

Streszczenie rozprawy doktorskiej „Kinetics and mechanisms of oxides reduction in a process of (Bi,Sb)₂Te₃ thermoelectric materials synthesis”

Bartosz Trawiński

W pracy przedstawione zostały wyniki badań reakcji redukcji w wodorze mieszaniny tlenków bizmutu, antymonu i telluru. Reakcja ta prowadzi do otrzymania materiałów termoelektrycznych (Bi,Sb)₂Te₃. W celu zrozumienia redukcji mieszanin tlenków zbadano także proces redukcji pojedynczych związków. Analizę kinetyczną badanych reakcji analizowano na podstawie wyników analizy termogravimetrycznej (TGA). W celu zidentyfikowania poszczególnych procesów wykonano analizę składu pierwiastkowego, fazowego i mikrostruktury materiału na różnych etapach redukcji. Na podstawie wstępnych pomiarów redukcji materiałów o różnych rozmiarach ziaren do dalszych badań wybrano materiały nanometryczne.

Analizę kinetyki reakcji wykonywano na podstawie wyników TGA prowadzonej w warunkach nieizotermicznych z szybkościami grzania 2-6 K/min. W analizie wykorzystano izokonwersyjną metodę Friedmana, zwracającą zależność efektywnej energii aktywacji od stopnia przereagowania. Do analizy wyników dotyczących tlenku bizmutu zastosowano też dopasowywanie modeli reakcji metodą Coats'a-Redfern'a. Metoda ta pozwala na badanie procesów jednoetapowych, dlatego w dalszych badaniach zamiast tej metody wykorzystano nieparametryczną analizę kinetyczną opartą na rozkładzie macierzy według wartości własnych.

Analiza poszczególnych reakcji będących przedmiotem badań wykazała, że:

1. Nie ma istotnej różnicy między redukcją tlenku bizmutu w postaci proszku oraz materiału sprasowanego, co jest istotne z technologicznego punktu widzenia. Powstające cząstki bizmutu w trakcie redukcji powiększają się aż do utworzenia ciągłej bariery dyfuzyjnej. Dyfuzyjne ograniczenie reakcji uwidacznia się także w wynikach analizy kinetyki. Proszek zmielony, nanometryczny ulega redukcji w niższych temperaturach.
2. Tlenek antymonu z mieszanym stopniem utlenienia Sb₂O₄ ulega najpierw redukcji do Sb₂O₃. Zaobserwowano, że w procesie tym powstają duże, nawet 50 μm ziarna. Następująca w wyższych temperaturach redukcja Sb₂O₃ nakłada się na parowanie tego tlenku oraz pierwiastkowego antymonu, co utrudnia analizę reakcji. Energia aktywacji redukcji tlenków antymonu 100-130 kJ/mol jest wyższa od tej wartości dla pozostałych badanych tlenków, dla których wartość ta jest niższa od 100 kJ/mol.
3. W trakcie redukcji mieszaniny tlenków Bi₂O₃+Sb₂O₃ tlenek antymonu utlenia się do Sb₂O₄ w reakcji redoks, która zachodzi bezpośrednio między tlenkami. Zaobserwowano zwiększenie temperatury redukcji tlenku bizmutu i zmniejszenie dla tlenku antymonu. Poza tym, nie stwierdzono istotnego wzajemnego wpływu na przebieg kinetykę reakcji redukcji poszczególnych tlenków.
4. W trakcie redukcji tlenku telluru zaobserwowano samowijającą się reakcję wysokotemperaturową (self-heating process). Proces zaczyna się w temperaturze 700 K, co powiązano z temperaturą topnienia nanostruktur telluru.
5. Zjawisko samowijającej się reakcji zaobserwowano również w przypadku syntezy materiałów (Bi,Sb)₂Te₃ w drodze redukcji tlenków. Zwiększanie ilości bizmutu powoduje osłabienie tego efektu, ponieważ tellur w takiej sytuacji zamiast formy pierwiastkowej występuje w związkach międzymetalicznych ze zredukowanym już bizmutem. Co więcej, w przypadku mieszaniny

dwuskładnikowej zaobserwowano, że przyspieszenie reakcji następuje nie w 700 K (jak dla TeO_2) ale w 670 K, co odpowiada zwiększeniu temperaturze, w której zwiększa się tempo redukcji $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Materiał ten został zidentyfikowany jako produkt przejściowy w trakcie syntezy Bi_2Te_3 .

6. W trakcie redukcji tlenku antymonu zmieszanego z tlenkiem telluru lub tlenkami bizmutu i telluru, stwierdzono, że na początku reakcji zachodzi utlenianie do Sb_2O_4 . Zmiany masy redukowanego materiału są obserwowane dopiero, kiedy Sb_2O_4 ulega redukcji. Pod koniec procesu, kinetyka reakcji w niewielkim stopniu zależy od stosunku Bi:Sb. W trakcie reakcji redukcji rozmiar ziaren tlenków, jak i powstających fazy międzymetalicznych nie zwiększa się znacznie. Przypisano to wzajemnemu utrudnianiu dyfuzji przez różne materiały. Na końcowym etapie procesu reakcji obserwuje się wzrost ziaren pozostającej fazy $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$.
7. Ze względu na złożoność procesów elementarnych i powstających produktów przejściowych, które mogą być nawet zależne od przyjętego tempa grzania, nie jest możliwe sformułowanie ogólnej zależności parametrów procesu redukcji mieszaniny tlenków od zawartości poszczególnych składników.
8. Przeprowadzone dodatkowo badania dystrybucji pierwiastków i stanu utlenienia wskazują, że metoda redukcji pozwala skutecznie otrzymać jednofazowe i jednorodne pod względem składu materiały.