

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 537.31/.32+549.5+666.654

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЧАСТИЦ МЕДИ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА КЕРАМИКИ  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ  
ДВУХСТАДИЙНОГО СПЕКАНИЯ

© 2022 г. А. И. Клындюк<sup>а, \*</sup>, Е. А. Чижова<sup>а</sup>, Р. С. Латыпов<sup>а</sup>, С. В. Шевченко<sup>а</sup>, В. М. Кононович<sup>а</sup>

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

\*e-mail: klyndyuk@belstu.by

Поступила в редакцию 07.07.2021 г.

После доработки 02.08.2021 г.

Принята к публикации 12.08.2021 г.

В результате двухстадийного спекания синтезированы композиционные термоэлектрические материалы на базе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  с добавками частиц меди, изучена их микроструктура, электротранспортные и термоэлектрические свойства. Установлено, что введение в керамику частиц меди улучшает ее спекаемость при умеренных температурах спекания ( $T_{\text{спек}} \leq 1273$  К), приводя к снижению пористости и возрастанию электропроводности и фактора мощности образцов, тогда как окисление меди до менее проводящего оксида меди(II) существенно снижает величины электропроводности и фактора мощности керамики, спеченной при повышенных температурах ( $T_{\text{спек}} \geq 1373$  К). Наибольшее значение фактора мощности демонстрирует керамика состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$  мас. % Cu, спеченная при 1273 К (335 мкВт/(м К<sup>2</sup>) при температуре 1100 К), что в 2.3 раза превышает фактор мощности базового материала  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  с той же термической предысторией (145 мкВт/(м К<sup>2</sup>) при 1100 К) и более чем в 3 раза превосходит величину фактора мощности керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , синтезированной традиционным твердофазным методом.

**Ключевые слова:** термоэлектрическая керамика, двухстадийное спекание,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , Cu, электропроводность, коэффициент термо-ЭДС, фактор мощности

DOI: 10.31857/S0044457X22020076

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  наряду с высокими значениями удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) характеризуется низкой теплопроводностью ( $\lambda$ ). В отличие от традиционных термоэлектриков на базе селенидов-теллуридов висмута-свинца, он устойчив на воздухе при повышенных температурах и не содержит дорогостоящих и высокотоксичных компонентов. Благодаря этому данное соединение рассматривается в качестве перспективной основы для материалов  $p$ -ветвей термоэлектродгенераторов, предназначенных для преобразования тепловой энергии в электрическую при высоких температурах [1].  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  имеет моноклинную структуру, образованную чередующимися слоями  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$  (структура NaCl) и  $[\text{CoO}_2]$  (структура  $\text{CdI}_2$ ), которые в одном из направлений внутри слоев различаются по периодичности, в связи с чем это соединение относится к “несоразмерным фазам” [2]. Практическое использование синтезируемой традиционным твердофазным методом керамики на базе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ограничено ввиду ее высокой пористости и, соот-

ветственно, низкой механической прочности и удельной электропроводности.

Эффективным путем синтеза низкопористой керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  с повышенными термоэлектрическими характеристиками является использование специальных методик спекания, таких как горячее прессование [3–5] или искровое плазменное спекание [6–8], однако эти методы требуют применения достаточно редкого и дорогостоящего оборудования.

Альтернативным методом синтеза керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  с пониженной пористостью и, как следствие, повышенной удельной электропроводностью является использование так называемого метода двухстадийного спекания [9–13]. В этом случае на первой стадии образцы спекают при высоких температурах (1373–1473 К), превышающих температуру перитектоидного распада фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $T_{\text{п}} = 1211$  К на воздухе [14]), а на второй стадии для восстановления фазового состава керамики ее длительно отжигают на воздухе или в атмосфере кислорода при пониженных температурах (973–1173 К)<sup>1</sup>.

Одним из способов дополнительного повышения функциональных свойств керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  является модифицирование ее микро- и наночастицами оксидов металлов [15, 16], полупроводников [17], благородных (Ag) [3, 18, 19] и переходных (Fe, Co, Ni, Cu) [20–22] металлов, а также создание в керамике фазовой неоднородности путем ее самолегирования, т.е. использование исходной шихты, имеющей состав, выходящий за пределы области гомогенности соединения  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [13, 23].

Такое модифицирование керамики позволяет значительно увеличить ее удельную электропроводность [3, 16–19, 22] либо коэффициент термо-ЭДС [13, 23] и в результате повысить такие функциональные (термоэлектрические) характеристики керамики, как фактор мощности ( $P = \sigma S^2$ , где  $P$  – фактор мощности,  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $S$  – коэффициент термо-ЭДС) и показатель термоэлектрической добротности ( $ZT = \sigma S^2 T / \lambda = PT / \lambda$ , где  $ZT$  – безразмерный показатель термоэлектрической добротности, или параметр Иоффе,  $T$  – абсолютная температура,  $\lambda$  – теплопроводность).

Введение в  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  частиц Fe, Co или Ni позволило авторам [20, 21] значительно снизить пористость керамики, однако не привело к существенному улучшению ее электротранспортных и функциональных свойств. Ранее нами было установлено [22], что добавление к керамике на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой методом горячего прессования, наночастиц Cu позволяет значительно понизить величину ее пористости и повысить удельную электропроводность и фактор мощности образующихся при этом нанокompозитов.

В настоящей работе исследовано влияние добавки частиц меди на микроструктуру, электротранспортные (электропроводность и коэффициент термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства термоэлектрической керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой методом двухстадийного спекания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамику  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  синтезировали из  $\text{CaCO}_3$  (ч. д. а.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.), которые смешивали в стехиометрическом соотношении 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 в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 12 ч при 1173 К. Для синтеза композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x \text{ мас. \% Cu}$  ( $x = 3, 6, 9$ ) отожженные образцы измельчали в агатовой ступке и разделяли на четыре части. К последним трем частям добавляли необходимую навеску частиц меди, после чего подвергали повторному помолу при помощи мельницы и прессовали в бруски размером  $5 \times 5 \times 30$  мм, которые затем спекали на воздухе в течение 24 ч при температуре 1173 К и 6 ч при температурах 1273, 1373 и 1473 К соответственно. Спеченные при 1273–1473 К ( $T_{\text{спек}}$ ) образцы дополнительно отжигали на воздухе при 1173 К в течение 71 ч.

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

$$\rho_T = \omega_{349} \rho_{349} + \omega_{\text{Cu}} \rho_{\text{Cu}},$$

где  $\omega_{349}$ ,  $\omega_{\text{Cu}}$  и  $\rho_{349}$ ,  $\rho_{\text{Cu}}$  – массовые доли компонентов керамики и их рентгенографическая плотность, которая для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и Cu составляла 4.68 [2] и 8.92 г/см<sup>3</sup> соответственно. Величину кажущейся плотности ( $\rho_K$ ) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов находили по уравнению:

$$P = (1 - \rho_K / \rho_T) \times 100\%.$$

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения на спектрометре Nexus фирмы ThermoNicolet. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV. Электропроводность спеченной 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 град/мин с погрешностью  $\delta(\sigma) \leq \pm 5\%$ . Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) образцов определяли относительно серебра (цифровой вольтметр В7-65/3) на воздухе в интервале температур 300–1100 К с погрешностью  $\delta(S) \leq \pm 10\%$  при градиенте температур между горячим и холодным концами образца 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 термодпары. Измерения проводили в направлении, перпендикулярном оси прессования ( $\sigma_{\perp}$ ,  $S_{\perp}$ ), а электропроводности – и параллельном оси прессования ( $\sigma_{\parallel}$ ,  $S_{\parallel} \approx S_{\perp}$ ). Значения кажущейся энергии активации

<sup>1</sup> Строго говоря, при нагреве фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  вначале протекает ее перитектоидный распад по реакции П1:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + (\text{Co}, \text{Ca})\text{O}$  ( $T_{\text{п}} = 1211$  К на воздухе [14]), при последующем нагреве один из продуктов реакции П1 – фаза  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  – распадается также по перитектоидной реакции П2:  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 \rightarrow (\text{Ca}, \text{Co})\text{O} + (\text{Co}, \text{Ca})\text{O}$  ( $T_{\text{п}} = 1312$  К на воздухе [14]).

ции электропроводности образцов ( $E_A$ ) рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(T)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спекание образца состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 9$  мас. % Cu при температуре 1473 К привело к его сильному оплавлению и заметному взаимодействию с материалом подложки, вследствие чего исследовать его не удалось.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, пористость полученных материалов закономерно снижается при возрастании температуры спекания, а также содержания меди в образцах (за исключением серии, спеченной при 1473 К), что хорошо согласуется с результатами работ [20, 21], где таким же методом была получена композиционная керамика  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  об. % М (М = Co, Ni;  $x = 3, 6, 9$ ) с пониженной пористостью.

После заключительной стадии синтеза образцы состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , спеченные при различных температурах, были однофазными (в пределах погрешности РФА) и содержали только фазу слоистого кобальтита кальция [2] (рис. 1а–1г, кривая 1). На рентгеновских дифрактограммах порошков  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu помимо рефлексов матричной фазы –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  – наблюдались рефлексы оксида меди CuO (рис. 1а–1г, кривые 2–4), образовавшегося при окислении металлической меди кислородом воздуха<sup>2</sup>, а для образцов, спеченных при температурах 1273 и 1373 К, – также рефлексы фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , являющейся продуктом перитектоидного распада слоистого кобальтита кальция [14], и оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . С ростом содержания меди в композициях  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu интенсивность рефлексов фаз  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  возрастает, а фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  – уменьшается (рис. 1б, 1в), при этом в образце  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 9$  мас. % Cu, спеченном при температурах 1273 и 1373 К, а также в материале состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 6$  мас. % Cu, спеченном при 1373 К, согласно результатам РФА, фаза  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  практически отсутствует. Одной из возможных причин этого может быть затруднение протекания перитектоидной реакции П1 вследствие наличия в образцах частиц примесной фазы – CuO. Наши результаты согласуются с данными работ [20, 21], в которых было найдено, что содержание фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  в композициях  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  об. %

<sup>2</sup> Образующийся при окислении металлической меди (Cu) кислородом воздуха оксид меди(II) на воздухе при температурах выше 1273 К должен восстанавливаться до  $\text{Cu}_2\text{O}$  (куприта) по реакции  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$  [24]. В результате длительного отжига керамики на воздухе при  $T = 1173$  К будет протекать обратная реакция, и оксид меди в ее составе должен находиться в виде тенорита (CuO).

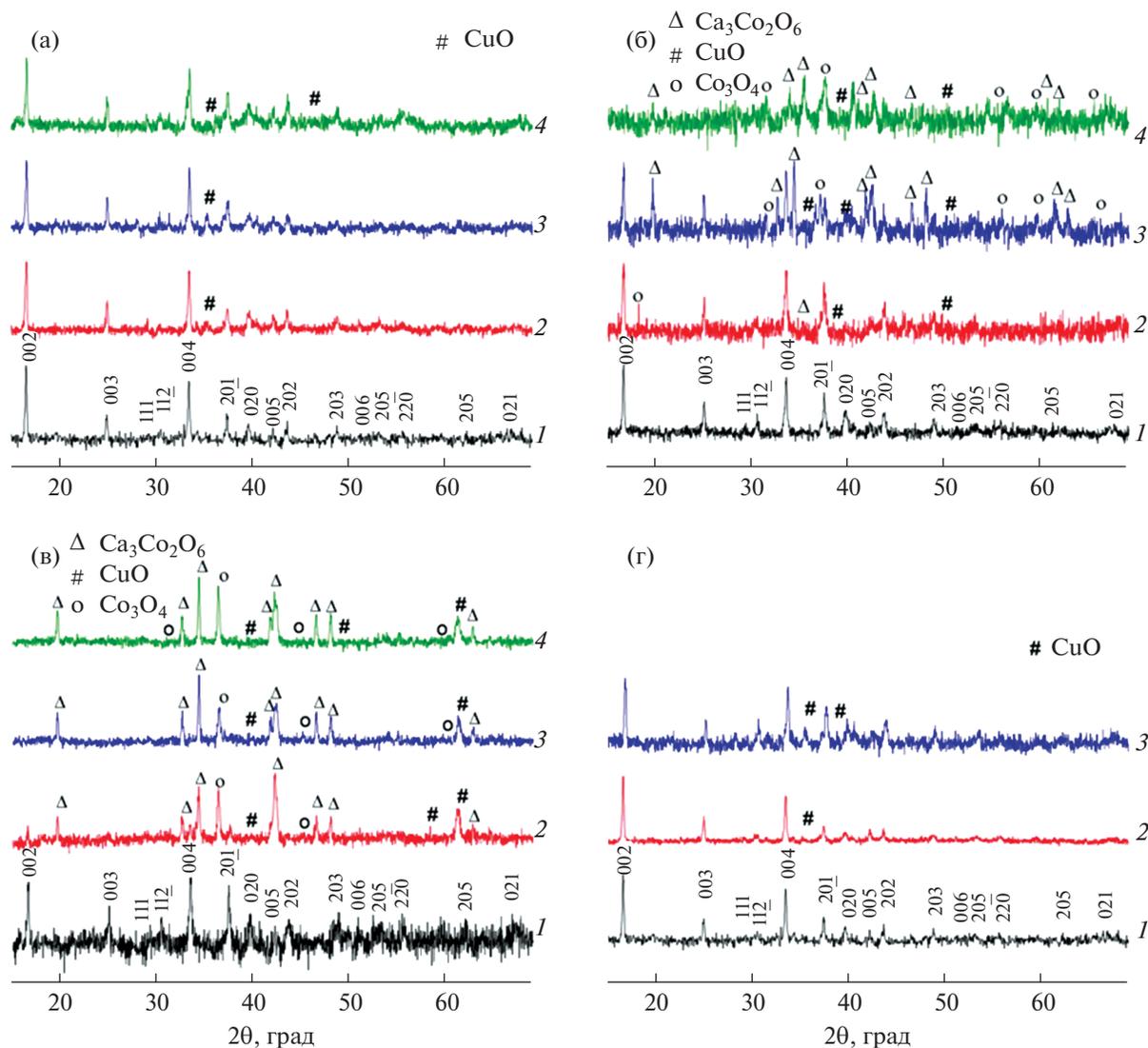
**Таблица 1.** Значения теоретической ( $\rho_T$ , г/см<sup>3</sup>) и кажущейся плотности ( $\rho_K$ , г/см<sup>3</sup>), пористости (П, %), параметров электропереноса ( $E_{A,\perp}$ ,  $E_{A,\parallel}$ , мэВ) и термоэлектрических характеристик ( $\sigma_{1100,\perp}$ , См/см,  $S_{1100,\perp}$ , мкВ/К,  $P_{1100,\perp}$ , мкВт/(м К<sup>2</sup>)) композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu, спеченных при различных температурах ( $T_{\text{спек}}$ , К)

$x$	$\rho_T$	$\rho_K$	П	$E_{A,\perp}$	$E_{A,\parallel}$	$\sigma_{1100,\perp}$	$S_{1100,\perp}$	$P_{1100,\perp}$
$T_{\text{спек}} = 1173$ К								
0	4.68	2.86	38.9	117	112	36.9	200	148
3	4.80	3.03	36.9	92.8	93.6	45.6	179	146
6	4.92	3.20	35.0	94.8	108	54.6	186	189
9	5.03	3.39	32.6	96.1	111	52.7	175	161
$T_{\text{спек}} = 1273$ К								
0	4.68	3.31	29.3	86.4	76.1	43.2	183	145
3	4.80	3.86	19.6	97.7	114	82.2	202	335
6	4.92	4.14	15.9	94.8	108	41.1	188	145
9	5.03	4.26	15.3	96.1	111	53.1	175	162
$T_{\text{спек}} = 1373$ К								
0	4.68	3.92	16.2	115	92.6	64.8	183	217
3	4.80	4.33	9.8	159	204	12.2	219	58.5
6	4.92	4.46	9.3	308	304	16.7	202	49.8
9	5.03	4.52	10.1	334	362	12.0	170	34.7
$T_{\text{спек}} = 1473$ К								
0	4.68	4.04	13.7	95.4	81.9	74.8	200	299
3	4.80	3.48	27.5	159	204	55.1	200	220
6	4.92	3.51	28.7	103	107	62.2	197	241

Co, полученных методом двухстадийного спекания, уменьшается с ростом  $x$ , а в композитах  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  об. % М (М = Fe, Ni) эта фаза отсутствует.

На ИК-спектрах поглощения порошков состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  с различной термической историей (рис. 2а) наблюдаются три выраженные полосы поглощения с экстремумами при 561–575 ( $\nu_1$ ), 625–630 ( $\nu_2$ ) и 729–733 см<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ), отвечающие, согласно [25], валентным колебаниям связей Co–O ( $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) и Ca–O ( $\nu_3$ ) в структуре фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . На ИК-спектрах поглощения композита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 9$  мас. % Cu помимо полос поглощения матричной фазы ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ : 565 ( $\nu_1$ ), 630 ( $\nu_2$ ), 714–721 см<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ )) наблюдаются также дополнительные полосы поглощения с экстремумами при 443–459 ( $\nu_4$ ), 541–543 ( $\nu_5$ ) и 591 см<sup>-1</sup> ( $\nu_6$ ), отвечающие валентным колебаниям связей Cu–O ( $\nu_4$  и  $\nu_5$ ) в оксиде меди(II) [26], а также валентным колебаниям связей Ca–O ( $\nu_6$ ) в структуре фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  [27].

Как видно из результатов СЭМ (рис. 3), синтезированная в работе керамика обладает типичной для слоистого кобальтита кальция микрострукту-

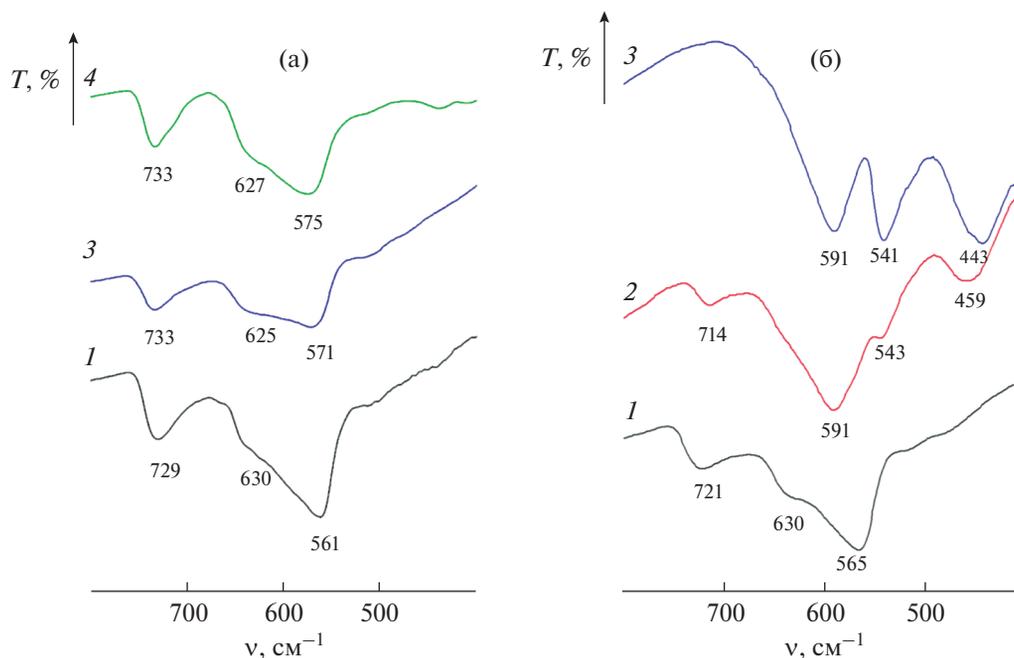


**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы порошков композитов состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu, спеченных при 1173 (а), 1273 (б), 1373 (в) и 1473 К (г):  $x = 0$  (1), 3 (2), 6 (3) и 9 (4). На дифрактограмме 1 обозначены индексы Миллера фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

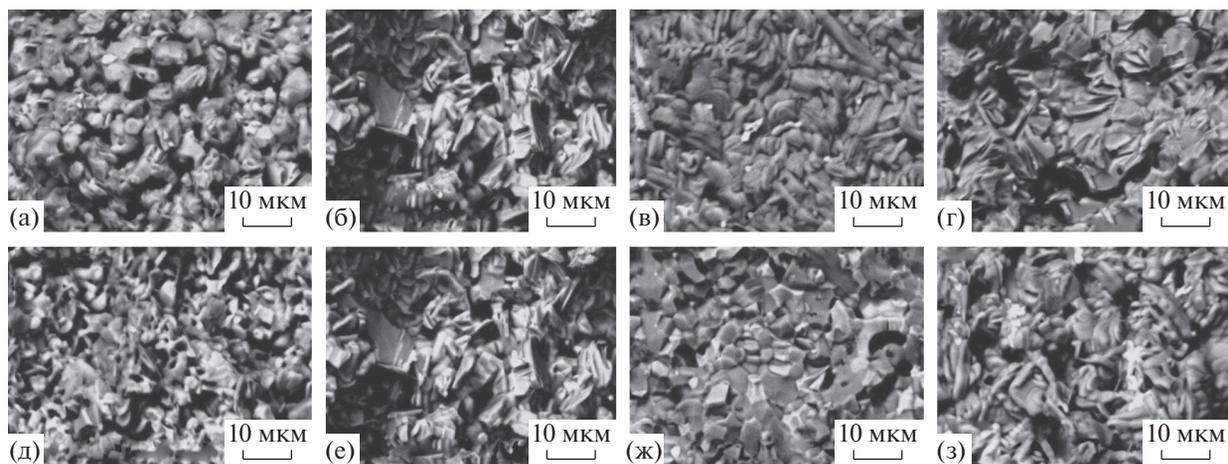
рой и состоит из сильно анизотропных пластин (зерен), размер которых с ростом содержания меди в образцах растет от  $\sim 3$ – $7$  мкм для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  до  $\sim 10$ – $15$  мкм для композиционного материала  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 9$  мас. % Cu, а толщина составляет  $\sim 0.5$ – $1$  мкм (рис. 3а–3г). Отсюда следует, что введение в керамику на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  частиц меди в совокупности с двухстадийным спеканием позволяет получить более крупнокристаллическую керамику. Интересно, что модификация горячепрессованной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  наночастицами меди приводит к противоположному результату – уменьшению размеров зерен керамики [22]. Размер пластин керамики увеличивается с ростом температуры ее спекания от  $\sim 2$ – $5$  мкм для образца  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$  мас. % Cu, спеченного

при 1173 К, до  $\sim 5$ – $10$  мкм для материала этого состава, спеченного при более высоких температурах (1273–1473 К) (рис. 3д–3з), причем наиболее окристаллизованными являются зерна керамики, спеченной при температурах 1273 и 1373 К.

Электропроводность образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu ( $x = 6, 9$ ), спеченных при 1373 К, внутри всего изученного интервала температур носит полупроводниковый характер ( $d\sigma/dT > 0$ ), тогда как для остальных исследованных материалов зависимость  $\sigma = f(T)$  вблизи комнатной температуры имеет слабовыраженный металлический характер ( $d\sigma/dT < 0$ ), вблизи 400–500 К изменяющийся на полупроводниковый (рис. 4а, 4г, 4ж, 4к), что обусловлено фазовым переходом металл–полупроводник, протекающим в слоистом кобальтите каль-



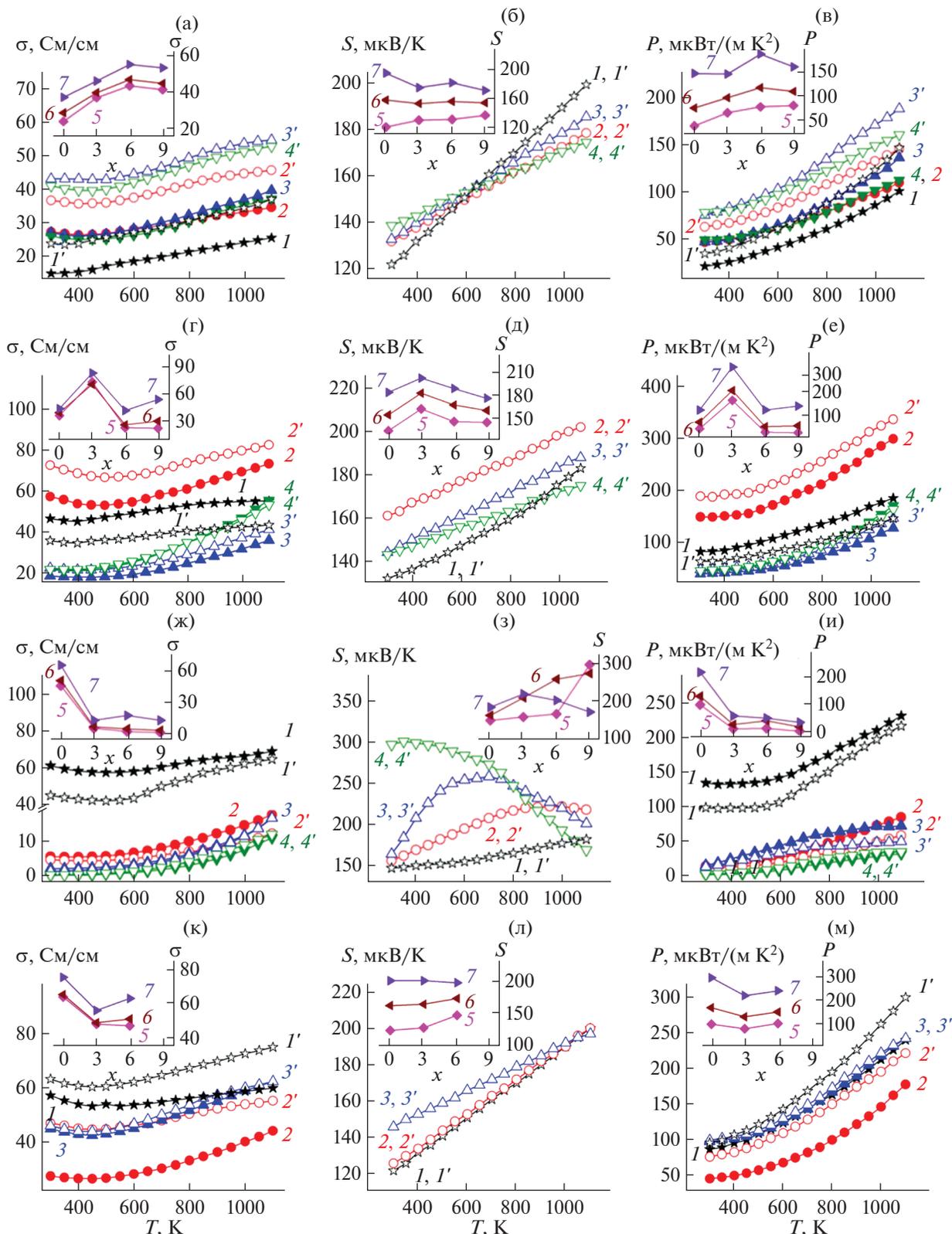
**Рис. 2.** ИК-спектры поглощения образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (а) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 9$  мас. % Cu (б), спеченных при 1173 К (1), 1273 (2), 1373 (3) и 1473 К (4).



**Рис. 3.** Электронные микрофотографии сколов керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu, спеченной при 1273 К ( $x = 0$  (а), 3 (б), 6 (в), 9 (г)) и композита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$  мас. % Cu, спеченного при 1173 К (д), 1273 К (е), 1373 К (ж) и 1473 К (з).

ция в этом интервале температур [28]. Увеличение температуры спекания керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  приводит к закономерному росту ее электропроводности, что обусловлено снижением пористости, тогда как зависимость  $\sigma$  композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu от их термической предыстории и состава носит сложный характер (рис. 4а, 4г, 4ж, 4к, табл. 1). Электропроводность спеченных при 1173 К образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu, а также материала  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$  мас. % Cu, спеченного при 1273 К (с наибольшим значением проводимо-

сти  $\sigma_{\perp, 1100} = 82.2$  См/см (табл. 1)), выше, чем матричной фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , что обусловлено улучшением спекаемости модифицированных частицами меди образцов. Остальные композиты значительно уступают по величине  $\sigma$  базовой фазе с той же термической предысторией, что обусловлено наличием в их составе низкопроводящих фаз оксида меди(II) (образующегося при окислении металлической меди кислородом воздуха),  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [13, 29], причем наименьшей электропроводностью обладает спеченная



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельной электропроводности (а, г, ж, к), коэффициента термо-ЭДС (б, д, з, л) и фактора мощности (в, е, и, м) композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu, спеченных при 1173 (а–в), 1273 (г–е), 1373 (ж–и) и 1473 К (к–м) в направлении, параллельном ( $I$ – $4$ ) и перпендикулярном ( $I'$ – $4'$ ) оси прессования:  $x = 0$  ( $I$ ,  $I'$ ), 3 ( $2$ ,  $2'$ ), 6 ( $3$ ,  $3'$ ), 9 ( $4$ ,  $4'$ ). На врезках даны концентрационные зависимости электропроводности (а, г, ж, к), коэффициента термо-ЭДС (б, д, з, л) и фактора мощности (в, е, и, м) керамики в направлении, перпендикулярном оси прессования:  $T = 300$  (5), 700 (6) и 1100 К (7).

при 1373 К керамика  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu (рис. 4ж), содержащая наибольшее количество этих фаз.

Известно, что монокристаллы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  характеризуются сильной анизотропией электропроводности, величина которой в плоскости  $ab$  (в направлении слоев  $[\text{CoO}_2]$ ,  $\sigma_{ab}$ ) в сотни раз больше, чем в направлении, перпендикулярном этой плоскости (слоям  $[\text{CoO}_2]$ ,  $\sigma_c$ ) [30]. Синтезированная нами поликристаллическая керамика  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu также характеризуется выраженной анизотропией электропроводности, величина которой в направлении, перпендикулярном оси прессования ( $\sigma_{\perp}$ ), для образцов, содержащих незначительные количества низкопроводящих фаз ( $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , CuO), заметно больше, чем в направлении, параллельном оси прессования ( $\sigma_{\parallel}$ , для материалов, спеченных при 1173 К, на 35–65%) (рис. 4а, 4г, 4ж, 4к). Это связано, вероятно, с частичным текстурированием керамики (выстраиванием зерен фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  в направлении, перпендикулярном оси прессования) [6].

Величина энергии активации электропроводности образцов, рассчитанная в интервале температур 700–1100 К, изменяется в пределах 0.086–0.117 эВ (за исключением композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu, спеченных при 1373 К, и материала  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$  мас. % Cu, спеченного при 1473 К, табл. 1), что близко к значениям, приведенным в литературе [13, 20–22, 28] для керамических материалов на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и указывает на общий для них механизм электропроводности, который определяется переносом заряда в основной фазе – слоистом кобальтите кальция.

Знак коэффициента термо-ЭДС для всех изученных материалов положительный ( $S > 0$ ), откуда следует, что основными носителями заряда в них являются “дырки”, а сами материалы – проводниками  $p$ -типа. Величина  $S$  монотонно увеличивается с ростом температуры (за исключением композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu, спеченных при 1373 К, для которых зависимость  $S = f(T)$  носит экстремальный характер), изменяясь в пределах 120–200 мкВ/К (рис. 4б, 4д, 4з, 4л, табл. 1), что характерно для керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [3–13, 22, 27]. Величина  $S$  для композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu, как правило, выше, чем для базовых образцов состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , что обусловлено фазовой неоднородностью композитов [5, 13, 22, 23]. Повышенные значения коэффициента термо-ЭДС для спеченных при 1373 К композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu и наблюдающийся аномальный ход зависимости  $S = f(T)$  обусловлены, вероятно, присутствующей в них в значительных количествах фазой  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , характе-

ризующейся высокими значениями  $S$  и экстремальным ходом температурной зависимости [29].

Значения фактора мощности увеличиваются с ростом температуры и для материалов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас. % Cu, спеченных при 1173 К, при увеличении  $x$  (рис. 4в, 4е, 4и, 4м). При этом максимальная величина  $P$  наблюдается для образца состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$  мас. % Cu, спеченного при 1273 К, – 335 мкВт/(м К<sup>2</sup>) при температуре 1100 К, что в 2.3 раза больше значения фактора мощности не модифицированной частицами меди керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , имеющей ту же термическую предысторию ( $P_{\perp, 1100} = 145$  мкВт/(м К<sup>2</sup>)), и в 3.3 раза больше, чем для высокопористой керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , синтезируемой обычным твердофазным способом ( $P_{1100} \sim 100$  мкВт/(м К<sup>2</sup>) [31, 32]. Высокое значение фактора мощности композиционной керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$  мас. % Cu, спеченной при температуре 1273 К, обусловлено одновременно повышенными значениями ее электропроводности (что обусловлено пониженной пористостью) и коэффициента термо-ЭДС (что, видимо, связано с фазовой неоднородностью материала). По величине  $P$  этому материалу немного уступает керамика состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , спеченная при 1473 К, для которой значение фактора мощности при температуре 1100 К составляет 299 мкВт/(м К<sup>2</sup>).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате двухстадийного спекания синтезированы композиционные термоэлектрические материалы на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , модифицированные частицами меди, определен их фазовый состав, изучены микроструктура, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и термоэлектрические свойства (фактор мощности). Проанализировано влияние температуры спекания (термической предыстории) и добавки частиц меди на физико-химические и функциональные свойства керамики. Установлено, что введение в керамику частиц меди улучшает ее спекаемость при умеренных температурах ( $T_{\text{спек}} \leq 1273$  К), в результате чего снижается пористость образцов и возрастает их электропроводность и фактор мощности. В то же время окисление меди до менее проводящего оксида меди(II) приводит к снижению величин электропроводности и фактора мощности керамики, спеченной при повышенных температурах ( $T_{\text{спек}} \geq 1373$  К). Максимальное значение фактора мощности наблюдается для материала состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$  мас. % Cu, спеченного при 1273 К (335 мкВт/(м К<sup>2</sup>) при 1100 К), что в 2.3 раза больше, чем для не модифицированного частицами меди образца  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  с той же термической

предысторией (145 мкВт/(м К<sup>2</sup>) при 1100 К), в 3.3 раза выше величины фактора мощности керамики Са<sub>3</sub>Со<sub>4</sub>О<sub>9+δ</sub>, полученной обычным твердофазным методом, и на 10% больше, чем для немодифицированной керамики Са<sub>3</sub>Со<sub>4</sub>О<sub>9+δ</sub>, спеченной при 1473 К (299 мкВт/(м К<sup>2</sup>) при 1100 К). Таким образом, модификация Са<sub>3</sub>Со<sub>4</sub>О<sub>9+δ</sub> частицами меди позволяет получить термоэлектрическую керамику с улучшенными характеристиками, используя метод двухстадийного спекания с пониженной (на 200 К) по сравнению с обычно используемой температурой спекания (1273 К (с протеканием одного перитектоидного распада по реакции П1) вместо 1473 К (с протеканием двух перитектоидных распадов по реакциям П1, П2)).

#### 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”).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. Trivandrum: Research Signpost, 2002. 255 p.
- Masset A.C., Michel C., Maignan A. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 1. P. 166. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.166>
- Xiang P.-H., Kinemuchi Y., Kaga H. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 454. P. 364. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.102>
- Katsuyama S., Takiguchi Y., Ito M. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 10. P. 3553. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2561-x>
- Клындюк А.И., Мацукевич И.В., Янек М. и др. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. Вып. 8. С. 1091. [Klyndyuk A.I., Matsukevich I.V., Janek M. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. Iss. 8. P. 1126. <https://doi.org/10.1134/S1070427220080030> <https://doi.org/10.31857/S0044461820080034>
- Wu N.Y., Holgate T.C., Nong N.V. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. P. 925. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.022>
- Królicka A.K., Piersa M., Mirowska A. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 12. P. 13736. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.215>
- Kanas N., Singh S.P., Rotan M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 4. P. 1592. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.011>
- Madre M.A., Costa F.M., Ferreira N.M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 10. P. 1747. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.029>
- Kang M.-G., Cho K.-H., Kim J.-S. et al. // Acta Mater. 2014. V. 73. P. 251. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.008>
- Schulz T., Töpfer J. // J. Alloys Compd. 2016. V. 659. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.001>
- Shi Z., Xu J., Zhu J. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 2938. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02838-0>
- Клындюк А.И., Чижова Е.А., Тугова Е.А. и др. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 605. [Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Tugova E.A. et al. // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 6. P. 548. <https://doi.org/10.1134/S1087659620060127> <https://doi.org/10.31857/S0132665120060128>
- Sedmidubsky D., Jakes V., Jankovsky O. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 194. P. 199. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.014>
- Delorme F., Diaz-Chao P., Guilmeau E. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 10038. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.091>
- Gupta R.K., Sharma R., Mahapatro A.K. et al. // Physica B. 2016. V. 483. P. 48. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.12.028>
- Amaveda H., Mora M., Dura O.J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 1. P. 402. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.024>
- Kahraman F., Madre M.A., Rasekh Sh. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 3835. <https://doi.org/10.1016/j.jeyrceramsoc.2015.05.029>
- Shi Z., Gao F., Xu J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 3086. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.004>
- Constantinescu G., Sarabando A.R., Rasekh Sh. et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 1060. <https://doi.org/10.3390/ma13051060>
- Constantinescu G., Mikhalev S.M., Lisenkov A.D. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 980. <https://doi.org/10.3390/ma14040980>
- Клындюк А.И., Мацукевич И.В., Янек М. и др. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 11198. [Klyndyuk A.I., Matsukevich I.V., Janek M. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 11. P. 1263. <https://doi.org/10.1134/S0020168520110059> <https://doi.org/10.31857/S0002337X20110056>
- Zhou X.-D., Pederson L.R., Thomsen E. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2009. V. 12. № 2. P. F1. <https://doi.org/10.1149/1.3039948>
- Schramm L., Behr G., Löser W. et al. // J. Phase Equilibria Diffusion. 2005. V. 26. № 6. P. 605. <https://doi.org/10.1361/154770305X74421>
- Zhang Y., Zhang J. // J. Mater. Process. Technol. 2008. V. 208. № 1–3. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.12.093>
- Zhang Y.C., Tang J.Y., Wang G.L. et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 294. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.06.038>

27. *Lu D., Chen G., Pei J. et al.* // *J. Rare Earths*. 2008. V. 26. № 2. P. 168. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60059-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60059-9)
28. *Lin Y.-H., Lan J., Shen Z. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 072107. <https://doi.org/10.1063/1.308687>
29. *Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Чижова Е.А.* // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 2. С. 128. [*Klyndyuk A.I., Krasutskaya N.S., Chizhova E.A.* // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 2. P. 100. <https://doi.org/10.1134/S1087659618020086>]
30. *Bresh S., Mieller B., Schoenauer-Kamin D. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 104. № 2. P. 917. <https://doi.org/10.1111/jace.17541>
31. *Tahashi M., Ogawa K., Takahashi M. et al.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2013. V. 121. № 5. P. 444.
32. *Мацукевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А. и др.* // *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. Вып. 8. С. 1117. [*Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I., Tugova E.A. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 8. P. 1241. <https://doi.org/10.1134/S1070427215080030>]