

文章编号: 1004-0609(2006)01-0142-05

$(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$) 的制备及电学性能^①

厉 英, 张丽华, 姜茂发
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 用溶胶-凝胶法制备了 NaCo_2O_4 及 $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, 0.05 \leq y \leq 0.35; \text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, 0.10 \leq y \leq 0.40$) 的氧化物。研究表明: 掺杂 Ca 、 Sr 的 NaCo_2O_4 样品的 Seebeck 系数都有一定提高; 而掺杂 K 的 NaCo_2O_4 样品的 Seebeck 系数无明显提高, 且掺 K 使 NaCo_2O_4 的功率因子降低; 对 NaCo_2O_4 掺杂 Ca 的量 $0 < y < 0.30$ 时, 功率因子有所提高, 在 $y = 0.1$ 时, 功率因子最大为 $1.68 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 比掺杂前提高 11%; 当 Sr 掺杂量 $y = 0.1$ 时, 功率因子的极大值为 $2.26 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 比掺杂前提高 50%。掺杂金属 Sr 的 NaCo_2O_4 材料热电性能效果最好, 实验结果说明选择合适的元素及最佳的掺杂量进行掺杂能大大提高氧化物材料 NaCo_2O_4 的热电性能。

关键词: 热电材料; 电学性能; 溶胶-凝胶法; 掺杂; NaCo_2O_4 ; Seebeck 系数

中图分类号: TB 34

文献标识码: A

Preparation and electric properties of $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$)

LI Ying, ZHANG Lihua, JIANG Mao-fa

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: NaCo_2O_4 and $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, 0.05 \leq y \leq 0.35; \text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, 0.10 \leq y \leq 0.40$) is synthesized by the sol-gel method. The results show that Seebeck coefficient of NaCo_2O_4 is increased by doping with Ca and Sr but K , and its power factor is reduced by doping with K and increased by doping with Ca ($0 < y < 0.30$), and the power factor is at its maximum value of $1.68 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ by doping with Ca ($y = 0.1$) and increased 11% compared with that without doping elements. The maximum value of power factor is $2.26 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ in case by doping with Sr ($y = 0.1$) and is increased by 50% compared with that without doping with Sr . The thermoelectric property of NaCo_2O_4 after doping with Sr is the best. The experimental results show that the appropriate doping elements and doping amount can improve consumedly the thermoelectric properties of NaCo_2O_4 .

Key words: thermoelectric materials; electric properties; sol-gel method; doping; NaCo_2O_4 ; Seebeck coefficient

随着能源的日益紧缺以及环境污染问题的严重, 热电材料作为一种热能和电能相互转换的环保型功能材料受到人们的重视^[1, 2]。热电材料的性能由热电优值 $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$ 决定, 3 个热电参数 α 、 σ 、 λ 分别为 Seebeck 系数、电导率和热导率, $\alpha^2 \sigma$ 称为功率因子。金属氧化物热电材料是近年来发现的一种

新型热电材料^[3-7], 这种材料具有无毒性, 可以在高温氧化性条件下长期工作, 制备简单等特点。虽然这种材料的热电优值相对较小, 但大量研究发现, 通过掺杂可以提高材料的 Seebeck 系数^[4, 8, 9], 并使热导率降低。因此, 掺杂将是提高材料热电性能的有效途径^[10]。

① 基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(20042018)

收稿日期: 2005-05-25; 修订日期: 2005-09-20

作者简介: 厉 英(1963-), 女, 副教授, 硕士

通讯作者: 厉 英, 副教授; 电话: 024-83686978; 传真: 024-83686978, E-mail: liying@mail.neu.edu.cn

本文作者研究了采用柠檬酸溶胶-凝胶法对 NaCo_2O_4 及 Na 位进行掺杂 K、Ca、Sr 试样的制备技术, 测量了试样的 Seebeck 系数和电导率, 比较了掺杂不同元素对其热电性能的影响, 以期获得性能更好的热电材料。

1 实验

1.1 $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$) 的制备

$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 是氧化物热电材料的一种典型代表^[11], 它是由 Na^+ 和 CoO_2 单元沿着 c 轴重叠形成的层状结构^[12], 按照其结构可分为 4 种^[13, 14]: $\alpha\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1.8 \leq x \leq 2.0$); $\alpha'\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 1.5$); $\beta\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1.1 \leq x \leq 1.2$); $\gamma\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1.0 \leq x \leq 1.4$)。由于 $\gamma\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 具有较大的 Seebeck 系数, 热电性能相对较好, 因此目前研究较多的是 $\gamma\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ^[15], 通常也写为 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 或者 NaCo_2O_4 ^[16]。本文作者将选择 K、Ca、Sr 作为掺杂元素对 $\gamma\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 进行掺杂研究。

溶胶-凝胶法与传统固相反应法相比有许多优点。溶胶-凝胶法增进了组元体系的化学均匀性, 可得到表面积很大的凝胶或粉末, 不需要球磨, 所得产物的纯度高。由有关资料^[17]可知, 在制备溶胶时应使溶液的 pH 值小于 6, 以避免 pH 值过高使溶液中的 Co^{2+} 转化为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。对 NaCo_2O_4 干凝胶进行热重-差热分析, 确定溶胶-凝胶工艺的预烧温度及烧结温度。实验采用分析纯原料, 分别按表 1 所列的化学计量比称取原料。将配好的原料放入烧杯中, 以去离子水为溶剂混合, 使之完全溶解, 将柠檬酸按一定摩尔比缓慢倒入所配制的溶液中, 加热并搅拌形成均匀溶液。将其置于烘箱中 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温, 缓慢发生水解、聚缩反应, 形成具有网络结构的溶胶。溶胶进一步在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干、硬化, 形成蓬松的干凝胶。将干凝胶在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧, 制得前驱粉。将其压成直径为 12 mm 圆柱, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结, 时间为 12 h 。

1.2 分析与测试

用 D/MAX2400 日本理学衍射仪对试样进行结构分析。Seebeck 系数采用北京科技大学特种陶瓷及粉末冶金研究室自制的 Seebeck 系数测试仪上测量。测量时将所制备的试样两端用砂纸磨平, 并将试样的两端和设备上下两个电极的接触面上均匀地涂上一层铟镓合金, 使试样与电极之间接触良好, 以减少误差。采用阻抗谱法测量试样的电导率 σ 。将试样制成高度小于 5 mm 的圆形薄片, 并将试样的两端磨平, 采用纯镍片作为电极与试样两端紧密接触。调整测试频率以及电压值, 本实验采用的频率范围为 $10^5 \sim 10^7\text{ Hz}$, 电压为 100 mV , 测量温度为 300 K 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱结果分析

图 1 所示为所制备 $\text{Na}_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ 样品的 X 射线衍射谱。图 1(a) 所示的各种物质为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 7 h 的试样, 谱线中除了 NaCo_2O_4 的衍射峰外, 还有少量的 $\alpha'\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 小峰, 说明反应不完全; 图 1(b) 所示的各种物质为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 12 h 的试样, 只有 NaCo_2O_4 的衍射峰, 没有发现原始氧化物及其他杂质相, 说明成功合成 NaCo_2O_4 。由此证实采用 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 12 h 的试样比采用 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 7 h 的试样反应更加完全。

图 2 所示为合成的掺杂 K、Ca、Sr 的 NaCo_2O_4 样品的 X 射线衍射谱。图 2(a) 所示为合成的掺杂 K 的 NaCo_2O_4 样品 X 射线衍射谱。由图可知, 主要的衍射峰为 NaCo_2O_4 , Co_3O_4 含量仅为 5% 。由于采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备试样时, 采用的原料为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧时先分解为 CoO , CoO 在空气中加热被氧化成 Co_3O_4 , 所以最终产物中剩余了少量 Co_3O_4 。样品中没有发现含有 K 的化合物, 说明 K

表 1 溶胶-凝胶法的原料及掺杂量

Table 1 Raw materials and doping amounts of sol-gel method

Nominal composition	Starting materials	y
$\text{Na}_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_6$	$\text{NaNO}_3, \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—
$(\text{Na}_{1-y}\text{K}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$	$\text{NaNO}_3, \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{KNO}_3$	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35
$(\text{Na}_{1-y}\text{Ca}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$	$\text{NaNO}_3, \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.10, 0.20, 0.30, 0.40
$(\text{Na}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$	$\text{NaNO}_3, \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.10, 0.20, 0.30, 0.40

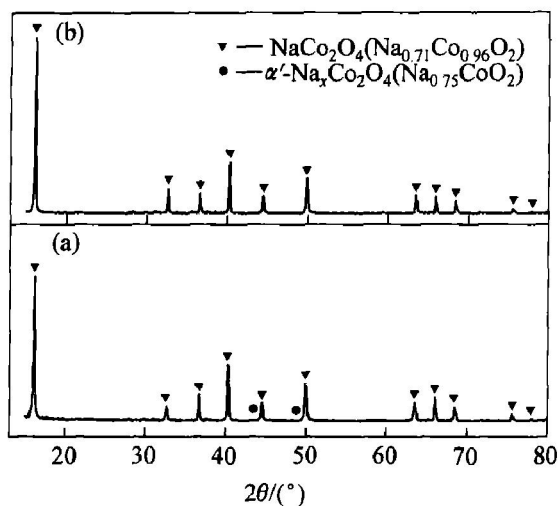


图1 不同温度下合成的 NaCo_2O_4 试样的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of NaCo_2O_4 samples prepared at different temperatures

(a) —Calcined at 750 °C for 7 h;

(b) —Calcined at 800 °C for 12 h

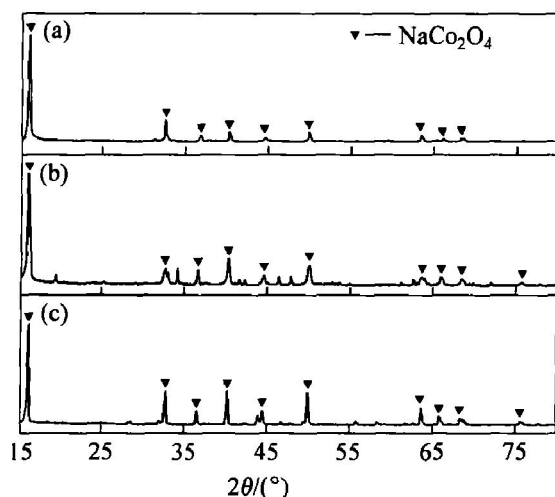


图2 掺杂 K、Ca、Sr 的 NaCo_2O_4 试样的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of NaCo_2O_4 samples by doping with K(a), Ca(b) and Sr(c)

已掺杂到 NaCo_2O_4 晶格中, 因而制备了 $(\text{Na}_{0.8-\text{K}_{0.2}})_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ 样品。图 2(b) 所示为合成的掺杂 Ca 的 NaCo_2O_4 样品的 X 射线衍射谱。由图可知, 除了出现 NaCo_2O_4 的主峰, 还出现了少量 NaO_2 的峰。这说明试样中的 Na 并没有完全反应生成掺杂 Ca 的 NaCo_2O_4 , 而是有一小部分的 Na 生成了 NaO_2 。试样中没有其他的含有 Ca 的化合物, 表明掺入的 Ca 进入了 NaCo_2O_4 晶格中生成了 $(\text{Na}_{0.8-\text{Ca}_{0.2}})_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ 。图 2(c) 所示为合成的掺杂 Sr 的 NaCo_2O_4 样品 X 射线衍射谱。由图可知, 主要衍射峰为 NaCo_2O_4 , 没有发现含有 Sr 的化合物, 因此

认为 Sr 已掺杂到 NaCo_2O_4 晶格中, 成功合成了 $(\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ 。

2.2 样品电学性能测试结果及分析

图 3 所示为掺杂 K、Ca、Sr 的 NaCo_2O_4 样品的电导率随掺杂量 y 的变化。由图 3 可以看出样品呈 p 型, 所以 NaCo_2O_4 材料中空穴是主导载流子。掺杂 Ca、Sr 的 NaCo_2O_4 样品随着掺杂量 y 的增加, 电导率逐渐下降, 说明加入的金属元素 Ca、Sr 使 NaCo_2O_4 材料中的空穴被补偿, 从而使载流子浓度变小, 导致电导率下降。而掺杂 K 的 NaCo_2O_4 样品的电导率随掺杂量 y 的增加, 先下降, 当 $y=0.15$ 时, 开始逐渐升高, 大于 NaCo_2O_4 样品的电导率。这也许是因为电子间的强相关性导致了这种现象的发生^[18]。

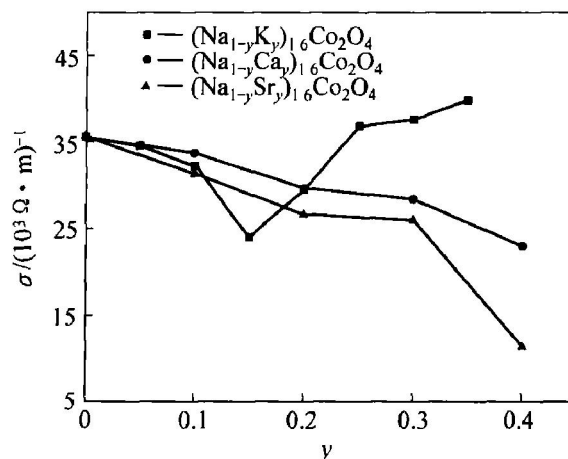


图3 $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$) 的电导率随 y 的变化

Fig. 3 Relationship between electrical conductivity and y value for $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$)

图 4 所示为掺杂 K、Ca、Sr 的 NaCo_2O_4 样品的 Seebeck 系数随掺杂量 y 的变化。由图 4 可以看出掺杂 K 对 NaCo_2O_4 样品的 Seebeck 系数无明显提高, 反而降低。而掺杂 Ca、Sr 的 NaCo_2O_4 样品的 Seebeck 系数都有一定提高, $y=0.2$ 时分别得到 α 的最大值 $74.657 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $86.711 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 比没掺杂的 NaCo_2O_4 样品的 Seebeck 系数分别提高 15% 和 33%, 说明选择合适的元素对 NaCo_2O_4 进行掺杂能有效提高材料的 Seebeck 系数。

氧化物体系热电材料与其他体系的热电材料相比, 一个显著的优点是热导率比较低, 一般为 $1 \sim 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[19], 因此, 可用功率因子来衡量材

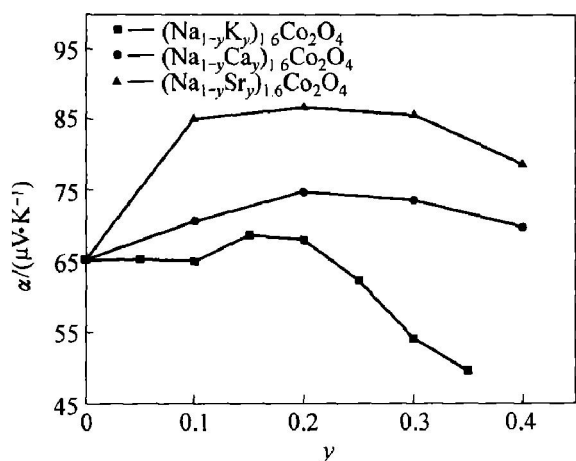


图 4 $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$) 的 Seebeck 系数随 y 的变化

Fig. 4 Relationship between Seebeck coefficients and y value for $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$)

料的热电性能。图 5 所示为掺杂 K、Ca、Sr 的 NaCo_2O_4 样品的功率因子随掺杂量 y 的变化。功率因子为测得的 Seebeck 系数 α 的平方与电导率 σ 的乘积。从图 5 中可见掺杂前 NaCo_2O_4 样品的功率因子为 $1.51 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 从掺杂不同金属元素的三曲线比较, 掺 K 不但没有提高功率因子, 反而使其降低。Ca 的掺杂量在 $0 < y < 0.30$ 的范围内, 功率因子有所提高, 在 $y = 0.1$ 时, 得到功率因子的极大值 $1.68 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 比掺杂前提高 11%。掺杂金属 Sr 的 NaCo_2O_4 的功率因子有很大提高, 由图中可见, 当大约掺杂量 $0 < y < 0.33$

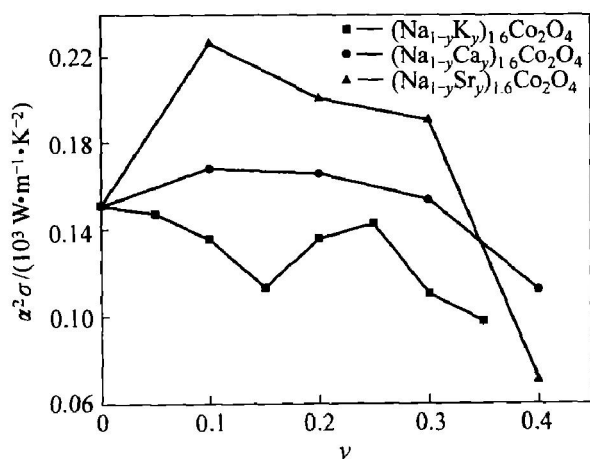


图 5 $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$) 的功率因子随 y 的变化

Fig. 5 Relationship between power factor and y value for $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$)

时, 掺杂有利于提高功率因子, 并且 $y = 0.1$ 时, 得到功率因子的极大值 $2.26 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 比掺杂前提高 50%。

因本研究是在室温下进行的, 而 NaCo_2O_4 基热电材料的热导率一般为 $1 \sim 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[19], 由此估算出在室温下当 Sr 掺杂量 $y = 0.1$ 时, 其无量纲优值为 $3.39 \times 10^{-2} \sim 6.78 \times 10^{-2}$ 。而对于氧化物热电材料, 最大的优点是可以在中高温下长期工作, 并且其热电优值在 1000 K 以内将随着温度的升高而增加^[19]。这种变化趋势使得该样品的无量纲优值可在高温下大幅提高, 因此 NaCo_2O_4 基氧化物热电材料在高温下的热电性能将获得极大的改善。

3 结论

1) 用溶胶-凝胶法成功制备了 NaCo_2O_4 及 Na 位掺杂 K、Ca、Sr 的热电材料, 探索出合理的制备工艺。

2) 掺杂 K 的 NaCo_2O_4 样品的 Seebeck 系数无明显提高, 而掺杂 Ca、Sr 的 NaCo_2O_4 样品的 Seebeck 系数都有一定提高, $y = 0.2$ 时分别得到 Seebeck 系数 α 的最大值为 74.657 和 86.711 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 比没掺杂的 NaCo_2O_4 样品的 Seebeck 系数分别提高 15% 和 33%。

3) 掺杂 K 使 NaCo_2O_4 的功率因子降低; 当 NaCo_2O_4 掺杂 Ca 的量 $0 < y < 0.30$ 时, 功率因子有所提高, 在 $y = 0.1$ 时, 功率因子最大为 $1.68 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 比掺杂前提高 11%; 掺杂金属 Sr 的 NaCo_2O_4 材料效果最好, 当掺杂量 $y = 0.1$ 时, 得到功率因子的极大值 $2.26 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 比掺杂前提高 50%。说明掺杂能大大提高氧化物热电材料 NaCo_2O_4 的热电性能。

REFERENCES

- [1] Gerald M S, Jeff S. Thermoelectric materials: new approaches to an old problem[J]. Physics Today, 1997, 50(2): 42-47.
- [2] 周芸, 沈容, 史庆南, 等. 热电材料的最新进展[J]. 昆明理工大学学报, 2003, 28(3): 14-17.
ZHOU Yun, SHEN Rong, SHI Qing-nan, et al. Recent development of thermoelectric materials[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2003, 28(3): 14-17.

- [3] Shen Q, Chen L, Yang J, et al. Effects of partial substitution of Ni by Pd on thermoelectric properties of ZrNiSn -based compounds [A]. Proceedings of 20th International Conference on Thermoelectric [C]. Beijing: IEEE, 2001. 247 - 250.
- [4] Wu J B, Nan J, Zhou X S, et al. Preparation and thermoelectric properties of Li -doped $\text{Ca}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$ [A]. Proceedings of 20th International Conference on Thermoelectric [C]. Beijing: IEEE, 2001. 201 - 204.
- [5] Fonstad C, Rediker R H. Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals [J]. Appl Phys, 1971, 42 (7): 2911 - 2918.
- [6] Ponnambalam V, Varadaraju U V. High-temperature resistivity and thermopower on substituted Bi_{2212} and Bi_{2201} systems [J]. Physica, 1994, C227(3): 102 - 108.
- [7] Miyazaki Y, Kudo K, Akoshima M, et al. Low-temperature thermoelectric properties of the composite crystal $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.34}]_{0.614}[\text{CoO}_2]$ [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(6A): 531 - 533.
- [8] Nan J, Wu X S, Zhou Y, et al. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ -based polycrystalline oxides [A]. Proceedings of 20th International Conference on Thermoelectric [C]. Beijing: IEEE, 2001. 207 - 209.
- [9] Itoh T, Kawata T. Transport Properties in $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$ Ceramics [A]. Proceedings of 17th International Conference on Thermoelectrics [C]. Nagoya: IEEE, 1998. 595 - 597.
- [10] 张伟达, 张联盟, 唐新峰, 等. NaCo_2O_4 热电材料的 Na -位置替换研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24 (4): 24 - 27.
ZHANG Wei-da, ZHANG Lian-meng, TANG Xin-feng, et al. Na-site substitution research on the thermoelectric materials NaCo_2O_4 [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2002, 24(4): 24 - 27.
- [11] Yakabe H, Kikuchi K, Terasaki I, et al. Thermoelectric properties of transition metal oxide $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ system [A]. Proceedings of 16th International Conference on Thermoelectrics [C]. Dresden: IEEE, 1997. 523 - 527.
- [12] Terasaki S, Uchinokura K Y. Large Thermopower in a Layered Oxide NaCo_2O_4 [A]. Proceedings of 17th International Conference on Thermoelectrics [C]. Nagoya: IEEE, 1998. 567 - 569.
- [13] Yakabe H, Fujita K, Nakamura K. Thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ ($x = 0.5$) system; focusing on partially substituting effects [A]. Proceedings of 17th International Conference on Thermoelectrics [C]. Nagoya: IEEE, 1998. 551 - 558.
- [14] Yasuhiro O, Ryuji I, Yuzuru M, et al. Crystal structure, electric and magnetic properties of layered cobaltite $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 166(4): 177 - 181.
- [15] Shin T, Toshihiko T, Shinya I, et al. Thermoelectric properties of highly textured NaCo_2O_4 ceramics processed by the reactive templated grain growth (RT-GG) method [J]. Materials Science and Engineering, 2001, B86(5): 20 - 25.
- [16] Terasaki I. Transport properties and electronic states of the thermoelectric oxide NaCo_2O_4 [J]. Physics, 2003, B328(7): 63 - 67.
- [17] 王鹏伟, 陈枫, 黄振华, 等. 钴渣选择性酸溶抑制铜铁的研究与实践 [J]. 矿冶, 1998, 7(1): 38 - 42.
WANG Peng-wei, CHEN Feng, HUANG Zhen-hua, et al. Selective acid-dissolution of cobalt residue and suppression of Cu-Fe [J]. Mining & Metallurgy, 1998, 7(1): 38 - 42.
- [18] Ohtaki M, Ubo Y K, Eguchi K. Thermoelectric properties of delafossite-related layered metal oxides [A]. Proceedings of 17th International Conference on Thermoelectrics [C]. Nagoya: IEEE, 1998. 559 - 562.
- [19] Tomoya N, Mikio I, Shigeru K, et al. Thermoelectric properties of $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Sr}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Yb ; $y = 0.01 \sim 0.35$) [J]. Journal of Compounds, 2003, 348(19): 263 - 269.

(编辑 何学锋)