

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P6138123

※申請日期：P6.10.12

※IPC 分類：H01L 35/34, 35/00

一、發明名稱：(中文/英文)

熱電轉換材料及其製造方法、熱電轉換元件及熱電轉換材料之強度提升方法

THERMO-ELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND PREPARING METHOD THEREOF,
THERMO-ELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND METHOD OF IMPROVING
STRENGTH OF THERMO-ELECTRIC CONVERSION MATERIAL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友化學股份有限公司/SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文)(簽章) 米倉弘昌/YONEKURA, HIROMASA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區新川二丁目 27 番 1 號

27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 內田義男 / UCHIDA, YOSHIO

2. 當間哲朗 / TOHMA, TETSURO

3. 貞岡和男 / SADAOKA, KAZUO

國籍：(中文/英文) 1. 至 3. 日本國/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2006 年 10 月 17 日 特願 2006-282293 （主張優先權）

2. 日本國 2007 年 4 月 12 日 特願 2007-104642 （主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為關於一種熱電轉換材料及其製造方法、熱電轉換元件及提高熱電轉換材料強度之方法。

【先前技術】

熱電轉換發電係指利用藉賦予溫度差於熱電轉換材料而產生熱電動勢之席貝克效應(Seebeck effect)，將熱能轉換成電能的發電。由於熱電轉換發電可利用地熱或焚化爐產生之熱等排熱作為熱能，因此可期待其作為環保型之發電。

熱電轉換材料之熱能轉換成電能之效率(以下稱之為「能量轉換效率」)係取決於其熱電轉換材料之性能指數(Z)。性能指數(Z)係由熱電轉換材料之席貝克係數(α)、電導度(σ)及熱導度(κ)依式(1)求出。

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

只要使用性能指數(Z)大之熱電轉換材料，即可製成能量轉換效率佳之熱電轉換元件。式(1)中之 $\alpha^2 \times \sigma$ 稱為輸出因數(PF)，其值越大的熱電轉換材料，則熱電轉換元件的每單位溫度之輸出功率即越大。

於熱電轉換材料中，有席貝克係數為正之p型熱電轉換材料、及席貝克係數為負之n型熱電轉換材料。一般而言，熱電轉換發電係使用將p型熱電轉換材料與n型熱電轉換材料予以電串聯連接之熱電轉換元件。熱電轉換元件之能量轉換效率係取決於其p型熱電轉換材料與n型熱電

轉換材料之性能指數(Z)。為了製成能量轉換效率佳之熱電轉換元件，須要有性能指數(Z)大之 p 型熱電轉換材料與 n 型熱電轉換材料。

n 型熱電轉換材料用之氧化物，以往曾提議使用具有鈣鈦礦型結晶構造之 SrTiO_3 (日本特開平 8-231223 號公報，第 2 至 3 頁)、 CaMnO_3 (日本特開 2003-142742 號公報，第 2 至 3 頁)。另外，p 型熱電轉換材料用之氧化物，則曾提議使用 NaCo_2O_4 (日本特開平 9-321346 號公報，第 5 至 6 頁)、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (日本特開 2001-64021 號公報，第 2 至 3 頁)、式 $\text{ACuO}_{2+\delta}$ 表示之氧化物 (Oxide Thermoelectrics, 2002 (ISBN 81-7736-100-7), p.213-234)、式 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 表示之氧化物 (日本特表 2001-512910 號公報，第 2 至 8 頁)。

然而，將以往之熱電轉換材料用氧化物予以燒結而製成之熱電轉換材料，其機械強度不足，在加工步驟中施加壓力時會產生龜裂。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種 PF 等熱電轉換特性良好且機械強度優良之熱電轉換材料、其製造方法及使用該材料而製成之熱電轉換元件。又，本發明之另一目的係提供一種提高熱電轉換材料強度之方法。

本發明人等就熱電轉換材料進行各種研究後，結果完成本發明。亦即，本發明係提供以下之<1>至<14>。

<1>、一種熱電轉換材料，含有熱電轉換材料用氧化物及無機物，其中，該無機物係在壓力 950hPa 至 1050hPa、溫

度 900℃ 之條件下不會與熱電轉換材料用氧化物反應者。

<2>、一種熱電轉換材料，含有熱電轉換材料用氧化物及無機物，且不含有熱電轉換材料用氧化物與無機物之反應生成物。

<3>、如<1>或<2>之熱電轉換材料，其中，熱電轉換材料用氧化物為錳系氧化物。

<4>、如<3>之熱電轉換材料，其中，熱電轉換材料用氧化物為鈣錳系氧化物。

<5>、如<1>或<2>之熱電轉換材料，其中，熱電轉換材料用氧化物係具有鈣鈦礦型結晶構造或層狀鈣鈦礦型結晶構造者。

<6>、如<1>或<2>之熱電轉換材料，其中，無機物為氧化物。

<7>、如<6>之熱電轉換材料，其中，無機物係從氧化鎳、氧化銅及氧化鋅中選擇之至少 1 種。

<8>、如<1>或<2>之熱電轉換材料，其中，無機物之量係相對於熱電轉換材料為 1 至 60 莫耳%。

<9>、如<1>或<2>之熱電轉換材料，其形狀為燒結體，且燒結體之相對密度為 70% 以上。

<10>、一種熱電轉換元件，含有如前述<1>或<2>之熱電轉換材料。

<11>、一種熱電轉換材料之製造方法，包含步驟(a1)及(a2)：

(a1)將熱電轉換材料用氧化物與無機物之混合物予以成形，而製成成形體；

(a2)將成形體在大氣中、 800°C 至 1700°C 下燒結。

<12>、如<11>之方法，復包含從(i)及(ii)中選擇之步驟(a0)，以製造熱電轉換材料用氧化物與無機物之混合物：

(i)將藉燒成而成為熱電轉換材料用氧化物之含金屬元素之原料與無機物的混合物予以燒成；

(ii)將藉燒成而成為熱電轉換材料用氧化物之含金屬元素之原料予以燒成，再將所製成之燒成品與無機物混合。

<13>、如<12>之方法，其中，燒成係在大氣中、 600°C 至 1500°C 下進行。

<14>、一種提高熱電轉換材料強度之方法，包含步驟(b1)及(b2)：

(b1)將熱電轉換材料與無機物之混合物予以成形，而製成成形體；

(b2)將成形體在大氣中、 800°C 至 1700°C 下燒結。

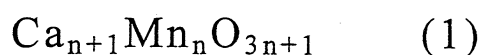
【實施方式】

熱電轉換材料、及其製造方法

本發明之熱電轉換材料含有熱電轉換材料用氧化物及無機物。

熱電轉換材料用氧化物為 p 型熱電轉換材料用氧化物、n 型熱電轉換材料用氧化物。p 型熱電轉換材料用氧化物之例可舉如 NaCo_2O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、Li 摻 NiO 、 $\text{ACuO}_{2+\delta}$ (A 為從 Y、鹼土類金屬元素及稀土類金屬元素中選擇之至少 1 種， δ 為 0 以上 1 以下)、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R 為從 Y、Ce、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及

Lu 中選擇之至少 1 種， δ 為 0 以上 1 以下)、(Ca、Sr)₁₄Cu₂₄O₄₁、(La、Sr)₂ZnO₄、SrFeO₃。n 型熱電轉換材料用氧化物之例可舉如 SrTiO₃、錳系氧化物、LaNiO₃、La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} (n 為 1 至 10 之整數)、(ZnO)_mIn₂O₃ (m 為 1 至 19 之整數)、(ZnO)_mInGaO₃ (m 為 1 至 19 之整數)、Ae_xTi₈O₁₆ (Ae 為鹼土類金屬，x 為 0.8 以上 2 以下)。熱電轉換材料用氧化物係以如 CaMnO₃、Ca_{n+1}Mn_nO_{3n+1} (n 為 1 至 10 之整數)、CaMn₇O₁₂、Mn₃O₄、MnO₂、Cu MnO₂ 等錳系氧化物為佳，又以鈣錳系氧化物為更佳。另外，熱電轉換材料用氧化物係以具有鈣鈦礦型結晶構造或層狀鈣鈦礦型結晶構造者為佳。具有鈣鈦礦型結晶構造之熱電轉換材料用氧化物之例可舉如將 CaMnO₃ 作為主體之氧化物，而在無損本發明之效果之範圍內，Ca 及/或 Mn 之一部分亦可經不同之元素所取代。取代 Ca 之元素之例可舉如 Mg、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Sn、In、Pb，其中以 Mg、Sr、Ba 較佳。此等可單獨或組合使用。取代 Mn 之元素之例可舉如 Ru、Nb、Mo、W、Ta。此等可單獨或組合使用。Ca 及/或 Mn 之一部份經不同之元素所取代、且具有鈣鈦礦型結晶構造之熱電轉換材料用氧化物，可表現高之熱電轉換特性。具有層狀鈣鈦礦型結晶構造之熱電轉換材料用氧化物之例可舉如將式(1)所示之化合物作為主體的氧化物，



(n 為 1 至 10 之整數)

在無損本發明之效果之範圍內，Ca 及/或 Mn 之一部分亦可經不同之元素所取代。取代 Ca 之元素之例可舉如 Mg、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Sn、In、Pb，其中以 Mg、Sr、Ba 較佳。此等可單獨或組合使用。取代 Mn 之元素之例可舉如 Ru、Nb、Mo、W、Ta。此等可單獨或組合使用。Ca 及/或 Mn 之一部份經不同之元素所取代、且具有層狀鈣鈦礦型結晶構造之熱電轉換材料用氧化物，亦可表現高之熱電轉換特性。

無機物只要是與熱電轉換材料用氧化物在壓力 950hPa 至 1050hPa、溫度 900°C 之熱處理條件下不會反應者即可。壓力一般為大氣壓力，不一定需要加壓、減壓之操作。溫度一般為熱處理設備中所設定之溫度，只要經熱處理之混合物之溫度是在設定溫度 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 以內即可。熱處理之條件中，其環境可依熱電轉換材料用氧化物之種類而不同。只要熱電轉換材料用氧化物在上述壓力及溫度之大氣環境下為安定者，則熱處理亦可在大氣環境下進行。若在氧氣環境下為安定者，則其熱處理亦可在氧氣環境下進行。若在惰性氣體環境下為安定者，則其熱處理亦可在惰性氣體環境下進行。若在還原環境下為安定者，則其熱處理亦可在還原環境下進行。本說明書中，所謂“無機物不會與熱電轉換材料用氧化物反應”，係指當熱電轉換材料用氧化物與無機物之混合物在上述條件下進行熱處理時，其製成之熱處理品在粉末 X 射線繞射圖中，既不屬於熱電轉換

材料用氧化物之結晶構造之繞射峰亦不屬於無機物之結晶構造之繞射峰的繞射峰(繞射峰 A)係不存在，或即使繞射峰 A 存在以，顯示最大強度之繞射峰(繞射峰 B)作為 100 時，表示其繞射峰 A 之強度係未達 1。粉末 X 射線繞射圖，係只要將熱處理品由粉末 X 射線繞射測定(射線源：CuK α ，繞射角 2θ ：10°至 60°)求出即可。無機物只要為與熱電轉換材料用氧化物在壓力 950hPa 至 1050hPa、溫度 900℃之熱處理條件下不會發生反應者即可，可依據熱電轉換材料用氧化物而選擇適當者。無機物之例可舉如碳化物(碳化矽、碳化鈦、碳化硼等)、氮化物(氮化矽、氮化硼等)等非氧化物系材料，複合氧化物(2 元系氧化物、3 元系氧化物等)、單純氧化物(單元系氧化物)、氮氧化物等氧化物系材料；其中以氧化物系材料較佳。氧化物系材料中以單純氧化物較佳。單純氧化物之例可舉如氧化鈦、氧化錳、氧化鈷、氧化鎳、氧化銅、氧化鋅、氧化鋁、氧化鈮、氧化鉬、氧化鋁、氧化矽、氧化鎳、氧化鈮、氧化錫。例如，當熱電轉換材料用氧化物為錳系氧化物時，則無機物係以氧化鎳、氧化銅、氧化鋅較佳，又以氧化鎳、氧化銅更佳。此等物質可單獨或組合使用。另外，例如當無機物為氧化鋅時，鋅之一部分亦可經不同種之元素所取代，取代鋅之元素之例可舉如 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga、In、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ru 較佳，又以 Y、La、Ce、Pr、

Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga、In 更佳。此等物質可單獨或組合使用。取代之量一般為鋅之 0.01 莫耳%至 10 莫耳%。

熱電轉換材料用氧化物與無機物之組合之例可舉如：
 Li 摻 NiO/氧化鋅、Li 摻 NiO/氧化銅、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{ZnO}_4$ /氧化銅、 CaMnO_3 /氧化鎳、 CaMnO_3 /氧化銅、 CaMnO_3 /氧化鋅、 $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (n 為 1 至 10 之整數)/氧化鎳、 $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (n 為 1 至 10 之整數)/氧化銅、 $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (n 為 1 至 10 之整數)/氧化鋅、 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ (m 為 1 至 19 之整數)/氧化銅、或 $(\text{ZnO})_m\text{InGaO}_3$ (m 為 1 至 19 之整數)/氧化銅。相對於熱電轉換材料，無機物之量一般為 1 至 60 莫耳%。無機物之較佳量，係因應於熱電轉換材料用氧化物/無機物之組合而不同。例如，在熱電轉換材料中含有 CaMnO_3 與 NiO 時，從可提高機械強度及熱電特性之觀點來看，NiO 之量係以相對於熱電轉換材料為 20 至 50 莫耳%為佳，25 至 40 莫耳%更佳。在熱電轉換材料中含有 CaMnO_3 、CuO 時，CuO 之量係以相對於熱電轉換材料為 1 至 50 莫耳%為佳，5 至 40 莫耳%更佳，5 至 20 莫耳%又更佳。在熱電轉換材料中含有 CaMnO_3 、ZnO 時，ZnO 之量係以相對於熱電轉換材料為 20 至 50 莫耳%為佳，25 至 40 莫耳%更佳。

熱電轉換材料，較佳為在粉末 X 射線繞射圖中，同時具有屬於熱電轉換材料用氧化物之結晶構造之繞射峰、屬於無機物之結晶構造之繞射峰兩者。熱電轉換材料係以不含有熱電轉換材料用氧化物與無機物反應之生成物為佳。

∴ 粉末 X 射線繞射圖可由粉末 X 射線繞射測定(射線源: CuK α , 繞射角 2θ : 10° 至 60°) 求出。

熱電轉換材料之形狀一般為燒結體。從可提高電導度(σ)之觀點來看, 熱電轉換材料係以如配向燒結體等緊密之燒結體為佳。熱電轉換材料之相對密度以 70% 以上為佳, 80% 以上更佳, 90% 以上又更佳。相對密度可由熱電轉換材料用氧化物之式量 α 、熱電轉換材料用氧化物之真密度(比重) $A(\text{g/cm}^3)$ 、無機物之式量 β 、無機物之真密度(比重) $B(\text{g/cm}^3)$ 、熱電轉換材料之燒結密度 $C(\text{g/cm}^3)$ 、熱電轉換材料中之無機物之量 $x(\text{mol}\%)$, 依以下之式計算。

$$\text{相對密度}(\%) = C / [\{ \alpha \times (100-x) / 100 + \beta \times x / 100 \} / \{ \alpha \times (100-x) / A + \beta \times x / B \}] \times 100$$

為燒結體之熱電轉換材料, 只要其形狀及大小係適合作為熱電轉換元件者即可, 其形狀之例可舉如板狀、圓柱狀、角柱狀。

熱電轉換材料之熱電轉換特性佳, 且機械強度優良。另外, 熱電轉換材料亦顯示有良好之熱衝擊性。

熱電轉換材料可依據包含下列步驟之方法而製造: 將熱電轉換材料用氧化物與無機物之混合物予以成形, 而製成成形體之步驟(a1); 以及將成形體燒結之步驟(a2)。該製造方法中, 熱電轉換材料用氧化物與無機物係與前述熱電轉換材料中所說明者為相同材料, 且具有適於成形之形狀。其形狀一般為粉末。熱電轉換材料用氧化物與無機物之混合物, 例如可依據包含從以下(i)及(ii)中選擇之步驟

(a0)的方法而製成。步驟(i)係將藉燒成而成為熱電轉換材料用氧化物之含金屬元素之原料與無機物的混合物予以燒成的步驟，詳細而言，係以使成為預定組成之方式秤量藉燒成而成為熱電轉換材料用氧化物之含金屬元素之原料，再將該等與無機物之混合物予以燒成的步驟。另外，步驟(ii)係將藉燒成而成為熱電轉換材料用氧化物之含金屬元素之原料予以燒成，再將所製成之燒成品與無機物混合的步驟，詳細而言，係以使成為預定組成之方式秤量藉燒成而成為熱電轉換材料用氧化物之含金屬元素之原料，並將其燒成，再將所製成之燒成品與無機物混合的步驟。含金屬元素之原料之例可舉如氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、鹵化物、硫酸鹽、有機酸鹽等高溫下分解及/或氧化後會形成氧化物之化合物或氧化物。含金屬元素之原料亦可為金屬。例如在熱電轉換材料用氧化物係使用 CaMnO_3 時，其中，含 Ca 之化合物可例舉如碳酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物，又以碳酸鹽較佳。含 Mn 之化合物可例舉如一氧化錳、二氧化錳、三氧化二錳、四氧化三錳、硝酸錳、醋酸錳，其中以二氧化錳較佳。混合可以乾式、濕式中之任一者進行。混合係以可得到含有含金屬元素之化合物且均勻的混合物之方法為佳，較佳之例可舉如球磨機、V 型混合機、振動混合機、磨碎機(attritor)、載諾磨(Dyno-mill)、強力粉碎機(Dynamic mill)。混合時，亦可粉碎混合物。燒成係可在將含金屬元素之原料之混合物製成熱電轉換材料用氧化物之條件下進行，可適當設定燒成溫度、燒成環境而進行。

燒成之例，可舉如在大氣環境下以燒成溫度： 600°C 至 1500°C 、保持燒成溫度之時間：0.5 至 24 小時之條件而進行。藉由如此之燒成，可提高製成之熱電轉換材料(燒結體)之組成均勻性、構造均勻性，並抑制熱電轉換材料(燒結體)之變形，因此，可製成機械強度優良之熱電轉換材料。燒成後所製成之熱電轉換材料用氧化物，其形狀一般為粉末狀。

成形係可以單軸壓機、冷等靜壓機(CIP)、機械式壓機、熱壓機、熱等靜壓機(HIP)等進行。成形時依其需要亦可使用結合劑(binder)、分散劑、脫模劑。製成之成形體之形狀一般為板狀、角柱狀、圓柱狀。

燒結可在如下述之條件下進行：氣體環境為大氣；燒結溫度為 800°C 以上、 1700°C 以下，又以 1100°C 以上、 1600°C 以下更佳，再以 1200°C 以上、 1600°C 以下又更佳；燒結之時間(保持燒結溫度之時間)為 0.5 至 48 小時。

依據上述之製造方法，可製成一般相對密度 70% 以上，更好時為 80% 以上，又更好時為 90% 以上之燒結體(熱電轉換材料)。在此製造方法中，藉由將金屬化合物混合物之粒子大小、熱電轉換材料用氧化物與無機物之混合物之粒子大小、混合物之燒成品(粉末)之粒子大小、成形壓力、燒結溫度、燒結時間予以變更，可控制燒結體之相對密度。燒結體亦可粉碎，製成之粉碎品亦可再燒結。燒結係只要以與步驟(a2)相同之條件進行即可。另外，燒結體上亦可塗佈抗透氧膜。塗佈係可使用如氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、

碳化矽等材料，藉由氣膠沉積、噴塗(spraying)、CVD 而進行。將燒結體予以塗佈而製成之熱電轉換材料，其表面不易氧化及還原，因此性能不易降低。

另外，熱電轉換材料亦可依據除了上述以外之方法製造。其他之製造方法之例可列舉如：包含共沉澱步驟之方法、包含水熱(hydrothermal)步驟之方法、包含乾涸(dry up)步驟之方法、包含濺鍍步驟之方法、包含 CVD 步驟之方法、包含溶膠凝膠步驟之方法、包含 FZ(浮動區域熔融法)步驟之方法、包含 TSCG(模板(template)型單晶結晶法)步驟之方法。

實施樣態(含有 CaMnO_3 、 NiO 之熱電轉換材料)

含有 CaMnO_3 、 NiO 之熱電轉換材料，可依據包含例如將 CaMnO_3 與 NiO 之混合物予以成形而製成成形體之步驟(相當於前述之步驟(a1))、將成形體在大氣中燒結之步驟(相當於前述之步驟(a2))的方法製造。 CaMnO_3 與 NiO 之混合物，較好為依據包含將可藉燒成而成為 CaMnO_3 之金屬化合物之混合物與 NiO 混合，再將該製成之混合物燒成之步驟(相當於步驟(i))的方法製成。燒成可在氣體環境為大氣、燒成溫度為 600°C 至 1500°C 、保持燒成溫度之時間為 0.5 至 24 小時之條件下進行。從製成高電導度(σ)之熱電轉換材料之觀點來看，燒結溫度以 800°C 以上為佳，更好是 1100°C 以上，又更好是 1200°C 以上。另外，從製成可將異相之析出、異常粒子之成長、熔融予以抑制的高性能指數(Z)的熱電轉換材料之觀點來看，燒結溫度以 1700°C 以下

為佳，更好是 1600°C 以下。燒結之時間係例如 0.5 至 48 小時。燒結之氣體環境最好為含氧之環境。藉由變更氧之濃度，而可控制熱電轉換材料中之氧量。在高溫大氣中使用含熱電轉換材料之熱電轉換元件時，燒結以在大氣中進行為佳。

熱電轉換元件

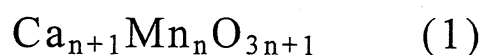
本發明之熱電轉換元件，含有前述之熱電轉換材料。熱電轉換元件，一般含有 p 型熱電轉換材料與 n 型熱電轉換材料，p 型熱電轉換材料係與 n 型熱電轉換材料接合，且 p 型熱電轉換材料、n 型熱電轉換材料中之任一者為前述之熱電轉換材料。熱電轉換元件具有如日本特開平 5-315657 號公報中揭示之構造。

提高熱電轉換材料強度之方法

本發明之提高熱電轉換材料強度之方法，包含將熱電轉換材料與無機物之混合物予以成形而製成成形體之步驟 (b1)。

熱電轉換材料係由 p 型熱電轉換材料用氧化物或 n 型熱電轉換材料用氧化物所構成。p 型熱電轉換材料用氧化物可例舉如 NaCo_2O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、Li 摻 NiO 、 $\text{ACuO}_{2+\delta}$ (A 為從 Y、鹼土類金屬元素及稀土類金屬元素中選擇之至少 1 種， δ 為 0 以上 1 以下)、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R 為從 Y、Ce、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu 中選擇之至少 1 種， δ 為 0 以上 1 以下)、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{ZnO}_4$ 、 SrFeO_3 。n 型熱電轉換材料

用氧化物之例可舉如 SrTiO_3 、錳系氧化物、 LaNiO_3 、 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (n 為 1 至 10 之整數)、 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ (m 為 1 至 19 之整數)、 $(\text{ZnO})_m\text{InGaO}_3$ (m 為 1 至 19 之整數)、 $\text{Ae}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ (Ae 為鹼土類金屬， x 為 0.8 以上 2 以下)。熱電轉換材料用氧化物係以 CaMnO_3 、 $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (n 為 1 至 10 之整數)、 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 、 Mn_3O_4 、 MnO_2 、 Cu MnO_2 等錳系氧化物為佳，又以鈣錳系氧化物更佳。另外，熱電轉換材料用氧化物係以具有鈣鈦礦型結晶構造或層狀鈣鈦礦型結晶構造者較佳。具有鈣鈦礦型結晶構造之熱電轉換材料用氧化物之例可舉如將 CaMnO_3 作為主體之氧化物， Ca 及/或 Mn 之一部份亦可經不同之元素所取代。取代 Ca 之元素之例可舉如 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Bi 、 Sn 、 In 、 Pb ，其中以 Mg 、 Sr 、 Ba 較佳。此等可單獨或組合使用。取代 Mn 之元素之例可舉如 Ru 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Ta 。此等可單獨或組合使用。具有層狀鈣鈦礦型結晶構造之熱電轉換材料用氧化物之例可舉如將式(1)所示之化合物作為主體的氧化物，



(n 為 1 至 10 之整數)

Ca 及/或 Mn 之一部份亦可經不同之元素所取代。取代 Ca 之元素之例可舉如 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Bi 、 Sn 、 In 、 Pb ，其中以 Mg 、 Sr 、 Ba 較佳。此等可單獨或組

合使用。取代 Mn 之元素之例可舉如 Ru、Nb、Mo、W、Ta。此等可單獨或組合使用。

無機物之例可舉如碳化物(碳化矽、碳化鈦、碳化硼等)、氮化物(氮化矽、氮化硼等)等非氧化物系材料，複合氧化物(2 元系氧化物、3 元系氧化物等)、單純氧化物(單元系氧化物)、氮氧化物等氧化物系材料；其中以氧化物系材料較佳。氧化物系材料中，以單純氧化物較佳。單純氧化物之例可舉如氧化鈦、氧化錳、氧化鈷、氧化鎳、氧化銅、氧化鋅、氧化鋯、氧化鈮、氧化鉬、氧化鋁、氧化矽、氧化鎳、氧化鈮、氧化錫。例如，在熱電轉換材料用氧化物為錳系氧化物時，則無機物以氧化鎳、氧化銅、氧化鋅較佳，又以氧化鎳、氧化銅更佳。此等物質可單獨或組合使用。例如，在無機物為氧化鋅時，鋅之一部份亦可經不同種之元素所取代，取代鋅之元素之例可舉如 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga、In、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ru，其中以 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga、In 較佳。此等物質可單獨或組合使用。其取代之量，一般為鋅之 0.01 莫耳% 至 10 莫耳%。

成形可以單軸壓機、冷等靜壓機(CIP)、機械式壓機、熱壓機、熱等靜壓機(HIP)等進行。成形時依其需要亦可使用結合劑、分散劑、脫模劑。製成之成形體之形狀一般為

板狀、角柱狀、圓柱狀。

提高熱電轉換材料強度之方法，包含將步驟(b1)中製成之成形體予以燒結的步驟(b2)。

燒結可在如下述之條件下進行：氣體環境為大氣；燒結溫度為 800°C 以上、 1700°C 以下，又以 1100°C 以上、 1600°C 以下更佳，再以 1200°C 以上、 1600°C 以下又更佳；燒結之時間(保持燒結溫度之時間)為 0.5 至 48 小時。

(實施例)

以下再以實施例詳細說明本發明。熱電轉換材料之各種物性及結晶構造係以如下之方法測定。

電導度(σ ，S/m)

將熱電轉換材料加工而製成角柱狀試驗片，於試驗片上以銀糊膏裝設白金線，再以直流 4 點探針法(four-probe method)測定其電導度。測定係在氮氣氣流中、在 673K 及 1073K 下進行。

席貝克係數(α ， $\mu\text{V/K}$)

在與測定電導度所使用者為相同形狀之試驗片之兩端面上，各以銀糊膏裝設 R 熱電偶(由白金-銻線與白金線之電偶所構成)，測定兩端面之溫度及熱電動勢。測定係在氮氣流中、在 673K 及 1073K 下進行。使試驗片之單一端面與已通入氣體之玻璃管接觸而形成低溫部，再以 R 熱電偶測定兩端面上之溫度，同時以白金線測定試驗片之兩端面間所產生之熱電動勢(ΔV)。試驗片之兩端之溫度差(ΔT)，係以控制通入玻璃管中之氣體之流量而控制在 1 至 10°C 之

範圍。由 ΔV 及 ΔT 之斜率而求出席貝克係數(α)。

輸出因數(PF)

係由電導度(σ)、席貝克係數(α)並依據下式，而算出其 PF 值。

$$PF = \alpha^2 \times \sigma$$

結晶構造

使用 X 射線繞射測定裝置(RINT2500TTR 型，株式會社 Rigaku 公司製造)，以線源： $\text{CuK}\alpha$ 、並依據粉末 X 射線繞射法來分析試樣(熱處理品、燒結體)。

彎曲強度(δ_{ave} , N/mm²)

製作寬(w)4±1mm、厚(t)3±1mm、長 36mm 以上之棒狀試驗片(燒結體)。對於該試驗片，使用島津製作所製造之 SHIKIBU，於支點間距離(L)為 30mm、十字頭速度為 0.5mm/min、測定溫度為室溫(25°C)之條件下測定 3 點彎曲強度。再依下式計算其彎曲強度(δ)。P 為試驗片破壞時之最大負重(N)。

$$\delta = 3PL/2wt^2$$

對於各試驗品，均測定 7 片以上之試驗片。再從所得之測定結果中，求出除了最大值及最小值以外之其餘值之平均值(δ_{ave})，即為彎曲強度。

實施例 1

[混合物之製作]

稱取 8.577g 之 CaCO_3 (宇部材料株式會社製，商品名：CS3N-A)、7.852g 之 MnO_2 (株式會社高純度化學研究所

製)、0.247g 之 MoO_3 (株式會社高純度化學研究所)、2.744g 之 NiO (株式會社高純度化學研究所製，粉末 X 射線繞射圖如第 5 圖所示)，以濕式球磨機(介質：氧化鋁製之球)混合 20 小時而製成其混合物。其中， NiO 之量相對於所製成之熱電轉換材料為 30 莫耳%。

[混合物之熱處理]

將混合物在大氣壓、大氣中、 900°C 下進行熱處理。該製成之熱處理品之粉末 X 射線繞射圖如第 1 圖所示。由第 1 圖可知，其中，存在有屬於 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 之結晶構造之繞射峰、及屬於 NiO 之結晶構造之繞射峰，且不存在有其他繞射峰。

[混合物之成形、燒結]

將混合物於 900°C 下燒成 10 小時後，再將燒成品以濕式球磨機(介質：氧化鋁製之球)粉碎 20 小時而製成其混合粉末。混合粉末再經單軸壓機(成形壓力 $500\text{kg}/\text{cm}^2$)成形，製成棒狀成形體。該成形體再於大氣中、 1300°C 下燒結 10 小時，製成燒結體 1(熱電轉換材料)。

燒結體 1 在 673K 下所測定之席貝克係數為 $153(\mu\text{V}/\text{K})$ ，電導度(σ)為 $6.1 \times 10^2(\text{S}/\text{m})$ ，輸出功率因數(PF)為 $1.4 \times 10^{-4}(\text{W}/\text{mK}^2)$ 。此外，燒結體 1 之彎曲強度(δ)為 $4.5\text{N}/\text{mm}^2$ 。

實施例 2

除了將 NiO 之量變更成相對於熱電轉換材料為 40 莫耳%(NiO 量 4.269g)之外，進行與實施例 1 之[混合物之製

作]及[成形、燒結]相同之操作而製成燒結體 2。該燒結體 2 之測定結果如表 1 所示。

對於此例中之混合物，進行與實施例 1 之[混合物之熱處理]相同之操作。於該熱處理品之粉末 X 射線繞射圖中，與實施例 1 同樣地，存在有屬於 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 之結晶構造之繞射峰、及屬於 NiO 之結晶構造之繞射峰，且不存在有其他繞射峰。

實施例 3

除了將 NiO 之量變更成相對於熱電轉換材料為 50 莫耳%(NiO 量 6.403g)之外，進行與實施例 1 之[混合物之製作]及[成形、燒結]相同之操作而製成燒結體 3。該燒結體 3 之測定結果如表 1 所示。

對於此例中之混合物，進行與實施例 1 之[混合物之熱處理]相同之操作。於該熱處理品之粉末 X 射線繞射圖中，與實施例 1 同樣地，存在有屬於 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 之結晶構造之繞射峰、及屬於 NiO 之結晶構造之繞射峰，且不存在有其他繞射峰。

比較例 1

除了將 NiO 之量變更成相對於熱電轉換材料為 0 莫耳%(NiO 量 0g)之外，進行與實施例 1 之[混合物之製作]及[成形、燒結]相同之操作而製成燒結體 4。該燒結體 4 之測定結果如表 1 所示。另外，燒結體 4 之 X 射線繞射圖如第 2 圖所示。

對於此例中之混合物，進行與實施例 1 之[混合物之熱

處理]相同之操作。該熱處理品之 X 射線繞射圖如第 3 圖所示。

比較例 2

除了使用 4.564g 之 TiO_2 (石原 Techno 株式會社，商品名：PT-401M, 粉末 X 射線繞射圖如第 6 圖所示) 取代 NiO 之外，進行與實施例 1 之[混合物之製作]及[成形、燒結]相同之操作而製成燒結體 5。該燒結體 5 之測定結果如表 1 所示。

對於此例中之混合物，進行與實施例 1 之[混合物之熱處理]相同之操作。該熱處理品之 X 射線繞射圖如第 4 圖所示。於第 4 圖中，存在有與屬於 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 之結晶構造之繞射峰及屬於 TiO_2 之結晶構造之繞射峰中任一者皆不相當的繞射峰(繞射峰 A)。繞射峰 A 亦為第 4 圖之粉末 X 射線繞射圖中顯示最大強度之繞射峰(繞射峰 B)。以繞射峰 B 之強度作為 100 時，由於繞射峰 A 之強度為 100，因此 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 與 TiO_2 為反應之組合。

實施例 4

除了使用 4.545g 之 CuO (高純度化學株式會社製，粉末 X 射線繞射圖如第 7 圖所示) 取代 NiO ，並將燒結溫度變更為 1050°C 以外，進行與實施例 1 之[混合物之製作]及[成形、燒結]相同之操作而製成燒結體 6。該燒結體 6 之測定結果如表 1 所示。 CuO 之量相對於熱電轉換材料為 40 莫耳%。

對於此例中之混合物，進行與實施例 1 之[混合物之熱

處理]相同之操作。該熱處理品之 X 射線繞射圖如第 8 圖所示。於第 8 圖中，存在有屬於 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 之結晶構造之繞射峰、及屬於 CuO 之結晶構造之繞射峰，且不存在有其他繞射峰。

實施例 5

除了將 CuO 之量變更成相對於熱電轉換材料為 10 莫耳 % (CuO 量 0.757g) 以外，進行與實施例 4 相同之操作，製成燒結體 7。該燒結體 7 之測定結果如表 1 所示。

對於此例中之混合物，進行與實施例 4 相同之操作而製成熱處理品。於熱處理品之 X 射線繞射圖中，存在有屬於 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 之結晶構造之繞射峰、及屬於 CuO 之結晶構造之繞射峰，且不存在有其他繞射峰。

實施例 6

除了將 CuO 之量變更成相對於熱電轉換材料為 5 莫耳 % (CuO 量 0.359g) 以外，進行與實施例 4 相同之操作，製成燒結體 8。該燒結體 8 之測定結果如表 1 所示。另外，在 1073K 下測定時之結果如表 2 所示。

對於此例中之混合物，進行與實施例 4 相同之操作而製成熱處理品。於熱處理品之 X 射線繞射圖中，存在有屬於 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 之結晶構造之繞射峰、及屬於 CuO 之結晶構造之繞射峰，且不存在有其他繞射峰。

實施例 7

除了使用 4.649g 之 ZnO (高純度化學株式會社製，粉末 X 射線繞射圖如第 9 圖所示) 取代 NiO 以外，進行與實

施例 1 之[混合物之製作]及[成形、燒結]相同之操作而製成燒結體 9。該燒結體 9 之測定結果如表 1 所示。ZnO 之量，相對於熱電轉換材料為 40 莫耳%。

對於此例中之混合物，進行與實施例 1 之[混合物之熱處理]相同之操作。該熱處理品之 X 射線繞射圖如第 10 圖所示。於第 10 圖中，存在有屬於 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 之結晶構造之繞射峰、及屬於 ZnO 之結晶構造之繞射峰，且不存在有其他繞射峰。

實施例 8

除了將原料變更成 8.997g 之 CaCO_3 (宇部材料株式會社製，商品名：CS3N-A)、10.505g 之 MnO_2 (株式會社高純度化學研究所製)、4.192g 之 Dy_2O_3 (日本釺株式會社製)、0.447g 之 CuO (高純度化學株式會社製)，並將燒結溫度變更為 1080°C 以外，進行與實施例 1 之[混合物之製作]及[成形、燒結]相同之操作而製成燒結體 10。該燒結體 10 之測定結果如表 1 所示。 CuO 之量，相對於熱電轉換材料為 5 莫耳%。

對於此例中之混合物，進行與實施例 1 之[混合物之熱處理]相同之操作。該熱處理品之 X 射線繞射圖如第 11 圖所示。於第 11 圖中，存在有屬於 $\text{Ca}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnO}_3$ 之結晶構造之繞射峰、及屬於 CuO 之結晶構造之繞射峰，且不存在有其他繞射峰。

[表 1]熱電轉換材料之各種物性

		席貝克係數 α (673K)	電導度 σ (673K)	輸出因數 PF (673K)	彎曲強度 δ_{ave}
		μ V/K	S/m	W/mK ²	N/mm ²
實施例 1	燒結體 1	-153	6.1×10^2	1.4×10^{-4}	4.5
實施例 2	燒結體 2	-137	5.3×10^3	1.0×10^{-4}	14.8
實施例 3	燒結體 3	-173	3.9×10^3	1.2×10^{-4}	15.2
比較例 1	燒結體 4	-139	4.9×10^3	9.5×10^{-5}	2.9
比較例 2	燒結體 5	-102	1.4×10^1	1.5×10^{-7}	-
實施例 4	燒結體 6	-120	7.7×10^3	1.1×10^{-4}	18.1
實施例 5	燒結體 7	-146	8.2×10^3	1.7×10^{-4}	16.7
實施例 6	燒結體 8	-150	1.1×10^4	2.5×10^{-4}	16.9
實施例 7	燒結體 9	-150	4.1×10^3	9.2×10^{-5}	10.7
實施例 8	燒結體 10	-70	1.9×10^4	9.3×10^{-5}	9.1

[表 2]熱電轉換材料之物性

		席貝克因數 α (1073K)	電導度 σ (1073K)	輸出功率因數 PF (1073K)
		μ V/K	S/m	W/mK ²
實施例 6	燒結體 8	-175	1.3×10^4	2.9×10^{-4}

(產業上之可利用性)

因此，本發明可提供一種熱電轉換特性佳且機械強度優良之熱電轉換材料。具有此熱電轉換材料之熱電轉換元件係可適用於利用工廠之廢熱或焚化爐之廢熱、工業爐之廢熱、汽車之廢熱、地熱、太陽熱等之熱電轉換發電用途，此外亦可使用於雷射二極體等之精密溫度控制裝置、冷暖氣裝置、電冰箱等方面。

【圖式簡單說明】

第 1 圖表示實施例 1 中熱處理品之 X 射線繞射圖。

第 2 圖表示比較例 1 中燒結體 4 之 X 射線繞射圖。

第 3 圖表示比較例 1 中熱處理品之 X 射線繞射圖。

第 4 圖表示比較例 2 中熱處理品之 X 射線繞射圖。

第 5 圖表示實施例 1 至 3 中使用之 NiO 之 X 射線繞射圖。

第 6 圖表示比較例 2 中使用之氧化鈦之 X 射線繞射圖。

第 7 圖表示實施例 4 至 6 中使用之氧化銅之 X 射線繞射圖。

第 8 圖表示實施例 4 中熱處理品之 X 射線繞射圖。

第 9 圖表示實施例 7 中使用之氧化鋅之 X 射線繞射圖。

第 10 圖表示實施例 7 中熱處理品之 X 射線繞射圖。

第 11 圖表示實施例 8 中熱處理品之 X 射線繞射圖。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種熱電轉換特性佳且機械強度優良之熱電轉換材料、其製造方法及使用該材料而製成之熱電轉換元件。此熱電轉換材料中含有熱電轉換材料用氧化物及無機物，該無機物在壓力 950hPa 至 1050hPa、溫度 900℃ 之條件下不會與熱電轉換材料用氧化物反應。該熱電轉換材料之製造方法包含步驟(a1)及(a2)。(a1)係將熱電轉換材料用氧化物與無機物之混合物予以成形，而製成成形體；(a2)係將成形體在大氣中、800℃ 至 1700℃ 下燒結。

六、英文發明摘要：

The Present invention provides a thermo-electric conversion material being excellent in thermo-electric conversion characteristics and machmical strength, a preparing method thereof and a thermo-electric conversion element. The thermo-electric conversion material contains an oxide to be used as a material for thermo-electric conversion and an inorganic substance. The inorganic substance will not react with the oxide under the condition of pressure of 950 hPa~1050 hPa and temperature of 900℃. The preparing method of the material comprises steps of (a1) obtaining a moulded body by moulding the mixture of the oxide and inorganic substance, and (a2) sintering the moulded body in the temperatures of 800℃~1700℃.

十、申請專利範圍：

1. 一種熱電轉換材料，含有熱電轉換材料用氧化物及無機物，其中，該無機物係在壓力 950hPa 至 1050hPa、溫度 900℃ 之條件下不會與熱電轉換材料用氧化物反應者。
2. 一種熱電轉換材料，含有熱電轉換材料用氧化物及無機物，且不含有熱電轉換材料用氧化物與無機物之反應生成物。
3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之熱電轉換材料，其中，熱電轉換材料用氧化物為錳系氧化物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之熱電轉換材料，其中，熱電轉換材料用氧化物為鈣錳系氧化物。
5. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之熱電轉換材料，其中，熱電轉換材料用氧化物為具有鈣鈦礦型結晶構造或層狀鈣鈦礦型結晶構造者。
6. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之熱電轉換材料，其中，無機物為氧化物。
7. 如申請專利範圍第 6 項之熱電轉換材料，其中，無機物為從氧化鎳、氧化銅及氧化鋅中選擇之至少 1 種。
8. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之熱電轉換材料，其中，無機物之量係相對於熱電轉換材料為 1 至 60 莫耳%。
9. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之熱電轉換材料，其形狀為燒結體，且燒結體之相對密度為 70% 以上。
10. 一種熱電轉換元件，含有申請專利範圍第 1 或第 2 項之熱電轉換材料。

11. 一種熱電轉換材料之製造方法，包含步驟(a1)及(a2)：

(a1)將熱電轉換材料用氧化物與無機物之混合物予以成形，而製成成形體；

(a2)將成形體在大氣中、800°C至1700°C下燒結。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，復包含從(i)及(ii)中選擇之步驟(a0)，以製造熱電轉換材料用氧化物與無機物之混合物：

(i)將藉燒成而成為熱電轉換材料用氧化物之含金屬元素之原料與無機物的混合物予以燒成；

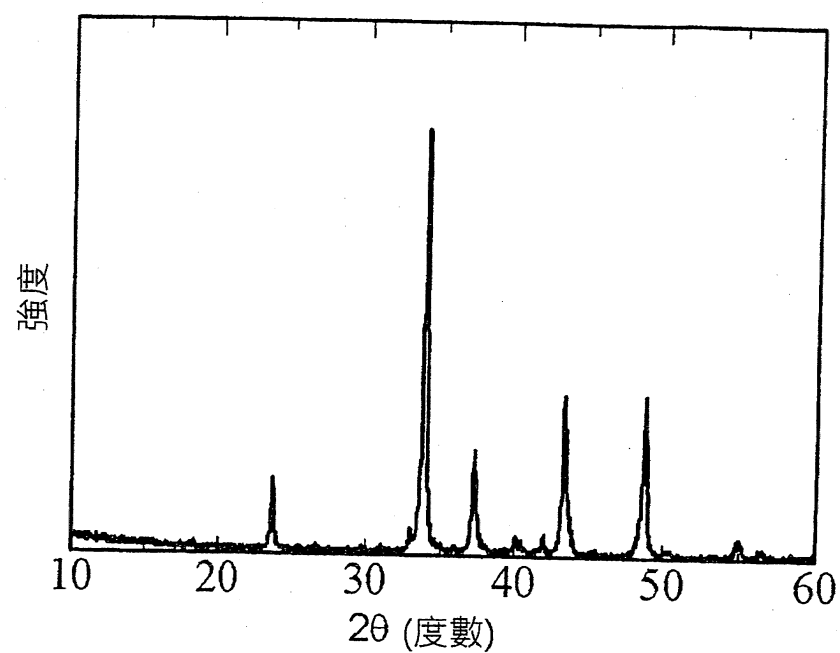
(ii)將藉燒成而成為熱電轉換材料用氧化物之含金屬元素之原料予以燒成，再將製成之燒成品與無機物混合。

13. 如申請專利範圍第12項中之方法，其中，燒成係在大氣中、600°C至1500°C下進行。

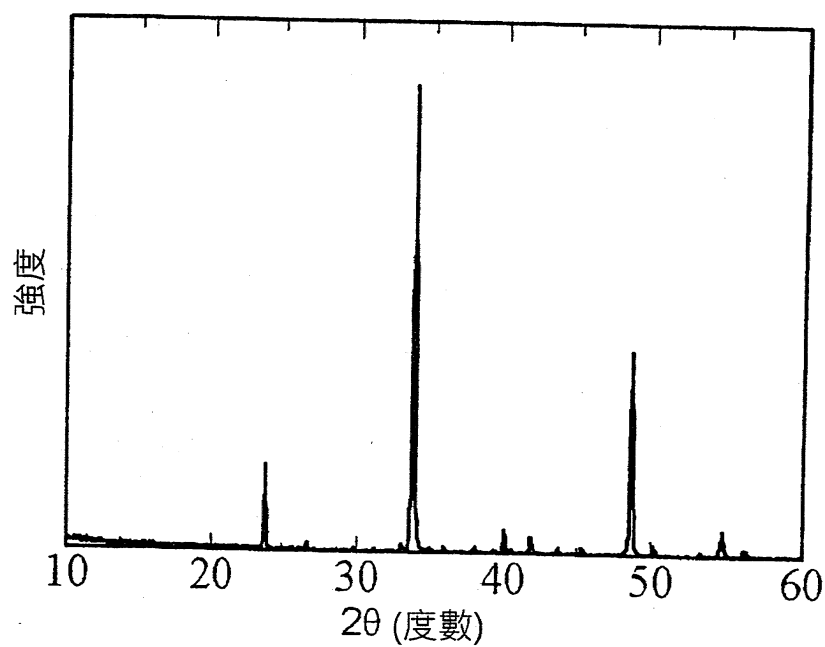
14. 一種提高熱電轉換材料強度之方法，包含步驟(b1)及(b2)：

(b1)將熱電轉換材料與無機物之混合物予以成形，而製成成形體；

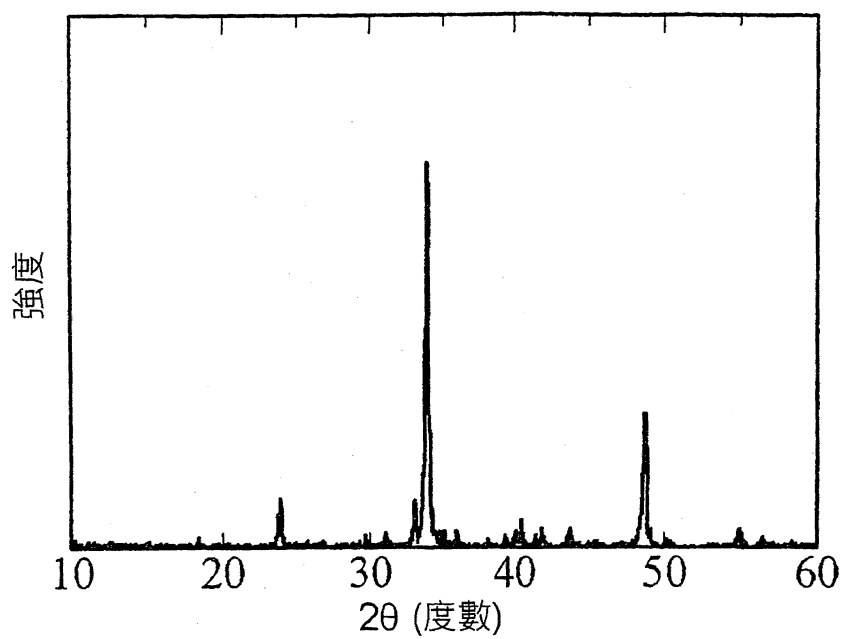
(b2)將成形體在大氣中、800°C至1700°C下燒結。



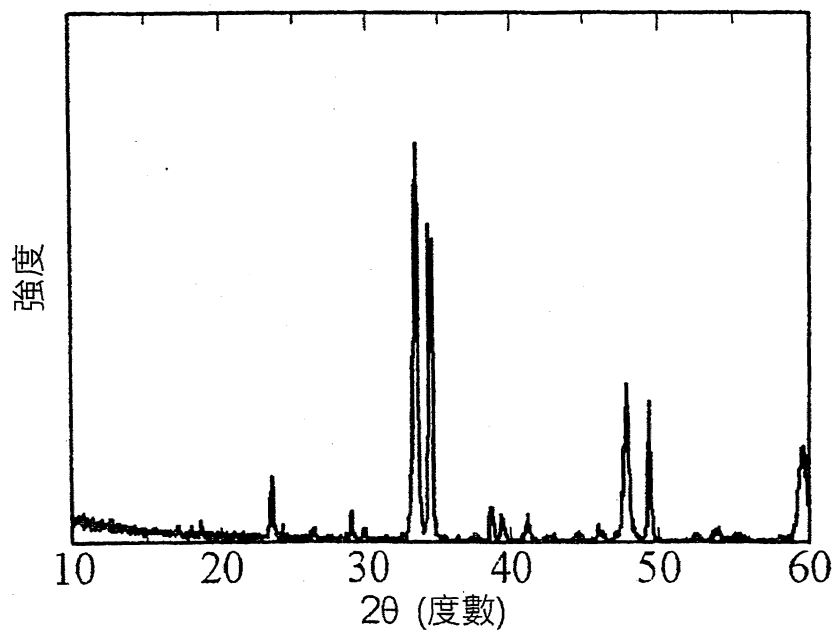
第1圖



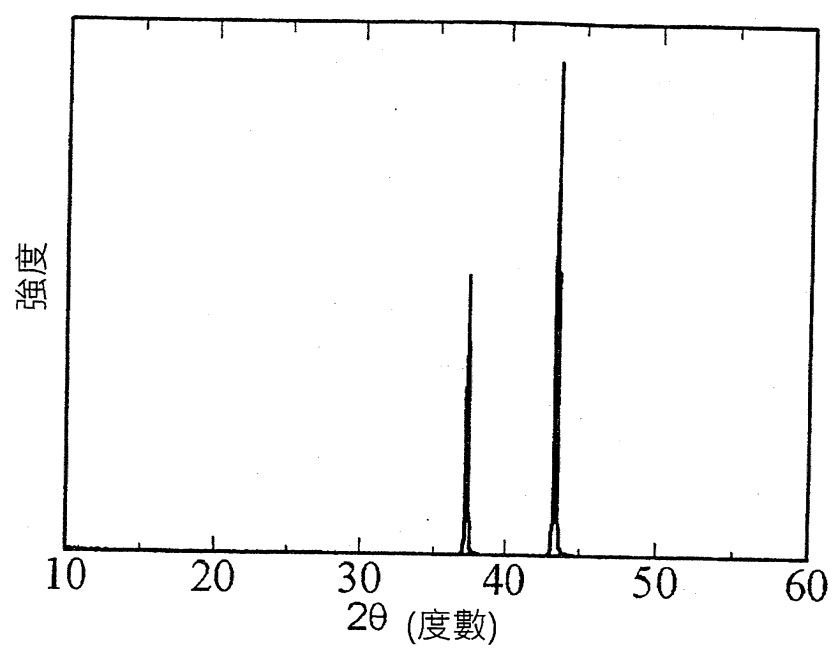
第2圖



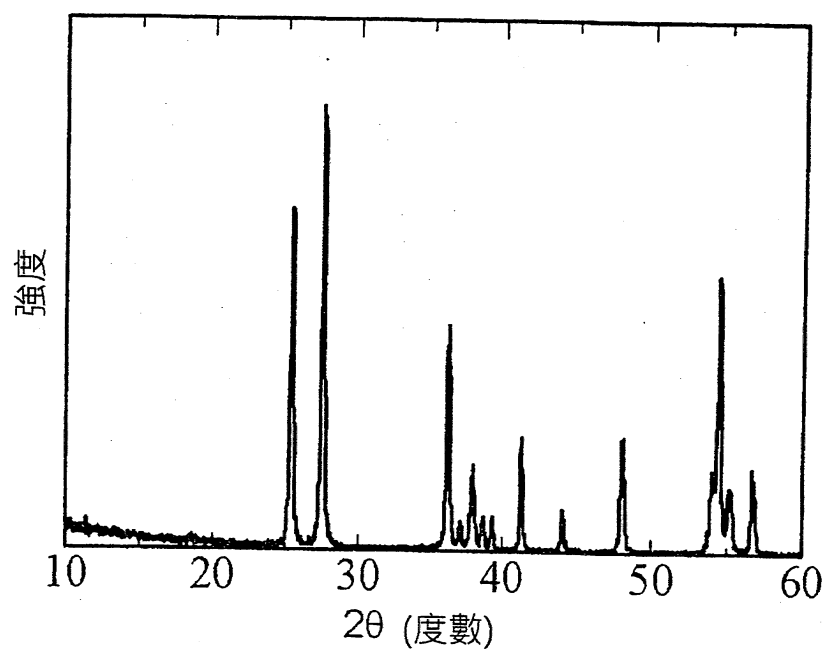
第3圖



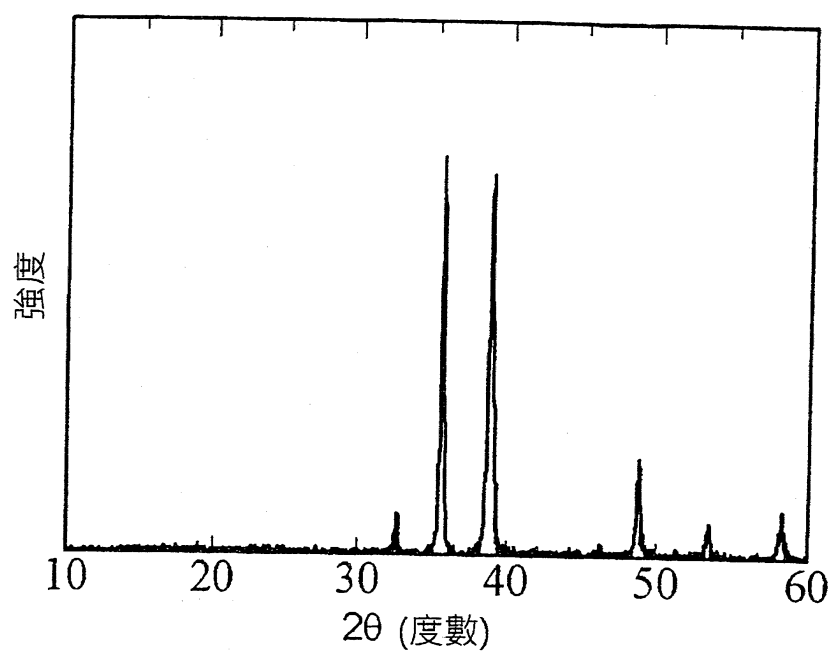
第4圖



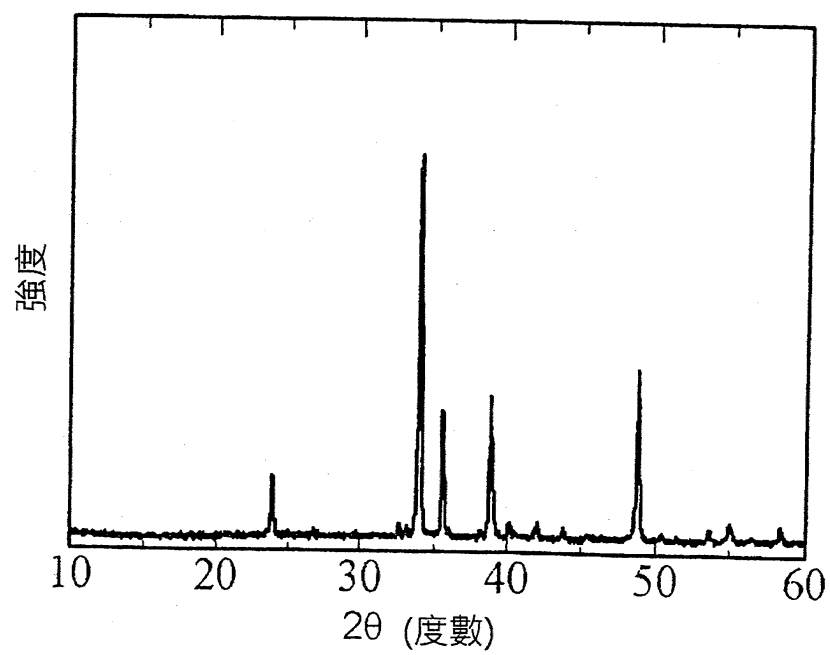
第5圖



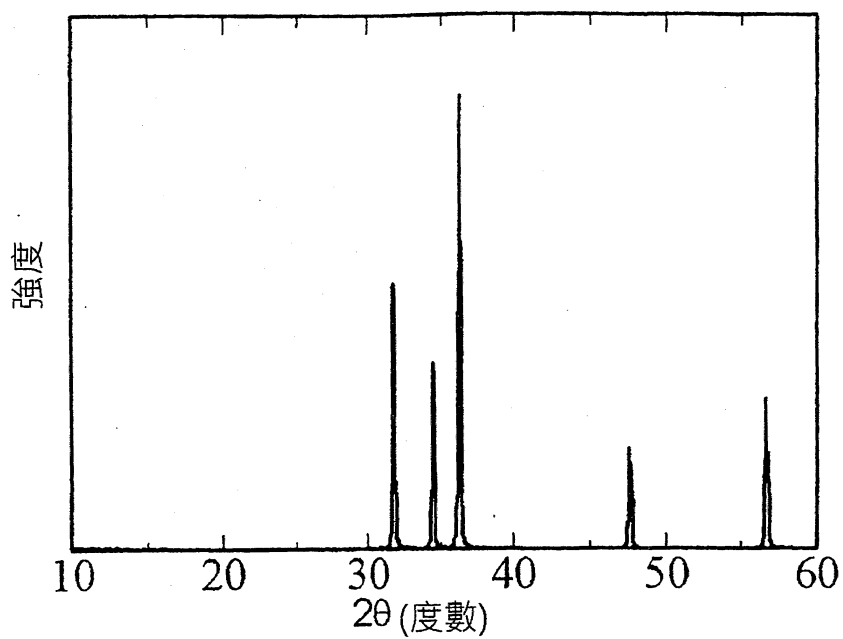
第6圖



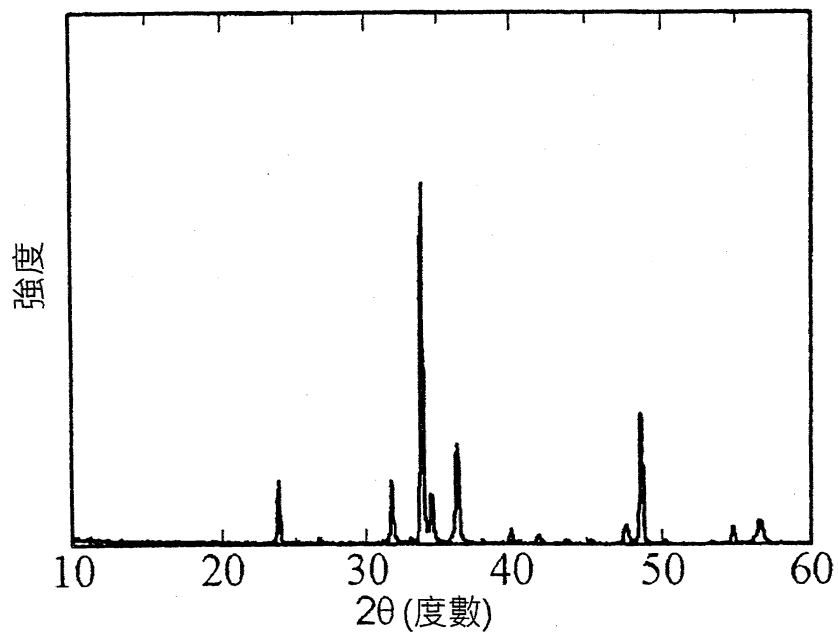
第7圖



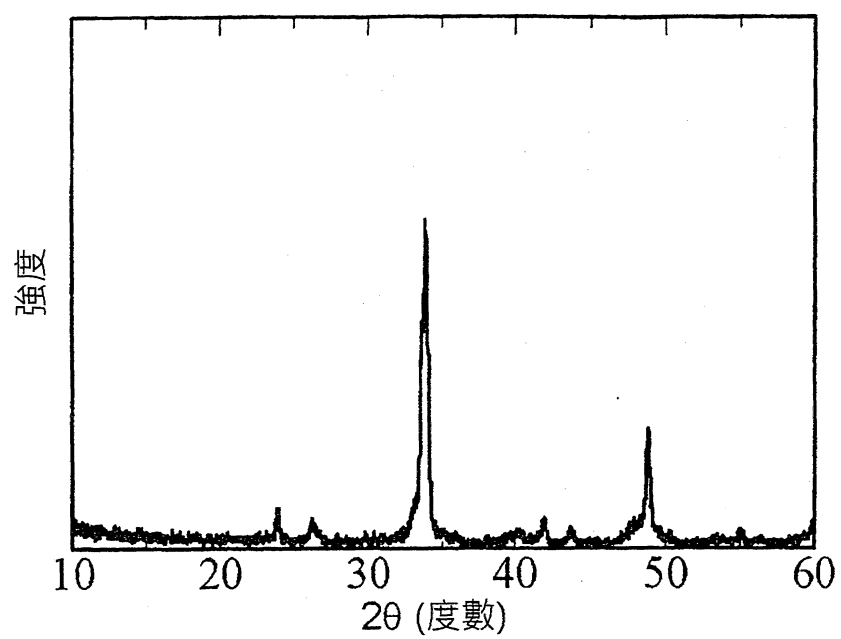
第8圖



第9圖



第10圖



第11圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無元件符號

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式