

Е.В. Чернышова, А.П. Новицкий, И.А. Сергиенко,
Е.В. Аргунов, А.И. Воронин, В.В. Ховайло
НИТУ МИСиС (г. Москва, Россия)

СВЕРХБЫСТРОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СКУТТЕРУДИТОВ P-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

Скуттерудиты являются одними из наиболее эффективных термоэлектрических (ТЭ) материалов в диапазоне температур от 500 до 800 К. В сочетании с разработанными схемами соединения и методами сборки сегментированные модули, состоящие из сплавов на основе Bi_2Te_3 и наполненного скуттерудита на основе CoSb_3 , были успешно собраны с рекордно высокой на данный момент эффективностью до 12% [1]. Однако, несмотря на высокую термоэлектрическую эффективность материала, выражающуюся формулой:

$$zT = \frac{S^2 T}{(\kappa_L + \kappa_e) \rho} ,$$

где S – коэффициент термоЭДС, ρ – удельное электросопротивление, κ_L и κ_e – коэффициент решеточной и электронной теплопроводности ТЭМ, T – абсолютная температура, все еще существует проблема синтеза этих соединений. Традиционный метод синтеза скуттерудитов включает в себя длительные высокотемпературные отжиги в кварцевых ампулах с последующим размолом слитков в порошок [2]. Полученные порошки спекаются методом горячего прессования или искрового плазменного спекания. Весь цикл обычно занимает более 2 недель и имеет ряд недостатков, таких как небольшой выход продукта и сложность фазового контроля во время синтеза. В связи с этим становится перспективным получение скуттерудитов методами порошковой металлургии, а именно механохимическим синтезом, что в десятки раз сократит время получения фазы. На производствах, занимающихся синтезом среднетемпературных термоэлектрических материалов, имеются установки для горячего прессования или искрового плазменного спекания, то есть существует возможность оптимизации цикла получения объемного материала, если сократить время получения порошка. Кроме того, механохимическая технология направлена на достижение баланса между образованием дефектов посредством шаровой мельницы и корректировкой размера твердого зерна до наномасштаба. Происходит сильная пластическая деформация, вызывающая напряжения и деформации. Это создает искажения кристаллической решетки и вводит много дефектов внутри частиц, тем самым

увеличивая их поверхностную энергию и энергию решетки. Полученные материалы часто находятся в метастабильном состоянии, что обуславливает многие интересные свойства. А микроструктура спеченных образцов представляет особый интерес для достижения снижения теплопроводности и создания дефектов для дырочной проводимости

В стехиометрических соотношениях в перчаточном боксе были навешаны порошки La, Fe, Co, Sb для получения фазы $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$. Помол производился 15, 30, 60, 90 минут, при одинаковой скорости в атмосфере аргона в планетарной мельнице и одинаковом отношении массы шаров к массе порошка. Материал шаров и барабанов – закаленная сталь. После помола был сделан РФА. В случае 15 минут помола еще наблюдается смесь элементов, загруженных в барабаны. Образец после 30 минут помола приняли как однофазный, после 60 и 90 минут происходит образование вторичной фазы FeSb_2 , что может быть связано с избытком железа во время синтеза, которое появляется вследствие истирания стальных шаров о стенки барабана. Причем количество вторичной фазы увеличивается с временем помола (рис. 1 (а)).

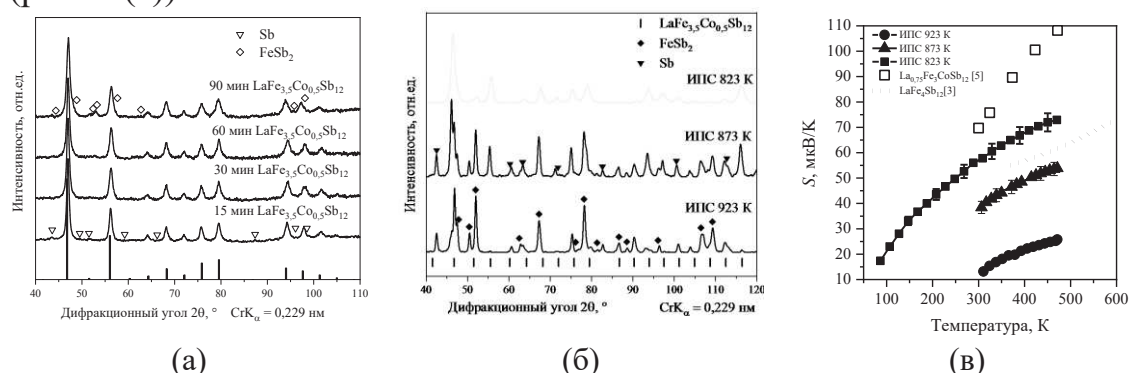
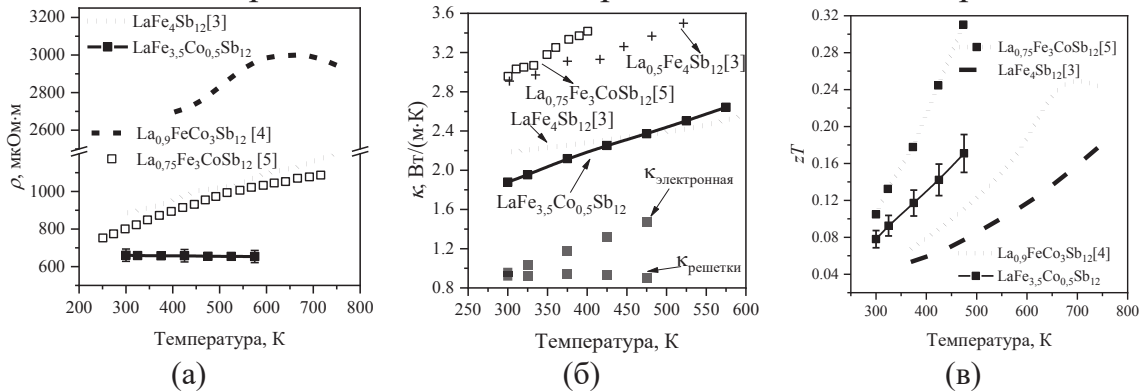


Рисунок 1 – Дифрактограммы: (а) $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ после механохимического синтеза в течение разного времени и (б) после спекания методом ИПС при разных температурах. (в) температурная зависимость коэффициента Зеебека образцов, спеченных при разной температуре: чем меньше содержание фазы $(\text{Co,Fe})\text{Sb}_2$, тем ближе экспериментальные значения к литературным данным

Порошок, полученный за 30 минут, спекался методом ИПС (атмосфера Ar, нагрев 50 К/мин, давление 50 МПа, температура 923 К, выдержка 10 минут), плотность изделия – $7,45 \text{ г/см}^3$, что составляет 94 % от теоретической.

На рисунке представлены результаты качественного рентгеновского анализа (Рис.1 (б)). После спекания выделились вторичные фазы, что может быть связано с локальными перегревами во время спекания. С целью отработки режима спекания порошок после 30 минут помола был спечен при температурах 873 и 823 К. Было обнаружено,

что с понижением температуры спекания, количество вторичных фаз уменьшается. Но спекание при 800 К уже не позволяет получить образец с требуемой плотностью. На рис. 2 представлены температурные зависимости измеренных свойств для образца после спекания при 823 К



**Рисунок 2 – Термоэлектрические свойства скуттерудита:
Удельное электросопротивление (а), теплопроводность (б),
термоэлектрическая эффективность (в)**

Электросопротивление и теплопроводность снижены по сравнению с литературными данными [3-5], однако термоэлектрическая эффективность в измеренном интервале уступает некоторым значениям образцов, полученных за более длительное время, из-за относительно низкого коэффициента Зеебека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Q. et al. Realizing a thermoelectric conversion efficiency of 12% in bismuth telluride/skutterudite segmented modules through full-parameter optimization and energy-loss minimized integration // *Energy & Environmental Science*. – 2017. – V. 10. – №. 4. – P. 956-963.
2. Rogl G., Rogl P. Skutterudites, a most promising group of thermoelectric materials // *Current opinion in green and sustainable chemistry*. – 2017. – V. 4. – P. 50-57.
3. Yang L., Wu J. S., Zhang L. T. Synthesis of filled skutterudite compound $\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ by spark plasma sintering and effect of porosity on thermoelectric properties // *Journal of alloys and compounds*. – 2004. – V. 364. – №. 1-2. – P. 83-88.
4. Bao S. et al. Preparation and thermoelectric properties of La filled skutterudites by mechanical alloying and hot pressing // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – №. 16. – P. 2029–2032.
5. Bao S. et al. Preparation and thermoelectric properties of $\text{La}_x\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ skutterudites by mechanical alloying and hot pressing // *Journal of alloys and compounds*. – 2006. – V. 421. – №. 1-2. – P. 105–108.