

# **UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**PAULO HENRIQUE XAVIER**

**Preparação de Cerâmicas Nanoestruturadas  
de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  para Aplicação em Dispositivos  
Termoelétricos**

Alfenas - MG  
2018

**PAULO HENRIQUE XAVIER**

**Preparação de Cerâmicas Nanoestruturadas  
de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  para Aplicação em Dispositivos  
Termoelétricos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfnas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho.

Coorientador: Dr. Elio Thizay Magnavita Oliveira.

Alfnas - MG  
2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

X3p Xavier, Paulo Henrique.  
Preparação de cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  para aplicação em dispositivos termoeletrônicos. / Paulo Henrique Xavier – Alfenas/MG, 2018.  
61 f.: il. –

Orientador: Hugo Bonette de Carvalho.  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, 2018.  
Bibliografia.

1. Reciclagem de energia. 2. Termoeletricidade. 3. Novos materiais. 4. Nanociência. I. Carvalho, Hugo Bonette. II. Título.

CDD-530

# Preparação de Cerâmicas Nanoestruturadas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ para Aplicação em Dispositivos Termoelétricos


A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho.  
Coorientador: Dr. Elio Thizay Magnavita Oliveira.

Aprovado em: 14/09/2018


Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho  
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura 

Prof. Dr. Alexandre Alberto Chaves Cotta  
Universidade Federal de Lavras

Assinatura 

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano  
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura 

Dedico este trabalho a Deus, à toda minha família, namorada e amigos, pelo incentivo e por sempre estarem ao meu lado.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, à Deus, pela oportunidade, segundo, minha família, que desde sempre me apoiaram e me deram ombros para poder enxergar mais longe do que meus olhos pudessem enxergar, e terceiro, minha namorada, Mayara Cristina, por todo apoio. São pessoas de valor inestimável e muito importantes, obrigado pela presença em todas as etapas da minha vida.

De forma especial agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho, sua seriedade e comprometimento com a vocação fez crescer meu respeito e admiração. Além disso, agradeço especificamente pela atenção, paciência e dedicação no ato de ensinar. Obrigado pela orientação. Aqui também deixo minha gratidão ao meu coorientador Dr. Elio Thizay Magnavita Oliveira por todo ensinamento, fica também minha admiração.

Gostaria de agradecer ao professor Dr. Antônio Carlos Doriguetto da Universidade Federal de Alfenas pelas medidas de difração de raios X. Ao Prof. Dr. Marcello Garcia Trevisan da Universidade Federal de Alfenas pelas medidas de FTIR. Ao Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida pelas medidas de TG e DTA. Agradeço a todos os professores membros do PPGF, pelos ensinamentos e incentivo ao longo dessa etapa. E claro, a todos os colegas que estiveram comigo nesse período, especificamente aqueles no qual dividimos e compartilhamos momentos juntos.

---

## RESUMO

Nesta dissertação propomos a preparação e caracterização do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (CCO). O CCO é um promissor material para desenvolvimento de dispositivos termoelétricos para reciclagem de energia (*Energy Harvesting*). Preparamos o CCO via método dos precursores poliméricos, Pechini modificado. A partir do controle do pH do citrato metálico da solução precursora obtemos pós nanoestruturados com diferentes granulidades e diferentes morfologias de grãos. Os diferentes pós foram então utilizados na sinterização de pastilhas preparadas a partir de duas técnicas de prensagem uniaxial a frio: método convencional e com bordas livres. As diferentes técnicas de prensagem, associadas as características dos diferentes pós precursores das pastilhas, levaram a pastilhas com diferentes densidades e diferentes texturizações. Estas características sabidamente influenciam diretamente nas propriedades termoelétricas do material final. Foram utilizadas nessa dissertação técnicas de análises térmicas, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), bem como de técnicas de caracterização estrutural, morfológica e composicional: difração de raios X (DRX), espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de espalhamento Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

Palavras-chaves: Reciclagem de energia. Termoeletricidade. Novos materiais. Nanociência.

---

## ABSTRACT

In this work we propose the preparation and the characterization of the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (CCO). The CCO is a potential material to be used in the development of thermoelectric devices for energy harvesting. The CCO was prepared via the polymeric precursor method, modified Pechini. With the control of the pH of the metallic citrates we obtained nanostructured powders with different granulometries and different morphologies of grains. The powders with different characteristics were used to prepare sintered pellets via different pressing techniques: conventional mode and with free borders. By the different techniques of pressing with different powders we obtained pellets with different densities and texturing. These characteristics are well known to exert directly influence on the thermoelectric properties of the CCO. The analysis and the characterization of the samples were conducted via the techniques: thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (DRX), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman scattering spectroscopy and scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM).

Key-words: Energy harvesting. Thermoelectricity. New materials. Nanoscience.



---

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Ilustração do efeito Seebeck. Uma vez estabelecido um gradiente de temperatura entre as extremidades do material, um processo de difusão eletrônica se estabelece entre esses extremos, levando ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico. O raciocínio é análogo para o caso de portador de carga positivo, buracos. Da mesma maneira que elétrons, buracos se acumulam na extremidade fria do material. Entretanto, a voltagem correspondente será em sentido oposto a de elétrons..... 13
- Figura 2** - Módulo termoelétrico com diferentes elementos tipo-*p* e tipo-*n* conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo. Os portadores de carga difundem na mesma direção no sentido contrário ao gradiente de temperatura, já as voltagens geradas termicamente se somam de modo a alimentarem uma carga. Aqui "Q" é calor (energia térmica), e as setas associadas indicam o fluxo do mesmo..... 13
- Figura 3** - Figura de mérito  $zT$  e seus parâmetros em função da concentração de portadores de carga..... 18
- Figura 4** - Figura de mérito  $zT$  de diferentes materiais termoelétricos em função da temperatura. A linha tracejada mostra o valor máximo de  $zT$  obtido para materiais em escala volumétrica (*bulk*). As linhas sólidas mostram recentes resultados obtidos para materiais nanoestruturados..... 19
- Figura 5** - Esquema da estrutura cristalina do composto CCO. O subsistema  $\text{CoO}_2$  se alterna com subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  ao longo do eixo *c*..... 20
- Figura 6** - Ilustração pictórica da formação do citrato metálico a partir da reação entre o ácido cítrico e o metal que, por sua vez, na sequência reacional, num processo de esterificação, reage com o etilenoglicol dando origem a uma resina sólida quimicamente homogênea com respeito à distribuição dos cátions na rede polimérica..... 28
- Figura 7** - Diagrama ilustrativo de como a estrutura cristalina (mostrado esquematicamente como grade de difração) pode ser determinada através de difração de raios X. O detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector mede a intensidade (*I*) de fótons de raios X difratados à medida que o feixe incidente e o detector se movem em  $\theta$ . Assim o padrão de difração dos raios X é registrado. Nos ângulos onde a equação de Bragg é satisfeita obtemos picos de interferência construtiva. A altura do pico é uma função da interação dos raios X com o cristal e a intensidade da fonte..... 31
- Figura 8** - Diagrama dos níveis vibracionais de energia para os processos (a) Rayleigh (b) Stokes e (c) Anti-Stokes..... 32
- Figura 9** - Representação esquemática dos componentes do MEV..... 33

<b>Figura 10</b> – Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons primários, incidentes, sobre a superfície de uma amostra e abaixo da superfície da amostra têm o volume de interação.....	34
<b>Figura 11</b> – Diagrama esquemático espectrômetro FTIR.....	35
<b>Figura 12</b> – Curvas de temperatura <i>vs.</i> tempo de obtenção do <i>puff</i> e da queima dos pós de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .....	39
<b>Figura 13</b> – Representação esquemática da rota de preparação dos pós de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ via método Pechini modificado.....	40
<b>Figura 14</b> – Curva de TG e DTA do <i>puff</i> .....	43
<b>Figura 15</b> – Padrões de difração obtidos a partir da queima do <i>puff</i> em diferentes temperaturas. As fichas cristalográficas utilizadas na indexação das fases foram: $\text{CaCO}_3$ (PDF 005-0586); $\text{Co}_3\text{O}_4$ (PDF 074-1656); $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ (JCPDS 51-1760); $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (JCPDS 21-0139); $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (PDF 021-0138) e $\text{CaO}$ (JCPDS 037-1497).....	43
<b>Figura 16</b> – Espectros FTIR obtidos a partir da queima do <i>puff</i> em diferentes temperaturas.....	44
<b>Figura 17</b> – Esquema da cinética reacional do CCO via Pechini modificado.....	45
<b>Figura 18</b> – Padrão de difração obtido a partir do <i>puff</i> tratado em 800 °C por 2 horas em ar, indexado pela ficha cristalográfica JCPDS 21-0139.....	45
<b>Figura 19</b> – Espectro RAMAN obtidos a partir do <i>puff</i> tratado em 800 °C por 2 horas em ar. As linhas pontilhadas correspondem ao ajuste realizado com Lorentzianas de acordo com os modos vibracionais observados na referência [81].....	46
<b>Figura 20</b> – Imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura ((a), (b), (c) e (d)) e de tunelamento ((e) e (f)) do material tratado a partir do <i>puff</i> preparado em 800 °C por 2 horas em ar.....	47
<b>Figura 21</b> – Curva de (a) TG e (b) DTA do <i>puff</i> com correção de pH.....	48
<b>Figura 22</b> – (a) Difratoograma e (b) espectro Raman para a amostra de pH = 0 tratada termicamente em 800 °C por 2 horas em ar.....	49
<b>Figura 23</b> – (a) Difratoograma e (b) espectro Raman para a amostra de pH = 2 tratada termicamente em 800 °C por 2 horas em ar.....	49
<b>Figura 24</b> – Imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica para as amostras tratadas termicamente m 800 °C em 2 horas em ar com (a) pH = 0 e (b) pH = 2.....	50
<b>Figura 25</b> – Difratoograma obtido para a pastilha sinterizadas a partir do pó de pH = 0 e prensada a frio uniaxial (a) de modo convencional (PC) e (b) com bordas livres (BL). As linhas verdes abaixo do difratograma correspondem às	

funções Lorentzianas utilizadas na determinação da intensidade dos picos de difração. A inserção compara os difratogramas para a pastilha sinterizada e o pó.....	51
<b>Figura 26</b> - Difratograma obtido para a pastilha sinterizadas a partir do pó de pH = 2 e prensada a frio uniaxial (a) de modo convencional ( <i>PC</i> ) e (b) com bordas livres ( <i>BL</i> ). As linhas verdes abaixo do difratograma correspondem às funções Lorentzianas utilizadas na determinação das intensidades dos picos de difração. A inserção compara os difratogramas para a pastilha sinterizada e o pó.....	52
<b>Figura 27</b> - Imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura das fraturas internas das pastilhas sinterizadas a partir dos pós de pH = 0/pH = 2 e prensadas a frio uniaxialmente (a)/(c) de modo convencional ( <i>PC</i> ) e (b)/(d) com bordas livres ( <i>BL</i> ).....	53
<b>Tabela 1</b> - Produtos utilizados e suas respectivas massas. ....	38

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AC** - Ácido cítrico  
**Ca** - Cálcio  
**Co** - Cobalto  
 $c_e$  - Calor específico  
**CPP** - Prensagem em alta pressão a frio (*Cold high-pressure pressing*)  
**DTA** - Análise Térmica Diferencial (*Differential thermal analysis*)  
**DRX** - Difractometria de raio-X  
**DFT** - Teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory*)  
**EG** - Etilenoglicol  
**FTIR** - Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier  
(*Fourier Transform InfraRed spectroscopy*)  
**BL** - Prensagem com bordas livres  
**GPO** - Grupo de Propriedades Ópticas  
**HP** - Prensagem a quente (*Hot pressing*)  
 $n$  - Densidade de portadores  
 $m^*$  - Massa efetiva  
**MET** - Microscopia eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)  
**MEV** - Microscopia eletrônica de Varredura  
**O** - Oxigênio  
**pH** - Potencial hidrogeniônico (*Power of hydrogen*)  
**PC** - Prensagem convencional  
**TG** - Termogravimetria  
**SPS** - *Spark-plasma sintering*  
**XAS** - Espectroscopia de absorção de raio-X (*X-ray absorption spectroscopy*)  
 $\Delta V$  - Diferença de potencial elétrico  
 $\Delta T$  - Diferença de temperatura  
 $\Delta H$  - Variação de entalpia  
 $zT$  - Figura de mérito  
 $\tau$  - Tempo de seções de espalhamentos  
 $\alpha$  - Coeficiente Seebeck  
 $\sigma$  - Condutividade elétrica  
 $\rho$  - Resistividade elétrica  
 $\kappa$  - Condutividade térmica  
 $\kappa_e$  - Condutividade térmica via portadores de carga livre  
 $\kappa_l$  - Condutividade térmica via condução por fônons  
 $\mu$  - Mobilidade elétrica  
 $\hbar$  - Constante de Planck  
**T** - Temperatura  
 $k_B$  - Constante de Boltzman  
 $k_H$  - Constante elástica  
 $e$  - Carga do elétron

---

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1	Contextualização Histórica.....	15
2.2	Fenomenologia .....	16
2.3	O $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO) .....	19
2.3.1	<i>Engenharia Microestrutural</i> .....	21
2.3.2	<i>Engenharia de Defeitos</i> .....	24
3	<b>OBJETIVOS</b> .....	26
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	27
4.1	O Método Pechini Modificado .....	27
4.2	Técnicas de Caracterização .....	29
4.2.1	<i>Análises Térmicas</i> .....	29
4.2.2	<i>Difratometria de Raios X</i> .....	30
4.2.3	<i>Espectroscopia de Espalhamento Raman</i> .....	31
4.2.4	<i>Microscopia eletrônica</i> .....	32
4.2.5	<i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier</i> .....	34
5	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	37
5.1	Preparação.....	37
5.1.1	<i>Pós finos – Pechini Modificado</i> .....	37
5.1.2	<i>Pastilhas sinterizadas</i> .....	40
5.2	Caracterização estrutural .....	41
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	42
6.1	Preparação do CCO .....	42
6.2	O CCO com correção do pH.....	48
6.3	Estudos de sinterização e texturização do CCO .....	50
7	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	54
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	56

---

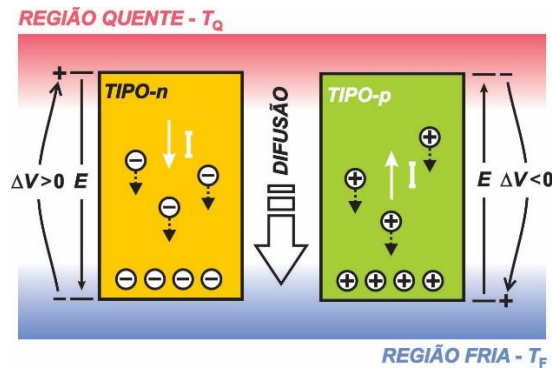
## 1 INTRODUÇÃO

Devido à intensificação do uso de fontes energéticas ecologicamente desfavoráveis em escala global, tais como os combustíveis fósseis, muitos países têm apresentado um aumento do nível de preocupação quanto aos efeitos e prejuízos causados por essas matrizes energéticas e, conseqüentemente, têm buscado novas fontes que possam colaborar para o processo de transformação de energia, que sejam de baixo impacto ambiental e economicamente acessível. Pensando nisso, empresas públicas e privadas, têm buscado criar novos dispositivos que promovam transformações de energia para fins usuais de forma geral e que colaborem com a ampliação da matriz energética. Entre as diversas tecnologias de conversão de energia, existe um crescente interesse em sistemas termoelétricos.

A termoeletricidade é o ramo da ciência que estuda os fenômenos de transformação direta de energia térmica em energia elétrica e vice-versa. No contexto apresentado anteriormente, o desenvolvimento de materiais e dispositivos termoelétricos é de grande interesse estratégico, sendo empregados na conversão de calor, antes desperdiçado, em energia elétrica, a chamada reciclagem de energia (*energy harvesting*). Dispositivos de conversão de energia termoelétricos não substituirão os dispositivos de geração de potência, entretanto, podem conseguir conversão suplementar de energia de modo a reduzir o consumo de energia primária, elevando assim a eficiência geral do sistema energético. Dentre os dispositivos termoelétricos distinguimos basicamente duas famílias; a primeira família se baseia no efeito Peltier, sendo empregada na área de refrigeração como, por exemplo, para manter temperaturas estáveis em lasers e em detectores ópticos; já a segunda família, a que nos interessa fundamentalmente neste trabalho, se baseia no efeito Seebeck, sendo empregada na conversão de calor em eletricidade (1).

De uma maneira muito simplificada podemos entender o efeito Seebeck da seguinte forma: imagine um semicondutor com uma diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre suas extremidades (Figura 1), na extremidade mais quente os elétrons têm maior energia cinética e por difusão acabam por se acumularem no lado mais frio, gerando, portanto, uma força eletromotriz, ou simplesmente, uma voltagem entre as extremidades do condutor ( $\Delta V$ ). O coeficiente de proporcionalidade entre  $\Delta V$  e  $\Delta T$  em um dado material é denominado de coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), assim:

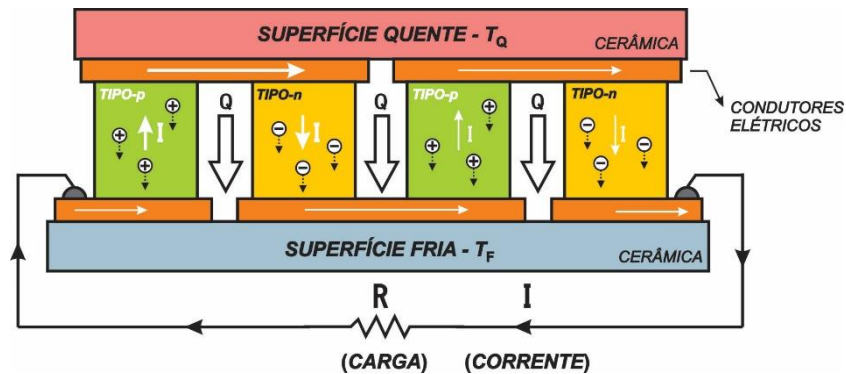
$$\Delta V = \alpha \Delta T . \quad (1)$$



**Figura 1** - Ilustração do efeito Seebeck. Uma vez estabelecido um gradiente de temperatura entre as extremidades do material, um processo de difusão eletrônica se estabelece entre esses extremos, levando ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico. O raciocínio é análogo para o caso de portador de carga positivo, buracos. Da mesma maneira que elétrons, buracos se acumularão na extremidade fria do material. Entretanto, a voltagem correspondente será em sentido oposto a de elétrons.

**Fonte:** Do autor.

Usualmente os dispositivos termoelétricos são desenhados a partir de pares de materiais termoelétricos, sendo um do tipo-*p* (com portadores majoritários com cargas positivas) e o outro do tipo-*n* (com portadores majoritários com cargas negativas). Os materiais são ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo, de modo que as voltagens geradas termicamente se somam (Figura 2) (2). Um projeto alternativo chamado de módulo “*unileg*” utiliza-se de apenas um tipo de material (tipo-*p* ou tipo-*n*) (3, 4).



**Figura 2** - Módulo termoelétrico com diferentes elementos tipo-*p* e tipo-*n* conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo. Os portadores de carga difundem na mesma direção no sentido contrário ao gradiente de temperatura, já as voltagens geradas termicamente se somam de modo a alimentarem uma carga. Aqui “*Q*” é calor (energia térmica), e as setas associadas indicam o fluxo do mesmo.

**Fonte:** Do autor.

Atualmente dispositivos de geração de energia termoelétricos apresentam baixa eficiência em conversão de energia, sendo este problema um dos maiores desafios na área de pesquisas de materiais e engenharia. Eficientes materiais termoelétricos devem apresentar

grandes condutividades elétricas e baixas condutividades térmicas, características essas muito difíceis de serem conjugadas. Entretanto, muito recentemente, vários relatos experimentais indicam que significativos avanços podem ser alcançados em sistemas de baixa dimensionalidade (heteroestruturas, filmes finos e nanoestruturados) em que efeitos quânticos podem alterar de maneira diferente as propriedades de transporte eletrônico e térmico (5-8).

Devido à natureza de sua aplicação, faz-se necessário ainda que dispositivos termoelétricos sejam compostos por materiais atóxicos e abundantes na natureza, devem ter alta estabilidade química em ar, mesmo a temperaturas na faixa de 800 a 1000 K. Nesse contexto, materiais óxidos ganham grande evidência, uma vez que satisfazem estes requisitos. Em especial o composto ternário  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , comumente chamado de CCO. O CCO é um material intrinsecamente do tipo-*p*, ele atende aos requisitos apresentados anteriormente, possui uma estrutura laminar, intercalando camadas dos compostos  $\text{CoO}_2$  (com alta condutividade elétrica) e  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  (isolante). Nesse contexto, nosso objetivo geral é fabricar cerâmicas nanoestruturadas do CCO (tipo-*p*) a partir da técnica dos precursores poliméricos, método Pechini modificado. Este método em particular tem a característica de resultar em materiais nanoestruturados com grau de pureza relativamente alto em temperaturas e tempos de preparação relativamente baixos. Avaliamos a influência do potencial hidrogeniônico (pH) na granulometria dos materiais preparados e na texturização final das cerâmicas de CCO sinterizadas.

Na próxima seção apresentamos uma revisão bibliográfica a respeito do tema. Na seção 3 delineamos os objetivos gerais e específicos deste trabalho. Na sequência, seção 4, descrevemos as técnicas de preparação, Pechini modificado, e caracterizações utilizadas nesse trabalho. Na seção 5 discorremos a respeito dos procedimentos experimentais relativos à preparação dos materiais e os detalhes técnicos associados à caracterização. No capítulo 6 apresentamos os resultados experimentais. Por fim, na seção 7 estão apresentadas as conclusões deste trabalho e nossas perspectivas futuras.



---

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, demos ênfase na contextualização histórica e os aspectos fundamentais que sustentam a termoeletricidade. Neste sentido, apontamos as particularidades fenomenológicas e estudos potenciais que otimizam a eficiência termoelétrica do material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , incluindo engenharia microestrutural e engenharia de defeitos.

### 2.1 Contextualização Histórica

O ramo da ciência que estuda os fenômenos de transformação direta entre energia térmica (calor) e energia elétrica é chamado de *termoeletricidade*. A termoeletricidade teve origem no século XIX com o entendimento dos fenômenos físicos básicos em um nível macroscópico. Em 1821, um cientista estoniano, Thomas John Seebeck (1770-1831) descobriu que quando um circuito, formado por dois metais diferentes, tinha suas junções mantidas em diferentes temperaturas uma corrente elétrica era induzida no circuito. Em termos do potencial elétrico induzido, observou que esse era proporcional a diferença de temperatura entre as junções. Esse efeito ficou conhecido como efeito Seebeck (9). Em 1834, o físico francês, Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845), descobriu o efeito inverso, ou seja, uma corrente elétrica induzia o aquecimento ou o resfriamento nas junções de dois metais diferentes dependendo de seu sentido. Este efeito é conhecido como efeito Peltier (10). Em 1851, William Thomson (Lord Kelvin) previu a relação entre os coeficientes Seebeck e Peltier, este efeito se deve à capacidade de um material submetido a uma corrente elétrica e um gradiente de temperatura em absorver (resfriar) ou emitir (aquecer) calor (11). Todos os efeitos termoelétricos estão associados a processos termodinâmicos reversíveis, no entanto, estes efeitos reversíveis são sempre acompanhados por fenômenos irreversíveis de aquecimento joule e condução térmica, os quais reduzem drasticamente a eficiência energética dos dispositivos termoelétricos (11). Contudo, foi só em 1910 que Edmund Altenkirch apresentou sua teoria para geração de energia termoelétrica, demonstrando que para um material ser considerado um bom termoelétrico, esse deve possuir baixa resistividade elétrica, baixa condutividade térmica e um grande coeficiente Seebeck (12).

De uma maneira geral, todos os materiais apresentam propriedades termoelétricas, mas especificamente o nome “materiais termoelétricos” é usado para descrever os materiais que eficientemente são capazes de converter calor em eletricidade e vice-versa. Metais e ligas metálicas foram o foco principal das primeiras pesquisas em materiais termoelétricos.

Entretanto, devido ao seu baixo coeficiente Seebeck, eles não se revelaram adequados para aplicações termoelétricas. Em 1949, foi desenvolvido pelo cientista russo Abraham F. Ioffe, o princípio da conversão termoelétrica. Neste trabalho Ioffe fundamenta toda a teoria moderna dos fenômenos físicos termoelétricos (13). Já nos anos 50 e 60, grandes esforços foram aplicados no estudo das propriedades termoelétricas de semicondutores. O resultado dessas investigações foi um relevante progresso no desenvolvimento de materiais com elevada eficiência térmica, por exemplo, ligas baseadas em  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  e  $\text{SiGe}$ , os quais são considerados ainda hoje o estado da arte em se tratando de materiais termoelétricos (1). Este período foi marcado também por grandes esforços em se desenvolver uma tecnologia aplicável. Entretanto, geradores termoelétricos permanecem ainda hoje uma tecnologia pouco rentável, devido a sua baixa eficiência em aplicações cotidianas. Por outro lado, geradores termoelétricos são dispositivos em estado sólido, ou seja, não utilizam combustíveis líquidos, não emitem gases tóxicos, são silenciosos, robustos e podem ser utilizados em dispositivos domésticos, bem como em aplicações nas indústrias (14), o que justificam os esforços nesta área de pesquisas.

## 2.2 Fenomenologia

Como foi colocado anteriormente, no efeito Seebeck, a diferença de potencial elétrico, ou voltagem, gerada em um dado material é diretamente proporcional ao gradiente de temperatura a que este está sujeito (Eq. 1). O coeficiente de proporcionalidade é denominado de coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ) do material. Isso quer dizer simplesmente que, para um dado gradiente de temperatura, para gerarmos uma alta voltagem, o material empregado deve apresentar um grande  $\alpha$ . Assim também deve ser sua condutividade elétrica ( $\sigma$ ), de modo a minimizar as perdas devido ao efeito Joule. Por outro lado, a condutividade térmica ( $\kappa$ ) do material deve ser baixa, afim de que o gradiente de temperatura ao qual o material está submetido seja mantido. Todos estes requisitos são capturados em uma figura de mérito adimensional ( $zT$ ) proporcional a  $\alpha^2$ , dada por:

$$zT = \left( \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} \right) T, \quad (2)$$

onde  $T$  é a temperatura (15, 16). Em particular, calor é conduzido através de um sólido via portadores de carga livres ( $\kappa_e$ ) e vibrações da rede cristalina, condução por fônons ( $\kappa_l$ ), de modo que, a condução térmica total é a soma destas duas contribuições,  $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ . Aqui ( $\sigma \alpha^2$ ) é também comumente denominado de fator de potência.

Para melhorar a eficiência do material termoelétrico é necessário maximizar  $zT$ . Entretanto, como as propriedades de transporte, tanto elétrico quanto térmico, estão intimamente relacionadas, um número de parâmetros relativamente grande deve ser otimizado no sentido de maximizar  $zT$ . Conjugar alta  $\sigma$  e baixa  $\kappa$  é, em geral, condição muito difícil de se obter (3, 17). Esta intercorrelação pode ser ilustrada através da dependência destes parâmetros com a densidade de portadores ( $n$ ) de carga livres (elétrons e/ou buracos) em um dado material. Vejamos inicialmente. Para garantirmos um elevado  $\alpha$  devemos considerar apenas um único tipo de portador, tipo- $n$  ou tipo- $p$ , no material. Tanto elétrons quanto buracos em um mesmo gradiente de temperatura serão levados na mesma direção, de modo que a voltagem induzida correspondente a cada um dos portadores se cancelam mutuamente (Figura 1). Mais explicitamente, em metais e semicondutores degenerados o  $\alpha$  é dado por (2):

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

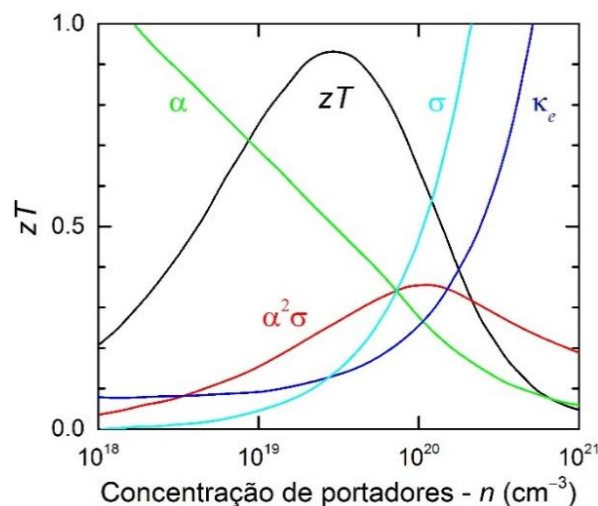
onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $h$  é a constante de Planck,  $m^*$  é a massa efetiva,  $e$  a carga do elétron. Ou seja, altos  $\alpha$  estão associados a baixas  $n$ . Por sua vez, a  $\sigma$  está relacionada com a concentração de portadores  $n$  através da mobilidade ( $\mu$ ),  $\sigma = ne\mu$ . Assim, grandes condutividades elétricas exigem grandes densidades de portadores, em conflito com a condição de maximização do coeficiente Seebeck (Eq. 3). Importante abrir aqui um parêntesis, a mobilidade ( $\mu$ ) é função inversa da massa efetiva ( $m^*$ ),  $\mu = e\tau/m^*$ , onde  $\tau$  é o tempo médio entre eventos de espalhamento. Desta forma, podemos então escrever a condutividade em função da massa efetiva,  $\sigma = ne^2\tau/m^*$ . Observando essa relação, concluímos aqui também que, para obtermos grandes condutividades, precisamos de massas efetivas pequenas. Por outro lado, grandes coeficientes Seebeck dependem de grandes massas efetivas (Eq. 3), explicitando aqui outra correlação entre os parâmetros de  $zT$  no sentido de dificultar a sua maximização. Continuando, a contribuição elétrica à condução de calor ( $\kappa_e$ ) em metais está relacionada diretamente à condutividade elétrica ( $\sigma$ ) através da relação de Wiedemann-Franz, que indica que a razão entre as duas propriedades é constante para uma dada temperatura (18). Esta relação é dada por:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \left( \frac{\pi^2 k_B}{3e^2} \right) T. \quad (4)$$

Assim, qualquer melhoria na condutividade elétrica leva a um aumento direto da contribuição elétrica na condutividade térmica. Ou seja, uma operação sobre  $\sigma$  no sentido de maximizarmos  $zT$  é frustrada pela variação correspondente de  $\kappa_e$  (Eq. 2). A Figura 3 sumariza

estas análises apresentando a dependência de  $zT$  e os parâmetros  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa_e$  e  $(\alpha^2\sigma)$  em função da densidade de ( $n$ ). Observamos que  $zT$  atinge valor máximo para  $n$  da ordem de  $10^{19}$  a  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ .

As observações anteriores nos permitem então inferir que materiais nos quais a condutividade térmica é dominada por fônons ( $\kappa_l > \kappa_e$ ) são os mais promissores para aplicações termoelétricas, uma vez que a condução térmica por fônons pode ser diminuída sem que a condutividade elétrica também seja alterada (18). Ou seja, bons termoelétricos são, portanto, materiais cristalinos que conseguem espalhar fônons sem significativamente perturbar a condutividade elétrica. Vidros possuem uma das condutividades térmicas associada a fônons ( $\kappa_l$ ) mais baixa (19). Entretanto, vidros apresentam propriedades termoelétricas pobres porque não possuem as características elétricas apropriadas. Comparados aos semicondutores cristalinos os vidros possuem baixa mobilidade ( $\mu$ ) devido ao grande espalhamento eletrônico ( $\tau$  pequeno) e grandes massas efetivas ( $m^*$ ) devido as suas bandas largas. Assim, dispositivos termoelétricos necessitam de materiais realmente diferenciados, os materiais denominados de *phonon-glass electron-crystal* (20). A condição *electron-crystal* decorre do fato de semicondutores cristalinos serem os melhores no cumprimento das exigências das propriedades elétricas (alto coeficiente Seebeck e alta condutividade elétrica). A condição *phonon-glass* decorre da necessidade em se ter condutividade térmica de rede a menor possível.

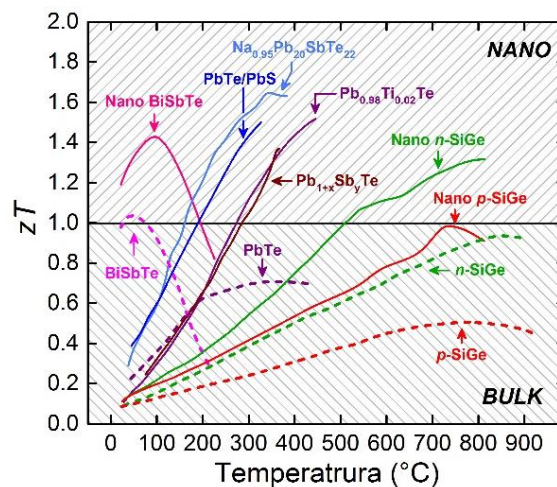


**Figura 3** - Figura de mérito  $zT$  e seus parâmetros em função da concentração de portadores de carga.

Fonte: Adaptado de (2)

De modo geral, a estratégia para a otimização das propriedades termoelétricas se fundamenta na engenharia de defeitos estruturais. Defeitos e elementos são introduzidos na

estrutura das matrizes de modo a aumentarem a condutividade elétrica através do aumento da densidade de portadores ou através do aumento da mobilidade dos portadores. De outra maneira, a introdução de elementos isovalentes pesados que preservam a estrutura eletrônica, criam um grande contraste de massa de modo a aumentar a eficiência de espalhamento de fônons. Por outro lado, muito recentemente, vários relatos experimentais indicam que significativos avanços podem ser alcançados em sistemas de baixa dimensionalidade (heteroestruturas, filmes finos e nanoestruturados) em que o potencial de confinamento pode alterar de maneira diferente as propriedades de transporte eletrônico e térmica (Figura 4) (21, 22).



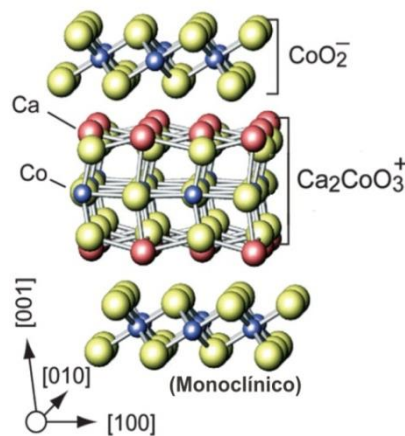
**Figura 4** - Figura de mérito  $zT$  de diferentes materiais termoelétricos em função da temperatura. A linha tracejada mostra o valor máximo de  $zT$  obtido para materiais em escala volumétrica (*bulk*). As linhas sólidas mostram recentes resultados obtidos para materiais nanoestruturados.

Fonte: Adaptado de (21).

### 2.3 O $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO)

Como colocado anteriormente, o CCO é um material de alta estabilidade química e baixa toxicidade mesmo em altas temperaturas, requisitos também necessários a um material termoelétrico. Possui uma estrutura laminar composta por dois diferentes tipos de estruturas que se alternam ao longo do eixo  $c$ . Em um dos subsistemas, átomos de Co são cercados por seis átomos de O em um sítio octaedro, formando o composto  $\text{CoO}_2$  com estrutura do tipo  $\text{CdI}_2$  hexagonal. Nessa estrutura os íons de Co se arranjam em uma rede bidimensional triangular formada a partir da interseção das bordas de sítios octaédricos  $\text{CoO}_6$ , o outro subsistema, Ca, Co e O formam o composto  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  em uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) (23). Os dois subsistemas possuem simetria cristalina monoclinica ( $C_{2/m}$ ) com os mesmos parâmetros de rede,  $a = 4,8339 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,8436 \text{ \AA}$  e  $\beta = 98.14^\circ$ , mas com parâmetro  $b$

diferente, levando a um descasamento entre os dois subsistemas. Estruturalmente o CCO é representado como  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{b_1/b_2}$ , onde  $b_1$  e  $b_2$  correspondem aos parâmetros de rede ao longo do eixo  $b$  para o subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  e  $\text{CoO}_2$ , respectivamente ( $b_1/b_2 = 4.5582 \text{ \AA} / 2.8238 \text{ \AA} = 1.61$ ) (23). A Figura 5 apresenta esquematicamente a estrutura laminar do CCO. Como resultado de sua estrutura suas propriedades físicas apresentam um caráter altamente anisotrópico.



**Figura 5** - Esquema da estrutura cristalina do composto CCO. O subsistema  $\text{CoO}_2$  se alterna com subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  ao longo do eixo  $c$ .  
 Fonte: Adaptado de (17).

Yang *et al.* (24) determinou os estados de oxidação do Co no CCO como sendo de valência mista, +3,5, no subsistema  $\text{CoO}_2$ , indicando a presença de íons de Co com estado de oxidação +3 e +4 (proporção de 50% cada) e valência +3 no subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ . Neste trabalho Yang *et al.* também aponta uma alta concentração de buracos no subsistema  $\text{CoO}_2$ . Comparando valores experimentalmente medidos para as valências e os valores esperados considerando-se os subsistemas neutros ( $\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Co}^{4+}$  e  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3 \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ), encontramos que o subsistema  $\text{CoO}_2$  é negativamente carregado ( $[\text{CoO}_2]^{0,5-}$ ), enquanto que o sistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  é positivamente carregado ( $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]^{1+}$ ). Admitindo a neutralidade de carga do sistema como um todo, buracos são transferidos para o subsistema  $\text{CoO}_2$  a partir do subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ , resultando na alta concentração de buracos medidos no subsistema  $\text{CoO}_2$ . Assim, o subsistema  $\text{CoO}_2$  apresenta então alta condutividade com dopagem tipo- $p$  devido a transferência de buracos do sistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  e forte correlação eletrônica (25), dominando globalmente a condutividade elétrica do sistema e atuando como um material do tipo *electron-crystal*. Por outro lado, o descasamento de rede entre os subsistemas colabora no processo de espalhamento de fônons, diminuindo sua condutividade térmica, de modo que o

subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ , isolante, além de fornecer os buracos para o subsistema  $\text{CoO}_2$ , confere ao CCO como um todo um caráter do tipo *phonon-glass* (23). Com relação ao coeficiente Seebeck, os valores reportados na literatura para o CCO são relativamente altos (na faixa de 100-180  $\mu\text{V}/\text{K}$  para materiais policristalinos) quando comparados com os semicondutores termoelétricos convencionais. Entretanto, a origem deste alto  $\alpha$  é ainda uma questão em debate. Muitos autores defendem que  $\alpha$ , dado que o sistema possui alta correlação eletrônica (25), é dominado pela entropia de spin, sendo descrito pela forma modificada de Heikes:

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left( \ln \frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x} \right), \quad (5)$$

onde  $g_3$  e  $g_4$  são os números de configurações, degenerescência de spin, dos íons  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{4+}$  presentes no subsistema  $\text{CoO}_2$  (24), respectivamente, e  $x$  é a concentração de íons  $\text{Co}^{4+}$  (26, 27). Na configuração *low-spin* para os íons de Co,  $\text{Co}^{3+}$  ( $t^6_{2g}$ ) e  $\text{Co}^{4+}$  ( $t^5_{2g}$ ), temos  $g_3 = 1$  e  $g_4 = 6$ , de modo que  $\alpha$  é função apenas de  $x$  (28, 29). Diferentemente,  $\alpha$  é também explicado pela teoria clássica de transporte de Boltzmann, onde a coexistência de altos valores de  $\sigma$  e  $\alpha$  é função direta de uma alta massa efetiva ( $m^*$ ) (30, 31). Aqui  $\alpha$  é dado pela fórmula de Mott:

$$\alpha = \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F}, \quad (6)$$

onde  $c_e$  é o calor específico e  $\mu(E)$  é a mobilidade de portadores correlacionada à energia. Se  $\alpha$  aumenta com a diminuição de  $n$ , interpreta-se que o primeiro termo na (Eq. 6) é predominante. Se o comportamento é contrário, o segundo termo, o qual está intimamente relacionado à estrutura eletrônica, é o responsável pelo comportamento de  $\alpha$ .

O CCO revela-se assim um sistema extremamente rico e intelectualmente desafiador, suas particularidades permitem uma gama variada de alternativas e estratégias no sentido de otimizar suas propriedades termoelétricas. Dada a sua estrutura laminar e anisotrópica, uma estratégia se concentra na engenharia microestrutural; por outro lado, como colocado anteriormente para os demais materiais termoelétricos, uma alternativa foca na engenharia de defeitos.

### 2.3.1 Engenharia Microestrutural

Monocristais de CCO apresentaram ótimas características termoelétrica com  $zT$  de 0,87 a 700  $^\circ\text{C}$  (8), devido a um alto coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ) de 240  $\mu\text{V}/\text{K}$  e uma alta condutividade elétrica ( $\sigma$ ) de 434  $\text{S}/\text{cm}$ , apesar de também apresentar uma alta

condutividade térmica ( $\kappa$ ) de 3 mW/mK. Entretanto, o uso de monocristais é limitado para a maioria das aplicações devido ao alto custo de preparação. Por outro lado, é mais adequado a utilização de cerâmicas policristalinas, porém, infelizmente, estas têm apresentado desempenho termoelétrico correspondente a  $zT$  da ordem de apenas 0,1 - 0,2 a 600 °C (32). A grande razão disto se deve ao fato de possuírem  $\sigma$  na faixa de 20-50 S/cm e  $\alpha$  na faixa de 100-180  $\mu\text{V/K}$ , ambos valores relativamente baixos em comparação aos materiais monocristalinos, apesar de possuírem baixos valores de  $\kappa$ , entre 1-1,5 W/mK (33-36). Estes resultados obtidos para as cerâmicas policristalinas são função de suas complexas características microestruturais, tais como densidade/porosidade, tamanho de grãos, distribuição de tamanho de grãos, orientação de grãos, propriedades de interfaces e conectividade entre grãos. Assim, podemos inferir que a otimização da microestrutura destes materiais pode levar a um aumento significativo de suas performances termoelétricas.

O diagrama de fases de sistema CaO-CoO foi apresentado em 1970 por Woermann and Muan (37). A síntese do CCO se dá a partir da sinterização de pós de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em temperaturas na faixa de 900-920 °C por cerca de 24 horas, os corpos de prova são em seguida macerados, prensados e novamente sinterizados nas mesmas temperaturas (37-41). Porém, pós finos de CCO preparados via rotas químicas, sol-gel, Pechini e decomposição hídrica, são obtidos em temperaturas mais baixas, na faixa de 650-800 °C, e em menos tempo (42-45). Subsequentemente estes pós finos são sinterizados em temperaturas acima de 850 °C para sua caracterização termoelétrica (44, 45). Amostras preparadas por sinterização convencional apresentam em geral alta porosidade (densidade de 70% do valor teórico), com grãos em orientações aleatórias e de morfologia em placas de tamanhos da ordem de 5  $\mu\text{m}$ . Por sua vez, amostras preparadas via rotas químicas apresentam granulidade da ordem submicrométrica (45, 46). A 600 °C ambas amostras apresentam  $\alpha$  na faixa de 120-170  $\mu\text{V/K}$ ,  $\sigma$  entre 20-70 S/cm. Entretanto, enquanto que amostras sinterizadas convencionalmente apresentam  $\kappa$  da ordem de 1,1 W/mK e  $zT$  de 0,04, amostras preparadas via rotas químicas apresentam  $\kappa$  da ordem de 0,4-0,9 W/mK e  $zT$  na faixa de 0,1-0,29 (45). O entendimento é de que a maior relação superfície/volume em sistemas de baixa dimensionalidade corresponde a um maior interfaceamento de grãos, levando a uma maior eficiência no processo de espalhamento de fônons. O que evidencia a performance termoelétrica superior das cerâmicas obtidas via rotas químicas.

Como colocado anteriormente, devido a sua estrutura laminar, a densidade, a morfologia dos grãos e sua orientação leva o CCO a apresentar características de transporte elétrico e térmico altamente anisotrópicas. De modo que amostras com alta densidade e alta



texturização (orientação de grãos) teoricamente devem apresentar eficiência termoelétrica melhores (47). Nesse contexto, a preparação de amostras via prensagem a frio em altas pressões (CPP - *cold high-pressure pressing*) (48) e via sinterização por centelhamento (SPS - *spark-plasma sintering*) (33, 38, 49) demonstraram ser capazes de obter densidades de até 98% do valor teórico para o CCO (4.68 g/cm<sup>3</sup> (23)) e alta texturização dos grãos com placas orientadas na direção perpendicular ao eixo de prensagem. As amostras preparadas por ambas as técnicas apresentaram eficiências termoelétricas similares. Entretanto, em geral,  $\sigma$  e  $\alpha$  são determinados na direção perpendicular ao eixo de prensagem, enquanto que  $\kappa$  é determinado na direção paralela. Aqui, as amostras preparadas via CPP apresentaram, a 630 °C,  $\sigma$  de 75 S/cm,  $\alpha$  de 190 mV/K e  $\kappa$  de aproximadamente 2,3 W/mK, correspondendo a um  $zT$  de cerca de 0.11 (48). Na mesma temperatura amostras preparadas via SPS apresentaram valores maiores para  $\sigma$ , na faixa de 100-120 S/cm,  $\alpha$  de 170  $\mu$ V/K e  $\kappa$  de 2,1 W/mK, com  $zT$  de cerca de 0,14 (33, 38, 49). Outras técnicas de sinterização, como prensagem a quente (HP - *hot pressing*) (33, 34, 38, 41, 50) e o SPS modificado com prensagem com bordas livres (*free-edge SPS*) (51), aumentaram em muito pouco a eficiência destes materiais em comparação às técnicas CPP e SPS. Também são muito poucos os trabalhos que apresentam a avaliação das propriedades termoelétricas em ambas as direções, paralela e perpendicular a texturização dos grãos das amostras. Em um consistente trabalho com amostras preparadas via rota química e sinterizadas via SPS, Wu *et al.* (44) obteve valores muito mais altos para a  $\sigma$  na direção perpendicular (450 S/cm) que na paralela (62 S/cm), valores ligeiramente maiores de  $\alpha$  na direção perpendicular (157  $\mu$ V/K) que na direção paralela (148  $\mu$ V/K), e, pelo contrário, um valor de  $\kappa$  muito menor na direção paralela (1,35 W/mK) que na perpendicular (2,7 W/mK), resultando em um  $zT$  a 630 °C muito mais alto na direção perpendicular (0,16) que na paralela (0,0045). Por sua vez, Bernik *et al.* comparou diferentes técnicas de preparação, e, seguindo o trabalho de Wu *et al.*, também mediu os parâmetros termoelétricos em ambas as direções (52). Bernik *et al.* confirma os resultados obtidos por Wu *et al.* no que se refere a direção perpendicular à texturização apresentar maior eficiência termoelétrica (maior  $zT$ ). Entretanto, dentre as diferentes técnicas, a que resultou em uma maior eficiência, surpreendentemente, foi uma técnica mista de prensagem a frio com bordas livres (*free-edge cold pressing*), obtendo a 630 °C um  $zT$  de 0,31, um valor quase duas vezes maior que o obtido para cerâmicas completamente densas (99%) e perfeitamente texturizadas obtidas por *free-edge SPS* (0,17), demonstrando assim existir um limite para a otimização dos parâmetros termoelétricos via unicamente engenharia microestrutural.

### 2.3.2 Engenharia de Defeitos

Uma estratégia usual para otimização da performance termoelétrica via engenharia de defeitos consiste na substituição dos cátions Co e Ca por diferentes elementos no sentido de aumentar a sua condutividade elétrica ( $\sigma$ ) e seu coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), ao mesmo tempo reduzindo a sua condutividade térmica ( $\kappa$ ) (53-60). Geralmente a dopagem no sítio do Ca (55, 59, 61, 62) e/ou do Co (53, 57, 63, 64) no subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  somente aumenta ou diminui a densidade de portadores. Entretanto, os resultados são controversos e muito dependentes dos dopantes utilizados e dos processos de preparação. Em geral a dopagem no sítio do Ca, apresenta melhores resultados, com  $zT$  em torno de duas a três vezes o valor para o CCO sem dopagem (48, 55, 59). Por outro lado, a dopagem no sítio do Co revela-se pouco, ou quase nada efetiva. Significativamente, Pinitsoontorn *et al.* (57) não obteve melhora significativa de  $zT$  para uma gama variada de dopantes (Cr, Fe, Ni, Cu e Zn). Em especial, terras raras são também frequentemente utilizadas na dopagem do sítio do Ca (54, 60, 65). Wang *et al.* (54), considerando-se as mesmas concentrações de dopantes, demonstrou que  $\alpha$  aumenta gradualmente com o aumento da massa dos íons de terra rara (diminuição do raio cristalino), enquanto  $\kappa$  diminui. Esta diminuição de  $\kappa$  é explicada em função do aumento da massa dos íons de terra rara, o que favorece o espalhamento de fônons, já o aumento de  $\alpha$  é entendido via aumento da correlação eletrônica em função da diminuição do raio cristalino, que leva a uma renormalização no sentido positivo da massa efetiva  $m^*$  (25). A diferença de raios cristalinos entre a terra rara (dopante) e o  $\text{Ca}^{2+}$  introduz tensões na rede do CCO, resultando em uma mudança da largura de banda efetiva e uma distorção da densidade de estados eletrônicos do sistema na superfície de Fermi (54). Por sua vez, de modo muito ilustrativo, os resultados apresentados por Nong *et al.* (65) demonstraram comparativamente que a dopagem por terras raras (no caso, La) no sítio do Ca é mais eficiente que a dopagem do sítio do Co (dopado com Fe). Por fim, muito recentemente Saini *et al.* relatou um recorde de eficiência termoelétrica via dopagem com Tb, com  $zT$  no valor de 0,74, atribuído a um aumento de  $\alpha$  devido a diminuição da densidade de portadores de carga (buracos) e a uma diminuição de  $\kappa$  devido à incorporação de um íon pesado (Tb) à estrutura do CCO, otimizando o processo de espalhamento de fônons (60). Porém, Saini *et al.* também observa uma diminuição da concentração de íons de  $\text{Co}^{4+}$ , o que poderia também explicar o aumento de  $\alpha$  (Eq. 5) e, conseqüentemente, o recorde em  $zT$ .

Por outro lado, do ponto de vista teórico, a dopagem do Co no subsistema  $\text{CoO}_2$  pode causar grandes mudanças nas propriedades física do sistema, haja vista que a estrutura de

bandas e, conseqüentemente, os mecanismos de transporte são afetados (66). Entretanto, há muito poucos relatos experimentais que indicam a dopagem no sítio do Co no subsistema  $\text{CoO}_2$  (48, 53, 58). Porém, estes relatos são extremamente controversos. Wang *et al.* (48, 53) apresenta resultados obtidos para dopagem com Fe, Mn e Cu; através de estudo da correlação eletrônica nos sistemas inferem que o Fe e o Mn substituem o Co no subsistema  $\text{CoO}_2$ , enquanto que o Cu substitui o Co no subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ . Para a dopagem com Fe Wang *et al.* obtém um  $zT$  de 0,38. Entretanto, especialmente para o Fe, relatos experimentais a partir de análises de absorção de raios-X (XAS - *X-ray absorption spectroscopy*) contestam enfaticamente a incorporação do Fe no subsistema  $\text{CoO}_2$  (67, 68). Em especial, Prasoetsopha *et al.* associa às medidas XAS cálculos de primeiros princípios implementados via teoria do funcional de densidade (DFT) de modo a simular as curvas de absorção (68), os resultados obtidos demonstram de modo consistente a incorporação do Fe no subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ . Este trabalho ilustra de modo significativo aqui a potencialidade da técnica de XAS associada ao DFT. Já Huang *et al.* (58) utilizando o In para a dopagem do CCO, por estudos estruturais, infere também a substituição do Co no sistema  $\text{CoO}_2$  pelo In. Aqui, contudo, os resultados obtidos para  $zT$  são estranhamente baixos, mesmo para a amostra não dopada de CCO.

---

### 3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a preparação e a caracterização estrutural dos óxidos  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (CCO). O CCO é um material relativamente novo, poucas informações são encontradas na literatura a respeito do processamento deste material, de modo que a determinação dos corretos parâmetros de preparação são, em um primeiro momento, fundamentais para um desenvolvimento de sistemas que visem a otimizar as propriedades termoelétricas neste material. Especificamente, o foco do trabalho está na engenharia microestrutural do CCO. Pretendemos preparar as amostras a partir do método dos precursores poliméricos, Pechini modificado, o qual permite a obtenção de material em escala nanométrica (pós finos) para a posterior sinterização. Em particular, o controle da morfologia e granulidade dos pós preparados será, de modo original, realizado através do controle do potencial hidrogeniônico (pH) da solução precursora (69). Seguindo os resultados apresentado por Bernik *et al.* (52) utilizaremos a técnica de prensagem a frio com bordas livres para preparação das pastilhas verdes para posterior sinterização. Os parâmetros de preparação serão otimizados de modo a obtermos uma estrutura no sentido de uma melhor resposta termoelétrica do sistema.

---

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na sequência, discernindo os aspectos preponderantes da revisão bibliográfica, apontamos categoricamente a técnica de preparação escolhida e as técnicas de caracterização estrutural utilizadas.

### 4.1 O Método Pechini Modificado

Dentre os vários métodos de síntese utilizados para preparação de óxidos, o método dos precursores poliméricos, mais conhecido como Pechini, tem sido muito utilizado. Entre as suas vantagens destacamos a obtenção de materiais em escala nanométrica, alta pureza e homogeneidade química de preparação. O método polimérico utiliza-se de um ácido policarboxílico<sup>1</sup>, como o ácido cítrico, para formar um quelato<sup>2</sup> estável solúvel em água, partindo dos sais solúveis do metal de interesse, o citrato metálico (18). O citrato metálico é submetido a uma temperatura de 100 °C para então adicionar um póliálcool<sup>3</sup>, como o etilenoglicol, levando à reação de poliesterificação, onde os quelatos reagem com o álcool formando ésteres<sup>4</sup> e água. O composto formado é aquecido para remover o excesso de solventes (como a água) e então uma resina polimérica é formada. A preparação adequada do precursor dá origem a um gel quimicamente homogêneo com respeito à distribuição dos cátions, quer por sua vez determina a homogeneidade composicional da amostra a ser preparada (70-72). A resina é novamente aquecida a uma temperatura mais elevada para remover os resíduos orgânicos e então os metais combinam-se quimicamente para formar o composto desejado. Maiores proporções de ácido cítrico em relação ao metal levam a formação de uma resina mais uniforme em termos da distribuição dos íons na cadeia polimérica, possibilitando maior homogeneidade e menor interação entre os íons, que por sua vez não possibilita a formação de *clusters*<sup>5</sup> de íons metálicos. O esquema reacional para a síntese via método Pechini está esquematicamente ilustrado na Figura 6. Estas reações ocorrem em meio aquoso sem a necessidade de atmosfera especial ou de vácuo.

---

<sup>1</sup> Em química orgânica, ácidos carboxílicos, ácidos orgânicos, são oxiácidos orgânicos caracterizados pela presença do grupo carboxila, em fórmulas químicas, esses grupos são tipicamente representados como COOH ou CO<sub>2</sub>H.

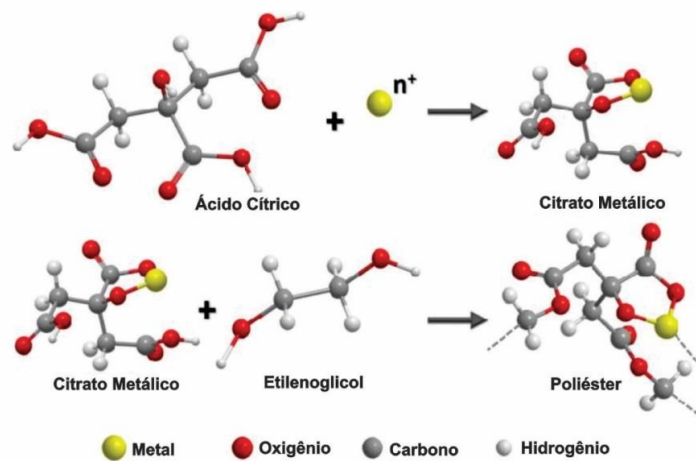
<sup>2</sup> Um *quelato* é um composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura de compostos orgânicos.

<sup>3</sup> Álcool com vários grupos hidroxilas (OH).

<sup>4</sup> Classe de compostos orgânicos derivados da reação de ácido com álcool. Os ésteres mais comuns que se encontram na natureza são as gorduras e os óleos vegetais, os quais são ésteres de glicerol e de ácidos graxos.

<sup>5</sup> *Clusters*: ligação metal-metal.

Neste processo químico há a possibilidade do controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos com custo benefício relativamente baixo, pois a preparação não necessita de aparelhagem sofisticada. Outro fator importante diz respeito ao controle do potencial hidrogeniônico (pH) da solução precursora; através da variação do pH pode-se obter estruturas com graus de agregação diferentes (69), o que do ponto de vista da engenharia microestrutural, como colocado anteriormente, pode surtir efeito significativo nas propriedades térmicas do produto final obtido.



**Figura 6** - Ilustração pictórica da formação do citrato metálico a partir da reação entre o ácido cítrico e o metal que, por sua vez, na sequência reacional, num processo de esterificação, reage com o etilenoglicol dando origem a uma resina sólida quimicamente homogênea com respeito à distribuição dos cátions na rede polimérica.

**Fonte:** Do autor.

No procedimento básico de preparação primeiramente diluímos o ácido cítrico em água destilada, nesse processo os grupos carboxílicos localizados nas extremidades das moléculas de ácido cítrico liberam átomos de hidrogênio na solução. Aqui os grupos carboxílicos atuam como catalizadores. Na sequência os nitratos metálicos, em nosso caso nitrato de cobalto e nitrato de cálcio, são adicionados à solução. As moléculas de ácido cítrico reagem com estes nitratos formando os citratos metálicos a partir de ligações do tipo covalente entre metais e oxigênios dos grupos carboxílicos, liberando ácido nítrico, reduzindo o pH da solução. Essas moléculas de ácido nítrico, por sua vez, atuam como catalizadores no processo de esterificação envolvendo o etilenoglicol e os citratos metálicos, formando a rede polimérica. Por outro lado, as moléculas de ácido nítrico podem também induzir diretamente a quebra das moléculas de etilenoglicol, de modo a diminuir a eficiência do processo de esterificação. Com essa questão em mente, um ponto de equilíbrio usualmente é alcançado empiricamente via correção do pH da solução mediante adição de

uma base (amônia por exemplo), a fim de otimizar o processo e, conseqüentemente, com respeito aos cátions, obter melhor distribuição na rede polimérica da resina formada.

Finalmente, a resina é calcinada à temperaturas moderadas, entre 250 e 300 °C, liberando água e provocando rompimento de ligações químicas de compostos orgânicos, de forma a obter o *puff* carbonizado, que então, é desaglomerado e submetido a tratamentos térmicos em temperaturas relativamente altas, entre 750 e 850 °C para decomposição e liberação de resíduos orgânicos, afim de, obter amostras com alto grau de pureza e com a estequiometria desejada.

## 4.2 Técnicas de Caracterização

### 4.2.1 Análises Térmicas

As técnicas de análise térmica são baseadas na medida das mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura. Empregaremos duas técnicas de análise térmica para estudar as reações de decomposição das resinas e dos pós: a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA).

A termogravimetria é uma técnica em que a variação de massa de uma substância é registrada em função da temperatura e/ou do tempo. As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura, permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo. As análises de TG, permitirão identificar a temperatura onde há eliminação da matéria orgânica e a formação do óxido, podendo estabelecer, no nosso caso em particular, a razão molar de Ca e Co no produto.

Já a técnica de DTA consiste em registrar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência em função da temperatura do sistema como um todo ou do tempo. Aqui o fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência na mesma temperatura é registrado em função da temperatura do sistema global, ou seja, a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) do sistema. Nas medidas de DTA geralmente utiliza-se alumina como material de referência, e um gás inerte é utilizado durante as medidas. As análises de DTA permitirão identificar os eventos exotérmicos ( $\Delta H < 0$ ), que serão característicos principalmente da combustão da matéria orgânica presente na resina usada, e eventos endotérmicos ( $\Delta H > 0$ ) referentes à cristalização do material e estudar o comportamento estrutural do composto na faixa de temperatura proposta, observando a temperatura de formação das diferentes fases cristalinas ou formas polimórficas, possíveis no material preparado.

#### 4.2.2 Difractometria de Raios X

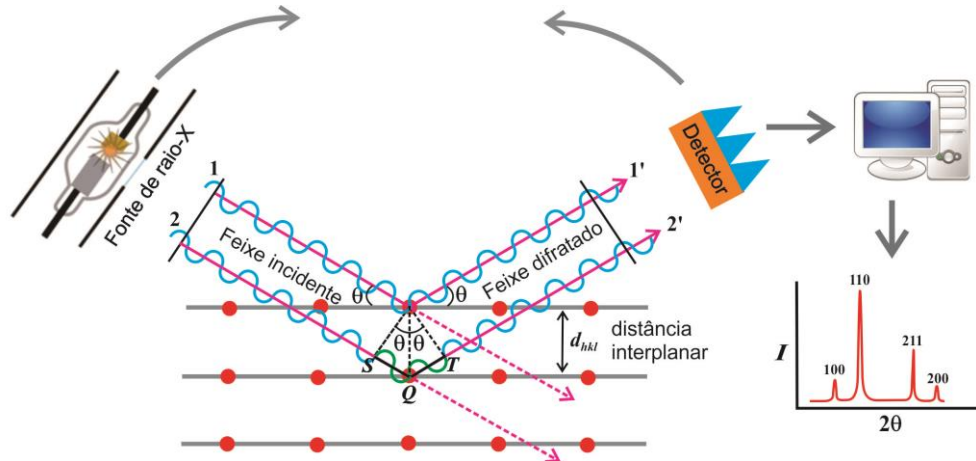
A difratometria de raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. A radiação que incide sobre um material a ser observado em um equipamento DRX é produzida em um sistema onde um filamento aquecido (cátodo) emite elétrons que são acelerados por um campo elétrico em direção a um alvo metálico (ânodo); os átomos que constituem o ânodo são ionizados devido à colisão com os elétrons incidentes gerando, desta forma, níveis eletrônicos desocupados; uma vez sendo estes níveis desocupados mais internos, elétrons de níveis superiores vão transitar para esse nível interno desocupado, emitindo um feixe de raio-X com comprimento de onda bem definido correspondente a transição. Os raios X emitidos pelo ânodo possuem comprimento de onda ( $\lambda$ ) da mesma ordem de grandeza do espaçamento interplanar ( $d$ ) dos átomos que constituem a material. Na óptica física um feixe eletromagnético incidente num arranjo periódico com  $\lambda \sim d$ , resulta em um padrão de difração característico do arranjo espalhador. Assim a difração pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente. Para que tenhamos interferência construtiva em um detector na direção do feixe espalhado, a diferença de caminho entre os feixes de raios X adjacentes deve ser um número inteiro de comprimento de onda da radiação ( $\lambda$ ). Essa relação corresponde à lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (7)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento conforme definido na Figura 7.

Um feixe de raios-X ao ser difratado por uma amostra contém, portanto, informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, o arranjo atômico e a geometria cristalina. Dessa maneira, um padrão de difração de raios X nos permite inferir a estrutura cristalina do material preparado. Informações adicionais importantes a cerca do tamanho médios dos grãos nanométricos, bem como microdeformações presentes e, ainda, até mesmo os parâmetros de redes e a composição de fases podem ser obtidas por técnicas associadas à difração de raios X, tais como o gráfico Williamsom-Hall e o refinamento Rietveld.





**Figura 7** – Diagrama ilustrativo de como a estrutura cristalina (mostrado esquematicamente como grade de difração) pode ser determinada através de difração de raios X. O detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector mede a intensidade ( $I$ ) de fótons de raios X difratados à medida que o feixe incidente e o detector se movem em  $\theta$ . Assim o padrão de difração dos raios X é registrado. Nos ângulos onde a equação de Bragg é satisfeita obtemos picos de interferência construtiva. A altura do pico é uma função da interação dos raios X com o cristal e a intensidade da fonte.

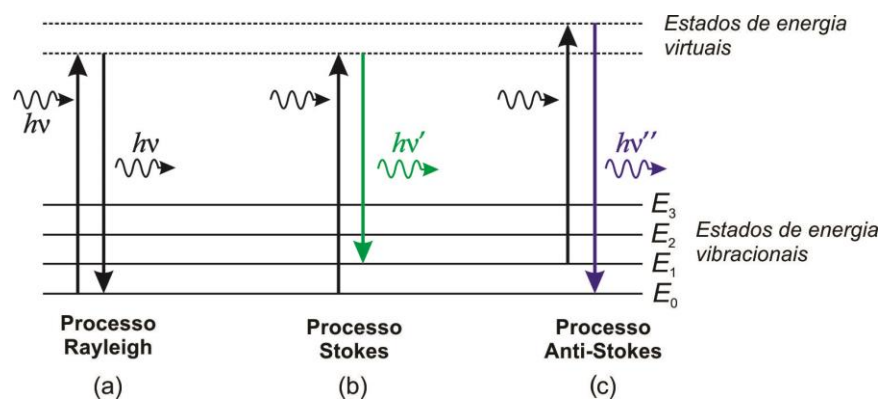
Fonte: Do autor.

#### 4.2.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

O método de Raman consiste em incidir luz monocromática sobre o material e analisar a resposta dada por ele através do espalhamento da luz. Quando a luz interage com o material ela causa excitações elementares associados aos modos normais de vibração. Desta forma, para excitar um material devemos fornecer energia correspondente aos seus níveis vibracionais. No efeito Raman o fóton incidente carrega uma energia maior comparado à diferença de energia dos primeiros níveis vibracionais do material, devido ao fato de que, para haver absorção de energia o fóton deve gerar um momento de dipolo elétrico no material, mas esse fenômeno em alguns casos não ocorre. Neste sentido, o material vibra proveniente da indução de um momento de dipolo elétrico causado pela a interação do campo elétrico da luz com as cargas dos átomos que compõem o material. Então, quando o material absorve a energia do fóton incidente ficando excitado e, na sequência, reemiti outro fóton de mesma energia que a do fóton incidente, novamente voltando para seu estado de menor energia ( $E_0 \rightarrow E_0$ ), dizemos que houve um espalhamento elástico, espalhamento Rayleigh, Figura 8(a). Em outros casos o material pode não voltar ao estado fundamental ( $E_0 \rightarrow E_1$ ), emitindo um fóton com energia menor que o fóton incidente, processo Stokes<sup>6</sup>, Figura 8(b). Já em outros casos o material já está excitado, em um estado vibracional de maior energia ( $E_1$ ). Portanto, quando o fóton incidente é absorvido, o material reemiti um fóton

<sup>6</sup> Esta denominação é em homenagem a George Gabriel Stokes, um matemático irlandês que descobriu a fluorescência em 1852.

mais energético e volta para um estado menos energético que o estado excitado anterior à absorção do fóton ( $E_0$ ), ou seja, o material perde energia para o fóton, processo anti-Stokes, Figura 8(c). Nos casos do espalhamento Stokes e anti-Stokes houve um espalhamento inelástico. Desse modo, em sólidos cristalinos, a observação da energia dos fótons espelhados inelasticamente com relação à energia do fóton incidente, denominada de deslocamento Raman, estão tipicamente correlacionados aos modos normais de vibração do material, podendo ser usados para caracterizar uma dada estrutura cristalina, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o seu grau de desordem, de maneira não destrutiva e bastante precisa.

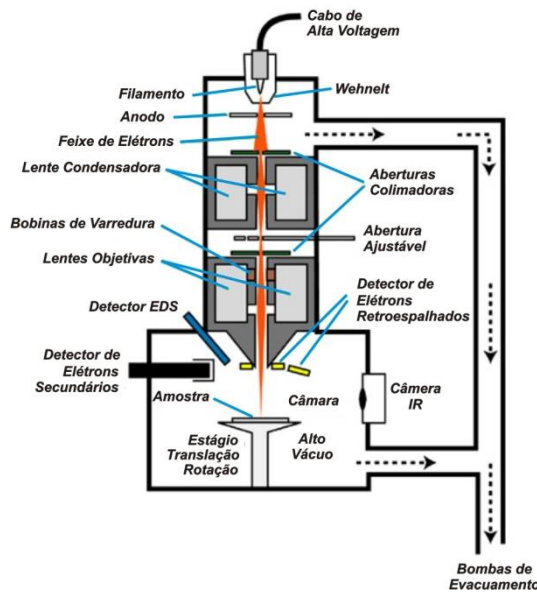


**Figura 8** - Diagrama dos níveis vibracionais de energia para os processos (a) Rayleigh (b) Stokes e (c) Anti-Stokes.

**Fonte:** Do autor.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento usado para a análise microestrutural de materiais sólidos, devido à sua alta resolução, facilidade de operação, tamanho reduzido, confiabilidade nas medidas e fácil preparação da amostra para a análise. A magnificação máxima conseguida em MEV fica entre os valores obtidos para um microscópio ótico (MO) e um microscópio eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (atualmente existem ainda instrumentos com resolução de até 1 nm), além do fato de que uma imagem obtida através da técnica de microscopia eletrônica é de fácil interpretação. O MEV, conforme pode ser visto na Figura 9, consiste basicamente de uma coluna optoeletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

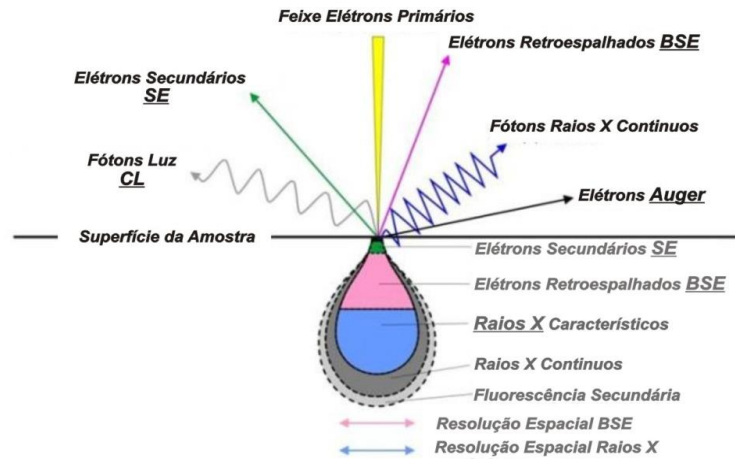


**Figura 9** – Representação esquemática dos componentes do MEV.

Fonte: Do autor.

Os elétrons, dentro da coluna de alto vácuo, são gerados a partir de um filamento de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre ânodo e cátodo. O canhão de elétrons gera um feixe com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe de elétrons passa por várias lentes eletromagnéticas, para que seja produzido um feixe focalizado e com diâmetro diminuto. O feixe é defletido sobre a amostra por um par de bobinas eletromagnéticas, situadas acima da lente objetiva, que são responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. Os elétrons, uma vez incidindo sobre a superfície da amostra, provocam a emissão de uma série de radiações (Figura 10) tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc.. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A formação de imagens é realizada através dos sinais relativos aos elétrons secundários o que permite alcançar imagens nítidas da superfície, seja ela polida ou de fratura. Os elétrons retroespalhados são provenientes de colisões elásticas e inelásticas que resultam em um espalhamento de elétrons provenientes do feixe primário para fora do volume da amostra. A seção de choque de retroespalhamento é função do número atômico dos elementos presentes na amostra (73), sendo que a imagem obtida por elétrons retroespalhados carrega informação a respeito da composição da amostra em seu contraste.



**Figura 10** – Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons primários, incidentes, sobre a superfície de uma amostra e abaixo da superfície da amostra têm o volume de interação.

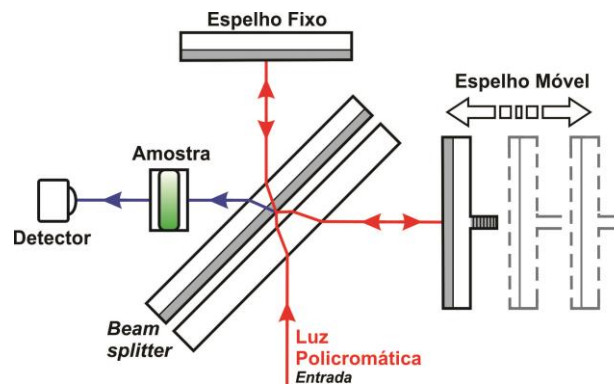
Fonte: Do autor.

#### 4.2.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica utilizada para obter espectros de absorção e emissão de sólidos, líquidos e gases, possibilitando a identificação dessas substâncias. Do ponto de vista da aplicação, o espectro infravermelho é dividido em infravermelho próximo com número de onda entre 15.000 e 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , infravermelho médio entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  e infravermelho distante entre 400 e 10  $\text{cm}^{-1}$ . O infravermelho médio é a região de maior aplicação para identificação e análise de substâncias orgânicas, quando comparada com as demais regiões, por apresentar maior intensidade de absorção.

A espectrometria de absorção no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR - *Fourier-Transform InfraRed spectroscopy*) é uma técnica interferométrica, que se destaca em relação à técnica convencional baseada em elementos dispersivos, por fornecer resultados em uma faixa espectral maior e de modo muito mais rápido. O princípio básico de funcionamento de um espectrômetro FTIR é ilustrado na Figura 11. Um feixe de luz infravermelho policromático emitido por uma fonte é levado a um interferômetro de Michelson. Este feixe é primeiramente dividido em dois por um espelho semitransparente, denominado de *beam-splitter*, colocado exatamente num ângulo de  $45^\circ$  com relação aos dois espelhos ortogonalmente colocados, um fixo e outro móvel, de modo que os feixes seguem cada um em direção a um dos espelhos. Os feixes são refletidos pelos espelhos novamente em direção ao *beam-splitter*, onde interferem um com o outro. A interferência pode se dar entre dois extremos, construtivamente, se a diferença de caminho óptico ( $\Delta s$ ) entre os dois feixes pelos dois ramos é um múltiplo inteiro de um comprimento de onda ( $\Delta s = n \lambda$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ ), ou destrutivamente, se a diferença de caminho óptico for um múltiplo ímpar de meios

comprimentos de onda ( $\Delta s = (2n+1) \lambda/2$ ). Como o feixe é policromático, com uma variação do caminho óptico através do deslocamento do espelho móvel, a luz resultante da interferência entre os dois feixes formará uma imagem interferométrica (interferograma) característica dos diferentes componentes da luz policromática. Este feixe resultante é levado até a amostra em questão que, dependendo de suas características físicas e químicas, absorverá diferentes componentes desta luz, modificando a figura interferométrica formada inicialmente. A luz (figura interferométrica) então finalmente é medida (determinada) em um detector convenientemente colocado após a amostra. A informação espectral é obtida através da análise das componentes presentes na figura interferométrica via análises de transformadas de Fourier.



**Figura 11** - Diagrama esquemático espectrômetro FTIR.  
Fonte: Do autor.

Fisicamente esta técnica envolve a interação ressonante entre os fótons na região do infravermelho com os estados vibracionais do material. Essa interação somente ocorre se a energia do fóton for exatamente igual à diferença de energia correspondente a uma transição entre modos vibracionais em estados energéticos diferentes. Em uma estrutura cristalina os átomos/íons se encontram em arranjos periódicos específicos e se movimentam em torno de sua posição de equilíbrio. Este movimento é condicionado pela própria estrutura do cristal. Para deslocamentos relativamente pequenos (com relação às distâncias interatômicas), este movimento em uma primeira aproximação pode ser tomado como o de um oscilador harmônico, (74). A energia potencial de um átomo/íon no sistema cristalino nesta aproximação é dada por:

$$U = \frac{1}{2} k_H x^2, \quad (8)$$

onde  $x$  é o deslocamento a partir da posição de equilíbrio, e  $k_H$  é a constante elástica de Hooke para baixas amplitudes vibracionais. Este potencial em escala atômica deve ser

tratado quanticamente como um poço de potencial em que as energias correspondentes às vibrações são discretizadas (75). Assim

$$E = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (9)$$

onde  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ,  $\nu$  é a frequência vibracional e  $h$  é a constante de Planck.

## 5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A seguir, apresentamos os detalhes da preparação das amostras, a partir do método Pechini modificado, bem como os detalhes da caracterização estrutural, no que se refere aos parâmetros de medidas utilizados e os locais onde foram realizadas as medidas.

### 5.1 Preparação

#### 5.1.1 Pós finos – Pechini Modificado

Preparamos as amostras (pós finos) através do método dos precursores poliméricos, Pechini modificado (76). Como vimos na seção 4.1, esta técnica é baseada na formação de quelatos sintéticos entre cátions metálicos e ácido cítrico em solução aquosa, o citrato metálico. Em temperatura apropriada adiciona-se um poliálcool, o etilenoglicol, ao citrato metálico de modo obtermos éster e água, o processo de poliesterificação. Aquecendo a solução em temperatura controlada forma-se então uma resina viscosa que quando calcinada obtém-se o óxido desejado.

Como ponto de partida foi feito o cálculo das massas dos compostos a partir do balanço do produto final desejado, o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Desta forma, tendo o número de átomos total de cada composto e suas massas molares, calculamos a massa para cada composto para obtermos o produto final com uma massa total definida de duas gramas.

Cálculo das massas:

*Produto final:*  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

$$\text{Ca} = 3 \times M_{\text{Ca}} = 3 \times 40,078 \text{ g/mol} = 120,234 \text{ g/mol};$$

$$\text{Co} = 4 \times M_{\text{Co}} = 4 \times 58,933 \text{ g/mol} = 235,72 \text{ g/mol};$$

$$\text{O} = 9 \times M_{\text{O}} = 9 \times 15,999 \text{ g/mol} = 143,991 \text{ g/mol}.$$

Assim, a massa molar total do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  é de 499,945 g/mol. Dessa maneira o número de moles relacionados a duas gramas de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  é simplesmente dado pela regra de três:

$$1 \text{ mol} \rightarrow 499,945 \text{ g}$$

$$n \rightarrow 2 \text{ g}$$

$$n = 0,0040 \text{ mol}$$

Tendo o número de moles a ser utilizados para o produto final e a massa molar dos nitratos, do ácido cítrico e do etilenoglicol (Tabela 1), calculamos a massa total individual dos produtos:

- ✓ Massa do nitrato de cálcio  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ :

$$m_{\text{Ca}} = 3 \times n \times M_{\text{Nca}} = 3 \times 0,004 \text{ mol} \times 236,15 \text{ g/mol} = 2,8338 \text{ g.}$$

- ✓ Massa do nitrato de cobalto  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ :

$$m_{\text{Co}} = 4 \times n \times M_{\text{Nco}} = 4 \times 0,004 \text{ mol} \times 291,04 \text{ g/mol} = 4,6566 \text{ g.}$$

- ✓ A relação das massas do ácido cítrico (AC) e cátions metálicos (M) escolhida foi AC:M = 3:1. Como temos 4 cátions de cobalto e 3 cátions de cálcio envolvidos no processo, temos um total M = 7. Então, para o cálculo da massa do ácido cítrico, temos:

$$m_{\text{AC}} = 3 \times 7 \times n \times M_{\text{AC}} = 3 \times 7 \times 0,004 \text{ mol} \times 192,13 \text{ g/mol} = 16,1389 \text{ g.}$$

- ✓ Para o etilenoglicol (EG) utilizamos a relação EG:AC = 40:60, então,

$$m_{\text{EG}} = 4 \times 16,1389 \text{ g} / 6 = 10,7592 \text{ g.}$$

Como o etilenoglicol é um líquido, dividimos a sua massa pela sua densidade (1,11 g/mol), afim de, obtermos o volume a ser utilizado de 9,6930 ml.

**Tabela 1** - Produtos utilizados e suas respectivas massas.

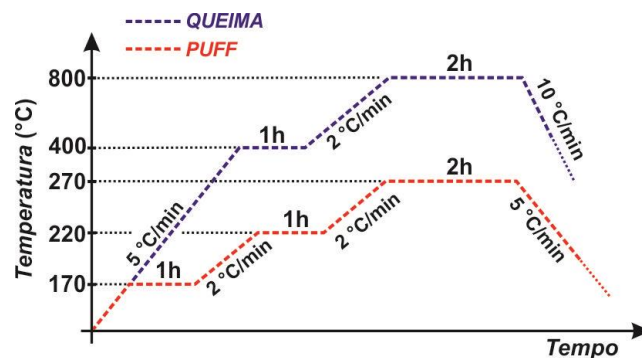
Reagentes	Fórmula	Origem	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	Massa (g)
Nitrato de Cálcio tetra-hidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99	236.15	2,8338
Nitrato de Cobalto hexa-hidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98	291.04	4,6566
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma Aldrich	99,8	62,07	10,7592
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99	192.13	16,1389
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	Sigma Aldrich	-	63,01	-
Hidróxido de Amônia	$\text{NaOH}$	Sigma Aldrich	-	40,00	-

Fonte: Do autor.



Tendo as massas calculadas, os nitratos de cobalto e cálcio foram dissolvidos em solução aquosa de ácido cítrico a 60°C por 15 minutos sob constante agitação para obtenção do quelato. A temperatura do quelato obtido foi então elevada até 110 °C, nesse ponto adicionou-se o etilenoglicol. A solução foi mantida sob agitação por aproximadamente 15 minutos para a otimização do processo de poliesterificação. A partir deste ponto a temperatura do composto foi abaixada a níveis moderados (por volta de 70 °C e 90 °C) ainda sob agitação de modo a eliminarmos água e formarmos a resina polimérica.

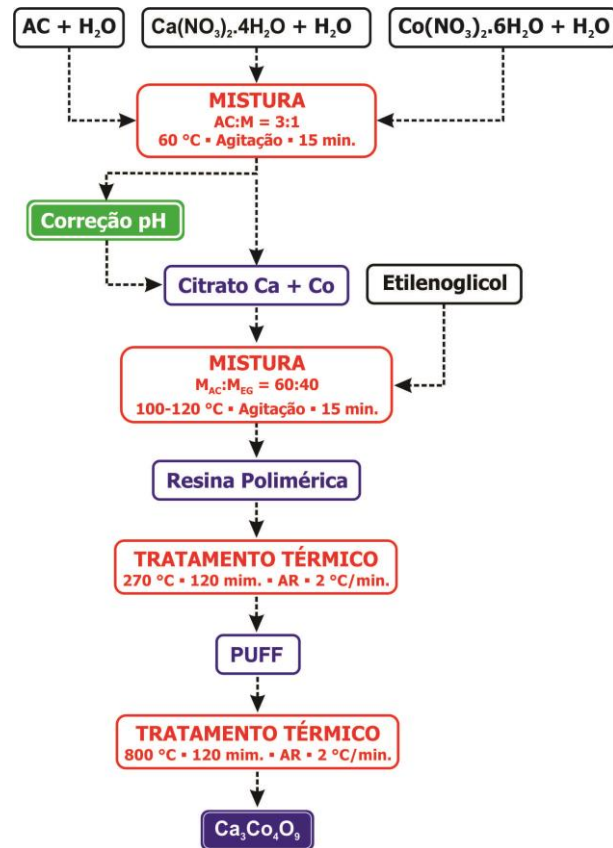
Após atingir uma alta viscosidade, a resina obtida foi colocada em um forno do tipo mufla para secagem final e eliminação do material orgânico a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 200 °C por 60 minutos, 2 °C/min até 250 °C por 60 minutos e, finalmente, por 2 °C/min até 300 °C por 120 minutos. A taxa de resfriamento foi de 10 °C/min até 30 °C. Uma taxa de resfriamento rápida se faz necessária de modo que consigamos obter um pó amorfo com elementos desejados. O material neste ponto preparado é comumente denominado de *puff*. O *puff* foi então macerado em almofariz de ágata e peneirado até obtermos uma granulometria inferior a 106 µm. Finalmente o *puff* foi submetido a uma calcinação de modo a obtermos o óxido cristalino desejado. A Figura 12 apresenta a rampa da temperatura *versus* tempo de preparação do *puff* e da queima do óxido CCO.



**Figura 12** – Curvas de temperatura *vs.* tempo de obtenção do *puff* e da queima dos pós de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

**Fonte:** Do autor.

A fim de variarmos a morfologia e a granulometria do material final, variamos o pH dos quelatos através da adição de ácido nítrico e hidróxido de amônio, no sentido de abaixarmos e elevarmos o pH, respectivamente. Preparamos um conjunto de amostras com pH = 0 e 2. A Figura 13 apresenta o fluxograma esquemático da preparação dos pós de CCO.



**Figura 13** – Representação esquemática da rota de preparação dos pós de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  via método Pechini modificado.

Fonte: Do autor.

### 5.1.2 Pastilhas sinterizadas

A seguir apresentamos as especificações de prensagem e sinterização de pastilhas preparadas a partir dos pós finos de CCO com diferentes granulometrias (pH = 0 e 2). Inicialmente os pós finos de CCO são misturados a uma solução de álcool polivinílico - PVA (concentração de 0,1 g/ml) como ligante. Os pós finos assim preparados são pesados em quantidades específicas de modo a obtemos pastilhas cerâmicas de dimensões aproximadas de 5 mm de diâmetro por 5 mm de comprimento. Estes materiais são então prensados de duas formas diferentes: (1) no primeiro processo a massa total do pó é colocada na matriz e prensada integralmente a frio – *prensagem a frio uniaxial convencional*; (2) já no segundo processo a mesma massa de material é dividida em pequenas frações (1/80), estas frações são então prensadas a frio individualmente uma após a outra até completar a pastilha – *prensagem a frio uniaxial com bordas livres*. Nos dois processos de prensagem a pressão utilizada foi de 450 MPa. As pastilhas verdes assim preparadas foram então sinterizadas em atmosfera de dinâmica de oxigênio (fluxo de 0,5 L/min) a temperatura de 850 °C por 16 horas. Um patamar intermediário em 400 °C por 4 horas foi adicionada de modo a eliminar o PVA.

## 5.2 Caracterização estrutural

A cinética reacional de preparação do CCO foi estudada via termogravimetria (TG) e por análise diferencial de temperatura (DTA) associadas às técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para a determinação da estrutura cristalina dos pós de CCO estudados neste trabalho foi utilizada a técnica de DRX e a espectrometria de espalhamento RAMAN. Já a morfologia dos pós finos foi determinada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química - LABIQ da UNIFAL-MG. O instrumento utilizado foi um TA Instruments - Q600 em fluxo de ar-sintético (100 ml/min) na faixa de temperatura de 20 °C até 1180 °C a uma taxa de 10 °C/min em cadinhos de alumina com massas amostrais de 10 mg. As medidas de DRX foram realizadas no laboratório de cristalografia da UNIFAL-MG coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria  $\theta$ -2 $\theta$ , empregando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os dados de DRX foram medidos a temperatura ambiente na faixa de  $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$  com uma taxa de  $0,01^\circ/5 \text{ s}$ . As medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas no Laboratório de análise e caracterização de fármacos - LACFar da UNIFAL-MG em espectrômetro de infravermelho Nicolet iS50 FTIR da Thermo Scientific acoplado a um ATR da Pike Technologies. As medidas de espectrometria de espalhamento RAMAN foram realizados no Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas (LPOE) da UNIFAL-MG. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente em um sistema modular da Horiba na geometria de detecção de fótons restroespalhados. Como fonte de excitação utilizamos um laser em estado sólido ( $\lambda = 535 \text{ nm}$ ). Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) o instrumento utilizado na aquisição das imagens foi um microscópio FEL, modelo Inspect F50, de alta resolução (FEG-SEM - *Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*) equipado com o detector EDS da Oxford, modelo X-MAX 80, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos do Departamento de Engenharia de Materiais da USP em São Carlos. As análises via microscopia eletrônica de transmissão (MET) nos valem de um microscópio com canhão de emissão de LaB<sub>6</sub>, de alta tensão 200 kV (Tecnai 20 D2030) no Centro de Microscopia da UFMG.

---

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

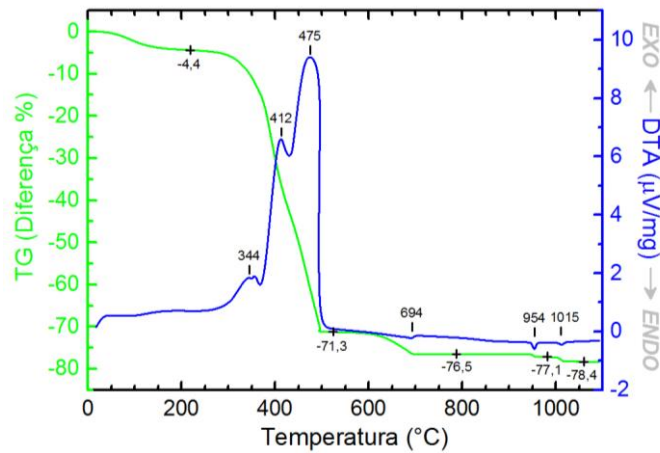
Aqui são apresentados os resultados das amostras obtidas e as nossas considerações.

### 6.1 Preparação do CCO

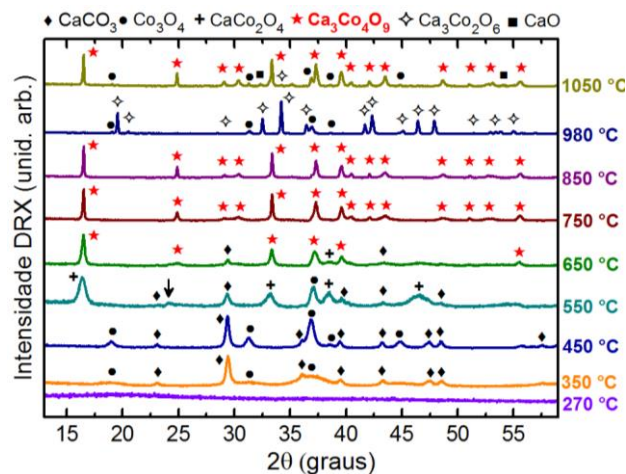
A Figura 14 apresenta as curvas de TG e DTA obtida a partir da queima do *puff* preparado para uma amostra sem a correção de pH. Os valores de pH obtidos aqui variaram entre 0,3 e 0,4. Já na Figura 15 temos os difratogramas obtidos através do tratamento térmico deste mesmo *puff* em diferentes temperaturas. Aqui a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até metade da temperatura final, manteve-se aqui a temperatura por 60 minutos; depois elevou-se a temperatura até a temperatura final a uma taxa de 2 °C/min, permanecendo ali por 120 minutos. A associação entre as análises térmicas (Figura 14) e os difratogramas (Figura 15) nos permitiu determinar a cinética química de processamento do CCO.

Observamos inicialmente na Figura 14 um pequeno pico endotérmico em torno de 100 °C correspondente a uma pequena perda de massa associado à evaporação de água residual. Na sequência há três picos exotérmicos sucessivos, na faixa de 350 - 500 °C, acompanhados por uma perda de massa de cerca de 60%. Os dois primeiros picos exotérmicos, um em aproximadamente 370 °C e o outro em 412 °C, estão associados aos processos de combustão, oxidação e cristalização que favorecem/levam à formação respectivamente das fases  $\text{CaCO}_3$  e de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , nitidamente, em maior medida, o segundo processo exotérmico relaciona-se à formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . O próximo pico exotérmico em 472 °C se relaciona ainda, muito provavelmente, à combustão de material orgânico e, principalmente, ao processo reacional entre o  $\text{CaCO}_3$  e o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tendo como produto o composto ternário  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ . Com o aumento da temperatura (650 °C) as proporções de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  diminuem consideravelmente. Seguindo a análise, observamos um pequeno pico endotérmico em aproximadamente 700 °C acompanhado por uma perda de massa de aproximadamente 5% associada à decomposição da fase ternária  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  levando a formação da fase pura de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (Figura 15, difratogramas para 650 e 750 °C). A fase  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  mostra-se estável até próximo a 950 °C, nessa temperatura observamos outro pico endotérmico com uma pequena perda de massa da ordem de apenas 0,6% correspondente à decomposição total do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  em  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figura 15, difratogramas para 980 °C). Mais adiante, observamos ainda outro pico endotérmico e uma perda de massa de 1,1% em aproximadamente 1010 °C, associado à decomposição do  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , instável a essa

temperatura, em muito provavelmente em  $\text{CaO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , favorecendo novamente a formação do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .



**Figura 14** - Curva de TG e DTA do *puff*.  
Fonte: Do autor.

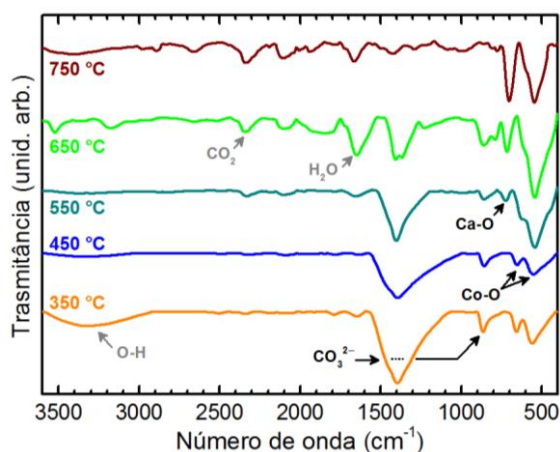


**Figura 15** - Padrões de difração obtidos a partir da queima do *puff* em diferentes temperaturas. As fichas cristalográficas utilizadas na indexação das fases foram:  $\text{CaCO}_3$  (PDF 005-0586);  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF 074-1656);  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  (JCPDS 51-1760);  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (JCPDS 21-0139);  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  (PDF 021-0138) e  $\text{CaO}$  (JCPDS 037-1497).

Fonte: Do autor.

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras preparadas a 270 °C (*puff*) e depois tratadas em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 16. As análises de FTIR nos permitem obter informações sobre a estrutura e a química dos materiais preparados em função da temperatura de preparação, corroborando os dados obtidos via análises térmicas e DRX. Primeiramente observamos a presença de uma banda larga centrada em aproximadamente em 3300  $\text{cm}^{-1}$  que diminui com o aumento da temperatura de processamento das amostras. Esta banda está associada a modos de estiramento do grupo O-H, presentes em água adsorvida na amostra (77). Observamos ainda uma grande banda centrada em aproximadamente em 1390  $\text{cm}^{-1}$ , que junto com a banda em 860  $\text{cm}^{-1}$ , são

atribuídos a modos vibracionais de grupos carboxílicos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) resultantes da decomposição das moléculas de nitratos (78). A observação destas bandas perdura até a temperatura de 650 °C, em concordância com os resultados de DRX (Figura 15, difratograma para 650 °C).



**Figura 16** - Espectros FTIR obtidos a partir da queima do *puff* em diferentes temperaturas.

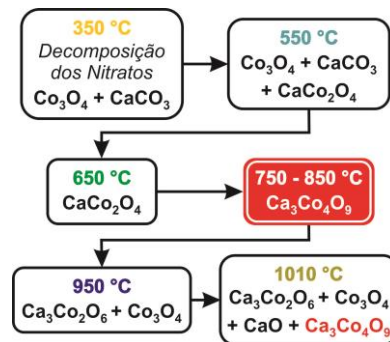
Fonte: Do autor.

Já as bandas de absorção na faixa de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  são usualmente atribuídas a modos vibracionais de íons em redes cristalinas (79). As bandas em torno de 550 e 660  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a modos vibracionais de estiramento do Co-O nos sítios octaedros  $\text{CoO}_6$  tanto do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em baixas temperaturas, como na camada  $\text{CoO}_2$  do CCO em 650 °C. Já a banda em torno de 725  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a modos vibracionais de estiramento do Ca-O nas camadas CFC do CCO ( $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ ) (42). Com o aumento da temperatura essas bandas aumentam em intensidade comprovando a formação do CCO em 750 °C. Notamos ainda para a amostra processada em 750 °C a presença de duas bandas fracas em 1650 e em 2340  $\text{cm}^{-1}$  associados à água e a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) adsorvidos no material, respectivamente.

A partir das análises de gravimetria (TG e DTA), DRX e FTIR podemos resumir esquematicamente a cinética reacional do processamento do CCO via método dos precursores poliméricos, Pechini modificado, como ilustrado na Figura 17.

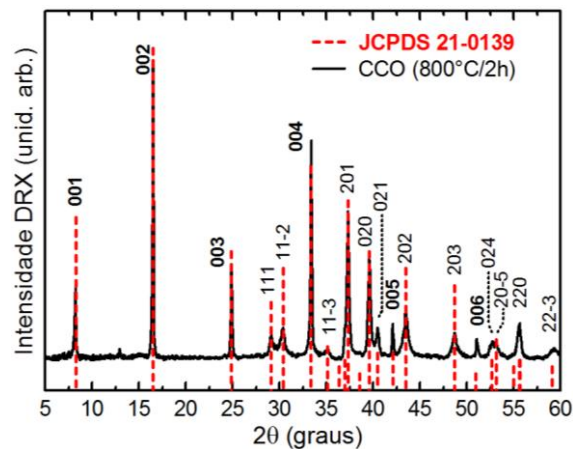
A partir da definição da cinética reacional descrita anteriormente foi definido o processo de preparação de acordo com o apresentado na seção 5.1 (Figura 13). Apresentamos na sequência uma análise de DRX e espectroscopia de espalhamento RAMAN detalhada para uma amostra sem correção de pH preparada a 800 °C por 2 horas. O CCO é um material novo, existe disponível pouca informação cristalográfica na literatura. As fichas cristalográficas que encontramos para o CCO são todas muito pobres, dentre estas a melhor é a ficha JCPDS 21-0139. Entretanto, como apresentado anteriormente, o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  possui uma

estrutura laminar composta por dois diferentes tipos de camadas que se alternam. Em uma das camadas, Ca, Co e O formão o composto  $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$  em uma estrutura cúbica de face centrada. Noutra camada, átomos de Co são cercados por seis átomos de O em um sítio octaédrico ( $\text{CoO}_6$ ), formando o composto  $\text{CoO}_2$  (80). Assim a associação destes padrões também deve ser capaz de indexar a estrutura do CCO. A Figura 18 apresenta o difratograma obtido para a amostra em questão juntamente com os dados cristalográficos extraídos da ficha JCPDS 21-0139.



**Figura 17** - Esquema da cinética reacional do CCO via Pechini modificado.

Fonte: Do autor.



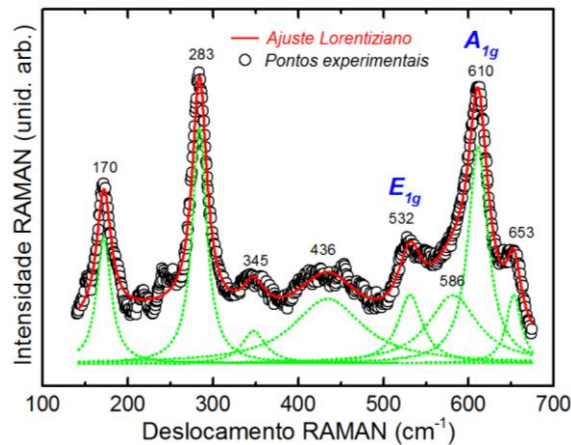
**Figura 18** - Padrão de difração obtido a partir do *puff* tratado em 800 °C por 2 horas em ar, indexado pela ficha cristalográfica JCPDS 21-0139.

Fonte: Do autor.

Por sua vez, devido a sua complicada estrutura e devido à relativa falta de dados experimentais e teóricos, a indexação dos modos observados no espectro RAMAN a modos vibracionais específicos é também atualmente muito difícil. Entretanto, considerando as diferenças de massas dos três elementos presentes na estrutura do CCO, é razoável atribuir a maioria dos modos vibracionais observados em alta frequência às vibrações da rede do oxigênio, o elemento mais leve, enquanto que os modos em baixa frequência são atribuídos ao movimento do Ca e do Co, elementos mais pesados (81). Entretanto, por comparação aos



resultados observados para o  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  (NCO) (82), que possui a mesma estrutura, associamos os modos em  $532$  e  $610\text{ cm}^{-1}$  a modos vibracionais com simetrias do tipo  $E_{1g}$  e  $A_{1g}$ , respectivamente. A identificação dos modos associados a cada subrede é útil e importante no que se refere à engenharia de defeitos no material. Na Figura 19 fizemos um ajuste do espectro observado com funções lorentzianas de acordo com os resultados experimentais apresentados por An *et al.* (81). Ainda, de acordo com o trabalho de An *et al.* o CCO apresenta um modo vibracional em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$ , este modo segundo Schrade *et al.* (83) é somente observado em amostras estequiométricas, com o aumento do número de vacâncias do sítio do oxigênio este modo gradualmente desaparece. Como não observamos este modo em nosso espectro, podemos concluir pela não estequiometria do sítio do oxigênio em nossa amostra, ou seja, a amostra possui densidade considerável de vacâncias no sítio do oxigênio.



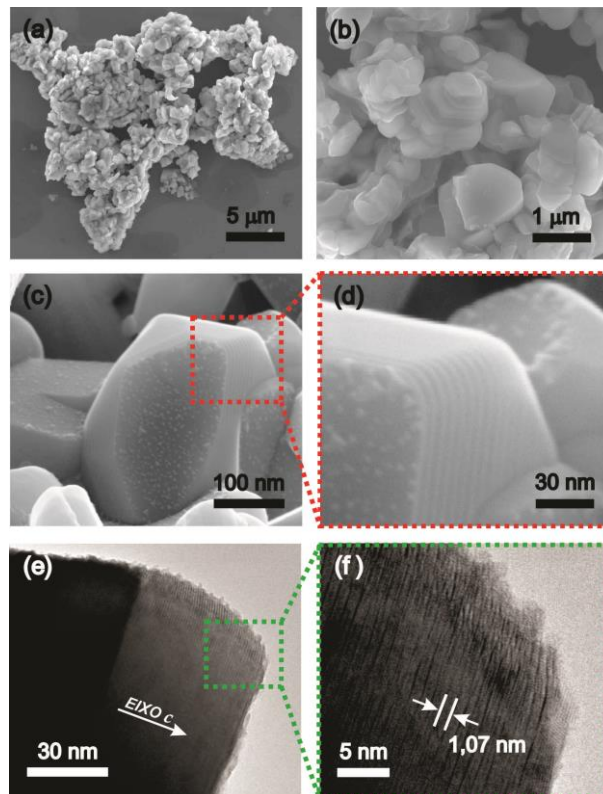
**Figura 19** - Espectro RAMAN obtidos a partir do *puff* tratado em  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas em ar. As linhas pontilhadas correspondem ao ajuste realizado com Lorentzianas de acordo com os modos vibracionais observados na referência (81).

**Fonte:** Do autor.

Realizamos testes tentativos de incorporação de oxigênio via tratamentos térmicos em atmosfera controlada de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) nas amostras, porém sem sucesso. O que nos fez suspeitar das alegações apresentadas por An *et al.* (81) no que diz respeito ao modo vibracional em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$ . Dada nossa experiência na preparação do CCO, observamos que na faixa de preparação do CCO ( $700$  a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a principal fase secundária encontrada é o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cujo modo vibracional principal (mais intenso) se encontra exatamente na mesma região espectral, em aproximadamente  $700\text{ cm}^{-1}$  (84, 85), associado à vibração do Co nos sítios octaédricos  $\text{CoO}_6$ . Deste modo, associamos o modo vibracional em  $700\text{ cm}^{-1}$  a resíduos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e não à vacâncias de oxigênio.



A fim de investigar a morfologia do material preparado, realizamos medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão da amostra preparada sem correção de pH a 800°C por 2 horas. A Figura 20 apresenta os resultados obtidos. Observamos uma estrutura granular disposta em aglomerados (Figura 20(a)). As imagens de maior resolução, por sua vez, demonstram um perfil laminar e facetado em escala submicrométrica (Figuras 20(b), 20(c) e 20(d)) característico do CCO, dado a sua estrutura peculiar. Já as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão revelam que os grãos facetados são ainda estruturados em camadas, subsistemas  $\text{CoO}_2$  e  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  (Figura 5), ao longo do eixo  $c$  do cristal. O período medido para a alternância entre os subsistemas é de 1,07 nm, em boa concordância com o esperado para o parâmetro de rede  $c$  do CCO ( $\sim 1,083$  nm) (39, 67) e o observado por outros grupos experimentais (23, 55, 86).



**Figura 20** - Imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura ((a), (b), (c) e (d)) e de tunelamento ((e) e (f)) do material tratado a partir do *puff* preparado em 800 °C por 2 horas em ar.

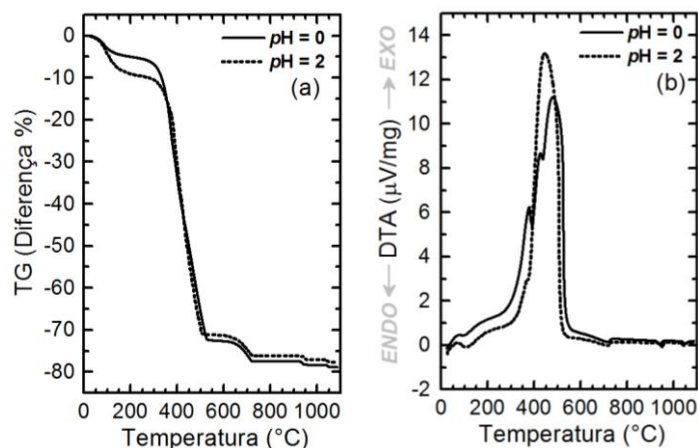
**Fonte:** Do autor.

Podemos concluir nesta etapa do trabalho que conseguimos preparar com sucesso o CCO. Partimos agora para a preparação do material em diferentes potenciais hidrogeniônicos (pHs).

## 6.2 O CCO com correção do pH

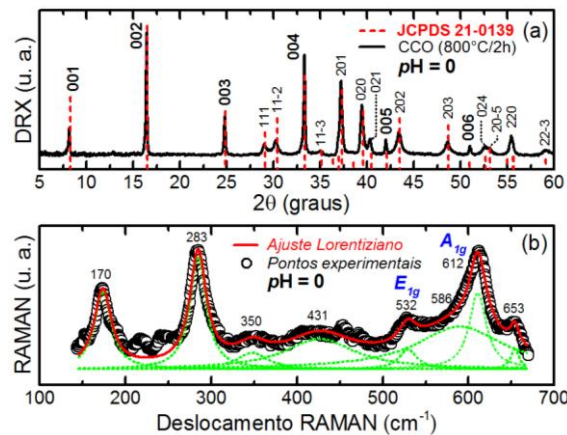
Entende-se que a preparação de materiais via método Pechini modificado em condições de pH alcalino leva a uma granulometria relativamente fina do material preparado (69). Este efeito é obtido devido ao aumento da eficiência do processo de quelagem com o aumento do pH, levando a uma expansão da cadeia polimérica de modo a contribuir para a desaglomeração do material preparado. Aqui nosso objetivo é obter materiais com diferentes granulometrias (pós finos) e avaliar a influência da granulometria na texturização do material prensado a frio com bordas livres e sinterizado, seguindo os resultados apresentado por Bernik *et al.* (52).

O pH da mistura dos precursores é baixo dada a presença do ácido cítrico, os valores observados em geral estão entre 0,3 a 0,5. Para a correção do pH adicionamos ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , solução 65%) à mistura de modo a obtermos o  $\text{pH} = 0$ , e hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , solução 30%) para elevar o pH para o valor de  $\text{pH} = 2$ . A Figura 21 apresenta as curvas de TG e DTA para as amostras com correção do pH ( $\text{pH} = 0$  e 2). Qualitativamente as curvas são similares a do material sem correção do pH (Figura 14), indicando que o material não sofre alterações significativas em sua cinética reacional em função do pH. Mais evidentemente observamos uma maior perda de massa a partir de  $100^\circ\text{C}$  devido à presença de maior quantidade de água na resina devido a adição das soluções de correção de pH (Figura 21(a)). Nas curvas de DTA (Figura 21(b)) identificamos os mesmos processos para todos os pHs, com a observação de os três principais picos exotérmicos (em aproximadamente  $378$ ,  $427$  e  $482^\circ\text{C}$ ), com o aumento do pH deixam de ser bem resolvidos (estreitamento do pico) devido a um aumento da taxa de combustão associada à presença dos elementos alcalinos adicionados à mistura (69).



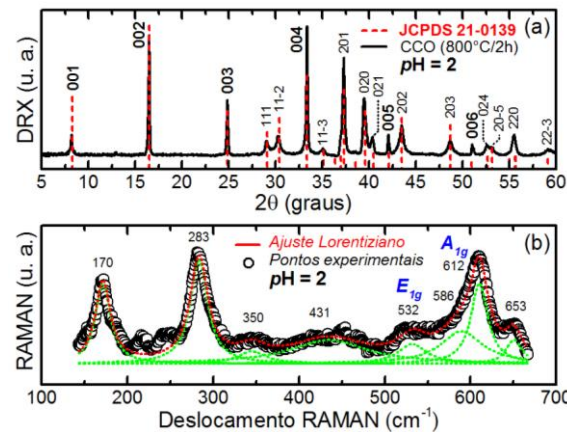
**Figura 21** - Curva de (a) TG e (b) DTA do *puff* com correção de pH.  
**Fonte:** Do autor

As amostras de CCO com diferentes pHs foram preparadas seguindo os mesmos procedimentos adotados para a amostras sem correção de pH (Figura 13). Assim, os *puffs* foram tratados termicamente em 800 °C por 2 horas em ar. As Figuras 22 e 23 apresentam os difratogramas e os espectros Raman obtidos para cada amostra.



**Figura 22** - (a) Difratograma e (b) espectro Raman para a amostra de **pH = 0** tratada termicamente em 800 °C por 2 horas em ar.

Fonte: Do autor.

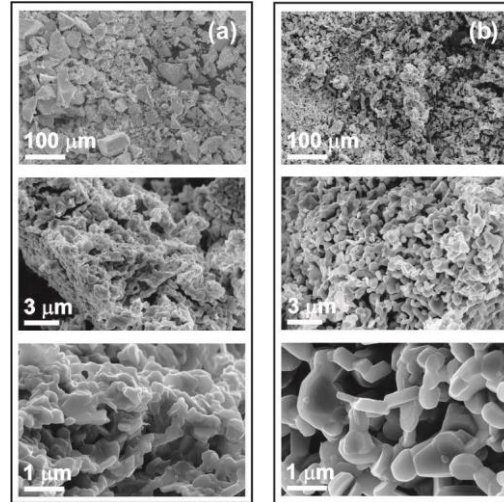


**Figura 23** - (a) Difratograma e (b) espectro Raman para a amostra de **pH = 2** tratada termicamente em 800 °C por 2 horas em ar.

Fonte: Do autor.

Essencialmente não há diferença entre os resultados obtidos, demonstrando a completa formação do CCO sem a segregação de fases secundárias. Não observamos variações nem da cristalinidade, nem de possíveis defeitos estruturais que pudessem introduzir tensões na rede cristalina dos materiais obtidos. Entretanto, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 24, revelam que a morfologia e a granulidade do material preparado é influenciada pelo pH do citrato precursor. Como pode

ser visto, a amostra de pH = 0 apresenta uma microestrutura aglomerada com partículas de dimensões inhomogêneas. Já para a amostra de pH = 2 conseguimos um pó com aglomeração relativamente baixa e com uma morfologia e tamanho de partículas bem definidos.



**Figura 24** – Imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica para as amostras tratadas termicamente em 800 °C em 2 horas em ar com (a) pH = 0 e (b) pH = 2.

Fonte: Do autor.

### 6.3 Estudos de sinterização e texturização do CCO

Como apresentado anteriormente, dada a estrutura laminar do CCO, suas propriedades térmicas apresentam caráter fortemente anisotrópico em relação às direções paralela e perpendicular da sua laminação (44, 52). Assim, amostras com alta densidade e alta texturização (orientação de grãos) teoricamente devem apresentar eficiências termoelétricas melhores (47). Nos processos de sinterização, uma das técnicas para se obter altas densidades é justamente se utilizar de pós precursores de baixa granulidade (pós finos), por outro lado a texturização é obtida através de técnicas de prensagem específicas. Aqui nosso objetivo é avaliar a densificação de pastilhas cerâmicas em função da granulidade e morfologia dos pós preparados de CCO com diferentes pHs. Avaliamos também comparativamente a texturização alcançada via dois diferentes processos de prensagem dos mesmos pós: prensagem a frio uniaxial convencional e com bordas livres.

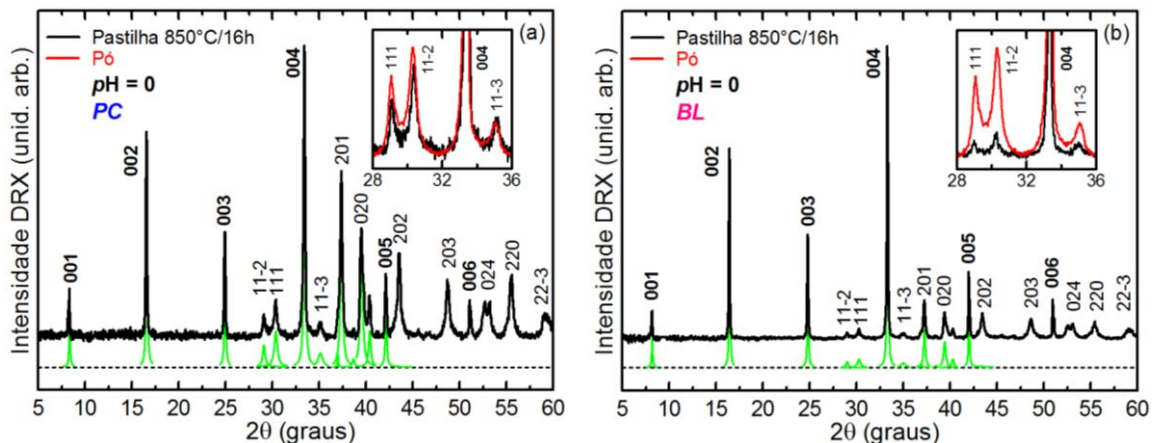
O grau de texturização (orientação) dos grãos nas pastilhas sinterizadas foi determinado através do fator de Lotgering ( $L$ ) (87) dados por

$$L = \frac{P - P_0}{1 - P_0}, \quad (7)$$

onde o parâmetro  $P$  é obtido pela razão entre a soma das intensidades dos picos de difração  $(00l)$  pela soma das intensidades de todos os picos  $(hkl)$  do mesmo intervalo para a amostra avaliada e  $P_0$  se obtém pela mesma razão, porém para uma amostra de referência sem texturização (pó). Assim

$$P = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}}. \quad (8)$$

As Figuras 25 e 26 apresentam os difratogramas obtidos para as pastilhas sinterizadas a partir dos pós de CCO preparados com  $\text{pH} = 0$  e 2, respectivamente. Aqui as amostras prensadas convencionalmente foram denominadas de *PC* (Figuras 25(a) e 26(a)) e as prensadas com bordas livres de *BL* (Figuras 25(b) e 26(b)). Na inserção de cada figura apresentamos o mesmo difratograma em comparação com o difratograma obtido para a amostra de referência, o pó inicialmente utilizado para a preparação das pastilhas sinterizadas. Primeiramente, de modo qualitativo, podemos observar nitidamente pelas inserções que a prensagem a frio uniaxial com bordas livres (*BL*) leva a uma texturização significativa em comparação com a amostra prensada convencionalmente (*PC*). Em função do  $\text{pH}$  observamos também que tanto para a prensagem convencional (*PC*) quanto para a amostra prensada com bordas livres (*BL*), a texturização aumenta com o aumento do  $\text{pH}$ , ou seja, com a diminuição da granulidade e com o aumento da definição da morfologia das amostras.

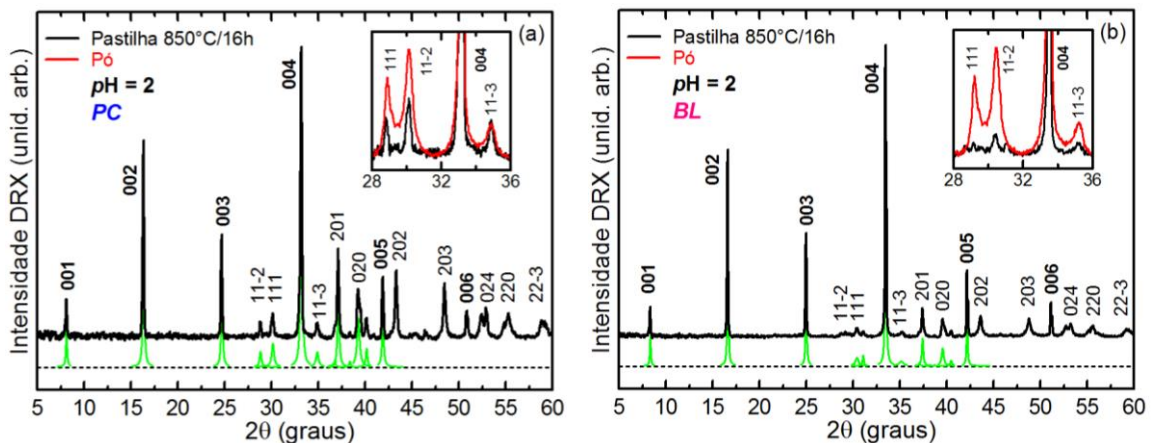


**Figura 25** – Difratograma obtido para a pastilha sinterizadas a partir do pó de  $\text{pH} = 0$  e prensada a frio uniaxial (a) de modo convencional (*PC*) e (b) com bordas livres (*BL*). As linhas verdes abaixo do difratograma correspondem às funções Lorentzianas utilizadas na determinação da intensidade dos picos de difração. A inserção compara os difratogramas para a pastilha sinterizada e o pó.

**Fonte:** Do autor.



Quantitativamente, os resultados obtidos pela determinação das intensidades dos picos de difração na faixa de  $2\theta = 8^\circ - 48^\circ$  (seguindo os parâmetros utilizados por Bernik *et al.* (52)), estão em acordo com os comentários anteriores. Para amostra sinterizada a partir do pó de pH = 0 prensada convencionalmente (PC) o valor obtido para o parâmetro de Lotgering foi  $L_{0;PC} = 0,11$ ; para a mostra também de pH = 0, porém prensada com bordas livres (BL) obtemos, como esperado, uma texturização muito maior,  $L_{0;BL} = 0,62$ . Por sua vez para a amostra sinterizada a partir do pó de pH = 2, obtemos  $L_{2;PC} = 0,35$  e  $L_{2;BL} = 0,70$ .

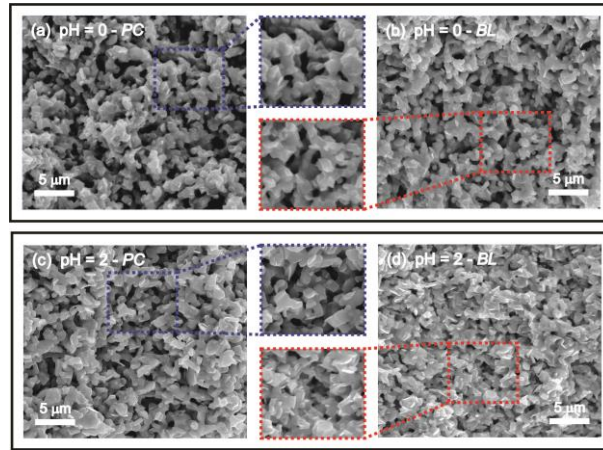


**Figura 26** - Difratoograma obtido para a pastilha sinterizadas a partir do pó de pH = 2 e prensada a frio uniaxial (a) de modo convencional (PC) e (b) com bordas livres (BL). As linhas verdes abaixo do difratograma correspondem às funções Lorentzianas utilizadas na determinação das intensidades dos picos de difração. A inserção compara os difratogramas para a pastilha sinterizada e o pó.

Fonte: Do autor.

Avaliamos também a microestrutura das amostras sinterizadas via microscopia eletrônica de varredura. A Figura 27 apresenta imagens representativas das superfícies internas às pastilhas cerâmicas (superfície da fratura) ao longo da direção de prensagem, para as amostras sinterizadas a partir dos pós com pH = 0 e pH = 2 e prensadas de modo convencional e com bordas livres. Qualitativamente observamos que a microestrutura das amostras sinterizadas prensadas nas duas diferentes maneiras são essencialmente diferentes. A amostra prensada a frio uniaxialmente de modo convencional (PC) apresenta um maior número de cavidades com relação à amostra prensada com bordas livres (BL) o que, muito provavelmente corresponderá a uma menor densidade. De modo não tão evidente, chamamos a atenção para a diferença de morfologia dos grãos entre as amostras PC e BL, enquanto que para a mostra prensada de modo convencional os grãos apresentam formas, em geral, arredondadas, a amostra prensada com bordas livres os grãos apresentam, por sua vez, forma menos definida devido à maior texturização alcançada (disposição dos grãos perpendicular à direção uniaxial de prensagem) e à maior densidade de grãos. Com relação à

variação do pH, as imagens reproduzem o observado nos pós (Figura 24), a amostra de pH = 0 (*PC* e *BL*) apresentam grãos com forma não tão definidas como a amostra preparada com pH = 2 (*PC* e *BL*).



**Figura 27** - Imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura das fraturas internas das pastilhas sinterizadas a partir dos pós de **pH = 0/pH = 2** e prensadas a frio uniaxialmente (a)/(c) de modo convencional (*PC*) e (b)/(d) com bordas livres (*BL*).

**Fonte:** Do autor.

Portanto, podemos aqui avaliar que, os diferentes pós precursores, com suas granulometrias e morfologias diferentes, levam efetivamente a pastilhas finais, sinterizadas, com densidades diferentes. No que se refere a texturização observamos também que as características dos pós são forte fator determinante. Por sua vez, de modo comparativo, a prensagem com bordas livres se revela efetivamente a melhor técnica de prensagem no sentido de obtermos uma maior texturização. De um modo geral, estes fatores influenciam diretamente as propriedades termoelétricas do CCO, de modo que devem ser consideradas relevantes no processamento deste material.

---

## 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação de mestrado apresentamos o estudo acerca da preparação e caracterização estrutural  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (CCO). Foi utilizada a técnica de preparação o método dos precursores poliméricos, mais conhecido como Pechini. A cinética reacional do material precursor foi determinada via análises térmicas, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A partir dos resultados obtidos determinamos os parâmetros ótimos de preparação do CCO. Aqui na caracterização estrutural dos pós preparados nos valem também da técnica de DRX, incluindo a espectroscopia de espalhamento Raman e análises morfológica via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Na sequência avaliamos a influência do controle do potencial hidrogeniônico ( $\text{pH} = 0$  e  $\text{pH} = 2$ ) do citrato metálico precursor dos pós de CCO em sua granulidade e morfologia. Aqui nos valem principalmente das técnicas de microscopia eletrônica na avaliação da morfologia dos pós. Observamos com o aumento do pH amostras com menor granulidade e maior definição de grãos. A partir destes pós estudamos a relação de suas características microestruturais e a influencia na densidade e texturização de pastilhas sinterizadas preparadas via prensagem uniaxial a frio convencional e com bordas livres. As amostras preparadas a partir do pó de menor granulidade e grãos mais definidos ( $\text{pH} = 2$ ) apresentaram maior densidade e maior texturização. Já a maior densidade e texturização foram alcançadas via prensagem com bordas livres.

Tendo em vista os objetivos deste trabalho e os resultados aqui apresentados podemos concluir que a preparação do CCO via método dos precursores poliméricos, o Pechini modificado, mostrou-se efetiva. A variação do pH proporcionou resultados qualitativamente importantes do ponto de vista da engenharia microestrutural, contribuindo com o controle da morfologia, da granulidade e de variações da densidade e da texturização das pastilhas sinterizadas.

Para finalizar, é importante ainda salientar que o trabalho e desenvolvimento das análises relacionadas ao objeto de estudo desta dissertação tem seu mérito fundamentado não só nos importantes resultados obtidos, mas também, e principalmente, no aprendizado das técnicas de preparação e caracterizações utilizadas. Este aprendizado foi potencialmente significativo uma vez que possibilitou o aprendizado de uma importante técnica de preparação de materiais, o método dos precursores poliméricos, bem como o entendimento da natureza das propriedades térmicas e estruturais do material e suas potenciais aplicações.



Como perspectivas, pretendemos realizar a caracterização termoelétrica dos materiais aqui preparados e caracterizados. Também temos como meta estudar as propriedades termoelétricas destes materiais mediante a engenharia de defeitos. Em conexão com estas áreas de estudos, tendo em vista os resultados obtidos, almejamos manipular a estequiometria do oxigênio em função da variação do pH, utilizando-se de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e atmosferas. Também pretendemos adicionar elementos específicos à estrutura do CCO, processo de dopagem. Neste sentido, pretendemos otimizar as propriedades térmicas e elétricas do material com o intuito de obter um material final que apresente uma alta figura de mérito.

---

**REFERÊNCIAS**

1. PATYK, Andreas. Thermoelectrics: Impacts on the Environment and Sustainability. *Journal of Electronic Materials*, v. 39, No. 9, p. 2023-2028, 2010.
2. SNYDER, G.J.; TOBERER E.S., Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, v. 7, No. 2, p. 105-114, 2008.
3. FERGUS, Jeffrey W.. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, No. 3, p. 525-540, 2012.
4. BOTTFNER, Harald. Thermoelectrics for High Temperatures; A Survey of State of the Art. *Materials and Devices for Thermal-to-Electric Energy Conversion*, v.1166, p. 3-11, 2009.
5. MIYAZAKI, Yuzuru et al. Modulated structure of the thermoelectric compound  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{(0.62)}\text{CoO}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 71, No. 2, p. 491-497, 2002.
6. OHTA, S., et al., Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  epitaxial film at high temperature. *Applied Physics Letters*, v. 87, No. 9, p. 1-4, 2005.
7. SATAKE, A. et al. Thermal conductivity of the thermoelectric layered cobalt oxides measured by the Harman method. *Journal of Applied Physics*, v. 96, No. 1, p. 931-933, 2004.
8. SHIKANO, M.; FUNAHASHI, R.. Electrical and thermal properties of single-crystalline  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{(0.7)}\text{CoO}_2$  with a  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  structure. *Applied Physics Letters*, v.82, No.12, p. 1851-1853, 2003.
9. SEEBECK, T.J., Magnetic polarization of metals and minerals *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin: Royal Academy of Science*, p. 265-373, 1822-1823.
10. PELTIER J.C.A., P. Nouvelle experiences sur la caloricit  des courants  lectriques. *Ann Chim Phys*, v. 56, p. 371-386, 1834.
11. GOLDSMID, Julian H., Introduction to thermoelectricity. 2.<sup>nd</sup>. *Springer series in materials science*, v. 121, 242 p., 2010.
12. ALTENKIRCH, E., Elektrothermische K lterzeugung und reversible elektrische Heizung. *Physikalische Zeitschrift*. v. 12: p. 920-924, 1911.
13. IOFFE, A.F., Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. *London: Infosearch*. p. 36-38, 1957.
14. ROWE, D.M.. CRC handbook of thermoelectrics. *Boca Raton, FL: CRC Press*, 701 p., 1995.
15. NEMIR, D.; BECK, J.. On the Significance of the Thermoelectric Figure of Merit Z. *Journal of Electronic Materials*, v. 39, No. 9, p. 1897-1901, 2010.

16. SEBALD, G.; GUYOMAR, D.; AGBOSSOU, A.. On thermoelectric and pyroelectric energy harvesting. *Smart Materials & Structure*, v. 18, No. 12, p. 1 - 7, 2009.
17. OHTA, H.; SUGIURA, K.; KOUMOTO, K.. Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and n-type  $\text{SrTiO}_3$ . *Inorganic Chemistry*, v. 47, No. 19, p. 8429-8436, 2008.
18. DOUMERC, J. P. et al. Transition-Metal Oxides for Thermoelectric Generation. *Journal of Electronic Materials*, v. 38, No.7, p. 1078-1082, 2009.
19. SLACK, G.A., The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals. In: Solid State Physics. *New York: Academic Press*, v. 34, p. 1-69, 1979.
20. SLACK, G.A., CRC Handbook of Thermoelectrics. *Boca Raton: CRC*, p. 407-440, 1995
21. MINNICH, A.J. et al. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy & Environmental Science*, v. 2, No. 5, p. 466-479, 2009.
22. ALAM, H; RAMAKRISHNA S., A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy*, v. 2, No. 2: p. 190-212, 2013.
23. MASSET, A.C. et al., Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Physical Review B*, v. 62, No. 1, p. 166-175, 2000.
24. YANG, G.; RAMASSE, Q.; KLIE, R.F., Direct measurement of charge transfer in thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Physical Review B*, v. 78, No.15, 2008.
25. LIMELETTE, P., et al., Strongly correlated properties of the thermoelectric cobalt oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Physical Review B*, v. 71, No. 23, 2005.
26. KOSHIBAE, W.; TSUTSUI, K.; MAEKAWA, S., Thermopower in cobalt oxides. *Physical Review B*, v. 62, No. 11, p. 6869-6872, 2000.
27. WANG, Y.Y., et al., Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ . *Nature*, v. 423, No. 6938, p. 425-428, 2003.
28. CHEN, J.L., et al., Effect of Mn doping on the physical properties of misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, No.13, p. 135418-135418, 2009.
29. LIU, C.J., et al., X-ray absorption spectroscopy studies of Fe-doped misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.15$ ). *Journal of Applied Physics*, v. 102, No.1, 2007.
30. TAKEUCHI, T., et al., Contribution of electronic structure to the large thermoelectric power in layered cobalt oxides. *Physical Review B*, v. 69, No.12, p. 125410-125410, 2004.
31. SINGH, D.J., Electronic structure of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*, v. 61, No. 20, p. 13397-13402, 2000.
32. LI, S.W., et al., Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x < 0.75$ ). *Chemistry of Materials*, v.12, No. 8, p. 2424-2427, 2000.

33. KENFAUI, D., et al., Texture, mechanical and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 490, No. 1-2: p. 472-479, 2010.
34. WANG, H.D., et al., Fabrication and thermoelectric properties of highly textured  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 582, p. 294-298, 2014.
35. CONSTANTINESCU, G., et al., Effect of Na doping on the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric performance. *Ceramics International*, v. 41, No. 9, p. 10897-10903, 2015.
36. CONSTANTINESCU, G., et al., Effect of Ga addition on Ca-deficient  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_y$  thermoelectric materials. *Ceramics International*, v. 40, No. 4, p. 6255-6260, 2014.
37. WOERMANN, E.; MUAN A., Phase equilibria in system cao-cobalt oxide in air. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v. 32, No. 5, p. 1455-1459, 1970.
38. KENFAUI, D., et al., Anisotropy of the Mechanical and Thermoelectric Properties of Hot-Pressed Single-Layer and Multilayer Thick  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 8, No. 1, p. 214-226, 2011.
39. HUANG, Y.A., et al., Strengthening of Thermoelectric Performance via Ir Doping in Layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  System. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, No. 3, p. 798-804, 2014.
40. DIEZ, J.C., et al., Enhancement of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric properties by Cr for Co substitution. *Ceramics International*, v. 39, No. 6, p. 6051-6056, 2013.
41. NONG, N.V.; LIU, C.J.; OHTAKI, M., Improvement on the high temperature thermoelectric performance of Ga-doped misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_{9+\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 491, No. 1-2, p. 53-56, 2010.
42. ZHANG, Y. F. et al. Synthesis and characterization of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  nanoparticles by citrate sol-gel method. *Materials Letters*, v. 60, No. 20, p. 2443-2446, 2006.
43. CHEN, S., et al., Effect of precursor calcination temperature on the microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 64, No. 3, p. 627-636, 2012.
44. WU, N.Y., et al., High temperature thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  by auto-combustion synthesis and spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, No. 4, p. 925-931, 2014.
45. GUNES, M.; OZENBAS, M., Effect of grain size and porosity on phonon scattering enhancement of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 626, p. 360-367, 2015.
46. KENFAUI, D., et al.,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics consolidated by SPS process: Optimisation of mechanical and thermoelectric properties. *Materials Research Bulletin*, v. 45, No. 9, p. 1240-1249, 2010.
47. MIKAMI, M., et al., Enhancement of electrical properties of the thermoelectric compound  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  through use of large-grained powder. *Journal of Materials Research*, v. 20, No. 9, p. 2491-2497, 2005.

48. WANG, Y., et al., Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  by cold high-pressure fabrication. *Journal of Applied Physics*, v. 107, No. 3, 2010.
49. TIAN, R.M., et al., Enhancement of high temperature thermoelectric performance in Bi, Fe co-doped layered oxide-based material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, p. 311-315, 2014.
50. PRASOETSOPHA, N.; PINITSOONTORN, S.; AMORNKITBAMRUNG, V., Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Prepared by a Simple Thermal Hydro-Decomposition Method. *Electronic Materials Letters*, v. 8, No. 3, p. 305-308, 2012.
51. NOUDEM, J.G., et al., Toward the enhancement of thermoelectric properties of lamellar  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  by edge-free spark plasma texturing. *Scripta Materialia*, v. 66, No. 5, p. 258-260, 2012.
52. PRESECNIK, M.; DE BOOR, J.; BERNIK, S., Synthesis of single-phase  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics and their processing for a microstructure-enhanced thermoelectric performance. *Ceramics International*, v. 42, No. 6, p. 7315-7327, 2016.
53. WANG, Y., et al., 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). *Chemistry of Materials*, v. 22, No. 3, p. 1155-1163, 2010.
54. WANG, Y., et al., Enhanced electron correlation in rare-earth doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Applied Physics Letters*, v. 97, No. 6, 2010.
55. NONG, N.V., et al., Enhancement of the Thermoelectric Performance of p-Type Layered Oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  Through Heavy Doping and Metallic Nano-inclusions. *Advanced Materials*, v. 23, No. 21, p. 2484-2490, 2011.
56. OU, Y., et al., The effects of dual doping on the thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_9$  (M = Na, La). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 526, p. 139-144, 2012.
57. PINITSOONTORN, S., et al., Thermoelectric properties of transition metals-doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9+\delta}$  (M = Co, Cr, Fe, Ni, Cu and Zn). *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, v. 23, No. 5, p. 1050-1056, 2012.
58. HUANG, Y.N., et al., Enhanced Electron Correlation in the In-doped Misfit-Layered Cobaltite  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, No. 3, p. 791-797, 2013.
59. BUTT, S., et al., Enhancement of thermoelectric performance in Cd-doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  via spin entropy, defect chemistry and phonon scattering. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, No. 45, p. 19479-19487, 2014.
60. SAINI, S., et al., Terbium Ion Doping in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ : A Step towards High-Performance Thermoelectric Materials. *Scientific Reports*, v. 7, 2017.
61. HUANG, C.S., et al., Enhanced thermoelectric figure of merit through electrical and thermal transport modulation by dual-doping and texture modulating for  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  oxide materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 687, p. 87-94, 2016.

62. LIU, H.Q., et al., Effect of Gd-doping on thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ceramics. *Journal of Materials Science*, v. 43, No. 21, p. 6933-6937, 2008.
63. PRESECNIK, M.; BERNICK, S., Microstructural and thermoelectric properties of  $\text{WO}_3$ -doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics. *Ceramics International*, v. 42, No. 14, p. 16103-16108, 2016.
64. BUTT, S., et al., High-temperature thermoelectric properties of La and Fe co-doped Ca-Co-O misfit-layered cobaltites consolidated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 588, p. 277-283, 2014.
65. NONG, N.V.; LIU, C.J.; OHTAKI, M., High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, No. 3, p. 977-981, 2011.
66. ASAH, R.; Sugiyama, J.; TANI, T., Electronic structure of misfit-layered calcium cobaltite. *Physical Review B*, v. 66, No. 15, p. 155103-155103, 2002.
67. WU, T., et al., On the origin of enhanced thermoelectricity in Fe doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, No. 26, p. 4114-4121, 2013.
68. PRASOETSOPHA, N., et al., Local structure of Fe in Fe-doped misfit-layered calcium cobaltite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 204, p. 257-265, 2013.
69. SILVA, R. S.; BERNARDI, M. I. B.; HERNANDES, A. C.. Synthesis of non-agglomerated  $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$  nanopowders by a modified polymeric precursor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 42, No. 51, p. 173 - 179, 2007.
70. BOTTNER, Harald. Thermoelectrics for High Temperatures; A Survey of State of the Art. *Materials and Devices for Thermal-to-Electric Energy Conversion*, v.1166, p. 3-11, 2009.
71. HICKS, L.D.; DRESSELHAUS, M.S.. Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit. *Physical Review B*, v. 47, No.19, p. 12727-12731, 1993.
72. VENKATASUBRAMANIAN, Rama et al.. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, v. 413, No. 6856, p. 597-602, 2001.
73. MCKINLEY, T. D.; HEINRICH, K. F. J.; WITTRY, D. B.. The Electron microprobe. Proceedings of the symposium sponsored by the Electrothermics and Metallurgy Division. *The Electrochemical Society. New York: John Wiley & Sons*, 1035 p., 1966.
74. LARKIN, P.J., IR and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation. *Elsevier*, 228 p., 2011.
75. GRIFFITHS, D.J., *Mecânica Quântica*, 2.<sup>nd</sup>, São Paulo: Pearson, 2012.
76. TRAN, H., et al., Synthesis and characterization of mixed phases in the Ca-Co-O system using the Pechini method. *Materials Research Bulletin*, v. 48, No. 7, p. 2450-2456, 2013.

77. PEI, J.; CHEN, G.; ZHOU, N., Hydrothermal synthesis, characterization, electronic structure, and thermoelectric properties of  $(\text{Ca}_{0.85}\text{OH})_{(1.16)}\text{CoO}_2$ . *Journal of Chemical Physics*, v. 130, No. 4, 2009.
78. VAQUEIRO, P.; LOPEZ, M.A., Influence of complexing agents and pH on Yttrium-iron garnet synthesized by the sol-gel method. *Chemistry of Materials*, v. 9, No. 12, p. 2836-2841, 1997.
79. BRABERS, V.A.M., Infrared spectra of cubic and tetragonal manganese ferrites. *Physica Status Solidi*, v. 33, No. 2, p. 563-572, 1969.
80. MASSET, A.C. et al. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Physical Review B*, v. 62, No. 1, p. 166-175, 2000.
81. AN, M. et al. Raman spectra of a misfit layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  single crystal. *Physical Review B*, v. 76, No. 2, p. 24305 - 24309, 2007.
82. LEMMENS, P. et al. Anomalous Electronic Raman Scattering in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Physical Review Letters*, v. 96, No. 16, p. 167204 - 167208, 2006.
83. SCHRADER, M. et al. Oxygen Nonstoichiometry in  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ : A Combined. *Journal Physical Chemistry*, v. 118, p. 18899 - 18907, 2014.
84. DONG, Z., et al., Synthesis and physical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, No. 50, p. 18475-18478, 2007.
85. JIANG, J.; Li, L., Synthesis of sphere-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals via a simple polyol route. *Materials Letters*, v. 61, No. 27, p. 4894-4896, 2007.
86. FU, G.S., et al., Enhanced transparent conducting performance of c-axis oriented  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films. *Rsc Advances*, v. 5, No. 33, p. 26383-26387, 2015.
87. LOTGERING, F.K., Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v. 9, No. 2, p. 113-123, 1959.