

(43) 国際公開日
2008 年 2 月 28 日 (28.02.2008)

PCT

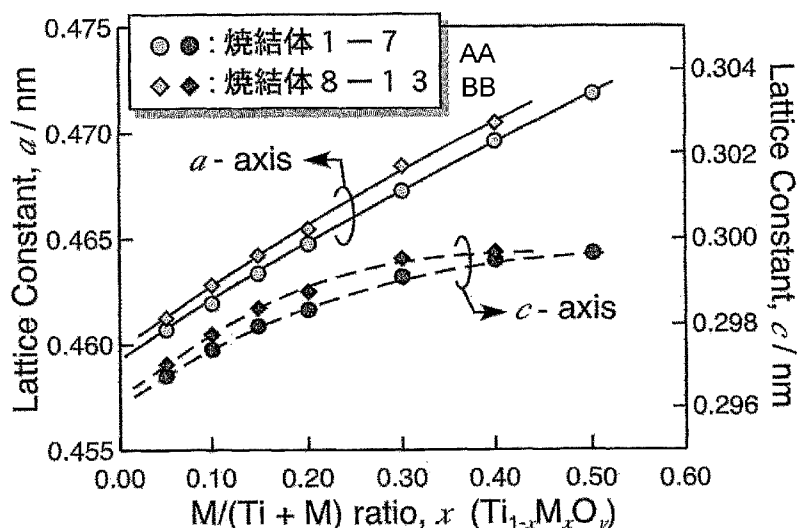
(10) 国際公開番号
WO 2008/023650 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/22 (2006.01) C01G 35/00 (2006.01)
C01G 31/00 (2006.01) C04B 35/46 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/066062
- (22) 国際出願日: 2007 年 8 月 13 日 (13.08.2007)
- (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2006-227483 2006 年 8 月 24 日 (24.08.2006) JP
特願2007-104644 2007 年 4 月 12 日 (12.04.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 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): 内田義男 (UCHIDA, Yoshio) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園 2-13-1-2-302 Ibaraki (JP). 當間哲朗 (TOHMA, Tetsuro) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日 2-40-1-301 Ibaraki (JP). 貞岡和男 (SADAOKA, Kazuo) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日 2-40-1-511 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 榎本雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND THERMOELECTRIC CONVERTER

(54) 発明の名称: 熱電変換材料、その製造方法および熱電変換素子



AA...SINTERED BODIES 1-7

BB...SINTERED BODIED 8-13

(57) Abstract: Disclosed is a thermoelectric material useful for a thermoelectric converter having good energy conversion efficiency. Also disclosed is a method for producing such a thermoelectric material. Specifically disclosed is a thermoelectric material composed of an oxide containing Ti, M and O, and the oxide is represented by the following formula (1). $Ti_{1-x}M_xO_y$ (1) In the formula, M represents at least one element selected from the group consisting of V, Nb and Ta; x represents a number not less than 0.05 but not more than 0.5; and y represents a number not less than 1.90 but not more than 2.02.

(57) 要約: 本発明は、エネルギー変換効率が良好な熱電変換素子に有用な熱電変換材料およびその製造方法を提供する。熱電変換材料は、Ti、MおよびOを含有す

[続葉有]



KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).

(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,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

る酸化物からなる熱電変換材料であって、酸化物が式 (1) で表される。 $Ti_{1-x}M_xO_y$ (1) Mは、V、NbおよびTaからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、xは0.05以上0.5以下であり、yは1.90以上2.02以下である。

明 細 書

熱電変換材料、その製造方法および熱電変換素子

5 技術分野

本発明は熱電変換材料、その製造方法および熱電変換素子に関する。

背景技術

熱電変換発電とは、熱電変換材料において、温度差を設けた際に、電圧（熱起電力）が発生する現象、すなわちゼーベック効果を利用して、熱エネルギーを電気エネルギーに変換することによる発電である。熱電変換発電は、熱源として地熱や焼却炉の熱など種々の排熱を利用できることから、実用化可能な環境保全型の発電として期待されている。

熱電変換材料のエネルギー変換効率は、熱電変換材料の性能指数（ Z ）に依存する。性能指数（ Z ）は、その材料のゼーベック係数（ α ）、電気伝導度（ σ ）および熱伝導度（ κ ）を用いて、式（1）

$$Z = \alpha^2 \times \sigma / \kappa \quad (1)$$

で求まる値であり、性能指数が大きい熱電変換材料ほど、エネルギー変換効率が良好な熱電変換素子になる。特に、式（1）中の $\alpha^2 \times \sigma$ は出力因子と呼ばれ、この出力因子が大きい熱電変換材料ほど、単位温度あたりの出力が良好な熱電変換素子になる。

熱電変換材料にはゼーベック係数が正である p 型熱電変換材料と、ゼーベック係数が負である n 型熱電変換材料がある。通常、熱電変換発電には、p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料とを電氣的に直列に接続した熱電変換素子を使用される。従って、熱電変換素子のエネルギー変換効率は、p 型熱電変換材料および n 型熱電変換材料の性能指数に依存する。エネルギー変換効率が良好な熱電変換素子を得るために、性能指数が大きい p 型熱電変換材料および n 型熱電変換材料が必要となる。

n型熱電変換材料として、酸化チタンおよび酸化タンタル（または酸化チタンおよび酸化ニオブ）を混合し、成形して、空气中で焼結して得られる熱電変換材料が知られている（特開2005-276959号公報）。

しかしながら、公報記載のn型熱電変換材料は出力因子が十分ではなかった。

5

発明の開示

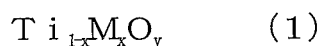
本発明の目的は、性能指数および出力因子が大きいn型熱電変換材料、その製造方法および熱電変換素子を提供することにある。

本発明者らは種々検討した結果、本発明を完成するに至った。

10 すなわち本発明は、次の<1>～<8>を提供する。

<1> Ti、MおよびOを含有する酸化物からなる熱電変換材料であって、酸化物が式

(1) で表される熱電変換材料。



Mは、V、NbおよびTaからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、

15 xは0.05以上0.5以下であり、

yは1.90以上2.02以下である。

<2> 酸化物は、ルチル型結晶構造を有する<1>記載の熱電変換材料。

<3> 酸化物は、a軸の格子定数が0.4590nm以上0.4730nm以下であり、

c軸の格子定数が0.2950nm以上0.3000nm以下である<2>記載

20 の熱電変換材料。

<4> MがNbである<1>～<3>いずれか記載の熱電変換材料。

<5> 熱電変換材料は、焼結体であり、かつ焼結体の相対密度が60%以上である<1>

～<4>いずれか記載の熱電変換材料。

<6> 熱電変換材料は、その表面の少なくとも一部が酸素不透過膜でコーティングされて

25 いる<5>記載の熱電変換材料。

<7>前記<1>～<6>いずれか記載の熱電変換材料を有する熱電変換素子。

<8>工程 (a) および (b) を含む熱電変換材料の製造方法。

- (a) Ti、M (MはV、NbおよびTaからなる群より選ばれる少なくとも1つ。) およびOを含み、かつTiおよびMの合計量 (モル) に対するMの量 (モル) が0.05以上0.5以下で、かつ、TiおよびMの合計量 (モル) に対するOの量 (モル) が1.90以上2.02以下である焼結用原料を調製する、
- (b) 焼結用原料を成形し、900℃以上1700℃以下の不活性ガス雰囲気下で焼結する。

10 図面の簡単な説明

図1は焼結体1-7のX線回折図形を示す。

図2は焼結体1-13の熱電変換材料の格子定数 (a 軸、c 軸) とモル比 x の関係を示す。

図3は焼結体1、3、10におけるゼーベック係数の温度依存性を示す。

図4は焼結体1、3、10における電気伝導度の温度依存性を示す。

- 15 図5は焼結体1、3、10における熱伝導度の温度依存性を示す。

図6は実施例1、3、10における出力因子の温度依存性を示す。

図7は実施例1、3、10における無次元性能指数の温度依存性を示す。

発明を実施するための最良の形態

20 熱電変換材料

本発明の熱電変換材料は、チタン (Ti)、Mおよび酸素 (O) を含有する酸化物からなる。Mは、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta) である。これらは単独または組合せであってもよい。

酸化物は、前記式 (1) で表される。式 (1) 中、xは0.05以上0.5以下である。

- 25 出力因子をより大きくする観点で、xは好ましくは0.05以上0.20以下である。x

が0.05未満であると、電気伝導度が小さくなる傾向にあり、出力因子が十分な値とはならない。また、 x が0.5を超えると、ゼーベック係数が小さくなる傾向にある。

y は1.90以上2.02以下である。出力因子をより大きくする観点で、 y は好ましくは1.93以上2.01以下である。 y が1.90未満であると、不純物結晶相 Ti_n

- 5 O_{2n-1} が生成し、ゼーベック係数が小さくなる傾向にあり、出力因子が十分な値とはならない。 y が2.02を超えると、不純物結晶相（例えば、 M がNbの場合には、 $TiNb_2O_5$ 、 Nb_2O_5 等。）が生成し、電気伝導度が小さくなる傾向にあり、出力因子が十分な値とはならない。

出力因子をさらに大きくする観点で、 y が1.99以上2.01以下のとき、 x は0.

- 10 10以上0.15以下であることがより好ましく、 y が1.96以上1.99未満のとき、 x は0.15以上0.20以下であることがより好ましい。

酸化物は、結晶構造がルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型、好ましくはルチル型である。酸化物はルチル型結晶構造であると、高温での使用時においても、エネルギー変換効率が良好で、長時間の使用に伴う劣化の生じ難い熱電変換素子が提供される。

- 15 酸化物がルチル型結晶構造を有する場合、 a 軸の格子定数は0.4590 nm以上0.4730 nm以下、好ましくは0.4600 nm以上0.4660 nm以下であり、 c 軸の格子定数は0.2950 nm以上0.3000 nm以下、好ましくは0.2960 nm以上0.2990 nm以下である。酸化物は、 a 軸および c 軸の格子定数が上記範囲内であると、熱電変換材料の出力因子はより大きくなる。格子定数は、X線回折により得られるX線回折図形において、ルチル型結晶構造によるピークを同定し、そのピーク位置（ 2θ ）の値から最小二乗法を用いて算出すればよい（例えば、『結晶解析「ユニバーサルプログラム システム（I I）」』日本結晶学会 編集：桜井敏雄（1967）参照。）。
- 20

出力因子をより大きくする観点で、 M は、好ましくはNbを含み、より好ましくはNb単独からなる。

熱電変換材料は、形態が例えば、粉体、焼結体、薄膜であり、好ましくは焼結体である。熱電変換材料が焼結体である場合、その形状は熱電変換素子として適切な形状であればよく、例えば、板、円柱、円盤、角柱である。

熱電変換材料は、電気伝導度をより大きくする観点で、配向性の高いことが好ましい。

- 5 配向性の高い形態は、例えば、配向焼結体、単結晶等である。

上述した熱電変換材料は、n型であり、出力因子が大きいものであり、p型熱電変換材料と組合せることにより、性能指数が大きい熱電変換素子が提供される。

熱電変換材料の製造方法

- 10 熱電変換材料は、例えば、焼結により熱電変換材料となる原料を成形し、焼結する方法により製造すればよい。例えば、前記の工程（a）および（b）を含む方法により製造すればよい。

工程（a）では、Ti含有物質とM含有物質を所定の組成となるように秤量し、混合することにより、次の工程（b）に用いる原料を調製すればよい。前記式（1）で表され、

- 15 xは0.05以上、0.5以下であり、yは1.90以上、好ましくは1.93以上、2.02以下、好ましくは2.01以下である熱電変換材料を調製する場合、Ti含有物質とM含有物質を、 $Ti:M=0.95\sim0.5:0.05\sim0.5$ を満足するように、秤量し、混合すればよい。また、前記式（1）で表され、xは0.05以上、0.2以下であり、yは1.90以上、好ましくは1.93以上、2.02以下、好ましくは2.01以下である熱電変換材料を調製する場合、Ti含有物質とM含有物質を、 $Ti:M=0.95\sim0.8:0.05\sim0.2$ を満足するように、秤量し、混合すればよい。例えば、式 $Ti_{0.85}Nb_{0.15}O_{2.00}$ で表される酸化物からなる熱電変換材料の調製では、 TiO_2 、Ti、 Nb_2O_5 をTi:Nb:Oのモル比が0.85:0.15:2.00となるように秤量し、混合すればよい。
- 20

Ti含有物質は、例えば、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO のようなチタン酸化物、Tiである。チタン含有物質は、通常、これらの少なくとも2つの組合せであり、好ましくは TiO_2 とTiの組合せである。

5 M含有物質は、例えば、 Nb_2O_5 のようなニオブ酸化物、 Ta_2O_5 のようなタンタル酸化物、 V_2O_5 のようなバナジウム酸化物、Nb、Ta、Vである。M含有物質は、通常、これらの少なくとも1つであり、好ましくは酸化物である。

混合は、乾式、湿式いずれで行ってもよい。混合は、例えば、ボールミル、V型混合機、振動ミル、アトライター、ダイノミル、ダイナミックミルを用いて行えばよい。得られる混合物は、成形されていてもよい。

10 また、混合物は焼成されていてもよい。例えば、混合物の、TiおよびMの合計量（モル）に対するOの量（モル）が2.02を超える場合、混合物を還元性ガス雰囲気下で焼成してモル比を調整し、原料として用いればよい。一方、1.90未満である場合、混合物を酸化性ガス雰囲気下で焼成してモル比を調整し、原料として用いればよい。また、1.90以上2.02以下である混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成して、後述の焼結におけ
15 る焼結体の変形を抑制してもよい。不活性ガス雰囲気下で焼成を行う場合、焼成条件は混合物の組成に依存するが、焼成時間は例えば0.5～24時間である。焼成された混合物は粉砕してもよい。粉砕は、例えばボールミル、振動ミル、アトライター、ダイノミル、ダイナミックミル等により行えばよい。

20 工程（b）では、前述のように、原料を成形し、焼結する。

成形は、例えば、一軸プレス、冷間静水圧プレス（CIP）、メカニカルプレス、ホットプレス、熱間等圧プレス（HIP）により行えばよい。成形は、熱電変換素子の形状にあわせて適宜選択すればよい。形状は、例えば、板、円柱、円盤、角柱である。成形では、原料にバインダー、分散剤、離型剤等を添加してもよい。

焼結は、不活性雰囲気下で行われる。不活性ガスは、例えば、窒素含有ガス、希ガス含有ガス、好ましくは希ガス含有ガス、より好ましくは希ガス単独である。希ガスは、操作性の観点から、アルゴン (Ar) が好ましい。焼結温度は、900°C以上1700°C以下、好ましくは1200°C以上1500°C、より好ましくは1250°C以上1450°C以下である。焼結温度が900°C未満であると、固相反応および焼結が十分に進まず、組成によ

5 っては、電気伝導度が低下する。焼結温度が1700°Cを超えると、組成によっては、構成元素の溶出や揮発により目的とする酸化物が得られなく、熱電変換材料の性能指数が低くなる。焼結時間は、通常、0.5〜24時間程度である。

工程 (b) では、原料の成形および焼結を同時に行ってもよい。この場合、装置として、

10 ホットプレス、熱間等圧プレス (HIP) を用いればよい。

得られる焼結体は、焼結密度が通常60%以上であり、焼結体の強度向上の観点で、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上である。このような密度の高い焼結体からなる熱電変換材料は、電気伝導度が大きい。焼結体の密度は、例えば、原料の粒子サイ

15 ズ、成形圧力、焼結温度、焼結時間により、制御すればよい。

焼結体は、必要に応じて、粉砕し、得られた粉砕品を上記条件で焼結したものであってもよい。また、焼結体は、その表面が酸素不透過膜でコーティングされてもよい。酸素不透過膜は、酸素を透過しない、または、酸素を透過しにくいものであればよく、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、炭化珪素からなる。コーティングは、エアロ

20 ザルデポジション、溶射、CVDなどで行えばよい。このようなコーティングされた焼結体からなる熱電変換材料は、酸化雰囲気中使用する場合でも、表面酸化が抑制され、性能が低下しにくい。

熱電変換材料は、上記方法のほか、共沈工程を含む方法、水熱工程を含む方法、ドライアップ工程を含む方法、スパッタリング工程を含む方法、CVDによる工程を含む方法、

ゾルゲル工程を含む方法、FZ（浮遊帯域溶融法）工程を含む方法、TSCG（テンプレート型単結晶育成法）による工程を含む方法で製造してもよい。

熱電変換素子

- 5 本発明の熱電変換素子は、前述のn型熱電変換材料を有し、通常、n型熱電変換材料、p型熱電変換材料、n電極およびp電極を有する。p型熱電変換材料は、例えば、 NaCoO_2O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ である（特開平9-321346号公報、特開2001-64021号公報）。p型熱電変換材料には市販品を用いてもよい。熱電変換素子は、公知の方法で製造すればよい（例えば、特開平5-315657号公報）。

10

実施例

本発明を実施例により更に詳しく説明する。熱電変換材料の諸物性は、以下の方法で測定した。

15 1. 電気伝導度 (σ)

焼結体試料を角柱状に加工し、銀ペーストで白金線を装着し、直流四端子法により測定した。測定は窒素ガスフロー中で室温～500℃の範囲で温度を変化させながら行った。

2. ゼーベック係数 (α)

- 20 電気伝導度測定時と同様の形状に加工した焼結体試料の両端に、銀ペーストでR熱電対および白金線を装着して、焼結体試料の温度および熱起電力を測定した。測定は窒素ガスフロー中で室温～500℃の範囲で温度を変化させながら行った。焼結体試料の片面を冷却管で冷却して低温部を作り、焼結体試料両端の温度をR熱電対で測定し、同時に焼結体試料の両端面間に生じている熱起電力 (ΔV) も測定した。焼結体試料両端の温度差 (Δ

T) は、 $0.5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲で制御し、 ΔT と ΔV の傾きからゼーベック係数 (α) を算出した。

3. 熱伝導度 (κ)

- 5 焼結体試料の比熱および、熱拡散率の測定はレーザーフラッシュ法にて真空中、室温～ 500°C の範囲で温度を変化させながら行った。測定には真空理工株式会社製レーザーフラッシュ法熱伝導度測定装置 TC-7000 型を用いた。

4. 構造および組成分析

- 10 粉末試料、焼結体試料の結晶構造は、株式会社リガク製 X 線回折測定装置 RINT2500TTR 型を用いて、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とする粉末 X 線回折法により分析した。試料のルチル型結晶構造の格子定数 (a 軸、c 軸) は X 線回折により得られる X 線回折図形を用いて、ルチル型結晶構造によるピークを同定し、そのピーク位置 (2θ) の値から最小二乗法を用いて算出した。試料の金属元素の組成については、フィリップス社製蛍光 X 線装
- 15 置 PW1480 を用いて測定した。また、試料に含まれる O 量については、試料を大気中で 1000°C 以上 1200°C 以下の温度 (出発原料に Ta を用いた場合は 1000°C 、Nb を用いた場合は 1200°C で行った。) で 48 時間熱処理を施したときの重量増加分をすべて O の増加量として算出した。

20 5. 焼結体の密度

焼結体試料の真密度はアルキメデス法により測定し、相対密度は真密度と粉末 X 線回折法で得られた格子定数のデータを元に算出した。

実施例 1

25 [焼結用原料の調製]

出発原料として、酸化チタン (TiO_2 、石原テクノ株式会社製、PT-401M (商品名))、金属チタン (Ti、高純度化学) および酸化ニオブ (Nb_2O_5 、高純度化学) を使用した。表1に示すように、これらを $\text{TiO}_2 : \text{Ti} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 0.9375 : 0.0025 : 0.0250$ を満足するように秤量し、乾式ボールミル (媒体: プラスチック製ボール) により6時間混合して、 $\text{Ti} : \text{Nb} : \text{O} = 0.95 : 0.05 : 2.00$ である混合物を得た。

[成形、焼結]

混合物を1軸プレス (成形圧力: 200 kg/cm^2) により成形し、得られた円盤状成形体をアルゴンガス雰囲気 (Ar 純度: 99.9995%) 下、 1000°C で3時間焼成した。得られた焼成品をボールミル (媒体: ジルコニア製ボール) により乾式粉碎した。得られた粉碎品を1軸プレス (成形圧力: 200 kg/cm^2)、さらに静水圧プレス (成形圧力: 1500 kg/cm^2) により成形し、得られた円盤状成形体を焼結炉内に置き、アルゴンガス雰囲気 (Ar 純度: 99.9995%) 下、 1300°C で12時間焼結して、焼結体1を得た。

焼結体1は、外観が黒色であり、相対密度が82.3%であった。焼結体1は、ルチル型結晶構造からなり、その格子定数は、a軸が 0.4680 nm 、c軸が 0.2968 nm であった。焼結体1の組成、格子定数、相対密度を表2に示した。

20 焼結体1 (熱電変換材料) について、 500°C でのゼーベック係数 (α)、電気伝導度 (σ)、熱伝導度 (κ)、出力因子 ($\alpha^2 \times \sigma$)、無次元性能指数 (ZT) を測定し、その結果を表3に示した。無次元性能指数は、性能指数 (Z 、単位は K^{-1}) に絶対温度 (T 、単位は K) を乗じた値である。

25 実施例2～13

(実施例 2～13 は、それぞれ、焼結体 2～13 の作製例に対応する。)

焼結体 2～13 における出発原料およびその使用量を表 1 に示した。出発原料の使用量を変更した以外は、実施例 1 の「焼結用原料の調製」および「成形、焼結」と同じ操作を行って、焼結体 2～13 を得た。焼結体 2～13 は、いずれも、ルチル型結晶構造であった。焼結体 2～13 の諸物性を表 2、表 3 に示した。

表 1 出発原料の使用量

焼結体	出発原料とその使用量 (モル)			秤量時の $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_y$	
	TiO_2	Ti	Nb_2O_5	x	y
焼結体 1	0.9375	0.0125	0.0250	0.05	2.00
焼結体 2	0.8750	0.0250	0.0500	0.10	2.00
焼結体 3	0.8125	0.0375	0.0750	0.15	2.00
焼結体 4	0.7500	0.0500	0.1000	0.20	2.00
焼結体 5	0.6250	0.0750	0.1500	0.30	2.00
焼結体 6	0.5000	0.1000	0.2000	0.40	2.00
焼結体 7	0.3750	0.1250	0.2500	0.50	2.00
焼結体 8	0.9125	0.0375	0.0250	0.05	1.95
焼結体 9	0.8500	0.0500	0.0500	0.10	1.95
焼結体 10	0.7875	0.0625	0.0750	0.15	1.95
焼結体 11	0.7250	0.0750	0.1000	0.20	1.95
焼結体 12	0.6000	0.1000	0.1500	0.30	1.95
焼結体 13	0.4750	0.1250	0.2000	0.40	1.95

表2 焼結体の諸物性

焼結体	組成分析結果 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_y$)		格子定数		相対密度 (%)
	x	y	a軸(nm)	c軸(nm)	
焼結体 1	0.05	2.01	0.4608	0.2968	82.3
焼結体 2	0.10	2.00	0.4621	0.2975	91.5
焼結体 3	0.15	1.99	0.4634	0.2979	89.5
焼結体 4	0.20	2.01	0.4649	0.2984	94.6
焼結体 5	0.30	2.01	0.4673	0.2991	87.6
焼結体 6	0.40	2.02	0.4696	0.2995	80.2
焼結体 7	0.50	2.02	0.4719	0.2997	78.4
焼結体 8	0.05	1.95	0.4612	0.2971	88.6
焼結体 9	0.10	1.96	0.4627	0.2977	93.7
焼結体 1 0	0.15	1.97	0.4642	0.2983	91.5
焼結体 1 1	0.20	1.97	0.4654	0.2988	94.2
焼結体 1 2	0.30	1.95	0.4684	0.2996	80.5
焼結体 1 3	0.40	1.96	0.4704	0.2997	72.7

表3 焼結体の熱電特性

焼結体	ゼーベック係数 α ($\mu\text{V/K}$)	電気伝導度 σ (S/m)	熱伝導度 κ (W/mK)	出力因子 $\alpha^2\sigma$ (W/mK ²)	無次元性能指数 ZT (-)
焼結体 1	-290	4.09×10^3	3.10	3.43×10^{-4}	0.086
焼結体 2	-236	7.65×10^3	3.30	4.26×10^{-4}	0.097
焼結体 3	-196	1.12×10^4	3.05	4.30×10^{-4}	0.109
焼結体 4	-200	5.43×10^3	2.59	2.17×10^{-4}	0.065
焼結体 5	-165	5.29×10^3	1.96	1.44×10^{-4}	0.057
焼結体 6	-143	6.15×10^3	1.81	1.26×10^{-4}	0.054
焼結体 7	-139	8.36×10^3	1.98	1.62×10^{-4}	0.063
焼結体 8	-212	9.04×10^3	3.49	4.07×10^{-4}	0.090
焼結体 9	-152	1.43×10^4	3.59	3.31×10^{-4}	0.071
焼結体 1 0	-170	1.89×10^4	3.24	5.47×10^{-4}	0.131
焼結体 1 1	-152	2.17×10^4	3.19	5.04×10^{-4}	0.122
焼結体 1 2	-120	1.80×10^4	2.35	2.60×10^{-4}	0.085
焼結体 1 3	-116	1.61×10^4	2.09	2.18×10^{-4}	0.081

実施例 1 4

出発原料として、酸化チタン (TiO_2 、石原テクノ株式会社製、PT-401M (商品名))、金属チタン (Ti、高純度化学) および酸化タンタル (Ta_2O_5 、高純度化学) を使用した。表 4 に示すように、これらを、 $\text{TiO}_2 : \text{Ti} : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 0.937$
 5 $5 : 0.0025 : 0.025$ を満足するように秤量し、乾式ボールミル (媒体: プラスチック製ボール) により 6 時間混合して、 $\text{Ti} : \text{Ta} : \text{O}$ のモル比が $0.95 : 0.05 : 2.00$ である混合物を得た。

混合物について、実施例 1 の「成形、焼結」と同じ操作を行って、焼結体 1 4 を得た。焼結体 1 4 は、ルチル型結晶構造であった。焼結体 1 4 の諸物性を表 5、表 6 に示した。

10

実施例 1 5、1 6

(実施例 1 5、1 6 は、それぞれ、焼結体 1 5、1 6 の作製例に対応する。)

焼結体 1 5、1 6 における出発原料およびその使用量を表 4 に示した。出発原料の使用量を変更した以外は、実施例 1 4 と同じ操作を行って、焼結体 1 5、1 6 を得た。焼結体
 15 1 5、1 6 は、いずれも、ルチル型結晶構造であった。焼結体 1 5、1 6 の諸物性を表 5、表 6 に示した。

表 4 出発原料の使用量

焼結体	出発原料とその使用量 (モル)			秤量時の $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_y$	
	TiO_2	Ti	Ta_2O_5	x	y
焼結体 1 4	0.9375	0.0125	0.0250	0.05	2.00
焼結体 1 5	0.8750	0.0250	0.0500	0.10	2.00
焼結体 1 6	0.8500	0.0500	0.0500	0.10	1.95

20

表5 焼結体の諸物性

焼結体	組成分析結果 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_y$)		格子定数		相対密度 (%)
	x	y	a軸 (nm)	c軸 (nm)	
焼結体 1 4	0.05	2.00	0.4606	0.2969	92.9
焼結体 1 5	0.10	1.99	0.4621	0.2977	87.0
焼結体 1 6	0.10	1.98	0.4627	0.2982	94.4

表6 焼結体の熱電特性

焼結体	ゼーベック係数 α ($\mu\text{V/K}$)	電気伝導度 σ (S/m)	熱伝導度 κ (W/mK)	出力因子 $\alpha^2\sigma$ (W/mK ²)	無次元性能指数 ZT (-)
焼結体 1 4	-323	2.18×10^3	3.37	2.28×10^{-4}	0.052
焼結体 1 5	-228	3.68×10^3	2.56	1.92×10^{-4}	0.058
焼結体 1 6	-158	8.84×10^3	3.15	2.21×10^{-4}	0.054

比較例1～3

(比較例1～3は、それぞれ、焼結体17～19の作製例に対応する。)

焼結体17～19における出発原料およびその使用量を表7に示した。出発原料の使用量を10 量を変更した以外は、実施例1の「焼結用原料の調製」および「成形、焼結」と同じ操作を行って、焼結体17～19を得た。焼結体17～19は、いずれも、 TiO_2 のルチル型結晶構造および TiNb_2O_7 の異なる結晶構造の2相で構成されており、焼結体の真密度は低かった。焼結体17～19の諸物性を表8、表9に示した。

表7 出発原料の使用量

焼結体	出発原料とその使用量 (モル)			秤量時の $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_y$	
	TiO_2	Ti	Nb_2O_5	x	y
焼結体 1 7	0.9000	0	0.0500	0.10	2.05
焼結体 1 8	0.8500	0	0.0750	0.15	2.08
焼結体 1 9	0.8000	0	0.1000	0.20	2.10

表 8 焼結体の諸物性

焼結体	組成分析結果 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_y$)	
	x	y
焼結体 1 7	0.05	2.03
焼結体 1 8	0.15	2.06
焼結体 1 9	0.20	2.08

表 9 焼結体の熱電特性

焼結体	ゼーベック係数 α ($\mu\text{V/K}$)	電気伝導度 σ (S/m)	熱伝導度 κ (W/mK)	出力因子 $\alpha^2\sigma$ (W/mK ²)	無次元性能指数 ZT (-)
焼結体 1 7	-288	1.11×10^3	1.52	9.21×10^{-5}	0.047
焼結体 1 8	-500	3.78×10^2	1.97	9.44×10^{-5}	0.037
焼結体 1 9	-349	1.82×10^2	2.18	2.22×10^{-5}	0.008

5

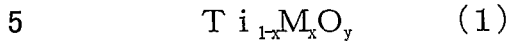
産業上の利用可能性

本発明の n 型熱電変換材料は、性能指数および出力因子が高く、エネルギー変換効率が
高く、単位温度あたりの出力が大きい熱電変換素子に有用である。

10

請求の範囲

1. Ti、MおよびOを含有する酸化物からなる熱電変換材料であって、酸化物が式
(1) で表される熱電変換材料。



Mは、V、NbおよびTaからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、

xは0.05以上0.5以下であり、

yは1.90以上2.02以下である。

2. 酸化物は、ルチル型結晶構造を有する請求項1記載の熱電変換材料。

- 10 3. 酸化物は、a軸の格子定数が0.4590nm以上0.4730nm以下であり、
c軸の格子定数が0.2950nm以上0.3000nm以下である請求項2記
載の熱電変換材料。

4. MがNbである請求項1～3のいずれか記載の熱電変換材料。

5. 熱電変換材料は、焼結体であり、かつ焼結体の相対密度が60%以上である請求項

- 15 1～4いずれか記載の熱電変換材料。

6. 熱電変換材料は、その表面の少なくとも一部が酸素不透過膜でコーティングされて
いる請求項5記載の熱電変換材料。

7. 請求項1～6いずれか記載の熱電変換材料を有する熱電変換素子。

8. 工程(a)および(b)を含む熱電変換材料の製造方法。

- 20 (a) Ti、M (MはV、NbおよびTaからなる群より選ばれる少なくとも1
つ。) およびOを含み、かつTiおよびMの合計量 (モル) に対するMの量 (モ
ル) が0.05以上0.5以下で、かつ、TiおよびMの合計量 (モル) に対す
るOの量 (モル) が1.90以上2.02以下である焼結用原料を調製する、

- (b) 焼結用原料を成形し、900℃以上1700℃以下の不活性ガス雰囲気下
25 で焼結する。

図 1

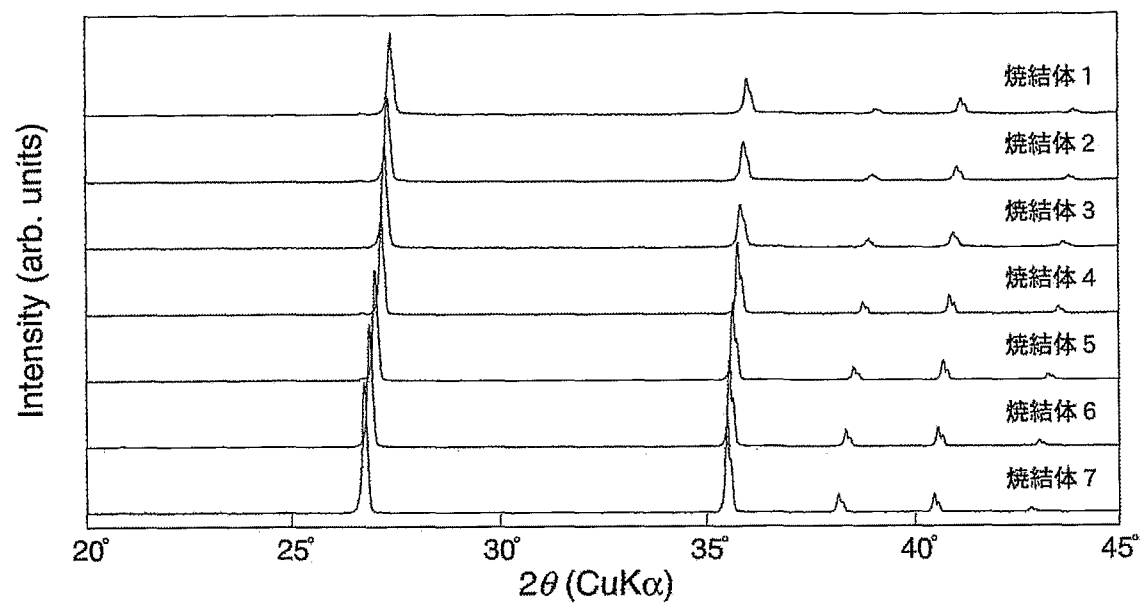


図 2

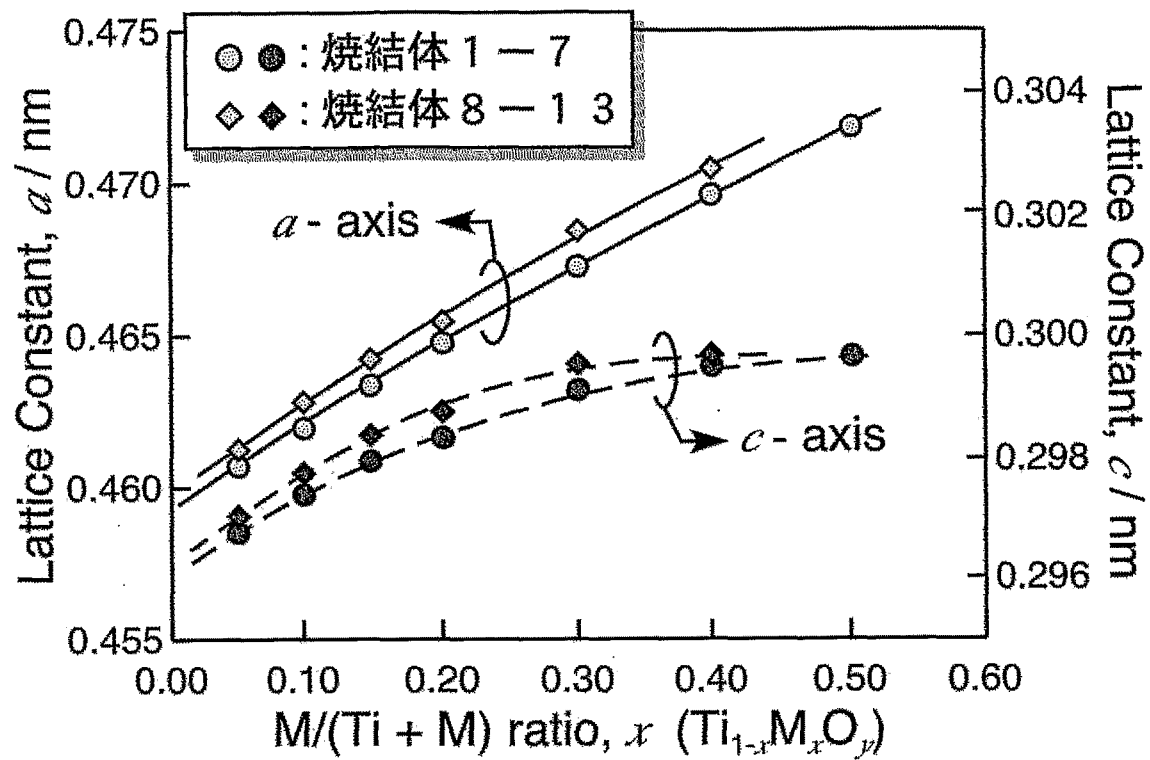


図 3

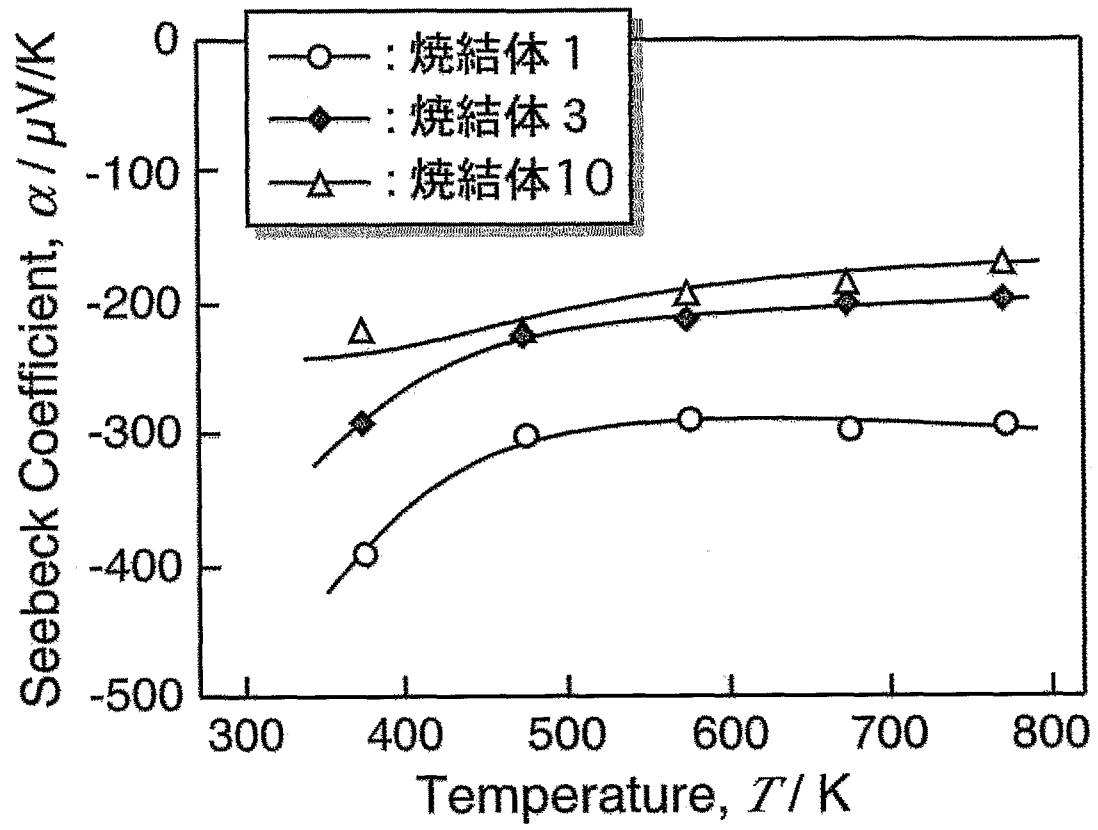


図4

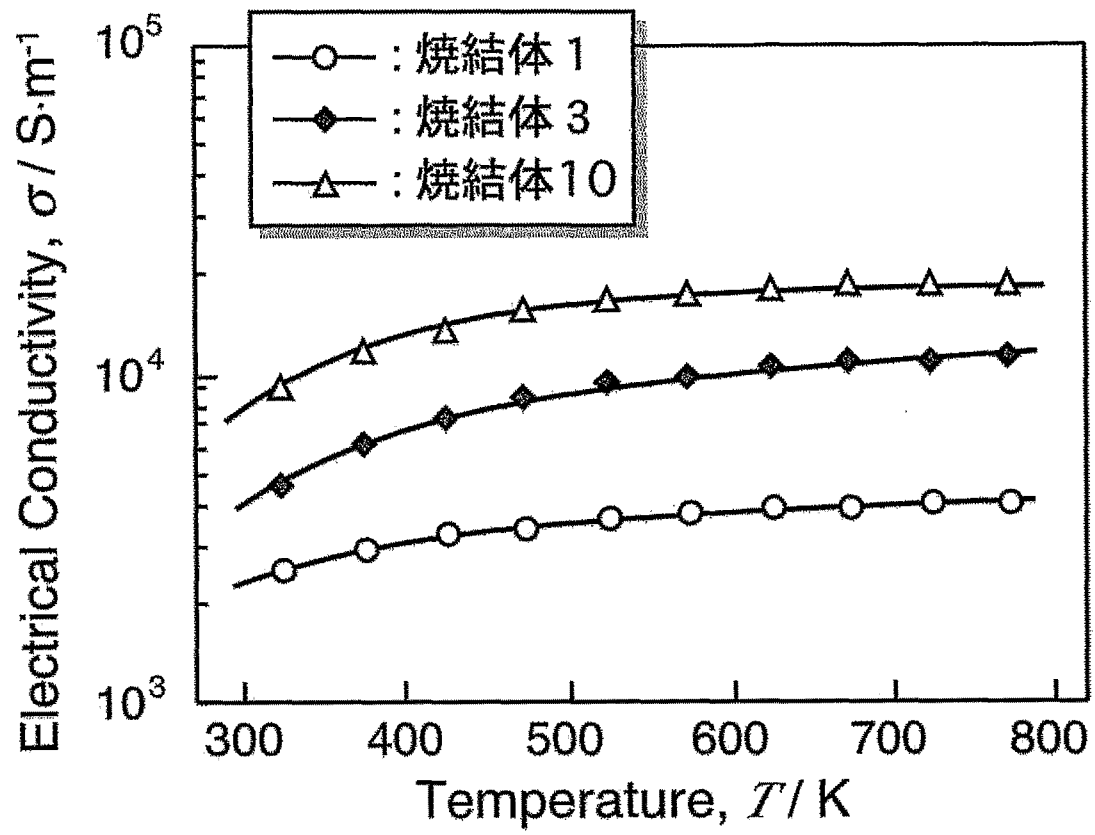


図 5

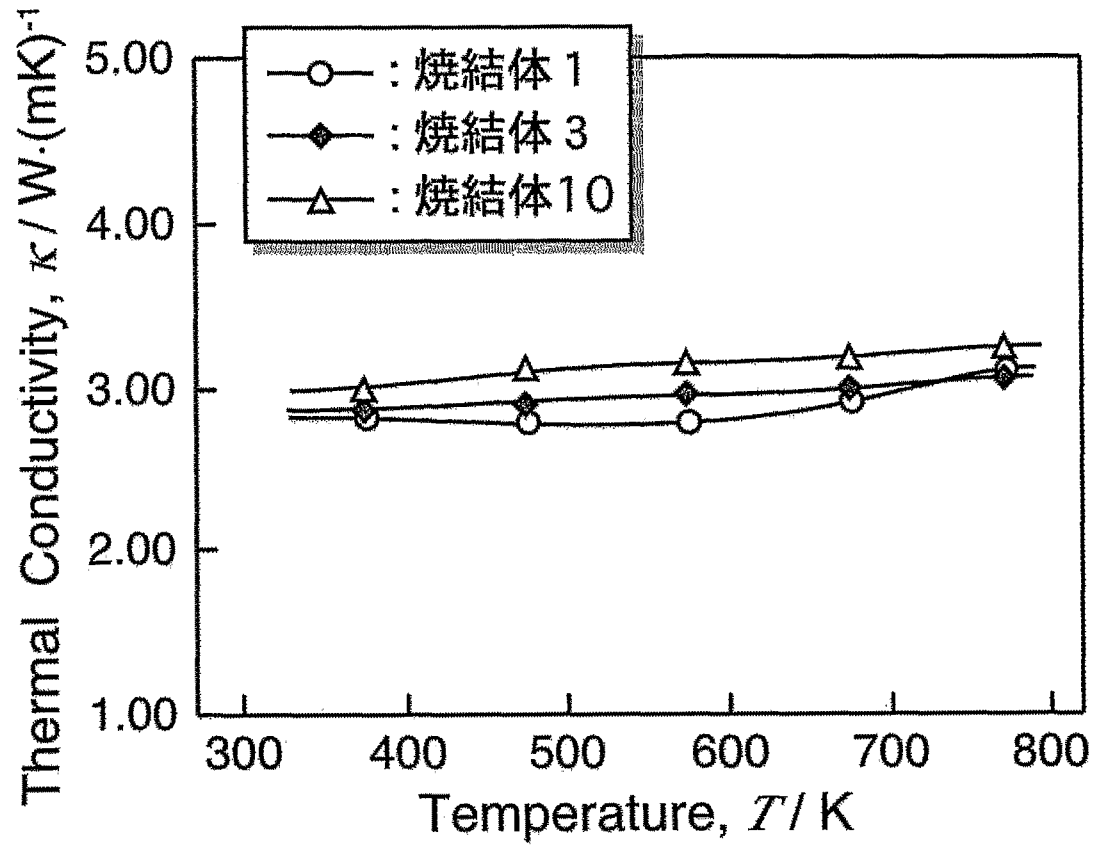


図 6

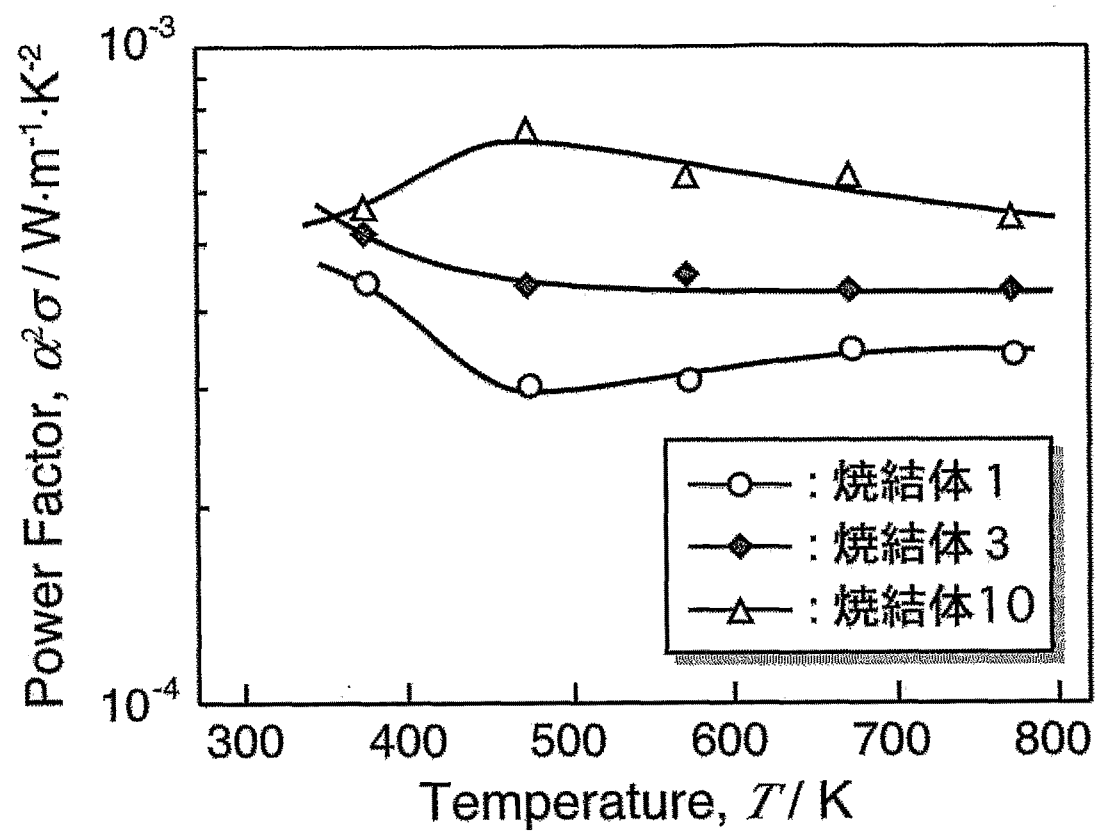
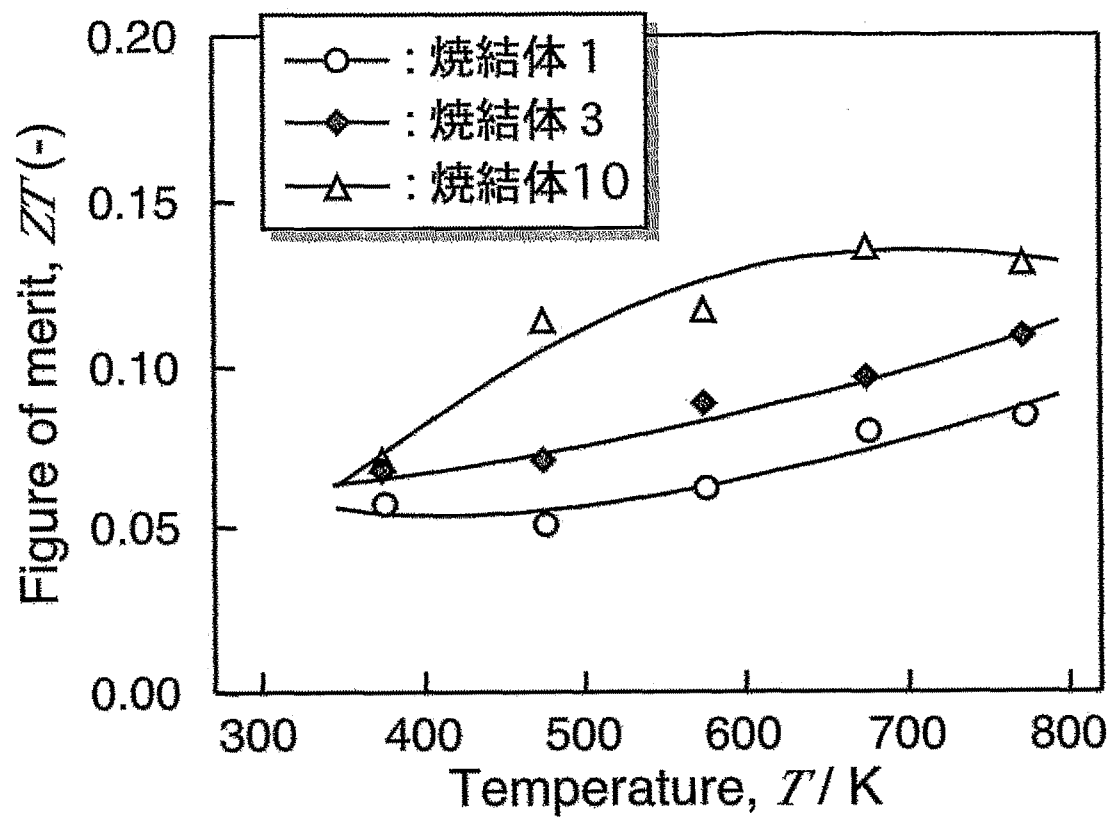


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/22(2006.01)i, C01G31/00(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, C04B35/46(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i

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)

H01L35/22, C01G31/00, C01G33/00, C01G35/00, C04B35/46, H01L35/34

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 2005-276959 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 October, 2005 (06.10.05), Claim 1; Par. Nos. [0020], [0021], [0027], [0028] (Family: none)	1-3
A	JP 2006-100683 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 April, 2006 (13.04.06), Claim 2; Par. Nos. [0014] to [0015] & WO 2006/011581 A1 & EP 1791191 A1	1-3
A	JP 2006-062951 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 March, 2006 (09.03.06), Claim 7 & WO 2006/011581 A1 & EP 1791191 A1	1-3

☒ 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
12 November, 2007 (12.11.07)

Date of mailing of the international search report
20 November, 2007 (20.11.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066062

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2006-256889 A (Tomohiro AKIYAMA), 28 September, 2006 (28.09.06), Claim 3 (Family: none)	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066062

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 - 3

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066062

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

In an international application, the requirement of unity of invention (PCT Rule 13.1) is satisfied only when there is a technical relationship among a group of the claimed inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features (those technical features that define a contribution which each of the claimed inventions, considered as a whole, makes over the prior art) as prescribed under PCT Rule 13.2.

In this international application, the technical feature common to each invention of claims 1-3, 4, 5-6, 7, 8 is the feature defined in claim 1.

Meanwhile, the feature defined in claim 1 of this application is disclosed in the document 1: JP 2005-276959 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 6 October, 2005 (06.10.05), claim 1, paragraphs [0020], [0021], [0027], [0028].

Consequently, it is considered that the above-mentioned common technical feature has been publicly known at the time of filing of this international application. The common technical feature therefore does not make a contribution over the prior art, and thus cannot be considered as a special technical feature defined in the above-mentioned Rule.

In addition, there is no other same or corresponding special technical feature among the above-mentioned inventions.

For the reasons stated above, there is no same or corresponding special technical feature among the above-mentioned inventions, and thus the inventions of the claims of this international application do not satisfy the requirement of unity of invention prescribed under PCT Rule 13.1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L35/22(2006.01)i, C01G31/00(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i,
C04B35/46(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. H01L35/22, C01G31/00, C01G33/00, C01G35/00, C04B35/46, H01L35/34

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 2005-276959 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005.10.06, 請求項1、【0020】、【0021】、【0027】、【0028】 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 2006-100683 A (住友化学株式会社) 2006.04.13, 請求項2、【0014】 - 【0015】 & WO 2006/011581 A1 & EP 1791191 A1	1 - 3
A	JP 2006-062951 A (住友化学株式会社) 2006.03.09, 請求項7 & WO 2006/011581 A1 & EP 1791191 A1	1 - 3

☒ 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

1 2 . 1 1 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 1 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

加藤 浩一

4M

8 6 1 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

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
P, A	JP 2006-256889 A (秋山 友宏) 2006.09.28, 請求項 3 (ファミリーなし)	1 - 3

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1 - 3

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際出願における発明の単一性の要件（特許協力条約に基づく規則13.1）は、特許協力条約に基づく規則13.2に規定されるように、請求の範囲に記載された一群の発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴（各発明が全体として先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴）を含む技術的な関係にあるときに限り満たされる。

本件において、請求の範囲1-3、4、5-6、7、8に係る各発明の間で共通する技術的特徴は、請求の範囲1に記載された事項である。

一方、文献1：JP 2005-276959 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2005.10.06，請求項1、【0020】、【0021】、【0027】、【0028】には、本件の請求項1に記載された事項が記載されている。

したがって、前記共通する技術的特徴は本件国際出願の出願時において、既に公知の技術的特徴であったと認められるから、従来技術に対し貢献する技術といえず、上記規則に規定される特別な技術的特徴とは認められない。

また、上記各発明の間に、他に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するとも認められない。

以上の理由から、本件出願は上記各発明の間に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するということとはできず、本件国際出願の請求の範囲に係る各発明は、特許協力条約に基づく規則13.1に規定する発明の単一性の要件を満たすものではない。