

Thermoelectric Properties of Scaled-Up Double-Filled $(\text{Ba}, \text{Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Skutterudites

Haidong Song^{1,2}, Yefeng Bao¹, Xiaoya Li^{2*}

¹Hohai University, Nanjing Jiangsu

²CAS Key Laboratory for Energy Conversion Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai

Email: xyli@mail.sic.ac.cn

Received: Jan. 22nd, 2015; accepted: Feb. 3rd, 2015; published: Feb. 10th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

It usually needs about two grams thermoelectric materials to study their performance, while more are needed to develop and apply their devices. To obtain high performance scaled up barium and ytterbium filled skutterudites, we scaled up $(\text{Ba}, \text{Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($y = 0.1, 0.12, 0.15$) skutterudites by melting, quenching, annealing and spark plasma sintering, and studied the effects of the added amount of barium and ytterbium on the phase composition, filling fraction of barium and ytterbium and thermoelectric properties of the materials. Results show that the scaled up $(\text{Ba}, \text{Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ materials consist of mainly skutterudite phase and trace amount of YbSb phase. With the added amount of barium and ytterbium increasing, the real filling fraction of barium and ytterbium increases, the resistivity and the absolute Seebeck coefficient of the skutterudites decreases and the lattice thermal conductivity of the materials drops sharply. The maximum ZT for the $(\text{Ba}, \text{Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ material reaches 1.31 at 850 K, close to the highest value reported.

Keywords

(Ba, Yb) Filled Skutterudites, Amplification Preparation, Thermoelectric Properties

放量制备Ba、Yb填充方钴矿 $(\text{Ba}, \text{Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的热电性能

宋海东^{1,2}, 包晔峰¹, 李小亚^{2*}

*通讯作者。

¹河海大学, 江苏 南京

²中国科学院上海硅酸盐研究所, 中科院能源转换材料重点实验室, 上海

Email: xyli@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2015年1月22日; 录用日期: 2015年2月3日; 发布日期: 2015年2月10日

摘要

热电性能研究通常只需要制备2~3克材料, 而热电器件的研制和应用需要大量的材料。为了获得放量制备的高性能热电材料, 本文采用熔融、淬火、退火结合放电等离子烧结技术放量制备了Ba、Yb填充方钴矿 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, 研究了Ba、Yb填充原子加入量对材料相组成、填充量及其热电性能的影响。结果表明, 放量制备的 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 填充方钴矿材料主要由方钴矿相和微量的YbSb组成; 随着填充原子加入量增加, 材料的实际填充量增大, 电阻率、赛贝克系数绝对值减小, 晶格热导率大幅度降低; 放量制备的 $(\text{Ba,Yb})_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 材料的最大ZT值达到1.31 (850 K时), 接近报道的最高值。

关键词

(Ba,Yb)填充方钴矿, 放量制备, 热电性能

1. 引言

随着一次能源的逐渐短缺和全球环境污染的持续恶化, 新型环境友好型能源材料—热电材料—受到越来越多的关注[1] [2]。具有较高热电优值的热电材料能够有效地将废热能转换为可以利用的电能。热电材料的能量转换效率主要取决于无量纲热电优值 ZT, $ZT = S^2T/(\rho\kappa)$, 其中 S 是赛贝克系数, T 是绝对温度, ρ 是电阻率, κ 是总热导率($\kappa = \kappa_e + \kappa_L$, 其中 κ_e 是载流子热导率, κ_L 是晶格热导率)。然而, 由于三个重要的参数(S, σ 和 κ)之间相互关联, 材料热电性能的提升具有较大的挑战[3]。

方钴矿具有较高的电子迁移率、较大的电导率和适中的赛贝克系数, 被认为是在中温区最具有发展前景的热电材料。但是纯的方钴矿化合物因其较大的热导率很难实现高效率的热电转换[1]。在过去十几年来中, 随着 Slack “电子晶体, 声子玻璃” [3]理论的提出, 开展了大量降低方钴矿热导率优化热电性能的研究[4], 单填充方钴矿 ZT 达到~1.3 [5], 双填充方钴矿 ZT 达到~1.36 [6], 三填充方钴矿 ZT 达到~1.7 [7]。

热电材料的性能研究通常只需要 2~3 克样品, 但是热电器件的研制和应用却需要更大量的热电材料。具有较高热电性能的材料在放量制备后其热电性能常常会发生恶化, 导致器件转换效率降低。本文采用熔融、淬火、退火及放电等离子烧结方法放量制备 Ba、Yb 双原子填充方钴矿 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, 研究了不同填充量对放量制备方钴矿材料热电性能的影响。

2. 实验

2.1. 实验原料

实验原料为高纯度 Ba (99.99%, 块状), Yb (99.9%, 片状), Co (99.985%, 颗粒)和 Sb (99.9999%, 颗粒)金属。

2.2. 样品制备

按照 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($y = 0.10, 0.12, 0.15$) 化学计量比称量原料, 每个样品放量到 20 g。原料装入石墨

坩埚并放置在石英管中，抽真空，在 10^{-3} Pa 下密封，获得样品安瓿；样品安瓿置于熔融合成炉内，升温至 1080°C ，保温 36 小时，在水浴中淬火；铸锭在 750°C 下退火 168 小时，然后制粉，备用。采用放电等离子烧结设备制备块体材料，石墨模具，烧结温度 650°C ，烧结压力 50 MPa，保温时间 5 分钟。块体材料切割电阻率/赛贝克系数、热导率样品及电镜样品。

2.3. 样品测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2550V)对烧结样品进行粉末 XRD 分析。采用扫描电镜(SEM, ZEISS SUPRA 55)及能谱(EDS, OXFORD Aztec X-Max80)对样品形貌及成分进行分析。采用 LINSEIS LSR-3 测定样品的赛贝克系数和电阻率。样品热导率 $\kappa = D \cdot C_p \cdot \rho$ ，D 指热扩散系数， C_p 指比热， ρ 为密度，其中 D 由激光热导仪(LINSEIS LFA 1000)测定， C_p 由 NETZSCH 404 F3 仪器测定， ρ 采用阿基米德排水法测量。

3. 结果与分析

3.1. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的相组成

图 1 为样品的 X 射线衍射图谱。可以看到，放量制备的 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 都形成了方钴矿相，没有明显的杂质峰存在，表明采用熔融退火法放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 材料也能够获得方钴矿纯相。

但是，对放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品进行 SEM 观察发现，在灰色基体上存在白色的第二相(图 2)，EDS 分析其为 YbSb 相，表明 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 放量制备过程中 Yb 没有完全溶入基体，Yb 在 CoSb_3 方钴矿结构的空洞中的填充极限为 19% [8]，部分 Yb 没有溶入基体很可能是由于 Ba 的排斥作用[9]；第二相的数量随着 Yb 加入量的增加而增加。文献[6] [9] [10]提到 Ba、Yb 双填方钴矿有微量 Yb_2O_3 存在，而且 PXRD 图谱[9]显示了 Yb_2O_3 峰的存在，所以，放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 还应该有微量 Yb_2O_3 存在，只不过是我们采用的 XRD 和 SEM 的分辨率不够，没有观察。

在基体中随机选择 15 个点进行 EDS 分析，并用其平均值作为样品的实际组分，列于表 1，可见 Ba、Yb 的实际填充量随着加入量的增加而增加。

3.2. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的热电性能

表 1 列举了放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的名义组分、实际组分、密度及室温电阻率、赛贝克系数、总热导率、晶格热导率及功率因子。可以看到，所有样品的相对密度都达到 95%；对比样品的名义成分和实际成分发现，Ba 元素比 Yb 元素更容易填入 CoSb_3 孔洞中，而过剩的 Yb 以 YbSb 第二相的形式分布于基体中；此外，随着填充量的增加，样品室温下电阻率、赛贝克系数绝对值下降，但其功率因子都在 $30 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ 以上。

图 3 为放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的电阻率 ρ 与填充量 y 及温度 T 之间的关系。随着温度的增加，电阻率单调增加，表明样品均为重掺杂半导体。随着填充量的增加，电阻率下降。温度为 300 K 时，电阻率从 $4.26 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ 降至 $3.16 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ ，温度为 850 K 时，电阻率从 $8.29 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ 降至 $6.00 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ ，表明放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 可以通过提高填充原子加入量显著降低材料的电阻率。

图 4 为放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的赛贝克系数 S 与填充量 y 及温度 T 之间的关系。随着温度的升高，赛贝克系数的绝对值单调增大。随着填充量的增加，赛贝克系数的绝对值减小。这与图 3 电阻率的变化关系相对应。根据半导体理论，赛贝克系数的绝对值与载流子浓度成反比。随着填充量的增加，填充原子向 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 提供更多的电子，从而使得化合物的载流子浓度增加，赛贝克系数降低。

图 5 为放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的功率因子 PF 与填充量 y 及温度 T 之间的关系。随着温度的升高，功率因子单调增加。当填充量 $y = 0.1$ 和 $y = 0.12$ 时，样品功率因子的曲线相似，在 850 K 时达到

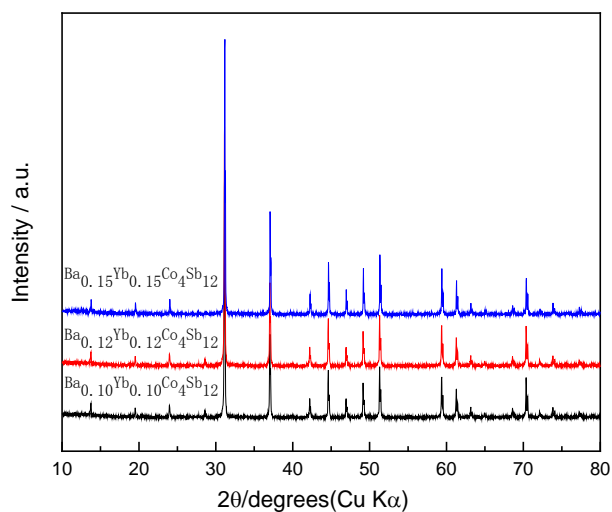


Figure 1. X-ray diffraction patterns for the scaled up $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ samples

图 1. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的 X 射线衍射图谱

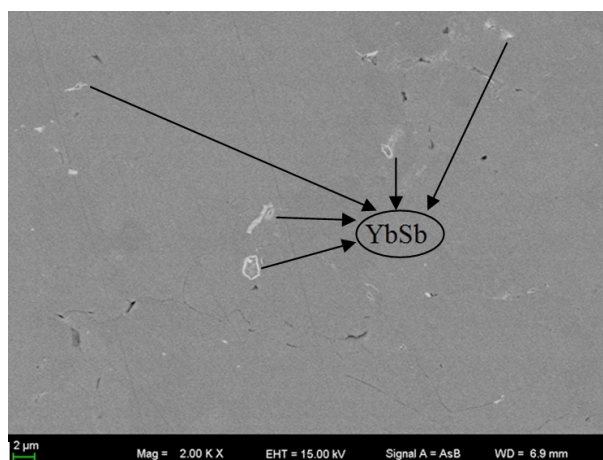


Figure 2. Backscattered electron image for the scaled up $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ sample, showing secondary phase exists

图 2. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的 SEM 照片显示第二相存在

Table 1. Summary of nominal and actual compositions, density, electrical resistivity (ρ), Seebeck coefficient (S), thermal conductivity (κ), lattice thermal conductivity (κ_L), and power factors (PF) for the scaled up $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ samples at room temperature

表 1. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的名义组分、实际组分、密度及室温电阻率(ρ)、赛贝克系数(S)、热导率(κ)、晶格热导率(κ_L)及功率因子(PF)

Nominal compositions	$(\text{BaYb})_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$(\text{BaYb})_{0.12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$(\text{BaYb})_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
Actual compositions	$\text{Ba}_{0.10}\text{Yb}_{0.09}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.21}$	$\text{Ba}_{0.12}\text{Yb}_{0.10}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.13}$	$\text{Ba}_{0.15}\text{Yb}_{0.12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.15}$
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7.651	7.427	7.565
$\rho / \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$	4.26	4.10	3.41
$S / \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$	-138	-131	-115
$\kappa / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	3.63	3.58	3.65
$\kappa_L / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	1.91	1.78	1.50
PF/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$	38.5	35.8	32.7

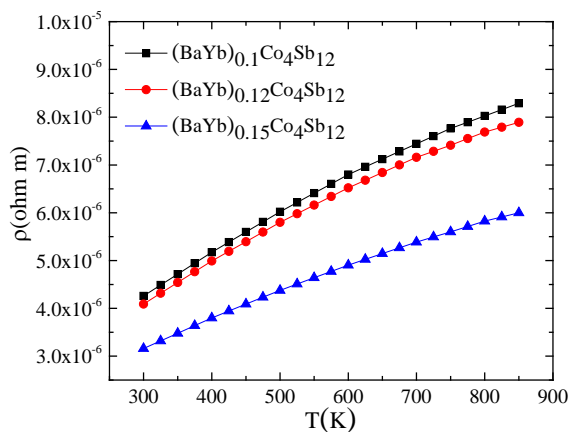


Figure 3. Temperature dependences of electrical resistivity for the scaled up $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ samples

图 3. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的电阻率 ρ 与填充量 y 及温度 T 之间的关系

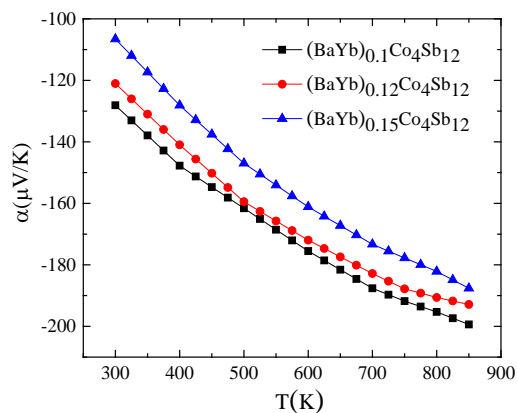


Figure 4. Temperature dependences of electrical resistivity for the scaled up $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ samples

图 4. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的赛贝克系数 S 与填充量 y 及温度 T 之间的关系

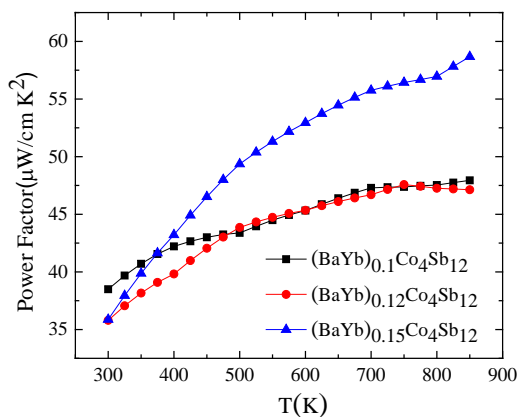


Figure 5. Temperature dependences of power factor for the scaled up $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ samples

图 5. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的功率因子 PF 与填充量 y 随温度 T 之间的关系

$47 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$; 但是, 当填充量 $y = 0.15$ 时, 样品功率因子显著增加, 在 850 K 时达到 $58 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$, 比文献[6][11]同温度下的功率因子略大。

图 6 显示放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的热导率 κ 与填充量 y 及温度 T 之间的关系。随着温度的升高, 热导率先降低至最小值后变大, 高温段热导率的增加主要是由于材料本征激发增加了载流子浓度, 从而增加了载流子热导率的结果。高温段热导率随着填充量的增加先降低后升高。

材料的热导率 κ 由电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_L 组成, $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$, κ_e 根据 Wiedemann-Franz 定律 $\kappa_e = LT/\rho$ 计算, 其中 L 为 Lorentz 常量(取文献值 $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$), T 为绝对温度, ρ 为电阻率, $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的晶格热导率通过公式 $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$ 计算得到。图 7 显示放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的晶格热导率 κ_L 与填充量 y 及温度 T 之间的关系。可以看到, 随着温度的升高, 样品晶格热导率逐渐降低; 随着填充量的增加, 晶格热导率发生大幅度降低。这主要是因为随着填充量的增加, 填入方钴矿结构孔洞中的原子增加, 其对声子的扰动效应更加明显; 此外, 填充元素 Yb 形成的第二相 YbSb 随机分布在基体中增加了晶粒之间的界面, 从而增大了对声子的散射。随着填充量的增加, 300 K 时, 晶格热导率从 $1.91 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$

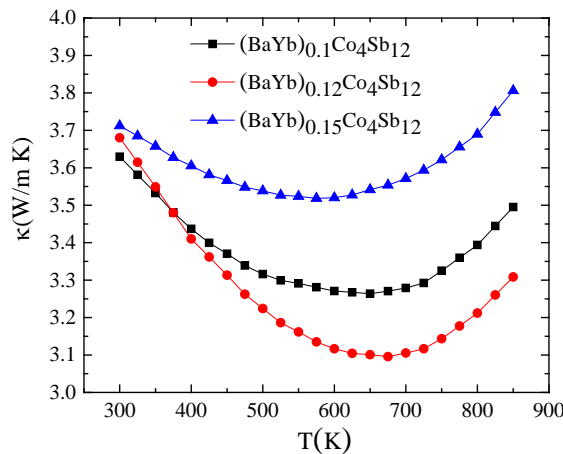


Figure 6. Temperature dependences of thermal conductivity for the scaled up $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ samples

图 6. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的热导率 κ 与填充量 y 随温度 T 之间的关系

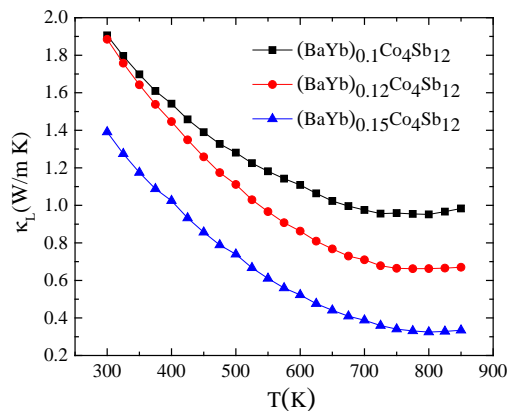


Figure 7. Temperature dependences of lattice thermal conductivity for the scaled up $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ samples

图 7. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的晶格热导率 κ_L 与填充量 y 随温度 T 之间的关系

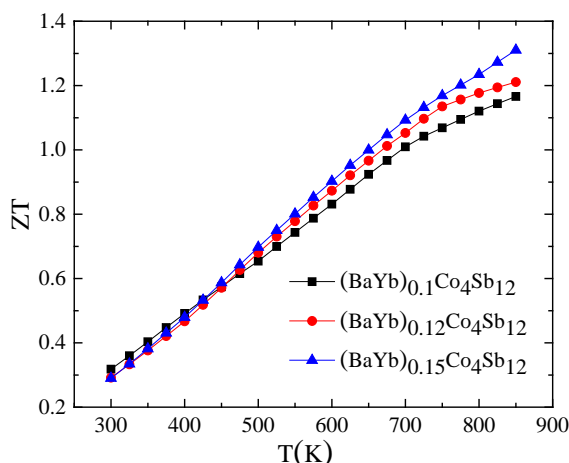


Figure 8. Temperature dependences of ZT for the scaled up $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ samples

图 8. 放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的热电性能 ZT 与填充量 y 随温度 T 之间的关系

降至 1.39 W/m·K；850 K 时晶格热导率从 0.98 W/m·K 降至 0.33 W/m·K，表明放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 可以通过填充量的增加进一步降低晶格热导率。

图 8 显示放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的热电性能 ZT 与填充量 y 及温度 T 之间的关系。在 300 K~500 K 间，填充量的变化对 ZT 值影响不大；在 500 K~850 K 间，随着填充量的增加，ZT 值增大显著。放量制备 $(\text{Ba,Yb})_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的最大 ZT 值达到了 1.31 (850 K 时)，接近文献[6]小样品的水平，略高于其它双填充方钴矿 $\text{In}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (700 K, ZT = 1.1) [11]、 $\text{Ba}_x\text{In}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-z}$ (850 K, ZT = 1.19) [12]、 $\text{Ba}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (850 K, ZT = 1.26) [13]、 $\text{Ba}_x\text{Eu}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (850 K, ZT = 1.27) [10]。

4. 结论

采用熔融、淬火、退火及放电等离子烧结方法放量制备了 Ba、Yb 填充方钴矿 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 材料，研究了填充原子加入量对材料相组成、填充量及热电性能的影响。放量制备 $(\text{Ba,Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 填充方钴矿材料主要由方钴矿相和微量第二相 YbSb 组成；随着填充原子加入量的增加，填充原子的实际填充量增加，Ba 的实际填充量与加入量一致，Yb 的实际填充量比加入量少 10%~20%；随着填充原子加入量的增加，材料电阻率、赛贝克系数绝对值减小，晶格热导率大幅度降低。放量制备的 $(\text{Ba,Yb})_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 材料的最大 ZT 值达到 1.31 (850 K 时)，接近放量前的水平。

致 谢

感谢中国科学院上海硅酸盐研究所中科院能源转换材料重点实验室的支持。

基金项目

国家自然科学基金(Nos. 51372261)。

参考文献 (References)

- [1] Nolas, G.S., Morelli, D.T. and Tritt Terry, M. (1999) Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annual Reviews*, **29**, 89-116.
- [2] Shi, X., Zhang, W., Chen, L.D., et al. (2005) Filling fraction limit for intrinsic voids in crystals: doping in skutterudites. *Physical Review Letters*, **18**, Article ID: 185503.

- [3] Feldman, J.L., Dai, P.C., Enck, T., et al. (2006) Lattice vibrations in $\text{La}(\text{Ce})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ and CoSb_3 : Inelastic neutron scattering and theory. *Physical Review B*, **1**, Article ID: 014306.
- [4] Bai, S.Q., Shi, X. and Chen, L.D. (2010) Lattice thermal transport in $\text{Ba}_x\text{RE}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (RE=Ce, Yb, and Eu) double-filled skutterudites. *Applied Physics Letters*, **20**, Article ID: 202102.
- [5] Li, H., Tang, X.F., Zhang, Q.J., et al. (2008) Rapid preparation method of bulk nanostructure $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12+y}$ compounds and improved thermoelectric performance. *Applied Physics Letters*, **25**, Article ID: 252109.
- [6] Shi, X., Kong, H., Li, C.P., et al. (2008) Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n-type $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ double-filled skutterudites. *Applied Physics Letters*, **18**, Article ID: 182101.
- [7] Shi, X., Yang, J., Salvador, J.R., et al. (2011) Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 7837-7846.
- [8] Nolas, G.S., Kaeser, M., Littleton, I.V.R.T., et al. (2000) High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials. *Applied Physics Letters*, **12**, 1855-1857.
- [9] Sedat, B. and Strirad, U. (2014) Enhanced thermoelectric performance of optimized Ba, Yb filled and Fe substituted skutterudite compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, **585**, 168-172.
- [10] Wu, T., Bai, S.Q., Shi, X., et al. (2013) Enhanced thermoelectric properties of $\text{Ba}_x\text{Eu}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ with very high filling fraction. *Journal of Inorganic Materials*, **2**, 224-228.
- [11] Peng, J.Y., He, J., Su, Z., et al. (2009) High temperature thermoelectric properties of double-filled $\text{In}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites. *Journal of Applied Physics*, **8**, Article ID: 084907.
- [12] Zhao, W.Y., Dong, C.L., Wei, P., et al. (2007) Synthesis and high temperature transport properties of barium and indium double-filled skutterudites $\text{Ba}_x\text{In}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-z}$. *Journal of Applied Physics*, **11**, Article ID: 113708.
- [13] Bai, S.Q., Pei, Y.Z., Chen, L.D., et al. (2009) Enhanced thermoelectric performance of dual-element-filled skutterudites $\text{Ba}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *Acta Materialia*, **57**, 3135-3139.