

微纳结构 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电材料的制备及性能研究

吴兴国, 周蓓莹, 周振兴, 沈宏伟, 王连军, 江莞

(东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)



王连军

摘要: 采用熔融法结合 SPS 烧结技术制备了不同 Yb 含量掺杂的 CoSb_3 块体热电材料, 当 Yb 含量为 0.3 时, 其热电性能最佳, ZT 值在 800 K 达到了 1.19。随后采用高能球磨技术, 对熔融法合成的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉体进行球磨得到纳米尺度粉体, 利用 SPS 烧结技术制得 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体热电材料。采用 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FESEM)、透射电镜 (TEM)、热电测试装置 (ZEM-3) 及激光热导仪等仪器对样品进行表征。XRD 分析结果表明球磨后 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉体没有发生相变和分解。从 FESEM 和 TEM 分析结果可以看出, 球磨可以显著细化粉体, SPS 烧结之后样品的晶粒尺寸小于 500 nm, 其中部分晶粒小于 100 nm。通过对比球磨前后粉体 SPS 烧结样品的热电性能发现, 晶粒尺寸减小之后塞贝克系数有一定程度的增加, 热导率下降明显, 降低了 1/3, 但是材料的电导率下降更为显著, 降低了 10 倍左右, 因此导致材料最终的 ZT 值相应下降。

关键词: 热电材料; 块体 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$; 高能球磨; 纳米级粉体; 热电性能

中图分类号: O482, TN37 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2016)01-0064-05

Preparation and Thermoelectric Properties of Micro-Nanostructured $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

WU Xingguo, ZHOU Beiyang, ZHOU Zhenxing, SHEN Hongwei, WANG Lianjun, JIANG Wan

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Yb-filled bulk CoSb_3 skutterudites were prepared by melting method combining with Spark Plasma Sintering (SPS). Bulk $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ compounds with superior thermoelectric properties ($ZT = 1.19$, 800 K) were achieved at last. Then high-energy ball milling was employed to prepare nano-sized particles. After that, the nano-sized $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ particles were sintered by SPS apparatus to get bulk sample. Particle morphology and microstructure observation were performed by X-ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The thermoelectric properties of bulk materials were measured by ZEM-3 and LFA427. There were no decomposition and crystal form transition appeared after milling 10 h according to XRD patterns. The particle size decreased greatly according to FESEM and TEM observation and after sintering the grain size was ~ 500 nm and partly was less than 100 nm. Compared with the bulk without milling, the Seebeck coefficient after milling increased a little and thermal conductivity decreased 1/3. However, at the same time, the electrical conductivity decreased about 10 times so that the ZT of milled bulk $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ decreased.

Key words: thermoelectric materials; bulk $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$; high-energy ball milling; nano-sized particles; thermoelectric properties

1 前言

CoSb_3 基填充方钴矿热电材料具有较大的载流子迁

移率、高的电导率和较大的塞贝克系数^[1-5], 是一种具有广阔应用前景的中温区热电材料, 因此受到研究人员的广泛关注。研究发现通过填充, 可以使 CoSb_3 基方钴矿热电材料的晶格热导显著降低, 所以大量稀土原子、碱土原子、碱金属原子以及其他金属原子^[6-9] 纷纷被填充到 CoSb_3 基方钴矿化合物中, 从而产生扰动效应, 强烈散射晶格声子来显著降低材料的晶格热导率从而提高材料的 ZT 值。

收稿日期: 2015-01-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374078)

第一作者: 吴兴国, 男, 1990 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王连军, 男, 1974 年生, 教授, 博士生导师, Email: wanglj@dhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.01.09

然而被外来原子填充后的方钴矿化合物仍具有较高的热导率, 因此热电性能还具有很大的优化空间。早在 90 年代 Dresselhaus 提出低维结构以及纳米结构能够优化热电材料的热电性能^[10], 随后纳米技术在热电材料领域的应用得以推广。研究人员发现具有较小晶粒尺寸的材料具有较低的热导率, 尤其是纳米晶粒材料, 具有很低的晶格热导率, 这是因为小晶粒尺寸材料的晶界能够强烈散射晶格声子^[11-14]。为此, 通过不同的方法获得纳米尺度的热电材料相继被报导。唐新峰研究小组采用球磨的技术制备了平均粒径为 200 nm 的 CoSb_3 粉体, 经烧结后, 比较球磨之前的块体样品, 其热导率显著下降, ZT 值在 700 K 时达到了细化之前的 4 倍^[15]。随后他们又采用熔融悬甩的方法制备出了带状的平均粒径尺寸在 250 ~ 300 nm 的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉体, 烧结后其块体在室温下以及 800 K 的热导率分别降低了 30% 和 22%, 并且在 800 K 时 ZT 值达到了 1.3^[16]。Ren Zhifeng 等人采用球磨 $\text{Yb}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 铸块的方法获得了粒径尺寸分布比较大的粉体 (100 ~ 500 nm), 经热压烧结, 得到了具有多尺度晶粒的块体材料, 使得其拥有不同的平均声子自由程, 从而能够极大地散射声子来显著降低热导率, ZT 值在 550 °C 达到了 1.4^[17]。

本文采用熔融法制备出不同 Yb 填充量的 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉体, 并经 SPS 烧结后获得块体材料, 并对其热电性质进行测试分析, 得出最佳填充量。随后采用高能球磨的方法对最佳填充量的粉体进行球磨, 经过不同球磨时间获得不同纳米尺度的粉体, 再对其 SPS 烧结制备的块体材料进行热电性能研究。

2 实验

2.1 样品的制备

本实验采用的原料是高纯的单质 Co (99.8%)、Sb (99.9%) 和 Yb (99.9%), 按照化学式 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 称量原料置于石墨坩埚中, 随后将石墨坩埚置于石英玻璃管中, 抽真空并密封封装, 然后放入立式管式炉中, 以 5 °C/min 升至 1 080 °C 进行熔融反应, 并保温 24 h, 随后于过饱和的食盐水中淬火, 并将淬火的铸块在 700 °C 下真空退火 7 d。然后将得到的 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物用玛瑙研钵磨成粉, 随后进行放电等离子烧结 (SPS), 烧结温度为 650 °C, 时间 12 min, 压力 60 MPa, 得到致密的块体材料。随后对不同的 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品进行热电性能测试。测试表明填充量 $x = 0.3$ ($\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) 时, 其热电性能最佳。将合成的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品粉体装入不锈钢球磨罐中, 球料比为 13: 1, 在手套箱中装料, 然后将球磨罐装入 GN-2 型高

能球磨机, 球磨转速设定为 500 rpm。在球磨的过程中, 每隔 2 h 取出一定量的粉体进行 SPS 烧结, 对烧结后的块体做热电性能测试。

2.2 样品的组织性能表征

合成的粉末以及烧结后的块体的相组成采用日本 Rigaku D/Max-2550 PC 型 X 射线衍射仪确定; 密度采用阿基米德法测得; 块体的电导率以及塞贝克系数采用日本 ULVAC-RIKO, ZEM-3 热电测试装置进行测试; 采用德国耐驰 LFA427 型激光热导仪测试材料的热扩散系数并通过热导率计算公式计算出其热导率; 采用 S4800 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 来观测粉体和块体材料断面的晶粒形貌、晶粒尺寸以及晶粒排布状态等; 采用 TECNAI G²S 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察块体样品的微观形貌和晶界形态。

3 结果与讨论

3.1 不同填充量 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电材料的合成与热电性能研究

图 1 为不同 Yb 填充量的 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物粉末的 XRD 图谱, 从图 1 中可以看出不同填充量 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 化合物的所有衍射峰都能和 CoSb_3 (PDF# 65-3144) 标准卡片一一对应, 并且没有发现其它衍射峰, 说明得到了不同 Yb 填充量的体心立方结构 CoSb_3 基方钴矿化合物。

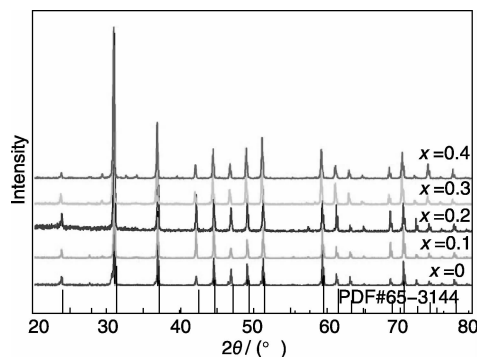


图1 不同 Yb 填充量的 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ compound

图 2 为不同 Yb 填充量的 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物粉末经 SPS 烧结后块体的塞贝克系数、电导率、热导率以及 ZT 值随温度的变化曲线。从图 2d 中可以看出, 当 $x = 0$ 时, 即没有填充 Yb 的 CoSb_3 中, 其 ZT 值极低且随温度变化不大。随着 Yb 填充量的不断增加, 各个温度点对应的 ZT 值依次增大, 这主要是由于对应材料的电导率、塞贝克系数以及热导率随 Yb 的填充发生了变化, 如图 2a, b 和 c 所示。且当 $x = 0.3$ 时, 即 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合

物的 ZT 值最高, 对应各个温度点的值都高于其它填充量的。然而, 随着填充量的进一步增加, ZT 值反而下降。这是因为当填充量达到一定量以后, 外来原子 Yb 在晶格孔洞中的振动对于散射声子来降低热导率的作用

比其引起的电导率降低要小, 如图 2b 和图 2c 所示, 因此导致最终的 ZT 值随着填充量的增加反而下降。综上, 可知当 $x = 0.3$ 时, 即 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的综合热电性能最佳, ZT 值在 800 K 达到了最高的 1.19。

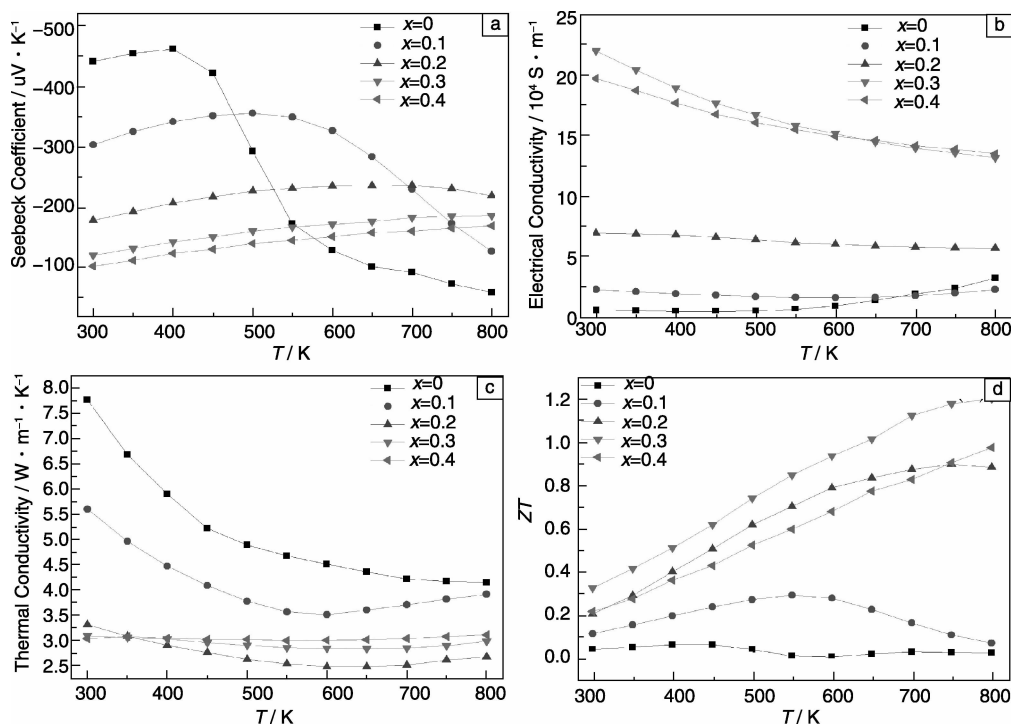


图 2 不同 Yb 填充量的 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体的塞贝克系数(a)、电导率(b)、热导率(c)以及 ZT 值(d)随温度的变化曲线

Fig. 2 Temperature dependence of Seebeck coefficient(a), electrical conductivity(b), thermal conductivity(c) and ZT (d) for bulk $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ compound

3.2 纳米结构 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体的热电性能

纳米粉体是通过烧结技术制备纳米结构块体材料的前提和基础, 所以对得到的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品进行了不同时间的高能球磨(2, 4, 6, 8, 10 h), 并最终选取球磨 10 h 之后的粉体作为原料, 采用 SPS 技术进行烧结制备块体材料, 并研究了其微观结构与热电性能。

图 3 给出了 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉体球磨前后的 XRD 图谱。从图 3 中可以看出, 球磨后样品的谱峰与标准卡片完全吻合, 并没有出现峰的偏移和杂峰, 表明球磨过程只是细化粉体的过程, 并没有发生相的分解以及其它反应。

图 4a 和图 4b 为球磨前和球磨后 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉体烧结块体断面的 SEM 照片, 图 4c 和图 4d 为球磨粉体经 SPS 烧结制备块体的 TEM 照片。从图 4a 中可以看出, $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 晶粒排列紧密, 致密度高, 几乎看不到气孔。根据阿基米德法测得的块体样品密度结果, 计算其相对密度在 98% 左右, 这表明经过 SPS 烧结的样品具有较高的密度。通过 SEM 照片还可以观察断面的晶粒尺寸, 其晶粒尺寸分布范围较大, 小晶粒在 3 μm 左右, 大

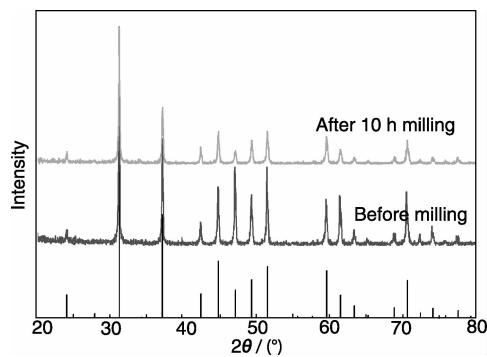


图 3 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉体球磨前后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ powder before and after milling

晶粒在 20 μm 左右。由图 4b 可以看出, 采用球磨 10 h 的粉体为原料进行 SPS 烧结, 块体材料的晶粒尺寸显著降低, 其小晶粒尺寸在 100 nm 以下, 大晶粒也小于 500 nm。不过从 SEM 照片中可以看到气孔的存在。根据密度测试结果, 计算得其相对密度为 96%, 略低于未经球磨直接 SPS 烧结制备的块体材料的密度。

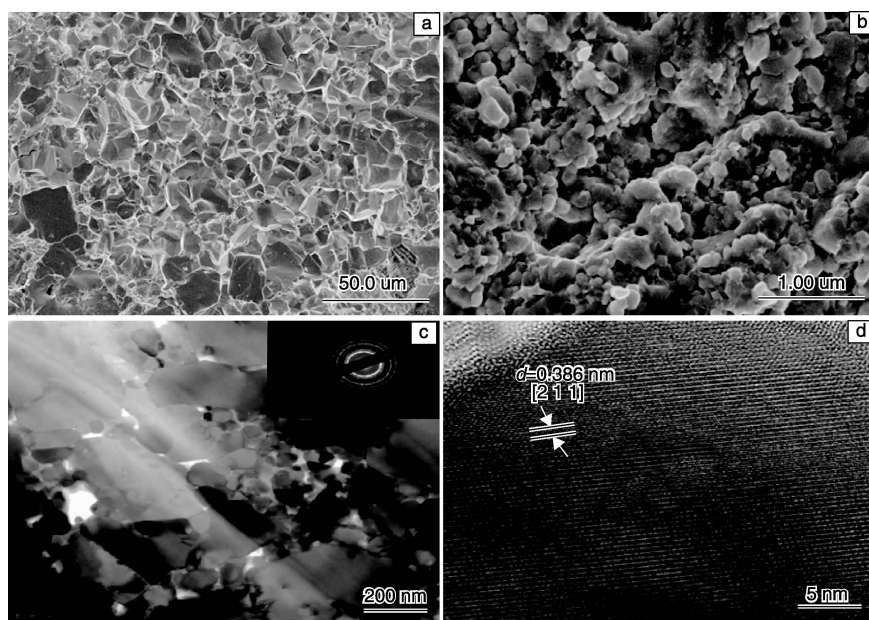


图4 球磨前(a)和球磨后(b) $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉末烧结制备的块体样品的 FESEM 照片, 球磨粉末烧结的样品的 TEM(c)和 HRTEM(d)照片

Fig. 4 FESEM images of bulk $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ sintered with unmilled powder (a) and milled powder (b), TEM (c) and HRTEM (d) image of bulk sample of milled powder

图4c是球磨后粉末烧结制备的块体样品的 TEM 照片。从图中可以清楚地看出, 小晶粒尺寸在 100 nm 以下, 而大晶粒尺寸在 500 nm 以下, 这与 SEM 分析结果相吻合。图4c中插入的选区电子衍射 (SAED) 表明了 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的多晶结构。图4d为块体样品的 HRTEM

照片, 从图中可以清楚地看到晶格条纹, 晶面间距为 0.386 nm, 对应于 [2 1 1] 晶面。

图5为采用球磨前后粉末制备的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体的热电性能随温度变化曲线。图5a所示为样品的塞贝克系数的变化曲线。球磨前后粉末制备的样品的塞贝克系数

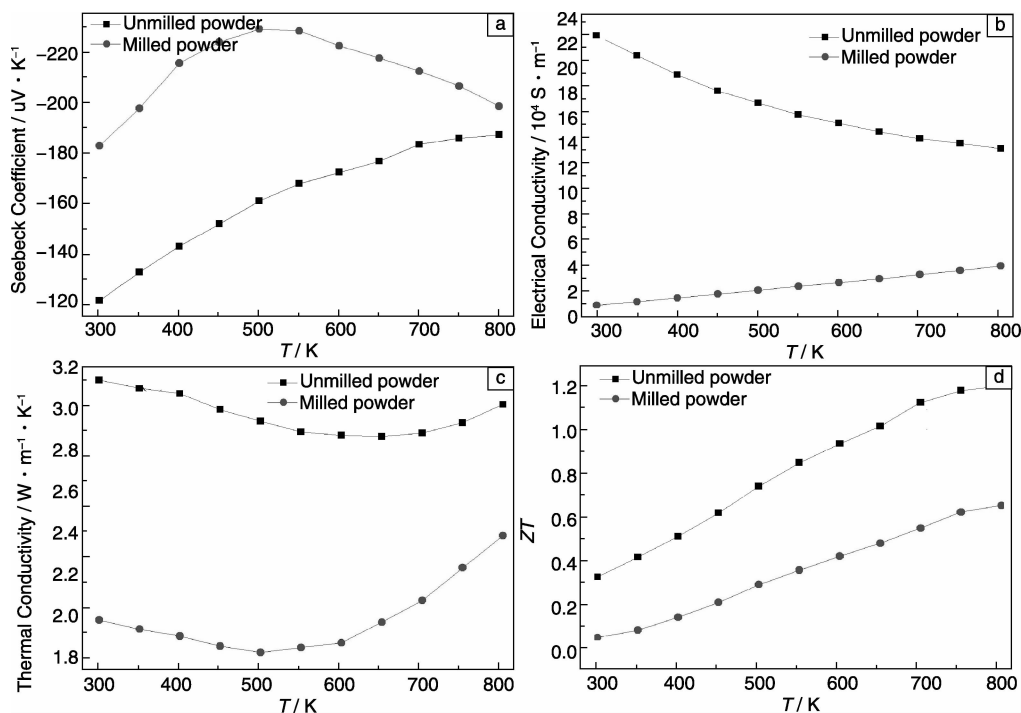


图5 球磨粉末及未球磨粉末烧结的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体的塞贝克系数(a)、电导率(b)、热导率(c)以及 ZT 值(d)随温度的变化曲线

Fig. 5 Temperature dependence of Seebeck coefficient(a), electrical conductivity(b), thermal conductivity(c) and ZT(d) for bulk $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ compound sintered with unmilled powder and milled powder

均为负值,均为 N 型半导体,表明在球磨和 SPS 烧结过程中并未发生 P-N 转化。不过相对于未球磨的样品,球磨后样品的塞贝克系数有一定程度的增加,这是因为材料结构纳米化可能使热半导体材料的能级发生分裂和能隙变宽,从而有利于提高材料的塞贝克系数^[15]。然而样品的电导率却在球磨之后显著下降,如图 5b 所示,这是因为随着晶粒尺寸的减小,晶界面积增大,载流子移动时受到晶界散射作用也随之增大,从而导致材料的电导率下降。此外,块体材料孔隙率的增加也一定程度地导致了电导率的下降。球磨前后粉末制备的样品热导率随温度的变化关系如图 5c 所示。从图中可以明显地看到球磨后样品的热导率降低了很多,这是由于当材料的微观尺寸下降到纳米尺度时,材料中的表面和界面将占据很大的体积分数,表面和界面对声子的散射能力也大大增强,使声子的平均自由程和运动速度大幅度减小,从而导致了材料热导率的降低。

图 5d 给出了球磨前后样品 ZT 值的计算结果。从图中可以发现,球磨过后虽然提高了材料的塞贝克系数并且降低了热导率,但是由于电导率也随之下降,最终导致 ZT 值反而比球磨前要低。上述结果说明经过球磨处理可以显著减小粉体粒径尺寸,SPS 烧结后块体材料的晶粒尺寸小于 500 nm,部分小晶粒甚至小于 100 nm。但是由于热电材料的 3 个参数:热导率、电导率和塞贝克系数,是相互制约的,所以单纯追求热电材料晶粒细化是不够的。这是因为晶粒尺寸的减小可以显著降低热导率,但是晶粒纳米化同样对电导率有着显著的影响,最直接的影响是可能产生强烈的电子散射,导致电导率下降。通过上面的分析,可以设想含有不同尺寸晶粒结构的热电材料可能具有更优异的热电性能,其中小尺寸晶粒有助于声子散射从而降低热导率,大尺寸晶粒有助于提高电导率,因此对于提高热电材料的 ZT 值,多尺度微结构是提高热电性能的一个有效途径。

4 结 论

对熔融合成的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物进行高能球磨处理得到纳米尺寸粉体,然后采用 SPS 烧结制备了 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体材料,研究了其热电性能并与未经过球磨处理的烧结样品进行对比。研究表明,球磨处理可以显著降低晶粒尺寸,SPS 烧结后块体材料的晶粒尺寸小于 500 nm,部分小晶粒小于 100 nm。但是热电性能研究发现晶粒尺寸的减小虽然导致了材料塞贝克系数增大和

热导率的降低,但是材料的电导率下降更为显著,结果材料的 ZT 值反而出现了下降的情况。这说明只是单一追求热电材料晶粒尺寸纳米化,不能提高热电材料的性能,而发展多尺度微结构热电材料有望成为提高其热电性能的一个有效途径。

参考文献 References

- [1] Xi L L, Yang J, Shi X, et al. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*[J], 2011, 41 (6): 706–728.
- [2] Shi X, Yang J, Salvador J R, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133 (20): 7 837–7 846.
- [3] Yang J, Hao Q, Wang H, et al. *Physical Review B*[J], 2009, 80 (11): 115329(1)–115329(5).
- [4] Geng H Y, Ochi S, Guo J Q. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(2): 022106(1)–022106(3).
- [5] Dimitrov I K, Manley M E, Shapiro S M, et al. *Physical Review B*[J], 2010, 82 (17): 174301(1)–174301(8).
- [6] Zhao Xueying(赵雪盈), Shi Xun(史 迅), Chen Lidong(陈立东), et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2006, 21(2): 392–396.
- [7] Zhao X Y, Shi X, Chen L D, et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2006, 99 (5): 053711(1)–053711(4).
- [8] Pei Y Z, Chen L D, Zhang W, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2006, 89 (22): 221107(1)–221107(3).
- [9] He T, Chen J Z, Rosenfeld H D, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2006, 18: 759–762.
- [10] Hicks L D, Dresselhaus M S. *Physical Review B*[J], 1993, 47 (19): 12 727–12 731.
- [11] Toprak M S, Stiewe C, Platzek D, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2004, 14(12): 1 189–1 196.
- [12] Wang W, Zhang G, Li X. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(39): 15 190–15 194.
- [13] Koh Y K, Vineis C J, Calawa S D, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94 (15): 153101(1)–153101(3).
- [14] Chen X Z, Liu L F, Dong Y, et al. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2012, 22 (3): 201–206.
- [15] Yu Bailin(余柏林), Qi Qiong(祁 琼), Tang Xinfeng(唐新峰), et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2005, 54 (12): 5 763–5 768.
- [16] Dahal T, Jie Q, Joshi G, et al. *Acta Materialia*[J], 2014, 75: 316–321.
- [17] Li H, Tang X F, Zhang Q J, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93 (25): 252109(1)–252109(3).

(编辑 惠 琼)