

$(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3(\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm})$ 氧化物的制备和热电性能

张静文¹, 张飞鹏², 杨新宇¹, 王盼¹, 杨之¹, 张久兴^{1,3}

(1. 合肥工业大学 先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009)

(2. 河南城建学院 建筑光伏一体化河南省工程实验室, 河南 平顶山 467036)

(3. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 利用溶胶凝胶法制备出 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3(\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm})$ 氧化物粉末后, 先分别采用氩气气氛的放电等离子烧结和空气气氛的常压烧结制备出 $\text{CaMnO}_3(\text{CMO})$ 块体, 并对其进行相组成分析, 选择出更为优异的 CaMnO_3 块体制备方法。再进一步制备出 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3(\text{D}=\text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm})$ 氧化物块体, 最后对 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3(\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm})$ 块体的物相组成、显微组织和热电性能进行测试分析。实验结果表明: 氩气气氛放电等离子烧结制备的 CaMnO_3 块体发生物相分解, 原因是放电等离子烧结的烧结环境贫氧; 空气气氛的常压烧结可以得到物相较纯净的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3(\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm})$ 块体; 在整个测试温度范围内, $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3(\text{D}=\text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm})$ 的 ZT 值在 873 K 时达到最大, 分别为 0.11、0.08 和 0.07, 相比于未掺杂试样提高了 1.3~2.2 倍。

关键词: CaMnO_3 ; 放电等离子烧结; 掺杂; 热电性能

中图分类号: TQ139.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0644-06

在当前能源短缺和环境污染问题日益严重的背景下, 利用 Seebeck 效应和 Peltier 效应实现废热发电和温差制冷技术的热电材料受到了广泛的关注。氧化物热电材料由于具有高温稳定性, 可在空气气氛中使用, 易制作和成本低等特点, 使其成为最有潜力的高温热电材料之一^[1,2]。热电材料转换效率的优劣可以用热电优值 ZT 衡量, 表示为:

$$ZT = (\alpha^2 T) / (\rho \kappa) \quad (1)$$

式中, α 、 ρ 和 κ 分别是材料的 Seebeck 系数、电阻率和热导率。

可以看出, 一种性能优良的热电材料需要同时具备高 Seebeck 系数, 低热导率和低电阻率, 因此, 实现这 3 个基本参数的独立调控从而使材料具有高的 ZT 值是至关重要的。近些年来, 热电材料的掺杂, 纳米复合和低维化是提高材料热电性能的主要研究方向^[3-5]。

P 型氧化物热电材料相比于 N 型氧化物热电材料来说, 其研究进展较快, 热电性能更高, 例如 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、 ZnO 和 SrTiO_3 ^[6-9]。而在 N 型氧化物热电材料中, $\text{CaMnO}_3(\text{CMO})$ 被认为是最有潜力的热电材料体系之一, 因为其具有高 Seebeck 系数($|\alpha| \approx 350 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$)和低热

导率($\kappa \approx 3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 以及敏感可调的电阻率^[10-12]。但是, 高的本征电阻率限制了其热电性能的提高, 其本征材料的 ZT 值在 900 K 还不到 0.04。材料的热电性能与其组成关系密切, 稀土元素掺杂是一种能够明显影响材料晶体结构和电子结构从而改善热电性能的一种有效手段。Zhang 等^[13-15]采用溶胶凝胶法结合空气气氛的常压烧结制备了 $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{MnO}_3(\text{RE}=\text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb})$ 块体, 系统研究了稀土元素(Pr, Eu, Tb)的 Ca 位掺杂对 CaMnO_3 热电性能的影响, 其中 Pr 掺杂的 $\text{Ca}_{0.92}\text{Pr}_{0.08}\text{MnO}_3$ 块体的 ZT 值最大($ZT_{973\text{K}}=0.16$)。Lan 等^[16]在较低的烧结温度下制备了 Gd 掺杂的 CaMnO_3 块体, 通过控制晶粒尺寸降低了材料的热导率, 其中细晶粒样品 $\text{Ca}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{MnO}_3$ 的 ZT 值在 973 K 下高达 0.24。

在块体材料的制备过程中, 放电等离子烧结(SPS)与其他烧结方法相比具有快速、高效的优点, 同时还能有效抑制晶粒长大, 从而对增加晶粒间散射和降低热导率有利^[17-19]。Zhang 等^[20,21]利用放电等离子烧结制备出了高热电性能的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 块体, 并且所制备的氧化物块体具有高的晶粒取向度。基于以上对于放电等离子烧结技术的考虑, 本实验首先利用放电等离子

收稿日期: 2018-02-04

基金项目: 国家自然科学基金(51572066); 第一届河南省自然科学基金(162300410007)

作者简介: 张静文, 女, 1994 年生, 硕士生, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, E-mail: 747946870@qq.com

烧结制备 CaMnO_3 块体, 以期制备出高质量的热电材料。同时采用传统的陶瓷烧结制备方法, 即在空气气氛下压片再烧结, 对 2 种工艺所得样品进行对比, 选出更为优异的 CaMnO_3 块体制备方法。在此基础上, 制备出掺杂调控的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 氧化物试样, 研究 Sr、Rb 和 Sm 掺杂对 CaMnO_3 氧化物的相组成、微观组织结构及热电性能的影响。

1 实验

利用柠檬酸溶胶-凝胶法制备钙钛矿型 CaMnO_3 多晶粉末, 包括胶体制备、胶体干燥和干凝胶预处理(煅烧) 3 个阶段。粉末制备基本过程为: 将各类金属硝酸盐按化学配比称量溶于去离子水中, 加入适量乙二醇、柠檬酸, 不断搅拌并于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴形成胶体, 然后将胶体置入干燥箱中在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 48 h 得到干凝胶。将干凝胶于 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h, 破碎研磨后制得纯净均匀的 CaMnO_3 基氧化物粉末。氧化物块体制备工艺过程为: 将所得的粉末分别进行真空放电等离子烧结(SPS)和空气气氛常压烧结。SPS 烧结时将粉末置入石墨模具, 烧结温度分别为 900 、 950 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 烧结压力分别为 $20\sim 45\text{ MPa}$, 保温 10 min。常压烧结时, 先将粉末利用冷等静压(压力 200 MPa) 压制成型后置入管式炉中空气气氛烧结, 烧结温度 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温时间 12 h。

所有样品物相测试采用荷兰帕纳科的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪进行, 管电压为 40 kV , 管电流为 40 mA , 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。块体样品的微观形貌采用德国 Carl ZEISS Sigma 型扫描电镜观察, 加速电压为 20 kV 。样品的 Seebeck 系数 α 和电阻率 ρ 采用四探针法利用 ULVAC ZEM-2 热电性能综合测试仪在 $373\sim 873\text{ K}$ 范围内进行测试。另外, 分别采用 NETZSCH LFA 457 激光热导仪测试热扩散系数 λ , 差热示差扫描量热仪(Q2000-DSC)测试比热容 C_p , 阿基米德排水法测量样品的密度 d , 再根据公式 $\kappa=\lambda d C_p$ 计算出样品的热导率。

2 结果与讨论

2.1 物相及形貌

图 1 是溶胶-凝胶法所得粉末的 XRD 图谱。与 CaMnO_3 的标准 PDF 卡片(50-1746)对比可知, 所得粉末均为单相的钙钛矿型 CaMnO_3 多晶粉末。采用 SPS 烧结制备 CaMnO_3 块体时, 通过控制烧结温度(900 、 950 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$)和烧结压强(20 、 30 、 45 MPa)来获得一组对比实验样品, 实验过程工艺参数如表 1 所示。

图 2a 为 SPS 烧结压强为 30 MPa 下, 烧结温度为

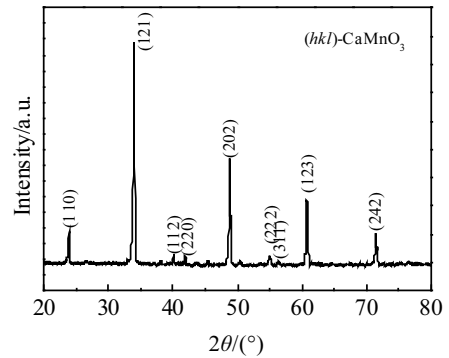


图 1 溶胶凝胶法制备 CaMnO_3 粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of CaMnO_3 powders prepared by sol-gel method

900 、 950 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时所制得块体的 XRD 图谱。与 CaMnO_3 的标准 PDF 卡片(50-1746)对比后可以发现, 工艺 A 和工艺 B 均可以得到主相为 CaMnO_3 的氧化物块体, 但是工艺 B 即烧结温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的块体出现衍射峰宽化现象, 并且出现杂相峰, 说明样品已经部分分解。而当温度升高到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 即工艺 C 下样品几乎不存在 CaMnO_3 的衍射峰, 表明此时样品已经全部分解。图 2b 为烧结温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 烧结压强为 20 、 30 、 45 MPa 时所制得块体的 XRD 图谱。与 CaMnO_3 的标准 PDF 卡片(50-1746)对比后可以发现, 工艺 D 和工艺 E 得到的样品已经不存在 CaMnO_3 相, 表明样品同样全部分解。除了出现物相分解等问题, 采用 SPS 烧结在氩气气氛下制备的全部样品, 均出现碎裂的情况。由于 CaMnO_3 为正交晶体的结构, 6 个 O 原子与 Mn 原子结合为八面体占据立方体顶点从而构成正交对称的晶体结构, 其中 O 原子极易脱离结构基体造成 O 缺乏, 因此由本实验结果初步猜测, SPS 贫氧的烧结环境导致样品碎裂和物相分解。

图 3 是对 SPS 烧结温度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、烧结压强 30 MPa 下所得样品, 进行 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温空气气氛退火处理后的 XRD 图谱。可以看出, 已经物相分解的 SPS 烧结样品通过高温退火补氧可以重新获得 CaMnO_3 相, 表明具有正交对称结构的 CaMnO_3 主体结构非常稳定, 但在 MnO_6 八面体结构中, 占据立方体顶点构成

表 1 CaMnO_3 块体的 SPS 烧结工艺

Table 1 Spark plasma sintering process of CaMnO_3 bulk samples

Process	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Pressure/ MPa
A	900	30
B	950	30
C	1000	30
D	950	20
E	950	45

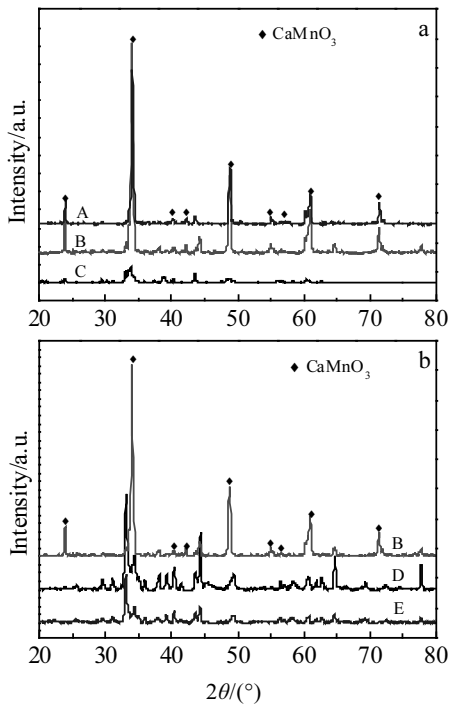


图 2 不同 SPS 烧结温度和烧结压强所得块体的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of bulk samples prepared by spark plasma sintering with different sintering temperatures and sintering pressures: (a) process A, B, C and (b) process B, D, E

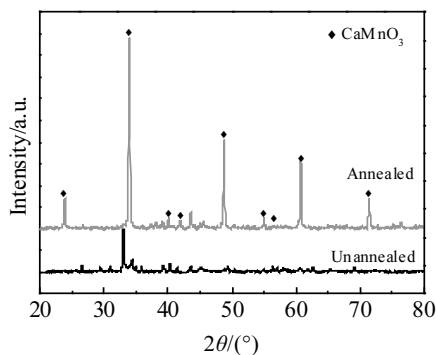


图 3 经退火补氧处理块体的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of annealed bulk samples

基本晶格结构的 6 个 O 原子却极易脱开或者镶嵌在其他位置格点上。实验结果充分地证明了上述的猜测，同时本实验也证明了真空或者氩气气氛下 SPS 烧结并不适合 CaMnO_3 这类氧化物热电材料，制备环境氧分压对 CaMnO_3 相的形成非常关键。通过以上对 SPS 烧结样品的分析，后期工作采用空气气氛常压烧结的方法制备 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 氧化物块体。

图 4 是在空气气氛常压烧结制备的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 块体的 XRD 图谱。通过与标准 PDF 卡片(50-1746)对比可以看出，利用先成型后在

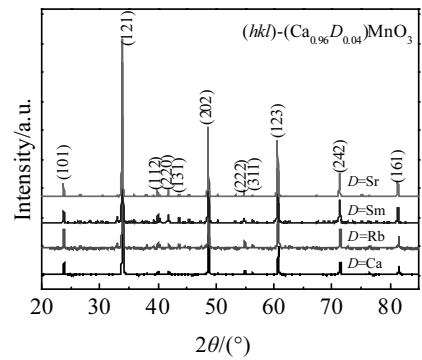


图 4 空气气氛常压烧结制备的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 陶瓷块体的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) bulk samples prepared by air atmospheric sintering

空气气氛下烧结的方法可以制备出相成分较好且完整的 CaMnO_3 块体，同时掺杂试样的主相也均为 CaMnO_3 。结果表明 Sr、Rb 和 Sm 在 CaMnO_3 晶体结构中占据 Ca 的位置，因此并未引起主体物相变化。图 5 是空气气氛常压烧结制备的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 块体的 SEM 照片。结果显示，试样中出现了层片状结构的晶粒，且掺杂后各片状晶粒交界处气孔有所增多，导致块体试样致密度降低，由排水法测试结果可知， $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 块体的密度分别 3.97、3.85、3.93 和 3.77 g/cm^3 。其中 $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sm}_{0.04})\text{MnO}_3$ 的部分晶粒发育不完全，出现局部熔融的现象。由于在固体相中，气孔是声子的散射源，气孔的存在可大大增强对声子的散射，从而降低总热导率，这将有利于热电性能的提高。从图 5b、5c 和 5d 中也可以看出，掺杂对材料的微观形貌影响并不大。

2.2 电学性能分析

图 6 是空气气氛常压烧结制备的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 块体样品的电阻率 ρ ，Seebeck 系数 α 和功率因子 PF 随温度变化的曲线图。从图 6a 中可以看出， $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}$) 的电阻率随温度的升高而逐渐降低，呈现明显的半导体特性。而从图 6a 插图中可以明显看出， $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sm}_{0.04})\text{MnO}_3$ 在 573 K 左右出现了由半导体向金属特性转变的现象。这可能是由于 Sm 的掺杂导致 MnO_6 六面体大变形产生的晶格畸变造成的。且同未掺杂试样相比，掺杂后的试样电阻率大幅度降低，其中 $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sm}_{0.04})\text{MnO}_3$ 降低幅度最大，约 2 个数量级。根据价态平衡的原则，三价的 Sm^{3+} 代替二价的 Ca^{2+} 会产生 Mn^{3+} ，将在体系中引入大量的电子型载流子，从而在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 位之间 ($\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$) 迁移的电子数量增多，导致 $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sm}_{0.04})\text{MnO}_3$ 电阻率明显低于

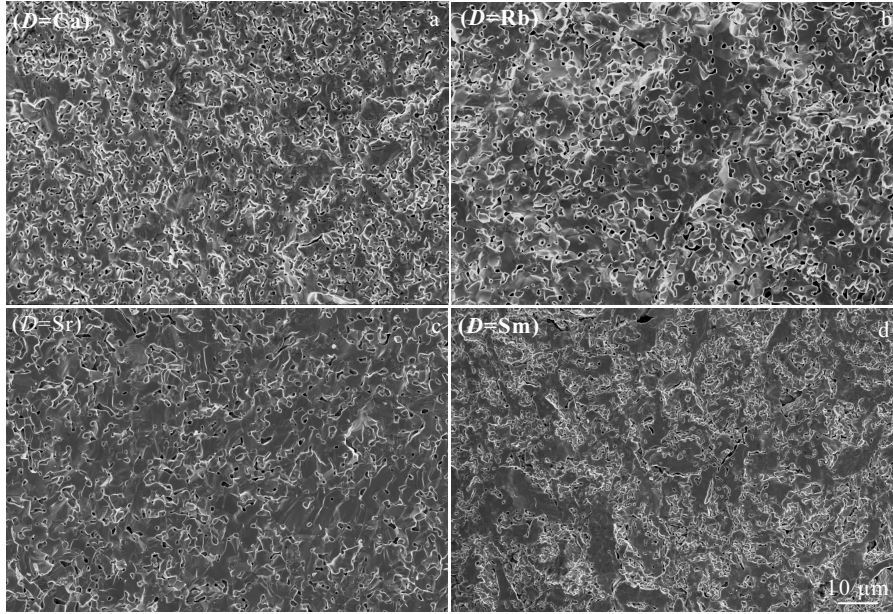


图 5 空气气氛常压烧结制备的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 陶瓷块体的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) bulk samples prepared by air atmospheric sintering:

(a) $\text{D}=\text{Ca}$, (b) $\text{D}=\text{Rb}$, (c) $\text{D}=\text{Sr}$, and (d) $\text{D}=\text{Sm}$

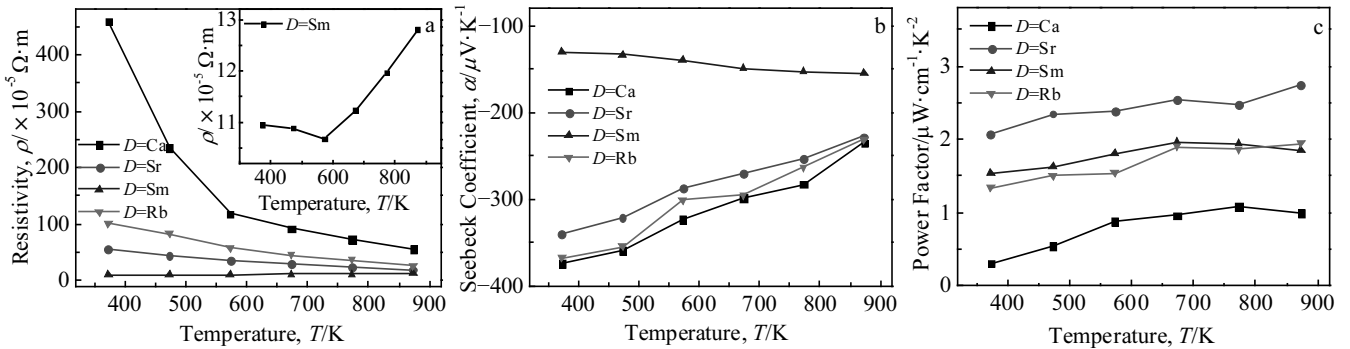


图 6 空气气氛常压烧结制备的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 陶瓷块体的电学性能随温度变化曲线

Fig.6 Temperature dependence of electrical properties for $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) bulk samples prepared by air atmospheric sintering: (a) resistivity ρ , (b) Seebeck coefficient α , and (c) power factor

其它 2 种元素的掺杂样品^[22]。图 6b 显示各试样的 Seebeck 系数均为负值, 说明 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ 为 n 型材料, 属于电子型载流子导电。也可以看出, $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}$) 样品均表现出较高的 Seebeck 系数, 表明 Sr 和 Rb 元素的掺杂并未降低此种氧化物材料的 Seebeck 系数。但 $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sm}_{0.04})\text{MnO}_3$ 的 Seebeck 系数却降低为原来的三分之一, 这与上述提及的 Sm^{3+} 代替 Ca^{2+} 引入了大量的电子型载流子有关。另外, $(\text{Ca}_{0.96}\text{Rb}_{0.04})\text{MnO}_3$ 的 Seebeck 系数整体高于 $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sr}_{0.04})\text{MnO}_3$, 由于 Rb 和 Sr 原子质量相近, 因此, 这可能是因为 Rb 和 Sr 掺杂后对材料载流子浓度

的调节不同造成的^[15]。功率因子代表了热电材料的综合电学性能, 从图 6c 中可以明显看出, 掺杂后的试样的功率因子全部高于 CaMnO_3 的功率因子, 其中 $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sr}_{0.04})\text{MnO}_3$ 的功率因子最高, 在 873 K 时达到了 $2.746 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 充分表明 CaMnO_3 的电传输性质可以利用对掺杂手段敏感而有效地调节。

2.3 热学性能分析

CaMnO_3 基氧化物材料总的热导率可分为晶格热导率 κ_l 和载流子热导率 κ_e , 可表达为:

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e \quad (2)$$

其中, κ_e 可表达为:

$$\kappa_c = LT/\rho \quad (3)$$

式中, L 为洛伦兹常数($2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$), T 为绝对温度, ρ 为电阻率。

图 7 是空气气氛常压烧结制得的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 块体样品的总热导率和晶格热导率随温度变化曲线。从图 7b 中可以看出, CaMnO_3 基氧化物材料的热传导过程主要依赖于晶格热传导, 与载流子传输导热的关系很小。晶格热传导可以看成声子运动过程对热运输的贡献。从图 7a 中可以看出, 在整个测试范围内, CaMnO_3 的热导率随温度变化不大, 掺杂后的试样热导率随温度增高呈递减趋势。这是因为随温度升高, 晶格振动更加剧烈, 增强了对声子的散射, 从而减小了晶格热导率^[14]。且在高温下($T>700 \text{ K}$)所有掺杂样品的热导率均低于 CaMnO_3 的热导率。这不仅与掺杂后其内部均匀地分布了一些微孔有关, 还与掺杂原子替代 Ca 位产生的晶格畸变有关。不同 D^{n+} ($D=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 的离子半径不同, 替代 Ca^{2+} 时产生的晶格畸变度不同, 导致替代处产生的局域振动不同, 对声子运输的影响也就产生了差异。例如, Sm^{3+} 的有效质量远大于 Sr^{2+} 和 Rb^{1+} , 在 CaMnO_3 的晶格替代处会产生强烈局部振动, 这大大减小了声子的平均自由程, 从而有效降低了材料的晶格热导率。所以 $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sm}_{0.04})\text{MnO}_3$ 的热导率明显低于 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}$) 的热导率, 并在 873 K 时表现出最低热导率值 $1.80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。另外, $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sr}_{0.04})\text{MnO}_3$ 的热导率整体低于 $(\text{Ca}_{0.96}\text{Rb}_{0.04})\text{MnO}_3$ 的热导率, 在低温下(373 K)相差了约 $0.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。理论上, Sr^{2+} 和 Rb^{1+} 的有效质量相近, Sr^{2+} (0.144 nm) 和 Rb^{1+} (0.152 nm) 离子半径的差异导致了替代 Ca^{2+} 时造成晶格结构扭曲程度不同, 从而对声子的散射能力不同,

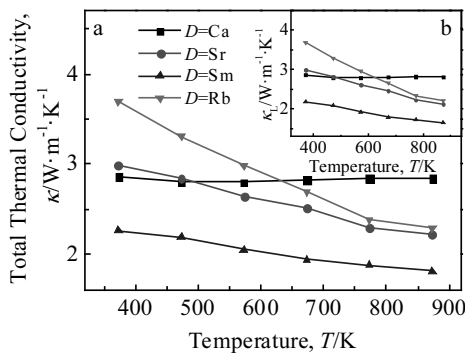


图 7 空气气氛常压烧结制备的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 陶瓷块体的热导率随温度变化曲线

Fig.7 Temperature dependence of thermal conductivity for $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) bulk samples prepared by air atmospheric sintering: (a) total thermal conductivity κ and (b) lattice thermal conductivity κ_L

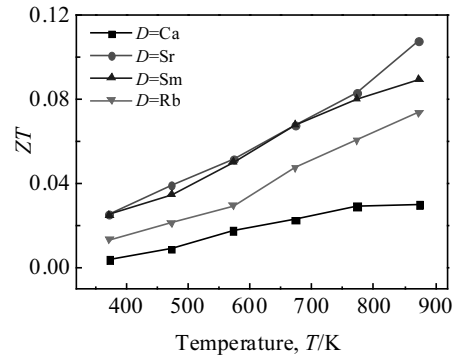


图 8 空气气氛常压烧结制备的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 陶瓷块体的 ZT 值随温度变化曲线

Fig.8 Temperature dependence of ZT value for $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) bulk samples prepared by air atmospheric sintering

最终影响了热导率^[22]。但是在多晶样品中, 晶粒的大小和材料的密度对于晶格热导率有很大的影响。由于较小的晶粒以及晶体内部较多孔洞的存在, $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sr}_{0.04})\text{MnO}_3$ 获得了更小的热导率。

2.4 热电优值 ZT

利用上述实测数据, 根据式(1)计算得到的 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 块体样品 ZT 值如图 8 所示。从图中可以看出, 在整个测试温度范围内, $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 的 ZT 值在 873 K 时达到最大, 分别为 0.11、0.08、0.07, 相比于未掺杂试样提高了 1.3~2.2 倍。主要因为材料电阻率得到了明显的降低。本实验也表明通过掺杂可以有效地提高此类材料的热电性能。从图 8 中还可以看出, 随着温度的升高, 所有掺杂样品的 ZT 值均大幅度增加, 表明 CaMnO_3 基氧化物材料在高温领域的应用价值。

3 结论

1) SPS 烧结的贫氧气氛导致物相分解, 表明了真空或者氩气气氛下 SPS 烧结并不适合 CaMnO_3 氧化物热电材料的制备。利用先加压成型后在空气气氛下烧结的方法可以制备出物相比较好且完整的 CaMnO_3 和 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 块体。

2) 在整个测试温度范围内, 同未掺杂样品相比, 所有掺杂试样电阻率大幅度降低; 而所有掺杂样品的热导率在高温下($T>700 \text{ K}$ 时)均低于 CaMnO_3 的热导率。

3) 掺杂样品 $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($D=\text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) 的 ZT 值在 873 K 时达到最大, 分别为 0.11、0.08 和 0.07, 相比于未掺杂试样提高了 1.3~2.2 倍。

参考文献 References

- [1] Li J F, Liu W S, Zhao L D *et al.* *NPG Asia Materials*[J], 2010, 2(4): 152
- [2] Guo Kai(郭凯), Luo Jun(骆军), Zhao Jingtai(赵景泰). *Chinese Journal of Nature*(自然杂志)[J], 2015, 37(3): 175
- [3] Minnich A J, Dresselhaus M S, Ren Z F *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2009, 2(5): 466
- [4] Chen Lidong(陈立东), Xiong Zhen(熊震), Bai Shengqiang(柏胜强). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2010, 25(6): 561
- [5] Gothard N, Ji X, He J *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(5): 54 314
- [6] Koumoto K, Funahashi R, Guilmeau E *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2013, 96(1): 1
- [7] Ohta H, Sugiura K, Koumoto K. *Inorganic Chemistry*[J], 2008, 47(19): 8429
- [8] Ohtaki M, Araki K, Yamamoto K. *Journal of Electronic Materials*[J], 2009, 38(7): 1234
- [9] Lin Y Z, Sun S P, Zhang Q H *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2016(6): 44
- [10] Urata S, Funahashi R, Mihara T *et al.* *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2010, 4(6): 535
- [11] Zhang F P, Lu Q M, Zhang X *et al.* *Journal of Physics & Chemistry of Solids*[J], 2013, 74(12): 1859
- [12] Zhang F P, Lu Q M, Zhang X *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2011, 509(2): 542
- [13] Choi S M, Lim C H, Seo W S. *Journal of Electronic Materials*[J], 2011, 40(5): 551
- [14] Zhang Feipeng, Niu Baocheng, Zhang Kunshu *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2013, 31(9): 885
- [15] Jiang Z N, Zhang F P, Zhang X *et al.* *Indian Journal of Pure & Applied Physics*[J], 2015, 53(8): 530
- [16] Lan J, Lin Y H, Fang H *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(8): 2121
- [17] Jiang J, Chen L, Bai S *et al.* *Journal of Alloys & Compounds* [J], 2005, 390(1-2): 208
- [18] Yang S, Chen F, Shen Q *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(8): 1953
- [19] Zhang Q H, Ai Q, Wang W J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 73: 37
- [20] Zhang F P, Zhang X, Lu Q M *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2011, 13(7): 1443
- [21] Zhang F P, Zhang X, Lu Q M *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2011, 201(1): 1
- [22] Wang Y, Sui Y, Fan H *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21: 4653

Preparation and Thermoelectric Properties of $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$)

Zhang Jingwen¹, Zhang Feipeng², Yang Xinyu¹, Wang Pan¹, Yang Zhi¹, Zhang Jiuxing^{1,3}

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Henan Provincial Engineering Laboratory of Building-Photovoltaics, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China)

(3. Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Chinese Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) oxide powders were prepared by a sol-gel method firstly, and the CaMnO_3 (CMO) bulk samples were prepared thereafter by spark plasma sintering in an argon atmosphere and air atmospheric sintering at ordinary pressure. After analyzing their phase composition, a better preparation method for CaMnO_3 bulk samples were selected and then the $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) oxide bulks were prepared. Finally, the phase composition, microstructure and thermoelectric properties of $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) bulk samples were measured and analyzed. The results show that the CaMnO_3 (CMO) bulk samples prepared by spark plasma sintering in argon atmosphere have undergone phase decomposition, which is due to the poor oxygen sintering environment of SPS. High quality $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) bulk samples with single phase can be prepared by air atmospheric sintering at ordinary pressure. For $(\text{Ca}_{0.96}\text{D}_{0.04})\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Sr}, \text{Rb}, \text{Sm}$) bulk samples, the dimensionless figure of merit ZT is improved with peak values of 0.11, 0.08 and 0.07 at 873 K, which are 1.3~2.2 times higher than that of the un-doped samples.

Key words: CaMnO_3 ; spark plasma sintering; doping; thermoelectric performance

Corresponding author: Zhang Jiuxing, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, E-mail: zjiuxing@hfut.edu.cn