第 18 卷第 11 期 中国有色金属学报 2008 年 11 月
Vol.18 No.11 The Chinese Journal of Nonferrous Metals Nov. 2008
文章编号：1004-0609(2008)11-2056-06

高度织构Ni掺杂Na_xCoO_2氧化物的制备及其热电性能

王 蕾，王 鸣，赵栋梁

(钢铁研究总院 功能材料研究所，北京 100081)

摘 要：采用CAC法制备具有高度结晶各向异性的Ni掺杂Na_xCoO_2热电氧化物。X射线衍射和场发射扫描电子显微镜测试显示样品内层状晶粒的*c*轴沿着施压方向取向排列，形成高度织构。Ni的掺杂使得样品晶粒尺寸明显减小。热电性质的测试表明：Ni的掺杂虽然提高声子散射，降低热导率值，但同时也加大载流子散射，提高电阻率。Seebeck系数有明显提高，最大值达到 154 μV/K，显示Na_xCoO_2氧化物热电材料采用Co位掺杂改进性能的发展潜力。

关键词：Na_xCoO_2；热电性能；掺杂；Seebeck系数
中图分类号：TB 34 **文献标识码**：A

Thermoelectric properties of highly textured Ni-substituted Na_xCoO_2 ceramics

WANG Lei, WANG Ming, ZHAO Dong-liang

(Functional Materials Research Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Ni-substituted Na_xCoO_2 thermoelectric oxide ceramics with high crystallographic anisotropy were synthesized successfully by citric acid complex (CAC) process. The results of XRD, FE-SEM measurements and thermoelectric properties show that *c*-axis of layered grain within the sample aligns along the pressing direction and the sample is highly textured. With Ni substitution, the grain size obviously decreases. Ni substitution results in lower thermal conductivity and higher electrical resistivity. On the other hand, Ni substitution leads to the significant increase of Seebeck coefficient, and the maximum value reaches 154 μV/K. The experimental results indicate that the substitution of Co-sites can improve the thermoelectric properties of Na_xCoO_2.

Key words: Na_xCoO_2; thermoelectric properties; substitution; Seebeck coefficient

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。其性能的优劣常用无量纲常数*ZT*表示：$ZT= TS^2/\rho\kappa$，其中*S*为Seebeck系数，也称为热电系数；ρ为电阻率；κ为热导率[1]。材料的*ZT*值越大，热电转换效率越高。传统的热电材料，如Bi_2Te_3和SiGe合金等，在高温下容易分解或氧化，影响了使用性能和寿命[2−3]。TERASAKI等[4]发现$NaCo_2O_4$具有良好的热电性能，室温时的面内电阻率为 0.2 mΩ·cm，*S*为 100 μV/K。且该材料不怕氧化、无毒、无环境污染，是一种新型的热电候选材料。$NaCo_2O_4$单晶是一种具有青铜矿型层状结构的过渡金属氧化物，它是由绝缘Na^+层和导电的CoO_2层沿着*c*轴交叠堆积而成，呈高度二维特性。CoO_2层负责导电，Na^+位于CoO_2层之间，呈 50%无规占据，降低热导率，同时作为蓄电层提供电子，稳定晶体结构。相应于这种层状结构，ρ显示出高度各向异性，*c*轴面间电阻率ρ_c约比*a*轴面内电阻率ρ_a大 10 倍以上[4]。然而，制备$NaCo_2O_4$单晶的成本太高，因此合成具有高结晶取向度的多晶$NaCo_2O_4$材料是非常必要的。

人们提出了多种实验方法来制备高性能的层状

收稿日期：2008-03-04；修订日期：2008-09-16
通讯作者：王 蕾，工程师，硕士；电话：010-62183484；传真：010-62183484；E-mail: wl_6234@hotmail.com

$NaCo_2O_4$材料，例如利用固相反应法(SSR)[5]及放电等离子烧结法(SPS)[6]等，但不是结晶取向度不高，就是晶粒不均匀，破坏了其热电性能。最近，又有研究者提出利用反应模板晶粒生长法(RTGG)[7]和冷压成型[8]等方法制备出具有高度结晶各向异性的陶瓷样品，衡量结晶各向异性程度的Lotering因子*f*达到 0.9 以上，热电性能也得到相应提高。2003 年，日本大阪大学的MIKIO等[9]提出了柠檬酸合成法(CAC)，CAC是一种化学方法，各组分在溶液状态下混合，增进了组元体系的化学均匀性，可得到表面积很大的凝胶或粉末，不需要球磨，所得产物具有纯度高、均匀性好等优点。并采用此方法制备出层状结构的$NaCo_2O_4$烧结体，热电性能显著提高。

为了提高$NaCo_2O_4$的热电性能，除了制备工艺改进外，人们还对$NaCo_2O_4$材料进行了掺杂研究，目前，主要有Ca、K和Sr等对Na位掺杂[10−11]及Cu、Mn和Ru等对Co位掺杂[12−13]研究。PARK等[14]采用SSR法对$NaCo_2O_4$的Ni掺杂进行了研究，报道了高温区 700 K以上的热电性能，预示了Co位Ni掺杂的发展潜力。

本文作者采用CAC法制备Ni掺杂Na_xCoO_2，期望结合CAC法和Co位掺杂技术，能够制备出高度结晶各向异性且室温热电性能优良的热电材料。

1　实验

1.1　$Na_xCo_{1-y}Ni_yO_2$的制备

采用柠檬酸合成法(CAC)制备$Na_xCo_{1-y}Ni_yO_2$陶瓷样品，具体流程如图 1 所示。将柠檬酸溶入去离子水，随后按照一定的化学计量比将$CH_3COONa·3H_2O$、$(CH_3COO)_2Co·4H_2O$及$(CH_3COO)_2Ni·4H_2O$充分溶解于柠檬酸水溶液。柠檬酸根与金属离子的摩尔比为 3:1。在 323 K下加热搅拌，形成均匀溶液。将其倒入旋转蒸发仪中，353 K减压蒸发 1 h，溶液逐渐呈现粘稠状。粘稠溶胶置于烘箱中 373 K恒温，减压干燥 2 h形成蓬松的干凝胶。干凝胶进一步在 693 K下热解 6 h，充分驱除残余有机物，形成黑色前驱体。将其研磨至均匀粉末，在 560 MPa的压力下加压成型，在 1 153 K下无压烧结，时间为 16 h。

1.2　分析与测试

样品的X射线衍射谱(XRD)利用D/max−RB型X射线衍射仪测得，采用Cu靶K_α射线，采用XL30S−FEG场发射电子显微镜(FE−SEM)观察样品的表面形貌，IRIS Intrepid Ⅱ型电感耦合等离子体光谱仪(ICP)测量样品的化学成分，样品的热导率是利用日本ULVAC公司生产的TC−7000H激光热导仪在真空下测量的。该仪器测量样品的比热容c_p、体密度ρ'、热扩散系数D，通过公式$\kappa = D\times c_p\times\rho'$计算得出。样品的电阻率$\rho$和Seebeck系数$S$在ULVAC公司生产的ZEM-2 测试仪上测量。通过上述测量得到的κ、R、S以及公式$ZT=S^2T/\rho\kappa$，从而得出ZT值。

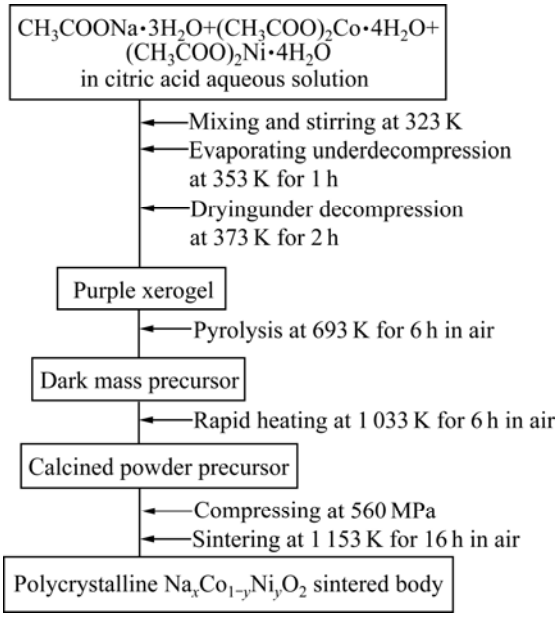

图 1　采用CAC法制备$Na_xCo_{1-y}Ni_yO_2$样品的流程图

Fig.1　Flow chart of CAC method used to prepare $Na_xCo_{1-y}Ni_yO_2$ ceramics

2　结果与分析

2.1　ICP 成分分析及 XRD 结构分析

采用ICP分析最终烧结样品的化学成分，得出所制备的 3 个样品成分为$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$，$Na_{0.6}CoO_2$和$Na_{0.7}CoO_2$。由于烧结过程中的Na容易挥发，结果显示实际Na含量少于配比含量。

图 2 所示为样品$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$和$Na_{0.7}CoO_2$的X射线衍射谱，与$NaCo_2O_4$的JCPDS卡片No.27-0682(c)对比可以发现，$Na_{0.7}CoO_2$样品(见图 2(b))的谱线中除了γ-Na_xCoO_2相的衍射峰外，没有其它杂相峰；而$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$样品(见图 2(a))除了$Na_xCo_{1-y}Ni_yO_2$相的主峰外，还出现了一个$NaNiO_2$的小杂相峰。由于Co与Ni的离子半径相近，因此，Ni掺杂并没有改变Na_xCoO_2的结构及晶格常数。较强峰(002)和(004)都来

源于{00*l*}晶面的衍射峰，说明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。通常利用Lotgering因子 $f=(P-P_0)/(1-P_0)$ 来衡量结晶各项异性的程度[15]，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。本研究中$P_0$是根据JCPDS卡片No.27-0682上的衍射峰的强度计算的。根据XRD谱中衍射峰的强度，得到烧结$Na_{0.7}CoO_2$样品的f值为0.82，而$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$样品具有更高的结晶取向度，其$f$值为0.91，这些值均显著高于SSR制备的样品的$f$=0.70[5]。由此可见，采用CAC方法可以制备出具有高度结晶各向异性的陶瓷样品。

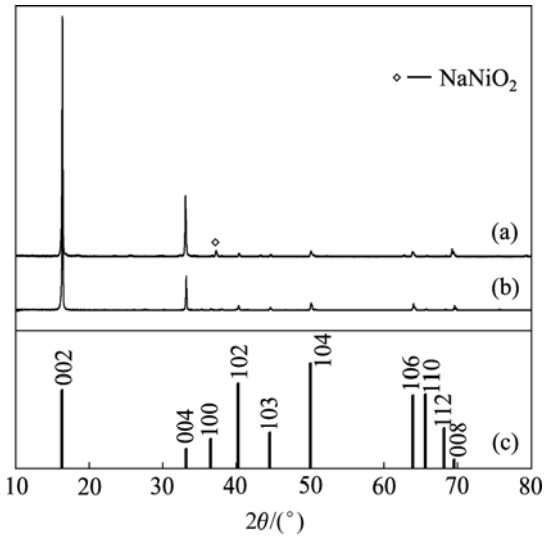

图 2 样品$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$(a)、$Na_{0.7}CoO_2$(b)与$NaCo_2O_4$ JCPDS卡片(c)的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of bulk sample $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$(a), $Na_{0.7}CoO_2$(b) and $NaCo_2O_4$ JCPDS card(c)

2.2 形貌分析

图 3 所示为$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$样品的烧结前驱粉末、烧结块体及$Na_{0.7}CoO_2$样品烧结块体的形貌。由图3(a)可以看出，烧结前驱粉末呈片状结构。从图 3(b)及(c)的烧结样品形貌可以清晰看到：大多数晶粒呈现扁平形状，具有片状结构晶粒的*c*轴沿着施压方向取向，形成了高度织构，与XRD给出的结论相一致。CAC过程形成细小、均匀的片状晶粒，受到压力后，为了减小样品内的空隙和应力，片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。在烧结过程中，应力会沿着施加压力的方向释放，受到样品内沿着压力方向应力梯度的影响，晶粒生长会择优沿着应力梯度方向，从而有助于形成织构。将图 3(c)和(d)及Mikio小组采用CAC法制备的$NaCo_2O_4$比较[9]，均可发现Ni的掺杂减小了晶粒尺寸，其原因可能是由于Ni的掺杂使得晶粒边界移动性降低，使得在烧结过程中孔隙存留在晶粒边界处。晶粒尺寸的减小有助于提高声子散射，降低热导率。

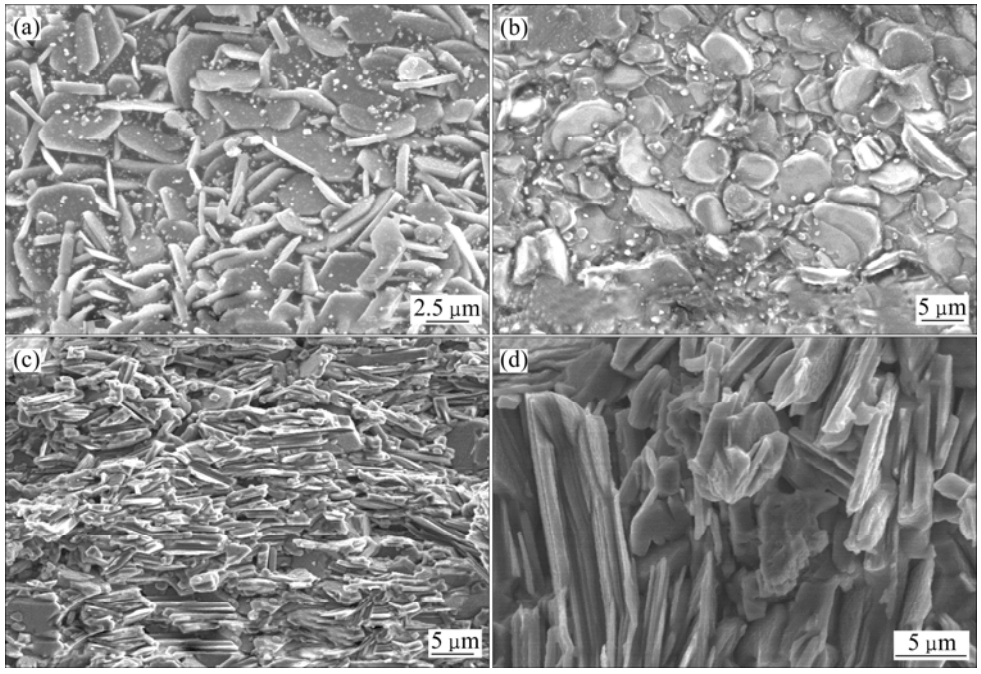

图 3 $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ 样品烧结前驱的粉末、烧结块体及$Na_{0.7}CoO_2$样品烧结块体的SEM像

Fig.3 SEM images of calcined $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ powder prior(a), as-sintered $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ sample(b), (c) and as-sintered $Na_{0.7}CoO_2$ sample(d) ((b) perpendicular to pressed plane; (c), (d) parallel to pressed plane)

2.3　电阻率及 Seebeck 系数

图 4 所示为 $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.6}CoO_2$ 及 $Na_{0.7}CoO_2$ 样品的电阻率ρ和S随T的变化。从图 4 可看出，在测量的整个温度区内，$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$样品的$\rho$值变化范围较小，在 50 μΩ·m左右，明显小于SSR法制备的 $Na(Co_{0.9}Ni_{0.1})_2O_4$ 样品的ρ(700 K) (约 125 μΩ·m)[14]。这主要是由于样品内高度的织构有效抑制了细小晶粒带来的晶界散射；另一方面，该样品的ρ值又显著大于CAC法制备的$Na_{0.6}CoO_2$及$Na_{0.7}CoO_2$ 样品的ρ(约 30 μΩ·m)，认为可能有以下 3 个方面：1) Ni的掺杂导致样品晶粒度减小，增加载流子散射；2) Ni的掺杂填补了作为载流子的空穴，使其浓度减小；3) $NaNiO_2$杂相的出现。由此三方面共同作用导致Ni掺杂的样品电阻率有所增大。

S值为正数，说明此材料为P型空穴载流子导电。在整个测量温度区内，S随T的升高而单调增加，显示出金属行为。$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$样品的$S$值从 373 K的 116 μV/K增加到 773 K时的 154 μV/K，大于$Na_{0.6}CoO_2$及$Na_{0.7}CoO_2$ 样品的S值，但Seebeck系数的变化不能用传统的基于能带理论的模型进行解释，而是由于CoO_2层的强电子相关效应而引起的[4]。

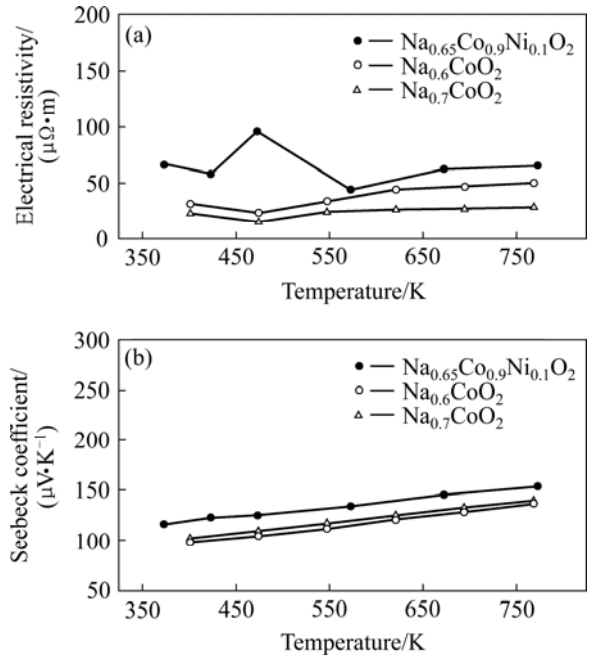

图 4　$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.6}CoO_2$和$Na_{0.7}CoO_2$的ρ和S随T的变化

Fig.4　Changes of electrical resistivity ρ(a) and Seebeck coefficient S(b) of $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.6}CoO_2$ and $Na_{0.7}CoO_2$ with temperature

2.4　热导率

表 1 所列为 $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$、$Na_{0.6}CoO_2$ 及 $Na_{0.7}CoO_2$ 样品的体密度值ρ'。图 5 所示为根据公式$\kappa=D\times c_p\times\rho'$ 得出的 $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$，$Na_{0.6}CoO_2$ 和 $Na_{0.7}CoO_2$ 样品的κ值(a)及$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$样品的$\kappa$、$\kappa_{car}$、$\kappa_{ph}$值(b)随$T$的变化。从表 1 及图 5 中可看出，$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$的密度$\rho'$稍高，但热导率$\kappa$值低于未掺杂样品的$\kappa$值。且$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ 样品的κ值还

表 1　$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.6}CoO_2$及$Na_{0.7}CoO_2$的体密度

Table 1　Bulk densities of $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O$, $Na_{0.6}CoO_2$ and $Na_{0.7}CoO_2$

Sample	Bulk density/(g·cm^{-3})
$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$	4.25
$Na_{0.6}CoO_2$	3.96
$Na_{0.7}CoO_2$	4.12

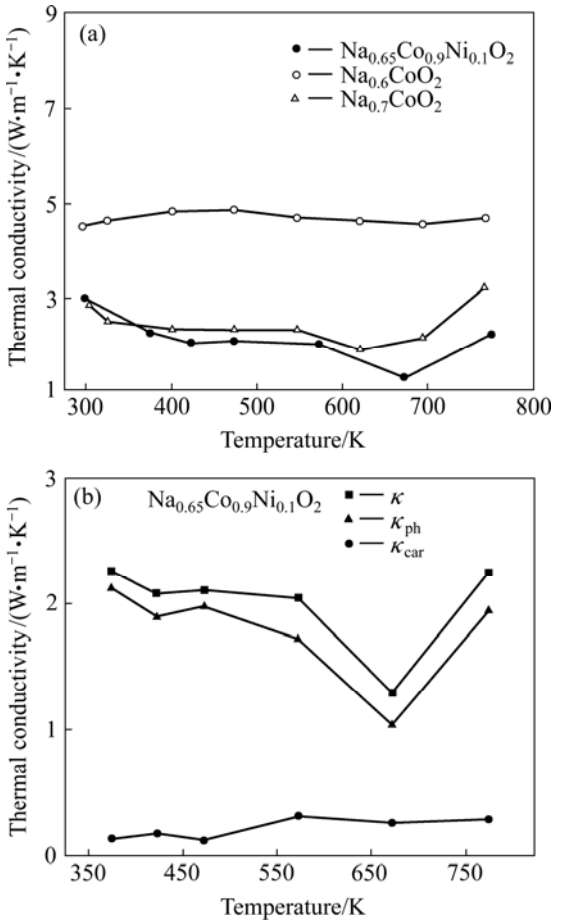

图 5　$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$、$Na_{0.6}CoO_2$和$Na_{0.7}CoO_2$样品的$\kappa$值及$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$样品的$\kappa$、$\kappa_{car}$、$\kappa_{ph}$值随$T$的变化

Fig.5　Changes of thermal conductivity κ(a) of $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.6}CoO_2$ and $Na_{0.7}CoO_2$ and thermal conductivity κ, carrier conductivity κ_{car}, lattice thermal conductivity κ_{ph}(b) of $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ with temperature

明显小于已报道的掺杂Ti、Rh、Pd等$NaCo_2O_4$样品的κ值[16]。这是由于Ni的掺杂显著减小了样品晶粒尺寸，增强了晶界或缺陷等散射作用，声子平均自由程变短，从而减小了晶格热导率κ_{ph}。而未掺杂样品的晶粒尺寸较大(见图 3(d))，增加了热载流子平均自由程，导致热扩散系数较大，从而热导率较大。κ为载流子热导率κ_{car}与晶格热导率κ_{ph}的贡献之和。根据Wiedemann-Franz定律$\kappa_{car}=L_0T/\rho$可以计算κ_{car}，其中$L_0=\pi^2k_B^2/3e^2$为Lorentz常数，T为温度。对于$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$样品，利用$\rho$数据计算的$\kappa_{car}$和从总$\kappa$中扣除$\kappa_{car}$得到的$\kappa_{ph}$均显示在图 5(b)中。从图 5 中可以看出，$\kappa_{car}$对总的$\kappa$贡献很小，$\kappa$主要由$\kappa_{ph}$决定，与文献[3, 17]报道相一致。

2.5 无量纲优值 *ZT*

图 6 所示为$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$，$Na_{0.6}CoO_2$和$Na_{0.7}CoO_2$样品的*ZT*随*T*的变化。从图 6 中可看出，$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$样品的*ZT*介于$Na_{0.6}CoO_2$及$Na_{0.7}CoO_2$样品之间。虽然Ni掺杂样品较未掺杂样品具有较高的Seebeck系数及较低的热导率κ，但Ni的掺杂使得晶粒尺寸减小，虽然提高了声子散射，降低了κ值，但同时也加大了载流子散射，提高了电阻率ρ，破坏了*ZT*值的显著提高。因此，为了降低κ_{ph}，但同时不破坏对电导率起主要作用的导电CoO_2层，可尝试通过在绝缘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*随的增大。

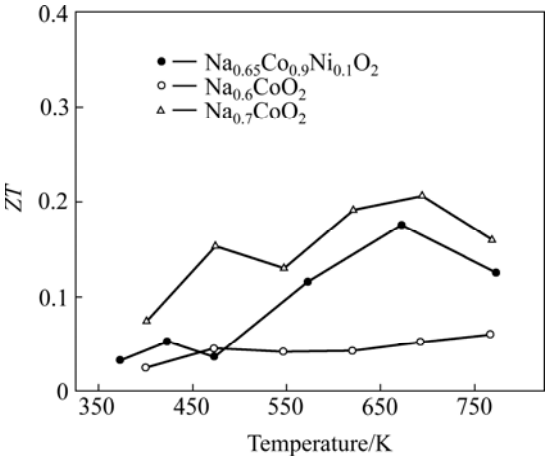

图 6 $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.6}CoO_2$和$Na_{0.7}CoO_2$ 样品的*ZT*随*T*的变化

Fig.6 Changes of thermoelectric of merit *ZT* for $Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.6}CoO_2$ and $Na_{0.7}CoO_2$ with temperature

3 结论

1) 采用柠檬酸合成法成功制备出具有高度织构、Co位掺杂Ni的氧化物热电陶瓷$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$。XRD及FE-SEM测试表明，片状结构晶粒的*c*轴沿着施压方向有序排列，Ni掺杂使得晶粒变小。

2) 对$Na_{0.65}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$热电性质测试表明，Ni的掺杂虽然提高了声子散射，降低了κ值，但同时也加大了载流子散射，提高了电阻率ρ，破坏了*ZT*的显著提高。Seebeck系数存在明显提高，最大值达到 154 μV/K，显示了Na_xCoO_2氧化物热电材料通过Co位掺杂的发展潜力。

REFERENCES

[1] BHANDARI C M, ROWE D M. CRC handbook of thermoelectrics[M]. Boca Raton: CRC Press, 1995: 43−49.

[2] PERRIN D, CHITROUB M, SCHERRER S, SCHERRER H. Study of the n-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ doped with bromine impurity[J]. J Phys Chem Solids, 2000, 61(10): 1687−1691.

[3] HELLER M W, NASBY R D, JOHNSON R T. Electrical transport properties of SiGe thermoelectric alloys doped with As, P and As+P [J]. J Appl Phys, 1976, 47(9): 4113−4121.

[4] TERASAKI I, SASAGO Y, UCHINOKURA K. Large thermoelectric power in $NaCo_2O_4$ single crystals[J]. Phys Rev B, 1997, 56(20): R12685−R12687.

[5] ITO M, NAGIRA T, FURUMOTO D, ODA Y, HARA S. Synthesis of $Na_xCo_2O_4$ thermoelectric oxide with crystallographic anisotropy by chemical solution process[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2004, 5(1/2): 125−131.

[6] ITO M, NAGIRA T, TSUCHIYA Y, KATSUYAMA S, MAJIMA K, NAGAI H. Microstructure and thermoelectric properties of $Na_xCo_2O_4$ synthesized by spark plasma sintering[J]. J Jpn Soc Powder Powder Metall, 2002, 49(5): 406−411.

[7] TAJIMA S, TANI T, ISOBE S, KOUMOTO K. Thermoelectric properties of highly textured $NaCo_2O_4$ ceramics processed by the reactive templated grain growth (RTGG) method[J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 86(1): 20−25.

[8] CHENG Jin-guang, SUI Yu, FU Hai-jin, LU Zhe, WEI Bo, QIAN Zheng-nan, MIAO Ji-peng, LIU Zhi-guo, HUANG Xi-qiang, ZHU Rui-bin. Fabrication and thermoelectric properties of highly textured $NaCo_2O_4$ ceramic[J]. J Alloy Comp, 2006, 407(1/2): 299−303.

[9] ITO M, ODA Y, HARA S. Synthesis of c-axis oriented $Na_xCo_2O_4$ thermoelectric oxide by the citric acid complex method[J]. J Jpn Soc Powder Powder Metall, 2003, 50(11): 952−957.

[10] 历　英, 张丽华, 姜茂发. $(Na_{1-y}M_y)_{1.6}Co_2O_4$ (M=K, Ca, Sr)的制备及电学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(1): 142−146.
LI Ying, ZHANG Li-hua, JIANG Mao-fa. Preparation and electric properties of $(Na_{1-y}M_y)_{1.6}Co_2O_4$ (M=K, Ca, Sr)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(1): 142−146.

[11] NAGIRA T, ITO M, KATSUYAMA S, MAJIMA K, NAGAI H. Thermoelectric properties of $(Na_{1-y}M_y)_xCo_2O_4$ (M=K, Sr, Y, Nd, Sm and Yb; y=0.01−0.35)[J]. J Alloy Compd, 2003, 348(1/2): 263−269.

[12] LI S, FUNAHASHI R, MATSUBARA I, SODEOKA S. Magnetic and thermoelectric properties of $NaCo_{2-x}M_xO_4$ (M=Mn, Ru)[J]. Mater Res Bull, 2000, 35(14/15): 2371−2378.

[13] TERASAKI I, TSUKADA I, LGUCHI Y. Impurity-induced transition and impurity-enhanced thermopower in the thermoelectric oxide $NaCo_{2-x}Cu_xO_4$[J]. Phys Rev B, 2002, 65(19): 195106

[14] PARK K, JANG K U. Improvement in high-temperature thermoelectric properties of $NaCo_2O_4$ through partial substitution of Ni for Co[J]. Mater Lett, 2006, 60(8): 1106−1110.

[15] LOTGERING F K. Topotactical reactions with ferromagnetic oxides having hexagonal crystal structures-Ⅰ[J]. J Inorg Nucl Chem, 1959, 9(2): 113−123.

[16] KUROSAKI K, MUTA H, UNO M, YAMANAKA S. Thermoelectric properties of $NaCo_2O_4$[J]. J Alloys Comp, 2001, 315(1/2): 234−236.

[17] 程金光, 隋　郁, 付海金, 千正男, 刘志国, 苗继鹏, 苏文辉. 高度织构$NaCo_2O_4$陶瓷的热电性能研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(2): 387−391.
CHENG Jin-guang, SUI Yu, FU Hai-jin, QIAN Zheng-nan, LIU Zhi-guo, MIAO Ji-peng, SU Wen-hui. Thermoelectric properties of highly textured $NaCo_2O_4$ ceramics[J]. J Inorg Mater, 2006, 21(2): 387−391.

(编辑　李艳红)