**G.Rogl等人：ZT = 1.8的掺铟多重填充的n型方钴矿**

【引言】

[方钴矿](https://baike.so.com/doc/573760-607387.html)常含少量铁和镍。等轴晶系。晶体呈立方体、八面体或二者的聚形。[集合体](https://baike.so.com/doc/784912-830491.html)常呈致密粒状。锡白色。条痕灰黑色。金属光泽。产于钴镍热液矿床中，与砷钴矿、砷镍矿、红镍矿等钴镍砷化物共生。在地表易氧化而形成钴华，是炼钴的重要矿物原料。ZT值，又叫热电优值，它是衡量热电材料热电性能的指标和量度，Z是材料的热电系数（单位是/k），有量纲，T是热力学温度，单位是k。ZT乘积来表示热电性能的高低，ZT值越高，热电性能越好。

【成果介绍】

G.Rogl等人认为通过三种不同的途径，将n型方钴矿(In，Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12的热电（TE）优值ZT最大化：（i）找到铟作为第四填充物的最佳分数；（ii）考察粉末颗粒、晶粒和晶粒尺寸对TE性能的影响；（iii）检查热稳定性。填充的n型(Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12以三种不同比例与0.4Co4Sb12混合，球磨（常规或高能（HB）球磨）和热压。热挤压样品断口的粒度分析和SEM照片表明，只有HB产生均匀的颗粒/晶粒，平均晶粒尺寸为100纳米，用透射电子显微镜证实。X射线Rietveld细化结合EDX表明，在所有情况下，铟进入方二十面体的方钴矿空隙。三个规则球磨样品（采用德国的linseis的LSR-3测量系统测定样品In9.1HB）的温度依赖性物理性质表明，增加的含量推断出增加的电阻率，增加了塞贝克系数，但降低了总的热导率。虽然ZT（823 K）与没有铟的样品在相同的范围内，但在ZT值较高，因此TE转换效率η至少高10%。将样品在600℃退火三天，显示出在结构和热电性能的微小变化，表明TE稳定性。由于小颗粒均匀，同样大小的颗粒和微晶，HB样品表现出高功率因数（在730 K下为4.4 mW/mK-2）和非常低的热导率，在823 K（ηmax＝17.5%）下获得重要的高值ZT＝1.8。

【图文导读】

图1a：(Sr，Ba，Yb，In)yCo4Sb12方钴矿的分布密度与粒度关系，针对样品In9.1和In9.1HB示例性示出。

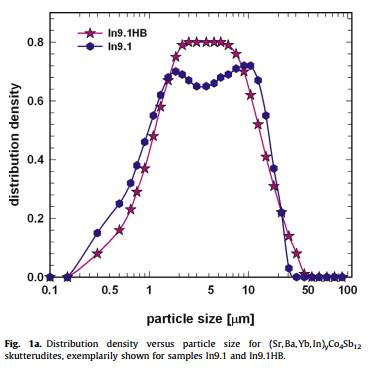


图1b：(Sr，Ba，Yb，In)yCo4Sb12方钴矿的分布与粒度关系，针对样品In9.1和In9.1HB示例性示出。

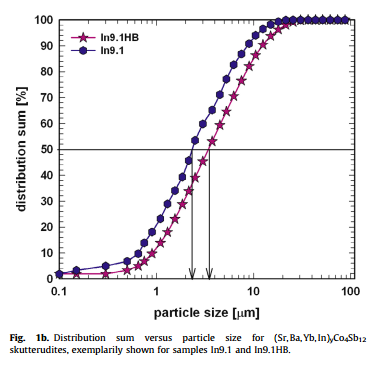


图2：In9.1HB， In9.1和In9.1ann样品断裂表面的SEM图像（从上到下）。

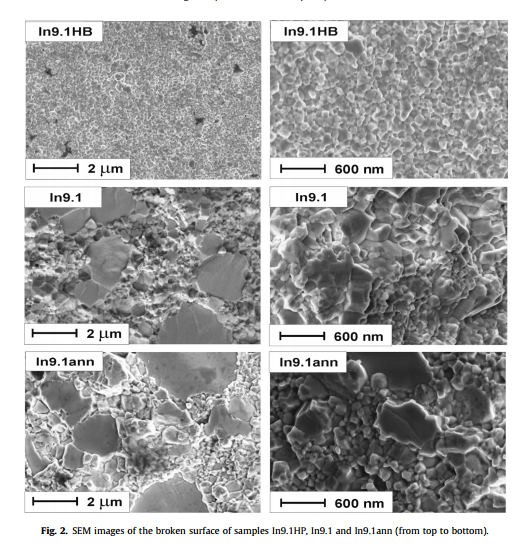


图3a：(Sr，Ba，Yb，In)yCo4Sb12的晶格参数a取决于填充水平yRV。

插入：比较(Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12 [70，71，78]和(Sr，Ba，Yb，In)yCo4Sb12的晶格参数a与填充水平yRV关系。

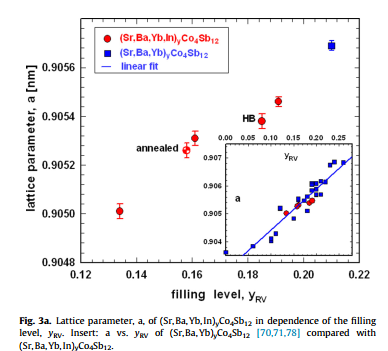


图3b：(Sr， Ba， Yb，In)yCo4Sb12的晶格参数（顶部）和总填充水平（底部）依赖于添加In0.4Co4Sb12的质量百分比。

插入：添加In0.4Co4Sb12的质量百分比与填充水平yRV的关系（虚线显示出偏离Vegard定律的可能），圆环代表In0.24Co4Sb12 [2，24]。

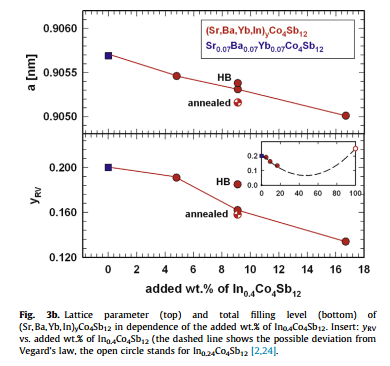


图4：样品：In9.1HB（顶部），In9.1（中间）和In9.1（底部）。

样品TEM图像：左图：亮场，左平面的插图：相应的电子衍射图样；中间图：放大的亮场；右图：晶格图像。箭头指向YB2O3纳米粒子。

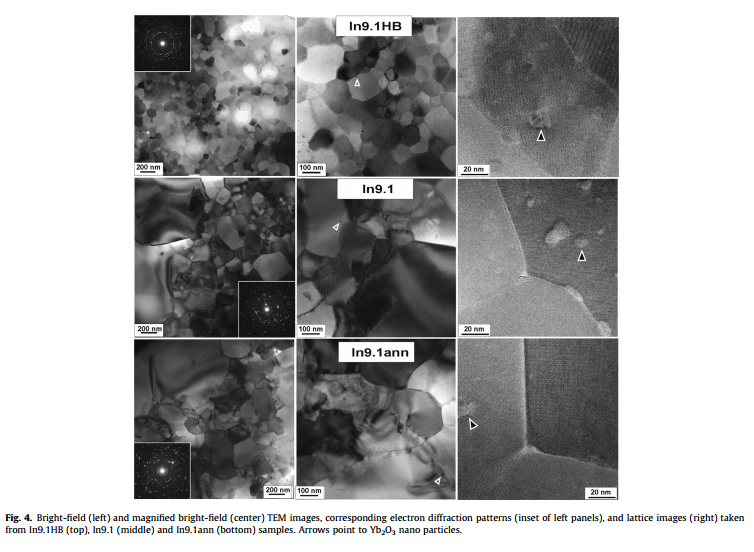


图5a：(Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12 + x wt.%方钴矿的电阻率ρ与温度T(T > 300 K) 的关系。

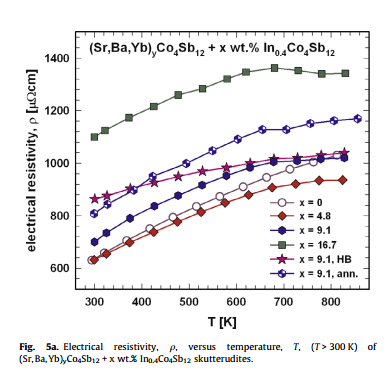


图5b：样品 In0的电阻率ρ与温度T(T > 4.2 K) 的关系和In9.1HB的电阻率拟合。插入：In9.1HB的ULVAC-ZEM3数据与LSR-3数据的比较。

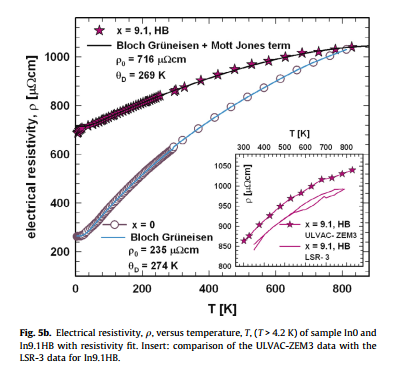


图6：(Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12 + x wt.% In0.4Co4Sb12的赛贝克系数S与温度T的关系。

插入图：In9.1HB的ULVAC-ZEM3数据与LSR-3数据的比较。

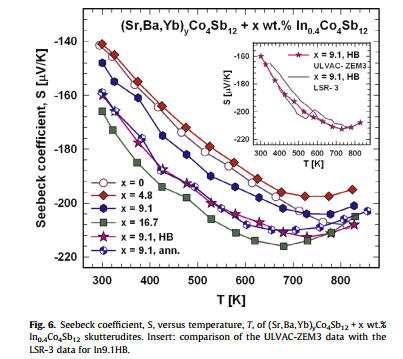


图7：(Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12 + x wt.% In0.4Co4Sb12的功率因素pf与温度T的关系。

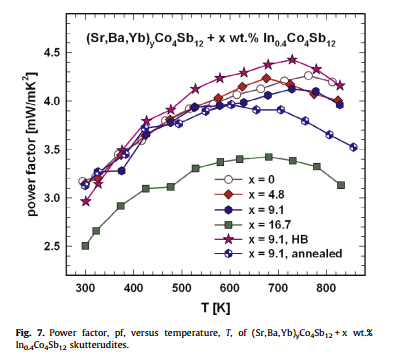


图8a：(Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12 + x wt.% In0.4Co4Sb12的劳伦兹数与温度T的关系。

插入图：(Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12 + x wt.% In0.4Co4Sb12的导热系数的温度与λe的关系。

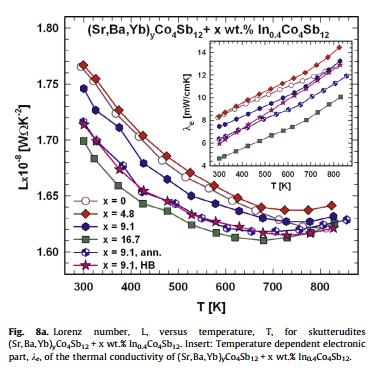


图8b：(Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12 + x wt.% In0.4Co4Sb12的总热导率λ、晶格热导率λph和最小热导率λmin与温度T的关系。

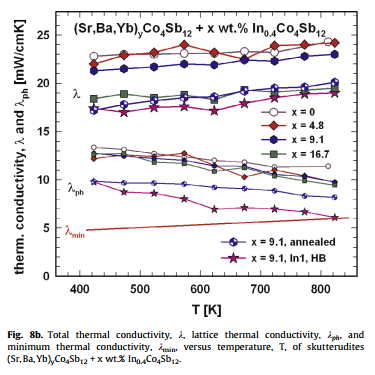


图9：(Sr，Ba，Yb)yCo4Sb12 + x wt.% In0.4Co4Sb12的热电（TE）优值ZT与温度T的关系。

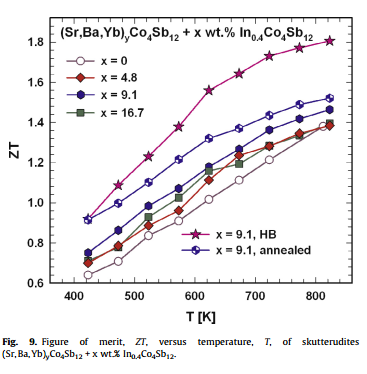
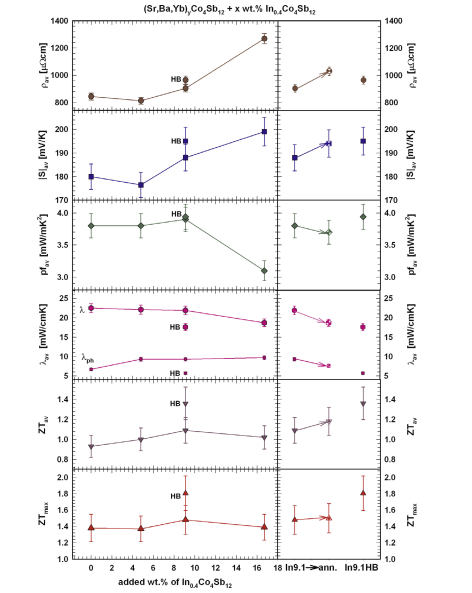


图10：右：温度为300-823 K下，从顶部到底部：每个样品的电阻率的平均值ρav，赛贝克系数的绝对值| S |av，功率因素pfav，晶格热导率λav ，热电优值ZT和ZT最大值ZTmax。左：In9.1的所有的平均运输性质和退火后（In9.1ann）高能球磨在In9.1HB中的应用比较。



近年来人们致力于直接将多余的热能转化为电能。如果我们能够将锅炉和引擎产生的多余的热转化为电能，这将会省下每年千亿的燃料费用。文中提到的用来研究方钴材料性能所使用的的研究仪器LSR-3就是林赛斯为了挑战这一难题所开发的一款独特的评估系统仪器—LSR-3“林赛斯-赛贝克&电阻测试单元”。

**林赛斯LSR-3的优越性能**

1、可以同步测量赛贝克系数和电阻（通过哈曼法可测定热电阻和ZT值）

2、可以测量长度在6到23mm间的棱柱或圆柱样品（哈曼法要求圆柱样品）

3、线状或箔片样品可以通过特殊的适配器测量

4、更换不同的炉体可以覆盖-100℃到1500℃的温度范围。

5、样品支架设计保证最高的测量重复性

三种可更换的炉体覆盖-100℃到1500℃的温度范围。额外的红外炉保证很高的加热和冷却速率，并能使温度控制准确的按照程序设定运行。

如果您对林赛斯热分析仪器感兴趣，欢迎致电010-62237812咨询。也可以关注公众号“德国林赛斯仪器”，了解更多的材料性能以及热分析动态。