

AgSn₁₈SbTe₂₀ 无铅中温热电材料的粉末冶金法制备工艺及其对性能的影响

邢志波, 李敬锋

(清华大学 材料学院, 新型陶瓷与精细制备工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 研究了制备 p 型 AgSn₁₈SbTe₂₀ 无铅热电材料的机械合金化(MA)结合放电等离子烧结(SPS)工艺, 调查了 MA 过程中球磨时间和 SPS 温度对材料电热传输性能和热电优值的影响, 分析了样品的物相和显微结构。研究表明, 适当延长球磨时间和降低烧结温度, 可以有效提高材料的热电性能。优化制备条件可以实现 59% 的性能提升, 最佳条件(球磨 12 h、SPS 温度 743 K)下制备的样品 *ZT* 值在 723 K 达到 0.62。

关键词: 热电材料; 机械合金化; 放电等离子烧结; AgSn₁₈SbTe₂₀

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Powder Metallurgic Synthesis of Mid-temperature Lead-free AgSn₁₈SbTe₂₀ Thermoelectric Materials and Processing Influence on Thermoelectric Performance

XING Zhi-Bo, LI Jing-Feng

(School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Lead-free thermoelectric materials gain increasing attention for environmentally friendly power-generation applications derived from waste-heat sources. In this work, mid-temperature lead-free p-type AgSn₁₈SbTe₂₀ thermoelectric materials were fabricated by a process combining mechanical alloying (MA) and spark plasma sintering (SPS). Electrical conductivity, Seebeck coefficient, power factor and thermal conductivity of the sintered samples were measured in the temperature range from 300 K to 723 K, and the thermoelectric figure of merit, *ZT*, values were calculated. The phase structures and morphologies of the samples were observed. The effects of milling time and sintering temperatures on thermoelectric properties were investigated. And the results show that properly prolonging milling time and decreasing sintering temperature can enhance thermoelectric performance of the materials. The *ZT* value can be enhanced by 59% through optimizing the processing parameters, resulting in a relatively high *ZT* up to 0.62 at 723 K when the materials are milled for 12 h and sintered at 743 K.

Key words: thermoelectric materials; mechanical alloying; spark plasma sintering; AgSn₁₈SbTe₂₀

热电材料是一种能够实现热能和电能相互转换的功能材料, 近年来, 随着全球能源危机和环境问题的日益严重, 热电材料的研究越来越受到人们的

重视。热电元件具有体积小、寿命长、稳定性高、结构简单等特点, 在温差发电和半导体制冷等领域有着广阔的应用前景^[1-6]。热电材料的性能优劣通常

收稿日期: 2014-09-30; 收到修改稿日期: 2014-12-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2013CB632503); 国家自然科学基金(51172121)

State Key Development Program for Basic Research of China (2013CB632503); National Natural Science Foundation (51172121)

作者简介: 邢志波(1977—), 男, 博士研究生. E-mail: seaflyx@foxmail.com

通讯作者: 李敬锋, 教授. E-mail: jingfeng@mail.tsinghua.edu.cn

以无量纲热电优值 ZT 来表征, $ZT = T\alpha^2\sigma/\kappa$, 其中, T 、 α 、 σ 、 κ 分别是绝对温度、赛贝克系数、电导率和热导率。 $\alpha^2\sigma$ 称为功率因子, 用来表征材料的电传输性能。目前, $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (简称为 LAST) ZT 值在 700 K 已达到 1.7^[7], 为最好的中温热电材料之一。但是, 由于 LAST 中含有大量的 Pb, 对环境不友好, 因而寻找高性能的无铅热电材料受到人们的高度关注。虽然有研究用 Sn 等部分替代 Pb^[8-10], 但是无铅 $\text{AgSn}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 热电材料的报道并不多。机械合金化 (MA) 结合放电等离子烧结工艺 (SPS) 是一种低成本、低耗能、安全可靠的热电材料制备方法^[11-13]。本工作采用机械合金化 (MA) 结合放电等离子烧结工艺 (SPS) 制备 $\text{AgSn}_{18}\text{SbTe}_{20}$, 用 Sn 完全替代 Pb, 主要是考虑到 Sn 和 Pb 位于同一主族, 具有相同的化合价, 并且 Sn 无毒无害, 对环境友好, 在地壳中的储量丰富。本论文通过研究球磨时间和烧结温度对材料热电性能的影响, 优化了热电材料的制备工艺, 制备出 ZT 值在 723 K 达到了 0.62 的 $\text{AgSn}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 热电材料。

1 实验方法

以元素 Ag (99.99%, 粉末, 106 μm)、Sn (99.9%, 粉末, 197 μm)、Sb (99.999%, 粉末, 106 μm)、Te (99.999%, 粉末, 106 μm) 为原料, 按照摩尔比混合并放入不锈钢球磨罐内, 抽真空并充入氩气后, 置于行星球磨机 (QM-2L) 上进行球磨, 转速为 450 r/m, 球磨时间分别为 4、8、12、16 h。将球磨得到的粉体置于 $\phi 20$ mm 石墨磨具内进行 SPS 烧结, 烧结温度分别选取 803、773、743 K, 压力 50 MPa。得到的样品按照球磨时间加烧结温度的方式进行编号, 例如球磨 4 h, 烧结温度为 803 K 的样品编号为 4h-803 K。

用 X 射线衍射 (XRD, Rigaku, Tokyo, Japan) 表征样品的相结构; 用场发射扫描电镜 (FE-SEM, LEO1530, Germany) 观察样品的形貌; 用电阻率/赛贝克系数测试系统 (ZEM-2, Ulvac-Riko, Japan) 测试样品的电传输性能; 采用阿基米德法测定样品的密度; 用热同步分析仪 (STA449f3, Netsch, Germany) 测试样品的比热; 用激光热导仪 (TC9000, Ulvac-Riko, Japan) 测试样品的热扩散系数, 并计算热导率。

2 结果与讨论

$\text{AgSn}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 的晶体结构和 NaCl 晶体相同 (Fm3m), Te 取代了 Cl 的位置, Ag、Sn、Sb 取代了

Na 的位置。图 1 为球磨 4、8、12、16 h 的粉体样品和经过 803、773、743 K 的 SPS 烧结得到块体样品的 XRD 图谱。从图 1 可以发现, 粉体样品和块体样品物相都很纯, 未出现杂相。经过 4 h 球磨就可以合成 $\text{AgSn}_{18}\text{SbTe}_{20}$, 说明该化合物比较容易合成, 同时也说明机械合金化比较适合制备该热电材料。与粉体样品相比, 块体样品的衍射峰更尖锐, 说明其结晶性良好。

图 2 是球磨 4、8、12 h 的粉体样品和球磨 12 h 并经过不同温度 SPS 烧结得到的块体样品断面 SEM 照片。从图 2(a~c) 可以发现, 随着球磨时间的延长, 得到的粉体颗粒粒径呈减小趋势, 而且颗粒也更加均匀。球磨时间从 4 h 增加到 8 h 和 12 h, 粒径变化比较明显; 大于 12 h 时, 粒径变化不太明显, 说明球磨 12 h 即可得到较均匀细小颗粒的粉体。球磨 12 h 的粉体粒径分布从 100 nm 到 1.5 μm , 平均粒径约为 800 nm。图 2(d~f) 是不同温度 SPS 烧结得到块体样品的断面 SEM 照片, 可以发现, 随着烧结温度的降低, 样品晶粒呈减小趋势, 烧结温度为 743 K 的样品晶粒尺寸分布从 150 nm 到 3 μm , 平均尺寸约为 1.6 μm 。

表 1 是不同球磨时间和不同温度烧结得到的块体样品的密度, 从表中可以看出, 当烧结温度为 743 K 时, 样品密度随球磨时间延长变化不大, 在 6.15~6.21 g/cm^3 范围变化, 幅度在 1% 左右, 这对材料热电性能影响很小。当球磨时间为 12 h 时, 随着烧结温度的升高, 密度从 6.17 g/cm^3 增大到 6.28 g/cm^3 , 变化幅度为 1.8%, 相对较小, 这对材料热电性能影响也不大。总体来看, 降低烧结温度对控制晶粒生长、减小晶粒尺寸有明显效果。

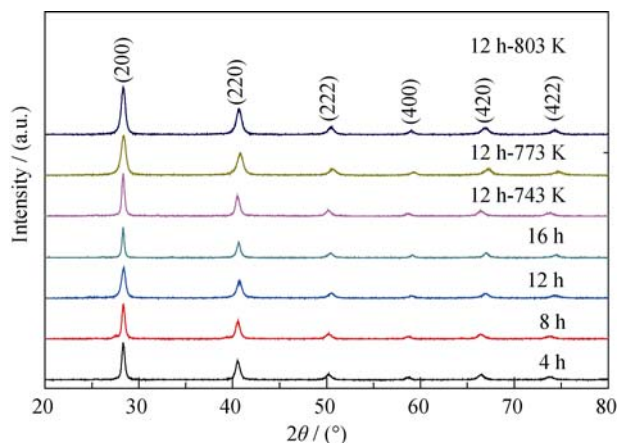


图 1 不同球磨时间的粉体样品和不同温度 SPS 烧结得到块体样品断面的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of powders milled for different time and bulk samples SPS sintered at different temperatures

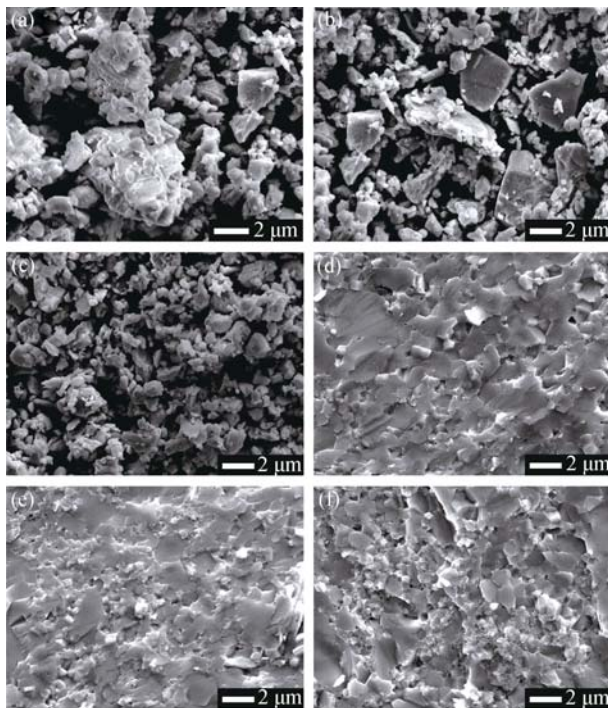


图 2 不同球磨时间的粉体样品和不同温度 SPS 烧结得到的块体样品断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of powders milled for different time and bulks sintered at different temperatures after milled for 12 h (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 12 h-803 K; (e) 12 h-773 K; (f) 12 h-743 K

表 1 不同球磨时间 743K 烧结和球磨 12h 不同温度烧结得到的块体样品的密度

Table 1 Density of bulks sintered at 743 K with different milling times and of bulks sintered at different temperatures milled for 12 h

Milling time/h	4	8	12	16
Density/ (g·cm ⁻³)	6.15	6.19	6.17	6.21
Sintering temperature/K	743	773	803	
Density/ (g·cm ⁻³)	6.17	6.21	6.28	

图 3 显示不同球磨时间和不同温度烧结得到块体样品电导率随测试温度的变化,可以发现,样品电导率都随温度升高而下降。从图 3(a)可以发现,随着球磨时间延长,样品电导率呈变大趋势,但球磨 12 h 和 16 h 样品电导率相差不大。这是因为较长时间球磨合成的粉体颗粒更加均匀细小,烧结得到的块体致密度高,对载流子散射较小,所以电导率较高。从图 3(b)可以发现,随着烧结温度降低,电导率呈增大趋势。这是因为 $\text{AgSn}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 材料为 p 型材料,主要载流子为空穴,受 Sn 固有特性影响较大。而 Sn 熔点较低,仅为 505 K,远低于烧结温度,在烧结过程中会有少量挥发,造成载流子浓度降低,影响电传输性能。所以,降低烧结温度,可以在一定程度上减少 Sn 的挥发,从而有利于电导率的提高。

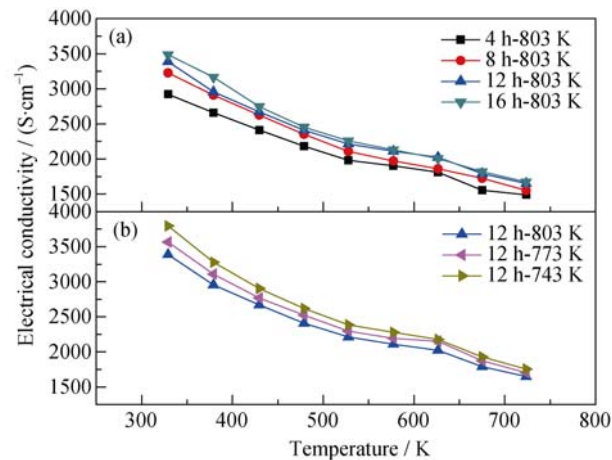


图 3 不同球磨时间(a)和不同烧结温度(b)得到块体样品的电导率随测试温度变化曲线图

Fig. 3 Temperature dependence of the electrical conductivities of bulks sintered at 803 K with different milling time (a) and sintered at different temperatures after milled for 12 h (b)

图 4 是不同球磨时间和不同温度烧结得到块体样品的赛贝克系数随温度变化曲线图,可以发现, $\text{AgSn}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 的赛贝克系数比较稳定,受球磨时间和烧结温度变化影响不大,在测试温度范围内随温度升高而增大。在测试温度范围内, $\text{AgSn}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 的赛贝克系数为正值,说明其为 p 型热电材料,主要载流子为空穴。

图 5 是不同球磨时间和不同烧结温度得到块体样品的功率因子随温度变化曲线图,从图中可以发现样品的功率因子随着测试温度的上升而增大。由图 5(a)可以发现,样品功率因子随着球磨时间延长呈增大趋势,但球磨 12 h 和 16 h 两个样品功率因子相差不大,这和电导率变化规律基本相同。由图 5(b)

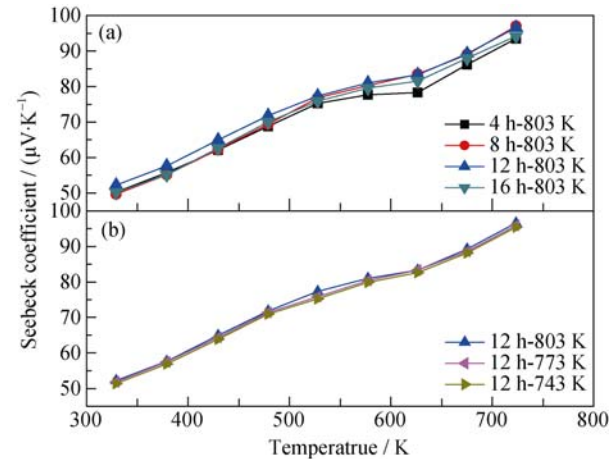


图 4 不同球磨时间(a)和不同烧结温度(b)得到块体样品的赛贝克系数随测试温度变化曲线图

Fig. 4 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of bulks sintered at 803 K with different milling time (a) and sintered at different temperatures after milled for 12 h (b)

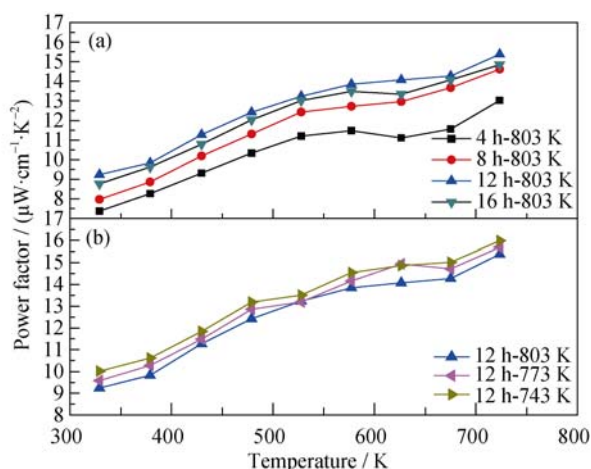


图 5 不同球磨时间(a)和不同烧结温度(b)得到块体样品的功率因子随温度变化曲线图

Fig. 5 Temperature dependence of the power factor of bulks sintered at 803 K with different milling time (a) and sintered at different temperatures after milled at 12 h (b)

可以发现, 样品功率因子随着烧结温度降低呈增加趋势, 这与电导率变化规律也基本相同。

图 6 是不同球磨时间和不同温度烧结得到块体样品的热导率随测试温度变化曲线图。由图 6(a)可以发现, 随着球磨时间延长, 样品热导率不断降低, 球磨时间超过 12 h 时, 这种变化趋势趋缓。这是由于随着球磨时间延长, 粉末颗粒变得较细小且均匀, 烧结得到的块体样品晶粒较小, 增加了声子对热传输的散射作用, 降低了声子热导。从图 6(b)可以发现, 随着烧结温度降低, 样品热导率也呈下降趋势, 这是因为降低烧结温度可以抑制晶粒长大, 降低样品的声子热导, 从而在整体上降低样品热导率。

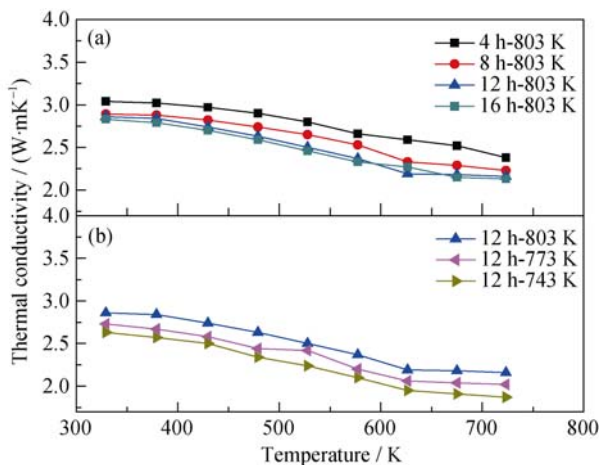


图 6 不同球磨时间(a)和不同烧结温度(b)块体样品的热导率随测试温度变化曲线图

Fig. 6 Temperature dependence of the thermal conductivity of bulks sintered with different milling time (a) and different temperatures (b)

图 7(a)是不同球磨时间块体样品的热电优值 ZT 随测试温度变化曲线图, 可以发现, 随着球磨时间延长, 样品 ZT 值呈变大趋势, 这是因为球磨时间长的样品功率因子相对较高、热导率较低, 综合导致了 ZT 值变大。但是, 球磨 12 h 和 16 h 样品 ZT 值相差并不大, 综合考虑热电材料的制备成本和效率, 球磨 12 h 比较适宜。图 7(b)是不同烧结温度得到的块体样品 ZT 值随测试温度变化曲线图, 可以发现, 降低烧结温度能有效抑制晶粒长大、降低材料热导率, 提高材料的 ZT 值。同时, 降低烧结温度也有利于降低材料制备的成本和能耗。但烧结温度如果低于测试温度, 热电材料在高温测试时会变形, 影响测试效果, 考虑到中温热电材料通常测试温度达到 723 K, 所以 743 K 是较为适宜的烧结温度。在测试温度为 723 K 时, 球磨 12 h、743 K 烧结得到的块体样品 ZT 值达到了 0.62, 这是目前该材料的最大值, 比球磨 4 h、803 K 烧结得到样品 ZT 值(0.39)提高了 59%。

3 结论

采用机械合金化和放电等离子烧结的工艺, 制备了 p 型 $\text{AgSn}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 无铅热电材料。通过改变球磨时间、烧结温度, 优化了材料的制备工艺。研究发现, 延长球磨时间可以减小合成粉体的颗粒粒径, 烧结后块体的晶粒较小, 电、热传输性能和 ZT 值得到提高, 综合考虑热电性能和制备成本及效率, 球磨 12 h 比较合适。降低烧结温度, 可以有效抑制晶粒长大、减少 Sn 挥发, 提高材料热电性能, 同时考虑到中温热电材料测试温度通常达到 723 K, 743 K

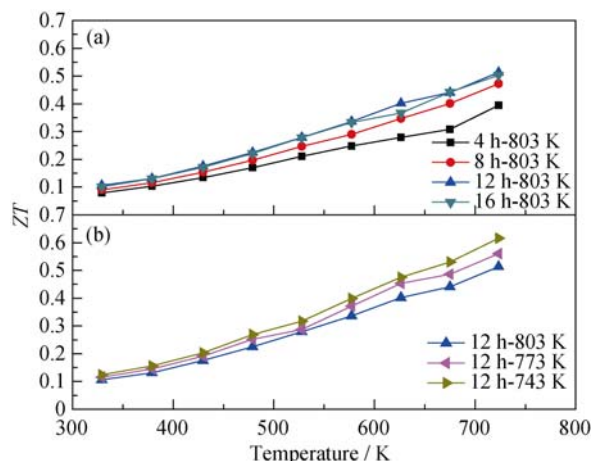


图 7 不同球磨时间(a)和不同温度烧结(b)得到块体样品的热电优值 ZT 随测试温度变化曲线图

Fig. 7 Temperature dependence of ZT value of bulks sintered at 803 K with different milling time (a) and sintered at different temperatures after milled for 12 h (b)

烧结比较合适。球磨 12 h, 743 K 烧结得到的块体样品在 723 K 的 ZT 值达到了 0.62, 这是目前该材料的最大值, 比未优化制备工艺前的样品 ZT 值 0.39 提高了 59%。

参考文献:

- [1] POUDEL B, HAO Q, MA Y, *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008, **320**(5876): 634–638.
- [2] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, *et al.* Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 2008, **321**(5888): 554–557.
- [3] VENKATASUBRAMANIAN R, SHIVOLA E, COLPITTS T, *et al.* Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, **413**(6856): 597–602.
- [4] DRESSELHAUS M S, CHEN G, TANG M Y, *et al.* New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(8): 1043–1053.
- [5] ZHAN B, LAN J L, LIU Y C, *et al.* Research progress of oxides thermoelectric materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(3): 237–244.
- [6] WANG L, LU Q M, ZHANG X, *et al.* Effect of spinning and milling time on thermoelectric properties of the p-type $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ alloy. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(6): 588–592.
- [7] HSU K F, LOO S, GUO F, *et al.* Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, **303**(5659): 818–821.
- [8] POUDEU P F P, D'ANGELO J, DOWNEY A D, *et al.* High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **118**(23): 3835–3839.
- [9] ANDROULAKIS J, HSU K F, PCIONEK R, *et al.* Nanostructuring and high thermoelectric efficiency in p-Type $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(9): 1170–1173.
- [10] KOSUGA A, KUROSAKI K, MUTA H, *et al.* Thermoelectric properties of p-type $(\text{AgSbTe}_2)_x(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}$ ($x = 0.05, 0.09, 0.2$). *J. Alloys Compd.*, 2006, **416**(1/2): 218–221.
- [11] WANG H, LI J F, NAN C W, *et al.* High-performance $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(9): 0921041–1–3.
- [12] ZHOU M, LI J F, KITA T, Nanostructured $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ system bulk materials with enhanced thermoelectric performance. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**: 4527–4532.
- [13] LI Z Y, ZOU M M, LI J F, Comparison of thermoelectric performance of $\text{AgPb}_x\text{SbTe}_{20}$ ($x = 20\text{--}22.5$) polycrystals fabricated by different methods. *J. Alloys Compd.*, 2013, **549**: 319–323.