



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109022863 B

(45) 授权公告日 2020.09.25

(21) 申请号 201810775076.X

C22C 12/00 (2006.01)

(22) 申请日 2018.07.16

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101435029 A, 2009.05.20

申请公布号 CN 109022863 A

苏贤礼等.Ga填充n型方钴矿化合物的结构及热电性能.《物理学报》.2008,第57卷(第10期),p6488-6492.

(43) 申请公布日 2018.12.18

(73) 专利权人 电子科技大学

审查员 杨颢

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)

西源大道2006号

(72) 发明人 姜晶 张蕊 王超 牛夷 周婷

潘燕

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心

51203

代理人 陈一鑫

(51) Int. Cl.

C22C 1/04 (2006.01)

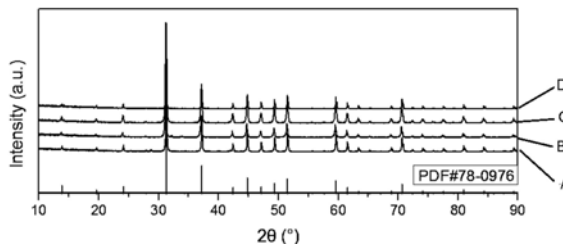
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种填充Ga的基方钴矿热电材料及其制备方法

(57) 摘要

该发明公开了一种填充Ga的CoSb₃基方钴矿热电材料Ga_xCo₄Sb_{12.3}及其制备方法,属于热电材料领域。本发明的目的在于提供一种通过填充镓单质(Ga)形成填充方钴矿来提高CoSb₃基方钴矿材料热电性能的方法。该热电材料可通过改变单质镓(Ga)的含量来调节赛贝克系数、电导率和热导率等参数来提升CoSb₃基方钴矿材料的热电性能,且制备工艺简单,适合大规模生产。



1. 一种填充Ga的基方钴矿热电材料 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$,其中x的取值范围为:0.1~0.25;通过调节单质镓(Ga)的含量来改善热电材料的赛贝克系数、电导率和热导率;

所述的热电材料 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 的制备方法,包括以下步骤:

步骤1:金属单质Ga、Co、Sb按化学计量比 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 称量,混合均匀后,装入石墨坩埚,再将石墨坩埚装入石英管中进行抽真空封管;

步骤2:将步骤1得到的密封石英管放入马弗炉,以3摄氏度/分钟的速率升温至1100摄氏度,保温10~15小时;

步骤3:将步骤2得到的高温熔融之后的石英管继续放进马弗炉,升温至700摄氏度,退火保温100~120小时;

步骤4:将步骤3得到的退火之后的块体样品高能球磨3~6小时;

步骤5:将步骤4得到的化学计量比为 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 的粉末在真空条件下进行加压烧结,得到热电材料 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 。

2. 如权利要求1所述的一种填充Ga的基方钴矿热电材料 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$,其特征在于,为避免单质金属被氧化,步骤1中所提到的金属单质的称量均在充满惰性气氛的手套箱中进行。

3. 如权利要求1所述的一种填充Ga的基方钴矿热电材料 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$,其特征在于,所述步骤3中的升温速率为5摄氏度/分钟。

4. 如权利要求1所述的一种填充Ga的基方钴矿热电材料 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$,其特征在于,所述步骤4中高能球磨具体指在转速为1450转/分钟的高能球磨机中球磨3~6小时。

5. 如权利要求1所述的一种填充Ga的基方钴矿热电材料 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$,其特征在于,所述步骤5中加压烧结方式为放电等离子体烧结,使用的模具为石墨模具,所加的压力大小为50~80MPa,烧结时间为2~20分钟。

一种填充Ga的基方钴矿热电材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于热电材料领域,具体涉及一种通过填充镓单质(Ga)形成填充方钴矿来提高CoSb₃基方钴矿材料热电性能的方法。

背景技术

[0002] 热电材料能够实现热能和电能之间的相互转化,利用温度差进行发电是一种潜在的能源利用的方法,另外利用电学对热量的转化,可以进行温度的精确控制,在传感器和集成电路中有着广阔的应用前景。

[0003] 影响热电系统的能量转换效率有很多因素,如:温差电元件的类型及性能、热量的损失、设备的整体精确度等,其中,最关键的因素是热电材料的性能。人们常用无量纲的热电优值zT来衡量热电材料的性能,表达式为:

$$[0004] \quad zT = \frac{\alpha^2 T \sigma}{\kappa}$$

[0005] 其中,T表示绝对温度, α 表示塞贝克系数, σ 表示电导率, κ 表示热导率。

[0006] 由此可以看出一个好的热电材料应该具有较大的塞贝克系数和电导率以及尽可能小的热导率。然而,材料的塞贝克系数、电导率和热导率三个参数之间是存在相互依赖关系的:减小材料的载流子浓度,塞贝克系数会增大,但是电导率会减小,同时,电子热导率也受电导率的影响,改变其中一个参量,另外两个参量也会发生变化,电运输性能的优化和热运输性能的优化是耦合在一起的,因此,想要优化材料的热电性能,塞贝克系数、电导率和热导率这三个参数必须放在一起综合考虑。

[0007] 具有Skutterudite晶体结构的热电材料,又称为方钴矿材料,最初在挪威小镇Skutterud以矿物形式被发现的,是一类通式为MX₃的化合物(其中,M代表金属元素,如Ir、Co、Rh、Fe等;X代表V族元素,如P、As、Sb等)。方钴矿为立方晶格结构,最初来源于CoAs₃矿物,而后扩展到相同族的其他化合物中。一个单位晶胞包含了8个AB₃分子,共32个原子,每个晶胞内还有两个较大的空隙,通过往空隙内填充原子形成填充式方钴矿,进而减少晶格热导率,而电子运输情况基本不受影响。目前,提升方钴矿材料热电性能的方法主要有:掺杂(元素替换)、通过形成填充式方钴矿材料来降低热导率、对材料低维化处理、合成具有微气孔的方钴矿材料来降低热导率等。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种通过填充镓单质(Ga)形成填充方钴矿来提高CoSb₃基方钴矿材料热电性能的方法。该热电材料可通过改变单质镓(Ga)的含量来调节塞贝克系数、电导率和热导率等参数来提升CoSb₃基方钴矿材料的热电性能,且制备工艺简单,适合大规模生产。

[0009] 本发明的技术方案如下:

[0010] 一种填充Ga的基方钴矿热电材料Ga_xCo₄Sb_{12.3},其中x的取值范围为:0.1~0.25;通

过调节单质镓(Ga)的含量来改善热电材料的赛贝克系数、电导率和热导率。

[0011] 进一步的,所述热电材料 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤1:金属单质Ga、Co、Sb按化学计量比 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 称量,混合均匀后,装入石墨坩埚,再将石墨坩埚装入石英管中进行抽真空封管;

[0013] 步骤2:将步骤1得到的密封石英管放入马弗炉,升温至1100摄氏度,保温10~15小时;

[0014] 步骤3:将步骤2得到的高温熔融之后的石英管继续放进马弗炉,升温至700摄氏度,退火保温100~120小时;

[0015] 步骤4:将步骤3得到的退火之后的块体样品高能球磨3~6小时;

[0016] 步骤5:将步骤4得到的化学计量比为 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 的粉末在真空条件下进行加压烧结,得到热电材料 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 。

[0017] 进一步地,为避免单质金属被氧化,步骤1中所提到的金属单质的称量均在充满惰性气氛的手套箱中进行;

[0018] 进一步地,步骤2所述的升温速率为3摄氏度/分钟;

[0019] 进一步地,步骤3所述的升温速率为5摄氏度/分钟;

[0020] 进一步地,步骤4所述高能球磨具体指在转速为1450转/分钟的高能球磨机中球磨3~6小时;

[0021] 进一步地,步骤5所述加压烧结方式为热压烧结或放电等离子体烧结,使用的模具为石墨模具,所加的压力大小为50~80MPa,烧结时间为2~20分钟。

[0022] 写出本发明热电材料 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 具有电导率高、热导率小、赛贝克系数高,制备方法制备工艺简单,适合大规模生产。

附图说明

[0023] 图1为不同化学计量比的Ga单质填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 的扫描电镜图。(A)为实施例1得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的扫描电镜图;(B)为实施例2得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的扫描电镜图;(C)为实施例3得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的扫描电镜图;(D)为实施例4得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的扫描电镜图;图中清晰的立方结构表明实施例1~4均成功地合成了方钴矿热电材料;

[0024] 图2为实施例得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的X射线衍射图谱。(A)、(B)、(C)、(D)分别为实施例1~4得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的X射线衍射图谱,由于填充的Ga单质量很少,图谱上只出现了 $CoSb_3$ 方钴矿的特征衍射峰,结合图1证明实施例1~4制备的样品确实为填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料;

[0025] 图3为实施例得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的电导率-温度特性曲线,其中“ $Ga_{0.1}Co_4Sb_{12.3}$ ”、“ $Ga_{0.15}Co_4Sb_{12.3}$ ”、“ $Ga_{0.2}Co_4Sb_{12.3}$ ”、“ $Ga_{0.25}Co_4Sb_{12.3}$ ”的曲线分别为实施例1~4得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的电导率-温度特性曲线。图中显示制备的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的电导率最高可达286.68S/cm。

[0026] 图4为实施例得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的塞贝克系数-温度特性曲线,其中“ $Ga_{0.1}Co_4Sb_{12.3}$ ”、“ $Ga_{0.15}Co_4Sb_{12.3}$ ”、“ $Ga_{0.2}Co_4Sb_{12.3}$ ”、“ $Ga_{0.25}Co_4Sb_{12.3}$ ”的曲线分别为实施例1~4得到的填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 热电材料的塞贝克系数-温度特性曲线。图中显

示制备的填充方钴矿 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 热电材料的塞贝克系数最高可达 $-336.4068\mu\text{V}/\text{K}$ 。

[0027] 图5为实施例得到的填充方钴矿 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 热电材料的热导率-温度特性曲线,其中“ $\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ”、“ $\text{Ga}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ”、“ $\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ”、“ $\text{Ga}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ”的曲线分别为实施例1~4得到的填充方钴矿 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 热电材料的热导率-温度特性曲线。图中显示制备的填充方钴矿 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 热电材料的热导率最小为 $2.792\text{W}/(\text{mK})$ 。

[0028] 图6为实施例得到的填充方钴矿 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 热电材料的ZT-温度特性曲线,其中“ $\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ”、“ $\text{Ga}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ”、“ $\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ”、“ $\text{Ga}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ”的曲线分别为实施例1~4得到的填充方钴矿 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 热电材料的ZT-温度特性曲线。图中显示制备的填充方钴矿 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 热电材料的ZT最高可达0.561。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例详述本发明的技术方案。

[0030] 实例1

[0031] 步骤1:金属单质Ga、Co、Sb按化学计量比 $\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 称量,混合均匀后,装入石墨坩埚,再将石墨坩埚装入石英管中进行抽真空封管。为避免单质金属被氧化,该步骤中所提到的金属单质的称量均在充满惰性气氛的手套箱中进行;

[0032] 步骤2:将步骤1得到的密封石英管放入马弗炉,升温至1100摄氏度,升温速率为3摄氏度/分钟,保温10小时;

[0033] 步骤3:将步骤2得到的高温熔融之后的石英管继续放进马弗炉,升温至700摄氏度,升温速率为5摄氏度/分钟,退火保温100小时;

[0034] 步骤4:将步骤3得到的退火之后的块体样品高能球磨3小时;

[0035] 步骤5:将步骤4得到的化学计量比为 $\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 的粉末在真空条件下进行加压烧结,得到本发明所述的热电材料。加压烧结方式为热压烧结或放电等离子体烧结,使用的模具为石墨模具,所加的压力大小为70MPa,烧结时间为5分钟

[0036] 实例1得到的填充方钴矿 $\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 热电材料,其电导率在773K时达到 $255.66\text{S}/\text{cm}$,473K时塞贝克系数达到 $-336.4\mu\text{V}/\text{K}$,623K时热导率最低为 $3.335\text{W}/(\text{mK})$ 。

[0037] 实例2

[0038] 步骤1:金属单质Ga、Co、Sb按化学计量比 $\text{Ga}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 称量,混合均匀后,装入石墨坩埚,再将石墨坩埚装入石英管中进行抽真空封管。为避免单质金属被氧化,该步骤中所提到的金属单质的称量均在充满惰性气氛的手套箱中进行;

[0039] 步骤2:将步骤1得到的密封石英管放入马弗炉,升温至1100摄氏度,升温速率为3摄氏度/分钟,保温15小时;

[0040] 步骤3:将步骤2得到的高温熔融之后的石英管继续放进马弗炉,升温至700摄氏度,升温速率为5摄氏度/分钟,退火保温110小时;

[0041] 步骤4:将步骤3得到的退火之后的块体样品高能球磨6小时;

[0042] 步骤5:将步骤4得到的化学计量比为 $\text{Ga}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 的粉末在真空条件下进行加压烧结,得到本发明所述的热电材料。加压烧结方式为热压烧结或放电等离子体烧结,使用的模具为石墨模具,所加的压力大小为60MPa,烧结时间为5分钟

[0043] 实例2得到的填充方钴矿 $\text{Ga}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ 热电材料,其电导率在773K时达到

254.45S/cm,473K时塞贝克系数达到-324.56uV/K,573K时热导率最低为2.822W/(mK)。

[0044] 实例3

[0045] 步骤1:金属单质Ga、Co、Sb按化学计量比 $Ga_{0.2}Co_4Sb_{12.3}$ 称量,混合均匀后,装入石墨坩埚,再将石墨坩埚装入石英管中进行抽真空封管。为避免单质金属被氧化,该步骤中所提到的金属单质的称量均在充满惰性气氛的手套箱中进行;

[0046] 步骤2:将步骤1得到的密封石英管放入马弗炉,升温至1100摄氏度,升温速率为3摄氏度/分钟,保温12小时;

[0047] 步骤3:将步骤2得到的高温熔融之后的石英管继续放进马弗炉,升温至700摄氏度,升温速率为5摄氏度/分钟,退火保温120小时;

[0048] 步骤4:将步骤3得到的退火之后的块体样品高能球磨4小时;

[0049] 步骤5:将步骤4得到的化学计量比为 $Ga_{0.2}Co_4Sb_{12.3}$ 的粉末在真空条件下进行加压烧结,得到本发明所述的热电材料。加压烧结方式为热压烧结或放电等离子体烧结,使用的模具为石墨模具,所加的压力大小为80MPa,烧结时间为5分钟

[0050] 实例3得到的填充方钴矿 $Ga_{0.2}Co_4Sb_{12.3}$ 热电材料,其电导率在773K时达到280.22S/cm,473K时塞贝克系数达到-322.2uV/K,573K时热导率最低为2.991W/(mK),最终,623K时的ZT值达到0.561。与目前金属单质Ga单元素填充方钴矿 $Ga_xCo_4Sb_{12.3}$ 材料的热电性能相比,提升了2~3倍,适用于中温热电材料。

[0051] 实例4

[0052] 步骤1:金属单质Ga、Co、Sb按化学计量比 $Ga_{0.25}Co_4Sb_{12.3}$ 称量,混合均匀后,装入石墨坩埚,再将石墨坩埚装入石英管中进行抽真空封管。为避免单质金属被氧化,该步骤中所提到的金属单质的称量均在充满惰性气氛的手套箱中进行;

[0053] 步骤2:将步骤1得到的密封石英管放入马弗炉,升温至1100摄氏度,升温速率为3摄氏度/分钟,保温14小时;

[0054] 步骤3:将步骤2得到的高温熔融之后的石英管继续放进马弗炉,升温至700摄氏度,升温速率为5摄氏度/分钟,退火保温1000小时;

[0055] 步骤4:将步骤3得到的退火之后的块体样品高能球磨5小时;

[0056] 步骤5:将步骤4得到的化学计量比为 $Ga_{0.25}Co_4Sb_{12.3}$ 的粉末在真空条件下进行加压烧结,得到本发明所述的热电材料。加压烧结方式为热压烧结或放电等离子体烧结,使用的模具为石墨模具,所加的压力大小为50MPa,烧结时间为5分钟

[0057] 实例4得到的填充方钴矿 $Ga_{0.25}Co_4Sb_{12.3}$ 热电材料,其电导率在773K时达到258.77S/cm,473K时塞贝克系数达到-334.93uV/K,573K时热导率最低为2.792W/(mK)。

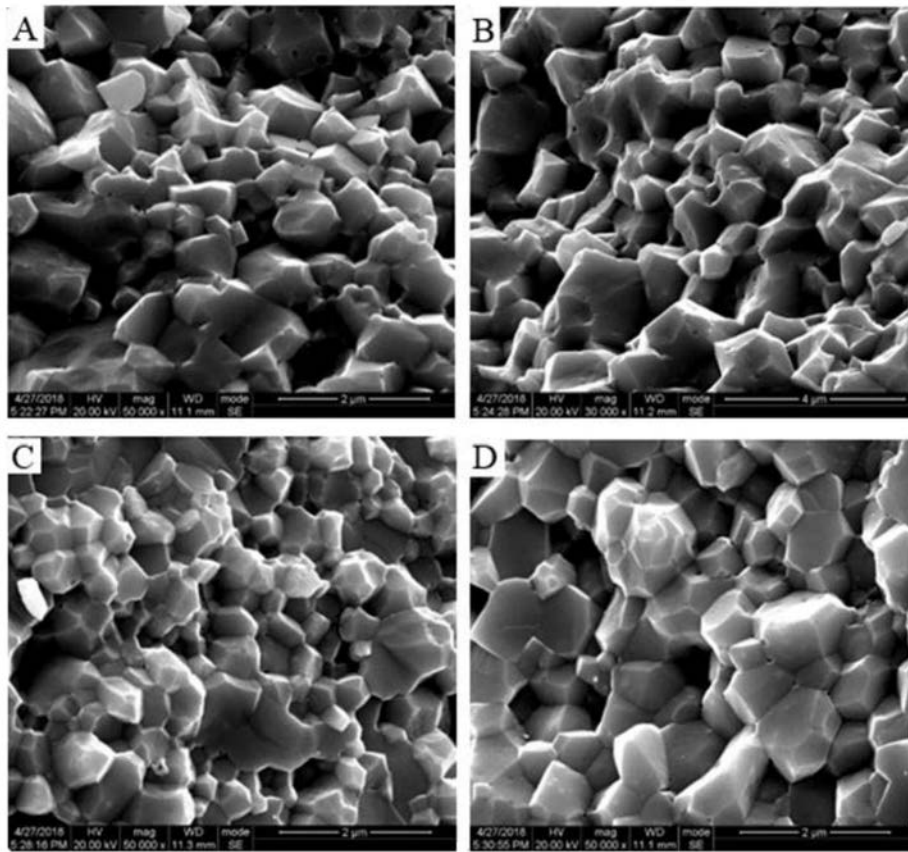


图1

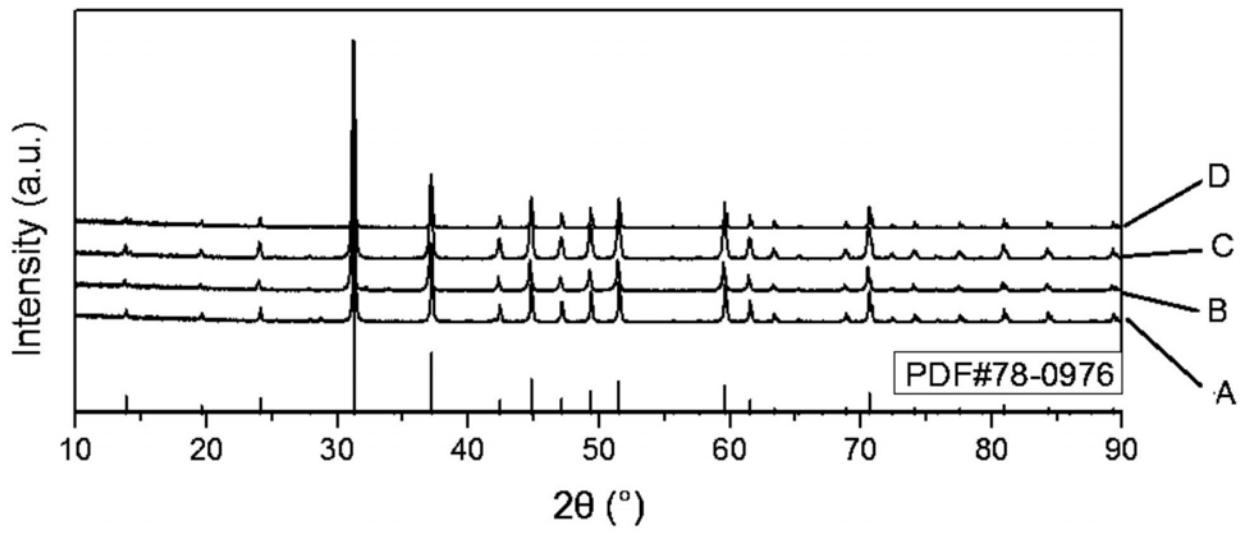


图2

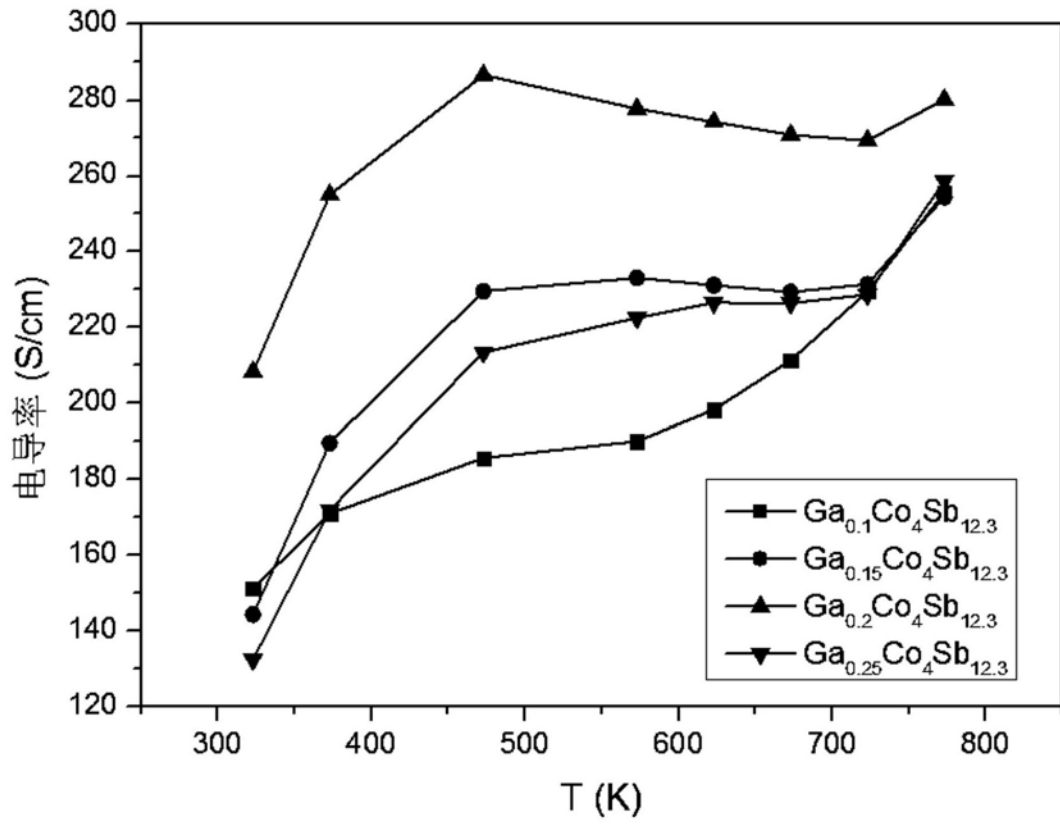


图3

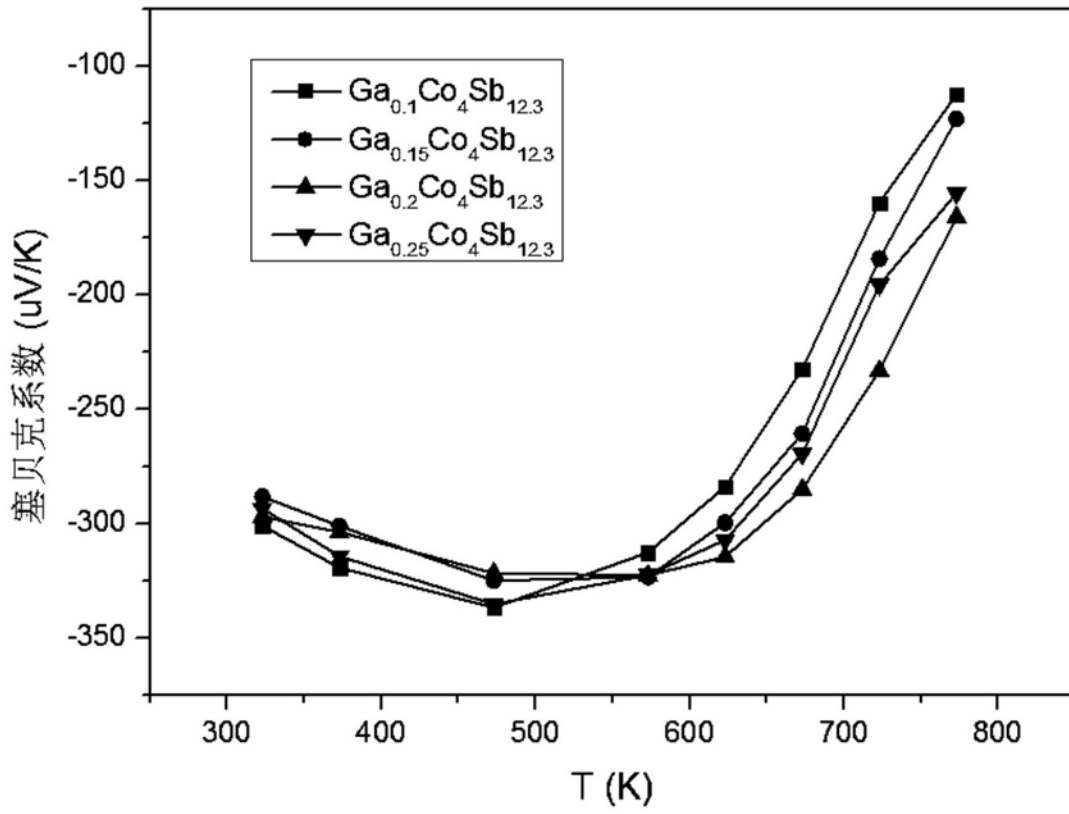


图4

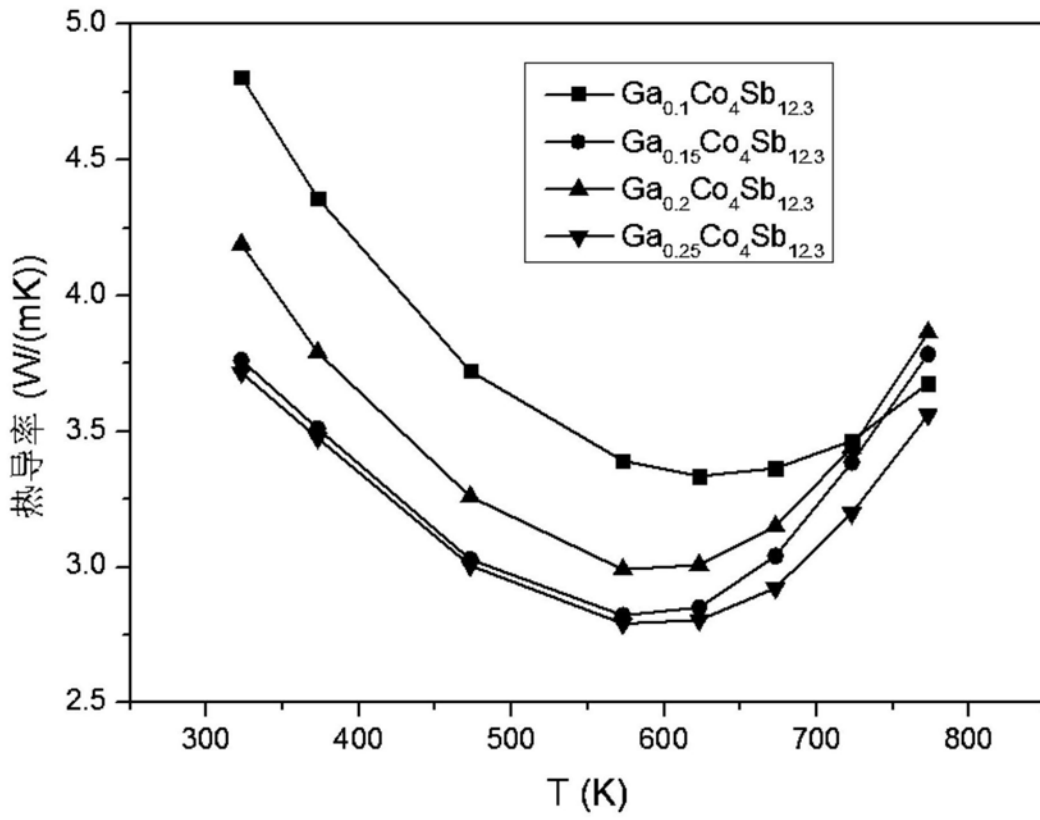


图5

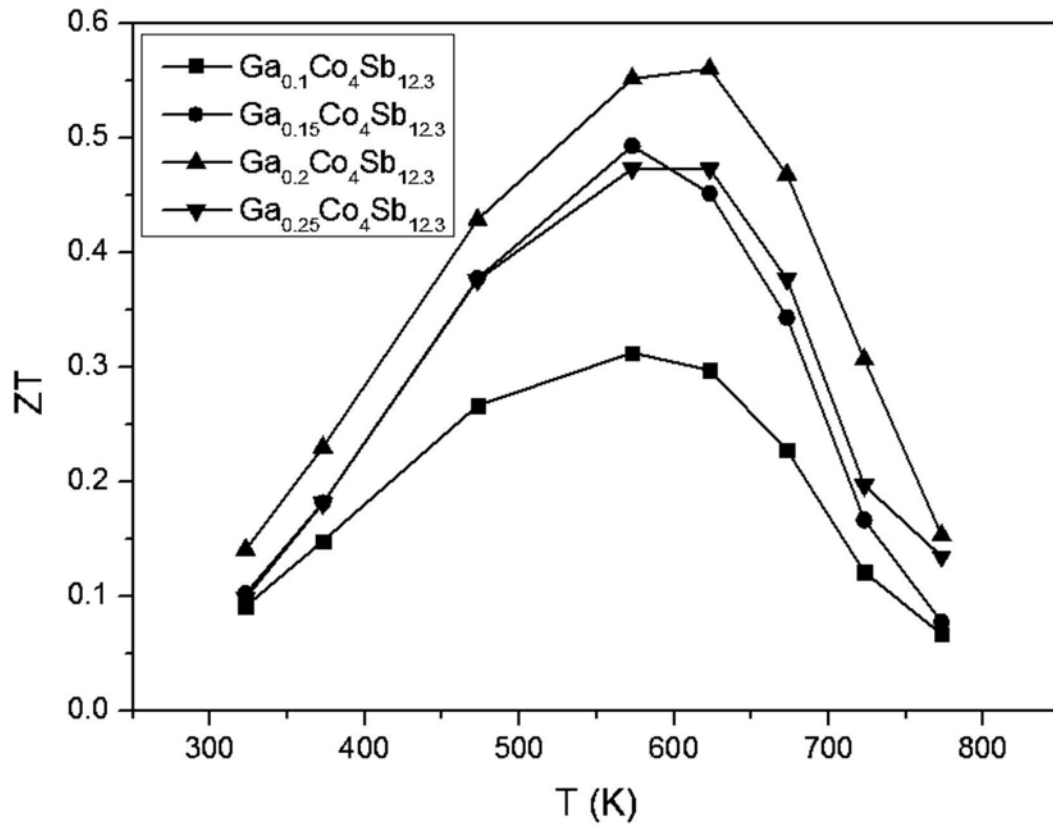


图6