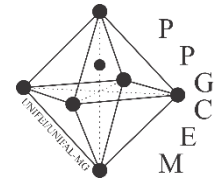




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



Efeito do método e da atmosfera de sinterização nas propriedades termoelétricas das cobaltitas de cálcio dopadas com bismuto

Aluno: Vitor Hugo Pedrote dos Santos Almeida

Orientadora: Profa. Dra. Maria Virginia Gelfuso

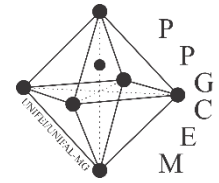
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

ITAJUBÁ, MG

2026



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



Efeito do método e da atmosfera de sinterização nas propriedades termoelétricas das cobaltitas de cálcio dopadas com bismuto

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UNIFEI/UNIFAL-MG, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aluno: Vitor Hugo Pedrote dos Santos Almeida

Orientadora: Profa. Dra. Maria Virginia Gelfuso

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

ITAJUBÁ, MG

2026

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus orientadores, a todos os familiares que desejaram e incentivaram o contínuo progresso da minha carreira acadêmica, e aos amigos que facilitaram a jornada.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus orientadores, Maria Virgínia e Daniel, que me mostraram os caminhos a serem seguidos para seguir uma trajetória de sucesso na área acadêmica.

Aos meus pais, Larissa e Odilon, pelo incentivo em todos os momentos da minha vida, assim como minha avó, Leida, que foi única na minha formação, e, especialmente, ao meu falecido avô Lourival. Agradeço também a minha namorada, Ana Clara, por todo apoio e motivação prestados.

Ao meu falecido tio, Luciano José, que sempre me apoiou, me motivou e me inspirou a seguir na carreira de pesquisador, e que irá deixar muitas saudades.

A todos os professores e colegas, que ajudaram de forma direta ou indireta na conclusão deste trabalho, principalmente aos meus amigos da República Marisalles, onde pude viver incríveis anos da minha vida durante a graduação e durante meu mestrado, e em especial ao meu colega Ricardo, que me motivou a me manter firme e focado na Engenharia de Materiais e compartilhou inúmeros momentos marcantes.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Shell do Brasil e à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pelo apoio financeiro.

EPÍGRAFE

“Não há ensino sem pesquisa e pesquisa sem ensino. Esses fazeres se encontram um no corpo do outro. Enquanto ensino continuo buscando, reprocurando. Ensino porque busco, porque indaguei, porque indago e me indago. Pesquiso para constatar, constatando, intervenho, intervindo educo e me educo. Pesquiso para conhecer o que ainda não conheço e comunicar ou anunciar a novidade.”

Freire, P. Pedagogia da autonomia: saberes necessários à prática educativa. 25. ed. São Paulo: Paz e Terra, 2002.

RESUMO

A geração de energia elétrica pelo reaproveitamento (ou conversão) do calor desperdiçado em sistemas térmicos surge como alternativa sustentável para a mitigação dos impactos negativos da utilização de combustíveis fósseis. O desempenho da conversão de energia de materiais termoelétricos é considerado elevado quando o material apresenta altos valores de figura de mérito ($zT > 1,0$). A cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO) destaca-se entre os óxidos com potencial aplicação termoelétrica devido à sua estabilidade química, a altas temperaturas, elevada condução elétrica e reduzida condução térmica. O material comporta-se como um semicondutor tipo *p*, conduzindo eletricidade, principalmente, por buracos eletrônicos transportados pelo mecanismo de *hopping*, que migram do Co^{4+} para o Co^{3+} . Sua estrutura cristalina diferenciada, composta por camadas tipo sal-gema ($\text{Ca}_2\text{CoO}_3^{2-}$) e CdI_2 (CoO_2^{2+}) confere ao material características morfológicas de partículas lamelares. Apesar desta estrutura complexa trazer benefícios para as propriedades termoelétricas, a morfologia de suas partículas dificulta a densificação de cerâmicas de CCO, crucial para que as cerâmicas apresentem elevado desempenho termoelétrico. Adicionalmente, a dopagem com elementos químicos pesados, como Bi^{3+} , podem induzir distorção na rede cristalina, diminuindo a condutividade térmica do material, além de aumentar o coeficiente *Seebeck*. Desta forma, visando aumentar as propriedades termoelétricas de cerâmicas de CCO, esse trabalho combinou o emprego de distintas técnicas e atmosferas de sinterização. As composições $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ foram sintetizadas pelo método de reação em estado sólido utilizando os precursores CaCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Bi_2O_3 . As cerâmicas foram sinterizadas convencionalmente em atmosferas oxidantes (ar ou O_2), a $900\text{ }^\circ\text{C}$, durante 9 h ou foram sinterizadas pela técnica não convencional de micro-ondas (MW) a $900\text{ }^\circ\text{C}$, em patamar de 30 minutos. Alternativamente, as cerâmicas sinterizadas em MW foram submetidas a tratamentos térmicos posteriores, realizados em forno convencional, em atmosfera de O_2 , a $900\text{ }^\circ\text{C}$, durante 9 h, de modo a reduzir a concentração de vacâncias de oxigênio e estabilizar a fase CCO. Análises de Difractometria de Raios X (DRX) dos pós calcinados revelaram que a adição de Bi maximizou a formação da fase principal (93,4(4)% de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) em relação à composição pura (81,8(9)%). As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram que as cerâmicas dopadas apresentaram tamanho de grão maior do que aqueles obtidos para as cerâmicas puras. As amostras puras alcançaram maior densificação (densidades geométricas relativas entre cerca de $66,4 \pm 0,2\%$ e $69,3 \pm 0,7\%$) e menor porosidade aparente ($34,7 \pm 0,2\%$ a $36,2 \pm 0,3\%$) em comparação com as cerâmicas dopadas, sendo a sinterização por MW a mais eficiente para densificar as cerâmicas puras. Além disso, as cerâmicas puras apresentaram valores de *Seebeck* superiores à maioria das cerâmicas dopadas. A única exceção foi para a cerâmica sinterizada em MW a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, que alcançou o maior valor de *Seebeck*. As amostras puras, sinterizadas convencionalmente, ao ar, apresentaram os melhores resultados termoelétricos, atingindo fator de potência de $0,22\text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$, a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Palavras-chave: Cobaltita de cálcio; Propriedades termoelétricas; Bismuto; Micro-ondas; Atmosfera oxidante.

ABSTRACT

Electrical power generation from the recovery (or conversion) of waste heat in thermal systems emerges as a sustainable alternative for mitigating the negative impacts of fossil fuel use. The energy conversion performance of thermoelectric materials is considered high when the material exhibits high values of figure of merit ($zT > 1.0$). Calcium cobaltite ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO) stands out among oxides with potential thermoelectric application due to its chemical stability at high temperatures, high electrical conduction, and reduced thermal conduction. The material behaves as a p-type semiconductor, conducting electricity mainly by electronic holes transported by a hopping mechanism, which migrate from Co^{4+} to Co^{3+} . Its distinct crystal structure, composed of rock-salt-type layers ($\text{Ca}_2\text{CoO}_3^{2-}$) and CdI_2 -type layers (CoO_2^{2+}), gives the material morphological characteristics of lamellar particles. Although this complex structure brings benefits to the thermoelectric properties, the morphology of its particles makes it difficult to densify CCO ceramics, which is crucial for the ceramics to exhibit high thermoelectric performance. Additionally, doping with heavy chemical elements such as Bi^{3+} can induce distortion in the crystal lattice, decreasing the thermal conductivity of the material, as well as increasing the Seebeck coefficient. Thus, aiming to enhance the thermoelectric properties of CCO ceramics, this work combined the use of different sintering techniques and atmospheres. The compositions $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ were synthesized by the solid-state reaction method using the precursors CaCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and Bi_2O_3 . The ceramics were conventionally sintered in oxidizing atmospheres (air or O_2) at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 9 h or were sintered by the non-conventional microwave (MW) technique at $900\text{ }^\circ\text{C}$, with a dwell time of 30 minutes. Alternatively, the MW-sintered ceramics were subjected to subsequent heat treatments carried out in a conventional furnace, in O_2 atmosphere, at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 9 h, in order to reduce the concentration of oxygen vacancies and stabilize the CCO phase. X-ray diffraction (XRD) analyses of the calcined powders revealed that the addition of Bi maximized the formation of the main phase (93.4(4)% of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) compared to the undoped composition (81.8(9)%). Scanning electron microscopy (SEM) micrographs showed that the doped ceramics presented larger grain size than those obtained for the undoped ceramics. The undoped samples achieved higher densification (relative geometric densities between about $66.4 \pm 0.2\%$ and $69.3 \pm 0.7\%$) and lower apparent porosity ($34.7 \pm 0.2\%$ to $36.2 \pm 0.3\%$) compared to the doped ceramics, with MW sintering being the most efficient to densify the undoped ceramics. Furthermore, the undoped ceramics presented Seebeck values higher than most doped ceramics. The only exception was the ceramic sintered by MW at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 minutes, which reached the highest Seebeck value. The undoped samples conventionally sintered in air presented the best thermoelectric results, reaching a power factor of $0.22\text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ at $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Keywords: Calcium cobaltite; Thermoelectric properties; Bismuth; Microwave; Oxidizing atmosphere.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - (a) Publicações anuais relacionadas a termoeletricos e a termoeletricos à base de óxidos de 2000 a 2024, com base no banco de dados Web of Science Core Collection; o inserto mostra a porcentagem de termoeletricos à base de óxidos. (b) Valores de zT de diferentes tipos de materiais termoeletricos de óxidos, incluindo ZnO, In_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, BiCuSeO , $\text{Bi}_2\text{LaO}_4\text{Cu}_2\text{Se}_2$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CaMnO_3 , ATiO_3 e Ba_3SiO 11
- Figura 2 - Esquema de um gerador termoeletrico típico, destacando o arranjo em série elétrica e paralelo térmico de pares p e n , e o fluxo de calor entre as faces quente e fria, ilustrando como o gradiente de temperatura gera uma diferença de potencial pelo efeito Seebeck. 14
- Figura 3 - Representação esquemática da interdependência entre coeficiente de *Seebeck* (S), condutividade elétrica (σ) e condutividade térmica (κ) na definição da Figura de Mérito zT , evidenciando como o ajuste simultâneo dessas propriedades é crucial para otimizar a eficiência dos materiais termoeletricos. 17
- Figura 4 - Modelo esquemático de bandas eletrônicas a) de um metal/condutor, b) de um semicondutor e c) de um isolante elétrico. Esquema dos níveis de energia associados ao estado de energia doador (d) e ao estado de energia aceitador (e) formados em um material semicondutor extrínseco 24
- Figura 5 - Representação da estrutura cristalina em camadas da cobaltita de cálcio $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, destacando os blocos tipo sal-gema $\text{Ca}_2\text{CoO}_2^{2-}$ e as camadas condutoras CoO_2^{2+} , cuja combinação lamelar promove alta condução elétrica e baixa condução térmica, favorecendo o desempenho termoeletrico..... 30
- Figura 6 - Diagramas de fases do sistema Ca–Co–O em a) ar e b) oxigênio, mostrando a região de estabilidade da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e o efeito da pressão parcial de O_2 sobre as temperaturas de formação e decomposição, que orientam a escolha das condições de calcinação e sinterização. 31
- Figura 7 - Diagramas de fases do sistema Bi–Ca–Co–O em a) ar e b) oxigênio, evidenciando a influência da adição de Bi na estabilidade da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e nas possíveis fases secundárias, servindo de suporte para a definição da composição e das temperaturas de processamento. ... 32
- Figura 8 - Representação esquemática da distribuição eletrônica dos íons Co^{3+} e Co^{4+} e suas respectivas transições de estado de spin em função do aumento da energia (E), indicando as mudanças na degenerescência dos orbitais t_{2g} e e_g com o aumento de energia..... 34
- Figura 9 - Ilustração de como o Bismuto segregado no contorno de grão das CCO atua como uma barreira energética que permite que apenas portadores de alta energia cinética auxiliem no transporte de carga, auxiliando no aumento do efeito *Seebeck* 36

Figura 10 - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) dos pós precursores das composições CCO e CCO-Bi, evidenciando as etapas de perda de massa, decomposição dos reagentes e formação da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, usadas para definir a temperatura de calcinação em 900 °C. Os eventos exotérmicos estão representados por picos voltados para cima na curva ATD.....	49
Figura 11 - Padrões de difração de raios X dos pós calcinados de CCO e CCO-Bi a 900 °C/24 h, mostrando a predominância da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e a presença de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, bem como o efeito da dopagem com Bi na redução da fase secundária e no deslocamento dos picos, associado à expansão da célula unitária.....	52
Figura 12 - Difrátogramas de raios X das cerâmicas de CCO sinterizadas por diferentes rotas, evidenciando as frações relativas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ e mostrando como método e atmosfera de sinterização afetam a estabilidade da fase principal.	55
Figura 13 - Difrátogramas de raios X das cerâmicas CCO-Bi sinterizadas em distintas condições, destacando a maior estabilidade da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ na presença de Bi e o papel da atmosfera rica em oxigênio na minimização da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, com impacto direto nas propriedades termoelétricas.....	58
Figura 14 - Micrografias de MEV dos pós calcinados: a–b) CCO_900/24 e c–d) CCO-Bi_900/24, revelando a morfologia lamelar típica da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e mostrando que a dopagem com Bi favorece partículas em placas maiores, associadas ao crescimento anisotrópico e à maior anisotropia microestrutural.	61
Figura 15 - Micrografias de MEV da superfície das cerâmicas de CCO sinterizadas por diferentes rotas, em que: a) CCO _MW_900/30, b) CCO_CONV/O2_900/9, c) CCO_MW_CONV/O2 e d)CCO_CONV/AR_900/9.....	63
Figura 16 - Micrografias de MEV da superfície das cerâmicas de CCO-Bi sinterizadas por diferentes rotas, em que: a) CCO-Bi_MW_900/30, b) CCO-Bi_CONV/O2_900/9, c) CCO-Bi_MW_CONV/O2 e d)CCO-Bi_CONV/AR_900/9.....	64
Figura 17 - Densidade aparente relativa (DA_R), Densidade geométrica relativa (DG_R) e porosidade aparente (PA) das cerâmicas de CCO e CCO-Bi sinterizadas por diferentes métodos, evidenciando que as amostras puras alcançam maior densificação global, enquanto a dopagem com Bi aumenta a porosidade e reduz as densidades relativas.....	67
Figura 18 - Curvas de magnetização $M(H)$ dos pós calcinados CCO_900/24 e CCO-Bi_900/24 à temperatura ambiente, mostrando comportamento paramagnético para o CCO puro e resposta diamagnética após dopagem com Bi, refletindo alterações na razão $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ e na ocupação de estados de spin.	71

Figura 19 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para as cerâmicas de CCO e CCO-Bi, indicando comportamento típico de semicondutores tipo <i>p</i> com <i>S</i> positivo e crescente, e revelando o efeito combinado de método de sinterização e dopagem com Bi sobre a magnitude de <i>S</i> nas diferentes faixas de temperatura.	75
Figura 20 - Condutividade elétrica em função da temperatura para as amostras de CCO e CCO-Bi sinterizadas, evidenciando o aumento de σ com a temperatura, característico de condução por <i>hopping</i> , e permitindo comparar o impacto da dopagem com Bi e das diferentes rotas de sinterização na resposta elétrica.	80
Figura 21 - Curvas de energia de ativação diferencial (EAD) em função da temperatura para as cerâmicas estudadas, obtidas a partir da derivação dos dados de $\ln(1/\sigma(T)) \times (1/k_B T)$, destacando os picos associados à transições de <i>spins</i> eletrônicos e também as mudanças de inclinação associadas à transição entre regimes de <i>hopping</i> (NNH/VRH).	83
Figura 22 - Fator de Potência ($S^2\sigma$) em função da temperatura calculado para as amostras sinterizadas de CCO e CCO-Bi, evidenciando quais combinações de método de sinterização e dopagem proporcionam melhor potencial para conversão termoelétrica.	87
Figura 23 - Diagrama de correlação entre as principais propriedades medidas: densidade aparente relativa (D.A.R.), coeficiente <i>Seebeck</i> (<i>S</i>), condutividade elétrica (σ), fator de potência (F.P) e fração volumétrica da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; para as cerâmicas sinterizadas de CCO e CCO-Bi, sintetizando o efeito conjunto da dopagem com Bi e das diferentes rotas de sinterização no desempenho termoelétrico.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras, condições e atmosfera de sinterização e resinterização.	43
Tabela 2 - Parâmetros de qualidade do refinamento Rietveld (R expected, R profile, weighted R profile e Goodness of fit) obtidos a partir dos difratogramas de DRX das amostras de CCO e CCO-Bi, indicando o grau de concordância entre os padrões observados e calcul.....	44
Tabela 3 - Parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld e resultados de caracterização estrutural, como tamanho de cristalito (τ) e DT (densidade teórica calculada) para os respectivos pós calcinados.....	52
Tabela 4 - Parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld para as amostras de CCO sinterizadas	55
Tabela 5 - Parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld para as amostras de CCO-Bi sinterizadas	59
Tabela 6 - Tamanho médio dos grãos das amostras sinterizadas de CCO e CCO-Bi	65
Tabela 7 - Valores de suscetibilidade magnética obtidos a partir da curva de VSM	72

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

RES	Reação de estado sólido
ATD/ATG	Análise térmica diferencial/Análise termogravimétrica
θ	Ângulo de difração de raios X
q	Carga dos portadores de carga
S	Coefficiente <i>Seebeck</i>
σ	Condutividade elétrica
κ	Condutividade térmica
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
k_B	Constante de Boltzmann
κ_l	Contribuinte de rede da condutividade térmica
κ_e	Contribuinte eletrônica da condutividade térmica
κ_r	Contribuinte por radiação da condutividade térmica
DRX	Difratometria de raios X
α	Difusividade térmica
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
zT	Figura de Mérito
VRH	<i>Hopping</i> de alcance variável
NNH	<i>Hopping</i> de vizinhos próximos
CCO	Cobaltita de cálcio ($Ca_3Co_4O_9$)
CCO-Bi	Cobaltita de cálcio dopada com bismuto ($Ca_{2,8}Bi_{0,2}Co_4O_9$)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
v	Mobilidade dos portadores de carga
N_L	Número de Lorentz
n	Número de portadores de carga
ρ	Resistividade elétrica
CaO-CoO	Sistema óxido de cálcio-óxido de cobalto
τ	Tamanho médio de cristalito
V_C	Volume da célula unitária

SUMÁRIO

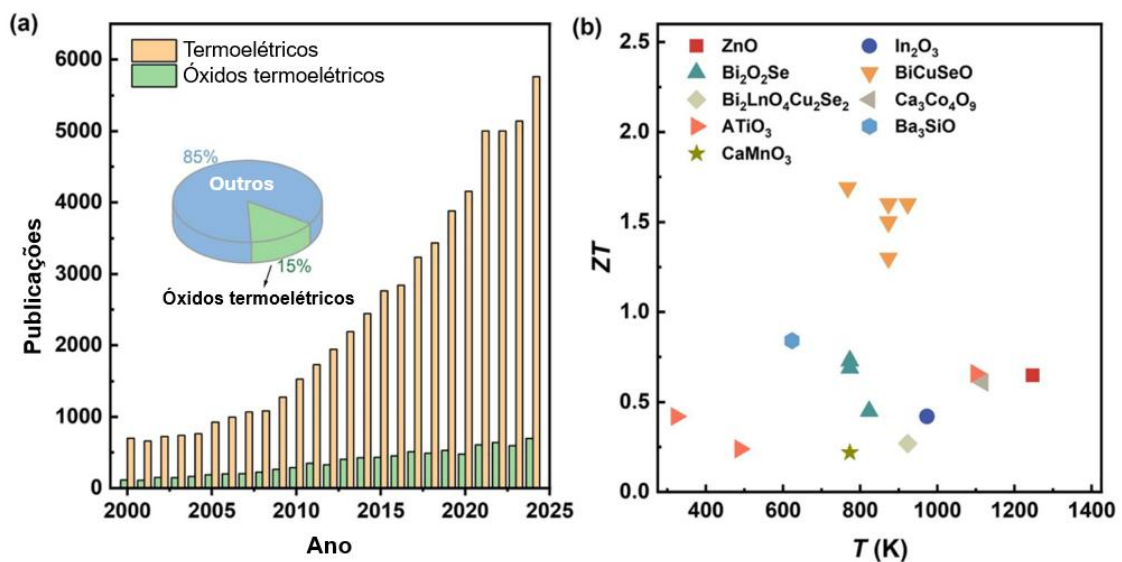
1. INTRODUÇÃO	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Materiais e dispositivos termoelétricos	14
2.2 Interdependência entre propriedades como controladora da eficiência termoelétrica ...	15
2.2.1 Efeito <i>Seebeck</i>	17
2.2.2 Propriedades térmicas de materiais cerâmicos.....	21
2.2.3 Propriedades elétricas de materiais cerâmicos	22
2.2.3.1 Mecanismo de condução elétrica por <i>hopping</i>	24
2.2.4 Propriedades magnéticas de materiais cerâmicos	26
2.3 Cobaltita de Cálcio – CCO ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)	29
2.3.1 Diagrama de fases do sistema Ca-Co-O e Bi-Ca-Co-O	30
2.3.2 Características eletrônicas da CCO e sua influência na condução elétrica	33
2.3.3 Dopagem da CCO	36
2.4 Sinterização	38
2.4.1 Métodos convencionais e não-convencionais de sinterização	38
2.4.2 Influência da atmosfera de sinterização	39
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1 Síntese dos pós por reação de estado sólido	41
3.2 Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica	41
3.3 Calcinação dos pós cerâmicos e prensagem das pastilhas.....	42
3.4 Sinterização	42
3.5 Difratomia de raios X.....	43
3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.7 Densidades e porosidades das amostras sinterizadas	45
3.8 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	46
3.9 Coeficiente <i>Seebeck</i>	47
3.10 Condutividade elétrica.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG)	49
4.2 Difratomia de raios X (DRX).....	51
4.2.1 Caracterização estrutural dos pós calcinados	51

4.2.2 Caracterização estrutural das amostras sinterizadas.....	54
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
4.3.1 Micrografias dos pós calcinados.	60
4.3.2 Micrografias das pastilhas sinterizadas	62
4.4 Densidades e porosidades das cerâmicas.....	67
4.5 VSM	69
4.6 Coeficiente <i>Seebeck</i>	75
4.7 Condutividade elétrica.....	79
4.8 Fator de potência	86
4.9 Correlação entre propriedades	88
5. CONCLUSÕES.....	91
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento contínuo da população e a rápida evolução tecnológica, a demanda global por energia está em constante ascensão. Atualmente, grande parte dessa demanda ainda depende da queima de combustíveis fósseis. Esse cenário contribui para o aumento das emissões de dióxido de carbono (CO_2), exacerbando as mudanças climáticas e afetando negativamente os ecossistemas [1,2]. Para mitigar o impacto ambiental associado ao consumo de combustíveis fósseis, é essencial explorar alternativas sustentáveis, tais como a geração de energia elétrica por meio do reaproveitamento da energia térmica em sistemas térmicos de baixa temperatura (400 °C a 800 °C) [3–5]. A eficiência desse processo de conversão é determinada, principalmente, pelo coeficiente de *Seebeck* e pela Figura de Mérito (zT), que considera também a condutividade elétrica e a condutividade térmica do material [6,7]. Materiais com alto valor de zT são altamente desejáveis, pois apresentam uma maior eficiência na conversão termoelétrica. Wang *et al.* relatam que, embora óxidos representem apenas uma fração das publicações em termoelétricos, o número de trabalhos na área cresce de forma contínua desde 2000, refletindo o forte interesse em conversão de calor residual (Fig. 1a).

Figura 1 - (a) Publicações anuais relacionadas a termoelétricos e a termoelétricos à base de óxidos, com base no banco de dados Web of Science Core Collection; o inserto mostra a porcentagem de termoelétricos à base de óxidos. (b) Valores de zT de diferentes tipos de materiais termoelétricos.



Fonte: Adaptado de [8]

Os autores também destacam que sistemas à base de óxidos já atingem valores de zT competitivos (Fig. 1b), o que reforça a relevância de investigar essa classe de materiais em detalhe [8]. Dentre os óxidos que apresentam propriedades termoelétricas, a cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO) se mostra como um material promissor, pois apresenta altos valores de S , alta σ , e baixa condutividade κ [9,10].

Para aumentar o valor de zT destes materiais é necessário reduzir κ e aumentar σ e/ou S [11]. A adição de dopantes como o Bi^{3+} , no sítio do Ca^{2+} da CCO, atua simultaneamente nesta dupla ação. Ou seja, a adição dos dopantes promove um efeito de distorção da rede cristalina, que diminui κ , e, ao mesmo tempo, ocorre um aumento da σ , atrelado ao aumento do S , efeito que é alcançado por meio de múltiplos mecanismos interdependentes, que envolvem aspectos eletrônicos e microestruturais [12–14]. Quando os íons de Ca^{2+} são substituídos por Bi^{3+} na estrutura, ocorre a introdução de cargas negativas (elétrons adicionais) no material, além de formar vacâncias, devido ao balanço de carga, o que não é o desejável para um semicondutor do tipo p , como as CCO. Contudo, tratamentos térmicos, podem compensar esse efeito, favorecendo o estado de oxidação dos íons de cobalto, aumentando a concentração de Co^{4+} e, conseqüentemente, ocorre um aumento de portadores de carga do tipo buraco. Com isso, a adição de Bi^{3+} promove um aumento da σ nas cobaltitas de cálcio. Um mecanismo chave para esse aumento do S é a segregação de bismuto nos contornos de grãos, que atuam como "barreiras energéticas" ou "filtros de energia" para os portadores de carga, como citado por Boyle *et al.* [12]. Em termos quânticos, o efeito de filtragem de energia ocorre porque essas barreiras espalham seletivamente os portadores de carga com menor energia cinética, permitindo que apenas os portadores com energia cinética suficientemente alta as atravessem. Essa energia cinética dos portadores é dada em função da ocupação destes nas bandas de energia do material. Ao remover os portadores de baixa energia cinética do processo de transporte, a distribuição de energia dos portadores transmitidos é modificada, aumentando a energia média dos portadores que contribuem efetivamente para a corrente elétrica. Um aumento na energia média dos portadores resulta diretamente no aumento do S [12,15]. Além disso, a redução da κ ocorre não apenas pelas distorções de rede, fornecidas pelo superdimensionamento do Bi em relação ao Ca, que dificulta a vibração ordenada da rede, mas também, a segregação do Bi nos contornos de grãos contribui para a redução da κ ao aumentar o espalhamento de fônons, elevando ainda mais o valor de zT [12]. A dopagem com Bi^{3+} pode, então, otimizar a σ e o S , ao mesmo tempo que diminui a κ , aumentando a eficiência de conversão termoelétrica e potencializando os valores de zT [12,13,16,17].

Do ponto de vista do formato das partículas de pós de CCO, observa-se uma peculiar morfologia em forma de placas, com espessuras típicas que variam na escala nanométrica em função da síntese destes materiais, tendendo a se empilhar ao longo do eixo *c*. Embora essa configuração favoreça o transporte eletrônico no plano *ab* devido ao confinamento dos portadores de carga nas camadas de CoO₂, ela impõe uma grande dificuldade em obter cerâmicas densas e isotropicamente conectadas. A porosidade e a orientação aleatória dessas placas influenciam diretamente as propriedades de transporte, criando uma demanda por estudos que busquem produzir cerâmicas de CCO densas e texturizadas para maximizar os parâmetros termoelétricos [18–21]. Neste sentido, o uso de métodos alternativos de sinterização, como *cold sintering*, micro-ondas, *spark plasma*, bem como o uso de atmosfera de oxigênio, surgem como estratégias para aumentar a densificação de cerâmicas de CCO, ao mesmo tempo em que podem influenciar as propriedades termoelétricas do material [19]. A sinterização assistida por micro-ondas tem sido utilizada com sucesso na redução do tempo de sinterização de materiais, ainda mantendo ou aprimorando as propriedades do material em comparação à sinterização convencional [22,23].

O uso de atmosferas ricas em O₂ na produção das cerâmicas de CCO surge como uma estratégia para controlar as propriedades a desses materiais cerâmicos uma vez que atribuem a eles uma menor concentração de vacâncias de oxigênio em comparação às cerâmicas produzidas ao ar atmosférico. Consequentemente, as propriedades físicas destas cerâmicas, como a densidade, ou elétricas, como a condutividade, são aumentadas, ampliando seu potencial de aplicação termoelétrica [24]. Neste contexto, observa-se que muitos estudos podem ser realizados para produzir cerâmicas de CCO que apresentem eficiência termoelétrica a níveis demandados para a aplicação tecnológica.

Neste trabalho, amostras de CCO puras ou dopadas com bismuto foram sinterizadas convencionalmente, em atmosferas oxidantes (ar ou oxigênio), ou, alternativamente, foram sinterizadas em forno de micro-ondas, visando avaliar o efeito destas metodologias na densificação, fases formadas e microestrutura, correlacionando-as com as propriedades termoelétricas finais das cerâmicas.

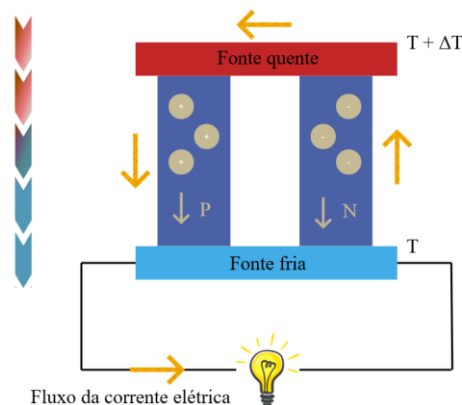
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais e dispositivos termoelétricos

O efeito termoelétrico foi identificado no início do século XIX, inicialmente em materiais metálicos [1,2]. Com o avanço da pesquisa científica e do interesse em alternativas limpas de geração energética, o efeito termoelétrico passou a ser investigado em diferentes classes de materiais, ampliando suas possibilidades de aplicação [3,4].

Entre as principais aplicações práticas em que os materiais termoelétricos podem ser utilizados, destacam-se os geradores termoelétricos (TEGs), dispositivos de estado sólido capazes de converter calor em eletricidade por meio do efeito *Seebeck* [5,6]. Esse fenômeno decorre da formação de um gradiente de concentração de portadores de carga induzido pela diferença de mobilidade desses portadores entre a região quente e a fria, como ilustrado na Figura 2 [7]. Dispositivos termoelétricos normalmente são fabricados com materiais semicondutores. Nestes dispositivos, dois tipos distintos de semicondutores, um do tipo *p* e outro do tipo *n*, são conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo, como ilustrado na Figura 2 com as letras P e N. A montagem do dispositivo segue uma configuração em forma de sanduíche, na qual um lado está em contato com a superfície quente de um sistema térmico, enquanto o outro lado é mantido o mais frio possível, para garantir o maior gradiente de temperatura no dispositivo [7,25,26].

Figura 2 - Esquema de um gerador termoelétrico típico, destacando o arranjo em série elétrica e paralelo térmico de pares *p* e *n*, e o fluxo de calor entre as faces quente e fria, ilustrando como o gradiente de temperatura gera uma diferença de potencial pelo efeito Seebeck.



Fonte: Adaptado de [7].

O desempenho de um material termoelétrico é expresso pelo parâmetro adimensional denominado Figura de Mérito, zT , que avalia a eficiência de conversão e tem como meta valores próximos ou

superiores a 1. Esse parâmetro depende diretamente da condutividade elétrica (σ), do coeficiente de *Seebeck* (S) e da condutividade térmica (κ). Todos esses fatores são fortemente influenciados pela temperatura [8,9]. A relação entre eles é expressa pela Equação 1. Vale ressaltar, que o termo z corresponde à razão $S^2\sigma/\kappa$, que reúne os parâmetros que podem ser otimizados pelo processamento do material, enquanto a multiplicação por T (temperatura absoluta) fornece o parâmetro adimensional zT .

$$zT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

No cenário tecnológico, compostos intermetálicos, como Bi_2Te_3 e PbTe , são amplamente utilizados devido às suas elevadas propriedades termoelétricas [8,10]. Contudo, sua aplicação em altas temperaturas é limitada, pois a exposição prolongada a condições oxidantes reduz significativamente sua estabilidade e vida útil [2,11]. Além disso, a presença de elementos tóxicos nesses compostos gera preocupações adicionais em termos de segurança e impacto ambiental [1]. Diante disso, a utilização de cerâmicas termoelétricas vem se destacando. Os materiais óxidos termoelétricos são promissores para a fabricação de dispositivos termoelétricos, mesmo que sua eficiência ainda seja limitada, devido à sua excelente estabilidade térmica e baixa toxicidade em comparação com as ligas intermetálicas tradicionalmente usadas [11,28,29]. Entre os óxidos semicondutores do tipo n , as cerâmicas baseadas em titanato de estrôncio (SrTiO_3) e manganita de cálcio (CaMnO_3) se destacam, principalmente devido à sua capacidade de serem dopados em ambos os sítios de cátion, o que confere maior flexibilidade para ajuste de suas propriedades [23,29,30]. Entre os óxidos semicondutores do tipo p de maior relevância, as cobaltitas, como a cobaltita de sódio (Na_xCoO_2) e a cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO) se sobressaem como material promissor, reunindo características estruturais que favorecem a conversão termoelétrica [8,12,13,14].

2.2 Interdependência entre propriedades como controladora da eficiência termoelétrica

Os dispositivos termoelétricos possibilitam tanto a conversão direta de calor em eletricidade quanto o transporte de calor mediante a aplicação de uma diferença de potencial elétrico, fenômenos mediados pelos efeitos *Seebeck* e *Peltier*. A eficiência desses processos é determinante para a viabilidade de aplicação tecnológica, afetando parâmetros como custo, confiabilidade e densidade de potência [5,7,15]. Essa eficiência (η) depende fortemente do gradiente térmico estabelecido entre a fonte quente (T_q) e a fonte fria (T_f), conforme descrito na Equação (2) [34]. Já o desempenho global do dispositivo é expresso pela Figura de Mérito (zT), apresentada na Equação (3), em que κ representa a condutividade térmica, S o coeficiente de *Seebeck* e σ a condutividade elétrica, com os índices p e n designando,

respectivamente, os ramos p e n do módulo termoelétrico [34]. Paralelamente, o potencial de aplicação de cada material isolado é avaliado por meio da sua Figura de Mérito (zT), definida anteriormente na Equação (1).

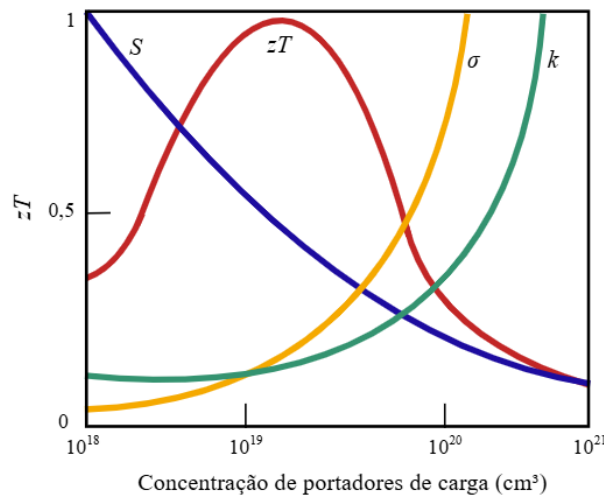
$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{\sqrt{1+zT}-1}{\sqrt{1+zT}+\frac{T_q}{T_f}} \quad (2)$$

$$zT = \frac{(S_p - S_n)^2 T}{\left\{ \left(\frac{\kappa_p}{\sigma_p} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\kappa_n}{\sigma_n} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}^2} \quad (3)$$

Para que um dispositivo atinja valores elevados de Figura de Mérito, é necessário otimizar o desempenho intrínseco dos materiais constituintes, de forma a obter um valor médio de zT elevado ao longo da faixa de operação em temperatura.

Esse parâmetro, entretanto, não é constante: varia com a temperatura em função das próprias propriedades dos materiais, as quais apresentam forte interdependência [16,17]. Essa correlação é mediada, principalmente, pela concentração de portadores de carga, que afeta simultaneamente o coeficiente de *Seebeck*, a condutividade elétrica e a condutividade térmica, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3 [34]. De modo geral, considera-se que materiais termoelétricos se tornam competitivos para aplicações práticas quando o zT é superior a 1 [35].

Figura 3 - Representação esquemática da interdependência entre coeficiente de *Seebeck* (S), condutividade elétrica (σ) e condutividade térmica (κ) na definição da Figura de Mérito zT , evidenciando como o ajuste simultâneo dessas propriedades é crucial para otimizar a eficiência dos materiais termoelétricos.



Fonte: Adaptado de [34]

2.2.1 Efeito *Seebeck*

Um dos pioneiros no estudo da termoeletricidade, o físico Thomas Johann Seebeck, em 1823, realizou experimentos nos quais observou que uma agulha magnética posicionada na extremidade de um circuito elétrico fechado (composto por dois condutores semelhantes) sofreu desvio ao se aquecer uma das junções entre os metais. Naquela época, *Seebeck* interpretou erroneamente esse fenômeno como um efeito magnético. Contudo, com o avanço do conhecimento científico, tornou-se claro que o fenômeno observado decorreu da existência de uma corrente elétrica gerada pelo gradiente térmico aplicado, configurando o que hoje se entende como o Efeito *Seebeck*, base fundamental da conversão termoelétrica [36].

O Efeito *Seebeck* caracteriza-se pela geração de uma diferença de potencial elétrico entre as extremidades de um material quando exposto a uma diferença de temperatura [20,21]. Em materiais condutores ou semicondutores, os portadores de carga elétrica, sejam elétrons livres ou buracos, apresentam graus distintos de agitação térmica ao longo de um gradiente térmico. Na região aquecida, os portadores têm maior energia cinética e maior propensão à movimentação, enquanto na região fria a energia cinética é menor [22,23]. Este fluxo preferencial dos portadores de carga da região quente para a fria resulta na criação de uma força eletromotriz interna e, conseqüentemente, na manifestação da tensão elétrica característica do efeito [41]. Assim, a diferença de potencial elétrica surge devido à mobilidade diferencial dos portadores em função da temperatura.

A quantificação deste fenômeno é dada pelo coeficiente de *Seebeck* (S), uma propriedade intrínseca ao material, que relaciona a tensão elétrica gerada com o gradiente de temperatura aplicado, como mostra a Equação 4. O sinal de S indica o tipo predominante de portador de carga, positivo para semicondutores tipo- p , cuja condução ocorre através de lacunas, e negativo para semicondutores tipo- n , dominados por elétrons [42].

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (4)$$

Sob uma perspectiva microscópica, o Efeito *Seebeck* resulta da distribuição térmica dos portadores de carga nos estados eletrônicos do material. Na região de maior temperatura, esses portadores ocupam estados de energia mais elevados e tendem a migrar para estados de menor energia na região fria, na tentativa de equilibrar a distribuição térmica [37]. Fatores estruturais, como a topologia das bandas eletrônicas, a presença de impurezas, defeitos cristalinos e desordens estruturais, moldam fortemente a magnitude e a direção desse transporte, influenciando diretamente o coeficiente *Seebeck* [25,26].

Materiais que exibem alto coeficiente *Seebeck* são particularmente sensíveis a diferenças de temperatura, o que os torna fundamentais para a eficácia na conversão termoelétrica de energia [14,27]. Em dispositivos práticos, como geradores termoelétricos, o efeito é explorado por meio da construção de termopares, onde junções de materiais distintos são submetidas a temperaturas diferentes [7,26]. A tensão resultante conduz elétrons ou lacunas por um circuito externo, gerando energia utilizável. Estes termopares são normalmente dispostos em série, com alternância entre materiais tipo- p e tipo- n , para maximizar a tensão e a potência elétrica produzida [16].

A magnitude do coeficiente *Seebeck* em um material está diretamente relacionada à densidade de estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, ou seja, à quantidade de estados energéticos acessíveis aos portadores de carga [8,29]. Portanto, semicondutores e certos semimetálicos, cuja densidade e tipo de portadores podem ser modulados, usualmente apresentam coeficientes *Seebeck* superiores em relação a metais puros, que possuem uma densidade homogênea de portadores com menos possibilidade de controle [37].

Outro aspecto importante é a variação do coeficiente *Seebeck* com a temperatura absoluta. O valor de S não permanece constante, pois depende das mudanças na mobilidade e concentração dos portadores, bem como da contribuição de modos vibracionais (fônons) para o transporte térmico [30,31].

Essa complexa dependência torna essencial o estudo detalhado das propriedades termoelétricas ao longo da faixa de temperatura de interesse para cada aplicação específica.

O entendimento contemporâneo do Efeito *Seebeck* abrange ainda fenômenos mais complexos envolvendo o acoplamento entre cargas, *spin* eletrônico e calor [12,32]. Isso inclui a exploração de variantes como o Efeito *Seebeck* de *Spin*, bem como a influência de campos magnéticos externos, que podem modular a eficiência termoelétrica [15,33].

No que se refere à influência de campos magnéticos na termoeletricidade, o Efeito Magneto-*Seebeck*, destaca-se por modificar drasticamente o coeficiente *Seebeck* em presença de campos magnéticos externos [15,31,32]. Esses efeitos ampliam a compreensão do acoplamento entre magnetismo e termoeletricidade, indicando caminhos para o controle fino e a otimização de dispositivos termoelétricos em ambientes magneticamente ativos [33].

De maneira mais geral, o Efeito *Seebeck* de *Spin* (SSE) pode ocorrer em condutores magnéticos, originado pela contribuição da entropia associada aos *spins* dos elétrons *d* parcialmente deslocalizados [15,34,35]. A contribuição dos elétrons *d* para o transporte termoelétrico permanece relevante em ampla faixa de temperatura, inclusive acima da temperatura de transição magnética, pois está ligada às flutuações térmicas dos graus de liberdade de *spin* e à correspondente entropia de *spin*[35, 36]. Esse mecanismo de entropia de *spin* está diretamente associado tanto ao efeito magneto-*Seebeck* quanto ao efeito magnetocalórico, indicando que variações de entropia magnética desempenham papel central na modulação do coeficiente *Seebeck* em materiais magnéticos à base de elétrons *d*, especialmente na vizinhança das temperaturas de transição magnética [37,38]. Essas ondas de *spin* interagem com os portadores de carga e, próximas às temperaturas de transição magnética, podem arrastar esses portadores, contribuindo para aumentos acentuados do *S* em materiais magnéticos à base de elétrons *d* [12,35,38,39].

A compreensão dos mecanismos que governam a conversão de energia térmica em elétrica em materiais magnéticos é um pilar fundamental da caloritrônica de *spin* [33]. Neste contexto, o efeito *Seebeck* Magnônico, Equação (5), e a fórmula de Heikes, Equação (6), emergem como conceitos distintos, mas intrinsecamente relacionados, que descrevem aspectos da termoeletricidade mediados por graus de liberdade de *spin* [15,40,41,42,43]. A intersecção conceitual entre ambos reside na entropia de *spin* e na sua influência sobre as propriedades termoelétricas de materiais magnéticos. A fórmula de Heikes é uma relação teórica bem estabelecida para o coeficiente *Seebeck* (*S*), particularmente relevante para sistemas com elétrons localizados e é válida em temperaturas suficientemente elevadas onde todos os graus de liberdade de *spin* estão ativos [15,35,44]. Ela pode ser obtida naturalmente ao se considerar a entropia de *spin*.

$$S_{mag} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_f} \cdot \left(\frac{\tau_m}{\tau_e} \right) \quad (5)$$

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \cdot \frac{1-x}{x} \right) \quad (6)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, e é a carga do elétron, T é a temperatura, E_f é a energia de Fermi, τ_m e τ_e são, respectivamente, termo de relaxação magnônico e eletrônico, g_3 e g_4 são os fatores de degenerescência dos estados eletrônicos do Co^{3+} e Co^{4+} , respectivamente, e x representa a concentração molar de íons Co^{4+} .

A relação fundamental entre o *Seebeck* Magnônico e a fórmula de Heikes reside na sua conexão com a entropia de *spin*. Embora o *Seebeck* Magnônico descreva um fenômeno de transporte dinâmico de *spin* mediado por excitações coletivas (mágnons), impulsionadas por um gradiente térmico, a fórmula de Heikes aborda uma propriedade termodinâmica estática do coeficiente *Seebeck*, derivando-se da entropia associada à configuração dos *spins* e estados de valência dos portadores de carga localizados [15,37,41,45]. Ambos os conceitos são manifestações da contribuição genérica de *spin* para o efeito *Seebeck* em condutores magnéticos.

Essa contribuição é interpretada como resultado do transporte da entropia de *spin* de elétrons d condutores (parcialmente) deslocalizados que exibem fortes flutuações térmicas de *spin* [39,43,46]. No caso do efeito magnônico, a "entropia dos mágnons" é o motor do fluxo de *spin* [47,48]. Na fórmula de Heikes, a entropia de *spin*-orbital dos íons metálicos (como $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) determina a contribuição entálpica para o coeficiente *Seebeck*.

A degenerescência de um íon metálico em um campo cristalino octaédrico depende da ocupação dos orbitais t_{2g} e e_g , assim como da multiplicidade de *spin* [12,15,43]. No estado de baixo *spin* (LS), os elétrons tendem a ocupar preferencialmente os orbitais t_{2g} , maximizando o emparelhamento e resultando em menor degenerescência. Para o Co^{4+} ($3d^5$), o estado LS apresenta uma configuração t_{2g}^5 , com uma degenerescência de 2 (um buraco com possibilidade de *spin up* ou *down*). Já no estado de alto *spin* (HS), a configuração eletrônica passa a ser $t_{2g}^4 e_g^1$, o que aumenta o número de microestados disponíveis devido à presença de orbitais e *spins* desemparelhados, totalizando uma degenerescência de 6 (3 orbitais ocupáveis com 2 possíveis orientações de *spins*) [15,39,49].

2.2.2 Propriedades térmicas de materiais cerâmicos

A condução térmica constitui um processo relevante de transferência de calor em sólidos, desempenhando papel crucial tanto no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos quanto na elaboração de materiais termoelétricos de alto desempenho [65]. Em sistemas cerâmicos, a condução térmica decorre da contribuição de três distintos mecanismos de propagação de calor: a condução associada aos fônons (κ_l), a proveniente da mobilidade dos portadores de carga (κ_e) e a relacionada à radiação térmica (κ_r), conforme descrito na Eq. (7) [43,66].

$$\kappa_{total} = \kappa_l + \kappa_e + \kappa_r \quad (7)$$

Dentre esses mecanismos, a condução fonônica é a predominante em materiais cerâmicos até temperaturas próximas de 800 °C [67–69]. Esse processo baseia-se na transferência de energia vibracional por meio do retículo cristalino, uma vez que, os fônons podem ser interpretados como ondas que percorrem a rede transportando energia térmica[43,66]. Com o aumento da temperatura, a estrutura cristalina passa a vibrar com maior intensidade e frequência, originando fônons mais energéticos e intensificando a condução de calor [70,71].

Além do transporte de calor proporcionado pelos fônons, a mobilidade de portadores de carga, como elétrons ou buracos, também pode contribuir para a condutividade térmica. Entretanto, em materiais cerâmicos, essa contribuição é geralmente restrita, apresentando valores reduzidos em comparação ao fluxo de calor promovido pelas vibrações da rede cristalina [66,70]. Um mecanismo adicional de transferência de energia é a condução por radiação, que se manifesta apenas em temperaturas muito elevadas (>800 °C). Contudo, esse processo não possui relevância prática no contexto termoelétrico, já que ocorre em condições que excedem a faixa operacional típica de dispositivos termoelétricos [70].

Aspectos microestruturais, como a porosidade, o tamanho médio de grão e a presença de fases secundárias, também exercem papel determinante sobre a condutividade térmica das cerâmicas. O aumento da fração volumétrica de poros leva à diminuição dessa propriedade, já que o ar aprisionado atua como isolante térmico. Além disso, os poros atuam como centros adicionais de espalhamento e reflexão de fônons, dificultando o transporte eficiente de calor através da matriz cerâmica [72–74]. Do ponto de vista termoelétrico, o controle desses fatores microestruturais é estratégico para a obtenção de materiais com baixa condutividade térmica, característica fundamental para maximizar a eficiência de conversão representada pela Figura de Mérito (zT). No entanto, a manipulação dessas características exige um equilíbrio rigoroso. Embora a alta porosidade e o refinamento do tamanho de grão favoreçam

o espalhamento de fônons, eles também podem comprometer a interconectividade entre os grãos. Essa redução no contato intergrãos e o aumento da densidade de interfaces criam barreiras que dificultam o fluxo macroscópico dos portadores de carga, o que tende a impactar negativamente a condutividade elétrica do material [74–76]. Essa interdependência microestrutural entre as propriedades térmicas e elétricas é um fator determinante para o desempenho global das cobaltitas, conforme será detalhado na discussão sobre as propriedades elétricas a seguir.

Outro fator com impacto expressivo sobre a condutividade térmica é a introdução de impurezas ou dopantes, que reduzem o livre caminho médio dos fônons. Com o aumento da temperatura, essa influência tende a diminuir, pois o livre caminho médio dos fônons passa a se aproximar da ordem de grandeza do espaçamento interplanar da rede cristalina [30,43].

Do ponto de vista termoelétrico, o controle desses fatores é estratégico para a obtenção de materiais com baixa condutividade térmica, uma característica fundamental para melhorar a eficiência de materiais termoelétricos. A incorporação de íons dopantes de diferentes tamanhos e valências cria incompatibilidades locais que interferem na propagação dos fônons, principais portadores de calor em cristais. Esses distúrbios causam espalhamento adicional dos fônons, reduzindo a condutividade térmica do material [43,65]. O papel dos dopantes na redução da condutividade térmica é, portanto, diretamente associado à criação dessas distorções na rede cristalina e à introdução de desordem. Tais desordens resultam em flutuações de massa e campos de tensão localizados, que atuam como centros de espalhamento adicionais para os fônons. Esse espalhamento por defeitos pontuais encurta o caminho livre médio dos fônons, o que, por sua vez, resulta na supressão efetiva da condutividade térmica de rede (κ_l). Em materiais de alta entropia, a incorporação simultânea de vários cátions em um mesmo sítio cristalográfico intensifica a desordem química local, ampliando a variação de massa e de campo de força na rede. Essa desordem reforça o espalhamento multidirecional de fônons e leva a valores excepcionalmente baixos de condutividade térmica de rede [65,77,78].

2.2.3 Propriedades elétricas de materiais cerâmicos

As cerâmicas representam a classe de materiais sólidos com a maior diversidade de propriedades elétricas, variando desde isolantes até supercondutores [69]. A condutividade elétrica nesses materiais corresponde à resposta do sistema quando submetido a um campo elétrico, manifestando-se pelo movimento ordenado de cargas, sejam íons ou elétrons, cuja intensidade depende tanto da natureza quanto da magnitude do campo aplicado [68].

A condutividade elétrica (σ), expressa em S/m, é governada pela densidade de portadores de carga e pela mobilidade dos mesmos, sejam eles elétrons, buracos ou íons, conforme indicado na Eq. (8) [68,69]:

$$\sigma = n|e|\mu \quad (8)$$

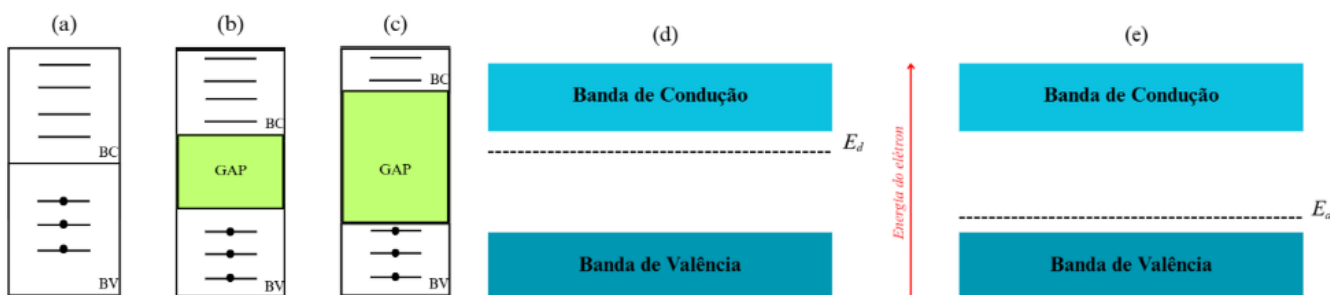
em que n é a concentração [cm^{-3}], e é a carga elementar (C) e μ é a mobilidade [cm^2/Vs] dos portadores de cargas.

O comportamento elétrico dos sólidos é interpretado pelo modelo de bandas, que descreve a organização energética dos elétrons nas camadas externas. Nesse contexto, a energia de Fermi (E_f) é definida como o nível de energia máximo ocupado pelos elétrons à 0 K [59,79,80]. A Figura 4 retrata a organização de bandas para cada tipo de material. Nos metais, condutores, a sobreposição entre bandas de valência (BV) e condução (BC) garante alta condutividade (Figura 4a). Em contrapartida, semicondutores e isolantes apresentam uma separação entre essas bandas, denominada GAP. Nos isolantes, essa separação é ampla, geralmente acima de 2,5 eV (Figura 4c), enquanto nos semicondutores é inferior a esse valor (Figura 4b) [69,81]. Em ambos os casos, a energia de Fermi situa-se no interior da banda proibida, aproximadamente em sua região central.

As cerâmicas semicondutoras podem ser categorizadas como intrínsecas, extrínsecas ou não-estequiométricas [60,63]. Nos extrínsecos, a dopagem introduz níveis adicionais de energia, definindo portadores majoritários (elétrons ou buracos). Já os não-estequiométricos apresentam defeitos estruturais ligados à variação na proporção de elementos químicos, que criam estados intermediários no espaçamento entre bandas, aumentando a condutividade elétrica [11,30,69].

Nos semicondutores tipo- n , os dopantes fornecem elétrons extras, originando níveis doadores (E_d) próximos à banda de condução, e neste caso, a energia necessária para excitar os elétrons para a banda de condução é muito inferior à energia da band GAP identificada no semicondutor não dopado (Figura 4d) [43,79]. Já no semicondutor tipo- p , os dopantes criam buracos eletrônicos, formando estados aceitadores (E_a) próximos à energia correspondente a do topo da banda de valência [37,69]. Nessas condições, o transporte ocorre majoritariamente via buracos, resultantes da ausência de elétrons (Figura 4e).

Figura 4 - Modelo esquemático de bandas eletrônicas a) de um metal/condutor, b) de um semiconductor e c) de um isolante elétrico. Esquema dos níveis de energia associados ao estado de energia doador (d) e ao estado de energia aceitador (e) formados em um material semiconductor extrínseco



Fonte: Adaptado de [68,79]

A condutividade elétrica apresenta forte dependência da temperatura [2,45,69] Em isolantes e semicondutores, o aumento de T tende a elevar σ , pois, o número de portadores excitados para a banda de condução cresce de maneira expressiva com a energia térmica fornecida, superando gradualmente a barreira do GAP [8,58,60]. Por isso, a análise da variação de σ em função da temperatura possibilita a determinação da energia de ativação, associada ao mecanismo de transporte predominante [23,29].

2.2.3.1 Mecanismo de condução elétrica por *hopping*

A condução elétrica por *hopping* (salto) constitui um mecanismo característico de transporte de carga em materiais desordenados, isto é, neste caso, óxidos de metais de transição em que há forte desordem estrutural (vacâncias, substituições, distorções) e/ou eletrônica (valências mistas, estados eletrônicos diferentes). Nesse regime, o transporte ocorre por meio de saltos de elétrons ou buracos entre sítios localizados, frequentemente mediados por fônons (vibrações da rede cristalina) ou por tunelamento quântico [23,44,79].

Esse processo é favorecido em ambientes com elevado grau de desordem estrutural, presença de defeitos, impurezas ou dopagem, que geram potenciais localizados capazes de aprisionar portadores de carga [83]. Diferentemente do modelo de bandas, que descreve estados eletrônicos estendidos por toda a rede, o mecanismo de *hopping* considera transições entre estados localizados, em geral separados por distâncias maiores que uma ligação química típica [84]. A distinção fundamental entre condução *band-like* e *hopping* reside no caráter dos estados eletrônicos envolvidos: no primeiro, os portadores se deslocam em estados deslocalizados, enquanto no segundo permanecem confinados em sítios

específicos e necessitam de energia adicional para realizar a transição, normalmente fornecida por fônons [85]. Dessa forma, a mobilidade torna-se fortemente dependente da temperatura, do campo elétrico aplicado e da densidade de estados disponíveis.

Sob a perspectiva quântica, o *hopping* pode ser interpretado como uma transição entre estados espacialmente localizados, mediada por dois mecanismos: o tunelamento quântico ou a ativação térmica [83–85]. Dependendo das condições experimentais e da distribuição de estados eletrônicos, distinguem-se diferentes regimes de *hopping*. No regime de vizinho mais próximo (*Nearest Neighbor Hopping*, NNH), a condução ocorre entre estados energeticamente equivalentes e espacialmente próximos, predominando em temperaturas elevadas e resultando em comportamento do tipo Arrhenius [23,29]. Já no regime de alcance variável (*Variable Range Hopping*, VRH), típico de baixas temperaturas e alta densidade de estados localizados, os portadores podem saltar distâncias maiores em busca de sítios energeticamente mais favoráveis. Essa situação é bem descrita pelo modelo de Mott para sólidos tridimensionais [9,47,85].

Em sistemas onde há forte acoplamento entre portadores e a rede cristalina, como em óxidos de metais de transição, a condução está associada à formação de polarons. No caso de *small polarons*, o salto do portador é acompanhado por uma distorção local da rede, aumentando a energia de ativação necessária para o transporte. Nesses cenários, a condutividade segue leis ativadas, isto é, leis de Arrhenius que descrevem comportamentos ativados termicamente, mas depende adicionalmente da energia de formação do polaron [52,62,86].

A eficiência do mecanismo de *hopping* é fortemente influenciada pela concentração de estados localizados, grau de desordem estrutural e temperatura. Enquanto o aumento da dopagem ou da desordem tende a ampliar a densidade de estados próximos ao nível de Fermi, favorecendo o transporte, maiores distâncias intersítios ou barreiras energéticas elevadas reduzem exponencialmente a taxa de *hopping*. Assim, em regime VRH, baixas temperaturas favorecem saltos mais longos, enquanto em regime NNH a condução é dominada por transições locais com energia ativada [87–89].

No caso da cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO), a condução em altas temperaturas é comumente atribuída ao mecanismo de *hopping* de pequenos polarons [9,47,90]. Nesse modelo, os portadores encontram-se localizados em sítios específicos da rede e realizam saltos termicamente ativados entre íons adjacentes. O fenômeno está intimamente relacionado aos estados de valência e de *spin* dos íons de cobalto [46]. Esses íons podem existir em diferentes estados de oxidação (Co^{2+} , Co^{3+} e Co^{4+}) e em distintas configurações de *spin* – baixo (LS), intermediário (IS) ou alto (HS) [47,50,53,91]. Acredita-se

que o estado médio de oxidação do cobalto em CCO esteja entre +3 e +4, sendo o transporte eletrônico dominado por transições entre Co^{3+} e Co^{4+} na subcamada de CoO_2 . Alterações nos estados de *spin* do Co^{3+} e Co^{4+} podem modificar a probabilidade de *hopping*, influenciando diretamente o coeficiente *Seebeck* e sua dependência com a temperatura [50,91–94]. Esse aspecto será detalhado no tópico 2.3.2.

2.2.4 Propriedades magnéticas de materiais cerâmicos

As propriedades magnéticas dos materiais cerâmicos estão diretamente relacionadas à configuração eletrônica dos íons constituintes, especialmente à presença de elétrons desemparelhados nas camadas *d* e *f*. A existência desses elétrons confere momento magnético aos átomos e possibilita diferentes formas de ordenamento magnético no material [54,57,68,69]. Em geral, a resposta magnética de uma cerâmica depende de três fatores principais: a natureza química dos elementos presentes, a estrutura cristalina em que se organizam e as interações magnéticas que ocorrem entre os íons [68,69].

De modo amplo, os materiais sólidos podem ser classificados como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos. Essa classificação está associada ao alinhamento dos momentos magnéticos individuais e ao tipo de interação que predomina entre eles [68,69,79,95].

O comportamento diamagnético surge em materiais em que todos os elétrons estão emparelhados, de modo que seus momentos magnéticos individuais se cancelam. Nesses casos, a resposta ao campo magnético externo é apenas uma pequena magnetização oposta, geralmente desprezível em relação a outros mecanismos. Em cerâmicas, esse comportamento é observado em compostos de elementos não metálicos, como óxidos simples sem íons de transição [96–98].

No caso do paramagnetismo, íons com elétrons desemparelhados contribuem com momentos magnéticos individuais que tendem a se alinhar de forma aleatória devido à agitação térmica. Quando um campo magnético externo é aplicado, há um ligeiro alinhamento desses momentos, resultando em magnetização positiva proporcional à intensidade do campo aplicado. Muitos óxidos cerâmicos contendo íons de metais de transição apresentam esse comportamento, especialmente em altas temperaturas, quando interações de longo alcance são inibidas [99–102].

O ferromagnetismo, por sua vez, resulta do acoplamento paralelo entre os momentos magnéticos de diferentes íons, produzido por interações de troca que superam a desordem térmica. Esse tipo de ordenamento magnético é raro em cerâmicas, mas pode ocorrer em alguns óxidos de metais de transição, notadamente aqueles com estruturas perovskitas ou *espinélio*. Tais materiais têm grande relevância

tecnológica, pois o ferromagnetismo está associado a altas magnetizações espontâneas e aplicações em dispositivos de armazenamento magnético e sensores [103–106].

As cerâmicas ferrimagnéticas constituem uma categoria de maior interesse, destacando-se principalmente os ferrites. Nesse tipo de material, existem sub-redes magnéticas nas quais os momentos são antialinhados, mas com magnitudes diferentes, de forma que há magnetização resultante não nula. Esse comportamento é típico em cerâmicas de óxidos com estrutura *espinélio* inversa, como os ferritas de cobalto, níquel ou manganês. Esses compostos apresentam estabilidade química, baixa condutividade elétrica e boas propriedades magnéticas, o que os torna insumos estratégicos para núcleos de transformadores, indutores e dispositivos de radiofrequência [107–111].

Já os materiais antiferromagnéticos apresentam sub-redes magnéticas com momentos iguais e de sentidos opostos, resultando em magnetização macroscópica nula. Embora aparentemente menos úteis do ponto de vista tecnológico, os antiferromagnéticos despertam grande interesse acadêmico em razão das transições de fase que exibem, como a temperatura de Néel. Além disso, têm papel importante em fenômenos modernos como a magnetorresistência gigante e sua integração com camadas ferromagnéticas em sistemas de spintrônica [110,112–115].

Outro aspecto essencial nas propriedades magnéticas de cerâmicas é a influência da microestrutura. Fatores como tamanho de grão, porosidade, tensões internas e presença de fases secundárias podem alterar significativamente o comportamento magnético [105,111]. Em materiais de grão nanométrico, por exemplo, pode ocorrer a transição para um estado superparamagnético, no qual pequenos domínios magnéticos atuam como dipolos independentes, modificando drasticamente as curvas de histerese. Assim, o controle microestrutural constitui ferramenta poderosa na engenharia de propriedades magnéticas de cerâmicas [100].

Também deve ser considerado o efeito da temperatura. Com a elevação térmica, a energia vibracional dos átomos intensifica o desalinhamento dos momentos magnéticos. Em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, isso leva à existência de temperaturas críticas, chamadas de temperatura de Curie, acima das quais o ordenamento magnético de longo alcance desaparece e o material passa a se comportar como paramagnético [102]. Esse aspecto é crucial para o uso prático das cerâmicas magnéticas, visto que define a faixa de operação segura para dispositivos baseados em tais materiais [68,69].

Do ponto de vista aplicado, os materiais cerâmicos apresentam vantagens quando comparados a metais magnéticos convencionais, como sua elevada resistividade elétrica, a qual minimiza perdas por

correntes parasitas em frequências elevadas. Além disso, cerâmicas apresentam boa estabilidade química e resistência mecânica, atributos que possibilitam seu uso em ambientes agressivos onde ligas metálicas poderiam se degradar rapidamente. Essas características explicam o destaque dos ferritas em aplicações industriais e eletrônicas [69,86,108].

O caráter magnético do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é essencialmente governado pelos íons Co, que podem assumir múltiplos estados de oxidação, principalmente Co^{3+} e Co^{4+} , e diferentes configurações de *spin* (baixo, intermediário ou alto *spin*) [2,31,48,53,94]. Essa versatilidade decorre do balanço sutil entre a energia de troca de Hund e o desdobramento cristalino no ambiente octaédrico e piramidal em que os íons de cobalto se encontram. Como resultado, emergem transições magnéticas complexas, associadas a correlações entre elétrons localizados e itinerantes [33,62,92,116].

A temperatura ambiente e em temperaturas elevadas, o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ geralmente exhibe comportamento paramagnético, dominado pela presença de íons Co com *spins* desemparelhados [48]. Com a diminuição da temperatura, entretanto, observa-se o surgimento de interações magnéticas correlacionadas, refletindo-se em regimes de comportamento antiferromagnético ou ferrimagnético, dependendo da predominância das interações de troca [15,47,48].

Outro aspecto relevante é a coexistência de magnetismo itinerante e localizado no mesmo sistema cristalino. Enquanto os elétrons nas camadas CoO_2^{2+} tendem a se comportar de forma mais itinerante, contribuindo para a condução elétrica e para a natureza metálica em certas direções cristalográficas, as camadas $\text{Ca}_2\text{CoO}_3^{2-}$ favorecem estados mais localizados [21,117,118]. Esse descompasso entre mobilidade eletrônica e ordenamento magnético confere ao material propriedades anômalas, como comportamento magnético dependente da direção cristalina, efeito conhecido como anisotropia magnética.

A suscetibilidade magnética do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ frequentemente obedece ao modelo de Curie–Weiss em amplas faixas de temperatura, indicando a predominância de interações magnéticas de curto alcance. No entanto, desvios significativos desse modelo são observados em regimes de baixa temperatura, evidenciando a presença de correlações eletrônicas fortes e possíveis transições magnéticas parciais. Essa característica destaca o sistema como um exemplo de material fortemente correlacionado, no qual interações eletrônicas e magnéticas não podem ser tratadas de forma independente [48,53,92,94].

O controle da composição química exerce papel fundamental nas propriedades magnéticas das cobaltitas. Substituições parciais de cálcio ou cobalto por outros elementos podem induzir mudanças nos estados de valência e *spin* do cobalto, modificando o ordenamento magnético. Da mesma forma,

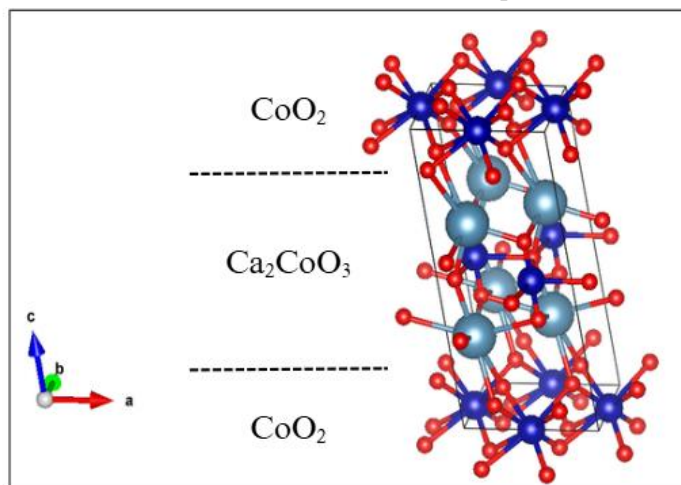
variações estequiométricas de oxigênio influenciam a razão $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, refletindo-se diretamente na magnitude da suscetibilidade magnética e na natureza das transições magnéticas observadas [2,50,51,77].

Um fenômeno importante na $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é o acoplamento entre suas propriedades magnéticas e seu transporte elétrico. Mudanças no ordenamento magnético, como a transição para estados antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos em baixas temperaturas, afetam a mobilidade dos portadores de carga e se refletem na resistência elétrica e na resposta do coeficiente *Seebeck*. Tal correlação magnetoeletrônica é objeto de estudo intenso, pois confere ao material potencial para aplicações como termogeradores multifuncionais [1,33,60]. A influência direta das transições de *spin* eletrônico nas cobaltitas de cálcio será discutida no tópico 2.3.2.

2.3 Cobaltita de Cálcio – CCO ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)

A cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO) é classificada como um semicondutor do tipo *p*, no qual a condução elétrica ocorre predominantemente por meio de buracos eletrônicos [119–121]. Trata-se de uma cerâmica de estrutura cristalina complexa e lamelar, constituída por dois subsistemas desajustados, como ilustrado na Figura 5 [1,77]. O primeiro deles corresponde ao bloco $\text{Ca}_2\text{CoO}_3^{2-}$, de natureza sal-gema, formado pela intercalação de camadas de cálcio e cobalto. O segundo é composto por planos hexagonais de CoO_2^{2+} , de estrutura semelhante à do CdI_2 , que se inserem entre os blocos $\text{Ca}_2\text{CoO}_3^{2-}$, resultando na sequência geral $[\text{CaO}/\text{CoO}/\text{CaO}]/[\text{O}/\text{Co}/\text{O}]$ [28,122,123]. Essa configuração cristalina confere ao material uma densidade teórica em torno de $4,677 \text{ g/cm}^3$ [18,35,123].

Figura 5 - Representação da estrutura cristalina em camadas da cobaltita de cálcio $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, destacando os blocos tipo sal-gema Ca_2CoO_3 e as camadas condutoras CoO_2 , cuja combinação lamelar promove alta condução elétrica e baixa condução térmica, favorecendo o desempenho termoelétrico.



Fonte: Adaptado de [1,77]

A disposição alternada dessas camadas desempenha papel central na eficiência termoelétrica da CCO. O subsistema $\text{Ca}_2\text{CoO}_3^{2-}$ atua como barreira ao transporte de calor, reduzindo a condutividade térmica por meio do espalhamento de fônons, enquanto o subsistema CoO_2^{2+} favorece a condução elétrica, crucial para a geração de energia termoelétrica [124–126]. Outro aspecto notável é o comportamento do coeficiente *Seebeck*, que tende a aumentar com a elevação da temperatura. Esse efeito está associado a transições de *spin* dos íons Co^{3+} , as quais também impactam o mecanismo de condução elétrica, baseado em saltos (*hopping*) de *polarons* [15,58].

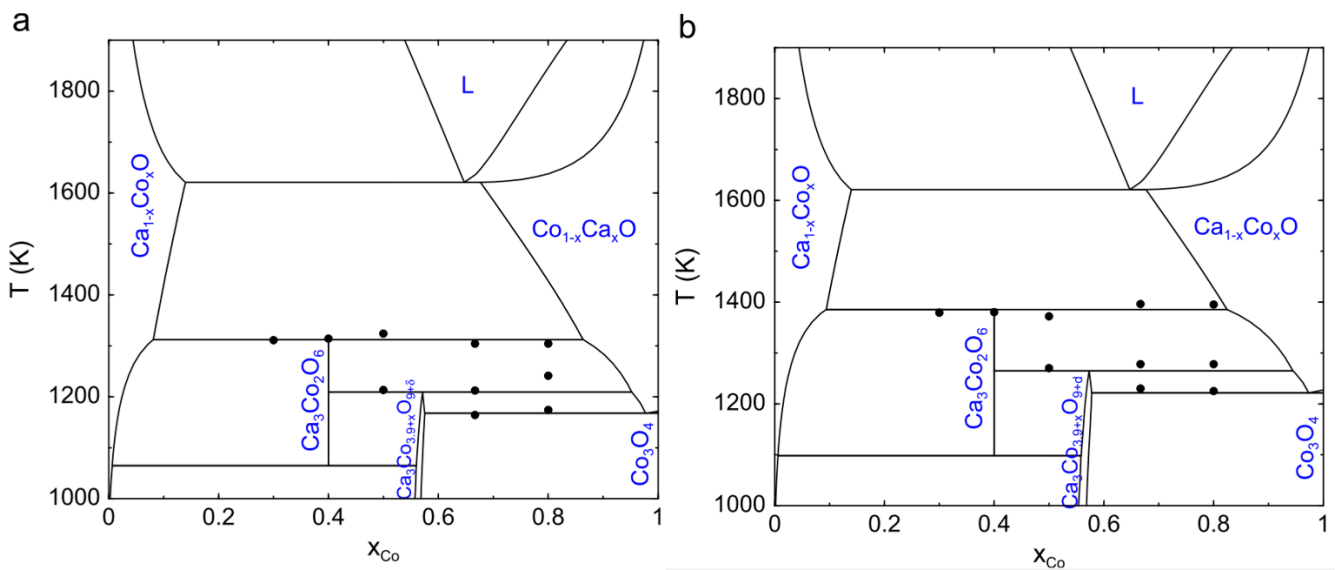
Essa característica estrutural, de empilhamento em camadas da CCO proporciona, portanto, baixa condutividade térmica intrínseca. Estratégias para reduzir ainda mais a condutividade desta cerâmica são baseadas no uso de dopantes, que, no entanto, influenciam nas demais propriedades como será discutido a seguir.

2.3.1 Diagrama de fases do sistema Ca-Co-O e Bi-Ca-Co-O

A fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ constitui o principal componente de interesse tecnológico no sistema Ca–Co–O, em razão de suas propriedades termoelétricas superiores, atribuídas à sua estrutura cristalina peculiar. As Figuras 6 e 7 apresentam, respectivamente, os diagramas de fase dos sistemas Ca–Co–O e Bi–Ca–Co–O, propostos por Sedmidubský *et al.* (2012) e Spejchalová *et al.* (2022), elaborados a partir de tratamentos térmicos conduzidos em atmosferas de ar e de oxigênio [17,127]. Nota-se que a presença de

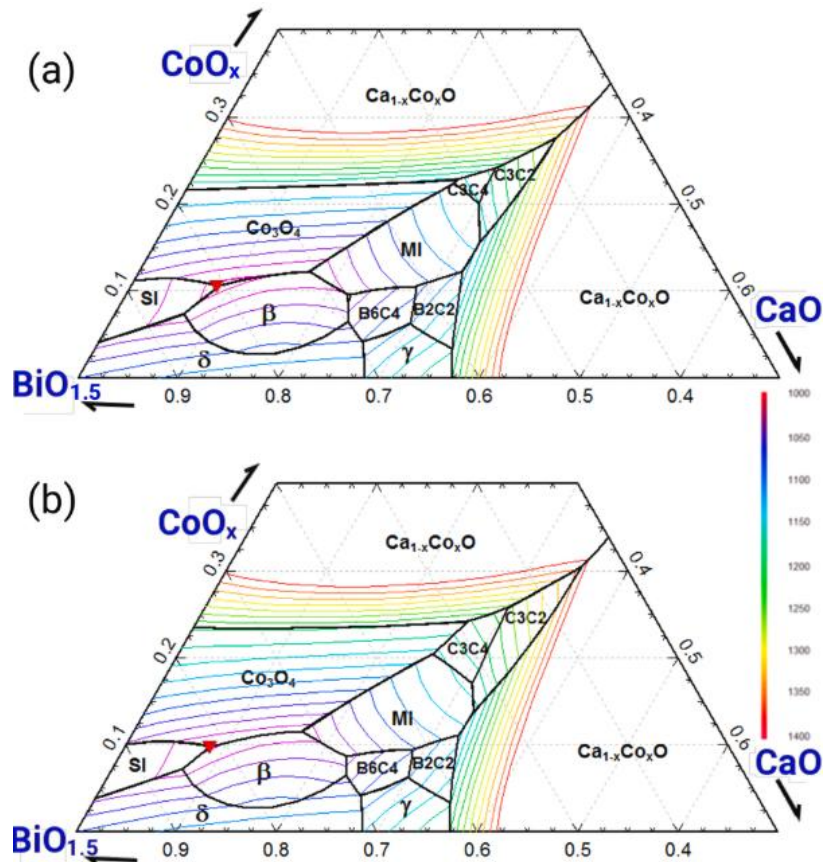
oxigênio desloca as temperaturas de formação das fases para valores mais elevados, conforme já relatado por Sedmidubský *et al.* (2012) ao investigar o equilíbrio de fases no sistema Ca–Co–O [127]. Especificamente, a fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ se estabiliza em torno de 900 °C em atmosfera de ar, enquanto sob atmosfera de oxigênio esse valor aumenta para aproximadamente 930 °C. Além disso, a atmosfera oxidante desempenha papel crucial na redução da concentração de vacâncias de oxigênio, favorecendo maior estabilidade estrutural, uma vez que o O_2 disponível cria condições para o preenchimento das vacâncias de oxigênio [17,127].

Figura 6 - Diagramas de fases do sistema Ca–Co–O em a) ar e b) oxigênio, mostrando a região de estabilidade da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e o efeito da pressão parcial de O_2 sobre as temperaturas de formação e decomposição, que orientam a escolha das condições de calcinação e sinterização.



Fonte: [127]

Figura 7 - Diagramas de fases do sistema Bi–Ca–Co–O em a) ar e b) oxigênio, evidenciando a influência da adição de Bi na estabilidade da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e nas possíveis fases secundárias, servindo de suporte para a definição da composição e das temperaturas de processamento.



Fonte: [17]

A fase principal pode ser descrita como $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, em que δ representa o desvio da estequiometria. Nessa perspectiva, a utilização de oxigênio como atmosfera de processamento promove a formação de uma fase com excesso de oxigênio não estequiométrica, idealmente representada por $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9,3}$ [9,35,46,128,129]. Essa configuração estrutural mais estável favorece um empilhamento cristalino mais ordenado, refletindo diretamente na melhoria das propriedades termoelétricas da cobaltita de cálcio. Destaca-se ainda a relevância da fase secundária $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$, cuja formação está associada a esse equilíbrio não estequiométrico e contribui para o desempenho aprimorado do material em aplicações termoelétricas [21,66,130–133]. A fase $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ nada mais é do que uma representação estequiométrica expandida da unidade básica $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Esse maior ordenamento é crucial para estabilizar a rede lamelar, o que facilita os mecanismos de transporte eletrônico. O processamento em atmosfera rica em O_2 é o que permite o preenchimento de vacâncias, deslocando o equilíbrio para a formação dessa fase com excesso de oxigênio. Essa configuração estrutural mais estável reflete-se

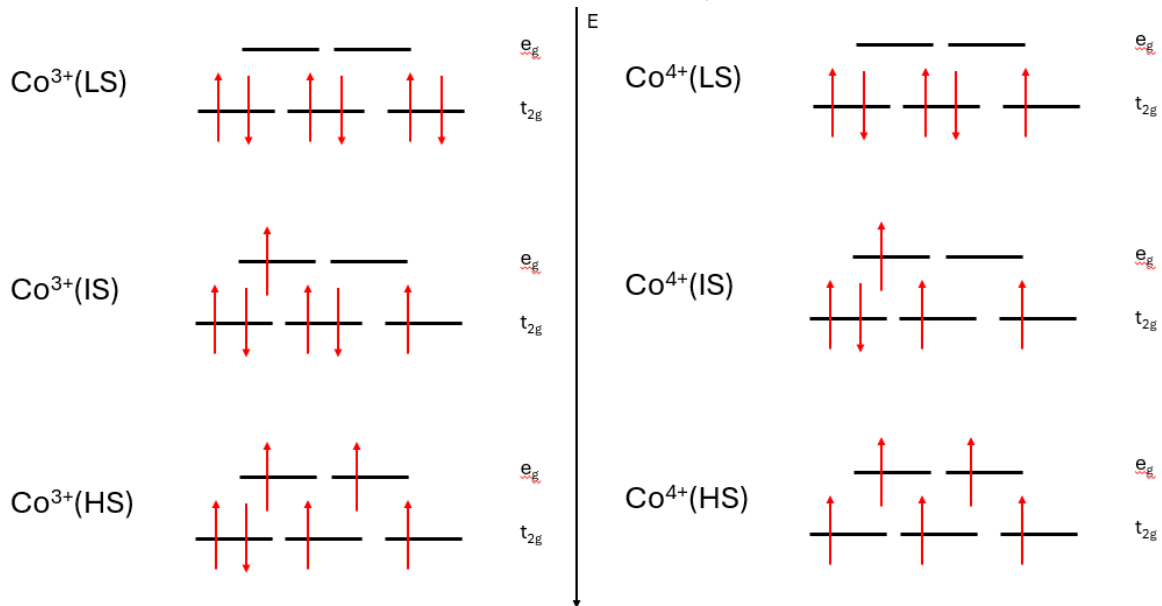
diretamente na melhoria das propriedades termoelétricas, pois reduz a desordem estrutural que poderia atuar como barreira para o fluxo de portadores de carga [66,130,133].

2.3.2 Características eletrônicas da CCO e sua influência na condução elétrica

A conversão de energia térmica em energia elétrica em materiais termoelétricos é fundamentada no efeito *Seebeck*, que corresponde ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico quando um gradiente de temperatura é aplicado ao material [11,49,58]. Esse fenômeno decorre do transporte desigual de portadores de carga em regiões submetidas a diferentes temperaturas, resultando na geração de um campo elétrico [25,41,76,134]. No caso específico da cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO), os portadores responsáveis pela condução elétrica são oriundos da subestrutura de cobalto, composta por íons Co^{3+} e Co^{4+} , constituindo a presença de valências mistas. A diferença de energia entre esses íons está fortemente associada ao estado de *spin* dos íons Co, cuja configuração determina a eficiência da conversão termoelétrica [19,64,135].

Em regime de baixo *spin* (*Low Spin*– LS), os elétrons do Co^{3+} encontram-se acomodados nos orbitais t_{2g} , de menor energia, enquanto o Co^{4+} apresenta orbitais desemparelhados no mesmo nível. Entretanto, transições de *spin* do Co^{3+} para estados de *spin* intermediário (IS) ou alto (*High Spin* – HS) promovem a ocupação dos orbitais e_g , de maior energia, aumentando a proximidade energética com os estados de Co^{4+} [9,31,47,53]. Essa diminuição no gradiente energético entre portadores conduz a uma degenerescência eletrônica, reduzindo o coeficiente *Seebeck* e, conseqüentemente, a eficiência termoelétrica. A entropia de *spin*, portanto, desempenha papel central na estabilidade das propriedades termoelétricas da CCO [31,56,94]. A Figura 8 mostra uma representação de como estão acomodados os orbitais do Co^{3+} e Co^{4+} de acordo com os estados de *spin*.

Figura 8 - Representação esquemática da distribuição eletrônica dos íons Co^{3+} e Co^{4+} e suas respectivas transições de estado de spin em função do aumento da energia (E), indicando as mudanças na degenerescência dos orbitais t_{2g} e e_g com o aumento de energia



Fonte: Adaptado de [31,53]

Inicialmente, atribuíam-se o elevado coeficiente *Seebeck* das cobaltitas ao mecanismo de *hopping* nas camadas de CoO_2^{2+} . Contudo, análises mais avançadas, realizadas por espectroscopia de fotoemissão ressonante e absorção de raios-X, indicaram que os estados de *spin* mistos (LS + HS) e a coexistência de valências +3 e +4 presentes na subestrutura Sal de Rochele ($\text{Ca}_2\text{CoO}_3^{2-}$) são os principais responsáveis pelo valor elevado do *Seebeck* [58]. Nessas condições, o transporte de portadores por *hopping* ocorre predominantemente na subcamada da estrutura de Sal de Rochelle, enquanto a densidade de estados (DOS) da camada CoO_2^{2+} , próxima ao nível de Fermi (E_F), é composta essencialmente por íons Co^{3+} . O modelo de Heikes, amplamente aplicado a óxidos fortemente correlacionados, mostrou-se eficaz em descrever quantitativamente os valores experimentais de *Seebeck* para a CCO, uma vez que incorpora tanto a fração de Co^{4+} quanto a degenerescência eletrônica associada aos estados de *spin* [49–51,60].

Do ponto de vista dinâmico, a condução em CCO é dominada pelo mecanismo de *hopping* de pequenos *polarons* em altas temperaturas ($T > 550$ K). Um polaron pode ser entendido como um portador de carga acompanhado por uma distorção local da rede cristalina: quando o elétron (ou buraco) se desloca, essa distorção o acompanha, de modo que o transporte ocorre por saltos entre sítios vizinhos dessa entidade acoplada carga–rede. Nesse processo, os portadores (elétrons ou buracos) encontram-se localizados e fortemente acoplados às distorções da rede cristalina (fônons), exigindo energia de ativação (E_a) para realizar o salto [9,123,136]. A presença de valência mista $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ e seus estados de *spin*

modulam diretamente esse mecanismo, sendo a distância de *hopping* fortemente dependente da razão entre esses íons. Estratégias de dopagem, como a introdução dual de Na e Mo, demonstraram reduzir a energia de ativação, favorecendo maior mobilidade de portadores e, portanto, menor resistividade elétrica [2,9].

A estrutura eletrônica da CCO está intrinsecamente associada à divisão dos orbitais $3d$ do cobalto nas camadas CoO_2 , em função do seu campo cristalino. Os orbitais d se subdividem em um nível t_{2g} e um nível e_g [31]. A condução eletrônica apresenta, assim, uma dependência com a temperatura: em baixas temperaturas ($T < 200$ K), o nível t_{2g} governa o transporte eletrônico, enquanto em temperaturas mais altas ($T > 200$ K), o nível e_g estreita torna-se dominante. Nesse regime, os portadores apresentam forte localização, isto é, devido à forte correlação ou desordem, os portadores não apresentam movimento coletivo, mas individualizado, assim, a condução eletrônica não se dá por movimentos contínuos dos elétrons e o transporte é controlado pelo *hopping* de elétrons entre estados $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Entre 300–350 K, a condução pode ser descrita pelo *hopping* de elétrons entre estados LS-Co^{3+} e LS-Co^{4+} ; acima de 380 K, a coexistência de estados LS e IS-Co^{3+} permite que elétrons dos orbitais e_g participem dos saltos, reduzindo a resistividade e mantendo valores elevados de *Seebeck* [31,53,92,94].

Em temperaturas extremamente baixas ($T < 15$ K), o transporte eletrônico segue o modelo de *hopping* de alcance variável bidimensional (2D VRH), de Mott, em que a condução ocorre por saltos entre estados localizados em sítios de impureza. Nesse regime, materiais dopados apresentam valores característicos de potencial de localização dos portadores mais elevados em relação à CCO pura, implicando em menor comprimento de localização e maior confinamento dos portadores [11,47,137].

Adicionalmente, análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) evidenciam a coexistência de estados $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ em CCO, com variações na energia de ligação em função da dopagem [2,9,31,60]. O aumento relativo da fração de Co^{4+} está diretamente relacionado à modulação da condutividade elétrica e do coeficiente de *Seebeck*, uma vez que altera a entropia de *spin* e a distribuição de estados próximos à energia de Fermi [77,78,138] A redução da concentração de Co^{4+} pode suprimir a entropia de *spin* e reduzir o fator de potência, dopagens controladas com elementos alcalinos ou metais de transição podem favorecer simultaneamente maior mobilidade eletrônica e ajuste da entropia de *spin*, impactando diretamente o valor de zT [46,138,139].

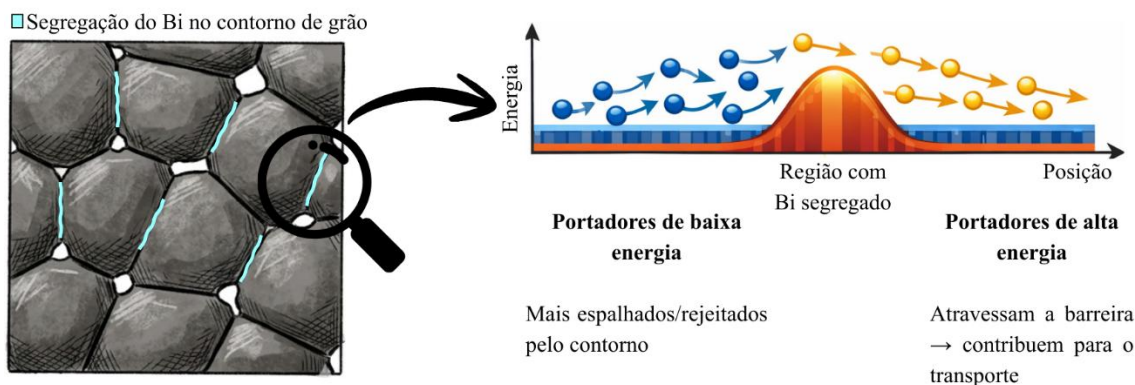
Em síntese, o desempenho termoelétrico da CCO é resultado da forte correlação eletrônica entre os íons $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, das transições de *spin* do Co^{3+} e do mecanismo de *hopping*, que dominam em diferentes regimes de temperatura [31,60]. A degenerescência eletrônica e a contribuição da entropia de

spin emergem como fatores determinantes para o elevado coeficiente *Seebeck*. Dessa forma, o controle da razão $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, aliado a estratégias de dopagem e ao ajuste das condições de processamento, constitui a chave para otimizar as propriedades eletrônicas e termoelétricas das cobaltitas de cálcio.

2.3.3 Dopagem da CCO

A adição de dopantes à estrutura da CCO tem sido utilizada para modificar as propriedades deste material com foco na redução da condutividade térmica e aumento da condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck. Dentre as estratégias de dopagem empregadas na CCO, destaca-se a dopagem substitucional no sítio de Ca, na qual cátions como Bi^{3+} ocupam parcialmente esse sítio. A substituição parcial de Ca^{2+} por cátions diferentes promove não apenas o aumento do coeficiente *Seebeck*, ao criar estados eletrônicos que ampliam a diferença de potencial energético entre os portadores de carga, mas também gera distorções locais na rede cristalina [11,48,65,94,137]. Boyle *et al.* (2016) também relata que o Bi segrega entre os contornos de grão, funcionando como uma espécie de barreira energética, filtrando seletivamente os portadores de baixa energia cinética e permitindo a contribuição apenas dos mais energéticos, o que resulta em um aumento da energia média dos portadores ativos e, conseqüentemente, do coeficiente *Seebeck* [12]. Uma ilustração de como este mecanismo funciona é retratada na Figura 9. Esse processo, aliado ao aumento do espalhamento de fônons, potencializa a eficiência termoelétrica do material [18,75,77].

Figura 9 - Ilustração de como o Bismuto segregado no contorno de grão das CCO atua como uma barreira energética que permite que apenas portadores de alta energia cinética auxiliem no transporte de carga, auxiliando no aumento do efeito *Seebeck*



Fonte: Autor

Diversos estudos recentes demonstram o impacto positivo dessas estratégias. Li *et al.* (2022) observaram um acréscimo de 44% no valor de zT em amostras dopadas com nanopartículas de MoSi_2 , atingindo $zT = 0,26$ a 1080 K, em comparação à CCO pura [2]. Amaveda *et al.* (2022) relataram que diferentes dopantes reduzem o tamanho médio dos grãos e a expansão térmica linear, promovendo maior mobilidade de portadores e condutividade elétrica [35]. Em outra investigação, Li *et al.* (2024) mostraram que a substituição parcial de Co por Gd ajusta a proporção relativa de $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, o que simultaneamente eleva a condutividade elétrica e o coeficiente *Seebeck*, além de diminuir a condutividade térmica pela redução do tamanho dos grãos, alcançando $zT = 0,13$ a 773 K [46].

Quando os íons de Ca^{2+} são substituídos por Bi^{3+} na estrutura, ocorre a introdução de cargas negativas no material. Contudo, tratamentos térmicos, podem compensar esse efeito, favorecendo a oxidação dos íons de cobalto, aumentando a concentração de Co^{4+} e, conseqüentemente, ocorrendo um aumento de portadores de carga do tipo buraco. Com isso, a adição de Bi^{3+} promove um aumento da condutividade elétrica nas cobaltitas de cálcio [12,31,61].

Um mecanismo chave para o Bi atuar no aumento do S é a segregação de bismuto nos contornos de grão, que atuam como "barreiras energéticas" ou "filtros de energia" para os portadores de carga, como citado por Boyle (2016) [12]. Em termos quânticos, o efeito de filtragem de energia ocorre porque essas barreiras espalham seletivamente os portadores de carga com menor energia cinética, permitindo que apenas os portadores com energia cinética suficientemente alta as atravessem. Essa energia cinética dos portadores é dada em função da ocupação destes nas bandas de energia do material. Ao remover os portadores de baixa energia cinética do processo de transporte, a distribuição de energia dos portadores transmitidos é modificada, aumentando a energia média dos portadores que contribuem efetivamente para a corrente elétrica. Um aumento na energia média dos portadores resulta diretamente no aumento do coeficiente *Seebeck* [12,15,27]. Além disso, a segregação do Bi nos contornos de grãos também contribui para a redução da condutividade térmica ao aumentar o espalhamento de fônons, elevando ainda mais o valor de zT [12]. A dopagem com Bi^{3+} visa, então, otimizar as propriedades elétricas e o coeficiente *Seebeck*, ao mesmo tempo que diminui a condutividade térmica, aumentando a eficiência de conversão termoelétrica e aprimorando valores de zT [12,13,32]. Já Boyle *et al.* (2016) destacaram a dopagem com bismuto, evidenciando que a composição $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ atingiu $zT = 0,43$ a 1073 K [12]. Esses resultados consolidam a CCO como um material de grande potencial para aplicações termoelétricas, reforçando a relevância de novas pesquisas e justificam o uso do Bi como dopante.

Outro fator determinante para a performance termoelétrica é o processo de sinterização, já que a densificação do material influencia diretamente suas propriedades finais.

2.4 Sinterização

A sinterização, etapa essencial na produção de cerâmicas, tem sido alvo de avanços que buscam não apenas maior eficiência, mas também rotas mais sustentáveis [6,23,29,77,123,140]. Nesse processo, a densificação ocorre pelo balanço entre forças termodinâmicas, que são derivadas de gradientes de potencial químico que geram pressões internas, e por fatores cinéticos, relacionados à difusão e mobilidade atômica responsáveis pelo fechamento dos poros [68,69,140].

2.4.1 Métodos convencionais e não-convencionais de sinterização

A fabricação de materiais cerâmicos para aplicações termoelétricas é um processo altamente dependente da técnica de sinterização empregada, visto que esta define a densificação, a microestrutura e, em última instância, as propriedades funcionais do material [68,69].

Tradicionalmente, a sinterização convencional utiliza a transferência de calor em fornos resistivos, com taxas de aquecimento entre 1 e 10 °C/min e longos tempos de patamar, geralmente da ordem de dezenas de horas. Embora seja amplamente consolidada, essa rota apresenta limitações relevantes como elevado consumo energético, baixa eficiência e restrita adequação para materiais termicamente instáveis [22,140,141]. Em contraposição, a sinterização assistida por micro-ondas tem se destacado como uma alternativa mais eficiente, capaz de reduzir significativamente o tempo de processamento e o consumo energético, mantendo ou até mesmo superando os resultados obtidos pela sinterização convencional [6,18,23,128]. Esse método baseia-se na interação da radiação eletromagnética com os dipolos elétricos e magnéticos do material, bem como com as cargas livres presentes, resultando em aquecimento volumétrico homogêneo. Como consequência, promove-se maior taxa de difusão atômica, microestruturas mais refinadas e densidades relativas elevadas, utilizando de 10 a 100 vezes menos energia [18,23,142–144]. Frequentemente, esse processo é auxiliado por susceptores, como o SiC, que inicialmente absorvem a radiação e transferem calor por radiação e condução ao material até que este alcance absorção eficiente e sustente o próprio aquecimento [18].

Além disso, esse processo tem favorecido o surgimento de microestruturas peculiares, atribuídos à forte anisotropia cristalina da CCO e à interação diferenciada com o campo eletromagnético [18,21,141]. Estudos com outros óxidos, como Bi-SrTiO₃, reforçam o potencial da técnica: amostras processadas a 1250 °C por 20 minutos apresentaram densificação superior a 98% e tamanho de grão dez vezes menor em comparação à sinterização convencional na mesma temperatura por 4 horas [142].

Além da sinterização por micro-ondas, outras técnicas não convencionais, como a *Spark Plasma Sintering* (SPS) e o *cold sintering* (CS), têm sido amplamente exploradas [19,21,27,128,145,146]. Essas rotas oferecem altas taxas de aquecimento, maior controle microestrutural e densificação mais eficiente, embora demandem equipamentos de maior custo.

Portanto, a escolha da rota de sinterização é estratégica para otimizar as propriedades da CCO. A sinterização por micro-ondas, em particular, surge como uma alternativa promissora, conciliando eficiência energética, controle microestrutural e desempenho termoelétrico superior [18,23,142–144].

2.4.2 Influência da atmosfera de sinterização

A produção de materiais cerâmicos envolve etapas complexas, nas quais a atmosfera de sinterização se destaca como um dos parâmetros mais determinantes para a obtenção das propriedades finais do produto [128,147]. A composição gasosa da atmosfera durante o processo de sinterização influencia diretamente a microestrutura, a densidade, a concentração de defeitos cristalinos, bem como as propriedades elétricas e térmicas do material. Diversos estudos têm evidenciado que o controle adequado da atmosfera exerce papel crucial na engenharia de defeitos e, conseqüentemente, no desempenho funcional das cerâmicas [17,31,53,127,128,147].

No caso da sinterização em atmosfera de oxigênio, observa-se nas amostras uma redução significativa na concentração de vacâncias de oxigênio em comparação com aquelas processadas ao ar atmosférico [147]. Essa diminuição de defeitos cristalinos impacta propriedades físicas e elétricas, como a redução da resistividade e o aumento do potencial termoelétrico [47,100,145,148]. Altas pressões parciais de oxigênio durante o recozimento favorecem o preenchimento de vacâncias, promovendo a introdução de portadores de carga adicionais, como lacunas ou íons Co^{4+} , o que eleva a condutividade elétrica, mas pode reduzir o coeficiente *Seebeck*. Por outro lado, ambientes com baixas pressões de oxigênio estimulam a formação de vacâncias, gerando não-estequiometria e aumento da resistividade elétrica [17,31,66,127,149]. Hossain *et al.* (2021) observaram esse efeito em cerâmicas de BaZrO_3 dopadas com Y e Co, em que amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio apresentaram grãos maiores, enquanto aquelas obtidas ao ar atmosférico mostraram tamanho médio reduzido, associado à maior energia superficial nos contornos de grão [150].

No caso específico das cerâmicas termoelétricas, a atmosfera de sinterização desempenha papel central na determinação de suas propriedades [31,127]. Entre os óxidos semicondutores do tipo *p*, a cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO) tem recebido ampla atenção devido à sua estabilidade térmica e química em altas temperaturas, não toxicidade e abundância dos elementos constituintes [11,13,19].

Contudo, o valor de zT para a CCO policristalina ainda é relativamente modesto, o que limita seu uso em aplicações práticas. A estabilidade de fase da CCO é altamente dependente das condições de processamento, uma vez que a deficiência de oxigênio pode induzir a formação de fases secundárias indesejadas, como Co_3O_4 , $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ou $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [9,19,76,119,151]. Pequenos desvios estequiométricos, falta de homogeneidade ou longos períodos de calcinação acima de 900 °C favorecem a segregação dessas fases, comprometendo o desempenho termoelétrico. Além disso, a transformação simultânea de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e Co_3O_4 a partir de Ca_xCoO_2 em determinadas concentrações de oxigênio reforça a necessidade de rigoroso controle da atmosfera [17,127].

Desta forma, com base nos resultados de literatura apresentados, observa-se que as diferentes estratégias de uso de Bi como dopante e a utilização de atmosferas oxidantes aliada à alternativa técnica de sinterização em micro-ondas podem ser exploradas para potencializar o desempenho termoelétrico da CCO.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesse tópico serão abordados os procedimentos para a produção das cerâmicas e os métodos de caracterização.

3.1 Síntese dos pós por reação de estado sólido

A preparação das composições $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO) e $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO-Bi) foram feitas por meio da síntese por reação em estado sólido (RES), onde foram utilizados como reagentes o carbonato de cálcio (CaCO_3 , Impex, 99%) e nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 98%). O dopante utilizado foi proveniente do óxido de bismuto (Bi_2O_3 , Vetec, 98%), amplamente utilizado em sistemas à base de CCO, além de ser o reagente padrão no laboratório onde as amostras foram preparadas.

A mistura dos precursores para ambas as composições foi feita em moinho de bolas, por um período de 1 hora, utilizando água de osmose reversa e cilindros de moagem de zircônia (9,0 mm), os quais ocupavam metade do frasco de moagem, feito em polietileno. Posteriormente, a mistura foi seca em estufa por 24 horas a 70 °C. Em seguida, o pó seco foi desaglomerado com auxílio de um almofariz e pistilo para ser submetido às análises térmicas e posterior calcinação.

3.2 Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica

Os pós resultantes das misturas dos reagentes das composições CCO e CCO-Bi (pós não calcinados) foram caracterizados por meio de análises de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG), com o objetivo de identificar a ocorrência de eventos endotérmicos e exotérmicos ao longo do aquecimento, assim como a mudança da massa. Tais eventos podem estar associados à perda de água de hidratação, à liberação de espécies gasosas, reações químicas entre os reagentes e a possíveis transições de fase induzidas pelo aumento de temperatura.

As análises térmicas foram realizadas utilizando o equipamento Netzsch, modelo STA-409, entre 50 °C e 1010 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em fluxo de ar atmosférico. Os resultados obtidos na análise térmica foram, principalmente, utilizados na determinação das temperaturas de calcinação.

3.3 Calcinação dos pós cerâmicos e prensagem das pastilhas

Após as análises térmicas, definiu-se uma temperatura comum para a calcinação dos pós de ambas as composições, CCO e CCO-Bi. A temperatura de calcinação adotada foi de 900 °C, com um patamar de 24 h, sendo um intervalo de tempo eficaz para a consolidação da fase principal, e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min [19,133,152]. Em seguida, os pós calcinados foram desaglomerados com auxílio de um almofariz e pistilo. As nomenclaturas adotadas, seguindo o mesmo critério, foram de CCO_900/24 e CCO-Bi_900/24, em referência a sua composição e patamar de calcinação.

Após calcinação, obtendo a fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ desejada, amostras foram prensadas, uniaxialmente, em formato de discos, sob pressão de 173 MPa, utilizando uma prensa hidráulica manual, com capacidade de 15 toneladas-força. Uma matriz cilíndrica de aço, foi usada para obter as pastilhas (amostra à verde) de aproximadamente 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

3.4 Sinterização

As amostras a verde foram sinterizadas pelo método convencional, em atmosfera de oxigênio (amostras denominadas CONV/O2), a 900 °C, com patamar de 9 horas e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para fins comparativos, amostras foram sinterizadas convencionalmente, ao ar atmosférico, utilizando os mesmos parâmetros (amostras CONV/AR). Outro grupo de amostras foram sinterizadas, a mesma temperatura, em forno de micro-ondas (adaptado pelo GDMaF) ao ar, a 900 °C por 30 min, com uma taxa de aquecimento de 125 °C/min (amostras CCO-MW). Um grupo de amostras sinterizadas em micro-ondas foram resinterizadas pelo método convencional em atmosfera de oxigênio (MW-CONV/O2), seguindo os mesmos parâmetros de sinterização da amostra MW, e parâmetros de resinterização da amostra CONV/O2. A Tabela 1 indica a nomenclatura das amostras que serão citadas ao longo do trabalho. Para cada tipo de amostra estudada foram feitas 2 pastilhas.

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras, condições e atmosfera de sinterização e resinterização.

Nome	Método de sinterização	Sinterização Temp.(°C) / Tempo(h)	Resinterização Temp.(°C) / Tempo(h)	Atmosfera
CCO_MW_900/30 CCO-Bi_MW_900/30	Micro-ondas	900 / 0,5	-	ar
CCO_CONV/O2_900/9 CCO-Bi_CONV/O2_900/9	Convencional	900 / 9	-	O ₂
CCO_CONV/AR_900/9 CCO-Bi_CONV/AR_900/9	Convencional	900 / 9	-	ar
CCO_MW-CONV/O2 CCO-Bi_MW-CONV/O2	Micro-ondas	900 / 0,5	Convencional 900 / 9	ar / O ₂

Fonte: Autor

3.5 Difractometria de raios X

Os pós calcinados e as pastilhas sinterizadas foram submetidas à análise por difratometria de raios X (DRX), utilizando o equipamento marca Shimadzu, modelo XRD6100, com uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni por varredura *step-scan*, com tempo de integração e velocidade de 6 s e 0,2 °/min, respectivamente. A identificação e a quantificação das fases presentes nos pós e nas cerâmicas foram realizadas utilizando o aplicativo *X'Pert High Score Plus*. A determinação das frações mássicas, parâmetros de rede e volume de célula unitária das fases formadas foi realizada a partir do método de *Rietveld*, com todas os refinamentos se enquadrando no parâmetro *R expected* e *R profile* inferiores a 10, assim como valores de *Goodness of Fit* (GOF), conforme relatado na Tabela 2 [29][23]. O tamanho médio de cristalito (τ) foi calculado por meio da equação de *Scherrer* segundo a Eq. (9) [145].

Tabela 2 - Parâmetros de qualidade do refinamento Rietveld (R expected, R profile, weighted R profile e Goodness of fit) obtidos a partir dos difratogramas de DRX das amostras de CCO e CCO-Bi, indicando o grau de concordância entre os padrões observados e calculados.

Nome	R expected	R profile	Wighted R profile	Goodness of Fit
CCO_900/24	3,73034	1,98441	2,89412	0,60192
CCO-Bi_900/24	3,33241	1,99775	2,935566	0,77606
CCO_MW_900/30	9,44356	8,64851	8,92761	0,89371
CCO_MW-CONV/O2	9,30890	8,31421	8,40106	0,81446
CCO_CONV/AR_900/9	9,30531	8,21286	8,30421	0,79641
CCO_CONV/O2_900/9	9,84280	8,02386	8,15052	0,68570
CCO-Bi_MW_900/30	9,27157	8,52253	8,55127	0,85066
CCO-Bi_MW-CONV/O2	8,79616	7,02118	7,69476	0,76525
CCO-Bi_CONV/AR_900/9	9,36799	8,02816	8,82403	0,88724
CCO-Bi_CONV/O2_900/9	8,86542	7,24279	7,42642	0,70171

Fonte: Autor

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

Em que θ (em rad) representa metade do ângulo de difração correspondente ao pico mais intenso do difratograma, β é a largura a meia altura do referido pico e λ o comprimento de onda da radiação incidida.

Além disso, a partir do volume de célula unitária obtida a partir da análise de DRX, determinou-se a densidade teórica para cada fase cristalina identificada a partir da Eq. (10) [29][23].

$$DT = \frac{n_a \sum a_i A_i}{V_c N_a} \quad (10)$$

Em que DT é a densidade teórica em g/cm^3 , n_a é o número de íons presentes na célula unitária, a_i é a quantidade de cada elemento, A_i é a massa molar de cada elemento em g/mol , V_c é o volume da célula unitária em cm^3 e N_a é a constante de Avogadro em número de íons/mol.

3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos pós calcinados e das cerâmicas foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo Phenom ProX, com um detector de elétrons retroespalhados (BSD). Para as análises das cerâmicas, foram observadas as superfícies das amostras após a sinterização.

Para realizar a avaliação do tamanho e da distribuição do tamanho das partículas do pó e dos grão para as cerâmicas, o valor do maior comprimento longitudinal foi medido para aproximadamente 400 partículas ou grãos. Esse procedimento foi realizado utilizando o aplicativo *Image J* [153].

Associada à análise de MEV, efetuou-se a microanálise química por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) avaliar a composição química de partículas de diferentes morfologias, bem como a microestrutura das amostras sinterizadas.

3.7 Densidades e porosidades das amostras sinterizadas

Em conformidade com a norma ASTM C-20-00, a partir da Eq. (11) foram calculadas as densidades geométricas (DG) das pastilhas à verde e sinterizadas. As densidades geométricas relativas (DG_r) foram calculadas pela razão entre a DG e a Densidade teórica, calculada a partir da Eq (10) segundo resultados de DRX.

Para as pastilhas sinterizadas também foram determinados os valores de densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA), baseando-se no princípio de Arquimedes, utilizando as Eq. (12) e (13), respectivamente. A porosidade total (PT) foi calculada utilizando a Eq. (14), e a porosidade fechada (PF) foi obtida por meio da Eq. (15) [154].

$$DG = \frac{m_s}{V} \quad (11)$$

$$DA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho \quad (12)$$

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (13)$$

$$PT = 1 - DG_r \quad (14)$$

$$PF = PT - PA \quad (15)$$

Em que m_s é a massa seca aferida, V é o volume aparente geométrico em cm^3 da pastilha, m_u é a massa úmida, m_i é a massa imersa e ρ é a densidade do líquido utilizado a temperatura em que as medidas de massas foram realizadas. A densidade geométrica relativa (DG_r) e a densidade aparente relativa (DAr), por sua vez, foram calculadas a partir da razão entre as correspondentes densidades e a densidade teórica.

3.8 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

A caracterização magnética foi realizada utilizando amostras dos pós CCO_900/24 e CCO-Bi_900/24 utilizando a técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry* – VSM). Essa técnica segue o princípio de Faraday da indução eletromagnética e consiste em submeter a amostra a um campo magnético externo DC e fazê-la vibrar mecanicamente em uma frequência fixa, gerando uma variação periódica no fluxo magnético que induz uma tensão nas bobinas de detecção. O sinal resultante é diretamente proporcional à magnetização da amostra, permitindo determinar parâmetros magnéticos intrínsecos.

As medições foram conduzidas em um VSM, utilizando um equipamento calibrado pela constante de sensibilidade do níquel ($\sim 2,5$ mV), operando a uma frequência de vibração em torno de 45 Hz, com campo aplicado variando ciclicamente entre ± 15 kOe, de modo a obter as curvas de magnetização em função do campo (M–H). As aquisições foram realizadas com taxa de 0,5 s entre pontos, após estabilização de 5 s, considerando 10 iterações por ponto. O tempo de integração *lock-in* foi mantido em 300 ms, de forma a assegurar alta relação sinal-ruído e estabilidade nas medidas.

A curva M–H foi analisada por meio de regressão linear, a partir da qual se obteve a susceptibilidade magnética em função da massa da amostra (χ_m). A conversão da suscetibilidade de massa para suscetibilidade molar foi realizada conforme a Equação 16, sendo M a massa molar do composto, em g/mol (CCO: 499,96 g/mol; CCO-Bi 668,86 g/mol).

$$\chi_{mol} = \chi_m M \quad (16)$$

Os valores de χ_m foram convertidos também em susceptibilidade volumétrica (χ_V) multiplicando-se os resultados pela densidade teórica calculada de cada composição. A χ_V obtida foi convertida para a forma adimensional no sistema internacional utilizando a relação descrita na Equação 17, obtendo o valor real de suscetibilidade magnética (χ). A partir disso, e permeabilidade relativa (μ_r) das amostras foi calculada a partir da relação descrita na Equação 18.

$$\chi = \chi_V 4\pi \quad (17)$$

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (18)$$

Com os valores de χ_{mol} , O momento magnético efetivo (μ_{eff}) foi calculado com base na Lei de Curie, considerando o regime paramagnético e utilizando a Equação 19.

$$\mu_{eff} = 2,828\sqrt{\chi_{mol} \cdot T} \quad (19)$$

Em que μ_{eff} é o momento magnético efetivo em magnetons de Bohr (μ_B) e T é a temperatura absoluta, em Kelvin. O fator 2.828 é obtido a partir da constante de Curie para sistemas paramagnéticos e garante que o resultado seja diretamente em unidades de μ_B .

Essa caracterização teve como objetivo avaliar as propriedades magnéticas do material, visto que a eficiência termoelétrica das CCO são intrinsecamente ligada à correlação eletrônica forte e aos graus de liberdade de spin [33,47,53].

3.9 Coeficiente *Seebeck*

Os valores de coeficiente *Seebeck*, para as amostras sinterizadas foram obtidos por meio do equipamento SB01-WT Indústria, aquecendo as amostras cerâmicas desde a temperatura ambiente até 620 °C, a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, ao ar atmosférico, sob um gradiente de temperatura de 10 °C. As amostras em discos foram posicionadas em pé, com eletrodos nas extremidades do diâmetro para medir a diferença de potencial (ddp) da amostra. Após a estabilização do gradiente de temperatura

estabelecido entre as extremidades da amostra (ou entre eletrodos) foram medidos os valores de ddp em função da temperatura, conforme a Equação 4.

3.10 Condutividade elétrica

Os valores de condutividade elétrica para cada amostra sinterizada, foram obtidos utilizando o equipamento SB01-WT Indústria. As medições foram realizadas por meio do método de quatro pontos, aquecendo a amostra desde a temperatura ambiente até 620 °C, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, ao ar, com uma corrente DC de 10 mA. A baixa taxa de aquecimento visa garantir, justamente, que não haja gradiente de temperatura na amostra, evitando, assim, a interferência do efeito *Seebeck* sobre a medida de condutividade elétrica.

Os valores de resistividade elétrica (ρ), para uma amostra na forma de pastilha, foram obtidos pela Equação 20 [155]:

$$\rho = Re\left(\frac{1+A_1 \ln D + A_2 \ln s}{A_3+A_4 \ln D + A_5 \ln s}\right) \quad (20)$$

em que R é a resistência (Ω), e é a espessura da pastilha (mm), D é o diâmetro da pastilha (mm) e s é a distância entre os contatos elétricos (mm). Os coeficientes adotados foram: $A_1 = 0,7403$; $A_2 = -1,0390$; $A_3 = 1,1228$; $A_4 = -0,2955$ e $A_5 = 0,1622$ [155]. Os valores de condutividade elétrica (σ) foram obtidos por meio da inversão dos valores de ρ .

A linearização dos dados, nos gráficos gerados de σ em função da temperatura, foi realizada para identificar o mecanismo de condução NNH ou VRH que estaria atuando na amostra. Essa linearização foi realizada a partir da Eq. (21) e Eq. (22), que expressam a correlação entre σ e T para o mecanismo NNH e VRH, respectivamente.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (21)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (22)$$

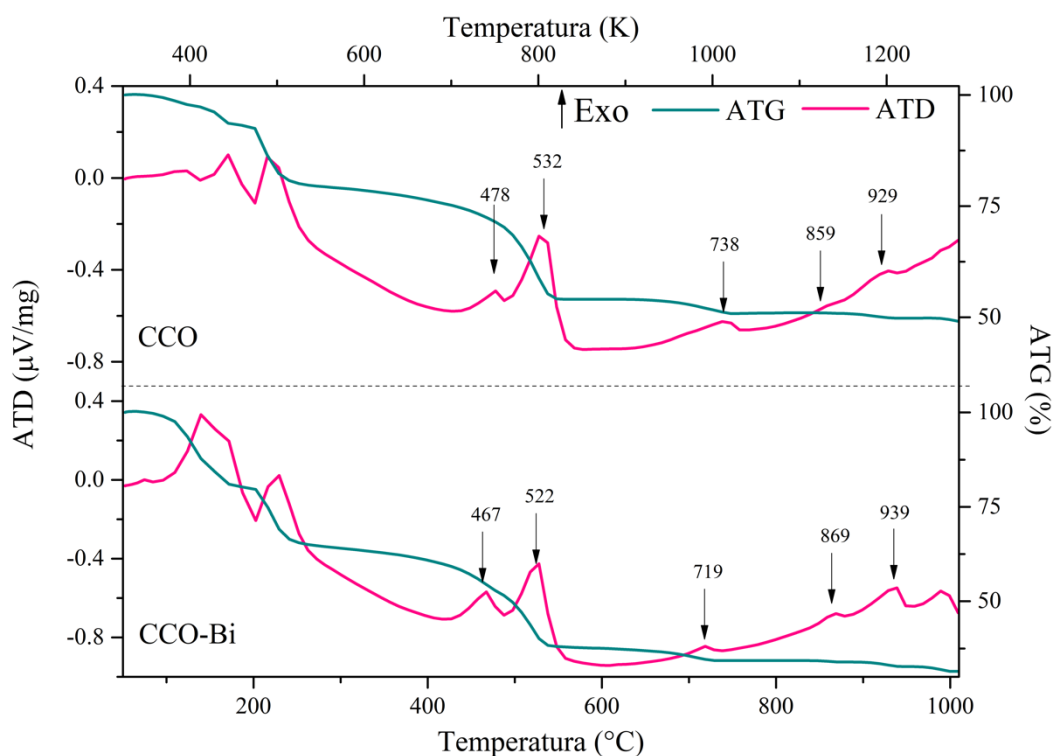
σ_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação (eV) e k_b é a constante de Boltzmann ($\sim 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{Kg/s}^2\text{K}$) e T_0 é a temperatura característica (K) [55].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG)

A Figura 10 explicita as curvas referentes às análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) para CCO e CCO-Bi.

Figura 10 - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) dos pós precursores das composições CCO e CCO-Bi, evidenciando as etapas de perda de massa, decomposição dos reagentes e formação da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, usadas para definir a temperatura de calcinação em 900 °C. Os eventos exotérmicos estão representados por picos voltados para cima na curva ATD.



Fonte: Autor

Observa-se picos em aproximadamente 478 °C e 532 °C, para o CCO, e em 467 °C e 522 °C, para o CCO-Bi. Esses sinais estão relacionados à decomposição do nitrato de cobalto e do carbonato de cálcio e às reações intermediárias entre os óxidos formados, etapas que antecedem a cristalização da fase principal [18,19,127]. Segundo Liu *et al.*, picos exotérmicos largos em torno de 520 °C são atribuídos à cristalização da fase espinela de óxido de cobalto (Co_3O_4) a partir dos precursores, um passo fundamental que antecede a reação com o cálcio para formar a estrutura em camadas [156]. Machado *et al.* corroboram essa interpretação, descrevendo que, após a decomposição inicial da matéria orgânica ou

precursores, ocorrem reações de oxidação de CoO para Co₃O₄ em temperaturas superiores a 517 °C [123]. A ligeira redução das temperaturas desses eventos na composição dopada indica que o Bi³⁺ facilita a decomposição dos precursores e acelera as reações sólidas iniciais, em concordância com o deslocamento geral dos picos para menores temperaturas observado nas curvas ATD/ATG [18]. Observando os demais picos, sustenta-se pela literatura que a formação da fase principal ocorre na faixa de temperatura que varia entre 738 e 929 °C, para a composição pura, CCO, e entre 719 e 939 °C, para a cobaltita de cálcio dopada com Bi, CCO-Bi [1,118,119,136]. Assim, nota-se que a adição do dopante aumentou o intervalo de temperatura de formação da fase principal

Além do aumento do intervalo de formação da fase principal, é importante notar que o deslocamento dos picos, para temperaturas menores, na presença de bismuto, reflete uma alteração significativa no comportamento térmico e de cristalização dos materiais. O Bi³⁺ atua como agente de modificação estrutural, reduzindo a energia necessária para o início das transições de fase e facilitando a reação de formação dos óxidos compostos [17]. Tal comportamento está de acordo com trabalhos similares, onde a introdução de dopantes favorece o rearranjo dos íons na matriz cerâmica, promovendo maior difusividade e interações químicas mais rápidas durante o aquecimento [14,119,134,146].

O deslocamento dos picos acima de 800 °C para valores mais altos, com a adição de Bi³⁺, sugere que certos processos, como recristalizações ou segregações de fases secundárias, tornam-se mais lentos ou exigem temperaturas superiores para ocorrer, o que pode ser atribuído à estabilização adicional proporcionada pelos íons de bismuto na estrutura da CCO [115,119]. Assim, observa-se não só uma antecipação das etapas iniciais de reação e decomposição, mas também uma resistência maior às transformações finais no material dopado.

A análise das curvas de ATG mostra que ambos os materiais mantêm boa estabilidade térmica no intervalo de interesse, mas a ligeira diferença nas faixas de formação pode impactar a homogeneidade da fase principal e a presença de fases secundárias residuais. Isso é relevante para o controle posterior das propriedades magnéticas e termoelétricas [1,136].

A escolha da temperatura de 900 °C, durante um patamar de 24 h, para ambas as calcinações se fundamenta em critérios estruturais e cinéticos observados tanto experimentalmente, nas curvas ATD/ATG, quanto na literatura específica de cobaltitas de cálcio [19,21,133,144,158]. A análise térmica mostra que a formação da fase principal nessas composições ocorre integralmente, e de forma otimizada, na faixa de aproximadamente 720–940 °C. Calcinando os pós a 900 °C, garante-se que o material atinja plenamente o regime de cristalização desejado [1,17,144].

O estudo de Raja Annamalai *et al.* (2020) relata que a decomposição dos precursores ocorre, principalmente, entre 600 e 820 °C, promovendo a formação da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, que se mantém estável até aproximadamente 920 °C [144]. O estudo destaca que o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ começa a se formar a partir de 800 °C e permanece estável somente até cerca de 926 °C, corroborando com os limites superiores de temperatura observados para a formação das fases e manutenção da fase principal [144].

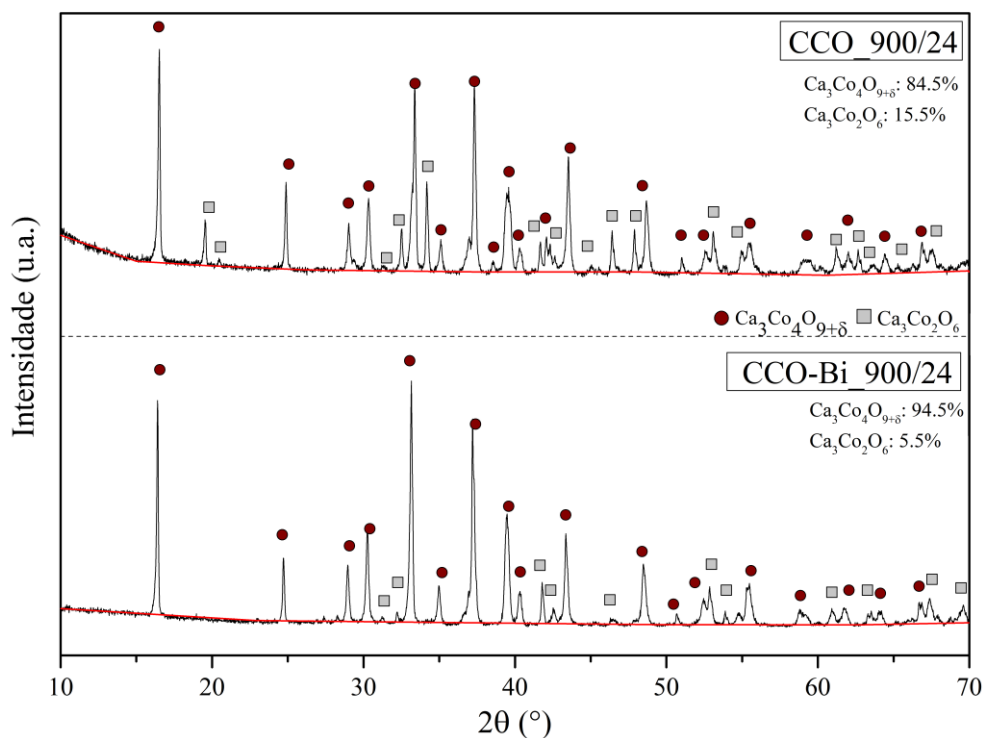
Portanto, 900 °C é uma escolha estratégica, pois está no centro do intervalo de formação da fase principal explicitado por métodos térmicos, representa consenso em trabalhos prévios sobre cobaltitas de cálcio.

4.2 Difractometria de raios X (DRX)

4.2.1 Caracterização estrutural dos pós calcinados

Os resultados de DRX, mostrados na Figura 11, para os pós calcinados durante 24 h a 900 °C mostram uma diferença marcante entre as composições pura (CCO_900/24) e dopada com bismuto (CCO-Bi_900/24). As fases cristalinas identificadas, com base no banco de dados ICDS-PDF#2, para os pós calcinados foram $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ (#00-021-0139), referente à fase principal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, e $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (#00-051-0311) [66,133]. O padrão do CCO-Bi_900/24 revelou alta quantidade da fase principal, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (94,5%) e baixo teor de fase secundária $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (5,5%), enquanto o CCO_900/24 apresentou 84,5% de fase principal e 15,5% de fase secundária. Os valores obtidos para a obtenção da densidade teórica calculada (*DT*) de cada composição, assim como o resultado obtido, estão dispostos na Tabela 3.

Figura 11 - Padrões de difração de raios X dos pós calcinados de CCO e CCO-Bi a 900 °C/24 h, mostrando a predominância da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ e a presença de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, bem como o efeito da dopagem com Bi na redução da fase secundária e no deslocamento dos picos, associado à expansão da célula unitária.



Fonte: Autor

Tabela 3 - Parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld e resultados de caracterização estrutural, como tamanho de cristalito (τ) e DT (densidade teórica calculada) para os respectivos pós calcinados

Pós	Fases	Fração Volumétrica (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	τ (nm)	DT (g/cm ³)
CCO	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	81,8(9)	4,844(1)	4,558(3)	10,842(1)	90	98,41	90	236,83	41,07	4,537
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	18,1(1)	9,083(6)	9,083(6)	10,383(9)	90	90	120	742,01		
CCO -Bi	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	93,4(4)	4,847(0)	4,565(1)	10,895(7)	90	98,23	90	238,61	47,07	4,598
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	6,5(3)	9,085(2)	9,085(2)	10,385(9)	90	90	120	742,41		

Fonte: Autor

Esse resultado indica que a adição de Bi favorece a formação e estabilidade da fase principal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ durante a calcinação, provavelmente pela promoção de difusividade e acomodação estrutural causada pelo maior raio iônico e massa do Bi^{3+} em substituição ao Ca^{2+} . A literatura aponta que a

dopagem pode facilitar o crescimento cristalino desejado, reduzir a formação de fases indesejadas e prolongar o intervalo de estabilidade térmica da fase principal [11–13,17,157].

O estudo de Boyle *et al.* (2016) demonstrou que a dopagem com bismuto na cerâmica de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ promove segregação significativa de Bi nos contornos de grão, o que favorece o crescimento e a orientação dos grãos, favorecendo a formação e estabilidade da fase principal. Observou-se ainda que o aumento da concentração de Bi até certo limite melhora a cristalização da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, reduzindo a quantidade de fase secundária, e promovendo melhores propriedades termoelétricas [12]. Além disso, a incorporação do Bi^{3+} , devido ao seu maior raio e massa atômica, gera pequenas alterações nos parâmetros de rede, notados principalmente na fase principal, com maior volume de célula unitária, promovendo melhor acomodação estrutural e uma alteração na difusividade dos íons durante a calcinação, o que explica o menor percentual de fase secundária em sua amostra dopada [12,13,157].

Já os estudos relatados por Shi *et al.* (2024) evidenciam que técnicas de dopagem e processamento, como a adição controlada de dopantes e uso de sementes de grão, influenciam a textura e a microestrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, impactando diretamente na pureza da fase e na densidade dos grãos. A dopagem com elementos com maior raio iônico, como Bi^{3+} no lugar do Ca^{2+} , facilita o crescimento anisotrópico dos grãos e a estabilização da estrutura cristalina pretendida, além de minimizar a formação de fases indesejadas, reforçando a sua conclusão sobre o papel positivo da dopagem com Bi [32].

Adicionalmente, os picos de DRX do pó CCO-Bi_900/24 estão deslocados para menores ângulos (à esquerda) em relação à amostra pura. Os resultados obtidos pelas análises de refinamento de Rietveld para os pós calcinados indicam efeitos nítidos da dopagem com bismuto na estrutura cristalina das cobaltitas de cálcio. Esse comportamento é típico da substituição de Ca^{2+} por Bi^{3+} , pois o maior raio iônico e massa de Bi^{3+} expandem a célula unitária, resultando em maiores dimensões de rede, conforme previsto pela teoria de Bragg e observado experimentalmente em outros sistemas de óxidos dopados [12,13,68,69,157]. Consequentemente, a densidade teórica calculada foi levemente superior para CCO-Bi_900/24 ($4,598 \text{ g/cm}^3$) se comparada ao CCO_900/24 ($4,537 \text{ g/cm}^3$). Esse aumento é consistente com a substituição de Ca^{2+} por um íon mais pesado (Bi^{3+}), com maior fração de fase principal e maior densidade cristalina [12,13]. Esta relação é respaldada na literatura também por Klyndyuk *et al.* (2018), que relaciona a densidade cristalina com a massa do elemento químico que compõe a estrutura [129].

Além disso, o tamanho de cristalito (τ) calculado foi maior para CCO-Bi_900/24 (47,07 nm) em relação ao CCO_900/24 (41,07 nm). Este resultado que condiz com as observações de Boyle *et al.*, que relatam crescimento granular e maior anisotropia na morfologia dos grãos dopados até uma concentração

ótima de Bi ($x \approx 0,3$), o que favorece a textura cristalina e pode contribuir para melhoria nas propriedades elétricas e térmicas [12,57].

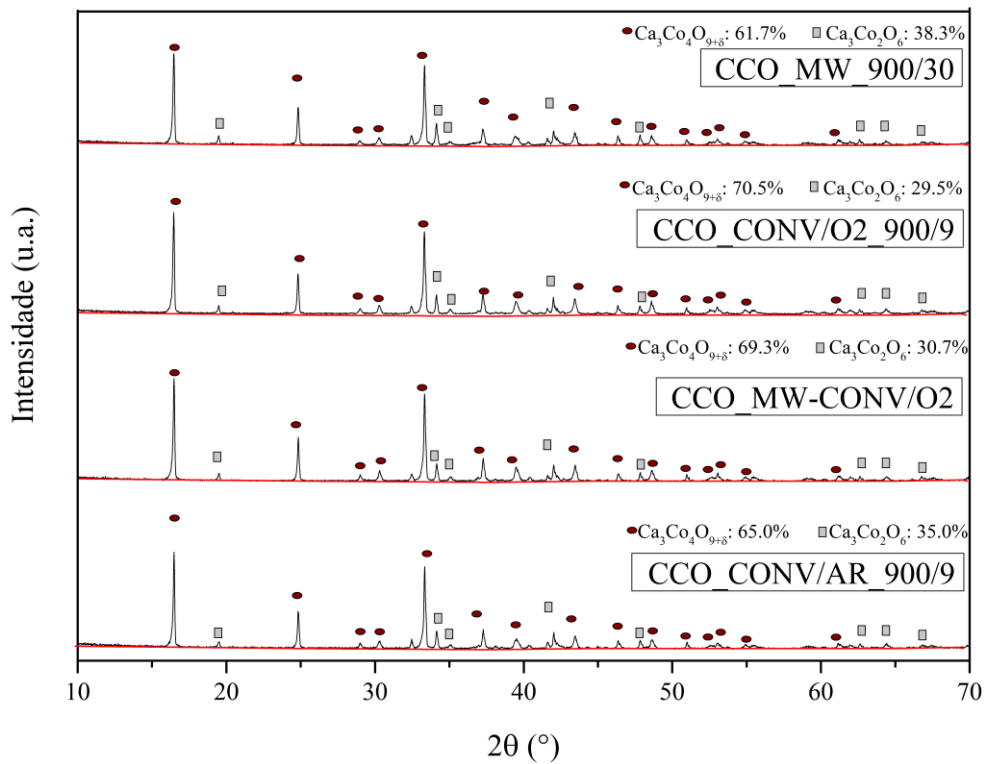
4.2.2 Caracterização estrutural das amostras sinterizadas

As Figuras 12 e 13 mostram, respectivamente os difratogramas para as amostras sinterizadas de CCO e CCO-Bi. A análise dos padrões de difração de raios X (DRX) das amostras sinterizadas de composição CCO e CCO-Bi revela variações significativas na fração volumétrica das fases principais e secundárias que refletem diretamente a influência dos diferentes métodos e condições de sinterização adotados.

Os resultados de DRX apresentados para as amostras puras (Figura 12) revelam variações nas porcentagens relativas das fases $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ entre as diferentes rotas e parâmetros de sinterização empregados, indicando que as condições atmosféricas e o tempo de tratamento influenciam fortemente a estabilidade e a formação da fase principal, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Assim, apresentam a predominância da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (entre 61,7% e 70,5%) e presença significativa de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (29,5% a 38,3%). Os valores obtidos para os parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld e a densidade teórica calculada (DT) de cada amostra de CCO estão dispostos na Tabela 4.

A predominância da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é desejável, pois esta apresenta melhores propriedades termoelétricas, como altos valores de condutividade e coeficiente de *Seebeck*. A fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ pode atuar como fase inerte ou impactar negativamente aspectos de transporte elétrico e estabilidade térmica, sendo desejável diminuir a sua presença no material.

Figura 12 - Difratomogramas de raios X das cerâmicas de CCO sinterizadas por diferentes rotas, evidenciando as frações relativas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ e mostrando como método e atmosfera de sinterização afetam a estabilidade da fase principal.



Fonte: Autor

Tabela 4 - Parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld para as amostras de CCO sinterizadas

Amostra	Fases	Fração		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	DT (g/cm ³)
		Volumétrica (%)									
CCO_MW_900/30	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	57,2(2)		4,838(2)	4,559(8)	10,841(0)	90	98,29	90	236,66	4,346
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	42,7(8)		9,070(8)	9,070(8)	10,382(4)	90	90	120	740,99	
CCO_CONV/O2_900/9	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	65,1(8)		4,834(2)	4,557(1)	10,843(0)	90	98,26	90	236,32	4,414
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	33,5(6)		9,077(5)	9,077(5)	10,381(5)	90	90	120	740,83	
CCO_MW-CONV/O2	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	66,4(4)		4,833(7)	4,553(4)	10,840(3)	90	98,24	90	236,13	4,427
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	34,8(2)		9,077(1)	9,077(1)	10,380(0)	90	90	120	740,67	
CCO_CONV/AR_900/9	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	60,6(3)		4,834(5)	4,558(3)	10,839(6)	90	98,24	90	236,40	4,377
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	39,3(7)		9,077(5)	9,077(5)	10,381(2)	90	90	120	740,81	

Fonte: Autor

Ao comparar a amostra CCO_MW_900/30 com a amostra CCO_CONV/AR_900/9, observa-se que ambas apresentaram presença significativa da fase secundária $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, porém a amostra CCO_CONV/AR_900/9 exibiu maior quantidade da fase principal. O método por micro-ondas, embora mais rápido e eficiente para densificação em alguns sistemas, limita o tempo de difusão e pode gerar gradientes térmicos, o que favorece a formação de fases secundárias e dificulta a obtenção de cerâmicas com a fase principal predominante.

Comparando as amostras CCO_CONV/AR_900/9 e CCO_CONV/O2_900/9, fica evidente que a atmosfera de oxigênio oferece vantagens significativas para a formação da fase principal. O suprimento adicional de oxigênio limita a formação de vacâncias e favorece o crescimento cristalino da $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, reduzindo sua presença no material, uma vez que essa é uma fase associada à decomposição parcial do sistema decorrente da deficiência de oxigênio.

Para as amostras CCO_MW_900/30 e CCO_MW-CONV/O2, nota-se um aumento evidente da fase principal após o tratamento térmico em O_2 . Isso demonstra que o tratamento térmico adicional em atmosfera de O_2 recupera e estabiliza a estrutura *misfit* inicial, corrigindo parte das limitações impostas pelo aquecimento rápido ocorrida durante a sinterização em micro-ondas. Adicionalmente, deve ser observado que essa condição de obtenção das cerâmicas, foi a que apresentou a maior quantidade da fase de interesse, ou seja, 66,44%.

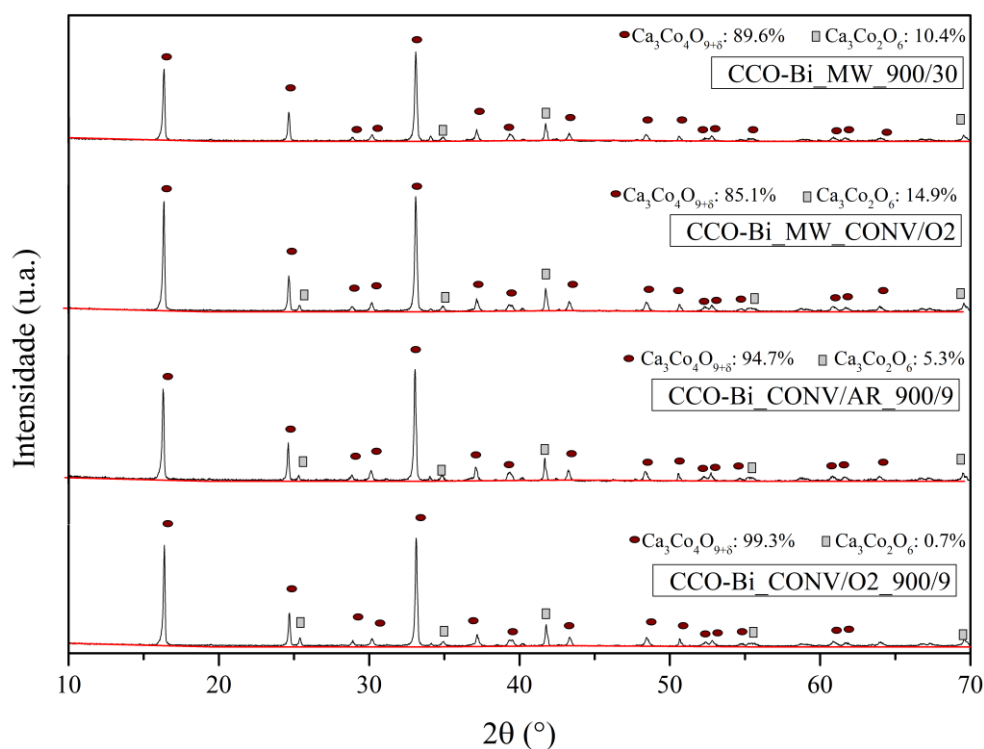
A densidade estrutural das cerâmicas variou de $4,346\text{g/cm}^3$ (CCO_MW_900/30) a $4,427\text{ g/cm}^3$ (CCO_MW-CONV/O2), com valores intermediários para CCO_CONV/O2_900/9 ($4,414\text{ g/cm}^3$) e CCO_CONV/AR_900/9 ($4,377\text{ g/cm}^3$). O menor valor foi observado na amostra sinterizada exclusivamente por micro-ondas, enquanto o maior valor foi obtido na amostra submetida à sinterização híbrida (micro-ondas seguida de convencional em O_2).

A partir da Figura 13, que contém os DRX para as amostras sinterizadas de CCO-Bi, nota-se que as amostras sinterizadas por micro-ondas (CCO-Bi_MW_900/30 e CCO-Bi_MW-CONV/O2) apresentaram uma maior fração da fase secundária $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ em comparação às sinterizadas por métodos convencionais, especialmente aquela realizada em forno convencional com atmosfera de O_2 , que apresentou a maior pureza da fase principal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Os valores obtidos para os parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld e da densidade teórica calculada (*DT*) de cada amostra de CCO-Bi estão dispostos nas Tabela 5.

Essa distinção pode ser atribuída às diferenças fundamentais nos mecanismos de aquecimento e à sensibilidade da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em relação à temperatura e ambiente durante o processamento [19,35,127,144].

O aquecimento volumétrico característico da sinterização por micro-ondas promove rapidíssimos aumentos locais de temperatura, podendo resultar em “hot spots” que ultrapassam a faixa estreita de estabilidade térmica da fase principal, facilitando sua decomposição em $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ e outras fases secundárias, mesmo quando a temperatura nominal do forno é controlada em $900\text{ }^\circ\text{C}$ [18,127,142–144,151]. Na amostra CCO-Bi_MW_900/30, pode-se observar uma diminuição da fase principal para 89,6% e um aumento da fase secundária para 10,4%, o que indica que o processamento por micro-ondas, embora eficaz para alguns aspectos de densificação e rapidez, pode não ser suficiente para promover a estabilização completa da fase principal em presença do bismuto, ou mesmo pode favorecer a reprecipitação da fase secundária [18,142,144]. Essa tendência se intensifica na amostra CCO-Bi_MW-CONV/O2, que apresenta 85,1% da fase principal e 14,9% da secundária, sugerindo que a combinação das etapas sequenciais envolveu condições que propiciaram maior formação da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Por outro lado, as amostras sinterizadas por forno convencional, em atmosfera de ar e oxigênio (CCO-Bi_CONV/AR_900/9 e CCO-Bi_CONV/O2_900/9) demonstram maiores quantidades da fase principal, com 94,7% e 99,3%, respectivamente, e correspondentes reduções drásticas da fase secundária. Isso revela que a sinterização prolongada e controlada em atmosfera oxidante é mais eficiente para a homogeneização e estabilização da fase desejada, minimizando a presença de fases indesejadas [12,17,19,31,127].

Figura 13 - Difratoogramas de raios X das cerâmicas CCO-Bi sinterizadas em distintas condições, destacando a maior estabilidade da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ na presença de Bi e o papel da atmosfera rica em oxigênio na minimização da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, com impacto direto nas propriedades termoelétricas



Fonte: Autor

Os trabalhos de Sedmidubský *et al.* (2012) e de Spejchalová *et al.* (2022) evidenciam que a estabilidade termodinâmica da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ está confinada a uma janela estreita de temperatura e pressão parcial de oxigênio, realçando a necessidade de um controle rigoroso da atmosfera para evitar a formação de fases secundárias, como $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, o que coincide com a observação de maior segregação na presença de atmosferas não controladas [17,127]. Além disso, autores revelam que os tempos prolongados de sinterização em atmosferas controladas favorecem o crescimento preferencial e a formação da fase principal, o que é refletido na melhoria das propriedades termoelétricas.

Os resultados de difração de raios X (DRX) apresentados demonstram de forma consistente que a adição de bismuto (Bi) tem um efeito estabilizador significativo da fase principal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, tanto nos pós calcinados quanto nas amostras cerâmicas sinterizadas, minimizando a formação da fase secundária $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. A decomposição da fase principal em $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ é um desafio conhecido no processamento de cobaltitas de cálcio [123,135,144,159,160]. O CCO estável termodinamicamente apenas abaixo de

927°C. A 900°C, embora perto do limite de estabilidade, a cinética de decomposição pode ser significativa, levando à formação de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [17,127].

Tabela 5 - Parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld para as amostras de CCO-Bi sinterizadas

Amostra	Fases	Fração Volumétrica (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	DT (g/cm ³)
CCO-Bi_MW_900/30	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	87,6(9)	4,8449	4,5672	10,9042	90	98,15	90	238,85	4,551
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	12,3(1)	9,0864	9,0864	10,3899	90	90	120	742,89	
CCO-Bi_CONV/O2_900/9	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	97,8(0)	4,8443	4,5709	10,9014	90	98,19	90	238,93	4,568
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	2,2(0)	14,947	14,947	11,9428	90	90	120	2310,8	
CCO-Bi_MW_CONV/O2	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	82,3(3)	4,8425	4,5699	10,9001	90	98,17	90	238,77	4,495
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	17,6(7)	9,3403	9,3403	10,0665	90	90	120	760,55	
CCO-Bi_CONV/AR_900/9	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	93,7(2)	4,8446	4,5698	10,9029	90	98,16	90	238,93	4,595
	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	6,2(8)	9,0856	9,0856	10,3980	90	90	120	743,34	

Fonte: Autor

Nas amostras puras, a proporção de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ atinge valores altos (até 38,3% no CCO_MW_900/30), indicando uma decomposição significativa do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ durante a sinterização. Em contraste, as amostras dopadas com Bi mantiveram a pureza próxima ou superior ao pó calcinado, sugerindo que o bismuto inibe a decomposição do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ na fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. A introdução de Bi^{3+} no sítio de Ca^{2+} altera a valência média do Cobalto para manter a neutralidade de carga no sistema, afetando a proporção Co^{3+} e Co^{4+} . No entanto, o principal papel aqui é a estabilização da estrutura lamelar do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em temperaturas de sinterização, impedindo a transição ou decomposição que levaria à $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

É crucial notar que a máxima quantidade da fase principal foi alcançada para a amostra CCO-Bi_CONV/O2_900/9, que apresentou 99,3% da fase principal e apenas 0,7% da fase secundária. Isto ilustra que o efeito estabilizador do Bi é otimizado quando combinado com o ambiente de sinterização adequado. A sinterização em atmosfera de O_2 é reconhecida por elevar a temperatura de decomposição de cobaltitas de cálcio e favorecer a estabilidade da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em relação à $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [17,127].

Dessa forma, esses resultados ilustram que a sinterização convencional em atmosfera de oxigênio apresenta vantagens para a estabilização da fase principal de CCO quando há a dopagem com Bi,

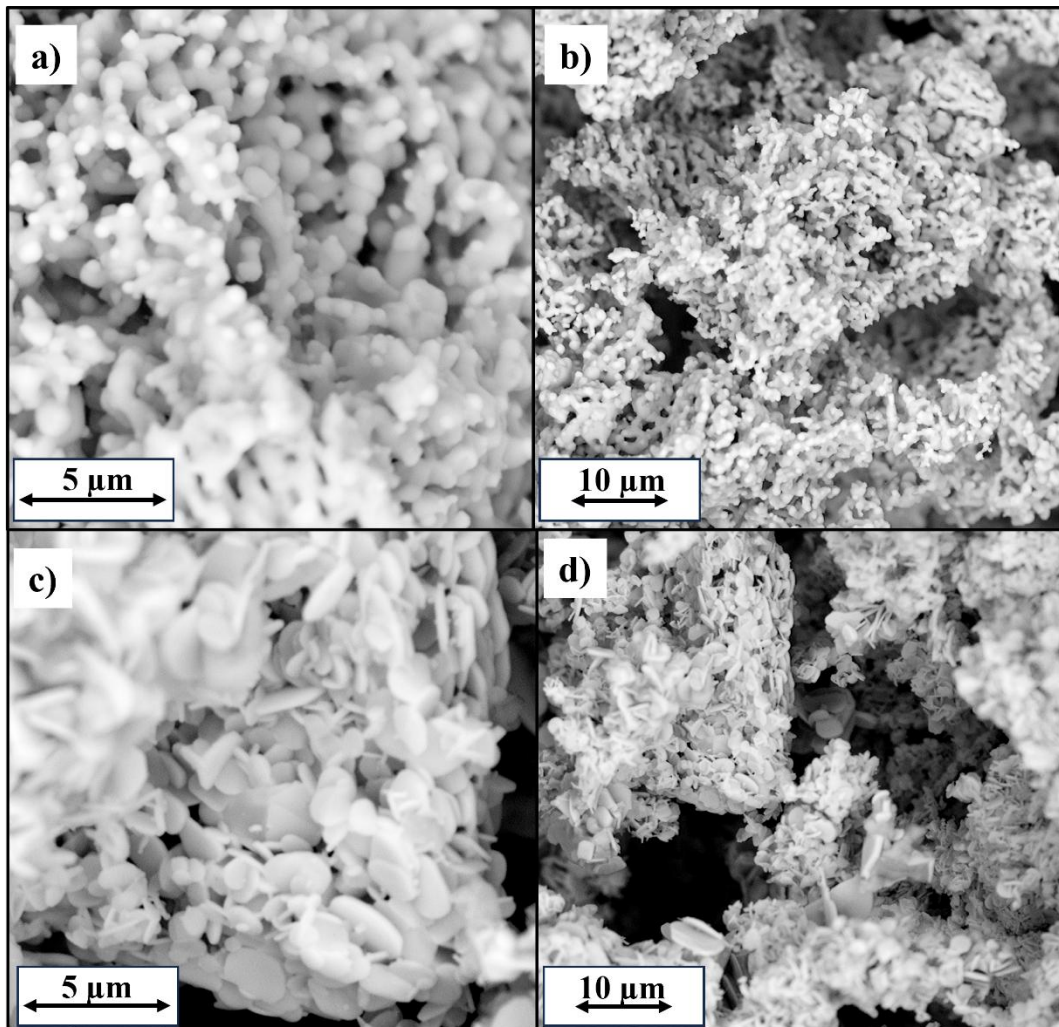
enquanto a sinterização por micro-ondas, embora atraente pela economia de tempo e energia, necessita de protocolos mais rigorosamente controlados para evitar decomposições e garantir a qualidade da fase principal.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.3.1 Micrografias dos pós calcinados.

As micrografias obtidas por MEV para ambos os pós calcinados, observado na Figura 14(a-d), evidenciam claramente a morfologia de placas, que é típica da fase principal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nas cobaltitas de cálcio. A predominância dessa morfologia em ambas as composições (CCO_900/24 e CCO-Bi_900/24) confirma que a temperatura e tempo escolhidos para a calcinação são adequados, pois favorecem a formação de altas quantidades da fase principal, como também apontado pelos dados quantitativos obtidos nas análises de DRX.

Figura 14 - Micrografias de MEV dos pós calcinados: a–b) CCO_900/24 e c–d) CCO-Bi_900/24, revelando a morfologia lamelar típica da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e mostrando que a dopagem com Bi favorece partículas em placas maiores, associadas ao crescimento anisotrópico e à maior anisotropia microestrutural.



Fonte: Autor

Outro aspecto significativo observado nas micrografias é o maior tamanho das partículas presentes em CCO-Bi_900/24 em relação às daquelas de CCO_900/24, indicando que a dopagem com Bi favorece não apenas o crescimento cristalino no nível nanométrico, mas também a coalescência das lâminas exibindo partículas com morfologia de placas extensas [11,136,157].

Segundo relatos presentes na literatura, o efeito do bismuto na microestrutura de cobaltitas de cálcio tem sido discutido por autores como Matsukevich *et al.* (2016) e Boyle *et al.* (2016) [12,13]. Esses trabalhos apontam que o bismuto, devido ao seu maior raio atômico e à tendência de ser segregado na superfície (ou interface) dos grãos, estimula a coalescência de lâminas e a formação de estruturas

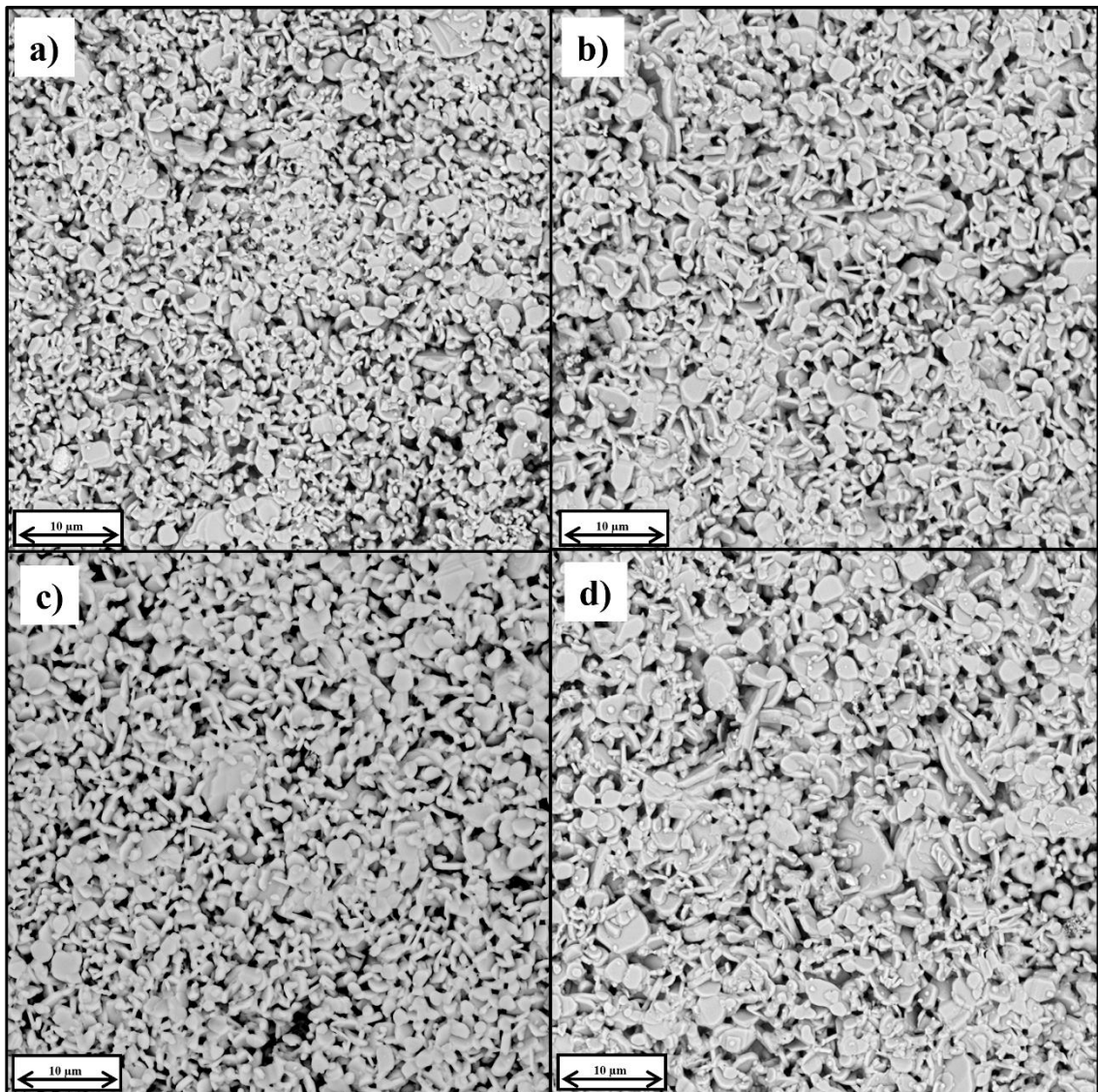
altamente texturizadas e alongadas, o que aumenta o tamanho das partículas e conseqüentemente a anisotropia microestrutural. Boyle *et al.* (2016), por exemplo, observaram que a segregação de Bi nas fronteiras de grãos atua como uma barreira de transporte, promovendo uma maior orientação cristalina preferencial ao longo do eixo c, resultando em partículas mais alongadas e lâminas mais extensas, além de aumentar a densidade de interfaces paralelas que dificultam a condutividade térmica e, assim, favorecem a melhoria do desempenho termoelétrico [12].

De modo semelhante, Matsukevich *et al.* (2016) discutem que a introdução de Bi na estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ promove um crescimento cristalino preferencial e um aumento da microestrutura em forma de lâmina, devido à segregação na interface de grãos, promovendo uma morfologia mais alongada e com maior dimensão lateral [13]. Essas obras apoiam as análises microestruturais do presente estudo, reforçando a ideia de que o bismuto, além de estabilizar as fases principais, atua na modulação do crescimento cristalino e na amplificação da extensão das lâminas, contribuindo para uma maior anisotropia e potencial impacto nas propriedades termoelétricas, especialmente na redução da condutividade térmica e no aumento do coeficiente *Seebeck*.

4.3.2 Micrografias das pastilhas sinterizadas

A Figura 15 apresenta imagens de MEV da superfície das amostras CCO_MW_900/30 (Figura 15a), CCO_CONV/O2_900/9 (Figura 15b), CCO_MW_CONV/O2 (Figura 15c) e CCO_CONV/AR_900/9 (Figura 15d). Observa-se em todas as imagens a presença de grãos em forma de placas, que correspondem à fase principal desejada, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [77,161].

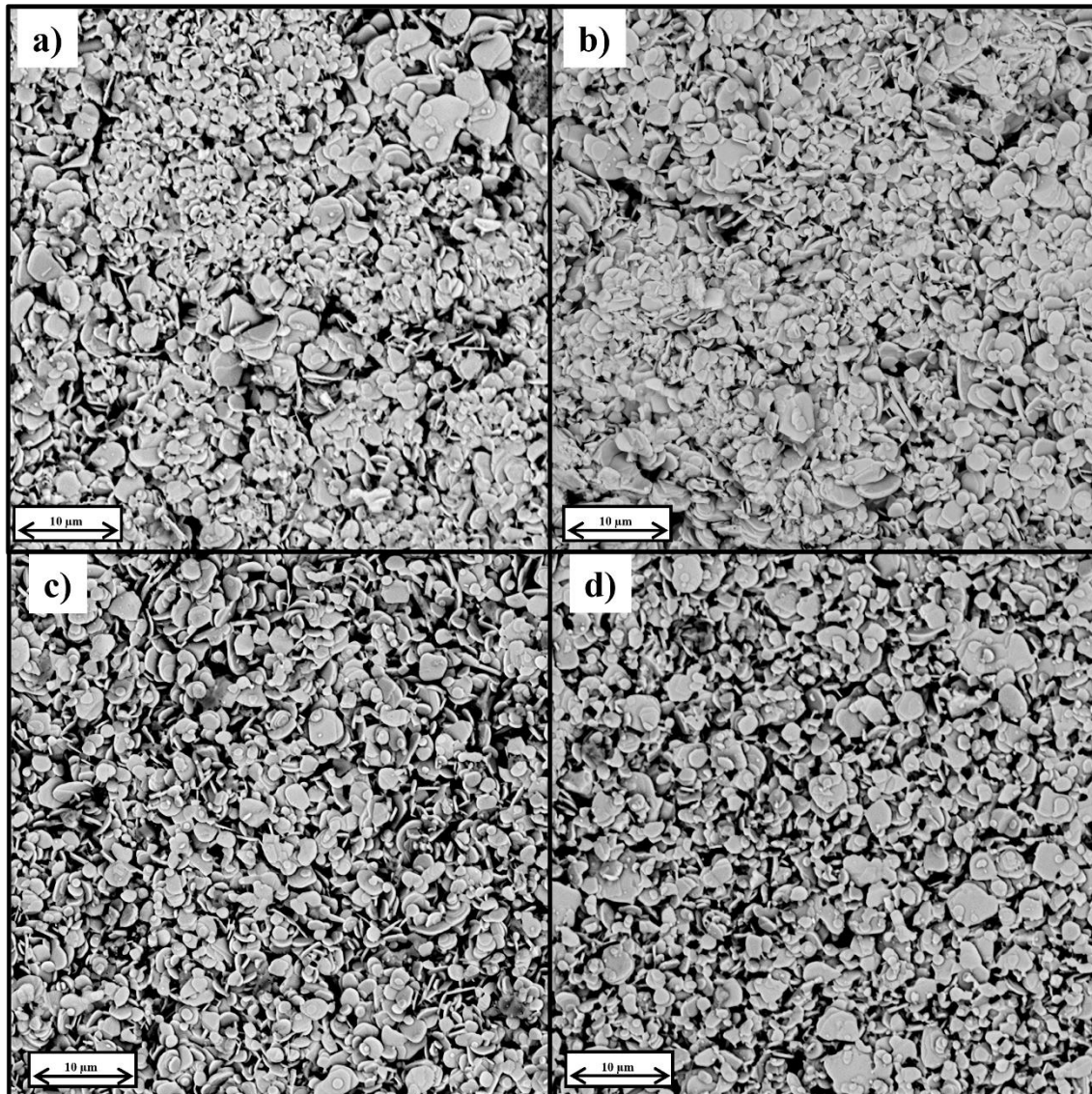
Figura 15 - Micrografias de MEV da superfície das cerâmicas de CCO sinterizadas por diferentes rotas, em que: a) CCO_MW_900/30, b) CCO_CONV/O2_900/9, c) CCO_MW_CONV/O2 e d) CCO_CONV/AR_900/9



Fonte: Autor

Na Figura 16 observa-se as micrografias das amostras dopadas com Bi, CCO-Bi_MW_900/30 (Figura 16a), CCO-Bi_CONV/O2_900/9 (Figura 16b), CCO-Bi_MW-CONV/O2 (Figura 16c) e CCO-Bi_CONV/AR_900/9 (Figura 16d).

Figura 16 - Micrografias de MEV da superfície das cerâmicas de CCO-Bi sinterizadas por diferentes rotas, em que: a) CCO-Bi_MW_900/30, b) CCO-Bi_CONV/O2_900/9, c) CCO-Bi_MW_CONV/O2 e d) CCO-Bi_CONV/AR_900/9



Fonte: Autor

A Tabela 6 mostra os valores obtidos para o tamanho médio dos grãos das amostras sinterizadas de CCO e CCO-Bi. Os dados apresentados englobam os resultados dos diâmetros médios dos grãos, obtidos a partir do maior diâmetro, acompanhados dos respectivos desvios padrão. A análise dos tamanhos de grão das amostras de cobaltita de cálcio puras e dopadas com bismuto revela diferenças sutis, porém significativas, em função da rota de sinterização e da presença do dopante. Para que o desempenho termoelétrico seja otimizado, é desejável que o tamanho de grão seja controlado a fim de

balancear a alta condutividade elétrica (favorecida por grãos maiores) com a baixa condutividade térmica (favorecida por grãos menores e maior dispersão de fônons) [18,19,23].

Tabela 6 - Tamanho médio dos grãos das amostras sinterizadas de CCO e CCO-Bi

Composição	Amostra	Tamanho médio dos grãos (μm)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	CCO_MW_900/30	1,26 \pm 0,44
	CCO_CONV/O2_900/9	1,89 \pm 0,65
	CCO_MW-CONV/O2	1,59 \pm 0,51
	CCO_CONV/AR_900/9	1,68 \pm 0,60
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	CCO-Bi_MW_900/30	1,61 \pm 0,49
	CCO-Bi_CONV/O2_900/9	2,36 \pm 0,87
	CCO-Bi_MW-CONV/O2	1,72 \pm 0,62
	CCO-Bi_CONV/AR_900/9	2,01 \pm 0,73

Fonte: Autor

Os resultados demonstram que, para as amostras puras (CCO), o tamanho médio de grão mais elevado foi de 1,89 \pm 0,65 μm (CCO_CONV/O2), enquanto o menor foi de 1,26 \pm 0,44 μm (CCO_MW). Para as amostras dopadas, o padrão foi o mesmo, com o tamanho médio mais elevado de 2,36 \pm 0,87 μm (CCO-Bi_CONV/O2), e o menor tamanho médio de 1,61 \pm 0,49 μm (CCO-Bi_MW). Esta faixa micrométrica observada está em coerência com a literatura estabelecida para cerâmicas policristalinas de CCO, cujos grãos tipicamente apresentam uma morfologia em forma de placa (lamelar) e diâmetros que frequentemente se situam entre 1 e 2 μm [10,18–20,77].

A rota de processamento de sinterização demonstrou exercer um impacto significativo na dimensão microestrutural. O método de sinterização assistida por micro-ondas (MW) resultou consistentemente nos menores tamanhos de grão, tanto para as amostras puras (CCO_MW:1,26 μm) quanto para as dopadas com bismuto (CCO-Bi_MW:1,61 μm). Este achado valida o que é frequentemente observado na literatura, onde a utilização de micro-ondas permite uma redução no tempo de processamento e na temperatura, promovendo um crescimento de grão limitado e microestruturas mais finas do que as obtidas por métodos convencionais [22,23,142]. As elevadas taxas de aquecimento típicas do processamento por micro-ondas impedem o crescimento indesejável do grão que ocorre em temperaturas mais baixas e durante longos períodos de patamar, resultando em produtos de menor tamanho de grão [18,22,142].

Em contraste, o uso da sinterização convencional tende a resultar em tamanhos de grão maiores. A sinterização em atmosfera de O_2 produziu grãos ligeiramente maiores do que a sinterização em ar para

ambas as composições, sugerindo que a atmosfera de oxigênio pode ter influenciado o crescimento de grão durante o ciclo térmico [18,150].

A dopagem com Bi introduziu uma alteração proeminente e consistente na microestrutura. Em todas as rotas de sinterização comparadas, as amostras dopadas apresentaram tamanhos médios de grão superiores às suas contrapartes puras. Este aumento é amplamente documentado na literatura, pois o Bi é um dopante superdimensionado em relação ao Ca, conhecido por promover o crescimento de grão [12–14]. A incorporação de íons de bismuto pode atuar como um auxiliar de sinterização, possivelmente devido à sua tendência de formar fases líquidas ou por segregação nos contornos de grão, facilitando a difusão de massa e o crescimento de grão através de mecanismos como dissolução e reprecipitação [12,162].

A análise comparativa entre os diferentes parâmetros de sinterização revela a competição entre o crescimento de grão promovido pela temperatura e pelo dopante Bi, e a restrição imposta pelo processamento rápido por micro-ondas. Mesmo nas amostras dopadas, a sinterização MW resultou em grãos significativamente menores do que a sinterização convencional sob O₂, confirmando a eficácia do aquecimento volumétrico rápido na contenção da coalescência dos grãos [18,142].

O processo híbrido, MW-CONV/O₂, que envolve um tratamento térmico subsequente em forno convencional após a sinterização por micro-ondas, resultou em um crescimento de grão intermediário. Este aumento em relação às amostras MW é esperado, pois o tratamento térmico prolongado em forno convencional (CONV) oferece tempo adicional para os processos difusionais e de recristalização, resultando em grãos maiores [18–20].

Em termos de desempenho, a microestrutura resultante tem implicações diretas. As amostras com grãos menores, especialmente a CCO_MW_900/30 (1,26 μm), tendem a maximizar a densidade de contornos de grão, favorecendo o espalhamento de fônons e, conseqüentemente, a redução da condutividade térmica da rede (κ), um mecanismo crucial para melhorar a figura de mérito termoelétrica (zT) [11,26,32,77]. Inversamente, as amostras com grãos maiores, como a CCO-Bi_CONV/O₂, apresentam menos contornos de grão, o que é benéfico para aumentar a condutividade elétrica (σ), pois reduz o espalhamento de portadores de carga e as barreiras resistivas associadas aos contornos [20,32,163].

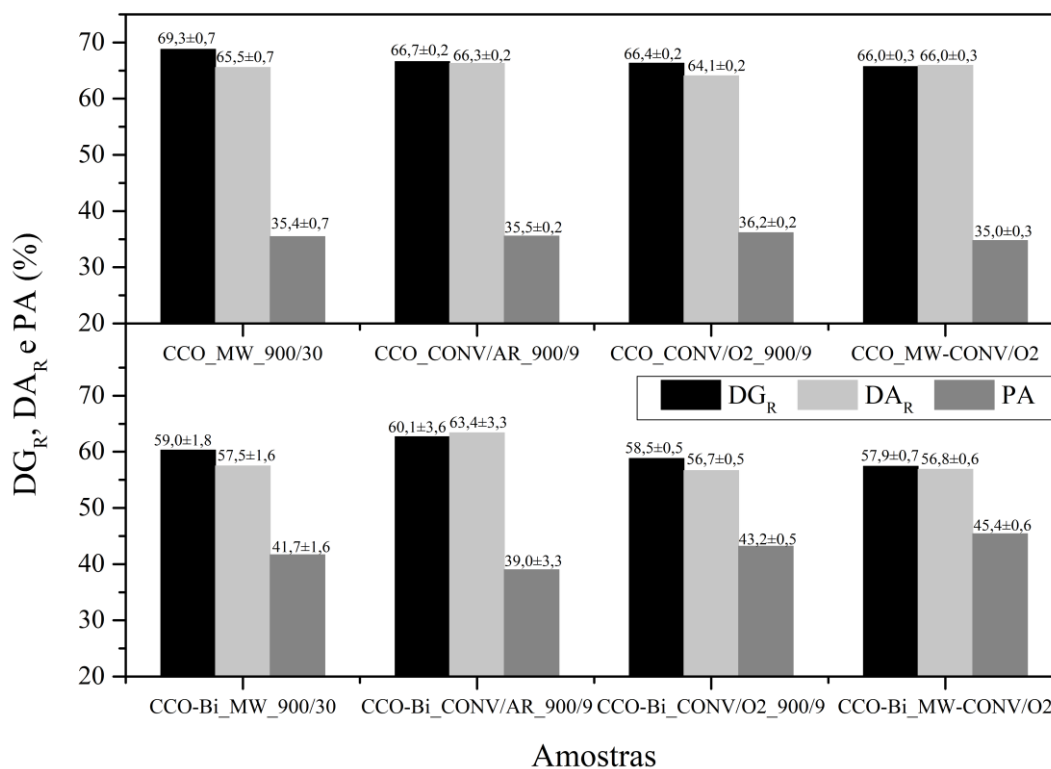
Em síntese, os resultados demonstram claramente a competitividade entre os mecanismos de sinterização e os efeitos de dopagem na microestrutura da cobaltita de cálcio. A sinterização por micro-

ondas é uma rota eficaz para limitar o crescimento de grão, produzindo as microestruturas mais finas. Em contraste, a dopagem com bismuto promove um crescimento de grão significativo em todas as rotas.

4.4 Densidades e porosidades das cerâmicas

Os resultados das caracterizações físicas das pastilhas sinterizadas, ilustrados na Figura 17, evidenciam um impacto claro da composição, porém diferenças poucos significativas do método de sinterização na densidade e porosidade das cerâmicas de cobaltitas de cálcio, tanto na forma pura (CCO) quanto dopada com bismuto (CCO-Bi). As amostras CCO puras apresentam maiores valores tanto de densidade geométrica quanto de densidade aparente, com densidades relativas na faixa de $64,1\pm0,2$ a $69,3\pm0,7\%$, além de valores de porosidade aberta de $35,0\pm0,3$ a $36,2\pm0,2\%$. As amostras CCO-Bi, por sua vez, mostram valores claramente menores de densidade geométrica e densidade aparente, acompanhadas de densidades relativas inferiores ($56,7\pm0,5$ a $63,4\pm3,3\%$) e maiores porosidades ($39,0\pm3,3$ a $45,4\pm0,6\%$).

Figura 17 - Densidade aparente relativa (DA_R), Densidade geométrica relativa (DG_R) e porosidade aparente (PA) das cerâmicas de CCO e CCO-Bi sinterizadas por diferentes métodos, evidenciando que as amostras puras alcançam maior densificação global, enquanto a dopagem com Bi aumenta a porosidade e reduz as densidades relativas.



Fonte: Autor

Por outro lado, a sinterização realizada por micro-ondas provou ser mais eficaz para as amostras puras, proporcionando maior densificação em função do aquecimento volumétrico e acelerado, que favorece a redução de poros sem promover crescimento excessivo de grãos [18,142,164]. Para as amostras dopadas, a sinterização convencional, especialmente em atmosfera de ar, mostrou-se relativamente mais eficiente para aumentar a densidade aparente e relativa.

As caracterizações físicas das amostras evidenciam que a sinterização por micro-ondas teve impactos diferenciados sobre as cobaltitas de cálcio puras (CCO) e as dopadas com bismuto (CCO-Bi). Para as amostras puras, a técnica de micro-ondas mostrou-se eficiente para maximizar a densificação, proporcionando a maior densidade geométrica para a amostra CCO_MW_900/30, além da menor porosidade relativa para a CCO_MW-CONV/O₂, que foi tratada posteriormente em oxigênio. Isso pode ser atribuído à interação mais intensa do CCO puro com as radiações de micro-ondas, que provoca um aquecimento volumétrico uniforme e rápido, favorecendo a mobilidade das partículas e a redução dos espaços vazios entre elas [18,144,164]. O aquecimento volumétrico e rápido característico da sinterização por micro-ondas favorece a difusão e permite atingir altas densificações em tempos reduzidos, resultando, nas condições adequadamente controladas deste trabalho, em microestruturas mais densas para o CCO puro [18,20,144]. Embora a formação de regiões de aquecimento localizado (hotspots) possa ocorrer em função de heterogeneidades de composição e acoplamento com o campo eletromagnético, o uso de potência moderada, aquecimento híbrido e controle da carga cerâmica no forno minimiza esses gradientes, de modo que, na prática, o aquecimento global observado foi suficientemente homogêneo para promover uma densificação eficiente sem degradação microestrutural [18,22].

No entanto, quando se trata das amostras dopadas com bismuto, observa-se que a sinterização por micro-ondas isolada não foi tão eficaz para a densificação quanto a sinterização convencional, refletindo-se em menores valores de densidade e maior porosidade [16,133,165]. Essa diferença pode estar relacionada ao fato de que a presença do bismuto altera as propriedades dielétricas e magnéticas do material, afetando sua capacidade de absorver e converter a energia das micro-ondas em calor de forma eficiente. O bismuto, por sua maior massa e efeitos na estrutura cristalina, pode promover mudanças nos modos de polarização e na perda dielétrica, dificultando o aquecimento interno e homogêneo necessário para uma sinterização otimizada [14,20,166,167]. Entretanto, comparado as amostras tratadas termicamente em O₂, nota-se a influência negativa da atmosfera oxidante, com menores valores de

densificação para as amostras CCO-Bi_CONV/O2_900/9 e CCO-Bi_MW-CONV/O2. Boyle *et al* mostra que amostras de $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ preparadas e sinterizadas em atmosfera oxidante têm Bi segregado nas bordas de grão, podendo afetar densificação e estrutura. Destaca que o processo pode aumentar porosidade ou criar microestruturas menos densas em concentrações elevadas de Bi, com sinterização em O_2 , contrabalançando parcialmente a promoção da mobilidade de portadores [12]. Em baixos teores de Bi ($x \leq 0,3$), as densificações são menores e a presença de O_2 pode acentuar a segregação de Bi para bordas de grão, reduzindo a densificação relativa [13].

No que tange à sinterização por micro-ondas, Lima *et al.* destacam que o método promove crescimento de grão mais uniforme e difusão acelerada para a cobaltita de cálcio pura, o que sustenta a maior densificação observada para as amostras puras no presente estudo [20]. Contudo, para pós dopados ou modificados, principalmente com elementos pesados e volumosos como o Bi, as mudanças nas propriedades dielétricas podem culminar em sinterização menos eficiente por micro-ondas, problema que foi compreendido por Garnault *et al.* no sentido de que materiais com baixa capacidade de acoplamento eletromagnético, em conjunto com modificações estruturais, dificultam o aquecimento volumétrico homogêneo, limitando a densificação e elevando a porosidade [143].

Portanto, a sinterização por micro-ondas é particularmente eficaz para o CCO puro devido à sua maior resposta às radiações e características estruturais que facilitam a conversão eficiente da energia micro-ondas em calor e a subsequente densificação. Já para o CCO-Bi, a modificação estrutural e química causada pela dopagem com bismuto reduz essa eficiência, exigindo que a sinterização por micro-ondas seja combinada com processos convencionais para atingir resultados semelhantes em densificação.

4.5 VSM

A Figura 18 mostra a curva da magnetização, M , em emu/g, em função do campo magnético aplicado, em Oe. A curva M-H do CCO_900/24 é linear e apresenta inclinação positiva, o que caracteriza um material paramagnético à temperatura ambiente, pois a magnetização aumenta linearmente com o campo aplicado. Para o CCO-Bi_900/24, a curva tem inclinação negativa, típica de um material diamagnético, onde a magnetização diminui com o aumento do campo, revelando que a dopagem alterou substancialmente o tipo de resposta magnética do sistema, possivelmente associada à presença de regiões enriquecidas em Bi, elemento fortemente diamagnético, nos contornos de grão. Nessa condição, a influência da dopagem em Bi sobre as propriedades magnéticas e dielétricas modifica a forma como o

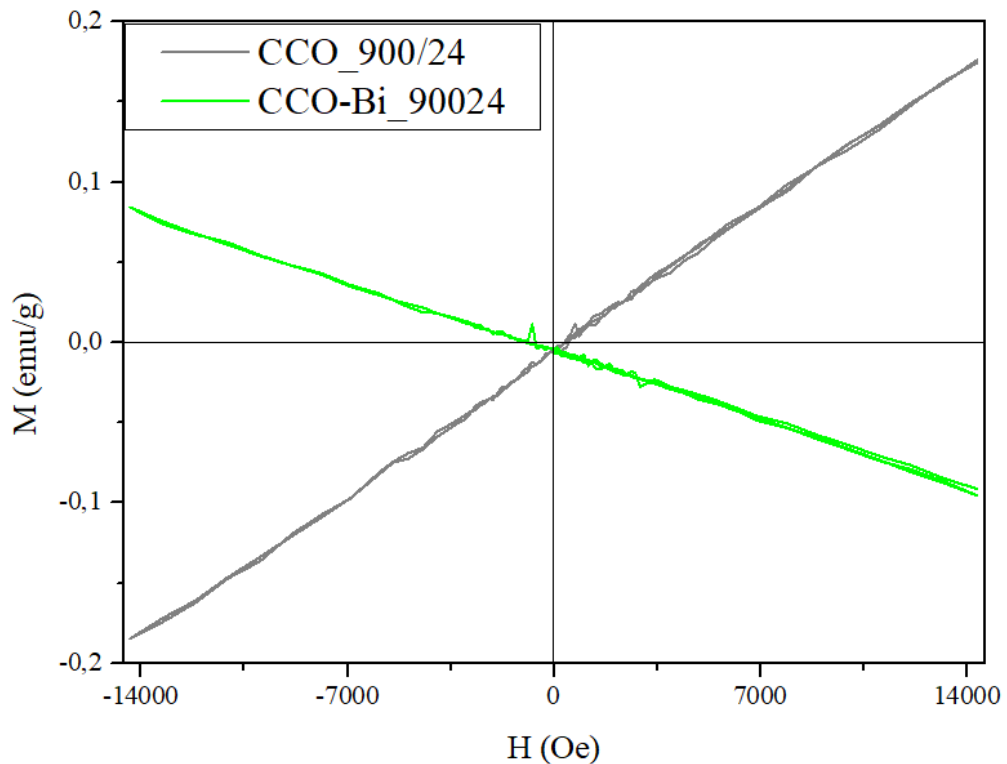
campo magnético e o campo elétrico do feixe interagem com o material, afetando principalmente a distribuição interna do campo (B) e do campo eletromagnético [12,14,86,100,168].

Alterações nas propriedades dielétricas e magnéticas induzidas pela dopagem em Bi possam, em princípio, modificar o acoplamento do material ao campo de micro-ondas e, assim, influenciar indiretamente a cinética de sinterização, o que explicaria a baixa densificação em MW, embora os resultados obtidos aqui não permitem estabelecer uma relação quantitativa direta entre a resposta magnética observada e o grau de densificação. A dopagem com bismuto, que transforma o comportamento magnético do CCO de paramagnético (na forma pura) para diamagnético (na forma dopada), reflete alterações eletrônicas significativas que influenciam diretamente a resposta do material à campos eletromagnéticos [14,168–172]. O comportamento diamagnético indica a redução dos *spins* desemparelhados e uma menor densidade de estados eletrônicos ativos para a condução e absorção de energia micro-ondas [55,138,173].

Destaca que a substituição de Bi^{3+} por Ca^{2+} na rede resulta na criação de portadores negativos (elétrons), reduzindo a concentração global de portadores (buracos) do tipo Co^{4+} , e potencialmente favorecendo o emparelhamento de spins, com o material tendendo ao comportamento de diamagnetismo nas amostras fortemente dopadas [12,13,129]. Boyle *et al.* ressalta que uma atmosfera em ar auxilia nesse quesito, restaurando a concentração de Co^{4+} [12].

Essa modificação no estado magnético pode resultar numa menor absorção eficiente da radiação micro-ondas, dificultando o aquecimento volumétrico homogêneo e, conseqüentemente, a densificação ideal. Assim, a menor densificação na sinterização em micro-ondas que foi observada em amostras dopadas com Bi em relação as amostras puras de CCO, pode estar diretamente relacionada ao impacto do Bi^{3+} sobre o momento magnético e a resposta dielétrica do material, afetando sua interação com as micro-ondas e a cinética de sinterização [14,164,172,174].

Figura 18 - Curvas de magnetização $M(H)$ dos pós calcinados CCO_900/24 e CCO-Bi_900/24 à temperatura ambiente, mostrando comportamento paramagnético para o CCO puro e resposta diamagnética após dopagem com Bi, refletindo alterações na razão $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ e na ocupação de estados de spin.



Fonte: Autor

A Tabela 5 apresenta os valores calculados de suscetibilidade magnética e permeabilidade magnética para ambos os pós calcinados. Os valores positivos de suscetibilidade para o CCO_900/24 confirmam o comportamento paramagnético, enquanto os valores negativos para o CCO-Bi_900/24 evidenciam o diamagnetismo após a dopagem [168,173]. A permeabilidade magnética relativa se aproxima de 1 para ambas as amostras, como esperado para materiais não ferromagnéticos, porém, há leve decréscimo para o CCO-Bi, alinhado ao efeito diamagnético [99,103,168,171].

Tabela 7 - Valores de suscetibilidade magnética obtidos a partir da curva de VSM

Composições	CCO_900/24	CCO-Bi_900/24
χ_M (emu/g.Oe)	1,28E-05	-6,03E-06
χ_{Mol} (emu/mol.Oe)	6,43E-03	-4,04E-03
χ_V (emu/cm ³ .Oe)	5,73E-05	-2,78E-05
χ (u.a)	7,20E-04	-3,50E-04
μ_r (u.a)	1,0007	0,9996
μ_{eff} (μ_B)	3,93	-

Fonte: Autor

A partir dos dados de susceptibilidade molar obtidos, o momento magnético efetivo (μ_{eff}) foi calculado, resultando em um valor de $3,93\mu_B$ para a fórmula unitária do material. A normalização dos momentos magnéticos efetivos é fundamental para a interpretação física, sendo convencionalmente realizada por mol de íon de Co. Considerando a fórmula estequiométrica ideal da fase principal ($Ca_3Co_4O_9$) que compreende quatro íons de cobalto, o momento magnético efetivo médio por íon Co (μ_{eff}/Co) é derivado da razão entre o momento total e o número de íons Co na unidade de fórmula. Assim, o valor de $3,93\mu_B$ por unidade de fórmula resulta em $1,96\mu_B$ por íon Co. O valor de $1,96\mu_B/Co$ obtido excede significativamente o momento magnético efetivo tipicamente reportado na literatura para a cobaltita de cálcio monofásica na faixa de temperatura abaixo de 400 K. Estudos reportam que o CCO puro apresenta um μ_{eff} na faixa de $1,3\mu_B$ a $1,44\mu_B$ por mol de Co [53,92,94]. Esse baixo valor é atribuído ao estado de baixo spin (LS) que predomina nos íons de cobalto (Co^{3+} e Co^{4+}) na sub-rede CoO_2 nessas temperaturas. A ocorrência de um momento magnético efetivo de $1,96\mu_B/Co$ é um indicativo de que a amostra cerâmica não se encontra predominantemente no estado fundamental de baixo spin ou que a amostra não é monofásica.

O μ_{eff} experimentalmente determinado é uma média das contribuições magnéticas de todas as fases presentes no pó calcinado. A presença de uma fração volumétrica de 12% da fase secundária $Ca_3Co_2O_6$ é a principal razão para a elevação do momento magnético efetivo observado. A formação da fase $Ca_3Co_2O_6$ é um fenômeno comum em cobaltitas de cálcio, frequentemente resultante de processos de calcinação ou sinterização realizados em temperaturas elevadas, acima de 900 °C [18,19,38,127]. A fase

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ é uma cobaltita estruturalmente distinta do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em camadas, e exibe propriedades magnéticas complexas devido a uma geometria triangular frustrada. Esta fase secundária possui um momento magnético intrinsecamente mais alto do que a fase principal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [116].

A identificação de comportamento paramagnético na amostra pura e diamagnético na dopada com Bi revela alterações profundas na estrutura eletrônica e no estado de *spin* dos íons Co. Essas mudanças podem estar ligadas à modificação da densidade de estados, tipo de portador dominante e grau de localização, fatores que influenciam diretamente mecanismos de condução por *hopping* e ativação energética. A presença de dopantes (como Bi) pode diluir ou modificar a ordem magnética, afetando o grau de correlação eletrônica e, conseqüentemente, o modo como portadores de carga se movem. Se a dopagem afeta o *spin* (redução da ordem, diluição magnética), pode-se gerar maior confinamento dos portadores e alterar o regime de *hopping* [14,60,101,102,167,171].

A composição CCO_900/24 apresentou um momento magnético efetivo de aproximadamente 3,93 μB , condizente com o valor esperado para sistemas contendo íons de cobalto em estados de oxidação mista e/ou alta *spin*. Por outro lado, para CCO-Bi_900/24, não há nenhum momento magnético efetivo, em função do comportamento diamagnético do material. A conversão de paramagnetismo para diamagnetismo sugere, portanto, que o Bi promove maior emparelhamento dos portadores ou interfere na presença de íons Co não emparelhados, drasticamente reduzindo contribuições de momentos magnéticos individuais. A introdução de bismuto na matriz da cobaltita de cálcio modifica drasticamente o arranjo dos orbitais e/ou o estado de *spin* dos íons Co, impactando a densidade de estados próximos ao nível de Fermi, elemento crítico para resposta magnética [14,83,101,168,171].

A diferença marcante entre os comportamentos magnéticos reflete a influência eletrônica das composições, sendo que a presença do Bi modula fortemente a resposta magnética do sistema. Em CCO_900/24, o momento observado permite especular sobre potenciais aplicações em dispositivos onde o magnetismo local é relevante, enquanto no CCO-Bi_900/24 a diamagneticidade pode ser útil para aplicações que exigem baixa resposta magnética ou blindagem magnética [11,47,48,53,77,138].

Além disso, as propriedades magnéticas observadas têm implicações diretas nas respostas termoelétricas dos materiais, especialmente no coeficiente *Seebeck* e na condutividade elétrica. Materiais paramagnéticos, como o caso de CCO_900/24, com íons de transição como cobalto apresentam grande contribuição de entropia de *spin* para o coeficiente *Seebeck*, podendo alcançar valores elevados devido a flutuações magnéticas e transportes por portadores correlacionados [31,60,77,138,167]. Esse mecanismo, comum em óxidos de cobalto, tende a favorecer altos coeficientes *Seebeck* em temperaturas

ambientes, pois o desalinhamento dos *spins* pode gerar maior diferença de potencial termoelétrico. Já o comportamento diamagnético de CCO-Bi_900/24, marcado pela ausência de momentos magnéticos efetivos e *spins* desemparelhados, limita fortemente o efeito de entropia de *spin* no *Seebeck*. Com menos portadores magnéticos suscetíveis, espera-se um *Seebeck* menor em relação ao CCO puro, já que a contribuição magnética ao transporte termoelétrico é suprimida [14,31,138,139,167].

Nos estudos de Altin *et al.* (2014) sobre a substituição de boro em $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, observou-se que a dopagem na sub-rede de Ca afeta a estrutura, resultando em mudanças na densidade de portadores e no acoplamento magnético entre as camadas. Embora o boro tenha natureza diferente do bismuto, o fenômeno de supressão da magnetização e a destruição do acoplamento ferrimagnético são parecidos, sugerindo que a inclusão de átomos dopantes em sítios específicos da estrutura causa tanto alterações eletrônicas quanto magnéticas que podem levar ao enfraquecimento ou mesmo à supressão do magnetismo de *spin* não emparelhado no material [48,53].

Já o trabalho de Hira *et al.* (2019) sobre substituições trivalentes e hexavalentes em $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ mostra também que pequenas variações na química do sítio Ca/Co promovem características magnéticas variadas, incluindo mudanças no momento magnético efetivo, que refletem transições entre estados de *spin* (baixo, intermediário e alto) dos íons Co [9]. Esse comportamento elucidado para substituições que alteram o estado eletrônico local demonstra que a dopagem com íons como o Bi^{3+} , maior em valência e com tamanho atômico distinto, pode causar emparelhamento dos *spins* dos íons Co, com consequente supressão da magnetização, similar ao diamagnetismo observado experimentalmente para CCO-Bi_900/24. Além disso, segundo Altin *et al.* (2014), a modificação do estado de *spin* dos íons Co está associada a alterações no acoplamento magnético intercamadas, interferindo no transporte magnético e elétrico do sistema [53].

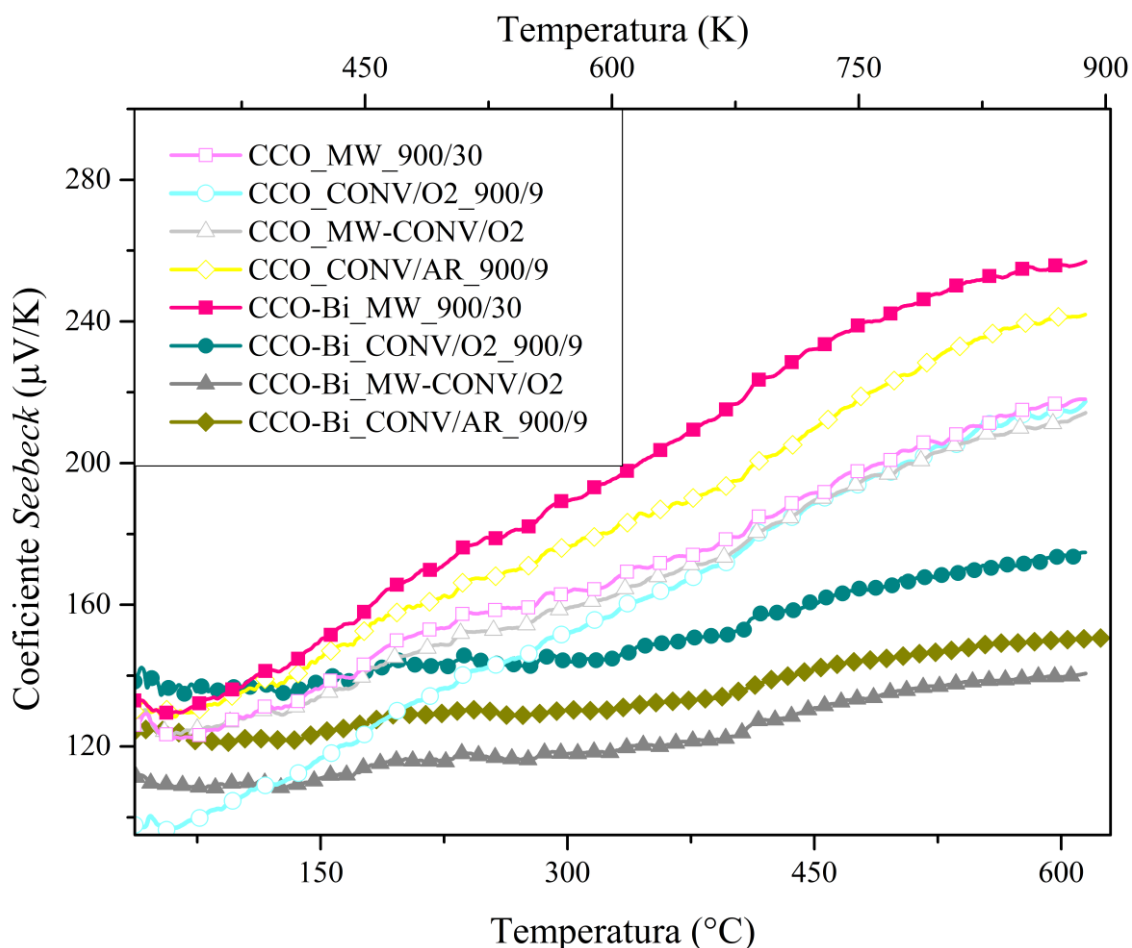
No estudo recente de Chatterjee *et al.* (2023) sobre $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, a presença de múltiplos estados de oxidação de Co (Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+}) e o impacto da dopagem em suas proporções foram discutidos como fundamentais para explicar as mudanças nas propriedades eletrônicas e magnéticas [31]. A dopagem com bismuto pode atuar da mesma forma, alterando a proporção de íons Co^{4+} ativos, que são os principais responsáveis pelos portadores de carga e momentos magnéticos não emparelhados que sustentam o comportamento paramagnético. A redução na densidade de tipos ativos de Co^{4+} no CCO dopado com Bi explicaria a transição para diamagnetismo observada experimentalmente e também a diminuição da suscetibilidade magnética. Consequentemente, o mecanismo de *hopping* eletrônico, fortemente dependente da presença desses *spins* desemparelhados para condução eficiente, fica

prejudicado, impactando negativamente no transporte elétrico e no coeficiente *Seebeck* [11,31,45,55,77,167,174].

4.6 Coeficiente *Seebeck*

A Figura 19 mostra a curva obtida do coeficiente *Seebeck* das amostras, em função do aumento de temperatura. Nota-se, primeiramente, que os valores são positivos e aumentam conforme a temperatura, típico de semicondutores do tipo *p* [15,28,37,39,136]. Esse crescimento está relacionado ao aumento da entropia dos portadores e à ativação térmica de estados eletrônicos ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$), além da influência das transições de *spin* do Co^{3+} , descritas por Altin *et al.* [53].

Figura 19 - Coeficiente *Seebeck* em função da temperatura para as cerâmicas de CCO e CCO-Bi, indicando comportamento típico de semicondutores tipo *p* com *S* positivo e crescente, e revelando o efeito combinado de método de sinterização e dopagem com Bi sobre a magnitude de *S* nas diferentes faixas de temperatura.



Fonte: Autor

As amostras de CCO exibem sistematicamente valores de *Seebeck* superiores à maioria das amostras dopadas com Bi, o que reforça a influência desestabilizadora do Bi sobre o mecanismo de transporte por *hopping* e sobre a densidade de portadores. A única exceção relevante é a CCO-Bi_MW_900/30, que supera todas as demais amostras, indicando que a sinterização em micro-ondas poderia, excepcionalmente, gerar nanodomínios ou modificações microestruturais favoráveis ao *Seebeck* mesmo na composição dopada [9,18,20,23,144]. Isso sugere que a dopagem com bismuto, embora possa em casos pontuais favorecer o *Seebeck*, aqui provavelmente reduziu a entropia de *spin* e a degenerescência eletrônica, isto é, possibilitou uma menor variedade de estados acessíveis entre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, limitando a contribuição de entropia proveniente da degenerescência dos estados eletrônicos, descrita por Heikes (Eq. 6) para S [46,138,167]. Estes resultados corroboram com um caráter diamagnético, com spins emparelhados, visto na análise de VSM, que influencia negativamente nas propriedades termoelétricas do material.

O magnetismo pode oferecer uma contribuição significativa à termoelectricidade, como previsto na fórmula de Heike [31,50,51,138]. Com a sinterização em micro-ondas, mecanismos únicos de acoplamento energético e interação eletromagnética podem alterar significativamente perfis de valência e promover estados não encontrados em rotas térmicas convencionais [22].

Além disso, a amostra CCO-Bi_MW_900/30 foi a única amostra dopada que apresentou uma curva com comportamento semelhante às amostras puras, com um aumento da inclinação da curva após os 100 °C. Este aumento da inclinação da curva pode estar atrelado à transição dos *spins* eletrônicos que ocorre em temperatura semelhante, promovendo maior entropia e, conseqüentemente, maior coeficiente *Seebeck*, com um acoplamento maior entre *Seebeck* eletrônico e magnônico [31,53,93,138]. Isto corrobora com o fato da sinterização em micro-ondas ter mitigados os efeitos negativos da adição de Bi. A elevada taxa de aquecimento e o campo eletromagnético atuam como um estímulo dinâmico que modifica estados eletrônicos, potencialmente promovendo transições de *spin* e estados magnéticos favoráveis à condução elétrica aprimorada, evidenciada pela curva de S com comportamento típico de transição de *spin* (variação da inclinação da reta) observada na amostra CCO-Bi_MW_900/30.

As amostras MW, em geral, apresentaram *Seebeck* competitivo que pode estar associado a um menor crescimento de grão e maior concentração de defeitos e desordem, que, por consequência, possibilita uma maior densidade de estados localizados próximos ao nível de Fermi [11,15,37]. Estes resultados refletem não apenas modificações de estados eletrônicos e de *spin* induzidas pela dopagem em Bi, mas também o efeito combinado de uma microestrutura obtida sob aquecimento em micro-ondas.

As amostras processadas em micro-ondas, de modo geral, apresentaram valores de *Seebeck* competitivos em comparação às sinterizadas apenas de forma convencional, o que pode ser associado a maior desordem local (defeitos, flutuações de valência e distorções de rede) que aumenta a densidade de estados localizados próximos ao nível de Fermi [18,136,144].

Estudos também demonstram que o Bi segregado nos contornos de grão cria barreiras de potencial que filtram os portadores de carga de baixa energia cinética, permitindo apenas a passagem de portadores de alta energia [12,13]. Isso resulta numa diminuição da concentração efetiva de portadores, mas num aumento significativo do coeficiente de *Seebeck*. O aquecimento rápido e volumétrico das micro-ondas pode ter favorecido uma segregação de Bi mais controlada ou a formação de interfaces coerentes (nanodomínios) que maximizam esse efeito de filtragem, superando a tendência de queda do *Seebeck* observada nas outras amostras dopadas. Portanto, a superioridade da amostra CCO-Bi_MW_900/30 indica que o processo de micro-ondas foi capaz de desacoplar parcialmente a interdependência entre densidade e *Seebeck*. Enquanto a maioria das amostras dopadas sofreu com a redução da mobilidade ou alterações desfavoráveis na densidade de portadores, a sinterização rápida promoveu uma microestrutura onde a segregação de Bi nos contornos de grão atuou benéficamente como filtro de energia, elevando o *Seebeck* em uma matriz densificada, contrariando a tendência de queda observada nas amostras convencionais [12,13,18,136,144].

A amostra CCO-Bi_MW_900/30, por não estar bem densificada, provavelmente manteve uma maior densidade de interfaces (grãos menores ou contornos mais ativos) em comparação com as amostras convencionais que densificaram e cresceram mais. Isso potencializou o efeito de filtragem de energia [12,13]. Em materiais nanoestruturados ou com muitos contornos de grão, o coeficiente de *Seebeck* total é a soma da contribuição do interior do grão e das regiões interfaciais. Devido ao espalhamento por barreira de potencial nas interfaces desordenadas, os portadores de carga de baixa energia são filtrados, permitindo apenas a passagem dos portadores de alta energia. Isso resulta num estado de não-equilíbrio que aumenta o coeficiente *Seebeck* global [45,73]. A literatura indica que a alta porosidade pode reduzir a concentração efetiva de portadores de carga disponíveis para o transporte essa porosidade atuou reduzindo a concentração efetiva de portadores (ou criando centros de espalhamento que reduzem a mobilidade, mas filtram energia), o que, paradoxalmente, resultou no aumento do *Seebeck*, diferenciando-a das outras amostras onde a densificação pode ter aumentado n e reduzido S [12–14,45,73]. Portanto, a desordem estrutural e a vasta área de superfície interna (devido à má densificação) podem ter maximizado a área disponível para a segregação do Bi e a ação destas barreiras

de potencial desordenadas, potencializando o efeito de filtragem de energia muito mais do que nas amostras densas onde os contornos são menores e mais ordenados.

Nota-se que para as amostras sinterizadas de maneira convencional, CCO_CONV/AR_900/9 e CCO_CONV/O2_900/9, a atmosfera de ar favoreceu resultados mais altos de *Seebeck*, possivelmente pela presença de vacâncias de oxigênio que aumentam a desordem e podem alterar a proporção $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ [15,19,45,49]. Por outro lado, a atmosfera de oxigênio estabilizou a estrutura cristalina, diminuiu a concentração de vacâncias, mas reduziu o valor de *Seebeck*. Isso explica porque o excesso de O_2 tende a diminuir a entropia de *spin* ao restringir as flutuações nos estados eletrônicos de Co [31,33,117].

Esses resultados podem ser relacionados à condutividade elétrica e à energia de ativação do *hopping*, além de corroborar com o que foi observado pela análise de VSM. Amostras com maior *Seebeck* tendem a apresentar maior degenerescência eletrônica e entropia de *spin*, como foi o caso das amostras de CCO, enquanto as amostras dopadas com Bi, que apresentaram menor *Seebeck*, provavelmente também apresentam energia de ativação maior, indicando menor facilidade para *hopping* entre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ [2,31,157,167,172]. O comportamento magnético reforça essa interpretação, já que a dopagem parece estabilizar estados de *spin* baixo (LS), reduzindo a contribuição magnônica para o *Seebeck* [51,60,149,167,172].

Sun *et al.* (2021) e Mishra *et al.* (2025) destacam que o efeito *Seebeck* em materiais magnéticos é fortemente influenciado pela entropia de *spin*, especialmente em sistemas com múltiplos estados de oxidação do cobalto [55,138]. Klie *et al.* (2012) demonstraram experimentalmente que a transição de Co^{4+} de um estado de baixo *spin* para um estado de *spin* intermediário pode aumentar significativamente o coeficiente *Seebeck*, alcançando valores teóricos máximos de $275 \mu\text{V/K}$ [50]. Essa observação é fundamental para compreender por que a amostra CCO-Bi_MW_900/30 apresentou o valor máximo individual, sugerindo que as condições específicas de processamento em micro-ondas podem ter favorecido essa transição de *spin* em regiões localizadas do material.

Boyle *et al.* (2016) identificaram um fenômeno crucial: a segregação do bismuto nas fronteiras de grão. Segundo os autores, essa segregação pode atuar como um "filtro de portadores", selecionando portadores de maior energia e, teoricamente, aumentando o *Seebeck*. Entretanto, este efeito benéfico é limitado por concentrações ótimas de dopagem, o que pode explicar a variabilidade observada nos resultados para as amostras dopadas [12].

Hong *et al.* (2020) estabeleceram que existe uma faixa ótima para o coeficiente *Seebeck* em materiais termoelétricos, onde a otimização depende do equilíbrio entre concentração de portadores e mobilidade. As vacâncias de oxigênio criadas em atmosfera de ar não apenas aumentam a desordem local (favorecendo o aumento da entropia), mas também podem modular a razão $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, alterando sutilmente a densidade de estados próximos ao nível de Fermi [175].

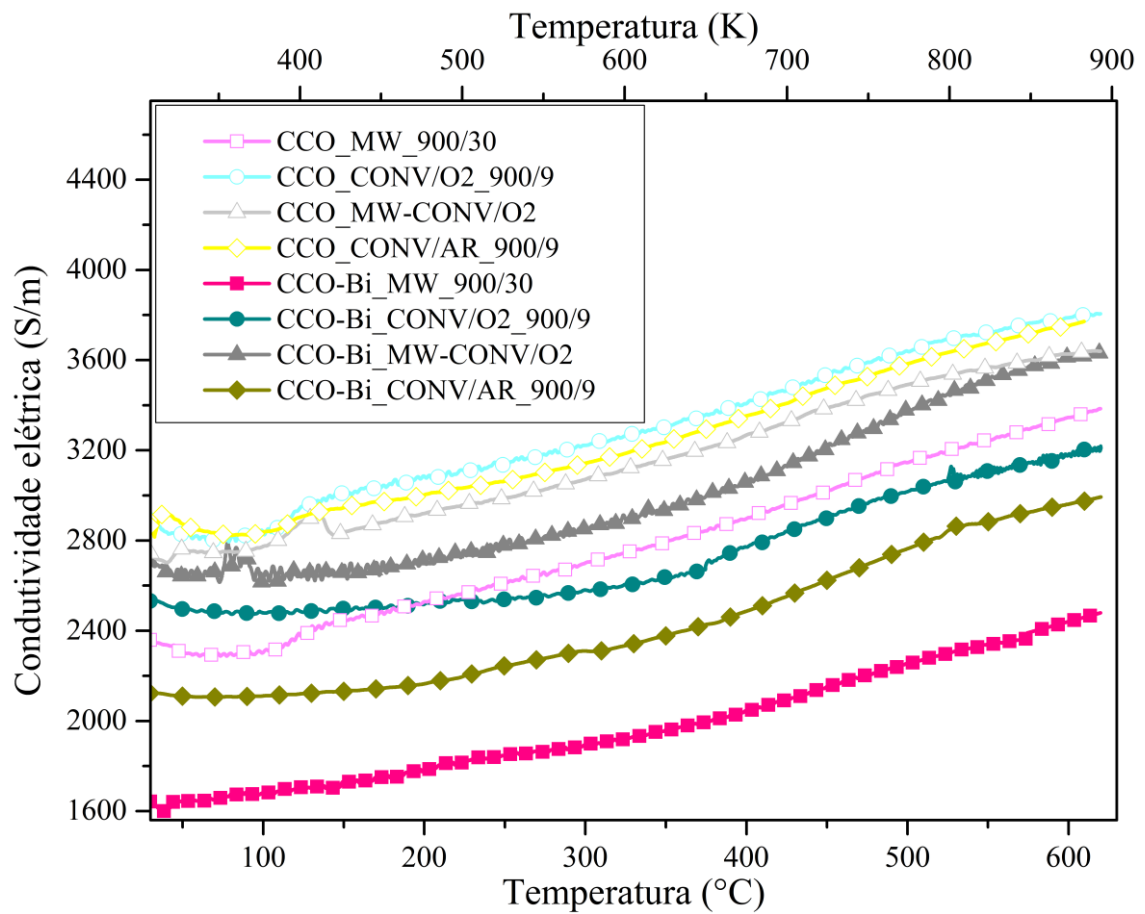
4.7 Condutividade elétrica

A Figura 20 mostra a análise das curvas de condutividade elétrica em função da temperatura. Primeiramente, nota-se que todas as amostras apresentaram aumento da condutividade elétrica com a temperatura, comportamento típico de semicondutores. Isso ocorre porque a elevação da temperatura ativa mais portadores de carga, superando barreiras energéticas. A ordem de grandeza (10^3 S/m) está coerente com valores reportados para cobaltitas de cálcio na literatura, reforçando a validade experimental [28,122,128,135,176].

Os resultados revelam que as amostras de CCO puro mostraram desempenho claramente superior às dopadas com Bi para praticamente todos os protocolos de processamento, exceto pela amostra CCO-Bi_MW-CONV/O2, que conseguiu competir em valores, mas sem ultrapassar as melhores formulações puras.

As amostras CCO_CONV/O2_900/9 e CCO_CONV/AR_900/9 se destacam com as maiores condutividades elétricas a 600°C, superando 3600 S/m. Este resultado evidencia a efetividade da sinterização prolongada (9h) em atmosfera controlada, que promove microestrutura densa e aprimora o mecanismo de *hopping* entre os íons Co^{3+} e Co^{4+} ativos [19,32,142,144,150,177]. Entre as CCO-Bi, a amostra CCO-Bi_MW_CONV/O2 apresenta condutividade comparável às puras, sugerindo que o protocolo híbrido pode mitigar parcialmente os efeitos negativos do Bi sobre o transporte de carga.

Figura 20 - Condutividade elétrica em função da temperatura para as amostras de CCO e CCO-Bi sinterizadas, evidenciando o aumento de σ com a temperatura, característico de condução por *hopping*, e permitindo comparar o impacto da dopagem com Bi e das diferentes rotas de sinterização na resposta elétrica.



O mecanismo de *hopping* na CCO é de extrema importância para o transporte elétrico do material, referindo-se ao movimento de portadores de carga, no caso de semicondutores do tipo *p*, os buracos, entre os estados de energia localizados [31,47,89]. Na CCO, o processo de *hopping* acontece entre os íons Co^{3+} e Co^{4+} , devido ao mecanismo de *small polaron*, sendo relacionado diretamente a razão entre os cátions $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ [44,49,178]. A estrutura cristalina das fases principais, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, são compostas por camadas alternadas de $\text{Ca}_2\text{CoO}_3^{2-}$ e CoO_2^{2+} , como citado anteriormente, e dentro dessa estrutura desajustada, os orbitais 3d do Co na subestrutura CoO_2 se divide em dois estados de energia diferente, devido ao campo cristalino octaédrico, sendo um conjunto de orbitais de maior energia (e_g) e menor energia (t_{2g}) [31,50,54,61,167]. Sendo assim, a transição de *spins* nos íons Co também desempenha um papel fundamental no processo de condução. Em temperaturas mais altas, há uma transição de estados

de baixo *spin* para estados de *spin* intermediários nos íons Co^{3+} , o que afeta diretamente os estados de energia disponíveis para os portadores de carga, afetando o mecanismo de *hopping* [31,53,94].

Quanto as demais amostras de CCO-Bi, estas destacam-se por sua condutividade elétrica claramente inferior, com CCO-Bi_MW_900/30 exibindo o menor valor do grupo ($<2400 \text{ S/m}$ a 600°C), reforçando que o Bi reduz portadores ativos, emparelha *spins* e diminui a densidade de estados na banda de condução, como discutido nas análises de VSM e coeficiente *Seebeck*. Os altos momentos magnéticos efetivos e suscetibilidades positivas no VSM corroboram a presença de *spins* desemparelhados e Co^{4+} ativos, essenciais ao *hopping*, à alta condutividade elétrica e ao *Seebeck* robusto [9,11,45,46]. As baixas suscetibilidades magnéticas e momentos magnéticos nulos justificam a menor eficiência dos mecanismos de *hopping* e, conseqüentemente, baixa condutividade elétrica, conforme observado na maioria das amostras de CCO-Bi [35,48,53].

A condutividade elétrica nas cobaltitas de cálcio é maximizada pela presença de *spins* ativos e microestruturas densas, obtidas por sinterização prolongada ou protocolos combinados [9,19,35,47]. O Bi, embora permita obter valores competitivos sob processos híbridos, de modo geral reduziu a performance elétrica e termoelétrica dos materiais. Isso está em inteiro acordo com as medições de *Seebeck* e VSM, que apontam para uma ligação causal entre magnetismo, *hopping*, mobilidade de portadores e eficiência termoelétrica. A resposta diamagnética sugere que o Bi reduziu a concentração de íons Co^{4+} e estabilizou estados de *spin* baixo em Co^{3+} , o que enfraqueceu tanto a condutividade quanto o *S* [14,45,48,53,167,172]. Isso explica por que a maioria das amostras dopadas ficaram atrás das puras em ambas as propriedades.

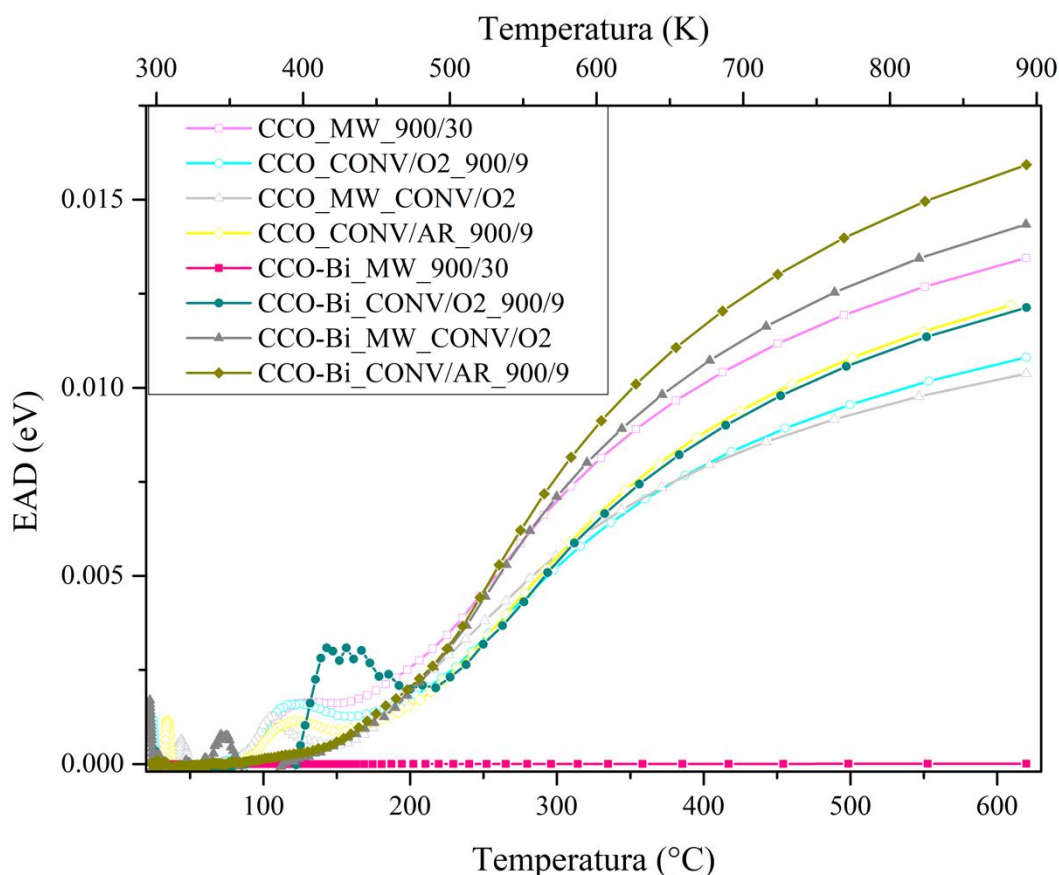
Matsukevich *et al.* (2016) relataram que a dopagem com Bi em $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ resulta em uma diminuição da condutividade elétrica com o aumento do teor de bismuto, decorrente principalmente da redução da concentração de portadores móveis [13]. O Bi atua substituindo Ca no retículo, introduzindo distorções locais e reduzindo a razão $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$, o que limita o mecanismo de *hopping* de *small polarons* e diminui a mobilidade dos portadores. Em conformidade, Boyle *et al.* (2016) enfatizaram que a segregação de bismuto nas fronteiras de grão pode agir como uma barreira para o transporte eletrônico, impactando negativamente a condutividade [12].

A sinterização em micro-ondas pode gerar nanodomínios condutores que compensam, em parte, os efeitos negativos da dopagem, fenômeno também relatado por Mohanta *et al.* (2024) [64]. Essa observação é sustentada pelo trabalho de Guan *et al.* (2025), que demonstram que técnicas de sinterização que promovem microdomínios condutivos e minimizam defeitos em fases dopadas podem

melhorar significativamente o transporte eletrônico [28]. Os mesmos autores alcançaram condutividades acima de 3700 S/m em $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sinterizado a 900°C por 9h em atmosfera oxigênio, similar às amostras CCO_CONV/O2_900/9, CCO_CONV/AR_900/9, CCO_MW-CONV/O2 e CCO-Bi_MW-CONV/O2. Tang *et al.* (2025), por sua vez, reportaram condutividades próximas a 3500 S/m em compósitos $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Ag-Cu, mostrando como adições metálicas e sinterização a vácuo melhoram o transporte, inferiores às mesmas amostras citadas anteriormente [120]. Já para amostras dopadas com Bi, Matsukevich *et al.* (2016) observaram redução na condutividade para concentrações superiores a $x = 0.5$ ($\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$), chegando a valores na faixa de 2000-2500 S/m a 600°C, ainda inferiores aos valores da série CCO-Bi neste estudo, com exceção da CCO-Bi_MW_900/30, com os menores valores relatados [13].

A partir destes resultados, foi possível obter a energia de ativação diferencial (EAD) de todas as amostras, em função da temperatura, a partir da derivação de $\ln(1/\sigma) \times 1/(k_B T)$, relatadas na Figura 21. O gráfico de EAD mostra como a barreira energética para o transporte de carga evolui com a temperatura para cada amostra [2,31,78,163]. As cobaltitas de cálcio são semicondutores do tipo *p*, em que o transporte de carga é tipicamente ativado termicamente, o que implica que a mobilidade dos portadores depende da energia térmica disponível para superar uma barreira de potencial [11,32,77,178]. Em vez de pressupor um único valor de E_a para todo o intervalo de temperatura, a análise diferencial permite identificar mudanças nos mecanismos de condução ou nos estados de *spin* dos íons Co. Essa análise é crucial, pois a EAD está diretamente relacionada à eficiência dos mecanismos de condução elétrica e à natureza microestrutural e química dos materiais, como demonstrado anteriormente nas expressões de Arrhenius e Mott.

Figura 21 - Curvas de energia de ativação diferencial (EAD) em função da temperatura para as cerâmicas estudadas, obtidas a partir da derivação dos dados de $\ln(1/\sigma(T)) \times (1/k_B T)$, destacando os picos associados à transições de *spins* eletrônicos e também as mudanças de inclinação associadas à transição entre regimes de *hopping* (NNH/VRH).



Fonte: Autor

De maneira geral, observa-se que as amostras puras (CCO) apresentam valores consistentemente menores de EAD ao longo de toda a faixa de temperatura analisada, indicando que o movimento dos portadores de carga nessas amostras é facilitado, exigindo menor energia para superar as barreiras de transporte [78,172]. Este comportamento sugere que o mecanismo de *hopping*, fortemente dependente da mobilidade dos portadores e da configuração eletrônica, é mais eficiente para a composição pura, favorecida pela presença de centros magnéticos ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) ativos e menor interferência na estrutura cristalina, conforme observado nas caracterizações estruturais e magnéticas [77,167,172]. No contexto do *hopping*, uma E_a mais baixa indica que é necessária menos energia para que o portador de carga salte entre os sítios de Co^{3+} e Co^{4+} na camada CoO_2 [11,60,167].

Nas amostras dopadas com bismuto, os valores de EAD são notavelmente mais elevados, principalmente em temperaturas mais altas, o que indica uma maior dificuldade dos portadores em

transitar pela rede cristalina. Este aumento da energia de ativação está diretamente relacionado à interferência da dopagem de Bi na estrutura, que, além de modificar o parâmetro da rede, altera o equilíbrio dos estados eletrônicos e reduz a densidade de portadores livres [15,48,77,172]. A dopagem também induz o comportamento diamagnético e o emparelhamento dos *spins*, dificultando os processos de transporte baseados em *hopping*, assim justificando a necessidade de maiores energias térmicas para ativação do transporte [11,31,33,129,157]. A transição de estado de *spin* do Co é um fator crucial que afeta a probabilidade de *hopping* de portadores localizados. Em materiais complexos como a CCO, onde ocorrem transições de estado de spin e a contribuição de diferentes bandas eletrônicas muda com a temperatura, o mecanismo de condução não é homogêneo [31,53]. A dopagem com Bi pode ter introduzido um caráter diamagnético, estabilizando estados de *low spin* (LS, elétrons emparelhados) do Co^{3+} . Em perovskitas de cobalto (LaCoO_3), por exemplo, a dopagem com Bi pode estabilizar o estado LS, aumentando a energia de desdobramento do campo cristalino [60,167].

A variação da E_a entre os regimes de baixa e alta temperatura está ligada à mudança dos estados eletrônicos e de *spin* do Co na camada CoO_2 , que são termicamente ativados [31,77,157]. Nota-se na Fig. 21 que ocorrem picos nas curvas entre 100 e 150 °C, aumentando exponencialmente em temperaturas acima. Esses picos anômalos anteriores ao aumento exponencial são um fenômeno intrigante nas CCO. A hipótese mais forte para explicar essa anomalia e, conseqüentemente, as mudanças na E_a em temperaturas próximas a essa faixa, é a transição de estado de spin, corroborando com discussões anteriores [53,92]. Essa transição térmica, frequentemente reportada na literatura ocorrendo em torno de 380–420 K, não é apenas uma mudança magnética isolada, mas um fenômeno complexo que acopla graus de liberdade de spin, carga e rede [48,53]. Estudos fundamentais de Masset et al. e Wu et al. identificaram uma anomalia na resistividade elétrica e na suscetibilidade magnética nesta exata faixa de temperatura, associando-a à transição de estado de spin dos íons de cobalto. A ocupação dos orbitais e_g , que possuem um caráter mais dispersivo e direcionado para as ligações Co-O, modifica a integral de transferência de carga (*hopping*) [91,92]. Em temperaturas elevadas, pode ocorrer uma transição parcial do íon Co^{3+} do estado de LS (diamagnético) para o estado de IS (paramagnético). Essa transição tem duas conseqüências que alteram a E_a observada, aumentando a probabilidade de *hopping*, já que os buracos (Co^{4+}) podem saltar em um fundo de sítios $\text{Co}^{3+}(\text{LS})$ e $\text{Co}^{3+}(\text{IS})$, assim como também aumenta o número de sítios disponíveis para o *hopping*, pois os estados de energia e_g podem começar a participar do transporte [31,47,53,58].

O dopante Bi introduz um caráter diamagnético, que promove o emparelhamento de elétrons e estabiliza o Co^{3+} no estado LS, o que suprime a entropia de spin, crucial para S [14,157]. Portanto, os

baixíssimos valores na amostra CCO-Bi_MW_900/30 foram atribuídos à restauração da proporção de Co devido ao campo eletromagnético, que promove o desalinhamento de elétrons emparelhados. Essa restauração significa um aumento de portadores e uma baixa energia de ativação para promover os saltos pelo mecanismo de *small polaron* [49,60,85,179].

Outro fator relevante é que, em cerâmicas não-estequiométricas $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_9$, a introdução de sítios ativos de Ca leva à formação de microdomínios que, embora espalhem fortemente os fônons (reduzindo κ), também podem influenciar o transporte de portadores [32,45,49]. A E_a pode refletir a energia necessária para que os portadores superem as barreiras de potencial nos contornos de grão nanométricos ou nas interfaces geradas por essas microestruturas [2,19,60]. Como citado anteriormente, Guan *et al.* (2025) explica que microdomínios condutivos podem melhorar significativamente o transporte eletrônico [28]. Entretanto, o baixo valor de σ para CCO-Bi_MW_900/30 não está alinhado com os baixos valores de E_a desta amostra. Isso pode ocorrer devido a grãos pequenos gerados na sinterização de micro-ondas, isto é, gerando mais contornos de grãos, que dificultam o movimento de portadores de carga [133,142].

A amostra CCO-Bi_MW_900/30 apresentou uma E_a muito baixa, o que indica que a barreira de energia necessária para o movimento intragranular do portador de carga é energeticamente facilitada [2]. No entanto, a menor condutividade elétrica (σ) entre todas as amostras sugere que, embora o transporte local seja fácil, o fluxo macroscópico de carga é severamente limitado. Uma baixa densidade e alta porosidade resultam em baixa qualidade do contato interparticular, o que afeta drasticamente a condutividade elétrica das camadas de contorno de grão [2,20,149,150]. A CCO-Bi_MW_900/30 pode ter tido Co^{4+} com baixa barreira de *hopping* dentro de cada grão, mas a resistência de contato entre os grãos foi dominante, reduzindo drasticamente a mobilidade macroscópica (μ), e, conseqüentemente, a σ total [157,163]. Ou seja, embora o campo eletromagnético do MW tenha ajudado a "restaurar" a proporção de Co^{4+} (o que é consistente com a baixa E_a e alto S), é possível que a concentração absoluta de portadores (n) permaneça a mais baixa entre todas as amostras [2,11,77]. Se a concentração de portadores (n) é o fator limitante mais severo (devido à dopagem Bi), a σ será baixa, independentemente da baixa E_a . A E_a baixa simplesmente indica que, para os poucos portadores que existem, a barreira de energia para o *hopping* é mínima, o que é um fator positivo, mas não suficiente para superar a baixa concentração ou a péssima conectividade microestrutural [33,163].

Conforme há o aumento de temperatura, o NNH aparece como uma região de. Para o CCO, isso é frequentemente observado acima de ~ 600 K ou na região semicondutora de alta temperatura [60,167].

Além disso, uma possível segregação de Bi nos contornos de grão pode alterar a inclinação nas curvas de Arrhenius, aumentando a energia de ativação necessária para o *hopping* [90].

Em temperaturas elevadas, a EAD das amostras tende a um patamar constante, o que é característico do mecanismo de NNH [136,137,180]. Neste regime, a energia térmica disponível é suficiente para superar a barreira de potencial e permitir o salto dos portadores (buracos) entre os orbitais t_{2g} dos íons de cobalto adjacentes na camada condutora. A menor magnitude desse patamar para o CCO puro confirma que a rede não perturbada oferece barreiras de potencial mais baixas e uma maior sobreposição orbital Co-O-Co, facilitando o transporte [9]. Consequentemente, o transporte em baixas temperaturas desvia-se do modelo Arrhenius simples e passa a ser melhor descrito pelo modelo de Variable Range Hopping (VRH), onde o portador busca sítios energeticamente favoráveis que não são necessariamente os vizinhos mais próximos.

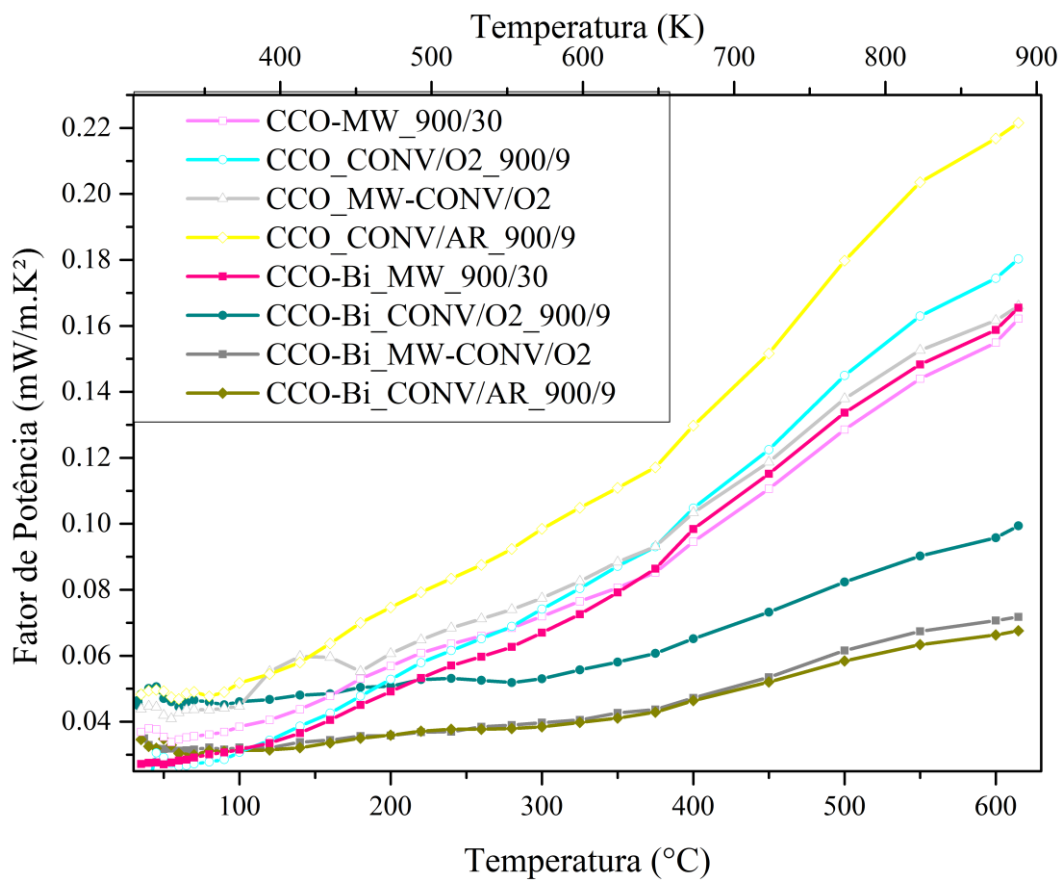
Segundo Machado et al. (2021), em temperaturas próximas a 600 K (327 °C), as cerâmicas de CCO exibem uma mudança clara no comportamento de transporte [123]. Coşkun *et al.* (2024) relataram que as curvas de resistividade de amostras de CCO formam picos distintos ou mudanças de tendência em temperaturas específicas, identificando explicitamente uma temperatura característica em torno de 350 °C. Eles associam essas variações à dinâmica dos portadores de carga na região de valência e às forças do campo cristalino que afetam a simetria da estrutura [1]. Nessa faixa de temperatura, a densidade de portadores de carga (buracos) pode estar se aproximando de um regime de degenerescência (comportamento pseudometálico), onde a ativação de novos portadores compete com a redução da mobilidade devido ao espalhamento por fônons, gerando o "joelho" observado na energia de ativação diferencial. Adicionalmente, Gunes e Ozenbas observaram desvios na condutividade térmica de rede nesta mesma faixa de temperatura, sugerindo que o acoplamento elétron-fônon (essencial para a formação de polarons) sofre modificações críticas neste intervalo, impactando a energia necessária para o transporte de carga [73].

4.8 Fator de potência

Os resultados das curvas do fator de potência (Figura 22) revelam uma clara superioridade das amostras de cobaltita de cálcio puras (CCO) em relação às dopadas com bismuto (CCO-Bi), em todas as condições de processamento. À medida que a temperatura se eleva até 600 °C, as amostras sinterizadas convencionalmente, especialmente em atmosfera de ar (CCO_CONV/AR_900/9), atingem os maiores valores de fator de potência, próximas de 0,22 mW/m.K². Esse desempenho se explica pela elevada

eficiência do mecanismo de *hopping* entre os íons $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, maior densidade de portadores e pela melhor mobilidade proporcionada pela estrutura cristalina preservada no material puro, além do elevado *Seebeck* e condutividade combinados por esse protocolo.

Figura 22 - Fator de Potência ($S^2\sigma$) em função da temperatura calculado para as amostras sinterizadas de CCO e CCO-Bi, evidenciando quais combinações de método de sinterização e dopagem proporcionam melhor potencial para conversão termoelétrica.



Fonte: Autor.

O segundo melhor resultado foi obtido na amostra CCO_CONV/O2_900/9, indicando que o ambiente oxidante prolongado também favorece, ainda que um pouco abaixo do ar atmosférico, a formação de microestruturas densas, homogêneas e altamente funcionais para a conversão termoelétrica [150]. O processamento híbrido (CCO_MW-CONV/O2), que investe na combinação dos aquecimentos rápido e prolongado, apresenta valores intermediários, aproximando-se de 0,16 mW/mK²,

demonstrando que o controle da microestrutura e densificação são determinantes para o desempenho global.

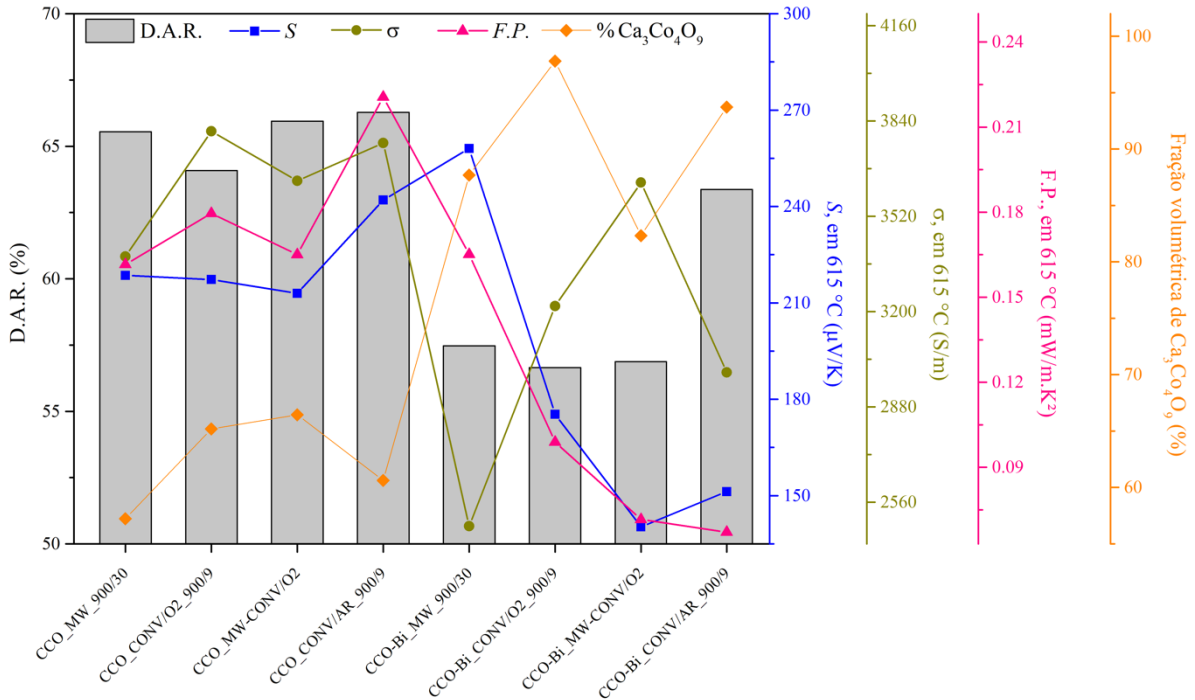
Entre as amostras dopadas, destaca-se a CCO-Bi_MW_900/30 que, junto com CCO_MW_900/30 (pura), alcança fatores de potência similares ao processamento híbrido, em torno de 0,16 mW/mK² em 600 °C. Isso sugere que, sob determinadas condições micro-ondas e composição, é possível mitigar parcialmente os efeitos negativos do Bi sobre o transporte, possivelmente devido à formação de nanodomínios ou adaptação morfológica local que favoreça portadores [77,164,181]. No entanto, de modo geral, as demais amostras dopadas com Bi apresentam fatores de potência bastante inferiores, especialmente aquelas sinterizadas convencionalmente por longos períodos, o que corrobora a tendência de maior porosidade, menor densidade e maior energia de ativação observada, além da restrição ao mecanismo de *hopping* e queda na mobilidade dos portadores.

4.9 Correlação entre propriedades

A Figura 23 mostra um gráfico com os principais resultados obtidos e a correlação entre essas propriedades. Nota-se que, mesmo as amostras dopadas com Bi apresentando maior quantidade da fase principal Ca₃Co₄O₉, que é de interesse, apenas a amostra CCO-Bi_MW_900/30 obteve valores competitivos de fator de potência (F.P.) em relação às puras. O fator determinante para isto foi o alto valor de *Seebeck* obtido pela amostra, que superou todas as demais, e que foi mais expressivo que a menor σ obtida dentre elas, além de baixa densificação.

O maior F.P. dentre todas as amostras foi obtido para a CCO_CONV/AR_900/9, resultado da combinação favorável entre altos valores de σ e *S* e uma microestrutura mais densa, com menor fração de poros, o que reduz o espalhamento de portadores e fônons e favorece o transporte de carga. Ao comparar CCO_CONV/O2_900/9 e CCO_MW-CONV/O2, observa-se que, embora a densificação e a fração volumétrica da fase Ca₃Co₄O₉ sejam parâmetros relevantes, o balanço final entre estrutura, microestrutura e estado eletrônico conduz a F.P. superior na amostra CCO_CONV/O2_900/9, que apresenta maiores σ e *S* mesmo com densificação e % Ca₃Co₄O₉ ligeiramente inferiores. Já os menores valores de F.P. entre as amostras puras foram observados nas rotas exclusivamente em micro-ondas, indicando que, nessas condições específicas, a microestrutura gerada (incluindo porosidade residual, textura de grãos e possíveis fases secundárias) não foi tão favorável ao acoplamento entre σ e *S* quanto nas amostras sinterizadas predominantemente de forma convencional.

Figura 23 - Diagrama de correlação entre as principais propriedades medidas: densidade aparente relativa (D.A.R.), coeficiente *Seebeck* (*S*), condutividade elétrica (σ), fator de potência (F.P) e fração volumétrica da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; para as cerâmicas sinterizadas de CCO e CCO-Bi, sintetizando o efeito conjunto da dopagem com Bi e das diferentes rotas de sinterização no desempenho termoelétrico.



Fonte: Autor

Esses resultados corroboram com o fato de que a análise quântica é o fator de destaque para aprimorar as propriedades termoelétricas das cobaltitas de cálcio. O mecanismo de *hopping* para condução elétrica, assim como o efeito *Seebeck* para conversão de energia nestes materiais, depende exclusivamente da concentração de Co^{3+} e Co^{4+} presentes [45,51,60,167].

Os baixos valores de F.P. para as amostras dopadas, de maneira geral, mesmo com alta quantidade de fase principal, está atrelado aos baixos valores de *S* obtido para as amostras [11,101,167,172]. Essa abordagem, junto da resposta magnética observada para os pós calcinados, ressalta que o aspecto diamagnético do pó calcinado, com característica de elétrons emparelhados, promove baixos valores de *S*, além da redução de σ , que afetam negativamente as cobaltitas de cálcio [14,167,172,173]. Além disso, as amostras dopadas que foram sinterizadas em atmosfera de O_2 obtiveram os menores valores de *S* e, conseqüentemente, F.P., corroborando para a ideia de que a atmosfera de oxigênio não alterou a concentração de $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ de forma significativa, prevalecendo a característica diamagnética proveniente da adição de Bi [31,32,76,150,172].

A exceção do alto valor de F.P. da amostra CCO-Bi_MW_900/30 desperta o interesse dos efeitos da radiação eletromagnética do forno micro-ondas nas propriedades magnéticas das CCO-Bi [20,144,172]. No caso específico das CCO-Bi, a presença de Bi^{3+} pode promover o emparelhamento de elétrons, reduzindo a concentração de Co^{4+} , portador essencial para o *hopping* e para o efeito *Seebeck* [14,77,167,172]. Entretanto, o campo eletromagnético intenso gerado durante a sinterização por micro-ondas auxilia no desalinhamento e promoção de elétrons desemparelhados, restaurando a proporção de Co^{4+} no sistema [31,101,167,182]. Isso se traduz em um aumento notável no S e no F.P., mesmo quando a densificação e a fração cristalina da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ não são as mais elevadas.

O maior F.P. da amostra CCO_CONV/AR_900/9 ocorre, pois, a sinterização convencional em atmosfera de ar atmosférico cria condições mais estáveis para manter uma proporção equilibrada e significativa de cobaltos na valência Co^{4+} , que são os principais responsáveis pelo transporte de carga do tipo buraco e pelo aumento da mobilidade eletrônica [31,77,78,149,167]. Esses íons Co^{4+} possuem *spins* desemparelhados essenciais para o mecanismo de condução por *hopping* que domina nesses materiais [14,31,101,138]. A presença do número adequado de *spins* desemparelhados promove não só a condutividade elétrica elevada (σ), como também um S expressivo, pois há um desequilíbrio maior na densidade dos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, aumentando a eficiência da conversão termoelétrica [11,33,45,127]. Quanticamente, o aumento do S está correlacionado à entropia de *spin* gerada por esses *spins* desemparelhados, cuja dinâmica influenciada pelas flutuações da rede e interações magnéticas gera um efeito de transporte anisotrópico de portadores que maximiza a diferença de potencial gerada pelas diferenças de temperatura [31,43,46,49,167].

No aspecto eletromagnético, a sinterização em forno convencional promove uma evolução gradual da microestrutura, com menor introdução de defeitos ou estados anômalos que possam emparelhar ou bloquear *spins*, além de preservar as vibrações e interações eletrônicas coerentes que sustentam os estados excitados do transporte termoelétrico [20,31,77,138,149,150,167,172]. A densificação mais eficiente feita pelo método convencional em ar gera menor resistência elétrica e melhora o contato intergranular, otimizando o fluxo dos elétrons e buracos [26,32,150,163,178]. Essa estabilidade microestrutural e magnética maximiza as interações quânticas que sustentam os estados de transporte anisotrópicos, otimizando o fluxo dos elétrons e buracos e favorecendo a eficiência termoelétrica final [11,32,77,178].

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível comparar a performance termoelétrica das cobaltitas de cálcio dopadas com bismuto e a influência significativa do método e da atmosfera de sinterização utilizados no processo.

As análises ATD/ATG e DRX indicaram que 900 °C é adequado para calcinação e sinterização, que o Bi amplia a faixa de formação e estabiliza a fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, sem fases de Bi segregadas relevantes, mas não garante melhor desempenho termoelétrico por si só. Notou-se por MEV que o Bi auxilia na formação de grãos maiores e mais alongados, favorecendo uma anisotropia. Medidas de densidade/porosidade mostraram que as cerâmicas puras são mais densas e menos porosas, favorecendo a condução elétrica. Na caracterização magnética, o CCO puro apresentou comportamento paramagnético, associado a $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ com spins desemparelhados, enquanto o CCO-Bi mostrou resposta diamagnética, sugerindo maior pareamento de spins e menor contribuição da entropia de spin para o *Seebeck*.

Os resultados de *Seebeck*, condutividade elétrica, energia de ativação e fator de potência convergem: as amostras puras sinterizadas convencionalmente em ar exibem os melhores valores de S , σ e F.P., pois combinam microestrutura mais densa com equilíbrio adequado de $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ para transporte por *hopping*. As amostras dopadas, embora mais ricas em $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, apresentam *Seebeck* menor, maior resistividade e maiores energias de ativação, resultando em fator de potência inferior, exceto para CCO-Bi_MW_900/30, onde o processamento por micro-ondas melhora parcialmente o desempenho.

A análise convergente dos dados experimentais confirma que o desempenho termoelétrico das amostras é governado primordialmente pela conservação do equilíbrio eletrônico e magnético entre as espécies Co^{3+} e Co^{4+} com spins livremente desemparelhados. A sinterização convencional em atmosfera de ar favorece a formação de microestruturas densas, coerentes e com menor porosidade, garantindo maior mobilidade dos portadores e maior entropia de spin, traduzida em elevados valores de *Seebeck* e condutividade. Por outro lado, a dopagem com Bi tende a induzir emparelhamento eletrônico e comportamento diamagnético, prejudicando a eficiência termoelétrica a menos que a sinterização por micro-ondas seja capaz de ativar os spins livres por meio das ondas eletromagnéticas, recuperando parcialmente a performance. Assim, os resultados corroboram que tanto otimização estrutural via sinterização convencional quanto controle eletrônico e magnético associado à sinterização por micro-ondas são estratégias complementares para o desenvolvimento de materiais termoelétricos baseados em cobaltitas de cálcio.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, que podem compor uma possível tese de doutorado na área de Ciência e Engenharia de Materiais, os seguintes procedimentos podem ser realizados:

- Investigar a condutividade térmica e calcular zT completo das composições CCO e CCO-Bi, explorando faixas maiores de temperatura e diferentes geometrias de amostra.
- Avaliar a concentração de vacâncias de oxigênio e cátions Co^{3+} e Co^{4+} para as amostras produzidas por diferentes atmosferas a partir da Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).
- Realizar medidas de magnetização para amostras já sinterizadas, a fim de observar a influência dos métodos de sinterização no ordenamento magnético das CCO.
- Avaliar a influência de outros dopantes substituindo Ca ou Co (por exemplo, elementos de terras-raras, como Nd, ou metais de transição, como Ti e Fe) visando separar melhor os efeitos estruturais, magnéticos e eletrônicos sobre o mecanismo de *hopping*.
- Refinar os parâmetros de sinterização por micro-ondas (taxa de aquecimento, potência, tempo e uso de susceptores) para maximizar simultaneamente densificação, textura e manutenção de spins desemparelhados, especialmente em composições dopadas com Bi.
- Realizar análises por espectroscopia de impedância das cerâmicas $Ca_3Co_4O_9$, visando avaliar as resistividades dos grãos e seus contornos nas amostras sinterizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N.D. Coşkun, V. Uz, H. Gaşan, F. Sen, Development of thermoelectric Ca₃Co₄O₉ crystals for thermo-photovoltaic hybrid energy conversion, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2024). <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05729-y>.
- [2] Y. nan Li, P. Wu, S. Zhang, Y. Pei, J. Yang, S. Chen, L. Wang, Enhanced thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉ by adding nano MoSi₂, *Ceram. Int.* 48 (2022) 33967–33975. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.346>.
- [3] Y. Zhou, Progress and trend of PbTe based Thermoelectric Materials, *J. Phys. Conf. Ser.* 2194 (2022). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2194/1/012006>.
- [4] N.K. Barua, S. Lee, A.O. Oliynyk, H. Kleinke, Thermoelectric Material Performance (zT) Predictions with Machine Learning, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 17 (2025) 1662–1673. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c19149>.
- [5] A. Eldesoukey, H. Hassan, 3D model of thermoelectric generator (TEG) case study: Effect of flow regime on the TEG performance, *Energy Convers. Manag.* 180 (2019) 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.104>.
- [6] W. Namhongsa, T. Seetawan, High electrical power designing the horizontal shaped of bulk Ca₃Co₄O₉/CaMnO₃, *Phys. B Condens. Matter* 636 (2022) 413865. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413865>.
- [7] R. Aridi, J. Faraj, S. Ali, T. Lemenand, M. Khaled, Thermoelectric Power Generators: State-of-the-Art, Heat Recovery Method, and Challenges, *Electricity* 2 (2021) 359–386. <https://doi.org/10.3390/electricity2030022>.
- [8] Q. Wang, Chem Soc Rev Advances in oxide thermoelectric materials : strategies , applications and beyond, (2026) 358–399. <https://doi.org/10.1039/d5cs01078k>.
- [9] U. Hira, S.S. Ali, S. Latif, N. Pryds, F. Sher, Improved High-Temperature Thermoelectric Properties of Dual-Doped Ca₃Co₄O₉, *ACS Omega* 7 (2022) 6579–6590. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05721>.
- [10] A. Soffientini, P. Ghigna, G. Spinolo, S. Boldrini, A. Famengo, U. Anselmi Tamburini, Nanostructured calcium cobalt oxide Ca₃Co₄O₉ as thermoelectric material. Effect of nanostructure on local coordination, Co charge state and thermoelectric properties, *J. Phys. Chem. Solids* 143 (2020) 109474. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2020.109474>.
- [11] J. Fang, H. Yang, L. Liu, Q. Kang, Y. Gou, Research progress on doping modification of Ca₃Co₄O₉ thermoelectric materials: a review, *J. Mater. Sci.* 59 (2024) 2228–2257.

<https://doi.org/10.1007/s10853-024-09342-9>.

- [12] C. Boyle, P. Carvillo, Y. Chen, E.J. Barbero, D. McIntyre, X. Song, Grain boundary segregation and thermoelectric performance enhancement of bismuth doped calcium cobaltite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.042>.
- [13] I. V. Matsukevich, A.I. Klyndyuk, E.A. Tugova, A.N. Kovalenko, A.A. Marova, N.S. Krasutskaya, Thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ ($0.0 \leq x \leq 1.5$) ceramics, *Inorg. Mater.* 52 (2016) 593–599. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060091>.
- [14] H. Hamrah, A. Gholizadeh, Exploring Bismuth-Induced Structural Modifications and Magnetic Phase Transitions in CuFe_2O_4 Ferrite, *Prog. Phys. Appl. Mater.* 5 (2025) 13–23. <https://doi.org/10.22075/ppam.2025.35536.1120>.
- [15] X. Wang, X. Liu, W. Yan, S. Hou, X. Liu, Significant enhancement in Seebeck coefficient and power factor of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics by SiC addition, *J. Alloys Compd.* 785 (2019) 698–705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.239>.
- [16] A. Bochmann, T. Reimann, T. Schulz, S. Teichert, J. Töpfer, Transverse thermoelectric multilayer generator with bismuth-substituted calcium cobaltite: Design optimization through variation of tilt angle, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 2923–2929. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.036>.
- [17] L. Spejchalová, O. Jankovský, K. Rubešová, V. Jakeš, A.M. Lauermannová, D. Sedmidubský, Solid-liquid equilibria in the Bi-Ca-Co-O system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 5756–5761. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.064>.
- [18] K. Miyazawa, F. Amaral, A. V. Kovalevsky, M.P.F. Graça, Hybrid microwave processing of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectrics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9482–9487. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.015>.
- [19] A.M. dos Santos, D. Thomazini, M.V. Gelfuso, Cold sintering and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 14064–14070. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.206>.
- [20] A.C. de P. Lima, D. Thomazini, A.L. Chinelatto, M.V. Gelfuso, Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Using Microwave Synthesis and Sintering, *Mater. Res.* 26 (2023) 29. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2022-0487>.
- [21] D. Thomazini, A. dos Santos Lima, M.V. Gelfuso, Synthesis and characterization of cold sintered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics obtained by a simplified Pechini route, *Mater. Today Commun.* 35 (2023) 105887. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105887>.

- [22] L. Ćurković, R. Veseli, I. Gabelica, I. Žmak, I. Ropuš, M. Vukšić, A Review of Microwave-Assisted Sintering Technique, *Trans. FAMENA* 45 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.21278/TOF.451021220>.
- [23] J.P.M.M. Rosa, S.O.A. Torres, D. Thomazini, M. V. Gelfuso, Microwave sintering of CaMnO₃ thermoelectric perovskites synthesized by modified Pechini method, *Mater. Sci. Eng. B* 299 (2024) 116956. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116956>.
- [24] S.B. Mary, M. Francis, V.G. Sathe, V. Ganesan, A.L. Rajesh, *Physica B : Physics of Condensed Matter Enhanced thermoelectric property of nanostructured CaMnO₃ by sol-gel hydrothermal method*, *Phys. B Phys. Condens. Matter* 575 (2019) 411707. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411707>.
- [25] M. Jabri, S. Masoumi, F. Sajadirad, R.P. West, A. Pakdel, Thermoelectric energy conversion in buildings, *Mater. Today Energy* 32 (2023) 101257. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101257>.
- [26] H. Jouhara, A. Żabnieńska-Góra, N. Khordehgah, Q. Doraghi, L. Ahmad, L. Norman, B. Axcell, L. Wrobel, S. Dai, Thermoelectric generator (TEG) technologies and applications, *Int. J. Thermofluids* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100063>.
- [27] Y.N. Li, P. Wu, S.P. Zhang, Y.L. Pei, J.G. Yang, S. Chen, L. Wang, Effect of carbon nanotubes addition on thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉ ceramics, *Chinese Phys. B* 31 (2022). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ac4bd2>.
- [28] J. Guan, X. Liu, D. Chen, Z. Wei, W. Jiang, Z. Liu, M. Zhang, H. Zhang, J. Liu, J. Wang, F. Gao, Optimization of high temperature thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉ ceramics prepared by solid phase sintering with clay as a mineralizer, *Ceram. Int.* 51 (2025) 34571–34582. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.180>.
- [29] S.O.A. Torres, J.P.M.M. Rosa, D. Thomazini, M. V. Gelfuso, Thermoelectric properties of CaMnO₃ ceramics produced by using powder synthesized by modified Pechini method, *Process. Appl. Ceram.* 16 (2022) 115–127. <https://doi.org/10.2298/PAC2202115T>.
- [30] A. Mishra, S. Bhattacharjee, Effect of A- or B-site doping of perovskite calcium manganite on structure, resistivity, and thermoelectric properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 4945–4953. <https://doi.org/10.1111/jace.15015>.
- [31] A. Chatterjee, A. El Sachat, A. Banik, K. Biswas, A. Castro-Alvarez, C.M. Sotomayor Torres, J. Santiso, E. Chávez-Ángel, Improved High Temperature Thermoelectric Properties in Misfit Ca₃Co₄O₉ by Thermal Annealing, *Energies* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/en16135162>.

- [32] Z. Shi, Y. Liu, J. Wei, Y. Zhang, D. Zhao, J. Zhang, F. Xing, C. Chen, Z. Han, Grain boundary density on realizing anisotropic thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉-based ceramics with excellent texturation, *Ceram. Int.* 50 (2024) 27331–27338. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.030>.
- [33] M.M.H. Polash, D. Moseley, J. Zhang, R.P. Hermann, D. Vashaee, Understanding and design of spin-driven thermoelectrics, *Cell Reports Phys. Sci.* 2 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100614>.
- [34] H.J. Goldsmid, Improving the thermoelectric figure of merit, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 22 (2021) 280–284. <https://doi.org/10.1080/14686996.2021.1903816>.
- [35] H. Amaveda, M. Mora, O.J. Dura, M.A. Torres, M.A. Madre, S. Marinel, A. Sotelo, Influence of ceramic particles additions on the properties of Ca₃Co₄O₉, *SN Appl. Sci.* 4 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05049-1>.
- [36] R. Singh, S. Dogra, S. Dixit, N.I. Vatin, R. Bhardwaj, A.K. Sundramoorthy, H.C.S. Perera, S.P. Patole, R.K. Mishra, S. Arya, Advancements in thermoelectric materials for efficient waste heat recovery and renewable energy generation, *Hybrid Adv.* 5 (2024) 100176. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100176>.
- [37] Y. Nakajima, Y. Akahama, Y. Machida, Thermoelectric response across the semiconductor-semimetal transition in black phosphorus, *Phys. Rev. Res.* 6 (2024) 1–14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.6.013125>.
- [38] S. Bresch, B. Mieller, C. Selleng, T. Stöcker, R. Moos, T. Rabe, Influence of the calcination procedure on the thermoelectric properties of calcium cobaltite Ca₃Co₄O₉, *J. Electroceramics* 40 (2018) 225–234. <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0124-3>.
- [39] M. Hamid Elsheikh, D.A. Shnawah, M.F.M. Sabri, S.B.M. Said, M. Haji Hassan, M.B. Ali Bashir, M. Mohamad, A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30 (2014) 337–355. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.027>.
- [40] N. Lu, L. Li, M. Liu, A review of carrier thermoelectric-transport theory in organic semiconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 19503–19525. <https://doi.org/10.1039/c6cp02830f>.
- [41] S. Siouane, S. Jovanović, P. Poure, Equivalent electrical circuits of thermoelectric generators under different operating conditions, *Energies* 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/en10030386>.
- [42] G.J. Snyder, A. Pereyra, R. Gurunathan, Effective Mass from Seebeck Coefficient, *Adv. Funct.*

Mater. 32 (2022) 1–6. <https://doi.org/10.1002/adfm.202112772>.

- [43] B. Ge, R. Li, G. Wang, M. Zhu, C. Zhou, Oxide semiconductors for thermoelectric: The challenges and future, *J. Am. Ceram. Soc.* 107 (2024) 1985–1995. <https://doi.org/10.1111/jace.19464>.
- [44] A.K. Tammam, D. Gawad, M.F. Mostafa, Crossover from overlap large polaron to small polaron tunneling: A study of conduction mechanisms and phase transitions in a new long chain organic inorganic hybrid, *J. Phys. Chem. Solids* 149 (2021) 109787. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109787>.
- [45] Y. Liu, L. Zhang, S.E. Shirsath, J. Zheng, Y. Liu, C. Ulrich, S. Li, Manipulation of charge carrier concentration and phonon scattering via spin-entropy and size effects: Investigation of thermoelectric transport properties in La-doped Ca₃Co₄O₉, *J. Alloys Compd.* 801 (2019) 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.113>.
- [46] Y. nan Li, P. Wu, S. Zhang, X. Han, S. Chen, L. Wang, Enhanced Ca₃Co₄O₉ thermoelectric transport properties through Gd doping based on spin entropy and size effect, *J. Alloys Compd.* 973 (2024) 172904. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172904>.
- [47] U. Hira, J.C. Grivel, D.V. Christensen, N. Pryds, F. Sher, Electrical, magnetic and magnetotransport properties of Na and Mo doped Ca₃Co₄O₉ materials, *RSC Adv.* 9 (2019) 31274–31283. <https://doi.org/10.1039/c9ra06110j>.
- [48] S. Altin, A. Bayri, S. Demirel, M.A. Aksan, Thermal conductivity and magnetic properties of the b substituted ca₃co₄o₉, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 590–595. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.02.004>.
- [49] Z. Shi, C. Zhang, T. Su, J. Xu, J. Zhu, H. Chen, T. Gao, M. Qin, P. Zhang, Y. Zhang, H. Yan, F. Gao, Boosting the Thermoelectric Performance of Calcium Cobaltite Composites through Structural Defect Engineering, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 21623–21632. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03297>.
- [50] R.F. Klie, Q. Qiao, T. Paulauskas, A. Gulec, A. Rebola, S. Öğüt, M.P. Prange, J.C. Idrobo, S.T. Pantelides, S. Kolesnik, B. Dabrowski, M. Ozdemir, C. Boyraz, D. Mazumdar, A. Gupta, Observations of Co⁴⁺ in a higher spin state and the increase in the seebeck coefficient of thermoelectric Ca₃Co₄O₉, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.196601>.
- [51] Cihat Boyraz, Structural, thermoelectric, and magnetic properties of pure and Ti-doped Ca₃Co₄O₉ ceramic compounds, *Front. Life Sci. Relat. Technol.* 67 (2023) 248–256.

<https://doi.org/10.31857/s0044457x22020076>.

- [52] C. Collignon, P. Bourges, B. Fauqué, K. Behnia, Heavy Nondegenerate Electrons in Doped Strontium Titanate, *Phys. Rev. X* 10 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.031025>.
- [53] S. Altin, M.A. Aksan, A. Bayri, High temperature spin state transitions in misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.170>.
- [54] R. Santhosh Kumar, P. Muthu Austeria, C. Sagaya Selvam Neethinathan, S. Ramakrishnan, K. Sekar, A.R. Kim, D.H. Kim, P.J. Yoo, D.J. Yoo, Highly mixed high-energy d-orbital states enhance oxygen evolution reactions in spinel catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 641 (2023) 158469. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158469>.
- [55] M. Mishra, R.K. Nayak, R. Singh, B. Bhoi, Thermal-Spin Conversion: Mechanism, Materials, and Determinants of the Spin Seebeck Effect, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2500141 (2025) 1–40. <https://doi.org/10.1002/pssb.202500141>.
- [56] Q. Cui, B. Zeng, P. Cui, T. Yu, H. Yang, Efficient spin Seebeck and spin Nernst effects of magnons in altermagnets, *Phys. Rev. B* 108 (2023) 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.L180401>.
- [57] M. Weißenhofer, A. Marmodoro, Atomistic spin dynamics simulations of magnonic spin Seebeck and spin Nernst effects in altermagnets, *Phys. Rev. B* 110 (2024) 21–23. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.110.094427>.
- [58] A. Ahad, K. Gautam, S.S. Majid, S. Francoual, F. Rahman, F.M.F. De Groot, D.K. Shukla, Origin of the high Seebeck coefficient of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ cobaltate from site-specific valency and spin-state determinations, *Phys. Rev. B* 101 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.220202>.
- [59] G. Wu, X. Yu, Contributions of chemical potential to the diffusive Seebeck coefficient for bulk semiconductor materials, *Eur. Phys. J. Plus* 135 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00480-y>.
- [60] K.P. Mohamed Jibri, J. Archana, M. Navaneethan, S. Harish, Small polaron hopping conduction mechanism and enhanced thermoelectric power factor in the perovskite LaCoO_3 ceramic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023) 12914–12922. <https://doi.org/10.1039/d2cp04949j>.
- [61] F. Meng, Nan ; Feng, Yun; Zhao, ZiRui; and Lian, Boosting the ORR OER Activity of Cobalt-Based Nano-Catalysts by Co 3d Orbital Regulation.pdf, (n.d.) 2024.
- [62] Z. Jiang, A. Ren, Y. Yan, J. Yao, Y.S. Zhao, Exciton-Polaritons and Their Bose–Einstein Condensates in Organic Semiconductor Microcavities, *Adv. Mater.* 34 (2022) 1–25.

<https://doi.org/10.1002/adma.202106095>.

- [63] Y. Xu, Y. Chen, X. Chen, Fast transport and splitting of spin-orbit-coupled spin-1 Bose-Einstein condensates, *Phys. Rev. A* 109 (2024) 063310. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.109.063310>.
- [64] R.K. Mohanta, K.S. Roy, S.P. Gupta, A. Yella, L. Panchakarla, Exfoliation of Ca₃Co₄O₉ to Two-Dimensional Single-Crystalline Misfit Calcium Cobaltates for Energy Storage Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16 (2024) 19330–19339. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c17160>.
- [65] C. Yang, H. Wu, H. Song, X. Wang, S. Chen, X. Xu, L. Chen, Z. Zhao, L. Yu, B. Liu, Ultralow thermal conductivity and enhanced thermoelectric properties in a textured (Ca_{0.35}Sr_{0.2}Ba_{0.15}Na_{0.2}Bi_{0.1})₃Co₄O₉ high-entropy ceramic, *J. Alloys Compd.* 940 (2023) 168802. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168802>.
- [66] H. Wang, X. Sun, X. Yan, D. Huo, X. Li, J.G. Li, X. Ding, Fabrication and thermoelectric properties of highly textured Ca₉Co₁₂O₂₈ ceramic, *J. Alloys Compd.* 582 (2014) 294–298. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.145>.
- [67] R. Tian, G.J. Kearley, D. Yu, C.D. Ling, A. Pham, J.P. Embs, E. Shoko, S. Li, Phononic Structure Engineering: The Realization of Einstein Rattling in Calcium Cobaltate for the Suppression of Thermal Conductivity, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep30530>.
- [68] W.D. Callister Jr., D.G. Rethwisch, *Ciência e engenharia de materiais* 4, Antonella Carvalho de Oliveira, 2018. <https://doi.org/10.22533/at.ed.642183010>.
- [69] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to ceramics, *J. Franklin Inst.* 271 (1961) 308–309. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(61\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0016-0032(61)90015-1).
- [70] D.O. Vivaldini, A.A.C. Mourão, V.R. Salvini, V.C. Pandolfelli, Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho, *Ceramica* 60 (2014) 297–309. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000200021>.
- [71] H.S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G.J. Snyder, Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement, *APL Mater.* 3 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4908244>.
- [72] G. Pia, L. Casnedi, U. Sanna, Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia: Experimental findings and model predictions, *Ceram. Int.* 42 (2016) 5802–5809. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.122>.
- [73] M. Gunes, M. Ozenbas, Effect of grain size and porosity on phonon scattering enhancement of Ca₃Co₄O₉, *J. Alloys Compd.* 626 (2015) 360–367. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.004>.
- [74] M. Bittner, L. Helmich, F. Nietschke, B. Geppert, O. Oeckler, A. Feldhoff, Porous Ca₃Co₄O₉

- with enhanced thermoelectric properties derived from Sol–Gel synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3909–3915. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.059>.
- [75] C.O. Romo-De-La-Cruz, Y. Chen, L. Liang, M. Williams, X. Song, Thermoelectric oxide ceramics outperforming single crystals enabled by dopant segregations, *Chem. Mater.* 32 (2020) 9730–9739. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03437>.
- [76] J. Yu, Y. Chang, E. Jakubczyk, B. Wang, F. Azough, R. Dorey, R. Freer, Modulation of electrical transport in calcium cobaltite ceramics and thick films through microstructure control and doping, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 4859–4869. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.044>.
- [77] J. Yu, R. Freer, Calcium cobaltite, a promising oxide for energy harvesting: Effective strategies toward enhanced thermoelectric performance, *JPhys Energy* 4 (2022). <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac5172>.
- [78] Z. Zhang, C. Zhang, Q. Liao, L. Qin, Y. Deng, L. Liang, Optimizing electrical and thermal transport properties of Ca₃Co₄O₉ based thermoelectric materials by Ag and Fe co-addition, *Mater. Today Commun.* 33 (2022) 104866. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104866>.
- [79] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470068329>.
- [80] G.R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, *Am. J. Phys.* 36 (1968) 770–771. <https://doi.org/10.1119/1.1975142>.
- [81] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, *Phys. Bull.* 8 (1957) 313–314. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/8/9/012>.
- [82] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471749095>.
- [83] A. Devarakonda, C.S. Koay, D.G. Chica, M. Thinel, A.K. Kundu, Z. Lin, A.B. Georgescu, S. Rossi, S.Y. Han, M.E. Ziebel, M.A. Holbrook, A. Rajapitamahuni, E. Vescovo, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Delor, X. Zhu, A.N. Pasupathy, R. Queiroz, C.R. Dean, X. Roy, Frustrated electron hopping from the orbital configuration in a two-dimensional lattice, *Nat. Phys.* 2025 21 (2025) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41567-025-02953-2>.
- [84] H. Xie, X. Xu, L. Wang, W. Zhuang, Surface hopping dynamics in periodic solid-state materials with a linear vibronic coupling model, *J. Chem. Phys.* 156 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0085759>.
- [85] S. Anirban, A. Dutta, Structure, small polaron hopping conduction and relaxor behavior of Gd₂NiMnO₆ double perovskite, *J. Phys. Chem. Solids* 159 (2021) 110292.

<https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2021.110292>.

- [86] S.M. Rezende, Introduction to electronic materials and devices, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-81772-5>.
- [87] T. Ichikawa, T. Yamada, N. Aoki, Y. Maehara, K. Suda, T. Kobayashi, Surface proton hopping conduction mechanism dominant polymer electrolytes created by self-assembly of bicontinuous cubic liquid crystals, *Chem. Sci.* 15 (2024) 7034–7040. <https://doi.org/10.1039/d4sc01211a>.
- [88] X. Lin, F. Wu, S.A. López-Paz, F.O. Von Rohr, M. Gibertini, I. Gutiérrez-Lezama, A.F. Morpurgo, Influence of magnetism on vertical hopping transport in CrSBr, *Phys. Rev. Res.* 6 (2024) 13185. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.6.013185>.
- [89] A. V. Toropin, L. Huang, V.R. Nikitenko, O. V. Prezhdo, Extremely Non-Equilibrium Hopping Transport and Photogeneration Efficiency in Organic Semiconductors: An Analytic Approach, *J. Phys. Chem. Lett.* 15 (2024) 3884–3892. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.4c00662>.
- [90] M.U. Iqbal, Sumayya, S. Butt, M.U. Farooq, S. Hussain, S. Irfan, N. Ali, M.A. Basit, M.A. Akram, M. Yasir, A. Hassan, Thermoelectric transportation in Cu-added Ca₃Co₄O₉ ceramics consolidated by spark plasma sintering, *Phys. B Condens. Matter* 654 (2023) 414738. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414738>.
- [91] T. Wu, T.A. Tyson, H. Chen, J. Bai, H. Wang, C. Jaye, A structural change in Ca₃Co₄O₉ associated with enhanced thermoelectric properties, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/45/455602>.
- [92] A. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 62 (2000) 166–175. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.166>.
- [93] V.A. Dudnikov, A.S. Fedorov, Y.S. Orlov, L.A. Solovyov, S.N. Vereshchagin, S.Y. Gavrilkin, A.Y. Tsvetkov, M. V. Gorev, S. V. Novikov, S.G. Ovchinnikov, Thermoelectric properties of the SmCoO₃ and NdCoO₃ cobalt oxides, *Ceram. Int.* 46 (2020) 17987–17991. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.113>.
- [94] S. Demirel, E. Altin, E. Oz, S. Altin, A. Bayri, An enhancement ZT and spin state transition of Ca₃Co₄O₉ with Pb doping, *J. Alloys Compd.* 627 (2015) 430–437. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.200>.
- [95] R.R.J. David Halliday, *Fundamentos de Física Vol. IV - Optica e Física Moderna*, (2012).
- [96] J.A. Seed, X. Deng, J. Tomeček, A. Brookfield, D. Collison, F. Tuna, A.J. Wooles, G.F.S. Whitehead, N. Kaltsoyannis, S.T. Liddle, Valence-delocalized trithorium nanocluster superatoms

- with open-shell exalted diamagnetism, *Nat. Chem.* 17 (2025) 1035–1041. <https://doi.org/10.1038/s41557-025-01790-3>.
- [97] S.W. Zeng, X.M. Yin, C.J. Li, L.E. Chow, C.S. Tang, K. Han, Z. Huang, Y. Cao, D.Y. Wan, Z.T. Zhang, Z.S. Lim, C.Z. Diao, P. Yang, A.T.S. Wee, S.J. Pennycook, A. Ariando, Observation of perfect diamagnetism and interfacial effect on the electronic structures in infinite layer Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂ superconductors, *Nat. Commun.* 13 (2022) 6–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28390-w>.
- [98] S. Fujiyama, H. Maebashi, N. Tajima, T. Tsumuraya, H.B. Cui, M. Ogata, R. Kato, Large Diamagnetism and Electromagnetic Duality in Two-Dimensional Dirac Electron System, *Phys. Rev. Lett.* 128 (2022) 27201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.027201>.
- [99] X. Zhang, G. Li, Q. Li, M.S. Shaikh, Z. Li, The pure paramagnetism in graphene oxide, *Results Phys.* 26 (2021) 104407. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104407>.
- [100] E.K. Frolova, I.S. Petrik, O.F. Kolomys, O.G. Sarbey, N.P. Smirnova, O.I. Oranska, Paramagnetism and super paramagnetism of nanocrystalline titanium dioxide powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 529 (2021) 167905. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167905>.
- [101] P.N. Phu, J.L. Lee, S. Biswas, J.W. Ziller, E.L. Bominaar, M.P. Hendrich, A.S. Borovik, Proton-Induced Switching of Paramagnetism: Reversible Conversion between a Low and High Spin Co^{III} Center within a Heterobimetallic Core, *J. Am. Chem. Soc.* (2025). <https://doi.org/10.1021/jacs.4c12327>.
- [102] N. Adimi, K. Ourabah, Two-state paramagnetism: The effect of temperature fluctuations, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 677 (2025) 130926. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2025.130926>.
- [103] I.I. Lungu, A.M. Grumezescu, C. Fleaca, Unexpected ferromagnetism - A review, *Appl. Sci.* 11 (2021) 1–28. <https://doi.org/10.3390/app11156707>.
- [104] H. Ren, G. Xiang, Strain Engineering of Intrinsic Ferromagnetism in 2D van der Waals Materials, *Nanomaterials* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/nano13162378>.
- [105] S. Singh, V. Kumar, S. Tyagi, N. Saxena, Z.H. Khan, P. Kumar, Room temperature ferromagnetism in metal oxides for spintronics: a comprehensive review, Springer US, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04325-z>.
- [106] A.S. Disa, J. Curtis, M. Fechner, A. Liu, A. von Hoegen, M. Först, T.F. Nova, P. Narang, A. Maljuk, A. V. Boris, B. Keimer, A. Cavalleri, Photo-induced high-temperature ferromagnetism in YTiO₃, *Nature* 617 (2023) 73–78. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05853-8>.
- [107] Y. Liu, S.D. Guo, Y. Li, C.C. Liu, Two-Dimensional Fully Compensated Ferrimagnetism, *Phys.*

Rev. Lett. 134 (2025). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.134.116703>.

- [108] F. Han, X. Yan, F. Li, H. Yu, W. Li, X. Zhong, A. Bergara, G. Yang, Prediction of monolayer Fe P4 with intrinsic half-metal ferrimagnetism above room temperature, *Phys. Rev. B* 107 (2023) 24414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.024414>.
- [109] A.G. Rybkin, A. V. Tarasov, A.A. Rybkina, D.Y. Usachov, A.E. Petukhov, A. V. Eryzhenkov, D.A. Pudikov, A.A. Gogina, I.I. Klimovskikh, G. Di Santo, L. Petaccia, A. Varykhalov, A.M. Shikin, Sublattice Ferrimagnetism in Quasifreestanding Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 129 (2022) 226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.129.226401>.
- [110] M. Mi, X. Zheng, S. Wang, Y. Zhou, L. Yu, H. Xiao, H. Song, B. Shen, F. Li, L. Bai, Y. Chen, S. Wang, X. Liu, Y. Wang, Variation between Antiferromagnetism and Ferrimagnetism in NiPS3 by Electron Doping, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1002/adfm.202112750>.
- [111] T. Wang, W. Xue, H. Yang, Y. Zhang, S. Cheng, Z. Fan, R.W. Li, P. Zhou, X. Xu, Robust Ferrimagnetism and Ferroelectricity in 2D ϵ -Fe₂O₃ Semiconductor with Ultrahigh Ordering Temperature, *Adv. Mater.* 36 (2024) 1–9. <https://doi.org/10.1002/adma.202311041>.
- [112] T. Olsen, Antiferromagnetism in two-dimensional materials: progress and computational challenges, *2D Mater.* 11 (2024). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ad4ef1>.
- [113] S.D. Guo, Y.S. Ang, Spontaneous spin splitting in electric potential difference antiferromagnetism, *Phys. Rev. B* 108 (2023) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.L180403>.
- [114] P.J. Guo, Z.X. Liu, Z.Y. Lu, Quantum anomalous hall effect in collinear antiferromagnetism, *Npj Comput. Mater.* 9 (2023) 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41524-023-01025-4>.
- [115] J.J. Xian, C. Wang, J.H. Nie, R. Li, M. Han, J. Lin, W.H. Zhang, Z.Y. Liu, Z.M. Zhang, M.P. Miao, Y. Yi, S. Wu, X. Chen, J. Han, Z. Xia, W. Ji, Y.S. Fu, Spin mapping of intralayer antiferromagnetism and field-induced spin reorientation in monolayer CrTe₂, *Nat. Commun.* 13 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27834-z>.
- [116] R. Das, N.T. Dang, V. Kalappattil, R.P. Madhogaria, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, E. V. Lukin, A. V. Rutkavkas, T.P.T. Nguyen, L.T.P. Thao, N.S. Bingham, H. Srikanth, M.H. Phan, Unraveling the nature of Fe-doping mediated inter- and intra-chain interactions in Ca₃Co₂O₆, *J. Alloys Compd.* 851 (2021) 156897. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156897>.
- [117] J.R.D. Santos, F.J.A. Loureiro, J.P.F. Grilo, V.D. Silva, T.A. Simões, D.P. Fagg, D.A. Macedo, Understanding the cathodic polarisation behaviour of the misfit [Ca₂CoO_{3- δ][CoO₂] (C349) as oxygen electrode for IT-SOFC, *Electrochim. Acta* 285 (2018) 214–220.}

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.018>.

- [118] S. Bresch, B. Mieller, D. Schoenauer-Kamin, R. Moos, F. Giovanelli, T. Rabe, Influence of pressure assisted sintering and reaction sintering on microstructure and thermoelectric properties of bi-doped and undoped calcium cobaltite, *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 0–11. <https://doi.org/10.1063/1.5107476>.
- [119] T. Ramesh, S. Perumal, K.B. Karuppanan, G. Arunachalam, Realizing high electrochemical performance in layered polycrystalline Ca₃Co₄O₉ oxide, *Emergent Mater.* 8 (2025) 289–300. <https://doi.org/10.1007/s42247-024-00918-4>.
- [120] Y. Tang, Y. Zhang, F. Xing, Y. Qi, Z. Cao, Z. He, J. Zhang, Z. Shi, Enhanced thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉/Ag-Cu composites through vacuum infiltration, *Ceram. Int.* (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.08.332>.
- [121] T. Ramesh, S. Perumal, K.K. Bharathi, G. Sankar, G. Arunachalam, Structural and electrochemical characterization of Zn-doped Ca₃Co₄O₉ for supercapacitor applications, *J. Mater. Sci.* 60 (2025) 11929–11949. <https://doi.org/10.1007/s10853-025-11120-0>.
- [122] R.T. Tjahjanto, S. Firdausi, Masruroh, The impact of heating rate on the synthesis of Ca₃Co₄O₉ using rice starch as a soft template, *Ceram. Int.* 51 (2025) 2547–2555. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.238>.
- [123] R.A.M. MacHado, M. V. Gelfuso, D. Thomazini, Thermoelectric properties of barium doped calcium cobaltite obtained by simplified chemical route, *Ceramica* 67 (2021) 90–97. <https://doi.org/10.1590/0366-69132021673813034>.
- [124] Z. Shi, Z. Han, W. Huang, J. Xu, Y. Liu, Y. Zhang, C. Chen, J. Wei, G. He, J. Zhang, Rational interface-enriched defects induce excellent thermoelectric performance of sandwich-type Ca₃Co₄O₉ textured composites, *J. Mater. Chem. A* 12 (2024) 21288–21300. <https://doi.org/10.1039/d4ta03278k>.
- [125] I.S. Rahman, R.T. Tjahjanto, M. Masruroh, The Influence of Fe and Cr Dopant in the Synthesis of Ca₃Co₄O₉ Thermoelectric Material on Crystal Structure, Crystal Size, Thermal Conductivity, and Electrical Conductivity, *JKPK (Jurnal Kim. Dan Pendidik. Kim.* 9 (2024) 471. <https://doi.org/10.20961/jkpk.v9i3.93818>.
- [126] H.A. Abbas, Preparation and Characterisation of Ca₃Co₄-XCu_xO₉ (0 ≤ X ≤ 0.3) as Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), *Egypt. J. Chem.* 67 (2024) 45–54. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2023.197881.7685>.
- [127] D. Sedmidubský, V. Jakeš, O. Jankovský, J. Leitner, Z. Sofer, J. Hejtmánek, Phase equilibria in

- Ca-Co-O system, *J. Solid State Chem.* 194 (2012) 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.014>.
- [128] M. Bittner, N. Kanas, R. Hinterding, F. Steinbach, J. Räthel, M. Schrade, K. Wiik, M.A. Einarsrud, A. Feldhoff, A comprehensive study on improved power materials for high-temperature thermoelectric generators, *J. Power Sources* 410–411 (2019) 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.076>.
- [129] A.I. Klyndyuk, N.S. Krasutskaya, A.A. Khort, Synthesis and Properties of Ceramics Based on a Layered Bismuth Calcium Cobaltite, *Inorg. Mater.* 54 (2018) 509–514. <https://doi.org/10.1134/S0020168518050059>.
- [130] S. Yu, S. He, H. Chen, L. Guo, Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes, *J. Power Sources* 280 (2015) 581–587. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.150>.
- [131] Z. Sun, W. Shi, C. Pei, C.K. Russell, D. Cheng, Z. Sun, J. Gong, Tailoring lattice oxygen triggered NiO/Ca₉Co₁₂O₂₈ catalysts for sorption-enhanced renewable hydrogen production, *Appl. Catal. B Environ.* 316 (2022) 121642. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121642>.
- [132] Y. Hu, X. Ma, Z. Yu, X. Zhang, W. Yue, T. He, NiO–Ca₉Co₁₂O₂₈ bifunctional phase change catalysts for biomass pyrolysis to hydrogen-rich syngas, *Int. J. Hydrogen Energy* 72 (2024) 412–421. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.385>.
- [133] Z. Zhao, Z. Pan, F. Wei, Y. Xu, J. Ding, K. Liang, W. Huang, Y. Guo, L. Chen, Study on the properties of Ca₉Co₁₂O₂₈ under high pressure, *Ceram. Int.* 47 (2021) 34388–34395. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.351>.
- [134] A. Weidenkaff, R. Robert, M. Aguirre, L. Bocher, T. Lippert, S. Canulescu, Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies, *Renew. Energy* 33 (2008) 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.05.032>.
- [135] A.I. Klyndyuk, I. V. Matsukevich, Synthesis and properties of Ca_{2.8}Ln_{0.2}Co₄O_{9+δ} (Ln = La, Nd, Sm, Tb–Er) solid solutions, *Inorg. Mater.* 48 (2012) 1052–1057. <https://doi.org/10.1134/S0020168512090099>.
- [136] Y. Liu, Y. Lin, L. Jiang, C.W. Nan, Z. Shen, Thermoelectric properties of Bi³⁺ substituted Co-based misfit-layered oxides, *J. Electroceramics* 21 (2008) 748–751. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9297-x>.
- [137] Y. Huang, B. Zhao, S. Lin, R. Ang, Y. Sun, Enhanced Thermoelectric Performance Induced by Cr Doping at Ca-Sites in Ca₃Co₄O₉ System, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 3589–3596.

<https://doi.org/10.1111/jace.13144>.

- [138] P. Sun, K.R. Kumar, M. Lyu, Z. Wang, J. Xiang, W. Zhang, Generic Seebeck effect from spin entropy, *Innovation* 2 (2021) 100101. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100101>.
- [139] X. Li, H. Liu, C. Zhao, J.T. Kim, J. Fu, X. Hao, W. Li, R. Li, N. Chen, D. Cao, Z. Wu, Y. Su, J. Liang, X. Sun, Hopping Rate and Migration Entropy as the Origin of Superionic Conduction within Solid-State Electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.* 145 (2023) 11701–11709. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c01955>.
- [140] X. Kuang, G. Carotenuto, L. Nicolais, Review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures, *Adv. Perform. Mater.* 4 (1997) 257–274. <https://doi.org/10.1023/A:1008621020555>.
- [141] R.R. Menezes, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais, *Cerâmica* 53 (2007) 1–10. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132007000100002>.
- [142] M.S. Alkathy, S.M. Ali, J.P. Goud, V.R. Mastelaro, F.L. Zabotto, F.P. Milton, A. Strabello, K.C.J. Raju, J.A. Eiras, Achieving dense microstructure with desired physical properties rapidly and inexpensively in Bi-modified SrTiO₃ ceramics via microwave sintering technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 34 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11034-0>.
- [143] T. Garnault, D. Bouvard, J.-M. Chaix, S. Marinel, C. Harnois, Is direct microwave heating well suited for sintering ceramics?, *Ceram. Int.* 47 (2021) 16716–16729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.242>.
- [144] A. Raja Annamalai, P. Ravi Teja, D.K. Agrawal, A. Muthuchamy, Microwave heating synthesis and thermoelectric property characterization of highly dense Ca₃Co₄O₉ bulk, *Ceram. Int.* 46 (2020) 17951–17956. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.105>.
- [145] A.T.T. Pham, T.B. Tran, T.T.T. Phan, V.Q. Doan, U.T.T. Doan, H.T. Lai, N.M.Q. Tran, T.D.T. Ung, P.D. Doan, H. Bui Thi Thu, V.C. Tran, T.B. Phan, Oxygen vacancy-activated thermoelectric properties of ZnO ceramics, *Ceram. Int.* 50 (2024) 3511–3518. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.099>.
- [146] M.E. Song, H. Lee, M.G. Kang, W. Li, D. Maurya, B. Poudel, S. Priya, Anisotropic Thermoelectric Performance and Sustainable Thermal Stability in Textured Ca₃Co₄O₉/Ag Nanocomposites, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 4292–4301. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00522>.
- [147] L. Zhang, T.T. Tan, S. Li, The effect of annealing oxygen concentration in the transformation of

- CaxCoO2 to thermoelectric Ca3Co4O9, RSC Adv. 5 (2015) 28158–28162. <https://doi.org/10.1039/c5ra02953h>.
- [148] P. Brinks, N. Van Nong, N. Pryds, G. Rijnders, M. Huijben, High-temperature stability of thermoelectric Ca3Co4O9 thin films, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 102–106. <https://doi.org/10.1063/1.4917275>.
- [149] Z. Han, J. Zhang, H. Ma, F. Xing, Y. Qi, J. Wei, G. He, Y. Zhang, Y. Xin, Q. Wang, Z. Shi, Defect Chemistry Engineering to Regulate the Excellent ZT ave Value of Nonstoichiometric Ca_{3-x}Co₄O₉ (0 ≤ x ≤ 0.06) Ceramics, ACS Appl. Mater. Interfaces 17 (2025) 5114–5123. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c19212>.
- [150] M.K. Hossain, T. Yamamoto, K. Hashizume, Effect of sintering conditions on structural and morphological properties of Y- and Co-doped BaZrO3 proton conductors, Ceram. Int. 47 (2021) 27177–27187. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.138>.
- [151] A. Sotelo, S. Rasekh, M.A. Torres, P. Bosque, M.A. Madre, J.C. Diez, Effect of synthesis methods on the Ca3Co4O9 thermoelectric ceramic performances, J. Solid State Chem. 221 (2015) 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.10.015>.
- [152] H. Wattanasarn, U. Seetawan, C. Nakhong, S. Boonmeethongyoo, T. Seetawan, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF Ca₉Co₁₂O₂₈, 1 (2012) 14–18.
- [153] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, HISTORICAL commentary NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis, Nat. Methods 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [154] Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, (2022). <https://doi.org/10.1520/C0020-00R22>.
- [155] J. De Boor, K. Zabrocki, J. Frohring, E. Müller, Electrical conductivity measurements on disk-shaped samples, 075104 (2021). <https://doi.org/10.1063/1.4886812>.
- [156] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C.W. Nan, Z. Shen, Preparation of Ca3Co4O9 and improvement of its thermoelectric properties by spark plasma sintering, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 1337–1340. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00284.x>.
- [157] Z. Chchiyai, F. El Bachraoui, M. Lamhani, L. Ouachouo, M. Jerroudi, L. Bih, A. Lahmar, A. Faik, B. Manoun, Beneficial effects of Bi/Co co-doping on the structural, optical, dielectric, and electrical properties of Ba_{1-x}Bi_xTi_{1-x}CoxO₃ perovskite ceramics, J. Alloys Compd. 1011 (2025) 178365. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178365>.
- [158] Y.C. Liou, W.C. Tsai, W.Y. Lin, U.R. Lee, Synthesis of Ca3Co4O9 and CuAlO2 ceramics of the

thermoelectric application using a reaction- Sintering process, *J. Aust. Ceram. Soc.* 44 (2008) 17–22.

- [159] N. Prasoetsopha, S. Pinitsoontorn, V. Amornkitbamrung, Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ prepared by a simple thermal hydro-decomposition method, *Electron. Mater. Lett.* 8 (2012) 305–308. <https://doi.org/10.1007/s13391-012-1088-0>.
- [160] F. Delorme, P. Diaz-Chao, E. Guilmeau, F. Giovannelli, Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{-Co}_3\text{O}_4$ composites, *Ceram. Int.* 41 (2015) 10038–10043. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.091>.
- [161] X. Li, J. Wu, S. Huang, Y. Gao, D. Liu, J. Liu, H.T. Lin, Enhancing thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics through oscillatory pressure sintering, *J. Mater. Res. Technol.* 28 (2024) 3475–3484. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.256>.
- [162] R. de Oro Calderon, C. Gierl-Mayer, H. Danninger, Fundamentals of Sintering: Liquid Phase Sintering, *Encycl. Mater. Met. Alloy.* (2021) 481–492. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819726-4.00127-7>.
- [163] Y. Zhang, M. Xie, Z. Wang, X. Song, R. Mu, J. Gao, J. Bao, F. Zhou, W. Pan, Unveiling the underlying mechanism of unusual thermal conductivity behavior in multicomponent high-entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_2(\text{Zr}_{1-\text{Ce}})_2\text{O}_7$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 958 (2023) 170471. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170471>.
- [164] R. V. Batiukov, A.N. Bol'shakova, A.A. Khudnev, Microwave Sintering of Metal Powder Materials (Review), *Metallurgist* 65 (2022) 1163–1173. <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01260-y>.
- [165] A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, E.A. Tugova, R.S. Latypov, O.N. Karpov, M. V. Tomkovich, Thermoelectric Multiphase Ceramics Based on Layered Calcium Cobaltite, as Synthesized Using Two-Stage Sintering, *Glas. Phys. Chem.* 46 (2020) 562–569. <https://doi.org/10.1134/S1087659620060127>.
- [166] M. Imamura, H. Asada, R. Nishimura, K. Yamaguchi, D. Tashima, J. Kitagawa, Enhancement of the spin Seebeck effect owing to bismuth substitution in thermoelectric generators fabricated from LPE Bi-substituted YIG films, *AIP Adv.* 11 (2021). <https://doi.org/10.1063/9.0000042>.
- [167] K.P. Mohamed Jibri, R. Amuthan, J. Archana, S. Harish, M. Navaneethan, Spin-orbital entropy driven enhanced thermopower in Bi doped $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ strongly correlated perovskite, *Appl. Phys. Lett.* 126 (2025) 1–8. <https://doi.org/10.1063/5.0252672>.
- [168] Y. Watanabe, M. Kumazaki, H. Ezure, T. Sasagawa, R. Cava, M. Itoh, Y. Shimizu, Local

- observations of orbital diamagnetism and excitation in three-dimensional dirac fermion systems Bi_{1-x}Sb_x, *J. Phys. Soc. Japan* 90 (2021). <https://doi.org/10.7566/JPSJ.90.053701>.
- [169] N.E. Kupchinskaya, P.M. Vetoshko, A.N. Kuzmichev, S.N. Polulyakh, E.Y. Semuk, A.S. Pakhomov, F.M. Maksimov, V.N. Berzhansky, V.I. Belotelov, A.I. Chernov, Magneto-optical epitaxial bismuth-substituted yttrium iron garnet thin films on a diamagnetic substrate for low temperature applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 591 (2024) 171623. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171623>.
- [170] H.J. Jiang, T.C. Underwood, J.G. Bell, S. Ranjan, D. Sasselov, G.M. Whitesides, Mimicking Lighting-Induced Electrochemistry on the Early Earth, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 120 (2017) 2017. <https://doi.org/10.1073/pnas>.
- [171] S. Ghorbanighoshchi, N.G. Akdogan, O. Akdogan, Development of next-generation diamagnetic milli-swimmers, *MRS Commun.* 13 (2023) 1381–1387. <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00471-x>.
- [172] J. Kazmi, P.C. Ooi, B.T. Goh, M.K. Lee, M.F.M. Razip Wee, S. Shafura A Karim, S.R. Ali Raza, M.A. Mohamed, Bi-doping improves the magnetic properties of zinc oxide nanowires, *RSC Adv.* 10 (2020) 23297–23311. <https://doi.org/10.1039/d0ra03816d>.
- [173] Y. Qu, Z. Wang, P. Xie, Z. Wang, R. Fan, Ultraweakly and fine-tunable negative permittivity of polyaniline/nickel metacomposites with high-frequency diamagnetic response, *Compos. Sci. Technol.* 217 (2022) 109092. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109092>.
- [174] A. Zaman, M. Haneef, H. Khan, B.A. Bacha, H.I. Elsaedy, Para- and dia-magnetization distribution via localization of atom by absorption and magnetic loss, *Waves in Random and Complex Media* 5030 (2023) 1–15. <https://doi.org/10.1080/17455030.2023.2277893>.
- [175] M. Hong, W. Lyu, Y. Wang, J. Zou, Z.-G. Chen, Establishing the Golden Range of Seebeck Coefficient for Maximizing Thermoelectric Performance, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 2672–2681. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13272>.
- [176] W.H. Chen, C.M. Wang, L. Huat Saw, A.T. Hoang, A.A. Bandala, Performance evaluation and improvement of thermoelectric generators (TEG): Fin installation and compromise optimization, *Energy Convers. Manag.* 250 (2021) 114858. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114858>.
- [177] D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina, J.G. Noudem, Texture, mechanical and thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉ ceramics, *J. Alloys Compd.* 490 (2010) 472–479. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.048>.
- [178] Z. Shi, Z. Han, J. Wei, C. Chen, Y. Zhang, H. Yuan, F. Song, J. Zhang, G. He, X. Li, Multi-scale

parallel and texture interface to enhance thermoelectric performance of p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ semiconductor materials, *Appl. Surf. Sci.* 661 (2024) 160046. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160046>.

- [179] L.C. Catique, V.C. Costa-Lira, P. Mariño-Castellanos, Y. Romaguera-Barcelay, J. Anglada-Rivera, Y. Leyet, R.R. Peña-García, E. Govea-Alcaide, F. Guerrero, Small polaron hopping and tunneling mechanisms in $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite ceramic at low temperatures, *J. Alloys Compd.* 1006 (2024) 175993. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175993>.
- [180] T. Liu, X. Bai, C. Miao, Q. Dai, W. Xu, Y. Yu, Q. Chen, H. Song, $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Au}$ upconversion nanocomposites with broad-band excitation for solar cells, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 2908–2918. <https://doi.org/10.1021/jp409581n>.
- [181] N.R.K. qizi, Y.A. Turabayevich, The Mechanical and Thermal Properties of Ceramic Materials, *Am. J. Appl. Sci. Technol.* 5 (2025) 98–101. <https://doi.org/10.37547/ajast/volume05issue04-21>.
- [182] K. Oyanagi, S. Takahashi, T. Kikkawa, E. Saitoh, Mechanism of paramagnetic spin Seebeck effect, *Phys. Rev. B* 107 (2023) 014423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.014423>.