

不同压力下烧结 CoSb_3 的热电性能研究

刘科高¹ 张久兴²

(1 山东建筑大学材料科学与工程学院, 济南 250101)

(2 北京工业大学材料学院, 北京 100022)

文 摘 研究了烧结压力不同的 CoSb_3 块体的热电性能。采用机械合金化和放电等离子烧结法快速合成了 CoSb_3 块体, 测试了其热电性能。结果表明, 烧结压力对样品的热电性能没有明显的影响规律, 所得样品具有典型的半导体电学特征及较低的热导率, 其热电优值 ZT 在 400 K 时取得较大值, 200 MPa 下烧结的样品最大值达到 0.0479。

关键词 热电性能, CoSb_3 , 烧结, 压力

Study on Thermoelectric Properties of CoSb_3 Sintered at Different Pressures

Liu Kegao¹ Zhang Jiuxing²

(1 Shandong University of Architecture, School of Materials Science and Engineering, Jinan 250101)

(2 School of Materials and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract Thermoelectric properties of bulk CoSb_3 sintered at different pressures are investigated. Bulk CoSb_3 is synthesized rapidly via mechanically alloying and spark plasma sintering and their thermoelectric properties are measured. Experimental results show that the sintering pressure has no evident effects on the thermoelectric properties of bulk CoSb_3 . All samples have the characteristic of semiconductor electricity and low thermal conductivities. Their thermoelectric figures of merit (ZT) reach the maximum at 400 K and the highest one being 0.0479 for the sample sintered at 200 MPa.

Key words Thermoelectric properties, CoSb_3 , Sintering, Pressure

1 前言

热电材料是利用热电效应 (Seebeck效应和 Peltier效应) 实现热能和电能相互转换的功能材料, 是制作热电转换器件的核心部分, 热电转换装置的基本部分是导电类型不同的两块热电材料。由于热电转换器件无机械转动部件, 因而寿命长、维护费用低, 利用热电效应的可逆性, 可以用于无氟制冷或恒温控制, 还可以利用太阳能及其他低品位能源进行发电, 有利于开发新型能源和保护环境, 在微电子及微加工、航空航天等高新技术领域有着广泛的应用前景, 因此近年来受到广泛重视^[1-6]。

热电材料的基本性能要求是大的 Seebeck 系数、低热导率和高电导率, 其综合性能可以用公式 $ZT = (S^2 / \kappa) T$ 来表示, 其中 ZT 为无量纲的热电优值系数, S 为 Seebeck 系数, κ 为热导率, σ 为电导率。材料的 ZT 值越大, 热电性能越好, 热电转换效率越高。

由于 CoSb_3 型热电材料是在中温区使用, 可以用于废热发电, 其性能通过掺杂后可调范围大, 被认为是最有前途的热电材料之一^[7]。但是, 钴、锑的物理性能差异较大, 钴和锑的熔点相差 864.5 K, 导致锑在熔炼时剧烈挥发, 影响制备成分稳定的 CoSb_3 型材料。本文研究了球磨制粉 (MA) 和不同压力下烧结

收稿日期: 2005 - 06 - 27; 修回日期: 2005 - 07 - 26

作者简介: 刘科高, 1971 年出生, 博士, 主要从事能量转换材料的研究工作

CoSb₃块体的热电性能。

2 实验

(1)原材料:钴粉(纯度 >99.5%,平均粒度为 400 μm);铈粉(纯度 >99.5%,粒度为 200~500 μm)。

(2)样品制备:钴和铈的粉末按 CoSb₃中钴和铈的摩尔分数比混合配料。球磨机工作电压为 110 V;采用 (4~15) mm 的钢球,按一定比例混合装入球磨罐,充入氩气以减少粉末在球磨时氧化,球料比为 20:1。烧结设备用日本生产的 DR. SINTER - SPS - 3.20 型放电等离子烧结系统 (SPS);样品尺寸为 20 mm × 3.5 mm,电性能样品尺寸为 3 mm × 3 mm × 18 mm,热导率样品尺寸为 10 mm × 1 mm。

(3)测试:用排水法测量烧结体的密度;采用 X 射线衍射 (XRD) 分析样品的相结构;采用真空理工 ZEM - 2 电常数测试仪和 TC - 7000 激光热导仪测试样品的热电性能。

3 结果与讨论

3.1 不同压力下烧结 CoSb₃的块体

烧结压力是影响烧结过程和烧结体密度的重要因素,本文采用机械球磨后成相较好的 CoSb₃粉末,在 30~250 MPa 下,在 500 °C 烧结 5 min 制备了 CoSb₃ 块体,样品的 X 射线衍射结果如图 1 所示。

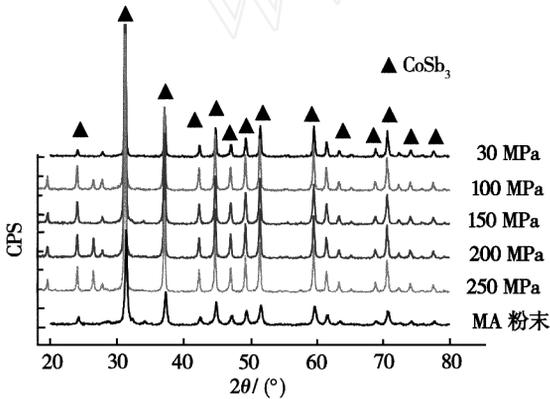


图 1 CoSb₃ 粉末和块体的 X 射线衍射图

Fig 1 XRD patterns of powder and bulk CoSb₃

如表 1 所示,样品的密度随着烧结压力的提高有所提高。

表 1 500 °C 时烧结 CoSb₃ 块体的密度

Tab 1 Densities of bulk CoSb₃ sintered at 500 °C

压力 /MPa	密度 /g·cm ⁻³	压力 /MPa	密度 /g·cm ⁻³
30	6.740	200	7.059
100	6.866	250	7.184

3.2 CoSb₃ 块体的电性能

图 2 为样品的电阻率与温度的关系曲线。由图 2 可见在 100~200 °C, 100 MPa 和 150 MPa 的样品的电阻率随温度而升高,这与在球磨制粉中掺入了金属杂质有关,但其他样品的电阻率随温度升高而下降;在 200~500 °C,所有样品的电阻率随温度升高而下降,符合半导体材料的电学特征。其中 200 MPa 下制备的样品的电阻率较高,在 300~500 °C 多数样品的电阻率接近。

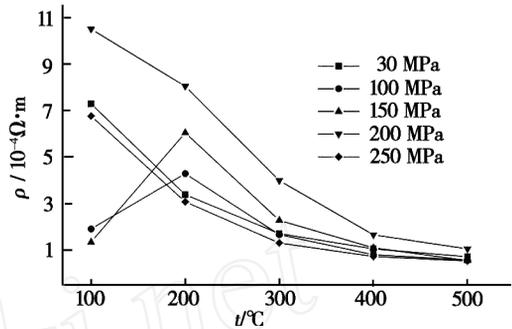


图 2 CoSb₃ 块体的电阻率与温度的关系

Fig 2 Temperature dependence of ρ for bulk CoSb₃

不同压力下烧结 CoSb₃ 块体的 Seebeck 系数与温度的关系曲线如图 3 所示。

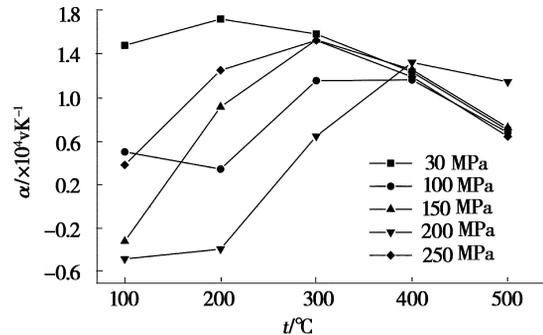


图 3 CoSb₃ 块体的 Seebeck 系数与温度的关系

Fig 3 Temperature dependence of α for bulk CoSb₃

随着烧结压力的变化,样品的 Seebeck 系数变化无明显规律,30 MPa 烧结的样品其 Seebeck 系数的绝对值较大;样品的 Seebeck 系数在较低温度下也呈现负值,与文献 [8] 中的结果类似,这与在球磨中引入的杂质有关,多数样品在 200 °C 以上都为正值,呈现 P 型导电特征;在 400~500 °C 时多数样品的 Seebeck 系

数相近。

图 4 为不同压力下烧结 CoSb_3 块体的热电功率因子 (α^2) 与温度的关系曲线, 可见大部分样品的功率因子随着温度的升高而升高。由于 α^2 是电阻率的倒数, 从图 2 和图 3 可知, 温度对 α^2 中的两个参数在较高温度下影响趋势相反, 在 400 后 α^2 呈降低趋势, 较高的数值多在 400 左右。

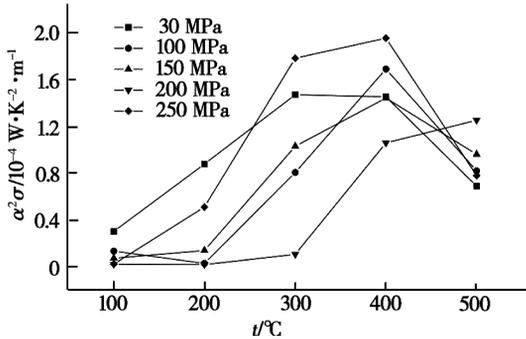


图 4 CoSb_3 块体的热电功率与温度的关系

Fig 4 Temperature dependence of α^2 for bulk CoSb_3

3.3 CoSb_3 块体的热性能

样品的热导率与温度的关系曲线如图 5 所示, 由图可见, 样品的 κ 均在 $4.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。在 100 及 200 MPa 制备样品的 κ 分别为 $3.3 \sim 4.0$ 和 $1.20 \sim 3.04 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

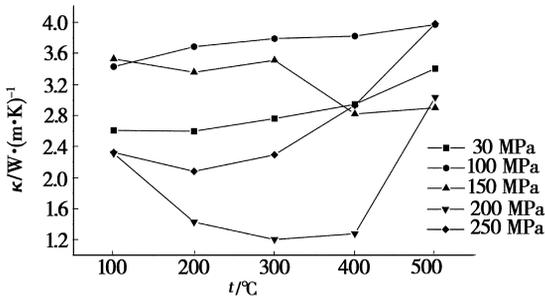


图 5 CoSb_3 块体的热导率与温度的关系

Fig 5 Temperature dependence of κ for bulk CoSb_3

3.4 CoSb_3 块体的热电优值 ZT

图 6 为样品的 ZT 值与温度的关系曲线。样品的 ZT 值的变化趋势是先随温度的升高而增加, 在 400 取得较大值, 之后呈减小趋势, 最高 ZT 值是 200 MPa 制备的样品, 为 0.0479。

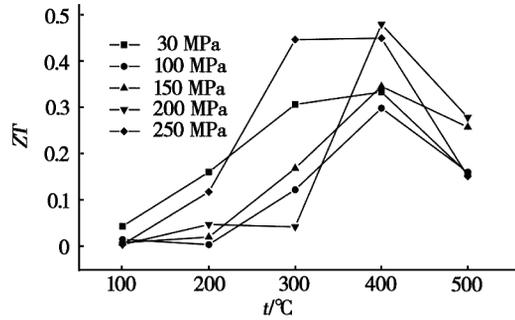


图 6 CoSb_3 块体的 ZT 值与温度的关系

Fig 6 Temperature dependence of ZT for bulk CoSb_3

4 结论

采用机械合金化和放电等离子烧结工艺, 在 500 、30 ~ 250 MPa 下制备了 CoSb_3 块体。样品的热电性能随着烧结压力变化无明显规律, 样品在 200 ~ 500 均具有典型的半导体电学特征, 所有样品的热导率较低, 其热电优值 ZT 多数在 400 具有较大值, 200 MPa 下烧结样品的最高 ZT 值是 0.0479。

参考文献

- Sales B C, Mandrus D, Williams R K Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials Science 1996; 272(5): 1325 ~ 1328
- Nolas G S, Morelli D T, Terry M T. Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications Annu Rev Mater Sci, 1999; 29: 89 ~ 116
- Tritt T M. Thermoelectric materials: holey and unholey semiconductors Science, 1999; 283(5): 804 ~ 805
- Zhu Tiejun, Zhao Xinbing Properties optimizing of Fe_2Sb_2 thermoelectric materials and testing methods Materials Science & Engineering in China, 1999; 17(4): 54 ~ 59
- Chung D Y. CoSb_3Te_6 : A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications Science, 2000; 287(2): 1024 ~ 1027
- Francis J D. Thermoelectric cooling and power generation Science, 1999; 285(7): 703 ~ 706
- Liu Hong, Wang Jiyang Research developments in semiconductor thermoelectric materials Functional Materials of China, 2000; 31(2): 116 ~ 123
- Yoshiyuki Kawaharada, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno et al Thermoelectric properties of CoSb_3 . J. of Alloys and Compounds, 2001; 315: 193 ~ 197

(编辑 吴坚)