

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720111150080

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

CoSb₃基热电纳米材料的水热制备及研究

**Preparation and investigations on nanostructured CoSb₃
materials by hydrothermal method**

彭 宇

指导教师姓名: 周健 副教授

孙志梅 教授

专 业 名 称: 材料工程

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2014 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

热电材料是一种能够实现电能与热能之间直接转换的半导体功能材料。它提供了一种安全可靠、全固态的发电和制冷方式，具有广阔的应用前景。热电材料的纳米化能够有效降低材料的热导率，由于纳米结构引入了大量的晶界，纳米颗粒和晶界对声子的选择性散射降低了材料的热导率。水热法在制备低维材料方面具有合成工艺简单、成本低、易于控制形貌等显著优点，在纳米材料制备领域具有广泛的应用。

本文以方钴矿 CoSb_3 热电材料为研究对象，采用水热法、热压合成了具有纳米结构的方钴矿化合物，并结合材料的掺杂、填充手段，对热电材料进行了研究，取得了以下主要成果。

在本论文第三章中，我们系统研究了 CoSb_3 热电材料的合成工艺参数。采用不同的化合物作为 Sb 源，通过物相结果分析，确定最佳的 Sb 源为 SbCl_3 ；同时在实验中还不断的提高水热反应温度和延长保温时间，最终在 270°C 保温 24h 下得到了均匀单相的 CoSb_3 纳米粉末，粉体的粒径约为 50nm。随后，将纳米粉体热压烧结成块体，对材料的热电性能进行测试，结果表明，样品的热导率得到了显著的降低，介于 1.93 到 $2.06\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之间，这得益于纳米材料的晶界密度的提高。

在第四章中，为了提高材料的热电性能，我们在前面实验的基础上，对材料进一步进行 Fe 元素的置换和稀土 Dy 元素的填充。在实验中，我们研究了热电材料 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 中 ($x=0.5, 1, 2$) Fe 原子的最佳置换参数，通过分析确定，在 270°C 制备出了均匀单相的 $\text{Fe}_1\text{Co}_3\text{Sb}_{12}$ ，随着 Fe 含量的增加，杂质相会增多，掺杂样品的形貌为球形小颗粒，粒径约为 100nm。最后，本论文还初步研究了对 Fe 掺杂样品进行稀土元素 Dy 的填充，从物相分析可知，得到了单相的填充方钴矿粉体材料，稀土 Dy 元素的最佳填充量为 0.4。

关键词：水热合成；热电材料； CoSb_3 ；纳米材料；热电性能

Abstract

Thermoelectric (TE) materials are a kind of functional materials that can convert heat into electricity directly and vice versa. Thermoelectricity is of great interest which offers a reliable, fully solid-state means of power generation and cooling. Thermal conductivity depends strongly on phonon scattering process, it can be significantly reduced by reducing the grain size down to the nanoscale. Therefore, nanostructured CoSb_3 was expected to have high thermoelectric efficiency. hydrothermal method has advantages of Synthesis process simple, low cost, high reproducibility, and of easy to control the size and sharp of the materials, which is widely used in the preparation of nanostructured materials.

Cobalt triantimonide TE material was the main research object in present work. A novel hydrothermal method has been developed to prepare the nanostructured skutterudites. The sintering techniques of hot pressing (HP) has been used to prepare the bulk materials. The microstructures and morphologies of the products were investigated. The following main achievements were obtained.

In the third chapter, we study the synthetic process of CoSb_3 thermoelectric materials. In experimental process, we try to use different compounds as Sb source, from the phase analysis to determine the best source was SbCl_3 . Using different reaction conditions of hydrothermal synthesis process to explore the optimal parameters. From the analysis indicate that the single-phase CoSb_3 skutterudite can be synthesized in $270\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. The powders are composed mainly of small granules with uniform size of about 100 nm. The powder of sample was hot pressed in vacuum. From the temperature dependence of thermoelectricity transport performances of the hot-pressed sample. The value of thermal conductivity, varies from 1.93 to $2.06\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, can be significantly reduced by reducing the grain size down to the nanoscale.

In the fourth chapter, in order to improve the thermoelectric properties, we use the

mature synthesis parameters for the CoSb_3 compound, further doping the Fe element and filling the rare earth element Dy. In the experiments, we studied the best displacement parameters of the Fe atoms. From the analysis indicate that the almost pure samples $\text{Co}_3\text{Fe}_1\text{Sb}_{12}$ were synthesized at 270°C , and we can know that the more impurities with the increase of the Fe content. The powders are composed mainly of small granules with uniform size of about 100 nm. Finally, this thesis also studied the filling of rare earth elements Dy. From the analysis indicate that the single-phase filling compounds were synthesized by hydrothermal method and the best filling parameters of the Dy atoms was 0.4.

Keywords: hydrothermal; Thermoelectric materials; cobalt triantimonide; nanostructured; thermoelectric properties

目 录

摘 要.....	1
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 热电材料的研究意义与历程	1
1.1.1 热电材料的研究意义	1
1.1.2 热电材料的研究历程	1
1.2 热电学的基本理论	2
1.2.1 Seebeck (塞贝克) 效应	2
1.2.2 Peltier (帕尔贴) 效应	3
1.2.3 Thomson (汤姆逊) 效应	4
1.3 热电材料的性能	4
1.4 热电材料的应用	5
1.4.1 热电制冷	5
1.4.2 温差发电	6
1.5 热电材料的研究现状	7
1.5.1 传统热电材料的研究进展	7
1.5.2 新型热电材料的研究进展	8
1.6 方钴矿基热电材料	9
1.6.1 方钴矿热电材料的结构	9
1.6.2 改良 CoSb ₃ 型方钴矿材料性能的方法	10
1.7 本文的研究目的及内容	11
第二章 实验方法	13
2.1 实验原料及仪器	13
2.2 材料的制备过程	14
2.3 材料的物性测试	15
2.3.1 X 射线衍射 (XRD) 分析	15

2.3.2	扫描电子显微(SEM)分析	15
2.3.3	电子探针 X 射线显微分析 (EPMA)	15
2.3.4	透射电子显微镜分析 (TEM)	15
2.4	材料的性能测试	16
2.4.1	Seebeck 系数的测试	16
2.4.2	电导率的测试	17
2.4.3	热导率的测试	17
第三章	CoSb₃ 纳米材料的制备及性能分析.....	18
3.1	水热法介绍	18
3.2	CoSb ₃ 纳米粉末制备	19
3.3	CoSb ₃ 纳米粉末分析与表征	20
3.3.1	物相分析	20
3.3.2	形貌以及成分定性分析	24
3.3.3	微结构分析	29
3.4	CoSb ₃ 纳米粉末的热压烧结	30
3.4.1	块体材料物相分析	31
3.4.2	块体材料形貌分析	32
3.4.3	块体材料热重分析	33
3.5	CoSb ₃ 纳米材料的性能测试与分析	34
3.5.1	电学输运性能	34
3.5.2	热学输运性能	34
3.5.3	ZT 值	35
3.6	本章小结	36
第四章	置换和填充纳米材料的制备及分析.....	38
4.1	Fe _x Co _{4-x} Sb ₁₂ 纳米粉末制备	38
4.2	Fe _x Co _{4-x} Sb ₁₂ 纳米粉末分析与表征	39
4.2.1	物相分析	39
4.3	Fe _x Co _{4-x} Sb ₁₂ 纳米粉末的热处理	43
4.3.1	物相分析	43
4.3.2	形貌以及成分定性分析	47
4.3.3	波谱分析	49

4.4 方钴矿纳米填充材料的制备及分析	50
4.4.1 填充纳米粉体的制备	50
4.4.2 填充纳米粉末的物相分析	51
4.5 本章小结	53
第五章 结论	55
[参考文献].....	56
致 谢.....	62

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Evolution of thermoelectric materials	1
1.1.1 Research significance of TE materials	1
1.1.2 Research history of TE materials	1
1.2 thermoelectric theory	2
1.2.1 Seebeck effect	2
1.2.2 Peltier effect	3
1.2.3 Thomson effect	4
1.3 property parameters of thermoelectric materials	4
1.4 Applications of thermoelectric materials	5
1.4.1 thermoelectric refrigeratin	5
1.4.2 thermoelectric generator	6
1.5 Research progresses in TE materials	7
1.5.1 Traditional thermoelectric materials	7
1.5.2 Novel thermoelectric materials	8
1.6 skutterudite thermoelectric materials	9
1.6.1 Structure of skutterudite materials	9
1.6.2 Methods of improve thermoelectric property	10
1.7 Significance and contents of this work	11
Chapter 2 Experimental	13
2.1 Equipments and materials	13
2.2 Preparation process of materials	14
2.3 Morphology, composition and microstructure of materials	15
2.3.1 X-ray diffraction (XRD)	15

2.3.2	scanning electron microscopy (SEM)	15
2.3.3	Electron probe microanalysis (EPMA)	15
2.3.4	Transmission electron microscope (TEM)	15
2.4	Properties of methods	16
2.4.1	Test of Seebeck	16
2.4.2	Test of electrical conductivity	17
2.4.1	Test of thermal conductivity	17
Chapter 3	Preparation and properties of CoSb₃ materials	18
3.1	Introduce of hydrothermal method	18
3.2	Preparation of CoSb₃ powders	19
3.3	Analysis and characterization of CoSb₃ powders	20
3.3.1	Phase analysis	20
3.3.2	Morphology and composition analysis	24
3.3.3	Microstructural analysis	29
3.4	Hot pressing of CoSb₃ powders	30
3.4.1	Phase analysis of the HP material	31
3.4.2	Morphology analysis of the HP material	32
3.4.3	TGA analysis of the HP material	33
3.5	Properties test and analysis of CoSb₃ material	34
3.5.1	Analysis of electrical properties	34
3.5.2	Analysis of thermal properties	34
3.5.3	Analysis of ZT	35
3.6	Chapter summary	36
Chapter 4	Preparation for replace and filling materials	38
4.1	Preparation of Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ material	38
4.2	Analysis and characterization of Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ powders	39
4.2.1	Phase analysis	39
4.3	Heat treatment of Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ powders	43
4.3.1	Phase analysis of heat treatment powders	43
4.3.2	Morphology analysis of heat treatment powders	47
4.3.3	WPS analysis of heat treatment powders	49

4.4 Preparation and analysis of filling material	50
4.4.1 Preparation of filling material	50
4.4.2 Phase analysis of filling material	51
4.5 Chapter summary	53
Chapter 5 Conclusions	55
Reference	56
Acknowledgements	62

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 热电材料的研究意义与历程

1.1.1 热电材料的研究意义

随着全球经济化的发展，环境问题日益突出，化石能源日益匮乏，能源短缺已经日益凸显，此外，这些矿物能源在消耗过程中产生了大量的有害气体，使环境遭到了严重的污染。因此，研究一些新型的、绿色的可再生能源引起了世界的高度重视。热电材料是这样一种功能材料，它可以将热能转化为电能^[1]。

1.1.2 热电材料的研究历程

1921年，德国科学家塞贝克发现，两种金属连成回路时，当两个材料的交接处存在温差时，电流就会在回路中产生，这就是温差发电的基础塞贝克效应^[2]。塞贝克发现：当把一个指南针放入到两种异构导体的闭合回路时，如果加热其中一个接头，指南针就会偏转^[3]。当时，塞贝克就联想到，赤道和两极之间存在着温差，所以就存在地球的磁现象。十几年后法国科学家帕尔帖又发现一种新现象：在铋和锑材料组成的回路中，通电时，水和冰会发生状态转变，这一现象成为温差制冷的理论基础，被称为帕尔帖效应^[4]。二十一年后，科学家汤姆逊发现并建汤姆逊效应的理论^[5]。后来他又从实验上证明了该效应。

二十世纪初，德国的科学家 Altenkirch 提出了一个非常完美的理论，他认为，要成为优良的热电材料，就必须具备高的塞贝克系数、电导率和较低的热导率。较大的塞贝克系数将保证有明显的温差电效应，较高的电导率避免了发热严重保证焦耳热最小，较小的热导率能够保证热量散失严重。在热电材料研究初期主要集中在金属上，由于电导率与热导率的比值几乎为常数，因此，对于以金属及其合金作为热电研究材料来说，必须要具备比较高的塞贝克系数才能使热电效率提高，然而金属及其合金的塞贝克系数通常低于 $10 \mu V \cdot K^{-1}$ ，这导致材料的 ZT 很低，也使得当时对热电材料的研究一直处于停滞不前的状态^[6]。随着科学家对半导体物理研究的深入，研究者们发现有些化合物半导体材料的塞贝克系

数能够达到 $100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。泰柯斯研制出一台效率比较低的温差发电机，紧随其后，苏联的科学家悦飞^[7]发现，材料经过掺杂后的热电效应比金属及其合金有显著的增强，有希望利用这个效应来制造家用电器，在 1953 年，苏联的研究者就成功的研制出了温差电家用冰箱样机。

至今，已经应用的热电材料的热电优值大概还在 1 左右^[8-9]。研究者发现若将材料的热电优值提高 2 倍，则就可以实现应用^[10]。然而，通过热力学基本理论研究表明，还没有发现 ZT 值的上限^[11]，因此热电材料还有良好的开发前景。

1.2 热电学的基本理论

1.2.1 Seebeck（塞贝克）效应

早在 1821 年，德国科学家塞贝克发现了如图 1.1 中的现象，由不同材料 a、b 组成的回路中，当两个接点存在温差时，便会在回路中产生电流，当回路断开时，回路中就会存在电动势，这种现象称为塞贝克效应^[12-13]，当两种不同的导体 a、b 构成电路开路时，并且两种材料的接点分别处于不同的温度 T_1 、 T_2 下，则回路中就存在热电势 E_{ab} ， E_{ab} 的大小只和两接触点的温度 T_1 和 T_2 有关。热电偶就是根据这种效应制成。当两接触点的温差 $\Delta T = T_1 - T_2$ 不大时，热电势与温度成线性关系，塞贝克效应中两端的电势 E_{ab} 为：

$$E_{ab} = \alpha(T) |T_1 - T_2| = \alpha(T) \Delta T \quad (1.1)$$

式 1.1 中 E_{ab} 为 a、b 间电动势， $\alpha(T)$ 为两种材料的相对 Seebeck 系数，其中如式 1.2，它是温度的函数，其单位为 $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$$\alpha(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} = dV/dT \quad (1.2)$$

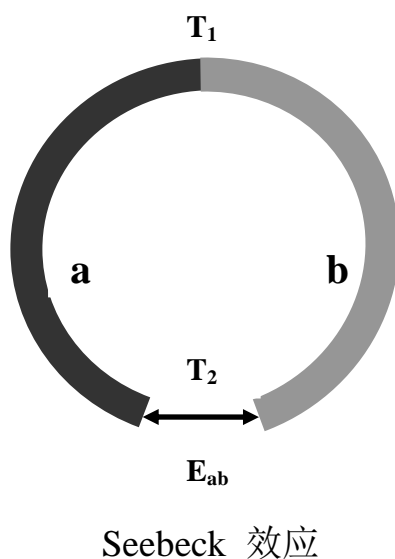


图1.1 Seebeck 效应示意图

1.2.2 Peltier (帕尔贴) 效应

如图 1.2，在由异构金属组成的闭合回路中，在接点处的电流方向，若与塞贝克效应产生的热电流方向相同时，则就要吸热；而在另一端的接点处就要放热^[14]。产生热量与电流的关系为：

$$\frac{dQ}{dt} = \pi_{ab} I_a \quad (1.3)$$

上式1.3中， π_{ab} 称为导体a和b间的相对Peltier系数， I_{ab} 为电流强度。其中 π_{ab} 的正负分别表示吸热和放热。

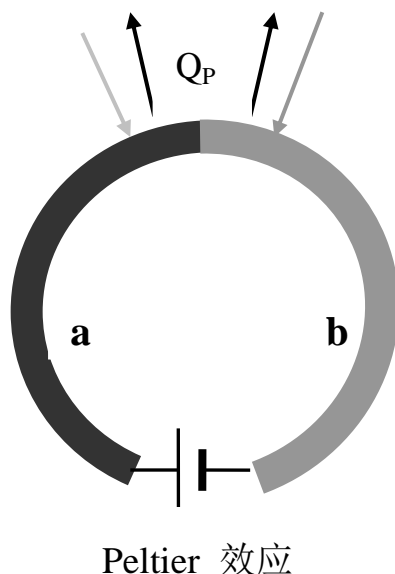


图1.2 Peltier 效应示意图

1.2.3 Thomson (汤姆逊) 效应

如图 1.3 所示, 汤姆逊效应则是由一种导体构成的热电回路。汤姆逊在 1874 年研究发现, 当在一个存在温差的金属导体通电流时, 在导体上就会有放热或者吸热现象^[15-16]。如式 1.4 所示, 单位长度内在导体的热量 Q 与通过的电流 I 、温度梯度 dT/dx 成正比:

$$\frac{dQ}{dx} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (1.4)$$

其中 τ 是汤姆逊系数。若回路电流方向与热电流方向相同时, 为放热效应; 反之为吸热效应。

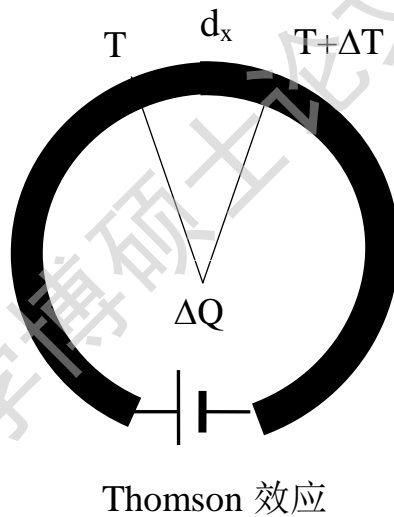


图1.3 Thomson 效应示意图

1.3 热电材料的性能

热电材料的性能由热电转换效率决定, 即热电转换效率^[17]。材料热电发电时会有焦耳热产生, 并且和环境的热量转化主要通过焦耳热、热电效应热和热传导实现, 下式为包含这三种现象的最大发电效率方程式:

$$\phi_{\max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{(1 + Z\bar{T})^{1/2} - 1}{(1 + Z\bar{T})^{1/2} + T_H/T_C} \quad (1.5)$$

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库