

## ОКСИДНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

The main classes of the oxide thermoelectric materials had been examined. The crystal structure, thermo- and electro-physical properties of these materials were described and the methods of the improvement of their thermoelectric efficiency were discussed. The perspectives of creating of thermoelectric materials on the base of layered cobaltites are examined.

**Введение.** В настоящее время актуальной является проблема поиска источников энергии, альтернативных ископаемым нефти, газу и каменному углю. В качестве таких источников сейчас рассматривают энергию атома, воды, ветра, биотоплива, солнца и др. Вместе с тем огромным<sup>1</sup> и возобновляемым источником энергии является теплота, выделяющаяся в окружающую среду при функционировании ТЭС, фабрик, заводов, автомобилей и т. д. Прямое и непосредственное преобразование этой рассеянной теплоты в электрическую энергию основано на использовании эффекта Зеебека<sup>2</sup>. Эффективность такого преобразования характеризуют при помощи показателя добротности  $ZT$ :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T,$$

где  $S$  – коэффициент термоЭДС, В · К<sup>-1</sup>;  $\sigma$  – электропроводность, См · м<sup>-1</sup>;  $\kappa$  – теплопроводность, Вт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>;  $T$  – температура, К.

Таким образом, термоэлектрические материалы должны обладать одновременно высокой электропроводностью и коэффициентом термоЭДС и низкой теплопроводностью<sup>3</sup>. Указанным набором характеристик обладают теллуриды висмута, сурьмы (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и их твердые растворы), а также силициды железа и других металлов (FeSi<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>(Si, Ge) и др.), со второй половины прошлого века используемые в качестве материалов для термоэлектродвигателей (ТЭД) и термоэлектрических охлаждающих батарей (ТОБ) [4].

Использование теллуридов и силицидов для термоэлектродвигателей при повышенных температурах, к сожалению, ограничено низкой устойчивостью данных материалов, в том числе, к окислению атмосферным кислородом.

Данного недостатка лишены оксидные термоэлектрики [5], активное исследование кото-

рых началось с обнаружения И. Терасаки с сотрудниками в 1987 г. высокой термоэлектрической эффективности у монокристаллов NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [6].

Известные к настоящему времени оксидные термоэлектрики можно условно разбить на три основных класса: слоистые (триангулярные) кобальтиты (Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> и др.), перовскитные ((Ba, Sr)PbO<sub>3</sub>, RMeO<sub>3</sub> (R – PЗЭ; Me – Mn, Co) и др.) и прочие ((Zn, Al)O, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SnO<sub>2</sub> и др.) оксиды [5].

**Слоистые кобальтиты.** Структура Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0,5 ≤ x ≤ 1,0) образована двумерными слоями CoO<sub>2</sub> соединенных ребрами октаэдров CoO<sub>6</sub>; катионы натрия расположены между CoO<sub>2</sub>-слоями (рис. 1) и имеют тригональное призматическое (P) или октаэдрическое (O) окружение.

Содержание натрия определяет структуру Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>: α-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0,9 ≤ x ≤ 1,0) имеет OЗ-структуру<sup>4</sup>, α'-Na<sub>0,75</sub>CoO<sub>2</sub> – структуру O'З (моноклинное искажение OЗ фазы), β-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0,55 ≤ x ≤ 0,6) – PЗ и γ-Na<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0,55 ≤ x/y ≤ 0,74) – P2-структуру.

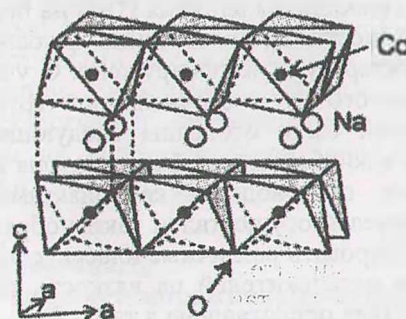


Рис. 1. Схематическое изображение структуры слоистого кобальтита натрия Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

Стехиометрический NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> имеет структуру, аналогичную γ-Na<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>-(P2) [5]. Согласно данным [7], кислородная решетка Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> бездефектна, вследствие чего изменение содержания натрия в этом кобальтите непосредственно влияет на соотношения катионов Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> в его структуре, что и определяет электротранспортные свойства слоистого кобальтита натрия.

<sup>1</sup> Количество этой теплоты составляет около 70 % всей используемой человечеством энергии [1].

<sup>2</sup> Возникновение так называемой термоэлектродвижущей силы (термоЭДС) в цепи, состоящей из двух разнородных проводников, места контакта которых поддерживают при различных температурах [2].

<sup>3</sup> Для практического использования показатель добротности таких материалов должен быть больше единицы ( $ZT > 1$ ) [3].

<sup>4</sup> Буква характеризует кислородное окружение натрия (O или P), число (2 или 3) показывает количество CoO<sub>2</sub>-слоев в c-периоде решетки Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.

Как видно из табл. 1, термоэлектрические свойства монокристаллического кобальтита  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  при 300 К действительно не уступают характеристикам классического термоэлектрика – теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Таблица 1

Различные физические параметры монокристалла  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 300 К [6]

Параметр	Размерность	$\text{NaCo}_2\text{O}_4$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
$\rho$	$\text{мОм} \cdot \text{см}^{-1}$	0,2*	1
$ S $	$\text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$	100*	200
$S^2 \cdot \rho^{-1}$	$\text{мкВт} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$	50*	40
$\mu^{**}$	$\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	13	150

\* В направлении  $\perp c$

\*\* Подвижность носителей заряда

Замещение кобальта медью в  $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  приводит к увеличению термоЭДС образцов, слабо влияя на их электросопротивление [8, 9]. Фактор мощности ( $P = S^2 \cdot \rho^{-1}$ ) кобальтитов возрастает при повышении температуры, достигая максимального значения  $P = 3,08 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  для  $\text{Na}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\text{O}_4$  при 1073 К [9]. Аналогичный, хотя и менее выраженный эффект достигается при замещении кобальта серебром в  $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$  [10]. Улучшение термоэлектрических свойств кобальтита натрия при акцепторном замещении в нем кобальта медью или серебром ( $\text{Ag}^+(\text{Cu}^{2+}) \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ) вызвано увеличением содержания в образцах катионов  $\text{Co}^{4+}$  с конфигурацией  $t_{2g}^5 e_g^0$  (в низкоспиновом состоянии), обладающих высокой энтропией  $k_B \cdot \ln 6$  и обуславливающих высокое значение термоЭДС кобальтита натрия [11]. В работе [12] изучены термоэлектрические свойства сложного оксида  $\text{Li}_{0,48}\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$  и установлено, что безразмерный показатель добротности данного материала увеличивается с ростом температуры, достигая при 300 К значения  $Z \approx 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ , что позволяет рассматривать этот оксид в качестве перспективного кандидата для ТЭГ.

Транспортные свойства керамических образцов кобальтитов хуже, чем у их монокристаллов, вследствие низкой плотности первых, наличия в них межзеренных границ, а также разориентации отдельных кристаллитов.

Увеличение температуры спекания  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  приводит к уменьшению пористости образцов, однако фактор их добротности уменьшается вследствие сублимации  $\text{Na}_2\text{O}$ , достигая максимума для спеченного при 1173 К образца –  $ZT \approx 0,11$  при 973 К [13]. Альтернативными методами улучшения функциональных характеристик керамических кобальтитов является холодное [14] и горячее [15] прессование образцов и золь-гель метод синтеза [16].

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (пр. гр. симм. R-3c,  $a = 0,907 \text{ 93(7) нм}$ ,

$c = 1,0381(1) \text{ нм}$ ) имеет псевдоодномерную структуру, состоящую из направленных вдоль оси  $c$  цепей Co – O и расположенных между этими цепями атомов Ca [17]. Термоэлектрические характеристики этого оксида значительно уступают таковым для  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , однако могут быть улучшены путем частичного замещения катионов, входящих в состав  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  [17, 18]. Так, фактор мощности твердых растворов  $(\text{Ca}_{0,98}\text{Bi}_{0,02})_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0,98}\text{Cu}_{0,02})_2\text{O}_6$  и  $(\text{Ca}_{0,98}\text{Bi}_{0,02})_3(\text{Co}_{0,98}\text{Cu}_{0,02})_2\text{O}_6$  составляет соответственно  $5,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,7 \cdot 10^{-5}$  и  $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  при 1170 К, что примерно в три раза превышает значение  $P$  для  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  [17]. Наиболее сильно  $P$  увеличивается при замещении кальция натрием и составляет  $\approx 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  при 1173 К для  $\text{Ca}_{2,7}\text{Na}_{0,3}\text{Co}_2\text{O}_6$  [18].

Соединение  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  имеет слоистую структуру, в которой три слоя со структурой поваренной соли (CaO – CoO – CaO) чередуются с одним  $\text{CoO}_2$ -слоем со структурой  $\text{CdI}_2$  (рис. 2).  $\text{CoO}_2$ -слои являются тем же структурным компонентом, что и в случае слоистого кобальтита натрия (рис. 1). Термоэлектрические свойства данного оксида выше, чем у  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  [19, 20] и могут быть улучшены путем замещения кальция висмутом [20] или диспрозием [21], а также путем плазменно-дугового спекания (ПДС) керамических образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [21]. Так, в частности, величина показателя добротности твердых растворов  $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{2,7}\text{Dy}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  достигает значений 0,19 и 0,27 соответственно вблизи 1000 К [20, 21]. В результате ПДС показатель добротности  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  повышается примерно в три раза, что позволяет рассматривать данный метод как существенно улучшающий функциональные качества материала.

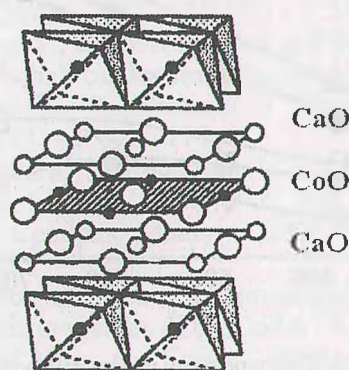


Рис. 2. Схематическое изображение структуры слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Представителями слоистых кобальтитов являются также  $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  [5],  $\text{Bi}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{2-x}\text{M}_x\text{Co}_2\text{O}_{8-8}$  ( $\text{M} = \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  или  $\text{La}^{3+}$ ) [22], а также несоизмерные оксиды стронция (кальция – кобальта)  $[\text{Sr}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1,8}$  [23],

[ $\text{Sr}_2\text{O}_2$ ] $_q\text{CoO}_2$  [24], термоэлектрические характеристики которых пока мало изучены.

Из рассмотренных в данном разделе слоистых кобальтитов наилучшими термоэлектрическими характеристиками обладают пока производные  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , однако широкое практическое применение этих, как и висмут/свинцоводержащих кобальтитов при высоких температурах ограничено тем, что в их состав входят высоколетучие (и токсичные) оксиды ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ). Наибольшая термическая (и химическая) устойчивость оксидов на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , а также их относительно низкая стоимость стимулируют их использование в ТЭГ при высоких температурах.

**Оксиды со структурой перовскита и подобной ей.** Кобальтиты РЗЭ со структурой перовскита  $\text{RCoO}_3$  и твердые растворы на их основе интенсивно изучают в последние десятилетия ввиду наличия у этих соединений ряда интересных электрических и магнитных свойств, среди которых фазовый переход полупроводник – металл, протекающий в этих соединениях в интервале температур 300–900 К ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) и обусловленный переходом ионов кобальта из низкоспинового состояния  $\text{Co}^{\text{III}} (t_{2g}^6 e_g^0)$  в промежуточное  $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^5 \sigma^1)$  [25]. Высокие значения коэффициента термоЭДС кобальтитов  $\text{GdCoO}_3$ ,  $\text{NdCoO}_3$  позволяют рассматривать эти оксиды как возможные материалы для ТЭГ.

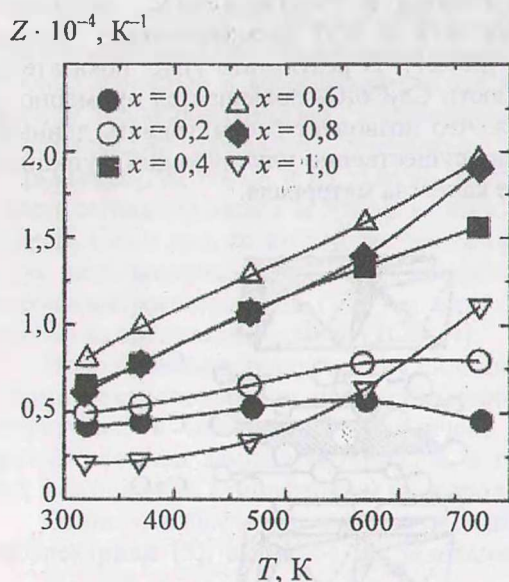


Рис. 3. Температурные зависимости безразмерного показателя добротности ( $Z$ ) твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$  [31]

Авторы [26, 27] изучили термоэлектрические свойства кобальтитов ( $\text{R}, \text{Me}$ ) $\text{CoO}_3$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ;  $\text{Me} = \text{ЩЗЭ}$ ) в широком интервале температур и установили, что  $\sigma$  образцов и электронный вклад в их теплопроводность увеличиваются, а величина  $S$  уменьшается при возрастании ра-

диуса  $\text{R}^{3+}$  и  $\text{Me}^{2+}$  в случае  $\text{Pr}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{CoO}_3$ . Частичное замещение лантана свинцом в  $\text{LaCoO}_3$  приводит к возрастанию коэффициента термоЭДС и уменьшению электросопротивления и теплопроводности образцов, вследствие чего показатель добротности твердого раствора  $\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{CoO}_3$  достигает значения  $\approx 0,2$  вблизи 575 К [28]. В работе [29] установлено, что замещение кобальта никелем приводит к уменьшению, а титаном – к увеличению электросопротивления образцов. Фактор мощности твердых растворов  $\text{LaCo}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_{2,86}$  и  $\text{LaCo}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}\text{O}_{2,95}$  составляет  $2,82 \cdot 10^{-5}$  и  $9,5 \cdot 10^{-6}$  Вт  $\cdot$  м $^{-1}$   $\cdot$  К $^{-2}$  соответственно при 1240 К.

М. Ясукава с соавторами, проведя систематическое исследование структуры и свойств перовскитных пломбатов ЩЗЭ [30–32], установил возможность использования данных соединений в термоэлектрических устройствах. Действительно, как видно из рис. 3, величина  $Z$  для твердых растворов  $\text{Ba}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$ ,  $\text{Ba}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$  при 673 К достигает величины  $2 \cdot 10^{-4}$  К $^{-1}$ , что сопоставимо с аналогичными параметрами для замещенного кобальтита лантана, а также слоистого кобальтита кальция.

Систематический поиск новых оксидных термоэлектриков стимулировал возвращение к исследованию сверхпроводящих перовскитоподобных<sup>5</sup> купратов типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Так, в недавно опубликованной работе [33] в результате изучения тепло- и электропроводности и коэффициента термоЭДС кислороддефицитных поликристаллических образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ ) найдено, что величина показателя добротности  $ZT$  состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,0(1)}$  достигает 0,3 вблизи 300 К, это позволяет рассматривать данный купрат в термоэлектрических устройствах при комнатной температуре и ниже нее.

**Прочие оксиды.** Как видно из табл. 2, наилучшими термоэлектрическими характеристиками среди изученных в системе  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_x$  составов обладают смешанные оксиды индия – цинка, индия – олова, а также чистый оксид индия. Величины фактора мощности этих материалов пока относительно невысоки и исследования в данной области носят в настоящее время в основном поисковый характер.

Твердые растворы  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  со структурой вюрцита образуются до  $x \leq 0,02$ . Высокая теплопроводность  $\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}$  ограничивает его показатель добротности значением  $ZT \approx 0,3$ , однако фактор мощности этого оксида составляет  $15\text{--}20 \cdot 10^{-4}$  Вт  $\cdot$  м $^{-1}$   $\cdot$  К $^{-2}$ , что сопоставимо со значениями для традиционных термоэлектриков, таких как  $\text{PbTe}$  или  $\text{Si} - \text{Ge}$  [5].

<sup>5</sup> Упорядочение ионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в направлении оси  $c$  приводит к утроению перовскитной ячейки купрата иттрия-бария ( $\text{Y}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{CuO}_{3-z}$ ) $_3 \equiv \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Кристаллические фазы в смешанных оксидах  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_x$  и их термоэлектрические параметры, обеспечивающие наибольшее значение фактора мощности [5]

$\text{MO}_x$	Фазы	$\sigma, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	$S \cdot 10^6, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$	$S^2 \sigma \cdot 10^4, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$	T, К
$\text{WO}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3, \text{WO}_3$	1,6	-418	0,0028	1273
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3$	290	-241	0,17	
$\text{NiO}$	$\text{In}_2\text{O}_3, \text{NiO}$	440	-388	0,67	
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3, \text{InSbO}_4$	1 300	-138	0,26	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$	2 200	-198	0,86	1173
$\text{ZnO}$	$\text{In}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$	3 300	-210	1,5	1273
$\text{SnO}_2$	$\text{In}_2\text{O}_3, (\text{In}, \text{Sn})\text{O}_x$	21 000	-87	1,6	
	$\text{In}_2\text{O}_3$	7 700	-127	1,2	

Замена алюминия более тяжелыми элементами IIIa группы (Ga, In) приводит к ожидаемому уменьшению теплопроводности образцов, однако одновременное ухудшение электротранспортных свойств оксидов (Zn, Ga)O, (Zn, In)O приводит к тому, что их показатель добротности не увеличивается по сравнению с (Zn, Al)O [5].

В работе [34] исследованы термоэлектрические свойства купратов  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  при повышенных температурах, а в монографии [5] систематизированы результаты исследования кристаллической структуры, магнитных, тепло- и электрофизических свойств оксидов со структурой дельтафосфита  $\text{ACuO}_2$  (A – PЗЭ) и  $\text{AgMeO}_2$  (Me – Fe, Co, Ni) как новых возможных оксидных термоэлектриков.

**Заключение.** В обзоре показана актуальность исследования оксидных термоэлектрических материалов, рассмотрены основные классы этих соединений, кратко охарактеризованы их кристаллическая структура, тепло- и электрофизические свойства, обсуждены способы повышения термоэлектрической эффективности этих материалов. Рассмотрены перспективы создания термоэлектрических материалов на основе слоистых кобальтитов.

Работа выполнена при поддержке ГКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 33).

### Литература

1.  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9/\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{NiO}_3$  thermoelectric devices with high output power density / R. Funahashi [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85 – P. 1036–1038.
2. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди – М.: Мир, 2002. – 461 с.
3. Шевельков, А. В. Создание термоэлектрических материалов на основе супрамолекулярных клатратов / А. В. Шевельков // *Вестник МГУ. Сер. 2, Химия.* – 2003. – Т. 44, № 3. – С. 163–171.
4. CRC Handbook of Thermoelectrics // Ed. by D. M. Rowe. – CRC Press, Boca Raton, FL, 1995. – 701 p.
5. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost // Ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
6. Terasaki, I. Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals / I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura // *Phys. Rev. B.* – 1997–II. – V. 56, N. 20. – P. R12685–R12687.
7. Viciu, L. Stoichiometric oxygen content in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  / L. Viciu, Q. Huang, R. J. Cava // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 212107.
8. Terasaki, I. Impurity-induced transition and impurity-enhanced thermopower in the thermoelectric oxide  $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  / I. Terasaki, I. Tsukada, Y. Iguchi // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 195106.
9. Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  / K. Park [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – V. 419. – P. 213–219.
10. Thermoelectric power and electric resistivity of Ag-doped  $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_2\text{O}_4$  / T. Seetawan [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – V. 407. – P. 314–317.
11. Terasaki, I. Novel physics and functions in the layered cobalt oxides from thermoelectricity to ferromagnetism / I. Terasaki // *Physica B.* – 2006. – V. 383. – P. 107–110.
12. Enhanced thermopower in an intergrowth cobalt oxide  $\text{Li}_{0,48}\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$  / Z. Ren [et al.] // *J. of Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – P. L379–L385.
13. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  / T. Seetawan [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – V. 416. – P. 291–295.
14. Synthesis of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  thermoelectric oxides by the polymerized complex method / M. Ito [et al.] // *Scripta Materialia.* – 2003. – V. 48. – P. 403–408.
15. Katsuyama, S. Synthesis of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  by the hydrothermal hot-pressing and its thermoelectric properties / S. Katsuyama, A. Kishida, M. Ito // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – V. 414. – P. 215–220.

16. Fabrication and thermoelectric properties of highly textured  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ceramic / J. Cheng [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – V. 407. – P. 299–303.
17. Influence of Bi and Cu substitutions on the power factor of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  / K. Iwasaki [et al.] // *J. of Phys. Chem. of Solids.* – 2005. – V. 66. – P. 303–307.
18. Mikami, M. The effect of element substitution on high-temperature thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  compounds / M. Mikami, R. Funahashi // *J. of Solid State Chem.* – 2005. – V. 178. – P. 1670–1674.
19. Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Materials  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-8}$  ( $0,0 < x < 0,75$ ) / S. Li [et al.] // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 2424–2427.
20. Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide ceramics  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$  ( $x = 0,0-1,0$ ) / S. Li [et al.] // *Ceramics International.* – 2001. – V. 27. – P. 321–324.
21. Preparation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering / Y. Liu [et al.] // *J. of Amer. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 88, N 5. – P. 1337–1340.
22. Thermoelectric Properties (Resistivity and Thermopower) in  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{2-x}\text{M}_x\text{Co}_2\text{O}_{8-8})$  ( $\text{M} = \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  or  $\text{La}^{3+}$ ) / E. Iguchi [et al.] // *J. of Solid State Chem.* – 2002. – V. 167. – P. 472–479.
23. A new thermoelectric misfit cobaltite  $[\text{Sr}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1,8}$  / D. Pelloquin [et al.] // *Solid State Sciences.* – 2004. – V. 6. – P. 167–172.
24. Crystal structure of the parent misfit-layered cobalt oxide  $[\text{Sr}_2\text{O}_2]_4\text{CoO}_2$  / T. Nagai [et al.] // *J. of Solid State Chem.* – 2006. – V. 179. – P. 1898–1903.
25. Фізико-хімічні властивості твердих розчинів кобальтитів  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  / С. В. Курган [и др.] // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2005. – № 1. – С. 34–38.
26. Ca-doped  $\text{RCoO}_3$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) as thermoelectric materials / J.-W. Moon [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – P. 2007–2009.
27. Influence of ionic size of rare-earth site on the thermoelectric properties of  $\text{RCoO}_3$ -type perovskite cobalt oxides / J.-W. Moon [et al.] // *Mat. Sci. and Eng. B.* – 2001. – V. 85. – P. 70–75.
28. Thermoelectric properties of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$  ( $\text{A} = \text{Pb}, \text{Na}$ ) / T. He [et al.] // *Solid State Sciences.* – 2006. – V. 8. – P. 467–469.
29. Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted  $\text{LaCoO}_3$  / R. Robert [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V. 179. – P. 3893–3899.
30. Yasukawa, M. High-temperature thermo-electric properties of the oxide material:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$  ( $x = 0-0,6$ ) / M. Yasukawa, N. Murayama // *J. Mat. Sci. Lett.* – 1997. – V. 16, N 21. – P. 1731–1735.
31. Yasukawa, M. A promising oxide material for high-temperature thermoelectric energy conversion:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$  solid solution system / M. Yasukawa, N. Murayama // *Mat. Sci. and Eng.* – 1998. – V. B54. – P. 64–69.
32. Yasukawa, M. Thermoelectric properties of A-site doped perovskites  $(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})_{1-x}\text{M}_x\text{PbO}_3$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{K}$ ) / M. Yasukawa, S. Itoh, T. Kono // *J. of Alloys and Comp.* – 2005. – V. 390. – P. 250–254.
33. Rodriguez, J. E. Thermoelectric figure of merit of oxygen-deficient YBCO perovskites / J. E. Rodriguez, J. Lopez // *Physica B.* – 2007. – V. 387. – P. 143–146.
34. Yasukawa, M. High temperature thermoelectric properties and figure-of-merit of sintered  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  / M. Yasukawa, N. Murayama // *J. Mat. Sci.* – 1997. – V. 32, N 24. – P. 6489–6495.