

纳米 BaTiO₃ 复合 Cu_{1.8}S 块体的热电性能和力学性能

赵 昭, 梁豆豆, 吴 茵, 张 瑞, 石建磊, 赵英浩, 单帆航, 周 炜, 张波萍

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用机械合金化(mechanical alloying, MA)结合放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)工艺制备了一系列 Cu_{1.8}S-*x*%BaTiO₃(*x*=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2)(质量分数)块体材料, 研究了复合纳米 BaTiO₃ 对 Cu_{1.8}S 的相结构、微观形貌、热电性能及力学性能的影响。结果表明, 纳米 BaTiO₃ 的加入不影响 Cu_{1.8}S 的相结构、晶胞参数和载流子浓度; 纳米 BaTiO₃ 均匀分布在 Cu_{1.8}S 基体的晶界处, 产生钉扎效应进而细化晶粒并产生气孔。Cu_{1.8}S-0.2%BaTiO₃ 样品在 773 K 时获得最低的热导率 2.2 W (m K)⁻¹, 所有样品的 *ZT* 值基本保持不变, 约 0.39 (773 K)。同时 Cu_{1.8}S-*x*%BaTiO₃ 块体样品的维氏硬度由 820 MPa (*x*=0)增加到 870 MPa (*x*=0.2)。本研究表明在 Cu_{1.8}S 中复合纳米 BaTiO₃ 可以在不影响材料热电性能的前提下有效提升块体样品的力学性能, 为后续 Cu-S 体系热电性能和力学性能的协同提升提供了思路, 有利于制备高机械性能且稳定耐用的 Cu-S 体系的热电器件。

关键词: Cu_{1.8}S; BaTiO₃ 复合; 热电优值; 超离子导体

中图分类号: TN304.2⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1081-06

热电材料可以实现电能和热能直接相互转换, 且具有体积小、可靠性高、无震动、适用温度范围广、环境友好等特点, 成为目前的研究热点^[1]。热电材料的发电效率主要由无量纲的热电优值 *ZT* 来决定: $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 、 σ 、 T 、 κ 分别为 Seebeck 系数、电导率、绝对温度和热导率。 $\alpha^2 \sigma$ 定义为功率因子 (*PF*), 热导率 (κ) 包括电子热导率 (κ_e) 和晶格热导率 (κ_l)^[2]。

Cu-S 体系材料因具有原料储备丰富、无毒和环境友好等特点而表现出良好的商业化应用前景^[3,4]。根据 Cu/S 比的不同, 存在一系列 Cu-S 材料, 如 Cu₂S、Cu_{1.97}S、Cu_{1.96}S、Cu_{1.8}S、Cu_{1.75}S、Cu_{1.6}S、Cu_{1.4}S、Cu_{1.12}S 和 CuS^[5], 有大量的文献报道 Cu₂S、Cu_{1.97}S、Cu_{1.96}S 和 Cu_{1.8}S 的热电性能^[6-11], 其中 Cu_{1.97}S 在 970 K 时 *ZT* 值达到 1.9^[6]。但是研究者研究这几种 Cu-S 材料的电学稳定性发现, Cu_{1.8}S 在测试过程中几乎不存在铜离子迁移问题, 在电流密度为 48 A cm⁻¹ 的条件下测试 72 h 没有观察到性能恶化的迹象^[7], 表现出良好的电学稳定性与工程应用潜力。但 Cu_{1.8}S 具有较高的载流子浓度, 使其表现出高电导率的同时也具有高热导率与低 Seebeck 系数, 从而限制其热电性能, 目前提升 Cu_{1.8}S 热电性能的策略主要是通过元素掺杂优化载流子浓度^[12-19]和复合第二相降低热导率^[20-24]。

有文献报道分散纳米材料可以实现热电材料力学

性能的提升。Zhao 等人^[25]在 BiSbTe 热电材料中引入 0.50% (质量分数) 的纳米 TiC, 由于钉扎效应引起了晶粒尺寸的降低以及晶界的增强, 从而有效提升了材料的硬度 (~37.93%), 此外纳米 TiC 的引入增强了晶界与 BiSbTe/TiC 相界面, 从而增强了声子散射, 有效降低了晶格热导率, 最终热电性能得到了略微提升 (~18.2%); Zhu 等人^[26]在 Bi₂Te₃ 中复合 1% (质量分数) 的纳米 Ru 颗粒, 优化了力学性能, 由于 Ru 具有更高的稳定性和硬度, 纳米 Ru 颗粒在晶界处抑制了晶粒生长, 弥散强化从而提升了力学性能, 最终维氏硬度达到 2.38 GPa, 相比本征 Bi₂Te₃ 提升了 36%, 由于纳米第二相的引入有效降低了晶格热导率, 最终热电性能提升了 45%。颗粒尺寸为 50~100 nm 的 BaTiO₃ 与 Cu_{1.8}S 的复合有望降低其热导率, 从而提升 *ZT* 值, 并实现力学性能的提升。本研究通过机械合金化(mechanical alloying, MA)结合放电等离子体烧结(spark plasma sintering, SPS)技术制备了纳米 BaTiO₃ 复合 Cu_{1.8}S 块体热电材料, 探究复合纳米 BaTiO₃ 对 Cu_{1.8}S 的相结构、微观形貌、热电性能及力学性能的影响。

1 实 验

本实验选用 Cu 粉(99.95%)、S 粉(99.9%)、纳米 BaTiO₃ 粉(99.99%)按照化学计量比 Cu_{1.8}S-*x*%BaTiO₃

收稿日期: 2021-03-12

基金项目: 国家科技重大专项(2018YFB0703600)

作者简介: 赵 昭, 男, 1995 年生, 硕士, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: bpzhang@ustb.edu.cn

($x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2$, 质量分数)进行称量。使用行星式球磨机(中国, 南京南大仪器, QM-3SP2), 按照球料比为 20:1 将不锈钢球和原料粉末装入不锈钢球磨罐中, 并充入保护气(95%Ar-5% H_2 混合气), 在 450 r min^{-1} 的转速下球磨 3 h, 合成 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-x\%\text{BaTiO}_3$ 粉体。取出球磨后的粉体放入直径为 $\Phi 15 \text{ mm}$ 的石墨模具中, 采用放电等离子体烧结 (SPS) 技术(日本, Fuji Electronic Industrial, SPS-211Lx), 烧结温度为 773 K, 烧结压力为 50 MPa。最终获得直径为 15 mm, 高度为 7 mm 的圆柱形块体样品。

采用 X 射线衍射仪(日本, Rigak, Rigaku 2500)表征样品的相结构, 以 Cu 靶的 $K\alpha$ 射线为光源。采用场发射扫描电子显微镜(德国, Carl Zeiss, EVO 18)分析样品断口的微观组织形貌和元素分布。沿着垂直 SPS 烧结压力方向进行电性能和热性能的测试, 测试温度范围为 323~773 K。使用 Seebeck 系数与电导率综合测量系统(中国, Cryoall, CTA-3)测试 Seebeck 系数(α)和电导率(σ)。热传输性能通过 $\kappa=DC_p d$ 计算获得, 其中 D 和 d 分别为热扩散系数和密度, 分别通过激光闪射法(德国, Netzsch, LFA457)和阿基米德“排水法”测量。热容 C_p 通过 Dulong-Petit 定律计算获得。室温霍尔载流子浓度(n)和迁移率(μ)通过范德堡法测量获得, 测试时磁场强度为 0.5 T。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 为 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-x\%\text{BaTiO}_3(x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2)$ 块体的 XRD 图谱。从图 1a 中可以看出, 所有样品的衍射

峰均与 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 标准卡片(PDF#23-0962)吻合, 在 XRD 检测极限内没有发现 BaTiO_3 和其它杂相的衍射峰, 表明所有样品主相均为 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 。为了讨论纳米 BaTiO_3 对 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 晶格的影响, 将 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 的(110)晶面对应的衍射峰放大, 如图 1b 所示。所有样品的衍射峰与标准卡片相比均向小角度偏移, 这是由于在 MA 以及 SPS 的制备过程中存在 S 元素的挥发引起了晶格膨胀^[27]。随着 x 的增加, (110)衍射峰未发生任何偏移, 表明复合纳米 BaTiO_3 并不会影响 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 的晶胞参数。

2.2 显微形貌

图 2a~2e 分别给出了 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-x\%\text{BaTiO}_3(x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2)$ 块体的断面形貌。从图中可以看出, 样品

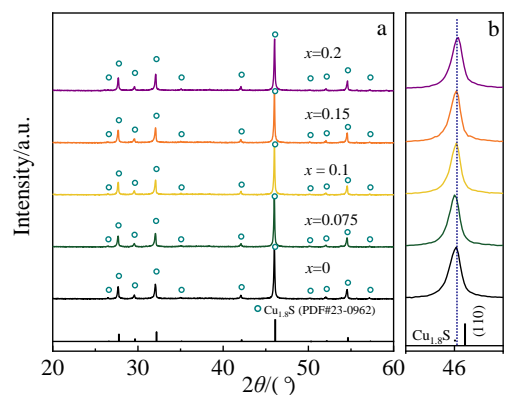


图 1 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-x\%\text{BaTiO}_3(x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2)$ 块体样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-x\%\text{BaTiO}_3(x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2)$ bulk samples at $20^\circ\sim 60^\circ$ (a) and $45^\circ\sim 47^\circ$ (b)

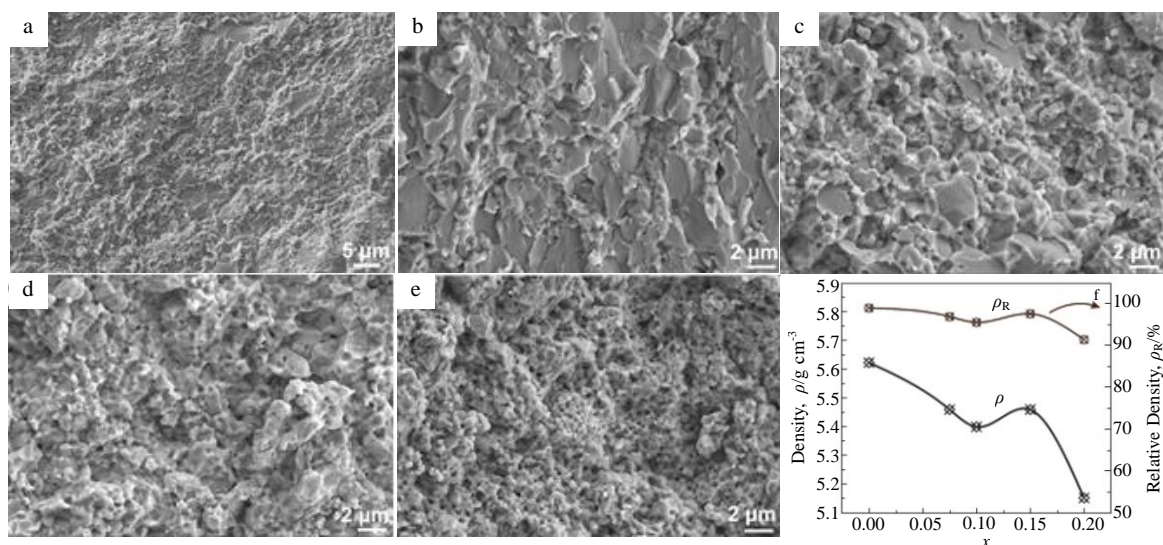


图 2 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-x\%\text{BaTiO}_3$ 块体的断面 SEM 照片及密度和相对密度随 x 值变化曲线

Fig.2 Fractured surface SEM images (a~e) and change of density and relative density with x (f) for $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-x\%\text{BaTiO}_3$ bulk samples: (a) $x=0$, (b) $x=0.075$, (c) $x=0.1$, (d) $x=0.15$, and (e) $x=0.2$

的晶粒尺寸随 x 的增加呈减小趋势, 由 1.88 μm ($x=0$) 减小至 1.19 μm ($x=0.2$)。可能是添加的纳米 BaTiO₃ 聚集在晶界处产生钉扎效应抑制了烧结过程中的晶粒长大。同时细化的晶粒使晶界数量增加导致产生了较多的孔洞, 如图 2e 所示。图 2f 为块体样品的密度和相对密度随 x 的变化曲线。亚微米级气孔的出现导致 $x=0.2$ 样品的相对密度(91%)略低于其它样品(>95%)。

图 3 给出了 $x=0.2$ 时样品的 SEM 照片以及 Ba、Cu、

O、S 和 Ti 元素面分布图。如图 3 的 SEM 照片所示, 黑色的孔洞与图 2e 对应; 元素面分布图表明 Cu 和 S 分布均匀, 没有出现元素富集, 而 Ba、Ti、O 则主要分布在晶界处。表明复合的纳米 BaTiO₃ 主要聚集在主相的晶界处, 从而产生钉扎作用细化晶粒。

2.3 电学性能

图 4a 为 Cu_{1.8}S- x BaTiO₃ ($x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2$) 块体样品的室温载流子浓度(n_H)和迁移率(μ_H)随纳米

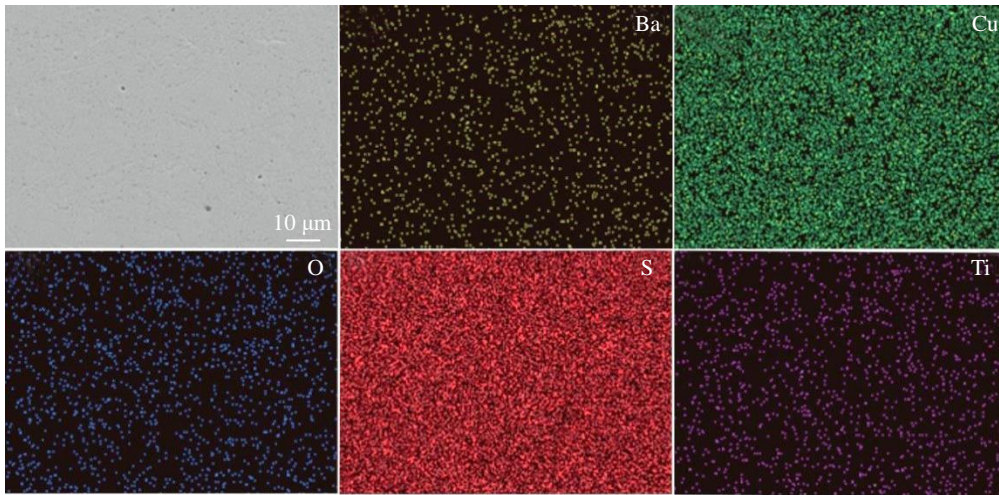


图 3 Cu_{1.8}S-0.2%BaTiO₃ 样品的断面抛光 SEM 照片及 EDS 元素面分布

Fig.3 Polished surface SEM image and EDS element mappings of Cu_{1.8}S-0.2%BaTiO₃ sample

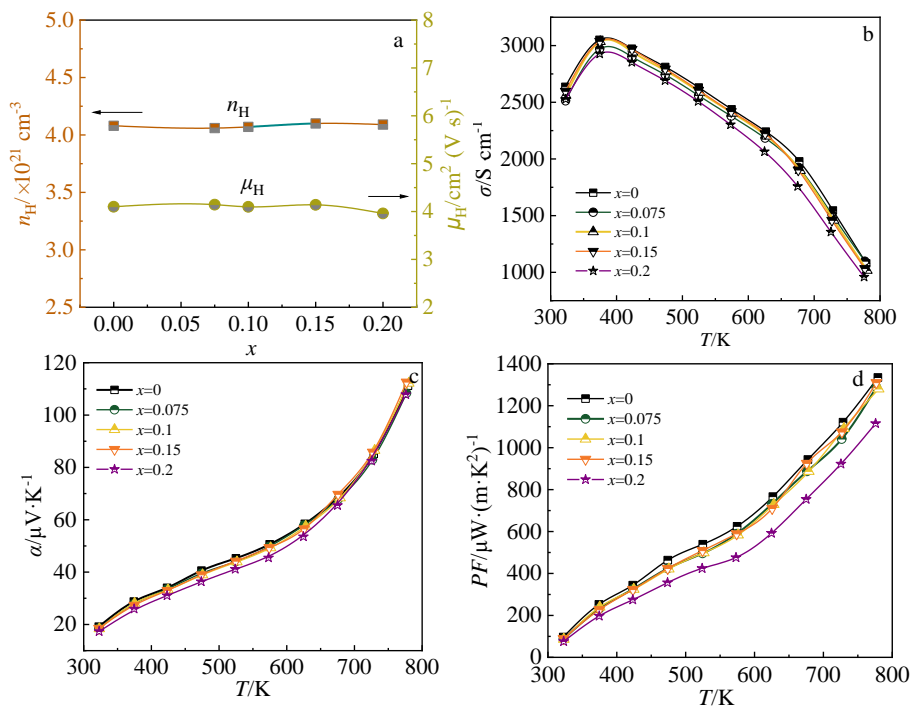


图 4 Cu_{1.8}S- x %BaTiO₃ ($x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2$) 块体的室温载流子浓度 n_H 和迁移率 μ_H 随纳米 BaTiO₃ 复合量变化曲线及电导率 σ 、Seebeck 系数 α 、功率因子 PF 随温度变化曲线

Fig.4 BaTiO₃ amount (x) dependence of Hall carrier concentration n_H and mobility μ_H (a); temperature dependence of electrical conductivity σ (b), Seebeck coefficient α (c) and power factor PF (d) for Cu_{1.8}S- x %BaTiO₃ ($x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2$)

BaTiO₃ 复合量 x 的变化关系。随着 x 的增加所有样品的 n 基本保持不变, 这与 XRD 的分析结果相一致。当 $0 \leq x \leq 0.15$ 时, μ_{H} 基本保持不变; 继续增加 x 至 0.02 时, 由于晶粒尺寸显著减小以及气孔的增加, 载流子散射增强, 使得 μ_{H} 出现略微下降, 从 $4.1 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1} (x=0)$ 下降至 $3.96 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1} (x=0.2)$ 。

图 4b 为 Cu_{1.8}S- $x\%$ BaTiO₃ 块体的电导率($\sigma=ne\mu$)随测试温度的变化图。所有样品的 σ 在 400 K 附近均出现拐点, 这是由于 Cu_{1.8}S 在 400 K 附近发生从低温有序态至高温无序态的相变导致。超过相变温度后, 所有样品的 σ 均随着温度的升高而下降, 表现出简并半导体的导电行为^[12]。当 $0 \leq x \leq 0.15$ 时, 随着 x 的增加, n 和 μ 基本保持不变, σ 保持不变; 继续增加 x 至 0.2 时, μ 出现略微下降, σ 略微降低, 室温 σ 从 $2636.55 \text{ S cm}^{-1} (x=0)$ 下降至 $2526.76 \text{ S cm}^{-1} (x=0.2)$, 下降幅度约 4%。

图 4c 是 Cu_{1.8}S- $x\%$ BaTiO₃ 块体的 Seebeck 系数(α)随温度变化曲线, α 为正值表明其为 P 型半导体, 主要载流子为空穴。所有样品的 α 随着测试温度的升高逐渐升高, 且不受 x 的影响, 均在 773 K 时达到 $110 \mu\text{V K}^{-1}$ 。对于简并半导体, 其 α 与 n 满足以下关系:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1)$$

式中, m^* 为流子的有效质量, m_e ; h 为普朗克常数, J s; e 为电子电荷; n 为载流子浓度, cm^{-3} ; k_B 为玻尔兹曼常数, J K^{-1} 。

Cu_{1.8}S- $x\%$ BaTiO₃ 块体的 n 值基本不变 (图 4a), 因此随着 x 的增加所有样品的 α 值基本不变。通过 $PF=\alpha^2\sigma$ 计算得到功率因子(PF), 如图 4d 所示。由于所有样品的 α 基本不变, 因此 PF 随 x 的变化趋势和 σ 一致。当 $0 \leq x \leq 0.15$ 时, 随着 x 的增加, PF 几乎不变, 在 773 K 达到 $1334.59 \mu\text{W} (\text{m K}^2)^{-1}$; 继续增加 x 至 0.2 时, PF 出现略微降低, 在 773 K 时降至 $1115.37 \mu\text{W} (\text{m K}^2)^{-1}$, 下降幅度控制在约 16%。

2.4 热学性能

图 5a 为 Cu_{1.8}S- $x\%$ BaTiO₃ 块体的总热导率随温度的变化曲线。所有样品的 κ 随测试温度均呈现先升高后降低的趋势, 这是因为随着温度的升高, Cu_{1.8}S 从低温有序态向高温无序态转变^[7,8]。当温度超过相变温度时, 无序态的铜离子散射和 Umklapp 散射增强^[28,29], κ 显著降低。复合纳米 BaTiO₃ 后, 样品的热导率降低, 这是源于纳米 BaTiO₃ 本征低的热导率, 同时纳米 BaTiO₃ 聚集在晶界处并引入亚微米气孔, 增强了声子散射所致。最终 $x=0.2$ 样品在 773 K 时获得了最低的热导率 $2.2 \text{ W} (\text{m K})^{-1}$, 相比于 $x=0$ 样品(2.69 W/m K)下降了 18%。通常, $\kappa=\kappa_e+\kappa_i$, 其中, κ_e 和 κ_i 分别代表电子热

导率和晶格热导率。根据 Wiedemann-Franz 定律, $\kappa_e=L\sigma T$, 其中 L 为洛伦兹常数, σ 为电导率, T 为绝对温度。 L 可通过单抛物带(SPB)模型计算得到, 如式(2)~(4)^[7]:

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[\frac{\left(r + \frac{7}{2} \right) F_{r+\frac{5}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} - \frac{\left(r + \frac{5}{2} \right) F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)} \right]^2 \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\frac{\left(r + \frac{5}{2} \right) F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)} - \eta \right] \quad (3)$$

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^n}{1+e^{x-\eta}} dx \quad (4)$$

式中, r 为散射因子; 由于声学声子散射是大多数热电材料的主要散射机制, 因此 r 取值为 $-1/2$; $F_n(\eta)$ 为费米积分; η 为简约费米能, eV。

计算得到的 L 值如图 5b 所示, 所有样品 L 几乎一致, 均从 $2.45 \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2} (323 \text{ K})$ 降至 $1.85 \text{ W} \cdot \Omega \text{ K}^{-2} (773 \text{ K})$ 。图 5c 为计算的载流子热导率与总热导率的比值 (κ_e/κ), 当温度低于 573 K 时, 几乎所有样品的 κ_e/κ 达到甚至超过 100%, 可能归因于超离子导体 Cu_{1.8}S 存在大量可迁移的铜离子, 这些铜离子同时参与了电传导。Qiu 等人^[10]考虑离子电导率的贡献, 对 κ_e 进行了修正: $\kappa_e=L(\sigma-\sigma_i)T+\kappa_i$, 其中 σ_i 为离子电导率, κ_i 为离子热导率。由于 σ_i 和 κ_i 很难通过计算求得, 因此 Wiedemann-Franz 定律不适用于 Cu_{1.8}S 体系。

图 5d 为 Cu_{1.8}S- $x\%$ BaTiO₃ 块体样品的 ZT 值随温度的变化。所有样品的 ZT 值均随着测试温度的升高不断上升, 在 723 K 时达到 0.39。纳米 BaTiO₃ 的引入降低了 κ (约 18%), 同时也降低了 PF (约 16%), 最终 ZT 值基本上保持不变。

2.5 力学性能

为了测试复合的纳米 BaTiO₃ 对 Cu_{1.8}S 块体力学性能的影响, 对 Cu_{1.8}S- $x\%$ BaTiO₃ 块体进行了维氏硬度测试。其计算公式如:

$$\text{HV} = 0.102 \times \frac{F}{S} = 0.102 \times \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} \quad (5)$$

式中, F 为负荷, 选用 200 g; S 为压痕表面积, mm^2 ; α 为压头相对面夹角, 为 136° ; d 为平均压痕对角线长度, mm。其结果如图 6 所示, 纳米 BaTiO₃ 的引入使 Cu_{1.8}S- $x\%$ BaTiO₃ 块体的维氏硬度由 $820 \text{ MPa} (x=0)$ 增加到 $870 \text{ MPa} (x=0.2)$, 主要归因于聚集在晶界处的纳米 BaTiO₃ 产生钉扎作用。同时, 维氏硬度的增加几乎和纳米 BaTiO₃ 的复合量成线性关系, 与纳米 SiC 复合

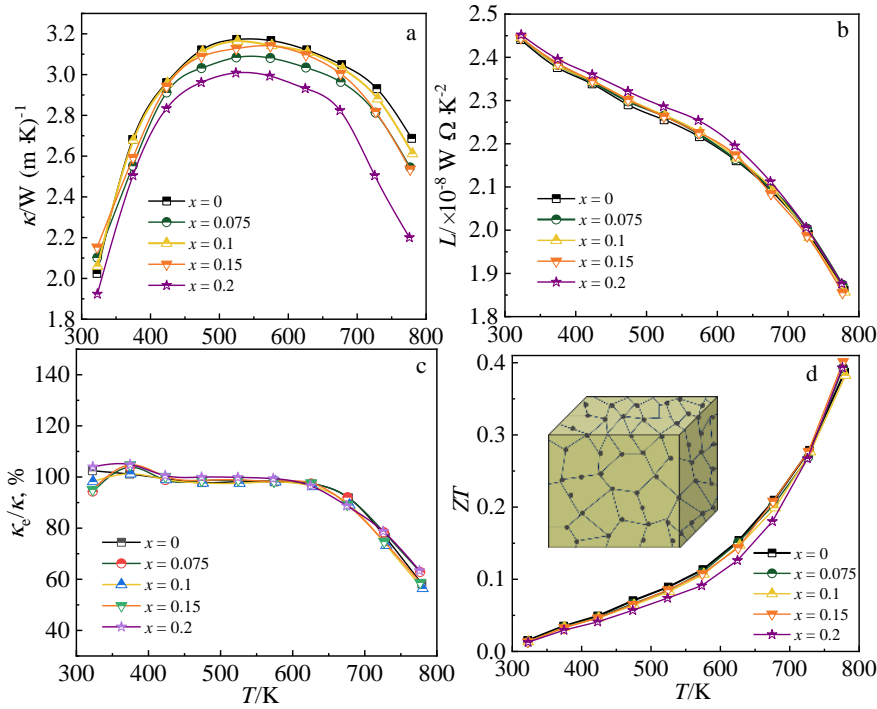


图 5 Cu_{1.8}S-x%BaTiO₃(x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2)块体的热导率 κ 、洛伦兹常数(L)、电子热导率与总热导率的比值 κ_e/κ 和 ZT 值随温度的变化曲线

Fig.5 Temperature dependence of thermal conductivity κ (a), Lorentz force constant L (b), ratio of electronic thermal conductivity to total thermal conductivity κ_e/κ (c), and ZT (d) for Cu_{1.8}S-x%BaTiO₃ (x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2)

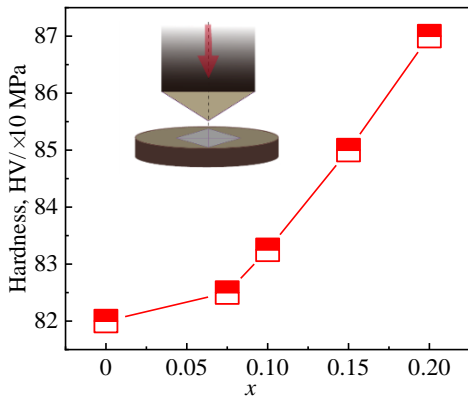


图 6 Cu_{1.8}S-x%BaTiO₃ (x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2)块体的维氏硬度随 x 的变化曲线

Fig.6 Variation of Vickers-hardness with x for Cu_{1.8}S-x%BaTiO₃ (x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2)

Bi₂Te₃ 材料的力学性能增强效果类似^[30]。表明纳米 BaTiO₃ 的引入可以有效地提升 Cu_{1.8}S 的力学性能。表明在 Cu_{1.8}S 中复合纳米 BaTiO₃ 可以在不影响材料热电性能的前提下有效提升块体样品的维氏硬度，为后续 Cu-S 体系热电和力学性能的提升提供了思路，有利于制备高机械性能且稳定耐用的 Cu-S 体系的热电器件。

3 结 论

- 1) 采用 MA 结合 SPS 烧结技术制备了一系列 P 型 Cu_{1.8}S-x%BaTiO₃(x=0.075, 0.1, 0.15, 0.2)热电复合材料。
- 2) 纳米 BaTiO₃ 的加入不影响 Cu_{1.8}S 的相结构、晶胞参数和载流子浓度。所有样品的 ZT 值基本保持不变，约为 0.39 (773 K)。
- 3) 纳米 BaTiO₃ 的引入提升了 Cu_{1.8}S-x%BaTiO₃ 块体样品的维氏硬度，由 820 MPa (x=0) 增加到 870 MPa (x=0.2)。在 Cu_{1.8}S 中复合纳米 BaTiO₃ 可以在不影响材料热电性能的前提下有效提升块体样品的维氏硬度，为后续 Cu-S 体系热电和力学性能的协同提升提供了思路。

参考文献 References

[1] Snyder G J, Toberer E S. *Nature Materials*[J], 2008, 7: 105
 [2] Rowe D M. *Thermoelectrics Handbook*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2006
 [3] He Y, Day T, Zhang T *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26: 3974
 [4] Tang Y Q, Zhang K, Ge Z H *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2018, 265: 140
 [5] Mulla R, Rabinal M H K. *Energy Technology*[J], 2019, 7: 1 800 850

- [6] Zhao L L, Wang X L, Fei F Y *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3: 9432
- [7] Denmler G, Chmielowski R, Jacob S *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2014, 4: 1
- [8] Ge Z H, Zhang B P, Chen Y X *et al.* *Chemical Communications*[J], 2011, 47(47): 12 697
- [9] Jiang Q, Yan H, Khaliq J *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(25): 9486
- [10] Qiu P F, Zhu Y Q, Qin Y T *et al.* *Appl Materials*[J], 2016, 4(10): 11 507
- [11] Mansour B A, Soud A M A E, Tahoon K H. *Physical Status Solidi A*[J], 1992, 132(1): 59
- [12] Liang D D, Ge Z H, Li H Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 708: 169
- [13] Liang D D, Zhang B P, Zou L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 731: 577
- [14] Ji Y H, Ge Z H, Li Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 680: 273
- [15] Ge Z H, Liu X, Feng D *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6: 1 600 607
- [16] Zhou Y, Ge Z H, Gan G Y *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2019, 95: 105 953
- [17] Qin P, Ge Z H, Feng J. *Journal of Materials Research*[J], 2017, 32: 1
- [18] Tang H C, Zhuang H L, Cai B W *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2019, 7: 4026
- [19] Ge Z H, Zhang Y X, Song D *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6: 14 440
- [20] Qin P, Ge Z H, Feng J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 696: 782
- [21] Zou L, Zhang B P, Ge Z H *et al.* *Physical Status Solidi A*[J], 2013, 210: 2550
- [22] Tang H C, Sun F H, Dong J F *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 49: 267
- [23] Zhang Y X, Ge Z H, Feng J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 727: 1076
- [24] Cao M M, Wang H, Ji S *et al.* *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*[J], 2019, 95: 174
- [25] Zhao L W, Qiu W B, Sun Y X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 863: 158 376
- [26] Zhu Y K, Guo J, Chen L *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 407: 126 407
- [27] Zhang R, Pei J, Han Z J *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2020, 9(5): 535
- [28] He Y, Day T, Zhang T S *et al.* *Advanced Materials*[J], 2014, 26(23): 3974
- [29] Wei T R, Wu C F, Zhang X Z *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2015, 17(44): 30 102
- [30] Zhao L D, Zhang B P, Li J F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 455(1): 259

Thermoelectric and Mechanical Properties of Nano BaTiO₃ Composites Cu_{1.8}S Bulks

Zhao Zhao, Liang Doudou, Wu Yin, Zhang Rui, Shi Jianlei, Zhao Yinghao, Shan Zhihang, Zhou Wei, Zhang Boping
(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Cu_{1.8}S-x%BaTiO₃ (x=0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2) bulk samples were prepared by mechanical alloying (MA) combined with spark plasma sintering (SPS). The effects of BaTiO₃ composite on the phase structure, microstructure, thermoelectric properties and mechanical properties of Cu_{1.8}S were studied. The results show that the addition of BaTiO₃ nanoparticles does not affect the phase structure, cell parameters and carrier concentration of Cu_{1.8}S. BaTiO₃ nanoparticles are evenly distributed at the grain boundary of Cu_{1.8}S matrix to make pinning effect occur, and thus the grains are refined and pores occur. The lowest thermal conductivity κ for Cu_{1.8}S-0.2%BaTiO₃ is 2.2 W (m K)⁻¹ at 773 K, and the ZT value of all samples basically remains unchanged at about 0.39 (773 K). The Vickers-hardness for BaTiO₃-adding samples increases from 820 MPa (x=0) to 870 MPa (x=0.2) due to the refined grains and the pinning effect of BaTiO₃ on grain boundary. This study shows that the mechanical properties of Cu_{1.8}S bulk samples can be effectively improved by compositing nano BaTiO₃ without affecting thermoelectric properties, which provides ideas for preparing durable thermoelectric devices of Cu-S system with high mechanical properties.

Key words: Cu_{1.8}S; BaTiO₃-adding; ZT; superionic conductor

Corresponding author: Zhang Boping, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: bpzhang@ustb.edu.cn