



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201039473 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099108766

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01L35/34 (2006.01)* *H01L35/14 (2006.01)*

(30)優先權：2009/03/24 歐洲專利局 09156007.8

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：賀斯 法蘭克 HAASS, FRANK (DE)；可尼格 珍 黛爾特 KOENIG, JAN DIETER (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

自我組裝之熱電材料

SELF-ASSEMBLY THERMOELECTRIC MATERIALS

(57)摘要

本發明揭示一種用於製造具有多相結構之熱電材料的方法，其中具有不超過 10 微米之特性長度的第一相顆粒係藉由自我組裝而存在於第二相之均勻分散液中，一至少二元熱電材料係與並非該至少二元熱電材料之組份的金屬或該金屬之硫族化物熔融在一起，且混合後藉由反應性研磨而冷卻或結合。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201039473 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099108766

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01L35/34 (2006.01)* *H01L35/14 (2006.01)*

(30)優先權：2009/03/24 歐洲專利局 09156007.8

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：賀斯 法蘭克 HAASS, FRANK (DE)；可尼格 珍 黛爾特 KOENIG, JAN DIETER (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

自我組裝之熱電材料

SELF-ASSEMBLY THERMOELECTRIC MATERIALS

(57)摘要

本發明揭示一種用於製造具有多相結構之熱電材料的方法，其中具有不超過 10 微米之特性長度的第一相顆粒係藉由自我組裝而存在於第二相之均勻分散液中，一至少二元熱電材料係與並非該至少二元熱電材料之組份的金屬或該金屬之硫族化物熔融在一起，且混合後藉由反應性研磨而冷卻或結合。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由自我組裝而製造具有多相結構之熱電材料的方法，關於可藉由該等方法而獲得之熱電材料，關於包括該等熱電材料之熱電發電機或帕耳帖(Peltier)配置，且關於其用途。

【先前技術】

已瞭解此類熱電發電機及帕耳帖配置一段時間。於一側上加熱且於另一側上冷卻之摻雜p及n之半導體經由外部電路輸送電荷，且可藉由該電路中之一負載來執行電功。此方法中所達成之由熱至電能的轉換效率因卡諾(Carnot)效率而在熱力學上受限。因此，熱側溫度為1000 K及「冷」側溫度為400 K時，效率可為 $(1000-400) : 1000 = 60\%$ 。然而，目前僅能達成至多6%之效率。

另一方面，當對此類配置施加直流電時，熱自一側輸送至另一側。此類帕耳帖配置用作熱泵且因此適於冷卻裝置部件、車輛或建築物。經由帕耳帖原理加熱亦比習知加熱更有利，因為對應於所供應之能當量通常輸送更多熱。

舉例而言，「Harvesting Energy through Thermoelectric: Power Generation and Cooling」, MRS Bulletin, No. 31(3), 2006給出效果及材料之良好回顧。

目前，熱電發電機係用在例如太空探測器中以用於產生直流電、用於管線之陰極腐蝕保護、用於供應光浮標與無線電浮標能量及用於操作無線電與電視機。熱電發電機之

優點在於其極為可靠。例如，不管大氣條件(諸如大氣水分)如何其均運作；無易出錯之質量轉移，而僅有電荷轉移。可使用任何燃料：從氫氣到天然氣、汽油、煤油、柴油燃料直至以生物學方式獲得之燃料(諸如菜籽油甲酯)。

熱電能量轉換因此極為靈活地適合於未來需求，諸如氫經濟或由再生能源產生能量。

一特別具吸引力之應用為用於在馬達車輛、加熱系統或發電站中將(廢)熱轉換為電能。至此未利用之熱能現在甚至可至少部分藉由熱電發電機而回收，但現有技術達成之效率明顯低於10%，且大部分能量仍未得到利用。在利用廢熱時，因此希望效率明顯提高。

將太陽能直接轉換為電能亦極具吸引力。諸如拋物面槽之集中器可將太陽能集中於熱電發電機中而產生電能。

然而，用作熱泵時亦需較高效率。

熱電活性材料基本上參照其效率而劃分等級。在此點上熱電材料之一特性係稱為Z因數(優值)之特性：

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa}$$

其中S為塞貝克係數， σ 為導電率且 κ 為導熱率。偏好具有極低導熱率、極高導電率及極大塞貝克係數之熱電材料，使得優值取最大值。

乘積 $S^2\sigma$ 係稱為功率因數且用於比較熱電材料。

另外，無因次乘積 $Z \cdot T$ 亦通常據報用於比較目的。迄今已知之熱電材料在最佳溫度下具有約為1之最大 $Z \cdot T$ 值。超

過此最佳溫度， $Z \cdot T$ 值通常明顯小於1。

較精確之分析顯示效率 η 係由下式計算得到：

$$\eta = \frac{T_{high} - T_{low}}{T_{high}} \frac{M - 1}{M + \frac{T_{low}}{T_{high}}}$$

其中

$$M = \left[1 + \frac{Z}{2} (T_{high} + T_{low}) \right]^{\frac{1}{2}}$$

(亦參見 Mat. Sci. and Eng. B29 (1995) 228)。

因此，目的在於提供一種具有最大 Z 值及極高可感覺之溫差之熱電活性材料。從固態物理學之角度考慮，文中必須克服許多問題：

高 σ 需要材料之高電子遷移率，即，電子(或在 p 導電材料中之電洞)必須不能與原子核強烈地結合。具有高導電率 σ 之材料通常同時具有高導熱率(威德曼-弗朗茲(Wiedemann-Franz)定律)，此無法使 Z 受到有利影響。目前所使用之材料(諸如 Bi_2Te_3)已予以妥協。例如，藉由合金化而使導電率降低程度小於導熱率。因此，偏好使用合金，例如美國專利第 US 5,448,109 號中描述之 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ 或 $\text{Bi}_{12}\text{Sb}_{23}\text{Te}_{65}$ 。

對於具有高效率之熱電材料，較佳地必須滿足其他邊界條件。例如，其熱安定性需足以使其在操作條件下運作若干年而沒有明顯之效率損耗。此需要一在高溫下自身熱安定之相、一安定相組合物、及忽略合金組分滲入鄰接觸頭材料。

熱電效率可藉由增大塞貝克係數或導電率而改良，且亦可藉由適當結構化材料以降低導熱率而改良。

在塊狀材料中自我組裝可形成多相結構，此使固體之導熱率明顯降低，因為多相結構極大地防止聲子因散射而延伸。可根據材料之熱電性質而改良較佳地以低微米至奈米範圍之尺寸大小存在的此等結構。

導熱率係藉由使熱電材料內之多相結構上之聲子散射而加以改良。同時，材料之塞貝克係數可維持恆定或甚至因電子在內含物或自我組裝結構之電位下散射而進一步增加。基質材料與自我組裝結構之材料之間的低接觸電阻係有利的，使得導電率不會因結構化而明顯降低。由自我組裝結構組成之材料自身因此不會明顯(若有)損害基質材料之熱電特性。

此等自我組裝系統之實例已為人瞭解。WO 2006/133031 描述一種製造具有奈米範圍之內含物的熱電塊狀材料之方法。其包括首先形成第一硫族化物之液體溶液作為基質，及形成第二硫族化物之液體溶液作為內含物材料，藉由快速冷卻實現結構化。WO 2006/133031之表1中詳細說明合適之實例組合物。

Physical Review B 77, 214304 (2008), 第214304-1頁至第214304-9頁描述將金屬奈米顆粒包含於熱電材料中。然而，僅提出模型計算。

Chem. Mater. 2007, 19, 第763頁至第767頁中描述基於PbTe及Sb₂Te₃之層狀結構。其等係藉由快速冷卻接近於低

共熔混合物之組合物而製得。

Acta Materialia 55 (2007), 第1227頁至第1239頁亦描述具有奈米結構之偽二元PbTe-Sb₂Te₃系統的製造。其描述用以形成自我組裝系統之不同冷卻方法。

【發明內容】

本發明之一目的係提供藉由自我組裝而製造具有多相結構之熱電材料的方法，以形成具有降低之導熱率的熱電材料。

根據本發明藉由一種用於製造具有多相結構之熱電材料的方法而達成此目的，其中第一相之顆粒係藉由自我組裝而存在於第二相之均勻分散液中，其中至少二元熱電材料係與一並非該至少二元熱電材料之組份之金屬或該金屬之硫族化物熔融在一起且在混合後藉由反應性研磨而冷卻或合金化。

在球形或近似球形內含物之情況下，通常用於描述不均勻多相材料之「特性長度」亦可以平均粒徑來表示。然而，當顆粒明顯偏離球形且在一空間方向上具有較大縱向尺寸時，該特性長度係基質內顆粒之平均幾何尺寸的量測。該長度可藉由顯微鏡對內含物或顆粒進行量測及計數而確定。

第一相顆粒較佳地具有不超過1微米、更佳為不超過0.1微米之特性長度，只要該等顆粒為球形或實質上球形。然而，在顆粒具有大縱橫比之情況下，在一空間方向上之尺寸極有可能達到100微米。

根據本發明已發現當用於顆粒相或內含物相之材料為金屬或金屬硫族化物(更佳為金屬)時，在製造熱電材料時係可能自我組裝。通常，假定金屬內含物導致導熱率增加。然而，根據本發明已發現金屬內含物大幅阻止聲子因散射而延伸且因此大幅降低材料之導熱率。此容許達成較佳之熱電品質或效率。第一相之長型(桿形)幾何形狀容許達成熱電性質之各向異性。

總體而言，此僅會不明顯地(若有)損害基質材料之熱電性質。基質材料與自我組裝結構之材料(內含物材料)之間僅有小接觸電阻，使得導電率不會因結構化而明顯降低。材料之塞貝克係數可維持恆定或甚至可進一步增加。

根據本發明，形成多相結構(較佳為兩相結構)。第一相係均勻地分散於第二相中。術語「均勻地分散」指示第一相顆粒或具有特性長度之第一相分佈存在於第二相中，使得第一相顆粒間不接觸且宏觀上講，整個基質材料內為均勻分佈。因此，第一相中無明顯之局部積聚或濃度增加，且以宏觀來看總基質內為均勻分佈。然而，第一相係未溶解於第二相中，而是呈微米或奈米範圍內之顆粒或相形式以程度不同的有序排列存在。各個顆粒與其另一相鄰顆粒之距離較佳為基本上相同。圖式進一步解釋術語「均勻分散」。均勻分散亦指肉眼辨別不出材料中之兩相分離。

在本發明之一實施例中，熱電材料與金屬具有通式(I)：



其中

A^{IV} 為 Si、Ge、Sn、Pb 或其組合，

B^{VI} 為 S、Se、Te 或其組合，

Me 為 Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、
Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、
Ir、In、Ga、Al、Zn、Cd、Tl 或其組合，

$1 \text{ ppm} < x < 0.8$ 。

在本發明之另一實施例中，熱電材料與金屬具有通式

(II)：



其中

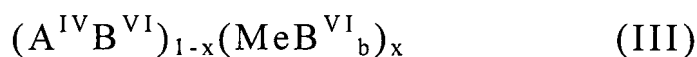
C^V 為 P、As、Sb、Bi 或其組合，

B^{VI} 為 S、Se、Te 或其組合，

Me 為 Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、
Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、
Ir、In、Ga、Al、Zn、Cd、Tl 或其組合，

$1 \text{ ppm} < x < 0.8$ 。

在本發明之一實施例中，熱電材料與金屬硫族化物具有
通式(III)：



其中

A^{IV} 為 Si、Ge、Sn、Pb 或其組合，

B^{VI} 為 S、Se、Te 或其組合，

Me 為 Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、
Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、

Ir、In、Ga、Al、Zn、Cd、Tl或其組合，

$1 \text{ ppm} < x < 0.8$ 且

$0 < b < 3$ 。

在本發明之另一實施例中，熱電材料與金屬硫族化物具有通式(IV)：



其中

C^V 為P、As、Sb、Bi或其組合，

B^{VI} 為S、Se、Te或其組合，

Me 為Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、
Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、
Ir、In、Ga、Al、Zn、Cd、Tl或其組合，

$1 \text{ ppm} < x < 0.8$ 且

$0 < b < 3$ 。

第一相之金屬或金屬硫族化物之比例較佳為以整個熱電材料計之5原子%至60原子%、更佳為5原子%至30原子%。因此，指數x較佳地具有0.05至0.6、更佳為0.05至0.30之值。

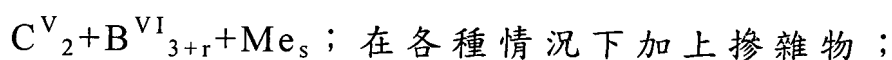
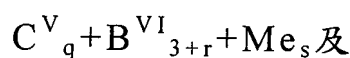
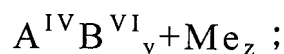
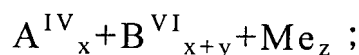
在本發明之一實施例中，整個熱電材料中係不含銀且因此通式(I)至通式(IV)中之基團不為銀。

在通式(I)之結構中， A^{IV} 較佳為Sn、Pb或其組合，更佳為Pb。 B^{VI} 較佳為Se、Te或其組合，更佳為Te。Me較佳為Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Ti、Zr、Hf、Fe、Co或其組合，更佳為Ni、Pd、Pt、Ti、Zr、Hf、Fe、Co或其組

合，特別地為Fe。

在通式(II)之熱電材料中， C^V 較佳為Sb、Bi或其組合，特別地為Bi。 B^{VI} 更佳為Te。 Me 較佳為Fe或Ni或其組合，更佳為Fe。

本發明之材料較佳地可由下列起始原料製備：



A^{IV} : Si、Ge、Sn、Pb或其組合；

B^{VI} : S、Se、Te或其組合；

C^V : P、As、Sb、Bi或其組合；

Me : Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、In、Ga、Al、Zn、Cd、Tl或其組合。

本發明之材料一般係藉由反應性研磨或較佳藉由特定元素組分或其合金之混合物的共熔及反應而製造。一般而言，已發現反應性研磨或較佳為共熔之反應時間為至少一小時係有利的。

較佳共熔及反應至少1小時，更佳為至少6小時，特別地為至少10小時。熔融方法可在混合或不混合起始混合物之情況下進行。當混合起始混合物時，適於此目的之裝置特別地為一旋轉烘箱或傾斜烘箱以確保混合物之均勻性。

若未進行混合，則一般需要較長熔融時間以獲得宏觀來

看均勻之材料。若進行混合，則在較早階段獲得混合物之宏觀均勻性。

若未另外混合起始材料，則熔融時間一般為2小時至50小時，特別地為30小時至50小時。

一般在該混合物中之至少一種組分已熔融的溫度下進行共熔。一般而言，熔融溫度係至少800°C，較佳為至少950°C。通常，熔融溫度在自800°C至1100°C、較佳為自950°C至1050°C之溫度範圍內。

有利的是熔融混合物之冷卻後接著在比所得半導體材料熔點大致上低至少100°C、較佳為低至少200°C的溫度下對該材料進行熱處理。通常，該溫度為450°C至750°C，較佳為550°C至700°C。

熱處理較佳進行至少1小時、更佳為至少2小時、特別地為至少4小時。通常，熱處理時間為1小時至8小時，較佳為6小時至8小時。在本發明之一實施例中，在比所得半導體材料熔融溫度低100°C至500°C的溫度下進行熱處理。較佳溫度範圍為比所得半導體材料之熔融溫度低150°C至350°C。

本發明之熱電材料一般在一真空密封之石英管中製備。藉由使用一可旋轉及/或可傾斜烘箱而確保所涉及組份之混合。反應完成後，冷卻烘箱。隨後，從烘箱中取出石英管且將半導體材料從反應器中分離出。

亦可使用相對於半導體材料呈惰性之其他材料(例如，鉭)管或安瓿來代替石英管。

亦可使用具合適形狀之其他容器來代替管子。亦可使用其他材料(例如，石墨)作為容器材料，只要其等對半導體材料呈惰性。亦可藉由於感應烘箱中(例如，石墨坩堝)之熔融/共熔而合成該等材料。

在本發明之一實施例中，可在一合適溫度下濕磨、乾磨或以另一合適方式研磨冷卻材料，使得所獲得之本發明材料之慣例粒度小於10微米。然後，將經研磨之本發明材料熱擠壓或冷擠壓或較佳熱壓縮或冷壓縮為具有所期望形式之模製品。以此方式壓製之模製品之密度較佳地應大於呈未經壓製態之原始材料密度的50%，更佳為大於80%。較佳以基於在各種情況下之粉末狀本發明材料之0.1體積%至5體積%，更佳為0.2體積%至2體積%之量來添加改良本發明材料之密實度的化合物。添加至本發明材料之添加劑較佳地應對半導體材料呈惰性，且較佳地在加熱至低於本發明材料之燒結溫度的溫度期間，若適當在惰性條件及/或降壓下自本發明材料排出。在壓製後，較佳將所壓製部件引入一燒結烘箱中，於其中被加熱至較佳至多比熔點低20°C之溫度。

在大致上比所得半導體材料之熔點低至少100°C，較佳為低至少200°C之溫度下燒結所壓製部件。IV-VI半導體之燒結溫度通常為750°C，較佳為600°C至700°C。對於V-VI半導體，燒結溫度通常更低。亦可進行火花電漿燒結(SPS)或微波燒結。

燒結較佳進行至少0.5小時、更佳為至少1小時、特別地

為至少2小時。通常，燒結時間為0.5小時至500小時，較佳為1小時至50小時。在本發明之一實施例中，在比所得半導體材料之熔融溫度低 100°C 至 600°C 的溫度下進行燒結。較佳溫度範圍為比所得半導體材料之熔融溫度低 150°C 至 350°C 。較佳在還原性氛圍中(例如氫氣)或在保護性氣體氛圍(例如，氫氣)中進行燒結。

因此，較佳將所壓製部件燒結至其容積密度理論值之95%至100%。

總體而言，作為根據本發明之方法的一較佳實施例，產生一種包括下列方法步驟的方法：

- (1) 共熔特定元素組分或其合金與至少四元化合物或三元化合物之混合物；
- (2) 研磨方法步驟(1)中所獲得的材料；
- (3) 將方法步驟(2)中所獲得的材料壓製或擠壓為模製物；及
- (4) 燒結方法步驟(3)中所獲得的模製物。

除熔融合成與反應性研磨外，可進行快速固化方法(例如，熔融紡絲方法)。亦可在壓力及/或高溫下機械合金化反應物粉末(元素或預合金化組分)。

所描述之任一製造步驟後可接著一或多個處理步驟，可直接自融合產物或經粉碎之融合產物進行或自藉由粉碎所獲得之粉末或材料進行。其他處理步驟可為例如熱壓製或冷壓製、火花電漿燒結(SPS)、燒結或熱處理、熱擠壓或冷擠壓或微波燒結，其中一些已在上文中描述。

本發明亦係關於藉由根據本發明之方法而可獲得或獲得(即，製造)之半導體材料。

本發明進一步提供上述半導體材料及可藉由上述方法獲得之半導體材料作為熱電發電機或帕耳帖配置之用途。

本發明進一步提供包括上述半導體材料及/或可藉由上述方法獲得之半導體材料的熱電發電機或帕耳帖配置。

本發明進一步提供一種用於製造熱電發電機或帕耳帖配置的方法，其中以串聯方式連接之熱電活性接腳係與上述熱電材料之薄層一起使用。

可藉由熟習此類技術者本身已知且例如 WO 98/44562、US 5,448,109、EP-A-1 102 334或US 5,439,528中描述之方法組合本發明之半導體材料而形成熱電發電機或帕耳帖配置。

本發明之熱電發電機或帕耳帖配置大致上拓寬熱電發電機及帕耳帖配置之可用範圍。藉由改變熱電發電機或帕耳帖配置之化學組成，可提供滿足大量可行應用要求之不同系統。本發明之熱電發電機或帕耳帖配置因此拓寬此等系統之應用範圍。

本發明亦係關於本發明之熱電發電機或本發明之帕耳帖配置的用途：

- 用作熱泵
- 用於座式傢具、車輛及建築物之氣候控制
- 用於冰箱及(洗衣店)烘乾機中
- 用於在物質分離方法中同時加熱及冷卻氣流，諸如

- 吸收
- 乾燥
- 結晶
- 蒸發
- 蒸餾
- 用作發電機以利用熱源，諸如
 - 太陽能
 - 地熱
 - 化石燃料之燃燒熱
 - 車輛及固定單元中之廢熱源
 - 液體物質蒸發之散熱器
 - 生物熱源
- 用於冷卻電子組件
- 用作發電機以在例如馬達車輛、加熱系統或發電站中將熱能轉換為電能。

本發明進一步係關於一種包括至少一本發明熱電發電機或一本發明帕耳帖配置的熱泵、冷卻器、冰箱、(洗衣店)烘乾機、用於將熱能轉換為電能之發電機或用於利用熱源之發電機。

參照下文描述之實例詳細說明本發明。

【實施方式】

實例

下列材料係由元素(純度 $\geq 99.99\%$)製備而成。將該等元素以特定化學計量比稱入一先前仔細清洗過的石英安瓿

($\varnothing 10$ 毫米)中。藉由熔融將該石英安瓿抽空且密封。將該安瓿以 40 K min^{-1} 之加熱速率加熱至 1050°C ，且在此溫度下在烘箱中保持12小時。藉由蹺板式運動烘箱而連續地混合材料。反應時間結束後，以 100 K min^{-1} 之速率將材料冷卻至室溫。從安瓿中移除融合產物且藉由鑽石線鋸將其鋸為厚度為1毫米至2毫米的若干薄片，研磨及拋光，且其後辨別特徵。

實例1中製備材料 $(\text{n-PbTe})_3\text{Fe}$ 。

實例2中製備材料 $(\text{n-PbTe})_3\text{Co}$ 。

實例3中製備材料 PbTiTe 。

藉由對薄片施加約 5 K 之溫度梯度(樣品之平均溫度為 310 K)而平行於樣品薄片之橫截面地測定塞貝克係數。在此溫差下所測得的電壓除以冷接觸與熱接觸之間的溫差提供各種情況下所報導之塞貝克係數。

藉由四點量測而在室溫下測定導電率。平行於樣品橫截面藉由凡得瓦(van de Pauw)法而進行此測定。熟習此項技術者應瞭解該方法。

藉由雷射快閃法而與樣品橫截面成直角地進行導電率的量測。熟習此項技術者應瞭解該方法。

下述表格中匯總在室溫下之熱電性質：

材料	$S/\mu\text{V K}^{-1}$	$[n]/\text{cm}^{-3}$	$\mu/\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\sigma/S\text{ cm}^{-1}$	$\lambda/W\text{ K}^{-1}\text{m}^{-1}$
實例1	-66.3	$3.6 \cdot 10^{19}$	471	2700	4.329
實例2	-46.9	$1.1 \cdot 10^{20}$	302	4840	5.762
實例3	2.44	$1.2 \cdot 10^{23}$	0.5	9773	- n. a. -

由於含有金屬，故可預期導熱率接近於金屬導熱率。然而，根據本發明已發現導熱率明顯降低。

此外，實例1及實例2中塞貝克係數及導電率未明顯弱化，此係由於摻合金屬(高導電率，低塞貝克係數)而在原理上未被預期到且構成令人吃驚之結果。

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：99108766

※申請日：99.7.24

※IPC 分類：B22F

H01C 35/34 (2010.01)
H01C 35/14 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

自我組裝之熱電材料

SELF-ASSEMBLY THERMOELECTRIC MATERIALS

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於製造具有多相結構之熱電材料的方法，其中具有不超過10微米之特性長度的第一相顆粒係藉由自我組裝而存在於第二相之均勻分散液中，一至少二元熱電材料係與並非該至少二元熱電材料之組份的金屬或該金屬之硫族化物熔融在一起，且混合後藉由反應性研磨而冷卻或結合。

三、英文發明摘要：

In a process for producing thermoelectric materials with a polyphasic structure, in which particles of a first phase with a characteristic length of not more than 10 μm are present in homogeneous dispersion in a second phase, by self-assembly, an at least binary thermoelectric material is melted together with a metal which is not a component of the at least binary thermoelectric material, or a chalcogenide of said metal, and, after mixing, is cooled or bonded by reactive grinding.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造具有多相結構之熱電材料的方法，其中具有不超過10微米之特性長度的第一相顆粒係藉由自我組裝而存在於第二相之均勻分散液中，該方法包括將一至少二元熱電材料與並非該至少二元熱電材料之組份的金屬或該金屬之硫族化物熔融在一起，且混合後藉由反應性研磨而冷卻或結合。

2. 如請求項1之方法，其中該熱電材料與該金屬具有通式(I)：



其中

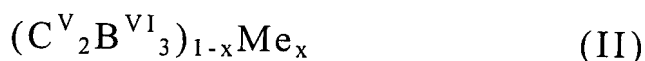
A^{IV} 為 Si、Ge、Sn、Pb 或其組合，

B^{VI} 為 S、Se、Te 或其組合，

Me 為 Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、
Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn、Fe、Ru、Os、Co、
Rh、Ir、In、Ga、Al、Zn、Cd、Tl 或其組合，

$1 \text{ ppm} < x < 0.8$ 。

3. 如請求項1之方法，其中該熱電材料與該金屬具有通式(II)：



其中

C^V 為 P、As、Sb、Bi 或其組合，

B^{VI} 為 S、Se、Te 或其組合，

Me 為 Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、

Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn、Fe、Ru、Os、Co、
Rh、Ir、In、Ga、Al、Zn、Cd、Tl或其組合，

$1 \text{ ppm} < x < 0.8$ 。

4. 如請求項1之方法，其中該熱電材料與該金屬硫族化物具有通式(III)：



其中

A^{IV} 為Si、Ge、Sn、Pb或其組合，

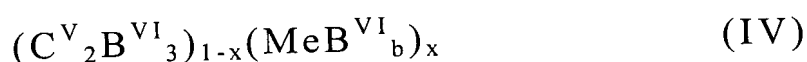
B^{VI} 為S、Se、Te或其組合，

Me為Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、
Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn、Fe、Ru、Os、Co、
Rh、Ir、In、Ga、Al、Zn、Cd、Tl或其組合，

$1 \text{ ppm} < x < 0.8$ 且

$0 < b < 3$ 。

5. 如請求項1之方法，其中該熱電材料與該金屬硫族化物具有通式(IV)：



其中

C^V 為P、As、Sb、Bi或其組合，

B^{VI} 為S、Se、Te或其組合，

Me為Ta、Nb、Mo、W、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、
Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn、Fe、Ru、Os、Co、
Rh、Ir、In、Ga、Al、Zn、Cd、Tl或其組合，

$1 \text{ ppm} < x < 0.8$ 且

$$0 < b < 3。$$

6. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一相顆粒具有不超過1微米之特性長度。
7. 如請求項6之方法，其中該第一相顆粒具有不超過0.1微米之特性長度。
8. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一相之金屬或金屬硫族化物的比例為以整個熱電材料計之5原子%至60原子%。
9. 如請求項1至5中任一項之方法，其中整個熱電材料中係不含銀。
10. 一種可藉由如請求項1至9中任一項之方法獲得之熱電材料。
11. 一種包括如請求項10之熱電材料的熱電發電機或帕耳帖(Peltier)配置。
12. 如請求項11之熱電發電機或帕耳帖配置，其係用作熱泵，用於座式傢具、車輛及建築物之氣候控制，用於冰箱及(洗衣店)烘乾機中，用於在物質分離方法中同時加熱及冷卻氣流，用作發電機以利用熱源或冷卻電子組件。
13. 一種包括至少一如請求項11之熱電發電機或帕耳帖配置的熱泵、冷卻器、冰箱、(洗衣店)烘乾機、用於利用熱源之發電機、用於將熱能轉換為電能之發電機。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：（無）

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）