

纳米 SiO₂ 包覆提高填充方钴矿热电材料热稳定性

魏 平, 董春垒, 赵文俞, 张清杰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 采用熔融结合放电等离子体烧结制备了单相 Ba_{0.3}In_{0.2}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb₁₂ 块体材料, 并用湿化学包覆处理方法制备了纳米 SiO₂ 包覆的 Ba_{0.3}In_{0.2}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb₁₂/SiO₂ 纳米复合材料, 重点研究了两种 (Ba, In) 双原子填充方钴矿基块体材料在 300~723~300 K 范围热循环 2000 次过程中其显微结构、化学成分和热电性能的演变特征。结果发现, 纳米 SiO₂ 包覆可以显著提高 (Ba, In) 双原子填充方钴矿块体材料的热稳定性, 单相 Ba_{0.3}In_{0.2}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb₁₂ 块体材料晶界处的显微结构和化学成分发生显著变化, Ba_{0.3}In_{0.2}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb₁₂/SiO₂ 纳米复合材料几乎没有影响, 纳米 SiO₂ 起着稳定晶界和抑制晶内元素扩散与挥发的作用。热循环过程中, 两种材料在 300 和 500 K 时的综合热电性能 *ZT* 值相近, 变化很小; 800 K 时, 单相块体材料的 *ZT* 值呈逐渐降低趋势, 纳米复合材料由于受热导率的复杂变化影响其 *ZT* 值, 随淬火次数增加而逐渐增大, 淬火 1800 次时 *ZT* 值达到 1.12, 甚至高于未淬火的 Ba_{0.3}In_{0.2}Co_{3.95}Ni_{0.05}Sb₁₂/SiO₂ 纳米复合材料(1.08)和淬火 1800 次后的单相 Ba_{0.3}In_{0.2}Co_{3.95}Ni_{0.05}Sb₁₂ 块体材料(1.10)的 *ZT* 值。

关 键 词: 热电材料; SiO₂ 包覆; 填充方钴矿; 热稳定性

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Enhancement of Thermal Stability of Filled Skutterudite Thermoelectric Materials through Nano-SiO₂ Coating

WEI Ping, DONG Chun-Lei, ZHAO Wen-Yu, ZHANG Qing-Jie

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

Abstract: Single-phase Ba_{0.3}In_{0.2}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb₁₂ bulk materials were synthesized by melting and spark plasma sintering (SPS) methods. Ba_{0.3}In_{0.2}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb₁₂/SiO₂ nanocomposite material with nano-SiO₂ coating was prepared by wet chemical coating processing. Emphases were given on the evolution of microstructure, chemical composition, and thermoelectric properties of two kinds of (Ba, In) double-atom filled skutterudite based bulk materials during periodic thermal cycling 2000 times in the range of 300–723–300 K. It was found that the thermal stability of (Ba, In) double-atom filled skutterudite was remarkably improved after nano-SiO₂ coated. The microstructure and chemical composition along the grain boundaries of single-phase Ba_{0.3}In_{0.2}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb₁₂ bulk material obviously changed, while the thermal cycling had no effect on Ba_{0.3}In_{0.2}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb₁₂/SiO₂ nanocomposite. Thus the nano-SiO₂ stabilized the grain boundary and prevented the elements diffusing and volatilizing from intra-grain. The *ZT* values of two kinds of materials were very close and kept unchanged at 300 K and 500 K during the thermal cycling. The *ZT* values of single-phase bulk materials gradually decreased at 800 K. However, the *ZT* values of nanocomposite mainly depended on the complex changes in thermal conductivity and increased with prolonging of quenching time, then reached 1.12 at 800 K after quenching for 1800 times, which was even higher than those of

收稿日期: 2009-10-14, 收到修改稿日期: 2009-12-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2007CB607506); 国家自然科学基金(50930004, 50972114)

作者简介: 魏平(1984–), 男, 博士研究生. E-mail: pingwei@whut.edu.cn

通讯联系人: 赵文俞, 教授. E-mail: wyzhao@whut.edu.cn

unquenched $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ nanocomposite ($ZT=1.08$) and single-phase $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ bulk material($ZT=1.10$) quenched for 1800 times.

Key words: thermoelectric material; SiO_2 coating; filled skutterudite; thermal stability

热电材料是一种可靠性强、无活动部件、易维护和环境友好的新能源材料,在新一代制冷、发电和余热回收领域具有重要的应用前景^[1]. 热电器件的转换效率由无量纲热电优值 $ZT=\alpha^2\sigma T/\kappa$ 决定,其中 σ 为电导率, α 为 Seebeck 系数, κ 为热导率, T 为绝对温度. 高性能热电材料应同时具有高的功率因子 ($\alpha^2\sigma$) 和低的热导率^[2].

方钴矿化合物 CoSb_3 具有体心立方结构,其单胞内存在两个由 Sb 原子构成的二十面体空隙位(2a 位). 稀土、碱土以及其他金属原子填充空隙位后,填充原子引起的强共振声子散射可以大幅度地降低该化合物的晶格热导率^[2-3],从而显著提高方钴矿热电材料的 ZT 值^[4-5]. 实验研究表明双原子填充方钴矿材料具有更高的 ZT 值,如 $\text{Ce}_m\text{La}_n\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ ^[6]、 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ^[7]、 $\text{Ba}_x\text{R}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{R} = \text{La}$ 、 Ce 、 Sr 或 Yb)^[8-9] 和 $\text{In}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ^[10-11]. 最近,本课题组发现在 Ba 单原子填充方钴矿化合物中填充 In 不仅可以大幅度地降低热导率,而且能够显著提高功率因子,850 K 时 ZT 值达到 1.34^[12-13]. 光电子能谱分析表明, (Ba,In) 双原子填充方钴矿化合物中同时存在由 Ba 向 Sb 和由 Sb 向 In 两种电荷转移, (Ba,In) 双原子填充 CoSb_3 基热电材料优异的电、热输运特性与 In 杂质诱发的轨道杂化和电荷转移有关^[13]. 填充式方钴矿热电材料表现出优良的综合热电性能,是太阳能热电发电和工业余热回收利用的关键基础材料之一. 而在实际应用中,热电材料在服役条件下应具有稳定的结构和热电性能,即具有强的抗热冲击能力. 最近研究者报道了区熔法制备的 Zn_4Sb_3 材料的热稳定性较传统工艺得到明显提高^[14]; $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 经过热处理后 Ge 严重缺失^[15]; 含有纳米结构的 SiGe ^[16] 和 Bi_2Te_3 ^[17] 合金具有良好的热稳定性; 纳米结构的 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{m+x}\text{SbTe}_{m+2}$ 材料经长时间退火后其综合热电性能得到明显提高^[18]; PbTe 在热循环过程中出现热滞后现象^[19]. 这些现象表明提高热电材料的热稳定性已逐渐受到研究者的重视. 尽管方钴矿材料的热电性能已得到较大幅度提高,但如何提高其热稳定性却很少研究.

太阳能热电-光电复合发电系统是一种可以实现太阳光谱的全波段能量转换(波长范围为 200~800nm 用于光伏发电, 800~3000nm 用于热电发电)的新能源发电系统,该系统中热电子系统的工作温

度由于昼夜交替而具有在室温~673K~室温之间周期性波动的特点. 为了研究高性能 (Ba,In) 双原子填充方钴矿热电材料用于太阳能热电-光电复合发电系统的可行性,本课题组设计了一种环境工作温度在室温~723K~室温之间周期性变化的热循环实验,以单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料和纳米 SiO_2 包覆的 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料为研究对象,系统研究了两种材料在周期性淬火过程中其显微结构、化学成分和热电性能的演化规律.

1 实验

单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料采用熔融、淬火、退火和放电等离子体烧结 (SPS) 技术合成,详细的工艺流程参见文献[12-13]. $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的制备工艺为: 单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 材料经研磨成平均粒径约 5 μm 的微米颗粒,并用弱酸溶液对微米颗粒进行表面活化处理,随后在 $\text{pH} > 9$ 的正硅酸乙酯 (TEOS)+乙醇+水的混合溶液中被纳米 SiO_2 粒子包覆形成核壳结构的 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 复合粒子 (SiO_2 包覆层的名义厚度为 3 nm),最后复合粒子在 SPS 条件下形成 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料.

单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料和 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料被切割成尺寸为 3mm×4mm×10mm、 $\phi 10\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 和 $\phi 3\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的小试样,用于研究周期性淬火过程中两种材料的电热性能和显微结构的演变特征. 周期性淬火实验步骤为: 将不同尺寸的小试样真空密封于石英玻璃管中,置入 723 K 恒温炉内保温 5min 后快速冷水中淬火,待冷却后再次置入恒温炉中,重复前述淬火过程; 每淬火 200 次后取出试样直接进行热电性能测量和显微结构表征,然后再次封入石英管中继续循环淬火处理,直至完成 2000 次周期性淬火处理. 淬火和测试过程中样品表面均不作任何抛磨和清洁处理.

样品表面显微结构和化学成分分析包括二次电子像 (Secondary electron image, SEI)、背散射电子像 (Backscattered electron image, BEI) 演变特征两部分,

利用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)完成. 电导率和 Seebeck 系数是在 ZEM-1 型热电性能测试仪上同时测量的, 电导率在氩气气氛下用四探针法测得, Seebeck 系数则根据在不同温度差下测得的温差电势 ΔE , 并用公式 $\alpha = \Delta E / \Delta T$ 计算得到, 测量温度为 300、500 和 800K. 热导率由公式 $\kappa = \lambda \rho C_p$ 计算, 式中 C_p 为比热容, ρ 为材料实测密度, λ 为热扩散系数. 热扩散系数 λ 用德国 Netzsch 公司 LFA 457 型热扩散系数测试装置采用激光微扰法测量, 热容 C_p 用美国 TA Instrument 公司 Q20 型 DSC 测试系统, 密度 ρ 用德国 Sartorius 公司 YDK01 型密度仪采用阿基米德法测量.

2 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料和 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料淬火前和周期性淬火 600、1000 次后同一微区的 SEI 和 BEI 照片. 淬火前, 两种材料的显微结构特征相似, 晶粒间紧密结合, 晶界不明显, 均存在少量孔洞. 600 次周期性淬火后, 单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料晶界清晰, 晶界附

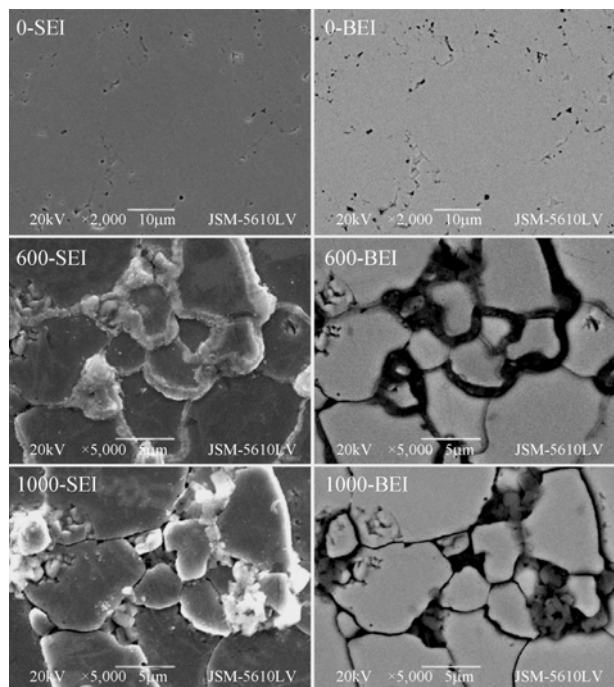


图 1 单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料淬火前和周期性淬火 600 和 1000 次后表面的 SEI 和 BEI 照片

Fig. 1 SEI and BEI images of the surface of single-phase $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ bulk material before quenching and after periodic quenching for 600 and 1000 times

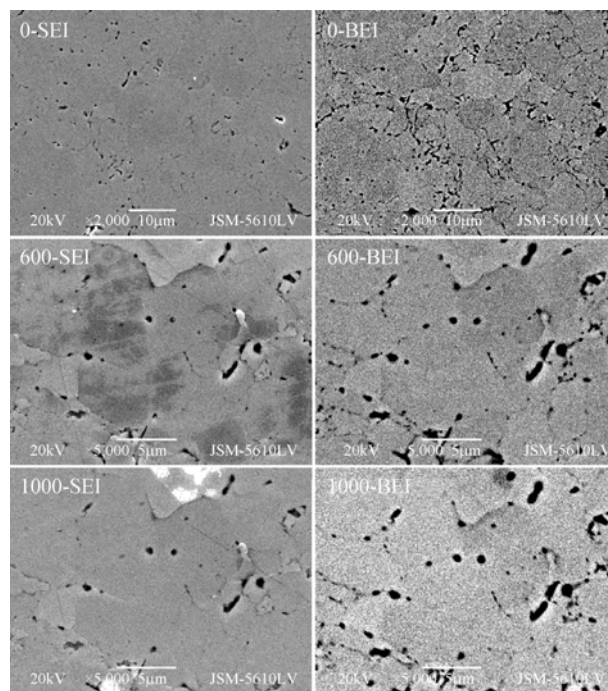


图 2 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料淬火前和周期性淬火 600 和 1000 次后表面的 SEI 和 BEI 照片

Fig. 2 SEI and BEI images of the surface of $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ nanocomposite before quenching and after periodic quenching for 600 and 1000 times

近大量第二相富集; $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料未出现清晰晶界和第二相富集现象. 1000 次周期性淬火后, 单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料在晶界处出现剥落现象, 晶界更加明显; $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的显微结构仍无明显变化. 图 3 是单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料经周期性淬火后表面的 BEI 照片和 EDS 谱. 晶内和晶界的 EDS 谱表明, 单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料在淬火处理中晶界处富集相的主要化学成分是 Ba 和 O, 这就是说, 在淬火处理中发生了 Ba 从晶内析出的化学变化. 容易理解, 从晶内析出的高活性 Ba 在晶界处极易与残余氧发生原位氧化反应 $2\text{Ba} + \text{O}_2 = 2\text{BaO}$, 导致晶界处富集 Ba 和 O. 可见, 在相同的热循环条件下, $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料具有更好的热稳定性, 纳米 SiO_2 起着稳定晶界和抑制晶内元素扩散与挥发的作用.

图 4 为单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料(空心符号)和 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料(实心符号)300、500 和 800 K 时的(a)电导率、(b)Seebeck 系数和(c)功率因子与淬火次数的关系曲线. 可见, 纳米 SiO_2 包覆会导致 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 的电导率显著降低, 300 K 时由单相块体材料的

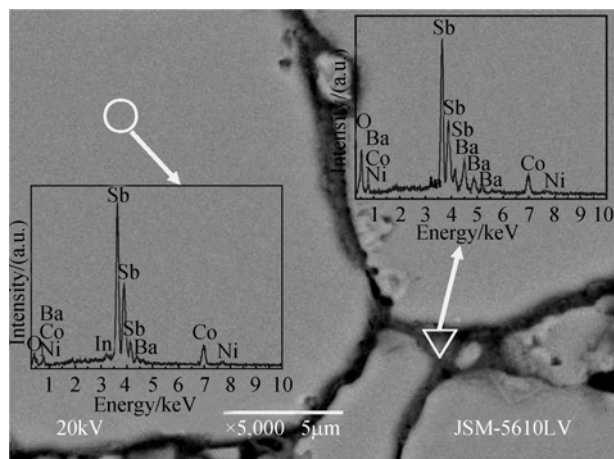


图 3 单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料周期性淬火后表面的 BEI 照片和 EDS 图谱

Fig. 3 BEI image and EDS spectra for the surface of $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ single phase bulk material after periodic quenching

$2.6 \times 10^5 \text{ S/m}$ 降至纳米复合材料的 $1.6 \times 10^5 \text{ S/m}$; 尽管 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料 300 K 时的 Seebeck 系数稍增大, 但由于电导率降低幅度较大, 结果功率因子表现为降低, 由单相块体材料的 $3.34 \text{ (mW} \cdot \text{K}^2)/\text{m}$ 降至纳米复合材料的 $2.86 \text{ (mW} \cdot \text{K}^2)/\text{m}$. 随着周期性淬火次数增加, 单相块体材料和纳米复合材料的电性能的演变特征相似, 均表现为: 电导率逐渐降低, Seebeck 系数缓慢增大, 功率因子逐渐减小. 即两种材料在周期性热循环条件下其电性能均逐渐劣化. 单相块体材料在 800 K 时功率因子由淬火前的 $5.06 \text{ (mW} \cdot \text{K}^2)/\text{m}$ 降至淬火 2000 次后的 $4.71 \text{ (mW} \cdot \text{K}^2)/\text{m}$, 降幅约 7%; 纳米复合材料的功率因子 800 K 时由淬火前的 $4.07 \text{ mW} \cdot \text{K}^2/\text{m}$ 降至淬火 2000 次后的 $3.70 \text{ (mW} \cdot \text{K}^2)/\text{m}$, 降幅约 9%.

图 5(a) 为单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料 (空心符号) 和 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料 (实心符号) 300、500 和 800 K 时的热导率与淬火次数的关系曲线. 纳米 SiO_2 包覆会导致 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 的热导率降低, 300 K 时由单相块体材料的 $3.82 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ 降至纳米复合材料的 $3.39 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$, 降幅达 11%, 这是纳米 SiO_2 引起界面散射增强和载流子热导率减小的综合体现. 两种材料的热导率随淬火次数增加而呈现不同的演变规律, 单相块体材料的热导率大致呈先小幅度降低后逐渐增大的变化趋势, 800 次时热导率达到最小值; 纳米复合材料的热导率演变较复杂, 在低于 600 次以前变化不明显, 600 次后先小幅度增大后显著降

低, 1600 次时达到最小值, 随后再次增大. 由图 2 已知, 单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料在淬火过程中伴随填充原子 Ba 从晶内析出过程, 不难理解, Ba 原子从 Sb-二十面体空隙析出, 其结果必然导致晶格热导率增大. 因此, 单相块体材料淬火 800 次后热导率逐渐增大可能与 Ba 原子从 Sb-二十面体空隙中析出有关. $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的热导率随淬火次数增加表现出复杂的演变

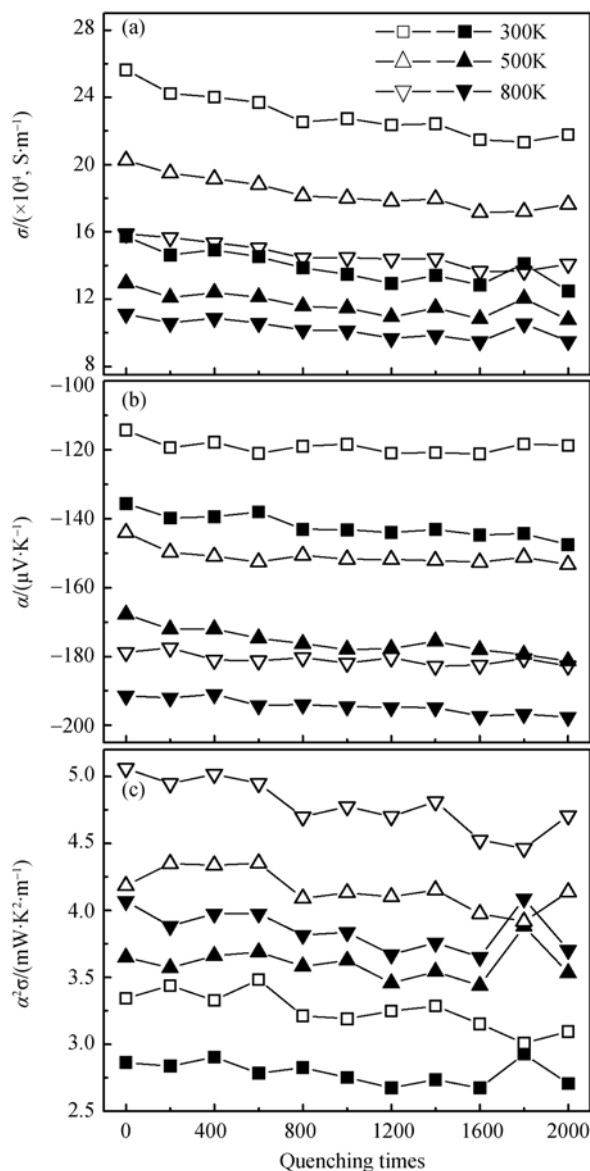


图 4 单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料 (空心符号) 和 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料 (实心符号) 300、500 和 800 K 时的 (a) 电导率、(b) Seebeck 系数和 (c) 功率因子与淬火次数的关系曲线

Fig. 4 Quenching time dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor for single-phase $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ bulk material (hollow symbols) and $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ nanocomposite (solid symbols) at 300 K, 500 K, and 800 K, respectively

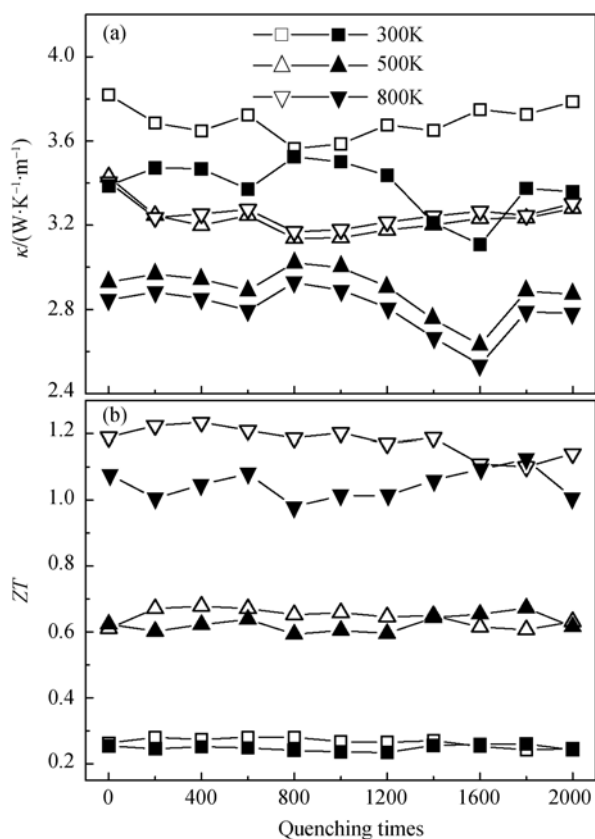


图5 单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料(空心符号)和 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料(实心符号) 300、500 和 800 K 时的(a)热导率和(b) ZT 值与淬火次数的关系曲线
Fig. 5 Quenching time dependence of (a) thermal conductivity and (b) ZT values for single-phase $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ bulk material (hollow symbols) and $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ nanocomposite (solid symbols) at 300 K, 500 K, and 800 K, respectively

规律,这可能与纳米 SiO₂ 引起的界面散射和纳米效应有关,其演变机制有待进一步研究。

图 5(b)为单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料(空心符号)和 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料(实心符号)300、500 和 800 K 时的 ZT 值与淬火次数的关系曲线。800 K 时, $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料的 ZT 值为 1.19, $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的 ZT 值为 1.08。随着淬火次数增加,300 和 500 K 时,两种材料的 ZT 值非常相近,变化很小;800 K 时,单相块体材料的 ZT 值逐渐降低。周期性淬火 2000 次后,单相块体材料的显微结构发生了明显变化,但其综合热电性能并没有显著恶化,这是电热输运协同演变的结果。虽然材料晶界处组成挥发和第二相析出等显微结构变化引起电导率降低,导致 ZT 值下降;但由于热导率下降对 ZT 值具有补偿作用,因此材料的 ZT 值随淬火次数增加表现为缓慢降低趋势。纳米复合材料的 ZT 值随淬火

次数增加的演变趋势与热导率的演变特征相似,淬火 800~1800 次期间纳米复合材料的 ZT 值逐渐增大,1800 次时纳米复合材料的 ZT 值达到 1.12,甚至高于未淬火的 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料和 1800 次淬火的单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料的 ZT 值。可见,纳米 SiO₂ 包覆不仅可提高 (Ba,In) 双原子填充方钴矿块体材料的显微结构和化学组成的热稳定性,而且可利用纳米 SiO₂ 引起的界面散射和纳米效应调控 (Ba,In) 双原子填充方钴矿化合物的电热输运特性。

4 结论

以纳米 SiO₂ 包覆的 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料和单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$ 块体材料为研究对象,系统研究了两种材料在 300~723~300 K 周期性淬火 2000 次过程中其显微结构、化学成分和热电性能的演变特征,发现纳米 SiO₂ 包覆可以显著地提高 (Ba,In) 双原子填充方钴矿块体材料的热稳定性,单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$ 块体材料晶界处的显微结构和化学成分发生了显著变化, $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料几乎没有影响,表明纳米 SiO₂ 起着稳定晶界和抑制晶内元素扩散与挥发的作用。周期性热循环过程中,两种材料在 300 和 500 K 时的综合热电性能 ZT 值非常相近,均几乎无变化;800 K 时,单相块体材料的 ZT 值呈逐渐降低趋势,纳米复合材料由于受热导率的复杂变化影响其 ZT 值,随淬火次数增加而逐渐增大,淬火 1800 次时 ZT 值达到 1.12,甚至高于未淬火的 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料 (1.08) 和 1800 次淬火后的单相 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ 块体材料 (1.10) 的 ZT 值。 $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料更好的热稳定性为其应用于太阳能热电-光电复合发电系统提供了可能。

参考文献:

- [1] Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, **321**(5895), 1457-1462.
- [2] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials. *Science*, 1996, **272**(5266): 1325-1328.
- [3] Keppens V, Mandrus D, Sales B C, *et al.* Localized vibrational modes in metallic solids. *Nature*, 1998, **395**(6705): 876-878.
- [4] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, *et al.* Anomalous barium filling fraction and n-type thermoelectric performance of $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *J.*

- Appl. Phys.*, 2001, **90**(4): 1864–1868.
- [5] Puyet M, Dauscher A, Lenoir B, *et al.* Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled $\text{Ca}_y\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ skutterudites. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(9): 083712–1–4.
- [6] Lu Q M, Zhang J X, Zhang X, *et al.* Effects of double filling of La and Ce on thermoelectric properties of $\text{Ce}_m\text{La}_n\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ compounds by spark plasma sintering. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(10): 106107–1–3.
- [7] Tang X F, Li H, Zhang Q J, *et al.* Synthesis and thermoelectric properties of double-atom-filled skutterudite compounds $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(12): 123702–1–8.
- [8] Yang J, Zhang W, Bai S Q, *et al.* Dual-frequency resonant phonon scattering in $\text{Ba}_x\text{R}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (R=La, Ce, and Sr). *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(19): 192111–1–3.
- [9] Shi X, Kong H, Li C P, *et al.* 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. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(18): 182101–1–3.
- [10] Peng J Y, Alboni P N, He J, *et al.* Thermoelectric properties of (In,Yb) double-filled CoSb_3 skutterudite. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(5): 053710–1–5.
- [11] Peng J Y, He J, Alboni P N, *et al.* Synthesis and thermoelectric properties of the double-filled skutterudite $\text{Yb}_{0.2}\text{In}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *J. Electron. Mater.*, 2009, **38**(7): 981–984.
- [12] Zhao W Y, Dong C L, Wei P, *et al.* Synthesis and high temperature transport properties of barium and indium double-filled skutterudites $\text{Ba}_x\text{In}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-z}$. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(11): 113708–1–6.
- [13] Zhao W Y, Wei P, Zhang Q J, *et al.* Enhanced thermoelectric performance in barium and indium double-filled skutterudite bulk materials *via* orbital hybridization induced by indium filler. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(10): 3713–3720.
- [14] Pedersen B L, Iversen B B. Thermally stable thermoelectric Zn_4Sb_3 by zone-melting synthesis. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(16): 161907–1–3.
- [15] Cederkrantz D, Saramat A, Snyder G J, *et al.* Thermal stability and thermoelectric properties of p-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ clathrates. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(7): 074509–1–7.
- [16] Joshi G, Lee H, Lan Y, *et al.* Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano Lett.*, 2008, **8**(12): 4670–4674.
- [17] Xie W J, Tang X F, Yan Y G, *et al.* High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional Structure. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(11): 113713–1–8.
- [18] Zhou M, Li J F, Kita T. Nanostructured $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ system bulk materials with enhanced thermoelectric performance. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(13): 4527–4532.
- [19] Tanaka K, Kohri H, Shiota I, *et al.* Thermal Stability of Thermoelectric Properties for Nondoped PbTe. Proceedings of the 20th International Conference Thermoelectrics. Beijing, China, 2001: 154–156.