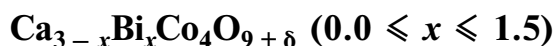


УДК 54–165.2:536.21:536.413:537.31/.32:666.654

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

© 2016 г. И. В. Мацукевич\*, А. И. Клындюк\*, Е. А. Тугова\*\*, А. Н. Коваленко\*\*,  
А. А. Марова\*\*\*, Н. С. Красуцкая\*

\*Белорусский государственный технологический университет, Минск

\*\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург

\*\*\*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий,  
механики и оптики

e-mail: matsukevich515@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.09.2015 г.

Изучены тепло-, электрофизические и термоэлектрические свойства керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.5$ ), синтезированной методом твердофазных реакций. Установлено, что однофазные твердые растворы  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  образуются при  $x \leq 0.3$ , образцы с  $0.3 < x < 1.5$  являются трехфазными и состоят из  $\text{Ca}_{2.7}\text{Vi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а образец состава  $\text{Ca}_{1.5}\text{Vi}_{1.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  содержит две фазы –  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Полученные материалы являются полупроводниками  $p$ -типа, коэффициент линейного теплового расширения которых составляет  $(10.6–12.8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , электро- и теплопроводность немонотонно изменяются, а коэффициент термо-ЭДС возрастает с ростом  $x$ . Показано, что неоднофазная керамика демонстрирует улучшенные термоэлектрические свойства: наибольшие значения фактора мощности наблюдаются у керамики с  $x = 0.9–1.0$ , содержащей фазы  $\text{Ca}_{2.7}\text{Vi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  в соотношении, близком к эквимольному, –  $\approx 0.24 \text{ мВт}/(\text{м K}^2)$  при  $T = 1100 \text{ K}$ , что в 2.5 раза выше, чем для слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и твердых растворов на его основе –  $0.094–0.098 \text{ мВт}/(\text{м K}^2)$  при той же температуре.

**Ключевые слова:** оксидные термоэлектрики, слоистый кобальтит кальция, электропроводность, теплопроводность, фактор мощности.

DOI: 10.7868/S0002337X16060099

## ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические материалы, согласно работам [1, 2], заложившим теоретические и практические основы развития современной термоэлектрической энергетики, должны обладать одновременно высокими электропроводностью и термо-ЭДС и низкой теплопроводностью. Традиционными термоэлектриками являются халькогениды висмута, сурьмы, свинца и олова, а также твердые растворы на их основе [1–4], которые находят широкое применение в термоэлектрических устройствах различного назначения. Наряду с неоспоримыми достоинствами (высокие значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности) эти материалы имеют ряд недостатков, основными из которых являются высокое содержание токсичных и дорогостоящих компонентов, а также низкая устойчивость к окислению атмосферным кислородом при повышенных температурах. Указанных недостатков лишены термоэлектрические материалы на основе оксидов металлов, которые в последнее время рассматриваются в качестве перспективной ос-

новы для разработки высокотемпературных термоэлектродгенераторов нового поколения.

Перспективными материалами для  $p$ -ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов являются слоистые кобальтиты ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ), поскольку они характеризуются высокими термоэлектрическими показателями, относительно низкой стоимостью и устойчивостью к воздействию атмосферного кислорода при повышенных температурах [5–8].

Функциональные характеристики керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  могут быть улучшены путем частичного замещения в ней кобальта переходными или тяжелыми металлами [5, 6, 9, 10] и кальция редкоземельными металлами [6, 11, 12] или висмутом [5, 13–17]. В работах [12, 16, 17] показано, что для керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.75$ ) наилучшими термоэлектрическими свойствами обладают неоднофазные образцы, содержащие помимо основной фазы (твердого раствора  $(\text{Ca}, \text{Vi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ) дополнительную – слоистый кобальтит кальция-висмута  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ , причем, по данным [17],

значения фактора мощности неоднородной керамики в интервале составов  $0.3 < x \leq 0.7$  увеличиваются с ростом  $x$ .

Учитывая это, целью настоящей работы явилось получение висмутсодержащей керамики на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  в более широком диапазоне составов ( $0.0 \leq x \leq 1.5$ ) и изучение влияния химического и фазового состава керамики на ее микроструктуру, физико-химические свойства и функциональные характеристики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез и подготовка образцов.** Порошки состава  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.5$ ) получали керамическим методом из  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (“ч.”),  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (“ч.”) и  $\text{CaCO}_3$  (“ч.”). Перемешивание и помол смесей порошков исходных веществ, взятых в заданных соотношениях, проводили в планетарной мельнице Pulverizette 6 (Fritsch, Germany). Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 100–150 МПа в таблетки диаметром 22 и высотой 5–7 мм, которые отжигали при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч, затем дробили в агатовой ступке и повторяли операции помола и прессования, при котором образцы формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером  $5 \times 5 \times 30$  мм и таблеток диаметром 12 и толщиной 3–4 мм. Спекание керамики проводили при температуре 1193 К на воздухе в течение 12 ч. Выбор температур твердофазного синтеза и спекания материалов отвечал рекомендациям работ [18, 19].

**Оборудование и методы исследования.** Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Микроструктуру керамики исследовали на сканирующих электронных микроскопах JSM-5610 LV (Япония) и Quanta 200. Кажущуюся плотность материалов определяли на установке GeoPyc 1360 T.A.P. Density.

Электропроводность ( $\sigma$ ) керамики измеряли на постоянном токе ( $I \leq 50$  мА) 4-контактным методом (цифровые вольтметры В7-58, В7-53; источник питания Б5-47) на воздухе в интервале температур 300–1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К/мин с погрешностью  $\varepsilon(\sigma) \leq \pm 5\%$  [20]. Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) образцов определяли относительно серебра (цифровой вольтметр В7-65/3) на воздухе в интервале температур 300–1000 К с погрешностью  $\varepsilon(S) \leq \pm 10\%$ . Градиент температур между горячим и холодным концами образца в ходе измерений поддерживали на уровне 20–25 К. Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. Для измерения темпера-

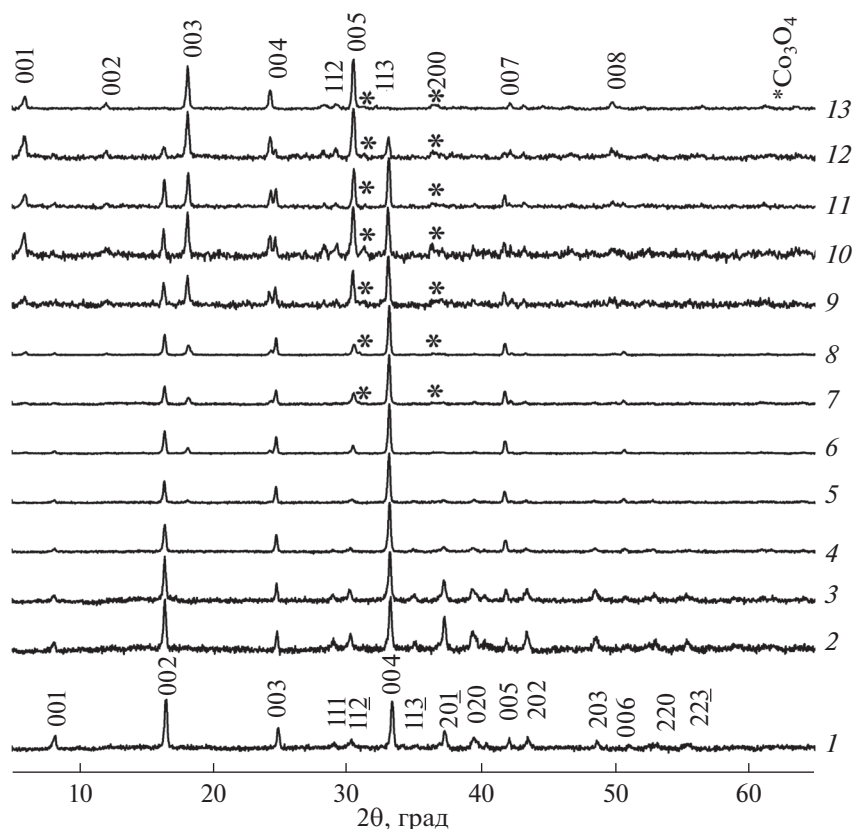
туры использовали хромель-алюмелевые термопары. Тепловое расширение спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К/мин. Значения энергии активации электропроводности ( $E_a$ ) и коэффициента линейного термического расширения (КЛТР,  $\alpha$ ) образцов находили из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  и  $\Delta l/l_0 = f(T)$  с погрешностью  $\varepsilon(\alpha) \leq \pm 5\%$ . Величину фактора мощности ( $P$ ) керамики рассчитывали по уравнению  $P = S^2 \sigma$  [3].

Теплопроводность образцов изучали на воздухе в интервале температур 298–673 К при помощи измерителя теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400 с погрешностью  $\delta(\lambda) \leq \pm 10\%$ . Решеточную ( $\lambda_{\text{реш}}$ ) и электронную ( $\lambda_{\text{эл}}$ ) составляющие теплопроводности находили по формулам  $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$ ,  $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$ , где  $L$  – число Лоренца ( $L = 2.45 \times 10^{-8}$  Вт Ом/К<sup>2</sup>). Величину показателя термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) рассчитывали по формуле  $ZT = PT/\lambda$  [1].

Значения электро- и теплопроводности анизотропной керамики были получены в направлении оси прессования (перпендикулярно преимущественной плоскости ориентации пластин), а коэффициентов термо-ЭДС и линейного термического расширения – в направлении, перпендикулярном оси прессования (параллельно преимущественной плоскости ориентации пластин).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФА, однофазные твердые растворы  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  образуются при замещении до 10 ат. % кальция висмутом ( $x \leq 0.3$ ) (рис. 1, кривые 2–4), а их структура соответствует структуре слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [21]. На дифрактограммах 5–12 порошков с  $0.3 < x < 1.5$  (рис. 1) присутствовали рефлексы трех фаз – твердого раствора  $\text{Ca}_{2.7}\text{Vi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , слоистого кобальтита висмута-кальция  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  [8] и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [22]; с ростом  $x$  содержание  $\text{Ca}_{2.7}\text{Vi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  в образцах уменьшалось, а  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  увеличивалось, при этом в керамике с  $0.4 \leq x \leq 0.9$  основной фазой выступал твердый раствор  $\text{Ca}_{2.7}\text{Vi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , а в образцах с  $0.9 < x \leq 1.25$  – фаза  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  (в керамике составов  $\text{Ca}_{2.1}\text{Vi}_{0.9}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{2.0}\text{Vi}_{1.0}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  содержание фаз  $\text{Ca}_{2.7}\text{Vi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  было приблизительно одинаковым). Керамика номинального состава  $\text{Ca}_{1.5}\text{Vi}_{1.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , в пределах погрешности РФА, содержала только две фазы –  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 1, дифрактограмма 13). Следует отметить чрезвычайно низкую интенсивность рефлексов фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (в соответствии с результатами расчетов материального баланса не-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы порошков состава  $\text{Ca}_{3-x}\text{V}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ :  $x = 0.0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8), 0.8 (9), 0.9 (10), 1.0 (11), 1.25 (12), 1.5 (13); на дифрактограммах 1 и 13 отмечены индексы Миллера рефлексов фаз  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  соответственно.

однофазных образцов содержание фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в них довольно велико и при  $x \geq 0.7$  превышает 25 мол. %), что, очевидно, обусловлено ее рентгеноаморфностью, возможно, ввиду малого размера частиц.

В таблице представлены рассчитанные на основании результатов РФА значения параметров кристаллической структуры базового кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , твердых растворов на его основе  $\text{Ca}_{3-x}\text{V}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x \leq 0.3$ ), а также преобладающих фаз в композиционной керамике  $\text{Ca}_{3-x}\text{V}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.3 < x \leq 1.5$ ), которые хорошо согласуются с литературными данными [8, 11, 21]. Размеры элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Ca}_{3-x}\text{V}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  незначительно увеличивались с ростом  $x$ , что объясняется соотношением размеров замещаемого и замещающего ионов (согласно [23], для к.ч. = 6  $R(\text{Vi}^{5+}) = 0.102$  нм и  $R(\text{Ca}^{2+}) = 0.100$  нм). Следует отметить, что, ввиду близости размеров ионов  $\text{Vi}^{5+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  ( $R(\text{Co}^{3+}) = 0.063$  нм,  $R(\text{Vi}^{5+}) = 0.074$  нм для к.ч. = 6 [23]) возможно образование в неоднородных образцах комплексно замещенных твердых растворов (например,  $(\text{Ca},\text{Vi})_3(\text{Co},\text{Vi})_4\text{O}_{9+\delta}$  или  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2(\text{Co},\text{Vi})_{1.7}\text{O}_y$

за счет частичного замещения ионов кобальта ионами висмута  $\text{Vi}^{5+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  [10]).

Кажущаяся плотность спеченной керамики возрастала от величины  $2.47$  г/см<sup>3</sup> для фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  до значений  $2.54$ – $2.87$  г/см<sup>3</sup> для твердых растворов  $\text{Ca}_{3-x}\text{V}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) (на 3–15%) и резко увеличивалась при переходе от однофазных образцов к неоднородным, достигая для составов с  $x = 0.9$ – $1.5$  значений  $4.59$ – $4.87$  г/см<sup>3</sup> (таблица), что почти в два раза выше, чем для базового кобальтита кальция и обусловлено улучшением спекаемости неоднородной керамики, вероятно, за счет образования микроэвтекстик  $\text{Ca}_{2.7}\text{Vi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + \text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ .

Образующие керамику кристаллиты имели форму пластин (чешуек) размером 1–3 мкм для фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , 4–8 мкм для однофазной керамики  $\text{Ca}_{2.7}\text{Vi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $> 50$  мкм для слоистого кобальтита висмута-кальция  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  в составе неоднородной керамики, причем в образце состава  $\text{Ca}_{1.5}\text{Vi}_{1.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  эти пластины были собраны в стопки (ламели) толщиной до 40 мкм.

Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l/l_0 = f(T)$  изученных образцов в ин-

Значения кажущейся плотности ( $\rho_{\text{экср}}$ ), кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_a$ ) и параметров кристаллической решетки преобладающих фаз керамики состава  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

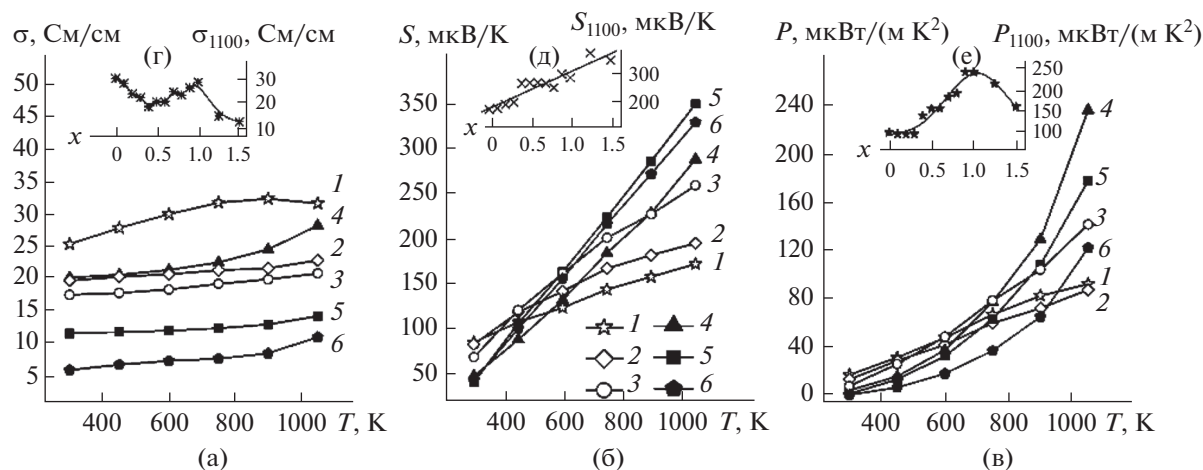
$x$	$\rho_{\text{экср}}$ , г/см <sup>3</sup>	Преобладающая фаза	$a$ , нм	$b_1$ , нм	$b_2$ , нм	$c$ , нм	$\beta$ , град	$V$ , нм <sup>3</sup>	$E_a$ , эВ
0.0	2.47	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	0.4836(5)	0.4561(5)	0.2821(5)	1.083(1)	98.19(5)	0.2365(7)	0.072
0.1	2.54		0.4844(7)	0.4575(6)	0.2825(6)	1.087(1)	98.20(7)	0.2384(9)	0.083
0.2	2.71		0.4849(7)	0.4579(7)	0.2833(6)	1.087(1)	98.30(7)	0.2389(9)	0.074
0.3	2.87		0.4854(7)	0.4588(7)	0.2827(5)	1.090(1)	98.15(8)	0.2402(10)	0.073
0.4	3.69		0.4843(7)	0.4573(7)	0.2828(7)	1.089(1)	98.24(7)	0.2387(9)	0.078
0.5	3.86		0.4854(9)	0.4565(8)	0.2826(6)	1.090(1)	98.65(9)	0.2388(12)	0.089
0.6	3.96		0.4840(8)	0.4558(10)	0.2820(7)	1.091(1)	98.84(8)	0.2378(12)	0.075
0.7	4.14		0.4846(9)	0.4563(9)	0.2824(6)	1.090(1)	98.25(11)	0.2385(12)	0.089
0.8	4.46		0.4856(7)	0.4553(8)	0.2879(9)	1.093(1)	98.42(8)	0.2391(10)	0.083
0.9	4.59		0.4853(7)	0.4567(8)	0.2815(9)	1.093(1)	98.39(8)	0.23973(10)	0.078
1.0	4.56	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$	0.4948(9)	0.4739(7)		1.464(2)	93.12(19)	0.3429(17)	0.079
1.25	4.64		0.4937(9)	0.4747(9)		1.468(3)	93.30(20)	0.3434(22)	0.071
1.5	4.87		0.4961(9)	0.4741(7)		1.466(3)	93.12(19)	0.3425(18)	0.073

тервале температур 300–1100 К были линейными, а величина КЛТР керамики с ростом  $x$  вначале уменьшалась от значения  $12.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для базовой фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  до величины  $10.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для состава  $\text{Ca}_{2.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , после чего вновь возрастала, достигая для образцов с  $x = 0.9-1.5$  значений  $(12.1-12.4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Как видно из данных, представленных на рис. 2, полученные в работе материалы являлись полупроводниками  $p$ -типа ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ,  $S > 0$ , рис. 2а, 2б), при этом характер проводимости фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

вблизи 900 К изменялся от полупроводникового к металлическому ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), что обусловлено частичным восстановлением образцов с ростом температуры.

Величина электропроводности однофазных образцов  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) уменьшалась при увеличении содержания оксида висмута, а для неоднородной керамики ( $0.4 \leq x \leq 1.0$ ) возрастала с ростом  $x$ , а затем вновь уменьшалась для составов с  $1.0 < x \leq 1.5$  (рис. 2г). Сложный ход концентрационной зависимости электропровод-



**Рис. 2.** Температурные (а–в) и концентрационные (г–е) зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) (а, г), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) (б, д) и фактора мощности ( $P$ ) (в, е) спеченной керамики состава  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ :  $x = 0$  (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 1.0 (4), 1.25 (5), 1.5 (6).

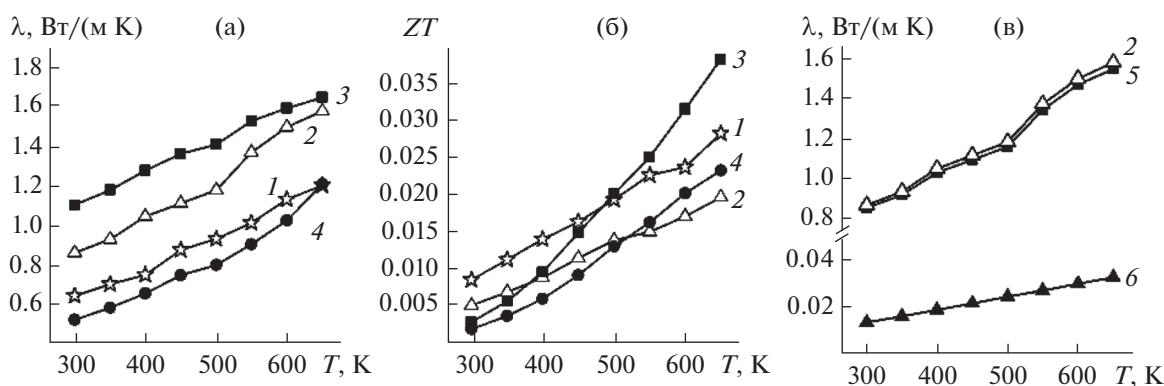


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности (а) и показателя термоэлектрической добротности (б) керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1),  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (2),  $\text{Ca}_{2.3}\text{Bi}_{0.7}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (3),  $\text{Ca}_{1.75}\text{Bi}_{1.25}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (4), а также решеточной (5) и электронной (б) составляющих теплопроводности твердого раствора  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (в).

ности полученной керамики обусловлен различными причинами. Частичное замещение  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  в структуре  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда — “дырок” — по реакции  $e + h \rightarrow 0$ , что и объясняет уменьшение электропроводности твердых растворов  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  по сравнению с незамещенным кобальтитом кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Последующее возрастание  $\sigma$  образцов с  $0.4 \leq x \leq 1.0$  обусловлено наличием в их составе помимо твердого раствора  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  высокопроводящей фазы слоистого кобальтита кальция-висмута  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ . Снижение электропроводности образцов с  $x > 1.0$  вызвано, очевидно, тем фактом, что в них сильно возрастает содержание низкопроводящего оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Значения кажущейся энергии активации электропроводности  $E_a$  полученных образцов незначительно изменялись в пределах 0.071–0.089 эВ (таблица), из чего следует, что как частичное замещение кальция висмутом в фазе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , так и неоднородность керамики на основе кобальтитов кальция и висмута  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ , практически не влияют на энергетику электропереноса в ее объеме.

Величина коэффициента термо-ЭДС спеченной керамики возрастала при увеличении температуры и с ростом содержания в ней оксида висмута (рис. 2б, 2д), что объясняется как уменьшением концентрации основных носителей заряда (в однофазных твердых растворах  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x \leq 0.3$ )), так и увеличением количества (плотности) межфазных границ в объеме керамики (для неоднородных образцов с  $0.3 < x \leq 1.5$ ).

Значения фактора мощности образцов также увеличивались с ростом температуры (рис. 2в) и немонотонно изменялись с ростом  $x$  (рис. 2е), достигая наибольших значений ( $P_{\max} \approx 0.24$  мВт/(м  $\text{K}^2$ ) при 1100 К, что в 2.5 раза больше, чем для базового

слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и твердых растворов на его основе — (0.094–0.098 мВт/(м  $\text{K}^2$ ) при той же температуре) с  $x = 0.9$ –1.0, содержащих высокопроводящие фазы  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  в отношении, близком к эквимольному.

Теплопроводность керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.7$  и 1.25) в интервале температур 298–673 К варьировалась в пределах 0.54–1.65 Вт/(м К), возрастала при увеличении температуры, а при изменении состава изменялась не монотонно, увеличиваясь с ростом  $x$  от 0.0 до 0.7, и при дальнейшем возрастании  $x$  уменьшалась (рис. 3а). Электронная составляющая теплопроводности  $\lambda_{\text{эл}}$  исследуемой керамики была невелика ( $\lambda_{\text{эл}}/\lambda \approx 0.02$ –0.03) и возрастала при увеличении температуры, а решеточная составляющая  $\lambda_{\text{реш}}$  являлась преобладающей ( $\lambda_{\text{реш}}/\lambda \approx 0.97$ –0.98) (рис. 3а). Возрастание  $\lambda$  с ростом температуры нехарактерно для оксидной керамики (она должна уменьшаться за счет уменьшения преобладающей решеточной составляющей (см., например, [24, 25]), однако наблюдалось в работах [9, 26] для твердых растворов на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{9+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ) и перовскитных плумбатов бария-стронция  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$  ( $x = 0.0, 0.2$ ) соответственно, что, по мнению авторов, обусловлено возрастанием электронной составляющей теплопроводности этих оксидов. Увеличение теплопроводности керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  при увеличении содержания в ней оксида висмута (для  $0.0 \leq x \leq 0.7$ ), по нашему мнению, может быть связано с резким уменьшением ее пористости (увеличением кажущейся плотности (см. таблицу)) за счет улучшения спекаемости; действительно, для составов с  $x = 0.7$  и 1.25, имеющих близкие значения  $\rho_{\text{эксп}}$ , увеличение  $x$  приводит к ожидаемому снижению теплопроводности.

Значения показателя термоэлектрической добротности керамики в интервале температур 300–673 К возрастали с ростом  $T$  и при  $T > 500$  К для неоднородного образца состава  $\text{Ca}_{2.3}\text{Bi}_{0.7}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  были выше, чем для однофазной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 36). Рассчитанные по уравнению  $ZT_{1100} = (P_{1100} \times 1100) / \lambda_{673}$  оценочные значения  $ZT_{1100}$  составили 0.089, 0.065, 0.121 и 0.194 для образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_{2.3}\text{Bi}_{0.7}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{1.75}\text{Bi}_{1.25}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  соответственно и для неоднородных образцов ( $x = 0.7, 1.25$ ) были в 1.4–2.2 раза выше, чем для однофазного слоистого кобальгита кальция, из чего можно заключить, что создание неоднородных образцов на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  позволяет значительно улучшить термоэлектрические характеристики керамики при высоких температурах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены тепловое расширение, тепло- и электропроводность и коэффициент термо-ЭДС керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.5$ ), полученной методом твердофазных реакций. При синтезе обнаружено, что однофазные твердые растворы  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  образуются при  $x \leq 0.3$ , образцы с  $0.3 < x < 1.5$  состоят из трех фаз –  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а керамика состава  $\text{Ca}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  содержит две фазы –  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Полученные материалы являются полупроводниками  $p$ -типа, КЛТР которых составляет  $(10.6–12.8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а электро- и теплопроводность немонотонно изменяются с ростом  $x$ .

Показано, что у неоднородной керамики улучшаются термоэлектрические свойства: наибольшие значения фактора мощности демонстрирует керамика с  $x = 0.9–1.0$ , содержащая фазы  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  в соотношении, близком к эквимольному, –  $\approx 0.24 \text{ мВт}/(\text{м K}^2)$  при  $T = 1100 \text{ K}$ , что в 2.5 раза выше, чем для слоистого кобальгита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и твердых растворов на его основе –  $0.09–0.10 \text{ мВт}/(\text{м K}^2)$  при той же температуре, а оценочные значения показателя термоэлектрической добротности неоднородной керамики  $\text{Ca}_{2.3}\text{Bi}_{0.7}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{1.75}\text{Bi}_{1.25}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  при  $T = 1100 \text{ K}$  составляют 0.121 и 0.194 соответственно, что в 1.4 и 2.2 раза выше, чем для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $ZT_{1100} = 0.089$ ).

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-33-50134 мол\_нр).

Авторы благодарят В.В. Гусарова за полезные и ценные замечания, сделанные при обсуждении работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 188 с.
2. Иоффе А.Ф., Стильбанс Л.С., Иорданишвили Е.К., Ставицкая Т.С. Термоэлектрическое охлаждение. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 108 с.
3. CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. Rowe D.M. Boca Raton: CRC Press, 1995. 701 p.
4. Ivanov V.A., Gremenok V.F., Seidi H.G. et al. Electrical Properties of Hot Wall Deposited PbTe–SnTe Thin Films // Nanosystems: phys., chem., mathematics. 2013. V. 4. № 6. P. 816–822.
5. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. et al. Oxide Thermoelectrics. Trivandrum: Research Signpost, 2002. 255 p.
6. Fergus J.W. Oxide Materials for High Temperature Thermoelectric Energy Conversion // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 525–540.
7. Wang H., Sun X., Yan X. et al. Fabrication and Thermoelectric Properties of Highly Textured  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  Ceramic // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 294–298.
8. Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M.A. et al. 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.
9. Wang Y., Sui Y., Ren P. et al. Strongly Correlated Properties and Enhanced Thermoelectric Response in  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$  ( $M = \text{Fe, Mn, and Cu}$ ) // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 1155–1163.
10. Клындюк А.И., Мацукевич И.В. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $M = \text{Ti–Zn, Mo, W, Pb, Bi}$ ) // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 9. С. 1025–1031.
11. Prevel M., Perez O., Noudem J.G. Bulk Textured  $\text{Ca}_{2.5}(\text{RE})_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (RE: Pr, Nd, Eu, Dy and Yb) Thermoelectric Oxides by Sinter-Forging // Solid State Sci. 2007. V. 9. P. 231–235.
12. Клындюк А.И., Мацукевич И.В. Синтез и свойства твердых растворов  $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Tb–Er}$ ) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1181–1186.
13. Li S., Funahashi R., Matsubara I. et al. Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Materials  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  ( $0.0 < x < 0.75$ ) // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2424–2427.
14. Xu G., Funahashi R., Shikano M. et al. Thermoelectric Properties of the Bi- and Na-substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  System // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 3760–3762.
15. Liu Y., Lin Y., Jiang Lei et al. Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}^{3+}$  Substituted Co-Based Misfit-Layered Oxides // J. Electroceram. 2008. V. 21. P. 748–751.
16. Park J.W., Kwak D.H., Yoon S.H., Choi S.C. Thermoelectric Properties of Highly Oriented  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  Fabricated by Rolling Process // J. Ceram. Soc. Jpn. 2009. V. 117. № 5. P. 643–646.
17. Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Мацукевич И.В. и др. Термоэлектрические свойства керамики на основе

- слоистых кобальтитов натрия и кальция // Термо-электричество. 2011. № 4. С. 49–55.
18. Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 12. С. 1959–1964.
  19. Гусаров В.В., Суворов С.А. Высокоскоростное термическое уплотнение материалов // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 525–530.
  20. Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A. Thermoelectric Properties of the Layered Oxides  $\text{LnBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) // *Funct. Mater.* 2009. V. 16. № 1. P. 17–22.
  21. Masset A.C., Michel C., Maignan A. et al. Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  // *Phys. Rev. B.* 2000–I. V. 62. № 1. P. 166–175.
  22. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00–042–1467.
  23. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised Values of Effective Ionic Radii // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. Pt. 5. P. 946–960.
  24. Nong N.V., Liua C.-J., Ohtaki M. Improvement on the High Temperature Thermoelectric Performance of Ga-doped Misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$ ) // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 491. P. 53–56.
  25. Prasoetsopha N., Pinitsoontorn S., Kamwanna T. et al. The Effect of Cr Substitution on the Structure and Properties of Misfit-Layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_{9+\delta}$  thermoelectric oxides // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 588. P. 199–205.
  26. Yasukawa M., Murayama N. A Promising Oxide Material for High-Temperature Thermoelectric Energy Conversion:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$  Solid Solution System // *Mater. Sci. Eng. B.* 1998. V. 54. P. 64–69.