BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

PHAN THỊ THẢO

NGHIÊN CỨU NÂNG CAO TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA GỐM $CuAlO_2$

CHUYÊN NGÀNH: VẬT LÝ CHẤT RẮN
MÃ SỐ: 60.44.01.04

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC
ĐỊNH HƯỚNG NGHIÊN CỨU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC
PGS.TS. VÕ THANH TÙNG

Thừa Thiên Huế, 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan toàn bộ nội dung thực nghiệm nêu trong bản luận văn này là do chính bản thân tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của thầy giáo PGS.TS. Võ Thanh Tùng tại Phòng Thí nghiệm Vật lý Công nghệ, Bộ môn Vật lý Chất rắn, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Huế từ tháng 4 đến tháng 10 năm 2016. Tất cả các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả luận văn

Phan Thị Thảo

Lời Cảm Ơn

Trước tiên, tôi xin được gửi lời cảm ơn sâu sắc đến thầy giáo PGS. TS. Võ Thanh Tùng, người thầy đã tận tình hướng dẫn, truyền đạt cho tôi những kiến thức quý báu và giúp cho tôi hoàn thành tốt luận văn này.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn đến tất cả quý Thầy Cô đang giảng dạy tại Khoa Vật Lý của Trường Đại học Khoa Học Huế đã tận tình giúp đỡ tôi trong suốt khóa học.

Xin bày tỏ lòng biết ơn đến các anh chị học viên khóa 2014-2016 đã quan tâm tạo điều kiện giúp tôi hoàn thành đề tài này.

Sau cùng tôi xin gửi lời biết ơn sâu sắc đến gia đình đã tạo điều kiện tốt nhất cho tôi trong suốt quá trình học cũng như thực hiện luận văn.

Huế, 2016

Phan Thị Thảo

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN ..... **i**
MỤC LỤC ..... **ii**
DANH MỤC CÁC BẢNG ..... **iv**
DANH MỤC CÁC HÌNH ..... **v**
MỞ ĐẦU **1**
CHƯƠNG 1 : TỔNG QUAN HIỆU ỨNG NHIỆT ĐIỆN **4**
1.1. HIỆU ỨNG NHIỆT ĐIỆN 4
1.1.1. Định nghĩa hiệu ứng nhiệt điện 4
1.1.2. Các cơ chế nhiệt điện 5
1.2. CÁC TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CƠ BẢN 9
1.2.1. Độ dẫn điện (σ) 9
1.2.2. Hệ số dẫn nhiệt (κ) 9
1.2.3. Hệ số Seebeck (α) 10
1.2.4. Hệ số phẩm chất 11
CHƯƠNG 2: NGHIÊN CỨU, THAY ĐỔI QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO GỐM $CuAlO_2$. PHƯƠNG PHÁP, KĨ THUẬT NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN **15**
2.1. HỆ VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN $CuAlO_2$ 15
2.2. QUY TRÌNH CHẾ TẠO VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN $CuAlO_2$ 17
2.3. HỆ ĐO NHIỆT ĐIỆN 20
2.3.1. Phương pháp đo độ dẫn điện (σ) 22
2.3.2. Phương pháp đo hệ số seebeck (α) 27
2.3.3. Phương pháp đo thông số power factor. 29
CHƯƠNG 3: ĐÁNH GIÁ ẢNH HƯỞNG QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ LÊN TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN GỐM $CuAlO_2$ KẾT QUẢ, THẢO LUẬN, KẾT LUẬN. **31**
3.1. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT 31
3.1.1. Khảo sát cấu trúc và vi cấu trúc của vật liệu gốm $CuAlO_2$ 31
3.1.2. Khảo sát tính chất nhiệt điện của vật liệu gốm $CuAlO_2$. 33

3.2. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA QUY TRÌNH THIÊU KẾT.....37
3.2.1. Khảo sát cấu trúc và vi cấu trúc của vật liệu gốm $CuAlO_2$ tại 1150^0C theo phương pháp truyền thống và phương pháp cải tiến. 37
3.2.2. Khảo sát tính chất nhiệt điện của gốm $CuAlO_2$ theo phương pháp truyền thống và theo phương pháp cải tiến ……..38
3.3. KHẢO SÁT SỰ THAY ĐỔI TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN VÀO CHẾ ĐỘ Ủ..43
3.3.1. Sự tạo pha của vật liệu 43
3.3.2. Sự phụ thuộc mật độ gốm vào chế độ ủ. 44
3.3.3. Khảo sát tính chất nhiệt điện vào chế độ ủ.....45
KẾT LUẬN.....48
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ 49
TÀI LIỆU THAM KHẢO

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Giá trị I, V ứng với mẫu $CaMnO_3$ tại 413 K. 25
Bảng 2.2. Giá trị điện trở suất ρ của $CaMnO_3$ trong dải nhiệt độ từ 293- 1213 K...26
Bảng 2.3. Giá trị độ dẫn điện σ của $CaMnO_3$ trong dải nhiệt từ 293- 1213 K 26
Bảng 2.4. Giá trị Seebeck của mẫu $CaMnO_3$ tại 413 K. 28
Bảng 2.5. Giá trị Seebeck của $CaMnO_3$ trong dải nhiệt từ 293- 1213 K.....29
Bảng 2.6. Giá trị thông số công suất của $CaMnO_3$ trong dải nhiệt độ 293 – 1213 K. 30
Bảng 3.1. Tỷ trọng **ρ** gốm mẫu $CuAlO_2$ theo nhiệt độ thiêu kết ở 1100^0C, 1150^0C, 1200^0C 32
Bảng 3.2. Độ dẫn điện tương ứng của mẫu 1150^oC thiêu kết 1 lần và thiêu kết 2 lần trong dải nhiệt độ từ 200 ^{o}C-800 ^{o}C.....40
Bảng 3.3. Tỷ trọng ρ của vật liệu theo nhiệt độ ủ 44

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Thí nghiệm của Seebeck. 4
Hình 1.2. Sơ đồ của thí nghiệm Seebeck. 5
Hình 1.3. Chuyển dời các hạt mang điện trong vật dẫn. 7
Hình 1.4. Nguyên lý của hiệu ứng Peltier. 7
Hình 1.5. Nguyên lý hiệu ứng Thomson. 8
Hình 1.6. Sơ đồ cặp nhiệt điện được làm từ vật liệu bán dẫn nhiệt điện loại p với loại n. Chế độ làm lạnh hay phát điện hoạt động phụ thuộc vào cách bố trí lắp đặt.12
Hình 2.1. Quy trình chế tạo gốm $CuAlO_2$ theo phương pháp truyền thống 17
Hình 2.2. Quy trình chế tạo gốm $CuAlO_2$ theo phương pháp cải tiến 17
Hình 2.3. Hình ảnh mẫu sau khi nung thiêu kết 19
Hình 2.4. Sơ đồ khối của hệ đo. 20
Hình 2.5. Hình ảnh mẫu gắn cực trên giá đỡ và lò đốt 21
Hình 2.6. Hình ảnh hệ đo tính chất nhiệt điện 21
Hình 2.7. Sơ đồ nguyên lý phương pháp bốn mũi dò 22
Hình 2.8. Đồ thị V(I) của mẫu $CaMnO_3$ tại 413 K. 25
Hình 2.9. Giá trị điện trở suất ρ của $CaMnO_3$ trong dải nhiệt từ 293- 1213 K....26
Hình 2.10. Giá trị độ dẫn điện, σ của $CaMnO_3$ trong dải nhiệt từ 293- 1213 K....27
Hình 2.11. Giá trị Seebeck của $CaMnO_3$ tại 413 K. 28
Hình 2.12. Hệ số Seebekc của $CaMnO_3$ trong dải nhiệt độ 293- 1213 K. 29
Hình 2.13. Thông số công suất của $CaMnO_3$ trong dải nhiệt độ 289 – 1189 K 30
Hình 3.1. XRD của hệ vật liệu $CuAlO_2$ thiêu kết ở 1100°C, 1150°C, 1200°C trong 2 giờ theo phương pháp truyền thống 31
Hình 3.2. Mật độ gốm mẫu $CuAlO_2$ theo nhiệt độ thiêu kết theo phương pháp truyền thống. 33
Hình 3.3. Điện trở suất của gốm $CuAlO_2$ thiêu kết theo nhiệt độ của mẫu ở 1100°C, 1150°C, 1200°C 34
Hình 3.4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ dẫn điện đối với các mẫu gốm $CuAlO_2$ thiêu kết theo nhiệt độ 1100°C, 1150°C, 1200°C 35
Hình 3.5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số Seebeck đối với các mẫu gốm $CuAlO_2$ thiêu kết theo nhiệt độ 1100°C, 1150°C 36
Hình 3.6. Sự phụ thuộc nhiệt độ của thông số power factor đối với các mẫu

gốm $CuAlO_2$ thiêu kết tại nhiệt độ 1150^oC.....377
Hình 3.7. XRD của hệ vật liệu $CuAlO_2$ thiêu kết ở 1150^oC, trong 2 giờ theo phương pháp truyền thống và phương pháp cải tiến.....388
Hình 3.8.(a),(b),(c). Sự phụ thuộc nhiệt độ điện trở suất đối với các mẫu gốm $CuAlO_2$ thiêu kết theo nhiệt độ 1150^oC theo lần 1, lần 2 cả hai lần 39
Hình 3.9. (a), (b), (c),Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ dẫn điện đối với các mẫu gốm $CuAlO_2$ thiêu kết theo nhiệt độ 1150^oC theo lần 1, lần 2 41
Hình 3.10. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số Seebeck đối với các mẫu gốm $CuAlO_2$ thiêu kết tại nhiệt độ 1150^oC theo phương pháp truyền thống và phương pháp cải tiến 42
Hình 3.11. Sự phụ thuộc nhiệt độ của thông số Power factor đối với các mẫu gốm $CuAlO_2$ thiêu kết nhiệt độ 1150^oC theo phương pháp truyền thống và phương pháp cải tiến 43
Hình 3.12. XRD của hệ vật liệu $CuAlO_2$ ủ theo các nhiệt độ 300^0C, 400^0C, 500^0C, 600^0C, 700^0C trong 4h..... 44
Hình 3.13. Sự phụ thuộc của mật độ gốm vào nhiệt độ đối với mẫu $CuAlO_2$ ủ 300^0C, 400^0C, 500^0C, 600^0C.....45
Hình 3.14. Sự phụ thuộc nhiệt độ của điện trở suất đối với mẫu $CuAlO_2$ ủ 500^0C, 600^0C, 700^0C. 45
Hình 3.15 .Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ dẫn điện đối với mẫu 500^0C, 600^0C, 700^0C. 46
Hình 3.16. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số Seebeck đối với mẫu 500^0C, 600^0C, 700^0C. 46

MỞ ĐẦU

- **Lý do chọn đề tài**

Năm 1823, Thomas Seebeck nhận thấy có sự sụt áp trên một vật liệu khi tồn tại một gradient nhiệt độ trên đó, từ đó ông phát hiện ra hiệu ứng nhiệt điện. Tuy nhiên phải mất nhiều năm sau đó mới tìm được các ứng dụng hữu ích của vật liệu này. Trong những năm 1950, Abraham Ioffe phát hiện các chất bán dẫn pha tạp có hiệu ứng nhiệt điện lớn hơn so với các vật liệu khác. Vì vậy, chất bán dẫn được nghiên cứu như vật liệu nhiệt điện. Nhưng vật liệu này chỉ được sử dụng giới hạn trong các ứng dụng chuyên biệt, mãi đến những năm 1990, các nhà nghiên cứu khoa học đã tìm ra được những tính chất vượt trội của vật liệu nhiệt điện và đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học cả về nghiên cứu cơ bản và ứng dụng. Các nghiên cứu nhằm mục đích tìm kiếm các vật liệu có khả năng chuyển đổi nhiệt năng thành điện năng với hiệu suất cao nhất. Đã có nhiều vật liệu được nghiên cứu như $Ca_3Co_4O_9$ [6], ZnO [20], $SrTiO_3$ [27],… Các vật liệu này có nhiều ưu điểm, chẳng hạn như tính ổn định nhiệt và hóa học cao, giá rẻ, và dễ chế tạo. Một loại oxit nhiệt điện khác đang rất được quan tâm hiện nay là $CuAlO_2$ do tính ổn định ở nhiệt độ cao, hiệu suất nhiệt điện lớn [21]. Ishiguro và đồng nghiệp đã nghiên cứu rộng rãi các cấu trúc tinh thể của $CuAlO_2$. Koumoto và cộng sự đầu tiên báo cáo về $CuAlO_2$ với các hệ số công suất lần lượt là ~1.04×10^{-4} $Wm^{-1}K^{-2}$ và ~2.0×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ tại 1073K cho đơn tinh thể và đa tinh thể $CuAlO_2$ [22]. Park và đồng nghiệp đã công bố các giá trị của hệ số công suất đo được tại 1140 K đối với vât liệu gốm $CuAlO_2$ được nung thiêu kết ở 1433 K và 14730 K lần lượt là $4,98 \times 10^{-5}$ và $6,62 \times 10^{-5}$ $Wm^{-1}K^{-2}$[21]. Vì vậy, vật liệu gốm $CuAlO_2$ là vật liệu đầy hứa hẹn cho các ứng dụng chuyển đổi năng lượng nhiệt- điện.

Cho đến nay, vật liệu nhiệt điện đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong đời sống và kỹ thuật. Ở Việt Nam, cũng đã hình thành một số nhóm đi vào ứng dụng của vật liệu nhiệt điện. Năm 2014, lần đầu tiên, vật liệu nhiệt điện $CuAlO_2$ được triển khai nghiên cứu tại Huế, và đã đạt được một số kết quả bước đầu. Song, các tính chất và độ ổn định vẫn còn thấp. Trong quá trình tìm hiểu chúng

tôi thấy rằng rất nhiều nhân tố trong công nghệ ảnh hưởng đến các tính chất của nhóm mẫu này. Chính vì vậy, xuất phát từ vấn đề phải nắm được các công nghệ và các nhân tố ảnh hưởng đến quá trình chế tạo gốm nhiệt điện này, chúng tôi đã lựa chọn đề tài **"Nghiên cứu nâng cao tính chất nhiệt điện của gốm $CuAlO_2$"**.

- **Mục đích nghiên cứu**

Nghiên cứu nâng cao tính chất nhiệt điện của gốm nhiệt điện $CuAlO_2$.

- **Đối tượng nghiên cứu:** gốm nhiệt điện $CuAlO_2$

- **Phương pháp nghiên cứu**

- Thu thập tài liệu, nghiên cứu, chế tạo vật liệu.

- Thay đổi các thông số trong quy trình công nghệ chế tạo (thời gian nghiền, số lần nghiền, số lần nung, nhiệt độ thiêu kết, thời gian ủ nhiệt).

- Đo và đánh giá các tính chất nhiệt điện của hệ nghiên cứu. So sánh với kết quả nghiên cứu trước đây.

- **Ý nghĩa đề tài**

- Ý nghĩa lý luận:

Đề tài đóng góp vào việc phát triển và khai thác các nghiên cứu về hệ vật liệu nhiệt điện theo hướng ứng dụng.

Các kết quả nghiên cứu của đề tài là nền tảng cho việc nghiên cứu ứng dụng các vật liệu nhiệt điện tại Huế và tại Việt Nam trong thời gian tới

- Ý nghĩa thực tiễn:

Các kết quả thực nghiệm trong nghiên cứu các tính chất vật lý của gốm nhiệt điện $CuAlO_2$ sẽ giúp chúng ta hoàn thiện phương pháp chế tạo vật liệu nhiệt điện; từ đó đưa ra các thông số tối ưu nhằm rút ngắn được thời gian cũng như giảm được kinh phí trong quá trình nghiên cứu để tìm ra hệ vật liệu nhiệt điện mới.

- **Nội dung luận văn:** gồm ba chương

Chương 1. Tổng quan hiệu ứng nhiệt điện.

Chương 2. Nghiên cứu, thay đổi quy trình công nghệ chế tạo gốm $CuAlO_2$. Phương pháp, kĩ thuật nghiên cứu tính chất nhiệt điện.

Chương 3. Đánh giá ảnh hưởng quy trình công nghệ lên tính chất nhiệt điện

gốm $CuAlO_2$. Kết quả, thảo luận. Kết luận.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng trong khi nghiên cứu, nhưng do hạn chế của bản thân nên chắc chắn không thể tránh khỏi những thiếu sót. Chúng tôi mong nhận được nhiều ý kiến đóng góp, phản biện của các thầy cô giáo, các nhà khoa học và những người quan tâm là cơ sở để hoàn thiện luận văn này.