

# 熔体旋甩法制备 p 型填充式方钴矿化合物 $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 的微结构及热电性能\*

郭全胜 李 涵 苏贤礼 唐新峰<sup>†</sup>

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2010 年 1 月 13 日收到; 2010 年 3 月 19 日收到修改稿)

采用熔体旋甩法结合放电等离子烧结技术 (MS-SPS) 制备了 p 型填充式方钴矿化合物  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ , 研究了熔体旋甩工艺对微结构以及热电性能的影响规律. 结果表明, 较高的铜辊转速和较低的喷气压力有利于提高熔体的冷却速率, 使带状产物品粒细化. 薄带经 SPS 烧结后得到致密、基本单相、晶粒尺寸均匀细小 (150—300 nm) 的块体. 与传统方法制备的试样相比, MS-SPS 试样虽然电导率有所降低, 但因具有较大的 Seebeck 系数而获得了相对较高的功率因子. 更为重要的是, 由于 MS-SPS 样品中的纳米结构, 样品晶格热导率较传统方法制备的  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  降低约 30%, 因此 MS-SPS 工艺制备的试样的无量纲热电性能指数  $ZT$  与传统方法制备的样品相比有所提高, 750 K 时达到 0.55 左右.

**关键词:** 熔体旋甩, p 型填充式方钴矿化合物, 微结构, 热电性能

**PACC:** 8140, 7215, 6155H

## 1. 引 言

方钴矿化合物  $AB_3$  ( $A = \text{Co}, \text{Rh}$  或  $\text{Ir}, B = \text{P}, \text{As}$  或  $\text{Sb}$ ) 由于具有高的电导率、较大的 Seebeck 系数和大的载流子迁移率被认为是一种具有应用前景的新型热电材料. 但是该类材料热导率很高, 限制了其实际应用<sup>[1-4]</sup>. 如何降低此类材料的热导率, 对改善方钴矿材料的热电性能具有重要意义. 目前降低该类材料热导率的方法主要有: 通过  $A$  原子或  $B$  原子位置的取代形成合金固溶体<sup>[5-7]</sup>, 增强点缺陷散射及质量波动散射来降低晶格热导率; 通过在  $\text{Sb}$  原子形成的二十面体空洞中填充金属原子形成填充式方钴矿化合物<sup>[8-11]</sup>, 利用填充原子的“扰动效应”降低晶格热导率, 从而提高材料的热电性能. 此外, 结构纳米化可以显著提高方钴矿材料的热电性能<sup>[12-14]</sup>. 这是由于结构纳米化可以使能级产生分裂, 带隙变宽及费米能级附近态密度增加, 从而使 Seebeck 系数增加; 同时纳米化增大了晶界密度, 增强对声子的散射使热导率大幅降低.

最近, Li 等<sup>[15,16]</sup> 通过熔体旋甩法结合放电等离子烧结技术 (MS-SPS) 制备出了具有纳米结构的高性能 n 型填充式方钴矿化合物, 在不引起材料电传输性能明显降低的前提下, 由于材料具有大量的纳米结构, 导致其热导率大幅度降低. 因此, MS-SPS 工艺能通过引入纳米结构而有效提高 n 型填充式方钴矿化合物的热电性能, 并将材料的制备周期从传统方法的 10 天左右缩短至 40 h, 节约时间、能源.

然而迄今为止, 采用 MS-SPS 工艺制备 p 型填充式方钴矿化合物尚未见报道. 在本研究中, 将熔体旋甩法结合放电等离子烧结技术引入 p 型填充式方钴矿化合物  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  制备过程中, 以期获得高性能的 p 型填充式方钴矿化合物, 同时研究熔体旋甩工艺对微结构以及热电性能的影响规律.

## 2. 实 验

### 2.1. 参比样的制备

参比样采用传统方法 (熔融-淬火-退火-SPS) 制备, 详见文献 [17, 18].

\* 国家重点基础研究发展计划 (973 项目) (批准号: 2007CB607501), 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 50731006, 50672118) 和国家 111 计划 (批准号: B07040) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

## 2.2. MS-SPS 样品的制备

以高纯度切削状稀土金属 Ce (>99.5%), 块状 Fe (99.99%), 碎屑状 Co (99.99%) 和块状 Sb (99.9999%) 为起始原料, 按化学式  $Ce_{0.3}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$  称量后置于内壁预沉积碳化膜的石英管中. 在真空度为  $10^{-3}$  Pa 条件下进行密封后, 将石英管置于立式熔融炉中以 2 K/min 的速率加热至 1373 K, 保温 24 h. 采用水浴淬火, 得到致密均匀的母合金. 经超声清洗去除所得母合金表面附着的碳, 干燥后放入石英玻璃管中并置于高频感应熔炼炉中熔炼, 腔体内预先抽真空至  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 然后充以适量高纯氩气 (>99.99%) 保护. 母合金熔融后形成的熔体在一定压力下喷射到高速旋转、抛光的铜辊表面, 得到带状产物. 为叙述方便, 在此定义薄带与铜辊接触的一面为接触面, 另外一面为自由面. 在 MS 实验过程中, 通过调节铜辊转速与喷气压力, 制得 1000 r/min, 0.025 MPa; 1000 r/min, 0.085 MPa 和 3000 r/min, 0.025 MPa 三组样品. 将带状产物置于玛瑙研钵中充分研磨后, 用放电等离子烧结 (SPS) 技术于真空 ( $\leq 20$  Pa) 下烧结, 烧结温度和烧结时间分别为 823 K 和 300 s, 得到相对密度为 96% 以上的  $Ce_{0.3}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$  块体材料.

## 2.3. 相组成、微结构表征及热电性能测试

试样的相组成通过粉末 X 射线衍射法 (PANalytical; X' Pert PRO, Cu  $K\alpha$ ) 确定; MS 后薄带和 SPS 烧结后块体的微观结构通过场发射扫描电镜 (FESEM, Hitachi S-4800) 观测; 霍尔系数  $R_H$ 、载流子浓度  $N_p$  及载流子迁移率  $\mu_H$  用 Van der Pauw 方法在霍尔效应测试系统 HL5500PC (Accent Optical, 英国) 上测得; 电导率  $\sigma$  及 Seebeck 系数  $\alpha$  在热电测试系统 ZEM-1 (ULVAC-RIKO, 日本) 上同时测得; 使用激光微扰法 (TC-7000) 测试热扩散系数  $\lambda$ ; 试样的热容  $C_p$  由 DSC (Power-Compensation Differential Scanning Calorimeter) 差热分析得到; 试样的密度  $\rho$  由阿基米德排水法测得; 热导率通过公式  $\kappa = C_p \lambda \rho$  计算得到.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 薄带的相组成和微观结构

图 1 为在不同熔体旋甩工艺下制备的  $Ce_{0.3}$

$Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$  薄带的 XRD 图谱. 从图中可以看出: 薄带中相组成复杂, 除含有方钴矿相外, 还有 (Co, Fe)Sb<sub>2</sub>, Sb 等杂相; 铜辊转速较低 (1000 r/min) 时所制备的薄带中主相为方钴矿相, 并含有少量 (Co, Fe)Sb<sub>2</sub>, Sb 杂质相; 铜辊转速较高 (3000 r/min) 时所得的薄带中方钴矿相的含量明显降低, (Co, Fe)Sb<sub>2</sub>, Sb 的含量明显增加, 这是由于铜辊转速为 3000 r/min 时熔体冷却速率比铜辊转速为 1000 r/min 时的高, 抑制了相转变过程, 使熔体来不及转变成方钴矿相. 此外我们还可以看出薄带的衍射峰发生明显的宽化, 这是由于高的冷却速率使薄带中含有大量非晶、纳米晶的缘故 (见图 2)<sup>[19]</sup>.

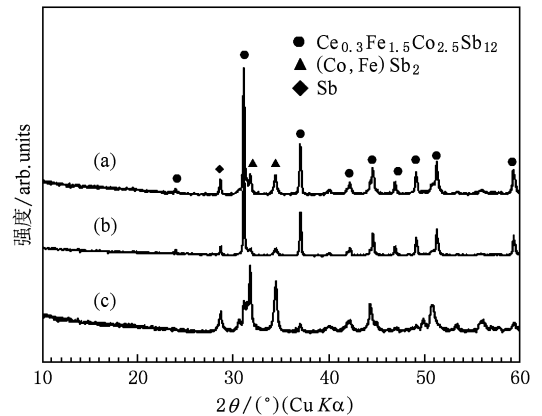


图 1 不同熔体旋甩工艺下制备的  $Ce_{0.3}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$  薄带的 XRD 图谱 (a) 1000 r/min, 0.025 MPa; (b) 1000 r/min, 0.085 MPa; (c) 3000 r/min, 0.025 MPa

图 2 为在不同熔体旋甩工艺 (1000 r/min, 0.025 MPa; 1000 r/min, 0.085 MPa; 3000 r/min, 0.025 MPa) 下所制得的  $Ce_{0.3}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$  薄带的 FESEM 图片, 其中 (a), (c), (e) 为自由面图片, (b), (d), (f) 为接触面图片. 从图中可以看出: 当铜辊转速为 1000 r/min, 喷气压力由 0.025 MPa 增加至 0.085 MPa 时, 自由面枝状晶范围显著增加, 枝晶中小晶粒尺寸增大至 1  $\mu$ m 左右; 同时接触面结晶明显, 纳米晶尺寸由 50 nm 增至 200 nm 左右. 可见, 喷气压力的增大使熔体的冷却速率降低. 当喷气压力为 0.025 MPa, 铜辊转速由 1000 r/min 增加至 3000 r/min 时, 自由面中大块团聚区消失, 晶粒尺寸细小且粒径分布更加均匀; 同时接触面非晶化程度提高, 观察不到明显的晶界 (图 2(f) 中均匀分布的细小颗粒为 Pt). 这是由于铜辊转速的增加提高了铜辊与熔体之间的换热效率, 从而使熔体的冷却速率增大.

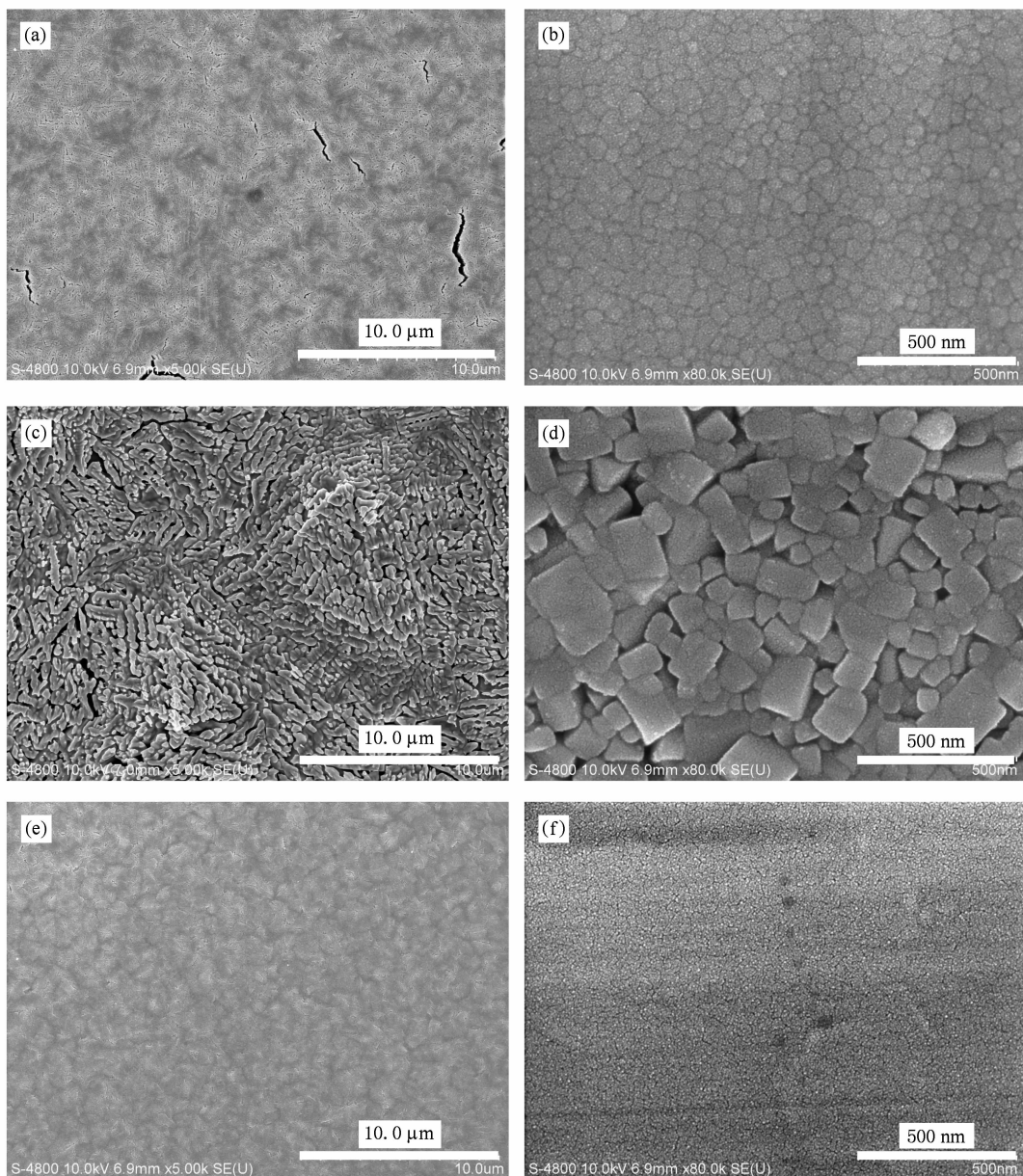


图2 不同熔体旋甩工艺下制备的  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  薄带场发射扫描电镜照片 (a),(b) 1000 r/min, 0.025 MPa; (c), (d) 1000 r/min, 0.085 MPa; (e),(f) 3000 r/min, 0.025 MPa((a),(c),(e)为自由面图片,(b),(d),(f)为接触面图片)

### 3.2. SPS 烧结后块体的相组成与微结构

图3为在不同熔体旋甩工艺下制备的  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  薄带经 SPS 烧结后的 XRD 图谱. 从图中可以看出, SPS 烧结后的块体基本上为单一方钴矿相(含有少量 Sb). 对比图1和图3可知, MS 薄带中存在的多相混合物经 SPS 烧结能够在低温和短时间内快速转变为方钴矿相.

图4为在不同熔体旋甩工艺下所制得的  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  薄带经 SPS 烧结工艺致密化后块体材

料的场发射扫描电镜(FESEM)照片. 同时也给出了  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  参比样的 FESEM 照片. 从图中可以看出 MS 薄带经 823 K 致密化 5 min 后得到了晶粒细小且均匀的样品, 而参比样的晶粒尺寸较大, 为 5  $\mu\text{m}$  左右. 当铜辊转速为 1000 r/min 时, 与喷气压力为 0.025 MPa 时相比较, 喷气压力为 0.085 MPa 的带状产物经 SPS 烧结后晶粒尺寸从 200 nm 增至 300 nm 左右; 而 3000 r/min, 0.025 MPa 晶粒尺寸较小, 为 150 nm 左右. 这表明 MS 薄带中的细小晶粒经 SPS 后有所长大, 并保留了与薄带尺寸特征

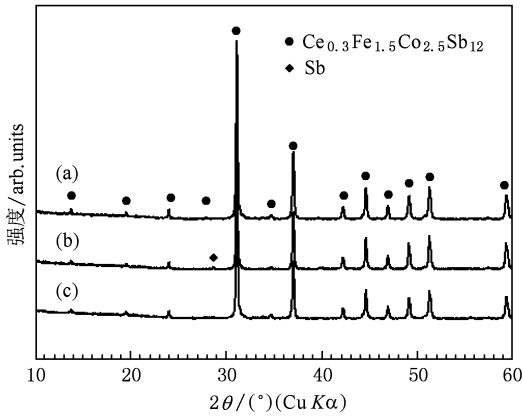


图3 不同熔体旋甩工艺下制备的  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  块体的 XRD 图谱 (a) 1000 r/min, 0.025 MPa; (b) 1000 r/min, 0.085 MPa; (c) 3000 r/min, 0.025 MPa

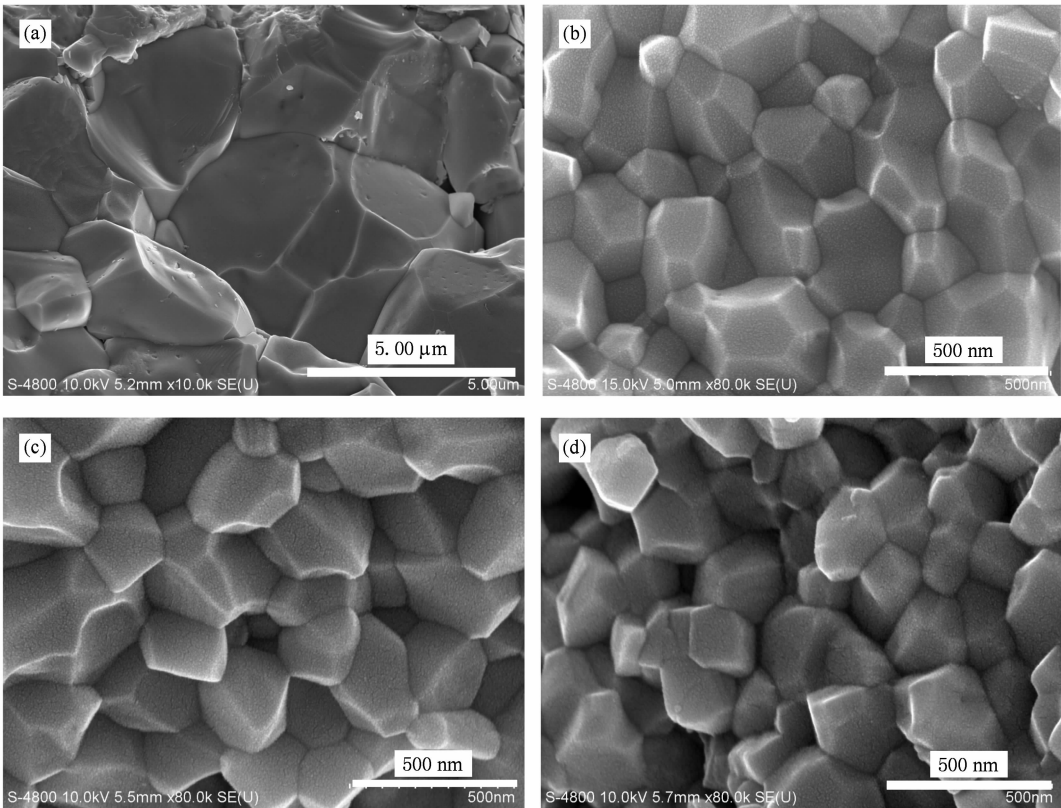


图4 SPS 烧结后  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  块体的场发射扫描电镜照片 (a) 参比样; (b) 1000 r/min, 0.025 MPa; (c) 1000 r/min, 0.085 MPa; (d) 3000 r/min, 0.025 MPa

表1 不同工艺条件下制备的  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  的室温特性

	$R_{\text{H}}/$ ( $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{C}$ )	$N_{\text{p}}/$ ( $10^{20}/\text{cm}^3$ )	$\mu_{\text{H}}/$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
传统方法	+3.19	1.96	23.5
1000 r/min, 0.02 MPa	+3.01	2.07	20.1
1000 r/min, 0.08 MPa	+3.13	1.85	21.4
3000 r/min, 0.02 MPa	+2.93	2.42	14.0

相似的纳米结构, MS 工艺对 SPS 烧结后块体的微结构也有显著影响. 另外, 这些纳米结构在块体材料内部引入了大量内界面, 必将会对材料的热电传输性能造成显著影响.

### 3.3. MS 对 p 型填充式方钴矿化合物 $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 电性能的影响

表 1 给出了不同制备工艺下样品的室温 Hall 系数  $R_{\text{H}}$ 、载流子浓度  $N_{\text{p}}$  及迁移率  $\mu_{\text{H}}$ . 在室温下所有样品的 Hall 系数均为正值, 所制备的样品均表现为 p 型传导. 与传统方法制备样品相比, MS-SPS 样品载流子浓度变化不大, 但是载流子迁移率大幅降低. 这是由于结构低维化引入了大量的内界面 (如图 4 所示), 对载流子的散射概率增加.

图 5 所示为 p 型  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物的电导率  $\sigma$  与温度  $T$  的关系. 从图中可以看出在温度较低时, 化合物的电导率随温度升高而降低, 表现出金属传导特性. 温度继续升高时, 本征激发显著, 载流子浓度增大, 电导率随温度升高而增大, 表现出半导体传导特性. MS-SPS 样品的电导率较参比样偏

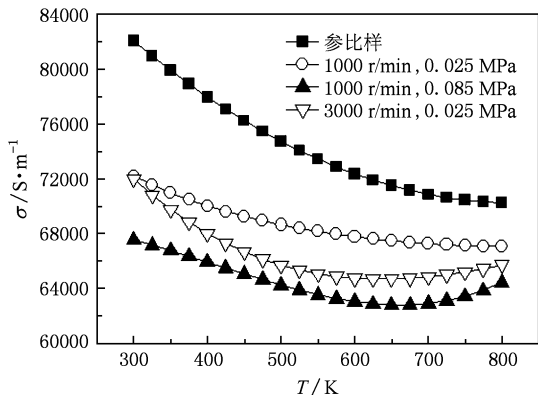


图5 熔体旋甩工艺及温度  $T$  对 p 型  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物电导率  $\sigma$  的影响

低,这是由于 MS-SPS 方法制备的试样大的晶界密度对载流子产生了较强的散射,降低了载流子的迁移率(如表 1 所示)。

图 6 所示为 p 型填充式方钴矿化合物  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物 Seebeck 系数  $\alpha$  与温度  $T$  的关系. 从图中可以看出在测试温度范围内所有试样的 Seebeck 系数  $\alpha$  均为正值,  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  表现为 p 型传导,与霍尔测试结果是一致的(见表 1). 与参比样相比,MS-SPS 制备的样品载流子浓度变化不大(表 1),但 Seebeck 系数有所提高,这可能是由于结构纳米化引起散射因子增大所致. 在本研究中,MS 后样品的功率因子并未因结构纳米化对载流子散射作用的增加而显著降低,而是在一定程度上能通过提高材料 Seebeck 系数改善载流子传输特性(如图 7 所示)。

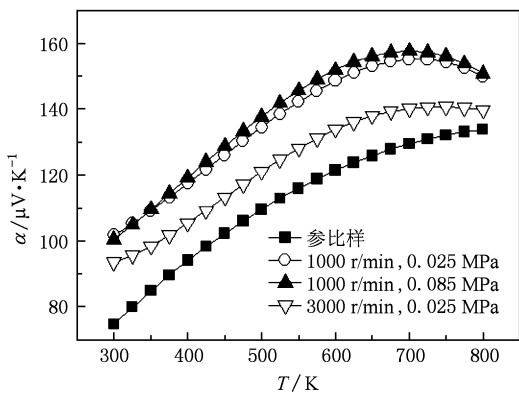


图6 熔体旋甩工艺及温度  $T$  对 p 型  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物 Seebeck 系数  $\alpha$  的影响

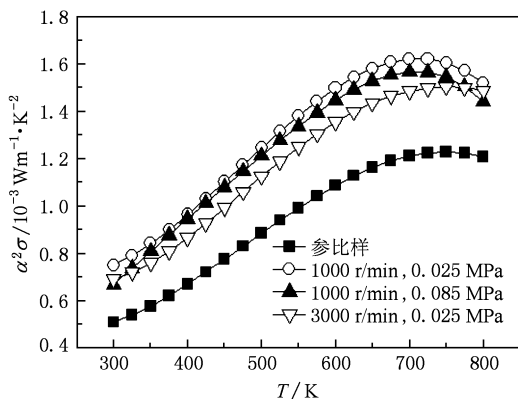


图7 熔体旋甩工艺及温度  $T$  对 p 型  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物功率因子的影响

### 3.4. MS 工艺对 p 型填充式方钴矿化合物 $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 热性能的影响

图 8 为不同熔体旋甩工艺下所得 p 型  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物热导率  $\kappa$  和温度  $T$  的关系. 从图中可以看出与参比样相比,MS-SPS 试样的热导率显著降低. 这是由于结构纳米化极大地增加了块体材料的内界面密度,对声子的散射作用显著提高。

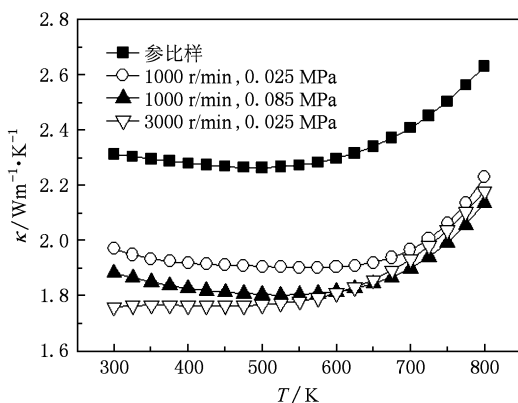


图8 熔体旋甩工艺及温度  $T$  对 p 型  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物热导率  $\kappa$  的影响

根据 Wiedemann-Franz 定律,即  $\kappa_c = L\sigma T$  ( $L$  为洛伦兹常量,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度)计算了热导率的载流子成分,洛伦兹常量取  $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ ,电导率使用实测数据. 化合物的晶格热导率  $\kappa_L$  从实测的热导率  $\kappa$  中减去热导率的载流子成分  $\kappa_c$  而得到. 图 9 为不同熔体旋甩工艺下所得  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物晶格热导率  $\kappa_L$  和温度的关系. 从图中可以看出 MS-SPS 样品的晶格热导率都显著低于

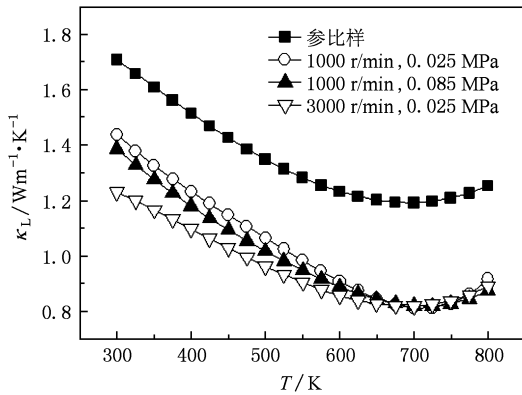


图9 熔体旋甩工艺及温度  $T$  对 p 型  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物晶格热导率  $\kappa_L$  的影响

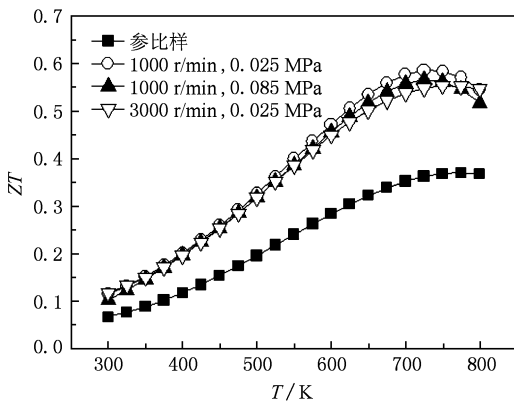


图10 熔体旋甩工艺及温度  $T$  对 p 型  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物热电优值  $ZT$  的影响

参比样. 铜辊转速为 3000 r/min, 喷气压力为 0.025

MPa 时制备的  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  高温下其晶格热导率与参比样相比下降了约 30%. 可见 MS 工艺可以大幅降低材料的晶格热导率, 从而有效地降低材料的总热导率<sup>[20]</sup>, 对提高材料的  $ZT$  值贡献显著. MS-SPS 工艺下制备的  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物在 750K 附近显示最大的  $ZT$  值 0.55 左右, 与参比样相比提高了近 50%.

## 4. 结 论

采用 MS-SPS 工艺合成了  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物, 系统研究了熔体旋甩工艺对微结构以及热电性能的影响规律, 得到如下结论:

1. MS 薄带中存在的多相混合物经 SPS 烧结能够在低温和短时间内快速转变, 得到了基本单一的方钴矿化合物.

2. FESEM 分析表明: MS 制得的薄带接触面由非晶和纳米晶组成; 与接触面相比, 自由面析晶较为明显. 铜辊转速的提高和喷气压力的降低, 有利于薄带中非晶及纳米晶的生成, 而且有利于后续 SPS 烧结过程中的相转变和细小晶粒的形成. MS 工艺对 SPS 烧结后块体的微结构也有较显著影响.

3. 热电性能测试结果表明 MS-SPS 可以实现结构纳米化, 显著提高块体方钴矿材料的功率因子. 同时, 结构纳米化使材料的热导率显著降低. MS-SPS 工艺下制备的  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  化合物在 750K 附近显示最大的  $ZT$  值 0.55 左右, 与参比样相比综合热电性能提高了近 50%.

[1] Rowe D M 2006 *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano* (Boca Raton, FL/London: CRC Press/Taylor & Francis)

[2] Tritt T M 1999 *Science* **283** 804

[3] Sharp J W, Jones E C, Williams R K, Martin P M, Sales B C 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1013

[4] Rowe D M 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Boca Raton, FL: CRC Press)

[5] Liu W S, Zhang B P, Zhao L D, Li J F 2008 *Chem. Mater.* **20** 7526

[6] Katsuyama S, Shichijo Y, Ito M, Majima K, Nagai H 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6708

[7] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1120 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、侯藤孝、平井敏雄、袁润章 2000 物理学报 **49** 1120]

[8] Sales B C, Mandrus D, Williams R K 1996 *Science* **272** 1325

[9] Lamberton G A, Bhattacharya S, Littleton R T, Kaeser M A, Tedstrom R H, Tritt T M, Yang J, Nolas G S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 598

[10] Nolas G S, Kaeser M, Littleton R T, Tritt T M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1855

[11] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, Goto T, Hirai T, Dyck J S, Chen W, Uher C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1864

[12] Hicks L D, Harman T C, Dresselhaus M S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3230

[13] Toprak M S, Stiewe C, Platzek D, Williams S, Bertini L, Müller E, Gatti C, Zhang Y, Rowe M, Muhammed M 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 1189

[14] Yu B L, Qi Q, Tang X F, Zhang Q J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5763 (in Chinese) [余柏林、祁琼、唐新峰、张清杰 2005 物理学报 **54** 5763]

- [15] Li H, Tang X F, Su X L, Zhang Q J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202114
- [16] Li H, Tang X F, Zhang Q J, Uher C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **93** 252109
- [17] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2437 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝、平井敏雄 2000 物理学报 **49** 2437]
- [18] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2460 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝、平井敏雄 2000 物理学报 **49** 2460]
- [19] Li H, Tang X F, Su X L, Zhang Q J, Uher C 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 145409
- [20] Li H, Tang X F, Cao W Q, Zhang Q J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 0287

## Microstructure and thermoelectric properties of p-type filled skutterudite $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ prepared by melt-spinning method\*

Guo Quan-Sheng Li Han Su Xian-Li Tang Xin-Feng<sup>†</sup>

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

(Received 13 January 2010; revised manuscript received 19 March 2010)

### Abstract

Polycrystalline nanostructured bulk samples of p-type filled skutterudite  $\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  have been prepared by melt-spinning (MS) method combined with spark plasma sintering (SPS). The effects of melt-spinning process on their microstructure and thermoelectric properties have been investigated. The results indicate that the ribbons have finer microstructure with the increasing cooling rate for melt-spun ribbons, resulting from the increasing copper wheel speed and decreasing ejection pressure. Compared with the sample prepared by traditional method, the samples prepared by MS-SPS method have higher power, factor due to the enhanced thermopower, despite the slightly reduced electrical conductivity. Meanwhile, the lattice thermal conductivity of the MS-SPS samples is significantly suppressed. Hence, the thermoelectric performance of the MS-SPS samples is greatly improved, and the figures of merit reach about 0.55 at 750 K.

**Keywords:** melt-spinning, p-type filled skutterudites, microstructure, thermoelectric properties

**PACC:** 8140, 7215, 6155H

\* Project supported by National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607501), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50731006 and 50672118) and the 111 Project of China (Grant No. B07040).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: tangxf@whut.edu.cn