

УДК 544.012;537.31/.32;666.654

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ МЕДИ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

© 2020 г. А. И. Клындюк<sup>1, \*</sup>, И. В. Мацукевич<sup>2</sup>, М. Янек<sup>3</sup>, Е. А. Чижова<sup>1</sup>,  
З. Ленчеш<sup>4</sup>, О. Ханзел<sup>4</sup>, П. Ветешка<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13А, Минск, 220006 Беларусь

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

<sup>3</sup>Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského, 9, Bratislava, SK-812 37 Slovakia

<sup>4</sup>Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dubravska cesta, 9, Bratislava, SK-845 36 Slovakia

\*e-mail: klyndyuk@belstu.by

Поступила в редакцию 27.01.2020 г.

После доработки 19.06.2020 г.

Принята к публикации 30.06.2020 г.

Горячим прессованием получена низкопористая керамика на основе слоистого кобальтита кальция с добавками меди, изучены ее микроструктура, электротранспортные и термоэлектрические свойства. Установлено, что введение в керамику частиц меди приводит к снижению среднего размера частиц фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , уменьшению коэффициента термо-ЭДС образцов и их пористости, а также к возрастанию удельной электропроводности и фактора мощности ( $P$ ) керамики. Наибольшее значение фактора мощности найдено для горячепрессованной керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 2 \text{ мас. \% Cu}$  ( $P_{1100} = 521 \text{ мкВт}/(\text{м К}^2)$ ), что в 1.4 раза выше, чем для базового образца  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  с той же предысторией ( $P_{1100} = 363 \text{ мкВт}/(\text{м К}^2)$ ), и более чем в пять раз превышает величину фактора мощности низкоплотной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой обычным твердофазным методом.

**Ключевые слова:** термоэлектрическая керамика,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , Cu, горячее прессование, электропроводность, термо-ЭДС

**DOI:** 10.31857/S0002337X20110056

### ВВЕДЕНИЕ

Слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  является наиболее перспективной основой для разработки материалов  $p$ -ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов, так как имеет одновременно высокие значения электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) и низкую теплопроводность ( $\lambda$ ), а также устойчив на воздухе при высоких температурах [1]. Функциональные характеристики (фактор мощности ( $P$ ), показатель термоэлектрической добротности ( $ZT$ )) керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  значительно хуже, чем у монокристаллов, однако могут быть существенно улучшены за счет использования альтернативных керамическому низкотемпературных (растворных) методов синтеза [2–5], спекания керамики горячим прессованием [3, 6–8] или искрового плазменного спекания [4, 9, 10], частичного замещения кальция висмутом [6, 11, 12] либо редкоземельными элементами [13, 14] или кобальта – переходными либо тяжелыми металлами [15, 16], а

также создания в керамике химической [17] либо фазовой неоднородности [18, 19].

Фазовая неоднородность в керамике на основе слоистого кобальтита кальция может быть создана путем отжига керамики при температурах, превышающих температуру перитектоидного разложения фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (на воздухе  $T_{\text{п}} = 1199 \text{ К}$  [20]); варьированием катионной стехиометрии исходной шихты так, чтобы состав керамики выходил за пределы области гомогенности  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [21] (по данным [20], на воздухе однофазный слоистый кобальтит кальция формируется в диапазоне составов  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.87}\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.07}\text{O}_{9+\delta}$ ); а также введением в материал на стадии синтеза или спекания второй фазы – простых или сложных оксидов металлов [19, 22, 23] либо металлического серебра [6, 8, 24].

В последнем случае введение в керамику высокопроводящей фазы Ag позволяет значительно повысить удельную электропроводность образующихся при этом композитов и, как следствие,

улучшить их термоэлектрические характеристики ( $P$ ,  $ZT$ ). Так, по данным [8], величина фактора мощности композита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/7.5$  об. % Ag при температуре 1000 К составляет  $0.47 \text{ мВт}/(\text{м К}^2)$ , что на 40% выше, чем для керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  без добавки серебра. Авторы [24] изучили термоэлектрические свойства композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Ag ( $x = 0, 1, 3, 5$  и  $10$ ) и установили, что наибольшее значение  $P$  демонстрирует материал состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 10$  мас. % Ag –  $0.43 \text{ мВт}/(\text{м К}^2)$  при температуре 1073 К, что на 40% выше, чем для базового образца  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Целью данной работы было изучение возможности улучшения функциональных характеристик керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученной горячим прессованием, путем ее модификации частицами меди.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошка слоистого кобальтита кальция глицин-цитрат-нитратным методом 2 М водные растворы нитратов кальция и кобальта, приготовленные из  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (“ч. д. а.”) и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“ч. д. а.”), смешивали с определенным количеством аминокислотной ( $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ ) (“ч. д. а.”) и лимонной ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) (“х. ч.”) кислот при молярном соотношении компонентов  $\Sigma n(\text{M}^{2+}) : n(\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}) : n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 10 : 1 : 3$ . Полученный раствор упаривали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке IKA C–MAG HS–7 при температуре около 373 К до образования геля. Полученный гель продолжали выпаривать в нагревательном кожухе ITNS 1000 без перемешивания при 673 К, в ходе чего происходили карамелизация геля, его вспенивание и самовоспламенение в отдельной точке с мгновенным распространением фронта горения. В результате сгорания ксерогеля образовывался серо-коричневый порошок, который после кальцинирования на воздухе при 1073 К в течение 6 ч становился черным.

Синтез наночастиц меди (путем восстановления нитрата меди борогидридом натрия в водном растворе), а также композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu ( $x = 1, 2, 5$ ) проводили по методике, описанной в [25].

Спеченную керамику в форме таблеток диаметром 20 и толщиной 2–5 мм получали горячим прессованием на установке DSP–507 (Dr. Fritsch, Germany) в атмосфере аргона при температуре 1173 К под давлением 16.7 МПа в течение 15 мин. Для измерения электропроводности и термо-ЭДС из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов разме-

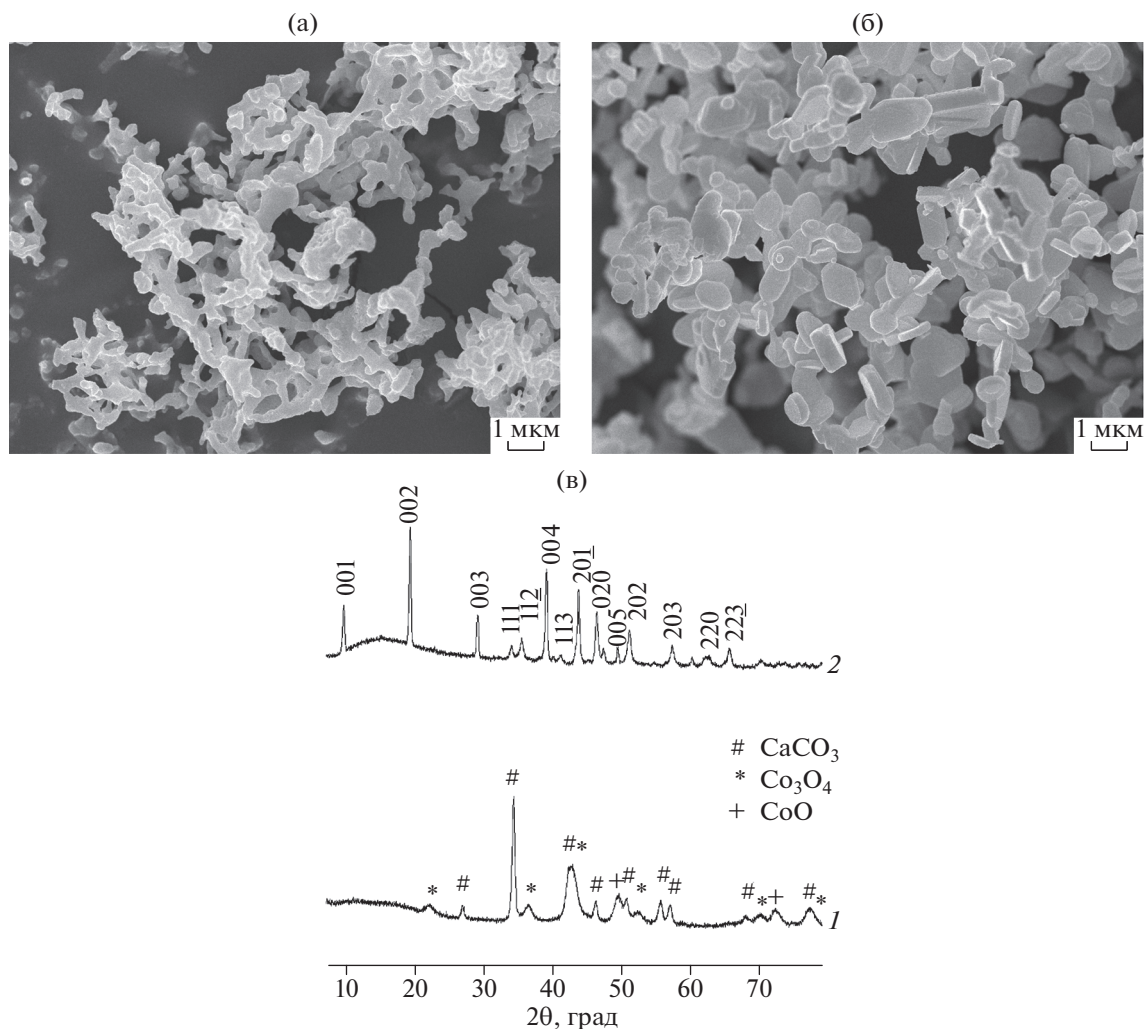
ром  $4 \times 4 \times 7$  и  $4 \times 4 \times 20$  мм, на торцах которых формировали Ag-электроды [26].

Фазовый состав образцов изучали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра STOE Theta/Theta (Germany) ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение), а их микроструктуру – с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе SEM 7500F Jeol (Токуо, Япон). Кажущуюся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ ) спеченной керамики находили по массе и размерам образцов, а ее пористость вычисляли по формуле  $\Pi = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \times 100\%$ , где  $\rho_{\text{рент}}$  – рентгенографическая плотность образца ( $\rho_{\text{рент}} = 4.677 \text{ г}/\text{см}^3$  [27]).

Электропроводность и термо-ЭДС материалов определяли в направлении, перпендикулярном оси прессования, на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [26]. Энергию активации электропроводности ( $E_a$ ) образцов находили по линейным участкам зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ . Значения фактора мощности термоэлектриков вычисляли по формуле  $P = S^2\sigma$  [1]. Температуропроводность ( $\eta$ ) образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu ( $x = 1, 2, 5$ ) измеряли в направлении, параллельном оси прессования, при 300 К методом лазерной вспышки на установке Linseis LFA 1000 (Germany). Теплопроводность  $\lambda$  образцов находили по уравнению  $\lambda = \eta \rho_{\text{каж}} c_{\text{уд}}$  по экспериментально найденным значениям их температуропроводности и кажущейся плотности, значения удельной теплоемкости ( $c_{\text{уд}}$ ) рассчитывали по данным [20]. Фононный ( $\lambda_{\text{ph}}$ ) и электронный ( $\lambda_e$ ) вклады в теплопроводность керамики вычисляли при помощи соотношений  $\lambda = \lambda_{\text{ph}} + \lambda_e$ ,  $\lambda_e = \sigma LT$ , где  $\sigma$  – удельная электропроводность керамики,  $L$  – число Лоренца ( $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ ). Величину  $ZT$  материалов находили по уравнению  $ZT = (PT)/\lambda$  [1].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный в результате сгорания ксерогеля порошок был образован объединенными в агломераты частицами размером 200–500 нм (рис. 1а), состоящими, согласно результатам РФА, из карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  (ICDD PDF–2 2004, № 01–086–2341) и оксидов кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ICDD PDF–2 2004, № 01–080–1539) и  $\text{CoO}$  (ICDD PDF–2 2004, № 01–089–7099) (рис. 1в, кривая 1, табл. 1). Частицы порошка после кальцинирования имели вид хорошо окристаллизованных пластин размером 500 нм–1 мкм с характерным для слоистого кобальтита кальция габитусом (рис. 1б), а на рентгеновской дифрактограмме порошка были идентифицированы рефлексы только одной фазы –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 1в, кривая 2, табл. 2) [28], параметры кристаллической структуры ко-



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии (а, б) и рентгеновские дифрактограммы (в) порошка слоистого кобальтита кальция, полученного глицин-цитрат-нитратным методом, после сгорания ксерогеля (а, в, кривая 1) и дополнительного кальцинирования при 1073 К в течение 3 ч (б, в, кривая 2) (на дифрактограмме 2 отмечены индексы Миллера фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ).

торой составили:  $a = 0.4832$  нм,  $b_1 = 0.4567$  нм,  $b_2 = 0.2843$  нм,  $c = 1.083$  нм,  $\beta = 98.24(1)^\circ$ , что согласуется с данными [28]:  $a = 0.48376(7)$  нм,  $b_1 = 0.45565(6)$  нм,  $b_2 = 0.28189(4)$  нм,  $c = 1.0833(1)$  нм,  $\beta = 98.06(1)^\circ$ .

На дифрактограммах композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu ( $x = 1, 2, 5$ ) (рис. 2, табл. 2) наблюдались отчетливые рефлексы основной фазы – слоистого кобальтита кальция, а также и слабо выраженные рефлексы примесной фазы меди (ICDD PDF-2 2004, № 01–089–2838), интенсивность которых увеличивалась с ростом  $x$ .

Кажущаяся плотность керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученной горячим прессованием, составила  $3.480$  г/см<sup>3</sup>, что значительно выше, чем для керамики, получаемой традиционным твердофазным методом ( $2.47$  г/см<sup>3</sup> [18]), а для композитов

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu она сильно возростала и изменялась в пределах  $4.378$ – $4.524$  г/см<sup>3</sup>, что отвечает пористости 3–6% (табл. 3). Таким образом, введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция, полученную горячим прессованием, частиц меди позволяет получить низкопористую керамику ( $\text{П} < 7\%$ ), кажущаяся плотность которой близка к рентгенографической.

Как видно из рис. 3а, керамика состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  имела слоистую микроструктуру и состояла из хорошо окристаллизованных пластин (“чешуек”) размером 2–10 мкм и толщиной 500 нм–1 мкм, ориентированных преимущественно в направлении, перпендикулярном оси прессования. Размеры частиц основной фазы – слоистого кобальтита кальция – в композитах  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu были значительно ниже

**Таблица 1.** Положения максимумов рефлексов на рентгеновской дифрактограмме продукта сгорания ксерогеля

2 $\theta$ , град			
эксперимент*	CaCO <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
21.76		21.83	
26.84	26.81		
34.18	34.04		
36.20	36.06	36.02	
42.18	42.16		
42.64		42.51	42.71
46.20	46.10		
49.58			49.73
50.62	50.67		
51.74		51.85	
55.48	55.03		
56.94	56.65		
67.88	67.97		
70.06		69.22	
72.30	71.86		72.97

\* Рис. 1в, кривая 1.

**Таблица 2.** Положения максимумов рефлексов на рентгеновских дифрактограммах образцов Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  (рис. 1в, кривая 2) ( $x = 0$ ) и Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  +  $x$  мас. % Cu (рис. 2)

2 $\theta$ , град					
$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+<math>\delta</math></sub>	Cu
9.56	9.58	9.56	9.52	9.57	
19.18	19.18	19.20	19.16	19.21	
29.02	29.00	28.98	28.96	28.98	
33.94	33.88	33.88	33.78	33.92	
35.38	35.36	35.36	35.30	35.39	
38.98	39.02	39.00	38.98	38.97	
41.00	40.94	41.10	40.90	41.00	
43.66	43.66	43.66	43.64	43.63	
46.26	46.26	46.20	46.16	46.29	
47.26	47.24	47.14	47.16	47.33	
49.36	49.38	49.32	49.32	49.30	
	50.90	50.96	50.96		50.79
51.04	51.04	51.04	51.02	50.98	
57.16	57.26	57.26	57.22	57.18	
	59.92	59.90	59.90		59.37
60.06	60.08	60.06	60.10	60.07	
62.66	62.52	62.54	62.58	62.58	
65.58	65.54	65.46	65.48	65.56	
70.04	70.18	70.12	70.16	70.09	

и изменялись в пределах 1–5 мкм (рис. 3б, 3в). На основании результатов СЭМ можно заключить, что введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция наночастиц меди существенно затрудняет рост зерен в процессе ее спекания и позволяет получить более мелкокристаллическую и низкопористую керамику.

Вблизи комнатной температуры электропроводность керамики носила металлический характер ( $d\sigma/dT < 0$ ), который около 500 К изменялся на полупроводниковый ( $d\sigma/dT > 0$ ) (рис. 4а). Величина удельной электропроводности керамики Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  была значительно выше ( $\sigma_{300} \approx 45$  См/см), чем для материалов, синтезируемых обычным твердофазным либо цитратным методами ( $\sigma_{300} \approx 20$ – $25$  См/см [5, 12, 14, 16, 18]), что обусловлено ее более низкой пористостью, увеличивалась более чем в два раза при введении в керамику частиц меди и далее возрастала при увеличении содержания меди в композитах (рис. 4а). Величина энергии активации электропроводности для образца Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  составила 0.137 эВ, а для модифицированных медью материалов была заметно ниже: 0.092–0.111 эВ (табл. 3). Таким образом, введение в слоистый кобальтит кальция частиц меди приводит к ожидаемому увеличению электропроводности образующихся при этом материалов и снижению энергии электропереноса.

Коэффициент термо-ЭДС изученной в работе керамики был положительным, на основании чего можно заключить, что основными носителями заряда в ней являются дырки, а его величина увеличивалась с ростом температуры и уменьшалась при увеличении содержания меди в образцах (рис. 4б), что согласуется с результатами работ [8, 24], авторами которых установлено снижение величины  $S$  композитов Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub> /Ag при увеличении содержания серебра.

Значения фактора мощности исследованных материалов возрастали при увеличении температуры и для композитов Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  +  $x$  мас. % Cu были значительно выше, чем для базового образца состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  (рис. 4в), что обусловлено высокими значениями их удельной электропроводности. Наибольшая величина фактора мощности установлена для композита состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  + 2 мас. % Cu –  $P_{1100} = 521$  мкВт/(м К<sup>2</sup>), что в 1.4 раза выше, чем для материала матрицы – Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  ( $P_{1100} = 363$  мкВт/(м К<sup>2</sup>)) и более чем в пять раз превышает значение фактора мощности низкоплотной керамики Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub> , получаемой традиционным твердофазным методом ( $P_{1100} = 100$  мкВт/(м К<sup>2</sup>) [18]).

Значения температуропроводности материалов Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  +  $x$  мас. % Cu при температуре 300 К изменялись в пределах  $(5.25$ – $5.75) \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,

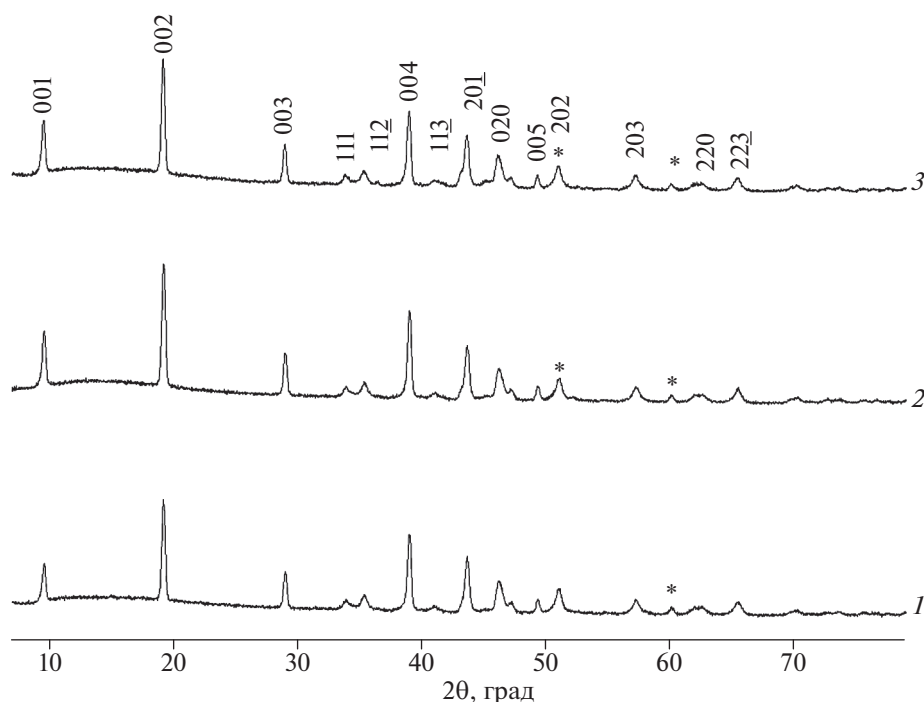


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu:  $x = 1$  (1), 2 (2) и 5 (3) (на дифрактограмме 3 отмечены индексы Миллера фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ).

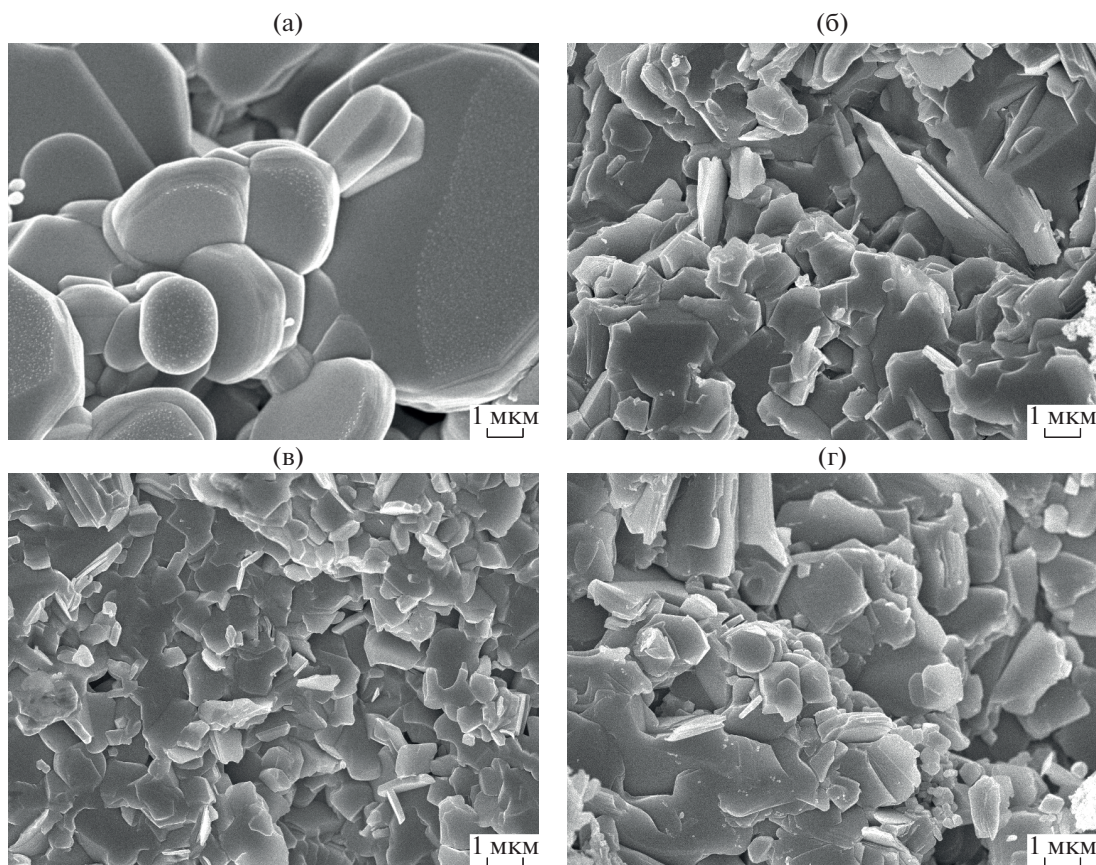
а найденные по ним величины теплопроводности составляли  $\approx 2.2\text{--}2.5$  Вт/м К) (табл. 3), что типично для низкопористой керамики на основе слоистого кобальтита кальция [5]. Электронная составляющая теплопроводности была невелика ( $\lambda_e/\lambda \approx 3\%$ ), а фонная являлась преобладающей ( $\lambda_{ph}/\lambda \approx 97\%$ ) (табл. 3), что характерно для материалов данного типа [12, 14].

Величина  $ZT_{300}$  модифицированной частицами меди керамики на основе слоистого кобальтита кальция при 300 К составила  $0.0228\text{--}0.0275$ , а оценочные значения  $ZT_{1100}$  (рассчитанные без учета температурной зависимости  $\lambda$ ) превышали 0.2 (табл. 3), что значительно выше, чем для материала состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемого обычным твердофазным методом, и близко к значениям  $ZT$

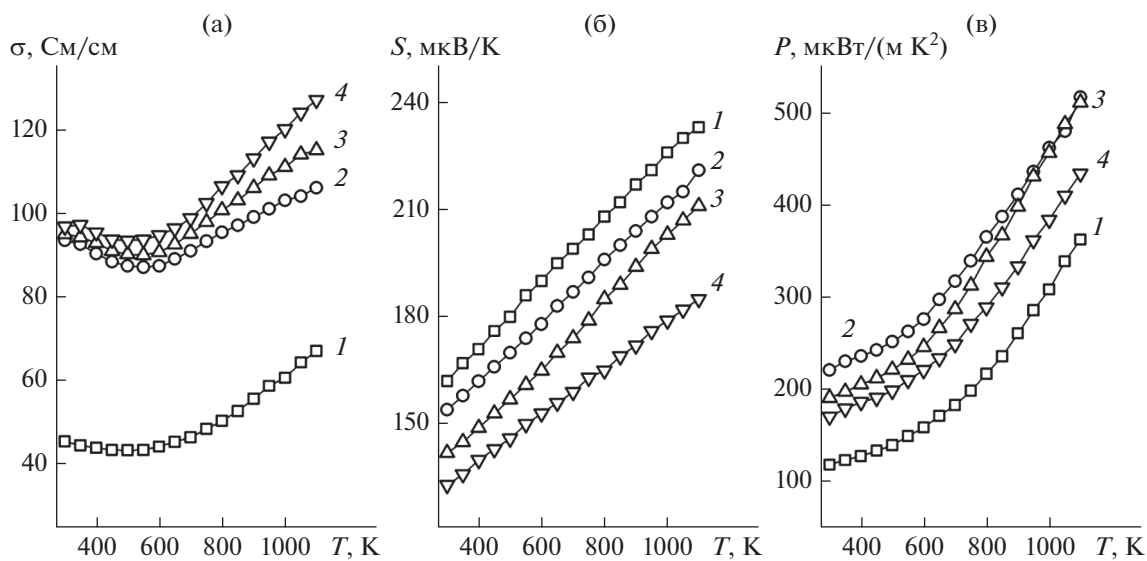
Таблица 3. Значения кажущейся плотности ( $\rho_{\text{каж}}$ ), пористости ( $\Pi$ ), энергии активации электропроводности ( $E_a$ ), температуропроводности ( $\eta_{300}$ ), общей теплопроводности ( $\lambda_{300}$ ), фонного ( $\lambda_{ph,300}$ ) и электронного ( $\lambda_{e,300}$ ) вкладов в нее и показателя термоэлектрической добротности ( $ZT_{300}$ ,  $ZT_{1100}$ ) композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu

$x$	1	2	5
$\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	4.378	4.524	4.401
$\Pi$ , %	6.4	3.3	5.9
$E_a$ , эВ	0.092	0.103	0.111
$\eta_{300}$ , м <sup>2</sup> /с	$5.62 \times 10^{-7}$	$5.75 \times 10^{-7}$	$5.25 \times 10^{-7}$
$\lambda_{300}$ , Вт/(м К)	2.414	2.527	2.246
$\lambda_{ph,300}$ , Вт/(м К)	2.346	2.458	2.176
$\lambda_{e,300}$ , Вт/(м К)	0.068	0.069	0.070
$ZT_{300}$	0.0275	0.0227	0.0228
$ZT_{1100}$	0.236	0.223	0.213





**Рис. 3.** Электронные микрофотографии поверхности сколов (⊥ оси прессования) керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta+x}$  мас. % Cu:  $x = 0$  (а), 1 (б), 2 (в) и 5 (г).



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) образцов состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta+x}$  мас. % Cu:  $x = 0$  (1), 1 (2), 2 (3) и 5 (4).

для высокоплотной керамики, получаемой горячим прессованием либо искровым плазменным спеканием [5].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего прессования получена высокоплотная керамика на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  с добавками частиц меди, исследованы ее микроструктура, электротранспортные, теплофизические и термоэлектрические свойства.

Показано, что модификация слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием, частицами меди позволяет получить высокоплотную мелкокристаллическую керамику с высокими значениями электропроводности и улучшенными функциональными (термоэлектрическими) характеристиками.

Установлено, что среди исследованных образцов наибольшим значением фактора мощности характеризуется керамика состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 2 \text{ мас. \% Cu} - 521 \text{ мкВт}/(\text{м K}^2)$  при температуре 1100 К, что в 1.4 раза больше, чем для базового образца  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , имеющего такую же предысторию ( $P_{1100} = 363 \text{ мкВт}/(\text{м K}^2)$ ) и в 5.2 раза выше фактора мощности керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой традиционным способом ( $P_{1100} = 100 \text{ мкВт}/(\text{м K}^2)$ ) [16]).

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” (подпрограмма “Материаловедение и технологии материалов”, задание 1.55 “Разработка и исследование композиционных термоэлектриков на основе слоистого кобальтита кальция”) и Национальной стипендиальной программы Словацкой Республики.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. (eds). Oxide Thermoelectrics. Research Signpost. Trivandrum, 2002. 255 p.
2. Sotelo A., Constantinescu G., Rasekh Sh., Torres M.A., Diez J.C., Madre M.A. Improvement of Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Using Soft Chemistry Synthetic Methods // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 2415–2422.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.012>
3. Katsuyama S., Takiguchi Y., Ito M. Synthesis of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics by Polymerized Complex and Hydrothermal Hot-Pressing Processes and the Investigation of Its Thermoelectric Properties // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 3553–3559.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-2561-x>
4. Wu N.Y., Holgate T.C., Nong N.V., Pryds N., Linderoth S. High Temperature Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  by Auto-Combustion Synthesis and Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 4. P. 925–931.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.022>
5. Królicka A.K., Piersa M., Mirowska A., Michalska M. Effect of Sol-Gel and Solid-State Synthesis Techniques on Structural, Morphological and Thermoelectric Performance of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 12. P. 13736–13743.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.215>
6. Song Y., Sun Q., Zhao L., Wang F., Jiang Z. Synthesis and Thermoelectric Power Factor of  $(\text{Ca}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  Composites // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 113. № 23. P. 645–649.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.029>
7. Torres M.A., Garcia G., Urrutibeascoa I., Madre M.A., Diez J.C., Sotelo A. Fast Preparation Route to High-Performances Textured Sr-Doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Thermoelectric Materials Through Precursor Powder Modification // Sci. China Mater. 2019. V. 62. № 3. P. 399–406.  
<https://doi.org/10.1007/s40843-018-9339-1>
8. Xiang P.-H., Kinemuchi Y., Kaga H., Watari K. Fabrication and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  Composites // J. Alloys Compd. 2008. V. 454. № 1–2. P. 364–369.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.102>
9. Zhang Y., Zhang J. Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Mater. Process. Technol. 2008. V. 208. № 1–3. P. 70–74.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.12.093>
10. Liu Y., Lin Y., Shi Z., Nan C.-W. Preparation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 5. P. 1337–1340.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00284.x>
11. 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. № 8. P. 2424–2427.  
<https://doi.org/10.1021/cm000132r>
12. Мацукевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А., Коваленко А.Н., Марова А.А., Красуцкая Н.С. Термоэлектрические свойства керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.5$ ) // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 644–650.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16060099>
13. 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-Forging // Solid State Sci. 2007. V. 9. № 3–4. P. 231–235.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.01.003>
14. Клындюк А.И., Мацукевич И.В. Синтез и свойства твердых растворов  $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (Ln – La, Nd, Sm, Tb–Er) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1181–1186.
15. 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 = Fe, Mn, and Cu) // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 3. P. 1155–1163.  
<https://doi.org/10.1021/cm902483a>

16. *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 – Ti–Zn, Mo, W, Pb, Bi) // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 9. С. 1025–1031. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15080102>
17. *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. № 18. P. 9027–9032. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01296>
18. *Мацукевич 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.
19. *Delorme F., Diaz-Chao P., Guilmeau E., Giovannelli F.* Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ – $\text{Co}_3\text{O}_4$  Composites // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 10038–10043. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.091>
20. *Sedmidubsky D., Jakeš V., Jankovsky O., Leitner J., Sofer Z., Hejtmánek J.* Phase Equilibria in Ca–Co–O System // J. Solid State Chem. 2012. V. 194. P. 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.014>
21. *Zhou X.-D., Pederson L.R., Thomsen E., Nie Z., Coffey G.* Nonstoichiometry and Transport Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4\pm x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0-0.4$ ) // Electrochem. Solid-State Lett. 2009. V. 12. № 2. P. F1–F3. <https://doi.org/10.1149/1.3039948>
22. *Jankowski O., Huber S., Sedmidubsky D., Nadherny L., Hlasek T., Sofer Z.* Towards Highly Efficient Thermoelectric:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ : $n\text{CaZrO}_3$  Composite // Ceram. Silik. 2014. V. 58. № 2. P. 106–110.
23. *Gupta R.K., Sharma R., Mahapatro A.K., Tandon R.P.* The Effect of  $\text{ZrO}_2$  Dispersion on the Thermoelectric Power Factor of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  // Physica B. 2016. V. 483. P. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.12.028>
24. *Kahraman F., Madre M.A., Rasekh Sh., Salvador C., Bosque P., Torres M.A., Diez J.C., Sotelo A.* Enhancement of Mechanical and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  by Ag Addition // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 14. P. 3835–3841. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.029>
25. *Matsukevich I.V., Atkinson I., Basarab S.V., Petcu G., Petrescu S., Pârvulescu V., Fruth V.* Composite Materials Based on MgO and Metallic Nanoparticles for Catalytic Applications // Roman. J. Mater. 2019. V. 49. № 4. P. 483–490.
26. *Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A.* Thermoelectric Properties of the Layered Oxides  $\text{LnBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd) // Funct. Mater. 2009. V. 16. № 1. P. 17–22.
27. *Madre M.A., Costa F.M., Ferreira N.M., Sotelo A., Torres M.A., Constantinescu G., Rasekh Sh., Diez J.C.* Preparation of High-Performance  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Thermoelectric Ceramics Produced by a New Two-Step Method // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 10. P. 1747–1754. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.029>
28. *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: Condens. Matter. 2000-I. V. 62. № 1. P. 166–175. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.166>