



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102460754 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201080025024. 2

(22) 申请日 2010. 04. 01

(30) 优先权数据

2009-092507 2009. 04. 06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/029632 2010. 04. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/117875 EN 2010. 10. 14

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 南秀树 弘重裕司

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01L 35/26 (2006. 01)

H01L 35/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101356659 A, 2009. 01. 28,

JP 5-152613 A, 1993. 06. 18,

审查员 徐健

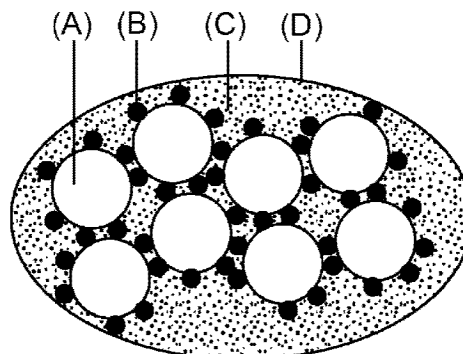
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

复合热电材料及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供了一种可制成柔性薄型材料的热电材料。所述热电材料为包括粘结剂树脂、分散于所述粘结剂树脂中的热电材料颗粒和支承于所述热电材料颗粒表面上的细小金属颗粒的复合材料。



1. 一种复合热电材料,其包括:
粘结剂树脂;
分散于所述粘结剂树脂中的热电材料颗粒;和
支承于所述热电材料颗粒表面上的细小金属颗粒。
2. 根据权利要求1所述的复合热电材料,其中所述热电材料颗粒的平均粒径为10nm到500 μ m,和所述细小金属颗粒的平均粒径为1nm到50 μ m,并且所述热电材料颗粒的平均粒径大于所述细小金属颗粒的平均粒径。
3. 根据权利要求2所述的复合热电材料,其中所述细小金属颗粒的平均粒径(d)和所述热电材料颗粒的平均粒径(D)之比(d/D)为从1/500到1/2。
4. 根据权利要求1或2所述的复合热电材料,其中所述热电材料颗粒包含金属或金属氧化物。
5. 根据权利要求1或2所述的复合热电材料,其中所述细小金属颗粒为贵金属的细小颗粒。
6. 根据权利要求5所述的复合热电材料,其中所述贵金属为钯、银、金、铂、铑或钌。
7. 根据权利要求1或2所述的复合热电材料,其包含细小金属颗粒的含量以体积计为基于所述热电材料颗粒和细小金属颗粒总体积的10%或更少。
8. 根据权利要求7所述的复合热电材料,其中所述细小金属颗粒为钯的细小颗粒,并且以体积计所述细小金属颗粒的含量基于所述热电材料颗粒和细小金属颗粒总体积为从0.5%到5%。
9. 根据权利要求7所述的复合热电材料,其中所述细小金属颗粒为银的细小颗粒,并且以体积计所述细小金属颗粒的含量基于所述热电材料颗粒和细小金属颗粒总体积为从0.1%到1%。
10. 一种制造复合热电材料的方法,其包括:
形成其中细小金属颗粒被支承于热电材料颗粒表面上的颗粒;和
将获得的颗粒分散于粘结剂树脂中。
11. 根据权利要求10所述的制造复合热电材料的方法,其包括
将热电材料颗粒引入到金属盐的溶液中,从而均匀分散所述颗粒;和
还原所述金属盐,从而将细小金属颗粒沉积在所述颗粒上。
12. 根据权利要求10或11所述的制造复合热电材料的方法,其包括将包含热电材料颗粒和支承于所述热电材料颗粒表面上的细小金属颗粒的颗粒加入到粘结剂树脂在溶剂中的溶液中;和去除所述溶剂。

复合热电材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合热电材料及其制造方法。

背景技术

[0002] 碲基材料一直在接近室温的温度下被用作热电材料。近来,人们一直在研究无害、耐热和低成本的氧化物热电材料。这些材料可通过在高温下焙烧(例如,在 1300°C 或更高的温度下焙烧)制成块状致密物。例如, Michitaka Ohtaki 等人的文章 J. Phys., 79(3), pp. 1816-1818(1996) 描述了一种块状烧结的 $Zn_{0.97}Al_{0.03}O$ 的致密物和在室温下或高于室温的温度下这种材料的热电性能。

发明内容

[0003] 基于常规的块状烧结致密物的热电材料通常在生产的过程中需要焙烧。由于所获得的热电材料倾向于刚性,它常常不适合用作柔性和薄的电器,如电子纸的发电元件。需要能够形成柔性薄型材料的热电材料。

[0004] 根据一个实施例,本发明提供了一种复合热电材料,该热电材料包括粘结剂树脂,分散于所述树脂粘结剂中的热电材料颗粒,和支承在所述热电材料颗粒表面上的细小金属颗粒。

[0005] 根据另一个实施例,本发明提供了一种制造复合热电材料的方法。该方法包括形成其中细小金属颗粒被支承于热电材料颗粒表面上的颗粒,和将获得的颗粒分散于粘结剂树脂中。

[0006] 本发明中的复合热电材料可制成柔性薄型材料,同时保持令人满意的热电性能。

附图说明

[0007] 图 1 为示出本发明中一种热电材料的示意性剖面图。字母 A 指热电材料颗粒,字母 B 指细小金属颗粒,字母 C 指粘结剂树脂,字母 D 指复合热电材料。

[0008] 图 2 为实例 1 中制备的氧化锌颗粒支承细小钯颗粒的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)照片,该照片用来替代图。

[0009] 图 3 为实例 3 中制备的氧化锌颗粒支承细小钯颗粒的场发射扫描电子显微镜照片,该照片用来替代图。

[0010] 图 4 为细小钯颗粒的含量与无量纲性能特性 ZT 之间的关系图。

[0011] 图 5 为细小银颗粒的含量与无量纲性能特性 ZT 之间的关系图。

具体实施方式

[0012] 在一个方面,本发明提供了一种复合热电材料,该热电材料包括粘结剂树脂,分散于所述粘结剂树脂中的热电材料颗粒,和支承在所述热电材料颗粒表面上的细小金属颗粒。

[0013] 在这种复合热电材料中,由于通过支承的细小金属颗粒在电热材料颗粒之间形成导通通道能提高导电性而降低热导率,因此可改善其性能特性。通常,热电材料的性能特性由下面的无量纲性能指数 ZT 表示:

$$[0014] \quad ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (1)$$

[0015] 其中 S 代表塞贝克系数 (V/K), σ 代表传导性 (S/m), T 代表绝对温度 (K), V 代表电压,而 κ 代表热导率 (W/m/K)。

[0016] 术语“热电材料”指由于温度差可产生热能的材料。

[0017] 例如,选自陶瓷和合金的粉末热电材料的颗粒可作为热电材料颗粒。具体地,热电陶瓷颗粒有可能选自碲化合物、硅-锗基化合物、硅化物基化合物、skutterudite 化合物、whistler 化合物、铋酸锌化合物、硼化合物、固体簇、氧化物(如,氧化钴基化合物、氧化锌基化合物、氧化钛基化合物、分层的钙钛矿型氧化物等)、包合物化合物和稀土基 Kondo 半导体。

[0018] 在一个实施例中,热电材料颗粒的平均粒径可为 10 纳米 (nm) 或更大、100nm 或更大、1 微米 (μm) 或更大或 $10\mu\text{m}$ 或更大。所述热电材料颗粒的平均粒径可为 $500\mu\text{m}$ 或更小、 $100\mu\text{m}$ 或更小,或 $50\mu\text{m}$ 或更小。当热电材料颗粒的粒径太大时,当分散于粘结剂树脂中时就不可能形成致密体,如柔性膜。相反,当热电材料颗粒的粒径太小时,就不可能在颗粒之间获得足够的接触。其导电性降低,且不能提高 ZT 值。

[0019] 本发明中,热电材料颗粒或细小金属颗粒的“平均粒径”这一术语为通过随机挑选通过扫描电镜 (SEM) 观察的颗粒,在扫描电镜照片上测量每一个颗粒的粒径,然后确定这些粒径的平均值获得的平均粒径。当要测量的颗粒具有非圆形或不规则形状时,对长轴和短轴的直径都进行测量。平均粒径确定为长轴直径和短轴直径的平均值。

[0020] 对细小金属颗粒没有特别限制,只要其能被热电材料颗粒支承以在颗粒之间形成导通通道。贵金属如钯、银、金、铂、铑和钌可用作细小金属颗粒。在一个实施例中,被支承的细小金属颗粒的平均粒径通常为 1nm 或更大(如,2nm 或更大,5nm 或更大,或 10nm 或更大)。被支承的细小金属颗粒的平均粒径通常为 $50\mu\text{m}$ 或更小(如, $10\mu\text{m}$ 或更小, $1\mu\text{m}$ 或更小,100nm 或更小,或 50nm 或更小)。

[0021] 当热电材料颗粒的粒径太小时,细小金属颗粒支承其上的热电材料之间的充足接触不能达到。复合热电材料的导电性不能适当提高,而且上式 (1) 中的 ZT 也不能提高。相反,当热电材料颗粒的粒径太大时,复合热电材料的热导率提高,因此上式 (1) 中的 ZT 不能提高。热电材料颗粒的平均粒径通常比细小金属颗粒的平均粒径大。

[0022] 细小金属颗粒的含量应根据采用的细小金属颗粒适当确定,且该含量以体积计通常为基于所述细小金属颗粒支承其上的热电材料颗粒体积的 10% 或更少。当细小金属颗粒的体积太大时,所获得的复合热电材料的塞贝克系数减小,热导率增加。 ZT 值减小而且热电性能可能恶化。相反,当细小金属颗粒的体积太小时,所获得的复合热电材料的导电性不能提高。 ZT 值不能提高而且热电性能可能不能改善。细小金属颗粒的含量可为,例如,以体积计,基于所述细小金属颗粒支承其上的热电材料颗粒体积的 0.1% 或更多,1% 或更多,或 2% 或更多。细小金属颗粒的含量可为,例如,以体积计,基于所述细小金属颗粒支承其上的热电材料颗粒体积的 10% 或更少,5% 或更少,或 3% 或更少。

[0023] 例如,当所述细小金属颗粒为钯的细小颗粒时,以体积计,该含量优选为基于所述

细小金属颗粒支承其上的热电材料颗粒体积的 0.5% 到 5%。当所述细小金属颗粒为银的细小颗粒时,以体积计,该含量优选为基于所述细小金属颗粒支承其上的热电材料颗粒体积的 0.1% 到 1%。当含量在上述范围内时,导电性会适当提高,阻止复合热电材料塞贝克系数减小和热导率的增加。

[0024] 如上所述,热电材料颗粒的平均粒径和细小金属颗粒的平均粒径可对获得的复合热电材料的热电性能施加影响。热电材料颗粒的平均粒径 (D) 和细小金属颗粒的平均粒径 (d) 之比 (即 d/D) 可对获得的复合热电材料的热电性能施加影响。对 d/D 比不作特别限制但通常为 1/500 或更大 (如, 1/200 或更大, 1/100 或更大, 1/50 或更大, 或 1/20 或更大)。而且,对 d/D 比不作特别限制但通常为 1/2 或更小 (如, 1/5 或更小, 或 1/10 或更小)。

[0025] 在一个实施例中,所述细小金属颗粒支承其上的热电材料颗粒可以如下方式制备。将热电材料颗粒浸入一盐溶液中,如金属 (如银或钯) 的氯化物、乙酸盐、乙酰丙酮化物或硝酸盐的溶液中,从而将金属离子 (如银离子或钯离子) 支承在热电材料颗粒上。然后,采用还原剂、氢等使金属离子还原,或采用热或光还原以形成支承在热电材料颗粒上的细小金属颗粒。通过采用醇还原法还原金属盐形成热电材料颗粒上的细小金属颗粒也是可能的。

[0026] 在另一个实施例中,细小金属颗粒支承其上的热电材料颗粒还可通过将细小金属颗粒吸附到热电材料颗粒上制备。例如,细小金属颗粒,如银的细小颗粒能以涂覆有热解保护剂 (pyrolytic protecting agent) 的情形商购。这些细小金属颗粒和热电材料颗粒被加入到合适的载体,如甲苯中并且通过蒸发去除所述载体,从而将细小金属颗粒吸附到热电材料颗粒的表面。尽管所述热解保护剂可保留在细小金属颗粒的表面,但可在与后面描述的粘结剂树脂混合后通过加热至热解温度去除。

[0027] 所述复合热电材料通过将其上支承有细小金属颗粒的热电材料颗粒分散于粘结剂树脂中得到。所述粘结剂树脂赋予获得的复合热电材料以柔韧性和完整性。对粘结剂树脂没有特别限制,只要能够实现其上支承有细小金属颗粒的热电材料颗粒的分散从而制成完整形成体即可。可采用各种聚合物树脂。例如,可采用热塑性树脂或可固化树脂。可固化树脂的例子包括热可固化树脂,如环氧树脂、酚树脂和不饱和聚酯树脂,和光固化树脂,如聚丙烯酸酯何环氧树脂。

[0028] 粘结剂树脂的量,以体积计,通常为基于复合热电材料总体积 (即其上支承有细小金属颗粒的热电材料颗粒和粘结剂树脂的总体积) 的 5% 或更多,例如 10% 或更多。并且,粘结剂树脂的量,以体积计,通常为基于复合热电材料总体积 (即其上支承有细小金属颗粒的热电材料颗粒和粘结剂树脂的总体积) 的 50% 或更少,例如 30% 或更少。当粘结剂树脂的量太少时,制得的形成体可能变脆。相反,粘结剂树脂的量太大时,提升导电性可能会困难。

[0029] 当采用可固化树脂时,其上支承有细小金属颗粒的热电材料颗粒与树脂的未固化的部分均匀混合并固化该混合物以制成形成体。作为热塑性树脂,还可能采用已知的作为热塑性树脂的聚合物,如聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚乙烯醋酸、聚乙烯缩丁醛、乙烯-醋酸乙烯共聚物、polyallylate、聚醚砜、聚醚亚胺和聚碳酸酯。当采用可溶于溶剂的热塑性树脂时,热塑性树脂和其上支承有细小金属颗粒的热电材料颗粒在溶剂中混合,并去除溶剂以获得形成体。在移除溶剂以后,还可通过在热塑性树脂的玻璃化转

变温度 (Tg) 或更高的温度下热压制造形成体。当采用不易溶于溶剂中的热塑性树脂时,它可采用拌合机或挤出机与带有被支承金属颗粒的热电材料颗粒混合。也可采用上述的热压法获得形成体。

[0030] 常用的热电材料如金属、合金、氧化物等通常为坚硬块状材料且没有柔韧性。然而,如果将热电材料层在柔性基薄膜上形成为薄膜形式时,使之和基薄膜一起作为具有一定柔韧性的薄膜处理就成为可能。但是,在不存在基薄膜的情况下,将热电材料薄膜本身作为独立膜来处理通常是不可能的。相反,本发明提供的复合热电材料本身可作为独立膜来处理,并且与上述薄膜形式的热电材料相比可具有改进的处理性能。

[0031] 当热电发电原件由根据上述制备的复合热电材料制成时,就可以由温度差来发电。由于现在报导的热电材料的性能不能够大规模发电,热电材料可用于能被小的电能运行的电器的电源。例如,热电材料可用于为电子纸、射频识别 (RFID) 应用和钟表提供电源。由于发电量随温度的微小变化而改变,热电材料也可用于采用发电量变化的各种传感器。而且,如果高性能热电材料被开发出来,根据本发明的方法就能得到一种柔性电热原件。因此,其广泛应用可以期待。不仅请求获得热电发电元件成为可能,而且请求获得应用帕尔帖效应的帕尔帖致冷元件成为可能。

[0032] 实例

[0033] 实例 1 至 3 和比较例 1

[0034] 获得掺杂铝的氧化锌颗粒 (平均粒径 :200nm ;Hakusitech Ltd. 生产的商品名为 23K 的 $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$)。下面实例和比较例中描述的所有“氧化锌颗粒”为相同的氧化锌颗粒,即掺杂铝的氧化锌颗粒 (商品名 23K)。将氧化锌颗粒和二 (乙酰丙酮) 钯 (II) (Aldrich Co. 生产) 以表 1 中所示的钯含量 (体积百分比) 放入回收烧瓶 (recovery flask) 中。将保证乙醇 (Guaranteed ethanol) (50ml) 加入烧瓶中,采用蒸发仪搅拌干燥后,二 (乙酰丙酮) 钯 (II) 吸附到氧化锌颗粒的表面上。下一步,收集粘附到回收烧瓶内部的颗粒并放入一可分离的烧瓶,然后用氮置换大约 20 分钟。随后,在通 N_2 情况下将可分离烧瓶浸入 $185^{\circ}C$ 油浴进行加热还原制备支承有钯细小金属颗粒的氧化锌颗粒。2 小时后,将可分离烧瓶从油浴中取出并自然冷却至室温。收集包含支承有钯细小金属颗粒的氧化锌颗粒的粉末。

[0035] 通过搅拌将上述粉末与聚乙烯缩丁醛 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造,平均聚合度为大约 900-1000) (同样的聚乙烯缩丁醛用于下面的实例和比较例中) 的异丙醇 (IPA) 溶液 (10% 重量) 混合。粉末和聚乙烯缩丁醛粘结剂树脂的体积比为 90 : 10。将混合物在室温下干燥以获得其中支承有钯细小金属颗粒的氧化锌 (ZnO) 颗粒分散于聚乙烯缩丁醛粘结剂树脂中的复合热电材料。在比较例 1 中,使用没有经过支承钯 (Pd) 细小金属颗粒处理的氧化锌颗粒。

[0036] 使用钯细小金属颗粒的密度为 $12.02g/cm^3$ 和氧化锌颗粒的密度为 $5.68g/cm^3$ 计算钯金属的体积%。使用聚乙烯缩丁醛的密度为 $1.06g/cm^3$ 计算粉末与聚乙烯缩丁醛粘结剂树脂的体积比。同样的密度值使用于下面的实例和比较例中。

[0037] 下一步,在 1GPa 压力下通过在 $120^{\circ}C$ 下在一个方向上施压 3 分钟压制复合材料。压制时,为了防止样品在垂直于施加压力的方向伸展,使用从 2.2mm 的硅橡胶薄片掏空的尺寸为 $10mm \times 10mm$ 的中间部分。在压板和样品中间设置由氟基表面处理剂改善剥离性能的玻璃板以在压制后获得从样品上满意的脱离。

[0038] 实例 4-5 和比较例 2

[0039] 除了采用表 2 中示出的钯含量的二(乙酰丙酮)钯(II)(由 Aldrich Co. 制造)外,以如实例 1-3 相同的方式,将支承有钯细小金属颗粒的氧化锌(ZnO)颗粒和聚乙烯缩丁醛粘结剂树脂以 80 : 20 体积比混合,制得复合热电材料样品。在比较例 2 中,使用没有经过支承钯(Pd)细小金属颗粒处理的氧化锌颗粒。

[0040] 实例 6-7 和比较例 3

[0041] 除了采用表 3 中示出的钯含量(体积%)的二(乙酰丙酮)钯(II)(由 Aldrich Co. 制造)外,以如实例 1-3 相同的方式,将支承有钯细小金属颗粒的氧化锌(ZnO)颗粒和聚乙烯缩丁醛粘结剂树脂以 70 : 30 体积比混合,制得复合热电材料样品。在比较例 3 中,使用没有经过支承钯(Pd)细小金属颗粒处理的氧化锌颗粒。

[0042] 比较例 4-7

[0043] 除了采用表 3 中示出的钯含量(体积%)的二(乙酰丙酮)钯(II)(由 Aldrich Co. 制造)和不采用聚乙烯缩丁醛粘结剂树脂外,以如实例 1-3 相同的方式,仅将支承有钯细小金属颗粒的氧化锌(ZnO)颗粒浸入异丙醇(IPA)中,制得样品。在比较例 4 中,使用没有经过支承钯(Pd)细小金属颗粒处理的氧化锌颗粒。

[0044] 样品评估

[0045] 通过测量获得样品的重量、厚度和尺寸计算密度。还有,采用四探针测量法通过在室温下测量电压(V)/电流(I)计算导电性(σ),室温为 25°C)。还有,通过测量温差电动势计算塞贝克系数(S),从而确定输出因子 $P(P = S^2 \sigma)$ 。还有,通过测量热扩散率和组合比计算比热来确定热导率(κ)。根据这些测量结果,通过上述公式(1)确定操作温度为 300K 时无量纲性能指数 ZT。结果示于表 1-4 和图 4 中。为了评估热电性能,如果要评估的支承有细小金属颗粒的热电材料颗粒与粘结剂树脂的混合物样品具有高于标准值的 ZT,则评级为“良好”。标准值为未支承有细小金属颗粒的热电材料颗粒与粘结剂树脂的混合物的 ZT 值。对形成膜的性能也进行了评估并评级为“良好”或“差”。“良好”是指样品具有柔韧性而且可作为独立薄片进行处理,而“差”是指样品柔韧性太差、太脆,不能作为独立薄片进行处理。

[0046] 实例 1 和 3 中制备的粉末的场射扫描电镜(FE-SEM)照片示于图 2 和图 3 中,从中观察到细小钯颗粒被支承于氧化锌颗粒的表面。从图 2 和图 3 的照片中随机挑选 200 个细小金属颗粒,按照上述在 SEM 照片上测量粒径,然后确定 200 个颗粒粒径的平均值。作为结果,钯细小金属颗粒的平均粒径分别为 4.10nm(标准偏差:1.19nm)和 4.24nm(标准偏差:0.99nm)。还有,可在 120°C 温度下制备复合热电材料,该温度低于制取常规块状密实材料的焙烧温度。

[0047]

表 1: Pd:AlZnO:PVB = 90:10

实例编号	Pd (vol%)	δ (S/cm)	S (μ V/K)	P (μ W/m/K ²)	κ	ZT	热电性能	成膜性能
比较例 1	0.00	0.0455	-66.9	0.0204	2.93E+00	2.09E-06	-	良好
实例 1	0.77	0.1309	-63.8	0.0531	2.74E+00	5.83E-06	良好	良好
实例 2	1.70	0.4820	-59.6	0.1712	4.59E+00	1.12E-05	良好	良好
实例 3	3.84	0.7680	-45.0	0.1555	2.55E+00	1.83E-05	良好	良好

表 2: Pd:AlZnO:PVB = 80:20

实例编号	Pd (vol%)	δ (S/cm)	S (μ V/K)	P (μ W/m/K ²)	κ	ZT	热电性能	成膜性能
比较例 2	0.00	0.0417	-73.1	0.0223	3.71E+00	1.80E-06	-	良好
实例 4	0.69	0.2037	-64.5	0.0847	3.57E+00	7.11E-06	良好	良好
实例 5	1.54	0.2899	-63.2	0.1159	3.01E+00	1.16E-05	良好	良好

[0048]

表 3: Pd:AlZnO:PVB = 70:30

实例编号	Pd (vol%)	δ (S/cm)	S (μ V/K)	P (μ W/m/K ²)	κ	ZT	热电性能	成膜性能
比较例 3	0.00	0.0175	-71.0	0.0088	5.10E+00	5.19E-07	-	良好
实例 6	0.60	0.2255	-67.6	0.1032	4.00E+00	7.74E-06	良好	良好
实例 7	1.35	0.8331	-61.5	0.3155	3.02E+00	3.13E-05	良好	良好

表 4: Pd:AlZnO:PVB = 100:0

实例编号	Pd (vol%)	δ (S/cm)	S (μ V/K)	P (μ W/m/K ²)	κ	ZT	热电性能	成膜性能
比较例 4	0.00	0.0622	-66.4	0.0274	4.06E+00	2.03E-06	-	差
比较例 5	0.39	0.066	-67.2	0.0298	4.15E+00	2.16E-06	良好	差
比较例 6	0.77	0.0692	-59.5	0.0245	3.53E+00	2.08E-06	良好	差
比较例 7	1.89	0.109	-63.7	0.0442	3.24E+00	4.09E-06	良好	差

[0049] 实例 8-9 和比较例 8

[0050] 准备掺杂铝的氧化锌颗粒 (平均粒径 200nm, 以商品名 23K 由 Hakuitech Ltd.

制造的 $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$)。

[0051] 下一步,将由涂覆有热解保护剂的银纳米颗粒(银纳米颗粒前体由 Mitsuboshi Belting Ltd. 制造)(Mdot-SS)(不包含保护剂的银粒径为从 3 到 5nm)和 23K 组成的粉末放入回收烧瓶中,银含量(体积%)示于表 5 中。将 100ml 保证乙醇加入其中,Mdot-SS 采用超声振动溶解,并且在用蒸发器搅拌干燥后,Mdot-SS 被吸附到 23K 颗粒上,收集获得的细小颗粒粉末。采用贵金属细小颗粒的密度为 $10.49g/cm^3$ 和氧化锌颗粒的密度为 $5.68g/cm^3$ 。

[0052] 来计算银金属的体积%。将上述粉末和聚乙烯丁缩醛在异丙醇(IPA)中的溶液(以重量计 1%)以粉末和聚乙烯丁缩醛粘结剂树脂的体积比为 90 : 10 进行混合,然后用混合搅拌机搅拌 10 分钟,同时包括每 5 分钟用冰水进行冷却。在溶液被充分冷却以后,将溶液转入回收烧瓶,通过蒸发器蒸发掉 IPA 以获得其中粉末分散于 PVB 中的复合材料。在玛瑙研钵中研磨获得的复合材料并收集研磨细小的复合材料。用聚乙烯缩丁醛的密度为 $1.06g/cm^3$ 。

[0053] 计算粉末与聚乙烯缩丁醛粘结剂树脂的体积比。下一步,在 1GPa 压力下通过在 $120^\circ C$ 下在一个方向上施压 30 分钟压制复合材料。压制时,为了防止样品在垂直于施加压力的方向伸展,使用从 2.2mm 的硅橡胶薄片掏空的尺寸为 $10mm \times 10mm$ 的中间部分。在样品的压板和样品中间设置由氟基表面处理剂改善剥离性能的玻璃板以在压制后获得从样品上满意的脱离。通过热压,Mdot-SS 的保护剂被分解成未包含保护剂的银颗粒,从而获得其中银颗粒被支承在 23K 颗粒表面上的颗粒。由于 $200^\circ C$ 的热压温度比聚乙烯缩丁醛的玻璃化转变温度足够高,聚乙烯缩丁醛树脂变为可流动的,并且通过压力颗粒将聚乙烯缩丁醛推到一边,从而相邻的颗粒通过细小银颗粒连接。

[0054] 比较例 9-11

[0055] 除了采用表 6 中示出的银含量(体积%)的 Mdot-SS 和不采用聚乙烯缩丁醛粘结剂树脂外,以如实例 8-9 相同的方式,仅将支承有钯细小金属颗粒的氧化锌(ZnO)粉末颗粒分散于异丙醇(IPA)中,制得样品。在比较例 9 中,使用没有经过支承银(Ag)细小金属颗粒处理的氧化锌颗粒。

[0056] 样品评估

[0057] 以上述其中使用支承有钯(Pd)细小金属颗粒的氧化锌颗粒的实例和比较例中相同的方式,对样品进行了评估。结果示于表 5-6 中。

[0058]

表 5: Ag:AlZnO:PVB = 90:10

实例编号	Pd (vol%)	δ (S/cm)	S (μ V/K)	P (μ W/m/K ²)	κ	ZT	热电性能	成膜性能
比较例 8	0.00	0.0455	-66.9	0.0204	2.93E+00	2.09E-06	-	良好
实例 8	0.38	1.90	-61	0.7070	4.68E+00	4.53E-05	良好	良好
实例 9	0.74	0.54	-63	0.2143	6.93E+00	9.28E-06	良好	良好

表 6: Ag:AlZnO:PVB = 100:0

实例编号	Pd (vol%)	δ (S/cm)	S (μ V/K)	P (μ W/m/K ²)	κ	ZT	热电性能	成膜性能
比较例 9	0.00	0.0622	-66.4	0.0274	4.06E+00	2.03E-06	-	差
比较例 10	0.42	0.29	-61	0.1079	3.66E+00	8.86E-06	良好	差
比较例 11	0.83	0.27	-55	0.0817	3.41E+00	7.18E-06	良好	差

[0059] 实例 10-11 和比较例 12

[0060] 除了采用三硒化二铋（粒径不清楚，由 Kojundo Chemical Co., Ltd. Lab. 制造的

Bi₂Se₃) 代替掺杂有铝的氧化锌颗粒 (平均粒径 200nm, 商品名为 23K 由 Hokusitech Ltd. 制造的 Zn_{0.98}Al_{0.02}O) 作为热电材料和采用表 7 中示出的钯含量 (体积%) 的二 (乙酰丙酮) 钯 (II) (由 Aldrich Co. 制造) 外, 以与实例 1-3 中相同的方式制备复合热电材料, 然后进行评估。在比较例 12 中, 使用没有经过支承钯 (Pd) 细小金属颗粒处理的三硒化二铋颗粒。结果示于表 7 中。采用钯细小金属颗粒的密度为 12.02g/cm³ 和三硒化二铋颗粒的密度为 7.68g/cm³ 计算钯金属体积%。

[0061]

表 7: Pd:Bi₂Se₃:PVB = 90:10

实例编号	Pd (vol%)	δ (S/cm)	S (μ V/K)	P (μ W/m/K ²)	κ	ZT	热电性能	成膜性能
比较例 12	0	68.6	-67.7	31.44	5.55	1.70E-03	-	良好
实例 10	0.35	78.2	-65.1	33.14	5.17	1.92E-03	良好	良好
实例 11	0.87	64.8	-70.8	32.48	4.67	2.09E-03	良好	良好

[0062] 工业实用性

[0063] 本发明中的复合热电材料可通过形成电热发电元件用作电器如电子纸、射频识别

(RFID) 和钟表的电源。由于发电量随温度的微小变化而改变,热电材料也可用于采用发电量变化的各种传感器。如果高性能热电材料被开发出来,根据本发明的方法就能得到一种柔性电热元件。因此,其广泛应用可以期待。不仅用作热电发电元件的用途成为可能,而且用作应用帕尔帖效应的帕尔帖致冷元件也成为可能。

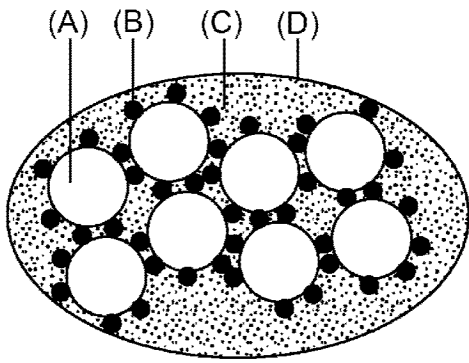


图 1

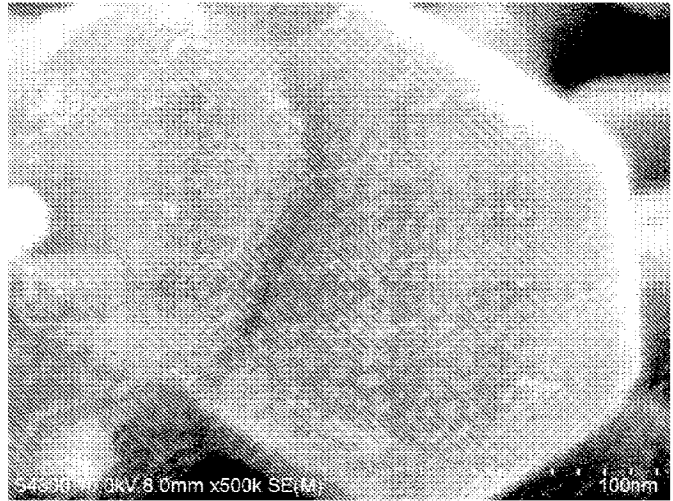


图 2

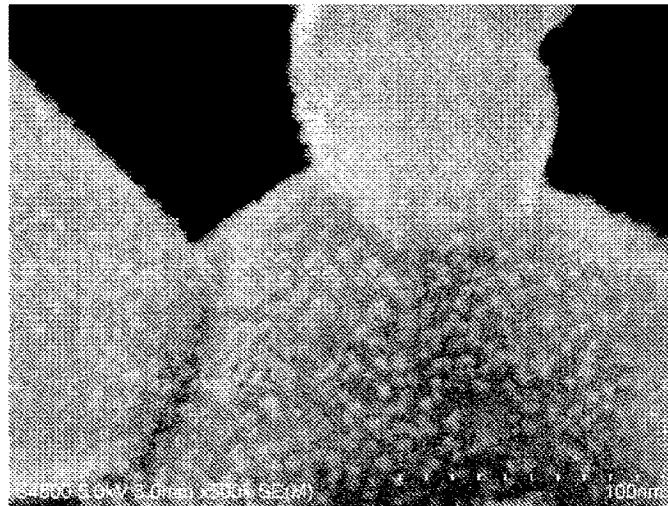


图 3

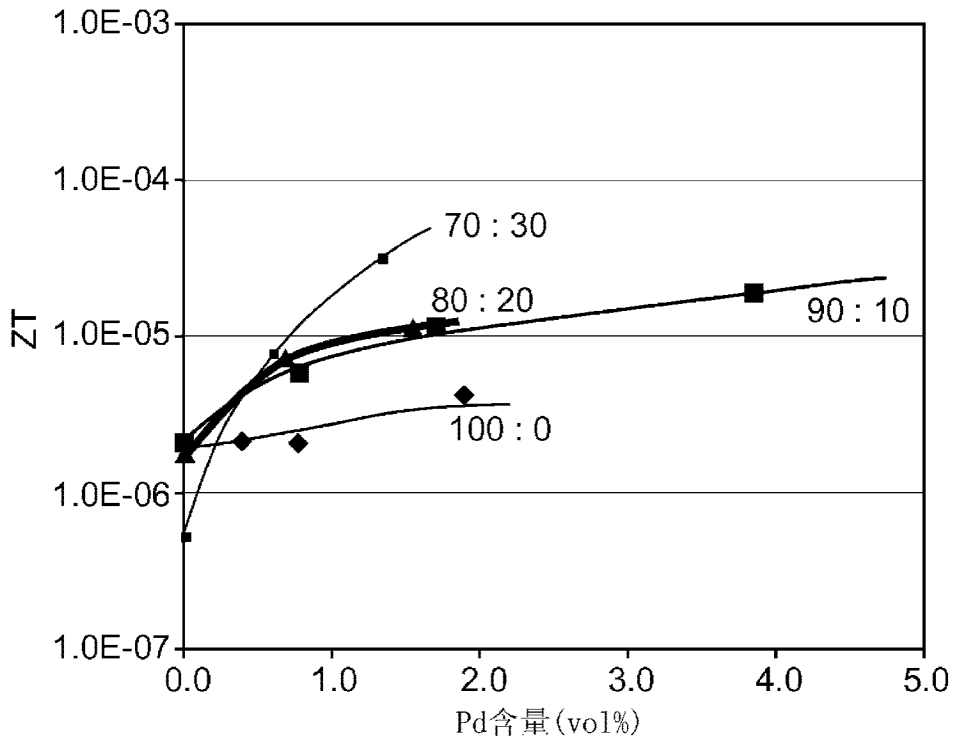


图 4

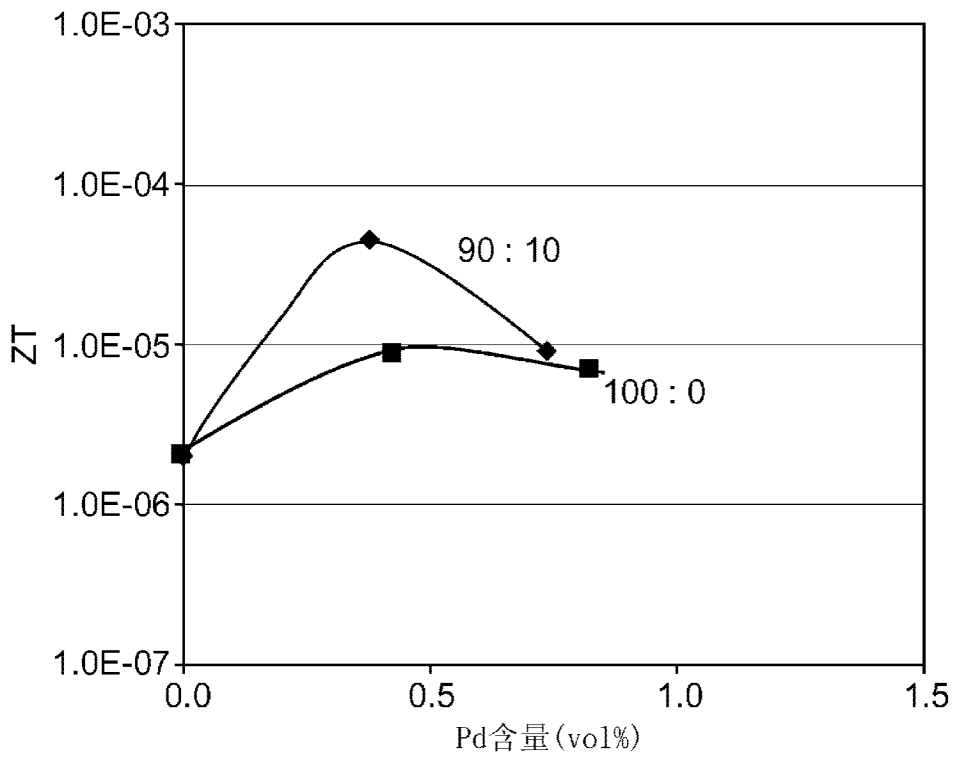


图 5