



# Novos materiais para geradores termoelétricos de recolha de calor à base de cobaltites de cálcio

Joana Zúquete

Orientadores: Doutor Gabriel Constantinescu e Doutor Andrei Kovalevsky

Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica,  
3810-164 Aveiro, Portugal

[joanazuquete@ua.pt](mailto:joanazuquete@ua.pt)

## Abstract

Thermoelectric materials have the function of converting heat into electrical energy. In the current climate context, these materials can be revolutionary in the development of the circular economy, which places them in a panorama of promising sustainable energy sources. The obtained results clearly indicate that this route can be successfully applied for producing high-quality TE (thermoelectric) ceramics based on  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  with controlled porosity and electrical performance, for heavy-duty power generation applications using high temperature waste heat sources rich in oxygen.

This report presents the experimental results of a combined strategy involving a 2-stage processing method using 2 different temperatures and dwell times (1200°C for 3 hours and 900°C for 12 hours) and pure oxygen (and air) atmospheres, and a pore formation technique using added graphene micrometric particles (1 and 3 weight percent additions). The highly reactive and homogeneous  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  precursor powders have been prepared through a “wet chemistry” modified Pechini method based on citric acid and PEI (polyethyleneimine), and the 3 different compositions have been sintered in oxygen and air, following a novel 2-stage cycle.

Combined XRD and SEM-EDS analyses have shown that all the samples sintered in oxygen (references) are single phase, possess densities between 4.4 – 4.6 g/cm<sup>3</sup> and have the typical morphology and microstructure characteristic for the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  phase



(randomly-oriented plate-like grains of different shapes and sizes), while all the samples sintered in air possess densities between 4.3 – 4.5 g/cm<sup>3</sup>, are mainly composed by Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, which decreases with an increasing amount of graphene, and Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. These samples exhibit morphologies and microstructures typical mainly for the secondary Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> phase. In both cases, the porosity increases proportionally with the amount of added graphene.

The highest power factor values at 700 °C have been measured for the reference Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> samples sintered in oxygen (620 μWm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>) and Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+3wt%Graphene samples sintered in air (220 μWm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>), having the highest density values (4.6 and 4.5 g/cm<sup>3</sup>, respectively) among all samples. The time stability measurements of the electrical properties of the samples with the highest electrical conductivity at 700 °C (reference matrix and 3 wt.% graphene-added composites, sintered in oxygen), have shown an excellent stability for more than 20 hours of continuous operation in air, at both 500 and 700 °C, and even a tendency towards higher values (for the samples tested at 700 °C).

## Resumo

Os materiais termoelétricos têm a função de converter calor em energia elétrica. No atual contexto climático, estes materiais podem ser revolucionários no desenvolvimento da economia circular, o que os coloca num panorama das fontes de energia sustentáveis promissoras. A sua composição e estabilidade térmica são outros fatores que fazem desta tecnologia uma aplicação duradoura e eficaz, não gerando produtos secundários. Os resultados obtidos indicam claramente que esta via pode ser aplicada com sucesso para produzir cerâmicos termoelétricos de alta qualidade à base de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, com porosidade controlada e desempenho elétrico para aplicações de geração de energia pesada utilizando fontes de calor residual a altas temperaturas ricas em oxigénio.

Este relatório apresenta os resultados experimentais de uma estratégia combinada envolvendo um método de processamento em 2 fases, utilizando 2 temperaturas e tempos de permanência diferentes (1200 °C durante 3 horas e 900 °C durante 12 horas) e atmosferas de oxigénio puro (e ar), e uma técnica de formação de poros utilizando partículas micrométricas de grafeno adicionadas (1 e 3 por cento de peso). Os pós precursores reactivos e homogéneos Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> foram preparados através de um método Pechini modificado "química húmida" baseado em ácido cítrico e PEI (polietilenoimina), e as 3 composições diferentes foram sinterizadas em oxigénio e ar, seguindo um novo ciclo de 2 fases.



As análises combinadas DRX e MEV-EDS mostraram que todas as amostras sinterizadas em oxigénio (referências) são monofásicas, possuem densidades entre 4,4 – 4,6 g/cm<sup>3</sup> e têm a morfologia e microestrutura típicas da fase Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (grãos semelhantes a placas de diferentes formas e tamanhos), enquanto todas as amostras sinterizadas no ar possuem densidades entre 4,3 - 4,5 g/cm<sup>3</sup>, são compostas principalmente por Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, que diminui com o aumento da quantidade de grafeno, e Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Estas amostras exibem morfologias e microestruturas típicas principalmente para a fase secundária do Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Em ambos os casos, a porosidade aumenta proporcionalmente com a quantidade de grafeno adicionado.

Os valores mais elevados do factor de potência a 700 °C foram medidos para as amostras de referência Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sinterizados em oxigénio (620 μWm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>) e amostras de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+3wt%Graphene sinterizadas no ar (220 μWm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>), tendo os valores de densidade mais elevados (4,6 e 4,5 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente) entre todas as amostras. As medições de estabilidade temporal das propriedades eléctricas das amostras com a maior condutividade eléctrica a 700 °C (Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> e, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> com 3% de grafeno sinterizados em oxigénio), demonstraram uma excelente estabilidade durante mais de 20 horas de funcionamento contínuo no ar, tanto a 500 e 700 °C, e mesmo uma tendência para valores mais elevados (para as amostras testadas a 700 °C).



## Índice

1.	Introdução.....	6
1.1.	Importância dos termoeletricos .....	6
1.2.	Princípio de funcionamento.....	6
1.3.	Propriedades termoeletricas .....	7
1.3.1.	Coeficiente de Seebeck.....	7
1.3.2.	Condutividade elétrica.....	7
1.3.3.	Condutividade térmica.....	8
1.3.4.	<i>Power Factor</i> (PF) .....	8
1.4.	Cobaltite de cálcio ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ) .....	9
1.4.1.	Estrutura cristalina.....	10
1.4.2.	Sinterização.....	11
2.	Descrição do problema .....	12
3.	Parte experimental .....	13
3.1.	Síntese do pó precursor de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .....	13
3.2.	Preparação das amostras com grafeno .....	14
3.3.	Conformação das amostras .....	15
3.4.	Sinterização e polimento .....	15
3.5.	Caracterização .....	16
4.	Resultados experimentais .....	17
4.1.	Análise das fases cristalinas (DRX) .....	17
4.2.	Análise da morfologia e microestrutura (MEV) .....	20
4.3.	Análise composicional (EDS).....	22
4.4.	Análise dos parâmetros termoeletricos.....	23
4.4.1.	Dependência da temperatura.....	23
4.4.2.	Dependência do tempo .....	26
5.	Conclusões.....	28



## Índice de ilustrações

Ilustração 1 – Representação do efeito termoelétrico [5].	7
Ilustração 2 - Estrutura cristalina do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [9].	10
Ilustração 3 - Esquematização das propriedades distintas das camadas do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [9].	11
Ilustração 4 - Diagrama de fases do óxido de cálcio e do óxido de cobalto [10].	11
Ilustração 5 Solução do nitrato de cobalto com o nitrato de cálcio em agitação lenta e temperatura de cerca de 150°C.	13
Ilustração 6 - Primeira fase da degradação dos compostos orgânicos (à esquerda) e fase final da degradação dos compostos orgânicos (à direita).	14
Ilustração 7 – Molde utilizado para conformação das barras.	15
Ilustração 8 – Amostras (fraturas) preparadas para MEV.	16
Ilustração 9 – Esquematização da montagem (esquerda) [15] e montagem actual (direita) para as medições da condutividade elétrica e do coeficiente de Seebeck.	17
Ilustração 10 - Difractograma normalizado das amostras (pó precursor) seca e calcinada.	18
Ilustração 11 - Difractograma normalizado das amostras sinterizadas em atmosfera de oxigénio.	19
Ilustração 12 - Difractograma normalizado das amostras sinterizadas em atmosfera de ar.	19
Ilustração 13 - Micrografias de MEV das amostras sinterizadas em oxigénio.	20
Ilustração 14 - Micrografias de MEV das amostras sinterizadas em ar.	21
Ilustração 15 - Mapas composicionais de todas as amostras (diferentes ampliações).	22
Ilustração 16 - Condutividade elétrica em função da temperatura (°C) para as amostras sinterizadas em oxigénio.	23
Ilustração 17 - Condutividade elétrica em função da temperatura (°C) para as amostras sinterizadas ao ar.	23
Ilustração 18 - Coeficiente de Seebeck em função da temperatura (°C) para as amostras sinterizadas em oxigénio.	24
Ilustração 19 - Coeficiente de Seebeck em função da temperatura (°C) para as amostras sinterizadas ao ar.	24
Ilustração 20 - Power factor em função da temperatura (°C) para as amostras sinterizadas em oxigénio.	25
Ilustração 21 - Power factor em função da temperatura (°C) para as amostras sinterizadas ao ar.	25
Ilustração 22 - Condutividade elétrica em função do tempo (h) para CCO-O2 e CCO-3%wtGr-O2 para as temperaturas de 500 e 700 °C.	26
Ilustração 23 - Coeficiente de seebeck em função do tempo (h) para CCO-O2 e CCO-3%wtGr-O2 para as temperaturas de 500 e 700 °C.	27
Ilustração 25 - Power factor em função do tempo (h) para CCO-O2 e CCO-3%wtGr-O2 para as temperaturas de 500 e 700 °C.	27

# 1. Introdução

## 1.1. Importância dos termoelétricos

Face à presente necessidade de combater o aquecimento global, têm surgido novas formas de geração energética que poderão solucionar a problemática atual e entre estas estão os materiais termoelétricos. Estes aproveitam a diferença térmica para criar uma diferença de potencial, possibilitando a absorção de calor que contribui para o aumento de temperatura no planeta [1].

Todas as máquinas, incluindo os motores a jato e microprocessadores, geram calor, tal como acontece nos processos de fabrico, desde o aço à produção alimentar. Por exemplo, até 60% da energia do motor de combustão interna é desperdiçada como calor (e o transporte já referido é também uma fonte significativa de emissões de CO<sub>2</sub>), e na Europa normalmente 8% das emissões de gases com efeito de estufa (GEE) são provenientes de veículos pesados [2].

O termoelétrico mais comercializado é o Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, que utiliza telúrio, o qual é um elemento pouco abundante (1 ppb). Ainda mais, este elemento é necessário noutras tecnologias como, por exemplo, para os painéis fotovoltaicos, tendo por isso que se procurar alternativas. Estes materiais também não são estáveis a temperaturas acima de 200 °C. As limitações existentes para estes materiais podem ser superadas, substituindo-os por óxidos termoelétricos à base de matérias mais abundantes, menos tóxicos e com condições de operação (temperatura e atmosferas) muito mais amplas, compatíveis com a integração em tecnologias híbridas ou geradores termoelétricos com concentradores de energia solar térmica [3].

## 1.2. Princípio de funcionamento

O mecanismo de conversão termoelétrica baseia-se em dois efeitos. O efeito de Seebeck define-se como sendo a criação de um campo elétrico entre dois pontos, por ação de um gradiente térmico, como se pode ver na Ilustração 1. O efeito de Peltier é o inverso, isto é, permite que um material termoelétrico converta energia elétrica em energia térmica, arrefecendo ou aquecendo o sistema [4].

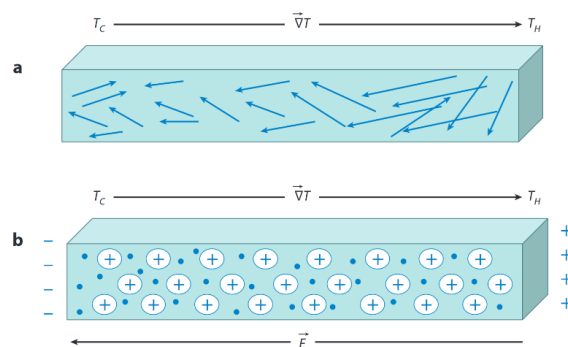


Ilustração 1 – Representação do efeito termoelétrico [5].

### 1.3. Propriedades termoelétricas

#### 1.3.1. Coeficiente de Seebeck

O coeficiente de Seebeck quantifica o efeito homónimo e consiste na voltagem que um material gera por unidade de diferença de temperatura. De forma que o coeficiente de Seebeck seja elevado, a condução elétrica deve apenas depender de um tipo de transportador de carga, dado que havendo a mistura de transportadores do tipo N e do tipo P, ambos se movimentam para a zona fria, anulando a voltagem gerada pelo gradiente térmico [4] [6].

A dependência da voltagem com a temperatura não é sempre a mesma. Isto é, para pequenas variações da temperatura, pode considerar-se que a relação entre as duas grandezas é linear. O mesmo não se verifica quando a amplitude térmica é elevada, sendo uma relação não linear neste caso [4]. Contudo, ter boas propriedades termoelétricas não depende apenas de um coeficiente de Seebeck elevado.

#### 1.3.2. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica define a capacidade de um material conduzir corrente elétrica:

$$(1) \sigma = ne\mu$$

Definindo de outra forma (equação 1), a condutividade depende diretamente da concentração de cargas ( $n$ ) e da sua mobilidade ( $\mu$ ).

A condutividade elétrica beneficia de forma contrária ao coeficiente de Seebeck pelo facto de partículas mais leves serem mais facilmente deslocadas por ação de um campo elétrico e por haver mais transportadores de carga, o que torna mais eficaz a condução elétrica [4].



### 1.3.3. Condutividade térmica

A condutividade térmica depende de duas contribuições. A primeira é o calor transferido pelos transportadores de carga (elétrons e buracos eletrônicos) e a segunda é o calor transferido pela vibração da estrutura cristalina, isto é, os fonões. É difícil diminuir a contribuição da condutividade térmica, especialmente a segunda contribuição, uma vez que depende de fatores inerentes ao próprio material, tais como a estrutura, massas atômicas e rigidez das ligações, entre outros.

A condutividade térmica eletrônica é normalmente aproximada à de um metal e é dada pela lei Wiedemann-Franz,

$$(2) \kappa_e = L\sigma T$$

onde  $L$  é a constante de Lorenz,  $\kappa_e$  é a condutividade térmica eletrônica e  $T$  é a temperatura.

Idealmente, um material termoelétrico deve ter uma condutividade elétrica alta para gerar um potencial elevado e uma condutividade térmica baixa para manter o gradiente térmico o mais acentuado possível [3,4].

### 1.3.4. Power Factor (PF)

De forma a avaliar isoladamente as propriedades elétricas de um material termoelétrico, existe o parâmetro *Power Factor* (PF), que relaciona o coeficiente de Seebeck ( $\alpha$ ) e a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) que, por sua vez, para muitos materiais variam inversamente:

$$(3) PF = \alpha^2 \sigma$$

O coeficiente de Seebeck é tanto maior quanto maior for a massa efetiva dos transportadores de carga e quanto menor for a concentração dos mesmos, uma vez que a primeira variável contribui com potenciais mais elevados no material, e a segunda influencia a mobilidade dos transportadores de carga que, ao moverem-se mais, não permitem uma polarização tão eficaz.

Logo, o PF permite avaliar o equilíbrio entre estas duas propriedades dificilmente conciliáveis e, assim, conseguir uma comparação do desempenho elétrico dos vários materiais termoelétricos.

Relacionado com o PF, existe a figura de mérito ZT. Esta serve para comparar a eficiência dos vários materiais termoelétricos, englobando o PF mais a condutividade



térmica e a temperatura absoluta. O objetivo é atingir um valor sucessivamente mais alto deste parâmetro [4, 6].

$$(4) ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}$$

Assim, a maior eficiência termoelétrica observa-se para os materiais com alta condutividade elétrica, alto coeficiente Seebeck e baixa condutividade térmica. Desenhar essas propriedades de uma forma independente para um dado material representa um grande desafio para a engenharia de materiais.

Portanto, os termoelétricos ideais reúnem propriedades pouco usuais, ou seja, são necessários a condutividade elétrica e o coeficiente de Seebeck de semicondutores cristalinos, que são elevadas, com a condutividade térmica dos vidros, que é reduzida [6].

#### 1.4. Cobaltite de cálcio ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ )

Uma das apostas são os termoelétricos à base de óxidos metálicos, cujas vantagens são a estabilidade a temperaturas elevadas, a abundância na crosta terrestre e baixa toxicidade e custo [2].

Um dos exemplos deste tipo de materiais são cobaltites de metais alcalinos e alcalinoterrosos, que se consideram ser os mais promissores relativamente aos termoelétricos do tipo p, sendo o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  o material em estudo neste trabalho.

O maior desafio é a sua condutividade elétrica é ser baixa, sendo por isso o objetivo otimizar essa propriedade sem aumentar a condutividade térmica, que afeta negativamente o efeito termoelétrico [3,4].

O desempenho elétrico geralmente baixo deste material cerâmico está também correlacionado com a sua baixa densidade aparente e fraca resistência mecânica, para o caso das vias clássicas de preparação e processamento [7].

A abordagem deste trabalho foi inspirada na referência [7] onde foi utilizada uma via combinada semelhante, para a melhoria do desempenho elétrico do eletrocerâmico  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

### 1.4.1. Estrutura cristalina

A capacidade do cobalto se combinar de formas diferentes com o oxigénio permite que existam camadas com estruturas diferentes. Uma delas tem a composição química de  $\text{CoO}_2$  e é uma estrutura planar, possibilitando a condução elétrica dos transportadores de carga do tipo p. Esta repete-se dentro da mesma célula cristalina. A outra camada tem a composição de  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  e tem uma estrutura cúbica. Esta situa-se entre a anteriormente referida e atenua a transferência de calor por parte dos fonões [8].

A junção das duas camadas resulta numa estrutura monoclinica, onde existem dois parâmetros  $b$  devido às diferenças estruturais das camadas, que gera uma estrutura *misfit*, tal como a Ilustração 2 descreve. Isto implica que existam espaços vazios entre as unidades cristalinas, o que dificulta a densificação completa do material. Outra implicação é um crescimento mais desorganizado dos grãos, ou seja, com direções e tamanhos aleatórios, promovendo igualmente a formação de porosidade [9].

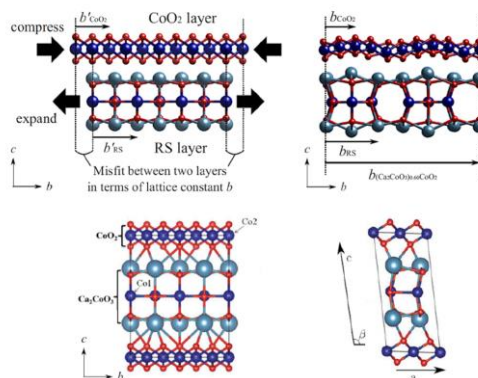


Ilustração 2 - Estrutura cristalina do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [9].

Na camada de  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ , o estado de oxidação do cobalto é +2, enquanto na outra camada, o estado de oxidação do mesmo elemento varia entre +3 e +4. A variação do número de oxidação do cobalto entre as camadas permite a deslocação dos eletrões da segunda camada para a primeira, gerando buracos eletrónicos que estarão presentes no mecanismo de condução. A Ilustração 3 demonstra que a mobilização dos buracos eletrónicos, na camada de  $\text{CoO}_2$ , deve-se à existência de dois estados de oxidação do cobalto que promovem a deslocação dos mesmos. Relativamente à camada  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ , esta é um meio isolador ao impedir a passagem de eletrões por estar distante e também confere flexibilidade à estrutura devido à existência de lacunas [9].

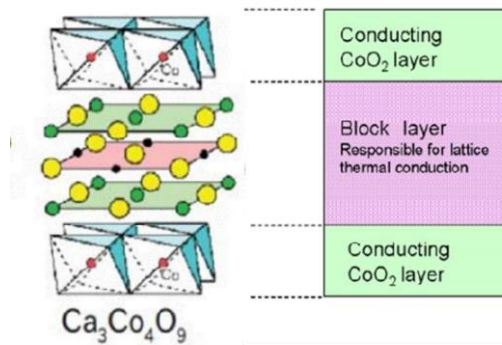


Ilustração 3 - Esquematização das propriedades distintas das camadas do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [9].

#### 1.4.2. Sinterização

Relativamente à sinterização deste composto, neste trabalho pretendeu-se utilizar um ciclo de temperaturas com dois estágios. Através da Ilustração 4, depreende-se que o primeiro estágio a 1200 °C serve para decompor o pó precursor em CaO e CoO em solução sólida através das seguintes reações:

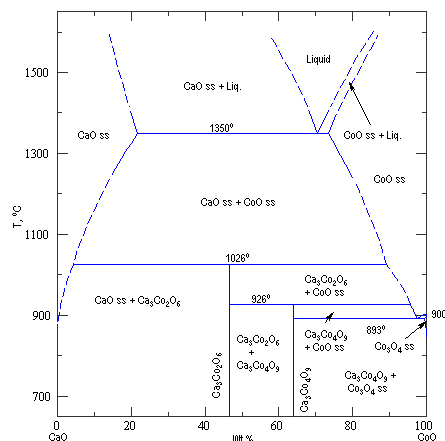
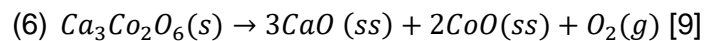
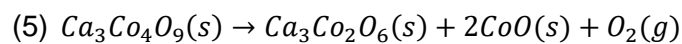


Ilustração 4 - Diagrama de fases do óxido de cálcio e do óxido de cobalto [10].

Ao promover um arrefecimento rápido até 900 °C não ocorre muita formação de  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , e a esta temperatura e para uma composição cuidadosamente aferida, a única fase estável é  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , como se pode verificar no diagrama de fases. Logo, o estágio a 900 °C serve para forçar a reação inversa da Equação 5. Desta forma, atinge-se uma densificação quase completa e uma menor percentagem de segundas fases [7].

## 2. Descrição do problema

Os processos industriais que se ocupam da sinterização das cerâmicas esforçam-se sempre por diminuir a temperatura e o tempo da etapa de processamento, a fim de poupar energia e diminuir os custos associados. A temperatura máxima a que este material é termodinamicamente estável é de 930 °C, e é necessário um estágio muito longo para que a sinterização forme um material monofásico e, mesmo nesta circunstância, a porosidade é significativa, resultando em baixa resistência mecânica e em más propriedades termoelétricas [7,9].

Deste modo, a sinterização em dois patamares pode servir como solução [7,11]. O primeiro, a 1200 °C, decompõe o óxido em CaO e CoO; o segundo, a 900 °C, volta a formar o composto pretendido com uma densidade maior e com melhores propriedades termoelétricas. Uma vez que a segunda fase ocorre a uma temperatura relativamente baixa, são necessários investimentos significativos de tempo e energia, pelo que a difusão do oxigénio na microestrutura é lenta.

Mesmo com este ciclo de temperaturas distinto do tradicional, também se pretendeu estudar o efeito de uma atmosfera constituída por oxigénio puro e a integração de grafeno na composição das amostras como formador de porosidade. Apesar do grafeno se decompor no ciclo de sinterização, a sua presença pode melhorar propriedades termoelétricas [12,13,14].

As aplicações deste material podem ainda não ser viáveis. Contudo, com o intuito de evoluir para produção de energia com base no hidrogénio, que por sua vez pressupõe a hidrólise da água que liberta oxigénio, este material pode vir a ser útil nas infraestruturas futuras.

### 3. Parte experimental

#### 3.1. Síntese do pó precursor de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

O pó precursor de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  foi sintetizado através do método de Pechini para uma massa total de 10 g, aproximadamente. Este procedimento foi feito duas vezes.

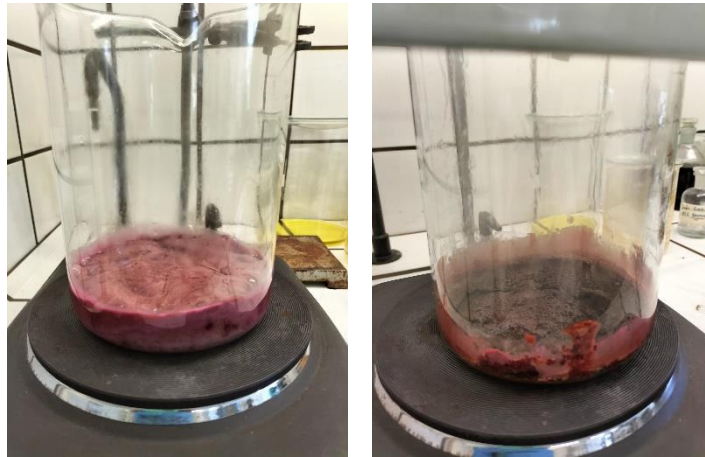
Esta via de síntese química, baseada na combustão (Pechini modificado), foi selecionada devido à sua capacidade de produzir pós precursores de alta qualidade, com alta reactividade, homogeneidade e baixa distribuição granulométrica.

O primeiro passo foi pesar todas as quantidades estequiométricas de cobalto metálico, carbonato de cálcio e ácido cítrico monohidratado. De seguida, adicionou-se num gobelé de 1 L o cobalto metálico, água destilada e ácido nítrico. A quantidade do último reagente deve ser a mínima necessária para dissolver o cobalto metálico. A solução ficou em agitação lenta entre as temperaturas de 100 °C a 150 °C para evaporar o excesso de água e permitir a formação do nitrato de cobalto. Assim que o cobalto estiver dissolvido, é adicionado o ácido cítrico juntamente com água destilada. A seguir, o carbonato de cálcio é junto à mistura com ácido nítrico, para formar o nitrato de cálcio. A solução fica em agitação lenta e a uma temperatura entre 100 °C e 150 °C durante muito tempo, para evaporar a água em excesso, tal como a Ilustração 5 representa.



*Ilustração 5 Solução do nitrato de cobalto com o nitrato de cálcio em agitação lenta e temperatura de cerca de 150 °C.*

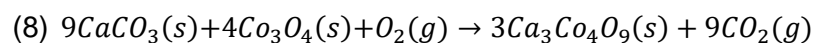
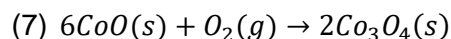
Posteriormente, é adicionado etileno glicol na proporção estequiométrica. A agitação manteve-se, mas a temperatura foi gradualmente aumentada até aos 350 °C, aproximadamente. Com esta variação, a solução foi degradando os compostos orgânicos, tornando-se mais espessa, como se pode ver na Ilustração 6. A dada altura, a solução resultou num pó preto.



*Ilustração 6 - Primeira fase da degradação dos compostos orgânicos (à esquerda) e fase final da degradação dos compostos orgânicos (à direita).*

O pó preto foi moído num almofariz de ágata com etanol para facilitar a diminuição da granulometria. Após a moagem, o pó foi seco numa estufa a 60 °C e calcinado ao ar para decompor os carbonatos e os compostos orgânicos remanescentes. A calcinação foi feita no seguinte ciclo de temperaturas: temperatura ambiente até 300 °C (5°C/min.), 300 °C a 600 °C (1 °C/min.), estágio de 600 °C durante 6 horas, 600 °C até 750 °C (1 °C/min.), estágio a 750 °C durante 6 horas e, finalmente, arrefecimento até à temperatura ambiente.

De acordo com o diagrama de fase de equilíbrio correspondente, a formação da fase  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  começa a ter lugar após a aplicação do ciclo de recozimento em três etapas, que promove a ocorrência das seguintes reações, resultando em pó precursor quase monofásico e de alta qualidade:



### 3.2. Preparação das amostras com grafeno

Tendo o pó calcinado, procedeu-se à preparação das amostras para a caracterização. Para as amostras só de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , a etapa seguinte foi a conformação em barras.

Para juntar o grafeno à matriz, prepararam-se duas composições, 1% e 3% de grafeno (percentagem mássica). Pesaram-se as massas do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  e de grafeno de modo a conformar 4 barras (0,7 g cada) para cada composição. De seguida, fez-se a mistura dos dois compostos em três etapas para obter uma boa homogeneização. A

primeira consistiu em moer num almofariz de ágata em etanol durante alguns minutos e secar na estufa a 60 °C. A segunda foi transferir o pó para um porta-amostras e colocá-lo à superfície de um banho de ultrassons, agitando com uma vareta periodicamente. A última foi a repetição da primeira.

### 3.3. Conformação das amostras

Posteriormente, começou-se pela conformação de 4 barras de cobaltite de cálcio (cada uma pesava aproximadamente 0,5 g) e de 4 barras de cada amostra com grafeno. O molde utilizado está representado na Ilustração 7.



*Ilustração 7 – Molde utilizado para conformação das barras.*

Exerceu-se primeiro a prensagem uniaxial, com uma pressão de 7 kN. Para uma melhor conformação, aplicou-se também prensagem isostática com um valor de 2000 kg/cm<sup>2</sup>. Para esta última prensagem, as amostras estavam em vácuo numa luva. Repetiu-se o mesmo processo para a composição com grafeno, mas com barras de 0,7 g.

### 3.4. Sinterização e polimento

De seguida, duas barras foram sinterizadas em ar e as outras duas em oxigénio para densificar e formar a fase de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. A sinterização foi feita no seguinte ciclo de temperaturas: temperatura ambiente até 1200 °C (5 °C/min.), estágio de 1200 °C durante 3 horas, 1200 °C até 900 °C (10 °C/min.), estágio a 900 °C durante 12 horas, arrefecimento até à temperatura ambiente a 5 °C/min.

Após a sinterização, as barras foram polidas para obter uma geometria definida. Tendo a forma acertada, calculou-se a densidade pesando e medindo as dimensões das amostras.

### 3.5. Caracterização

O processo de conformação até ao polimento repetiu-se de modo a ter 4 amostras sinterizadas ao ar e 4 amostras sinterizadas em oxigénio. A densidade foi medida ao determinar as dimensões geométricas e ao pesar as amostras.

Assim, duas amostras servem para as medições elétricas de condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck, outra amostra para DRX (Difração Raio X) e a última para MEV (Microscopia Eletrónica de Varrimento).

Para o DRX, cortou-se uma porção da barra e moeu-se em etanol para ficar um pó o mais fino possível, que foi depois seco na estufa a 60 °C. Utilizou-se o sistema PHILIPS X'PERT com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\text{Cu}_\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$ ) com a amplitude de 2 theta a variar entre 5 e 90 graus, com tempo de exposição de 3s para cada ângulo e um incremento de 0,02° theta.

Para o MEV, a barra foi clivada em dois com um alicate para se obter uma superfície de fratura. As duas metades foram coladas a um porta-amostras condutor (alumínio) com cola de carbono, também condutor. A montagem está apresentada na Ilustração 8. Esta foi seca na estufa a 60 °C e, de seguida, fez-se a deposição de carbono na superfície de fratura para esta ser também condutora. O equipamento utilizado foi SEM Hitachi SU-70 com a análise complementar de EDS (Energy-Dispersive Spectrometry) com o equipamento Bruker Quantax 400 detector.



*Ilustração 8 – Amostras (fraturas) preparadas para MEV.*

As medições de condutividade elétrica e coeficiente do Seebeck, tanto as dependências de temperatura como de tempo, foram realizadas simultaneamente em amostras em forma de barra (~13x3x3 mm), em fluxo constante de ar. Utilizou-se uma configuração customizada, de 200 a 700 °C, com um incremento de 50 °C, aplicando



uma técnica de estado estacionário durante o arrefecimento. Amostras polidas representativas de cada composição foram fixadas dentro de um suporte de amostras de alumina especialmente concebido para o efeito. Uma ficou na horizontal para a medição da condutividade elétrica, seguindo uma técnica DC de quatro pontos, utilizando uma corrente elétrica aplicada de mínimo 100 mA). A outra ficou na vertical para medir o coeficiente de Seebeck, onde a amostra foi sujeita a uma diferença local de temperatura constante de  $\sim 14^{\circ}\text{C}$ . A partir dos dois valores medidos, o *power factor* foi calculado em cada caso, a cada passo de temperatura.

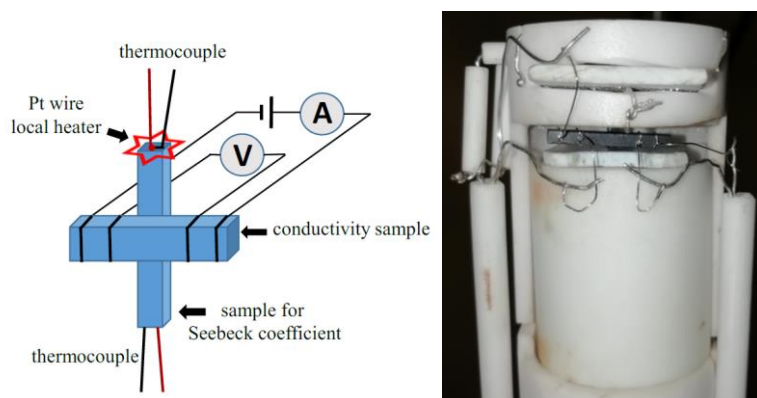


Ilustração 9 – Esquemática da montagem (esquerda) [15] e montagem actual (direita) para as medições da condutividade elétrica e do coeficiente de Seebeck.

Para o tratamento dos dados, utilizou-se o OriginPro software (2019b (9.65)) e o Excel 365.

## 4. Resultados experimentais

### 4.1. Análise das fases cristalinas (DRX)

Tabela 1 - Abreviaturas e densidades relativas de todas as amostras preparadas

Atmosfera de sinterização	Amostra	Legenda das amostras	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\text{O}_2$	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	CCO	4,6
	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + 1\%\text{wtGr}$	CCO+1%wtGr	4,4
	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + 3\%\text{wtGr}$	CCO+3%wtGr	4,4
AR	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	CCO	4,5
	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + 1\%\text{wtGr}$	CCO+1%wtGr	4,3
	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + 3\%\text{wtGr}$	CCO+3%wtGr	4,5

Analisando os difratogramas juntamente com a Tabela 1, para as amostras sinterizadas a oxigénio é visível a redução da densidade com a contribuição do grafeno,

o que corrobora a presença de poros nas amostras com grafeno. O mesmo já não se verifica para as amostras sinterizadas ao ar, não se podendo retirar muita informação sobre a densidade, uma vez que são todas polifásicas.

As densidades relativas de todas as amostras foram calculadas assumindo uma simples regra de mistura e as seguintes densidades teóricas:

- 4,69 g/cm<sup>3</sup> para Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>
- 4,5 g/cm<sup>3</sup> para Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>
- 3,34 g/cm<sup>3</sup> para CaO
- 6,45 g/cm<sup>3</sup> para CoO

As frações percentuais em peso das diferentes fases detectadas pela análise DRX foram estimadas pelo método RIR (Relação de Intensidades de Referência).

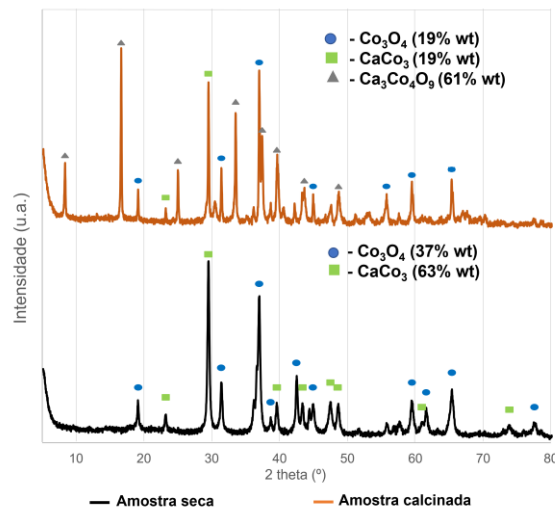


Ilustração 10 - Difratoograma normalizado das amostras (pó precursor) seca e calcinada.

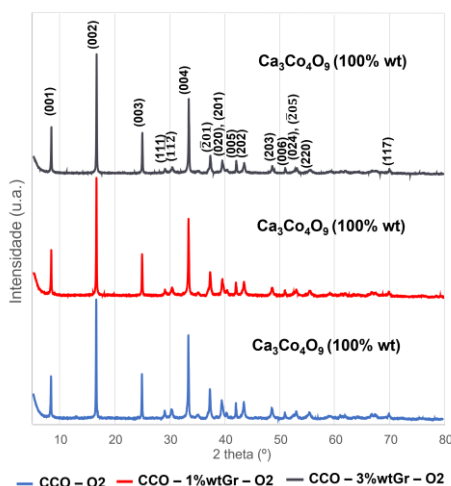


Ilustração 11 - Difratograma normalizado das amostras sinterizadas em atmosfera de oxigénio.

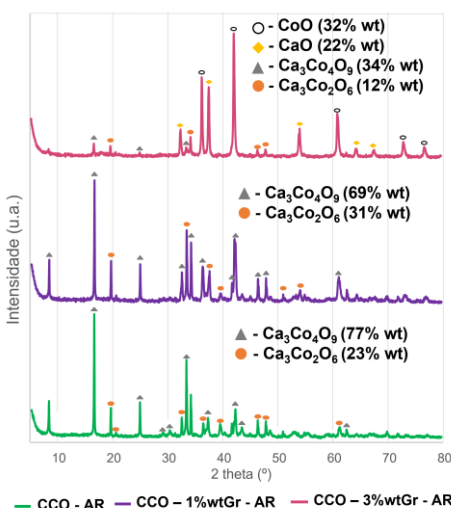


Ilustração 12 - Difratograma normalizado das amostras sinterizadas em atmosfera de ar.

Relativamente à Ilustração 10, a amostra que foi seca apenas apresenta os compostos provenientes da síntese do pó precursor, que não foram sujeitos a uma temperatura suficiente para formar a fase  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Já na amostra calcinada, houve formação desta fase e é a fase com maior percentagem ponderal. Contudo, também estão presentes óxidos que não reagiram, o que leva a concluir que as temperaturas e os intervalos de tempo estipulados no ciclo de aquecimento não foram suficientemente elevados para formar  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  completamente.

Passando para a Ilustração 11, apenas se deteta a presença de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , independentemente da percentagem de grafeno. Deste modo, o efeito deste aditivo é criar porosidade no material ao volatilizar a altas temperaturas. Os espaços vazios

auxiliam a difusão do oxigénio na estrutura, promovendo a reação de formação de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

Analisando a Ilustração 12, todas têm pelo menos duas fases,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ . O ar tem um menor potencial de oxigénio, ou seja, para a mesma massa de amostra, é necessário mais tempo para difundir o oxigénio suficiente para formar totalmente  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . A presença do grafeno ainda dificulta mais a difusão do oxigénio, uma vez que o carbono vai oxidar, consumindo o oxigénio, em vez deste ser utilizado na reação de formação de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Como se pode ver no difratograma, a amostra com 3% em peso de grafeno não só era constituída por  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , como também integrava óxidos presentes da solução sólida que existe a 1200 °C. Logo, neste caso, uma maior quantidade de grafeno implicava um tempo de sinterização maior para que se obtivesse estrutura cristalina monofásica.

#### 4.2. Análise da morfologia e microestrutura (MEV)

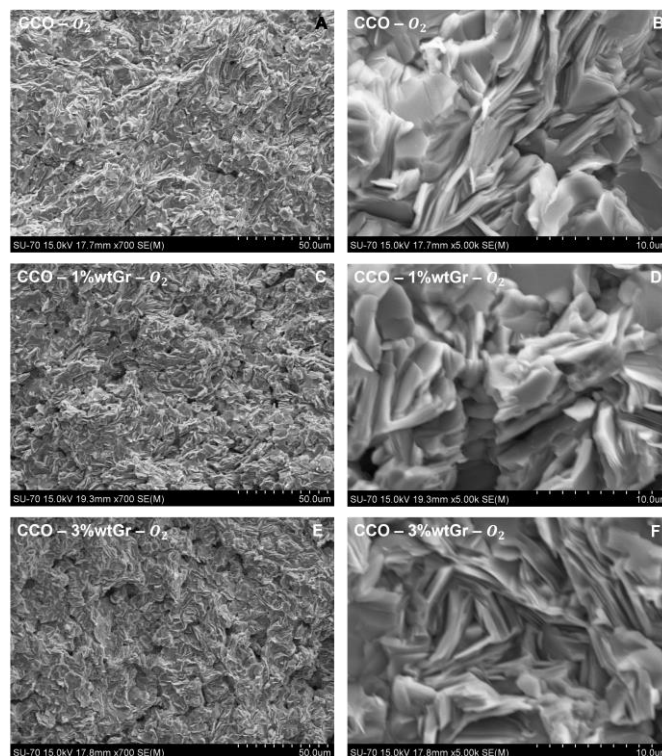
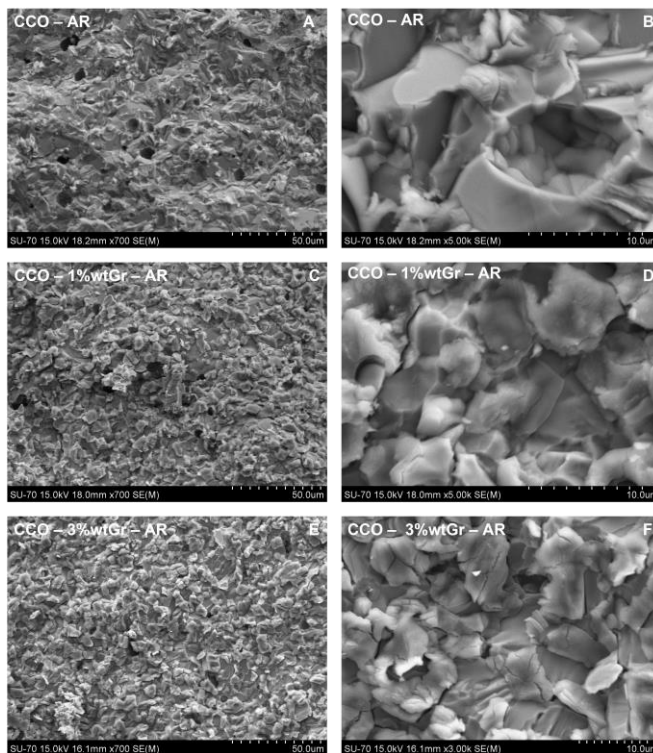


Ilustração 13 - Micrografias de MEV das amostras sinterizadas em oxigénio.

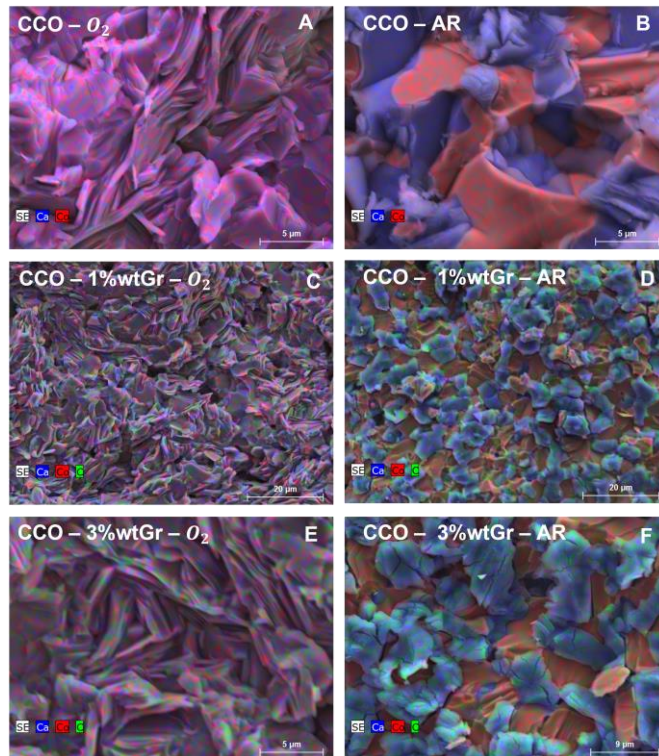


*Ilustração 14 - Micrografias de MEV das amostras sinterizadas em ar.*

Na Ilustração 14 é possível observar que, para menores ampliações, tem-se uma microestrutura homogénea onde existem poros pontuais. A quantidade de poros é maior quanto maior for a percentagem de grafeno ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ). Para uma ampliação maior, notam-se as lamelas características deste material. A orientação dos grãos é aleatória e o seu tamanho é relativamente constante, não variando com a presença de grafeno. Nesta ampliação não se detetam poros.

Na Ilustração 15 as microestruturas apresentam uma superfície mais heterogénea, com grãos pontuais mais claros, indicando a presença de uma fase mais densa (possivelmente  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ), e uma matriz mais cinzenta que é menos densa, sugerindo a presença de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . A morfologia dos grãos é diferente, o que corrobora a tese destas amostras serem polifásicas. Verifica-se que existe porosidade para as duas ampliações.

### 4.3. Análise composicional (EDS)



*Ilustração 15 - Mapas composicionais de todas as amostras (diferentes ampliações).*

Comparando as imagens obtidas na Ilustração 16, as imagens da coluna da esquerda têm uma cor mais homogênea do que as da direita, o que indica que nas amostras sinterizadas em oxigênio existe apenas uma fase, estando em concordância com os difratogramas e as micrografias obtidas. Nas imagens da coluna da direita, o azul e o vermelho estão bastante diferenciados, principalmente nas imagens D e F, permitindo afirmar que existem diferentes fases. Assim, a evolução microestrutural observada sugere que a atmosfera rica em oxigênio e a presença de grafeno como promotor de porosidade facilitam a formação da fase termoeétrica alva,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

## 4.4. Análise dos parâmetros termoelétricos

### 4.4.1. Dependência da temperatura

#### Condutividade elétrica

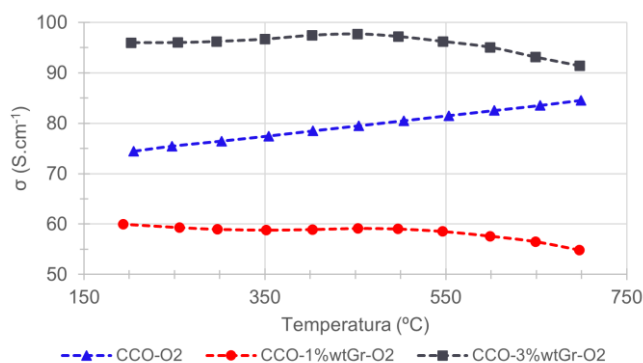


Ilustração 16 - Condutividade elétrica em função da temperatura ( $^{\circ}C$ ) para as amostras sinterizadas em oxigênio.

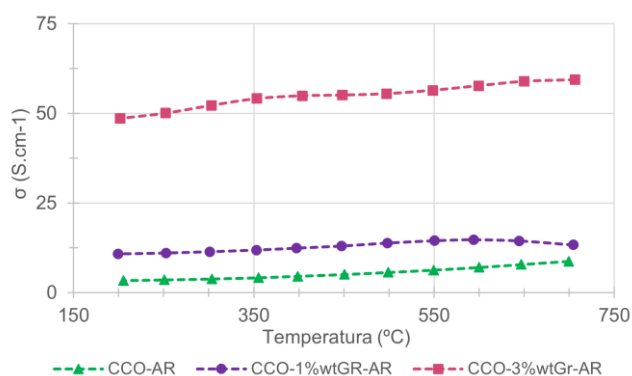


Ilustração 17 - Condutividade elétrica em função da temperatura ( $^{\circ}C$ ) para as amostras sinterizadas ao ar.

Comparando as Ilustrações 16 e 17, pode-se afirmar que as amostras sinterizadas em oxigênio têm todas uma condutividade elétrica superior, especialmente a amostra com 3% de grafeno, com um valor de 98  $S/cm$  a 450  $^{\circ}C$ . Isto está relacionado com a composição de fase destas amostras, que apresentam maioritariamente a fase termoelétrica  $Ca_3Co_4O_9$ . A presença das impurezas com maior resistência elétrica nas amostras sinterizadas em ar resulta no espalhamento dos transportadores de carga e diminuição da mobilidade dos mesmos. A mesma justificação pode-se aplicar para a mesma composição, mas com sinterização ao ar com um valor de 55  $S/cm$  a 450  $^{\circ}C$ . Contudo, com esta atmosfera, existe sempre a fase  $Ca_3Co_2O_6$  que é menos condutora, diminuindo a condutividade elétrica.

Ainda mais, do difratograma retira-se que, para a amostra com 1% de grafeno ao ar, a percentagem em peso de  $Ca_3Co_4O_9$  é menor do que para a matriz sinterizada à

mesma temperatura. No entanto, verifica-se que a condutividade aumenta para a amostra com 3% de grafeno, o que significa que a porosidade gerada pelo grafeno melhora a condução, apesar de haver uma fase menos condutora mais predominante.

### Coeficiente de Seebeck

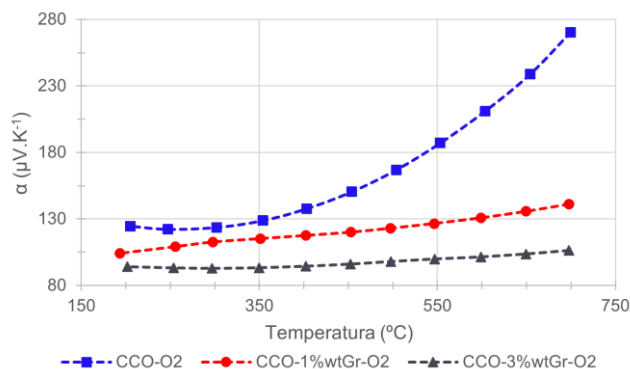


Ilustração 18 - Coeficiente de Seebeck em função da temperatura (°C) para as amostras sinterizadas em oxigénio.

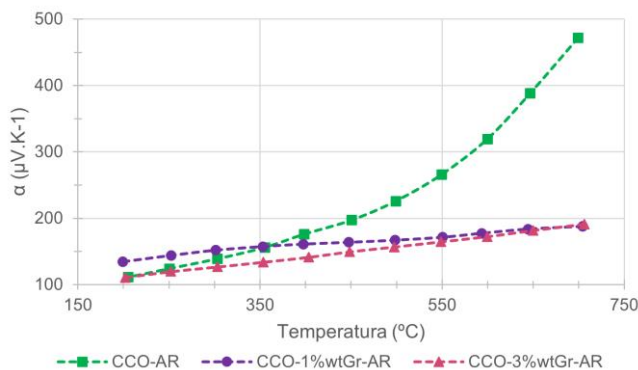


Ilustração 19 - Coeficiente de Seebeck em função da temperatura (°C) para as amostras sinterizadas ao ar.

O coeficiente de Seebeck será tanto menor quanto mais condutoras forem as amostras pela menor mobilidade e densidade de transportadores de carga. Logo, faz sentido que as amostras em oxigénio tenham menor coeficiente de Seebeck, e em particular a que contém 3% de grafeno, com um valor de  $105 \mu\text{VK}^{-1}$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , como se pode retirar da Ilustração 18. Também se retira através da ilustração 19 que para as amostras ao ar, a de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  puro foi a que demonstrou o maior coeficiente de Seebeck:  $475 \mu\text{VK}^{-1}$  à mesma temperatura.

Também se pode verificar que a curva para amostras contendo grafeno é aproximadamente linear, enquanto a curva para  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  puro tem um comportamento não-linear; no entanto, todas aumentam com o aumento da temperatura.



### Power Factor

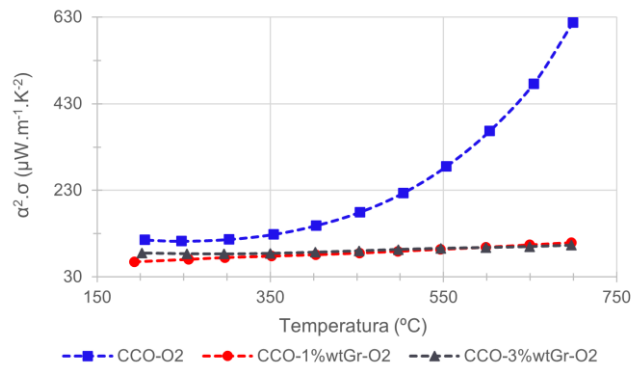


Ilustração 20 - Power factor em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para as amostras sinterizadas em oxigénio.

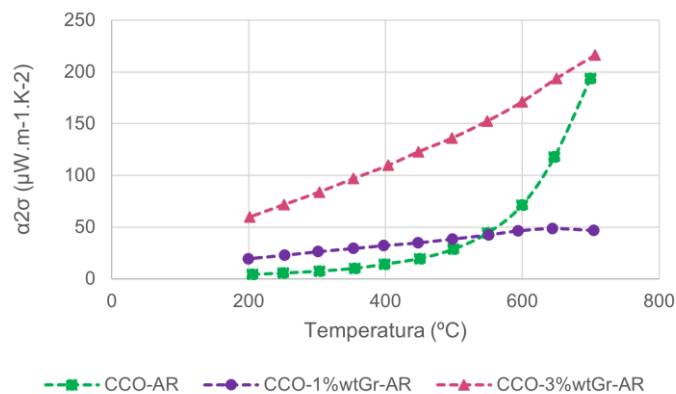
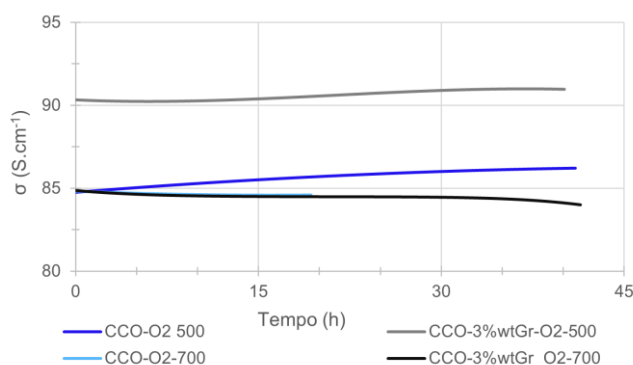


Ilustração 21 - Power Factor em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para as amostras sinterizadas ao ar.

As Ilustrações 20 e 21 demonstram a combinação da influência da condutividade elétrica com o coeficiente de Seebeck. Tem-se que a amostra com melhor desempenho é a amostra pura  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sinterizada em oxigénio (CCO-O2), com um *power factor* de  $630 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ . Para as amostras sinterizadas ao ar, a que demonstrou melhor valor foi a CCO-3%wtGr, com um *power factor* de  $225 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , aproximadamente.

#### 4.4.2. Dependência do tempo

##### Condutividade elétrica



*Ilustração 22 - Condutividade elétrica em função do tempo (h) para CCO-O2 e CCO-3%wtGr-O2 para as temperaturas de 500 e 700 °C.*

A condutividade mantém-se razoavelmente constante ao longo do tempo. A 500 °C, observa-se que as condutividades são diferentes para composições diferentes, onde a amostra com grafeno tem maior condutividade, com cerca de 90 S/cm. A esta temperatura as condutividades também são mais elevadas do que para 700 °C, o que faz sentido porque, para os semicondutores, o aumento da temperatura permite maior mobilidade e densidade de cargas, levando a uma condutividade maior.

Contudo, para a temperatura mais elevada, as linhas praticamente se sobrepõem, o que pode significar que a porosidade criada pelo grafeno deixa de interferir na condução elétrica. Possivelmente a esta temperatura podem ter ocorrido reações que tenham eliminado a porosidade, porque a condutividade a 700 °C nos gráficos da dependência da temperatura era cerca de 85 S/cm para a matriz correspondendo à condutividade para as amostras a 700 °C na Ilustração 23.

### Coeficiente de Seebeck

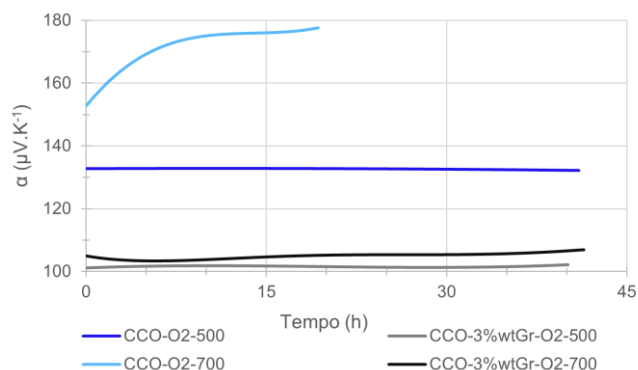


Ilustração 23 - Coeficiente de seebeck em função do tempo (h) para CCO-O2 e CCO-3%wtGr-O2 para as temperaturas de 500 e 700 °C.

Tal como na condutividade elétrica, neste gráfico as retas são praticamente paralelas, exceto para a amostra CCO – O2 – 700. Ainda mais, as amostras com menor condutividade exibem um maior coeficiente de Seebeck, como se pode ver na mesma amostra. No entanto, há uma menor interferência nas amostras com grafeno, ou seja, a temperatura não influencia tanto o coeficiente de Seebeck nesta condição. O facto do coeficiente de Seebeck ser tão díspar entre as amostras com e sem grafeno mostra que existem diferenças microestruturais quando se analisa a curva do estágio a 700 °C, contrariando o que se verifica na condutividade elétrica.

### Power Factor

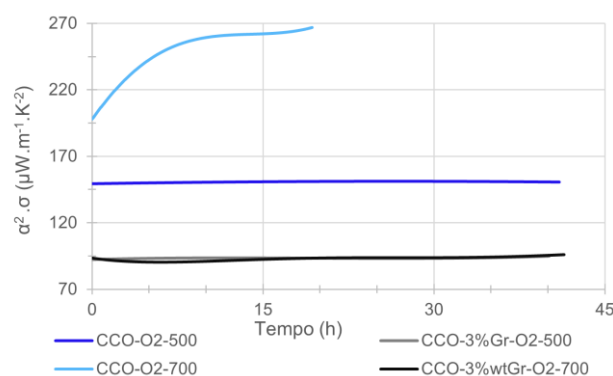


Ilustração 24 - Power factor em função do tempo (h) para CCO-O2 e CCO-3%wtGr-O2 para as temperaturas de 500 e 700 °C.

A amostra com melhor desempenho para a estabilidade num estágio térmico é a amostra sinterizada a oxigénio no estágio a 700°C (CCO – O2 – 700), tendo como valor máximo cerca de 270  $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ . As amostras de grafeno revelaram-se piores do que a matriz com um valor estável ao longo do tempo de 95  $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

## 5. Conclusões

Este trabalho experimental demonstra o sucesso da estratégia combinada envolvendo a sinterização em duas fases em oxigénio e formação de poros utilizando adições de grafeno. A atmosfera de sinterização e adições de grafeno em  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  levaram a amostras de alta qualidade e densidade, com desempenhos elétricos melhorados e porosidade e composição química controladas. As tendências de densidade aparente são confirmadas pelos estudos de MEVe seguem a evolução dos valores PF. Todas as amostras sinterizadas em oxigénio são monofásicas ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ), enquanto as amostras sinterizadas no ar têm a composição esperada prevista pelo diagrama da fase de equilíbrio da fase de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . As características composicionais, morfológicas e microestruturais reveladas pelos estudos MEV-EDS estão de acordo com as tipicamente encontradas para amostras sinterizadas em duas fases deste tipo. As adições de grafeno foram bem-sucedidas na melhoria da condutividade eléctrica de todas as amostras sinterizadas em oxigénio e no controlo da porosidade. As estratégias desenvolvidas têm capacidade para serem utilizadas na produção mais eficiente do ponto de vista energético dos materiais cerâmicos de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  para aplicações termoelétricas.

## Agradecimentos

Primeiramente, devo agradecer aos meus orientadores, Doutor Andrei Kovalevski e Doutor Gabriel Constantinescu, pela disponibilidade e generosidade em transmitir conhecimento ao longo do projeto.

O trabalho desta tese foi realizado no âmbito do projeto TEOsINTE (Grant agreement ID: 101003375) apoiado no âmbito de H2020-EU.4 (MSCA-IF-EF-ST - Standard EF) e do projeto REMOTE POCI-01-0145-FEDER-031875, suportado pelos orçamentos do Programa Operacional POCI, na sua componente FEDER, e da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, na sua componente de Orçamento de Estado.



## Referências

- [1] Sootsman, J. R., Chung, D. Y., & Kanatzidis, M. G. (2009). New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46), 8616-8639.
- [2] Freer, R., & Powell, A. V. (2020). Realising the potential of thermoelectric technology: A Roadmap. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(2), 441-463.
- [3] Snyder, G. J., & Toberer, E. S. (2011). Complex thermoelectric materials. In *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (pp. 101-110).
- [4] Elsheikh, M. H., Shnawah, D. A., Sabri, M. F. M., Said, S. B. M., Hassan, M. H., Bashir, M. B. A., & Mohamad, M. (2014). A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance. *Renewable and sustainable energy reviews*, 30, 337-355.
- [5] Tritt, T. M. (2011). Thermoelectric phenomena, materials, and applications. *Annual review of materials research*, 41(1), 433-448.
- [6] Tie, S. F., & Tan, C. W. (2013). A review of energy sources and energy management system in electric vehicles. *Renewable and sustainable energy reviews*, 20, 82-102.
- [7] Constantinescu, G., Sarabando, A. R., Rasekh, S., Lopes, D., Sergiienko, S., Amirkhizi, P., ... & Kovalevsky, A. V. (2020). Redox-promoted tailoring of the high-temperature electrical performance in Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> thermoelectric materials by metallic cobalt addition. *Materials*, 13(5), 1060.
- [8] Fergus, J. W. (2012). Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(3), 525-540.
- [9] Romo de la Cruz, C. O. (2019). Enhancing the Thermoelectric Performance of Calcium Cobaltite Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> through Single and Dual Elements Doping.
- [10] Sedmidubský, D., Jakeš, V., Jankovský, O., Leitner, J., Sofer, Z., & Hejtmánek, J. (2012). Phase equilibria in Ca–Co–O system. *Journal of Solid State Chemistry*, 194, 199-205.
- [11] Shi, Z., Xu, J., Zhu, J., Zhang, R., Qin, M., Lou, Z., ... & Gao, F. (2020). High thermoelectric performance of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics with duplex structure fabricated via two-step pressureless sintering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(4), 2938-2948.



- [12] Nakhowong, R. (2020). Effect of reduced graphene oxide on the enhancement of thermoelectric power factor of  $\gamma$ - $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ . *Materials Science and Engineering: B*, 261, 114679.
- [13] Okhay, O., Zlotnik, S., Xie, W., Orlinski, K., Gallo, M. J. H., Otero-Irurueta, G., ... & Tkach, A. (2019). Thermoelectric performance of Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  enhanced by reduced graphene oxide and Sr deficiency cooperation. *Carbon*, 143, 215-222.
- [14] Tse, J., Aziz, A., Flitcroft, J. M., Skelton, J. M., Gillie, L. J., Parker, S. C., ... & Molinari, M. (2021). Unraveling the Impact of Graphene Addition to Thermoelectric  $\text{SrTiO}_3$  and La-Doped  $\text{SrTiO}_3$  Materials: A Density Functional Theory Study. *ACS applied materials & interfaces*, 13(34), 41303-41314.
- [15] Amaral, F., Ferreira, N. M., & Kovalevsky, A. V. (2017). Thermoelectric materials and the measurement of their electrical properties. In *Electrical Measurements: Introduction, Concepts and Applications* (pp. 199-224)