

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

FLAVIA DOS REIS GONÇALVES

EFEITO DO EUTÉTICO CuO-TiO₂ NAS PROPRIEDADES
TERMOELÉTRICAS DE CERÂMICAS DE CaCu₃Ti₄O₁₂

Itajubá
2017

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

FLAVIA DOS REIS GONÇALVES

EFEITO DO EUTÉTICO CuO-TiO₂ NAS PROPRIEDADES
TERMOELÉTRICAS DE CERÂMICAS DE CaCu₃Ti₄O₁₂

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Não metais

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Virginia Gelfuso

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

Itajubá

2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, Jaci e Silvana, e aos meus irmãos, Gustavo, Daniel e Hugo, por todo o apoio, incentivo, carinho, confiança e paciência que tiveram comigo nesta caminhada.

Aos meus orientadores, Prof^ª. Dr^ª. Maria Virginia Gelfuso e Prof. Dr. Daniel Thomazini pela inspiração e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor e amigo Dr. Antonio José Faria Bombard, que me ensina a cada dia como ser uma investigadora e me inspira a ir além na descoberta do que natureza nos apresenta.

Aos professores que me inspiraram durante minha graduação em Física e me forneceram bases sólidas para minha formação, Dr. Newton de Figueiredo, Dr. Vitorio de Lorenci, Dr. Agenor Pina, Dr. Eduardo Resek, Dr. Demétrio Werner, Dr. Ricardo Medina, Dr. Farnézio Moreira. Como disse o sábio Isaac Newton, “Se vi mais longe foi por estar em pé sobre ombros de gigantes”.

Aos professores Dr. Marcelos Lima Peres, Dr. Manoel Ribeiro, Dra. Maria Elena Leyva, Dr. Edmilson Corrêa, com os quais cursei disciplinas na pós-graduação que me foram muito úteis na execução e análise deste trabalho.

Aos amigos do GDMaF (Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais), João Victor Passos, Pedro Fonseca, Juan Oswaldo, Alexandre Lanza, Pablo Gonçalves, pela disponibilidade e boa vontade para trabalharmos bem em equipe.

Aos amigos e ex-companheiros de laboratório Sara Gomes, Marília Pirralho e Ricardo Di Benedetto pelos momentos de descontração e aprendizado juntos.

Aos técnicos Marcos Cirilo dos Santos e Jonas Mendes pelo apoio e pelos ensaios de qualidade realizados para caracterização estrutural e morfológica.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP) e a BG E&P Brasil Ltda - uma subsidiária da Shell, por meio da Cláusula de Investimentos em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação, constante dos contratos para Exploração, Desenvolvimento e Produção de Petróleo e Gás Natural pelo apoio financeiro que possibilitou a execução deste trabalho.

“Ipse se nihil scire id unum sciat”

Só sei que nada sei

(Sócrates, filósofo grego)

RESUMO

Materiais que possam ser aplicados como conversores termoelétricos estão sendo cada vez mais investigados, com o principal foco no aumento da eficiência de conversão de energia térmica em elétrica. Neste contexto, tem-se comparado o desempenho de diversos materiais, dentre eles alguns óxidos, como o CCTO, o qual teve seu caráter termoelétrico determinado pela primeira vez em 2014. Nesse trabalho foi investigada a influência do excesso e da deficiência do eutético CuO-TiO₂ nas propriedades termoelétricas das cerâmicas de CCTO. Para isso, cerâmicas de CCTO com variações estequiométricas de Cu²⁺ e Ti⁴⁺ foram confeccionadas pelo método coprecipitado. Foram produzidas, além da composição CaCu₃Ti₄O₁₂, as com deficiência da fase eutética CuO-TiO₂, ou seja, CaCu_xTi_yO₁₂ ($2,7 \leq x \leq 2,9$ e $3,25 \leq y \leq 3,75$) e com excesso CaCu_xTi_yO₁₂ ($3,1 \leq x \leq 3,3$ e $4,25 \leq y \leq 4,75$). A partir dessas composições, foram variadas as quantidades das fases segregadas nos contornos de grãos. Discos dessas composições foram obtidos por prensagem uniaxial e, posteriormente, foram sinterizados em forno convencional, ao ar, a temperatura de 1050°C durante 2 horas. As cerâmicas foram submetidas a caracterizações elétricas para a determinação da condutividade elétrica DC e do coeficiente de Seebeck, entre 25°C e 600°C, visando verificar o comportamento de cada composição em função das quantidades das fases presentes. Os valores da condutividade térmica dessas cerâmicas foram obtidos, entre 25°C e 600°C, por meio da técnica de laser pulsado. A quantidade das fases CCTO e secundárias presentes em cada composição foi determinada por difração de raios-X. As superfícies das cerâmicas foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura, para avaliar a morfologia dos grãos e para identificar a presença e a distribuição das fases secundárias na microestrutura das cerâmicas. A composição CCTO2.8/3.50 foi a que apresentou o menor valor de condutividade térmica, atingindo a 600°C aproximadamente 1,48 W/(m.K). A cerâmica CCTO3.0/4.00 exibiu a maior condutividade elétrica, atingindo o valor de 11,9 S/m a 600°C, e a CCTO3.3/4.75 foi aquela que apresentou o maior valor de coeficiente de Seebeck, de aproximadamente -530 μV/K. Em uma análise de todos os parâmetros em conjunto, a composição que mostrou o maior potencial de aplicação termoelétrica foi a cerâmica de composição CCTO3.0/4.00, apresentando um valor de Figura de Mérito da ordem de 10⁻³.

Palavras chave: titanato de cobre e cálcio; termoeletricidade; condutividade elétrica; condutividade térmica; coeficiente de Seebeck; Figura de Mérito.

ABSTRACT

Materials that can be applied as thermoelectric converters have been investigated with the main focus on increasing thermal energy conversion efficiency. In this context, the performance of various materials has been compared, including oxides such as CCTO, which has had its thermoelectric properties determined for the first time in 2014. Thus, in this study it was investigated the influence of excess and deficiency amounts of eutectic CuO-TiO₂ on the thermoelectric properties of CCTO ceramics. Hence, CCTO ceramics with stoichiometric variations of Cu⁺² and Ti⁺⁴ were obtained by co-precipitation method. Ceramics with stoichiometric (CaCu₃Ti₄O₁₂), deficient (CaCu_xTi_yO₁₂, 2.7 ≤ x ≤ 2.9 and 3.25 ≤ y ≤ 3.75) and excess (CaCu_xTi_yO₁₂, 3.1 ≤ x ≤ 3.3 and 4.25 ≤ y ≤ 4.75) of CuO-TiO₂ eutectic phase compositions were obtained. Ceramic bodies with disc shape were obtained through uniaxial pressing and as sintered at 1050°C for 2 hours. Electrical characterizations, comprising electrical DC conductivity and the Seebeck coefficient measurements, between 25°C to 600°C, were carried out to verify each composition behavior regarding the quantities of the phases present. Thermal characterization as a function of temperature, from 25°C to 600°C, was performed by pulsed laser technique to evaluate the influence of the quantity of eutectic phase on the values of thermal conductivity. The crystalline phases were determined through X-ray diffraction. The ceramic bodies were observed through scanning electronic microscopy to evaluate the grain morphology and presence of secondary phases in the grain boundaries. CCTO_{2.8/3.50} composition showed the lowest value in thermal characterization, i.e. 1.48 W/(m.K) at 600°C. In electrical characterization, CCTO_{3.0/4.00} ceramics exhibited the highest electrical conductivity, i.e 11.9 S/m at 600°C, and CCTO_{3.3/4.75} the highest Seebeck coefficient, approximately -530 μV/K. In an overall analysis, the CCTO_{3.0/4.00} composition showed the best thermoelectric performance, thus, neither deficiency nor excess of the eutectic phase contributed to thermoelectric performance of CCTO. CCTO_{3.0/4.00} Figure of Merit was about 10⁻³.

Keywords: Calcium and copper titanate; thermoelectricity; electrical conductivity; thermal conductivity; Seebeck coefficient; Figure of Merit.

Participação em eventos e publicações

Trabalhos publicados em congressos:

COMPLETO:

Propriedades térmicas e elétricas de cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com variação do eutético CuO-TiO_2 . 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Barra dos Coqueiros – SE, 2015.

RESUMO:

GOMES, J. V. P. N. ; GONCALVES, F. R.; GELFUSO, M. V.; THOMAZINI, D.. Propriedades termoelétricas de cerâmicas a base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ em função da quantidade do eutético CuO-TiO_2 . In: 22 Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2016, Natal-RN. Anais do 22 Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais. São Paulo: Metallum, 2016.

ARTIGO:

GONCALVES, F. R.; THOMAZINI, D.; GELFUSO, M. V. Effect of CuO-TiO_2 Eutectic on Thermal and Electrical Conductivities of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics. Materials Science Forum (Online), v. 881, p. 117-122, 2016.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

CCTO: titanato de cobre e cálcio, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

$\text{CCTO}_{x/y}$: $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$

MEV: microscópio eletrônico de varredura

BSE: elétrons retro-espalhados (backscattered electrons)

EDS: espectroscopia de energia dispersiva (energy dispersive spectroscopy)

DRX: difração de raios-X

ZT: Figura de Mérito

ρ : densidade

ρ_{amostra} : densidade da amostra

$\rho_{\text{água}}$: densidade da água

m_{seca} : massa da amostra seca

$m_{\text{úmida}}$: massa da amostra úmida

m_{imersa} : massa da amostra imersa na água destilada

σ : condutividade elétrica DC

λ : condutividade térmica

λ_e : condutividade térmica eletrônica

λ_l : condutividade térmica dada pelos fônons

L: número de Lorenz

T: temperatura absoluta

Φ : densidade de fluxo de calor

C_v : capacidade calorífica

v: velocidade média dos fônons

l: caminho livre médio dos fônons

R: constante universal dos gases

Θ_v : temperatura vibracional característica dos átomos da rede

ν : frequência de vibração dos átomos da rede

a : difusividade térmica do material

c_p : calor específico

n : número de portadores de carga

q : carga dos portadores de carga

μ : mobilidade dos portadores de carga

E_g : energia do *gap*

k_B : constante de Boltzmann

e : espessura da amostra

R : resistência

A : área da seção transversal

κ : constante dielétrica

$\text{tg } \delta$: fator de dissipação dielétrica

α : coeficiente de não-linearidade

D: tamanho do cristalito

K: constante de Scherrer

λ_X : comprimento de onda dos raios-X

B: largura do pico à meia altura

θ : ângulo de difração de Bragg

ΔV : voltagem

ΔT : gradiente de temperatura

DT: densidade teórica

FP: fator de potência

ε : eficiência teórica máxima de conversão de calor

η : eficiência

S: coeficiente de Seebeck

Lista de Figuras

- Figura 1 - Ilustração do efeito Seebeck. Os elétrons, representados pelas esferas azuis, fluem da extremidade quente para a fria de forma mais intensa que aqueles que fluem no sentido oposto, criando, desta forma, uma diferença de potencial.16
- Figura 2 -Figura de Mérito em função da temperatura para uma série de materiais termoelétricos.19
- Figura 3 – Célula unitária do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Os íons de Ca^{2+} são representados pelas esferas em cinza, os de Cu^{2+} pelas esferas em preto e os de O^{2-} pelas esferas em branco. Os íons de Ti^{4+} se encontram no centro dos octaedros destacados (TiO_6^{6-}).27
- Figura 4 - Diagrama de fases CuO-TiO₂. “L” representa o material em estado de agregação líquido. No eixo das ordenadas, tem-se a temperatura e no eixo das abcissas, a porcentagem de fase TiO₂. O ponto eutético ocorre a temperatura de 919°C e com composição $X_{\text{TiO}_2} = 16,7\%$ mol.34
- Figura 5 - Espectros de difração de raios-X dos pós de CCTO com deficiência e com excesso de eutético.48
- Figura 6 - Porcentagem das fases presentes nos pós cerâmicos com variações estequiométricas de CuO e TiO₂, determinadas através da análise semiquantitativa dos espectros de difração de raios-X50
- Figura 7 - Espectros de difração de raios-X das pastilhas de CCTO com deficiência e excesso de fase eutética.52
- Figura 8 - Porcentagem das fases presentes nas pastilhas sinterizadas, com variações estequiométricas de CuO e TiO₂, determinadas através da análise semiquantitativa dos espectros de difração de raios-X54
- Figura 9 - Micrografia da cerâmica CCTO2.7/3.25 com aumento de 5000x. As fases identificadas por EDS foram CCTO, CaTiO₃ e as do eutético, CuO-TiO₂.57
- Figura 10 - Micrografia da cerâmica CCTO2.8/3.50 com aumento de 5000x. As fases identificadas por EDS foram CCTO, CaTiO₃ e as do eutético, CuO-TiO₂.59
- Figura 11 - Micrografia da cerâmica CCTO2.9/3.75 com aumento de 5000x. As fases identificadas por EDS nesta composição foram CCTO e CuO.60
- Figura 12 - a) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.0/4.00 com aumento de 5000x. As fases identificadas pelo EDS, CCTO e CuO, estão indicadas nos números. Observa-se uma grande quantidade de fase secundária segregada no interior dos grãos de CCTO. b) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.0/4.00 com aumento de 1000x, na qual é possível visualizar os grãos da cerâmica.61
- Figura 13 – a) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.1/4.25 com aumento de 5000x. As fases identificadas pelo EDS, CCTO e CuO, estão indicadas nos números. Os círculos em vermelho indicam a fase secundária segregada no interior dos grãos de CCTO. b) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.1/4.25 com aumento de 1000x, na qual é possível visualizar os grãos da cerâmica.63
- Figura 14 - Micrografia da pastilha de composição CCTO3.2/4.50 com aumento de 5000x. Pode-se observar as fases CuO e TiO₂ segregadas65

Figura 15 – a) Micrografia da pastilha de composição CCTO _{3.3/4.75} com aumento de 5000x.b) Micrografia da pastilha de composição CCTO _{3.3/4.75} com aumento de 1000x. Pode-se perceber a grande quantidade de fase eutética segregada nos contornos dos grãos do CCTO.....	66
Figura 16 - Condutividade térmica, em W/(m·K), em função da temperatura, em °C, para as amostras com variações estequiométricas do CCTO.....	68
Figura 17 - Condutividade térmica, em função da temperatura, de um filme de CaTiO ₃ depositado pela técnica de spray de plasma.	70
Figura 18 - Condutividade térmica e Figura de mérito para o CCTO sinterizado a 1080°C em função da temperatura, entre 300°C e 800°C.	71
Figura 19 - Influência do tratamento térmico em diferentes atmosferas na condutividade do CCTO...	73
Figura 20 - Condutividade elétrica DC em função da temperatura, entre 25°C e 600°C, para as composições com diferentes variações de Cu e Ti na composição do CCTO.....	74
Figura 21 – Logaritmo da condutividade elétrica DC em função do inverso da temperatura para as cerâmicas com diferentes variações de Cu e Ti na composição do CCTO.	75
Figura 22 - Energia de banda gap para as composições com variação do eutético CuO-TiO ₂ a temperatura ambiente.....	76
Figura 23 - Coeficiente de Seebeck em função da temperatura, na faixa de 25°C a 600°C, para as diferentes composições estudadas.....	79
Figura 24 - Coeficiente de Seebeck em função da temperatura, entre 200°C e 600°C.....	82
Figura 25 - Relação entre a condutividade elétrica e o coeficiente de Seebeck das composições a 600°C.....	83
Figura 26 - Fator de potência em função da temperatura para as composições estudadas.....	84
Figura 27 - Figura de mérito em função da temperatura para as composições estudadas.	85
Figura 28 - Eficiência teórica estimada para a cerâmica que apresentou a melhor resposta termoelétrica dentre as composições estudadas, CCTO _{3.0/4.00} , em função da temperatura.....	87
Figura 29 - Máxima eficiência teórica para óxidos com as melhores respostas termoelétricas reportadas. Para o cálculo foi utilizado o valor $T_F = 300K$	88

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Densidade das pastilhas a verde	46
Tabela 2 - Rendimento efetivo e rendimento esperado das composições cerâmicas preparadas.	47
Tabela 3 - Tamanho de cristalito do CCTO para os pós preparados com variações estequiométricas de Cu e Ti.....	49
Tabela 4 - Densidades teóricas das pastilhas sinterizadas, calculadas a partir das porcentagens de fases presentes, determinadas pela difração de raios-X.....	55
Tabela 5 - Densidades das pastilhas cerâmicas a verde e após a sinterização, determinadas pelo método geométrico e de Arquimedes	56
Tabela 6 - Relação das propriedades determinadas para as diferentes composições cerâmicas, incluindo a condutividade térmica	71
Tabela 7 - Relação das propriedades determinadas para as diferentes composições cerâmicas, incluindo as densidades, fases cristalinas presentes, tamanho médio de grão e condutividade elétrica (σ).	78
Tabela 8 - Resumo dos valores encontrados na literatura para o módulo do coeficiente de Seebeck do CCTO.....	81
Tabela 9 - Parâmetros determinados para as diferentes composições para comparação.....	86

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Materiais Termoelétricos	15
2.1.1. Figura de Mérito e Parâmetros Termoelétricos	18
2.1.2. Caracterização e Propriedades Térmicas	21
2.1.3. Propriedades e Caracterizações Elétricas	25
2.2. O titanato de cobre e cálcio: O CCTO	27
2.2.1. A constante dielétrica colossal do CCTO	28
2.2.2. Propriedades elétricas não-ôhmicas do CCTO	31
2.2.3. O CCTO como termoelétrico	32
2.2.4. Métodos de síntese do CCTO	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1. Síntese dos pós e produção das pastilhas cerâmicas	36
3.2 Caracterizações dos Pós e das Pastilhas Cerâmicas	38
3.2.1 Caracterização estrutural e morfológica	38
3.2.2 Caracterização física	41
3.2.3 Caracterização por Análises térmicas	41
3.2.4 Caracterizações elétricas	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Difração de raios-X	47
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.3 Condutividade Térmica	67
4.4 Condutividade Elétrica	72
4.5 Coeficiente de Seebeck	78
4.6 Fator de potência, Figura de mérito e Eficiência termoelétrica	84
5 CONCLUSÕES	90
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos são alvos de intenso interesse tanto científico quanto tecnológico devido às suas características específicas, como resistência a condições extremas, tais como, durabilidade e estabilidade química em ambientes oxidantes e a altas temperaturas. Estas propriedades despertam grande interesse pela aplicação destes materiais em diversos ramos da indústria.

Um desafio a se considerar neste ramo tecnológico é a miniaturização de componentes eletrônicos, em que se enfoca o estudo de materiais cerâmicos com altas constantes dielétricas para aplicação em componentes capacitivos, como em memórias RAM, como é o caso do titanato de estrôncio e do titanato de bário [1]. Neste contexto, o titanato de cobre e cálcio (CCTO) obteve grande destaque, especialmente nos últimos 15 anos, desde quando foi verificado que esta cerâmica apresenta valores colossais de constante dielétrica [2], o que permite uma intensificação ainda maior na redução das dimensões de componentes capacitivos.

Outros estudos [3]–[6] mais recentes apresentam uma proposta de aplicação de materiais cerâmicos como materiais termoeletricos, isto é, para serem utilizados na conversão de energia térmica em elétrica. O estudo de óxidos como o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO), SrTiO_3 (STO), CaMnO_3 (CMO), por exemplo, para a aplicação termoeletrica têm se aprofundado, especialmente nas últimas décadas. A ideia é a geração de energia elétrica a partir da conversão direta de calor residual oriundo de plantas térmicas comumente encontradas na indústria de óleo e gás, tais como sistemas de exaustão acoplados a fornos, caldeiras, turbinas a gás e motores de combustão interna, dentre outros [3], [4], o que é possível com o uso de dispositivos termoeletricos [7].

No estudo realizado por Zheng e seus colaboradores [8], o CCTO apresentou uma performance termoeletrica ainda considerada baixa e que, segundo os autores, ocorreu devido à baixa densidade de estados antiligados de Cu-O, observada no material, contrariando as expectativas e conjecturas propostas anteriormente por eles. No entanto, esta cerâmica pertence a uma grande família de perovskitas cujas estruturas são favoráveis à obtenção de boas propriedades termoeletricas. O único parâmetro explorado, até o momento, na literatura, com relação à sua influência nas propriedades termoeletricas do CCTO foi a temperatura de

sinterização dos corpos cerâmicos. Para que os materiais termoelétricos apresentem viabilidade técnica, é interessante que tenham uma baixa condutividade térmica aliada a uma alta condutividade elétrica e um alto coeficiente de Seebeck, fatores estes que resultariam em uma maximização da Figura de Mérito, a qual mensura a capacidade de conversão de energia térmica em elétrica do material. Tendo em vista a proposta de utilização do CCTO como material termoelétrico e aspectos referentes a sua sinterização, tal como a formação de uma fase líquida de CuO e TiO₂ durante o processo de queima, a qual, fica segregada nos contornos de grão, foi proposta a variação da quantidade do eutético de CuO-TiO₂ nas cerâmicas de CCTO. Desta maneira, foram produzidas, no presente trabalho, cerâmicas com diferentes variações estequiométricas de Cu e Ti, visando à verificação de como a variação da estequiometria deste composto influencia em suas propriedades termoelétricas. Para tanto, foram produzidas sete composições para estudo, em que a quantidade de cobre variou entre 2,7 e 3,3 e a de titânio entre 3,25 e 4,75.

As proporções para a variação adotada vêm da decomposição que o titanato de cobre e cálcio sofre durante a etapa de sinterização da cerâmica. Sabe-se que acima de 1000°C ocorre a decomposição parcial do CCTO, que resulta no aparecimento de uma fase líquida, relacionada ao eutético CuO-TiO₂. Esta fase líquida contribui para a sinterização da cerâmica [9] e, ao final do processo, resulta no aparecimento de fases secundárias de óxido de cobre e dióxido de titânio nos contornos dos grãos de CCTO.

Desta maneira, com o objetivo modificar a quantidade da fase segregada nos contornos de grãos optou-se por variar proporcionalmente os elementos Cu e Ti segundo a composição eutética desses dois óxidos, de acordo com seu diagrama de fases [10].

As caracterizações feitas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram conduzidas para relacionar a microestrutura final das cerâmicas com os resultados de condutividade elétrica (DC), e do coeficiente de Seebeck, A caracterização da condutividade térmica, λ , foi realizada para que pudesse ser calculada a Figura de Mérito (ZT) das cerâmicas. Todas as caracterizações foram realizadas entre 300 K e 1000 K, pois nesta faixa é gerado um calor residual que não é aproveitado na geração de energia elétrica por turbinas à gás ou à vapor. Até então, este calor é desperdiçado para a atmosfera, uma vez que não tem capacidade calorífica suficiente para o acionamento de outros sistemas mecânicos. Desta forma, é o intervalo de temperatura na qual se buscou obter as propriedades termoelétricas máximas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais Termoelétricos

Os fenômenos termoelétricos em materiais são conhecidos do ser humano desde o século XIX. A termoeletricidade diz respeito a fenômenos nos quais se observa a relação de campos elétricos com gradientes de temperatura, ou seja, ocorre a conversão entre energia térmica e energia elétrica e vice-versa. Estes fenômenos englobam o efeito Seebeck, de interesse neste trabalho, e os efeitos Thomson e Peltier.

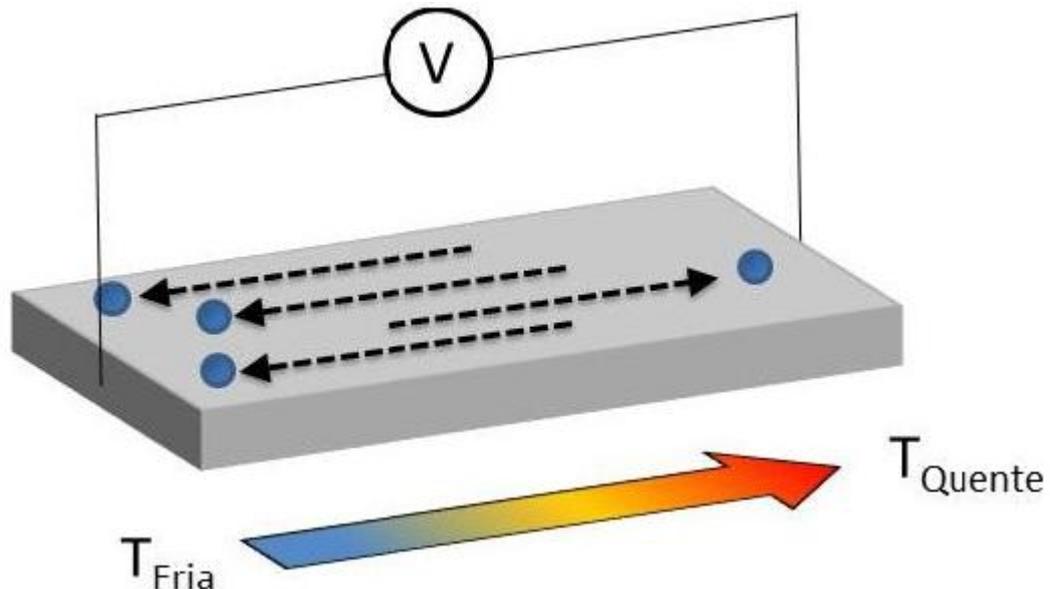
Em 1821, Seebeck observou o primeiro dos efeitos termoelétricos. Ele notou que a agulha de uma bússola era defletida na presença de uma união de dois metais diferentes quando esta era submetida a um aquecimento, ou seja, havia o surgimento de um potencial elétrico em resposta ao aquecimento das junções entre os metais [11].

Este fenômeno é devido ao movimento dos portadores de carga de uma região com maior nível de energia para uma de menor nível de energia, quando o material é submetido a uma diferença de temperatura entre suas extremidades. O deslocamento destes portadores de carga é o que gera a tensão elétrica observada.

De fato, os portadores de carga fluem em ambos os sentidos, no entanto, uma vez que a população deles, dada pela função de distribuição de Fermi-Dirac, é maior na extremidade quente, haverá um fluxo mais intenso desta para a extremidade fria quando comparado com o fluxo que ocorre em sentido oposto, como ilustra a Figura 1.

No caso de semicondutores tipo n, os portadores de carga majoritários que se deslocam são elétrons, e no caso de semicondutores tipo p, os portadores são os buracos.

Figura 1 - Ilustração do efeito Seebeck. Os elétrons, representados pelas esferas azuis, fluem da extremidade quente para a fria de forma mais intensa que aqueles que fluem no sentido oposto, criando, desta forma, uma diferença de potencial.



Fonte: [12]

Um segundo efeito, analogamente inverso do efeito Seebeck, foi observado treze anos mais tarde por Peltier, levando a denominação em sua homenagem – a passagem de corrente elétrica pela junção de dois diferentes condutores provoca uma variação de temperatura, isto é, causa uma absorção ou uma geração de calor, dependendo do sentido da corrente [11].

Mais tarde, estudando os trabalhos mencionados, Thomson (Lord Kelvin) notou que deveria haver uma relação entre os efeitos observados por Seebeck e Peltier e, investigando esta relação termodinamicamente, chegou à conclusão de que deveria existir um terceiro efeito termoelétrico, denominado efeito Thomson – um efeito de aquecimento ou resfriamento em um condutor homogêneo quando uma corrente elétrica o atravessa na direção de um gradiente de temperatura [11].

Estes efeitos podem ser aplicados para geração de energia e recuperação de excedentes de calor. De fato, o grande enfoque foi dado pela Marinha dos Estados Unidos na década de 1960, pela necessidade de se obter uma fonte de energia elétrica para propulsão submarina que fosse silenciosa e, ao mesmo tempo, eficiente. Foram utilizados materiais com estes objetivos também no programa Apollo e nas sondas *Voyager*. Nesta época, as propriedades

termoelétricas de uma extensa quantidade de semicondutores foram investigadas e ligas de germânio e silício e alguns teluretos foram postas em evidência pela alta conversão de energia de que eram capazes, uma vez que era de grande interesse a economia de combustível nestas aplicações. Além disso, geradores termoelétricos baseados em semicondutores são difíceis de serem detectados e podem operar de forma confiável e durante longos tempos sem supervisão [13].

Atualmente, aplicações para materiais termoelétricos ainda abrangem uma gama de diferentes áreas. Pode-se citar desde a indústria automobilística, cujos interesses estão principalmente em criar dispositivos para gerar energia a partir do calor residual proveniente do radiador e novos sistemas de exaustão, até a aeroespacial, que se interessa em sistemas de geração de energia termoelétrica em missões espaciais a partir do aquecimento criado por elementos isótopos radioativos, quando a energia solar já não é suficiente para o abastecimento de energia elétrica [14].

Aumentos no consumo global de energia e os impactos ambientais que algumas das atuais fontes de conversão de energia trazem consigo fez aumentar o interesse no desenvolvimento de alternativas para a produção de energia. Geradores termoelétricos de estado sólido são dispositivos silenciosos e facilmente produzidos em diversas escalas, características que os tornam ideais para produção de energia em diversos sistemas [7]. Os dispositivos de geração termoelétrica dificilmente irão substituir totalmente as fontes de energia atuais, mas podem atuar como fontes suplementares de energia, aumentando a eficiência geral dos sistemas [6]. São ainda leves e de custo baixo e o fato de não terem partes móveis é outra grande vantagem, visto que grande parte das falhas que ocorrem em máquinas térmicas e refrigeradores são devido a falhas mecânicas destas partes [5]. Além disso, energia na forma de calor residual pode ser convertida em energia elétrica útil, o que representa um ganho de 7 a 8% de eficiência, com sua utilização [14].

Desta maneira, materiais que possam ser aplicados como termoelétricos para a construção e operação destes geradores, especialmente aqueles que operam a altas temperaturas e com altos graus de eficiência, ainda precisam ser desenvolvidos. A baixa eficiência destes materiais é o que ainda limita sua aplicação, uma vez que, do ponto de vista dos custos de produção e características físicas de resistência e durabilidade do material, sua aplicação é vantajosa.

Termodinamicamente, a eficiência máxima de uma máquina térmica é obtida pelo ciclo de Carnot e a eficiência desenvolvida pelos geradores termoelétricos representa cerca de 10% desta eficiência máxima. No entanto, o limite de Carnot é o único limitante conhecido até o presente momento que possa estabelecer um limite à eficiência de um dispositivo termoelétrico [5]. Avanços dos últimos anos conseguiram atingir eficiências que chegam a 16% [6].

2.1.1. Figura de Mérito e Parâmetros Termoelétricos

Materiais termoelétricos podem ter sua performance mensurada através da Figura de Mérito, Z , introduzida, em 1911, por Altenkirch [15]. Este parâmetro depende do coeficiente de Seebeck, da temperatura e das condutividades térmica e elétrica do material. Uma vez que Z varia com a temperatura, por vezes pode ser útil analisá-la adimensionalmente, isto é, na forma ZT , como apresentado na Equação 1:

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

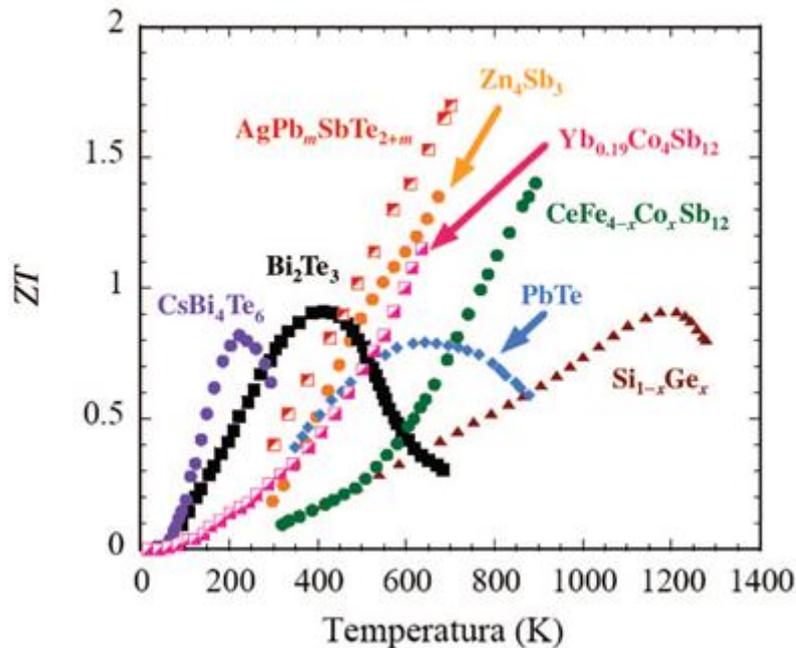
Em que S é o coeficiente de Seebeck [$\mu\text{V/K}$], σ é a condutividade elétrica [S/m] e λ a condutividade térmica [W/(m.K)].

Materiais para serem aplicados como termoelétricos devem apresentar um alto coeficiente de Seebeck, uma alta condutividade elétrica e uma baixa condutividade térmica. A alta condutividade elétrica é necessária para minimizar o aquecimento por efeito Joule, ao passo que a baixa condutividade térmica é aliada na manutenção do calor nas junções e do gradiente de temperatura requerido. Os melhores materiais termoelétricos disponíveis para aplicações em temperatura ambiente possuem a Figura de Mérito próxima a 1 [5]. Nos últimos 40 anos, este valor foi praticamente um limite superior encontrado para os materiais estudados, apesar de não haver limitações teóricas ou termodinâmicas para tal limite [14].

Altos valores de ZT , típicos de materiais com alta capacidade de conversão de energia, são obtidos para diversas ligas, como Bi_2Te_3 , Mg_2Si , MnSi , SiGe , SnSe [3].

A Figura 2 mostra a Figura de Mérito para alguns materiais usados como termoelétricos, em função da temperatura [14].

Figura 2 -Figura de Mérito em função da temperatura para uma série de materiais termoelétricos.



Fonte: Adaptado de [14].

Durante a década de 1980, ligas de SiGe e PbTe, em particular, foram alvo de muito investimento com o objetivo de obter melhores coeficientes de conversão. Trabalhando-se com a diminuição do tamanho de grãos foi possível diminuir a condutividade térmica do PbTe, que foi, entretanto, compensada parcialmente pela redução da mobilidade de portadores, o que não gerou grandes melhorias de rendimento. No entanto, com a introdução de impurezas na estrutura cristalina do PbTe foi possível obter um aumento significativo de seu coeficiente de conversão, de até 40%, ocasionada por uma redução considerável de sua condutividade térmica [13].

Compostos baseados em telúrio, antimônio e germânio apresentaram as mais altas Figuras de Mérito [6]. No caso do SnSe monocristalino, por exemplo, a Figura de Mérito adimensional atinge cerca de 2,66 a 923 K [3]. A adição de GaP à liga de SiGe ocasionou uma redução na condutividade térmica da ordem de 40%, que não foi acompanhada por variações no coeficiente de Seebeck [13].

No entanto, no caso dessas ligas, há uma dificuldade na tentativa de se aumentar ainda mais o valor da Figura de Mérito devido à Lei de Wiedemann-Franz, válida para materiais condutores, que relaciona a contribuição eletrônica da condutividade térmica, λ_e , à da condutividade elétrica, σ , como na Equação 2 [14]:

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = LT \quad (2)$$

Em que L é o número de Lorenz, $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$, e T a temperatura em Kelvin.

Outra desvantagem está relacionada ao fato de que as ligas, em geral, são pouco abundantes como recursos naturais, são tóxicas, facilmente oxidáveis e não são estáveis nem química nem termicamente a altas temperaturas [3].

Na década de 1970, uma nova classe de materiais termoelétricos foi estabelecida com grandes coeficientes de conversão, no entanto, com aplicabilidade limitada apenas a ambientes inertes, o que inviabilizou seu uso em um grande número de dispositivos. Esta classe era baseada em selenetos, que são altamente instáveis em ambientes com presença de vapor de água e oxigênio [13].

Neste contexto, os óxidos se destacam como possíveis opções para substituição das ligas e dos selenetos devido a seu baixo custo de produção, por ser possível utilizar elementos atóxicos em sua composição [4], além de serem térmica e quimicamente estáveis a regimes de temperaturas muito superiores aos das ligas metálicas [3]. No entanto, a figura de mérito destes compostos ainda é muito baixa, da ordem de 0,1-0,4, devido à sua baixa condutividade elétrica quando comparadas às condutividades das ligas metálicas.

No caso dos óxidos também é desafiador otimizar as propriedades elétricas, S e σ , conjuntamente. A diminuição da condutividade térmica é uma alternativa mais apropriada. Uma abordagem comum para provocar esta diminuição é a utilização de estruturas complexas que aumentam os modos ópticos dos fônons [6]. O aumento da complexidade do cristal tende a aumentar o número de fônons ópticos, o que contribui para elevar o número de interações

fônon-fônon possíveis, reduzindo a condutividade térmica. A velocidade de grupo dos fônons ópticos são relativamente menores quando comparada à dos fônons acústicos [16].

A estrutura cristalina dos óxidos com a melhor resposta termoelétrica reportada possui uma rede octaédrica com arestas compartilhadas por um íon de oxigênio e um metal de transição, o que, segundo alguns autores, lhes confere um alto fator de potência, e uma estrutura complexa com desordens atômicas que faz decrescer a condutividade térmica da rede, mantendo, no entanto, a condutividade elétrica alta [8].

A dopagem com átomos maiores também é uma estratégia para reduzir a condutividade térmica sem diminuir a condutividade elétrica. O titanato de estrôncio, que também possui estrutura cristalina do tipo perovskita, dopado com lantânio é um dos óxidos semicondutores do tipo n com maior Figura de Mérito apresentados na literatura. A adição de La^{3+} aumenta a condutividade térmica e o coeficiente de Seebeck com apenas pequenas variações na condutividade térmica [6].

2.1.2. Caracterização e Propriedades Térmicas

Sabe-se da termodinâmica que quando há uma diferença de energia, traduzida como um gradiente de temperatura, entre duas regiões distintas de um sólido, ocorre uma transferência desta energia térmica ao longo de sua estrutura, tendendo a alcançar um estado de equilíbrio termodinâmico. Em materiais isolantes, uma vez que a quantidade de elétrons livres é desprezível, esta transferência ocorre por fônons, que são vibrações da rede cristalina, enquanto que para materiais condutores este processo será dominado pela contribuição advinda dos elétrons livres no material.

A energia transferida por unidade de tempo e de área de uma região da amostra para outra, considerando-se um meio homogêneo e isotrópico sujeito a um gradiente de temperatura, será proporcional a este gradiente. Assim, tem-se que a densidade de fluxo de calor, Φ , será dada pela lei de Fourier, apresentada na Equação 3 [17]:

$$\Phi(r) = -\lambda \nabla T \quad (3)$$

Em que λ é definida como a condutividade térmica do material e T é a temperatura.

Em geral, a condutividade térmica de um material depende da temperatura, uma vez que está relacionada também a grandezas dependentes desta, como a capacidade calorífica e o caminho livre médio percorrido pelos fônons entre interações sucessivas.

Considerando-se que, do ponto de vista térmico, um sólido se comporte como um gás de fônons, da teoria cinética dos gases, tem-se que a condutividade térmica pode ser descrita pela Equação 4:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \nu l \quad (4)$$

Em que C_v é a capacidade calorífica do material, ν é a velocidade média e l o caminho livre médio dos fônons, sendo estes dois últimos parâmetros os valores médios para todos os modos vibracionais possíveis no sólido. O caminho livre médio l varia com o inverso da temperatura, isto é, com T^{-1} , uma vez que a temperaturas mais elevadas haverá um maior número de fônons participando das colisões, diminuindo assim a distância percorrida por eles entre duas interações sucessivas. A velocidade média é praticamente independente da temperatura [17].

A capacidade calorífica, por sua vez, considerando-se elementos da mecânica estatística, pode ser descrita pela expressão na Equação 5 [18]:

$$C_v = 3R \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \left(\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \right)^2 \quad (5)$$

Em que R é a constante universal dos gases e Θ_v é a temperatura vibracional característica dos átomos da rede, vibrando com frequência ν .

A condutividade térmica λ é difícil de ser modelada analiticamente considerando-se com precisão todos os parâmetros envolvidos. Sabe-se que existe uma contribuição relacionada,

como já mencionado, à condutividade térmica eletrônica, λ_e , e uma à condutividade térmica dada pelos fônons, λ_l , como na expressão da Equação 6 [14]:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_l \quad (6)$$

A condutividade térmica em materiais óxidos cerâmicos é dominada pela condução por fônons, isto é, pela condutividade térmica da rede. A condutividade térmica eletrônica é desprezível para estes materiais, uma vez que a quantidade de portadores de carga livres no material é bastante reduzida.

A técnica de pulso de laser foi proposta inicialmente no início da década de 60 [19] para determinar parâmetros térmicos de metais, tais como cobre, prata, ferro, níquel, alumínio, zinco, estanho e algumas ligas. Com a comparação dos valores obtidos com os reportados anteriormente na literatura, a técnica ganhou aceitação e investimento.

As vantagens da técnica desenvolvida incluíam, inicialmente, a não necessidade de equipamentos altamente especializados, a facilidade de se realizar a redução de dados pós coleta, a pequena quantidade e dimensão amostral necessária, a versatilidade de ser possível realizar o experimento em vários patamares de temperaturas, inclusive em baixas temperaturas, uma vez que a quantidade de energia fornecida ao material era pequena o suficiente para possibilitar mantê-lo refrigerado, e o fato de que os parâmetros térmicos eram determinados para a mesma amostra com o mesmo equipamento.

Anteriormente, um dos empecilhos para a determinação de tais parâmetros era o longo tempo necessário para se obter medidas confiáveis, em alguns casos ainda eram necessárias grandes dimensões e quantidades de material amostral, fator limitante para a realização dos ensaios. Outra complicação era devido a perdas de calor superficial pelas amostras e a existência da resistência térmica de contato, que comprometiam a confiabilidade e reprodutibilidade dos experimentos realizados.

No trabalho de Parker et al. [19], foi proposto um arranjo experimental de forma a minimizar tais problemas. No ensaio, um pulso de luz de alta intensidade e curta duração foi incidido sobre a face frontal de uma amostra, eliminando o problema da resistência térmica de contato.

Segundo Parker[19], a amostra deve ter a espessura de alguns milímetros apenas, estar isolada termicamente em uma câmara, com vista no problema das perdas de calor superficial, e ter a face posterior enegrecida, para aumentar a quantidade de energia absorvida pela mesma; neste caso, foi recoberta por cânfora negra. Um termopar era posicionado de modo a medir a temperatura que a face traseira da amostra atingia com o decorrer do tempo, após a incidência do pulso de luz sobre ela e a medida era registrada por um osciloscópio e por uma câmera. A difusividade térmica era então determinada levando em conta a forma da curva da temperatura por tempo registrada para cada amostra. A capacidade térmica era estimada considerando a temperatura máxima registrada pelo termopar. Tendo conhecimento da densidade de cada material, podia-se determinar a condutividade térmica da amostra, pelo produto de sua densidade pelos demais parâmetros determinados no experimento. Os experimentos foram conduzidos a 22°C e a 135°C.

Equipamentos mais modernos desenvolvidos utilizam um feixe de laser [20] [21]. O método de pulso de laser é capaz de medir difusividades térmicas de 10^{-7} até 10^{-3} m²/s e é adequado para medir amostras com poros menores que 500 μm [22].

No ensaio, um pulso de laser incide sobre uma das faces da amostra, que deve ser previamente revestida com uma camada de grafite de ambos os lados, para aumentar a emissividade das faces que recebem e emitem a radiação. O calor produzido pelo laser é absorvido, se propaga pela amostra e é medido, em função do tempo, na face oposta da mesma por um detector de infravermelho [21]. Assim, a difusividade térmica em uma direção é determinada, isto é, perpendicular às faces da amostra.

Dadas as dimensões da amostra, o equipamento é capaz de determinar a difusividade térmica a do material e o calor específico c_p . Conhecidos estes parâmetros e a densidade ρ do material, é possível determinar a condutividade térmica λ pela relação dada na Equação 7:

$$\lambda(T) = a(T) \times c_p(T) \times \rho(T) \quad (7)$$

2.1.3. Propriedades e Caracterizações Elétricas

Os materiais cerâmicos exibem uma ampla faixa de propriedades elétricas, maior que a de qualquer outra classe de materiais. Os valores encontrados para sua condutividade elétrica podem abranger mais de 24 ordens de grandeza. Os mecanismos de condução nas cerâmicas podem ser bastante complexos e envolver o movimento de elétrons, buracos, íons, por vezes, com mais de um destes portadores de carga envolvidos [23].

A condutividade elétrica é descrita como um tensor de segunda ordem, porém para a maioria dos tratamentos, adota-se como isotrópico o meio tratado e a condutividade, desta forma, como uma grandeza escalar. A condutividade σ pode ser dada pela expressão da Equação 8 [18]:

$$\sigma = nq\mu \quad (8)$$

Em que n se refere ao número de portadores de carga, q à sua carga e μ à mobilidade destes portadores.

De fato, quando se altera a temperatura de uma amostra e se verifica uma variação em sua condutividade, é devido à influência da temperatura nestes parâmetros, em particular, no número de portadores de carga e em sua mobilidade ao longo do sólido. Com o aumento da temperatura, aumentam as vibrações da rede. Os fônons interferem diretamente na mobilidade dos portadores de carga. Quanto mais elevada estiver a temperatura, mais frequentes serão os espalhamentos, o que diminui a mobilidade dos portadores. Porém, por outro lado, quanto maior for a energia térmica do sistema, maior será o número de portadores promovidos da banda de valência para a banda de condução.

Em materiais semicondutores, os portadores de carga que participarão da condução elétrica serão apenas aqueles que possuírem energia suficiente para serem promovidos da banda de valência para a banda de condução.

São materiais muito sensíveis à presença de impurezas quando se trata de sua condutividade elétrica. A introdução de impurezas ou o processo de dopagem é utilizado para aumentar a

condutividade de materiais cerâmicos. Também podem ser realizados processos para criar semicondutores não estequiométricos.

Semicondutores de banda estreita possuem um *gap* de energia entre 0,02 e 2,5eV. Alguns exemplo são o CuO, com *gap* de 1,4eV, o TiO₂, com *gap* entre 3 e 3,4eV, o BaTiO₃, com Energia de banda de 2,8 a 3,2eV e o SrTiO₃, com E_g de 3,4 eV [23].

A condutividade elétrica em semicondutores pode ser descrita pela expressão da Equação 9 [14] [17] [23]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (9)$$

em que E_g é a energia da banda gap, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Assim, é possível estimar o *gap* de energia verificando como a condutividade elétrica do material varia com relação à temperatura.

O método de dois fios para a realização destas caracterizações foi proposto inicialmente em 1916 para realizar medições de resistência elétrica, porém com outras finalidades [24]. Em 1954, ele foi utilizado pela primeira vez com sucesso na medição de propriedades elétricas em materiais semicondutores [25]. Atualmente, é a técnica recomendada para a determinação da resistividade elétrica em materiais sólidos e, em particular, de semicondutores [26].

Dadas as dimensões da amostra, a condutividade elétrica DC, σ , é calculada levando em conta a Equação 10:

$$\sigma = \frac{e}{RA} \quad (10)$$

em que e é a espessura da amostra, R é a resistência medida pelo equipamento (ohmímetro) e A é a área da seção transversal da amostra.

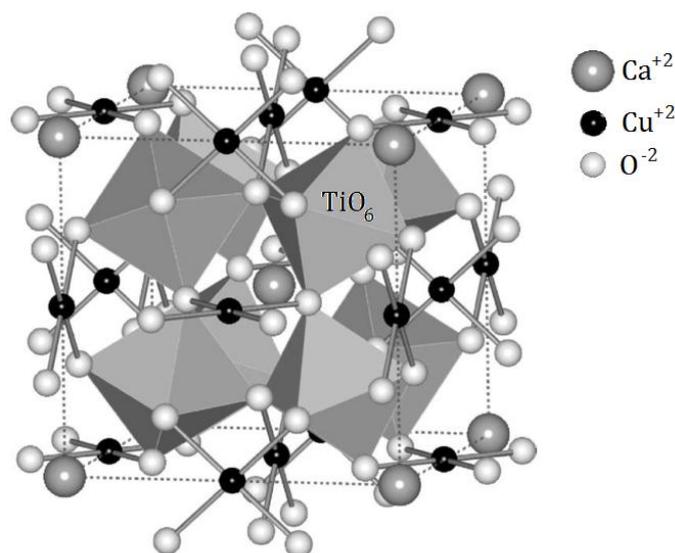
2.2. O titanato de cobre e cálcio: O CCTO

O titanato de cobre e cálcio, de fórmula química $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, também conhecido como CCTO, consiste em um material cerâmico sintetizado pela primeira vez em 1967 [27], em conjunto com uma família de outros compostos com estruturas do tipo $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Foi caracterizado estruturalmente de forma mais precisa em 1979, assim como outros titanatos constituintes desta família [28].

O CCTO pode ser sintetizado em condições normais de pressão e possui estrutura cristalina do tipo perovskita, ABO_3 , na qual A e B representam cátions metálicos. Esta estrutura é constituída por um encadeamento tridimensional de octaedros (BO_6^{6-}) com vértices compartilhados e com os eixos inclinados em cerca de 20° com relação ao eixo vertical da célula unitária [28].

No caso do CCTO, os íons de Ca^{+2} e Cu^{+2} ocupam os sítios A alternadamente, conforme a estequiometria, e os de Ti^{+4} ocupam os sítios centrais octaédricos B. Sua célula unitária está ilustrada na Figura 3.

Figura 3 – Célula unitária do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Os íons de Ca^{2+} são representados pelas esferas em cinza, os de Cu^{2+} pelas esferas em preto e os de O^{2-} pelas esferas em branco. Os íons de Ti^{+4} se encontram no centro dos octaedros destacados (TiO_6^{6-}).



Fonte: Adaptado de [9].

2.2.1. A constante dielétrica colossal do CCTO

Desde 2000, quando se determinou experimentalmente que a constante dielétrica, κ , do CCTO atinge valores colossais, este material tem atraído bastante atenção para o desenvolvimento de sua aplicação em especial na área da eletrônica. O CCTO, no entanto, apresenta um coeficiente de perda dielétrica elevado, $\text{tg } \delta$, o que ainda não torna viável sua aplicação com estes propósitos.

Diversos estudos têm sido conduzidos com o intuito de diminuir a $\text{tg } \delta$ do CCTO através de modificações estequiométricas, como sua dopagem com zircônia [29], com óxido de cromo [30], com óxido de boro [31], com substituição do cálcio por lantânio [32], com excesso de titânio [33], assim como o desenvolvimento de compósitos do CCTO com o titanato de cálcio [34]. A proposta é controlar a composição química da microestrutura dos grãos e dos contornos de grão e, deste modo, observar quais alterações influem de forma benéfica em ambos os parâmetros de interesse. Como resultado destas investigações, já se conhecem alternativas para reduzir o coeficiente de perda do CCTO sem perder suas elevadas constantes dielétricas.

A constante dielétrica de um material está relacionada, pela relação de Clausius-Mossotti, à sua polarizabilidade dipolar, a qual surge em estruturas que possuem momento de dipolo elétrico permanente, o qual muda de orientação sob a ação de um campo elétrico aplicado. As altas constantes dielétricas observadas em alguns óxidos com estrutura perovskita, superiores a 1000, estão geralmente relacionadas à ferroeletricidade e variam com a temperatura, o que não é desejável na maioria das aplicações em eletrônica [1].

No caso do CCTO, a constante dielétrica foi determinada experimentalmente como sendo da ordem de 10^4 a 1 kHz, desde a temperatura ambiente até 300°C, e é praticamente independente da temperatura. Entre 300°C e 450°C, tanto sua constante dielétrica quanto seu fator de perda sofrem um crescimento brusco, com κ chegando a atingir $3 \cdot 10^5$ e $\text{tg } \delta$ a 3,5, em uma frequência de 1 MHz, em 450°C [2].

Utilizando-se de materiais com constante dielétrica desta ordem de grandeza, é possível miniaturizar ainda mais dispositivos eletrônicos. Outros titanatos, como o de bário, BaTiO_3 , e

o de estrôncio, SrTiO_3 , possuem também altas constantes dielétricas, mas da ordem de 10^2 - 10^3 , bem inferiores à do CCTO. Outra vantagem de se utilizar o CCTO é que se obtém uma microestrutura elétrica propícia a aplicações que exigem associação de capacitores através de um processamento único, em contraste ao processamento em várias etapas necessário na obtenção de BaTiO_3 e de SrTiO_3 [35].

Para temperaturas criogênicas, abaixo de 150K (-123°C), foi observada uma queda drástica na constante dielétrica do CCTO, da ordem de 10^3 , para frequências de 20Hz a 20kHz, e da ordem de 10^2 para frequências de 20kHz a 1MHz [1]. No entanto, o CCTO, cuja estrutura perovskita é muito mais restrita espacialmente a deslocamentos que as demais perovskitas, como o BaTiO_3 , por exemplo, não apresentou transição de fase entre 100K até 35K [2], tendo, segundo estes autores, um comportamento tipo relaxor.

Foi estudada a influência de uma variação estequiométrica do cobre em cerâmicas de CCTO em suas propriedades dielétricas. A deficiência de cobre reduz drasticamente a constante dielétrica do CCTO, ocasionando seu decréscimo até valores próximos a $3 \cdot 10^3$ para a composição $\text{CaCu}_{2,85}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [2].

A origem da constante dielétrica colossal do CCTO ainda é motivo de controvérsias na literatura. Há propostas que atribuem seus valores elevadíssimos de constante dielétrica a origens intrínsecas, outras a origens extrínsecas e outras ainda a uma combinação de ambos fatores.

Fatores intrínsecos estão relacionados a uma estrutura perovskita perfeita, sem defeitos e com um único domínio cristalino [36]. No entanto, esta hipótese é muito discutida visto que os altos valores da constante dielétrica foram observados não somente em monocristais, mas também em cerâmicas policristalinas.

No caso das origens considerando-se fatores extrínsecos, há também uma gama de propostas: as que consideram diferentes domínios cristalinos e os contornos destes domínios em monocristais; as que consideram heterogeneidades elétricas; as que levam em conta os efeitos dos contatos eletrodo-amostra que são utilizados na realização das medidas; que consideram efeitos de polarização interfacial, o modelo de Maxwell-Wagner [36].

Para explicar a constante dielétrica gigante observada no CCTO, criou-se, em 2002, um dos modelos mais aceitos atualmente, isto é, um dos mais citados por seus pares que também estudam cerâmicas de CCTO, o modelo denominado IBLC: *Internal Barrier Layer Capacitor* [2], [37], [38], [39].

Através do uso da espectroscopia de impedância, foi possível mostrar que cerâmicas de CCTO são eletricamente heterogêneas e concluir que há a formação de barreiras nos contornos de grão do CCTO. O modelo propõe que o CCTO possui grãos semicondutores do tipo n, isto é, cujos portadores de carga são elétrons, e que os contornos de grão que se formam são isolantes [38].

Pode-se modelar este sistema como um circuito equivalente a uma associação de conjuntos RC, isto é, conjuntos de capacitores e resistências em paralelo, e estes conjuntos conectados em série entre si. Cada elemento RC representa estes parâmetros tanto para os grãos quanto para os contornos de grão. Com esta configuração na microestrutura do CCTO, é observada, macroscopicamente, uma resposta similar a uma associação de capacitores e resistores. A composição básica dos contornos de grão é resultado da decomposição parcial do CCTO em uma fase eutética CuO-TiO₂ [40]. Medidas do coeficiente de Seebeck, cujos valores atingidos são negativos, corroboram para a afirmação de se tratar de um semicondutor tipo n, ou seja, que seus portadores de carga majoritários são elétrons [41].

Há dois modelos principais propostos para explicar a semicondutividade tipo n do CCTO. Um deles envolve a deficiência de oxigênio, comumente observada em titanatos do tipo perovskita, como o SrTiO₃ e o BaTiO₃, quando seu processamento é realizado em atmosferas redutoras ou a altas temperaturas. A perda de oxigênio é bem inferior a 1%, mas é o suficiente para diminuir a resistividade volumétrica de 10¹⁰ Ω·cm para cerca de 0,1-10 Ω·cm, a temperatura ambiente, devido à redução parcial de Ti⁺⁴ para Ti⁺³, associada à geração de vacâncias de oxigênio da rede [35].

O outro modelo trata da instabilidade do CuO, em atmosfera de ar, a temperaturas superiores a 1065°C, que tende a se reduzir o Cu formando a fase Cu₂O. Durante o processo de sinterização, a temperaturas elevadas, na rede cristalina do CCTO, além da redução de Cu²⁺

para Cu^+ , parte dos sítios do Cu devem ser ocupados pelo Ti^{4+} para compensação de carga, segundo a expressão $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-3x}^{2+}\text{Cu}_{2x}^+\text{Ti}_x^{4+})_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [42].

Após o processo de sinterização, na etapa de resfriamento até a temperatura ambiente, os íons Cu monovalentes são reoxidados para Cu^{2+} , ocasionando um processo de redox interno e a consequente redução parcial dos íons de Ti^{4+} para Ti^{3+} que ocupam os sítios B na estrutura perovskita. Isso justifica a semicondutividade tipo n e a respectiva fórmula química $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}^{2+}\text{Ti}_x^{4+})_3\text{Ti}_{4-6x}^{4+}\text{Ti}_{6x}^{3+}\text{O}_{12}$ [42].

Os autores citam que é necessário menos de 0,1% de desvio da estequiometria, tanto na proposta de não estequiometria de oxigênio quanto na de cátion, para que se observe a semicondutividade que o CCTO apresenta.

2.2.2. Propriedades elétricas não-ôhmicas do CCTO

Com relação às propriedades elétricas, o CCTO exibe características não-ôhmicas, ou seja, é um material que não obedece a lei de Ohm. Esta propriedade está relacionada especialmente às barreiras de potencial que se formam nas regiões de contornos de grão pela presença de defeitos ou de fases secundárias. A variação na relação tensão-corrente que estes materiais apresentam é mensurada pelo coeficiente de não-linearidade α .

O CCTO exibe características não-ôhmicas bastante pronunciadas, tendo seu coeficiente de não linearidade da ordem de 900, medido em um intervalo de corrente de 5 a 100 mA [43].

As propriedades dos materiais não-ôhmicos podem ser modificadas com o uso de dopantes ou outras modificações na estequiometria da cerâmica. Verificou-se, por exemplo, que a introdução no CCTO de uma fase CaTiO_3 , na proporção molar de 3:2, aumenta o coeficiente de não-linearidade para cerca de 1500 quando medido em um intervalo de corrente de 3 a 30mA [44].

De fato, imperfeições em estruturas complexas do tipo perovskita ainda não são bem compreendidas. No caso do CCTO, foi relatada que a formação de defeitos do tipo vacância de oxigênio, comum em perovskitas, estaria associada à redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} , à

deficiência de cobre compensada pela redução parcial de Cu^{2+} para Cu^+ e à ocupação parcial de sítios de Cu por Ti^{4+} [45].

2.2.3. O CCTO como termoeletrico

De fato, foi a descoberta da constante dielétrica extremamente elevada do CCTO que fez crescer o interesse neste material e ocasionou diversos estudos ao longo dos últimos anos focando, principalmente, relações entre esta grandeza, dopagens e resultados obtidos a partir de diferentes métodos de processamento desta cerâmica. Esta discussão será abordada brevemente nesta seção.

O CCTO foi investigado com relação a seu caráter termoeletrico pela primeira vez em 2014 [8]. Em outros trabalhos, alguns autores caracterizaram as propriedades térmicas e elétricas do CCTO, porém com outras finalidades. O estudo de ZHENG et al. foi realizado no regime de altas temperaturas, entre 300°C e 800°C .

Segundo os autores, o CCTO constitui um material com interessante potencial para aplicações termoeletricas, uma vez que possui uma rede octaédrica ocupada por átomos de um metal, no caso o titânio, e de oxigênio compartilhando as mesmas arestas. Ou seja, apresenta características estruturais semelhantes às aquelas apresentadas pelos demais óxidos que já mostraram bons resultados termoeletricos, como, por exemplo, o Na_xCoO_2 . Esta configuração confere a estes óxidos um alto fator de potência, segundo o autor, enquanto a desordem atômica é responsável pela diminuição da condutividade térmica.

No trabalho pioneiro de Zheng, foram avaliadas amostras cerâmicas de CCTO produzidas pelo método de reação de estado sólido e sinterizadas em três patamares de temperaturas, a 1050°C , 1080°C e 1120°C . Posteriormente, as amostras foram tratadas termicamente, a 300°C por 1 hora, em atmosfera redutora para aumentar a concentração dos portadores de carga nos corpos cerâmicos.

Os resultados das caracterizações térmicas e elétricas mostraram que o melhor desempenho termoeletrico foi obtido para a amostra sinterizada a 1080°C . No entanto, a Figura de Mérito,

que fornece uma medida de desempenho termoelétrico, ainda está muito abaixo dos valores considerados atraentes para aplicações comerciais [14].

2.2.4. Métodos de síntese do CCTO

O método mais usual reportado na literatura para a produção de pastilhas cerâmicas de CCTO é a reação em estado sólido [1][2][37][39][46][47][48]. Esta rota, também conhecida como mistura de óxidos, consiste na pesagem dos óxidos precursores, seguida de sua homogeneização e calcinação, respeitando a estequiometria da composição final desejada. No entanto, neste método se faz necessária a utilização de longos tempos de calcinação a altas temperaturas para a formação da fase cristalina do CCTO, o que encarece o processo de produção da cerâmica.

Além disso, a reação em estado sólido produz pós não-homogêneos, o que compromete negativamente as propriedades finais do material obtido [49]. Sabe-se que a não-homogeneidade microestrutural do material cerâmico afeta diretamente suas propriedades elétricas e dielétricas [40]. Assim, várias rotas de síntese alternativas vêm sendo propostas e reportadas na literatura, como o método sol-gel [50], a rota dos citratos poliméricos precursores [51], o método coprecipitado [49] [40] [52].

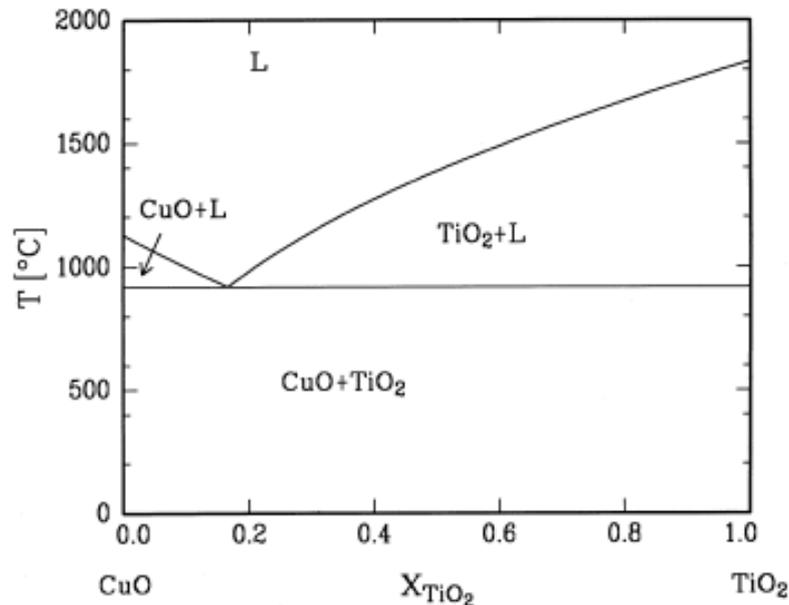
O método coprecipitado oferece como vantagens a produção de um material nanoestruturado e homogêneo, além de necessitar de menores tempos de calcinação para a formação da fase de interesse [40].

Na etapa de sinterização da cerâmica, sabe-se que acima de 1000°C passa a ocorrer uma decomposição parcial do CCTO em fases secundárias relacionadas ao eutético de CuO e TiO₂, as quais formam uma fase líquida e contribuem para o processo de sinterização [35].

Como ilustrado na Figura 4, o ponto eutético deste sistema ocorre a uma temperatura de 919°C, com composição de 16,7% mol TiO₂, considerando para tal reação uma pressão parcial de pO₂ = 1 atm. Em atmosfera de ar, os autores indicam que o ponto eutético ocorre a temperaturas inferiores a 900°C. A sinterização das cerâmicas foi realizada a 1050°C,

temperatura que é superior a ambas as temperaturas mencionadas, de modo que se pode garantir a presença da fase líquida no processo.

Figura 4 - Diagrama de fases CuO-TiO₂. “L” representa as composições em fase líquida. O ponto eutético ocorre a temperatura de 919°C com composição X_{TiO₂} = 16,7% mol.



Fonte: [10].

As propriedades termoelétricas estudadas neste trabalho compreenderam a condutividade térmica, a condutividade elétrica DC e o coeficiente de Seebeck de cerâmicas a base de CaCu₃Ti₄O₁₂. Com estes parâmetros foi possível determinar o Fator de Potência e a Figura de Mérito e, assim, avaliar o desempenho do material como termoelétrico. As cerâmicas foram analisadas na faixa da temperatura ambiente até 600°C, temperatura limite dada em função dos eletrodos de prata utilizados para a caracterização elétrica.

Com a intenção de modificar as fases segregadas nos contornos de grão, foi proposta a modificação das quantidades de cobre e titânio na estequiometria do CCTO, de acordo com o diagrama de fase de CuO-TiO₂.

As proporções para a variação adotada vêm da decomposição que o titanato de cobre e cálcio sofre durante a sinterização da cerâmica. Acima de 1000°C, ocorre a decomposição do CCTO, que resulta no aparecimento de uma fase líquida, a qual contribui para a sinterização da

cerâmica [9] relacionadas ao eutético CuO-TiO₂ que migram para as regiões de contorno de grão.

Assim, na microestrutura final da cerâmica observa-se uma fase segregada nos contornos de grãos com composição próxima a do eutético CuO-TiO₂ [35]. Logo, com o objetivo de modificar a quantidade da fase segregada nos contornos de grãos, para verificar como este parâmetro afetaria as propriedades termoelétricas das cerâmicas, optou-se por variar proporcionalmente os elementos Cu e Ti segundo a composição eutética desses dois óxidos, de acordo com seu diagrama de fases [10].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O método utilizado para a obtenção dos pós cerâmicos no presente trabalho foi o método coprecipitado. Neste método, parte-se de uma solução ácida dos materiais precursores, os quais são precipitados com a adição de NH_4OH cujas etapas serão detalhadas a seguir.

Assim sendo, as seguintes composições foram preparadas e analisadas:

- Composições com deficiência da fase eutética CuO-TiO_2 :
 $\text{CaCu}_{2,7}\text{Ti}_{3,25}\text{O}_{12}$ – denominado CCTO2.7/3.25
 $\text{CaCu}_{2,8}\text{Ti}_{3,50}\text{O}_{12}$ – denominado CCTO2.8/3.50
 $\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_{3,75}\text{O}_{12}$ – denominado CCTO2.9/3.75
- Composição estequiométrica do CCTO:
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ será denominada CCTO3.0/4.00.
- Composições com excesso da fase eutética CuO-TiO_2 :
 $\text{CaCu}_{3,1}\text{Ti}_{4,25}\text{O}_{12}$ – denominado CCTO3.1/4.25
 $\text{CaCu}_{3,2}\text{Ti}_{4,50}\text{O}_{12}$ – denominado CCTO3.2/4.50
 $\text{CaCu}_{3,3}\text{Ti}_{4,75}\text{O}_{12}$ – denominado CCTO3.3/4.75

As proporções de excesso e de deficiência de Cu e Ti foram determinadas respeitando a proporção relativa às porcentagens das fases no ponto eutético do diagrama de fases CuO-TiO_2 .

3.1. Síntese dos pós e produção das pastilhas cerâmicas

A síntese dos pós de CCTO foi realizada pelo método coprecipitado, segundo a seguinte metodologia: inicialmente, pesou-se cada reagente de acordo com a estequiometria de cada composição cerâmica desejada. Os reagentes utilizados foram o carbonato de cálcio [CaCO_3 , 99% de pureza, Impex]; o butóxido de titânio [$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, 97% de pureza, Sigma-Aldrich]; e nitrato de cobre II [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99% de pureza, Impex].

Após a pesagem de cada precursor, em um béquer dissolveu-se o butóxido de titânio em ácido nítrico [HNO_3 , 6M], sob agitação, durante 15 minutos, a temperatura ambiente. Adicionou-se então o carbonato de cálcio e o nitrato de cobre à mistura, ainda sob agitação, até a completa dissolução e homogeneização. Com o auxílio de um pHmetro, adicionou-se hidróxido de amônio [NH_4OH , 10M] até que a solução atingisse $\text{pH} = 10$, causando a precipitação dos cátions na forma de hidróxidos. Houve a formação de um precipitado de cor azulada no fundo do béquer.

O precipitado foi seco em estufa, ao ar, a 70°C por 24 horas. Posteriormente, os pós resultantes foram moídos e homogeneizados em almofariz de porcelana e levados para calcinar em forno resistivo convencional, ao ar, a 850°C por 120 minutos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta etapa teve como objetivo formar a fase cristalina de interesse e o tempo e a temperatura da calcinação foram determinados em estudos anteriores do grupo de pesquisa [40].

Após a calcinação, os pós foram desagregados em almofariz de porcelana e homogeneizados em moinho de bolas via úmida com meios de moagem de cilindros de zircônia por 3,5 horas a uma velocidade de rotação de 144rpm, com a adição de defloculante (Liosperse 511 - poliacrilato de amônio) a 2,5% em massa e ligante (PVA) a 1,5% em massa em relação ao pó cerâmico.

Em seguida, os pós foram utilizados na produção de pastilhas a verde de 12mm de diâmetro e aproximadamente 1,5mm de espessura por prensagem uniaxial, com uma pressão aplicada de 80 MPa por 5 minutos. As densidades teóricas de cada composição foram estimadas a partir das análises de difração de raios-X, em que se quantificou as fases presentes em cada pastilha das diferentes composições. Estes resultados estão apresentados na seção 4.1.

As pastilhas foram então sinterizadas a 1050°C , ao ar, por 120 minutos, em forno resistivo convencional com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Essas condições adotadas para a produção das cerâmicas vêm da otimização de estudos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa[40]. Após a sinterização, as faces das pastilhas foram lixadas e polidas para obter corpos de prova com lados planos e paralelos.

Para cada caracterização realizada para as cerâmicas sinterizadas (determinação da densidade, DRX, MEV, condutividade térmica, coeficiente de Seebeck, condutividade elétrica), houve procedimentos específicos de preparo da amostra, que estão descritos nas respectivas seções apresentadas a seguir.

3.2 Caracterizações dos Pós e das Pastilhas Cerâmicas

3.2.1 Caracterização estrutural e morfológica

Para determinar as fases cristalinas formadas, os pós e as pastilhas sinterizadas foram submetidas à análise de difração de raios-X, utilizando o difratômetro Panalytical X'Pert Pro, sob radiação de Cu- α a uma tensão de 40kV e 40mA na corrente do filamento do tubo de raios-X. A varredura foi realizada de 20° a 80°, com passo de 0,02° e tempo de contagem por passo de 0,5s.

Utilizando o aplicativo X'Pert HighScore Plus e o banco de dados do ICDD, PDF-2, foi possível identificar as fases cristalinas presentes nos pós e nas pastilhas e ainda estimar, a partir dos difratogramas, a quantidade das fases cristalinas presentes em cada composição sinterizada. As análises semiquantitativas presentes nas composições sintetizadas foram realizada com base em valores da razão das intensidades de referência, método conhecido como *método normalizado RIR (Reference Intensity Ratio)* [55] e permite determinar as frações de massa estimadas para cada fase identificada na composição. Seu desenvolvimento teórico foi realizado por Chung [56], e a normalização consiste em admitir que as fases presentes somam 100%, ou seja, são desconsideradas porções amorfas ou fases não identificadas na análise. No caso do CCTO, não há porções amorfas no corpo cristalino, dado que se obteve um espectro de difração de raios-X sem halos largos e com picos bem definidos. Todos os picos puderam ser identificados com alguma fase cristalina, pode-se considerar que esta é uma boa aproximação. O método é chamado de *semiquantitativo* pois apresenta duas fontes de erros principais, que impedem o resultado, teoricamente exato, de ser considerado absolutamente preciso. Estes são advindos dos valores RIR utilizados do banco de dados de referência e dos valores de fator de escala. O banco de dados contém valores RIR que foram calculados pela razão da altura do pico da linha mais intensa da fase investigada em relação à linha mais intensa de uma mistura desta fase com coríndon, material adotado por

convenção como padrão internacional, em uma proporção de 50/50. Estes valores, por serem experimentais, já possuem incertezas e raramente coincidem totalmente com os picos nos difratogramas obtidos, apresentando ligeiras diferenças nas larguras a meia altura.

A equação principal para esta análise é dada por [55]:

$$I_{ai} = \frac{K_{ia} X_a}{\rho_a \mu_a} \quad (11)$$

Em que o parâmetro que se busca, X_a , é a fração de massa da fase a ; I_{ia} é a intensidade de reflexão i da fase a ; ρ_a é a densidade da fase a ; μ_a é o coeficiente de atenuação linear; K_{ia} é um fator que engloba o fator de estrutura, a multiplicidade, o fator de polarização de Lorentz, o fator de temperatura e o fator de escala para a reflexão i da fase a . Leva-se em consideração nesta análise o pico mais intenso da fase a observado no difratograma.

A outra principal fonte de incerteza deste método vem das intensidades relativas de cada fase, as quais são dadas por um fator de escala. Este fator de escala é determinado pelo aplicativo através do método dos mínimos quadrados, realizando o ajuste para todas as linhas do padrão de referência da cada fase, o que compensa alguns efeitos de textura. No entanto, pela definição, o fator de escala é calculado apenas pela intensidade do pico mais intenso de cada fase. Assim, a intensidade relativa difere ligeiramente daquela que deveria ser considerada a definição.

A análise de difração de raios X foi realizada nos pós calcinados a fim de garantir que a fase de interesse já havia sido formada antes da sinterização. Foi possível também obter uma estimativa do tamanho do cristalito, D , utilizando a equação de Scherrer, dada na Equação 12 [57]:

$$D = \frac{K \lambda_x}{B \cos \theta} \quad (12)$$

Em que K é a constante de Scherrer, adotada neste trabalho como 0,94, pois é o valor utilizado para cristalitos de morfologia não definida [58], λ_x é o comprimento de onda dos

raios-X utilizados, B é a largura do pico à meia altura em radianos, e θ é o ângulo de difração de Bragg.

Para analisar a microestrutura das cerâmicas foram feitas observações das superfícies das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons retro-espalhados (BSE), assistida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a fim de se obter também uma microanálise química das amostras. Para tanto, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Phenom Pro, da marca Phenom-World. Para a realização das análises, inicialmente, as pastilhas cerâmicas foram lixadas e polidas com o auxílio de uma suspensão de alumina coloidal de 0,3 μm , da empresa Skill-Tec Ltda. Após o polimento, as cerâmicas foram levadas ao forno para a realização de tratamento térmico para revelar os contornos de grãos (ataque térmico). O tratamento foi realizado com aquecimento a partir da temperatura ambiente até 950°C, a uma taxa de 10°C/min e patamar de 5 minutos e, posteriormente, foram resfriadas naturalmente dentro do forno. Em seguida, as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro produzidas por *sputtering*, para a observação das faces das cerâmicas.

A partir destas caracterizações microestruturais foi possível avaliar a morfologia e a distribuição das fases formadas, permitindo, assim, verificar se de fato a proposta de reduzir ou aumentar a quantidade da fase eutética estava sendo efetiva no sentido que se desejava inicialmente, isto é, com o objetivo de variar as quantidades destas fases segregadas nos contornos de grãos.

O aplicativo ImageJ foi utilizado na determinação do tamanho de grão. Nas opções de ferramentas disponíveis no aplicativo, é possível realizar a binarização da imagem para que se tenha os contornos do grão mais facilmente visualizáveis e, deste modo, determinar-se o tamanho dos mesmos. Realiza-se um cálculo da média dos tamanhos dos grãos presentes nas micrografias e o respectivo desvio padrão.

3.2.2 Caracterização física

As pastilhas a verde tiveram suas densidades geométricas determinadas antes do processo de sinterização. O objetivo foi garantir que as amostras estavam compactadas o suficiente (> 50% DT) para serem sinterizadas. Após a sinterização, cada pastilha teve sua densidade determinada pelo método geométrico e também pelo método de Arquimedes.

A densidade geométrica foi determinada pela relação massa por volume, sendo que a massa de cada pastilha foi medida em uma balança analítica de precisão 0,0001g e as dimensões (espessura e diâmetro) obtidas com um paquímetro de precisão 0,02mm.

A técnica utilizada para a determinação da densidade pelo método de Arquimedes é normalizada pela norma técnica ASTM C20 [59]. Assim, o método experimental de Arquimedes para determinação da densidade para amostras porosas consiste, inicialmente, em medir a massa da amostra seca e então deixá-la imersa em água destilada durante 24 horas para o preenchimento dos poros. Em seguida, deve-se medir a massa da amostra úmida e também imersa em água destilada, bem como medir a temperatura da água utilizada para esta última medida. Seguindo esta metodologia, a densidade foi então determinada pela relação dada na Equação 13:

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{úmida}} - m_{\text{imersa}}} \rho_{\text{água}} \quad (13)$$

Em que ρ_{amostra} é a densidade da amostra, m_{seca} é a massa da amostra seca, $m_{\text{úmida}}$ é a massa da amostra úmida, isto é, após ter sido deixada imersa em água para o preenchimento dos poros, m_{imersa} é a massa da amostra medida com ela imersa na água destilada e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água na temperatura em que a medida foi realizada.

3.2.3 Caracterização por Análises térmicas

A determinação da condutividade térmica das cerâmicas foi realizada pela técnica de pulso de laser, na faixa de 25°C a 600°C, utilizando o equipamento LFA 457 - Netzsch (*Laser Flash Apparatus*).

Para a realização dos ensaios as amostras foram recobertas em ambas as faces por uma fina camada de grafite, para fazer com que as cerâmicas atuem como um “corpo negro”. A análise foi realizada no intervalo de 50°C a 600°C e, novamente, de 600°C a 50°C, sendo as medidas realizadas a cada 50°C. Assim, o forno do equipamento controlava o aquecimento e o resfriamento do sistema e, após a estabilização em cada temperatura programada, o pulso de laser era disparado e a medição da difusividade térmica da amostra era realizada.

O modelo matemático utilizado para o cálculo da difusividade das amostras foi o de Cape-Lehman com correção de pulso, que considera a condução do calor nas direções radial e axial de uma amostra cilíndrica [60].

Paralelamente, a análise térmica de dilatométrica foi outra análise térmica realizada neste trabalho. Para a dilatométrica, foram utilizadas as pastilhas a verde das diferentes composições, as quais foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min em uma faixa de 30°C a 1150°C, ao ar. Foram registradas as curvas de aquecimento e de resfriamento e a partir da análise desta última, a densidade do material, em função da temperatura, foi a determinada para as amostras. Usou-se a curva de resfriamento uma vez que era necessário considerar a variação da densidade dos corpos cerâmicos já sinterizados. Estes dados foram inseridos no equipamento LFA 457 para a determinação da condutividade térmica, através da Equação 7, juntamente com os demais parâmetros necessários.

3.2.4 Caracterizações elétricas

A condutividade elétrica DC, medida pela técnica de dois pontos, e o coeficiente de Seebeck das cerâmicas foram medidas em vácuo na faixa de temperatura entre 25°C a 600°C. Ambas as medidas foram realizadas utilizando o mesmo aparato experimental, composto por um forno resistivo conectado a um multímetro digital, o qual faz a leitura da resistência da amostra. Um aplicativo realiza a coleta dos dados de resistência e temperatura, e a partir dos dados geométricos da amostra, previamente inseridos, a condutividade elétrica é calculada utilizando a equação 9. A partir dos dados, foram construídos os gráficos de condutividade elétrica, σ , em função da temperatura ($\sigma \times T$). A partir destes gráficos foi realizado um tratamento dos dados utilizando a equação:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{kT} \quad (14)$$

De posse destes dados, foram construídos gráficos em que no eixo das ordenadas foi utilizado o logaritmo natural da condutividade elétrica, dada em S/m e, no eixo das abscissas foi recalculada a faixa de temperatura no formato $1000/T$, com T dada em K. Esta escolha foi feita desejando-se obter a linearização das curvas plotadas nos gráficos de $\sigma \times T$, e assim, foi possível calcular os valores de Energia da banda *gap*, E_g para as cerâmicas de diferentes composições.

Inicialmente, as amostras foram medidas na forma de pastilha, como foram sinterizadas. No entanto, devido às pequenas dimensões em espessura das mesmas, de aproximadamente 1 mm, percebeu-se que o procedimento adotado poderia causar erros significativos especialmente na determinação do coeficiente de Seebeck, uma vez que a diferença de temperatura lida pelo equipamento é correspondente à uma medida feita nos eletrodos do porta-amostra e não nas faces da amostra. Desta maneira, havia a possibilidade de que a voltagem e, conseqüentemente, o coeficiente de Seebeck determinado, não correspondesse ao gradiente de temperatura lido pelo equipamento na amostra. Assim, optou-se por cortar as amostras em formato de palitos, de base de aproximadamente 1 mm x 1,5 mm e altura de 10 mm, e realizar os ensaios com os mesmos na posição vertical. Desta maneira, a distância entre as extremidades passou a ser aproximadamente 10 mm, e o gradiente de temperatura adotado entre elas, mais confiável. Antes de serem caracterizadas, as amostras tiveram as faces lixadas para serem planas e paralelas. Para a realização das medidas, as extremidades opostas e de maior comprimento das amostras foram recobertas por uma fina camada de tinta prata para possibilitar o uso do método adotado para amostras semicondutoras [61].

Após aplicada sobre cada face, a tinta de prata foi curada a 600°C por 5 minutos. Após o resfriamento e com o auxílio de um multímetro, verificou-se que a camada de tinta prata conferia à face da amostra uma resistência da ordem de 0,6 a 0,9 Ω . O multímetro acoplado ao equipamento quando as pontas do porta amostras está em curto, também apresentada uma baixa resistência, da ordem de 0,5 Ω .

Com o auxílio do aplicativo, ajustou-se para que a temperatura da medida variasse entre a temperatura ambiente até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min. A leitura da resistência da amostra foi realizada a cada segundo.

O coeficiente de Seebeck foi medido também entre 25°C e 600°C, adotando-se a diferença de temperatura entre as faces de 10°C. Considerando-se todas as medições realizadas, observou-se que houve uma incerteza de cerca de 0,5°C nesta medida.

Após o estabelecimento do gradiente de temperatura entre as extremidades da amostra, a d.d.p. foi medida pelo multímetro do equipamento, em função da temperatura da face mais fria.

O coeficiente de Seebeck, S , foi calculado através da Equação 15:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (15)$$

Em que ΔV é a voltagem e ΔT o gradiente de temperatura.

Os parâmetros termoelétricos determinados posteriormente (Fator de Potência, Figura de Mérito, Eficiência) foram calculados a partir destes três parâmetros medidos experimentalmente: coeficiente de Seebeck, condutividade térmica e condutividade elétrica.

O fator de potência, FP , de um material termoelétrico corresponde à resposta elétrica do material e leva em consideração o coeficiente de Seebeck e a condutividade elétrica, segundo a Equação 16:

$$FP = S^2 \sigma \quad (16)$$

A eficiência máxima do material termoelétrico está diretamente relacionada com a Figura de Mérito, sendo dada pela relação entre a potência aplicada e a taxa de fluxo de calor no sistema [14].

Pode-se calcular a eficiência teórica máxima, ε , de conversão de calor, dado um gradiente de temperatura $\Delta T = T_Q - T_F$, a qual é submetido um material de Figura de Mérito ZT , pela Equação 17 [6]:

$$\varepsilon = \left(\frac{T_Q - T_F}{T_Q} \right) \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} - T_F/T_Q} \quad (17)$$

Em que T_Q e T_F são as temperaturas das extremidades quente e fria, respectivamente, do material.

Pode-se notar que a eficiência máxima ε é proporcional a $\sqrt{1 + ZT}$ e esta tende à eficiência de Carnot quando ZT tende a infinito.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As densidades a verde das pastilhas prensadas ficaram entre 50% e 55% das densidades teóricas, como mostra a Tabela 1, em concordância com as densidades a verde do CCTO reportadas na literatura, de cerca de 52% [81][82].

Tabela 1 - Densidade das pastilhas a verde

Composição	Densidade da pastilha a verde (g/cm ³)	Densidade em relação à densidade teórica(%)
CCTO2.7/3.25	2,60 ± 0,03	50,7 ± 0,6
CCTO2.8/3.50	2,70 ± 0,06	51,9 ± 1,1
CCTO2.9/3.75	2,70 ± 0,05	52,6 ± 1,0
CCTO3.0/4.00	2,76 ± 0,02	53,7 ± 0,4
CCTO3.1/4.25	2,68 ± 0,01	51,6 ± 0,2
CCTO3.2/4.50	2,75 ± 0,01	53,2 ± 0,2
CCTO3.3/4.75	2,80 ± 0,02	54,3 ± 0,4

Fonte: Autora.

Após a calcinação dos pós, os mesmos foram pesados e uma pequena quota foi submetida à difração de raios-X. É interessante notar que o rendimento efetivo, ou seja, a relação entre a massa total obtida após a calcinação e a massa inicial dos precursores, foi inferior a 30% em todos os casos, como mostra a Tabela 2. Calculando-se qual deveria ser o rendimento de cada composição preparada e comparando-se aos valores experimentais, verifica-se que houve pequenos desvios do rendimento esperado, com exceção da composição CCTO3.0/4.00. Para as composições com excesso de eutético, no entanto, houve rendimentos superiores aos esperados, indicando que podem ter permanecido nos pós calcinados alguns elementos que deveriam ter sido eliminados no processo de calcinação. Outra hipótese é que estes compostos tenham absorvido água entre as etapas de calcinação e pesagem para determinação da massa final. Sabe-se que alguns compostos com cobre são higroscópicos [53] [54] e, uma vez que estas composições apresentam maiores proporções de Cu, possivelmente houve a absorção de água pelos pós, levando a este comportamento observado.

Tabela 2 - Rendimento efetivo e rendimento esperado das composições cerâmicas preparadas.

Composição	Rendimento efetivo(%)	Rendimento esperado(%)
CCTO2.7/3.25	28,2	30,1
CCTO2.8/3.50	28,1	29,3
CCTO2.9/3.75	27,9	28,7
CCTO3.0/4.00	28,1	28,1
CCTO3.1/4.25	27,7	27,6
CCTO3.2/4.50	27,5	27,1
CCTO3.3/4.75	27,2	26,6

OBS.: O termo "rendimento" neste contexto diz respeito a quanto se produziu de pó cerâmico após a calcinação com relação à quantidade de precursores utilizada.

Fonte: Autora.

A partir dos espectros de raios-X, foi possível fazer uma análise semiquantitativa das fases cristalinas do pós de cada composição e de cada pastilha cerâmica. Assim, a densidade teórica foi estimada a partir da porcentagem de fases presentes em cada composição cerâmica e suas respectivas densidades, segundo a Equação 15, a ser apresentada na seção 4.1.

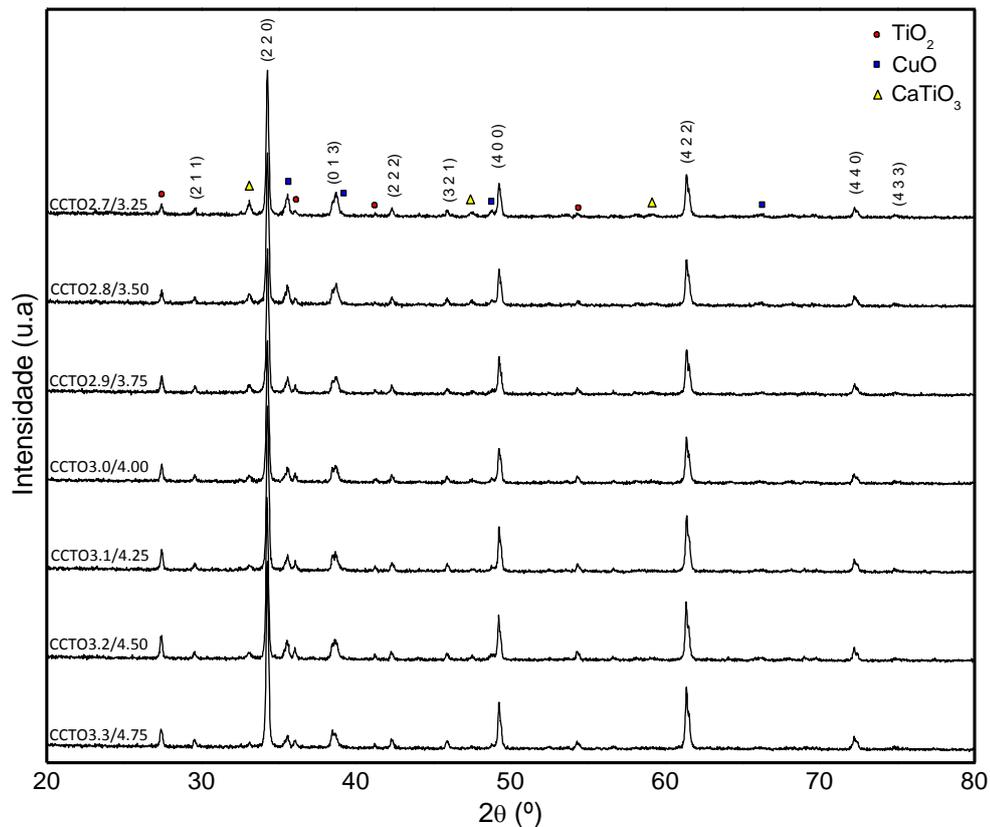
No caso da deficiência de Cu e Ti, verificou-se que o efeito causado foi de também provocar defeitos na estrutura cristalina e o aparecimento de outra fase secundária, CaTiO_3 , como é apresentado a seguir. No caso do excesso de Cu e Ti, verificou-se que, de fato, houve um aumento das fases CuO e TiO_2 nos contornos de grão.

4.1 Difração de raios-X

Em todos os difratogramas apresentados a seguir, os picos da fase cristalina do CCTO foram identificados com a carta PDF 75-2188 [62] e estão indexados com os respectivos índices de Miller nas figuras (Figura 5 e Figura 7).

A Figura 5 apresenta os espectros da difração de raios-X para os pós de CCTO e suas variações de eutético calcinados a 850°C por 120 minutos.

Figura 5 - Espectros de difração de raios-X dos pós de CCTO com deficiência e com excesso de eutético.



Fonte: autora

Em todas as composições dos pós cerâmicos calcinados houve o surgimento das fases secundárias CaTiO_3 , CuO e TiO_2 , também indicados por símbolos nos difratogramas da Figura 5, e identificados com os padrões PDF 76-2400, PDF 89-5898 e PDF 76-0649, respectivamente. Todos os padrões citados são pertencentes à base de dados PDF-2 do *International Centre for Diffraction Data* [62], para materiais inorgânicos.

Através da Equação 12 foi possível calcular os tamanhos de cristalitos do CCTO a partir dos dados extraídos dos difratogramas dos pós. Os resultados estão apresentados na Tabela 3. Pode-se perceber que todas as diferentes composições preparadas pelo método coprecipitado forneceram cristalitos nanométricos de CCTO, corroborando com o descrito na literatura por outros autores [40].

Tabela 3 - Tamanho de cristalito do CCTO para os pós preparados com variações estequiométricas de Cu e Ti

Composição	Tamanho de cristalito do CCTO (nm)
CCTO2.7/3.25	52,8 ± 0,5
CCTO2.8/3.50	50,2 ± 0,5
CCTO2.9/3.75	55,8 ± 0,6
CCTO3.0/4.00	50,2 ± 0,5
CCTO3.1/4.25	55,8 ± 0,6
CCTO3.2/4.50	55,8 ± 0,6
CCTO3.3/4.75	55,8 ± 0,6

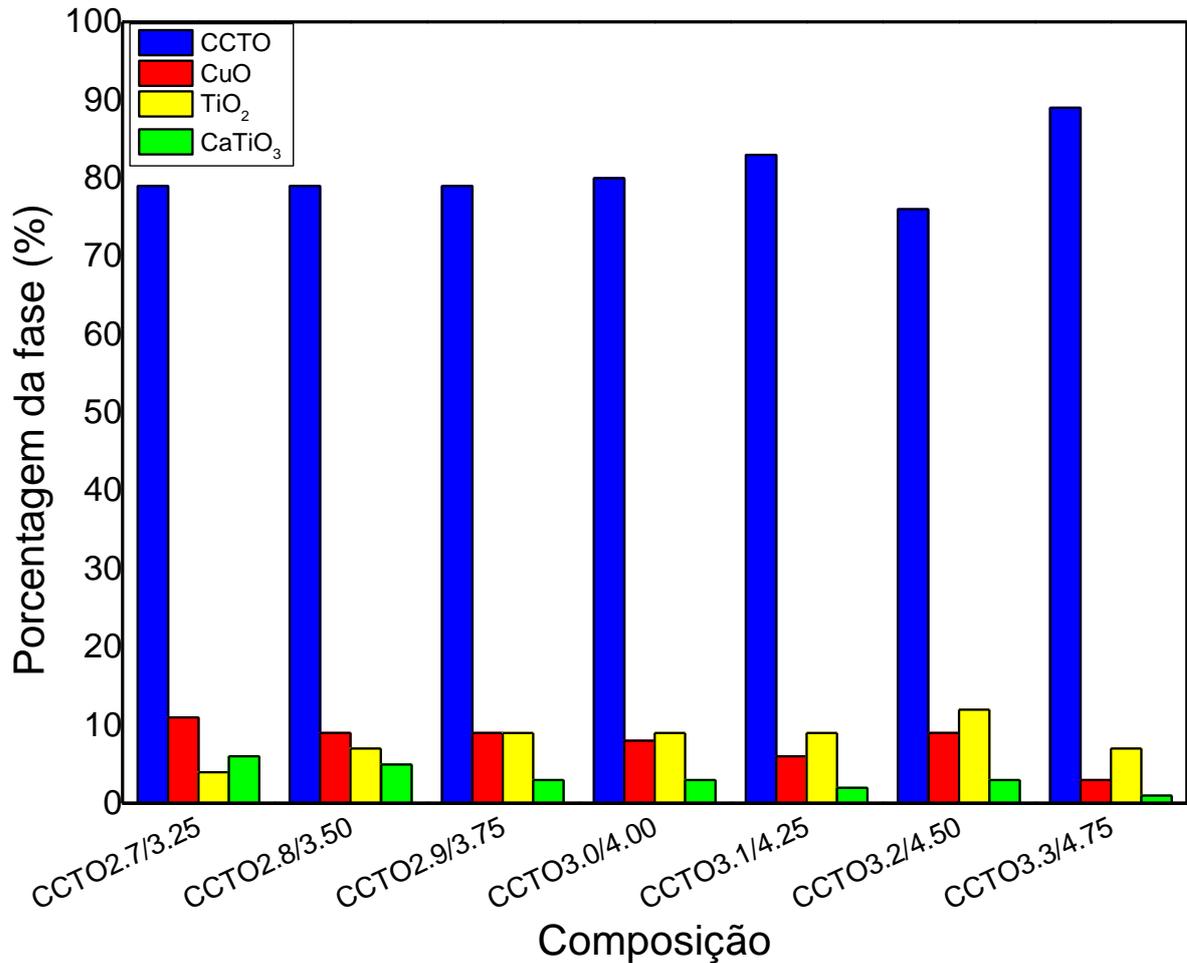
Fonte: autora

É interessante notar que para as 3 composições com excesso de eutético, o tamanho do cristalito encontrado foi ligeiramente maior em comparação com as demais composições. Pode-se supor que, provavelmente, o excesso de fase líquida presente nestas 3 composições favoreceu este pequeno incremento no tamanho do cristalito do CCTO, uma vez que é um fator que promove uma melhora na sinterização da cerâmica.

Pelo difratogramas, observa-se que nas composições com deficiência estequiométrica de Cu e Ti houve uma maior intensidade observada para o pico da fase cristalina CaTiO_3 , a qual, no entanto, foi encontrada em todas as amostras de pó. Outras fases, como o Cu_2O [35], são reportadas na literatura como fases secundárias que surgem durante o processo de produção do CCTO3.0/4.00, no entanto, para as amostras avaliadas, esta ou outras fases não foram observadas.

A partir da análise dos difratogramas dos pós cerâmicos foi possível estimar de forma semiquantitativa, a porcentagem de cada fase presente em cada uma das composições de pó estudadas, utilizado o aplicativo X'Pert HighScore Plus [63] [64] [65]. Os resultados da estimativa das quantidades das fases estão apresentados no gráfico da Figura 6. Os valores também são apresentados na Tabela 6, na qual se pode ter informação do valor correspondente àquele que foi considerado para fazer o gráfico.

Figura 6 - Porcentagem das fases presentes nos pós cerâmicos com variações estequiométricas de CuO e TiO₂, determinadas através da análise semiquantitativa dos espectros de difração de raios-X



Fonte: Autora.

Com base na Figura 6, pode-se notar que para as composições com deficiência de Cu e Ti, ou seja, CCTO2.7/3.25, CCTO2.8/3.50 e CCTO2.9/3.75, bem como para a CCTO3.0/4.00, não houve alteração significativa na quantidade percentual de fase cristalina de CCTO, apenas pequenas modificações nas quantidades de fases secundárias.

Para a fase CaTiO₃, observa-se um comportamento decrescente com relação ao aumento de Cu e Ti nas composições. Quanto maior a redução da fase eutética, mais foi favorecido o aparecimento da fase CaTiO₃ nos pós calcinados. A composição que menos apresentou esta fase secundária foi CCTO3.3/4.75. O mesmo comportamento foi reportado para sistemas em que os átomos de Ca estão em excesso com relação ao CCTO, isto é, houve o aparecimento de uma fase de CaTiO₃ juntamente com a de CCTO esperada [66].

E um comportamento similar foi observado para a fase CuO, cuja quantidade decresce de CCTO2.7/3.25 até a composição CCTO3.1/4.25, aumenta em CCTO3.2/4.50 e volta a diminuir em CCTO3.3/4.75.

Um comportamento interessante pode ser observado para a fase TiO₂, cuja quantidade sofreu um aumento desde a composição CCTO2.7/3.25 até a composição CCTO3.2/4.50, apresentando, no entanto, um decréscimo na composição CCTO3.3/4.75 com relação à anterior. Nesta última composição, observa-se uma quantidade acentuada da fase CCTO e quantidades bastante reduzidas das fases secundárias. Tanto para a fase de TiO₂, quanto para a fase CuO foram observados comportamentos semelhantes em sistemas com excesso de CuO. Para o CCTO deficiente neste íon, houve o surgimento de uma fase secundária TiO₂, do mesmo modo que para o CCTO com excesso de Cu, uma outra fase identificada como CuO surgiu nas configurações cerâmicas [67].

A Figura 7 apresenta os espectros da difração de raios-X obtidos para as pastilhas sintetizadas a partir das diferentes variações estequiométricas do CCTO, todas sinterizadas a 1050°C por 120 minutos.

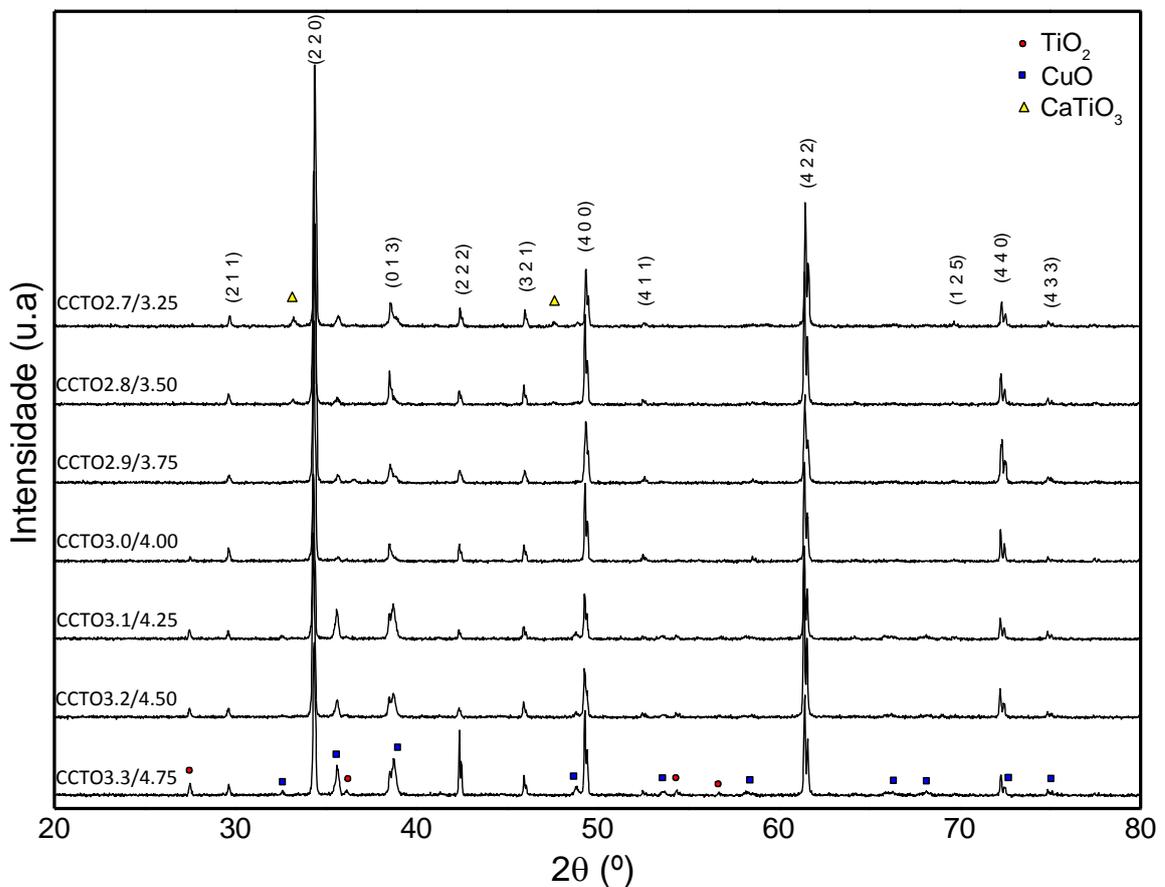
Para as pastilhas, foi observada a fase CaTiO₃ apenas nas composições com deficiência de eutético CCTO2.7/3.25 e CCTO2.8/3.50. Para a composição CCTO2.7/3.25, tem-se o pico desta fase mais acentuado em 33,09°, o qual se reduz para a composição CCTO2.8/3.50. A partir da composição CCTO2.9/3.75, ele deixa de ser observado, o que indica que houve, possivelmente, durante o processo de sinterização, além do crescimento de grãos e da densificação, a formação de maior quantidade de fase cristalina do CCTO a partir das demais fases presentes nas pastilhas a verde. Este fenômeno também foi observado por Barbier et al. [68], que utilizou o método coprecipitado na preparação de suas amostras de CCTO3.0/4.00. Os autores analisaram os difratogramas dos pós usando o refinamento de Rietveld no aplicativo *Fullprof* e observaram que, após o processo de calcinação, os pós preparados apresentavam as mesmas fases encontradas no presente trabalho com as seguintes proporções: a fase CCTO correspondia a 92,5%, CuO a 1,7%, TiO₂ a 2,9% e CaTiO₃ a 2,9%. Ao realizar a mesma análise para os difratogramas das pastilhas sinterizadas de CCTO, os autores observaram que houve uma mudança nas quantidades de fases presentes.

Nos corpos cerâmicos já sinterizados, o CCTO ainda correspondia à maior porcentagem, mas agora a 97,5%, enquanto as fases CuO e CaTiO₃ passaram a estar presentes em menores quantidades, correspondendo a 1,3% e 1,2%, respectivamente. A fase cristalina TiO₂ não foi mais detectada.

Na Figura 7, ainda se observa que as demais fases, CuO-TiO₂, que são provenientes do eutético, ocorrem de forma mais acentuada e em quantidades crescentes nas composições CCTO3.1/4.25, CCTO3.2/4.50 e CCTO3.3/4.75, como era esperado na proposta inicial.

Da mesma forma como feito para os pós cerâmicos, para os difratogramas das pastilhas também se fez uma análise semiquantitativa das porcentagens de fases presentes, com o refinamento de Rietveld, a qual está apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Espectros de difração de raios-X das pastilhas de CCTO com deficiência e excesso de fase eutética.

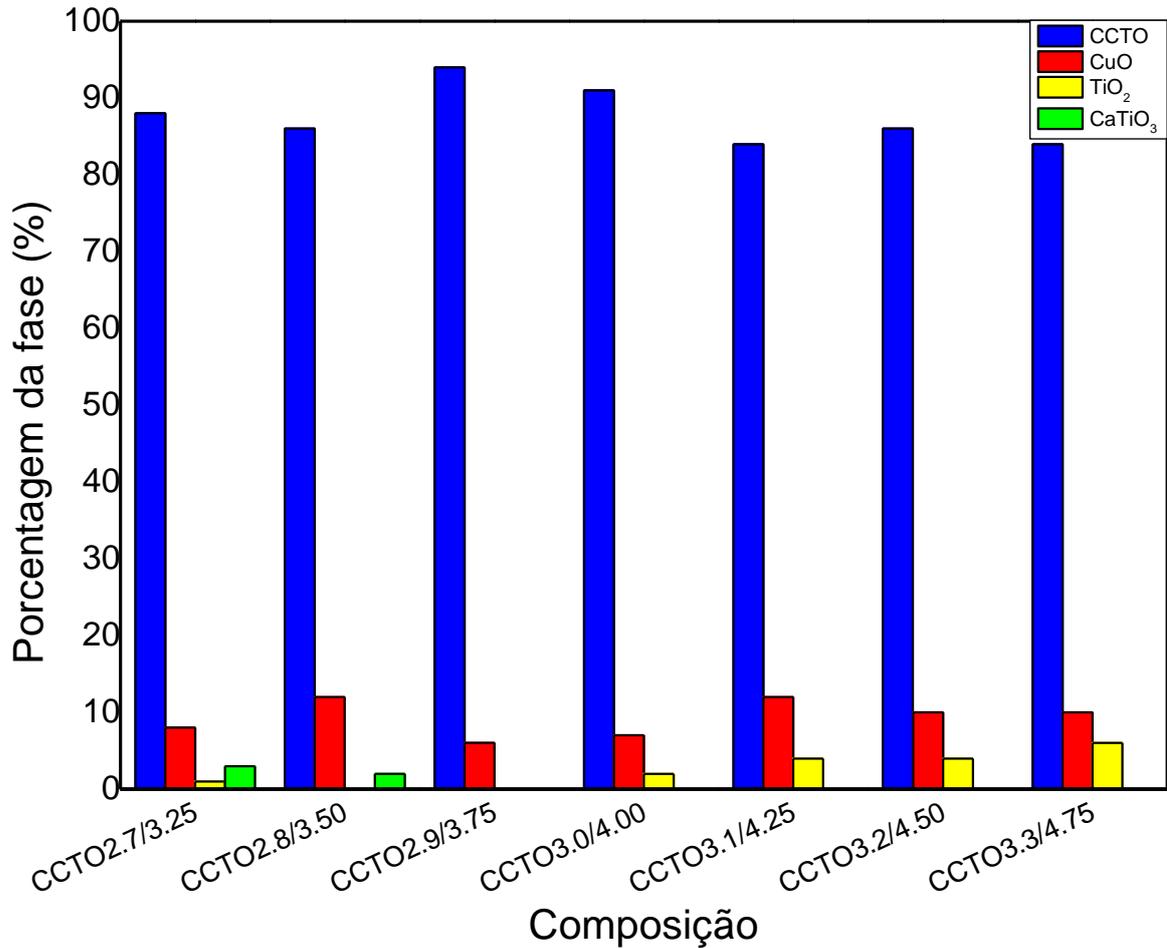


Fonte: Autora.

Pode-se observar pelo gráfico das porcentagens de fases, na Figura 8, que as três fases secundárias, CuO, TiO₂ e a fase CaTiO₃ foram observadas apenas na composição CCTO2.7/3.25. Na composição CCTO2.8/3.50 a fase TiO₂ não foi mais observada e a fase CuO apareceu em maior proporção; na seguinte composição, CCTO2.9/3.75, nem a fase TiO₂ e a fase CaTiO₃ estavam presentes, apenas CCTO e CuO, esta última fase em menor quantidade que na composição anterior. A partir da composição CCTO3.0/4.00, houve novamente o aparecimento da fase TiO₂, cuja porcentagem teve comportamento crescendo com o aumento da quantidade de Cu e Ti na estequiometria teórica das pastilhas.

Um outro estudo interessante foi feito por Yuan [69] a respeito do processo de sinterização do CCTO. O autor sintetizou as amostras por reação de estado sólido e utilizou diferentes temperaturas de sinterização. Através de análises de difração de raios-X, ele observou que, além do pico característico da estrutura cristalina do CCTO, houve o aparecimento do pico correspondente à fase CuO para as amostras sinterizadas a partir de 1000°C. Para temperaturas inferiores, 925°C, 950°C e 975°C, apenas os picos correspondentes ao CCTO eram observados. Para o difratograma obtido para a amostra sinterizada a 1100°C, os autores observaram que o pico correspondente ao CuO desapareceu completamente e que surgiram os picos das fases cristalinas do CaTiO₃ e do TiO₂. Segundo eles, esta é uma indicação de que o CCTO sofre uma decomposição ainda maior a 1100°C. Para a temperatura de sinterização de 1050°C, o autor encontrou picos correspondentes às fases de CCTO e CuO.

Figura 8 - Porcentagem das fases presentes nas pastilhas sinterizadas, com variações estequiométricas de CuO e TiO₂, determinadas através da análise semiquantitativa dos espectros de difração de raios-X



Fonte: Autora.

Utilizando os padrões de difração de raios X contidos no banco de dados ICDD, adotou-se os valores de densidade de cada fase para estimar as densidades teóricas, DT, de cada composição através da Equação 15.

$$DT = \%_{CCTO} \rho_{CCTO} + \%_{CuO} \rho_{CuO} + \%_{CaTiO_3} \rho_{CaTiO_3} + \%_{TiO_2} \rho_{TiO_2} \quad (15)$$

Em que $\%_{CCTO}$, $\%_{CuO}$, $\%_{CaTiO_3}$, e $\%_{TiO_2}$ representam, respectivamente, as porcentagens das fases CCTO, CuO, CaTiO₃ e TiO₂; e ρ_{CCTO} , ρ_{CuO} , ρ_{CaTiO_3} e ρ_{TiO_2} indicam, respectivamente, as densidades das fases CCTO, CuO, CaTiO₃ e TiO₂, adotadas como [62]:

$$\rho_{CCTO} = 5,05 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{CuO} = 6,51 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{CaTiO_3} = 4,03 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{TiO_2} = 4,25 \text{ g/cm}^3$$

As densidades calculadas a partir destes dados estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Densidades teóricas das pastilhas sinterizadas, calculadas a partir das porcentagens de fases presentes, determinadas pela difração de raios-X

Composição	Densidade teórica (g/cm ³)
CCTO2.7/3.25	5,13
CCTO2.8/3.50	5,20
CCTO2.9/3.75	5,14
CCTO3.0/4.00	5,14
CCTO3.1/4.25	5,19
CCTO3.2/4.50	5,16
CCTO3.3/4.75	5,15

Fonte: Autora.

Os dados referentes às densidades medidas estão apresentados na Tabela 5. As pastilhas sinterizadas e investigadas apresentaram densificação acima de 90%, mas todas inferiores a 95% das densidades teóricas calculadas.

Tabela 5 - Densidades das pastilhas cerâmicas a verde e após a sinterização, determinadas pelo método geométrico e de Arquimedes

Composição	Densidade da pastilha a verde (g/cm ³)	Densidade geométrica (g/cm ³)	Densidade pelo método de Arquimedes (g/cm ³)
CCTO2.7/3.25	2,60 (50,7% DT)	4,65 (90,1% DT)	4,80 (93,6% DT)
CCTO2.8/3.50	2,70 (51,9% DT)	4,69 (90,2% DT)	4,83 (92,9% DT)
CCTO2.9/3.75	2,70 (52,6% DT)	4,63 (90,1% DT)	4,72 (91,8% DT)
CCTO3.0/4.00	2,76 (53,7% DT)	4,72 (91,8% DT)	4,75 (92,4% DT)
CCTO3.1/4.25	2,68 (51,6% DT)	4,74 (91,3% DT)	4,77 (91,9% DT)
CCTO3.2/4.50	2,75 (53,2% DT)	4,78 (92,6% DT)	4,79 (92,8% DT)
CCTO3.3/4.75	2,80 (54,3% DT)	4,83 (93,8% DT)	4,84 (94,0 % DT)

Fonte: Autora.

De acordo com a Tabela 5 ainda, foi possível notar uma pequena diferença entre as densidades geométrica e a dada pelo princípio de Arquimedes, o que se deve à existência de porosidade aberta nas amostras. A ocorrência desta poderia ser devido aos aditivos incluídos durante a etapa de moagem, o ligante e o defloculante, e que, como são compostos orgânicos, foram eliminados dos corpos de prova durante a etapa de sinterização, uma vez que esta ocorreu a uma temperatura de 1050°C, criando, assim, poros interconectados. No entanto, como estes foram adicionados em pequenas quantidades, a porosidade pode ser decorrente da presença de aglomerados formados no processo de síntese dos pós.

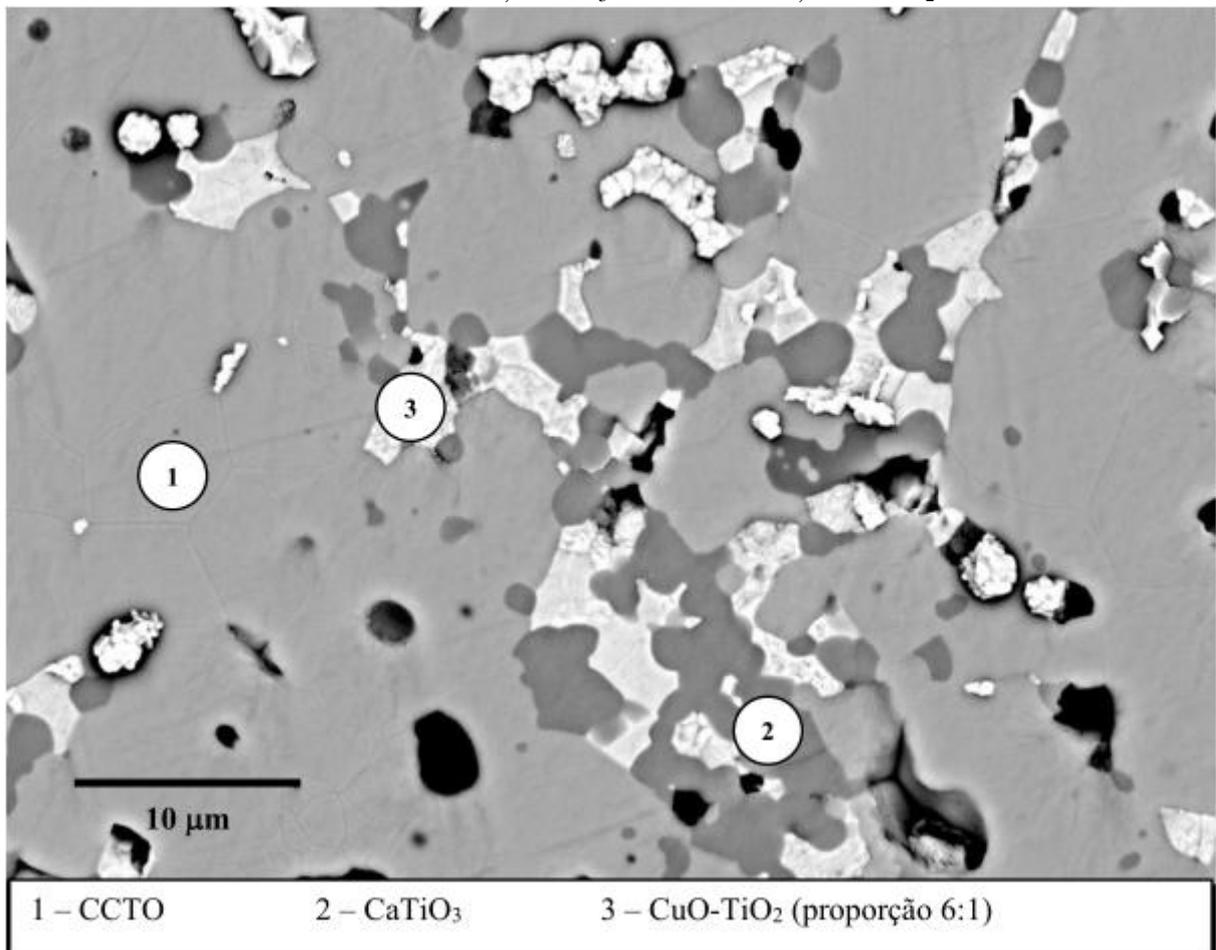
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As composições preparadas com diferentes quantidades de fase eutética CuO-TiO₂ contaram com diferentes quantidades de fase líquida no processo de sinterização, fato que influenciou na microestrutura das cerâmicas sinterizadas, como se nota nas micrografias exibidas a seguir, uma vez que a fase líquida favorece a sinterização, inclusive com respeito ao crescimento de grãos.

A Figura 9 apresenta uma micrografia da pastilha cerâmica sinterizada com a menor quantidade de fase eutética, de composição CCTO2.7/3.25. Pode-se observar a presença de poros na amostra, cuja formação foi provavelmente favorecida pela reduzida quantidade de

fase líquida durante o processo de sinterização. Estes poros podem ser também atribuídos ao empacotamento obtido na prensagem da pastilha. No entanto, comparando os valores das densidades a verde, apresentados na Tabela 1, com os das cerâmicas obtidas ao final da sinterização para as diferentes composições, pode-se notar que provavelmente o fator que influenciou de forma mais importante na densidade final e no aparecimento de poros foi a pouca quantidade de fase líquida que estaria disponível durante a sinterização.

Figura 9 - Micrografia da cerâmica CCTO2.7/3.25 com aumento de 5000x. As fases identificadas por EDS foram CCTO, CaTiO_3 e as do eutético, CuO-TiO_2 .



Fonte: autora

A partir dos dados fornecidos pelo espectro de energia dispersiva, foi possível identificar as fases presentes nas amostras cerâmicas, através dos pontos indicados na Figura 9. Como confirmado pelo estudo feito a partir do difratograma de raio-X, observou-se a presença das fases secundárias de CaTiO_3 , CuO e TiO_2 , indicadas na Figura 9, pelos pontos 2 e 3, respectivamente.

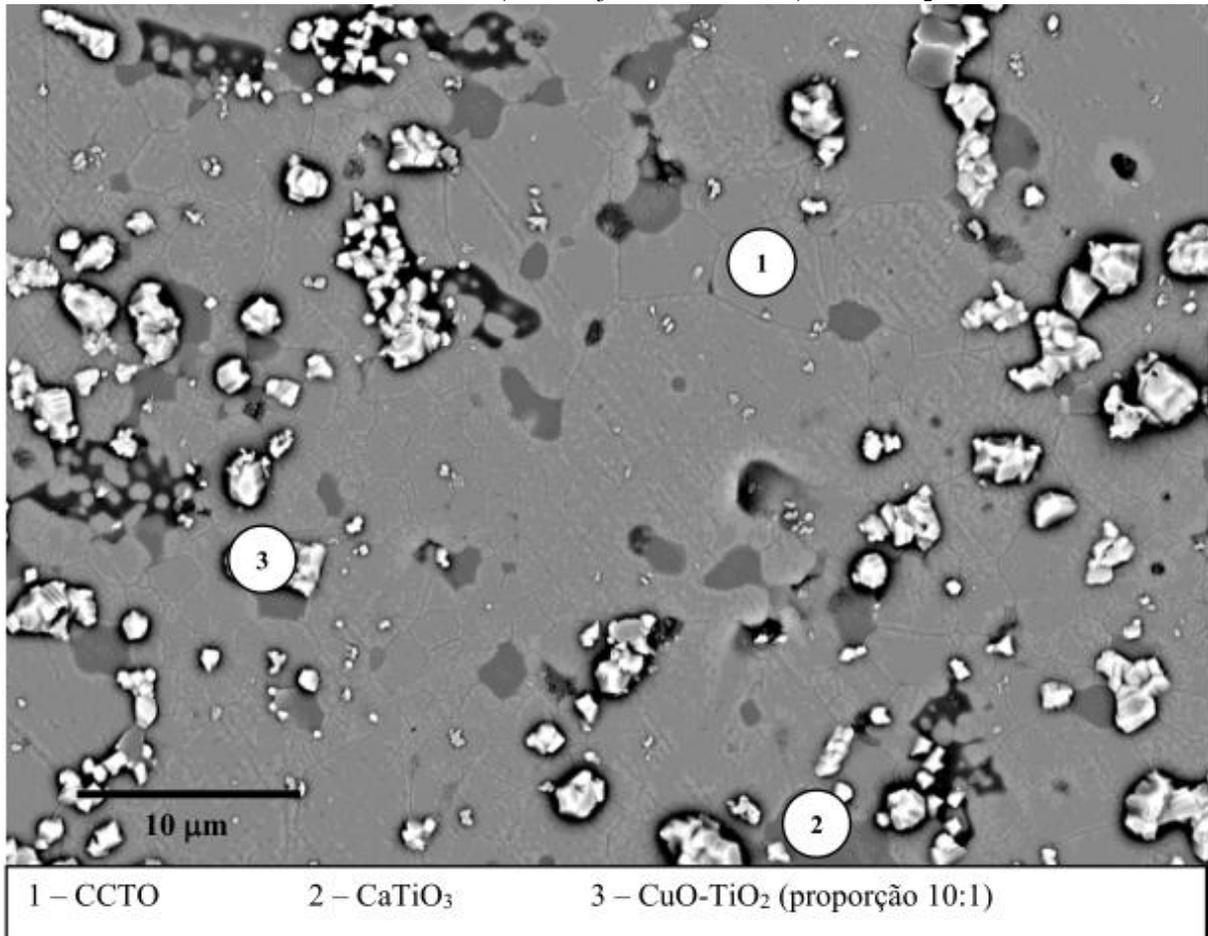
As fases do eutético, de CuO e de TiO₂, foram identificadas em conjunto pela análise dos espectros, na região indicada, numa proporção de 6:1, isto é, pelas proporções de Cu, Ti e O que o espectro indicava para esta região. De acordo com a análise de fases feita a partir do difratograma, esta relação ocorre na cerâmica, em geral, numa proporção de 8:1, ligeiramente diferente do analisado pelo EDS neste ponto específico, o que indica uma não homogeneidade da proporção destas fases ao longo do corpo da cerâmica.

Os grãos indicados pelo ponto 1 apresentam a composição do CCTO e, considerando-se a estatística feita com o aplicativo ImageJ [70], apresentaram o diâmetro médio de $17,59 \pm 7,82$ μm , isto é, observa-se que houve uma variação considerável no tamanho dos grãos formados.

Analisando a micrografia, pode-se notar a irregularidade tanto nos formatos quanto na distribuição dos grãos e também a concentração das fases secundárias em pontos específicos da amostra, isto é, que estas não estão distribuídas de forma uniforme pelo material cerâmico.

A Figura 10 apresenta a micrografia de uma pastilha de composição CCTO_{2.8}/3.50 e nela estão indicadas as fases avaliadas na análise feita por EDS. Também foi identificada a fase CaTiO₃, indicada na Figura pelo ponto 2, e as fases CuO e TiO₂, indicadas pelo ponto 3, na proporção de 10:1.

Figura 10 - Micrografia da cerâmica CCTO_{2.8/3.50} com aumento de 5000x. As fases identificadas por EDS foram CCTO, CaTiO₃ e as do eutético, CuO-TiO₂.



Fonte: autora

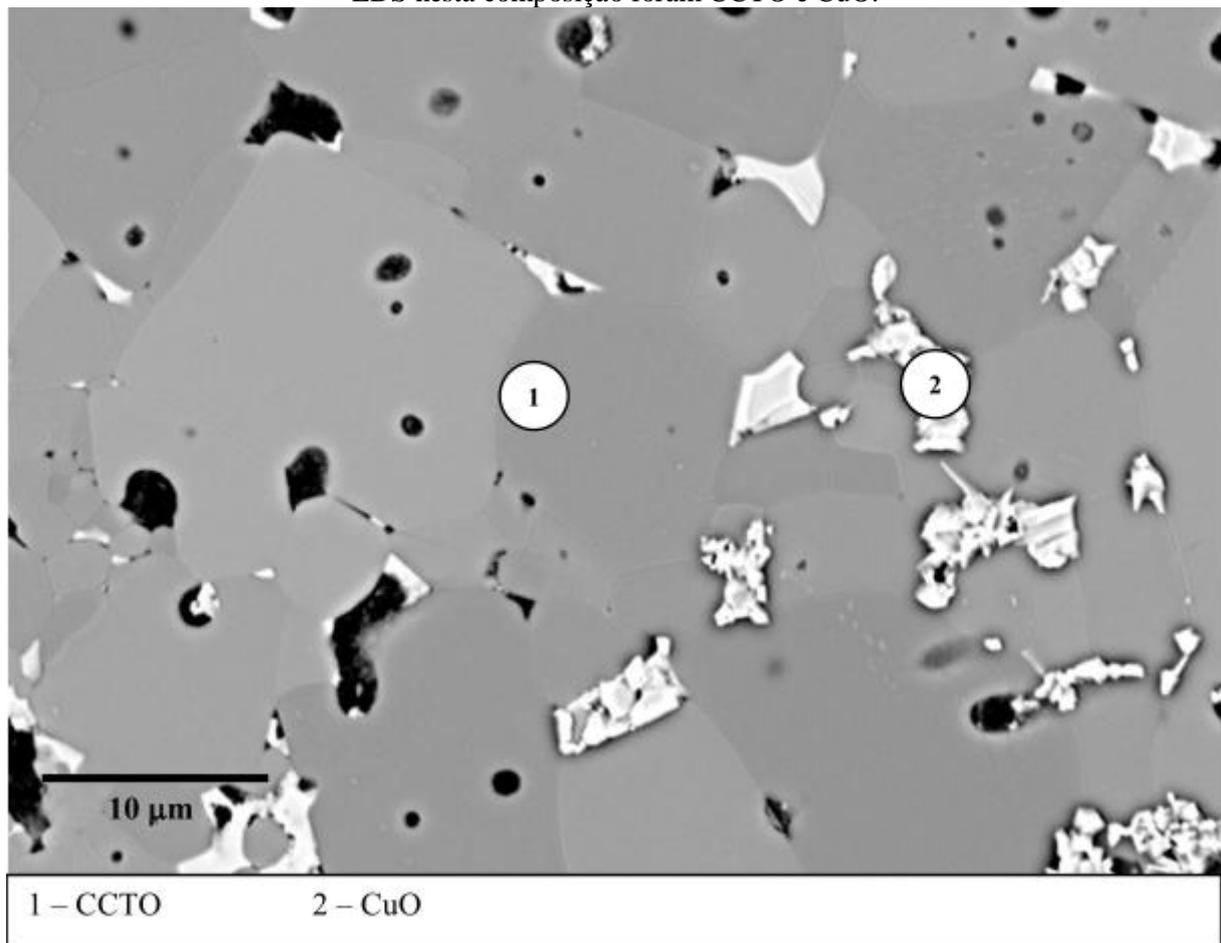
A partir da análise de difração de raios-X, nesta composição não foi encontrada a fase cristalina correspondente ao TiO₂, o que pode ter ocorrido devido às baixas concentrações desta fase na amostra, cujo espectro gerado se confunde com o ruído na leitura pelo equipamento, não sendo possível detectá-la. Nesta micrografia também pode ser observada a presença de porosidade na amostra analisada, como no caso anterior, da cerâmica de composição CCTO_{2.7/3.25}.

O diâmetro médio para os grãos de CCTO encontrado foi de $16,08 \pm 6,01 \mu\text{m}$, ligeiramente menor que para a composição CCTO_{2.7/3.25}. Visualmente, pelo aspecto da micrografia, pode-se notar que os grãos apresentam uma grande dispersão de tamanho.

A Figura 11 apresenta a micrografia da amostra de composição CCTO_{2.9/3.75}. Estão indicadas nela a fase de CCTO e a fase secundária encontradas pela análise de EDS. Foi

possível identificar apenas a fase CuO como fase cristalina secundária, que está indicada pelo ponto 2, presente nos contornos dos grãos de CCTO. A fase correspondente ao CCTO está indicada pelo ponto 1. Não foi identificada a presença de outras fases, como confirmado pela análise da difração de raios-X para esta composição. Nesta micrografia também pode ser observada a presença de uma pequena quantidade de poros, como visto nos casos anteriores.

Figura 11 - Micrografia da cerâmica CCTO_{2.9/3.75} com aumento de 5000x. As fases identificadas por EDS nesta composição foram CCTO e CuO.



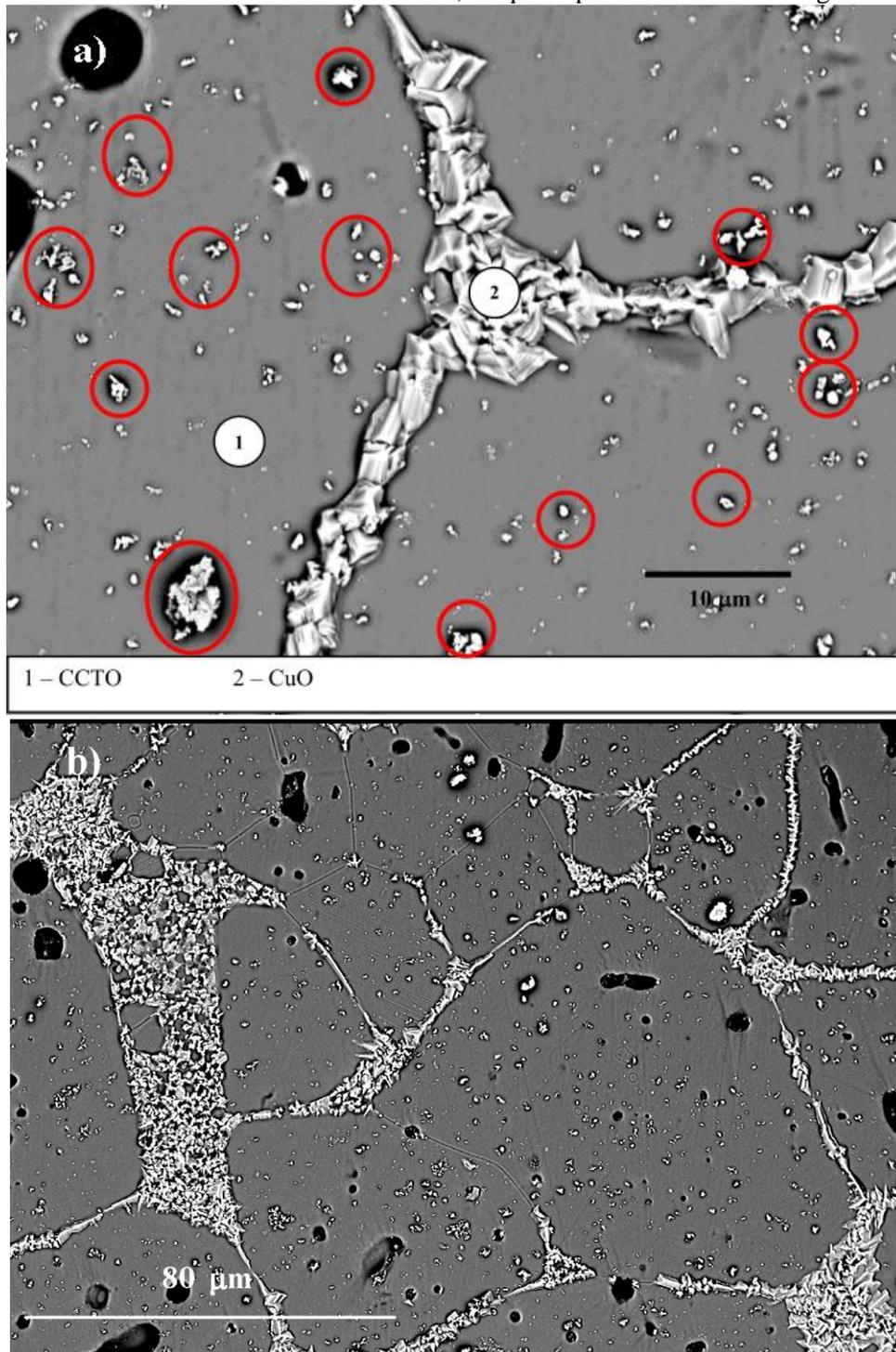
Fonte: autora

O diâmetro médio para os grãos de CCTO calculado foi de $11,66 \pm 6,81 \mu\text{m}$, valor que é ligeiramente menor que para as composições analisadas anteriormente, CCTO_{2.7/3.25} e CCTO_{2.8/3.50}. Visualmente, pode-se perceber que há bem menos grãos de fases secundárias entre os grãos de CCTO que nos casos das composições CCTO_{2.7/3.25} e CCTO_{2.8/3.50}.

A Figura 12, na qual se pode observar a micrografia da pastilha cerâmica de composição CCTO_{3.0/4.00}, apresenta um aspecto bem distinto das micrografias apresentadas

anteriormente. Nesta imagem, é possível observar, com o mesmo aumento das demais, apenas parte dos grãos de CCTO e o contorno de grão, em que é detectada a fase CuO.

Figura 12 - a) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.0/4.00 com aumento de 5000x. As fases identificadas pelo EDS, CCTO e CuO, estão indicadas nos números. Observa-se uma grande quantidade de fase secundária segregada no interior dos grãos de CCTO. b) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.0/4.00 com aumento de 1000x, na qual é possível visualizar os grãos da cerâmica.

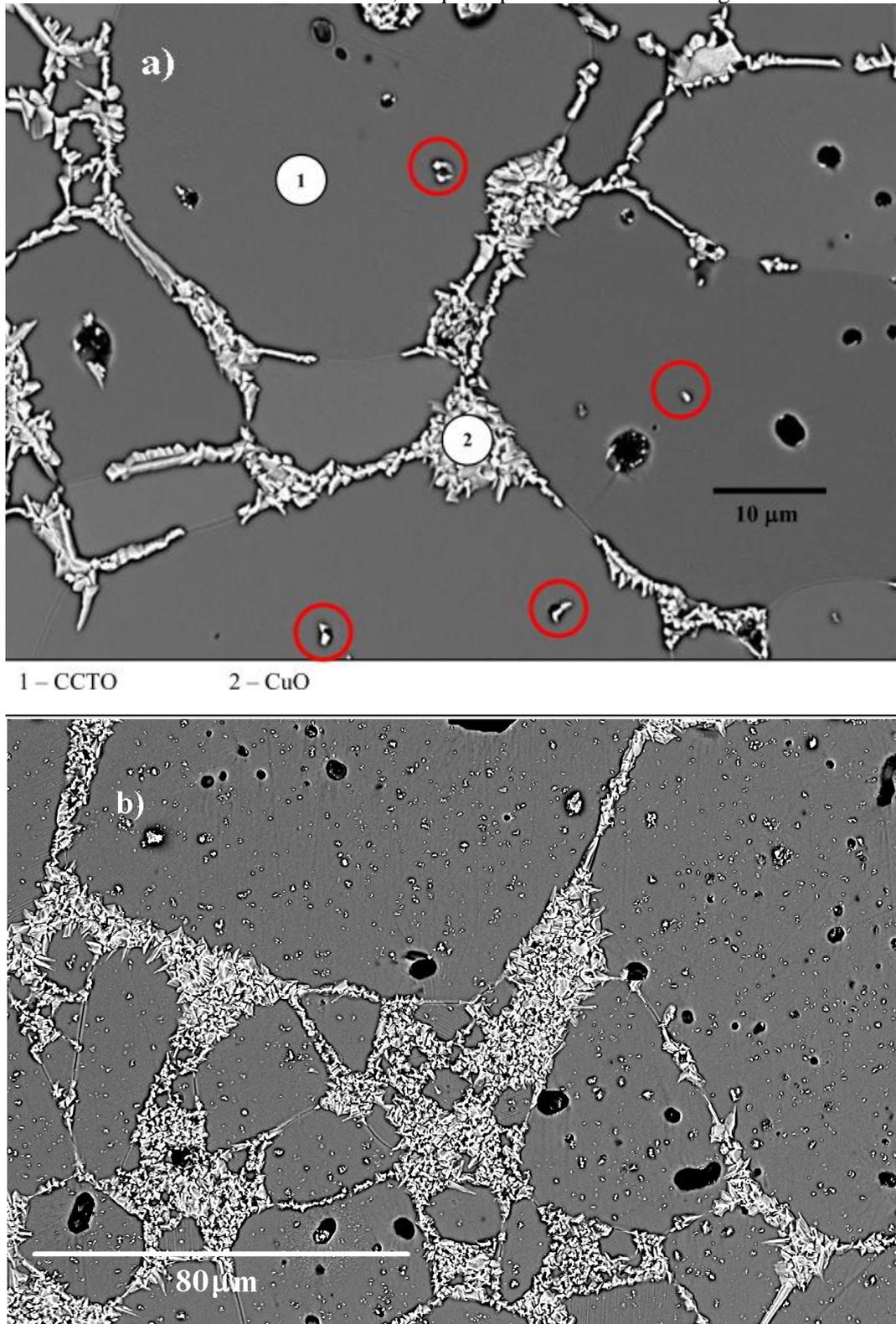


Fonte: autora

Esta composição apresentou uma grande distribuição de tamanho de grãos. O diâmetro médio dos grãos foi de $29,92 \pm 14,60 \mu\text{m}$. A porosidade é muito pequena e pode-se notar uma grande quantidade de fase CuO segregada no interior dos grãos de CCTO, como indicado pelos círculos em vermelho. Foram identificadas a fase cristalina do CCTO e a fase secundária CuO, presentes nos pontos 1 e 2, respectivamente. Na região examinada não foi possível detectar a presença da fase TiO_2 , que está presente nesta composição, segundo a análise de difração e raios-X.

A Figura 13 apresenta a micrografia da amostra de composição CCTO_{3.1/4.25}. Nesta imagem, pode-se observar uma significativa densificação da pastilha e uma conseqüente pequena quantidade de poros presentes. Estão identificadas na imagem as fases que foram possíveis de serem detectadas: CCTO e CuO, presentes nos pontos 1 e 2, respectivamente.

Figura 13 – a) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.1/4.25 com aumento de 5000x. As fases identificadas pelo EDS, CCTO e CuO, estão indicadas nos números. Os círculos em vermelho indicam a fase secundária segregada no interior dos grãos de CCTO. b) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.1/4.25 com aumento de 1000x, na qual é possível visualizar os grãos da cerâmica.

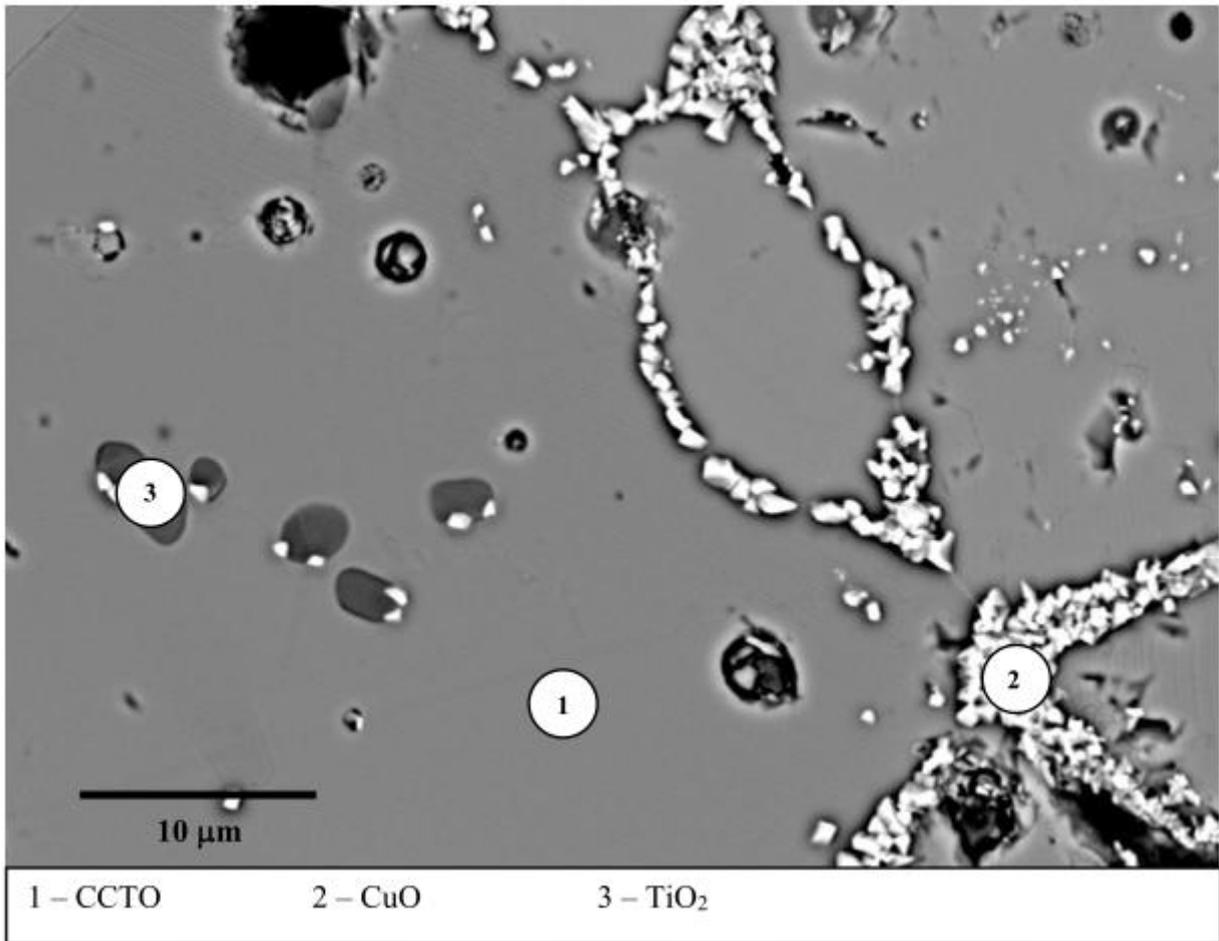


Fonte: autora

O diâmetro médio de grão para o CCTO estimado foi de $31,42 \pm 17,42 \mu\text{m}$, que indica uma grande dispersão de tamanho de grãos. Visualmente, pode-se notar, pela imagem, que os grãos são bastante assimétricos e irregulares. A fase secundária observada aparece predominantemente nos contornos, mas também é vista, em pequenas proporções, segregada no interior dos grãos, como indicado pelos círculos em vermelho na imagem.

A Figura 14 apresenta a micrografia da amostra cerâmica de composição CCTO_{3.2}/4.50. A micrografia apresenta uma pequena quantidade de poros presentes, isto é, a amostra obteve uma boa densificação. Estão identificadas na imagem as fases detectadas pelo EDS: CCTO, CuO e TiO₂, indicadas nos pontos 1, 2 e 3, respectivamente, em que foram realizadas as análises. A fase secundária CuO observada aparece predominantemente nos contornos de grão, também estando presente, em menores quantidades, segregada no interior dos grãos. A fase TiO₂ aparece apenas segregada no interior dos grãos de CCTO, não sendo observada, ao menos nesta análise, na região dos contornos. Estimou-se que o diâmetro médio de grão para o CCTO é de $32,04 \pm 15,32 \mu\text{m}$, o que indica que neste caso também ocorreu uma grande dispersão de tamanho de grãos.

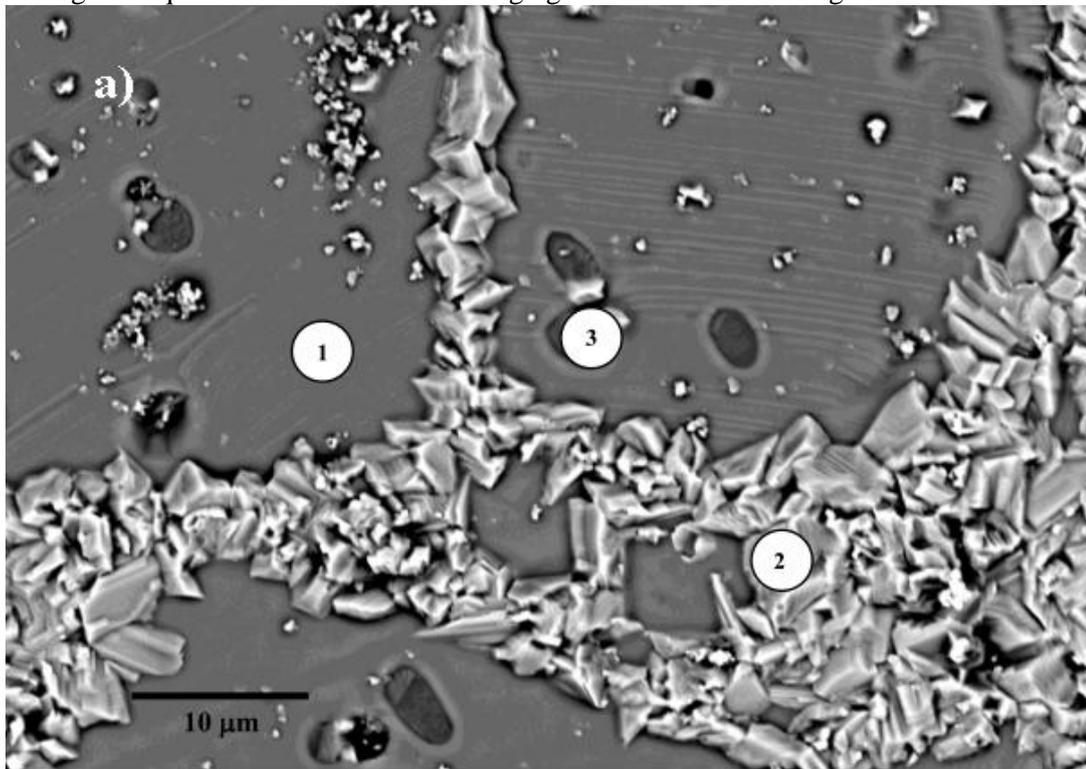
Figura 14 - Micrografia da pastilha de composição CCTO3.2/4.50 com aumento de 5000x. Pode-se observar as fases CuO e TiO₂ segregadas



Fonte: autora

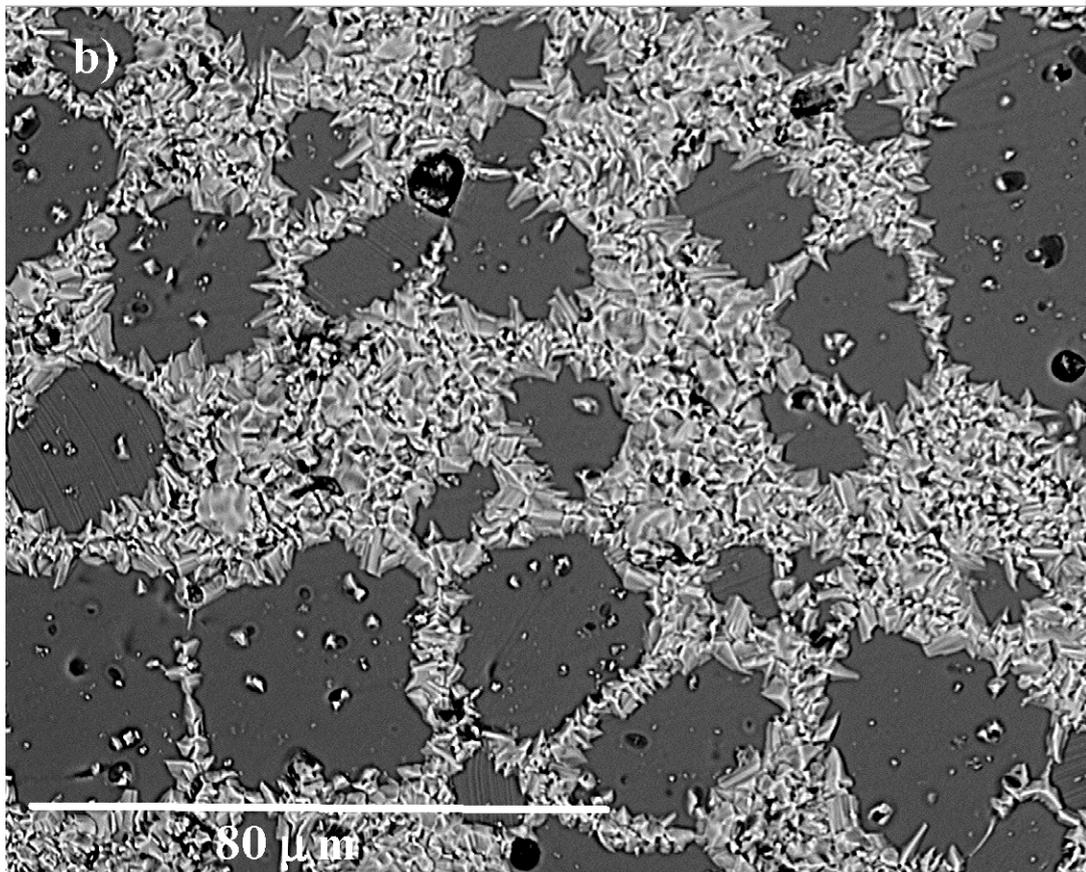
A Figura 15 apresenta a micrografia da amostra cerâmica de composição CCTO3.3/4.75. A imagem mostra uma pequena quantidade de poros presentes, isto é, a amostra obteve uma boa densificação. Estão identificadas na micrografia as fases detectadas pela análise de EDS: CaCu₃Ti₄O₁₂, CuO e TiO₂, indicadas nos pontos 1, 2 e 3, respectivamente.

Figura 15 – a) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.3/4.75 com aumento de 5000x.b) Micrografia da pastilha de composição CCTO3.3/4.75 com aumento de 1000x. Pode-se perceber a grande quantidade de fase eutética segregada nos contornos dos grãos do CCTO.



1 – CCTO

2 – CuO

3 – TiO₂

Fonte: autora

A fase secundária CuO observada aparece predominantemente e em grandes quantidades nos contornos de grão do CCTO, também estando presente, em menores proporções, segregada em pequenos grãos no interior dos grãos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

A fase TiO_2 aparece apenas segregada no interior dos grãos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, não sendo observada, na região dos contornos. Estimou-se que o diâmetro médio de grão para o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ é de $30,70 \pm 10,87 \mu\text{m}$, isto é, percebe-se que há uma grande dispersão de tamanho de grãos.

Pode-se verificar, pela comparação das micrografias apresentadas, que as pastilhas CCTO3.0/4.00, CCTO3.1/4.25, CCTO3.2/4.50 e CCTO3.3/4.75, tiveram favorecidos tanto sua densificação, como já verificado pela análise das densidades apresentada, quanto seu crescimento de grãos, em comparação com as composições CCTO2.7/3.25, CCTO2.8/3.50 e CCTO2.9/3.75.

Estes fenômenos ocorreram, provavelmente, pelo excesso de fases do eutético CuO- TiO_2 presentes nestas composições com relação às presentes nas outras, uma vez que estas fases formam uma fase líquida durante a sinterização, auxiliando tanto no processo de densificação quanto no de crescimento de grãos.

As tabelas 6 e 8, que são apresentadas a seguir, reúnem os resultados extraídos das análises micrográficas relacionando-os com as propriedades térmicas e de condutividade elétrica, respectivamente.

4.3 Condutividade Térmica

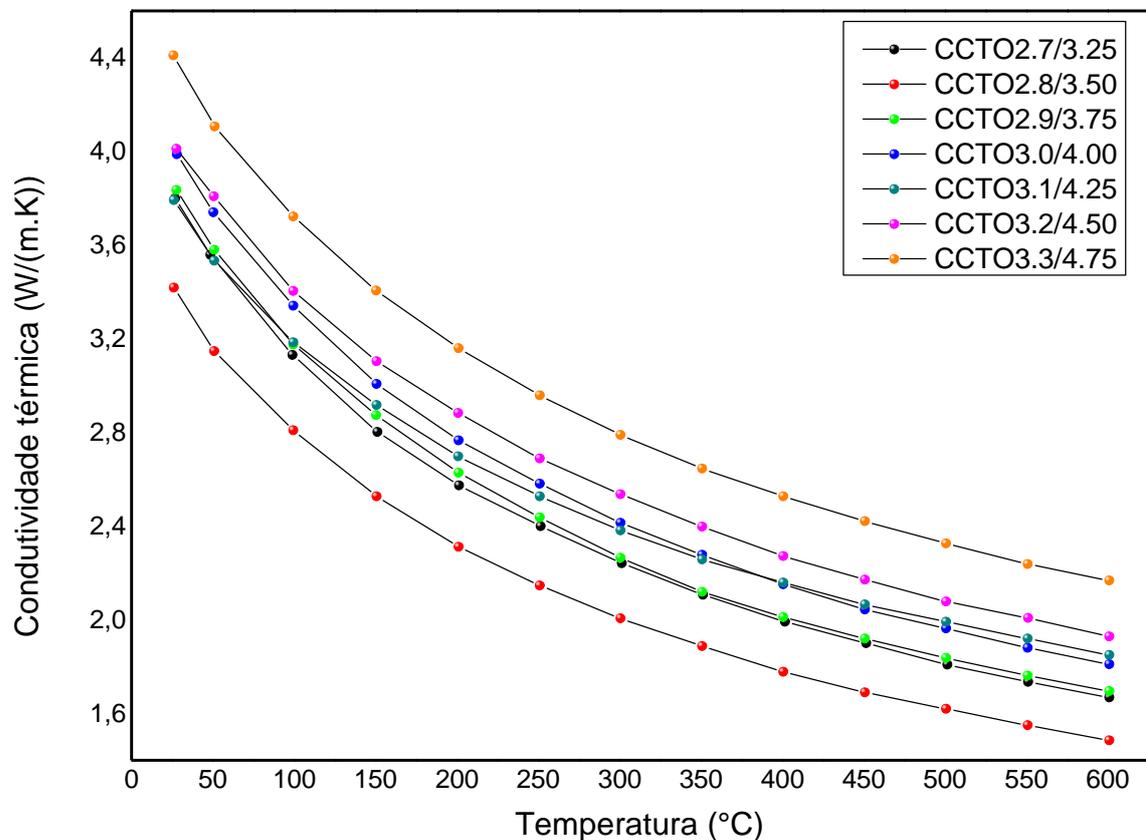
As pastilhas caracterizadas a partir de análises de condutividade térmica, condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck foram apenas aquelas que apresentaram a densidade pelo método de Arquimedes medida superior a 90% da densidade teórica, apresentadas na seção anterior.

A Figura 16 mostra o gráfico da condutividade térmica, dada em $W/(m\cdot K)$, em função da temperatura, de $25^{\circ}C$ a $600^{\circ}C$, para as diferentes composições sintetizadas. Todas as curvas mostram uma tendência similar e decrescente da condutividade térmica com o aumento da temperatura.

Observa-se ainda uma diminuição da condutividade térmica com a diminuição da quantidade de Cu e Ti na formulação cerâmica, que persiste desde a composição CCTO3.3/4.75 até a composição CCTO2.8/3.50. A composição CCTO2.7/3.25, por sua vez, apresentou uma condutividade térmica superior à do CCTO2.8/3.50.

Há muitos fatores, segundo a literatura, que influenciam na condutividade térmica de materiais cerâmicos. Apresenta-se, a seguir, algumas discussões de fatores que podem ter ocasionado os comportamentos observados nos resultados obtidos a partir das medidas realizadas.

Figura 16 - Condutividade térmica, em $W/(m\cdot K)$, em função da temperatura, em $^{\circ}C$, para as amostras com variações estequiométricas do CCTO.



Fonte: autora

Como observado na análise das densidades e das micrografias das composições sintetizadas, aquelas com menores quantidades de eutético CuO-TiO₂ possuem uma porosidade mais acentuada. As composições com maiores quantidades de eutético, que contaram, portanto, com maior quantidade de fase líquida durante a sinterização, foram melhor densificadas ao final do processo de sinterização e originaram corpos de prova menos porosos ao final do processo de sinterização, o que pode ser confirmado também pelas análises das micrografias das cerâmicas.

Uma maior porosidade contribui para a diminuição da condutividade térmica do material, o que ocorre devido à baixa condutividade térmica do ar quando comparada à de uma fase sólida cerâmica [22]. Deste modo, procede que as amostras com maiores quantidades de eutético CuO-TiO₂, menos porosas, tenham exibido maiores condutividades térmicas do que aquelas com menores quantidades.

Com relação ao tamanho dos grãos, quanto menores forem estes, menor deve ser a condutividade térmica da fase sólida, uma vez que aumenta o número de contornos de grão por unidade de comprimento na propagação do calor pelo corpo de prova [71]. Por este lado, também se percebe que os resultados obtidos estão coerentes, uma vez que nas cerâmicas com excesso de eutético CuO-TiO₂ os grãos sofreram um crescimento muito maior que nas cerâmicas com deficiência destes elementos na estequiometria.

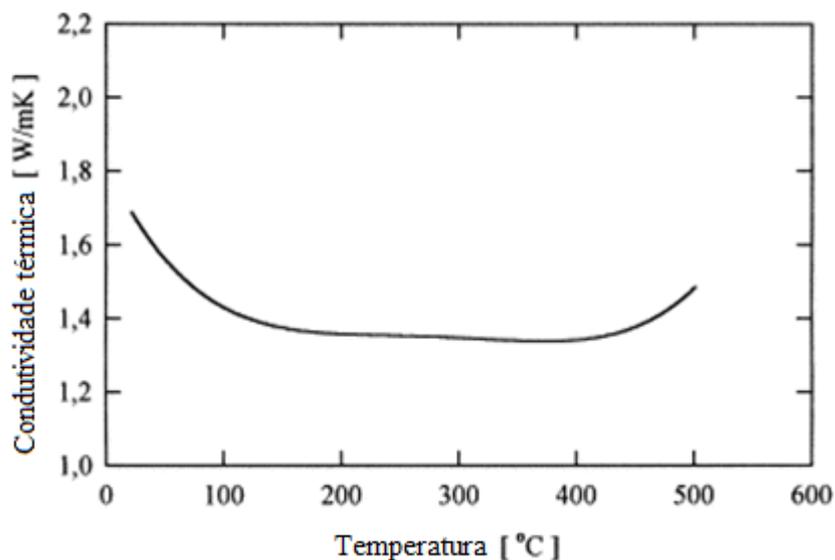
Sabe-se ainda que, no caso de materiais cerâmicos policristalinos, como os sintetizados neste estudo, a condutividade térmica da fase sólida está diretamente relacionada com a condutividade térmica intrínseca dos grãos, mas, também, com a resistência térmica dos contornos de grão. No interior dos grãos, o calor é propagado na forma de vibrações da rede cristalina, isto é, em interações e interferências entre fônons. Estes fônons estão sujeitos também a espalhamentos causados pelos contornos de grão, locais em que se tem a união de cristalitos com diferentes orientações [22].

Como se observa pelas micrografias das formulações estudadas, apresentadas na seção anterior, os contornos de grão de cada composição diferem de forma expressiva entre si. Nas composições com excesso de eutético CuO-TiO₂, houve grande presença das fases

secundárias nos contornos e estas estavam distribuídas de forma mais homogênea ao longo da amostra, ao passo em que para as composições com deficiência, houve pequena presença destas fases e em locais concentrados ao longo dos contornos de grãos das cerâmicas.

As composições com deficiência de eutético, CCTO2.7/3.25 e CCTO2.8/3.50, possuem uma fase secundária CaTiO_3 , verificada na difração de raios-X. De acordo com a literatura, esta fase cristalina apresenta, condutividade térmica entre 1,4 e 1,7 $\text{W}/(\text{m.K})$ na faixa de 25°C até 500°C [72], como ilustra a Figura 17, e para temperaturas superiores a 500°C , não foram encontrados valores reportados. As fases do eutético, CuO e TiO_2 , apresentam condutividade térmica da ordem de 0,4-0,6 $\text{W}/(\text{m.K})$ a temperatura ambiente e esta cresce com a temperatura [73]. A presença da fase CaTiO_3 em maior proporção na amostra CCTO2.7/3.25 pode ter influenciado o comportamento observado, uma vez que a presença das demais fases deve ter contribuído muito pouco para a condutividade térmica, dados seus baixos valores de condutividade térmica.

Figura 17 - Condutividade térmica, em função da temperatura, de um filme de CaTiO_3 depositado pela técnica de spray de plasma.

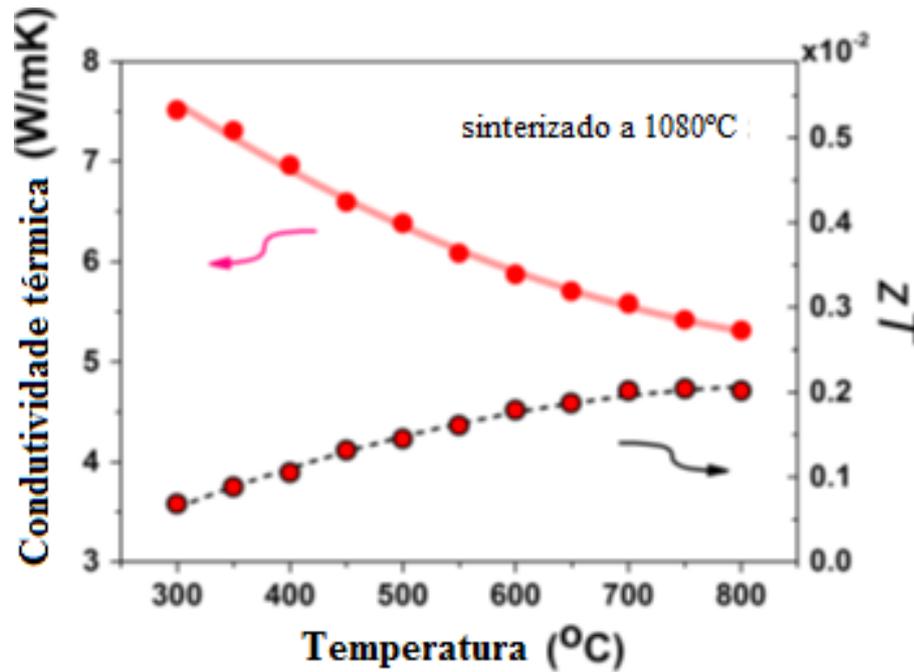


Fonte: Adaptado de [72].

Em comparação com o estudo de Zheng [8] sobre o uso do CCTO como termoelétrico, conseguiu-se reduzir, neste trabalho, por um fator de aproximadamente três os valores de condutividade térmica da composição estequiométrica padrão de CCTO3.0/4.0 para a faixa de temperatura investigada em seu trabalho (300°C a 800°C). Zheng reportou uma condutividade

térmica que variou entre 7,5 e 5,5 W/(m.K), entre 300°C e 800°C, como mostra a Figura 18, e os dados obtidos neste estudo revelaram valores de entre 2,6 e 1,8 W/(m.K) para as amostras CCTO 3.0/4.0, na faixa de 300°C a 600°C.

Figura 18 - Condutividade térmica e Figura de mérito para o CCTO sinterizado a 1080°C em função da temperatura, entre 300°C e 800°C.



Fonte: Adaptado de [8].

A Tabela 6 apresenta a relação das propriedades determinadas para as composições com diferentes quantidades de Cu e Ti, incluindo a condutividade térmica das amostras a 600°C.

Tabela 6 - Relação das propriedades determinadas para as diferentes composições cerâmicas, incluindo a condutividade térmica

Composição	Densidade (g/cm ³)	Fases observadas (%)				Tamanho médio de grão de CCTO (μm)	Condutividade térmica a 600°C W/(m.K)
		CaTiO ₃	CuO	TiO ₂	CCTO		
CCTO2.7/3.25	4,65 (90,1% DT)	3%	8%	1%	88%	17,59 ± 7,82	1,67
CCTO2.8/3.50	4,69 (90,2% DT)	2%	12%	0%	86%	16,08 ± 6,01	1,48
CCTO2.9/3.75	4,63 (90,1% DT)	0%	6%	0%	94%	11,66 ± 6,81	1,70
CCTO3.0/4.00	4,72 (91,8% DT)	0%	7%	2%	91%	29,92 ± 14,60	1,81
CCTO3.1/4.25	4,74 (91,3% DT)	0%	12%	4%	84%	31,42 ± 17,42	1,85
CCTO3.2/4.50	4,78 (92,6% DT)	0%	10%	4%	86%	32,04 ± 15,32	1,93
CCTO3.3/4.75	4,83 (93,8% DT)	0%	10%	6%	84%	30,70 ± 10,87	2,17

Fonte: autora

Para o objetivo de obter uma cerâmica com baixa condutividade térmica, a composição mais adequada é a CCTO_{2.8/3.50}. No entanto, como as propriedades termoeletricas são influenciadas também pelos parâmetros elétricos, é necessário avaliar o comportamento, em conjunto, do coeficiente de Seebeck e da condutividade elétrica de cada composição.

4.4 Condutividade Elétrica

A Figura 18 apresenta a condutividade elétrica DC, dada em S/m, das pastilhas cerâmicas sintetizadas com diferentes composições em função da temperatura, entre 25°C e 600°C.

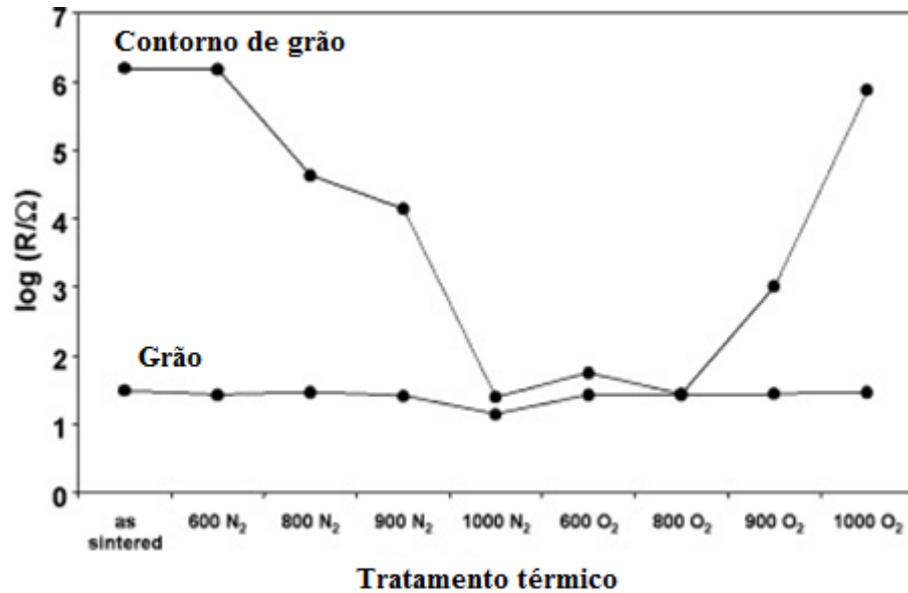
Primeiramente, observa-se que a condutividade elétrica DC para as pastilhas obtidas foi inferior àquela encontrada no trabalho de Zheng e seus colaboradores [8]. No estudo conduzido pelo pesquisador, foi feito, após a sinterização das amostras, um tratamento térmico a 300°C em atmosfera redutora de N₂ e H₂ na proporção de 9:1 para a introdução de portadores de carga no corpo cerâmico.

No trabalho citado, a condutividade elétrica DC das cerâmicas de CCTO atinge valores entre 35 e 55 S/m, aproximadamente, a altas temperaturas (600°C). No presente estudo, as maiores condutividades obtidas, atingem máximos em aproximadamente 12 S/m, na composição com melhor resultado, isto é, valor mais alto de condutividade elétrica (Figura 20).

Pode-se inferir, pela comparação dos resultados obtidos por ele e os deste trabalho, que o tratamento térmico em atmosfera redutora contribuiu de forma significativa para o aumento do número de portadores tipo n do CCTO e conseqüente aumento da condutividade elétrica.

Há outros estudos que relatam que o tratamento térmico com diferentes atmosferas pode, de fato, contribuir significativamente para o aumento da condutividade do CCTO, como ilustra a Figura 19. Estes tratamentos indicam, segundo a análise de espectroscopia de impedância do trabalho citado, que a principal modificação ocorre na resistividade elétrica do corpo cerâmico advinda, principalmente, da contribuição dos contornos de grão.

Figura 19 - Influência do tratamento térmico em diferentes atmosferas na condutividade do CCTO.



Fonte: Adaptado de [74].

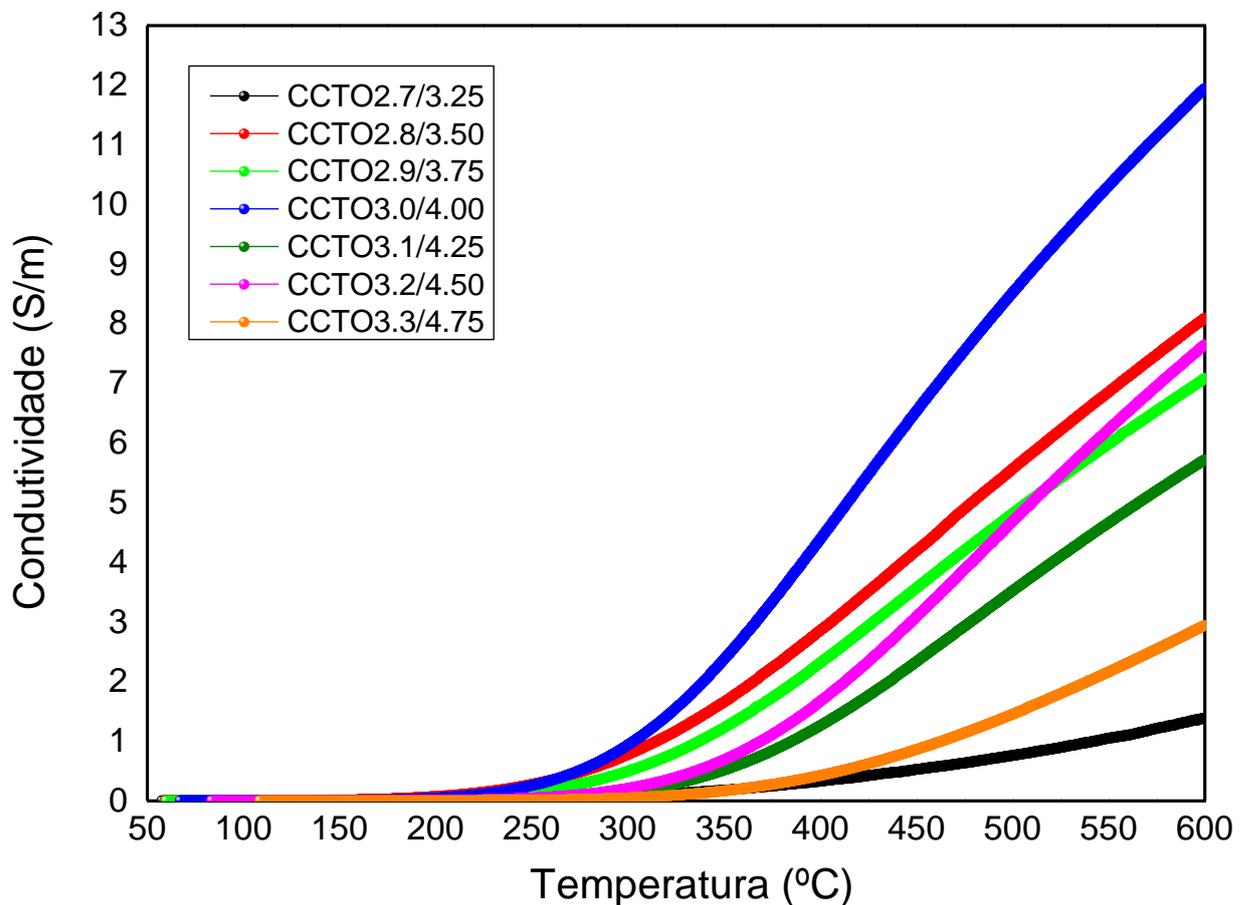
Com relação ao presente estudo, a partir da Figura 20, pode-se notar que todas as curvas apresentaram uma tendência crescente da condutividade elétrica DC com o aumento da temperatura, como esperado para materiais semicondutores.

A cerâmica com composição CCTO2.7/3.25 mostrou a menor condutividade elétrica DC dentre as amostras produzidas, atingindo o valor de 1,39 S/m a 600°C. Esta foi a composição com maior quantidade de poros, o que contribui para a diminuição da condutividade elétrica. Por outro lado, A composição CCTO3.0/4.00 exibiu o maior valor, de aproximadamente 11,94 S/m à mesma temperatura.

Não se observou uma tendência de crescimento ou decréscimo dos valores de condutividade em função da estequiometria de cada composição. Este fato pode ser devido às diferentes fases secundárias que surgiram em cada composição com estequiometria distinta e que, no conjunto do material cerâmico, estão contribuindo em maior ou menor grau para a condutividade do mesmo. Outra razão para o observado poderia ser devido às diferentes microestruturas verificadas para as cerâmicas, com contornos e tamanhos de grãos diferentes.

Segundo a norma para medição da condutividade elétrica para materiais semicondutores [26], medidas de resistividade são mais confiáveis quando as amostras em questão são constituídas por monocristais, uma vez que a presença de variações locais na rede cristalina nestes materiais são menos intensas. Para o caso do presente estudo, sabe-se que, em materiais policristalinos e polifásicos, pequenos defeitos localizados, isto é, imperfeições e impurezas na rede, segregação de fase, como ocorre nos contornos de grão, observados nas micrografias das amostras de diferentes composições, podem resultar em grandes variações da resistividade. Estes efeitos são observáveis em qualquer um dos métodos de medição, e são bastante intensos na técnica de medida por duas pontas.

Figura 20 - Condutividade elétrica DC em função da temperatura, entre 25°C e 600°C, para as composições com diferentes variações de Cu e Ti na composição do CCTO.



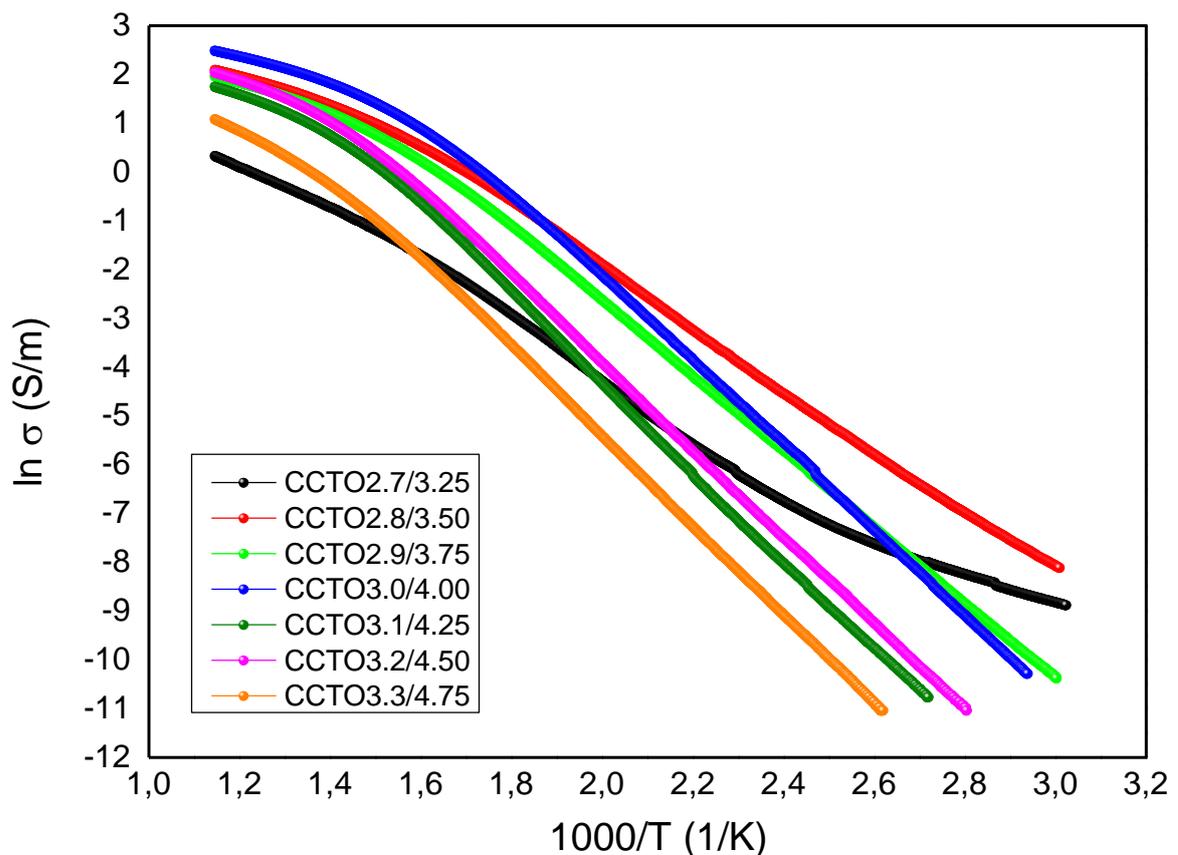
Fonte: autora

A Figura 21 mostra também a condutividade elétrica das cerâmicas, porém, considerando a seguinte escolha de eixos: no eixo das ordenadas foi utilizado o logaritmo da condutividade elétrica, dada em S/m; no eixo das abscissas foi recalculada a faixa de temperatura no formato

$1000/T$, com T dada em K. Esta escolha foi feita desejando-se obter a linearização das curvas obtidas, segundo a Equação 9, e assim calcular os valores de Energia da banda *gap* para as cerâmicas de diferentes composições.

Pode-se notar que a composição que apresentou maior condutividade elétrica foi a de estequiometria CCTO3.0/4.00. As composições CCTO2.8/3.50, CCTO3.2/4.50 e CCTO2.9/3.75 apresentaram condutividades ligeiramente menores, seguidas pela composição CCTO3.1/4.25. As composições CCTO2.7/3.25 e CCTO3.3/4.75 apresentaram valores de condutividade pouco menores que as anteriores. A composição que apresentou a menor condutividade elétrica dentre todas as analisadas foi CCTO2.7/3.25 para o regime de altas temperaturas.

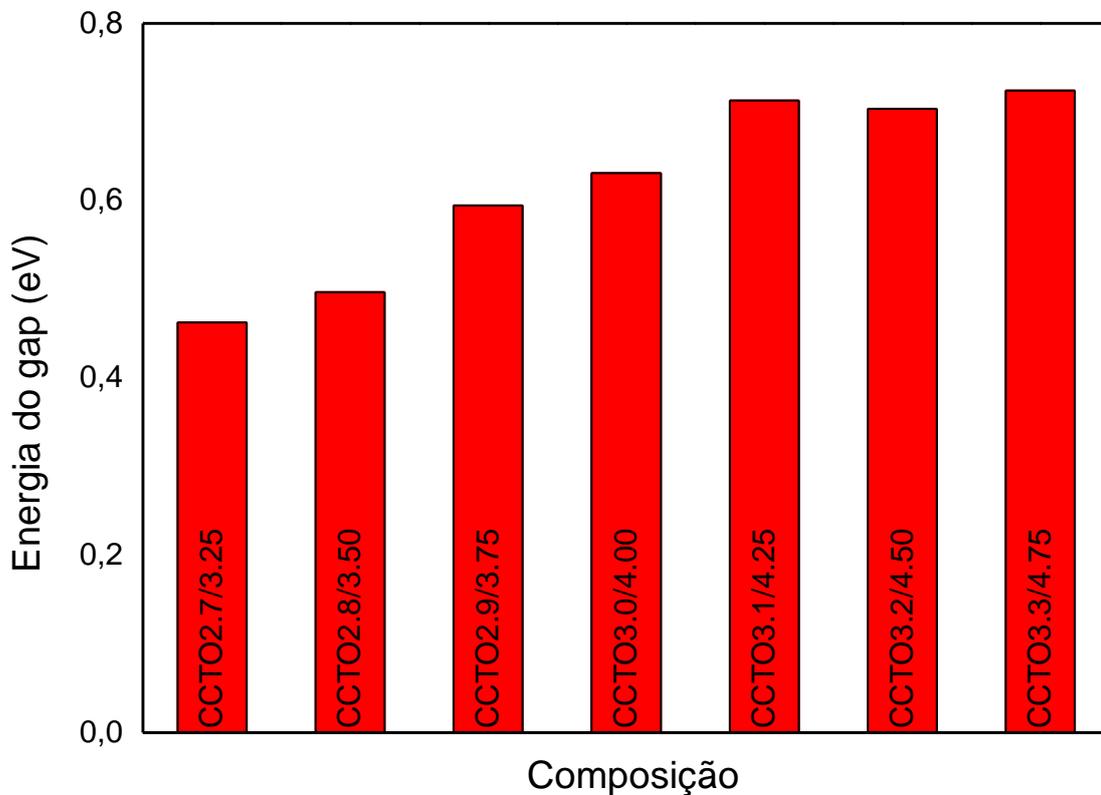
Figura 21 – Logaritmo da condutividade elétrica DC em função do inverso da temperatura para as cerâmicas com diferentes variações de Cu e Ti na composição do CCTO.



Fonte: autora

Com a escolha feita no gráfico da Figura 21 e o ajuste dos dados foi possível estimar os valores de energia de banda *gap* para as composições estudadas, os quais estão apresentados na Figura 22. A energia da banda *gap* representa a energia que os portadores de carga necessitam para serem promovidos da banda de valência para a banda de condução; apenas os elétrons na banda de condução é que atuam na condutividade elétrica do material. Para a determinação destes ajustes, foi utilizada a faixa de temperatura de 25°C a 325°C.

Figura 22 - Energia de banda *gap* para as composições com variação do eutético CuO-TiO₂ a temperatura ambiente



Fonte: Autora

Os valores de energia do *gap* encontrados foram superiores aos relatados no estudo de Zheng [8], que realizou um tratamento térmico em suas amostras em atmosfera redutora para introdução de portadores e obteve valores de energia de *gap* da ordem de 0,13-0,16 eV. De fato, as amostras de Zheng acusaram valores maiores de condutividade elétrica que as obtidas neste trabalho, o que justifica seus valores menores de energia de *gap*.

A respeito das amostras deste trabalho, considerando-se à temperatura ambiente, observa-se uma correspondência direta entre os valores de *gap* das cerâmicas e suas respectivas

condutividades elétricas. A amostra CCTO2.7/3.25 obteve o menor valor de gap e o maior valor de condutividade, seguido, nesta ordem, pelas amostras CCTO2.8/3.50, CCTO2.9/3.75, CCTO3.0/4.00, CCTO3.2/4.50, CCTO3.1/4.25 e CCTO3.3/4.75, com valores crescentes de gap de energia e decrescentes de condutividade elétrica.

À medida em que se aumenta a temperatura, no entanto, ocorre a inversão de alguns destes casos: até cerca de 500°C, a ordem crescente das condutividades observadas é CCTO2.7/3.25, CCTO3.3/4.75, CCTO3.1/4.25, CCTO3.2/4.50, CCTO2.9/3.75, CCTO2.8/3.50 e CCTO3.0/4.00. Entre 500°C e 600°C, ocorre uma outra inversão nesta ordem, entre as amostras CCTO3.2/4.50 e CCTO2.9/3.75. Este comportamento pode ser indicativo de que a variação estequiométrica tenha causado, além do aparecimento de fases secundárias nas cerâmicas, o surgimento de estados localizados dentro da banda de gap, o que modifica o comportamento da condutividade elétrica das cerâmicas.

A dependência do gap de energia com a temperatura foi relatada na literatura para o caso entre temperaturas ambiente e criogênica, de 15 K a 500 K [47]. Em estudos sobre a constante dielétrica do CCTO, autores citaram que ocorre no material uma relaxação relacionada à localização de portadores de carga. A baixas temperaturas, os portadores de carga estão mais localizados [79]. O aumento da temperatura afeta a localização destes portadores nas bandas do material. Este fato também pode ser pensado para o entendimento do comportamento da condutividade elétrica destas cerâmicas.

No caso das cerâmicas sintetizadas no presente estudo, a variação estequiométrica possivelmente originou estruturas com níveis diferentes para os portadores de carga dentro das estruturas de banda do material, o que levou ao comportamento observado. A composição CCTO3.0/4.00 foi a amostra que mais respondeu ao aumento da temperatura, com o correspondente aumento da condutividade. Por outro lado, a amostra de composição CCTO2.7/3.25 foi a que apresentou a menor resposta com relação à condutividade elétrica, seguida da de composição CCTO3.3/4.75, o que, possivelmente, representa que nestas estruturas houve o surgimento de estados de armadilha na banda de gap. É interessante notar que estas são as duas em que se causou o maior desbalanceamento estequiométrico.

Segundo a literatura, o que influencia a estrutura eletrônica e cria estes *trap states* são as vacâncias de oxigênio, advindas principalmente de condições de não-equilíbrio [80], como é o caso das variações estequiométricas estudadas no presente trabalho.

A Tabela 7 mostra a relação das propriedades das amostras cerâmicas incluindo a condutividade elétrica DC a 600°C.

Tabela 7 - Relação das propriedades determinadas para as diferentes composições cerâmicas, incluindo as densidades, fases cristalinas presentes, tamanho médio de grão e condutividade elétrica (σ).

Composição	Densidade Arquimedes (g/cm ³)	Densidade geométrica (g/cm ³)	Fases observadas (%)				Tamanho médio de grão de CCTO (μm)	σ , a 600°C (S/m)
			CaTiO ₃	CuO	TiO ₂	CCTO		
CCTO2.7/3.25	4,80 (93,6% DT)	4,65 (90,1% DT)	3	8	1	88	17,59 \pm 7,82	1,39
CCTO2.8/3.50	4,83 (92,9% DT)	4,69 (90,2% DT)	2	12	0	86	16,08 \pm 6,01	8,09
CCTO2.9/3.75	4,72 (91,8% DT)	4,63 (90,1% DT)	0	6	0	94	11,66 \pm 6,81	7,08
CCTO3.0/4.00	4,75 (92,4% DT)	4,72 (91,8% DT)	0	7	2	91	29,92 \pm 14,60	11,94
CCTO3.1/4.25	4,77 (91,9% DT)	4,74 (91,3% DT)	0	12	4	84	31,42 \pm 17,42	5,71
CCTO3.2/4.50	4,79 (92,8% DT)	4,78 (92,6% DT)	0	10	4	86	32,04 \pm 15,32	7,64
CCTO3.3/4.75	4,84 (94,0 % DT)	4,83 (93,8% DT)	0	10	6	84	30,70 \pm 10,87	2,94

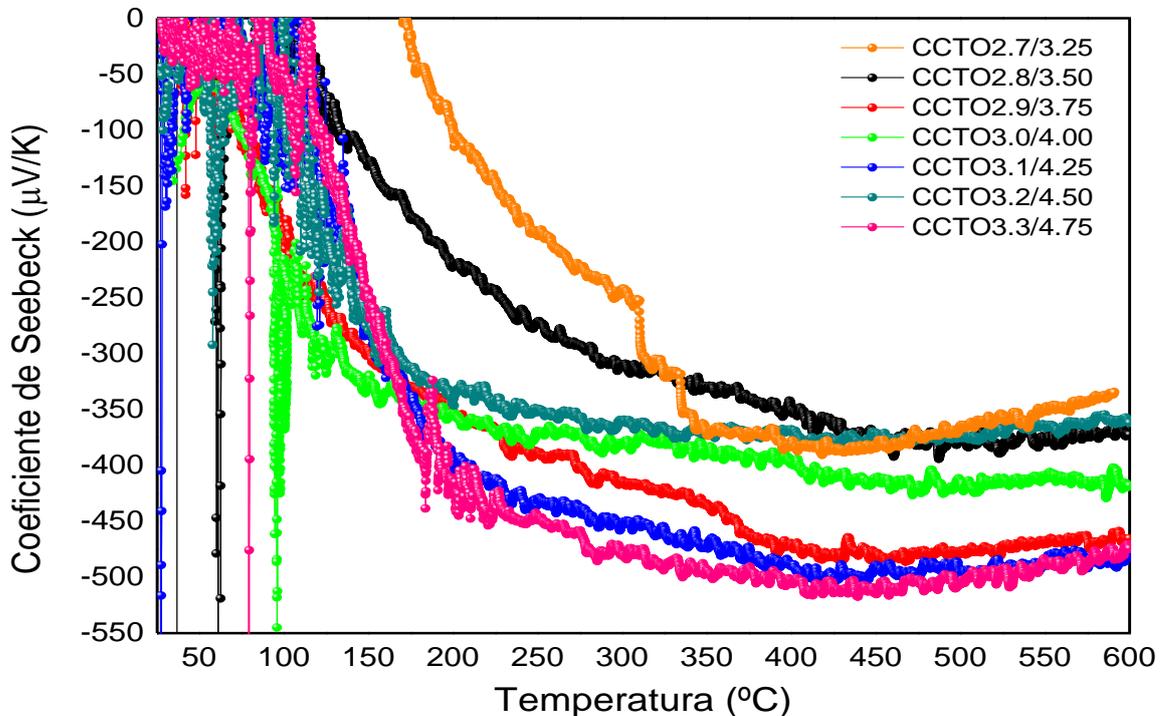
Fonte: autora

4.5 Coeficiente de Seebeck

As medições do coeficiente de Seebeck, como descrito na seção 3.2.4, foram realizadas na faixa de 25°C a 600°C, adotando-se um gradiente de temperatura entre as extremidades das amostras de 10°C. Para temperaturas inferiores a 200°C, no entanto, as medições apresentaram erros significativos, devido à baixa condutividade elétrica das amostras nesta faixa.

A Figura 23 apresenta os valores do coeficiente de Seebeck, dado em $\mu\text{V/K}$, para as diferentes composições estudadas, em função da temperatura.

Figura 23 - Coeficiente de Seebeck em função da temperatura, na faixa de 25°C a 600°C , para as diferentes composições estudadas.



Fonte: autora

Segundo Zheng, tanto o tratamento térmico, em atmosfera redutora, quanto a sinterização do CCTO a altas temperaturas acabam por provocar a introdução de vacâncias de oxigênio na rede, gerando portadores de carga do tipo n. O aumento da concentração de portadores na rede resulta em um coeficiente de Seebeck menor. Desta forma, com o aumento da temperatura, para semicondutores, o coeficiente de Seebeck deve sofrer um decréscimo, uma vez que a baixas temperaturas os elétrons estão localizados, ao passo que com o aumento da temperatura mais elétrons são excitados para a banda de condução, isto é, tornando-se delocalizados.

Autores afirmam que para temperaturas inferiores a 500K (227°C), as medições do coeficiente de Seebeck não são confiáveis uma vez que as amostras apresentam alta resistência elétrica [41]. Outros afirmam que abaixo de 450K (177°C), as medidas já não são de grande confiabilidade pela mesma razão [75].

De fato, pode-se perceber, pela Figura 23, que para temperaturas inferiores a 200°C, de maneira global, existe uma grande dispersão dos valores obtidos para o coeficiente de Seebeck, provavelmente devido às baixas condutividades das amostras neste regime de temperatura.

Observa-se, a partir da Figura 23, que os valores obtidos para todas as composições não ultrapassam $-520 \mu\text{V/K}$ para toda a faixa de temperatura estudada que apresenta confiabilidade ($>200^\circ\text{C}$).

No caso da composição de referência CCTO3.0/4.00, observa-se um comportamento ligeiramente decrescente do módulo do coeficiente de Seebeck em praticamente toda a faixa de temperatura estudada. Considerando-se apenas as medições realizadas a partir de 200°C, esta composição apresentou seu valor máximo próximo a 600°C, atingindo cerca de $-428 \mu\text{V/K}$.

Para amostras de CCTO, valores reportados na literatura apresentam certa dispersão e alguns deles estão na mesma faixa dos valores que foram encontrados no presente estudo. Nos trabalhos publicados [41][43][47][75][76][77][78], as medidas realizadas foram para amostras de CCTO produzido via reação em estado sólido. Para variações estequiométricas de Cu e Ti, até o presente momento, não foram reportadas medidas deste parâmetro.

Segundo consta na literatura, para amostras de CCTO sinterizadas a 1050°C por 20 horas, o coeficiente de Seebeck varia entre $-100 \mu\text{V/K}$ e $-750 \mu\text{V/K}$, aproximadamente, numa faixa de 500K (227°C) a 800K (527°C). As amostras analisadas apresentavam 93,4% da densidade teórica e espessura entre 6 e 8 mm. Para realizar o ensaio, as amostras foram submetidas a um gradiente de temperatura entre as faces de 6°C a 8°C [41]. A dispersão foi maior que o do conjunto de dados encontrados neste trabalho, assim como os valores mínimo e máximo medidos.

Outros autores reportaram que corpos de prova de CCTO sinterizados a 1100°C apresentaram um coeficiente de Seebeck que variou entre $-480 \mu\text{V/K}$ a $-660 \mu\text{V/K}$ na faixa de 200°C a 650°C [76], ligeiramente maior que os encontrados no presente estudo.

Há registros que apresentam que, para amostras sinterizadas a 1050°C por 24 horas, o coeficiente de Seebeck variou de forma suave e crescente, quase estável, entre -500 $\mu\text{V/K}$ e -600 $\mu\text{V/K}$, numa faixa de 273K (0°C) a 970K (697°C) [77].

Há valores bem superiores a estes publicados, que variam entre -2000 $\mu\text{V/K}$ e -3000 $\mu\text{V/K}$ para temperaturas entre 450 K (177°C) e 900 K (627°C) [75].

Há também relatos com valores bem inferiores aos encontrados no presente estudo. Autores citam que numa faixa de 300 K (27°C) a 700 K (427°C), o coeficiente de Seebeck medido varia entre -80 $\mu\text{V/K}$ e -100 $\mu\text{V/K}$, porém, sem nada comentar sobre a imprecisão de medidas a baixas temperaturas [47]. A 15°C, o coeficiente de Seebeck medido para uma amostra sinterizada a 1100°C por 20 horas foi de -5,8 $\mu\text{V/K}$ [43]. Outros pesquisadores reportaram valores do coeficiente de Seebeck de -110 $\mu\text{V/K}$ a 350 K [78]. Os valores citados estão resumidos na Tabela 8.

Não há propostas na literatura, até o momento, para os valores tão discrepantes encontrados para o coeficiente de Seebeck medido para o mesmo material cerâmico, CCTO.

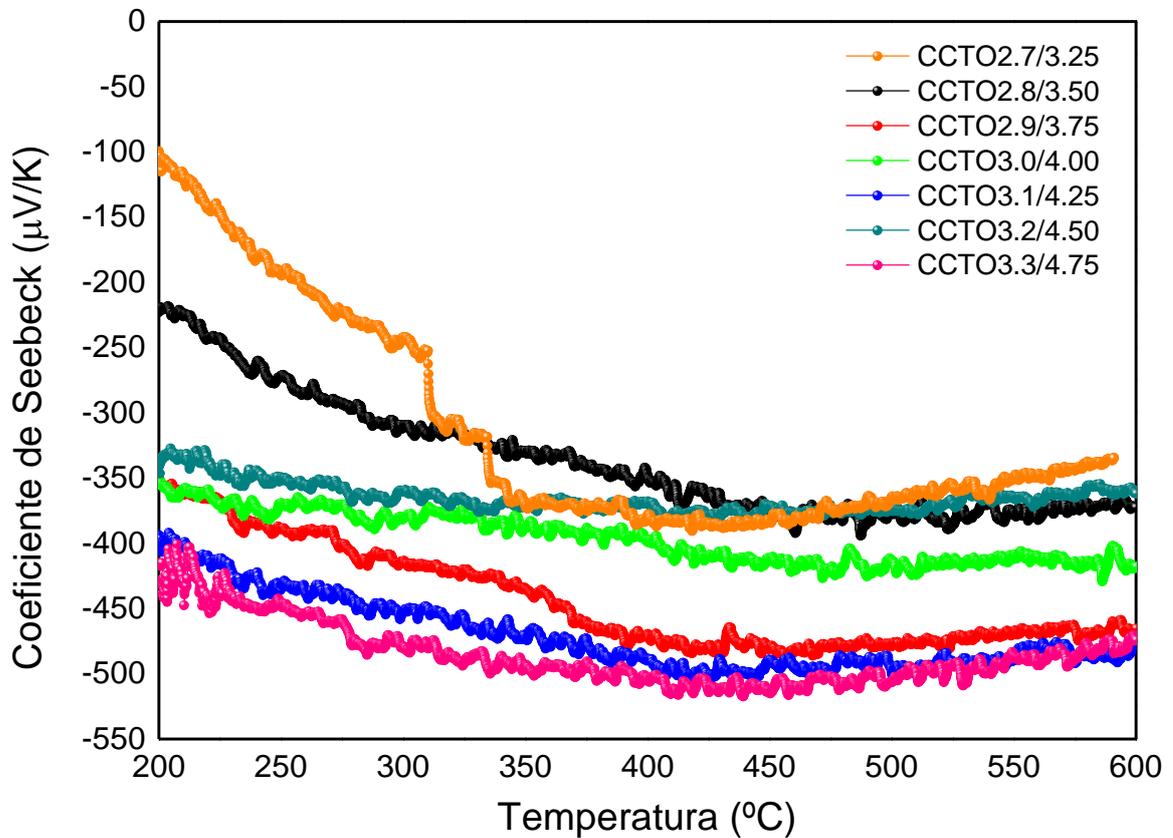
Tabela 8 - Resumo dos valores encontrados na literatura para o módulo do coeficiente de Seebeck do CCTO

$ S $ ($\mu\text{V/K}$)	Faixa de temperatura (°C)	Fonte
5,8	15	[43]
110	77	[78]
80-100	27-427	[47]
100-750	227-527	[41]
480-660	200-650	[76]
500-600	0-697	[77]
2000-3000	177-627	[75]

Fonte: dados compilados pela autora de vários autores.

Considerando-se apenas a faixa de 200°C a 600°C, como pode ser melhor visualizado na Figura 24, é possível notar que as composições que apresentaram os maiores coeficientes de Seebeck, em módulo, foram: CCTO3.3/4.75, seguida de CCTO3.1/4.25 e CCTO2.9/3.75, com valores entre -350 e -530 $\mu\text{V/K}$.

Figura 24 - Coeficiente de Seebeck em função da temperatura, entre 200°C e 600°C.

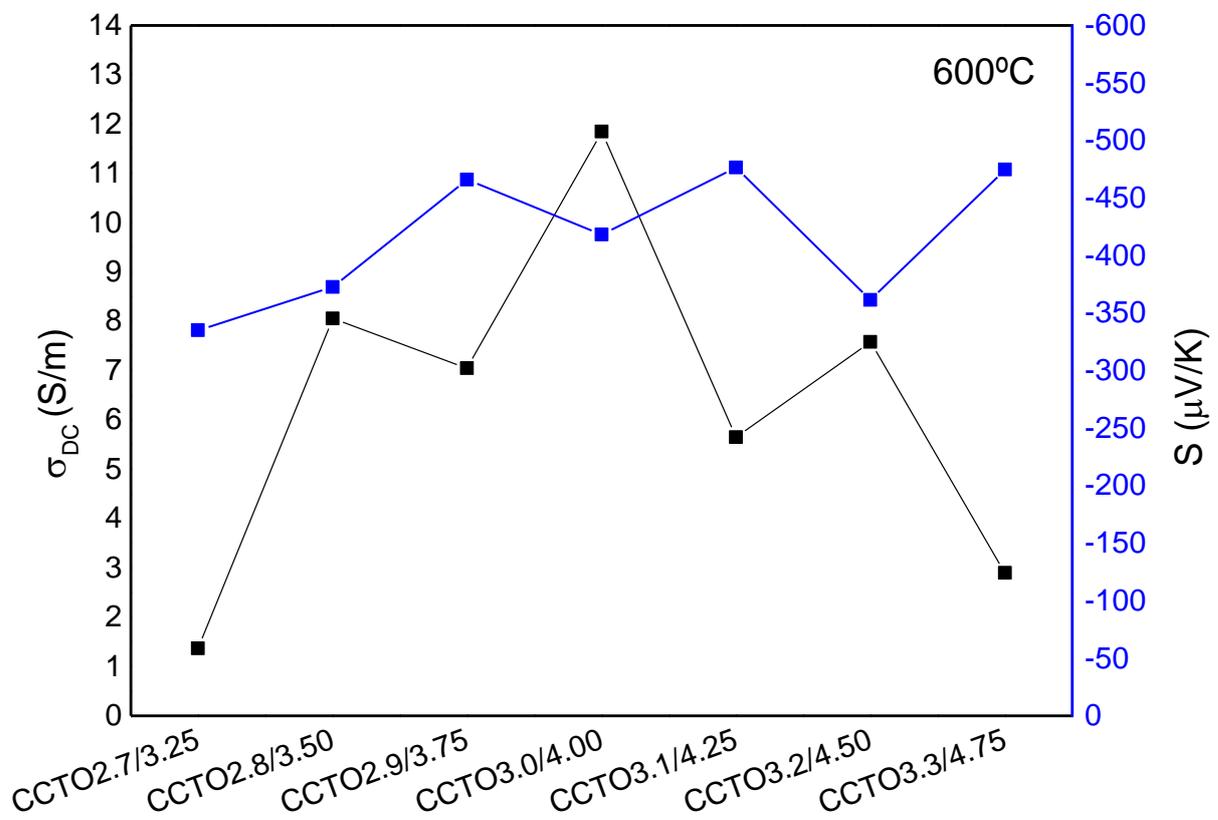


Fonte: autora

Relacionando os coeficientes de Seebeck com as condutividades elétricas das composições estudadas, a 600°C, como apresentado na Figura 25, percebe-se que nem sempre um aumento da condutividade resultou em um menor coeficiente de Seebeck. Em geral, o que se observa é que as cerâmicas das diferentes composições são formadas, microscopicamente, por fases diferentes e que podem possuir, portanto, fontes de portadores de carga distintas.

Entre as cerâmicas que possuem as fases em comum CCTO, CuO e TiO₂, que são aquelas de composições CCTO3.0/4.00, CCTO3.1/4.25, CCTO3.2/4.50 e CCTO3.3/4.75, pode-se observar que ocorre uma relação qualitativa entre o crescimento (decréscimo) da condutividade e o decréscimo (crescimento) do coeficiente de Seebeck.

Figura 25 - Relação entre a condutividade elétrica e o coeficiente de Seebeck das composições a 600°C.



Fonte: autora

Da composição CCTO3.0/4.00 para a CCTO3.1/4.25, houve uma redução da condutividade que foi acompanhada pelo crescimento do coeficiente de Seebeck. Desta última para a composição CCTO3.2/4.50, é possível observar um pequeno crescimento na condutividade e uma queda no coeficiente de Seebeck. Da composição CCTO3.2/4.50 para a CCTO3.3/4.75, nota-se uma diminuição da condutividade e um ligeiro aumento do coeficiente de Seebeck. Como as composições citadas possuem as mesmas fases cristalinas, embora em proporções distintas, pode-se considerar que o mecanismo criador de portadores de carga seja o mesmo e que seja o aumento da concentração destes que acarrete em uma diminuição do efeito Seebeck observado.

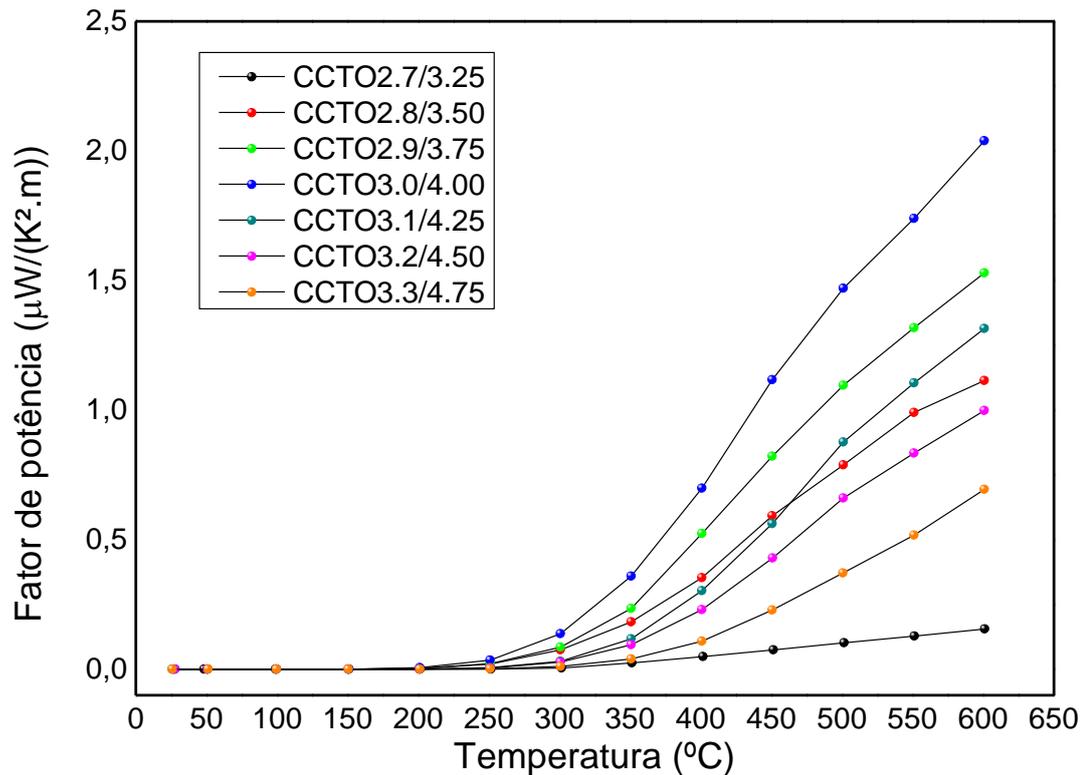
Como as composições com deficiência de eutético apresentaram fases secundárias distintas, a correlação entre aumento/diminuição da condutividade e do coeficiente de Seebeck envolve mecanismos de criação de portadores de carga mais complexos ainda não bem elucidados na literatura até o presente momento.

4.6 Fator de potência, Figura de mérito e Eficiência termoelétrica

A Figura 26 apresenta o fator de potência calculado para as composições estudadas, utilizando a Equação 13, em função da temperatura, entre 25°C e 600°C. Observa-se que a composição que apresentou o maior fator de potência em toda a faixa de temperatura analisada foi a CCTO3.0/4.00. Esta composição não exibiu o maior coeficiente de Seebeck, no entanto, sua condutividade elétrica foi muito superior aos valores obtidos para as outras composições.

Todavia, o maior valor atingido para o fator de potência para esta composição foi cerca de $2,2\mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$ a 600°C, o qual ainda é baixo para os padrões comerciais de aplicação. Os valores obtidos por Zheng [8], para o CCTO estão entre 6 e $13\mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$.

Figura 26 - Fator de potência em função da temperatura para as composições estudadas

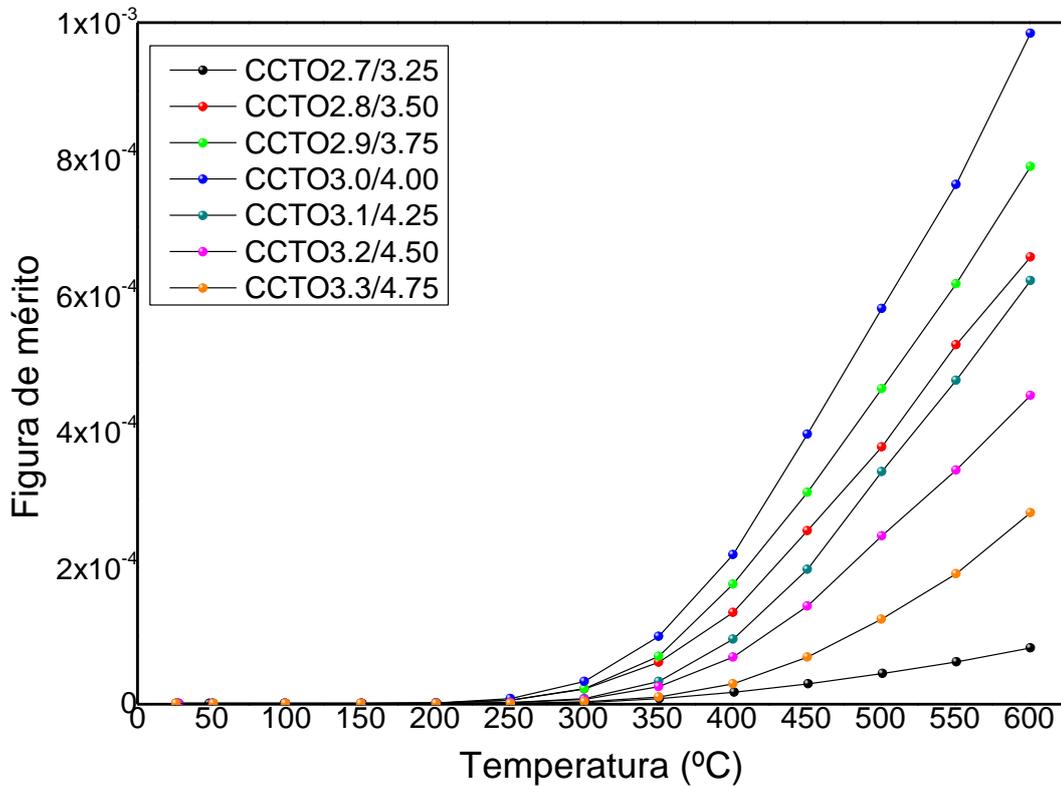


Fonte: autora

Os valores de Figura de Mérito, em combinação com os fatores de conversão termoelétrica e das condutividades térmica e elétrica do material, podem ser utilizados conjuntamente para selecionar materiais para aplicações termoelétricas. A Figura 27 apresenta a Figura de Mérito

para as composições estudadas em função da temperatura, entre a temperatura ambiente e 600°C.

Figura 27 - Figura de mérito em função da temperatura para as composições estudadas.



Fonte: autora

Todas as composições estudadas apresentaram valores baixos de Figura de Mérito. A composição com melhor resposta foi a CCTO3.0/4.00, que a 600°C, apresentou valores de Figura de Mérito próximos de $1 \cdot 10^{-3}$. O principal fator que levou esta composição a exibir um valor superior aos resultados das demais foi sua condutividade elétrica, a qual foi mais elevada com relação àqueles obtidos para as demais composições. Em seguida, com o segundo maior valor de ZT tem-se a composição CCTO2.9/3.75 que, a 600°C, possui uma Figura de Mérito de cerca de $0,8 \cdot 10^{-3}$, a composição CCTO2.8/3.50, apresentando ZT próximo a $0,66 \cdot 10^{-3}$, e CCTO3.1/4.25, com ZT de $0,62 \cdot 10^{-3}$. As demais composições apresentaram ZT menores que $0,5 \cdot 10^{-3}$ a 600°C: CCTO3.2/4.50 com ZT no valor de $0,45 \cdot 10^{-3}$, CCTO3.3/4.75 com ZT com valor de $0,28 \cdot 10^{-3}$, CCTO2.7/3.25 com ZT igual a $0,082 \cdot 10^{-3}$, todos a 600°C.

O trabalho pioneiro de Zheng e colaboradores, que estudaram o CCTO como termoeletrico, exibiu valores superiores aos encontrados no presente trabalho, como ilustrado na Figura 18, a qual mostra valores de ZT próximos a $2 \cdot 10^{-3}$, a 600°C para cerâmicas de CCTO. Além do fato dos autores terem obtido valores de condutividade elétrica superior aos das amostras analisadas neste trabalho, também obtiveram valores bastante superiores de coeficiente de Seebeck (entre -400 e $-650 \mu\text{V/K}$). Os valores obtidos por eles para condutividade térmica foram superiores aos deste trabalho, porém apenas por cerca de um fator 3. Desta maneira, pode-se entender a diferença entre o valor de ZT publicado no trabalho de Zheng e os encontrados neste estudo.

Na Tabela 9, tem-se em conjunto os parâmetros de caracterização obtidos neste estudo para as composições analisadas, com destaque para a cerâmica CCTO3.0/4.00, de melhor resposta termoeletrica encontrada. Esta composição apresentou, em conjunto, as fases secundárias CuO e TiO_2 , sendo a que possui a menor quantidades destas em comparação àquelas nas quais estas fases também estão presentes. Foi também, dentre as composições apenas com estas fases, a que exibiu menor valor de tamanho médio de grão.

Tabela 9 - Parâmetros determinados para as diferentes composições para comparação

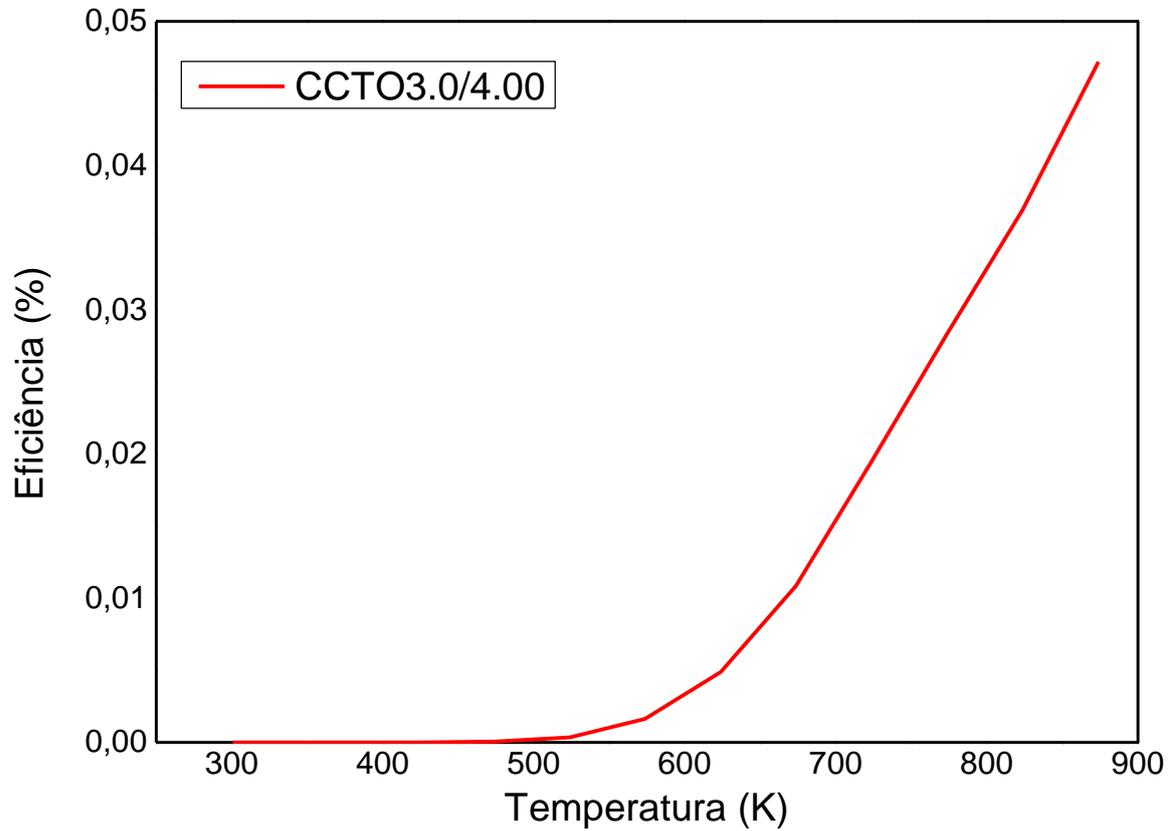
Composição	Densidade (g/cm^3)	Fases observadas (%)				Tamanho médio de grão de CCTO (μm)	Figura de Mérito a 600°C
		CaTiO ₃	CuO	TiO ₂	CCTO		
CCTO2.7/3.25	4,65 (90,1% DT)	3%	8%	1%	88%	$17,59 \pm 7,82$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
CCTO2.8/3.50	4,69 (90,2% DT)	2%	12%	0%	86%	$16,08 \pm 6,01$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
CCTO2.9/3.75	4,63 (90,1% DT)	0%	6%	0%	94%	$11,66 \pm 6,81$	$7,9 \cdot 10^{-4}$
CCTO3.0/4.00	4,72 (91,8% DT)	0%	7%	2%	91%	$29,92 \pm 14,60$	$9,8 \cdot 10^{-4}$
CCTO3.1/4.25	4,74 (91,3% DT)	0%	12%	4%	84%	$31,42 \pm 17,42$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
CCTO3.2/4.50	4,78 (92,6% DT)	0%	10%	4%	86%	$32,04 \pm 15,32$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
CCTO3.3/4.75	4,83 (93,8% DT)	0%	10%	6%	84%	$30,70 \pm 10,87$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Fonte: autora

Por outro lado, a composição que apresentou o menor valor de Figura de Mérito foi a composição CCTO2.7/3.25. Ela apresentou a fase secundária CaTiO₃, que não foi observada na composição CCTO3.0/4.00. Logo, neste trabalho, optou-se por calcular a eficiência para esta composição. Desta forma, para a cerâmica de composição CCTO3.0/4.00, a eficiência

máxima foi calculada e observa-se que apresenta valores próximos de 0,04% a 600°C (873 K), como mostrado na Figura 28.

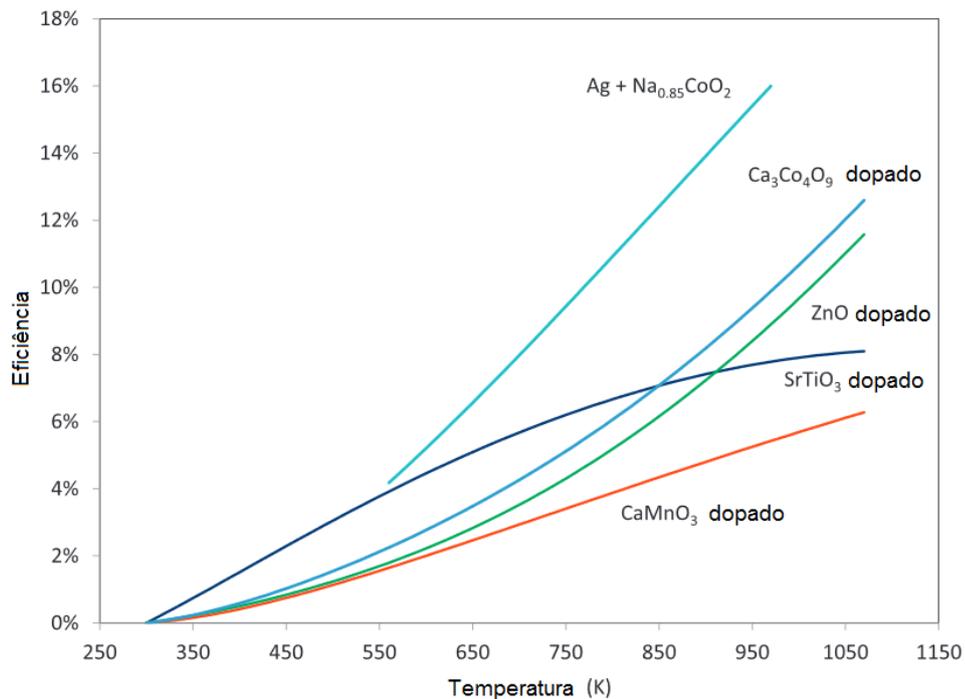
Figura 28 - Eficiência teórica estimada para a cerâmica que apresentou a melhor resposta termoelétrica dentre as composições estudadas, CCTO3.0/4.00, em função da temperatura.



Fonte: autora

A partir de dados de literatura, tem-se que entre os materiais óxidos que apresentam melhores respostas termoelétricas, chegam a atingir 16% de eficiência, como ilustra a Figura 29.

Figura 29 - Máxima eficiência teórica para óxidos com as melhores respostas termoeletricas reportadas. Para o cálculo foi utilizado o valor $T_F = 300\text{K}$.



Fonte: Adaptado de [12]

As composições estudadas ainda não estão aptas a serem utilizadas como materiais termoeletricos, face à comparação dos valores de eficiência e de Figura de Mérito com os dados dos demais materiais disponíveis atualmente. É necessário um estudo aprofundado, com relação à microestrutura ou a introdução de defeitos funcionais, de forma significativa para avaliar esses parâmetros nas características termoeletricas destas composições, visando materiais alternativos para esta aplicação.

Esperava-se que fossem obtidas cerâmicas com maiores e menores quantidades de fases secundárias do eutético, CuO e TiO₂, nos contornos de grão do CCTO. Como estas fases constituem óxidos isolantes, esperava-se que sua ausência ocasionasse uma melhora nas propriedades elétricas e uma piora nas propriedades térmicas. Da mesma forma, para as cerâmicas com excesso destas fases, esperava-se que os parâmetros elétricos fossem afetados negativamente, enquanto os térmicos se beneficiariam.

A variação estequiométrica da fase eutética não resultou no efeito esperado de produzir uma melhora nas propriedades termoeletricas do CCTO. O que há por trás da produção de bons efeitos térmicos aliados aos elétricos ainda não está totalmente elucidado na comunidade

científica e é necessário que se siga investigando neste sentido para que se compreenda bem os fenômenos envolvidos, de forma a poder manipulá-los e obter os efeitos desejados.

5 CONCLUSÕES

As cerâmicas sintetizadas CCTO2.9/3.75, CCTO3.0/4.00, CCTO3.1/4.25, CCTO3.2/4.50 e CCTO3.3/4.75 apresentaram as fases secundárias CuO e TiO₂, e as outras duas composições, CCTO2.7/3.25 e CCTO2.8/3.50, além destas fases, também a fase secundária CaTiO₃. Foi observada uma grande dispersão de tamanho de grãos em todas as composições. As composições com excesso de Cu e Ti apresentaram um crescimento expressivo de grãos, não observado nas cerâmicas com deficiência destes elementos.

Na caracterização térmica, a composição que apresentou o menor valor foi CCTO2.8/3.50, atingindo a 600°C aproximadamente 1,48 W/(m.K) . Na caracterização elétrica, a cerâmica CCTO3.0/4.00 exibiu a maior condutividade elétrica, atingindo o valor de 11,9 S/m a 600°C, e a CCTO3.3/4.75 foi aquela que apresentou o maior valor de coeficiente de Seebeck, apresentando o valor de aproximadamente -530 μV/K.

Em uma análise de todos os parâmetros termoelétricos em conjunto, a composição que mostrou o melhor desempenho foi CCTO3.0/4.00, porém muito aquém ainda dos valores dos materiais aplicáveis como termoelétricos atualmente. Sua Figura de Mérito chegou, a 600°C, a valores da ordem de 10⁻³. A eficiência calculada para esta cerâmica é de cerca de 0,04%, também a 600°C, temperatura para a qual se obtém seu melhor rendimento.

A composição que apresentou o pior resultado em se tratando de sua Figura de Mérito foi a composição CCTO2.7/3.25, com seu melhor valor sendo da ordem de 10⁻⁶, a 600°C.

Pode-se concluir que as composições estudadas ainda não estão aptas a serem utilizadas como materiais termoelétricos, julgando a comparação entre sua eficiência e Figura de Mérito com as dos demais materiais disponíveis atualmente. É necessária uma lapidação significativa em seus parâmetros termoelétricos para que estas composições sejam alternativas viáveis para esta aplicação.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando a baixa resposta dos parâmetros elétricos obtida neste trabalho com apenas a variação estequiométrica investigada, seria interessante investir no estudo desta mesma variação, com as cerâmicas que obtiveram as melhores respostas, tratando-as em atmosfera redutora para que haja a introdução de portadores de carga, uma vez que este método é eficaz neste aspecto [8].

Neste sentido, é interessante investigar ainda em que medida a introdução destes portadores influenciará nas propriedades térmicas, visto que a potencialidade do material como termoelétrico leva em conta uma combinação ótima dos parâmetros térmicos e elétricos, de condutividade e coeficiente de Seebeck.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, e A. P. Ramirez, “Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide”, *Science* (80-.), vol. 293, p. 673–675, 2001.
- [2] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight, “High Dielectric Constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ Phases”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 151, 2, p. 323–325, 2000.
- [3] G. Ren, J. Lan, C. Zeng, Y. Liu, B. Zhan, S. Butt, Y.-H. Lin, e C.-W. Nan, “High Performance Oxides-Based Thermoelectric Materials”, *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 67, n° 1, p. 211–221, nov. 2015.
- [4] K. Koumoto, R. Funahashi, E. Guilmeau, Y. Miyazaki, A. Weidenkaff, Y. Wang, e C. Wan, “Thermoelectric ceramics for energy harvesting”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, p. 1–23, 2013.
- [5] F. J. Disalvo, “Thermoelectric Cooling and Power Generation”, *Science*, vol. 285, 5428, p.703-706, 1999.
- [6] J. W. Fergus, “Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 3, p. 525–540, 2012.
- [7] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*. New York: CRC Press LLC, 1995.
- [8] P. Zheng, R. Zhang, H. Chen, e W. Hao, “Thermoelectric Properties and Conduction Mechanism of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Ceramics at High Temperatures”, *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 6, p. 1645–1649, out. 2014.
- [9] M. A. de la Rubia, J. J. Reinoso, P. Leret, J. J. Romero, J. de Frutos, e J. F. Fernández, “Experimental determination of the eutectic temperature in air of the $CuO-TiO_2$ pseudobinary system”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 1, p. 71–76, jan. 2012.
- [10] F. Lu, F. Fang, e Y. Chen, “Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, p. 1093–1099, 2001.
- [11] H. J. Goldsmid, *Applications of Thermoelectricity*. Londres: Methuen & Co Ltd, 1960.
- [12] A. T. R. Junior, “Efeitos termoelétricos em sistemas nanoscópicos”, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2013.
- [13] D. M. Rowe, “Recent Developments in Thermoelectric Materials”, *Appl. Energy*, vol. 24, p. 139–162, 1986.
- [14] T. M. Tritt e M. A. Subramanian, “Thermoelectric Materials, Phenomena , and Applications : A Bird’s Eye View”, *MRS Bull.*, vol. 31, n° March, 2006.
- [15] E. Altenkirch, “Electrothermal cooling and reversible electric heating”, *Phys.*

- Zeitschrift*, vol. 12, p. 920–924, 1911.
- [16] W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan, A. Chernatynskiy, e Z. Qu, “Low thermal conductivity oxides”, *MRS Bull.*, vol. 37, n° October, p. 917–922, 2012.
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8° ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [18] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Orlando: Harcourt College Publishing, 1976.
- [19] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, e L. Abbott, G, “Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity”, *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° 9, p. 1679–1684, 1961.
- [20] Y. Tada, M. Harada, M. Tanigaki, e W. Eguchi, “Laser flash method for measuring thermal conductivity of liquids-application to low thermal conductivity liquids”, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 49, n° 9, p. 1305–1314, 1978.
- [21] Netzsch, “Laser Flash Apparatus LFA 457 MicroFlash ® Method – Measurement Principle”, *Manual*.
- [22] D. S. Smith, A. Alzina, J. Bourret, B. Nait-ali, F. Penneç, e N. Tessier-doyen, “Thermal conductivity of porous materials”, *J. Mater. Res.*, vol. 28, n° 17, p. 2260–2272, 2013.
- [23] C. B. Carter e M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. NY: Springer, 2007.
- [24] F. Werner, “A method of measuring earth resistivity”, *Bull. Bur. Stand.*, vol. 12, n° 4, p. 469, 1916.
- [25] L. B. Valdes, “Resistivity Measurements on Germanium for Transistors”, *Proc. IRE*, vol. 42, n° 2, p. 420–427, 1954.
- [26] SEMI MF43-0316, “Test Method for Resistivity of Semiconductor Materials”. SEMI International Standards, 2011.
- [27] F. Deschanvres, A.; Raveau, B., Tollemer, “Substitution of Copper for a divalent metal in perovskite-type titanates”, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, vol. 11, p. 4077–4078, 1967.
- [28] J. C. Joubert, M. N. Deschizeaux, B. Bochu, A. Collomb, J. Chenavas, e M. Marezio, “Synthèse et caractérisation d’une série de titanates pérowskites isotypes de $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ ”, *J. Solid*, vol. 29, p. 291–298, 1979.
- [29] E. A. Patterson, S. Kwon, C. Huang, e D. P. Cann, “Effects of ZrO_2 additions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 18, 2005.
- [30] S. Kwon, C. Huang, E. A. Patterson, D. P. Cann, E. F. Alberta, S. Kwon, e W. S. Hackenberger, “The effect of Cr_2O_3 , Nb_2O_5 and ZrO_2 doping on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *Mater. Lett.*, vol. 62, p. 633–636, 2008.
- [31] R. Mazumder, A. Seal, A. Sen, e H. S. Maiti, “Effect of boron addition on the dielectric

- properties of giant dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Ferroelectrics*, vol. 326, n° 1, 2005.
- [32] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, J. C. Li, e M. L. Zhao, "High permittivity and low dielectric loss in ceramics with the nominal compositions of $\text{CaCu}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 42905, 2007.
- [33] Y. Lin, J. Cai, M. Li, C. Nan, e J. He, "Grain boundary behavior in varistor-capacitor TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics", *J. Appl. Physics*, vol. 103, n° 74111, 2008.
- [34] Y. Yan, L. Jin, L. Feng, e G. Cao, "Decrease of dielectric loss in giant dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by adding CaTiO_3 ", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 130, p. 146–150, 2006.
- [35] T. B. Adams, D. C. Sinclair, e A. R. West, "Decomposition Reactions in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 9, p. 2833–2838, 2006.
- [36] L. Singh, U. S. Rai, K. D. Mandal, e N. B. Singh, "Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites", *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 60, p. 15–62, 2014.
- [37] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, e S. M. Shapiro, "Giant dielectric constant response in a copper-titanate", *Solid State Communications*, vol. 115, p. 217–220, 2000.
- [38] M. A. Subramanian e A. W. Sleight, " $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites : high dielectric constants and valence degeneracy", *Solid State Sciences*, vol. 4, p. 347–351, 2002.
- [39] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, e A. R. West, " $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 12, p. 2153–2155, 2002.
- [40] D. Thomazini, M. V. Gelfuso, G. M. S. Volpi, e J. A. Eiras, "Conventional and Microwave-Assisted Sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Obtained from Coprecipitated Powders", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 9, p. 1–9, fev. 2014.
- [41] D. Chakravarty, P. Singh, S. Singh, D. Kumar, e O. Parkash, "Electrical conduction behavior of high dielectric constant perovskite oxide $\text{La}_x\text{Ca}_{1-3x/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *J. Alloys Compd.*, vol. 438, p. 253–257, 2007.
- [42] J. Li, M. A. Subramanian, H. D. Rosenfeld, C. Y. Jones, B. H. Toby, e A. W. Sleight, "Clues to the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the defect structure of $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Chem. Mater.*, vol. 16, p. 5223–5, 2004.
- [43] S.-Y. Chung, I.-D. Kim, e S.-J. L. Kang, "Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate", *Nat. Mater.*, vol. 3, p. 774–778, 2004.
- [44] M. A. Ramirez, P. R. Bueno, J. A. Varela, e E. Longo, "Non-ohmic and dielectric properties of a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 21, 2006.
- [45] R. Schmidt, S. Pandey, P. Fiorenza, e D. C. Sinclair, "Non-stoichiometry in

- CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) ceramics”, *RSC Adv.*, vol. 3, n° 34, p. 14580–14589, 2013.
- [46] B. T. B. Adams, D. C. Sinclair, e A. R. West, “Giant Barrier Layer Capacitance Effects in CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics”, *Adv. Mater. Commun.*, vol. 14, n° 18, p. 1321–1323, 2002.
- [47] G. Chioldelli, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, e P. Lupotto, “Electric and dielectric properties of pure and doped CaCu₃Ti₄O₁₂ perovskite materials”, *Solid State Commun.*, vol. 132, p. 241–246, 2004.
- [48] L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane, e J. Taftø, “Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite CaCu₃Ti₄O₁₂”, p. 1–7, 2005.
- [49] J. Lu, D. Wang, e C. Zhao, “CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics from basic co-precipitation (BCP) method: Fabrication and properties”, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 6, p. 3103–3107, 2011.
- [50] C. Kumar, “Dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ prepared by sol–gel self combustion technique”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, p. 579–582, 2011.
- [51] P. Jha, P. Arora, e A. K. Ganguli, “Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide, CaCu₃Ti₄O₁₂”, *Mater. Lett.*, vol. 57, p. 2443–2446, 2003.
- [52] L. Marchin, S. Guillemet-fritsch, e B. Durand, “Soft chemistry synthesis of the perovskite CaCu₃Ti₄O₁₂”, *Prog. Solid State Chem.*, vol. 36, p. 151–155, 2007.
- [53] P. Q. Quírios, “Ficha de informação de segurança de produtos químicos - Nitrato de cobre - FISPQ 083”. Barueri, p. 1–16, 2012.
- [54] IsoLab, “Ficha de informações de segurança - Sulfato de cobre II”. São Paulo.
- [55] ICDD, “Quantitative Analysis - Reference Intensity Ratio”. [Online]. Available at: [http://www.icdd.com/resources/tutorials/pdf/Quantitative Analysis RIR.pdf](http://www.icdd.com/resources/tutorials/pdf/Quantitative_Analysis_RIR.pdf). [Acessado: 20-ago-2016].
- [56] F. H. Chung, “Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns, I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 7, p. 513–519.
- [57] A. L. Patterson, “The Scherrer formula for X-ray particle size determination”, *Phys. Rev.*, vol. 56, p. 978–982, 1939.
- [58] T. S. Neres, S. J. Matos, L. M. Jesus, R. S. Silva, J. F. Carvalho, D. R. Ardila, e L. B. Barbosa, “Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de CaCu₃Ti₄O₁₂”, *Sci. Plena*, vol. 8, n° 3, p. 8–13, 2012.
- [59] ASTM, “Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water”. 2010.
- [60] J. A. Cape e G. W. Lehman, “Temperature and finite pulse-time effects in the flash

- method for measuring thermal diffusivity”, *J. Appl. Phys.*, vol. 34, n° 7, p. 1909–1913, 1963.
- [61] E. M. Giroto e I. A. Santos, “DC Electrical resistivity measurements in solids: how to proceed correctly”, *Química Nov.*, vol. 25, n° 4, p. 639–647, 2002.
- [62] ICDD, “JCPDS, Powder Diffraction File Alphabetical Index: Inorganic Phases”. Swarthmore, PA, 1986.
- [63] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, e P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, p. 36–50, 1999.
- [64] W. C. Leite, “Qualidade do Refinamento do Método de Rietveld em Amostras de Solo”, Dissertação de mestrado, UEPG, 2012.
- [65] E. J. Kinast, “Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa Fullprof”, Dissertação de mestrado, UFRGS, 2000.
- [66] Z. C. T. Li, K. Fang, J. Hao, Y. Xue, “The effect of Ca-rich on the electric properties of $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system”, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, n° 2, p. 171–176, 2011.
- [67] S. Lee, D. Yoo, e S. Yoo, “Microstructures and Dielectric Properties of Cu-deficient and Excess $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Polycrystalline Ceramics”, vol. 3, n° 1, p. 23–25, 2007.
- [68] B. Barbier, C. Combettes, S. Guillemet-fritsch, T. Chartier, F. Rossignol, A. Rumeau, T. Lebey, e E. Dutarde, “ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics from co-precipitation method: Dielectric properties of pellets and thick films”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 4, p. 731–735, 2009.
- [69] W. Yuan, “Investigation on the decomposable process and the secondary liquid phase effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 175401, p. 1–6, 2009.
- [70] M. R. Abramoff, P. J. Magalhães, e S. J. Ram, “Image Processing with ImageJ”, *Biophotonics Int.*, vol. 11, p. 36–42, 2004.
- [71] D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, e T. Tonnessen, “Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, n° 1, p. 105–111, 2003.
- [72] K. Neufuss e A. Rudajevova, “Thermal properties of the plasma-sprayed MgTiO_3 - CaTiO_3 and CaTiO_3 ”, *Ceram. Int.*, vol. 28, n° 1, p. 93–97, 2002.
- [73] D. Cabaleiro, J. Nimo, M. J. Pastoriza-Gallego, M. M. Piñeiro, J. L. Legido, e L. Lugo, “Thermal conductivity of dry anatase and rutile nano-powders and ethylene and propylene glycol-based TiO_2 nanofluids”, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 83, p. 67–76, 2015.
- [74] T. B. Adams, D. C. Sinclair, e A. R. West, “Influence of Processing Conditions on the Electrical Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 10,

- p. 3129–3135, 2006.
- [75] A. K. Dubey, P. Singh, S. Singh, D. Kumar, e O. Parkash, “Charge compensation, electrical and dielectric behavior of lanthanum doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 9, p. 3899–3906, 2011.
- [76] R. K. Pandey, W. a. Stapleton, J. Tate, a. K. Bandyopadhyay, I. Sutanto, S. Sprissler, e S. Lin, “Applications of CCTO supercapacitor in energy storage and electronics”, *AIP Adv.*, vol. 3, p. 0–13, 2013.
- [77] A. Ismayil, T. Nakamura, R. Kamiya, e M. Nakamura, “Effect of carrier doping on physical properties of A-site ordered perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 80, n° SA113, p. 1–3, 2011.
- [78] J. Li, M. A. Subramanian, H. D. Rosenfeld, C. Y. Jones, B. H. Toby, e A. W. Sleight, “Clues to the Giant Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the Defect Structure of ‘ $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ’”, *Chem. Mater.*, vol. 16, p. 5223–5225, 2004.
- [79] Wang CC, Zhang LW. Polaron relaxation related to localized charge carriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Appl Phys Lett.* 90:142905, 3 pp., 2007.
- [80] Xiao, H. B., et al. "Influence of oxygen vacancy on the electronic structure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and its deep-level vacancy trap states by first-principle calculation." *Journal of Applied Physics* 111.6, 2012.
- [81] D. Thomazini, M.V. Gelfuso, G. M. Lima, J. A. Eiras, “Microstructural and dielectric properties of conventional and microwave sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”. *Materials Science Forum* 727-728, p. 1063-1068, 2012.
- [82] M. V. Gelfuso, G. M. Lima, D. Thomazini, "Precursors Influence on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthesis", *Materials Science Forum*, Vols. 727-728, pp. 1313-1316, 2012