

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - CAMPUS DE ITABIRA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO COBALATO DE CÁLCIO
DOPADO COM MOLIBDÊNIO.

EVERSON JUNIO DA CRUZ FERREIRA

Itabira, Junho de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - CAMPUS DE ITABIRA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

EVERSON JUNIO DA CRUZ FERREIRA

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO COBALATO DE CÁLCIO
DOPADO COM MOLIBDÊNIO.

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Materiais para Engenharia, da Universidade Federal de Itajubá, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Materiais para Engenharia.

Área de concentração: Não metais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho

Itabira, Junho de 2019

Dedico esse trabalho a minha família, especialmente aos meus pais José Evangelista e Terezinha, por me ensinar os dois mais dignos e importantes ensinamentos, o amor e a humildade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço às instituições mantenedoras desse trabalho: Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), FAPEMIG, Capes e CNPq.

Ao prof. Dr. Francisco Moura pelo acolhimento, pela confiança, pela estrutura de trabalho e pelos ensinamentos passados.

Aos professores da UNIFEI Itabira, Dr. Marcio Lage, Dr. Márcio Freitas, Dra. Reny Renzetti, Dra. Mercês Coelho, Dr. Haroldo Hasegawa, Dr. Vagner Carvalho e Dr. Edmar Soares pelas importantes considerações nesse trabalho.

Aos professores Doutores Vagner Carvalho, Edmar Soares e o aluno de Doutorado Clóvis Vieira, do Laboratório de Superfícies (UFMG), pelas importantes ajudas no presente trabalho e por gentilmente ceder a infraestrutura do seu laboratório, para a realização das medidas de condutividade térmica e XPS.

Ao professor Dr. José Marcos (UFMG), pela atenção e disponibilidade na realização das medidas de condutividade elétrica.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, ao Dr. Pablo Santana e a todos pesquisadores e funcionários do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC-UFSCar)

Ao Me. Jordânio Siqueira (UNIFEI), pela importante ajuda na obtenção das imagens via microscopia eletrônica de varredura.

A Ma. Samanta Torres da UNIFEI Itajubá, por todas as importantes orientações e informações técnicas para o meu trabalho.

A Doutora Carla Júnia Santos, que pela sua experiência profissional e acadêmica, além da admirável garra que possui, trouxe grande contribuição a esse trabalho

Aos colegas do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAv): Carla Santos, Clécio Martins, Carlinhos Sacolão, Ana Cristina, Isabela Vaz, Leonardo de Oliveira, Kevinny, Lílían Leal, Alley Michael, Jaqueline, Aslan, pela troca de experiências.

Aos meus irmãos(a) Éliða, Ederson e Emerson, pelas ajudas externas a esse trabalho que foram primordiais para o sucesso.

Aos professores Dr. Rero Rubinger e Dr. Rodolfo Gunnewiek por compartilhar de suas experiências na avaliação e estruturação desse trabalho.

Aos amigos que a vida me proporcionou: Carla Santos, Pedro Salomão, Leonardo Oliveira, Fernanda Campos, Henara Rodrigues, Vinicius Vieira, Rodrigo Honório, agradeço por todos os conselhos, alertas e espontâneas ajudas em todos os momentos.

A república Taverna, Bruno Borges, Claudio Junior, Luiz Felipe, Tiago Borges, Rodolfo Fernandes, Tiago Prata, Lucas Lopes e Andrezza Souza. Companheiros que me ofereceram aquilo que não tem preço, a amizade.

Por fim agradeço aos meus pais, por todos os ensinamentos aplicados e por formar um homem, proporcionando a estrutura necessária para alcançar todos os nossos objetivos.

RESUMO

Desde a década de 90, os materiais cerâmicos demonstram todo o seu potencial na geração de energia elétrica, mediante a aplicação de um gradiente de temperatura. Visto por apresentarem, de modo geral, boa estabilidade química e dimensional, tais materiais despertaram o interesse da literatura como possíveis candidatos à substituição dos materiais termoelétricos clássicos, a base de ligas metálicas, uma vez que, o comportamento termoelétrico em faixas superiores de temperatura (500°C ou mais), não é uma característica bem estabelecida nos termoelétricos clássicos, contrário ao que os materiais cerâmicos podem oferecer. Em face disso, o presente trabalho propôs-se a investigar a influência da estrutura e morfologia da cerâmica termoelétrica cobalato de cálcio, além da adição de dopante (molibdênio), nas propriedades de condutividade térmica e elétrica do material, a temperatura ambiente. Dessa forma, pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ foram obtidos pelo método tradicional da mistura de óxidos, pelo qual, concentrações de 0,5, 1, 2 e 2,5% de molibdênio foram adicionados ao material em substituição ao cobalto. A termogravimetria revelou uma ligeira termoestabilidade entre 800 e 900°C, definindo-as como as de calcinação do material. A análise de difração de raios X demonstrou ordenamento estrutural do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ a longo alcance, sendo identificada a fase desejada ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) e a presença de fases secundárias (CaO e Co_3O_4), nas temperaturas de 800 e 900°C. Além disso, sugere-se a incorporação do molibdênio a estrutura do material devido a detecção de um leve deslocamento angular à esquerda dos picos de difração. A espectroscopia na região do infravermelho revelou organização estrutural do material a curto alcance, pelo qual, foram identificados os modos vibracionais de estiramento pertencentes ao $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e os modos vibracionais pertencentes às segundas fases. Os resultados da dilatométrica sugeriram a sinterização das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ nas temperaturas de 1050 e 1250°C e, após serem submetidas a análise de densidade à verde e densidade pelo princípio de Arquimedes, os resultados demonstraram elevada densificação nas amostras tratadas a 1250°C (97%), enquanto as amostras tratadas a 1050°C, as amostras alcançaram densificações intermediárias (70%). As imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a presença de grãos mais definidos e homogêneos, além de tamanho médio de grãos maiores comparados as amostras tratadas a 1250°C, que por sua vez, apresentaram grãos com aspecto heterogêneo. Os valores de condutividade elétrica foram superiores nas amostras sinterizadas a 1050°C e de forma geral, inferiores com o aumento da concentração de molibdênio. Por fim, os valores obtidos nas condutividades térmicas revelaram ser superiores nas pastilhas tratadas a 1250°C comparadas as amostras tratadas a 1050°C. Palavras-chave: Termoeletricidade, condutividade térmica, condutividade elétrica, cobalato de cálcio.

ABSTRACT

Since the 1990s, ceramic materials have demonstrated their potential in the generation of electric energy through the application of a temperature gradient due to its good chemical and dimensional stability. These materials have aroused the interest of the literature as a candidate for the substitution of classical thermoelectric materials based on metallic alloys as they exhibit thermoelectric behavior in upper temperature ranges (500°C or more). This characteristic is not well established in the classic thermoelectric. In the present work, we propose to investigate the influence of the structure and morphology of the thermoelectric ceramics of calcium cobalate, in addition to the addition of dopant (molybdenum), in the properties of thermal and electrical conductivity of the material, at room temperature. For these reasons, in this project, $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ ceramic powders were obtained by the traditional oxide mixture method, and concentrations of 0.5, 1, 2 and 2.5% molybdenum were added to the material to replace cobalt. The thermogravimetry revealed a slight thermostability between the temperatures of 800°C and 900°C which were then defined as the temperatures of the calcination of the material. The X-ray diffraction analysis showed a long-range structural ordering of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$, identifying the desired phase ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) and the presence of secondary phases (CaO and Co_3O_4) at temperatures of 800 and 900°C. The presence of the incorporated molybdenum in the material structure can be observed in a slight left angular displacement of the diffraction peaks. Infrared spectroscopy revealed a short-range structural organization in which the vibrational modes of stretching belonging to $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and the second phases vibrational modes were identified. The results of the dilatometry suggested the sintering of the $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ pellets at temperatures of 1050°C and 1250°C. They were also submitted to density and green density analysis by the Archimedes principle, showing high densification in samples treated at 1250°C (97%), while the samples treated at 1050°C reached intermediate densities (70%). The images obtained by scanning electron microscopy evidenced the presence of more defined and homogeneous grains and larger average grain sizes compared to the samples treated at 1250°C. This samples in turn presented grains with heterogeneous appearance. The values of electrical conductivity were higher in the sintered samples at 1050°C and, generally, lower with the molybdenum concentration increase. Finally, the values obtained in the thermal conductivities were higher in pellets treated at 1250°C than in samples treated at 1050°C.

Keywords: Thermoelectricity, thermal conductivity, electrical conductivity, calcium cobalate.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Correlação da figura de mérito, condutividade elétrica, térmica e coeficiente de Seebeck, com a concentração de portadores de carga para o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ | 17 |
| Figura 2 – Eficiência da conversão energética de termoelétricos em função de ZT médios e a temperatura. | 18 |
| Figura 3– Desenho esquemático de um termopar como representação do efeito Seebeck | 19 |
| Figura 4- Desenho esquemático do comportamento do efeito Peltier..... | 19 |
| Figura 5 - Evolução da figura de mérito de ligas metálicas em função do ano..... | 21 |
| Figura 6 – Característica elétrica de metal, semicondutor e isolante | 23 |
| Figura 7- Esquema da estrutura cristalina do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ | 30 |
| Figura 8 – Fluxograma da obtenção e caracterização do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 32 |
| Figura 9 – Prensagem isostáticas das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 37 |
| Figura 10- Diagrama de Argan para impedância..... | 41 |
| Figura 11 – Desenho esquemático do funcionamento do comparador térmico para determinação da condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 43 |
| Figura 12 – Curva e materiais utilizados na calibração do comparador térmico para determinação da condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 44 |
| Figura 13– Termogravimetria de diferentes amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas após síntese pelo método da reação do estado sólido. | 45 |
| Figura 14 – Derivada da curva de termogravimetria (DTG) de amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas após síntese pelo método da reação do estado sólido. | 46 |
| Figura 15 – Análise Térmica Diferencial (DTA) do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidos após síntese pelo método da reação do estado sólido. | 46 |
| Figura 16 – Difrátogramas de Raios X de amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ calcinadas a 800°C em forno convencional. | 47 |
| Figura 17 – Difrátogramas de Raio X de amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ calcinadas a 900°C em forno convencional | 48 |
| Figura 18 – Ênfase do plano (004) no difratogramas de raios X da amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ calcinadas a 800°C em forno convencional | 49 |
| Figura 19 – Ênfase do plano (004) no difratogramas de raios X da amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ calcinadas a 900°C em forno convencional | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 20 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dopadas com molibdênio | 52 |
| Figura 21 – Dilatometria do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas entre 35 e 1300°C | 53 |
| Figura 22 – Derivadas das curvas de retração do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas entre 35 e 1300°C | 54 |
| Figura 23– Micrografias do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9:\text{Mo}$ obtidas através da MEV após sinterização a 1050°C/2h | |
| Figura 24 – Micrografias do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9:\text{Mo}$ obtidas através da MEV após sinterização a 1250°C/2h | |
| Figura 25 – Micrografias do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas pelo modo de elétrons retroespalhados | 61 |
| Figura 26 – Proporções de cada elemento constituinte das amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1250°C, obtidas através das medidas de EDS e MEV da pastilha sinterizada a 1250°C e MEV das pastilhas sinterizadas a 1250°C..... | 62 |
| Figura 27: Espectro XPS de baixa resolução da amostra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 - 1\% \text{ Mo}$ | 63 |
| Figura 28: Espectro XPS de alta resolução da amostra da amostra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 - 1\% \text{ Mo}$ na faixa de energia do oxigênio 1s. | 64 |
| Figura 29: Espectro XPS de alta resolução da amostra da amostra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 - 1\% \text{ Mo}$ | 65 |
| Figura 30: Espectro XPS de alta resolução da amostra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 - 1\% \text{ Mo}$ na faixa de energia do carbono 1s..... | 65 |
| Figura 31: Espectro XPS de alta resolução da amostra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 - 1\% \text{ Mo}$ na faixa de energia do cálcio 2p..... | 66 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1– Reagentes utilizados na síntese do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 32 |
| Tabela 2 – Raio iônico e nox do cobalto nas respectivas subcamadas e do dopante molibdênio | 50 |
| Tabela 3 – Densidades relativas à verde (geométrica) e pelo princípio de Arquimedes das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas após sinterização..... | 55 |
| Tabela 4 – Tamanho médio de grãos calculados pelo método dos interceptos para as amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1050 e 1250°C. | 60 |
| Tabela 5 – Resistência, resistividade e condutividade elétrica das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1050°C..... | 68 |
| Tabela 6 – Resistência, resistividade e condutividade elétrica das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1250°C..... | 69 |
| Tabela 7 – Condutividade térmica das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 71 |
| Tabela 8 – Valores de condutividade elétrica e térmica a temperatura ambiente para o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ com diferentes dopantes, publicadas pela literatura | 72 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 12 |
| 2. OBJETIVOS..... | 15 |
| 2.1. Objetivo Geral..... | 15 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 15 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 16 |
| 3.1. Termoelétricos: Conceito, histórico e funcionamento | 16 |
| 3.2. Dispositivos e materiais termoelétricos | 20 |
| 3.2.1. Ligas e Óxidos cerâmicos | 20 |
| 3.3. Propriedades Termoelétricas..... | 22 |
| 3.3.1. Condutividade Elétrica..... | 22 |
| 3.3.2. Condutividade Térmica | 25 |
| 3.3.3. Coeficiente de Seebeck | 28 |
| 3.4. Cobalato de Cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) | 29 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODO..... | 31 |
| 4.1. Síntese do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ pelo método da reação do estado sólido..... | 32 |
| 4.2. Termogravimetria e calcinação do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 33 |
| 4.3. Difração de Raios X do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ (DRX) | 34 |
| 4.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ... | 35 |
| 4.5. Dilatometria e Sinterização do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 36 |
| 4.6. Conformação e densidade relativa à Verde e pelo princípio de Arquimedes | 36 |
| 4.6.1. Conformação dos pós de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 36 |
| 4.6.2. Densidades relativa à verde e pelo princípio de Arquimedes do | 37 |
| $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 37 |
| 4.7. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)..... | 39 |
| 4.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) | 40 |
| 4.9. Condutividades Elétrica e Térmica..... | 40 |
| 4.9.1. Condutividade elétrica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 40 |
| 4.9.2. Condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 42 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 44 |
| 5.1. Termogravimetria dos pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 45 |
| 5.2. Difração de Raio X dos pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 47 |
| 5.3. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 51 |
| 5.4. Dilatometria do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ | 52 |

| | | |
|--------|---|----|
| 5.5. | Densidades – À verde e relativa | 54 |
| 5.6. | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 56 |
| 5.7. | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios (XPS)..... | 63 |
| 5.8. | Condutividades Elétrica e térmica..... | 67 |
| 5.8.1. | Condutividade Elétrica..... | 67 |
| 5.8.2. | Condutividade Térmica | 71 |
| 6. | CONCLUSÃO | 73 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 74 |
| | TRABALHOS FUTUROS | 78 |

1. INTRODUÇÃO

Podemos observar atualmente que as pessoas de todo o mundo, de um modo geral, estão cada vez mais conectadas e adaptadas a um estilo de vida moderno e antenado a vários eventos ocorridos por todo o mundo. Comparado ao estilo de décadas passadas, em que o alcance as informações ocorriam de forma mais lenta, atualmente podemos observar uma capacidade de comunicação sem fronteiras e através de vários meios, que, conseqüentemente, exige maior qualidade e rapidez na transmissão de dados. Esse volume de informações faz com que a utilização de notebooks, celulares, tablets, dentre outros, aumente a demanda de energia elétrica e o seu aporte é indispensável e inimaginável, perante a sua falta. Em face disso, o investimento e implementação de diferentes recursos energéticos são de suma importância para manter em alto nível toda essa constante demanda, que dentre vários, podemos citar a energia eólica, solar, hidroelétrica, bioenergética e termoelétricas.

Visto por esses e como destaque no presente trabalho, citamos aqueles materiais capazes de converter energia na forma de calor em energia elétrica, atribuídos aos chamados dispositivos termoelétricos. Constituídos a base de ligas metálicas e/ou semicondutores, eles se caracterizam pela sua dupla função: gerador de energia elétrica (efeito *Seebeck*) ou resfriador (efeito *Peltier*). O primeiro, o material gera um potencial elétrico na presença de um gradiente de temperatura, e o segundo, o material produz um gradiente de temperatura entre as suas faces após a aplicação de um campo elétrico. Desde sua descoberta na metade do século XX, esses dispositivos aparecem como uma alternativa ao reaproveitamento do calor gerado, em grandes proporções, por diferentes tipos de fontes, tais como: automóveis, usinas termoelétricas e nucleares, incineradores de lixo, fábricas de produção de vidro, alumínio, dentre outros, tornando os termoelétricos uma ótima proposta na geração renovável de energia elétrica.

Dados da Oregon State University em 2011 demonstram que em um somatório do calor produzido pelas fontes citadas, mais da metade (66%) são descartados durante as atividades industriais, perdendo uma rica reserva energética que, devidamente reaproveitada, pode trazer maior autonomia a essas indústrias e usinas (FITRIANI *et al.*, 2016).

A performance dos materiais termoelétricos (TE) pode ser definida através da chamada figura de mérito (ZT), que correlaciona três importantes parâmetros: condutividade elétrica, condutividade térmica e coeficiente de Seebeck. Dessa forma, a alta performance desses materiais se faz, naturalmente, através de valores de ZT cada vez maiores e para isso tais condições são desejáveis: condutividade elétrica (a capacidade de um material em conduzir corrente elétrica)

e coeficiente de Seebeck (geração de uma tensão elétrica devido a aplicação de um gradiente de temperatura) cada vez maiores e condutividade térmica (a capacidade de um material em transportar energia na forma de calor, devido a aplicação de um gradiente de temperatura) cada vez menores. A elevação dos valores de coeficiente de Seebeck e condutividade elétrica favorece a geração de um maior potencial elétrico (V/K) e a redução da resistividade elétrica do material (Ωm) em função da temperatura, respectivamente e uma baixa condução térmica pode gerar um confinamento do calor absorvido pelo material, aumentando a diferença de temperatura entre as extremidades dos dispositivos TEs.(WANG, W., 2017). Todos esses parâmetros podem ser determinados através do estudo e avaliação da estrutura cristalina desses materiais, tamanho de grãos, densificação, presença de poros, adição de dopantes, dentre outros.

Embora são condições claras e diretas, os parâmetros apresentados possuem uma íntima relação com a concentração dos portadores de carga, o aumento da concentração desse, eleva a condutividade elétrica, porém reduz o coeficiente de Seebeck e normalmente eleva-se a condutividade térmica, contradizendo as condições desejadas. Dessa forma, o aprimoramento dos valores de ZT torna-se um trabalho delicado e de muito estudo, procurando-se a convergência dos valores desses parâmetros para um ponto ótimo (MIYAZAWA, 2014).

Desenvolvidos desde o século XX, os primeiros termoelétricos desenvolvidos eram constituídos a base de metais e esses expressavam ZT de aproximadamente 1. Com o seu aprimoramento, esse valor alcançou patamares próximos a 2 e em um futuro próximo os cientistas acreditam ser possível alcançar ZT próximo de 4 (HUANG *et al.*, 2016, OLIVEIRA, 2012; SIDDIQUE,2017). Constituídas em sua maioria pela presença de elementos como Chumbo (Pb), Telúrio (Te) e Bismuto (Bi), esses materiais apresentam valores considerados elevados para ZT, como as ligas $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (ZT=1,8), PbTe (ZT=2,2), demonstrando uma boa competitividade no mercado consumidor. Até o ano de 1990, a utilização desses termoelétricos era representativa visto a sua capacidade de geração de energia a temperatura ambiente e também em temperaturas próximas a 200°C para o Bi_2Te_3 e entre 400°C para o PbTe . Contudo, devido à grande demanda das fontes energéticas citadas anteriormente, pelas quais operam em temperaturas superiores a essa (900-1000°C por exemplo), trouxe um desafio a sociedade acadêmica a fim de desenvolverem dispositivos termoelétricos capazes de gerar energia elétrica nessas situações. Em face desse desejo, a utilização dessas ligas metálicas, que antes satisfaziam os desejos do mercado, torna-se um problema em situações industriais que exigiam bom desempenho em função do aumento da temperatura. Não obstante, outro ponto muito delicado estava relacionada a toxicidade dos elementos presentes em sua estrutura,

devido a periculosidade na utilização do chumbo e do telúrio, podendo ocasionar danos ao meio ambiente assim como aos seres humanos.

Frente a esse desafio, no início da década de 90 os estudos de novos materiais capazes de suprir as exigências de performance em alta temperatura, além da garantia de serem livres de metais tóxicos ganharam força, e nesse contexto, trouxeram a proposta do desenvolvimento de materiais a base de óxidos, o chamado termoelétrico cerâmico. Dentre as suas vantagens, este material possui, de modo geral, boa estabilidade química e dimensional em temperaturas elevadas, na ordem de 1000°C, por exemplo. Esse fato permitiu aos termoelétricos cerâmicos tornarem-se interessantes aos pesquisadores, intensificando o seu estudo devido a sua performance em condições, pelas quais, os metais dificilmente atenderiam com eficiência. Contudo, uma das limitações ao seu uso está relacionada aos baixos valores de ZT, comparados aos termoelétricos tradicionais. A literatura demonstram valores de ZT para o Manganato de Cálcio (CaMnO_3) próximo a 0,07 (puro), o Cobalato de Sódio (Na_xCoO_2) próximo a 0,8 e monocristais de Cobalato de Cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) revelando ótimo valor de 0,83 (OHTAKI, 2011; TIAN *et al.*, 2016; WANG, H. *et al.*, 2016). Todavia, em virtude das importantes atribuições citadas anteriormente aos termoelétricos cerâmicos, o avanço no estudo desses materiais, sejam através de diferentes métodos de síntese, dopagens, etc, os valores de ZT serão aprimorados.

Diante do exposto, o presente trabalho propôs o estudo da cerâmica termoelétrica cobalato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) dopado com molibdênio nas concentrações de 0,5, 1, 2 e 2,5% em mol, desenvolvido conforme trabalho prévio de (FU *et al.*, 2011), com o objetivo de obtenção desse material para: investigar a influência das propriedades físicas, químicas, estruturais e microestruturais e da adição do dopante nos parâmetros de condutividade elétrica e térmica a temperatura ambiente e em trabalhos futuros, avaliar esses parâmetros junto ao coeficiente de Seebeck, em função da temperatura, com o intuito da determinação da figura de mérito (ZT).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Sinterizar e caracterizar o cobalato de cálcio dopado com molibdênio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$) $x=0,5, 1, 2$ e $2,5\%$, obtidos pelo método tradicional da mistura de óxido. AVALIAR SE MUDA

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Obter pós cerâmicos de cobalato de cálcio modificado com molibdênio pelo método tradicional da mistura de óxidos;
- ✓ Realizar as caracterizações térmicas:
 - Do material obtido na forma de pó, pelo uso da técnica de termogravimetria para determinação da temperatura de calcinação do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$;
 - Do material conformado na forma de pastilha, pelo uso da técnica de dilatométrica com o intuito de determinar a temperatura de sinterização do material;
- ✓ Caracterizar estruturalmente o material obtido através das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para avaliação da cristalinidade do material e incorporação do dopante a sua estrutura e a identificação dos modos vibracionais pertencentes as ligações metal-oxigênio (M-O), respectivamente;
- ✓ Determinar os valores de densidade relativa (densificação) via princípio de Arquimedes;
- ✓ Avaliar a morfologia do material (pastilha) através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinar o tamanho médio de grãos através do método dos interceptos;
- ✓ Determinar os valores de condutividade elétrica e térmica do material a temperatura ambiente;
- ✓ Correlacionar a influência da temperatura de sinterização, densificação, tamanho de grãos, porosidade e concentração do dopante molibdênio nos valores de condutividade elétrica e térmica do Cobalato de Cálcio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Termoelétricos: Conceito, histórico e funcionamento

Os materiais termoelétricos (TE) possuem a função de gerarem um potencial elétrico através da aplicação direta de um gradiente de temperatura, fenômeno conhecido como efeito Seebeck, em referência ao cientista alemão Thomas Johann Seebeck (1770-1831), idealizador desse comportamento. No sentido inverso, possui também a capacidade de se comportar como um resfriador, produzindo um gradiente de temperatura, após a aplicação de uma diferença de potencial, fenômeno conhecido como efeito Peltier, em referência ao físico francês Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) (ZHANG, X.; ZHAO, 2015).

O coeficiente de Seebeck será o parâmetro responsável por mensurar a magnitude da tensão elétrica gerada pelo termoelétrico, tendo como unidade de medida ($\mu\text{V/K}$). Dessa forma, junto aos parâmetros de condutividade elétrica e condutividade térmica, é possível determinar a chamada figura de mérito (ZT) de unidade adimensional. Essas variáveis permitem avaliar a performance de um material termoelétrico, ou seja, a eficiência desses dispositivos, dada conforme equação 1. (ZHANG; ZHAO, 2015; FITRIANI *et al.*, 2016).

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

Onde:

S - Coeficiente de Seebeck ($\mu\text{V/K}$)

σ - Condutividade Elétrica (S/cm)

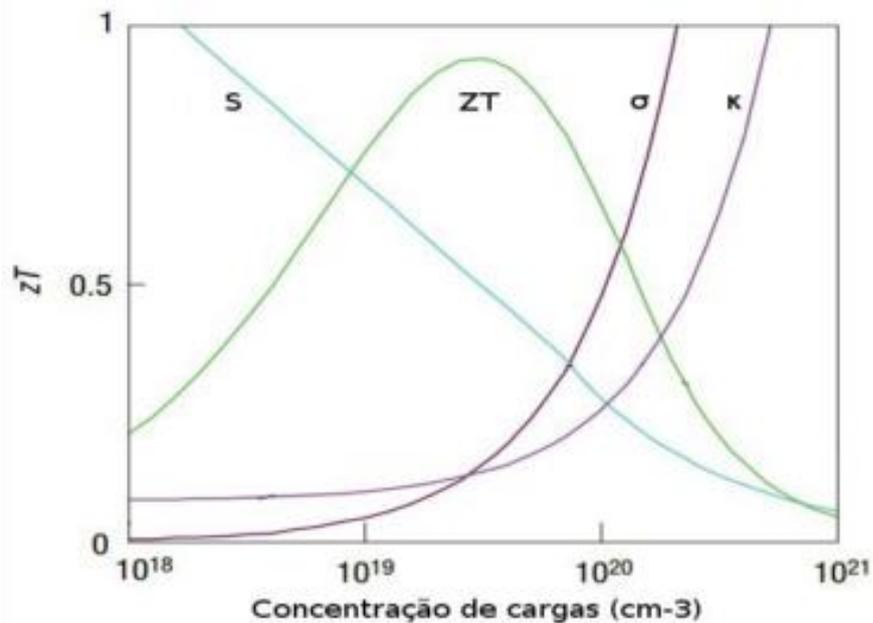
κ - Condutividade Térmica (W/mK)

T – Temperatura (K)

ZT – Figura de Mérito (adimensional)

Pode-se observar que os valores de ZT tornam-se maiores em função da temperatura. Junto a isso, conforme a equação 1, o ZT tende a aumentar, também, pelo alcance de valores cada vez maiores do coeficiente de Seebeck e condutividade elétrica e menores valores de condutividade térmica. Embora seja uma relação clara e direta, a maximização dessas variáveis para tal objetivo, não ocorre de forma linear, pois estão intimamente relacionada a concentração de portadores de cargas (c), fazendo com que ZT alcance um valor máximo, como ilustrado na figura 1.

Figura 1 – Correlação da figura de mérito, condutividade elétrica, térmica e coeficiente de Seebeck, com a concentração de portadores de carga para o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

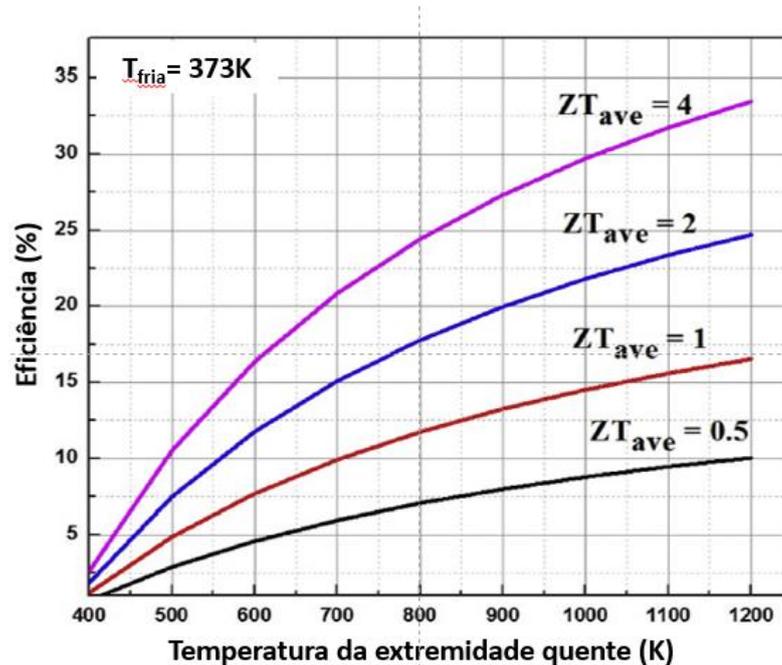


Fonte: (Keiji Miyazawa, 2014; Y. Wang, et.al.,2010)

A figura 1 demonstra que o aumento da concentração de portadores de cargas provoca um acréscimo exponencial da condutividade térmica e elétrica, enquanto o coeficiente de Seebeck diminui. Por esse comportamento, os valores de ZT tendem a um ponto máximo e, mesmo com o aumento da condutividade elétrica, uma das condições favoráveis (eq.1), o seu valor desce. Nesse contexto, um ponto ótimo para a maximização dessas variáveis, torna-se necessária. (MIYAZAWA, 2014).

De acordo com pesquisas e ilustrado na figura 2, ZT maior que 1 resultam em uma eficiência de 10 a 15% na geração de energia. Valores maiores que 2 podem alcançar 25% e para valores de aproximadamente 4 permitem uma importante conversão de até aproximadamente 30%, todos em função da temperatura. Estudos mais recentes demonstram ZT de 2,6 a 659°C para monocristais de SnSe. (FLEURIAL, 2009; GAYNER; KAR, 2016; ZHAO et al, 2014).

Figura 2 – Eficiência da conversão energética de termoelétricos em função de ZT médios e a temperatura.

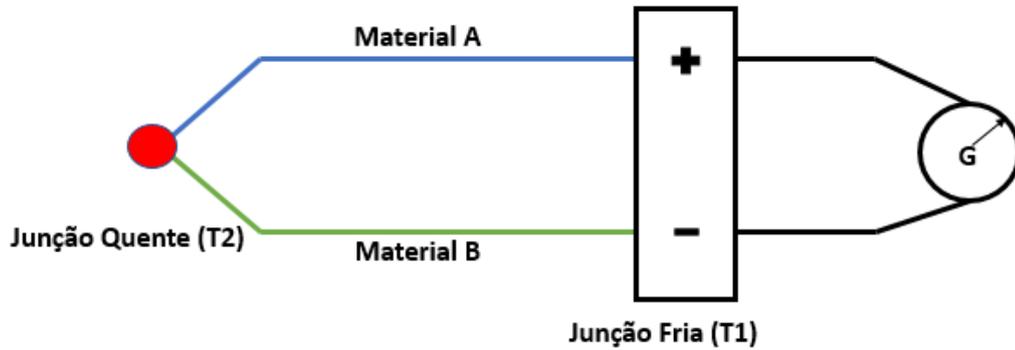


Fonte: (FLEURIAL, 2009; GAYNER; KAR, 2016, adaptado).

Os estudos dos termoelétricos teve início em 1821 pelo cientista alemão Thomas Jonhann Seebeck, quando descobriu o fenômeno que leva o seu nome (coeficiente de Seebeck). Como ilustrado na figura 3, Seebeck observou a deflexão da agulha de um galvanômetro, em resposta a aplicação de um gradiente de temperatura entre as junções de dois fios metálicos distintos. Essa deflexão foi explicada pelo cientista como resultado a geração de um potencial elétrico induzido pelo gradiente de temperatura aplicado, pelo qual, os portadores de carga (elétrons ou buracos) receberam energia suficiente para moverem-se da extremidade quente para a extremidade fria do material, resultando em um fluxo de corrente no circuito.

Esse comportamento permitiu, em 1829, a invenção do termopar pelo italiano Leopoldo Nobili, utilizando-o como sensor para controle de temperatura, dentre outras aplicações. (OLIVEIRA, 2012; SIDDIQUE; MAHMUD; HEYST, 2017).

Figura 3– Desenho esquemático de um termopar como representação do efeito Seebeck

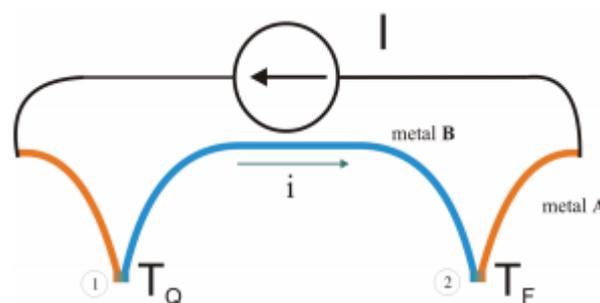


Fonte: o autor

Posteriormente, em 1834, o físico francês Jean Charles Athanase Peltier descobriu o chamado efeito Peltier. Um comportamento inverso ao observado por Seebeck, pois após a passagem de uma corrente pelas junções do material (figura 4), elas tornam-se aquecidas (TQ) ou refrigeradas (TF) respectivamente em função do sentido da corrente, produzido então, um gradiente de temperatura.

Este fenômeno faz com que ocorra um processo exotérmico na extremidade quente (liberação de calor) e endotérmico na extremidade fria (absorção de calor). (MOURA, 2010; TWAHA *et al.*, 2016).

Figura 4- Desenho esquemático do comportamento do efeito Peltier



Fonte: (MOURA, 2010)

3.2. Dispositivos e materiais termoelétricos

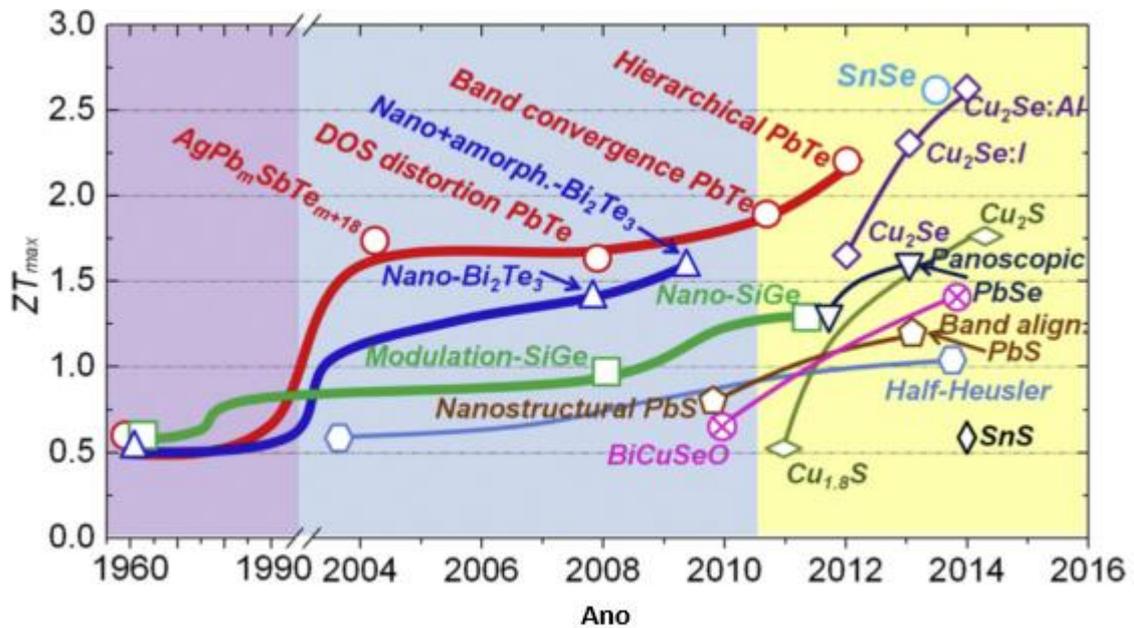
3.2.1. Ligas e Óxidos cerâmicos

O estado da arte no desenvolvimento dos dispositivos termoelétricos, são aqueles baseados em ligas de Bi_2Te_3 , SiGe e PbTe , iniciados entre os anos de 1950 e 1960. Nesse período, a eficiência desses materiais não alcançava valores de ZT acima de 1, logo, a baixa conversão de energia dessas ligas dificultava a competitividade no mercado consumidor. Contudo, entre os anos de 1960 e 1990, poucos foram os avanços reportado pela literatura nesse contexto e apenas nos início dos anos 90, a sociedade acadêmica encorajaram-se na retomada das pesquisas de desenvolvimento de materiais termoelétricos de alta performance demonstrando diferentes estratégias a fim de elevar os valores de ZT , como a utilização de diferentes dopantes, técnicas de síntese e combinações de diferentes materiais termoelétricos, tais como o $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, PbTe-SnTe , $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Dados da literatura demonstraram que tais estratégias trouxeram excelentes resultados, reportando-se valores de $ZT=1,86$ a 47°C para a liga de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, e valores entre 2,0 e 2,2 para a liga PbTe , todas evidenciadas nessa retomada. (BOSE; RANGARAJ; NAG, 2010; CHEN *et al.*, 2012; WANG, H. *et al.*, 2016).

Em resumo, o desenvolvimento das ligas como dispositivos termoelétricos, pode ser dividido em três gerações, indicadas por cores, na figura 5. A primeira em roxo, ilustrando as décadas de 50 e 60, com estudos que demonstraram valores de ZT de cerca de 1,0. A segunda geração em azul, que estendeu-se entre 1990 a 2010, reportando valores próximos a 1,7 para o Bi_2Te_3 e também para a super rede $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ com ZT formidável de 2,4 a 27°C . Valores que foram alcançados devido ao desenvolvimento da engenharia da nanoestrutura, explorando materiais com dimensões menores e mais eficientes, alavancando as pesquisas a procura por valores cada vez maiores de ZT (YIN; TUDU; TIWARI, 2017). Por fim, na terceira geração dos termelétricos, pode-se observar pela figura 5, valores de ZT próximos a 1,8 até próximos a 2,6 como o SnSe e ZT próximo a 2,2 para ligas de PbTe . (ZHANG, X.; ZHAO, 2015).

Figura 5 - Evolução da figura de mérito de ligas metálicas em função do ano.



fonte: (ZHANG; ZHAO, 2015, adaptado)

Embora demonstrem bons valores de ZT , esses materiais possuem como desvantagem a presença de elementos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, como o Chumbo (Pb), Telúrio (Te) e Bismuto (Bi). Além disso, possuem baixa durabilidade quando submetidos a altas temperaturas (superiores a 730°C), podendo levá-los a se decomporem, oxidarem, fundirem-se e até mesmo vaporizarem-se, inviabilizando a sua aplicação, uma vez que, em altas temperaturas, o material precisa exibir boa resistência química e dimensional. Esse fato levou a um maior interesse da literatura na procura por novos materiais, que pudessem oferecer um contraponto aos comportamentos supracitados, gerando energia elétrica em temperaturas superiores. Nesse contexto, no início dos anos 1990, dados da literatura demonstraram a existência de materiais com propriedades termoelétricas a base de óxidos metálicos, os chamados termoelétricos cerâmicos. Essa classe de materiais despertou o interesse da sociedade acadêmica, por exibirem, de modo geral, ótima estabilidade dimensional e química em temperaturas superiores, além de trazer a propostas de serem materiais sem a presença de elementos nocivos ao humano e ao meio ambiente, promovendo-os ao patamar de materiais competitivo no mercado. (NAG; SHUBHA, 2014; OHTAKI, 2011).

3.3. Propriedades Termoelétricas

Os três parâmetros que regem as propriedades termoelétricas de um material estão presentes na equação 1 (página 16), a condutividade elétrica (σ) e térmica (κ), coeficiente de Seebeck (S) e a figura de mérito (ZT). Esses parâmetros estão intimamente relacionados a estrutura do material, a presença de poros, ao tamanho dos grãos, aos contornos de grãos, a presença de dopantes, técnicas de síntese, etc (MUGUERRA *et al.*, 2010), as quais intermediam o aprimoramento de cada uma das propriedades, discutidas separadamente a seguir.

3.3.1. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é um parâmetro que mensura a capacidade de um material em conduzir corrente elétrica. Ela representa os valores recíprocos à resistividade elétrica, classificada como a restrição que o material impõe a fluência dessa corrente, representada conforme equação 2. Esse parâmetro está intimamente relacionado com a estrutura cristalina do material no que se diz respeito aos portadores de carga presentes. Os seus valores são dependentes da concentração, seja ele buracos ou elétrons livres, além de sua mobilidade, apresentando um comportamento diretamente proporcional com a condutividade elétrica (equação 3), ou seja, quando maior forem os valores da concentração dos portadores, maiores serão os valores de condutividade elétrica (FITRIANI *et al.*, 2016).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Onde:

ρ – resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)

σ – condutividade elétrica (S/cm)

$$\sigma = nq\mu \quad (3)$$

Onde:

n - número de portadores de carga por cm^3

q - valor da carga do portador [C]

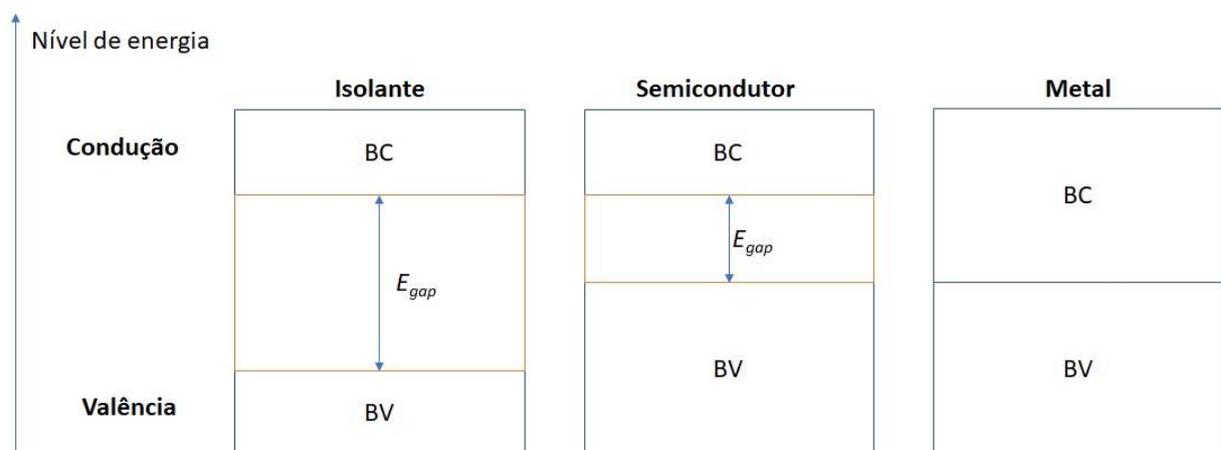
μ - mobilidade dos portadores de carga [cm^2/Vs].

Podendo ser classificados como metais, semicondutores ou isolantes, a interpretação da teoria de bandas permite caracterizá-los como tal (KULWONGWIT, 2016). Os metais são

aqueles que possuem elétrons livres em sua estrutura, com a banda de valência (camada de valência) parcialmente preenchida, resultando de uma alta condutividade. Os semicondutores, aqueles que possuem a banda de valência (BV) totalmente preenchida, porém, após os elétrons presentes nesta camada receberem energia suficiente, vencem uma barreira energética (*band gap*) e são promovidos para a banda de condução (BC), como ilustrado na figura 6. Por fim, os materiais isolantes, que possuem uma estrutura de banda similar aos semicondutores, contudo, necessita de um elevado valor de *band gap* para o início da condução, tornando-se muito resistivo. O conceito *band gap* pode ser interpretado como a energia necessária para superar a diferença de energia compreendida entre a banda de valência e a banda de condução, conhecida como zona proibida ou banda proibida. A energia fornecida ao material, necessariamente, precisa se igual ou superior ao valor de *band gap*, viabilizando dessa forma, a passagem dos elétrons da BV para a BC (CARTER; NORTON, 2007).

Naturalmente os metais e semicondutores são os mais adequados para serem utilizados em dispositivos termoelétricos, mediante a importância da condutividade elétrica na performance dos termoelétricos (KULWONGWIT, 2016).

Figura 6 – Característica elétrica de metal, semicondutor e isolante



BC – Banda de condução. BV- Banda de Valência. E_{gap} - *Band Gap*. Nota-se o valor energético maior para o material isolante comparado ao semicondutor, requerendo uma maior energia potencial para condução. Fonte: o autor

Outros importantes fatores que influenciam na condutividade elétrica dos termoelétricos são a densidade relativa (densificação) e o tamanho médio de grãos. Ambos possuem uma direta relação com a condutividade, quanto maior forem os seus valores, maior é a condutividade elétrica. A medida que os valores de densidade relativa aumenta, representa a diminuição dos poros presentes na microestrutura dos termoelétrico, esse fato oferece menor resistência a passagem da corrente elétrica e logo, maior condutividade (LIU, Y. *et al.*, 2005).

O tamanho médio de grãos está relacionado a características semicondutora dos grãos e resistiva dos contornos (KUMAR *et al.*, 2005). Dessa forma, quanto menor forem a quantidade desses contornos (ou quando maior forem os tamanhos médios de grãos), mais propício torna-se o material para a condução elétrica. Bose, Rangaraj e Nag (2010) destacam em seu trabalho que o tamanho de grãos e a porosidade são ferramentas importantes na avaliação elétrica das amostras. Segundo os autores, o aumento da concentração de contornos de grãos na microestrutura do material, provoca um espalhamento dos portadores de cargas (elétrons ou buracos), reduzindo os valores de condutividade. Para uma menor quantidade desses contornos, reduz esse espalhamento, elevando os valores de condutividade. Nesse contexto, o espalhamento dos portadores de carga funcionará como uma perda elétrica, elevando a resistividade do material. Junto a isso, a presença de poros no material também funcionará como uma perda elétrica, do qual, os poros oferecem resistência a passagem da corrente elétrica através do material, provocando assim, a redução dos valores de condutividade elétrica.

Esse comportamento pode ser observado no trabalho de Wang e colaboradores (2017) em que demonstraram que para uma densificação do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ próximo a 96,35% (ou seja, 3,65% são poros), a condutividade elétrica obtida (74,07 S/cm) foi superior, comparada as amostras que apresentaram 92,46% de densificação (60,61 S/cm), ambos a temperatura próximo a 77°C. Esse trabalho corrobora com a relação inversamente proporcional entre a quantidade de poros presentes no material e o valor de condutividade elétrica alcançada. O mesmo comportamento foi observado por Bose e colaboradores (2010), pelo qual, reportaram condutividade a temperatura ambiente próximas a 90,91 S/cm para o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ com 98% de densificação e tamanho médio de grãos na faixa de 1.0 a 2 μm , valores que contrapõe a condutividade de 30,30 S/cm obtida para menores valores de densificação e tamanho de grãos (de 58% e entre 0,2 e 0,8 μm respectivamente). Assim, em conclusão, a condutividade elétrica aumenta com o aumento do tamanho de grãos e da densidade. Grãos maiores reduz o espalhamento dos portadores de cargas, levando a uma maior mobilidade da mesma, junto a maior densidade (ou densificação), elevam a condutividade elétrica.

A adição de dopantes a estruturas cristalina dos materiais termoelétricos também é uma boa estratégia no aumento de sua performance. Os dopantes são elementos químicos intencionalmente adicionados a rede cristalina dos materiais, realizando a função de doadores ou aceptores de elétrons, influenciando a concentração dos portadores de carga majoritários presentes. Dados da literatura demonstra que, conforme as características elétricas do material, os valores de condutividade podem ser maiores ou menores e tal efeito se dá em função das concentrações dos portadores, sejam eles os elétrons para os materiais tipo n ou buracos para

os materiais do tipo p (NING YU *et al.*, 2014). Nessa situação, a redução dos elétrons ou buracos no material tende a uma redução nos valores de condutividade elétrica e o aumento desses, tendem a elevar esses valores.

Matos (2011) demonstrou em seu trabalho que a condutividade elétrica do CaMnO_3 aumentou pela substituição do cálcio pelo samário (Sm). Tratando-se de um material do tipo n, a autora atribuiu tal efeito ao Sm^{3+} possuir valência maior que o Ca^{2+} , dessa forma o dopante eleva a concentração dos portadores de carga na rede (elétrons), favorecendo a condutividade. No mesmo contexto, a adição de gadolínio (Ga) a estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em substituição ao cobalto (material do tipo p), também provocou o aumento dos portadores de carga, elevando a condutividade elétrica em comparação material puro (NONG *et al.*, 2011). Já para a dopagem do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ com Itérbio (Yb) em substituição ao cálcio, a condutividade elétrica foi reduzida justamente pela redução dos portadores de carga (KIIRAT *et al.*, 2015). Kirat e colaboradores explicam que elétron extras foram adicionados a rede do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, levando a uma diferença de nox entre os elementos ($\text{Ib}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$), provocando redução da concentração de buracos na estrutura do material.

3.3.2. Condutividade Térmica

A condutividade térmica (κ) é definida pela a capacidade de um material em conduzir energia na forma de calor, quando esse é submetido à aplicação de um gradiente de temperatura. Conforme a primeira lei da termodinâmica, essa condução ocorre da extremidade quente em direção a extremidade fria do material, tendo como unidade de medida W/mK. Essa condução pode ser descrita através da contribuição de duas componentes: condução por fônons (κ_L) e condução pelos portadores de carga (κ_e).

A condução por fônons é caracterizada pela sua propagação através da vibração da rede cristalina do material e a condução térmica pelos portadores de carga é caracterizada pela presença de elétrons ou buracos livres na sua estrutura eletrônica. O somatório dessas duas componentes ($\kappa = \kappa_L + \kappa_e$), compõem a condutividade térmica presente na equação 1, pela qual pode-se determinar ZT (vide tópico 3.1). M. Presečnik e S. Bernik, demonstraram em seu trabalho que a contribuição de κ_e nos valores de condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ foi de apenas 5%, atribuindo, dessa forma, a componente κ_L , a contribuição majoritária no mecanismo de condutividade térmica no material, pela qual, os autores destacam ser um comportamento esperado para materiais cerâmicos semicondutores.

De modo geral, o aumento da temperatura aplicada aos materiais tende a diminuir os seus valores de condutividade térmica, como observado por Bittner e colaboradores (2017) e Nong; Jyi Liu; Ohtaki (2010) em seus trabalhos sobre o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. A condução é comprometida devido ao aumento da quantidade de fônons, que em maior número, eleva a probabilidade de colisões entre si, dando origem ao fenômeno de espalhamento.

A condutividade térmica pode ser estimada pela relação com parâmetros inerentes ao material, como a difusividade térmica, densidade e calor específico, conforme equação 4.

$$k(T) = \rho\alpha C_p \quad (4)$$

Onde

ρ – densidade (g/cm^3)

α – difusividade térmica (m^2/s)

C_p – Calor específico (J/kg.K)

Nota-se que na equação 4, as variáveis apresentadas possuem uma relação diretamente proporcional com a densidade, que nesse caso é a densidade relativa do corpo cerâmico, assim como mencionado para a propriedade de condutividade elétrica (tópico 3.3.1). A sua redução é uma das condições que leva a redução da condutividade térmica, uma das premissas que podem elevar os valores da figura de mérito (ZT) (equação 1). A equação 4 demonstra também a influência da difusividade térmica, que expressa a qualidade do material em difundir o calor. Dessa forma, quando mais difícil essa difusão, menores são os valores de condutividade térmica. Vale ressaltar que a condutividade, sozinha, não possui capacidade de elevar a performance dos termoeletricos (ZT), contudo, a sua redução associada a condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck interfere positivamente nesse objetivo.

Analisando-se especificamente a densidade ou a densificação, como mencionado anteriormente no tópico 3.3.1 por LIU, Y. e colaboradores (2005), o aumento do grau de densificação traduz-se como uma redução na concentração de poros. Dessa forma, esses poros realizaram a função de espalhadores de fônons, dificultando a condutividade térmica. O ar, de modo geral, possui uma condutividade muito menor comparada a maioria das cerâmicas, compreendido em torno de $0,0026 \text{ W/mK}$. Sendo a condução por fônons (como destacado acima) o principal mecanismo de condução nos materiais cerâmicos, o espalhamento deles reduz o caminho livre de uma outra extremidade do material, oferecendo uma resistência ao processo. Presečnik; Boor e Bernik (2016) demonstraram experimentalmente esse

comportamento, onde foram avaliadas a condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em diferentes níveis de densificação. Nesse trabalho, os valores de condutividades para o material mais densificado ($2,7\text{W/mK} - 97\%$ e $1,7\text{W/mK} - 94\%$) foram superiores comparado as condutividades para o material menos densificado ($1\text{W/mK} - 60\%$ e $0,7\text{W/mK} - 50\%$), corroborando com os dados apresentados conforme as equações 4 e 5.

Outra importante relação envolvendo a condutividade térmica e os poros foi estudada por S.K. Rhee em 1975. Neste trabalho, o autor apresentou a equação 5, proposta por Aivazov e Domashnev em 1968, demonstrando a influência da fração de poros na condutividade térmica em corpos cerâmicos (RHEE, 1975).

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{1 - P}{1 - nP^2} \quad (5)$$

Onde:

κ – condutividade térmica de um corpo cerâmico poroso

κ_0 – Condutividade de um corpo cerâmico livre de poros

P – Volume da fração de poros

n – constante

De acordo com essa equação, a condutividade térmica pode alcançar valores cada vez menores à medida que a fração de poros aumenta. Um dado que notoriamente corrobora com a equação 4 (página 26), reforçando a direta influência da densidade relativa (densificação) nos valores de condutividade térmica dos termoelétricos. Esse comportamento pode ser observado no trabalho de Bittner e colaboradores (2017), que ao investigar a influência da fração de poros na condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, concluiu que, de fato, a condutividade tende a diminuir com o aumento da fração de poros. O que permitiu reforçar a interpretação feita conforme equação 5, sobre o poder de espalhamento de fônons, por parte dos poros, presentes no material.

Bittner e colaboradores (2017) demonstram nesse trabalho, condutividades de aproximadamente $0,65 \text{ W/mK}$, alcançados para uma fração de poros de $0,33$, e menores ainda ($0,15\text{W/mK}$) quando essa fração sobre para $0,90$. Não obstante, os autores revelaram também que a menor condutividade observada em função da temperatura foi a 800°C ($0,63\text{W/mK}$) para uma densificação de 67% . Um valor muito abaixo comparado a condutividade na mesma temperatura de $1,7\text{W/mK}$ observado por Nong; Jyi Liu; Ohtaki (2010) para o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, com densificação de 95% , evidenciando novamente a relação inversamente proporcional da concentração de poros nos valores de condutividade térmica.

3.3.3. Coeficiente de Seebeck

Com a descoberta do fenômeno por T.J. Seebeck (figura 3), o cientista definiu esse comportamento através de uma relação envolvendo a razão entre a diferença de potencial gerada (μV) e a diferença de temperatura, em Kelvin, estabelecida entre as junções frias e quentes do termoeletrico, dando-a o nome de coeficiente de Seebeck, apresentada conforme equação 6.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (6)$$

Tal fenômeno é possível de acontecer em virtude da migração dos portadores de carga da junção quente para junção fria do material. Após receberem energia cinética proveniente desse gradiente de temperatura, as cargas ganham maior mobilidade, movimentando-se de um ponto ao outro das junções (KULWONGWIT, 2016). Sabendo-se que essa migração pode ocorrer pela movimentação de elétrons ou buracos, o coeficiente de Seebeck apresentará sinal positivo para a condução feita pelos buracos (materiais do tipo p) e sinal negativo para condução feita pelos elétrons (materiais do tipo n) (NONG *et al.*, 2011).

A relação do coeficiente de Seebeck com os portadores de carga pode ser compreendida conforme a equação 7. Ela demonstra uma equação dividida em dois termos, a primeira regida pela concentração dos portadores de carga e a segunda pela sua mobilidade.

$$S(T) = \frac{C_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \mu(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon = \epsilon_f} \quad (7)$$

Onde

C_e – Calor específico

n – concentração de portadores de carga

$\mu(\epsilon)$ – energia correlacionada a mobilidade dos portadores de carga

k_B – Constante de Boltzman

e – Carga do elétron

ϵ - Energia

De acordo com a equação 7, nas situações onde a magnitude de S for determinada em função dos portadores de carga (n), o primeiro termo da equação irá prevalecer, expressando

uma relação inversamente proporcional entre n e S . Por outro lado, caso a magnitude for determinada pela mobilidade desses portadores, irá prevalecer o segundo termo da equação, apresentando uma relação diretamente proporcional.

Fu e colaboradores (2011) demonstraram claramente esse comportamento, onde concentrações de até 2,5% em mol de molibdênio (Mo) no $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ provocaram a redução da concentração de n no material, conseqüentemente elevando o valor de S . Para concentrações acima dessa, por sua vez, o autor destaca que S expressou uma leve redução, justamente em decorrência do aumento da mobilidade de n . Adicionalmente, Prasoetsopha e colaboradores demonstraram em seus trabalhos publicados em 2013, que a adição de Ferro (Fe) a estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ provocou a redução de S devido ao dopante aumentar a concentração de n . Por outro lado, em seus trabalhos publicado em 2014, dopando o mesmos material com cromo (Cr), os autores demonstraram que o dopante provocou uma redução de n , logo, elevando os valores de coeficiente de Seebeck. Isso permite elucidar a relação que envolvem o coeficiente de Seebeck e os portadores de carga (equação 7), ressaltando a importância dos dopantes na performance dos termoeletrônicos.

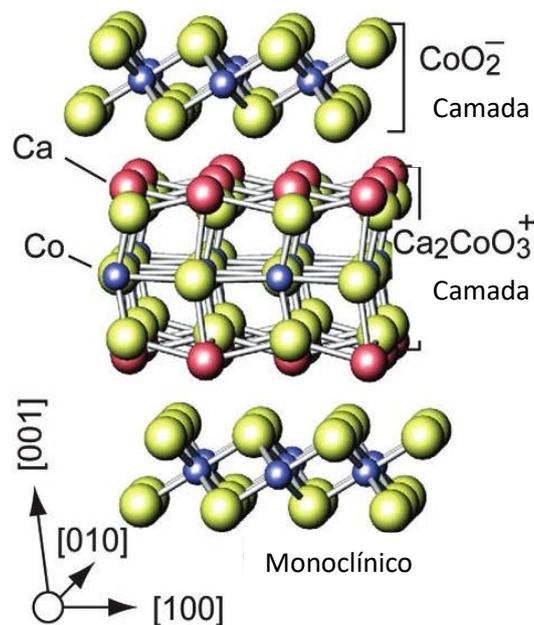
Por fim, o segundo termo da equação 7 demonstra a influência da temperatura nos valores de coeficiente de Seebeck. Nos ensaios de S , a diferença de temperatura entre as extremidades da amostra (gradiente de temperatura) é mantida constante durante toda a medida e portanto, a temperatura apresentada na equação é referente àquela aplicada sob o material, como um todo, pelo qual, a equação 7 demonstra que S tende a aumentar com o aumento dessa temperatura.

3.4. Cobalato de Cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)

O Cobalato de Cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) é um material cerâmico que apresenta propriedades termoelétrica, compreendido em uma complexa estrutura cristalina no sistema monoclinica, composta por dois subsistemas lamelares. Proposta pela primeira vez por Masset et al.(2000) esse material possui um subsistema em camadas alternadas de CaO-CoO-Ca-O (Ca_2CoO_3) com estrutura semelhante ao sal de rocha NaCl (cúbica de face centrada) e entre essa tripla camada o subsistema composto por camadas de CoO_2 semelhante a estrutura hexagonal do CdI_2 ocupando um sítio octaédrico apresentado na figura 7. O cobalto presente nessas duas unidades estruturais exibe diferentes estados de oxidação, pelo qual, Yang e colaboradores (2008) destacam que no subsistema CoO_2 , o cobalto possui um estado de oxidação misto de $3,5^+$, resultado em uma proporção de 50% dos 3^+ e 4^+ e no subsistema Ca_2CoO_3 , o cobalto possui

nox 3^+ . Comparando-se aos valores de nox esperados para um sistema neutro, ou seja, CoO_2 (Co^{4+}) e Ca_2CoO_3 (Co^{2+}), nota-se que, em uma resultante, o primeiro subsistema apresenta-se carregado negativamente ($[\text{COO}_2^{0,5-}]$) e o segundo subsistema carregado positivamente ($[\text{Ca}_2\text{CoO}_3^{1+}]$).

Figura 7- Esquema da estrutura cristalina do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$



O átomo de cobalto é representado pela esfera azul, o oxigênio pela esfera amarela e o cálcio pela esfera vermelha. Fonte: Adaptado de OHTA, SUGIURA, KOUMOTO, 2008.

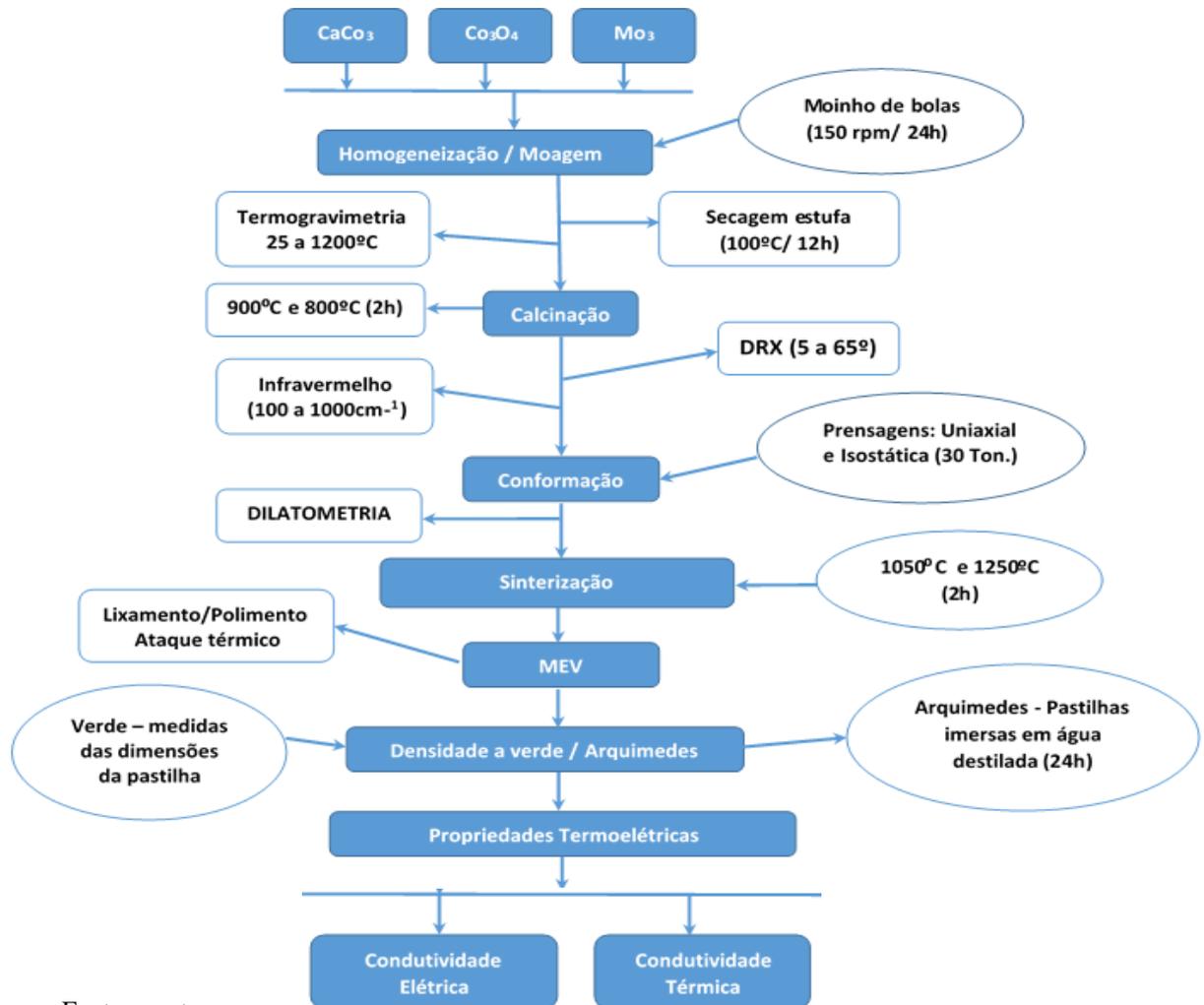
Yang e colaboradores (2008) reforçam que, para reestabelecer a neutralidade de ambas camadas, ocorre uma transferência do portador de carga majoritário (buracos) do subsistema Ca_2CoO_3 para o subsistema CoO_2 , elevando a concentração desse portador nessa última camada, conferindo a ela a característica de condutividade elétrica. Além disso, a estrutura cristalina monoclínica da figura 7 possui valores para os parâmetros de rede a , c e β iguais a 4.8376\AA , 10.833\AA e 98.06° , respectivamente. Para o parâmetro b , pode-se observar um leve deslocamento ao longo desse eixo, exibindo dois distintos valores, b_1 (4.5565\AA) e b_2 (20.8189\AA), correspondentes aos subsistemas Ca_2CoO_3 e CoO_2 respectivamente (MASSET, A.C. et al, 2000). Esse deslocamento é responsável pelo processo de espalhamento de fônons, permitindo a redução da condutividade térmica do material, conferindo ao subsistema Ca_2CoO_3 a característica de ser isolante térmico e fornecedor de portadores de carga (buracos) para o subsistema CoO_2 . Ao qual esse, por sua vez, possui a característica condutora exatamente por

possuir alta concentração desses buracos, favorecendo a condutividade elétrica. (MIYAZAWA, 2014; XAVIER, 2018).

O $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é um material da classe dos óxidos metálicos do tipo p, responsável por despertar o interesse da sociedade acadêmica devido a sua capacidade de geração de energia em temperaturas mais elevadas. Dados da literatura apresentaram valores de $ZT=0,87$ a 700°C para monocristais de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e ótimos valores de coeficiente de Seebeck ($S= 240 \mu\text{V/K}$) e condutividade elétrica ($\sigma= 434 \text{ S/cm}$) na mesma temperatura, além de uma condutividade térmica de 3mW/K , considerando condutividades térmicas baixas na faixas entre $1-1,5\text{mW/K}$ (SHIKANO; FUNAHASHI, 2003). Para policristais do mesmo material, a literatura destacam que esses valores decaem consideravelmente, exibindo ZT próximo a $0,4$, condutividade elétrica próximo a 55 S/cm e coeficiente de Seebeck na faixa de $200-225 \mu\text{V/K}$ a 700°C (BITTNER *et al.*, 2017). Valores esses muito abaixo comparados aos monocristais que, embora demonstrem ser ótimos termoelétricos, a sua obtenção requer sofisticadas técnicas e rigorosos controle de produção, resultando de um alto custo para sua preparação.

4. MATERIAIS E MÉTODO

O fluxograma da figura 8 ilustra os principais procedimentos experimentais e técnicas de caracterização utilizadas no estudo do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$. Esse material foi sintetizado pelo método da mistura de óxidos, pela qual, concentrações de 0,5, 1, 2 e 2,5% de molibdênio foram adicionadas a sua estrutura em substituição ao cobalto. Esse trabalho subdivide-se nas caracterizações dos pós cerâmicos do material através das técnicas de Termogravimetria (TG), difração de Raios X (DRX) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). E as caracterizações das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$, através das técnicas de dilatométrica, densidades relativas à verde e pelo princípio de Arquimedes, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) e as medidas de condutividade elétrica e térmica a temperatura ambiente.

Figura 8 – Fluxograma da obtenção e caracterização do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$.

Fonte: o autor

4.1. Síntese do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ pelo método da reação do estado sólido

Para a obtenção dos pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$, utilizou-se reagentes a base de óxidos e carbonatos, cujo grau de pureza e massa molecular são apresentados na tabela 1.

Tabela 1– Reagentes utilizados na síntese do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$

| Reagentes (precursores) | Fórmula molecular | Massa Molecular (g/mol) | Pureza (%) |
|----------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Carbonato de Cálcio | CaCO_3 | 100,0869 | 99,0 |
| Óxido de Cobalto | Co_3O_4 | 240,7971 | 99,7 |
| Óxido de Molibdênio | MoO_3 | 143,9482 | 99,5 |

Fonte: o autor

O método de síntese empregado nesse trabalho foi executado conforme trabalhos prévios de M. Presečnik e S. Bernik (2016). Para tanto, após os cálculos estequiométricos relacionado as proporções de cada precursor (tabela 1) e as respectivas pesagens com o auxílio de uma balança analítica modelo AUY220 (Shimadzu), os precursores foram inseridos em um jarro de polietileno contendo esferas de zircônia estabilizadas com Ítria e posicionados em um moinho de bolas modelo MA500/CF (Marconi). A moagem foi realizada durante 24 horas a 150 rpm (rotações por minuto), utilizando-se álcool isopropílico como dispersante. Em seguida, a mistura foi seca em uma estufa modelo SP 400 (SP-Labor) à 100°C, durante aproximadamente 12 horas. Após a secagem, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata, peneirados em uma peneira com malha de 100mesh e por fim, condicionados em recipientes plásticos devidamente identificados a fim de viabilizar as posteriores caracterizações, conformações e sinterizações. Todos os acessórios estavam à disposição no laboratório LIMAV (UNIFEI-Itabira).

4.2. Termogravimetria e calcinação do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$

A termogravimetria é uma técnica que possibilita identificar diferentes eventos de transformações ocorridas em diversos materiais através do aumento controlado de temperatura. Essa técnica explora eventos de perda ou ganho de massa, possíveis transições de fases, temperaturas de cristalização, decomposição, fusão, formação ou mudança de fases, possíveis alterações químicas, além da identificação de transformações que envolve liberação de calor (exotérmica) e/ou absorção de calor (endotérmicas). O equipamento de termogravimetria pode ser configurado para operar a vácuo ou em atmosferas controladas (nitrogênio, gás sintético, argônio etc.) e as balanças acopladas a esse equipamento são de alta sensibilidade, oferecendo resoluções abaixo de 1µg. (GIOTO, 2005; SPEYER, 1993).

No presente trabalho, a termogravimetria foi empregada com o intuito de identificar os eventos de perda e/ou ganho de massa, assim como sugerir uma melhor temperatura de calcinação dos pós cerâmicos precursores do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$. Para tanto, as medidas foram realizadas em um termogravímetro modelo STA 8000 (Perkin Elmer, Massachusetts) localizado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal de Itajubá Campus Itabira no intervalo de temperatura entre 35°C e 1100°C, com rampa de aquecimento de 5°C/min e atmosfera de ar sintético sob fluxo constante de 20mL/min. Nesse experimento, utilizou-se cadinhos de alumina como porta amostra e amostra de referência.

Em posse dos dados da termogravimetria, a calcinação dos pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidos após síntese detalhada no tópico 4.1, foi realizada nas temperaturas de 800 e 900°C, empregando-se um forno modelo 3P-5 (FDG), em uma taxa de aquecimento de 5°C/min e sob condições ambientes, sem o controle da atmosfera ou uso de ar sintético.

4.3. Difração de Raios X do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ (DRX)

A técnica de DRX é uma importante ferramenta capaz de constatar e avaliar a cristalinidade ou não de diferentes materiais no estado sólido. Ela demonstra padrões de difração característicos para cada elemento cristalino, sendo o eixo X contendo posições angulares e o eixo Y as intensidades. Dessa forma, é possível identificar as diferentes estruturas cristalinas, tais como tetragonal, ortorrômbica, cúbica, etc, assim como as fases presentes nos materiais, interpretando a posição desses picos e suas intensidades por comparação via fichas cristalográficas. Além disso, a difração de raio X permite também a determinação de tamanho médio de cristais, parâmetro de rede, presença de defeitos, fases amorfas (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Os Raios X caracterizam-se como ondas eletromagnéticas de comprimento de onda entre 10^{-12}m (0,01Å) a 10^{-8}m (100Å), situadas entre as regiões de frequência do Ultravioleta e Raios Gama. Descoberto em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), a sua efetiva utilização no ramo da ciência dos materiais ocorreu somente em 1912, ano da descoberta do fenômeno de difração, causado pela interação da radiação com os planos cristalográficos de um sólido. Como precursores do estudo dessa interação, os físicos ingleses W.H Bragg e W.L. Bragg correlacionaram o fenômeno de difração nos materiais no estado sólido, propondo a chamada Lei de Bragg. Por ela os estudiosos demonstraram que a interação do raio X com os sólidos pode ser descrita pela relação entre o ângulo da radiação incidente (Θ) a distância entre um plano e outros de átomos (d- distância interplanar), o comprimento de onda da radiação incidente sobre o material (λ) e a ordem de difração (n), representada conforme equação 8. (CALLISTER, 2010; CULLITY, 1978).

$$n\lambda = 2d.\text{sen}(\Theta) \quad (8)$$

W.H Bragg e W.L. Bragg ao proporem a equação 8, observaram que os raios X eram difratados pelos planos cristalográficos do material em posições angulares específicas, estando

esses em fase, ocorria uma interferência construtiva, gerando um sinal na forma de picos característica ao material.

No presente trabalho, o ensaio de difração de Raio X foi empregado com intuito de avaliar o efeito das temperaturas de calcinação (800 e 900°C) na cristalinidade dos pós cerâmicos, identificando-se a fase cristalina desejada ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) e possíveis fases secundárias. Para tal, foi utilizado como referência os padrões de difração reportados nas fichas cristalográficas da *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) a fim de definir a temperatura mais adequada para calcinação. Além disso, teve-se como objetivo sugerir a incorporação do molibdênio na estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ através do princípio do deslocamento angular, dado em função da alteração dos parâmetros de redes, provocados pela diferença entre os raios iônio do dopante e do elemento substituído.

Os ensaios foram realizados em um difratômetro modelo SmartLab (RIGAKU) instalado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal de Itajubá *Campus* Itabira, operando no intervalo de 2θ de 5 a 75°, passo de 0,02° e aquisição de 2 segundos em cada passo. Tensão de aceleração dos elétrons de 40kV, corrente de 30mA, gerando-se raio X com comprimento de onda do cobre ($K\alpha - \lambda=1,5406 \text{ \AA}$) e filtro de níquel.

4.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho compreende o estudo e caracterização das ligações químicas e intermoleculares presentes nos materiais. A radiação infravermelha, ao interagir com a amostra, resulta na vibração dessas ligações em diferentes modos, tais como: torção, deformação, rotação, estiramentos, etc, que, através da especificação dos valores de frequência dessas vibrações, é possível identificar a natureza das ligações e associá-las com o material de estudo.

A principal condição para tal fenômeno ocorrer, é a presença de um momento dipolo resultante, entre as ligações dos átomos ou das moléculas, diferente de zero. Quando essa condição é estabelecida, ocorre o fenômeno de absorção da radiação infravermelha pelo material, ativando-se um ou mais modos vibracionais supracitados, sendo representado no espectro de infravermelho na forma de bandas de absorção. Essas bandas irão sugerir quais elementos estarão envolvidos nessa ligação e podem ser comparados através de tabelas de frequências bem estabelecidas pela literatura. Dessa forma, através do espectro de infravermelho, é possível obter informações sobre estrutura molecular, ligações químicas tais

como ligações metal-oxigênio (M-O), ligações carbono-hidrogênio (C-H), dentre outros. (NAKAMOTO, 2009; SALA, 1996)

As medidas espectroscópicas na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro modelo Vertex 70 (Bruker) instalado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal de Itajubá *Campus* Itabira. Os espectros foram obtidos utilizando a configuração no modo Drift, intervalo de 200 a 1000 cm^{-1} , 64 varreduras e resolução de 4cm^{-1} . Para tal, utilizou-se Brometo de Potássio (KBr) como meio dispersante do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. A configuração no modo Drift dar-se pela disposição de dois cadinhos de aço posicionados no interior do equipamento. Em um deles adiciona-se apenas KBr para a medida preliminar de linha de base e no outro cadinho, uma mistura de 1/10 de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ com KBr, para a medida oficial.

4.5. Dilatometria e Sinterização do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$

A dilatometria é uma técnica que, quando aplicada a corpos cerâmicos, possibilita investigar a expansão ou contração do material em torno de um único eixo, dada em função da variação de temperatura aplicada (RIBEIRO, 2000). O experimento se faz pelo contato, sob pressão, de uma haste refratária com a amostra e no aumento controlado da temperatura nesse sistema, são monitoradas e registradas as variações lineares ocorridas. (MONTEDOIA, 2007).

As medidas de dilatometria realizadas em materiais cerâmicos, permite avaliar as regiões onde ocorrem as maiores taxas de retração linear. Por elas e como objetivo no presente trabalho, permite sugerir as mais adequadas temperaturas de sinterização das amostras. Em face disso, os ensaios de dilatometria foram realizados nos pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ a verde, pré conformados na forma de cilindros, com dimensões de aproximadamente 8mm de comprimento e 6 mm de diâmetro, utilizando-se os procedimentos descritos conforme tópico 4.6. O experimento foi realizado em um dilatômetro modelo DIL 402C (NETZCH), em uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1300°C sob condições ambiente.

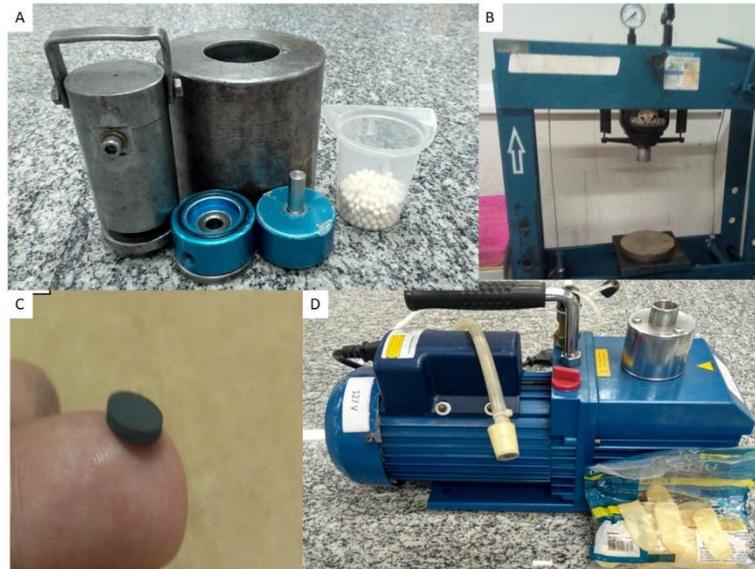
4.6. Conformação e densidade relativa à Verde e pelo princípio de Arquimedes

4.6.1. Conformação dos pós de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$

As conformações dos pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ foram realizadas a temperatura ambiente, após serem calcinadas a 900°C . Tal procedimento ocorreu mediante

prensagem em duas etapas: a primeira, prensagem uniaxial, utilizando-se um molde (pastilhador), para obtenção de amostras na forma de pastilhas. A segunda etapa, prensagem isostática, para atribuir as pastilhas, melhor compactação e resistência mecânica. Dessa forma, essas pastilhas foram introduzidas em dedeiras de látex, submetidas a vácuo com o auxílio da bomba de vácuo modelo VP-340D (Vulkan), vedadas e introduzidas em um cilindro de aço preenchido com álcool etílico (posto de gasolina). Após o adequado posicionado desse cilindro na superfície da prensa hidráulica, a prensagem isostática foi realizada aplicando-se uma força de 30 toneladas sob o sistema. Para melhor visualização, cada componente descrito é ilustrado conforme figura 9.

Figura 9 – Prensagem isostáticas das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$



A) Cilindro de aço, pastilhador (azul), esferas de zircônia. B) Prensa Hidráulica. C) Pastilha. D) Bomba de vácuo e dedeiras de látex. Fonte: O autor

4.6.2. Densidades relativa à verde e pelo princípio de Arquimedes do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$

As densidades à verde e pelo princípio de Arquimedes foram determinadas relativa à densidade teórica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $4,47\text{g/cm}^3$ (MASSET, et. al. 2000). Têm-se o intuito de analisar a influência das temperaturas de sinterização, assim como o efeito do dopante, nos valores de densidade do material, além de investigar a influência dessas densidades, nos valores de condutividade elétrica e térmica. As medidas de densidade relativa à verde foram realizadas após mensurar as dimensões geométricas das pastilhas, com o auxílio de um paquímetro

(equações 9 e 10) e as medidas de densidade relativa, seguindo o princípio de Arquimedes, foram determinadas mensurando-se as massas úmidas, submersas e secas em função da densidade da água, a temperatura ambiente (equações 11 e 12).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad 9$$

$$V = \pi r^2 \cdot e \quad 10$$

Onde:

ρ – Densidade a verde (g/cm^3)

m – Massa (g)

V – Volume (cm^3)

r – Raio da pastilha (cm)

e – Espessura da pastilha (cm)

A obtenção dos valores de densidade relativa do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$, baseado no princípio de Arquimedes, foi empregada conforme trabalho de Campos (2017). Nesse método, as pastilhas secas foram previamente pesadas, utilizando-se a mesma balança do tópico 4.1, posteriormente foram mergulhadas em água destilada e deixadas em repouso por 24 horas, a temperatura ambiente, para preenchimento dos poros. Ao fim dessa etapa, as pastilhas foram retiradas da água destilada, eliminou-se o excesso superficial de água contida e novamente pesadas. Nesse sistema, o monitoramento da temperatura da água destilada foi realizado durante todo o experimento, do qual, permaneceu constante a 23°C .

Em posse de todos os dados necessários, em primeiro momento, determinou-se a densidade aparente das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ através da equação 11, correlacionando as massas medidas e a densidade da água. Por fim, a densidade relativa foi determinada pela razão da densidade aparente com a densidade teórica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, dada conforme a equação 12.

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{M_s}{M_u - M_{\text{sub.}}} \rho_{\text{água}} \quad 11$$

Onde:

M_s – Massa seca (g)

M_u - Massa úmida após 24 horas em água destilada (g)

M_s – Massa submersa em água destilada (g)

$\rho_{\text{água}}$ – Densidade da água em função da temperatura (g/cm^3)

$$D_{relativa} = \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica}} * 100 \quad 12$$

Onde:

ρ relativa – Densidade relativa (g/cm^3)

ρ aparente Densidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes (g/cm^3)

ρ teórica – Densidade teórica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (g/cm^3)

4.7. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento capaz de produzir imagens da superfície dos materiais sólidos orgânicos e inorgânicos com resoluções entre 1 a 5 nm (20 a 50 Å) e ampliações na ordem de 10.000X ou mais.

Na microscopia eletrônica de varredura, a área superficial da amostra é irradiada por feixes de elétrons (feixe primário) e como resposta, pode-se obter informações através da coleta dos elétrons secundários (da amostra), elétrons retroespalhado (feixe primário), raios-X característicos, elétrons Auger e fótons, emitidos pela amostra. Dentre esses, os elétrons secundários e os retroespalhado ganham maior destaque no presente trabalho, devido ao primeiro fornecer informações sobre a topografia da amostra e o segundo fornecer imagens relativas à variação composicional delas, através da visualização de diferentes tonalidades de cinza, caso a amostra demonstre esse comportamento.

A maioria dos microscópios eletrônicos são equipados com um detector de energia dispersiva de raio X (EDX – sigla do inglês para *Energy Dispersive X-ray*). A sua função é coletar o raio X emitido pela amostra, após a sua interação com o feixe primário, permitindo a caracterização química dessas, uma vez que, as frequências de raios X obtidas são características a cada elemento presente na amostra (MALISKA).

No presente trabalho, a técnica de microscopia eletrônica de varredura, teve como objetivo investigar a microestrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$, avaliando a influência das temperaturas de sinterização na formação dos grãos, além da determinação do tamanho médio deles, utilizando-se o método dos interceptos. Para a revelação dos grãos, as pastilhas foram submetidas a lixamento e polimento, até o ponto de espelhamento de suas faces, e posteriormente realizou-se um ataque térmico, 100°C abaixo da temperatura de sinterização (1050°C e 1250°C) por 5 minutos ao ar e sem atmosfera controlada. As imagens foram obtidas

em um microscópio eletrônico modelo VEGA 3 (Tescan) com tensão de aceleração dos elétrons de 5KV nos modos de elétrons secundários e retroespalhados.

4.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

O experimento de XPS foi realizado nas amostras contendo 1% de Molibdênio e sinterizada a 1250°C (conforme disponibilidade), realizado no laboratório de superfície do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Os espectros foram obtidos utilizando-se radiação $K\alpha$ do anodo de magnésio (energia do fóton: 1253,6 eV/ Largura da linha: 0,7 eV), sob vácuo de aproximadamente $4,5 \times 10^{-9}$ mbar e a temperatura ambiente.

4.9. Condutividades Elétrica e Térmica

As medidas, a temperatura ambiente, de condutividade elétrica e térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ foram realizadas com o intuito de avaliar a influência do dopante, das densificações (densidades relativas) e do tamanho médio e morfologia dos grãos, nos valores dessas condutividades. Sugerir também, como a concentração de molibdênio, ao ser incorporado a estrutura desse material, interferiu na concentração dos portadores majoritários e em trabalho futuros, determinar os valores de ZT em função da temperatura.

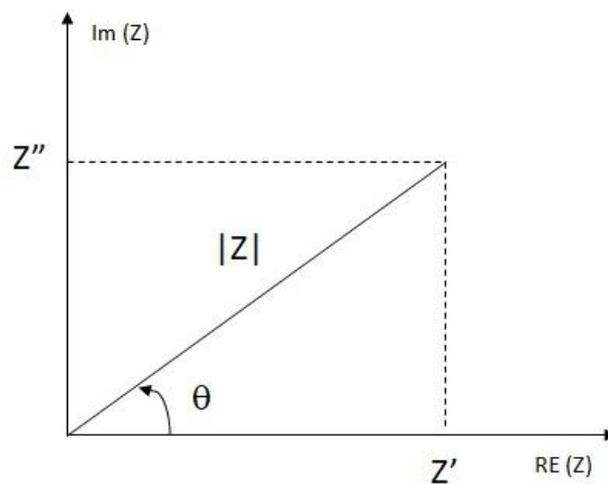
4.9.1. Condutividade elétrica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$

A condutividade elétrica (σ) é um parâmetro que demonstra a capacidade dos materiais em conduzir corrente elétrica através de um circuito. A sua determinação está atrelada ao cálculo de seu recíproco, a resistividade elétrica, que demonstra a dificuldade imposta pelo material para a condução dessa corrente (KHAN, 2012). Fatores como densidade, portadores majoritários de carga e tamanho de grãos, influenciam diretamente nos valores de condutividade, levando a importantes estudos de sua otimização mediante o aumento da performance dos termoelétricos.

No presente trabalho, as medidas de condutividade elétrica foram realizadas em duas etapas. A primeira, para determinação da resistência elétrica do material, utilizando-se um impedancímetro modelo ZG4342/0 (novo control) a uma frequência de 1Hz e tensão de 50mV. E a segunda, para determinação da resistividade elétrica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ e da condutividade elétrica, utilizando-se as equações 14 e 15, respectivamente. Par a determinação

da resistência elétrica das pastilhas, elas foram lixadas, polidas e receberam uma fina camada de tinta prata em suas faces. Após secarem, outra fina camada, da mesma tinta, foi novamente aplicada para fixação de dois fios condutores. Pelo fato de as medidas de resistência elétrica terem sido realizadas em um impedancímetro, os valores registrados no equipamento, estiveram configurados com ângulo de defasagem (figura 10), entre a componente imaginária e a real, o mais próximo de zero. Dessa forma, tem-se a leitura da parte real da resistência, sem a contribuição da parte imaginária.

Figura 10- Diagrama de Argan para impedância.



Z' - resistência real, Z'' - resistência imaginária, $|Z|$ - impedância, θ - Ângulo de defasagem. Fonte: o autor.

Em posse dos dados da resistência elétrica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$, a sua resistividade elétrica foi determinada respeitando-se a segunda lei de ohm, dado em função da área da seção transversal e espessura da pastilha (equação 13 e 14).

$$A = \pi r^2 \quad 13$$

Onde:

π – 3,14

r – raio da seção transversal da pastilha (cm)

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad 14$$

Onde:

ρ – resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)

A – área da seção transversal (cm^2)

R – Resistência elétrica média medida no experimento (Ω)

L – Espessura da pastilha de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ (cm)

Logo, pelo cálculo do seu recíproco, temos a condutividade elétrica (S/cm) do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ como sendo:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad 15$$

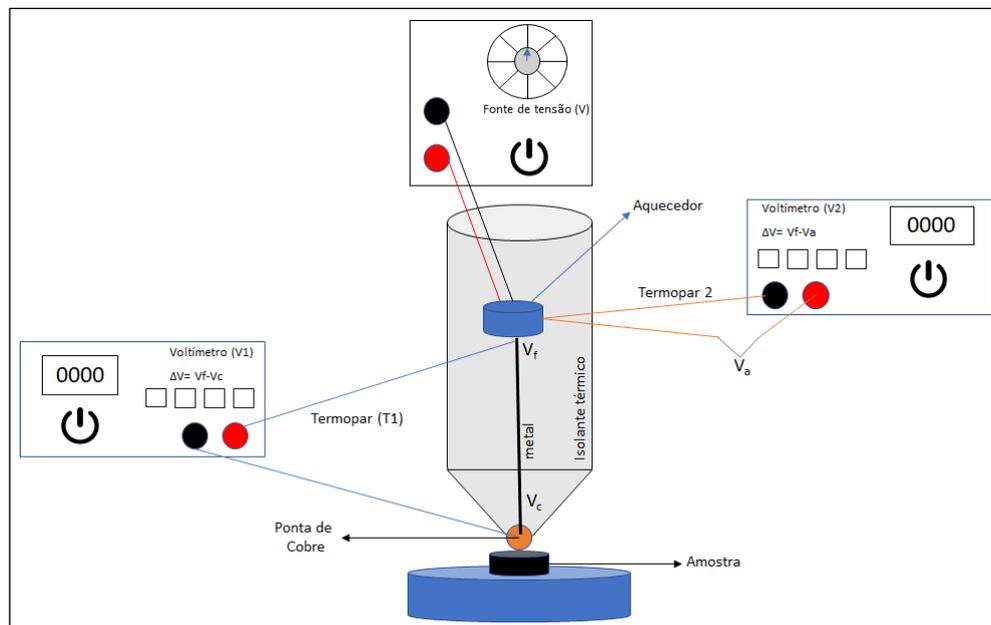
4.9.2. Condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$

A Condutividade térmica descreve a capacidade de um material em transportar energia na forma de calor, devido a uma diferença de temperatura aplicada em suas extremidades. Essa condutividade é determinada pela soma das conduções por fônons (vibrações na rede cristalina) e pela mobilidade dos portadores de carga (ver tópico 3.3.2). Em materiais cerâmicos, a condução majoritária ocorre através dos fônons e uma menor contribuição pela presença de elétrons ou buracos livres. (HASHIMOTO; KUSUNOSE; SEKINO, 2009).

No presente trabalho, as condutividades térmicas do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ foram realizadas pelo método do contato transitório, conhecido como comparador térmico, pelo qual, uma ponta de cobre aquecida a aproximadamente 60°C estabelece um contato com a pastilha, e conforme alguns cálculos e interpretações gráficas, que serão apresentados, pôde-se determinar a condutividade térmica. Essas medidas foram realizadas em diferentes pontos da amostra, para assim minimizar a interferência das imperfeições da superfície, bem como a variação da composição, obtendo-se um valor médio mais representativo da amostra.

O experimento foi realizado na Universidade Federal de Minas Gerais, no laboratório de Física de Superfícies, coordenado pelos professores Doutores Vagner Carvalho e Edmar Soares, que desenvolveram e aperfeiçoaram um comparador térmico, capaz de auxiliar na determinação da condutividade térmica. O princípio de funcionamento desse equipamento é apresentado no desenho esquemático na figura 11.

Figura 11 – Desenho esquemático do funcionamento do comparador térmico para determinação da condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$

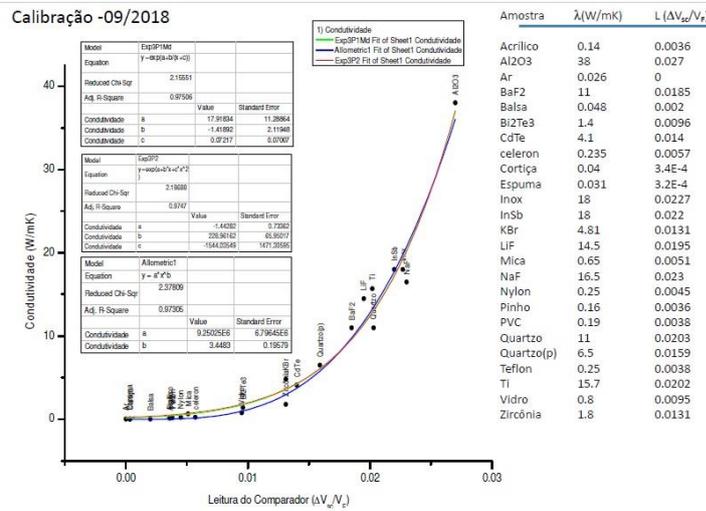


V_c → Temperatura indicada pela junção na área de contato com a amostra. V_f → Temperatura indicada pela junção na área de referência (fonte de calor). V_a → Temperatura da amostra (normalmente a temperatura ambiente). $\Delta V = V_f - V_c$ → tensão indicada pelo termopar (T1) correspondente a diferença de potencial entre a fonte de calor e área de contato com a amostra. $V_f - V_a$ → tensão indicada pelo termopar (T2) correspondente a diferença de potencial entre a fonte de calor e o ar (temperatura que a amostra se encontra antes do contato). Fonte: o autor

Como indicado na figura, o procedimento inicial foi registrar a tensão do voltímetro (V1), sem o contato com a amostra (V_{sa}), obtendo-se o valor de tensão $V_{sa} = V_f - V_c$. Posteriormente, estabeleceu-se o contato da ponta de cobre com a amostra e um novo valor de tensão em V1 (V_{ca}) foi registrado, obtendo-se o valor de tensão $V_{ca} = V_f - V_c$. Durante o todo experimento, o voltímetro V2 apresentou um outro valor de tensão aplicado aos cálculos (V_{fa}), com o intuito de corrigir possíveis flutuações na temperatura, tanto da fonte de calor quanto na temperatura da amostra. Em posse das tensões lidas sem a amostra (V_{sa}) e com a amostra (V_{ca}), os valores resultantes pertencentes as amostras foram determinadas pela subtração desses dois parâmetros e esses resultado dividido por V_{fa} , tendo então $[(V_{sa} - V_{ca}) / V_{fa}]$.

Para a determinação dos valores de condutividade térmica das amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$, a temperatura ambiente, foi realizada uma curva de calibração, utilizando amostras de diferentes materiais (figura 12). Através do conhecimento prévio de suas condutividades térmicas (dada pela literatura) a temperatura ambiente, os parâmetros $[(V_{sa} - V_{ca}) / V_{fa}]$ desses materiais foram determinados, utilizando os mesmos procedimentos descritos anteriormente.

Figura 12 – Curva e materiais utilizados na calibração do comparador térmico para determinação da condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$



Fonte: Carvalho, Soares (2018)

No presente gráfico, dentre os modelos matemáticos presentes na figura 12, o que melhor ajustou as curvas obtidas foi o modelo alométrico, apresentado a seguir.

$$y = a \cdot x^b \quad 16$$

Onde:

Y - Condutividade térmica (W/mK)

X - $[(V_{sa}-V_{ca})/V_{fa}]$

a - $9,2502 \times 10^6 \pm 0,7964$

b - $3,4483 \pm 0,1958$

Dessa forma, em posse dos parâmetros $[(V_{sa}-V_{ca})/V_{fa}]$, utilizou-se a curva de calibração e os valores de condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ foi determinado.

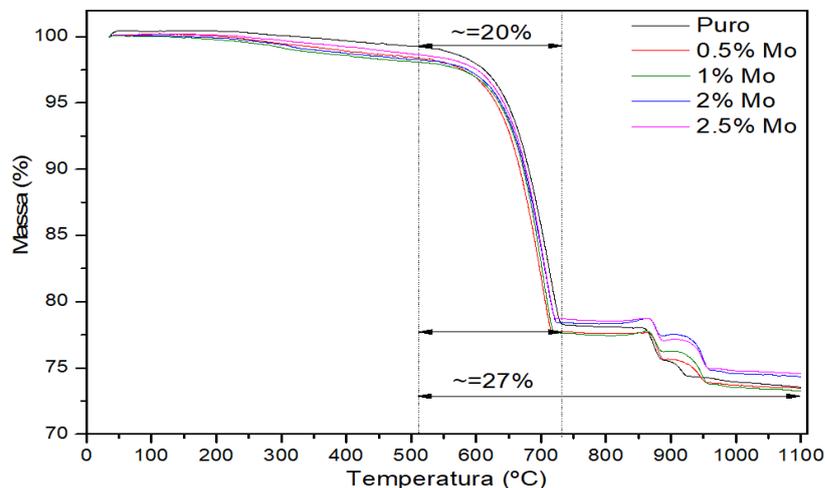
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo, serão expostos os resultados e discussões referentes as caracterizações físico químicas e morfológicas do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dopado com molibdênio, em substituição ao cobalto, nas concentrações de 0,5, 1, 2 e 2,5%.

5.1. Termogravimetria dos pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$

As figuras 13,14 e 15 ilustram os resultados das análises de Termogravimetria (TG), primeira derivada da TG em função da temperatura (DTG) e a análise térmica diferencial (DTA), obtidas entre 30 e 1100°C, respectivamente. Na figura 13 foram identificados quatro eventos de perda de massa: o primeiro situado próximo a temperatura de 200°C; o segundo observado próximo a 500°C e dois eventos de perda de massa próximas as temperaturas de 860°C e 890°C.

Figura 13– Termogravimetria de diferentes amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas após síntese pelo método da reação do estado sólido.

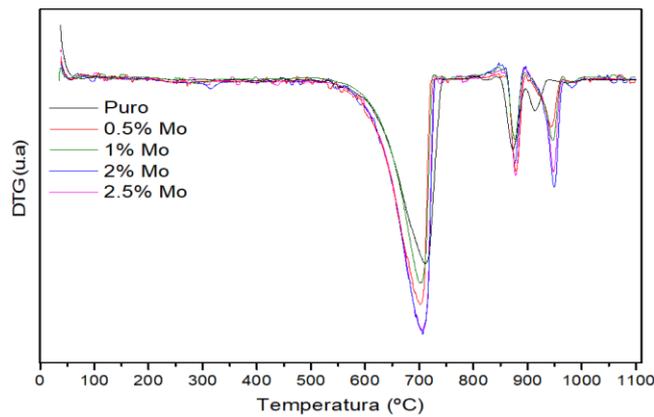


Fonte: o autor.

O leve decréscimo observado próximo a 200°C possivelmente está atribuída a perda de umidade (H_2O) absorvida pela amostra, proveniente do ambiente (NING YU *et al.*, 2014). O segundo evento, que conforme a figura 13, representou a maior perda de massa envolvida em todo o processo de medida, está associada a decomposição do CaCO_3 em CaO , seguida da formação da fase desejada, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, como observado por Presečnik e Bernik, (2016). Entre as temperaturas de 500 e 730°C, os autores destacam que se trata de uma região da formação do CaO devido a liberação do CO_2 provenientes do precursor CaCO_3 e após esse processo, tem-se a difusão dos precursores presentes, formando-se o Cobalato de Cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$). Este evento de perda de massa ocorreu, conforme a DTG (figuras 14), com uma maior velocidade de em aproximadamente 700°C e correspondeu a dois eventos endotérmicos (DTA) próximos a 400 e 715°C, respectivamente (figura 15). Ao final do processo, a figura 14 revelou dois eventos de transformação, de cunho exotérmico, com maior velocidade próximo a 870°C e 950°C,

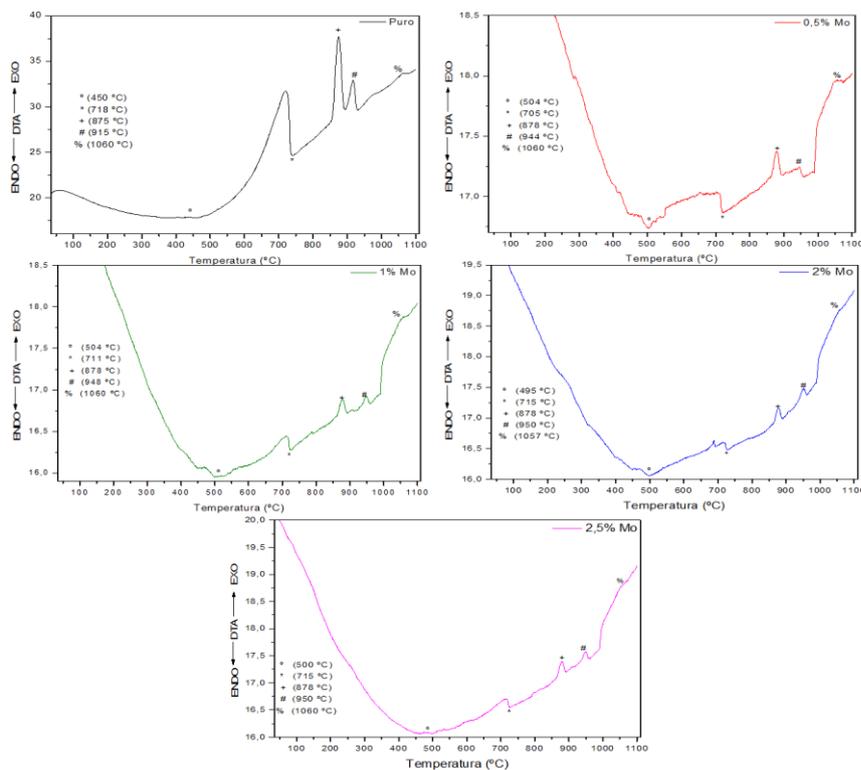
correspondentes as duas últimas perdas de massa próximo a 860°C e 890°C. Ambos eventos, de acordo com a literatura, são referentes a decomposição do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, seguida da decomposição do $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ em CaO e CoO , respectivamente. (DELORME *et al.*, 2015; PRESEČNIK; BERNIK, 2016; SEDMIDUBSKY *et al.*, 2012).

Figura 14 – Derivada da curva de termogravimetria (DTG) de amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas após síntese pelo método da reação do estado sólido.



Fonte: o autor

Figura 15 – Análise Térmica Diferencial (DTA) do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidos após síntese pelo método da reação do estado sólido.



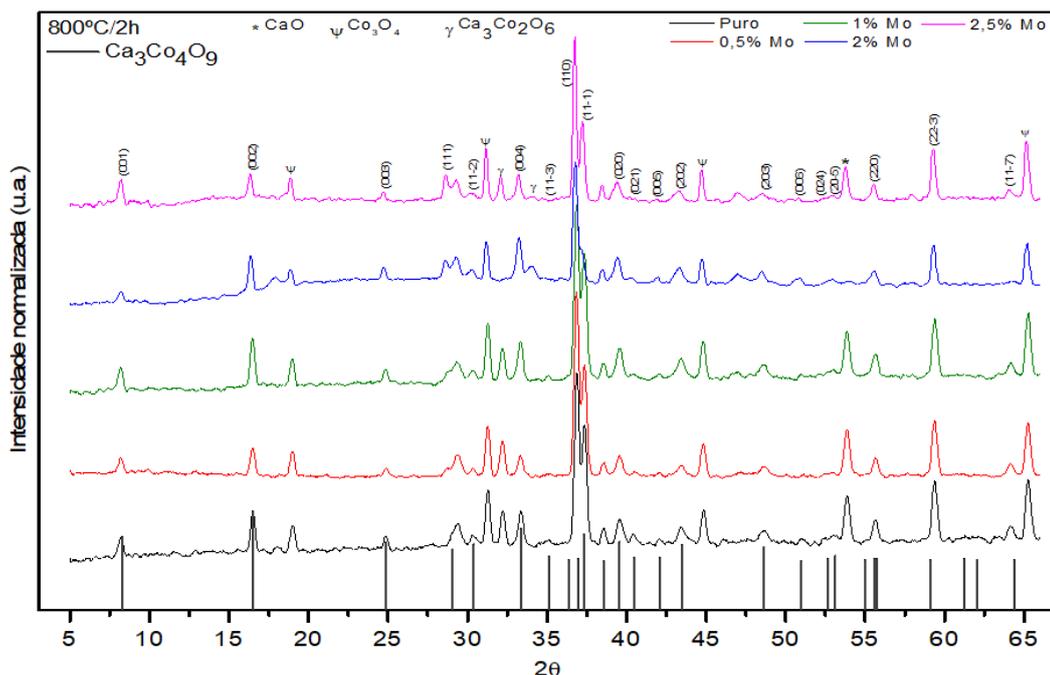
Fonte: o autor

Para todos os eventos apresentados, observou-se que o comportamento térmico nas amostras com diferentes concentrações de molibdênio foi praticamente análogo. Logo, foi possível a definição de uma mesma temperatura de calcinação para todas as amostras. Dessa forma, após a interpretação conjunta das figuras 13, 14 e 15, sugeriu-se a calcinação do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nas temperaturas de 800 e 900°C. Nesse interim, em posse desses dados e com uma análise conjunta com a difração de raio X das amostras (apresentada na próxima seção), foi possível determinar a temperatura que melhor adequou a obtenção do material no estado monofásico.

5.2. Difração de Raio X dos pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$

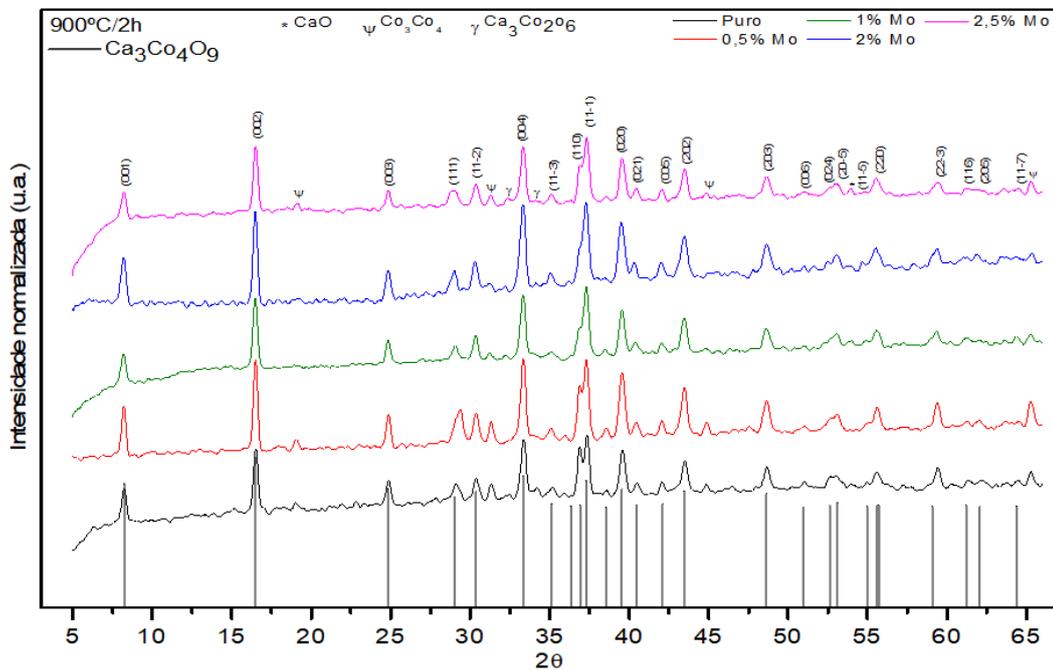
Os difratogramas das figuras 16 e 17 ilustram os padrões de difração de raios X do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$, obtidos após calcinação em forno convencional nas temperaturas de 800 e 900°C por 2 horas. Os difratogramas indicam a formação da fase monoclinica $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (em cinza), seguida da presença de fases secundárias. As fases foram indexadas após comparação com o padrão de difração da ficha cristalográfica obtidas do banco de dados da *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Figura 16 – Difratogramas de Raios X de amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ calcinadas a 800°C em forno convencional.



u.a – Unidade Arbitrária. Fonte: o autor

Figura 17 – Difratomogramas de Raio X de amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ calcinadas a 900°C em forno convencional



Fonte: o autor

Os picos de difração pertencentes ao $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, indexados após comparação com a ficha nº 21-0129 (figura 16 e 17), corroboram com os dados da termogravimetria, ao qual foi possível observar a presença majoritária dessa fase nos difratogramas. Por outro lado, em ambos difratogramas observou-se também a presença de picos de difração atribuídos a fases secundárias, identificados como $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (JCPDS N°.89-0630), CaO (JCPDS N°.37-1497) e Ca_3O_4 (JCPDS N°.43-1003).

Ainda que calcinados em diferentes temperaturas (800°C e 900°C), os difratogramas demonstram que, em ambos os casos, os padrões de difração são muito semelhantes, seja em relação a posição da fase principal e às fases secundárias. Frente a esse fato, em uma análise mais detalhada das figuras 16 e 17, elas revelaram uma diferença referente as intensidades dos picos do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$, assim como das fases secundárias. Siqueira (2013) explica que se pode sugerir a quantidade relativa das fases presentes nas amostras através do estudo das intensidades dos picos. Nesse ponto, pode-se observar, qualitativamente, que as amostras calcinadas a 800°C apresentaram picos de segunda fase consideravelmente mais intensos comparados as amostras calcinadas a 900°C , junto a picos mais intensos do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ na mesma temperatura.

Outro fato destacado, é a ausência fases associadas ao molibdênio, uma vez que o equipamento pode não ter a resolução necessária para identificar as concentrações aplicadas ao material (0,5, 1, 2 e 2,5% em mol). Para tanto, uma interessante análise na difração de raios X permite sugerir se o elemento dopante aderiu a sua estrutura. Trata-se da visualização de leves deslocamentos angulares (2θ) do pico de difração, para maiores ou menores valores. Prasoetsopha *et al.*(2014) explica que esse deslocamento está associado ao tamanho do raio atômico do átomo da matriz estrutural, no caso do presente trabalho, o cobalto, e ao tamanho do raio iônico do dopante, o molibdênio, além do seu estado de oxidação (N_{ox}). O autor destaca que deslocamentos para ângulos maiores são devidos à substituição do átomo da matriz por um átomo (dopante) com raio iônico menor a ele, já o deslocamento para ângulos menores, por sua vez, é um indicativo da substituição do átomo da matriz por um elemento de raio iônico maior a ele. Em face disso, a fim de evidenciar esse comportamento nas amostras calcinadas a 800 e 900°C, ampliou-se a região próximo a 33,3° no plano cristalográfico (004) (figuras 16 e 17), conforme ilustrado nas figuras 18 e 19.

Figura 18 – Ênfase do plano (004) no difratogramas de raios X da amostras de $Ca_3Co_4(1-x)Mo_xO_9$ calcinadas a 800°C em forno convencional

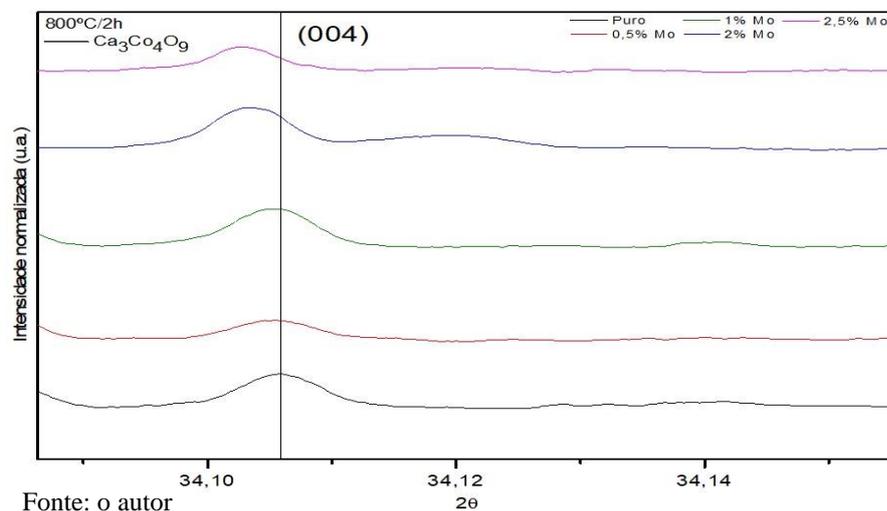
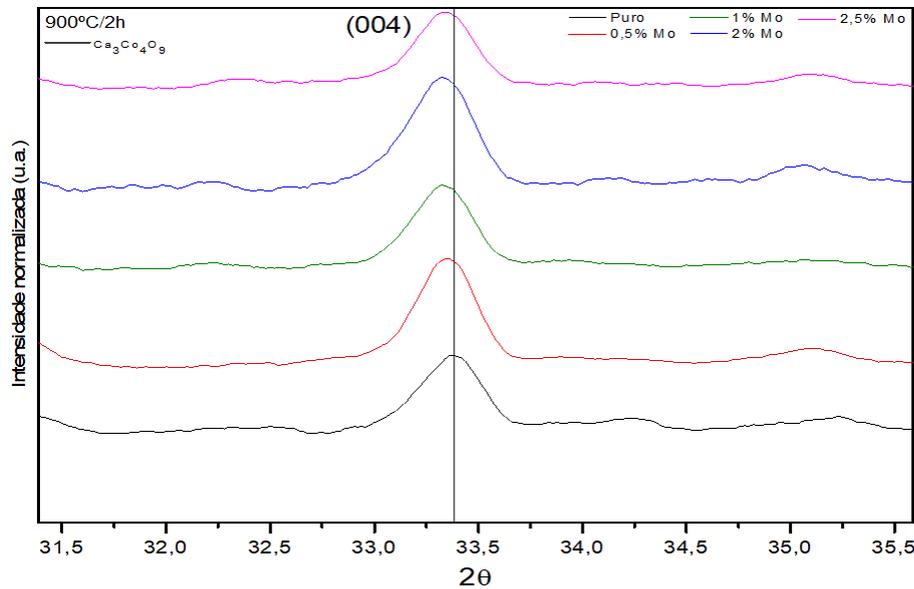


Figura 19 – Ênfase do plano (004) no difratogramas de raios X da amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ calcinadas a 900°C em forno convencional



Fonte: o autor

Conforme ilustrados nas figuras, a ampliação próxima ao plano (004) revelou que, a medida em que as concentrações crescentes de MoO_3 foi adicionada a estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, houve um deslocamento angular para menores valores de 2θ . Esse comportamento confirma aquele reportado pela literatura, sugerindo-se que, no presente trabalho, foi possível a incorporação do molibdênio a estrutura do material de estudo. Dessa forma, pode-se também sugerir em qual subcamadas da rede cristalina do material (CoO_2 ou Ca_2CoO_3), o dopante incorporou-se. Para essa análise, faz-se necessário conhecer os valores dos raios iônicos e os estados de oxidação desses elementos, apresentados conforme tabela 2

Tabela 2 – Raio iônico e nox do cobalto nas respectivas subcamadas e do dopante molibdênio

| Subsistema/Dopante | Nox | Raio iônico (Å) | Condições de deslocamento | Referências |
|---------------------------|-----------|-----------------|---|---|
| Ca_2CoO_3 | $2^+/3^+$ | 0,745 / 0,545 | Ângulos maiores (Raio atômico do dopante menor) | R.D. Shannon, 1976; K. Nagasawa <i>et al.</i> , 2009; |
| CoO_2 | $3^+/4^+$ | 0,545 / 0,53 | | |
| MoO_3 | 6^+ | 0,6 | Ângulos menores (Raio atômico do dopante maior) | FU <i>et al.</i> , 2011 |

Fonte: o autor

Visto pela complexa estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ na forma de camadas (figura7- página 31) e a diferença no Nox dos elementos presentes, sugere-se que provavelmente o molibdênio substituiu o Co^{3+} ou Co^{4+} do subsistema CoO_2 , devido ao Mo^{6+} possuir um raio iônico maior do que ambos. Fato que não foi observado no subsistema Ca_2CoO_3 para o Co^{2+} , que possui raio iônico maior que o molibdênio. Conseqüentemente, os deslocamentos angulares tenderam para menores valores de 2θ , comportamento coerente ao observado por FU e colaboradores (2011), ao qual também utilizou o molibdênio como dopante.

Com base nas análises até aqui apresentados, sugere-se que foi possível a incorporação do molibdênio na estrutura cristalina do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e reforçando o que foi falado anteriormente, a temperatura mais adequada de calcinação para a obtenção do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ foi a 900°C .

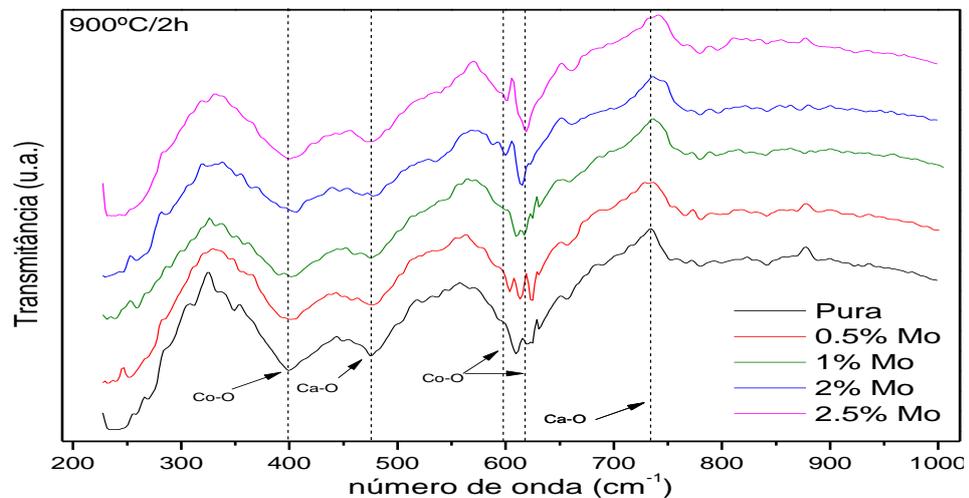
5.3. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para o $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ calcinado a 900°C , são apresentados na figura 20. O intervalo apresentado (200 e 1000cm^{-1}) destaca os modos vibracionais referentes ligações metal-oxigênio (M-O) presentes no material (NAKAMOTO, 2009). De modo geral, os espectros apresentaram bandas de absorção muito semelhantes para todas as amostras, sendo identificadas as vibrações próximas a 400 , 480 , 595 , 616 e 730cm^{-1} .

As bandas de absorção observadas próximas a 595cm^{-1} e 616cm^{-1} , referem-se aos modos vibracionais de estiramento das ligações Co-O, pertencentes as unidades estruturais CoO_2 e Ca_2CoO_3 . Já a banda de absorção observada próxima a 730cm^{-1} está atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação Ca-O, também pertencente a unidade Ca_2CoO_3 (PARK; HAKEEM; CHA, 2016). Essas bandas, permitiu a curto alcance, evidenciar a presença dessas unidades estruturais nas amostras calcinadas a 900°C e que constituem a fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Fato que corroborou com os dados obtidos na difração de raio X (figura 17), reforçando o caráter cristalino do material.

As bandas de absorção observadas próximas a 400 e 480cm^{-1} , são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento do Co-O (KAMOMORI; YAMAGUCHI; SATO, 1967) e do Ca-O (AGILANDESWARI; RUBAN KUMAR, 2014) respectivamente. Esses modos vibracionais são atribuídos aos precursores utilizados no presente trabalho (CaCO_3 e Co_3O_4) e dessa forma, assim como observado na difração de raios X, sugere ser vibrações pertencentes a segundas fases e não as unidades estruturais que compõe o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Figura 20 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dopadas com molibdênio



Fonte: o autor

Analisando-se especificamente as vibrações referentes a ligação Co-O, Makhoul e colaboradores (2013) demonstraram em seu trabalho, que a banda de absorção próxima a 568cm^{-1} é consequência da vibração da ligação Co-O para o Co^{3+} (estrutura octaédrica como destaca o autor) e a banda próxima a 664cm^{-1} é consequência da vibração Co-O para o Co^{2+} . Sabendo-se que o cobalto presente nas subcamadas Ca_2CoO_3 e CoO_2 apresentam os estados de oxidação II e III, conforme apresentado na tabela 2, sugere-se que as bandas observadas próximas a 595cm^{-1} e 616cm^{-1} são referentes a subcamada CoO_2 , que possui exatamente estrutura octaédrica (figura 7) e a subcamada Ca_2CoO_3 , respectivamente. Dados que corroboram com os picos de difração característicos do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (indexados a partir dos planos cristalográficos na figura 16 e 17) apresentados nas medidas de raios X, demonstrando a formação dessas subcamadas através da técnica da espectroscopia na região do infravermelho.

Outro ponto de análise está relacionado as bandas de absorção referentes a ligação Ca-O, ilustrado na figura 20. Junto a banda já citada, pertencente a subcamada Ca_2CoO_3 , a figura demonstra uma banda próxima a 473cm^{-1} , pertencente ao óxido de cálcio (CaO) (GALVÁN-RUIZ *et al.*, 2009), atribuindo tal região a segunda fase.

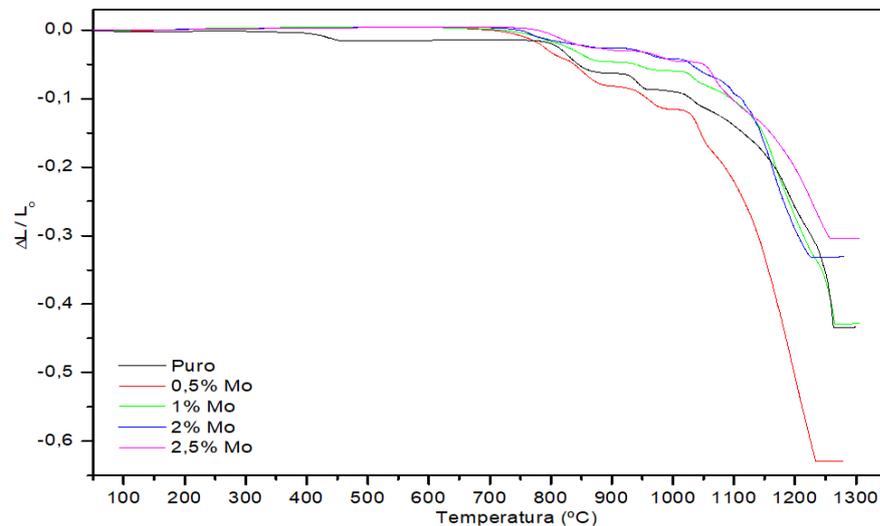
5.4. Dilatometria do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$

Os resultados da dilatometria realizadas nas amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ são ilustradas nas figuras 21 e 22, demonstrando as curvas de retração linear dos corpos cilíndricos (ver tópico 4.5) e as derivadas dessas curvas, respectivamente. De acordo com a figura 21, nota-se que,

entre as temperaturas de aproximadamente 35 a 800°C, não foi observado nenhum processo de retração das amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$, corroborando com os dados apresentados nos ensaios de termogravimetria e difração de raios X, atribuindo a formação da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (página 48 e 50). Por outro lado, acima de 800°C, foi possível observar uma inclinação descendente na figura 21, sugerindo-se ser o início da retração do material, indicando-o como possível região do início do processo de sinterização do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$.

De acordo com a literatura, a sinterização é caracterizada pelo processo de formação dos grãos e contornos de grãos no material (serão evidenciados no tópico 5.6), conferido diferentes níveis de densificação (calculada no tópico 5.5).

Figura 21 – Dilatometria do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas entre 35 e 1300°C



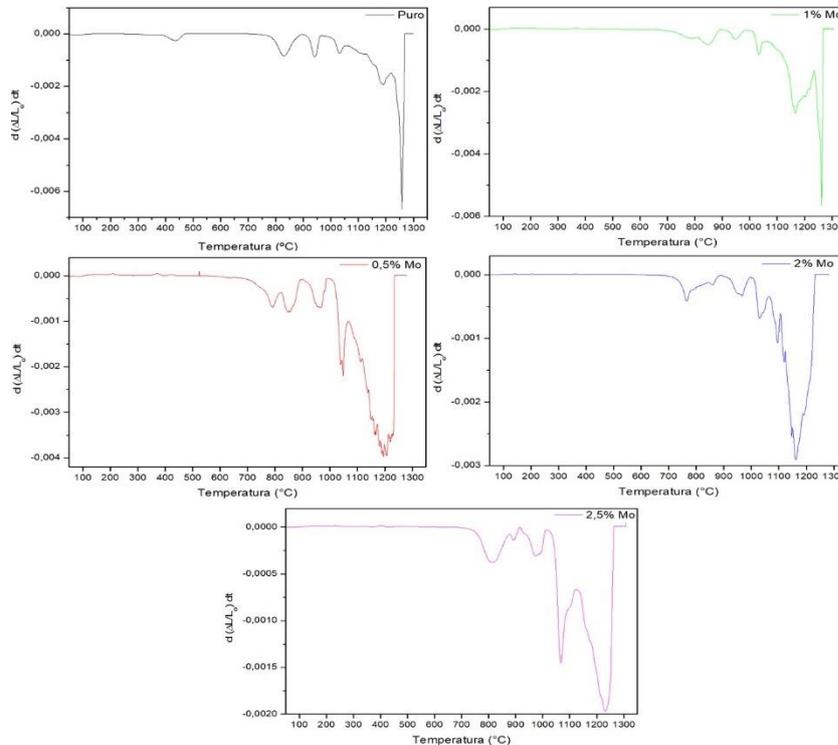
Fonte: o autor

A figura 21 revelou que, dentre todas as amostras, observou-se uma retração linear mais acentuada na amostra contendo 0,5% de molibdênio (curva em vermelho), sugerindo-se ser a amostra que alcançou o maior valor de densificação. Acima da temperatura de 1250°C aproximadamente, nota-se um perfil constante ao longo do eixo y (retração linear), atribuindo-se ao possível término da sinterização das amostras e talvez a região de maior densificação das amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$.

De forma análoga às análises termogravimétricas (página 49), ao longo das séries de derivadas ilustradas na figura 22, é possível observar regiões específicas com sinais de maior intensidade que, possivelmente, são referentes às maiores taxas de retração linear ocorridas no material durante o experimento. Nessa avaliação, pode-se observar regiões próximas a 1200-

1250°C em todas as amostras e próximas a 1050°C, em maior destaque nas amostras contendo 0,5, 1 e 2,5% de Molibdênio.

Figura 22 – Derivadas das curvas de retração do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas entre 35 e 1300°C



fonte: o autor

Conforme descrito na metodologia (ver tópico 4.5), o principal objetivo do ensaio dilatométricos foi a determinação da(s) temperatura(s) de sinterização(ões). Nesse contexto, a sua definição se faz através dos princípios para a obtenção de bons resultados termoelétricos (equação 1 – página 17), ou seja, valores cada vez maiores de condutividade elétrica, combinada a redução dos valores de condutividade térmica. De acordo com a literatura, o aumento da temperatura de sinterização leva ao aumento dos valores de densificação dos materiais (LIU, Y. *et al.*, 2005), contudo, eleva também os valores de condutividade térmica (NING YU *et al.*, 2014). Perante essas condições, sugeriu-se a sinterização das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ nas temperaturas de 1050 e 1250°C, a fim de avaliar quais valores de condutividade elétrica e térmica são alcançados nessas temperaturas.

5.5. Densidades – À verde e relativa

A tabela 3 apresenta os valores de densificação a verde e pelo princípio de Arquimedes, (ver tópico 4.6.2) obtidos para as amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1050 e 1250°C.

Tabela 3 – Densidades relativas à verde (geométrica) e pelo princípio de Arquimedes das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas após sinterização

| Amostra (%) | Técnica | 1050°C | 1250°C |
|-------------|----------------------------------|------------|------------|
| Pura | | 62,35±1,02 | 83,90±1,78 |
| 0,5 | *Densidade à verde (%) | 73,96±0,72 | 90,54±1,35 |
| 1,0 | | 64,90±1,56 | 89,53±1,17 |
| 2,0 | | 62,89±0,80 | 90,54±1,01 |
| 2,5 | | 70,14±1,25 | 87,72±0,20 |
| Pura | | | 67,82±0,89 |
| 0,5 | *Densidade Arquimedes (%) | 77,21±0,80 | 96,83±0,50 |
| 1,0 | | 69,21±0,87 | 95,85±0,38 |
| 2,0 | | 65,63±0,85 | 95,56±0,73 |
| 2,5 | | 75,61±0,83 | 94,87±0,13 |

* Densidades à verde e pelo princípio de Arquimedes, obtidas relativas à densidade real do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ igual à $4,68\text{g}/\text{cm}^3$ (A. C. Masset, 2000) e calculadas conforme tópico 4.6.2. Os valores representam a média com desvio padrão. Fonte: Dados do autor.

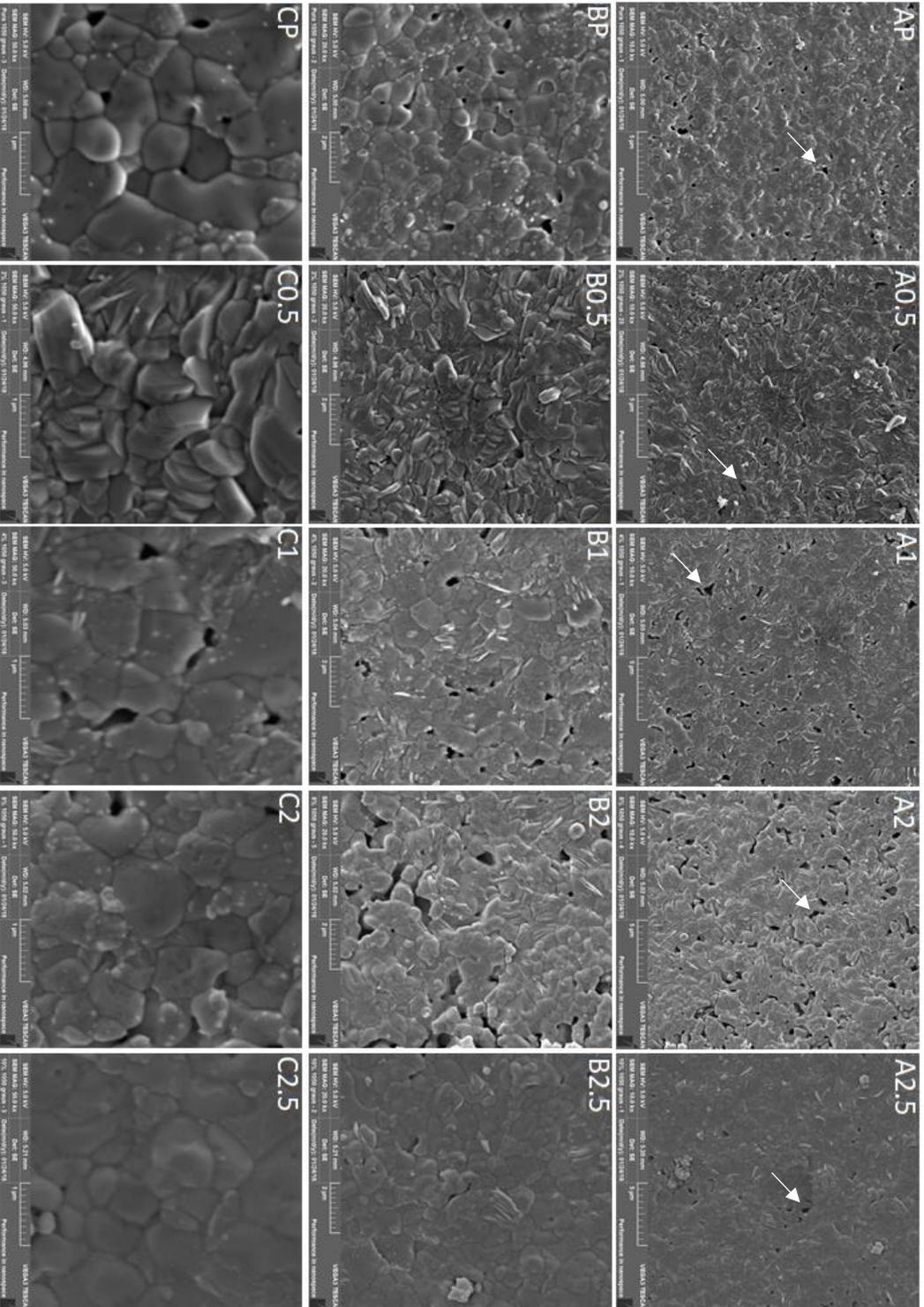
Os resultados apresentados na tabela 3 evidenciaram o aumento da densificação do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ com o aumento da temperatura de sinterização, registrando-se por exemplo, valores acima de 83% quando sinterizados a 1250°C. Os dados da tabela 3 sugerem que a incorporação do molibdênio a estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (destacada na DRX), proporcionou o aumento da sua densificação devido aos seus valores serem superiores a densificação do material puro. Nota-se por exemplo, que a dopagem com 0,5% de molibdênio foi responsável pelos maiores valores de densidade à verde e relativa, em ambas temperaturas que foram tratadas. Esses resultados corroboram com o comportamento observado no ensaio de dilatométrica (figura 21), reforçando a hipótese levantada de que provavelmente essa concentração exibiria os maiores valores de densificação. Em contrapartida, a tabela 3 demonstrou que o aumento da concentração de molibdênio no $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ não foi convertido em aumento da densificação. A amostra contendo 2% por exemplo, a 1050°C, apresentou valores de densidade relativa menores as da amostra pura ou com valores próximos, quando analisada a densidade à verde. Na sinterização a 1250°C, por sua vez, foram observados valores de quase 90%, o que também corroboram com a literatura referindo-se ao aumento da densificação para sinterizações em temperaturas superiores.

5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 23 e 24 ilustram as microestruturas das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas via microscopias eletrônica de varredura. Nessas imagens foi possível visualizar os grãos, contornos de grãos e poros que as constituem, além de permitir estimar o tamanho médio desses grãos nas diferentes temperaturas de sinterização. As figuras demonstram a influência da densificação nas pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$, dada conforme a presença de poros. Nota-se que as microestruturas obtidas a 1250°C praticamente não possuem poros em evidência, contrário ao observado para as amostras tratadas a 1050°C , onde uma expressiva presença de poros pode ser observada, como aquelas indicadas pelas setas em branco.

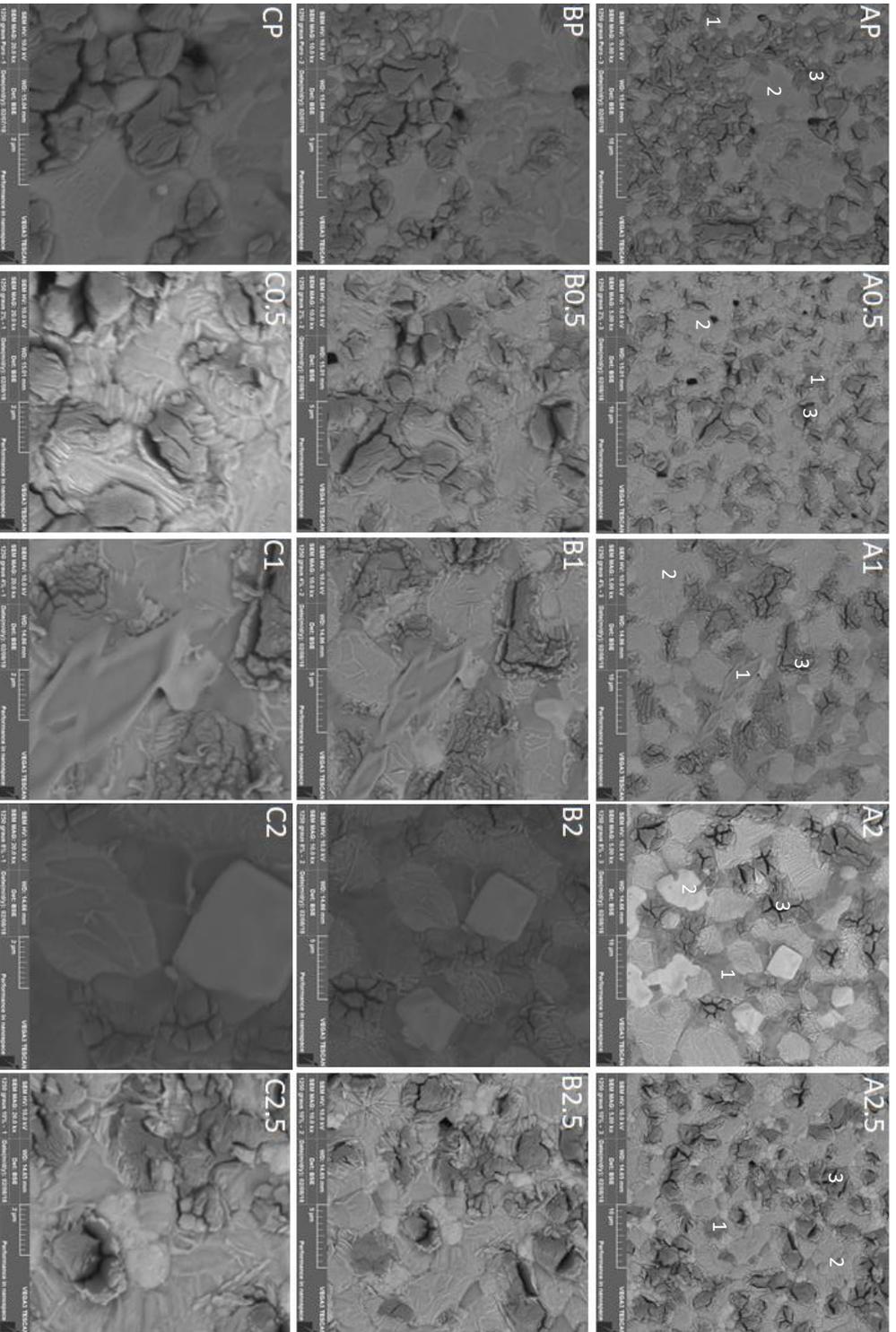
Ressalta-se nesse trabalho que, as microestruturas obtidas na figura 24 foram geradas no modo de elétrons retroespalhado e não em elétrons secundários, como na figura 23. Essa condição foi aquela que permitiu a visualização das microestruturas nas amostras sinterizadas a 1250°C .

Figura 23 – Micrografias do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{O}_9$ obtidas através da MEV após sinterização a 1050°C/2h



Vertical - A,B,C: aumento de 10,000x; 20,000x; 50,000x. Horizontal – Dopagens: Puro, 0,5%, 1%, 2% e 2,5%. Fonte: o autor. Modo de elétrons secundários

Figura 24— Micrografias do $\text{Ca}_3\text{Co}_2(\text{O}_{1-x})\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas através do MIEV após sinterização a 1250°C/2h



Vertical - A,B,C: aumento de 5,000x, 10,000x, 20,000x. Horizontal — Dopagens: Puro, 0,5%, 1%, 2% e 2,5%.. Modo de elétrons retroespalhados. Fonte: o autor.

Conforme indicado pelas setas em branco, a figura 23 demonstrou os poros presentes nas microestruturas do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$. Nessa figura, as amostras contendo 0% e 2% de molibdênio, indicaram, qualitativamente, serem aquelas com a maior presença de poros em suas microestruturas, comparada as demais concentrações. Isso corrobora com os dados da tabela 3 (página 59), por serem as concentrações que apresentaram os menores valores de densificação, logo, maior presença de poros. Por outro lado, a figura 23 revelou que as amostras contendo 0,5% e 2,5% de molibdênio expressaram um comportamento diferente, ou seja, as suas microestruturas indicaram, qualitativamente, serem aquelas com a menor concentração de poros e também estão em acordo com a tabela 3, uma vez que são amostras que expressaram os maiores valores de densificação, comparada as demais concentrações das amostras sinterizadas a 1050°C.

Chaim e colaboradores (2008) e Rocha e colaboradores (2013) destacaram em seus trabalhos que o aumento da temperatura de sinterização tende a aumentar a densificação dos materiais. Esse comportamento pôde ser observado na tabela 3, pelos quais, as amostras sinterizadas a 1250°C apresentaram densificações superiores (valores entre 88 e 97%), as amostras sinterizadas a 1050°C (valores entre 67 e 75%) e quando confrontadas com as figuras 23 e 24, esses dados corroboram com as microestruturas nas respectivas temperaturas, que pôde-se observar a presença quase imperceptível de poros nas microestruturas das amostras sinterizadas a 1250°C e a presença expressivas de poros nas amostras sinterizadas a 1050°C.

Os tamanhos médios dos grãos presentes nas microestruturas das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ foram estimados utilizando-se o método dos interceptos e apresentados na tabela 5. Nesse parâmetro, Zeng e colaboradores (2015) sugerem que o tamanho médio de grãos aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Esse comportamento não foi evidenciado no presente trabalho, as amostras sinterizadas a 1250°C revelaram tamanho médios de grãos menores a aqueles apresentados para as amostras tratadas a 1050°C, como pode ser observado na tabela a seguir.

Tabela 4 – Tamanho médio de grãos calculados pelo método dos interceptos para as amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1050 e 1250°C.

| Concentração (%) | Tamanho médio de grãos (μm) | |
|------------------|--|---------|
| | 1050°C | 1250°C |
| Puro | 1,8±0,3 | 0,4±0,1 |
| 0,5 | 2,1±0,2 | 0,4±0,1 |
| 1 | 2,0±0,2 | 0,3±0,1 |
| 2 | 2,2±0,2 | 0,3±0,1 |
| 2,5 | 2,0±0,3 | 0,4±0,1 |

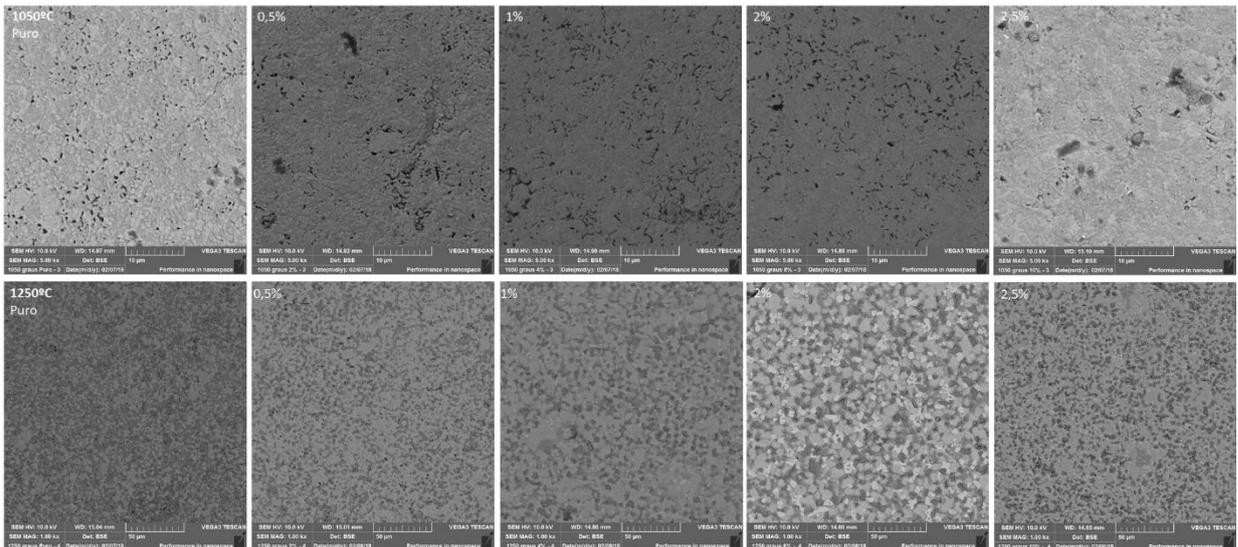
Os valores representam a média seguida do desvio padrão. Fonte: o autor

A tabela 5 revela que os tamanhos médios de grãos praticamente não sofreram alterações consideráveis com a adição de molibdênio, por outro lado, o aumento da temperatura de sinterização não elevou o tamanho médios dos grãos como esperado, esses diminuíram em mais da metade do seu tamanho, como pode observar nas amostras tratadas a 1250°C. Considerando que o tempo de sinterização também é um fator determinante (diretamente proporcional) no tamanho médio dos grãos (Melo júnior Muccillo, 2013) e que para o presente trabalho foi de duas horas em ambas temperaturas de sinterização (ver tópico 4.5), investigou-se de forma detalhada possíveis hipóteses para esse fato. Nesse contexto, destacando-se a figura 24, pode-se observar que se trata de uma microestrutura com aspecto muito heterogêneo, ou seja, os grãos apresentam-se com diferentes tonalidades de cinza, destacados pelos números 1,2 e 3, passível de ser detectado devido ao modo de medida realizado (elétrons retroespalhados).

Frente a isso, a princípio de comparação, realizou-se a mesma medida por elétrons retroespalhado nas amostras tratadas a 1050°C e curiosamente, conforme figura 25, tal comportamento não foi observado. Nessa temperatura, as microestruturas exibiram uma tonalidade homogênea de cinza em todas as concentrações, constatando-se ser uma especificidade das amostras sinterizadas a 1250°C. Não obstante, Kahraman e colaboradores (2015) demonstraram em eu trabalho que, após tratarem as amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ adicionando-se prata a sua estrutura e sinterizando o material a 1200°C, a imagem gerada via elétrons-retroespalhados também apresentou uma superfície homogênea, sem qualquer alteração na

tonalidade cinza, reiterando a especificidade desse comportamento nas amostras do presente trabalho.

Figura 25 – Micrografias do $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidas pelo modo de elétrons retroespalhados

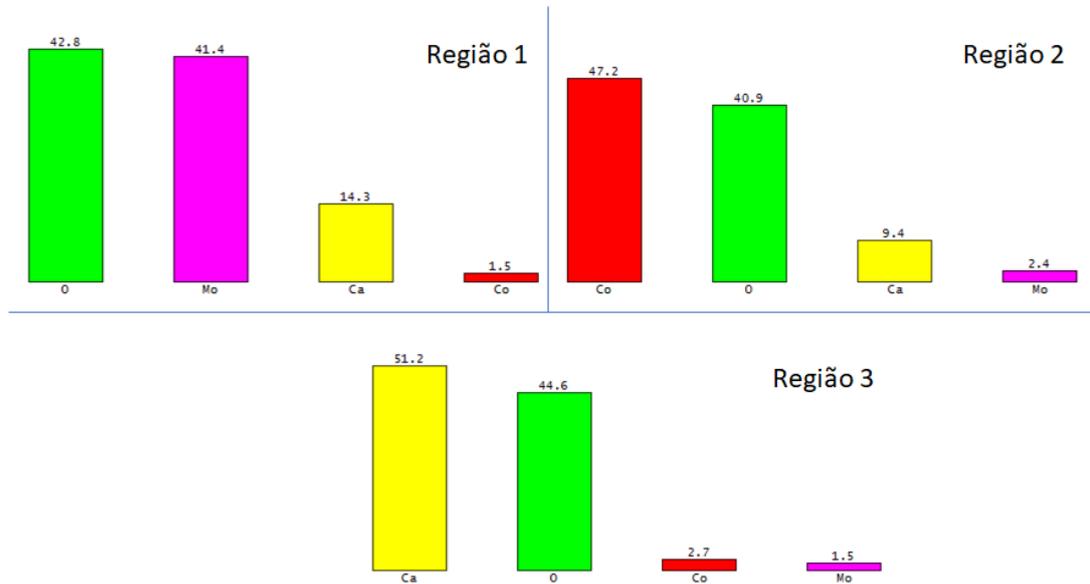


Horizontal: concentrações de 0,5, 1, 2 e 2,5% de molibdênio. Vertical: Temperaturas de sinterização das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$. Fonte: o autor.

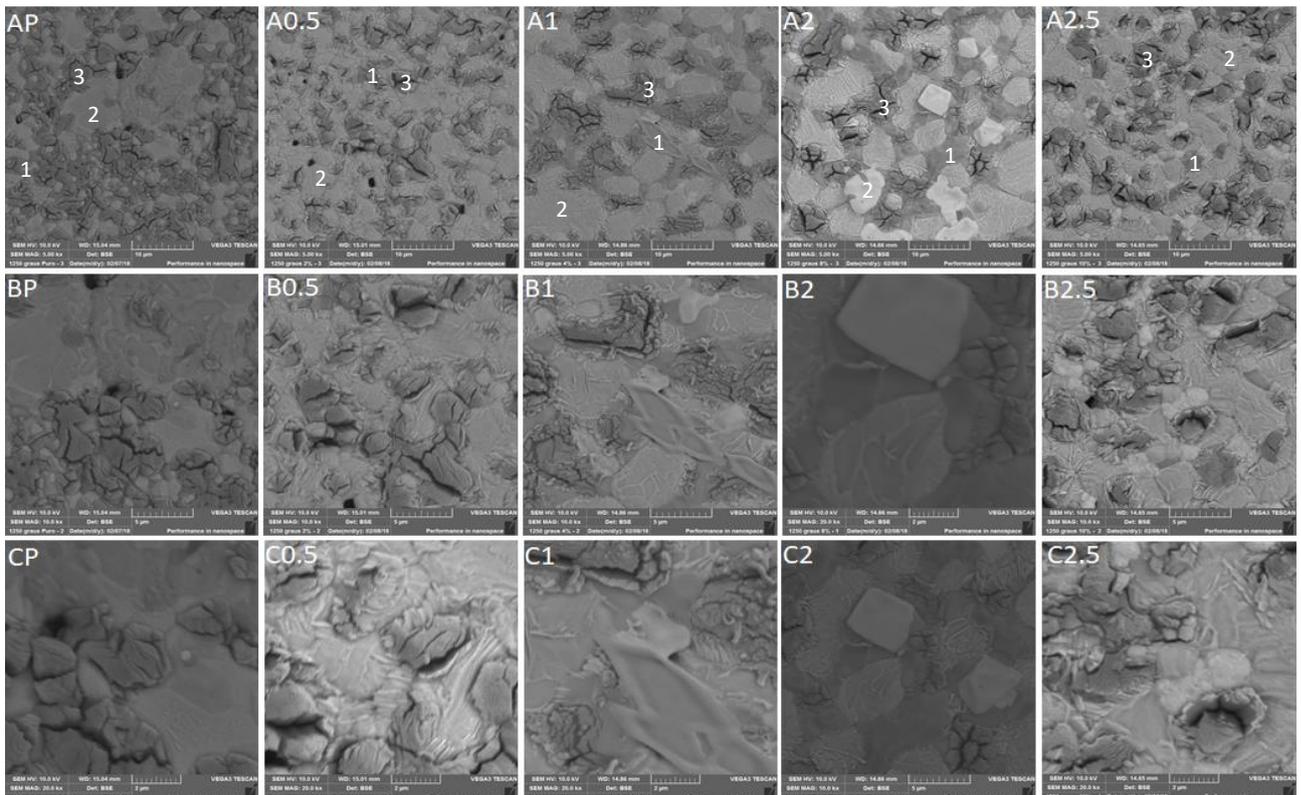
Em face do comportamento da redução do tamanho médio de grãos conforme o aumento da temperatura, sugere-se duas hipóteses para explicá-los: Primeira é a coexistência a 1250°C, de três distintas fases diferentes da desejada ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$). Sugere-se que as diferentes regiões indicadas na figura 2 são atribuídas a diferentes proporções de Cálcio, Cobalto, Molibdênio e Oxigênio. Provavelmente elas possuem propriedades distintas que resultaram em grãos com tamanhos médios diferentes do esperado. A segunda hipótese está associada à dificuldade de se distinguir o que é grão e contorno de grãos nas micrografias da figura 24. Sugere-se que, provavelmente, a temperatura aplicada ao material foi muito elevada ao ponto de resultar em decomposição dos grãos.

Para uma análise mais profunda dessas hipóteses, a figura 28 apresenta diagramas resultantes das medidas de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) realizadas nas três regiões destacadas na figura 24. Com essa análise, foi possível investigar, conforme as diferentes tonalidades de cinza, uma possível formação de multifases nas pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1250°C e discriminar a caráter composicional, como estavam as proporções de cada elementos que constituem o material em cada grão.

Figura 26 – Proporções de cada elemento constituinte das amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1250°C , obtidas através das medidas de EDS e MEV da pastilha sinterizada a 1250°C e MEV das pastilhas sinterizadas a 1250°C



fonte: o autor



Vertical - A,B,C: aumento de 5.000x, 10.000x, 20.000x. Horizontal – Dopagens: Puro, 0,5%, 1%, 2% e 2,5%.. Modo de elétrons retroespalhados. Fonte: o autor.

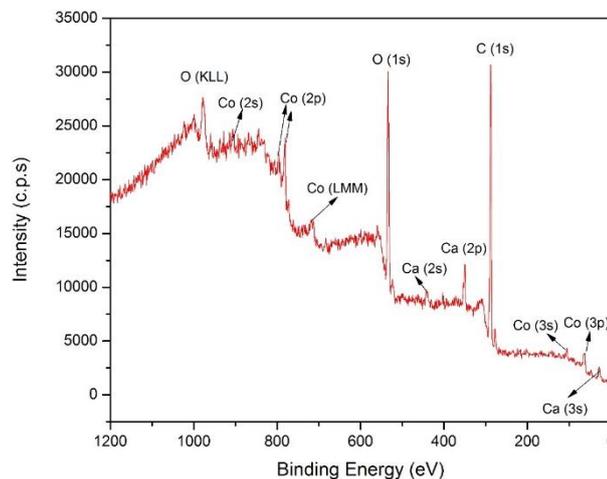
De acordo com a figura 26, a primeira região demonstrou ser rica em molibdênio e quase ausente de cobalto, a segunda, rica em cobalto e a terceira região, trata-se um local rico em cálcio, onde os grãos possuem grande presença de fissuras em toda sua extensão. Nesse interim,

mediante as hipóteses levantadas, sugere-se que o comportamento anormal observado nas pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ foi provocado devido a dissociação dos grãos em grão menores, provocado pelo tratamento do material a 1250°C . Acredita-se que essa dissociação levou a redução do tamanho médio dos grãos, comparado aos das pastilhas tratadas a 1050°C e a formação de diferentes fases (diferentes tonalidades de cinza). Esse fato leva a crer que a temperatura de 1250°C é muito elevada no processamento das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$, como evidenciado pela presença de fissuras na região rica em cálcio, o que provocou uma instabilidade no sistema, inviabilizando a obtenção de um material monofásico.

5.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios (XPS)

A Espectroscopia XPS foi realizada na amostra de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dopada com 0,5%, 1%, 2,5% de Molibdênio e sinterizada a 1250°C conforme disponibilidade dos colaboradores. Os resultados demonstraram-se idênticos, sendo apresentado nessa seção portanto, os resultados da amostra contendo 1% de Molibdênio. O espectro de XPS da amostra de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -1% de Molibdênio é a apresentado de acordo com a figura 27.

Figura 27: Espectro XPS de baixa resolução da amostra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ – 1% Mo



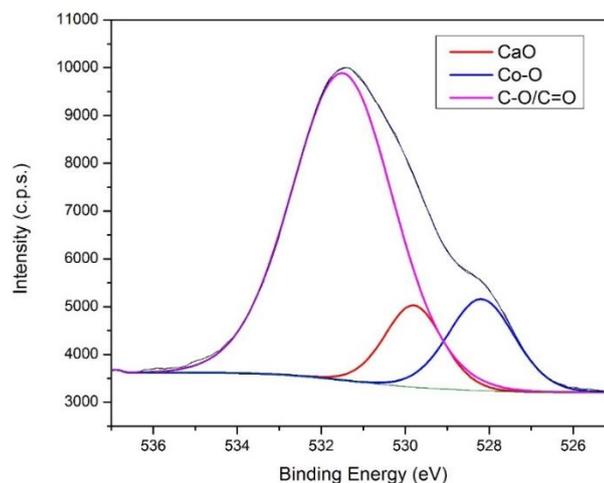
Fonte: o autor

É possível observar que os picos medidos no espectro XPS (figura 27) de baixa resolução, correspondentes aos elementos carbono e oxigênio, são mais intensos quando comparados aos picos correspondentes aos demais elementos. Isso se deve ao fato de não ter sido feito nenhum tratamento superficial, a fim de minimizar a contaminação superficial da amostra, devido a sua exposição à atmosfera. Ao remover a fração desses elementos, a fração

de cobalto e cálcio na superfície da amostra aumenta para cerca de 8,5% e 9%, respectivamente. Não foi observada quantidade expressiva de molibdênio nesta amostra e em nenhuma das outras duas, possivelmente em virtude da baixa concentração desse dopante na estrutura do material, além também de tratar-se uma análise superficial, supondo-se que o molibdênio possa estar distribuído por camadas mais profundas da pastilha.

Em uma análise específica, a figura 28 mostra o espectro de alta resolução na faixa de energia do oxigênio (O1s). Nela é possível observar um pico máximo em 531,31 eV, ao qual após uma deconvolução utilizando-se de do ajuste com 3 gaussianas, identificou-se três picos presentes próximas a essa região

Figura 28: Espectro XPS de alta resolução da amostra da amostra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 - 1\% \text{ Mo}$ na faixa de energia do oxigênio 1s.



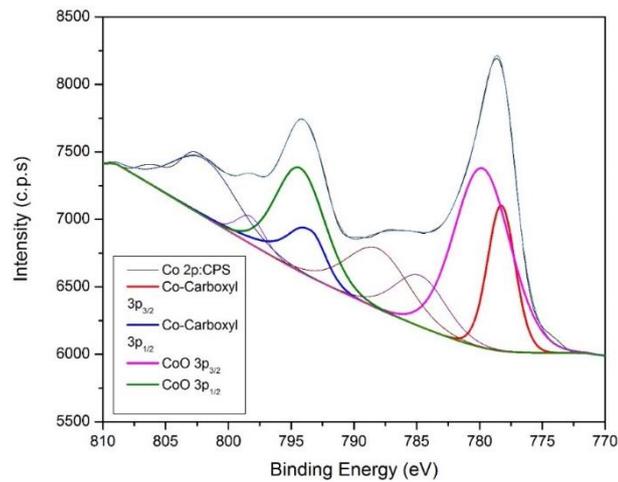
Fonte: o autor

Em 528,2 eV pode observar um pico gaussiano referente a ligação com cobalto, somando 14,5% de todo o oxigênio da amostra (Molder, *et al.*, 1992). O pico gaussiano próximo a 529,8 eV indica a existência de ligação do tipo cálcio-oxigênio, possivelmente referente ao CaO e soma cerca de 11,3% da amostra (DEMRI; MUSTER, 1996). O pico gaussiano mais intenso visto próximo a 531,5 eV, representa as contaminações presentes na superfície da amostra somando cerca de 74,3% de todo o oxigênio da amostra. Nessa região, o formato da curva é bastante similar ao encontrado por LI e colaboradores (2015) para a fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, inclusive o ombro observado na posição de aproximadamente 528 eV

O espectro de alta resolução na faixa de energia do cobalto (Co2p) pode ser visto na figura 29. O pico em 779,8 eV corresponde a ligações de cobalto e oxigênio (Co-O), provavelmente relacionadas a fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (NONG; OHTAKI, 2006), correspondendo a 71%

do cobalto total da amostra, enquanto que o pico na posição de 778.3 eV indica a presença de cobalto ligado a carbonila (C=O), correspondendo a 29% do cobalto total (ZHANG, T. *et al.*, 2017).

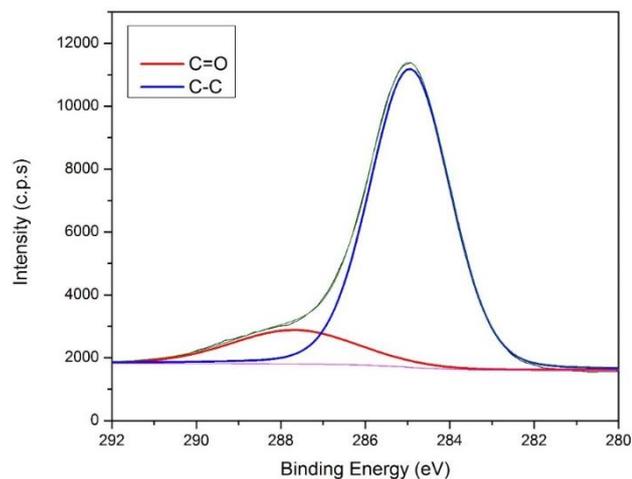
Figura 29: Espectro XPS de alta resolução da amostra da amostra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 - 1\% \text{ Mo}$ na faixa de energia do cobalto 2p.



Fonte: o autor

Na figura 30 é possível observar o espectro de alta resolução na faixa de energia do carbono (C1s) que possui um pico medido em 285 eV e um ombro em 287,7 eV que correspondem a ligações do tipo C-C e C=O, respectivamente. Cerca de 15% do carbono total da amostra está sob forma de carbonila.

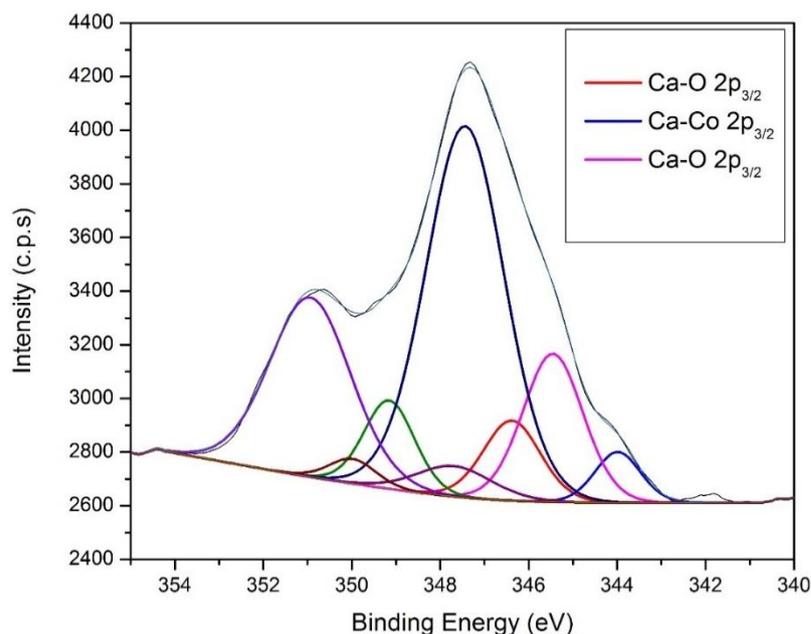
Figura 30: Espectro XPS de alta resolução da amostra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 - 1\% \text{ Mo}$ na faixa de energia do carbono 1s.



Fonte: o autor

Na figura 31 é possível observar o espectro de alta resolução na faixa de energia do cálcio (Ca2p). É possível notar um ombro no pico correspondentes ao nível 2p_{3/2} medido, no qual pôde-se ajustar um pico gaussiano em 344 eV. Esse pico provavelmente está relacionado a ligação metálica do tipo Ca-Co (menos de 4% do cálcio). Os picos gaussianos ajustados em 346,38 eV e 345,5 eV (7% e 13% do cálcio total da amostra, respectivamente) correspondem a ligações com oxigênio e podem estar relacionados a presença de duas fases de CaO. O pico em 347.4 eV é o pico mais pronunciado, corresponde a 44% do cálcio da amostra, provavelmente está relacionado a ligação com carboxila, o que fica mais evidente se comparado a posição dos demais picos Ca3p (25 eV) Ca3s (44,5 eV) e Ca2s (438 eV), possivelmente CaCO₃ ou Ca(HCOO)₂ (DEMRI; MUSTER, 1996).

Figura 31: Espectro XPS de alta resolução da amostra Ca₃Co₄O₉ – 1% Mo na faixa de energia do cálcio 2p.



Fonte: o autor

Demonstra-se portanto, perante todos os dados apresentados nessa seção, que a amostra de Ca₃Co₄O₉-1%Mo possui ligações do tipo Co-O, possivelmente relacionadas as fases Ca₃Co₂O₆ e Ca₃Co₄O₉, correspondendo juntas a 6% de toda a superfície da amostra. Todavia, é difícil estimar a concentração de cada fase, ao qual a análise indica que as duas fases juntas somam 6% de toda a superfície da amostra. Cerca de 8% da superfície da amostra é formada por carbonato, possivelmente Co₃CO₄ e CaCO₃ ou Ca(HCOO)₂.

5.8. Condutividades Elétrica e térmica

Os resultados dos ensaios de condutividade elétrica e térmica das amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ nas concentrações de 0, 0,5, 1,0, 2,0 e 2,5% são apresentadas nas tabelas 6 e 7 (condutividade elétrica) e 8 (condutividade térmica). Em virtude da disponibilidade do equipamento de impedância para realização da medida de condutividade elétrica, foram inseridos nas tabelas 6 e 7, os valores dos ângulos de defasagem entre a componente real e imaginária da resistência. Conforme descrito as tabelas, os valores são próximos a zero, assegurando-se de que os resultados se referem a resistência real do material sem a presença da componente imaginária.

5.8.1. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é um parâmetro que demonstra a facilidade ou não da passagem de uma corrente elétrica por um material (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). Dessa forma, fatores como a densificação do material, presença de dopantes e suas concentrações, mobilidade dos portadores de carga, dentre outros, interferem nesse valor (RAMASSE; KLIE, 2008). A tabela 6 e 7 exibem os valores de condutividade elétrica calculadas conforme tópico 4.9.1, demonstrando os seus valores de resistência elétrica, resistividade e por fim, condutividade elétrica.

Os valores de condutividade, tanto quanto o seu recíproco, a resistividade, trazem uma interessante correlação com os dados da densificação e da MEV. Como discutido no referencial teórico (ver tópico 3.3.1), o aumento da densificação reduz a quantidade de poros presentes no material, conferindo um aumento da condutividade elétrica (LIU, Y. *et al.*, 2005). Os poros, nesse caso, funcionam como uma região isolante, oferecendo resistência à passagem da corrente elétrica. Tal explicação apresenta-se em acordo com as tabelas 6, ou seja, os valores de condutividade foram maiores em função de maiores valores de densificação (tabela 3), junto a colaboração do molibdênio inserido na rede cristalina.

Tabela 5 – Resistência, resistividade e condutividade elétrica das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1050°C

| Concentrações (%Mo) | Ângulo | Resistência (Ω) | Resistividade ($\Omega\cdot\text{cm}$) | Condutividade (mS/cm) |
|------------------------|---------|-----------------------------|---|-------------------------------------|
| Puro | 0,17 | $300,86 \pm 2,10$ | $127,10 \pm 8,83$ | $8,00 \pm 6,00 \times 10^{-5}$ |
| 0,5 | 0,13 | $1,29 \pm 0,00017$ | $5,45 \pm 0,0073$ | $180,00 \pm 2,50 \times 10^{-5}$ |
| 1,0 | 0,016 | $25,00 \pm 0,0079$ | $95,31 \pm 0,030$ | $11,00 \pm 3,30 \times 10^{-6}$ |
| 2,0 | 0,00024 | $21,60 \pm 0,010$ | $73,10 \pm 0,035$ | $14,00 \pm 6,50 \times 10^{-6}$ |
| 2,5 | 0,0018 | $4,77 \pm 0,0031$ | $19,80 \pm 0,013$ | $50,00 \pm 3,20 \times 10^{-5}$ |

Valores médios para um total de 100 medidas. Os resultados representam a média seguida do desvio padrão.
Fonte: o autor

Por outro lado, os resultados obtidos na tabela 7 apresentam-se incondizentes com a relação densificação X condutividade elétrica. Nessa tabela, os valores de condutividade elétrica apresentados para o $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ tratados a 1250°C foram inferiores aos observados quando tratados a 1050°C (tabela 6) além disso, mesmo com altos índices de densificação, quase 97% por exemplo, não se observou um aumento da condutividade elétrica nessas amostras. Esse comportamento possivelmente está relacionado a estrutura heterogênea observada na figura 24, do qual, acredita-se ter direta relação nos valores de condutividade elétrica do material, aumentando sua capacidade isolante. Nesse contexto, sugere-se que em virtude da redução do tamanho médio de grãos nas amostras sinterizadas a 1250°C (tabela 5), a quantidade de contornos de grãos presentes nas microestruturas aumentaram, logo, esses contornos realizaram a função de barreira ao transporte de corrente elétrica, propiciando valores de condutividade elétrica muito inferiores aos observados pelas amostras sinterizadas a 1050°C (ZENG *et al.*, 2015). Por fim, juntamente a essa hipótese, a redução do tamanho médio de grãos possivelmente foi dificultada pela presença de segunda fase nas amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ (evidenciadas na difração de raio X, tópico 5.2) e também observada por Constantinescu e colaboradores (2014).

Tabela 6 – Resistência, resistividade e condutividade elétrica das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ sinterizadas a 1250°C

| Concentrações (%Mo) | Ângulo | Resistência (Ω) | Resistividade ($\Omega\cdot\text{cm}$) | Condutividade (S/cm) |
|------------------------|--------|-----------------------------|---|-----------------------------------|
| Puro | 0,0072 | 1,50k \pm 8,61 | 3,90k* \pm 23,85 | 0,26 \pm 1,2x10 ⁻⁶ |
| 0,5 | 0,013 | 29,37 \pm 0,11 | 125,19 \pm 0,11 | 8,0 \pm 2,9x10 ⁻⁵ |
| 1,0 | 0,022 | 2,89 \pm 0,0050 | 13,35 \pm 0,023 | 75,00 \pm 1,3x10 ⁻⁴ |
| 2,0 | 0,077 | 10,8k \pm 765,083 | 36,70k \pm 2,71k | 0,027 \pm 1,8x10 ⁻⁶ |
| 2,5 | 0,0040 | 2,072k \pm 1,30 | 9,57k \pm 5,98 | 0,1045 \pm 6,5x10 ⁻⁷ |

Valores médios para um total de 100 medidas. Os resultados representam a média seguida do desvio padrão. *1x10³. Fonte: o autor

De forma muito interessante, as amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ nas concentrações de 0,5 e 2,5% de molibdênio exibiram os maiores valores de condutividade elétricas (tabela 6) quando tratadas a 1050°C e corroboram com a tabela 3, pelo qual representam as amostras que alcançaram os maiores valores de densificação quando sinterizados na mesma temperatura. Esse dado reforça aquele observado por LIU, Y. *et al.*, 2005, relacionado a elevação os valores de condutividade elétrica em função da densificação.

De modo geral, as condutividades elétricas das amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ descritas na tabela 6, foram maiores que as condutividades para o material puro e o seu valor tendeu a reduzir conforme o aumento da concentração do dopante, exceto para as amostras contendo 0,5 e 2,5% de molibdênio, sinterizadas a 1050°C. M. Presečnik, S.Bernik (2016), ao estudarem a condutividade elétrica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ adicionando-se tungstênio (em substituição ao cobalto) nas concentrações de 0,5, 1,25, 2,5 e 5%, demonstraram que os valores de condutividade elétrica tenderam a reduzir com o aumento da concentração do dopante, reportando valores a 40°C de 25S/cm, para o material puro, e de 20 S/cm para a maior concentração do dopante. Em contrapartida, F. Kahraman e colaboradores (2017) observaram o aumento da condutividade elétrica em função do aumento da concentração de Prata (1, 3, 5 e 10%), também em substituição ao cobalto. Nesse caso, os valores de condutividade a 50°C foram de 32 S/cm para amostra pura e 83 S/cm com a adição de 10% de Ag. Em ambos os casos observados, assim como observados por outros autores da literatura (XU; WEI; JIA, 2010; YANG; RAMASSE; KLIE, 2008;) tal efeito foi atribuído à concentração de portadores de carga (buracos ou elétrons). No caso do primeiro autor, M. Presečnik, S.Bernik (2016) atribuíram ao dopante tungstênio a função de redutor da concentração de portadores de carga e por outro lado, F.

Kahraman e colaboradores (2017) atribuíram o aumento da condutividade ao fato da prata propiciar o aumento desses portadores.

O $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é um material condutor do tipo p, ou seja, os buracos são os responsáveis pela condução elétrica no material (portadores majoritários). No presente trabalho, o comportamento elétrico observado pode estar relacionado aos portadores de carga junto aos valores de densificação. FU e colaboradores (2011) destacam esse comportamento no experimento realizado com $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dopando-o com molibdênio nas concentrações de (0, 2,5, 5, 7,5 e 10%). O autor explica que a camada de CoO_2 (apresentada conforme figura 7) foi aquela na qual o molibdênio (Mo^{6+}) incorporou-se à estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (também evidenciado no presente trabalho pela análise de espectroscopia de Raio X (figura 18 e 19)e, por isso, sugere-se que a redução da condutividade elétrica nas amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ foi devido a redução dos portadores majoritários de carga causa pelo dopante. Esse efeito pode ser observado nas amostras sinterizadas a 1050°C (tabela 6) e 1250°C (tabela 7) nas concentrações de 1 e 2% de Mo. Por outro lado, o presente trabalho demonstrou também que nas amostras contendo 0,5% de molibdênio e 2,5%, sinterizadas a 1050°C , as condutividades elétricas foram superiores a amostra pura e demais concentrações, não corroborando com o princípio dos portadores de carga. Nesse caso em específico, sugere-se esse aumento aos valores de densificação para essas amostras, uma vez que, trata-se dos maiores valores reportados na tabela 3.

Não obstante, após o decréscimo dos valores de condutividades elétricas das amostras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4(1-x)\text{Mo}_x\text{O}_9$ nas concentrações de 1% e 2% (tabela 6), pode-se observar um leve aumento dessa condutividade na amostra contendo 2,5% de molibdênio, que também foi observado na tabela 7 para a mesma concentração de molibdênio. Esse comportamento pode ser atribuído a duas sugestões: a primeira, como já apresentado, devido aos valores de densificação (tabela 3) e o segundo caso, a possível migração de portadores de carga para subcamada CoO_2 , como destacado no tópico 3.4. Nesse caso, as amostras com concentrações menores que 2,5% de molibdênio, a substituição atômica ocorreu principalmente nas subcamadas de CoO_2 , levando a uma redução de portadores majoritários (buracos) e induzindo uma redução na condutividade elétrica do material. O aumento da condutividade elétrica para concentrações iguais ou acima de 2,5%, a literatura atribuí a subcamada Ca_2CoO_3 a característica de fornecedor de portadores de carga (buracos) para o subsistema CoO_2 , provocando uma maior mobilidade desses portadores de carga, logo, uma condutividade ligeiramente maior. . (MIYAZAWA, 2014; XAVIER, 2018).

5.8.2. Condutividade Térmica

A condutividade térmica é um parâmetro intimamente associado ao tamanho dos grãos, a densidade e a presença de poros no material. Conforme descrito na literatura, o decréscimo do tamanho dos grãos e da densidade relativa, provoca o aumento da condutividade térmica. (HASHIMOTO; KUSUNOSE; SEKINO, 2009; YOON *et al.*, 2013). De acordo com a tabela 8, os valores obtidos aumentaram conforme o aumento da temperatura de sinterização. Correlacionando essa condutividade com as microestruturas (figura 23 e 24) e as densificações (tabela 3), nota-se que elas estão em acordo com a literatura. As maiores densificações alcançadas, junto aos menores valores médios de tamanho de grãos e a mínima presença de poros observadas nas amostras sinterizadas a 1250°C, comparada as amostras sinterizadas a 1050°C, demonstram que os resultados obtidos na tabela 8 apresentam exatamente essa correlação, levando a maiores valores de condutividade para as amostras tratadas a 1250°C.

Tabela 7 – Condutividade térmica das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$

| Concentrações (%Mo) | Condutividade Térmica (W/mK) | |
|------------------------|---------------------------------|-------------|
| | 1050°C | 1250°C |
| Puro | 2,20 ± 0,50 | 2,90 ± 0,50 |
| 0,5 | 2,91 ± 0,11 | 3,67 ± 0,24 |
| 1 | 2,55 ± 0,19 | 5,80 ± 0,90 |
| 2 | 2,70 ± 0,17 | 4,77 ± 0,77 |
| 2,5 | 2,35 ± 0,23 | 5,41 ± 0,70 |

Fonte: o autor

A condutividade térmica é um parâmetro causada pelo fenômeno chamado espalhamento de fônons (*phonons scattering*), provocado pela presença de um gradiente de temperatura no material. Esse espalhamento dificulta a condutividade térmica no material e fatores como o aumento dos poros junto a redução do tamanho médios de grãos, bloqueiam o transporte dos fônons ao longo do material, reduzindo os valores de condutividade térmica (BUTT *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2014).

A equação 1 (ver tópico 3.1- página 16) demonstra que três condições são necessárias para obter-se um maior valor de ZT: maiores valores de condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck e menores valores de condutividade térmica (κ). Nesse contexto, pode-se observar que

as amostras tratadas a 1050°C e 1250°C conforme apresentados nas tabelas 6 ,7 e 8, são promissores materiais na geração de energia, mesmo reportando-se valores baixos de condutividade elétrica, aos quais não estão em acordo com os obtidos na literatura (tabela 9).

Pressupõe-se que as amostras tratadas a 1050°C são promissores dispositivos termoelétricos, perante os valores de condutividade térmica apresentarem menores àqueles observados na literatura (tabela 9). Esse fato permite explorar, em trabalhos futuros, o estudo do coeficiente de Seebeck e as condutividades elétricas e térmicas em função da temperatura, a fim de reforçar a capacidade do $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ em torna-se um material termoelétrico competitivo no mercado.

Tabela 8 – Valores de condutividade elétrica e térmica a temperatura ambiente para o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ com diferentes dopantes, publicadas pela literatura

| Condutividade térmica (W/mK) | Condutividade (S/cm) | Referência |
|---|---------------------------------|--|
| 3,70 | 72,46 (puro) | (PRASOETSOPHA <i>et al.</i> , 2014) |
| 3,10 | 500,00 (Puro) | (TANG <i>et al.</i> , 2014) |
| 2,30 | 38,46 | (WU <i>et al.</i> , 2014) |
| 2,80 | 80,00 | (PRASOETSOPHA; PINITSOONTORN; BOOTCHANONT, 2013) |

6. CONCLUSÃO

Os pós cerâmicos de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ obtidos através do método da reação do estado sólido demonstraram termoestabilidade próximo a 800-900°C. Dessa forma, com as análises de difração de raio X, os difratogramas revelaram a obtenção de um material cristalino em ambas amostras, porém a 900°C o material apresentou-se com menor concentração de segunda fase.

A ampliação no plano (004) nas amostras calcinadas a 800 e 900°C evidenciaram o deslocamento dos picos de difração para ângulos menores, sugerindo por esse comportamento, a incorporação do molibdênio a estrutura do material.

A espectroscopia na região do infravermelho revelou a presença das bandas referentes aos modos ativos de vibração das ligações Co-O e Ca-O pertencentes aos subsistemas Ca_2CoO_3 e CoO_2 , sugerindo-se ter sido possível a formação desses subsistemas pertencentes a estrutura monoclinica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Os ensaios de dilatométrica revelaram as maiores taxas de retração linear ocorreram próximos as temperaturas de 1050°C e 1250°C e conforme os resultados de densidade à verde e pelo princípio de Arquimedes, observou-se a obtenção de maiores valores de densificação para as amostras sinterizadas a 1250°C.

A microscopia eletrônica de Varredura demonstrou microestruturas com perfil homogêneo nas amostras sinterizadas a 1050°C em comparação as amostras sinterizadas a 1250°C. Nessa última temperatura, conforme análise conjunta com o EDS, observou-se grande heterogeneidade dessas amostras, sendo reveladas diferentes proporções de cada elemento que constituem o material em diferentes grãos, esse fato sugeriu um possível desmembramento dos grãos.

As medidas de condutividade elétrica sugeriram a interferência do molibdênio em seus valores, pelo qual, sugere-se a redução dos portadores de carga conforme aumentou-se a concentração do dopante, levando a uma queda nos valores de condutividade elétrica. Por outro lado, acredita-se que o valor observado para a amostra contendo 0,5% de molibdênio teve a contribuição da densificação obtida, levando a maiores valores de condutividade elétrica, comparada ao material puro.

As medidas de condutividade térmica revelaram que o aumento da densificação do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ provocou o aumento dessa condutividade. Conforme a literatura, a presença de poros na microestrutura do material favorece o fenômeno de espalhamento de fônons, interferindo nos valores de condutividade térmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGILANDESWARI, K.; RUBAN KUMAR, A. Synthesis, characterization, temperature dependent electrical and magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a starch assisted sol-gel combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 364, p. 117–124, 2014.
- BITTNER, M. *et al.* Porous $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ with enhanced thermoelectric properties derived from Sol–Gel synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n. 13, p. 3909–3915, 2017.
- BOSE, R. S. C.; RANGARAJ, L.; NAG, A. Process dependent thermoelectric transport properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Advanced Materials Proceedings*, v. 490, n. 1, p. 472–479, 2010.
- BUTT, Muhammad S. *et al.* Enhancement of Thermoelectric Performance in Hierarchical Mesoscopic $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oxide composites of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 6, n. 35668, p. 1–6, 2015.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering, an introduction*. 8. ed. 2010. v. 8.
- CAMPOS, F. M. D. O. Síntese e caracterização do Titanato de Cálcio e Cobre utilizando Codopagem (Cobalto e Cromo) para aplicação em dispositivos não ôhmicos. Universidade Federal de Itajubá - campus Itabira, dissertação de mestrado, 2017.
- CHEN, Z. *et al.* Progress in Natural Science: Materials International Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. v. 22, n. 6, p. 535–549, 2012.
- CONSTANTINESCU, G. *et al.* Cerámica y Vidrio Processing effects on the thermoelectric properties. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 53, p. 207–212, 2014.
- CONSTANTINESCU, G. *et al.* Effect of Na doping on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric performance. *Ceramics International*, v. 41, n. 9, p. 10897–10903, 2015.
- DELORME, F. *et al.* Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 - \text{Co}_3\text{O}_4$ composites. *Ceramics International*, v. 41, n. 8, p. 10038–10043, 2015.
- DEMRI, B.; MUSTER, D. XPS study of some calcium compounds. v. 55, n. 1995, p. 311–314, 1996.
- FITRIANI *et al.* A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 64, p. 635–659, 2016.
- FLEURIAL, J.P. Thermoelectric power generation materials: technology and application opportunities. *Journal of the Minerals, metals and materials society*, v. 61, n. 4, p. 79–85, 2009.
- FU, Y. *et al.* Spin-glass and spin-fluctuation in Mo-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ system. *Solid State Communications*, v. 151, n. 13, p. 933–937, 2011.
- GALVÁN-RUIZ, M. *et al.* Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of. n. November, p. 694–698, 2009.
- GAYNER, C.; KAR, K. K. Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, v. 83, p. 330–382, 2016.
- HASHIMOTO, H.; KUSUNOSE, T.; SEKINO, T. Influence of ionic sizes of rare earths on thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxides RCoO_3 (R = Pr, Nd, Tb, Dy). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 484, n. 1–2, p. 246–248, 2009.

- HUANG, C. S. *et al.* Enhanced thermoelectric figure of merit through electrical and thermal transport modulation by dual-doping and texture modulating for $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oxide materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 687, p. 87–94, 2016.
- I. Matos, S. Sério, M. E. Lopes, M. R. Nunes, e M. E. M. Jorge, “Effect of the sintering temperature on the properties of nanocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) powders”, vol. 509, p. 9617–9626, 2011
- KAHRAMAN, F. *et al.* Enhancement of mechanical and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by Ag addition Journal of the European Ceramic Society. *Journal of the European Ceramic Society*, n. December 2017, 2015.
- KAMOMORI, O.; YAMAGUCHI, N.; SATO, K. Infrared absorption spectra of metal oxides. *BUNSEKI KAGAKU*, v. 16, n. 10, p. 1050–1055, 1967.
- KIIRAT, G. *et al.* Decrease of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ thermal conductivity by Yb-doping. *Ceramics International*, p. 1–6, 2015.
- KULWONGWIT, N. P-type , Misfit Layered Structure Cobaltite for Thermoelectric Applications. Tese de doutorado, University of Manchester, 2016.
- KUMAR, A. *et al.* Phase transition in $\text{Pb}[(\text{Mg}_{3/4}\text{Cu}_{1/4})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ ceramic. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, v. 12, n. December, p. 586–590, 2005.
- LI, F. *et al.* Enhanced electrochemical activity in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ cathode for solid-oxide fuel cells by Cu substitution. *Journal of Materiomics*, v. 1, n. 1, p. 60–67, 2015.
- LIU, G. *et al.* Direct fabrication of highly-dense $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bulk materials by combustion synthesis for enhanced thermoelectric properties. *Materials and Design*, v. 93, p. 238–246, 2016.
- LIU, Y. *et al.* Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 5, p. 1337–1340, 2005.
- MAKHLOUF, S. A. *et al.* Superlattices and Microstructures Structural , electrical and optical properties of Co_3O_4 nanoparticles. *SUPERLATTICES AND MICROSTRUCTURES*, v. 64, p. 107–117, 2013.
- MALISKA, A. M. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. Universidade Federal De Santa Catarina, Departamento De Engenharia Mecânica.
- MELO JÚNIOR, A. S.; MUCCILLO, E. N. S. Relação do Tempo de Sinterização na Densificação e Condutividade Elétrica em Células a Combustível. 2013.
- MIYAZAWA, K. Síntese e caracterização de materiais termoelétricos baseados no sistema Ca-Co-O. Dissertação de mestrado. Universidade de Aveiro, 2014.
- MOURA, J. A. DE S. Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do defeito peltier. 2010.
- MUGUERRA, H. *et al.* Improvement of the thermoelectric properties of $[\text{Bi}_{1.68}\text{Ca}_2\text{O}_{4-\delta}]\text{RS}[\text{CoO}_2]_{1.69}$ cobaltite by chimie douce methods. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 183, p. 1252–1257, 2010.
- NAG, A.; SHUBHA, V. Oxide thermoelectric materials: A structure-property relationship. *Journal of Electronic Materials*, v. 43, n. 4, p. 962–977, 2014.

- NING YU, W. *et al.* Development and Processing of p-type Oxide Thermoelectric Materials Ph . D . Thesis. 2014.
- NONG, N. V *et al.* High-Temperature Thermoelectric and Microstructural Characteristics of Cobalt-Based Oxides with Ga Substituted on the Co-Site. *Journal of Electronic Materials*, v. 40, n. 5, p. 716–722, 2011.
- NONG, N. V; JYI LIU, C.; OHTAKI, M. Improvement on the high temperature thermoelectric performance of Ga-doped misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ and 0.2). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 491, p. 53–56, 2010.
- NONG, N. V; OHTAKI, M. Thermoelectric properties and local electronic structure of rare earth-doped. v. 6, p. 3–6, 2006.
- OHTAKI, M. Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 119, n. 11, p. 770–775, 2011.
- OLIVEIRA, T. M. D. Análise de Sistemas de Energia e Máquinas Elétricas com recurso a termografia. p. 170, 2012.
- PARK, K.; HAKEEM, D. A.; CHA, J. S. Synthesis and structural properties of thermoelectric $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ powders. *Dalton Transactions*, v. 45, n. 16, p. 6990–6997, 2016.
- PRASOETSOPHA, N. *et al.* The effect of Cr substitution on the structure and properties of misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_{9+\delta}$ thermoelectric oxides. v. 588, p. 199–205, 2014.
- PRASOETSOPHA, N.; PINITSOONTORN, S.; BOOTCHANONT, A. Local structure of Fe in Fe-doped mis fit-layered calcium cobaltite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 204, p. 257–265, 2013.
- PRESEČNIK, M.; BERNIK, S. Influence of a mechano-chemical treatment on the synthesis and characteristics of p-type thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 686, p. 708–716, 2016.
- PRESEČNIK, M.; BOOR, J. DE; BERNIK, S. Synthesis of single-phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics and their processing for microstructure-enhanced thermoelectric performance. *Ceramics International*, 2016.
- RHEE, S. K. Porosity- Thermal Conductivity Correlations for Ceramic Materials. *Materials Science and Engineering*, v. 20, p. 89–93, 1975.
- SEDMIDUBSKY, D. *et al.* Journal of Solid State Chemistry Phase equilibria in Ca–Co–O system. v. 194, p. 199–205, 2012.
- SHIKANO, M.; FUNAHASHI, R. Electrical and thermal properties of single-crystalline $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ structure. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 12, p. 10–13, 2003.
- SIDDIQUE, A. R. M.; MAHMUD, S.; HEYST, B. VAN. A review of the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, n. September 2015, p. 730–744, 2017.
- SIQUEIRA, G. O. Condições de decomposição de precursores de fonte única nas propriedades semicondutores à base de sulfetos de bismuto, zinco ou estanho e óxido. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Itajubá, 2013.

- TANG, G. *et al.* Ultralow thermal conductivity and thermoelectric properties of carbon nanotubes doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. *Ceramics International*, p. 1–5, 2014.
- TIAN, Z. *et al.* Power factor enhancement induced by Bi and Mn co-substitution in Na_xCoO_2 thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 661, p. 161–167, 2016.
- TORRES, S. DE O. A. Síntese, processamento e caracterização de cerâmicas termoelétricas à base de CaMnO_3 . 2018. Universidade Federal de Itajubá, 2018.
- TWAHA, S. *et al.* A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 65, p. 698–726, 2016.
- WANG, H. *et al.* Recent development of n-type perovskite thermoelectrics. *Journal of Materiomics*, v. 2, n. 3, p. 225–236, 2016.
- WANG, W. *Development of high-performance thermoelectric calcium cobaltate for power regeneration*. 2017. School of Material Science and Engineering, 2017.
- WU, N. *et al.* High temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ by auto-combustion synthesis and spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 4, p. 925–931, 2014.
- XAVIER, P. H. Preparação de Cerâmicas Nanoestruturadas Preparação de Cerâmicas Nanoestruturadas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alfenas, 2018.
- XU, J.; WEI, C.; JIA, K. Thermoelectric performance of textured $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 500, n. 2, p. 227–230, 2010.
- YANG, G.; RAMASSE, Q.; KLIE, R. F. Direct measurement of charge transfer in thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Physical Review*, v. 78, p. 2–5, 2008.
- YIN, Y.; TUDU, B.; TIWARI, A. Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules. *Vacuum*, v. 146, p. 356–374, 2017.
- YOON, S. *et al.* The Effect of Grain Size and Density on the Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 - PbTe Compounds. *Journal of Electronic Materials*, v. 42, n. 12, p. 3390–3396, 2013.
- ZENG, P. *et al.* Effects of sintering temperature on the performance of $\text{SrSc}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen semipermeable membrane. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 32, n. 3, p. 757–765, 2015.
- ZHANG, T. *et al.* Cobalt and cobalt carbide on alumina/ $\text{NiAlI}(\text{J}110)$ as model catalysts. *Catalysis Science & Technology*, p. 5893–5899, 2017.
- ZHANG, X.; ZHAO, L. D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, v. 1, n. 2, p. 92–105, 2015.
- ZHANG, Y. F. *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citrate sol-gel method. *Materials Letters*, v. 60, n. 20, p. 2443–2446, 2006.

TRABALHOS FUTUROS

- Medidas termoelétricas de: coeficiente de Seebeck, condutividade térmica e elétrica em função da temperatura.
- Determinação da figura de mérito em função da temperatura
- Sinterizar as pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$ nas temperaturas de 1150 e 1200°C com o intuito de avaliar as características morfológicas, estruturais e termoelétricas das amostras $\text{Ca}_3\text{Co}_{4(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_9$, investigando-se a formação dos grãos, contornos de grãos e a sua influência nas propriedades termoelétricas.