

铁-镍双掺杂方钴矿的合成与热电性能

李 雨¹, 马雷强¹, 郑 睿¹, 雷 鹰^{1,2,3}, 江孝武¹, 谷 峻¹, 万润东⁴

(1. 安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243032)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(3. 香港城市大学, 香港 九龙达之路)

(4. 昆明理工大学, 云南 昆明 650504)

摘 要: 采用微波加热合成结合放电等离子体烧结制备了铁-镍双掺杂方钴矿 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 块体材料, 并对其物相组成、晶粒尺寸、元素分布、热电性能等进行了系统研究。X 射线衍射分析表明, 样品 X 射线衍射峰与单相 CoSb_3 相符; 场发射扫描电镜分析表明, 样品晶粒尺寸为 1~3 μm 、平均尺寸为 1~2 μm , 各元素均匀分布; 电性能分析表明, Ni/Fe 双掺杂对电输运性能有进一步改善, 最大功率因子为 $2.667 \times 10^3 \mu\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K}^2)^{-1}$; 热性能分析表明, Fe 掺杂对晶格热导率影响较小, 晶格热导率与晶粒尺寸有关, 主要热输运机制为晶界散射, $\text{Co}_{3.65}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 的最小晶格热导率为 $2.8 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。 $\text{Co}_{3.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 在 773 K 获得最大热电优值 0.50, 显著高于传统方法制备的 Ni/Fe 单掺杂或者双掺杂样品。

关键词: 方钴矿; 微波合成; 掺杂; 电性能; 热电优值

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2511-06

自 20 世纪 50 年代以来, 温差发电系统一直是深空探测器和航天探测器上不可取代的供能方案。随着热电材料的迅速发展, 其应用开始从航天领域转向民用领域。使用热电转换技术可以将自然界温差、汽车尾气余热等低品位热能直接转化为电能, 同时具有体积小、无噪音、无机械可动部分、运行可靠、对环境不产生任何污染等突出优点, 成为新能源技术研究的热点之一。

热电转换技术的应用取决于材料性能和制造技术。材料热电性能可以通过无量纲热电优值 ZT 来评估, 定义为 $ZT=(S^2T)/(\rho(\kappa_e+\kappa_l))$, 式中 T 、 S 、 ρ 、 κ_e 、 κ_l 分别为温度、塞贝克系数、电阻率、电子热导率和晶格热导率。高性能热电材料需要实现电输运和热输运的协同优化, 即较大的塞贝克系数、适中的电阻率和尽可能小的热导率。

方钴矿具有体心立方结构, 其化学通式为 MX_3 , 其中 M 为过渡金属 Co、Ir、Rh 等, X 为磷族元素 P、As、Sb 等。由于方钴矿能满足“声子玻璃-电子晶体”的理想热电材料设计理念^[1,2], 被广泛认为是极具前景的中温热电材料。在方钴矿化合物家族中, CoSb_3 基

方钴矿材料因较好电性能、原料无毒和相对较高的元素丰度等而倍受关注。但是, 由于 Co 与 Sb 之间存在较强的共价键, 未掺杂的二元 CoSb_3 的晶格热导率高达 $10 (\text{mm} \cdot \text{K})^{-1}$, 导致热电优值低于 $0.1^{[3]}$ 。

通过将杂质原子填充到二元 CoSb_3 晶体本征孔洞^[4,5]或在 Co/Sb 位进行掺杂^[6,7], 可以显著改善其热电性能。在 CoSb_3 基方钴矿中进行 Ni/Fe 单掺杂或双掺杂, 可以降低电阻率和晶格热导率, 从而提高 ZT 值。如 $\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_3$ ^[8]、 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_3$ ^[9]、 $\text{Co}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{Sb}_3$ ^[10]、 $\text{Co}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ ^[11]、 $\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ ^[12]、 $\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_{12}$ ^[13]、 $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sb}_3$ ^[14]、 $\text{Co}_{3.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Sb}_{12}$ ^[15]、 $\text{Co}_{3.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ ^[11] 的最大 ZT 值分别为 0.28 (600 K)、0.2 (650 K)、0.3 (650 K)、0.52 (600 K)、0.35 (823 K)、0.32 (600 K)、0.2 (700 K)、0.09 (550 K) 以及 0.35 (700 K)。

方钴矿热电材料的合成通常采用熔融-淬火-退火^[7,12,14]、机械合金化^[13,16]、固相反应^[17]、高压合成^[11,15]等, 反应条件苛刻, 而且需要数十到数百小时才能完成包晶反应、退火或球磨, 从而对成本效益和工艺效率产生负面影响。此外, 其性能仍有待进一步优化。热电材料的微观结构与制备工艺密切相关, 即使化学成分相

收稿日期: 2019-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51974005, 51574134, 51574042); 沈阳材料科学国家 (联合) 实验室与有色金属先进加工与再利用国家重点实验室联合基金 (18LHPY016); 安徽省高校优秀青年拔尖人才 (重点项目)(gxyqZD2017039); 香港城市大学战略研究项目 (7005105)
作者简介: 李 雨, 女, 1981 年生, 博士, 副教授, 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032, 电话: 0555-2311571, E-mail: liyuhut@163.com

同，材料的晶粒尺寸、孔隙度、位错类型和位错数量以及包括次生相在内的原位夹杂物也可能不同，导致载流子的输运和声子的散射机理可能不同。因此，探索新的合成方法来制备高性能热电材料具有现实意义和科学价值。微波加热可以实现瞬时加热、体积加热和选择性加热，这种技术可能是一种更快、更经济的方法^[18]，可用于合成氧化物^[19]、硫化物^[20]、硼化物^[21]、碳化物^[22]、硅化物^[23]、氮化物^[24]、碳氮化物^[25]等多种化合物。此外，相比传统合成方法，微波加热可以产生特殊微观结构^[20, 23, 25-31]，可能会进一步提高材料性能。

本研究拟采用微波加热合成获得铁-镍双掺杂方钴矿 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 锭块，结合放电等离子体烧结，制备出致密热电块体，并对其物相组成、晶粒尺寸、元素分布、热电输运性能等进行系统研究，来探索采用该方法高效制备性能优良的方钴矿热电块体材料的可行性。

1 实验

将 Fe 粉 (99.9%)、Ni 粉 (99.9%)、Co 粉 (99.9%)、Sb 粉 (99.9%) 按 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的名义组成进行称量配料和充分研磨后，在 9 MPa 下冷压成片，将冷压片置于石英管中，并将石英管进行真空熔封，使管内真空度小于 0.1 Pa；将密封后的石英管置于坩埚中，在坩埚内壁和石英管外壁之间均匀铺上微波辅助吸收体，然后将上述坩埚整体置于微波炉 (M1-L202B, Midea/中国) 中，在 100% 微波功率下加热 5 min。合成反应结束后，待石英管温度降至约 300 °C 后将合成的锭块取出。由于合成的样品空隙多、致密度不够，无法直接测试其热电性能，需进一步制备成致密块体。将锭块破碎、研磨，对其进行放电等离子体烧结 (LABOX-100, Sinter Land INC./日本)，烧结温度 630 °C、烧结时间 5 min、烧结压力 50 MPa。烧结的块状样品采用低速金刚石切割机 (SYJ-150, 沈阳科晶/中国) 切割成不同尺寸，进行微观结构表征和热电性能测试。更多实验细节参见文献^[28, 30]。

$\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体采用 X 射线衍射仪 (D8-ADVANCE diffractometer, 布鲁克/德国) 分析物相组成；采用场发射扫描电镜 (Nano-SEM430, FEI/荷兰) 和能谱仪 EDS 分析微观结构和元素分布；采用塞贝克系数/电阻分析系统 (Nanicro-III, 嘉仪通/中国) 测试塞贝克系数和电阻率；采用阿基米德排水法测定样品真实密度；采用激光热导仪 (LFA-427, Netzsch/德国) 测试热扩散系数，根据 $\kappa = C_p D d$ 计算热导率，式中 κ , C_p , D , d 分别为热导率、比热容 (可取 $C_p=0.24$

$\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1[17]}$)、热扩散系数、样品密度；电子热导率根据 $\kappa_e = LT/\rho$ 计算，式中 L , T , ρ 分别为洛伦兹数 (可取 $L=2.0 \times 10^{-8} \text{V}^2 \text{K}^{-2[5]}$)、温度、电阻率；根据 $\kappa_1 = \kappa - \kappa_e$ 计算得到晶格热导率。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为放电等离子体烧结所获 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 块体的粉末样 XRD 图谱。所有样品均被检索为单相 CoSb_3 。由于放电等离子体烧结温度仅为 903 K、烧结时间 5 min，因此方钴矿相由微波合成获得。采用微波加热，在 1~5 min 内合成出 (Ti, Zr, Hf)NiSn、 CoSb_3 、CuSe、BiCuSeO 等热电化合物^[26-32]。与传统熔炼-淬火-退火路线相比，合成所需时间从几天缩短到 5 min。插图显示，X 衍射峰 (013) 向小角度偏移， $x=0.2$ 样品 (013) 峰偏移尤其明显，说明钴原子 (约 0.167 nm) 被铁原子 (约 0.168 nm) 成功取代。此外，衍射峰在较大角度分峰成 $\text{K}\alpha_1$ 和 $\text{K}\alpha_2$ 双峰。采用 Jade 5.0 (DELL/Materials Data, Inc.) 软件对样品 XRD 图谱进行拟合计算，获得样品 $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 的晶格常数分别为 0.9038、0.9041、0.9040、0.9043 nm，表明掺杂引起晶格膨胀，晶格畸变基本随 Fe 掺杂浓度的提高而增大。本研究的晶格参数与文献^[16]报道值非常接近。

2.2 场发射扫描电镜分析

采用阿基米德排水法测定了 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 块体的真实密度分别为 7.53、7.55、7.48 和 7.50 g/cm^3 ，它们接近纯二元 CoSb_3 的理论密度 7.64 g/cm^3 ^[33]，表明样品具有很高的致密度。图 2 为 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体横断面场发射扫描电

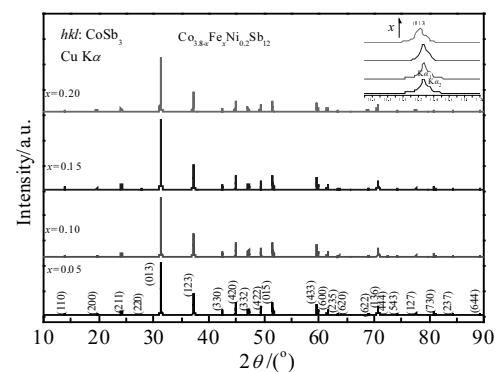


图 1 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体的 XRD 图谱
Fig.1 Powder XRD patterns of the as-sintered $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) bulks (inset: shifts of peak (013))

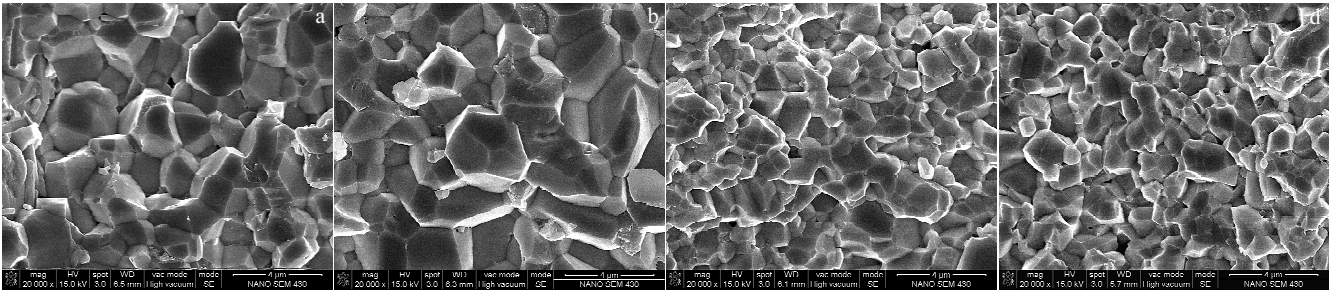


图 2 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体横断面场发射扫描电镜照片

Fig.2 FE-SEM images of the cross-sections for $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ bulks: (a) $x=0.05$, (b) $x=0.10$, (c) $x=0.15$, and (d) $x=0.20$

镜照片，基体晶粒和晶界在视野中清晰可见。随着 Fe 掺杂量的提高， $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 基体晶粒尺寸有一定程度减小，样品 $x=0.05$ 和 $x=0.10$ 基体晶粒尺寸范围为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 、平均尺寸约为 $2\ \mu\text{m}$ ，样品 $x=0.15$ 和 $x=0.20$ 基体晶粒尺寸范围为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 、平均尺寸约为 $1\ \mu\text{m}$ 。本研究样品 $\text{Co}_{3.65}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Co}_{3.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 的晶粒尺寸略小于高压合成 $\text{Co}_{3.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ ^[11] 的晶粒尺寸。热电块体的基体晶粒尺寸不仅与掺杂浓度有关，还与合成工艺有一定关系。晶粒尺寸与成核速率和离子扩散速率有关，加热速率越高、晶粒越细。微波加热能够提供瞬时高温和超高加热速率，采用微波合成的热电块体基体晶粒与采用自蔓延合成、等离子体活化烧结的热电块体基体晶粒尺寸相近^[30]。由于晶界对低频声子的散射较强，因此减小基体晶粒尺寸有利于降低样品晶格热导率。

图 3 为 $\text{Co}_{3.65}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体中各元素的 EDS 面分布。从图 3 可以看出 Co、Fe、Ni、Sb 元素均匀分布，Co、Fe、Ni 分布位置互补，表明 5 min 微波合成结合 5 min 放电等离子体烧结可以获得元素分布均匀的热电块体。

2.3 电输运性能分析

图 4 为 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体的电阻率、塞贝克

系数和功率因子随温度变化曲线。从图 4a 可以看出，随着温度提高，所有样品的电阻率不断降低，呈现出典型的 n 型掺杂半导体特征。随着 Fe 掺杂浓度的增加，电阻率呈规律性下降，表明导电性逐渐提高。此外，随着 Fe 掺杂浓度的增加，电阻率下降趋势趋于平缓，电导率受温度影响变小，样品 $x=0.2$ 时电阻率变化趋势尤为明显，表明随着 Fe 掺杂浓度的提高（Fe 单掺杂方钴矿为 p 型半导体^[12-15]），样品有向金属和简并半导体发展。在 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 中 Co 的化合价为 +3，Fe 的化合价为 +2，Ni 的化合价为 +4，Ni 的掺杂提高了自由电子浓度，而 Fe 的掺杂提高了空穴浓度。由于 Fe 掺杂量在适当范围，自由电子浓度仍占主导地位。与 Ni 单掺杂方钴矿相比（或 Ni 浓度一定时），Fe-Ni 双掺杂样品的导电率有较大提高^[11, 34]。

从图 4b 可以看出，随着电阻率的降低， $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体的塞贝克系数绝对值随 Fe 浓度的增加而严格减小。塞贝克系数随温度的变化曲线存在极大值。由于化学势的减小，塞贝克系数的绝对值先增大；随着温度的升高，晶格振动增大，本征激发显著增强，导致载流子浓度迅速增加，塞贝克系数下降。即在较低的温度下，可以忽略本征激发，载流子主要由杂质的电离提供；当温度较高时，本征载流子

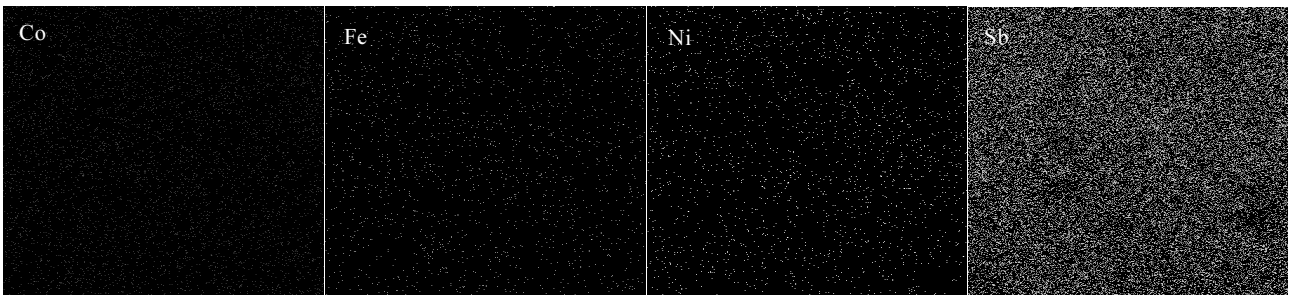


图 3 $\text{Co}_{3.65}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体 EDS 元素分布

Fig.3 EDS element mapping for $\text{Co}_{3.65}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$

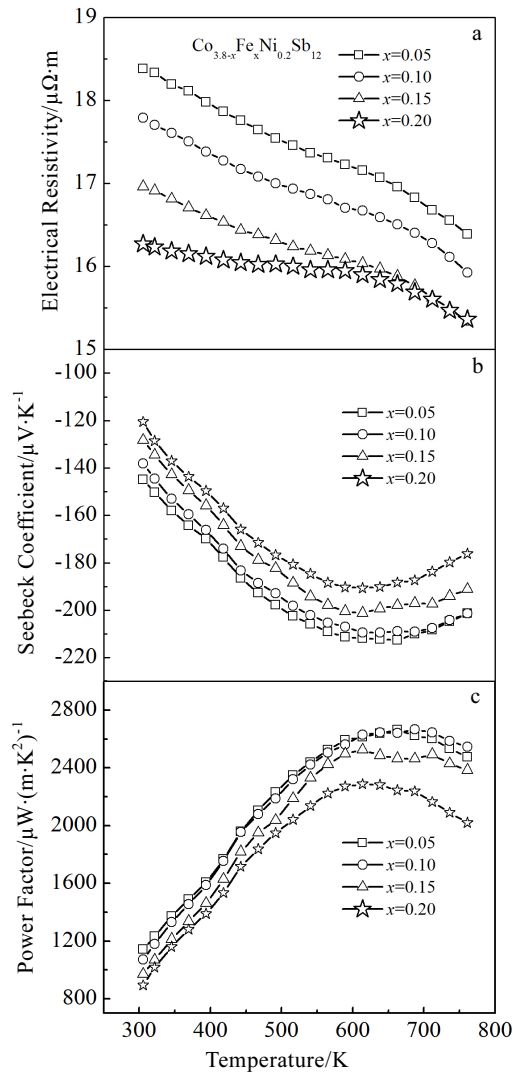


图 4 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 的电阻率、塞贝克系数和功率因子随温度变化曲线

Fig.4 Temperature dependence of $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$: (a) electrical resistivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor

占优势, 受掺杂浓度影响较小。样品 $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 的塞贝克系数最大值分别为 $-212.6、-209.5、-201.2、-190.7 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

从图 4c 可以看出, 不同样品功率因子随温度变化趋势一致, 均为先增大后减小。随着 Fe 掺杂浓度的提高, 功率因子呈逐渐降低的趋势, 样品 $x=0.05$ 和 $x=0.10$ 功率因子几乎重合, 与图 4b 中的塞贝克系数变化趋势相符。原因在于功率因子与塞贝克系数的平方成正比, 与电阻率的一次方成反比。因此, 要获得高的功率因子, 需要较高的塞贝克系数与适中的导电性。样品 $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 的功率因子最大值分别为 $2.665\times 10^3、$

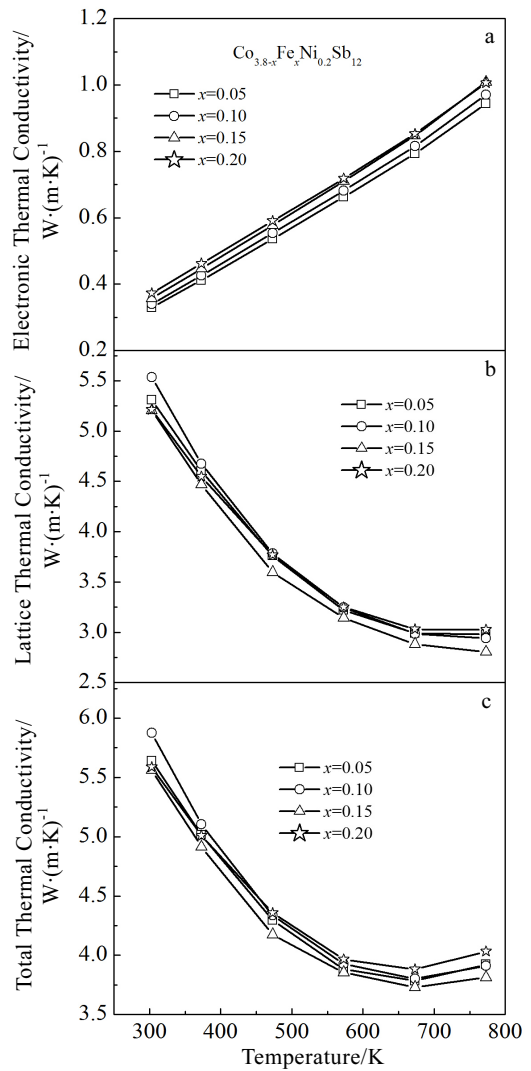


图 5 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 的电子热导率、晶格热导率和总热导率随温度变化曲线

Fig.5 Temperature dependence of $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$: (a) electronic thermal conductivity, (b) lattice thermal conductivity, and (c) total thermal conductivity

$2.667\times 10^3、2.525\times 10^3、2.272\times 10^3 \mu\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K}^2)^{-1}$, 显著高于相似样品的文献报道值^[11], 相比之前报道的 Ni 单掺杂样品^[34], Fe-Ni 双掺杂对电运输性能亦有较明显的改善。

2.4 热运输性能分析

图 5 为 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体的电子热导率、晶格热导率和总热导率随温度变化曲线。从图 5a 可以看出, 所有样品电子热导率随温度提高呈单一增大趋势。电子热导率随 Fe 掺杂浓度在较小变化范围内呈增加趋势, 因为洛伦兹数固定, 电子热导率与电阻率呈线性反比关系。

从图 5b 可以看出, 由于声子散射随温度增加而增强, 所有样品的晶格导热系数不断减小。由于质量波动效应, 本研究样品的晶格导热率明显小于未掺杂 CoSb_3 [3]。由于 Ni 掺杂量固定为 0.2、Fe 掺杂量变化较小, 掺杂浓度对晶格热导率的影响较小。此外, 由于制备方法的不同, 有时掺杂取代对晶格导热系数的影响并不明显依赖于浓度 [12,32]。由于晶界对低频声子的散射较强, 晶格导热率也受平均晶粒尺寸的影响, 特别是在相对较高的温度下, 试样 $\text{Co}_{3.65}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 具有最小的晶格热导率, 主要原因是其具有最小的晶粒尺寸, 晶界散射为主导热运输机制, 在测试温度范围内其最小晶格热导率为 $2.8 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

从图 5c 可以看出, 由于晶格导热率对总导热率贡献占主导作用, 因此总热导率的变化趋势与晶格热导率变化趋势一致。样品 $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 的最小热导率分别为 $3.78, 3.80, 3.73, 3.88 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

2.5 热电优值

图 6 为 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体的热电优值随温度变化曲线。从图 6 可以看出, 热电优值 ZT 随温度的提高而增大、随 Fe 掺杂浓度的提高而降低, 与功率因子变化趋势相似。当 Ni 掺杂量一定时, Fe 掺杂进一步改善了电性能, 但对热运输性能的影响较小。 $\text{Co}_{3.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 块体在 773 K 获得最大热电优值 0.50, 高于之前报道的 Ni 单掺杂方钴矿 $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{3.8}\text{Sb}_{12}$ 的热电优值 0.45 [35], 并且显著高于传统方法制备的 Ni/Fe 单掺杂或者双掺杂的样品 [8-10, 12-15]。

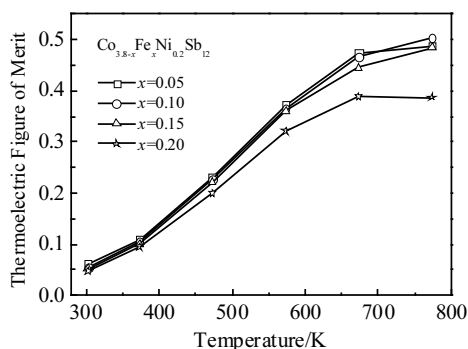


图 6 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ 的热电优值

Fig.6 Thermoelectric figure of merits of $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$

3 结论

1) 采用微波合成 5 min 结合放电等离子体烧结 5 min, 制备出 $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 块体。样品 X 射线衍射峰与单相 CoSb_3 相符, 衍射峰偏移表明 Fe 成功替换了 Co, 引起晶格畸变。样品

$x=0.15$ 和 $x=0.20$ 晶粒尺寸范围为 1~2 μm 、平均尺寸约为 1 μm , 块体中各元素分布均匀。

2) 相比 Ni 单掺杂, Ni/Fe 双掺杂对电输运性能有进一步改善, 最高功率因子达 $2.667 \times 10^3 \mu\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K}^2)^{-1}$ 。Fe 掺杂对热输运性能影响较小。 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{3.7}\text{Sb}_{12}$ 块体在 773 K 获得最大热电优值 0.50, 显著高于传统方法制备的 Ni/Fe 单掺杂或双掺杂样品。

参考文献 References

- [1] Slack G A, Tsoukala V G. *Journal of Applied Physics*[J], 1994, 76(3): 1665
- [2] Caillat T, Borshchevsky A, Fleurial J P. *Journal of Applied Physics*[J], 1996, 80(8): 4442
- [3] Katsuyama S, Watanabe M, Kuroki M et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2003, 93(5): 2758
- [4] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. *Science*[J], 1996, 272 (5266): 1325
- [5] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C et al. *Physical Review B*[J], 1997, 56(23): 15 081
- [6] Yang J, Morelli D, Meisner G et al. *Physical Review B*[J], 2003, 67(16): 165 207
- [7] Li X, Chen L, Fan J et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2005, 98(8): 083 702
- [8] Kitagawa H, Wakatsuki M, Nagaoka H et al. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*[J], 2005, 66(10): 1635
- [9] Kim I H, Ur S C. *Metals and Materials International*[J], 2007, 13(1): 53
- [10] Ur S C, Kim I H. *Physica Scripta*[J], 2009, 55(31): 561
- [11] Kong L J, Ma H A, Zhang Y W et al. *Materials Science-Poland*[J], 2017, 35(3): 496
- [12] Park K H, You S W, Ur S C et al. *Journal of the Korean Physical Society*[J], 2012, 60(10): 1485
- [13] Ur S C, Kwon J C, Kim I H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 442(1-2): 358
- [14] Kim I H, Ur S C. *Materials Letters*[J], 2007, 61: 2446
- [15] Dong N, Jia X, Su T C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480(2): 882
- [16] Liu W S, Zhang B P, Li J F et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2007, 102(10): 103 717
- [17] Shi X, Yang J, Salvador J R et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(20): 7837
- [18] Kitchen H J, Vallance S R, Kennedy J L et al. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114 (2): 1170
- [19] Selvam M P, Rao K J. *Advanced Materials*[J], 2000, 12(21): 1621

- [20] Hmood A, Kadhim A, Hassan H A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 520: 1
- [21] Baldrige T, Gupta M C. *Nanotechnology*[J], 2008, 19(27): 275 601
- [22] Carassiti L, Jones A, Harrison P *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(4): 1503
- [23] Savary E, Gascoin F, Marinel S. *Dalton Transaction*[J], 2010, 39(45): 11 074
- [24] Hsieh C Y, Lin C N, Chung S L *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(1): 343
- [25] Panneerselvam M, Rao K J. *Materials Research Bulletin*[J], 2003, 38(4): 663
- [26] Li Y, Cheng C, Lei Y *et al.* *Dalton Transaction*[J], 2017, 46(1): 33
- [27] Lei Y, Li Y, Xu L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 660: 166
- [28] Lei Y, Wang M, Li Y *et al.* *Materials Letters*[J], 2017, 201: 189
- [29] Lei Y, Cheng C, Li Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43(12): 9343
- [30] Lei Y, Gao W S, Zheng R *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2019, 2(6): 4477
- [31] Lei Ying(雷鹰), Li Yu(李雨), Xu Lin(徐林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1565
- [32] Lei Ying(雷鹰), Ma Lei qiang(马雷强), Li Yu(李雨) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 201810812316.9[P]. 2018
- [33] Mochel A, Sergueev I, Nguyen N *et al.* *Physical Review B*[J], 2011, 84(6): 64 302
- [34] Lei Y, Ma L Q, Zheng R *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(6): 5929
- [35] Meng X F, Liu Z H, Cui B *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2017(7): 1 602 582

Synthesis and Thermoelectric Properties of Ni and Fe Double Doped Skutterudites

Li Yu¹, Ma Lei qiang¹, Zheng Rui¹, Lei Ying^{1,2,3}, Jiang Xiaowu¹, Gu Jun¹, Wan Rundong⁴

(1. Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

(2. State key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon, Hong Kong, China)

(4. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China)

Abstract: A series of single phase Ni/Fe double doped skutterudite compounds $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) were synthesized by 5 min microwave heating for the first time. The resulting ingots were pulverized and sintered by spark plasma sintering to fabricate bulk samples, and their phase composition, grain size, element distribution, thermoelectric transport properties were investigated. The XRD patterns show that all samples are consistent with single phase of CoSb_3 . The FE-SEM morphologies reveal that the size of $\text{Co}_{3.8-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) matrix grain is about 1~3 μm , and the average size is about 1~2 μm . The EDS elemental maps reveal uniform Co, Fe, Ni, and Sb distributions. The electrical transport properties are further improved by Ni/Fe double doping, with the highest power factor of $2.667 \times 10^3 \mu\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K}^2)^{-1}$. The influence of Fe doping on lattice thermal conductivity is not significant, but there is a relationship between lattice thermal conductivity and grain size, and boundary scattering is the dominant scattering mechanism. The lattice thermal conductivity of $\text{Co}_{3.65}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ is $2.8 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$. The $\text{Co}_{3.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$ has the highest ZT of 0.50 at 773 K, which is obviously larger than that of Ni/Fe single or double doped samples produced via traditional techniques.

Key words: skutterudites; microwave synthesis; doping; electrical transport properties; thermoelectric figure of merit

Corresponding author: Lei Ying, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, P. R. China, Tel: 0086-555-2311571, E-mail: leiyinhut@163.com