

APRIMORAMENTO DA DENSIFICAÇÃO DE CERÂMICAS TERMOELÉTRICAS A BASE DE COBALTITA DE CÁLCIO PARA CONSTRUÇÃO DE GERADORES TERMOELÉTRICOS (TEG)

Igor Azevedo Soares¹ (IC), Maria Virginia Gelfuso (PQ)¹ e Daniel Thomazini (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

Palavras-chave: Semicondutores. *Cold sintering process*. Propriedades termoeletricas.

Introdução

A crise energética global e as crescentes preocupações ambientais têm impulsionado a busca por fontes de energia mais eficientes e sustentáveis. Nesse contexto, os geradores termoeletricos (TEGs) emergem como uma solução promissora, oferecendo a capacidade de converter calor diretamente em eletricidade com base no efeito *Seebeck*. Esta tecnologia apresenta vantagens significativas sobre os mecanismos tradicionais de geração de energia elétrica, incluindo simplicidade operacional, ausência de partes móveis e ausência de geração de gases prejudiciais ao meio ambiente [1-3].

Os TEGs são, fundamentalmente, baseados na junção n-p de cerâmicas semicondutoras, com desempenho otimizado quando o coeficiente *Seebeck* das cerâmicas utilizadas se situa entre 100 e 200 $\mu\text{V}/\text{K}$. A eficácia destes dispositivos pode ser avaliada por meio dos valores de figura de mérito (zT), a qual, idealmente, deve se aproximar ou superar 1 para aplicações comerciais viáveis [3,4].

Dentre os materiais cerâmicos investigados para aplicações termoeletricas, a cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$), denominada CCO, destaca-se como o óxido metálico tipo p mais promissor. Sua estrutura cristalina única, composta por camadas alternadas de CoO_2 e Ca_2CoO_3 , confere-lhe propriedades termoeletricas excepcionais, incluindo uma baixa condutividade térmica intrínseca. No entanto, um desafio persistente na utilização de cerâmicas a base de CCO é a dificuldade de sua densificação, que impacta diretamente em suas propriedades termoeletricas [5-7].

Para superar esta limitação, diversas estratégias têm sido exploradas, incluindo a dopagem com elementos como bismuto (Bi^{3+}) e a melhoria dos processos de sinterização. A dopagem com bismuto tem demonstrado potencial para melhorar tanto a condutividade elétrica quanto o coeficiente *Seebeck* da CCO, contribuindo para um aumento no fator de potência do material [6,7].

Paralelamente, métodos alternativos de sinterização, como o *cold sintering process* (CSP), têm ganhado atenção como uma abordagem promissora para melhorar a densificação da CCO. O método de CSP oferece

vantagens significativas sobre os métodos convencionais de sinterização, incluindo temperaturas de processamento mais baixas, tempos de sinterização reduzidos e, conseqüentemente, requer menor consumo de energia para sua produção. Além disso, a fácil execução e o baixo custo associado ao método de CSP o tornam tecnologicamente atrativo para a produção em escala de cerâmicas termoeletricas [5-7].

Neste contexto, o presente estudo visou investigar o efeito combinado da dopagem com bismuto e do processo de sinterização pelo método de CSP nas propriedades estruturais, microestruturais e termoeletricas da CCO. Espera-se que esta abordagem integrada possa levar a melhorias significativas na densificação e, conseqüentemente, no desempenho termoeletrico do material, pavimentando o caminho para o desenvolvimento de TEGs mais eficientes e economicamente viáveis.

Metodologia

Os pós à base de CCO foram preparados por meio do método de reação em estado sólido. Uma mistura estequiométrica de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %), CaCO_3 (Impex, 99 %) e Bi_2O_3 (Vetec, 98 %) foi homogeneizada em moinho de bolas com água de osmose reversa, com velocidade de rotação de 144 rpm, durante uma hora. As massas foram calculadas para obter a composição estequiométrica $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$.

Após a secagem, a 70 °C por 24 horas em estufa, o pó foi calcinado a 700 °C, durante 24 horas, ao ar, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A análise estrutural dos pós foi realizada por difratometria de raios X (DRX), em um equipamento Bruker D8 Advance.

A sinterização foi realizada pelo método CSP, utilizando um molde cilíndrico metálico envolto em uma coleira de aquecimento (comercialmente conhecida como resistência coleira). Aproximadamente 0,5 g de pó calcinado foi misturado com uma solução de ácido acético [1M] (64 % em peso de pó). Posteriormente, a mistura foi prensada aplicando-se 350 MPa e essa pressão foi mantida durante 1 hora a 150 °C. A taxa de

aquecimento utilizada para o aquecimento foi 10 °C/min. As amostras produzidas nestas condições foram denominadas CCO02BiCS07 e 08.

Foi realizada uma mudança nos parâmetros de sinterização a fim de melhorar as densificações subsequentes. Para isso, aproximadamente 0,5 g de pó calcinado foi misturado com uma solução de ácido acético [1M] (20 % em peso de pó). A mistura foi submetida a uma pressão de 350 MPa durante 1 hora, mantida a 200 °C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min, e a amostra produzida nestas condições foi denominada CCO02BiCS12. Em todos os procedimentos realizados de CSP, as amostras foram desmoldadas após o completo resfriamento do molde metálico.

As densidades relativas das amostras sinterizadas foram calculadas com base no método na densidade geométrica. A densidade teórica de 4,92 g/cm³ foi obtida a partir de dados de literatura considerando a composição Ca_{2,8}Bi_{0,2}Co₄O₉.

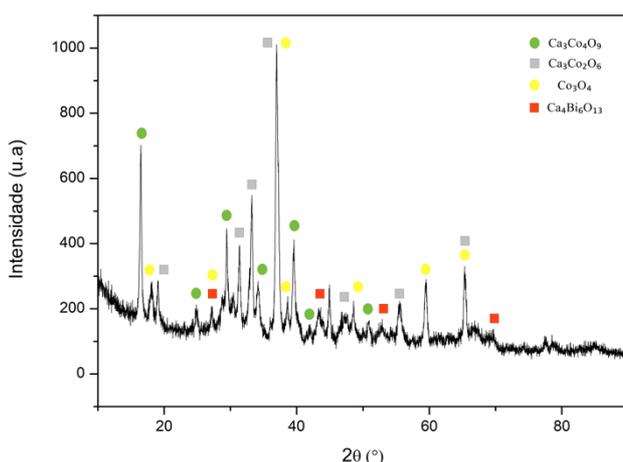
A microestrutura das superfícies das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio Phenom ProX.

A condutividade térmica (κ) foi medida utilizando o equipamento LFA 457–Netzsch, empregando a técnica de laser pulsado na faixa de 25 a 600 °C. Previamente, as amostras foram recobertas com tinta de grafite para garantir comportamento de corpo negro.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o difratograma do pó com estequiometria Ca_{2,8}Bi_{0,2}Co₄O₉. O DRX deste pó, calcinado a 700 °C revelou a presença de múltiplas fases cristalinas. A análise identificou a formação de estruturas como Ca₃Co₄O₉, Co₃O₄, Ca₃Co₂O₆ e Ca₄Bi₆O₁₃.

Figura 1 – DRX do pó de Ca_{2,8}Bi_{0,2}Co₄O₉, calcinado a 700 °C.

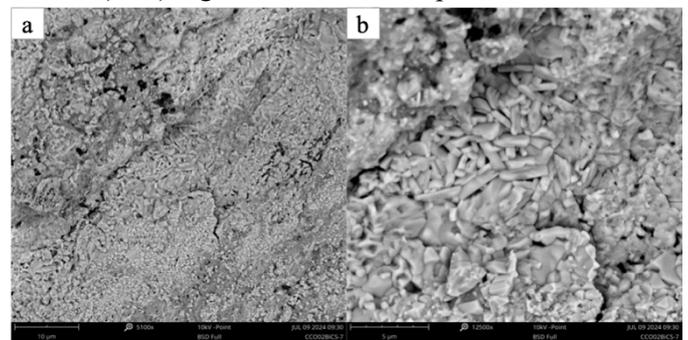


Fonte: Autores (2024).

Estas fases estão em conformidade com o esperado processo de cristalização do material nas condições de calcinação empregadas. A presença simultânea destas fases indica uma complexa interação entre os elementos constituintes durante o tratamento térmico, resultando em uma composição multifásica característica deste sistema [11].

A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas em MEV da amostra CCO02BiCS07 sinterizada, sendo a) e b) regiões distintas da superfície da amostra. As micrografias revelaram a formação de grãos com distribuição mais uniforme e menor engrossamento do grão na amostra CCO02BiCS07.

Figura 2 – MEV da amostra CCO02BiCS07 sinterizada, sendo a) e b) regiões distintas da superfície da amostra.



Fonte: Autores (2024).

Observou-se a presença de grãos em forma de placas anisotrópicas com direções aleatórias, sendo uma morfologia característica de cerâmicas de CCO [2,6]. Essa amostra sofreu danos ao ser desmoldada e por isso, não foi possível fazer a medida de sua densidade.

A amostra CCO02BiCS08 pode ser desmoldada com sucesso e atingiu densidade relativa de 58,9 %. Em contraste, um estudo comparativo com CCO puro obteve uma densidade relativa de 78,2 % [5]. No entanto, destaca-se que a amostra CCO02BiCS12 apresentou os resultados mais promissores, com densidade relativa de 64,4 %, sendo a mais próxima dos valores reportados na literatura para o CCO puro obtido por CSP [5-8].

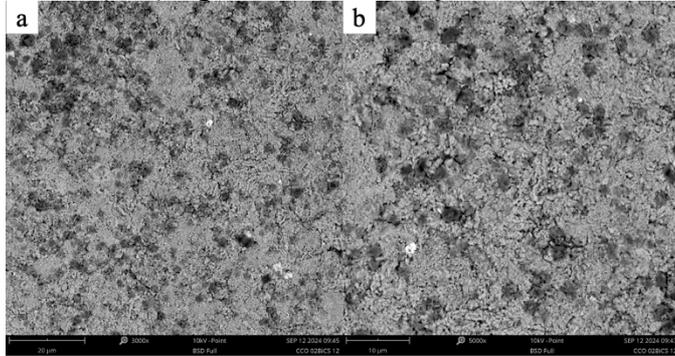
Considerando os resultados obtidos, há perspectivas promissoras para melhorar a densificação das amostras por meio de ajustes nos parâmetros de processamento. A literatura sugere que modificações nas condições de sinterização, como temperatura, tempo e atmosfera, podem levar a uma densificação significativamente maior [7].

Em etapas posteriores, em continuidade a este estudo, serão realizadas análises de DRX nas cerâmicas para identificar as fases secundárias formadas.

A Figura 3 apresenta a micrografia da amostra CCO02BiCS12 sinterizada, sendo a) e b) regiões distintas

da superfície da amostra. Não se observa claramente os grãos alongados, característicos do CCO, mas é possível observar a texturalização alcançada com a CSP.

Figura 3 – MEV da amostra CCO02BiCS12 sinterizada, sendo a) e b) regiões distintas da superfície da amostra.



Fonte: Autores (2024).

A texturização pode influenciar significativamente as propriedades termoelétricas do material. Estudos recentes têm demonstrado que amostras altamente texturizadas de CCO podem exibir propriedades anisotrópicas, com valores de figura de mérito termoelétrica consideravelmente maiores, em que a literatura obteve $zT = 0,31$, na direção paralela às camadas da estrutura cristalina [9].

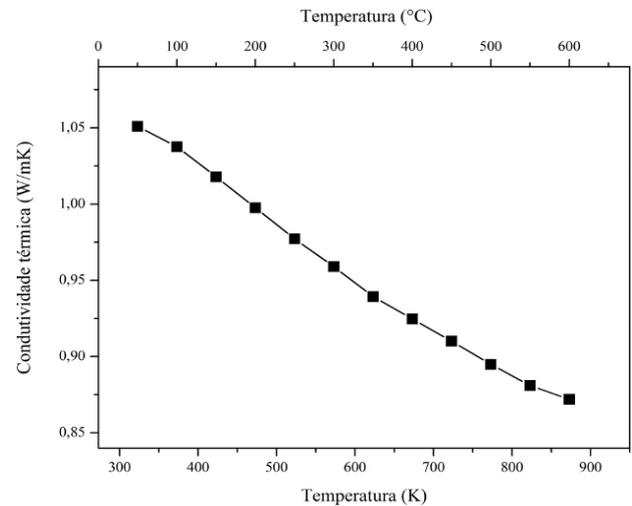
Estes altos valores de zT são decorrentes do aumento da condutividade elétrica verificado pela orientação dos grãos de CCO. Consequentemente, a eficiência termoelétrica do material é significativamente aumentada [8-10].

Desta forma, observa-se que a texturização gerada pela CSP é um indicativo promissor de que o método de sinterização a frio pode ser uma alternativa viável e eficiente para a produção de cerâmicas de CCO dopadas com bismuto, com potencial para exibir propriedades termoelétricas aprimoradas.

As pesquisas apontam que os resultados mais promissores em termos de propriedades são geralmente alcançados em espécimes que apresentam uma maior concentração da fase primária CCO. Esta correlação entre a composição da amostra e seu desempenho termoelétrico ressalta a importância crucial do controle da microestrutura no desenvolvimento de cerâmicas de CCO otimizadas [5,7,10].

A Figura 4 apresenta a condutividade térmica da amostra CCO02BiCS08, em função da temperatura. Observa-se que a condutividade térmica da amostra diminuiu com o aumento da temperatura, de aproximadamente 1,8 W/mK, a 25 °C, para 1,2 W/mK, a 600 °C.

Figura 4 – Condutividade térmica da amostra CCO02BiCS08.



Fonte: Autores (2024).

As cerâmicas de CCO, geralmente, exibem valores reduzidos de condutividade térmica, uma característica intrínseca, pelo fato da estrutura do material ser composta por camadas não alinhadas. Esta configuração estrutural única é responsável por dificultar a propagação do calor [11]. Outro fator a ser considerado é o efeito *Umklapp*, em que há um aumento das colisões entre fônons reduzindo a condutividade térmica do material a medida em que a temperatura aumenta [12,13].

Os valores obtidos são comparáveis aos relatados na literatura para cerâmicas CCO sinterizadas convencionalmente, que variam de 2 a 3 W/mK à temperatura ambiente. A redução na condutividade térmica com a dopagem de bismuto pode ser atribuída à introdução de defeitos pontuais na rede cristalina, que atuam como centros de espalhamento de fônons. No entanto, a alta porosidade das amostras também contribuiu para a baixa condutividade térmica observada [5-8].

A condutividade elétrica não pode ser medida, nesta etapa do trabalho, pois não foi possível obter amostras inteiras, ou seja, elas foram quebradas durante a desmoldagem. Isso impediu o cálculo da figura de mérito zT das cerâmicas. Desta forma, destaca-se a necessidade da continuidade do estudo sobre a sinterização a frio para a obtenção de amostras mais densas e geometricamente íntegras.

Conclusões

Este estudo investigou o aprimoramento da densificação de cerâmicas termoelétricas à base CCO dopadas com Bi^{3+} , utilizando o processo de sinterização a frio (CSP) para a construção de geradores termoelétricos (TEG) mais eficientes. Os resultados obtidos fornecem

caracterizações fundamentais para o potencial desta abordagem para melhorar as propriedades termoelétricas do material.

As amostras produzidas, embora não tenham alcançado as densidades ideais reportadas na literatura para o CCO puro, demonstraram progressos promissores. A amostra CCO02BiCS12, em particular, apresentou os resultados mais encorajadores, com uma densidade geométrica relativa de 64,4 %. As alterações das condições aplicada na CSP sugerem que ajustes adicionais nos parâmetros de processamento podem levar a densificações ainda maiores, aproximando-se dos valores ideais para aplicações em TEGs.

A análise microestrutural revelou características interessantes, incluindo a formação de grãos com distribuição mais uniforme e a presença de texturização nas amostras. Estas características são indicativas do potencial do método de CSP para produzir cerâmicas de CCO dopadas com bismuto com propriedades termoelétricas aprimoradas. A condutividade térmica observada, diminuindo de 1,8 W/mK a 25 °C para 1,2 W/mK a 600 °C, é comparável aos valores relatados na literatura para cerâmicas CCO sinterizadas convencionalmente, sugerindo que o método CSP pode ser uma alternativa viável e eficiente para a produção destes materiais.

São necessários mais estudos para alcançar densificações mais altas que possam agregar às cerâmicas propriedades termoelétricas superiores,

Agradecimentos

Ao CNPq (Proc.316730/2023-8) e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] D. K. Aswal, R. Basu, A. Singh, “Key issues in development of thermoelectric power generators: High figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects”, *Energy Conversion and Management*, vol. 114, pp. 50-67, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.01.065.
- [2] X. Li, J. Wu, S. Huang, Y. Gao, D. Liu, J. Liu, H. T. Lin, “Enhancing thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics through oscillatory pressure sintering”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 28, pp. 3475-84, 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.12.256.
- [3] J. W. Park, D. H. Kwak, S. H. Yoon, S. C. Choi, “Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO_3 at high temperature”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 487, pp. 550-555, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.012.
- [4] S. Moura, “Estudo aprofunda entendimento sobre geração de energia termoelétrica”, *Agência Universitária de Notícias*, ISSN 2359-5191, 2021, disponível em: <<https://aun.webhostusp.sti.usp.br/index.php/2021/12/21/estudo-aprofunda-entendimento-sobre-geracao-de-energia-termoeletrica/>>. Acesso em 22 jun. 2024.
- [5] A. M. dos Santos, D. Thomazini, M. V. Gelfuso, “Cold sintering and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics”, *Ceramics International*, vol. 46, pp. 14064-70, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.206.
- [6] J. Yu, X. Liu, W. Xiong, B. Wanga, M. J. Reece, R. Freer, “The effects of dual-doping and fabrication route on the thermoelectric response of calcium cobaltite ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 902, pp. 1-13, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.163819.
- [7] A. Galota, V. M. Sglavo, “The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 16, pp. 1-17, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024.
- [8] J. Yu, *et al*, “Enhancing the thermoelectric performance of cold sintered calcium cobaltite ceramics through optimised heat-treatment”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, no. 9, pp. 3920-8, 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.03.017.
- [9] Z. Shi, *et al*, “Grain boundary density on realizing anisotropic thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based ceramics with excellent texturation”, *Ceramics International*, vol. 50, no. 15, pp. 27331-8, 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.05.030.
- [10] A. C. P. Lima, D. Thomazini, A. L. Chinelatto, M. V. Gelfuso, “Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ using microwave synthesis and sintering”, *Materials Research*, v. 26, 2023, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2022-0487.
- [11] J. Yu, *et al*, “Enhancing the thermoelectric performance of calcium cobaltite ceramics by tuning composition and processing”, *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 42, p. 47634-46, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c14916.
- [12] C. B. Carter, M. G. Norton. “**Ceramic Materials: Science and Engineering**”. NY: Springer. 2007.
- [13] D. O. Vivaldini, A. A. C. Mourão, V. R. Salvini, V. C. Pandolfelli, “Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho”, *Cerâmicas*, vol. 60, pp. 297-309, 2014, doi: 10.1590/s0366-69132014000200021.