

Мацукевич И.В., Клындюк А.И.



Мацукевич И.В.

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13 а,
Минск, 220006, Республика Беларусь



Клындюк А.И.

СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$), ПОЛУЧЕННЫХ ЦИТРАТНЫМ ГЕЛЬ-МЕТОДОМ

Цитратным гель-методом синтезированы твердые растворы $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$), исследованы их структура и микроструктура, термоЭДС, электропроводность и тепловое расширение. Изучены процессы, протекающие при получении керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ цитратным гель-методом. Установлено, что полученные материалы являются полупроводниками p -типа проводимости. Проанализировано влияние частичного замещения катионов кобальта катионами $3d$ -металлов на физико-химические и термоэлектрические свойства керамики $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$. Максимальные значения коэффициента мощности демонстрируют твердые растворы $Ca_3Co_{3.85}Fe_{0.15}O_{9+\delta}$ и $Ca_3Co_{3.85}Ni_{0.15}O_{9+\delta}$ – соответственно 153 и 152 $\mu W/(m \cdot K^2)$ при 1100 К, что в 1.5 раза больше, чем для незамещенного кобальтита кальция $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$.

Ключевые слова: слоистый кобальтит кальция, цитратный гель-метод, электропроводность, термоЭДС, тепловое расширение, коэффициент мощности.

Citrate gel method was used to synthesize $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$) solid solutions, to investigate their structure and microstructure, thermoEMF, electric conductivity and thermal expansion. Processes occurring in the preparation of $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ ceramics by citrate gel method were studied. It was established that the resulting materials are p -type semiconductors. The influence of partial substitution of cobalt cations by $3d$ -metal cations on the physical-chemical and thermoelectric properties of $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ceramics was analyzed. Maximum values of power factor are demonstrated by $Ca_3Co_{3.85}Fe_{0.15}O_{9+\delta}$ and $Ca_3Co_{3.85}Ni_{0.15}O_{9+\delta}$ solid solutions, namely 153 and 152 $\mu W/(m \cdot K^2)$ at 1100 K, which is a factor of 1.5 greater than for unsubstituted calcium cobaltite $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$.

Key words: layered calcium cobaltite, citrate gel method, electric conductivity, thermoEMF, thermal expansion, power factor.

Введение

Разработка новых термоэлектрических материалов, эффективных при повышенных температурах и устойчивых в этих условиях к окислению атмосферным кислородом, является научно значимой и практически важной задачей. Указанными свойствами обладает слоистый кобальтит кальция $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, характеризующийся достаточно высокими значениями коэф-

фициента мощности и термоэлектрической добротности при высоких температурах [1, 2]. Функциональные характеристики керамики на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ могут быть улучшены за счет использования вместо твердофазных «мягких», низкотемпературных методов синтеза [3-6], а также за счет химической модификации слоистого кобальтита кальция, в частности, при частичном замещении катионов кобальта катионами $3d$ -металлов [7-12].

В настоящей работе цитратным гель-методом получена керамика $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M - 3d$ -металл) и изучено влияние частичного замещения катионов кобальта катионами $3d$ -металлов на кристаллическую структуру, тепловое расширение, электрофизические и термоэлектрические свойства фаз $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$. Показано, что термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция улучшаются при введении замещающего кобальт $3d$ -металла, а максимальное значение коэффициента мощности достигается в случае твердых растворов $Ca_3Co_{3.85}Fe_{0.15}O_{9+\delta}$ и $Ca_3Co_{3.85}Ni_{0.15}O_{9+\delta} - 153$ и 152 мкВт/(м·К²) соответственно при 1100 К.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn$) готовили растворы $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а) ($C_1 = 0.6 M$), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) ($C_2 = 0.8 M$), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.), $Fe(NO_3)_3$ (х.ч.), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) (растворы нитратов остальных $3d$ -металлов получали растворением оксидов VO_2 (ч.), Mn_2O_3 (ч.), CuO (ч.), ZnO (ч.д.а.) в концентрированной азотной кислоте) ($C_3 = 0.8 M$) и $C_6H_8O_7$ (ч.) ($C_4 = 0.5 M$), которые смешивали в соотношениях (по молям компонентов) $3 : 3.85 : 0.15 : 15$. Полученные растворы упаривали при 343 К до образования вязкого фиолетового геля, который высушивали при 383 – 393 К на электроплитке до образования карамелеобразной массы. Массу измельчали и дополнительно высушивали в муфельной печи в течение 2 ч при 423 К с последующим перетиранием. Образовавшийся грязно-розовый порошок отжигали в течение 4 ч при 873 К. Полученный черный порошок тщательно перетирали и прессовали в таблетки и бруски, которые далее отжигали в течение 5 ч при 1123 К с последующим спеканием в течение 8 ч при 1183 – 1193 К.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $CuK\alpha$ -излучение, диапазон съемки: $5 - 100^\circ 2\theta$ с шагом 0.05° , условия съемки: 40 кВ/40 мА) и ИК спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet, интервал частот $300 - 1500$ см⁻¹). Индекс кислородной нестехиометрии (δ) в $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$) определяли при помощи иодометрического титрования. Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{эксн}$) находили по их массе и геометрическим размерам.

Термический анализ порошка прекурсора при синтезе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ цитратным гель-методом после высушивания при 403 К проводили при помощи системы термического анализа Mettler Toledo (Швейцария) на воздухе в интервале температур 298 – 1173 К со скоростью нагрева 10 К·мин⁻¹.

Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL. Тепловое расширение, электропроводность и термоЭДС спеченных керамических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300 – 1100 К по методикам, описанным в [13-15]. Значения коэффициента мощности (P) рассчитывали по формуле:

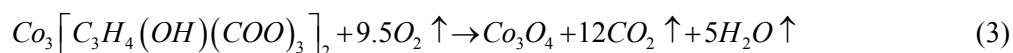
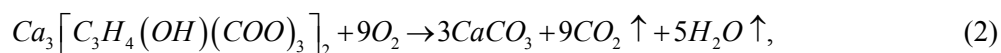
$$P = S^2 \cdot \sigma, \quad (1)$$

где S – термоЭДС, σ – электропроводность.

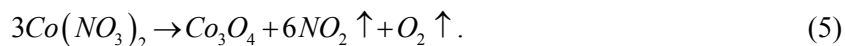
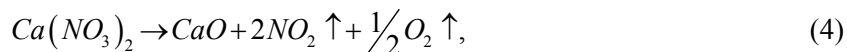
Величины эффективной энергии активации электропроводности (E_A) и коэффициента линейного теплового расширения (α) образцов находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $\Delta l/l_0 = f(T)$, соответственно.

Результаты и их обсуждение

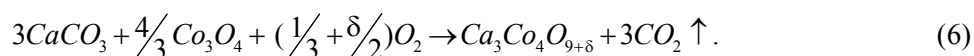
Разложение прекурсора $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, полученного цитратным гель-методом, протекает сложным образом: кривая ТГ в этом случае состоит из восьми участков (рис. 1 а). На первых двух стадиях процесса потеря массы составляет $\approx 2.72\%$ ($298 < T < 373$ К) и $\approx 4.83\%$ ($373 < T < 539$ К), что отвечает выделению из образца соответственно свободной и связанной воды [4]. Уменьшение массы порошка на третьей – шестой стадиях ($\approx 11.95\%$ при $539 < T < 576$ К, $\approx 6.03\%$ при $576 < T < 630$ К, $\approx 2.92\%$ при $630 < T < 688$ К и $\approx 3.79\%$ при $688 < T < 851$ К), сопровождающееся выраженными экзотермическими эффектами с экстремумами при 588, 599 и 687 К, происходит вследствие ступенчатого окисления цитратов кальция ($Ca_3[C_3H_4(OH)(COO)_3]_2$) и кобальта ($Co_3[C_3H_4(OH)(COO)_3]_2$) до $CaCO_3$ и Co_3O_4 [4, 5] по реакциям



атмосферным кислородом, а также кислородом, выделяющимся при разложении нитратов кальция и кобальта:



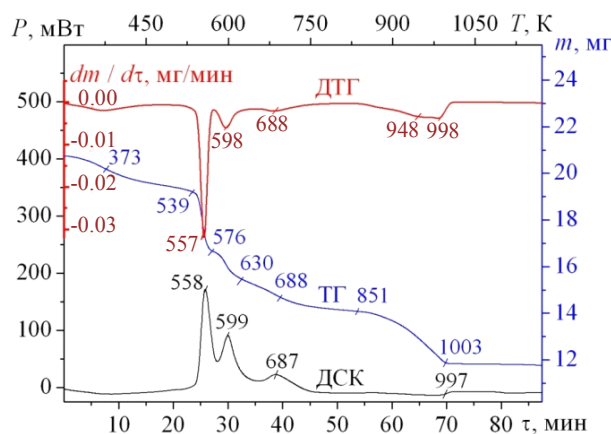
Потеря массы на седьмой стадии ($\approx 10.70\%$ при $851 < T < 1003$ К) сопровождается размытым эндотермическим эффектом с экстремумом при 997 К и отвечает разложению карбоната кальция с образованием продукта реакции – $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ [4, 5]:



Уменьшение массы на восьмой стадии невелико ($\approx 0.39\%$ при $1003 < T < 1197$ К) и отвечает, очевидно, завершению реакции образования $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$.

Кристаллиты $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ имели форму пластин со средними размерами $2.5 \times 1.7 \times 0.5$ мкм; при этом пластины широкой стороной были ориентированы, главным образом, перпендикулярно оси прессования (рис. 1 б), что указывает на частичное текстурирование полученной керамики.

После заключительной стадии синтеза образцы кобальтита кальция $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ и твердых растворов $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$) были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели структуру слоистого кобальтита кальция [16] (рис. 2, кривые 1–4). Значения параметров кристаллической структуры фаз $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ приведены в табл. 1, а $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ – в пределах заявляемой погрешности, – совпадают с результатами [16], согласно которым для слоистого кобальтита кальция $a = 0.48376(7)$; $b_1 = 0.45565(6)$; $b_2 = 0.28189(4)$; $c = 1.0833(1)$ нм; $\beta = 98.06(1)^\circ$.



а)



б)

Рис. 1. Результаты термического анализа прекурсора $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (а) и микрофотография поверхности скола (перпендикулярно оси прессования) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (б), полученной цитратным гель-методом.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, объем элементарной ячейки и параметр несоизмерности (b_1/b_2) твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ уменьшаются от $M = \text{V}$ до $M = \text{Zn}$, что обусловлено, главным образом, уменьшением параметра b_1 их кристаллической структуры.

Таблица 1

Значения параметров кристаллической структуры (a , b_1 , b_2 , c , β , V , b_1/b_2) и индекса кислородной нестехиометрии (δ) слоистых кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$

M	a , нм	b_1 , нм	b_2 , нм	c , нм	β , °	V , нм ³	b_1/b_2	δ
V	0.4839(7)	0.4591(7)	0.2837(9)	1.085(1)	98.23(6)	0.2386(9)	1.618	0.37
Cr	0.4838(7)	0.4595(8)	0.2841(9)	1.085(1)	98.20(7)	0.2387(9)	1.617	0.42
Mn	0.4830(6)	0.4561(7)	0.2819(9)	1.090(1)	98.26(8)	0.2377(9)	1.618	0.44
Fe	0.4868(5)	0.4557(5)	0.2843(6)	1.089(1)	100.3(1)	0.2378(6)	1.603	0.35
Co	0.4830(7)	0.4562(8)	0.2812(6)	1.085(1)	98.28(8)	0.2365(9)	1.622	0.35
Ni	0.4827(5)	0.4561(6)	0.2839(9)	1.084(1)	98.08(7)	0.2363(9)	1.607	0.35
Cu	0.4838(7)	0.4540(8)	0.2823(9)	1.081(1)	98.16(8)	0.2349(9)	1.608	0.55
Zn	0.4832(6)	0.4544(7)	0.2824(9)	1.083(1)	97.97(7)	0.2354(9)	1.609	0.48

ИК спектры поглощения порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = V - \text{Zn}$) содержали две выраженные полосы поглощения с экстремумами при $\nu_1 = 563 - 573 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 726 - 733 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, кривые 5 – 9), соответствующие, согласно [17], валентным колебаниям связей $\text{Co}(M) - \text{O}$ (ν_1) и $\text{Ca} - \text{O}$ (ν_2) в структуре этих оксидов. Полоса ν_1 твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ по сравнению с незамещенной фазой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ смещается в сторону больших волновых чисел, что указывает на увеличение энергии кобальт-кислородных взаимодействий в структуре слоистого кобальтита кальция при частичном замещении катионов кобальта катионами других 3d-металлов.

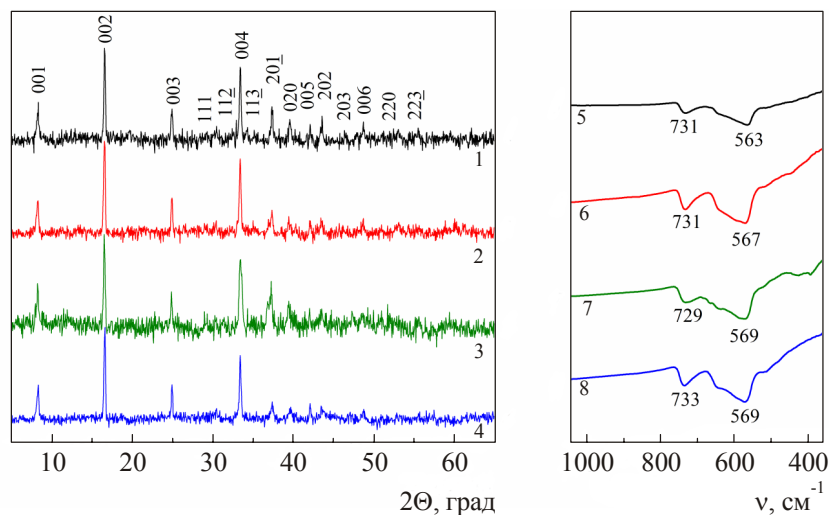


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы (1 – 4) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектры поглощения (5 – 8) кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1, 5) и твердых растворов на его основе $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$: $M = \text{Ni}$ (2, 6), Fe (3, 7), Mn (4, 8).

Кажущаяся плотность твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ изменялась в пределах $2.64 - 3.16 \text{ г/см}^3$ (табл. 2) и была несколько ниже, чем для базового кобальтита кальция (3.18 г/см^3), из чего можно заключить, что частичное замещение кобальта другими 3d-металлами ухудшает спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита кальция.

Температурные зависимости относительного удлинения всех исследованных образцов в интервале температур $300 - 1100 \text{ К}$ были линейными, из чего следует, что в этом интервале температур фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ не испытывают структурных фазовых переходов. Величина коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) оксидов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = V - \text{Zn}$) изменялась в пределах $(1.20 - 1.31) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ (табл. 2) и для всех твердых растворов (за исключением фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$) была ниже, чем для базового кобальтита кальция. Результаты дилатометрии хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии поглощения, согласно которым частичное замещение кобальта другими 3d-металлами увеличивает энергию межионного взаимодействия в структуре фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Все исследованные в работе материалы являлись полупроводниками p -типа ($S > 0$, рис. 3 а, б), характер проводимости которых в интервале температур $800 - 1000 \text{ К}$ изменялся от полупроводникового к металлическому (рис. 3 а), что обусловлено частичным восстановлением образцов вследствие выделения части кислорода из их объема в окружающую среду. Значения электропроводности твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = V - \text{Zn}$) были, в целом, ниже, а величина кажущейся энергии активации электропроводности – выше, чем для незамещенной фазы (табл. 2, рис. 3 а).

Таблица 2

Значения кажущейся плотности (ρ), коэффициента линейного термического расширения (α), эффективной энергии активации электропроводности (E_A), электропроводности (σ_{1100}), коэффициента термоЭДС (S_{1100}) и коэффициента мощности (P_{1100}) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$

M	ρ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^5$, К ⁻¹	E_A , эВ	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/(м·К ²)
<i>V</i>	3.02	1.22	0.075	21.7	229	114
<i>Cr</i>	2.86	1.25	0.099	13.7	242	79.8
<i>Mn</i>	2.64	1.21	0.075	7.73	278	59.8
<i>Fe</i>	3.09	1.20	0.068	23.1	258	153
<i>Co</i>	3.18	1.28	0.065	23.8	206	100
<i>Ni</i>	3.12	1.31	0.073	24.3	250	152
<i>Cu</i>	3.01	1.25	0.077	17.9	249	111
<i>Zn</i>	3.16	1.21	0.072	6.28	295	54.7

ТермоЭДС исследованных кобальтитов возрастала при увеличении температуры (рис. 3 б) и для твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = \text{V} - \text{Zn}$) была выше, чем для кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, при этом наибольшие значения термоЭДС наблюдались для твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (табл. 2).

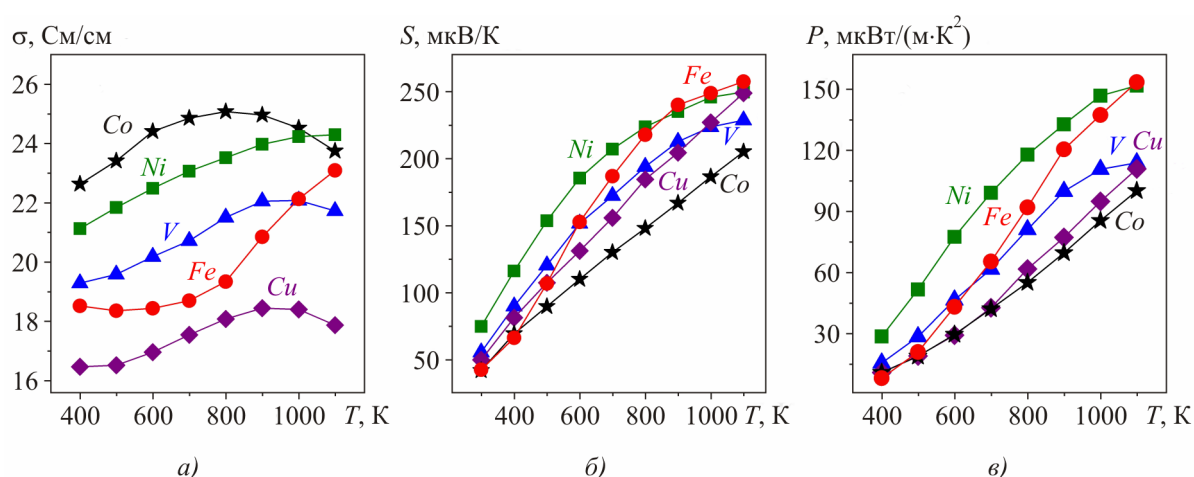


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности σ (а), термоЭДС S (б) и коэффициента мощности P (в) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).

Значения коэффициента мощности оксидной керамики увеличивались с ростом температуры и для твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ были значительно выше, чем для незамещенной фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 3 в). При этом наибольшие значения P демонстрировали твердые растворы

$Ca_3Co_{3.85}Fe_{0.15}O_{9+\delta}$ и $Ca_3Co_{3.85}Ni_{0.15}O_{9+\delta}$ – 153 и 152 мкВт/(м·К²) соответственно при 1100 К, что обусловлено, главным образом, высокими значениями термоЭДС этих оксидов.

Выводы

Цитратным гель-методом синтезирована оксидная керамика $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$), изучены ее кристаллическая структура и микроструктура. На воздухе при температурах выше комнатной исследованы ее тепловое расширение, электрофизические и термоэлектрические свойства. Изучены процессы, протекающие при получении кобальтита кальция цитратным гель-методом. Рассчитаны значения коэффициента линейного теплового расширения образцов, которые составили $(1.20 - 1.31) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Установлено, что твердые растворы $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ являются полупроводниками p -типа, проводимость которых ниже, а термоЭДС выше, чем у базового кобальтита кальция $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$. Наиболее высокие значения коэффициента мощности среди исследованных составов имеют фазы $Ca_3Co_{3.85}Fe_{0.15}O_{9+\delta}$ и $Ca_3Co_{3.85}Ni_{0.15}O_{9+\delta}$ – соответственно 153 мкВт/(м·К²) и 152 мкВт/(м·К²) при температуре 1100 К.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Кононовичу В.М. за запись порошковых дифрактограмм, Баранниковой Т.И. за запись ИК спектров поглощения и Лугину В.Г. за проведение электронномикроскопических исследований. Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02).

Литература

1. *Oxide Thermoelectrics. Research Signpost*, Ed. by K. Koumoto, I. Terasak, and N. Murayama (Trivandrum, India, 2002), 255 p.
2. D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina and J.G. Noudem, Texture, Mechanical and Thermoelectric Properties of $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics, *J. Alloys & Comp.* 490, 472 (2010).
3. Y. Song, Q. Sun, L. Zhao, F. Wang, and Zh. Jiang, Synthesis and Thermoelectric Power Factor of $(Ca_{0.95}Bi_{0.05})_3Co_4O_9 / Ag$ Composites, *Mater. Chem. and Phys.* 113, 645 (2009).
4. Y.F. Zhang, J.X. Zhang, Q. M.Lu, and Q.Y. Zhang, Synthesis and Characterization of $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ Nanoparticles by Citrate Sol-Gel Method, *Mater. Lett.* 60, 2443 (2006).
5. N. Lerssongkram, S. Pinitsoontorn, and N. Keawprak, Synthesis and Thermoelectric Properties of $Ca_3Co_4O_9$ Prepared by Sol-Gel Method Using PVA, *KKU Research J.* 16 (1), 11 (2011).
6. T. Yin, D. Lui, Y. Ou, F. Ma, S. Xie, J.-F. Li, J. Li, Nanocrystalline Thermoelectric $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics by Sol-Gel Based Electrospinning and Spark Plasma Sintering, *J. Phys. Chem. C* 114, 10061 (2010).
7. Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Su and X. Lui, Enhanced High-Temperature Thermoelectric Characteristics of Transition Metals Doped $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, *J. Appl. Phys.* 107, 033708 (2010).
8. Y. Wang, Y. Sui, P. Ren, L. Wang, X. Wang, W. Su, H. Fan, Strongly Correlated Properties and Enhanced Thermoelectric Response in $Ca_3Co_{4-x}M_xO_{9+\delta}$ ($M = Fe, Mn, \text{ and } Cu$), *Chem. Mater* 22, 1155 (2010).
9. Ch.-J. Liu, L.-Ch. Huang, J.-Sh. Wang, Improvement of the Thermoelectric Characteristics of Fe-doped Misfit-Layered $Ca_3Co_{4-x}Fe_xO_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$), *Appl. Phys. Lett.* 89, 204102 (2006).

10. Ch.-J. Liu, J.-L. Chen, L.-Ch. Huang, Zh.-R. Lin, Ch.-L. Chang, X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Fe-doped Misfit-Layered $Ca_3Co_{4-x}Fe_xO_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$), *J. Appl. Phys.* 102, 014908 (2007).
11. L. Xu, F. Li, Y. Wang, High-Temperature Transport and Thermoelectric Properties of $Ca_3Co_{4-x}Ti_xO_{9+\delta}$, *J. Alloys & Comp.* 501, 115 (2010).
12. T. Morimura, M. Hasaka, Sh.-I. Kondo, H. Nasashima, H. Maeda, Microstructures and Thermoelectric Properties of Sintered $Ca_3Co_4O_9$ -based oxide, *J. Electr. Mat.* 41, 1217 (2012).
13. Клындюк А.И. Свойства фаз $RBaCuFeO_{5+\delta}$ ($R = Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu$) / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова // Неорган. матер. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 611.
14. Клындюк А.И. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Н.В. Сазанович, Н.С. Красуцкая // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76.
15. A.K. Tripathi, H.B. Lal, Electrical Transport in Rare-Earth Orthochromites, *Mater. Res. Bull.* 15 (2), 233 (1980).
16. A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance: $Ca_3Co_4O_9$, *Phys. Rev. B.* 62(1), 166 (2000-I).
17. Y. Zhang, J. Zhang, Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics by Spark Plasma Sintering, *J. Mater. Proc. Technol.* 208, 70 (2008).

Поступила в редакцию 06.08.2012.