

上海硅酸盐所等合成具有马赛克晶体微观结构的高性能热电材料

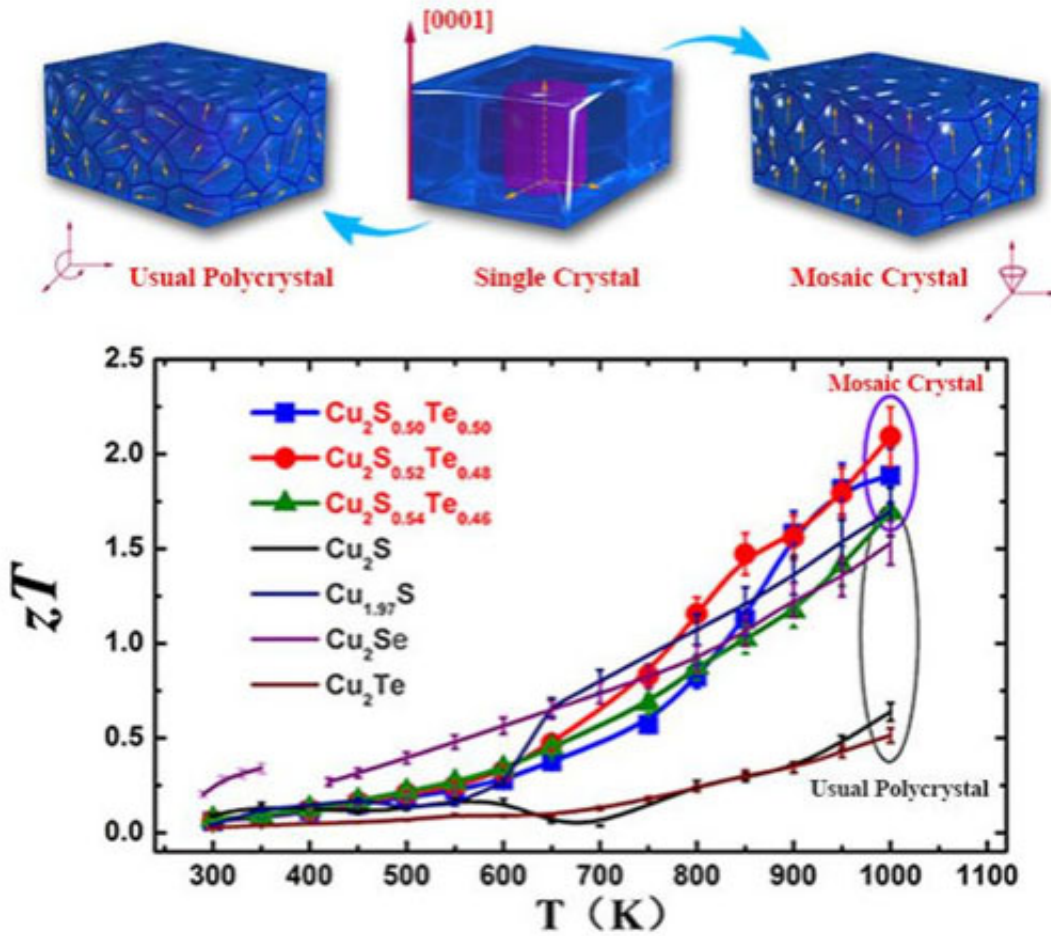


图1. 具有马赛克晶体微观结构特征的材料与正常多晶材料的热电优值

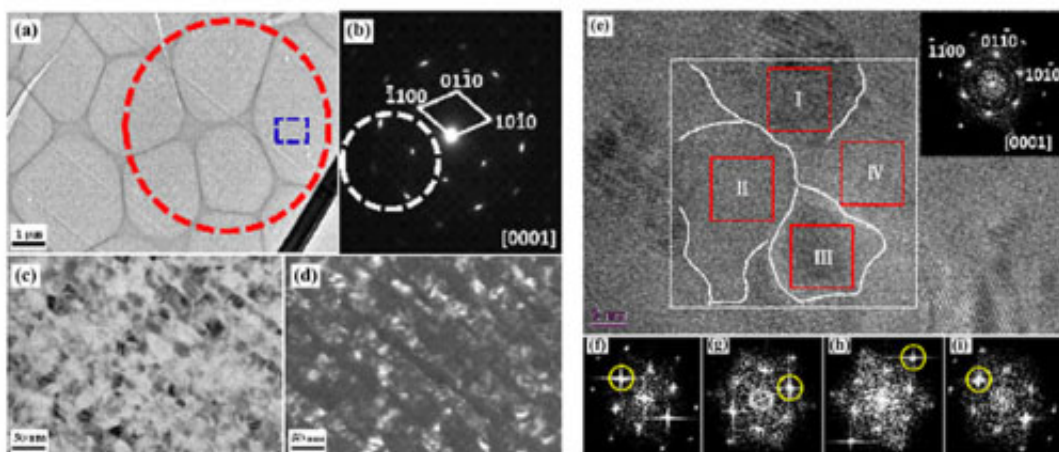


图2. 马赛克晶体热电材料的微观结构

随着环境和能源问题的日益凸显，新型清洁能源技术的开发利用备受各国瞩目。除太阳能和风能等绿色能源外，自然界和人类活动中还存在着能量巨大的耗散余废热未被有效回收利用。基于热电转换材料的新型清洁能源技术可将这些低品质的热能回收转换成有用的电能，具有零排放、安全可靠和使用温度范围广等显著优点。

热电能量转换技术的规模化商用首先受制于材料的性能, 由材料的电-热输运决定。性能优越的热电材料需要同时满足优异的电输运和极低的热传导这一本征相互矛盾的要求。在单晶材料中, 晶格的高度完整对载流子和声子的散射均很低, 导致极高的电导率和热导率。当材料从单晶转变为多晶, 存在数量众多、尺寸和晶粒取向随机分布的多晶材料时, 电-热输运受到晶界和随机取向的散射, 其电导率和热导率均大幅度降低。

而当多晶材料的晶粒减小到纳米级别, 数量级增加的界面对载流子和声子均产生强烈的散射导致材料很低的电导率和热导率。在同一材料中实现对电和热的协同或独立调控是影响热电性能的关键和难点, 这也直接决定了热电技术的能量转换效率。针对不同的材料体系, 热电性能的优化依赖于材料微观结构的调节与控制, 获得电热输运的协同调控, 最大程度实现高的电输运与低的热传导。

最近, 中国科学院上海硅酸盐研究所研究员史迅、许钊钊、陈立东与美国密歇根大学教授Uher、美国西北大学教授Snyder合作成功合成了一种既不同于寻常晶粒取向随机的多晶材料、也不同于无晶界的单晶材料、具有高度取向性的马赛克晶体热电材料, 从而实现了类似玻璃材料的极低热导率和晶体材料的优异电输运性能, 其热电优值 zT 在1000 K时达2.1 (见图1), 远高于普通多晶材料体系。马赛克晶体是一种非常特殊的材料状态, 宏观上看起来是一个高度完美的单晶, 但实际上却是由很多具有微小角度偏转的纳米尺度完美小晶体组成。不同于普通多晶或纳米晶材料中晶格取向的随机分布, 马赛克晶粒的偏转角度如此之小, 以至于看起来几乎是单晶, 这也造成了材料中存在数量众多的小角晶界。在对电-热输运影响方面, 近似单晶的晶粒高度取向可导致材料优异的电学输运, 而马赛克晶粒的小角偏移则可强烈影响热传导。因此, 具有马赛克晶体微观结构的材料具有极其优异的热电性能。

传统马赛克晶体的制备一般采用闪冷法, 即将材料加热至高温, 采用超快冷却迫使结构中的缺陷无法扩散至材料表面从而堆积形成马赛克晶界。形成马赛克晶体的条件是足够快的冷却速度, 这也导致了目前马赛克晶体的研究一般局限在金属、金刚石或一些氧化物等高热导率的材料。然而, 热电材料的热导率一般很小, 无法获得足够快的冷却速度, 因而具有马赛克晶体微观结构的热电材料的研究一直是个空白。

上海硅酸盐所研究发现, 采用传统的固相反应法, 在 $\text{Cu}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$ 固溶体中, 利用S和Te两种阴离子原子质量和原子半径的巨大失配, 可以在块体热电材料中实现马赛克晶体微观结构。基于前期在 Cu_2X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (Adv. Mater. 2014, 26, 3974; Adv. Mater. 2013, 25, 6607; Nat. Mater. 2012, 11, 422) 的研究基础, 研究人员得到了非常反常的完全固溶体化合物 $\text{Cu}_2(\text{S}, \text{Te})$ 。不同于 Cu_2S 和 Cu_2Te 室温下异常复杂的晶体结构, $\text{Cu}_2(\text{S}, \text{Te})$ 固溶化合物室温为单相材料, 具有高对称性的六方晶体结构 ($P6_3/mmc$), 与基体 Cu_2S 中温结构相同 ($b\text{-Cu}_2\text{S}$)。

SEM结合EBSD观察揭示该固溶样品为晶粒尺寸分布范围宽 (90 nm~6 μm), 且晶粒取向任意的多晶材料, 微米 (SEM) 及纳米 (TEM) 尺度的元素面扫描分析显示其各组成元素分布均一, 无第二相存在。固溶样品的超薄切片及粉末的TEM观察均揭示该固溶化合物单个晶粒内部的微观结构呈现特殊的马赛克晶体特征: 单个晶粒内部是由大小为10-20 nm尺寸的亚晶粒组成 (见图2 (c) (d)), 这些亚晶取向近乎一致, 表现为具有相同的衍射花样 (见图2 (e) (f)), 而亚晶粒间存在极其微小角度的偏转, 表现为相同的衍射花样中不同衍射斑点的亮度存在差异 (见图2 (g) (h) (i))。

经历973 K高温后, 马赛克晶体结构的特征依然保留。通过成分调控实现高温电和热输运参数最优化组合, 300 K-1000 K电导率在 10^4 m^{-1} 量级, 塞贝克系数在60 $\mu\text{V K}^{-1}$ 至260 $\mu\text{V K}^{-1}$ 区间; 总热导率在整个测量温区低至0.8 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 以下, 比其他材料体系表现出明显的竞争力。另外, 对高温电输运基于电声散射和单抛物带近似的拟合分析显示, 该固溶样品的塞贝克系数相对基体材料具有明显的提升, 可能与其特殊的马赛克晶体结构中存在大量纳米尺度的界面导致的量子效应或者能量过滤效应有关。

对该固溶样品低温热输运的测量中亦发现了十分有趣的现象, 此材料虽为多晶材料, 但其低温热传导的行为却呈现出非晶玻璃的热传输特性, 即其晶格热导率随温度的变化关系曲线中在10-50K附近的低温区并未见到晶体材料中的特征峰出现, 且其晶格热导率值极低, 2 K-300 K的低温区间, 晶格热导率均低于0.5 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, 甚至比非晶玻璃的热导率还要低, 可能来自微观结构中数目众多的纳米界面对热传输声子平均自由程的限域作用, 类似于非晶玻璃中晶格无序的效果。

不同于以往应用于热电材料中的电或热单独优化机制, 在 Cu_2S 和 Cu_2Te 形成的固溶样品 $\text{Cu}_2(\text{S}, \text{Te})$ 中实现了电传输和热传导的同时优化, 即通过微观结构的设计打破了电和热输运参数间的耦合关系, 若再结合现有的其它优化方法, 如能带工程等, 将有望进一步提升其热电性能。具有马赛克晶体特征的微观结构是一种全新的热电性能调控方法, 为热电材料的优化和应用提供了新的方向和解决方法。

相关研究发表于《先进材料》杂志（Advanced Materials, adma. 201501030R1）。

研究工作得到了国家基础研究“973”项目、国家自然科学基金等资助和支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/77481.html>