

# 烧结温度对 $\text{CuAlO}_2$ 陶瓷电性能的影响

朱满康, 马丙闯, 郑木鹏, 侯育冬

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 为了提高  $\text{CuAlO}_2$  陶瓷的电导率, 满足其在热电器件使用中的要求, 以  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  为原料, 铝硅酸盐玻璃为添加剂, 采用两步固相烧结法制备了  $\text{CuAlO}_2$  (CAO) 陶瓷, 研究烧结温度对 CAO 陶瓷电导率的影响. 实验发现: 随着烧结温度的上升, CAO 陶瓷的密度、晶粒尺寸和电导率逐渐增大. 烧结温度为  $1\ 175\ ^\circ\text{C}$  时, CAO 陶瓷的表观密度和相对密度达到最大值, 分别为  $4.408\ \text{g}/\text{cm}^3$  和  $95.8\%$ . 当烧结温度达  $1\ 200\ ^\circ\text{C}$  时, CAO 陶瓷晶粒生长发育完整, 呈现多边形结构, 且其电导率达到最大 ( $2.42\ \text{S}/\text{m}$ ), 比  $1\ 050\ ^\circ\text{C}$  的样品高了近 10 倍. 阻抗谱分析表明, 烧结温度对 CAO 陶瓷电导率的改善主要来自于晶粒阻抗的贡献.

**关键词:** 铝酸铜陶瓷; 烧结温度; 铝硅酸盐玻璃; 电性能

中图分类号: TB 321

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2019)02-0186-05

doi: 10.11936/bjtxb2017110020

## Influence of Sintering Temperature on Electrical Properties of $\text{CuAlO}_2$ Ceramics

ZHU Mankang, MA Bingchuang, ZHENG Mupeng, HOU Yudong

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** To improve the conductivity of  $\text{CuAlO}_2$  ceramics, it is necessary to meet the requirements of thermoelectric devices. The delafossite  $\text{CuAlO}_2$  (CAO) ceramics was made of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and aluminosilicate glass powder with traditional solid sintering method. The influence of sintering temperature on the conductivity of CAO ceramics with aluminum silicate glass was studied. Results show that the density, grain size and electrical conductivity of CAO ceramics increase gradually with increasing sintering temperature. The apparent density and relative density of CAO ceramics reach maximum,  $4.408\ \text{g}/\text{cm}^3$  and  $95.8\%$ , respectively, when the sintering temperature is up to  $1\ 175\ ^\circ\text{C}$ . When the sintering temperature comes up to  $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ , the grains of CAO ceramics develop fully and the shape of grains becomes polygon. The electrical conductivity reaches its maximum,  $2.42\ \text{S}/\text{m}$ , which increases by nearly 10 times as much compared with  $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ . The impedance spectrum analysis shows that with increasing sintering temperature, the improvement of the electrical conductivity of CAO ceramics is mainly due to the contribution of grain impedance.

**Key words:** CAO ceramics; sintering temperature; aluminosilicate glass; electrical properties

热电材料引起了人们的广泛关注, 是因为它具有将热能转换成电能的特性. 但是由于其热电转换

效率低, 热电材料尚未在工业上得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>. 热电材料的性能一般用性能指标  $Z$  ( $Z = \sigma \cdot S^2/k$ , 式

收稿日期: 2017-11-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172006)

作者简介: 朱满康(1963—), 男, 副教授, 主要从事新型压电/铁电材料及其器件方面的研究, E-mail: zhmk@bjut.edu.cn

中:  $S$  为塞贝克系数;  $\sigma$  为电导率;  $k$  为热导率<sup>[3]</sup>) 来评定的, 而电导率  $\sigma$  是提高热电能量转换性能的关键因素。

2001 年, Koumoto 等<sup>[4]</sup>首次报道了 CAO 的热电性能。由于其在高温条件下能够长期使用, 因此 CAO 被认为是最具有应用前景的热电材料之一<sup>[5-6]</sup>。但是, CAO 烧结活性差, 致密度低, 致使其陶瓷的电导率低, 在热电器件上的应用受到了限制。近年来, 为提高电导率, 改善 CAO 陶瓷的致密度成为研究的焦点之一。Sakulka 等<sup>[7]</sup>和 Park 等<sup>[8]</sup>分别以  $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为添加剂, 获得了相对密度接近 90% 的 CAO 陶瓷。但是与纯 CAO 陶瓷相比, 添加  $\text{Ag}_2\text{O}$  的 CAO 陶瓷的电导率仅提高了 5 倍, 不能满足热电应用的需要, 其原因可能是烧结过程中 Ag 的析出形成非连续结构, 不利于电导率的提升<sup>[7]</sup>。

本文通过加入适量的作为烧结助剂的铝硅酸盐玻璃提高了 CAO 陶瓷的密度和电导率, 研究了烧结温度对 CAO 陶瓷的微观结构和电导率的影响, 并通过电学阻抗谱技术分析了其导电机理。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

以分析纯  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  为原料, 铝硅酸盐玻璃为烧结助剂, 采用两步固相烧结的方法制备 CAO 陶瓷。

铝硅酸盐玻璃熔块的原料成分如表 1 所示, 其软化温度在 1 050 ~ 1 100  $^{\circ}\text{C}$ 。按表 1 所列组成称取氧化物原料, 均匀混合后在 1 600  $^{\circ}\text{C}$  融化, 淬冷至室温, 得到铝硅酸盐玻璃。

表 1 铝硅酸盐玻璃的组成

Table 1 Composition of aluminosilicate glass

氧化物	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
质量分数/%	68.70	12.50	3.12	0.82	8.00	6.79

首先, 按照  $\text{CuAlO}_2$  的计量比称取  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体, 球磨 12 h 并烘干后, 1 100  $^{\circ}\text{C}$  煅烧 4 h, 得到粉体。再将煅烧后的粉体和质量分数为 9.5% 的玻璃粉体放入球磨罐中, 混合球磨 10 h 后并烘干, 以聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 为黏结剂, 压制成直径为 11.5 mm 的坯体。坯体在 560  $^{\circ}\text{C}$  保温 6 h 排除黏结剂, 然后在不同的温度烧结 3 h, 得到 CAO 陶瓷。

### 1.2 测试与表征

采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD,

D8 Advance, Bruker, Germany) 检测样品的晶体结构。采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, S4800, Hitachi, Tokyo, Japan) 观察样品的显微结构。根据阿基米德法, 按标准 (ASTM C373—88) 的方法测定样品的表观密度。

陶瓷片经两面抛光后, 溅射 Au 电极, 用于陶瓷电学性能测量。溅射 Au 电极的样品在 450  $^{\circ}\text{C}$  退火 30 min, 以实现电极和陶瓷的 Ohm 接触。采用数字源表 (2410, Keithley, USA) 测量样品的直流电导率。采用阻抗分析仪 (Concept 400, Novocontrol Technologies, Germany) 测量样品的阻抗响应 (0.1 ~ 10.0 MHz)。

## 2 结果与分析

### 2.1 微观结构分析

图 1 呈现了添加质量分数为 9.5% 玻璃的 CAO 陶瓷的表观密度和相对密度随着烧结温度增加而变化的趋势, 插图为未添加玻璃的 CAO 陶瓷的表观密度和相对密度, 插图中的纵、横坐标上量和单位同大图。当烧结温度低于 1 175  $^{\circ}\text{C}$  时, CAO 的密度迅速升高; 当烧结温度高于 1 175  $^{\circ}\text{C}$  时, CAO 的密度逐渐下降; 当温度为 1 175  $^{\circ}\text{C}$  时, CAO 的表观密度和相对密度达到最大, 分别为 4.408  $\text{g}/\text{cm}^3$  和 95.8%。Sakulka 等<sup>[7]</sup>和 Park 等<sup>[8]</sup>报道的 CAO 陶瓷的相对密度仅为 90%。与之相比, 以玻璃为烧结助剂的 CAO 陶瓷具有较高的致密度, 有利于电导率的提高。而纯 CAO 陶瓷烧结活性差, 很难烧结致密, 不同温度烧结得到的样品相对密度未超过 70% (见图 1 的插图)。由此可见, 添加的玻璃明显改善了 CAO 的烧结活性。

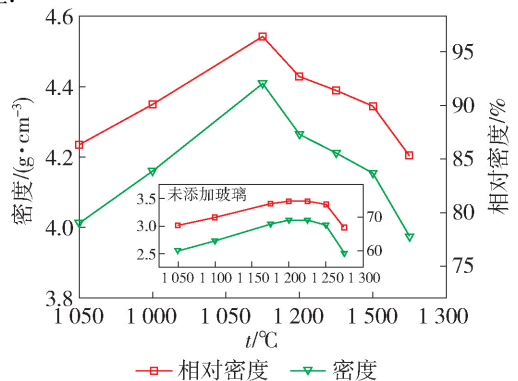


图 1 不同温度烧结的添加 9.5% 玻璃的 CAO 陶瓷的表观密度和相对密度

Fig. 1 Apparent density and relative density of CAO ceramics with 9.5% glass added sintered at different temperatures

图2为不同温度烧结添加玻璃的CAO陶瓷的XRD谱.当烧结温度为1050℃时,在XRD谱中除了铜铁矿结构CAO相(JCPDS 75—1988)的衍射峰,还出现了Cu<sub>2</sub>O(JCPDS 75—1531)的衍射峰,这是因为煅烧后的粉体烧结不充分.当烧结温度升高到1100℃时,XRD谱中只出现CAO的衍射峰,没有观察到其他杂相的衍射峰,表明CAO粉体烧结充分.继续升高温度到1200℃时,出现了CuO(JCPDS 89—5895)的衍射峰,这是因为此时的烧结温度超过了CAO的分解温度,导致部分CAO分解.烧结温度升高至1250℃时,CAO进一步分解为Cu<sub>2</sub>O和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(JCPDS 75—1864).

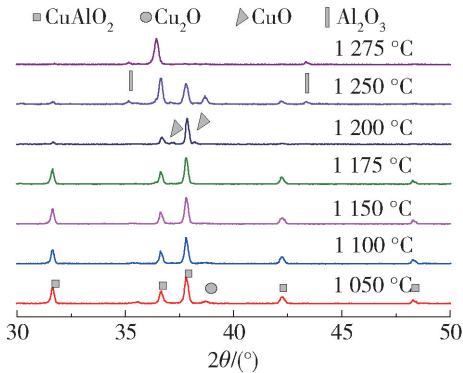


图2 不同温度烧结添加9.5%玻璃的CAO陶瓷的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of CAO ceramics added with 9.5% glass sintered at different temperatures

图3显示了不同温度烧结的添加9.5%玻璃的CAO陶瓷的微观形貌.随着烧结温度的升高,CAO陶瓷晶粒尺寸逐渐增大,颗粒间致密性也逐渐提高.当烧结温度达1200℃时,晶粒发育较完整,约为10μm,且呈现规则的多边形结构.同时,CAO晶粒相互接触,形成了有利于导电的网状结构.但是,烧结温度超过1250℃时,晶粒尺寸不均匀,形状不规则.

CAO陶瓷微观结构的变化,与玻璃的作用密不可分.随着温度上升,铝硅酸盐玻璃的黏度逐渐下降,同时,其与CAO反应能力也随之加剧,这有利于CAO陶瓷烧结致密.图4为1100℃得到的CAO陶瓷的能量色散(X-ray energy dispersive, EDX)谱.由图4可见,晶粒间的玻璃相中铜的原子百分比高达10.9%,表明铜在玻璃中有高的溶解度.铜在玻璃相中的高溶解度表明,添加玻璃后,陶瓷的烧结过程存在的烧结机制为溶解-沉淀机制<sup>[9-10]</sup>.此时,随着温度的升高,CAO与玻璃发

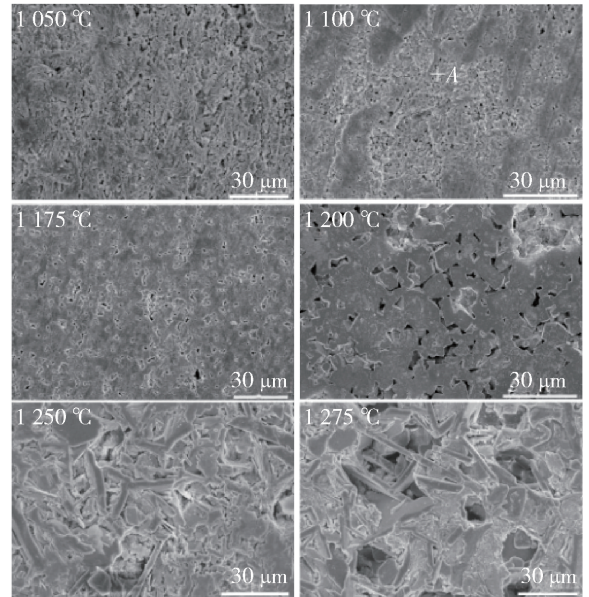


图3 不同温度烧结的添加9.5%玻璃的CAO陶瓷的微观形貌SEM

Fig. 3 SEM of CAO ceramics added in 9.5% glass with different sintering temperatures

生反应,铜溶入到玻璃中.当铜在玻璃中达到饱和时,就会从玻璃中析出CAO,使CAO陶瓷晶粒不断长大,并趋于致密化.此外,CAO颗粒在毛细作用下发生重排,也会促进CAO陶瓷的致密.温度继续升高,CAO分解,晶粒大小不均,导致CAO陶瓷的密度快速下降.

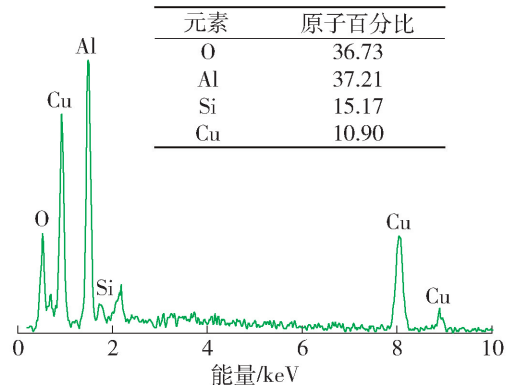


图4 位于图3中A处的CAO陶瓷的EDX谱

Fig. 4 EDX spectrum of CAO ceramics located at point A in Fig. 3

图5给出了烧结温度不同的CAO陶瓷的元素面分布.1200℃的样品Cu和Al分布均匀,表明CAO没有分解.而1275℃的样品中,Cu和Al出现了不均匀分布的现象,表明CAO分解,与XRD谱的结果一致.

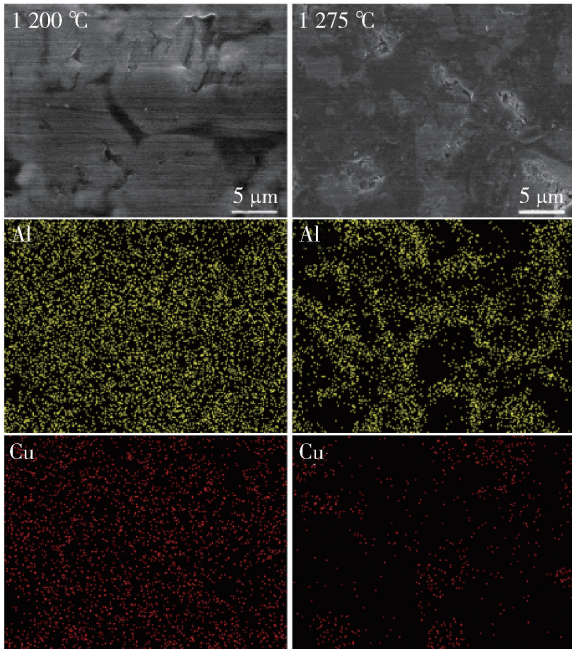


图 5 不同温度烧结的 CAO 陶瓷的元素分布  
Fig. 5 Element mapping of CAO ceramics with different sintering temperature

### 2.2 电性能分析

从图 6 可以看出,随着温度上升,添加 9.5% 玻璃的 CAO 陶瓷的电导率逐渐增大. 当烧结温度为 1 200 °C 时,CAO 的电导率达 2.42 S/m. 而未添加玻璃的 CAO 陶瓷由于烧结活性比较差,晶粒长大缓慢,电导率几乎没有变化. 与未添加玻璃的 CAO 陶瓷相比,添加玻璃的 CAO 陶瓷的电导率提高了将近 10 倍,这说明添加的玻璃促进陶瓷致密,同时也提高了其电导率.

CAO 陶瓷电导率的变化与微观结构、相结构有关. 由图 3 可知,随着烧结温度的提高,CAO 陶瓷的晶粒逐步长大和发育,导致晶界减少,降低了载流子在晶界附近的散射概率,同时,晶粒发育可使缺陷减少,有利于降低界面 Schottky 势垒的高度<sup>[11-12]</sup>. 此外,由 XRD 分析可知,随着温度的升高,杂相 (Cu<sub>2</sub>O) 逐渐消失,相结构纯化,有利于构建导电网络. 因此,适当地提高烧结温度可以使 CAO 陶瓷

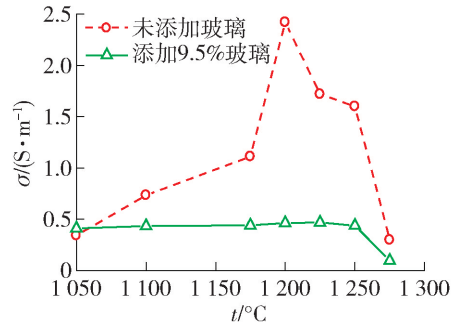


图 6 不同温度烧结的 CAO 陶瓷的电导率  
Fig. 6 Conductivity of CAO ceramics with different sintering temperatures

的电导率得到提高. 但是,当烧结温度超过 1 200 °C 时,由于 CAO 分解,陶瓷的电导率急剧下降.

为探究 CAO 陶瓷的电导率随着烧结温度变化的原因,对不同温度烧结的 CAO 陶瓷进行了阻抗分析.

图 7 给出了不同烧结温度的 CAO 陶瓷的奈奎斯特图. 由图 7 可见,不同样品的奈奎斯特图均表现为非对称的压扁的半圆,表明其阻抗可能来自不同的起源<sup>[13-15]</sup>. 对于非对称压扁的半圆奈奎斯特图,一般可以由 2 个 Voigt 元件并联而成的等效电路模拟. 表 2 给出了根据等效电路拟合所得的参数.

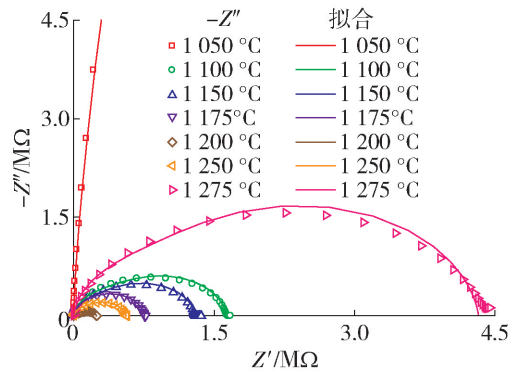


图 7 不同温度烧结的 CAO 陶瓷在 -135 °C 测得的奈奎斯特图

Fig. 7 Nyquist diagram of CAO ceramics tested at -135 °C

表 2 等效电路的元件参数

Table 2 Parameters derived from the equivalent circuit

$t/^\circ\text{C}$	$R_1/\text{M}\Omega$	$\text{CPE}_1/(\text{G}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$n_1$	$R_{\parallel}/\text{M}\Omega$	$\text{CPE}_{\parallel}/(\text{G}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$n_{\parallel}$
1 050	4.95	0.011	0.97	4.56	0.022	0.95
1 100	0.415	0.025	0.95	1.22	0.071	0.91
1 150	0.270	0.022	0.95	1.04	0.056	0.91
1 175	0.057	0.067	0.96	0.70	0.023	0.94
1 200	0.030	0.085	0.89	0.21	1.950	0.73
1 250	0.124	0.034	0.94	0.43	0.085	0.90
1 275	0.819	0.016	0.96	3.51	0.037	0.92

根据等效电路及表 2 中的元件参数值,可以确定 2 个 Voigt 元件的松弛频率. 计算表明,Voigt I 元件的松弛频率远高于 Voigt II 元件. 例如,烧结温度为 1 200 °C 的 CAO 陶瓷的松弛频率  $f_1$  和  $f_2$  分别为  $3.7 \times 10^5$ 、 $1.7 \times 10^4$  Hz. 因此,可以认为,Voigt I 元件代表晶粒的电学响应,而 Voigt II 元件代表晶界的电学响应.

图 8 为晶粒和晶界的电导随温度的变化曲线. 由图 8 可见,随着烧结温度的上升,晶粒电导 ( $Y_g$ ) 的变化幅度远远大于晶界电导 ( $Y_{gb}$ ) 的变化幅度,因此,CAO 陶瓷的体电导率变化主要来源于晶粒电导的变化.

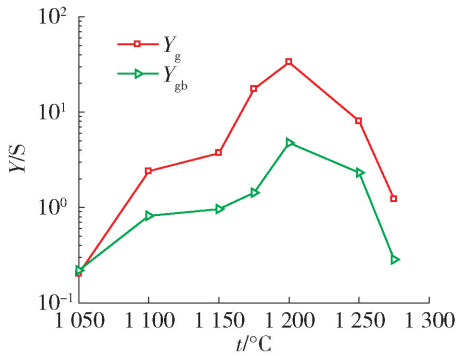


图 8 不同温度烧结的 CAO 陶瓷的晶粒和晶界电导  
Fig.8 Conductivity of grain and grain boundary of CAO ceramics sintered at different temperatures

### 3 结论

1) 烧结温度为 1 175 °C 时,CAO 陶瓷最致密,相对密度达到最大值,为 95.8%.

2) 烧结温度为 1 200 °C 时,CAO 陶瓷晶粒发育较为完整,晶粒形状为多边形,并且电导率达到最大值,为 2.42 S/m.

3) 阻抗分析表明,烧结温度对 CAO 陶瓷的电导率的改善主要由于晶粒电导的改变.

### 参考文献:

[1] SUN Y, NGO V N, NINI P, et al. The effect of (Ag, Ni, Zn)-addition on the thermoelectric properties of copper aluminate[J]. *Materials*, 2010, 3(1): 318-328.

[2] HICKS L D, DRESSELAUS M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit [J]. *Physical Review B*, 1993, 47(19): 12727.

[3] WANG Y, GONG H, ZHU F, et al. Optical and electrical properties of p-type transparent conducting CuAlO<sub>2</sub> thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor

deposition [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, 8(5): 131-134.

- [4] KOUMOTO K, KODUKA H. Thermoelectric properties of single crystal CuAlO<sub>2</sub> with a layered structure [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(2): 251-252.
- [5] KIZAKI H. First-principles materials design of CuAlO<sub>2</sub> based dilute magnetic semiconducting oxide [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 4(4): 38-42.
- [6] KAWAZOE H, YANG H, KAZU U. Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of p-n heterojunctions [J]. *MRS Bulletin*, 2000, 25(8): 28-36.
- [7] SAKULKA A, SAKADA R. Power factor improvement of delafossite CuAlO<sub>2</sub> by liquid-phase sintering with Ag<sub>2</sub>O addition [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 5(6): 313-323.
- [8] PARK K, KWON H C, NAHM S, et al. Improvement in thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub> by adding Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 437(1/2): 1-6.
- [9] KINGERY W D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase [J]. *Journal of Applied Physics*, 1959, 30(3): 301-306.
- [10] KANI K, TOSHINOBU Y Y, MIYAYI Y. Semiconducting glass-ceramics based on the CuAlO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system [J]. *High Technology Ceramics*, 1987, 3: 297-307.
- [11] LEE K R, LEE J H, YOO H I. Grain size effect on the electrical properties of nanocrystalline ceria [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(10): 2363-2370.
- [12] SEKULI D L, LAZAR Z Z, JOVALEKIC C D, et al. Impedance spectroscopy of nanocrystalline MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite ceramics: effect of grain boundaries on the electrical properties [J]. *Science of Sintering*, 2016, 48(1): 17-28.
- [13] GERHARDT R. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1994, 55(12): 1491-1506.
- [14] WANG Y, CHENG L, ZHU M K, et al. Investigation on microstructure and electrical properties of CuAl<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ceramics by electrical impedance spectroscopy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 654: 455-459.
- [15] HU B B, ZHU M K, GUO J J, et al. Origin of relaxor behavior in K<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>-TiO<sub>3</sub>-Bi (Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> investigated by electrical impedance spectroscopy [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2016, 99(5): 1637-1644.