

Yb_yCo₄Sb₁₂/Yb₂O₃ 热电复合材料的高温稳定性研究

丁娟^{1,2}, 刘睿恒¹, 顾辉², 陈立东¹

(中国科学院 上海硅酸盐研究所 1. 中国科学院能量转换材料重点实验室; 2. 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 采用高温熔融/热处理并结合 SPS 烧结工艺制备了 Yb 名义组分为 0.6 的 Yb_yCo₄Sb₁₂/Yb₂O₃ 填充方钴矿复合材料, 纳米或亚微米 Yb₂O₃ 颗粒主要分散在方钴矿晶界上。研究了 873 K 下低氧分压高温处理对样品的热电性能与微结构的影响。热处理后样品的电导率、赛贝克系数、热导率基本保持不变, 块体材料内部纳米与亚微米尺度微观结构未发生明显变化, 未发现填充方钴矿结构中的 Yb 元素的“大量逸出”与氧化, 材料的高温 ZT 值保持在 1.2 左右。TEM 观察发现 Yb_yCo₄Sb₁₂ 填充方钴矿晶粒内存在大量的位错, 由位错产生的内应力有可能对 Yb 离子从晶格孔洞的逸出以及 Yb 离子和 O 离子的扩散产生阻碍作用, 从而抑制了在高温低氧分压下 Yb_yCo₄Sb₁₂ 的内氧化, 使得高 Yb 含量的 Yb_yCo₄Sb₁₂/Yb₂O₃ 复合材料的高温稳定性比低 Yb 含量填充方钴矿材料更佳。

关键词: 热电转换; 方钴矿; 纳米复合; 结构演化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Study on the High Temperature Stability of Yb_yCo₄Sb₁₂/Yb₂O₃ Composite Thermoelectric Material

DING Juan^{1,2}, LIU Rui-Heng¹, GU Hui², CHEN Li-Dong¹

(1. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Yb_yCo₄Sb₁₂/Yb₂O₃ filled skutterudite composite with nominal compositions of y=0.6 was synthesized, in which the Yb₂O₃ particles in nanometer and/or micrometer sizes dispersed mainly on the grain boundary. The high temperature stability of the composite was investigated. It was found that the thermoelectric properties (electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity) and the microstructure features (grain size, amount and dispersion of oxide particles), Yb filling fractions were almost unchanged after heat treatment at 873 K for 30 d, resulting in almost unchanged maximum ZT values of about 1.2. A large number of dislocations were observed in the grain interior. The stress generated by dislocations is considered the major factor to effectively prevent the “escape” of Yb ions from the Sb-cages and to block the migration of the Yb²⁺ ions and O²⁻ ions, thus preventing the generation of oxide particles.

Key words: thermoelectric; skutterudite; nano composite; microstructural evolution

“电子晶体-声子玻璃”的概念为探索和设计高性能热电材料提供了有效的手段^[1], Cahill 等^[2]认为这种理想热电材料的晶体结构中应具有弱结合

的原子或分子, 并且这些原子或分子的位置并不固定。近十多年的研究表明, 方钴矿(Skutterudite)化合物具有开放的笼状结构, 是一种典型的具有

收稿日期: 2013-05-10; 收到修改稿日期: 2013-05-31

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(11179013) National Natural Science Foundation of China (11179013)

作者简介: 丁娟(1983-), 女, 博士研究生. E-mail: dingjuan@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 刘睿恒, 助理研究员. E-mail: liurh@mail.sic.ac.cn

“电子晶体-声子玻璃”特征的热电化合物。在这类笼状结构化合物中,存在由Sb原子构成的大尺寸孔洞(cage),这些孔洞中能填入外来的原子,填充的原子与组成孔洞框架的Sb原子形成一种弱键作用,能在孔洞中扰动,从而散射声子降低化合物的晶格热导率^[3-4]。同时,化合物具有高晶体结构对称性,材料的电传输主要依靠晶体框架完成,因此材料具有良好的电输运性能。近十几年中,已有多种体系填充方钴矿热电材料被报导并展示优异的热电性能^[5-8]。另一方面,通过纳米复合等手段在纳微尺度上引入声子散射单元,可以进一步降低材料的热导率。将晶格孔洞的填充与纳米复合相结合,发展高性能纳米复合填充方钴矿材料已经成为目前热电材料领域的一个重要的研究方向。例如, $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ ^[8]、 $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Sb}$ ^[9-10]、 $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{GaSb}$ ^[11]等体系方钴矿基复合材料都展示了优异的热电性能。其中氧化物复合材料 $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 通过采用原位氧化的方法,成功实现了纳米尺度的 Yb_2O_3 颗粒在晶界或晶内的均匀分散,即在材料合成的过程中,Yb元素组分刻意地过量加入,在后续的可控氧化过程中,原料粉被暴露在具有特定氧分压的环境下,过量的Yb元素被氧化生成纳米颗粒。

方钴矿热电材料主要应用于中高温的热电发电。在热电发电器中,方钴矿热电材料需要在高温端773 K以上的环境下长期服役,这对复合材料的微结构稳定性提出了苛刻的要求。前人的研究表明^[12-13],方钴矿材料在673 K以上空气中易被氧化无法直接使用,通常需要在具有表面涂层或真空或保护气氛下使用。另外,方钴矿材料在作为空间特殊电源的同位素温差电池中也具有重要的应用前景^[14],在作为空间电源的同位素温差电池的应用中,方钴矿材料同样长期处于低氧分压的减压状态下工作,高温端温度达773 K以上。因此,研究低氧分压、高温环境下方钴矿材料的稳定性,尤其是探明其微结构与性能的劣变与控制机制是设计和开发高可靠热电发电器件的重要问题之一^[15]。对于方钴矿基纳米复合材料,处于弱键结合的填充原子的高温稳定性以及纳米结构的高温稳定性是影响该体系材料高温服役性能的最关键的要素^[16-17]。在本课题组的前期工作中发现,对于 $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合材料体系,当Yb含量较低(Yb名义组成0.3)时,在873 K、低氧分压条件下,由于氧原子向材料体内的扩散和Yb原子在高温下从Sb孔洞中的“逸出”并被氧化造成体内大量 Yb_2O_3 纳米颗粒的生成和 $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 填充方钴矿材料中Yb填充量的减少,从

而导致复合材料的热电性能的下降^[18]。本工作研究了高Yb含量的 $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合材料(Yb名义成分 $y=0.6$)的高温稳定性,发现高Yb含量的 $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合材料的微结构和热电性能具有更优异的高温稳定特性,并讨论了保持和提高热稳定性的机制。

1 实验方法

1.1 材料制备

填充方钴矿复合材料的制备采用 Zhao 等^[8]报道的熔融/热处理/SPS 烧结工艺。采用高纯Yb(99.99%,锭)、Co(99.99%,粉体)、Sb(99.9999%,颗粒)为原料,以名义组分 $\text{Yb}_{0.6}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 进行配比,称量后置于石墨坩埚中,将石墨坩埚置于石英管中进行真空封装。将石英管缓慢加热至 1353 K 并保温 2 h 后于饱和冰盐水中淬火,然后在 1073 K 下退火 7 d,随后将所得块体在空气中研磨成微米级粉末。将所得的粉末采用放电等离子体烧结设备(SPS)烧结成致密块体,烧结温度为 873 K、保温时间 5 min、压力为 60 MPa。将所获得的块体样品切成四片,将其中三片置于不同的石英管中封装,保持石英管内氧分压大约为 2.5 kPa,然后在 873 K 下分别保温热处理 10、20、30 d。为了便于讨论,采用(Yb 名义组分 6)一(热处理时间天数)的方式对样品进行编号,例如 6-30 为 Yb 名义成分 0.6、经 30 d 热处理的样品。

1.2 结构表征与性能测量

将热处理前后的样品进行结构表征与热电性能测量。结构分析通过粉末 XRD 衍射仪(日本 Rigaku, Rint2000, Cu 靶)测得,电压 40 kV,电流 40 mA;用来确定物相的低角度谱为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$;用来计算化合物晶格常数的高角度谱为 $80^\circ \sim 135^\circ$,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$,晶格常数由高角度谱根据 $a = \cos^2 \theta/2 \sin \alpha + \cos^2 \theta/2$ 作图外推得到。块体样品的电导率和赛贝克系数由 ZEM-3(ULVAC-RIKO, Japan)在氩气气氛下测试;热导率采用激光脉冲热导仪(Netsch, LFA427)在氩气气氛下测定热扩散系数 λ ,然后根据公式 $\kappa = \lambda C_p \rho$ 计算得到热导率。样品的断面及表面形态分析由场发射扫描电镜(FESEM, JSM-6700F)获得;样品表面及截面的二次电子像(SEI)、背散射图像(BSI)以及成分分析通过电子探针分析(EPMA, JEOL JXA-8100)得到;样品的形貌分析由透射电子显微镜(TEM, JEOL-2100)进行观察。

2 结果与讨论

2.1 热处理对微结构的影响

在前期研究中, Zhao 等^[8]采用原位氧化方法制备了 Yb_2O_3 氧化物颗粒在 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 中分散的 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合材料。纳米复合粉体经 SPS 烧结后形成 Yb_2O_3 颗粒在方钴矿晶粒及晶界上分布的 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合块体材料。本次实验中, 表 1 总结了样品热处理前后的相组成以及填充方钴矿主相的晶格常数的结果。粉末 XRD 衍射结果表明, SPS 烧结样品以及所有热处理后的样品主相均为填充方钴矿相, 热处理前的 SPS 样品中除主相外还有痕量的 CoSb_2 、 YbSb_2 和 Yb_2O_3 相的存在, Yb_2O_3 的存在是由于过量添加的 Yb 析出后被氧化生成, 这个结果与 Zhao 等^[8]报道的结果类似。Zhao 等认为过量的 Yb 在熔融后的淬火过程中从基体中析出, 成为 Yb 金属纳米颗粒, 这些金属纳米颗粒进一步在冷却后接触空气被氧化生成 Yb_2O_3 纳米或亚微米颗粒, 从而形成 Yb_2O_3 纳米颗粒均匀分散的 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合材料, 而 CoSb_2 与 YbSb_2 的存在主要是由于热处理不够充分残留的中间相。本研究发现, 经 10 d 以上的热处理后, Yb0.6 样品中 CoSb_2 与 YbSb_2 相消失, 而 Yb_2O_3 作为第二相则一直存在, 表明充分的热处理可以使残留的 CoSb_2 和 YbSb_2 进一步反应生成 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 填充方钴矿相。

实验结果还显示, 热处理对样品的晶格常数的影响不大, 6-0 样品晶格常数最大为 0.9075 nm, 热处理后晶格常数略有减小但降幅不大, 均在 0.9065~0.9070 nm 范围内变化。前期研究表明, CoSb_3 填充方钴矿化合物的晶格常数与填充原子的填充量直接相关, 未填充的 CoSb_3 晶格常数为 0.9036 nm, Yb 填充后晶格常数随 Yb 填充量的增加而增大^[8, 11, 18]。而我们前期研究表明 Yb 填充量为 0.3 时, 其晶格常数接近 0.906 nm^[18], 6-30 样品的晶格常数为 0.9065 nm, 表明 Yb0.6 样品即使热处理 30 d 后, Yb 填充量仍可保持在 0.3 以上。这个结果与我们前期报道的 Yb0.3 系列样品不同, Yb0.3 系列样品热处理 30 d 后晶格常数急剧下降至 0.9042,

接近非填充方钴矿。

图 1 为样品表面抛光面热处理前后的扫描电镜照片, 从图中可以看出, 热处理后晶界上有析出物或者说晶界突起, 从而使得表面不平而能清晰地观察到晶界, 且随着热处理时间的延长, 晶粒尺寸没有明显变化, 热处理 30 d 与 20 d 样品的晶界突出程度没有明显的变化。表面热处理后出现少量“沉积突起物”, 对大团团聚物的成分进行随机取样分析能谱分析, 发现这些沉积突起聚集物的 Co 与 Sb 比例比较接近 CoSb_3 , O 含量很低, 表明与基体主相成分基本一致。前期研究表明, 方钴矿材料在 500℃ 以上会产生分解和 Sb 的挥发^[19]。结合上面的表面形貌观察, 推测热处理后晶界的“突起”和局部方钴矿沉积聚集物的出现可能是由于基体方钴矿材料的分解/挥发/再沉积所致。

图 2 为热处理后样品的截面 BSE 图。截面显微结构比较均匀, Yb 和 Sb 的分布也非常均匀, 样品表面和内部的 Yb 或 Sb 的含量无明显区别, 并且经过 873 K 热处理后, 内部和表面附近的显微结构及成分分布均未观察到明显的变化。由此可见, Yb0.6 系列样品热处理后仅表面附近发生了方钴矿材料主要成分的升华及其在晶界处的析出, 未发现大量的氧化物的生成, 并且样品体内微米尺度上结构未观察到明显的变化, 包括 Yb 在内的各组分热处理后仍然保持均匀分布。

图 3 为 Yb0.6 样品(6-0 和 6-30 样品)的典型 TEM 照片。初始的 6-0 样品(图 4(a))和高温处理后的 6-30 样品(图 4(b))中观察到大量位错的存在, 并且许多位错聚集堆积形成位错团簇, 或类似于亚晶界的结构。位错的堆积、割切形成位错群(dislocation group)、位错墙(dislocation wall)、位错塞积群(dislocation pileup group)在所有热处理前后的样品中频繁可见。迄今为止未见其它报道在方钴矿材料中观察到如此密集的位错的存在。以上结果与我们前期工作中观察到的 Yb0.3 系列 $\text{Yb}_{0.6}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 方钴矿材料有明显区别, 高温热处理对 Yb0.3 系列 $\text{Yb}_{0.6}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 方钴矿材料的微观结构、相组成及热电性能有非常敏感的影响, 热处理后 Yb 从 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 基体中逸出并被氧化生成大量 Yb_2O_3 纳米颗粒^[18]。

表 1 样品 XRD 相组成与方钴矿主相晶格常数
Table 1 The phases compositions and Lattice constant of matrix for $\text{Yb}_{0.6}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$

Sample	6-0	6-10	6-20	6-30
Major phase	$\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
Trace phase	$\text{CoSb}_2+\text{YbSb}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3$	Yb_2O_3	Yb_2O_3	Yb_2O_3
Lattice constant of $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	0.9075 nm	0.9070 nm	0.9072 nm	0.9065 nm

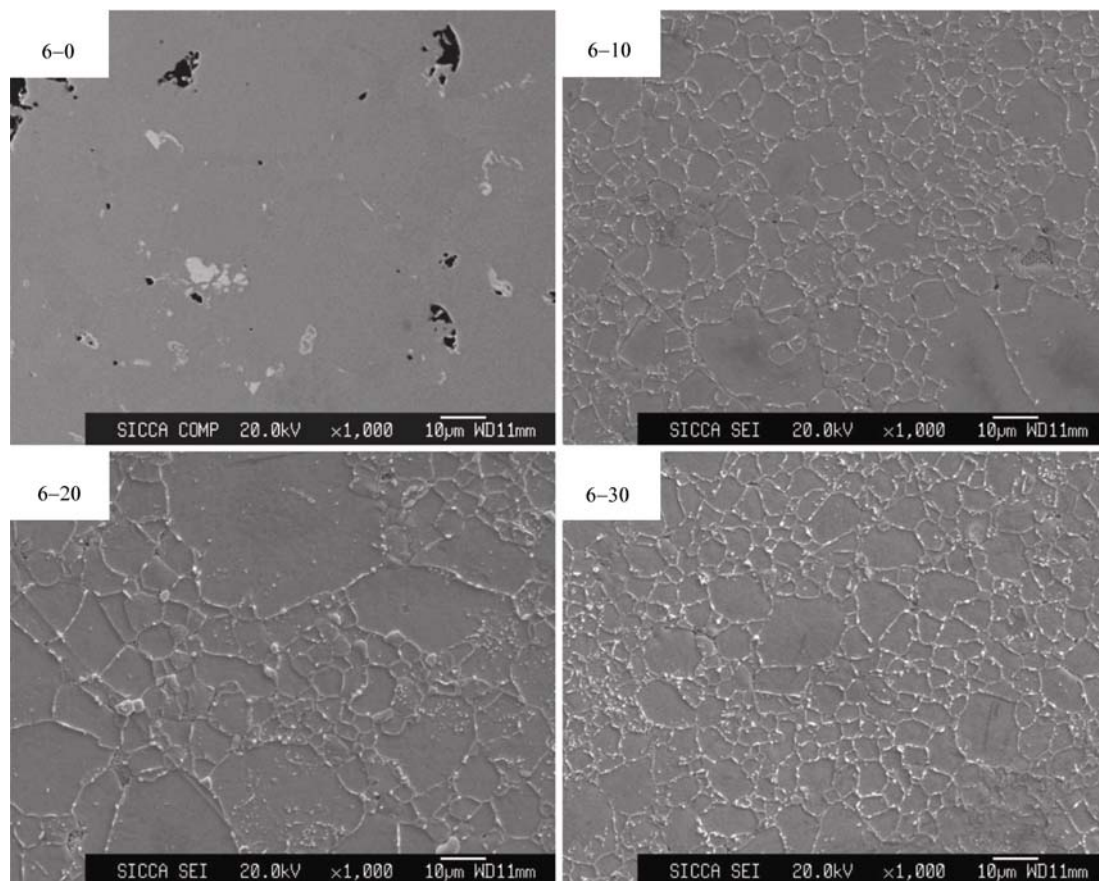


图 1 Yb0.6 系列样品抛光表面热处理前表面背散射照片以及热处理后的二次电子形貌照片

Fig. 1 BSE images of polished surface of Yb0.6 before heat treatment and SEI images of the samples after heat-treatment at 873 K for different periods

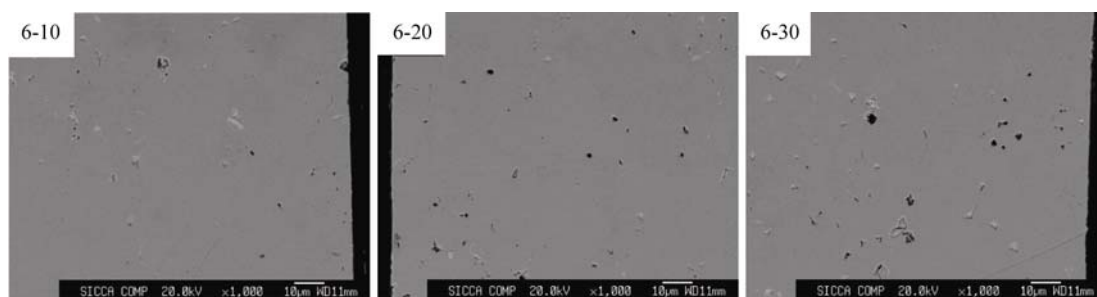


图 2 Yb0.6 系列样品经退火处理后截面的 BSE 图

Fig. 2 BSE images for cross-section view of Yb0.6 series samples after heat-treatment

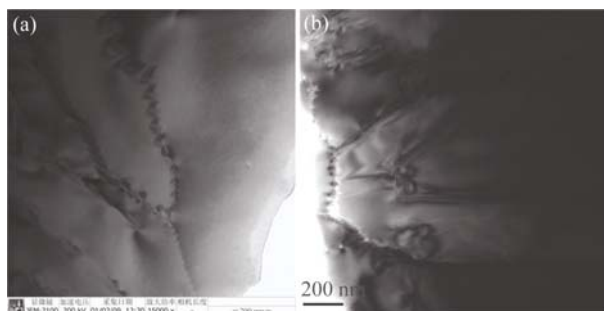


图 3 6-0 样品(a)和 6-30 样品(b)中的位错 TEM 照片

Fig. 3 Dislocation images in the samples 6-0 (a) and 6-30 (b)

2.2 热处理对热电性能的影响

图 4(a)为 Yb0.6 样品经 873 K 不同时间热处理后的热导率随温度的变化。热处理前的样品的热导率从室温到高温(850 K)几乎保持在 $3.1\sim 3.6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 其中室温附近的热导率保持在 $3.3\sim 3.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 850 K 时热导率保持在 $3.4\sim 3.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 范围内变化, 考虑到激光热导率的测量误差一般在 $8\%\sim 10\%$ 的技术现状, 可以认为热处理未导致热导率产生可检测的变化。

图 4(b)和图 4(c)分别为所有样品的电导率和

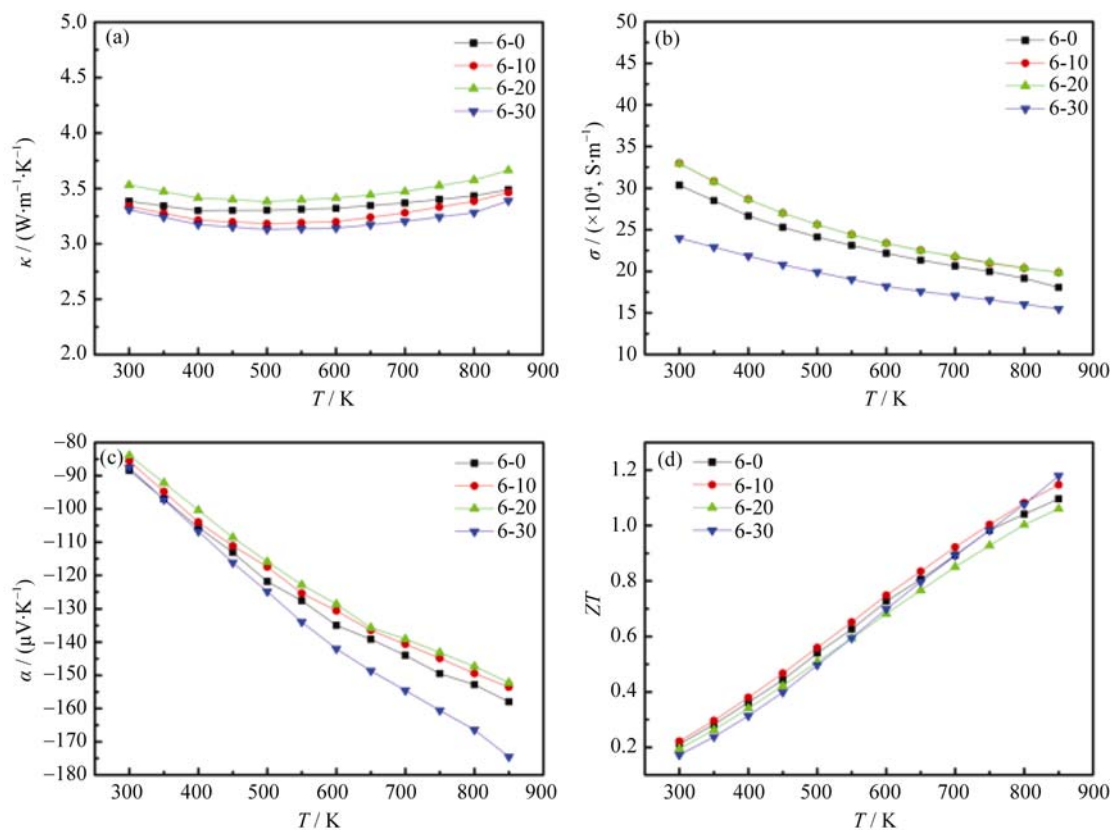


图4 $\text{Yb}_{0.6}$ 系列样品热导率(a)、电导率(b)、赛贝克系数(c)和 ZT 值(d)随温度的变化关系

Fig. 4 Temperature dependence of thermal conductivity (a), electrical conductivity (b), Seebeck coefficient (c) and ZT value (d) of the oxidized $\text{Yb}_{0.6}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ samples

Seebeck 系数随温度的变化关系。与热处理前的样品相比, 热处理 10 d 和 20 d 的样品的电导率和 Seebeck 系数基本保持不变(或无明显变化), 但经 30 d 热处理的样品电导率有一定程度(约 20%)的降低, Seebeck 系数则相应呈现一定程度的增加(尤其是高温 Seebeck 系数), 这种变化与前述的晶格参数的小幅减小(a 从 6-0 样品的 0.9075 nm 减小至 6-30 样品的 0.9065 nm)的结果一致。填充方钴矿的电输运性能与填充原子的填充量具有敏感的关联性。晶格常数的减小表明 Yb 的填充量有小幅的减少, Yb 填充量的减少引起载流子浓度的小幅减小, 从而导致电导率的下降和 Seebeck 系数的增加。但与 $\text{Yb}_{0.3}$ 材料相比, 电导率和 Seebeck 系数的变化并不明显。

通过上述实验所测得的电导率、Seebeck 系数和热导率, 计算了 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 系列样品的无量纲热电优值 ZT 。图 4(d)为热电优值与温度的依赖关系。从图 4(d)可以看出, $\text{Yb}_{0.6}$ 的样品即使经过 873 K 热处理 30 d 后, 材料的热电优值无显著变化。填充方钴矿基复合材料的热电性能主要与基体中填充原子的填充量(直接影响载流子浓度)和第二相的含量和分散状态有关。魏平等^[20-21]研究了 Ba、In 双填方钴矿材料在真空循环淬火条件下的

稳定性, 发现该双填充方钴矿材料经过从 723 K 到室温的循环淬火老化实验后晶界处出现 Ba 的富集(Ba 从基体方钴矿结构中逸出), 该体系中 Seebeck 系数的上升以及晶格热导率的上升都是由于填充元素 Ba 从 Sb 的十二面体中的逸出以及第二相析出所导致。本课题组前期工作也发现 $\text{Yb}_{0.3}$ 系列 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合材料在 873 K、低氧分压条件下热处理后, 由于 Yb 从方钴矿结构中的逸出和 Yb_2O_3 纳米颗粒生成的综合结果导致材料的功率因子的大幅下降和晶格热导率的小幅上升。本研究, 热处理并未造成 Yb 从方钴矿结构中的逸出, 因此热电性能未观察到明显的恶化。结合 TEM 观察结果可以推断, $\text{Yb}_{0.6}$ 体系材料中 Yb 的高填充量可能是引起形成高密度位错的内在原因, 而高密度位错产生晶格内应力可能抑制 Yb 从晶格结构中的逸出以及 Yb^{3+} 和 O^{2-} 离子的扩散, 从而维持了 $\text{Yb}_{0.6}$ 体系 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合材料较好的高温结构稳定性和性能稳定性。

3 结论

采用熔融/热处理/SPS 工艺制备了 Yb 名义成分

0.6 的 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合材料(Yb0.6 体系), 在晶界上观察到了连续的微米或亚微米尺度的 Yb_2O_3 颗粒, 这些 Yb_2O_3 颗粒是由于过量的 Yb 在淬火过程后暴露于空气中氧化生成的纳米或亚微米氧化物颗粒在 SPS 烧结中聚集于晶界处所形成。在 873 K、低氧分压条件下, 发现热处理对 Yb0.6 体系的热电性能影响较小, 热处理前后 ZT 值变化在 $\pm 5\%$ 范围内, 未发现 ZT 有明显下降。热处理对 Yb0.6 体系的显微结构影响不明显, 块体内部的主要成分的分布均未发现明显的变化, 尽管抛光表面经过热处理后形成了比较明显的晶界相, 但这一变化并未波及内部显微结构与化学组成。发现 Yb0.6 体系材料内部存在密度较高的位错, 这些位错的存在可能对 Yb 的内氧化产生了抑制作用, 从而维持了 Yb0.6 体系 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 复合材料具有较好的高温稳定特性。

参考文献:

- [1] Rowe D M (ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC, Boca Raton, FL, 1995: 407–440.
- [2] Nolas G S, Sharp J, Goldsmid H J. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments. Springer, 2001.
- [3] Sales B C, Mandrus D, Williams R. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials. *Science*, 1996, **272**(5266): 1325–1328.
- [4] [Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, *et al.* Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses. *Physical Review B*, 1997, **56**(23): 15081–15089.
- [5] Pei Y Z, Chen L D, Zhang W, *et al.* Synthesis and thermoelectric properties of $\text{K}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(22): 221107–1–3.
- [6] Chen L D, Kawahara T, Tang X. F, *et al.* Anomalous barium filling fraction and n-type thermoelectric performance of $\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**(4): 1864–1868.
- [7] Nolas G S, Kaeser M, Littleton R T, *et al.* High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**(12): 1855–1857.
- [8] Zhao X Y, Shi X, Chen L D, *et al.* Synthesis of $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ composites and their thermoelectric properties. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(9): 0921211–1–3.
- [9] Li H, Tang X F, Su X L, *et al.* Rapid preparation method of bulk nanostructured $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12+y}$ compounds and their improved thermoelectric performance. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(20): 202114–1–3.
- [10] Li H, Tang X F, Zhang Q J, *et al.* High performance $\text{In}_3\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(10): 102114–1–3.
- [11] Xiong Z, Chen X, Huang X, *et al.* High thermoelectric performance of $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{GaSb}$ nanocomposites originating from scattering electrons of low energy. *Acta Materialia*, 2010, **58**(11): 3995–4002.
- [12] Zhao Degang, Tang Shouqiu, Liu Yunteng, *et al.* High temperature oxidation behavior of cobalt triantimonide thermoelectric material. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **504**: 552–558.
- [13] Godlewska E, Zawadzka K, Adamczyk A, *et al.* Degradation of CoSb_3 in air at elevated temperatures. *Oxidation of Metals*, 2010, **74**: 113–124.
- [14] 高 敏, 张景韶. 温差电转换及其应用. 北京: 兵器工业出版社, 1996.
- [15] Chen L, Xiong Z, Bai S Q. Recent progress of thermoelectric nano-composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(6): 561–568.
- [16] Wan Junxia, Zhao Xueying, Li Xiaoya, *et al.* Effects of annealing time on thermoelectric properties of Eu-filled skutterudite compounds. *Journal of the Chinese Silicate Society*, 2009, **37**(3): 363–366.
- [17] Wei P, Zhao W Y, Dong C L, *et al.* Thermal stability of barium and indium double-filled skutterudite $\text{Ba}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ coated by SiO_2 nanoparticles. *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39**(9): 1803–1808.
- [18] Ding J, Gu H, Qiu P, *et al.* The creation of Yb_2O_3 nano-precipitates in Yb-filled skutterudite structure by controlled inner oxidation. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **42**(3): 382–388.
- [19] Leszczynski Juliusz, Wojciechowski Krzysztof T, Malecki Andrzej Leslaw. Studies on thermal decomposition and oxidation of CoSb_3 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, **105**(1): 211–222.
- [20] Wei P, Zhao W Y. Excellent performance stability of Ba and In double-filled skutterudite thermoelectric materials, *Acta Materialia*, 2011, **59**: 3244–3254.
- [21] 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, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(10): 3713–3720.