

SrO(SrTiO₃)₂ 热电陶瓷的制备及其红外发射性能

杜雅倩, 刘昊东, 孟美娜, 李建波, 王 俊

(内蒙古大学物理科学与技术学院, 呼和浩特 010021)

摘 要: 相较于经典钙钛矿材料 SrTiO₃, 层状钙钛矿结构 SrO(SrTiO₃)₂ 表现出较低的热导率和较高的热膨胀系数, 在辐射热防护等军事领域具有更大的应用潜力。前期工作证明热电效应和辐射性能具有一定的联系, 然而目前关于 SrO(SrTiO₃)₂ 两种性能内在联系报道较少。采用固相法合成了 Gd/Nb 共掺杂的 SrO(SrTiO₃)₂ 陶瓷, 分析了 Nb 掺杂浓度对其热电输运性能和红外发射率的影响, 以及这些性能之间的相互关系。研究发现, 少量 Nb 元素的掺杂显著提高材料的电导率, 其中 2%(摩尔分数)Nb 掺杂样品的 zT 值在 973 K 时可达 0.19。Nb 掺杂的 SrO(SrTiO₃)₂ 样品在 8~14 μm 波段表现出强吸收, 其红外发射率随功率因子和 zT 值的增大而增大。973 K 时, 8~14 μm 大气窗口内 1%Nb 掺杂样品的平均红外发射率达到最高~95%。5%Nb 掺杂样品热导率达到最低~1.4 W·m⁻¹·K⁻¹。该研究为进一步优化设计兼具热电和红外性能的新型材料提供了可能性。

关键词: 层状钙钛矿; 热电性能; 红外性能; 发射率

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0769-09

网络出版时间: 2025-02-19



在当今化学工业中, 一个亟需解决的重大挑战是优化能源使用并降低环境影响。热电材料能够将废热、太阳能等热能转换为电能, 尤其在微小温差下具有快速的响应^[1], 非常适合用于各类传感器和能源管理系统。长期以来, 热电材料的研究主要集中在如何提高其无量纲热电优值 zT 上。1949 年, 前苏联科学家 Abram F. L. 提出用 zT 来评估材料的热电性能, zT 值由材料的电导率 σ 和 Seebeck 系数 S 共同决定的功率因子 PF 以及热导率 κ 共同决定^[2-4]。

SrO(SrTiO₃)₂(Sr₃Ti₂O₇) 是一种层状的类钙钛矿热电材料, 其可以看作是插入了 SrO 的 SrTiO₃ 超晶格^[5-6]。这种特殊的层状结构使得声子散射增强^[7], 从而显著降低了 Sr₃Ti₂O₇ 的热导率, 使其远低于立方相的 SrTiO₃^[8]。研究证实, 通过引入新的掺杂元素和优化烧结参数, 可以进一步提升这种材料的热电性能^[8]。Wang 等^[5]发现, 掺杂 5% (摩尔分数)Gd³⁺ 的 Sr₃Ti₂O₇ 在 1000 K 时的无量纲优值 zT 达到最大值约 0.24。Sun 等^[9]的实验进一步研究了不同掺杂剂对 Sr₃Ti₂O₇ 输运和热电性能的影响, 发现 zT 值

随着掺杂剂离子半径的增大呈现出先增大后减小的趋势, 其中(Sr_{0.95}Gd_{0.05})₃Ti₂O₇ 因其较低的晶格导热率而实现了最高的 zT 值。直到 2016 年, 研究者们发现, 通过织构化 Sr₃Ti₂O₇ 陶瓷并在 Ar 气保护和 C 还原气氛中进行退火处理, 可以显著降低其电阻率达 7 个数量级。退火后的织构化 Sr₃Ti₂O₇ 陶瓷在 1073 K 时的 Seebeck 系数达到最大值-399 $\mu\text{V/K}$, 远高于未织构化的 Sr₃Ti₂O₇ 基材料^[10]。之后, 由于 Sr₃Ti₂O₇ 材料制备的复杂性, 与该物质相关的报道极少出现。

为了提高能源利用效率, 除了经典的化石燃料、光能和电能以外^[11], 研究者们也探索了其他非传统的能源形式, 如超声波、微波和红外辐射等^[12-13]。这些技术有效提升了能量的传递和利用效率, 不仅推动了绿色能源的发展, 还有助于实现双碳目标, 促进可持续生产及经济的全面发展。前期研究发现热电性能和红外性能之间存在显著的相互关联性^[14-15]。红外发射率与电导率呈负相关, 与 Seebeck 系数呈正相关。红外辐射能 E 取决于温度 T 和发射率 ε 。通过调控热导率和电导率可以有效

收稿日期: 2024-11-01。 修订日期: 2024-11-18。

基金项目: 国家自然科学基金(52061034)。

第一作者: 杜雅倩(1998—), 女, 博士研究生。

通信作者: 王 俊(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-11-01. Revised date: 2024-11-18.

First author: DU Yaqian (1998—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 22346011@mail.imu.edu.cn

Correspondent author: WANG Jun (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangjun@imu.edu.cn

控制物体的表面温度和发射率^[16–18]。与热电材料的要求高度一致的是,低热导率也是红外隐身材料^[19]、高温保护涂层^[20]、辐射热防护^[21]等材料的重要条件之一。这种材料属性的重叠为热电材料和红外材料的发展提供了新的研究方向。

与 SrTiO_3 相比, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 具有更高的不对称度和更显著的偶极矩变化^[22–23],具有更大的红外辐射性能调控空间。同时, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的高温性能稳定性且对环境友好,促使我们去挖掘其热电输运性能和红外辐射性能之间的联系,以期开发出新型多功能材料。然而,目前有关热电输运性能与红外辐射性能之间内在关系的研究甚少,且尚未发现关于 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 红外性能的相关报道。探索热电性能与红外辐射性能之间的关系,进一步研究热电材料与红外材料的结合,不仅可以提高热电材料的转换效率及功能应用,推动相关技术的发展和创,还能环境监测、能源管理和高效探测等多领域的应用开辟新途经。

1 实验

将 SrCO_3 (99.00%, 质量分数,下同, Aladdin)、 TiO_2 (99.80%, Aladdin)、 Nb_2O_5 (99.99%, Aladdin) 以及 Gd_2O_3 (99.90%, Aladdin) 按照一定的摩尔质量比进行配比(表 1), 并加入适量酒精, 顺时针研磨 1.5 h。将配制好的原料粉体置于电动压片机中, 在 3.0 MPa 下保压 2 min 后脱模, 将压制好的块体使用保鲜膜严密包裹后在 39.5~44.5 MPa 下冷等静压 8 min, 之后使用碳纸包裹样品, 并将其放入氧化铝坩埚中, 在马弗炉中 1200 °C 碳粉埋烧 5 h。将煅烧好的块体敲碎并研磨成粉, 将粉体置于电动压片机中, 在 5 MPa 下保压 1.5 min, 随后将得到的块体在 39.5~44.5 MPa 下冷等静压 8 min, 用碳纸包裹后, 在马弗炉中以 1500 °C 进行碳粉埋烧 10 h 得到目标样品。不同 Nb 掺杂比例样品简称如表 1 所示。

采用 X 射线衍射(DX-27MINI, 浩元仪器, 辽

宁)对样品进行物相鉴定。通过扫描电子显微镜(Regulus-8100, HITACHI, 日本)观察样品的形貌和大小。采用能谱仪(EDS)对样品的化学成分和比例进行了分析。在 300~973 K 的氦气气氛中, 使用 Seebeck 系数和电阻率测试仪(ZEM-3, ULVACRIKO, 日本)测量 Seebeck 系数和电导率。采用激光导热仪(LFA-467, Netzsch, 德国)测量热扩散系数(D)。利用 Archimedes 排水法来测试样品密度。最后, 利用式(1)计算热导率(κ):

$$\kappa = Dc_p\rho \quad (1)$$

其中: c_p 为比热容; ρ 为密度。近中红外波段的红外发射率均通过 Fourier 变换红外光谱仪(Nicolet IS50, Thermo Scientific, 美国)以及黑体炉进行测试。

2 结果与讨论

$(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 块体 XRD 衍射谱如图 1a 所示, 样品衍射峰均与 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的标准谱(JCPDS 11-0663)基本对应, 掺杂样品均存在少量的 Gd_2O_3 相。值得注意的是, 最强峰在(105)面和(110)面的峰之间有相互转变的趋势, 表明物相随着 Nb 掺杂量的变化而发生一定的变化。随着 Nb 掺杂量的增加, (110)面衍射峰逐渐向低角度方向偏移(图 1b), 这是由于 Nb^{5+} (0.690 Å) 的离子半径大于 Ti^{4+} (0.605 Å) 的离子半径而造成的晶格畸变所致, 这进一步证明了 Nb^{5+} 代替了部分 Ti^{4+} 的位置。

为探究 Nb 掺杂对 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 微观结构产生的影响, 选取部分样品对其进行微观形貌的表征与分析。图 2a~图 2d 分别为样品 Gd20、样品 Gd20Nb1、样品 Gd20Nb3、样品 Gd20Nb5 的 SEM 照片。少量 Nb 掺杂($x = 0.01$ 时)会提高样品的致密度, 但当 Nb 掺杂量继续升高时, 孔隙数量增加且尺寸变大, 导致致密度下降。这种变化与其在表 2 中显示的实际密度变化趋势一致。

样品 Gd20Nb5 的面扫描结果显示(图 3), 其主要由基体和析出相 2 种物质组成。基体主要由 Sr、Ti 和 O 元素构成, 而析出相则富含 Gd 和 O 元素。进一步的 EDS 分析揭示, 基体的主要成分是 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, 且 Nb 和 Gd 元素均匀分布其中。随着 Nb 掺杂量的增加, 主相中 Nb 的含量也随之增加, 表明 Nb 已成功掺入 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相中, 这一发现与 XRD 检测结果吻合。析出相主要是 Gd_2O_3 , 这表明 Gd 元素在 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中的固溶度小于 20%。

图 4a 为 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 样品的电导率随温度变化曲线。随着温度升

表 1 样品组成及简称

Table 1 Sample composition and abbreviation

Sample composition	Abbreviation
$(\text{Sr}_{0.80}\text{Gd}_{0.20})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	Gd20
$(\text{Sr}_{0.80}\text{Gd}_{0.20})_3(\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})_2\text{O}_7$	Gd20Nb1
$(\text{Sr}_{0.80}\text{Gd}_{0.20})_3(\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02})_2\text{O}_7$	Gd20Nb2
$(\text{Sr}_{0.80}\text{Gd}_{0.20})_3(\text{Ti}_{0.97}\text{Nb}_{0.03})_2\text{O}_7$	Gd20Nb3
$(\text{Sr}_{0.80}\text{Gd}_{0.20})_3(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})_2\text{O}_7$	Gd20Nb5
$(\text{Sr}_{0.80}\text{Gd}_{0.20})_3(\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10})_2\text{O}_7$	Gd20Nb10

高, 声子-电子相互作用在高温下载流子输运中起主导作用^[24], 导致载流子迁移率下降, 所有样品的电导率均随温度升高而降低。当 Nb 掺杂量为 1% (摩尔分数) 时, 电导率达到最高, 与未掺杂 Nb 元素的样品相比, 其在 340 K 时提高了 503%, 在 973 K 时提高了 95%。随后, 随着 Nb 掺杂量的

增加, 电导率开始降低。样品 Gd20Nb1 的 Seebeck 系数相较于样品 Gd20 明显降低(图 4b), 随着 Nb 掺杂量的增加, 样品的 Seebeck 系数变化极微。样品 Gd20Nb1 和样品 Gd20Nb2 的功率因子较大, 在 973 K 时达到 $0.3 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$, 其余样品随着 Nb 掺杂量的升高功率因子降低(图 4c)。

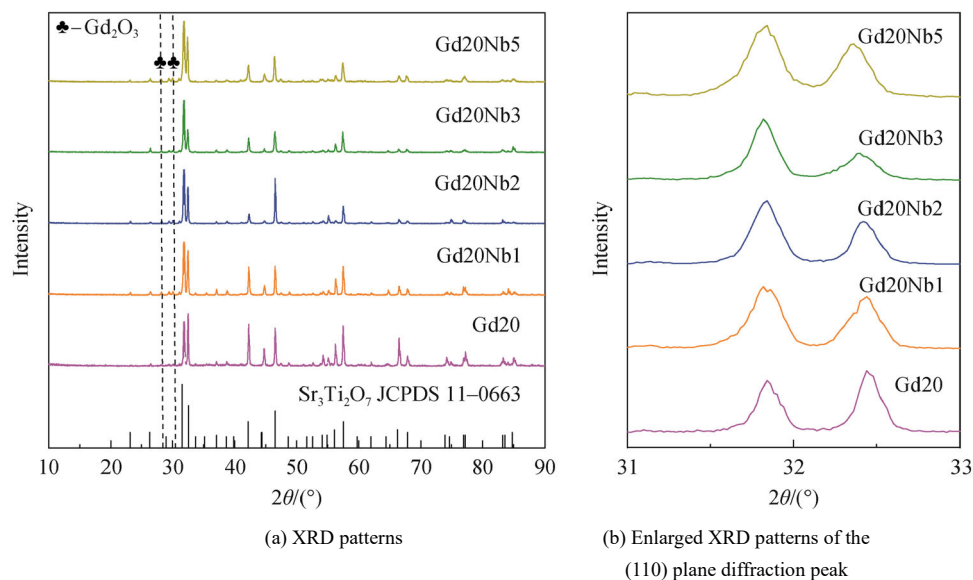


图 1 不同 Nb 掺杂比例块体样品的 XRD 物相分析
Fig. 1 XRD phase analysis of bulk samples with different Nb doping ratios

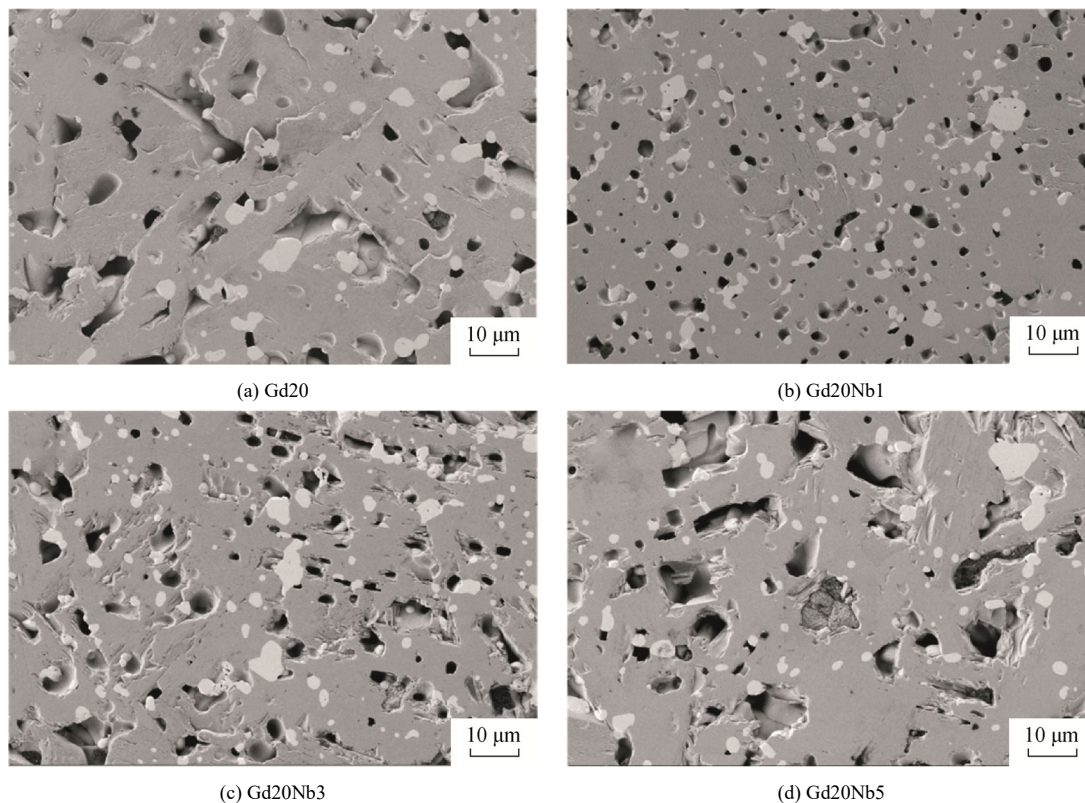


图 2 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 块体样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) bulk samples

表 2 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 样品的实际密度
Table 2 Actual density of the $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) samples

Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Gd20	Gd20Nb1	Gd20Nb2	Gd20Nb3	Gd20Nb5
4.56	4.96	4.96	4.72	4.66

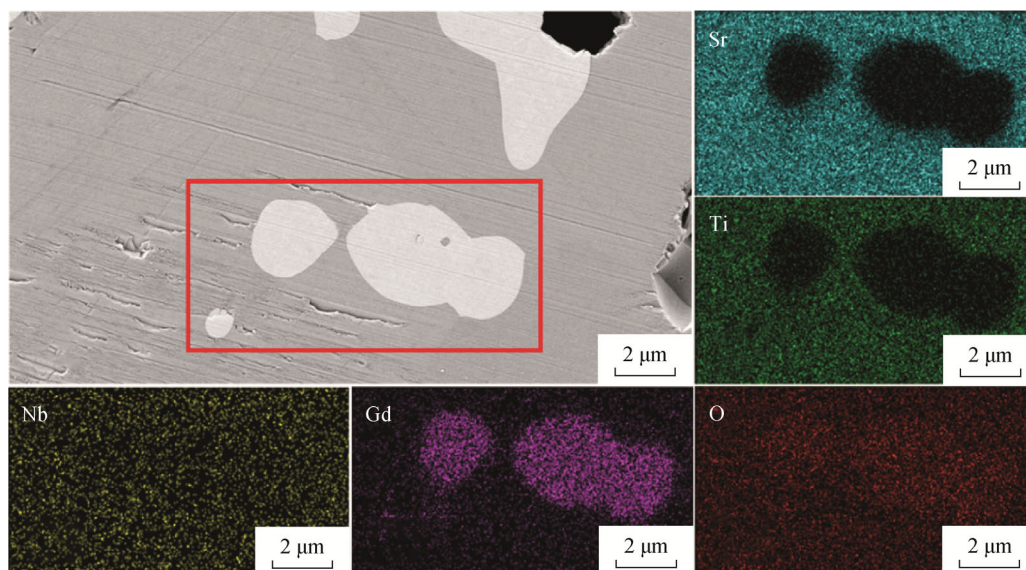


图 3 样品 Gd20Nb5 的 SEM-EDS 面扫图

Fig. 3 SEM-EDS surface scan images of Gd20Nb5 sample

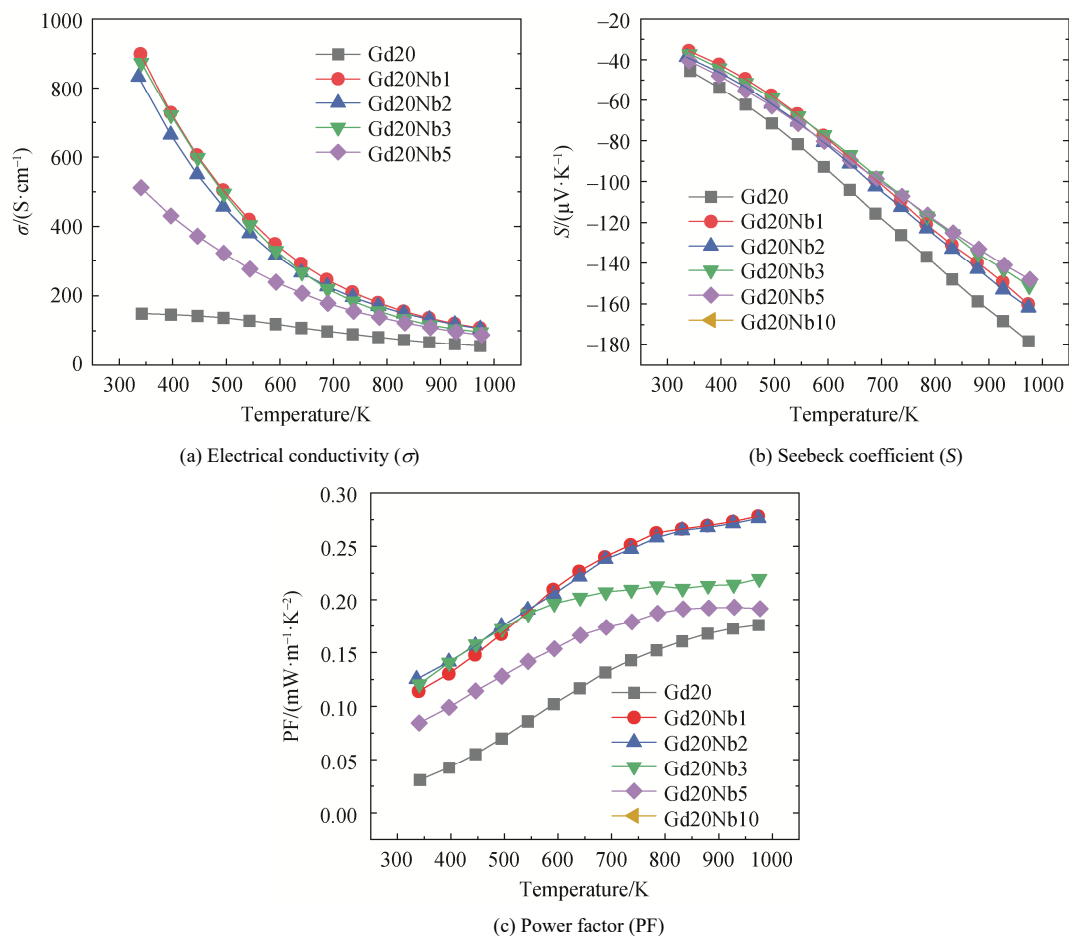


图 4 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 块体的热电输运性能

Fig. 4 Thermoelectric transport properties of $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) blocks

随着温度的升高, 晶格振动剧烈, 声子散射增强, 样品热扩散系数、晶格热导率和总热导率逐渐降低(图 5a~图 5c)。由于样品 Gd20Nb1 实际密度大幅提高, 孔隙率小, 声子散射少, 热导率达到最大, 相较于样品 Gd20 提高了 7.2%。随着 Nb 掺杂量的继续增大, 样品实际密度开始下降, 孔隙率增加, 声子散射增强, 导致热导率逐渐降低^[25]。在 973 K 时, 样品 Gd20Nb5 热导率达到最低值 $1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由于样品 Gd20Nb2 具有最低的热扩散系数, 其热导率相较于样品 Gd20Nb1 的降低较为明显。图 5d 表明

微量掺杂 Nb 有助于材料热电性能的提升。随着 Nb 掺杂量的增大, 样品的 zT 值先增大, 当掺杂量达到 2%, 在 973 K 时达到最优值 0.19, 之后开始降低。由于 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 系列样品的热导率整体相差较小, 其 zT 值变化主要受到材料功率因子的影响。而样品 Gd20Nb1 与样品 Gd20Nb2 样品高温时功率因子几乎相同, 但样品 Gd20Nb2 拥有该系列最低的热扩散系数, 导致热导率相较于样品 Gd20Nb1 在 973 K 时降低了 4%, zT 值达到最高。

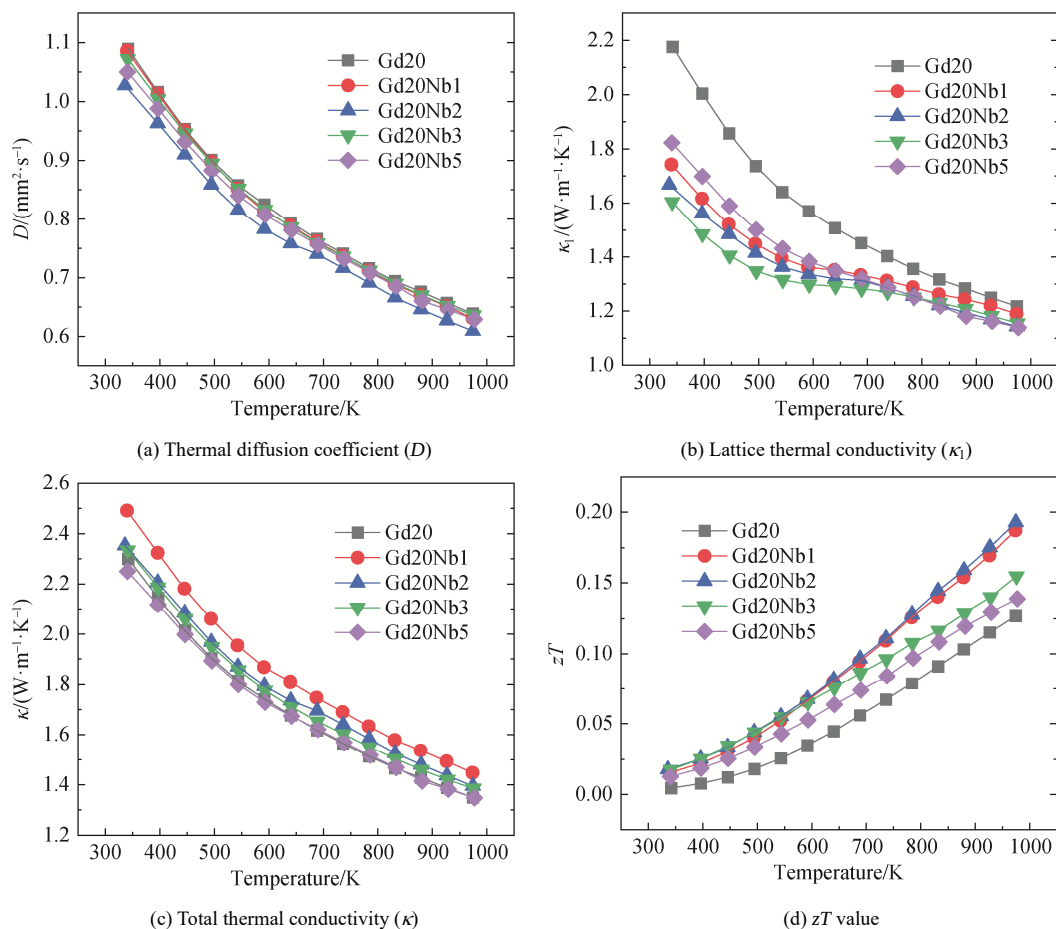


图 5 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 块体的热输运性能
Fig. 5 Thermal transport properties of $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) bulk

根据 Kirchhoff 定律, 在热平衡状态下, 物体的发射率等于相同条件下的吸收率^[26]。因此, 对于特定波长的红外辐射吸收越高, 该波长的发射率就越高。图 6a 和图 6b 显示 Nb 掺杂样品在 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 处具有强吸收。根据 Seebeck 效应的工作机理, 处于热平衡状态下的物体能够吸收 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 波长的红外光并将其转化为热能, 从而提升工业领域的能源利用效率。同时, 在热-电-光相互转化的过程中将大气窗口的红外波转化为电能, 可以有效抑制红

外光的发射, 为红外隐身技术的发展提供新的可能性。由图 6c 和图 6d 可见, 各样品的红外发射率随着温度的升高而增大。这主要是由于温度升高导致载流子散射增强、载流子浓度和迁移率变化, 从而使得电导率下降, Seebeck 系数升高(图 6e 和图 6f)。这一现象与式(2)和式(3)相符^[15]:

$$\varepsilon = 4 \left(\frac{\pi \varepsilon_0 c}{\lambda \sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{48\varepsilon_0 c}{e\lambda\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{3eh^2}{8\pi T m^* k_B^2} S \right)^{3/4} \quad (3)$$

其中: ε 为发射率; σ 为电导率; ε_0 为自由电子的介电常数; λ 为波长; c 为真空光速; e 为电子电荷; μ 为电子迁移率; m^* 为载流子有效质量; k_B 为 Boltzmann 常数。

同时, 在同一个样品中, 随着材料功率因子和 zT 值的升高, 红外发射率也升高(图 6g 和图 6h), 显示出热电材料与红外辐射材料之间的协同作用, 表明了热电性能与红外性能同时调控的可能性。

图 7a~图 7f 给出同一温度, 不同样品之间热电性能与红外辐射性能之间的联系。随着 Nb 掺杂

量增大, 由于载流子浓度、载流子迁移率及物相变化, 导致样品电导率和 Seebeck 系数降低。两者的共同作用使样品的功率因子和 zT 值降低, 红外发射率也随之降低。该现象与上述不同温度下, 同一样品中红外发射率随功率因子和 zT 值变化的趋势一致, 进一步证明热电材料与红外材料具有同时调控的可能性。同时, Nb 掺杂 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 样品展示出较高的红外发射率, 其中 973 K 时样品 Gd20Nb1 在 8~14 μm 大气窗口区间内平均红外发射率达到 95%, 表明 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 基热电材料在高红外发射率的辐射热防护和高温保护涂层等领域的应用潜力。

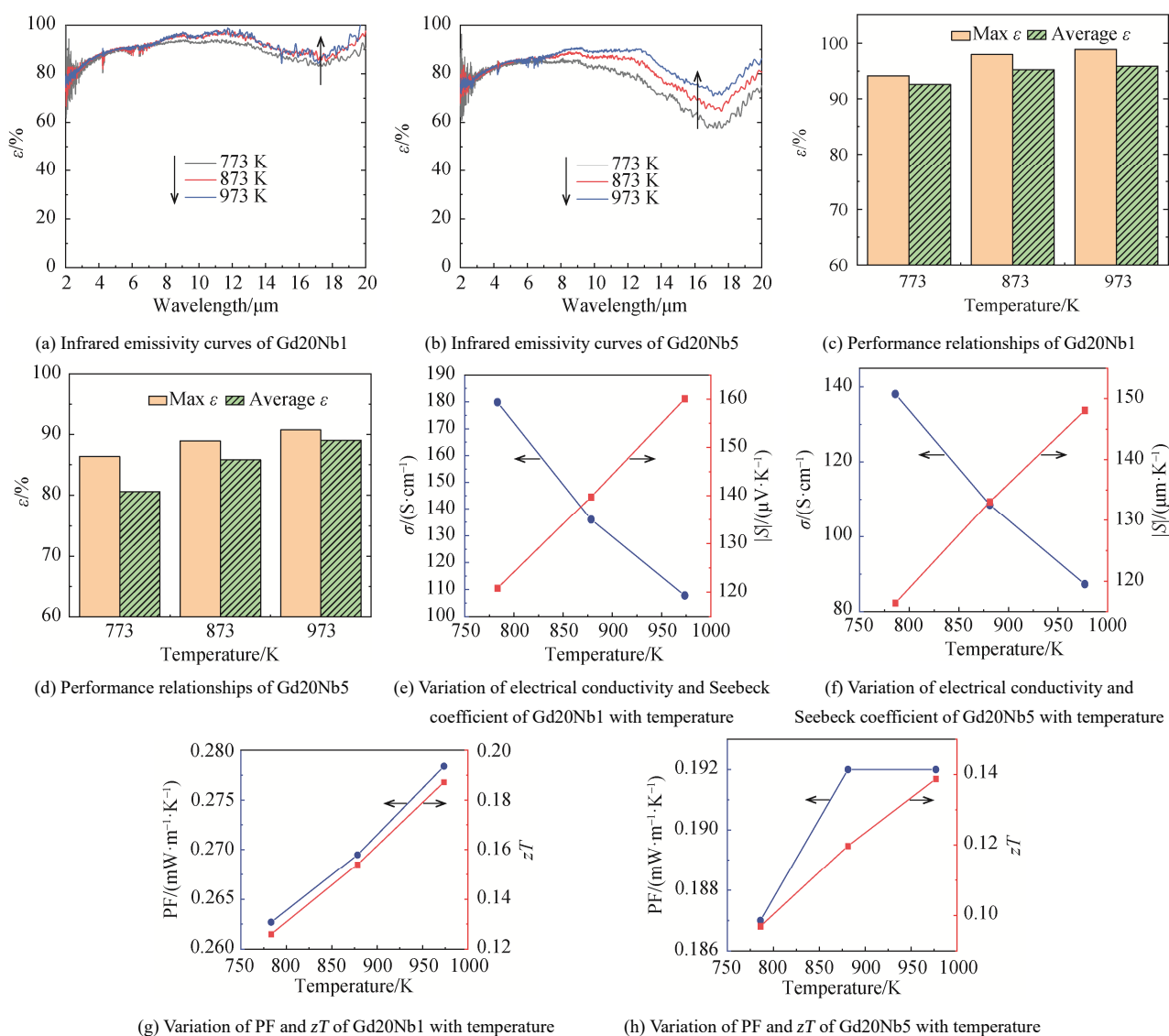


图 6 样品 Gd20Nb1、样品 Gd20Nb5 的 2~20 μm 的红外发射率(ε)曲线, 以及样品 Gd20Nb1、样品 Gd20Nb5 不同温度下 8~14 μm 波段最大红外发射率和平均红外发射率与电导率、Seebeck 系数、PF 以及 zT 值之间的关系

Fig. 6 Infrared emissivity (ε) curves of samples at 2~20 μm , and the relationship between the maximum and average infrared emissivity in the 8~14 μm wavelength band, electrical conductivity, Seebeck coefficient, PF, and zT values at different temperatures

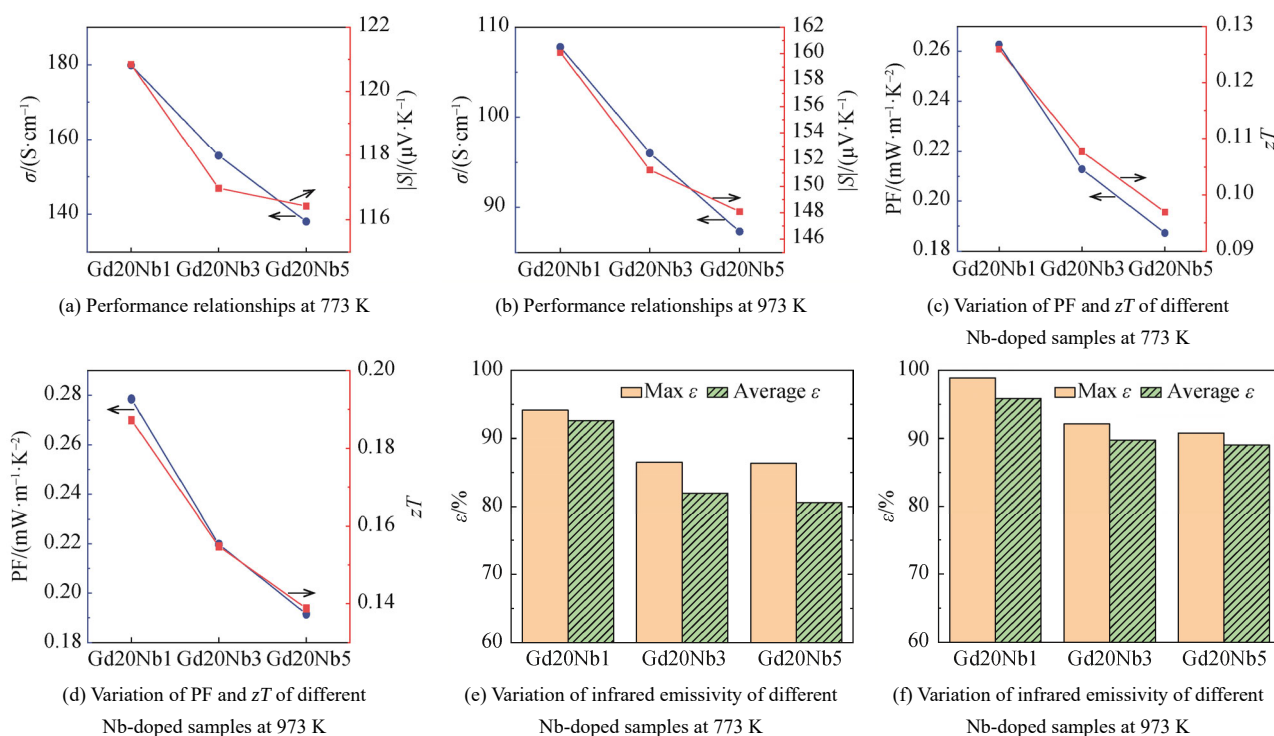


图 7 不同 Nb 掺杂样品 8~14 μm 波段最大红外发射率和平均红外发射率与电导率、Seebeck 系数、PF 以及 zT 值之间的关系

Fig. 7 Relationships between maximum and average infrared emissivity in the 8–14 μm range and electrical conductivity, Seebeck coefficient, PF, and zT value for different Nb-doped samples

3 结论

采用固相法成功合成了 Gd/Nb 双掺杂的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷, 并系统分析了 Nb 掺杂浓度对其热电输运性能和红外辐射性能的影响, 以及这些性能之间的相互关系。结果表明, 少量 Nb 掺杂显著提高了材料的电导率大幅度提升, 当 Nb 掺杂量达到 2% (摩尔分数) 时, zT 值在 973 K 时达到最优 0.19。此外, Nb 掺杂的样品在 8~14 μm 处具有强吸收, 其红外发射率随功率因子、 zT 值的增大而增大。973 K 时, 样品 Gd20Nb1 在 8~14 μm 大气窗口内的平均红外发射率达到了最高值 ~95%。样品 Gd20Nb5 的热导率达到最低 ~1.4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。研究结果揭示了 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 基陶瓷在热电和红外辐射性能方面的协同作用, 显示出其在辐射热防护和高红外发射率材料领域的应用潜力, 并为进一步优化设计新型热电和红外材料提供了重要的参考依据。

参考文献:

- [1] 张宗委, 王心宇, 刘一杰, 等. 热电能源材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 288–305.
ZHANG Zongwei, WANG Xinyu, LIU Yijie, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 288–305.
- [2] 徐庆, 赵琨鹏, 魏天然, 等. 热电材料的研究现状与未来展望[J].

硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1296–1305.

XU Qing, ZHAO Kumpeng, WEI Tianran, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1296–1305.

- [3] ZHU Y H, WAN B, SHEN W X, et al. Controllable 2H/3R phase transition and conduction behavior change in MoSe_2 : Nb substitution by high pressure synthesis for promising thermoelectric conversion[J]. Appl Phys Lett, 2023, 122(13): 133903.
- [4] YANG J, WANG Y C, YANG H L, et al. Thermal transport in thermoelectric materials with chemical bond hierarchy[J]. J Phys Condens Matter, 2019, 31(18): 183002.
- [5] WANG Y F, LEE K H, OHTA H, et al. Thermoelectric properties of electron doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=1, 2$) ceramics[J]. J Appl Phys, 2009, 105(10): 103701.
- [6] WANG Y F, LEE K H, HYUGA H, et al. Enhancement of Seebeck coefficient for $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_2$ by Sm substitution: Crystal symmetry restoration of distorted TiO_6 octahedra[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(24): 242102.
- [7] LEE K H, KIM S W, OHTA H, et al. Ruddlesden-Popper phases as thermoelectric oxides: Nb-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=1, 2$)[J]. J Appl Phys, 2006, 100(6): 063717.
- [8] WANG Y F, LEE K H, OHTA H, et al. Fabrication and thermoelectric properties of heavily rare-earth metal-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=1, 2$) ceramics[J]. Ceram Int, 2008, 34(4): 849–852.
- [9] SUN R R, QIN X Y, LI L L, et al. The effects of elements doping on transport and thermoelectric properties of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [J]. J Phys Chem Solids, 2014, 75(5): 629–637.
- [10] QIN M J, GAO F, WANG M, et al. Microstructure and enhanced seebeck coefficient of textured $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics prepared by RTGG method[J]. Ceram Int, 2016, 42(12): 13748–13754.
- [11] ESCOBEDO R, MIRANDA R, MARTÍNEZ J. Infrared irradiation:

- Toward green chemistry, a review[J]. *Int J Mol Sci*, 2016, 17(4): 453.
- [12] 房东旭, 刘智燭, 江治. 能源与环境应用中的微波催化研究进展[J]. *分子催化*, 2022, 36(5): 456–466.
- FANG Dongxu, LIU Zhixi, JIANG Zhi. *J Mol Catal China*, 2022, 36(5): 456–466.
- [13] JANER M, LÓPEZ T, PLANTÀ X, et al. Ultrasonic nodal point, a new configuration for ultrasonic moulding technology[J]. *Ultrasonics*, 2021, 114: 106418.
- [14] DU Y Q, ZHANG L, ZHANG G B, et al. Discoveries on the link between the properties of thermoelectric and infrared radiation[J]. *Appl Phys Lett*, 2023, 123(13): 133903.
- [15] SILVEIRA F E M, KURCBART S M. Hagen-Rubens relation beyond far-infrared region[J]. *EPL Europhys Lett*, 2010, 90(4): 44004.
- [16] HUANG Z, ZHOU W, TANG X, et al. Effects of substrate roughness on infrared-emissivity characteristics of Au films deposited on Ni alloy[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(10): 3100–3106.
- [17] SALIHOGLU O, UZLU H B, YAKAR O, et al. Graphene-based adaptive thermal camouflage[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(7): 4541–4548.
- [18] LYU J, LIU Z W, WU X H, et al. Nanofibrous kevlar aerogel films and their phase-change composites for highly efficient infrared stealth[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2236–2245.
- [19] YIN J H, ZHANG L, MA W Z, et al. Research on reducing infrared emissivity of 8YSZ coating by regulating microstructure[J]. *Infrared Phys Technol*, 2023, 130: 104587.
- [20] HONA R K, KARKI S B, DHALIWAL G S, et al. High thermal insulation properties of $A_2\text{FeCoO}_{6-\delta}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$)[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(35): 12569–12573.
- [21] CHEN G L, FU H Y, ZOU Y C, et al. A promising radiation thermal protection coating based on lamellar porous Ca–Cr co-doped Y_3NbO_7 ceramic[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(47): 2305650.
- [22] Chen H. *Infrared Physics*[Z]. Beijing: national defence industry press. 1985: 95–116
- [23] WANG J, ZHANG B Y, KANG H J, et al. Record high thermoelectric performance in bulk SrTiO_3 via nano-scale modulation doping[J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 387–395.
- [24] PARK K, SON J S, WOO S I, et al. Colloidal synthesis and thermoelectric properties of La-doped SrTiO_3 nanoparticles[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(12): 4217–4224.
- [25] ZHAO K P, DUAN H Z, RAGHAVENDRA N, et al. Solid-state explosive reaction for nanoporous bulk thermoelectric materials[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(42): 1701148.
- [26] DYACHENKO P N, MOLESKY S, PETROV A Y, et al. Controlling thermal emission with refractory epsilon-near-zero metamaterials via topological transitions[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 11809.

Preparation of $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_2$ Thermoelectric Ceramics and Their Infrared Emission Properties

DU Yaqian, LIU Haodong, MENG Meina, LI Jianbo, WANG Jun

(College of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Extended Abstract

Introduction $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_2$ (Hereinafter referred to as $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$) is a layered perovskite-like structural material, which can be considered as a SrTiO_3 superlattice interspersed with SrO layers. Compared to SrTiO_3 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ exhibits higher asymmetry and more significant dipole moment changes, thus providing a broader space for infrared radiation performance regulation. Also, the interface between SrO layer and SrTiO_3 layer enhances phonon scattering, significantly reducing the thermal conductivity of electron-doped $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, compared to cubic SrTiO_3 . For the high-temperature stability and environmental friendliness of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, there is a motivation to explore the relationship between its thermoelectric transport properties and infrared radiation properties to develop novel multifunctional materials. However, little researches on the intrinsic relationship between these two properties in $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ have been reported. Exploring the relationship between thermoelectric and infrared radiation properties and further studying the combination of thermoelectric materials with infrared materials can enhance the conversion efficiency and functional applications of thermoelectric materials, driving technological development and innovation, and open new avenues for applications in environmental monitoring, energy management, and efficient detection across multiple fields.

Methods SrCO_3 , TiO_2 , Nb_2O_3 , and Gd_2O_3 were mixed as raw materials with an appropriate amount of alcohol according to a specific molar ratio. The mixed powder was ground in a ball mill for 1.5 h. Afterwards, the prepared raw powder in a mold was pressed by an electric press at 3.0 MPa for 2.0 min, and then demold. The pressed pellets were tightly wrapped with a plastic wrap and pressed by cold isostatic pressing at 39.5–44.5 MPa for 8.0 min. Afterwards, the sample wrapped in carbon paper was placed in an alumina crucible. The sample in carbon powder was heated in a muffle furnace at 1200 °C for 5.0 h. The sintered pellets were ground into a powder. The powder was pressed in an electric press at 5.0 MPa for 1.5 min, and then by cold isostatic pressing again at 39.5–44.5 MPa for 8.0 min. The pellets wrapped in carbon paper were buried in carbon powder and heated in the muffle furnace at 1500 °C for 10.0 h to obtain the final sample.

Results and discussion The XRD patterns of $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) show that the samples are similar to the standard material of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, with a small amount of Gd_2O_3 phase. The most intense peak shifts between the planes (105) and (110), indicating that Nb doping affects the phase composition. As Nb doping increases, the XRD peak positions between 31° and 33° shift to lower angles due to the lattice distortion caused by Nb^{5+} with the radius of 0.690 Å substituting for Ti^{4+} with the radius of 0.605 Å.

The SEM image reveals that a small amount of Nb doping (1%, in mole) improves the density, but higher doping levels increase the porosity and reduce the density.

The electrical conductivity of the sample decreases with increasing temperature. The maximum electrical conductivity for the sample doped with 1% (in mole) Nb can be obtained, which can be enhanced by 503% at 340 K and 95% at 973 K, compared to undoped samples. The Seebeck coefficient of Gd20Nb1 significantly reduces, while the power factors of Gd20Nb1 and Gd20Nb2 are similar at high temperatures. The thermal diffusivity, lattice thermal conductivity, and total thermal conductivity all decrease with increasing temperature. The sample Gd20Nb1 exhibits the maximum thermal conductivity, while the sample Gd20Nb5 reaches the minimum value of $1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at 973 K. The zT value is maximum at 0.19 for the sample doped with 2% (in mole) Nb, which is primarily affected by the power factor. A lower thermal diffusivity of the sample Gd20Nb2 resulted in a lower thermal conductivity, compared to the sample Gd20Nb1, achieving the maximum zT value.

The Nb-doped samples show an intense infrared absorption in the range of 8–14 μm , as the infrared emissivity increases with temperature due to the enhanced carrier scattering. At 973 K, the infrared emissivity of the sample Gd20Nb1 reaches 95% in the range of 8–14 μm , indicating potential applications in high-temperature protective coatings. This demonstrates a promising potential for simultaneous tuning of thermoelectric and infrared properties, thus offering some possibilities for $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -based materials in radiation heat shielding and other fields.

Conclusions Gd/Nb co-doped $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics were synthesized by a solid-state method. The influence of Nb doping concentration on the thermoelectric transport and infrared radiation properties as well as the interrelationship between these properties were analyzed. The results showed that a small amount of Nb doping significantly enhanced the electrical conductivity of the material, and the zT value reached an optimal 0.19 at 973 K when the Nb doping concentration reached 2% (in mole). Furthermore, the Nb-doped samples exhibited an intense absorption in the 8–14 μm range, and their infrared emissivity increased with the increase of the power factor and zT value. At 973 K, the sample Gd20Nb1 achieved the maximum average infrared emissivity of ~95% in the 8–14 μm atmospheric window. The sample Gd20Nb5 had the minimum thermal conductivity of $\sim 1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The results revealed the synergistic effects of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -based ceramics on the thermoelectric and infrared radiation properties, demonstrating their application potential in radiant heat protection and high infrared emissivity materials. This study could provide important references for the further optimization and design of novel thermoelectric and infrared materials.

Keywords layered perovskites; thermoelectric properties; infrared performance; emissivity