

AgSbTe₂ 热电化合物的超声化学法合成

徐静静, 杜保立, 张文浩, 唐新峰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 采用超声化学法结合还原热处理合成了单相的 AgSbTe₂ 粉体, 并结合放电等离子烧结 (SPS) 制备了相应的块体. 系统研究了不同前驱体制备条件、热处理温度、时间和起始化学计量比对相组成的影响, 并对烧结块体的热电性能进行了初步研究. 结果表明: 超声化学法合成的前驱体在 500℃、2h 还原热处理后可以得到近单相的 AgSbTe₂, 且通过调节起始原料的摩尔比可以得到单相的 AgSbTe₂. 所得粉体颗粒平均粒径约为 10μm, 表面均匀分布着 20~50nm 的纳米颗粒. 性能测试表明单相样品的无量纲热电优值 ZT 值在 570K 最大可达 1.14.

关 键 词: AgSbTe₂; 超声化学法; 热处理; 热电材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Sonochemical Synthesis of AgSbTe₂ Thermoelectric Compounds

XU Jing-Jing, DU Bao-Li, ZHANG Wen-Hao, TANG Xin-Feng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Single-phase AgSbTe₂ powder was synthesized by sonochemical method combining with deoxidizing heat-treatment. The influences of heat-treatment temperature, time and the initial ratio of starting reactants on the phases of the final products were investigated. Near single-phase AgSbTe₂ ternary powder can be obtained after 2h heat treatment under 500℃, and single-phase AgSbTe₂ can be obtained by changing the initio ratio of the starting reactants. Microstructure analysis shows that nanodots with dimension of 20-50nm are uniformly distributed on the surface of the as-prepared powders with the average size of about 10μm. A dimensionless thermoelectric figure of merit $ZT = 1.14$ is obtained at 570K for the sample with single phase.

Key words: AgSbTe₂; sonochemical method; heat treament; thermoelectric materials

Ag-Sb-基三元硫族化合物被广泛地应用于光学材料及热电转换器件中, 其中 AgSbTe₂ 由于具有较低的热导率和较好的电性能, 是一种重要的中温热电材料. 由于常规方法制备的该材料低温下热力学不稳定, 常具有复杂的相结构, 对其热电性能有很大的影响, 因此采用新方法合成和制备单相的 AgSbTe₂ 化合物对研究和改善其热电性能具有重要意义. 目前, AgSbTe₂ 多晶化合物的制备方法有固相反应法^[1-2]、熔融法^[3-5]、机械合金化^[6]、高温高压技术^[7]等. 但是上述方法一般需要高温及复杂的设备, 或者需要较长反应周期, 能源消耗大, 且不同

的制备方法得到的 AgSbTe₂ 多晶材料的物相、微结构和性能有较大差别. 因此寻找一种原料廉价、制备设备简单、工艺易控且可用于大规模制备单相 AgSbTe₂ 热电化合物粉体的方法具有重要意义. 最近 Karkamkar 等^[8]首次用反相胶束法合成了 AgPb_mSbTe_{m+2} ($m=0\sim 2, \infty$) 纳米颗粒, 该合成方法简易, 得到的纳米颗粒尺寸均一 (4~5nm)、不易团聚. 但是由于这些纳米颗粒上包裹的有机层在烧结成块体前很难去除, 难以对 AgPb_mSbTe_{m+2} 的热电性能进行研究.

超声化学法是最近发展起来的一种利用超声空

收稿日期: 2009-10-14, 收到修改稿日期: 2009-12-31

基金项目: 国家 973 计划项目 (2007CB607501)

作者简介: 徐静静 (1985-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

化能量加速和控制化学反应从而得到各种独特性能材料的新方法. 它利用超声空化原理, 在液体内部产生瞬间高温、局部高压并伴随着发光、冲击波等微观效应, 为化学反应创造了一个独特的条件, 是极具潜在应用前景的合成方法. 利用超声化学法合成 Ag, Pd, CdS, ZnSe, CdSe, ZnS 等纳米粉体^[9]和 Ag₂Te, Ag₇Te₄ 纳米颗粒^[10]已有报道, 但采用该方法合成和制备 AgSbTe₂ 化合物尚未见研究和报道. 本工作采用超声化学法结合还原热处理制备 AgSbTe₂ 热电化合物, 研究了原料起始化学计量比、热处理工艺条件等对产物相组成和微结构的影响, 并对放电等离子烧结(spark plasma sintering system, SPS)后块体材料的热电性能进行了初步研究.

1 实验

以 AgNO₃、C₄H₄KO₇Sb·1/2H₂O、TeO₂ 为起始原料(AR)按照一定摩尔比例称量. 以去离子水作为溶剂, 将一定量的氨水和上述原料按一定顺序加入并超声混合配置成一定摩尔浓度的溶液. 然后缓慢加入一定量的还原剂, 超声反应 2~6h 得到黑色沉淀. 将超声处理后的混合溶液静置至沉淀. 沉淀经过多次离心及用去离子水洗涤除去可溶性离子, 真空干燥后得到前驱体粉体, 前驱体的合成条件如表 1 所示. 前驱体在氢气气氛下还原, 450~500℃ 反应 1~4h 后随炉冷却至室温得到粉体. 将所得粉体进行 SPS 可得到相对致密度>97%的块体, 其中烧结温度 480℃, 时间 3min, 压力 35MPa.

粉体的相组成用粉末 X 射线衍射方法(XRD, X'Pert PRO-PANalytical)确定. 粉体粒径大小及分布用场发射扫描电子显微镜(FESEM, HITACHI S 4800)分析和确定, 微区成分分析采用 FESEM 中的能谱分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)确定.

表 1 前驱体合成过程中的合成条件¹

Table 1 Synthesis conditions of as prepared powders

Sample	Base(NH ₃ ·H ₂ O)	Reducing agent	Ultrasonic time/h
(a)	2: 25	NaBH ₄ , 0.08 mol/L	6
(b)	2: 25	NaBH ₄ , 0.10 mol/L	6
(c)	2: 25	NaBH ₄ , 0.08 mol/L	12
(d)	1: 10	NaBH ₄ , 0.08 mol/L	6
(e)	2: 25	N ₂ H ₄ ·H ₂ O ² , 1: 25	6
(f)	2: 25	N ₂ H ₄ ·H ₂ O, 2: 25	6

1. $n(\text{AgNO}_3) : n(\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{TeO}_2) = 1:1:2$

2. The volume concentration of NH₃·H₂O and N₂H₄·H₂O is 26%, 85% respectively, ratio in the table is the volume ratio of NH₃·H₂O, N₂H₄·H₂O with deionized water

电导率及塞贝克系数在热电性能测试系统(ZEM-1)、He 气氛下同时测得; 热导率通过公式 $\kappa = C_p D d$ 计算得到, 其中 D 为热扩散系数, C_p 为热容, d 为烧结块体密度. 热扩散系数(D)通过激光脉冲法(NETZSCH: LFA 457)在 Ar 气氛下测得. 试样热容(C_p)使用功率补偿型差示扫描量热仪(DSC, TA Q20)在 N₂ 气氛下测得. 试样密度 d 用阿基米德法测得.

2 结果与讨论

2.1 前驱体的制备和结构

图 1 为不同条件下超声合成前驱体产物的 XRD 图谱, 从图 1 可以看出不同超声合成条件下前驱体组成均为 Sb₂O₃、Te 及不同的 Ag-Te 间化合物. 即在此反应环境下仅靠调节还原剂的量、种类、超声时间或碱含量无法得到三元 AgSbTe₂ 化合物. 基于前驱体的产物组成, 对产生上述结果的原因进行了探讨.

在超声溶液中, 整个可能的反应过程如下:(以合成条件(a)为例, 其他条件略有差别)

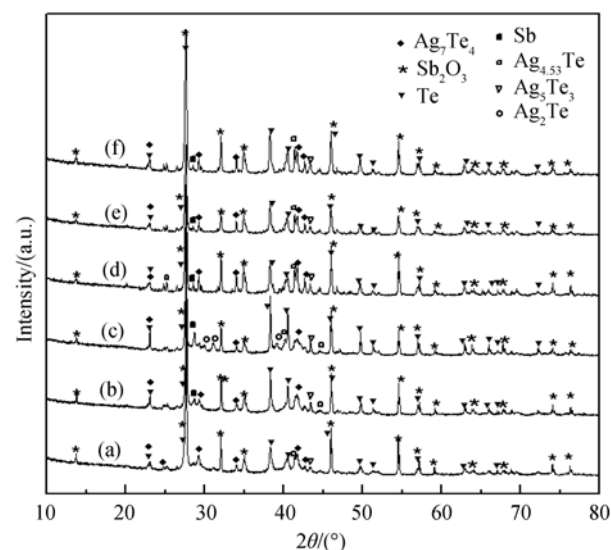
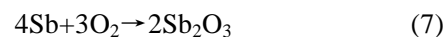
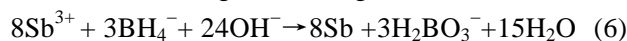
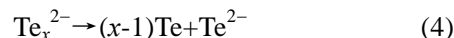
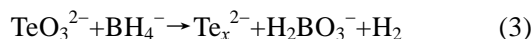
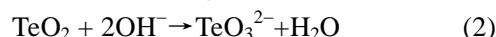
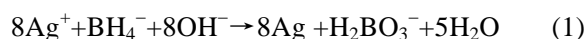


图 1 不同条件下超声合成产物前驱体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared powders synthesized under different reaction conditions

(a)–(f) corresponding to the reaction conditions in Table 1

此反应中涉及的相关标准电极电位如下:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.7996 \text{ V}, E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^0 = 0.21 \text{ V}, E_{\text{Te}^{4+}/\text{Te}}^0 = 0.568 \text{ V}, \\ E_{\text{H}_2\text{O}/\text{BH}_4}^0 = -1.24 \text{ V}, E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0.8277 \text{ V}.$$

亚碲酸根中的 Te^{4+} 离子很容易被 NaBH_4 还原成一种多碲化物(Te_x^{2-})^[11]. 多碲化物呈现出胶体形态, 且这种活性的 Te 源容易与 Ag 反应生成 Ag-Te 间化合物. 由标准电极电位可知 Ag^+ 、 Te^{4+} 的氧化性均大于 Sb^{3+} , 所以二者优先被还原出来, 并且反应结合. 其后还原出来的 Sb 在敞开体系中极易氧化, 形成 Sb_2O_3 . 为判断 Sb 的氧化是发生在溶液反应中还是离心干燥的过程中, 对反应完全后所得溶液中的沉淀物直接进行了 SEM 和 EDS 分析, 发现存在 Sb_2O_3 颗粒, 这说明 Sb 氧化生成 Sb_2O_3 是在溶液中发生的. 由此可以推断, 溶液中还原生成的 Sb 被氧化生成稳定的 Sb_2O_3 是 Ag-Te 间二元化合物不能进一步与 Sb 反应生成 AgSbTe_2 三元化合物的主要原因. 因此, 有必要对超声得到的粉体进行还原热处理, 将 Sb 还原出来与 Ag-Te 间化合物进一步反应.

图 2 为超声反应(条件(a), 下同)所得前驱体粉体 FESEM 照片, 由图可见, 前驱体颗粒大小均一, 平均粒径约 50nm. 这种均匀的纳米颗粒为还原热处理反应生成均匀的三元 AgSbTe_2 化合物提供了较好的条件.

2.2 还原反应条件对产物相组成和微观形貌的影响

为了使 Sb_2O_3 中的 Sb 还原出来与 Ag-Te 间化合物反应生成 AgSbTe_2 , 将表 1 中反应条件(a)所得的前驱粉体在 H_2 气氛下, 200~500℃ 不同温度下还原热处理 2h. 图 3 所示为不同热处理温度下还原后产物的相组成变化情况. 热处理的过程中 Sb_2O_3 逐步被还原, Ag-Te 间化合物的具体成分逐渐变化并与还

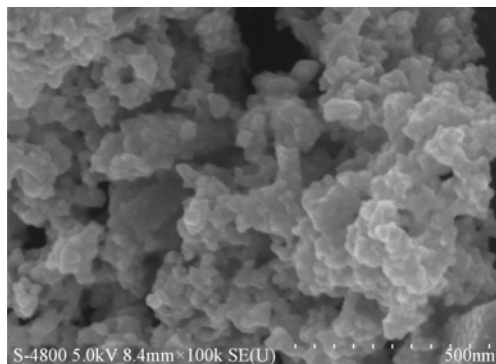


图 2 超声化学反应(表(1)中条件(a))下得到的前驱粉体的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM image of the as-prepared powders prepared under the reaction conditions in Table 1 (a)

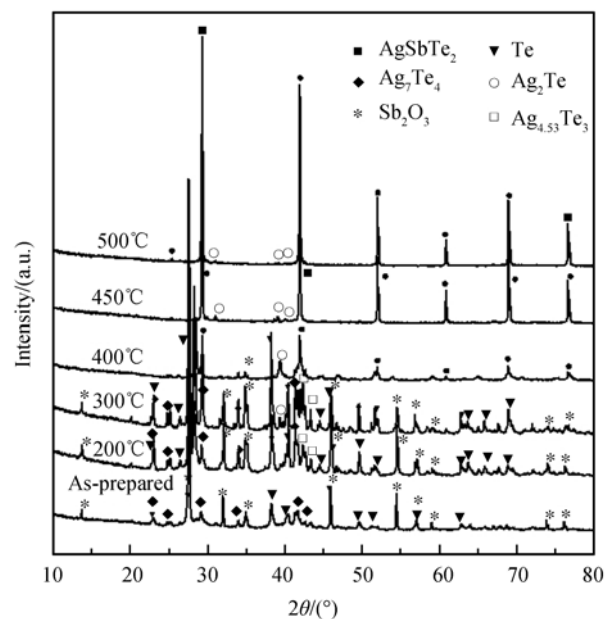


图 3 氢气气氛下不同热处理温度下热处理 2h 生成物相的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of powders heat-treated at different temperatures for 2h

原出来的 Sb 反应形成所需的 AgSbTe_2 三元化合物. 由图 3 可以看出温度低于 400℃ 还原 2h 得到的是 Te、 Sb_2O_3 、Ag-Te 化合物及少量 AgSbTe_2 . 随着还原温度的升高, AgSbTe_2 相逐渐增多, 而其它物相, 如 Ag-Te 化合物、 Sb_2O_3 、Te 逐渐减少. 在 450~500℃ 下反应 2h 均得到含少量 Ag_2Te 的 AgSbTe_2 .

图 4 为还原温度 450~500℃ 不同还原时间下还原产物的 XRD 图谱. 可以看出在 450~500℃ 还原时, 产物的相组成变化不明显, 主相均为 AgSbTe_2 . 只是随时间的不同 Ag_2Te 第二相的相对含量有所变化. 当 500℃ 下还原反应 2h 时, 所得产物物相最纯, 但仍含有极少量的 Ag_2Te 第二相.

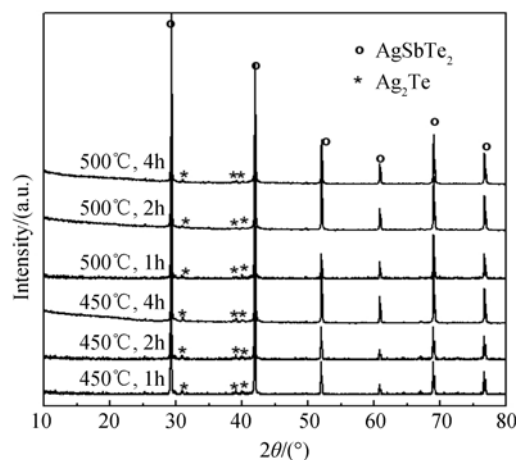


图 4 不同温度和还原时间下生成物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of powders heat-treated at different temperatures for different time

综合以上研究,当起始原料中 $n(\text{Ag}):n(\text{Sb}):n(\text{Te})=1:1:2$ 时,即使在最佳合成条件下反应产物中仍含有少量 Ag_2Te 。结合 $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 的赓二元相图^[12]可见, $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{Te}$ 的三元化合物 δ 单相区域并不是在组成为其计量比 1:1:2 时获得,而是位于偏离 1:1:2 组成的富 Sb 区域,即 δ 区。在 $n(\text{Ag}):n(\text{Sb}):n(\text{Te})=1:1:2$ 组成下, $360\sim 548^\circ\text{C}$ 之间体系应位于 Ag_2Te 和 δ 的两相共存区。因此,按 $n(\text{Ag}):n(\text{Sb}):n(\text{Te})=1:1:2$ 配料得到的化合物中不可避免会含有少量 Ag_2Te 。为了得到单相产物,根据赓二元相图对起始原料的摩尔比按 $(\text{Ag}_2\text{Te})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{100-x}$ 化学式在 $x=44\sim 48$ 的组成范围内进行了相组成调控。图 5 为还原温度 500°C 和时间 2h, x 在 44~48 范围内变化时产物的相组成变化情况,可以看出,当 $x=44$ 时,即 $n(\text{Ag}):n(\text{Sb}):n(\text{Te}) = 0.83:1.06:2.00$ 时为单相化合物。同时 EDS 成分分析表明,所得样品的实际组成和名义组成一致。

图 6 为 $x=44$ 时 500°C , 2h 还原热处理得到粉体的 FESEM 照片。还原热处理后粉体粒径介于 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之间,高倍数下可见大晶粒表面存在着 $20\sim 50\text{nm}$ 的岛状纳米颗粒,且分布均匀。该纳米颗

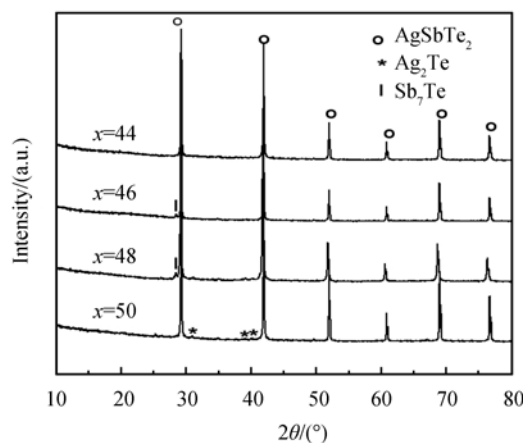


图 5 不同的前驱体计量比对产物相组成的影响

Fig. 5 XRD patterns of powders synthesized with different initial ratio of starting materials

粒在 500°C 下还原热处理后仍能保留说明其热力学性质稳定,很有可能在后续烧结过程中保留下来,并对热电性能产生一定的影响。

2.3 热电传输性能

$x=44$ 样品经过 SPS 烧结后的块体具有较高的致密度($>97\%$)。热电性能测试结果如图 7 所示。样品

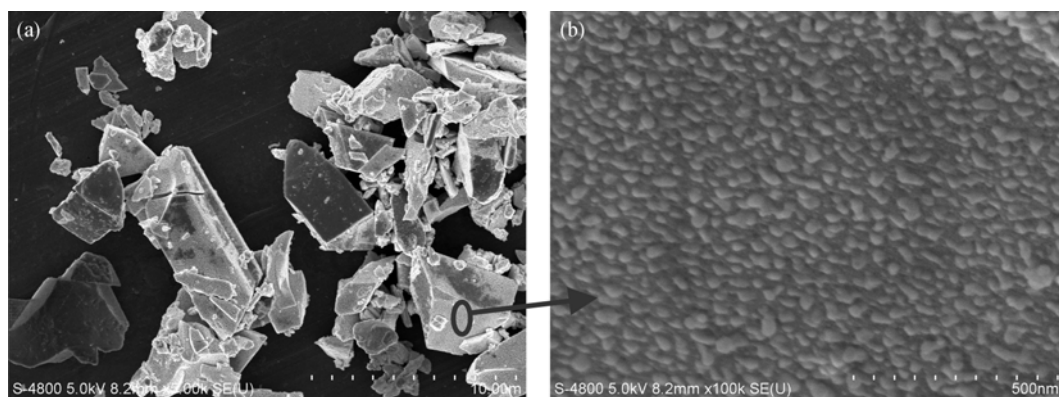


图 6 $(\text{Ag}_2\text{Te})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{100-x}(x=44)$ 样品 500°C 、2h 还原热处理后所得粉体的 FESEM 照片

Fig.6 FESEM images of the powders $x=44$ after heat-treated at 500°C for 2h

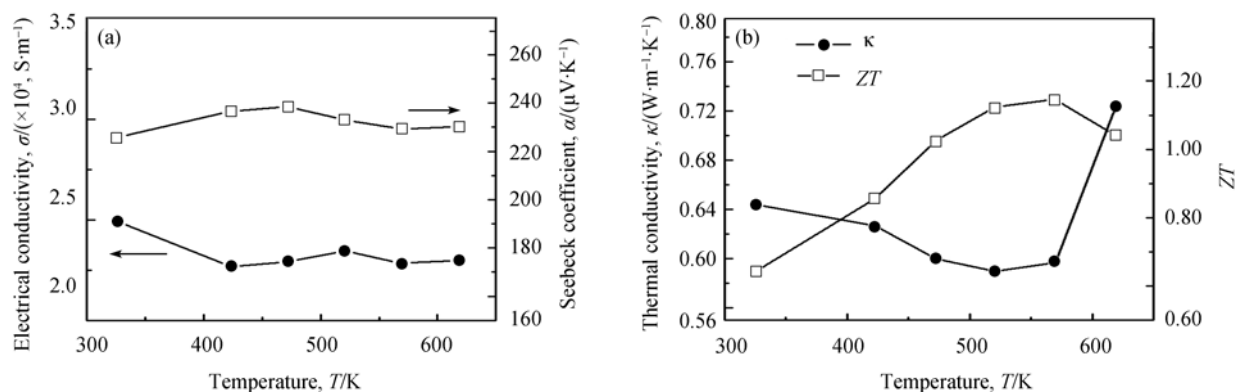


图 7 $(\text{Ag}_2\text{Te})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{100-x}(x=44)$ 样品的电导率和塞贝克系数(a)及热导率和 ZT 值(b)随温度变化规律

Fig. 7 Temperature dependence of (a) electrical conductivity, Seebeck coefficient and (b) thermal conductivity, ZT of the sample $x=44$

的电导率 σ 随温度的升高略有下降, 高温下稳定在 $2.2 \times 10^4 \text{ S/m}$ 左右; 塞贝克系数 α 为正, 表明样品为 p 型传导, 其变化规律与电导率变化规律相对应, 最大可达 $238 \mu\text{V/K}$. 热导率随温度的升高先下降后上升, 在 520K 达到极小值 $0.59 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 低于传统的中温材料 PbTe^[13-14]及目前大规模使用的 Bi₂Te₃ 热电材料^[15]. 较低的热导率可能与体系本身性质有关^[1], 同时不同的合成方法导致的不同微结构也可能是热导率较低的原因之一^[16]. 无量纲热电优值 ZT 随温度上升先上升后下降, 在 570K 最大可达 1.14, 高于同温度下掺杂优化的 p 型 PbTe 材料^[14].

3 结论

采用超声化学法结合还原热处理工艺制备了单相的 AgSbTe₂ 三元化合物. 研究结果表明合成的前驱体为 Ag-Te 化合物、Te、Sb₂O₃ 的混合物, 将前驱体在 450~500℃、2h 还原热处理后可以得到含少量 Ag₂Te 的 AgSbTe₂. 按照 Ag₂Te-Sb₂Te₃ 的赝二元相图调节起始原料的摩尔比, 在 $n(\text{AgNO}_3):n(\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}):n(\text{TeO}_2) = 0.83:1.06:2.00$ 时可以得到单相的 Ag-Sb-Te 三元化合物. FESEM 表明, 还原热处理后粉体粒径介于 1~10 μm 之间, 且在粉体表面均匀分布着 20~50nm 的纳米颗粒. 放电等离子烧结块体热电性能测试结果表明, 单相样品的 ZT 值在 570K 最大可达 1.14, 优于同温度下掺杂优化的 p 型 PbTe 材料, 样品热电性能的进一步提高有望通过后续烧结工艺参数优化和组分调节得到.

参考文献:

- [1] Morelli D T, Jovovic V, Heremans J P. Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I-V-VI₂ semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**(3): 035901-1-4.
- [2] Jovovic V, Heremans J P. Measurements of the energy band gap and valence band structure of AgSbTe₂. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(24): 245204-1-8.
- [3] Matsushita H, Hagiwara E, Katsui A. Phase diagram and thermoelectric properties of Ag_{3-x}Sb_{1+x}Te₄ system. *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**(20): 6299-6301.
- [4] Wojciechowski K, Tobola J, Schmidt M, *et al.* Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe₂ and AgSbTe₂. *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, **69**(11): 2748-2755.
- [5] Wojciechowski K, Schmidt M. Structural and thermoelectric properties of AgSbTe₂-AgSbSe₂ pseudobinary system. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(18): 184202-1-7.
- [6] Wang H, Li J F, Zou M M, *et al.* Synthesis and transport property of AgSbTe₂ as a promising thermoelectric compound. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(20): 202106-1-3.
- [7] Su T C, Jia X P, Ma H, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of AgSbTe₂ synthesized by high pressure and high temperature. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(7): 073713-1-4.
- [8] Karkamkar A J, Kanatzidis M G. Chemical routes to nanocrystalline thermoelectrically relevant AgPb_mSbTe_{m+2} materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(18): 6002-6003.
- [9] Wang X, Zhuang J, Peng Q, *et al.* A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature*, 2005, **437**: 121-124.
- [10] Li B, Xie Y, Liu Y, *et al.* Sonochemical synthesis of nanocrystalline silver tellurides Ag₂Te and Ag₇Te₄. *J. Solid State Chem.*, 2001, **158**(2): 260-263.
- [11] Sun T, Zhao X B, Zhu T J, *et al.* Aqueous chemical reduction synthesis of Bi₂Te₃ nanowires with surfactance. *Mater. Lett.*, 2006, **60**(20): 2534-2537.
- [12] Sugar J D, Medlin D L. Precipitation of Ag₂Te in the thermoelectric material AgSbTe₂. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **478**(112): 75-82.
- [13] Li H, Cai K F, Wang H F, *et al.* The influence of co-doping Ag and Sb on microstructure and thermoelectric properties of PbTe prepared by combining hydrothermal synthesis and melting. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(4): 869-874.
- [14] Ahn K, Li C P, Uher C, *et al.* Improvement in the thermoelectric figure of merit by La/Ag cosubstitution in PbTe. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(7): 1361-1367.
- [15] Zhao L D, Zhang B P, Li J F, *et al.* Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi₂Te₃ prepared by spark plasma sintering. *Solid State Sci.*, 2008, **10**(5): 651-658.
- [16] Li H, Tang X F, Zhang Q J, *et al.* High performance In_{0.5}Ce_{0.5}Co₂Sb₁₂ thermoelectric materials with *in situ* forming nanostructured InSb phase. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(10): 102114-1-3.