

УДК 536.413:537.31/32:54–31:54.052:666.654

И. В. Мацукевич, аспирант (БГТУ); **А. И. Клындюк**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТОВ (Ca,Bi)₃Co₄O_{9+δ}**

Твердофазным и цитратным методами получены керамические образцы твердых растворов (Ca,Bi)₃Co₄O_{9+δ}, изучено влияние метода получения на кристалло- и микроструктурные, физико-химические и функциональные характеристики этих материалов. Подобраны режимы температурно-временной обработки керамики (Ca,Bi)₃Co₄O_{9+δ}. Установлено, что максимальное значение фактора мощности среди полученной керамики – 240 мкВт/(м · К²) при температуре 1100 К – демонстрирует твердый раствор Ca_{2,8}Bi_{0,2}Co₄O_{9+δ}, синтезированный цитратным методом. Показано, что цитратный метод обладает значительными преимуществами по сравнению с твердофазным, поскольку позволяет уменьшить энергозатраты при синтезе и получить при этом более плотную, мелкозернистую и электропроводящую керамику с меньшим значением коэффициента линейного теплового расширения и более высокими значениями фактора мощности.

The ceramic samples of the (Ca,Bi)₃Co₄O_{9+δ} were prepared using solid-state reactions and citrate methods. The influence of the preparation method on the crystal and microstructural, physicochemical and functional characteristics of these materials was studied. The temperature-time processing regimes of the (Ca,Bi)₃Co₄O_{9+δ} ceramics were selected. It is found that Ca_{2,8}Bi_{0,2}Co₄O_{9+δ} solid solution, which was prepared by a citrate method, demonstrated the maximal value of the power factor (240 μW/(m · K²) at 1100 K) among the ceramics prepared. It is shown that citrate method has significant advantages in comparison with the solid-state reactions one because it allows to reduce energy consumption during the synthesis and at the same time to prepare more dense, fine-grained, and electrically conducting ceramics with a lower linear thermal expansion coefficient and higher power factor.

Введение. Слоистый кобальтит кальция Ca₃Co₄O_{9+δ} представляет собой перспективный материал для высокотемпературной термоэлектронной конверсии, поскольку характеризуется высокими термоэлектрическими показателями, относительно низкой стоимостью и устойчивостью к воздействию атмосферного кислорода [1].

Функциональные характеристики керамики на основе Ca₃Co₄O_{9+δ} могут быть улучшены за счет частичного замещения катионов кальция катионами висмута в его структуре [2, 3], а также при использовании альтернативных твердофазному «мягких» методов синтеза [3–5], в связи с чем разработка методов химической модификации слоистого кобальтита кальция при помощи «мягких», низкотемпературных методов синтеза имеет большое значение для современного термоэлектрического материаловедения.

В настоящей работе изучено влияние метода получения на кристаллическую структуру, микроструктуру, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС керамических образцов слоистых кобальтитов (Ca,Bi)₃Co₄O_{9+δ}.

Методика эксперимента. Керамику состава Ca_{3-x}Bi_xCo₄O_{9+δ} (x = 0,0; 0,2) синтезировали твердофазным (образцы А) и цитратным (образцы В) методами.

Образцы А получали из CaCO₃ (ч.), Bi₂O₃ (ч.) и Co₃O₄ (ч.), которые смешивали в молярном соотношении (9 – 3x) : 3x : 4 в планетарной мельнице Pulverizette 6 (фирма Fritsch, Германия) с добавлением этанола, прессовали под давлением 0,13 МПа в диски диаметром 25 мм

и толщиной 3–5 мм и отжигали в течение 12 ч при 1173 К, перемалывали в мельнице Pulverizette 6 (с добавлением этанола), перепрессовывали под давлением 0,26 МПа в бруски размером 5×5×30 мм, которые спекали на протяжении 4–20 ч при 1193 К.

Для синтеза образцов В готовили водные растворы Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (ч.д.а.) (C = 0,6 М), Bi(NO₃)₃ (получали растворением Bi₂O₃ (ч.) в HNO₃ (конц.)) (C = 0,6 М), Co(NO₃)₂ · 6H₂O (ч.д.а.) (C = 0,8 М) и C₆H₈O₇ (ч.) (C = 0,5 М), которые смешивали в объемном соотношении (1 – x) : x : 1 : 5, после чего полученный раствор упаривали при 343 К до образования вязкого фиолетового геля (в процессе выпаривания раствора наблюдалось интенсивное выделение NO₂, обусловленное разложением входящей в состав раствора HNO₃).

Полученный гель сушили при 383–403 К на электроплитке до образования карамелеобразной массы, которую измельчали и дополнительно высушивали в муфельной печи в течение 2 ч при 423 К с последующим перетирированием. Образовавшийся грязно-розовый порошок отжигали на протяжении 4 ч при 873 К. Полученный на этой стадии черный порошок тщательно перетирали и прессовали в таблетки и бруски, которые отжигали в течение 4–10 ч в интервале температур 1123–1173 К с последующим спеканием на протяжении 4–20 ч при 1183 К.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK_α-излучение) и

ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). Оптическую плотность растворов (образцы *B*) контролировали при помощи фотометра КФК-3-01.

Термический анализ смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 , а также порошка прекурсора при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ цитратным методом после высушивания при 403 К проводили при помощи системы термического анализа Mettler Toledo (Швейцария) на воздухе в интервале температур 298–1173 К со скоростью нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Гранулометрический состав смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 и порошка прекурсора $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ цитратным методом после его отжига при 873 К определяли при помощи лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 MicroTec Fritsch GmbH (Германия). Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{эксп}}$) определяли по их массе и геометрическим размерам.

Тепловое расширение, удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [6, 7]. Значение фактора мощности керамики рассчитывали по формуле $P = S^2\sigma$. Величины коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР, α) и кажущейся энергии активации электропроводности (E_a) образцов находили из линейных участков зависимостей $\Delta l / l_0 = f(T)$ и $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ соответственно.

Результаты и их обсуждение. Как видно из рис. 1, спектры поглощения растворов, используемых при синтезе керамики цитратным методом, в процессе их упаривания практически не изменяются, из чего можно заключить, что «растворная стадия» цитратного метода не со-

провождается химическими превращениями, а сводится только к гомогенизации образцов на молекулярном уровне (наноуровне).

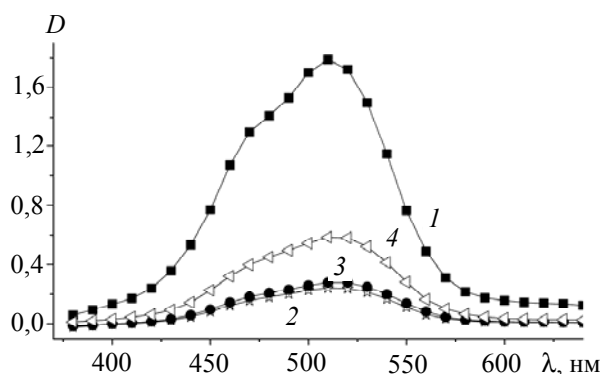


Рис. 1. Спектры поглощения исходного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), смеси растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (2) и этой же смеси после ее выпаривания в течение 2 ч (3) и 8 ч (4)

Размер частиц порошкообразной смеси CaCO_3 и Co_3O_4 после помола в планетарной мельнице варьировался в пределах 0,4–15 мкм с преобладанием фракций с размерами частиц 0,7–0,9 мкм, 2–3 мкм и 7–8 мкм (рис. 2, *a*), а размер частиц порошка прекурсора $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (образец *B*) после отжига при 873 К и перетирания в агатовой ступке изменялся в пределах 0,2–15,0 мкм с преобладанием фракций с размерами частиц 0,6–0,7 мкм, 1–2 мкм и 8–9 мкм (рис. 2, *б*). Учитывая, что крупноразмерная фракция (8–9 мкм) образца *B* представляет собой не отдельные частицы CaCO_3 и Co_3O_4 , а их агрегаты (агломераты), на основании результатов гранулометрического анализа можно сделать заключение о том, что размер отдельных частиц в порошке *A* больше, чем в порошке *B*.

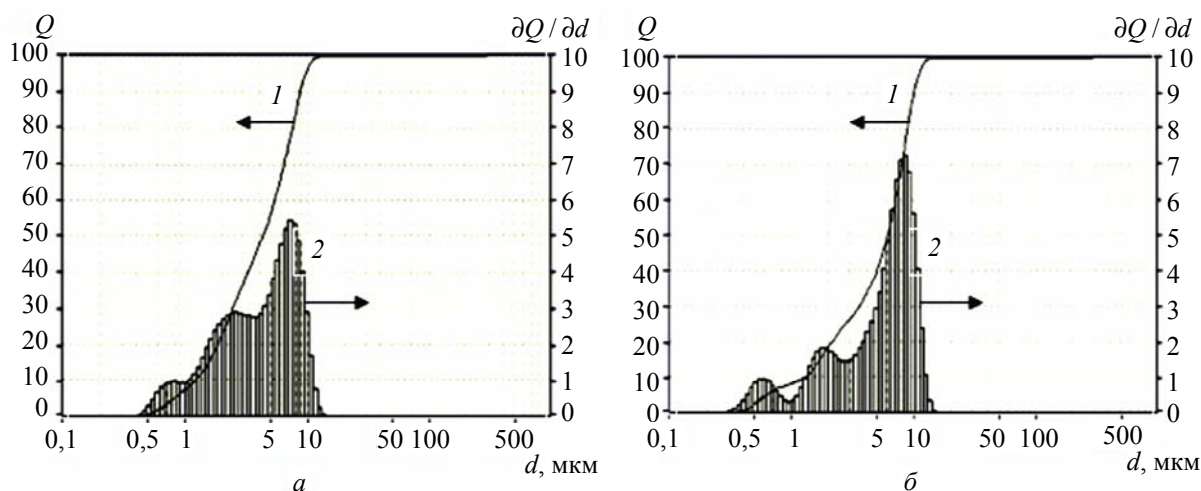


Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения частиц смеси карбоната кальция CaCO_3 и оксида кобальта Co_3O_4 (*a*) и прекурсора $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученного цитратным методом (*б*)

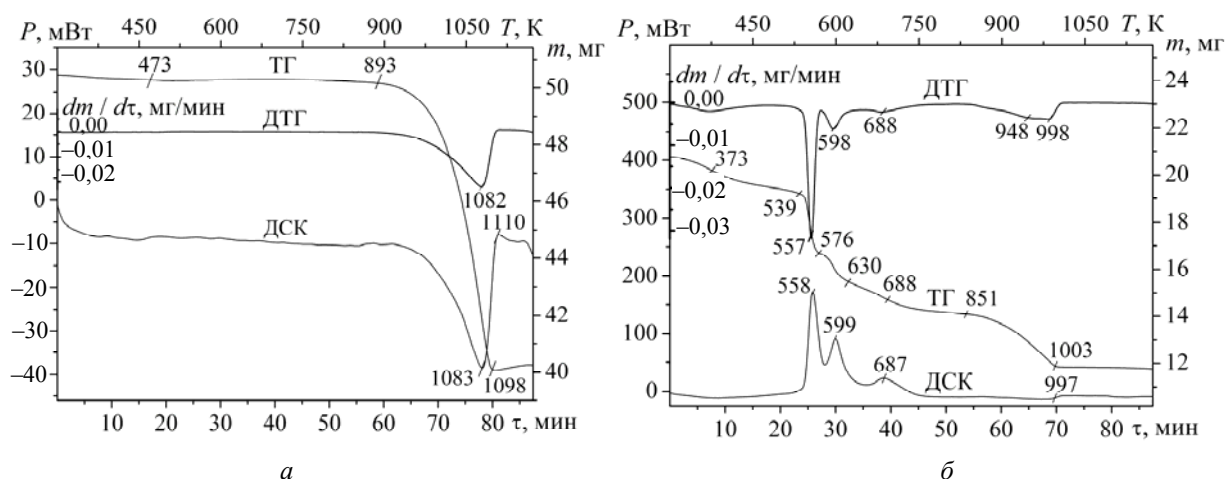
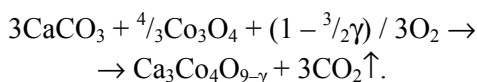


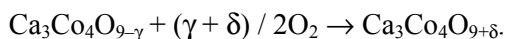
Рис. 3. Результаты термического анализа смеси порошков карбоната кальция CaCO_3 и оксида кобальта Co_3O_4 (а) и прекурсора $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученного цитратным методом (б)

Результаты термического анализа реакционных смесей представлены на рис. 3. Как видно, термогравиметрическую (ТГ) кривую смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 (рис. 3, а) можно разбить на четыре участка, причем на первых трех масса навески уменьшается, а на четвертой – увеличивается.

Потеря массы навески на первых двух стадиях невелика ($\approx 0,37$ и $\approx 0,21\%$ в интервале температур $298 < T < 473$ К и $473 < T < 893$ К соответственно) и обусловлена, очевидно, выделением из порошка адсорбированной и слабовязанной воды, а также, возможно, разложением частиц CaCO_3 , входящих в состав малоразмерной фракции ($0,7 < d < 0,9$ мкм). При 893 К начинается интенсивная ($\approx 20,06\%$ или $\approx 10,12$ мг, что близко к расчетной потере массы – $\approx 10,72$ мг) потеря массы навески, сопровождающаяся выраженным эндотермическим эффектом с экстремумом при 1083 К (рис. 3, а, кривая ДСК) и соответствующая разложению CaCO_3 (согласно [8], разложение карбоната кальция на воздухе начинается вблизи 900 К) с образованием продукта реакции – слоистого кобальтита кальция:



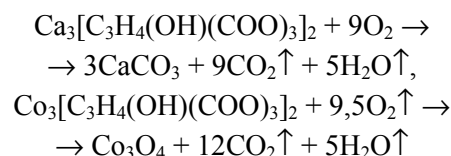
Увеличение массы навески на четвертом участке кривой ТГ ($1098 < T < 1197$ К) ($\approx 0,41\%$), сопровождающееся небольшим размытым экзотермическим эффектом с экстремумом при 1110 К, происходит вследствие донасыщения кобальтита кальция кислородом:



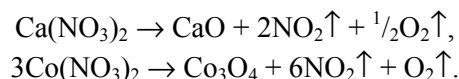
Разложение прекурсора $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученного цитратным методом (образец В), протекает сложным образом: кривая ТГ в этом случае состоит из восьми участков (рис. 3, б).

На первых двух стадиях процесса потеря массы составляет $\approx 2,72\%$ ($298 < T < 373$ К) и $\approx 4,83\%$ ($373 < T < 539$ К), что отвечает выделению из образца соответственно свободной и связанной воды [4].

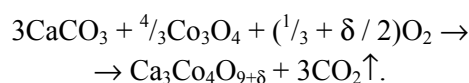
Уменьшение массы порошка на третьей – шестой стадиях ($\approx 11,95\%$ при $539 < T < 576$ К, $\approx 6,03\%$ при $576 < T < 630$ К, $\approx 2,92\%$ при $630 < T < 688$ К и $\approx 3,79\%$ при $688 < T < 851$ К), сопровождающееся выраженными экзотермическими эффектами с экстремумами при 588, 599 и 687 К, происходит вследствие ступенчатого окисления цитратов кальция ($\text{Ca}_3[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2$) и кобальта ($\text{Co}_3[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2$) до CaCO_3 и Co_3O_4 [4, 5] по реакциям



атмосферным кислородом, а также кислородом, выделяющимся при разложении нитратов кальция и кобальта:



Потеря массы на седьмой стадии ($\approx 10,70\%$ при $851 < T < 1003$ К) сопровождается размытым эндотермическим эффектом с экстремумом при 997 К и отвечает разложению карбоната кальция с образованием продукта реакции – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [4, 5]:



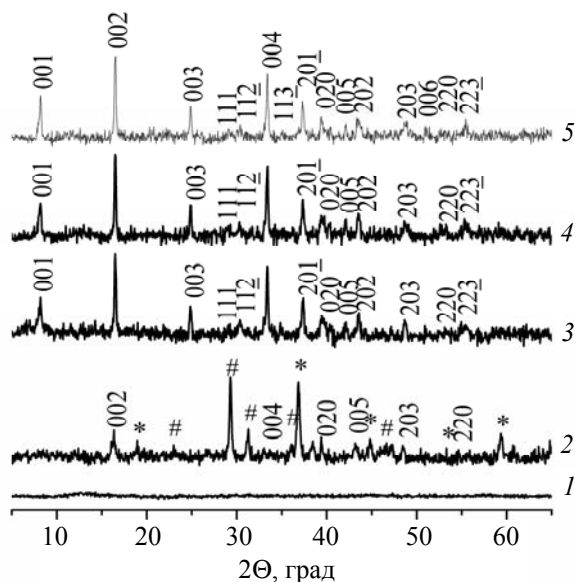
Уменьшение массы на восьмой стадии невелика ($\approx 0,39\%$ при $1003 < T < 1197$ К) и отвечает, по всей видимости, завершению реакции образования $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Таблица 1

Значения параметров кристаллической структуры кобальтитов $(\text{Ca}, \text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Состав	a , нм	b_1 , нм	b_2 , нм	c , нм	β , град	V , нм ³	b_1 / b_2
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (A)	0,4836(5)	0,4561(5)	0,2821(5)	1,083(1)	98,19(5)	0,2365(7)	1,617
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (B)	0,4830(7)	0,4562(8)	0,2812(6)	1,085(1)	98,28(8)	0,2365(10)	1,622
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (A)	0,4849(7)	0,4579(7)	0,2833(6)	1,087(1)	98,30(7)	0,2389(9)	1,617
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (B)	0,4856(6)	0,4596(7)	0,2854(9)	1,086(1)	98,21(6)	0,2398(8)	1,610

Образец A после завершения синтеза был, в пределах погрешности РФА, однофазным и представлял собой кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 4, кривая 5), а найденные нами параметры его кристаллической структуры (табл. 1) хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым параметры элементарной ячейки для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ составляют $a = 0,48376(7)$ нм; $b_1 = 0,45565(6)$ нм; $b_2 = 0,28189(4)$ нм; $c = 1,0833(1)$ нм; $\beta = 98,06(1)^\circ$ [9].

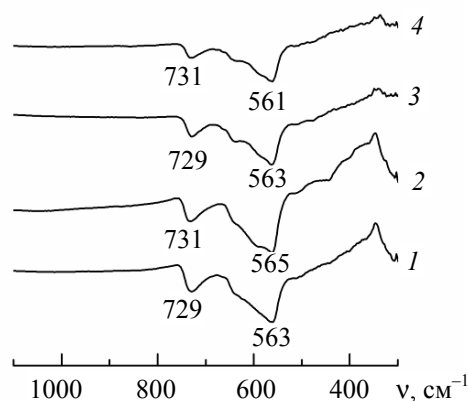
Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$:

- 1 – образец B, высушенный при 423 К;
 2 – образец B, отожженный при 873 К в течение 4 ч;
 3 – образец B, отожженный при 1123 К на протяжении 4 ч; 4 – образец B, отожженный при 1123 К в течение 10 ч и при 1183 К на протяжении 8 ч; 5 – образец A, отожженный при 1173 К в течение 12 ч и при 1193 К на протяжении 12 ч;
 * – CaCO_3 ; # – Co_3O_4

Как видно из рис. 4, образование $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в образце B начинается уже при 873 К (кривая 2) и практически завершается после отжига образца в течение 4 ч при 1123 К (кривая 3). Таким образом, использование цитратной методики позволяет существенно снизить температуру (на 50 К) и время синтеза (в 3 раза) кобальтита кальция.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что параметры кристаллической структуры кобальтитов $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0,0; 0,2$) практически не зависят от способа их получения и закономерно увеличиваются при частичном замещении кальция висмутом (согласно [10], для к.ч. = 6 $R(\text{Bi}^{3+}) > R(\text{Ca}^{2+})$).

На ИК-спектрах поглощения порошков $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ наблюдали две полосы поглощения с экстремумами при $561\text{--}565\text{ см}^{-1}$ (ν_1) и $729\text{--}731\text{ см}^{-1}$ (ν_2), соответствующие валентным колебаниям связей Co–O (ν_1) и Ca(Bi)–O (ν_2) в их структуре [4]. Результаты ИК-спектроскопии поглощения хорошо согласуются с данными РФА и указывают на идентичность образцов $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных твердофазным и цитратным способами.

Рис. 5. ИК-спектры поглощения порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1, 2) и $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3, 4), полученных твердофазным (1, 3) и цитратным (2, 4) методами

Для использования на практике $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и его производные необходимо готовить в виде высокоплотной керамики. Спекаемость керамики улучшается при увеличении температуры ($T_{\text{спек}}$) и времени спекания. Температура спекания $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ограничена температурой его перитектического плавления (1199 К [11]), влияние же времени спекания на плотность керамики показано на рис. 6, из которого видно, что максимальная плотность керамики A составляет $\approx 2,7\text{ г/см}^3$ и достигается после 12 ч спекания при 1193 К, тогда как плотность керамики B достигает значения $\approx 3,2\text{ г/см}^3$ уже после 8 ч спекания при 1183 К.

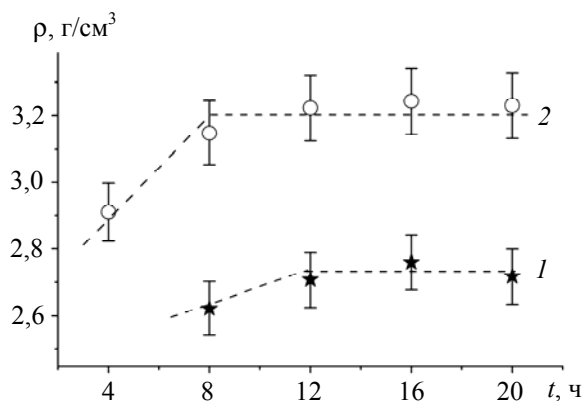
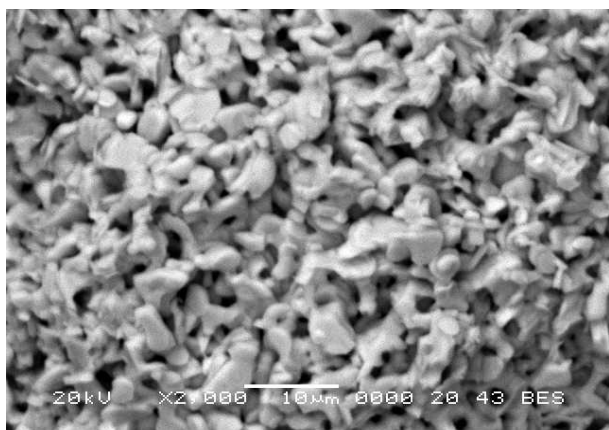


Рис. 6. Зависимость кажущейся плотности (ρ) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ от времени спекания (t): 1 – образец A , $T_{\text{спек}} = 1193 \text{ K}$; 2 – образец B , $T_{\text{спек}} = 1183 \text{ K}$

Кристаллиты $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ имели форму пластинок со средними размерами $3,1 \times 2,4 \times 0,9 \text{ мкм}$ и $2,5 \times 1,7 \times 0,5 \text{ мкм}$ для образцов A и B соответственно; при этом пластины широкой стороной были ориентированы, главным образом, перпендикулярно оси прессования (рис. 7).



a



б

Рис. 7. Микрофотографии поверхности сколов (перпендикулярно оси прессования) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$: *a* – образец B ; *б* – образец A

Сопоставляя результаты РФА, денситометрии и электронной микроскопии, можно сделать заключение о том, что применение цитратного метода позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику, причем с меньшими энергозатратами, чем при использовании твердофазного метода.

Зависимости $\Delta l / l_0 = f(T)$ для исследованных образцов были практически линейными, из чего следует, что в интервале температур 300–1100 К оксиды $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ не испытывают структурных фазовых переходов. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, КЛТР образцов уменьшается при частичном замещении кальция висмутом и для полученной цитратным методом керамики несколько ниже, чем для полученной методом твердофазных реакций; последнее может быть связано с меньшей пористостью керамики, полученной цитратным методом.

Результаты исследования электрофизических и термоэлектрических свойств слоистых кобальтитов $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ представлены на рис. 8. Как видно, исследованные оксиды являются полупроводниками p -типа ($\partial\sigma / \partial T > 0$, $S > 0$, рис. 8, *a*, *б*), причем характер электропроводности незамещенной фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при температуре выше 900 К изменяется к металлическому ($\partial\sigma / \partial T < 0$), что, очевидно, вызвано выделением слабосвязанного кислорода (δ) из объема керамики в окружающую среду. Величина проводимости керамики, полученной цитратным методом, выше, чем методом твердофазных реакций (рис. 8, *a*), что, возможно, обусловлено ее меньшей пористостью. Значения кажущейся энергии активации электропроводности исследованных образцов возрастали при замещении кальция висмутом, а для твердого раствора $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученного цитратным методом, были выше, чем для керамики того же состава, синтезированной по методу твердофазных реакций (табл. 2).

Таблица 2

Значения КЛТР (α), кажущейся энергии активации электропроводности (E_a) и кажущейся плотности (ρ) керамики $(\text{Ca}, \text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Состав	$\alpha \cdot 10^5, \text{ K}^{-1}$	$E_a, \text{ эВ}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} (A)$	1,29	0,069	2,73
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} (B)$	1,28	0,065	3,20
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} (A)$	1,17	0,089	2,36
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} (B)$	1,15	0,105	2,50

Значения коэффициента термо-ЭДС керамики $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ увеличивались при замещении кальция висмутом (при высоких температурах) и практически не зависели от способа получения керамики (рис. 8, *б*).

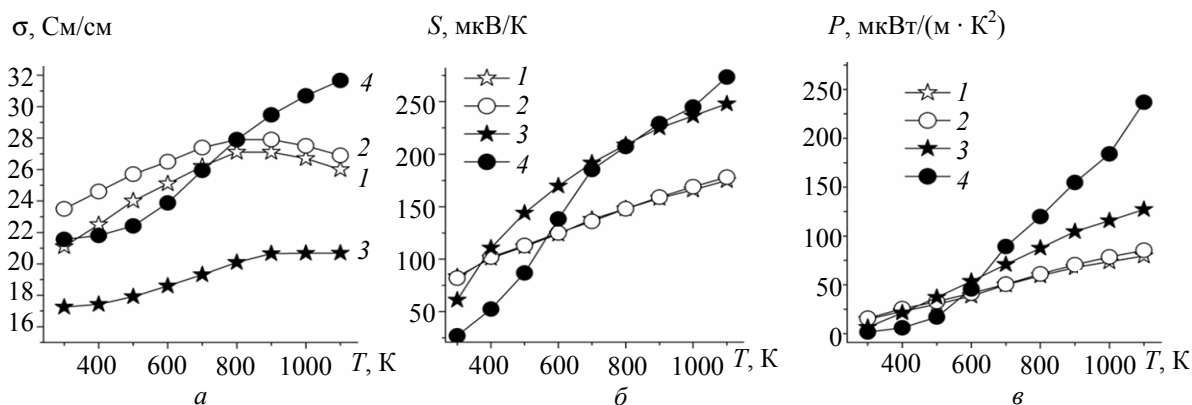


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1, 2) и $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3, 4), полученной твердофазным (1, 3) и цитратным (2, 4) методами

Величина фактора мощности исследованных термоэлектрических оксидов возрастала при увеличении температуры, при частичном замещении кальция висмутом и для образцов, полученных цитратным методом, была значительно выше, чем для керамики, синтезированной твердофазным способом (рис. 8, в). Наибольшее значение фактора мощности демонстрирует полученная цитратным методом керамика $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – 240 мкВт/(м · К²) при температуре 1100 К.

Заключение. Изучено влияние метода получения и частичного замещения кальция висмутом на кристаллическую структуру, микроструктуру, физико-химические и термоэлектрические свойства керамических образцов фаз $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Установлено, что максимальное значение фактора мощности среди полученной керамики (240 мкВт/(м · К²) при температуре 1100 К) демонстрирует твердый раствор $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, синтезированный цитратным методом. Показано, что использование цитратного метода позволяет уменьшить энергозатраты при синтезе и получить при этом более плотную, мелкозернистую и электропроводящую керамику с меньшим коэффициентом линейного теплового расширения и более высоким фактором мощности.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02).

Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.

2. Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Materials $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0,0 < x < 0,75$) / S. Li [et al.] // Chem. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 2424–2427.

3. Synthesis and thermoelectric power factor of $(\text{Ca}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ composites / Y. Song [et al.] // Mater. Chem. and Phys. – 2009. – Vol. 113. – P. 645–649.

4. Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ nanoparticles by citrate sol-gel method / Y. Zhang [et al.] // Mater. Lett. – 2006. – Vol. 60. – P. 2443–2446.

5. Lerssongkram, N. Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Prepared by Sol-Gel Method Using PVA / N. Lerssongkram, S. Pinitsoontorn, N. Keawprak // KKU Research Journal. – 2011. – Vol. 16(1). – P. 11–19.

6. Клындюк, А. И. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая, Е. М. Дятлова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 99–102.

7. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84.

8. Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – С. 190.

9. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / А. С. Michel [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, № 1. – P. 166–175.

10. Shannon, R. D. Revised Values of Effective Ionic Radii / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Crystallogr. – 1969. – Vol. 25B. – Pt. 5. – P. 946–960.

11. Wodermann, E. Phase Equilibria in the System CaO -Cobalt Oxide in Air / E. Wodermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32. – P. 1455–1459.

Поступила 01.03.2012