



Keiji Miyazawa

**Síntese e caracterização de materiais termoelétricos
baseados no sistema Ca-Co-O**



Keiji Miyazawa

Síntese e caracterização de materiais termoelétricos baseados no sistema Ca-Co-O

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Mestrado Integrado em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica dos doutores Manuel Pedro Fernandes Graça, Professor Investigador Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e Filipe Miguel Borges Amaral, Professor Adjunto do Instituto Politécnico de Coimbra.

Apoio financeiro através de:
RECI/FIS-NAN/0183/2012
(FCOMP-01-124-FEDER-027494), e
Pest-C/CTM/LA0025/2013-14.



Dedico este trabalho ao meu pai, à minha mãe e aos meus amigos.

O júri

Presidente

Prof.^a Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Doutor Andrei Kovalevsky
Investigador do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof. Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça
Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Coorientador

Prof. Doutor Filipe Miguel Borges Amaral
Professor Adjunto do Instituto Politécnico de Coimbra

Agradecimentos

Gostaria de expressar a minha gratidão a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a finalização da minha dissertação de mestrado.

Ao Prof. Dr. Manuel Graça e Prof. Dr. Filipe Amaral gostaria de agradecer pela orientação e auxílio no decorrer do trabalho, e também por proporcionar esta oportunidade de investigação.

Ao pessoal do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e principalmente ao Prof. Dr. Andrei Kovalevsky, pelo acesso ao seu laboratório e pelas medidas essenciais ao meu projeto.

Ao pessoal do Departamento de Física pela ajuda e orientação na utilização dos equipamentos e materiais do laboratório.

Também à Prof.^a Dra. Rosário Soares pela análise por difração de raios-X.

E aos meus pais pelo apoio emocional e encorajamento.

palavras-chave

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; Termoelétrico, Microondas; Método de Pechini Modificado; Moagem de Elevada Energia; Propriedades Elétricas; Coeficiente de Seebeck; RTA.

resumo

Os óxidos de metais, como é o caso dos óxidos de cálcio e cobalto, são materiais de elevado interesse tecnológico atendendo às suas propriedades termoelétricas, o que poderá favorecer a sua utilização como conversor de energia térmica em elétrica em aplicações futuras. Parte dos esforços para aperfeiçoar as suas propriedades termoelétricas têm passado pela modificação da composição do material ou, em alternativa, a alteração da microestrutura do material policristalino.

Com o objetivo de otimizar as propriedades termoelétricas do óxido de cálcio cobalto ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) foram aplicadas neste projeto duas técnicas de síntese distintas: método de Pechini modificado e síntese por reação de estado sólido com ativação mecânica por moagem de elevada energia. Além disso, foram ainda aplicadas diferentes técnicas de sinterização, com variadas taxas de aquecimento, tendo por objetivo analisar a sua influência na evolução da microestrutura das amostras em estudo e respetivas consequências ao nível das propriedades térmicas e elétricas.

A aplicação do método de Pechini resultou na redução da temperatura de síntese, quando comparado ao método de moagem de elevada energia. A temperatura escolhida para sintetizar o pó dos precursores foi a de 800 °C, em ambos os métodos de síntese.

Para sinterizar as pastilhas precursoras, foram utilizados como equipamentos um forno de microondas convencional adaptado para o controle da temperatura de aquecimento, o forno convencional e o forno de recozimento rápido (RTA, *Rapid Thermal Annealing*). As pastilhas sinterizadas por microondas foram aquelas em que se obteve maior densificação, alcançando mais de 80 % do valor ideal, e melhores propriedades termoelétricas, tal como a condutividade térmica reduzida de $1.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à temperatura ambiente. Com a exceção da sinterização por forno de RTA, todas as técnicas de sinterização usadas permitiram, quando aplicadas as condições de preparação adequadas, a obtenção de pastilhas com uma única fase. As propriedades estruturais dos pós e pastilhas foram analisadas por difração de raios-X, microscopia ótica, análise térmica diferencial e método de Arquimedes, de modo a averiguar as melhores condições de síntese/sinterização de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

A condutividade elétrica e o coeficiente de Seebeck foram registadas num mesmo aparato de sonda de quatro pontos. A condutividade térmica foi medida através do equipamento *Hot Disk TPS2500* à temperatura ambiente.

keywords

Ca₃Co₄O₉; Thermoelectric, Microwave sintering; EDTA Acid Gel Combustion; High Energy Ball Milling; Electrical Properties; Seebeck Coefficient; RTA.

abstract

Metal oxides like the calcium and cobalt oxide have attracted the interest of a lot of researchers due to their thermoelectric properties,. There are two preferable ways to improve the cobaltite performance: with the modification of its composition or microstructure. Within this project distinct methods were applied to the synthesis and sintering of the compost.

At first, the powder necessary to make the pellets was prepared by the modified Pechini method and alternatively by the high energy ball-milling method. In the first case, the temperature of synthesis of the compound Ca₃Co₄O₉ was reduced but in both cases, it was deduced that the best temperature of synthesis was at 800 °C.

Through the first method it was possible to archive lower calcining temperatures when compared to the second method. For the sintering of these pellets a customized kitchen microwave oven with heating control was used along with a fast heating oven (RTA, Rapid Thermal Annealing) and a conventional oven.

The pellets prepared with the microwave oven had the highest density, surpassing 80% of the ideal density. They also presented good thermoelectric properties, such as thermal conductivity as low as 1.3 W.m⁻¹.K⁻¹ at room temperature.

Through these sintering techniques, the archive of single phase pellets was possible when using the right conditions, with the exception of the sintering by RTA furnace.

The structural characterization of these materials was performed using techniques such as scanning electron microscopy, differential thermal analysis and X-Ray diffraction. From these analysis it was possible to determine the best preparing conditions. The electrical conductivity and Seebeck coefficient were measured with a four probe equipment from room temperature till 700°C, the thermal conductivity was studied with a *Hot Disk TPS2500* equipment at lower temperatures.

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Efeito de Seebeck.....	4
1.2	Estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	5
1.3	Propriedades termoelétricas	8
1.3.1.	Coeficiente de Seebeck	8
1.3.2.	Condutividade elétrica.....	10
1.3.3.	Condutividade térmica	11
1.4	Métodos de ajuste das propriedades termoelétricas	12
2	Técnicas experimentais	14
2.1.	Preparação das amostras	15
2.1.1	Sol-Gel – Método de Pechini modificado	15
2.1.1.1	Preparação do pó base	16
2.1.2.	Reação de estado sólido - Moagem de elevada energia.....	16
2.1.2.1	Preparação do pó base	17
2.1.3.	Processos de Sinterização.....	18
2.1.3.1	Preparação das pastilhas	18
2.1.3.2	Prensa isostática	19
2.1.3.3	Sinterização através de microondas.....	19
2.1.3.4	Sinterização por recozimento térmico rápido	22
2.2	Técnicas de caracterização	23
2.2.1	Difração de raios-X	23
2.2.2	Microscopia eletrônica de varrimento	24
2.2.3	Análise Térmica Diferencial.....	25
2.2.4	Densidade	26
2.2.5	Medidas termoelétricas	26
2.2.5.1	Condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck	26
2.2.5.2	Condutividade térmica	27
3	Resultados e discussão	30
3.1	Pós preparados por sol-gel	30
3.1.1	Sinterização usando forno convencional	32
3.1.2	Sinterização por microondas	32
3.1.3	Imagens de microscopia eletrônica	35
3.1.4	Medidas de densidade	36
3.1.5	Condutividade térmica, elétrica contínua e coeficiente de Seebeck	37
3.1.6	Pastilhas sinterizadas por RTA	40
3.2	Pós preparados por moagem de elevada energia	42
4	Conclusões	45
	Referências	46

1. Introdução

O estudo e desenvolvimento de novos materiais termoelétricos tem crescido de forma exponencial nos últimos anos devido essencialmente aos conhecidos malefícios para o meio ambiente da queima de combustíveis fósseis, nomeadamente a libertação de gases de efeito de estufa, e também devido à disponibilidade limitada destes recursos. É sabido que cerca de 90 % da energia consumida mundialmente é gerada pela queima de combustíveis fósseis e que mais de metade desta é desperdiçada no processo de transformação [1]. Os processos industriais, os motores de combustão dos veículos motorizados e outras fontes similares são pouco eficientes originando assim uma grande quantidade de energia desperdiçada, normalmente sob a forma de calor. É daqui que surge a necessidade do desenvolvimento de materiais termoelétricos que deverão tornar-se cada vez mais eficientes no reaproveitamento desta energia desperdiçada. Contudo é necessário que estes sejam capazes de operar às elevadas temperaturas geradas naqueles processos. A reutilização desta energia desperdiçada, através da conversão de energia térmica em elétrica, atende à demanda de energia sem prejudicar o meio ambiente.

A descoberta do efeito de Seebeck é atribuída ao estoniano Thomas Johann Seebeck que em 1821 observou a reação de uma agulha magnetizada nas proximidades de um circuito fechado estabelecido entre os terminais de dois metais distintos [2]. Na época o que o estoniano observou foi que a agulha da bússola se movia ao ser posicionada nas proximidades do circuito fechado quando as junções de dois metais eram mantidas a temperaturas distintas. O que significa que uma corrente induzida era criada no circuito, gerando um campo magnético possível de ser detetado. Seebeck verificou também que o deslocamento da agulha era proporcional à diferença de temperatura entre os metais. A intensidade desta corrente induzida dependia ainda dos metais utilizados e este fenómeno não dependia da distribuição da temperatura ao longo dos condutores. A montagem deste circuito fechado de metais dissimilares é ilustrada na figura 1.1.

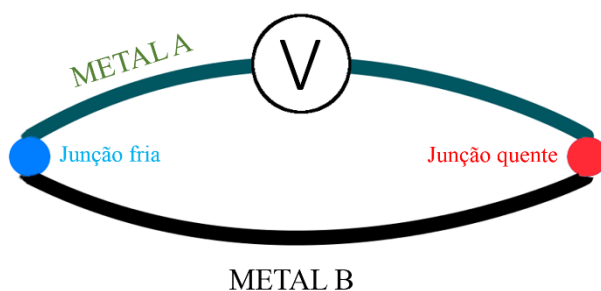


Figura 1.1- Quando as junções dos dois metais distintos A e B são mantidas a temperaturas diferentes, dependendo da composição dos metais há um fluxo de corrente no circuito fechado, este fluxo gera um campo magnético.

Entre outros materiais, Seebeck testou os semicondutores de ZnSb e PbS, de ocorrência natural e de desempenho comparável aos motores a vapor da época, caso estes fossem usados para montar um gerador termoelétrico.

Os materiais termoelétricos são comumente classificados quanto à sua figura de mérito ZT , quantidade esta utilizada para determinar a performance. Esta quantidade, definida pela equação 1.1, é proporcional ao produto do quadrado do coeficiente de Seebeck

(S) pela condutividade elétrica dc (σ), e inversamente proporcional à condutividade térmica (κ). Depende também da temperatura (T).

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.1)$$

O coeficiente de Seebeck, também conhecido por potência térmica, é equivalente à diferença de potencial induzida num material, resultante de um gradiente térmico estabelecido nas extremidades do material. A figura 1.2 representa a variação de S , σ e κ em função da concentração de portadores de carga. Aí verifica-se que S , σ e κ apresentam uma dependência complexa com a concentração de portadores de carga (c), fazendo com que a figura de mérito (ZT) não varie linearmente com c , apresentando um valor máximo. Como se pode observar, à medida que se aumenta o número de cargas quer a condutividade térmica quer a condutividade elétrica aumentam de forma exponencial mas o coeficiente de Seebeck, descrito pormenorizadamente na secção 1.1, varia de forma inversa. Sendo o coeficiente uma medida elétrica inversamente proporcional à condutividade elétrica, com o aumento do número de portadores de carga e do valor da condutividade, a queda de tensão no material é reduzida e conseqüentemente o efeito de Seebeck é menos intenso.

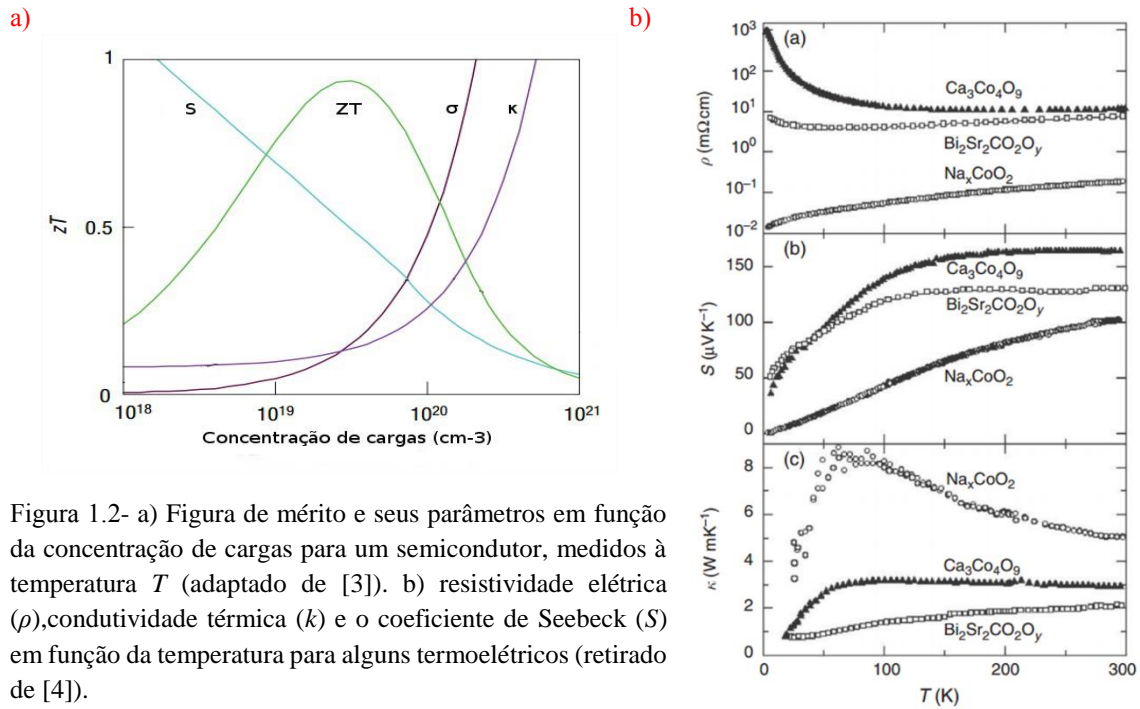


Figura 1.2- a) Figura de mérito e seus parâmetros em função da concentração de cargas para um semiconductor, medidos à temperatura T (adaptado de [3]). b) resistividade elétrica (ρ), condutividade térmica (κ) e o coeficiente de Seebeck (S) em função da temperatura para alguns termoeletricos (retirado de [4]).

De acordo com a equação 1.1 é de esperar que um material termoeletrico eficiente, isto é com um elevado valor de Z , apresente elevada condutividade elétrica (σ), elevado coeficiente S , e uma reduzida condutividade térmica (κ). Porém a maximização do parâmetro Z não é linear pois os três parâmetros citados acima estão correlacionados e além disso, na maioria dos materiais, a existência de uma elevada condutividade elétrica é acompanhada por uma também elevada condutividade térmica e vice-versa. Assim, procura-se um material

que tenha uma condutividade térmica reduzida, semelhante à da maior parte dos vidros e uma elevada condutividade elétrica, semelhante à dos metais. Comumente é apresentado o produto ZT para caracterizar os materiais termoelétricos, sendo que atualmente os melhores resultados estão entre 1 e 2, pertencendo a materiais contendo elementos pesados como o Bi, Pb, Sb e Te (fig. 1.3) [5].

Em geral os materiais semicondutores e isolantes possuem um maior coeficiente de Seebeck do que os metais, sendo este valor afetado principalmente pela posição do nível de Fermi. Hoje em dia já existem dispositivos para a conversão de calor em eletricidade. Porém as ligas intermetálicas de que estes dispositivos são feitos não são estáveis a elevadas temperaturas podendo mesmo nessas condições libertar elementos tóxicos [6].

Entre os materiais base indicados para a produção de dispositivos termoelétricos, o Te (telúrio) é o mais utilizado estando presente nos materiais de maior eficiência [5]. Por exemplo, os teluretos de bismuto e chumbo atingem figuras de mérito de 1 à temperatura ambiente. Contudo, a escassez e o elevado custo do Te é uma outra desvantagem significativa para estes materiais.

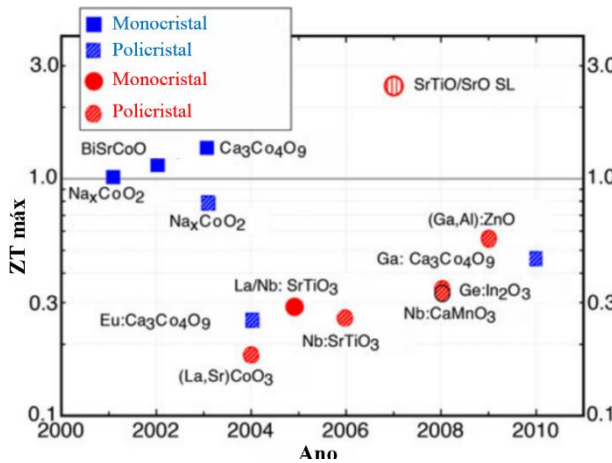


Figura 1.3- Representação da figura de mérito ZT de vários materiais termoelétricos em função do ano da sua criação [3].

Os óxidos têm sido cada vez mais investigados para este fim, devido a serem pouco tóxicos, resistirem a elevadas temperaturas e estarem disponíveis em relativa abundância. Um desses óxidos é o óxido de cálcio e cobalto, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, que além de ser um material pouco tóxico é bastante estável em atmosferas oxidantes e a elevadas temperaturas (600-1200 K). Este material foi o foco deste estudo.

O $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é um material que pertence à família das cobaltites e o interesse no desenvolvimento de materiais termoelétricos baseados nesta família relaciona-se com a sua estrutura complexa, em camadas, apresentando uma camada favorável à condução elétrica e outra desfavorável ao transporte dos fônons. Estas características serão desenvolvidas na secção 1.3. Salienta-se que algumas das cobaltites possuem essas camadas desalinhasadas, como as baseadas no sistema Ca-Co-O, o que contribui para uma maior redução da condução térmica [7]. Os primeiros trabalhos realizados com cobaltites envolveram a cobaltite de sódio [8]. Porém esta e também a de bismuto, são instáveis a elevadas temperaturas devido à volatilidade dos iões de sódio e bismuto [9], fato que favoreceu o desenvolvimento da cobaltite de cálcio, a qual apresenta uma maior estabilidade química.

Manganites e titanatos são outros materiais que têm sido o alvo de investigações na área dos termoelétricos devido à sua reduzida resistência elétrica e elevada potência termoelétrica. Além disso apresentam elevada estabilidade às elevadas temperaturas, resistem a atmosferas oxidantes e são também fáceis de fabricar e com custos reduzidos [10].

É característico dos óxidos de metal a sua reduzida condutividade elétrica, devido à reduzida mobilidade dos portadores de carga, que se deve à elevada massa efetiva dos mesmos e um curto tempo de relaxação. Este obstáculo tem vindo a ser superado pela dopagem e nano-estruturação dos materiais base, de modo a alterar quer a concentração de cargas quer a sua mobilidade. Já o coeficiente de Seebeck é afetado positivamente pelo aumento da massa efetiva dos portadores de carga e das interações elétron-elétron [11][12]. Além disso, fatores como o tamanho de grão e o seu alinhamento são cruciais na eficiência termoelétrica. A redução do tamanho dos grãos favorece os processos de dispersão de fonões nas interfaces e o alinhamento dos grãos prejudica o transporte de portadores de carga [13].

Os primeiros esforços com o objetivo de aperfeiçoar as propriedades termoelétricas das cobaltites foram conduzidos pela substituição parcial dos íons de cálcio por terras raras, metais alcalinos e metais alcalino-terrosos e ainda dos íons de cobalto por metais do bloco 3d. Os primeiros íons utilizados para substituir o cobalto foram os seus vizinhos mais próximos na tabela periódica tal como o Fe, Ni, Mn e Cu, e mais recentemente foram feitas tentativas com os metais do bloco 4d e 5d. No caso do cálcio as terras raras foram e são os elementos mais utilizados atualmente como substitutos. As melhores figuras de mérito são alcançadas pelas substituições que utilizam os íons de Fe, de valor ZT igual a 0.4 e os íons lantanídeos pesados, como o Lu de valor ZT igual a 0.36 [14].

As técnicas de síntese também influenciam as propriedades do cerâmico e para um mesmo tipo de dopagem são observados valores diferentes de figura de mérito. A maioria dos artigos relata a síntese de cobaltites policristalinas pelo método de reação de estado sólido. Estes cerâmicos são normalmente preparados recorrendo à mistura e tratamento térmico dos pós de óxidos comerciais nas proporções estequiométricas adequadas.

Dentro da família de óxidos de cobalto em camada há uma variedade de materiais de composição mais complexa do que a do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Os compostos $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ e $\text{Tl}_{0.4}(\text{Sr}_{0.9}\text{O})_{1.12}\text{CoO}_2$ são exemplos de materiais cuja investigação não é tão extensa como a do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, por este possuir uma estrutura mais simples e poder ser utilizado como referência à investigação das propriedades termoelétricas de outros materiais.

1.1 Efeito de Seebeck

O fenómeno em que os termoelétricos se baseiam é conhecido por efeito de Seebeck e consiste na indução de uma diferença de potencial devido à existência de um gradiente de temperatura entre as extremidades de um material condutor. Mais especificamente, esta diferença de potencial é provocada pela difusão de portadores de carga da extremidade mais quente para a mais fria [11].

Matematicamente o coeficiente de Seebeck é expresso como a razão da variação da diferença de potencial (ΔV) e a diferença de temperatura (ΔT), medidas nas extremidades opostas do material (eq. 1.2):

$$S = -\frac{V_Q - V_F}{T_Q - T_F} \quad (1.2)$$

Os símbolos Q e F indicam a extremidade quente e fria, respetivamente. Por convenção, o coeficiente é positivo se a extremidade mais quente possui menor tensão ou negativo se possuir o valor mais elevado.

Quando um material termoelétrico é sujeito a um gradiente de temperatura, ele tende ao equilíbrio térmico por meio da difusão de calor por fonões da rede e portadores de carga. A primeira forma de difusão de calor não é desejável pois, caso o calor seja difundido por esta, implica um menor gradiente de temperatura, conseqüentemente um menor número de cargas em movimento e uma menor diferença de potencial. A figura 1.4 mostra o movimento de cargas nos dois diferentes tipos de materiais.

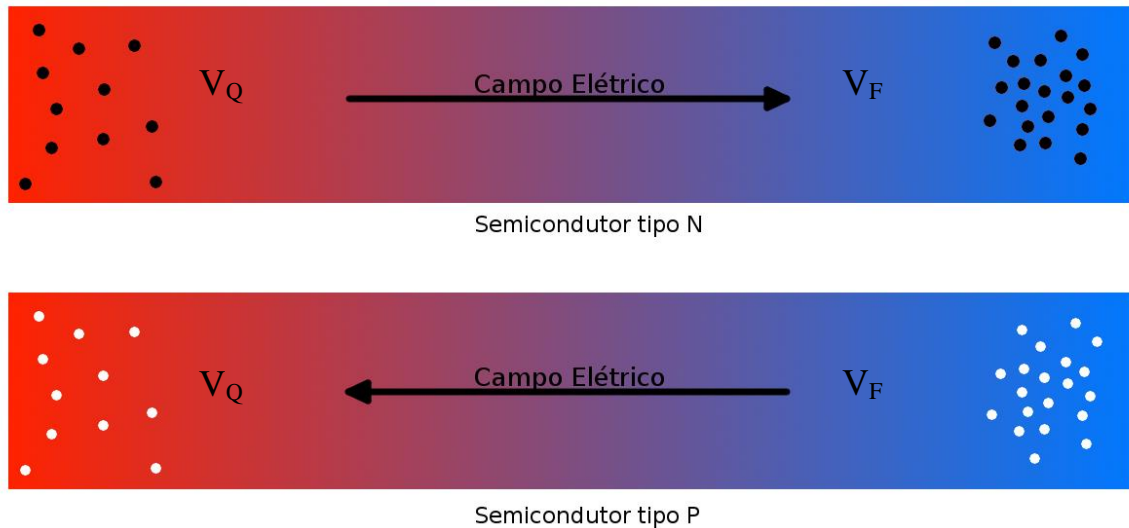


Figura 1.4- Ilustração do efeito de Seebeck. Os portadores de carga estão representados pelos círculos em preto (elétrons) e em branco (lacunas), o gradiente de cor vermelho-azul indica a variação de temperatura da extremidade mais quente para a mais fria, respetivamente.

1.2 Estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

O objetivo de muitos trabalhos de investigação acerca da preparação das cobaltites é o melhoramento das suas propriedades termoelétricas. De referir que já é sabido que os compostos desta família possuem propriedades termoelétricas interessantes a nível tecnológico e uma estrutura semelhante. Os primeiros estudos estruturais foram feitos por A. C. Masset et al. [15] cujo modelo estrutural sugerido é citado por muitos artigos. Assim, a cobaltite de cálcio apresenta-se como um composto cuja estrutura é em camadas, dependendo estas do tipo de catião. A figura 1.5 mostra as possíveis estruturas da família cobaltite [1].

No caso do composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ verifica-se que entre cada camada de octaedros de CoO_6 existe um subsistema de 4 camadas associadas ao Bi e Sr, alternadamente [7]. A estrutura destes sistemas é normalmente designada como desalinhada e composta por subsistemas com simetria monoclínica. Para o caso da cobaltite de cálcio, com a composição química $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, o subsistema distorcido possui três camadas, duas camadas de Ca-O e uma de Co-O, apresentando-se como duas estruturas cúbicas de faces centradas interpenetradas, e o segundo subsistema de uma única camada hexagonal de CoO_2 , semelhante à camada de iodeto de cádmio (CdI_2).

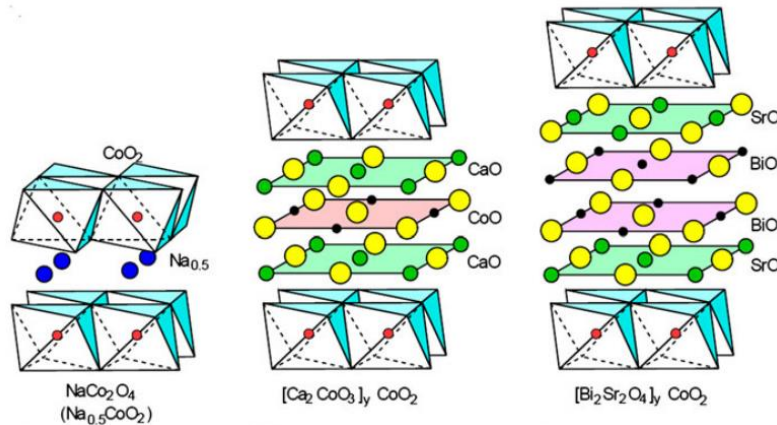


Figura 1.5- Estrutura em camadas das cobaltites baseadas no sódio, cálcio e no par bismuto e estrôncio [5].

A figura 1.6 é um outro tipo de representação da estrutura da cobaltite de cálcio. Nesta verifica-se que os dois subsistemas possuem os mesmos valores para os parâmetros de rede a , c e β ($4.8376(7)$ Å, $10.833(1)$ Å e $98.06(1)^\circ$ respetivamente) mas diferentes valores para b_1 e b_2 ($4.5565(6)$ Å e $2.8189(4)$ Å respetivamente) [15]. Os parâmetros a e b são aproximadamente iguais na camada de Ca_2CoO_3 , o que é característico das estruturas de sal-de-rocha. Na camada de CoO_2 a razão entre os parâmetros a e b é igual a $\sqrt{3}$, sendo por isso classificada como uma estrutura hexagonal. Deve-se ainda o desalinhamento da estrutura, e a diferente periodicidade ao longo do eixo b , às diferentes dimensões deste eixo.

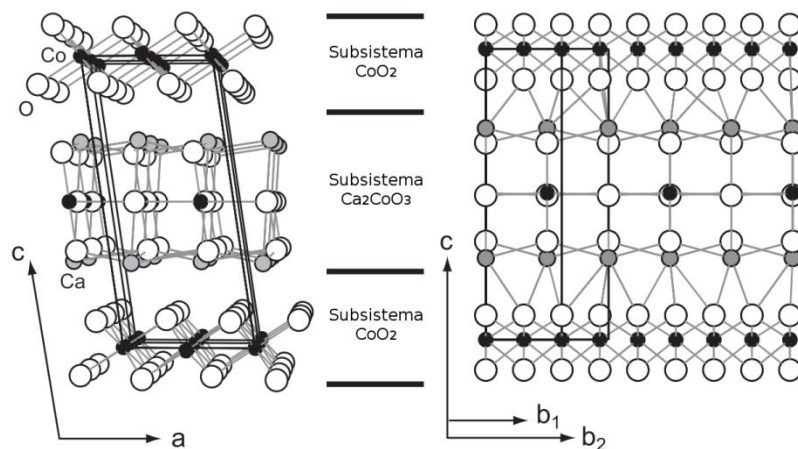


Figura 1.6- Estrutura em camadas da cobaltite. Os eixos a e c estão relacionados com os parâmetros de rede dos dois subsistemas enquanto que os eixos b_1 e b_2 correspondem aos parâmetros do subsistema de Ca_2CoO_3 e

CoO₂, respetivamente. Adaptado de [7].

A existência destes dois subsistemas estruturais, que possuem propriedades distintas, garante ao material uma elevada condutividade elétrica e uma reduzida condutividade térmica. É atribuído à camada de CoO₂ a elevada condutividade elétrica, por ela ser comum a todos os termoelétricos de cobaltite [16] e a camada de Ca₂CoO₃ é considerada como uma camada isolante térmico mas também como um reservatório de portadores de carga para a camada condutora [17]. Além disso e devido ao desalinhamento do eixo *b* a condutividade elétrica do material é muito maior no plano *ab* em comparação à condutividade ao longo do eixo *c* [15].

Devido à interação potencial mútua entre os 2 subsistemas (fig. 1.6), verifica-se uma deslocação das posições atómicas [18] relativamente a uma estrutura base com simetria de grupo espacial. Estas interações são mais significativas na camada Co-O do subsistema de sal-de-rocha embora também possam ser observadas nas camadas Ca-O do mesmo subsistema e na camada do subsistema constituído por CoO₂, mas de menor intensidade. Verifica-se também que ambos os átomos de cobalto situados nos diferentes subsistemas contribuem para a densidade de estados próximos do nível de Fermi, através do nível energético 3d. Os estados 3d do cobalto não estão totalmente ocupados e são inferiores ao nível de Fermi, enquanto nas camadas de CoO₂ o nível de Fermi está no hiato do campo cristalino dos estados d, o que implica que os iões Co desta camada dominem o comportamento de transporte elétrico e caso este iões sejam substituídos, há a modificação dos mecanismos de transporte devido a obstrução do percurso de condução [19].

O comprimento das ligações entre os iões cobalto é reduzido podendo ser aumentada com a variação da temperatura [10]. Caso a temperatura esteja abaixo de um limite característico o composto comporta-se como um condutor metálico. Caso a temperatura seja elevada a transição do comportamento tipo metal para semiconductor (~380 K) é atribuída ao aumento do comprimento da ligação entre iões cobalto, tratando-se dum sistema eletrónico fortemente correlacionado. Este aumento da distância entre os iões de cobalto eleva ainda mais esta correlação e a largura da banda eletrónica [10].

Outra variável importante da composição do material é a quantidade de iões, sejam eles de oxigénio, cálcio ou cobalto. Na literatura é comumente apontado o fato de que a quantidade estequiométrica de oxigénio no produto final poderá não ser exatamente a esperada. Contudo, já se verificou a possibilidade de controlar esta quantidade através de técnicas que tiram partido da existência de uma atmosfera controlada [7]. Recentemente Y. Miyazaki et al. [7] preparou este material na forma cerâmica refinando o seu crescimento sob atmosfera de oxigénio. Verificou que a composição ótima para a formação de uma única fase é a que apresenta as proporções de cálcio, cobalto e oxigénio de 3, 3.92 e 9.34, respetivamente. Schrade et al. [20] salienta que a diminuição das lacunas de oxigénio, que se encontram apenas na camada de CoO do subsistema de sal-de-rocha (fig. 1.6), dá origem a um aumento do coeficiente de Seebeck e a uma diminuição da concentração de lacunas “moveis” e conseqüentemente uma diminuição da condutividade elétrica. Esta última

propriedade pode variar até cerca de uma ordem de magnitude dependendo da quantidade de lacunas.

A figura 1.7 mostra o diagrama de fases para o sistema de cobaltite de cálcio. Verifica-se que a temperatura de formação do composto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ deve situar-se na gama de temperaturas entre os 998 K aos 1198 K [17].

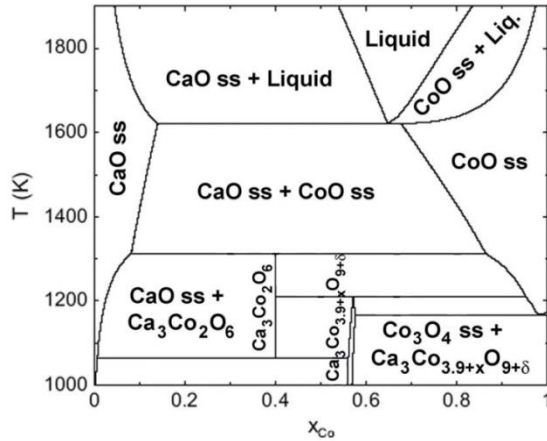


Figura 1.7- Diagrama de fases teórico do sistema Ca-Co-O. T representa a temperatura em Kelvin e x a concentração do íon cobalto. Retirado de [21] [22].

1.3 Propriedades termoelétricas

1.3.1. Coeficiente de Seebeck

Anteriormente foi discutido o efeito de Seebeck. O coeficiente de Seebeck, por sua vez é descrito de forma quantitativa como a diferença de potencial gerada entre dois pontos de um material condutor devido a uma diferença de temperatura de 1 K [2]. Na prática isto implica que a diferença de potencial (ΔV) e a diferença de temperatura (ΔT) medidas aos terminais do termoelétrico são proporcionais, sendo S a constante de proporcionalidade.

O sinal do coeficiente de Seebeck é dependente do tipo de portadores de carga. Caso o material seja um semicondutor do tipo n, os portadores maioritários são os elétrons. Neste caso a diferença de potencial ($V_Q - V_F$) será positiva e portanto o coeficiente S será negativo. Caso o material seja um semicondutor do tipo p, em que o transporte de cargas é feito pelas lacunas, a diferença de potencial ($V_Q - V_F$) será negativa e portanto o coeficiente S será positivo.

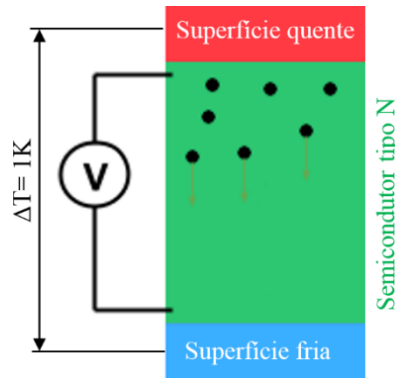


Figura 1.8- Esquema de definição do coeficiente de Seebeck.

Na figura 1.8, a definição do coeficiente é ilustrada por um semicondutor do tipo N, com as extremidades mantidas sob temperaturas diferentes. Os círculos em preto representam os elétrons e a seta em verde a direção de difusão destas cargas, provocada pelo efeito de Seebeck.

O comportamento do coeficiente de Seebeck (S) em toda a gama de temperaturas não pode ser descrito com base num único modelo, sendo por isso necessário utilizar mais do que um modelo para explicar o seu comportamento [20]. Normalmente são utilizados os formalismos matemáticos propostos por Heikes e Mott [23][20].

Na região de temperaturas reduzidas é normal utilizar a fórmula de Mott:

$$S = \frac{C_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \quad (1.3)$$

onde C_e , k_B e e são constantes, representando respetivamente o calor específico eletrónico, a constante de Boltzmann e a carga do eletrão. As variáveis μ , n , T e E correspondem à mobilidade das cargas, concentração de portadores de carga, temperatura e energia, respetivamente.

Quando o material é elevado até uma certa temperatura, as cargas podem ser caracterizadas como itinerantes. Neste regime o coeficiente de Seebeck atua segundo a fórmula de Heikes:

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\beta \frac{x}{1-x} \right) \quad (1.4)$$

onde x representa a concentração de lacunas e β a razão entre as degenerescências locais da configuração eletrónica dos iões Co^{+3} e Co^{+4} , para o caso específico das cobaltites.

Para o caso específico do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e a baixas temperaturas, verifica-se que o coeficiente de Seebeck depende mais fortemente da temperatura abaixo dos 200 K do que acima [24]. Sob as temperaturas reduzidas ($T < 100$ K) o coeficiente tem uma resposta linear com a temperatura. Entre os 200 e os 400 K não exibe qualquer variação significativa [24]. Nos casos em que a temperatura é superior aos 300 K há concordância entre os valores experimentais e teóricos, podendo assim justificar este comportamento devido a presença de uma forte correlação eletrónica, localização eletrónica e à repulsão eletrónica. Eventuais variações locais do coeficiente são atribuídas à variação da concentração de iões cobalto de valência 4+ e/ou a variação da estrutura do material [25].

Koshibae et al. [26] justificou que a potência termoelétrica das cobaltites é devida à forte correlação dos elétrons da camada 3d do cobalto na camada CoO_2 , localizados em estados de degenerescência, ou seja, os iões de cobalto com valência 3+ e 4+ desempenham um papel importante na figura de mérito do termoelétrico.

1.3.2. Condutividade elétrica

Um parâmetro de importância para a eficácia de um termoelétrico é a sua condutividade elétrica. A maioria desses materiais, sinterizados com ou sem íons dopantes, apresentam lacunas como principal portador de carga e o seu comportamento é dependente da temperatura a que a amostra se encontra. Relativamente ao mecanismo de transporte associado aos materiais termoelétricos, a literatura menciona dois mecanismos de transporte, por polarões e por portadores itinerantes [20]. Em função da temperatura regista-se a existência de quatro diferentes regimes de transporte, ilustrados na figura 1.9 [27][24]. Entre os 10 K e os 60 K o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ comporta-se como um isolante elétrico, devido à inexistência de portadores de carga disponíveis para o processo de condução [28]. Na região de temperatura próxima aos 60 K esta cobaltite tem uma condutividade semelhante à de um metal. Para temperaturas superiores aos 60 K e até aos 400 K o material exhibe uma resistividade que varia com o quadrado da temperatura (líquido de Fermi). Entre os 400 K e os 710 K a resistividade apresenta um valor sensivelmente constante e abaixo de 4 m Ω .cm.

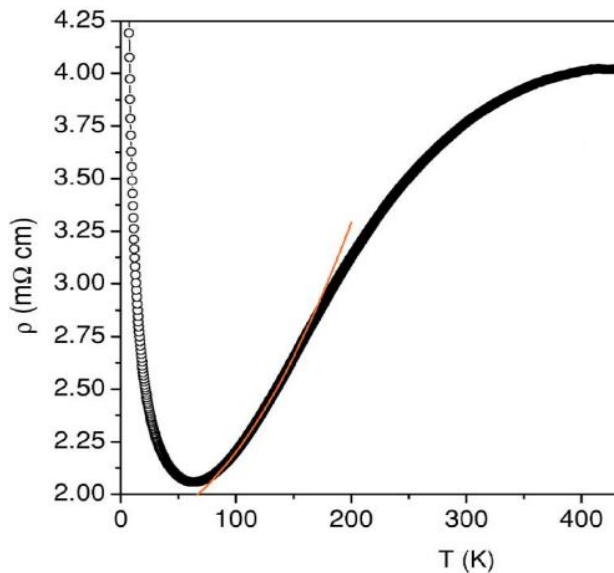


Figura 1.9- Dependência da resistividade com a temperatura [12], valores de resistividade medidos para um monocristal. Este padrão pode ser observado em policristais.

Acima da temperatura ambiente o comportamento do material é diferente, em termos de condução elétrica. Este comportamento é comumente associado ao transporte por pequenos polarões ou por portadores de cargas (lacunas) itinerantes. Estudos recentes sugerem que o último mecanismo (cargas itinerantes) é o que melhor se adequa aos resultados obtidos para elevadas temperaturas. Contudo, é necessário ter em consideração que o modelo de condução por pequenos polarões não assume a existência de uma possível dependência da concentração de cargas com a temperatura [20]. Neste caso, o transporte por polarões ocorre quando a interação entre os portadores de carga e os íons da rede é curta. Os polarões definem-se como uma quase-partícula com origem na interação dos portadores de carga com os íons da rede. A equação 1.5 resume este modelo para a condução polarónica.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (1.5)$$

A E_a representa a energia de ativação, σ_0 é o fator pré-exponencial associado à concentração de cargas, ao número de átomos vizinhos dos polarões, e à frequência de salto dos polarões, entre outros fatores. k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura [29].

De acordo com a definição de figura de mérito (ZT – eq. 1.1), quanto maior for a condutividade elétrica melhor será o desempenho termoelétrico. Esta condutividade pode ser expressa como o produto da concentração (c) de cargas, pela carga de cada portador (q) e pela sua mobilidade (μ).

$$\sigma = qc\mu \quad (1.6)$$

Segundo a equação 1.6, a condução depende proporcionalmente da concentração de cargas (c), sendo assim de esperar que para uma elevada quantidade de cargas a figura de mérito (ZT) seja elevada. Porém, sendo o coeficiente de Seebeck (S) inversamente proporcional a esta quantidade, existe a necessidade de encontrar um “ponto” ótimo, que maximize o valor de ZT . Segundo Schrade et al. [20], na região de elevadas temperaturas (> 400 K) a mobilidade do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ deverá depender da temperatura. Assume-se que a dispersão por impurezas iônicas é um dos principais fatores de que depende a condutividade elétrica e, através do ajuste de uma reta aos valores de mobilidade em função da temperatura, determina-se a relação apresentada na equação 1.7.

$$\mu \propto T^{1.5} \quad (1.7)$$

Fisicamente, a condução elétrica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é devida às trocas de portadores de cargas positivas entre os íons de cobalto com valência 4+, 3+ e 2+ [30].

1.3.3. Condutividade térmica

A condutividade térmica dos materiais cerâmicos é normalmente expressa como a soma de dois contributos: a condutividade térmica associada aos fonões e a condutividade associada às cargas, aqui representadas por k_f e k_c , respetivamente [31]. A componente associada às cargas (k_c) pode ser estimada de acordo com a lei de Wiedemann–Franz (eq. 1.8).

$$k_c = \frac{L_0 T}{\rho} \quad (1.8)$$

A lei de Wiedemann–Franz assume que k_c é diretamente proporcional à temperatura T , sendo L_0 o número de Lorentz ($2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^2$), e é inversamente proporcional à resistividade elétrica (ρ). Da análise da expressão, verifica-se ainda que a introdução da constante L_0 garante que k_c tem um contributo diminuto na condutividade térmica do material.

Como a teoria (cinética) clássica não permite explicar a condutividade térmica por fonões em materiais semicondutores, é necessário outro modelo para explicar este fenómeno. A condutividade térmica por fonões de muitos dos termoelétricos investigados é explicada

segundo o modelo de Callaway [32]. Segundo o modelo, a condutividade térmica pode ser expressa da seguinte forma:

$$k_f = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_c(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.9)$$

Nesta expressão, k_B é a constantes de Boltzmann, \hbar a constante de Planck dividida por 2π , a variável T representa a temperatura, θ_D a temperatura de Debye e v_s a velocidade do som. A variável x representa a seguinte expressão:

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (1.10)$$

A variável ω representa a frequência angular do fonão. Assumindo que o processo de dispersão por fonões tenha tempo de relaxação dependente da frequência, o tempo de relaxação combinado (τ_c) pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\tau_c^{-1} = \tau_P^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_B^{-1} \quad (1.11)$$

Em que τ_P representa o tempo de relaxação dependente da dispersão fonão-fonão, τ_D o tempo de relaxação devido a dispersão por defeitos pontuais e τ_B o tempo de relaxação devido a dispersão nas fronteiras dos grãos.

Os fenômenos que contribuem para a condutividade por fonões são dependentes da temperatura. Quanto menor for a temperatura, maior será a dispersão de fonões devido a interação destes com os elétrons e as fronteiras de grão, enquanto que a dispersão de fonões pela interação mútua é reduzida.

1.4 Métodos de ajuste das propriedades termoeleétricas

Existem vários métodos de preparação das cobaltites com o objetivo de melhorar as suas propriedades termoeleétricas. Por exemplo, uma das formas de aumentar o valor da figura de mérito de um composto desta família é através da dopagem. Substituindo-se os iões desta estrutura de camadas (óxidos de cobaltite em camada), são alteradas as concentrações de carga e mobilidade [31]. É necessário ter em atenção o tipo e características dos iões substitutos. Por exemplo, a massa dos iões inseridos na matriz é um fator importante, dado que quanto maior for a massa do ião inserido, maior é a dispersão por fonões. A substituição por iões de massa menor pode vir a reduzir, ou pelo menos restringir, a condutividade térmica do material. Porém, o coeficiente de Seebeck não é afetado pela substituição destes iões mas sim pela interação entre os elétrons da estrutura, que é elevada na maioria dos casos em que há dopagem [3]. Há experiências onde foi verificado que a redução do raio atômico dos iões dopantes beneficia as propriedades térmicas [27].

A diferença entre as experiências feitas com o ião cálcio e o cobalto são justificadas com base na estrutura de bandas e nestes mecanismos. A substituição dos iões cálcio pouco afeta a estrutura de bandas em comparação com as experiências feitas com o ião cobalto [3]. Adicionalmente, a dopagem pode modificar o comportamento de condução do material

sendo que a transição metal - isolador é uma das mais importantes transições, já que é aí que o material apresenta melhor desempenho [10].

No caso do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ existem duas formas de dopar, ou o íon cálcio é substituído ou é então o íon cobalto. No primeiro caso a dopagem é feita com íons lantanídeos, metais alcalinos e metais alcalino-terrosos, verificando-se que na maioria dos casos estes dopantes contribuem para um aumento da figura de mérito. Quando o íon cobalto é substituído ambas as camadas da estrutura podem ser modificadas. No caso da camada CoO_2 , responsável pelo transporte de cargas [31], as propriedades de interesse do ponto de vista termoelétrico são beneficiadas. Normalmente esta substituição é feita por metais de transição do bloco 3d, sendo que já existem experiências envolvendo metais do bloco 5d. É preciso citar que a valência do íon substituído de cobalto é um fator importante na definição das propriedades termoelétricas deste material [25]. Na camada de CoO_2 há íons com valência Co^{3+} e Co^{4+} . Normalmente o primeiro íon é trocado nas experiências de substituição parcial. Na segunda camada da estrutura em pilhas há íons cobalto bivalentes cuja substituição não é favorável, mas, em contrapartida, há estudos feitos com os íons cobre que afirmam haver benefícios [19].

Outras experiências focam-se não só na substituição mas também na adição de um elemento na matriz do termoelétrico [33].

Recentemente foram divulgados estudos em que o íon oxigênio foi substituído pelo íon cloro e, para uma elevada concentração destes íons, foi verificado o aumento da figura de mérito [31]. Havendo já muitos estudos sobre a substituição parcial dos íons de cobalto e cálcio, a substituição do íon oxigênio e a utilização dos metais de transição do bloco 5d são uma alternativa a explorar na melhoria das características termoelétricas do material.

Neste projeto foram utilizadas técnicas de sinterização que recorrem à aplicação de elevadas taxas de aquecimento com a intenção de reduzir a condutividade térmica pelo aumento do número de fronteiras de grão [34]. No processamento de pós cerâmicos são usadas frequentemente elevadas taxas de aquecimento de modo a incrementar o processo de sinterização e reduzir o crescimento de grão. O fenômeno baseia-se no fato de as elevadas taxas de aquecimento favorecerem a densificação em detrimento do crescimento dos grãos (isto porque a energia de ativação da densificação é maior do que a energia de ativação da formação dos grãos) [34].

2 Técnicas experimentais

Neste trabalho foram preparados os pós base recorrendo a duas técnicas distintas: a ativação mecânica por moagem de elevada energia e a síntese pelo método de Pechini modificado, usando neste caso o ácido EDTA como agente quelante. Como técnicas de sinterização recorreu-se ao uso de três técnicas distintas: radiação de microondas, sinterização em forno convencional e sinterização térmica rápida (rapid thermal annealing - RTA).

No método de Pechini modificado recorreu-se à síntese coloidal mas em ambos os processos de preparação do pó, quer no método de Pechini quer no método de moagem de elevada energia, o pó de base foi sujeito a um tratamento térmico em forno convencional. Há diferenças significativas entre a técnica de estado sólido e a de Sol-gel. Durante a síntese por reação de estado sólido, o movimento das partículas é altamente localizado e está restrito aos defeitos, ao contrário da técnica de sol-gel em que todo o material é deslocado. É a diferença de energia livre dos defeitos em comparação com a dos grãos, que é menor, o que favorece o transporte nesta área de maior energia dos defeitos [35].

Após a síntese do composto, o pó daí resultante é prensado isostaticamente em pastilhas e posteriormente é sinterizado. De acordo com a literatura [35], no processo de sinterização a superfície de contacto das partículas é aumentada. Em geral o processo de sinterização pode ser dividido em 3 etapas [35], conforme os pós interagem e os poros se transformam. Na primeira etapa o pó forma pontes ou “*necks*” resultando numa densificação (interpenetração das partículas) que aumenta cerca de 20%. Na etapa intermédia do processo a rede formada pelos poros diminui e o tamanho de grão aumenta até que essa rede começa a fechar-se dando lugar à terceira etapa caracterizada por uma maior densificação.

Entre as técnicas de sinterização, aquelas que utilizam o forno convencional são as mais comumente estudadas. Ainda assim, mais recentemente, o método de *Spark Plasma Sintering* (SPS), também conhecido por *Field-Assisted Sintering* (FAST), tem vindo a ganhar relevo. O SPS é uma técnica em que o material em pó, sob pressão, é sinterizado sob a ação de um campo elétrico. A técnica baseia-se no efeito de transporte das partículas em função do campo aplicado [36].

Normalmente o pó é depositado num molde de grafite e submetido a uma tensão axial de forma a prensá-lo na forma de uma pastilha. Após o início da sinterização, a pressão, os parâmetros elétricos e a temperatura podem ser controlados. A taxa de aquecimento pode ascender às centenas de kelvin por minuto e por isso o processo é curto [37]. A sinterização é feita sob atmosfera inerte e, após ser processado, o material deve ainda ser recozido para a remoção do carbono contaminante, com origem nos moldes de grafite utilizados para a sinterização pela técnica de SPS [37]. As vantagens na utilização desta técnica são uma maior densificação e a formação de grãos de dimensão reduzida [36].

Outras técnicas pouco utilizadas na síntese do material, mas que também proporcionam uma elevada taxa de aquecimento são as técnicas de aquecimento por microondas e forno de recozimento rápido. Estes métodos possibilitam o crescimento de materiais com estrutura de melhor qualidade ou o controle mais rigoroso do processo, o que normalmente resulta em materiais com melhores propriedades.

2.1. Preparação das amostras

No início do trabalho prático foi preparado o pó para que depois fossem preparadas as pastilhas. Os pós foram preparados usando dois métodos diferentes: o primeiro foi sintetizado pela técnica de sol-gel (método Pechini modificado) e o segundo pela moagem de elevada energia.

2.1.1 Sol-Gel – Método de Pechini modificado

A técnica de sol-gel empregada neste trabalho é popularmente conhecida por método de Pechini modificado. Por não haver relatos desta técnica ter sido empregue na síntese do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, optou-se pela sua utilização, sendo que as técnicas de síntese usadas terão influência no desenvolvimento microestrutural e nas propriedades dos materiais resultantes. Além disso, outras técnicas de preparação de pós, como a reação de estado sólido, apresentam dificuldades que são superadas pelo método de Pechini modificado [38], tais como a possibilidade de contaminações, a não homogeneidade física e a formação de grãos de dimensão irregular.

Resumidamente, no método de sol-gel utilizado é preparada uma solução através da reação de nitratos de metal com um ácido poliprótico para a formação dum complexo metálico. A segunda etapa do processo é o tratamento térmico dos complexos formados, estes são decompostos em óxidos dos metais [38]. Neste caso os nitratos utilizados contêm o cálcio e cobalto, necessários para a formação do produto.

Inicialmente, a adição do pó de EDTA é necessária para a formação de complexos solúveis com os iões de metal [39]. Este composto orgânico é um ótimo agente quelante pois forma complexos estáveis com os iões de metal (quelato) através de ligações covalentes, prevenindo a precipitação do composto formado.

Esta reação de complexação é parametrizada por uma constante denominada por constante de formação, cujo valor é tanto maior quanto maior for a estabilidade do produto final. A constante de formação é igual ao produto das concentrações dos produtos, elevado ao respetivo coeficiente estequiométrico, dividido pelo produto das concentrações dos reagentes, também elevado ao respetivo coeficiente estequiométrico.

Como o EDTA é um ácido poliprótico fraco [39], ou seja, de difícil ionização, é necessário dissolvê-lo em amónia. A amónia é uma substância de elevado pH que contribui para a dissociação da molécula e, conseqüentemente, para a formação do quelante. Além da formação dos complexos, é formado o nitrato de amónio da reação dos nitratos presentes com a amónia. Esta nova molécula contribui para a decomposição térmica dos produtos durante a pirólise.

Após a reação de complexação ocorre a esterificação, esta reação é intencional e tem como objetivo a transformação do complexo de EDTA-metal num polímero, molécula estável que servirá como precursor na reação de pirólise. Os reagentes neste caso são os complexos e as moléculas de etilenoglicol, respetivamente os ácidos e álcoois, e os produtos são os polímeros e as moléculas de água.

2.1.1.1 Preparação do pó base

O processo de preparação dos pós de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é descrito esquematicamente no fluxograma da figura 2.1. Inicialmente são feitos os cálculos de estequiometria da reação e a pesagem dos reagentes, que neste caso são o nitrato de cálcio tetrahidratado, o nitrato de cobalto hexahidratado e o ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA). Como no processo estão envolvidos dois tipos de nitrato, é necessário preparar duas soluções separadas para que em cada uma delas seja formado o complexo metálico respetivo.

Foram utilizados os reagentes de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%), o $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $>98\%$), o NH_4OH (Fluka) e $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (Fluka, $>99\%$).

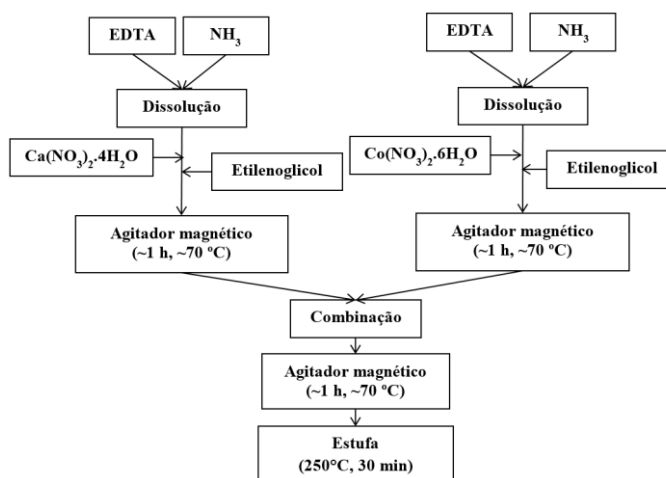


Figura 2.1- Fluxograma do processo de preparação do pó pelo método de Pechini modificado.

Para cada uma das soluções é pesado o pó de EDTA de modo a que seja estabelecida uma proporção de uma molécula de EDTA para cada ião de metal. Este pó é então misturado até à sua dissolução em hidróxido de amónio (“amónia”) e adicionalmente é misturado o etilenoglicol também na proporção de uma molécula para cada ião de metal. O passo final consiste em misturar a solução com o respetivo nitrato de metal hidratado numa placa de aquecimento com misturador magnético, à temperatura de $\sim 70^\circ\text{C}$, até à homogeneização da mistura. Estas duas soluções são então misturadas e o processo de mistura é repetido novamente. Todos os passos que envolveram a mistura na placa de aquecimento foi feita sob uma cabine com ventilação para evitar a inalação de gases perigosos.

A solução resultante é então aquecida lentamente até aos 250°C , com a abertura periódica da estufa para que os subprodutos gasosos sejam libertados e para que o gobelé que contém a solução não transborde durante a reação de decomposição térmica. Completa a reação, o produto resultante é um sólido de fácil moagem num almofariz de ágata. Da moagem resulta o pó base para a preparação das pastilhas.

2.1.2. Reação de estado sólido - Moagem de elevada energia

Outra técnica aplicada à preparação do pó base foi a ativação mecânica por moagem de elevada energia (*Ball-milling*) seguida de reação de estado sólido em forno convencional.

Neste processo os reagentes previamente misturados até à sua homogeneização são introduzidos novamente num moinho para serem misturados numa velocidade de rotação ainda mais elevada, havendo assim lugar a ativação mecânica dos pós. Entende-se por ativação mecânica a redução da dimensão das partículas do pó e aumento da sua superfície de contacto, resultando na redução da energia de ativação [40]. O principal interesse nesta técnica é a redução da temperatura de síntese.

A moagem de elevada energia é um método de produção em que vários parâmetros interdependentes influenciam o produto final da moagem[41]. Entre os mesmos destacam-se: o tipo de moinho, o material de construção do vaso e bolas, a velocidade de rotação, o tempo de moagem, a atmosfera e temperatura de moagem, bem como o rácio entre o volume de pó e bolas, bem como o rácio entre o espaço preenchido (por pó e bolas) e o espaço vazio no vaso.

Há vários tipos de moinhos, sendo que o moinho planetário, também utilizado neste trabalho, tem-se afirmado com mais popularidade. O moinho planetário é um aparelho em que os vasos são rotacionados através de um suporte, girando por sua vez os vasos em torno do seu próprio eixo, daí a classificação deste tipo de moinho [41]. É através da força centrífuga gerada que os pós são misturados ou ativados mecanicamente, estando o processo de transferência de energia intrinsecamente relacionado com a quantidade de energia libertada durante as colisões entre as bolas, pó e paredes do vaso.

As bolas podem ser feitas de metal, ágata, zircónia, entre outros materiais e podem variar em tamanho. O número de bolas também pode influenciar o processo [41]. Caso seja utilizado um número reduzido de bolas a energia de impacto é elevada. Se o número de bolas for demasiado elevado para as dimensões do vaso, a frequência de impactos de elevada velocidade é reduzida.

Não estando envolvidas forças hidrostáticas, o método é classificado como mecanoquímico [40], ou seja, trata-se da aplicação de forças mecânicas numa fase sólida resultando na deformação desta. Ao nível atómico a deformação equivale à distorção ou modificação das camadas dos átomos.

Também conhecida por excitação estrutural local, este processo incrementa a reatividade química, afastando o sistema do equilíbrio térmico. Durante a ativação mecânica o pó é preso nas superfícies das bolas e vaso, as partículas são então sujeitas a uma deformação plástica, esta deformação induz a acumulação de defeitos pontuais, lineares e planares na rede cristalina, influenciando a reatividade química [40].

Para que ocorra a síntese do composto final, que neste caso é o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, é necessário o tratamento térmico dos reagentes por forno elétrico. Durante o tratamento e a temperaturas elevadas, a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) é necessária para que ocorra a formação do monóxido de cálcio, que na presença de oxigénio reage com o óxido de cobalto (Co_3O_4), formando o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e gás carbónico [42].

2.1.2.1 Preparação do pó base

Tal como na técnica de sol-gel, o objetivo desta experiência é a redução da temperatura de síntese do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Neste experimento foi utilizado o moinho *pulverisette*

7 da série *premium line* e da marca *Fritsch*, ilustrado na figura 2.2. Os reagentes utilizados foram o Co_3O_4 (*Alfa Aesar*) e o CaCO_3 (*Merck*).

Inicialmente os reagentes em pó foram pesados numa balança analítica para depois serem misturados em moinho, juntos no mesmo vaso com as bolas de ágata. A quantidade de bolas foi determinada de modo a que o peso das bolas fosse igual ao peso dos reagentes, evitando assim a fixação do pó no fundo do vaso, o que impossibilitaria a sua moagem. Foram utilizadas 10 bolas de ágata pequenas (1 cm de diâmetro) e 2 (1.5 cm de diâmetro) bolas médias. O moinho foi programado com a velocidade de rotação de 200 rpm, período de rotação de 30 min, número de ciclos igual a 5 e pausa de 5 min entre cada ciclo.

Misturados os reagentes iniciais, sem serem retirados do vaso, foram de seguida mecanicamente ativados, no mesmo moinho, aumentando-se a velocidade de rotação bem como o número de ciclos. A velocidade de rotação foi elevada para 500 rpm, o número de ciclos foi aumentado para 10 e foram retiradas as bolas médias.



Figura 2.2- Moinho *pulverisette 7* utilizado para a mistura e moagem dos reagentes no processo de ativação mecânica.

Finalmente, os reagentes ativados mecanicamente foram tratados termicamente num forno convencional, usando como suporte ao tratamento térmico um cadinho de alumina. Em ambos os métodos de preparação dos pós foi aplicada uma temperatura de tratamento térmico de 800 °C e um período de 4 horas de estágio.

2.1.3. Processos de Sinterização

2.1.3.1 Preparação das pastilhas

A sinterização do material foi feita a partir do pó tratado termicamente e posteriormente prensado dentro dum molde. Pretendia-se alcançar nesta etapa do trabalho uma densificação maior do que 80 % da densidade teórica e a presença de uma só fase na pastilha. Estas pastilhas foram sinterizadas utilizando elevadas taxas de aquecimento dentro de um forno convencional, de RTA ou de microondas,.

2.1.3.2 Prensa isostática

Para a sinterização do material, o pó tratado termicamente foi prensado em pastilhas de várias dimensões. Para evitar que as pastilhas partissem, o pó foi previamente misturado com uma solução de PVA (*Merck*). A solução de PVA foi preparada dentro de um gobelé de vidro, adicionando-se o pó reagente e água destilada numa proporção de 1 g de PVA para cada 10 ml de água. A solução foi aquecida até os 50 °C numa placa de aquecimento e misturada com agitador magnético, durante 4 h, até a homogeneização da solução.

Para prensar o material foi utilizado um molde, êmbolo cilíndrico, base de aço inoxidável e uma prensa hidráulica. Inicialmente as peças do molde foram limpas e cobertas de óleo, para facilitar a remoção destas peças após o processo de prensagem. A base foi montada no molde e o pó pesado foi despejado dentro da cavidade cilíndrica, em seguida foi encaixado o êmbolo e o molde foi posto na prensa hidráulica.

A quantidade de pó pesada variou em função do diâmetro do molde e a pressão utilizada não excedeu o limite imposto pelo manual do molde. As pastilhas de diâmetro de 7 mm foram preparadas para a caracterização estrutural. Foi utilizada uma quantidade de pó igual a 0.4 g para cada pastilha e foi aplicada uma força equivalente a 1 t. As pastilhas de 1.5 cm de diâmetro foram utilizadas para as medidas de condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck, elas foram preparadas com cerca de 1.2 g de pó e uma força equivalente a 0.5 t foi aplicada. Foi necessário sinterizar um par de pastilhas para cada medida de condutividade térmica, tendo sido usado um molde de 1.5 cm de diâmetro. Após a prensagem, as pastilhas foram guardadas dentro de uma luva elástica de nitrilo e o ar dentro dela foi removido com uma bomba de vácuo rotativa. A luva então foi amarrada na sua abertura para impedir a entrada de ar. Este processo foi realizado para que o óleo da prensa isostática não entrasse em contacto com as pastilhas. Envolvidas com a luva elástica, as pastilhas foram postas dentro da prensa isostática e prensadas com uma pressão de 2000 kg.cm⁻² durante 15 min.

2.1.3.3 Sinterização através de microondas

A técnica conhecida por sinterização assistida por microondas é uma técnica em que o material é sinterizado usando radiação. O interesse em desenvolver este tipo de aparato para a investigação é devido ao fato de o aquecimento por radiação microondas ser uniforme em todo o volume do material em oposição aos fornos convencionais, onde o aquecimento decorre da periferia para o interior do material [35]. Há ainda outras vantagens como as taxas de aquecimento elevadas e redução do tempo de sinterização, estas vantagens proporcionam a formação de grãos uniformes e amostras densas [43].

Primeiramente o material deve absorver eficazmente a radiação incidente, gerada pelo magnetron do forno de microondas. A energia associada a esta radiação é posteriormente convertida em energia térmica no processo de interação das microondas com o material absorvente.

O microondas de cozinha foi desenvolvido para excitar vibracionalmente as moléculas de água e é normalmente constituído por um gerador de radiação (magnetron), um guia de ondas para transportar as microondas, um manipulador dos campos das microondas

e um componente para o controle da temperatura [43]. O aquecimento do cerâmico é feito através da interação com o campo eletromagnético e é dependente da permitividade dielétrica do material (ϵ^*) e das perdas dielétricas ($\tan \delta$). Estes últimos são dependentes da frequência e temperatura e estão relacionados através da fórmula:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.1)$$

em que δ representa o desvio angular entre o campo elétrico aplicado na amostra e a corrente elétrica que percorre a amostra. ϵ' e ϵ'' representam as componentes reais e imaginária da permitividade dielétrica, respectivamente, sendo que $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. A partir dos valores medidos para estas grandezas, é possível tirar conclusões quanto à natureza do material (refletor, transparente ou absorvedor da radiação). Por sua vez, a potência dissipada por unidade de volume num material dielétrico é dada pela seguinte expressão:

$$P = w\epsilon'E^2 \tan \delta \quad (2.2)$$

Na expressão acima, a variável w representa a frequência angular da radiação incidente, sendo igual ao produto da frequência f das microondas (2.45 GHz) pela constante 2π . E é a magnitude do campo elétrico (V.m^{-1}). A profundidade de penetração da radiação é dada pela seguinte expressão:

$$D_p = (\pi f \mu \sigma)^{-1/2} \quad (2.3)$$

em que σ representa a condutividade elétrica e μ a permeabilidade magnética. Das duas últimas expressões acima é possível concluir que a potência dissipada é proporcional à frequência do campo mas a profundidade de penetração é inversamente proporcional, implicando que deve haver uma frequência ótima para o aquecimento volumétrico do material. Esta é uma das razões pela qual o uso do forno de microondas com frequência variável e controle dinâmico (a frequência não é constante com o tempo) de cada frequência apresenta as suas vantagens.

A cavidade do microondas, também denominada por cavidade multi-modo: a frequência fixa gerada pelo microondas excita o modo ressonante com gama estreita de frequências, gerando máximos e mínimos de intensidade do campo elétrico dentro da cavidade, caso a cavidade seja muito maior do que o comprimento de onda desta radiação, a sobreposição torna-se mais frequente e o campo mais uniforme. Como a radiação de 2.45 GHz equivale ao comprimento de onda de ~ 12 cm e a cavidade é maior do que este comprimento, há a sobreposição dos modos.

Uma das dificuldades na aplicação desta técnica é a de que nem todos os materiais absorvem radiação deste tipo. Na prática, a radiação utilizada está restrita às radiações na gama dos 900 MHz aos 2.45 GHz, devido ao design do aparelho disponível e devido ao fato de a energia dissipada ser proporcional à frequência da radiação [43].

Os materiais que absorvem na gama de radiação das microondas são normalmente cerâmicos não condutores, com capacidade de interagir com a radiação. Para o aquecimento

de materiais não absorvedores, é necessário a utilização de um absorvedor nas suas proximidades. São normalmente utilizados o carbeto de silício (SiC) e/ou o carvão mineral ativado com este propósito [44]. A amostra é ainda envolvida com material isolante para impedir a perda de calor na cavidade do microondas, tal como a alumina.

Devido ao campo elétrico dentro da cavidade ser irregular, a posição do absorvedor deve ser também levada em conta. O absorvedor deve ser mantido fixo e numa posição de magnitude máxima do campo para que o aquecimento seja realizado de forma ótima.

2.1.3.3.1 Procedimento experimental

Numa primeira tentativa de sinterização, foi utilizado como absorvedor da radiação de microondas o pó de carvão mineral ativado (grafite) e só depois foi utilizado o carbeto de silício (SiC).

No caso da sinterização com o carbeto de silício, a pastilha foi posicionada em cima duma barra de alumina porosa em contacto com a barra de SiC. Estes blocos foram posicionados dentro dum cadinho com tampa de alumina e, para melhor isolar o cadinho termicamente, ele foi envolvido em fibra de algodão e por um cubo com paredes de alumina. Estas componentes do sistema de microondas são ilustradas na figura 2.3.



Figura 2.3- Forno de microondas de cozinha adaptado. a) Cubo de alumina posicionado dentro da cavidade, controlador de temperatura à direita. b) Cadinho de alumina, barra de SiC e tampa.

Nas experiências envolvendo a grafite, a amostra e o absorvedor em pó foram depositados dentro dum cadinho de alumina para o isolamento térmico, este cadinho foi coberto com uma tampa furada de alumina, para permitir a entrada do termopar. A amostra foi ainda isolada da grafite por um outro cadinho menor.

A temperatura dentro do cadinho foi medida por um termopar isolado dentro de uma haste de material cerâmico, a haste foi inserida através dum furo no cubo de alumina e na tampa do cadinho. A temperatura na cavidade do microondas foi por sua vez controlada pelo controlador *FE50RP* da *Flyever*.

O forno foi aquecido à taxa de 100 °C/min e as variáveis de sinterização foram a temperatura e o tempo de patamar (estágio). Para estabelecer a melhor temperatura de sinterização, pastilhas foram sinterizadas no intervalo de temperaturas dos 500 °C aos 1000 °C com o tempo de patamar fixo de 20 min. Por meio da análise de difração de raios-X e medidas de densidade, concluiu-se que a melhor temperatura é a de 800 °C. Para determinar qual o melhor período de sinterização, foram preparadas pastilhas desta vez com a mesma

taxa de aquecimento e à temperatura de 800 °C, no intervalo de tempo dos 20 min aos 240 min.

2.1.3.4 Sinterização por recozimento térmico rápido

Outro método de sinterização de elevada taxa de aquecimento, conhecido por *Rapid Thermal Annealing* (RTA), é muito utilizado na implantação de dopantes e no desenvolvimento de materiais de estrutura cristalina diferente. Esta técnica é aplicada à sinterização de materiais em que se pretende a difusão controlada de iões dopantes [45] ou na síntese de materiais com propriedades elétricas dependentes da cristalização [46].

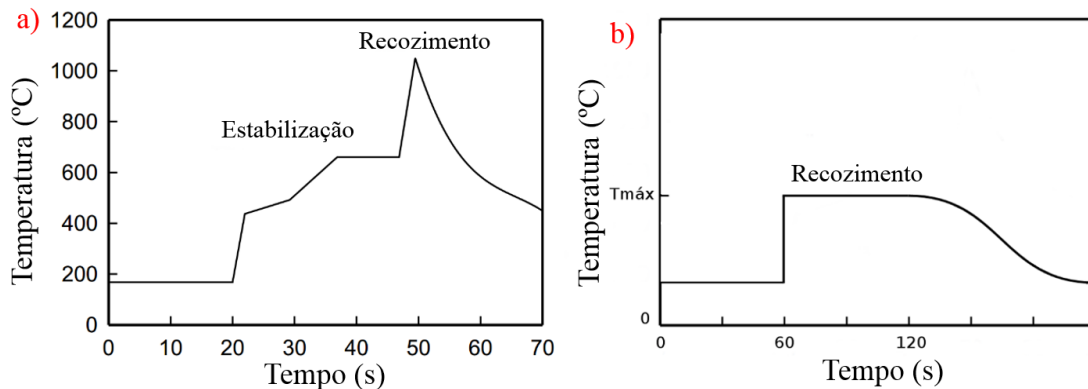


Figura 2.4- Programa de recozimento. a) Recozimento típico (Adaptado de [46]) e b) recozimento utilizado neste trabalho.

Normalmente, nos fornos de RTA é empregada uma lâmpada como fonte de aquecimento [46], podendo ainda ser utilizada a grafite como elemento absorvedor da luz, facilitando o aquecimento da amostra. O processo é realizado com um ou mais patamares de aquecimento; em alguns casos o forno é aquecido até os 650 °C para depois ser aquecido à temperatura máxima sob taxas de centenas de graus celsius por minuto [46]. Neste trabalho, o forno foi aquecido diretamente até a temperatura de patamar, sob atmosfera controlada de argon ou vácuo, e a temperatura foi mantida durante um intervalo de tempo de 1 min.

2.1.3.4.1 Processo experimental

De forma semelhante ao microondas, foi utilizado um absorvedor de grafite para a absorção da radiação infravermelha emitida pela fonte de aquecimento, para aquecer a amostra. O aquecimento foi feito dentro duma cavidade com atmosfera controlável, em vácuo ou em atmosfera de argon. Esta experiência foi realizada num forno de RTA de fora da Universidade de Aveiro.

É habitual o aquecimento em períodos curtos neste sistema e portanto, numa primeira tentativa, foram sinterizadas pastilhas com tempo de patamar de 1 min e temperatura e atmosfera variáveis, para a caracterização estrutural e possíveis medidas termoelétricas.

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Difração de raios-X

A Difração de raios-X (DRX) é uma técnica muito utilizada na identificação e caracterização estrutural de materiais, este tipo de análise é realizada através do estudo da radiação dispersa pela amostra [47]. A radiação incidente e que será dispersa tem origem no equipamento de DRX, onde um filamento aquecido (cátodo) emite elétrons que serão acelerados por uma tensão, da ordem dos kV, contra um alvo de metal (ânodo). Os átomos do ânodo são ionizados pelo feixe incidente e as lacunas geradas pela remoção do elétron acabam por ser preenchidas novamente por elétrons duma camada superior do metal, com a consequente emissão de radiação de raios-X pelos elétrons desexcitados.

Por sua vez a radiação de raios-X emitida, gerada pelos elétrons desacelerados do cátodo, possui comprimento de onda da ordem dos angstroms e portanto pode ser difratada pelos cristais da amostra. Antes de interagir com o material, esta radiação é inicialmente filtrada em função do seu comprimento de onda por um monocromador, colimada para torná-la paralela e direcionada à amostra. Então, a radiação de raios-X interage com a amostra e é difratada, resultando num padrão de interferências construtivas que será detetado por um sensor e traduzido num sinal.

Quanto maior for o número de cristais da amostra melhor será o padrão de dispersão e quanto menor for a simetria do sistema cristalino menor será o número de dispersões. Ou seja, no caso de materiais amorfos são registadas bandas enquanto que em materiais monocristalinos ou policristalinos é verificada a existência de “picos” de intensidade no padrão de dispersão.

A radiação dispersa pode ser interpretada através da lei de Bragg. Neste modelo um conjunto de planos cristalográficos com índices de Miller e equidistantes são considerados para explicar esta dispersão. Os planos interceptam os eixos cristalográficos e a sua localização é dada pela divisão do vetor de rede pelo respectivo índice do plano. Embora a aproximação do cristal a um conjunto de planos não seja fisicamente correta, a expressão obtida é simples e geometricamente correta:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.4).$$

Através desta expressão é possível relacionar vários parâmetros: distância entre planos atômicos (d_{hkl}) com índices de Miller h , k e l , o comprimento da radiação λ (do equipamento de raios-X), a ordem de difração n e o ângulo θ entre a radiação incidente e o plano de difração considerado [47]. Porém, estas informações são fornecidas numa base de dados e a indexação do difratograma é normalmente feita por um programa de computador. Uma vez identificados estes difratogramas, é possível inferir sobre a identidade das fases e a sua cristalinidade.

Outra análise útil realizada a partir dos difratogramas de raios-X é a determinação do tamanho do cristalito (L) utilizando a equação de Scherrer. Derivada da lei de Bragg [48], a expressão é dada por:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta/2)} \quad (2.5).$$

Neste trabalho foi utilizada a fórmula de Scherrer modificada, para o cálculo do tamanho dos cristalitos com um erro reduzido [48]. Para isso foi desenhado o gráfico de $\ln(\beta)$ em função de $\ln(1/\cos(\theta))$, com os dados de todos os picos da fase desejada no difratograma. Através da intersecção da reta de ajuste, que é igual a $\ln(0.9\lambda/L)$, é possível calcular o tamanho médio do cristalito.

Para as medidas deste trabalho, a análise foi feita para 2θ entre 10° e 60° , com passos de $0,04^\circ/\text{min}$. Foi utilizada a radiação de excitação K_α com comprimento de onda de $1,54060 \text{ \AA}$, gerada por um tubo de raios-X com ânodo de cobre e selecionada por um monocromador. As experiências de difração de raios-X foram realizadas no difratômetro *Philips MPD X'Pert diffractometer*, sistema apropriado para a análise de materiais policristalinos. As difrações detetadas foram indexadas com a ficha 00-062-0692, da base de dados JCPDS.

2.2.2 Microscopia eletrônica de varrimento

Para proceder à análise da microestrutura de materiais é habitual o recurso à microscopia eletrônica de varrimento (MEV), útil à geração de imagens de objetos microscópicos e à análise da variação de composição química ao longo da amostra.

O seu princípio de funcionamento é fundamentado na interação dum feixe de eletrões com a superfície da amostra [51], ao contrário dos microscópios óticos que utilizam a luz. Estes eletrões incidem na superfície da amostra com energia cinética elevada o bastante para a geração de uma variedade de sinais, tais como os dos eletrões retrodispersos, retrodispersos difratados e secundários, como também os dos fotões e da luz visível. O sinal gerado pelos eletrões secundários é importante na microscopia de MEV pois fornece informações sobre a topologia e morfologia da superfície da amostra. A intensidade do sinal dos eletrões retrodispersos é importante para a formação duma imagem com contraste [51].

Em geral o microscópio de MEV é formado por uma coluna geradora de eletrões e aparelho eletrónico de controle [51]. É na coluna de electrões, em que o feixe é gerado por uma fonte, que os eletrões são inicialmente acelerados até adquirir uma energia de $0.1\text{-}30 \text{ keV}$. Em seguida o diâmetro do feixe é reduzido a um ponto de dimensão de dezenas de nanómetros por um par de lentes eletromagnéticas, para que a imagem formada seja nítida, e duas bobinas eletromagnéticas provocam a deflexão dos eletrões. O feixe varre então a amostra verticalmente e horizontalmente, de “ponto a ponto”, podendo-se estabelecer uma relação entre cada “ponto” varrido pelo feixe e o pixel da imagem. A base da coluna contém também bombas de vácuo para a remoção de partículas do trajeto do feixe.

Nos microscópios eletrónicos haverá ainda a acrescentar os sistemas de deteção de eletrões (onde se incluem os ecrãs fosforescentes, cintiladores-fotomultiplicadores e dispositivos de carga acoplada - CCDs). A luz visível emitida, no caso dos ecrãs fosforescentes, pode ser captada por câmaras de vídeo convencionais. No caso dos

cintiladores-fotomultiplicadores e CCDs o sinal elétrico emitido é convertido em sinal vídeo, resultando daqui a formação da imagem. [51].

Na formação da imagem há quatro parâmetros a considerar [51]: o diâmetro do feixe, o ângulo de convergência deste, a intensidade da corrente e a tensão de aceleração. Para que a imagem formada seja nítida, o diâmetro do feixe deve ter as dimensões dos detalhes da amostra e corrente com intensidade o suficiente. O ângulo de convergência determina a gama de profundidades em foco e a tensão de aceleração a exatidão da imagem formada.

Porém, para a análise de microscopia de MEV a amostra deve ser sólida, estável em vácuo e, se o material for isolante, deve-se recobrir a superfície da amostra com carbono para torná-la condutora.

As imagens adquiridas pelo microscópio de varrimento eletrônico e apresentadas neste projeto pertencem à superfície das pastilhas ou das pastilhas polidas em resina. A resina foi preparada a partir da mistura de epóxi com um endurecedor, na proporção de 5 partes para 1, respetivamente. Ambos os reagentes são pertencentes a marca Bueheler, da série Epokwick. A mistura líquida foi então despejada num molde em forma de copo e deixada para secar durante duas horas. Foi aplicado também óleo aos suportes da resina para a fácil remoção desta após o endurecimento.

Depois do endurecimento da resina, ela foi polida com lixas de diferentes granulometrias (*mesh*), partindo da lixa de maior grão até à lixa mais fina. Por último, num pano de polimento foi espalhada pasta de diamante e a resina foi polida nesta superfície.

2.2.3 Análise Térmica Diferencial

Outro tipo de análise útil à caracterização do material é a análise térmica diferencial (ATD, *Differential Thermal Analysis*) [49]. Nesta técnica, estuda-se a variação nas propriedades de uma amostra devido a uma mudança de temperatura.

Durante as medidas, energia em igual quantidade é fornecida à amostra e a um material de referência. As variações de temperatura sofridas pela amostra em relação à referência podem estar associadas à formação de novas fases ou a transformações de fase. A amostra é geralmente aquecida dentro de um cadinho feito de material com elevado ponto de fusão (como a alumina) em forno, numa configuração conhecida como configuração suspensa em que o termopar não está em contacto direto com a amostra, tocando apenas o cadinho [49].

As reações que ocorrem dentro do cadinho podem ser exotérmicas ou endotérmicas. Caso elas sejam exotérmicas o gráfico do sinal de tensão em função da temperatura ($V(T)$) indica um mínimo de intensidade. Caso sejam endotérmicas o sinal $V(T)$ indicará um máximo de intensidade.

Nas análises realizadas neste trabalho, foram pesados e transferidos para um pequeno cadinho 40 mg de pó base, o mesmo foi feito para o pó de alumina em outro cadinho. Em seguida, cada um destes cadinhos foram posicionados dentro dum forno sobre uma haste para as medidas de ATD, sendo posteriormente a temperatura elevada até aos 1000 °C, às taxas de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min.

Foi utilizado o equipamento *DTA equipment L62 da Linseis* e um computador para registar os valores de diferença de temperatura (entre a amostra e o material de referência).

O forno é composto por um tubo de isolamento térmica, dentro do qual há um aquecedor de cilindro de carbetto de silício. Entre estes dois elementos há uma câmara para a passagem de substâncias, para o arrefecimento das partes externas do forno.

2.2.4 Densidade

A densidade das pastilhas foi determinada a partir do método de Arquimedes. A balança analítica *ADP 110* permite o registo da densidade de materiais sólidos e por isso foi utilizada neste trabalho para as medidas.

A balança é composta por um suporte com dois pratos. Um deles permanece suspenso no ar (prato superior) e o outro é mergulhado em etanol (prato inferior). Para determinar a densidade de cada uma das pastilhas, foram medidas as massas da amostra nos pratos superior e inferior, determinando-se a partir daí o volume da amostra e a respetiva densidade.

2.2.5 Medidas termoeletricas

2.2.5.1 Condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck

As medidas de condutividade elétrica d.c. e coeficiente de Seebeck (S) foram realizadas em simultâneo num forno, em duas barras cortadas de uma mesma amostra. Basicamente, estas barras foram presas no extremo de uma haste móvel com as ligações necessárias aos sensores, para que as medidas fossem realizadas durante o aquecimento.

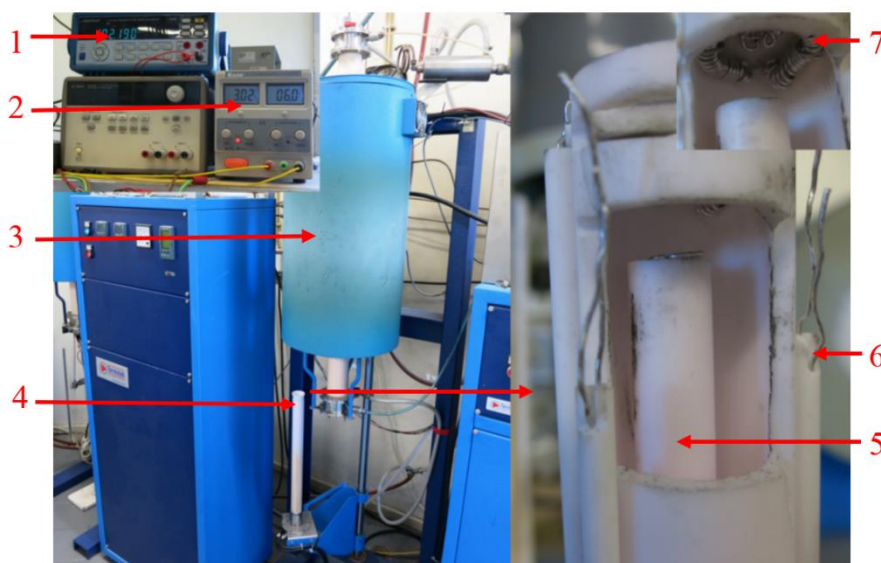


Figura 2.5- Equipamento de medidas. 1- Multímetro, 2- fonte de corrente, 3- forno, 4- haste de suporte, 5- Fios de contacto para as medidas de condutividade elétrica d.c., 6- suporte com contactos para as medidas do coeficiente de Seebeck, 7- bobina de aquecimento.

A haste neste caso é um cilindro de material cerâmico e o suporte para as amostras está situado no seu interior, na extremidade superior, tal como é ilustrado pela componente 6, na figura 2.5. O aquecimento por sua vez é devido à dissipação de calor por uma bobina condutora de corrente elétrica, esta bobina está localizada no topo da haste, acima das amostras.

A barra em que é realizada as medidas de coeficiente de Seebeck é mantida verticalmente, pois um dos requisitos é que haja variação de temperatura ao longo desta, ela é mantida nesta posição pela pressão exercida na sua base por um pino móvel contra o topo do cilindro. Nas superfícies de contacto da barra há fios de ligação aos sensores de temperatura e tensão. Para a medida de temperatura é utilizado um termopar de ródio e platina, e para a medida da tensão é utilizado um multímetro e fios de ligação de platina.

Como os fios de platina possuem coeficiente de Seebeck não nulo, os valores de tensão gerados pelo fio tiveram que ser considerados no cálculo do coeficiente de Seebeck, através da equação 2.6:

$$S = -\frac{V_Q - V_F}{T_Q - T_F} = \frac{V - \alpha_p(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} \quad (2.6)$$

As variáveis desta nova equação correspondem aos valores de tensão medidos pelo multímetro (V) e aos de temperatura medidos pelos termopares na extremidade mais quente (T_2) e fria (T_1). A variável α_p corresponde ao valor do coeficiente de Seebeck da platina.

Na segunda barra não é desejável a existência de gradiente de temperatura e portanto, ela é mantida horizontalmente. Para estabelecer as ligações a esta amostra foi necessária a colocação de 4 elétrodos nos extremos desta barra na configuração de 4 pontos. Os fios mais distanciados entre si pelo comprimento da barra são utilizados para a condução de corrente elétrica. O par de elétrodos mais próximos são utilizados para as medidas de tensão elétrica.

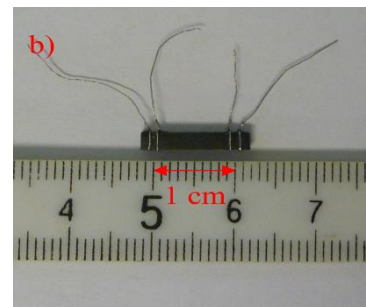
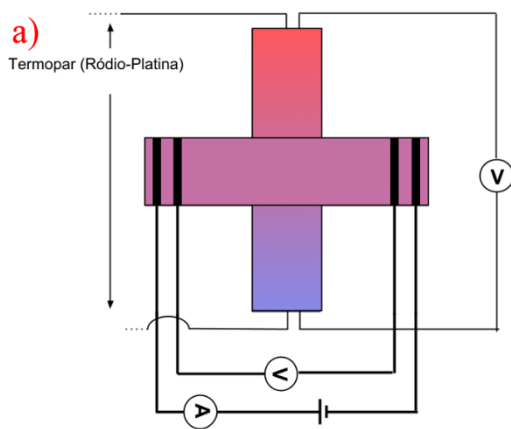


Figura 2.6- a): Esquema de montagem dos elétrodos e contatos nas barras. b): Exemplo de uma das barras cortadas das pastilhas, com os elétrodos montados.

Para a aquisição dos dados experimentais, a temperatura foi elevada até aos ~ 700 °C. Os valores de condutividade e do coeficiente foram adquiridos em passos aproximados de 40 °C.

2.2.5.2 Condutividade térmica

Em comparação com as medidas de condutividade elétrica contínua, os valores de condutividade térmica foram adquiridos com equipamento e método diferentes. Com o equipamento de medidas *Hot Disk TPS 2500S*, composto dum suporte de amostras e um sensor de kapton como ilustrado na figura 2.7, os valores de condutividade térmica e calor específico volumétrico foram medidos através da técnica de *Transient Plane Source* (TPS).

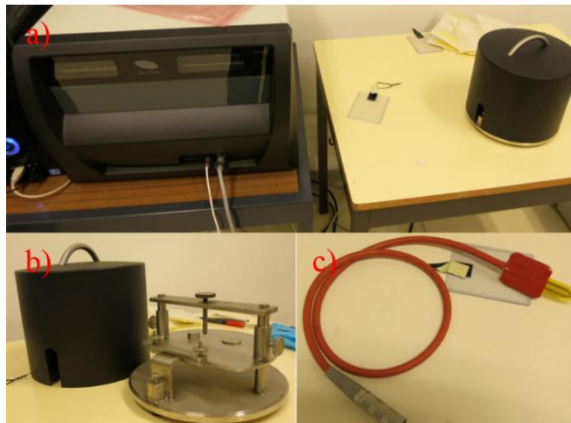


Figura 2.7- a) Equipamento de medição *Hot Disk TPS 2500S*. b) Suporte das amostras. c) Sensor de kapton e cabo para ligação do sensor.

O porta amostra nada mais é do que um suporte onde a amostra é fixada apertando-se um parafuso contra ela e o sensor de kapton é composto de uma espiral de níquel presa entre duas camadas de kapton (isolante elétrico). Neste caso, a espira de níquel funciona como um aquecedor e também como uma termorresistência. Por desempenhar estas duas funções, o sensor de kapton possibilita a aquisição de dados de forma confiável e rápida, pois a propagação de calor pelas amostras é registada instantaneamente.

Para a realização desta experiência, é necessário um par de pastilhas ou filmes preparados identicamente. No decorrer das medidas o sensor de kapton é posicionado entre o par de amostras, de modo que o sensor fique em contacto com as suas faces e, mais duas pastilhas de aço são posicionadas sobre o topo e sob o fundo das amostras. O parafuso em contacto com o topo da pilha, é apertado de modo que uma das faces das amostras fiquem em contacto com o sensor e a pilha se mantenha fixa. É então programado no instrumento de medição a passagem de corrente na espiral de níquel sob potencia constante, promovendo-se o aquecimento do metal durante um período fixo de tempo. A escolha do tempo de aquecimento é uma variável dependente da composição da amostra medida. A montagem experimental e a evolução da temperatura do sensor é ilustrada na figura 2.8.

A potência fornecida à espira, que serve simultaneamente de sensor e fonte de calor, é mantida constante. A potência fornecida à espira vai sendo dissipada por efeito Joule, o que faz com que a temperatura da espira aumente e, conseqüentemente, a sua resistência. A taxa a que esta temperatura da espira aumenta depende da taxa de transferência de energia como calor $\delta Q/\delta t$ através do material adjacente. Por sua vez, $\delta Q/\delta t$ dependerá da condutividade térmica (k) dos materiais em contacto com a espira, em particular, de k da amostra em estudo. O calor continuará a ser dissipado através da espira durante um certo intervalo de tempo, sendo medido durante esse intervalo a d.d.p., a cada instante, aos terminais da espira. Sendo a potência fornecida constante ($P=Vi$), ao aumentar a temperatura da espira vai aumentar a sua resistência R (com a conseqüente diminuição de i). Para manter a potência fornecida será necessário o sistema ajustar V . Ajuste que estará directamente relacionado com R . Sabendo ao longo do tempo como variou V será possível inferir qual o valor da resistência do sensor, e como tal a sua temperatura (T). A partir de $T(t)$ e da potência dissipada (Ri^2), é possível calcular a condutividade térmica do sistema que envolve a espira bem como a sua capacidade térmica volumétrica, usando as expressões descritas em Gustafsson et al. [50].

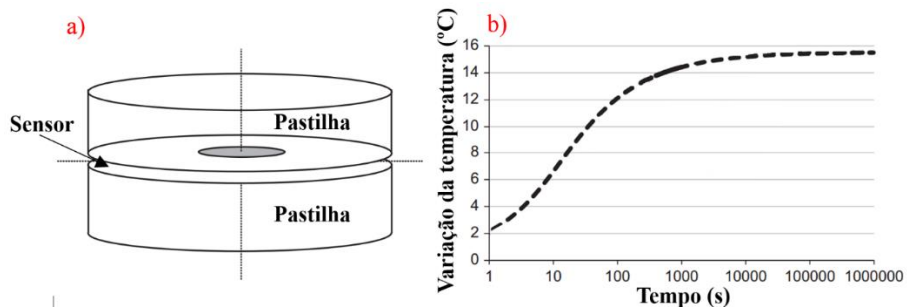


Figura 2.8- a) Posicionamento do sensor de kapton entre as pastilhas. b) Variação de temperatura da espiral de níquel em função do tempo. Adaptado de [51].

As amostras preparadas neste estudo foram pastilhas relativamente grossas às preparadas para as medida de condutividade elétrica. Elas foram preparadas aos pares, cada uma com um diâmetro de 1.5 cm e espessura de 0.7 cm. Foi utilizado um sensor de kapton de 2 mm de diâmetro e ao sensor foi fornecida uma potencia de 100 mW, nos primeiros 5 segundos das medidas.

3 Resultados e discussão

3.1 Pós preparados por sol-gel

Os pós obtidos pelo método de Pechini modificado foram inicialmente estudados através da técnica de ATD, com o objetivo de determinar as condições a usar nos tratamentos térmicos, com vista à formação da fase cristalina $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

A figura 3.1 mostra os resultados de ATD realizada com diferentes taxas de aquecimento. É possível observar a presença de reações exotérmicas e uma endotérmica (mínimos e máximos de intensidade, respetivamente). No tratamento térmico à taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, o fenómeno endotérmico observado aos $333\text{ }^\circ\text{C}$ está provavelmente associado à quebra das ligações mais fortes da cadeia polimérica que não foram completamente eliminadas durante o processo de secagem, realizado à temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$. As reações exotérmicas devem estar todas associadas à formação de fases cristalinas. Assim, das temperaturas onde ocorrem as reações exotérmicas, optou-se por investigar aquelas que ocorrem acima dos $500\text{ }^\circ\text{C}$, já que na literatura as temperaturas de sinterização deste composto, preparado por outros métodos, é sempre superior a $500\text{ }^\circ\text{C}$ [30]. Para tal, os pós foram tratados termicamente às temperaturas de $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

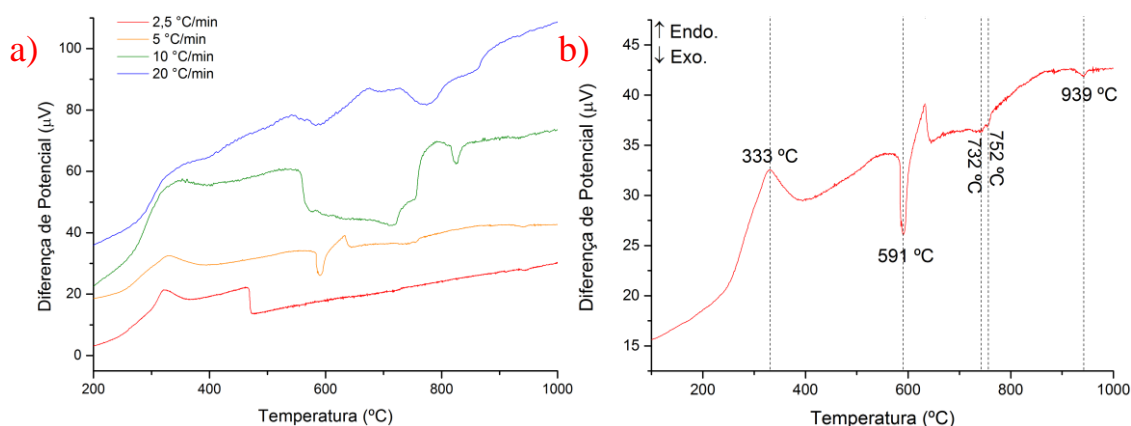


Figura 3.1- a) Dados da experiência com ATD. O pó foi aquecido com diferentes taxas de aquecimento: 2.5, 5, 10 e $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. b) Gráfico do pó aquecido sob a taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

A figura 3.2 apresenta os difratogramas dos pós preparados pelo método de Pechini tratados termicamente. Estes mostram que os pós são polifásicos e que a formação da fase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ tem início à temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Em particular, esta fase encontra-se predominantemente nas amostras tratadas entre as temperaturas de tratamento de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $850\text{ }^\circ\text{C}$. Neste intervalo é possível observar um incremento da intensidade de difração dos picos associados à fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ indicando um aumento no grau de cristalinidade e/ou um aumento na quantidade de cristalitos. Quando é alcançada a temperatura de tratamento de $850\text{ }^\circ\text{C}$, inicia-se a formação de uma fase secundária de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Conclui-se destas primeiras análises que a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ é a mais adequada para obter a fase pretendida. Utilizando a fórmula de Scherrer (eq. 2.5) [48], foi calculado o tamanho do cristalito para o intervalo de temperaturas dos 500 aos $850\text{ }^\circ\text{C}$, para todas as fases cristalinas.

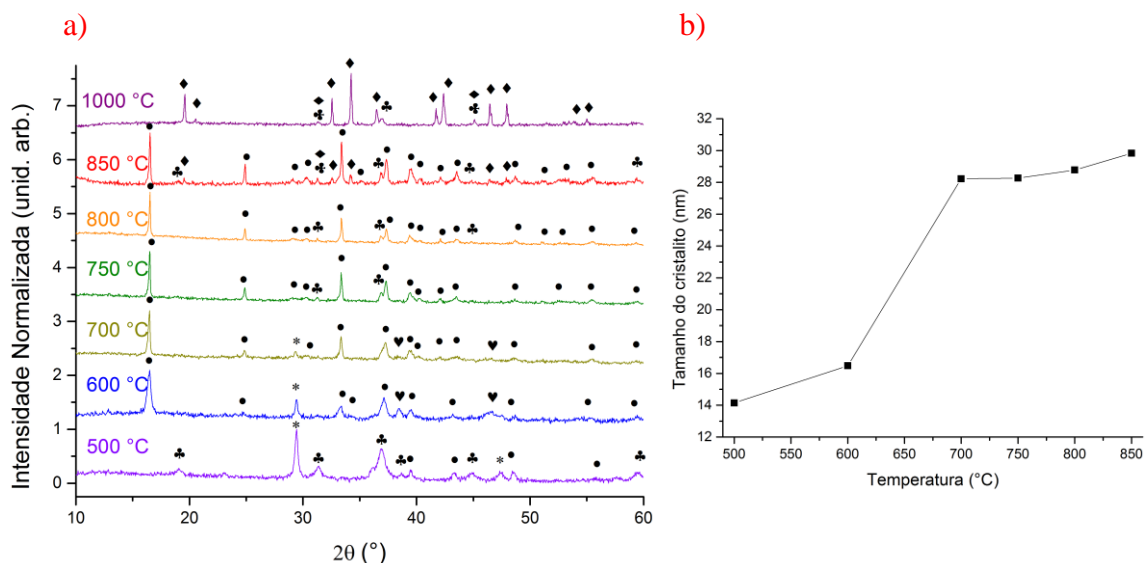


Figura 3.2 - a) Difratoograma de Raio-X dos pós tratados termicamente nas temperaturas de 500, 600, 700, 750, 800, 850 e 1000 °C. Os símbolos indicam a fase dos máximos de intensidade indexados: ●- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ♥- $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$, ◆- $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, ♣- Co_3O_4 , *- fase não identificada. b) Tamanho do cristalito dos pós tratados termicamente.

Através da análise da figura 3.2-b, que mostra o valor máximo de cristalito, independentemente da fase existente na amostra, verifica-se o aumento da dimensão dos cristalitos à medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico, sendo este aumento particularmente intenso entre os 500 °C e os 700 °C. Para temperaturas superiores a 700 °C, o aumento do tamanho de cristalito não é muito significativo. De salientar que em todas as amostras tratadas termicamente a temperaturas superiores a 500 °C, a fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é a que apresenta maior valor de cristalito.

Correlacionando o gráfico b) da figura 3.1 com os difratogramas da figura 3.2-a podemos inferir que as reações exotérmicas que ocorrem aos 591 °C e 939 °C estão provavelmente relacionadas com a formação das fases cristalinas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, respetivamente. As reações exotérmicas que ocorrem por volta dos 740 °C, estão provavelmente associadas à formação de Co_3O_4 como se pode verificar pelo espectro de raios-X das amostras tratadas a temperaturas superiores a 750 °C (fig. 3.2-a).

Com base nos resultados da literatura verificou-se que a temperatura de síntese em pós de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ preparados por sol-gel é da mesma ordem da que nós obtivemos, i.e., 800 °C. Também se refere na literatura que para o caso dos pós preparados por reação de estado sólido a temperatura ótima de síntese é 900 °C [10][30]. De salientar que nos pós preparados pelos dois métodos atrás referenciados o tempo de síntese, ou de patamar, é mais longo (12 h) quando comparado com o usado neste trabalho (4 h). Esta diminuição de tempo de síntese deverá ser atribuída ao processo usado (Pechini modificado) e aos reagentes base usados, característica que é comum às técnicas de química de soluções.

Nota-se também que a formação da fase principal ocorreu a temperaturas menores, 600 °C, quando comparado com outros métodos como por exemplo o de combustão que se situa nos 800 °C [30].

3.1.1 Sinterização usando forno convencional

Com a intenção de determinar a melhor temperatura de sinterização, as pastilhas preparadas usando o pó de Sol-gel, foram sinterizadas a temperaturas crescentes entre 600 °C e 1000 °C, por um período de 4 h. A figura 3.3 mostra o espectro de DRX das pastilhas sinterizadas. Verifica-se que as amostras sinterizadas às temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C são monofásicas. Para temperaturas superiores a 800 °C, ocorre o surgimento de novos planos de difração atribuídos às fases de $\text{Ca}_3\text{Ca}_4\text{O}_9$ e ainda outras também secundárias.

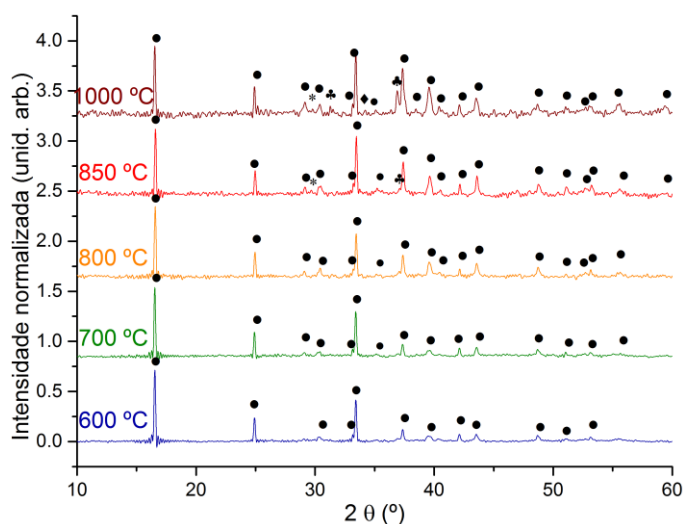


Figura 3.3- Difratograma de raios-X das pastilhas sinterizadas no forno convencional durante 4 horas e 10 °C/min, com diferentes temperaturas de patamar. ● - $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ◆ - $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, ▲ - Co_3O_4 , * - fase não identificada.

Verifica-se que mesmo quando usadas temperaturas de sinterização menores (600 °C), a fase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é predominante. Para as temperaturas superiores a 800 °C, há o surgimento de fases secundárias.

As amostras foram sinterizadas de modo que fossem todas monofásicas e, para que depois quando elas fossem comparadas, as suas propriedades termoelétricas não fossem afetadas pela composição do material e a análise estrutural e morfológica pudesse ser feita de forma fidedigna. Por isso optou-se por analisar o material sinterizando-o a 800 °C, de diversas formas e dessa forma estudar o efeito do tipo de tratamento nas propriedades finais.

3.1.2 Sinterização por microondas

Com o intuito de verificar a viabilidade de sinterizar as pastilhas preparadas por microondas, a partir dos pós obtidos pelo método de sol-gel, foi usado o sistema descrito na figura 2.3. Inicialmente foi estudada a sinterização das pastilhas preparadas por pressão uniaxial do pó tratado termicamente a 800 °C, usando carvão mineral ativado como absorvedor das microondas, garantindo um aquecimento relativamente rápido e uniforme. A temperatura de sinterização foi de 800 °C, analisando-se o efeito do tempo de exposição a essa radiação. Foram usados os tempos de exposição de 5 min, 20 min, 40 min e 60 min. A taxa de aquecimento usada foi de 100 °C/min. A figura 3.4. mostra o difratograma de raios-X das amostras tratadas durante 5 e 60 min. Os espectros dos tratamentos durante 20 e 40 min, não

apresentados, são semelhantes aos de 5 min.

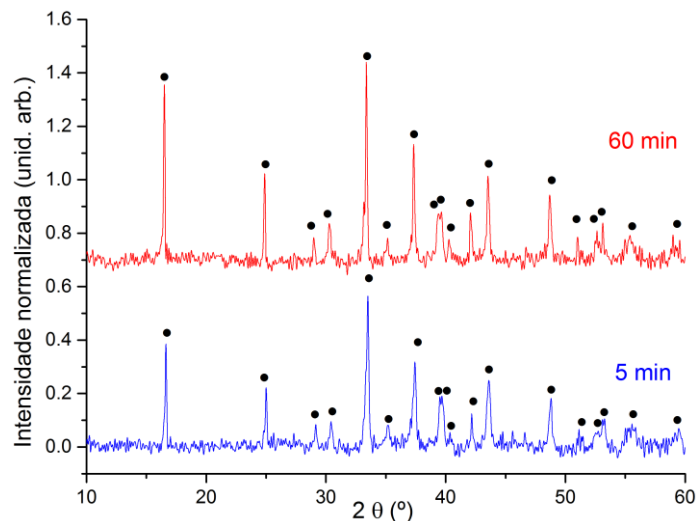


Figura 3.4- Difratoograma de Raio-X das pastilhas sinterizadas durante 5 e 60 min. ●- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Dos espectros de DRX verifica-se que não existiram mudanças estruturais significativas nas pastilhas com a alteração do tempo de exposição à radiação (fig. 3.4), mantendo-se monofásicas.

Pela análise de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) da superfície das pastilhas (fig. 3.5), é possível distinguir o grau de proximidade entre grãos. As pastilhas sinterizadas durante os períodos de 5 min e 20 min apresentam grãos dispersos, enquanto que as sinterizadas durante 60 min apresentam grãos mais próximos, indicando um aumento do grau de densificação. Nas imagens de maior ampliação, podem ser observados grãos agregados e em forma de placa, em todas as amostras. Em média o tamanho dos grãos é cerca de 1 μm , valor semelhante ao reportado na literatura para sinterização usando o método convencional [31].

Ainda acerca das micrografias obtidas por MEV, verifica-se a existência de zonas onde a densificação é superior (zonas mais escuras na figura 3.5-c), diminuindo assim a quantidade de porosidade aberta e consequentemente um aumento do valor da densidade.

Como referido anteriormente, procurou-se neste trabalho a produção de amostras com um tamanho de grão reduzido e uma densidade elevada. Tal justifica-se, para os materiais termoelétricos, com a necessidade de aumentar o número de fronteiras de grão, o que se prevê afetar mais eficazmente a condução térmica por fonões do que a condução electrónica. O aumento da densificação estará relacionado com uma diminuição de porosidade, importante para o aumento da condutividade eléctrica do material. Por este motivo, optou-se por prensar o pó de forma isostática, de modo a melhorar a homogeneidade das amostras. Além disso, verificou-se que após vários tratamentos ou num mesmo tratamento com um tempo de exposição superior a 1 hora, o carvão mineral activado deixava de ter a mesma eficiência, traduzindo-se numa difícil estabilização da temperatura aos 800 $^\circ\text{C}$. Este fato influenciou a mudança do absorvedor de radiação microondas, para placas de carbeto de silício (SiC), com a intenção de elevar o tempo de sinterização. Assim, foi sinterizada uma série de pastilhas prensadas isostaticamente no forno de microondas usando

SiC como absorvedor da radiação por períodos de 20 min, 40 min, 60 min, 120 min e 240 min. O mesmo processo foi realizado usando pastilhas prensadas uniaxialmente.

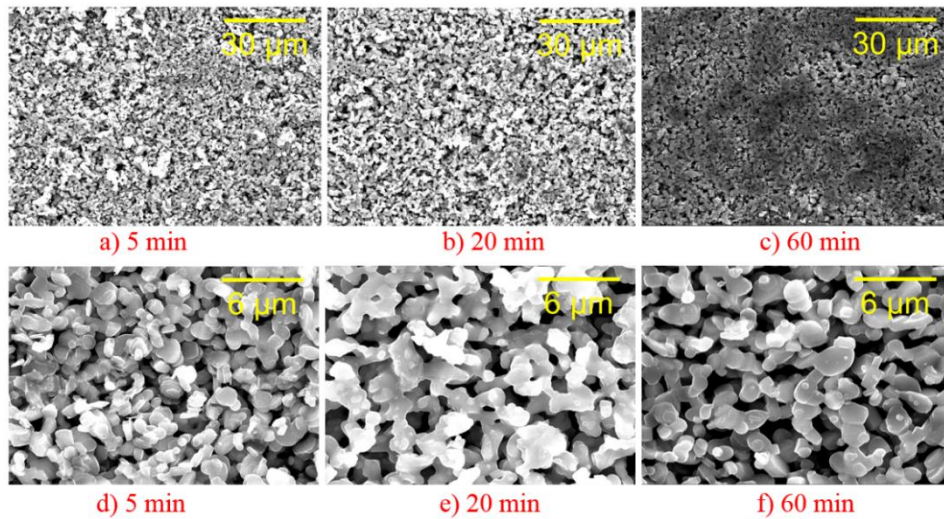


Figura 3.5- Micrografias de MEV das amostras prensadas uniaxialmente e sinterizadas durante diferentes tempos de patamar. a), b), e c): imagens ampliadas 1000 vezes. d), e), e f): imagens ampliadas 5000 vezes.

A figura 3.6-a apresenta os espectros de DRX das pastilhas prensadas uniaxialmente e sinterizadas sobre uma placa de SiC a várias temperaturas e durante 20 min. Verifica-se que, comparativamente ao resultado obtido para as pastilhas sinterizadas no forno convencional (fig. 3.3), as sinterizadas por microondas apresentam picos de difração com uma largura superior, o que indica um menor grau de cristalinidade. Para temperaturas de sinterização superiores a 800 °C começam a aparecer fases secundárias, o que não é desejável. Conclui-se novamente que a melhor temperatura de sinterização é a de 800 °C.

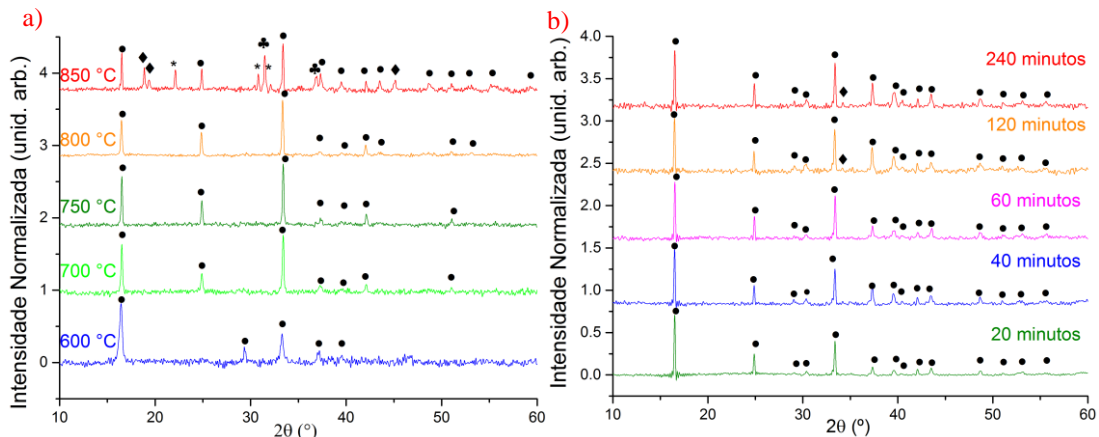


Figura 3.6- Difratoograma de raios-X das pastilhas sinterizadas sob temperatura e tempo variável (a) e b) respectivamente), com uma taxa de aquecimento de 100 °C/min. a) pastilhas sinterizadas durante 20 min, b) pastilhas sinterizadas à temperatura de 800 °C. ● - $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ◆ - $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, ▲ - Co_3O_4 , *-fase não identificada.

A figura 3.6-b apresenta o DRX das amostras preparadas isostaticamente e sinterizadas a 800 °C por períodos de exposição à radiação entre 20 min e 240 min. Verifica-se que a largura dos picos de difração tende a diminuir com o tempo de exposição até 60 min. Para tempos superiores, além de um alargamento dos picos associados à fase de

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ existe o aparecimento de picos adicionais associados a uma fase minoritária de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Em relação à intensidade dos picos de difração também se notou um substancial aumento na intensidade de difração para as pastilhas prensadas isostaticamente. O tamanho de cristalito foi calculado com base na equação de Scherrer e os resultados são apresentados na figura 3.7.

Segundo o gráfico da figura 3.7, os cristalitos das pastilhas sinterizadas por microondas cresceram com o aumento da temperatura de sinterização. O tratamento térmico no forno convencional, em função da temperatura de patamar, não modificou significativamente o tamanho do cristalito. Em comparação com o tamanho dos cristalitos obtidos para os pós tratados termicamente (fig. 3.2-b), verifica-se que as pastilhas apresentam cristalitos de tamanho superior, como era espectável.

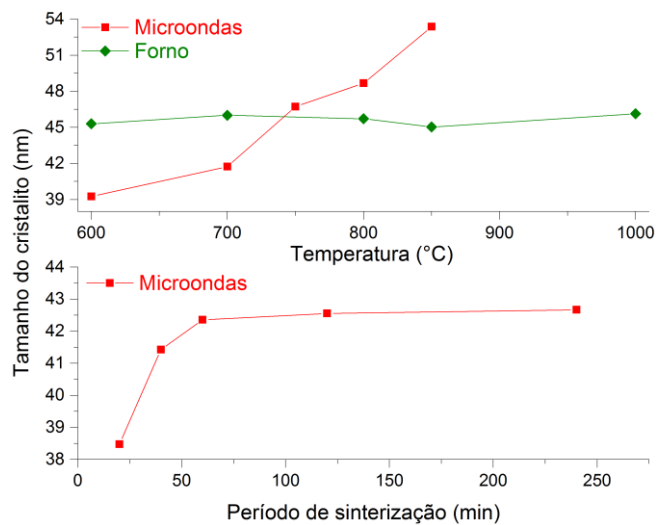


Figura 3.7- Tamanho dos cristalitos das pastilhas sinterizadas por forno convencional e microondas, em função da temperatura e tempo.

A variação do tamanho do cristalito em função do tempo de exposição (fig. 3.7), para uma temperatura constante de 800 °C, mostra que após 60 min o tamanho de cristalito deixa de aumentar significativamente, tendendo para um valor constante de aproximadamente 42 nm. Estas amostras e as sinterizadas usando carvão mineral foram caracterizadas termoeletricamente.

3.1.3 Imagens de microscopia eletrónica

As pastilhas prensadas isostaticamente e sinterizadas em forno de microondas usando SiC como absorvedor dessa radiação foram caracterizadas morfológicamente por microscopia eletrónica de varrimento. As pastilhas sinterizadas no caso do forno convencional a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante um período de 4 horas e a 800 °C, às quais foram realizadas medidas de condutividade elétrica contínua, condutividade térmica e coeficiente de Seebeck, serão futuramente designadas por F240. Às pastilhas sinterizadas por microondas, à taxa de aquecimento de 100 °C/min, a 800 °C e durante 20 min, 60 min e 240 min, por meio do SiC como elemento absorvedor de radiação, serão atribuídas as abreviações MW-

SiC20, MW-SiC60 e MW-SiC240. A figura 3.8 apresenta as micrografias destas amostras.

Tal como foi observado nas pastilhas prensadas uniaxialmente (fig. 3.5), as pastilhas sinterizadas com o SiC e no forno convencional apresentam elevada porosidade e agregação de grãos. Contudo, as pastilhas sinterizadas no forno convencional são mais porosas que as restantes. Em comparação com as pastilhas prensadas uniaxialmente (fig. 3.5), as prensadas isostaticamente apresentam-se mais uniformes, isto é, não apresentam regiões isoladas de porosidade ou regiões onde existe um grau de agregação maior.

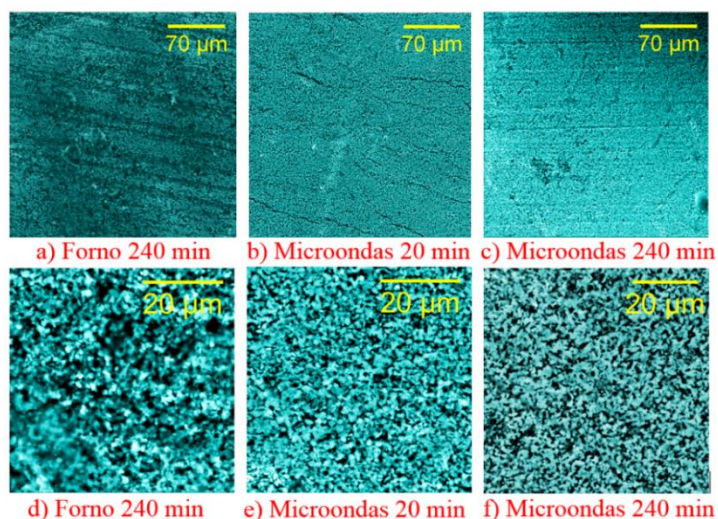


Figura 3.8- a), b) e c): Micrografias de MEV, com ampliação de 1000 vezes, das pastilhas prensadas isostaticamente e sinterizadas. d) e e): micrografias com ampliação de 5000 vezes. f) micrografia com ampliação de 4000 vezes.

3.1.4 Medidas de densidade

A densidade das amostras sinterizadas por forno convencional e microondas foi medida através do método de Arquimedes, conforme descrito em 2.2.5. Os resultados obtidos são apresentados na figura 3.9.

Segundo estes dados, a densidade tende a diminuir com o aumento do tempo de sinterização e as pastilhas prensadas isostaticamente e sinterizadas por microondas são mais densas que as sinterizadas no forno convencional.

A densidade calculada para a composição ideal é igual a 4.68 g.cm^{-3} , mas a densidade experimental máxima é cerca de 4.47 g.cm^{-3} [15]. Relativamente à densidade experimental, as pastilhas sinterizadas no forno convencional e no microondas possuem em média 82% e 86% de densificação, respetivamente. A diferença de densificação entre os dois métodos pode também ser verificada na figura 3.10. Nas duas fotos ilustradas, é possível observar que a pastilha F240 apresenta uma porosidade significativa, fato que justifica a sua densidade reduzida.

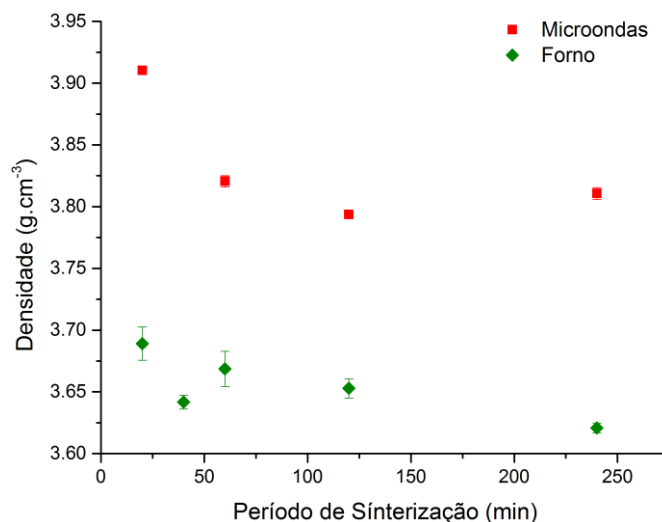


Figura 3.9- Densidade das pastilhas sinterizadas a 800 °C, no forno convencional (com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min) e no forno microondas (à taxa de aquecimento de 100 °C/min).

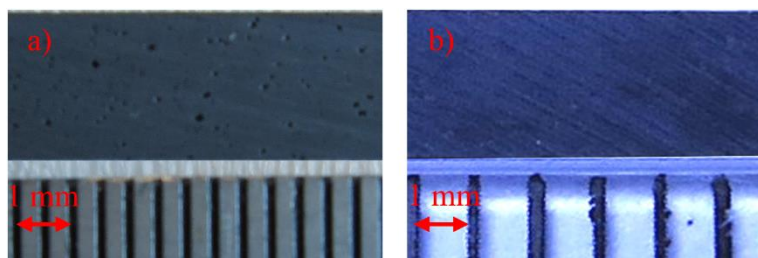


Figura 3.10- Fotos da secção transversal das pastilhas sinterizadas no: a) forno convencional, b) forno de microondas.

3.1.5 Condutividade térmica, elétrica contínua e coeficiente de Seebeck

Para a medição das propriedades termoelétricas a amostra tem de apresentar uma geometria paralelepípedica, como referenciado na secção 2.2.6.1. Assim, após as pastilhas serem cortadas em barras, os seus valores de condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck foram medidos no intervalo de temperaturas dos ~370 K aos ~1000 K. Estes valores são apresentados na figura 3.11.

Os valores de condutividade elétrica da pastilha sinterizada por microondas, por meio do carvão mineral ativado, a uma taxa de 100 °C/min, a 800 °C e durante 20 min (MW-G20), aproximam-se dos valores apontados aos de um semiconductor, aumentando com a temperatura em quase todo o intervalo de medição.

Nas pastilhas MW-SiC20, MW-SiC240 e F240, a condutividade elétrica aumenta com a temperatura até os 700 °C, aproximadamente, após a qual tende a diminuir. Como era de esperar, a pastilha F240 apresenta propriedades termoelétricas inferiores, sugerindo que o processamento das pastilhas por microondas é mais eficaz.

O coeficiente de Seebeck também aumenta com a temperatura de medição em todas as amostras. A exceção ocorre nas regiões de menor temperatura (< 500 K), que também foi verificada em outros trabalhos com o termoelétrico [52].

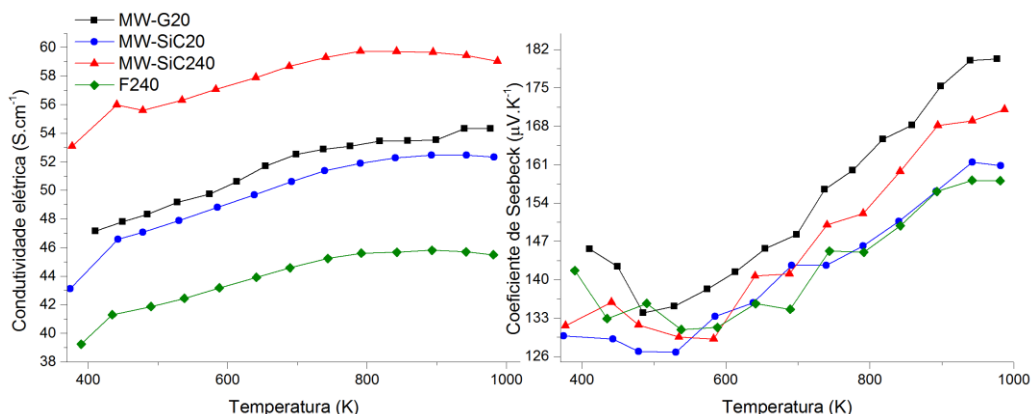


Figura 3.11- Medidas termoelétricas das pastilhas sinterizadas no microondas sob períodos variáveis, com a grafite ou SiC. A temperatura de patamar e a taxa de aquecimento são de 800 °C e 100 °C/min.

Comparando os dois métodos de sinterização, verifica-se que os valores do coeficiente de Seebeck não são os esperados, por serem inferiores aos medidos na amostra sinterizada com carvão mineral. A variação da condutividade elétrica em função da temperatura é melhor visualizada através da representação dos valores de σ num gráfico do tipo $\ln(\sigma T)$ em função de $10^3/T$ [53]. Os valores convertidos são ilustrados no gráfico 3.12-a. Neste gráfico, e a partir dos 650 K vê-se que os valores variam linearmente e segundo a literatura [37], esta transição de valores está associada à mudança do mecanismo de condução. Devido a esta dependência linear, é possível afirmar que a condução é polarónica, tal como mostrado em outros estudos [37].

Conhecendo a condutividade (σ) e o coeficiente de Seebeck (S) é possível calcular o fator de potência ($F=S^2 \cdot \sigma$ [54]), que é proporcional à figura de mérito do material que por sua vez é normalmente a grandeza de maior importância para avaliar o desempenho termoelétrico do material. A figura 3.12-b mostra estes valores em função da temperatura de medição.

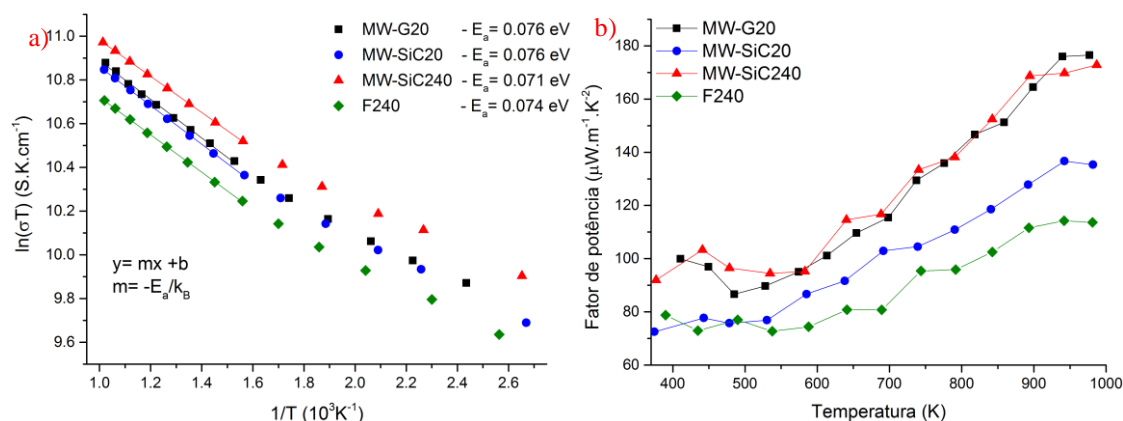


Figura 3.12- a):Gráfico dos valores logarítmicos de condutividade elétrica. b):Valores calculados do fator de potência através dos dados de condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck.

Entre as grandezas medidas, a condutividade elétrica da pastilha MW-SiC240 é a maior

dentre as outras pastilhas. Esta pastilha apresenta fator de potência semelhante ao da pastilha MW-G20.

Como é alcançado um maior coeficiente de Seebeck com o tratamento usando o carvão mineral sugere-se que o desenvolvimento de termoelétricos de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é mais vantajoso através de sinterização por fornos de microondas usando o setup com carvão mineral como elemento absorvedor.

Em comparação com as amostras sinterizadas com a técnica de Spark Plasma Sintering (SPS) e convencional [10][55], as amostras preparadas por microondas apresentam uma menor condutividade elétrica e um coeficiente de Seebeck semelhante.

Os valores de condutividade térmica das amostras MW-SiC20, MW-SiC60 e MW-SiC240 também foram medidos a temperatura ambiente, estes valores são apresentados na tabela 3.1, juntamente com os valores relatados em outros trabalhos. Verifica-se que a condutividade térmica não varia significativamente com o tempo de exposição à radiação.

Através da equação 1.8 foram calculados os valores de condutividade térmica dos portadores de carga (k_c) e, sabendo que a condutividade térmica total (k) é igual a soma da condutividade térmica dos fonões (k_f) e portadores de carga, k_f foi determinado por meio da subtração de k por k_c . Estes valores também são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Valores de condutividade térmica do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Método	Referência	k (W/m.K)	k_c (W/m.K)	k_f (W/m.K)
Microondas	MW-SiC20	1.307 ± 0.003	0.0325 ± 0.0001	1.274 ± 0.003
Microondas	MW-SiC60	1.354 ± 0.002	-	-
Microondas	MW-SiC240	1.313 ± 0.002	0.0391 ± 0.0002	1.274 ± 0.002
Forno	[10]	~2.8	-	-
Forno	[56]	~4.0	-	-
Hot Pressing	[57]	~ 3.0	-	-
SPS	[55]	~1.9	-	~1.8
SPS	[58]	~2.6	~0.068	~2.57

*SPS- Spark Plasma Sintering.

Como pode ser observado na tabela 3.1, a condutividade térmica do material é devida maioritariamente à condutividade térmica por fonões da rede.

Os valores reduzidos de condutividade elétrica e condutividade térmica k estão provavelmente associados à densidade das pastilhas e, conseqüentemente, ao método de preparação usado, uma vez que a técnica de SPS é reconhecida como uma técnica de sinterização conducente a amostras de elevada densidade.

A partir dos valores obtidos de condutividade térmica a temperatura ambiente, foi então calculada a figura de mérito através da equação 1.1. A amostra com melhores propriedades termoelétricas foi escolhida para o cálculo e, como não foi possível medir os valores de condutividade elétrica d.c. e coeficiente de Seebeck a esta temperatura, foram utilizados os valores estimados destas duas grandezas. O valor calculado para a amostra

MW-SiC240 é dado na tabela 3.2 juntamente com alguns dos valores relatados na literatura.

Tabela 3.2- Figura de mérito a 300 K.

Método	Referência	Figura de mérito (T=300 K)
Microondas	MW-SiC240	0.0203 ± 0.0002
Forno	[59]	~0.006
Hot Pressing	[14]	~0.025
Hot Pressing	[52]	~0.025

A figura de mérito da amostra MW-SiC240 é comparável aos valores obtidos pelo método de *Hot Pressing*, em que são obtidas amostras de elevada densidade e consequentemente, propriedades termoelétricas superiores ao método convencional.

Em relação às experiências focadas no desenvolvimento do termoelétrico através da dopagem [14][31], é possível melhorar as três grandezas. Especula-se que a utilização de dopantes em conjunto da sinterização por microondas possa melhorar ainda mais a eficiência do termoelétrico.

3.1.6 Pastilhas sinterizadas por RTA

Alternativamente à sinterização em forno de microondas e convencional, algumas pastilhas prensadas isostaticamente foram sinterizadas em atmosfera inerte através dum forno de *Rapid Thermal Annealing*.

Num primeiro ensaio, elas foram sinterizadas a diferentes temperaturas e posteriormente caracterizadas. Similarmente ao modo de preparação das pastilhas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em outro trabalho de investigação [20], as pastilhas sinterizadas por forno de RTA foram submetidas a elevadas temperaturas de sinterização, equivalentes ou mesmo superiores àquelas de decomposição da fase principal em $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, com o propósito de promover a densificação destas pastilhas.

Segundo o diagrama de fases em função da pressão de oxigénio do sistema Ca-Co-O [21], a decomposição do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ocorre sob temperaturas menores às observados na sinterização por forno convencional, que como foi visto nas figuras 3.3 e 3.6 ocorre sobre os 800 °C com a decomposição em Co_3O_4 e $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Ao recozer as pastilhas precursoras em atmosfera de vácuo ou argon, pretendeu-se reduzir a temperatura de decomposição da fase principal e elevar os efeitos da temperatura sob o processo de sinterização, tais como a densificação das pastilhas. As pastilhas assim preparadas não seriam comprometidas pela formação de fases indesejadas pois o posterior tratamento térmico em forno convencional e ao ar poderia reverter as fases secundárias na fase principal.

Uma primeira análise macroscópica às pastilhas sinterizadas a temperaturas mais elevadas revelou que, em diferentes zonas da superfície exposta à atmosfera, ocorre uma mudança de cor. Estas zonas com coloração diferente tendem a progredir em volume com o aumento da temperatura. A figura 3.13 mostra esta situação.

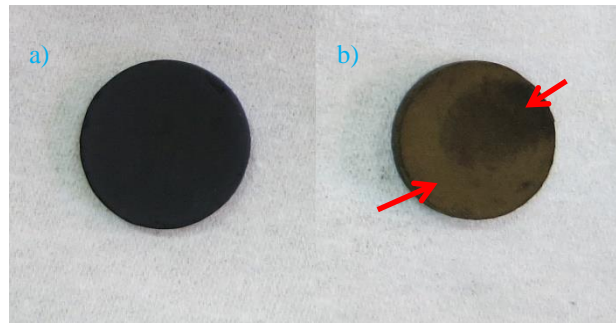


Figura 3.13- Fotografia das pastilhas recozidas. a) Pastilha recozida a 700 °C. b) Pastilha recozida a 850 °C.

Procurando justificar este fato e também para o estudo das suas propriedades estruturais, foram feitas análises estruturais nestas amostras, a primeira foi feita pela difração de raios-X.

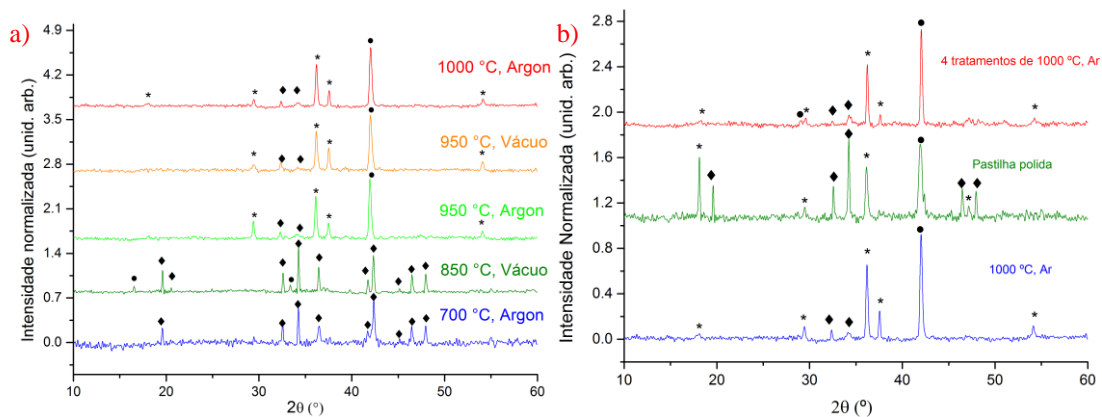


Figura 3.14- a) Difratograma de raios-X das pastilhas recozidas. As pastilhas tratadas à temperaturas mais elevadas exibiram uma camada bege, onde foi feita a difração de raios-X com e sem a camada (b)). ●- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ◆- $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, *- fase não identificada.

No difratograma de raios-X obtido, observa-se que as amostras com tratamentos até os 700 °C apresentam apenas uma única fase de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, acima dos 850 °C e nas pastilhas de coloração diferente surgiram novos picos de difração de elevada intensidade, relacionados com a fase principal. Nestas, a presença da fase de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ foi reduzida drasticamente.

Ainda assim, surgiram picos intensos não identificados e que possivelmente estão associados a contaminação por grafite, originada do absorvedor de radiação. De fato, a utilização da grafite no método de SPS também provoca a contaminação do material podendo ser removida através do tratamento térmico do material [33][37].

Para que fosse feita uma análise mais detalhada e para compreender a sinterização deste material, a superfície bege foi polida e mais uma vez foi realizada a difração de raios-X nesta face, o difratograma é apresentado na figura 3.14-b. O difratograma da pastilha raspada assemelhou-se aos das pastilhas sinterizadas abaixo dos 850 °C, como pode ser observado no difratograma em verde do gráfico 3.14-b. Neste difratograma são visíveis outros planos de difração anteriormente não detectados e em termos de intensidade, as difrações associadas às fases de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ tornaram-se mais intensas. Uma outra pastilha foi recozida 4 vezes sob a temperatura de 1000 °C e o material foi transformado visivelmente

não só na camada exposta, foi observada a mudança de cor em todo o sólido. Do estudo realizado nesta amostra (difratograma em vermelho da figura 3.14-b), não foram observadas mudanças significativas.

Observando-se as micrografias adquiridas pelo microscópio de MEV (fig. 3.15), o tamanho dos grãos não varia em função da temperatura de sinterização, embora a forma dos grãos variou a partir dos 950 °C, indício da alteração morfológica da amostra. Tal como nos outros métodos de preparo das pastilhas, os grãos têm forma de placa.

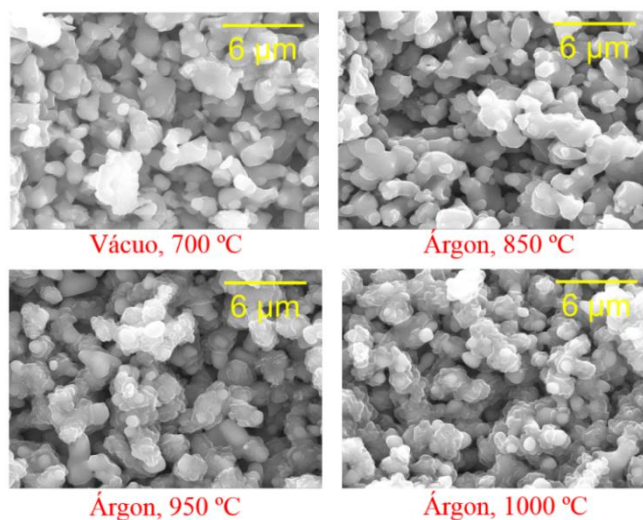


Figura 3.15- Micrografias de MEV, com ampliação de 5000 vezes, das pastilhas sinterizadas por RTA sob diferentes atmosferas e temperaturas.

Como as pastilhas recozidas por RTA apresentam cor diferente e os difratogramas delas raspadas se aproximou aos das pastilhas sinterizadas sob temperaturas reduzidas, este é um indício de que houve recozimento vertical irregular, e o tratamento foi mais intenso na face exposta à fonte. O tratamento com um único recozimento foi insuficiente para o recozimento total da pastilha e, caso fosse necessário o recozimento total, a pastilha deveria ser sujeita a recozimentos múltiplos. Deduz-se que a camada de coloração diferente corresponde a uma mudança estrutural desta pastilha, e que a camada é composta das fases de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e impurezas.

Como era de se esperar, a ausência duma atmosfera reativa favoreceu a decomposição da fase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ à temperatura de 700 °C. Prevê-se, dando continuidade ao tratamento térmico em condições similar ou diferentes, a sinterização de pastilhas com uma única fase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ do mesmo modo como a sinterização sob atmosfera de vácuo foi realizada em outros trabalhos [20].

3.2 Pós preparados por moagem de elevada energia

Como os reagentes necessários à síntese por moagem de elevada energia se tornaram disponíveis durante o trabalho, resolveu-se preparar os pó bases pela técnica de moagem de elevada energia, seguido de tratamento térmico, como alternativa à técnica principal de síntese, o método de Pechini modificado.

A figura 3.16 mostra os resultados da análise térmica diferencial, do pó obtido pela reação em moinho de elevada energia, cujo processo foi previamente descrito na secção 2.1.2.1, aplicando diferentes taxas de aquecimento.

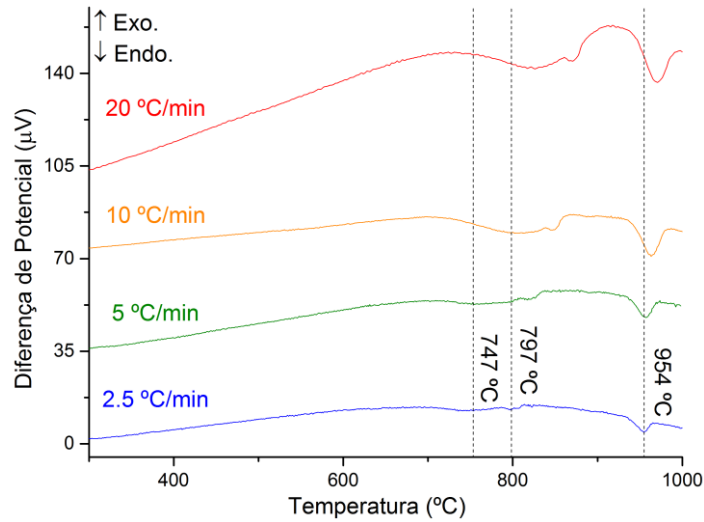


Figura 3.16- Medidas de ATD adquiridas para o pó base. O pó foi aquecido com taxas de 2.5, 5, 10 e 20 °C/min.

Em todos os espectros verifica-se a existência de três ocorrências endotérmicas, próximas dos 750 °C, 800 °C e 950 °C. A partir destes mesmos espectros, é possível calcular a energia de ativação (E_a) destas reações recorrendo ao método de Kissinger [60], que se baseia na equação 3.1:

$$E_a = -m \times R \quad (3.1)$$

onde R representa a constante dos gases perfeitos ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e m o declive da reta obtida a partir do ajuste linear do gráfico de $\ln(\beta_m/T_m^2)$ em função de $1/T_m$ (fig. 3.17), onde β_m representa a taxa de aquecimento e T_m a temperatura do mínimo do fenómeno endotérmico. Os valores encontrados foram $1.194 \pm 0.038 \text{ eV}$, $1.583 \pm 0.006 \text{ eV}$ e $9.426 \pm 0.260 \text{ eV}$ para os mínimos a $\sim 750 \text{ °C}$, $\sim 800 \text{ °C}$ e $\sim 950 \text{ °C}$, respetivamente.

A análise de raios-X, dos pós base tratados termicamente, foi realizada para determinar a que temperatura a fase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ se forma e, conseqüentemente, qual a melhor temperatura de síntese. Com base na figura 3.18, aparentemente a cristalização da fase principal ocorre por volta dos 700 °C, intensificando com o aumento da temperatura, mas apresentando várias fases secundárias. Comparando estas duas últimas figuras e tendo em consideração as temperaturas a que as reações ocorrem, associa-se as energias de ativação de $\sim 1.2 \text{ eV}$ e $\sim 1.6 \text{ eV}$ à decomposição do CaCO_3 e a progressiva formação da fase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e de uma fase secundária não identificada. A relativamente elevada energia de ativação ($\sim 9.4 \text{ eV}$), associada ao pico endotérmico centrado a $\sim 950 \text{ °C}$, estará associada à decomposição da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e formação da fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Devido a ausência desta fase

nos pós base tratados termicamente a 800 °C e a menores temperaturas, conclui-se que a melhor temperatura de síntese é a 800 °C.

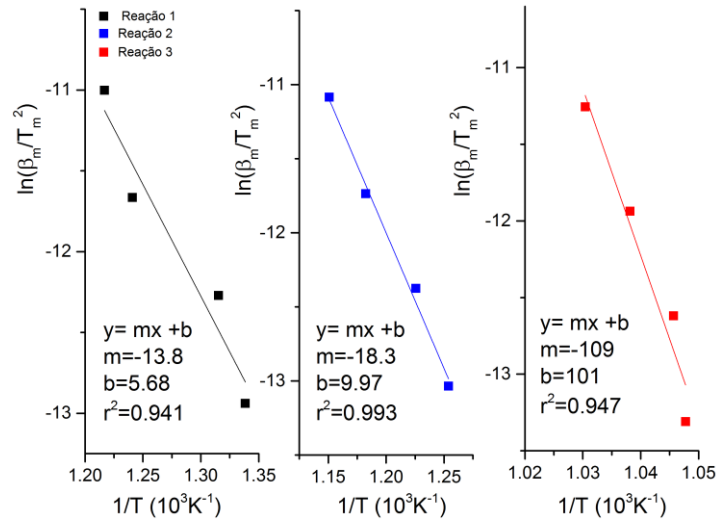


Figura 3.17- Cálculo da energia de ativação (E_a) das reação endotérmicas, de ocorrência aos ~750 °C, ~800 °C e ~950 °C.

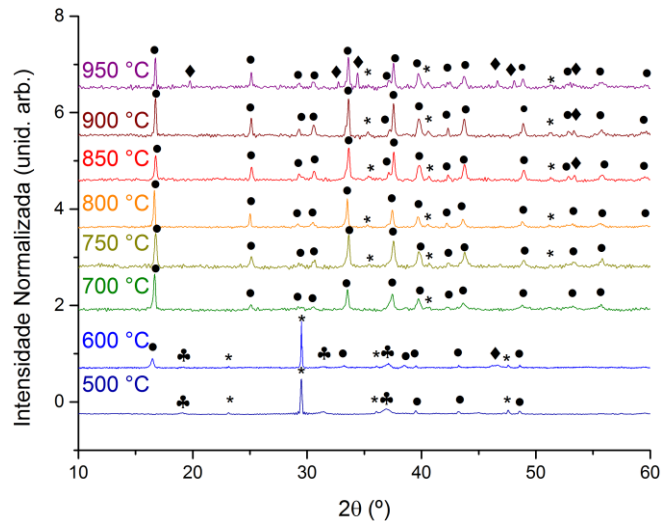


Figura 3.18- Difratogramas do pó base preparado por moagem de elevada energia e tratado termicamente a várias temperaturas, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e com um período de patamar de 4 horas. ●- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ◆- $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, *- fase não identificada, ♣- Co_3O_4 .

Salienta-se que na literatura existem trabalhos semelhantes onde o pó base é também preparado a partir de óxidos, verificando-se a necessidade de tratar termicamente e moer o pó diversas vezes para remoção da(s) fase(s) secundária(s) [20]. Neste trabalho não adotamos esta possível solução.

4 Conclusões

Neste trabalho de dissertação, a preparação de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ na forma de uma pastilha cerâmica foi realizada com sucesso. Os pós base foram sinterizados sob temperatura e tempo reduzidos comparativamente a outros métodos de síntese relatados na literatura, e as pastilhas sinterizadas apresentam-se monofásicas, com um grau de densificação satisfatório.

Foi comprovado que, através do estudo das propriedades estruturais e termoeletricas, a sinterização por microondas é mais eficaz e as propriedades termoeletricas destas pastilhas são superiores às preparadas no forno convencional. Entre os métodos utilizados para a sinterização das pastilhas por microondas, utilizando o carvão de silício e carvão mineral ativado como elemento absorvedor da radiação microondas, as sinterizadas com o carvão mineral apresentam vantagens do ponto de vista das propriedades termoeletricas.

Como era esperado, a sinterização sob uma elevada taxa de aquecimento beneficiou as propriedades de condução térmica das pastilhas. Em comparação aos métodos de sinterização relatados na literatura, as amostras preparadas no microondas apresentam condutividade térmica inferior, uma característica ideal para os termoeletricos. Este fato favorece ainda mais a técnica como um meio alternativo de sinterização à de SPS, ainda mais porque a sinterização por microondas é muito menos onerosa, podendo ser facilmente acessível à maioria dos laboratórios de preparação de materiais, e não apresenta riscos de contaminação.

Embora o recozimento das pastilhas no forno de RTA não tenha sido realizado com sucesso, os resultados são promissores. Dando continuidade ao tratamento térmico das pastilhas recozidas, espera-se que ocorra a modificação estrutural e morfológica destas pastilhas, tal como a eliminação das fases secundárias, possibilitando o estudo das suas propriedades termoeletricas.

Apesar da investigação da síntese por moagem de elevada energia não ter sido o foco deste trabalho, a caracterização estrutural dos pós precursores revela que a síntese é possível sob temperaturas menores às relatadas na literatura. A sinterização e caracterização dos materiais daqui resultantes poderia ser o tema de futuros trabalhos.

Referências

- [1] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires,” *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 163–167, 2008.
- [2] A. A. Minea, *Advances in Industrial Heat Transfer*. CRC Press, 2012, p. 411.
- [3] Y. Wang, L. Xu, Y. Sui, X. Wang, J. Cheng, and W. Su, “Enhanced electron correlation in rare-earth doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 6, p. 62114, 2010.
- [4] K. Koumoto, I. Terasaki, and R. Funahashi, “Complex Oxide Materials for Potential Thermoelectric Applications,” *MRS Bull.*, vol. 31, no. 03, pp. 206–210, 2006.
- [5] J. He, Y. Liu, and R. Funahashi, “Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 15, pp. 1762–1772, 2011.
- [6] T. Takeuchi, T. Kondo, T. Takami, H. Takahashi, H. Ikuta, U. Mizutani, K. Soda, R. Funahashi, M. Shikano, M. Mikami, S. Tsuda, T. Yokoya, S. Shin, and T. Muro, “Contribution of electronic structure to the large thermoelectric power in layered cobalt oxides,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 12, p. 125410, 2004.
- [7] Y. Miyazaki, “Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides,” *Solid State Ionics*, vol. 172, no. 1–4, pp. 463–467, 2004.
- [8] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, “Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 20, pp. R12685–R12687, 1997.
- [9] F. Delorme, C. F. Martin, P. Marudhachalam, D. Ovono Ovono, and G. Guzman, “Effect of Ca substitution by Sr on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 2311–2315, 2011.
- [10] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, W. Su, and H. Fan, “Influence of Y^{3+} doping on the high-temperature transport mechanism and thermoelectric response of misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Appl. Phys. A*, vol. 99, no. 2, pp. 451–458, 2010.
- [11] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, 2008.
- [12] P. Limelette, V. Hardy, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, D. Flahaut, S. Hébert, R. Frésard, C. Simon, J. Noudem, and A. Maignan, “Strongly correlated properties of the thermoelectric cobalt oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 23, p. 233108, 2005.
- [13] M. Mikami, E. Guilmeau, R. Funahashi, K. Chong, and D. Chateigner, “Enhancement of Electrical Properties of the Thermoelectric Compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ through Use of Large-grained Powder,” *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 09, pp. 2491–2497, 2005.
- [14] N. V Nong, C.-J. Liu, and M. Ohtaki, “High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 3, pp. 977–981, 2011.
- [15] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, and J. Hejtmanek, “Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 1, pp. 166–175, 2000.
- [16] J. Sugiyama, C. Xia, and T. Tani, “Anisotropic magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: Evidence for a spin-density-wave transition at 27 K,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 104410, 2003.
- [17] T. A. Tyson, Z. Chen, Q. Jie, Q. Li, and J. J. Tu, “Local Structure of Thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 2, 2009.
- [18] J. Soret and M.-B. Lepetit, “Electronic structure of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ compound from ab initio local interactions,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 16, p. 165145, 2012.
- [19] Y. Huang, B. Zhao, X. Hu, S. Lin, R. Ang, W. Song, and Y. Sun, “Enhanced electronic correlation and thermoelectric response by Cu-doping in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ single crystals,” *Dalt. Trans. (Cambridge, Engl. 2003)*, vol. 41, no. 36, pp. 11176–11186, 2012.
- [20] M. Schrade, H. Fjeld, T. G. Finstad, and T. Norby, “Electronic Transport Properties of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3-\delta]_q[\text{CoO}_2]$,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 6, pp. 2908–2918, 2014.
- [21] D. Sedmidubský, V. Jakeš, O. Jankovský, J. Leitner, Z. Sofer, and J. Hejtmanek, “Phase equilibria in Ca–Co–O system,” *J. Solid State Chem.*, vol. 194, pp. 199–205, 2012.

- [22] M. A. Madre, F. M. Costa, N. M. Ferreira, A. Sotelo, M. A. Torres, G. Constantinescu, S. Rasekh, and J. C. Diez, "Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 10, pp. 1747–1754, Sep. 2013.
- [23] Y. Huang, B. Zhao, S. Lin, W. Song, and Y. Sun, "Renormalized bands and low-temperature colossal thermopower induced by Ir doping in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ system," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 9, pp. 93705–93709, 2013.
- [24] T. Wu, T. A. Tyson, H. Chen, J. Bai, H. Wang, and C. Jaye, "A structural change in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ associated with enhanced thermoelectric properties," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 45, p. 455602, 2012.
- [25] D. Pravarthana, O. I. Lebedev, S. Hebert, D. Chateigner, P. A. Salvador, and W. Prellier, "High-throughput synthesis of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 14, p. 143123, 2013.
- [26] W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, "Thermopower in cobalt oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 11, pp. 6869–6872, 2000.
- [27] Y. Huang, B. Zhao, R. Ang, S. Lin, Z. Huang, L. Yin, S. Tan, Y. Liu, W. Song, and Y. Sun, "Enhanced Electron Correlation in the In-doped Misfit-Layered Cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 3, pp. 791–797, 2013.
- [28] D. Li, X. Y. Qin, Y. J. Gu, and J. Zhang, "Electrical transport behavior of $\text{Ca}_3\text{Mn}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.28$) at low temperatures," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 5, pp. 53706–53709, 2006.
- [29] M. Cutler and N. F. Mott, "Observation of Anderson Localization in an Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 181, no. 3, pp. 1336–1340, May 1969.
- [30] K. Agilandewari and A. Ruban Kumar, "Synthesis, characterization, temperature dependent electrical and magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a starch assisted sol-gel combustion method," *J. Magn. Mater.*, vol. 364, no. 0, pp. 117–124, Sep. 2014.
- [31] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Su, and X. Liu, "Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$ by cold high-pressure fabrication," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 3, p. 33708, 2010.
- [32] J. Zheng, "Recent advances on thermoelectric materials," *Front. Phys. China*, vol. 3, no. 3, pp. 269–279, 2008.
- [33] Y. Song, Q. Sun, L. Zhao, F. Wang, and Z. Jiang, "Synthesis and thermoelectric power factor of $(\text{Ca}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ composites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 2–3, pp. 645–649, 2009.
- [34] L. A. Stanciu, V. Y. Kodash, and J. R. Groza, "Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and MoSi_2 powders," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, no. 10, pp. 2633–2638, 2001.
- [35] N. P. Bansal and A. R. Boccaccini, *Ceramics and Composites Processing Methods*. John Wiley & Sons, 2012, p. 598.
- [36] N. P. Bansal and A. R. Boccaccini, Eds., "Frontmatter," in *Ceramics and Composites Processing Methods*, John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. i–x.
- [37] Q. Yao, D. L. Wang, L. D. Chen, X. Shi, and M. Zhou, "Effects of partial substitution of transition metals for cobalt on the high-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 10, p. 103905, 2005.
- [38] S. N. B. Hodgson, X. Shen, and F. R. Sale, "Preparation of alkaline earth carbonates and oxides by the EDTA-gel process," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 21, pp. 5275–5282, 2000.
- [39] J. Franssaer, J. R. Roos, L. Delaey, O. Van Der Biest, O. Arkens, and J. P. Celis, "Sol-gel preparation of high-Tc Bi-Ca-Sr-Cu-O and Y-Ba-Ca-O superconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 8, pp. 3277–3279, 1989.
- [40] M. Sopicka-Lizer, *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*. Elsevier, 2010, p. 436.
- [41] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.
- [42] P. Smaczyński, M. Sopicka-Lizer, K. Kozłowska, and J. Plewa, "Low temperature synthesis of calcium cobaltites in a solid state reaction," *J. Electroceramics*, vol. 18, no. 3–4, pp. 255–260, 2007.
- [43] D. E. Clark and W. H. Sutton, "Microwave Processing of Materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 299–331, 1996.
- [44] D. D. Upadhyaya, A. Ghosh, K. R. Gurumurthy, and R. Prasad, "Microwave sintering of cubic zirconia," *Ceram. Int.*, vol. 27, no. 4, pp. 415–418, 2001.

- [45] S. M. C. Miranda, M. Peres, T. Monteiro, E. Alves, H. D. Sun, T. Geruschke, R. Vianden, and K. Lorenz, "Rapid thermal annealing of rare earth implanted ZnO epitaxial layers," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 33, no. 7, pp. 1139–1142, 2011.
- [46] R. Gunawan, M. Y. L. Jung, E. G. Seebauer, and R. D. Braatz, "Optimal control of rapid thermal annealing in a semiconductor process," *J. Process Control*, vol. 14, no. 4, pp. 423–430, 2004.
- [47] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. Courier Dover Publications, 1969, p. 402.
- [48] A. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, no. 03, pp. 154–160, 2012.
- [49] P. Klančnik, G., Medved, J., Mrvar, "Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation," *Mater. Geoenvironment*, vol. 57, no. 1, pp. 127–142, 2010.
- [50] T. Log and S. E. Gustafsson, "Transient plane source (TPS) technique for measuring thermal transport properties of building materials," *Fire Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 43–49, 1995.
- [51] P. Johansson, B. Adl-Zarrabi, and C.-E. Hagentoft, "Using transient plane source sensor for determination of thermal properties of vacuum insulation panels," *Front. Archit. Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 334–340, Dec. 2012.
- [52] N. V Nong, C.-J. Liu, and M. Ohtaki, "Improvement on the high temperature thermoelectric performance of Ga-doped misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$)," *J. Alloys Compd.*, vol. 491, no. 1–2, pp. 53–56, 2010.
- [53] M. Ohtaki, H. Koga, T. Tokunaga, K. Eguchi, and H. Arai, "Electrical Transport Properties and High-Temperature Thermoelectric Performance of $(\text{Ca}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{MnO}_3$ ($M = \text{Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb, Bi}$)," *J. Solid State Chem.*, vol. 120, no. 1, pp. 105–111, Nov. 1995.
- [54] Y. Bar-Cohen, *High Temperature Materials and Mechanisms*. CRC Press, 2014, p. 586.
- [55] F. P. Zhang, Q. M. Lu, and J. X. Zhang, "Synthesis and high temperature thermoelectric properties of $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{3-x-y}\text{Co}_4\text{O}_9$ compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 484, no. 1–2, pp. 550–554, 2009.
- [56] D. Dai, B. Zhao, Y. Huang, Y. Sun, A. Xie, and Y. Shen, "Suppressed spin-density-wave transition and enhanced electrical conductivity in chlorine doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-x}\text{Cl}_x$ ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 556, pp. 228–233, 2013.
- [57] G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, Q. Pu, and B. Liu, "High temperature transport properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ system," *Solid State Commun.*, vol. 124, no. 3, pp. 73–76, 2002.
- [58] D. Wang, L. Chen, Q. Wang, and J. Li, "Fabrication and thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ system," *J. Alloys Compd.*, vol. 376, no. 1–2, pp. 58–61, 2004.
- [59] X. Y. Q. D. Li, "The effect of Mn substitution on thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Mn}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_9$ at low temperatures," *Solid State Commun. - SOLID STATE COMMUN*, vol. 134, pp. 235–238, 2005.
- [60] R. L. Blaine and H. E. Kissinger, "Homer Kissinger and the Kissinger equation," *Thermochim. Acta*, vol. 540, no. 0, pp. 1–6, Jul. 2012.