

中图分类号: TF7
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2023) 01-67-10
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2023.01.007



n型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 热电材料的冷烧结制备及其性能研究

陆雪萍¹, 陆晓芳¹, 范宇驰¹, 江莞^{1,2}

¹ 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620

² 东华大学功能材料研究中心, 上海 201620

摘要: 冷烧结技术(Cold Sintering Process, CSP)是一种利用辅助液相可使陶瓷在 300°C 以下达到致密的新型烧结技术, 不仅操作简单、成本低廉, 而且节能降耗, 在制备块体热电材料方面有极大的前景。本文通过溶剂热法制备了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 粉体, 分别与 0 wt% 液相、10 wt% H_2O 、10 wt% EG、10 wt% NaOH 溶液混合均匀, 通过冷烧结方法制备了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体热电材料, 并与放电等离子烧结 (SPS) 所制备的样品作对比。XRD 测试结果表明, 所有样品均未被氧化, 密度测试结果显示, 冷烧结添加 NaOH 溶液或者 H_2O 的样品的致密度高达 97% 左右, 比添加 0 wt% 液相的样品高约 7%。添加 NaOH 溶液的样品在 375 K 时具有最高的 ZT 值 0.9, 在较低温度段 (300~400 K) 比 SPS 所制备的样品的 ZT 值高。我们的研究表明, 通过液相辅助的冷烧结技术制备 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体热电材料是一种非常有前途的方法。

关键词: Bi_2Te_3 ; 热电材料; 冷烧结

Thermoelectric Properties of Cold Sintered n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

LU Xue-ping¹, LU Xiao-fang¹, FAN Yu-chi¹, JIANG Wan^{1,2}

¹ School of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

² Donghua University Center for Materials Research, Shanghai 201620, China

Abstract: The cold sintering process (CSP) is a new sintering technology which is able to densify ceramics below 300°C with the assistant liquid phase. CSP is not only simple to operate, low in cost, but also energy-saving and consumption-reducing, developing great prospects in preparing bulk thermoelectric materials. In this paper, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powder was prepared by a solvothermal method. The corresponding bulk was fabricated by CSP with the addition of 0 wt% liquid phase, 10 wt% H_2O , 10 wt% EG and 10 wt% NaOH solution respectively, and then compared with the sample

收稿日期: 2022-02-11

修改稿日期: 2022-11-23

第一作者: 陆雪萍 (1996-) 女, 广西南宁人, 硕士研究生。E-mail: lu_xueping20@163.com。

通信作者: 范宇驰 (1984-) 男, 山东章丘人, 研究员。E-mail: yuchifan@dhu.edu.cn。

prepared by spark plasma sintering (SPS). XRD pattern shows that all samples are not oxidized by air. The density measurement results show that the density of samples added with NaOH solution or H_2O is as high as about 97%, which is about 7% higher than that of sample added with 0 wt% liquid phase. Among all the samples prepared by CSP, the sample added with NaOH solution has the highest ZT value of 0.9 at 375 K, which is higher than that of the sample prepared by SPS from 300 K to 400 K. Our results show that CSP is a very promising method to prepare $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ bulk thermoelectric material.

Key words: Bi_2Te_3 ; Thermoelectric material; Cold sintering process

热电材料是一种能够实现热能和电能直接互相转换的功能材料,不仅可以从太阳能、工业废热和机械热源中获取热能转化为电能,还可以直接通电实现制冷并且无需采用任何污染环境的制冷剂,在缓解能源危机和解决环境问题方面具有极大的潜力^[1]。热电材料的能量转换效率通过热电优值 $S^2\sigma T/\kappa$ 来评估,其中 S 、 σ 、 κ 和 T 分别是塞贝克系数、电导率、总热导率和工作温度,ZT 越高代表热电性能越好。

Bi_2Te_3 基合金是一种性能较为良好的低温(300~500 K)热电材料^[2],已在医疗器械、微电子器件、发电、航空航天领域上有所应用^[3-4]。目前制备热电材料 Bi_2Te_3 块体的方法主要有放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)^[5-8] 和热压烧结^[9-11] (Hot Pressing Sintering, HPS)^[8-10]。例如,Wang 等人^[5]通过溶剂热法制备了 n 型 Bi_2Te_3 基合金,采用 SPS 烧结的方法在 600℃ 以及 60 MPa 的条件下将其烧结成块体,在 420 K 时获得了峰值 ZT 为 1.1。Kim 等人^[9]通过共沉淀方法制备了平均粒度约为 150 nm 的 Bi_2Te_3 细颗粒,在热压温度和时间分别为 400℃ 及 30 min 的条件下制备了致密的 Bi_2Te_3 块体,测试温度为 300 K 时其具有最高的 ZT 值 0.46。由于 SPS 和 HPS 的设备较昂贵,用于制备块体热电材料的成本较高,限制了块体热电材料的更广泛研究,因此寻找一种成本低廉的烧结方法具有重要的意义。最近 Guo 等人^[12]发现了一种新的烧结方法—冷烧结,该方法通过添加烧结辅助液相,可以在 300℃ 以及中高压(低于 1 GPa)的条件下使陶瓷达到致密化,该技术已被应用于制备陶瓷复合材料^[13-14]、亚稳态陶瓷^[15-16]、固态电解质^[17-18]等。冷烧结设备的压力由单轴液压机提供,温度由小型的电热加热夹套控制,该设备不仅结构简单而且成本低廉。

在本研究中,我们通过冷烧结的方法成功制备了热电性能良好的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体材料。首先是通过溶剂热法制备了成分均匀的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 粉体,然后探索了添加不同辅助液相(0 wt%、10 wt% H_2O 、10 wt% EG 10 wt% NaOH 溶液)进行冷烧结对其块体的致密度、微观形貌以及热电性能的影响,并与 SPS 所制备的样品作对比。相比于添加 0 wt% 液相的样品,添加 10 wt% H_2O 和 10 wt% NaOH 溶液的样品的致密度迅速提高,从 90% 提高到 97% 左右。通过块体样品的断面 SEM 图发现,冷烧结添加 H_2O 或 NaOH 溶液后,样品的孔洞明显减少,晶粒结合更紧密,说明液相在冷烧结过程中起到了极大的促进作用。添加 10 wt% NaOH 溶液冷烧结的样品具有较高的电导率和塞贝克系数以及相对较低的热导率,因此其具有最高的 ZT 值,在 375 K 时达到 0.90 左右,其 ZT 值在整个测试温度段高于其他冷烧结的样品,在 300~400 K 的测试温度段高于 SPS 所制备的样品。

1 实验

1.1 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 粉体的制备

本研究采用溶剂热法制备 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 粉体。首先将 3.25 mL 浓度为 5 mol/L NaOH (AR, 柯林

斯)溶液加入到盛有 70 mL 乙二醇(AR, 永华)的烧杯中, 混合成均匀的溶液 A。接着按照化学计量比, 分别称量 0.5518 g BiCl₃ (AR, 国药集团)、0.5235 g Na₂TeO₃ (99.9%, Adamas)、0.0454 g Na₂TeO₃ (99.9%, Adamas) 加入到溶液 A 中, 采用磁力搅拌结合超声的方法溶解所添加药品, 直至溶液澄清, 记为溶液 B。然后将溶液 B 转移到 100 mL 的聚四氟乙烯内衬中, 用不锈钢高压釜密封, 最后转移至鼓风烘箱中, 在 200℃ 的温度下反应 20 h。反应完成后, 倒去上层清液, 用去离子水和无水乙醇分别离心数次, 以除去残留的 NaOH 以及各种副产物。最后将粉体置于真空烘箱中, 在 60℃ 下干燥 12 h, 即制备得到 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 粉体。

1.2 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 粉体的烧结

通过添加不同类型的液相, 使用冷烧结设备(JDP-308, 上海精胜科学仪器有限公司)将所得的 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 粉体烧结成块体。首先称量 6.0 g Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 粉体置于研钵, 添加 0 wt% 或者 10 wt% 液相, 其中本文所使用的液相分别为 H₂O, 乙二醇(EG), 0.25 M NaOH 溶液, 接着使用研钵将 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 粉体与液相多次研磨混合均匀。然后将混合好的粉体快速转移到冷烧结模具中(φ10 mm), 施加 160 MPa 的压力将样品压实后, 以 15℃/min 的升温速率升至 300, 保温 30 min(期间保持施加的压力为恒定压力)。保温结束, 待样品冷却至室温后卸压, 得到高度约为 6 mm 的圆柱状 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 块体。本文还将使用 SPS 设备(SPS-3T-3-MIN(L), 上海晨华科技股份有限公司)进行 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 粉体的烧结以作对比。烧结过程为: 在真空度为 6 Pa 的条件下, 以 50℃/min 的升温速率升温至 350℃, 在该温度以及单轴压力为 60 MPa 下保持 6 min, 即制备得到高度约为 6 mm 的圆柱状块体。表 1 清楚地展示了使用不同烧结方法制备 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 块体的各项工艺参数。

表 1 SPS 或 CSP 制备的 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 块体的各项工艺参数

Table 1 The process parameters of the bulk Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} sample prepared by SPS or CSP

Sample name	Liquid phase addition	Liquid phase type	temperature / °C	pressure / (MPa)	soaking time / (min)	sintering equipment
SPS	/	/	350	60	6	SPS
CSP-0 wt%	/	/	300	160	30	CSP
CSP-10 wt% EG	10 wt%	EG	300	160	30	CSP
CSP-10 wt% H ₂ O	10 wt%	H ₂ O	300	160	30	CSP
CSP-10 wt% NaOH(aq)	10 wt%	0.25 M NaOH 溶液	300	160	30	CSP

1.3 样品的表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, SX-2700BH, 丹东浩元仪器有限公司)确认所制备的 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 粉体和块体的物相。使用密度天平, 通过阿基米德法测量块体样品的密度。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, MAIA3, TESCAN 公司)观察 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 块体的断面形貌。采用 ZEM 四探针法(ZEM-3, ULVAC-RIKO 公司)测量样品的高温电导率和塞贝克系数, 采用霍尔效应测试系统(8404, 东方科学仪器进出口有限公司)测量样品室温下的载流子浓度和迁移率。热导率由公式 $\kappa = C_p D \rho$ 得到, 其中, ρ , C_p 和 D 分别为表示样品的密度、热容、热扩散系。 C_p 通过经验公式计算^[19], Bi₂Te₃ 的热容为 $C_{pBT} = 108.6 + 5.53 \times T^{-2}$, Bi₂Se₃ 的热容为 $C_{pBT} = 118.61 + 1.92 \times T^{-2}$, 由于 Bi₂Te₃ 与 Bi₂Se₃ 的热容非常接近, 因此 Bi₂Te_{3-x}Sex 的热容可用公式 $C_p = [C_{pBT}(3-x) + C_{pBSx}]/3$ 计算, 热扩散系数 D 通过的激光热导仪(LFA457, NETZSCH 公司)测量。

2 结果与讨论

2.1 相组成分析以及微观结构表征

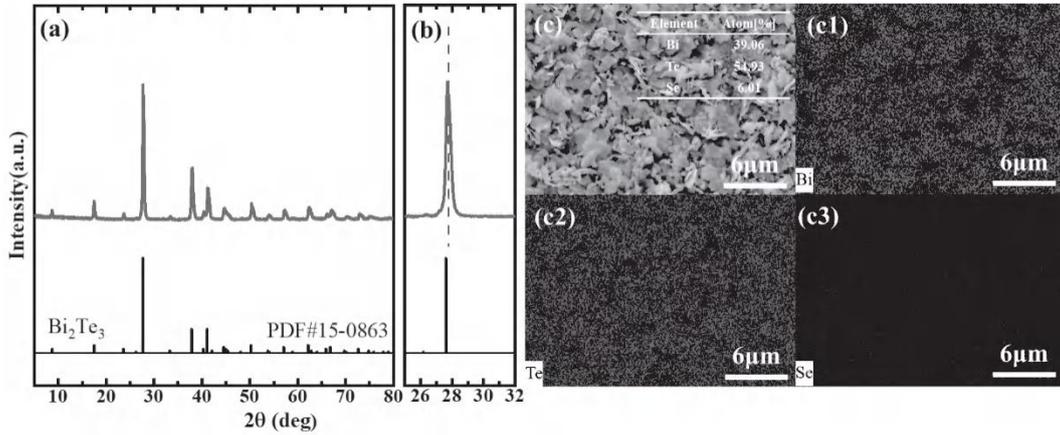


图 1 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 粉末的 (a) XRD 图, (b) 衍射角度为 $25^\circ\text{-}32^\circ$ 的放大 XRD 图以及 (c-c3) 其 EDS 元素分布图
Figure 1 (a) XRD pattern, (b) enlarged XRD patterns showing the diffraction peak of $25^\circ\text{-}32^\circ$ and (c) EDS mapping of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powder

纯的 n 型 Bi_2Te_3 总是不可避免地产生阴离子 Te 空位,使塞贝克系数降低,从而导致功率因子下降,在 Bi_2Te_3 中掺杂 Se 能够避免阴离子空位的产生^[5],因此我们制备了 Se 掺杂的 Bi_2Te_3 粉末。图 1(a)是通过溶剂热法所制备的粉末的 XRD 图,从图中可以发现样品的衍射峰与 Bi_2Te_3 标准卡片一一对应,表明已经合成了 Bi_2Te_3 基粉末。由于 Se 的原子半径 ($r = 1.03\text{\AA}$) 比 Te 的原子半径 ($r = 1.23\text{\AA}$) 小,若 Se 代替了 Te 的位置,晶格常数将变小,因此掺杂 Se 的样品的衍射峰将会向高角度偏移。图 1(b)是图 1(a)衍射角度为 $25^\circ\text{-}32^\circ$ 部分的放大 XRD 图,从图中可观察到所制备粉末的衍射峰向高角度明显偏移,说明 Se 已经成功掺入 Bi_2Te_3 基体。为了进一步确定所制备粉末的准确成分,使用扫描电子显微镜 (SEM) 进行能量色散 X 射线光谱 (EDS) 研究,结果如图 1(c-c3) 所示,从图中可观察到所制备的粉末呈片状结构,各元素分布均匀,无任何偏析。图 1(c) 插图的面扫描结果表明 Bi、Te、Se 各元素原子含量非常接近名义值,说明已经成功制备了均匀的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 粉末。

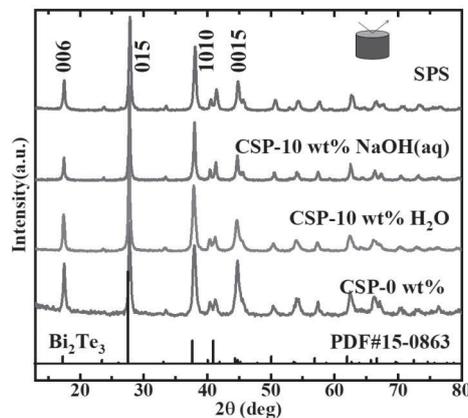


图 2 SPS 以及 CSP 所制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体合金沿面内方向的 XRD 图
Figure 2 XRD patterns of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ bulk along the in-plane direction obtained by SPS and CSP

如图 2 所示,对 SPS 以及添加不同辅助液相冷烧结所得的块体样品进行了 XRD 测试,并归一化处理,发现每个样品的 XRD 衍射峰位置与 Bi_2Te_3 标准卡片一一对应,由于掺入了 Se,衍射峰向高角度偏移。冷烧结设备不具备真空气氛或保护气体烧结的条件,因此烧结的块体可能会被氧化,但从 XRD 结果来看,所有的样品均无杂峰,表明样品未发生氧化或氧化程度非常低。此外还发现,相对于其他冷烧结样品,添加 0 wt% 液相烧结样品的(006)峰以及(0015)峰更高,说明此方法烧结时(001)晶面更容易沿着压力方向堆垛,晶粒更容易发生取向。添加 10 wt% H_2O 烧结后,(006)峰和(0015)峰的强度略微降低,在添加 10 wt% $\text{NaOH}(\text{aq})$ 烧结后,(006)峰和(0015)峰的强度略又进一步降低。说明添加不同液相冷烧结对(001)晶面的堆积方向有很大的影响。

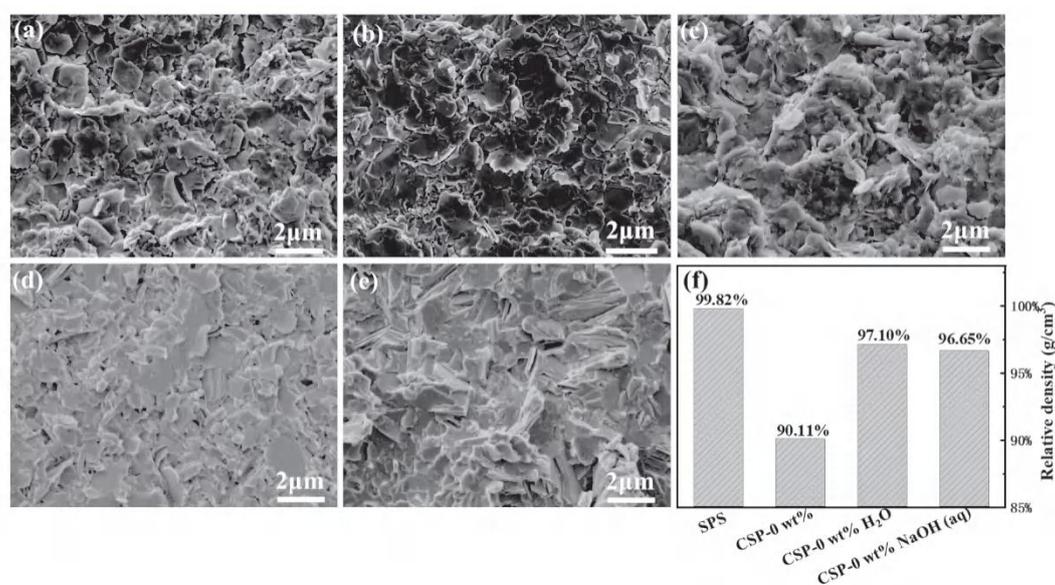


图 3 CSP(a)添加 0 wt% 液相;(b)10 wt% EG;(c)10 wt% H_2O ;(d)10 wt% 0.25 M $\text{NaOH}(\text{aq})$;(e)SPS 制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体合金沿面内方向的断面 SEM 图以及(f)对应的致密度

Figure 3 SEM images of the fractured surfaces for bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ alloy obtained by CSP with (a) 0 wt% liquid, (b) 10 wt% EG, (c) 10 wt% H_2O and (d) 10 wt% 0.25 M $\text{NaOH}(\text{aq})$ and (e) SPS, and (f) corresponding relative density

如图 3 所示,对所制备的块体样品进行了断面 SEM 表征以及密度测试,发现在冷烧结不添加任何液相的情况下,样品的晶粒空隙较多,且晶粒仅仅较为疏松地堆叠在一起,因此其致密度不高,仅为 90.11%,说明在该条件下,不添加任何液相无法使样品致密化。添加 10 wt% EG 冷烧后,样品断面的孔洞非常多,其晶粒的结合非常疏松,说明 EG 不利于 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的烧结。由于添加 10 wt% EG 冷烧结的样品沿着面内方向有多处断裂,因此无法测量其密度。把冷烧结辅助液相换成 H_2O 后,样品的断面几乎没有观察到孔洞,相比于添加 0 wt% 液相的样品,其致密度提高了约 7%。这可能是因为添加 H_2O 后,粉体表面被液相均匀低包裹,有利于促进粉体的重新排列,提高了烧结时颗粒边缘原子或离子团簇的溶解,从而提高了致密度。添加 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 冷烧结的样品断面虽然略有孔洞,但仍可以明显看出其晶粒比添加 0 wt% 液相的样品结合得更加紧密,其致密度为 96.65%,相对于添加 H_2O 的样品,其致密度略微降低,这可能是因为 NaOH 本身的密度比 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 低得多。总之相比于不添加液相冷烧结的样品,添加 10% H_2O 和 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 的样品的致密度都高得多,说明添加合适的液相有利于促进 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 合金的烧结致密化。SPS 所得样品的断面含有多处穿晶断裂且无孔洞,说明其晶界结合非常紧密,致密度很高,这可能其在烧结时温度较高且经过等离子活化的原因。

2.2 热电性能分析

本节将探索不同烧结方式对 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体热电性能的影响。从图 4(a)SPS 以及冷烧结得到

的样品的电导率可知,在冷烧结样品中,电导率最高的是添加 10 wt% NaOH(aq)的样品,其次是添加 10 wt% H_2O 的样品,最后是添加 0 wt%液相的样品。此外,SPS 样品的电导率远高于冷烧结样品的电导率,在室温下达到 1227 Scm^{-1} 。为了探究造成电导率差异巨大的原因,对样品进行了霍尔测试,如图 4(d)所示,发现 SPS 样品的载流子浓度比冷烧结样品的载流子浓度高了将近一倍,因此其电导率非常大。有报道表明^[20-21],不同的烧结方式或者热处理过程将会使 Bi_2Te_3 基材料中的 Te 空位浓度发生变化,从而导致载流子浓度的变化,例如提高热压或者 SPS 的温度,能极大降低 Te 空位,从而降低载流子浓度。在本研究中,载流子浓度差异大可能是不同烧结方法的烧结温度或者施加压力差异导致的。相比于冷烧结样品,SPS 样品的烧结温度更高,其载流子浓度反而提高,因此排除了烧结温度是导致其载流子较高的原因。那么可推测可能是冷烧结施加了较大的压力,使得 Te 空位减少,从而降低了载流子浓度。在所有冷烧结样品中,添加 0 wt%液相、10 wt% H_2O 、10 wt% NaOH(aq)的样品的迁移率依次提高,因此其电导率也逐渐提高。这是因为添加了 H_2O 和 NaOH(aq)冷烧结的样品的致密度更高,晶粒结合更紧密,使得载流子通过晶界所需的能量更小,因此迁移率高。

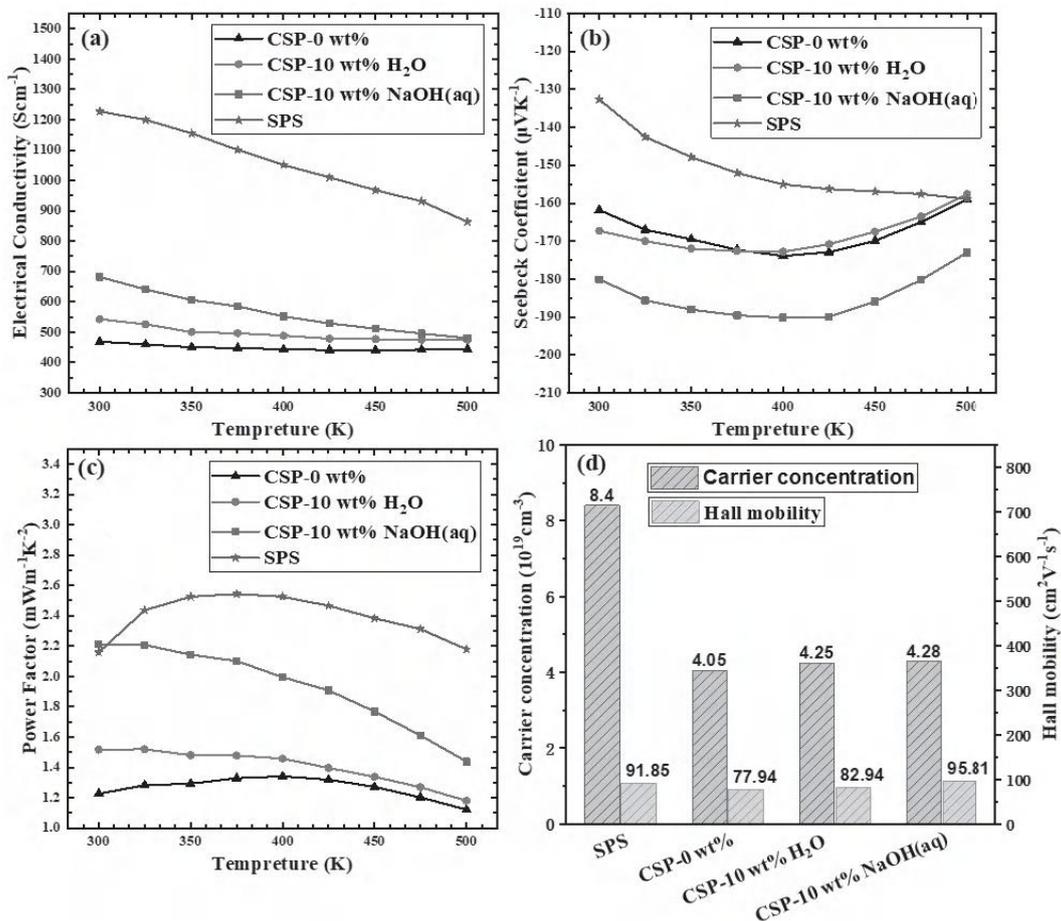


图 4 SPS 以及 CSP 添加不同类型液相对 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体合金的(a)电导率,(b)塞贝克系数,(c)功率因子和(d)室温载流子浓度及迁移率的影响

Figure 4 Temperature dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor and (d) carrier concentration and mobility at room temperature for bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ alloy obtained by SPS and CSP with different type of liquid phase

图 4(b)为 SPS 以及 CSP 所制备的样品的塞贝克系数 S 随温度的变化关系图,所有样品的塞贝克系数均为负数,表明其是以电子为主导的 n 型半导体。从图中可以发现,SPS 所制备的样品的塞贝克

系数非常低。在单抛物线模型中,塞贝克系数与载流子浓度 n 成反比,SPS 所得样品的载流子浓度最高,因此其塞贝克系数很低^[22]。相应地,由于添加 0 wt% 液相、10 wt% H_2O 、10 wt% $NaOH(aq)$ 冷烧结所得样品的载流子浓度比 SPS 样品低得多,因此其塞贝克系数更高。虽然添加 0 wt% 液相、10 wt% H_2O 、10 wt% $NaOH(aq)$ 的样品浓度差别不大,但是添加 $NaOH(aq)$ 的样品塞贝克系数却比其他两个样品高得多。推测可能是因为引入 $NaOH$ 后,在晶格上形成一些复杂缺陷,复杂缺陷的形成有利于提高散射系数,从而提高塞贝克系数。

由电导率和塞贝克系数计算得到样品的功率因子 PF,如图 4(c)所示,结果表明所有样品的功率因子随不同烧结方式的变化趋势与电导率的变化趋势一致,相比于 Seebeck 系数,电导率对功率因子的影响更大。由于 SPS 样品具有非常高的电导率,其功率因子大大高于冷烧结的样品,最高为 $2.52 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。添加 $NaOH(aq)$ 样品的功率因子比添加 10 wt% H_2O 和 0 wt% 液相的样品更高,在 300 K 下其功率因子达到 $2.21 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$,高的功率因子将有利于热电性能的提高。

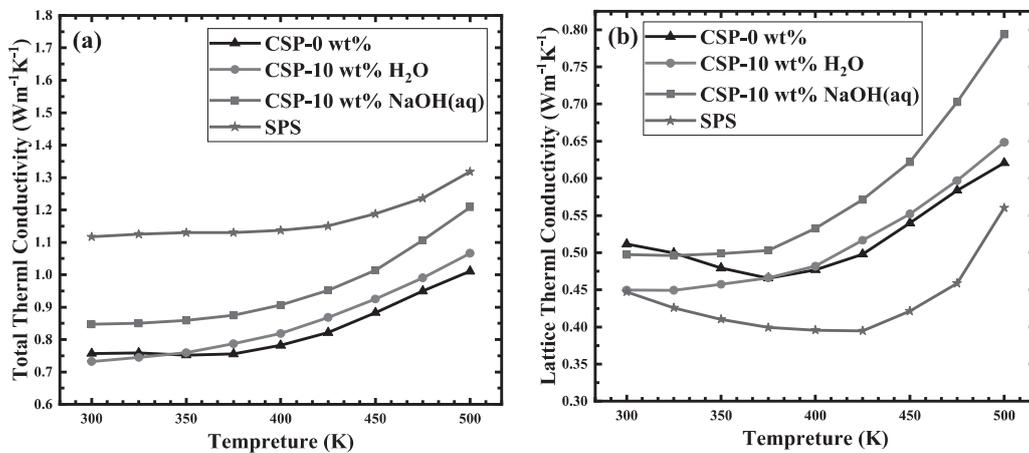


图 5 SPS 以及 CSP 添加不同类型液相相对 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 块体合金的 (a) 总热导率 (b) 晶格热导率的影响
Figure 5 Temperature dependence of (a) total thermal conductivity and (b) lattice thermal conductivity for bulk $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ alloy obtained by CSP with different type of liquid phase and SPS.

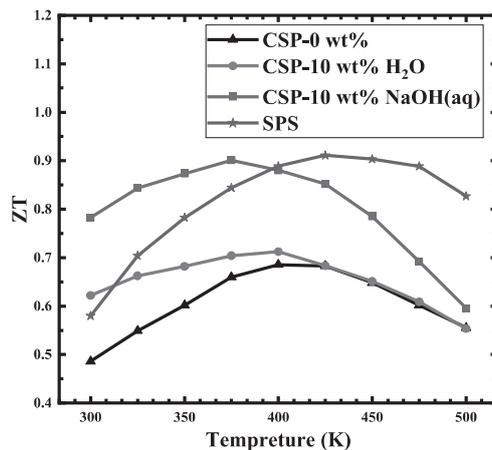


图 6 SPS 以及 CSP 添加不同类型液相相对块体 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 合金 ZT 值的影响
Figure 6 Temperature dependence of ZT values for bulk $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ alloy obtained by CSP with different type of liquid phase and SPS

由图 5(a)可知,冷烧结样品的总热导率远低于 SPS 样品的总热导率,低的热导率有利于热电性能的提高。材料的晶格热导率如图 5(b)所示,其由总热导率减去电子热导率得到,其中洛伦兹常数,

S 为实际测量的塞贝克系数^[23]。相比于不添加液相烧结的样品, 添加液相后样品的晶格热导率更高, 导致其总热导率更高。这是由于添加液相烧结后, 样品的致密度更高, 晶粒发育良好并且晶界结合更紧密, 导致声子散射作用降低。SPS 样品的总热导率非常高, 而其晶格热导率却是最低的, 这可能是因为其具有非常高的电子浓度, 导致电子热导率较高。

图 6 为 SPS 以及冷烧结所得 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体合金的 ZT 值随温度的变化关系图。相比于添加 0 wt% 液相的样品, 添加 10 wt% H_2O 的样品 ZT 值略微提高, 这归因于其电导率的提高, 说明添加 H_2O 烧结有利于提高其热电性能。而添加 10 wt% $\text{NaOH}(\text{aq})$ 的样品的 ZT 值进一步提高了, 这是由于其电导率和塞贝克系数的同时提高。尽管在整个测试温度段 SPS 所得样品的功率因子高于添加 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 冷烧结的样品, 但是在 300~400 K 的测试温度段, 添加 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 的样品具有较低的总热导率, 使得其 ZT 值比 SPS 样品的高。综上所述, 加入合适的液相进行 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 合金的冷烧结能够获得较高的 ZT 值, 并且冷烧结样品在低温段的 ZT 值比 SPS 样品的 ZT 值高。

3 结论

本章采用溶剂热法合成了较为均匀的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 粉末, 通过冷烧结的方法制备 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体样品, 并讨论了不同液相类型对 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体致密度、微观结构、热电性能的影响。通过实验得出以下结论:

(1) 首先, 本文分析了不同烧结条件下制备的块体 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的物相。尽管冷烧结设备不具备真空或保护气氛条件, 但 XRD 测试结果表明, 所有冷烧结块体样品无任何杂峰, 说明其未被空气氧化或氧化程度非常低。

(2) 其次, 分析了不同烧结条件对样品致密度及断面形貌的影响。若不添加任何液相进行冷烧结, 样品的致密度非常低, 只有 90% 左右。加入 10 wt% H_2O 或者 NaOH 溶液后, 样品的致密度得到极大地提高, 约达到 97%, 其内部孔洞大大减少, 并且晶粒结合比较紧密。说明添加合适的液相可促进 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的冷烧结。

(3) 最后, 分析了不同烧结条件对样品热电性能的影响。添加 10 wt% NaOH 溶液进行冷烧结的样品具有最高的电导率和塞贝克系数以及相对较低的热导率, 其 ZT 值高于所有冷烧结样品, 在 300~400 K 时高于 SPS 制备的样品的 ZT 值。

综上所述, 使用冷烧结制备块体热电材料是一种非常有前途的方法, 该方法不仅操作简单、成本低廉、能源节约, 而且能够制备热电性能良好的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 材料。

参考文献

- [1] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward[J]. Science, 2017, 357(6358): 1-9.
- [2] CHEN Y, HOU X, MA C, et al. Review of Development Status of Bi_2Te_3 -Based Semiconductor Thermoelectric Power Generation[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2018: 1-9.
- [3] TAN G, OHTA M, KANATZIDIS M G. Thermoelectric power generation: from new materials to devices[J]. Philosophical Transactions of The Royal Society A, 2019, 377(2152): 20180450.
- [4] POURKIAEI S M, AHMADI M H, SADEGHZADEH M, et al. Thermoelectric cooler and thermoelectric generator devices: A review of present and potential applications, modeling and materials[J]. Energy, 2019, 186: 115849.
- [5] WANG Y, LIU W D, SHI X L, et al. Enhanced thermoelectric properties of nanostructured

- n-type Bi_2Te_3 by suppressing Te vacancy through non-equilibrium fast reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123513.
- [6] ZHANG C H, ZHANG C X, NG H K, et al. Solution-processed n-type Bi_2Te_3 - $x\text{Se}_x$ nanocomposites with enhanced thermoelectric performance via liquid-phase sintering [J]. Science China Materials, 2018, 62(3): 389-398.
- [7] GE Z H, JI Y H, QIU Y, et al. Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride bulk achieved by telluride-spilling during the spark plasma sintering process[J]. Scripta Materialia, 2018, 143: 90-93.
- [8] KUO C H, HWANG C S, JENG M-S, et al. Thermoelectric transport properties of bismuth telluride bulk materials fabricated by ball milling and spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1-2): 687-690.
- [9] KIM D H, MITANI T. Thermoelectric properties of fine-grained Bi_2Te_3 alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 399(1-2): 14-19.
- [10] REN W, LIU X Q, WANG X L, et al. Thermoelectric properties of bismuth telluride based materials prepared by powder metallurgy processing[J]. Key Engineering Materials, 2007, 336-338: 864-867.
- [11] KIMA H C, OHA T S, HYUN B D B. Thermoelectric properties of the p-type Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 alloys fabricated by mechanical alloying and hot pressing[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2000, 6: 743-749.
- [12] GUO J, BERBANO S S, GUO H Z, et al. Cold sintering process of composites: bridging the processing temperature gap of ceramic and polymer materials [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(39): 7115-7121.
- [13] NDAYISHIMIYE A, GRADY Z A, TSUJI K, et al. Thermosetting polymers in cold sintering: The fabrication of ZnO-polydimethylsiloxane composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(5): 3039-3045.
- [14] GUO J, LEGUM B, ANASORI B, et al. Cold sintered ceramic nanocomposites of 2D MXene and zinc oxide[J]. Advanced Materials, 2018, 30(32): 1801846.
- [15] SUN H B, THOMAS H D B, CLIVE A R. Densification of thermodynamically unstable tin monoxide using cold sintering process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 1230-1236.
- [16] YANG C, LI J, YANG D, et al. ZrW_2O_8 with Negative Thermal Expansion Fabricated at Ultra-Low Temperature: An Energy-Efficient Strategy for Metastable Material Fabrication [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(17): 14747-14755.
- [17] SEO J H, NAKAYA H, TAKEUCHI Y, et al. Broad Temperature Dependence, High Conductivity, and Structure-Property Relations of Cold Sintering of LLZO-based Composite Electrolytes[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(15): 6241-6248.
- [18] WANG X, WANG J, LI F, et al. Influence of cold sintering process on the structure and properties of garnet-type solid electrolytes[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 18544-18550.
- [19] HONG M, CHASAPIS T C, CHEN Z G, et al. n-Type Bi_2Te_3 - $x\text{Se}_x$ nanoplates with enhanced thermoelectric efficiency driven by wide-frequency phonon scatterings and synergistic carrier scatterings[J]. ACS Nano, 2016, 10(4): 4719-4727.
- [20] ZHU T, HU L, ZHAO X, et al. New Insights into Intrinsic Point Defects in V_2VI_3 Thermoelectric Materials[J]. Advanced Science, 2016, 3(7): 1600004.

-
- [21] HU L P, GAO H L, LIU X H, et al. Enhancement in thermoelectric performance of bismuth telluride based alloys by multi-scale microstructural effects [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(32): 16484-16490.
- [22] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(2): 105-114.
- [23] KIM H S, GIBBS Z M, TANG Y, et al. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement[J]. *APL Material*, 2013, 84(6): 065102.