

OAC-112-016(研究報告)

開拓新型海洋回收能源-熱電材料  
於海洋船舶廢熱之回收發電應用研究

(成果報告)

海洋委員會補助研究

中華民國 112 年 8 月

「本研究報告僅供海洋委員會施政參考，並不代表該會政策，該會保留採用與否之權利。」

OAC-112-016(研究報告)

開拓新型海洋回收能源-熱電材料  
於海洋船舶廢熱之回收發電應用研究  
(成果報告)

學校：國立臺灣海洋大學

指導教授：李丕耀

學生：林維祥

研究期程：中華民國 112 年 3 月 1 日

至 112 年 10 月 20 日

研究經費：105000 元

海洋委員會補助研究

中華民國 112 年 8 月

「本研究報告僅供海洋委員會施政參考，並不代表該會政策，該會保留採用與否之權利。」

「本研究報告絕無侵害他人智慧財產權之情事，如有違背願自負民、刑事責任。」

## 目錄

目錄.....	3
表目錄 .....	4
圖目錄 .....	5
摘要.....	6
一、前言 .....	7
二、研究方法與過程 .....	11
三、結果與討論 .....	23
四、結論 .....	34

## 表目錄

表 1 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 真空熱壓成型塊材之相對密度比較。.....	29
表 2 本研究合成之鈹銻碲複合材料塊材之熱電性質量測整理表。.....	31
表 3 行星式球磨機合成 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末之球磨參數。.....	32

## 圖目錄

圖 1 熱電發電系統測試照片 .....	8
圖 2 熱電發電次系統測試數據。 .....	8
圖 3 試測系統組立至大型輪船之照片。 .....	9
圖 4 熱電材料之優值隨溫度變化圖。 .....	9
圖 5 SPEX 8000D mixer mill 型高能量震動式球磨機.....	12
圖 6 20 噸熱壓機 .....	14
圖 7 PANalytical X'PERT PRO X-ray 繞射分析儀 .....	16
圖 8 Hitachi S-4800 型掃描式電子顯微鏡.....	18
圖 9 NETZSCH DSC 200 F3 Maia <sup>®</sup> 型熱分析儀外觀。 .....	20
圖 10 熱電量測之 ITE 設備外觀圖(型號 ALTEC-10001)。 .....	22
圖 11 Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub> 粉末經高能量球磨處理後 XRD 圖。 .....	24
圖 12 Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub> 粉末經高能量球磨處理後 DSC 圖。 .....	26
圖 13 不同球磨時間之 Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub> 粉末橫截面金相圖。 .....	27
圖 14 真空熱壓成型之 Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub> 塊材。 .....	28
圖 15 真空熱壓成型之塊材於不同倍率之 SEM 微觀結構圖。 .....	30

## 摘要

使用熱電發電器 TEG 回收油輪、貨輪、郵輪或遠洋輪船等大型船舶上的柴油主機廢熱發電或為輔助設備熱源提供蒸汽的研究鮮少有人進行，另在考量船舶領域由於存在免費的冷水池（淡水，海水），船舶上安裝 TEG 時，因為重量不是問題，冷源（水）是免費的，所以在船舶上運用固態熱電技術，將柴油主機廢熱轉換成電力之研究極具重要意義。因為這會降低船舶動力系統中的燃油消耗量，進而減少二氧化碳排放量及運轉成本，從而優化燃料的使用。而且最重要的是也提高了船的自主發電性。綜上所述，本計畫目的在開發出可用於製造熱電發電器（TEG）的  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  熱電材料，計畫進行是以高能量球磨機合成奈米結構之  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  熱電材料粉末後，再利用真空熱壓成型技術將此熱電複合材料粉末製備成塊材，所製備之熱電材料粉末與塊材，依序以 X 光繞射儀、SEM 掃瞄式電子顯微鏡進行分析及研究其微觀組織結構外，另亦針對熱電複合材料塊材進行席貝克係數、電傳導率、熱傳導率、ZT 值的檢測，藉此瞭解具奈米結構之  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  熱電材料塊材的熱電性質；研究結果顯示組成  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  之鉍銻碲純元素混合粉末經高能量球磨處理後，在 15 分鐘的極短球磨時間內便有 Bi-Te 及 BiSbTe 相合金相的形成，並於 45 分鐘球磨處理後就能獲得完全的  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  合金相。此等粉末經真空熱壓成型後可成型為直徑 20mm、高 10mm 之塊材，塊材之實驗密度與緻密度均隨著熱壓溫度的增加而提升；於 573K 熱壓 1 小時後製備之熱壓塊材的熱電性質分析發現，席貝克係數( $\alpha$ )為正值表示其是以 p 型半導體中的電洞為載流子，且隨著溫度的升高而增加於 100°C 達最高值，但導電率( $\sigma$ )隨著溫度的提高呈現緩緩的降低，藉由席貝克係數平方乘以導電率得出之最高功率因子出現在 100°C，又熱傳導( $\kappa$ )與溫度的關係顯示於 75°C 擁有最低的  $\kappa$  值，綜合以上數據求出之熱電優值(ZT 值)從 0.88(25°C)逐漸升高，並在 100°C 因較高之功率因子與較低的熱傳導率使 ZT 值達最高值 1.00，而後逐漸下降並在 200°C 出現 0.72 的最低值。

關鍵字： $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 、熱電材料、機械合金化、真空熱壓成型

## 一、前言

當今能源問題已經成為經濟發展中一個頭等重要的問題，船舶是能量消耗巨大的運輸工具，高能耗一方面使船舶運行成本增加，另一方面也帶來了嚴重的環境問題。國際海事組織 IMO 最新制定的 EEDI (Energy Efficiency Design Index, 新船能效設計指數) 規則對減少排放、降低船舶能耗有明確的要求。船舶低能量利用效率，除了將面對高額的燃料費用外，還將面對額外的罰金，以補償對環境的破壞。因此有效地降低船舶能耗和排放刻不容緩。船舶中使用燃料的設備有柴油主機、輔機和輔助鍋爐等。其中柴油主機消耗燃料最多，燃料在柴油機氣缸中燃燒所發出的全部熱量，只有 45~50% 轉變為機械功，廢氣帶走了占燃料總發熱量 25~30% 的能量，由於柴油機排溫較高，廢氣熱能品質較高，具有很大的做功潛力。柴油機餘熱回收系統可以有效利用排氣能量，並產生相當於主機功率 11% 的電力輸出。如果能夠利用柴油主機廢氣發電或為輔助設備熱源提供蒸汽，則可以替代部分輔機和輔助鍋爐，達到節能減排的效果。充分回收船舶主機的餘熱，意義重大。

提供給船用柴油引擎的燃料能量中約有 25% 是以排氣歧管中的熱量被浪費[1]。在這種情況下，對這些浪費的熱量進行回收和再利用將可節省燃料能源和減少空氣污染。過往對於這一主題進行之幾項科學研究重點是利用餘熱回收作為節省燃料的運輸解決方案[2]。其中，Theotokatos 領導的團隊提出了對單壓力蒸汽循環在散裝貨船上的應用技術進行經濟評估[3]。Dimopoulos 則透過應用能值分析[4]，研究了由柴油機和 WHR 系統搭配之聯合循環的效率。對低排氣溫度之二衝程引擎而言，有機朗肯循環 (Organic Rankine Cycles, ORC) 被視為一個替代性的解決方案[5]，西門子公司因此已在大型船舶上安裝了一些商用 ORC 系統[6]。Ichiki 等人則 [7] 開發一種可望將船用引擎的效率從 8% 提高到 10% 的渦輪複合系統。

最近在廢熱回收系統中，熱電效應開始受到關注。由熱電材料製成之熱電發電機 (Thermoelectric Generator, TEG) 是一項應用材料的席貝克效應而直接將熱能轉換為電能的技術。TEG 由兩個熱交換器之間夾著一組熱電發電模組所組成，而每個熱電模組由數十到數百對由熱電材料製備之晶粒所組成，晶粒間彼此以電串聯，而熱並聯的方式進行排列，當熱能通過此等熱電材料晶粒時，這些熱電材料晶粒會直接將通過之一部分熱能轉換成電力[8~14]。

熱電發電器 (TEG) 的優點很多：

- (1) 直接能量轉換，不像許多熱機發電，需先將熱能轉換成機械能，然後使用交流發電機將這些機械能轉換成電能，
- (2) TEG 內部沒有移動部件和工作流體，因此不需要維護和額外費用，
- (3) 使用壽命長，特別是在使用恆定的熱源時，
- (4) 沒有比例效應：TEG 可用於非常有限空間中的微型發電到大型 kW 及熱電發電機，
- (5) 操作時不會產生噪音，
- (6) 可用於任何工作環境，使得 TEG 非常適合嵌入於系統中。

TEG 先前對廢熱回收的研究主要集中在汽車領域。但是，將此技術用於船舶應用可能會更有趣。一方面，船用柴油引擎在渦輪增壓器排氣處可達到約 400-450°C 的溫度，相

當於熱電模組在熱端側的200-300°C，此溫度範圍非常適合利用低溫 TE 材料製成的 TEG 將廢熱轉換成電能[15,16]。此外相較於乘用車或卡車，大量可供使用的低溫海水更意味其是一出色的散熱器。另一方面，今天的引擎燃油消耗幾乎佔船舶運營成本的50%[17];因此，一年中燃油消耗的略微減少可節省大量資金。這些情況確實鼓舞了最近關於熱電元件的動力學和空間分佈模型於海洋應用的研究[18,19]。但在發動機工作台上安裝比例為1:1的船用 TEG 在技術上有其困難性，因此僅有極少數的文獻有提報相關的實驗數據。緬因州海事學院[20]曾積極地進行船舶用熱電發電機開發，該學院使用 Hi-Z 之模組進行次系統之製作，並進行次系統測試（如圖1所示），每套次系統使用18片 HZ-14熱電模組，測試結果如圖2所示，當煙氣溫度到達720 °C時，其最大發電量約為180 W。該學院並利用此次系統建置大型之熱電發電系統，並將其架設於大型之輪船上進行測試（如圖3所示）。Nour Eddine 發表之研究則是以汽車級的柴油引擎來複製船用柴油引擎的運行條件[21]，即在固定條件下的氣流試驗台上，以柴油引擎對考量船舶運行條件後選用之的工作點進行模擬，方式是先回顧一些熱電材料特性，這些特性表明 TEG 的熱性能和電性能之間的關係，然後進行詳細分析，顯示夾壓和 TE 效率之間的直接關係，最後透過使用汽車級熱交換器和開路散熱器對兩種 TE 材料的性能和特性進行了實驗研究，在每個引擎工作點上，判別出與最大熱電功率輸出相對應的電荷，然後將夾壓對 TEG 性能的影響與分析結果相匹配，並選擇最佳夾壓值。



圖 1 熱電發電系統測試照片

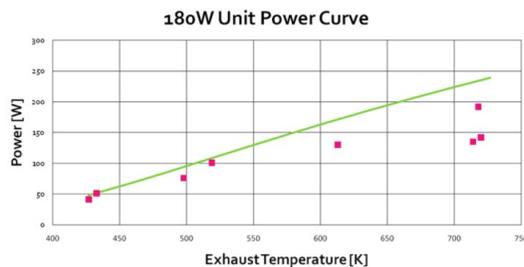


圖 2 熱電發電次系統測試數據。

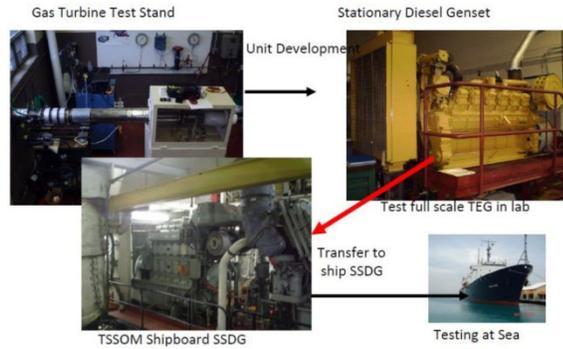


圖 3 試測系統組立至大型輪船之照片。

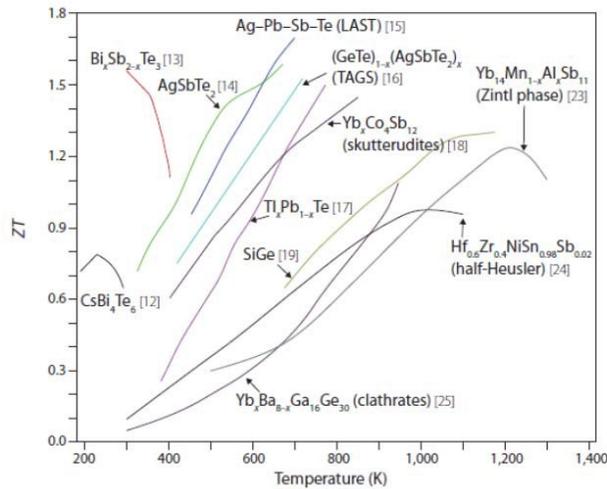


圖 4 熱電材料之優值隨溫度變化圖。

組成TEG的熱電發電模組是由數十到數百對由熱電材料製備之晶粒所組成，因此熱電材料將主導TEG將廢熱轉換成電力的效率值。發電用熱電材料根據其應用溫度範圍可分為三類，目前在低溫500 K以下， $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 及其合金為最佳。在500-900 K的中間溫度範圍內<sup>[8]</sup>，碲化物如 $\text{PbTe}$ [22,23]， $\text{GeTe}$ [24]和 $\text{SnTe}$ [25,26]是最有效率的材料。實際上，矽基材料包括 $\text{FeSi}$ [27-29]， $\text{MnSi}$ [30]和鎂矽化合物[31-33]，也是中溫下的一種熱電材料。在1000-1300 K的高溫下，Si-Ge合金通常用於太空應用的發電設備[34]。其他熱電材料，例如skutterudite，half-Heusler和硫族化合物也受到了極大的關注。圖4為這些熱電材料之優值隨溫度變化圖[35]。其中在室溫附近，以碲化鉍為基地(Bi-Te based alloys)的材料，一直是最受到廣泛的注意與研究，此材料自1955年被測量出其熱電性質、導電度及霍爾係數等特性後，儘管其熱電轉換效率不高，但由於其安靜，緊湊，可靠且無排放的運行，它已經被廣泛使用於太空科技及部分特殊精密儀器的特殊用途上。然為使其能更進一步實現符合預期之熱電材料效率。開發出具有高效能的碲化鉍基熱電材料乃成為許多相關學者的研究標的，多年來有許多研究團隊均

透過不同方法，如改變參雜成份[12-14]、調整熱處理條件[36-40]、開發新型製程[41]等等來提昇其熱電優質。

綜上所述，本計畫目的在開發出可用於製造熱電發電器（TEG）的 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱電材料，計畫進行是以高能量球磨機合成奈米結構之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱電材料粉末後，再利用真空熱壓成型技術將此熱電複合材料粉末製備成塊材，所製備之熱電材料粉末與塊材，依序以X光繞射儀、SEM掃瞄式電子顯微鏡進行分析及研究其微觀組織結構外，另亦針對熱電複合材料塊材進行席貝克係數、電傳導率、熱傳導率、ZT值的檢測，藉此瞭解具奈米結構之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱電材料塊材的熱電性質；詳細評估所得之數據資料後，將可獲知用於製備熱電發電器（TEG）之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材的最佳化製程條件。

## 二、研究方法與過程

### (A) $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 合金粉末合成

本研究是利用如下圖5所示之SPEX 8000D mixer mill型高能量震動式球磨機製備  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  合金粉末，球磨過程皆在含有氫氣純化系統之手套箱中進行以避免氧化，手套箱內氣體環境幾乎為無氧氣與無水氣氛 ( $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$ )，粉末是選用Bi(99.9%，< 200 mesh)、Sb(99.999%，< 60 mesh)、Te(99.99%，< 100 mesh)、等純元素粉末來製備，球磨過程中磨球之間的撞擊會產生熱量的累積，進而影響實驗結果，因此每球磨30分鐘即停止15分鐘，藉此降低球磨時的溫度效應。



圖 5 SPEX 8000D mixer mill 型高能量震動式球磨機

## (B)真空熱壓成型

將經高能量球磨處理後形成之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 合金粉末，利用如下圖6所示之20噸熱壓機進行真空熱壓成型處理，以探討利用熱壓法製備 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材的可行性，熱壓過程是先將粉末在精密電子天秤上秤取約 30 克重之複合粉末，接著再把粉末放入熱壓機模子內，在加熱之前，先對粉末施以一 0.3GPa 的壓力，當壓力達到平衡點，此時才啟動擴散幫浦(diffusion pump)抽真空，當真空度達到 $5 \times 10^{-6}$  Torr以下時，再開始進行加熱處理，其加熱方式是以碳棒置於模子周圍再經由溫控箱控制電流大小來加熱，升溫速率、加熱溫度及加熱時間分別為 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 及持溫1小時，對所得之塊材合金進行結構及機械性質分析檢測，來探討其真空熱壓成型之可行性及成型後塊材之性質。



圖 6 20 噸熱壓機

### **(C)結構檢測**

為了解在機械合金化後之材料粉末及熱壓成型後之塊材結構，逐一利用X-Ray繞射分析、掃描式電子顯微鏡(SEM)及微硬度試驗觀察其顯微組織與機械性質。

#### **(1)X-射線繞射分析(X-ray Diffraction Analysis, XRD)**

為了瞭解球磨後的粉末以及熱壓後塊材之結晶變化，先以黏膠附著於載玻片上，再將球磨粉末均勻鋪在黏膠上進行分析，而塊材在熱壓完成後，需先以砂紙磨去表層，再將塊材置入研磨鉢中進行細化處理，研磨成粉末後依上述相同之步驟進行X-ray繞射分析，所使用的X-ray繞射分析儀如下圖7所示，型號為PANalytical X'PERT PRO，繞射源為Cu K $\alpha$  射線，操作電壓為45KV，電流為40mA，繞射角(2 $\theta$ )度設定為20°~90°，掃描速度為1 degree/min進行微結構分析。



圖 7 PANalytical X'PERT PRO X-ray 繞射分析儀

## (2)掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

欲觀察機械合金後之粉末外觀形貌及粉末橫截面微觀結構組織，需先將粉末均勻塗灑於導電碳膠上，再利用真空吹氣將多餘粉末清除，以避免在掃描式電子顯微鏡之腔體造成汙染；而粉末與塊材之橫截面微觀結構的觀察則利用冷鑲埋液進行前處理，接著依序由1500號砂紙開始研磨至4000號砂紙，再以氧化鋁粉拋光液進行拋光，接著將試片置於裝有酒精之燒杯中且利用超音波震盪機將殘餘在試片上之氧化鋁粉震盪去除；最後利用如下圖8所示之 Hitachi S-4800型掃描式電子顯微鏡進行微觀結構分析，而為了增加試片的微觀組織分析，可在試片表層鍍上20至30秒的白金導電層以利觀測。此外，為了確認試片中元素的組成比例，另外使用能量散佈 X 光譜儀(EDS)進行成份分析。



圖 8 Hitachi S-4800 型掃描式電子顯微鏡

### (3) 示差掃描熱分析 (Differential Scanning Calorimetry DSC)

為分析球磨後碲化鈹基奈米粉末是否完全形成合金化以及觀察  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_7$  金屬玻璃基粉末之玻璃轉換溫度( $T_g$ )及結晶化溫度( $T_x$ )，將各別取適量樣品粉末 (10~15 mg)於鋁製坩鍋中，同時製備一個無樣品之空鋁製坩鍋作為標準樣品，為了防止樣品在加熱至高溫過程中產生氧化現象，需全程通入氫氣氣氛下進行分析，其升溫速率為  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，由於高溫上限為  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，故分別從室溫加熱至  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 與  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ，所使用之示差掃描熱分析儀型號為如下圖 9 所示之 NETZSCH DSC 200 F3。

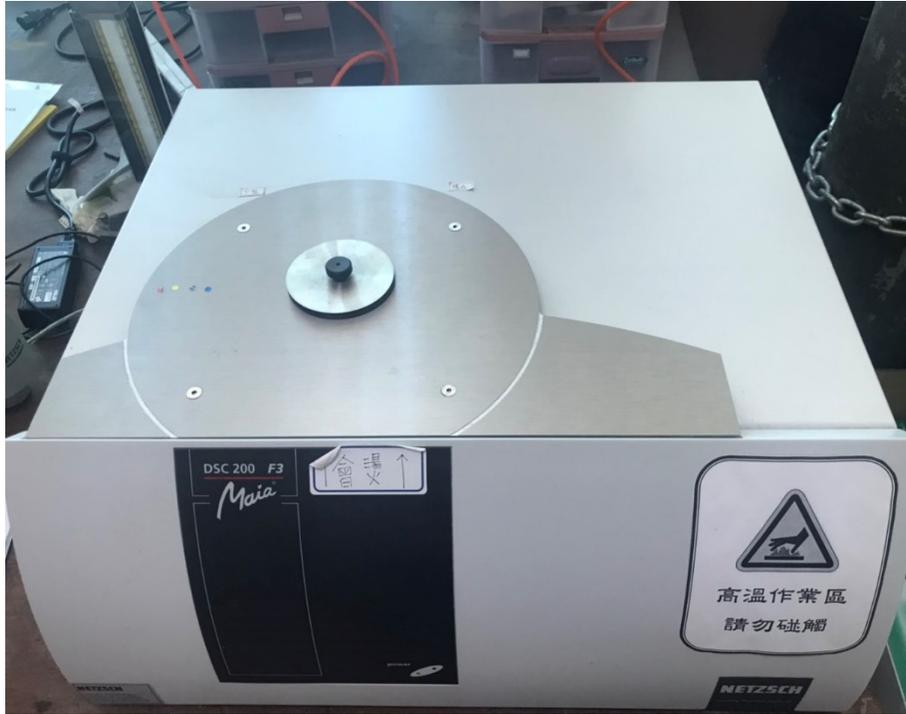


圖 9 NETZSCH DSC 200 F3 Maia<sup>®</sup>型熱分析儀外觀。

## (D)特性檢測

### (1) 相對密度量測實驗

利用粉末冶金法製備熱電奈米複合粉末，在其真空熱壓成型後之塊狀材料內部會有部份的裂縫和孔洞存在，進而導致緻密性不佳，因此需量測其相對密度。而熱壓前會先在模具上噴覆一層脫模劑以利塊材成型後脫模，故先將塊材置於裝有酒精的燒杯中並在超音波震盪機下震盪，再將洗淨後之塊材先進行秤重( $W_1$ )，再著於其塊材表面塗覆一層防水漆後秤重( $W_2$ )，最後再依據阿基米德法(Archimedes' method)測量塗防水漆之塊材在水中重量( $W_3$ )，經計算後得其相對密度，其計算公式如下：

$$D = \frac{W_1}{\left(\frac{W_2 - W_3}{D_{\text{water}}}\right) - \left(\frac{W_2 - W_1}{D_{\text{wax}}}\right)}$$

$W_1$ ：試片未上漆前的乾重 (g)

$W_2$ ：試片上漆後的乾重 (g)

$W_3$ ：試片上漆後在水中的乾重 (g)

$D$ ：相對密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$D_{\text{water}}$ ：水的密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$D_{\text{wax}}$ ：防水漆的密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

### (2) 熱電性質檢測

先將熱壓塊材以線切割切成長寬各6 mm、高為8 mm之長方體，接著以圖10顯示的 ITE 設備同時測量席貝克係數( $S$ )、導電率( $\sigma$ )及導熱率( $K$ )，最後利用  $ZT = S^2 \sigma T / K$  公式計算熱電優值。



圖 10 熱電量測之 ITE 設備外觀圖(型號 ALTEC-10001)。

### 三、結果與討論

圖 11 為設定組成  $\text{Bi}_{0.4}\text{S}_{1.6}\text{Te}_3$  之鉍銻碲純元素混合粉末經高能量球磨處理 1 分鐘至 1 小時之 XRD 圖，實驗結果發現鉍碲(Bi+Sb+Te)純元素混合粉末經機械合金化的高能量球磨處理 45 分鐘後可得到單一之  $\text{Bi}_{0.4}\text{S}_{1.6}\text{Te}_3$  化合物相。

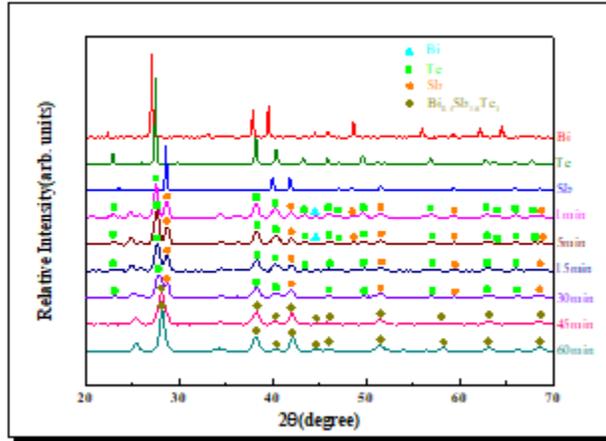


圖 11 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> 粉末經高能量球磨處理後 XRD 圖。

圖 12 為  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  粉末經高能量球磨處理 1 分鐘至 1 小時的 DSC 熱分析結果，由圖 12 之實驗結果可知在溫度  $270^\circ\text{C}$  左右代表純 Bi 熔化之吸熱峰逐漸減少，顯示 Bi 純元素因參予  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  相之形成，故隨球磨時間增加而遞減，此純 Bi 熔化之吸熱峰於球磨 15 分鐘後完全消失。

由 SEM 觀測到的  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  粉末橫截面型態顯示於圖 13 中，由圖 13 可看出經 60 秒之球磨處理後有明顯三種相存在，明亮者為 Sb，暗色為 Te，而灰色則為 Bi 相，隨球磨時間增加至 15 分鐘，由圖中可看出有兩種相出現(a)Bi-Te 相，及(b)Bi-Sb-Te 相，渠等含量隨球磨時間增加逐漸變多，EDS 分析結果顯示 Bi-Te 相中之 Te 含量均大於 90 at.%，代表 Bi-Te 相為 Te(Bi)固溶體相，而大部份 Bi-Sb-Te 相則尚未達到  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  之計量比，繼續球磨至 30 分鐘後，由圖中可明顯看出粉末此時均為 Bi-Sb-Te 相，EDS 結果顯示多數粉末組成為  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ ，即鉍銻碲(Bi+Sb+Te)純元素粉末於 30 分鐘球磨後可完成合金化反應形成  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  合金粉末，完全合金化則可在進一步球磨至 45~60 分鐘後達成。

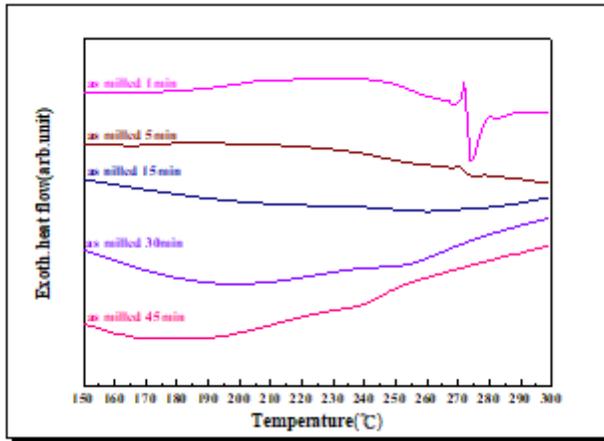


圖 12 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> 粉末經高能量球磨處理後 DSC 圖。

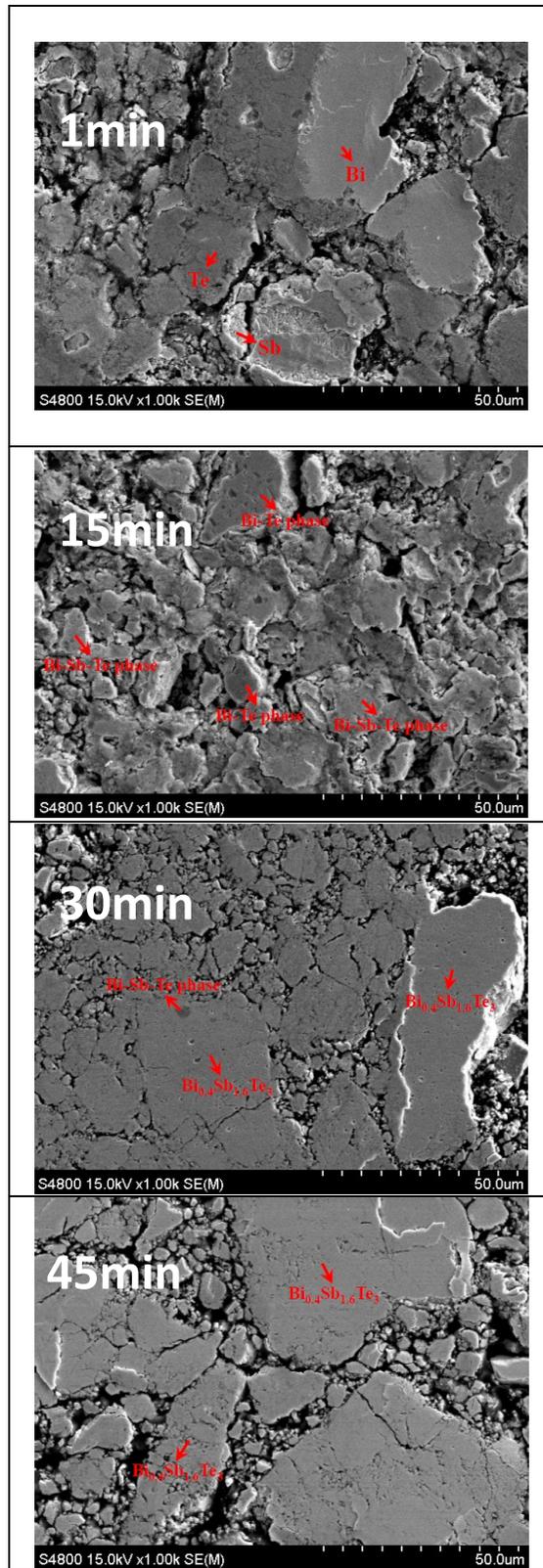


圖 13 不同球磨時間之  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  粉末橫截面金相圖。

圖 14 為在壓力 0.3 GPa 下，於 573K 熱壓 1 小時後製備之塊材外觀，其外觀呈現光滑的表面與亮麗的金屬光澤，塊材之結構、微觀組織則利用 SEM 掃瞄式電子顯微鏡進行分析，最後再進行熱電性質量測。

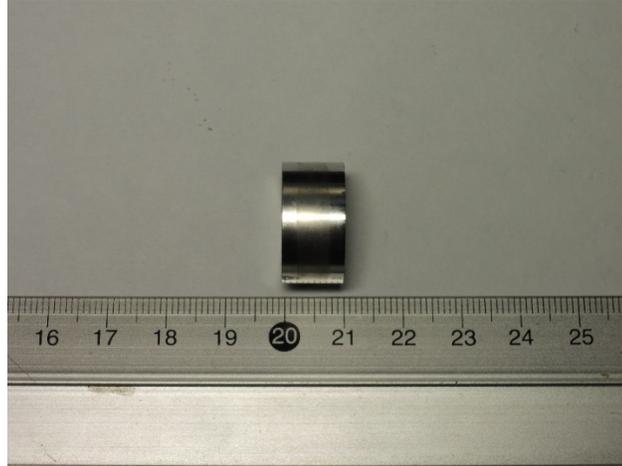


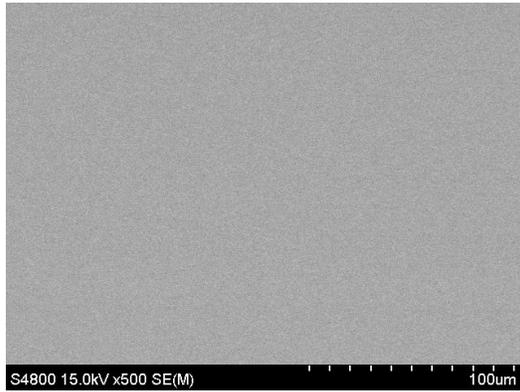
圖 14 真空熱壓成型之  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  塊材。

表 1 為不同熱壓溫度塊材之密度與緻密度比較，實驗密度分別是 6.63 g/cm<sup>3</sup> (373K)、6.79 g/cm<sup>3</sup>(473K)、6.96 g/cm<sup>3</sup>(573K)，將其廚上理論密度後可得到以下的緻密度: 92.13% (373K)、93.00(473K)、94.10 (573K)，此可明顯看出實驗密度與緻密度隨著熱壓溫度的增加而提升。

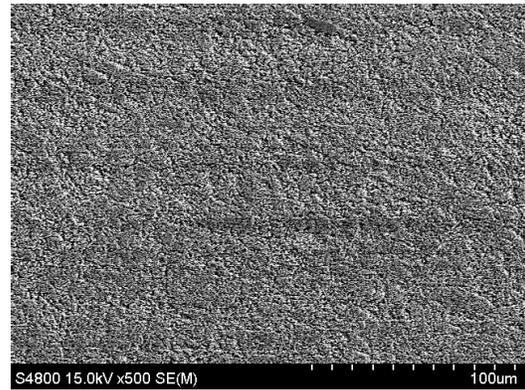
表 1 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> 真空熱壓成型塊材之相對密度比較。

熱壓溫度 (K)	持溫時間 (min)	熱壓壓力 (GPa)	理論密度 (g/cm <sup>3</sup> )	實驗密度 (g/cm <sup>3</sup> )	緻密度 (%)
373	60	0.3	7.20	6.63	92.13
473	60	0.3	7.20	6.79	93.00
573	60	0.3	7.20	6.96	94.10

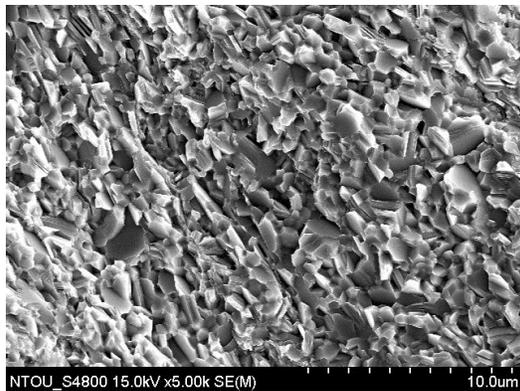
圖 15 為此真空熱壓成型之塊材於不同倍率之 SEM 微觀結構圖，由圖 15(a)中可觀察出在 500 倍率下並無觀察到明顯孔洞存在，圖 15(b)為在放大倍率 500 倍下的橫截面腐蝕圖，此腐蝕液主要腐蝕基地之  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ ，其配方比例為硝酸：鹽酸：純水=2：1：6，由圖中可發現基地相被腐蝕液後亦未形成孔洞，此可說明  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  塊材確具有高緻密性，然由圖 15(a)與圖 11(b)均無法觀測到  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  顆粒尺寸，因此乃將其敲碎得到圖 15(c)與圖 15(d)之不同倍率的 SEM 塊材破斷面外觀圖，由放大倍率 1000 倍之外觀圖可判定  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  的脆性本質，再由 30000 倍之外觀圖可發現  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  顆粒大小約為  $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 。



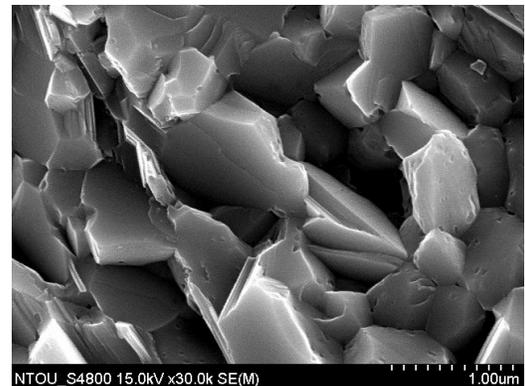
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 15 真空熱壓成型之塊材於不同倍率之 SEM 微觀結構圖，(a)未腐蝕，(b) 腐蝕，(c)低倍率破斷面，(d) 高倍率破斷面。

表 2 為在壓力 0.3 GPa 下，於 573K 熱壓 1 小時後製備之熱壓塊材的熱電性質分析，由表中席貝克係數( $\alpha$ )與溫度的關係可看到係數值皆為正值，表示其以 p 型半導體中的電洞為載流子，且隨著溫度的升高而增加，其於 100°C 達最高的  $\alpha$  值 (241.73 $\mu$ V/K) 後再緩降至 222.3 $\mu$ V/K (200°C)，但導電率( $\sigma$ )隨著溫度的提高呈現緩緩的降低，藉由席貝克係數的平方乘以導電率可得出功率因子  $\theta(\alpha^2\sigma)$ ，其中以在 100°C 的功率因子最高(4.00 mW/mK<sup>2</sup>)，又熱傳導( $\kappa$ )與溫度的關係顯示於 75°C 擁有最低的  $\kappa$  值(1.43W/mK)，最後將所有數據帶入算式  $\alpha^2\sigma T/\kappa$  求出 ZT 值，ZT 值從 0.88(25°C) 逐漸升高並在 100°C 因擁有較高之功率因子與較低的熱傳導率，故 ZT 值理所當然達最高值 1.00，而後逐漸下降並在 200°C 出現 0.72 的最低值。

表 2 本研究合成之鈹銻碲複合材料塊材之熱電性質量測整理表。

Temperature(°C)	$\sigma_{ave}$ (1/ohm.cm)	$\alpha$ ( $\mu$ V/K)	PF(mW/mK <sup>2</sup> )	$\kappa$ (W/ K*m)	ZT
25	850.60	228.36	4.42	1.50	0.88
50	780.90	233.78	4.24	1.46	0.95
75	701.44	236.57	3.90	1.43	0.95
100	685.24	241.73	4.00	1.49	1.00
125	654.29	238.27	3.71	1.56	0.95
150	623.59	234.19	3.42	1.69	0.86
175	603.13	228.48	3.13	1.78	0.80
200	592.93	222.3	2.92	1.93	0.72

本研究在利用機械合金化合成奈米碲化鉍基合金的過程中，經由圖 12 之 XRD 繞射圖譜發現鉍銻碲(Bi+ Sb+Te)純元素粉末完全形成  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  合金相只需 30 分鐘。表 3 列舉出部份前人以行星式球磨機合成  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  粉末之研究數據，渠等合成  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  粉末之時間由 10~12 小時不等，與其比較雖然本研究所使用之震動式球磨機球磨能量大於行星式球磨機，但只須在 5:1 的低球磨比下，以 30 分鐘的時間便可製備出此  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  奈米級粉末，如此快速的機械合金化反應速率在過往之研究極為罕見。

表 3 行星式球磨機合成  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  粉末之球磨參數。

組成	合金化時間	轉速	球磨比	Ref.
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	12h	400 rpm	13:1	[42]
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	10h	500 rpm	10:1	[43]
$\text{Bi}_{0.49}\text{Sb}_{1.51}\text{Te}_3$	10h	—	20:1	[44]

事實上，如再仔細檢查圖 12 的 XRD 圖譜後可發現多數鉍純元素粉末的繞射峰在球磨 60 秒後便消失，並於球磨 15 分鐘後完全不見，此代表純 Bi 此時已完全參予合金化反應，事實上檢視圖 12 則可發現在球磨 60 秒的 DSC 曲線上，在接近 270°C 出現代表 Bi 純元素熔化之吸熱峰，此代表此時粉末中尚有為數不少的 Bi 元素存在，但此吸熱峰在 5 分鐘的 DSC 曲線則近忽消失殆盡，並在 15 分鐘後完全不見，亦既純 Bi 在球磨 15 分鐘後已完全參予合金化反應，此與 XRD 結果完全符合。又此種在如此短的球磨處理時間就可以使純元素混合粉末形成合金相的現象在以往之研究是未曾發生的，其原因在於純元素混合粉末在機械合金化的球磨處理過程中，粉末間是經由冷焊而形成層狀組織，其後藉由原子在層狀組織之界面處發生擴散後方可達到合金化的最終標的，但檢查圖 13 的金相組織卻未發現任何層狀組織出現，相反的在此 SEM 金相中只看到明亮的 Sb、暗色的 Te 及灰色的 Bi 相彼此互相交錯散佈。

對以機械合金化方式進行之球磨處理而言，在球磨過程中因(1)磨球對磨球；(2)磨球對球磨罐壁的撞擊，均會瞬間提升撞擊點的溫度，而整體造成溫度提高的兩個原因，一為磨球之動能，二為球磨過程中被球磨粉末發生放熱現象，而此種溫度提高現象可提供被球磨粉末進行相變化所需的熱能。通常溫度的量測均以巨觀方式量得，所謂巨觀的溫度是指量測到的結果是球磨罐壁的溫度，所以量測到的巨觀溫度可視為兩原因產生之熱所導致。至於粉末在受到撞擊瞬間所造成溫度提升的程度，很難實際去量測，但 Koch[45]和 Suryanarayana[46]歸納種種實驗結果後推測球磨時溫度大約會升高 200~300°C 左右，雖然升高了 200~300°C 對絕大多數合金相之形成無太大的影響，但當球磨粉末中含有低熔點金屬時就有很大的影響，本實驗 Bi 熔點為 271.4°C，因此推測在本實驗中對形成  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  合金粉末之目標而言，Bi 粉有可能因為球磨撞擊瞬間溫度提升至高於熔化溫度，此導致熔化的 Bi 粉隨後若接觸到 Te 粉時，因其為液態故會黏覆於 Te 粉表面上，由於其界面係一固(Te)/液(Bi)相結構，故 Te 與 Bi 原子在界面處將產生極其快速的互擴散現象，事實上 60 秒之 DSC 曲線形狀亦類似部分會發生自蔓燃燒的球磨粉末[47,48]，既母論是在 Bi/Te 界面產生快速互擴散或 Bi/Te 粉末間發生自蔓燃燒現象，此皆可使 Bi-Te 合金相在極短時間內形成，最終導致以 30 分鐘的時間便可製備出  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  奈米級粉末。

#### 四、結論

1. 組成為  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  之鉍銻碲純元素混合粉末經高能量球磨處理後，在 15 分鐘的極短球磨時間內便有 Bi-Te 及 BiSbTe 相合金相的形成，並於 45 分鐘球磨處理後就能獲得完全的  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  合金相。
2.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  粉末經真空熱壓成型後可成型為直徑 20mm、高 10mm 之塊材，塊材之實驗密度與緻密度均隨著熱壓溫度的增加而提升。
3. 於 573K 熱壓 1 小時後製備之熱壓塊材的熱電性質分析發現，席貝克係數( $\alpha$ )為正值表示其是以 p 型半導體中的電洞為載流子，且隨著溫度的升高而增加於 100°C 達最高值，但導電率( $\sigma$ )隨著溫度的提高呈現緩緩的降低，藉由席貝克係數平方乘以導電率得出之最大功率因子出現在 100°C，又熱傳導( $\kappa$ )與溫度的關係顯示於 75°C 擁有最低的  $\kappa$  值。
4.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  熱壓塊材之熱電優值(ZT 值)從 0.88(25°C)逐漸升高，並在 100°C 因較高之功率因子與較低的熱傳導率使 ZT 值達最高值 1.00，而後逐漸下降並在 200°C 出現 0.72 的最低值。

## 參考文獻

- [1] MAN Diesel & Turbo, *Waste Heat Recovery System (WHRS)*, 2012, <http://dieselturbo.man.eu/>. Accessed on 02-10-2016
- [2] G. Shu, Y. Liang, H. Wei, H. Tian, J. Zhao, L. Liu. "A review of waste heat recovery on two-stroke IC 17 engine aboard ships". *Renew Sustain Energy Rev.*, **19**(2013)385. doi:10.1016/j.rser.2012.11.034.
- [3] G. Theotokatos, G. Livanos. "Techno-economical analysis of single pressure exhaust gas waste heat recovery systems in marine propulsion plants". *Proc. Inst. Mech. Eng. Part M. J. Eng. Marit. Environ.*, **227**(2013)97. doi:10.1177/1475090212457894.
- [4] G. G. Dimopoulos, C. A. Georgopoulou, N. M. P. Kakalis. "The introduction of exergy analysis to the thermo-economic modelling and optimisation of a marine combined cycle system". *25th Int. Conf. Effic. Cost, Optim. Simul. Environ Impact Energy Syst.*, **2012**,36.
- [5] U. Larsen, L. Pierobon, F. Haglind, C. Gabriellini. "Design and optimisation of organic Rankine cycles for waste heat recovery in marine applications using the principles of natural selection". *Energy*, **55**(2013)12, doi:10.1016/j.energy.2013.03.021.
- [6] Siemens. *Waste Heat Recovery with Organic Rankine Cycle Technology* 2014. <http://www.siemens.com/press/pool/de/feature/2014/energy/2014-04-orc/brochure-siemens-orc-module-e.pdf>.
- [7] Y. Ichiki, K. Shiraishi, T. Kanaboshi, Y. Ono, Y. Ohta. "Development of Super Waste-Heat Recovery System for Marine Diesel Engines", *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.*, **48**(2011)17.
- [8] D. L. Medlin, G. J. Snyder, "Interfaces in bulk thermoelectric materials" ,*Current Opinion Colloid Interface Science*, **14**(2009) 226.
- [9] L. D. Chen, X. Y. Huang, M. Zhou, X. Shi, W. B. Zhang, "The high temperature thermoelectric performances of  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01}$  alloy with nanophase inclusions", *J. Appl. Phys.*, **99**(2006)064305-1.
- [10] F. Yu, J. Zhang, D. Yu, J. He, Z. Liu, B. Xu, Y. Tian. "Enhanced thermoelectric figure of merit in nanocrystalline  $Bi_2Te_3$  bulk", *J. Appl. Phys.*, **105**(2009)094303-1 .
- [11] J. Yang, R. Chen, "Thermoelectric properties of silver-doped n-type  $Bi_2Te_3$ -based material prepared by mechanical alloying and subsequent hot pressing", *Journal of Alloys and Compounds*, **407**(2006)330.
- [12] J. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta, "Thermoelectric properties of p-type

- (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing", *Journal of Alloys and Compounds*, **309**(2000)225.
- [13] H. C. Kim, T. S. Oh, "Thermoelectric properties of the p-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alloys fabricated by mechanical alloying and hot pressing," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**(2000)743.
- [14] X. S. Zhou, Y. Deng, C. W. Nan, "Transport properties of SnTe- Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, **352**(2003)328.
- [15] L. Huang, Q. Zhang, B. Yuan, X. Lai, X. Yan, Z. Ren, "Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials". *Material Research Bull.*, **76**(2016)12. doi:10.1016/j.materresbull.2015.11.032.
- [16] C. Guan, G. Theotokatos, H. Chen. "Analysis of two stroke marine diesel engine operation including turbocharger cut-out by using a zero-dimensional model". *Energies*, **8**(2015)64. doi:10.3390/en8065738.
- [17] M. Stopford. *Maritime Economics*. 3rd ed. Oxon: Routledge; 2009.
- [18] M. Chen, Y. Sasaki, R. O. Suzuki. "Computational Simulation of Thermoelectric Generators in Marine Power Plants". *Materials Transaction*, **52**(2011)52. doi:10.2320/matertrans.E-M2011813.
- [19] C. A. Georgopoulou, G. G. Dimopoulos, N. M. P.Kakalis. "A modular dynamic mathematical model of thermoelectric elements for marine applications". *Energy*, **94**(2016)13.doi:10.1016/j.energy.2015.10.130.
- [20] T. Wallace, M. Bailey, N. Starbird, A. Blackman, C. Wallace, J. Logus, "Thermoelectric generator development efforts at the maine maritime academy". *Thermoelectrics applications* 2009; 2009.
- [21] A. Nour Eddine, D. Chalet, X. Faure, L. Aixala, P. Chessé, "Optimization and characterization of a thermoelectric generator prototype for marine engine application", *Energy*, **143**(2018)682, doi: 10.1016/j.energy.2017.11.018
- [22] E. Koukharenko, N. Frety, "Microstructural study of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> material obtained by ultrarapid quenching process route", *Journal of Crystal Growth*, **209**(2000)773.
- [23] Li-Dong Zhao, Bo-Ping Zhang, Jing-Feng Li, Min Zhou, Wei-Shu Liu, Jing Liu, "Thermoelectric and mechanical properties of nano-SiC-dispersed Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, **455**(2008)259.
- [24] J. S. Lee, T. S. OH, "Thermoelectric properties of the hot-press (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloy with addition of BN and WO<sub>3</sub> powders", *Journal of Materials Science*, **35**(2000)881.

- [25] M. Ito, T. Tada, S. Hara, "Thermoelectric properties of hot-pressed  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with yttria dispersion by mechanical alloying", *J. Alloy. Compound*, **408–412**(2006)363 .
- [26] K. Cai, E. Mueller, C. Drasar, C. Stiewe, "The effect of titanium diboride addition on the thermoelectric properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> semiconductors", *Solid State Commun.*, **131**(2004) 325.
- [27] L. E. Bell, "Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems", *Science*, **321**(2008)1457.
- [28] Aaron D.LaLonde, Yanzhong Pei, Heng Wang, G.Jeffrey Snyder, "Lead telluride alloy thermoelectrics", *Materials Today*, **14**(2011)526.
- [29] Kyung Tae Kim, Gook Hyun Ha, "Fabrication and Enhanced Thermoelectric Properties of Alumina Nanoparticle-Dispersed Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> Matrix Composites", *Journal of Nanomaterials*, **2013**(2013)1.
- [30] F. Ren, H. Wang, P. A. Mechhofer, and J. O. Kiggans, "Thermoelectric and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube doped Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric material", *Applied Physics Letters*, **103**(2013)2219071.
- [31] M. Popov, S. Buga, P. Vysikaylo, P. Stepanov, V. Skok, V. Medvedev, E. Tatyatin, V. Denisov, A. Kirichenko, V. Aksenenkov, and V. Blank, "C<sub>60</sub>-doping of nanostructured Bi-Sb-Te thermoelectrics", *Phys. Status Solidi A*, **208**(2011)2783 .
- [32] X. A. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, S. Q. Bao, X. K. Duan, C. J. Xiao, K. Li, "Preferential orientation and thermoelectric properties of p-type Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion", *Journal of Alloys and Compounds*, **461**(2008)9.
- [33] J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, "Thermoelectric performance of p-type Bi–Sb–Te materials prepared by spark plasma sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, **390**(2005)208.
- [34] Y. L. Li, J. Jiang, G. J. Xu, W. Li, L. M. Zhou, Y. Li, P. Cui, "Synthesis of micro/nanostructured p-type Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> and its thermoelectrical properties", *Journal of Alloys and Compounds*, **480**(2009)954.
- [35] J. H. Son, M. W. Oh, B. S. Kim, S. D. Park, B. K. Min, M. H. Kim, H. W. Lee, "Effect of ball milling time on the thermoelectric properties of p-type (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>", *Journal of Alloys and Compounds*, **566**(2013)168.
- [36] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, "Thermoelectrics: basic principles and new materials developments", 1<sup>st</sup> ed., *Springer-Berlin: Heidelberg Verlag*, **45**(2001)235.

- [37] E. Kukharenka, N. Frety, V. G. Shepelevich, J. C. Tedenac, "Electrical and microstructural properties of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}$  and  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2$  foils obtained by the ultrarapid quenching process", *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, **14**(2003)383.
- [38] T. S. Kim and B. S. Chun, "Microstructure and thermoelectric properties of n- and p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alloys by rapid solidification processes", *Journal of Alloys and Compounds*, **437**(2007)225.
- [39] E. Koukharenko, N. Frety, V. G. Shepelevich, J. C. Tedenac, "Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  material obtained by the ultrarapid quenching process route", *Journal of Alloys and Compounds*, **299**(2000)254.
- [40] G. A. Slack and V. G. Tsoukata, "Some properties of semiconducting  $\text{IrSb}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **76**(1994)1665.
- [41] Chhatrasal Gayner, Kamal K. Kar, "Recent advances in thermoelectric materials", *Progress in Materials Science*, **83**(2016) 330.
- [42] X. A. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, S. Q. Bao, X. K. Duan, C. J. Xiao, K. Li, "Preferential orientation and thermoelectric properties of p-type  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion", *Journal of Alloys and Compounds*, **461**(2008)9.
- [43] Euvananont, C., Jantaping, N., & Thanachayanont, C. "Effects of composition and preferred orientation on microstructure and thermoelectric properties of p-type  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  alloys", *Current Applied Physics*, *Vol.11*(2011)S246.
- [44] Bernard-Granger, G., Addad, A., Navone, C., Soulier, M., Simon, J., & Szkutnik, P.-D. *Acta Mater.* "Influence of nanosized inclusions on the room temperature thermoelectrical properties of a p-type bismuth–tellurium–antimony alloy", *Acta Materialia*, *Vol.60*(2012) 4523.
- [45] C. C. Koch, *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, *Vol 5*(1991), 206.
- [46] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, **46** (2001) 1.
- [47] A. Michael, "In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying", *Physical Review Letter*, **4564**(1990) 487.
- [48] K.G. Kirakosyan, K.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, R.A. Mnatsakanyan, "Synthesis of tungsten carbide–carbon nanomaterials by combustion reaction", *Materials Chemistry and Physics*, **110**(2008) 454.