

# Preparation and Study on Magnetic Properties of Ce-Doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Tianshu Fan<sup>1\*</sup>, Naigeng Cui<sup>2</sup>, Xiurong Qu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Harbin Normal University, Modern Educational Technology and Experimental Center, Harbin Heilongjiang

<sup>2</sup>College of Physics and Electronic Engineering, Harbin Heilongjiang

Email: \*1064398506@qq.com, 515992554@qq.com

Received: Apr. 6<sup>th</sup>, 2017; accepted: Apr. 18<sup>th</sup>, 2017; published: Apr. 24<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

This thesis is to produce thermoelectric material powders  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ ) in application of sol-gel method. It also studies Ce doping's effects on powder microstructure. XRD results show that as the Ce doping content increases diffraction peak shifts to a large angle, which indicates Ce element is doped into the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  lattice. Through SEM scanning, we can find that the grains of the material are layer-structured and in a uniform size. Through the analysis for sample magnetism by VSM vibration, we can find that Ce doping has an effect on sample magnetism.

## Keywords

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , Ce-Doped, Microstructure, Magnetic Curve

# 铈掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 材料的制备与磁性研究

范天舒<sup>1\*</sup>, 崔乃庚<sup>2</sup>, 曲秀荣<sup>2</sup>

<sup>1</sup>哈尔滨师范大学, 现代教育技术与实验中心, 黑龙江 哈尔滨

<sup>2</sup>物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

Email: \*1064398506@qq.com, 515992554@qq.com

收稿日期: 2017年4月6日; 录用日期: 2017年4月18日; 发布日期: 2017年4月24日

## 摘要

本文应用溶胶-凝胶法制备热电材料 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ )粉体。研究Ce掺杂对粉体微观结构的影响。XRD结果表明, 随着Ce掺杂含量增加, 衍射峰向大角度偏移, 说明了Ce元素通过掺杂到

\*通讯作者。

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 晶格当中。通过SEM扫描发现,材料的晶粒呈层状结构且尺寸大小均匀。通过振动样品强磁计(VSM)对样品磁性进行分析,发现Ce元素的掺杂对样品的磁性有轻微的影响。

## 关键词

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , Ce掺杂, 微观结构, 磁性曲线

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

热电材料是一种可以利用固体内部载流子运动,将热能转换为电能的材料。而热电性能可以衡量热能与电能之间转换效率的高低。热电材料的热电性能用热电优值(ZT)来表征,其定义为  $ZT = S^2T/(\rho\kappa)$ , 其中  $S$  是塞贝克系数,  $T$  是绝对温度,  $\rho$  是电阻率,  $\kappa$  是热导率。而理想热电材料应满足如下条件:高 Seebeck 系数、高电导率、低热导率、高稳定性。钴基氧化物热电材料比一般热电材料,具有使用寿命长、抗氧化性强、无毒性等优点,得到科研者和环保人士越来越多的关注[1] [2] [3] [4] [5]。钴基氧化物中,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  材料在高温情况下不易分解,化学性质稳定,在热电材料中具有更多的潜力。

热电材料  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  具有不匹配层状结构,属于单斜晶系。其结构是由 CdI2 型  $\text{CoO}_2$  层和绝缘岩盐型  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  层沿  $c$  轴交替堆叠而成的。载流子运输主要由  $\text{CoO}_2$  层来控制,而  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  层主要为  $\text{CoO}_2$  层提供电荷,使材料具有很高的热点性能和电导率[6]。现如今,热电材料的热电优值仍处于较低水平。为了提高材料的热电性能,一种有效的方法是在  $\text{Ca}$  位掺杂金属元素或在  $\text{Co}$  位掺杂稀土元素,掺杂后,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  材料的电导率提高,热点性能会有所提高。很多研究表明  $\text{Co}$  位和  $\text{Ca}$  位掺杂元素,是提高  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  热电性能很有效的方式之一[7] [8]。根据 Butt 等[9]研究可知,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  材料内部存在着晶格失配,导致晶格周期不对称,使材料展现出多种磁性性质。Ce 原子,由于其特殊的核外电子层,主要是 4f 层容易失去电子,使其本身带电,因此掺杂 Ce 后,使  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  材料呈现出复杂的磁性。本文制备 Ce 用来替换  $\text{Ca}$  位,并对其磁性进行测试分析。

## 2. 实验

在本实验过程中,采用溶胶凝胶法来制备  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ )的粉体。首先称适量的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和一定量的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液,分别将溶液滴加溶于 80 ml 的去离子水中,在滴加过程中搅拌使溶液混合。在溶液温度达到  $80^\circ\text{C}$  时,开始滴加 1 mol/L 柠檬酸溶液,当 pH 为 2 时停止滴加,继续搅拌该混合溶液至呈紫色透明胶体。将所获得的湿凝胶放入 473 K 烘箱中干燥 12 h,获得干凝胶;之后采取自蔓延燃烧的方法,将获得的胶体燃烧 2 个小时,除掉凝胶中的有机物,获得前驱体;将此前驱体进行研磨,经 1073 K 热处理 6 h 后获得  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ ) 的粉体。将获得的  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ )的粉体分别命名为 CC、CCC005、CCC010、CCC015。

利用日本理学电机 D/max - rB 型 X 射线衍射仪( $\text{Cu-K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )对粉体进行物相分析。然后将样品喷金,在 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜下,观察材料的粉体和表面形貌。最后利用 Lakeshore7410 型振动样品强磁计,测试样品磁性。

### 3. 结果与讨论

利用日本理学电机 D/max - rB 型 X 射线衍射仪(Cu-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )对粉体进行物相分析。图 1 是  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  掺杂 Ce 后的 XRD 图谱。可以观察到,所有的衍射峰与  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  相的 JCPDS 卡片(PDF21-0139)是一致的,没有出现杂峰,证明成功合成纯相  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  样品。

图 2 是  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) 的最高峰(004)图谱,从图中观察可知,Ce 掺杂  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  材料的衍射峰轻微向大角度移动。Ce 离子替换  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  层中的 Ca 位[10]。Ce<sup>4+</sup>的离子半径为(0.87  $\text{\AA}$ ),而 Ca<sup>2+</sup>的离子半径为(1  $\text{\AA}$ )。根据布拉格公式:  $2d\sin\theta = \lambda$ ,  $d$  减小,波长  $\lambda$  不变,则  $\theta$  增大,使材料的各衍射峰向大角度轻微移动。可以说明 Ce<sup>4+</sup>掺杂到晶格当中,而引起了晶格参数的变化。

将样品喷金,然后在 Hitachi-S4800 型扫描电子显微镜下观察样品的微观结构。图 3 是 Ce 掺杂后的,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 材料的 SEM 图像。从图 3(a)观察可以看出,制备的  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0$ ) 晶粒呈片状结构,且晶粒大小均匀。图 3(b)和图 3(c)分别是  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0.05, 0.15$ ) 样品的扫描图,在掺杂 Ce 元素后,可以从图中观察到样品的晶粒尺寸略微减小,是由于 Ca 的离子半径(1  $\text{\AA}$ )大于 Ce 的离子半径(0.87  $\text{\AA}$ ),但对整体的影响效果不大。晶粒尺寸大小与图 3(a)中纯  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  基本相同,约为 1~2  $\mu\text{m}$ 。

图 4 是在室温下样品  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 在 Lakeshore7410 型振动样品强磁计测试下的磁性测试曲线。从图中观察可知,所有曲线经过原点,并且与外磁场成正比,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0.05$ ) 样品的磁性强度随着 Ce 含量的增加而增加。然而当掺杂含量继续增加  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0.15$ ) 时,磁化强度降低,可能是有杂质项的出现。证明元素掺杂对样品的磁性有轻微的影响。

### 4. 结论

本文研究了 Ce 掺杂对热电材料磁性和微观性能研究。随着 Ce 掺杂含量的增加, XRD 图谱的各衍射峰轻微向大角度偏移,说明 Ce 元素已经融入  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  粉体,并且引起了晶胞参数的变化。SEM 图中的样品晶粒成片状结构,分布均匀,并且无规律排列,晶粒大小约为 1~2  $\mu\text{m}$ 。通过对 Ce 掺杂对材料磁性能的影响为以后研究热电性能与磁性能的关系奠定基础。

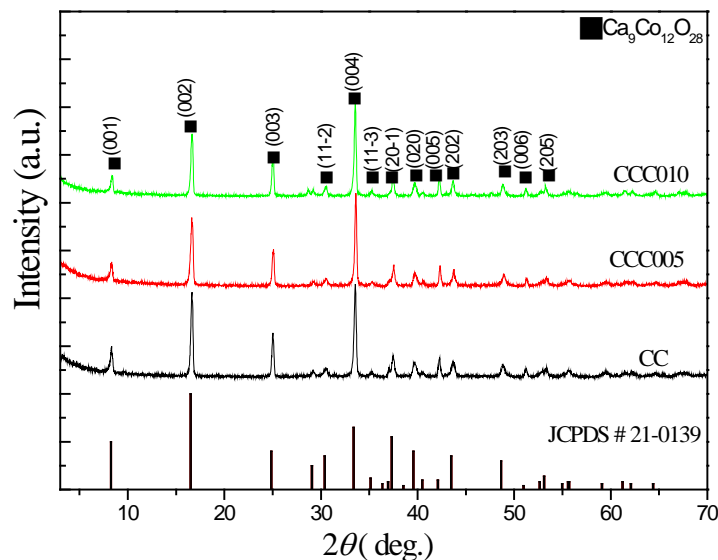
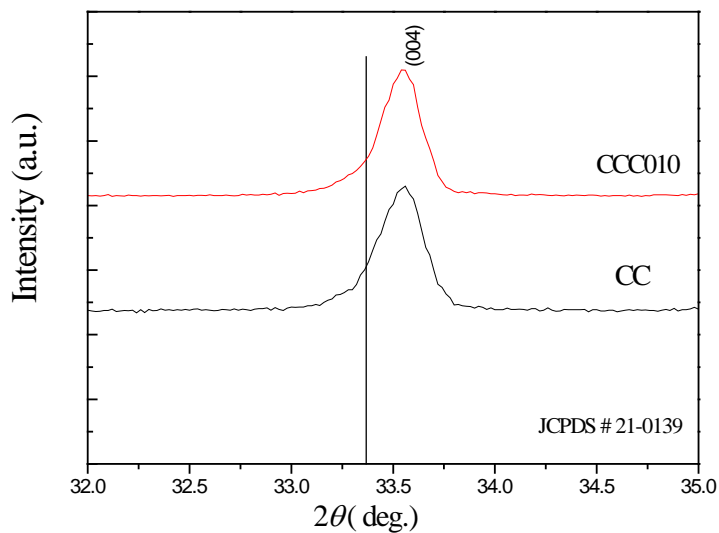
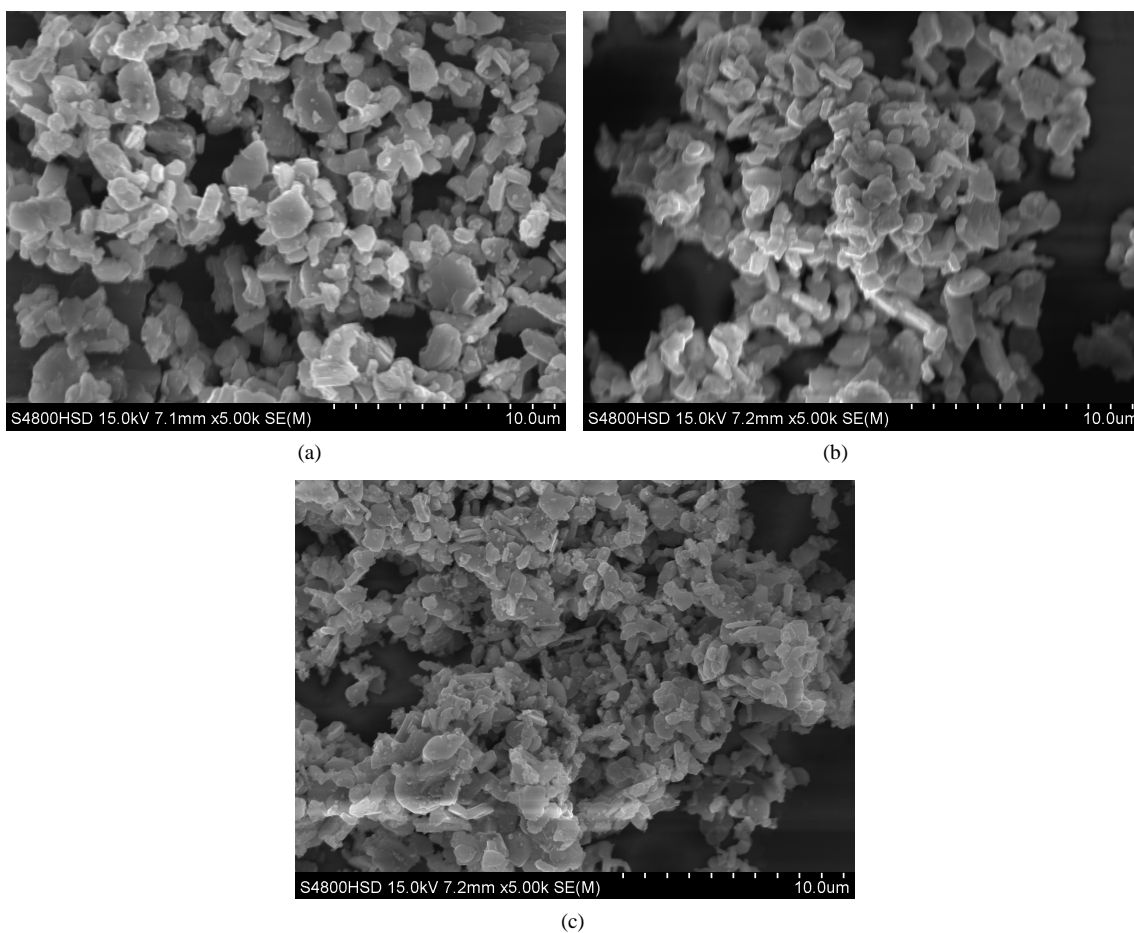


Figure 1. XRD patterns of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ )

图 1.  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) 的 XRD 衍射图谱

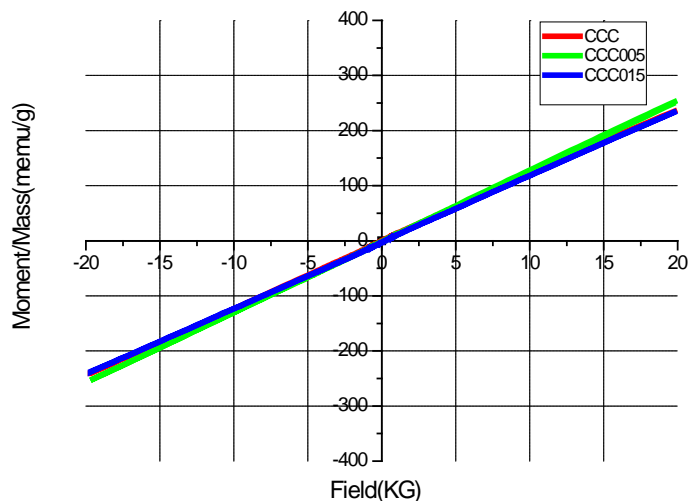


**Figure 2.** Magnified(004)peaks of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.10$ )  
**图 2.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.10$ )的最高峰(004)图谱



**Figure 3.** SEM images of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ): (a) SEM images of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ; (b) SEM images of Ce005 doped with  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ; (c) SEM images of Ce015 doped with  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

**图 3.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ )的SEM 图谱: a)  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 的SEM 图像; b) 掺杂 Ce005 的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的SEM 图像; c) 掺杂 Ce015 的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的SEM 图像



**Figure 4.** VSM images of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ )

**图 4.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ )的 VSM 图像

## 基金项目

哈尔滨市科技局科技创新人才研究项目(2014RFXXJ091, 2013RFQXJB5)。

黑龙江省自然科学基金项目(QC2011C026)。

黑龙江省教育厅项目(12541229)。

## 参考文献 (References)

- [1] Weidenkaff, A., Trottmann, M., Tomeš, P., Suter, C., Steinfeld, A. and Veziridis, A. (2013) *Solar TE Converter Applications*, **182**, 365-382.
- [2] Yamauchi, H., Karonen, L., Egashira, T., *et al.* (2011) Ca-for-Sr in the Thermoelectric [(Sr, Ca) 2 (O, OH) 2] q [CoO2] Misfit-Layered Cobalt-Oxide System. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 64-69.
- [3] Song, Y. and Nan, C.W. (2011) High Temperature Transport Properties of Ag-added  $(\text{Ca}_{0.975}\text{La}_{0.025})_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics. *Physica B*, **406**, 2919-2923.
- [4] Sales, B.C. (2002) Thermoelectric Materials-Smaller Is Cooler. *Science*, **295**, 1248-1249. <https://doi.org/10.1126/science.1069895>
- [5] Song, Y., Sun, Q., Zhao, L.R., *et al.* (2009) Synthesis and Thermoelectric Power Factor of  $(\text{Ca}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  Composites. *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 645-649.
- [6] Terasaki, I., Sasago, Y. and Uchinokura, K. (1997) Large Thermoelectric Power of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  Single Crystals. *Physical Review B*, **56**, R12685-R12687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R12685>
- [7] Wang, Y., Sui, Y. and Cheng, J.G. (2008) High Temperature Transport and Thermoelectric Properties of Ag-Substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  System. *Journal of Alloys and Compounds*, **448**, 1-5.
- [8] Xiang, P.H., Kinemuchi, Y., Kago, H. and Watari, K. (2008) Electromagnetic Properties of Carbon Black and Barium Titanate Composite Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, 364-369.
- [9] Butt, S., Liu, Y.C., Lan, J.L., *et al.* (2014) High-Temperature Thermoelectric Properties of La and Fe Co-Doped Ca-Co-O Misfit-Layered Cobaltites Consolidated by Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, **588**, 277-283.
- [10] Zhang, F.P., Zhang, X., Lu, Q.M., Zhang, J.X., Liu, Y.Q. and Zhang, G.Z. (2011) Effects of Pr Doping on Thermoelectric Transport Properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Solid State Sciences*, **2011**, 1-5.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)