

CoSb₃/C₆₀ 复合材料的固相反应合成和热电性能^{*}

史 迅¹⁾ 陈立东¹⁾ 柏胜强¹⁾ 唐新峰²⁾

¹⁾ 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

²⁾ 武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2003 年 7 月 24 日收到, 2003 年 9 月 1 日收到修改稿)

用固相反应法和脉冲电流直接通电烧结法制备了 CoSb₃/C₆₀ 复合材料, 其组分通过粉末 x 射线衍射法确定. SEM 分析表明 C₆₀ 颗粒是均匀地分布在 CoSb₃ 基体中. 在 300—800K 范围内测量了材料的电导率、赛贝克系数和热导率, 研究了纳米颗粒的尺寸和分布状态对复合材料热电性能的影响. 外加的 C₆₀ 纳米颗粒在高温时降低了复合材料的晶格热导率, 而对电传输性能影响较小, 从而有效地提高了复合材料的热电性能. 与 CoSb₃ 相比, CoSb₃ + 6.54% C₆₀ 复合材料的 ZT 值提高了 40%.

关键词: 赛贝克系数, 热导率, 固相反应, 声子散射

PACC: 7280, 8120, 7215, 6590

1. 引言

热电转换技术是利用半导体材料的赛贝克效应和帕尔帖效应进行热能和电能互相转换的技术. 热电材料的性能由无量纲优值 ZT 来表示: $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 是热电材料的温差电动势, 即赛贝克系数, σ 是电导率, κ 是热导率, T 是温度. 近年来方钴矿化合物(skutterudite)热电材料引起了人们极大的兴趣^[1-4]. 二元 skutterudite 化合物的化学式为 MX_3 , 其中 M 可以是 Co, Ir 或 Rh, X 可以是 P, As 或 Sb 原子. 它具有体心立方结构, 每个单位晶胞内含有 32 个原子和两个较大的 Sb 二十面体空洞. skutterudite 化合物具有很高的载流子迁移率、很好的电导率和赛贝克系数, 但是晶格振动(声子)对热导的贡献太大, 导致它们的热电性能指数 ZT 值偏低^[1]. 为了降低晶格热导率, 可以通过元素固溶引入缺陷对晶格声子进行散射^[5-8], 也可以在 skutterudite 化合物的 Sb 二十面体空洞中填入稀土族或者碱土族原子, 通过填充原子的扰动作用来散射晶格声子, 达到降低热导率的目的^[2, 4, 9-16]. 引入其他杂质相是降低热导率的另一种常用方法^[3], 理论预测当外加颗粒的尺寸足够小时, 复合材料的热

导率将大幅度下降而不影响其电传输性能^[17]. 目前此类复合材料研究很少, 未见报道. 本工作尝试合成了 C₆₀ 纳米颗粒在 CoSb₃ 基体中均匀分布的复合材料, 并研究了纳米颗粒的尺寸和分布状态对热电传输性能的影响.

2. 实 验

复合材料 CoSb₃ + x % C₆₀ (质量百分比)按以下方法合成. 高纯度 Sb (99.9999%), Co (99.99%), C₆₀ (99.5%, < 100nm)粉末作为原料粉, 按 Co:Sb = 1:3 的摩尔比和 x % C₆₀ 混合均匀, x 取 0, 2, 4, 8, 压成块后在 943K 反应 72h. 所有反应均在 Ar 气保护下进行. 得到的反应产物用脉冲电流直接通电烧结法 (SPS) 在 848K 下烧结 15min 得到 CoSb₃/C₆₀ 复合材料.

合成的材料组分由粉末 x 射线衍射法确定, 材料的霍尔系数用 Vander Pauw 法于真空下测量, 载流子浓度根据 $p = 1/R_H e$ 计算得到. 电导率用直流四端子法在 Ar 气下测定, 通过给定温度下 5 个不同温差 (5—10K) 产生的热电势 ΔE , 做 ΔE - ΔT 图, 得到的斜率为赛贝克系数 (α). 热导率用激光微扰法在 Ar 气氛下测得. 所有的测量都是在 300—800K 范围

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50272077)和国家高技术研究发展计划(批准号 2001AA323070)资助的课题.

内进行.

3. 结果和讨论

3.1. 复合材料的合成和 C₆₀ 颗粒的分布状态

由于在 573K 以上时 C₆₀ 会升华^[18],其在复合材料中的确切含量用化学法测定. 所加 x 为 0.2, 4.8 时, 复合材料中实际对应的 x 分别为 0, 0.95, 2.83 和 6.54.

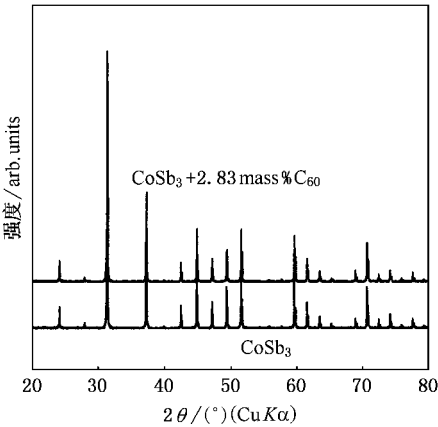


图 1 CoSb₃ 和 CoSb₃ + 2.83 % C₆₀ 复合材料的 x 射线衍射图谱

图 1 是固相反应产物 CoSb₃ 和 CoSb₃ + 2.83 % C₆₀ 的 x 射线衍射结果,反应后产物的衍射峰只有 CoSb₃ 的峰,没有其他杂质相,说明固相反应得到了很好的 CoSb₃ 晶体. 尽管 x 射线衍射图谱中没有 C₆₀ 的峰,但图 2 中背散射电子成像分析表明固相反应后的产物里, C₆₀ 是比较均匀地分布在 CoSb₃ 基体中. 图中白色背景为 CoSb₃ 基体,分散的黑色颗粒是 C₆₀ 纳米颗粒的. C₆₀ 大部分发生了团聚,而且所加的 C₆₀ 颗粒越多,团聚现象越严重,但仍然有很多细小的颗粒存在,表明在 CoSb₃ 基体中分散的 C₆₀ 颗粒尺寸是分布在一个很宽的范围内. 用 EPMA 特征 x 射线扫描表明,大部分 C₆₀ 颗粒分布在 CoSb₃ 的晶界上,只有极少一些小颗粒纳米粒子分布在 CoSb₃ 晶体内.

3.2. 复合材料的电传输性能

图 3 是 CoSb₃ + x % C₆₀ 的电导率随温度变化图. 从图中可以看到,在室温时, C₆₀ 的复合大大降低了 CoSb₃ 的电导率, C₆₀ 含量越多,电导率降得越多. 随

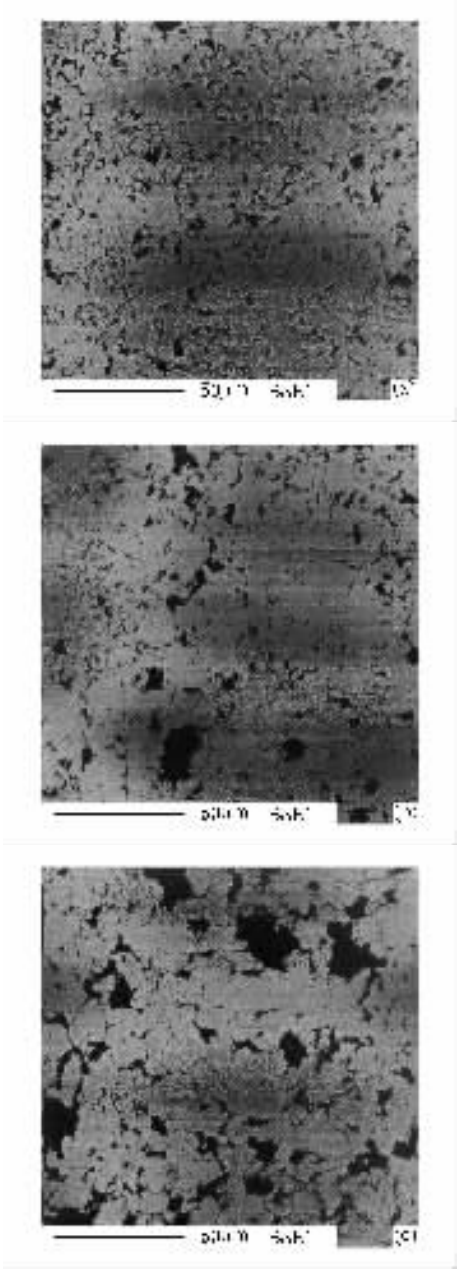


图 2 复合材料的 SEM 图像 (a)为 CoSb₃ + 0.95 % C₆₀ ; (b)为 CoSb₃ + 2.83 % C₆₀ ; (c)为 CoSb₃ + 6.54 % C₆₀

着温度的上升, CoSb₃ 和复合材料之间的电导率差额变小,在高温(800K 以上)时相差极少而趋于一致. 图 4 是低温下的载流子迁移率,复合材料的载流子迁移率比 CoSb₃ 下降了很多,说明复合材料电导率下降的原因主要是所加的 C₆₀ 颗粒对载流子产生了散射,导致载流子迁移率的下降. 外加的 C₆₀ 颗粒作为一种缺陷,在低温和室温附近对载流子的散射占重要地位,因而电导率变化很大;而在高温,主要是晶格声子对载流子进行散射,缺陷散射的作用减小,所

以高温时 C_{60} 含量的改变和分布状态对电导率影响减弱^[19]. 图 4 中, CoSb_3 在 200K 时载流子迁移率达到了最大值, 这与已报道的 p 型 CoSb_3 的低温电传输性能一致^[8]. 而复合材料的载流子迁移率则随温度的提高一直在增大. 表明复合材料中载流子的散射机理明显不同于 CoSb_3 , 纳米粒子 C_{60} 的引入对载流子添加了其他类型的散射. 尤其是 $\text{CoSb}_3 + 6.54\% \text{C}_{60}$ 复合材料, 载流子迁移率随温度变化不同于其他复合材料, 其散射机理有待于进一步研究.

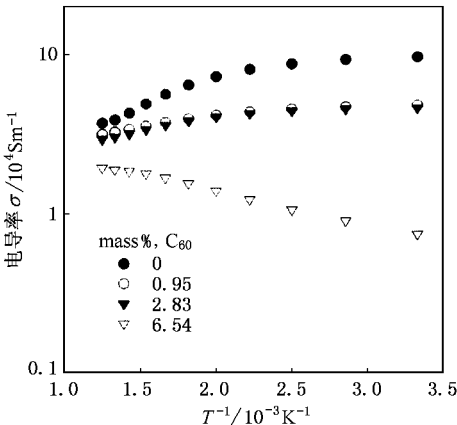


图 3 C_{60} 含量和温度对复合材料电导率的影响

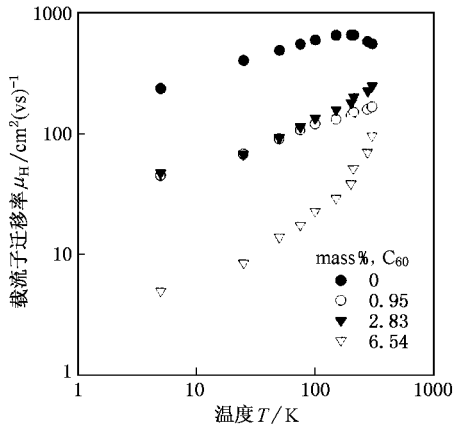


图 4 C_{60} 含量和温度对复合材料载流子迁移率的影响

300—800K 范围内复合材料的赛贝克系数比 CoSb_3 有所增加, 如图 5. 这是由于 C_{60} 粒子对基体晶格声子的散射作用更明显, 声子曳引的作用有助于提高赛贝克系数^[20]. 与其他方法不同^[4—14], 采用 C_{60} 分散在 CoSb_3 基体中制得的复合材料的电导率和赛贝克系数随温度变化趋势与 CoSb_3 基本一致. 其中 $\text{CoSb}_3 + 6.54\% \text{C}_{60}$ 复合材料极大地提高了赛贝克系

数, 并且峰值也发生了左移, 这与它的载流子散射机理不同于其他复合材料相吻合.

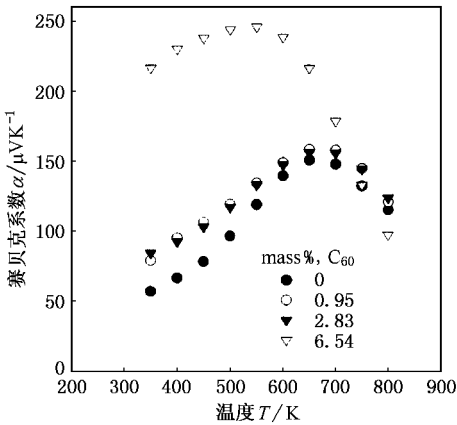


图 5 C_{60} 的含量和温度对复合材料赛贝克系数的影响

3.3. 复合材料的热导率

复合材料热导率随温度变化如图 6 所示. 在 CoSb_3 基体中复合的 C_{60} 颗粒作为一种缺陷极大地降低了热导率, 随着 C_{60} 含量的增加热导率下降越多. 热导率由晶格热导率和载流子热导率两部分组

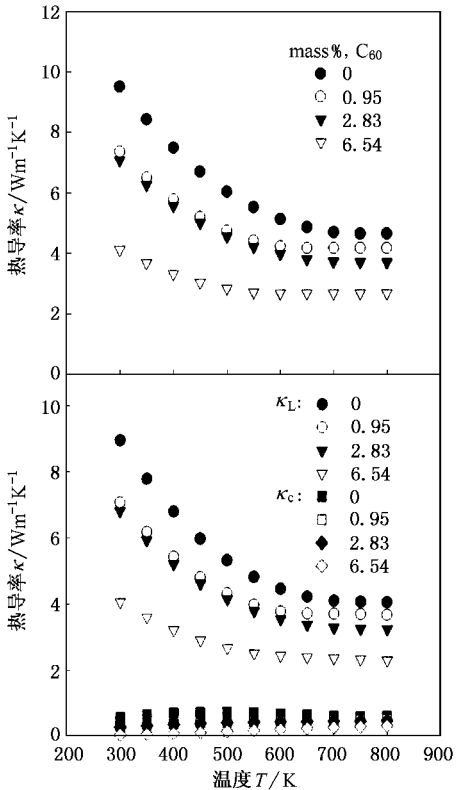


图 6 C_{60} 的含量和温度对复合材料热导率的影响

成,即

$$\kappa_{\text{total}} = \kappa_{\text{L}} + \kappa_{\text{c}}. \tag{1}$$

载流子热导率可以由 Wiedemann-Franz 定理求出

$$\kappa_{\text{c}} = L_0 T / \rho, \tag{2}$$

其中 L_0 是 Lorenz 常数, 为 $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$, T 是温度, ρ 是电阻率. 根据实测的热导率减去计算所得载流子热导率, 就得到了晶格热导率, 如图 6. C_{60} 颗粒的引入对载流子热导率的影响并不明显, 其对热导率的贡献主要是降低了晶格热导率, 它作为一种外加的缺陷能有效地降低晶格声子的自由程. 若没有其他的散射, 且分散在基体中的纳米颗粒为球形, 则有

$$l = d/6c, \tag{3}$$

l 为声子平均自由程, d 为纳米颗粒直径, c 为它的体积分数^[17]. C_{60} 含量越多, 颗粒越小, 晶格声子平均自由程越短, 晶格热导率也就越小. 因此增加分散相的含量和提高其分散程度有利于降低晶格热导率. 外加粒子作为一种缺陷对晶格热导率的影响机理尚有待于进一步地研究.

根据测量的电导率、赛贝克系数和热导率, 计算了复合材料的 ZT 值如图 7, CoSb_3 的 ZT 最高值在 650K 左右 ($ZT = 0.15$), 在此温度附近及以下, 复合材料的 ZT 值与 CoSb_3 相差不多, 这是因为分散的 C_{60} 颗粒虽然降低了晶格热导率, 但同时也降低了电导率. 在高温时, 电导率下降幅度减少, 而热导率的降低幅度几乎维持不变, 此时复合材料的 ZT 值比 CoSb_3 高. 其中 $\text{CoSb}_3 + 6.54\% \text{C}_{60}$ 复合材料的 ZT 峰值左移到了 600K, 达到了 0.21, 比 CoSb_3 提高了 40%.

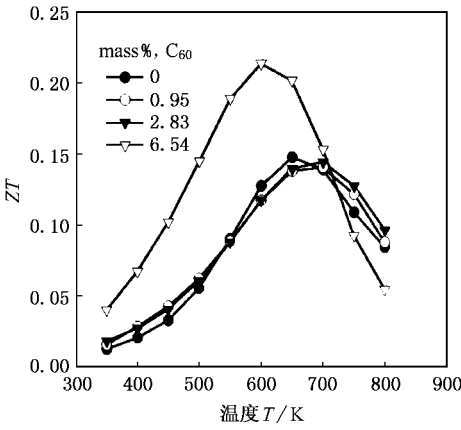


图 7 C_{60} 的含量和温度对复合材料 ZT 值的影响

4. 结 论

我们合成了 C_{60} 分散均匀的 $\text{CoSb}_3/\text{C}_{60}$ 复合材料, 复合物的热电传输性能与 CoSb_3 相似. 在基体中充分分散的 C_{60} 颗粒降低了材料的电导率和热导率, 声子曳引的作用使复合材料的赛贝克系数稍有提高. 外加颗粒在高温时(800K)对电导率的影响减弱, 但仍然有效地降低了晶格热导率, 从而提高了复合材料的热电性能. 与 CoSb_3 相比, $\text{CoSb}_3 + 6.54\% \text{C}_{60}$ 复合材料的 ZT 值提高了 40%. 若能制得 C_{60} 颗粒分散更好的复合材料, 将可能获得更高性能指数的热电材料.

作者感谢美国 GM 公司的 J. H. Yang 博士的讨论和意见.

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

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

[3] Katsuyama S , Kanayama Y , Ito M , Majima K and Nagai H 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3484

[4] Nolas G S , Cohn J L and Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164

[5] Anno H , Matsubara K , Notohara Y , Sakakibara T and Tashiro H 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3780

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

[7] Yang J , Morelli D T , Meisner G P , Chen W , Dyck J S and Uher C 2002 *Phys. Rev. B* **65** 094115

[8] Yang J , Meisner G P , Morelli D T and Uher C 2000 *Phys. Rev. B* **63** 014410

[9] Chen L D , Kawahara T , Tang X F , Goto T and Hirai T 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1864

[10] Chen B X *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1476

[11] Sales B C , Chekroumakos B C and Mandrus C 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2475

[12] Morelli D T and Meisner G P 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 3777

[13] Chen L D , Tang X F , Goto T and Hirai T 2000 *J. Mat. Res.* **15** 2276

[14] Tang X F , Chen L D , Goto T and Hirai T 2001 *J. Mat. Res.* **16** 837

[15]

Tang X F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **49** 2460 [in Chinese] 唐新峰等 2000 物理学报 **49** 2460]

[16]

Tang X F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2823 [in Chinese] 唐新峰等 2000 物理学报 **51** 2823]

[17]

Klemens P G 1996 *Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics* 206

[18]

Allen K and Hellman F 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11765

[19]

Guan Z D *et al* 1988 Physical Properties of inorganic materials [in Chinese] 关振铎等 1988 版 ,无机材料物理性能]

[20]

Wu M W , Horing N J M and Cui H L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5438

Synthesis and thermoelectric properties of $\text{CoSb}_3/\text{C}_{60}$ composites ^{*}

Shi Xun¹⁾ Chen Li-Dong¹⁾ Bai Sheng-Qiang¹⁾ Tang Xin-Feng²⁾

¹⁾(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure , Shanghai Institute of Ceramics , Shanghai 200050 , China)

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

(Received 24 July 2003 ; revised manuscript received 1 September 2003)

Abstract

$\text{CoSb}_3/\text{C}_{60}$ composites were prepared by solid state reaction and sintering process. The constituent phases of the samples were determined by x-ray diffraction and the distribution of C_{60} nano-particles was observed by scanning electron microscopy. Thermal conductivity , thermopower , and electrical conductivity in the temperature range from 300 to 800K were measured. The addition of C_{60} particles reduced both electrical conductivity and thermal conductivity. At high temperatures , the reduction of electrical conductivity becomes smaller , while the reduction of thermal conductivity remains great. As a result , the highest ZT value of the $\text{CoSb}_3 + 6.54\text{mass}\% \text{C}_{60}$ composite increased by 40% compared with CoSb_3 . The effects of the C_{60} content and distribution on the thermoelectric properties of the composite are discussed.

Keywords : Seebeck coefficient , thermal conductivity , solid state reaction , phonon scattering

PACC : 7280 , 8120 , 7215 , 6590

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50272077) and by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001AA323070).