

管式反应法制备 Mg_2Sn 基热电材料及其性能研究

焦媛媛, 樊文浩, 陈少平, 鲍亮亮, 孟庆森

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 采用 MgH_2 代替单质 Mg 粉与 Sn 粉进行固相反应制备 Mg_2Sn 基热电材料, 有效地避免了 Mg 单质的挥发和氧化。在 300~750 K 的温度区间内对其热电性能进行了测试、分析, 并与文献中报道的 Mg_2Sn 热电性能进行了对比。结果表明, 所有试样在整个测温区间均显示出 n 型掺杂, 并且随着温度的升高, 呈现逐渐向 p 型转变的变化趋势。掺杂 Y 后 Mg_2Sn 试样的 Seebeck 系数有所提高, 综合电性能比文献报道提高了 40%, 并且在 350 K 时获得最大的 ZT 值(0.033), 是文献报道的 Mg_2Sn 的 ZT 值(0.013)的近 3 倍。

关键词: MgH_2 ; 电场激活压力辅助合成 (FAPAS); Mg_2Sn ; 热电材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)02-0438-05

热电材料能够实现热能和电能的相互转化, 具有无噪音, 无污染、易于维护、安全可靠等优点, 在温差发电和热电制冷等领域具有重要的应用价值和广泛的应用前景^[1-4]。

$Mg_2X(X=Si, Sn, Ge)$ 化合物是一种适用于 500~800 K 范围内的高性能热电材料。相较于传统的中温区 $PbTe$ 和 $SiGe$ 基热电材料, Mg_2X 基材料具有原料储量大, 无毒无污染等优点, 近年来吸引了广大研究者的关注^[5-9]。在热电材料的应用中, Mg_2Sn 也常被用来作为制备 $Mg_2(Si, Sn)$ 材料的原料, 因此对 Mg_2Sn 热电性能的研究很重要。1955 年, Blunt 等人^[8]研究了 Mg_2Sn 的电子和光学性能并发现通过掺杂 Ag 或 Cu 可以获得 p 型导电性能。Chen 和 Savvides^[6]在 2009 年报道, 采用改进的布里奇曼晶体生长法制备出 Bi 和 Ag 掺杂的 Mg_2Sn 基热电材料, 并研究其热电性能。2012 年, An 等人^[9]报道了采用真空熔炼法制备出 Ag 掺杂的 Mg_2Sn 基热电材料, 并研究了 Mg/Sn 原子比从 67:33 到 71:29 对其热电性能的影响。由于 Mg (648.9 °C) 与 Sn (231.89 °C) 的熔点差很大, 产物的成分不好控制, 因此制备方法一直是研究者研究的重点^[7, 8]。目前制备 Mg_2Sn 材料的方法主要是射频感应熔炼^[5], 布里奇曼晶体生长法^[6]以及固相反应法^[7]。这些方法对实验设备的要求高, 能耗高, 并且实验重复性不好。而 Mg_2Sn 基体的热电性能与 Mg_2Si 体系相比也存在差距^[7, 10], 因此研究一直集中在 Mg_2Sn 的制备及其 p 型掺杂上。

本实验采用 MgH_2 反应法合成 Mg_2Sn 粉末, 并结

合电场激活压力辅助合成 (FAPAS) 法实现 Mg_2Sn 块体材料的快速致密化, 并研究 Y 掺杂对 Mg_2Sn 热电性能的影响。采用 MgH_2 代替传统工艺中的 Mg 粉和 Sn 粉的固相反应来制备 Mg_2Sn 基热电材料, 可以有效避免 Mg 粉在反应中的挥发和氧化^[8]; 反应温度较低, 对仪器的要求低, 易于实现; MgH_2 分解可以使得与 Sn 颗粒接触的 Mg 颗粒具有较大的表面积和活性, 使反应在较低温度就能进行; 据 Yi 等人^[10]报道, 采用 MgH_2 反应法作为反应原料的制备方法可使所得的产物晶粒尺寸均匀细小。

1 实验

实验原料为 MgH_2 粉 (粒度小于 44 μm , 98%, 阿法爱莎 (天津) 有限公司)、 Sn 粉 (粒度小于 74 μm , 99%, 阿法爱莎 (天津) 有限公司), Y 粉 (99.9%, 上海晶纯实业有限公司)。在 Ar 气保护的手套箱中, 将 MgH_2 粉, Sn 粉, 以及 Y 粉按照化学计量比称量混合, 密封在聚四氟乙烯球磨罐 (磨球为玛瑙) 中, 然后在高速振动式球磨机 (QM-3B, 南京南大仪器厂) 中球磨 0.5 h, 球磨后的粉末装入氧化铝陶瓷管, 密封在石英玻璃管中放入管式炉反应。在管式炉中以 4 K/min 的加热速率升温至 230 °C, 保温 15 min, 然后再以 2 K/min 的速度升温至 350 °C, 保温 20 h, 反应过程中需要持续通入氩气保护气, 并且控制保护气体的气压和流量, 以防止造成大量热量的流失。

反应结束后待试样在保护气氛中冷却至室温, 在

收稿日期: 2014-03-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50975190, 51101111), 山西省青年科学基金 (2011021022-3)

作者简介: 焦媛媛, 女, 1988 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018254, E-mail: yuanyuan19881210@163.com

真空手套箱中取粉, 装入石墨模具。置于 FAPAS 炉中, 在 800~1000 A 的电流下快速 (≤ 7 min) 加热至 800 K, 保温 15 min 后, 烧结过程中维持约 60 MPa 压力, 以及 ≤ 15 Pa 的真空环境, 保温完成后断电随炉冷却。最后得到一个 $\Phi 20$ mm \times 3 mm 的硬币状试样。葛

对试样分别进行 XRD 物相分析 (A-6000X 射线衍射分析仪)、微观形貌 (Philips FEIXL30-SFEG 型扫描电子显微镜 (SEM)) 及热电性能测试。其中, Seebeck 系数和电导率由 Seebeck 系数/电导率测试系统 (ZEM-1, ULVAC Inc., Japan) 测得, Seebeck 系数测试时试样两端施加 4 K 的温差, 电导率则采用直流四探针法测量; 热导率由公式 $\kappa = \alpha \rho C_p$ 计算得到, 热扩散系数 α 和比热容 C_p 由 Netzsch LFA-57 型激光热导仪测得; 密度 ρ 用阿基米德法测得。

2 结果与分析

2.1 HSC 模拟结果分析

为了确定 MgH_2 与 Sn 的反应温度, 利用 HSC6.0 软件模拟了 MgH_2 和 Sn 化学反应的焓变和吉布斯自由能变化曲线, 如图 1 所示。从图中可以看出, 在整个测温区间内, MgH_2 与 Sn 组成的反应系统 ΔH 均为正, 说明系统处于吸热状态, 当温度达到约 503 K 时, 系统的 ΔH 突然下降, 这是由于此温度达到 Sn 的熔点, Sn 开始熔化放出热量, 使得整个系统的吸热量变小, 当温度达到 600 K 时, 系统的 ΔH 又出现突然下降, 推测产生此结果是由于 MgH_2 粉末与 Sn 在 600 K 时开始进行化合反应 (公式 (1)), 反应放出热量, 使得整个系统的吸热量再次变小。而 600 K 时系统的 ΔG 为负, 也说明反应能够进行, 进一步证明了前面的推测。



之后温度逐渐升高, 反应逐渐结束, 吸热减少。此结果说明 MgH_2 在 327 °C 时与 Sn 发生固相反应, 考虑到仪器测温与模拟的误差, 将实验反应温度定为 350 °C, 此温度远低于单质 Mg 粉与单质 Sn 粉发生反应的温度 (801.8 K) [7]。由于 Sn 在 230 °C 熔化, 因此设置加热工艺, 在 230 °C 保温 15 min, 使得 Sn 粉完全融化, 与 MgH_2 达到完全润湿, 以保证反应的进行, 然后在 350 °C 反应, 保温 20 h, 使 MgH_2 和 Sn 能够充分反应。

2.2 物相分析

图 2 显示的是固相反应法制备的 Mg_2Sn 和 $Mg_2Sn+0.2\%Y$ 试样的 XRD 图谱。从图中可以看出, Mg_2Sn 和 $Mg_2Sn+0.2\%Y$ 的峰型完整尖锐, 说明产物的结晶度很好。在图中可以看到有残余 Sn 峰的存在, 结合 Mg-Sn 相图分析, 可知 Sn 的熔点较低, 在试样

制备的过程中有少量挥发, 因此反应所得粉体在降温过程中发生共晶反应, 产物为 Mg_2Sn 和 Sn 在 Mg 中的固溶体两种相, 随着温度的降低, Sn 在 Mg 中的固溶度逐渐减小, 固溶体中的 Sn 析出, 因此在产物中能够看到残余 Sn 的衍射峰, 而在衍射图中没有观察到 MgO 相的存在, 说明在反应过程中 MgO 的生成量很小, 这对于试样的热电性能是有利的。实验中将 MgH_2 与 Sn 的比例定为 2:1, 没有令 MgH_2 过量来减小残余 Sn 的量是为了避免 MgH_2 过量而被氧化生成 MgO, 作者认为 MgH_2 和 Sn 在 350 °C 的温度下能够完全反应生成 Mg_2Sn 单相。

图 3 显示的是 Mg_2Sn 和 $Mg_2Sn+0.2\%Y$ 粉末 XRD 图谱的局部放大图以及其晶胞参数, 从图中可以看出, 掺杂 Y 后试样的衍射峰发生明显偏移, 同时晶胞参数也有所增加, 这都说明掺杂的 Y 进入到 Mg_2Sn 晶格中, 引起了晶格畸变, 使得其晶胞参数增加, 衍射峰也向 Y 特征峰的方向偏移。

图 4 为 Mg_2Sn 粉末的 SEM 照片。从图中可以看出, Mg_2Sn 粉末的晶粒细小, 平均晶粒尺寸约为

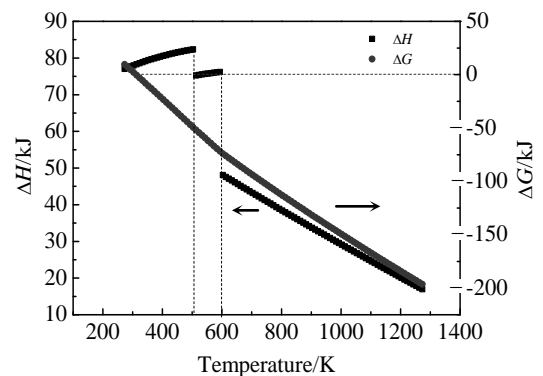


图 1 MgH_2 和 Sn 的吉布斯自由能变化和焓变曲线

Fig.1 Gibbs free energy and enthalpy changes for MgH_2 and Sn

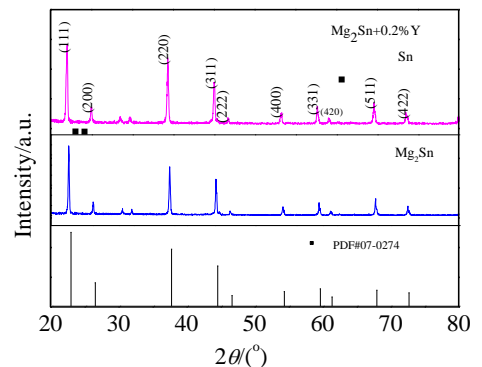


图 2 Mg_2Sn 和 $Mg_2Sn+0.2\%Y$ 试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of pure Mg_2Sn and 0.2% Y-doped Mg_2Sn

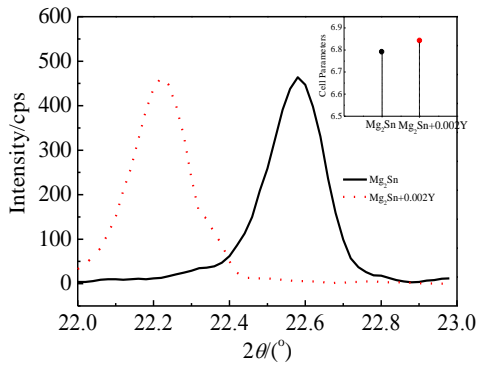


图 3 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2% Y 的 XRD 局部放大图及晶胞参数图

Fig.3 Partial enlarged drawing of XRD pattern and lattice parameters of pure Mg₂Sn and 0.2% Y-doped Mg₂Sn

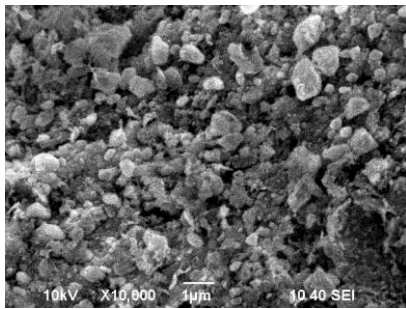


图 4 Mg₂Sn 粉末的 SEM 形貌分析

Fig.4 SEM image of Mg₂Sn powders

1 μm。由此可看出, MgH₂ 反应法可使所得的产物晶粒均匀细小, 与文献报道相一致^[11]。

2.3 热电性能分析

图 5 显示的是 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2% Y 试样的电导率随温度的变化关系, 并与文献中采用真空熔炼结合 SPS 法制备的 Mg₂Sn 试样^[12]的电导率进行比较。从图中可以看出, 试样的电导率均随着温度的升高呈上升趋势, 本实验中的 2 组试样, 电导率均高于文献报道的值^[12]。掺 Y 试样在低温阶段并没有增加材料的电导率, 这是由于掺杂元素增加了试样的载流子浓度, 同时降低了载流子迁移率, 而在低温阶段对载流子迁移率的减少作用占主导地位, 因此其电导率低于未掺杂试样。当温度达到 700 K 时, 材料进入本征激发区, 载流子浓度增加, 对于掺杂试样来说, 其载流子浓度的增大趋势占主要地位, 因此, 其电导率大于未掺杂试样。

图 6 显示的是 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2% Y 试样的 Seebeck 系数随温度的变化关系, 并与文献数据^[12]进

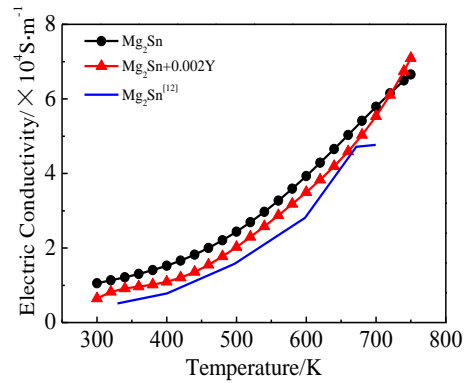


图 5 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2% Y 试样的电导率随温度的变化关系
Fig.5 Temperature dependence of the electrical conductivity of Mg₂Sn and 0.2% Y-doped Mg₂Sn compared with literature values^[12]

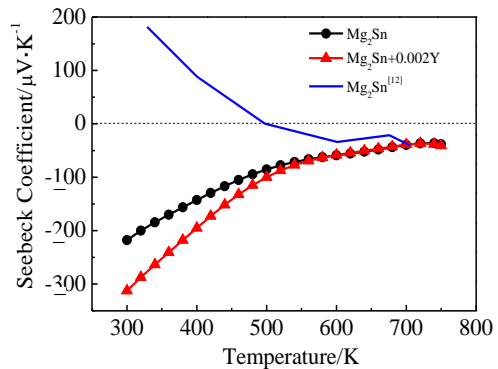


图 6 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2% Y 试样的 Seebeck 系数随温度的变化关系
Fig.6 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of Mg₂Sn and 0.2% Y-doped Mg₂Sn, compared with literature values^[12]

行对比。从图中可以看出, 对于本研究的 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2% Y 试样来说, 在整个温度测试区间, Seebeck 系数均为负值, 显示 n 型导电机理, Y 在晶格中取代 Mg 位。而随着温度的升高, Seebeck 系数逐渐趋近于 0, 材料向 p 型导电转变, 此变化趋势与文献中报道的变化趋势不同, 在别人的研究^[10, 12, 13]中, Mg₂Sn 基体材料在低温阶段显示出 p 型导电, 并且随着温度的升高逐渐向 n 型转变, 推测产生这个差别的原因可能是在产物中有 Sn 剩余而无 MgO, 导致 Mg/Sn 的比例大于 2:1, 使得导电机理有所变化, 这与文献中的结果一致, Choi 等人^[13,14]在研究中发现, 当 Mg/Sn 比例从 67:33 增大到 71:29 时, Mg₂Sn 试样更倾向于显示 n 型掺杂。但是对于所有 Mg₂Sn 系列试样来说,

其 Seebeck 系数的绝对值均随着温度的升高呈现下降趋势。

图 7 显示的是 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2%Y 试样的功率因子随温度的变化关系，并与文献数据^[12]进行对比。功率因子是根据公式 $P=S^2\sigma$ 计算得到的。从图中可以看出，Mg₂Sn 试样的功率因子均随着温度的升高而呈现下降趋势，掺杂 Y 的 Mg₂Sn 试样由于其低温区域的 Seebeck 系数高于 Mg₂Sn 试样，使得功率因子比 Mg₂Sn 试样提高了 40%。

图 8 显示的是 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2%Y 试样的热导率随温度的变化关系，并与文献数据^[12]进行对比。从图中可以看出，晶格热导率在总体热导率起主要作用。随着温度的上升，声子散射加剧，声子平均自由程减小，试样的热导率呈下降趋势，在低温阶段，Mg₂Sn 系列试样的热导率低于 Mg₂Si+0.2%Y 试样，随着温度的上升，掺杂 Y 所引起的晶格畸变对声子的散射作用加剧，使得 Mg₂Si+0.2%Y 试样热导率的下降趋势大于 Mg₂Sn 系列试样热导率的下降趋势。本实验中 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2%Y 试样的热导率在整个温度测试区间均高于文献中报道的纯 Mg₂Sn 的热导率，推测主要的原因是本实验的试样中均含有少量的 Sn 剩余，而 Sn 的热导率常温下为 66.8 W m⁻¹ K⁻¹，远高于 Mg₂Sn 的热导率 (15 W m⁻¹ K⁻¹)^[11]，由此可以看出，实验中 Sn 的剩余对 Mg₂Sn 基体的热导率有不利影响，同时由于 Sn 的导电性质优于 Mg₂Sn，因此，优化 Mg₂Sn/Sn 的比例可以作为提高 Mg₂Sn 试样热电性能的一个措施。

根据公式 $ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$ 可以计算出衡量材料热电性能的指标 ZT 值，如图 9 所示。从图中可以看出，Mg₂Sn 系列试样的 ZT 值随着温度的升高呈下降趋势，当温度达到 750 K 时，ZT 值会略有回升，掺杂 Y 的 Mg₂Sn 试样由于略高的功率因子，其 ZT 值高于未掺

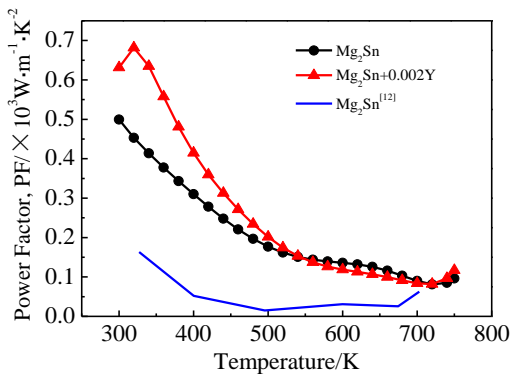


图 7 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2%Y 试样的功率因子随温度的变化关系

Fig.7 Temperature dependence of the power factor for Mg₂Sn and 0.2% Y-doped Mg₂Sn, compared with literature values^[12]



图 8 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2%Y 试样的热导率随温度的变化关系
Fig.8 Temperature dependence of the thermal conductivity for Mg₂Sn and 0.2% Y-doped Mg₂Sn, compared with literature values^[12]

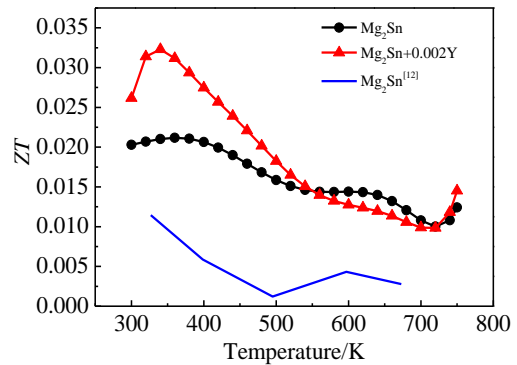


图 9 Mg₂Sn 和 Mg₂Sn+0.2%Y 试样的 ZT 值随温度的变化关系
Fig.9 Temperature dependence of the figure of merit, ZT, for Mg₂Sn and 0.2% Y-doped Mg₂Sn, compared with literature values^[12]

杂试样，在 350 K 时，ZT 值达到最大， $ZT_{max}=0.033$ 。此 ZT 值是文献中关于 Mg₂Sn 基体的 ZT 值 (0.013)^[12] 的近 3 倍，说明掺杂 Y 可以改善材料的电性能，从而提高 ZT 值；同时，Mg₂Sn 系列试样的 ZT 值低于文献中关于 P 型掺杂 Mg₂Sn 试样的 ZT 值^[10, 15]。此外，从图中可以看到，Mg₂Sn 系列试样最佳 ZT 值所在的温度区间 (300~400 K) 远低于 Mg₂Si 系列最佳 ZT 值所在的温度区间 (700~800 K)^[16-18]。众所周知，研究热电材料的目的是为了在实际中利用低品位热源发电以及进行热电制冷，而对于低品位热源来说，它们的温度大多处于 400~600 K，因此热电材料在此温度段的热电性能决定了其实际的热电转换效率，而 Mg₂Sn 的最佳 ZT 值所在温度区间相较于 Mg₂Si 体系来说，对于实际应用是有利的。

3 结论与展望

采用 MgH_2 反应法合成 Mg_2Sn 粉末, 并结合电场激活压力辅助合成 (FAPAS) 实现 Mg_2Sn 基块体材料的快速致密化。相较于 Mg 粉和 Sn 粉的固相反应, MgH_2 反应法不仅可以在较低的温度 ($350\text{ }^\circ\text{C}$) 完成反应, 还可有效地避免 Mg 单质的氧化与挥发。采用 MgH_2 反应法制备的试样在整个测温区间均显示出 n 型导电机理, 并且随着温度的升高, 逐渐向 p 型转变。掺杂 Y 后 Mg_2Sn 试样的电性能有所提高, 在 350 K 时获得最大的 ZT 值(0.033), 此最佳温度区间对于热电材料在废热的回收利用上是十分有利的。今后的研究中希望通过细化晶粒降低 Mg_2Sn 试样的热导率, 还可以通过改变掺杂元素以及调整 MgH_2/Sn 的比例来进一步改善热电性能。

参考文献 References

- [1] Zaitsev V, Fedorov M I, Gurieva E A *et al. Physical Review B*[J], 2006, 74(4): 045 207
- [2] Yang Meijun(杨梅君), Luo Weijun(罗卫军), Shen Qiang(沈强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(S2): 1055
- [3] Zhang Qian (张倩), Zhao Xinbing(赵新兵), Yin Hao(殷浩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(S1): 165
- [4] Zhang Q, Yin H, Zhao X B *et al. Physica Status Solid (a)* [J], 2008, 205(7): 1657
- [5] Chen H Y, Savvides N. *Journal of Crystal Growth* [J], 2010, 312(16-17): 2328
- [6] Chen H Y, Savvides N. *Journal of Electronic Materials* [J], 2009, 38(7): 1056
- [7] Luo Weijun(罗卫军), Jiang Hongyi(姜洪义), Yang Meijun(杨梅君) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2008, 39(10): 1649
- [8] Blunt R, Frederikse H, Hosler W. *Physical Review*[J], 1955, 100(2): 663
- [9] An T H, Choi S M, Kim I H *et al. Renewable Energy* [J], 2012, 42: 23
- [10] Yi T H, Chen S P, Li S *et al. Journal of Materials Chemistry* [J], 2012, 22(47): 24 805
- [11] Choi S M, Tae An, Won S S *et al. Journal of Electronic Materials* [J], 2012, 41(6): 1071
- [12] Chen H Y, Savvides N, Dasgupta T *et al. Physica Status Solidi (a)* [J], 2010, 207(11): 2523
- [13] An T H, Park C, Choi S M *et al. Journal of the Korean Physical Society* [J], 2012, 60(10): 1717
- [14] Liu Nana(刘娜娜), Song Renbo(宋仁伯), Sun Hanying(孙翰英) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2008, 57(11): 7145
- [15] Choi S M, An T H, Seo W S *et al. Journal of Electronic Materials* [J], 2012, 41(6): 1071
- [16] Fiameni S, Battiston S, Boldrini S *et al. Journal of Solid State Chemistry* [J], 2012, 193: 142
- [17] Tani J I, Kido H. *Physica B: Condensed Matter* [J], 2005, 364(1-4): 218
- [18] Choi S M, Kim K H, Kim I H *et al. Current Applied Physics* [J], 2011, 11(3): S388

Preparation of Mg_2Sn Based Thermoelectric Materials by a Tube Solid Reaction Method and Their Performance

Jiao Yuanyuan, Fan Wenhao, Chen Shaoping, Bao Liangliang, Meng Qingsen
(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Mg_2Sn based thermoelectric (TE) materials were prepared by a low-temperature solid-state reaction between MgH_2 and Sn. Reaction between tin and magnesium hydride instead of pure magnesium minimizes the oxidation and volatilization of magnesium. The thermoelectric performance was measured over the temperature range $300\sim 750\text{ K}$. All samples indicate n-type conduction within the whole temperature region, while they show a tendency to be nearly p-type with the temperature increasing. The Seebeck coefficient of Y-doped Mg_2Sn has been enhanced, and the power factor has been 40% higher than the value of reference. The 0.2% Y-doped Mg_2Sn exhibits a maximum figure of merit ZT of 0.033 at 350 K , which is nearly 3 times of the value of reference.

Key words: MgH_2 ; FAPAS; Mg_2Sn ; thermoelectric material

Corresponding author: Chen Shaoping, Ph. D., Professor, Department of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018254, E-mail: sxchenshaoping@gmail.com