



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102403446 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 04

(21) 申请号 201110348909. 2

(22) 申请日 2011. 11. 08

(71) 申请人 西华大学

地址 610039 四川省成都市金牛区土桥金周
路 999 号

(72) 发明人 张勤勇

(51) Int. Cl.

H01L 35/16 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种在 PbTe 或 PbSe 中添加元素铝的热电材料

(57) 摘要

本发明公开了一种在 PbTe 或 PbSe 中添加微量元素铝的热电材料, 在 PbTe 或 PbSe 基体上添加微量金属 Al, 其组成配方为 (摩尔比) : Pb : Te : Al = 1 : 1 : (0. 001-0. 05) ; Pb : Se : Al = 1 : 1 : (0. 001-0. 05)。采用熔融法或机械合金法制备的“在 PbTe 或 PbSe 中添加元素铝的热电材料”, 是在 PbTe (碲化铅) 或 PbSe (硒化铅) 基体上添加元素铝。元素铝在 PbTe (碲化铅) 或 PbSe (硒化铅) 中形成共振能级, 提高了材料 Seebeck 系数, 从而提高了材料热电优值 ZT, 在温差发电、固体制冷上将具有潜在的应用价值。

1. 一种在 PbTe 或 PbSe 中添加微量元素铝的热电材料,其特征在于,在 PbTe 或 PbSe 基体上添加微量金属 Al,其组成配方为(摩尔比):

$\text{Pb} : \text{Te} : \text{Al} = 1 : 1 : (0.001-0.05)$

$\text{Pb} : \text{Se} : \text{Al} = 1 : 1 : (0.001-0.05)$ 。

2. 如权利要求 1 所述的热电材料,其特征在于,在 PbTe 或 PbSe 基体上添加微量金属 Al 和 In,其组成配方为(摩尔比):

$\text{Pb} : \text{Te} : \text{Al} : \text{In} = 1 : 1 : (0.001-0.05) : (0.001-0.02)$

$\text{Pb} : \text{Se} : \text{Al} : \text{In} = 1 : 1 : : (0.001-0.05) : (0.001-0.02)$ 。

一种在 PbTe 或 PbSe 中添加元素铝的热电材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在 PbTe(碲化铅)或 PbSe(硒化铅)中添加元素铝的热电材料,采用熔融或机械合金法制造一种热电材料,属于热电材料技术领域。

背景技术

[0002] 热电材料在温差发电、固体制冷等方面应用前景广阔。热电材料综合性能用其热电优值 ZT 来衡量,ZT 越高,则能量的转换效率越高。PbTe(碲化铅)是著名的中温热电材料,一般通过添加微量元素 I(碘)等卤族元素以形成 n 型导电,其 ZT 一般在 1 以下。由于 PbTe(碲化铅)中含有昂贵且易挥发的元素 Te(碲),为了降低成本、提高材料化学稳定性,PbSe(硒化铅)越来越受到重视,添加微量元素 I(碘)等卤族元素后,其 ZT 一般在 0.8 左右。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提出一种在 PbTe(碲化铅)或 PbSe(硒化铅)中添加微量元素铝的热电材料。

[0004] 一种在 PbTe 或 PbSe 中添加微量元素铝的热电材料,在 PbTe 或 PbSe 基体上添加微量金属 Al,其组成配方为(以下为摩尔比):

[0005] $Pb : Te : Al = 1 : 1 : (0.001-0.05)$

[0006] $Pb : Se : Al = 1 : 1 : (0.001-0.05)$ 。

[0007] 所述的热电材料,在 PbTe 或 PbSe 基体上添加微量金属 Al 和 In,其组成配方为(以下为摩尔比):

[0008] $Pb : Te : Al : In = 1 : 1 : (0.001-0.05) : (0.001-0.02)$

[0009] $Pb : Se : Al : In = 1 : 1 : (0.001-0.05) : (0.001-0.02)$ 。

[0010] 采用熔融法或机械合金法制备的“在 PbTe 或 PbSe 中添加元素铝的热电材料”,是在 PbTe(碲化铅)或 PbSe(硒化铅)基体上添加元素铝。元素铝在 PbTe(碲化铅)或 PbSe(硒化铅)中形成共振能级,提高了材料 Seebeck 系数,从而提高了材料热电优值 ZT,在温差发电、固体制冷上将具有潜在的应用价值。

具体实施方式

[0011] 以下结合具体实施例,对本发明进行详细说明。

[0012] 实施例 1

[0013] $Pb : Te : Al = 1 : 1 : 0.02$ 上述配比为摩尔比,即原子数比。

[0014] 制备方法:高能球磨+快速热压。

[0015] 原材料为单质 Pb,Te 和 Al,纯度不低于 99.99%。球磨机为 SPEX 8000M 型。在氩气保护的手套箱中,将按上述化学配方配好的原材料与不锈钢磨球按 1:5(质量比)的比例一起放入上述球磨机配套的不锈钢球磨罐中,旋紧罐盖以防止氧气进入球磨罐,球磨时

间 5 小时。快速热压可在直流快速热压机上进行。热压模具由石墨制造而成。模具为圆柱型, 外径 $\phi 35\text{mm}$, 内径 $\phi 12.7\text{mm}$, 高 40mm 。距模具一端 15mm 处, 从圆柱外表面向柱心钻一直径 $\phi 1.5\text{mm}$ 、深 10mm 的盲孔, 用于插入测温热电偶。称此端为下端, 另一端为上端。上下两个压杆由石墨圆棒构成, 直径均为 12.7mm , 其中一个 14mm 长, 一个 30mm 长。模具及压杆放入手套箱中。将长 14mm 的压杆从下端放入模具并直立放置。在手套箱中打开球磨罐, 将球磨了 5 小时的粉末约 3 克从上端装入模具, 并且将另一个长度为 30mm 的压杆从上端放入模具。将装好粉末的模具取出手套箱, 放入直流快速热压机。将测温热电偶从上述小孔插入模具, 设置热压机压力为 55MPa , 热压温度 500°C , 到温后保温时间 1 分钟。开启热压机热压样品。热压结束后, 待模具温度降至室温后, 卸掉压力, 取出模具。用顶杆将压杆顶出, 即可取出压制好的材料。

[0016] 电阻率和 Seebeck 系数测试在 ULVAC ZEM-3 上进行, 热导率在 NETZSCH LFA-457 上进行。 $ZT = \alpha^2 T / (\rho \kappa)$ 。其中, α 为 Seebeck 系数, ρ 为电阻率, κ 为热导率, T 为绝对温度。

[0017] 500°C 时主要性能如下:

[0018] 电阻率: $2.9\text{E-}5 \Omega \text{m}$

[0019] Seebeck 系数: $-200 \mu \text{V/K}$

[0020] 热导率: 1.36W/mK

[0021] $ZT = 1.1$

[0022] 实施例 2

[0023] $\text{Pb} : \text{Se} : \text{Al} = 1 : 1 : 0.01$, 其余同实施例 1。

[0024] 575°C 时主要性能如下:

[0025] 电阻率: $4.27\text{E-}5 \Omega \text{m}$

[0026] Seebeck 系数: $-241 \mu \text{V/K}$

[0027] 热导率: 0.9W/mK

[0028] $ZT = 1.3$

[0029] 实施例 3

[0030] $\text{Pb} : \text{Te} : \text{Al} : \text{In} = 1 : 1 : 0.01 : 0.005$, 其余同实施例 1。

[0031] 500°C 时主要性能如下:

[0032] 电阻率: $2.51\text{E-}5 \Omega \text{m}$

[0033] Seebeck 系数: $-208 \mu \text{V/K}$

[0034] 热导率: 1.12W/mK

[0035] $ZT = 1.2$

[0036] 实施例 4

[0037] $\text{Pb} : \text{Te} : \text{Al} : \text{In} = 1 : 1 : 0.01 : 0.005$, 其余同实施例 1。

[0038] 500°C 时主要性能如下:

[0039] 电阻率: $2.51\text{E-}5 \Omega \text{m}$

[0040] Seebeck 系数: $-208 \mu \text{V/K}$

[0041] 热导率: 1.12W/mK

[0042] $ZT = 1.2$

[0043] 实施例 4

[0044] Pb : Se : Al : In = 1 : 1 : 0.01 : 0.005, 其余同实施例 1。

[0045] 575℃时主要性能如下：

[0046] 电阻率 : $4.76 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$

[0047] Seebeck 系数 : $-261 \mu \text{V/K}$

[0048] 热导率 : 0.95W/mK

[0049] $ZT = 1.3$

[0050] 应当理解的是, 对本领域普通技术人员来说, 可以根据上述说明加以改进或变换, 而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。