

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5189289号
(P5189289)

(45) 発行日 平成25年4月24日(2013.4.24)

(24) 登録日 平成25年2月1日(2013.2.1)

(51) Int.Cl.

F 1

C01G 45/00	(2006.01)	C01G 45/00
C04B 35/00	(2006.01)	C04B 35/00
H01L 35/22	(2006.01)	H01L 35/22

J

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2006-528423 (P2006-528423)
 (86) (22) 出願日 平成17年5月30日 (2005.5.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/009911
 (87) 国際公開番号 WO2006/001154
 (87) 国際公開日 平成18年1月5日 (2006.1.5)
 審査請求日 平成20年4月23日 (2008.4.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-186792 (P2004-186792)
 (32) 優先日 平成16年6月24日 (2004.6.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 598098526
 株式会社ユニバーサルエンターテインメント
 東京都江東区有明三丁目7番26号 有明
 フロンティアビルA棟
 (74) 代理人 110001531
 特許業務法人タス・マイスター国際特許事務所
 (72) 発明者 高橋 恒
 東京都江東区有明3丁目1番地25
 審査官 壱内 信吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法であって、
 希土類元素を含有する硝酸塩と、アルカリ土類金属元素を含有する硝酸塩と、マンガンを含有する硝酸塩と、有機高分子と、を溶媒に溶解する工程と、
 この溶液を攪拌混合する工程と、
 加熱乾燥により前駆体粉末を得る工程と、
 この前駆体粉末を大気中で焼成する工程と、を備え。
前記加熱乾燥により前駆体粉末を得る工程は、150～200で行われ、
前記前駆体粉末を大気中で焼成する工程は、1000～1200で行われるペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項2】

前記アルカリ土類金属元素を含有する硝酸塩は、硝酸ベリリウム、硝酸マグネシウム、硝酸マグネシウム六水和物、硝酸カルシウム及び硝酸カルシウム四水和物からなる群から選択される少なくとも1種の硝酸塩である請求項1に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電変換材料として有用なペロブスカイト型複合酸化物の製造方法に関し、

10

20

特に希土類元素、アルカリ土類金属元素、及びマンガンを含有するペロブスカイト型複合酸化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

複合ペロブスカイト化合物は、誘電性や圧電性を有するため、誘電材料や圧電材料等に広く用いられており、また熱電変換素子の材料（以下、熱電変換材料とする）としても用いられている。熱電変換とは、セーベック効果やペルチエ効果を利用して、熱エネルギーと電気エネルギーとを相互に変換することをいう。熱電変換を利用すれば、ゼーベック効果を用いて熱流から電力を取り出したり、ペルチエ効果を用いて電流を流すことで吸熱・冷却現象を起こしたりすることが可能である。熱電変換素子には、金属や半導体からなる単元素が一般に用いられており、その性能指数は熱電変換材料の化合物の高次構造（結晶化度等）に依存する。そのため、性能指数の高い単元素を得るために構造欠陥の少ない化合物を熱電変換材料にする必要がある。10

【0003】

このような熱電変換材料として好適な化合物にBi-Te系、Pb-Te系、Si-Ge系、化合物等が挙げられる。これらの中で、Bi-Te系及びPb-Te系の化合物は、それぞれ、室温近傍及び300～500の中温域において、優れた熱電特性を示す。しかしながら、これらの化合物は高温での耐熱性が低いため、高温域での使用は困難である。また、高価な稀少元素（例えば、Te、Sb、Se等）を含むため、製造コストが高くなってしまうことや、毒性の強い環境負荷元素（例えば、Te、Sb、Se、Pb等）を含んでいるという問題がある。20

【0004】

これに対し、酸化物セラミックス系の熱電変換材料は、稀少元素や環境負荷物質を含まない。また、構造欠陥が少ないため高い耐熱性を有し、高温で長時間使用しても熱電特性の劣化が少ないという特徴を有する。そのため、化合物半導体に代わる材料として注目されている。例えば、ペロブスカイト型化合物である CaMnO_3 のCaサイトの10%を、Bi、La、Ce等の金属元素と置換されたものが開示されている（非特許文献1参照）。また、安価で高温安定性に優れ、環境負荷が小さいコバルト含有酸化物も注目されている。

【非特許文献1】 Michitaka Ohtaki et al., Journal of Solid State Chemistry 120, 105-111 (1995) 30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

非特許文献1には、高抵抗を示すn型半導体である CaMnO_3 のCaサイトの一部を原子価の高い元素と置換することによって、電気伝導率が著しく増加すること、及び置換元素としてBiを用いたときに、最大の出力因子が得られることが開示されている。しかし、ゼーベック係数は、キャリア濃度と負の相関があるので、キャリア濃度を増大させると、ゼーベック係数を減少させてしまうという問題があり、到達可能な性能指数に限界がある。またコバルト含有酸化物は、主成分のコバルトが高価であるため、熱電変換モジュールの大型化・汎用化という点では現実的ではない。40

【0006】

本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温においても安定して高いゼーベック係数と、低い電気抵抗率を示す高結晶性の複合ペロブスカイト型化合物の製造方法を提供することである。また、本発明の別の目的は、環境負荷の小さい複合ペロブスカイト型化合物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は具体的には以下のようものを提供する。50

【0008】

(1) ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法であって、希土類元素を含有する硝酸塩と、アルカリ土類金属元素を含有する硝酸塩と、マンガンを含有する硝酸塩と、有機高分子と、を溶媒に溶解する工程と、この溶液を攪拌混合する工程と、加熱乾燥により前駆体粉末を得る工程と、この前駆体粉末を大気中で焼成する工程と、を備え、前記加熱乾燥により前駆体粉末を得る工程は、150～200で行われ、前記前駆体粉末を大気中で焼成する工程は、1000～1200で行われるペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【0009】

(1) の発明によれば、希土類元素を含有する硝酸塩と、アルカリ土類金属元素を含有する硝酸塩と、マンガンを含有する硝酸塩とを溶媒に溶解する工程を備えたことによって、溶媒中でこれらの溶質を均一に分散させることができが可能となり、均一な反応を行なうことができる。そのため従来のように粉末同士を混合することによって反応させて得られた酸化物よりも結晶性が高い酸化物を得ることができる。また、従来の方法よりも低温で反応させることも可能となる。

(2) 前記アルカリ土類金属元素を含有する硝酸塩は、硝酸ベリリウム、硝酸マグネシウム、硝酸マグネシウム六水和物、硝酸カルシウム及び硝酸カルシウム四水和物からなる群から選択される少なくとも1種の硝酸塩である(1)に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【0010】

(3) 前記前駆体粉末を成形する工程を更に備えたものである(1)又は(2)に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【0011】

(3) の発明によれば、焼結粉を成形する工程を備えたことによって熱電変換材料として使用可能となる。

【0012】

(4) 前記ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M はイットリウム又はランタノイドであり、0.001 x 0.05である)で表されるものである(1)～(3)のいずれか1に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【0013】

(4) の発明によれば、ペロブスカイト型複合酸化物を一般式 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M はイットリウム又はランタノイドであり、0.001 x 0.05である)としたことによって、高温での耐熱性をより向上させることができる。

【0014】

本発明に係るペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によれば、置換元素 M_x に希土類元素を用い、また高温安定性に優れた Ca 及び Mn を用いたことによって、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率とを同時に達成することが可能となる。また、高温における化学的安定性が高く、高温大気中において、安定して高い熱電特性を示すペロブスカイト型複合酸化物を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1及び比較例の試料のX線回折を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に本発明に係るペロブスカイト型複合酸化物の製造方法について詳細に説明する。

【0017】

本発明に係るペロブスカイト型複合酸化物の製造方法は、「希土類元素を含有する硝酸塩と、アルカリ土類金属元素を含有する硝酸塩と、マンガンを含有する硝酸塩とを溶媒に

10

20

30

40

50

溶解する工程」を有する。「希土類元素を含有する硝酸塩」には、硝酸イットリウム四水和物、硝酸イットリウム六水和物、硝酸ガドリニウム、硝酸ガドリニウム六水和物、硝酸セリウム、硝酸アンモニウムセリウム、硝酸ランタン等が挙げられるが、硝酸イットリウム四水和物又は、硝酸イットリウム六水和物であることが好ましい。「アルカリ土類金属元素を含有する硝酸塩」とは、硝酸ベリリウム、硝酸マグネシウム、硝酸マグネシウム六水和物、硝酸カルシウム、硝酸カルシウム四水和物等が挙げられるが、硝酸カルシウム又は、硝酸カルシウム四水和物であることが好ましい。「マンガンを含有する硝酸塩」とは、硝酸マンガン六水和物をいう。「有機高分子」とは、水溶性高分子をいう。具体的には、天然由来のデンブン、ゼラチン、半合成のカルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)等のセルロース誘導体から、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリル酸系ポリマー、ポリアクリルアミド(PAM)、ポリエチレンオキシド(PEO)等粘性や凝固性を有する水溶性高分子が挙げられるが、ポリビニルアルコールを用いることが好ましい。また「溶媒」とは、水、アルコール等をいう。

【0018】

また、本発明に係るペロブスカイト型複合酸化物の製造方法は「加熱乾燥により前駆体粉末を得る工程」を備える。前駆体粉末とは、ペロブスカイト型複合酸化物前駆体をいう。加熱乾燥は150～200であることが好ましく、175～185であることが更に好ましい。また本発明は「前駆体粉末を大気中で焼成する工程」を備える。本工程によって、ペロブスカイト型複合酸化物が生成する。焼成温度は800～1300であることが好ましく、1000～1200であることが更に好ましい。さらに、本発明は「前駆体粉末を成形する工程」を更に備えていてもよい。成形は、プレス成形、押出成形、鋳造成形、ドクターブレード法等の方法を用いることができるが、プレス成形であることが好ましい。なお、プレス成形を行なう際の圧力は、0.5～2t/cm²であることが好ましく、0.8～1.2t/cm²であることが更に好ましい(1kgf/cm²=9.80665×10⁴(Pa))。

【0019】

本発明により得られたペロブスカイト型複合酸化物の組成は、 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{M}_x\text{MnO}_3$ で示されるマンガン酸化物からなる。微量元素(置換元素) M_x は、マンガン酸化物にキャリアを導入するための元素であり、3価以上の元素であることが好ましく、中でも希土類元素であることが更に好ましい。またこのxの値は、いずれも0.5以下が好ましい。xの値が0.5を超えると、ゼーベック係数が著しく低下してしまうためである。

【0020】

また、ペロブスカイト型化合物は、 ABO_3 の一般式で表されるが、製造条件によっては、酸素が過剰となったり、あるいは酸素欠損が生じたりする場合があるが、このような過剰酸素又は酸素欠損が含まれていてもよい。さらに、ペロブスカイト型化合物は、立方晶、正方晶、斜方晶、単斜晶等、種々の結晶構造をとるが、いずれの結晶系に属するものであってもよく、特に限定されるものではない。但し、結晶性の高い結晶構造を有している程、大きなキャリア移動度が得やすいため、立方晶系、正方晶系又は斜方晶系のいずれかであることが望ましい。

【0021】

また、本発明に係るペロブスカイト型複合酸化物の製造方法により得られた複合酸化物は、熱電変換材料だけではなく、焦電性材料や圧電性材料として用いることも可能である。

【実施例】

【0022】

<実施例1>

0.0975molの硝酸カルシウムと、0.1molの硝酸マンガンおよび0.0025molの硝酸イットリウムを純水100mlに溶解し、更に20質量%のポリビニルアルコール(PVA)水溶液を20g添加して攪拌混合した。得られた水溶液を180の乾燥機で加熱乾燥し、黒褐色の前駆体粉末を得た。その後、この粉末を解碎した後、1

10

20

30

40

50

t / cm^2 の圧力で 1 軸プレスにより成形した。これを大気中 1100 で 5 時間焼成を行い、棒状の焼結体セルを得た。焼結体密度は 3.11 g/cm^3 であり、理論密度の 68 % 程度であった。

【0023】

<実施例 2 >

0.099 mol の硝酸カルシウムと、 0.1 mol の硝酸マンガンおよび 0.001 mol の硝酸イットリウムを純水 100 mL に溶解し、更に 20 質量 % PVA 水溶液を 20 g 添加し攪拌混合した。得られた水溶液を 180°C の乾燥機で加熱乾燥し、黒褐色の前駆体粉末を得た。その後、この粉末を解碎した後、 1 t/cm^2 の圧力で 1 軸プレスにより成形した。大気中 1100 で 5 時間焼成を行い、棒状の焼結体を得た。焼結体密度は 3.20 g/cm^3 であり、理論密度の 70 % 程度であった。10

【0024】

<実施例 3 >

0.095 mol の硝酸カルシウムと、 0.1 mol の硝酸マンガンおよび 0.005 mol の硝酸イットリウムを純水 100 mL に溶解し、更に 20 質量 % PVA 水溶液を 20 g 添加し攪拌混合した。得られた水溶液を 180°C の乾燥機で加熱乾燥し、黒褐色の前駆体粉末を得た。その後、この粉末を解碎した後、 1 t/cm^2 の圧力で 1 軸プレスにより成形した。大気中 1100 で 5 時間焼成を行い、棒状の焼結体を得た。焼結体密度は 3.05 g/cm^3 であり、理論密度の 66 % 程度であった。

【0025】

<実施例 4 >

0.0975 mol の硝酸カルシウムと、 0.1 mol の硝酸マンガンおよび 0.0025 mol の硝酸ランタンを純水 100 mL に溶解し、更に 20 質量 % PVA 水溶液を 20 g 添加し攪拌混合した。得られた水溶液を 180°C の乾燥機で加熱乾燥し、黒褐色の前駆体粉末を得た。その後、この粉末を解碎した後、 1 t/cm^2 の圧力で 1 軸プレスにより成形した。大気中 1100 で 5 時間焼成を行い、棒状の焼結体を得た。焼結体密度は 3.16 g/cm^3 であり、理論密度の 69 % 程度であった。

【0026】

<比較例 >

0.0975 mol の炭酸カルシウムと、 0.1 mol の炭酸マンガンおよび 0.00125 mol の酸化イットリウムを秤量し、自動乳鉢で 1 時間攪拌混合した後、 1000°C で 10 時間、大気中で仮焼を行った。得られた仮焼粉は解碎後、 1 t/cm^2 の圧力で 1 軸プレスにより成形した。これを 1100 で 5 時間、大気中で焼成し棒状の焼結体を得た。焼結体密度は 3.84 g/cm^3 であり、理論密度の 84 % 程度であった。30

【0027】

実施例 1 及び比較例の試料（焼結粉）の X 線回折像を示す。測定は、X 線回折装置（Cu K 線： $\lambda = 1.54 \text{ nm}$ ，電流 40 mA ，電圧 40 kV ）を用いて行った。図 1 に得られたピークを示す。これより実施例 1 の試料の（121）、（002）面に帰属するピーク及び（202）（040）面に帰属するピークの強度は、比較例の試料の強度よりも高い値を示し、またピークの形状は全体的に実施例の試料の方がシャープになっていることから、より均一な結晶構造となっていることが示された。40

【0028】

また、実施例 1 ~ 4 及び比較例の試料の焼結体を作成し、得られた焼結体両端に銀ペーストを塗布して焼付けることで電極を形成し、ゼーベック係数および抵抗率の測定を行った。なお、ゼーベック係数は、熱電変換素子の上下面に温度差を与え、それにより求めた電位差を $S = dV / dT$ (S = ゼーベック係数, dV = 二点間の電位差, T = 二点間の温度差) 外挿して算出した。また、抵抗は 2 端子法で測定した。2 端子法とは、測定試料の両端に電極端子を 2 つ付け、同じ電極で試料に流れる電流とそのときに生じる電位差を測定する方法をいう。その結果を表 1 に示す。これより、実施例 1 の試料が最も高い熱電変換効率を示したことから、本発明に係る製造方法は、高い熱電特性を示すペロブスカイト

10

20

30

40

50

型複合酸化物を提供することが可能であることがわかった。

【0029】

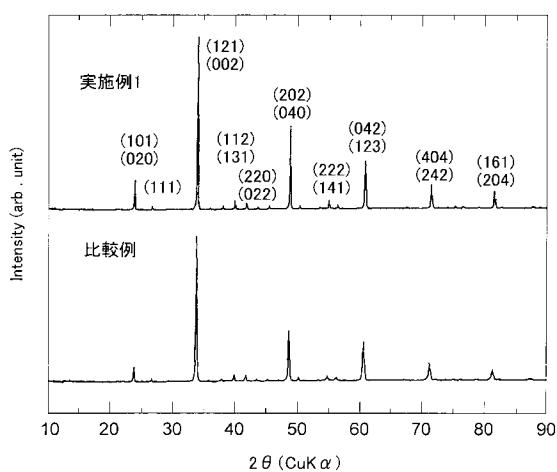
【表1】

	ゼーベック係数 ($\mu\text{V}/\text{K}$)	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	出力因子 ($\times 10^{-4}$)
実施例1	-347	0.07	1.72
実施例2	-430	0.15	1.23
実施例3	-212	0.04	1.12
実施例4	-342	0.08	1.46
比較例	-182	0.28	1.18

10

$$\text{出力因子} (\times 10^{-4} \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)) = (\text{ゼーベック係数})_2 / \text{抵抗率}$$

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-237905(JP,A)

特公平06-045496(JP,B2)

特開2002-114519(JP,A)

特開2003-142742(JP,A)

H. Taguchi et al., Synthesis of Perovskite-Type $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ ($0 < x < 0.3$) at Low Temperature, Journal of the American Ceramic Society, 1992年 1月, Vol.75, No.1, p.20 1-202

L-W. Tai et al., Mixed-Cation Oxide Powders via Resin Intermediates Derived from a Water-Soluble Polymer, Journal of the American Ceramic Society, 1992年12月, Vol.75, No.12, p.3490-3494

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00, 49/10-99/00

C04B35/00-35/22

C01B13/00-13/36