

УДК 54—31 + 666.654

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДОМ ВИСМУТА

© Н.С. Красуцкая<sup>1</sup>, канд. хим. наук А.И. Клыдюк<sup>1</sup>, канд. хим. наук И.В. Мацукевич<sup>1,2</sup>, канд. хим. наук Е.А. Чижова<sup>1</sup>, канд. хим. наук Е.А. Тугова<sup>3</sup>, Е.С. Пугачев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси», г. Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Методом твердофазных реакций синтезирована керамика  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $0,2 \leq x \leq 0,5$ ), изучены ее фазовый состав, микроструктура, физико-химические и термоэлектрические свойства. Установлено, что совместное замещение кальция и кобальта висмутом в  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  приводит к улучшению спекаемости и уменьшению коэффициента линейного теплового расширения образующихся при этом керамических материалов. Показано, что создание в керамике фазовой неоднородности позволяет значительно улучшить ее термоэлектрические свойства. Так, среди изученных образцов наибольшее значение фактора мощности имеет фазово неоднородная керамика состава  $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $P = 0,165 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$ ), что в 1,65 раза выше, чем для базовой фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ .

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

By means of solid-state reactions method the  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ) was synthesized, its phase composition, microstructure, physicochemical and thermoelectric properties was investigated. It was found that complex substitution of calcium and cobalt by bismuth in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  lead to the improvement of sinterability and decreasing of linear thermal expansion coefficient of ceramic materials formed at this substitution. It was shown that creation in ceramics of phase inhomogeneity let us significantly improve its thermoelectric properties. So, among the samples studied the maximal value of power factor had phase inhomogeneous  $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ceramics ( $P = 0.165 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ ) which was 1.65 times larger than for base  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  phase.

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

### Введение

Работа промышленных предприятий и автотранспорта сопровождается выделением значительного количества тепла, которое может быть эффективно и непосредственно преобразовано в электрическую энергию при помощи термоэлектродгенераторов (ТЭГ), что открывает доступ к дополнительному альтернативному источнику энергии, а также позволяет решить проблему «теплового загрязнения» окружающей среды. Для создания ТЭГ необходимы термоэлектрики — материалы, характеризующиеся одновременно высокой электропроводностью и термо-ЭДС и низ-

кой теплопроводностью [1]. Традиционными термоэлектриками являются халькогениды тяжелых металлов [2], которые обладают высокой термоэлектрической добротностью, однако содержат токсичные и дорогостоящие компоненты, а также неустойчивы к окислению атмосферным кислородом, что ограничивает их использование при высокотемпературной термоэлектроконверсии. Указанных недостатков лишены оксидные термоэлектрики, наиболее перспективными среди которых в последнее время являются производные перовскитных манганита кальция  $\text{CaMnO}_3$  [3] и титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  [4] (проводники

*n*-типа), а также слоистые кобальтиты натрия  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [5], кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [4] и висмута—кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$  [6] (проводники *p*-типа).

Кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, а его структура образована чередующимися слоями  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$  (структурный тип  $\text{NaCl}$ ) и  $[\text{CoO}_2]$  (структурный тип  $\text{CdI}_2$ ) [7]. Высокая электропроводность  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  обусловлена высокой концентрацией носителей заряда («дырок») в проводящих  $[\text{CoO}_2]$ -слоях его структуры. Слоистость и несовершенство структуры кобальтита кальция обеспечивают низкие значения его теплопроводности.

Функциональные (термоэлектрические) характеристики керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ниже, чем у монокристаллов, но могут быть улучшены при частичном замещении в нем кальция редкоземельными элементами или висмутом [8–11] или кобальта переходными или тяжелыми элементами [8, 12, 13].

Целью настоящей работы явилась попытка улучшения термоэлектрических свойств слоистого кобальтита кальция путем совместного частичного замещения висмутом кальция и кобальта в его структуре.

### Экспериментальная часть

Порошки состава  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$ ),  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{4-y}\text{Bi}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $y = 0,2, 0,3$ ) и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{3,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_{9+\delta}$  получали керамическим методом из  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х.ч.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Тщательно перемешанную и перетертую в агатовой ступке шихту прессовали с добавлением этанола под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые отжигали при температуре 1133 К на воздухе в течение 12 ч, затем снова повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под

давлением 110–130 МПа формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером  $5 \times 5 \times 30$  мм и таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2–3 мм, а затем спекали при температуре 1173 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.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Кажущуюся плотность образцов ( $\rho$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Микроструктуру и элементный состав спеченной керамики изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200, оснащенный микрозондовой приставкой EDAX. Тепловое расширение, электропроводность ( $\sigma$ ) и коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам описанным в [10,13,14]. Величины энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) и коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР,  $\alpha$ ) образцов определяли по линейным участкам зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  и  $\Delta l/l_0 = f(T)$  соответственно. Теплопроводность ( $\lambda$ ) керамики изучали в интервале температур 298–423 К при помощи измерителя теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400. Решеточный ( $\lambda_{\text{реш}}$ ) и электронный ( $\lambda_{\text{эл}}$ ) вклады в теплопроводность находили при помощи соотношений  $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$ ,  $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$ , где  $L$  — число Лоренца ( $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2 \cdot \text{К}^{-2}$ ). Значения фактора мощности ( $P$ ) и показателя термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) исследованных материалов рассчитывали по формулам  $P = S^2\sigma$ ,  $ZT = (P \cdot T)/\lambda$ .

### Результаты и их обсуждение

На основании анализа данных, представленных в табл. 1, можно заключить, что состав керамики после термообработки практически соответствовал заданному номинальному составу, а незначительные отклонения вызваны, очевидно, химической и фазовой неоднородностью материалов.

После заключительной стадии синтеза образец  $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  был,

Таблица 1. Номинальный и реальный состав образцов, определенный при помощи МРСА. «Ф.е.» — формульная единица

Состав	Са/ф.е.	Вi/ф.е.	Со/ф.е.
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	3,00	—	4,03
$\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$	2,67	0,45	3,88
$\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$	2,48	0,61	3,90

в пределах погрешности РФА, однофазным, а его структура соответствовала структуре базового кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  [7] (рис. 1). На рентгеновских дифрактограммах остальных образцов, помимо рефлексов основной фазы — твердого раствора на основе слоистого кобальтита кальция  $(\text{Ca}, \text{Bi})_3(\text{Co}, \text{Bi})_4\text{O}_9 + \delta$  — наблюдались рефлексы примесной фазы, идентифицированной нами как слоистый кобальтит висмута—кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$  [6], при этом интенсивность рефлексов примесной фазы возрастала при увеличении содержания оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в образцах (рис. 1). Согласно результатам РФА, растворимость висмута в слоистом кобальтите кальция при введении его одновременно в подрешетки кальция и кобальта составляет около 5 мол.%, что находится в хорошем согласии с литературными данными, согласно которым растворимость висмута в подрешетке кальция фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  составляет около 10 мол. % [14, 15], а в подрешетке кобальта — около 3,75 мол. % [13].

Кажущаяся плотность керамики состава  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  изменялась в пределах 3,51—4,47 г/см<sup>3</sup> (табл. 2), возрастая с ростом  $x$ , и была значительно выше, чем для базовой фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  ( $\rho = 2,71$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент}} = 4,94$  г/см<sup>3</sup>). Таким образом, спекаемость материалов на основе слоистого кобальтита кальция улучшается при введении в шихту оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , причем наибольшее повышение спекаемости наблюдается для неоднородной керамики.

Кристаллиты полученной керамики имели форму пластин размером 5—25 (10—35) мкм и толщиной 0,75—1,5 (1—3) мкм для состава  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ) (рис. 2). Согласно [14] кристаллиты однофазной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  ( $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ ) также имели форму пластин размером 1—3 (4—8) мкм и толщиной 1 (1) мкм. Сопоставляя результаты настоящей работы с данными [14], можно заключить, что легирование слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  оксидом висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению размеров кристаллитов и степени их анизотропии, что наиболее выражено для неоднородной керамики. С учетом работы [16], этот эффект можно связать с сегрегацией висмута на межкристаллитных границах основной фазы — твердого раствора  $(\text{Ca}, \text{Bi})_3(\text{Co}, \text{Bi})_4\text{O}_9 + \delta$  —

в виде автономной или неавтономной фазы состава, возможно,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ .

Величина КЛТР керамики  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  в исследованном интервале температур составила  $10,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и была значительно ниже, чем для незаме-

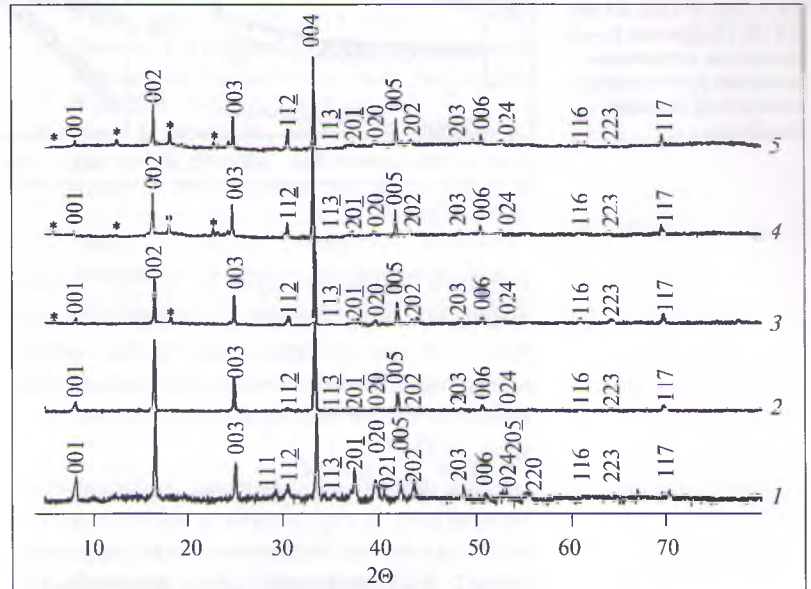


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (1) и  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ :  $x = 0,2$  (2),  $0,3$  (3),  $0,4$  (4),  $0,5$  (5). Индексами \* отмечены рефлексы фазы  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_{1,7}\text{O}_y$

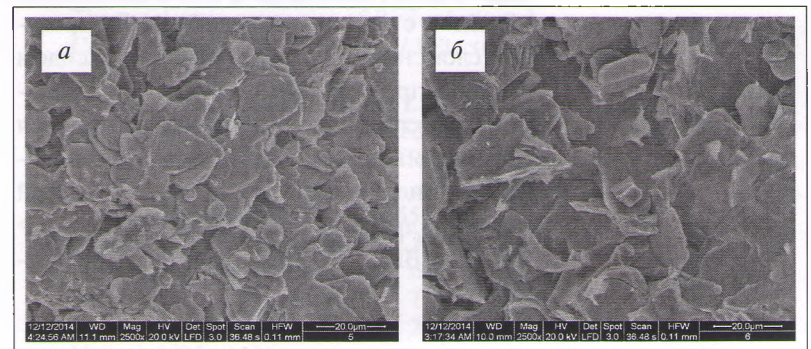
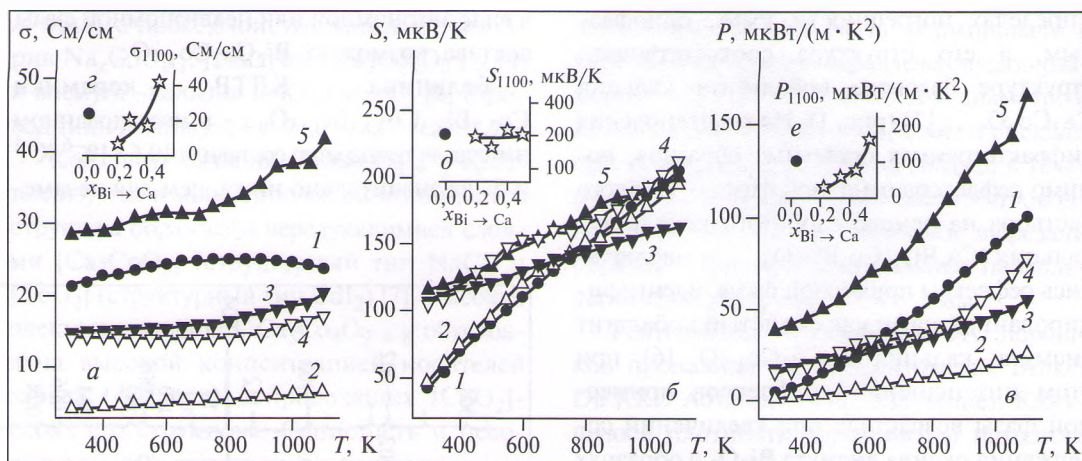


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности сколов керамики состава  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  (а) и  $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  (б)

Таблица 2. Значения кажущейся плотности ( $\rho$ ), кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_a$ ), а также электропроводности ( $\sigma_{1100}$ ), коэффициента термо-ЭДС ( $S_{1100}$ ) и фактора мощности ( $P_{1100}$ ) керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$

$x$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E_a$ , эВ	$\sigma_{1100}$ , См/см	$S_{1100}$ , мВ/К	$P_{1100}$ , мВт/(м·К <sup>2</sup> )
0,2	3,51	0,084	6,62	0,194	0,025
0,3	3,69	0,075	20,3	0,164	0,055
0,4	4,27	0,060	17,1	0,212	0,077
0,5	4,47	0,078	41,4	0,200	0,165

**Рис. 3.** Температурные (а—в) и концентрационные (г—е) зависимости электропроводности (а, г), коэффициента термо-ЭДС (б, д) и фактора мощности (в, е) спеченной керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1) и  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ :  $x = 0,2$  (2),  $0,3$  (3),  $0,4$  (4),  $0,5$  (5). На врезках (г—е) символом • отмечены значения для базового кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$



шенного  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), что, очевидно, обусловлено уменьшением пористости (увеличением плотности) керамики на основе слоистого кобальтита кальция при легировании ее оксидом висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Как видно из данных, представленных на рис. 3, полученные в работе материалы являлись полупроводниками *p*-типа ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ,  $S > 0$ , рис. 3 а, б), при этом характер проводимости фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  вблизи 900 К изменялся от полупроводникового к металлическому ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), что обусловлено частичным восстановлением образцов с ростом температуры. Легирование слоистого кобальтита кальция оксидом висмута приводило к уменьшению удельной электропроводности образующейся при этом керамики вследствие уменьшения концентрации основных носителей заряда («дырок») (так,  $\sigma(\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}) > \sigma(\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta})$ ). При уве-

личении содержания оксида висмута удельная электропроводность керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  нелинейно возрастала (рис. 3 г, табл. 2), что, в частности, может быть обусловлено уменьшением пористости образцов с ростом  $x$ .

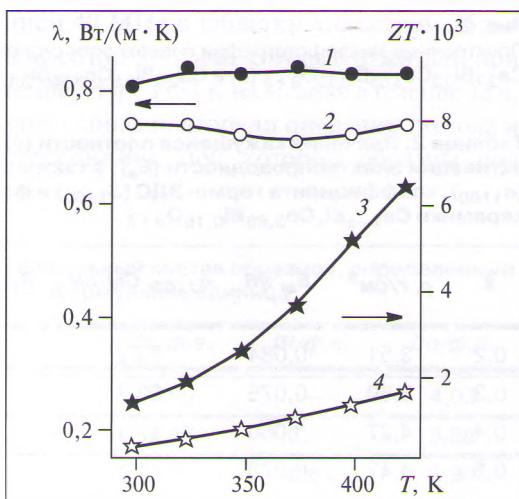
Значения кажущейся энергии активации электропроводности материалов  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  изменялись в пределах 0,060–0,084 эВ (табл. 2) и были близки к величине  $E_A$  фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (0,069 эВ), из чего следует, что как частичное замещение кальция и кобальта висмутом, так и создание фазовой неоднородности в керамике на основе слоистого кобальтита кальция слабо влияет на энергетику переноса заряда в ее объеме.

Величина коэффициента термо-ЭДС керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  увеличивалась с ростом температуры (рис. 3 б) и практически не изменялась при увеличении содержания в ней  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (рис. 3 д, табл. 2).

Значения фактора мощности образцов также возрастали при увеличении температуры и с ростом  $x$  (рис. 3 в, е, табл. 2), достигая наибольшего значения для неоднородной керамики состава  $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  –  $P_{\text{max}} = 0,165 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$  при  $T = 1100 \text{ K}$ , что в 1,65 раза больше, чем для базового слоистого кобальтита кальция при этой же температуре.

Теплопроводность образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  в исследованном интервале температур изменялась в пределах 0,81–0,84 и 0,71–0,74 Вт/(м·К) и слабо зависела от температуры (рис. 4). Электронная составляющая теплопроводности  $\lambda_{\text{эл}}$  керамики была невелика (0,4–2 % и 2–8 % для  $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  и

**Рис. 4.** Температурные зависимости теплопроводности (1, 2) и показателя термоэлектрической добротности (3, 4) керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1, 3) и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  (2, 4)



$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  соответственно) и возрастала при увеличении температуры, а решеточная составляющая  $\lambda_{\text{реш}}$  являлась преобладающей (98–99,6 % и 92–98 % соответственно для  $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ).

Безразмерный показатель термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) исследованной керамики увеличивался с ростом температуры и для твердого раствора  $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  был ниже, чем для незамещенной фазы, что обусловлено низкими значениями его удельной электропроводности.

### Заключение

Керамическим методом получены материалы  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $0,2 \leq x \leq 0,5$ ), изучены их фазовый состав, микроструктура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Рассчитаны значения КЛТР, кажущейся энергии активации электропроводности, фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности керамики, выделены электронный и фононный вклады в ее теплопроводность. Найдено, что совместное замещение кальция и кобальта висмутом в  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  улучшает спекаемость и уменьшает КЛТР образующихся при этом материалов. Показано, что создание в керамике фазовой неоднородности приводит к улучшению ее термоэлектрических свойств. Так, наибольшее значение фактора мощности среди изученных образцов имеет неоднородная керамика состава  $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $P = 0,165 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ ), что в 1,65 раза выше, чем для базового кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Авторы выражают благодарность М.В. Томкович (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований и Л.Е. Евсеевой (ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси) за исследование теплопроводности керамики. Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Иоффе А.Ф.* Полупроводниковые термоэлементы. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — 188 с.
2. CRC Handbook of Thermoelectrics // ed. By D.M. Rowe. — CRC Press, Boca raton, FL, 1995. — 701 p.
3. *Thiel P., Populoh S., Yoon S., Weidenkaff A.* Enhancement of redox- and phase-stability of thermoelectric  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  by substitution // J. Solid State Chem. 2015. V. 229. P. 62–67.
4. *Ohta H., Sugiura K., Koumoto K.* Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: *p*-Type  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and *n*-Type  $\text{SrTiO}_3$  // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 8429–8436.
5. *Terasaki I.* Transport properties and electronic states of the thermoelectric oxide  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  // Physica B. 2003. V. 328. P. 63–67.
6. *Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M.A., Guilmeau E., Marinel S., Diez J.C.* Solution-based synthesis routes to thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$  // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 1763–1769.
7. *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. N 1. P. 166–175.
8. *Fergus J.W.* Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 525–540.
9. *Prevel 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-forming // Sol. State Sci. 2007. V. 9. P. 231–235.
10. *Клындюк А.И., Мацукевич И.В.* Синтез и свойства твердых растворов  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb} - \text{Er}$ ) // Неорган. матер. 2012. Т. 48. № 10. С. 1181–1186.
11. *Liu Y., Lin Y., Jiang L., Nan C.-W., Shen Z.* Thermoelectric properties of  $\text{Bi}^{3+}$  substituted Co-based misfit-layered oxides // J Electroceram. 2008. V. 21 P. 748–751.
12. *Wang Y., Sui Y., Ren P., Wang L., Wang X., Su W., Fan H.* Strongly Correlated Properties and Enhanced Thermoelectric Response in  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{and Cu}$ ) // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 1155–1163.
13. *Клындюк А.И., Мацукевич И.В.* Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $M = \text{Ti} - \text{Zn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Pb}, \text{Bi}$ ) // Неорган. матер. 2015. Т. 51. № 9. С. 1025–1031.
14. *Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Мацукевич И.В., Денисенко М.Д., Чижова Е.А.* Термоэлектрические свойства керамики на основе слоистых кобальтитов натрия и кальция // Термоэлектричество. 2011. № 4. С. 49–55.
15. *Li S., Funahashi R., Matsubara I., Ueno K., Sodeoka S., Yamada H.* Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Materials  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  ( $0,0 < x < 0,75$ ) // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2424–2427.
16. *Carvillo P., Chen Y., Boyle C., Barnes P.N., Song X.* Thermoelectric Performance Enhancement of Calcium Cobaltite through Barium Grain Boundary Segregation // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 9027–9032.