	185	52
23	Dy	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−98	9	191	50
24	Ho	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−103	11	187	54
25	Er	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−102	12	191	58
26	Tb	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−100	16	197	53

【 0 0 5 6 】

【表 3】



実施例	M ¹	x	M ²	Y	焼結助剤 重量%	S(μV/K) 300°C	ρ(mΩcm) 300°C	σ(MPa) 室温	1μm 未満 の結晶粒 の割合%
27	Lu	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−104	12	187	55
28	Sr	0.2	—	0	V ₂ O ₅ 10重量%	−99	13	198	52
29	Ba	0.2	—	0	V ₂ O ₅ 1重量%	−100	11	190	54
30	Al	0.2	—	0	SiO ₂ 5重量%	−100	8	182	51
31	Bi	0.2	—	0	CuO 5重量%	−101	10	195	53
32	Y	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−110	12	196	53
33	La	0.2	—	0	焼結助剤 0重量%	−108	13	188	52
34	Yb	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−100	15	161	54
35	Sm	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−108	18	170	56
36	Eu	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−104	17	167	55
37	Gd	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−100	19	177	57

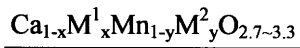
【 0 0 5 7 】

10

20

30

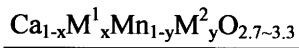
【表 4】



実施例	M ¹	x	M ²	y	焼結助剤 重量%	S(μV/K) 300℃	ρ(mΩcm) 300℃	σ(MPa) 室温	1μm 未満 の結晶粒 の割合%
38	Nd	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−99	15	178	54
39	Dy	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−102	14	181	52
40	Ho	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−101	13	174	51
41	Er	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−108	19	179	50
42	Tb	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−98	18	181	55
43	Lu	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−102	16	185	54
44	Sr	0.5	—	0	V ₂ O ₅ 10重量%	−101	15	176	56
45	Ba	0.5	—	0	V ₂ O ₅ 1重量%	−105	14	174	53
46	Al	0.5	—	0	SiO ₂ 5重量%	−99	21	183	51
47	Bi	0.5	—	0	CuO 5重量%	−100	18	176	50
48	Y	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−102	16	169	54
49	La	0.5	—	0	焼結助剤 0重量%	−101	13	182	53

【 0 0 5 8 】

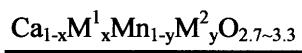
【表 5】



実施例	M ¹	x	M ²	Y	焼結助剤 重量%	S ($\mu\text{V/K}$) 300°C	ρ ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 300°C	σ_f (MPa) 室温	1 μm 未満 の結晶粒 の割合%
50	—	0	Ta	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−130	31	199	52
51	—	0	Nb	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−120	27	198	50
52	—	0	W	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−136	29	195	54
53	—	0	Mo	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−132	30	198	51
54	—	0	Ta	0.1	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−100	25	201	57
55	—	0	Nb	0.1	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−112	19	200	51
56	—	0	W	0.1	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−119	21	198	56
57	—	0	Mo	0.1	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−115	17	189	53
58	—	0	Ta	0.2	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−106	27	197	55
59	—	0	Nb	0.2	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−98	20	202	56
60	—	0	W	0.2	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−100	19	199	58
61	—	0	Mo	0.2	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−101	27	198	51

【 0 0 5 9 】

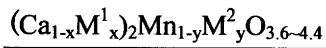
【表 6】



実施例	M ¹	x	M ²	y	焼結助剤 重量%	S ($\mu\text{V/K}$) 300°C	ρ ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 300°C	σ_f (MPa) 室温	1 μm 未満 の結晶粒 の割合%
62	Yb	0.1	Ta	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	-112	19	180	52
63	Yb	0.1	Nb	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	-100	15	195	57
64	Yb	0.1	W	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	-105	17	199	52
65	Yb	0.1	Mo	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	-110	18	187	54

【 0 0 6 0 】

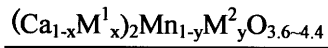
【表 7】



実施例	M ¹	X	M ²	y	焼結助剤 重量%	S(μV/K) 300°C	ρ(mΩcm) 300°C	σ _f (MPa) 室温	1μm未満 の結晶粒 の割合%
66	Yb	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−115	15	182	55
比較品 2	Yb	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−118	12	95	25
67	Sm	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−121	12	175	56
68	Eu	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−125	10	180	52
69	Gd	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−113	18	169	53
70	Nd	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−114	17	182	51
71	Dy	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−118	16	175	50
72	Ho	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−120	15	180	52
73	Er	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−119	20	184	53
74	Tb	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−118	16	171	54
75	Lu	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−120	21	191	56
76	Sr	0.1	—	0	V ₂ O ₅ 10重量%	−114	19	190	51
77	Ba	0.1	—	0	V ₂ O ₅ 1重量%	−110	18	181	50
78	Al	0.1	—	0	SiO ₂ 5重量%	−105	14	165	53

【 0 0 6 1 】

【表 8】



実施例	M ¹	X	M ²	y	焼結助剤 重量%	S(μV/K) 300°C	ρ(mΩcm) 300°C	σ _f (MPa) 室温	1μm未満 の結晶粒 の割合%
79	Bi	0.1	—	0	CuO 5重量%	−112	15	184	52
80	Y	0.1	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−111	17	182	57
81	La	0.1	—	0	焼結助剤 0重量%	−118	18	187	55
82	Yb	0.2	—	0	焼結助剤 0重量%	−106	22	182	52
83	Sm	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−109	21	191	51
84	Eu	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−103	28	194	50
85	Gd	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−104	21	190	59
86	Nd	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−101	27	182	54
87	Dy	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−98	19	189	50
88	Ho	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−102	22	188	57
89	Er	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−105	24	179	51
90	Tb	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−100	25	189	56

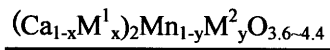
【 0 0 6 2 】

10

20

30

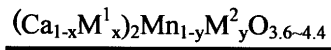
【表 9】



実施例	M ¹	X	M ²	y	焼結助剤 重量%	S(μV/K) 300°C	ρ(mΩcm) 300°C	σ(MPa) 室温	1μm 未満 の結晶粒 の割合%
91	Lu	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−107	27	187	54
92	Sr	0.2	—	0	V ₂ O ₅ 10重量%	−100	26	187	53
93	Ba	0.2	—	0	V ₂ O ₅ 1重量%	−101	22	190	56
94	Al	0.2	—	0	SiO ₂ 5重量%	−98	24	185	51
95	Bi	0.2	—	0	CuO 5重量%	−103	22	195	57
96	Y	0.2	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−111	29	184	56
97	La	0.2	—	0	焼結助剤 0重量%	−107	26	189	58
98	Yb	0.5	—	0	焼結助剤 0重量%	−101	25	178	54
99	Sm	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−106	28	179	53
100	Eu	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−100	29	176	50
101	Gd	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−98	28	177	54

【 0 0 6 3 】

【表 10】



実施例	M ¹	X	M ²	y	焼結助剤 重量%	S(μV/K) 300°C	ρ(mΩcm) 300°C	σ _f (MPa) 室温	1μm 未満 の結晶粒 の割合%
102	Nd	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−99	30	187	55
103	Dy	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−101	28	189	54
104	Ho	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−99	29	180	52
105	Er	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−102	31	197	51
106	Tb	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−100	27	189	50
107	Lu	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−101	26	178	52
108	Sr	0.5	—	0	V ₂ O ₅ 10重量%	−103	30	180	53
109	Ba	0.5	—	0	V ₂ O ₅ 1重量%	−105	28	194	54
110	Al	0.5	—	0	SiO ₂ 5重量%	−104	34	179	51
111	Bi	0.5	—	0	CuO 5重量%	−102	26	180	51
112	Y	0.5	—	0	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−101	29	189	56
113	La	0.5	—	0	焼結助剤 0重量%	−99	25	182	52

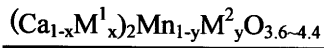
【0064】

10

20

30

【表 1 1】



実施例	M ¹	X	M ²	Y	焼結助剤 重量%	S ($\mu\text{V/K}$) 300°C	ρ ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 300°C	σ_f (MPa) 室温	1 μm 未満 の結晶粒 の割合%
114	—	0	Ta	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−118	40	189	56
115	—	0	Nb	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−112	37	199	57
116	—	0	W	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−118	39	190	51
117	—	0	Mo	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−116	37	189	54
118	—	0	Ta	0.1	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−101	35	200	56
119	—	0	Nb	0.1	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−106	38	199	51
120	—	0	W	0.1	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−109	39	189	53
121	—	0	Mo	0.1	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−112	42	192	52
122	—	0	Ta	0.2	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−104	37	197	57
123	—	0	Nb	0.2	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−98	40	199	56
124	—	0	W	0.2	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−102	38	197	54
125	—	0	Mo	0.2	Bi ₂ O ₃ 1重量%	−101	36	198	55

【 0 0 6 5 】

【表 1 2】



実施例	M ¹	x	M ²	Y	焼結助剤 重量%	S ($\mu\text{V/K}$) 300°C	ρ ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 300°C	σ_f (MPa) 室温	1 μm 未満 の結晶粒 の割合%
126	Yb	0.1	Ta	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	-102	45	170	50
127	Yb	0.1	Nb	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	-95	39	165	58
128	Yb	0.1	W	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	-98	40	187	51
129	Yb	0.1	Mo	0.02	Bi ₂ O ₃ 1重量%	-100	41	189	57

10

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明の酸化物焼結体を構成する結晶の結晶構造を模式的に示す図面。

20

【図2】熱電発電モジュールの一例の模式図。

【図3】実施例1で得られた酸化物粉末の粒度分布を示す図面。

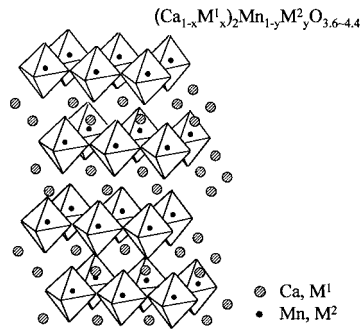
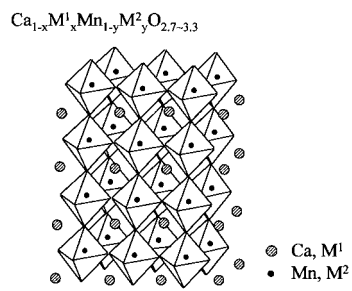
【図4】実施例1で得られた焼結体及び比較品の焼結体の走査型電子顕微鏡像。

【図5】実施例1の酸化物焼結体について、100～700におけるゼーベック係数(S)の温度依存性を示すグラフ。

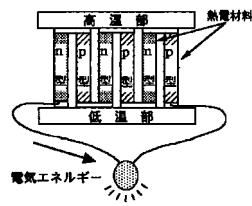
【図6】実施例1の酸化物焼結体について、電気抵抗率の温度依存性を示すグラフ。

【図7】実施例1で得られた焼結体及び比較品の焼結体を用いた熱電発電モジュールの内部抵抗変化を示すグラフ。

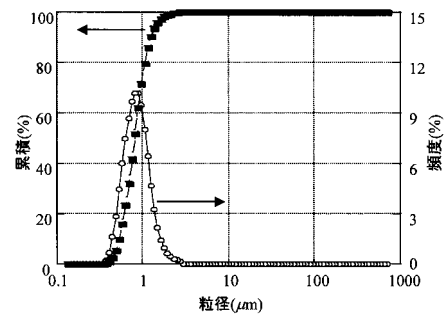
【図 1】



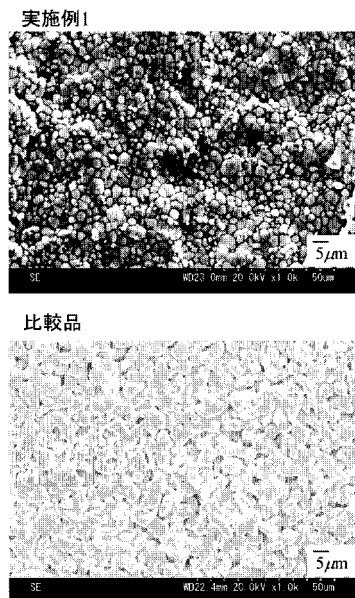
【図 2】



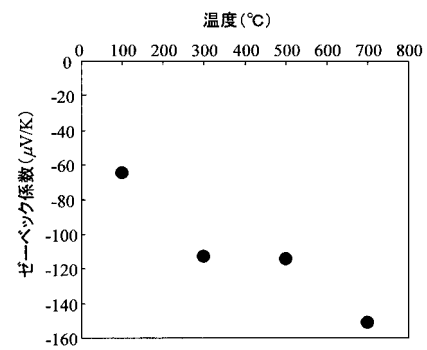
【図 3】



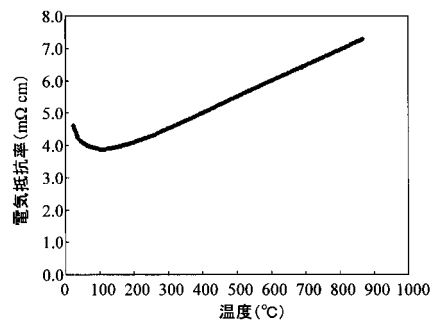
【図 4】



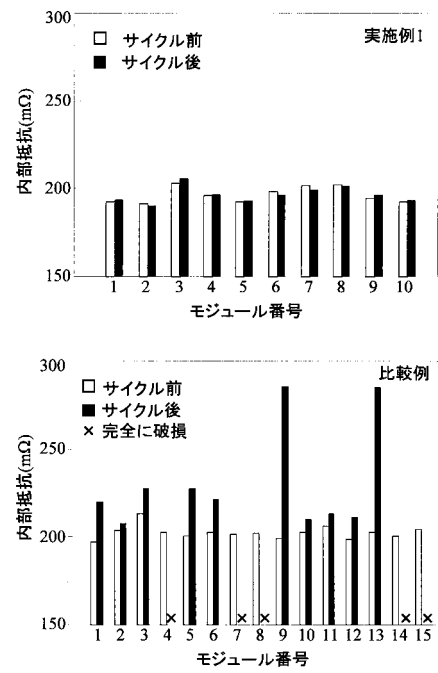
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G030 AA08 AA09 AA10 AA11 AA12 AA13 AA14 AA19 AA20 AA21
AA23 AA24 AA25 AA31 AA36 AA37 AA43 BA02 BA11 BA20
CA01 CA04 GA11 GA25 GA27