

# 核/壳结构对 $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ 热电性能的影响

刘耀春<sup>1,2</sup>, 寇宇同<sup>1</sup>, 林元华<sup>1</sup>

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 淮安新能源材料技术研究院, 江苏 淮安 223001)

**摘要:** 通过共沉淀法制备了 Al 掺杂的 ZnO 颗粒, 并在其表面包覆了不同厚度的  $TiO_2$ , 得到了  $Zn_{0.98}Al_{0.02}O@TiO_2$  纳米核/壳异质结构粉体, 采用放电等离子体 (SPS) 烧结技术制备了热电陶瓷材料。结果表明, 包覆  $TiO_2$  之后, 材料的电学和热学性能均得到调控, 其中包覆 15%  $TiO_2$  的样品的功率因子在 1023 K 比未包覆样品提高了 10%, 而且其热导率在 1023 K 比未包覆样品降低了将近 30%。由于电学和热学的同时优化, 使最大  $ZT$  值由未包覆时的 0.030 提高到了包覆之后的 0.043, 提高了 43%, 表明氧化钛包覆氧化锌的核/壳结构是提高氧化锌热电性能的有效途径。

**关键词:** ZnO; 核/壳结构; 热电性能

中图分类号: TN377

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-108-05

随着人类经济社会的快速发展, 人类对能源的需求量越来越大, 而传统能源的不可再生性及其现有利用效率低下一直困扰着人们。开发新能源、提高传统能源利用效率成为近些年能源领域研究的热点。热电器件可直接将热能与电能相互转化, 可广泛用于废热回收利用, 对于提高传统能源利用效率具有重大意义<sup>[1]</sup>。热电器件的核心部件是热电材料, 热电材料的热电性能一般由无量纲  $ZT$  ( $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ ) 值来评价, 其中,  $\sigma$  为电导率,  $S$  为 Seebeck 系数,  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为热导率。此外,  $PF = \sigma S^2$  为功率因子, 用于表征材料电学性能。因此, 优化材料热电性能可以从提高功率因子和降低热导率两方面入手。目前该领域的研究热点集中在合金基半导体材料<sup>[2]</sup>, 通过制备单晶、全尺度结构, 调控能带结构等方法在众多合金基热电材料体系得到  $ZT$  值超过 2 的热电材料<sup>[3-6]</sup>。

随着热电研究的不断深入, 人们对高温区热电应用越来越关注, 而主流的合金体系由于抗氧化、耐高温等性能较差, 无法满足高温区热电应用的需求。氧化物陶瓷具有良好的化学及热稳定性, 是一类良好的高温热电材料。从 1997 年  $NaCo_2O_4$ <sup>[7]</sup> 首先被发现具有优良的热电性能到现在, 氧化物热电材料已经扩展到  $Ca_3Co_4O_9$ <sup>[8,9]</sup>、 $SrTiO_3$ <sup>[10,11]</sup>、 $CaMnO_3$ <sup>[12,13]</sup>、 $ZnO$ <sup>[14,15]</sup> 以及  $In_2O_3$ <sup>[16,17]</sup> 等体系。 $ZnO$  作为一种极具潜力的氧化物热电材料, 近些年得到了广泛研究。 $ZnO$  晶格中很容易形成一些氧空位缺陷, 使其极易实现 n 型掺杂,

通常只需做微量掺杂即可大幅度提高其电导率。常用的掺杂元素为 Al、Ti、Ga 等高价元素<sup>[18-20]</sup>。然而掺杂之后由于热导率较高, 其热电性能依然较低。如何有效降低  $ZnO$  热导率成为提高其热电性能的重要难题。本实验通过设计核/壳结构, 采用液相法制备了氧化钛包覆氧化锌的粉体, 再通过放电等离子体烧结 (SPS) 得到陶瓷块体, 研究了核/壳结构对氧化锌热电性能的影响。

## 1 实验

以醋酸锌、九水硝酸铝、一水合柠檬酸为原料, 按照  $Zn^{2+}:Al^{3+}$ :柠檬酸为 0.98:0.02:1 的比例溶于乙醇水溶液 (乙醇:水=1:1) 中, 室温下搅拌 4 h。随后缓慢加入 NaOH 溶液, 将溶液 pH 调至 11, 待沉淀完全之后, 离心分离洗涤得到沉淀物。待沉淀干燥之后在 450 °C 煅烧 2 h, 得到  $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$  (AZO) 粉体。

将制备得到的 AZO 粉体超声分散在乙醇中, 加入一定量钛酸四丁酯搅拌 4 h, 随后加入去离子水, 待水解完全后, 对混合液进行离心洗涤, 将得到的粉体干燥之后在 450 °C 煅烧 2 h 得到  $AZO@TiO_2$  粉体。

采用 SPS 烧结技术将制备得到的 AZO 粉体和  $AZO@TiO_2$  粉体均在 1100 °C、50 MPa 的条件下保温 5 min, 得到致密陶瓷块体。

样品的物相分析采用日本理学的 D/max-2500/PC XRD 分析仪 (50 kV 200 mA)。微观结构 SEM 表

收稿日期: 2017-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(51672155, 51532003); 中国博士后科学基金 (2016M601020)

作者简介: 刘耀春, 男, 1988 年生, 博士, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62773300, E-mail: liuyaoch@126.com

征采用德国蔡司 (Zeiss) 公司的电子显微镜 (MERLIN)。TEM 表征采用日本电子株式会社的 JEM-2011 透射电子显微镜。块体材料的电导率和 Seebeck 系数的分析采用日本 Ulvac-Riko 公司的 ZEM-3 测量仪, 热扩散系数和热容采用德国耐驰激光导热仪 (LFA 457 MicroFlash) 测试。采用阿基米德排水法测量所有样品的密度。

## 2 结果与讨论

图 1 为陶瓷块体的 XRD 图谱。如图所示, 未包覆样品所有衍射峰均与标准卡片吻合, 说明为纯相 ZnO。包覆之后, 出现了其它衍射峰, 说明产生了其他物相。经过分析发现, 包覆 10% (质量分数, 下同)  $\text{TiO}_2$  的样品中出现了  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  以及  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  相。 $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  相出现是由于 SPS 烧结过程为真空环境, 有部分氧缺失导致。 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  相出现表明 ZnO 核层与  $\text{TiO}_2$  壳层发生了反应, 这是在 ZnO/ $\text{TiO}_2$  核/壳结构中常见的现象<sup>[21,22]</sup>。包覆量达到 15% 以后, Ti 的存在形式全部转变为  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , 说明 Ti 含量增多时,  $\text{TiO}_2$  更易与 ZnO 反应。

图 2 为粉体材料的 TEM 照片及 EDS 元素分析。

从图 2a 可以看出, 未包覆的  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  粉体为粒径约 200 nm 的不规则球体, 分散效果较好。从图 2b 可以看出, 包覆之后颗粒团聚较严重。结合图 2d、图 2e 以及表 1 可以看出, 粉体边缘 (Spectrum 1) Ti/Zn 比明显高于粉体中心 (Spectrum 2) Ti/Zn 比。这是因为粉体边缘主要为  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , 中心处为  $\text{ZnO}@Zn_2\text{TiO}_4$  异质结构, 中心处含有较多 Zn。这一结果说明包覆效果较好, 实现了形成核/壳结构的设想。

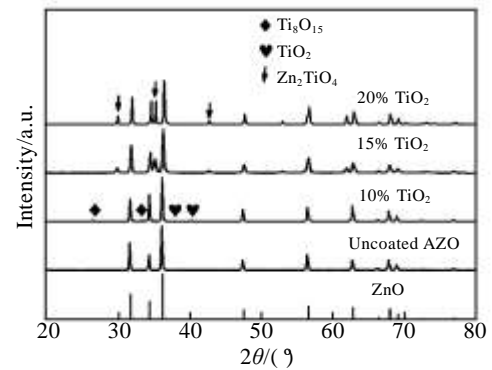


图 1 AZO+X% $\text{TiO}_2$  陶瓷块体 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of AZO+X% $\text{TiO}_2$  ceramics

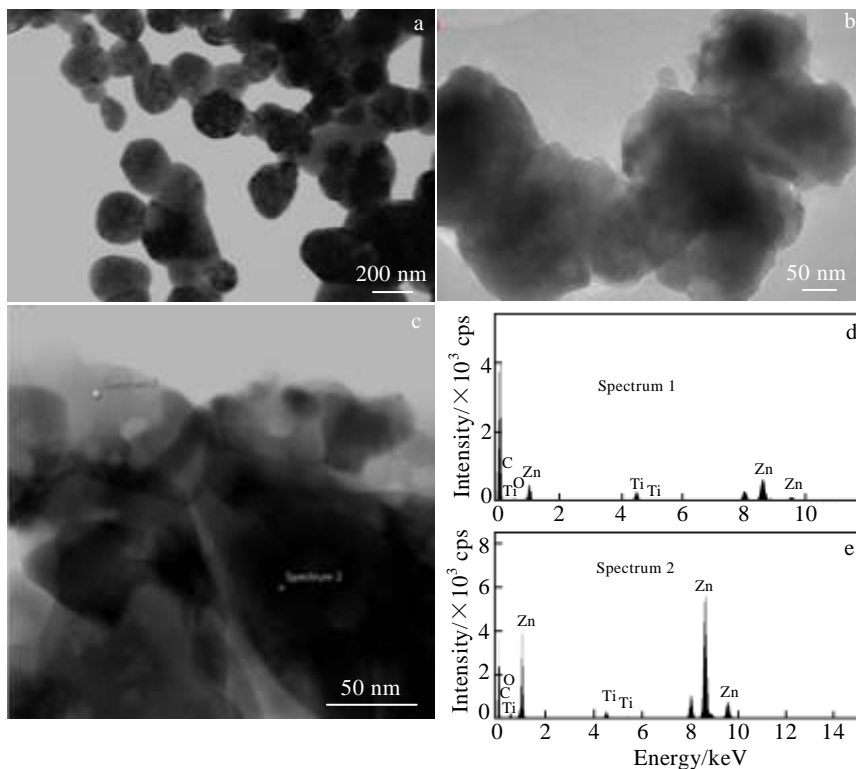


图 2 粉体 TEM 照片及 EDS 分析

Fig.2 TEM images and EDS analysis of powders: (a) AZO; (b) AZO+20% $\text{TiO}_2$ ; (c) AZO+20% $\text{TiO}_2$ ; (d) EDS result of spectrum 1; (e) EDS result of spectrum 2

表 1 图 2d, 2e 中 EDS 测试结果

Element	Spectrum 1	Spectrum 2
C	1.47	0.50
O	4.54	4.42
Ti	18.55	3.28
Zn	75.44	91.81
Total	100.00	100.00

图 3 为包覆 20%TiO<sub>2</sub> 陶瓷块体断面抛光热腐蚀后的扫描电镜照片及元素分布图。从图 3a 可以看出，材料晶粒尺寸为 1~2 μm，没有明显的气孔，说明材料致密性较高。从 Zn、O 元素分布图(图 3b, 3c)可以看出，其均匀分布在样品所有区域；而从 Ti 元素分布图(图 3d)可以看出，Ti 元素呈环形分布，说明 Ti 存在于晶粒边缘，进一步验证了核/壳异质结构。

图 4 为陶瓷块体电学性能随温度的变化。从图 4a 可以看出，未包覆样品具有较高的电导率，这与文献中 2%Al 掺杂 ZnO 陶瓷电导率结果类似<sup>[23,24]</sup>。包覆之后，随着包覆量的增加，材料电导率逐渐下降，这主要是因为包覆层增强了载流子散射，随着包覆层的增加，散射逐渐增强，进而电导率逐渐下降。不过包覆 20%TiO<sub>2</sub> 的样品依然拥有较大的电导率，在 1023 K 电导率仍达

到 90.0 S/cm。从图 4b 的 Seebeck 系数结果可以看出，所有样品的 Seebeck 系数均为负值，说明 ZnO 为 n 型半导体。随着包覆量的增加，Seebeck 系数的绝对值逐渐增大，这应该是由包覆层对载流子散射导致载流子浓度下降引起的。综合电导率和 Seebeck 系数测试结果可以计算得到材料功率因子，如图 4c 所示。从图可以看出，在高温区材料功率因子得到一定提升，1023 K 的功率因子由未包覆样品的 208.8 μW m<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> 提升到包覆 15%TiO<sub>2</sub> 的 230.2 μW m<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>，提高了 10%，说明包覆结构也能优化材料电学性能。

图 5 为材料热导率随温度的变化。从图中可以看出，包覆 TiO<sub>2</sub> 之后材料热导率大幅下降，整个温度区间内材料热导率均下降了 30% 左右，这说明生成核/壳结构是一种降低 ZnO 热导率的有效途径。不过随着包覆量的逐渐增加，热导率的下降幅度减小，包覆 20%TiO<sub>2</sub> 的样品室温热导率高达 16 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>、高温热导率依然超过 5 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>，这对于热电材料而言依旧是比较高的热导率，因此要进一步显著降低 ZnO 热导率可能需要将纳米结构与核/壳结构结合，以二者共同作用实现更低热导率的目标。

图 6 为计算得到的材料 ZT 值随温度的变化。从图可以看出，在高温区，材料 ZT 值得到明显优化，

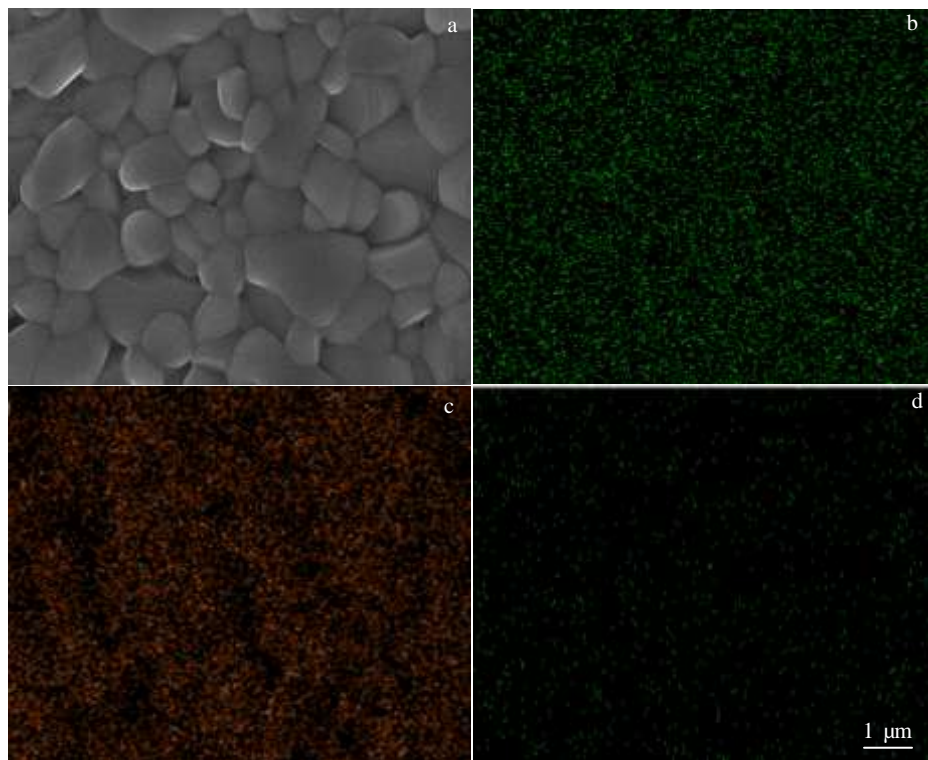
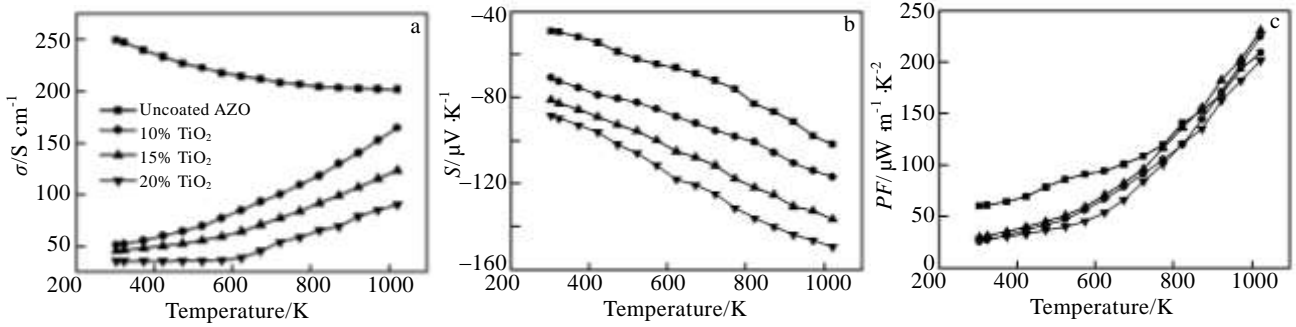
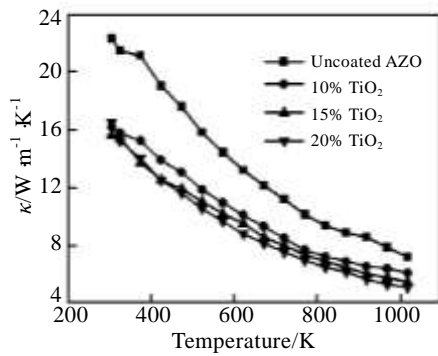
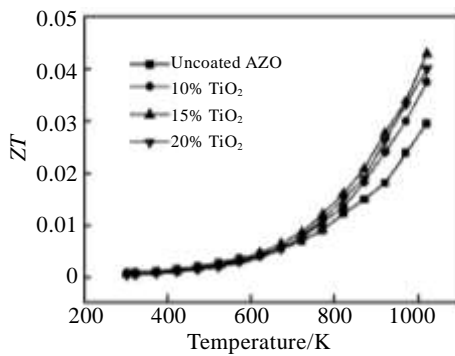


图 3 AZO+20%TiO<sub>2</sub> 断面抛光热腐蚀 SEM 照片及对应元素分布图

Fig.3 SEM image of polished cross-sections after thermal etching (a) and the distribution of elements of the AZO+20%TiO<sub>2</sub> sample: (b) Zn, (c) O, and (d) Ti

图 4 AZO +X% TiO<sub>2</sub> 陶瓷电学性能随温度的变化Fig.4 Temperature dependence of thermoelectric properties for ceramics AZO+X% TiO<sub>2</sub>: (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor图 5 AZO+X% TiO<sub>2</sub> 陶瓷热导率随温度的变化Fig.5 Temperature dependence of thermal conductivity for ceramics AZO+X% TiO<sub>2</sub>图 6 AZO+X% TiO<sub>2</sub> 陶瓷 ZT 值随温度的变化Fig.6 Temperature dependence of ZT value for ceramics AZO+X% TiO<sub>2</sub>.

1023 K 的 ZT 值由未包覆时的 0.030 提高到了包覆 15%TiO<sub>2</sub> 时的 0.043, 提高了 43%。

### 3 结 论

1) 利用液相法结合 SPS 可以制备具有核/壳结构

的 ZnO 热电陶瓷块体。

2) 由于核/壳结构的散射作用, 材料的热导率得到显著降低, 电学性能也得到优化, 最大 ZT 值在 1023 K 达到 0.043, 比未包覆样品提高了 43%, 说明生成核/壳结构是提升 ZnO 热电性能的一种有效途径。

### 参考文献 References

- [1] Nolas G S, Poon J, Kanatzidis M. *MRS Bulletin*[J], 2006, 31(3): 199
- [2] Zhan Bin(詹 斌), Lan Jinle(兰金叻), Liu Yaochun(刘耀春) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2014, 29(3): 237
- [3] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y *et al. Nature*[J], 2014, 508(7496): 373
- [4] Zhao L D, Tan G, Hao S *et al. Science*[J], 2015, 351(6269): 141
- [5] Biswas K, He J, Blum I D *et al. Nature*[J], 2012, 489(7416): 414
- [6] Zhao L D, Wu H J, Hao S Q *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2013, 6(11): 3346
- [7] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. *Physical Review B*[J], 1997, 56(20): 12 685
- [8] Nong N V, Pryds N, Linderoth S *et al. Advanced Materials*[J], 2011, 23(21): 2484
- [9] Butt S, Xu W, He W Q *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(45): 19 479
- [10] Kikuchi A, Okinaka N, Akiyama T. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(4): 407
- [11] Ohta H, Kim S W, Mune Y *et al. Nature Materials*[J], 2007, 6(2): 129
- [12] Wang Y, Sui Y, Fan H *et al. Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(19): 4653
- [13] Srivastava D, Azough F, Freer R *et al. Journal of Materials*

- Chemistry C*[J], 2015, 3(47): 12 245
- [14] Ohtaki M, Araki K, Yamamoto K. *Journal of Electronic Materials*[J], 2009, 38(7): 1234
- [15] Díaz-Chao P, Giovannelli F, Lebedev O *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(16): 4247
- [16] Béardan D, Guilmeau E, Maignan A *et al. Solid State Communications*[J], 2008, 146(1): 97
- [17] Liu Y, Xu W, Liu D B *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2015, 17(17): 11 229
- [18] Jung K H, Choi S M, Lim C H *et al. Surface and Interface Analysis*[J], 2012, 44(11-12): 1507
- [19] Liang X. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(7): 1643
- [20] Gautam D, Engenhorst M, Schilling C *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(1): 189
- [21] Gu L, Zheng K, Zhou Y *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2011, 159(1): 1
- [22] King D M, Liang X, Carney C S *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2008, 18(4): 607
- [23] Han L, Van Nong N, Zhang W *et al. RSC Advances*[J], 2014, 4(24): 12 353
- [24] Katsuyama S, Takagi Y, Ito M *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2002, 92(3): 1391

## Influence of Core-Shell Structure on Thermoelectric Properties of $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$

Liu Yaochun<sup>1,2</sup>, Kou Yutong<sup>1</sup>, Lin Yuanhua<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Huai'an Technology Institute of Advanced Energy Materials, Huai'an 223001, China)

**Abstract:** Al doped ZnO powders were fabricated by co-precipitation, and then coated with different quantity  $\text{TiO}_2$ , forming  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}@\text{TiO}_2$  core-shell heterogeneous structure, which was at last sintered to ceramics by SPS. The result shows that the electrical and thermal properties both are optimized with  $\text{TiO}_2$  coating. The power factor of 15wt%  $\text{TiO}_2$  coated sample improves by about 10% compared with that of the uncoated sample at 1023 K, and the thermal conductivity of 15 wt%  $\text{TiO}_2$  coated sample declines by about 30% compared with that of the uncoated sample. As a result, the maximum  $ZT$  value is enhanced by about 43% from 0.030 of the uncoated sample to 0.043 of 15 wt%  $\text{TiO}_2$  coated sample at 1023 K, which shows that the forming of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}@\text{TiO}_2$  core-shell heterogeneous structure is an effective approach to enhance the thermoelectric properties of ZnO.

**Key words:** ZnO; core-shell structure; thermoelectric properties

---

Corresponding author: Lin Yuanhua, Professor, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62773741, E-mail: linyh@tsinghua.edu.cn