



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102959749 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201180031467. 7

C01G 15/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 07

H01L 35/34(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-155353 2010. 07. 08 JP

2011-069475 2011. 03. 28 JP

2011-069472 2011. 03. 28 JP

(56) 对比文件

JP 特开 2008-47806 A, 2008. 02. 28,

JP 特开 2004-67425 A, 2004. 03. 04,

CN 101393959 A, 2009. 03. 25,

JP 特开 2009-40649 A, 2009. 02. 26,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 25

审查员 周洁

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/065575 2011. 07. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/005323 JA 2012. 01. 12

(73) 专利权人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 菊地大辅 江口立彦

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

H01L 35/20(2006. 01)

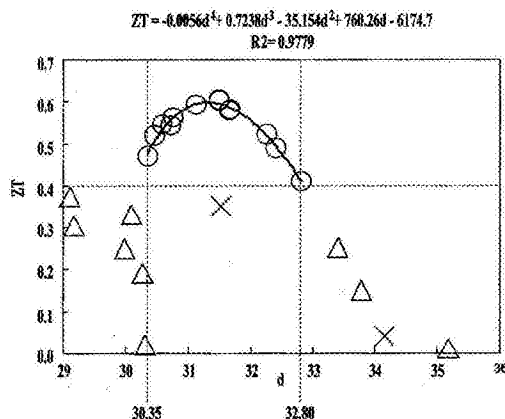
权利要求书1页 说明书15页 附图6页

(54) 发明名称

包含化合物、热电材料和热电材料的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种包含化合物,本发明的一个优选实施方式的包含化合物由以下化学式表示:Ba_aGa_bAl_cSi_d, 其中 7.77 ≤ a ≤ 8.16, 7.47 ≤ b ≤ 15.21, 0.28 ≤ c ≤ 6.92, 30.35 ≤ d ≤ 32.80, 且 a+b+c+d=54.



1. 一种包合化合物,所述包合化合物由以下化学式表示:



其中 $7.77 \leq a \leq 8.16$, $7.47 \leq b \leq 15.21$, $0.28 \leq c \leq 6.92$, $30.35 \leq d \leq 32.80$, 且 $a+b+c+d = 54$ 。

2. 一种 n 型热电材料,所述热电材料包含由以下化学式表示的包合化合物:



其中 $7.77 \leq a \leq 8.16$, $7.47 \leq b \leq 15.21$, $0.28 \leq c \leq 6.92$, $30.35 \leq d \leq 32.80$, 且 $a+b+c+d = 54$ 。

3. 一种热电材料,所述热电材料主要包含由以下化学式表示的包合化合物:



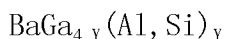
其中 $7.8 \leq a \leq 8.16$, $7.91 \leq b \leq 10.74$, $4.36 \leq c \leq 6.95$, $30.13 \leq d \leq 31.54$, 且 $a+b+c+d = 54$, 其中:

由下式定义的“最强峰比率”小于 100%:

$$\text{“最强峰比率”} = \text{IHS} / (\text{IHS} + \text{IA}) \times 100(\%)$$

其中,“IHS”是 X 射线衍射分析的 Si 包合物相的最强峰,“IA”是 X 射线衍射分析的第二相的最强峰。

4. 如权利要求 3 所述的热电材料,其中,所述第二相是下式表示的化合物:



其中, $0 \leq Y \leq 4$ 。

5. 权利要求 2 ~ 4 中任一项所述的热电材料的制造方法,所述制造方法包括:

通过将 Ba、Ga、Al 和 Si 的原料混合,使混合原料熔融,并使熔融原料凝固,从而制备具有预定组成的包合化合物,

将所述包合化合物粉碎成细粉,和

烧结所述细粉。

6. 如权利要求 5 所述的热电材料的制造方法,其中,所述烧结包括:

将所述细粉加热至预定烧结温度,

使经加热的所述细粉在所述烧结温度保持预定的时间,和

将经烧结的所述细粉冷却至加热前的温度,其中:

在加热所述细粉和保持所述烧结温度时,将所述细粉保持在加压气氛下,并且

在冷却经烧结的所述细粉时,解除所述加压气氛。

包含化合物、热电材料和热电材料的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含化合物、使用该包含化合物的热电材料和该热电材料的制造方法。

背景技术

[0002] 利用塞贝克效应 (Seebeck effect) 的热电元件能够将热能转化为电能。因为这样的热电元件能够通过利用该性质将来自工业 / 民生过程和移动单元的废热转化为可用的电能,因此从环境问题的角度出发,此类热电元件现在作为一种节能技术而受到关注。

[0003] 利用塞贝克效应的热电元件的无量纲性能指标 ZT 由下式 (1) 表示。

[0004] $ZT=S^2T/\rho\kappa\cdots(1)$

[0005] 其中, S 、 ρ 、 κ 和 T 分别为塞贝克系数、电阻率、热导率和温度。

[0006] 由式 (1) 可见,对于改善热电元件的性能而言重要的是使元件的塞贝克系数较大,电阻率较小,并且热导率也较小。

[0007] 通常,由碲化铋、硅锗类材料、碲化铅等制成的热电元件称作高性能热电材料。

[0008] 这些传统热电元件均存在问题待解决。例如,碲化铋在室温具有高 ZT 值,然而,在超过 100°C 时 ZT 值急剧变小,因而难以在由废热产生电能时所需的 $200^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 将该材料用作热电材料。另一方面,碲化铋和碲化铅含有会造成环境负荷的铅和 / 或碲。

[0009] 因此,需要开发具有足够的热电性、造成较少的环境负荷并且重量较轻的新型热电材料。包含化合物作为一种这样的新型热电材料受到关注。

[0010] 由 Ba、Ga、Al 和 Si 构成的包含化合物的组成和制造方法已有披露。专利文献 1 披露了 $\text{Ba}_8(\text{Al}, \text{Ga})_x\text{Si}_{46-x}$ 的单晶和制造方法,其中,每单元晶格有 x 个 ($10.8\leq x\leq 12.2$) 硅原子被 Al 原子或 Ga 原子取代。专利文献 2 披露了一种在 700K 下 ZT 为 1.01 的 P 型 Ba-Al-Si 包含化合物。

[0011] 现有技术

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1 :日本特开 2004-67425 号公报

[0014] 专利文献 2 :日本特许 4413323 号公报 (例如 0048 段)

发明内容

[0015] 技术问题

[0016] 不过,这些包含化合物具有以下问题。

[0017] 专利文献 1 中披露的技术没有披露 ZT 值,因而性能令人忧虑。专利文献 2 披露了 p 型化合物,然而,没有披露 n 型化合物的 ZT 值,因而性能可能也令人忧虑。

[0018] 单相 Si 包含物可能是获得高无量纲性能指标 ZT 的最佳材料。不过,存在下述问题:用于获得高无量纲性能指标 ZT 的单相 Si 包含物容易发生破裂。

[0019] 本发明的一个目的是提供一种用于热电元件的新型包含化合物,其由廉价材料制

成,不含有害元素,在温度 200℃~800℃下 ZT 值为 0.2 以上,优选在如 800℃的高温区域下 ZT 值为 0.4 以上。本发明的另一个目的是提供可防止破裂发生的热电材料。

[0020] 技术手段

[0021] 为了解决上述问题,根据本发明的第一方面,提供了一种由下述化学式表示的包合化合物:

[0022] $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ (其中 $7.77 \leq a \leq 8.16, 7.47 \leq b \leq 15.21, 0.28 \leq c \leq 6.92, 30.35 \leq d \leq 32.80$,且 $a+b+c+d=54$)。

[0023] 根据本发明的第二方面,提供了一种 n 型热电材料,所述热电材料包含由下述化学式表示的包合化合物:

[0024] $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ (其中 $7.77 \leq a \leq 8.16, 7.47 \leq b \leq 15.21, 0.28 \leq c \leq 6.92, 30.35 \leq d \leq 32.80$,且 $a+b+c+d=54$)。

[0025] 根据本发明的第三方面,提供了一种热电材料,所述热电材料主要包含由下述化学式表示的包合化合物:

[0026] $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ (其中 $7.8 \leq a \leq 8.16, 7.91 \leq b \leq 10.74, 4.36 \leq c \leq 6.95, 30.13 \leq d \leq 31.54$,且 $a+b+c+d=54$),其中,由下式定义的“最强峰比率”小于 100%:

[0027] “最强峰比率”= $I_{HS}/(I_{HS}+I_A) \times 100(\%)$

[0028] 其中,“IHS”是 X 射线衍射分析的 Si 包合物相的最强峰,“IA”是 X 射线衍射分析的第二相的最强峰。

[0029] 根据本发明的第四方面,提供了一种所述热电材料的制造方法,其包括:通过将 Ba、Ga、Al 和 Si 的原料混合,使混合原料熔融,并使熔融原料凝固,从而制备具有预定组成的包合化合物的步骤;将所述包合化合物粉碎成细粉的步骤;和烧结所述细粉的步骤。

[0030] 技术效果

[0031] 根据本发明,可以提供一种具有优异的热电性的包合化合物、使用该包合化合物的热电材料和该热电材料的制造方法。

[0032] 特别是,本发明可以提供一种能够用于 n 型热电元件的新型包合化合物,其不含有害元素,由廉价材料制成,在温度 200℃~800℃下 ZT 值为 0.2 以上,优选在如 800℃的高温区域下 ZT 值为 0.4 以上。还可以提供使用该包合化合物的热电材料和该热电材料的制造方法。

[0033] 根据本发明的第三方面,因为最强峰比率小于 100% 并且除 Si 包合物相以外还含有第二相,因此能够防止发生破裂。

附图说明

[0034] 图 1 是显示实施例 1~13 和比较例 1~11 的样品的 Si 组成比 (d) 与 800℃无量纲性能指标 (ZT) 之间的关系的示意图,

[0035] 图 2 是显示 Si 包合化合物相的最强峰比率为 100% 的 X 射线衍射结果的示意图,

[0036] 图 3 是图 2 的特定区域 ($2\theta=31 \sim 33$) 的放大图,

[0037] 图 4 是 Si 包合化合物相的最强峰比率为 95% 的 X 射线衍射结果的特定区域 ($2\theta=31 \sim 33$) 的放大示意图,

[0038] 图 5 是 Si 包合化合物相的最强峰比率为 90% 的 X 射线衍射结果的特定区域

($2\theta = 31 \sim 33$) 的放大示意图,

[0039] 图 6 是显示实施例 1 ~ 11、12 ~ 25 和比较例 1 ~ 5 的样品的峰强度比与 ZT 变化率的关系的示意图,

[0040] 图 7 是显示实施例 1、2 和比较例 1 ~ 4 的样品的粉末 X 射线衍射的示意图,

[0041] 图 8 是显示实施例 1、2 和比较例 1 ~ 4 的样品的温度与无量纲性能指标 (ZT) 的关系的示意图。

具体实施方式

[0042] 下面将对本发明的优选实施方式进行说明。

[0043] (第一实施方式)

[0044] (A) 包含化合物和热电材料

[0045] 本发明第一实施方式的包含化合物同时含有 Ba、Ga、Al 和 Si, 并表示为 $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ (其中 $7.77 \leq a \leq 8.16, 7.47 \leq b \leq 15.21, 0.28 \leq c \leq 6.92, 30.35 \leq d \leq 32.80$, 且 $a+b+c+d=54$)。本发明第一实施方式的热电材料是包含该包含化合物的 n 型热电材料。

[0046] 第一实施方式的包含化合物由硅包含物骨架作为基本骨架构成, Ba 原子保持在该骨架结构内部, 构成包含物骨架的一部分原子被 Ga 和 Al 原子取代。

[0047] 第一实施方式的包含化合物含有 Si 包含物相作为主要成分, 并可以包含包含物相以外的其他相。优选的是, 第一实施方式的包含化合物由 Si 包含物单相构成。

[0048] 化合物 $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ 中的 Ga、Al 和 Si 原子的组成比 b、c 和 d 大致满足以下关系:

[0049] $b+c+d=46$ 。

[0050] 在满足上述关系时, 所述包含化合物由 Si 包含物相作为主要成分构成, 并能够具有理想的晶体结构。

[0051] 第一实施方式的热电材料在 800°C 的温度下 ZT 值为 0.4 以上。

[0052] 第一实施方式的热电材料由上述包含物作为主要成分构成, 并可以含有少量的添加物。

[0053] (B) 制造方法

[0054] 优选实施方式的热电材料的制造方法包括下述步骤。

[0055] (1) 制备步骤, 通过将 Ba、Ga、Al 和 Si 混合作为原料, 使混合原料熔融, 并使熔融原料凝固, 从而制备具有预定组成的包含化合物。

[0056] (2) 粉碎步骤, 将所述包含化合物粉碎成细粉。

[0057] (3) 烧结步骤, 将所述细粉烧结。

[0058] 通过上述步骤, 可以获得具有预定的均一组成并具有少量孔隙的热电材料。

[0059] (1) 制备步骤

[0060] 在制备步骤中制得具有预定的均一组成的包含化合物晶锭。

[0061] 首先, 称取预定量的材料 (Ba、Ga、Al 和 Si) 并混合, 以调节成所需组成。所述材料可以是单质、合金或化合物, 还可以是粉末、片状或块状。

[0062] 优选将 Al-Si 的母合金而非单质 Si 用于 Si 的原料, 因为 Al-Si 合金可产生更低的熔点。

[0063] 需要保持足以使所有材料混合的时间作为熔融时间。不过,从制造能耗角度考虑,优选使熔融时间尽可能短。因此,熔融时间优选为 1 ~ 100 分钟,更优选为 1 ~ 10 分钟,还更优选为 1 ~ 5 分钟。

[0064] 使混合粉末材料熔融的方法没有限制,可利用各种方法。

[0065] 例如,作为熔融方法,可以使用通过电阻加热元件加热、高频感应熔炼、电弧熔炼、等离子体熔炼或电子束熔炼。

[0066] 对于加热方法,可以使用石墨坩埚、氧化铝坩埚或冷坩埚。

[0067] 熔融优选在惰性气氛或真空氛围下进行以防止材料氧化。

[0068] 优选细粉材料的混合物,以在短时间内获得均一的混合状态。不过,优选将块状 Ba 作为 Ba 材料以防止氧化。优选在熔融过程中进行机械或电磁搅拌。

[0069] 可以采用压模铸造来制造晶锭。也可以使熔融材料在坩埚中凝固。

[0070] 可以在熔融后式晶锭退火以使组成均一化。

[0071] 退火时间可优选尽可能短以节省能耗,不过,可以花费较长时间来获得足够的退火效果。优选的是,退火时间为 1 小时以上,更优选的是,退火时间为 1 ~ 10 小时。

[0072] 退火处理温度优选为 700°C ~ 950°C,更优选为 850°C ~ 930°C。当退火处理温度低于 700°C 时,均一化变得不充分,而当处理温度变为超过 950°C 时,由于再熔融而导致发生材料的偏析(浓度不均匀)。

[0073] (2) 粉碎步骤

[0074] 在粉碎步骤中,将在制备步骤中制得的晶锭用球磨机等粉碎,以获得细粉状包合化合物。

[0075] 合意的是,粒径较细以提高烧结特性。在本实施方式中,粒径优选为 150 微米以下,更优选为 1 ~ 75 微米。

[0076] 将晶锭通过如球磨机等粉碎,然后调整粒径。通过例如使用由 Retsch 提供的基于 ISO3310-1 标准的试验筛和由 Retsch 提供的摇筛机 AS200digit 进行筛分,由此进行调整。

[0077] 可以通过如气体雾化法等雾化法或流动气体蒸发法代替粉碎步骤来制造细粉。

[0078] (3) 烧结步骤

[0079] 将在粉碎步骤中获得的粉末状包合化合物烧结,从而在烧结步骤形成具有较少空隙和预定形状的均一固体。

[0080] 烧结方法可以使用放电等离子体烧结法、热压烧结法和热等静压烧结法等。

[0081] 当使用放电等离子体烧结法时,作为烧结条件的烧结温度优选为 600°C ~ 900°C,更优选为 800°C ~ 900°C。烧结时间优选为 1 ~ 10 分钟,更优选为 3 ~ 7 分钟。烧结压力优选为 40MPa ~ 80MPa,更优选为 50MPa ~ 70MPa。

[0082] 当烧结温度不高于 600°C 时,化合物未被烧结,而当烧结温度为 1000°C 以上时,化合物将会熔化。当烧结时间短于 1 分钟时,密度变低,而当烧结时间为 10 分钟以上时,烧结过程已经完成并饱和,因而没有意义花费如此长的烧结时间。

[0083] 在烧结步骤,将粉末状包合化合物加热至上述烧结温度,在该温度保持所述烧结时间,然后冷却至加热前的温度。特别是,将粉末状包合化合物加热至烧结温度的步骤和将该化合物保持在该温度的步骤保持在加压状态。在冷却该包合化合物的步骤解除该加压状态。

[0084] 通过上述压力控制,将可以防止粉末状包合化合物在烧结步骤破裂。

[0085] (C) 包合化合物相生成的确认

[0086] 通过粉末 X 射线衍射 (XRD) 可以确认通过上述制造方法是否生成了包合化合物。

[0087] 具体而言,通过使用粉末 X 射线衍射测量烧结化合物的粉碎样品,在获得的峰仅显示 1 型包合相 (Pm-3n, No. 223) 的峰的情况下,可以确认制得了 1 型包合化合物。

[0088] 不过,烧结化合物实际上包含无杂质的 1 型包合相和含杂质的 1 型包合相,因而还可观察到杂质的峰。

[0089] 本实施方式的包合化合物中的 Si 包合化合物相的最强峰比率不小于 85%,优选不小于 90%,更优选不小于 95%。

[0090] 本实施方式的最强峰比率使用通过粉末 X 射线衍射测定的 Si 包合化合物相的最强峰 (IHS)、杂质相 A ($\text{BaGa}_4\text{Y}(\text{Al}, \text{Si})_Y$ ($0 \leq Y \leq 4$)) 的最强峰强度 (IA) 和杂质相 B (例如 BaAl_2Si_2) 的最强峰强度 (IB) 由下式 (2-1) 所定义。

[0091] 最强峰比率 = $\text{IHS} / (\text{IHS} + \text{IA} + \text{IB}) \times 100 (\%)$ (2-1)

[0092] (D) 特性评价试验

[0093] 下面,将对用于计算上述方法制造的热电材料的无量纲性能指标 ZT 的特性评价进行说明。

[0094] 特性评价的项目为塞贝克系数 S、电阻率 ρ 和热导率 κ 。

[0095] 进行使用电子探针微分析仪 (岛津制作所, EPMA-1610) 的组成分析、显微结构观察和烧结密度测量作为特性评价试验。

[0096] 从直径为 20mm 且高度为 5 ~ 20mm 的圆柱状烧结材料上切下特性评价试验用样品,并形成需要的形状。

[0097] 使用热电特性评价装置 (ZEM-3, ULVAC-RIKO, Inc.) 通过四探针法测量塞贝克系数 S 和电阻率 ρ 。

[0098] 使用测得的比热 c、密度 δ 和热扩散率 α 由下式 (3) 求出热导率 κ 。

[0099] $\kappa = c \delta \alpha$ (3)

[0100] 比热 c 通过 DSC (差示扫描量热) 法测得。可以使用由 SII NanoTechnology Inc. 提供的差示扫描量热装置 (EXSTAR6000DSC) 来进行测定。

[0101] 密度 δ 通过阿基米德法测得。可以使用由岛津制作所提供的精密电子天平 (LIBROR AEG-320) 来进行测定。

[0102] 热扩散率 α 通过激光闪光法测得。可以使用由 ULVAC-RIKO, Inc. 提供的热常数测量装置 (TC-7000) 来进行测定。

[0103] 用于评价热电材料的性质指标的无量纲性能指标 ZT 可以使用上述测量值由式 (1) 求出。热电材料的特性可以通过求出的无量纲性能指标进行评价。

[0104] 根据本实施方式的热电材料,温度 800°C 下的 ZT 值为 0.4 以上。

[0105] (第二实施方式)

[0106] 第二实施方式在以下方面与第一实施方式不同。

[0107] (A) 包合化合物和热电材料

[0108] 本发明第二实施方式的包合化合物同时含有 Ba、Ga、Al 和 Si, 并表示为 $\text{Ba}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{Si}_d$ (其中 $7.8 \leq a \leq 8.16, 7.91 \leq b \leq 10.74, 4.36 \leq c \leq 6.95,$

30.13 ≤ d ≤ 31.54, 且 a+b+c+d=54)。本发明第二实施方式的热电材料是包含该包含化合物的 n 型热电材料。

[0109] 第二实施方式的包含化合物由硅包含物骨架作为基本骨架构成, Ba 原子保持在该骨架结构内部, 构成包含物骨架的一部分原子被 Ga 和 Al 原子取代。

[0110] 第二实施方式的包含化合物包含 Si 包含物相作为主要成分, 并包含 Si 包含物相以外的其他相 (第二相或亚相)。

[0111] 化合物 $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ 中的 Ga、Al 和 Si 原子的组成比 b、c 和 d 大致满足以下关系:

[0112] $b+c+d=46$ 。

[0113] 在满足上述关系时, 所述包含化合物由 Si 包含物相作为主要成分构成, 并能够具有理想的晶体结构。

[0114] 第二实施方式的热电材料由所述包含化合物作为主要成分构成, 并可以含有少量的添加物。

[0115] (C) 包含化合物相生成的确认

[0116] 与第一实施方式相同, 可以通过粉末 X 射线衍射 (XRD) 来确认通过上述制造方法是否生成了包含化合物。

[0117] 具体而言, 通过使用粉末 X 射线衍射测量烧结化合物的粉碎样品, 在获得的峰仅显示 1 型包含物相 (Pm-3n, No. 223) 的峰的情况下, 可以确认制得了 1 型包含化合物。

[0118] 根据第二实施方式, 除 1 型包含物相的峰以外, 还可以观察到第二相的峰, 因为所述包含化合物含有第二相。

[0119] 本实施方式的包含化合物中的 Si 包含化合物相的最强峰比率小于 100%, 优选为 99% 以下, 更优选为 96% ~ 99%。

[0120] 本实施方式的最强峰比率使用通过粉末 X 射线衍射测定的 Si 包含化合物相的最强峰 (IHS) 和第二相 A ($BaGa_{4-y}(Al, Si)_y$ ($0 \leq y \leq 4$)) 的最强峰 (IA) 由下式 (2-2) 所定义。

[0121] 最强峰比率 = $IHS / (IHS + IA) \times 100 (\%)$ (2-2)

[0122] Si 包含化合物相的最强峰比率小于 100% 的含义是包含化合物含有第二相, 并且在 X 射线衍射的结果中可以检测到第二相。

[0123] 由图 2 和图 3 可以看出, 当 Si 包含化合物相的最强峰比率为 100% 时, 在 $2\theta = 31 \sim 33$ 的范围内仅观察到 Si 包含化合物相的最强峰 (IHS), 不能观察到第二相 A 的最强峰 (IA)。

[0124] 另一方面, 如图 4 和图 5 所示, 在 Si 包含化合物相的最强峰比率为 95% 或 90% 的情况下, 在 $2\theta = 31 \sim 32$ 的范围内观察到 Si 包含化合物相的最强峰 (IHS), 在 $2\theta = 32 \sim 33$ 的范围内可以观察到第二相 A 的最强峰 (IA)。

[0125] 当可以获得如图 4 或图 5 那样的 X 射线衍射结果时, 可以说 Si 包含化合物相的最强峰比率小于 100%。

[0126] (第三实施方式)

[0127] 第三实施方式在以下方面与第一实施方式不同。

[0128] (A) 包含化合物和热电材料

[0129] 本发明第三实施方式的包含化合物同时含有 Ba、Ga、Al 和 Si, 并表示为 $Ba_zGa_yAl_xSi_{46-y}$ (其中 $7 \leq z \leq 8$, $15 \leq y \leq 17$, 并且 $0 < x < y$)。本发明第三实施方式的热电

材料是包含该包合化合物的 n 型热电材料。

[0130] 第三实施方式的包合化合物由硅包合物骨架作为基本骨架构成, Ba 原子保持在该骨架结构内部, 构成包合物骨架的一部分原子被 Ga 和 Al 原子取代。

[0131] 第三实施方式的包合化合物含有 Si 包合物相作为主要成分, 并可以包含包合物相以外的其他相。优选的是, 第三实施方式的包合化合物由 Si 包合物的单相构成。

[0132] 化学式 $Ba_zGa_yAl_xSi_{46-y}$ (其中 $7 \leq z \leq 8$, $15 \leq y \leq 17$, 并且 $0 < x < y$) 中 x 的范围为如上所示的 $0 < x < y$, 优选为 $4 \leq x \leq 10$, 更优选为 $4 \leq x \leq 6$ 。

[0133] 通过将 z 和 y 的值调节在上述范围内, 所述包合化合物可以由 Si 包合物相作为主要成分构成。如果 z 和 y 的值在该范围之外, 其他相的比率会增大, ZT 值变小。通过将 x 的值调节在上述范围内, 所述包合化合物含有高比率的包合物相, 并获得高 ZT 值。

[0134] 第三实施方式的热电材料在 $200^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 的温度范围下 ZT 值为 0.2 以上, 优选在 500°C 为 0.3 以上。

[0135] 第三实施方式的热电材料由上述包合化合物作为主要成分构成, 并可以含有少量的添加物。

[0136] (第四实施方式)

[0137] 第四实施方式在以下方面与第一实施方式不同。

[0138] (A) 包合化合物和热电材料

[0139] 本发明第四实施方式的包合化合物同时含有 Ba、Ga、Al 和 Si, 并表示为 $Ba_zGa_yAl_xSi_{46-y}$ (其中 $7 \leq z \leq 8$, $15 \leq y \leq 17$, 并且 $0 < x < y$)。本发明第四实施方式的热电材料是包含该包合化合物的 n 型热电材料。

[0140] 第四实施方式的包合化合物由硅包合物骨架作为基本骨架构成, Ba 原子保持在该骨架结构内部, 构成包合物骨架的一部分原子被 Ga 和 Al 原子取代。

[0141] 第四实施方式的包合化合物含有 Si 包合物相作为主要成分, 并可以包含包合物相以外的其他相。优选的是, 第四实施方式的包合化合物由 Si 包合物的单相构成。

[0142] 化学式 $Ba_zGa_yAl_xSi_{46-y}$ (其中 $7 \leq z \leq 8$, $15 \leq y \leq 17$, 并且 $0 < x < y$) 中 x 的范围为如上所示的 $0 < x < y$, 优选为 $4 \leq x \leq 10$, 更优选为 $4 \leq x \leq 6$ 。

[0143] 通过将 z 和 y 的值调节在上述范围内, 所述包合化合物可以由 Si 包合物相作为主要成分构成。如果 z 和 y 的值在该范围之外, 其他相的比率会增大, ZT 值变小。通过将 x 的值调节在上述范围内, 所述包合化合物含有高比率的包合物相, 并获得高 ZT 值。

[0144] 第四实施方式的热电材料在 $200^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 的温度范围下 ZT 值为 0.2 以上, 优选在 500°C 为 0.3 以上。

[0145] 第四实施方式的热电材料由上述包合化合物作为主要成分构成, 并可以含有少量的添加物。

[0146] (B) 制造方法

[0147] (1) 制备步骤

[0148] 根据本实施方式, 熔融温度应当设定为原料含有的材料中熔点最高的材料的熔点以上。

[0149] 例如, 在含有单质 Si 作为原料的情况中, 熔融温度应为 Si 的熔点 (1414°C) 以上。不过, 尽管需要熔融温度在原料的最高熔点以上, 但是熔融温度优选尽可能较低以节省能

耗和防止材料氧化。因此,在含有单质 Si 作为原料时,熔融温度优选不超过 1500℃,更优选为 1420℃。

[0150] 将通过实施例 1~3 对本发明进行详细说明;不过,本发明并不限于实施例 1~3。

[0151] 基本上,实施例 1 显示了第一实施方式所述化合物的实例,实施例 2 显示了第二实施方式所述化合物的实例,实施例 3 显示了第三实施方式所述化合物的实例。

[0152] (实施例 1)

[0153] (1) 样品制备

[0154] 通过按照表 1 和表 2 所示的混合比称取纯度为 2N 以上的高纯度 Ba、纯度均为 3N 以上的高纯度 Al 和 Ga 以及纯度为 3N 以上的高纯度 Si 并混合,从而制得原料混合物。

[0155] 在氩气氛围下利用电弧熔炼通过在水冷铜炉底上流过 300A 的电流用 1 分钟使原料混合物熔融,然后将晶锭翻转并再次通过电弧熔炼进行熔融,以使材料均一化。在重复该过程五次之后,将熔融材料混合物在水冷铜炉底上冷却至室温,从而获得含有包合化合物的晶锭。

[0156] 然后,在氩气氛围下使晶锭在 900℃退火 6 小时,从而提高晶锭的均一性。

[0157] 使用玛瑙制行星式球磨机粉碎获得的晶锭以获得细粉。使用由 Retsch 提供的基于 ISO3310-1 标准的试验筛和由 Retsch 提供的摇筛机 AS200digit 调整粉末的粒径,使平均粒径为 75 μm 以下。

[0158] 使用放电等离子体烧结 (SPS) 法对获得的烧结用粉末进行烧结。也就是,将粉末加压至 60MPa,加热至 900℃,然后在 900℃烧结 5 分钟。在烧结后,解除压力,并从 900℃冷却至室温。

[0159] 当在烧结后保持加压气氛的同时冷却烧结粉末时,会发生破裂。不过,当在烧结后解除压力后使烧结粉末从 900℃冷却至室温时,可以防止破裂的发生。当冷却温度在 500℃以上时,从所得样品和模具劣化的角度考虑,优选将烧结粉末保持在真空氛围中。不过,当冷却温度低于 500℃时,烧结粉末可以保持在空气氛围中。

[0160] 如“(C) 包合化合物生成的确认”中所述通过 X 射线衍射对烧结体(样品)进行组成分析,如“(D) 特性评价试验”中所述进行试验。

[0161] (2) 样品评价

[0162] (2.1) 组成分析

[0163] 组成分析的结果示于表 1 和表 2。

[0164] 由表 1 可以看出,实施例 1-1~1-13 获得了具有所需组成 $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ (其中 $7.77 \leq a \leq 8.16$, $7.47 \leq b \leq 15.21$, $0.28 \leq c \leq 6.92$, $30.35 \leq d \leq 32.80$, 且 $a+b+c+d=54$) 的化合物。

[0165] (2.2) X 射线衍射分析

[0166] 通过粉末 X 射线衍射对获得的样品进行分析。

[0167] 基于粉末 X 射线衍射的结果由式 (2) 求出最强峰比率。

[0168] 求出的结果示于表 1 和表 2。

[0169] (2.3) 特性评价

[0170] 如“(D) 特性评价试验”中所述对样品的特性进行试验。

[0171] 发现所有样品均为 n 型,因为所有样品的塞贝克系数均显示负值。

[0172] 由在 800℃测得的电阻率和热导率求出无量纲性能指标 ZT。

[0173] 求出的无量纲性能指标 ZT 示于表 1 和表 2。

[0174] 图 1 显示了对各样品求出的无量纲性能指标 ZT 与 Si 组成比 (d) 之间的关系。

[0175] 在图 1, 符号“○ (圆圈)”表示实施例 1-1 ~ 1-13, 符号“△ (三角)”表示比较例 1-3 ~ 1-11, 符号“x (叉)”表示比较例 1-1 和 1-2。实施例 1-1 ~ 1-13 中求出的无量纲性能指标 ZT 与 Si 组成比 (d) 之间的关系由下式表示：

[0176] $ZT = -0.0056d^4 + 0.7238d^3 - 35.154d^2 + 760.26d - 6174.7$ 。

[0177] 表 1

[0178]

样品	混合比[g]				组成比[a+b+c+d=54]				ZT	最强峰比率
	Ba	Ga	Al	Si	a	b	c	d		
实施例 1-1	10.000	6.981	1.474	7.414	7.94	10.21	4.36	31.49	0.61	100
实施例 1-2	10.000	6.346	1.719	7.414	7.77	9.68	5.07	31.49	0.60	100
实施例 1-3	10.000	5.712	1.965	7.414	7.93	8.04	6.92	31.11	0.59	100
实施例 1-4	10.000	5.077	1.965	7.669	7.88	7.80	6.65	31.68	0.58	100
实施例 1-5	10.000	7.616	1.474	7.158	7.82	10.67	3.86	31.65	0.58	100
实施例 1-6	10.000	6.346	1.474	7.669	8.08	9.69	5.47	30.76	0.56	100
实施例 1-7	10.000	10.154	0.982	6.647	7.85	12.87	2.69	30.59	0.55	100
实施例 1-8	10.000	10.154	0.000	7.669	7.80	15.21	0.28	30.72	0.54	100
实施例 1-9	10.000	6.981	1.228	7.669	8.16	10.63	4.74	30.47	0.52	100
实施例 1-10	10.000	6.981	1.474	7.414	7.77	10.09	3.89	32.26	0.52	100
实施例 1-11	10.000	5.077	1.965	7.669	7.93	7.91	5.75	32.41	0.49	100
实施例 1-12	10.000	6.346	1.351	7.797	7.80	10.47	5.38	30.35	0.47	100
实施例 1-13	10.000	4.760	1.842	7.925	7.88	7.47	5.84	32.80	0.41	100

[0179] 表 2

样品	混合比[g]				组成比[a+b+c+d=54]				ZT	最强峰比率
	Ba	Ga	Al	Si	a	b	c	d		
比较例 1-1	10.000	10.154	0.000	7.669	7.72	14.77	0.00	31.52	0.35	100
比较例 1-2	10.000	0.000	2.947	8.692	8.01	0.00	11.84	34.15	0.04	100
比较例 1-3	10.000	10.154	1.228	6.391	8.04	12.80	4.03	29.12	0.37	94
比较例 1-4	10.000	10.154	0.246	7.414	7.80	15.21	0.89	30.10	0.33	93
比较例 1-5	10.000	10.154	1.474	6.135	8.01	11.93	4.89	29.17	0.30	90
比较例 1-6	10.000	4.443	1.719	8.181	7.84	6.84	5.93	33.40	0.25	100
比较例 1-7	10.000	10.154	0.737	6.902	7.90	13.84	2.29	29.98	0.25	92
比较例 1-8	10.000	10.154	1.719	5.880	7.88	11.08	4.76	30.28	0.19	86
比较例 1-9	10.000	2.221	2.333	8.436	7.92	3.52	8.78	33.77	0.15	100
比较例 1-10	10.000	10.154	4.912	2.556	8.26	5.95	9.47	30.32	0.02	27
比较例 1-11	10.000	3.808	1.474	8.692	7.74	6.18	4.90	35.19	0.01	100

[0181] (3) 结论

[0182] 由表 1、表 2 和图 1 可以看出, 当 $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ 中 Si 的组成比 d 在 $30.35 \leq d \leq 32.80$ 的范围内时, ZT 值变为 0.4 以上, 其优选用于热电元件。

[0183] Si 以外的 Ba、Ga 和 Al 的组成比 a、b 和 c 分别为 $7.77 \leq a \leq 8.16$ 、 $7.47 \leq b \leq 15.21$ 和 $0.28 \leq c \leq 6.92$, ZT 值几乎与该范围内的组成比无关。

[0184] 由此可见,特定组成比的 $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ (其中 $7.77 \leq a \leq 8.16$, $7.47 \leq b \leq 15.21$, $0.28 \leq c \leq 6.92$, $30.35 \leq d \leq 32.80$, 且 $a+b+c+d=54$) 可用于在如 800°C 等高温范围下 ZT 值为 0.4 以上的 n 型热电元件。

[0185] (实施例 2)

[0186] (1) 样品制备

[0187] 通过按照表 3 和表 4 所示的混合比称取纯度为 2N 以上的高纯度 Ba、纯度均为 3N 以上的高纯度 Al 和 Ga 以及纯度为 3N 以上的高纯度 Si 并混合,从而制得原料混合物。

[0188] 在氩气氛围下利用电弧熔炼通过在水冷铜炉底上流过 300A 的电流用 1 分钟使粉末熔融,然后将晶锭翻转并再次通过电弧熔炼进行熔融,以使材料均一化。在重复该过程五次之后,将熔融材料混合物在水冷铜炉底上冷却至室温,从而获得含有包合化合物的晶锭。

[0189] 然后,在氩气氛围下使晶锭在 900°C 退火 6 小时,从而提高晶锭的均一性。

[0190] 使用玛瑙制行星式球磨机粉碎获得的晶锭以获得细粉。使用由 Retsch 提供的基于 ISO3310-1 标准的试验筛和由 Retsch 提供的摇筛机 AS200digit 调整粉末的粒径,使平均粒径为 75 μm 以下。

[0191] 使用放电等离子体烧结法 (SPS) 对获得的烧结用粉末在 900°C 烧结 5 分钟。压力为 60MPa。获得的烧结样品 (比较例 2-1 ~ 2-5 和实施例 2-1 ~ 2-25) 的混合比和组成比示于表 3 和表 4。

[0192] 如“(C) 包合化合物生成的确认”中所述通过 X 射线衍射对样品进行分析,如“(D) 特性评价试验”中所述进行试验。

[0193] 表 3

样品	混合比[g]				组成比[a+b+c+d=54]			
	Ba	Ga	Al	Si	a	b	c	d
比较例 2-1	10.000	6.981	1.474	7.414	7.94	10.21	4.36	31.49
比较例 2-2	10.000	5.712	1.965	7.414	7.93	8.04	6.92	31.11
比较例 2-3	10.000	6.346	1.474	7.669	8.08	9.69	5.47	30.76
比较例 2-4	10.000	6.981	1.228	7.669	8.16	10.63	4.74	30.47
比较例 2-5	10.000	6.346	1.351	7.797	7.80	10.47	5.38	30.35
实施例 2-1	10.600	8.181	1.474	7.414	7.89	10.23	4.39	31.49
[0194] 实施例 2-2	10.800	8.581	1.474	7.414	7.92	10.15	4.41	31.52
实施例 2-3	11.000	8.981	1.474	7.414	7.99	10.21	4.36	31.44
实施例 2-4	10.600	6.912	1.965	7.414	7.98	8.06	6.84	31.12
实施例 2-5	10.800	7.312	1.965	7.414	7.94	8.10	6.79	31.17
实施例 2-6	11.000	7.712	1.965	7.414	7.85	8.13	6.91	31.11
实施例 2-7	10.600	7.546	1.474	7.669	8.02	9.81	5.40	30.77
实施例 2-8	10.800	7.946	1.474	7.669	8.00	9.88	5.39	30.73
实施例 2-9	11.000	8.346	1.474	7.669	8.10	9.48	5.50	30.92
实施例 2-10	10.800	8.581	1.228	7.669	8.10	10.68	4.81	30.41

[0195] 表 4

样品	混合比[g]				组成比[a+b+c+d=54]			
	Ba	Ga	Al	Si	a	b	c	d
实施例 2-11	11.000	8.981	1.228	7.669	8.09	10.45	4.90	30.56
实施例 2-12	10.600	7.546	1.351	7.797	7.94	10.55	5.20	30.31
实施例 2-13	10.800	7.946	1.351	7.797	7.99	10.32	5.32	30.37
实施例 2-14	11.000	8.346	1.351	7.797	8.01	10.39	5.22	30.38
实施例 2-15	10.200	7.381	1.474	7.414	7.93	10.15	4.38	31.54
实施例 2-16	10.400	7.781	1.474	7.414	8.01	10.22	4.40	31.37
[0196] 实施例 2-17	10.200	6.112	1.965	7.414	8.11	8.01	6.82	31.06
实施例 2-18	10.400	6.512	1.965	7.414	8.02	7.91	6.95	31.12
实施例 2-19	10.200	6.746	1.474	7.669	7.94	9.63	5.44	30.99
实施例 2-20	10.400	7.146	1.474	7.669	7.91	9.55	5.51	31.03
实施例 2-21	10.200	7.381	1.228	7.669	8.05	10.74	4.62	30.59
实施例 2-22	10.400	7.781	1.228	7.669	8.11	10.59	4.81	30.49
实施例 2-23	10.600	8.181	1.228	7.669	7.94	10.65	4.77	30.64
实施例 2-24	10.200	6.746	1.351	7.797	7.90	10.42	5.36	30.32
实施例 2-25	10.400	7.146	1.351	7.797	8.00	10.52	5.35	30.13

[0197] (2) 样品评价

[0198] (2.1) 组成分析

[0199] 由表 3 和 4 的组成分析结果可以看出, 确认获得了化学组成为 $Ba_aGa_bAl_cSi_d$ (其中 $7.8 \leq a \leq 8.16, 7.91 \leq b \leq 10.74, 4.36 \leq c \leq 6.95, 30.13 \leq d \leq 31.54$, 且 $a+b+c+d=54$) 的化合物。

[0200] (2.2) X 射线衍射分析

[0201] 通过粉末 X 射线衍射对获得的样品进行分析。

[0202] 基于粉末 X 射线衍射的结果由式 (2) 求出最强峰比率。

[0203] 求出的结果示于表 5 和表 6。

[0204] 比较例 2-1 (最强峰比率为 100%) 的结果示于图 2 和 3, 实施例 2-4 (最强峰比率为 95%) 的结果示于图 4。

[0205] (2.3) 特性评价

[0206] 如“(D) 特性评价试验”中所述对样品的特性进行试验。

[0207] 发现所有样品均为 n 型, 因为所有样品的塞贝克系数均显示负值。

[0208] 由测得的电阻率和热导率求出无量纲性能指标 ZT。另外, 通过如表 3 和表 4 所示调整混合比制备出包合物相的组成恒定而最强峰比变化的样品, 求出 ZT 值的变化率。计算结果示于表 5 和表 6。

[0209] 图 6 是样品的最强峰比率与 ZT 值变化率之间的关系示图。

[0210] 在图 6 中, 符号“x(叉)”表示比较例 2-1 ~ 2-5, 符号“ Δ (三角)”表示实施例 2-1 ~ 2-14, 符号“ \circ (圆圈)”表示实施例 2-15 ~ 2-25。

[0211] (2.4) 破裂观察

[0212] 通过电子显微镜观察样品, 确认其有无破裂。结果示于表 5 和表 6。

[0213] “观察到”的意思是在烧结结束时样品破裂, 一个碎片的体积小于破裂前体积的

90%,而“未观察到”的意思是即使样品破裂,一个碎片的体积也在破裂前体积的 90% 以上。

[0214] 表 5

[0215]

样品	最强峰比率	ZT	ZT 变化率 %	破裂	总评价
比较例 2-1	100	0.61	100.00	观察到	差
比较例 2-2	100	0.59	100.00	观察到	差
比较例 2-3	100	0.56	100.00	观察到	差
比较例 2-4	100	0.52	100.00	观察到	差
比较例 2-5	100	0.47	100.00	观察到	差
实施例 2-1	94	0.54	88.52	未观察到	尚可
实施例 2-2	93	0.42	68.85	未观察到	尚可
实施例 2-3	92	0.28	45.90	未观察到	尚可
实施例 2-4	95	0.48	81.36	未观察到	尚可
实施例 2-5	93	0.39	66.10	未观察到	尚可
实施例 2-6	92	0.29	49.15	未观察到	尚可
实施例 2-7	94	0.45	80.36	未观察到	尚可
实施例 2-8	93	0.36	64.29	未观察到	尚可
实施例 2-9	91	0.20	35.71	未观察到	尚可
实施例 2-10	94	0.37	71.15	未观察到	尚可

[0216] 表 6

[0217]

样品	最强峰比率	ZT	ZT 变化率 %	破裂	总评价
实施例 2-11	93	0.18	34.62	未观察到	尚可
实施例 2-12	95	0.41	87.23	未观察到	尚可
实施例 2-13	93	0.31	65.96	未观察到	尚可
实施例 2-14	92	0.20	42.55	未观察到	尚可

实施例 2-15	98	0.57	93.44	未观察到	良好
实施例 2-16	96	0.59	96.72	未观察到	良好
实施例 2-17	99	0.56	94.92	未观察到	良好
实施例 2-18	97	0.55	93.22	未观察到	良好
实施例 2-19	99	0.53	94.64	未观察到	良好
实施例 2-20	98	0.55	98.21	未观察到	良好
实施例 2-21	99	0.51	98.08	未观察到	良好
实施例 2-22	98	0.49	94.23	未观察到	良好
实施例 2-23	96	0.48	92.31	未观察到	良好
实施例 2-24	98	0.47	100.00	未观察到	良好
实施例 2-25	97	0.45	95.74	未观察到	良好

[0218] (3) 结论

[0219] 通过比较例 2-1 ~ 2-5 和实施例 2-1 ~ 2-25 进行比较, 由表 5 和表 6 可以看出, 当最强峰比率小于 100% 时, 未观察到破裂。

[0220] 有利的是通过在热电材料中形成第二相来使最强峰比率保持小于 100%, 从而防止包合化合物发生破裂。

[0221] 另外, 如图 6 所示, 当最强峰比率在 96% ~ 99% 的范围内时, ZT 值变化率变为 90% 以上。因而, 结果证明有利的是将最强峰比率保持在该范围内以使 ZT 值变化率保持较小。

[0222] (实施例 3)

[0223] (1) 样品制备

[0224] 通过按照表 7 所示的混合比称取纯度为 2N 以上的高纯度 Ba、纯度均为 3N 以上的高纯度 Al 和 Ga 以及纯度为 3N 以上的高纯度 Si 并混合, 从而制得原料混合物。

[0225] 表 7

样品	混合重量[g]			
	Ba	Ga	Al	Si
实施例 3-1	5.000	5.077	0.614	3.196
实施例 3-2		4.760	0.123	3.835
比较例 3-1		5.077	—	3.835
比较例 3-2		3.808	0.491	3.835
比较例 3-3		5.077	2.456	1.278
比较例 3-4		—	1.965	3.835

[0227] 在氩气氛围下利用电弧熔炼通过在水冷铜炉底上流过 300A 的电流用 1 分钟使粉

未熔融,然后将晶锭翻转并再次通过电弧熔炼进行熔融,以使材料均一化。在重复该过程五次之后,将熔融材料混合物在水冷铜炉底上冷却至室温,从而获得含有包合化合物的晶锭。

[0228] 然后,在氩气氛围下使晶锭在 900℃退火 6 小时,从而提高晶锭的均一性。

[0229] 使用玛瑙制行星式球磨机粉碎获得的晶锭以获得细粉。使用由 Retsch 提供的基于 ISO3310-1 标准的试验筛和由 Retsch 提供的摇筛机 AS200digit 调整粉末的粒径,使平均粒径为 75 μm 以下。

[0230] 使用放电等离子体烧结法 (SPS) 对获得的烧结用粉末在 900℃烧结 5 分钟。压力为 60MPa。

[0231] 如“(C) 包合化合物生成的确认”中所述通过 X 射线衍射对如上获得的 6 个样品 (实施例 3-1 ~ 3-2 和比较例 3-1 ~ 3-4) 进行分析,如“(D) 特性评价试验”中所述进行试验。

[0232] (2) 样品评价

[0233] (2.1) 组成分析

[0234] 组成分析的结果示于表 8。

[0235] 由表 8 可以确认,实施例 3-1 和 3-2 获得了具有由 $Ba_zGa_yAl_xSi_{46-y}$ (其中 $7 \leq z \leq 8, 15 \leq y \leq 17$, 并且 $0 < x < y$) 表示的所需组成的化合物。

[0236] 表 8

样品	组成分析结果[%]				最强峰比率
	Ba	Ga	Al	Si	
实施例 3-1	15.143	21.232	7.345	56.282	100
实施例 3-2	14.980	24.926	1.749	58.346	100
比较例 3-1	14.203	27.376	—	58.422	81
比较例 3-2	14.832	20.754	7.113	57.302	84
比较例 3-3	15.296	10.936	17.539	56.230	58
比较例 3-4	14.826	—	21.785	63.390	100

[0237] (2.2) X 射线衍射分析

[0239] 通过粉末 X 射线衍射对实施例 3-1 和 3-2 以及比较例 3-1 ~ 3-4 的样品进行分析。结果示于图 7,基于 X 射线衍射的结果由式 (2) 求出最强峰比率。在图 7 中,实心 (黑色) 倒三角符号主要表示杂质峰。

[0240] 如图 7 所示,实施例 3-1 和 3-2 以及比较例 3-4 的样品显示了较低的杂质峰,而比较例 3-1 ~ 3-3 显示了相对较高的杂质峰。

[0241] (2.3) 特性评价

[0242] 如“(D) 特性评价试验”中所述对实施例 3-1 和 3-2 以及比较例 3-1 ~ 3-4 的样品特性进行试验。

[0243] 发现所有样品均为 n 型,因为所有样品的塞贝克系数均显示负值。

[0244] 由测得的电阻率和热导率求出无量纲性能指标 ZT。绘制 ZT 值相对于温度的曲线结果示于图 8。由该图可以看出,实施例 3-1 和 3-2 的样品在 200℃ ~ 800℃ 的温度范围下具有较高的 ZT 值。

[0245] (3) 结论

[0246] 本实施例证实了由 $Ba_zGa_yAl_xSi_{46-y}$ (其中 $7 \leq z \leq 8, 15 \leq y \leq 17$, 且 $0 < x < y$) 表示

的特定组成可用于获得在 200°C ~ 800°C 的温度范围下 ZT 值为 0.2 以上的 n 型热电材料。

[0247] 工业实用性

[0248] 本发明示例性实施方式的包合化合物适用于能够将热能转化为电能的热电元件。

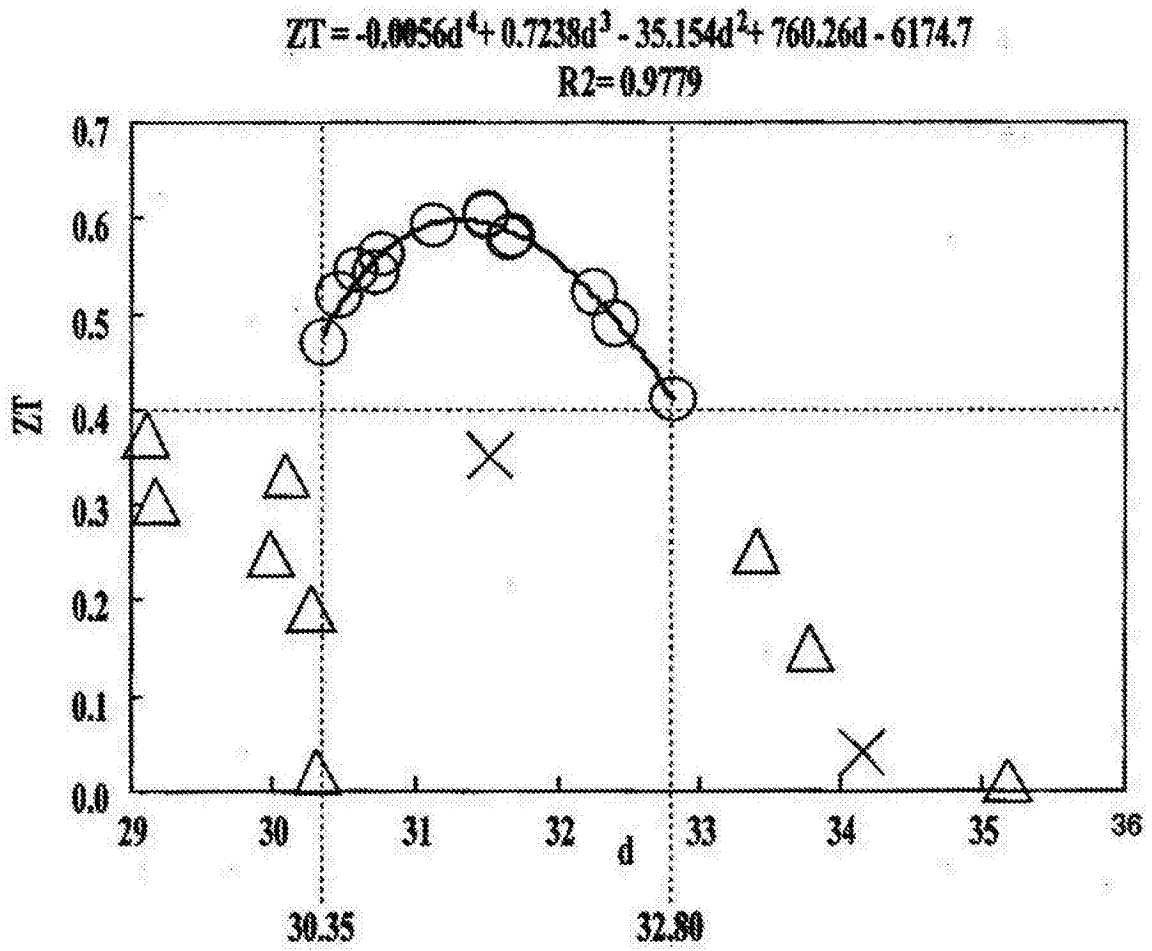


图 1

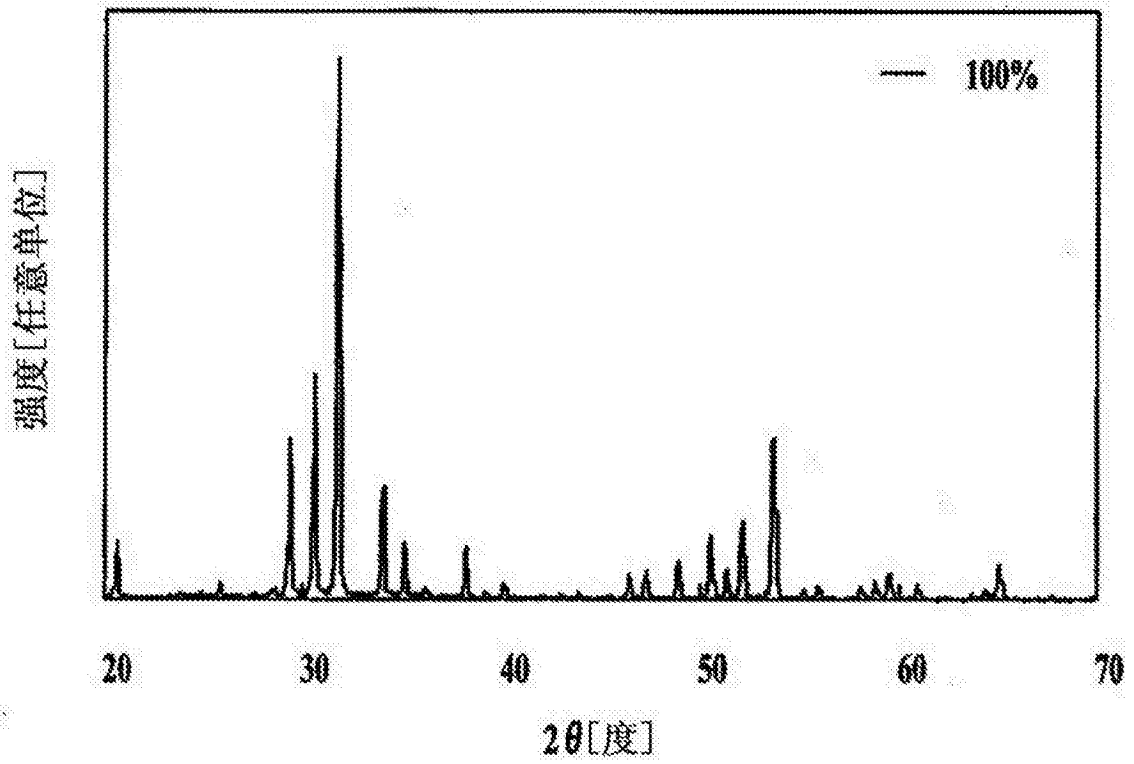


图 2

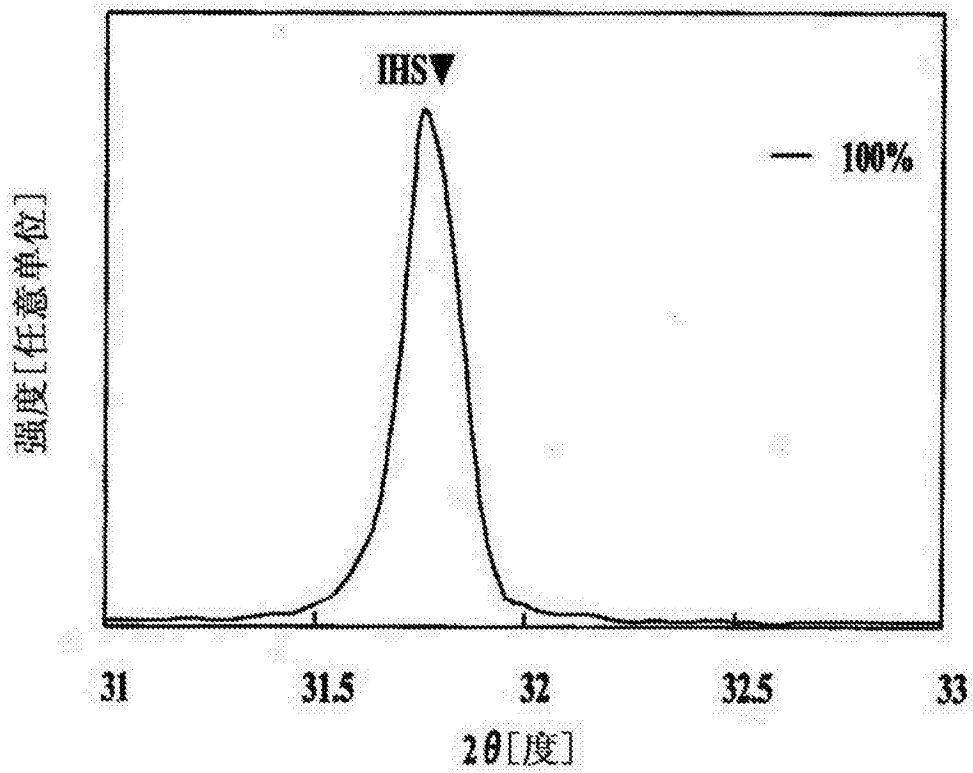


图 3

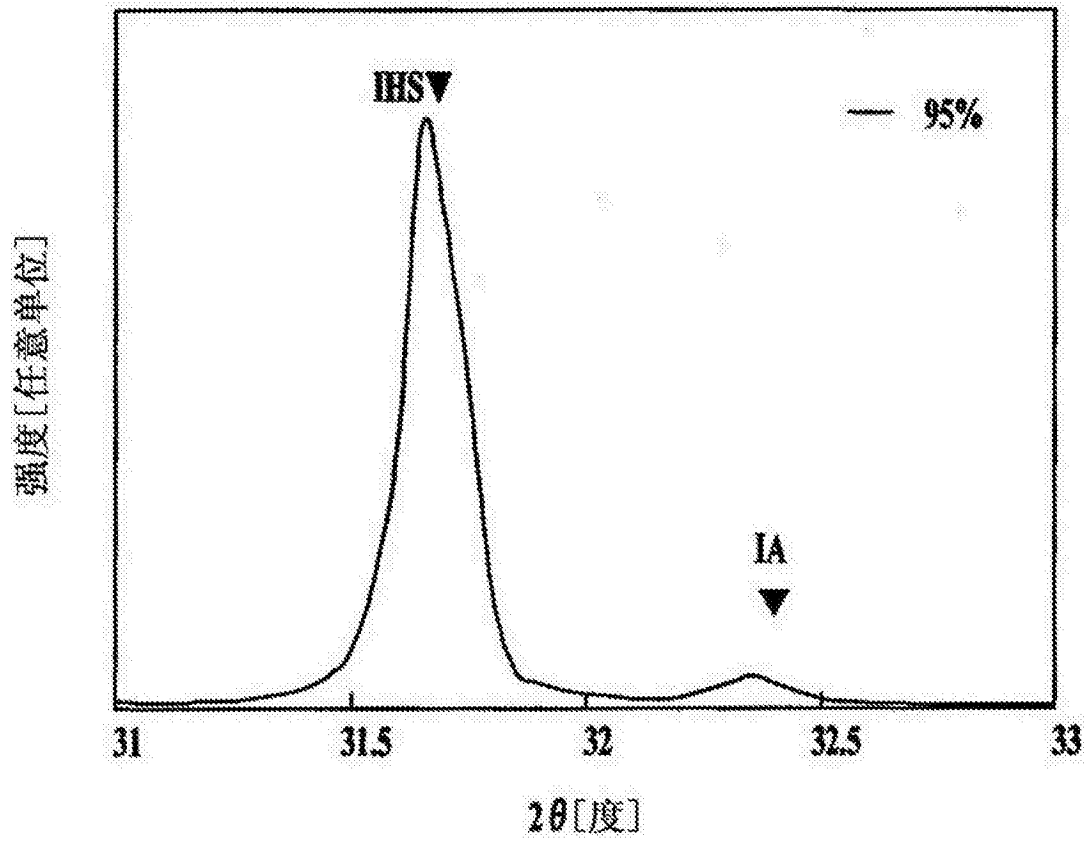


图 4

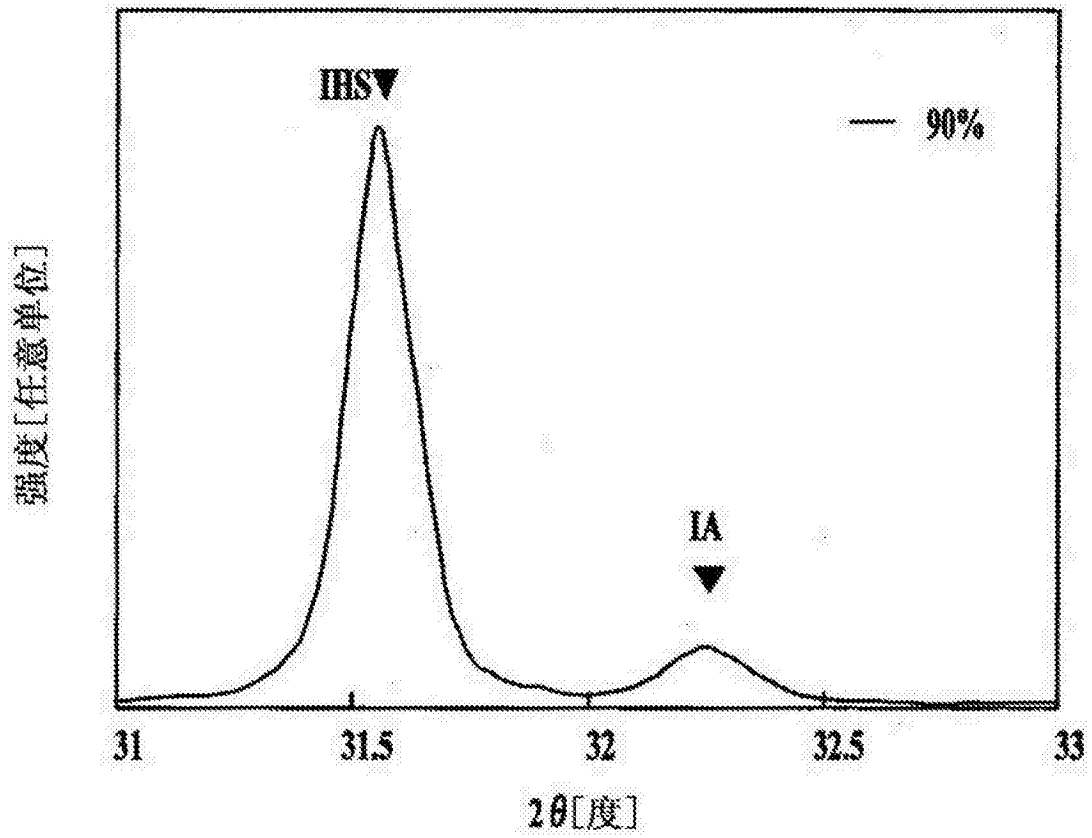


图 5

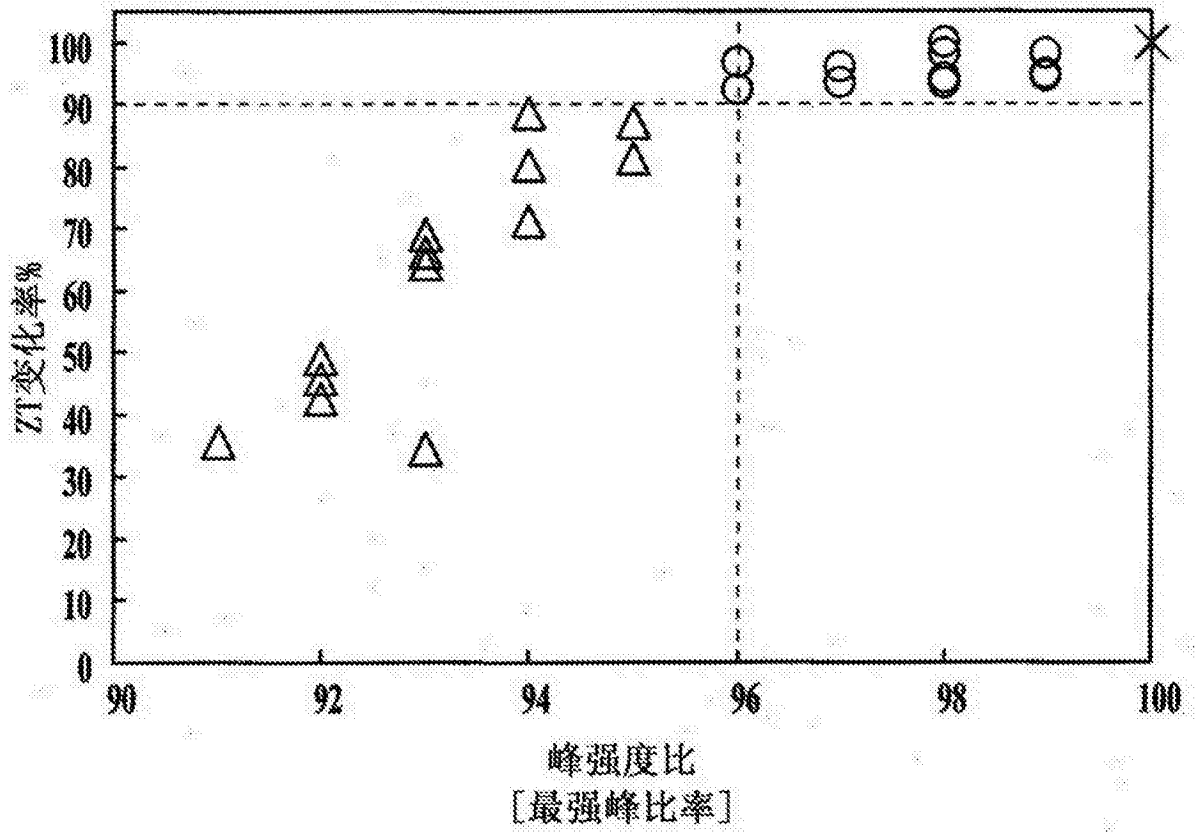


图 6

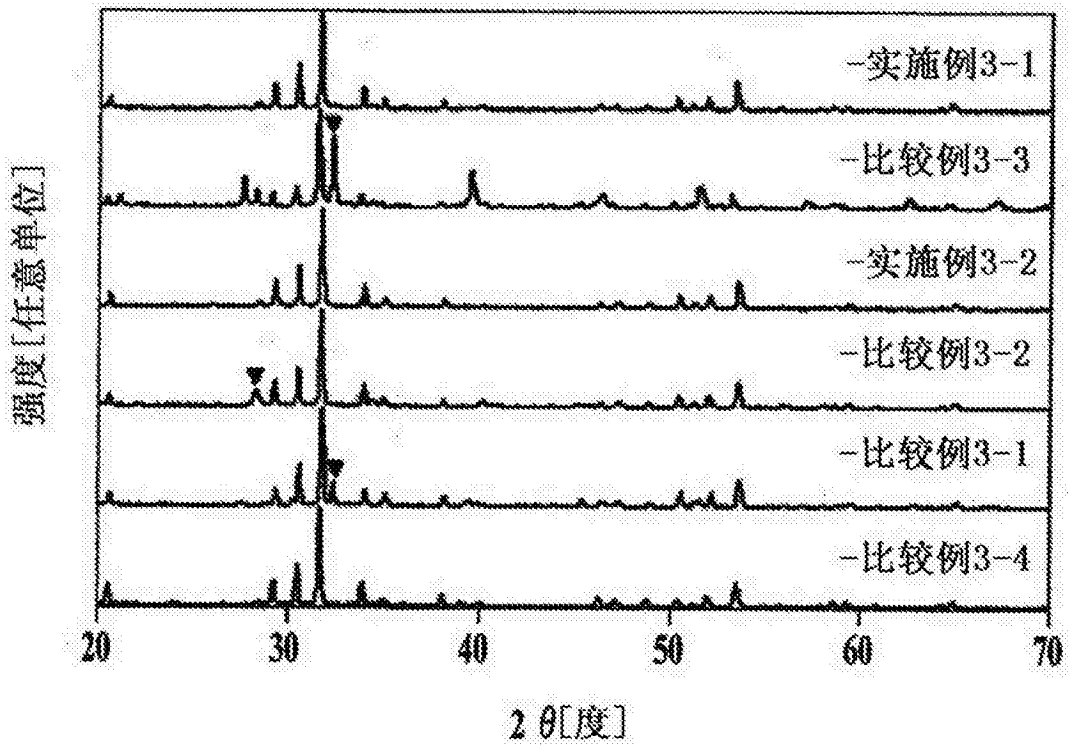


图 7

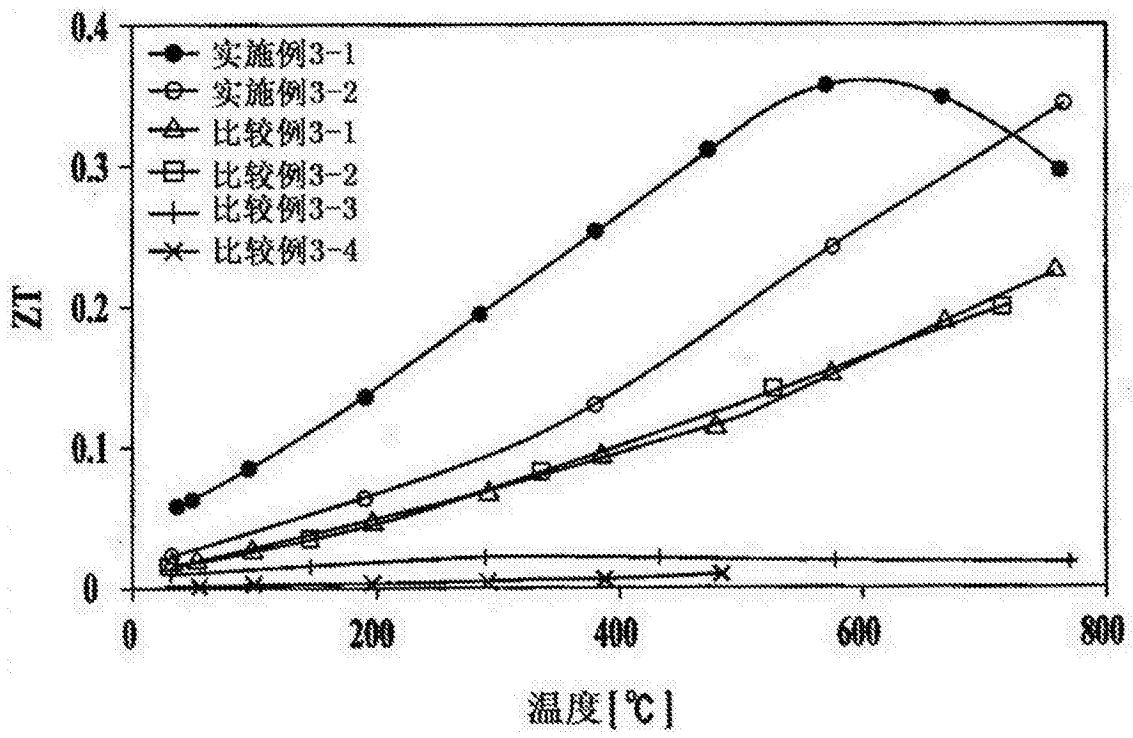


图 8