

【發明說明書】

【中文發明名稱】 在鈹鈦氧陶瓷材料添加陽離子以改變材料熱電特性之方法

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種在鈹鈦氧陶瓷材料添加陽離子以改變材料熱電特性之方法，所述鈹鈦氧陶瓷材料的化學式為 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ，所述方法係將部分鈹離子 (Bi^{3+}) 或鈦離子 (Ti^{4+}) 以其它陽離子取代，藉此改變鈹鈦氧陶瓷材料的熱電特性。

【先前技術】

【0002】 熱電材料就是在無任何特定外力下，即可將熱能和電能兩種不同型態的能量做交互轉換的材料，能夠在足夠的溫差下產生電動勢，達到以熱生電的現象。傳統熱電材料之開發以合金為主，主要是因為有較好的熱電轉換效率。

【0003】 參閱N. T. Tinh, T. Tsuji, "Thermoelectric Properties of Heavily Doped Polycrystalline SrTiO_3 ," Physics and Engineering of New Materials, Springer Proceedings in Physics Volume 127, pp. 209-217, 2009.或者M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi, H. Arai, "High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$," J. Appl. Phys. 79, pp. 1816-1818, 1996.或者H. Ohta, K. Sugiura, K. Koumoto, "Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-Type SrTiO_3 " Inorg. Chem., 47, pp. 8429-8436, 2008.等研究，近一二十年具類似鈣鈦礦結構的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、 SrTiO_3 等氧化物陶瓷材料也被發現具有相當優異的熱電特性而吸引眾人研究。

【0004】 其中，熱電材料的性能指標是以熱電優值 ZT (Figure of Merit) 來判斷其實用性， $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ 。其中 S 係Seebeck係數， σ 係導電率， κ 係熱導率， T 係絕對溫度。而前述各研究主要是針對提高Seebeck係數以增加其熱電優值 ZT 。

【發明內容】

【0005】 本發明是採取降低 κ 值來改變熱電優值 ZT ，而鉍鈦氧陶瓷材料 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 具有較前述氧化物陶瓷材料低的 κ 值，且本發明之發明人發現鉍鈦氧陶瓷材料 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 亦為一種優異的熱電陶瓷材料，故本發明使用鉍鈦氧陶瓷材料 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 進行試驗。本發明將鉍鈦氧陶瓷材料中的鉍離子 (Bi^{3+}) 或鈦離子 (Ti^{4+}) 以其它陽離子取代，藉此改變鉍鈦氧陶瓷材料的熱電特性，使其成為具有半導體性之新熱電陶瓷材料。

【0006】 因此，本發明係一種在鉍鈦氧陶瓷材料添加陽離子以改變材料熱電特性之方法。該方法包括：

【0007】 依照下列化學計量比例將陽離子添加於一鉍鈦氧陶瓷材料中，該鉍鈦氧陶瓷材料之化學式為 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ，該化學計量比例為 $(\text{Bi}_{4-x}\text{A}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4(\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y)\text{O}_{12}$ 或 $(\text{Bi}_{4-x}\text{A}_x)(\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y)\text{O}_{12}$ ，其中 A 及 M 均為陽離子， x 為小於4的實數， y 為小於3的實數。

【0008】 進一步，該化學計量比例為 $\text{Bi}_4(\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y)\text{O}_{12}$ ，且 M 為銦離子， y 為0.1。

【0009】 進一步，該化學計量比例為 $(\text{Bi}_{4-x}\text{A}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ，且 A 為鋇離子， x 為0.1或0.2。

【0010】 進一步，所述添加陽離子之鈹鈦氧陶瓷材料以反應燒結法製成。

更進一步，燒結溫度介於900°C至1000°C之間。

【0011】 根據上述技術特徵可達成以下功效：

【0012】 1.利用不同價電子數的陽離子取代鈹鈦氧陶瓷材料中部分的鈹離子 (Bi^{3+}) 或鈦離子 (Ti^{4+})，以改變鈹鈦氧陶瓷材料的熱電特性，可使鈹鈦氧陶瓷材料應用領域更為廣泛。

【0013】 2.根據產品的不同需求，可以依照前述化學計量比例調整用來取代鈹離子 (Bi^{3+}) 或鈦離子 (Ti^{4+}) 的陽離子添加量。

【圖式簡單說明】

【0014】 [第一圖]係為本發明實施例中，以反應燒結法所製成之 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 鈹鈦氧陶瓷材料(BTO)的SEM顯微圖。

【0015】 [第二圖]係為本發明實施例中，以反應燒結法所製成之 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 鈹鈦氧陶瓷材料(BTO)之電阻率($\log\rho$)隨溫度變化曲線圖。

【0016】 [第三圖]係為本發明實施例中，以反應燒結法所製成之 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 鈹鈦氧陶瓷材料(BTO)之Seebeck係數隨溫度變化曲線圖。

【0017】 [第四圖]係為本發明實施例中，利用10%莫耳鈮離子 (Nb^{5+}) 取代部分鈦離子 (Ti^{4+})，以反應燒結法所製成之鈹鈦氧陶瓷材料(BTO-N)的SEM顯微圖。

【0018】 [第五圖]係為本發明實施例中，利用10%莫耳鈮離子 (Nb^{5+}) 取代部分鈦離子 (Ti^{4+}) 之鈹鈦氧陶瓷材料(BTO-N)之電阻率($\log\rho$)隨溫度變化曲線圖。

【0019】 [第六圖]係為本發明實施例中，利用10%莫耳鈮離子 (Nb^{5+}) 取代部分鈦離子 (Ti^{4+}) 之鈹鈦氧陶瓷材料(BTO-N)之Seebeck係數隨溫度變化曲線圖。

【0020】 [第七圖]係為本發明實施例中，利用10%莫耳鋇離子 (Sr^{2+}) 取代部分鉍離子 (Bi^{3+})，以反應燒結法所製成之鈹鈦氧陶瓷材料(BTO-S1)之SEM顯微圖。

○ 【0021】 [第八圖]係為本發明實施例中，利用10%莫耳鋇離子 (Sr^{2+}) 取代部分鉍離子 (Bi^{3+}) 之鈹鈦氧陶瓷材料(BTO-S1)之電阻率($\log\rho$)隨溫度變化曲線圖。

【0022】 [第九圖]係為本發明實施例中，利用10%莫耳鋇離子 (Sr^{2+}) 取代部分鉍離子 (Bi^{3+}) 之鈹鈦氧陶瓷材料(BTO-S1)之Seebeck係數隨溫度變化曲線圖。

○ 【0023】 [第十圖]係為本發明實施例中，利用20%莫耳鋇離子 (Sr^{2+}) 取代部分鉍離子 (Bi^{3+})，以反應燒結法所製成之鈹鈦氧陶瓷材料(BTO-S2)的SEM顯微圖。

【0024】 [第十一圖]係為本發明實施例中，利用20%莫耳鋇離子 (Sr^{2+}) 取代部分鉍離子 (Bi^{3+}) 之鈹鈦氧陶瓷材料(BTO-S2)之電阻率($\log\rho$)隨溫度變化曲線圖。

【0025】 [第十二圖]係為本發明實施例中，利用20%莫耳鋇離子 (Sr^{2+}) 取代部分鉍離子 (Bi^{3+}) 之鈹鈦氧陶瓷材料(BTO-S2)之Seebeck係數隨溫度變化曲線圖。

【實施方式】

【0026】 綜合上述技術特徵，本發明在鈹鈦氧陶瓷材料添加陽離子以改變材料熱電特性之方法的主要功效將可於下述實施例清楚呈現。

【0027】 本發明係依照下列化學計量比例將陽離子添加於一鈹鈦氧陶瓷材料中，該鈹鈦氧陶瓷材料之化學式為 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ，該化學計量比例為 $(\text{Bi}_{4-x}\text{A}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4(\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y)\text{O}_{12}$ 或 $(\text{Bi}_{4-x}\text{A}_x)(\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y)\text{O}_{12}$ ，其中A及M均為陽離子，x為小於4的實數，y為小於3的實數。

【0028】 本實施例係使用無煨燒之固態氧化物反應法（即反應燒結法），製造 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 基材（簡稱BTO）及 $\text{Bi}_4(\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y)\text{O}_{12}$ 基材，其中M使用鈮離子（ Nb^{5+} ），y為0.1，即 $\text{Bi}_4(\text{Ti}_{2.9}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_{12}$ （簡稱BTO-N）。

【0029】 首先依照化學計量比例將 Bi_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 粉末秤好置入球磨罐中，另外添加1wt%CuO降低燒結溫度，以純水和氧化鋯球混合球磨12小時後放入烘箱中，烘乾後經搗磨成粉末，壓成直徑12mm，厚度2 mm至 3mm之間的生胚，以氧化鋁坩鍋覆蓋，置入高溫爐於 900°C 至 1000°C 之間持溫6小時燒結。

【0030】 參閱第一圖所示，係為本實施例以反應燒結法所製成之BTO的SEM顯微圖，示意BTO的結晶狀態。圖式之A為燒結溫度 900°C ；圖式之B為燒結溫度 950°C ；圖式之C為燒結溫度 970°C ；圖式之D為燒結溫度 1000°C 。

【0031】 參閱第二圖所示，係為本實施例以反應燒結法所製成之BTO，以兩點探針量測在溫度介於 350°C 至 700°C 之間的電阻率($\log\rho$)，鈹鈦氧陶瓷材料的電阻率($\log\rho$)明顯改變並隨溫度降低。

【0032】 參閱第三圖所示，係為本實施例以反應燒結法所製成之BTO的Seebeck係數，其中Seebeck係數亦有明顯變化，BTO為p型熱電材料。

【0033】 參閱第四圖所示，係為本實施例以反應燒結法所製成之BTO-N的SEM顯微圖，示意摻雜 Nb^{5+} 的BTO-N陶瓷之結晶狀態。圖式之A為燒結溫度 900°C ；圖式之B為燒結溫度 950°C ；圖式之C為燒結溫度 970°C ；圖式之D為燒結溫度 1000°C 。

【0034】 參閱第五圖所示，以兩點探針量測BTO-N在溫度介於 400°C 至 700°C 之間的電阻率($\log\rho$)，BTO-N的電阻率($\log\rho$)明顯改變並隨溫度降低。

【0035】 參閱第六圖所示，係BTO-N之Seebeck係數，其中Seebeck係數亦有明顯變化，雖BTO為p型熱電材料，摻雜 Nb^{5+} 的BTO-N為n型熱電材料。

【0036】 本實施例再以反應燒結法製備 $(\text{Bi}_{4-x}\text{A}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 基材，其中A使用銦離子(Sr^{2+})，x為0.1或0.2，即 $(\text{Bi}_{3.9}\text{Sr}_{0.1})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 與 $(\text{Bi}_{3.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ （簡稱BTO-S1、BTO-S2）。

【0037】 同樣的，依照化學計量比例將 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 粉末秤好置入球磨罐中，另外添加1wt%CuO降低燒結溫度，以純水和氧化鋯球混合球磨12小時後放入烘箱中，烘乾後經搗磨成粉末，壓成直徑12mm，厚度2 mm至3mm之間的生胚，以氧化鋁坩鍋覆蓋，置入高溫爐於 900°C 至 1000°C 之間持溫6小時燒結。

【0038】 參閱第七圖所示，係為本實施例以反應燒結法所製成之BTO-S1的SEM顯微圖，示意BTO-S1的結晶狀態。圖式之A為燒結溫度 900°C ；圖式之B為燒結溫度 950°C ；圖式之C為燒結溫度 970°C ；圖式之D為燒結溫度 1000°C 。

【0039】 參閱第八圖所示，以兩點探針量測BTO-S1在溫度介於 350°C 至 700°C 之間的電阻率($\log\rho$)。圖中顯示，添加銦離子(Sr^{2+})取代部分鉍離子(Bi^{3+})時，BTO-S1的電阻率($\log\rho$)明顯比第二圖之BTO電阻率為低。

【0040】 參閱第九圖所示，係以反應燒結法所製成之BTO-S1之Seebeck係數，其值比第三圖之未摻雜的BTO之Seebeck係數略高且變異性更小，添加鋇離子 (Sr^{2+}) 後的BTO-S1均為p型熱電材料。

【0041】 參閱第十圖所示，係為本實施例以反應燒結法所製成之BTO-S2的SEM顯微圖，示意BTO-S2的結晶狀態。圖式之A為燒結溫度 900°C ；圖式之B為燒結溫度 950°C ；圖式之C為燒結溫度 970°C ；圖式之D為燒結溫度 1000°C 。

【0042】 參閱第十一圖所示，以兩點探針量測BTO-S2在溫度介於 350°C 至 700°C 之間的電阻率($\log\rho$)。圖中顯示，添加鋇離子 (Sr^{2+}) 取代部分鉍離子 (Bi^{3+}) 時，BTO-S2的電阻率($\log\rho$)明顯比第二圖之BTO電阻率為低。

【0043】 參閱第十二圖所示，係以反應燒結法所製成之BTO-S2之Seebeck係數，其值比第三圖之未摻雜的BTO之Seebeck係數略高且變異性更小，且仍為p型熱電材料。

【0044】 綜合上述實施例之說明，當可充分瞭解本發明之操作、使用及本發明產生之功效，惟以上所述實施例僅係為本發明之較佳實施例，當不能以此限定本發明實施之範圍，即依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作簡單的等效變化與修飾，皆屬本發明涵蓋之範圍內。

【符號說明】

【0045】

無