

γ - Na_xCoO_2 粉体的聚丙烯酸钠凝胶法制备及其表征

李晓玉¹, 张 莉², 唐新峰³, 张清杰⁴

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 本研究发展了一种用于制备氧化物热电材料 γ - Na_xCoO_2 粉体的化学合成方法——聚丙烯酸钠(PAAS)凝胶法。主要研究了 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比、原料浓度和煅烧温度对产物相组成及微观形态的影响规律, 探讨了物相形成机制, 同时用该方法结合 SPS 制备了不同 Na 离子浓度的 Na_xCoO_2 多晶样品, 并对其热电性能进行了表征。结果表明, PAAS/ Co^{2+} 摩尔比对产物相组成产生了显著影响, 随着 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比的增加, 样品的相组成由 Co_3O_4 相向单相 γ - Na_xCoO_2 转变, 合适的 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比为 0.8~1.1。而反应原料浓度对产物相组成的影响存在一个临界值(0.025 mol/L), 大于临界值抑制单相形成, 小于临界值促进单相形成。煅烧温度的升高有助于 γ - Na_xCoO_2 单相的形成, 800℃ 煅烧得到 γ - Na_xCoO_2 单相, 晶粒形态呈片状, 平均厚度约 200 nm, 片状方向的尺寸在 1~4 μm 之间。随着 Na 含量的增加, 样品的 Seebeck 系数增大, 电导率增加, 热导率降低, 最终导致 ZT 值大幅增加。

关 键 词: 聚丙烯酸钠凝胶法; γ - Na_xCoO_2 ; 热电材料

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Characterization of γ - Na_xCoO_2 by Sodium Polyacrylate Gel Method

LI Xiao-Yu¹, ZHANG Li², TANG Xin-Feng³, ZHANG Qing-Jie⁴

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Chemical synthesis method of sodium polyacrylate (PAAS) gel method was used to prepare γ - Na_xCoO_2 powders. The effects of PAAS/ Co^{2+} molar ratio, concentration of raw materials and calcination temperatures on the phase composition and microstructure of product were studied. Na_xCoO_2 polycrystalline samples with different Na^+ concentrations were synthesized by the above method, and the thermoelectric properties were characterized. The results showed that the PAAS/ Co^{2+} molar ratio greatly affected the phase composition. With the increase of PAAS/ Co^{2+} molar ratio, the phase composition of sample was transformed from Co_3O_4 to γ - Na_xCoO_2 . The proper molar ratio of PAAS/ Co^{2+} to obtain γ - Na_xCoO_2 single phase is 0.8. the phase composition of sample will change slightly with different concentrations of raw materials. γ - Na_xCoO_2 single phase was formed at low concentration of raw materials (below 0.025 mol/L), however, when the concentration exceeded 0.025 mol/L, the second phase was formed. The formation of γ - Na_xCoO_2 single phase was promoted with the increase of calcination temperature. The γ - Na_xCoO_2 powders calcined at 800℃ were plate-like particles with about 200 nm in thickness and about 1-4 μm in width along the plane direction. With the increase of Na content in samples, σ value and S value

收稿日期: 2016-08-17; 收到修改稿日期: 2016-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(51402229); 教育部留学回国人员科研启动基金(2013-1792)

National Natural Science Foundation of China (51402229); Project Sponsored by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry (2013-1792)

作者简介: 李晓玉(1990-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 张 莉, 副研究员. E-mail: zhanglihy@whut.edu.cn

were increased while κ value was decreased, leading to a significant increase in ZT value.

Key words: sodium polyacrylate gel method; γ - Na_xCoO_2 ; thermoelectric materials

热电材料是一种利用热电效应将热能和电能相互转换的功能材料, 由其制造的发电器件、致冷器件等具有重量轻、结构简单及使用方便等优点, 已广泛应用于国防、航空航天和微电子等领域^[1]。在各类热电材料中, 氧化物热电材料具有耐高温能力强、抗氧化性和热稳定性好、无污染及生产成本低等特点, 因而备受关注^[2-6]。 γ - Na_xCoO_2 作为氧化物热电材料的典型代表, 具有广泛的应用前景^[7]。

1997 年, Terasaki 等^[8]首先发现 NaCoO_4 单晶具有超常的热电性能(300 K 时, $S=100 \mu\text{V/K}$, $\rho=200 \mu\Omega\cdot\text{cm}$), 自此, 3d 过渡族金属氧化物的热电性能得到广泛研究。虽然 Na_xCoO_2 单晶具有高的热电势和电导率, 但是单晶块体材料制备成本高、难以批量化限制了它的应用。因此, 探索和研究 Na_xCoO_2 多晶块体材料的制备新方法成为国内外关注的热点, 其中 Na_xCoO_2 多晶原料粉末的制备技术是重要基础。目前, 有关 Na_xCoO_2 多晶原料粉末的制备方法主要有固相反应法^[9]、溶胶-凝胶法^[10]、PC 法^[11](polymerized complex)、CAC 法^[12](citric acid complex)和反应模板晶粒生长法^[13]。研究表明, 原料粉末的晶粒形态和尺寸会对制备的多晶块体材料的微观结构(如晶粒大小、结晶取向)产生明显影响, 微观结构的高结晶取向和纳米化可以有效提高多晶块体材料的热电性能^[14]。因此, 发展 Na_xCoO_2 多晶原料粉末的制备新技术, 实现对粉末晶体的相组成和微结构(如高径厚比、纳米尺度)的控制, 对改善 Na_xCoO_2 多晶块体材料的热电性能具有重要意义。

本工作发展了一种制备 γ - Na_xCoO_2 晶体的新方法——聚丙烯酸钠凝胶法, 其中聚丙烯酸钠既作为晶体生长的控制剂, 又为 γ - Na_xCoO_2 晶体提供钠源, 简化了反应体系, 对晶体实现控制生长。研究了 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比、反应原料浓度及煅烧温度对产物相组成和微观形态的影响规律, 优化了制备工艺参数, 探讨了物相形成机制。同时结合放电等离子烧结技术制备了不同 Na 离子浓度的 Na_xCoO_2 多晶块体样品, 并对其热电性能进行了表征。

1 实验方法

实验以分析纯聚丙烯酸钠和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 首先按照化学式 Na_xCoO_2 ($x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8,$

0.9, 1.0, 1.1) 的化学计量比称取原料。将聚丙烯酸钠与去离子水混合, 搅拌使之完全溶解, 形成均匀透明的胶状溶液; 然后将配制好的硝酸钴水溶液滴加到强烈搅拌的聚丙烯酸钠水溶液中, 得到胶态前驱体。冷冻干燥得到干燥前驱体, 最后在一定温度下煅烧得到 γ - Na_xCoO_2 粉体。

采用 X 射线衍射仪(PANalytical χ Pert Pro)分析样品的相组成; 采用场发射扫描电子显微镜(HITACHI SU-8020, Japan)观察样品的微观形貌; 采用 Perkin Elmer 公司生产的 Optima 4300DV 型 ICP-AES 仪分析材料 Na 元素的含量; 采用 ZEM-3 系统在 300~900 K 温度范围内同时测量烧结块体的电导率及 Seebeck 系数; 采用 LFA 测试样品的热扩散系数, 然后根据公式 $\kappa=DC_p d$ 计算出热导率, 其中 D 为热扩散系数, C_p 为热容, d 为密度。

2 结果与讨论

2.1 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比对样品相组成及微观形态的影响

图 1 是 800℃ 煅烧得到的不同 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比样品的 XRD 图谱(PAAS 浓度固定为 0.025 mol/L, 改变 Co^{2+} 浓度)。从图 1 中可以看出, PAAS/ Co^{2+} 摩尔比的变化明显影响样品的相组成, 当 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比在 0.5~0.7 之间时, 样品的主晶相为 γ - Na_xCoO_2 (JCPDS 65-3103), 含有 Co_3O_4 杂相, 并且随着 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比的增加, Co_3O_4 的衍射峰逐渐减弱。当 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比增大到 0.8 时, 除了

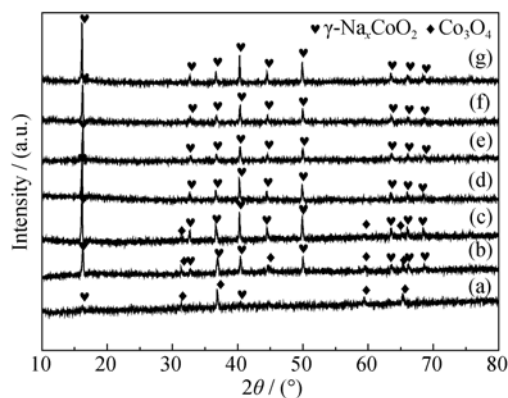


图 1 不同 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比制备样品的 XRD 图谱(800℃)
Fig. 1 XRD patterns of samples prepared with different PAAS/ Co^{2+} molar ratios
(a) 0.5; (b) 0.6; (c) 0.7; (d) 0.8; (e) 0.9; (f) 1.0; (g) 1.1

γ - Na_xCoO_2 的衍射峰外, 未观察到 Co_3O_4 的衍射峰, 样品为 γ - Na_xCoO_2 单相, 说明增大 $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比有利于形成 γ - Na_xCoO_2 相, 合适的 $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比为 0.8~1.1。由于 Na 离子在温度高于 800℃ 时容易挥发, 所以最终获得的样品很难维持其名义组成, 因此有必要对 Na_xCoO_2 ($x=0.8\sim1.0$) 样品进行 ICP 化学分析以获得样品中的真实 Na 含量。表 1 是样品电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 的分析结果, 从表中可以看出, 采用聚丙烯酸钠凝胶法结合放电等离子烧结工艺制备的样品中的 Na 元素含量比起始配料中 Na 元素的原子百分比减少量约为 0.02, 表明该种制备方法能够比较好地控制样品中的 Na 元素含量。

图 2(a) 是 $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比为 0.8 时制备样品的 SEM 照片, 由图中可以看出, 颗粒呈片状, 片状方向的尺寸约 1~3 μm , 厚度约 0.2~0.4 μm 。当 $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比为 0.9 时, 如图 2(b) 所示, 颗粒形态变化不大, 依然呈片状。当 $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比进一步增大到 1.0~1.1 时(图 2(c)、(d)), 颗粒形态变得不规则, 并且局部出现了明显的颗粒团聚。随着 $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比的增加, 在增加 $\text{Na}^+/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比保证产物相组成的同时, 增强了凝胶化程度, 影响了凝胶产物的均匀性, 从而使产物颗粒的形态发生改变, 造成颗粒团聚。

表 1 Na 含量的 ICP-AES 分析结果
Table 1 ICP-AES results of Na content

Nominal Na content, x	Actual Na content, x
0.8	0.784
0.9	0.878
1.0	0.977

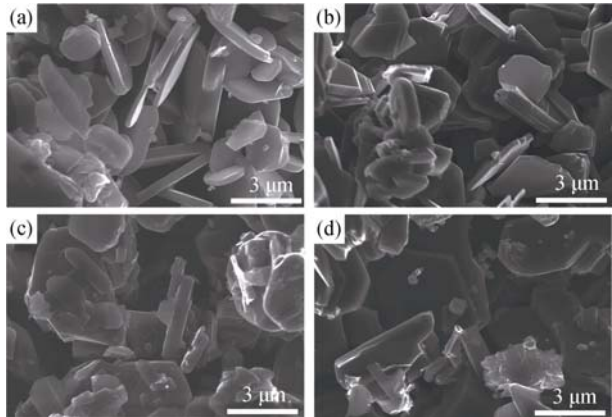


图 2 不同 $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比制备样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of samples prepared with different $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ molar ratios
(a) 0.8; (b) 0.9; (c) 1.0; (d) 1.1

2.2 原料浓度对样品相组成及微观形态的影响

在 $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比为 0.8, 煅烧温度为 800℃ 的条件下研究了原料浓度对产物相组成的影响。图 3(A) 是不同原料浓度制备样品的 XRD 图谱(PAAS 浓度和 Co^{2+} 浓度按摩尔比 0.8 同时改变, 以 PAAS 浓度表示原料浓度的变化)。由图 3(A) 可以看出, 当原料浓度为 0.025 mol/L 时, 样品为 γ - $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 单相(JCPDS 98-016-3249)。当原料浓度分别降低到 0.02 mol/L 和 0.013 mol/L 时, 样品依然由单相 γ - $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 构成, 只是在实际制备过程中溶液的粘度明显减小, 使原料分散混合更加容易。虽然降低反应原料浓度没有对产物的相组成产生影响, 但是从图 3(B) 中可以看到, 当原料浓度提高到 0.05 mol/L 时, 煅烧产物中除了主体相 γ - $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$, 还出现了第二相, 这可能是由于原料溶液浓度的增大使反应的均匀性受到了影响。

在 $\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比为 0.8, 煅烧温度为 800℃ 的条件下研究了不同反应原料浓度对产物微观形态的影响(PAAS 浓度和 Co^{2+} 浓度按摩尔比 0.8 同时改变, 以 PAAS 浓度表示原料浓度的变化)。图 4(a) 是 PAAS 反应原料浓度为 0.025 mol/L 时样品的 FESEM 照片, 与该样品的微观形态相比可以看出,

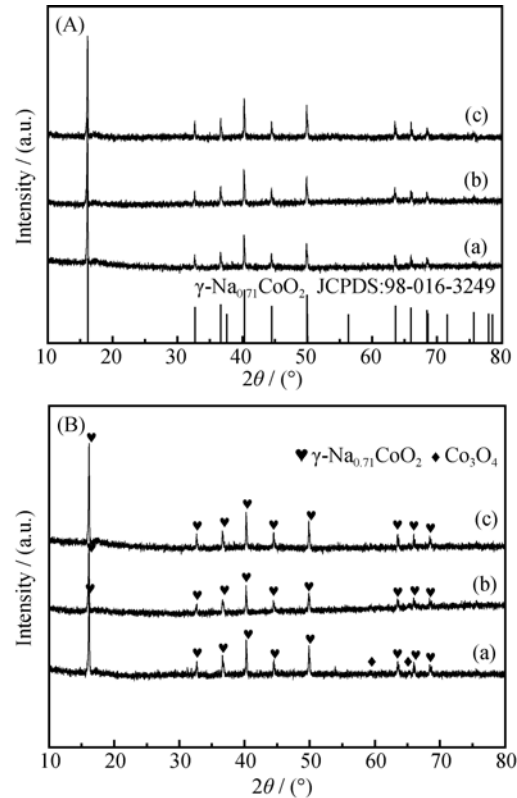


图 3 不同原料浓度制备样品的 XRD 图谱($\text{PAAS}/\text{Co}^{2+}=0.8$)
Fig. 3 XRD patterns of samples with different source concentrations
(A) (a) 0.025 mol/L; (b) 0.020 mol/L; (c) 0.013 mol/L; (B) (a) 0.05 mol/L; (b) 0.033 mol/L; (c) 0.025 mol/L

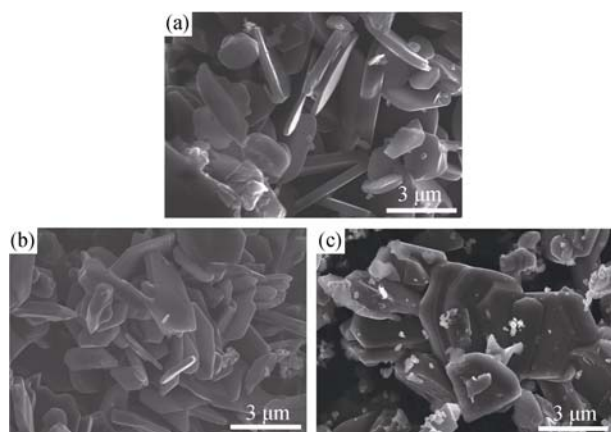


图 4 不同 PAAS 反应原料浓度制备样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of samples prepared with different PAAS source concentrations

(a) 0.025 mol/L; (b) 0.02 mol/L; (c) 0.033 mol/L

随着 PAAS 反应原料浓度的减小, 样品的微观形态发生了细微的变化, 即片状颗粒的厚度有所减小, 片状颗粒的排列也变得比较稀疏。但是当聚丙烯酸钠浓度从 0.025 mol/L 增加到 0.033 mol/L 时, 从图 4(c)可以看出, 晶粒出现明显团聚, 尺寸增大, 大晶粒上附着了一些纳米级小晶粒, 应是由于高的反应原料浓度使得凝胶化反应不均匀造成的。

2.3 前驱体煅烧温度对样品相组成及微观形态的影响

图 5 是前驱体以及前驱体经不同温度煅烧后样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 随着煅烧温度的升高, 样品的相组成发生了明显的变化。对于冷冻干燥后的前驱体, 出现了 NaNO_3 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 微弱的衍射峰, 说明钴离子与聚丙烯酸钠发生了方程式(1)的反应, PAAS 中的钠离子被钴离子置换出来, 形成了凝胶。

400℃煅烧产物中 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的衍射峰消失, 而出现了 Co_3O_4 宽化的衍射峰, 说明生成的 Co_3O_4 晶体尺寸较小, 处于纳米尺度, 同时 NaNO_3 的衍射峰明显减弱。500℃煅烧产物中未检测到 NaNO_3 的衍射峰, 出现了 $\gamma\text{-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 微弱的衍射峰, 说明 NaNO_3 分解得到的 Na_2O 与 Co_3O_4 反应首先生成了少量的 $\gamma\text{-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 。当煅烧温度继续升高到 600℃时, 未观测到 Co_3O_4 的衍射峰, Co_3O_4 相基本消失, 而出现了 $\gamma\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 衍射峰, 说明 Co_3O_4 与 Na_2O 反应生成的第二步产物是 $\gamma\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, 同时还出现了 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 的衍射峰, 这是部分 $\gamma\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 与 Na_2O 进一步反应的产物。700℃和 800℃煅烧产物中 $\gamma\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 的衍射峰消失, 只出现了 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 的强衍射峰, 说明煅烧温度进一步升高, 使得剩下的 $\gamma\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 继续与 Na_2O 反应向 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 晶

相转变。随着煅烧温度的升高, 前驱体由低温相的 Co_3O_4 和 Na_2O 向高温相的 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 转变, 升高煅烧温度可以促进 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 单相的形成。

图 6 是前驱体分别在 400℃、500℃、600℃、

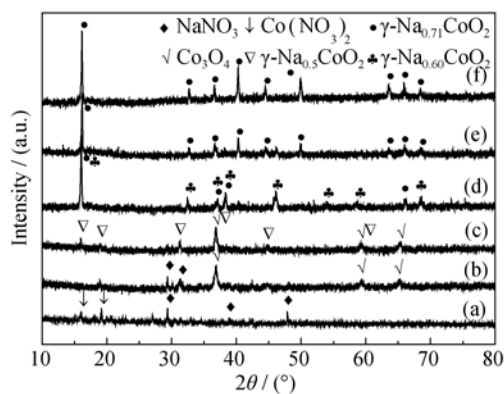
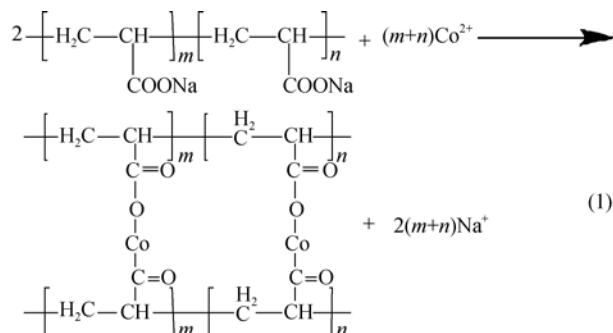


图 5 前驱体及前驱体经不同温度煅烧得到样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

(a) Precursor; (b) 400℃; (c) 500℃; (d) 600℃; (e) 700℃; (f) 800℃

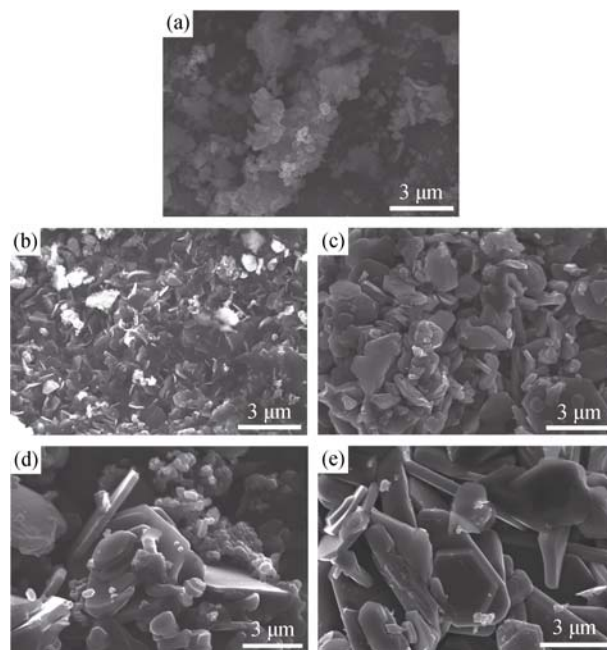


图 6 前驱体经不同温度煅烧后产物的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of products calcined from precursor at different temperatures

(a) 400℃; (b) 500℃; (c) 600℃; (d) 700℃; (e) 800℃

700℃、800℃煅烧后产物的 SEM 照片, 从图中可以看出, 随着煅烧温度的升高, 晶体形态发生了明显的变化。400℃煅烧产物中可观察到大量由纳米粒子聚集而成的近似球形的团聚体, 颗粒尺寸在 100 nm 左右, 这对应于图 5 中衍射峰宽化的现象。500℃煅烧产物中出现了许多近似六方形态的片状纳米粒子, 其片状方向的尺寸在 0.3~0.5 μm 之间, 厚度小于 100 nm。由图 5(c)可知该物质应为 γ - $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, 另外, 在片状纳米粒子之间还观察到由近似球形的纳米粒子构成的片状结构的团聚体, 应为 Co_3O_4 纳米粒子的团聚体。600℃煅烧产物中仍然存在大量的薄片状晶粒, 为 γ - $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 和 γ - $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 的混合相, 薄片状晶粒的厚度变化不大, 约为 100 nm。但是片状方向的尺寸有所增加, 在 1~2 μm 之间。当煅烧温度达到 700℃时, 产物几乎全部由近似六边形片状晶粒组成, 局部存在纳米颗粒, 构成多尺度微结构。继续升高煅烧温度至 800℃, 发生的变化只是片状晶粒的厚度和片状方向尺寸有所增加。

根据以上结果, 对聚丙烯酸钠凝胶法制备的 γ - Na_xCoO_2 片状晶体的形成机制进行探讨。聚丙烯酸钠是一种线状、可溶性的高分子化合物, 具有亲水和疏水基团, 遇足量二价以上金属离子形成其不溶性盐, 引起分子交联而凝胶化沉淀。其分子链上

的羧基由于静电相斥作用, 使得曲绕的聚合物链伸展, 促成具有吸附性的功能团外露到表面上来, 而这些活性点吸附在溶液中悬浮粒子上, 形成粒子间的架桥, 从而加速了悬浮粒子的沉降。

当聚丙烯酸钠溶液与硝酸钴溶液混合后, Co^{2+} 与聚合物中的 COO^- 靠静电引力结合, 由于吸附架桥的双重作用, 发生凝胶化反应。在凝胶化过程中, 钠离子与钴离子的交换引起线性聚丙烯酸分子的交联, 在前驱体中产生一种三维的网状结构。煅烧导致聚丙烯酸钠与 Co^{2+} 形成的无定型螯合物中的聚丙烯酸根分子发生分子内断裂形成了 Co_3O_4 纳米粒子, 然后随着煅烧温度升高, NaNO_3 进一步分解生成 Na_2O , 并和 Co_3O_4 反应生成了小的纳米晶。在 500℃煅烧时, γ - Na_xCoO_2 以 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的形式存在。随着温度的进一步升高, γ - $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 继续与 Na_2O 反应最终生成了 γ - $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 。

2.4 不同 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比样品的热电性能

图 7(a)为 Na_xCoO_2 ($x=0.8\sim 1.0$) 样品的 Seebeck 系数随温度的变化关系曲线, 从图中可以看出, 随着 Na 含量的增加, 在研究温度区间材料的 Seebeck 系数单调上升。所有样品的 Seebeck 系数为正值, 表明材料的主要载流子为空穴。关于 Na_xCoO_2 具有高的 Seebeck 系数有很多种理论解释。Koshibe 等^[15]

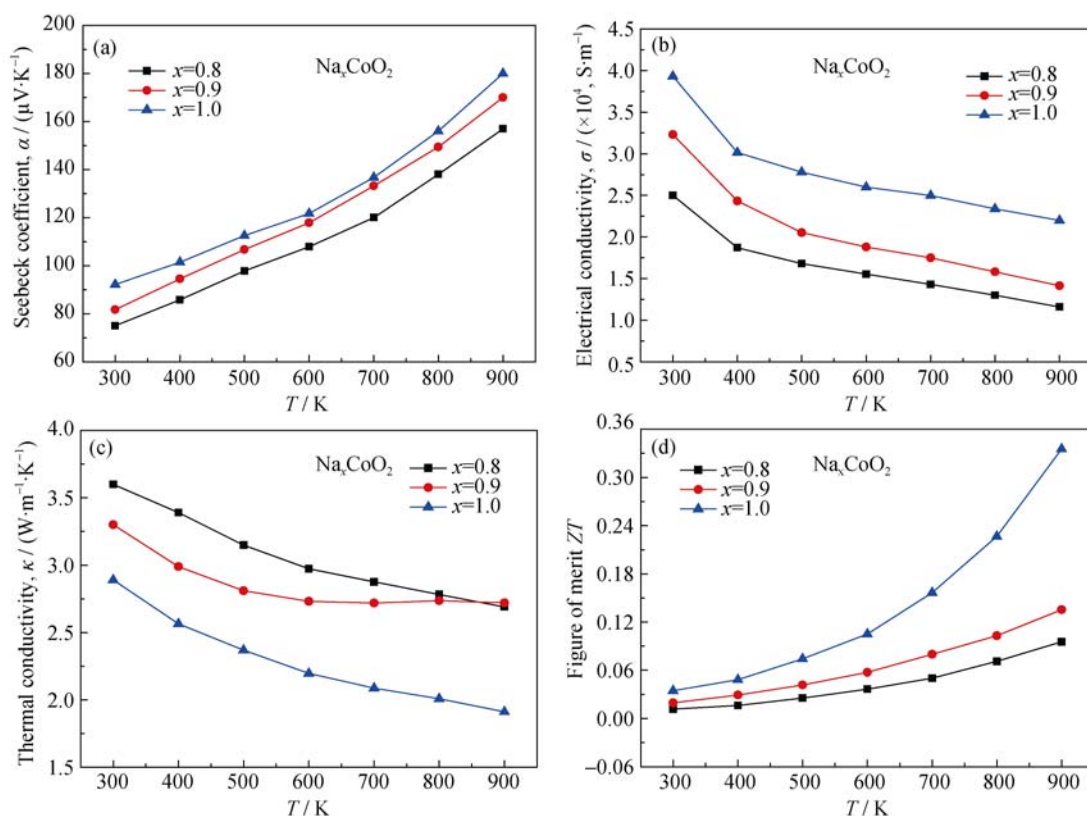


图 7 不同 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比样品的电热输运性能随温度的变化关系

Fig. 7 Temperature dependence of the electrothermal transport properties for samples with different PAAS/ Co^{2+} mole ratios

用拓展的 Heikes 方程解释了高温极限下的 Seebeck 系数,他们认为在高温极限下,材料的 Seebeck 系数主要与 Co 离子 3d 电子组态多重性以及 Co^{4+} 比例有关。如果材料的 Seebeck 系数在高温极限下,服从 Heikes 方程,则在 3d 电子组态多重性不变的前提下,随着 Na 含量的增加, Co^{4+} 比例减小有利于材料 Seebeck 系数的增加,这就解释了材料在高温极限下 Seebeck 系数为什么很高。

图 7(b)所示为三种不同 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比单相 Na_xCoO_2 化合物粉体经 SPS 烧结后所得块体的电导率随温度的变化曲线,从图中可以看出,在整个温度范围内,所有试样的电导率均随着温度的升高而单调减小,表现出金属传导特性($d\sigma/dT < 0$)。随着 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比的增加,电导率呈现上升的趋势,当 Na 元素的含量达到 0.8 时,材料的电导率有最大值 250 S/cm,随着 Na 元素含量进一步增加,材料的电导率逐渐增大($x=1.0$, 常温电导率上升到 393 S/cm),这可能与 CoO_2 中的三价 Co 元素比例增大和 CoO_6 八面体的畸变有关。

图 7(c)为 Na_xCoO_2 ($x=0.8\sim 1.0$) 样品的热导率随温度的变化关系曲线,从图中可以看出,所有样品的热导率都随着温度的升高而减小,这来源于声子散射的贡献。热导率主要包括两部分: $\kappa = \kappa_E + \kappa_L$, 其中 κ_E 为电子热导, κ_L 为晶格热导。一般来说,电子热导在总热导中所占份量不大,可通过 Wiedemann-Franz 定律得到,材料中热传导的绝大部分是声子热传导起主要作用。同时从图 7(c)中可看出,随着钠含量的增加,热导率明显降低,这主要与 O-Co-O 层厚有关,随着钠含量的增加, O-Co-O 层厚和 Co-O 键长增加,键之间的作用力减弱,振动自由度更大。这将会增强声子散射从而降低热导。

图 7(d)为不同 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比 Na_xCoO_2 化合物块体材料 ZT 值随温度的变化关系,从图中可以看出, Na_xCoO_2 化合物块体材料 ZT 值随温度和 x 值的增加而增大。其中 $\text{Na}_{1.0}\text{CoO}_2$ 样品因 Seebeck 系数和电导的大幅度增加以及热导的降低,其 ZT 值得到明显提升,在 900 K 时获得了最高 ZT 值 0.34,较 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ 样品提高了约 250%(900K 时 0.095)。这一结果说明,增加钠含量有利于提高 Na_xCoO_2 材料的热电性能。

3 结论

本研究采用聚丙烯酸钠凝胶法合成了 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 粉体。研究结果表明, PAAS/ Co^{2+} 摩尔比

的增加可以促进 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 相的形成,本研究中合适的 PAAS/ Co^{2+} 摩尔比为 0.8~1.1; PAAS 反应原料浓度对产物相组成的影响存在一个临界值(0.025 mol/L),大于临界浓度,由于反应均匀性受到影响而抑制了 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 单相的形成;小于临界浓度,则促进了 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 单相的形成。

煅烧温度的升高有助于 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 单相的形成,当煅烧温度为 800 °C 时,可得到六方片状结构的 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 相,其片状方向的尺寸在 1~4 μm 之间,平均厚度约 200 nm。提高 Na 含量有利于 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 块体材料热电性能的提高,具体表现为随着 Na 含量的增加, Seebeck 系数增大,电导率增加,热导率降低,最终导致 ZT 值大幅增加。 $\text{Na}_{1.0}\text{CoO}_2$ 样品在 900 K 时获得了最高 ZT 值为 0.34,较 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ 样品提高了约 250%(900 K 时 0.095)。

参考文献:

- [1] 卢喜凤, 郜超军, 郭娟, 等. 钴基氧化物热电材料掺杂研究进展. 材料导报, 2015, **29**(13): 40-43.
- [2] VENGUST D, JANCAR B, SESTAN A, *et al.* Chemical decomposition as a likely source of ambient and thermal instabilities of layered sodium cobaltate. *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(23): 4791-4797.
- [3] VONESHEN D J, REFSON K, BORISSENKO E, *et al.* Suppression of thermal conductivity by rattling modes in thermoelectric sodium cobaltate. *Nature Materials*, 2013, **12**(11): 1028-1032.
- [4] TIAN Z, WANG X, LIU J, *et al.* Power factor enhancement induced by Bi and Mn co-substitution in Na_xCoO_2 thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **661**: 161-167.
- [5] ASSADI M H N, KATAYAMA-YOSHIDA H. Dopant incorporation site in sodium cobaltate's host lattice: a critical factor for thermoelectric performance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, **27**(17): 175504-175512.
- [6] LEI Y, LI X, LIU L, *et al.* Synthesis and stoichiometry of different layered sodium cobalt oxides. *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(18): 5288-5296.
- [7] OKANERDAL M, KOYUNCU M, USLU I. High thermoelectric performance of unsintered NaCo_2O_4 nanocrystal. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 2015, **4**(4): 37-39.
- [8] TERASAKI I. Layered cobalt oxides: correlated electrons for thermoelectrics. *Thermoelectric Nanomaterials*, 2013, **182**: 51-70.
- [9] KRASUTSKAYA N S, KLYNDYUK A I, EVSEEVA L E, *et al.* Synthesis and properties of Na_xCoO_2 ($x=0.55, 0.89$) oxide thermoelectrics. *Inorganic Materials*, 2016, **52**(4): 393-399.
- [10] PANCHAKARLA L S, LAJAUNIE L, RAMASUBRAMANIAM A, *et al.* Nanotubes from oxide-based misfit family: the case of calcium cobalt oxide. *ACS Nano*, 2016, **10**(6): 6248-6256.
- [11] ERDAL M O, KOYUNCU M, USLU I. The effect of synthesis technique on thermoelectric properties of nanocrystalline NaCo_2O_4 ceramics. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, **16**(11): 1-8.
- [12] PRSIC S, SAVIC S M, BRANKOVIC Z, *et al.* Mechanochemically assisted solid-state and citric acid complex syntheses of Cu-doped sodium cobaltite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **640**: 480-487.
- [13] HIROSHI ITAHARA, KENJIRO FUJITA, JUN SUGIYAMA, *et al.* Highly textured Na_xCoO_2 ceramics fabricated by both template grain growth and reactive template grain growth methods using single-crystalline particles as template. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2003, **111**: 227-231.
- [14] WU Y, WANG J, YAER X, *et al.* Effects of preferred orientation and crystal size on thermoelectric properties of sodium cobalt oxide. *Functional Materials Letters*, 2016, **9**(01): 1650010-1-6.
- [15] KOSHIBAE W, TSUTSUI K, MAEKAWA S. Thermopower in cobalt oxides. *Phys. Rev. B*, 2000(**62**): 6869-6872.