

(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2004-356476

(P2004-356476A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int. Cl.⁷

H01L 35/22
CO1G 3/00
CO1G 45/00
CO1G 49/00
CO1G 51/00

F I

H01L 35/22
CO1G 3/00
CO1G 45/00
CO1G 49/00
CO1G 51/00

テーマコード(参考)

4G002
4G048

A
A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-154026(P2003-154026)

(22) 出願日 平成15年5月30日(2003.5.30)

(71) 出願人 503360115

独立行政法人 科学技術振興機構
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 301021533

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

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

(72) 発明者 三上 祐史

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

最終頁に続く

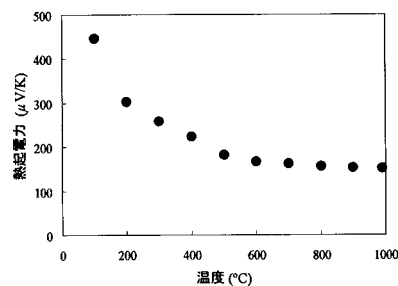
(54) 【発明の名称】 優れた熱電変換性能を有する複合酸化物

(57) 【要約】

【課題】 毒性が少なく存在量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、しかも高い熱電変換効率を有する新規なp型熱電変換材料を提供する。

【解決手段】 一般式： $(Ca_{1-m}A_m)_x(Co_{1-n}M_n)_yO_z$ (式中、Aは、Sr、Ba、Na、Bi、Pb及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Mは、Mn、Fe、Ni及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $2.5 \leq x \leq 3.5$; $1.5 \leq y \leq 2.5$; $5 \leq z \leq 7$; $0 \leq m \leq 1$; $0 \leq n \leq 1$ である) で表される組成を有し、600において $100 \mu V/K$ 以上の熱起電力を有する複合酸化物。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式： $(Ca_{1-m}A_m)_x(Co_{1-n}M_n)_yO_z$ （式中、Aは、Sr、Ba、Na、Bi、Pb及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Mは、Mn、Fe、Ni及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $2.5 < x < 3.5$ ； $1.5 < y < 2.5$ ； $5 < z < 7$ ； $0 < m < 1$ ； $0 < n < 1$ である）で表される組成を有し、600において100 μ V/K以上の熱起電力を有する複合酸化物。

【請求項2】

一般式： $(Ca_{1-m}A_m)_x(Co_{1-n}M_n)_yO_z$ （式中、Aは、Sr、Ba、Na、Bi、Pb及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Mは、Mn、Fe、Ni及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $2.5 < x < 3.5$ ； $1.5 < y < 2.5$ ； $5 < z < 7$ ； $0 < m < 1$ ； $0 < n < 1$ である）で表される組成を有し、600において150 m²/cm以下の電気抵抗率を有する複合酸化物。 10

【請求項3】

一般式： $(Ca_{1-m}A_m)_x(Co_{1-n}M_n)_yO_z$ において、 $0 < m < 1$ ； $0 < n < 1$ である請求項1又は2に記載の複合酸化物。

【請求項4】

単結晶である請求項1～3のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項5】

幅0.5 mm以上、厚さ0.5 mm以上、且つ長さ5 mm以上の針状の単結晶である請求項4に記載の複合酸化物。 20

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の複合酸化物からなるp型熱電変換材料。

【請求項7】

請求項6に記載のp型熱電変換材料を含む熱電発電モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、p型熱電変換材料として優れた性能を有する複合酸化物、該複合酸化物からなるp型熱電変換材料、及び熱電発電モジュールに関する。 30

【0002】

【従来の技術】

我が国では、一次元供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は30%程度しかなく、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ずる熱も、その殆どが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、限りある化石燃料の燃焼などの行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

【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。そのための有効な一つの技術手段として、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ある。この熱電変換とは、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に温度差を発生させることにより、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。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（室温部）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るので、一般的な発電に必要なモータやタービンなどの可動装置は不要である。このため、設備コストも安く、燃焼などによるガスの排出もなく、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。 40

【0004】

このように、熱電発電は今後予測されるエネルギー資源の枯渇という重大な問題に対する 50

解決策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、化学的耐久性など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】

現在、高い熱電変換効率を有する物質としては、金属間化合物が知られている。しかしながら、金属間化合物の熱電変換効率は最大でも10%程度であり、空気中では約300以下の温度でしか利用できない。また、金属間化合物の種類によっては毒性元素や希少元素を構成元素とするものもある。

【0006】

このため、廃熱を利用する熱電変換は未だ実用化されるには至っておらず、毒性が少なく現存量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性などに優れ、高い熱電変換効率を有する材料の開発が期待されている。

10

【0007】

近年、高い熱電変換効率を有する材料として、Ca、Bi、Sr、Naなどを含有するCo系複合酸化物が報告されている(非特許文献1)。しかしながら、これらの複合酸化は化学的安定性から800以下の温度でしか利用できない。そこで、さらに耐熱性、化学的耐久性に優れ、しかも高い熱電変換効率を有する熱電変換材料の開発が必要とされている。

【0008】

【非特許文献1】

Xuら、Applied Physics Letters vol. 80, pp. 3760-3762 (2002)

20

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、毒性が少なく存在量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、しかも高い熱電変換効率を有する新規な熱電変換材料を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、CaとCoを含む特定組成を有し且つ特定構造の複合酸化物、及びこの一部又は全部が他の元素で置換された複合酸化物は、高い熱起電力と良好な電気伝導性を有するものであり、熱電変換材料としての利用に適した高い熱電変換効率を有するものであることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

30

【0011】

即ち、本発明は、下記の複合酸化物、p型熱電変換材料、及び熱電発電モジュールを提供するものである。

1. 一般式： $(Ca_{1-m}A_m)_x(Co_{1-n}M_n)_yO_z$ (式中、Aは、Sr、Ba、Na、Bi、Pb及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Mは、Mn、Fe、Ni及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $2.5 < x < 3.5$; $1.5 < y < 2.5$; $5 < z < 7$; $0 < m < 1$; $0 < n < 1$ である)で表される組成を有し、600において100μV/K以上の熱起電力を有する複合酸化物。

40

2. 一般式： $(Ca_{1-m}A_m)_x(Co_{1-n}M_n)_yO_z$ (式中、Aは、Sr、Ba、Na、Bi、Pb及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Mは、Mn、Fe、Ni及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $2.5 < x < 3.5$; $1.5 < y < 2.5$; $5 < z < 7$; $0 < m < 1$; $0 < n < 1$ である)で表される組成を有し、600において150mcm以下の電気抵抗率を有する複合酸化物。

3. 一般式： $(Ca_{1-m}A_m)_x(Co_{1-n}M_n)_yO_z$ において、 $0 < m < 1$; $0 < n < 1$ である上記項1又は2に記載の複合酸化物。

50

4. 単結晶体である上記項1～3のいずれかに記載の複合酸化物。
 5. 幅0.5mm以上、厚さ0.5mm以上、且つ長さ5mm以上の針状の単結晶体である上記項4に記載の複合酸化物。
 6. 上記項1～5のいずれかに記載の複合酸化物からなるp型熱電変換材料。
 7. 上記項6に記載のp型熱電変換材料を含む熱電発電モジュール。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の複合酸化物は、一般式： $(Ca_{1-m}A_m)_x(Co_{1-n}M_n)_yO_z$ で表される組成を有するものである。

【0013】

上記一般式において、Aは、Sr、Ba、Na、Bi、Pb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は、Mn、Fe、Ni及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。

【0014】

また、式中、x値は、2.5 x 3.5、y値は、1.5 y 2.5、z値は、5 z 7であり、特に、x値は、2.8 x 3.2であることが好ましく、y値は、1.8 x 2.2であることが好ましく、z値は、5.5 x 6.5であることが好ましい。

【0015】

また、上記一般式において、m値は0 m 1であり、n値は0 n 1である。特に、上記一般式においてmが0を上回り、且つnが0を上回る場合、即ち、0 < m 1であり、0 < n 1である場合には、A成分及びM成分が必須の成分となり、これらの成分の種類、量などを適宜調整することによって、m = 0且つn = 0の複合酸化物と比較して、熱起電力を向上させることや、電気抵抗率、熱伝導率等を低下させることができ、有用性の高い熱電変換材料となる。

【0016】

特に、m値は、0 < m 0.3であることが好ましく、n値は、0 < n 0.3であることが好ましい。この様な範囲内であれば、A成分及びM成分を含む場合であっても、結晶構造の安定性が良好である。

【0017】

上記一般式で表される複合酸化物は、正の熱起電力を有するものであり、該複合酸化物からなる材料の両端に温度差を生じさせた場合に、熱起電力により生じる電位が、高温側の方が低温側に比べて低くなるp型熱電変換材料としての特性を示すものである。具体的には、該複合酸化物は、高温において正の熱起電力を示し、例えば600 という高温において100 μV/K以上の熱起電力を生じるものである。また、これを上回る温度においても、温度の上昇と共に熱起電力が低下する傾向を示す場合があるものの、同様に高い熱起電力を生じることができる。

【0018】

更に、該複合酸化物は、良好な電気伝導性を示し、600 において150 m cm以下の低い電気抵抗率であり、通常、これを上回る温度では更に電気抵抗率が低下する傾向となる。

【0019】

本発明の複合酸化物は、例えば、目的とする複合酸化物の元素成分比率と同様の元素成分比率となるように原料物質を混合し、焼成することによって製造することができる。

【0020】

原料物質としては、焼成により酸化物を形成し得るものであれば特に限定されず、元素単体、酸化物、各種化合物（炭酸塩等）等を使用できる。例えば、Ca源としては、カルシウム(Ca)、酸化カルシウム(CaO)、過酸化カルシウム(CaO₂)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、硝酸カルシウム(Ca(NO₃)₂)、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)、塩化カルシウム(CaCl₂)およびその水和物、アルコキシド化合物(ジ

10

20

30

40

50

メトキシカルシウム ($\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、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) 等を使用でき、Co 源としては、コバルト (Co)、酸化コバルト (CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4)、炭酸コバルト (CoCO_3)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$)、塩化コバルト (CoCl_2)、アルコキシド化合物 (ジプロポキシコバルト ($\text{Co}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$) 等) 等を使用できる。その他の元素についても同様に元素単体、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良い。上記した原料物質は、各元素源の物質について、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

10

【0021】

焼成温度及び焼成時間については、目的とする複合酸化物が形成される条件とすれば良く、特に限定されないが、例えば、950～1200 程度の温度範囲において、20時間～40時間程度焼成すれば良い。尚、原料物質として炭酸塩や有機化合物等を用いる場合には、焼成する前に予め仮焼きして原料物質を分解させた後、焼成して目的の複合酸化物を形成することが好ましい。例えば、原料物質として炭酸塩を用いる場合には、600～800 程度で10時間程度仮焼きした後、上記した条件で焼成すれば良い。

【0022】

焼成手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。焼成雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、原料物質が十分な量の酸素を含む場合には、例えば、不活性雰囲気中で焼成することも可能である。

20

【0023】

生成する複合酸化物中の酸素量は、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。

【0024】

以上の方法で得られる複合酸化物は、通常、多結晶体であるが、例えば、目的とする複合酸化物の元素成分比率と同様の元素成分比率となるように原料物質を混合し、加熱して溶融させた後、徐々に冷却する方法によれば、単結晶体を製造することができる。

【0025】

原料物質としては、原料混合物を加熱した際に均一な溶融物を形成し得るものであれば特に限定されず、元素単体、酸化物、各種化合物 (炭酸塩等) 等を使用できる。これらの原料物質としては、例えば、上記した焼成法と同様の原料物質を用いることができる。

30

【0026】

具体的な方法としては、溶融した原料混合物が均一な溶液状態となる条件で加熱した後、冷却すればよい。加熱時間については特に限定はなく、均一な溶液状態となるまで加熱すればよい。

【0027】

加熱手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。溶融時の雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、原料物質が十分な量の酸素を含む場合には、例えば、不活性雰囲気中で溶融することも可能である。

40

【0028】

冷却方法についても特に限定的ではなく、溶液状態の原料の全体を冷却しても良いが、均一な冷却が難しい場合には、例えば、冷却した白金線を浸漬して、その周囲に単結晶を析出させる方法等、部分的に冷却する方法を採用すればよい。

【0029】

冷却速度については、特に限定的ではないが、例えば、毎時50 程度以下の冷却速度とすればよい。

【0030】

また、原料混合物を直接溶融することに代えて、原料混合物に、溶融物の融点調整などを

50

目的として、その他の成分を添加し、この混合物を加熱して溶融させても良い。このような複合酸化物の金属源となる物質以外の添加成分（フラックス成分）を加えて溶融させる方法は、いわゆる“フラックス法”と称される方法である。この方法によれば、原料混合物に含まれるフラックス成分の一部が加熱により溶融し、その化学変化、溶解作用などによって、原料物質全体が溶液状態となり、原料混合物を直接溶融させる方法と比べて低い温度で溶融物を得ることができる。そして、溶液状態の原料物質の冷却速度を適度に制御して冷却することによって、冷却に伴う過飽和状態を用いて目的とする単結晶を成長させることができる。この冷却過程においては、原料物質が溶融して形成された溶液と相平衡にある固相組成のCa、Co、A、及びMを含む複合酸化物の単結晶が成長する。よって、互いに平衡状態にある融液相と固相（単結晶）の組成の関係に基づいて、目的とする複合酸化物単結晶の組成に対応するCa源となる物質、Co源となる物質、A成分の供給源となる物質及びM成分の供給源となる物質の割合を決めることができる。

10

【0031】

その際、原料中に含まれるフラックス成分は融液成分として残り、成長する単結晶の構成成分には含まれない。

【0032】

このようなフラックス成分としては、原料物質と比べて低融点であり、形成される融液中に原料物質を十分に溶解することができ、しかも目的とする複合酸化物の特性を阻害しない物質から適宜選択して用いればよい。例えば、アルカリ金属化合物、ホウ素含有化合物などを好適に用いることができる。

20

【0033】

アルカリ金属化合物の具体例としては、塩化リチウム（LiCl）、塩化ナトリウム（NaCl）、塩化カリウム（KCl）などのアルカリ金属塩化物、これらの水和物；炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）、炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）などのアルカリ金属炭酸塩などを挙げることができる。ホウ素含有化合物の具体例としては、ホウ酸（ B_2O_3 ）などを挙げることができる。これらの任意の添加成分についても、それぞれを単独あるいは二種以上混合して用いることができる。

【0034】

これらのフラックス成分の量については特に限定的ではなく、形成される融液中への原料物質の溶解度を考慮して、できるだけ高濃度の原料物質を含む溶液が形成されるように、実際の加熱温度に応じて使用量を決めればよい。

30

【0035】

原料混合物を溶融させる方法については特に限定的ではなく、溶融した原料混合物が均一な溶液状態となる条件で加熱すれば良い。実際の加熱温度は、使用するフラックス成分の種類などによって異なるが、例えば、800～1000程度の温度範囲において、20時間～40時間程度加熱して溶融させれば良い。

【0036】

加熱手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。溶融時の雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、例えば、不活性雰囲気中で溶融することも可能である。

40

【0037】

冷却速度については、特に限定的ではなく、冷却速度を遅くするほど単結晶を大型化することが可能であり、例えば、毎時50程度以下の速度で冷却すればよい。

【0038】

形成される複合酸化物単結晶の大きさ、収率などは、原料物質の種類と組成比、溶融成分の組成、冷却速度などによって変わり得るが、例えば毎時50程度以下の冷却速度で試料が固化するまで冷却する場合には、幅0.5mm程度以上、厚さ0.5mm程度以上、長5mm程度以上の針状の形状を有する単結晶を得ることができる。

【0039】

次いで、冷却により形成された固化物から、目的とする複合酸化物単結晶以外の成分を除

50

去することによって、目的とする複合酸化物の単結晶を得ることができる。

【0040】

目的物以外の成分を除去する方法としては、複合酸化物単結晶に付着している水溶性の成分、例えば、塩化物などについては、蒸留水による洗浄と濾過を繰り返して行い、さらに必要に応じてエタノール洗浄などを併用することによって、目的生成物から除去することができる。また、非水溶性の残留物は、通常複合酸化物単結晶に比べて十分に大きい顆粒状あるいは十分に小さい粉体状となって存在するので、例えば篩などを用いる分離手法により、目的とする複合酸化物単結晶から除去することができる。

【0041】

本発明の複合酸化物の中で、後述する実施例1で得られた複合酸化物のX線回折図を図1 (a)に示し、実施例190で得られた複合酸化物のX線回折図を図1 (b)に示す。実施例1の複合酸化物及び実施例190の複合酸化物は、いずれも、組成式： $Ca_3Co_2O_6$ で表されるものであり、実施例1の複合酸化物は多結晶体、実施例190の複合酸化物は単結晶体である。これらのX線回折パターンから、不純物の存在が多少観察されるものの、いずれも、公知の $Ca_3Co_2O_6$ と同様の結晶構造を有することが認められる。

10

【0042】

また、上記一般式において、A成分及びM成分を含む複合酸化物の例として、実施例17で得られた複合酸化物のX線回折図を図2 (a)に示し、実施例206で得られた複合酸化物のX線回折図を図2 (b)に示す。これらの複合酸化物は、いずれも、 $Sr_3CoMnO_{6.3}$ で表される組成を有するものであり、実施例17の複合酸化物は多結晶体、実施例206の複合酸化物は単結晶体である。これらのX線回折パターンからも、不純物の存在が多少観察されるものの、いずれも公知の $Ca_3Co_2O_6$ とほぼ同様の結晶構造を有することが認められる。

20

【0043】

本発明複合酸化物の中で、 $m = 0$ 且つ $n = 0$ の複合酸化物、即ち、A成分及びM成分を含まないCa、Co及びOからなる複合酸化物について、その結晶構造を図3に模式的に示す。これからわかるように、該複合酸化物は、Caが一次元的に連なった部分、即ちCaの一次元鎖と、Oが頂点部分を占め中心部にCoが位置する八面体と六面体の結晶格子が一次元的に連なった部分、即ち、即ち、CoとOからなる一次元鎖とが、同じ方向に配列して構成された一次元的な結晶構造を有するものと考えられる。

30

【0044】

また、本発明複合酸化物の中で、A成分及びM成分を含む複合酸化物の結晶構造を図4に模式的に示す。これからわかるように、該複合酸化物は、 $m = 0$ 且つ $n = 0$ の複合酸化物と同様に、Caの一次元鎖と、CoとOからなる一次元鎖とが同方向に配列して構成された一次元的な結晶構造を有し、Caサイトの一部、及びCoサイトの一部がそれぞれA成分及びM成分によって置換されたものと考えられる。

【0045】

上記した本発明の複合酸化物は、多結晶体及び単結晶体のいずれについても、正のゼーベック係数を有し、600において $100 \mu V / K$ 以上の熱起電力を示し、且つ $150 mcm$ 以下の低い電気抵抗率を有するものであり、p型熱電材料として優れた熱電変換性能を発揮できる。更に、該複合酸化物は、耐熱性、化学的耐久性等が良好であって、毒性の少ない元素により構成されており、熱電変換材料として実用性の高いものである。

40

【0046】

特に、該複合酸化物の単結晶体は、その針状形状の長手方向、即ち、図3及び図4に記載した結晶構造におけるc軸方向について非常に低い電気抵抗率を示すものとなり、p型熱電変換材料として特に優れた熱電変換性能を発揮できる。

【0047】

本発明の複合酸化物は、上記した特性を利用して、空気中において高温で用いるp型熱電変換材料として有効に利用することができる。

【0048】

50

本発明の複合酸化物からなる熱電変換材料を p 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 5 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 p 型熱電変換材料として使用される。

【0049】

【発明の効果】

以上の通り、本発明の複合酸化物は、正の熱起電力と低い電気抵抗率を有し、更に、耐熱性、化学的耐久性などにも優れた多結晶体又は単結晶体である。

【0050】

該複合酸化物は、この様な特性を利用して、従来の金属間化合物では不可能であった、高温空气中で用いる p 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 p 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となる。

【0051】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0052】

実施例 1

Ca 源として炭酸カルシウム (CaCO_3)、及び Co 源として酸化コバルト (Co_3O_4) を用い、Ca : Co (元素比) = 3.0 : 2.0 となる様に原料物質を十分に混合した後、アルミナ坩堝に入れ、電気炉を用いて空气中 800 で 20 時間仮焼きして、炭酸塩を分解した。この仮焼物を粉碎し、加圧成形後、空气中 1000 で 40 時間焼成して複合酸化物を合成した。

【0053】

得られた複合酸化物は、組成式： $\text{Ca}_{3.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_{6.0}$ で表されるものであった。

【0054】

得られた複合酸化物の 100 から 800 における熱起電力 (S) の温度依存性を表すグラフを図 6 に示す。図 6 から、この複合酸化物が、600 以上の温度において正の熱起電力を有するものであり、高温側が低電位となる p 型熱電変換材料であることが確認できた。

【0055】

なお、すべての他の実施例においても、熱起電力は、600 において、 $100 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上という高い熱起電力を示し、実施例 1 と同様の傾向が示された。

【0056】

また、該複合酸化物について、電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図 7 に示す。図 7 から、該複合酸化物の電気抵抗率は、600 及びそれ以上の温度において、 $150 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ 以下という低い値であることがわかる。

【0057】

実施例 2 ~ 9

下記表 1 に示す Ca : Co の元素比となる様に原料物質を混合して、実施例 1 と同様にして、複合酸化物を合成した。

【0058】

得られた複合酸化物は、不純物の存在が多少観察されるものの、公知の $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ とほぼ同様の結晶構造を有するものであり、下記表 1 に示す通り、組成式： $\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ において、x が 2.5 ~ 3.5、y が 1.5 ~ 2.5、z が 5 ~ 7 の範囲内のものであった。

【0059】

下記表 1 に、得られた複合酸化物における各元素の元素比、600 における熱起電力、

10

20

30

40

50

及び 600 における電気抵抗率を示す。

【0060】

【表1】

実施例	Ca:Co:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
1	3.0:2.0:6.0	130	130
2	2.5:1.5:6.1	125	131
3	2.5:2:5.9	132	125
4	2.5:2.5:6.3	140	115
5	3:1.5:5.8	133	130
6	3:2.5:6.1	128	131
7	3.5:1.5:6.2	136	142
8	3.5:2:5.9	132	136
9	3.5:2.5:5.9	140	141

10

20

【0061】

実施例 10 ~ 189

下記表 2 ~ 10 に示す Ca : A : Co : M の元素比となる様に原料物質を混合し、実施例 1 と同様にして、複合酸化物を合成した。

【0062】

原料物質としては、実施例 1 で用いた原料以外に、Sr 源として炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、Ba 源として炭酸バリウム (BaCO_3)、Na 源として炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、Bi 源として酸化ビスマス (Bi_2O_3)、Pb 源として酸化鉛 (Pb_3O_4)、Mn 源として酸化マンガン (Mn_2O_3)、Fe 源として酸化鉄 (Fe_2O_3)、Ni 源として酸化ニッケル (NiO)、及び Cu 源として酸化銅 (CuO) を用いた。

30

【0063】

焼成温度については、目的とする複合酸化物に応じて、900 ~ 1200 の範囲で設定した。

【0064】

得られた複合酸化物は、不純物の存在が多少観察されるものの、公知の $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ とほぼ同様の結晶構造を有するものであり、下記表 2 ~ 10 に示す組成を有するものであった。

40

【0065】

下記表 2 ~ 10 に、得られた複合酸化物における各元素の元素比、600 における熱起電力、及び 600 における電気抵抗率を示す。

【0066】

【表2】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
10	Sr	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	140	23
11	Sr	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	143	25
12	Sr	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	150	27
13	Sr	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	147	31
14	Sr	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	148	22
15	Sr	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	146	25
16	Sr	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	144	33
17	Sr	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	145	28
18	Sr	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	143	28
19	Sr	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	160	48
20	Sr	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	167	49
21	Sr	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	158	47
22	Sr	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	155	39
23	Sr	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	156	42
24	Sr	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	159	46
25	Sr	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	158	44
26	Sr	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	154	43
27	Sr	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	157	42
28	Sr	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	170	23
29	Sr	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	175	35
30	Sr	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	174	28

10

20

30

【 0 0 6 7 】

【 表 3 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
31	Sr	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	171	32
32	Sr	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	180	49
33	Sr	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	166	44
34	Sr	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	167	42
35	Sr	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	158	30
36	Sr	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	156	33
37	Sr	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	120	21
38	Sr	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	118	18
39	Sr	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	116	15
40	Sr	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	115	18
41	Sr	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	108	19
42	Sr	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	111	22
43	Sr	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	115	13
44	Sr	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	117	15
45	Sr	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	113	21
46	Ba	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	190	48
47	Ba	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	188	45
48	Ba	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	182	43
49	Ba	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	188	44
50	Ba	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	175	39

10

20

30

【 0 0 6 8 】

【 表 4 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
51	Ba	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	172	35
52	Ba	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	177	38
53	Ba	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	181	43
54	Ba	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	182	45
55	Ba	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	160	25
56	Ba	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	161	28
57	Ba	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	162	32
58	Ba	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	166	33
59	Ba	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	158	25
60	Ba	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	159	28
61	Ba	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	159	42
62	Ba	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	166	31
63	Ba	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	168	33
64	Ba	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	155	32
65	Ba	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	154	31
66	Ba	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	157	33
67	Ba	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	158	38
68	Ba	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	155	33
69	Ba	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	154	37
70	Ba	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	161	40

10

20

30

【 0 0 6 9 】

【 表 5 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V}/\text{K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
71	Ba	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	166	41
72	Ba	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	167	44
73	Ba	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	108	18
74	Ba	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	105	9
75	Ba	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	106	12
76	Ba	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	107	15
77	Ba	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	101	10
78	Ba	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	103	12
79	Ba	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	106	13
80	Ba	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	109	12
81	Ba	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	102	11
82	Na	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	165	44
83	Na	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	158	43
84	Na	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	155	49
85	Na	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	148	35
86	Na	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	152	42
87	Na	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	155	32
88	Na	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	156	38
89	Na	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	155	33
90	Na	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	154	32

10

20

30

【 0 0 7 0 】

【 表 6 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
91	Na	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	155	31
92	Na	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	157	33
93	Na	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	155	39
94	Na	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	154	41
95	Na	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	155	43
96	Na	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	154	41
97	Na	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	160	41
98	Na	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	166	35
99	Na	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	170	45
100	Na	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	140	32
101	Na	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	144	33
102	Na	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	148	36
103	Na	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	144	32
104	Na	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	145	32
105	Na	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	148	33
106	Na	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	149	42
107	Na	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	151	35
108	Na	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	152	38
109	Na	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	105	18
110	Na	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	107	15

10

20

30

【 0 0 7 1 】

【 表 7 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
111	Na	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	106	12
112	Na	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	102	8
113	Na	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	115	18
114	Na	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	121	19
115	Na	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	106	7
116	Na	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	105	21
117	Na	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	106	18
118	Bi	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	130	8
119	Bi	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	131	7
120	Bi	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	135	6
121	Bi	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	152	9
122	Bi	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	155	7
123	Bi	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	160	10
124	Bi	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	155	12
125	Bi	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	161	15
126	Bi	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	130	8
127	Bi	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	135	6
128	Bi	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	128	5
129	Bi	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	132	4
130	Bi	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	133	7

10

20

30

【 0 0 7 2 】

【 表 8 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
131	Bi	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	138	6
132	Bi	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	135	10
133	Bi	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	133	9
134	Bi	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	141	7
135	Bi	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	151	6
136	Bi	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	160	10
137	Bi	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	162	15
138	Bi	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	166	17
139	Bi	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	158	10
140	Bi	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	155	12
141	Bi	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	158	8
142	Bi	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	160	7
143	Bi	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	171	15
144	Bi	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	160	8
145	Bi	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	110	4
146	Bi	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	121	3
147	Bi	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	115	2
148	Bi	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	118	5
149	Bi	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	117	6
150	Bi	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	108	2

10

20

30

【 0 0 7 3 】

【 表 9 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
151	Bi	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	106	5
152	Bi	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	106	3
153	Bi	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	108	4
154	Pb	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	160	12
155	Pb	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	165	13
156	Pb	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	166	18
157	Pb	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	166	19
158	Pb	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	165	21
159	Pb	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	166	23
160	Pb	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	158	18
161	Pb	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	155	12
162	Pb	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	148	8
163	Pb	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	135	21
164	Pb	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	133	18
165	Pb	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	137	19
166	Pb	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	165	12
167	Pb	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	158	13
168	Pb	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	155	12
169	Pb	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	168	18
170	Pb	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	162	17

10

20

30

【 0 0 7 4 】

【 表 1 0 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
171	Pb	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	166	15
172	Pb	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	170	23
173	Pb	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	175	25
174	Pb	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	177	23
175	Pb	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	169	18
176	Pb	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	166	18
177	Pb	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	172	17
178	Pb	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	177	18
179	Pb	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	168	18
180	Pb	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	166	17
181	Pb	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	130	25
182	Pb	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	133	27
183	Pb	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	132	22
184	Pb	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	135	21
185	Pb	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	118	18
186	Pb	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	132	25
187	Pb	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	133	28
188	Pb	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	138	27
189	Pb	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	140	33

10

20

30

40

50

【0075】

実施例190

Ca源として炭酸カルシウム(CaCO_3)、及びCo源として酸化コバルト(Co_3O_4)を用い、Ca:Co(元素比)=3.0:2.0となる様に原料物質を十分に混合した後、炭酸カリウム(K_2CO_3)を、Ca:K(元素比)=1:4.0となるように添加し、アルミナ坩堝に入れ、電気炉を用いて空气中で950、20時間加熱保持して熔融させた。

【0076】

次いで、毎時5 の速度で室温まで徐々に冷却し、室温で固化物を取り出した。得られた固化物に対して、蒸留水による洗浄及び濾過を3回繰り返した後、最終的にエタノールによる洗浄と濾過を行うことによって、組成式: $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ で表される複合酸化物単結晶を得た。

【0077】

得られた複合酸化物単結晶のX線回折図は、図1(b)に示す通りであり、公知物質である $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の粉末X線回折図と酷似しており、得られた結晶が $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

であることが容易に類推された。

【0078】

また、得られた単結晶体の形状を図8の光学写真に示す。図8から明らかなように得られた単結晶は針状形状であり、図3に示すように結晶構造が一次元的な構造であることから、c軸方向に良く成長した単結晶であることが分かる。

【0079】

得られた複合酸化物単結晶の100～800における熱起電力(S)の温度依存性を表すグラフを図9に示す。図9から、この複合酸化物が、600以上の温度において正の熱起電力を有するものであり、高温側が低電位となるp型熱電変換材料であることが確認できた。

【0080】

また、該複合酸化物単結晶について、電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図10に示す。図10から、該複合酸化物の電気抵抗率は、600以上の温度範囲において、150mΩcm以下という低い値であることがわかる。

【0081】

実施例191～198

下記表11に示すCa:Coの元素比となる様に原料物質を混合して、実施例190と同様にして、複合酸化物単結晶を合成した。

【0082】

得られた複合酸化物単結晶は、既知のCa₃Co₂O₆とほぼ同様の結晶構造を有するものであり、下記表11に示す通り、組成式：Ca_xCo_yO_zにおいて、xが2.5～3.5、yが1.5～2.5、zが5～7の範囲内のものであった。

【0083】

下記表11に、得られた複合酸化物における各元素の元素比、600における熱起電力、及び600における電気抵抗率を示す。

【0084】

【表11】

実施例	Ca:Co:O	熱起電力 (μV/K) 600°C	電気抵抗率 (mΩcm) 600°C
190	3.0:2.0:6.0	130	45
191	2.5:1.5:6.1	125	43
192	2.5:2:5.9	132	42
193	2.5:2.5:6.3	140	39
194	3:1.5:5.8	133	45
195	3:2.5:6.1	128	29
196	3.5:1.5:6.2	136	25
197	3.5:2:5.9	132	22
198	3.5:2.5:5.9	140	33

【0085】

実施例199～378

下記表12～20に示すCa:A:Co:Mの元素比となる様に原料物質を混合し、実施

例 190 と同様にして複合酸化物単結晶を合成した。

【0086】

原料物質としては、実施例 190 で用いた原料以外に、Sr 源として炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、Ba 源として炭酸バリウム (BaCO_3)、Na 源として炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、Bi 源として酸化ビスマス (Bi_2O_3)、Pb 源として酸化鉛 (Pb_3O_4)、Mn 源として酸化マンガン (Mn_2O_3)、Fe 源として酸化鉄 (Fe_2O_3)、Ni 源として酸化ニッケル (NiO)、及び Cu 源として酸化銅 (CuO) を用いた。

【0087】

溶融温度については、目的とする複合酸化物に応じて、900 ~ 1200 の範囲で設定した。 10

【0088】

得られた複合酸化物は、既知の $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ とほぼ同様の結晶構造を有する単結晶体であり、下記表 12 ~ 20 に示す組成を有するものであった。

【0089】

下記表 12 ~ 20 に、得られた複合酸化物における各元素の元素比、600 における熱起電力、及び 600 における電気抵抗率を示す。

【0090】

【表 12】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
199	Sr	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	140	2
200	Sr	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	143	1
201	Sr	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	150	2
202	Sr	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	147	3
203	Sr	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	148	4
204	Sr	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	146	2
205	Sr	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	144	4
206	Sr	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	145	4
207	Sr	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	143	5
208	Sr	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	160	3
209	Sr	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	167	9
210	Sr	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	158	5
211	Sr	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	155	2
212	Sr	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	156	2
213	Sr	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	159	6
214	Sr	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	158	4
215	Sr	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	154	3
216	Sr	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	157	6
217	Sr	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	170	1
218	Sr	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	175	2
219	Sr	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	174	3
220	Sr	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	171	2

10

20

30

40

【 0 0 9 1 】

【 表 1 3 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
221	Sr	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	180	2
222	Sr	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	166	2
223	Sr	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	167	3
224	Sr	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	158	4
225	Sr	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	156	2
226	Sr	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	120	3
227	Sr	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	118	4
228	Sr	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	116	3
229	Sr	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	115	4
230	Sr	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	108	6
231	Sr	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	111	4
232	Sr	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	115	5
233	Sr	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	117	7
234	Sr	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	113	2
235	Ba	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	190	18
236	Ba	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	188	15
237	Ba	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	182	13
238	Ba	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	188	14
239	Ba	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	175	21
240	Ba	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	172	16

10

20

30

【 0 0 9 2 】

【 表 1 4 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
241	Ba	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	177	13
242	Ba	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	181	13
243	Ba	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	182	12
244	Ba	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	160	11
245	Ba	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	161	16
246	Ba	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	162	12
247	Ba	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	166	11
248	Ba	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	158	5
249	Ba	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	159	8
250	Ba	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	159	22
251	Ba	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	166	11
252	Ba	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	168	13
253	Ba	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	155	12
254	Ba	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	154	11
255	Ba	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	157	13
256	Ba	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	158	18
257	Ba	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	155	13
258	Ba	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	154	17
259	Ba	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	161	19
260	Ba	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	166	22

10

20

30

【 0 0 9 3 】

【 表 1 5 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
261	Ba	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	167	21
262	Ba	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	108	9
263	Ba	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	105	6
264	Ba	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	106	5
265	Ba	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	107	3
266	Ba	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	101	1
267	Ba	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	103	2
268	Ba	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	106	4
269	Ba	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	109	1
270	Ba	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	102	1
271	Na	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	165	12
272	Na	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	158	23
273	Na	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	155	25
274	Na	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	148	16
275	Na	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	152	18
276	Na	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	155	13
277	Na	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	156	19
278	Na	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	155	17
279	Na	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	154	12
280	Na	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	155	11

10

20

30

【 0 0 9 4 】

【 表 1 6 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
281	Na	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	157	13
282	Na	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	155	17
283	Na	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	154	21
284	Na	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	155	22
285	Na	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	154	22
286	Na	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	160	20
287	Na	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	166	15
288	Na	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	170	25
289	Na	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	140	22
290	Na	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	144	13
291	Na	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	148	15
292	Na	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	144	16
293	Na	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	145	18
294	Na	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	148	8
295	Na	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	149	15
296	Na	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	151	7
297	Na	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	152	18
298	Na	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	105	9
299	Na	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	107	6
300	Na	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	106	6

10

20

30

【 0 0 9 5 】

【 表 1 7 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
301	Na	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	102	3
302	Na	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	115	5
303	Na	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	121	6
304	Na	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	106	1
305	Na	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	105	8
306	Na	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	106	9
307	Bi	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	130	2
308	Bi	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	131	3
309	Bi	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	135	4
310	Bi	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	152	3
311	Bi	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	155	2
312	Bi	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	160	1
313	Bi	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	155	2
314	Bi	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	161	3
315	Bi	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	130	1
316	Bi	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	135	3
317	Bi	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	128	4
318	Bi	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	132	3
319	Bi	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	133	2
320	Bi	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	138	2

10

20

30

【 0 0 9 6 】

【 表 1 8 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
321	Bi	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	135	3
322	Bi	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	133	4
323	Bi	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	141	5
324	Bi	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	151	4
325	Bi	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	160	2
326	Bi	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	162	2
327	Bi	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	166	3
328	Bi	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	158	1
329	Bi	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	155	2
330	Bi	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	158	4
331	Bi	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	160	5
332	Bi	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	171	6
333	Bi	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	160	2
334	Bi	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	110	4
335	Bi	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	121	3
336	Bi	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	115	5
337	Bi	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	118	6
338	Bi	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	117	7
339	Bi	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	108	2
340	Bi	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	106	2

10

20

30

【 0 0 9 7 】

【 表 1 9 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
341	Bi	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	106	3
342	Bi	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	108	4
343	Pb	Mn	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	160	2
344	Pb	Mn	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	165	5
345	Pb	Mn	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	166	3
346	Pb	Mn	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	166	2
347	Pb	Mn	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	165	2
348	Pb	Mn	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	166	2
349	Pb	Mn	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	158	2
350	Pb	Mn	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	155	1
351	Pb	Mn	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	148	6
352	Pb	Fe	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	135	3
353	Pb	Fe	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	133	2
354	Pb	Fe	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	137	2
355	Pb	Fe	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	165	7
356	Pb	Fe	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	158	3
357	Pb	Fe	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	155	5
358	Pb	Fe	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	168	7
359	Pb	Fe	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	162	8
360	Pb	Fe	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	166	3

10

20

30

【 0 0 9 8 】

【 表 2 0 】

実施例	A	M	Ca:A:Co:M:O	熱起電力 ($\mu\text{V/K}$) 600°C	電気抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$) 600°C
361	Pb	Ni	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	170	2
362	Pb	Ni	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	175	2
363	Pb	Ni	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	177	2
364	Pb	Ni	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	169	1
365	Pb	Ni	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	166	2
366	Pb	Ni	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	172	1
367	Pb	Ni	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	177	2
368	Pb	Ni	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	168	2
369	Pb	Ni	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	166	1
370	Pb	Cu	2.99:0.01:1.99:0.01:6.0	130	2
371	Pb	Cu	2.99:0.01:1.0:1.0:6.1	133	2
372	Pb	Cu	2.99:0.01:0.0:2.0:5.9	132	2
373	Pb	Cu	1.5:1.5:1.99:0.01:6.2	135	2
374	Pb	Cu	1.5:1.5:1.0:1.0:6.1	118	1
375	Pb	Cu	1.5:1.5:0.0:2.0:5.8	132	2
376	Pb	Cu	0.0:3.0:1.99:0.01:6.1	133	3
377	Pb	Cu	0.0:3.0:1.0:1.0:6.3	138	2
378	Pb	Cu	0.0:3.0:0.0:2.0:5.8	140	3

10

20

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた複合酸化物の X 線回折図 (a) と実施例 190 で得られた複合酸化物単結晶の X 線回折図 (b) 。

【図 2】実施例 17 で得られた複合酸化物の X 線回折図 (a) と実施例 206 で得られた複合酸化物単結晶の X 線回折図 (b) 。

【図 3】Ca, Co 及び O からなる複合酸化物の結晶構造を模式的に示す図面。

40

【図 4】A 成分及び M 成分を含む複合酸化物の結晶構造を模式的に示す図面。

【図 5】本発明の複合酸化物を熱電変換材料として用いた熱電変換モジュールを模式的に示す図面。

【図 6】実施例 1 で得られた複合酸化物の熱起電力の温度依存性を示すグラフ。

【図 7】実施例 1 で得られた複合酸化物の電気抵抗率の温度依存性を示すグラフ。

【図 8】実施例 190 で得られた複合酸化物単結晶の形状を示す図面代用写真。

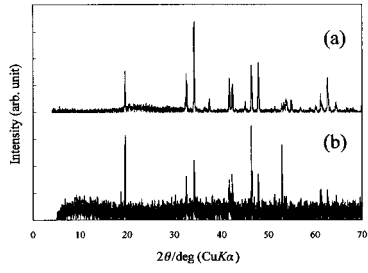
【図 9】実施例 190 で得られた複合酸化物単結晶の熱起電力の温度依存性を示すグラフ

。

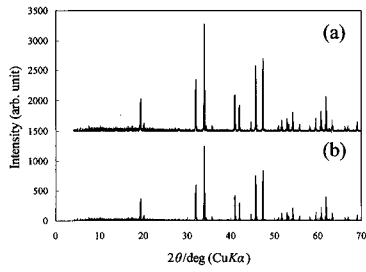
【図 10】実施例 190 で得られた複合酸化物単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示すグラフ。

50

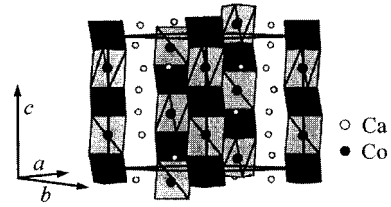
【 図 1 】



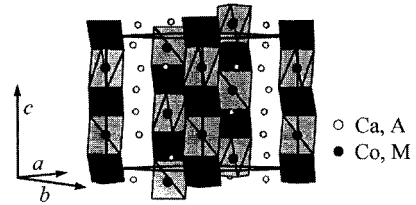
【 図 2 】



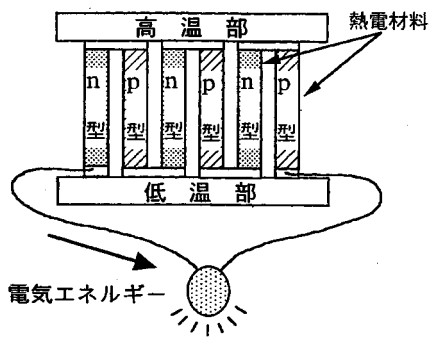
【 図 3 】



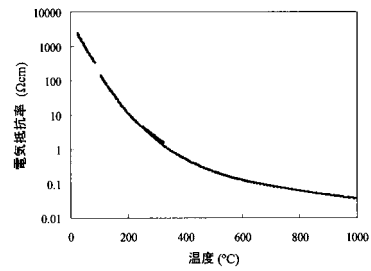
【 図 4 】



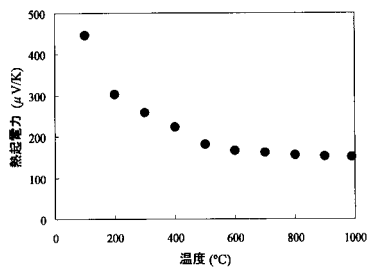
【 図 5 】



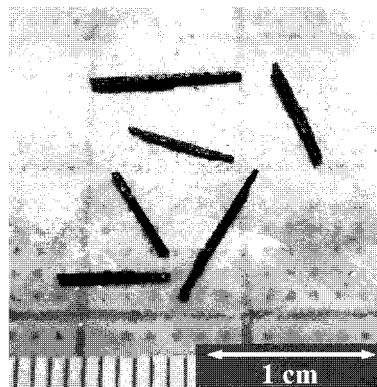
【 図 7 】



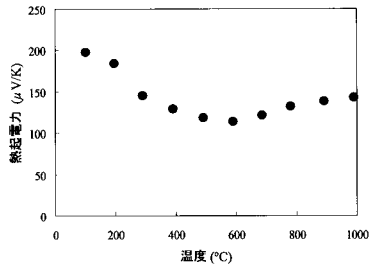
【 図 6 】



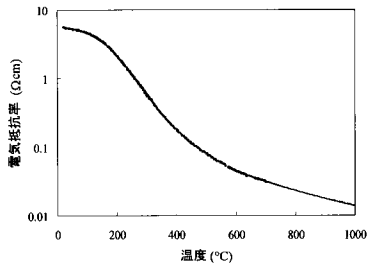
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 G 53/00	C 0 1 G 53/00	A
H 0 1 L 35/34	H 0 1 L 35/34	
H 0 2 N 11/00	H 0 2 N 11/00	A

(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

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA08 AB01 AE05

4G048 AA03 AA04 AA05 AB01 AC08 AD03 AE05