

# Ba/Ag 双掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 基热电氧化物 热传输性能的影响\*

张飞鹏<sup>1)3)†</sup> 段坤杰<sup>1)</sup> 曾宏<sup>2)</sup> 张久兴<sup>3)</sup>

1) (河南城建学院数理系, 平顶山 467036)

2) (中国钢研科技集团安泰科技股份有限公司, 北京 100081)

3) (北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2013年5月15日收到; 2013年6月13日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶结合放电等离子烧结的方法制备了 Ba, Ag 双掺杂的  $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  块体热电氧化物材料, 利用 X 射线衍射仪, 扫描电子显微镜和热参数测试仪分析了所得样品的物相、微观组织结构和热输运性能. 结果表明, 通过 Ba, Ag 双掺杂有效调制了  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  的热传输性能, 增加 Ba 掺杂量能有效降低其热导率. 分析结果表明, Ba, Ag 双掺杂对热导率的调制来源于对晶格热导率的调制, 其中 Ba, Ag 等量掺杂所得样品热导率最低, 其总热导率和晶格热导率在 973 K 时分别达到了 1.43 W/mK 和 1.10 W/mK.

关键词:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , 双掺杂, 热导率

PACS: 72.20.Pa, 85.80.Fi, 82.70.Gg

DOI: 10.7498/aps.62.187201

## 1 引言

自从 1997 年日本学者 Terasaki 等<sup>[1]</sup> 发现  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  单晶具有良好的室温热电性能 (100  $\mu\text{V/K}$ , 200  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) 之后, 钴基氧化物体系热电材料受到了广泛关注. 研究发现以其为代表的材料体系具有良好的热电性能, 这大大激发了人们对钴基氧化物热电材料的研究兴趣. 由于  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  体系存在着高温 Na 离子挥发的缺点, 使其应用受到限制. Shikano 和 Funahashi<sup>[2]</sup> 于 2003 年发现  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  单晶具有优异的热电性能, 其无量纲优值  $ZT$  值在 700 °C 可达 0.87, 这激发了人们对于  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  体系的关注. 目前对于  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  体系的研究集中在多晶材料体系方面.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  基热电材料与 BiTe 等传统合金基热电材料相比, 具有不怕氧化、无污染、使用温度高、寿命长、制备方便等优点, 在中高温区域的应用潜力很大<sup>[3]</sup>. 表征热

电材料性能优劣的无量纲优值  $ZT = S^2T/\rho\kappa$ , 其中  $S$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$  分别为材料的 Seebeck 系数、电阻率和热导率,  $T$  为绝对温度. 研究表明, 原子掺杂是提高热电材料热电性能的有效途径. 掺杂通过调节载流子浓度、迁移率、有效质量和电子结构来改善材料电输运性能; 同时, 掺杂可以引入晶格缺陷, 改变晶格振动性能, 降低高频光学波声子频率, 进而降低声子自由程和晶格热导率, 通过有效降低晶格热导率从而降低体系有效总热导率<sup>[4]</sup>. 研究结果表明, Ca 位掺杂诸如 Ba, Pb, Dy, Eu, Sr, Ag 等重原子可以有效降低体系热导率<sup>[3]</sup>. Lu 等<sup>[5]</sup> 制备了 Ca 位掺杂 Ba 的  $\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  热电块体材料, 其热导率在 973 K 时达到了 1.7 W/mK. 但是, 在 Ba 单掺杂的基础上进行双掺杂方面的研究未见报道.

Ag 同 Ca 相比, 具有相近的离子半径 ( $r_{\text{Ag}^+} - r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{Ca}^{2+}} = 15\%$ ), 而其具有较大的原子量 (108), 通过 Ba, Ag 双掺杂有望进一步调制  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料体系的声子输运特性并降低其晶格热导率和总

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51201037)、北京市自然科学基金 (批准号: 2122020) 和河南省基础与前沿计划研究项目 (批准号: 132300410071) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhfp@emails.bjut.edu.cn

有效热导率. 本文在 Ca 位掺杂 Ba 的基础上, 以 Ba, Ag 作为复合掺杂原子, 采用溶胶-凝胶结合放电等离子 (spark plasma sintering, SPS) 烧结制备了 Ca 位双掺杂的  $Ba_xAg_yCa_{2.8}Co_4O_9$  块体热电材料, 系统研究了 Ba, Ag 双掺杂对  $Ca_3Co_4O_9$  材料体系物相、晶格热导率及体系有效总热导率的影响.

## 2 实验

以化学式  $Ba_xAg_yCa_{2.8}Co_4O_9$  计量比溶解  $Ba(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (纯度 wt.99.9%) 于柠檬酸去离子水溶液中, 在恒温水浴中不断搅拌 (80 °C, 10 h) 至生成溶胶, 干燥溶胶得前驱物; 煅烧 (800 °C, 5 h) 干凝胶前驱物制得  $Ba_xAg_yCa_{2.8}Co_4O_9$  氧化物粉末试样; 将此粉末装入石墨模具中进行 SPS 烧结 (2000 A, 5 V, 800 °C, 30 MPa) 得其块体材料试样.

所得块体试样的物相组成采用日本理学公司 D/max-3C(Cu  $K\alpha$ ) 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定, 管电压 35 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 5°—75°, 步长 0.02°; 试样的微观组织结构采用日本 JEOL 6500F 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察, 加速电压 30 kV; 不同温度下的热传导参数采用 ULVAC TC-7000H 型激光热导仪测试, 测试方法为激光微扰法 (laser flash method), 样品尺寸为  $\Phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相及微观组织结构

图 1(a) 给出了所有双掺杂  $Ba_xAg_yCa_{2.8}Co_4O_9$  试样的 XRD 图谱, 通过与  $Ca_3Co_4O_9$  的标准 PDF 卡片对比, 各试样的物相组成已于图中标出. 由图可以看出, 所有双掺杂试样 XRD 图谱的主要衍射峰与  $Ca_3Co_4O_9$  的标准图谱一致, 表明所得试样主相为  $Ca_3Co_4O_9$  结构. 从图中还可以看出, 所有双掺杂试样  $Ba_xAg_yCa_{2.8}Co_4O_9$  的 XRD 峰位 ( $2\theta$ ) 均向左偏移, 表明 Ba, Ag 双掺杂后使晶胞参数变化, 这是由于 Ba, Ag 的离子半径与 Ca 不同造成的. 从试样的 XRD 图谱还可以看出, Ba 掺杂量大于 Ag 掺杂量的试样中有单质 Ag 的衍射峰, 表明 Ba 较 Ag 更能有效掺杂 Ca 位. 理论研究表明,  $Ca_3Co_4O_9$  的 Ca—Co—O 层为典型的偏离子键结合<sup>[6]</sup>, Ca, Co 通过贡献电子与 O 形成离子键, 推测这是由于 Ba 的电负性 (1.0) 较 Ag 弱 (1.4), 故 Ba 较 Ag 相比更

能有效置换 Ca 位并与 O 形成离子键, 达一步到电价平衡和结构稳定.

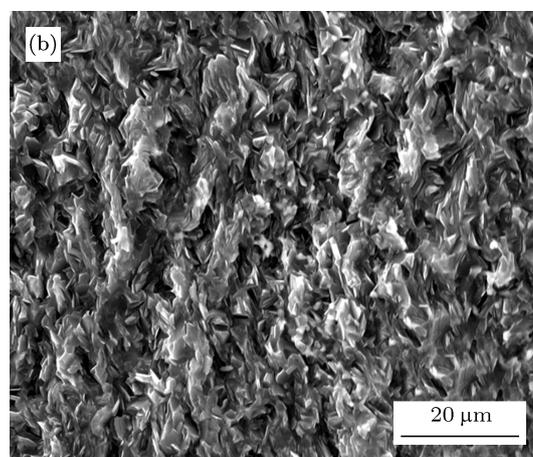
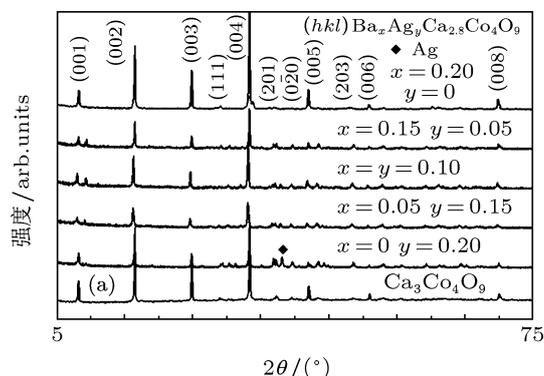


图 1 (a) 双掺杂  $Ba_xAg_yCa_{2.8}Co_4O_9$  氧化物的 XRD 图; (b)  $x=y=0.1$  试样的断面 SEM 图

图 1(b) 给出了 Ba, Ag 等量掺杂  $Ba_{0.1}Ag_{0.1}Ca_{2.8}Co_4O_9$  试样的断面 SEM 图. 由图可以看出, 所得块体试样结构较致密, 呈层状微观结构, 晶粒呈片状, 尺寸达数微米. 从图中还可以看出, 所有  $Ba_{0.1}Ag_{0.1}Ca_{2.8}Co_4O_9$  晶粒倾向于定向排列, 试样形成了较明显的织构. 文献结果表明, SPS 烧结制备技术有利于钴基氧化物陶瓷材料晶粒定向排列, 本文结果与报道一致, 与我们的前期结果也一致<sup>[5,7]</sup>. 此外, 样品 SEM 图也显示,  $Ba_{0.1}Ag_{0.1}Ca_{2.8}Co_4O_9$  试样中存在着尺寸较大的晶粒, 而大晶粒边界有尺寸较小的晶粒共生, 表明 Ba, Ag 双掺杂调制了  $Ca_3Co_4O_9$  材料晶粒分布和大小, 同时也增加了晶界数量和晶粒间界面.

### 3.2 热传输性能

图 2 给出了所有双掺杂  $Ba_xAg_yCa_{2.8}Co_4O_9$  试样不同温度下的总热导率. 由图可见, 掺杂有效调整了  $Ca_3Co_4O_9$  材料的总热导率,  $Ca_3Co_4O_9$  材料

体系对重元素掺杂非常敏感. 随着 Ba, Ag 掺杂量的变化,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料体系的热导率也相应得到调制. 由图中可以看出,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料热导率随温度升高变化不大. 从 Ba, Ag 掺杂比例对  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料体系热导率的影响来看, Ag 掺杂量大于 Ba 的试样热导率高于未掺杂试样, 并在测试高温区段有升高的趋势. 如  $x = 0.05, y = 0.15$  的试样 973 K 时热导率达到了 2.5 W/mK,  $x = 0, y = 0.2$  的试样 973 K 时达到了 2.76 W/mK. 而 Ba 掺杂量大于 Ag 的试样热导率总体来说低于未掺杂试样, 并随温度升高呈逐渐降低的趋势. 如  $x = 0.15, y = 0.05$  的试样 973 K 时热导率达到了 1.87 W/mK,  $x = 0.2, y = 0$  的试样 973 K 时达到了 1.73 W/mK. 值得注意的是 Ba 和 Ag 掺杂量相同的试样热导率远低于未掺杂试样, 并随温度升高而显著逐渐降低, 并在测试温度点 973 K 达到最低值 1.43 W/mK. 通过 Ba, Ag 等量双掺杂将  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料体系热导率进一步从 1.73 W/mK 降低到了 1.43 W/mK, 这是文献报道中的最低值, 较 Ba 单掺杂降低  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料热导率的基础上降低幅度达 17.3%, 较未掺杂试样热导率基础上降低幅度达 29.5%.

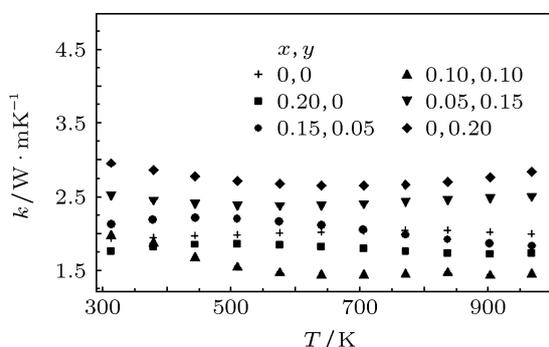


图2 双掺杂  $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  氧化物的总热导率  $k$

晶态材料的总有效热导率由载流子热导率和晶格热导率构成, 而  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料体系的热传输过程主要由晶格的热传输完成, 因此, 降低其热导率的关键是降低其晶格热导率. 为了研究 Ba, Ag 双掺杂对其晶格热传输过程的影响, 采用如下公式计算了试样的晶格热导率:

$$\kappa_L = \kappa - \kappa_C, \quad (1)$$

式中,  $\kappa_L, \kappa, \kappa_C$  分别是试样的晶格热导率、总热导率和载流子热导率. 而载流子热导率由下式计算得到 [8]:

$$\kappa_C = LT/\rho, \quad (2)$$

上式中,  $L$  为 Lorenz 常数, 取  $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ ,  $T$  为绝对温度,  $\rho$  为试样电阻率. 图 3 给出了所有双掺杂  $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  试样不同温度下的电阻率和计算所得试样的晶格热导率. 由图可见,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料体系的晶格热导率占总热导率的 85%左右, 其随温度变化规律也与总热导率相同. Ba, Ag 掺杂量相同的试样晶格热导率在 973 K 从 1.76 W/mK 降低到 1.1 W/mK, 降低幅度高达 38%. 可见等量 Ba, Ag 双掺杂有效降低了  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料体系的晶格热导率.

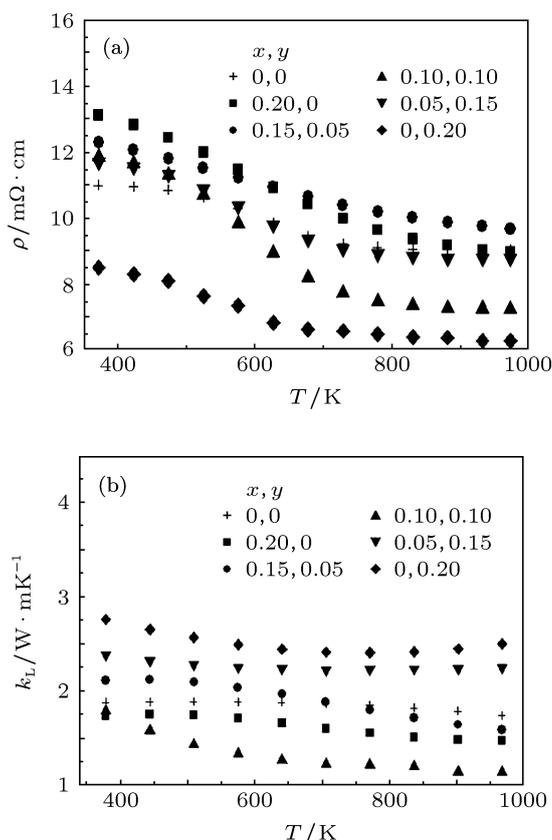


图3 双掺杂  $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  氧化物的电阻率  $\rho$  (a) 和晶格热导率  $k_L$  (b)

晶态材料的晶格热导率  $k_L$  正比于晶格热容  $c_v$ , 自由程  $\lambda_L$  和声子的平均速度  $v$ , 可由下式表示它们之间的关系 [4,9]:

$$k_L \propto c_v v \lambda_L, \quad (3)$$

晶格热容  $c_v$  表征  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  材料体系的晶格振动强弱程度, 声子平均自由程  $\lambda_L$  表征声子散射强弱程度, 掺杂对晶态材料的影响表现在热容  $c_v$  和自由程  $\lambda_L$ . 理论研究表明重原子掺杂可有效降低晶态材料的声子自由程  $\lambda_L$ , 另外可有效降低晶态材料的高频光学波声子的态密度, 从而减少晶格热传导的有效声子数量, 进而降低其晶格热导率  $k_L$  [4,10].

表 1 双掺杂  $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  氧化物的热传输数据

$x$	0	0.2	0.15	0.1	0.05	0
$y$	0	0	0.05	0.1	0.15	0.2
$\kappa/\text{W}\cdot\text{mK}^{-1}$	2.03	1.73	1.87	1.43	2.50	2.76
$\kappa_C/\text{W}\cdot\text{mK}^{-1}$	0.27	0.27	0.25	0.33	0.28	0.40
$\kappa_L/\text{W}\cdot\text{mK}^{-1}$	1.76	1.46	1.62	1.10	2.22	2.36
$\kappa_L/\kappa/\%$	86.7	84.4	86.6	76.9	88.8	85.5

表 1 给出了所有双掺杂  $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  试样 973 K 温度下的总热导率、载流子热导率、晶格热导率及其百分含量. 由表中数据可以看出, 在 973 K 温度下, Ba, Ag 掺杂量相同试样的总热导率、晶格热导率均不同程度地降低, 总热导率中晶格热导率所占比重也从 86.7% 降低到 76.9%, 总热导率中晶格热导率所占比重也从 Ba 单掺杂试样的 84.4% 降低到 76.9%. 结果表明, 在单掺杂的基础上

Ba, Ag 双掺杂通过引入第二掺杂原子 Ag 进一步降低了晶格热导率.

## 4 结论

采用溶胶 - 凝胶结合放电等离子烧结的方法制备了 Ba, Ag 双掺杂的  $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  块体热电氧化物材料, 系统分析了所得样品的物相、微观组织结构和热输运性能. 结果表明, 通过 Ba, Ag 双掺杂有效调制了  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  的热传输性能, 增加 Ba 掺杂量能有效降低其热导率. Ba, Ag 双掺杂对热导率的调制作用来源于对晶格热导率的调制, 其中 Ba, Ag 等量掺杂所得样品热导率最低, 其总热导率和晶格热导率在 973 K 时分别达到了 1.43 W/mK 和 1.10 W/mK. 实验结果表明, 双掺杂能够在单掺杂的基础上, 通过引入第二掺杂原子进一步降低氧化物材料的晶格热导率.

- [1] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12685
- [2] Shikano M, Funahashi R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1581
- [3] Fergus J F 2012 *J. Euro. Ceram. Soc.* **32** 525
- [4] Zhang F P, Zhang X, Lu Q M, Zhang J X, Liu Y Q 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 4171
- [5] Lu Q M, Zhang J X, Zhang Q Y, Liu Y Q, Liu D M 2006 *25th International Conference on Thermoelectrics 2006* (New Jersey: IEEE Piscataway) p66
- [6] Masset A C, Michel C, Maignan A, Hervieu M, Toulemonde O, Studer F, Raveau B 2000 *Phys. Rev. B* **62** 166
- [7] Zhang F P, Zhang X, Lu Q M, Zhang J X, Liu Y Q, Zhang G Z 2011 *Solid State Sci.* **13** 1443
- [8] Zhang X, Ma X Y, Zhang F P, Wu P X, Lu Q M, Liu Y Q, Zhang J X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047201 (in Chinese) [张忻, 马旭颐, 张飞鹏, 武鹏旭, 路清梅, 刘燕琴, 张久兴 2012 物理学报 **61** 047201]
- [9] Li J C, Wang C L, Wang M X, Peng H, Zhang R Z, Zhao M L, Liu J, Zhang J L, Mei L M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043503
- [10] Shi X, Hong H, Li C P, Uher C, Yang J, Salvador J R, Wang H, Chen L, Zhang W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 182101

# Effect of double substitution of Ba and Ag on thermal transport of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based thermoelectric oxide\*

Zhang Fei-Peng<sup>1)3)†</sup> Duan Kun-Jie<sup>1)</sup> Zeng Hong<sup>2)</sup> Zhang Jiu-Xing<sup>3)</sup>

1) (*Institute of Applied Science, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China*)

2) (*Advanced Technology and Materials Co., Ltd, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China*)

3) (*National Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Chinese Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

(Received 15 May 2013; revised manuscript received 13 June 2013)

## Abstract

The Ba and Ag co-doped  $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric bulk materials are fabricated by acid sol-gel and spark plasma sintering method. The phase compositions, microstructures and thermal transport properties of the resulting bulk materials are analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and the thermal transport constant measurement apparatus. The results show that the thermal conduction behavior for the titled system can be effectively tuned by Ba and Ag co-doping, and the thermal conductivity could be reduced by increasing the Ba doping content. The analysis results show that the total thermal conduction suppressing comes from the lattice thermal conduction confinement. The  $\text{Ba}_{0.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$  bulk material is found to have the lowest thermal conductivity with total thermal conductivity and lattice thermal conductivity reaching 1.43 W/mK and 1.10 W/mK at 973 K, respectively.

**Keywords:**  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , double substitution, thermal conductivity

**PACS:** 72.20.Pa, 85.80.Fi, 82.70.Gg

**DOI:** 10.7498/aps.62.187201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51201037), Beijing Municipal Natural Science Foundation, China (Grant No. 2122020) and Basic and Advanced Technology Research Project of Henan Province, China (Grant No. 132300410071).

† Corresponding author. E-mail: zhfp@emails.bjut.edu.cn