



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102031416 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 200910196619. 3

CN 1943052 A, 2007. 04. 04,

(22) 申请日 2009. 09. 28

审查员 赵义强

(73) 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市定西路 1295 号

专利权人 康宁股份有限公司

(72) 发明人 陈立东 熊震 陈喜红 黄向阳

张文清 何琳

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 彭茜茜 白益华

(51) Int. Cl.

H01L 35/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1916211 A, 2007. 02. 21,

US 6207888 B1, 2001. 03. 27, 全文.

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 6 页

(54) 发明名称

一种填充方钴矿基复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种复合材料,所述复合材料包括如下式 (I) 所示的填充方钴矿基体; $I_yCo_4Sb_{12}$ (I), 其中, I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种, $0.05 \leq y < 1$, 所述复合材料还包括分布在所述填充方钴矿基体内的 GaSb 颗粒, 其中所述复合材料中含有 0.05-5mol% 的 GaSb 颗粒。所述复合材料相比未复合纳米 GaSb 相的热电材料基体而言, 材料的 Seebeck 系数大幅度提高, 总热导率略有下降, 热电性能指数 ZT 值在高低温整个温区范围内得到大幅提高, 材料的热电转换效率也得到较大改进。本发明工艺简单、容易控制、产业化前景好。

1. 一种复合材料,其特征在于,所述复合材料包括:

如下式 (I) 所示的填充方钴矿基体;



其中,

I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种,

$0.05 \leq y < 1$, 以及

分布在所述填充方钴矿基体内的 GaSb 颗粒,其中,所述复合材料中含有 0.05-5mol% 的 GaSb 颗粒。

2. 如权利要求 1 所述的材料,其特征在于,所述 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 。

3. 如权利要求 1 所述的材料,其特征在于,所述 GaSb 颗粒为纳米 GaSb 颗粒。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的材料,其特征在于,所述 GaSb 颗粒为平均颗粒尺寸在 2nm-50nm 之间的纳米 GaSb 颗粒。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的材料,其特征在于,所述 GaSb 颗粒为平均颗粒尺寸在 5nm-30nm 之间的纳米 GaSb 颗粒。

6. 如权利要求 1 所述的材料,其特征在于,所述 GaSb 颗粒以晶内型的形式分布在填充方钴矿基体的晶粒内,或以晶间型的形式分布在填充方钴矿基体的晶界上,或以晶内型和晶间型的形式同时分布在填充方钴矿基体晶粒内和基体晶界上。

7. 如权利要求 1 所述的材料,其特征在于,所述 I 为 Yb。

8. 如权利要求 1 所述的材料,其特征在于,所述 I 为 Ce、Ba 或其组合。

9. 如权利要求 1 所述的材料,其特征在于,所述复合材料中含有 0.1-2.0mol% 的 GaSb 颗粒。

10. 如权利要求 1 的材料,其特征在于,所述复合材料中含有 1.0-2.0mol% 的 GaSb 颗粒。

11. 一种制备如权利要求 1 所述的复合材料的方法,其特征在于,包括如下步骤:

获得 I、Co、Sb 和 Ga 的熔融混合物,其中 I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种,

所述熔融混合物进行淬冷,形成固态基体材料 (solid bulk material);

所述固态基体材料进行退火;得到退火的固态基体材料;

所述退火的固态基体材料制成粉末;

所述粉末烧结形成所述复合材料。

12. 如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述熔融混合物在熔融温度 1000-1200℃ 下进行熔融混合。

13. 如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,淬冷时采用选自空气、水、盐水、油或液氮的淬冷介质。

14. 如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,淬冷时采用旋甩 (Melt spinning) 法,其中冷却速率在 50℃ -106℃ / 秒之间。

15. 如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,退火时采用 400-850℃ 的退火温度。

16. 如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,将所述退火的固态基体材料进行研磨,从而制成粉末。

17. 如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,采用加压烧结法使得所述粉末烧结,形成所述复合材料。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其特征在于,采用热压烧结法或放电等离子烧结法使得所述粉末烧结,形成所述复合材料。

一种填充方钴矿基复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于热电材料领域,具体地涉及一种具有优异热电性能的填充方钴矿基复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 热电转换技术是一种利用材料的塞贝克 (Seebeck) 效应将热能直接转换成电能、或利用材料的帕尔帖 (Peltier) 效应进行制冷的技术,该技术具有无运动部件、可靠性高、寿命长和环境友好等特点,可广泛应用于废热发电、航空航天电源、医疗卫生制冷、家用制冷电器等领域。热电转换效率主要取决于材料的无量纲热电性能因子 ZT ($ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, 其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度)。材料的 ZT 值越高,热电转换效率越高。

[0003] 当 p 型和 n 型的热电材料被组装成热电器件后,器件的热电转换效率与温差和在整个冷热端温度范围内的平均 Z 值紧密相关。最大热电转换效率如下式所示:

$$[0004] \quad \eta_{\max} = \frac{T_h - T_l}{T_h} \frac{(1 + Z\bar{T})^{\frac{1}{2}} - 1}{(1 + Z\bar{T})^{\frac{1}{2}} + T_l/T_h}$$

[0005] 其中 $\bar{T} = (T_h + T_l) / 2$ 是平均温度, $Z = S^2 \sigma / \kappa$ 表示 p 型和 n 型半导体在 $T_l \sim T_h$ 整个冷热端温度范围内的平均 Z 值。因此,对于本领域技术人员而言,单一追求在某一温度点的 ZT 值对效率的提高并无重大的实际意义,而是需要制备出在整个温区范围内都拥有较高 ZT 值的材料。

[0006] 填充方钴矿因具有优异的电传输性能和较低的热导率而被认为是应用于中高温区 (500 ~ 800K) 的理想热电转换材料。填充于二十面体笼状结构中的小半径原子与周围磷族原子形成弱键作用而产生扰动效应,能有效散射声子降低材料的晶格热导率。人们常通过改变填充原子的种类和填充量来达到优化材料热电性能的目的,但由于晶格热导率的降低往往伴随着载流子浓度的显著增大而恶化材料的 Seebeck 系数,填充方钴矿的热电性能难以通过单纯改变填充因素来进一步提高。

[0007] 第二相作为声子散射中心常被引入到热电基体中,用来散射声子,最大限度地降低材料的晶格热导率。通常,第二相为纳米第二相粒子。声子具有较宽的频率分布,不同尺寸的第二相粒子能有效散射相应的具有相当波长的声子。一般认为粒径为 50 ~ 300nm 的粒子不会强烈影响载流子的传输特性。但当第二相粒子粒径细化到 10 ~ 20nm 时,纳米第二相对载流子的散射作用变得显著起来,能过滤掉能量较低电子。低能量电子对 Seebeck 系数贡献较小,受到强烈散射后可导致材料 Seebeck 系数的大幅提高。又由于总热导率的不变或略有下降,结果是材料的 ZT 值得到提高。纳米粒子过滤低能量电子的示意图如附图 1 所示。

[0008] 为了达到较理想的对声子和电子的散射效果,在填充方钴矿基体材料中均匀地引入纳米第二相粒子显得尤为重要。一般通过以下方法来引入纳米第二相:

[0009] (1) 机械混合。Katsuyama 等采用球磨方法制备 $\text{CoSb}_3/\text{FeSb}_2$ 、 $\text{CoSb}_3/\text{NiSb}$ 复合材料,得到了性能高于 CoSb_3 的复合热电材料 (J. Appl. Phys. ,88,3484,2000. J. Appl. Phys. , 93,2758,2003)。此方法虽具有工艺简单的优点,但掺入的纳米第二相通常拥有较大的尺寸,且很难实现纳米尺度上的均匀分布,对声子的散射作用有限。

[0010] (2) 氧化热电基体的某一组分。Kusakabe 等在 CoSb_3 粉末颗粒表面通过氧化得到一层薄的氧化层,降低基体的热导率并提高 Seebeck 系数 (美国专利 5,929,351,July 27, 1999)。在具体实验操作过程中,通过调节温度、氧分压等工艺参数来精确控制热电基体的氧化,具有较大的难度,很难寻找到一个合适的工艺条件能在基体晶粒表面生成一层不会影响电性能的氧化层。

[0011] (3) 采用原位析出的方法来生成纳米第二相,如 Sb 等 (Appl. Phys. Lett. ,92, 202114,2008)。该方法能保证尺寸为纳米级别的 Sb 均匀分散在基体中,但由于 Sb 具有较低的熔点 ($\sim 631^\circ\text{C}$) 和高蒸汽压 ($0.01\text{kPa}, 597^\circ\text{C}$),在使用过程中很容易挥发。并且 Sb 是一种金属相,会导致复合材料的载流子浓度远高于能使材料获得最佳热电性能的载流子浓度而恶化复合材料的电传输性能。原位复合工艺能保证纳米颗粒在基体中的均匀分散,但目前难以寻找到一种合适的组分和工艺来原位生成稳定的纳米第二相。

[0012] 据 Johnson 等报道 (美国专利申请 5,994,639, November 30,1999),具有超晶格亚稳结构的方钴矿材料的热电性能能得到改善,但是这种典型的层状结构通常只能在二维结构材料 (如薄膜) 中实现,在三维的体材料中很难制备。

[0013] 综上所述,本领域缺乏一种具有稳定的第二相粒子从而具有优异热电性能的填充方钴矿基纳米复合材料及其制备方法。

发明内容

[0014] 本发明的目的在于提供一种具有稳定的第二相粒子从而具有优异热电性能的填充方钴矿基纳米复合材料。

[0015] 本发明的第二目的在于提供一种具有稳定的第二相粒子从而具有优异热电性能的填充方钴矿基纳米复合材料的制备方法。

[0016] 本发明的第三目的在于提供一种提高热电材料的 ZT 值的方法。

[0017] 本发明的第四目的在于提供一种制备含有本发明所示的填充方钴矿基体的材料的方法。

[0018] 本发明第一方面提供一种复合材料,所述复合材料包括:

[0019] 如下式 (I) 所示的填充方钴矿基体;

[0020] $\text{I}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (I),

[0021] 其中,

[0022] I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种,

[0023] $0.05 \leq y < 1$, 以及

[0024] 分布在所述填充方钴矿基体内的 GaSb 颗粒,其中,所述复合材料中含有 0.05-5mol% 的 GaSb 颗粒。

[0025] 在本发明的一个具体实施方式中,所述 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 。

[0026] 在本发明的一个具体实施方式中,所述 GaSb 颗粒为纳米 GaSb 颗粒。

[0027] 在本发明的一个具体实施方式中,所述 GaSb 颗粒为平均颗粒尺寸在 2nm-50nm 之间的纳米 GaSb 颗粒。

[0028] 在本发明的一个具体实施方式中,所述 GaSb 颗粒为平均颗粒尺寸在 5nm-30nm 之间的纳米 GaSb 颗粒。

[0029] 在一优选例中,所述材料中,通过原位生成的途径在填充方钴矿基体中析出 GaSb 纳米颗粒,从而形成纳米 GaSb 颗粒第二相。

[0030] 在本发明的一个具体实施方式中,所述 GaSb 颗粒以晶内型的形式分布在填充方钴矿基体晶粒内,或以晶间型的形式分布在填充方钴矿基体晶界上,或以晶内型和晶间型的形式同时分布在填充方钴矿基体晶粒内和基体晶界上。

[0031] 在本发明的一个具体实施方式中,所述 I 为 Yb。

[0032] 在本发明的一个具体实施方式中,所述 I 为 Ce、Ba 或其组合。

[0033] 在本发明的一个具体实施方式中,所述复合材料中含有 0.1-2.0mol% 的 GaSb 颗粒。

[0034] 在本发明的一个具体实施方式中,所述复合材料中含有 1.0-2.0mol% 的 GaSb 颗粒。

[0035] 本发明的第二方面提供一种制备本发明所述的复合材料的方法,包括如下步骤:

[0036] 获得 I、Co、Sb 和 Ga 的熔融混合物,其中 I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种,

[0037] 所述熔融混合物进行淬冷,形成固态基体材料 (solid bulk material);

[0038] 所述固态基体材料进行退火;得到退火的固态基体材料;

[0039] 所述退火的固态基体材料制成粉末;

[0040] 所述粉末烧结 (consolidating) 形成所述复合材料。

[0041] 在本发明的一个具体实施方式中,所述熔融混合物在熔融温度 1000-1200℃ 下进行熔融混合。

[0042] 在本发明的一个具体实施方式中,淬冷时采用选自空气、水、盐水、油或液氮的淬冷介质。

[0043] 在本发明的一个具体实施方式中,淬冷时采用旋甩 (Melt spinning) 法,其中冷却速率在 50℃ -106℃ / 秒之间。

[0044] 在本发明的一个具体实施方式中,退火时采用 400-850℃ 的退火温度。

[0045] 在本发明的一个具体实施方式中,将所述退火的固态基体材料进行研磨,从而制成粉末。

[0046] 在本发明的一个具体实施方式中,采用加压烧结法使得所述粉末烧结,形成所述复合材料。

[0047] 在本发明的一个具体实施方式中,采用热压烧结法或放电等离子烧结法使得所述粉末烧结,形成所述复合材料。

[0048] 本发明的第三方面提供一种提高热电材料的 ZT 值的方法,所述热电材料含有如下式 (I) 所示的填充方钴矿基体;

[0049] $I_yCo_4Sb_{12}$ (I),

[0050] 其中,

- [0051] I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种，
- [0052] $0.05 \leq y < 1$ ，
- [0053] 其中，所述方法包括如下步骤：
- [0054] 在所述填充方钴矿基体内形成 GaSb 颗粒，得到 GaSb 颗粒的含量为 0.05–5mol% 的填充方钴矿基体与 GaSb 颗粒的复合材料。
- [0055] 在一优选例中，所述复合材料中含有 0.1–2.0mol% 的 GaSb 颗粒。
- [0056] 更优选的，所述复合材料中含有 1.0–2.0mol% 的 GaSb 颗粒。
- [0057] 更优选的，填充原子 I 的范围为： $0.1 \leq y \leq 0.5$ 。
- [0058] 本发明的第三方面提供一种制备含有如下式 (I) 所示的填充方钴矿基体的材料的方法；
- [0059] $I_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (I)，
- [0060] 其中，
- [0061] I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种，
- [0062] $0.05 \leq y < 1$ ，
- [0063] 其中，所述方法包括如下步骤：
- [0064] 在所述填充方钴矿基体内形成 GaSb 颗粒，得到 GaSb 颗粒的含量为 0.05–5mol% 的填充方钴矿基体与 GaSb 颗粒的复合材料。
- [0065] 优选地，所述复合材料中含有 0.1–2.0mol% 的 GaSb 颗粒。
- [0066] 更优选的，所述复合材料中含有 1.0–2.0mol% 的 GaSb 颗粒。
- [0067] 更优选的，填充原子 I 的范围为： $0.1 \leq y \leq 0.5$ 。

附图说明

- [0068] 图 1：纳米粒子过滤低能量电子示意图。
- [0069] 图 2：Ga-Sb 相图。
- [0070] 图 3：制备填充方钴矿基纳米 GaSb 热电复合材料的工艺流程图。
- [0071] 图 4：实施例 1 中制得的 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉末 (a) 和 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/1.2\text{mol}\%$ GaSb 复合粉末 (b) 的 XRD 谱图。可观察到 GaSb 的 (111) 衍射峰和 (220) 衍射峰。
- [0072] 图 5：实施例 1 所得 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/1.2\text{mol}\%$ GaSb 材料断口的 FESEM (场发射扫描电镜) 照片，粒度为 10 ~ 20nm 的 GaSb 颗粒分散在基体中。
- [0073] 图 6：实施例 1 所得 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/1.2\text{mol}\%$ GaSb 热电复合材料的电导率与温度的关系，由于 GaSb 粒子对低能量电子的散射，电导率有一定程度的降低。
- [0074] 所述电导率在图中以 σ 表示。
- [0075] 图 7：实施例 1 所得 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/1.2\text{mol}\%$ GaSb 热电复合材料的 Seebeck 系数与温度的关系，分布于基体中的 GaSb 粒子有效过滤了低能量电子，增大电子的态密度，提高了 Seebeck 系数。
- [0076] 所述 Seebeck 系数在图中以 S 表示。
- [0077] 图 8：实施例 1 所得 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/1.2\text{mol}\%$ GaSb 热电复合材料的功率因子与温度的关系，由于 Seebeck 系数的较大幅度增加，使复合材料的功率因子 ($S^2\sigma$) 在整个温区范围内得到提高。

[0078] 所述 PF 是指功率因子。

[0079] 图 9 : 实施例 1 所得 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/1.2\text{mol}\%$ GaSb 热电复合材料的总热导率与温度的关系, 由于电子热导率的降低, 使得复合材料的总热导率得到降低。

[0080] 图中的总热导率以 κ 表示。

[0081] 图 10 : 实施例 1 所得 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/1.2\text{mol}\%$ GaSb 热电复合材料的 ZT 值与温度的关系, 纳米粒子 GaSb 的引入在整个温区范围内都较大幅度地提高了材料的 ZT 值。

具体实施方式

[0082] 本发明人经过广泛而深入的研究, 通过改进制备工艺, 采用一种原位复合的方法, 利用 Ga-Sb 相图中 GaSb 和 Sb 具有完全不互溶的共晶特征 (如图 2 所示), 得到性能优异的热电转换材料。在此基础上完成了本发明。

[0083] 本发明的构思如下:

[0084] 采用一种原位复合的方法, 利用 Ga-Sb 相图中 GaSb 和 Sb 具有完全不互溶的共晶特征 (如图 2 所示), 提高了 η 的数值, 得到性能优异的热电转换材料。在一优选例中, 在高温熔融后的冷却过程中能较容易在基体中生成尺寸为 2-50nm 优选 5nm-30nm 的 GaSb 第二相的热电复合材料。还可进一步通过放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, 简称 SPS) 或热压烧结 (Hot-pressed sintering), 得到性能优异的热电转换材料。该种复合材料的特征是其中所含有的 GaSb 纳米粒子 (特别是原位生成的尺寸为 5nm-30nm 的 GaSb 纳米粒子) 能同时散射声子和低能量电子, 在整个温区范围内提高材料的热电性能, 形成了研究和生产的新方法。

[0085] 本发明提到的上述特征, 或实施例提到的特征可以任意组合。

[0086] 本发明中, 所述“配料”通常按照化学计量比进行称量。例如, 可按照本领域的常规方法。

[0087] 本发明中, 所述“封装”通常是根据需要将金属原料进行真空密封。例如, 可按照本领域的常规方法采用石英玻璃管等装置将活泼的金属原料进行真空密封, 该种密封能保证原料处于一种无水无氧的真空环境中, 在后续熔融和退火时不会与除原料本身外的其它任何物质发生化学反应。

[0088] 本发明中, 所述“熔融”是指将原料加热到各组元最低共熔温度点以上。具体地, 熔融温度可为 1000-1200°C。通常, 原料加热到各组元最低共熔温度点以上后, 各元素形成一高度均匀混合的液相。

[0089] 本发明中, 所述“淬冷”通常是指在淬火介质中淬冷, 淬冷介质可为空气、水、饱和盐水、油或液氮中的一种、或者也可以采用不需要淬火介质的淬冷方法。淬冷的冷却速率可在 50°C -10⁶°C / 秒。淬冷的方法包括旋甩 (Melt spinning) 等。淬冷方法没有具体限制, 只要将在高温态的融溶体快速冷却到低温, 使低温的固态能尽量保持高温时元素均匀分布的状态即可。具体地, 本发明的淬冷方法包括本领域各种可通过非炉冷的非常规冷却方式以较快的冷却速率将高温态物质冷却到室温或更低的温度的方法。

[0090] 本发明中, 所述“退火”包括但不限于: 退火温度为 400 ~ 850°C, 退火时间为 1 ~ 300 小时。退火方法没有具体限制, 只要将块体加热到一定温度后长时间保温, 再缓慢冷却到室温即可。在本发明中, 所述退火过程发生了生成纳米复合材料的固相反应。

[0091] 本发明中,所述“烧结”(consolidating)包括加压烧结法。所述“加压烧结法”具体地包括放电等离子烧结、热压烧结。优选地,加压烧结法中,烧结温度为 500 ~ 650℃,保温时间为 5 ~ 120 分钟,压力为 10 ~ 100MPa。

[0092] 本发明中,所述“放电等离子烧结”(Spark Plasma Sintering,简称 SPS)为一种本领域常规的快速升温短时保温的加压烧结方式。具体地,升温速率一般为 50-100℃ / 分钟,保温时间为 3-15 分钟。

[0093] 本发明中,所述“热压烧结”(Hot-pressed sintering)是本领域常规的一种慢速升温长时保温的加压烧结方式。具体地,升温速率一般为 5-15℃ / 分钟,保温时间为 30-120 分钟。

[0094] 以下对本发明的各个方面进行详述:

[0095] 填充方钴矿基体

[0096] 本发明的填充方钴矿基体如下式 (I) 所示;

[0097] $I_yCo_4Sb_{12}$ (I),

[0098] 其中,

[0099] I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种,

[0100] $0.05 \leq y < 1$ 。优选地,所述 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 。

[0101] 优选地,所述 I 为 Yb。

[0102] 优选地,所述 I 为 Ce、Ba 或其组合。

[0103] 本发明人发现,作为本发明中复合材料基体的 n 型填充方钴矿具有以下能带结构特征:

[0104] (1) 属于重掺杂半导体,费米能级进入导带;

[0105] (2) 费米能级在导带中的位置随填充原子的填充量和价态改变而改变。

[0106] n 型填充方钴矿基体的能带结构特征决定了电子在整个复合材料中为占绝对优势的载流子。如果使 n 型填充方钴矿基体中分散有一些 p 型半导体纳米颗粒,则会改变基体的电子传输状态。p 型半导体的费米能级接近导带低,若取同一真空能级为参照系, p 型半导体的导带低与填充方钴矿的费米能级较为接近,两者在界面上形成一个平衡的电子能带结构后,势必会形成一个高度与 p 型半导体禁带宽度持平的势垒。填充方钴矿基体中的电子在传输过程中,必须跨越该势垒才能从填充方钴矿的导带输运到 p 型半导体的导带上,因此低能量的电子会被过滤掉,跨越过势垒的高能量电子对 Seebeck 系数作更多贡献,结果是复合材料的 Seebeck 系数得到大幅提高。

[0107] GaSb 颗粒

[0108] 本发明所述复合材料中含有 0.05-5mol % 的 GaSb 颗粒;优选地,含有 0.1-2.0mol % 的 GaSb 颗粒;更优选地,含有 1.0-2.0mol % 的 GaSb 颗粒。

[0109] 优选地,所述 GaSb 颗粒为纳米 GaSb 颗粒。

[0110] 优选地,所述 GaSb 颗粒的平均颗粒尺寸在 2-50nm 之间,更优选 5nm-30nm 之间。

[0111] 优选地,所述 GaSb 颗粒或以晶内型的形式分布在填充方钴矿基体晶粒内,或以晶间型的形式分布在填充方钴矿基体晶界上,或以晶内型和晶间型的形式同时分布在填充方钴矿基体晶粒内和基体晶界上。

[0112] 在一优选例中,所述材料中,通过原位生成的途径在填充方钴矿基体中析出 GaSb

纳米颗粒,从而形成纳米 GaSb 颗粒构成的第二相。

[0113] 本发明中,复合材料中分散在填充方钴矿基体内的 p 型半导体为 GaSb 颗粒, GaSb 是一种禁带宽度约为 0.7eV 的 p 型窄带半导体。GaSb 与填充方钴矿的界面上能形成一个高度大约为 0.7eV 的势垒,填充方钴矿基体的电子在传输时,低能量的电子会被该势垒过滤掉,材料的热电性能得到大幅度的提高。

[0114] 本发明所述的 GaSb 颗粒包括但不限于任何以改性为目的和采用任何方法制备或形成的 GaSb 固溶体。

[0115] 复合材料及其制备方法

[0116] 本发明的复合材料的制备方法包括如下步骤:

[0117] 将 I、Co、Sb 和 Ga 进行称量和封装,称量过程按照化学计量比进行,其中 I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种,

[0118] 获得 I、Co、Sb 和 Ga 的熔融混合物,其中 I 至少为 Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba 和 Sr 中的一种,

[0119] 所述熔融混合物进行淬冷,形成固态基体材料 (solid bulk material);

[0120] 所述固态基体材料进行退火;得到退火的固态基体材料

[0121] 所述退火的固态基体材料制成粉末;

[0122] 所述粉末烧结 (consolidating),形成所述复合材料。

[0123] 具体地,所述熔融混合物的熔融温度为 1000-1200℃。

[0124] 具体地,淬冷时采用选自空气、水、盐水、油或液氮的淬冷介质或者其它淬冷的方法。其它的淬冷方法包括旋甩 (Melt spinning) 等。

[0125] 具体地,退火时采用 400-850℃ 的退火温度。

[0126] 具体地,将所述退火的固态基体材料进行研磨,从而制成粉末。

[0127] 具体地,采用加压烧结法使得所述粉末烧结,形成所述复合材料。更具体地,采用热压烧结法或放电等离子烧结法使得所述粉末烧结,形成所述复合材料。

[0128] 在将 I、Co、Sb 和 Ga 的混合物进行熔融前,通常可按照本领域常规的方法进行配料和封装。

[0129] 在本发明的一个具体实施方式中,采用如下方法:

[0130] 配料步骤中,将高纯金属单质或由该类金属元素组成的化合物原料在充满惰性气氛的手套箱里按化学计量比进行称量。手套箱箱内惰性气氛为高纯氩气气氛,严格控制氧气含量和水含量, $O_2 < 0.1\text{ppm}$, $H_2O < 5\text{ppm}$ 。

[0131] 封装步骤中,将称量好的原料置于内置高温惰性层的石英管中,在手套箱中抽真空后用氩气等离子火焰进行封装。为了阻止原料与石英管的反应,高温惰性层采用碳膜层、石墨坩埚或钽坩埚中的一种。根据后续退火反应的需要,封装时石英管内的气体压力范围控制在 0.1 ~ 40000Pa。

[0132] 将已封装完毕的石英管在熔融炉中以 0.5 ~ 3℃ / 分钟的升温速率缓慢加热至 1000 ~ 1200℃,让原料在高温熔融状态下保温 1 ~ 48 小时,使其能充分均匀混合,随后在淬火介质中淬冷,淬冷介质为空气、水、饱和盐水、油或液氮中的一种。

[0133] 将淬冷所得的石英管置于炉子中进行退火,退火温度为 400 ~ 850℃,时间为 1 ~ 300 小时。

[0134] 将退火完毕得到的块体研磨成粉末后进行加压烧结,烧结方式为热压烧结或放电等离子烧结,烧结温度为 $500 \sim 650^{\circ}\text{C}$,保温时间为 $5 \sim 120$ 分钟,压力为 $10 \sim 100\text{MPa}$ 。

[0135] 原位生成的纳米第二相 GaSb 在填充方钴矿热电基体中以晶粒为 $5 \sim 30\text{nm}$ 的尺寸分布,或以晶内型的形式分布在填充方钴矿基体晶粒内,或以晶间型的形式分布在填充方钴矿基体晶界上,或以晶内型和晶间型的形式同时分布在填充方钴矿基体晶粒内和基体晶界上。

[0136] 技术效果

[0137] ①本发明所制备得到的热电复合材料具有大幅提高的 Seebeck 系数、较低的总热导率,进而拥有在整个温区范围内大大提高的 ZT 值,提高的幅度可达 $10 \sim 30\%$ 。

[0138] ②对比未复合纳米 GaSb 颗粒的基体材料,本发明所制备得到的热电复合材料的理论热电转换效率可从 14.8% 提高到 16.1% 。

[0139] ③在一优选例中,本发明的颗粒尺度可以控制在 $5\sim 30\text{nm}$ 。

[0140] ④在一优选例中,制备过程中可以确保基体中不产生杂质。

[0141] 本发明的其他方面由于本文的公开内容,对本领域的技术人员而言是显而易见的。

[0142] 以下结合具体实施例,进一步阐明本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,例如是工艺手册中的条件,或按照制造厂商所建议的条件。比例和百分比基于摩尔比例(或称为原子比例),除非特别说明。

[0143] 除非另有定义或说明,本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0144] 热电测定方法根据文献进行:“热电基本原理以及新材料发展, G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, Springer, 2001”(Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments, G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, Springer, 2001)

[0145] 实施例 1:

[0146] 将高纯金属原料 Yb 块、Co 块、Sb 块、Ga 块分别按摩尔比 $0.26 : 4 : 12 : 0$ 和 $0.26 : 4 : 12.2 : 0.2$ 在手套箱中进行配料,把原料封入到内壁蒸渡有碳膜的石英管中,边抽取真空边用氩气等离子火焰进行封装。将封装完毕的石英管按 $2^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$ 的升温速率加热到 1100°C 并保温 20 小时,随后在饱和盐水中淬冷。淬冷得到的晶棒连同石英管一起在 730°C 下退火 240 小时,分别得到组成为 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/1.2\text{mol}\% \text{GaSb}$ 的块体。将块体磨成细粉后进行放电等离子烧结,烧结温度为 600°C ,保温时间 5 分钟,压力为 50MPa 。所得材料的物相分析、显微结构及热电性能如图 4-9 所示。

[0147] 实施例 2:

[0148] 将高纯原料 Yb 块、Co 块、Sb 块、Ga 块按摩尔比 $0.26 : 4 : 12.3 : 0.3$ 在手套箱中进行配料,把原料封入到内置有钼箔坩埚的石英管中,边抽取真空边用氩气等离子火焰进行封装。将封装完毕的石英管按 $3^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$ 的升温速率加热到 1200°C 并保温 10 小时,随后在饱和盐水中淬冷。淬冷得到的晶棒连同石英管一起在 750°C 下退火 300 小时,得到组成为 $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/1.8\text{mol}\% \text{GaSb}$ 的块体。将块体磨成细粉后进行放电等离子烧结,烧结温度

为 600℃,保温时间 10 分钟,压力为 60MPa。所得复合热电材料的最大 ZT 值为 1.35(850K)。

[0149] 实施例 3:

[0150] 将高纯原料 Ce 块、Ba 块、Co 块、Sb 块、GaSb 粉末按摩尔比 0.08 : 0.12 : 4 : 12 : 0.05 在手套箱中进行配料,把原料封入到内置有石墨坩埚的石英管中,边抽取真空边用氩气等离子火焰进行封装。将封装完毕的石英管按 0.5℃/分钟的升温速率加热到 1150℃并保温 48 小时,随后在油浴中淬冷。将淬冷得到的晶棒连同石英管一起在 760℃下退火 200 小时,得到组成为 $\text{Ce}_{0.08}\text{Ba}_{0.12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/0.3\text{mol}\%$ GaSb 的块体。将块体磨成细粉后进行热压烧结,烧结温度为 580℃,保温时间 30 分钟,压力为 30MPa。所得复合热电材料的最大 ZT 值为 1.41(800K)。

[0151] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

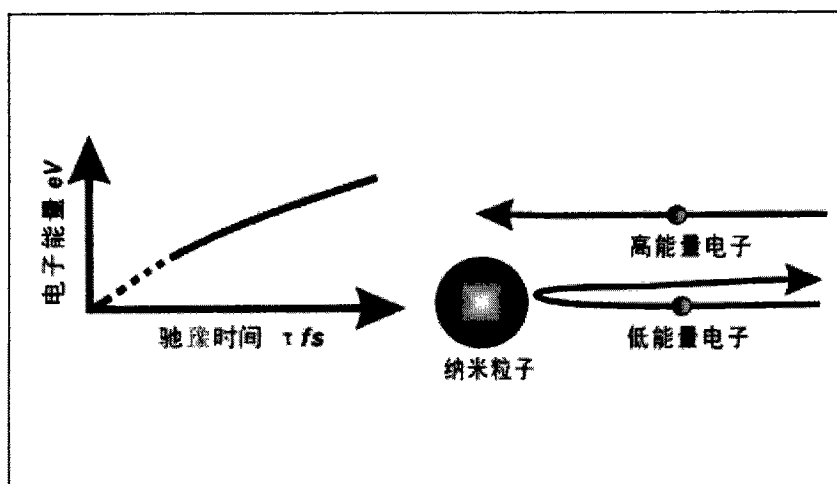


图 1

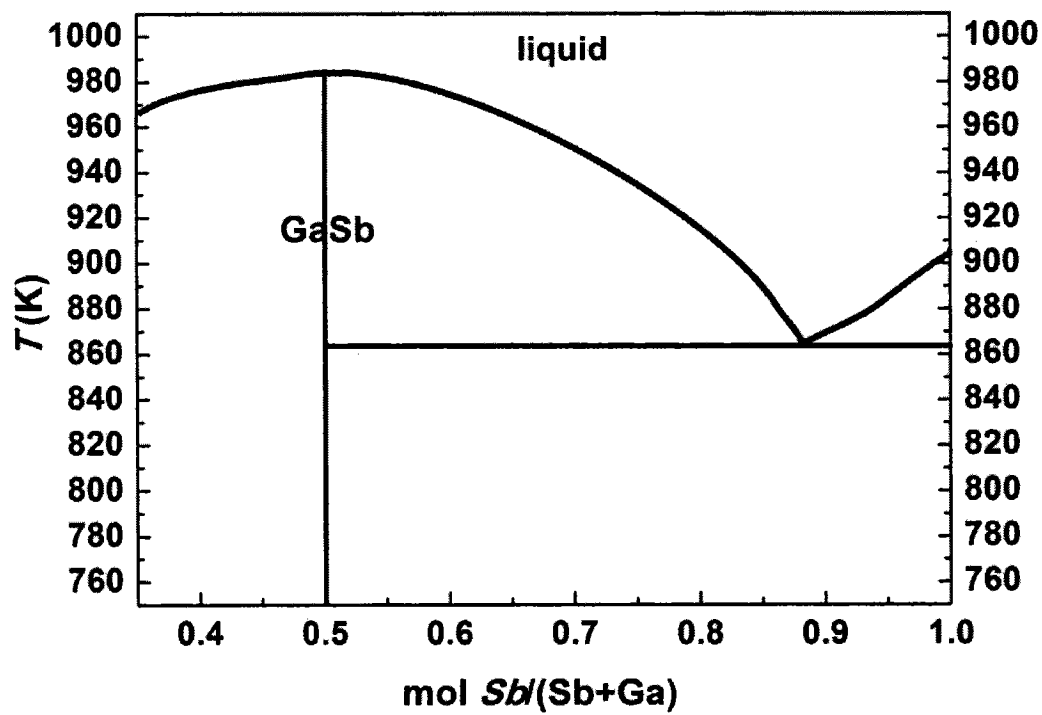


图 2

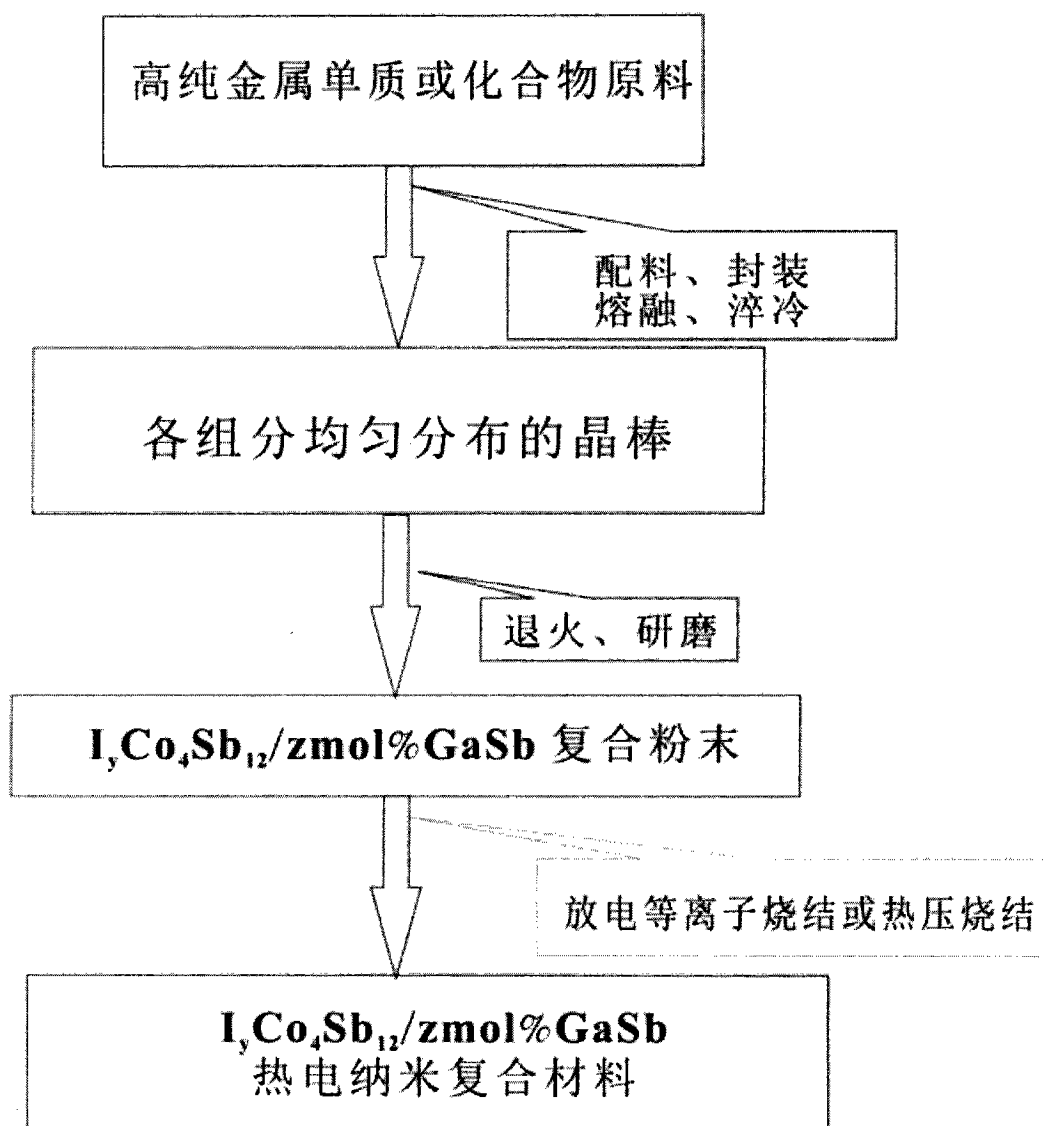


图 3

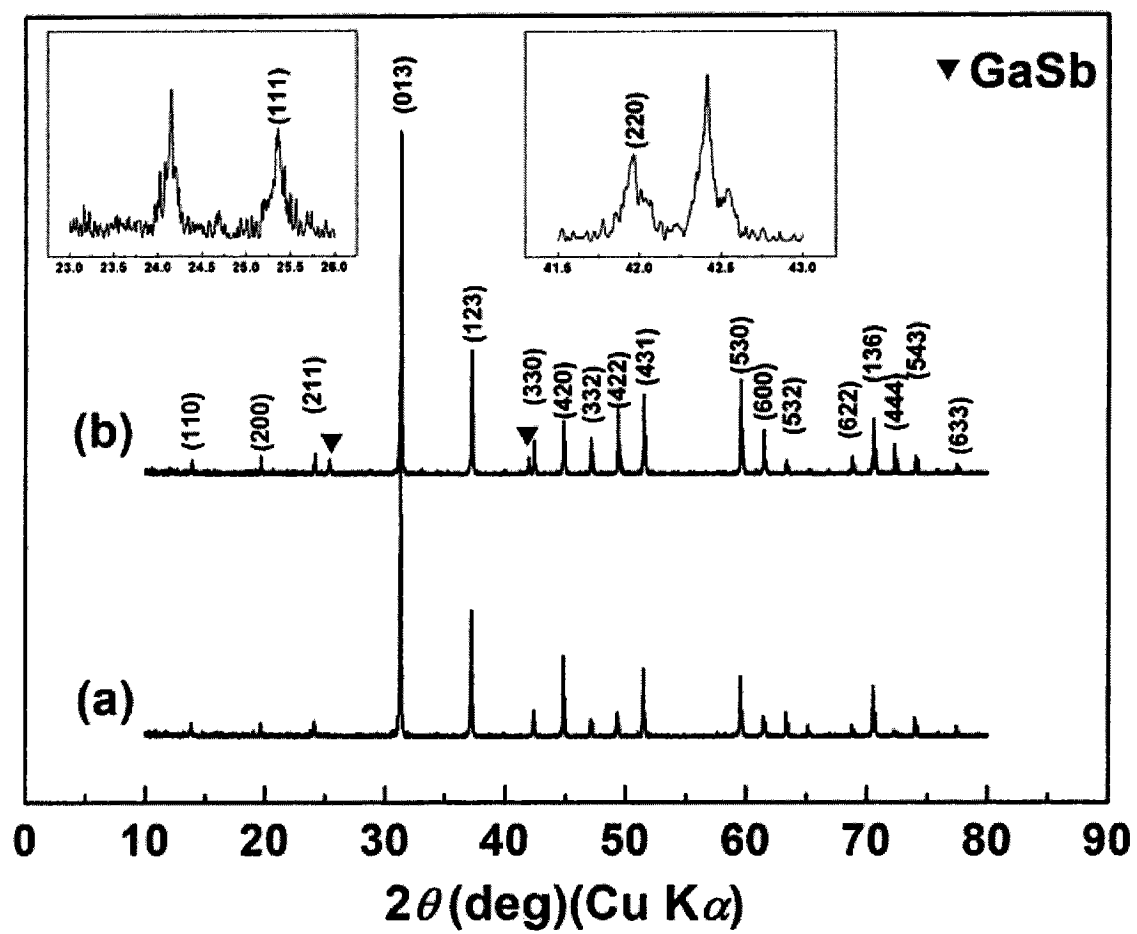


图 4

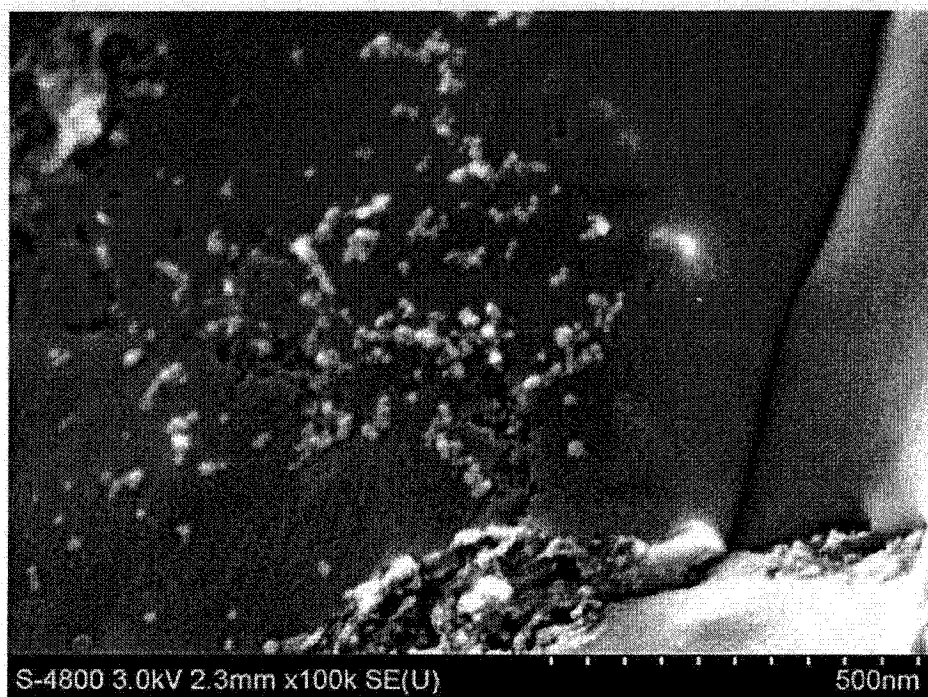


图 5

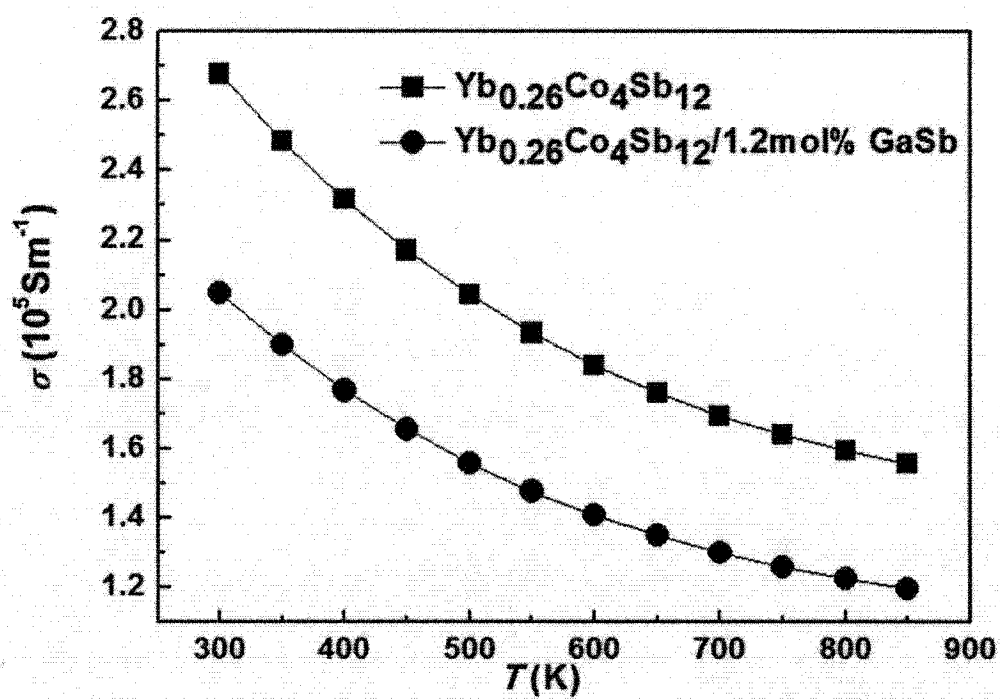


图 6

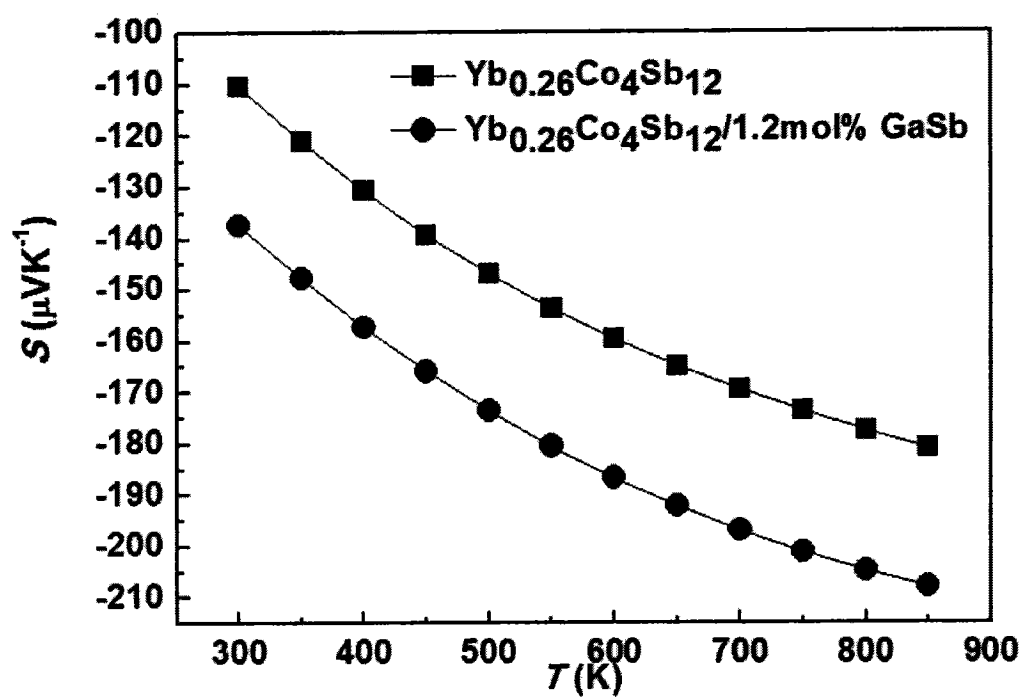


图 7

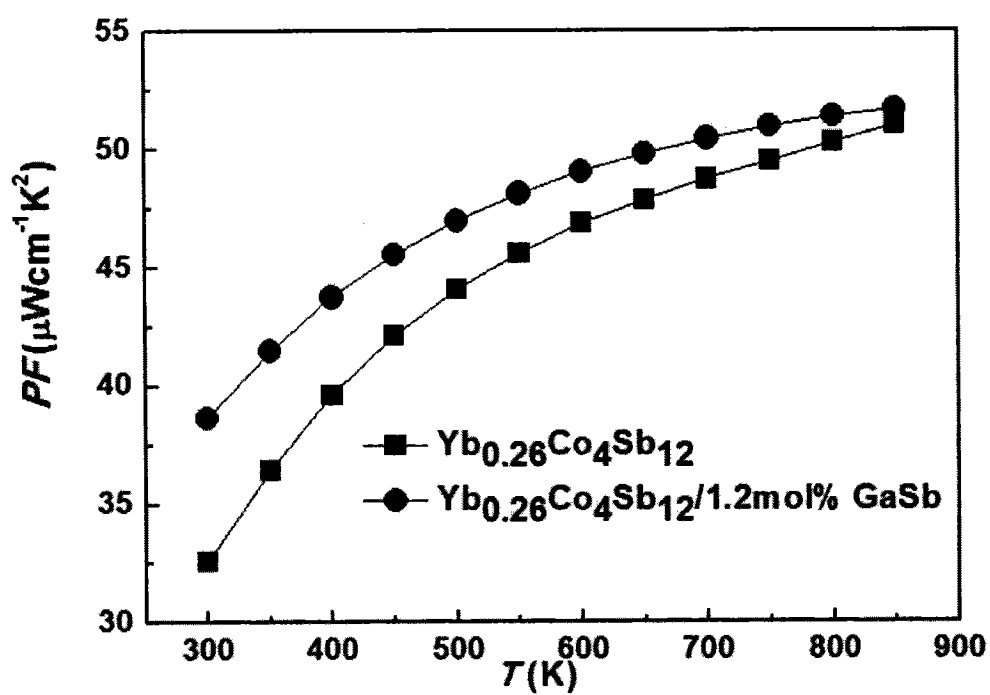


图 8

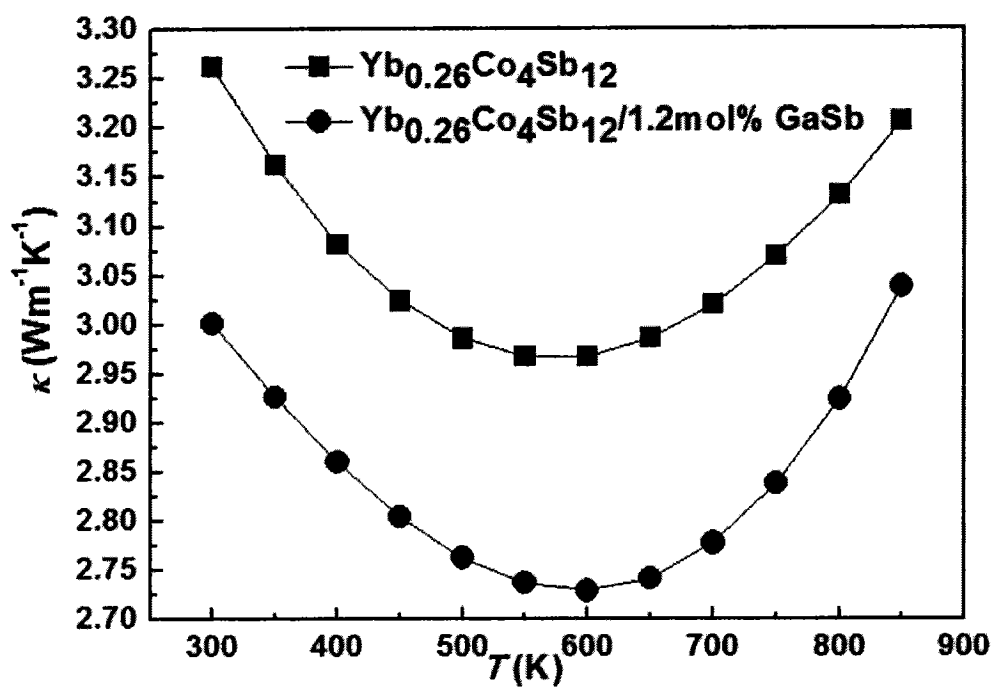


图 9

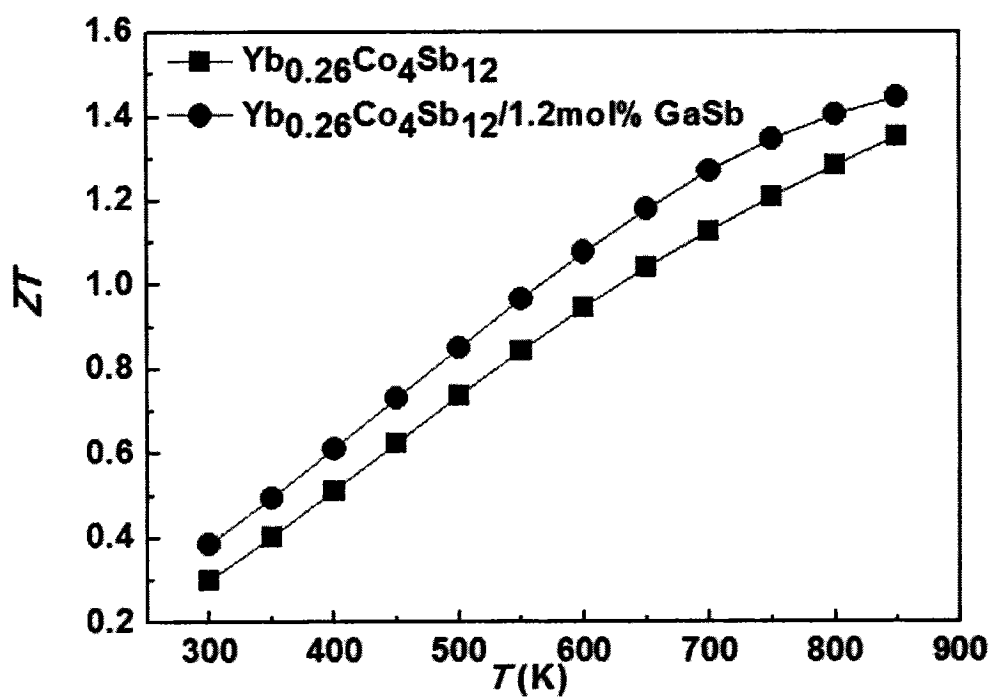


图 10