

Rezumat pentru raport anual Program Nucleu (maxim 2 pagini format A4, Times New Roman 12, la un rand)

Titlu Faza: **Materiale termoelectrice nanocompozite pe baza de skutteruditi**

Obiective:

Se urmareste obtinerea si investigarea proprietatilor unor materiale termoelectrice nanocompozite, fabricate prin incorporarea in matricea unui compus de tip skutterudit dopat a unor nanoparticule, cu scopul de a imbunatati proprietatile termodinamice si mecanice ale acestora, in vederea dezvoltarii, intr-o etapa ulterioara, a unor aplicatii in domeniul de temperatura 400-900K.

Rezultate estimate initial:

Este vizata sinteza skutteruditului dopat cu doua tipuri de atomi, $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, in stare monofazica si cu stoichiometrie ridicata. Ulterior, in matricea acestuia vor fi incorporate procente diferite de β -SiC nanometric si se va urmari determinarea procentului optim de β -SiC care conduce la maximizarea valorilor figurii de merit, ZT.

Rezultate obtinute (scurta descriere a celor mai importante rezultate, cu 1-2 imagini/grafice de impact care sustin rezultatele):

In general, calitatea unui material termoelectric este caracterizata de o marime adimensionala denumita "figura de merit", $ZT = (S^2\sigma T)/\kappa$, unde κ este conductivitatea termica, S coeficientul Seebeck iar σ conductivitatea electrica. Cele mai bune materiale termoelectrice au valori ale ZT cuprinse intre 1 si 2,5, problema imbunatatirii acestora reducandu-se la optimizarea marimilor care o definesc, un proces dificil tinand seama de faptul ca ameliorand una dintre ele le va afecta nefavorabil pe celelalte.

Skutteruditi sunt recunoscuti drept materiale cu proprietati termoelectrice excelente intr-un interval de temperatura cuprins intre 400K si 900K. Cel mai cunoscut tip de skutterudit, CoSb_3 , are celula unitate formata din 32 de atomi ($\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$) distribuiti intr-un cub in colturile caruia se afla atomi de Co cu sase inele de Sb ocupand 6 cavitati si inca doua cavitati libere in pozitiile (0,0,0) sau $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Cele doua cavitati libere din celula unitate pot fi ocupate de atomi cu o raza ionica mai mica decat raza acestei cavitati. Vibratiile atomilor din cavitati imprastie modurile fononice acustice conducand astfel la scaderea valorilor conductivitatii termice, κ , efect amplificat de numarul tipurilor distincte de atomi introdusi in cavitati. Din aceste considerente, compusul de baza ales in acest studiu este un skutterudit dublu dopat, respectiv $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Acesta a fost preparat printr-o metoda traditionala de tipul topire - tratament termic - sinterizare obtinand probe monofazice care cristalizeaza in structura cubica tipica $Im\bar{3}$. Ulterior, pulberi cu aceasta compozitie au fost amestecate cu diferite procente volumice de β -SiC nanometric, intr-o moara planetara cu bile si sinterizate prin spark plasma sintering (SPS).

Proprietatile de transport electric ale materialelor compozite astfel obtinute sunt caracteristice unui semiconductor puternic dopat de tip n , cu valori negative ale coeficientului Seebeck, ce descresc cu cresterea temperaturii. Atat conductivitatea electrica, cat si coeficientul Seebeck descresc pe masura ce continutul de β -SiC din probe creste, exceptie facand proba cu adaos minim, respectiv 0.33 v% β -SiC, care prezinta valori mai mari ale conductivitatii electrice decat proba de referinta $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Cu toate ca β -SiC are o conductivitate termica mai mare decat a skutteruditului, conductivitatea termica a compozitelor scade usor pe masura ce procentul de SiC din probe creste, exceptie facand proba cu 1%v SiC. Evolutia componentei

de retea a conductivitatii termice, κ_L care descreste odata cu cresterea continutului de SiC din probe, poate fi explicata prin intensificarea imprastierilor fononice pe un domeniu mai larg de frecvente la granitele dintre grauntii de $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ precum si la interfetele SiC/ $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

Drept consecinta a evolutiilor conductivitatii electrice si a coeficientului Seebeck cu temperatura, materialele compozite cu un adaos de 0.33 v% β -SiC prezinta o crestere a *factorului de putere*, $\text{PF}=\text{S}^2\sigma$, pe intreg domeniul de temperatura masurat. In acest caz, la 400 $^{\circ}\text{C}$ se inregistreaza valoarea maxima a PF de $32.7 \times 10^{-4} \text{ W/m}\cdot\text{K}^2$, reprezentand o crestere de circa 8% fata de compusul de baza $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (figura 1.a). Totodata, pentru aceeasi proba este de remarcat cresterea valorilor maxime a ZT la 0.918, cu 8.44% mai mare decat a fazei pure $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (figura 1.b).

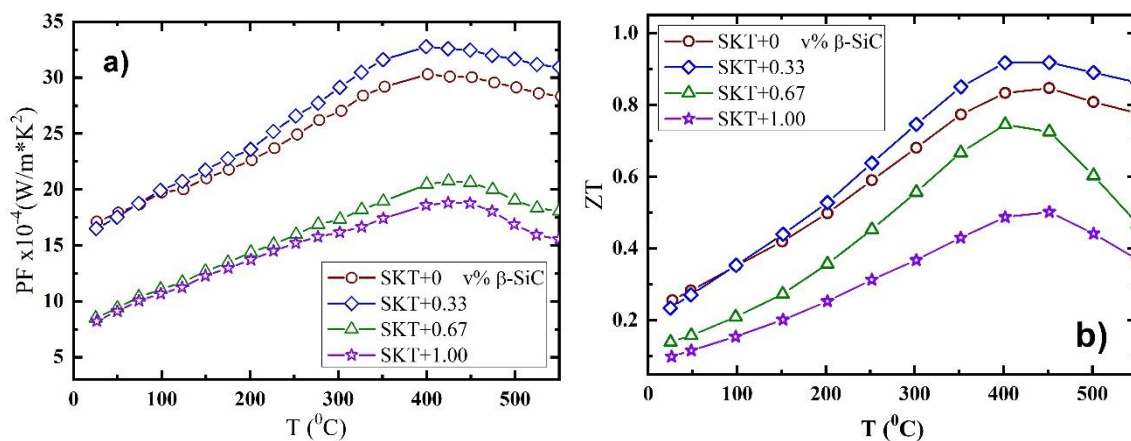


Fig.1: Dependenta de temperatura a factorului de putere a) si a figurii de merit b). in compozite nanostructurate SKT/ β -SiC.

Concluzii si perspective:

$\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ monofazic, cu o stoichiometrie foarte apropiata de cea calculata, a fost obtinut printr-o metoda traditionala, urmata de macinare in moara cu bile si de sinterizare asistata de campul electric – SPS. Incorporarea in matricea skutteruditului a diferitor procente de β -SiC conduce, pentru concentratii volumice reduse ale acesteia, la imbunatatirea proprietatilor termoelectrice ale materialelor compozite. Astfel, pentru materialul compozit cu numai 0.33 %v β -SiC, s-a obtinut o valoare maxima a figurii de merit de 0.918 la 450 $^{\circ}\text{C}$, cu 8.44% mai mare decat a fazei pure $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Concentratii mai mari ale β -SiC conduc la scaderea valorilor conductivitatii electrice ceea ce, in ansamblu, rezulta in obtinerea unor valori mai scazute ale figurii de merit, ZT.

Investigatiile prezentate aici pot fi completate prin optimizarea procesului de sinteza, care sa conduca la imbunatatirea stoichiometriei skutteruditului si implicit a valorilor figurii de merit. Totodata, aceste rezultate ar putea fi motivul pentru demararea fabricarii unui nanocompozit similar avand la baza un skutterudit de tip p, si ulterior utilizarea ambelor tipuri de materiale pentru construirea unui element termoelectric.