

# Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 热电陶瓷材料的溶胶-凝胶法制备

漆小玲<sup>1</sup>, 曾令可<sup>1</sup>, 税安泽<sup>1</sup>, 刘艳春<sup>1</sup>, 王慧<sup>1</sup>, 赵昆渝<sup>2</sup>

(1 华南理工大学材料学院, 广州 510640 ; 2 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

**摘要** 氧化物热电陶瓷材料是一类极具应用前景的新型中、高温热电材料。采用溶胶-凝胶法制备了 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 热电陶瓷, 寻求了其合适的制备工艺, 并对样品的显微结构等进行了分析。实验结果表明, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 为取向无规则层片状组织, 制备工艺参数对样品的显微结构等有较大影响。

**关键词** 热电材料 Co 基氧化物 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 溶胶-凝胶法

## Fabrication of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Ceramics by Sol-gel Method

QI Xiaoling<sup>1</sup>, ZENG Ningke<sup>1</sup>, SHUI Anze<sup>1</sup>, LIU Yanchun<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, ZHAO Kunyu<sup>2</sup>

(1 Department of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640 ; 2 Department of Materials and Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

**Abstract** Oxide thermoelectric ceramic materials are thermoelectric materials used at mid- or high-temperature for potential. In this work, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics were prepared by a sol-gel method and the appropriate fabrication technologies were fixed. The microstructures of the ceramic samples were characterized by using XRD and SEM. Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics contain randomly-oriented plateshaped grains with layered structure. The fabrication technologies influence the microstructures greatly.

**Key words** thermoelectric materials, Co-based oxide, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramic, sol-gel method

热电材料是一类能在固体状态下通过材料的热电效应实现热能和电能之间的转换的新型功能材料。其由于在能源、材料利用及环境保护等方面的优势, 成为材料研究的热点。

最成熟、应用最广的热电材料为 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 等合金材料体系<sup>[1]</sup>, 近年发现的 Skutterudite 结构热电材料等都具有良好的热电性能。氧化物热电材料是近几年新兴的一种热电材料体系, 具有使用温度高、不怕氧化、无污染、使用寿命长、制备简单、成本低等优点, 是一类在中、高温区热电发电领域有很大应用潜力的新型热电材料<sup>[2]</sup>。传统认为, 氧化物是绝缘体, 电导率低, 不适合作为热电材料应用。但是近年来, 日本学者在对 NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的研究中发现其具有良好的热电性能, 这大大激发了人们对氧化物热电材料的研究兴趣<sup>[3]</sup>, 开始了对 Co 基氧化物热电材料的大量研究。

Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 与 NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相似<sup>[4]</sup>, 具有复杂的层状结构。Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 由具有绝缘层 Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub> 和导电层 CoO<sub>2</sub> 沿 c 轴交替排列而成, 载流子迁移可以在层内和层间进行, 层与层间的界面还有利于降低材料的热导率等。因此, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 作为热电材料的发展潜力较大。但是当温度超过 1193K 时, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 将变得不太稳定。国外相关文献报导的制备工艺参数差异很大。本实验的目的是采用溶胶-凝胶法制备 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, 寻求其较适合的制备工艺参数。

## 1 实验

采用分析纯 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、柠檬酸为原料, 三者按一定的摩尔比以无水乙醇为溶剂配制成溶液, 溶液搅拌均匀, 置于烘箱中干燥成胶。干凝胶经焙烧、研磨之后再预烧去掉其中的有机物和硝酸盐, 得到前驱粉体, 前驱粉体经干压成型, 最后进行烧成。

工艺流程为:

原料 → 配液 → 干燥成胶 (70 °C) → 焙烧 (120 °C) → 研磨 → 干压成型 → 预烧 (700 °C) → 前驱粉 → 研磨 → 干压成型 → 烧成制品

同一烧成温度、同一烧成时间下以不同配比浓度制样 ( $n(\text{COOH}) / n(\text{NO}_3)$  分别为 0.46、0.64、0.8、1.0); 在同一配比浓度、同一烧成时间下分别以 850 °C、880 °C、900 °C 为烧成温度制样; 在同一配比浓度、同一烧成温度下以不同高温烧成时间制样 ( $t$  分别为 2h、4h、6h、8h)。

用 Axiophot 金相显微镜观察样品的显微组织; 用 BDX3200 型 X-ray 衍射仪测定样品的 X 射线衍射谱; 用 XL30ESEM 型扫描电子显微镜观察样品组织形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 物相分析

图1为0.46配比浓度、880 °C 烧成温度、4h高温烧成下制得的样品的X射线衍射图谱, 所有XRD衍射峰均为Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, 无其它杂峰出现。其它样品的XRD衍射图与之类似, 说明所制样品均为单相的Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>。

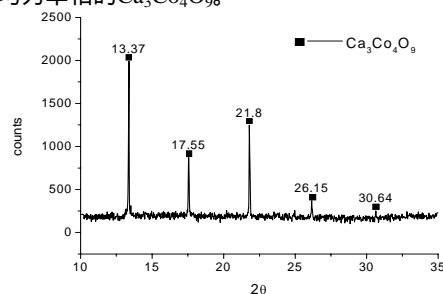


图1 样品的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the sample

## 2.2 工艺参数对组织形貌的影响

对所制备样品进行金相组织观察。样品组织以片状组织为主，取向无规则，此外还有少量颗粒状组织。组织分布均匀，颗粒尺寸在 1~3 $\mu\text{m}$  之间。部分金相照片如图 2~图 4 所示。

图 2 为 0.46 配比浓度，4h 高温烧成时间，不同烧结温度下样品的金相照片。从图可以看出，样品的显微形貌大部分以层片状组织为主。在同一配比浓度下，随着烧成温度的升高，层片组织逐渐明显，颗粒尺寸逐渐增大。说明升高烧成温度有利于组织生长。

图 3 为 880 烧成温度，4h 高温烧成时间，不同配比浓

度下样品的金相照片。从图中可以看出，在同一烧成温度、同一保温时间下，随着配比浓度的增加颗粒组织有减小的趋势。这说明在相同烧成温度下配比浓度的变化对颗粒组织的生长有一定影响。这是由于在前驱粉的制备中，随着柠檬酸用量的增加，粉体粒子的平均粒径逐渐减小，但是柠檬酸用量过多时，会使部分微小粒子产生烧结团聚。

图 4 为 0.46 配比浓度，不同烧成时间下样品的金相照片，可以看到，随着保温时间的延长，样品逐渐出现局部颗粒粗化，粒度范围增大，均匀性减小。因此，过长的保温时间不利于获得粒度均匀的晶粒。为此，应选取低温短时间烧结，以抑制晶粒的过分长大。

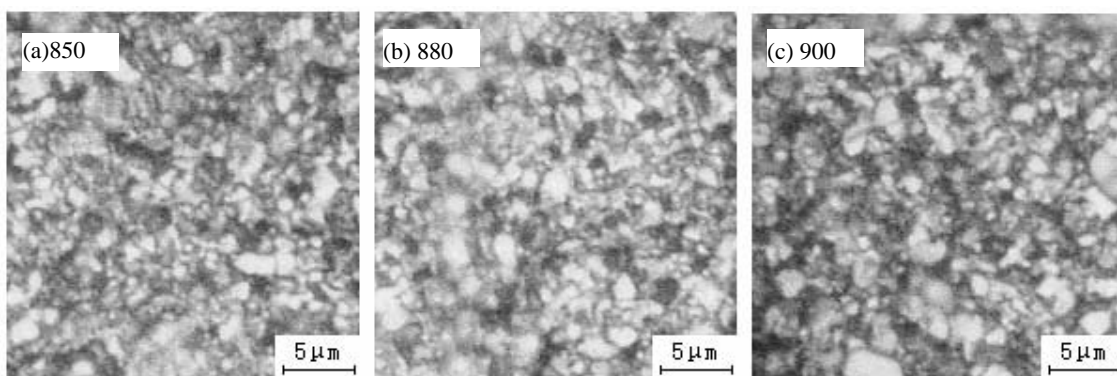


图 2 0.46 配比浓度、4h 高温烧成时间、不同烧成温度下样品的金相照片

Fig.2 Metallographs of the samples at different temperatures

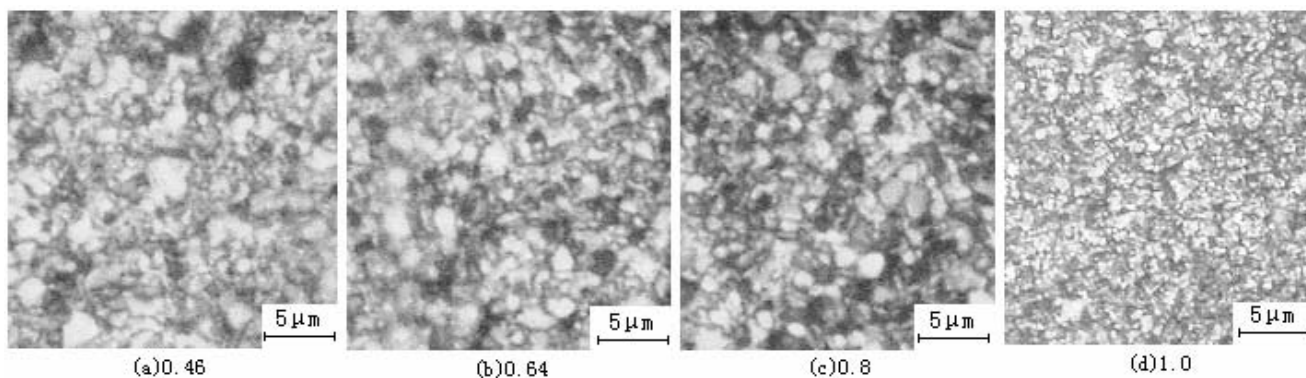


图 3 880 烧成温度、4h 高温烧成时间、不同配比浓度下样品的金相照片

Fig.3 Metallographs of the samples in different densities

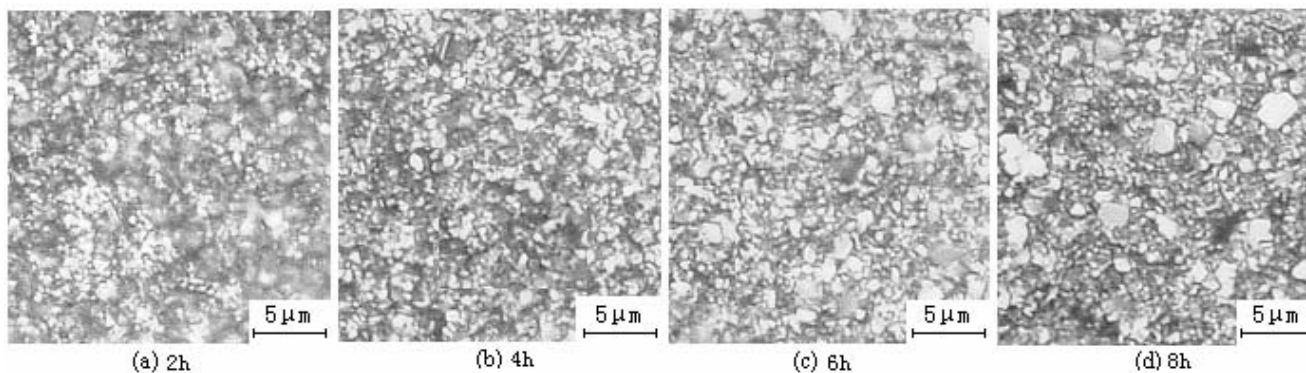


图 4 0.46 配比浓度不同烧成时间下样品的金相照片

Fig.4 Metallographs of the samples at different sintering time

### 2.3 SEM

图5为0.46配比浓度、880℃烧结温度、4h高温烧结下制得的样品的SEM。从图中可以看出,晶体颗粒具有明显的层片状组织,以层片状颗粒为主,颗粒尺寸大多在1~2μm之间,有部分气孔存在。

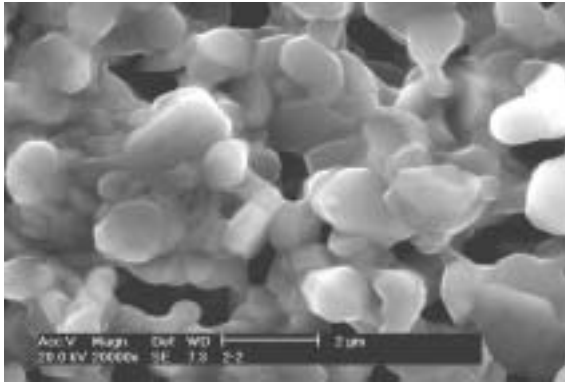


图5 样品的SEM

Fig.5 The SEM of the sample

### 3 结论

以分析纯  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸为原料,用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  陶瓷材料。分析表明,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  为层片状结构,组织分布均匀,颗粒尺寸在1~2μm之间。在850~900℃烧成温度区间、0.46~1.0配比浓度范围、2~8h高温烧结时间内均能生成单相的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 。

### 参考文献

- 1 Chong D Y, Hong T, Brazis P, et al. CsBi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>: A high-performance thermoelectric material for low-temperature application[J]. Science, 2000, 287: 1024
- 2 Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figure of merit[J]. Nature, 2001, 413: 597
- 3 Terasakii I, Saasgo Y, Uchinokura K. Large thermoelectric power of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals[J]. Phys Rev B, 1997, 56: 12685
- 4 Massaef C, Micheli C, Maignan A, et al. Misfit layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [J]. Phys Rev B, 2000, 62: 166