文章编号：1000-5773(2009)01-0042-04

Na 填充型方钴矿化合物 $CoSb_3$ 的高压合成及电输运特性研究*

董 楠，贾晓鹏，宿太超，姜一平，郭建刚，邓 乐，马红安

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

摘要：利用高压合成方法，在压力为 2 GPa、温度为 900 K 的条件下，以 NaN_3 作为添加剂，成功地合成出了 Na 填充型的方钴矿化合物 $CoSb_3$。X 射线衍射(XRD)研究结果表明，当 Na 填充量达 80%时，合成的 Na 填充型方钴矿化合物 $CoSb_3$ 仍为单相方钴矿结构，没有 Na 和 NaN_3 等杂质峰。在室温下对不同 Na 填充量的样品进行了电阻率(ρ)和 Seebeck 系数(α)的测试，研究了不同 Na 填充量对样品电阻率、Seebeck 系数和功率因子($\alpha^2\sigma$)的影响。研究结果表明：室温下，样品的电导率随 Na 填充量的增加而增大，Seebeck 系数的绝对值随 Na 填充量的增加而减小。当 Na 填充量为 0.4 时，样品获得了最高的功率因子(8.72 $\mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$)，此值高于 He 等报道的利用热压法制备的 $CoSb_3$ 的值。填充量对样品电输运特性的影响规律与 Pei 等研究的 K 填充型 $CoSb_3$ 的研究结果相一致。上述研究结果表明，高压合成技术有利于提高填充型方钴矿化合物的填充量，并有效地提高样品的电输运特性。

关键词：$CoSb_3$；NaN_3；高压合成；热电材料

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

热电材料是一种将热能和电能相互转化的功能材料，目前，热电转换技术被广泛地应用于低密度分散型热能，如垃圾燃烧炉余热、工厂排热、太阳热以及汽车排热等的热电发电。由于其具有广泛的应用前景，一直都受到人们的关注[1-5]。热电材料的性能优劣由无量纲因子 ZT 表征

$$ZT = \alpha^2\sigma/\kappa T \tag{1}$$

式中：T 表示绝对温度，α 为 Seebeck 系数，σ 为电导率，κ 为热导率(包括晶格热导率和载流子热导率)。为提高热电材料的热电性能，可以通过掺杂调整材料的电学性能，并通过引入额外的声子散射，进一步降低晶格热导率，从而降低材料的热导率。方钴矿(Skutterudite)基热电材料由于其具有“电子晶体-声子玻璃”的特点，即材料具有类似晶体的高电导率，同时又像玻璃一样对声子具有较大的散射作用，所以具有很好的热电性能。近年来填充式 Skutterudite 材料引起了人们的极大兴趣。Skutterudite 化合物的晶体结构如图 1 所示，单位晶胞内含有 8 个 Co 原子，24 个 Sb 原子。在 Sb 的二十面体空洞中填充原子，便形成了填充型 Skutterudite 化合物[1]。目前，文献报道的大都是以镧系等稀土元素原子作为填充物[3-5]，而以轻金属原子作为填充原子还鲜有报道。最近，Zhang 等[6-7]通过理论计算，对 Na、K 等碱金属原子填充型 Skutterudite 化合物进行了研究。之后，Pei 等[8]在 Zhang 的理论研究的基础上进行了 K

* **收稿日期**：2008-03-01；**修回日期**：2008-06-18

基金项目：国家自然科学基金重点项目(50731006)

作者简介：董 楠(1983—)，女，硕士. E-mail：dongnanjlu@yahoo.cn

通讯作者：马红安(1974—)，男，博士，副教授，主要从事功能材料的高温高压合成研究. E-mail：maha@jlu.edu.cn

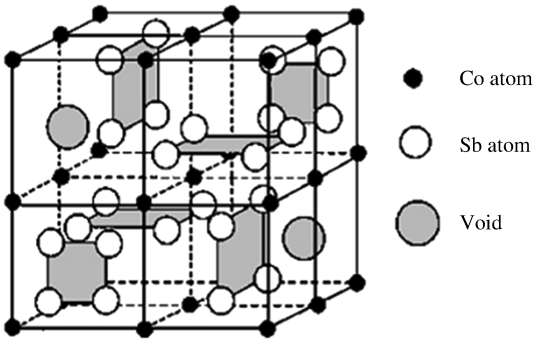


图 1　方钴矿 $CoSb_3$ 化合物的晶体结构

Fig. 1　Crystal structure of Skutterudite $CoSb_3$

填充型 $CoSb_3$ 的实验研究。研究结果表明,K 填充型化合物 $CoSb_3$ 比稀土金属填充的 $CoSb_3$ 化合物具有更好的热电性能。然而,关于 Na 填充型 $CoSb_3$ 的实验研究还未见报到。由于 Na 是非常活泼的金属,在空气中极易氧化,化学性质不稳定,直接采用金属 Na 来制备 Na 填充型 Skutterudite 化合物非常困难。本工作尝试以常温下化学性质相对稳定的 NaN_3 作为添加剂,通过高压合成方法制备 Na 填充型 Skutterudite 化合物。NaN_3 在常温下的化学性质稳定,然而在高温下(200～300 ℃)[9]会分解为 Na 和 N_2,所以采用 NaN_3 作为添加剂,在高温高压(2 GPa、900 K)合成过程中,NaN_3 分解为 Na 和 N_2,其中 N_2 将作为保护气体起到防止样品氧化的作用,而金属 Na 填充到 Skurrerudite 化合物的笼式结构之中。

目前,热电材料的制备方法主要有高压合成法[10-11]、固相反应法[2]、热压法[5,12]以及放电等离子烧结[13]等。而高压合成方法具有独特的优势,对于合成方钴矿热电材料来说,可有效地提高材料的填充率,从而提高材料的热电性能。H. Takizawa[14-15]等人利用高压方法研究了填充 Skutterudite 化合物 $M_\chi Co_4Sb_{12}$(M=Si,Ge,Sn,Pb)的热电性质,得到了很好的结果。本研究采用高压合成方法,制备了 Na 填充型 $CoSb_3$ 化合物,并对其电输运特性进行了研究。

2　实　验

实验原料分别采用纯度均为 99.9% 的 Co 粉、Sb 粉和 NaN_3 粉末,初始原料按化学式 $(NaN_3)_\chi Co_4Sb_{12}$ 的化学计量比进行称重,其中 χ= 0～0.8,称量后在氩气保护下,将其在玛瑙研钵中混合均匀,粉压成直径 10 mm、高度 3 mm 的圆柱体,然后在六面顶高压设备(SPD 6×1 200)上通过高压方法制备填充型 $CoSb_3$ 化合物。合成压力均为2 GPa,合成温度为 900 K,合成时间为 30 min。实验中的合成压力值是通过测量常温下金属 Bi、Ba 和 Tl 的相变点校正曲线来标定的。温度由 K 型热电偶测量。X 射线衍射(XRD)测试采用日本理学D/MAX-RA X 射线衍射仪测试(Cu K_α 辐射,衍射角度为 20°～80°)。室温下的电阻率采用直流四探针法,Seebeck 系数采用经过标定的自制 Seebeck 测试仪进行测试。

3　结果与讨论

图 2 为采用高压合成法制备的 Na 填充型 $CoSb_3$ 的 X 射线衍射谱。从图 2 可以看出,当 Na 填充量 $\chi \leqslant 0.8$ 时,所制备的样品均为单相方钴矿 $CoSb_3$ 结构($Im3$),没有出现 Na 或 NaN_3 等杂质峰,说明当 Na 的填充量 $\chi \leqslant 0.8$ 时,Na 可被完全填充到方钴矿化合物的笼式结构之中。Zhang 等[8]理论计算的结果表明,常压下 Na 的最大填充率为 65%。本工作利用高压合成手段,大大提高了 Na 的填充率,表明高压合成手段可以有效地提高样品的掺杂度,这与 H. Takizawa 等[14]报道的结果一致。

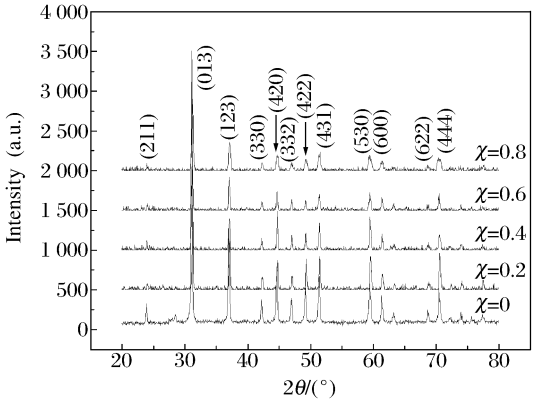


图 2　不同 Na 填充量的 $CoSb_3$ 样品的 X 射线衍射谱

Fig. 2　X-ray diffraction patterns of Na-filled $CoSb_3$ with different filling fraction

图 3 所示为用高压方法制备的不同 Na 填充量

的 $CoSb_3$ 样品化合物的电阻率和 Seebeck 系数随 Na 填充量的变化关系。从图 3 中的电阻率曲线可以看出，样品的电阻率随 Na 添加量的增加而减小。从图 3 中的 Seebeck 系数曲线可以看出，实验测得的样品的 Seebeck 系数为负值，表明合成的样品为 n 型半导体。当 Na 的填充量 $\chi \leqslant 0.4$ 时，Seebeck 系数的绝对值随 Na 填充量的增加先减小后稍有增加；当 Na 的填充量 $\chi > 0.4$ 时，Seebeck 系数的绝对值又随 Na 填充量的增加而大幅减小。上述不同 Na 填充量对样品电阻率和 Seebeck 系数带来了较大的影响，该实验结果也表明，金属 Na 已有效地掺进了 $CoSb_3$ 化合物中，随着 Na 填充量的增加，样品的 Seebeck 系数和电阻率随之减小。该影响规律与 Pei 等[8]研究的 K 填充型 $CoSb_3$ 的结果相一致。

由测得的样品的电阻率和 Seebeck 系数数据，通过计算得到了不同 Na 填充量的 $CoSb_3$ 样品在常温下的功率因子，如图 4 所示。从图 4 可以看出，当 Na 的填充量 $\chi \leqslant 0.4$ 时，$CoSb_3$ 的功率因子随 Na 填充量 χ 的增加迅速上升；当 Na 的填充量 $\chi > 0.4$ 时，$CoSb_3$ 的功率因子随 Na 填充量 χ 的增加而缓慢下降。当 $\chi = 0.4$ 时，$CoSb_3$ 的功率因子达到最大值 8.72 $\mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$。该结果高于 He 等[12]报道的利用热压法制备的 $CoSb_3$ 的值。根据热电材料品质因子 ZT 值的定义公式(1)可知，要想获得较高的 ZT 值，不但要降低材料的热导率，同时要提高材料的电导率。对于填充型方钴矿化合物来说，通常随填充量的增加，其热导率可明显降低。而用高压合成方法制备的 Na 填充型 $CoSb_3$ 样品具有优于未掺杂 $CoSb_3$ 的功率因子，如果同时具有较低的热导率，那么它将具有较好的热电性能。

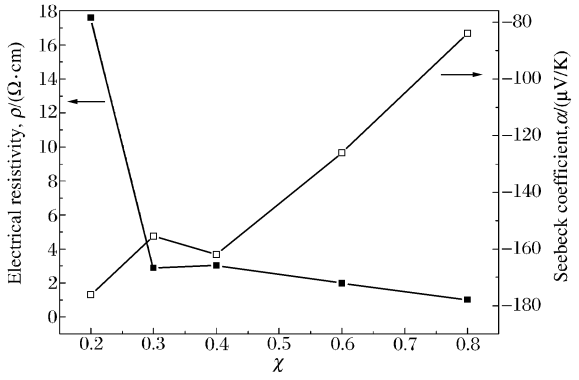


图 3 样品的电阻率和 Seebeck 系数随 Na 填充量 χ 的变化关系

Fig. 3 The dependence of electrical resistivity and seebeck coefficient of samples on Na filling content χ

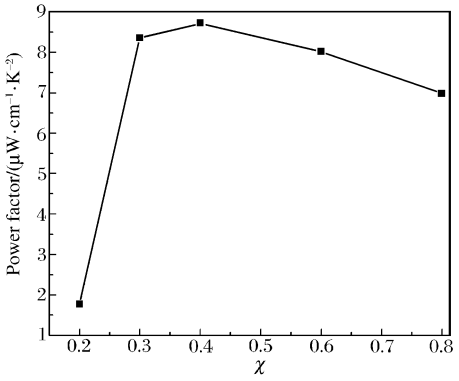


图 4 样品的功率因子随 Na 填充量 χ 的变化关系

Fig. 4 The dependence of power factor of samples on Na filling content χ

4 结 论

采用高压合成方法成功制备出了最高填充量达 0.8 的 Na 填充型单相 $CoSb_3$ 化合物。研究了不同 Na 填充量样品在室温下的电输运特性。研究结果表明，用高压合成方法制备的 Na 填充型 $CoSb_3$ 化合物为 n 型半导体，随 Na 原子在 $CoSb_3$ 笼式结构中的填充，使其电阻率和 Seebeck 系数的绝对值减小。当 Na 填充量为 0.4 时，样品的功率因子达最大值 8.72 $\mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$。

References:

[1] Song X L, Yang J Y, Zhang T J, et al. The Latest Development of Filled Skutterudite Thermoelectric Material [J]. Mater Rev, 2004, 18(6): 35-38. (in Chinese)
宋新莉，杨君友，张同俊，等. 填充方钴矿类热电材料的研究进展 [J]. 材料导报，2004，18(6)：35-38.

[2] Tang X F, Chen L D, Hou T X, et al. Solid State Reaction Synthesis of Skutterudite Compounds $Fe_\chi Co_{4-\chi}Sb_{12}$ and Thermoelectric Properties [J]. Axta Physica Sinica, 2000, 49(6): 1120-1123. (in Chinese)
唐新峰，陈立东，後藤孝，等. Skutterudite 化合物 $Fe_\chi Co_{4-\chi}Sb_{12}$ 的固相反应合成及热电特性 [J]. 物理学报，2000，

49(6):1120-1123.

[3] Nakamoto G, Yoshida Y, Vu L V, et al. Effect of Segregated Impurity Phases on Lattice Thermal Conductivity in Y-Added $CoSb_3$ [J]. Scripta Materialia, 2007, 56(4): 269-272.

[4] Tanka K, Sekihara Y, Kawahito Y, et al. Effect of Rare Earth Filling on Unfilled Skutterudite Compound $CoSb_3$ [J]. Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 310(2): 1715-1717.

[5] Nolas G S, Slack G A, Morelli D T, et al. The Effect of Rare-Earth Filling on the Lattice Thermal Conductivity of Skutterudites [J]. J Appl Phys, 1996, 79(8): 4002-4008.

[6] Mei Z G, Yang J, Pei Y Z, et al. Alkali-Metal-Filled $CoSb_3$ Skutterudites as Thermoelectric Materials [J]. Phys Rev B, 2008, 77: 0452021-0452028.

[7] Zhang W, Shi X, Mei Z G, et al. Predication of an Ultrahigh Filling Fraction for K in $CoSb_3$ [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(11): 112105.

[8] Pei Y Z, Chen L D, Zhang W, et al. Synthesis and Thermoelectric Properties of $KyCo_4Sb_{12}$ [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(22): 221107.

[9] Cao Y G, Ge C C, Zhou Z J. Fabrication of Si_3N_4 Whisker with NaN_3 as Additive [J]. Journal of the Chinese Ceramic Ceramic Society, 1998, (6): 721-725. (in Chinese)
曹永革,葛昌纯,周张健. 以 NaN_3 作添加剂制取 Si_3N_4 晶须 [J]. 硅酸盐学报, 1998, (6): 721-725.

[10] Zhu P W, Imai Y, Isoda Y, et al. Electrical Transport and Thermoelectric Properties of PbTe Prepared by HPHT [J]. Materials Transactions, 2004, 45(11): 3102-3105.

[11] Su T C, Zhu P W, Ma H A, et al. Electrical Transport and Thermoelectric Properties of PbTe Doped with Sb_2Te_3 Prepared by High-Pressure and High-Temperature [J]. J Alloys Compd, 2006, 422(1): 328-331.

[12] He Z M, Stiewe C, Platzek D, et al. Thermoelectric Properties of Hot-Pressed Skutterudite $CoSb_3$ [J]. J Appl Phys, 2007, 101(5): 053713.

[13] Hiroyuki Kitagawaa, Machiko Wakatsukia, Hisanori Nagaokaa, et al. Temperature Dependence of Thermoelectric Properties of Ni-Doped $CoSb_3$ [J]. Solid State Chim, 2005, 66(10): 1635-1639.

[14] Takizawa H, Miura K, Ito M, et al. Atom Insertion into the $CoSb_3$ Skutterudite Host Lattice under High Pressure [J]. Alloys Compd, 1999, 282(1): 79-83.

[15] Nolas G S, Kendziora C A, Takizawa H, et al. Polarized Ramam-Scattering Study of Ge and Sn-Filled $CoSb_3$ [J]. J Appl Phys, 2003, 94(12): 7440-7444.

Synthesis and Electric Transport Properties of Na-Filled $CoSb_3$ at High-Pressure

DONG Nan, JIA Xiao-Peng, SU Tai-Chao, JIANG Yi-Ping,
GUO Jian-Gang, DENG Le, MA Hong-An

(*National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: Skutterudite compounds Na-filled $CoSb_3$ were successfully synthesized at high-pressure using powders of Co, NaN_3 and Sb as starting materials. The X-ray diffraction (XRD) results indicate that all samples have the single phase $CoSb_3$. No secondary phase is found when Na content $w_{Na} \leqslant 80\%$. The composition-dependent electric transport properties of Na-filled $CoSb_3$ have been studied at room temperature. The Seebeck coefficient decreases with increasing Na content. The electrical resistivity decreases with increasing Na content. In this study, the obtained maximum power factor reaches 8.72 $\mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$ when Na content is 40%.

Key words: $CoSb_3$; NaN_3; high-pressure synthesis; thermoelectic materials