

文章编号:1671-6833(2014)04-0045-03

# Y 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的高温电学性能

李洪涛<sup>1</sup>, 王彪<sup>1</sup>, 郅惠博<sup>1</sup>, 吴益文<sup>1</sup>, 李蒙<sup>2</sup>, 季诚昌<sup>2</sup>

(1. 上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 利用溶胶凝胶方法、高压成型结合无压烧结方法制备了 Y 掺杂的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  热电材料 ( $\text{Y}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_9, x=0.2$ ), 考察了成型压力对样品微结构及高温电学性能的影响. 测试结果表明: 高压能够提高  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  样品致密度和织构度, 大幅降低其电阻率; 随着温度的升高, 样品的电阻率降低, Seebeck 系数增大. 在 1 000 K 的温度下, 3 GPa 高压条件成型制得的  $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  样品具有最高的功率因子 ( $P=3.83 \mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}^2$ ), 约为常规压力成型后烧结样品的 2.3 倍.

**关键词:** 热电材料;  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ; 高压

**中图分类号:** TN3 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.04.011

## 0 引言

热电材料是一种通过固体内部载流子输运实现热能和电能直接转换的功能材料. 它可以有效地利用工业余热、汽车尾气及太阳能等低品位热源发电, 也可以制成无需制冷剂的便携式制冷器件<sup>[1]</sup>. 热电装置的性能主要由热电材料的无量纲品质因子  $ZT$  值决定,  $ZT=TS^2/\rho\kappa$ , 其中  $T$  为绝对温度,  $S$  为材料的 Seebeck 系数,  $\rho$  为电阻率,  $\kappa$  为热导率.  $S^2/\rho$  又被称为功率因子, 它代表材料的电学性能. 由品质因子表达式可见, 高性能热电材料需要具有较大的功率因子和较低的热导率.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  是一种比较有应用前景的适合高温区工作的热电材料, 它具有廉价、无毒、稳定性好等优点<sup>[2]</sup>, 但它的热电性能远低于传统的合金体系材料<sup>[3-5]</sup>. 目前提高  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  的热电性能主要通过掺杂和制备工艺的优化两种途径. 一般可以通过 Ca 位或 Co 位的掺杂调制  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  的载流子浓度, 优化其功率因子和品质因子<sup>[6-10]</sup>. 例如: Wang 等人<sup>[6]</sup>利用固相反应方法制备的 Y 掺杂的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ ) 的功率因子比掺杂前提高了 30%. Zhu 等人<sup>[7]</sup>利用 Ce 掺杂也提高了  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  的热电性能. 制备工艺方面主要包

括放电等离子烧结<sup>[2,9]</sup>及冷高压成型<sup>[6]</sup>方式制备得到织构化结构的材料, 从而提高  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  的功率因子.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  的多晶粉末材料主要可以通过固相反应<sup>[2,6-7]</sup>和溶胶凝胶<sup>[8-9]</sup>方法制得, 同固相反应方法相比, 利用溶胶凝胶方法制备  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  具有制备周期短, 样品均匀度高, 晶粒细小等优点<sup>[8]</sup>. 笔者利用溶胶凝胶、高压成型方法及无压烧结方法制备了 Y 掺杂的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料 ( $\text{Y}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_9, x=0.2$ ), 并研究了成型压力对其微结构及高温电学性能的影响.

## 1 试验部分

### 1.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的制备

将分析纯的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及柠檬酸按  $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  的化学计量准确称量, 加入蒸馏水均匀搅拌, 70 °C 恒温形成溶胶, 100 °C 干燥 10 h 形成干凝胶, 800 °C 烧结 3 h 得到黑色粉末, 10 MPa 压力下粉压成型. 选择一个样品放入叶腊石合成块中, 放置于六面顶压机中冷压 (3 GPa) 5 min. 将常压成型 (10 MPa) 和高压成型 (3 GPa) 的样品放

收稿日期: 2014-03-10; 修订日期: 2014-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51001042); 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目 (2012IK049); 上海检验检疫局科技项目 (HK021-2014)

作者简介: 李洪涛 (1980-), 男, 山东潍坊人, 工程师, 博士, 主要从事热电材料性能检测方面的研究, E-mail: lihongtao@shciq.gov.cn.

入管式炉中烧结 8 h 得到块体  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  多晶材料, 烧结过程中通入氧气, 烧结温度为 850  $^{\circ}C$ .

## 1.2 样品的性能表征

样品经过切割抛光后进行结构及热电性能测试, X 射线衍射 (XRD) 采用日本真空理学 D/MAX-RA 衍射仪 (Cu 靶) 测试. 样品的微观显微结构由 JXA-8200 型电子探针测试, 密度利用阿基米德方法测试, 电阻率和 Seebeck 系数由 LRS-3 型电学测试系统测量, 测试温度为室温至 727  $^{\circ}C$  (1 000 K).

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌

如图 1 为  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  样品的断裂面的电子扫描电镜照片, 可见常压成型 (图 1a) 条件下后烧结样品的大部分晶粒尺寸为 1 ~ 2  $\mu m$ , 晶粒取向基本是无规则, 样品致密度较低, 内部存在大量的气孔. 而高压成型 (图 1b) 样品的致密度明显提高, 晶粒成片状, 形成织构. 较高的致密度和织构化取向有助于降低样品的电阻率.

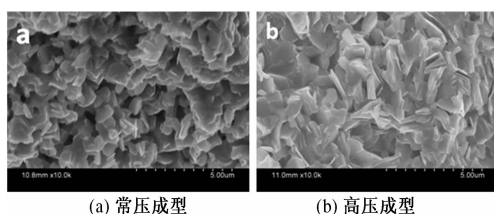


图 1  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  样品的电镜照片

Fig.1 SEM image of section plane inner of  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  sample

### 2.2 热电性能

图 2 为  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  样品的 Seebeck 系数与温度的变化关系, 所有样品的 Seebeck 系数为正值, 说明 Y 掺杂  $Ca_3Co_4O_9$  样品为 P 型半导体. 室温条件下  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  样品的 Seebeck 系数分别为 143.7  $\mu V/K$  (高压) 和 148.3  $\mu V/K$  (常压), 比 Liu 等<sup>[9]</sup>利用溶胶凝胶方法及 Wang<sup>[6]</sup>利用固相反应方法制备的未掺杂样品高 20%. 与 Wang 等<sup>[6]</sup>制得的  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  样品的 Seebeck 系数 (~150  $\mu V/K$ ) 基本相同.  $Ca_3Co_4O_9$  是一种层状氧化物, 它由导电的  $CoO_2$  层以及岩盐性的  $Ca_2CoO_3$  层沿  $c$  轴方向交替堆砌而成. 大量的研究表明 3+ 的稀土元素替代  $Ca^{2+}$  的位置能够降低  $Ca_3Co_4O_9$  的载流子浓度并且提高费米能级附近的复杂程度, 从而提高样品的 Seebeck 系数. 本

研究中 Seebeck 的提高说明了 Y 成功地替代了 Ca 的位置.

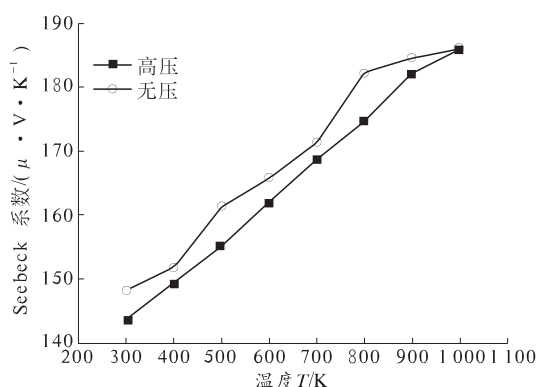


图 2  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  样品的 Seebeck 与温度的关系

Fig.2 Seebeck coefficient of  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  as a function of temperature

如图 2 所示, 高压与常压成型制得  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  样品的 Seebeck 系数变化不大, 不同温度点的变化均在测量误差范围内 (~5%). 随着温度的增加, 样品的 Seebeck 系数逐渐增大. 一般对于半导体材料, 载流子浓度随温度的升高而增大, Seebeck 系数和电阻率随之降低, 而由于声子曳引效应使得  $Ca_3Co_4O_9$  的 Seebeck 系数随温度的升高而增大<sup>[10]</sup>, 即在该材料中, 除了载流子迁移引起热电势外, 声子在传输时曳引载流子产生额外的热电势.

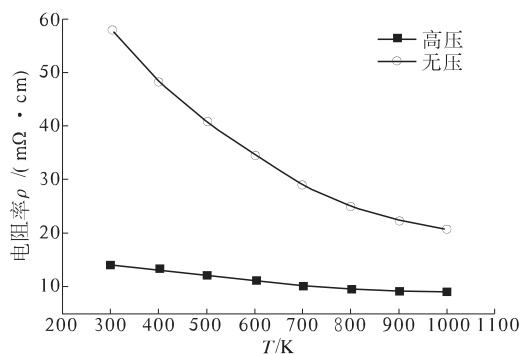


图 3  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  样品的电阻率与温度的关系

Fig.3 Seebeck coefficient of  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  as a function of temperature

图 3 为  $Y_{0.2}Ca_{2.8}Co_4O_9$  的电阻率随温度的变化关系图. 从图中可见, 样品的电阻率随温度的升高而减小, 呈半导体导电特性. 高压成型样品的电阻率远低于常压成型样品的数值. 例如: 常温条件下, 无压烧结样品的电阻率约为 0.06  $\Omega cm$ , 而高压成型样品的电阻率仅为 0.015  $\Omega cm$ . 高压成型样品的低电阻率可归因于两个方面: 首先高压成型样品的致密度比

无压烧结样品的高;其次可归因于其微观形貌的变化,如图 1 所示,常规无压烧结样品的晶粒基本是随机取向的,而高压成型烧结样品晶粒成层状结构,形成织构化结构。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  属于单斜晶系,它由岩盐型的绝缘层  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  和  $\text{CdI}_2$  型的导电层  $\text{CoO}_2$  交替沿  $c$  轴排列组成。沿层方向的电导率是其垂直方向电导率的 2 倍,而两个方向上 Seebeck 系数无明显差别<sup>[6]</sup>。本研究较高的压力使得  $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  材料的坯体产生塑性形变,沿材料  $c$  轴定向织构化排列。

由测得的电阻率及 Seebeck 系数计算出  $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  样品的功率因子。如图 4 所示,由于随温度的增大样品的 Seebeck 系数变大,而电阻率变小, $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  的功率因子随着温度的升高逐渐增大。在测试温度范围内,高压成型样品的功率因子均高于常压成型的样品。例如,在 1 000 K 温度条件下,无压烧结样品的功率因子为  $1.67\text{ }\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ ,而比 Wang 等人利用固相反应方法制得的  $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  样品的最大功率因子低( $3.37\text{ }\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ ),这可能是本研究中的常压成型样品的致密度较低所致。如表 1 所示,常压成型样品的致密度仅为理论密度的 70%,Wang 利用固相方法制备的样品的密度约为理论值的 78%,与本研究利用高压成型结合无压烧结得到的结果相当,而本研究中高压成型样品的功率因子高达  $3.83\text{ }\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 。而本研究得到更高的功率因子可归因于其高织构所致较低电阻率的结果。

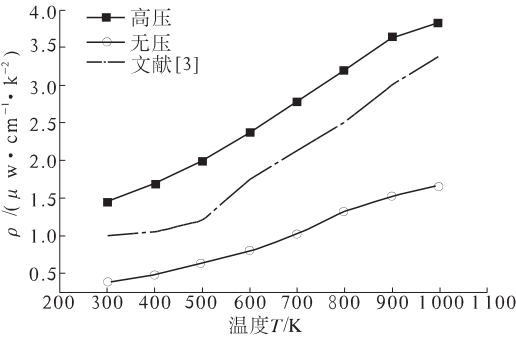


图 4  $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  样品的功率因子与温度的关系  
Fig. 4 Power factor of  $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  as a function of temperature

3 结论

利用溶胶凝胶、高压成型结合无压烧结方法制备了 Y 掺杂的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  块体热电材料,考察成型压

力(高压与常规压力)对样品微结构的影响及其高温热电性能。高压成型样品晶粒成片状结构,致密度较高,结果导致相对于常规压力成型样品其电阻率较低。同时两种条件成型样品的 Seebeck 变化不大,高压成型样品具有较高的功率因子,1 000 K 条件下达到  $3.83\text{ }\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ ,约为常压成型样品的 2.3 倍。

参考文献:

[1] MAHAN G, SALES B, SHARP J. Thermoelectric materials: new approaches to an old problem [J]. Phys. Today, 1997, 50:42 – 47.

[2] NONG N V, PRYDS N, LINDEROTH S, et al. Enhancement of the Thermoelectric Performance of p-Type Layered Oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  Through Heavy Doping and Metallic Nano-inclusions [J]. Adv. Mater., 2011, 23:2484 – 2490.

[3] CAO Y Q, ZHAO X B, ZHU T J, et al. Syntheses and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bulk nanocomposites with laminated nanostructure [J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92:143 – 146.

[4] SU T, ZHU P, MA H, et al. Electrical transport and thermoelectric properties of  $\text{PbTe}$  doped with  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  prepared by high-pressure and high-temperature [J]. J. Alloy. Compound, 2006, 422: 328 – 311.

[5] SU T, HE C, LI H, et al. Fast preparation and low temperature thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_3$  [J]. J. Electron. Mater., 2013, 42: 109 – 113.

[6] WANG Y, XU L, SUI Y, et al. Influence of  $\text{Y}^{3+}$  doping on the high-temperature transport mechanism and thermoelectric response of misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 97: 062114.

[7] 朱红玉,李洪涛,贺春元,等. Ce 掺杂  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  的高温热电性能,功能材料,2012,8: 1861 – 1863.

[8] ZHANG Y F, ZHANG J X, LU Q M, et al. Synthesis and characterization of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  nanoparticles by citrate sol-gel method [J]. Mater. Lett., 2006, 60: 2443 – 2446.

[9] LIU H Q, SONG Y, ZHANG S N, et al. Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ceramics [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2009, 70:600 – 603.

[10] ROWE D M. Handbook of Thermoelectrics [M]. Boca Raton :CRC Press,1995:43.

(下转第 51 页)