



国家知识产权局

116011

大连市西岗区黄河路 263 号
大连东方专利代理有限责任公司 张玉莹(0411-83632520),李馨
(0411-83632520)

发文日:

2020 年 09 月 26 日



申请号或专利号: 202011027037.5

发文序号: 2020092600393760

专 利 申 请 受 理 通 知 书

根据专利法第 28 条及其实施细则第 38 条、第 39 条的规定,申请人提出的专利申请已由国家知识产权局受理。现将确定的申请号、申请日、申请人和发明创造名称通知如下:

申请号: 202011027037.5

申请日: 2020 年 09 月 25 日

申请人: 中国科学院大连化学物理研究所

发明创造名称: 一种高性能 BiTe 基复合热电材料及其制备方法

经核实,国家知识产权局确认收到文件如下:

发明专利请求书 每份页数:4 页 文件份数:1 份

说明书摘要 每份页数:1 页 文件份数:1 份

说明书 每份页数:7 页 文件份数:1 份

实质审查请求书 每份页数:1 页 文件份数:1 份

其他证明文件 每份页数:6 页 文件份数:1 份

说明书附图 每份页数:3 页 文件份数:1 份

权利要求书 每份页数:2 页 文件份数:1 份 权利要求项数: 8 项

提示:

1. 申请人收到专利申请受理通知书之后,认为其记载的内容与申请人所提交的相应内容不一致时,可以向国家知识产权局请求更正。
2. 申请人收到专利申请受理通知书之后,再向国家知识产权局办理各种手续时,均应当准确、清晰地写明申请号。
3. 国家知识产权局收到向外国申请专利保密审查请求书后,依据专利法实施细则第 9 条予以审查。

审 查 员: 自动受理

审查部门: 专利局初审及流程管理部

200101
2019.11

纸件申请,回函请寄:100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局受理处收
电子申请,应当通过电子专利申请系统以电子文件形式提交相关文件。除另有规定外,以纸件等其他形式提交的文件视为未提交。

权利要求书

1. 一种多金属共掺杂的 BiTe 基热电复合材料的制备方法, 其特征在于: 所述材料通式为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$; 其中, M 为 I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、Yb 元素中的一种或多种; x、y 和 z 为摩尔分子数, 范围均为 0~1;

所述材料的制备方法包括以下步骤:

a) 装罐: 根据 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 中的元素和摩尔分数, 称取对应单质元素的粉末, 装入球磨罐中, 将球磨罐密封;

b) 球磨: 将密封后的球磨罐放入球磨机中进行球磨合金化, 先在低转速下球磨, 然后在高转速下球磨, 得到了合金化粉末;

c) 冷压: 将所述合金化粉末用冷压机冷压成合金块;

d) 烧结: 将所述的冷压后的合金块, 放入烧结模具中, 然后将模具放入放电等离子体烧结炉中进行烧结, 烧结后得到所述 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 热电材料;

所述低速球磨的转速为 100rpm~400 rpm, 低速球磨时间为 1h~5 h; 所述高速球磨的转速为 400rpm~800rpm, 高速球磨时间为 5h~20 h。

2. 一种多金属共掺杂的 BiTe 基热电复合材料, 其特征在于: 所述材料通式为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$; 其中, 所述 M 为 Bi、Sb、Te、Se 中的一种或多种与 I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、Yb 中的一种或多种形成的合金, 或 I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、Yb 中的一种或多种形成的合金; x、y 和 z 为摩尔分子数, 范围为 0~1。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法或权利要求 2 所述的热电复合材料, 其特征在于: 所述 x 的范围为 0.3~0.7, y 的范围为 0~0.5, z 的范围为 0~0.3。

4. 一种权利要求 2 所述的热电复合材料的制备方法, 其特征在于, 所述方法步骤如下:

a) 装罐: 根据 M 中的元素和摩尔分数, 称取对应单质元素的粉末, 装入球磨罐中, 将球磨罐密封;

b) 球磨: 将密封后的球磨罐放入球磨机中进行球磨合金化, 先在低转速下球磨, 然后在高转速下球磨, 得到了 M 合金化粉末;

c) 根据 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 中 M 以外的其他元素和摩尔分数, 重复步骤 a-b, 得到 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 中除 M 以外的其他元素的合金化粉末, 并与所述 M 合金化粉末相混合;

d) 冷压: 将混合后的合金化粉末用冷压机冷压成合金块;

权利要求书

e) 烧结：将所述的冷压后的合金块，放入烧结模具中，然后将模具放入放电等离子体烧结炉中进行烧结，烧结后得到所述 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 热电材料；

所述低速球磨的转速为 100 rpm~400 rpm，低速球磨时间为 1h~5 h；所述高速球磨的转速为 400rpm~800rpm，高速球磨时间为 5h~20 h。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的方法，其特征在于，所述冷压步骤中，冷压的压强为 100 MPa~500 MPa。

6. 根据权利要求 1 或 4 所述的方法，其特征在于，所述烧结步骤中，将合金块放入模具后，对模具进行加压，抽真空至 1-5 Pa；然后在氩气保护下，将所述烧结炉以 1.5 K/min~5K/min 的升温速率从室温升温至 573K-873K，保持为 1-30 min，然后降温至室温，结束烧结，烧结后得到所述 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 热电材料。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述模具设定压力为 30-100 MPa。

8. 一种权利要求 1 所述的方法制备的热电复合材料或权利要求 2 所述的热电复合材料的应用，其特征在于：所述热电复合材料应用于热电温差发电和半导体制冷领域。

说明书

一种高性能 BiTe 基复合热电材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及的是热电领域，是一种多金属共掺杂的 BiTe 基热电材料及制备方法。

背景技术

近年来，人口飞速增长及工业迅猛发展，化石燃料过度开采，能源和环境问题越发凸显，能源危机和环境危机已引起各国关注。然而，全球每年消耗的能源中约有 70% 以废热的形式被浪费掉，如果能将这些废热进行有效的回收利用，将极大的缓解能源短缺的问题。热电材料能直接将热能转换成电能，具有无传动部件、体积小、无噪音、无污染及可靠性好等优点，在汽车废热回收利用，工业余热发电方面有着巨大的应用前景。

热电技术能够实现热能与电能之间的相互转化，作为一种清洁的能源技术有广阔的应用前景。热电材料的性能可以用无量纲热电优值 ZT 来衡量，热电优值由下式计算 $ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$ ，其中 S 是 Seebeck 系数， σ 是电导率， T 是温度， κ 是热导率，功率因子 $PF = S^2\sigma$ 。好的热电材料需要高的电导率，高 Seebeck 系数和低的热导率。热电性能的提高可以通过提高功率因子 ($S^2\sigma$) 和降低热导来实现。

Bi_2Te_3 是经典的室温热电材料，最早发现于 1954 年，具有辉铋碲矿结构，属于 $R\bar{3}m$ 空间群，间接带隙大约 0.15 eV，由一系列沿着 c 轴的 $\text{Te}_1\text{-Bi-Te}_2\text{-Bi-Te}_1$ 五层原子层堆叠而成。Bi 原子和 Te 原子之间以强的离子-共价键连接，而两层 Te 原子之间以弱的范德华力连接。具有层状结构的 Bi_2Te_3 各向异性明显。另外， Bi_2Te_3 能够容易地与 Sb 或 Se 合金化，形成高性能的 p 型 BiSbTe 合金和 n 型 BiTeSe 合金，从而做成器件，该器件一般用作室温附近的制冷或发电，其具有高的制冷效率。

在 20 世纪 60 年代，p 型 BiSbTe 合金的热电性能就很高，在 300 K 附近最大 ZT 值能达到 1.1。随着材料合成技术的发展， BiSbTe 合金的热电性能有了进一步的提高。2008 年，Poudel 等人通过采用球磨-热压法制备出 BiSbTe 纳米晶，减小了热导率和双极效应，将最大 ZT 值提高到 1.4 (373 K)。2015 年，Kim 等人通过在制备 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的时候加入过量 Te，然后熔融和 SPS 烧结，在母体材料中制造了致密的位错阵列，有效地散射了中频声子，进一步降低了晶格热导率，

说明书

将最大 ZT 值提高到 1.86，该数值需要进一步的确认。相比于 p 型 BiSbTe 合金，n 型 BiTeSe 合金的最大 ZT 值在 1.0 左右徘徊。但是，上述材料在制备过程中都会受到高温熔融和快速降温不稳定的影响，并且对设备的要求较高，制备过程较复杂，制备出的材料可重复性较差，导致所制备出的材料性能不稳定。本发明所制备的材料完全可以重复，并且性能稳定，可以解决上述问题。

发明内容

本发明技术问题：克服现有技术的不足，本发明采用多金属共掺杂测量、金属直接以合金形式掺杂在以及优化制备工艺，制备了具有良好热电性能的 BiTe 基热电材料，具有很高的电导和功率因子，较低的热导，适用于热电温差发电和半导体制冷。

本发明技术方案如下：

一种多金属共掺杂的 BiTe 基热电复合材料，所述材料通式为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ ；其中，M 为 I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、Yb 元素中的一种或多种；x、y 和 z 为摩尔分子数，范围均为 0~1。

一种多金属共掺杂的 BiTe 基热电复合材料，所述材料通式为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ ；其中，所述 M 为 Bi、Sb、Te、Se 中的一种或多种与 I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、Yb 中的一种或多种形成的合金，或 I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、Yb 中的一种或多种形成的合金；x、y 和 z 为摩尔分子数，范围为 0~1。

优选地，所述 x 的范围为 0.3~0.7，y 的范围为 0~0.5，z 的范围为 0~0.3。

一种上述多金属共掺杂的 BiTe 基热电复合材料的制备方法，所述方法步骤如下：

装罐：根据 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 中的元素和摩尔分数，称取高纯度的（纯度为 99.999%）对应单质元素的粉末，装入球磨罐中，并且充放气 3 次，将球磨罐密封；

球磨：将密封后的球磨罐放入行星式球磨机中进行球磨合金化，先在低转速下球磨，然后在高转速下球磨，得到了合金化粉末；

冷压：将所述合金化粉末在 Ar 气的保护下取出，然后用冷压机在一定的压强的条件下进行一次冷压成合金块；

烧结：将所述的冷压后的合金块，直接放入烧结石墨模具中，然后将模具放入放电等离子体烧结炉中，模具加压至设定压力，抽真空至 1-5 Pa，然后加电流

说明书

升温，升温至烧结温度，保持此烧结温度一段时间，然后减小电流，降温至室温，结束烧结，烧结后得到所述 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 热电材料；

所述低速球磨的转速为 100 rpm~400 rpm，低速球磨时间为 1h~5 h；所述高速球磨的转速为 400 rpm~800 rpm，高速球磨时间为 5h~20 h。

M 为合金时，上述多金属共掺杂的 BiTe 基热电复合材料的制备方法步骤如下：

装罐：根据 M 中的元素和摩尔分数，称取高纯度的对应单质元素的粉末（纯度为 99.999%），装入球磨罐中，将球磨罐密封；

球磨：将密封后的球磨罐放入球磨机中进行球磨合金化，先在低转速下球磨，然后在高转速下球磨，得到了 M 合金化粉末；

根据 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 中 M 以外的其他元素和摩尔分数，重复步骤 a-b，得到 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 中除 M 以外的其他元素的合金化粉末，并与所述 M 合金化粉末相混合；

冷压：将混合后的合金化粉末用冷压机冷压成合金块；

烧结：将所述的冷压后的合金块，放入烧结模具中，然后将模具放入放电等离子体烧结炉中进行烧结，烧结后得到所述 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 热电材料；

所述低速球磨的转速为 100 rpm~400 rpm，低速球磨时间为 1h~5 h；所述高速球磨的转速为 400 rpm~800 rpm，高速球磨时间为 5h~20 h。

优选地，所述冷压步骤中，冷压的压强为 100 MPa~500 MPa。

优选地，所述烧结步骤中，将合金块放入模具后，对模具进行加压，抽真空至 1-5 Pa，然后在氩气保护下，以 1.5 K/min~5K/min 的升温速率从室温升温至 573K-873K，保持为 1-30 min，然后降温至室温，结束烧结，烧结后得到所述 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 热电材料。优选的温度和时间能保证材料烧结完全，从而使材料有高的密度，同时防止材料发生分解。

优选地，所述模具设定压力为 30-100 MPa，优化的压力为 50MPa，有利于使材料具有高的密度，并且烧结后材料不发生断裂。

上述热电复合材料应用于热电温差发电和半导体制冷领域。

有益效果

说明书

本发明提供的多金属掺杂的 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 热电材料, 通过金属掺杂有效提高了 BiTe 基热电材料的电导, 通过以合金形式掺杂金属使热电材料的电导进一步提高; $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 具有很高的功率因子, 并且具有较低的热导, 这使得 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 具有较高的热电优值, 具有很好热电应用潜力。

本发明通过使用行星式球磨机得到了合金化的热电材料粉末, 该粉末用冷压机在冷压成合金块, 然后将合金块在进行放电等离子体烧结成致密块体, 可以使材料快速烧结成型, 得到合金晶粒均匀, 致密度高, 力学性能好的热电材料。

本发明所述的 Bi_2Te_3 基热电复合材料具有制备方法简单、生产效率高, 同时具有很高的电导率和功率因子以及导热系数低、热电性能好等优点。

热电材料的性能可以用无量纲热电优值 ZT 来衡量, 热电优值由下式计算 $ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$, 其中 S 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, T 是温度, κ 是热导率, 功率因子 $PF = S^2\sigma$ 。好的热电材料需要高的电导率, 高 Seebeck 系数和低的热导率。热电性能的提高可以通过提高功率因子 ($S^2\sigma$) 和降低热导来实现。掺杂微量的单质元素可以提高热电材料的电导率, 但是热电材料的 Seebeck 系数并没有发生太大变化, 导致热电材料的性能虽然有所提高, 但是比较有限。通过合金形式进行微量掺杂, 不但可以提高热电材料的电导率, 而且能够使热电材料的 Seebeck 系数明显提高, 并且可以降低热电材料的热导率, 从而提高材料的性能。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1, 2 和 3 的电导率 σ 随温度的变化图;

图 2 为本发明实施例 1, 2 和 3 的 Seebeck 系数 S 随温度的变化曲线;

图 3 为本发明实施例 1, 2 和 3 的功率因子随温度的变化曲线;

图 4 为本发明实施例 1, 2 和 3 的热导率 κ 随温度的变化曲线图;

图 5 为本发明实施例 1, 2 和 3 的热电优值 (ZT) 随温度的变化曲线图;

图 6 为本发明对比例 1 热电优值 (ZT) 随温度的变化曲线图。

具体实施方式

以下实施例中所用原料均为可以通过市购获得的常规产品, 生产厂家是 Alfa Aesar。

本发明成功制备了一种新颖的高性能热电材料, 本发明中热电材料的化学通式为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$, 其中 M 为 Bi、Sb、Te、Se、I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、

说明书

Yb 元素中的一种或两种以上，其中 x 、 y 和 z 为摩尔分子数，范围为 0~1。摩尔分子数 x 的范围为 0.3~0.7， y 的范围为 0~0.5， z 的范围为 0~0.3。

本发明是通过球磨、冷压和放电等离子烧结技术，制备单金属或多金属掺杂的 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 热电材料，通过金属掺杂有效提高了 BiTe 基热电材料的电导， $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 具有很高的功率因子，并且具有较低的热导，这使得 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 具有较高的热电优值，具有很好热电应用潜力。

本发明的实施方案包括球磨，冷压，放电等离子烧结三个步骤，详细的实施方案如下所示：

1) 球磨混合：按照化学通式中的化学比 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ ，先将需要的 Bi、Sb、Te、Se、M 的单质粉末称量好，放入球磨罐内，先在每分钟 260 转 (rpm) 条件下，球磨 4 h，使单质粉末充分混合，然后在每分钟 550 转 (rpm) 条件下球磨 12 h，使单质充分合金化。

2) 合金化粉末在 Ar 气的保护下取出，然后用冷压机在 260MPa 压强的条件下进行一次冷压成合金块，时间为 2h。

3) 固体烧结：利用放电等离子烧结技术 (SPS)，将冷压反应得到的合金块进一步烧结成块。首先，选用石墨模具，在石墨模具中加一层保护模具的碳纸，将粉末放入模具中，用石墨压头压实，然后放入放电等离子烧结装置中，施加一定的压力，施加的压强范围为 30-100 MPa，抽真空，当压力小于 5 Pa 时，开始升温烧结。缓慢增加电流，使温度由室温经过 20-30 min 升温至烧结温度 773K，升温速率为 15-25 K/min，在烧结温度保温一段时间，一般为 5 min，然后开始降温。在降至室温后，得到具有高密度的 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 块体热电材料。

实施例 1

P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 制备方法，包括如下步骤：

1) 球磨混合：根据通式 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ 按照 $x=0.5$ ， $y=0$ ， $z=0$ ，称取 Bi、Sb、Te、Se、I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、Yb 的单质粉末，总质量为 10 g，然后放入球磨罐内，充入氩气保护，在 260rpm 条件下，球磨 4h，然后在 550rpm 的条件下，球磨 12h。

2) 冷压：在 Ar 气的保护下取出，然后用冷压机在 260MPa 压强的条件下进行一次冷压成合金块，时间为 2h。

说明书

3) 固体烧结：在模具内加一层碳纸，然后将冷压得到的块体材料直接放入内径为 12.7mm 的石墨模具中，放入 SPS 装置中，在模具两端加压，压力为 50MPa，抽真空至 5Pa，然后开始升温，以 20 K/min 升温至 773 K，然后保温 5min，然后开始降温，保持压力 50 MPa，逐渐减小电流，使温度逐渐减小，降至室温，然后取出。

实施例 2

P 型 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)\text{Cu}_{0.005}$ 热电复合材料的制备方法，包括如下步骤

1) 掺杂混合：将 Cu 粉掺杂到实例一的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 中，按照通式 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)\text{Cu}_n$ 中 $n=0.005$ 进行称量，总质量为 10g，然后放入球磨罐内，充入氩气保护，在 260rpm 条件下，球磨 4h，然后在 550rpm 的条件下，球磨 12h。

2) 其余步骤与实施例一的步骤 2 和步骤 3 相同。

实施例 3

P 型 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)(\text{AgSbTe}_2)_n$ ($n=0.004$) 热电复合材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 球磨：首先按照通式 AgSbTe_2 的摩尔比，称取 Ag、Sb、Te 单质粉末，总质量为 10 g，然后放入球磨罐内，充入氩气保护，在 260rpm 条件下，球磨 4h，然后在 550rpm 的条件下，球磨 12h。

2) 掺杂混合：将步骤一得到的 AgSbTe_2 粉末掺杂到实施例一 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 粉末中，按照通式 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)(\text{AgSbTe}_2)_n$ 中 $n=0.004$ 进行称量，总质量为 10g，然后放入球磨罐内，充入氩气保护，在 260rpm 条件下，球磨 4h，然后在 550rpm 的条件下，球磨 12h。

3) 其余步骤与实施例一的步骤 2 和步骤 3 相同。

对比例 1

P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.504}\text{Te}_{3.008}\text{Ag}_{0.004}$ 制备方法，包括如下步骤：

1) 球磨混合：根据通式 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.504}\text{Te}_{3.008}\text{Ag}_{0.004}$ 称取对应摩尔分数 Bi、Sb、Te、Ag 的单质粉末，总质量为 10g，然后放入球磨罐内，充入氩气保护，在 260rpm 条件下，球磨 4h，然后在 550rpm 的条件下，球磨 12h。

2) 其余步骤与实施例一的步骤 2 和步骤 3 相同。

说明书

电学性质

对实施例 1, 2, 3 的电学性质, 包括电导率 σ 和 Seebeck 系数 S 进行了系统的测试, 如图 1-3 所示。电学测试所用仪器是 ULVAC ZEM-3。实例 1 最大功率因子为 $32\mu\text{W}/\text{cmK}^2$, 实施例 2 和 3 显示出很高的电导率和功率因子, 最大功率因子为 $40\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 。

热导性质

如图 1 所示, 通过激光散射分析法 (LFA) 和差示扫描量热法 (DSC), 分别测得实施例 1,2,3 的热扩散系数 D 和比热 C_p , 利用公式 $\kappa = C_p\rho D$ (其中 ρ 是热电材料的密度), 通过计算获得热电材料的热导率 κ 。测试时所使用的仪器是 NETZSCH LFA 457 和 NETZSCH STA, 温度范围: 300-600 K。从图 4 可以看出, 实施例 3 具有较低的热导率, 最低为 1.08 W/mK。

从热导率和电学数据可以计算出热电优值 ZT 。图 5 是实施例 1,2,3 的热电优值随温度的变化曲线。由图 5 可以看出实例 1 的 ZT 值较低, ZT 值只有 0.8, 随着对合金进行掺杂, ZT 得到了大幅度提高, 实例 2 和实施例 3 的 ZT 值在 400 K 时提高到 1.0 和 1.25, 比对比例的 ZT 值 (0.98) 高, 这说明合金掺杂比非合金掺杂的热电性能好。

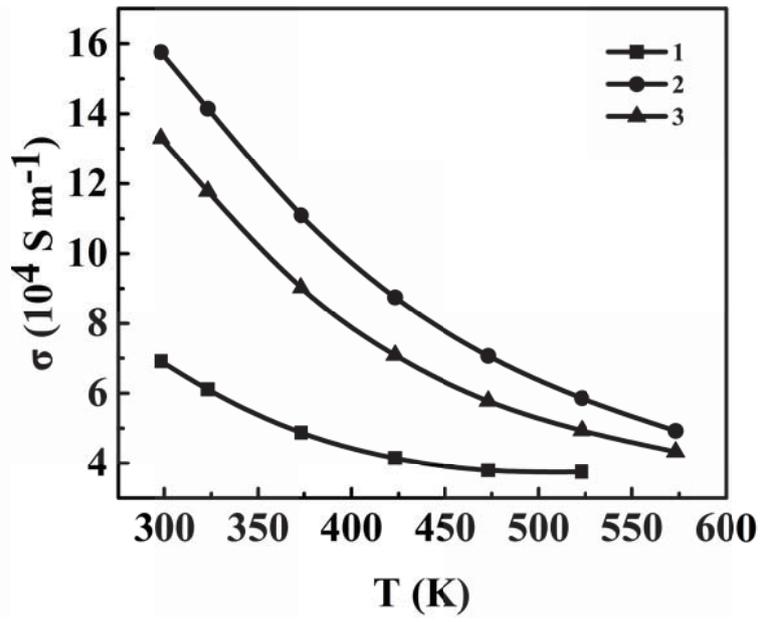


图 1

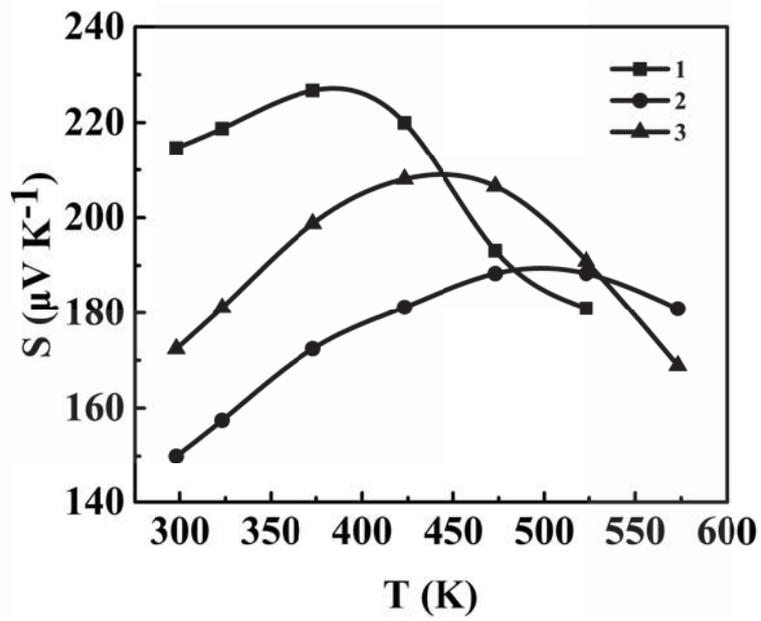


图 2

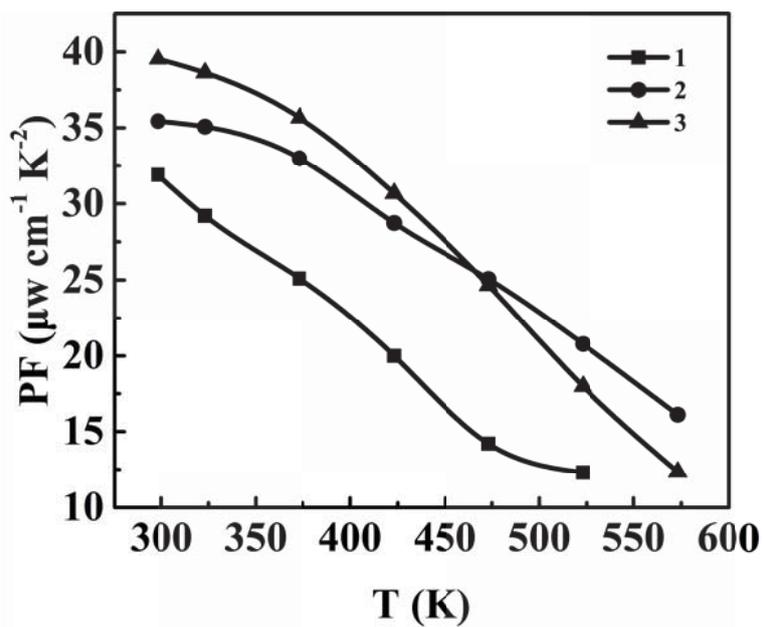


图 3

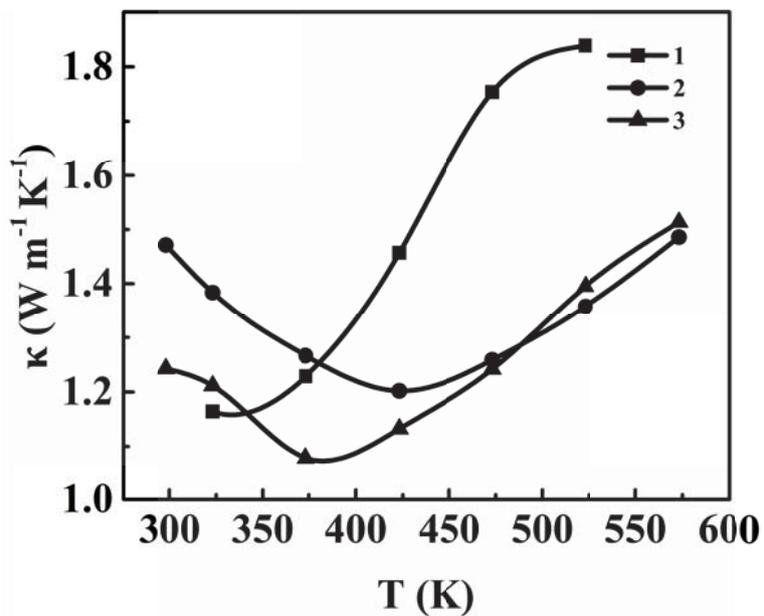


图 4

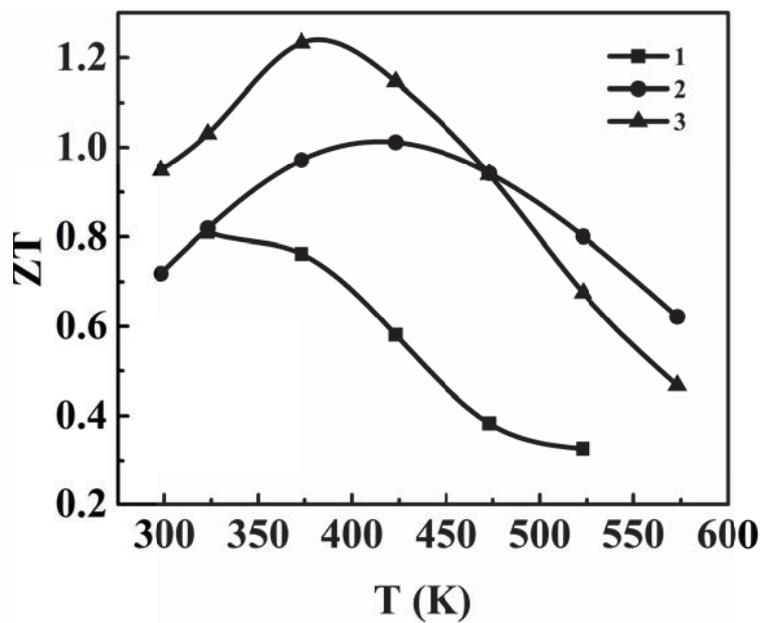


图 5

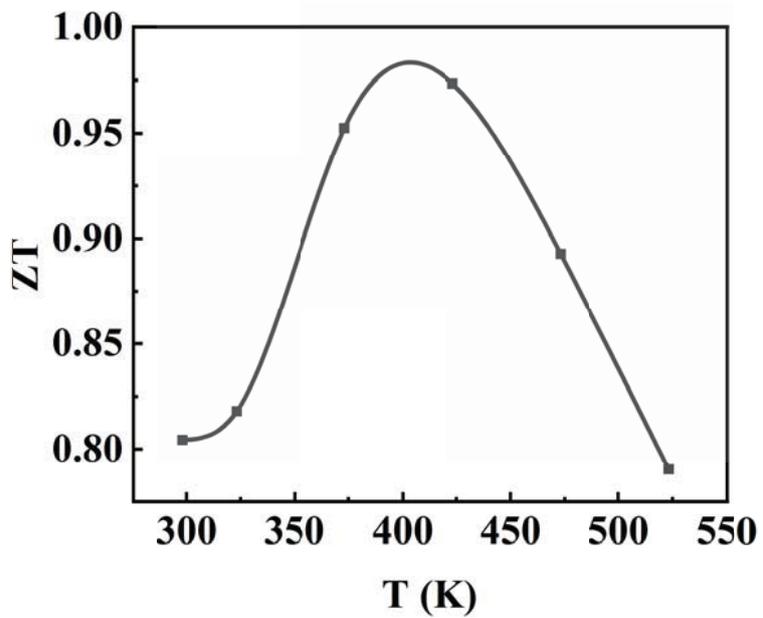


图 6

说明书摘要

本文公开了一种具有高性能 BiTe 基复合热电材料及其制备方法。其通式为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{M}_z$ ；其中，所述 M 为 Bi、Sb、Te、Se 中的一种或多种与 I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、Yb 中的一种或多种形成的合金，或 I、Br、Cu、Ag、Cd、Y、Yb 中的一种或多种形成的合金；x、y 和 z 为摩尔分子数，范围为 0~1。该 Bi_2Te_3 基热电材料装入球磨罐中，先在 100rpm~400 rpm 的转速条件下球磨 1 h~5h，然后在 400rpm~800rpm 的条件下球磨 5 h~20 h，得到了合金化的热电材料粉末，该粉末用冷压机在 100 MPa~500 MPa 的条件下冷压成合金块，然后将合金块进行放电等离子体烧结成致密块体。本发明所述的 Bi_2Te_3 基热电复合材料具有制备方法简单、生产效率高，同时具有很高的电导率和功率因子以及导热系数低、热电性能好等优点。

发 明 专 利 请 求 书

<p>⑭ 申请文件清单</p> <ol style="list-style-type: none">1. 权利要求书 共0页2. 说明书 共0页3. 说明书附图 共0页4. 说明书摘要 共0页5. 发明专利请求书 共4页 <p>权利要求的项数 8 项</p>	<p>⑮ 附加文件清单</p> <ol style="list-style-type: none">1. 其他证明文件 共0页2. 实质审查请求书 共1页 <p>总委托书(编号 ZW0017135052)</p>
<p>⑯ 全体申请人或专利代理机构签章</p> <p>大连东方专利代理有限责任公司</p> <p>2020年09月25日</p>	<p>⑰ 国家知识产权局审核意见</p> <p>年 月 日</p>

发 明 专 利 请 求 书 外 文 信 息 表

发明名称		
发明人姓名	发明人 1	
	发明人 2	
	发明人 3	
申请人名称及地址	申请人 1	名称 地址
	申请人 2	名称 地址
	申请人 3	名称 地址