

УДК 54—31 + 666.654

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ ТЯЖЕЛЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© Канд. хим. наук Е.А. Чижова, канд. хим. наук А.И. Клындюк, Р.С. Латыпов,
канд. хим. наук С.В. Шевченко, В.М. Кононович

УО «Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск,
Республика Беларусь

Твердофазным методом синтезирована керамика на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ с добавками оксидов свинца (PbO , PbO_2), висмута (Bi_2O_3), 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. Установлено, что спекаемость керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ улучшается при добавлении к ней оксидов меди (Cu_2O , CuO), электропроводность возрастает при введении в керамику Cu_2O , а коэффициент термо-ЭДС — при добавлении к керамике Co_2O_3 , при этом наибольшими значениями фактора мощности обладает керамика состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8 \text{ мас. \% Co}_2\text{O}_3$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8 \text{ мас. \% Cu}_2\text{O}$ — 222 и 209 мкВт/(м·К²) при 1100 К, что в 1,56 и 1,47 раза выше, чем для базовой керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ при той же температуре (142 мкВт/(м·К²)).

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

By means of solid-state reactions method the ceramics based on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ with additions of lead oxides (PbO , PbO_2), bismuth oxide (Bi_2O_3), cobalt oxides (Co_3O_4 , Co_2O_3), and copper oxides (Cu_2O , CuO) had been synthesized, 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 copper oxides (Cu_2O , CuO) to it, electrical conductivity increased at introduction into ceramics of Cu_2O , and thermo-EMF coefficient enlarged when Co_2O_3 was added to the ceramics. The maximal power factor values possessed the ceramics with composition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8 \text{ мас. \% Co}_2\text{O}_3$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8 \text{ мас. \% Cu}_2\text{O}$ — 222 and 209 $\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ at 1100 K, which was 1,56 and 1,47 times larger than for basis ceramics of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ composition at the same temperature (142 $\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$).

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

Введение

Слоистый кобальтит кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$) является перспективной основой для разработки материалов р-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, поскольку характеризуется одновременно высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, что обеспечивает вы-

сокие значения его функциональных характеристик (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности), и устойчив на воздухе в широком интервале температур [1, 2].

Термоэлектрические (функциональные) характеристики керамики на основе слоистого кобальтита кальция хуже, чем у монокристаллов, но могут быть существенно улучшены за счет применения вместо традиционного



Чижова Е.А.



Клындюк А.И.



Латыпов Р.С.



Шевченко С.В.



Кононович В.М.

твердофазного метода различных низкотемпературных «мягких» методов синтеза [3, 4], использования специальных методик спекания керамики — горячего прессования [4], плазменно-искрового спекания [5], за счет 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 в результате создания в керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовой неоднородности [7, 12–14].

В керамике на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ фазовая неоднородность может быть создана двумя способами — введением второй фазы в шихту на стадии синтеза или спекания [15, 16] либо варьированием катионной стехиометрии исходной смеси с целью выхода за пределы области гомогенности фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ [17] (согласно [18], на воздухе слоистый кобальтит кальция может существовать в области составов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,87}\text{O}_{9+\delta}$ — $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,07}\text{O}_{9+\delta}$).

В данной работе с целью разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков изучено влияние добавок оксидов тяжелых (PbO, PbO_2 , Bi_2O_3) и переходных металлов (Co_3O_4 , Co_2O_3 , Cu_2O , CuO) на спекаемость, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства керамики на основе слоистого кобальтита кальция.

Экспериментальная часть

Исходный слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ синтезировали керамическим методом из CaCO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.д.а.), взятых в молярном соотношении 9:4, смесь которых помоли в планетарной лабораторной шаровой мельнице Retsch PM 100 CM (300 об/мин, 1 ч, материал мелющих шаров и стакана — ZrO_2 , с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), после чего прессовали с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в таблетки диаметром 25 мм и высотой 4–6 мм, которые обжигали при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч на подложках из Al_2O_3 (во избежание взаимодействия образцов с подложкой их разделяли слоем жертвенной смеси того же состава). После

обжига керамику измельчили и подвергли повторному помолу, а затем разделили на восемь частей, к семи из которых добавили 8 мас. % PbO (ч.д.а.), PbO_2 (ч.), Bi_2O_3 (ч.), Co_3O_4 (ч.д.а.), Co_2O_3 (ч.д.а.), Cu_2O (ч.д.а.) и CuO (ч.д.а.). После помола порошки прессовали в штабики размером $5 \times 5 \times 30$ 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 $5 \times 5 \times 2$ мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр BrukerD8 XRDAvance (CuK_α -излучение)). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{каж}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Общую пористость ($\Pi_{\text{общ}}$) керамики вычисляли 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 плотность образца ($\rho_{\text{рент}} = 4,677 \text{ г/см}^3$ [19]). Открытую пористость определяли по водопоглощению образцов [20]. Закрытую пористость определяли как разность между общей и открытой пористостью. 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 Ag-контакты [21]. Значения энергии активации электропроводности (E_A) керамики находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, а величину их фактора мощности (P) вычисляли по формуле $P = S^2\sigma$.

Результаты и их обсуждение

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, основной фазой спеченной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8 \text{ мас. \% MeO}_x$ ($\text{Me} = \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Co}, \text{Cu}$) являлся слоистый кобальтит кальция [20], положения рефлексов которого практически не изменялись при изменении валового катионного состава образцов. Отсутствие на порошковых дифрактограммах рефлексов фаз примесных оксидов металлов (PbO , PbO_2 , Bi_2O_3 , Co_3O_4 , Co_2O_3 , Cu_2O , CuO) обусловлено, вероятно, тем фактом, что, ввиду способ-

ности частично растворяться в кристаллической решетке базовой фазы [6, 7, 10, 11, 14, 18] — $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ — они содержатся в спеченных образцах в количестве, меньшем чувствительности РФА; неизменность же положений рефлексов слоистого кобальтита кальция при растворении в нем оксидов различных металлов связана, по всей видимости, с тем, что вследствие слоистого характера структуры этой фазы параметры ее элементарной ячейки (и, как следствие, межплоскостные расстояния, т.е. положения рефлексов на дифрактограммах) слабо изменяются при небольших степенях замещения ионов кобальта ионами других металлов. Наиболее выраженными были рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ с индексами Миллера 00*l* (см. рис. 1), что указывает на сильную анизотропию ее зерен (кристаллитов), представляющих собой пластины (чешуйки), вытянутые в направлении слоев — CoO_2 — кристаллической структуры этой фазы.

Кажущаяся плотность керамики на основе слоистого кобальтита кальция наиболее сильно уменьшалась при введении в нее оксида висмута (Bi_2O_3), в меньшей степени — оксидов свинца (PbO , PbO_2) и кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) и заметно увеличивалась при добавлении к ней оксидов меди (Cu_2O , CuO) (таблица). При этом снижение кажущейся плотности керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8$ мас. % MeO_x ($\text{MeO}_x = \text{PbO}$, PbO_2 , Bi_2O_3 , Co_3O_4) происходило вследствие значительного возрастания ее открытой пористости по сравнению с базовой керамикой состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ (при снижении закрытой пористости), тогда как добавление к слоистому кобальтиту кальция оксида кобальта (III) приводило к сильному увеличению закрытой пористости образующегося при этом материала состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8$ мас. % Co_2O_3 при неизменном значении открытой пористости (см. таблицу). Таким образом, результаты наших исследований указывают на то, что спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита кальция можно значительно улучшить за счет введения в нее оксидов одно- (Cu_2O) и двухвалентной меди (CuO).

Как видно из рис. 2 а, б, электропроводность полученных и исследованных нами материалов носила полу-

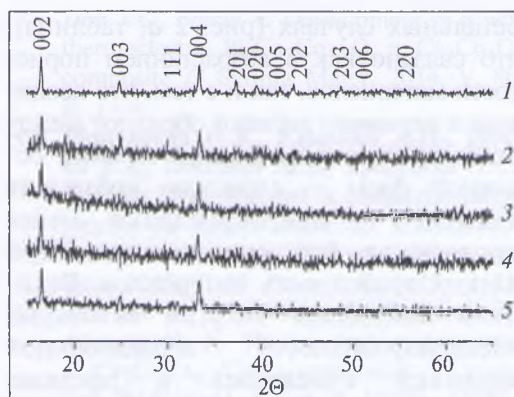
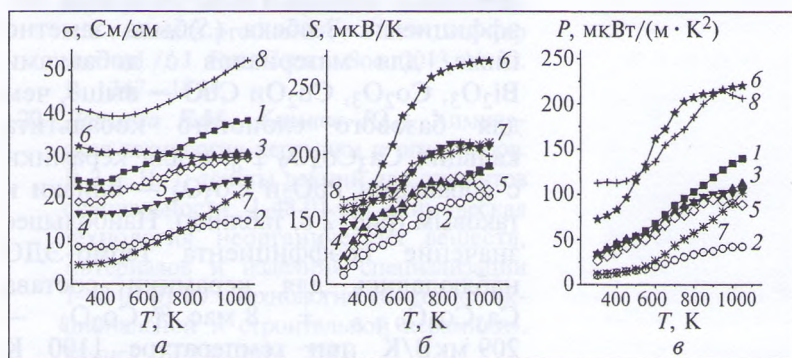


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ (1) и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8$ мас. % Me_xO_y : $\text{Me}_x\text{O}_y = \text{Co}_3\text{O}_4$ (2), PbO_2 (3), PbO (4), Bi_2O_3 (5)

проводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$) (для образца состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8$ мас. % Co_2O_3 — металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$)) характер, а сами материалы представляли собой проводники *p*-типа ($S > 0$), что характерно для керамики на основе слоистого кобальтита кальция [2—11, 15—17]. Электропроводность керамики возрастала при введении в ее состав Cu_2O , что отчасти обусловлено снижением пористости образцов, а также Co_2O_3 (при $T < 700$ К) и уменьшалась во всех

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) спеченной керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ (1) и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8$ мас. % Me_xO_y : $\text{Me}_x\text{O}_y = \text{PbO}$ (2), PbO_2 (3), Bi_2O_3 (4), Co_3O_4 (5), Co_2O_3 (6), CuO (7), Cu_2O (8)



Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$, г/см^3), пористости (Π , %), кажущейся энергии активации электропроводности (E_a , эВ), электропроводности (σ_{1100} , См/см), коэффициента термо-ЭДС (S_{1100} , мкВ/К) и фактора мощности (P_{1100} , $\text{мкВт/(м} \cdot \text{К}^2)$) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 8$ мас.% Me_xO_y

Me_xO_y	ρ_{exp}	$\Pi_{\text{общ}}$	$\Pi_{\text{откр}}$	$\Pi_{\text{закр}}$	E_a	σ_{1100}	S_{1100}	P_{1100}
—	3,23	31	25	6	0,092	38,6	192	142
PbO	2,72	42	42	0	0,099	15,1	168	42,6
PbO_2	2,79	40	38	2	0,086	30,7	192	113
Bi_2O_3	2,48	47	44	3	0,109	24,6	208	106
Co_3O_4	2,74	41	36	5	0,080	29,5	170	85,3
Co_2O_3	3,05	35	25	10	0,049	30,0	272	222
CuO	4,08	13	10	3	0,168	24,4	209	107
Cu_2O	3,93	16	15	1	0,086	53,4	198	209

остальных случаях (рис. 2 а, таблица), что связано как с возрастанием пористости материалов, так и с тем, что вводимые в керамику добавки образуют между более электропроводящими зёрнами основной фазы — слоистого кобальтита кальция — микропрослойки менее проводящих фаз, снижающих общую электропроводность материалов. Величина кажущейся энергии активации электропроводности исследованной керамики изменялась в пределах 0,049—0,168 эВ, уменьшалась при введении в керамику на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3), свинца (IV) и меди (II) и возрастала при введении в нее Bi_2O_3 , PbO и CuO , при этом наименьшее и наибольшее значение E_A зафиксировано для образцов состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас. \% Co}_2\text{O}_3$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас. \% CuO}$ — 0,049 и 0,168 эВ соответственно (см. таблицу).

Значения коэффициента термо-ЭДС керамики увеличивались с ростом температуры (для материалов с добавками Bi_2O_3 , Co_3O_4 и Cu_2O при $T > 850$ — 900 К наблюдалось уменьшение S при возрастании температуры), при этом для образца с добавкой PbO величина коэффициента Зеебека (S) была заметно ниже, для материалов с добавками Bi_2O_3 , Co_2O_3 , Cu_2O и CuO — выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а для керамики с добавками PbO и Co_3O_4 — близки к таковому (рис. 2 б, таблица). Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдались для керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас. \% Co}_2\text{O}_3$ — 209 мкВ/К при температуре 1100 К (см. таблицу), причем в интервале температур 750—1100 К они были на 42—49 % выше, чем для базовой керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 2 б). Отмеченное для большей части полученных в данной работе материалов возрастание коэффициента термо-ЭДС обусловлено, очевидно, тем, что введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция оксидов различных переходных и тяжелых металлов 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 были симбатны зависимостям $S = f(T)$

(рис. 2 б, в), при этом наибольшие значения фактора мощности наблюдались для образцов состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас. \% Co}_2\text{O}_3$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас. \% Cu}_2\text{O}$, которые характеризовались наибольшими значениями удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и для которых при температуре 1100 К значения P составили 222 и 209 мкВт/(м·К²) соответственно, что в 1,56 и 1,47 раза выше, чем для базовой керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при той же температуре (142 мкВт/(м·К²)) (см. таблицу).

Заключение

Методом твердофазных реакций получена керамика на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с добавками оксидов тяжелых (PbO , PbO_2 , Bi_2O_3) и переходных металлов (Co_3O_4 , Co_2O_3 , Cu_2O , CuO), исследованы 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 — Co_2O_3 , при этом наибольшими значениями фактора мощности обладают материалы состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас. \% Co}_2\text{O}_3$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас. \% Cu}_2\text{O}$, для которых величина P_{1100} составляет 222 и 209 мкВт/(м·К²) соответственно, что в 1,56 и 1,47 раза выше, чем для базовой керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($P_{1100} = 142 \text{ мкВт/(м·К}^2)$).

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Oxide Thermoelectrics* // ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. Research Signpost. Trivandrum, India, 2002. 255 p.
2. *Fergus J.W.* Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 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. V. 44, No. 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. V. 43. P. 3553–3559.
 5. **Wu N.Y., Holgate T.C., Nong N.V., Pryds N., Linderoth S.** 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. V. 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. V. 117. No. 5. P. 643–646.
 7. **Мацукевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А., Коваленко А.Н., Марова А.А., Красуцкая Н.С.** Термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ ($0.0 \leq x \leq 1.5$) // *Неорган. матер.* 2016. Т. 52. № 6. С. 644–650.
 8. **Preve I.M., Perez O., Noudem J.G.** Bulk textured $\text{Ca}_{2.5}(\text{RE})_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ (RE: Pr, Nd, Eu, Dy and Yb) thermoelectric oxides by sinter-forging // *Solid State Sci.* 2007. V. 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. матер.* 2012. Т. 48. № 10. С. 1181–1186.
 10. **Wang Y., Sui Y., Ren P., Wang L., Wang X., Su W., Fan H.** 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. V. 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. матер.* 2015. Т. 51. № 9. С. 1025–1031.
 12. **Song Y., Sun Q., Zhao L., Wang F., Jiang Z.** 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. V. 113. 645–649.
 13. **Rasekh Sh., Ferreira N.M., Costa F.M., Constantinescu G., Madre M.A., Torres M.A., Diez J.C., Sotelo A.** 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. V. 80. P. 1–4.
 14. **Мацукевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А., Томкович М.В., Красуцкая Н.С., Гусаров В.В.** Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута // *Журн. прикл. химии.* 2015. Т. 88. Вып. 8. С. 1117–1123.
 15. **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. V. 41. No. 8. P. 10038–10043.
 16. **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. V. 483. P. 48–53.
 17. **Zhou X.-D., Pederson L.R., Thomsen E., Nie Z., Coffey G.** 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. V. 12. No. 2. P. F1–F3.
 18. **Sedmidubsky D., Jakes V., Jankovsky O., Leitner J., Sofer Z., Hejtmanek J.** Phase equilibria in Ca—Co—O system // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 194. P. 199–205.
 19. **Madre M.A., Costa F.M., Ferreira N.M., Sotelo A., Torres M.A., Constantinescu G., Rasekh Sh., Diez J.C.** 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. V. 33. P. 1747–1754.
 20. **Дятлова Е.М., Климош Ю.А.** Химическая технология керамики и огнеупоров. В 2 ч. Ч. 1: тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 09 «Технология тонкой функциональной и строительной керамики». Минск: БГТУ, 2014. 224 с.
 21. **Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A.** Thermoelectric properties of the layered oxides $\text{Ln-BaCu}(\text{Co})\text{FeO}_5 + \delta$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) // *Funct. Mater.* 2009. V. 16. No. 1. P. 17–22.
 22. **Masset A.C., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Raveau B.** Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // *Phys. Rev. B.* 2000-I. V. 62. No. 1. P. 166–175.