



II Международная научно-практическая конференция
«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Сольвотермально-микроволновый синтез
термоэлектрических соединений на основе
 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, легированных самарием

Япрынцеv Максим Николаевич
yaprintsev@bsu.edu.ru

16-18 сентября 2020 г
Воронеж, Россия



1. Развитие современной техники и технологий постоянно требует разработки новых эффективных источников электрической энергии.
2. Требования к источникам электрической энергии: высокая эффективность и экологичность.
3. Термоэлектрическая генерация (эффект Зеебека) - прямое преобразование тепловой энергии (как правило, в виде отработанного или «сбросового» тепла) в электрическую энергию.
4. Проблема - низкий коэффициент преобразования тепловой энергии в электрическую, ограниченный свойствами термоэлектрического материала.

Для Bi_2Te_3 термоэлектрическая добротность $ZT \approx 1$ в течение многих десятилетий (т.е. КПД не превышает 5-6%).

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \cdot k}$$

S – коэффициент Зеебека, ρ – удельное электрическое сопротивление, $k = k_{lat} + k_{carr}$ – полная теплопроводность (вклад фононов и носителей заряда).

Эффективный термоэлектрик должен одновременно обладать высоким значением коэффициента Зеебека и низкими значениями теплопроводности и электрического сопротивления!

Проблема - поиск и разработка новых научных и технологических подходов к повышению термоэлектрической эффективности материалов.

Основные пути повышения термоэлектрической эффективности: оптимизация состава и свойств традиционных термоэлектрических материалов, поиск принципиально новых высокоэффективных термоэлектриков, разработка различных термоэлектрических наноструктур.

Научный подход, определяющий методологию исследования:

Традиционный термоэлектрик $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ + легирование (Sm) + наноструктурирование

Влияние легирования:

- Изменение электрического сопротивления;
- Увеличение коэффициента Зеебека;
- Уменьшение решеточной теплопроводности;
- Уменьшение подвижности носителей заряда.

Влияние размерного эффекта:

- уменьшение k_{lat} из-за дополнительного рассеяния фононов на многочисленных поверхностях раздела наноматериала.

Получение термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 легированных лантаноидами (Ln) классическими методами (Чохральского, Бриджмена, зонной плавки и т.д.) затруднительно ввиду низкой растворимости Ln в теллуриде висмута, а также данные методы не позволяют получать наноструктурные материалы.

Решение данной проблемы возможно комбинированием сольвотермально-микроволнового синтеза и искрового плазменного спекания.

Методика эксперимента

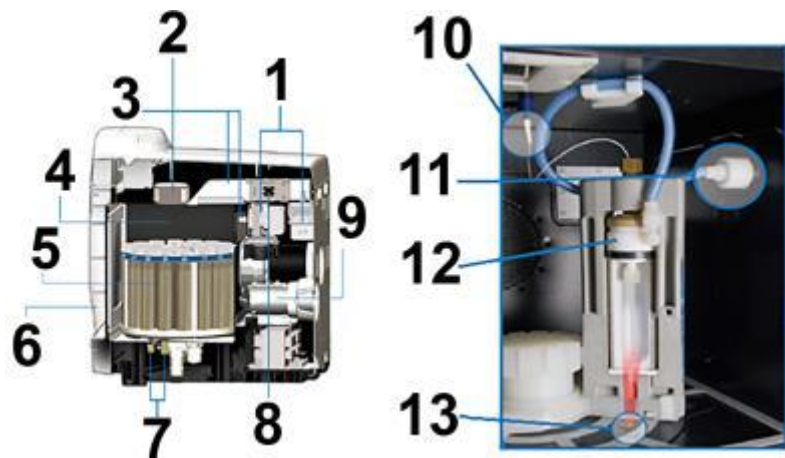


Рис. 1. Схема лабораторной микроволновой системы MARS 6 и реакционный сосуд в разрез 1) магнетроны общей мощностью 1800 Вт; 2) изолирующий трансформатор; 3) волноводы; 4) камера; 5) реакционные сосуды; 6) дверь с системой блокировки; 7) внешние ИК-датчики для подсчета количества реакционных сосудов и контроля температуры; 8) устройство поглощения отраженного микроволнового излучения; 9) система вентиляции; 10) внутренний датчик температуры; 11) датчик давления; 12) крышка сосуда, обеспечивающая контроль и возможность экстренного сброса давления; 13) внешний ИК-датчик температуры.

Для получения соединений $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (где $x=0; 0,005; 0,01; 0,02$ и $0,05$) был применен сольвотермально-микроволновый синтез. Для синтеза исходного порошка использовали аналитически чистые химические вещества ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TeO_2 , $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , поли(1-этиленпирролидин-2-он), этан-1,2-диол. На первом этапе синтеза $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TeO_2 и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в стехиометрическом соотношении, растворялись в этан-1,2-диоле с добавлением NaOH при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. Затем к реакционной смеси добавляли поли(1-этиленпирролидин-2-он) ($M_r = 12\ 000$). После этого автоклав герметично закрывали и выдерживали при 200°C в течение 5 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры естественным путем. Полученный темно-серый осадок отделяли центрифугированием, промывали несколько раз деионизованной водой и этиловым спиртом, затем сушили при 80°C в течение 8 ч.

Искровое плазменное спекание проводили в графитовой пресс-форме, внутренним диаметров 20 мм при давлении 40 МПа в течение 5 минут в вакууме (0,04 Па) и при температуре 680 К.

Плотность полученных образцов определяли методом Архимеда. Все полученные образцы имеют примерно равную плотность – 7,5 г/см³ (≈ 97 % от теоретического значения).

Пример получаемых образцов представлен ниже .



ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ (ИПС)

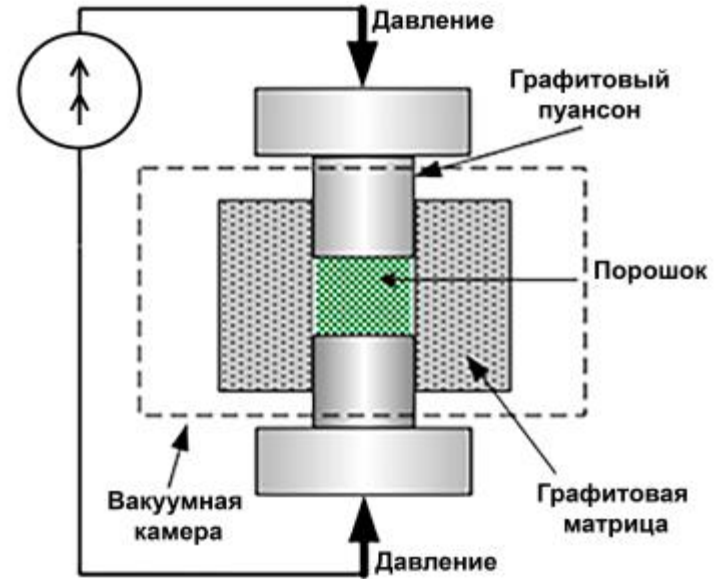


Рис. 2– Упрощенная схема установки для ИПС

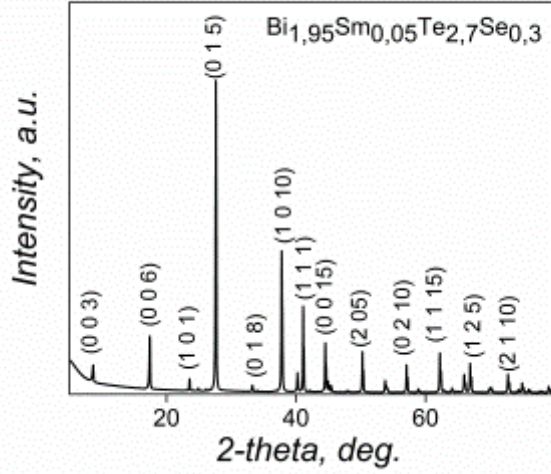


Рис. 4 – Дифрактограмма синтезированного порошка

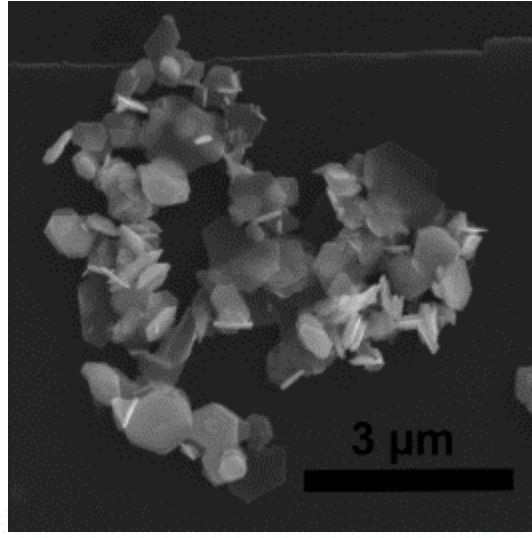


Рис. 3— Типичное СЭМ-изображение частиц синтезированного порошка $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

На рис. 3 показаны хорошо сформированные кристаллы в форме гексагональных пластинок средним диаметром 470 нм и толщиной 55 нм. Симметрия таких пластинок соответствует гексагональной структуре Bi_2Te_3 .

Данные СЭМ были использованы для определения среднего размера частиц в синтезируемых порошках. Установлено что, синтезированный порошок исследуемых материалов являлся наноразмерным (диаметра , толщина).

В качестве примера на рис. 4 показана дифрактограмма синтезированного порошка состава $\text{Bi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

Из анализа дифрактограммы видно, что синтезированный порошок является однофазным, фаза с гексагональной структурой (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$), характерная и для теллурида висмута.

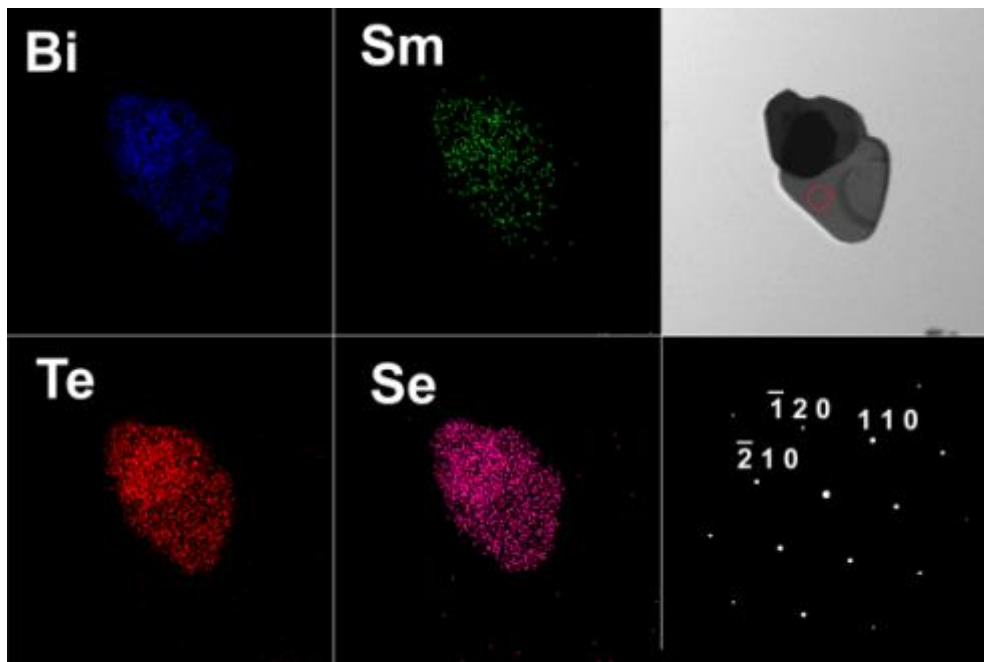


Рис. 5 – ПЭМ изображение, карты распределения элементов и электронограмма порошка состава $\text{Bi}_{1,95}\text{Sm}_{0,05}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$.

В качестве примера на рис. 5 показаны ПЭМ изображение, карты распределения элементов и электронограмма порошка состава $\text{Bi}_{1,95}\text{Sm}_{0,05}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. На электронограмме все рефлексы соответствуют гексагональной кристаллической решетке, из чего можно сделать вывод, что частицы являются монокристаллическими со структурой соответствующей теллуриду висмута (электронограмма получена с окружности выделенной красным цветом). Анализ карт распределения показывает, что все элементы распределены равномерно, локальных участков, обогащенных отдельными элементами, выявлено не было. При сопоставлении результатов исследования методами РФА и ЭДМА можно сделать вывод, что уже на стадии синтеза порошка получены однофазные наноразмерные материалы легированные самарием.

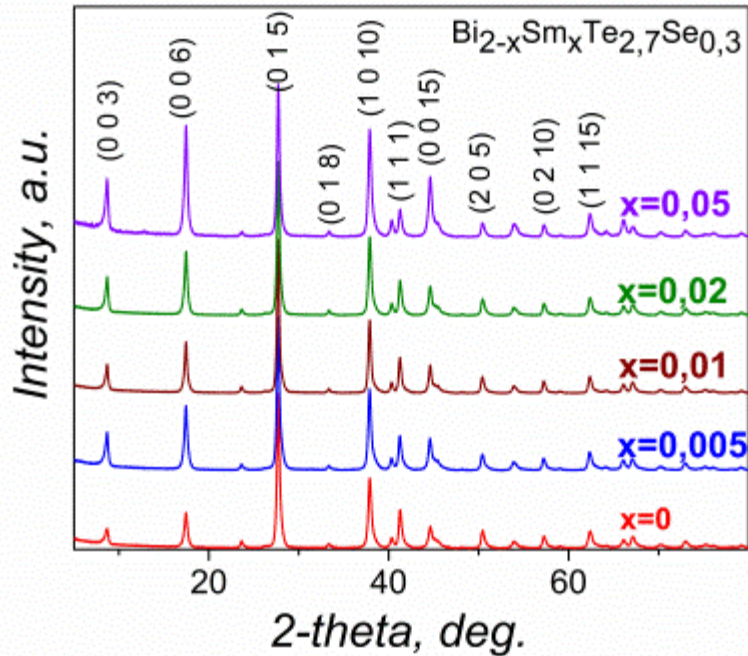


Рис. 6 – Рентгеновские дифрактограммы объемных образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (где $x=0; 0,005; 0,01; 0,02$ и $0,05$) полученного методом искрового плазменного спекания при температуре 680 К снятая с плоскости, ориентированной перпендикулярно направлению прессования

Согласно рентгенограммам, снятым при комнатной температуре, объемные образцы $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (где $x=0; 0,005; 0,01; 0,02$ и $0,05$), компактированные методом ИПС имеют кристаллическую структуру, соответствующую пространственной группе симметрии $R\bar{3}m$, как и исходный порошок. Симметрия кристалла не меняется в процессе спекания. Параметры решетки в зависимости от степени легирования не изменяются. Развитие текстурирования подтверждено методами РФА и СЭМ. В текстурированных образцах кристаллографические оси с предпочтительно направлены параллельно направлению прессования, тогда как плоскости а b зерен преимущественно ориентированы перпендикулярно направлению прессования.

Можно заметить, что увеличение концентрации самария приводит к увеличению степени текстурирования. Изменение зеренной структуры и степени текстурирования в зависимости от концентрации самария может быть оценено как функция полярности химической связи (разности электроотрицательности). Введение в кристаллическую решетку теллурида висмута легирующих примесей с электроотрицательностью отличной от Bi и Te приводит к небольшому изменению полярности связей. Однако данного изменения достаточно для подавления процессов рекристаллизации. Такой эффект приводит к затруднению быстрого роста среднего размера зерна, и как следствие сохранение анизотропии характерной для исходных частиц порошкообразного материала.

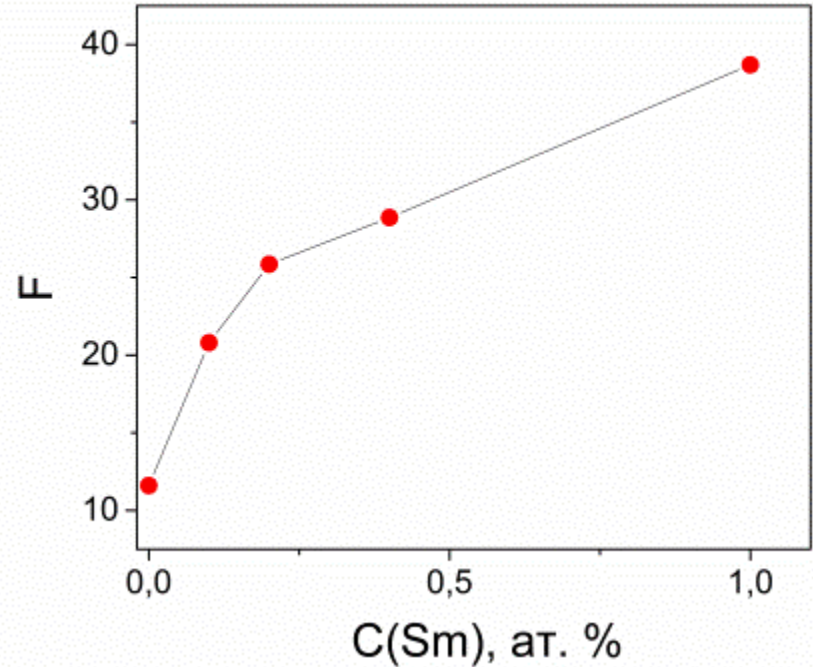


Рис.7 – Зависимость степени текстурирования от концентрации самария

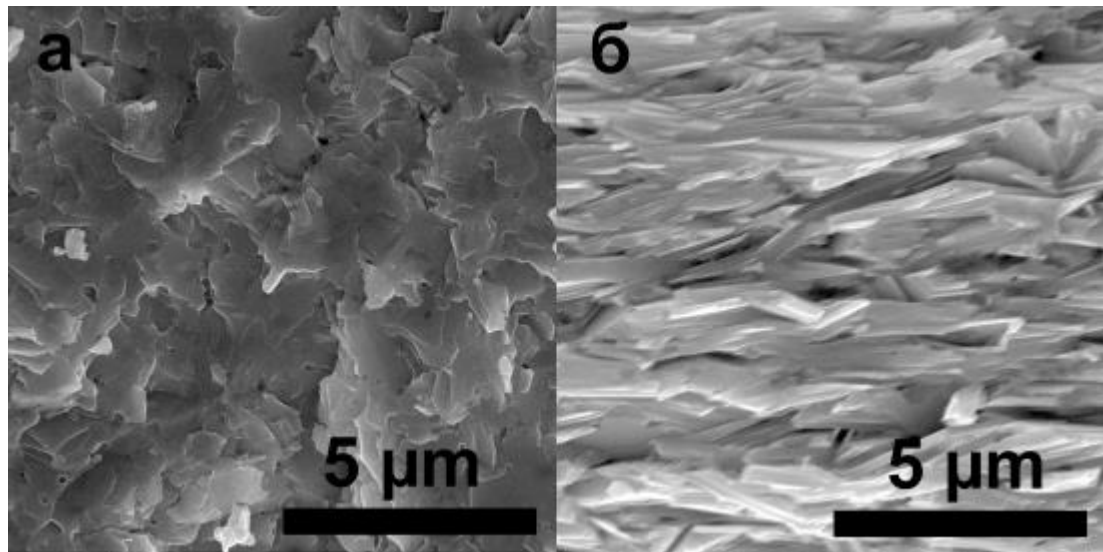


Рис. 7 – СЭМ изображения
 объемного образца
 $\text{Bi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ полученного
 методом искрового плазменного
 спекания при температуре 680 К,
 снятые с (а) плоскости,
 ориентированной
 перпендикулярно направлению
 прессования и (б) с плоскости,
 ориентированной параллельно
 направлению прессования.

Типичные СЭМ-изображения зеренной структуры образцов допированных самарием, снятые с поверхностей скола, ориентированных перпендикулярно (рис. 8 (а)) и параллельно (рис. 8 (б)) к направлению оси прессования представлены на рисунке 6. Поверхность скола перпендикулярная направлению прессования, имеет неупорядоченную зеренную структура с зернами средним размером 650 нм имеющими в основном неправильную форму. Однако поверхность скола параллельная направлению оси прессования образуют упорядоченную пластинчатую структуру, с толщиной пластин 110 нм, где пластинчатые зерна лежат в плоскости, перпендикулярной направлению прессования. Данные результаты хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа (рисунок 6).



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Выводы

- Методом сольвотермально-микроволнового синтеза были получены наноразмерные порошкообразные материалы состава соединений $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (где $x=0; 0,005; 0,01; 0,02$ и $0,05$);
- Получены наночастицы в виде пластин гексагональной формы средним диаметром 470 нм и толщиной 55 нм;
- Синтезированный порошок является однофазным, фаза с гексагональной структурой (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$), характерная и для теллурида висмута.;
- Уже на стадии синтеза полученные материалы являются однофазными и легированными самарием с заданной концентрацией;
- Методом ИПС были получены объемные образцы $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (где $x=0; 0,005; 0,01; 0,02$ и $0,05$) с кристаллической структурой соответствующей пространственной группе симметрии $R\bar{3}m$, как и исходный порошок;
- В полученных объемных образцах развивается кристаллографическая текстура. Степень текстурирования возрастает с увеличением степени текстурирования;
- Поверхность скола перпендикулярная направлению прессования, имеет неупорядоченную зеренную структура с зернами средним диаметром 650 нм имеющими в основном неправильную форму. Поверхность скола параллельная направлению оси прессования образуют упорядоченную пластинчатую структуру, с толщиной пластин 110 нм, где пластинчатые зерна лежат в плоскости, перпендикулярной направлению прессования.



Спасибо за внимание

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № **20-03-00672 А**
«Оптимизация термоэлектрических свойств и повышение термоэлектрической добротности соединений на основе теллурида висмута с электронным типом проводимости с помощью метода легирования лантаноидами»