



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104046876 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201410264951. X

(22) 申请日 2014. 06. 16

(73) 专利权人 济南大学

地址 250022 山东省济南市市中区南辛庄西路 336 号

(72) 发明人 赵德刚 左敏 王振卿

(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 李桂存

(51) Int. Cl.

C22C 29/00(2006. 01)

H01L 35/14(2006. 01)

H01L 35/34(2006. 01)

C22C 1/10(2006. 01)

C22C 1/05(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102931335 A, 2013. 02. 13, 说明书第 7-14 段.

Hisayuki NAKANISHI et al.. On the

Electrical and Thermal Properties of the Ternary Chalcogenides A2IB IV X3, AIB V X2 and A3IB V X4 (AI=Cu

B IV =Ge, Sn

B V =Sb

X=S, Se, Te) II. Electrical and Thermal Properties of Cu3SbSe4. 《JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS》. 1969, 第 8 卷 (第 4 期), 第 444-449 页.

审查员 牛培利

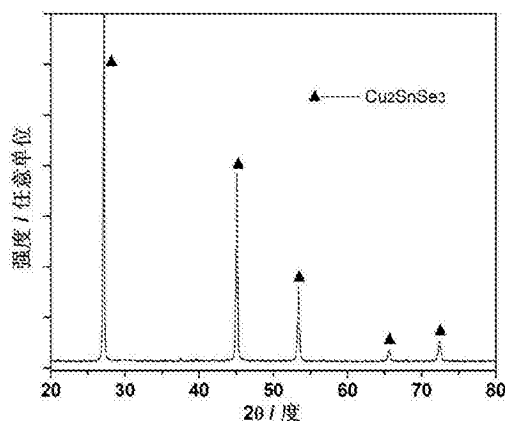
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种石墨烯 /Cu₂AX₃ 型热电复合材料及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨烯 /Cu₂AX₃型热电复合材料及制备方法,所述材料的化学通式为石墨烯 /Cu₂AX₃,其中复合相为石墨烯,石墨烯的含量为 0. 5-5%,基体为类金刚石结构的 Cu₂AX₃热电材料, A 为 Sn 或 Ge, X 为 Se 或 Te。本发明的制备方法包括原料配制、机械合金化和放电等离子烧结等步骤,发明制备工艺简单,重复性好,可大批量生产,产业化前景良好,制备的 p 型石墨烯 /Cu₂AX₃型热电复合材料具有优良的热电性能。



1. 一种石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料,其特征在于其结构特征为:

1) 化学通式为石墨烯/ Cu_2AX_3 ,其中复合相为石墨烯,重量百分比为0.5-5%,基体为 Cu_2AX_3 类金刚石结构热电材料;

2) 基体 Cu_2AX_3 结构中A为Sn或Ge,X为Se或Te;

3) 采用机械合金化和放电等离子烧结方法制成,具体采用以下步骤:称取铜、A、X单质和富勒烯C60混合后,在氩气保护下采用行星球磨机进行机械合金化;其中Cu、A和X的摩尔比为2:1:3,富勒烯重量百分比为0.5-5%;将球磨后所得粉体装入石墨模具中,在真空条件下进行放电等离子烧结,即可得到石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料。

2. 按照权利要求1所述的石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料,其特征在于:所述石墨烯的重量百分比为1-3%。

3. 按照权利要求2所述的石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料,其特征在于:所称量的粉体原料在玛瑙研钵中用酒精研磨30-50分钟至400-450目,晾干后取出用于行星球磨。

4. 按照权利要求2所述的石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料,其特征在于:行星球磨工艺参数为:球料比为15:1,转速为400 转/分,球磨时间为48小时,其中行星球磨每正向球磨1小时,停止间隔15分钟,后反向球磨1小时,停止间隔15分钟,循环往复,总共球磨时间为48小时;放电等离子烧结的工艺参数为:真空度1-5Pa,烧结压力为60-65 MPa,升温速率为90-110°C/min,烧结温度为550-580°C,然后保温6-8min。

5. 一种权利要求1所述的石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料的制备方法,其特征是采用机械合金化和放电等离子烧结方法,具体步骤为:

1) 称取铜、A、X单质和富勒烯C60混合后,在氩气保护下采用行星球磨机进行机械合金化;其中Cu、A和X的摩尔比为2:1:3,富勒烯重量百分比为0.5-5%;

2) 将球磨后所得粉体装入石墨模具中,在真空条件下进行放电等离子烧结,即可得到石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料。

6. 按照权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述石墨烯的重量百分比为1-3%。

7. 按照权利要求6所述的制备方法,其特征在于:所称量的粉体原料在玛瑙研钵中用酒精研磨30-50分钟至400-450目,晾干后取出用于行星球磨。

8. 按照权利要求6所述的制备方法,其特征在于:行星球磨工艺参数为:球料比为15:1,转速为400 转/分,球磨时间为48小时,其中行星球磨每正向球磨1小时,停止间隔15分钟,后反向球磨1小时,停止间隔15分钟,循环往复,总共球磨时间为48小时;放电等离子烧结的工艺参数为:真空度1-5Pa,烧结压力为60-65 MPa,升温速率为90-110°C/min,烧结温度为550-580°C,然后保温6-8min。

一种石墨烯/Cu₂AX₃型热电复合材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于热电材料及制备领域,特别涉及石墨烯/Cu₂AX₃型热电复合材料及制备方法。

背景技术

[0002] 热电材料是一种直接将热能和电能相互转化的功能材料,它利用本身的Seebeck效应将热能直接转化为电能,它具有无噪声、体积小、可靠性高及无传动部件等优点,除应用在航天领域、空间电源外,在废热余热发电,汽车尾气,地热等领域也具有很大的潜力,在能源日益紧张的现代社会中,热电材料的开发越来越受到足够的重视。热电材料的转换效率极大的依赖于材料的热电优值 ZT ,其中 $ZT=S^2T/\rho\kappa$, S 为赛贝克系数, ρ 为电阻率, κ 为热导率, T 为绝对温度。目前,热电优值较高且应用较广泛的热电材料主要有碲化铋、碲化铅、填充型方钴矿及笼型化合物等材料,然而这些材料大多含有重金属或者成本较高,大规模生产难度较大。

[0003] 铜基Cu₂AX₃化合物(A为Sn或Ge,X为Se或Te)具有类金刚石结构,且由于自身晶格扭曲使得大量的声子被散射,大大降低了晶格热导率。同时,X元素(Se、Te)的np能级与Cu最外层d电子的能级相互作用较强,空穴离化程度高,有利于电荷迁移率的改善,从而提高材料的电导率;因此铜基Cu₂AX₃化合物是一类极具开发潜力的热电材料。史啸亚等利用熔融-退火-放电等离子烧结的方法制备了Cu₂SnSe₃热电材料(Chem. Mater. 2010, 22, 6029-6031;CN102194989B),随后Ge、Ga及Mn掺杂的Cu₂SnSe₃块体热电材料也采用同样的方法制备得到,且均具有较好的热电性能(Acta Materialia, 2013, 61: 4297-4304; J. Alloys. Compd, 2010, 506: 18-21; J. Elect. Mater, 2012, 41: 1554-1557)。然而以上制备类金刚石结构均采用了熔融-退火-放电等离子烧结的方法,制备量少且工艺相对繁琐,且均是通过元素替代或者掺杂的方式优化热电优值,提高热电性能。

[0004] 石墨烯由于具有较大的比表面积、良好的导电性特别是优异的载流子迁移率等其他材料不可比拟的特点,因此石墨烯可以作为复合增强相来提高具有较大应用潜力的铜基Cu₂AX₃的热电性能。目前石墨烯通常采用氧化还原、机械剥离等方法,但本发明利用机械合金化的方法通过添加富勒烯(C60)作为原料一步合成了石墨烯/Cu₂AX₃热电复合材料,并利用放电等离子烧结制备了热电优值较好的块体石墨烯/Cu₂AX₃热电材料。

发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种石墨烯/Cu₂AX₃热电复合材料,利用富勒烯(C60)作为原料采用机械合金化方法一步制备石墨烯/Cu₂AX₃热电材料粉体,并利用放电等离子烧结技术制备了致密度超过98%的块体石墨烯/Cu₂AX₃热电复合材料,该制备方法工艺简单方便,复合相分散均匀,材料的热电性能良好。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现的:

[0007] 本发明涉及一种石墨烯/Cu₂AX₃型热电复合材料,其结构特征为:

[0008] 1)化学通式为石墨烯/ Cu_2AX_3 ,其中复合相为石墨烯,重量百分比为0.5-5%,基体为 Cu_2AX_3 类金刚石结构热电材料;

[0009] 2)基体 Cu_2AX_3 结构中A为Sn或Ge,X为Se或Te。

[0010] 上述本发明的石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料,采用机械合金化和放电等离子烧结方法制成,具体采用以下步骤:

[0011] 1)称取铜、A、X单质和富勒烯(C_{60})混合后,在氩气保护下采用行星球磨机进行机械合金化;其中Cu、A和X的摩尔比为2:1:3,富勒烯重量百分比为0.5-5%;

[0012] 2)将球磨后所得粉体装入石墨模具中,在真空条件下进行放电等离子烧结,即可得到石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料。

[0013] 上述本发明的石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料,所述石墨烯的重量百分比为1-3%,其热电性能更好。

[0014] 上述本发明的石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料,为了使粉末混合地更加均匀,最好在行星球磨前,将所称量的粉体原料在玛瑙研钵中用酒精研磨30-50分钟至400-450目,晾干后取出用于行星球磨。

[0015] 上述本发明的石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料,行星球磨工艺参数最好为:球料比为15:1,转速为400 转/分,球磨时间为48小时,其中星形球磨每正向球磨1小时,停止间隔15分钟,后反向球磨1小时,停止间隔15分钟,循环往复,总共球磨时间为48小时;放电等离子烧结的工艺参数为:真空度1-5Pa,烧结压力为60-65 MPa,升温速率为90-110℃/min,烧结温度为550-580℃,然后保温6-8min。

[0016] 本发明还公开了一种上述石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料的制备方法,采用机械合金化和放电等离子烧结方法,具体步骤为:

[0017] 1)称取铜、A、X单质和富勒烯(C_{60})混合后,在氩气保护下采用行星球磨机进行机械合金化;其中Cu、A和X的摩尔比为2:1:3,富勒烯重量百分比为0.5-5%;

[0018] 2)将球磨后所得粉体装入石墨模具中,在真空条件下进行放电等离子烧结,即可得到石墨烯/ Cu_2AX_3 型热电复合材料。

[0019] 上述本发明的制备方法中,所述石墨烯的重量百分比为1-3%,其热电性能更好。

[0020] 上述本发明的制备方法中,为了使粉末混合地更加均匀,最好在行星球磨前,将所称量的粉体原料在玛瑙研钵中用酒精研磨30-50分钟至400-450目,晾干后取出用于行星球磨。

[0021] 上述本发明的制备方法中,行星球磨工艺参数最好为:球料比为15:1,转速为400 转/分,球磨时间为48小时,其中星形球磨每正向球磨1小时,停止间隔15分钟,后反向球磨1小时,停止间隔15分钟,循环往复,总共球磨时间为48小时;放电等离子烧结的工艺参数为:真空度1-5Pa,烧结压力为60-65 MPa,升温速率为90-110℃/min,烧结温度为550-580℃,然后保温6-8min。

[0022] 本发明的有益效果是:

[0023] 1)利用机械合金化方法一步合成石墨烯/ Cu_2AX_3 热电复合材料,石墨烯增强相分散均匀;

[0024] 2)本发明制备的石墨烯/ Cu_2AX_3 热电复合材料具有较好的热电性能;

[0025] 3)本发明制备工艺简单、工艺参数易控制、可用于大批量生产,产业前景良好。

附图说明

- [0026] 图1:实施例1中球磨后制备的石墨烯/ Cu_2SnSe_3 热电材料粉体XRD图谱;
- [0027] 图2:实施例1中放电等离子烧结后石墨烯/ Cu_2SnSe_3 块体热电材料的场发射扫描电镜(FESEM)图;
- [0028] 图3:实施例1中块体石墨烯/ Cu_2SnSe_3 的赛贝克系数随温度的变化;
- [0029] 图4:实施例2中球磨后制备的石墨烯/ Cu_2GeSe_3 热电材料粉体XRD图谱;
- [0030] 图5:实施例2中放电等离子烧结后石墨烯/ Cu_2GeSe_3 块体热电材料断口处的石墨烯扫描电镜(FESEM)图;
- [0031] 图6:实施例3中球磨后制备的石墨烯/ Cu_2GeTe_3 热电材料粉体XRD图谱;
- [0032] 图7:实施例4中球磨后制备的石墨烯/ Cu_2SnSe_3 热电材料粉体XRD图谱。

具体实施方式

[0033] 以下通过具体实例来说明本发明。

[0034] 实施例1

[0035] 以高纯度(99.9%)的铜粉(Cu)、锡粉(Sn)和硒粉(Se)为初始原料,按照化学计量比2:1:3进行配料,称取总量约为20g的粉末。再称取0.2g富勒烯,与上述粉末混合,放入玛瑙研钵中用酒精研磨30-50分钟至400-450目,晾干。晾干后的粉末放入不锈钢球磨罐中,并放入4种直径大小不一的不锈钢球(球料比为15:1),在真空手套箱中抽真空通Ar气后密封,然后将球磨罐放入行星球磨机中进行球磨,球磨机转速为400 转/分,球磨时间为48小时,其中星形球磨每正向球磨1小时,停止间隔15分钟,后反向球磨1小时,停止间隔15分钟,循环往复,总共球磨时间为48小时,得到石墨烯/ Cu_2SnSe_3 热电材料粉体。将所得粉体装入石墨模具中,采用放电等离子烧结炉进行烧结,烧结的工艺参数为:真空度2Pa,烧结压力为60 MPa,升温速率为90℃/min,烧结温度为550℃,然后保温6min。

[0036] 图1为球磨后制备的石墨烯/ Cu_2SnSe_3 热电材料粉体的XRD图谱,衍射峰全部为 Cu_2SnSe_3 的衍射峰,由于石墨烯量相对较少,XRD图谱中未发现其衍射峰,也无其它杂质衍射峰。

[0037] 图2为放电等离子烧结后石墨烯/ Cu_2SnSe_3 块体热电材料的场发射扫描电镜(FESEM)图,可见石墨烯均匀的分布在 Cu_2SnSe_3 基体上。

[0038] 采用阿基米德法测得材料的相对密度达98% 以上;将所得块体材料切割成2×2×10mm的长条进行热电性能的测试;采用ZEM-3测定材料的Seebeck 系数和

[0039] 电导率。图3 为本实施例中获得的烧结体的塞贝克系数随温度变化的关系曲线,表明其为p型材料。

[0040] 实施例2

[0041] 以高纯度(99.9%)的铜粉(Cu)、锗粉(Ge)和硒粉(Se)为初始原料,按照化学计量比2:1:3进行配料,称取总量约为20g的粉末。再称取0.25g富勒烯,与上述粉末混合,放入玛瑙研钵中用酒精研磨30-50分钟至400-450目,晾干。晾干后的粉末放入不锈钢球磨罐中,并放入4种直径大小不一的不锈钢球(球料比为15:1),在真空手套箱中抽真空通Ar气后密封,然后将球磨罐放入行星球磨机中进行球磨,球磨机转速为400 转/分,球磨时间为48小时,其

中星形球磨每正向球磨1小时,停止间隔15分钟,后反向球磨1小时,停止间隔15分钟,循环往复,总共球磨时间为48小时,得到石墨烯/ Cu_2SnSe_3 热电材料粉体。将所得粉体装入石墨模具中,采用放电等离子烧结炉进行烧结,烧结的工艺参数为:真空度4Pa,烧结压力为65 MPa,升温速率为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 560°C ,然后保温8min。

[0042] 图4为实施例2中球磨后制备的石墨烯/ Cu_2GeSe_3 热电材料粉体XRD图谱,衍射峰全部为 Cu_2GeSe_3 的衍射峰,由于石墨烯量相对较少,XRD图谱中未发现其衍射峰,也无其它杂质衍射峰。

[0043] 图5为实施例2中放电等离子烧结后石墨烯/ Cu_2GeSe_3 块体热电材料断口处的扫描电镜(FESEM)图,在断口处可见到层片状石墨烯。

[0044] 实施例3

[0045] 以高纯度(99.9%)的铜粉(Cu)、锗粉(Ge)和碲粉(Te)为初始原料,按照化学计量比2:1:3进行配料,称取总量约为20g的粉末。再称取0.15g富勒烯,与上述粉末混合,放入玛瑙研钵中用酒精研磨30-50分钟至400-450目,晾干。晾干后的粉末放入不锈钢球磨罐中,并放入4种直径大小不一的不锈钢球(球料比为15:1),在真空手套箱中抽真空通Ar气后密封,然后将球磨罐放入行星球磨机中进行球磨,球磨机转速为400 转/分,球磨时间为48小时,其中星形球磨每正向球磨1小时,停止间隔15分钟,后反向球磨1小时,停止间隔15分钟,循环往复,总共球磨时间为48小时,得到石墨烯/ Cu_2SnSe_3 热电材料粉体。将所得粉体装入石墨模具中,采用放电等离子烧结炉进行烧结,烧结的工艺参数为:真空度3Pa,烧结压力为60 MPa,升温速率为 $110^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 570°C ,然后保温8min。

[0046] 图6为实施例3中球磨后制备的石墨烯/ Cu_2GeTe_3 热电材料粉体XRD图谱,衍射峰全部为 Cu_2GeTe_3 的衍射峰,由于石墨烯量相对较少,XRD图谱中未发现其衍射峰,也无其它杂质衍射峰。

[0047] 实施例4

[0048] 以高纯度(99.9%)的铜粉(Cu)、锡粉(Sn)和硒粉(Se)为初始原料,按照化学计量比2:1:3进行配料,称取总量约为20g的粉末。再称取0.8g富勒烯,与上述粉末混合,放入玛瑙研钵中用酒精研磨30-50分钟至400-450目,晾干。晾干后的粉末放入不锈钢球磨罐中,并放入4种直径大小不一的不锈钢球(球料比为15:1),在真空手套箱中抽真空通Ar气后密封,然后将球磨罐放入行星球磨机中进行球磨,球磨机转速为400 转/分,球磨时间为48小时,其中星形球磨每正向球磨1小时,停止间隔15分钟,后反向球磨1小时,停止间隔15分钟,循环往复,总共球磨时间为48小时,得到石墨烯/ Cu_2SnSe_3 热电材料粉体。将所得粉体装入石墨模具中,采用放电等离子烧结炉进行烧结,烧结的工艺参数为:真空度2Pa,烧结压力为60 MPa,升温速率为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 580°C ,然后保温8min。

[0049] 图7为球磨后制备的石墨烯/ Cu_2SnSe_3 热电材料粉体的XRD图谱,XRD图谱中在 26° 和 43° 出现石墨烯的衍射峰,其余衍射峰仍全部为 Cu_2SnSe_3 的衍射峰,未发现其它杂质衍射峰。

[0050] 实施例5

[0051] 以高纯度(99.9%)的铜粉(Cu)、锡粉(Sn)和硒粉(Se)为初始原料,按照化学计量比2:1:3进行配料,称取总量约为20g的粉末。再称取0.25g富勒烯,与上述粉末混合,放入玛瑙研钵中用酒精研磨30-50分钟至400-450目,晾干。晾干后的粉末放入不锈钢球磨罐中,并放

入4种直径大小不一的不锈钢球(球料比为15:1),在真空手套箱中抽真空通Ar气后密封,然后将球磨罐放入行星球磨机中进行球磨,球磨机转速为400 转/分,球磨时间为48小时,其中星形球磨每正向球磨1小时,停止间隔15分钟,后反向球磨1小时,停止间隔15分钟,循环往复,总共球磨时间为48小时,得到石墨烯/ Cu_2SnSe_3 热电材料粉体。将所得粉体装入石墨模具中,采用放电等离子烧结炉进行烧结,烧结的工艺参数为:真空度1Pa,烧结压力为60 MPa,升温速率为110℃/min,烧结温度为570℃,然后保温8 min。

[0052] XRD图谱表明衍射峰全部为 Cu_2SnSe_3 的衍射峰,由于石墨烯量相对较少,XRD图谱中未发现其衍射峰,也无其它杂质衍射峰。FESEM表明石墨烯均匀分布在 Cu_2SnSe_3 基体上。

[0053] 表1:实施例1-5中制备的块体样品热电性能列表。

[0054]

实施例	成分	热导率 (室温) W/mK	电导率 (室温) S/cm	赛贝克系数 (室温) $\mu\text{V/K}$	材料 ZT 800K
1	石墨烯/ Cu_2SnSe_3	2.1	155	137	0.72
2	石墨烯/ Cu_2GeSe_3	2.2	185	122	0.68
3	石墨烯/ Cu_2GeTe_3	4.5	255	109	0.47
4	石墨烯/ Cu_2SnSe_3	1.8	167	145	0.78
5	石墨烯/ Cu_2SnSe_3	1.6	186	148	0.88

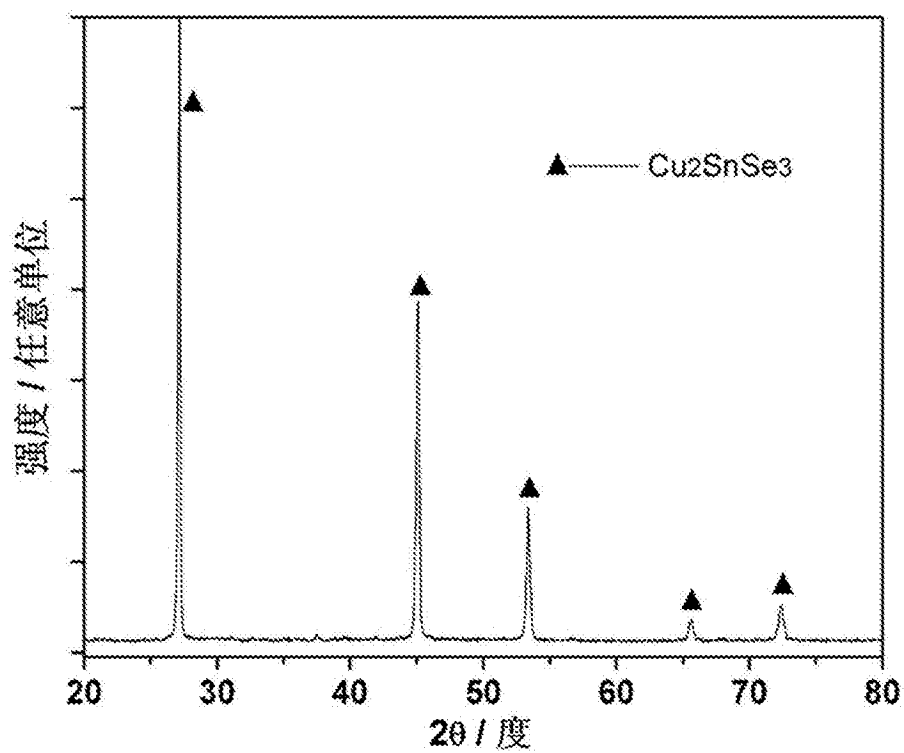


图1

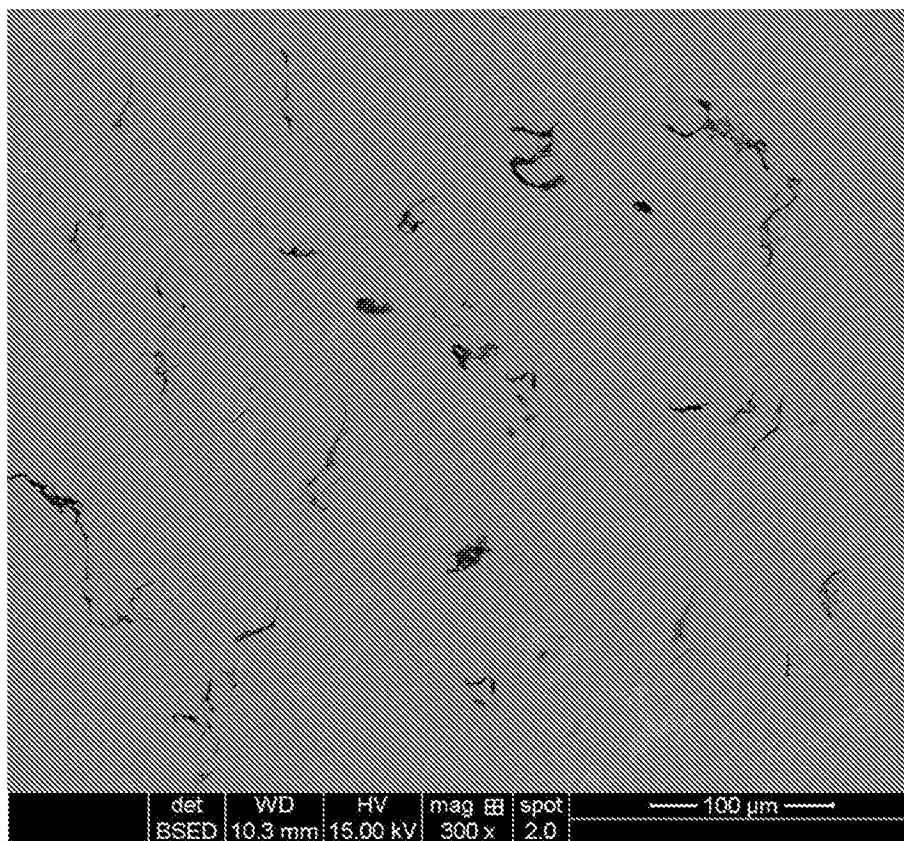


图2

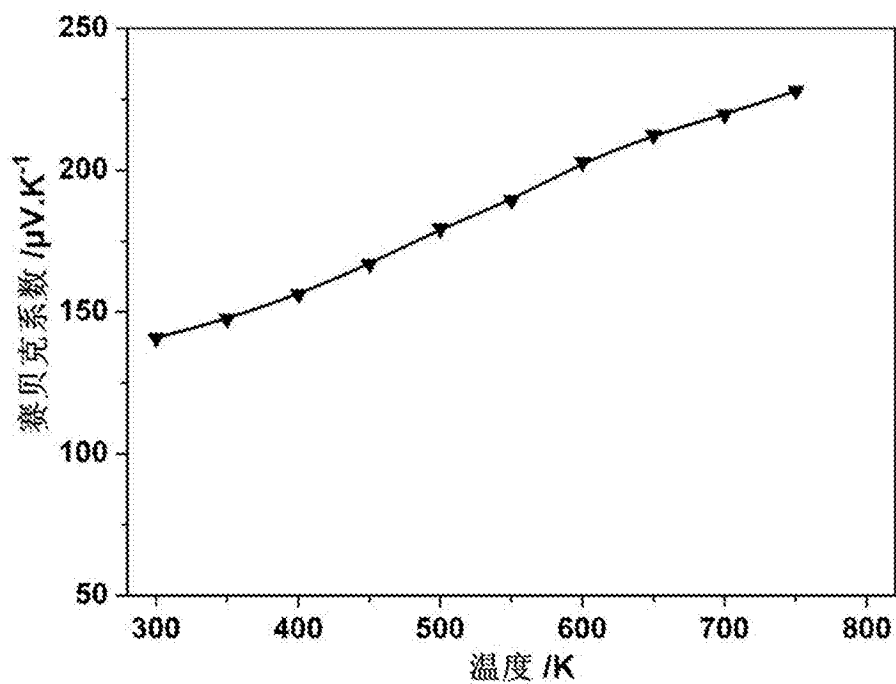


图3

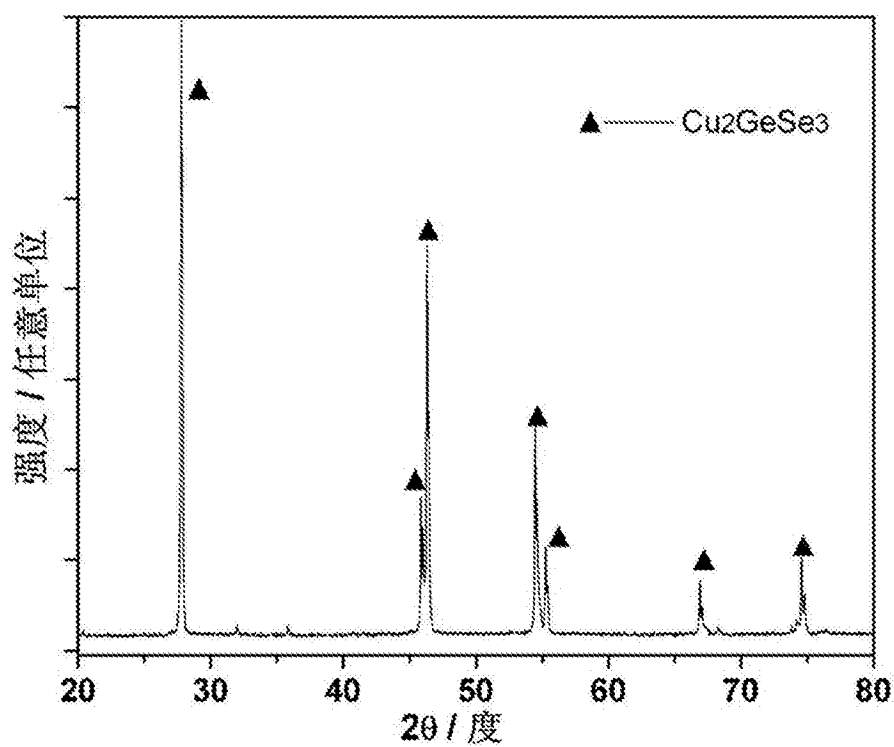


图4

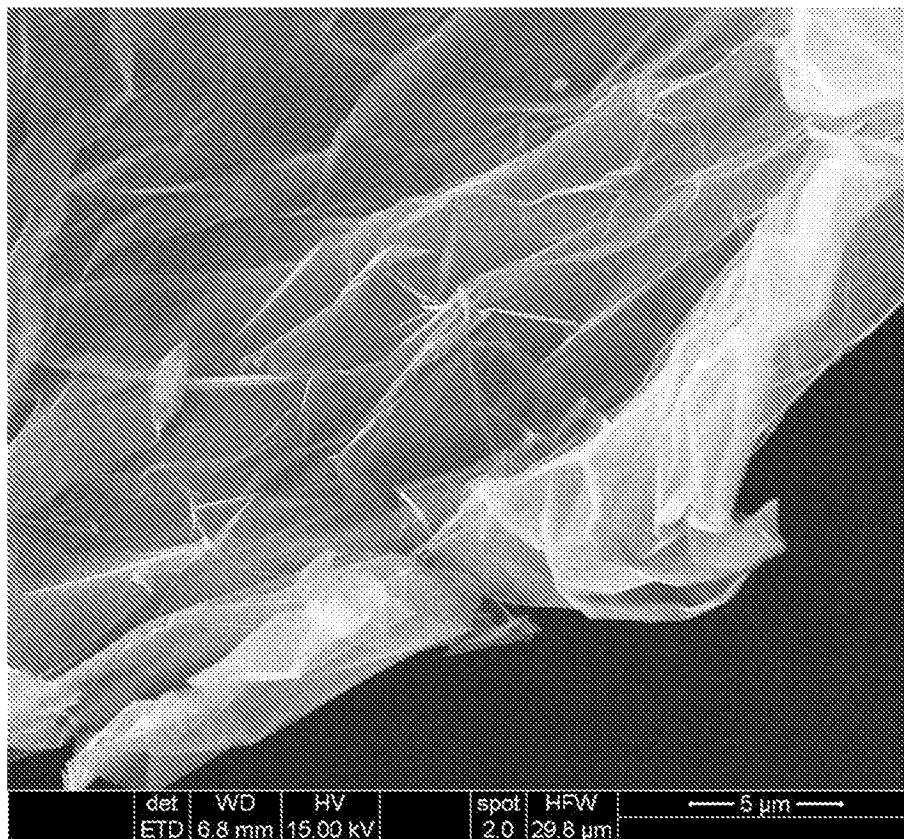


图5

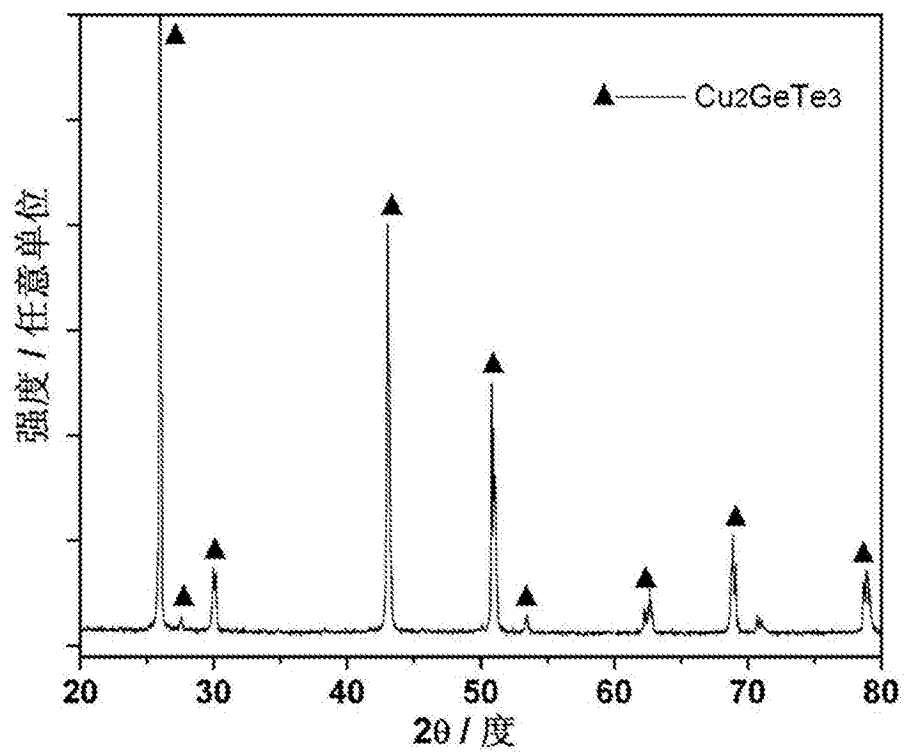


图6

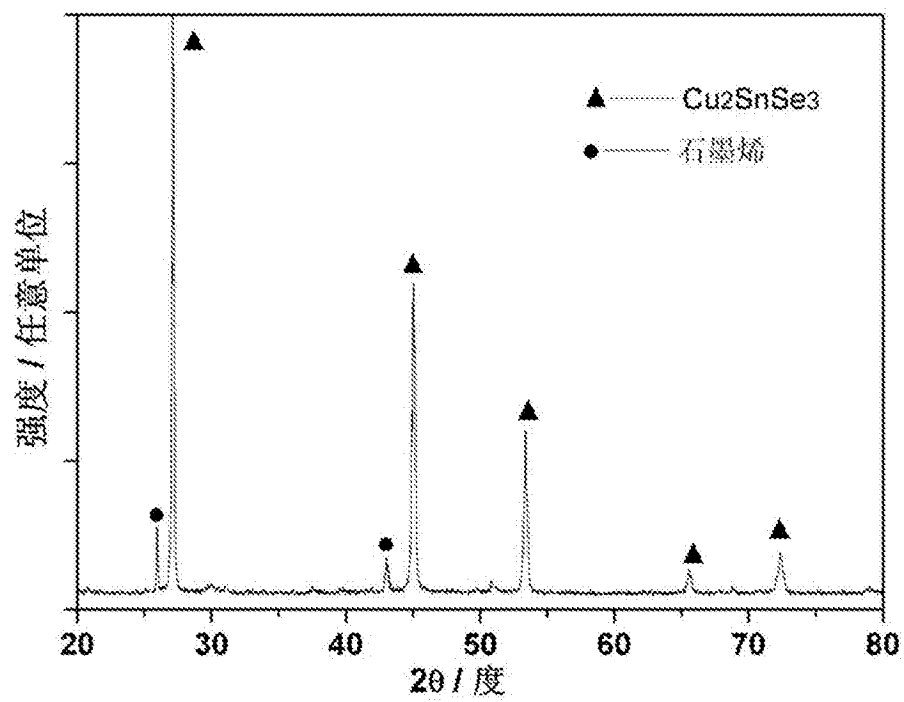


图7