

Для цитирования:

Красуцкая Н.С., Клындюк А.И., Чижова Е.А., Пугачев Е.С. Синтез и термоэлектрические свойства материалов на основе слоистых кобальтитов висмута и кальция. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 87–92.

For citation:

Krasutskaya N.S., Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Puhachou E.S. Synthesis and thermoelectric properties of materials based on layered bismuth and calcium cobaltites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 87–92.

УДК: 54–31:666.654

Н.С. Красуцкая, А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Е.С. Пугачев

Наталья Сергеевна Красуцкая (✉), Андрей Иванович Клындюк, Екатерина Анатольевна Чижова, Егор Сергеевич Пугачев

Кафедра физической и коллоидной химии, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь, 220006

E-mail: krasutskaya@belstu.by (✉), kns121@rambler.ru (✉), klyndyuk@belstu.by, kai_17@rambler.ru, chizhova@belstu.by, kato_@rambler.ru

СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ ВИСМУТА И КАЛЬЦИЯ

Твердофазным методом получены керамические материалы на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута – кальция, исследованы их электропроводность, термо-ЭДС и тепловое расширение. Рассчитаны значения температурных коэффициентов линейного расширения, электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а также фактора мощности керамики, обсуждена возможность ее использования для высокотемпературной термоэлектроконверсии.

Ключевые слова: оксидные термоэлектрики, электропроводность, коэффициент термо-ЭДС, фактор мощности, тепловое расширение

UDC: 54–31:666.654

N.S. Krasutskaya, A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, E.S. Puhachou

Nataliya S. Krasutskaya (✉), Andreiy I. Klyndyuk, Ekaterina A. Chizhova, Egor S. Puhachou

Department of Physical and Colloid Chemistry, Belarusian State Technological University, Sverdlov st., 13a, Minsk, 220006, Belarus

E-mail: krasutskaya@belstu.by (✉), kns121@rambler.ru (✉), klyndyuk@belstu.by, kai_17@rambler.ru, chizhova@belstu.by, kato_@rambler.ru

SYNTHESIS AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON LAYERED BISMUTH AND CALCIUM COBALTITES

The excessive industry and transport heat can be converted into electrical energy by means of thermoelectric generators (TEG). This provides interest for development of alternative energy sources and also reduces environment "heat pollution". For development of TEG the materials with both high values of electrical conductivity and thermo-EMF coefficient and low

thermal conductivity are required. Such complex of properties is observed for ceramics based on layered cobaltites of sodium, calcium and bismuth–calcium. Thermoelectric characteristics of oxide ceramics can be enhanced by chemical or phase inhomogeneity creation. Thus, effective oxide thermoelectric development in present work $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ composite materials had been prepared and investigated as possible materials for p-branches of high-temperature TEG of new generation. $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta-x}\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ceramic samples ($x = 0.0-1.0$) were prepared using solid-state reactions method from CaCO_3 , Bi_2O_3 and Co_3O_4 in air in the temperature range of 1073–1133 K. The samples phase composition was characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis using Bruker D8 XRD Advance with monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Thermal expansion, electrical conductivity (σ) and thermo-EMF (Seebeck) coefficient (S) of ceramics were studied in air in the temperature range of 300–1100 K. The power factor values of the samples were calculated using equation $P = S^2 \cdot \sigma$. $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0.0$) and $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ($x = 1.0$) samples were monophasic, whereas $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta-x}\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ($x = 0.2-0.8$) ceramics was heterogeneous and consisted of $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ solid solution and layered cobaltite of bismuth–calcium $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$. The values of linear thermal expansion coefficient (LTEC) varied in the range of $(9.82-11.4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ with a minimum for the composite with $x = 0.6$ and minimal LTEC values were observed for ceramics with a predominance of layered bismuth–calcium cobaltite. The obtained materials were p-type conductors and their conductivity changed its character from semiconducting ($x \leq 0.6$) to metallic ($x \geq 0.8$) and electrical conductivity values decreased but thermo-EMF coefficient increased with x . The values of Seebeck coefficient and power factor of the samples increased with temperature and were maximal for $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ and $0.6\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta-0.4}\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ samples – $90-100 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ near 1100 K. It was shown that large values of thermo-EMF coefficient of monophasic and composite ceramics based on the layered calcium and bismuth–calcium cobaltites indicate the possibility of its usage for high-temperature thermoelectroconversion.

Key words: oxide thermoelectrics, electrical conductivity, thermo-EMF coefficient, power factor, thermal expansion

ВВЕДЕНИЕ

Теплоту, выделяющуюся при работе промышленных предприятий и транспорта, можно непосредственно и эффективно преобразовать в электрическую энергию при помощи термоэлектродгенераторов (ТЭГ), что представляет интерес в отношении развития альтернативных источников энергии, а также снижает «тепловое загрязнение» окружающей среды. Для разработки ТЭГ необходимы материалы, характеризующиеся одновременно высокими значениями электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ) [1]. Подобное сочетание тепловых и электрических свойств является редкостью, однако реализуется для материалов на основе халькогенидов висмута, сурьмы и теллура, которые представляют собой классические термоэлектрики, широко используемые в термоэлектрических устройствах различного назначения со второй половины XX-го века [2]. Эти материалы содержат токсичные и дорогостоящие компоненты, а также неустойчивы на воздухе при высоких

температурах, что ограничивает их использование при высокотемпературной термоэлектроконверсии. Указанных недостатков в значительной степени лишены оксидные термоэлектрики, интенсивное изучение которых началось после открытия высокой термоэлектрической эффективности у монокристаллов слоистого кобальтита натрия NaCo_2O_4 [3].

В настоящее время наиболее перспективными материалами для высокотемпературных ТЭГ на основе оксидных термоэлектриков являются производные перовскитных манганита кальция CaMnO_3 [4] и титаната стронция SrTiO_3 [5] (n -ветви ТЭГ) и слоистых кобальтитов кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [5] и висмута – кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ [6] (p -ветви ТЭГ). Недавно было показано, что термоэлектрические характеристики оксидной керамики могут быть улучшены путем создания в ней химической [7] или фазовой неоднородности [8–10]. В связи с этим с целью разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков в настоящей работе синтезированы и исследованы компо-

зиционные материалы в системе $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, перспективные для применения в качестве *p*-ветвей высокотемпературных ТЭГ нового поколения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамику состава $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$) получали твердофазным методом из CaCO_3 (ч.д.а.), Bi_2O_3 (х.ч.) и Co_3O_4 (ч.), взятых в заданных молярных соотношениях. Тщательно перетертую в агатовой ступке шихту прессовали с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5-7 мм, которые отжигали при температуре 1073 К на воздухе в течение 12 ч. После отжига повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110-130 МПа прессовали в виде брусков размером 5×5×30 мм и затем спекали при температуре 1133 К на воздухе в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4×4×2 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение). Кажущуюся плотность образцов (ρ) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300-1100 К по методикам [11, 12]. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α) образцов находили из зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$, а температурных коэффициентов электропроводности (ТКС) и коэффициента термо-ЭДС (ТКС) спеченной керамики вычисляли как $\text{TK}\sigma = d\sigma/dT$ и $\text{TKS} = dS/dT$ соответственно. Величину фактора мощности (P) исследованных материалов рассчитывали по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После завершения термообработки образцы $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0,0$) и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($x = 1,0$) были, в пределах погрешности РФА, однофазными, тогда как керамика состава $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$) была гетерогенной (композиционной) и состояла из твердого раствора на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и слоистого кобальтита висмута – кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ (рис. 1). Положения рефлексов на дифрактограммах композитов практически не изменялись при

изменении их состава, из чего следует, что образующие гетерогенную керамику компоненты ($\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$) практически неразстворимы друг в друге.

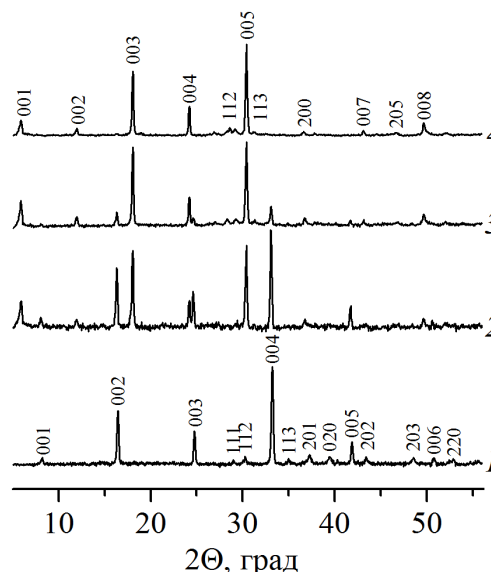


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков образцов $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$: $x = 0,0$ (1), 0,4 (2), 0,6 (3), 1,0 (4)

Fig. 1. X-ray powder diffractograms of $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ samples: $x = 0.0$ (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 1.0 (4)

Кажущаяся плотность полученных керамических образцов изменялась в пределах 2,70-5,27 г/см³ (таблица) и, в целом, увеличивалась с ростом x , что хорошо согласуется с результатами работ [9, 12], в которых было найдено, что спекаемость керамики в системе Bi_2O_3 – CaO – Co_3O_4 улучшается при увеличении содержания в образцах оксида висмута, причем наиболее резко – для неоднородных образцов за счет образования в них микроэвтектик различного состава.

Таблица

Кажущаяся плотность (ρ), температурные коэффициенты линейного расширения (α), электропроводности (ТКС) и коэффициента термо-ЭДС (ТКС) керамики $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$

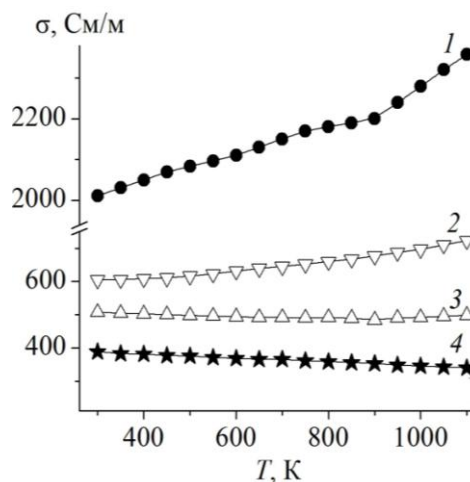
Table. Apparent density (ρ), temperature coefficients of thermal expansion (α), electrical conductivity (TK σ) and thermo-EMF coefficient (TKS) of $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ceramics

| x | ρ , г/см ³ | $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹ | TK σ , СМ·М ⁻¹ ·К ⁻¹ | TKS, МКВ/К ² |
|-----|----------------------------|---------------------------------------|--|----------------------------|
| 0,0 | 2,87 | 11,4 | 0,391 | 0,142 |
| 0,2 | 2,70 | 10,2 | 0,151 | 0,542 |
| 0,4 | 3,79 | 10,1 | 0,149 | 0,458 |
| 0,6 | 4,33 | 9,85 | -0,016 | 0,564 |
| 0,8 | 4,89 | 9,92 | 0,026 | 0,571 |
| 1,0 | 5,27 | 10,4 | -0,058 | 0,599 |

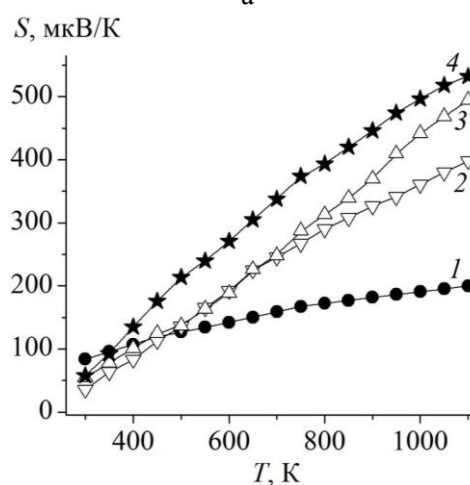
Величина ТКЛР керамики $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ с ростом x немонотонно изменялась в пределах $(9,82-11,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, проходя через минимум для композита с $x = 0,6$, при этом наименьшие значения ТКЛР наблюдались для гетерогенной керамики с преобладанием фазы слоистого кобальтита висмута – кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ (таблица).

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, а, б и в таблице, синтезированные в работе материалы представляют собой полупроводники p -типа ($S > 0$), т.е. основными носителями заряда в них являются «дырки», а характер электропроводности образцов изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) для $x \leq 0,6$ к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$) для $x \geq 0,8$, при этом величина $\text{TK}\sigma$, в целом, уменьшается с ростом x . Значения электропроводности керамики, содержащей слоистый кобальтит висмута – кальция были значительно ниже, чем для однофазного материала $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 2, а); при этом величина σ образца $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, полученного в настоящей работе, при высоких температурах была значительно ниже, чем для керамики того же состава, полученной в работе [6] также методом твердофазных реакций. Кроме того, по нашим данным электропроводность $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ носит металлический характер, т.е. уменьшается с ростом температуры, хотя и незначительно ($\text{TK}\sigma = -0,058 \text{ См}/(\text{м}\cdot\text{К})$), тогда как по данным [6] при $T < 800 \text{ К}$ для $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, $\partial\sigma/\partial T > 0$. Причина отмеченных аномалий электропроводности, по-видимому, заключается в следующем. В настоящей работе керамика была спечена при более высокой, чем в [6], температуре, что обусловило частичную аморфизацию ее межзеренных границ, увеличение интенсивности рассеяния на них основных носителей заряда – «дырок» – и, как следствие, снижение электропроводности образцов. Повышения электропроводности керамики можно достичь путем направленного регулирования ее микроструктуры (в частности, текстурирования) за счет использования специальных добавок или изменения термической предыстории, что планируется исследовать в дальнейшем.

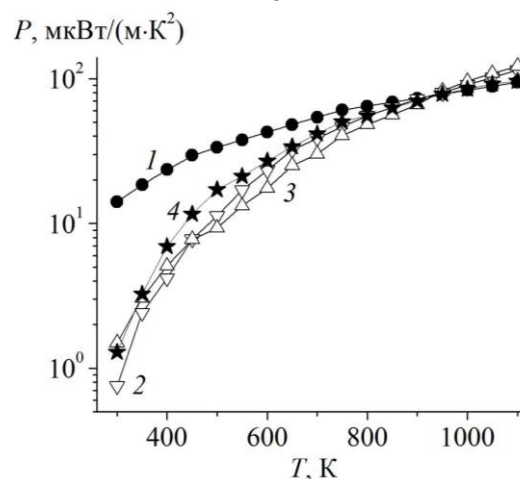
Значения коэффициента термо-ЭДС исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и с ростом x (рис. 2, б), при этом значения TKS керамики, содержащей $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, были близки и значительно выше, чем для керамики состава $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (таблица). Результаты эксперимента указывают на то, что величина коэффициента термо-ЭДС и ход его температур-



а



б



в

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) керамики $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$: $x = 0,0$ (1), $0,4$ (2), $0,6$ (3), $1,0$ (4)

Fig. 2. Temperature dependences of electrical conductivity (а), thermo-EMF coefficient (б) and power factor (в) of $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ceramics: $x = 0,0$ (1), $0,4$ (2), $0,6$ (3), $1,0$ (4)

ной зависимости для композиционной керамики $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ определяются, главным образом, входящим в ее состав слоистым кобальтитом висмута – кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$. Величина фактора мощности керамики увеличивалась с ростом температуры и при низких температурах ($T < 850$ К) была наибольшей для образца $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, что обусловлено его высокой электропроводностью; при высоких температурах ($T > 950$ К) наибольшие значения фактора мощности среди исследованных материалов наблюдались для гетерогенной (композиционной) керамики $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($x = 0,4; 0,6$) – ~ 120 мкВт/(м·К²) вблизи 1100 К, что обусловлено, главным образом высокими значениями коэффициента термо-ЭДС этих материалов.

ВЫВОДЫ

Методом твердофазных реакций получена керамика $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$,

установлен ее фазовый состав, в интервале температур 300–1100 К изучены ее тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Определены значения температурных коэффициентов линейного расширения, электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, величины фактора мощности исследованной керамики. Показано, что гетерогенная (композиционная) керамика на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута-кальция по сравнению с однофазными материалами характеризуется повышенными значениями фактора мощности, что позволяет рассматривать ее как основу для разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Иоффе А.Ф.** Полупроводниковые термоэлементы. М.: Изд-во АН СССР. 1956. 104 с.
2. CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed. by D.M. Rowe. CRC Press, Boca Raton, FL. 1995. 701 p.
3. **Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K.** Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals. *Phys. Rev. B.* 1997-II. V. 56. N 20. P. R12685–R12687.
4. **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. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.05.013.
5. **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 SrTiO_3 . *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 8429–8436.
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. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.008.
7. **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. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01296.
8. **Jankowski O., Huber S., Sedmidubsky D., Nadherny L., Hlasek T., Sofer Z.** Towards highly efficient thermoelectric: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} \cdot n\text{CaZrO}_3$ composite. *Ceramics – Silikaty.* 2014. V. 58. N 2. P. 106–110.
9. **Мацкевич 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.

REFERENCES

1. **Ioffe A.F.** Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. London: Infosearch. 1957. 184 p.
2. CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed. by D.M. Rowe. CRC Press, Boca Raton, FL. 1995. 701 p.
3. **Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K.** Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals. *Phys. Rev. B.* 1997-II. V. 56. N 20. P. R12685–R12687.
4. **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. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.05.013.
5. **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 SrTiO_3 . *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 8429–8436.
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. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.008.
7. **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. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01296.
8. **Jankowski O., Huber S., Sedmidubsky D., Nadherny L., Hlasek T., Sofer Z.** Towards highly efficient thermoelectric: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} \cdot n\text{CaZrO}_3$ composite. *Ceramics – Silikaty.* 2014. V. 58. N. 2. P. 106–110.
9. **Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I., Tugova E.A., Tomkovich M.V., Krasutskaya N.S., Gusarov V.V.** Synthesis and properties of materials based on layered calcium and bismuth cobaltites. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 8. P. 1241–1247. DOI: 10.1134/S1070427215080030.

10. **Gupta R.K., Sharma R., Mahapatro A.K., Tandon R.P.** The effect of ZrO_2 dispersion on the thermoelectric power factor of $Ca_3Co_4O_9$. *Physica B*. 2016. V. 483. P. 48–53. DOI: 10.1016/j.physb.2015.12.028.
11. **Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A.** Thermoelectric properties of the layered oxides $LaBaCu(Co)Fe_{5+\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd). *Funct. Mater.* 2009. V. 16. N 1. P. 17–22.
12. **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.
10. **Gupta R.K., Sharma R., Mahapatro A.K., Tandon R.P.** The effect of ZrO_2 dispersion on the thermoelectric power factor of $Ca_3Co_4O_9$. *Physica B*. 2016. V. 483. P. 48–53. DOI: 10.1016/j.physb.2015.12.028.
11. **Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A.** Thermoelectric properties of the layered oxides $LaBaCu(Co)Fe_{5+\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd). *Funct. Mater.* 2009. V. 16. N 1. P. 17–22.
12. **Klyndyuk A.I., Krasutskaya N.S., Matsukevich I.V., Denisenko M.D., Chizhova Ye.A.** Thermoelectric properties of ceramics based on layered sodium and calcium cobaltites. *J. Thermoelectricity*. 2011. N 4. P. 47–53.

*Поступила в редакцию 19.07.2016
Принята к опубликованию 10.11.2016*

*Received 19.07.2016
Accepted 10.11.2016*