

# MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>复合热电材料的制备及特性研究

刘源, 刘俊\*, 刘畅, 胡馨月, 柳婕, 李梦轲\*

辽宁师范大学, 物理与电子技术学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2023年2月13日; 录用日期: 2023年3月5日; 发布日期: 2023年3月14日

## 摘要

本文采用热压烧结法, 通过在N型Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>热电材料中掺杂少量的多壁碳纳米管(MWCNTs), 制备出了不同掺杂比例的MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>复合热电材料。利用X射线衍射仪、扫描电镜及热电特性分析装置等设备, 对制备样品的微结构、形貌及热电特性等进行了分析。结果发现, 少量MWCNTs的掺杂并未改变MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>复合热电材料的晶格结构, 同时, 少量掺杂还可在复合热电材料微结构中产生适量的晶界和生长缺陷。并且, 均匀分散的MWCNTs还形成了三维导电通道, 可显著增强晶格对声子和低能电子的散射, 提升了材料的电导率, 降低了其热导率。但对比研究也发现, 过多MWCNTs的掺杂反而不利于MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>复合热电材料热电特性的提升。测试表明, 在温度为 $T = 316 K$ 时, 掺杂MWCNTs质量比为 $x = 0.003$ 的复合材料样品具有最大的 $ZT$ 值, 约为1.39, 这比未掺杂的Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>样品的最大 $ZT$ 值0.93提高了近50%。论文研究结果对进一步提升Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>类热电材料的热电优值, 拓展其商业化应用范围提供了新的思路。

## 关键词

Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>, MWCNTs, 复合材料, 热电特性

# Preparation and Properties of MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub> Composite Thermoelectric Material

Yuan Liu, Jun Liu\*, Chang Liu, Xinyue Hu, Jie Liu, Mengke Li\*

School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Received: Feb. 13<sup>th</sup>, 2023; accepted: Mar. 5<sup>th</sup>, 2023; published: Mar. 14<sup>th</sup>, 2023

\*通讯作者。

文章引用: 刘源, 刘俊, 刘畅, 胡馨月, 柳婕, 李梦轲. MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub> 复合热电材料的制备及特性研究[J]. 材料科学, 2023, 13(3): 94-102. DOI: 10.12677/ms.2023.133012

## Abstract

In this paper, the  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  composite thermoelectric materials were prepared by doping a small amount of MWCNTs in the N-type  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  thermoelectric materials with different MWCNTs mass ratio by hot-pressing sintering method in the special mould. The crystal microstructure, surface morphology and thermoelectric parameters of the fabricated samples were analyzed by XRD, SEM, and thermoelectric performance testing equipment, etc. It was found that the lattice structure of the synthesized  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  composite samples was not changed by doping a small amount of MWNCTs. However, doping with a small amount of homogeneous dispersion MWNCTs can produce a moderate amount of grain boundaries, growth defects and three-dimensional conductive channels of MWNCTs in the microstructure of composite, which can increase the scattering effect of phonons and low energy electrons in the lattice, effectively enhance the conductivity, and reduce thermal conductivity of the composite samples. But it was also found that excessive MWNCTs doping is not conducive to the improvement of thermoelectric properties of  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  composite samples. As  $x = 0.003$ , the prepared  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  composite thermoelectric samples exhibited the maximum dimensionless figure of merit ( $ZT$ ) of 1.39, which is nearly 50% higher than that of the undoped  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  sample with the maximum  $ZT$  value of 0.93 at  $T = 316 \text{ K}$ . The results in this paper can provide a new researching method to improve the  $ZT$  value of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials and expand their commercial application range.

## Keywords

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ , MWCNTs, Composite Materials, Thermoelectric Performance

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

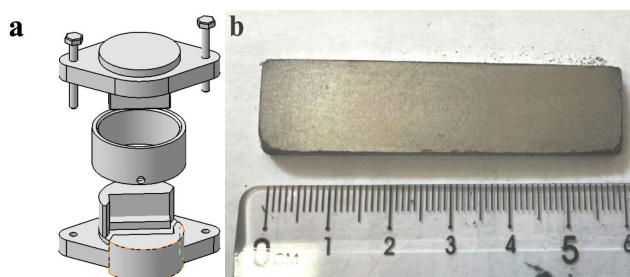
近年来, 世界各国研究者越来越重视对新型热电材料、热电发电机和热电冷却泵技术的研究。热电材料不需要任何运动部件就可将周围环境中的热能直接转化为电能, 还可方便的对需要散热的电子设备和器件进行交换冷却[1] [2] [3] [4]。一般情况下, 热电材料的能量转换特性由其热电优值  $ZT$  决定。 $ZT$  值与 Seebeck 系数  $\alpha$  的平方、电导率  $\sigma$ 、热源工作温度  $T$  成正比, 与材料的热导率  $\kappa$  成反比。因此, 要提高热电材料的  $ZT$  值, 在材料理化性质一定的情况下, 只能尽可能的提升材料的电导率  $\sigma$ , 降低材料的热导率  $\kappa$ 。经过多年研究总结, 目前, 各类热电材料基本都被研究者进行了筛选与开发, 并从中选出了热电性能最优的种类进行了应用, 要想进一步提升现有商业化热电材料的  $ZT$  值, 只能通过当代的化学合成、复合、纳米化、掺杂改性和超晶格等新技术和方法, 进一步提升现有商业化应用的热电材料的电导率, 降低材料的热导率, 才能提升现有商业化应用的热电材料的  $ZT$  值。研究发现, 要想改善现有热电材料的热电特性, 有两种比较简单的方法。一方面, 可采用纳米化技术, 在热电材料晶格中构建大量的微纳米晶界, 增加晶格对声子的散射效应, 降低材料的热导率  $\kappa$ ; 另一种方面, 可采用掺杂改性技术, 通过在基体中添加少量的导电特性较好的微纳米颗粒或纳米线等, 在适当提升材料的电导率  $\sigma$  的同时, 通过添加微纳米颗粒或纳米线在晶格中形成的空洞、缺陷和晶界, 降低材料的热导率  $\kappa$ , 在提升电导率, 降低

热导率的双重协同作用下,就可显著提升材料的  $ZT$  值[5] [6] [7] [8]。

目前,世界上应用最多的商业化热电材料是  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料。研究显示,在 300~400 K 温区,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的最大  $ZT$  值约为 1.0。近几年来,为进一步拓展其商业化应用范围,世界各国都在探索进一步提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料  $ZT$  值的技术。有研究者发现,通过将原子半径相对较小的 Se 原子引入到  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基体材料中,可制备出热电特性更好的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Sex})_3$  合金热电材料。Se 原子的引入,可提升  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Sex})_3$  费米面附近的载流子的浓度,提高了其电导率  $\sigma$  [5]。同时, Se 原子的引入,还可在  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Sex})_3$  晶格微结构中形成大量的缺陷和晶界,强化了晶格对声子和低能电子的散射作用,降低了材料的热导率  $\kappa$ , 最终使合金热电材料的  $ZT$  值得到提升[6]。大量的对比分析发现,  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Sex})_3$  热电材料的最佳 Se 掺杂摩尔比在  $x = 0.05$  附近,由此得到的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  合金热电材料的最大热电优值  $ZT$  约为 1.0, 其热电特性仍需进一步提升改善[6] [7]。

为进一步提升  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  热电材料的  $ZT$  值,拓展其商业化应用领域。本文计划采用工艺成熟、易于推广的热压烧结工艺,通过纳米化方法,在  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  热电材料基体中掺杂少量的 MWCNTs 分散纳米颗粒,制备不同掺杂比的  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  复合热电材料。利用均匀分散在  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  基体间的 MWCNTs 在微结构中形成缺陷、晶错和界面,提高复合材料对声子和低能电子的散射,降低其热导率;同时,利用均匀分散的 MWCNTs 在复合体中形成的三维 MWCNTs 导电通道,提升复合材料的电导率和机械强度,在现有  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  最大热电优值  $ZT$  值的基础上,进一步的提升  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  复合热电材料的  $ZT$  值。

## 2. $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 复合热电材料的制备及分析



**Figure 1.** (a) Schematic of the self-made mould for tablet pressing; (b) OM images of the synthesized  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  composite thermoelectric material samples

**图 1.** (a) 自制的压片模具示意图; (b) 制备的  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  复合热电材料样品的光学照片

如图 1a 所示,利用自制的白钢模具,以自购的分析纯  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  粉末(纯度 99.99%,中诺新材料科技有限公司)和 MWCNTs (长度为 5~15  $\mu\text{m}$ ,直径 50~100 nm,纯度为 98%,深圳纳米港技术有限公司,型号: L-MWNT-1020)为原料,采用热压烧结法,制备了不同 MWCNTs 掺杂的  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  的复合热电材料。制备中,利用目前大家公认的具有最佳热电特性的 Bi.Te.Se<sub>x</sub> 类热电材料  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  为研究对象。根据  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  中的元素摩尔比,先称量 6 份质量都为 20 g 的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  粉末。其中,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  粉末质量摩尔比为 0.95 mol.%,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  粉末掺杂质量摩尔比为 0.05 mol.%。随后,用高灵敏电子天平分别称取占 20 g 总质量百分比分别为 0.001 wt.%、0.002 wt.%、0.003 wt.%、0.004 wt.% 和 0.010 wt.% 的 MWCNTs 粉末,并将称量后的不同 MWCNTs 粉末,各自分别与 6 个称好的 20 g 总质量的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  粉末混合,倒入球磨机进行研磨搅拌 1 h,使其颗粒细化并均匀混合。选择以上质量百分比进行掺杂,是我们在大量文献调研和实验的基础上多次对比得出的结论[8] [9]。因为 MWCNTs 比重较小,在

此质量百分比范围内进行 MWCNTs 掺杂, 可在不改变  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  热电材料晶格结构的基础下, 提升复合材料的电导率、降低其热导率, 改善其热电特性。同时, 也为进行样品比较, 其中的 1 个样品不进行 MWCNTs 掺杂。随后, 将混合粉末倒入模具中。用压片将粉末上界面铺平压实后, 放上压片, 再放在压片机上, 逐渐加压, 在 35~40 MPa 的压力下, 将模具上下两个金属压片压紧压实。最后, 拧紧模具上下两个压片间的固定螺栓。将带压模具放入箱式电阻炉, 在 Ar 气的保护下, 在 673 K 温度下连续热烧结 2 h。最后, 关掉电炉电源, 待温度降到室温后, 取出制备好的  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  热电材料样品。制备的 6 个样品的实验参数如表 1 所示, 样品尺寸为 60 mm × 14 mm × 2 mm, 典型样品外观照片如图 1b 所示。

**Table 1.** Preparation parameters of different  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  composite thermoelectric material samples

**表 1.** 不同  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  复合热电材料样品的制备参数

样品编号	掺杂 MWCNTs (W) 的质量百分比(wt.%)
1	0.000
2	0.001
3	0.002
4	0.003
5	0.004
6	0.010

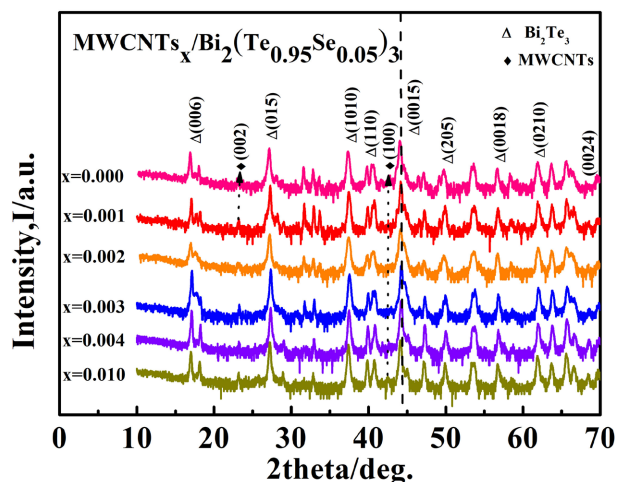
用扫描电镜(SEM, JSM 6360LV, 日本电子)分析了样品的表面形貌, 用 X 射线衍射分析仪(XRD, Empyrean, 荷兰帕纳科)测试了样品的晶体结构; 采用四探针范德堡法, 利用半导体特性测试仪(Fluke 8508A, 美国福禄克), 测试了样品的电导率; 在室温到 400 K 的范围内, 首先, 用激光脉冲法(LFA 457, Netzsch)测试了复合材料的热扩散系数  $D$ ; 随后, 用高温差示扫描量热仪(DSC404, 德国耐驰)测量了样品的比热  $C_p$ ; 最后, 用阿基米德法测得样品的密度  $\rho$ , 再由公式  $\kappa = D \cdot C_p \cdot \rho$  计算, 就可得到样品的热导率  $\kappa$ ; 将不同的  $N$  型热电样品与标准的  $P$  型热电材料  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$  组合构成  $PN$  型热电对偶, 利用自制的热电特性测试装置, 参照以前发表论文的测试方法[5], 对不同样品的开路电压、Seebeck 系数等热电特性参数进行测试计算, 最后, 就可给出样品的功率因子  $p$  及热电优值  $ZT$ 。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 复合热电样品的 XRD 分析

图 2 为不同 MWCNTs 掺杂量  $x$  条件下制备的  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  复合热电样品的 XRD 谱图。不同样品的衍射峰特征基本类似, 衍射峰主要位于  $17.45^\circ$ 、 $27.66^\circ$ 、 $37.83^\circ$ 、 $44.58^\circ$ 、 $54.13^\circ$ 、 $62.25^\circ$  及  $66.02^\circ$  附近处, 通过检索并与 JCPDS 标准卡片(15-0863)进行对比, 谱图与具有菱形钙钛矿结构的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  衍射峰基本吻合, 空间群为  $R3m$ 。因为  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的晶格结构与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  类似, 二者大部分的衍射峰也重合, 因此, 复合材料谱图中也没有出现明显的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的衍射峰。但分析也发现, 掺杂 MWCNTs 质量较多的样品中, 出现了较微弱的 MWCNTs 的衍射峰。在图 2 谱图中, 已经对各衍射峰都已做了标注。我们认为, 当少量 MWCNTs 的掺杂时, 由于 MWCNTs 含量较少, 经球磨过程处理后, MWCNTs 在晶体中混合均匀, 制备出的  $\text{MWCNTs}/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  复合热电材料结晶质量基本与  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  一致, 晶粒也相对细化。因此, 样品谱峰中 MWCNTs 的衍射峰的表现就不明显。但随着 MWCNTs 掺杂量的增加, MWCNTs 相互间容易团聚, 分布均匀度也会下降, 有些区域中就会出现 MWCNTs 相互团聚形成的晶界和缺陷, 甚

至可能出现 MWCNTs 的团聚析出, 样品中就会出现 MWCNTs 的衍射峰。这也进一步说明, 少量的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  及 MWCNTs 的掺杂时, 制备的  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  复合热电样品的晶体结构类型与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  结构类似。

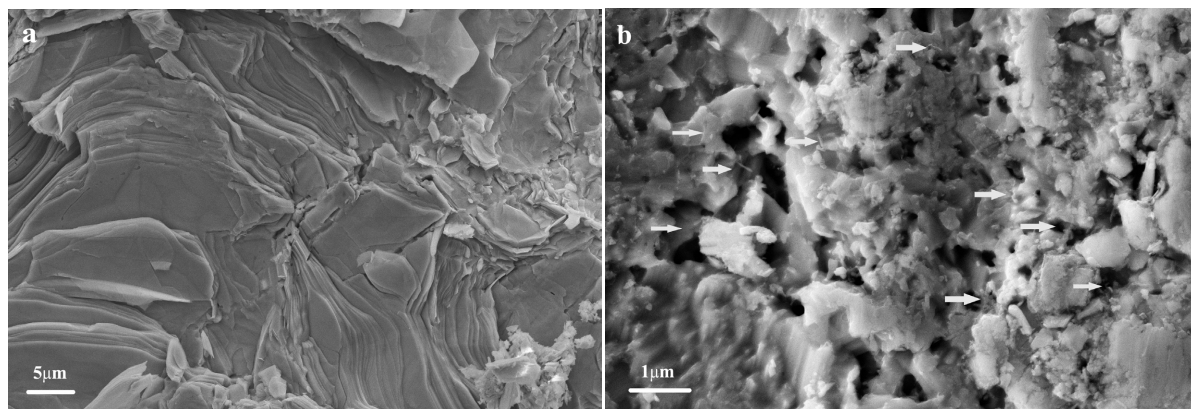


**Figure 2.** XRD patterns of the  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  composite thermoelectric material samples at various MWCNTs compositions ( $x = 0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.010$ )

**图 2.** 不同 MWCNTs 掺杂量的  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  样品的 XRD 谱图 ( $x = 0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.010$ )

### 3.2. 不同 $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 样品的 SEM 照片

图 3a 和 3b 分别为未掺杂和掺杂 MWCNTs 质量百分比为  $x = 0.003$  条件下制备样品的断面结构 SEM 照片。可看到, 未掺杂 MWCNTs 样品的断面呈现了较明显的层状生长结构, 材料微结构致密, 颗粒细腻, 断面光滑平顺, 晶体中的空位和晶错、晶界等生长缺陷较少。而从掺杂 MWCNTs 为  $x = 0.003$  的样品的断面 SEM 照片可看出, 微结构中存在不少相对分离的缺陷及晶界, 生长颗粒明显增大, 微结构中的各晶界间形成了彼此相对独立的区间, 每个区间的大小约为几百  $\text{nm}$  到几十  $\mu\text{m}$ 。从如图 3b 中多个箭头指示的部位可看到, 微结构中确有不少线状的 MWCNTs 从生长的颗粒和微结构中向外伸展。这说明, 少



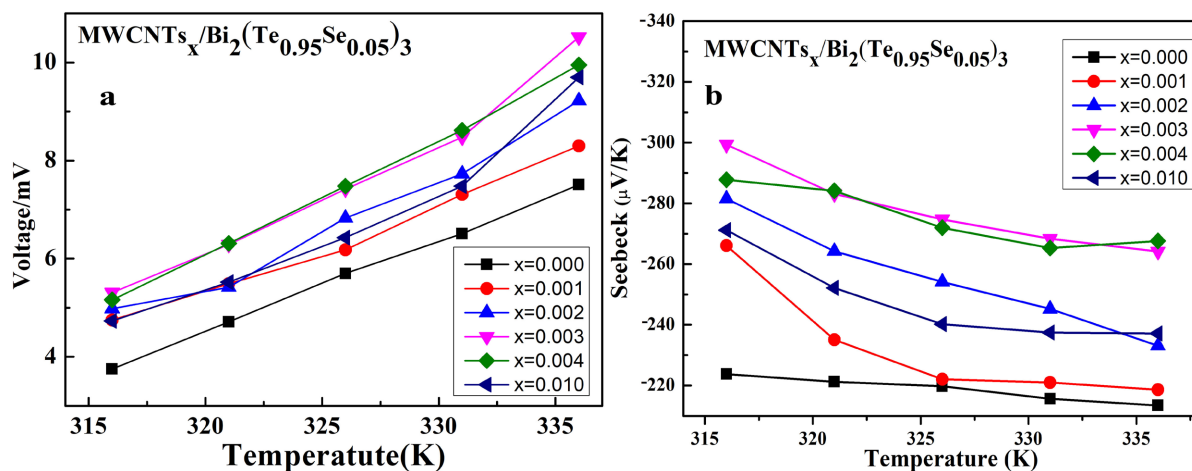
**Figure 3.** Cross section SEM images of the composite thermoelectric material samples: (a) the MWCNTs composition of  $x = 0.000$ ; (b) the MWCNTs composition of  $x = 0.003$

**图 3.** 复合热电材料样品的断面 SEM 照片, (a) 未掺杂 MWCNTs; (b) 掺杂 MWCNTs 的质量百分比  $x = 0.003$

量 MWCNTs 的掺杂更利于在复合热电样品中形成空位缺陷和晶错、晶界等生长缺陷，而分散在晶界的纤维状的 MWCNTs 可在不同的微晶粒和晶界间形成三维 MWCNTs 导电通道。这种多尺度、多种类的晶界与缺陷及形成的三维 MWCNTs 导电通道结构更利于声子和低能电子的散射，可显著降低晶格的热导率[6] [7]。同时，晶界和晶粒间形成的三维 MWCNTs 导电通道也会增加材料的电导率，有利于复合材料热电性能的进一步提升[8]。

### 3.3. MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub> 复合热电材料样品的热电特性

图 4a 为制备的不同复合热电材料样品的开路电动势与高低温热源温度差  $T$  的变化曲线。实验中，低温热源温度  $T$  为室温，高温热源温度可人为控制调节。可看出，随着温度的逐渐增大，不同热电样品的开路差热电动势也逐渐增加，在实验的最高温度 336 K 处，所有样品的开路电动势均达到最大值。随着样品中 MWCNTs<sub>x</sub> 掺杂量的逐渐增大，对应样品的开路差热电动势也逐渐增大。比较发现，未掺杂 MWCNTs 的 Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub> 样品开路电动势最低，为 3.72 mV；而掺杂 MWCNTs 为  $x = 0.003$  的样品，开路电动势达到了最大值 12.52 mV，相比未掺杂的样品有了显著提升。说明 MWCNTs 的掺杂的确提高了样品的热电性能。我们认为，少量 MWCNTs 的掺杂，当其均匀分散在样品微结构中时，可在微结构中形成适量的生长缺陷、孔洞和界面。同时，还可为样品提供大量的三维导电通道，有利于载流子的输运，从而提高了开路电压。但对比也发现，当掺杂量从  $x = 0.003$  继续增加到  $x = 0.010$  时，样品的开路差热电动势反而出现下降趋势。通过对比 SEM 照片，我们认为，过量的 MWCNTs 的掺杂，会在复合热电样品中形成过多的空位、晶错和晶界等生长缺陷；同时，过量的 MWCNTs 的掺杂也容易在晶体中产生 MWCNTs 的团聚效应，并形成第二相析出，这都会改变 MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub> 复合热电材料的导电及导热特性，综合作用的结果，反而不利于样品热电性能的提升。



**Figure 4.** Curves of Open circuit voltage and Seebeck coefficient of the composite thermoelectric material samples. (a) Curves of Open circuit voltage versus temperature; (b) Curves of Seebeck coefficient versus temperature

**图 4.** 制备的复合热电材料样品的开路电压和 Seebeck 系数的变化曲线。(a) 开路电压与温度的关系曲线；(b) Seebeck 系数与温度的关系曲线

图 4b 为不同 MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub> 复合热电材料样品的 Seebeck 系数与温度  $T$  的变化曲线。测量发现，所有样品的 Seebeck 系数都是负值，说明制备的复合材料样品均为电子型导电材料。对比可看出，少量 MWCNTs<sub>x</sub> 的掺杂后，比起未掺杂的样品，其 Seebeck 系数都呈现了一定程度的增大。MWCNTs 掺杂量为  $x = 0.003$  的样品，其 Seebeck 系数最大，为  $-293.13 \mu\text{V/K}$ 。但随着掺杂量从  $x = 0.003$  继续增加，样品的 Seebeck 系数的绝对值反而出现减小趋势。实验还发现，随着热源温度的逐渐增加，所有样品的

*Seebeck* 系数的绝对值都逐渐下降, 但下降变化幅度不大。这说明, 不同样品的 *Seebeck* 系数对温度变化影响不太明显。我们认为, 少量 MWCNTs 的掺杂, 容易均匀分布在  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  基体中, 形成了适量的三维网格状导电通道, 提升了载流子的输运效率, 增加了样品的电导率。同时, 少量 MWCNTs 的掺杂, 还能在复合热电材料基体中形成适量的生长缺陷、孔洞和界面, 增强了晶格对声子和低能电子的散射, 从而降低了晶体的热导率, 最终使样品的 *Seebeck* 系数有了一定绝对值的增加[6]。但过量 MWCNTs 的掺杂, 会在样品微结构中形成大量的生长缺陷、孔洞和界面, 同时, 过量的 MWCNTs 的掺杂, 还容易导致 MWCNTs 的团聚、析出, 虽然提升了样品的电导率, 但 MWCNTs 在样品微结构中的团聚和析出也进一步提升了其热导率, 最终反而使样品的 *Seebeck* 系数出现了下降趋势, 不利于复合材料热电特性的提升。

图 5 为不同 MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub> 样品的电导率和热导率与 MWCNTs 掺杂量 x 之间的关系图线。从图 5a 可看出, 随着 MWCNTs 掺杂量 x 的增加, 不同复合材料样品的电导率出现了逐渐上升趋势。在掺杂质量百分比 x 大于 0.008 之后, 电导率上升趋势逐渐趋缓。这是因为, 少量 MWCNTs 掺杂时, 通过球磨搅拌, MWCNTs 分散较均匀, 可在微结构间形成三维导电通道, 有利于载流子的输运, 使样品的电导率逐渐增加。但当掺杂 MWCNTs 较多时, 其分布均匀性也变差, MWCNTs 易团聚, 并形成第二相析出, 同时, 过多的 MWCNTs 还将导致复合热电材料微结构中出现大量的空位、晶错和晶界等生长缺陷, 不利于载流子的输运, 最终导致其电导率变化趋势逐渐趋于平缓。

图 5b 为在温度 316 K 下, 不同 MWCNTs 掺杂量条件下制备的复合样品的热导率随 MWCNTs 掺杂百分比 x 的变化曲线。可看出, 随着掺杂量 x 的增大, 不同样品的热导率先是快速下降, 随后又缓慢上升, 且在 x = 0.003 处, 热导率值达到最小, 约为 0.26。我们认为, 正如图 3 的 SEM 电镜照片显示的那样, 少量 MWCNTs 的添加, 可在热电材料晶粒间形成各类生长缺陷、孔洞和界面, 这大大增加了晶格对声子和低能电子的散射效应, 降低了晶格的热导率。但过量 MWCNTs 的掺杂添加, 一方面会造成热电样品微结构中形成过多的空位、晶错和晶界等生长缺陷; 另一方面, 也容易在晶体中产生 MWCNTs 的团聚, 形成第二相, 加上 MWCNTs 自身的热导率也较高, 反而使整个样品的热导率出现上升的趋势。

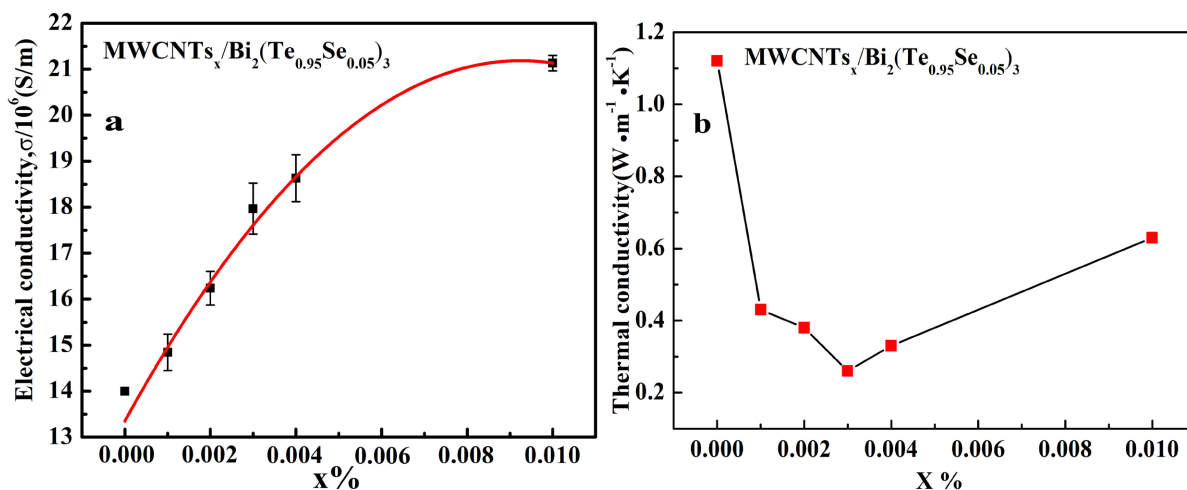
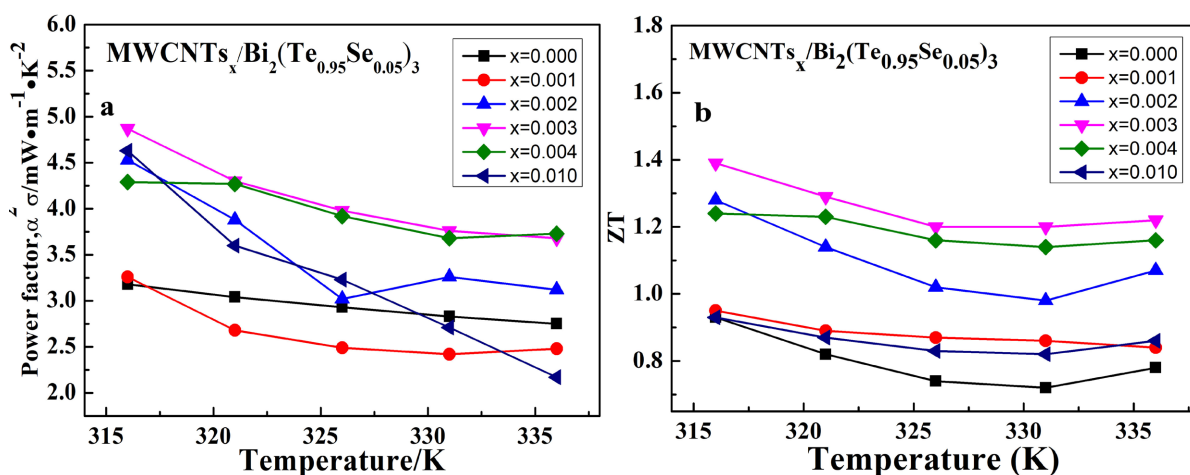


Figure 5. Curves of electrical conductivity and thermal conductivity versus MWCNTs composite x of the different thermoelectric material samples (a) electrical resistivity; (b) thermal conductivity

图 5. 不同复合热电材料样品的电导率、热导率与 MWCNTs 掺杂量 x 的关系曲线; (a) 电导率关系曲线; (b) 热导率关系曲线

图 6a 为不同 MWCNTs<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.95</sub>Se<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub> 样品的功率因子  $p = \alpha^2\sigma$  随温度 T 的变化曲线。这里,  $\alpha$  是

*Seebeck* 系数,  $\sigma$  是电导率。可看出, 当温度一定时, 通过掺杂 MWCNTs, 大部分样品的功率因子都有明显增加。随热源温度  $T$  的增大, 样品的功率因子逐渐降低, 且与样品中的 MWCNTs 掺杂含量变化有关, 其变化趋势与 *Seebeck* 系数随温度的变化关系相同。在  $T = 316 \text{ K}$  下,  $x = 0.003$  的样品具有最高功率因子,  $4.76 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。而未掺杂的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  的样品的功率因子为  $3.35 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。对比发现, 少量 MWCNTs 的掺杂, 制备的复合热电材料的功率因子确实有一定量的改善, 并最终使制备的  $\text{MWCNTs}_{0.03}/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  样品热电效率得到改善。



**Figure 6.** Curves of power factor and figure of merit  $ZT$  versus temperature for different  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  samples (a) power factor; (b) figure of merit  $ZT$

**图 6.** 制备的不同  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  样品的功率因子、 $ZT$  值随温度的变化关系曲线; (a) 功率因子; (b)  $ZT$  值

图 6b 为  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  热电材料样品的  $ZT$  值随温度变化的关系曲线。其中  $ZT = \alpha^2 \sigma^{-1} T$ 。从图 6b 可看出, 随着温度  $T$  的逐渐增加, 所有样品的  $ZT$  值都呈现出先减小后缓慢增大的趋势。且随着温度的逐渐增加,  $ZT$  值减小趋势逐渐变缓。在  $316 \text{ K}$  处, MWCNTs 掺杂量为  $x = 0.003$  的样品, 其  $ZT$  值最大, 约为 1.39。这说明, 少量 MWCNTs 的掺杂, 球磨过程中, 较易在微结构中均匀分散, 可在微结构中形成大量三维导电通道, 有利于载流子的输运, 提升了复合材料的电导率。同时, 少量 MWCNTs 的掺杂, 还在复合热电样品基体中形成一些空位、晶错和晶界等, 更利于晶格对声子和低能电子的散射, 可降低晶格的热导率。因样品微结构中存在适量的这种多尺度、多种类的晶界与缺陷及形成的三维 MWCNTs 导电通道, 最终导致样品热电性能的提高。从图 6b 可看出, 当 MWCNTs 掺杂量继续增大时, 特别当 MWCNTs 掺杂量达到  $x = 0.010$  时, 样品的  $ZT$  值反而出现下降趋势。我们认为, 这是因为过量的 MWCNTs 的掺杂, 不利于 MWCNTs 的均匀分散, 容易使其在样品微结构中产生团聚析出效应。同时, 过量的 MWCNTs 的掺杂, 可形成大量的空位、晶错和晶界等生长缺陷, 对基体中电子载流子的散射作用大大加强, 也就降低了样品的电导率。另外, 考虑到 MWCNTs 自身的热导率也较大, 当 MWCNTs 掺杂量较大时, 整个样品晶格的热导率也会随之上升, 反而不利于复合热电材料热电性能的提升[9][10]。

综上所述, 制备  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  复合材料时, 掺杂 MWCNTs 质量比为  $x = 0.003$  时, 制备的  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  样品具有最大的  $ZT$  值, 约为 1.39, 这比未掺杂的原始  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  样品的  $ZT$  值 0.93 提高了近 50%。

#### 4. 结论

在不同 MWCNTs 掺杂量下, 利用热压烧结法, 制备出了不同掺杂比例  $x$  的  $\text{MWCNTs}_x/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$



复合热电材料。研究发现, 相对于未掺杂的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  样品, 少量 MWCNTs 的掺杂, 可在复合样品微结构中形成均匀分散的三维 MWNTs 导电通道, 有利于载流子的输运, 提高复合材料的电导率。同时, 少量 MWCNTs 的掺杂, 还可在复合样品中形成适量的空位、晶错和晶界等生长缺陷, 增强了 MWCNTs/ $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  复合材料晶格对声子和低能电子的散射, 降低了材料的热导率。在复合材料中存在的这种多尺度、多种类的生长缺陷和三维导电通道的共同作用下, 样品的热电性能得到明显改善。测试表明, 在温度为  $T = 316 \text{ K}$  时, 掺杂 MWNTs 质量比为  $x = 0.003$  的复合样品具有最大的  $ZT$  值, 约为 1.39, 比未掺杂的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  样品的最大  $ZT$  值 0.93 提高了近 50%。但研究也发现, 当掺杂 MWNTs 质量比  $x > 0.005$  时, 将导致样品微结构中形成过多的空位、晶错和晶界等生长缺陷, 这反而会降低复合样品晶格的电导率, 不利于载流子的传输。同时, 当 MWCNTs 掺杂量较大时, MWCNTs 的分布均匀性也会下降, MWCNTs 团聚析出现象就会增强。因 MWCNTs 自身的热导率也较大, 这将导致整个样品的热导率也随之增加, 反而不利于复合热电材料  $ZT$  值的提升。

## 基金项目

国家自然科学基金资助项目(61076104, 12047570), 大连市科技创新基金重点资助项目(2019J12GX 036)对本研究工作提供了资金支持。

## 参考文献

- [1] Disalro, F.J. (1999) Thermoelectric Cooling and Power Generation. *Science*, **285**, 703-706. <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.703>
- [2] Ugo, C., Valerio, M., Fernando, M., Roberto, P., Loris, B., Alberto, V., Giulia, B., Daniele, G., Fabio, N. and Maurizio, C. (2017) Development of a Small Thermoelectric Generators Prototype for Energy Harvesting from Low Temperature Waste Heat at Industrial Plant. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **17**, 1586-1591. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13723>
- [3] Viorel, I. (2023) Performance Analysis of Thermoelectric Power-Generation System with Natural Convection Cooling. *Energy Reports*, **9**, 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.12.105>
- [4] You, H., Li, Z.M., Shao, Y.Y., Yuan, X., Liu, W., Tang, H., Zhang, Q.Q., Yan, Y.G. and Tang, X.F. (2022) Flexible  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Based Thermoelectric Generator with an Ultra-High Power Density. *Applied Thermal Engineering*, **202**, 117818-117821. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117818>
- [5] 柳婕, 李梦轲, 刘阳, 李旺, 刘源, 刘畅, 刘俊.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料的制备及特性研究[J]. *材料科学*, 2022, 12(2): 87-95.
- [6] Adam, A.M., Lilov, E. and Petkov, P. (2017) Optical and Thermoelectric Properties of Nano-Particles Based  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  Thin Films. *Superlattices and Microstructures*, **101**, 609-624. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.09.034>
- [7] Carle, M., Caillat, T., Lahalle-Gravier, C., Scherrer, S. and Scherrer, H. (1995) Crystal Growth and Thermodynamics of N-Type  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  Single Crystal Solid Solutions ( $x \leq 0.05$ ). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **56**, 195-199. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00165-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00165-0)
- [8] Kim, K.T., Choi, S.Y., Shin, E.H., Moon, K.S., Koo, H.Y., Lee, G.G. and Ha, G.H. (2013) The Influence of CNTs on the Thermoelectric Properties of a CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Composite. *Carbon*, **52**, 541-549. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.008>
- [9] Jagadish, P., Khalid, M., Amin, N., Hajibeigy, M.T., Li, L.P., Numan, A., Mubarak, N.M., Walvekar, R. and Chan, A. (2019) Recycled Carbon Fibre/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Hybrid Composite Doped with MWCNTs for Thermoelectric Applications. *Composites Part B: Engineering*, **175**, 107085-107096. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107085>
- [10] Park, D.H., Kim, M.Y. and Oh, T.S. (2011) Thermoelectric Energy-Conversion Characteristics of n-Type  $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  Nanocomposites Processed with Carbon Nanotube Dispersion. *Current Applied Physics*, **11**, 541-545. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.07.007>