

УДК 549.5:536.21:536.413:537.31/.32:665.654

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.89$)

© 2016 г. Н. С. Красуцкая*, А. И. Клындюк*, Л. Е. Евсеева**, С. А. Танаева**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск

**Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск

e-mail: klyndyuk@belstu.by; kai_17@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.05.2015 г.

Твердофазным методом получены кобальтиты натрия состава Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.89$), определены параметры их кристаллической структуры, изучена их микроструктура, на воздухе в интервале температур 300–1100 К исследованы их тепловые (тепловое расширение, температуропроводность, теплопроводность), электрические (электропроводность, термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности, фактор самосовместимости) свойства. Найдено, что увеличение содержания натрия в образцах приводит к увеличению их электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и к снижению теплопроводности, в результате чего фактор мощности и показатель термоэлектрической добротности керамики состава $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ при температуре 1100 К достигают значений 0.829 мВт/(м К²) и 1.57 соответственно. Выделены электронный и фонный (решеточный) вклады в теплопроводность керамики, рассчитаны значения ее коэффициента линейного теплового расширения.

Ключевые слова: оксидные термоэлектрики, кобальтит натрия, фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности.

DOI: 10.7868/S0002337X16030076

ВВЕДЕНИЕ

Кобальтит натрия Na_xCoO_2 , впервые описанный в [1], относится к слоистым оксидам типа бронзы и состоит из слоев $[\text{CoO}_2]$ со структурой CdI_2 , между которыми расположены атомы натрия [2]. Согласно [3], концентрация кислородных вакансий в слоях $[\text{CoO}_2]$ пренебрежимо мала, поэтому можно считать, что данное соединение является стехиометричным по кислороду, а формальная степень окисления кобальта в нем определяется только содержанием натрия. Na_xCoO_2 обладает уникальными электрическими свойствами, сильно зависящими от x . Кобальтиты с малым содержанием натрия, в состав которых входит интеркалированная вода, $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($0.26 \leq x \leq 0.42$, $y = 1.3$), при низких температурах демонстрируют переход в сверхпроводящее состояние ($T_c \approx 4$ К) [4]; при более высоком содержании натрия ($x \geq 0.5$) слоистые оксиды Na_xCoO_2 имеют высокие значения коэффициента термо-ЭДС [2, 5], что дает возможность рассматривать их как основу для разработки новых оксидных термоэлектриков.

После открытия высокой термоэлектрической эффективности у монокристаллов NaCo_2O_4 [2] основной интерес был сфокусирован именно на этом составе ($\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$) [6, 7], однако позднее

было найдено, что при большем содержании натрия ($0.65 \leq x \leq 0.85$) кобальтиты характеризуются более высокими значениями коэффициента термо-ЭДС [5, 8, 9], причем, согласно [8, 9], наибольшими значениями показателя термоэлектрической добротности при температуре 50 К ($Z \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) характеризуется керамика состава $\text{Na}_{0.88}\text{CoO}_2$ с уровнем легирования, близким к критическому ($x_{\text{кр}} \approx 0.85$). Таким образом, слоистые кобальтиты с высоким содержанием натрия ($x > 0.5$) представляют интерес как новые оксидные термоэлектрики, более эффективные чем фаза $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$.

Имеющиеся в литературе данные о влиянии содержания натрия на свойства кобальтитов Na_xCoO_2 ограничены и не всегда согласуются друг с другом. Так, по данным [5], коэффициент термо-ЭДС фаз Na_xCoO_2 ($0.65 \leq x \leq 0.85$) монотонно возрастает с ростом x , а электропроводность не монотонно изменяется, проходя через максимум для состава $\text{Na}_{0.78}\text{CoO}_2$. Согласно [10], электропроводность слоистых оксидов Na_xCoO_2 ($0.55 \leq x \leq 0.70$) монотонно возрастает с ростом x , а коэффициент Зеебека практически не зависит от содержания натрия в образцах. В работе [11] установлено, что электропроводность и коэффициент термо-ЭДС фаз Na_xCoO_2 ($x = 0.69, 0.72$) одновременно воз-

растают с ростом x . Кроме того, большая часть работ посвящена изучению свойств кобальтитов Na_xCoO_2 при температурах ниже комнатной [8–12], а в единственной публикации [5], содержащей результаты исследования электрических свойств фаз Na_xCoO_2 ($0.65 \leq x \leq 0.85$) при высоких ($300 \leq T \leq 1100$ К) температурах, отсутствуют данные по теплопроводности образцов, что не позволяет рассчитать величину показателя их термоэлектрической добротности и оценить перспективность использования при высокотемпературной термоэлектроконверсии.

В связи с этим в настоящей работе проведен синтез слоистых кобальтитов с различным содержанием натрия Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.89$), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, физико-химические (микротвердость, тепловое расширение, температуропроводность, теплопроводность, электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и функциональные свойства (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности, фактор самосовместимости), а также проанализировано влияние содержания натрия на структуру и свойства исследованных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы кобальтитов состава Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.89$) получали методом твердофазных реакций из Na_2CO_3 (“ч. д. а.”) и Co_3O_4 (“ч.”), взятых в отношении $\text{Na} : \text{Co} = 1.2x : 1.0$ (избыток Na_2CO_3 в исходной шихте компенсирует потери Na_2O образцами в процессе их термообработки и позволяет получить керамику заданного состава [12]).

Тщательно перемешанную и перетертую в агатовой ступке шихту прессовали с добавлением этанола под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 и высотой 5–7 мм, которые отжигали при температуре 1133 К на воздухе в течение 12 ч, затем измельчали в агатовой ступке. Затем образцы под давлением 110–130 МПа формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером $5 \times 5 \times 30$ мм и таблеток диаметром 15 и высотой 2–4 мм и спекали при температуре 1203 К на воздухе в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером $4 \times 4 \times 2$ мм (отношение площади к толщине ≈ 8).

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение). Размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния (ОКР, D)) керамики вычисляли по уравнению Дебая–Шер-

рера $D = (0.9\lambda) / (\beta \cos\theta)$, где λ – длина волны CuK_α -излучения, β – ширина рефлекса на половине его высоты, а θ – дифракционный угол.

ИК-спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (х. ч.) на Фурье-спектрометре Nexus (Thermo Nicolet) в интервале частот 300–1500 cm^{-1} . С учетом результатов РФА находили рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент}}$) образцов. Среднюю степень окисления кобальта и содержание натрия в Na_xCoO_2 определяли при помощи иодометрического титрования [12].

Микроструктуру керамики исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM–5610 LV. Величину кажущейся плотности (ρ) находили по размерам и массе образцов, а пористость (Π) спеченной керамики определяли по формуле $\Pi = (1 - \rho/\rho_{\text{рент}}) \times 100\%$. Микротвердость керамики (H) измеряли при помощи микротвердометра Micro-hardness TESTER 401/402 MVD в направлениях параллельно (H_{\parallel}) и перпендикулярно (H_{\perp}) оси прессования.

Электропроводность (σ) образцов измеряли на постоянном токе ($I \leq 50$ мА) 4-контактным методом (цифровые вольтметры В7-58, В7-53; источник питания Б5-47) на воздухе в интервале температур 300–1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева–охлаждения 3–5 К/мин [13, 14]. Коэффициент термо-ЭДС (S) керамики находили относительно серебра (цифровой вольтметр В7-65/3) на воздухе в интервале температур 300–1100 К [15]. Перед измерениями электрических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 15 мин. Тепловое расширение керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева–охлаждения 3–5 К/мин [13, 14]. Значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР, α) керамики определяли из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$. Температуропроводность (η) керамики исследовали в среде гелия в интервале температур 300–1100 К при помощи прибора LFA 457 MicroFlash (NETZSCH), а ее теплоемкость (C_p) – при помощи прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH). Теплопроводность (λ) образцов рассчитывали по уравнению $\lambda = \eta C_p \rho$. Решеточный ($\lambda_{\text{реш}}$) и электронный ($\lambda_{\text{эл}}$) вклады в теплопроводность керамики находили с помощью соотношений $\lambda_{\text{реш}} = \lambda - \lambda_{\text{эл}}$, $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$, где L – число Лоренца ($L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$).

Значения фактора мощности (P), показателя термоэлектрической добротности (ZT) и фактора самосовместимости (s) изученных материалов вычисляли по формулам $P = S^2\sigma$, $ZT = (PT)/\lambda$ и $s = [(1 + ZT)^{0.5} - 1]/(ST)$ [16, 17].

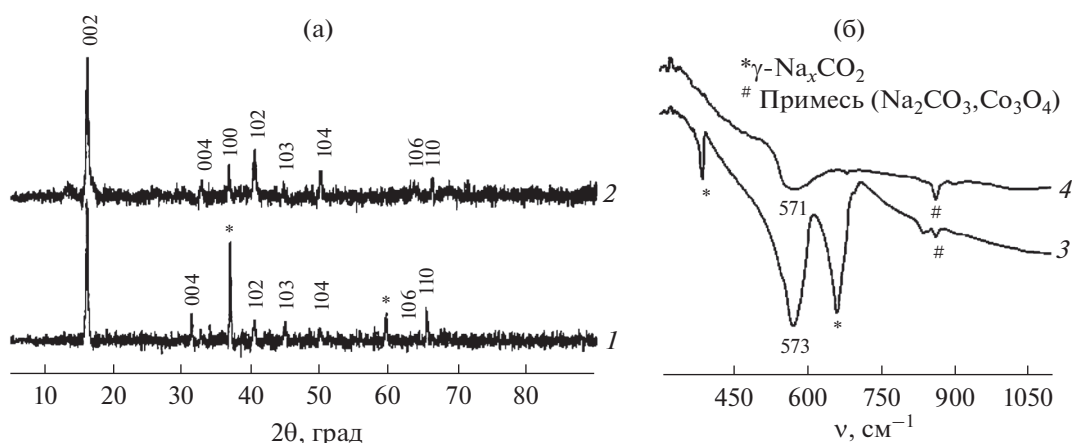
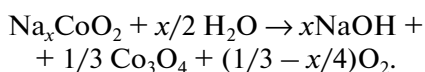
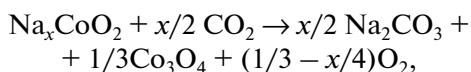


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (1, 2) и ИК-спектры поглощения (3, 4) порошков Na_xCoO_2 : $x = 0.55$ (1, 3), 0.89 (2, 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После завершения синтеза, согласно результатам иодометрии, кобальтиты натрия имели состав $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ (средняя степень окисления кобальта равна 3.45+ и 3.11+ соответственно), а их структура, по данным РФА (рис. 1а), соответствовала структуре гексагонального кобальтита натрия $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ [3, 4] с параметрами элементарной ячейки $a = 0.285(2)$ и $0.283(3)$ нм, $c = 1.12(2)$ и $1.09(1)$ нм, $V = 0.0785(20)$ и $0.0756(2)$ нм³, $c/a = 3.93$ и 3.85 . Это согласуется с данными [3–6] и указывает на то, что увеличение содержания натрия в образцах приводит к сжатию их элементарной ячейки, которое происходит преимущественно в направлении оси c (перпендикулярно слоям $[\text{CoO}_2]$). Наличие на дифрактограммах (рис. 1а) и ИК-спектрах поглощения (рис. 1б) порошков Na_xCoO_2 рефлексов и полос поглощения примесных фаз (Na_2CO_3 и Co_3O_4) обусловлено частичной деградацией поверхности зерен образцов вследствие их взаимодействия с атмосферными CO_2 и H_2O по реакциям:



На ИК-спектрах поглощения порошков кобальтита натрия (рис. 1б) наблюдается выраженная полоса поглощения основной фазы (Na_xCoO_2) с экстремумом при $571\text{--}573 \text{ см}^{-1}$, отвечающая, согласно [18], колебаниям связей $\text{Co}\text{--}\text{O}$ в слоях $[\text{CoO}_2]$. Как следует из результатов ИК-спектроскопии поглощения, изменение содержания натрия в Na_xCoO_2 практически не влияет на величину энергии кобальт-кислородных взаимодействий в слоях $[\text{CoO}_2]$ его кристаллической структуры.

Кажущаяся плотность керамики Na_xCoO_2 составляла 3.65 и 3.38 г/см^3 , а ее пористость была равна 17 и 28% для $x = 0.55$ и 0.89 соответственно, на основании чего можно заключить, что спекаемость образцов ухудшается при увеличении содержания в них оксида натрия.

Зерна керамики имели форму пластин, которые были частично ориентированы перпендикулярно оси прессования, имели ширину $1\text{--}10$ и $10\text{--}30 \text{ мкм}$ и толщину $0.5\text{--}1$ и $2\text{--}10 \text{ мкм}$ для составов $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ соответственно (рис. 2) и были поликристаллическими (согласно данным РФА, размер ОКР (кристаллитов) керамики составлял около 50 нм). Микротвердость керамики уменьшалась с ростом содержания натрия в образцах ($H_{\parallel} = 1.21$ и 0.85 ГПа , $H_{\perp} = 1.08$ и 0.84 ГПа для $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ соответственно), при этом $H_{\parallel} > H_{\perp}$, что также указывает на преимущественное ориентирование зерен кобальтита натрия в направлении, перпендикулярном оси прессования, т.е. на частичное текстурирование керамики.

Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0 = f(T)$ образцов в интервале температур $300\text{--}1100 \text{ К}$ были линейными, из чего следует, что в этом интервале температур фазы Na_xCoO_2 не испытывают выраженных структурных фазовых переходов. Значения КЛТР кобальтитов натрия были близки ($\alpha = 12.2 \times 10^{-6}$ и $12.4 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ для $x = 0.55$ и 0.89 соответственно), что совпадает с результатами ИК-спектроскопии поглощения, согласно которым энергия межионных взаимодействий в Na_xCoO_2 практически не зависит от содержания в нем натрия.

Как видно из рис. 3, кобальтиты Na_xCoO_2 являются проводниками p -типа ($S > 0$, рис. 3б), а их электропроводность носит металлический характер ($d\sigma/dT < 0$) и увеличивается с ростом x (значе-

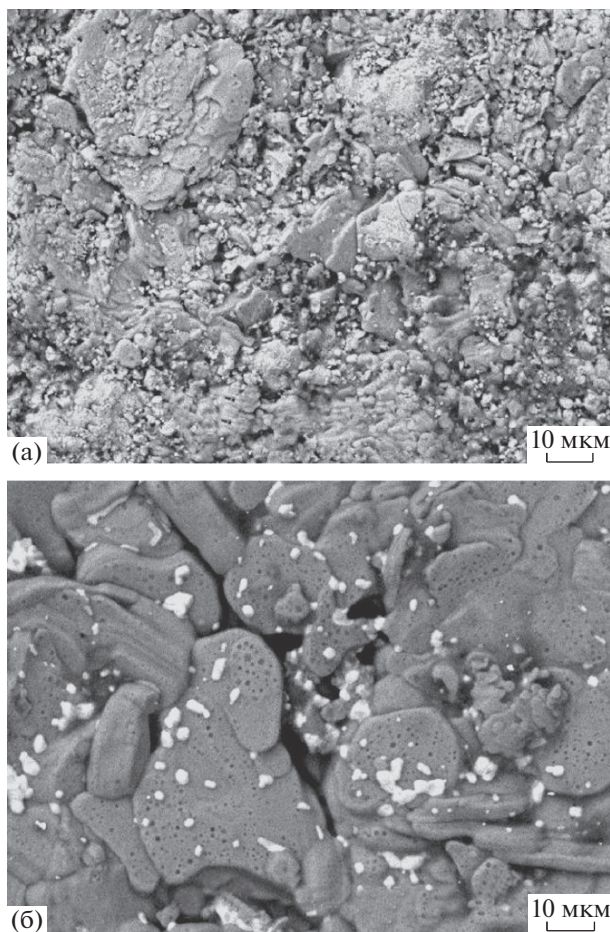


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности сколов керамики (перпендикулярно оси прессования) Na_xCoO_2 : $x = 0.55$ (а), 0.89 (б).

ния температурных коэффициентов электропроводности ($\partial \ln \sigma / \partial T$) обоих образцов были близки и составили -7.16×10^{-4} и $-7.05 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.55$ и 0.89 соответственно), что обусловлено увеличением концентрации основных носителей заряда (дырок) в образцах при уменьшении средней степени окисления кобальта. Коэффициент Зеебека исследованных кобальтитов натрия возрастал при увеличении температуры и с ростом x . Последнее можно объяснить с учетом результатов работы [19], в которой было показано, что высокие значения термо-ЭДС слоистых кобальтитов натрия обусловлены вырождением спиновых состояний ионов кобальта (Co^{3+} , Co^{4+}) и сильной корреляцией $3d$ -электронов, а величина S этих

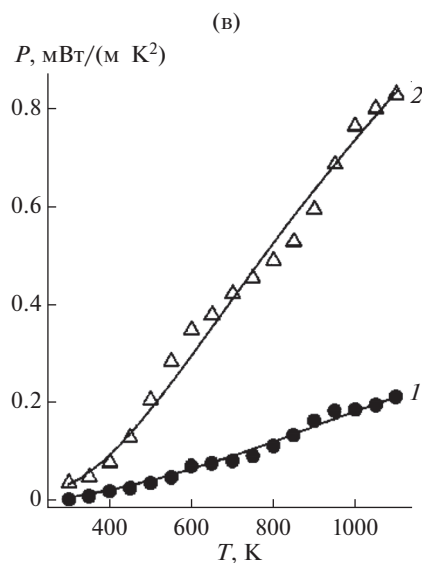
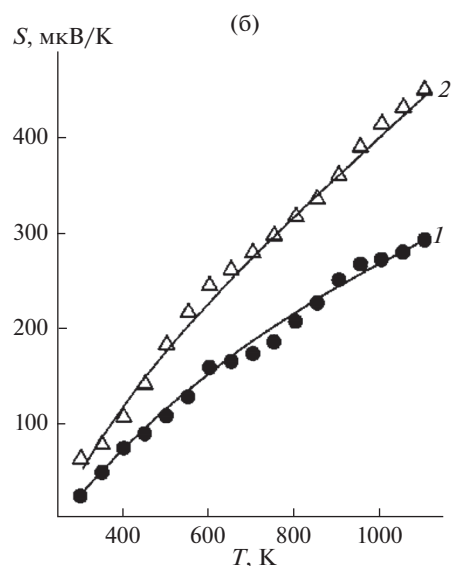
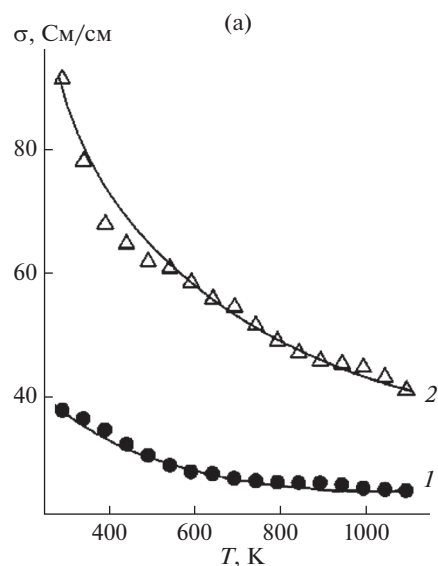


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), коэффициента термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) кобальтитов Na_xCoO_2 : $x = 0.55$ (1), 0.89 (2).

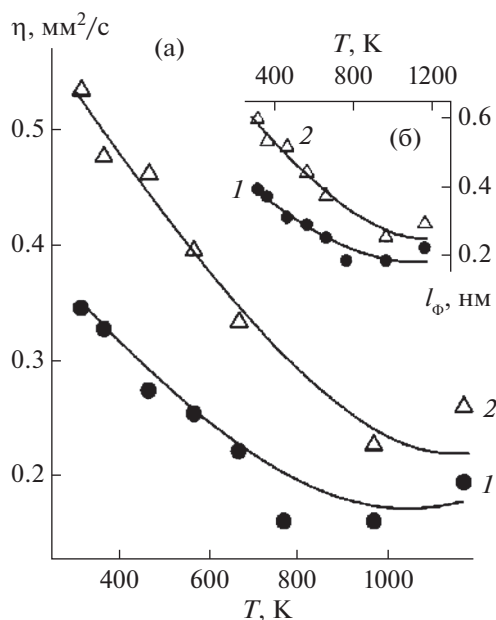


Рис. 4. Температурные зависимости температуропроводности (η) (а) и средней длины свободного пробега фононов (l_ϕ) (б) в керамике Na_xCoO_2 : $x = 0.55$ (1), 0.89 (2).

фаз в высокотемпературном пределе описывается уравнением Хейкеса

$$S = (k_B/e) \ln[(g_4[\text{Co}^{3+}]) / (g_3[\text{Co}^{4+}])],$$

где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, g_4 и g_3 – вырождение спинового состояния ионов Co^{4+} и Co^{3+} , $[\text{Co}^{3+}]$ и $[\text{Co}^{4+}]$ – их концентрации. Увеличение содержания натрия в Na_xCoO_2 приводит к уменьшению $[\text{Co}^{4+}]$ и, в соответствии с уравнением Хейкеса, к росту их коэффициента термо-ЭДС.

Значения фактора мощности керамики возрастали при увеличении температуры и с ростом x (рис. 3в), достигая наибольшего значения (0.829 мВт/(м К²)) для состава $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ при температуре 1100 К.

Как следует из данных, представленных на рис. 4, 5, температуропроводность (η) и теплопроводность (λ) керамики Na_xCoO_2 уменьшаются с ростом x и немонотонно изменяются с ростом температуры, проходя через размытый минимум при 800–900 К, более сильно выраженный на зависимости $\lambda = f(T)$. Как видно из рис. 5, электронная составляющая теплопроводности $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ невелика ($\lambda_{\text{эл}} = (0.02–0.07)\lambda$), а для $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ значительно больше ($\lambda_{\text{эл}} = (0.07–0.21)\lambda$), причем наибольший вклад $\lambda_{\text{эл}}$ в общую теплопроводность керамики наблюдается при $T > 800$ К. За счет колебаний решетки (фононов) переносится подавляющая часть тепла в кобальтите $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ ($\lambda_\phi =$

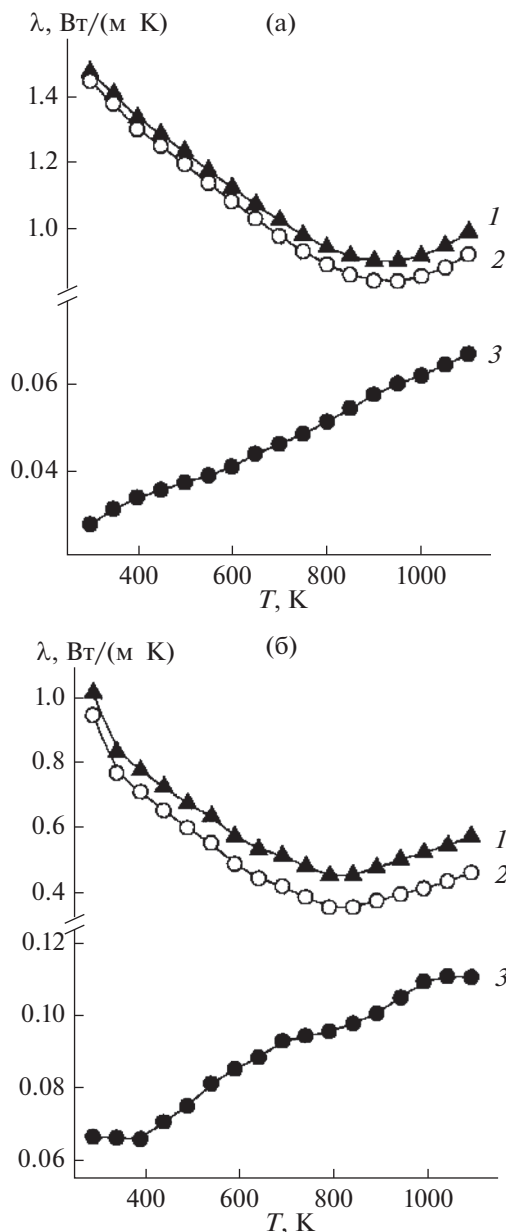


Рис. 5. Температурные зависимости общей теплопроводности (λ) (1), а также решеточного (λ_ϕ) (2) и электронного ($\lambda_{\text{эл}}$) (3) вкладов в нее для кобальтитов Na_xCoO_2 : $x = 0.55$ (а), 0.89 (б).

$= (0.93–0.98)\lambda$) и его значительная часть в фазе $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ ($\lambda_\phi = (0.79–0.93)\lambda$). Таким образом, с ростом x электронная теплопроводность кобальтита натрия Na_xCoO_2 возрастает за счет увеличения концентрации основных носителей заряда (дырок), а решеточная уменьшается вследствие усиления рассеяния фононов на атомах натрия, расположенных между слоями $[\text{CoO}_2]$ кристаллической структуры.

На рис. 4б приведены температурные зависимости длины свободного пробега фононов (l_ϕ) в

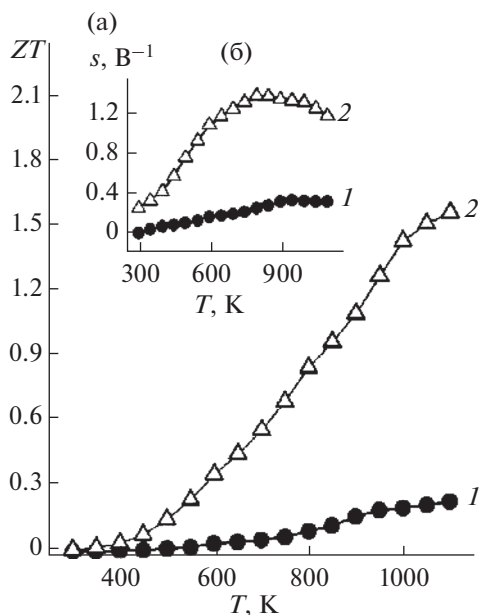


Рис. 6. Температурные зависимости показателя термоэлектрической добротности (ZT) (а) и фактора совместимости (s) (б) оксидов Na_xCoO_2 : $x = 0.55$ (1), 0.89 (2).

исследованных материалах, рассчитанные с помощью уравнения

$$\eta = \frac{1}{3} v l_{\phi},$$

где v – скорость звука [20].

Величину скорости звука определяли по формуле

$$\Theta = (h v (6\pi^2 N/V)^{1/3}) / (2\pi k_B),$$

где Θ – температура Дебая, h – постоянная Планка, N/V – число атомов в единице объема, k_B – постоянная Больцмана [20], используя найденное в работе [21] значение температуры Дебая кобальтита натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$: $\Theta = 354$ К.

Значения l_{ϕ} для исследованных кобальтитов были близки и изменялись в пределах 0.23–0.61 нм (рис. 4б), из чего следует, что в данном случае рассеяние фононов на межзеренных и межкристаллитных границах незначительно ($l_{\phi} \ll D$), а в качестве основных центров рассеяния фононов в слоистых кобальтитах натрия выступают различные структурные искажения, имеющие величину порядка постоянной решетки. Величина длины свободного пробега фононов в Na_xCoO_2 значительно меньше величины свободного пробега электронов ($l_{эл}$) в них (согласно [2], для $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ при температуре 4.2 К $l_{эл} = 23$ нм в направлении слоев $[\text{CoO}_2]$), из чего следует, что слоистый кобальтит натрия представляет собой материал типа “фононное стекло – электронный кристалл” [22].

Таким образом, с ростом температуры η и λ (при $T < 800$ К) кобальтитов Na_xCoO_2 снижаются вследствие уменьшения длины свободного пробега фононов, а возрастание теплопроводности этих фаз в области температур 800–1100 К обусловлено, в основном, увеличением величины электронной составляющей их теплопроводности.

Величина безразмерного показателя добротности керамики увеличивалась с ростом x и при возрастании температуры (рис. 6а) достигла наибольшего значения для состава $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ – 1.57 при 1100 К. Это значение выше теоретического критерия ($ZT > 1$ [22]), определяющего материала, представляющие практический интерес для термоэлектроконверсии, и позволяет рассматривать данный кобальтит как перспективную основу для p -ветвей термоэлектродгенераторов, функционирующих при высоких температурах. Фактор самосовместимости (s) $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ в интервале температур 800–1100 К незначительно изменяется в пределах 1.2–1.4 V^{-1} (рис. 6б), а значение безразмерного относительного фактора самосовместимости $\Delta s = (s_{\max} - s_{\min}) / s_{\max}$ [23] этого материала составляет 14%, что значительно ниже, чем для термоэлектрических сплавов $\text{Mg}_2\text{Si}_{1.0-0.6-y}\text{Sn}_{0.4}\text{Sb}_y$ (20–45%) [23], и подтверждает хорошую самосовместимость $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ в области высоких температур (800–1100 К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезирована керамика состава Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.89$), изучены ее кристаллическая структура, микроструктура, тепловое расширение, температуропроводность, теплопроводность, электропроводность и термо-ЭДС. Выделены электронный и решеточный (фононный) вклады в теплопроводность керамики, рассчитаны значения ее КЛТР, фактора мощности, безразмерного показателя термоэлектрической добротности и фактора самосовместимости.

Найдено, что с ростом содержания натрия в образцах увеличиваются их электропроводность и коэффициент термо-ЭДС и уменьшается теплопроводность, в результате чего фактор мощности и показатель термоэлектрической добротности керамики $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ при температуре 1100 К достигают значений соответственно 0.829 мВт/(м К²) и 1.57, а величина относительно фактора самосовместимости этого кобальтита в интервале температур 800–1100 К составляет 14%. Это позволяет считать данный материал перспективным компонентом p -ветвей термоэлектрических генераторов, функционирующих при высоких температурах.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ “Функциональные и машиностроительные матери-

алы, наноматериалы” (подпрограмма “Кристаллические и молекулярные структуры”, задание 1.21).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jansen M., Hoppe R.* Notiz zur Kenntnis der Oxocobaltate des Natriums // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. В. 408. С. 104–106.
2. *Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K.* Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals // *Phys. Rev. B.* 1997–II. V. 56. № 20. P. R12685–R12687.
3. *Viciu L., Huang Q., Cava R.J.* Stoichiometric Oxygen Content in Na_xCoO_2 // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 212107 (4 pages).
4. *Lin C.T., Chen D.P., Maljuk A., Lemmens P.* Sodium Cobaltates: Crystal Growth, Structure, Thermoelectricity, and Superconductivity // *J. Cryst. Growth.* 2006. V. 292. P. 422–428.
5. *Liu P., Chen G., Cui Y. et al.* High Temperature Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Na_xCoO_2 // *Solid State Ionics.* 2008. V. 179. P. 2308–2312.
6. *Liu C.-J., Liao J.-Y., Wu T.-W., Jen B.-Y.* Preparation and Transport Properties of Aqueous Sol-Gel Synthesized $\text{NaCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 4569–4573.
7. *Cheng J., Sui Y., Fu H. et al.* Fabrication and Thermoelectric Properties of Highly Textured NaCo_2O_4 Ceramic // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 407. P. 299–303.
8. *Lee M., Viciu L., Li L. et al.* Large Enhancement of the Thermopower in Na_xCoO_2 at High Na Doping // *Nature Materials.* 2006. V. 5. P. 537–540.
9. *Lee M., Viciu L., Li L. et al.* Enhancement of the Thermopower in Na_xCoO_2 in the Large- x Regime ($x \geq 0.75$) // *Physica B.* 2008. V. 403. P. 1546–1568.
10. *Kawata T., Iguchi Y., Itoh T. et al.* Na-site Substitution Effects on the Thermoelectric Properties of NaCo_2O_4 // *Phys. Rev. B.* 1999–I. V. 60. № 15. P. 10584–10587.
11. *Baster D., Dybko K., Szot M. et al.* Sodium Intercalation in $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ – Correlation between Crystal Structure, Oxygen Nonstoichiometry and Electrochemical Properties // *Solid State Ionics.* 2014. V. 262. P. 206–210.
12. *Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Дятлова Е.М.* Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 // Тр. БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. 2010. Вып. XVIII. С. 99–102.
13. *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.
14. *Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Мацукевич И.В. и др.* Термоэлектрические свойства керамики на основе слоистых кобальтитов натрия и кальция // Термоэлектричество. 2011. № 4. С. 49–55.
15. *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. V. 16. № 1. P. 17–22.
16. *Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. et al.* Oxide Thermoelectrics. Trivandrum: Research Signpost, 2002. 255 p.
17. *Snyder G.J., Ursell T.S.* Thermoelectric Efficiency and Compatibility // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. № 14. P. 148301 (4 pages).
18. *Premila M., Bharati A., Gayathri N. et al.* Metal-Insulator Transition in Ni-Doped $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$: Insights from Infrared Studies // *Pramana – J. Phys.* 2006. V. 67. № 1. P. 153–162.
19. *Koshibae W., Tsutsui K., Maekawa S.* Thermopower in Cobalt Oxides // *Phys. Rev. B.* 2000–I. V. 62. № 11. P. 6869–6872.
20. *Takahata K., Iguchi Y., Tanaka D. et al.* Low Thermal Conductivity of the Layered Oxide $(\text{Na,Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$: Another Example of a Phonon Glass and an Electron Crystal // *Phys. Rev. B.* 2000–I. V. 61. № 19. P. 12551–12555.
21. *Ando Y., Miyamoto N., Segawa K. et al.* Specific-heat Evidence for Strong Electron Correlations in the Thermoelectric Material $(\text{Na,Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$ // *Phys. Rev. B.* 1999–I. V. 60. № 15. P. 10580–10583.
22. *Rowe D.M. (ed.)* CRC Handbook of Thermoelectrics. Boca Raton: CRC Press, 1995. 701 p.
23. *Liu W., Tang X., Sharp J.* Low-Temperature Solid State Synthesis and Thermoelectric Properties of high-Performance and Low-Cost Sb-Doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. P. 085406 (6 pages).