

文章编号: 1000-324X(2006)02-0387-05

高度织构 NaCo_2O_4 陶瓷的热电性能研究

程金光, 隋郁, 付海金, 千正男, 刘志国, 苗继鹏, 苏文辉
(哈尔滨工业大学理学院应用物理系凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

摘要: 结合固相反应法和冷高压成型技术制备了具有高度结晶各向异性的热电氧化物陶瓷 NaCo_2O_4 . X 射线衍射和扫描电子显微镜测试表明冷高压压制成型后烧结有利于样品内层状晶粒的 c 轴沿着施压方向取向排列, 形成高度织构. 室温以下热电性质的测试表明, 电阻率 ρ 和 Seebeck 系数 S 呈现出金属性, $S > 0$, 属于 p 型热电材料. 与其他方法制备的样品进行比较, 虽然晶界或点缺陷对声子散射的减少导致上述样品的热导率偏高, 但是由于 ρ 降低, S 升高, 使得热电品质因子 ZT 值提高, 300K 时 ZT 值达到 0.013.

关键词: NaCo_2O_4 陶瓷; 高度织构; 热电性能

中图分类号: TN 37 **文献标识码:** A

1 引言

热电材料是一种能够将热能和电能进行相互转化的功能材料. 利用热电材料制成的热电器件具有结构简单、无运动部件、污染和噪声少等优点而备受关注. 但是, 传统的热电材料, 如 Bi_2Te_3 、 SiGe 合金等, 在高温下容易分解或氧化, 影响了使用的性能和寿命^[1,2]. 1997 年, Terasaki 等发现 NaCo_2O_4 单晶具有很好的热电性能^[3], 室温时的面内电阻率为 $0.2\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, S 为 $100\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. NaCo_2O_4 单晶是一种具有青铜矿型层状结构的过渡金属氧化物, 它由绝缘 Na^+ 层和导电的 CoO_2 层沿着 c 轴交叠堆积而形成, 相应于这种层状结构, ρ 测试显示出面内电阻率 ρ_{ab} 和面间电阻率 ρ_c 的高度各向异性, 室温以下的整个温区内 ρ_c 比 ρ_{ab} 高 30 倍以上. 同时由于 Na^+ 层中只有 50% 的 Na 原子随机无序占据, 有利于降低晶格的热导率, 被认为是一种新型的“电子晶体 - 声子玻璃”^[4], 因此 NaCo_2O_4 被认为是一种很有潜力的氧化物热电材料.

但是, 由于单晶 NaCo_2O_4 的制备非常困难, 而且得到的样品往往很小, 因此, 如何制备具有与单晶的热电性能相当的 NaCo_2O_4 陶瓷样品备受关注. 由于结晶各向异性的陶瓷样品对于降低电阻率, 提高材料的热电性能具有重要意义. 最近人们提出了多种实验方法来制备具有高度结晶各向异性的陶瓷样品^[5,6], 例如利用反应模板晶粒生长法 (RTGG)^[5] 和柠檬酸复合法 (CAC)^[6] 制备的陶瓷材料的织构程度明显提高, 衡量结晶各向异性程度的 Lotgering 因子 f 达到 0.9 以上, 热电性能也得到相应提高. 在较高的压力下冷压成型能够提高高压坯的致密度, 减小样品内颗粒间的距离, 提高烧结活性, 从而有利于晶粒的择优生长和提高陶瓷样品的致密度^[7,8]. 我们期望结合冷高压成型和常规的固相烧结能够使得晶粒取向

收稿日期: 2005-03-11, 收到修改稿日期: 2005-04-19

基金项目: 国家自然科学基金 (10304004); 哈尔滨工业大学校基金 (HIT.2002.46)

作者简介: 程金光 (1982-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 隋郁. E-mail: suiyou@hit.edu.cn

排列, 从而制备出具有高度结晶各向异性的陶瓷样品.

2 实验

NaCo_2O_4 陶瓷样品是通过冷高压技术成型, 然后利用常规的固相反应法 (SSR) 制备的. 首先按照 $\text{Na}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_4$ 的化学计量比将分析纯的 Na_2CO_3 和 Co_2O_3 初始原料粉末充分混合, 利用普通的钢制模具在 500MPa 的冷压下成型后置于管式炉中在 860°C 烧结 10h; 然后重新将块材样品用玛瑙研玻磨碎、充分研磨 1h, 再利用特制的硬质合金模具在 2GPa 的高压下冷压成圆片状, 最后将冷高压成型后的样品放在管式炉中于 900°C 烧结 10h. 由于在烧结过程中 Na 容易挥发, 因此在配料时我们多加 20% 的 Na, 将 $\text{Na}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_4$ 作为最终的 NaCo_2O_4 的起始配比.

样品的 X 射线衍射谱 (XRD) 利用英国 Bede 公司生产的 D¹ 型 X 射线衍射仪测得的, 其采用的是 Cu 靶 $K\alpha$ 射线; 扫描过程中步长为 0.02°, 停留时间为 2s. 样品的显微结构和形貌利用 HITACHI S-4700 扫描电子显微镜观察. 样品的低温热电性质利用美国 Quantum Design 公司生产的物理性质测量系统 (PPMS) 的热输运选项 (TTO) 测量. TTO 可以同时测量样品的 ρ 、 S 以及 κ , 从而可以直接给出 ZT . PPMS 在进行热学性质测量过程中保持在高真空状态 133.32×10^{-4} Pa, 测量的温区为 5~300K.

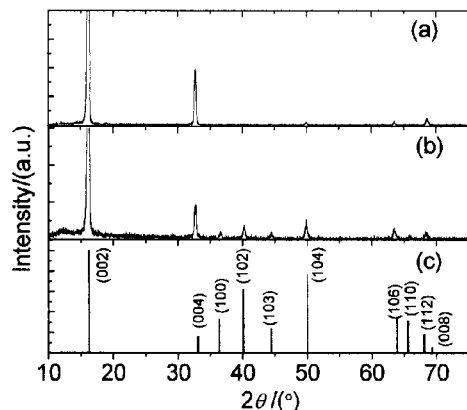


图 1 NaCo_2O_4 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NaCo_2O_4 (a) Bulk sample; (b) Powder sample after pulverized; (c) JCPDS card

图 1(a) 为最终烧结后的 NaCo_2O_4 片状样品的 XRD 谱图, 与 NaCo_2O_4 的 JCPDS 卡片 No.27-0682(图 1(c)) 对比, 可以发现较强峰 (002)、(004) 都是来源于 $\{00l\}$ 晶面的衍射峰, 而 JCPDS 卡片中其他较强的衍射峰, 如 (102) 和 (104) 等都变得非常弱, 甚至观察不到. 上述测试结果表明经过 2GPa 的冷高压压制和高温烧结, 样品内部具有层状结构的晶粒的 c 轴倾向于沿着施加压力的方向取向, 形成了高度织构. 图 1(b) 给出了将最终烧结后的圆片状样品充分研磨后的粉末 XRD 谱图, 可以看出其他晶面的衍射峰都显示出来, 但是其相对强度与卡片相比差别还是很明显. 这说明经过研磨以后, 块材样品中晶粒的取向排列被部分破坏, 从而使其他晶面的衍射峰显示出来. 通常利用 Lotgering 因子 $f = (p - p_0)/(1 - p_0)$ 来衡量结晶各向异性的程度^[9], 其中 $p = \sum I_{00l} / \sum I_{hkl}$, p_0 为结晶各向同性 (即随机取向) 的样品的 p 值, 本文中 p_0 是根据 JCPDS 卡片 No.27-0682 上的衍射峰的强度计算的. 根据 XRD 谱图中衍射峰的强度, 得到圆片状块材样品的值 f 为 0.94, 而研磨后粉末样品 f 的值仅为 0.71, 这个值接近 SSR 制备的样品的 $f = 0.70$ ^[6]. 由此可见, 相对于 SSR 制备的样品, 通过冷高压成型可以制备出具有高度结晶各向异性的陶瓷样品, 不仅 Lotgering 因子可以达到 0.94; 而且比 RTGG 以及 CAC 方法制备工艺流程简单^[5,6].

图 2 给出了 NaCo_2O_4 样品的表面 (a) 和断面 (b) 的 SEM 形貌. 从 (a) 图可以看出样品

3 结果和讨论

3.1 NaCo_2O_4 的结构和形貌

图 1(a) 为最终烧结后的 NaCo_2O_4 片状样品的 XRD 谱图, 与 NaCo_2O_4 的 JCPDS 卡片 No.27-0682(图 1(c)) 对比, 可以发现较强峰 (002)、(004) 都是来源于 $\{00l\}$ 晶面的衍射峰, 而 JCPDS 卡片中其他较强的衍射峰, 如 (102) 和 (104) 等都变得非常弱, 甚至观察不到. 上述测试结果表明经过 2GPa 的冷高压压制和高温烧结, 样品内部具有层状结构的晶粒的 c 轴倾向于沿着施加压力的方向取向, 形成了高度织构. 图 1(b) 给出了将最终烧结后的圆片状样品充分研磨

后的粉末 XRD 谱图, 可以看出其他晶面的衍射峰都显示出来, 但是其相对强度与卡片相比差别还是很明显. 这说明经过研磨以后, 块材样品中晶粒的取向排列被部分破坏, 从而使其他晶面的衍射峰显示出来. 通常利用 Lotgering 因子 $f = (p - p_0)/(1 - p_0)$ 来衡量结晶各向异性的程度^[9], 其中 $p = \sum I_{00l} / \sum I_{hkl}$, p_0 为结晶各向同性 (即随机取向) 的样品的 p 值, 本文中 p_0 是根据 JCPDS 卡片 No.27-0682 上的衍射峰的强度计算的. 根据 XRD 谱图中衍射峰的强度, 得到圆片状块材样品的值 f 为 0.94, 而研磨后粉末样品 f 的值仅为 0.71, 这个值接近 SSR 制备的样品的 $f = 0.70$ ^[6]. 由此可见, 相对于 SSR 制备的样品, 通过冷高压成型可以制备出具有高度结晶各向异性的陶瓷样品, 不仅 Lotgering 因子可以达到 0.94; 而且比 RTGG 以及 CAC 方法制备工艺流程简单^[5,6].

图 2 给出了 NaCo_2O_4 样品的表面 (a) 和断面 (b) 的 SEM 形貌. 从 (a) 图可以看出样品

孔洞非常少, 致密度很高; 大多数晶粒呈现出扁平形状, 其中面积较大的平面沿着施压方向. 从图 2(b) 可以看出大多数层状晶粒沿着箭头所指的施压方向排列, 即经过冷高压成型后烧结有助于具有层状结构的晶粒的 c 轴沿着施压方向取向, 形成了织构, 与 XRD 给出的结论相一致. 从图 2(b) 的插图中可以清晰看到晶粒的这种层状结构. 冷高压成型可以导致高度织构形成的原因可能为: 一方面, 经过首次烧结后形成的随机取向的晶粒在受到 2GPa 的冷高压压制后, 为了减小样品内的空隙和应力, 层状晶粒会倾向于沿着压力的方向取向, 增加了沿着此方向的接触表面, 经第二次烧结有利于织构的形成; 另一方面, 撤掉冷高压后样品内的应力将会沿着施加压力的方向释放, 受到样品内沿着压力方向的应力梯度的影响, 第二次烧结时晶粒生长会择优沿着应力梯度方向, 从而有助于形成织构.

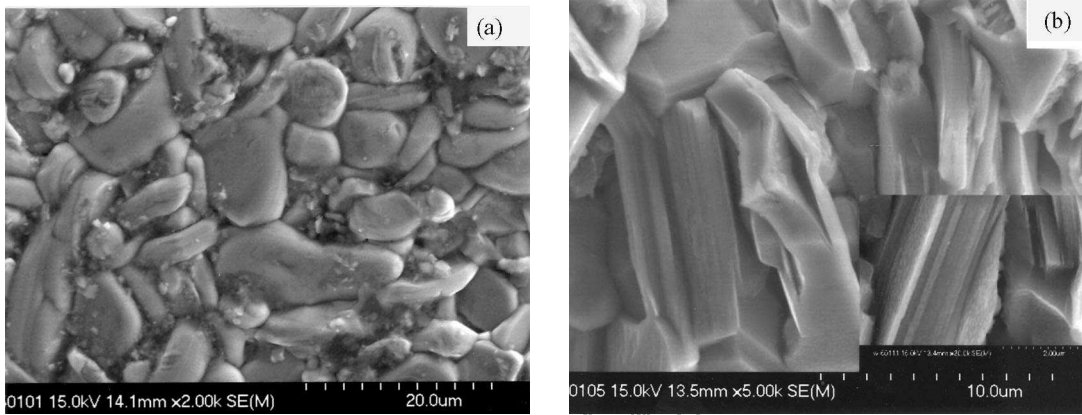


图 2 NaCo_2O_4 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of NaCo_2O_4

(a) Surface of the sintered sample; (b) Cross section of the sintered sample, and the inset showing an enlarged grain

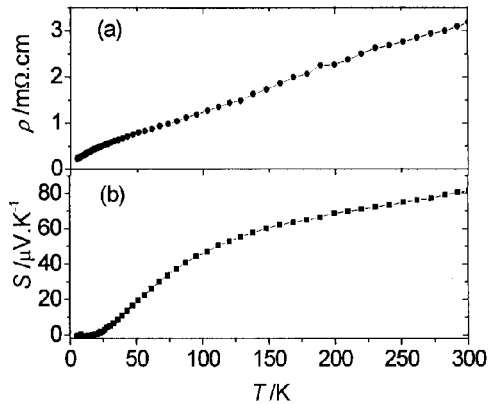


图 3 NaCo_2O_4 的 ρ (a) 和 S (b) 随 T 的变化曲线

Fig. 3 Temperature dependence of the resistivity ρ (a) and Seebeck coefficient S (b) of the NaCo_2O_4 sample

3.2 NaCo_2O_4 的热电性质

图 3(a) 给出了 NaCo_2O_4 陶瓷样品的 ρ 随 T 的变化曲线. 从图中可以看出, 在测量的整个温区内随着 T 的降低, ρ 从室温的 $3.18\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 单调减少至 5K 时的 $0.21\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 呈现出金

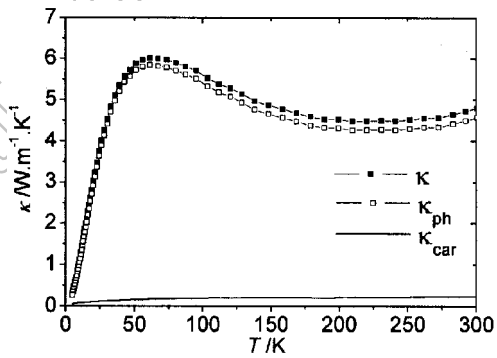


图 4 NaCo_2O_4 的 κ 以及 κ_{car} 和 κ_{ph} 随 T 的变化曲线

Fig. 4 Temperature dependence of thermal conductivity κ as well as the carrier κ_{car} and lattice thermal conductivity κ_{ph} for NaCo_2O_4

属性电导, 变化趋势类似于单晶的 ρ_{ab} ; 而且在整个温区内的 ρ 大小介于单晶样品的 ρ_{ab} 和 ρ_c 之间, 说明陶瓷样品的 ρ 主要来源于载流子在 CoO_2 面内的迁移. 与其他方法制备的样品的 $\rho_{300\text{K}}$ ($\sim 5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) 相比^[10,11], 冷高压制备的样品 ρ 降低了 40%, 这主要是因为样品内高度的织构和高致密度降低了晶界散射和缺陷散射所致. 图 2(b) 为 NaCo_2O_4 样品的 S 随 T 的变化曲线. 从图中可以看出, 与 ρ 的特征一致, 在整个测量温区内 S 随着 T 的升高而增加, 显示出金属性行为. 但是, 与 ρ 随 T 线性变化关系不同的是, 随 T 的升高 S 首先较快增加, 在 100K 以上增加趋势变缓, 300K 时 S 达到 $81.3\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 小于单晶样品的 $100\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 但是比 SSR 和 RTGG 制备的样品的 S 值 ($60\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$) 大 30%^[4,11]. 由于 S 对晶粒边界的影响不敏感, 上述 S 的提高应归因于较大的晶粒和高度的织构.

图 4 为 NaCo_2O_4 样品的 κ 随 T 的变化曲线. 从图中可以看出, 随着 T 的升高, κ 首先迅速地增大, 经过 50K 时的最大值 $6\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 后又逐渐减小至 200K 时的 $4.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 之后又缓慢增加至 300K 时的 $4.8\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 当一种载流子占主导时, κ 是载流子热导率 κ_{car} 和晶格热导率 κ_{ph} 的贡献之和. 而在通常情况下, 根据 Wiedemann-Franz 定律 $\kappa_{\text{car}} = L_0 T / \rho$

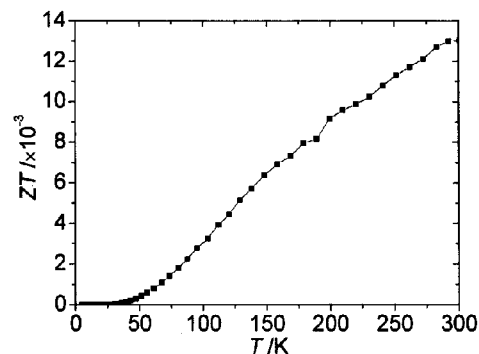


图 5 NaCo_2O_4 的 ZT 随 T 的变化曲线

Fig. 5 Temperature dependence of thermo-electric figure of merit ZT of the NaCo_2O_4

可以计算 κ_{car} , 其中 $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$ 是 Lorentz 常数. 利用 ρ 数据计算的 κ_{car} 和从总的 κ 中扣除 κ_{car} 得到的 κ_{ph} 也显示在图 4 中. 从图中可以看出, κ_{car} 对总的 κ 的贡献很小 ($< 5\%$), κ 主要是由 κ_{ph} 决定, 与文献 [2] 中报道的一致, 但是我们制备的样品的 κ_{ph} 较高, 这主要是由于在样品的制备过程中, 冷高压有利于晶粒的长大和形成织构, 并且导致高的致密度, 这样在声子运动过程中起散射作用的晶界或者缺陷等散射中心就会相应的减少, 声子的平均自由程会变长, 从而提高了 κ_{ph} .

图 5 为 NaCo_2O_4 样品的 ZT 随 T 的变化曲线. 从图中可以看出, 20K 以下 ZT 值非常小且随 T 变化不大, 这主要归因于较低的 S 值以及较高的 κ 值. 在 20K 以上, ZT 随着 T 的升高而单调增加. 从其变化趋势看, 随着 T 继续升高, ZT 还会进一步增加. 300K 时 NaCo_2O_4 的 ZT 值为 0.013, 相对于 SSR 制备的样品的室温 ZT 值 0.006 相比提高 117%^[12], 这主要归因于 ρ 值的降低和 S 值的提高. 但是, 相对于 Takahata 等报道的 ZT 值^[4], 我们样品的 ZT 值偏低, 这主要归因于样品较高的 κ 值. 我们样品的 $\kappa(300\text{K})$ 为 $4.8\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而他们在测量 NaCo_2O_4 多晶样品的 κ 时发现 280K 时只有 $2.0\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而且 κ_{ph} 占主导^[4]. 他们通过定量分析发现声子的平均自由程与晶格参数相当, 认为点缺陷散射对于减小声子的平均自由程, 从而降低 κ_{ph} 起到至关重要的作用. 因此, 为了降低 κ_{ph} , 同时不破坏对电导率起主要作用的导电 CoO_2 层, 我们可以通过在绝缘 Na 层中掺入与 Na 的质量差别较大的元素来增加点缺陷的散射或者优化微观结构来实现 ZT 值的增大.

4 结论

1. 结合冷高压成型技术和常规的固相反应法可以制备出具有高度织构的氧化物热陶瓷 NaCo_2O_4 . XRD 及 SEM 测试表明, 冷高压成型有助于具有层状结构的晶粒的 c 轴沿着施

压方向有序排列.

2. 对 NaCo_2O_4 低温热电性质测试表明, 在室温以下的温区内 ρ 和 S 都显示出金属性, $S > 0$, 属于 p 型热电材料. κ 中 κ_{ph} 的贡献占主导. 相对于其他方法制备的陶瓷样品, 冷高压成型和高温烧结制备出的样品具有高度的织构和致密度, 使得 ρ 降低, S 提高, 但同时会提高 κ , 造成 ZT 偏低. 为了进一步提高 ZT 值, 对绝缘 Na 层进行适当掺杂以及改善陶瓷样品的显微结构将是一个有效的途径.

参考文献

- [1] Perrin D, Chitroub M, Scherrer S, *et al.* *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, **61**: 1687.
- [2] Heller M W, Nasby R D, Johnson R T. *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**: 4113.
- [3] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. *Phys. Rev. B*, 1997, **56** (20): R12685–R12687.
- [4] Takahata K, Iguchi Y, Tanaka D, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2000, **61** (19): 12551–12555.
- [5] Tajima S, Tani T, Isobe S, *et al.* *Materials Science and Engineering B*, 2001, **86**: 20–25.
- [6] Ito M, Nagira T, Furumoto D, *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials*, 2004, **5**: 125–131.
- [7] 袁望治, 劳令耳, 郭捷, 等 (YUAN Wang-Zhi, *et al.*). 材料科学与工程学报 (Journal of Materials Science and Engineering), 2003, **21** (1): 53–56.
- [8] 杨广亮, 鲜于文旭, 千正男, 等 (YANG Guang-Liang, *et al.*). 物理学报 (ACTA PHYSICA SINICA), 2000, **49** (3): 553–556.
- [9] Lotgering F K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, **9**: 113–123.
- [10] Motohashi T, Naujalis E, Ueda R, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79** (10): 1480–1482.
- [11] Kawata T, Iguchi Y, Itoh T, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1999, **60** (15): 10584–10587.
- [12] Kurosaki K, Muta H, Uno M, *et al.* *J. of Alloys and Compounds*, 2001, **315**: 234–236.

Thermoelectric Properties of Highly Textured NaCo_2O_4 Ceramics

CHENG Jin-Guang, SUI Yu, FU Hai-Jin, QIAN Zheng-Nan,
LIU Zhi-Guo, MIAO Ji-Peng, SU Wen-Hui

(Center for Condensed Matter Science and Technology, Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: NaCo_2O_4 thermoelectric oxide ceramics with high crystallographic anisotropy were synthesized successfully by combining the traditional solid-state reaction and cold high pressure compacting method. XRD and SEM measurements show that the sintering after cold-high-pressure compacting is helpful to align the c -axis of layered grain within the sample along the pressing direction, *i.e.* the sample is highly textured. The thermoelectric properties of NaCo_2O_4 , measured below room temperature exhibit a metallic behavior in both the resistivity ρ and Seebeck coefficient S . The sign of S is positive, indicating a p-type thermoelectric material. Compared with the samples prepared with other methods, although the thermal conductivity is higher due to the suppression of the phonon scattering by grain boundary or point defect, the above sample exhibits lower ρ and higher S which leads to the improvement of the ZT value that reaches 0.013 at 300K.

Key words NaCo_2O_4 ceramics; high texture; thermoelectric properties