

Skutterudite 化合物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的 固相反应合成及热电特性

唐新峰¹⁾ 陈立东¹⁾ 後藤 孝¹⁾ 平井敏雄¹⁾ 袁润章²⁾

¹⁾(日本东北大学金属材料研究所,仙台 980-8577)

²⁾(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室,武汉 430070)

(1999 年 11 月 21 日收到)

用固相反应法在 900—1000 K 温度范围和 $x = 0—1.0$ 的组成范围内合成了单相 Co 基 Skutterudite 化合物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$, 并对化合物的结构和热电特性影响进行了研究。结果表明: 化合物的晶格常数随 Fe 置换量的增加线性增加; 载流子浓度和电导率随 Fe 置换量的增加而增加; Seebeck 系数随 Fe 置换量的增加而减少; Seebeck 系数的峰值温度随 Fe 置换量的增加向高温方向移动; 晶格热导率由于 Fe 的置换而大幅度下降, 并随 Fe 的置换量的增加而进一步降低。对于 Co 基 Skutterudite 化合物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$, 得到的最大热电性能指数 ZT 大约为 0.5。

PACC : 6220 ; 6180J

1 引言

热电变换技术由于不含机械可动部分, 具有高的可靠性, 因此被应用于热电冷却和高精度温度控制、太空以及偏远地区电源。最近, 热电变换技术也被广泛地应用于低密度分散型热能, 如垃圾燃烧炉余热、工厂排热、太阳热以及汽车排热等的热电发电。对于热电发电系统的实用化来说, 高性能热电材料的研究和开发是最重要的。为得到高性能热电材料, 通常通过载流子浓度的最佳化来提高热电输出因子($P = \alpha^2 \sigma$, α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率)以及通过显微组织的控制和复合化来降低热导率(κ)。近年来, Skutterudite 晶体结构化合物 MX_3 ($M = \text{Co}, \text{Rh}$ 或 Ir , $X = \text{P}, \text{As}$ 或 Sb)由于具有大的载流子移动度, 高的电导率和较大的 Seebeck 系数, 因而, 作为一种新的热电材料而引起人们的极大关注^[1-8]。由于 Skutterudite 结构的单位晶胞中含有较多的原子数(32 个原子), 因此理论预测该化合物应具有较低的晶格热导率, 然而该材料的实际热导率较大(室温下大约是 Bi_2Te_3 的 4—6 倍)。为降低该材料的热导率, 通过显微组织的控制和复合化, 以及固溶其他元素($\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ 等)形成三元合金固溶体^[1, 8, 9]。然而, 迄今为止, 在 CoSb_3 化合物中固溶 Fe 的 Co 基 Skutterudite 化合物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的合成及 Fe 对晶体结构及热电传输特性的影响的研究

未见报道。因此, 本研究尝试以 Fe 为固溶元素, 用固相反应法合成 Co 基 Skutterudite 化合物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 并研究 Fe 的固溶对 Skutterudite 晶体结构及材料热电传输特性的影响。

2 实验

起始原料使用高纯度 Co(99.99%), Fe(99.99%), Sb(99.9999%)粉末, 原料按化学式 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($x = 0—1.0$)称重, 均匀混合后压制成长方块体, 在 850—1100 K 温度范围内, 于 $\text{Ar} + 7\% \text{H}_2$ 气氛下进行固相反应, 反应时间为 172.8 ks。反应后得到的粉末用 HCl 和 HNO_3 的混合酸进行处理, 以除掉少量的不纯相 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2$ 和 Sb。以上所获得的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 粉末作为起始原料, 用脉冲电流直接通电烧结法于真空状态下烧结, 烧结温度和时间分别为 873 K 和 900 s。烧结体的相对密度约 98%。

合成的粉末及烧结体的相组成用粉末 X 射线衍射方法(理学 RAD-C, $\text{CuK}\alpha$)确定, 晶格常数根据高角度($2\theta = 70—135^\circ$)X 射线衍射结果, 用外推法得到。试样的组成用诱导耦合等离子(ICP)发光分析方法确定。试样的霍尔(Hall)系数(R_H)用 Van der Pauw 法于真空下测定, 测量电流为 100 mA, 施加磁场为 5028 高斯, 载流子浓度根据 $p = 1/R_{He}$ 计算。电导率(σ)用直流四端子法在 Ar 气氛下测定。Seebeck 系数(α)根据在给定温差下(5—10 K)

产生的热起电势计算得到,热导率(κ)用激光微扰法(真空理工 TC-7000 型)在真空中测定。所有测量都在室温至 800 K 的温度范围内进行。

3 结果和讨论

3.1 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的固相反应合成和结构

名义组成 x 的变化范围为 1—3, 固相反应温度选择 850—1100 K, 反应时间为 18—24 h。图 1 所示为不同名义组成及不同反应温度条件下的固相反应

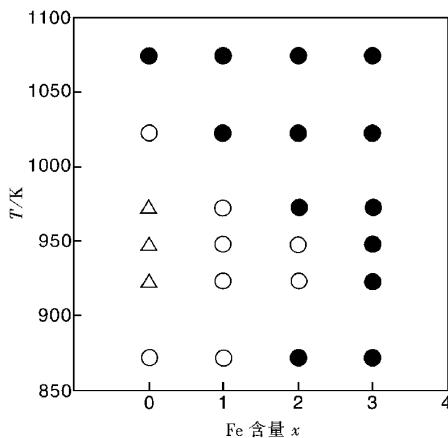


图 1

生成相。 $x = 0$ (未添加 Fe)时, 在 850—1050 K 的温度范围内得到了单相的 CoSb_3 , 但在 1073 K 以上反应时, 在生成相中除主相 CoSb_3 外, 还含有微量的 CoSb_2 和 Sb 相。 x 大于 1 时, 各种反应温度下, 生成相都为主相 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 及 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2$ 和 Sb 共存。 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2$ 及 Sb 相的量随 Fe 添加量的增加而增加, 另外, 反应温度在 973 K 以上时, 随反应温度的升高, $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2$ 及 Sb 相的量也增加。从图 1 可以看出, 当 x 小于 2, 反应温度在 900—1000 K 范围内时, 容易得到含有微量 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2$ 及 Sb 相的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物。反应温度过高, 粉末熔融随后发生包晶反应, Fe 含量过多, 固相反应更多的生成 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2$, 都难以得到单相 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物。为得到完全单相的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物, 用 HCl 和 HNO_3 的混合酸对粉末进行处理。图 2 所示为固相反应所得到的 Skutterudite 化合物 $\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{3.08}\text{Sb}_{12}$ 的 X 射线衍射结果。从图中可以看出固相反应得到了很好的单相 Skutterudite 化合物。图 3 所示是 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格常数和 Fe 的置换量的关系。从图中可以看出, 随着在 Co 的位置上 Fe 置换量的增加, 晶格常数线性增大, 晶格常数的增加起因于 Fe^{2+} 和 Co^{3+} 的离子半径差 (Fe^{2+} 的离子半径为 0.074 nm, Co^{3+} 的离子半径为 0.063 nm)。

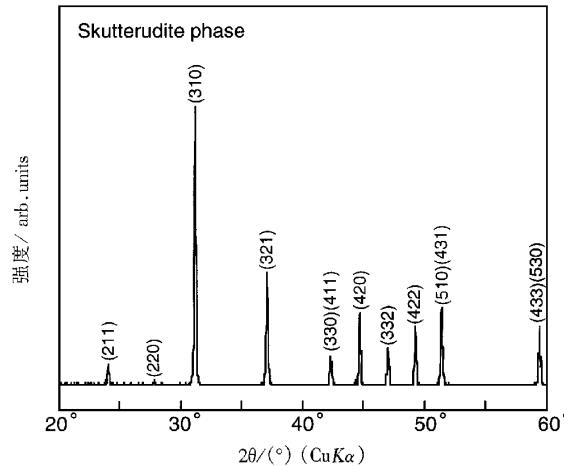


图 2

换量的增加, 晶格常数线性增大, 晶格常数的增加起因于 Fe^{2+} 和 Co^{3+} 的离子半径差 (Fe^{2+} 的离子半径为 0.074 nm, Co^{3+} 的离子半径为 0.063 nm)。

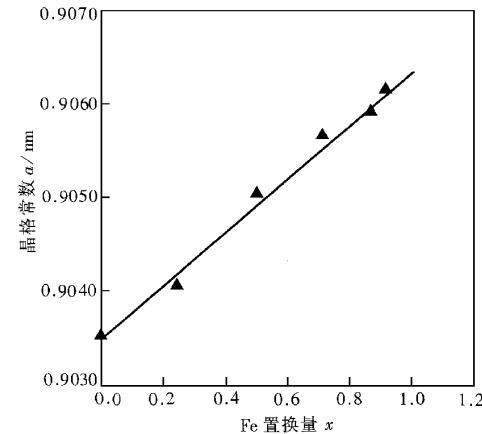


图 3

3.2 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电性能

图 4 所示为 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的载流子浓度和 Fe 的置换量及温度的关系。从图中可以看出载流子(空穴)浓度随温度的上升略有上升, 随 Fe 的置换量的增加大幅度增加。电导率和 Fe 的置换量及温度的关系显示在图 5 中, 电导率随 Fe 的置换量的增加而增加, 这与图 4 中的载流子浓度的变化相对应, 即随着载流子浓度的增加电导率增加。关于 Fe 的置换量对载流子浓度的影响, 通常, 在 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中, Co 的离子价为 +3 价, 而 Fe 的离子价一般认为是 +2 价^[10], 因此在 Skutterudite 结构中, 若 Co 的位置被 Fe 置换, 将使电子不足, 从而使空穴浓度增加。图 6 所示为 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck

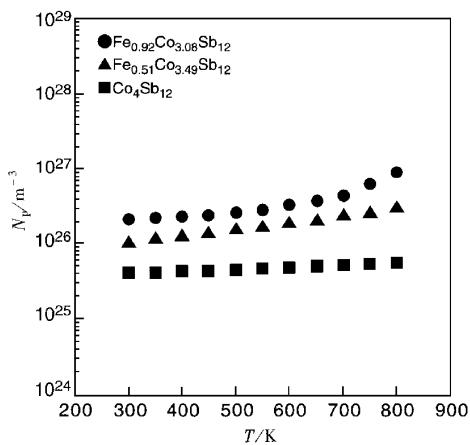


图 4

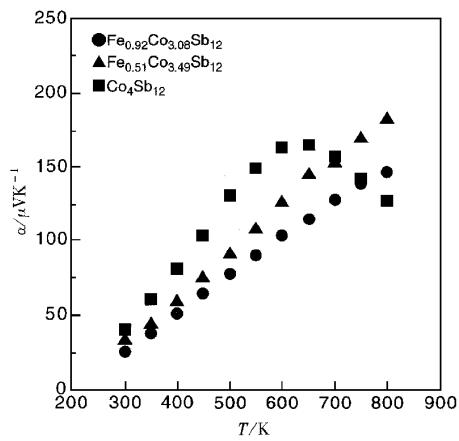


图 6

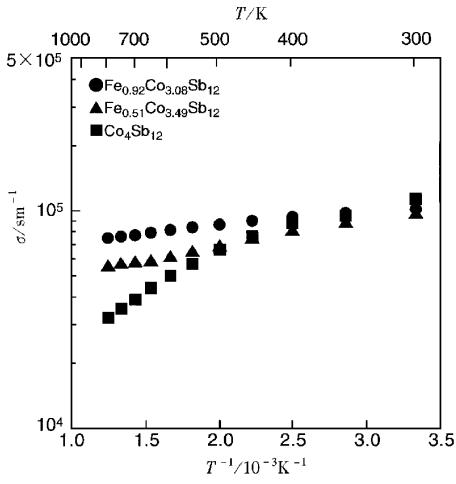


图 5

系数与 Fe 的置换量及温度的关系。从图中可以看出 Seebeck 系数随 Fe 的置换量的增加而降低, 而 Seebeck 系数的峰值温度随 Fe 含量的增加向高温方向移动。Seebeck 系数的上述变化规律与载流子浓度和载流子种类有关。一般来说, 即随着载流子浓度的增加和载流子有效质量的降低 Seebeck 系数下降。在本研究中, 随 Fe 的置换量的增加空穴浓度增加, 因此 Seebeck 系数下降。

3.3 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热导率

材料的热导率 κ 一般由声子部分 κ_{lattice} (即晶格部分) 和载流子部分 κ_{carrier} (即电子部分) 组成, 如下式所示:

$$\kappa = \kappa_{\text{lattice}} + \kappa_{\text{carrier}}, \quad (1)$$

κ_{carrier} 根据 Wiedemann-Franz 法则计算,

$$\kappa_{\text{carrier}} = L\sigma T, \quad (2)$$

这里 L 是 Lorenz 数, σ 是电导率, T 是绝对温度。Lorenz 数 L 根据文献[11] 取 $2 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 。根据

实测的热导率和电导率, 并依据上述各式计算得到的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_{lattice} 和载流子热导率 κ_{carrier} 如图 7 所示。从图中可以看出, 载流

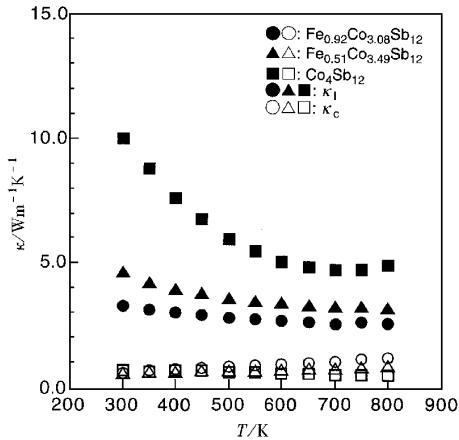


图 7

子热导率 κ_{carrier} 几乎不随组成和温度而变化, 但晶格热导率随组成和温度的变化而显著地改变。对于不含 Fe 的 CoSb_3 , 晶格热导率随温度的升高显著降低, 而对于 Co 被 Fe 置换的试样, 晶格热导率随温度的升高缓慢下降, 并且随 Fe 含量增加晶格热导率随温度的变化越来越不明显。即随 Fe 含量增加声子玻璃的特性越来越明显。此外, 如图所示, 在 300—800 K 温度范围内, CoSb_3 的晶格热导率在 10—5 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之间变化, 而对于 Fe 含量为 0.51 的 $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{3.49}\text{Sb}_{12}$ 试样的晶格热导率降至 5—3.5 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, 即在 Co 原子位置, 由于 Fe 原子的置换使晶格热导率大幅度下降, 同时随着 Fe 置换量的增加, 晶格热导率又进一步下降。关于 Fe 原子对晶格热导率的影响, Chen 等人^[10]认为: 由于 Fe 的置换, 在 Skutterudite 晶体结构中引入质量和应变的波

动,尽管这一波动只有 5%,但质量和应变波动能有效地阻碍声子传输,从而降低热导率。Morelli 等人^[12]认为:传输的声子可能被吸引并引起 Fe^{2+} 和 Co^{3+} 之间电子的动力学交换。关于 Fe 对晶格热导率的影响机制目前还不完全清楚。

根据实测的电导率、热导率和 Seebeck 系数,计算得到了试样的性能指数 ZT 。在本研究中,对于 $\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{3.08}\text{Sb}_{12}$ 试样,在 750 K,我们得到了大约为 0.5 的最大性能指数。

4 结 论

本研究用固相反应法在 900—1000 K 温度范围和 $x = 0$ —1.0 的组成范围内合成了单相 Co 基 Skutterudite 化合物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$,化合物的晶格常数随置换量的增加线性增加。

本研究对 Fe 对 Co 基 Skutterudite 化合物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的热电特性的影响进行了探讨。研究结果表明 载流子浓度和电导率随 Fe 固溶量的增加而增加 Seebeck 系数随 Fe 含量的增加而减少,Seebeck 系数的峰值温度随 Fe 含量的增加向高温方向移动,晶格热导率由于 Fe 的置换而大幅度下降,并随 Fe 的置换量的增加而进一步降低。对于 Co 基 Skutterudite 化合物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$,得到的最大热电性能指数 ZT 大约为 0.5。

- [1] J. P. Fleurial , T. Caillat and A. Borshchevsky. Skutterudite :An Update. in Proc. 16th Inter. Conf. on Thermoelectrics. Piscataway ,U.S.A. ,IEEE ,1997 ,1-11.
- [2] J. Ackermann , A. Wold , *J. Phys. Chem. Solid* , **38**(1977), 1013.
- [3] E. Arushanov , K. Fess , W. Kaefer , Ch. Kloc , E. Bucher , *Phys. Rev.* , **B50**(1997), 1911.
- [4] T. Caillat , J. P. Fleurial , A. Borshchevsky , *J. Crystal Growth* , **166**(1996), 722.
- [5] T. Caillat , A. Borshchevsky , J. P. Fleurial , *J. Appl. Phys.* , **80**(1996) 4442.
- [6] D. T. Morelli , T. Caillat , J. P. Fleurial , A. Borshchevsky , J. Vandersande , *J. Chem. C. Uher* , *Phys. Rev.* , **B51**(1995), 9622.
- [7] D. Mandrus , A. Migliori , T. W. Darling , M. F. Hundley , E. J. Peterson , J. D. Thompson , *Phys. Rev.* , **B52**(1995), A926.
- [8] J. W. Sharp , E. C. Jones , R. K. Williams , P. M. Martin , B. C. Sales , *J. Appl. Phys.* , **78**(1995), 1013.
- [9] S. Katsuyama , Y. Kanayama , M. Ito , K. Majima , H. Nagai. Effect of mechanical grinding on thermoelectric properties of CoSb_3 - FeSb_2 composite. in Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics. Piscataway ,U.S.A. ,IEEE ,1998 ,342-345.
- [10] B. X. Chen , J. H. Xu , C. Uher , D. T. Morelli , G. P. Meissner , J. P. Fleurial , T. Caillat , A. Borshchevsky , *Phys. Rev.* , **B55** (1997), 1476.
- [11] B. C. Sales , D. Mandrus , B. C. Chakoumakos , V. Keppens , J. R. Thompson , *Phys. Rev.* , **B50**(1997), 15081.
- [12] D. T. Morelli , G. P. Meissner , B. X. Chen , S. Q. Hu , C. Uher , *Phys. Rev.* , **B56**(1997), 7376.

SOLID STATE REACTION SYNTHESIS OF SKUTTERUDITE COMPOUNDS $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ AND THERMOELECTRIC PROPERTIES

TANG XIN-FENG¹⁾ CHEN LI-DONG¹⁾ GOTO TAKASHI¹⁾ HIRAI TOSHIO¹⁾ YUAN RUN-ZHANG²⁾

¹⁾ Institute for Materials Research ,Tohoku University ,Sendai 980-8577 Japan)

²⁾ State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing ,Wuhan University of Technology ,Wuhan 430070 ,China)

(Received 21 November 1999)

ABSTRACT

Skutterudite compounds $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ were synthesized by solid state reaction using high-purity powders of Co ,Fe ,and Sb as starting materials. $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($x = 0$ —1.0) compounds were obtained at 900—1000 K. The lattice constant of $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ increased with increasing substitution of Fe for Co sites. Carrier concentration and electrical conductivity increased with increasing Fe content. Seebeck coefficient decreased and T_{opt} of Seebeck coefficient shifted to higher temperature with increasing Fe content. Lattice conductivity was reduced significantly by substitution of Fe for Co sites. The maximum ZT value of 0.5 was obtained for $\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{3.08}\text{Sb}_{12}$ at 750K.