

УДК 54.31 + 666.654

Е. А. ЧИЖОВА,
С. В. ШЕВЧЕНКО

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ
КОБАЛЬТА И МЕДИ**

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Республика Беларусь*

Твердофазным методом получена керамика слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с добавками оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) и меди (Cu_2O , CuO), изучены ее пористость, электропроводность и термо-ЭДС, рассчитаны значения фактора мощности и кажущейся энергии активации электропроводности. Найдено, что спекаемость керамики улучшается при добавлении к ней оксидов меди (Cu_2O , CuO), электропроводность возрастает при введении в керамику Cu_2O , а коэффициент термо-ЭДС – при добавлении Co_2O_3 . Наибольшие значения фактора мощности характерны для керамики, включающей 8 масс. % Co_2O_3 или Cu_2O (220 и 206 мкВт/(м · К²) при 1050 К), что в 1,55 и 1,45 раза выше, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Using solid-state reactions method the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics with additions of cobalt oxides (Co_3O_4 , Co_2O_3), and copper oxides (Cu_2O , CuO) had been prepared, its porosity, electrical conductivity, and thermo-EMF coefficient had been studied, and values of its power factor and apparent activation energy of electrical conductivity had been calculated. It had been found, that sinterability of ceramics improved at addition of Cu_2O , CuO copper oxides to it, electrical conductivity increased at introduction of Cu_2O into ceramics, and thermo-EMF coefficient enlarged when Co_2O_3 was added to it. The ceramics having composition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ wt. \% } \text{Co}_2\text{O}_3$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ wt. \% } \text{Cu}_2\text{O}$ demonstrated maximal power factor values equal to 220 and 206 $\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ at 1050 K, which were 1.55 and 1.45 times larger as compared with basic ceramics of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ phase.

Ключевые слова: слоистый кобальтит кальция; оксидные термоэлектрики; электропроводность; термо-ЭДС; фактор мощности.

Keywords: layered calcium cobaltite; oxide thermoelectrics; electrical conductivity; thermo-EMF; power factor.

Слоистый кобальтит кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) представляет собой перспективную основу для разработки материалов *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектродвигателей, так как характеризуется высокими значениями элект-

тропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, что обуславливает высокие значения его фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности, а также устойчив на воздухе в широком интервале температур [1, 2].

Термоэлектрические характеристики керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ уступают таковым для монокристаллов, но могут быть улучшены за счет применения вместо твердофазного метода различных низкотемпературных «растворных» методов синтеза [3, 4], использования горячего прессования [4] либо плазменно-искрового спекания [5], путем частичного замещения в структуре фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ионов кальция ионами висмута [2, 6, 7] либо редкоземельных элементов [2, 8, 9] или ионов кобальта ионами переходных либо тяжелых металлов [2, 10, 11], а также за счет создания в керамике химической [12] либо фазовой неоднородности [7, 13–15].

В керамике на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ фазовая неоднородность может быть создана различными способами: введением второй фазы в шихту на стадии синтеза или спекания [16, 17], варьированием катионной стехиометрии исходной смеси с целью выхода за пределы области гомогенности фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [18] (согласно [19] на воздухе слоистый кобальтит кальция может существовать в области составов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,87}\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,07}\text{O}_{9+\delta}$), а также отжигом керамики при температурах, превышающих температуру перитектоидного распада $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($T_{\text{п}} = 926^\circ\text{C}$ [19]) по реакции $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} \leftrightarrow \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + (\text{Co},\text{Ca})\text{O}$.

В работе изучена возможность улучшения термоэлектрических свойств керамики на основе слоистого кобальтита кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) путем модификации ее оксидами кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) и меди (Cu_2O , CuO).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получали керамическим методом из карбоната кальция CaCO_3 (ч. д. а.) и оксида кобальта Co_3O_4 (ч. д. а.), взятых в молярном соотношении 9 : 4, смесь которых подвергали помолу в планетарной лабораторной шаровой мельнице Retsch PM 100 CM (300 об/мин, 1 ч, материал мелющих шаров и стакана – ZrO_2 , с добавлением этанола), после чего прессовали с добавлением этанола в таблетки диаметром 25 мм и высотой 4–6 мм и обжигали при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч на корундовых подложках. После обжига керамику измельчали и подвергали повторному помолу, а затем к порошку $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ добавляли порошки Co_3O_4 (ч. д. а.), Co_2O_3 (ч. д. а.), Cu_2O (ч. д. а.) и CuO (ч. д. а.) в количестве 2, 5, 8, 10 и 15 масс. %. После помола порошки прессовали в штабики размером 5×5×30 мм, которые затем спекали на воздухе при температуре 1193 К в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 5×5×2 мм.

Идентификацию образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр)).

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{каж}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Общую пористость ($\Pi_{\text{общ}}$) керамики рассчитывали по формуле $\Pi_{\text{общ}} = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100 \%$, где $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{рент}}$ – кажущаяся и рентгенографическая плотности образца ($\rho_{\text{рент}} = 4,677 \text{ г/см}^3$ [20]). Электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [9, 21]. Перед измерениями на торцах образцов формировали серебряные контакты [21]. Значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) керамики определяли из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, а величину фактора мощности (P) образцов вычисляли по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа основной фазой спеченной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ масс. \% MeO}_x$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}$) является слоистый кобальтит кальция [22], положения рефлексов которого практически не изменяются при варьировании модифицирующей добавки. Отсутствие на дифрактограммах порошков рефлексов фаз примесных оксидов металлов (Co_3O_4 , Co_2O_3 , Cu_2O , CuO) обусловлено, вероятно, тем, что вследствие способности частично растворяться в кристаллической решетке слоистого кобальтита кальция [6, 7, 10, 11, 15, 19] они содержатся в спеченных образцах в количестве, меньшем чувствительности РФА. Неизменность же положений рефлексов слоистого кобальтита кальция при растворении в нем оксидов кобальта или меди связана, видимо, с тем, что из-за слоистого характера структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ параметры его элементарной ячейки слабо изменяются при небольших степенях замещения ионов кобальта ионами других металлов. Наиболее выражены рефлекс фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с индексами Миллера 001, что указывает на сильную анизотропию зерен керамики, представляющих собой пластины (чешуйки), вытянутые в направлении слоев $-\text{CoO}_2-$ кристаллической структуры этой фазы.

Кажущаяся плотность керамики на основе слоистого кобальтита кальция уменьшается при введении в нее оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) и возрастает при добавлении к ней оксидов меди (Cu_2O , CuO) (таблица).

Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$, г/см³), пористости (Π , %), кажущейся энергии активации электропроводности (E_A , эВ), электропроводности (σ_{1050} , См/см), коэффициента термо-ЭДС (S_{1050} , мВ/К) и фактора мощности (P_{1050} , мВт/(м · К²) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + a \text{ масс. \% Me}_x\text{O}_y$

Me_xO_y	a	$\rho_{\text{каж}}$	$\Pi_{\text{общ}}$	E_A	σ_{1050}	S_{1050}	P_{1050}
–	0	3,23	31	0,092	38,6	192	142
Co_3O_4	8	2,74	41	0,080	29,5	170	85,3
Co_2O_3	2	2,84	39	0,075	35,3	151	80,4
	5	2,73	42	0,078	27,4	140	53,6

Окончание таблицы

Me_xO_y	a	$\rho_{\text{каж}}$	$P_{\text{общ}}$	E_A	σ_{1050}	S_{1050}	P_{1050}
Co_2O_3	8	3,05	35	0,049	30,0	271	220
	10	2,77	41	0,067	21,7	190	78,2
	15	2,83	40	0,067	16,3	157	40,3
CuO	8	4,08	13	0,168	24,4	209	107
Cu_2O	2	3,52	25	0,084	46,5	101	47,4
	5	3,84	18	0,075	47,4	172	140
	8	3,93	16	0,086	52,4	198	206
	15	4,10	12	0,114	21,0	182	69,6

Увеличение содержания оксида меди(I) в керамике приводит к закономерному снижению ее пористости от 31 % для немодифицированного слоистого кобальтита кальция до 12 % для керамики состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 15$ масс. % Cu_2O . Пористость керамики, модифицированной оксидом кобальта(III), выше, чем чистого кобальтита кальция, и изменяется в пределах 35–41 %. Таким образом, введение в керамику оксидов одно- (Cu_2O) и двухвалентной меди (CuO) позволяет значительно улучшить спекаемость образцов за счет уменьшения их пористости.

Как видно из рис. 1–3, *а, б*, электропроводность полученных и исследованных материалов носит полупроводниковый характер, поскольку $\partial\sigma/\partial T > 0$. Электропроводность образца состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 8$ масс. % Co_2O_3 имеет металлический характер, поскольку $\partial\sigma/\partial T < 0$. Эти материалы представляют собой проводники *p*-типа ($S > 0$), что характерно для керамики на основе слоистого кобальтита кальция [2–11, 16–18]. Электропроводность образцов $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + a$ масс. % Co_2O_3 с ростом количества модифицирующей добавки (при $T > 700$ К) снижается (рис. 2, *а, в*), что связано, вероятно, как с увеличением пористости керамики, так и с тем, что вводимые в керамику добавки образуют между более электропроводящими зернами основной фазы – $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ – прослойки менее проводящих фаз, снижающих общую электропроводность материалов.

При введении в керамику до 8 масс. % Cu_2O электропроводность ее возрастает (рис. 3, *а, в*), что может быть обусловлено снижением пористости образцов, а затем уменьшается. Величина кажущейся энергии активации электропроводности исследованной керамики изменяется в пределах 0,049–0,168 эВ, уменьшаясь при введении в керамику на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3), меди(I) и возрастая при введении в нее CuO . При этом наименьшее и наибольшее значение E_A зафиксировано для образцов состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 8$ масс. % Co_2O_3 и $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 8$ масс. % CuO – 0,049 и 0,168 эВ соответственно (см. таблицу).

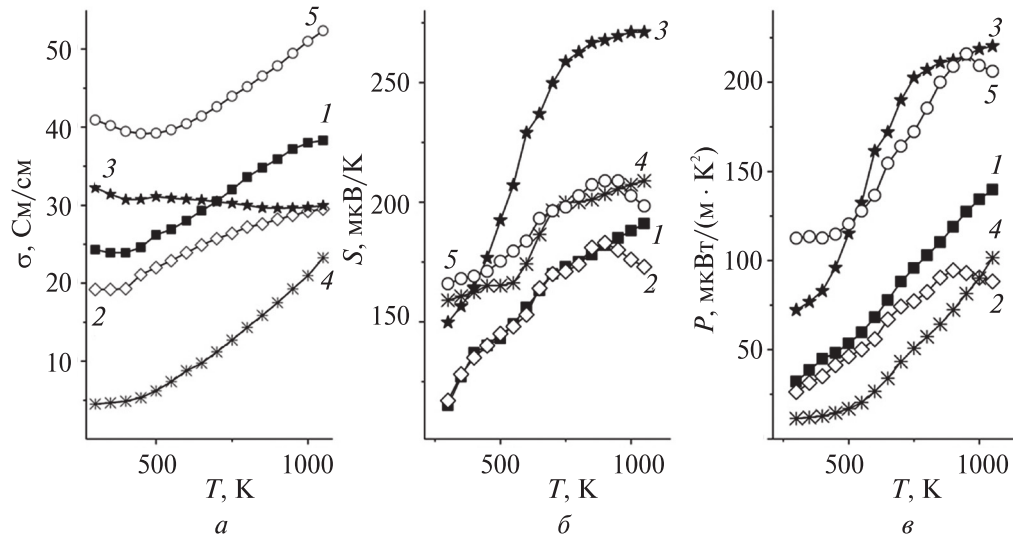


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) керамических образцов состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ масс. % Me_xO_y ; $\text{Me}_x\text{O}_y = \text{Co}_3\text{O}_4$ (2), Co_3O_3 (3), CuO (4), Cu_2O (5)

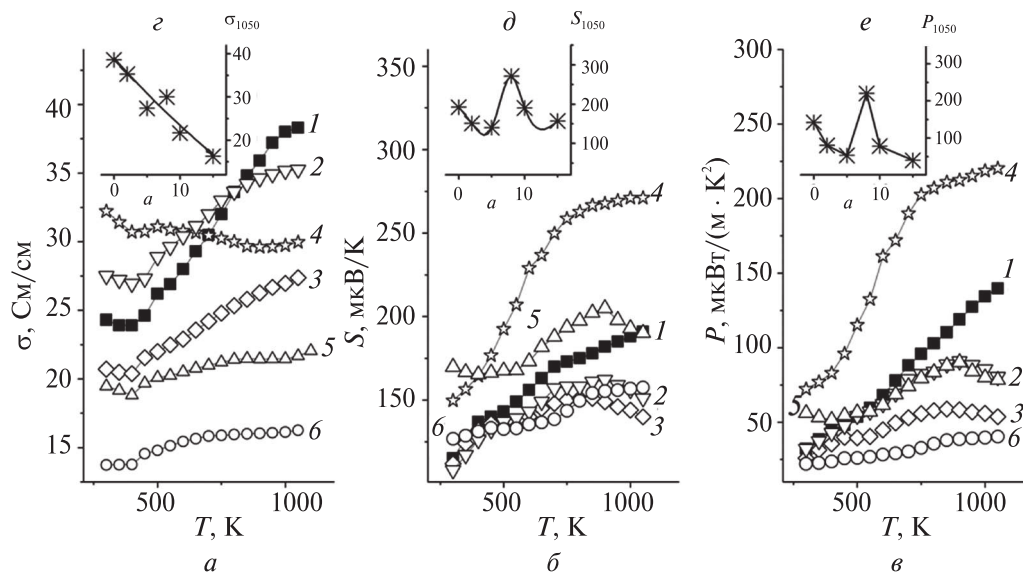


Рис. 2. Температурные (а–в) и концентрационные (z–e) зависимости удельной электропроводности (а, z), коэффициента термо-ЭДС (б, d) и фактора мощности (в, e) спеченной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + a$ масс. % Co_2O_3 ; $a = 0$ (1); 2 (2); 5 (3); 8 (4); 10 (5); 15 (6)

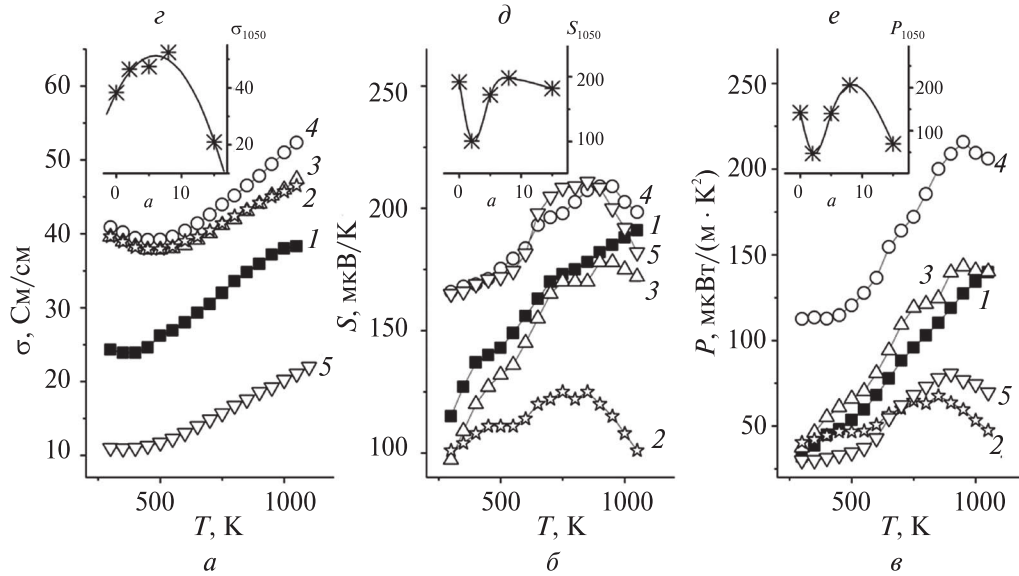


Рис. 3. Температурные (а–в) и концентрационные (z–е) зависимости удельной электропроводности (а, z), коэффициента термо-ЭДС (б, д) и фактора мощности (в, е) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + a$ масс. % Cu_2O : $a = 0$ (1); 2 (2); 5 (3); 8 (4); 15 (5)

Значения коэффициента термо-ЭДС керамики возрастают при увеличении температуры во всем исследованном интервале температур при введении в керамику 8 масс. % CuO и Co_2O_3 . Для материалов с добавками 8 масс. % Co_3O_4 , 2–15 масс. % Cu_2O и 2, 5, 10 и 15 масс. % Co_2O_3 при $T > 850\text{--}900$ К наблюдается уменьшение S при возрастании температуры. При этом для образцов с добавками 8 масс. % CuO , 8, 10 масс. % Co_2O_3 , а также 8, 15 масс. % Cu_2O величина коэффициента Зеебека (S) заметно выше, чем у базового слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а у керамики с добавками 8 масс. % Co_3O_4 – близка к таковым (рис. 1–3, б). Наибольшие значения коэффициента термо-ЭДС наблюдаются у керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ масс. % Co_2O_3 (206 мкВ/К при температуре 1050 К) (см. таблицу), причем в интервале температур 750–1100 К они на 42–49 % выше, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 2, б). Отмеченное возрастание коэффициента термо-ЭДС обусловлено, по всей видимости, тем, что модификация керамики слоистого кобальтита кальция оксидами кобальта и меди приводит к созданию в ней фазовой неоднородности, в результате чего термо-ЭДС керамики возрастает за счет увеличения ее гетеросоставляющей [14].

Температурные зависимости фактора мощности исследованных материалов симбатны зависимостям коэффициента термо-ЭДС (рис. 1–3, б, в), при этом рост фактора мощности по сравнению со слоистым кобальтитом

кальция наблюдается в случае керамики с добавками 5 и 8 масс. % Cu_2O и 8 масс. % Co_2O_3 . Наибольшие значения фактора мощности имеет керамика состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ масс. % Co_2O_3 , для которой при температуре 1050 К значение P составляет 220 мкВт/(м · К²) соответственно, что в 1,55 раза выше, чем в случае базовой керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при той же температуре (142 мкВт/(м · К²)), см. таблицу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезирована керамика слоистого кобальтита кальция, модифицированная оксидами переходных металлов (Co_3O_4 , Co_2O_3 , Cu_2O , CuO), исследованы ее пористость, электропроводность и термо-ЭДС керамики, рассчитаны значения фактора мощности и кажущейся энергии активации электропроводности. Установлено, что спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита кальция улучшается при введении в нее оксидов меди (Cu_2O , CuO), электропроводность возрастает при добавлении к ней Cu_2O , а коэффициент термо-ЭДС – при введении Co_2O_3 . При этом наибольшими значениями фактора мощности обладают материалы состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ масс. % Co_2O_3 и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ масс. % Cu_2O , для которых величина P_{1050} составляет 220 и 206 мкВт/(м · К²) соответственно, что в 1,55 и 1,45 раза выше, чем в случае базовой керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($P_{1050} = 142$ мкВт/(м · К²)).

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.55).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost. Trivandrum, India, 2002.
2. Fergus J. W. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. P. 525–540.
3. Królicka A. K., Piersa M., Mirowska A., Michalska M. Effect of sol-gel and solid-state synthesis techniques on structural, morphological and thermoelectric performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // Ceram. Int. 2018. Vol. 44, № 12. P. 13736–13743.
4. Katsuyama S., Takiguchi Y., Ito M. Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and the investigation of its thermoelectric properties // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. P. 3553–3559.
5. Wu N. Y., Holgate T. C., Nong N. V. [et al.]. High temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ by auto-combustion synthesis and spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. Vol. 34. P. 925–931.
6. Park J. W., Kwak D. H., Yoon S. H., Choi S. C. Thermoelectric properties of highly oriented $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ fabricated by rolling process // J. Ceram. Soc. Jap. 2009. Vol. 117, № 5. P. 643–646.

7. Мацукевич И. В., Клындюк А. И., Тугова Е. А. [и др.]. Термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1,5$) // Неорган. материалы. 2016. Т. 52, № 6. С. 644–650.
8. Preve M., Perez O., Noudem J. G. Bulk textured $\text{Ca}_{2,5}(\text{E})_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$ (E: Pr, Nd, Eu, Dy and Yb) thermoelectric oxides by sinter-forging // Solid State Sci. 2007. Vol. 9. P. 231–235.
9. Клындюк А. И., Мацукевич И. В. Синтез и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln – La, Nd, Sm, Tb–Er) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48, № 10. С. 1181–1186.
10. Wang Y., Sui Y., Ren P. [et al.]. Strongly Correlated Properties and Enhanced Thermoelectric Response in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ (M = Fe, Mn, and Cu) // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 1155–1163.
11. Клындюк А. И., Мацукевич И. В. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (M – Ni–Zn, Mo, W, Pb, Bi) // Неорган. материалы. 2015. Т. 51, № 9. С. 1025–1031.
12. Carvillo P., Chen Y., Boyle C. [et al.]. Thermoelectric Performance Enhancement of Calcium Cobaltite through Barium Grain Boundary Segregation // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 9027–9032.
13. Song Y., Sun Q., Zhao L. [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 // Mat. Chem. Phys. 2009. Vol. 113. P. 645–649.
14. Rasekh Sh., Ferreira N. M., Costa F. M. [et al.]. Development of a new thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x + \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ composite // Scripta Mater. 2014. Vol. 80. P. 1–4.
15. Мацукевич И. В., Клындюк А. И., Тугова Е. А. [и др.]. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 8. С. 1117–1123.
16. Delorme F., Diaz-Chao P., Guilmeau E., Giovannelli F. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{--Co}_3\text{O}_4$ composites // Ceram. Int. 2015. Vol. 41, № 8. P. 10038–10043.
17. Gupta R. K., Sharma R., Mahapatro A. K., Tandon R. P. The effect of ZrO_2 dispersion on the thermoelectric power factor of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // Physica B. 2016. Vol. 483. P. 48–53.
18. Zhou X.-D., Pederson L. R., Thomsen E. [et al.]. Nonstoichiometry and Transport Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4+x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0\text{--}0.4$) // Electrochem. Solid-State Lett. 2009. Vol. 12, № 2. P. F1–F3.
19. Sedmidubsky D., Jakes V., Jankovsky O. [et al.]. Phase equilibria in Ca–Co–O system // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 194. P. 199–205.
20. Madre M. A., Costa F. M., Ferreira N. M. [et al.]. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33. P. 1747–1754.
21. Klyndyuk A. I., Chizhova Ye. A. Thermoelectric properties of the layered oxides $\text{LnBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) // Funct. Mater. 2009. Vol. 16, № 1. P. 17–22.
22. Masset A. C., Michel C., Maignan A. [et al.]. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // Phys. Rev. B. 2000-I. Vol. 62, № 1. P. 166–175.

Поступила в редакцию 14.10.2019.