

Synthèse par voie chimique du matériau thermoélectrique Zn_4Sb_3

Arthur Denoix, Christelle Navone, Rose-Marie Ayrat
Florence Rouessac, Jean-Claude Tedenac.

liten

- Contexte de l'étude et état de l'art

- Synthèse par voie chimique du Zn_4Sb_3

- Caractérisations physico-chimiques
 - Diffraction des rayons X, spectroscopie Raman
 - Granulométrie laser, Microscopie électronique à balayage et à transmission
 - Stabilité en température

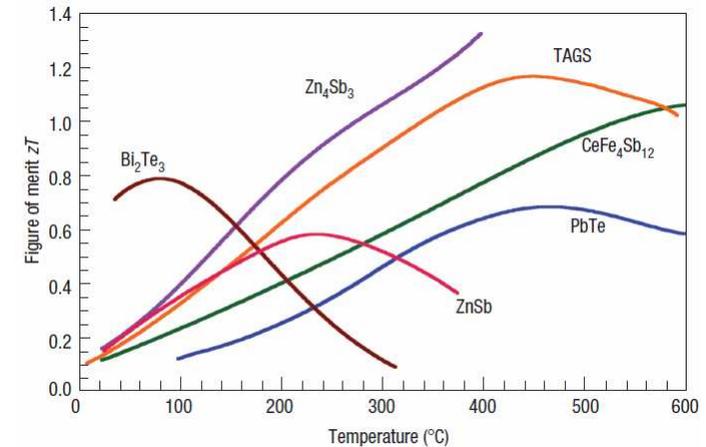
- Caractérisations thermoélectriques
 - Optimisation des paramètres de densification
 - Mesure du facteur de puissance

- Conclusion

→ Synthèse par voie chimique du matériau thermoélectrique Zn_4Sb_3

liten

- Un des meilleurs matériaux thermoélectriques sur l'intervalle 200°C – 400°C $ZT = 1.4$
- Compatible basses températures
- Contrôle de la synthèse des nanoparticules (taille, croissance cristalline)



→ Nanoparticules

- Diminution de la conductivité thermique par augmentation de la diffusion des phonons
- Conservation du facteur de puissance
- Augmentation du facteur de mérite ZT

→ Etat de l'art Zn_4Sb_3

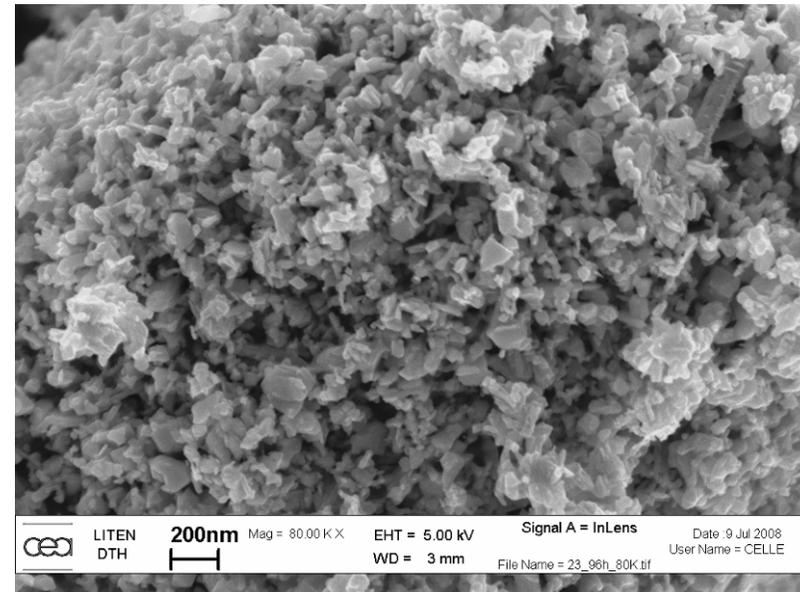
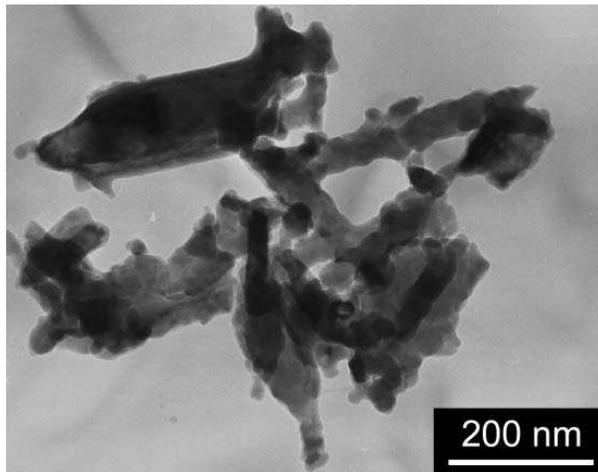
- Synthèses classiques: haute température, mécanosynthèse...
- Synthèse chimique: peu d'études sur le Zn_4Sb_3

→ Synthèse chimique d'autre thermoélectrique: Bi_2Te_3 (X. B. Zhao et al J. Mater. Chem., 2005, 15, 1621-1625)

- Poudre de Tellure
- BiCl_3 réduit par NaBH_4
- Solvant : eau
- NaOH pour ajuster le pH

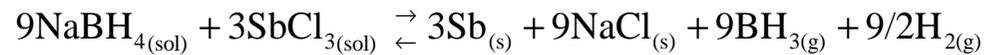


Adaptée pour la synthèse du Zn_4Sb_3



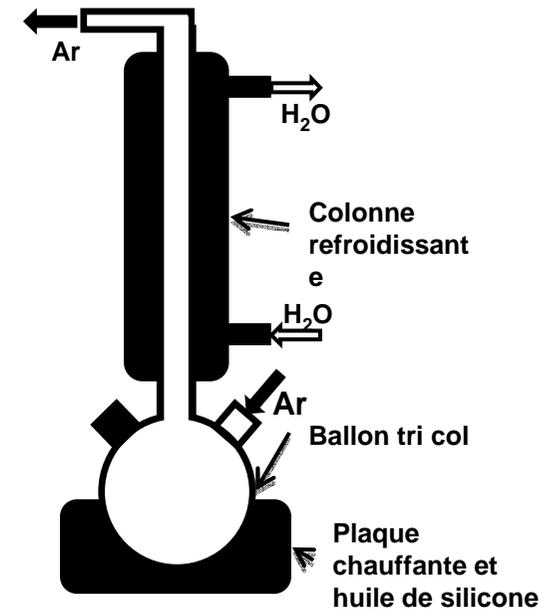
→ Poussière de zinc (98% taille de particules < 10µm)

→ Précurseur de Sb: SbCl₃ réduit par NaBH₄



→ Problème : SbCl₃ + H₂O → précipitation d'hydroxyde
Tétrahydrofurane: solubilise SbCl₃

→ Synthèse en 2 étapes



1st étape: Synthèse à reflux

| Mole ratio | Solvant | Température | Durée |
|--------------------------------------|---------|-------------|-------|
| 65 at% Zn 35 at% Sb | THF | 70°C | 24h |

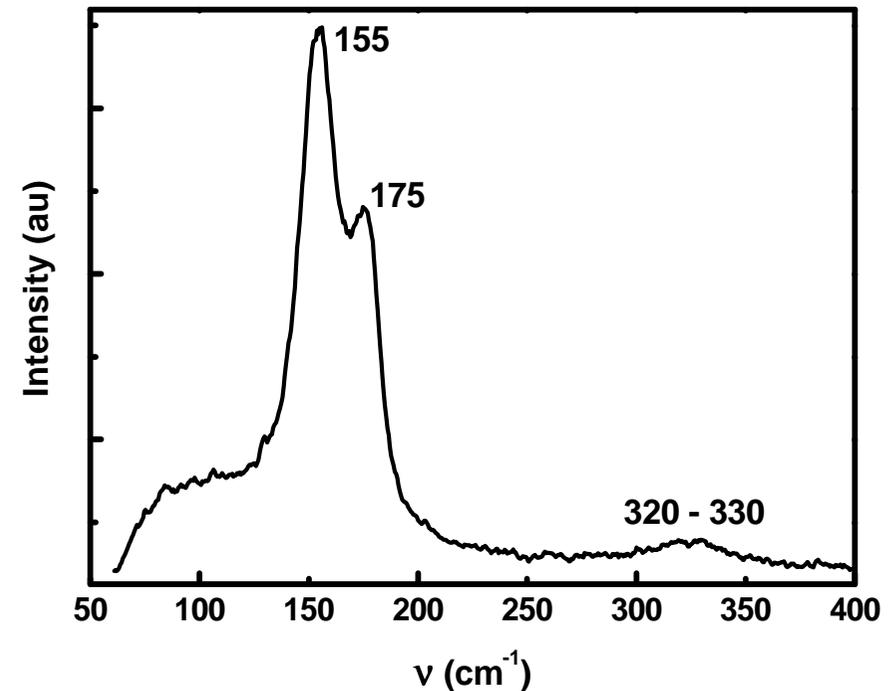
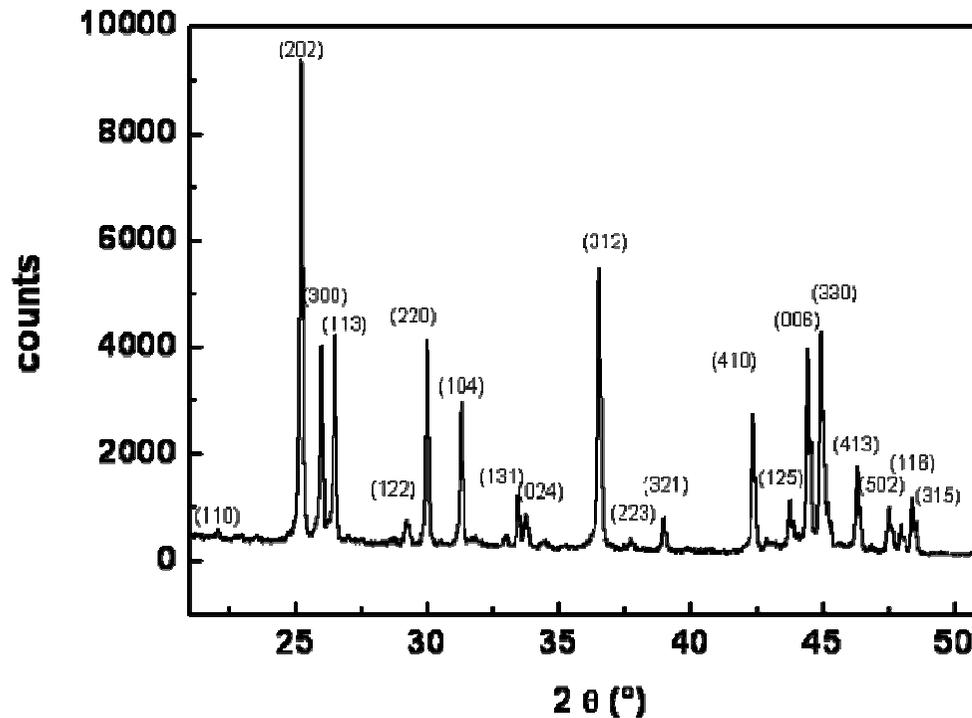


2nd étape: Traitement thermique sous vide secondaire

| Température | Durée |
|--------------|-------|
| 300°C | 6h |

Caractérisations: analyse DRX et Spectroscopie Raman

- Pics du Zn_4Sb_3
- 2 modes Raman: 175 cm^{-1} et 155 cm^{-1} qui ont été attribués au Zn_4Sb_3 . ($320 - 330\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'harmonique)



➔ Formation de Zn_4Sb_3 à 300°C

Taille des particules

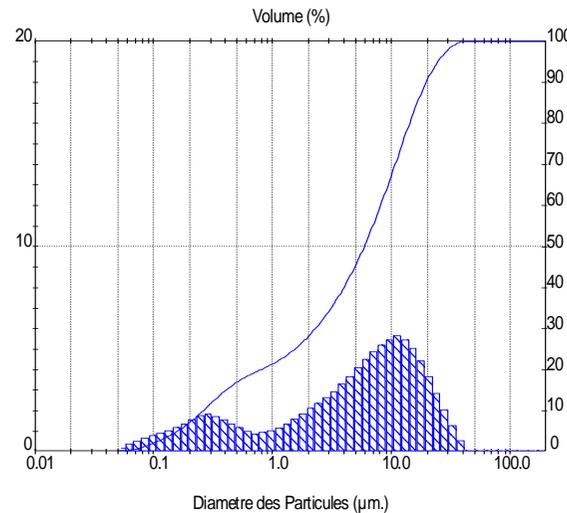
→ Évaluation de la taille des cristallites

- Utilisation de la formule de Scherrer
- $\varnothing_{\text{moyen}} = 60\text{nm}$

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

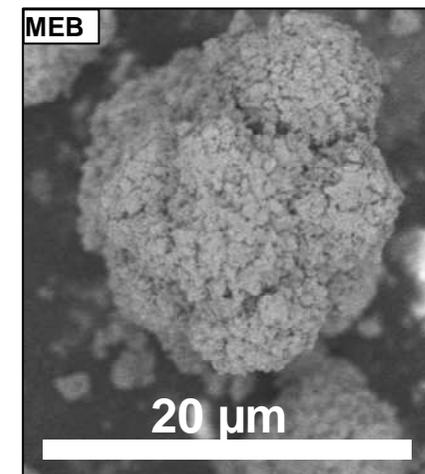
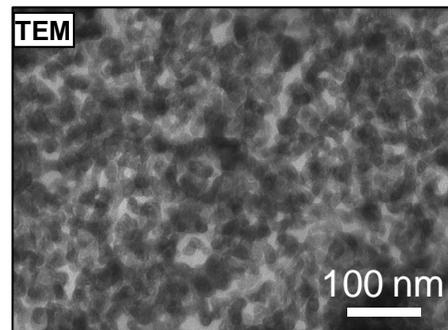
→ Granulométrie laser

- Répartition de 40nm – 200nm
- $D_{90} = 19.61\mu\text{m}$; $D_{50} = 5.90\mu\text{m}$



→ Zn₄Sb₃ nanoparticules

- Agglomération de nanoparticules
- Agglomérats $\leq 20\mu\text{m}$
- Nanoparticules: $<100\text{ nm}$



→ Nanoparticules sont connues pour avoir une faible stabilité

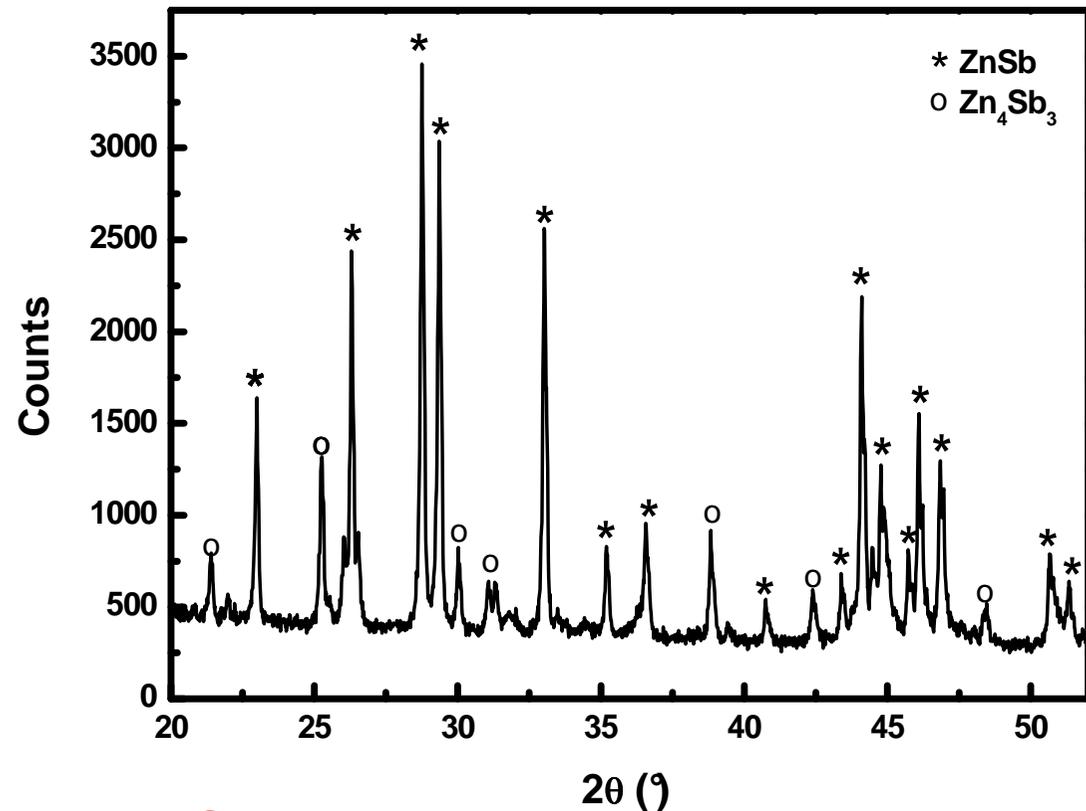
- S. Schlecht montre une décomposition de nanoparticules de Zn_4Sb_3 à $196^\circ C$. S. Schlecht *Inorg. Chem.*, 45 (4), 2006, 1693-1697

→ Test de stabilité

- Chauffé à $350^\circ C$ pendant 24H

→ Analyse DRX après refroidissement

- Pics ZnSb
- Pics Zn_4Sb_3

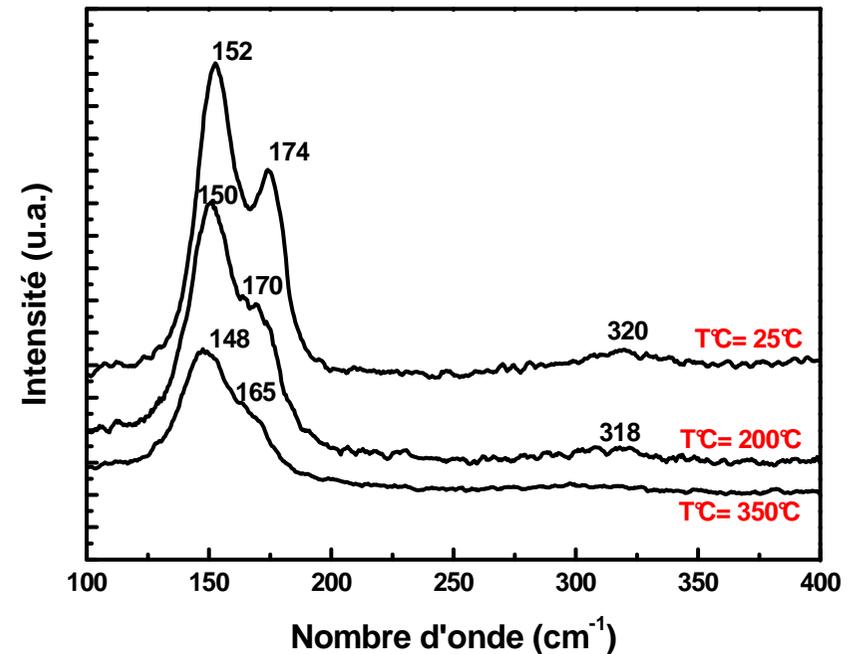


→ Recuit flash

- Température: 400°C
- Durée: 10 min
- Sous Argon

→ Spectroscopie Raman en température après recuit

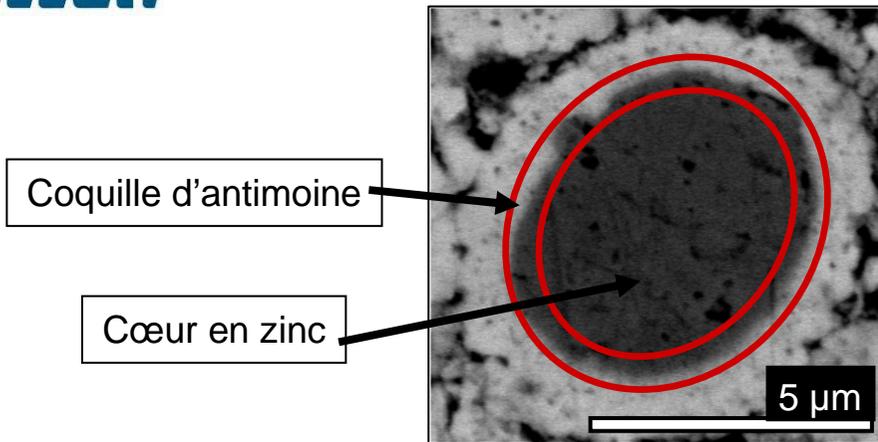
- Stable jusqu'à 350°C
- Phase Zn_4Sb_3 retrouvée après le traitement thermique



➔ La phase Zn_4Sb_3 est stabilisée par le recuit

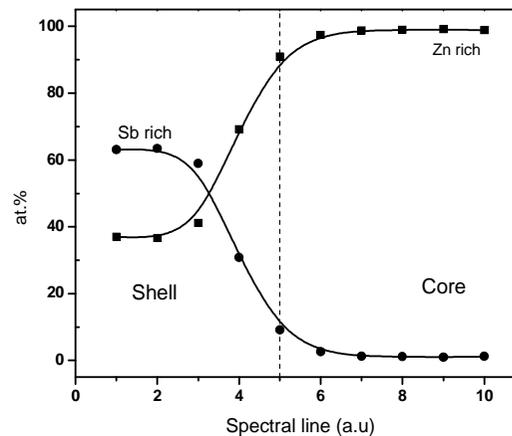
Explication du mécanisme de formation du Zn_4Sb_3

1^{ère} étape: synthèse à reflux



→ Analyse EDX

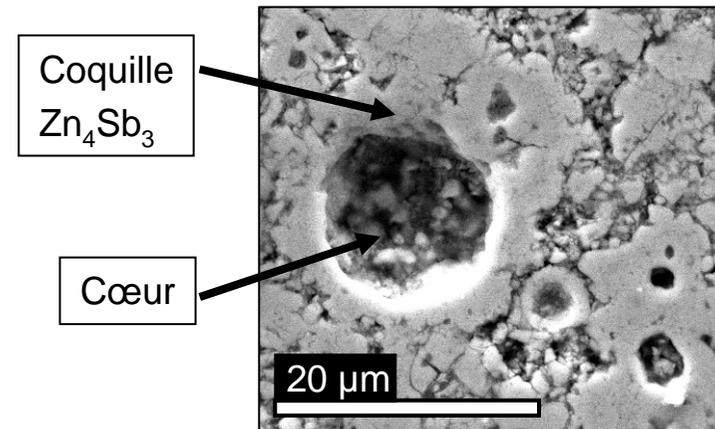
- Le cœur riche en zinc
- La coquille riche en antimoine
- Interdiffusion du Zn et de Sb à l'interface entre la coquille et le cœur



→ Structure Coeur - Coquille

2^{ème} étape: traitement thermique

- Morphologie similaire cœur – coquille
- Reste que la coquille
- Le Zn a complètement diffusé dans la coquille d'antimoine



→ Agglomérats de nanoparticules de Zn_4Sb_3

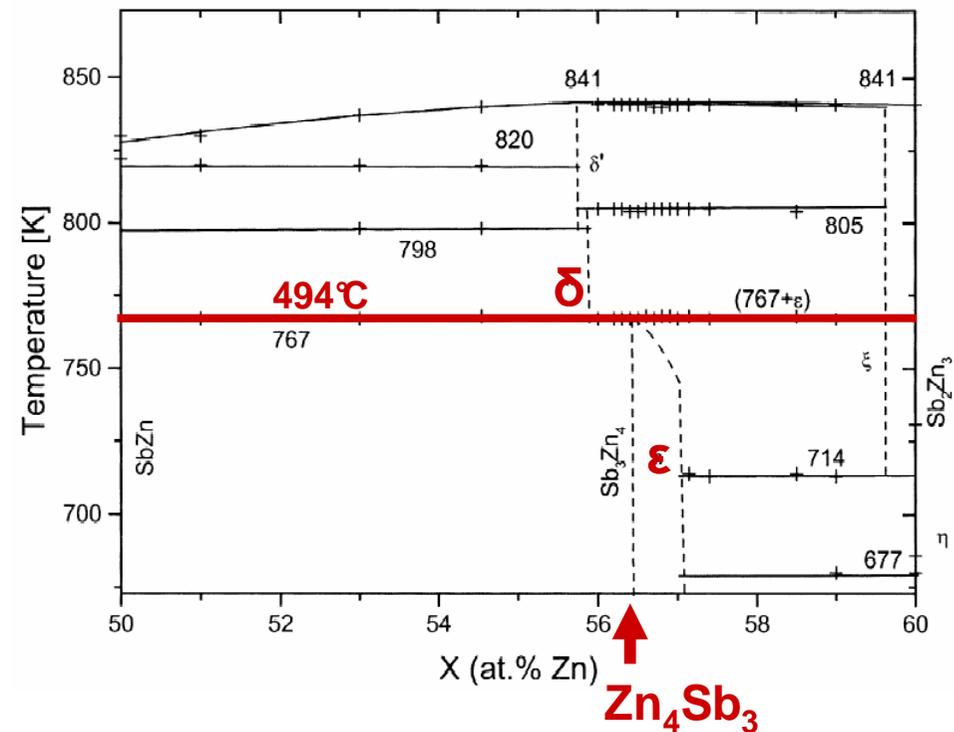
→ Agglomérats sous forme de sphères creuses

→ Contraintes

- Conservation de la nano structuration
- Eviter décomposition de la phase de Zn_4Sb_3 vers $ZnSb$
- Faire disparaître la morphologie particulière de la poudre pour obtenir un matériau dense

→ Spark Plasma Sintering

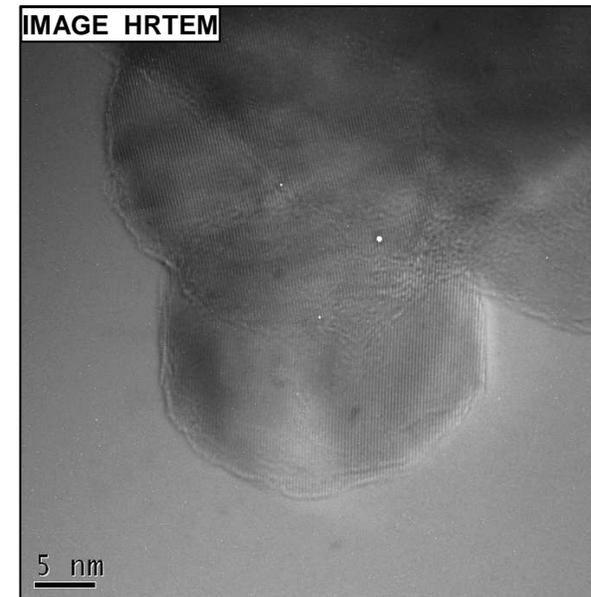
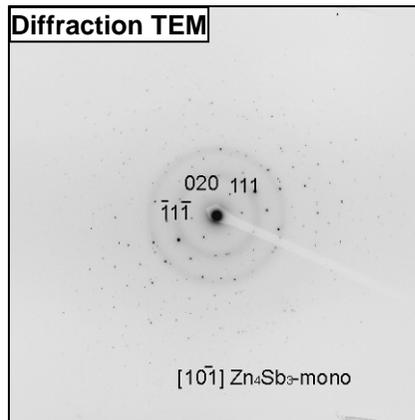
- Montée rapide en température (6min)
- Palier de 10min à 400°C (80% de la température de changement de phase $\epsilon \rightarrow \delta$ à 494°C)
- 95% de la densité théorique



Étude TEM après densification

→ Caractéristique de la pastille

- 95% de la densité théorique
- Conservation de la phase Zn_4Sb_3
- Conservation de la nano structuration
- Particules monocristallines



Facteur de puissance

→ Mesure du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique

- Littérature $S(400^\circ\text{C}) = 200 \mu\text{V/K}$ $\sigma(400^\circ\text{C}) = 33\,300 \text{ S.m}^{-1}$
- Mesurée $S(400^\circ\text{C}) = 198 \mu\text{V/K}$ $\sigma(400^\circ\text{C}) = 30\,580 \text{ S.m}^{-1}$

→ Facteur de puissance $S^2\sigma$

- Littérature $9,5 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2} < S^2\sigma < 12 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$
- Mesurée $S^2\sigma = 10,5 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$

→ Facteur de mérite ZT

- $S^2\sigma$ correspond à la littérature
- Mesure de conductivité thermique en cours

→ Synthèse par voie chimique du Zn_4Sb_3

- Mise en place du protocole expérimental
- Obtention d'une phase de Zn_4Sb_3 pure
- Compréhension des mécanismes de synthèse
- Stabilisation de la phase jusqu'à 350°C
- Obtention de particules monocristallines nanostructurées $\varnothing < 100\text{nm}$

→ Caractéristiques thermoélectriques

- Pastille densifiée à 95% de la densité théorique, conservation de la nanostructuration
- Facteur de puissance proche du bulk $S^2\sigma = 10,5 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$
- Mesure de conductivité thermique en cours

Merci de votre attention