

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗОВО-НЕОДНОРОДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ**

© 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,  
Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13а

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9/1

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

<sup>4</sup> Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences,  
Slovakia, Bratislava SK-845 36, Dubravská cesta, 9  
E-mail: klyndyuk@belstu.by; kai\_17@rambler.ru

Поступила в Редакцию 31 октября 2019 г.

После доработки 16 марта 2020 г.

Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

*При помощи метода твердофазных реакций с последующим горячим прессованием синтезирована фазово-неоднородная керамика на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , изучены ее фазовый состав, микроструктура, электропроводность и термоэлектродвижущая сила (термо-ЭДС), рассчитаны значения фактора мощности ( $P$ ). Установлено, что горячее прессование позволяет получить высокоплотную керамику с большими значениями электропроводности, а создание в ней фазовой неоднородности значительно увеличивает ее коэффициент термо-ЭДС, что в совокупности может рассматриваться как способ получения керамики с улучшенными термоэлектрическими характеристиками. Наибольшее значение фактора мощности имеет керамика номинального состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.4}\text{O}_{9+\delta}$ , содержащая примесную фазу  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $P_{1100} = 427 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ), что в 1.5 раза выше, чем для образца  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $P_{1100} = 280 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ), и более чем в 4 раза превышает фактор мощности низкоплотной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой традиционным твердофазным методом.*

Ключевые слова: термоэлектрическая керамика;  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ; фазовая неоднородность; горячее прессование; фактор мощности

DOI: 10.31857/S0044461820080034

Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, транспорта, различных устройств и агрегатов теплота может быть непосредственно преобразована в электрическую энергию при помощи термоэлектродвигателей, для изготовления которых необходимы материалы (термоэлектрики), обладающие одновременно высокой электропроводностью ( $\sigma$ ) и термоэлектродвижущей силой (термо-ЭДС) ( $S$ ) и низкой теплопроводностью [1]. Традиционными термоэлектриками являются халькогениды висмута, сурьмы, свинца и олова, а также

твердые растворы на их основе [1–3], которые характеризуются высокими значениями фактора мощности ( $P$ ) и показателя термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) и находят широкое применение в различных термоэлектрических устройствах. Недостатками этих материалов являются высокое содержание токсичных и дорогостоящих компонентов, а также низкая устойчивость к окислению атмосферным кислородом при высоких температурах. Указанных недостатков лишены оксидные термоэлектрики, в том числе слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , который в последнее

время рассматривается в качестве перспективной основы для разработки *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов [4].

Функциональные (термоэлектрические) характеристики керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  можно улучшить за счет использования вместо традиционного керамического «мягких» низкотемпературных методов синтеза [5–8], применения при спекании керамики особых приемов — горячего прессования [6], плазменно-искрового спекания [7, 9, 10], путем частичного замещения в  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ионов кальция ионами висмута [11, 12] или редкоземельных элементов [13, 14] или ионов кобальта ионами переходных или тяжелых металлов [15, 16], а также за счет создания в ней химической [17] или фазовой неоднородности [18, 19].

В керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовая неоднородность может быть создана как путем введения в шихту на стадии синтеза или спекания второй, примесной фазы [20–22], так и варьированием катионной стехиометрии исходной шихты таким образом, чтобы целевой состав находился за границами области гомогенности  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (самодопирование) [23] (согласно [24], на воздухе слоистый кобальтит кальция существует 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 отжигом керамики при температурах, превышающих температуру перитектоидного распада  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $T_{\text{п}} = 926^\circ\text{C}$  [24]) по реакции  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + (\text{Co}, \text{Ca})\text{O}$ .

Цель работы — изучение возможности улучшения функциональных (термоэлектрических) характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция путем создания в ней фазовой неоднородности за счет самодопирования совместно с горячим прессованием.

### Экспериментальная часть

Порошки состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.4}\text{O}_{9+\delta}$  синтезировали методом твердофазных реакций из  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях, на воздухе при температуре 1173 К в течение 12 ч по методике [12, 18]. Спеченную керамику в форме таблеток диаметром 20 мм и толщиной 2–5 мм получали методом горячего прессования при помощи установки DSP-507 (Dr. Fritsch, Germany) в атмосфере аргона при температуре 1173 К под давлением 167 МПа в течение 5 мин. После горячего прессования образцы дополнительно отжигали на воздухе в течение 14 ч при 973 К. Для измерения электропроводности и

термо-ЭДС из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 4 \times 7$  и  $4 \times 4 \times 20$  мм, на торцах которых формировали Ag-электроды [25].

Фазовый состав образцов и параметры кристаллической структуры преобладающей фазы определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра STOE Theta/Theta (Germany) ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение) и рентгеноструктурного табличного процессора RTP [26]. Микроструктуру спеченной керамики и ее химический состав исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующих электронных микроскопах SEM 7500F Jeol и JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-220 (Токуо, Japan).

Кажущуюся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ ) спеченной керамики определяли по массе и размерам образцов. Пористость образцов вычисляли по формуле  $\Pi = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$ , где  $\rho_{\text{рент}}$  — рентгенографическая плотность образца ( $\rho_{\text{рент}} = 4.677 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  [27]).

Электропроводность и термо-ЭДС материалов определяли в направлении, перпендикулярном оси прессования, на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [25]. Величину энергии активации электропроводности ( $E_a$ ) образцов находили по линейным участкам зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ . Значения фактора мощности термоэлектриков вычисляли по формуле  $P = S^2\sigma$  [4].

Температуропроводность ( $\eta$ ) образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  измеряли в направлении, параллельном оси прессования, при 299 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 [24]. 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 ( $L = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2\cdot\text{К}^{-2}$ ),  $T$  — абсолютная температура. Величину  $ZT$  исследованных материалов находили по уравнению  $ZT = (PT)/\lambda$  [2, 4].

### Обсуждение результатов

Анализ элементного состава керамики (табл. 1) позволяет заключить, что состав образцов после термообработки с учетом погрешности микроанализа (МРСА) соответствовал заданному номинальному составу шихты.

Таблица 1

Номинальный и реальный (найденный из результатов микрорентгеноспектрального анализа) состав керамики на основе слоистого кобальтита кальция

Образец	Номинальный состав, мол%		Реальный состав, мол%	
	CaO	CoO <sub>y</sub>	CaO	CoO <sub>y</sub>
Ca <sub>3</sub> Co <sub>3,6</sub> O <sub>9+δ</sub>	45.45	54.55	46.24	53.76
Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub>	42.86	57.14	41.95	58.05
Ca <sub>3</sub> Co <sub>4,4</sub> O <sub>9+δ</sub>	40.54	59.46	41.08	58.92

После завершения синтеза керамика, согласно результатам РФА, была неоднородной: на дифрактограммах порошков (рис. 1) помимо выраженных рефлексов основной фазы — слоистого кобальтита кальция Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> [28] наблюдались рефлексы дополнительных, примесных фаз — Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [29] для образцов состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>3,6</sub>O<sub>9+δ</sub> и Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\* для образца состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>4,4</sub>O<sub>9+δ</sub>.

Параметры кристаллической структуры основной фазы (Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>) в керамике различного состава близки (табл. 2) и находятся в согласии с литературными данными, в соответствии с которыми 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,  $\beta = 98.06(1)^\circ$  [28]. Вместе с тем следует отметить небольшое возрастание параметров  $a$  и  $\beta$  слоистого кобальтита кальция при отклонении в его составе соотношения кальция и кобальта от стехиометрического (3:4).

Кажущаяся плотность керамики, полученной методом горячего прессования, для образцов состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>3,6</sub>O<sub>9+δ</sub>, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> и Ca<sub>3</sub>Co<sub>4,4</sub>O<sub>9+δ</sub> составила 4.215, 4.308 и 4.130 г·см<sup>-3</sup> соответственно, что отвечает пористости, равной 9.9, 7.9 и 11.7%. На основании полученных результатов можно сделать два заключения: во-первых, использование горячего прессования позволяет получить низкопористую (П ~ 10%) термоэлектрическую керамику на основе слоистого кобальтита кальция Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>, во-вторых, создание в материале фазовой неоднородности путем самолегирования ухудшает, хотя и не очень значительно, его спекаемость.

Керамика состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>3,6</sub>O<sub>9+δ</sub> и Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> имела слоистую микроструктуру и состояла из хорошо окристаллизованных пластин («чешуек») размером 8–10 мкм и толщиной около 1 мкм, частично собранных в стопки и ориентированных преимущественно в направлении, перпендикулярном оси прессования (рис. 2, а, б). Анизотричность кристаллитов основ-

ной фазы (слоистого кобальтита кальция Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>) керамики номинального состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>4,4</sub>O<sub>9+δ</sub> была выражена в меньшей степени (рис. 2, в), они имели больший разброс по размерам и частично были собраны в стопки, вблизи которых различимы небольшие (размером около 1 мкм) практически изометричные частицы примесной фазы — оксида кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [18]. Больше количество пор наблюдали для образца состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>4,4</sub>O<sub>9+δ</sub> (рис. 2), что согласуется с результатами определения кажущейся плотности керамики.

В области температур, близких к комнатной, электропроводность керамики носила металлический характер ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), который около 500 К изменялся на полупроводниковый ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ) (рис. 3, а), при этом значения энергии активации электропроводности в интервале температур 600–1100 К составили 0.054(2), 0.051(1) и 0.044(2) эВ для образцов Ca<sub>3</sub>Co<sub>3,6</sub>O<sub>9+δ</sub>, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> и Ca<sub>3</sub>Co<sub>4,4</sub>O<sub>9+δ</sub> соответственно, что хорошо согласуется со значением  $E_a \sim 0.05$  эВ, найденным авторами [23] для керамики состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>4±x</sub>O<sub>9+δ</sub> ( $x = 0-0.4$ ). Близость величин  $E_a$  для исследованных нами материалов свидетельствует о едином для них

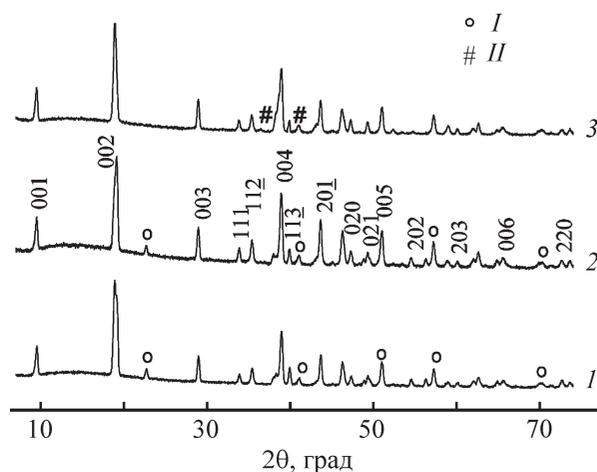


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава Ca<sub>3</sub>Co<sub>3,6</sub>O<sub>9+δ</sub> (1), Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> (2), Ca<sub>3</sub>Co<sub>4,4</sub>O<sub>9+δ</sub> (3). I — фаза Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, II — Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

\* Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card N 00-042-1467.

Таблица 2

Параметры кристаллической структуры основной фазы ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ) в фазово-неоднородной керамике на основе слоистого кобальтита кальция

Состав	$a$ , нм	$b_1$ , нм	$b_2$ , нм	$c$ , нм	$\beta$ , град
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$	$0.4846 \pm 0.0009$	$0.4540 \pm 0.0010$	$0.2807 \pm 0.0008$	$1.083 \pm 0.002$	$98.45 \pm 0.01$
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$0.4827 \pm 0.0005$	$0.4541 \pm 0.0007$	$0.2815 \pm 0.0005$	$1.084 \pm 0.001$	$98.09 \pm 0.01$
$\text{Ca}_3\text{Co}_{4.4}\text{O}_{9+\delta}$	$0.4834 \pm 0.0006$	$0.4542 \pm 0.0007$	$0.2812 \pm 0.0005$	$1.085 \pm 0.001$	$98.26 \pm 0.01$

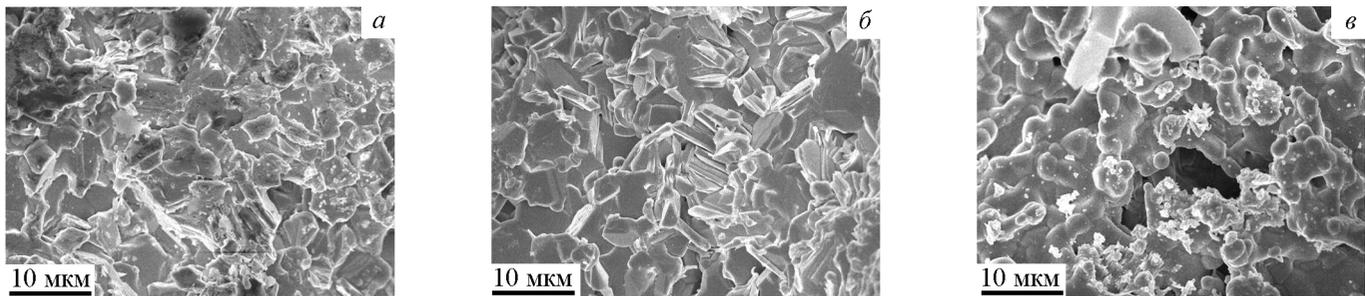


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$  (а),  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (б),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.4}\text{O}_{9+\delta}$  (в).

механизме электропроводности, который определяется переносом заряда в пределах основной фазы — слоистого кобальтита кальция. Значения удельной электропроводности изученной керамики были значительно выше [ $\sigma_{300} \sim 45\text{--}111 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  (рис. 3, а)], чем для материалов, получаемых обычным твердофазным либо цитратным методом ( $\sigma_{300} \sim 20\text{--}25 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  [8, 12, 14, 16, 18]), что обусловлено ее низкой пористостью, и сильно возрастали при увеличении содержания в них оксида кобальта (так, в частности, электропроводность фазово-неоднородной керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.4}\text{O}_{9+\delta}$ , содержащей в качестве примесной фазы оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , во всем исследованном

интервале температур была на 40–60% выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ) (рис. 3, а).

Коэффициент термо-ЭДС исследованных материалов был положительным ( $S > 0$ ), из чего следует, что основными носителями заряда в них являются «дырки», а его величина увеличивалась с ростом температуры и для образцов, содержащих избыточное по сравнению со стехиометрическим количество оксидов кальция или кобальта, была существенно (на 5–20%) выше, чем для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 3, б). Таким образом, создание в керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовой неоднородности

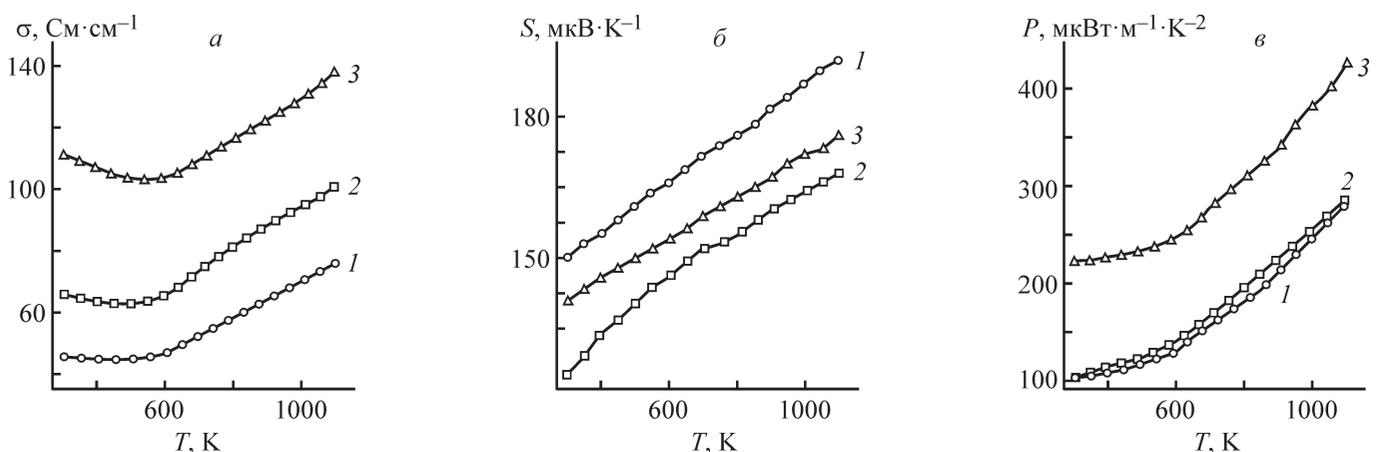


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) образцов состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$  (1),  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (2),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.4}\text{O}_{9+\delta}$  (3) от температуры.

(в частности, 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 заметно повысить величину ее коэффициента термо-ЭДС.

Значения фактора мощности изученной керамики увеличивались с ростом температуры, для образцов состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  были близки, а для материала  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.4}\text{O}_{9+\delta}$  — значительно выше (рис. 3, в), что обусловлено высокими значениями его удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС. Наибольшая величина фактора мощности наблюдалась для фазово-неоднородной керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.4}\text{O}_{9+\delta}$  ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + \text{Co}_3\text{O}_4$ ) —  $P_{1100} = 427 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ , что в 1.5 раза выше, чем для полученной тем же методом керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $P_{1100} = 285 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ), и более чем в 4 раза выше фактора мощности низкоплотной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой традиционным твердофазным методом ( $P_{1100} = 100 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  [16]).

Значения температуропроводности образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$  при температуре 299 К составили  $7.69 \cdot 10^{-7}$  и  $8.93 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно, а рассчитанные на их основании величины теплопроводности этих материалов — 3.22 и  $3.66 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , что характерно для высокоплотной (низкопористой) керамики на основе слоистого кобальтита кальция [8]. Поскольку образец  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  характеризуется большей кажущейся плотностью (меньшей пористостью), чем  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$ , большие значения температуро- и теплопроводности последнего обусловлены, по всей видимости, наличием в нем примесной фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ . Значения электронного вклада в теплопроводность керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$  составили 34.36 и  $12.31 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , а фонного — 3.18 и  $3.64 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  соответственно. Из этого следует, что электронная составляющая теплопроводности невелика ( $\lambda_e/\lambda = 0.3\text{--}1.1\%$ ), а фонная является преобладающей ( $\lambda_{ph}/\lambda = 98.9\text{--}99.7\%$ ), что характерно для материалов данного типа [12, 14].

Величина показателя термоэлектрической добротности образца с избытком оксида кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$  при 299 К составила 0.00836 и была ниже, чем у базового слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (0.00955), что обусловлено менее высокой удельной электропроводностью и большей теплопроводностью этого материала.

### Выводы

Создание в керамике на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  фазовой неоднородности за счет самодопирования позволяет значительно повысить величину коэффициента термо-ЭДС обра-

зующихся при этом материалов, причем величина  $S$  образцов при самодопировании оксидом кальция (в качестве примесной фазы выступает  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ) возрастает сильнее, чем при самодопировании оксидом кобальта (примесная фаза —  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Горячее прессование позволяет получить низкопористую ( $\Pi = 8\text{--}12\%$ ) керамику, обладающую вследствие этого повышенными значениями электропроводности. Показано, что совместное использование самодопирования и горячего прессования приводит к формированию керамики с улучшенными функциональными (термоэлектрическими) характеристиками. Так, например, среди исследованных образцов наибольшее значение фактора мощности имеет фазово-неоднородная керамика состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.4}\text{O}_{9+\delta}$ , содержащая в качестве примесной фазы оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , —  $427 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  при температуре 1100 К, что в 1.52 раза выше, чем для образца  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $P_{1100} = 280 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ), и в 4.27 раза превышает значение фактора мощности низкоплотной ( $\Pi = 25\%$ ) керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой обычным способом ( $P_{1100} = 100 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  [16]).

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Томановой Катрине (Tomanová Katarína) (Словацкий университет технологии в Братиславе) за выполнение исследований методом сканирующей электронной микроскопии.

### Финансирование работы

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.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Клындюк Андрей Иванович, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0566-4386>  
Мацукевич Ирина Васильевна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6686-4213>

Янек Мариан (*Janek Marian*),  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6977-968X>  
 Чиждова Екатерина Анатольевна, к.х.н., доцент,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2793-5071>  
 Ленчеш Золтан (*Lences Zoltan*),  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2820-8773>  
 Ханзел Ондрей (*Hanzel Ondrej*),  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9857-777X>  
 Ветешка Петер (*Peter Veteska*),  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1411-1820>

### Список литературы

- [1] Zhou Y., Zhao L.-D. Promising thermoelectric bulk materials with 2D structures // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. N 45. P. 1702676. <https://doi.org/10.1002/adma.201702676>
- [2] CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. D. M. Rowe. CRC Press., Boca Raton, FL, 1995. P. 211–266.
- [3] Ivanov V. A., Gremenok V. F., Seidi H. G., Zimin S. P., Gorlachev E. S. Electrical properties of hot wall deposited PbTe–SnTe thin films // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2013. V. 4. N 6. P. 816–822.
- [4] Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Eds K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. Trivandrum, India, 2002. P. 101–130.
- [5] 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>
- [6] 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>
- [7] Wu N. Y., Holgate T. C., Nong N. V., Pryds N., Linderot 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. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.022>
- [8] 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. N 12. P. 13736–13743. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.215>
- [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. Mat. Proc. Technol.* 2008. V. 208. 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. N 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. 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  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x < 1.5$ ) // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 6. С. 644–650. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16060099> [Matsukevich I. V., Klyndyuk A. I., Tugova E. A., Kovalenko A. N., Marova A. A., Krasutskaya N. S. Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x < 1.5$ ) ceramics // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. N 6. P. 593–599. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060091>].
- [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. 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 [Klyndyuk A. I., Matsukevich I. V. Synthesis and properties of  $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (Ln = La, Nd, Sm, Tb-Er) // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. N 10. P. 1052–1057. <https://doi.org/10.1134/S0020168512090099>].
- [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. 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> [Klyndyuk A. I., Matsukevich I. V. Synthesis, structure and properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$  (M = Ti-Zn, Mo, W, Pb, Bi) // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. N 9. P. 944–950. <https://doi.org/10.1134/S0020168515080105>].
- [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. P. 9027–9032. <https://doi.org/10.1134/S0020168515080105>

- [18] *Мацукевич И. В., Клындыук 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 // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 8. С. 1117–1123 [*Matsukevich I. V., Klyndyuk A. I., Tugova E. A., Tomkovich M. V., Krasutskaya N. S., Gusarov V. V.* Synthesis and properties of materials based on layered calcium and bismuth cobaltites // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 8. P. 1241–1247. <https://doi.org/10.1134/S1070427215080030>].
- [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. N 8. P. 10038–10043. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.091>
- [20] *Rasekh Sh., Ferreira N. M., Costa F. M., Constantinescu G., Madre M. A., Torres M. A., Diez J. C., Sotelo A.* Development of a new thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x + \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  composite // *Scripta Mater.* 2014. V. 80. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.032>
- [21] *Jankowski O., Huber S., Sedmidubsky D., Nadherny L., Hlasek T., Sofer Z.* Towards highly efficient thermoelectric:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} \cdot n\text{CaZrO}_3$  composite // *Ceramics–Silikaty.* 2014. V. 58. N 2. P. 106–110.
- [22] *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>
- [23] *Zhou X.-D., Pederson L.R., Thomsen E., Nie Z., Coffey G.* Nonstoichiometry and transport properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4\pm x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0\text{--}0.4$ ) // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2009. V. 12. N 2. P. F1–F3. <https://doi.org/10.1149/1.3039948>
- [24] *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. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.014>
- [25] *Klyndyuk A. I., Chizhova Ye. A.* Thermoelectric properties of the layered oxides  $\text{LnBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$ ) // *Funct. Mater.* 2009. V. 16. N 1. P. 17–22.
- [26] *Затюно А. А., Башикиров Л. А., Петров Г. С., Лобановский Л. С., Труханов С. В.* Магнитные свойства ферритов–кобальтитов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $1.0 \geq x \geq 0.7$ ) со структурой перовскита // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 5. С. 829–839 [*Zatsiupa A. A., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Lobanovskii L. S., Trukhanov S. V.* Magnetic properties of ferrites–cobaltites  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $1.0 \geq x \geq 0.7$ ) with a perovskite structure // *Glass Phys. Chem.* 2013. V. 39. N 5. P. 589–596. <https://doi.org/10.1134/S1087659613050192>].
- [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. 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.* 2000–I. V. 62. N 1. P. 166–175.
- [29] *Mikami M., Funahashi R.* The effect of element substitution on high-temperature thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  compounds // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 1670–1674. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.004>