

**ФАЗОВО-НЕОДНОРОДНАЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА  
НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ,  
ПОЛУЧЕННАЯ ДВУХСТАДИЙНЫМ СПЕКАНИЕМ**

© 2020 г. А. И. Клындюк<sup>1, \*, \*\*</sup>, Е. А. Чижова<sup>1</sup>, Е. А. Тугова<sup>2</sup>, Р. С. Латыпов<sup>1</sup>,  
О. Н. Карпов<sup>3</sup>, М. В. Томкович<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет им. С.М. Кирова,  
ул. Свердлова, 13А, Минск, 220006 Республика Беларусь

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”  
им. В.И. Ульянова, ул. проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

\*e-mail: klyndyuk@belstu.by

\*\*e-mail: kai\_17@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 03.08.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Твердофазным методом с последующим двухстадийным спеканием синтезирована фазово-неоднородная керамика на основе слоистого кобальтита кальция с различным содержанием оксида кобальта. Установлен ее фазовый состав, исследованы микроструктура, электропроводность и термо-ЭДС. Выявлено влияние катионного и фазового состава керамики на ее электротранспортные и термоэлектрические свойства. Наибольшее значение фактора мощности ( $P$ ) демонстрирует фазово-неоднородная керамика состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.4}\text{O}_9 + \delta$  ( $0.7\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 0.3\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ) – 265 мкВт/(м · К<sup>2</sup>) при температуре 1100 К, что на 20% выше, чем для образца  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  ( $P_{1100} = 218$  мкВт/(м · К<sup>2</sup>)) и в 2.65 раза превышает фактор мощности низкоплотной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ , получаемой традиционным твердофазным методом.

**Ключевые слова:** слоистый кобальтит кальция, фазовая неоднородность, двухстадийное спекание, электропроводность, термо-ЭДС, фактор мощности

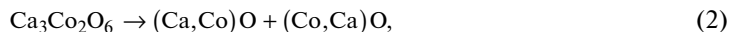
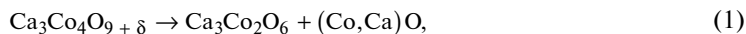
**DOI:** 10.31857/S0132665120060128

## ВВЕДЕНИЕ

Слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  является перспективной основой для разработки материалов  $p$ -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, поскольку характеризуется высокими значениями удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью. Он устойчив к воздействию атмосферного кислорода при повышенных температурах и, в отличие от традиционных термоэлектриков на основе халькогенидов тяжелых металлов, не содержит высокотоксичных и дорогостоящих компонентов [1]. Кобальтит  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, его структура образована чередующимися слоями  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$  (структурный тип NaCl) и  $[\text{CoO}_2]$  (структурный тип CdI<sub>2</sub>), имеющими различную периодичность в направлении оси  $b$  [2]. Основным недостатком получаемой традиционным твердофазным методом керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ , ограничивающим ее

практическое использование, является то, что ввиду довольно высокой пористости она характеризуется низкой механической прочностью и удельной электропроводностью.

Попытки снижения пористости керамики путем спекания ее при повышенных температурах [3, 4] не приводят к значительному успеху, поскольку вследствие протекания реакций (1) (на воздухе при  $T > 1199$  К [5], 1222 К [6]) и (2) (на воздухе при  $T > 1299$  К [5], 1313 К [6])



образующаяся керамика является многофазной и низкопроводящей, что обуславливает низкие значения ее функциональных характеристик. Использование при синтезе керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  вместо традиционного твердофазного различных растворных методов синтеза (цитратный, золь-гель и др.) позволяет существенно снизить пористость образующихся при этом материалов (14–17% вместо 30% [7]). Улучшение механических и функциональных свойств керамики при этом, однако, выражено не настолько значительно, чтобы рекомендовать ее к широкому практическому использованию.

Эффективным способом получения высокоплотной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  является использование горячего прессования [8, 9] или искрового плазменного спекания [10–13], однако эти методы требуют редкого и дорогостоящего оборудования. В ряде работ для получения высокоплотной керамики на основе слоистого кобальтита кальция с улучшенными термоэлектрическими характеристиками предложены различные варианты так называемого двухстадийного метода спекания с использованием [14] и без использования [15–18] специального оборудования. Этот метод объединяет предлагаемые различными авторами подходы физико-химической природы процессов, протекающих при получении низкопористой керамики на основе слоистого кобальтита кальция. На первой стадии при высоких (1373–1473 К [15–18]) температурах происходит эффективное спекание продуктов перитектоидного распада  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  по реакциям (1) и (2) – смеси оксидов  $(\text{Ca}, \text{Co})\text{O} + (\text{Co}, \text{Ca})\text{O}$ . На второй стадии, в результате длительной низкотемпературной ( $T = 973$ – $1173$  К [14–18]) обработки по реакциям (2) и (1) происходит восстановление исходного фазового состава керамики – образование фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Перспективным способом улучшения функциональных (термоэлектрических) характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция является направленное создание фазовой неоднородности. Это может быть достигнуто как введением в шихту второй фазы [19–21], так и самодопированием керамики [9, 22, 23] путем выведения состава исходной шихты за пределы области гомогенности соединения [5, 6, 24].

В данной работе с целью разработки новых термоэлектрических материалов с улучшенными характеристиками на основе слоистого кобальтита кальция твердофазным методом с последующим двухстадийным спеканием синтезирована фазово-неоднородная керамика в системе оксид кальция – оксид кобальта и изучено влияние катионного состава на ее микроструктуру, электротранспортные и функциональные (термоэлектрические) свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы состава  $\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_{9+\delta}$  получали твердофазным методом. Реактивы  $\text{CaCO}_3$  “ч. д. а.”,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  “ч.”, смешивали в заданных стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об./мин, 30 мин, добавка – этанол, материал размольного стакана и мелющих шаров –  $\text{ZrO}_2$ ), прессовали

**Таблица 1.** Фазовый состав и теоретическая плотность ( $\rho_T$ ) образцов

Образец	Фазовый состав, мол. %			$\rho_T$ , г/см <sup>3</sup>
	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + $\delta$	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
Ca <sub>2,4</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + $\delta$	75.00	25.00	—	4.87
Ca <sub>2,6</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + $\delta$	83.05	16.95	—	4.80
Ca <sub>2,8</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + $\delta$	91.26	8.73	—	4.74
Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + $\delta$	100.00	—	—	4.68
Ca <sub>3</sub> Co <sub>3,8</sub> O <sub>9</sub> + $\delta$	90.00	—	10.00	4.66
Ca <sub>3</sub> Co <sub>3,6</sub> O <sub>9</sub> + $\delta$	80.00	—	20.00	4.65
Ca <sub>3</sub> Co <sub>3,4</sub> O <sub>9</sub> + $\delta$	70.00	—	30.00	4.64

в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 12 ч при 1173 К на алундовых подложках. Отожженные на воздухе образцы измельчали в агатовой ступке, после чего подвергали повторному помолу при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об./мин, 30 мин, добавка – этанол, материал размоленного стакана и мелющих шаров – ZrO<sub>2</sub>) и прессовали в бруски размером 5 × 5 × 30 мм, которые затем спекали на воздухе в течение 11 ч при 1473 К на алундовых подложках. Для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния [5] фазового состава (табл. 1) керамики после спекания ее дополнительно отжигали на воздухе при 973 К в течение 8 ч, а затем при 1173 К в течение 64 ч. Во избежание загрязнения спекаемой керамики материалом подложки от последней ее отделяли жертвенным слоем порошка того же состава, что и керамика. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4 × 4 × 2 мм.

Теоретическую плотность образцов ( $\rho_T$ ) рассчитывали по формуле (3):

$$\rho_T = \sum \omega_i \rho_i, \tag{3}$$

где  $\omega_i$  и  $\rho_i$  – массовые доли компонентов керамики и их рентгенографические плотности, которые для Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> +  $\delta$ , Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляли 4.68 [2], 4.498 (PDF-2, Card № 00-051-0311) и 6.056 г/см<sup>3</sup> (PDF-2, Card № 00-042-1467) соответственно.

Величину кажущейся плотности ( $\rho_K$ ) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов находили по формуле (4):

$$П = (1 - \rho_K / \rho_T) \times 100\%. \tag{4}$$

Идентификацию образцов и определение параметров кристаллической структуры основной фазы – Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> +  $\delta$  – проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CoK $\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр Tensor 27).

Микроструктуру и элементный состав образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Fei Company Quanta 200, оснащенный приставкой рентгеновского микроанализа EDAX. Электропроводность ( $\sigma$ ) спеченной керамики измеряли на постоянном токе ( $I \approx 50$  мА) 4-х 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 нагревания/охлаждения  $\approx 5$  К/мин. Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) керамики определяли относительно серебра (цифровой вольтметр В7-65/3) на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в

**Таблица 2.** Номинальный и реальный состав образцов

Образец	Номинальный состав, мол. %		Реальный состав, мол. % (данные МРСА)	
	CaO	CoO <sub>z</sub>	CaO	CoO <sub>z</sub>
Ca <sub>2,4</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub>	37.50	62.50	36.09	63.91
Ca <sub>2,6</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub>	39.39	60.61	39.00	61.00
Ca <sub>2,8</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub>	41.18	58.82	40.07	59.93
Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub>	42.86	57.14	43.40	56.60
Ca <sub>3</sub> Co <sub>3,8</sub> O <sub>9+δ</sub>	44.12	55.88	43.50	56.50
Ca <sub>3</sub> Co <sub>3,6</sub> O <sub>9+δ</sub>	45.45	54.55	43.85	56.15
Ca <sub>3</sub> Co <sub>3,4</sub> O <sub>9+δ</sub>	46.88	53.12	44.09	55.51

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 температуры использовали хромель-алюмелевые термопары. Измерения проводили в направлении, перпендикулярном оси прессования. Значения кажущейся энергии активации электропроводности образцов ( $E_A$ ) рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ , а величину фактора мощности ( $P$ ) керамики вычисляли по уравнению (5):

$$P = S^2 \sigma. \quad (5)$$

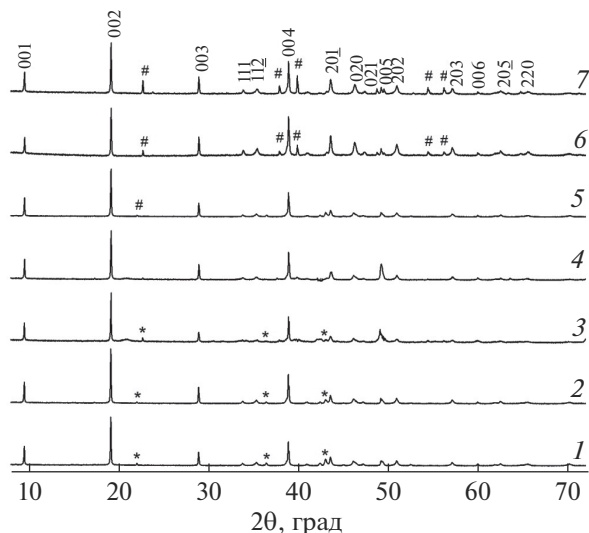
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ элементного состава керамики (табл. 2), позволяет заключить, что состав образцов после термообработки, с учетом погрешности МРСА, соответствовал заданному номинальному составу шихты. Согласно результатам МРСА, примеси ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в полученной керамике отсутствовали.

После завершения синтеза керамика стехиометрического состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> (Ca : Co = 3 : 4) была, в пределах погрешности РФА, однофазной, тогда как на дифрактограммах образцов с избытком оксида кобальта (Ca : Co < 3 : 4) либо оксида кальция (Ca : Co > 3 : 4) помимо выраженных рефлексов основной фазы – слоистого кобальтита кальция – наблюдали рефлексы примесных фаз – соответственно Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (рис. 1), причем количество этих фаз в образцах ожидаемо возрастало (табл. 1) при увеличении отклонения соотношения Ca : Co от стехиометрического (3 : 4).

Параметры кристаллической структуры основной фазы керамики (Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>) в образцах различного состава, близки (табл. 3). Очень хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым для Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>  $a = 0.48376(7)$  нм,  $b_1 = 0.45565(6)$  нм,  $b_2 = 0.28189(4)$  нм,  $c = 1.0833(1)$  нм,  $\beta = 98.06(1)^\circ$  [2].

На ИК-спектрах поглощения всех образцов видны выраженные полосы поглощения с экстремумами при 325–335 см<sup>-1</sup> ( $\nu_1$ ), 573–592 см<sup>-1</sup> ( $\nu_2$ ), 624–638 см<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) и 732 см<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ) (рис. 2), отвечающие валентным ( $\nu_2$ – $\nu_4$ ) и деформационным ( $\nu_1$ ) колебаниям связей Co–O ( $\nu_1$ – $\nu_3$ ) и Ca–O ( $\nu_4$ ) в структуре слоистого кобальтита кальция [10]. На ИК-спектрах поглощения образцов с избытком оксида кобальта (Ca<sub>2,4</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>–Ca<sub>2,8</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>) наблюдали дополнительные полосы поглощения с экстремумами при 307–319 см<sup>-1</sup> ( $\nu_5$ ) и 391 см<sup>-1</sup> ( $\nu_6$ ) (рис. 2, кривые 1–3), отвечающие валентным ( $\nu_5$ ) и деформационным колебаниям связей Co–O ( $\nu_6$ ) в оксиде кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [25], а на ИК-спектрах поглощения образцов с недостатком оксида кобальта (Ca<sub>3</sub>Co<sub>3,8</sub>O<sub>9+δ</sub>–



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы порошков состава  $\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (1),  $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (2),  $\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (3),  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (4),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9 + \delta$  (5),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_9 + \delta$  (6) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_9 + \delta$  (7). На дифрактограмме 7 отмечены индексы Миллера фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ . Индексами \* и # отмечены рефлексы фаз  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  соответственно.

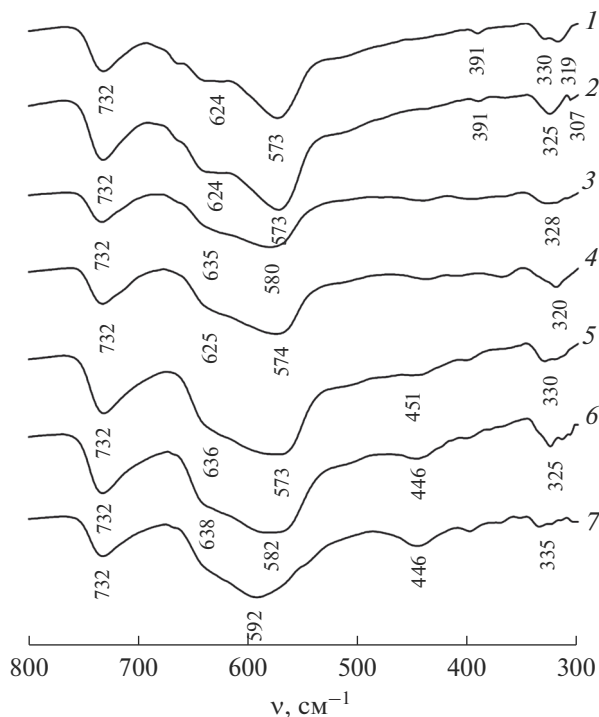
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_9 + \delta$ ) – полосы с экстремумами при 446–451  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_7$ ) (рис. 2, кривые 5–7), отвечающие валентным колебаниям связей Ca–O в фазе  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  [26].

Как следует из анализа результатов СЭМ (рис. 3), полученная в работе керамика имела характерную для слоистого кобальтита кальция микроструктуру и состояла из пластин размером 5–10 мкм и толщиной около 200 нм. В табл. 4 представлены результаты МРСА различных областей полученных нами материалов (рис. 3). Как показывает сопоставление данных, приведенных на рис. 1, 2 и в табл. 3, 4, результаты СЭМ и МРСА хорошо согласуются с данными РФА и ИК-спектроскопии поглощения и подтверждают ожидаемый (табл. 1) фазовый состав керамики.

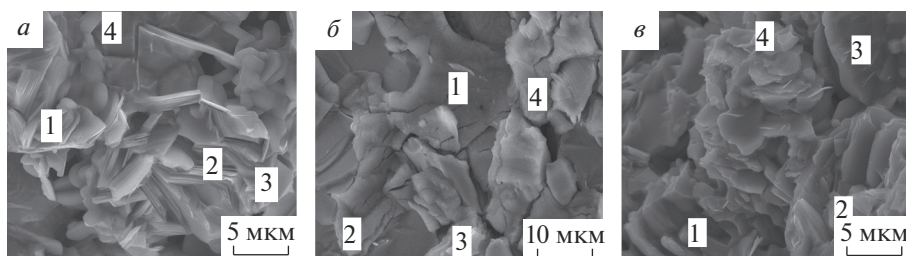
Кажущаяся плотность керамики изменялась в пределах 3.98–4.43  $\text{г/см}^3$ , что отвечает пористости 6.0–14.6% (табл. 5). По величине пористости полученная в данной работе путем двухстадийного спекания керамика мало отличается от высокоплотной керамики, по-

**Таблица 3.** Параметры кристаллической структуры основной фазы керамики –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$

Образец	a, нм	b <sub>1</sub> , нм	b <sub>2</sub> , нм	c, нм	β, град
$\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$	0.4829(4)	0.4566(4)	0.2829(5)	1.085(1)	98.09(1)
$\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$	0.4833(4)	0.4561(4)	0.2832(5)	1.085(1)	98.15(4)
$\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$	0.4833(4)	0.4560(5)	0.2838(6)	1.085(1)	98.14(5)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$	0.4832(5)	0.4565(5)	0.2838(5)	1.084(1)	98.13(6)
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9 + \delta$	0.4834(5)	0.4566(5)	0.2831(5)	1.085(1)	98.13(6)
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_9 + \delta$	0.4835(6)	0.4557(6)	0.2832(5)	1.083(2)	98.13(7)
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_9 + \delta$	0.4835(6)	0.4556(5)	0.2837(5)	1.084(1)	98.14(7)



**Рис. 2.** ИК-спектры поглощения порошков состава  $\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (1),  $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (2),  $\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (3),  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (4),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9 + \delta$  (5),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_9 + \delta$  (6) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_9 + \delta$  (7).



**Рис. 3.** Электронные микрофотографии сколов керамики состава  $\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (а),  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (б) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_9 + \delta$  (в). См. табл. 3.

лучаемой методами горячего прессования или искрового плазменного спекания [9, 12, 13], что подтверждает эффективность использованного нами метода. Среди изученных составов пористость была наименьшей для стехиометрической керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  и немного увеличивалась для фазово-неоднородных материалов. По-видимому, спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита кальция уменьшается при создании в ней фазовой неоднородности. Полученные нами данные согласуются с результатами работ [9, 19], в которых были установлены аналогичные закономерности.

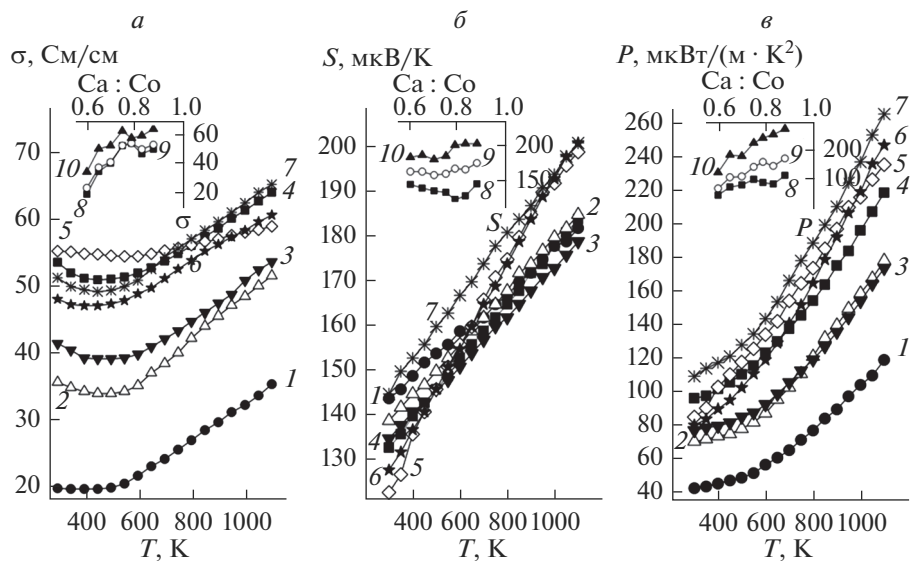
**Таблица 4.** Результаты анализа областей 1–4 (рис. 3) по данным МРСА и РФА

Рисунок	Область	Содержание компонентов, мол. %		Фазовый состав
		СаО	СоО <sub>z</sub>	
3а	1	37.18	62.82	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub> , Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub>
	2	38.25	61.75	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub> , Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub>
	3	29.75	70.25	Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> , Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>
	4	16.05	83.95	Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> , Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>
3б	1	42.99	57.01	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>
	2	43.31	56.69	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>
	3	43.27	56.73	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>
	4	44.08	55.92	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>
3в	1	43.31	56.69	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub> , Са <sub>3</sub> Со <sub>2</sub> О <sub>6</sub>
	2	44.95	55.05	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub> , Са <sub>3</sub> Со <sub>2</sub> О <sub>6</sub>
	3	44.08	56.92	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub> , Са <sub>3</sub> Со <sub>2</sub> О <sub>6</sub>
	4	43.86	56.14	Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub> , Са <sub>3</sub> Со <sub>2</sub> О <sub>6</sub>

**Таблица 5.** Значения кажущейся плотности ( $\rho_k$ ), пористости (П), кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_A$ ), электропроводности ( $\sigma_{1100}$ ), коэффициента термо-ЭДС ( $S_{1100}$ ) и фактора мощности ( $P_{1100}$ ) спеченной керамики

Образец	$\rho_k$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$E_A$ , эВ	$\sigma_{1100}$ , См/см	$S_{1100}$ , мкВ/К	$P_{1100}$ , мкВт/(м · К <sup>2</sup> )
Са <sub>2,4</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>	4.37	10.3	0.136	35.7	182	118
Са <sub>2,6</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>	4.43	7.7	0.123	51.9	185	177
Са <sub>2,8</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>	4.05	14.6	0.115	54.0	179	173
Са <sub>3</sub> Со <sub>4</sub> О <sub>9+δ</sub>	4.40	6.0	0.104	64.4	184	218
Са <sub>3</sub> Со <sub>3,8</sub> О <sub>9+δ</sub>	3.98	14.6	0.086	59.3	199	234
Са <sub>3</sub> Со <sub>3,6</sub> О <sub>9+δ</sub>	4.17	10.3	0.103	61.0	201	246
Са <sub>3</sub> Со <sub>3,4</sub> О <sub>9+δ</sub>	4.27	8.0	0.106	65.6	201	265

При температурах, близких к комнатной, электропроводность керамики носила слабо выраженный металлический характер ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), который вблизи 450–500 К изменялся на полупроводниковый ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ) (рис. 4а) вследствие фазового перехода металл–полупроводник, протекающего в слоистом кобальтите кальция в этой области температур [27]. Значения кажущейся энергии активации электропроводности исследованной нами керамики в интервале температур 700–1100 К изменялись в пределах 0.086–0.136 эВ (табл. 5) и были близки к найденным авторами [27] для Са<sub>3</sub>Со<sub>4</sub>О<sub>9+δ</sub> и его производных (0.083–0.081 эВ). Это указывает на общий механизм электропроводности, который определяется переносом заряда в пределах основной фазы – слоистого кобальтита кальция. Величины удельной электропроводности композитов системы Са<sub>3</sub>Со<sub>4</sub>О<sub>9+δ</sub>–Са<sub>3</sub>Со<sub>2</sub>О<sub>6</sub> (0.79 < Са : Со < 0.88) и фазово однородной керамики Са<sub>3</sub>Со<sub>4</sub>О<sub>9+δ</sub> (Са : Со = 0.75) были близки, а для композитов системы Са<sub>3</sub>Со<sub>4</sub>О<sub>9+δ</sub>–Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> (0.60 < Са : Со < 0.70) значения  $\sigma$  значительно уменьшались при увеличении содержания в них фазы Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> (рис. 4г, табл. 5). Величина удельной электропроводности полученной двухстадийным спеканием керамики Са<sub>3</sub>Со<sub>4</sub>О<sub>9+δ</sub> была значительно



**Рис. 4.** Температурные (*a–в*) и концентрационные (*а–е*) зависимости удельной электропроводности ( $\sigma$ ) (*a, e*), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) (*б, д*) и фактора мощности ( $P$ ) (*в, е*) спеченной керамики состава  $\text{Ca}_{2.4}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (*1*),  $\text{Ca}_{2.6}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (*2*),  $\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (*3*),  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (*4*),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{O}_9 + \delta$  (*5*),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_9 + \delta$  (*6*) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.4}\text{O}_9 + \delta$  (*7*) при температурах 300 К (*8*), 700 К (*9*) и 1100 К (*10*).

выше ( $\sigma \sim 50\text{--}65$  См/см (рис. 4*a*)), чем для керамики, получаемой обычным твердофазным методом ( $\sigma \sim 25\text{--}30$  См/см [23]), что обусловлено низким значением ее пористости.

Положительный знак коэффициента термо-ЭДС ( $S > 0$ ) исследованных материалов указывает на то, что основными носителями заряда в них являются “дырки”, а сами материалы представляют собой проводники *p*-типа (рис. 4*б*). Величина  $S$  керамики возрастала при увеличении температуры и для образцов, содержащих избыточное по сравнению со стехиометрическим количество оксидов кальция или кобальта, в целом, была выше, чем для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  (рис. 4*б, д*, табл. 5). Создание в данной керамике фазовой неоднородности за счет введения в нее менее проводящих фаз –  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  или  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – позволяет повысить величину ее коэффициента термо-ЭДС.

Значения фактора мощности изученных нами материалов увеличивались с ростом температуры и при увеличении в них соотношения Ca : Co (рис. 4*в, е*, табл. 5), что обусловлено повышенными значениями удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС композиционной керамики системы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta\text{--}\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  ( $0.79 < \text{Ca} : \text{Co} < 0.88$ ). Наибольшая величина фактора мощности наблюдалась для фазово-неоднородной керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.4}\text{O}_9 + \delta$  ( $0.7\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta + 0.3\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ) –  $P_{1100} = 265$  мкВт/(м · К<sup>2</sup>). Это на 20% выше, чем для базовой керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  ( $P_{1100} = 218$  мкВт/(м · К<sup>2</sup>)), полученной двухстадийным спеканием и в 2.65 раза выше, чем фактор мощности низкоплотной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ , получаемой традиционным твердофазным методом ( $P_{1100} = 100$  мкВт/(м · К<sup>2</sup>) [3, 4, 23]).



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций с последующим двухстадийным спеканием на воздухе получена фазово неоднородная керамика на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ , содержащая в качестве примесных фаз одномерный кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  либо оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Изучены ее микроструктура, электротранспортные и термоэлектрические свойства. Показано, что использование двухстадийного спекания позволяет получить на основе слоистого кобальтита кальция керамику с пониженной пористостью ( $\Pi = 6\text{--}15\%$ ), а создание в образцах фазовой неоднородности незначительно ухудшает их спекаемость. Установлено, что удельная электропроводность, коэффициент термо-ЭДС и, как следствие, фактор мощности керамики возрастают при увеличении содержания в ней  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  и уменьшаются при увеличении содержания в керамике  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Наибольшим значением фактора мощности характеризуется фазово неоднородная керамика состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.4}\text{O}_9 + \delta$  –  $265 \text{ мкВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ , при  $T = 1100 \text{ К}$ , что на 20% выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция, полученного двухстадийным спеканием ( $P_{1100} = 218 \text{ мкВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ ) и более, чем в два с половиной раза превышает фактор мощности высокопористой керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  ( $\Pi = 43\text{--}47\%$ ), получаемой обычным твердофазным способом ( $P_{1100} = 100 \text{ мкВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ ).

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”).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama, Trivandrum, India, Research Signpost, 2002. 255 p.
2. *Masset A. C., Michel C., Maignan A.* 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.
3. *Tahashi M., Tanimoto T., Goto H., Takahashi M., Ido T.* Sintering Temperature Dependence of Thermoelectric Performance and Crystal Phase of Calcium Cobalt Oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. № 10. P. 3046—3048.
4. *Tahashi M., Takahashi M., Goto H.* Thermoelectric performance and crystal phase of calcium cobalt oxides sintered in oxygen gas // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. Iss. 4. P. 1402—1406.
5. *Woermann E., Muan A.* Phase Equilibria in the system CaO—cobalt oxide in air // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. V. 32. P. 1455—1459.
6. *Sedmidubsky D., Jakes 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.
7. *Мауцкевич И.В., Клындюк А.И.* Получение слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$  растворными методами и его свойства // *Укр. хим. журн.* 2013. Т. 79. Т 12. С. 104—110.
8. *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.
9. *Клындюк А.И., Мауцкевич И.В., Янек М., Чижова Е.А., Ленчев З., Ханзел О., Ветешка П.* Термоэлектрические свойства фазово-неоднородной керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ , полученной методом горячего прессования // *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. Вып. 8. С. 1091—1097.
10. *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. P. 70—74.
11. *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. P. 925—931.

12. 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.
13. Kanas N., Singh S.P., Rotan M., Saleemi M., Bittner M., Feldhoff A., Norby T., Wiik K., Grande T., Einarsrud M.-A. Influence of processing on stability, microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4-x\text{O}_9+\delta$  // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. № 4. P. 1592–1599.
14. 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. P. 1747–1754.
15. Kang M.-G., Cho K.-H., Kim J.-S., Nahm S., Yoon S.-J., Kang C.-Y. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials // *Acta Mater.* 2014. V. 73. P. 251–258.
16. Schulz T., Töpfer J. Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics prepared by an alternative pressure-less sintering/annealing method // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 659. P. 122–126.
17. Shi Z., Xu J., Zhu J., Zhang R., Qin M., Lou Z., Gao T., Reece M., Gao F. High thermoelectric performance of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics with duplex structure fabricated via two-step pressureless sintering // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. P. 2938–2948.
18. Constantinescu G., Sarabando A.R., Rasekh Sh., Lopes D., Sergiienko S., Amirkhizi P., Frade J.R., Kovalevsky A.V. Redox-Promoted Tailoring of the High-Temperature Electrical Performance in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Thermoelectric Materials by Metallic Cobalt Addition // *Materials.* 2020. V. 13. P. 1060.
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.
20. 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. № 2. P. 106–110.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Мацукевич И.В., Тугова Е.А., Чижова Е.А. Фазовые равновесия в системе  $\text{BiO}_{1.5}-\text{CaO}-\text{CoO}_y$  // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 881–883.
25. Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Чижова Е.А. Синтез и термоэлектрические свойства керамики на основе оксида  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  // *Физ. хим. стекла.* 2018. Т. 44. № 2. С. 128–137.
26. Lu D., Chen G., Pei J., Yang X., Xian H. Effect of erbium substitution on thermoelectric properties of complex oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  at high temperatures // *J. Rare Earths.* 2008. V. 26. № 2. P. 168–172.
27. Lin Y.-H., Lan J., Shen Z., Liu Y., Nan C.-W., Li J.-F. High-temperature electrical transport behaviors in textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based polycrystalline ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 072107.