微波快速合成-烧结制备 ZrNiSn 半赫斯勒热电合金

雷 鹰 1,2 ,李 雨¹,徐 林¹,程 诚¹,王 蒙¹,万润东³

(1. 安徽工业大学,安徽 马鞍山 243002)(2. 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室,湖北 武汉 430074)(3. 昆明理工大学,云南 昆明 650504)

摘 要: 开展了 ZrNiSn 热电块体材料的微波快速合成-烧结研究,并对样品的物相组成、电性能、热性能、微观结构和 综合热电性能进行了测试和表征分析。相组成分析表明,采用微波固相合成在 4~5 min 内即获得了单一相纯度很高的 ZrNiSn 合金,但存在少量杂质 Sn; 合成样品经 30 min 微波烧结后,部分 Sn 因二次反应而消除。电性能分析表明,电 阻率较高为 13.7~16.9 μΩ·m,从而对功率因子产生较大影响,功率因子最高为 1683 μW·m⁻¹ K⁻²。热性能分析表明,ZrNiSn 样品的热导率随着温度升高而降低,热导率最大为 4.288 W m⁻¹ K⁻¹,晶格热导率仅为 2.86~3.96 W m⁻¹ K⁻¹,热性能良好。 微观结构分析表明,微波烧结抑制了 ZrNiSn 晶粒长大,ZrNiSn 基体晶内和晶界分布有大量纳米晶粒,绝大部分属于晶 内析出,且分布较均匀,少部分分布在晶界。综合热电性能 ZT 值随测试温度的增加显著上升,在 573~673 K 获得最大 值 0.25。

关键词:微波加热; ZrNiSn 半赫斯勒合金;固相合成;烧结;热电性能
 中图法分类号:TG146.4 文献标识码:A 文章编号:1002-185X(2016)06-1565-06

热电材料是利用塞贝克(Seebeck)效应或帕尔贴 (Peltier)效应实现热-电直接相互转换的能源材料^[1]。 由于具有尺寸小、质量轻、可靠性强、环境友好、易 集成和规模化等优点^[2],热电材料在太阳能热电-光电 复合发电、工业余热和汽车尾气余热发电、热电制冷 等技术领域具有重要和广泛应用^[3]。

半赫斯勒合金属于面心立方的 MgAgAs 型晶体结构,因含有费米能级带隙^[4],而有不寻常的电输运和 光学特性,是极具发展潜力的高性能中温热电材料^[5]。 *M*NiSn 基(*M*=Ti, Zr, Hf)合金在半赫斯勒系列材料中 具有最好的热电性能^[6],包括有较大的 Seebeck 系数、 适中的电阻率以及热稳定性,主要应用于中高温工业 废热回收、汽车尾气的废热回收以及一些高灵敏度无 振动的制冷仪器设备中。此外,相比方钴矿等其他系 列热电材料或者其他半赫斯勒材料,Ti、Zr、Ni、Sn 等元素丰度较大、性能稳定且无毒也是其优势之一, 因而成为近年来热电材料领域的重点研究对象。

*M*NiSn 基热电材料的合成通常采用电弧熔炼法^[7]、 固相合成法^[8]、悬浮熔炼法^[9, 10]等,其块体材料的传 统制备路线为:熔炼或固相合成-退火-热压烧结或放 电等离子体烧结。由于构成 *M*NiSn 基合金的元素之间 熔点差异比较大,在合成阶段很难获得较纯的单相 *M*NiSn,合成时间长达 20 h~14 d^[7,8],同时需要经过 退火来进一步纯化合金相和细化晶粒,退火处理时间 长达 3 h~7 d^[7,9,11,12],存在工艺复杂、生产难度大、 生产周期长、成本昂贵等突出问题。

微波加热技术应用于材料领域的研究始于 20 世 纪 80 年代^[13]。其独特的介电加热特性、快速体加热 能力、反向热梯度本质及可能存在的非热效应被广泛 应用于材料合成、陶瓷烧结等领域。近 5 年来,已有 少数文献报道了微波在热电材料合成方面的研究,涉及 half-Heusler 合金^[14, 15]、Pb-Te 合金^[16]、Si-Ge 合金^[17]、 Mg-Si 合金^[18]、In_{0.2}Co₄Sb₁₂^[19]等的微波固相合成-热压 烧 结 / 放 电 等 离 子 体 烧 结 制 备 和 Bi₂Te₃^[20]、 (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃^[21]、Bi_{0.49}Te₃Sb_{1.51}^[22]等的机械合金化合 成-微波烧结制备。这些工作或者在合成阶段采用微波 加热,或者在烧结阶段采用微波加热,尚没有关于采 用微波合成-微波烧结制备热电材料的报道。

本实验拟利用微波在材料合成和烧结过程中具有 快速反应、抑制晶粒长大等特点,开展 ZrNiSn 热电块

收稿日期: 2015-07-13

基金项目:国家自然科学基金(51304005,51574134,51574042,51304004);华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放基金(P2016-14)

作者简介: 雷 鹰, 男, 1982 年生, 博士, 副教授, 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243002, 电话: 0555-2311571, E-mail: leiyingahut@163.com

体材料的微波快速合成-烧结研究,并对样品的物相组成、热性能、电性能、微观结构和综合热电性能进行测试和表征分析,以探索微波在热电材料合成制备领域应用的可行性。

1 实 验

样品制备过程所用到的原料包括 Zr 粉 (99.95%, 48 μm)、Ni 粉(99.99%, 42 μm)、Sn 粉(99.9%, 75 μm)、 SiC 粉 (98%, 180 μm), 上海晶纯生化科技股份有限 公司。颗粒炭 (98%, 270 μm), 国药集团化学试剂有 限公司。丙酮 (化学纯, 500 mL)、乙醇 (化学纯, 500 mL)、Ar 气 (99.99%), 武汉奥普化玻实验设备有限 公司。其中 Zr 粉、Ni 粉、Sn 粉作为合成原料, SiC 粉和颗粒炭作为微波吸收体,丙酮为球磨添加剂,乙 醇用来清洗石英管, Ar 气是球磨保护气。

按 1:1:1 计量称取金属粉,并在玛瑙研钵中混合均 匀,混合时加入丙酮;将混匀的物料在电动粉末压片 机 (天津思创精实科技发展有限公司生产, 型号 FDY-60) 上进行冷压成形, 压力 20 MPa; 将冷压片 置于石英管中,将石英管进行抽真空熔封,石英管内 真空度小于 0.1 Pa; 将密封后的石英管置于坩埚中, 在坩埚内壁和石英管外壁之间均匀地铺上微波辅助吸 收体,然后将上述坩埚整体置于微波炉(格兰仕 G70F20CN1L-DG(B0)型)内进行微波合成;将合成的 样品先用玛瑙研钵破碎,再进行行星球磨(南大仪器 QM-3SP2型), 球磨罐中需加入适量的丙酮, 并在球 磨罐内充满 Ar; 球磨后的样品放入真空干燥箱中进行 干燥,将干燥后的样品进行二次冷压成形,成形压力 100~200 MPa; 将合成后二次成形的样品置于石英管 中抽真空熔封,并将反应管置于微波炉中进行烧结致 密化;烧结的块状样品经过低速金刚石切割机切割(上 海光学仪器厂生产, SYJ-150型), 并采用不同规格的 砂纸打磨后进行微观结构表征和热电性能测试。

合成样品和烧结样品采用X射线衍射仪(日本岛 津XRD-6100型)进行物相组成分析;烧结样品采用场 发射扫描电镜(日本电子JSM-7001F型)进行微观结 构分析。

对烧结样品进行切片、打磨、抛光,采用 Seebeck 系数/电阻分析系统(华中科技大学,Namicro-III 型) 进行 Seebeck 系数和电导/电阻率测试;采用激光导热 仪(德国 LinseisLFA-1000 型)进行热扩散率测试,根 据公式 $\kappa=DdC_p$ 计算热导率,其中 D 为热扩散率,d 为样品密度, C_p 为比热;样品电子热导率根据公式 $\kappa_{el}=LT/\rho$ 计算^[23],其中 T 为温度, ρ 为电阻率,L 为洛 伦兹数,金属通常可取洛伦兹数 L=2.45×10⁻⁸ V² K^{-2[9]}, 为了避免晶格热导率被低估,取 $L=2.0 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$;样 品晶格热导率根据公式 $\kappa_{\text{lat}}=\kappa-\kappa_{\text{el}}$ 计算。最后根据公 式 $ZT=T (S^2\sigma)/\kappa$ 计算样品热电优值,S为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率,T 为绝对温度。

2 结果分析与讨论

2.1 物相组成分析

半赫斯勒合金制备过程中的关键之一在于合成过 程中获得纯度较高的单一相组成。在一定功率密度下 的微波合成过程中,微波辐射时间对合成过程有关键 影响,由于合成过程不能直接测定样品温度,加热时 间稍长或者稍短会导致合成相分解或难以获得纯度较 高的单一相组成。

研究了微波合成时间 4~5 min 的样品 XRD 图谱, 如图 1 所示。在微波辐射 4~5 min 的范围内物相成分 变化都较小,相组成几乎为单一的 ZrNiSn,少量杂质 相为 Sn。Sn 的存在原因较复杂,是高温合成 *M*NiSn 基半赫斯勒合金过程中难以避免的。原因之一可能是 由于 Sn 的熔点很低(235 ℃),在高温合成的过程中会很 快熔化变成液态,液态 Sn 在样品空隙中流动,可能会在 某处富集,当大部分 Sn 与 Zr、Ni 进行化合后,反而造 成剩下的少量 Sn 的进一步扩散困难。另一个原因在于, 在合成过程中少量半赫斯勒相分解成全赫斯勒相^[15]。

Sn 作为杂质存在,其有利的一面在于提供电离杂 化载流子,表现为提高材料的电导率,不利的一面在 于当杂质含量较多时将对 Seebeck 系数产生负面影 响。可以通过 72 h 以上的退火来消除杂质 Sn^[11],或 通过烧结阶段二次反应来降低其含量。

图 2 为 ZrNiSn 微波烧结前后的 XRD 图谱,烧结时间 30 min。从图中可以看出,ZrNiSn 微波烧结后的样品在主相各峰上并没有发生变化,烧结过程温度估



图 1 不同微波合成时间的 ZrNiSn 样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ZrNiSn samples synthesized at different microwave radiation time

计为 850 ℃左右(通过测量吸波基体升温曲线),表明 在这个温度范围内进行烧结不会导致 ZrNiSn 的分解。 烧结后样品中杂质 Sn 相仍然有极少量存在,但相比烧 结前样品其衍射峰强度有较明显降低,表明烧结过程 二次反应能在一定程度上消除该杂质。

2.2 电性能分析

将烧结块体切成长度大于 14 mm 的长方形块体材 料,进行 Seebeck 系数和电阻率的测试,结果如图 3 所示。所制备的 ZrNiSn 为 N 型半导体合金,其 Seebeck 系数为负值,随着温度的升高其值呈现先增大后降低 的变化趋势,在 573 K 其绝对值达到最大,并在较宽 的温度范围内(523~723 K)保持一个较大的 Seebeck 电势。Seebeck 系数先随温度升高而增大,是因为化 学势下降,这是简并半导体常见的现象。根据材料电 性能与费米能级的关系,在有效质量和温度一定的情 况下,载流子浓度越大,Seebeck 的绝对值越小。当 温度超过一定值时,随着测试温度提高,晶格振动加 剧,本征激发显著增强,载流子浓度迅速增大,导致 Seebeck 系数显著降低。









Fig.3 Variation of electrical properties of ZrNiSn with temperature

图 3 中 ZrNiSn 电阻率随温度变化的趋势为先平缓 降低,在473~523 K 略有上升,之后随温度升高显著 降低。根据固体物理知识,电阻率与载流子浓度和载 流子迁移率成负相关关系,在较低温度段时(图中室 温~473 K),本征激发可忽略,载流子主要由杂质 Sn 和其他 XRD 未检出杂质电离提供, 它随温度上升而 增加,同时散射主要由杂质电离决定,迁移率也随温 度增加而增大,因此电阻率随温度升高而降低,本实 验样品中由于杂质 Sn 含量很少,因此电阻率降低平 缓;随着温度继续升高(图中473~523K),杂质全部 电离,此时本征激发还不十分显著,载流子基本不随 温度变化,晶格散射振动上升为主要矛盾,迁移率随 温度升高而降低,因此电阻率反而略有升高;当测试 温度继续升高(图中523~723K),本征激发显著增强, 大量本征载流子的产生远远超过迁移率的减少对电阻 率的影响, 电阻率随之显著降低。本样品没有进行霍 尔效应测试,但从实验结果来看,电阻率变化趋势符 合有杂质存在时电阻率随温度变化的趋势。

功率因子 S²σ 是衡量电性能的综合指标,图 4 为 ZrNiSn 功率因子随温度变化趋势,表现为随温度升高 先增加后降低,最大值为 1683 μW·m⁻¹ K⁻²。在本征激 发段,增强晶格振动、提高载流子浓度可以显著提高导 电性,但同时会导致 Seebeck 系数显著降低,由于功率 因子与其平方成正比关系,因此获得优异的综合电性能 指标的关键在于控制热电材料相组成、调节其微观结构 并获得最佳载流子浓度。由于样品电阻率较高,本工作 获得的功率因子与文献[9,14,15,24]相比还有一些差距。

2.3 热性能分析

对 ZrNiSn 热电块体进行了热导率测试,结果如图 5 所示。 κ_t 是总热导率, κ_{el} 是电子热导率, κ_{lat} 是晶格 热导率,各项计算方法见实验说明部分。图 5 显示, 微波烧结 ZrNiSn 样品的总热导率随着温度升高逐渐



图 4 ZrNiSn 块体的功率因子随温度变化关系

Fig.4 Variation of power factors of ZrNiSn with temperature





Fig.5 Variation of thermal conductivities of ZrNiSn with temperature

降低,室温下的热导率仅为4.288 W m⁻¹ K⁻¹,较其他 烧结制备的材料要低约30%。当温度超过473 K,总 热导率下降趋势并不明显,这是由于随着导电性增加, 电子热导率逐渐升高造成的。晶格热导率的变化趋势 呈现出单一的较显著下降,无论是本征激发温度之前 的离子杂化散射还是当温度超过本征激发温度后产生 的声子散射增强,其结果都是导致晶格热导率下降。 值得注意的是,本研究获得的晶格热导率仅为 2.86~3.96 W m⁻¹ K⁻¹,显著低于已报道文献[25,26], 与T. J. Zhu^[9,10]和C. S. Birkel^[14,15]报道的晶格热导率 相当,这对获得高的综合热电性能有利。

2.4 微观结构分析

采用透射电镜对 ZrNiSn 烧结样品的微观结构进 行了表征,见图 6a~6c 所示。图 6a 示出 ZrNiSn 块体 经烧结致密化后颗粒生长、晶界、烧结孔隙以及 ZrNiSn 晶内析出纳米晶的微观形态,该微观形态符合 微波烧结的特点,即由于微波烧结升温速率大、烧结 时间短,烧结晶粒不易长大,并导致晶界多而稍显杂 乱,烧结颗粒趋向均匀,空隙较圆;图 6b 较 6a 更清 晰的示出 ZrNiSn 颗粒、晶粒晶界和晶内析出,ZrNiSn 颗粒尺寸在 10~15 μm,烧结界面呈清晰熔渗状,纳米 晶晶内析出形态清晰可见,晶粒尺寸约为几十纳米到 300 nm;图 6c 清晰示出纳米晶晶内和晶界析出的形态, ZrNiSn 晶内析出的晶粒尺寸小于晶界析出晶粒,从数 量上统计则析出的绝大部分纳米晶属晶内析出。

这样的微观结构有利于降低材料晶格热导率,从 而提高材料综合热电性能。晶格热导率的大小取决于 声子散射机制,即材料晶体中诸如替位、反位等原子 尺度缺陷。当材料特征尺度降低至电子或声子波长附 近时,材料内部的电子结构和散射机制会发生变化,





Fig.6 Microstructures of sintered ZrNiSn sample with different magnification (a) 1-ZrNiSn particle; 2-Hole;
3-Intragranular precipitation of nanocrystalline; (b) 1-ZrNiSn particle; 3-Intragranular precipitation of nanocrystalline; 4-Grain boundary; (c) 3- Intragranular precipitation of nanocrystalline; 5-Grain boundary precipitation of intragranular

分散在基体中的纳米相和纳米晶界则能有效散射声 子,表现出低维结构中特有的量子限域效应和界面效 应。在不采取掺杂取代以及机械混入纳米颗粒的情况 下,在合成阶段抑制晶粒长大,在烧结阶段原位析出 纳米和亚微米级的孔隙、析出物,最大可能抑制晶粒 长大是获得较小晶格热导率的前提,采用微波合成和 微波烧结可以达到这样的目的^[14, 18, 20, 22]。

当纳米颗粒含量较高且分散不均匀时,纳米颗粒

大量聚集在晶界上,反而会降低载流子迁移率,从而 增加材料电阻率。因此,在进行微观结构调控时,需 从材料电输运和热输运两方面进行考虑,尽可能的控 制纳米析出物较均匀的分布在晶粒内部,改善晶格热 导率的同时,最大限度的降低对电性能的负面影响。

2.5 热电优值

ZrNiSn 块体的热电优值随温度变化趋势如图 7 所示。ZT 值随测试温度的增加显著上升,在 573~673 K 获得最大值 0.25,该温度段正好是 ZrNiSn 热电材料的应用温度范围。



图 7 ZrNiSn 块体热电优值随温度变化关系

Fig.7 Variation of thermoelectric figure of merit of ZrNiSn bulk with temperature

3 结 论

1) 采用微波固相合成在 4~5 min 内即获得了单一 相纯度很高的 ZrNiSn 合金,并采用微波烧结 30 min 制备出致密度良好的热电块体,相比传统制备路线, 微波加热极大程度缩短合成时间,无需退火。

2) 制备的 ZrNiSn 热电块体在热性能方面显著优于文献报道,主要归因于微波烧结过程中抑制了 ZrNiSn 晶粒长大,并在基体晶内和晶界析出大量纳米 晶,强化量子限域效应和界面效应,增强了热电材料 声子散射。

3)由于样品电阻率较高,其综合电性能稍低于文献报道。从固体物理学角度分析,可以通过以下措施获得综合电性能的改进:进一步提高样品致密度,降低微米级孔隙对载流子迁移率的影响;调节微观结构,减少较大尺寸晶粒在晶界聚集析出;在 Sn 位进行导电性优良元素的掺杂取代(比如掺杂 Sb、Pb),通过引入杂化载流子,降低电阻率。

参考文献 References

- [1] Mahan G, Sales B, Sharp J. Phys Today[J], 1997, 50(3): 42
- [2] Snyder G J, Toberer E S. Nat Mater[J], 2008, 7(2): 105
- [3] Riffat S B, Ma X. Appl Therm Eng[J], 2003, 23(8): 913
- [4] Uher C, Yang J, Hu S et al. Phys Rev B[J], 1999, 59(13): 8615
- [5] Aliev F G, Brandt N B, Moshchalkov V V. Z Phys B-Condensed Matter[J], 1989, 75(2): 167
- [6] Xie W J, Weidenkaff A, Tang X F. J Nanomater[J], 2012, 2(4): 379
- [7] Kim S W, Kimura Y, Mishima Y. Intermetallics[J], 2007, 15(3): 349
- [8] Makongo J P A, Misra D K, Zhou X et al. J Am Chem Soc[J], 2011, 133(46): 18 843
- [9] Yu C, Zhu T J, Shi R Z et al. Acta Mater[J], 2009, 57(9): 2757
- [10] Xie H, Wang H, Pei Y et al. Adv Funct Mater[J], 2013, 23(41): 5123
- [11] Matsubara M, Azuma H, Asahi R. J Electron Mater[J], 2011, 40(5): 1176
- [12] Balke B, Barth J, Schwall M *et al. J Electron Mater*[J], 2011, 40(5): 702
- [13] Baghurst D R, Chippindale A M, Mingos D M P. Nature[J], 1988, 332(6162): 311
- [14] Birkel C S, Zeier W G, Douglas J E et al. Chem Mater[J], 2012, 24(13): 2558
- [15] Birkel C S, Douglas J E, Lettiere B R et al. Phys Chem Chem Phys[J], 2013, 15(18): 6990
- [16] Hmood A, Kadhim A, Hassan H A. J Alloy Compd[J], 2012, 520: 1
- [17] Cheng J, Agrawal D, Zhang Y *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 491(1): 17
- [18] Savary E, Gascoin F, Marinel S. Dalton T[J], 2010, 39(45): 11 074
- [19] Biswas K, Muir S, Subramanian M A. Mater Res Bull[J], 2011, 46(12): 2288
- [20] Yang F, Rong Z, Cai X et al. Ceram Int[J], 2015, 41(5): 6817
- [21] Kim-Hak O, Soulier M, Szkutnik P D et al. Powder Technol[J], 2012, 226: 231
- [22] Delaizir G, Bernard-Granger G, Monnier J et al. Mater Res Bull[J], 2012, 47(8): 1954
- [23] Toberer E S, Zevalkink A, Snyder G J. J Mater Chem[J], 2011, 21(40): 15 843
- [24] Jung D, Kurosaki K, Kim C et al. J Alloy Compd[J], 2010, 489(2): 328
- [25] Han H X , Cui Y, Bin H et al. J Electron Mater[J], 2012, 41(6): 1826
- [26] Kimura Y, Ueno H, Mishima Y. J Electron Mater[J], 2009, 38(7): 934

Rapid Microwave Synthesis and Sintering of ZrNiSn Half-Heusler Thermoelectric Alloy

Lei Ying^{1, 2}, Li Yu¹, Xu Lin¹, Cheng Cheng¹, Wang Meng¹, Wan Rundong³

(1. Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

(2. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan

430074, China)

(3. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China)

Abstract: The rapid microwave synthesis and sintering of ZrNiSn bulk was studied. The phase composition and microstructure of samples were characterized by X-ray diffractometer (XRD) and transmission electron microscope (TEM), respectively. The thermoelectric properties *i.e.* Seebeck coefficient (*S*), electrical resistivity (ρ), and thermal conductivity (κ) were measured through Seebeck coefficient/resistance analysis system (S/RAs) and laser flash thermal analyzer (LFT). The results show that a relatively high purity single phase of ZrNiSn alloy is synthesized within 4~5 min in microwave field, and a small amount of impurity Sn is almost eliminated by 30 min microwave sintering via secondary reaction. The variation trends of *S*, ρ and power factor with temperature were analyzed. The electrical resistivity is relatively high, 13.7~16.9 μ Ω·m. The highest power factor is 1683 μ W·m⁻¹ K⁻², lower than the previously reported, which should be attributed to the high electrical resistivity. The thermal conductivity is decreased with temperature, and its maximum value is 4.288 W m⁻¹ K⁻¹. The lattice thermal conductivity is merely 2.86~3.96 W m⁻¹ K⁻¹. The microstructure analysis shows that the growth of ZrNiSn grain is inhibited during microwave sintering. A large number of nanometer grains are precipitated in the interior of ZrNiSn grain and on the boundary. The calculated thermoelectric figure of merit (*ZT*) is rapidly increased with temperature, and a maximum *ZT* of 0.25 is achieved at 573~673 K.

Key words: microwave heating; ZrNiSn half-heusler alloy; solid-state synthesis; sintering; thermoelectric property

Corresponding author: Lei Ying, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, P. R. China, Tel: 0086-555-2311571, E-mail: leiyingahut@163.com