

PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DE CERÂMICAS DE COBALTITA DE CÁLCIO ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)

Pedro Monteiro Dias (IC), Daniel Thomazini (PQ) e Maria Virginia Gelfuso (PQ)¹

¹UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Cobaltita de cálcio. Cerâmica termoelétrica. Atmosfera oxidante.

Introdução

Os materiais termoelétricos têm sido estudados pela sua capacidade de converter energia térmica em energia elétrica por meio do Efeito *Seebeck*, podendo, assim, serem aplicados no intuito de converter calor residual em eletricidade. O desempenho de um material termoelétrico pode ser avaliado pela Figura de Mérito (ZT), que pode ser calculado pela equação a seguir, cujos valores mais elevados representam melhor capacidade de conversão de calor em energia elétrica (Y. Liu et al. 2005).

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

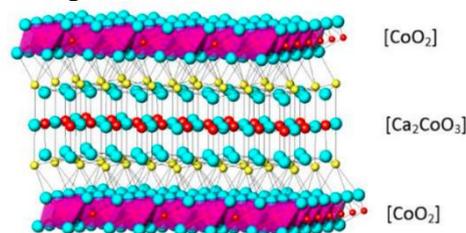
Em que S é o coeficiente *Seebeck* ($\mu\text{V/K}$), σ é a condutividade elétrica (S/m), κ é a condutividade térmica (W/mK) e T , a temperatura (K).

Diversas cobaltitas como NaCo_2O_4 e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ foram estudadas, possuindo altos valores de ZT (>1) e, por isso, são cerâmicas potencialmente candidatas para serem aplicadas como materiais termoelétricos. Porém, a elevada volatilidade em altas temperaturas ou a alta toxicidade de compostos à base de Na e Bi, foram obstáculos para a ampliação das aplicações destas cerâmicas. No entanto, a cobaltita de cálcio $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ se mostrou uma boa alternativa, possuindo baixa condutividade térmica, alta resistência à oxidação em altas temperaturas e menor toxicidade (Y. Liu et al. 2005).

A cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) apresenta estrutura cristalina complexa, constituída de dois subsistemas monoclinicos distintos. O primeiro subsistema é composto por três camadas, sendo duas de Ca-O e uma de Co-O esta última no centro do sistema. A estrutura resultante da presença dessas três camadas, é equivalente a duas estruturas cúbicas de faces centradas interpenetradas. O segundo subsistema é composto por uma única camada, de estrutura hexagonal de CoO_2 . A presença desses dois subsistemas, faz com que a estrutura da cobaltita de cálcio se forme em camadas desalinhas, responsável pelas propriedades elétricas e térmicas

desejadas. A camada contribuinte para a elevada condutividade elétrica é CoO_2 , enquanto a camada Ca_2CoO_3 é responsável pela promoção de interações destrutivas do tipo fônon-fônon, diminuindo a condutividade térmica do material (Miyazawa et al., 2013-2014; Masset et al., 2000).

Figura 1 – Estrutura da cobaltita de cálcio



A definição do coeficiente *Seebeck*, é a diferença de potencial gerada entre dois pontos do material termoelétrico, levando em conta um gradiente de temperatura. Assim, o coeficiente *Seebeck* é a forma quantitativa da conversão de energia térmica em energia elétrica. Desta forma, o coeficiente *Seebeck* pode ser avaliado como a constante de proporcionalidade entre a diferença de potencial e o gradiente de temperatura (Miyazawa et al., 2013-2014).

Como dito anteriormente, a eficiência de um material termoelétrico, depende de sua Figura de Mérito (ZT), a qual é dependente da condutividade elétrica (σ), cujo valor desejado é o mais elevado possível.

Uma das formas de melhorar a condutividade elétrica é aumentar a concentração dos portadores de carga. Porém, deve-se considerar que o coeficiente *Seebeck* diminui com o aumento da concentração dos portadores, fazendo-se necessária a ponderação de um ponto ótimo para que a condutividade elétrica aumente, sem grande diminuição do coeficiente *Seebeck* (T. Liu et al. 2014).

A condutividade térmica em materiais cerâmicos termoelétricos possui duas contribuintes: k_e (elétrons) e k_f (fônons). Na busca pela redução dos valores de condutividade térmica, para um melhor desempenho do material termoelétrico (aumento de ZT), pode-se reduzir as contribuintes separadamente (Shikano and Funahashi

2003).

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar os efeitos da utilização de atmosfera rica em oxigênio durante o processamento de cerâmicas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO349), nas propriedades termoelétricas, densificação e microestrutura. Apesar da quantidade significativa de estudos sobre a sinterização em atmosfera rica em oxigênio, não há relatos sobre o uso desta atmosfera durante a etapa de calcinação do CCO e seus efeitos.

Metodologia

Os precursores $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) e CaCO_3 (Impex, 99%), foram pesados para realizar a síntese de pós de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ utilizando o método de reação em estado sólido.

Os precursores foram misturados em um jarro de moagem contendo meios de moagem e água de osmose reversa, posteriormente colocado no moinho por 1 h. Para uma primeira síntese, foram utilizados cilindros de alumina como meio de moagem. Já para a segunda síntese, foram utilizados cilindros de zircônia.

Decorrido o tempo de mistura, o material foi seco em estufa por 24 h.

O pó obtido na primeira síntese, foi, inicialmente, calcinado de forma convencional, ou seja, ao ar. Para isso, o pó foi colocado em um cadinho tampado, e foi levado ao forno (EDG, 3P-S), o qual foi programado para realizar o aquecimento à taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, até atingir a temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ e, então, esta temperatura foi mantida por 24 h.

Parte desse pó, calcinado convencionalmente, foi, a seguir, submetido a um segundo tratamento térmico no qual utilizou-se a atmosfera de O_2 . Um terceiro tratamento consistiu em calcinar a mistura de óxidos diretamente em atmosfera de O_2 . Em resumo, esta etapa de calcinações teve como objetivo produzir 3 lotes de diferentes pós, obtidos por: i) calcinação convencional (ao ar), ii) calcinação em atmosfera de O_2 de um lote de pó já calcinado (recalcinado em O_2) e iii) calcinação em atmosfera de O_2 . Nos tratamentos em que foi realizado o uso de atmosfera de O_2 , o fluxo de $40\text{ mL}/\text{min}$ foi mantido durante todo o tratamento térmico, sendo interrompido na etapa de resfriamento, a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

O pó referente à segunda síntese, foi calcinado convencionalmente, em forno convencional e submetido a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, até chegar a uma temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ e, então, mantido a esta temperatura por 24 h.

As nomenclaturas para identificação dos pós serão: CCO #1 (pó da primeira síntese) e CCO #2 (pó da segunda síntese). Além disso, se dividem em: - C1

(calcinado apenas convencionalmente); - C2 (calcinado convencionalmente e tratado em atmosfera de O_2); - C1O2 (calcinado somente em atmosfera de O_2).

Todas as pastilhas estudadas neste trabalho, foram prensadas em prensa uniaxial com 173 MPa de pressão.

Foram prensadas pastilhas para cada pó sinterizado, com o objetivo de avaliar as diferenças entre os pós. O tipo de prensagem utilizado foi a uniaxial de ação simples. Após a prensagem, as pastilhas foram medidas com auxílio de paquímetro e pesadas em balança analítica (Marte, AY220) para posterior cálculo de densidade à verde.

As sinterizações das pastilhas estudadas neste trabalho, foram realizadas em $890\text{ }^\circ\text{C}$ em forno convencional, em atmosfera de ar.

Após a sinterização, as pastilhas foram imersas em água de osmose reversa por 24 h, para que, depois, se pudesse realizar a determinação de porosidade e densidade aparente por meio do método de Arquimedes. O cálculo de porosidade aparente e densidade aparente foram realizados por meio das equações a seguir respectivamente, de acordo com a norma ASTM C-20-00:

$$PA (\%) = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100$$

$$DA \left(\frac{g}{\text{cm}^3} \right) = \frac{Ms}{Mu - Mi} \rho$$

Em que Mu é massa úmida, Ms é massa seca, Mi é massa imersa, ρ é a densidade da água na temperatura em que foram realizadas as medidas.

O método de caracterização utilizado para os pós, foi a observação em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Phenom-World e modelo PhenomProX. As pastilhas também foram observadas por meio de MEV. Em conjunto com a análise por MEV, foi realizada espectroscopia por energia dispersiva (EDS), para realizar a semiquantificação química de regiões específicas da amostra.

As caracterizações do coeficiente *Seebeck* e de condutividade elétrica DC em 4 pontos das pastilhas foram feitas utilizando o equipamento SB01-WT, com uma variação de temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para a medição de condutividade térmica, as pastilhas foram pintadas com tinta grafite, para que a amostra apresentasse comportamento de corpo negro. A medição foi realizada utilizando o equipamento LFA 457-Netzsch, no intervalo de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Resultados e discussão

Os corpos cerâmicos de cobaltita de cálcio apresentam uma difícil densificação, devido à sua estrutura em camadas, a qual influencia na morfologia de partícula, formando partículas em forma de placas (Yu and Freer 2022), o que conseqüentemente prejudica o bom empacotamento das partículas durante a etapa de prensagem das pastilhas. Esta característica de baixa densificação, proporciona a presença de uma significativa quantidade de poros nas amostras sinterizadas. Os poros têm impacto direto nas propriedades termoelétricas das cerâmicas de CCO, uma vez que, se verifica a redução na condutividade térmica, reduzindo a eficiência de conversão de calor em energia elétrica. Por outro lado, a porosidade não influencia significativamente o coeficiente *Seebeck* (Y. Liu et al. 2005). Assim, busca-se a maior densificação possível das amostras de cobaltita de cálcio, no intuito de melhorar suas propriedades termoelétricas.

A tabela a seguir mostra a porosidade aparente, densidade aparente e densidade relativa calculadas.

Tabela 1 – Densificação das pastilhas confeccionadas

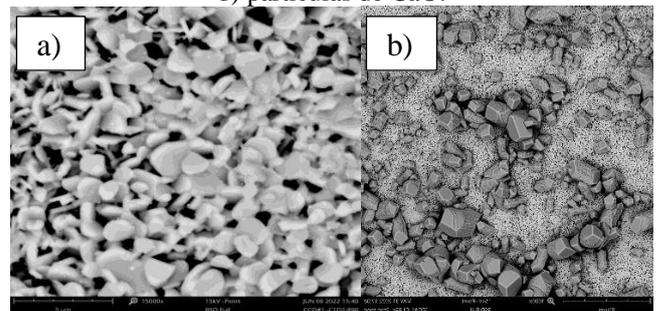
Pastilha	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
CCO#1-C1 1	42,10	2,50	53,45
CCCO#1-C1 2	40,61	2,63	56,13
CCO#1-C2	39,59	2,60	55,55
CCO#1-C1O2	38,29	2,70	57,65

A densidade relativa das amostras foi calculada com base da densidade teórica da cobaltita de cálcio, a qual é igual a 4,677 g/cm³. Sobre a utilização de atmosfera de O₂ durante a calcinação dos pós, pode-se observar que a pastilha prensada com o pó calcinado exclusivamente em O₂ (CCO #1 - C1 O2), possui maiores valores de densificação.

As duas primeiras pastilhas dispostas na Tab. 1, foram prensadas com o mesmo pó, porém a pastilha CCO #1 - C1 1 foi sinterizada a 900 °C, ao passo que a pastilha CCO #1 - C1 2 foi sinterizada a 890 °C. A iniciativa de diminuir a temperatura de sinterização, surgiu após a observação por MEV de uma melhora na densificação de partes da amostra as quais ficaram submetidas a uma temperatura de 890 °C. Desta forma, é possível observar uma melhora significativa ao comparar as duas amostras, com uma melhora de aproximadamente 2,68% na densificação para a pastilha sinterizada à menor temperatura.

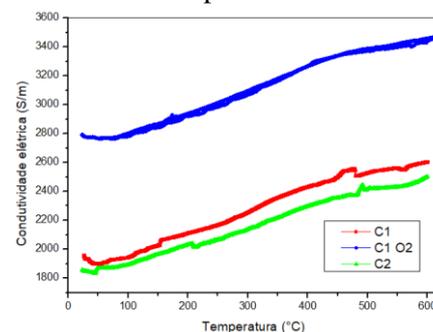
A Figura 2 apresenta as micrografias da superfície da amostra C1O2. Nota-se uma boa homogeneidade e pode-se observar a microestrutura típica de placas da CCO na Figura 2a. Na figura 2b foram observadas fases secundárias, identificadas, possivelmente, como óxido de cobalto e óxido de cálcio.

Figura 2 – a) Superfície da pastilha C1O2 e b) partículas de CaO.



Os valores de coeficiente *Seebeck* e condutividade térmica, não apresentaram melhora com a utilização da atmosfera rica em O₂. A condutividade elétrica, por sua vez, apresentou melhora significativa, mostrado na figura a seguir.

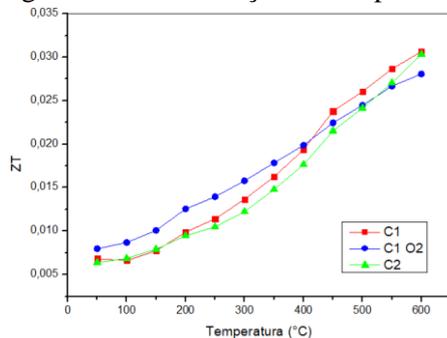
Figura 3 - Condutividade elétrica em função da temperatura



O comportamento exibido é característico das cobaltitas semicondutoras, mostrando um aumento na condutividade elétrica com o aumento da temperatura (Dudnikov et al., 2020). Os valores obtidos de condutividade elétrica para a amostra C1O2 variam de 2800 S/m a 3500 S/m, se mostrando superiores a algumas outras cerâmicas de trabalhos anteriores (Raja Annamalai et al. 2020).

Os valores de ZT foram calculados e são apresentados na Figura 4.

Figura 4 - ZT em função da temperatura



O aumento de condutividade elétrica e térmica da amostra C1O2 se mostrou positivo em considerações finais, já que os valores de ZT desta amostra se mostram superiores até 400 °C. Próximos a esta temperatura, nota-se uma maior taxa de crescimento do valor de ZT para a amostra C1, na qual essa se torna superior aos valores encontrados para C1O2. A maior taxa de crescimento, pode ser explicada, possivelmente, pela transição dos *spins* dos íons de Co^{3+} nesta temperatura (Dudnikov et al., 2020).

Não se nota um aumento significativo na taxa de crescimento dos valores de ZT para a amostra C1O2 na temperatura citada, possivelmente explicado pela redução do número de íons Co^{3+} nesta amostra, causada pela exposição à atmosfera de O_2 .

Conclusões

A amostra confeccionada com o pó calcinado em atmosfera de O_2 obteve a melhor densificação entre as amostras analisadas, chegando a um valor de densidade relativa de 57,6%.

Além disso, esta amostra obteve os maiores valores tanto de condutividade elétrica chegando a 3500 S/m, quanto de condutividade térmica $\sim 2,2$ W/mK. Apesar disso, ao se analisar a Figura de Mérito ZT, pôde-se observar que a amostra C1O2 se mostrou superior em seus resultados até 400 °C. Os valores de coeficiente *Seebeck* não mostraram significativa alteração com relação a calcinação em atmosfera rica em O_2 .

Finalmente, pôde-se concluir que a calcinação do pó de CCO em atmosfera rica em O_2 , é promissora para propriedades termoelétricas de cerâmicas de cobaltita de cálcio, principalmente para a condutividade elétrica, a qual se mostrou quase 50% maior para essa amostra.

Agradecimento

Agradeço à Unifei pelo auxílio financeiro, e a

todos os integrantes do GDMaF que tiveram participação no auxílio de diversas atividades desenvolvidas durante o projeto. Agradeço ainda aos professores responsáveis pelo laboratório de materiais cerâmicos da Unifei pela disponibilidade de tempo e equipamentos.

Referências

- DUDNIKOV, V A, A S FEDOROV, YU S ORLOV, L A SOLOVYOV, S N VERESHCHAGIN, S YU GAVRILKIN, A YU TSVETKOV, M V GOREV, S V NOVIKOV, AND S G OVCHINNIKOV. Thermoelectric Properties of the SmCoO_3 and NdCoO_3 Cobalt Oxides, 2020.
- LIU., TONG., BAI, X., MIAO, C., DAI, Q., XU, W., YU, Y., CHEN, Q., SONG, H. $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Au}$ Upconversion Nanocomposites with Broad-Band Excitation for Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* 118 (6): 2908–18, 2014.
- LIU., YUHENG., LIN, Y., SHI, Z., NAN, C., SHEN, Z. Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Improvement of Its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* 88 (5): 1337–40, 2005.
- MASSET, A C, C MICHEL, A MAIGNAN, M HERVIEU, O TOULEMONDE, F STUDER, B RAVEAU, AND J HEJTMANEK. Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, 2000.
- MIYAZAWA, K. Departamento de Física, Síntese e Caracterização de Materiais Termoelétricos Baseados No Sistema Ca-Co-O, 2013-2014.
- RAJA ANNAMALAI, A., P. RAVI TEJA, DINESH K. AGRAWAL, AND A. MUTHUCHAMY. Microwave Heating Synthesis and Thermoelectric Property Characterization of Highly Dense $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bulk. *Ceramics International* 46 (11): 17951–56, 2020.
- SHIKANO., MASAHIRO., FUNAHASHI, R. Electrical and Thermal Properties of Single-Crystalline $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_0.7\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Structure. *Applied Physics Letters* 82 (12): 1851–53, 2003.
- YU, JINCHENG, FREER, R. Calcium Cobaltite, a Promising Oxide for Energy Harvesting: Effective Strategies toward Enhanced Thermoelectric Performance. *JPhys Energy*. IOP Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac5172>, 2022.