

## 氧化物热电材料研究进展

詹 斌<sup>1</sup>, 兰金叻<sup>1</sup>, 刘耀春<sup>2</sup>, 丁靖轩<sup>1</sup>, 林元华<sup>1</sup>, 南策文<sup>1</sup>

(1. 清华大学 材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 氧化物基热电材料具有高温稳定性、抗氧化性和安全长效等优点而受到人们的广泛关注, 但其应用受到了热电性能的限制。本文详细介绍了几种典型氧化物热电体系, 如层状钴基氧化物、钙钛矿结构化合物、透明导电氧化物和一些新型氧化物热电材料的研究进展。从能带结构和微观形貌两方面入手进行调节, 以达到热电材料热学性能和电学性能的协调统一。分析了氧化物热电材料研究中的主要问题, 并对未来的发展提出了一些新的思路。

**关 键 词:** 氧化物; 热电性能; 钴基氧化物; 钙钛矿; 综述

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## Research Progress of Oxides Thermoelectric Materials

ZHAN Bin<sup>1</sup>, LAN Jin-Le<sup>1</sup>, LIU Yao-Chun<sup>2</sup>, DING Jing-Xuan<sup>1</sup>, LIN Yuan-Hua<sup>1</sup>, NAN Ce-Wen<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The oxides-based thermoelectric materials have been attracted widespread concerns due to their high temperature stability, oxidation resistance, safety and long-term durability, but their applications are limited by the thermoelectric properties. In this paper, the research progress on several typical oxides thermoelectric materials, e.g. layered cobalt oxides, perovskite-structured compounds, transparent conductive oxides and novel oxides are thoroughly discussed. In order to achieve the harmonization of thermal and electric properties in thermoelectric materials, the band structure and microstructure are depth regulated. The main issues for developing high performance thermoelectric oxides are analyzed, and some new ideas for further development are proposed.

**Key words:** oxide; thermoelectric property; cobalt oxide; perovskite-structured; review

随着工业水平的不断进步, 特别是新兴发展中国家的崛起, 全球的能源需求量日益增大, 但是也带来了严重的环境问题。基于此, 环境友好的可再生能源研究成为人们关注的重点。热电材料是一种能实现热能与电能相互转换的功能材料, 热电器件可以利用各种热量无污染地产生电能, 如太阳能、工业废热、CPU 耗散及人体温差等, 即只要存在温

差, 就可以输出能量, 这对资源的有效利用会产生深远的影响。热电材料的能量转换效率通常利用无量纲优值  $ZT(=S^2\sigma T/\kappa)$  来衡量, 其中  $S$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为热导率。由上式可知, 高性能的热电材料要求大的 Seebeck 系数、高的电导率以及低的热导率。目前该领域的研究热点主要集中在合金半导体领域<sup>[1]</sup>, 如填充式 Skutte-

收稿日期: 2013-04-02; 收到修改稿日期: 2013-05-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2013CB632506); 教育部博士点基金(20120002110006)

The State Key Development Program for Basic Research of China (2013CB632506); Doctoral Fund of Ministry of Education of China (20120002110006)

作者简介: 詹 斌(1988-), 男, 博士研究生. E-mail: zhanb10@mails.tsinghua.edu.cn

通讯作者: 林元华, 教授. E-mail: linyh@mail.tsinghua.edu.cn

rudites 型合金<sup>[2]</sup>、Half-Heusler 金属间化合物<sup>[3]</sup>、低热导的 Clathrates 型合金<sup>[4]</sup>、硫化化合物<sup>[5-6]</sup>、纳米半导体合金<sup>[7-8]</sup>等。目前,材料的热电优值已经突破“合金极限”(ZT~1),通过形成单晶、超晶格、纳米结构等,可以进一步提高 ZT 值,获得更加优异的性能。图 1(a)所示为一些典型热电合金体系的发展近况,可以看到目前最好的热电材料仍然集中在碲化物、铋化物、锗化物等体系,Venkatasubramanian 等<sup>[9]</sup>通过制备 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超晶格,它在室温下的 ZT 值高达 2.4,是近年来报道的最大值之一。

随着热电应用领域的不断扩展,特别是高温领域,主流合金体系由于自身条件的限制,难以满足人们的需求。氧化物陶瓷在高温条件下具有良好的化学及热稳定性,合成工艺简单、使用安全可靠,是一类良好的潜在热电材料。自从 1997 年 Terasaki 等<sup>[24]</sup>发现 NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有良好的热电性能以来,氧化物基热电材料获得更多关注并取得了长足的发展,目前研究较多的体系有 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>[17,25-26]</sup>、Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub><sup>[18,27-28]</sup>、SrTiO<sub>3</sub><sup>[19,29-30]</sup>、CaMnO<sub>3</sub><sup>[20,31-32]</sup>、ZnO<sup>[21,33-35]</sup>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[23,36-37]</sup>等。如图 1(b)所示,可以明显发现氧化物体系的热电优值相对合金而言仍然较低,这促使人们更多的

关注其性能的优化。近年来一种本征低热导的层状化合物 BiCuSeO<sup>[22,38-39]</sup>表现出良好的热电性能,引起了人们极大的兴趣。我们组制备的 Pb 掺杂 BiCuSeO 在 800 K 左右 ZT 值可以超过 1.1。这些结果都有力的推动了常规多晶氧化物热电材料的发展,也进一步激发了人们的研究热情。

本文主要就几种典型氧化物基热电材料的研究进展做了一个梳理。通过整理研究结果,从制备方法、工艺参数、掺杂调控等方面入手,结合能带结构和微观形貌的变化,分析了不同条件对材料热、电性能的影响,并对氧化物热电材料的研究现状进行了简要的总结。

## 1 层状钴化物

常用的典型 p 型氧化物热电材料是基于碱金属或碱土金属的层状钴化物<sup>[40]</sup>,其晶体结构如图 2 所示,[CoO<sub>2</sub>]层可以提供导电通道,保持良好的电学性能;层间界面及其他结构组分的存在能增大对晶格声子的散射,降低热导。低自旋的 Co<sup>3+</sup>离子存在会导致材料具有较大的 Seebeck 系数<sup>[41]</sup>,因而该体系具有可观的热电性能。

### 1.1 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

自从 Masset 等<sup>[42]</sup>发现 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(CCO)具有良好的热电性能以来,该材料就一直受到广泛的关注<sup>[43-45]</sup>。Shikano 等<sup>[46]</sup>制备 CCO 单晶时发现 973 K 时它的热电优值可达 0.87。如图 2 所示,Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>的绝缘层结构稳定,与 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>相比,虽然其性能略有不及,但是结构与性能稳定性更佳,是 p 型氧化物热电材料的研究重点。

Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>的制备方法多样,不同的工艺过程对其致密度和织构等微观形貌影响显著,进而可影响其热电性能。Liu 等<sup>[47]</sup>通过放电等离子烧结可获得高致密度且取向良好的陶瓷,该方法可显著提高 CCO

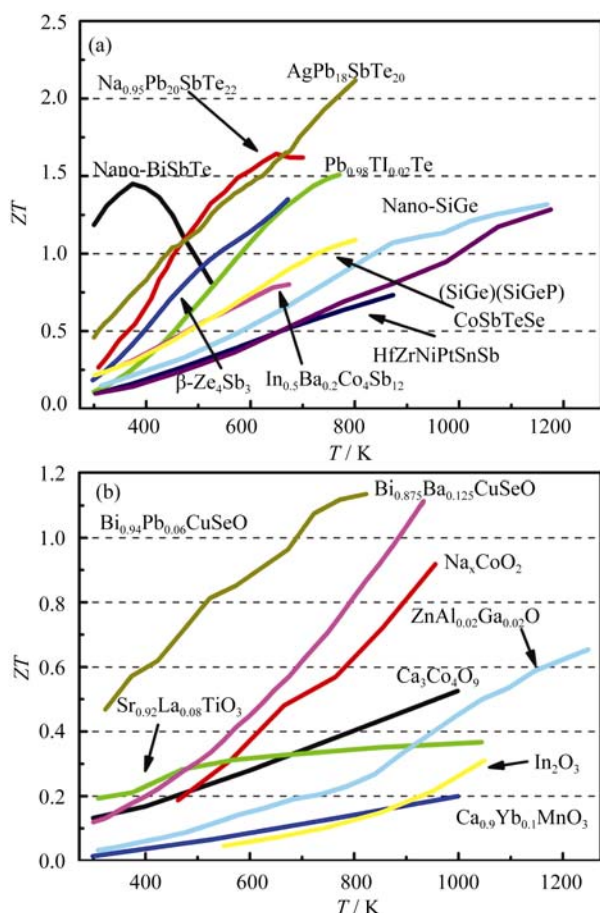


图 1 合金(a)与氧化物(b)体系热电材料的热电性能<sup>[5-7,10-23]</sup>

Fig. 1 Alloy system (a) and oxide system (b) of thermoelectric materials<sup>[5-7,10-23]</sup>

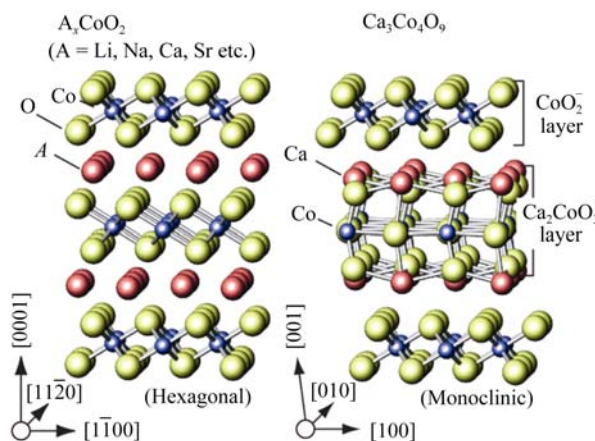


图 2 层状钴化物的晶体结构<sup>[40]</sup>

Fig. 2 Crystal structure of layered cobalt compound<sup>[40]</sup>

的电导率,进而优化其热电性能。Kenfaui等<sup>[48]</sup>系统研究了SPS的工艺参数,发现烧结压力和保压温度对材料性能影响显著。Kwon等<sup>[49]</sup>采用名为Multisheet Cofiring的方法与SPS相结合,获得材料的 $ZT$ 值可达0.4。该方法可获得织构性能良好的陶瓷,且简便经济,能有效地提高材料的电导率。

除了优化工艺,改善性能常用的方法还有掺杂。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 体系中最常用的掺杂元素是Bi<sup>[50-51]</sup>,该元素可以在提高电导率和Seebeck系数的同时降低材料的热导率,从而有效地改善热电性能。对CCO性能改善作用最明显的添加元素是Ag<sup>[17,52-53]</sup>。Song等<sup>[53]</sup>研究发现掺杂的Ag以第二相沉淀在CCO基体上。通过少量Ag的添加,可以在提高电导率的同时轻微的优化Seebeck系数,从而优化材料的热电性能。此外,人们也对其他掺杂元素<sup>[26,54-55]</sup>进行了探索。Nong等<sup>[55]</sup>研究了不同稀土金属的Ca位掺杂的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,结果表明掺杂元素的离子半径越小,其性能的改善就越明显,并且由于晶格扭曲,可以优化其热学性能,因而在1073 K时 $ZT$ 值最佳可达0.36。

## 1.2 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 是一种典型的层状钴化物,由图2可知,该材料的绝缘层是不完全填充的Na原子层,该层增大了原子排列的无序度,导致声子散射增强,热导率降低,因而 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 是一种良好的热电材料。但是由于该层的填充比例较难控制,因而 $x$ 值的变化对 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 的热电性能影响显著。对此人们展开了大量的研究<sup>[56-60]</sup>。Fujishiro等<sup>[56]</sup>采用脉冲电流烧结制备了 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 陶瓷,其微观结构呈多孔状,与常规烧结相比,材料的电导率可以提高1~2个数量级。Liu等<sup>[57]</sup>研究了Rapid Heat-up法烧结的 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 的高温热电性能,发现Na含量与材料的电导率及Seebeck系数密切相关,且Na含量的增加有助于优化Seebeck系数。Tsai等<sup>[61]</sup>的研究表明随着氧空位浓度的增加, $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$ 陶瓷的电阻率及Seebeck系数增大,并且 $\delta$ 值的增大将减小声子散射的有效质量,导致材料的热导率增大。

Wang等<sup>[62]</sup>采用Citric Acid Complex法制备了 $c$ 轴取向的 $\text{NaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 陶瓷,研究发现Ni掺杂可以减小晶粒尺寸,优化Seebeck系数,同时降低材料的热导率。Tsai等<sup>[63]</sup>通过对Co位进行的Zn掺杂发现可以在提高电导率的同时优化Seebeck系数,从而改善功率因子。也有部分研究针对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 体系中重要的优化元素Ag,进行了探索<sup>[18,59,64]</sup>。Ito等<sup>[18]</sup>研究了 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ 的微观形貌及热电性能,结果表明Ag以单质的形式存在,在略微提高

Seebeck系数的同时可以优化材料的电导率,从而获得了接近单晶的高 $ZT(\sim 0.9)$ 值。

## 2 钙钛矿型氧化物

钙钛矿(Perovskite)型氧化物是一类应用广泛的材料,其分子式通常用 $\text{ABO}_3$ 表示,晶体结构如图3所示。近年来已报道的钙钛矿型氧化物热电材料很多<sup>[19-20,65-66]</sup>,其中研究较多的是 $\text{SrTiO}_3$ <sup>[67-68]</sup>和 $\text{CaMnO}_3$ <sup>[69-70]</sup>体系。

### 2.1 $\text{SrTiO}_3$

$\text{SrTiO}_3$ 作为一种典型的 $n$ 型氧化物热电材料,具有环境友好和高温性能稳定等优点,通过掺杂高价离子可以成为良好的电子导体,因而受到人们广泛的关注<sup>[71-74]</sup>。

Muta等<sup>[71]</sup>研究表明当采用不同的掺杂元素取代Sr位时,电导率和Seebeck系数基本一致,但是热导率差异明显,其中Dy掺杂的样品可以获得最佳的性能。Liu等<sup>[67]</sup>研究表明随着Dy掺杂量的增加, $\text{SrTiO}_3$ 的电导率增大,Seebeck系数变化类似,且都与理论计算结果相吻合。此外Dy的取代还会降低晶格热导率,因而可以优化 $ZT$ 值。Wang等<sup>[29]</sup>采用固相烧结法制备了La、Dy共掺杂的 $\text{SrTiO}_3$ 陶瓷,样品的电学性能通过不同的掺杂比例可以得到有效地调控,在1076 K时热电优值最佳可达0.36。

Zhang等<sup>[72]</sup>尝试燃烧合成(CS)和SPS法制备 $\text{SrTiO}_3$ 陶瓷,结合La的掺杂,可大幅提高材料的电导率,掺杂量为0.08时可以达到最优的 $ZT$ 值。Ohta等<sup>[73]</sup>采用Verneuil法研究了La、Nb掺杂的 $\text{SrTiO}_3$ 基单晶材料的电、热传输特性。在750 K附近由于载流子散射机制变化而导致电学性能改变,而热性能则主要受声子传导影响。其中La掺杂的样品可以获得最佳的性能。此外,掺杂还可能形成超晶格的Ruddlesden-Popper结构,这有助于降低材料的热导率。Wang等<sup>[74]</sup>研究了扭曲 $\text{TiO}_6$ 正八面体的

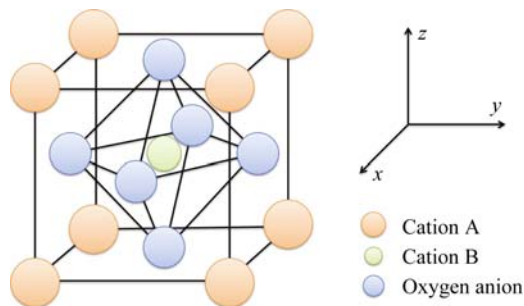


图3 钙钛矿型氧化物的晶体结构

Fig. 3 Crystal structure of perovskite oxide

结构恢复效应和其对 Seebeck 系数的影响。结果表明  $\text{SrTiO}_3$  的 Seebeck 系数可显著增大, 从而优化其热电性能, 1000 K 时  $ZT$  值最高可达 0.24。

## 2.2 $\text{CaMnO}_3$

$\text{CaMnO}_3$  是一种常用的 n 型氧化物热电材料, 在高温下具有较高的 Seebeck 系数和较低的热导率, 其主要问题在于电学性能较差。目前人们对于该体系的研究仍在持续<sup>[75-76]</sup>。

Wang 等<sup>[20]</sup>制备了不同稀土元素掺杂的  $\text{CaMnO}_3$  陶瓷, 结果表明在 600 K 以下, 传输行为符合绝热小极化子跃迁机制。 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{R}^{3+}$  的尺寸匹配度和质量差对材料的热电性能影响显著。其中 Dy 和 Yb 掺杂的  $\text{CaMnO}_3$  具有最优的热电性能, 1000 K 时  $ZT$  值为 0.2。在此基础上, 进一步研究了 Dy 和 Yb 的双掺杂特性<sup>[31]</sup>。结果表明电导率的变化与两者比例相关, Seebeck 系数基本保持不变, 而热导率随着两者比例的变化则出现了进一步降低。因而在 1000 K 时  $ZT$  值最高可达 0.26。

Meng 等<sup>[70]</sup>研究表明通过溶胶凝胶-自蔓延燃烧法制备的  $\text{CaMnO}_3$  合成反应始于 973 K, 而在 1173 K 煅烧后可完全形成其物相。随着煅烧温度的升高, 粉末的结构、形貌及电学性能都会随之改变。Lan 等<sup>[32]</sup>研究表明采用共沉淀法可成功的制备纳米粉末, 样品的电导率随着晶粒尺寸的减小略有降低, 而由于晶界散射的增强, 细晶样品的热导率相对较低, 因而陶瓷的热电性能可以得到优化。Populoh 等<sup>[76]</sup>采用超声波喷雾燃烧(USC)法制备了掺 Nb 的  $\text{CaMnO}_3$  陶瓷。该方法有助于减小粉末的晶粒尺寸和降低成相的热处理温度。

## 3 透明导电氧化物

透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxides, TCO)是一类具有透明和高导电性的半导体材料, 主要用于透明接触场合, 具有广阔的应用前景。目前研究种类主要有:  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  及其扩展氧化物等。从该类材料的电阻率及载流子迁移率考虑, TCO 无疑是具有发展潜力的热电材料之一。

### 3.1 $\text{ZnO}$

$\text{ZnO}$  是一类极富潜力的热电材料, 具有良好的稳定性、高熔点和高电学性能, 目前面临的主要问题是热导率较高。该材料很容易实现 n 型掺杂, 常用的掺杂元素为 Al, 其他还包括 Ni、Ti、Ga 等。

早在 1996 年 Ohtaki 等<sup>[77]</sup>就采用固相反应法制备了添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{ZnO}$  陶瓷, 结果表明掺杂可以明

显改善电导率并保持合适的 Seebeck 系数, 获得很大的功率因子, 1273 K 时  $ZT$  值最佳可达 0.3。Yamaguchi 等<sup>[78]</sup>研究了过渡族金属与 Al 共掺  $\text{ZnO}$  的热电性能, 结果表明不同元素将导致  $\text{ZnO}$  的性能发生不同的改变。Ohtaki 等<sup>[21]</sup>就 Al、Ga 共掺的  $\text{ZnO}$  进行了较深入的研究。双掺杂形成的纳米结构可以保持高电导率并降低材料的热导率, 同时由于 Seebeck 系数的改善, 在 1247 K 时,  $ZT$  最高可达 0.65。

Ma 等<sup>[35]</sup>研究表明通过 SPS 方法可以提高 Al 在  $\text{ZnO}$  中的掺杂量, 改善样品的电导率。由于 Al 的掺杂以及晶粒细化的共同作用, 陶瓷热导率产生明显降低。这些都有助于优化其热电优值。Cheng 等<sup>[79]</sup>研究表明射频等离子处理技术可以保持  $\text{ZnO}$  的金属电传导特性, 虽然热电性能不尽如人意, 但是新制备方法的提出为其他研究提供了新的思路。Jood 等<sup>[80]</sup>采用快速微波活化技术制备了 Al 掺杂的  $\text{ZnO}$  纳米晶粒, 粉末经过冷压烧结后成型, 结果表明陶瓷基体表面存在大量的  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  纳米沉淀, 热导率降低近 20 倍, 电学性能也有所优化, 1000 K 时  $ZT$  值可达 0.44, 较一般的  $\text{ZnO}$  提高了近 50%。

### 3.2 $\text{In}_2\text{O}_3$

$\text{In}_2\text{O}_3$  是一种具有方锰铁矿立方结构的材料, 主要应用于透明导电、光学胶片以及光电、气敏等领域, 具有较高的电学性能和较低的热导率, 也是一种具有应用潜力的 TCO 热电材料。目前关于这方面的研究正逐渐增多<sup>[81-82]</sup>。

Emmanuel 等<sup>[37]</sup>采用柠檬酸凝胶工艺, 制备了纳米晶的  $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$  陶瓷。由于电子掺杂和声子散射的共同作用, 样品的热电优值最高可达 0.3。Lan 等<sup>[36]</sup>采用共沉淀法结合 SPS 制备了 Zn、Ce 共掺的  $\text{In}_2\text{O}_3$  陶瓷, 结果发现粉末尺寸最小可达 10 nm, 烧结后仍可以保持良好的纳米结构。随着晶粒尺寸降低, 功率因子增大, 热导率降低, 因而在粉末尺寸为 50 nm 的样品可以获得最佳的性能, 1050 K 时  $ZT$  值可达 0.4。

$(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$  是一类具有层状结构的同源化合物, 主要由  $\text{InO}_{1.5}$ 、 $(\text{ZnIn})\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{ZnO}$  子层沿  $c$  轴周期堆垛而成, 是一种超晶格材料, 具有低热导率和高电子迁移率, 是一类潜在的热电材料。Masuda 等<sup>[83]</sup>研究发现采用等电子取代可以实现晶体结构的修饰。这些阳离子在最佳掺杂量时可以提高电子迁移率, 改善材料的热电性能。Isobe 等<sup>[84]</sup>通过活性模板晶粒生长技术成功的制备了 Y 取代的  $(\text{ZnO})_3\text{In}_2\text{O}_3$  织构陶瓷, 结果表明织构化的掺杂样品可以取得更高的电导率、稍低的 Seebeck 系数和最低的热导率, 因



而可以获得最佳的热电性能, 1073 K 时  $ZT$  可达 0.33。

## 4 其他氧化物材料

以上介绍的是当前几种主要氧化物热电材料的相关进展, 最后将简要介绍一下其他种类的氧化物材料。

$\text{BiCuSeO}$  是一种层状的  $\text{ZrSiCuAs}$  型四方结构, 其结构如图 4 所示, 具有本征的低热导率, 其中 Bi 位和 Se 位取代广泛, 很适合掺杂调控, 因而是一种良好的 p 型热电材料, 也是最近的研究热点<sup>[85-86]</sup>。Zhao 等<sup>[39]</sup>通过研究发现层状  $\text{BiCuSeO}$  主要由导电的  $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$  层和绝缘的  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  层交叠而成, 对 Bi 位进行 Sr 取代之后, 可以改善电导率, 保持较高的 Seebeck 系数,  $ZT$  值最高可达 0.76。除 Sr 之外, 近来还有 Mg、Pb、Te 等掺杂研究, 总体而言该体系还有很大发展潜力。Li 等<sup>[22]</sup>通过重掺杂 Ba 辅之以细晶工艺, 在 923 K 时获得的  $ZT$  可达 1.1。除了掺杂之外, 还有一些其他方面的探索。Liu 等<sup>[86]</sup>研究表明通过主动引入 Cu 缺陷, 可以在导电层中引入更多的载流子, 使电导率最高可达 3000 S/m, 同时保持较高的 Seebeck 系数和低的热导率,  $ZT$  值可以从 0.50 提高到 0.81。

除了上述提到的氧化物材料之外, 还有许多其他种类的热电材料研究<sup>[87-90]</sup>。Ruleova 等<sup>[87]</sup>发现  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  也是一种本征低热导的 n 型氧化物热电材料, 只是电学性能较差, 在 800 K 时  $ZT$  值为 0.2 左右。通过掺杂调控和结构优化有望提高其功率因子, 并进一步降低热导率, 改善热电性能。Li 等<sup>[89]</sup>研究发现以 453 K 为界,  $\text{LaCoO}_3$  的 Seebeck 系数将发生翻转。掺杂 Ni 之后, 则可以在全范围保持正值。Yanagiya 等<sup>[90]</sup>研究了  $\text{CuAlO}_2$  的掺杂调控。结果发现 Ag 和 Zn 的掺杂可以提高  $\text{CuAlO}_2$  相的形成率并优化电导率, 而 Ag 或 Ag、Ni 共掺则会降低电导率。

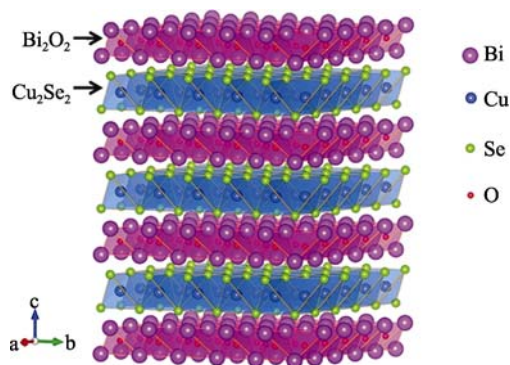


图4  $\text{BiCuSeO}$  的晶体结构<sup>[86]</sup>

Fig. 4 Crystal structure of  $\text{BiCuSeO}$ <sup>[86]</sup>

## 5 总结与展望

目前氧化物热电材料面临的主要问题仍然是性能较低, 即热电转换效率相对合金体系存在一定差距。对于大多数氧化物材料而言, 其难点集中在电学性能较差和热导率需进一步降低两方面。通常无法同时兼顾电输运性能和热输运特性, 部分情况下两者甚至背道而驰。在此前的研究中, 一般是采用折中方案达到优化材料综合性能的目标。随着相关技术的进步并借鉴其他领域经验, 为氧化物热电材料的发展提供了许多新的方向, 如进一步探索电、热输运的物理内涵, 并通过理论计算预测相应的结果, 与实验相结合, 相互佐证, 可减少传统方法的探索时间。发展新的制备方法, 提高工艺精度, 为获得良好的结果创造更加优异的先决条件。针对越来越多的材料种类, 要善于发现新的热电材料体系。如上文提到的  $\text{BiCuSeO}$ , 这种材料虽然发现很早, 但用于热电研究的时间尚短; 无论是透明导电氧化物、超导材料还是其他的新材料都可以尝试热电方面的探索, 可能通过合理的调控就是一种良好的热电材料。多种手段并用, 就能为氧化物热电性能的提高开辟新的天地, 相信未来氧化物热电材料会成为热电应用的重要组成部分。总之, 氧化物热电材料的耐高温、抗氧化、不含有毒或挥发性元素、成本较低等优势, 在工业废热循环、汽车尾气利用等领域将具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] SOOTSMAN J R, CHUNG D Y, KANATZIDIS M G. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**(46): 8616–8639.
- [2] SALES B C, MANDRUS D, CHAKOUMAKOS B C, *et al.* Filled skutterudite antimonides: electron crystals and phonon glasses. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(23): 15081–15089.
- [3] SAKURADA S, SHUTOH N. Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of  $(\text{Zr,Hf})\text{NiSn}$  half-Heusler compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(8): 082105–1–3.
- [4] BEEKMAN M, NOLAS G S. Inorganic clathrate-II materials of group 14: synthetic routes and physical properties. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**(8): 842–851.
- [5] POUDEL B, HAO Q, MA Y, *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008, **320**(5876): 634–638.
- [6] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, *et al.* Enhancement of thermoelectric efficiency in  $\text{PbTe}$  by distortion of the electronic density of states. *Science*, 2008, **321**(5888): 554–557.

- [7] HSU K F, LOO S, GUO F, *et al.* Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, **303**(5659): 818–821.
- [8] DRESSELHAUS M S, CHEN G, TANG M Y, *et al.* New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(8): 1043–1053.
- [9] VENKATASUBRAMANIAN R, SHIVOLA E, COLPITTS T, *et al.* Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, **413**(6856): 597–602.
- [10] YU B, ZEBARJADI M, WANG H, *et al.* Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites. *Nano Lett.*, 2012, **12**: 2077–2082.
- [11] XIE H H, WANG H, PEI Y Z, *et al.* Beneficial contribution of alloy disorder to electron and phonon transport in half-Heusler thermoelectric materials. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**(41): 5123–5130.
- [12] DUAN B, ZHAI P C, LIU L S, *et al.* Beneficial effect of Se substitution on thermoelectric properties in  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x-y}\text{Te}_x\text{Se}_y$  skutterudites. *AIP Conf. Proc.*, 2012, **1449**: 239–242.
- [13] DENG L, JIA X P, MA H A, *et al.* The thermoelectric properties of  $\text{In}_x\text{M}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  (M=Ba and Pb) double-filled skutterudites. *Solid State Communications*, 2013, **163**: 15–18.
- [14] POUDEU P F P, D'ANGELO J, DOWNEY A D, *et al.* High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type  $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$ . *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **118**(23): 3835–3839.
- [15] CAILLAT T, FLEURIAL J P, BORSHCHEVSKY A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting  $\text{ZnSb}_3$ . *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**(7): 1119–1125.
- [16] WANG X W, LEE H, LAN Y C, *et al.* Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(19): 193121–1–3.
- [17] WANG Y, SUI Y, CHENG J G, *et al.* Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *J. Alloys Compd.*, 2009, **477**(1/2): 817–821.
- [18] ITO M, FURUMOTO D. Microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4/\text{Ag}$  composite synthesized by the polymerized complex method. *J. Alloys Compd.*, 2008, **450**(1/2): 517–520.
- [19] KIKUCHI A, OKINAKA N, AKIYAMA T. A large thermoelectric figure of merit of La-doped  $\text{SrTiO}_3$  prepared by combustion synthesis with post-spark plasma sintering. *Scripta Mater.*, 2010, **63**(4): 407–410.
- [20] WANG Y, SUI Y, SU W H. High temperature thermoelectric characteristics of  $\text{Ca}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{MnO}_3$  (R= La, Pr, ..., Yb). *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(9): 093703.
- [21] OHTAKI M, ARAKI K, YAMAMOTO K. High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics. *J. Electron. Mater.*, 2009, **38**(7): 1234–1238.
- [22] LI J, SUI J H, PEI Y L, *et al.* A high thermoelectric figure of merit  $ZT>1$  in Ba heavily doped  $\text{BiCuSeO}$  oxyselenides. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(9): 8543–8547.
- [23] KAGA H, ASAH I, TANI T. Thermoelectric properties of highly textured Ca-doped  $(\text{ZnO})\text{mIn}_2\text{O}_3$  ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **41**(2): 37–42.
- [24] TERASAKI I, SASAGO Y, UCHINOKURA K. Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(20): R12685–R12687.
- [25] ZHANG J X, ZHANG Q Y, LIU Y Q, *et al.* Improved Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0\sim0.4$ ) Bulks by Sol-Gel and SPS Method. Proc 2006 Int Conf Thermoelectrics, IEEE, 2006: 66–69.
- [26] WANG Y, SUI Y, WANG X J, *et al.* Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  by cold high-pressure fabrication. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(3): 033708–1–9.
- [27] NAGIRA T, ITO M, KATSUYAMA S, *et al.* Thermoelectric properties of  $(\text{Na}_{1-y}\text{My})_x\text{Co}_2\text{O}_4$  (M=K, Sr, Y, Nd, Sm and Yb;  $y=0.01\sim0.35$ ). *J. Alloys Compd.*, 2003, **348**(1/2): 263–269.
- [28] ITO M, NAGIRA T, HARA S. Thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  with rare-earth metals doping prepared by polymerized complex method. *J. Alloys Compd.*, 2006, **408–412**: 1217–1221.
- [29] WANG H C, WANG C L, SU W B, *et al.* Doping effect of La and Dy on the thermoelectric properties of  $\text{SrTiO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(3): 838–842.
- [30] WANG N, HE H C, BA Y S, *et al.* Thermoelectric properties of Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  ceramics enhanced by potassium titanate nanowires addition. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2010, **118**(1383): 1098–1101.
- [31] WANG Y, SUI Y, WANG X J, *et al.* Enhancement of thermoelectric efficiency in  $(\text{Ca,Dy})\text{MnO}_3$ – $(\text{Ca,Yb})\text{MnO}_3$  solid solutions. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(5): 052109–1–3.
- [32] LAN J L, LIN Y H, FANG H, *et al.* High-temperature thermoelectric behaviors of fine-grained Gd-doped  $\text{CaMnO}_3$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(8): 2121–2124.
- [33] WIFF J P, KINEMUCHI Y, KAGA H, *et al.* Correlations between thermoelectric properties and effective mass caused by lattice distortion in Al-doped ZnO ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(8): 1413–1418.
- [34] KINEMUCHI Y, MIKAMI M, KOBAYASHI K, *et al.* Thermoelectric properties of nanograined ZnO. *J. Electron. Mater.*, 2010, **39**(9): 2059–2063.
- [35] MA N, LI J F, ZHANG B P, *et al.* Microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, **71**(9): 1344–1349.
- [36] LAN J L, LIN Y H, LIU Y, *et al.* High thermoelectric performance

- of nanostructured  $\text{In}_2\text{O}_3$ -based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(8): 2465–2469.
- [37] EMMANUEL C, SHEKHAR D B, EMMANUEL G, *et al.* Synthesis of  $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$  nanopowders for thermoelectric applications. *J. Mater. Res.*, 2012, **27**(2): 500–505.
- [38] LI F, LI J F, ZHAO L D, *et al.* Polycrystalline  $\text{BiCuSeO}$  oxide as a potential thermoelectric material. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**: 7188–7195.
- [39] ZHAO L D, BERARDAN D, PEI Y L, *et al.*  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$  oxyselenides as promising thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(9): 092118–1–3.
- [40] OHTA H, SUGIURA K, KOUMOTO K. Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and n-type  $\text{SrTiO}_3$ . *Inorg. Chem.*, 2008, **47**(19): 8429–8436.
- [41] KOSHIBAE W, TSUTSUI K, MAEKAWA S. Thermopower in cobalt oxides. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(11): 6869–6872.
- [42] MASSET A C, MICHEL C, MAIGNAN M, *et al.* Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(1): 166–175.
- [43] KLIE R F, QIAO Q, PAULAUSKAS T, *et al.* Observations of  $\text{Co}^{4+}$  in a higher spin state and the increase in the seebeck coefficient of thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**(19): 196601–1–3.
- [44] PRASOETSOPHA N, PINITSOONTORN S, AMORNKITBAMRUNG V. Synthesis and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  prepared by a simple thermal hydro-decomposition method. *Electronic Materials Letters*, 2012, **8**(3): 305–308.
- [45] LIN Y H, LAN J L, SHEN Z J, *et al.* High-temperature electrical transport behaviors in textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based polycrystalline ceramics. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(7): 072107.
- [46] SHIKANO M, FUNAHASHI R. Electrical and thermal properties of single-crystalline  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$  with a  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  structure. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(12): 1851.
- [47] LIU Y H, LIN Y H, SHI Z, *et al.* Preparation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and improvement of its thermoelectric properties by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(5): 1337–1340.
- [48] KENFAUI D, BONNEFONT G, CHATEIGNER D, *et al.*  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics consolidated by SPS process: optimisation of mechanical and thermoelectric properties. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(9): 1240–1249.
- [49] KWON O J, JO W, KO K E, *et al.* Thermoelectric properties and texture evaluation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  prepared by a cost-effective multisheet cofiring technique. *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**(9): 2887–2894.
- [50] LIU Y H, LIN Y H, JIANG L, *et al.* Thermoelectric properties of  $\text{Bi}^{3+}$  substituted Co-based misfit-layered oxides. *J. Electroceram.*, 2008, **21**(1–4): 748–751.
- [51] LI S W, FUNAHASHI R, MATSUBARA I, *et al.* Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x < 0.75$ ). *Chem. Mater.*, 2000, **12**(8): 2424–2427.
- [52] SONG Y, SUN Q, ZHAO L R, *et al.* Synthesis and thermoelectric power factor of  $(\text{Ca}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  composites. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **113**(2/3): 645–649.
- [53] SONG Y, NAN C W. 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*, 2011, **406**(14): 2919–2923.
- [54] XU J, WEI C P, JIA K. Thermoelectric performance of textured  $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ceramics. *J. Alloys. Compd.*, 2010, **500**(2): 227–230.
- [55] NONG N V, LIU C J, OHTAKI M. High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(3): 977–981.
- [56] FUJISHIRO Y, MIYATA M, AWANO M, *et al.* Characterization of thermoelectric metal oxide elements prepared by the pulse electric-current sintering method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(10): 1890–1894.
- [57] LIU P S, CHEN G, CUI Y, *et al.* High temperature electrical conductivity and thermoelectric power of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Solid State Ionics*, 2008, **179**(39): 2308–2312.
- [58] PARK K, KO K Y, KIM J G, *et al.* Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuO and NiO co-substituted  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, **129**(1/2/3): 200–206.
- [59] SEETAWAN T, AMORNKITBAMRUNG V, BURINPRAKHON T, *et al.* Thermoelectric power and electrical resistivity of Ag-doped  $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ . *J. Alloys Compd.*, 2006, **407**(1/2): 314–317.
- [60] TSAI P H, ASSADI M, ZHANG T S, *et al.* Immobilization of Na ions for substantial power factor enhancement: site-specific defect engineering in  $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ . *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(6): 4324–4329.
- [61] TSAI P H, NORBY T, TAN T T, *et al.* Correlation of oxygen vacancy concentration and thermoelectric properties in  $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(14): 141905.
- [62] WANG L, WANG M, ZHAO D L. Thermoelectric properties of c-axis oriented Ni-substituted  $\text{NaCoO}_2$  thermoelectric oxide by the citric acid complex method. *J. Alloys Compd.*, 2009, **471**(1/2): 519–523.
- [63] TSAI P H, ZHANG T S, DONELSON R, *et al.* Power factor enhancement in Zn-doped  $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ . *J. Alloys. Compd.*, 2011, **509**(16): 5183–5186.
- [64] LI N, JIANG Y, LI G H, *et al.* Self-ignition route to Ag-doped  $\text{Na}_{1.7}\text{Co}_2\text{O}_4$  and its thermoelectric properties. *J. Alloys Compd.*, 2009, **467**(1/2): 444–449.
- [65] YASUKAWA M, SHIGA Y, KONO T. Electrical conduction and thermoelectric properties of perovskite-type  $\text{BaBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ . *Solid State Communications*, 2012, **152**(11): 964–967.

- [66] SUZUKI T, SAKAI H, TAGUCHI Y, *et al.* Thermoelectric properties of electron-doped SrMnO<sub>3</sub> single crystals with perovskite structure. *J. Electronic Materials*, 2012, **41**(6): 1559–1563.
- [67] LIU J, WANG C L, PENG H, *et al.* Thermoelectric properties of Dy-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Electronic Materials*, 2012, **41**(11): 3073–3076.
- [68] FUKUYADO J, NARIKIYO K, AKAKI M, *et al.* Thermoelectric properties of the electron-doped perovskites Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ti<sub>1-3</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 2012, 85(7): 075112.
- [69] HUANG L T, NONG N V, HAN L, *et al.* High-temperature thermoelectric properties of Ca<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.25). *J. Mater. Sci.*, 2012, **48**(7): 2817–2822.
- [70] MENG X W, HAO S, LI J L, *et al.* Preparation of Ca<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> powders and effects of calcination temperature on structure and electrical property. *Powder Technology*, 2012, **224**: 96–100.
- [71] MUTA H, KUROSAKI K, YAMANAKA S. Thermoelectric properties of rare earth doped SrTiO<sub>3</sub>. *J. Alloys Compd.*, 2003, **350**(1/2): 292–295.
- [72] ZHANG L H, TOSHO T, OKINAKA N, *et al.* Thermoelectric properties of combustion-synthesized lanthanum-doped strontium titanate. *Materials Transactions*, 2007, **48**(5): 1079–1083.
- [73] OHTA S, NOMURA T, OHTA H, *et al.* High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(3): 034106.
- [74] WANG Y F, LEE K H, HYUGA H, *et al.* Enhancement of thermoelectric performance in rare earth-doped Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by symmetry restoration of TiO<sub>6</sub> octahedra. *J. Electroceram.*, 2010, **24**(2): 76–82.
- [75] LAN J L, LIN Y H, MEI A, *et al.* High-temperature electric properties of polycrystalline La-doped CaMnO<sub>3</sub> Ceramics. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2009, **25**(4): 535–538.
- [76] POPULOH S, TROTTMANN M, AGUIRE M H, *et al.* Nanostructured Nb-substituted CaMnO<sub>3</sub> n-type thermoelectric material prepared in a continuous process by ultrasonic spray combustion. *J. Mater. Res.*, 2011, **26**(15): 1947–1952.
- [77] OHTAKI M, TSUBOTA T, EGUCHI K, *et al.* High-temperature thermoelectric properties of (Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(3): 1816–1818.
- [78] YAMAGUCHI H, CHONAN Y, ODA M, *et al.* Thermoelectric properties of ZnO ceramics co-doped with Al and transition metals. *J. Electron. Mater.*, 2011, **40**(5): 723–727.
- [79] CHENG H, XU X J, HNG H H, *et al.* Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(8): 3067–3072.
- [80] JOOD P, MEHTA R J, ZHANG Y L, *et al.* Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties. *Nano Lett.*, 2011, **11**(10): 4337–4342.
- [81] LIU Y, LIN Y H, LAN J L, *et al.* Thermoelectric Performance of Zn and Nd Co-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *J. Electronic Materials*, 2011, **40**(5): 1083–1086.
- [82] LIU Y, LIN Y H, XU W, *et al.* High-temperature transport property of In<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.10) fine grained ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(8): 2568–2572.
- [83] MASUDA Y, OHTA M, SEO W S, *et al.* Structure and thermoelectric transport properties of isoelectronically substituted (ZnO)<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J Solid State Chemistry*, 2000, **150**(1): 221–227.
- [84] ISOBE S, TANI T, MASUDA Y, *et al.* Thermoelectric performance of yttrium-substituted (ZnO)<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improved through ceramic texturing. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**: 731–732.
- [85] LI J, SUI J H, BARRETEAU C, *et al.* Thermoelectric properties of Mg doped p-type BiCuSeO oxyselelenides. *J. Alloys Comp.*, 2013, **551**: 649–653.
- [86] LIU Y, ZHAO L D, LIU Y C, *et al.* Remarkable enhancement in thermoelectric performance of BiCuSeO by Cu deficiencies. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(50): 20112–20115.
- [87] RULEOVA P, DRASAR C, LOSTAK P, *et al.* Thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **119**(1/2): 299–302.
- [88] SANG H Y, LI J F. Thermoelectric properties of AgSbO<sub>3</sub> with defect pyrochlore structure. *J. Alloys Compd.*, 2010, **493**(1/2): 678–682.
- [89] LI F, LI J F. Effect of Ni substitution on electrical and thermoelectric properties of LaCoO<sub>3</sub> ceramics. *Ceram. Int.*, 2011, **37**(1): 105–110.
- [90] YANAGIYA S I, NONG N V, XU J X, *et al.* The effect of (Ag, Ni, Zn)-addition on the thermoelectric properties of copper aluminate. *Materials*, 2010, **3**(1): 318–328.