

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：96144707

※ 申請日期：96.11.26

※IPC 分類：H01L 35/22 (2006.01)

35.00

H01L 35/28

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

35.00

熱電變換材料及熱電變換元件

THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND THERMOELECTRIC
CONVERSION ELEMENT

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) 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 11 月 28 日；特願 2006-319695（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】

本發明係關於一種熱電變換材料及熱電變換元件。

【先前技術】

熱電變換發電係利用藉由在熱電變換材料中給予溫差而產生之席貝克效應(Seebeck effect)，而將熱能變換為電能所致之發電。熱電變換發電係可將地熱、焚化爐之熱等排熱作為熱能使用，因此期待成為環保型之發電。

熱電變換材料之將熱能變換為電能的效率(以下稱為「能量變換效率」)係取決於熱電變換材料之性能指數(Z)。性能指數(Z)係利用熱電變換材料之席貝克係數(α)、導電度(σ)及導熱度(κ)，以公式(1)求出。

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

若使用性能指數(Z)大之熱電變換材料，即可獲得能量變換效率良好之熱電變換元件。公式(1)中之 $\alpha^2 \times \sigma$ 稱為輸出因數(PF)，該輸出因數之值越大之熱電變換材料，熱電變換元件之每單位溫度之輸出越大。

熱電變換材料係具有席貝克係數為正之p型熱電變換材料、及席貝克係數為負之n型熱電變換材料。通常，熱電變換發電係使用將p型熱電變換材料與n型熱電變換材料予以電性串聯之熱電變換元件。熱電變換元件之能量變換效率係取決於p型熱電變換材料與n型熱電變換材料之性能指數(Z)。為了獲得能量變換效率良好之熱電變換元件，需要性能指數(Z)大之p型熱電變換材料與n型熱電變

換材料。

例如，在日本特表 2001-512910 號公報(第 2 至 8 頁)中，揭示一種以 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 表示之熱電變換材料。

然而，公報記載之熱電變換材料並非為在高溫(約 600 $^{\circ}\text{C}$)空氣中之實用環境下熱電變換特性(例如輸出因數)穩定且良好者。

【發明內容】

本發明之目的係在於提供一種在實用環境下具有穩定且良好之熱電變換特性的材料。

本發明者們係經過各種研究之結果而完成本發明。

亦即，本發明係一種包含複合金屬氧化物之熱電變換材料，該複合金屬氧化物係包含 M^1 、 $\text{M}^{2\text{A}}$ 及 $\text{M}^{2\text{B}}$ 作為金屬元素，且 $\text{M}^1 : \text{M}^{2\text{A}} : \text{M}^{2\text{B}}$ 之莫耳比為 2 : 1 : 1，結晶構造為鈣鈦礦(Perovskite)型者，

在此， M^1 係由 La、Y 及鑰系元素(lanthanoids)構成之組群中選出之至少 1 個 $\text{M}^{1\text{A}}$ 、或 $\text{M}^{1\text{A}}$ 與由鹼土類金屬元素選出之至少 1 個 $\text{M}^{1\text{B}}$ 之組合，

$\text{M}^{2\text{A}}$ 係由原子價可為 2 價之金屬元素所構成之組群中選出之至少 1 者，

$\text{M}^{2\text{B}}$ 係由原子價可為 4 價之金屬元素所構成之組群中選出之至少 1 者，

M^1 、 $\text{M}^{2\text{A}}$ 及 $\text{M}^{2\text{B}}$ 互不相同，且 $\text{M}^{2\text{A}}$ 及 $\text{M}^{2\text{B}}$ 亦可包含摻雜元素。

再者，本發明係提供一種包含前述熱電變換材料之熱電變換元件。

【實施方式】

(熱電變換材料)

本發明之熱電變換材料係包含複合金屬氧化物，該複合金屬氧化物係包含 M^1 、 M^{2A} 及 M^{2B} 之金屬元素。

M^1 係 M^{1A} 或 M^{1A} 與 M^{1B} 之組合。 M^{1A} 係只要為 La、Y 及鐳系元素即可，較佳為該等元素中原子價可為 3 價之金屬元素。 M^{1A} 通常為 La、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu 及 Gd，較佳為 La。該等元素可單獨，亦可組合。 M^{1B} 為鹼土類金屬元素，較佳為 Cr、Sr、Ba。該等元素可單獨，亦可組合。 M^1 為 M^{1A} 與 M^{1B} 之組合時，關於 M^{1B} 之量，通常 $M^{1A} : M^{1B}$ 之莫耳比為 1 : 0.01 至 1 : 1。

M^{2A} 係原子價可為 2 價之金屬元素，較佳為 Cu、Ni、Zn、Ag，更佳為 Cu。該等元素可單獨，亦可組合。再者， M^{2A} 可為：原子價可為 2 價之金屬元素與 2 價以外之金屬元素（摻雜元素 I，例如為 Li、Na、Al、Ga、In、Bi、Sb）之組合，亦可以後者取代前者之一部分者。包含該種摻雜元素 I 之熱電變換材料係有顯現高熱電變換特性之情形。

M^{2B} 係原子價可為 4 價之金屬元素，較佳為 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Os、Ir、Pt、Au 及 Sn，更佳為 Sn、Ti、Mn。該等元素可單獨，亦可組合。再者， M^{2B} 可為：原子價可為 4 價之金屬元素與 4 價以外之金屬元素（摻雜元素 II，例如為 Mg、Ca、Cu、Ni、Zn、Ag、Sc、Al、Ga、In、Bi、Sb）之組合，亦可以後者取代前者之一部分者。包含該種摻雜元素 II 之熱電變換材料亦同樣地有顯

現高熱電變換特性之情形。

M^1 、 M^{2A} 及 M^{2B} 互不相同。例如 M^1 為 M^{1A} 與 M^{1B} 之組合時， M^{2A} 並不包含 M^{1B} 之金屬元素。例如 M^{2A} 為 2 價之 Sn 時， M^{2B} 並不包含 4 價之 Sn。

$M^1 : M^{2A} : M^{2B}$ 之莫耳比為 2 : 1 : 1。

複合金屬氧化物之結晶構造為鈣鈦礦型。

以下，表示複合金屬氧化物之具體例。 M^{1A} 為 La 之複合金屬氧化物之例如：

$\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ (M^{2A} 為 Cu， M^{2B} 為 Sn)，

$\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ (M^{2A} 為 Cu， M^{2B} 為 Ti)，

$\text{La}_2\text{NiSnO}_6$ (M^{2A} 為 Ni， M^{2B} 為 Sn)，

$\text{La}_2\text{ZnSnO}_6$ (M^{2A} 為 Zn， M^{2B} 為 Sn)，

$\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ (M^{2A} 為 Zn， M^{2B} 為 Ti)，

$\text{La}_2\text{ZnZrO}_6$ (M^{2A} 為 Zn， M^{2B} 為 Zr)，

$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ca， M^{2A} 為 Cu， M^{2B} 為 Sn， $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$)，

$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ca， M^{2A} 為 Cu， M^{2B} 為 Ti， $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$)，

$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ca， M^{2A} 為 Zn， M^{2B} 為 Sn， $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$)，

$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ca， M^{2A} 為 Zn， M^{2B} 為 Ti， $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$)，

$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ca， M^{2A} 為 Ni， M^{2B} 為 Sn， $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$)，

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Cu, M^{2B} 為 Sn, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$),

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Cu, M^{2B} 為 Ti, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$),

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Zn, M^{2B} 為 Sn, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$),

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Zn, M^{2B} 為 Ti, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$),

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Ni, M^{2B} 為 Sn, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$),

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Sr, M^{2A} 為 Cu, M^{2B} 為 Sn, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$),

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Sr, M^{2A} 為 Cu, M^{2B} 為 Ti, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$),

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Sr, M^{2A} 為 Zn, M^{2B} 為 Sn, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$),

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Sr, M^{2A} 為 Zn, M^{2B} 為 Ti, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$),

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Sr, M^{2A} 為 Ni, M^{2B} 為 Sn, $0.01 \leq x/(2-x) \leq 1$)。

M^{1A} 為 La 以外之原子價可為 3 價之金屬元素 (Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd) 之複合金屬氧化物係以該等金屬元素取代 La 者, M^{1A} 為 Eu 之複合金屬氧化物係例如為:

$\text{Eu}_2\text{CuSnO}_6$ (M^{2A} 為 Cu, M^{2B} 為 Sn),

$\text{Eu}_2\text{CuTiO}_6$ (M^{2A} 為 Cu, M^{2B} 為 Ti),
 $\text{Eu}_2\text{NiSnO}_6$ (M^{2A} 為 Ni, M^{2B} 為 Sn),
 $\text{Eu}_2\text{ZnSnO}_6$ (M^{2A} 為 Zn, M^{2B} 為 Sn),
 $\text{Eu}_2\text{ZnTiO}_6$ (M^{2A} 為 Zn, M^{2B} 為 Ti),
 $\text{Eu}_2\text{ZnZrO}_6$ (M^{2A} 為 Zn, M^{2B} 為 Zr),
 $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Cu, M^{2B} 為 Sn),
 $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Cu, M^{2B} 為 Ti),
 $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Zn, M^{2B} 為 Sn),
 $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Zn, M^{2B} 為 Ti),
 $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (M^{1B} 為 Ba, M^{2A} 為 Ni, M^{2B} 為 Sn)。

Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd 係原子價可為 3 價，且離子半徑亦與 La 為相同程度，因此可進行上述之取代，所得之熱電變換材料亦發揮相同之效果。

La 中之 40% 以 Eu 取代的複合金屬氧化物係例如為：

$(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{CuSnO}_6$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{CuTiO}_6$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{NiSnO}_6$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{ZnSnO}_6$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{ZnTiO}_6$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{ZnZrO}_6$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 、 $(\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})_2\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ 。

熱電變換材料之形態例如為粉體、燒結體、薄膜，較佳為燒結體。

熱電變換材料之形態為燒結體時，形狀及尺寸只要為適合作為熱電變換元件即可，形狀係例如為板狀、圓柱狀、角柱狀。

由導電度(σ)及機械強度之觀點來看，熱電變換材料係以細緻者為佳，其相對密度較佳為 60% 以上，更佳為 80% 以上，最佳為 90% 以上。再者，該熱電變換材料在典型上，其形態為配向燒結體、單結晶。

熱電變換材料亦可在使用環境條件下被氧化或還元而有性能降低之虞時，利用不透氣膜塗布其表面。不透氣膜係例如由氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、碳化矽等所構成。不透氣膜係只要在不損及熱電變換材料之功能的範圍內，覆蓋表面或其一部分者即可。

本發明之熱電變換材料可藉由燒結法進行製造，例如可利用燒結金屬或金屬化合物之混合物的方法製造。混合物係利用秤量、混合之方法進行調製，以使金屬或金屬化合物成為預定組成。

熱電變換材料在具體上可利用以下之方法製造：將包含 M^1 之化合物、包含 M^{2A} 之化合物、包含 M^{2B} 之金屬化合物予以秤量、混合，並調製成滿足 $M^1:M^{2A}:M^{2B}$ 之莫耳比為 2:1:1 之條件的混合物，再燒結混合物之方法；以 Y_2CuSnO_6 表示之複合金屬氧化物係使用氧化釔(Y_2O_3)、氧化銅(CuO)、氧化錫(SnO_2)作為金屬化合物，將該等化合物予以秤量、混合，使其滿足 Y:Cu:Sn 之莫耳比為 2:1:1 之條件而獲得混合物，再燒結該混合物之方法。

金屬化合物係含有 M^1 、 M^{2A} 或 M^{2B} 之金屬元素的化合物，例如以高溫分解及/或氧化而形成氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、鹵化物、硫酸鹽、有機酸鹽、或氧化物。

再者，熱電變換材料亦可利用以下之方法製造：將例如包含 M^{1A} 之化合物、包含 M^{2A} 之化合物、包含 M^{2B} 之金屬化合物予以秤量、混合，並調製成滿足 $M^1:M^{2A}:M^{2B}$ 之莫耳比為 2:1:1 之條件的混合物，再燒結混合物；此時， M^1 為 La， M^{2A} 為 Cu， M^{2B} 為 Sn。包含 La 之化合物係例如氧化釷、氫氧化釷、硝酸釷，較佳為氧化釷。包含 Cu 之化合物係例如氧化亞銅、氧化銅、硝酸銅，較佳為氧化銅。包含 Sn 之化合物係例如氧化錫、硝酸錫、氯化錫，較佳為氧化錫。

混合係可利用例如球磨機、V 型混合機、振動研磨機、粉碎機(attritor)、臥式磨機(Dano-Mill)、動態研磨機來進行。此外，混合亦可以乾式、濕式之任一方式進行。從獲得良好之熱電變換材料的觀點來看，混合較佳為以獲得金屬氧化物之均勻混合物之方法進行。

混合物亦可包含接合劑、分散劑、脫模劑之類的添加劑。添加劑亦可在化合物之混合時添加，且亦可添加在混合物、後述之鍛燒品或粉碎品。混合物亦可依需要進行鍛燒。當混合物以高溫分解及/或氧化而形成氧化物、且包含氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、鹵化物、有機酸鹽等時，藉由鍛燒，而將該等變更為氧化物，或從該等去除碳酸氣體、結晶水，並且提升燒結體之組成的均勻性及燒結體之構造的均勻性，或抑制燒結體之變形。關於鍛燒，係可依據混合物之組成來設定適當條件，例如混合物包含碳酸鹽時，係可在溫度：600°C 以上 1200°C 以下、環境氣體：空氣、保持時間：5 至 24 小時之條件下進行鍛燒。混合物亦可予

以粉碎。粉碎係可利用例如球磨機、振動研磨機、粉碎機、臥式研磨機、動態研磨機來進行。此外，混合物亦可予以成形。成形係可在形成板狀、角柱狀、圓柱狀等適合作為熱電變換元件之形狀的條件下進行。成形係可藉由例如單軸衝壓、冷均壓(cold isostatic pressing, CIP)、機械衝壓、熱衝壓、熱均壓(hot isostatic pressing, HIP)來進行。

熱電變換材料較佳為藉由將混合物、鍛燒品或粉碎品予以成形，並將成形體予以燒結之方法來製造，更佳為藉由將混合物予以鍛燒、粉碎後再予以成形，並將成形體予以燒結之方法來製造。

關於燒結，係可在溫度：700℃以上 1700℃以下(較佳為 900℃以上 1500℃以下，更佳為 1000℃以上 1400℃以下)、保持時間：0.5 至 48 小時、環境氣體：空氣、氧、真空或惰性氣體(氮、稀有氣體)之條件下進行。燒結溫度未達 700℃時，難以燒結，且依複合金屬氧化物之組成會有熱電變換材料之導電度(σ)降低之情形。另一方面，燒結溫度超過 1500℃時，依複合金屬氧化物之組成會有產生粒成長異常或熔融且熱電變換材料之性能指數(Z)降低之情形。

燒結體亦可依需要予以粉碎，並將此經粉碎者以燒結。燒結係可在與上述相同之條件下進行。

熱電變換材料亦可藉由將混合物予以鍛燒、粉碎，並利用 HIP 等對所得之粉碎品同時進行成形及燒結的方法來

製造。

在熱電變換材料之製造中，藉由將混合物、鍛燒品、粉碎品之粒子尺寸或成形壓力、燒結溫度、燒結時間等予以變更，即可控制燒結體之相對密度。

關於熱電變換材料，在使用環境條件下有經氧化或還元而使性能降低之虞時，則可使用難以使氣體穿透之不透氣膜來塗覆其表面。不透氣膜係例如由氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、碳化矽所構成。塗布係可藉由例如氣膠沉積(aerosol deposition)、熱噴塗、CVD(化學氣相沉積，Chemical Vapor Deposition)來進行。

熱電變換材料亦可以其他方法來製造。其他製造方法可列舉包含例如共沈澱步驟、水熱步驟、乾涸(dry up)步驟、濺鍍步驟、以 CVD 進行之步驟、溶膠凝膠(Sol-Gel)步驟、FZ(floating zone melting method，浮動區熔法)步驟、或依 TSCG(樣板(template)型單晶成長法)步驟之方法等。

(熱電變換元件)

本發明之熱電變換元件係包含上述熱電變換材料。

上述熱電變換材料通常為 p 型，因此熱電變換元件係包含上述 p 型熱電變換材料及 n 型熱電變換材料。n 型熱電變換材料例如為 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 、 SrTiO_3 (日本特開平 8-186293 號公報、特開平 8-231223 號公報)。熱電變換元件係可製作成日本特開平 5-315657 號公報所揭示之構造。
(實施例)

以下以實施例更詳細說明本發明，但本發明並非限定於此。熱電變換材料之諸特性係利用以下之方法進行測定。

結晶構造

採用 X 射線繞射測定裝置(RINT2500TTR，理學股份有限公司製)，並利用 X 射線粉末繞射法在線源： $\text{CuK}\alpha$ 之條件下測定試樣(鍛燒品、燒結體)之結晶構造。

席貝克係數(α 、 $\mu\text{V/K}$)

將試樣(燒結體)加工成角柱狀而得試驗片。在試驗片之兩端，利用銀塗漿裝設 R 熱電偶及白金線，並在空氣中、室溫至 1073K 之條件下測定試驗片之溫度及熱電勢。再者，使流入空氣之玻璃管接觸試驗片之單面，將試驗片予以冷卻而形成低溫部。以 R 熱電偶測定此時之試驗片兩端之溫度，同時亦測定產生在試驗片之兩端面間的熱電勢(ΔV)。試驗片兩端之溫差(ΔT)係藉由控制空氣之流量而控制在 1 至 10 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。並由 ΔT 與 ΔV 之斜率算出席貝克係數(α)。

導電度(σ 、 S/m)

利用銀塗漿將白金線裝設在與席貝克係數之測定同樣地獲得之試驗片，並利用直流四點探針法在空氣中、室溫至 1073K 之條件下進行測定。

導熱度(κ 、 W/mK)

試樣(燒結體)之導熱度係以雷射閃光測定法(Laser Flash Method)由導熱度測定裝置(TC-7000 型，真空理工股份有限公司製)在測定溫度：室溫之條件下進行測定。

相對密度(%)

試樣(燒結體)之相對密度係利用阿基米德(Archimedes)定律來算出。

(實施例 1)

秤取原料 CuO(高純度化學研究所股份有限公司製) 3.074g、SnO₂(高純度化學研究所股份有限公司製)5.825 g、La₂O₃(高純度化學研究所股份有限公司製)12.593g，並利用濕式球磨機(媒體：氧化鋁製球)加以混合 20 小時。在空氣下、將混合物以 1100℃ 鍛燒 24 小時，並利用濕式球磨機(媒體：氧化鋁製球)進行 20 小時之粉碎，而獲得粉末。藉由單軸衝壓(成形壓力：1000kg/cm²)將粉末予以成形，而獲得圓盤狀成形體。在 100% 氧環境氣體下將成形體以 1100℃ 燒結 24 小時，而獲得燒結體 1。將燒結體 1 之諸物性顯示在第 1 表。將燒結體 1 之 X 射線繞射圖形顯示在第 1 圖。再者，燒結體 1 之相對密度為 95%，在室溫(約 25℃)之導熱度為 5.61W/mK。

(實施例 2)

除了原料採用 CuO(高純度化學研究所股份有限公司製)1.537g、SnO₂(高純度化學研究所股份有限公司製) 2.912g、La₂O₃(高純度化學研究所股份有限公司製) 6.139 g、CaCO₃(商品名：CS3N-A，宇部材料股份有限公司製) 0.097g 以外，與實施例 1 進行相同之操作，而獲得燒結體 2。將燒結體 2 之諸物性顯示在第 1 表。再者，燒結體 2 在室溫(約 25℃)之導熱度為 3.63W/mK。

(實施例 3)

除了原料採用 CuO(高純度化學研究所股份有限公司製)1.537g、SnO₂(高純度化學研究所股份有限公司製)2.912g、La₂O₃(高純度化學研究所股份有限公司製)6.139g、BaCO₃(商品名：LC-1，日本化學工業股份有限公司製)0.191g 以外，與實施例 1 進行相同之操作，而獲得燒結體 3。將燒結體 3 之諸物性顯示在第 1 表。再者，燒結體 3 在室溫(約 25℃)之導熱度為 3.30W/mK。

(實施例 4)

除了原料採用 CuO(高純度化學研究所股份有限公司製)1.537g、SnO₂(高純度化學研究所股份有限公司製)2.912g、La₂O₃(高純度化學研究所股份有限公司製)6.139g、SrCO₃(商品名：SW-K，堺化學股份有限公司製)0.143g 以外，與實施例 1 進行相同之操作，而獲得燒結體 4。將燒結體 4 之諸物性顯示在第 1 表。

(實施例 5)

除了原料採用 CuO(高純度化學研究所股份有限公司製)1.537g、SnO₂(高純度化學研究所股份有限公司製)2.767g、La₂O₃(高純度化學研究所股份有限公司製)6.297g、MgO(和光純藥股份有限公司製)0.039g 以外，與實施例 1 進行相同之操作，而獲得燒結體 5。將燒結體 5 之諸物性顯示在第 1 表。

第 1 表 燒結體之諸物性

		金屬元素比	結晶構造
實施例 1	燒結體 1	La : Cu : Sn = 2 : 1 : 1	鈣鈦礦型
實施例 2	燒結體 2	La : Ca : Cu : Sn = 1.95 : 0.05 : 1 : 1	鈣鈦礦型
實施例 3	燒結體 3	La : Ba : Cu : Sn = 1.95 : 0.05 : 1 : 1	鈣鈦礦型
實施例 4	燒結體 4	La : Sr : Cu : Sn = 1.95 : 0.05 : 1 : 1	鈣鈦礦型
實施例 5	燒結體 5	La : Cu : Sn : Mg = 2 : 1 : 0.95 : 0.05	鈣鈦礦型

第 1 表 燒結體之諸物性(續)

		473K			873K		
		席貝克 係數	導電度	輸出 因數	席貝克 係數	導電度	輸出 因數
		$\mu\text{V/K}$	S/m	W/mK^2	$\mu\text{V/K}$	S/m	W/mK^2
實施例 1	燒結體 1	615	2.3	1.2×10^{-6}	348	1.9×10^1	2.3×10^{-6}
實施例 2	燒結體 2	271	2.2×10^2	1.6×10^{-5}	166	4.6×10^2	1.3×10^{-5}
實施例 3	燒結體 3	240	2.5×10^2	1.4×10^{-5}	171	4.8×10^2	1.4×10^{-5}
實施例 4	燒結體 4	213	4.0×10^2	1.8×10^{-5}	135	6.9×10^2	1.3×10^{-5}
實施例 5	燒結體 5	441	3.8×10^1	7.4×10^{-6}	296	1.2×10^2	1.3×10^{-5}

(產業上之可利用性)

根據本發明，提供一種在高溫空氣中之環境下穩定地顯現輸出因數等熱電變換特性之熱電變換材料。熱電變換材料係適用於期待成為環保型之發電的熱電變換發電。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係呈示實施例 1 中燒結體 1 的 X 射線繞射圖形。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明提供一種在高溫空氣中之實用環境下穩定地呈現輸出因數等熱電變換特性之熱電變換材料。熱電變換材料係包含複合金屬氧化物，該複合金屬氧化物係包含 M^1 、 M^{2A} 及 M^{2B} 作為金屬元素、且 $M^1:M^{2A}:M^{2B}$ 之莫耳比為 2:1:1、結晶構造為鈣鈦礦型者，其中， M^1 係由 La、Y 及鑷系元素所構成之組群中選出之至少 1 個 M^{1A} 、或 M^{1A} 與由鹼土類金屬元素中選出之至少 1 個 M^{1B} 之組合， M^{2A} 係由原子價可為 2 價之金屬元素所構成之組群中選出之至少 1 者， M^{2B} 係由原子價可為 4 價之金屬元素所構成之組群中選出之至少 1 者， M^1 、 M^{2A} 及 M^{2B} 互不相同，且 M^{2A} 及 M^{2B} 亦可包含摻雜元素。

六、英文發明摘要：

Provided is a thermoelectric conversion material showing stable thermoelectric conversion properties, such as output factor, in practical environment of high temperature air. The thermoelectric conversion material contains a composite metal oxide containing M^1 , M^{2A} and M^{2B} as metal elements, wherein the mole ratio of $M^1:M^{2A}:M^{2B}$ is 2:1:1, and the crystallization structure belongs to Perovskite type, wherein M^1 is at least one M^{1A} selected from a group consisted of La, Y and lanthanoids, or a combination of M^{1A} and at least one M^{1B} selected from alkaline earth elements; M^{2A} is at least one selected from a group consisted of metal elements possible to have a valence of 2; M^{2B} is at least one selected from a group consisted of metal elements possible to have a valence of 4; M^1 , M^{2A} and M^{2B} are different from one another; and M^{2A} and M^{2B} may contain doping elements.

十、申請專利範圍：

1. 一種熱電變換材料，係包含複合金屬氧化物之熱電變換材料，該複合金屬氧化物係包含 M^1 、 M^{2A} 及 M^{2B} 作為金屬元素，且 $M^1 : M^{2A} : M^{2B}$ 之莫耳比為 2 : 1 : 1，結晶構造為鈣鈦礦(Perovskite)型者，

其中， M^1 係由 La、Y 及鐳系元素(lanthanoids)所構成之組群中選出之至少 1 個 M^{1A} 、或 M^{1A} 與由鹼土類金屬元素選出之至少 1 個 M^{1B} 之組合，

M^{2A} 係由原子價可為 2 價之金屬元素所構成之組群中選出之至少 1 者，

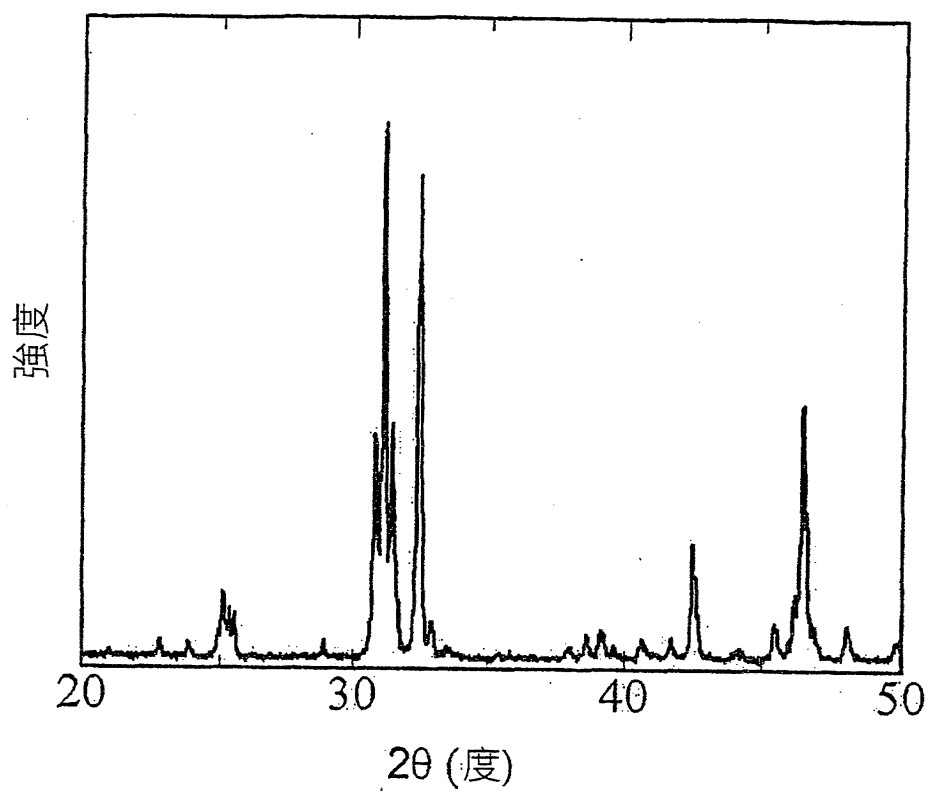
M^{2B} 係由原子價可為 4 價之金屬元素所構成之組群中選出之至少 1 者，

M^1 、 M^{2A} 及 M^{2B} 互不相同，且 M^{2A} 及 M^{2B} 亦可包含摻雜元素。

2. 如申請專利範圍第 1 項之熱電變換材料，其中， M^{1A} 係由 La、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu 及 Gd 所構成之組群中選出之至少一者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之熱電變換材料，其中， M^{1A} 為 La。
4. 如申請專利範圍第 1 項之熱電變換材料，其中， M^{2A} 係由 Cu、Ni、Zn 及 Ag 所構成之組群中選出之至少一者。
5. 如申請專利範圍第 4 項之熱電變換材料，其中， M^{2A} 為 Cu。
6. 如申請專利範圍第 1 項之熱電變換材料，其中， M^{2B} 係

由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Os、Ir、Pt、Au 及 Sn 所構成之組群中選出之至少一者。

7. 如申請專利範圍第 6 項之熱電變換材料，其中， M^{2B} 係由 Sn、Ti 及 Mn 所構成之組群中選出之至少一者。
8. 如申請專利範圍第 1 項之熱電變換材料，其中，該熱電變換材料之形狀為燒結體，相對密度為 60% 以上。
9. 如申請專利範圍第 8 項之熱電變換材料，其中，該熱電變換材料之表面係以不透氣膜所塗覆。
10. 一種熱電變換元件，係包含申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之熱電變換材料者。



第1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：

該代表圖無元件符號及其所代表之意義。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表之化學式。