

REDIAN CAILIAO XINGNENG YANJIU
YU ZHIBEI

热电材料性能研究 与制备

邓乐 贾晓鹏 马红安 著



化学工业出版社

REDIAN CAILIAO XINGNENG YANJIU
YU ZHIBEI

热电材料性能研究 与制备

邓乐 贾晓鹏 马红安 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共9章,主要介绍了热电材料的现状、制备方法、高压合成理论介绍、热电性能测试方法以及不同种类的材料制备和性能研究等内容。

本书具有较强的知识性和针对性,可供材料科学与工程、热电材料、环境工程等领域的科研人员、技术人员和管理人员阅读,也可供高等学校材料科学与工程、环境工程等相关专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

热电材料性能研究与制备/邓乐,贾晓鹏,马红安
著. —北京:化学工业出版社,2018.11

ISBN 978-7-122-32862-5

I. ①热… II. ①邓… ②贾… ③马… III. ①
热电转换-功能材料-研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 188746 号

责任编辑:卢萌萌 刘兴春

责任校对:王 静

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:三河市航远印刷有限公司

装 订:三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张10½ 字数134千字 2019年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

石油、煤炭等不可再生资源的日趋枯竭，人类生存环境的日益恶化，使能源问题引起了世界各国，尤其是发达国家的高度重视。发展和应用环境友好型可再生能源成为 21 世纪全人类需要共同面对的社会问题。在寻找新能源以及新能源材料的艰辛历程中，能够通过固体中载流子的输运实现热能与电能直接转换的热电材料逐渐成为科研人员的研究热点。

热电材料是一类能直接实现热能和电能相互转换的重要能源转换材料。因为利用它所制备的热电器件（thermoelectric devices，简称 TE 装置）在实现能量转换过程中无机械运动，也不需要氟里昂或其他化学流体介质，所以热电器件具有清洁无污染、无传动部件、无噪音和寿命长等特点。热电材料在工业余热回收、汽车尾气热能转换、太阳能发电、深层空间航天器发电装置、移动式小型发电装置、小型制冷装置和便携式冷藏箱等领域已得到广泛的应用。近年来，巨大的民用市场需求和现代科学技术的飞速发展，使得高性能热电材料的研究又引起各国科研人员的广泛关注。热电材料的研究和应用对不可再生资源日益匮乏、环境污染越来越严重的今天意义重大。

本书共 9 章，主要分为四个部分，即热电材料的发展现状与理论基础（第 1 章）、热电材料的制备、测试及应用（第 2 章）、高性能方钴矿热电材料的制备和性能研究（第 3~8 章）、热电材料研究结论和展望

(第9章)。在内容具体安排上,本书第1章介绍了热电材料国内外研究现状和相关的理论基础。第2章从材料制备角度出发,介绍了现今比较成熟高效的制备手段,并在此基础上介绍了材料的性能测试方法以及现阶段相关材料的应用情况。第3~8章介绍了利用高压合成方法制备系列 CoSb_3 基方钴矿热电材料。通过掺杂和填充,结合压力的调控,对该类体系热电材料的热电性能进行了综合优化,并研究了合成压力、掺杂等对材料热电性能的调制规律。

在本书的写作过程中,不少教师和研究生提出了许多宝贵的意见,对此深表感谢。其中,特别感谢长春理工大学材料科学与工程学院的领导 and 同事们,尤其要感谢秦杰明、万玉春等为本书出版所做的工作,在此一并表示感谢。

由于时间及水平所限,书中难免存在疏漏和不足之处,敬请广大读者批评指正。

著者

2018年6月

目录

CONTENTS

第 1 章 绪论 001

- 1.1 热电材料研究概述 003
 - 1.1.1 热电学研究简史 005
 - 1.1.2 热电材料研究的最新进展 009
- 1.2 热电材料及器件的基本原理 014
 - 1.2.1 热电效应 014
 - 1.2.2 热电器件工作原理 016
- 1.3 方钴矿基热电材料的研究进展 022
 - 1.3.1 方钴矿热电材料的结构与组成 023
 - 1.3.2 方钴矿热电材料性能改善的几种方法 023
 - 1.3.3 高温高压制备热电材料的特点 026
- 1.4 研究目的和研究内容 028

第 2 章 热电材料的制备方法及其高压制备的基本技术 031

- 2.1 热电材料的常压制备方法 033
 - 2.1.1 熔铸法 033
 - 2.1.2 粉末冶金法 033
 - 2.1.3 机械合金化法 034
 - 2.1.4 水热合成法 035
 - 2.1.5 真空镀膜法 035
- 2.2 高压合成技术 036

2.2.1	六面顶压机简介	036
2.2.2	合成压力的标定	037
2.2.3	合成腔体温度的测量、控制及组装	038
2.3	电阻率的测量方法	041
2.4	Seebeck 系数的测量技术	045
2.5	热导率的测量	046
2.6	热电材料的应用	048
2.6.1	温差发电	048
2.6.2	温差电制冷原理	050
2.6.3	太空探测	051
2.6.4	汽车尾气发电	052
2.6.5	热电制冷的应用	053

第 3 章 $\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 热电材料的高压制备及热电性能研究 055

3.1	引言	057
3.2	样品的制备与晶体结构表征	058
3.3	室温下 $\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 样品的电学性能研究	060
3.3.1	$\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的电阻率与合成压力间的变化关系	060
3.3.2	$\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的 Seebeck 系数与合成压力间的变化关系	062
3.3.3	$\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的功率因子与合成压力间的变化关系	063
3.4	Pb 的填充量对 $\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 电学性能的影响	064
3.4.1	Pb 的填充量对 $\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 电阻率的影响	064
3.4.2	Pb 的填充量对 $\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的 Seebeck 系数的影响	065
3.4.3	Pb 的填充量对 $\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 功率因子的影响	067
3.5	小结	067

第 4 章 Pb 和 Ba 双填充热电材料 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的高温高压制备与热电性能研究 069

4.1 引言	071
4.2 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 热电材料的高压合成	072
4.3 1.5GPa 下合成的 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的结构与形貌分析	073
4.3.1 高压合成 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的结构分析	073
4.3.2 高压合成 $\text{Ba}_{0.25}\text{Pb}_{0.05}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的表面形貌分析	074
4.4 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的热电性能表征	075
4.4.1 填充量与 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 电阻率的变化关系	075
4.4.2 填充量与 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的 Seebeck 系数间的变化关系	076
4.4.3 填充量与 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 功率因子的变化关系	077
4.4.4 填充量与 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 热导率的变化关系	078
4.4.5 填充量与 $\text{Pb}_x\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的 ZT 值的变化关系	080
4.5 不同压力下合成的 $\text{Pb}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的热电性能表征	081
4.5.1 压力对 $\text{Pb}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 电阻率的影响	081
4.5.2 压力对 $\text{Pb}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ Seebeck 系数的影响	082
4.5.3 压力对 $\text{Pb}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 功率因子的影响	083
4.5.4 压力对 $\text{Pb}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 热导率的影响	084
4.5.5 压力对 $\text{Pb}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的 ZT 值的影响	086
4.6 小结	086

第5章 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 方钴矿热电材料的高压制备和热电性能研究 089

5.1 引言	091
5.2 In 填充型方钴矿化合物的高压合成与结构表征 ...	091
5.2.1 实验过程	091
5.2.2 样品 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的结构表征	092
5.3 高压合成 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的热电性能	093
5.3.1 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的电阻率测试与分析	093
5.3.2 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的 Seebeck 系数测试与分析	094
5.3.3 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的功率因子测试与分析	095
5.3.4 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的热导率测试与分析	095
5.3.5 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的 ZT 值测试与分析	097
5.4 小结	098

第6章 $\text{In}_x\text{M}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ba}+\text{Pb}$) 的高压制备和热电性能研究 099

6.1 引言	101
6.2 $\text{In}_x\text{M}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ba}+\text{Pb}$) 高温高压的合成	101
6.2.1 $\text{In}_x\text{M}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ba}+\text{Pb}$) 的结构分析	102
6.2.2 $\text{In}_x\text{M}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ba}+\text{Pb}$) 的电学性能分析	103
6.2.3 $\text{In}_x\text{M}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的热学性能分析	106
6.2.4 $\text{In}_x\text{M}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的 ZT 值分析	107
6.3 小结	108

第7章 In 填充 Ge 置换型 CoSb_3 方钴矿热电材料的高压制备和热电性能研究 109

7.1 引言	111
7.2 $\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Ge}_x$ 热电材料的高压合成	111
7.3 2.3GPa 下合成的 $\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Ge}_x$ 的性能表征	111
7.3.1 不同浓度的 Ge 置换样品的 XRD 衍射图谱	111

7.3.2	$\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Ge}_x$ 的电阻率测试分析	112
7.3.3	$\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Ge}_x$ 的 Seebeck 系数测试分析	113
7.3.4	$\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Ge}_x$ 的功率因子测试分析	114
7.3.5	$\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Ge}_x$ 的热导率测试分析	115
7.3.6	$\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Ge}_x$ 的 ZT 值与温度变化关系	116
7.4	不同压力下合成的 $\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Ge}$ 的热电性能表征	116
7.4.1	压力对 $\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Ge}$ 样品电阻率的影响	116
7.4.2	压力对 $\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Ge}$ 的 Seebeck 系数的影响	119
7.4.3	压力对 $\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Ge}$ 样品功率因子的影响	120
7.4.4	压力对 $\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Ge}$ 样品热导率的影响	121
7.4.5	压力对 $\text{In}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Ge}$ 样品 ZT 值的影响	122
7.5	小结	122

第 8 章 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 热电材料的高压制备及热电性能研究 125

8.1	$\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 热电材料的高压制备	127
8.2	高压合成 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 热电材料的结构与显微形貌分析	127
8.2.1	高压合成 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的结构分析	127
8.2.2	高压合成 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 的显微形貌分析	128
8.3	高压合成 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 热电材料的热电性能表征	129
8.3.1	压力对 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ Seebeck 系数的影响	129

8.3.2	合成压力对 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 电阻率的影响	130
8.3.3	合成压力对 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 功率因子的影响	131
8.3.4	合成压力对 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 热导率的影响	132
8.3.5	合成压力对 $\text{Ba}_x\text{In}_{0.2-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ Z 值的影响	134
8.4	本章小结	135

第9章 结论与展望 137

9.1	结论	139
9.2	展望	142

参考文献 144

第 1 章

绪 论

1.1 热电材料研究概述

在我们的日常生活中有许多能量以热能的形式被浪费掉，比如，汽车燃油中有40%的能量是被尾气以热能的形式排到空气中，工厂锅炉中大量的能耗也是以热量的形式流失掉，热电厂中煤炭发电所产生的大量余热也是以热能形式扩散到大气中。在世界能源日趋紧张的今天，化石能源等不可再生资源已日渐濒临枯竭，我们每个人都深知能源的可贵。温室效应致使世界年均气温不断上升、导致冰川融化和海岸线逐年提高，一些地区的生态平衡也因此遭到了严重的破坏。如此严重的能源和环境问题将会大大的阻碍社会经济的发展，因此，对于新能源的研究与开发成为了科学界的热点。

在众多新能源材料中，热电材料凭借其独特的性能一直以来都备受人们的关注。它是一种可以直接将电能和热能两者之间进行转换的半导体材料，因此，常被应用于低温制冷和发电等方面。热电材料以其无污染、无机械振动、安全可靠、无噪音等独特的优点而被广泛地应用于航空航天与野外作业等领域。同时，热电材料因其无振动部件、工作时无噪声、没有任何排放物、对于环境没有任何污染等特点，成为了一种“一劳永逸”的材料，即安装运行后可以长时间不需要任何维护措施也能够稳定运转，这也是使得热电材料成为具有广泛应用前景的环保材料的主要原因。

图1.1为热电材料温差电器件的工作原理示意。从图1.1中可以看出，热电材料是一种能够通过吸热制冷或发电、通过放热产热的奇特功能材料。无论是以热电材料为核心部件制成的半导体温差电制冷器，还是以热电材料为核心技术研发的半导体温差发电机，都分别在电器制冷领域和电源发电领域拥有了自己的一席之地。

经过数十年的开拓和发展，半导体温差电制冷器已经拥有了一定规模的稳定市场。尤其在小容积制冷领域，半导体温差制冷已经成为最具市场竞争力的制冷方式之一。随着现代社会的持续发展和人们生

活水平的逐渐提高，人们对温差制冷器产品的需求也不断增长。在 20 世纪 80 年代，半导体温差制冷器就已经在红外探测器、激光器以及电荷耦合器件等电子器件中获得了大量应用。如今，高温超导器件研究的发展以及高速微电脑芯片的普及，为半导体温差电制冷器提供了更广阔的使用场所。

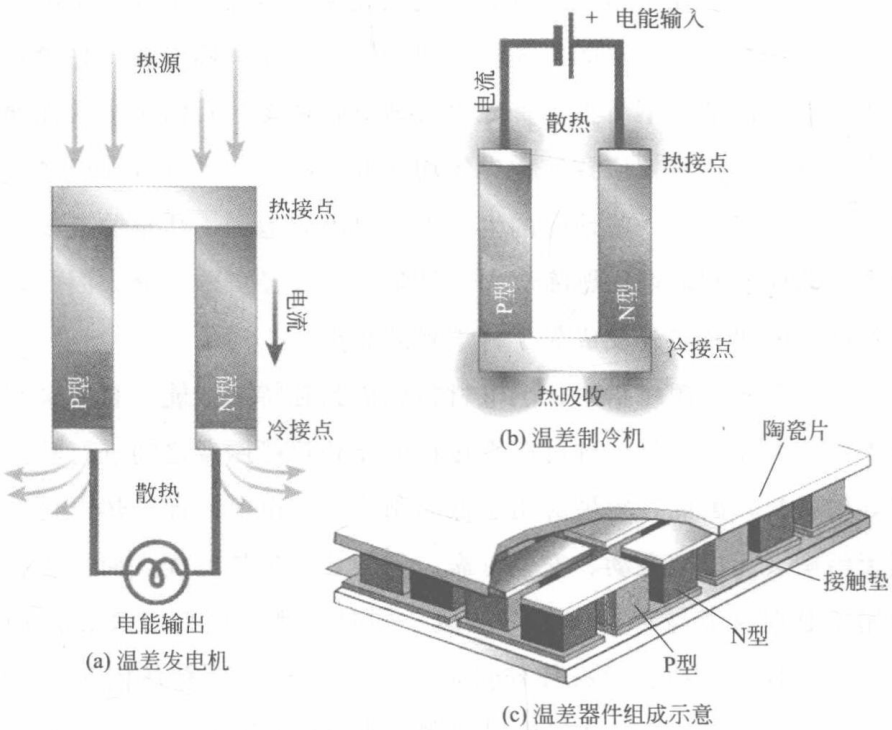


图 1.1 热电材料温差电器件工作原理示意

半导体温差发电机通常作为一种特殊电源被用在军事和空间探测领域中。对半导体温差发电机而言，电流产生的根本原因是温度差的存在。这种以温度差为推动力而使电流定向移动的发电方式被称为温差发电。这种特殊的发电方式使半导体温差发电机成为某些特定领域电源的唯一选择。然而，半导体温差发电机并未止步于此。随着世界两强（美国和前苏联）抗衡格局的终结，以及人类对绿色可再生能源的追求，温差发电机从军用向民用及通用的转化步伐逐渐加快，利用余热进行温差发电是目前广受重视的应用之一。由于这种发电装置可以灵活利用各种不同形式的热能（同时也包括低温热源），只要存

在温差，热能就能够被利用。例如，在工业冷却水、载货车发动机和排气管的余热利用的初步实验中，半导体温差发电器有极佳的热-电能量转换能力。另外，热电材料在航天、太阳能发电和制冷方面，也都已经得到了广泛的应用。

1.1.1 热电学研究简史

在科学研究的过程中，很多新事物的发现都存在一定的偶然性，热电材料的发现就是如此。热电材料的发现，乃至发展都非常曲折，事情的起点还要追溯到大约 200 年前。1823 年，德国著名科学家赛贝克（Thomas Seebeck）在一次实验中发现了一个有趣的现象：将指南针放在由两种不同材质的金属组合成的线路旁边，当有温差存在时指南针的指针就会慢慢的发生偏转，这就是最初的温差电现象。遗憾的是，赛贝克当时没有能够对这个现象给予正确的解释。值得庆幸的是，他并没有放弃对这一现象的研究，此后，他对多种材料进行了对比研究。通过对不同种类金属的实验研究得出了电位差的存在，这些实验结果便成为了以后热电偶测量温度梯度的基本原理。他的这一系列前期实验给后来的科学家们奠定了坚实的基础。人们为了纪念赛贝克对热电材料所做出的贡献，就将这种温差电效应命名为赛贝克效应（Seebeck Effect），而赛贝克效应正是今日热电材料技术的基础。Seebeck 效应如图 1.2(a) 所示。

在赛贝克发现温差电现象的 12 年后，Peltier 又发现了另一种奇怪的温差电现象：将由两种不同金属材质组成的线路通电后，线路中的结点会产生吸热现象，这种现象后来被人们称作 Peltier 效应。后来，Peltier 发现的这种现象被 Lenz 通过大量实验论证给予了正确的解释。这个由 Peltier 发现又被 Lenz 解释的 Peltier 效应成为了日后热电制冷的工作原理。虽然 Lenz 并没能明确地指出或定义 N 型导体和 P 型导体之说，但经过上百年热电方面的研究和总结，我们现在知道：如果电流从 N 型导体材料流入 P 型导体材料，那么载流子会带走热能降低温度，从而使结点变冷；反过来，如果从 P 型导体材料

流入 N 型导体材料，则结点变热。热能与电流之间的变化关系为： $dQ/dt = \Pi I$ 。Peltier 效应如图 1.2(b) 所示。

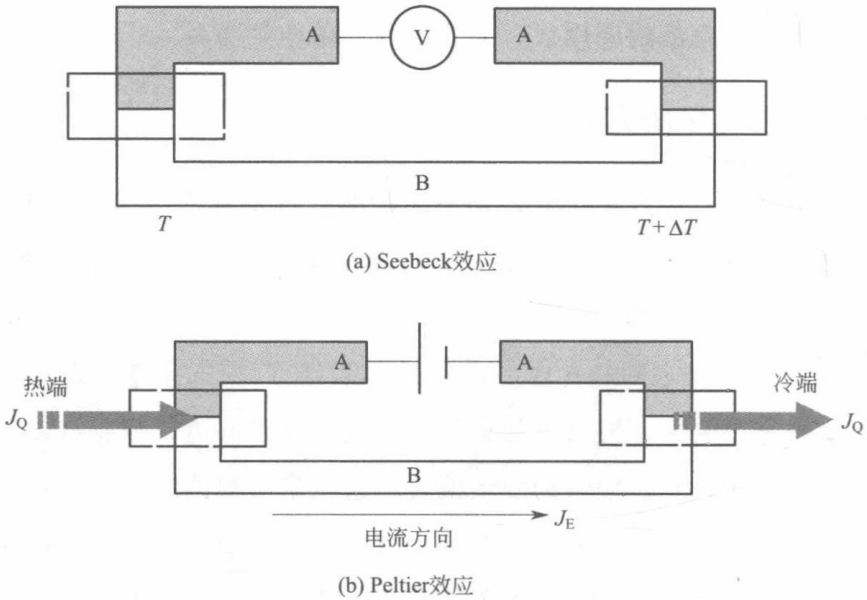


图 1.2 Seebeck 效应及 Peltier 效应

令人遗憾的是，Lenz 和 Peltier 两位科学家都没能发现 Seebeck 效应与 Peltier 效应两者之间的内在联系。直到 1851 年，W. Thomson (Kelvin 爵士) 利用热力学理论进行推导，终于得出了 Seebeck 系数与 Peltier 系数的关系，即： $S = \Pi/T$ 。并且，他还利用这个表达式预言了 Thomson 效应，该效应也成功的得到了实验的验证。与 Seebeck 效应和 Peltier 效应相异的是，Thomson 效应是作用在相同的导体上的。假设大小为 I 的电流流经均匀的导体，在电流的方向上会相应的出现温差 ΔT ，那么在这段导体上电流所进行的热吸收速率为： $dQ/dt = \beta I \Delta T$ ，其中， β 是比例常数，后来被人们定义为 Thomson 系数。Thomson 系数，即 β 系数，是 Thomson 在利用热力学理论研究 Seebeck 系数与 Peltier 系数相互之间的关系时最先从理论上发现的。他利用平衡势力学理论近似推导得出了 3 个温差电系数的关系：