

# Gd/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 热电磁梯度复合材料的服役稳定性

汪波<sup>1</sup>, 余健<sup>1,2</sup>, 李存成<sup>1,3</sup>, 聂晓蕾<sup>1</sup>, 朱婉婷<sup>1</sup>,  
魏平<sup>1</sup>, 赵文俞<sup>1</sup>, 张清杰<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 九江学院 材料科学与工程学院, 九江 332005; 3. 山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255000)

**摘要:** 将热电材料与磁卡材料复合, 发展基于热电制冷和磁制冷耦合增强的热电磁能源转换全固态制冷新技术, 有望实现从热电制冷向热电磁制冷的技术变革, 但目前热电磁复合材料在服役环境下的稳定性还有待研究。本研究采用放电等离子体烧结技术将 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>(BST)热电材料和 Gd 磁卡材料复合, 制备了一系列 Gd/BST 热电磁梯度复合材料, 系统研究了该复合材料在 338 K、80%相对湿度(RH)的环境下老化 12 d 过程中的物相组成、显微结构、热电性能及制冷性能的演变特征。结果显示, Gd/BST 热电磁梯度复合材料的物相组成和显微结构具有良好的服役稳定性, Gd/BST 异质界面的 Gd-Te 扩散层化学成分和厚度(~4.5 μm)在老化过程中未发生明显变化。测试不同 Gd 浓度梯度方向热电性能和单臂器件制冷性能发现, 老化前后材料的 ZT 变化非常小, 单臂器件制冷温差在 2.5 A 阈值电流下稳定在 6.5 K 左右, 表明 Gd/BST 热电磁梯度复合材料具有良好的热电性能和制冷性能服役稳定性。

**关键词:** 热电磁梯度复合; 热电性能; 制冷性能; 服役稳定性

中图分类号: TB34 文献标志码: A

## Service Stability of Gd/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> Thermo-electro-magnetic Gradient Composites

WANG Bo<sup>1</sup>, YU Jian<sup>1,2</sup>, LI Cuncheng<sup>1,3</sup>, NIE Xiaolei<sup>1</sup>, ZHU Wanting<sup>1</sup>,  
WEI Ping<sup>1</sup>, ZHAO Wenyu<sup>1</sup>, ZHANG Qingjie<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

**Abstract:** Combining thermoelectric materials with magnetocaloric materials enables a potential new all-solid-state cooling technology based on coupling enhancement of thermoelectric cooling and magnetic cooling, which is highly expected to achieve a technological change from thermoelectric cooling to thermoelectromagnetic cooling. However, the stability of thermal-electro-magnetic composites in service environment is still unknown. Herein, a series of Gd/BST thermo-electro-magnetic gradient composites were prepared by combining Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> (BST) thermoelectric

收稿日期: 2022-10-28; 收到修改稿日期: 2022-12-15; 网络出版日期: 2022-12-28

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0704903); 国家自然科学基金(91963207, 52130203, 11834012, 52201256); 佛山仙湖实验室开放基金(XHT2020-004)

National Key Research and Development Program of China (2019YFA0704903); National Natural Science Foundation of China (91963207, 52130203, 11834012, 52201256); Foshan Xianhu Laboratory of the Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory (XHT2020-004)

作者简介: 汪波(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: bowang@whut.edu.cn

WANG Bo (1996-), male, Master candidate. E-mail: bowang@whut.edu.cn

通信作者: 余健, 讲师. E-mail: jianyujju@126.com; 赵文俞, 教授. E-mail: wyzhao@whut.edu.cn

YU Jian, lecturer. E-mail: jianyujju@126.com; ZHAO Wenyu, professor. E-mail: wyzhao@whut.edu.cn

material and Gd magnetocaloric material *via* spark plasma sintering technology. Evolution of phase composition, microstructure, thermoelectric, and cooling performance of the gradient composites during the 12 d aging process at 338 K and 80% relative humidity(RH) were systematically studied. The results show that the phase composition and microstructure of Gd/BST thermal-electro-magnetic gradient composites have excellent service stability. The chemical composition and average thickness ( $\sim 4.5 \mu\text{m}$ ) of Gd-Te diffusion layer at Gd/BST heterogeneous interface doesn't exhibit obvious change during the aging process. The test of thermoelectric and cooling performance along different Gd concentration gradient indicates that ZT of the materials negligibly changed before and after aging treatment, and the cooling temperature difference of the single-leg device is stable at about 6.5 K under the threshold current of 2.5 A. These results show that thermoelectric and cooling performance of the Gd/BST gradient composites have excellent service stability.

**Key words:** thermo-electro-magnetic gradient composites; thermoelectric performance; cooling performance; service stability

热电制冷和磁制冷是两种可替代传统压缩制冷的新型绿色环保固态制冷技术<sup>[1-4]</sup>。热电制冷利用热电材料的 Peltier 效应实现全固态制冷,在电子芯片制冷、小型冰箱等领域应用较为广泛<sup>[1, 5-6]</sup>。热电制冷效率由材料热电优值 ZT 决定, ZT 越大, 制冷系数越高<sup>[7-8]</sup>。目前, 热电材料室温附近的 ZT 已提高至 1.5 左右, 但突破 2.0 非常困难<sup>[9-10]</sup>。单一热电制冷效率与传统压缩制冷技术还有较大差距, 不能满足人们对正常制冷性能的需求<sup>[11]</sup>。磁制冷利用磁卡材料的磁热效应, 通过等温磁化和绝热去磁过程的反复循环实现制冷。制冷效率可达卡诺循环的 30%~60%, 可靠性高且无污染<sup>[12-13]</sup>。但目前大多数磁制冷系统采用主动式磁回热器, 磁卡材料与磁流体工质间的热量交换主要为固-液交换, 热交换效率低和回热损失大是单一磁制冷技术替代传统压缩制冷面临的主要瓶颈。

有学者提出结合热电制冷和磁制冷, 设计全固态制冷器件, 利用热电器件高频、快速换热的优势解决磁卡器件中热交换效率低和回热损失大的瓶颈<sup>[14-16]</sup>。但这种设想仅停留在理论层面, 可行性并未得到实验验证。最近, Zhao 等将磁性纳米粒子与热电材料复合, 发现磁性纳米复合热电材料的热电耦合新效应, 如超顺磁性纳米粒子诱发的电子多重散射效应和铁磁态向顺磁态转变引起的电子库效应<sup>[17-18]</sup>, 可以大幅度提高热电性能, 显著提升制冷效果<sup>[19-21]</sup>。同时, 由于磁性粒子存在磁相变, 在变化的磁场和温度场中可利用磁热效应进一步实现磁制冷。这一重要发现表明, 相较于单一的热电制冷, 将热电材料与磁卡材料复合, 发展基于热电制冷和磁制冷耦合增强的高效热电磁能源转换全固态制冷新技术, 有望引领热电制冷向高效热电磁制冷的重大技术变革。

热电磁复合材料中磁卡材料及热电材料异质界面的物理化学性质对产生热电磁耦合新效应发挥决定性作用, 也是影响制冷性能的关键因素。近期, Wei 等<sup>[22-23]</sup>将室温附近热电性能优异的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (BST) 热电材料和磁熵变大的 Gd 磁卡材料复合, 制备了 Gd/BST 热电磁复合材料, 系统研究了 Gd 与 BST 异质界面的化学组成和显微结构及其对热电性能和磁热性能的影响, 发现烧结过程中 Gd 和 Te 元素存在相互扩散, 在 Gd 和 BST 异质界面形成 Gd-Te 扩散层, 并一定程度降低了材料的热电性能和磁热性能。材料在运行环境下的服役稳定性对器件的高效、稳定运行有重要影响, 然而, 目前热电磁复合材料, 尤其是其异质界面在服役环境下的稳定性还不清楚。为推动高效热电磁制冷技术发展, 有必要对热电磁复合材料服役稳定性开展系统研究。本研究以 Gd/BST 热电磁梯度复合材料为研究对象, 系统研究了材料在 338 K、80% RH 的环境下老化 12 d 过程中物相组成、显微结构、热电性能及制冷性能的演变规律。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

**p 型 BST 材料的区熔法制备** 以高纯金属 Bi(99.99%, 块体)、Sb(99.99%, 块体)和 Te(99.99%, 块体)为起始原料, 按  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  化学计量比称量 3 种原料, 其中 Te 过量 2%(质量分数)。原料均匀混合后在真空度低于 0.1 MPa 的条件下密封在石英管中, 置于程序控温摇摆炉中, 缓慢升温至 923 K 后摇摆熔融 6 h, 随炉冷却后得到铸锭。将所得铸锭置于提拉炉(T30-V 型, 合肥聚盛真空科技)

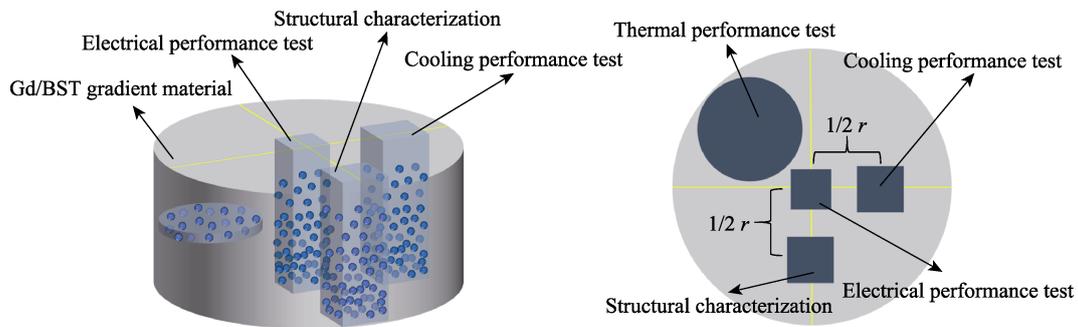


图 1 用于结构和性能表征样品的切割部位示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the cutting positions for the structure and performance characterization of samples

在 903 K, 15 mm/h 提拉速度下区熔得到 BST 块体材料。

**Gd/BST 热电磁梯度复合材料的制备** 破碎区熔法所得 BST 块体材料, 手工研磨后过 125  $\mu\text{m}$  (120 目)筛网得到 BST 粉末。称量 4 份 10 g BST, 分别与 0、0.7333、1.4667、2.2000 g Gd 球(99%)混合。依次将不同 Gd 含量的 Gd/BST 混合粉末装入石墨模具, 在 703 K、50 MPa 的放电等离子体烧结条件下保温 5 min 得到致密 Gd/BST 热电磁梯度复合材料。用电火花线切割机将所得块体 Gd/BST 梯度材料加工成规则形状, 其中 4 mm×4 mm×10 mm 的长方体用于研究微观结构变化和制冷性能变化, 3 mm×3 mm×10 mm 的长方体用于测试电导率和塞贝克系数,  $\phi 10$  mm 的圆片用于测试热导率, 具体切割部位如图 1 所示。

### 1.2 老化实验

将切割得到的规则样品置于恒温恒湿箱 (HD-E702-1-100 型、海达国际仪器), 湿度设置为 80%, 升温至 338 K 后分别老化 0、4、8 和 12 d (样品依次命名为 t00、t04、t08 和 t12), 每个时间段完成后, 分别对样品进行结构表征、热电性能和制冷性能测试, 再重新置于恒温恒湿箱中继续老化, 直到总老化时间达到 12 d。

### 1.3 测试与表征

采用 Cu 靶  $K\alpha$  辐射源的 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Smartlab SE 型, 日本 Rigaku 公司)测定样品物相组成。采用电子探针 (EPMA, JAX-8230 型, 日本 JEOL 公司)配备的波谱仪 (WDS)进行元素定性以及元素分布分析。采用电子探针观测材料的二次电子像 (SEI)和背散射电子像 (BEI)。采用电输运性能测试系统 (CTA-3 型, 北京 Cryoall 公司)测试材料的电导率 ( $\sigma$ )和 Seebeck 系数 ( $\alpha$ ), 测试误差约为  $\pm 5\%$ 。图 2 是 Gd/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 梯度复合材料电输运性能测试示意图, 规定 Gd 浓度从上电极向下电极降低的

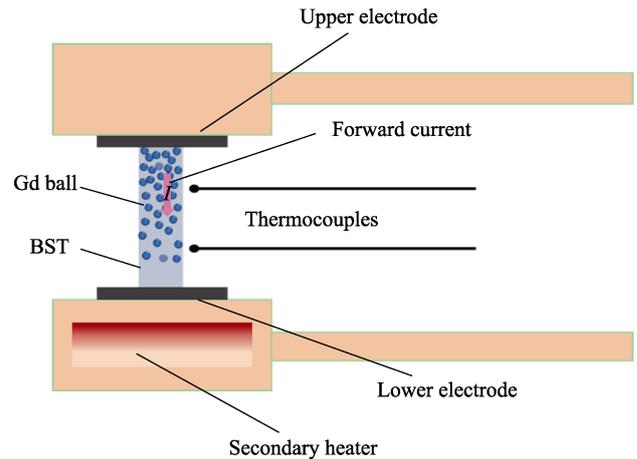


图 2 Gd/BST 梯度复合材料电性能测试示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the electrical performance test of Gd/BST gradient composite

方向为正向测试, 反之为反向测试。采用公式  $\kappa = \lambda \cdot \rho \cdot C_p$  计算材料的热导率, 式中  $\lambda$  为热扩散系数,  $\rho$  为密度,  $C_p$  为热容。热扩散系数  $\lambda$  采用激光导热仪 (LFA-467 型, 德国 Netzsch 公司)进行测试, 测试误差约为  $\pm 3\%$ 。采用阿基米德法测量密度  $\rho$ , 采用差示扫描量热仪 (Q20 型, 美国 TA 公司)测量材料室温下的热容  $C_p$ , 取值 0.19 J/(g·K)。选择中间 Gd 浓度位置材料作为热导率测试样品。采用本课题组搭建的系统测试样品制冷性能。其中, 测试电流由直流电源 (GPD-2303S 型, Gwinstek 公司)提供, 样品两端温度采用 OMEGA 公司生产的高精度 T 型热电偶检测, 数据由采集模块和 LabVIEW 程序记录。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相组成及显微结构

不同时间老化后的 Gd/BST 梯度复合材料的 XRD 图谱如图 3 所示。所有样品的主要特征衍射峰与 BST 标准卡片 JCPDS 02-0492 特征峰吻合,  $2\theta = 32.3^\circ$  左右的衍射峰对应 Gd 的 (101) 特征衍射峰。

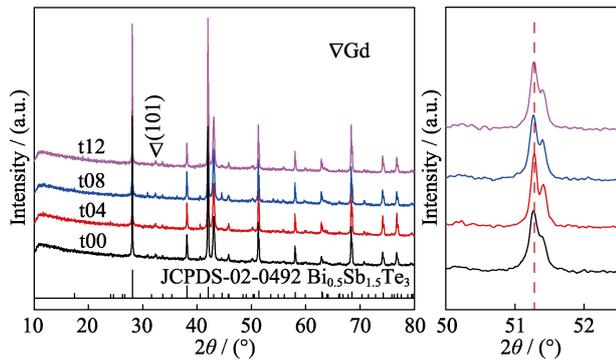


图 3 不同时间老化后 Gd/BST 梯度复合材料的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of Gd/BST gradient composites with different aging time

在  $2\theta=50^\circ\sim 52.5^\circ$  范围的局部放大图谱中, 特征峰的位置随老化时间延长并未出现明显偏移, 说明 Gd/BST 梯度复合材料物相组成和结构在 338 K, 80%RH 的环境下具有良好的服役稳定性。未观察到其它 Gd-Te 合金的特征衍射峰, 这可能是由界面相含量较少, 低于 XRD 仪器检测极限(约 1%)所致。

Gd/BST 梯度复合材料的二次电子像和背散射电子像如图 4(a-c)所示。Gd 球与 BST 基体结合良好, Gd 球直径为 80~170  $\mu\text{m}$ , 所有的 Gd 球均被灰色衬度扩散层包裹。元素 EPMA 波谱面扫(图 4(d))结

果表明, 扩散层主要由 Te、Gd 和 O 三种元素组成, 未检测到明显的 Bi 和 Sb 元素, 说明扩散层可能发生了 Gd-Te 扩散反应和氧化反应。在每个样品中随机选取 10 个 Gd 球测量异质界面扩散层的平均厚度, 结果如图 5 所示。所有样品的扩散层均约为 4.5  $\mu\text{m}$ , 说明扩散层主要是在 SPS 烧结过程中形成, 长时间老化对其厚度影响较小。

采用 EPMA 波谱线扫分析了 Gd/BST 梯度复合材料异质界面未经老化和老化 12 d 后从 Gd 球(位置 A)到 BST(位置 B)化学成分的变化, 结果如图 6 所示。t00 和 t12 样品扩散层内主要包含大量 Gd 和 Te 及少量 O 元素, 仅在靠近 BST 基体较窄区域检测到少量 Bi 和 Sb 元素。扩散层内 Gd 含量从 Gd 球往 BST 基体方向呈阶梯状减少, 而 Te 含量变化趋势与 Gd 相反, 说明在 Gd/BST 异质界面存在明显的 Gd 和 Te 元素相互扩散, 这与 Wei 等<sup>[22]</sup>报道的结果一致。在两个样品扩散层内均能检测到明显的 O 元素, 但在 Gd 和 BST 基体中并未检测到, 表明扩散层氧化主要发生在材料制备阶段。异质界面处更容易发生氧化, 可能是界面处存在元素扩散和晶格畸变, 能量较高导致的。t00 和 t12 样品的化学成分变化规律相似, 进一步证明 Gd/BST 梯度复合材料异质

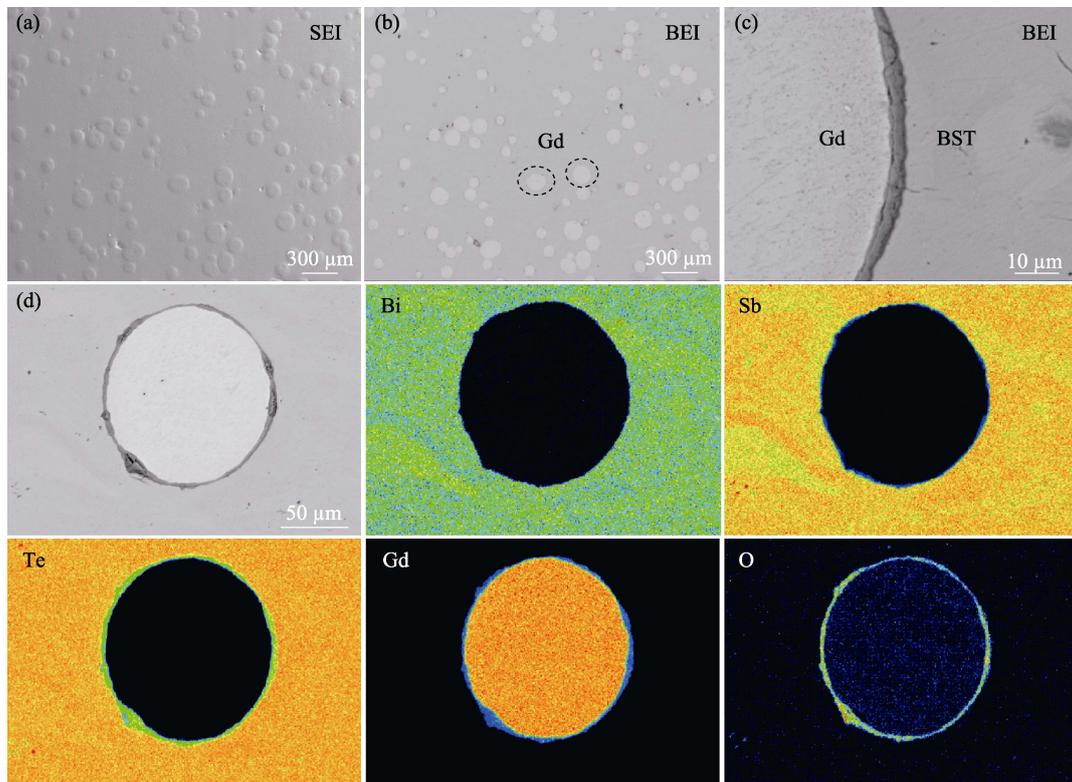


图 4 老化处理 12d 后样品的(a)二次电子像、(b, c) 背散射电子像及(d)元素 EPMA 面扫图  
Fig. 4 (a) Secondary electron image (SEI), (b, c) backscattered electron images (BEI) and (d) EPMA elemental mapping images of the samples after aging for 12 d

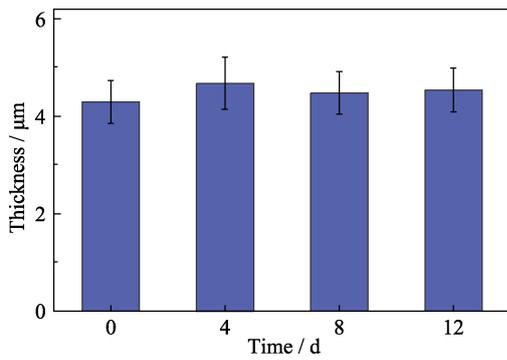


图 5 Gd/BST 异质界面扩散层厚度与老化时间变化关系  
Fig. 5 Change of thickness of the diffusion layer of Gd/BST heterojunction interface with aging time

界面在 338 K, 80%RH 的环境下具有非常好的服役稳定性。

### 2.2 电热输运性能

图 7 为 Gd/BST 梯度复合材料老化不同时间后正向和反向测试的(a)电导率和(b)Seebeck 系数与温度的关系, 插图为 300、350 和 500 K 条件下的电导率和 Seebeck 系数与老化时间之间的关系曲线。材料的电导率  $\sigma$  均随温度升高而降低, 表现出典型简并半导体输运行为<sup>[24]</sup>。随着老化时间延长, 正向和反向测试得到的  $\sigma$  没有发生明显变化。正向测试时, 未老化材料 300 K 的  $\sigma$  为  $5.8 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 老化 12 d 后  $\sigma$  为  $5.7 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 波动幅值为  $\pm 1.7\%$ , 在测试

误差范围内。材料的 Seebeck 系数  $\alpha$  均为正值, 表明多数载流子为空穴。所有材料  $\alpha$  随测试温度升高均先逐渐增大后由于本征激发而逐渐减小。正向和反向测试的  $\alpha$  略有差异, 可能是由正向和反向测试时两探针间材料的 Gd 浓度差异导致所测 Seebeck 电压略有不同。老化时间对材料的  $\alpha$  影响较小, 未老化材料正向测试 300 K 条件下的  $\alpha$  为  $197.2 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 老化 12 d 后  $\alpha$  为  $199.7 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 波动幅值为  $\pm 1.3\%$ 。

图 8 为 Gd/BST 梯度复合材料老化不同时间后正向和反向测试的(a)热导率、(b)载流子热导率、(c)晶格热导率和(d)ZT 与温度的关系, 插图为 300、350 和 500 K 的热导率、载流子热导率、晶格热导率和 ZT 与老化时间之间的关系曲线。不同时间老化后材料的热导率  $\kappa$  随温度的变化趋势基本一致, 在 300~370 K 温度范围内逐渐降低, 在 370 K 以上由于双极热扩散的影响而逐渐升高。300 K 时, 未老化材料的  $\kappa$  为  $1.10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 而老化 12 d 后,  $\kappa$  为  $1.09 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 变化很小。载流子热导率  $\kappa_C$  由魏德曼-弗兰兹关系  $\kappa_C = L\sigma T$  得到, 其中  $L$  是 Lorenz 常数, 由公式  $L = 1.5 + \exp(-|\alpha|/116)$  计算得到<sup>[25]</sup>。晶格热导率(实际为晶格热导率和双极扩散热导率之和)由公式  $\kappa_L = \kappa - \kappa_C$  计算得到。所有材料  $\kappa_C$  随测试温度升高逐渐降低, 而晶格热导率则呈现逐渐上升趋势,

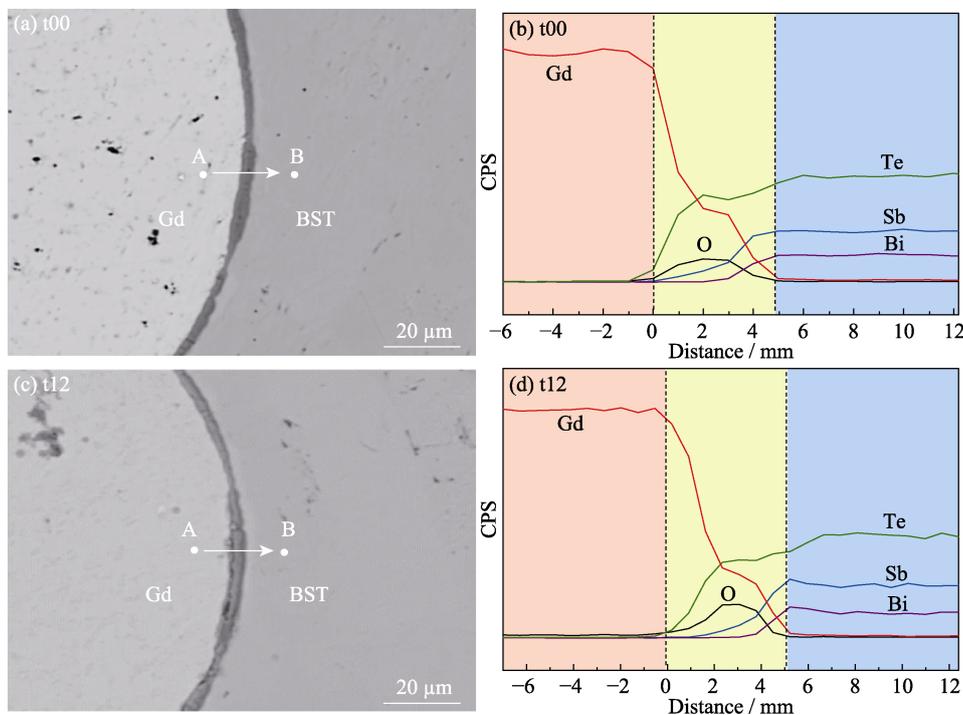


图 6 (a, b)未老化和(c, d)老化 12 d 后样品中从 Gd 球到 BST 基体方向各元素的 EPMA 波谱线扫结果  
Fig. 6 EPMA element line analysis from Gd ball to BST matrix for (a, b) as-prepared sample and (c, d) sample after aging for 12 d

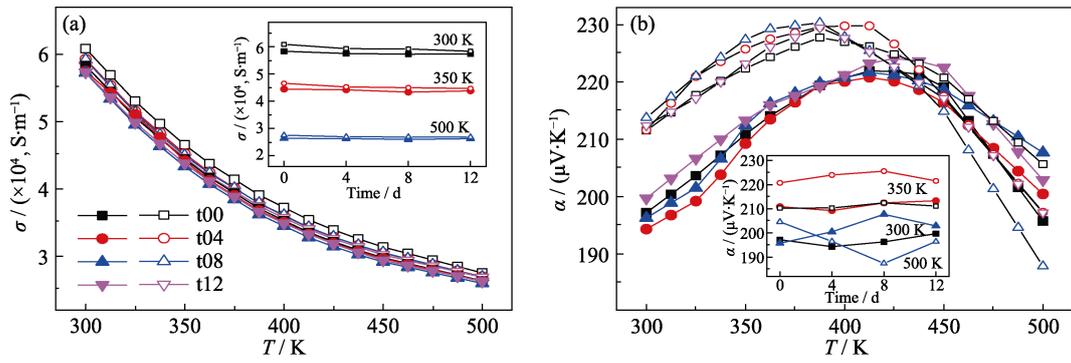


图 7 Gd/BST 梯度复合材料老化不同时间后正向(实心图标)和反向(空心图标)测试的(a)电导率和(b)Seebeck 系数与温度的关系曲线, 插图为 300、350 和 500 K 条件下的电导率和 Seebeck 系数与老化时间之间的关系曲线

Fig. 7 Temperature dependence of (a) electrical conductivity and (b) Seebeck coefficient for forward (solid icon) and reverse (hollow icon) testing of Gd/BST gradient composites for different aging time with insets showing change of electrical conductivity and Seebeck coefficient with aging time at 300, 350 and 500 K

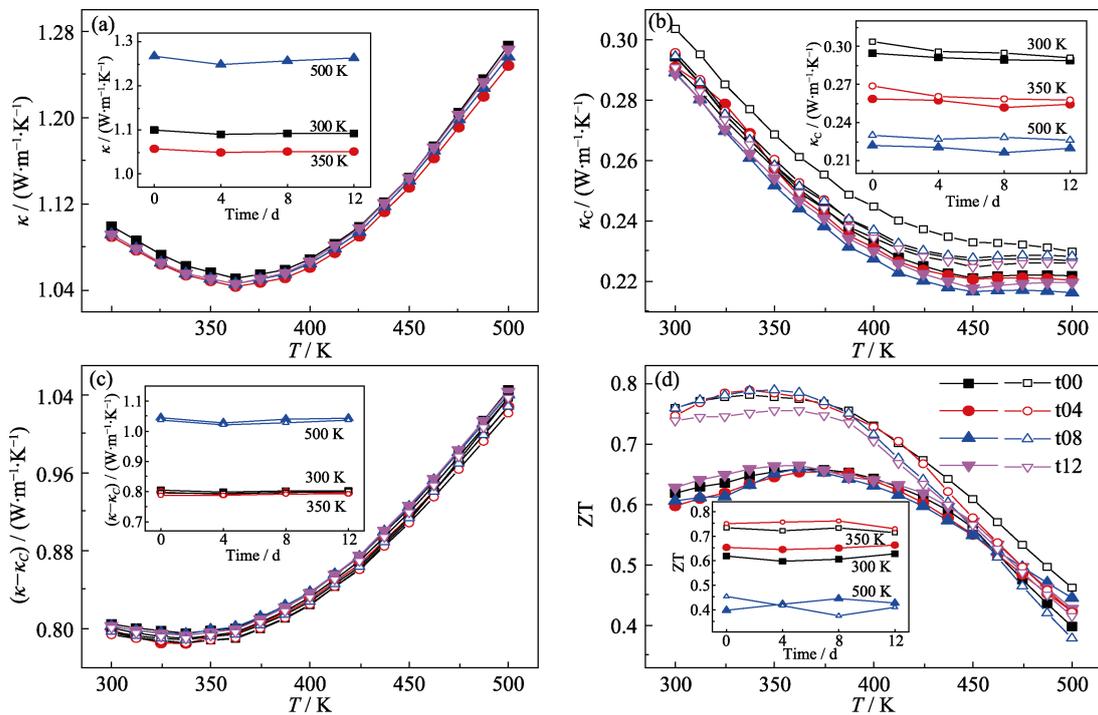


图 8 Gd/BST 梯度复合材料老化不同时间后正向(实心图标)和反向(空心图标)测试的(a)热导率、(b)载流子热导率、(c)晶格热导率和(d)ZT 与温度的关系曲线, 图中的插图为 300、350 和 500 K 时的热导率、载流子热导率、晶格热导率和 ZT 与老化时间之间的关系曲线

Fig. 8 Temperature dependence of (a) thermal conductivity, (b) carrier thermal conductivity, (c) lattice thermal conductivity, and (d) ZT for forward (solid icon) and reverse (hollow icon) testing of Gd/BST gradient composites with different aging time with insets showing changes of thermal conductivity, carrier thermal conductivity, lattice thermal conductivity, and ZT with aging time at 300, 350 and 500 K

但随老化时间延长均未出现明显波动。由于材料正向和反向测试所得  $\alpha$  不同, 导致两次测试的 ZT 存在差异。在正向和反向测试条件下未老化材料的 ZT 在 300 K 时分别为 0.62 和 0.73。老化处理对 ZT 影响很小, 老化 12 d 后材料正反向测试的 ZT 依然稳定在 0.63 和 0.71。由此可见, Gd/BST 梯度复合材料的综合热电性能在服役条件下具有良好的热稳定性。

### 2.3 制冷性能

为评估老化处理对 Gd/BST 梯度复合材料制冷性能的影响, 采用自制系统测试了不同时间老化后单臂器件在不同方向电流作用下制冷端和散热端温度随时间的变化。规定电流  $I$  从单臂器件的富 Gd 端流向贫 Gd 端为正向电流  $I_{\text{forward}}$ , 此时单臂器件的富 Gd 端为制冷端, 贫 Gd 端为散热端; 反之为反向电流  $I_{\text{reverse}}$ , 此时单臂器件的制冷端为贫 Gd 端, 散

热端为富 Gd 端。单臂器件制冷端温度  $T_c$  与室温  $T_r$  之间的制冷温差  $\Delta T_c$  由公式  $\Delta T_c = T_r - T_c$  计算。散热端温度  $T_h$  与制冷端温度  $T_c$  之间的工作温差  $\Delta T$  根据公式  $\Delta T = T_h - T_c$  计算。

图 9 为不同正向电流下 Gd/BST 梯度复合材料单臂器件老化不同时间后的制冷端温度  $T_c$  和散热端温度  $T_h$  随时间的变化曲线。由图可见, 所有器件均表现出散热端温度  $T_h$  先急剧上升, 制冷端温度  $T_c$  急剧下降直至达到平衡的变化趋势。随着工作电流逐渐增大, 所有器件  $\Delta T_c$  先增大后减小,  $\Delta T$  逐渐增大。当电流为 2.5 A 时, 所有器件  $\Delta T_c$  达到最大, 约为 6.5 K, 此时工作温差  $\Delta T$  约为 24 K。当工作电流超过 2.5 A 后, 内阻产生的焦耳热会大幅增加, 导致  $T_c$  开始升高, 制冷性能逐渐恶化。反向电流作用下所有器件两端温度随测试时间的变化规律与正向电

流作用下变化趋势一致。正/反方向电流作用下的不同老化时间单臂器件制冷性能结果如表 1 所示。由表可见, 对于同一器件, 在电流大小相同的情况下, 电流方向对制冷温差  $\Delta T_c$  影响不大, 但  $I_{reverse}$  作用下的工作温差  $\Delta T$  明显比  $I_{forward}$  作用下的更大, 尤其在电流较大时更为明显。这源于两方面的原因: 一是反向电流作用时, 贫 Gd 区域为制冷端, 其热电效应更为明显, 此时有更多的热量从冷端输运至热端, 导致更大的工作温差  $\Delta T$ ; 二是由于 Gd 的热导率明显高于 BST 材料, 热量更容易从贫 Gd 制冷端传导至富 Gd 散热端, 导致  $T_h$  更高。老化处理对 Gd/BST 梯度复合材料的影响很小, 所有单臂器件在 2.5 A 的阈值电流作用下  $\Delta T_c$  最大, 约为 6.5 K, 说明 Gd/BST 梯度复合材料制冷性能在 338 K, 80%RH 的环境下具有良好的服役稳定性。

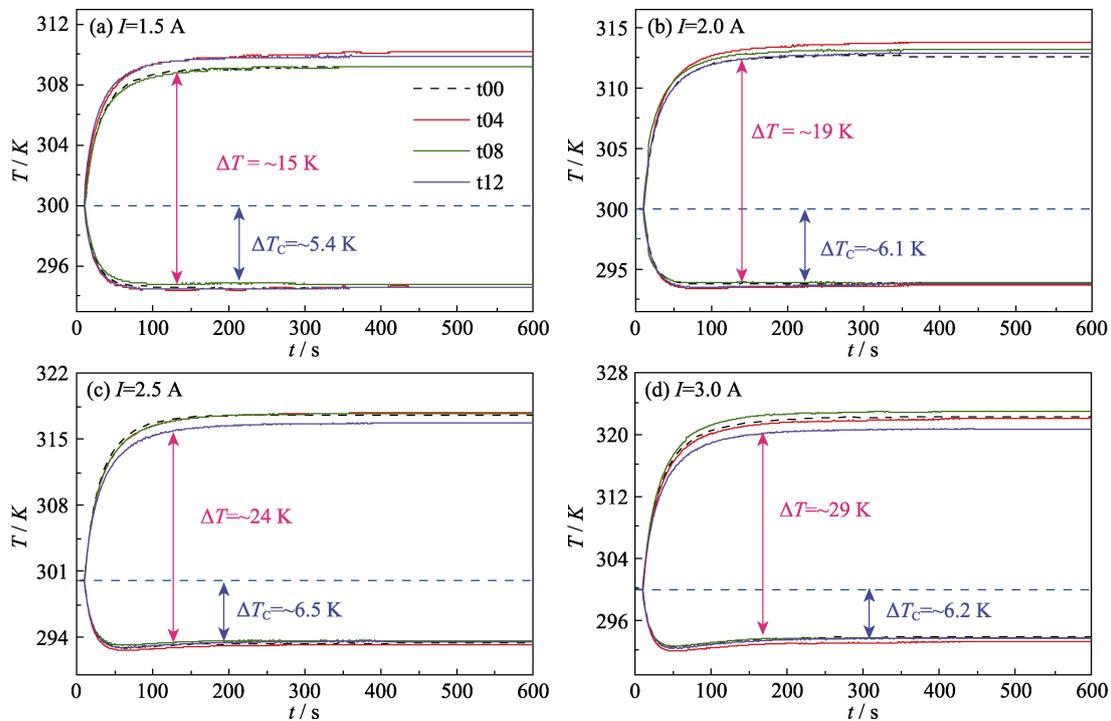


图 9 老化不同时间后 Gd/BST 梯度复合材料单臂器件在不同正向电流下的制冷端和散热端的温度变化

Fig. 9 Cooling performance of the Gd/BST gradient composite device with different aging time under different forward currents

$\Delta T$ : Difference of working temperatures;  $\Delta T_c$ : Difference of cooling temperatures

Colorful figures are available on website

表 1 Gd/BST 梯度复合材料单臂器件老化不同时间后的制冷性能/K

Table 1 Cooling performance of Gd/BST gradient composite device with different ageing time/K

Sample	$I = 1.5 \text{ A}$		$I = 2.0 \text{ A}$		$I = 2.5 \text{ A}$		$I = 3.0 \text{ A}$	
	$I_{forward}$	$I_{reverse}$	$I_{forward}$	$I_{reverse}$	$I_{forward}$	$I_{reverse}$	$I_{forward}$	$I_{reverse}$
	$\Delta T$	$\Delta T_c$						
t00	14.6	5.4	15.8	5.5	18.7	6.1	21.1	6.3
t04	15.6	5.4	16.6	5.7	20.1	6.3	22.2	6.2
t08	14.4	5.2	15.5	5.4	19.3	6.1	21.0	6.3
t12	15.3	5.4	15.9	5.6	19.1	6.2	21.2	6.2

### 3 结论

本研究采用放电等离子体烧结制备了一种 Gd/BST 热电磁梯度复合材料, 系统研究了其在 338 K、80%RH 的环境下老化 12 d 过程中物相组成、显微结构、热电性能及制冷性能的变化规律。结果显示, 经过长时间老化处理后, Gd/BST 热电磁梯度复合材料的物相组成和显微结构没有发生明显变化, Gd-BST 异质界面的 Gd-Te 扩散层稳定在 4.5  $\mu\text{m}$  左右。不同 Gd 浓度梯度方向热电性能和单臂器件制冷性能测试发现, 老化前后材料 ZT 变化非常小, 单臂器件制冷温差在 2.5 A 的阈值电流作用下稳定在 6.5 K 左右, 表明 Gd/BST 梯度复合材料具有良好的热电性能和制冷性能服役热稳定性, 可作为高效热电磁制冷技术应用的潜在候选材料。

#### 参考文献:

- [1] HE W, ZHANG G, ZHANG X, *et al.* Recent development and application of thermoelectric generator and cooler. *Applied Energy*, 2015, **143**: 1.
- [2] LYUBINA J. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, **50**(5): 053002.
- [3] PECHARSKY V K, GSCHNEIDNER K A. Advanced magnetocaloric materials: what does the future hold? *International Journal of Refrigeration*, 2006, **29**(8): 1239.
- [4] RAM N R, PRAKASH M, NARESH U, *et al.* Review on magnetocaloric effect and materials. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018, **31**(7): 1971.
- [5] YU J, Ma S, Xie X, *et al.* Unique surface structure resulting in the excellent long-term thermal stability of Fe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>-based filled skutterudites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(3): 1007.
- [6] TRITT T M. Overview of various strategies and promising new bulk materials for potential thermoelectric applications. *MRS Online Proceedings Library*, 2002, **691**(1): 11.
- [7] ZHANG X, ZHAO L D. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, 2015, **1**(2): 92.
- [8] TWAHA S, ZHU J, YAN Y, *et al.* A comprehensive review of thermoelectric technology: materials, applications, modelling and performance improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **65**: 698.
- [9] SAJID M, HASSAN I, RAHMAN A. An overview of cooling of thermoelectric devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **78**: 15.
- [10] KIM S I, LEE K H, MUN H, *et al.* Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 2015, **348**: 109.
- [11] SILVA D J, BORDALO B D, PEREIRA A M, *et al.* Solid state magnetic refrigerator. *Applied Energy*, 2012, **93**: 570.
- [12] ROMERO GÓMEZ J, FERREIRO GARCIA R, DE MIGUEL CATOIRA A, *et al.* Magnetocaloric effect: a review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **17**: 74.
- [13] GUTFLEISCH O, WILLARD M A, BRÜCK E, *et al.* Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. *Advanced Materials*, 2011, **23**(7): 821.
- [14] DE VRIES W, VAN DER MEER T H. Application of Peltier thermal diodes in a magnetocaloric heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 2017, **111**: 377.
- [15] TOMC U, TUŠEK J, KITANOVSKI A, *et al.* A new magnetocaloric refrigeration principle with solid-state thermoelectric thermal diodes. *Applied Thermal Engineering*, 2013, **58**(1): 1.
- [16] MONFARED B. Simulation of solid-state magnetocaloric refrigeration systems with Peltier elements as thermal diodes. *International Journal of Refrigeration*, 2017, **74**: 324.
- [17] ZHAO W, LIU Z, SUN Z, *et al.* Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance. *Nature*, 2017, **549**(7671): 247.
- [18] ZHAO W, LIU Z, WEI P, *et al.* Magnetoelectric interaction and transport behaviours in magnetic nanocomposite thermoelectric materials. *Nature Nanotechnology*, 2017, **12**(1): 55.
- [19] LAZARO F J, LOPEZ A, LARREA A, *et al.* Paramagnetic-superparamagnetic transition in molecular-sieve-supported antiferromagnetic particles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1998, **34**(4): 1030.
- [20] HE D, MU X, ZHOU H, *et al.* Effects of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles on the thermoelectric properties of heavy-fermion YbAl<sub>3</sub> materials. *Journal of Electronic Materials*, 2018, **47**(6): 3338.
- [21] SUTJAHJA I M, AKBAR T, NUGROHO A. Lanthanide contraction effect in magnetic thermoelectric materials of rare earth-doped Bi<sub>1.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *AIP Conference Proceedings*, 2010: 71.
- [22] WEI P, KE B, XING L, *et al.* Atomic-resolution interfacial structures and diffusion kinetics in Gd/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> magnetocaloric/thermoelectric composites. *Materials Characterization*, 2020, **163**: 110240.
- [23] 柯波. p 型碲化铋基热电/磁卡复合制冷材料异质界面与性能研究. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2020.
- [24] DENG R, SU X, HAO S, *et al.* High thermoelectric performance in Bi<sub>0.46</sub>Sb<sub>1.54</sub>Te<sub>3</sub> nanostructured with ZnTe. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(6): 1520.
- [25] KIM H S, GIBBS Z M, TANG Y, *et al.* Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*, 2015, **3**(4): 041506.