

# $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ 的制备和热电性质\*

陈晓阳 徐象繁 胡荣星 任 之 许祝安 曹光早†

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2006 年 7 月 7 日收到 2006 年 9 月 21 日收到修改稿)

用固相反应方法,成功地合成了具有交互生长结构的  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  单相多晶系列样品. 热电势测量表明,该系统的室温热电势比  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  体系约高出  $60 \mu\text{V/K}$ . 基于空穴载流子具有  $\text{O}2\text{p}$  特征,提出  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  中额外的热电势来源于氧空穴的占位熵.

关键词:  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ , 热电势, 热电材料

PACC: 7280G, 7215J, 8630M

## 1. 引 言

热电材料可以制成热-电能量转换的全固态器件,具有重要且广泛的应用前景. 半导体热电材料(如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[1]</sup>,  $\text{CoSb}_3$  系<sup>[2]</sup>等)在高温下容易分解或氧化,影响到使用范围、性能和寿命. 相比之下,氧化物热电材料由于其高温热稳定性、抗氧化性以及无(低)毒性等优点而得到人们的青睐. Terasaki 等<sup>[3]</sup>报道常温下  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  单晶不但具有金属导电性(室温电阻率为  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ),还具有比典型金属高 10 倍的热电势( $100 \mu\text{V/K}$ ). 另外,  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  系的热导率非常低,表现出一种“声子玻璃”行为<sup>[4]</sup>. 因此,该钴氧化物系是一种潜在的新型热电材料. 最近的研究表明,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  (NCO) 系的巨大热电势主要来源于因电子的强关联作用而产生的自旋熵<sup>[5]</sup>.

在 Terasaki 等<sup>[3]</sup>的发现之后,人们不断地试图获得热电性能更优异的氧化物热电材料. 结果在  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ <sup>[6-8]</sup>和  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ <sup>[9,10]</sup>中都观察到较大的热电势. 这些材料均含有由共用  $\text{CoO}_6$  八面体棱所联结的  $\text{CoO}_2$  导电层,其中的钴原子形成平面三角晶格. 我们注意到文献报道  $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$  具有不寻常的沿  $c$  轴方向的交互生长结构<sup>[11]</sup>,如图 1 所示. 该结构可以看成是  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (LCO) 的  $\text{O}3$  相和  $\text{Na}_y\text{CoO}_2$  的  $\text{P}2$  相沿  $c$  轴方向上的堆砌.  $\text{Li}^+$  离子位

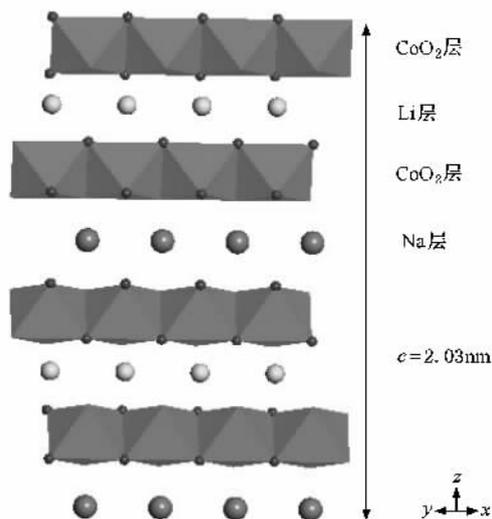


图 1  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  的晶体结构

于氧原子构成的八面体的中心,而  $\text{Na}^+$  离子则位于氧原子形成的三棱柱环境中,介于  $\text{Li}^+$  离子层和  $\text{Na}^+$  离子层中间的就是  $\text{CoO}_2$  层. 最近,我们成功地制备出  $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$  单相样品,测得常温下的热电势为  $182 \mu\text{V/K}$ ,比 NCO 系的热电势值明显增高<sup>[12]</sup>. 为了进一步弄清  $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$  产生额外热电势的原因,需要对具有不同的钴价态的  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  (LNCO) 系列样品进行研究. 本文报道 LNCO 系列样品的制备及其热电性质,我们还对该系统中额外热电势的产生进行讨论.

\* 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20040330563)和国家自然科学基金(批准号:10225417)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ghcao@zju.edu.cn

## 2. 实验方法

原则上,可以通过调节 Li 含量、Na 含量以及氧含量来改变  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  中的钴价态. 但是,  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  存在化学稳定性的范围问题. 在 NCO (或 LCO) 体系中,  $a$  轴随 Na (或 Li) 含量的增加而单调增大. 因此,要使得 NCO 与 LCO 晶格匹配以获得具有交互生长结构的 LNCO, Li 含量应该高于 Na 含量. 所以,我们采用的原料配比有一个大体上的限制条件:  $y \approx 0.75x$ , 参见表 1.

表 1 LNCO 单相样品的原料配比、Li 和 Na 的实际含量和晶胞参数

样品	原始配比		ICP-AES		晶胞参数/Å	
	$x$	$y$	$x'$	$y'$	$a$	$c$
1 <sup>#</sup>	0.45	0.35	0.5	0.39	2.8245	20.2657
2 <sup>#</sup>	0.425	0.325	0.5	0.39	2.8244	20.2881
3 <sup>#</sup>	0.4	0.3	0.44	0.43	2.8240	20.2808
4 <sup>#</sup>	0.375	0.3	0.45	0.36	2.8237	20.2782

采用固相反应方法合成  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  多晶样品. 将反应原料(高纯的无水碳酸钠、碳酸锂和四氧化三钴)按照一定的质量比例,在玛瑙研钵内通过手工研磨混合均匀. 研磨完毕以后压成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  的圆片. 而后将圆片放入刚玉瓷舟中. 再将瓷舟放入管式炉的中部. 先通 0.5 h 左右的氧气,再升温至  $900^\circ\text{C}$  左右烧结 24—48 h (这段时间一直保持氧气气氛). 反应完毕后样品被快速冷却,以保持高温下的相结构. 物相分析采用常规的 X 射线衍射( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $40\text{ kV}/100\text{ mA}$ )方法. 由于在固相反应过程中  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的挥发性,样品中的 Li 和 Na 的实际含量需要重新测定. 本文采用感应耦合等离子体原子光谱分析(ICP-AES)方法来测定 Li 和 Na 的实际含量. 热电势测量采用通用的“稳态法”. 所测量的样品被切成  $6\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的长方体形状,测量时两端的温差约为 1 K.

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. LNCO 的合成和表征

实验表明, LNCO 单相样品的制备条件比较苛刻. 其中,原料配比、烧结温度、淬火情况、通氧速率等都影响到单相样品的获得. 在大多数情况下,在

X 射线衍射(XRD)图谱上都能看到  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  和(或)  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  杂相峰,有时还出现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  杂峰. 在反复实验的基础上,我们总结出以下制备条件. 1)适当的配比. 2)适宜的烧结温度:温度太高原料的挥发严重;太低,固相反应太慢, LNCO 相含量很少. 3)淬火是获得单相样品的必要条件,因为在缓慢降温过程中 LNCO 会分解. 4)通氧速率应该得到控制:既要保持炉内的氧气分压约为一个大气压,又要尽量减少因“吹风”导致原料的加速挥发. 另外,我们还注意到,采用快速升温 and 多次烧结方法并不能改善样品的单相性.

图 2 是采用较合适的制备条件所合成的 LNCO 系列样品的 XRD 图谱. 可以看到,几乎所有的峰都能够用  $a = 2.82\text{ \AA}$  和  $c = 20.3\text{ \AA}$  的六方格子指标化. 通过最小二乘法拟合,得到的晶胞参数列于表 1 中. 表 1 还列出由 ICP-AES 测定所得到 Li, Na 和 Co 的实际相对含量( $\text{Co}$  含量被标度为 1.00). 可以看到,随着  $(x+y)$  的降低 ( $x'+y'$ ) 也下降;同时  $a$  轴有降低的趋势(意味着钴价态的降低). 但是 ( $x'+y'$ ) 和  $a$  轴的变化幅度没有 ( $x+y$ ) 来得大. 看来,要在较大的范围内改变钴价态有相当的难度.

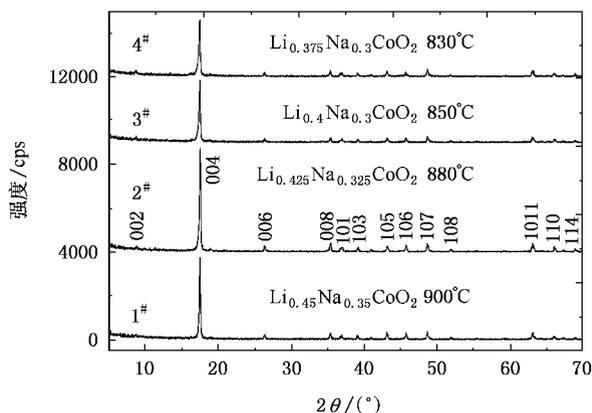


图 2 LNCO 系列多晶样品的 XRD 图谱(图中标明了样品的名义组分和烧结温度,也给出了指标化结果)

### 3.2. LNCO 的热电势

图 3 显示 LNCO 系列多晶样品的热电势随温度的变化. 从图中可以看到,在所测量的温度范围内,热电势基本都取正值,表明样品都具有空穴导电性. 室温下(300 K), 1—4 号样品的热电势分别为  $212\text{ }\mu\text{V/K}$ ,  $179\text{ }\mu\text{V/K}$ ,  $188\text{ }\mu\text{V/K}$  以及  $175\text{ }\mu\text{V/K}$ , 比  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ <sup>[13]</sup> 和  $\text{LiCoO}_2$ <sup>[14]</sup> 高出 60—80  $\mu\text{V/K}$ . 这与我

们先前报道的结果相一致<sup>[12]</sup>。另外,系统的热电势的温度关系类似于金属行为。低温下,热电势随温度的升高而线性地增大;在 150 K—200 K 时,热电势趋于饱和。

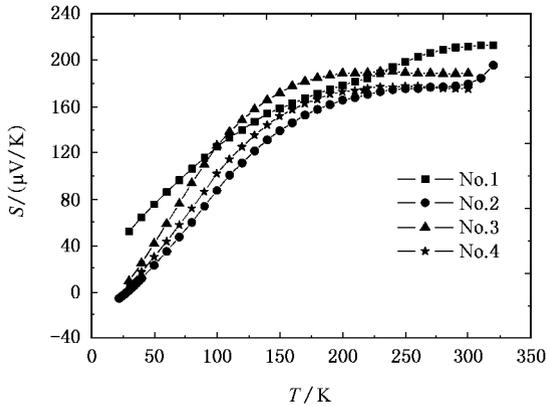


图 3  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  系列多晶样品的热电势-温度曲线

### 3.3. 讨论

首先让我们回顾 NCO 体系的大热电势的起因。文献中给出了两种代表性的解释:一是从传统的能带理论和玻尔兹曼输运方程出发<sup>[15,16]</sup>,用线性缀加平面波的方法来计算热电势的,认为态密度分布函数  $\mathcal{N}(\epsilon)$  在费米面附近有一个大且窄的峰是大热电势的根源。另一种则是考虑强关联电子系统中自旋和轨道自由度所产生的贡献<sup>[17]</sup>。Wang 等人<sup>[5]</sup>通过研究 NCO 在磁场下的热电势的变化,认为自旋熵是热电势的主要起源。

磁测量表明<sup>[5,18]</sup>,  $\text{Co}^{4+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  的处于低自旋态,它们的 3d 电子(或空穴)的自旋分别为  $\sigma_1 = 1/2$  和  $\sigma_0 = 0$ 。因此,自旋熵对高温热电势的贡献为

$$S_\sigma = \frac{k_B}{e} \ln \left( \frac{2\sigma_1 + 1}{2\sigma_0 + 1} \right) = \frac{k_B}{e} \ln 2. \quad (1)$$

代入玻尔兹曼常数  $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$  J/K 和电子的电荷  $e = 1.602 \times 10^{-19}$  C,则自旋熵对高温热电势的贡献约为  $60 \mu\text{V/K}$ 。

事实上,考虑强关联极限下的广义 Heikes 公式可以将高温热电势写成自旋部分  $S_\sigma$  与电荷部分  $S_c$  之和<sup>[12,19]</sup>,即

$$\begin{aligned} S &= \frac{k_B}{e} \ln \left[ 2 \cdot \left( \frac{1-\xi}{\xi} \right) \right] \\ &= \frac{k_B}{e} \ln 2 + \frac{k_B}{e} \ln \left( \frac{1-\xi}{\xi} \right) \\ &= S_\sigma + S_c, \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $\xi$  是  $\text{Co}^{4+}$  的摩尔分数,但是(2)式与 NCO 系的实验数据<sup>[5,13,20,21]</sup>仍有较大的差距,即  $S$  明显偏高。例如,室温下  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ <sup>[13]</sup> 热电势的最大值为  $110\text{--}120 \mu\text{V/K}$ ,而用上式计算所得的值为  $154 \mu\text{V/K}$ ;  $\text{Na}_{0.9}\text{CoO}_2$ <sup>[21]</sup> 的测量值为  $150 \mu\text{V/K}$ ,计算值则高达  $250 \mu\text{V/K}$ 。

为了和实验数据符合,文献<sup>[12]</sup>提出一个经验公式

$$S = S_0 + \frac{k_B}{e} \ln \left( \frac{1-\xi}{\xi} \right)^\beta, \quad (3)$$

式中  $S_0$  和  $\beta$  为经验参数。NCO 系的实验数据表明(参见图 4),  $S$  与  $\ln[(1-\xi)/\xi]$  基本上呈线性关系。有意义的是,拟合的  $S_0$  值(即该直线在  $S$  轴上的截距)为  $55 \mu\text{V/K}$ ,与自旋熵贡献相当。由该直线斜率所得出的  $\beta$  值约为 0.5,但是  $\beta$  的物理意义目前还不清楚。

图 4 还显示出 LNCO 体系的室温热电势与  $\ln[(1-\xi)/\xi]$  的关系。可以看到, LNCO 的室温热电势数据大体上位于另一条直线上。该直线与 NCO 所在直线相平行,它在  $S$  轴的截距约为  $116 \mu\text{V/K}$ 。可见,即使自旋熵对热电势的贡献在 LNCO 体系中依然存在,亦不能解释 LNCO 体系更大的热电势。那么,这额外的约为  $60 \mu\text{V/K}$  的热电势来自哪里?

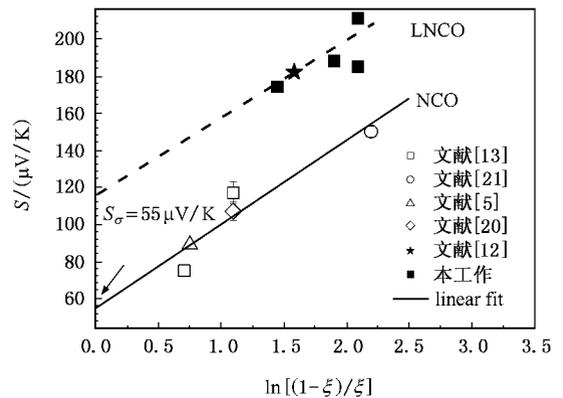


图 4 NCO 和 LNCO 体系中的室温热电势对  $\ln[(1-\xi)/\xi]$  的作图

Wu 等<sup>[22]</sup>的最新研究表明,在 NCO 体系中载流子是  $\text{O}2p_L$  态,而不是  $\text{Co}3d$  态。因此,实际上载流子主要处于氧位(称为  $\text{O}2p$  空穴)。LNCO 与 NCO 属于同一类系统,有理由相信其中的空穴载流子也在氧位。比较 LNCO 和 NCO 这两个体系,它们的结构虽相似却不同。NCO 中  $\text{CoO}_2$  层的上下都是  $\text{Na}^+$ ,  $\text{O}2p$  空穴对于  $\text{Co}$  原子平面是上下对称的。而在 LNCO 中(见图 1),  $\text{CoO}_2$  层的一侧是  $\text{Na}^+$ ,另一侧是  $\text{Li}^+$ ,  $\text{O}2p$  空穴对于  $\text{Co}$  原子平面是上下不对称的。因此

在 NCO 中,认为载流子位于  $\text{Co}$  位将不影响问题的结果.而在 LNCO 体系中,每个  $\text{CoO}_2$  层存在两类  $\text{O}_{2p}$  空穴(分别靠近 Li 层和 Na 层),即  $\text{O}_{2p}$  空穴多出一个占位自由度.  $\text{O}_{2p}$  空穴占据两种不同类型的氧位可以产生额外的微观状态因子  $2^N$ .

高温极限下的热电势由下式给出<sup>[19]</sup>:

$$S_{\text{HT}} = -\frac{k_{\text{B}}}{e} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}. \quad (4)$$

式中  $\Omega$  为载流子跳跃的总微观状态数.容易得出微观状态因子  $2^N$  所贡献出的热电势,

$$S_{\text{occ}} = \frac{k_{\text{B}}}{e} \ln 2, \quad (5)$$

上式表明, LNCO 系比 NCO 系的增加了氧空穴占位

熵所贡献的热电势,其值仍为  $60 \mu\text{V}/\text{K}$ .这就很好解释了 LNCO 体系中额外热电势的来源.可以预期, LNCO 可能成为比 NCO 更优越的热电材料.

## 4. 结 论

本文利用固相反应的方法,成功的合成了一系列单相 LNCO 多晶.样品的热电势测量表明, LNCO 体系的热电势普遍高出 NCO 体系约  $60 \mu\text{V}/\text{K}$ .基于系统的载流子具有  $\text{O}_{2pL}$  属性以及 LNCO 特殊的结构特点,我们提出 LNCO 体系的额外热电势来源于载流子的占位熵.这个结果预示 LNCO 可能成为比 NCO 更优越的热电材料.

- [ 1 ] Lü Q, Rong J Y, Zhao L, Zhang H C, Hu J M, Xin J B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3321 ( in Chinese ) [ 吕 强、荣剑英、赵 磊、张红晨、胡建民、信江波 2005 物理学报 **54** 3321 ]
- [ 2 ] Shi X, Chen L D, Bai S Q, Tang X F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1469 ( in Chinese ) [ 史 迅、陈立东、柏胜强、唐新峰 2004 物理学报 **53** 1469 ]
- [ 3 ] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12685
- [ 4 ] Takahata K, Iguchi Y, Tanaka D, Itoh T, Terasaki I 2000 *Phys. Rev. B* **61** 12551
- [ 5 ] Wang Y, Rogado N S, Cava R J, Ong N P 2003 *Nature* **423** 425
- [ 6 ] Li S, Funahashi R, Matsubara I, Ueno K, Yamada H 1999 *J. Mat. Chem.* **9** 1659
- [ 7 ] Masset A C, Michel C, Maignan A, Hervieu M, Toulemonde O, Studer F, Raveau B, Hejtmanek J 2000 *J. Phys. Rev. B* **62** 1660
- [ 8 ] Miyazaki Y, Kudo K, Akoshima M, Ono Y, Koike Y, Kajitani T 2000 *J. Appl. Phys.* **39** L531
- [ 9 ] Funahashi R, Matsubara I, Sodeoka S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2385
- [ 10 ] Itoh T, Terasaki I 2000 *J. Appl. Phys.* **39** 6658
- [ 11 ] Balsys R J, Davis R L 1994 *Solid State Ionics* **69** 69
- [ 12 ] Ren Z, Shen J Q, Jiang S, Chen X Y, Feng C M, Xu Z A, Cao G H 2006 *J. Phys. : Condens. Matter* **18** L379
- [ 13 ] Motohashi T, Naujalis E, Ueda R, Isawa K, Karppinen M, Yamauchi H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 14800
- [ 14 ] Levasseur S, Menetrier M, Suard E, Delmas C 2000 *Solid State Ionics* **128** 11
- [ 15 ] Takeuchi T, Kondo T 2004 *Phys. Rev. B* **69** 125410
- [ 16 ] Singh D J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 13397
- [ 17 ] Koshibae W, Tsutsui K, Maekawa S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6869
- [ 18 ] Ray R, Ghoshray A, Ghoshray K, Nakamura S 1999 *Phys. Rev. B* **59** 9454
- [ 19 ] Chaikin P M, Beni G 1976 *Phys. Rev. B* **13** 674
- [ 20 ] Sales B C, Jin R, Affholter A, Khalifah P, Veith G M, Mandrus D 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174419
- [ 21 ] Mikami M, Yoshimura M, Mori Y, Sasaki T, Funahashi R, Shikana M 2003 *J. Appl. Phys.* **42** 7383
- [ 22 ] Wu W B, Huang D J, Okamoto J, Tanaka A, Lin H J, Chou F C, Fujimori A, Chen C T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 146402

# Synthesis and thermopower measurement of $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ \*

Chen Xiao-Yang Xu Xiang-Fan Hu Rong-Xing Ren Zhi Xu Zhu-An Cao Guang-Han<sup>†</sup>

( *Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China* )

( Received 7 July 2006 ; revised manuscript received 21 September 2006 )

## Abstract

Polycrystalline samples of  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  with an intergrowth structure have been successfully synthesized by solid-state reaction. The measured thermopower of  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  at room temperature is about  $60 \mu\text{V/K}$  higher than that of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Based upon the O2p characteristic for the mobile carriers , the origin of the increment in thermopower is interpreted in terms of the occupancy entropy of the O2p holes.

**Keywords :**  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  , thermopower , thermoelectric materials

**PACC :** 7280G , 7215J , 8630M

---

\* Project supported by the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education ( Grant No. 20040330563 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10225417 ).

<sup>†</sup> E-mail : ghcao@zju.edu.cn