

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E**  
**MATERIAIS AVANÇADOS**

**MIDILANE SENA MEDINA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO**  
 **$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  OBTIDO VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO**  
**ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

SANTO ANDRÉ  
2018



**MIDILANE SENA MEDINA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO  
 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  OBTIDO VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO  
ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Nanociências e Materiais Avançados.

**Orientadora:** Profa. Dra. Marcia Tsuyama Escote

SANTO ANDRÉ

2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Sena Medina, Midilane  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO  
 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  OBTIDO VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO  
ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS / Midilane Sena Medina. — 2018.

139 fls. : il.

Orientadora: Marcia Tsuyama Escote

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de  
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo  
André, 2018.

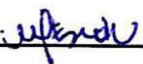
1.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . 2. síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. 3.  
transporte eletrônico. 4. termoeletricidade. I. Tsuyama Escote,  
Marcia. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais  
Avançados, 2018. III. Título.



**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**Santo André, 04 de setembro de 2018.**

**Assinatura do autor:** \_\_\_\_\_  


**Assinatura do orientador:** \_\_\_\_\_  






**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**Fundação Universidade Federal do ABC**

**Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados**

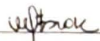
Avenida dos Estados, 5001 - Bairro Santa Terezinha - Santo André - SP

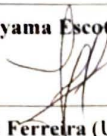
CEP 09210-580 Fone: (11) 4996-0017

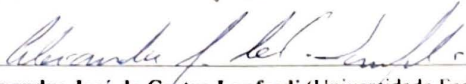
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

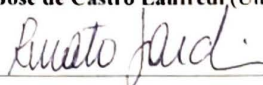
**FOLHA DE ASSINATURAS**


Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Midilane Sena Medina, realizada em 16 de fevereiro de 2018:

  
Prof.(a) Dr.(a) **Márcia Tsuyama Escote** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

  
Prof.(a) Dr.(a) **Fabio Furlan Ferreira** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

  
Prof.(a) Dr.(a) **Alexandre José de Castro Lanfredi** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

  
Prof.(a) Dr.(a) **Renato de Figueiredo Jardim** (Universidade de São Paulo) – Membro Titular

  
Prof.(a) Dr.(a) **Emerson Rodrigues de Camargo** (Universidade Federal de São Carlos) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Jose Antonio Souza** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Everaldo Carlos Venancio** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Ana Paula de Azevedo Marques** (Universidade Federal de São Paulo) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Neftalí Lenin Villarreal Carreño** (Universidade Federal de Pelotas) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC



*Dedico este trabalho ao Marcelo Medina por todo amor e compreensão, pelo esforço em me ajudar e por todos esses anos de vida compartilhada.*

*Dedico também Às minhas irmãs por todo carinho e apoio.*



# Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha orientadora, Profa.Dra. Márcia Tsuyama Escote, pela orientação, apoio e por compartilhar o seu conhecimento comigo.

Aos Professores Dr. Alexandre Lanfredi e Dr. Daniel Zanetti de Flório pelo compartilhamento de equipamentos no laboratório.

Aos Professores Dr. Fabio Furlan e Fanny Costa pela realização das medidas de difração de raios X.

A Profa. Dra Márcia Fantini pela disponibilização do banco de dados ICDD.

Ao Dr. Yuzuru Miyazaki pelos esclarecimentos a respeito da estrutura cristalina do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Ao Ms. Marcelo Medina de Souza pela ajuda com o *software Labview*.

Aos meus colegas de laboratório, especialmente a Dra. Alessandra Zenatti e ao Ms. Diego Modesto, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura, e a Profa. Dra. Juliane Bernardi e ao Dr. Huang Han Pang, pela amizade e por toda ajuda com experimentos e medidas.

Agradeço a Dra. Paula Leal pela ajuda com as medidas de Raman e ao Prof. Dr. Renato Antunes pelas medidas de XPS.

Agradeço aos professores que participaram da minha banca de qualificação, Dra. Sueli Hatsumi Matsunaga, Dra. Ana Paula de Azevedo Marques, Dr. José Fernando Queyruga Reis e Dr. Everaldo Venâncio, pelos apontamentos e contribuições.

À Central Experimental Multiusuário da UFABC pela disponibilização de partes dos equipamentos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Dra. Lays Batista Fitaroni e Ms. Edi Carlos Pereira de Sousa pela amizade e disponibilidade em me ajudar sempre que precisei.

À CAPES e a FAPESP pelo auxílio financeiro por meio de bolsa de estudos e projeto de pesquisa.





*Tão boa é a sabedoria como a herança...*

*Porque a sabedoria serve de defesa, como de defesa serve o dinheiro; mas a excelência do conhecimento é que a sabedoria dá vida ao seu possuidor.*

—— *Eclesiastes 7:12*



## RESUMO

Este trabalho descreve o estudo dos efeitos da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas na formação da fase cristalográfica, características microestruturais, propriedades físicas e desempenho termoelétrico dos compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ ). Foram estudadas variações em uma série de parâmetros de síntese, tais como tempo, temperatura, pH do solvente e adição de agente oxidante. Os compostos foram obtidos usando síntese hidrotermal a  $230^\circ\text{C}$  durante 30 min, o pH da solução foi mantido em 13 e foi usada ainda 10% (%vol.) de peróxido de hidrogênio e tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$  durante 2h. As características estruturais de todas as amostras foram avaliadas por difração de raios X e os dados obtidos foram refinados pelo método de Rietveld. Verificou-se que os compostos se cristalizam na fase  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  e na superestrutura modular monoclinica (grupo espacial de simetria  $Cm$ , picos poucos intensos da fase adicional  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram observados. Os parâmetros de rede calculados revelaram uma contração na cela unitária com o aumento da substituição de Ca por Dy ou Co por Mn na matriz de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . A análise por espectroscopia Raman mostrou três modos vibracionais característicos desta fase em 300, 540 e  $630\text{ cm}^{-1}$ . As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que todas as amostras apresentam partículas orientadas aleatoriamente com morfologia de plaquetas. Todas as amostras apresentam uma ampla distribuição de tamanho de partícula, com tamanhos variando de 0,2 a  $1,2\text{ }\mu\text{m}$ , para a amostra com  $x = 0,15$ . As propriedades físicas desses compostos foram caracterizadas por medidas de resistividade elétrica, condutividade térmica e coeficiente Seebeck em função da temperatura. Nos resultados de resistividade elétrica foram verificados três regimes diferentes, sendo: (1) uma transição de fase metal-isolante (MI); (2) comportamento de líquido de Fermi fortemente correlacionado; (3) comportamento de metal incoerente. Curvas de  $\rho(T)$  revelaram que a substituição de Dy e Mn na matriz de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  promove um enfraquecimento das correlações eletrônicas e, como resultado, é observado um aumento nos valores de  $\rho(T)$  para estas amostras; este aumento pode ser relacionado à desordem estrutural e a mudanças no conteúdo de oxigênio. A 300 K, a condutividade térmica ( $k$ ) das amostras  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  apresentou diminuição com o aumento de  $x$ , enquanto que nas amostras de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , os valores de  $k$  aumentaram com o aumento de  $y$ . Também, o coeficiente Seebeck ( $S$ ) aumentou com o aumento de  $x$  e  $y$ . A partir dos valores  $\rho(T)$ ,  $k(T)$  e  $S(T)$ , foi estimada a figura de mérito ( $ZT$ ) para estas amostras. E foi verificado que o composto  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0,05$ ) apresentou  $ZT \sim 30\%$  superior ao compostos  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

**Palavras-chave:**  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ; síntese hidrotermal assistida por micro-ondas; transporte eletrônico; termoeletricidade.



## ABSTRACT

This work describes the effect of microwave-assisted hydrothermal synthesis in crystalline phase-formation, microstructural characteristics, physical properties, and thermoelectric performance of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ , and  $0.20$ ) compounds. In the hydrothermal process, it was studied the synthesis parameters like time, temperature, solvent pH and oxidant agent addition. The compounds were obtained by a hydrothermal synthesis at  $230^\circ\text{C}$  for 30 min, pH of the solutions was 13, and 10% (% vol.) of hydrogen peroxide and a heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 2h. Structural characteristics of all samples were analyzed by X-ray diffraction and the data were refined through Rietveld method. X-ray data revealed that samples crystallize in the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  phase, in a modular monoclinic superstructure (space group symmetry  $Cm$ , and low intense peaks of the additional phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  were observed. Calculated lattice parameters revealed a contraction of the unit cell with the increasing of substitution of Ca for Dy or Co for Mn in the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  matrix. Raman spectra analysis showed three main vibrational modes of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  in  $300, 540$  e  $630\text{ cm}^{-1}$ . Scanning electron microscopy images showed that all samples exhibit randomly oriented particles with plate-like morphology. All samples present a large particle size distribution, with sizes ranging from  $0.2$  to  $1.2\text{ }\mu\text{m}$  for  $x = 0.15$  sample. Physical properties of these compounds were characterized by measurements of electrical resistivity  $\rho(T)$ , thermal conductivity and Seebeck coefficient as a function of temperature. Electrical resistivity results revealed three different behaviors, where: (1) a metal-insulator (MI) phase transition; (2) a strong correlated Fermi liquid behavior; and (3) an incoherent metal behavior. Curves of  $\rho(T)$  revealed that Ca and Mn substitution in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  matrix promotes a weakening of electronic correlation, which promotes a decreasing of the effective mass. As a result, it is observed an increase in the  $\rho(T)$  values for the doped samples; this increase can also be related to a structural disorder and variation in oxygen content. At  $300\text{ K}$ , thermal conductivity ( $k$ ) of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  samples showed a decreasing of  $k$  with the increase of  $x$ , whereas  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  samples present an increase of  $k$  with the increase of  $y$ . Also, the Seebeck coefficient ( $S$ ) values seem to increase with the increasing of  $x$  and  $y$  values. Through  $\rho(T)$ ,  $k(T)$  and  $S(T)$  values, we have estimated the figure-of-merit ( $ZT$ ) for these samples and  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0.05$ ) sample presents the highest  $ZT$  values, 30% higher than the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  compound.

**Keywords:**  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ; microwave-assisted hydrothermal synthesis; electronic transport; thermoelectricity



# LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquema ilustrativo do efeito Seebeck em nível microscópico. Na Figura, $T_Q$ designa o lado que está sendo aquecido e $T_F$ o lado frio. . . . .	34
2.2	Representação esquemática de um módulo termoeletrico. . . . .	35
2.3	Esquema representativo do (A) efeito Peltier e (B) efeito Thomsom. . . .	36
2.4	Esquema ilustrativo de dispositivos termoeletricos para geração de energia e refrigeração. . . . .	37
2.5	Dependência do coeficiente Seebeck, $S$ , condutividade elétrica, $\sigma$ , condutividade térmica, $k$ e figura de mérito termoeletrica, $ZT$ , com a concentração de portadores. . . . .	39
2.6	Figura de mérito, $ZT$ , de materiais TE (A) tipo $n$ e (B) tipo $p$ comerciais e em desenvolvimento pela NASA. . . . .	40
2.7	Ilustração esquemática da estrutura cristalina do óxido $[Ca_2CoO_3]_{0.62}[CoO_2]$ . As camadas do octaedro $CoO_6$ são separadas por camadas da <i>rock salt</i> $Ca_2CoO_3$ . . . . .	44
2.8	Curva típica da resistividade elétrica em função da temperatura do CCO na região de baixas temperaturas. . . . .	46
2.9	$Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ produzido a partir de diferentes métodos de síntese. . . .	52
2.10	Comparação entre aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas. . . . .	55
2.11	Dois principais mecanismos de aquecimento devido a componente elétrica do campo eletromagnético. . . . .	56
3.1	Esquema mostrando o equipamento utilizado durante o tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas. . . . .	61
3.2	Esquema dos procedimentos experimentais realizados para a obtenção do composto $Ca_{3-x}Dy_xCo_4O_{9+\delta}$ e $Ca_3Co_{4-y}Mn_yO_{9+\delta}$ ( $x = y = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$ ). . . . .	62
3.3	Esquema dos procedimentos experimentais realizados para a obtenção do composto $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ pelo método sol-gel. . . . .	63
3.4	Esquema representativo dos contatos elétricos utilizados para realização das medidas de resistividade elétrica como função da temperatura. . . .	67
3.5	Esquema do porta amostra confeccionado para medidas de condutividade térmica e coeficiente Seebeck em baixa temperatura (300-100 K). . .	69
3.6	Curva de calibração da fonte de calor utilizada para obter o valor de $x$ . A linha vermelha indica o ajuste linear realizado. . . . .	71
3.7	Curva de $\Delta T$ vs tempo obtida para a calibração do porta amostra. . . .	72
3.8	Dependência da condutividade com a temperatura para a safira em baixa temperatura ( $T = 300 - 50$ ) K. . . . .	73

## LISTA DE FIGURAS

4.1	Difratograma de raios X da amostra tratada a 230 °C durante 30 min com 10% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	76
4.2	Termograma da amostra tratada a 230 °C durante 30 min com 20% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	78
4.3	Difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente a 900 °C. . . . .	79
4.4	Difratogramas de raio X das amostras (A) Ca <sub>3-x</sub> Dy <sub>x</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub> e (B) Ca <sub>3</sub> Co <sub>4-y</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>9+δ</sub> . Os valores de x e y estão indicados nas Figuras. Os detalhes das Figuras (A) e (B) mostram o aumento em torno do pico (0002) em 2θ ~ 7,5°. Os asteriscos indicam a presença da fase secundária Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . Figura do autor. . . . .	81
4.5	Resultado do refinamento de Rietveld para os dados experimentais de difração de raios X (círculos vermelhos) para a amostras CCOSG. Na Figura, a curva em preto representa o difratograma de raios X calculado, a azul representa a diferença entre os dados experimentais e teóricos e os traços verticais representam os planos de Bragg previstos. . . . .	82
4.6	Parâmetros de rede a, b <sub>1</sub> , b <sub>2</sub> e c obtidos a partir do Refinamento de Rietveld das amostras Ca <sub>3-x</sub> Dy <sub>x</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub> e Ca <sub>3</sub> Co <sub>4-y</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>9+δ</sub> (x = y = 0,00; 0,05 e 0,10). . . . .	84
4.7	Espectro Raman das amostra (A) sintetizada pelo método hidrotérmico (CCOH) e (B) da amostra sintetizada pelo método sol-gel (CCOSG). Na Figura os círculos em azul representam os dados experimentais, as linhas vermelhas e pretas representam os ajustes realizados. . . . .	87
4.8	Espectros Raman das amostras Ca <sub>3-x</sub> Dy <sub>x</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub> e Ca <sub>3</sub> Co <sub>4-y</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>9+δ</sub> (x = y = 0,05; 0,10 e 0,15) sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Nas Figuras (A)-(C) estão os espectros das amostras CCOMn05-CCOMn15, respectivamente, e nas Figuras (D)-(E) estão os espectros das amostras CCODy05-CCODy15, respectivamente. Os círculos em azul representam os dados experimentais, as linhas vermelhas e pretas representam os ajustes realizadas. . . . .	88
4.9	Espectros XPS dos compostos (A) Ca <sub>3-x</sub> Dy <sub>x</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub> e Ca <sub>3</sub> Co <sub>4-y</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>9+δ</sub> (x = y = 0,00; 0,05; 0,10 e 0,15) e ajustes dos picos Co 2p <sub>3/2</sub> e Co 2p <sub>1/2</sub> para as amostras (B) x = 0,10 e (C) y = 0,10. . . . .	90
4.10	Microscopia eletrônica de varredura da amostra CCOH submetida ao tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 230 °C durante 30 min e tratamento térmico adicional a 900 °C durante 2 h e da amostra CCOSG tratada termicamente a 900 °C por 4h. . . . .	92
4.11	Microscopia eletrônica de varredura das amostras CCOMn05-CCOM15 e CCODy05-CCODy15 tratadas termicamente a 900 °C durante 2 h. . . . .	93
4.12	Microscopia eletrônica de varredura das amostras CCOMn05-CCOM15 e CCODy05-CCODy15 tratadas termicamente a 900 °C durante 2 h. . . . .	94
4.13	Análises EDS das amostras CCODy10 e CCOMn10. Os asteriscos indicam elementos observados e não identificados. . . . .	95
4.14	Curvas da resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras (A) CCOH e (B) CCOSG. . . . .	97
4.15	Curvas da resistividade elétrica como função da temperatura para as amostra CCODy05-15 e CCOMn05-15. . . . .	99
4.16	Medidas de ρ × T <sup>2</sup> das amostras sintetizadas pelo método sol-gel e pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. . . . .	102



## LISTA DE FIGURAS

4.17	Exemplo de ajuste obtido a partir de $\ln \rho \times 1/T$ . A curva representada é para a amostra CCOH. . . . .	104
4.18	Condutividade térmica das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. As linhas tracejadas servem como guia para um melhor entendimento dos valores obtidos. . . . .	105
4.19	Coeficiente Seebeck das amostras sintetizadas pelo método sol-gel e pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. As linhas tracejadas servem como guia para um melhor entendimento dos valores obtidos. .	108



## LISTA DE TABELAS

4.1	Resumo dos eventos ocorridos durante a análise termogravimétrica da amostra submetida ao tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 230 °C durante 30 min e com 20% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	77
4.2	Valores obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld para parâmetros de rede, vetor $q$ e ângulo $\beta$ . . . . .	85
4.3	Porcentagem dos diferentes íons Co obtidos a partir da deconvolução dos espectros XP. . . . .	91
4.4	Valores obtidos a partir de medidas de resistividade como função da temperatura para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel e pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. . . . .	103
4.5	Valores obtidos para a condutividade térmica, $k$ , coeficiente Seebeck, $S$ e figura de mérito, $ZT$ para os compostos $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ e $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$ ( $x = 0,00$ ; 0,05; 0,10 e 0,15 e $y = 0,00$ ; 0,05 e 0,10) e para o compostos sintetizado pelo método sol-gel. . . . .	110




# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>29</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>33</b>
2.1	Termoeletricidade . . . . .	33
2.2	Óxidos Termoelétricos . . . . .	41
2.3	Óxido de Cálcio Cobalto . . . . .	43
2.4	Melhorias na Figura de Mérito . . . . .	47
2.5	Metodologias de Síntese . . . . .	49
2.6	Síntese Hidrotérmica . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Métodos Experimentais</b>	<b>59</b>
3.1	Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas . . . . .	60
3.2	Síntese sol-gel . . . . .	62
3.3	Métodos de Caracterização . . . . .	63
3.3.1	Difratometria de Raios X . . . . .	63
3.3.2	Análise Termogravimétrica . . . . .	65
3.3.3	Espectroscopia Raman . . . . .	65
3.3.4	Espectroscopia de Fotoelétrons . . . . .	65
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	66
3.3.6	Medidas de Resistividade elétrica . . . . .	66
3.3.7	Medidas de Transporte Térmico . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>75</b>
4.1	Análise Estrutural . . . . .	75
4.2	Espectroscopia Raman . . . . .	86
4.3	Espectroscopia de Fotoelétrons . . . . .	89
4.4	Microestrutura . . . . .	91
4.5	Análise da Resistividade Elétrica . . . . .	96
4.6	Condutividade Térmica . . . . .	104
4.7	Coeficiente Seebeck . . . . .	107
4.8	Figura de Mérito . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>113</b>
	<b>Sugestões de Trabalhos Futuros</b>	<b>119</b>
	<b>Referências</b>	<b>119</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>134</b>



# CAPÍTULO 1

## Introdução

O mundo existem vários desafios relativos à oferta e consumo de energia. A demanda cresce a cada dia e, em geral, as fontes de geração baseadas em combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão) contribuem para emissão de compostos que cooperam para o efeito estufa e aquecimento global e estão em processo de exaustão [1]. Somado a isso, grande parte da energia produzida por essas fontes é desperdiçada na forma de calor. Um exemplo é o caso dos veículos, onde apenas 25% da energia utilizada é convertida em energia útil [2]. Assim, o desenvolvimento de novas fontes de energia menos poluentes e mais eficientes é mantido como estratégia essencial.

Entre os métodos utilizados disponíveis, destaca-se a busca por novos materiais capazes de gerar meios de produção mais limpos ou a busca por melhorias na eficiência dos meios existentes. Nesse cenário, materiais termoelétricos (TE) ganharam uma grande importância nas últimas décadas. O princípio de funcionamento de um material TE é bem fundamentado nos efeitos termoelétricos (Peltier, Seebeck, Thomson) e sua importância reside na sua capacidade de recuperar a energia perdida na forma de calor e transformá-la em energia elétrica utilizável.

Materiais TE podem ser utilizados na construção de dispositivos termoelétricos e, por isso, é grande o interesse no desenvolvimento desses materiais. Na indústria automobilística, empresas como BMW, Renault e Honda, já vêm

desenvolvendo sistemas baseados em dispositivos termoelétricos para recuperação do calor perdido na exaustão de veículos e já foi alcançada uma redução de 3% no uso de combustível fóssil [3]. O uso desses materiais já se provou bastante útil, especialmente para produção de energia elétrica em sondas espaciais [4].

Existem vários tipos de materiais termoelétricos que estão sendo estudados, dentre os quais destacam-se as ligas  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{MnSi}$  e  $\text{SiGe}$ . Porém, a utilização desses materiais em dispositivos é limitada devido à sua estreita faixa de temperatura de funcionamento, que é relativamente baixa. Também, usualmente, estas ligas termoelétricas são tóxicas, não são abundantes na crosta terrestre e ambientalmente desfavoráveis [5–7], sendo que a aplicação prática em recuperação de calor exige materiais que possam ser utilizados em altas temperaturas, pois isso permite a obtenção de uma maior potência e também a simplificação na construção de dispositivos, já que não são necessários esforços para evitar que eles se aqueçam [3].

As limitações apresentadas pelos materiais descritos acima fizeram com que aumentasse a procura por novos materiais e desde que características termoelétricas incomuns (alto coeficiente Seebeck e condutividade elétrica e baixa condutividade térmica) foram encontradas em materiais óxidos em 1990, por isso existe um grande interesse no desenvolvimento e esses óxidos têm sido extensivamente estudados nos últimos anos [8]. Isso porque esses compostos são relativamente estáveis térmica e quimicamente em altas temperaturas e possuem um custo de produção que também é relativamente baixo.

Um óxido termoelétrico que tem se destacado por ser considerado um material termoelétrico de desempenho elevado é o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , visto que foram encontradas características termoelétricas, desejáveis em monocristais desse composto [9]. Além disso, ele é quimicamente estável em uma ampla faixa de temperatura ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ). Contudo, na forma policristalina, esses materiais ainda possuem o desempenho baixo para o uso em aplicações e existe um grande interesse em implementar estratégias que visem otimizar as suas propriedades.

Dentre essas estratégias, destacam-se a tentativa de reduzir a condutividade



térmica a partir de efeitos de dimensionalidade e a realização de substituições químicas que podem ocorrer tanto no sítio do cálcio quanto do cobalto. Este composto tem sido também preparado por diversas rotas de síntese, que podem influenciar tanto na formação da fase cristalográfica quanto nas características microestruturais e isso pode interferir no desempenho do composto e, embora diversos trabalhos já tenham observado que o método de síntese hidrotérmica convencional ou assistido por micro-ondas possui alta eficiência para sintetizar mono e policristais de diversos óxidos com tamanho e formas mais homogêneos e tempo de síntese bastante reduzido, não foi encontrado na literatura nenhum relato do seu uso para obtenção do composto  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .



## CAPÍTULO 2

### Revisão Bibliográfica

**T**ERMOELETRICIDADE é um termo utilizado para designar fenômenos que estão relacionados com a geração de energia elétrica/térmica a partir de gradientes térmicos/elétricos e pode ser compreendida por meio de três efeitos: o efeito Seebeck, Peltier e Thomson, sendo o efeito Seebeck o mais fundamental entre eles. Esses efeitos são a base do funcionamento de materiais termoelétricos e serão detalhados a seguir.

#### 2.1 Termoeletricidade

Descoberto em 1821 por Thomas Seebeck, o efeito Seebeck prediz a geração de uma diferença de potencial ( $\Delta V$ ) resultante de um gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ). Neste processo, foi observado que quando a junção de dois metais diferentes é submetida a um  $\Delta T$ , a energia média dos elétrons é maior na extremidade quente do que na extremidade fria. Isso resulta em um gradiente de energia que gera uma força que promove a migração dos elétrons do lado quente para o lado frio. Esta difusão dos elétrons termicamente ativados leva à polarização do material e induz a diferença de potencial, cujo aumento é proporcional à diferença de temperatura; este efeito é ilustrado na

Figura 2.1 [10].

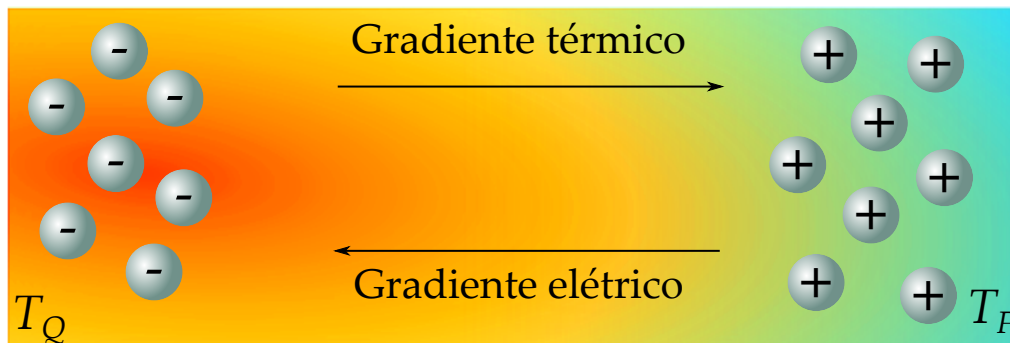
A magnitude da tensão desenvolvida pela diferença de temperatura é uma propriedade intrínseca do material que é conhecida como coeficiente Seebeck,  $S$ , matematicamente expressa por:

$$\Delta V = \int_{T_Q}^{T_F} S(T) dT \quad (2.1)$$

sendo  $\Delta V$  a queda de tensão e  $T_Q$  e  $T_F$  as temperaturas das extremidades quentes e frias, respectivamente. Como, normalmente, o coeficiente Seebeck de um determinado material é uma função da temperatura ( $\Delta T = T_Q - T_F$ ), se  $\Delta T$  for suficientemente pequena, o coeficiente Seebeck será quase constante nas faixas de temperaturas aplicadas e nestas condições tem-se que:

$$S = - \left. \frac{\Delta V}{\Delta T} \right|_{I=0} \quad (2.2)$$

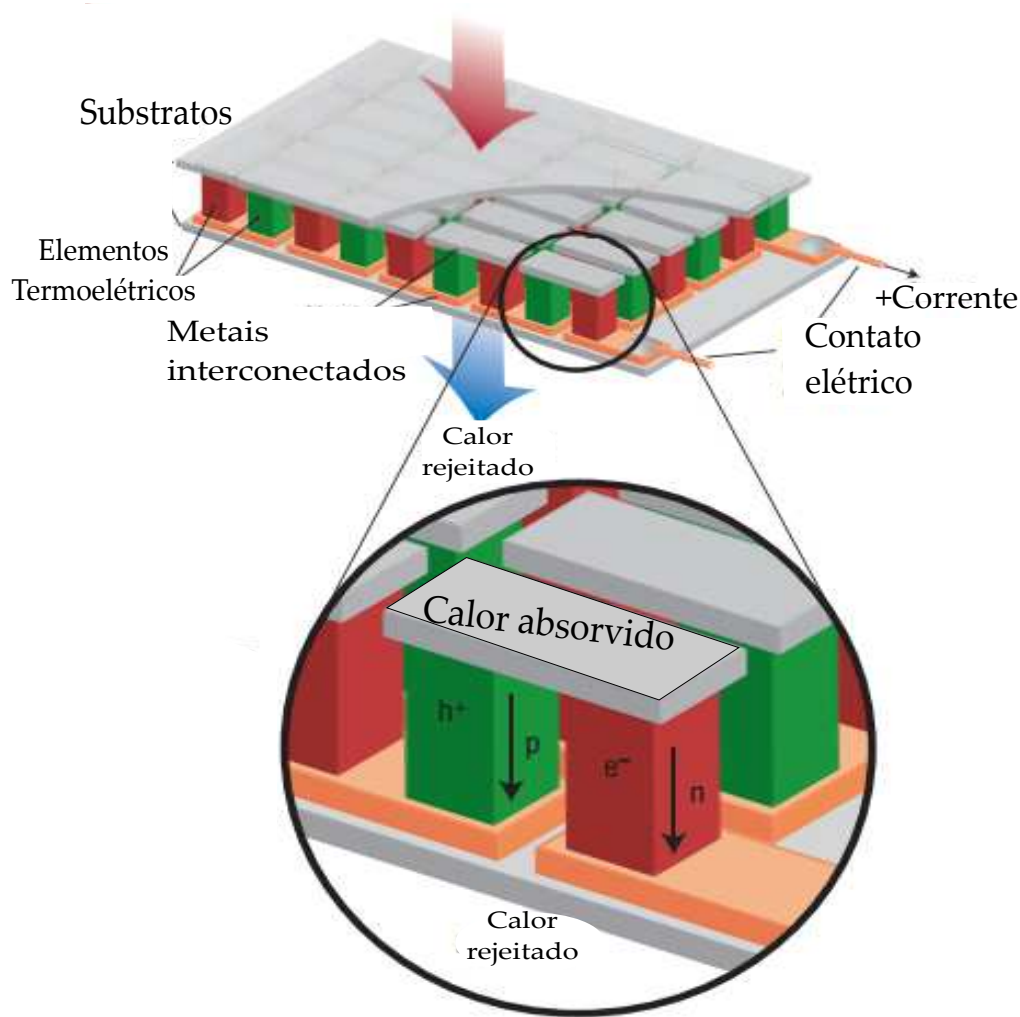
**Figura 2.1** Esquema ilustrativo do efeito Seebeck em nível microscópico. Na Figura,  $T_Q$  designa o lado que está sendo aquecido e  $T_F$  o lado frio.



Dessa forma, o efeito Seebeck pode ser usado como base para a geração de energia termoelétrica. Um exemplo de dispositivos termoelétricos são os termopares; nesta aplicação, os valores absolutos do coeficiente Seebeck não são importantes, mas sim a linearidade entre  $\Delta V$  e  $\Delta T$ . Por outro lado, para aplicações em geração de energia, o valor absoluto do coeficiente Seebeck é um dos fatores mais importantes e desejáveis para alcançar a maior eficiência na geração de energia [11]. Isto porque, em geral,

os materiais termoelétricos podem gerar apenas poucas centenas de  $\mu\text{V}/\text{K}$ , e para melhorar isso os dispositivos são conectados em série entre duas bases, uma chamada base quente e outra chamada base fria. A Figura 2.2 representa um esquema de um dispositivo termoelétrico típico, onde é possível observar que o dispositivo é composto de um termoelétrico tipo  $n$  e outro tipo  $p$ ; neste caso a polarização entre eles é oposta [1].

**Figura 2.2** Representação esquemática de um módulo termoelétrico. Figura extraída e adaptada de Snyder *et al.* [1].



Outro efeito termoelétrico importante é o efeito Peltier, que foi descoberto por Athanase Peltier em 1834. Este efeito é observado quando uma tensão é aplicada em uma espira formada de dois materiais diferentes. Neste caso o calor é gerado em uma junção e removido da outra. Isto gera um aquecimento e resfriamento nas junções, como ilustrado na Figura 2.3 (A). Desta forma, se o sentido em que a tensão elétrica é aplicada for invertido, o fluxo de energia será no sentido contrário. Assim, um dispo-

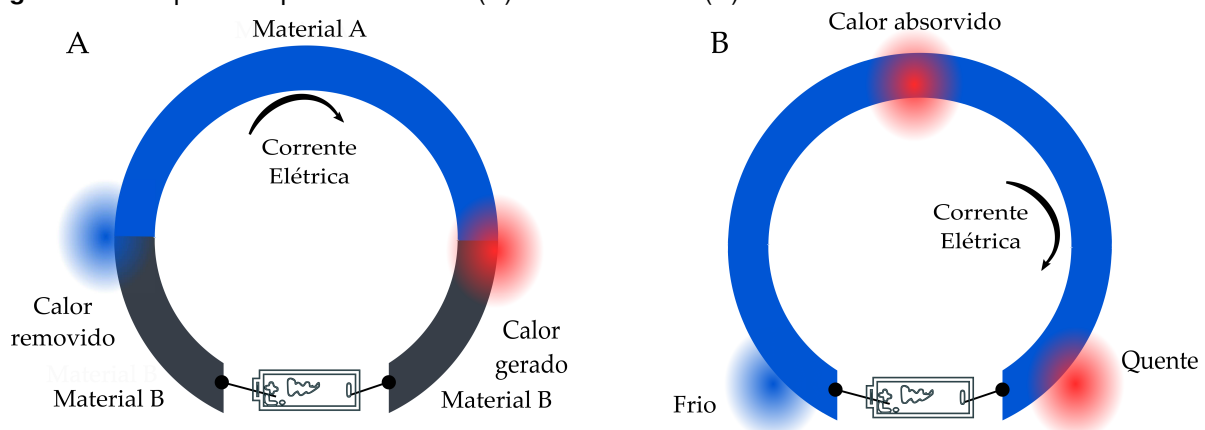
sitivo utilizando o efeito Peltier pode ser usado para aquecer ou resfriar. Neste caso a energia gerada ou removida na junção é proporcional à corrente elétrica. O efeito Peltier é complementar ao Seebeck, uma vez que a energia térmica é transferida na forma de energia elétrica.

Após 20 anos da descoberta destes efeitos, Willian Thomson também conhecido como Lord Kelvin, verificou a correlação entre o efeito Seebeck e o Peltier, que ficou conhecida como as relações de Kelvin, e partir destas o efeito Thomson foi previsto [12]. A Figura 2.3 (B) mostra um esquema representativo do efeito Thomson. Nesta figura é ilustrado um material submetido a um gradiente de temperatura ao mesmo tempo em que aplica-se uma corrente elétrica, desta forma, calor pode ser tanto absorvido quanto expelido do sistema. Assim, a quantidade de calor absorvida ou expelida ( $q$ ) é proporcional à corrente elétrica aplicada ( $I$ ) e ao gradiente de temperatura  $\Delta T$ . O gradiente do fluxo de calor é dado pela seguinte equação [13]:

$$\frac{dQ}{ds} = \tau I \frac{dT}{ds} \quad (2.3)$$

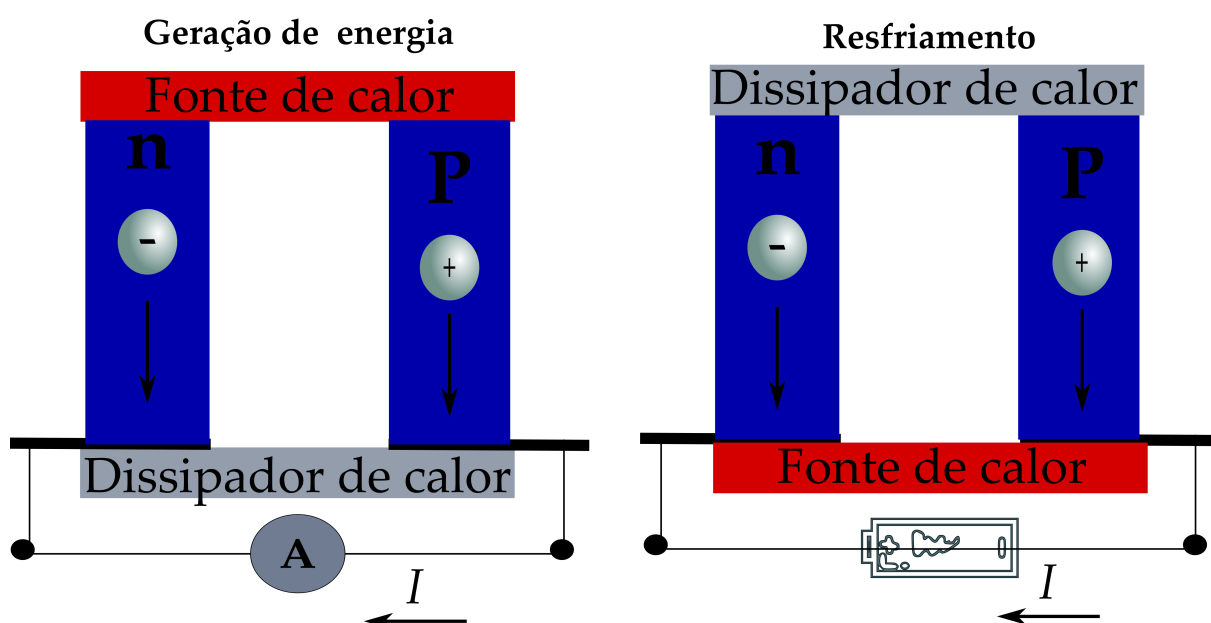
Aqui,  $s$  é uma coordenada espacial e  $\tau$  é o efeito Thomson. Também neste efeito, o sentido em que a corrente é aplicada permite que o calor seja liberado ou absorvido.

**Figura 2.3** Esquema representativo do (A) efeito Peltier e (B) efeito Thomson.



Existe uma variedade de aplicações para estes efeitos termoeétricos, sendo que, para a geração de energia elétrica, tanto o efeito Seebeck quanto o Peltier podem ser utilizados. Neste caso, os dispositivos são bastante similares, como mostra o esquema na Figura 2.4. Em ambos os casos é utilizada uma fonte quente e outra fria e entre esses terminais são conectados os módulos de semicondutores tipo *n* e tipo *p* [14].

**Figura 2.4** Esquema de dispositivos termoeétricos para geração de energia e refrigeração.



A eficiência de um material termoeétrico (TE) pode ser avaliada utilizando a figura de mérito termoeétrica adimensional,  $ZT$ , que relaciona as interações entre as propriedades elétricas e térmicas de um determinado sistema e são frequentemente observadas por medidas das grandezas elétricas induzidas por gradientes térmicos [15]. Sendo o valor de  $ZT$  determinado pela Equação (2.4):

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad (2.4)$$

sendo  $S$  o coeficiente Seebeck,  $\sigma$  a condutividade elétrica e  $k$  a condutividade térmica.

Para que um material seja considerado um bom termoeétrico é preciso que ele apresente altos valores para  $\sigma$  e  $S$ . Um material termoeétrico ideal deve possuir  $S > 200 \mu\text{V/K}$ , sendo que  $S$  exibe dependência com a temperatura absoluta e composição e

concentração de portadores de carga,  $n$ , do material [1, 16]. Logo, o coeficiente Seebeck está conectado com a condutividade elétrica por meio da concentração de portadores de carga. Para metais e semicondutores degenerados, o coeficiente Seebeck pode ser expresso por:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (2.5)$$

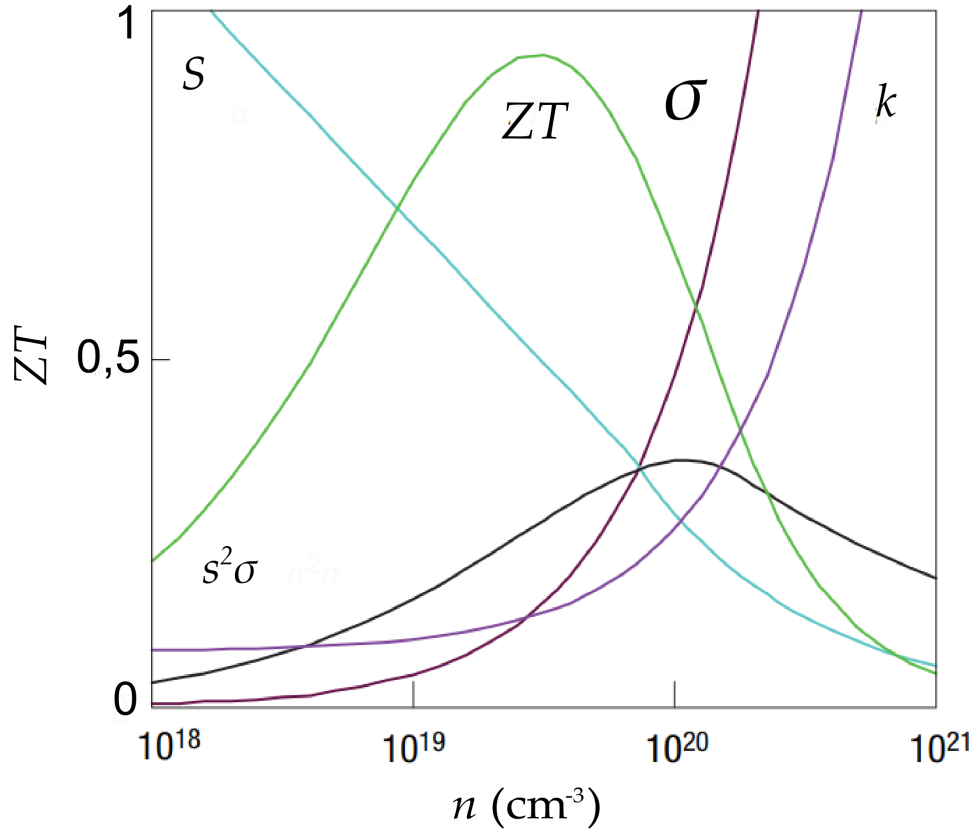
sendo que  $e$  representa a carga do elétron,  $h$  a constante de Planck,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $m^*$  a massa efetiva do portador de carga. Desse modo, a baixa concentração de portadores, o aumento na largura de banda e a degenerescência na estrutura cristalina podem contribuir para um aumento no coeficiente Seebeck [17]. No entanto, essas características não favorecem as propriedades de transporte elétrico, uma vez que a condutividade elétrica, ou a resistividade elétrica,  $\rho$ , são relacionadas diretamente com a mobilidade do portador de carga,  $\mu$ , pela seguinte relação [1]:

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = ne\mu, \quad (2.6)$$

A Figura 2.5 representa a dependência de  $ZT$  com a concentração de portadores de carga; a partir dessa figura é possível estimar algumas características ideais que um material TE deve apresentar, como, por exemplo,  $n$  da ordem de  $\sim 10^{19}$  e  $10^{21} / \text{cm}^3$  [18].



**Figura 2.5** Dependência do coeficiente Seebeck,  $S$ , condutividade elétrica,  $\sigma$ , condutividade térmica,  $k$  e figura de mérito termoeletrica,  $ZT$ , com a concentração de portadores. Adaptado de Slack [1].



Um material TE de alto desempenho deve ainda apresentar, além de altos valores de coeficiente Seebeck e condutividade elétrica, baixos valores para condutividade térmica. Diferentemente de  $S$  e  $\sigma$ , os valores de  $k$  não dependem exclusivamente de variações em  $n$ , pois a condutividade térmica é dominada por dois fatores: os fônons da rede,  $k_l$ , e a vibração dos portadores de carga (elétrons e buracos),  $k_e$ , sendo esses valores determinados pelas seguintes equações:

$$k_l = \frac{1}{3}c_v v_s l_f, \quad (2.7)$$

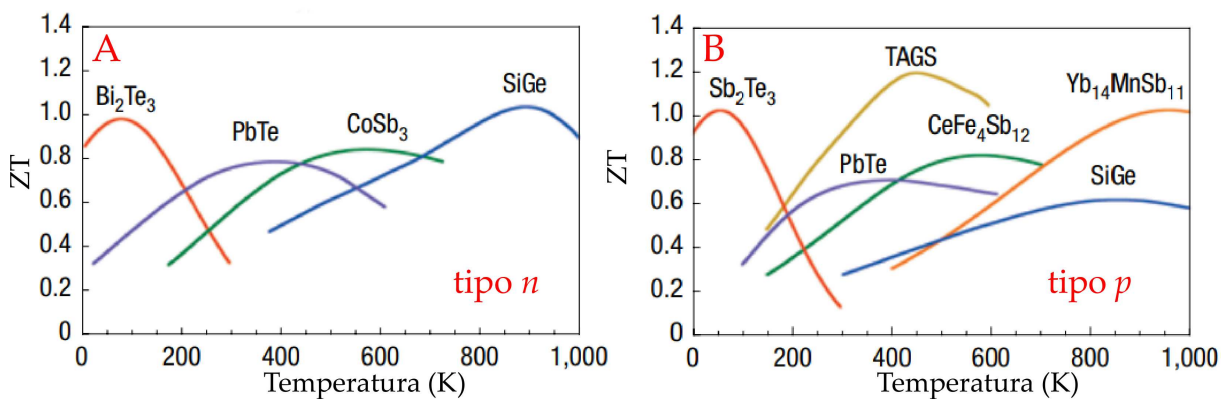
$$k_e = L\sigma T, \quad (2.8)$$

na Equação 2.7  $c_v$  é o calor específico por unidade de volume,  $v_s$  é a velocidade do som e  $l_f$  é o caminho livre médio dos fônons e, na Equação 2.8,  $L$  é o fator de Lorentz que é igual a  $2,45 \times 10^{-8} \text{ J}^2\text{K}^2\text{C}^2$ . Assim, o aumento de  $n$  também promove aumento na contribuição elétrica da condutividade térmica. Isso faz com que o melhor desempenho TE seja encontrado em materiais semicondutores que possuem  $n \sim 10^{19}$  [18,19].

De fato, a maioria dos trabalhos envolvendo materiais TE envolve o estudo de compostos tradicionais, por exemplo  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , com substituições químicas com elementos isoeletrônicos, com o intuito de diminuir o valor de  $k_l$ .

Uma outra característica importante é a possibilidade de produzi-los com dopagem tipo  $n$  e  $p$ . Exemplos de materiais tipo  $n$  que apresentam elevada  $ZT$  são  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{SiGe}$ , entre outros. Para materiais tipo  $p$  podem ser citados o  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{CoFe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , entre outros (veja Figura 2.6). Estas características permitem que estes materiais sejam utilizados na construção de módulos de materiais tipo  $n$  e tipo  $p$ , como o mostrado na Figura 2.4, para montagem de dispositivos TE.

**Figura 2.6** Figura de mérito,  $ZT$ , de materiais TE (A) tipo  $n$  e (B) tipo  $p$  comerciais e em desenvolvimento pela NASA. Adaptada de Snyder *et al.* [1].



Para que materiais TE sejam viáveis para aplicações tecnológicas, o valor da figura de mérito deve ser  $ZT \geq 1$ . Assim, os materiais aplicados para dispositivos TE devem apresentar uma combinação de  $S$ ,  $\sigma$  e  $k$  que maximizem o valor de  $ZT$ . Como já foi apresentado na Figura 2.5, essa combinação de propriedades é mais comumente

observada em materiais semicondutores. Mas é importante observar que, embora alguns materiais semicondutores já tenham ultrapassado esse valor (veja Figura 2.6), algumas limitações, como a estabilidade e a toxicidade destes compostos são um problema para algumas aplicações, especialmente a temperaturas mais elevadas. Além disso, a faixa de temperatura em que  $ZT$  é máxima é limitada, o que limita a temperatura de aplicação desses materiais.

Mais recentemente alguns óxidos de elementos menos tóxicos com boas propriedades termoelétricas estão sendo estudados, por exemplo, os óxidos tipo  $p$ , como  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  e óxidos tipo  $n$ , como  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , e  $\text{CaMnO}_3$  [17, 20–22]. A figura de mérito destes materiais ainda apresenta valores de  $ZT < 1$ , mas sua estabilidade química e térmica no ar e a alta temperatura, com menor custo de materiais e pequeno impacto ambiental são atrativos [23, 24].

## 2.2 Óxidos Termoelétricos

Devido às suas características, inicialmente, os óxidos de metais de transição não foram considerados como candidatos para uso em aplicações termoelétricas, pois apresentam uma baixa mobilidade dos portadores em alta temperatura. Mas no início dos anos 90, foi relatada a coexistência um grande coeficiente Seebeck, da ordem de  $\sim 100 \mu\text{V}/\text{K}$  em 300 K e baixa resistividade elétrica no composto  $\text{NaCoO}_2$  [9]. Esse valor é comparável ao obtido por materiais semicondutores, apesar desse composto possuir uma densidade de portadores duas vezes maior do que a considerada ideal, apresentada pelos semicondutores e baixa mobilidade.

Em princípio, os óxidos de metais de transição possuem fortes correlações eletrônicas e banda  $d$  estreita. Assim, ocorrem fortes flutuações nos spin e orbital, bem como alta degenerescência pode ocorrer nos elétrons  $d$  desses compostos, o que é vantajoso para melhoria no coeficiente Seebeck [17, 25].

Devido a essas características, os materiais óxidos tipo  $n$  e tipo  $p$  têm recebido muita atenção em pesquisas que visam aplicações termoelétricas e compostos

como  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$  têm sido descritos como materiais termoelétricos promissores para aplicações na faixa de temperatura de 300-1200 K em ar [11]. Existe um grande interesse em melhorar ainda mais as propriedades desses óxidos, de modo que eles alcancem o mesmo desempenho que os materiais semicondutores tradicionais. Por isso, são realizadas substituições químicas com o intuito de melhorar as propriedades termoelétricas desses óxidos e fazer com que eles se tornem condutores tipo  $n$  ou tipo  $p$ , consequentemente, se tornando úteis para o desenvolvimento de aplicações [26].

No entanto, compostos do tipo  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{ZnO}$  dopados [27–29] possuem um desempenho TE baixo, se comparado com os compostos à base de Co.

Os compostos em camada à base de cobalto possuem fórmula geral  $[\text{M}_m\text{A}_2\text{O}_{m+2}]_q[\text{CoO}_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Bi}, \text{Tl}, \text{etc.}; \text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{etc.}; m = 0, 1, 2; q \geq 0,5$ ) [30–32]. Estes compostos são cristais compósitos que possuem uma estrutura cristalina modulada incomensurável. Estruturas deste tipo são resultado da combinação de dois ou mais tipos de camadas cujos átomos são periodicamente modulados de acordo com uma função de modulação com período incomensurável à periodicidade da estrutura básica em ao menos uma direção [33].

Nestas estruturas, o  $[\text{M}_m\text{A}_2\text{O}_{m+2}]$  é uma camada do tipo *rock salt* (RS) e o  $[\text{CoO}_2]$  é uma camada com estrutura hexagonal (H), que estão empilhadas alternadamente e de forma desajustada para formar uma estrutura em camadas. Na fórmula destes compostos, o índice  $m$  define número de camadas e o parâmetro  $q = b_H/b_{RS}$ , sendo  $b_H$  e  $b_{RS}$  os parâmetros de rede, é uma medida do desajuste entre as duas camadas. A camada hexagonal  $\text{CoO}_2$ , é constituída por octaedros  $\text{CoO}_6$ , e está presente em todos os óxidos em camadas a base de Co [34]. O desajuste entre as duas camadas funciona como um centro de espalhamento de fônons e é responsável pela baixa condutividade térmica apresentada pelo composto [35].

As propriedades termoelétricas incomuns desses óxidos se originam da entropia de spin e orbital do íon cobalto tetravalente de baixo spin presente na camada  $\text{CoO}_2$ , cuja concentração é afetada pelas cargas na camada  $[\text{M}_m\text{A}_2\text{O}_{m+2}]$ . A variação

entre  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{4+}$  produz buracos que fazem da camada  $\text{CoO}_2$  um condutor metálico, resultando, assim, na combinação de coeficiente Seebeck e condutividade elétrica relativamente altos em comparação com os demais compostos. O desajuste suprime a condutividade térmica na direção perpendicular às camadas. Além disso, a camada  $[\text{M}_m\text{A}_2\text{O}_{m+2}]$  funciona como um reservatório de carga e pode controlar a densidade de portadores de carga na camada condutora pelo controle de vacâncias de oxigênio [36,37].

Neste sentido, tem recebido destaque o composto  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}]_q[\text{CoO}_2]$  ( $m = 1$ ) que se apresenta como um promissor material termoelétrico devido ao seu alto coeficiente Seebeck ( $\sim 125 \mu\text{V/K}$ ) e baixa condutividade térmica. Na próxima seção serão apresentadas algumas características deste composto.

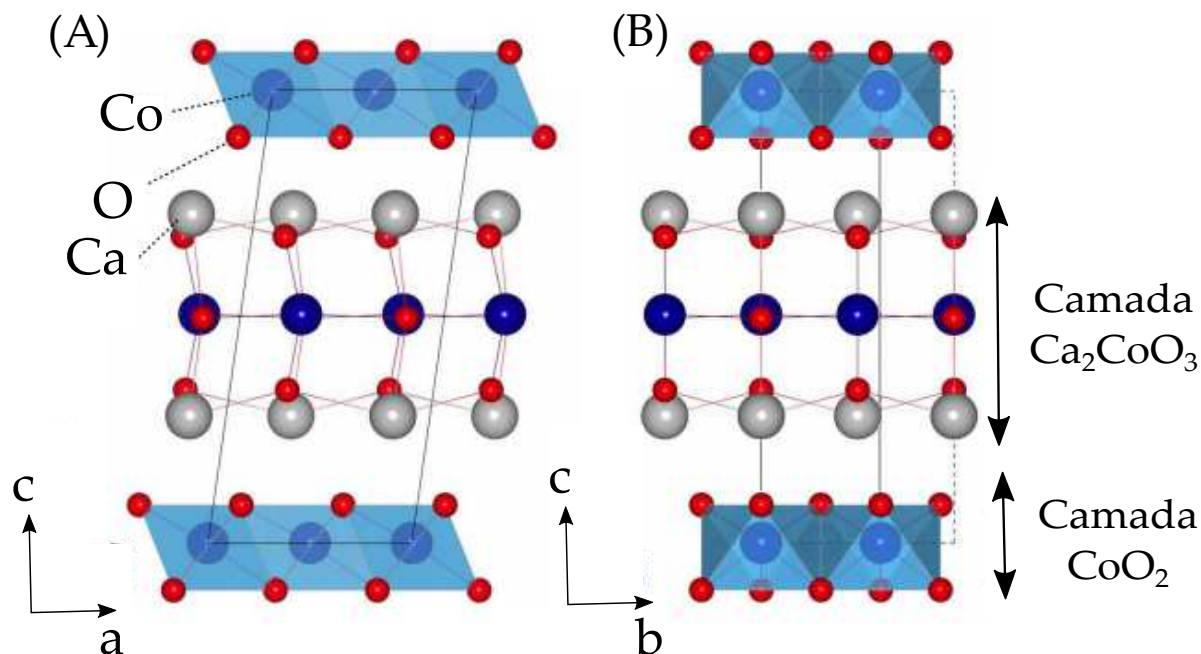
## 2.3 Óxido de Cálcio Cobalto

A estrutura cristalina do  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}]_q[\text{CoO}_2]$  (CCO), também conhecido como  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , foi determinada pela primeira vez por Miyazaki *et al.* [38] e Masset *et al.* [39]. A estrutura cristalina possui dois subsistemas, sendo um deles constituído por uma camada  $\text{CoO}_2$ , com estrutura do tipo  $\text{CdI}_2$ , formada pelo compartilhamento de octaedros  $\text{CoO}_6$  e um subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  que consiste de uma tripla camada  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{CaO}$  com estrutura do tipo  $\text{NaCl}$  (*rocksalt-type*). Estas camadas encontram-se empilhadas alternadamente ao longo do eixo  $c$  (Figura 2.7).

Ambos os subsistemas se cristalizam em uma estrutura monoclinica com parâmetros estruturais  $a$ ,  $c$  e  $\beta$  idênticos e apresentam um desajuste ao longo do eixo  $b$ . Estes parâmetros são iguais a:  $a = 4,8376(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,833(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98,06(1)^\circ$ ,  $b_{\text{RS}} = 4,5565(6) \text{ \AA}$ ,  $b_{\text{H}} = 2,8189(4) \text{ \AA}$  e  $q = 0,62(3)$  [38], fornecendo ao composto uma fórmula final  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$  [38].

O desajuste entre as camadas faz com que o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (CCO) apresente propriedades físicas incomuns, que incluem um ordenamento ferrimagnético em baixas temperaturas, densidade de onda de spin incommensurável, transição metal-isolante e transição de spin dos íons  $\text{Co}$  [41,42].

**Figura 2.7** Ilustração esquemática da estrutura cristalina do óxido  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . A partir de (A) direção  $a$  e (B) direção  $b$ . As camadas do octaedro  $\text{CoO}_6$  são separadas por camadas da *rock salt*  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ . As linhas cheias em (A) e tracejadas em (B) indicam as células unitárias para as camadas  $\text{CoO}_2$  e  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ , respectivamente. Figura extraída e adaptada de Ikeda *et al.* [40].



O coeficiente Seebeck deste composto é fortemente influenciado pela camada isolante  $RS$  ( $[\text{Co}_2\text{Ca}_2\text{O}_3]$ ), isso porque o CCO possui íons  $\text{Co}$  em diferentes estados de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  na camada isolante e  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{4+}$  na camada condutora e ocorre uma transferência de buracos entre o  $\text{Co}-\text{O}$  da camada  $RS$  e  $\text{Co}-\text{O}$  da camada  $H$ , e isso aumenta a concentração de buracos móveis e quebra a simetria elétron-buraco na camada  $\text{CoO}_2$  e isso faz com que o coeficiente Seebeck deste composto aumente.

Embora um alto valor de coeficiente Seebeck esteja associado com uma baixa concentração de portadores de carga,  $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , o CCO apresenta um coeficiente Seebeck elevado,  $\sim 125 \mu\text{V/K}$  em 300 K, comparável com os valores apresentados por materiais com baixa concentração de portadores, sendo que a sua concentração de portadores da ordem de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [41].

Isso levou a conclusão que o coeficiente Seebeck não é determinado apenas pela concentração de portadores de carga, mas também pela degenerescências de orbital

e spin (entropia de spin) [31], frustação de spin e carga [43] e aumentos na massa efetiva [44].

A alta contribuição da entropia de spin no coeficiente Seebeck pode ser descrita pela equação [1]:

$$\frac{\mu T}{eT} = -\frac{k_B}{e} \ln \left( \frac{g_3}{g_4} - \frac{x}{1-x} \right), \quad (2.9)$$

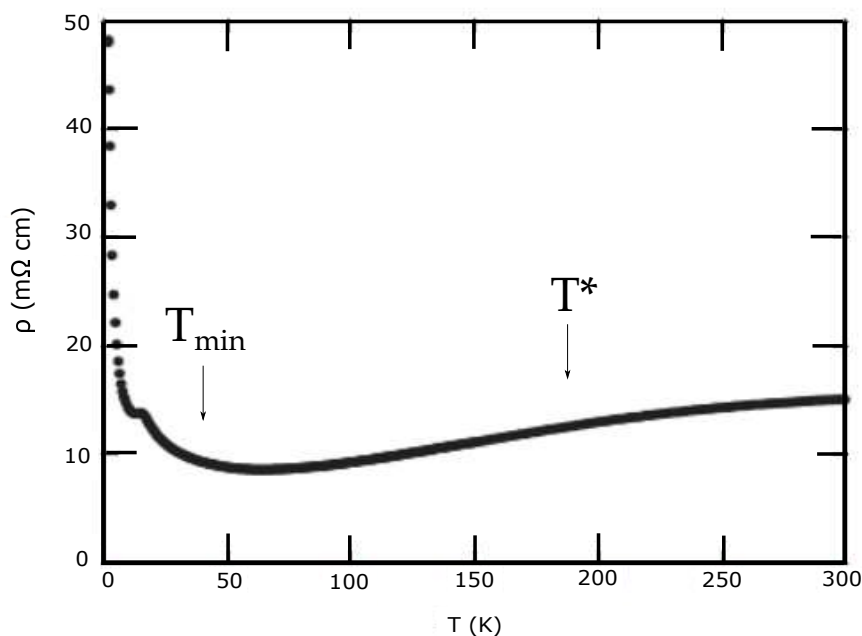
onde  $g_3$  e  $g_4$  são os números de configurações de  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{4+}$ , respectivamente;  $x$  é a fração de íons  $\text{Co}^{4+}$  nos sítios Co. Assim, espera-se que a magnitude de  $S$  aumente com a redução no valor de  $x$ , isso significa que o valor de  $S$  poderá aumentar na medida que a concentração de íons  $\text{Co}^{4+}$  é reduzida. Desse modo, o coeficiente Seebeck pode ser melhorado pelo aumento na degenerescência e redução na concentração de íons  $\text{Co}^{4+}$  [35,45].

O CCO possui uma resistividade elétrica da ordem de dezenas de  $\text{m}\Omega$ . Uma curva típica da resistividade elétrica do CCO em função da temperatura é apresentada na Figura 2.8. Nesta curva é possível identificar diferentes inclinações que sugerem pelo menos três regimes de transporte distintos, embora, segundo a literatura os mecanismos de transporte envolvidos em cada um destes regimes seja complicado [46]. No regime de baixa temperatura foi observado que a resistividade elétrica do CCO exibe ao menos duas mudanças de comportamentos caracterizadas pelas temperaturas  $T_{min}$  e  $T^*$ . Abaixo de  $T_{min} < 50 \text{ K}$ , a resistividade aumenta com a redução da temperatura, indicando um regime isolante, que tem sido atribuído à redução de densidade de estado no nível de Fermi [47]. A partir desta temperatura,  $T_{min}$ , a curva apresenta uma transição do regime isolante para um regime tipicamente metálico. Nesta região, entre  $\sim 100$  e  $80 \text{ K}$  ocorre uma transição metal-isolante (MI) e nesta faixa de temperatura a curva pode ser ajustada ao modelo de transporte termicamente ativado. [48,49].

Em temperaturas acima de  $T^* < 200 \text{ K}$  verifica-se uma sutil mudança na inclinação da curva. Esta alteração é descrita como uma transição de um regime metálico para semicondutor. Este comportamento tem sido atribuído ao surgimento de uma densidade de onda de spin incommensurável (IC-SDW) [47,49]. No estado IC-SDW,

os portadores de carga deverão ser localizados, o que leva ao estado semicondutor. Neste regime, a resistividade elétrica varia com  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ , sendo que  $\rho_0$  é a resistividade residual e  $A$  é o coeficiente de transporte para líquidos de Fermi; segundo a literatura este valor de  $A$  tem magnitude de  $3,36 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ , que é da mesma ordem de grandeza daqueles valores observados em compostos fortemente correlacionados, como  $\text{CePd}_3$  [46].

**Figura 2.8** Curva típica da resistividade elétrica em função da temperatura do CCO na região de baixas temperaturas. Figura reproduzida de Myazaki *et al.* [50].



Sendo assim, o regime  $T^*$  possui o comportamento típico de um metal incoerente, também associado a fortes interações elétron-elétron [46].

As propriedades do CCO também sofrem influência do estado de oxidação dos íons Co e da concentração de oxigênio presente na estrutura [51]. Existe a hipótese de que mudanças no estado de oxidação dos íons Co, que pode ser provocada, por exemplo, pela substituição de alguns dos seus constituintes, ou ainda tratando o composto em atmosfera de oxigênio pode provocar alterações no estado de oxidação dos íons Co, e essa valência pode passar de  $4^+$  para  $2^+$ , promovendo assim um aumento na resistividade elétrica do composto [52,53].



## 2.4 Melhorias na Figura de Mérito

Além da procura por novos materiais, existem duas estratégias principais que têm sido utilizadas para tentar efetuar melhorias no valor de  $ZT$ . Uma delas baseia-se na teoria proposta por Slack *et al.* [12,19], denominada *phonon glass electron crystal*. Esta abordagem propõe que um bom material termoelétrico deve apresentar uma baixa condutividade térmica, como a encontrada em alguns tipos de vidros, e uma alta condutividade elétrica, como a encontrada nos cristais. Isto é possível devido ao fato da condutividade térmica ser influenciada pela contribuição eletrônica e da rede. Assim, seria possível alcançar melhorias no valor de  $ZT$  a partir da redução da condutividade térmica, manipulando a contribuição devido à rede. Desse modo, alguns trabalhos têm proposto métodos que visam otimizar o valor de  $ZT$  do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  a partir de efeitos de dimensionalidade.

A abordagem mais utilizada para implementar melhorias no valor de  $ZT$  é substituir parcialmente o sítio do Ca ou do Co. Isto permite otimizar o coeficiente Seebeck, a resistividade elétrica ou ainda o transporte térmico [54–56].

Como o aumento do coeficiente Seebeck está ligado e a entropia de spin e a quantidade de spin livres, que é fortemente dependente da concentração de íons  $\text{Co}^{4+}$ , a substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  por íons trivalentes, como Eu, Y ou Lu, normalmente, promove alterações na concentração de íons Co e promove mudanças no coeficiente Seebeck [41,45,57].

Nong *et al.* [58] fizeram um estudo da influência da substituição de íons terras-raras em uma longa faixa de temperatura (300-1200 K). Eles sintetizaram o composto  $(\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_9)$  Ln = Er, Dy, Ho e Lu e  $x = 0,0,1-0,3$  e mostraram que nas amostras com substituição o coeficiente Seebeck tende a aumentar com a redução do raio iônico da terra-rara. Esse efeito foi explicado a partir da Equação 2.9. Foi verificado que a redução na concentração de  $\text{Co}^{4+}$ , e consequente aumento em  $S$ , fica mais pronunciada com a redução do raio iônico do íon terra-rara. É sugerido ainda que a substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  por íons trivalentes promove uma desordem estrutural que pode

levar a mudanças no comprimento e no ângulo de ligação. Isso pode alterar o transporte eletrônico do composto.

As substituições por metais de transição 3d, como Fe, Cu, Mn e Ni, por exemplo, no sítio do Co podem ocorrer tanto na camada *RS* quanto na camada *H*, pois existem dois sítios de Co não equivalentes presentes nessas camadas [59], bem como pela variedade de estados de oxidação presentes nos íons Co. Neste caso, especialmente quando os elementos dopantes encontram-se na camada  $\text{CoO}_2$ , podem ocorrer mudanças nas propriedades físicas do composto. Entre estas, pode ser citada uma melhora do desempenho termoelétrico do material. Isto, em geral, está associado a alterações nas estruturas eletrônicas promovidas por estas dopagens. O entendimento do efeito destas alterações é importante para o entendimento dos mecanismos de transporte deste compostos [55].

Por isso, os efeitos da dopagem com metais de transição dependem do metal utilizado. Por exemplo, o uso de Ti [60], Cu [61], Cr [62] promove uma redução na resistividade elétrica, e mantém o coeficiente Seebeck praticamente inalterado, promovendo um aumento no fator de potência,  $S^2\sigma$ , e melhor performance termoelétrica. Nestes casos, as melhorias alcançadas no valor de  $ZT$  em compostos dopados são atribuídas a um maior ordenamento estrutural no subsistema  $\text{CoO}_2$  [63] e a mudanças na quantidade de  $\text{Co}^{4+}$  no sistema [64]. Isto ocorre também para a substituição com Fe. Wu *et al.* [63], por exemplo, sintetizaram o composto  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$  ( $x = 0, 0,05, 0,1, 0,2$  e  $0,25$ ). A caracterização foi realizada com temperatura variando entre  $\sim 5 - 300$  K. Os resultados obtidos mostraram que a dopagem com  $x = 0,2$  proporcionou uma redução na resistividade elétrica do composto e manteve o coeficiente Seebeck praticamente inalterado. Os autores observaram por meio de medidas de absorção de raios X que a substituição de Co por Fe ocorre no subsistema  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  e ocasiona uma desordem estrutural, enquanto o subsistema  $\text{CoO}_2$  se torna mais ordenado. É sugerido que este ordenamento é o responsável pela redução em  $\rho(T)$ .

Algumas substituições, como o Mo [55], Mn [65] ou Ir [53], promovem uma redução na concentração de portadores de carga, aumentando assim a resistividade elétrica. Mas ocorre também um aumento no coeficiente Seebeck, que pode compensar esse aumento em  $\rho$ .

## 2.5 Metodologias de Síntese

Nos últimos o CCO tem sido bastante estudado e tem sido mostrado que existe uma grande variação nas propriedades do CCO preparado por diferentes métodos. Isto pode ser resultado da variação no conteúdo de oxigênio [51], na microestrutura [66], ou em virtude da presença de fases impuras e variações no conteúdo de Co [67]. Essas diferenças são intimamente ligadas ao método de síntese ao qual o composto é submetido. De fato, já foi demonstrado que o tamanho e a fonte dos materiais de partida, temperatura e o tempo de tratamento térmico são determinantes para a formação da fase CCO, e também para o controle das suas características microestrutural, como homogeneidade, porosidade e conteúdo de oxigênio [68–73]. Duas rotas de síntese são utilizadas com mais frequência para produção do composto: a reação de estado sólido e o método sol-gel. Há também alguns estudos que obtiveram o material pelo método de decomposição térmica, da coprecipitação, entre outros. Para um melhor entendimento, alguns detalhes dos métodos mais utilizados e dos resultados obtidos serão descritos a seguir.

No método de estado sólido, em geral, parte-se dos óxidos precursores que são submetidos à várias etapas de moagem e tratamento térmico. A maioria dos trabalhos relata a formação da fase após o tratamento térmico em 900 °C. Existe uma variedade de tempos de tratamento térmico utilizados para sintetizar o composto, sendo que o mais comum é 20 h, entretanto há relatos de sínteses que duraram dias ou até mesmo semanas [51,74]. Em geral, os tempos de sinterização de materiais preparados por esta metodologia são reduzidos quando são realizados tratamento térmicos por *spark plasma* [75].

Em geral, os precursores utilizados influenciam na formação da fase e no tamanho de grão do composto, como descrito por Delorme *et al.* que estudaram a influência do uso de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com diferentes tamanhos de grãos e demonstraram que quando o material é sintetizado a partir de uma mistura de precursores com grãos de tamanho micro e nanométrico, obtém-se amostras com  $\sim 1 \mu\text{m}$ . O uso destes mesmos precursores com grãos de tamanho nanométrico produziu amostras com distribuição de tamanho de grão variando entre 200 nm e  $1 \mu\text{m}$ . Observou-se também que a amostra sintetizada com grãos de tamanho nanométrico apresentou um leve aumento na condutividade elétrica e a condutividade térmica foi reduzida de 2,10 para  $1,65 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 1000 K [76].

Em um estudo semelhante, Sopicka-Lizer *et al.* [69] verificaram que o uso de diferentes precursores pode influenciar a temperatura de tratamento térmico, levando a mudanças na formação da fase e no surgimento de fases adicionais.

Outro método que também tem sido frequentemente utilizado para sintetizar o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  é o método sol-gel [71,77]. De um modo geral, neste método a fase é sintetizada a partir da obtenção de uma resina polimérica que é resultado da mistura da solução aquosa dos sais precursores com um ácido policarbolixílico e um poliálcool. Para obtenção do CCO, normalmente, a resina é submetida a um pré tratamento térmico a  $\sim 350^\circ\text{C}$  durante 4 h, seguido de tratamentos térmicos realizados por diferentes tempos e temperaturas, dentre os quais pode-se citar os realizados a temperaturas de  $700^\circ\text{C}$  durante 12 h, [78] e  $900^\circ\text{C}$  durante 2 ou 4 h [79].

Neste método é comum associar o uso de algum polímero, normalmente, o polietilenoglicol (PEG), para atuar como agente dispersante, de modo a reduzir o tamanho de aglomerados do material final. Comparativamente, quando o PEG foi adicionado ao meio reacional houve melhora significativa no tamanho dos aglomerados de partículas que passaram de uma distribuição que variava de 200 – 300 nm para 30 – 50 nm [71,79].

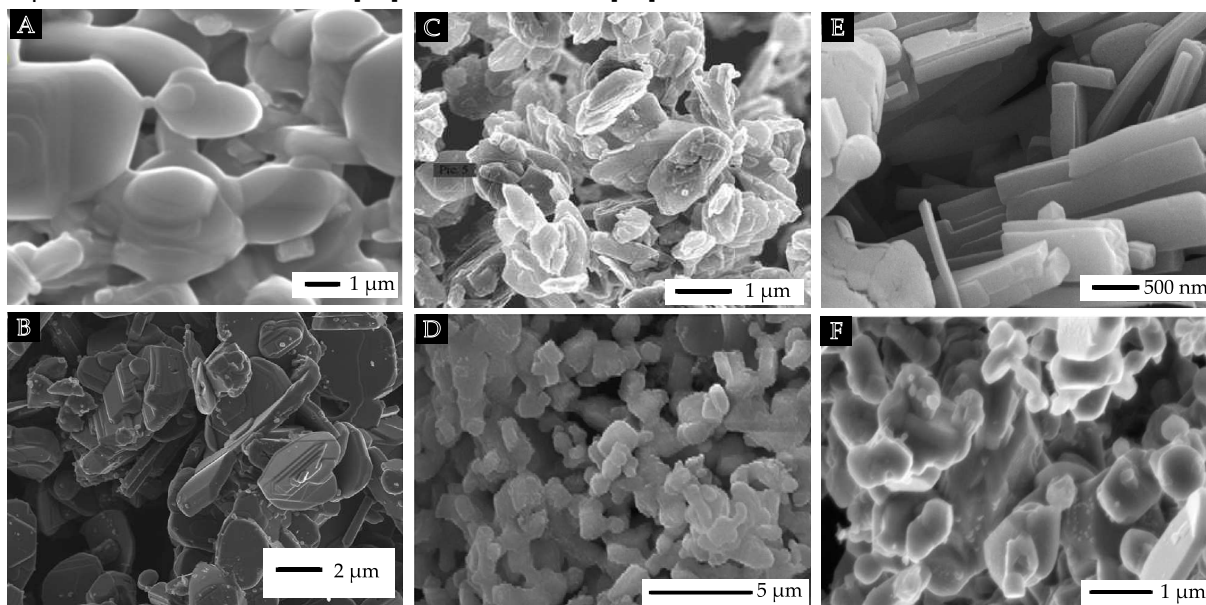
Alguns trabalhos têm estudado a síntese do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  pelo método da coprecipitação. Uma das vantagens deste método é a mistura dos cátions no preci-

pitado, que permite obter um produto final extremamente fino [80]. Delorme *et al.* realizaram a síntese pelo método da coprecipitação dos hidróxidos. Neste método, após a precipitação, os hidróxidos permaneceram sob agitação em temperatura ambiente durante 24 h e, em seguida, foi realizado o tratamento térmico a 850 °C durante 8 h. As amostras obtidas apresentaram grãos menores e isso propiciou uma redução na condutividade térmica e consequente melhora no desempenho termoelétrico do material [75]. Sotelo *et al.* [80] sintetizaram o CCO pelo método da coprecipitação dos oxalatos. Neste processo, o precipitado foi mantido em agitação constante durante 15 min a 75 °C e, em seguida, foi tratado termicamente a 750 °C durante 12 h. A amostra obtida apresentou uma estreita distribuição de tamanho com grãos de cerca de 1,3  $\mu\text{m}$ . O uso deste método possibilitou a obtenção de um fator de potência ligeiramente maior quando comparado com os relatados na literatura para materiais obtidos pelo método de estado sólido.

Os métodos de síntese influenciam na distribuição de tamanho de grãos e, como mencionado anteriormente, este é um parâmetro que pode ser manipulado para promover alterações na propriedade de transporte térmico do composto. A Figura 2.9 ilustra imagens de microscopia eletrônica de varredura do CCO produzido a partir de diferentes métodos de síntese. Nestas imagens é possível notar que o método de síntese utilizado influencia no tamanho de grão do composto. Em geral, devido ao caráter lamelar da estrutura cristalina do CCO, a morfologia do composto apresenta a forma de placas. Porém, é possível notar que o método de síntese promove alterações na definição, na distribuição de tamanho, na espessura e em alguns casos há uma pequena alteração da morfologia das placas.

O surgimento das diferenças observadas podem estar relacionadas com a pré preparação das amostras. No caso da síntese de reação por estado sólido, por exemplo, alguns estudos descrevem que várias etapas de moagem e tratamento térmico antecedem o tratamento térmico final para formação da fase. É provável que a redução no tamanho de grãos dos precursores aumente a reatividade do  $\text{CaCO}_3$  e, consequentemente, provoque uma redução na sua temperatura de decomposição térmica, fazendo

**Figura 2.9**  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  produzido a partir de diferentes métodos de síntese: (A) e (B) Microscopia eletrônica de varredura de partículas sintetizadas por reação de estado sólido. Figuras reproduzidas de Sotelo *et al.* [80] e Demirel *et al.* [74]; (C) e (D) Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método sol-gel sem e com a adição de PVP, respectivamente. Figuras reproduzidas de Qi *et al.* [71] e Agilandeswari *et al.* [77] e (E) e (F) Microscopia eletrônica de varredura de amostras produzidas pela coprecipitação dos oxalatos e dos hidróxidos metálicos, respectivamente. Figura reproduzida de Sotelo *et al.* [80] e Delorme *et al.* [75].



com que seja possível reduzir a temperatura de tratamento térmico do composto [80]. Outro fator que pode ser determinante para estas diferenças é o tempo de tratamento térmico utilizado. Existe uma variedade de tempos que são utilizados para sintetizar o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Quanto às características microestruturais, o caráter lamelar da estrutura cristalina do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  favorece a morfologia em forma de placas e, em geral, é difícil conseguir alguma alteração desta morfologia. No entanto, é possível observar (Figura 2.9) que o método de síntese exerce pouca influência na morfologia do composto. A mudança mais significativa foi obtida pelo método da coprecipitação dos oxalatos, onde houve a formação de placas mais alongadas.

Aparentemente, há na literatura mais dois trabalhos que relatam a formação do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  com alterações na morfologia. No primeiro trabalho, Yin *et al.* [81] que associaram o método sol-gel ao método *electrospinning* para produzir fibras do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e demonstraram que nessa morfologia o material alcançou um valor de

$ZT$  três ordens de grandeza maior que aqueles obtidos pelos métodos tradicionais. Já o trabalho de Yadav *et al.* [82] relata a síntese de nanofios porosos do composto utilizando brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) como agente direcionador do crescimento e formador dos poros. Neste estudo, foi observada uma menor condutividade térmica,  $1,06 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 700 K, e uma melhora no coeficiente Seebeck. Contudo, não houve uma melhora significativa no valor de  $ZT$ , pois a condutividade elétrica foi bastante afetada, provavelmente pela alta presença de poros no material. Apesar disso, o trabalho deixa claro que nesta morfologia houve melhora no valor de  $k$  e no coeficiente Seebeck.

Um problema recorrente encontrado durante a síntese do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  é a formação de fases adicionais, tais como  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Uma forma que pode ser utilizada para minimizar este problema é o prolongamento no tempo de tratamento térmico. Alguns estudos descrevem que a utilização de tempos mais longos propiciou uma redução na presença de fases adicionais. Em alguns casos, o tratamento térmico foi realizado durante 250 h [51], mas esse prolongamento no tempo também pode promover o surgimento de fase secundária [26]. Schrade *et al.* [51] propõem que a realização de uma pequena alteração na proporção Ca/Co utilizada para sintetizar o composto pode ser útil para evitar a formação de fases adicionais, neste caso foi utilizada a proporção 3/3,95.

É comum a existência de estudos das propriedades termoelétricas do composto contendo picos de baixa intensidade de fase adicional, principalmente a fase  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  [72] e mais incomumente a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$  ou  $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ . Existem alguns trabalhos que discutem os efeitos da presença da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no composto CCO e tem sido sugerido que a não estequiometria, que também pode ser proveniente do método de síntese, é mais prejudicial para as propriedades físicas CCO do que, por exemplo, a presença de uma pequena quantidade da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [67].



## 2.6 Síntese Hidrotérmica

O termo hidrotérmico tem sido utilizado para designar uma reação química que ocorre em um sistema fechado na presença de solventes aquosos, acima da temperatura ambiente e com pressão acima de 1 atm [83]. As sínteses hidrotérmicas são classificadas em diversas categorias, tais como decomposição hidrotérmica, hidrotérmica micro-ondas, hidrotérmica sonoquímica, sendo que a mais conhecida é a síntese hidrotérmica convencional [84].

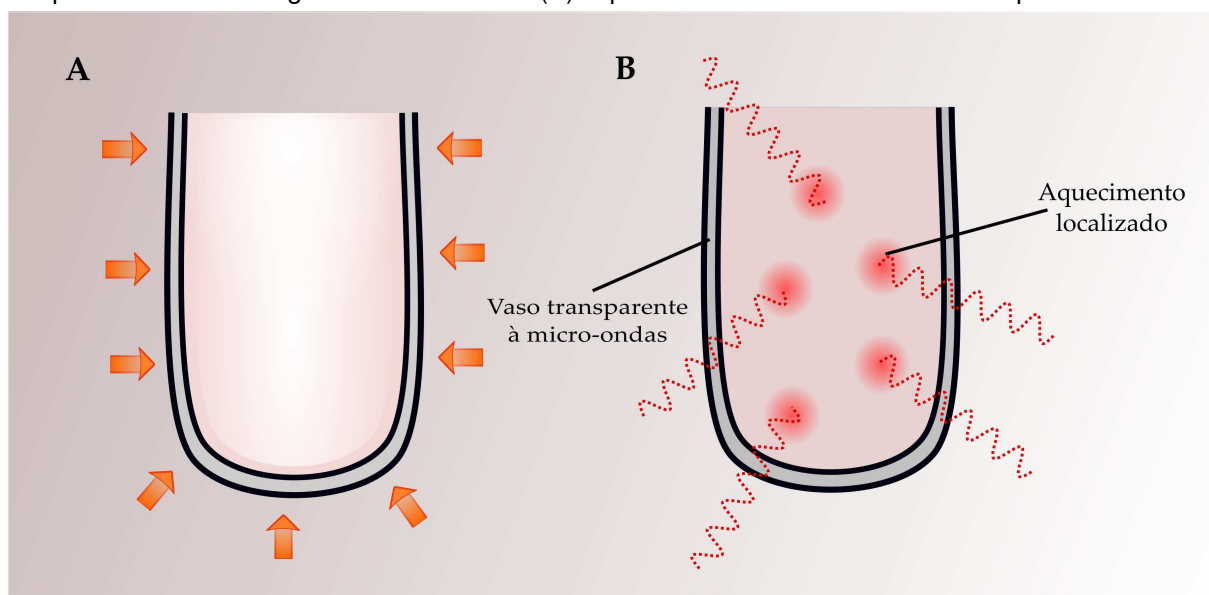
Apesar de versátil, no método hidrotérmico convencional a cinética de reação é muito lenta. Sabe-se que uma reação química é dependente da energia de ativação dos precursores envolvidos e que esta energia é atingida após uma série de colisões que devem ocorrer em uma orientação geométrica correta [85]. Em um aquecimento convencional o recipiente utilizado atua como um intermediário no processo de transferência da energia térmica entre a fonte externa de calor e o solvente. Dentro do vaso reacional, o aquecimento é superficial e a transferência de calor se dá por condução/convecção (Figura 2.10 (A)). Estes mecanismos geram gradientes térmicos que tornam o processo de aquecimento lento, sendo que o tempo médio de cristalização pode ser de várias horas ou vários dias [85,86].

Com o intuito de acelerar a cinética de reação, é usual associar campos ultrassônicos ou de micro-ondas ao sistema hidrotérmico. Quando associado à irradiação micro-ondas, o aquecimento ocorre diretamente no interior da amostra, e todo o material é aquecido simultaneamente (Figura 2.10 (B)).

Em um primeiro momento, acreditava-se que a aceleração promovida pela irradiação micro-ondas não exercia qualquer influência na energia de ativação dos compostos, mas fornecia as condições necessárias para que esta energia fosse atingida mais rapidamente [85]. Porém, já existe na literatura relatos de sínteses que tiveram sua energia de ativação reduzida quando submetidas à irradiação por micro-ondas [87]. Este mecanismo é uma questão que ainda encontra-se em aberto. Sabe-se, até o momento, que a irradiação por micro-ondas tem promovido uma melhora no processo de síntese,



**Figura 2.10** Comparação entre aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas. (A) Processo de aquecimento convencional. As setas indicam o sentido do calor, que precisa atravessar o recipiente antes de atingir o meio reacional. (B) Aquecimento hidrotérmico assistido por micro-ondas.

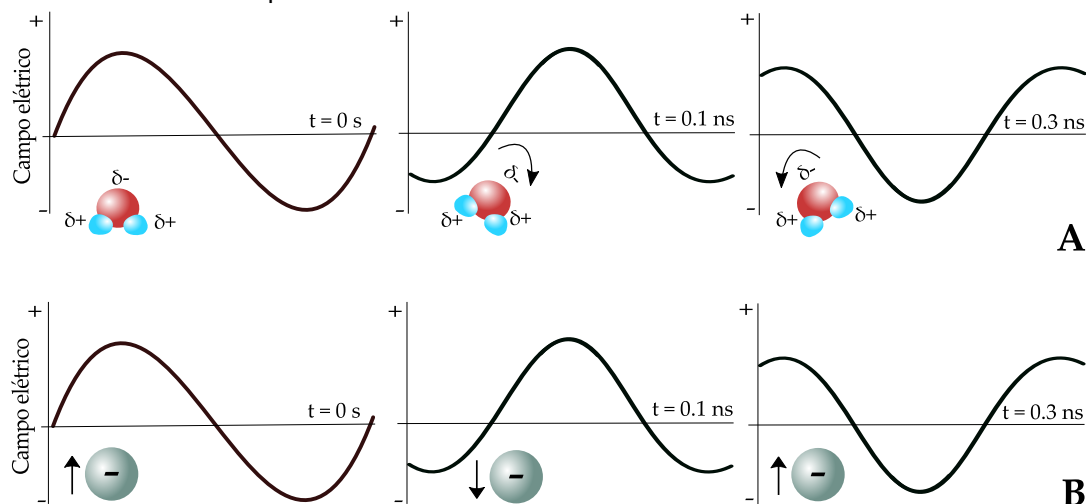


sendo que o seu uso já permitiu obter redução no tempo de reação, menor exigência de energia, estreita distribuição de tamanho, redução na temperatura de sinterização e maior densidade dos pós sinterizados.

Existem dois mecanismos fundamentais para a transferência de energia por micro-ondas: rotação dos dipolos ou condução iônica (Figura 2.11). Em um aquecimento dipolo, as moléculas polares alinham-se ao campo elétrico aplicado e como o campo elétrico oscila rapidamente, os dipolos das moléculas ficam em movimento constante [85,88]. Neste processo, o atrito das moléculas leva à perda de energia na forma de calor e promove o aquecimento. Já o aquecimento por condução iônica resulta dos íons livres ou espécies iônicas presentes na substância sendo aquecida. Sob influência das micro-ondas, estes íons oscilam e colidem com as moléculas dos átomos vizinhos e o resultado destas colisões é a geração de energia na forma de calor.

A habilidade que uma determinada substância que encontra-se sob certa frequência e temperatura, possui para converter a energia eletromagnética é dependente da sua tangente de perda, expressa pelo coeficiente  $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ , onde  $\epsilon''$  representa a perda dielétrica e indica a eficiência com que a radiação eletromagnética é convertida em calor, e  $\epsilon'$  é a constante dielétrica e descreve a polarizabilidade das moléculas

**Figura 2.11** Dois principais mecanismos de aquecimento devido a componente elétrica do campo eletromagnético. (A) Mecanismo de polarização dipolar. As moléculas tentam alinhar-se com a orientação do campo elétrico. (B) Mecanismo de condução iônica. Íons presentes na solução poderão se mover no campo elétrico.



quando na presença de um campo elétrico [88]. Em geral, o aquecimento dos solventes é classificado de acordo com a sua capacidade de absorver a energia proveniente das micro-ondas em alta ( $\tan\delta > 0,5$ ), média ( $\tan\delta 0,1 - 0,5$ ) e baixa ( $\tan\delta < 0,1$ ) [85].

Em uma síntese hidrotérmica a escolha do solvente é um passo fundamental. Normalmente utiliza-se a água e o método hidrotérmico explora mudanças que ocorrem em suas propriedades fundamentais, tais como densidade, viscosidade e constante dielétrica, quando submetida ao aumento de temperatura e pressão. Nestas condições, a constante dielétrica da água cai rapidamente e como resultado a solubilidade das espécies inorgânicas polares e espécies iônicas, frequentemente utilizadas na síntese de materiais inorgânicos, diminui, podendo precipitar em uma fase sólida. Dependendo das condições de síntese, os sais de partida - normalmente cloretos, nitratos ou acetatos - podem ser precipitados para os seus hidróxidos correspondentes usando uma base (NaOH, KOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ou outros aditivos para controle do pH ou para promover redução ou oxidação dos metais, etc [89].

Neste método de síntese, os materiais de partida são acondicionados em um vaso reacional selado, o qual é submetido a um aquecimento controlado até a temperatura de reação. Neste processo, a pressão dentro do vaso aumenta, sendo que uma síntese hidrotérmica pode ser realizada acima ou abaixo da temperatura crítica da água

( $\sim 374, 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Acima deste ponto a pressão dentro da autoclave aumenta rapidamente com o aumento da temperatura e a constante dielétrica é reduzida, provocando um aumento na taxa da reação [90,91].

Geralmente, as sínteses são realizadas abaixo da temperatura crítica, embora já existam relatos de sínteses de nanoestruturas de materiais inorgânicos realizadas em condições supercríticas [91,92]; normalmente as autoclaves são confeccionadas em Teflon<sup>®</sup> e isso limita a temperatura dos equipamentos a no máximo  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Além dos parâmetros característicos das micro-ondas como potência e tempo, em um método hidrotérmico assistido por micro-ondas é possível controlar outros parâmetros, tais como meio de reação, pH da solução, temperatura e pressão, que podem influenciar na formação da fase e/ou na morfologia.

Quando sintetizado pelo método hidrotérmico/hidrotérmico-micro-ondas, a fase de alguns óxidos é obtida diretamente dentro do vaso reacional. É o caso da ferrita de bismuto, um material que tem sido estudado pelo método hidrotérmico [93–95]. Outro exemplo que pode ser citado é o composto  $\text{SrTiO}_3$  [96], que foi sintetizado pelo método hidrotérmico convencional. Recentemente, este composto foi sintetizado pelo método hidrotérmico micro-ondas com um tempo de síntese de apenas 10 min [97]. Porém, em alguns casos, o método permite apenas a obtenção de uma fase intermediária, assim a amostra precisa ser submetida a um tratamento térmico adicional para completar a reação e promover a formação da fase final [98]. Para alguns compostos, o tratamento hidrotérmico promoveu alterações na morfologia, que podem ser úteis em algumas aplicações [99]; em outros, foi possível obtenção de amostras porosas, que são úteis para aplicação em células a combustível [100]. Normalmente, o tratamento térmico adicional promove o crescimento das partículas. Contudo, há relatos que ainda assim foram obtidas partículas menores, isso é resultado do tamanho bastante reduzido das partículas das fases intermediárias obtidas após o tratamento hidrotérmico.

Dentro deste contexto, a proposta deste trabalho é investigar os efeitos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas na formação da fase cristalográfica, morfologia e propriedades físicas do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Como mencionado, o método hi-

hidrotérmica tem se mostrado útil para produzir diversos óxidos metálicos e, por isso, houve o interesse em avaliar sua efetividade na síntese do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Deve-se ter em mente que a síntese pelo método hidrotérmica é influenciada por uma série de parâmetros. Sendo assim, a proposta é realizar um estudo das melhores condições de síntese para formação da fase, que envolve a variação de tempo e temperatura de síntese, adição de agente oxidante ao meio reacional e variação na proporção Ca:Co. Como o método de síntese pode influenciar nas propriedades físicas do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , será realizado um estudo para verificar a influência do método de síntese aqui adotado na alteração dessas propriedades. Assim, os objetivos específicos da tese são: (a) sintetizar os compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas; (b) caracterizar as propriedades estruturais, microestruturais, e de transporte elétrico e térmico; (c) montar um dispositivo de medida de condutividade térmica e coeficiente Seebeck; (d) avaliar desempenho termoelétrico dos compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  preparados por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

# CAPÍTULO 3

## Métodos Experimentais

**N**ESTE trabalho foi utilizado o método hidrotermal assistido por micro-ondas para produzir estruturas dos óxidos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$ , com  $x = y = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ , na forma de pó. Foi realizado um estudo dos parâmetros de síntese, como temperatura e tempo de reação do tratamento hidrotermal, concentração do agente mineralizador, adição de agente oxidante ao meio reacional e temperatura de tratamento térmico necessários à produção de amostras monofásicas. Também foram obtidas amostras  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  a partir do método sol-gel, sendo que as condições utilizadas para a síntese destas amostras foram baseadas em métodos já descritos na literatura [79, 101]. Estas amostras foram utilizadas como referência para comparação das propriedades dos compostos produzidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. A seguir serão detalhados os procedimentos realizados para obtenção e caracterização destes compostos.

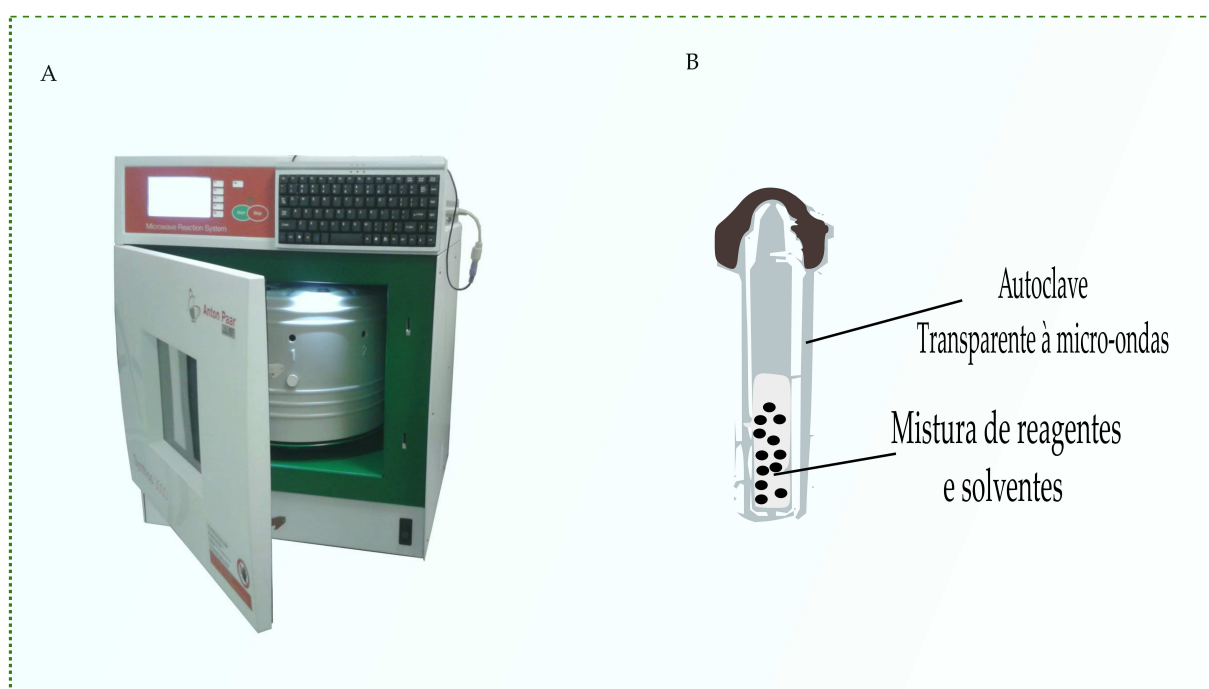
### 3.1 Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas

Para preparação das amostras  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , quantidades estequiométricas de acetato de cobalto tetrahidratado ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (98% - Sigma Aldrich) e de acetato de cálcio monohidratado ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (99% - Sigma Aldrich) foram dissolvidas em água deionizada e mantidas sob agitação constante durante 30 min. Decorrido este tempo, a mistura foi rapidamente adicionada em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) (99% - Sigma Aldrich) para precipitação dos hidróxidos. Como o hidróxido de cobalto é levemente anfótero, com o intuito de se obter um melhor rendimento para a precipitação, o pH da solução de KOH foi ajustado para  $\sim 13$  [102]. A mistura foi mantida sob agitação constante durante 30 min para completar e homogeneizar a precipitação. Para as amostras sintetizadas na presença de peróxido de hidrogênio, foram adicionadas porcentagens controladas de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (29% - Synth) ao meio reacional. Nesse processo, a solução foi acondicionada em um banho de gelo devido ao caráter exotérmico da reação.

Em seguida, a mistura foi transferida para um vaso de teflon (veja Figura 3.1) de 100 mL preenchido com 50% da sua capacidade. Este vaso foi colocado dentro de um reator hidrotermal, *Synthos 3000* da Anton Paar, mostrado na Figura 3.1, onde foi realizado o tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas. Neste equipamento, a solução foi aquecida à taxa de aquecimento de  $\sim 10\text{ C/min}$ , com potência limitada a 600 W e pressão limitada a 60 bar. Ao término da reação, o precipitado foi lavado diversas vezes com água deionizada e etanol e seco a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante várias horas. Para simplificação, esta amostra foi denominada CCOH.

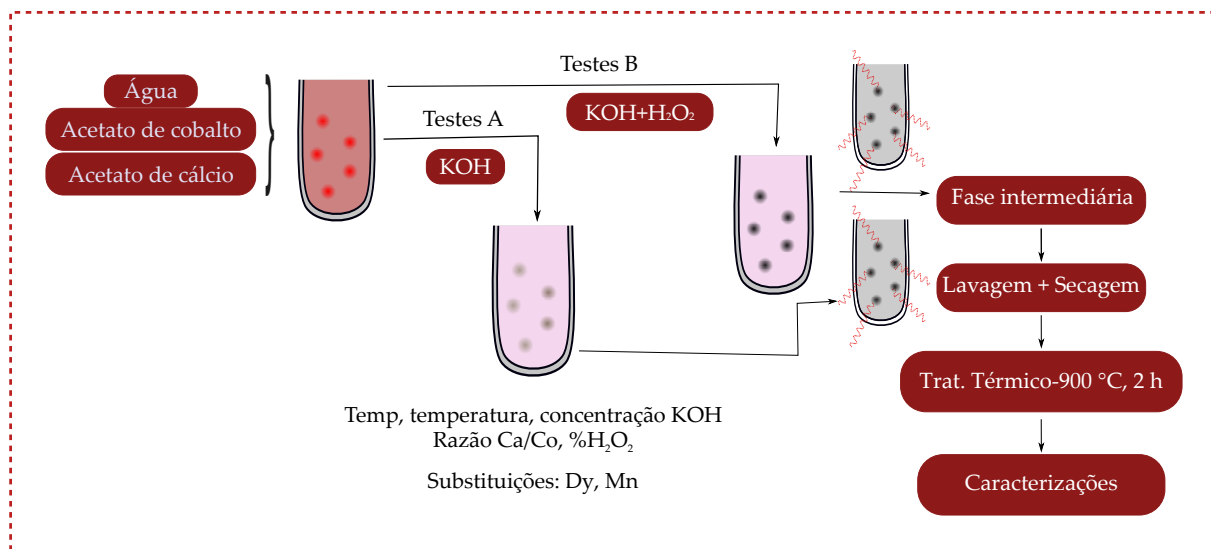
Foram estudados diversos parâmetros como temperatura e tempo de síntese, concentração de KOH, porcentagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas e variação na razão Ca:Co. As condições de síntese mais favoráveis foram:  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min, 0,65 mol/L de KOH e 20%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Uma descrição de todos os parâmetros estudados pode ser vista no Apêndice A. As mesmas condições também foram utilizadas para sintetizar os compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$ . Os reagentes utilizados foram o ni-

**Figura 3.1** Esquema mostrando o equipamento utilizado durante o tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas. (A) Vista frontal do Equipamento Synthos 3000 da Anton Paar. O equipamento possui uma cavidade de aço inox resistente à corrosão e é equipado com sensores de temperatura e pressão, agitação magnética embutida e sistema de resfriamento automático. Na parte interna encontra-se o rotor que possui capacidade para até 8 vasos que permite otimizar a quantidade de material sintetizado. (B) Esquema representativo da autoclave utilizada durante o tratamento hidrotermal. A autoclave consiste de um vaso teflon, um vaso cerâmico e uma capa de plástico, todos transparentes à micro-ondas.



trato de disprosio ( $(\text{DyNO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (99% - Alfa Aesar) e o acetato de manganês ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})$ ) (99% - Alfa Aesar). As substituições foram realizadas com valores de x e y de 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20. Basicamente, foram realizados todos os procedimentos já descritos anteriormente, sendo que a única alteração foi a adição do precursor do elemento dopante no momento da dissolução dos reagentes. Um diagrama com os detalhes da preparação das amostras encontra-se representado na Figura 3.2. Após o tratamento hidrotermal, todas as amostras foram submetidas a tratamento térmico em um forno convencional tipo mufla (EDG 3P-S) nas temperaturas e tempos: 750, 800 e 900 °C e 2, 4 e 20 h, respectivamente, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

**Figura 3.2** Esquema dos procedimentos experimentais realizados para a obtenção do composto  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ ).



## 3.2 Síntese sol-gel

O  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  foi produzido também pelo método de Pechini modificado. Os precursores utilizados foram: acetato de cobalto ( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}$ ) (99,995% - Sigma Aldrich), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (99% - Alfa Aesar), ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) (Synth - 99,5%) e etilenoglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) (99% - Synth).

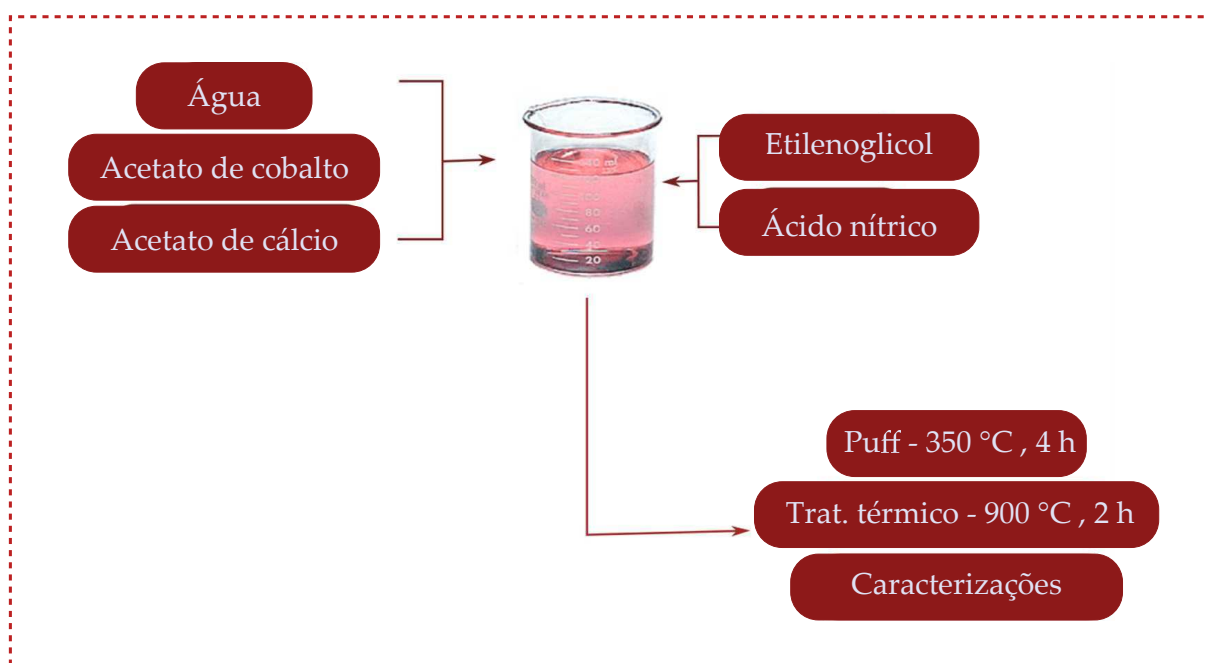
Inicialmente, o ácido cítrico em uma relação molar 3:1 (ácido cítrico/metal), foi dissolvido em água deionizada a aproximadamente 100 °C sob agitação constante. Em seguida, introduziu-se o  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}$  e após a dissolução, foi adicionado o  $\text{CaCO}_3$ . Após a completa homogenização da solução, adicionou-se etileno glicol, em uma relação molar 60:40 (etilenoglicol/ácido cítrico) para promover a polimerização. A solução foi mantida em agitação por várias horas para obtenção de uma resina que foi transferida para um forno mufla (EDG 3P-S) e tratada a 350 °C durante 4 h para a decomposição dos compostos orgânicos. Finalmente, o pó precursor obtido foi calcinado em forno mufla a 900 °C durante 4 h. Um esquema dos procedimentos realizados encontra-se na Figura 3.3 Para simplificação esta amostra foi denominada CCOSG.

As amostras obtidas por ambos os métodos foram conformadas em pastilhas



com 6 e 8 mm de diâmetro e aproximadamente 0,3 mm de espessura, preparadas com o auxílio de uma prensa hidráulica, a pressão utilizada foi de  $\sim 1 \text{ ton/cm}^2$ . As amostras foram tratadas termicamente a  $900^\circ\text{C}$  à taxa de  $5^\circ\text{C/min}$ , permanecendo neste patamar por 20 horas. Em seguida, foram cortadas na forma de barras com o auxílio de uma cortadeira metalográfica de alta precisão (ISOMET, Buehler) e utilizadas para a realização das caracterizações das propriedades dos compostos.

**Figura 3.3** Esquema dos procedimentos experimentais realizados para a obtenção do composto  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  pelo método sol-gel.



### 3.3 Métodos de Caracterização

#### 3.3.1 Difratometria de Raios X

Para estudo da formação da fase cristalográfica, as amostras foram analisadas por difratometria de raios X (DRX). Os dados foram coletados em dois difratômetros.

O difratômetro modelo D8 Focus da Bruker AXS, disponível na Central Experimental Multiusuário (CEM-UFABC), que possui um detector linear *Lynxeye*. A radiação utilizada foi de  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Para realização das medidas, as

amostras foram pulverizadas sobre uma pequena quantidade de graxa de vácuo que foi espalhada sobre um porta amostra polimérico. As varreduras foram realizadas na faixa angular de  $5 - 70^\circ$  ( $2\theta$ ), com passo angular de  $0,05^\circ$  e tempo de exposição de 3 segundos por passo. A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente de 40 mA.

O difratômetro de raios X por policristais modelo STADI-P da Stoe, operando em modo de transmissão. Neste caso, foi utilizada radiação Mo  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ), com monocromador de germânio no feixe primário, com intervalo angular de 2 a  $55^\circ$  ( $2\theta$ ), passo angular de  $0,015^\circ$  e tempo de integração de 150 s a cada  $0,785^\circ$ . As medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais na UFABC (LCCEM), coordenado pelo Prof. Dr. Fábio Furlan Ferreira.

Os resultados obtidos foram comparados com padrões existentes no banco de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), disponibilizado pela Profa. Dra. Márcia Fantini do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP) e com o auxílio do software *Crystallographica*. Os difratogramas também foram comparados com os dados que foram utilizados para refinar a estrutura cristalina da fase  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  pela primeira vez, disponibilizados pelo Dr. Myazaki Yuzuru da Tohoku University e listados na literatura [38].

Foi realizado o refinamento das estruturas pelo método de Rietveld. Para isso, foi utilizado o programa JANA 2006 [103] que é baseado no formalismo de grupos superespaço com quatro dimensões (4D). O perfil experimental foi ajustado segundo uma função *pseudoVoigt*. A partir desta análise foi possível obter parâmetros de rede, ângulo  $\beta$  e o vetor  $q$ . Os parâmetros iniciais para as posições atômicas (x,y,z) estão de acordo com as fichas cristalográficas ICSD 95439 e 95440. Ainda, para as amostras com a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi utilizada a ficha cristalográfica ICSD 36256.

### 3.3.2 Análise Termogravimétrica

Neste estudo, com o intuito de verificar a melhor temperatura para o tratamento térmico dos compostos, o pó resultante do tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas foi submetido à análise termogravimétrica (TG). Foi utilizado um equipamento TGA Q500 da TA Instruments, disponível na Central Experimental Multiusuário da UFABC (CEM-UFABC). Em cada análise foram utilizadas 10 mg de amostra, que foi aquecida em atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C em cadinho de alumina.

### 3.3.3 Espectroscopia Raman

As medidas foram realizadas em espectrômetro dispersivo T64000 da (Horiba Jobin-Yvon) pertencente a CEM-UFABC. Para as medidas foi utilizada a linha 532 nm de um laser de íon de Laser Verdi G5 (Coherent Inc.). Foi utilizada potência de 10 mW e os espectros Raman foram medidos entre 200 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Para realizar as medidas as amostras conformadas em pastilhas. As curvas obtidas foram ajustadas com a função *pseudoVoigt* utilizando o programa FitYK.

### 3.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons

As medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) foram realizadas para determinar os estados de oxidação dos íons cobaltos presentes nos compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  em função do aumento da substituição de Mn ou Dy. As medidas foram realizadas em um equipamento ThermoFisher Scientific, modelo K-Alpha<sup>TM</sup>. A fonte de excitação utilizada foi o Al K-alpha. Os espectros foram medidos em ultra-alto vácuo na faixa de energia compreendida entre 0 e 1200 eV. Os ajustes foram realizados no programa CasaXPS utilizando curvas mistas (Lorentziana-Gaussina). O equipamento permite a análise de amostras sólidas que são fixadas com fita carbono sobre uma base metálica.

### 3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante utilizada para o estudo das características morfológicas e composicional de amostras inorgânicas. Neste trabalho, a técnica foi aplicada para o estudo da evolução da microestrutura e do tamanho de grão das amostras produzidas. As imagens foram realizadas em dois equipamentos, sendo um Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) (Jeol, modelo JMS-6701F) disponível na CEM-UFABC e em um MEV-FEG, de mesmo modelo, disponível na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa).

Para realização das medidas, as amostras foram dispersas em acetona, utilizando um ultrassom (Unique, modelo UltraCleaner), e então, foram gotejadas em fita de carbono ou em substrato de silício com o auxílio de uma micropipeta. As medidas foram realizadas no modo de elétrons secundários (SEI), com distância de trabalho de 2 – 6 mm e aceleração da voltagem variando entre 3 e 5 kV.

As imagens foram utilizadas para estimar o tamanho das partículas, para isso foi utilizado o *software* livre imageJ.

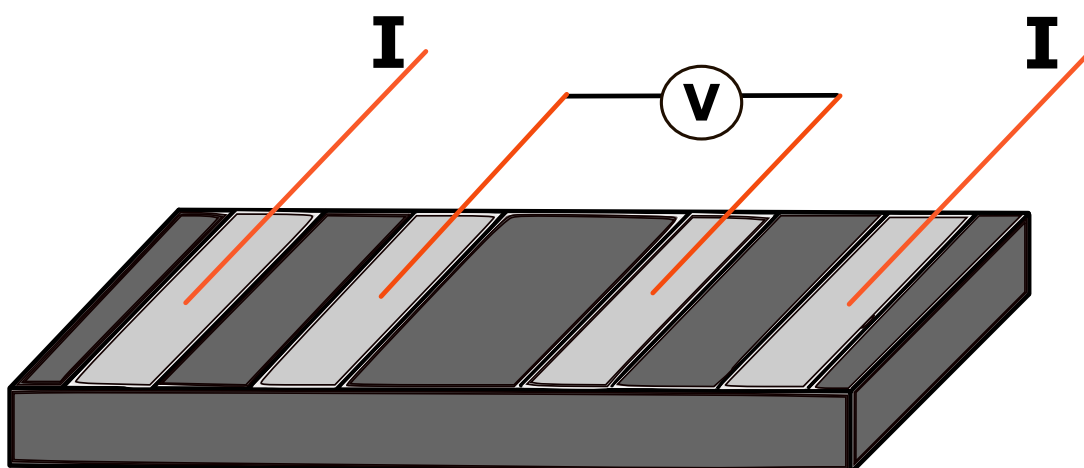
### 3.3.6 Medidas de Resistividade elétrica

Para estudo do comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura,  $\rho(T)$ , foram realizadas medidas da resistência elétrica em função da temperatura,  $R(T)$ , em um criostato de ciclo fechado (Advanced Research System (ARS)). As medidas foram realizadas na configuração de quatro pontas *dc*. Para isso, inicialmente, as amostras tiveram suas superfícies lixadas e foram coladas com tinta prata sobre um suporte de cobre recoberto com mica. Em seguida, fios de cobre aproximadamente equidistantes foram afixados sobre a superfície das amostras com tinta prata (como representado na Figura 3.4). A cura da tinta foi realizada em forno a 150 °C durante 15 min ou em estufa a 100 °C *overnight*.

Nesta montagem, os fios correspondentes às duas extremidades externas

foram conectados em uma fonte de corrente contínua e a queda de tensão elétrica entre os dois terminais internos foi monitorada com um *sourcemeater* (Keithley, modelo 2400C) e a temperatura foi monitorada com um controlador de temperatura com termômetro de platina (Lakeshore, modelo 331). Estes medidores foram acoplados em microcomputador PC via conexão GPIB/USB e a aquisição de dados da variação da resistência como função da temperatura foi feita via programa *LabView*.

**Figura 3.4** Esquema representativo dos contatos elétricos utilizados para realização das medidas de resistividade elétrica como função da temperatura. Figura do autor.



As correntes de excitação utilizadas variaram na faixa de 10 mA e a temperatura foi variada de 7 – 300 K, com taxa de resfriamento/aquecimento de 2 K/min, sendo que os dados foram coletados durante o resfriamento e o aquecimento e a resistividade elétrica foi obtida a partir da Equação 3.1:

$$\rho(T) = \frac{R(T)A}{L} \quad (3.1)$$

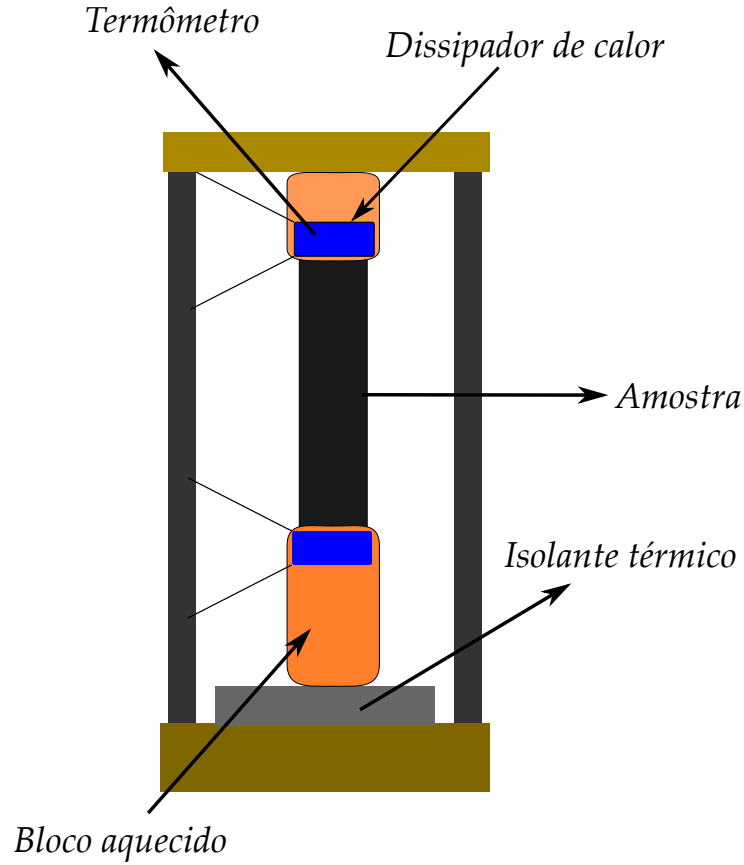
sendo  $A$  a área da secção transversal da amostra e  $L$  o comprimento existente entre os contatos internos.

### **3.3.7 Medidas de Transporte Térmico**

As medidas de condutividade térmica e coeficiente Seebeck obtidas neste trabalho foram realizadas utilizando um aparato experimental desenvolvido durante o decurso deste trabalho. O sistema de medidas foi baseado na técnica de medida de fluxo de calor paralela e no regime estacionário. Para isto foi construído um dispositivo que foi acoplado a um criostato de ciclo fechado ARS para realização das medidas.

A Figura 3.5 ilustra o esquema da montagem experimental confeccionada para realização das medidas. Nesta montagem, foram utilizados dois blocos de cobre. Um bloco foi afixado na parte superior, a fonte fria, um segundo bloco foi afixado na parte inferior e a este bloco foi acionado uma resistência elétrica de kantal que foi utilizado para fornecer o calor ao sistema. O resistor e o bloco de cobre foram isolados eletricamente com uso de uma folha de mica. Estes blocos de cobre foram suportados em um cilindro de latão e uma placa de alumina foi utilizada para minimizar a transferência de calor entre o bloco de aquecimento e o suporte de latão. A variação de temperatura nos dois blocos foi monitorada por dois termômetros platina, do tipo PT100. Esses termômetros foram calibrados em relação ao termômetro de Si do criostato e foi obtida uma equação de ajuste que permite a conversão da tensão em temperatura. Este dispositivo baseou-se naqueles descrito na literatura para a realização de medidas de transporte térmico em uma ampla faixa de temperatura (50-800 K) [104, 105]

**Figura 3.5** Esquema do porta amostra confeccionado para medidas de condutividade térmica e coeficiente Seebeck em baixa temperatura (300-100 K). Figura do autor.



No regime estacionário, a condutividade térmica de um material pode ser definida como [104]:

$$k = \frac{(Q'_s/A)}{(\Delta T/\Delta L)} \quad (3.2)$$

Nesta equação  $Q'_s$  representa a quantidade de calor passando através de uma seção transversal com área  $A$ , causado pela diferença de temperatura,  $\Delta T$ , sobre a distância  $\Delta L$ . Desse modo,  $Q'_s/A$  é o fluxo de calor que gera o gradiente de temperatura  $\Delta T/\Delta L$ . O valor de  $\Delta T$  foi tomado quando o aquecimento do bloco,  $T_Q$  e as perdas de calor para o meio alcançaram o equilíbrio com uma fonte fria  $T_F$ . Para calcular o valor de  $k$ , as seguintes considerações foram realizadas: quando uma amostra é colocada entre o bloco de aquecimento e a fonte fria e a parte do calor que atravessa a amostra depende

do valor de  $k$  da amostra. O calor de entrada foi mantido constante em ambos os casos e foi assumido que o calor dissipado é o mesmo em ambos os casos. Desse modo, é possível encontrar o valor de  $k$  pelo método da condutância paralela, que matematicamente pode ser escrito como segue [104]:

$$P_E = x\Delta T_E + H' \quad (3.3)$$

$$P_S = x\Delta T_S + H' + Q'_S \quad (3.4)$$

nestas equações os subscritos  $E$  e  $S$  correspondem ao porta amostra vazio e com amostra, respectivamente.  $P_E$  e  $P_S$  é a fonte de energia,  $\Delta T_E$  é a temperatura de equilíbrio no bloco de aquecimento sem amostra e  $\Delta T_S$  é a temperatura de equilíbrio com amostra.  $H'$  é a perda de calor pelo tempo e  $x$  é uma constante do bloco de aquecimento que depende do calor específico, massa, etc.

Nas Equações 3.3 e 3.4 existem dois parâmetros desconhecidos,  $x$  e  $H'$ . Para determinar o valor de  $x$  foram realizadas medidas de  $\Delta T_E$  para diferentes valores de  $P$ . A Figura 3.6 mostra a curva de  $\Delta T$  vs  $P$  e o ajuste linear realizado, sendo que o valor de  $x$  obtido foi de 0,00928 W/K em 300 K. Esse procedimento foi realizado para cada temperatura medida, sendo que para baixas temperaturas foi utilizado uma amostra de quartzo para auxiliar no transporte de calor entre  $T_F$  e  $T_Q$ .

Assumindo que  $H'$  é igual nas duas equações quando a potência de entrada é mantida constante, assim teremos que  $P_E = P_S$  e logo,

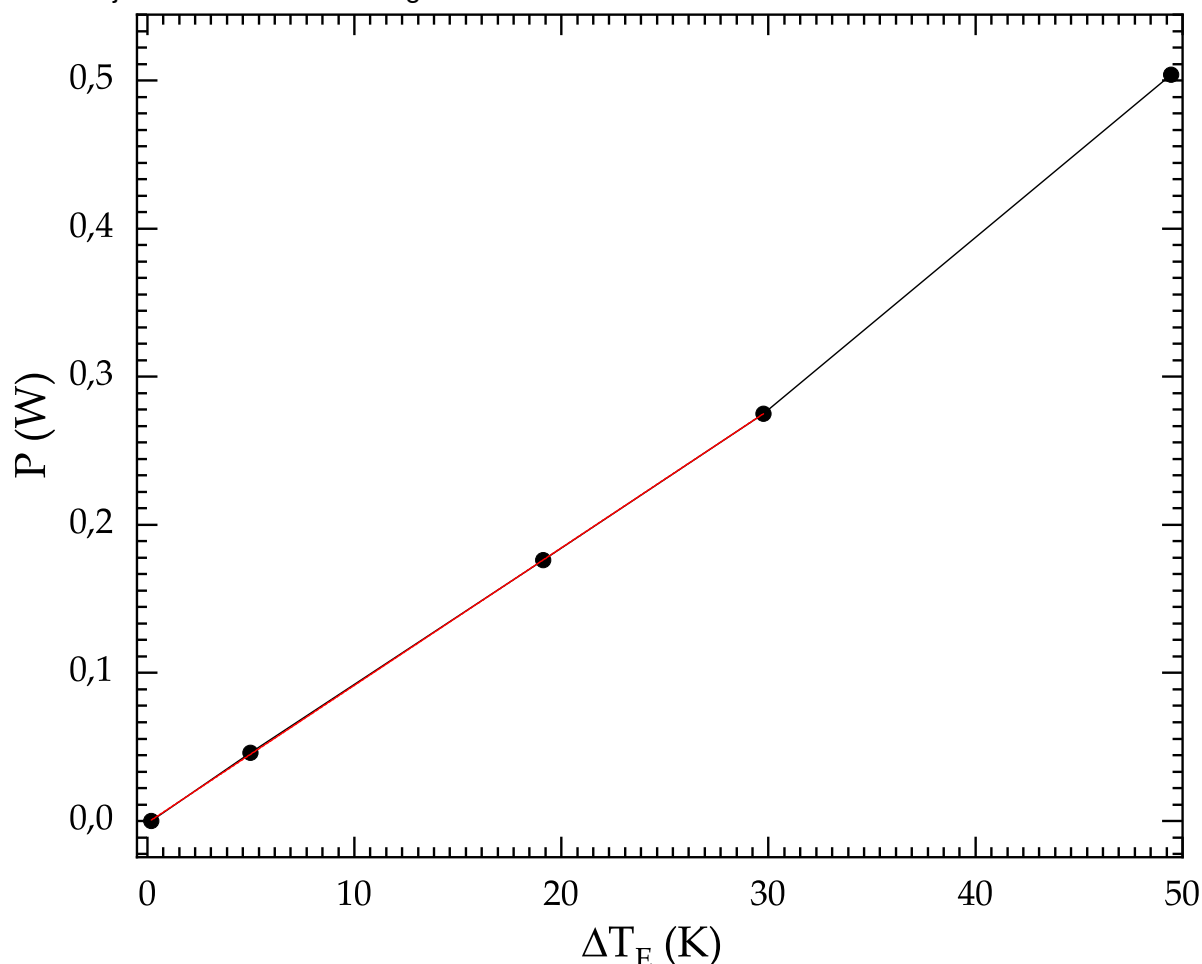
$$Q'_S = x(\Delta T_E - \Delta T_S) \quad (3.5)$$

Desse modo, foi possível obter o valor de  $k$  do material a partir da Equação 3.2.

Para realização das medidas, foram utilizadas amostras com  $\sim 7$  mm de comprimento; estas foram fixadas nos blocos de cobre com tinta epoxy de prata. O bloco de aquecimento foi alimentado por uma fonte externa (Minipa DC power supply MPS-3005), e para monitorar a mudança na temperatura em  $T_Q$  e  $T_F$  foram afixados



**Figura 3.6** Curva de calibração da fonte de calor utilizada para obter o valor de  $x$ . A linha vermelha indica o ajuste linear realizado. Figura do autor.

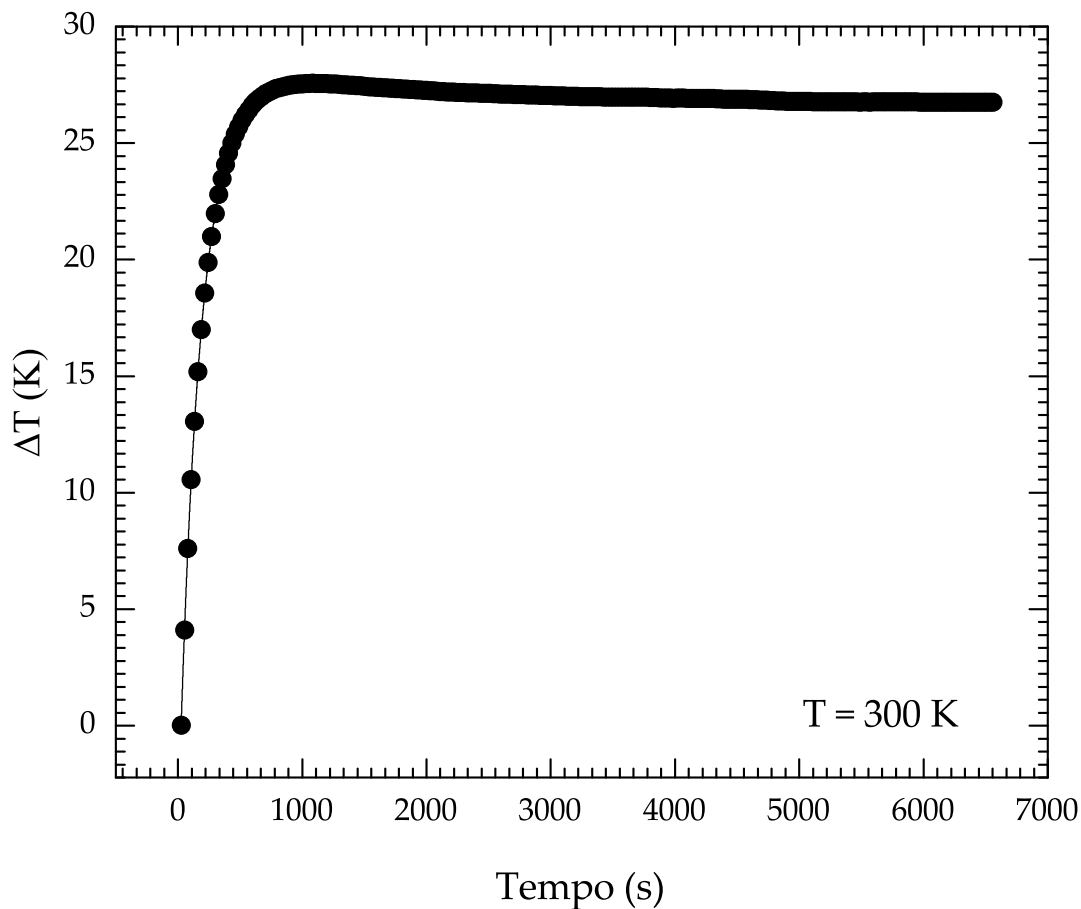


dois termômetros, do tipo PT100. A medida da queda de tensão em cada termômetro foi monitorada utilizando o *sourcimeter* Keithley 2400C, já descrito anteriormente e um multímetro Agilent modelo 34401A. As medidas foram realizadas no criostato de ciclo fechado ARS 240, com temperatura controlada por um controlador da *LakeShore* 331 e variando entre 300-50 K, com intervalo de 50 K entre cada medida. Para monitorar as medidas todos os medidores foram acoplados em um microcomputador PC por meio de uma placa GPIB/USB. Para fazer a captura dos dados da variação da resistência com o tempo foi criada uma rotina de medida no *software LabView* (veja Apêndice B).

Primeiramente, foi realizada a calibração do porta amostra em todas as

temperaturas utilizadas. A Figura 3.7 mostra a variação da temperatura em  $T_Q$  e  $T_F$  em função do tempo obtida para o porta amostra vazio. Para realizar as medidas em temperaturas abaixo de 250 K foi utilizado quartzo, ao invés do porta amostra vazio, para realizar a calibração.

**Figura 3.7** Curva de  $\Delta T$  vs tempo obtida para a calibração do porta amostra. Figura do autor.

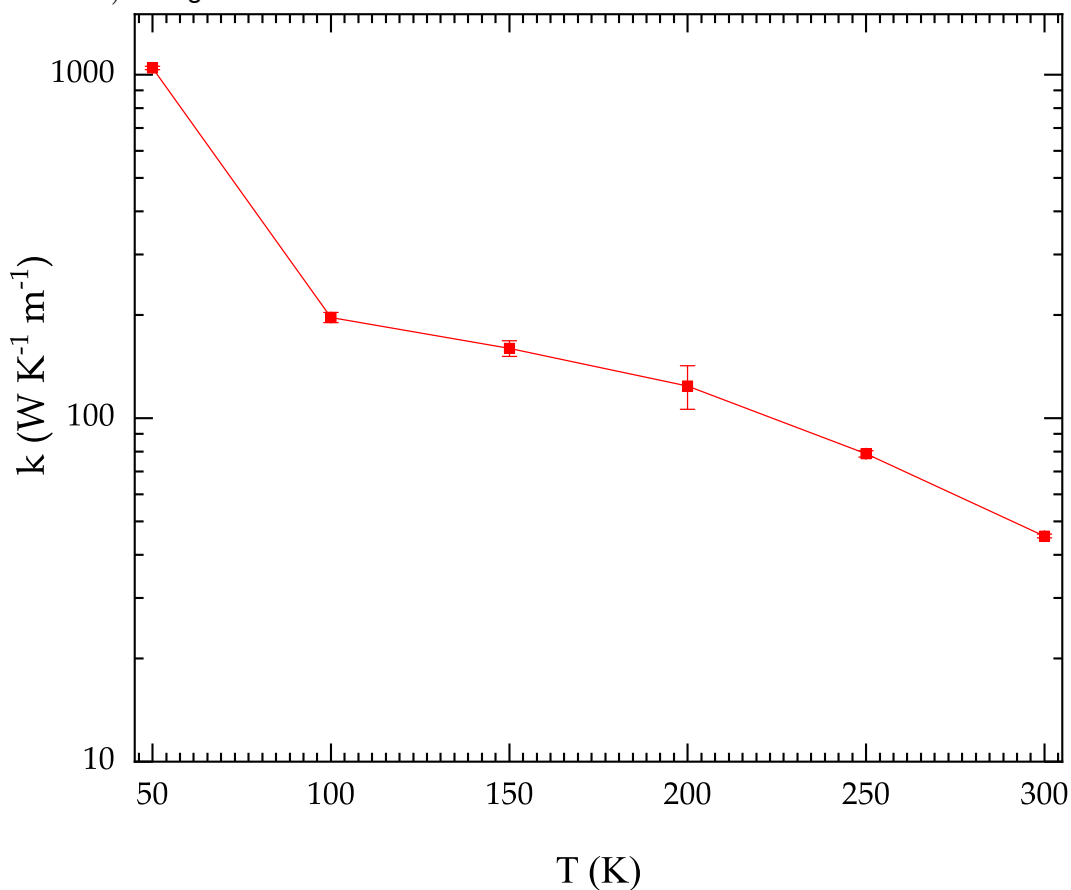


Após todas as calibrações, foram realizadas medidas de transporte térmico em amostras de silício e safira, que possuem uma condutividade térmica bem conhecida. Cada medida foi realizada durante  $\sim 2$ h/ponto e foram realizadas duas ou três medidas em cada temperatura. Essas medidas de  $\Delta T$  em conjunto com o valor encontrado para  $x$  foram utilizados para obtenção de  $Q'$  e, finalmente, o valor de  $k$  foi obtido. As medidas foram realizadas em baixa temperatura (300-50 K). Para verificar a validade do sistema foram realizadas medidas em amostras de safira e silício, que possuem condutividade térmica conhecida e os valores encontrados são comparáveis aos valores listados na literatura [104–106]. Note que uma medida de transporte térmico no método

estacionário pode ter vários problemas, como ruídos, perda de calor parasítica para o meio, problemas de contatos não-ôhmicos, tamanho de amostra compatível, entre outras [107]. A metodologia proposta apresenta, em geral, uma boa aproximação com valores descritos na literatura para os padrões.

A medida da condutividade térmica como função da temperatura para a safira encontra-se ilustrada abaixo (Figura 3.8) apesar de poucos pontos, os valores são da mesma ordem daqueles encontrados na literatura para a safira policristalina e é esperado que o valor de  $k$  aumente com a diminuição da temperatura. Estes comportamento também foi observado nesta medida.

**Figura 3.8** Dependência da condutividade com a temperatura para a safira em baixa temperatura ( $T = 300 - 50$ ) K. Figura do autor.



Esse aparato também foi útil para a obtenção do coeficiente Seebeck das amostras. Para isso, as amostras foram afixadas entre o bloco aquecido e o dissipador de calor (ver Figura 3.5) e foi monitorada a tensão através da amostra, promovida pela quantidade de calor fornecido ao sistema, sendo que o valor do coeficiente Seebeck foi obtido a partir da Equação:

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta T_s} \quad (3.6)$$

onde  $\Delta E$  é a voltagem desenvolvida através da amostra e  $\Delta T$  corresponde ao aumento da temperatura da amostra.

# CAPÍTULO 4

## Resultados

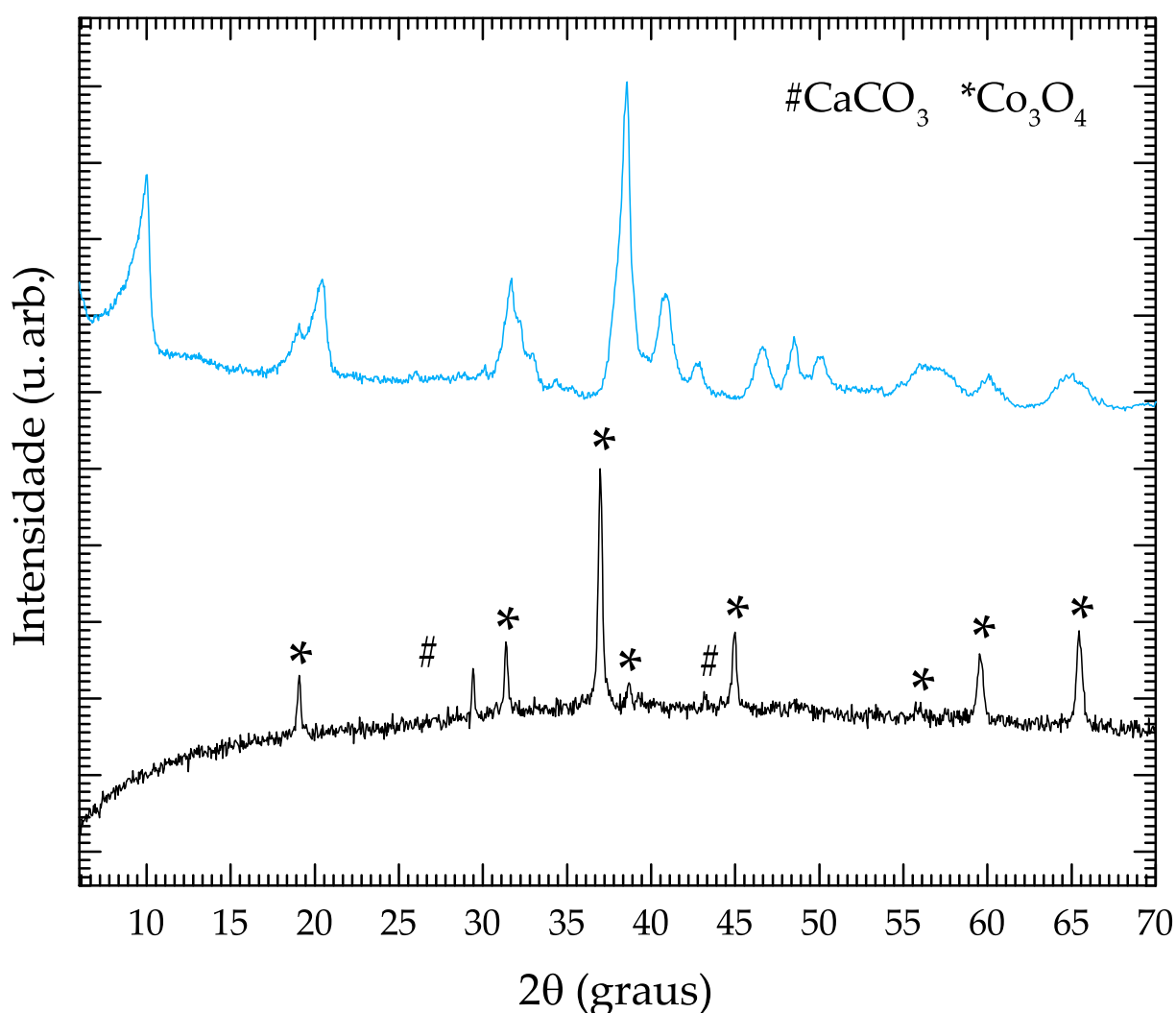
**F**OI mencionado no capítulo 2 que no método hidrotérmico existe uma série de parâmetros que podem influenciar na formação da fase e na morfologia de um composto. Com intuito de verificar a influência de alguns destes parâmetros, realizou-se o tratamento hidrotérmico das amostras em diferentes condições de temperatura e tempo, também foi verificada a influência da variação na quantidade de agente mineralizador e da introdução de quantidades controladas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao meio reacional. Alguns destes parâmetros foram estudados neste trabalho para obtenção dos compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{45}\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  com  $x = y = 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ , os resultados obtidos serão analisados a seguir.

### 4.1 Análise Estrutural

Para as amostras sintetizadas a  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 30 min e com  $0,65\text{ mol/l KOH}$ , os resultados obtidos a partir da difração de raios X (Figura 4.1) mostraram que quando o composto é sintetizado na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorre a formação das fases  $\text{CaCO}_3$  (ICDD - 01-0837) e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ICDD -74-1657) e para as sínteses realizadas na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  além da formação da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , houve o surgimento dos picos em  $2\theta \sim 10$  e  $20$ . Estes picos, possivelmente, são pertencentes à fase  $(\text{Ca}_{0,85})_{1,16}\text{CoO}_2$ , que foi sintetizada

ao realizar-se um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas na fase  $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ , sintetizada pelo método sol-gel. Não foi encontrada na base de dados de difração de raios X disponível na UFABC a fase indexada, por isso a comparação foi realizada com base na literatura [108].

**Figura 4.1** Difratograma da amostra tratada a 230 °C durante 30 min na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (linha preta) e com 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (linha azul). Figura do autor.



A partir desses resultados inferiu-se que as condições de síntese utilizadas não fornecem energia suficiente para promover e completar a formação da fase CCO. Desse modo, foi realizado um tratamento térmico adicional em forno convencional [90,99,109]. Este tratamento foi precedido por uma análise termogravimétrica.

No termograma obtido (Figura 4.2) foi possível identificar cinco faixas de

temperaturas onde ocorrem perdas de massa. Na região I, compreendida entre 50 – 490 °C, observa-se uma perda de massa de 5,86%, que pode ser relacionada com a perda de H<sub>2</sub>O e outros orgânicos presentes nas amostras. É possível observar um pico exotérmico na região II, compreendida entre 491 – 584 °C, que é acompanhado de uma perda de massa de 2,98%. Provavelmente esta perda é referente à decomposição do CaOH para produzir CaCO<sub>3</sub>. Na região III observa-se um pico endotérmico intenso compreendido entre 585 – 677 °C, com perda de massa de 11,0%. Acredita-se que a partir desta temperatura o CaCO<sub>3</sub> elimina o CO<sub>2</sub> e transforma-se em CaO [110] e ocorre a formação de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Na região IV observa-se um patamar compreendido entre 678 – 900 °C, com perda de massa de 5,48%. Possivelmente, a partir desta temperatura o CaO e o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reagem para formar a fase Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>. A perda de massa de 2,22% observada na região V pode ser resultado da decomposição do Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> na fase Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [69,71]. Um resumo de todos os eventos ocorridos encontra-se na Tabela 4.1. A partir desta análise, estabeleceu-se as temperaturas de tratamento térmico em 750, 800 e 900 °C, com tempos de 2, 4 e 20 horas.

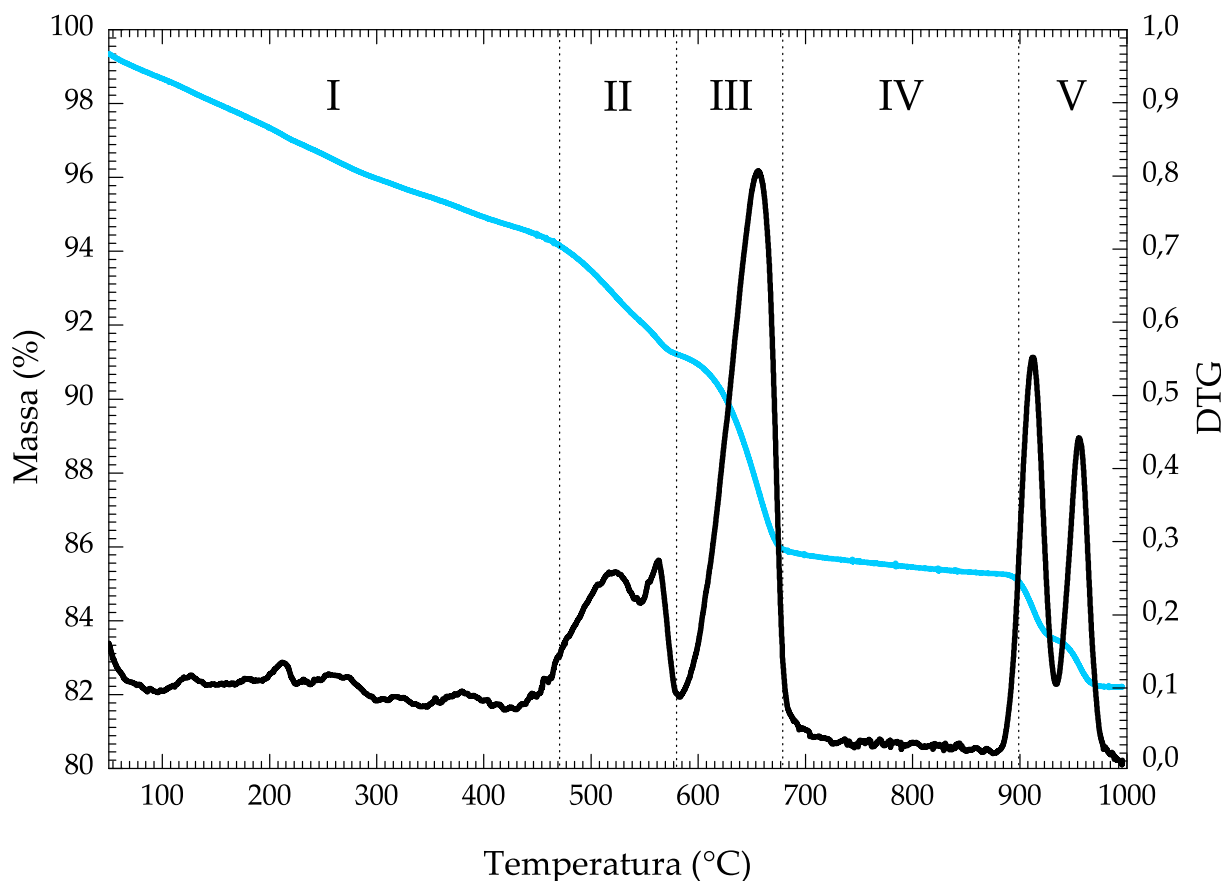
**Tabela 4.1** Resumo dos eventos ocorridos durante a análise termogravimétrica da amostra submetida ao tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 230 °C durante 30 min e com 20% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Região	Temperatura (°C)	Composto Formado/Eliminado	Perda (% massa)
I	50-490	H <sub>2</sub> O	5,86
II	491-584	CaCO <sub>3</sub>	2,98
III	584-677	CaO+Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11.0
IV	678-900	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub>	5,48
V	900-1000	Ca <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,22

Uma análise preliminar por DRX revelou que as amostras que foram tratadas a 750 e a 800 °C apresentaram picos intensos da fase adicional Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Desse modo, os resultados apresentados a seguir são referentes as amostras tratadas a 900 °C.

Os difratogramas para as amostras tratadas a 900 °C durante 2 e 20 h encontram-se na Figura 4.3. Após o tratamento térmico convencional foi observado que a amostra sintetizada na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta alguns picos da fase CCO, mas ainda foi possível observar diversos picos de fases adicionais. Já a amostra sinte-

**Figura 4.2** Termograma da amostra tratada a 230 °C durante 30 min com 20%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As regiões I-V representam os eventos térmicos que ocorreram durante o processo de aquecimento. Figura do autor.

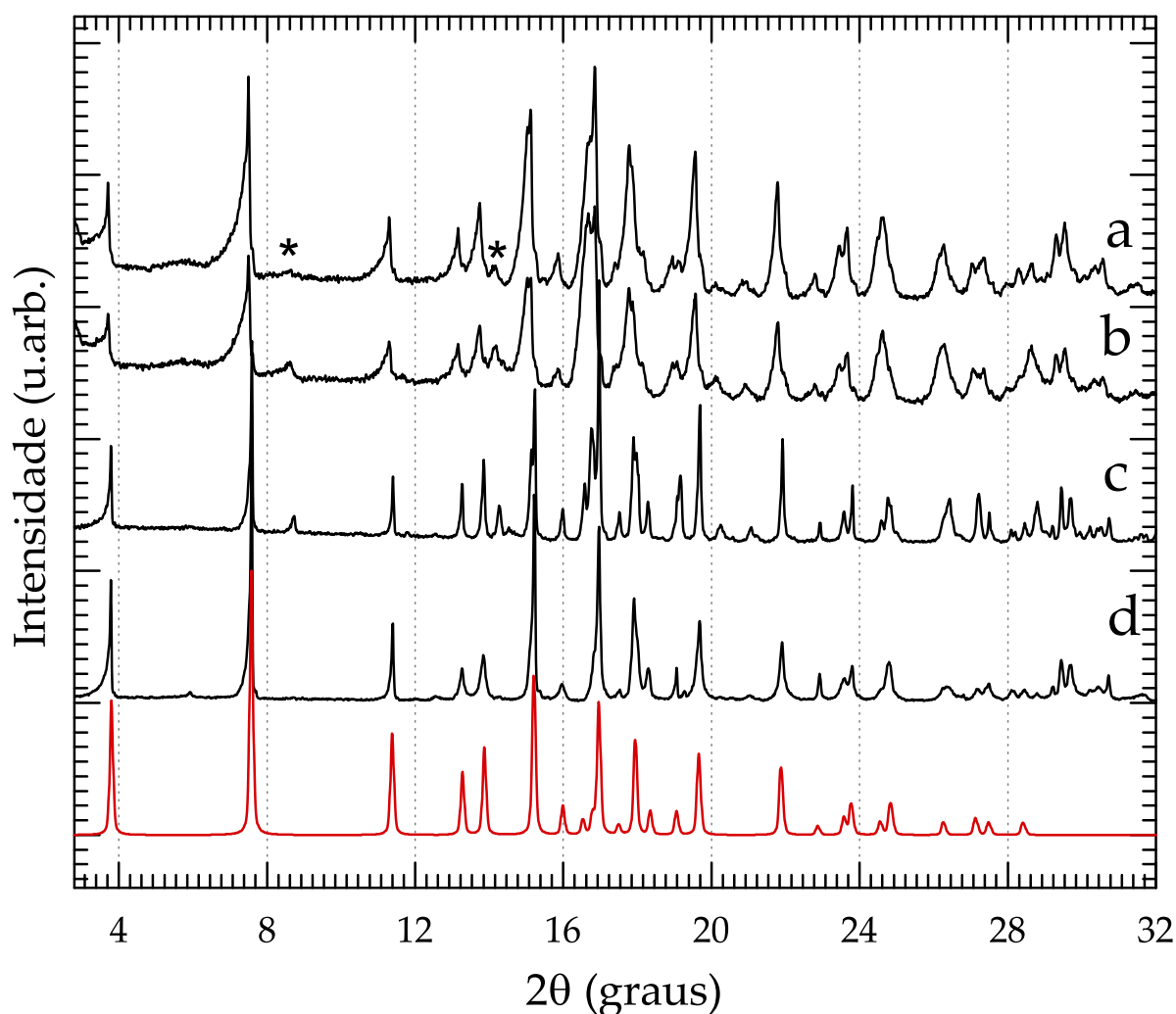


tizada na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresenta todos picos da fase CCO, restando apenas dois picos de baixa intensidade da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Por outro lado, foi observado que a amostra CCOSG é fase única nas condições de síntese utilizadas. Apesar deste resultado, a síntese hidrotérmica foi utilizada neste trabalho por permitir um melhor controle da microestrutura. Além disso, pequenas porcentagens de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  não deva influenciar de maneira significativa nas propriedades elétricas do CCO [111].

Como a formação da fase intermediária ocorreu apenas após a introdução do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao meio reacional, e esta amostra foi a que apresentou o resultado mais promissor em relação a formação da fase do composto, neste método o  $\text{H}_2\text{O}_2$  funcione como agente oxidante por promover a oxidação do hidróxido de cobalto (II) para hidróxido de cobalto (III). Como mesmo após a utilização de 50% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não houve qualquer alteração na formação da fase, inferiu-se, que o uso de 10% de peróxido de hidrogênio é



**Figura 4.3** Difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente a 900 °C. (a-c) Amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico durante 30 min, com temperaturas de 230 °C. (a) CCO10, submetida a tratamento térmico adicional durante 2h, (b) CCO10, submetida a tratamento térmico adicional durante 20h. (c) CCO50, submetida a tratamento térmico adicional durante 2h. (d) Amostra sintetizada pelo método sol-gel para comparação. Os índices 10 e 50 referem-se as % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas, os asteriscos indicam a formação da fase secundária Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e a linha vermelha é o difratograma do padrão. Figura do autor.



suficiente para promover a oxidação e estabilizar os íons cobaltos presentes na solução. É possível ainda que haja uma oxidação parcial do Co<sup>3+</sup> para Co<sup>4+</sup> [112]. Quando os íons Co estão nestes estados de oxidação ocorre a formação de uma fase metaestável e o tratamento térmico desta fase promove a formação da fase CCO.

Muitos estudos que descrevem a síntese do CCO mostram a presença de picos de baixa intensidade das fases adicionais e como mencionado no capítulo 2 uma estratégia que tem sido utilizada para eliminação das fases adicionais Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

ou CoO, que são comuns durante a síntese da fase CCO, é realizar pequenas alterações na razão Ca:Co. Para isso, foi realizado um estudo da variação na proporção Ca:Co, foram utilizadas as razões 3:3,95 e 3:3,90. Outra estratégia é o aumento do tempo de tratamento térmico. Essas duas hipóteses foram testadas neste trabalho, mas pela análise preliminar dos resultados (não mostrados aqui) não foi verificada nenhuma alteração significativa na formação da fase dos compostos, pois os difratogramas de raios X das amostras ainda apresentavam picos de baixa intensidade da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

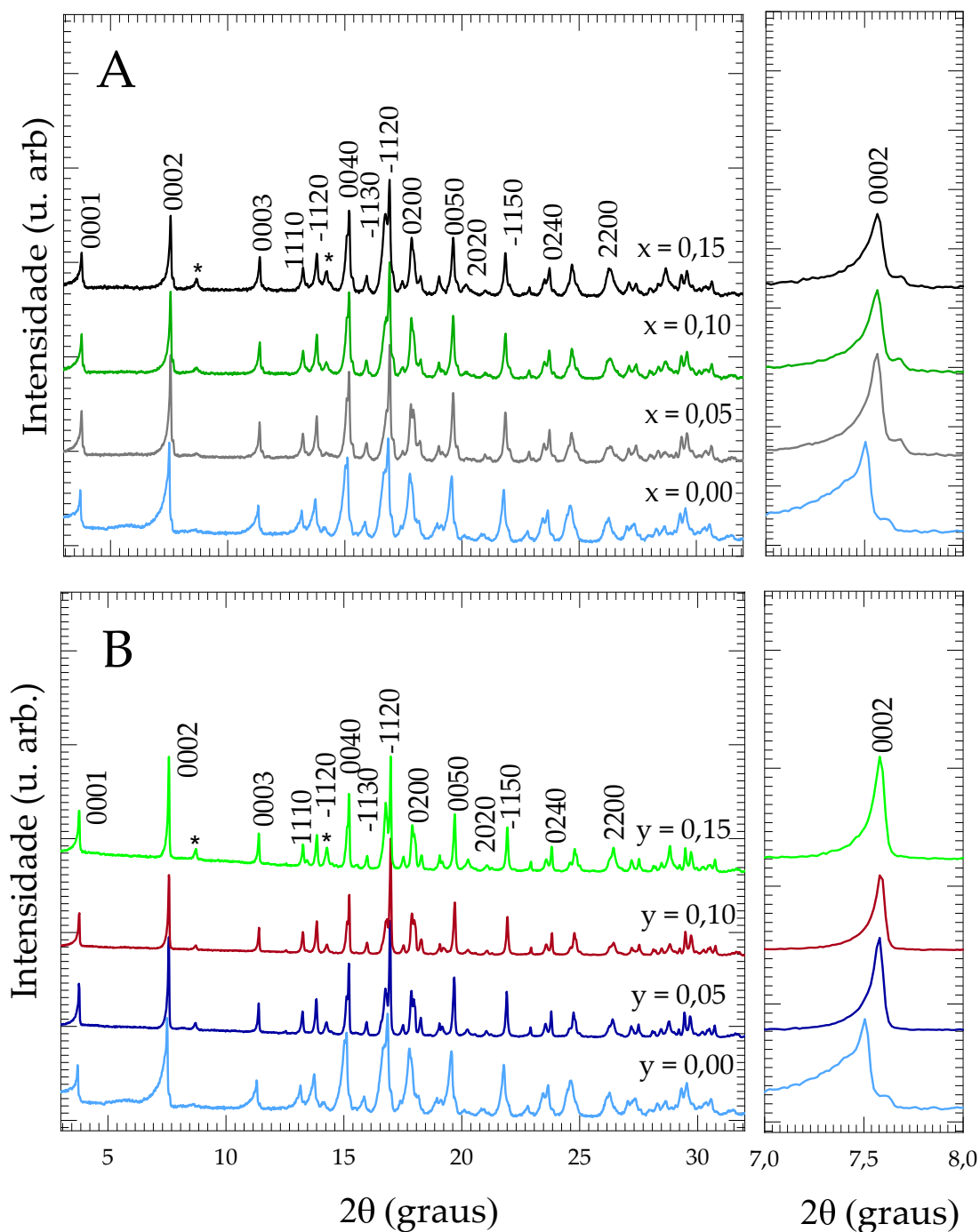
As mesmas condições de síntese e tratamento térmico que foram utilizadas para produzir as amostras CCOH foram usadas para sintetizar os compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{45}\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$ . Estas substituições químicas no sítio do  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  são utilizadas para modificar as propriedades termoelétricas do CCO, promovendo alterações na condutividade elétrica e no coeficiente Seebeck [74, 113]. A Figura 4.4 mostra os difratogramas das amostras  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{45}\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  com  $x = y = 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ . Por simplificação, estas amostras foram denominadas CCODy05, CCODy10, CCODy15, CCODy20, CCOMn05, CCOMn10, CCOMn15 e CCOMn20, respectivamente.

Para as amostras CCODy05-15 e CCOMn05-15 todos os picos do difratograma de raios X podem ser indexados como pertencentes à fase CCO, sendo que para  $x = y = 0,15$  observa-se um aumento na intensidade dos picos da fase secundária. Para  $x = 0,20$  (resultado não mostrado aqui) as amostras apresentaram vários picos da fase secundária, indicando que neste método de síntese o limite de solubilidade do disprósio e manganês parece ser em torno de 0,15.

Os dados de DRX mostram que as substituições do Ca por Dy ou de Co por Mn promovem um pequeno deslocamento do pico (0002) em  $\sim 7,5$  ( $2\theta$ ) para valores de  $2\theta$  maiores, como pode ser observado nos detalhes das Figuras 4.4 (A) e (B). Isso indica que a incorporação destes elementos na matriz de CCO promoveu uma pequena contração na rede cristalina.

Para estudar a variação nos parâmetros estruturais destas amostras foi realizado refinamento pelo método de Rietveld a partir dos dados de DRX. Para realização

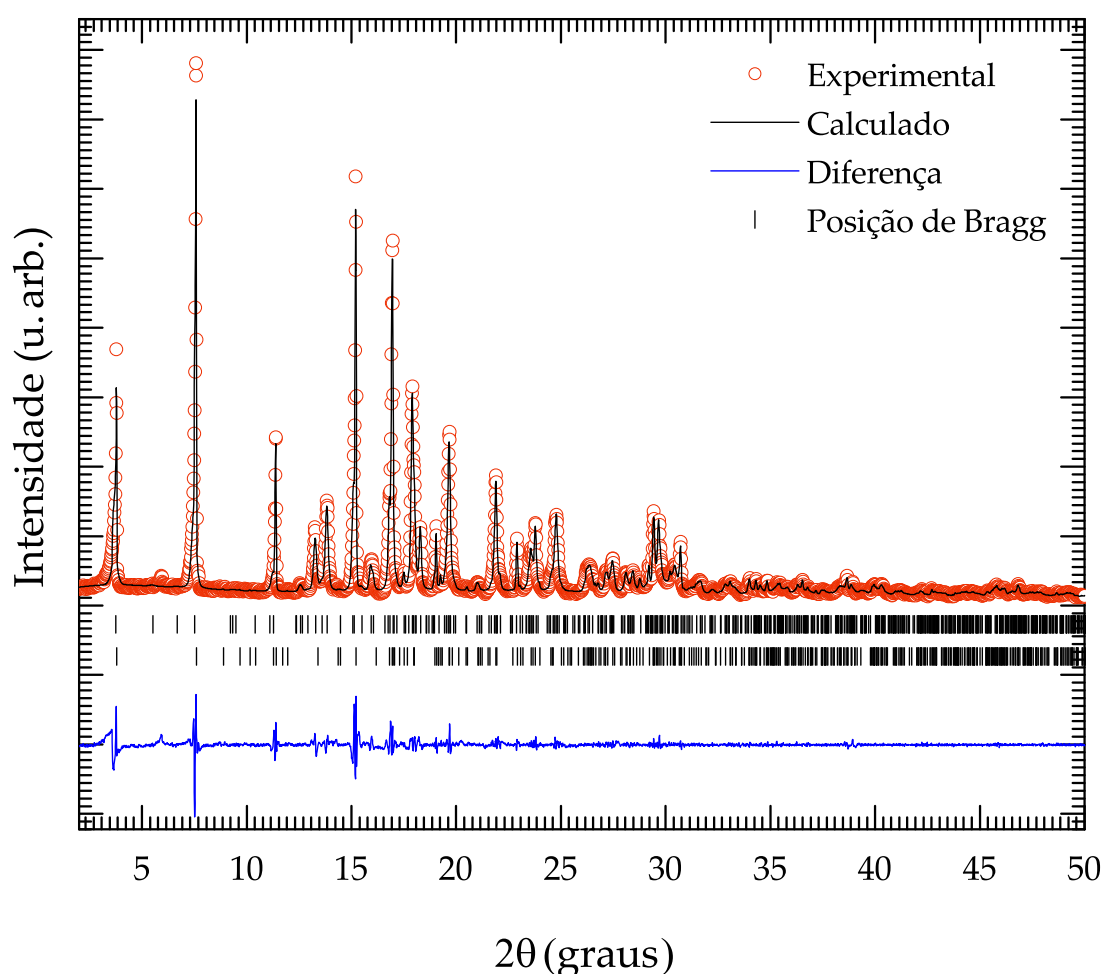
**Figura 4.4** Difratogramas de raio X das amostras (A)  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e (B)  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$ . Os valores de  $x$  e  $y$  estão indicados nas Figuras. Os detalhes das Figuras (A) e (B) mostram o aumento em torno do pico (0002) em  $2\theta \sim 7,5^\circ$ . Os asteriscos indicam a presença da fase secundária  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Figura do autor.



da análise foi utilizado o grupo superespacial  $\text{C1m1}(0b0)s0$  [38] e a função *pseudo-Voigt*. Foram ajustados os parâmetros de largura a meia altura dos picos, anisotropia e parâmetros de rede. No modelo estrutural adotado não foram consideradas as

substituições realizadas no composto, um exemplo do resultado obtido a partir da análise pode ser observado na Figura 4.5; e na Tabela 4.2 são listados os parâmetros estruturais e os fatores de confiabilidade dos ajustes (GOF, Rwp e Rp), obtidos para todas as amostras e àqueles listados na literatura [114]. De um modo geral, estes fatores mostram que o modelo estrutural utilizado foi bem ajustado aos dados experimentais e os parâmetros estruturais estão de acordo com àqueles apresentados na literatura para o composto CCO [38,115]. Essa análise não foi realizada nas amostras CCODy15 e CCOMn15 devido à quantidade de fase secundária presente nestes compostos.

**Figura 4.5** Resultado do refinamento de Rietveld para os dados experimentais de difração de raios X (círculos vermelhos) para a amostras CCOSG. Na Figura, a curva em preto representa o difratograma de raios X calculado, a azul representa a diferença entre os dados experimentais e teóricos e os traços verticais representam os planos de Bragg previstos. Dados obtidos no difratômetro Stoe. Figura do autor.



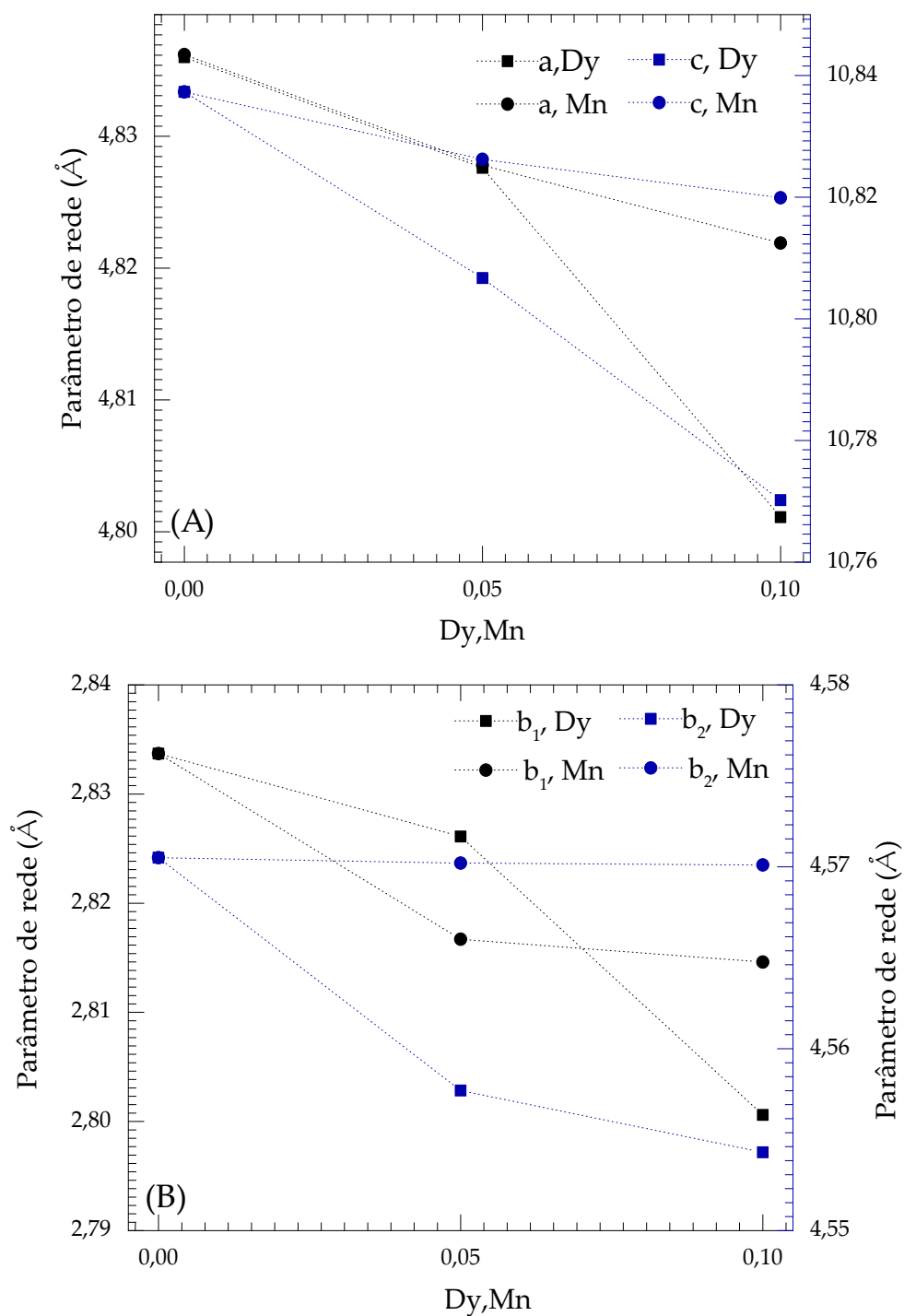
Na Figura 4.6 é mostrada a variação nos parâmetros de rede  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $c$  como função dos valores de  $x$  e  $y$  para as amostras  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00; 0,05; 0,10$  e  $0,15$ ). Verifica-se que, para ambos os casos, os parâmetros  $a$ ,  $c$  e  $b_1 = b_H$  tendem a diminuir com o aumento da quantidade de Dy ou Mn, sendo que a redução é mais pronunciada para a substituição com Dy. Ocorre também uma redução no parâmetro  $b_2 = b_{RS}$  para as amostras CCODy e para as amostras CCOMn esse parâmetro permanece aproximadamente constante. De fato, considerando que o raio iônico ( $r$ ) do  $\text{Ca}^{2+}$  (coordenação IV), que é  $r_{\text{Ca}}$  é de  $\sim 1 \text{ \AA}$ , é ligeiramente maior do que o  $r_{\text{Dy}}$ , que é de  $\sim 0,97 \text{ \AA}$  [116]. Isso resultaria na pequena diminuição dos parâmetros de rede que foram observados na Figura 4.6 (A).

No caso da substituição de Co por Mn, deve-se considerar que esses elementos de transição podem apresentar misturas de valências, como pode ser verificado nos dados de XPS na Seção 4.3. Por isso, se for analisada a média dos valores de  $r_{\text{Mn}^{3+}}$ , que é  $\sim 0,58 \text{ \AA}$  (coordenação IV), e do  $r_{\text{Mn}^{4+}}$ , que é de  $\sim 0,39 \text{ \AA}$  (Coordenação IV) com a média dos raios iônicos do  $r_{\text{Co}^{3+}}$ , que é de  $\sim 0,55 \text{ \AA}$  (coordenação IV- baixo spin), e do  $r_{\text{Co}^{4+}}$ ,  $\sim 0,53 \text{ \AA}$  (coordenação IV - alto spin) [116], vê-se que a média dos raios iônicos do Mn é menor do que a média dos raios iônicos do Co. Assim, é esperado que esta substituição seja responsável pela diminuição dos parâmetros de rede observados na parte (B) da Figura 4.4.

Efeitos similares são observados quando o Ca ou Co são substituídos por outros íons (Bi, Sr, Dy, Pr, Ag, Ga, Yb, etc) e (Cr, Mn, Ti, Fe), respectivamente [54, 117–120]. Em geral, este tipo de substituição química além de promover modificações na estrutura cristalina, pode introduzir portadores de carga e modificar a configuração eletrônica do Co. De fato, Cho *et al.* [119] estudaram o efeito da substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Bi}^{3+}$  e observaram que ocorre um aumento nos parâmetros de rede com o aumento da substituição. Também Wu *et al.* [63] estudaram o efeito da substituição de Co por Fe e verificaram que ocorre diminuição nos parâmetros de rede a partir de certos valores de substituição. Estas alterações nos parâmetros de rede têm sido utilizadas para inferir qual camada do composto está sendo afetada pelo elemento substituinte [121]. Os

resultados obtidos neste trabalho sugerem que a substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  pelo  $\text{Dy}^{3+}$  afeta tanto a camada condutora quanto a camada isolante, enquanto que a substituição do Co pelo Mn afeta principalmente a camada isolante [122].

**Figura 4.6** Parâmetros de rede  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $c$  obtidos a partir do Refinamento de Rietveld das amostras  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00; 0,05$  e  $0,10$ ). Figura do autor.



Como mencionado anteriormente, o composto  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  pode ser também descrito pela expressão  $[\text{CoCa}_2\text{O}_{3+\delta}]_q\text{CoO}_2$  [38]. O refinamento por meio do programa JANA 2006 permitiu estimar estes valores de  $q$  (veja Tabela 4.2), que foram calculados a partir da razão do desajuste,  $b_1/b_2$ . Como pode ser observado nesta Tabela, em geral, os valores de  $q$  decrescem com o aumento da substituição de Dy e Mn. A partir desses valores é possível verificar que as amostras sintetizadas neste trabalho apresentam valores de  $q$  semelhantes ao esperado.

**Tabela 4.2** Valores obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld para parâmetros de rede, vetor  $q$  e ângulo  $\beta$ . Foram inseridos os valores obtidos por Miyazaki *et al.* [38] para comparação.

	CCOSG	CCOH	CCODy05	CCODy10	CCOMn05	CCOMn10	Literatura
$a$ (Å)	4,834	4,836	4,827	4,801	4,828	4,821	4,8339(3)
$b_1$ (Å)	2,820	2,833	2,826	2,800	2,816	2,814	2,82382(2)
$b_2$ (Å)	4,552	4,570	4,557	4,554	4,570	4,570	4,558(2)
$c$ (Å)	10,840	10,837	10,806	10,770	10,826	10,819	10,8436(7)
$\beta$	98,09°	98,15°	98,12°	98,03°	98,16°	98,16°	98,14(1)°
$q$	~0,62	~0,619	~0,620	~0,615	~0,618	~0,616	~0,62
GOF	1,74	1,63	2,48	2,03	1,68	1,64	—
Rwp	9,34	4,13	6,18	5,16	4,62	5,78	—
Rp	6,58	6,96	4,18	3,50	3,35	4,16	—

## 4.2 Espectroscopia Raman

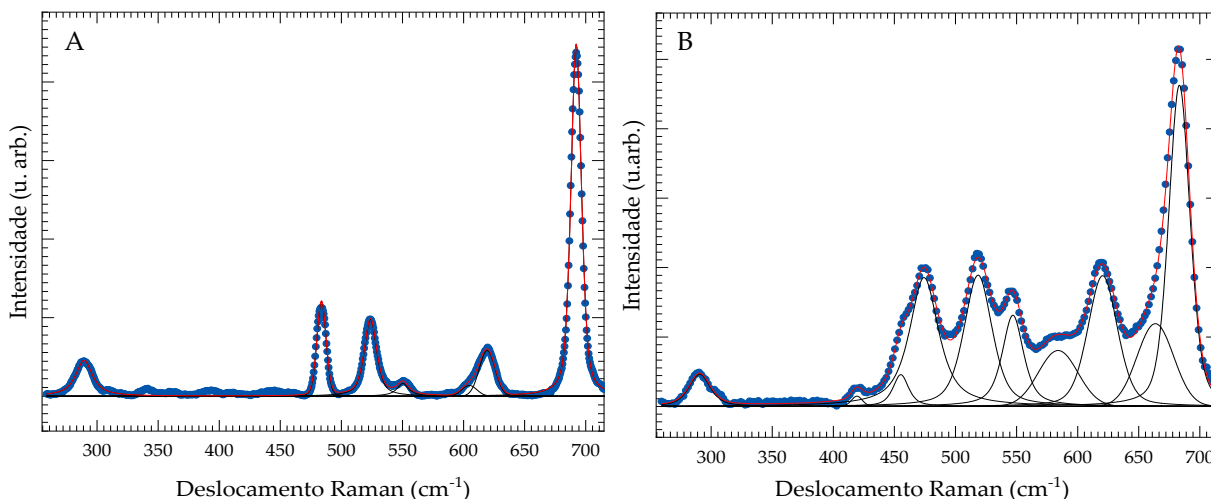
Todas as amostras de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00; 0,05; 0,10$  e  $0,15$ ) foram caracterizadas por Espectroscopia Raman. As análises destes espectros permite compreender o efeito da substituição química nos modos vibracionais da rede cristalina. Os espectros obtidos a partir desta análise estão ilustrados nas Figuras 4.7 e 4.8. No caso das amostras CCOH e CCOSG foram encontrados dez modos vibracionais em 290, 419, 455, 474, 518, 545, 600, 618, 660 e  $685\text{ cm}^{-1}$ . Esses modos vibracionais são similares ao conjunto de modos vibracionais encontrados em amostras CCO monocristalinas, filmes finos e sintetizadas pelo método de estado sólido [123–125]. Além disso, não foi observado nenhum modo vibracional referente ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Devido à complexidade da estrutura cristalina do CCO, seu espectro é ruidoso e com sobreposição de vários modos vibracionais, o que dificulta a identificação de todos os modos vibracionais. No entanto, em geral, o espectro Raman do CCO é dominado por três modos vibracionais em 300, 540 e  $630\text{ cm}^{-1}$  [51]. Picos próximos de  $290\text{ cm}^{-1}$  têm sido atribuídos às vibrações dos átomos de oxigênio, nos planos Co-O e Ca-O da camada  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$  [126]. Os picos em 545 e  $600\text{ cm}^{-1}$  são identificados como referentes aos modos vibracionais  $\text{E}_{1g}$  e  $\text{A}_{1g}$ , que se referem a vibrações de átomos de oxigênio no plano e fora do plano na camada  $\text{CoO}_2$ . Para os demais modos vibracionais não foram encontradas descrições na literatura e, deste modo, podem ser atribuídos a variações estruturais resultantes do processo de síntese.

Tem sido apontado que as intensidades relativas entre os modos vibracionais estão diretamente relacionadas ao método de síntese utilizado, sendo que enquanto as amostras sintetizadas pelo método sol-gel apresentam o modo vibracional em  $\sim 685\text{ cm}^{-1}$  mais intenso, as amostras sintetizadas pelo método de estado sólido apresentam o modo vibracional em  $290\text{ cm}^{-1}$  mais intenso. Neste trabalho o CCO foi sintetizado por duas rotas de síntese distintas e como pode ser observado na Figura 4.8, em ambos os casos as amostras apresentam o modo vibracional  $\sim 685\text{ cm}^{-1}$  mais intenso.



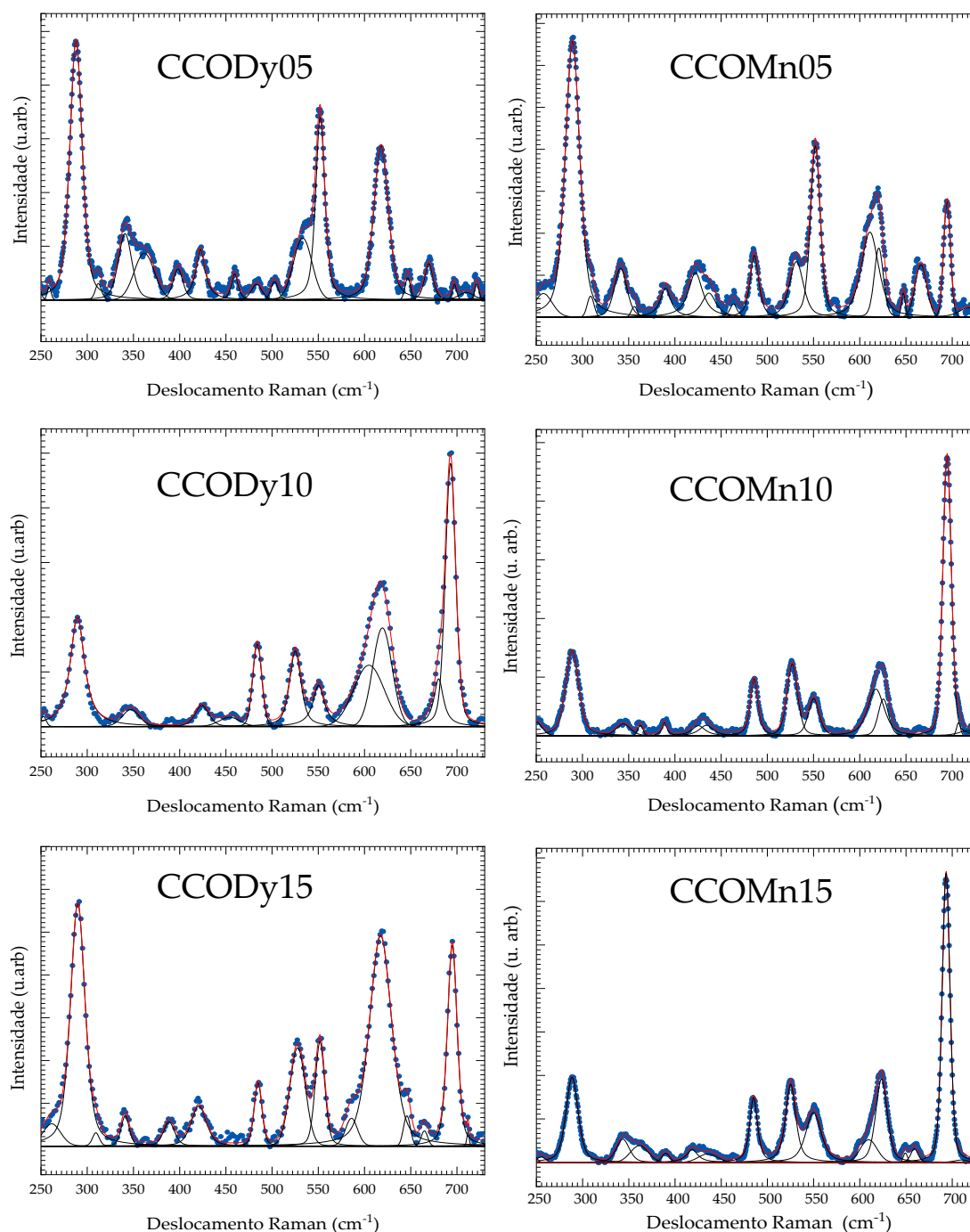
**Figura 4.7** Espectro Raman das amostra (A) sintetizada pelo método hidrotérmico (CCOH) e (B) da amostra sintetizada pelo método sol-gel (CCOSG). Na Figura as círculos em azul representam os dados experimentais, as linhas vermelhas e pretas representam os ajustes realizados. Figura do autor.



Schrade *et al.* [51] fizeram uma correlação entre alterações nos modos vibracionais e o conteúdo de oxigênio presente no CCO e observaram que quando o conteúdo de oxigênio,  $\delta$ , é  $\sim 0$ , existe um modo vibracional em torno de  $700 \text{ cm}^{-1}$ , que é praticamente extinto quando  $\delta \sim 0,15$ . Para os compostos sintetizados neste trabalho foi encontrado um modo vibracional em torno de  $613 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra CCOSG e um em torno de  $685 \text{ cm}^{-1}$  para as amostras CCOH. Desse modo, é possível inferir que estas amostras apresentam valores de  $\delta \geq 0,15$ . Com relação à diferença entre a posição do modo vibracional mais intenso, é possível também que seja resultado das modificações estruturais provocadas pelos diferentes métodos de síntese. As amostras sintetizadas neste trabalho foram submetidas a tratamentos térmicos semelhantes, sendo que a única diferença foi o tempo do tratamento (2h para CCOH e 4h para CCOSG).

Para os compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00; 0,05; 0,10$  e  $0,15$ ) os espectros Raman mostram uma modificação significativa tanto na posição quanto na intensidade dos modos vibracionais (Ver Figura 4.8). É possível verificar que as alterações foram mais significativas nos espectros das amostras CCODy05, CCOMn05 e CCoMn15. Nestes espectros verifica-se o surgimento de novos modos vibracionais na região de  $330 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , que pode ser resultado da desordem estrutural

**Figura 4.8** Espectros Raman das amostras  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $(\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta})$   $x = y = 0,05; 0,10$  e  $0,15$  sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Nas Figuras (A)-(C) estão os espectros das amostras CCOMn05-CCOMn15, respectivamente, e nas Figuras (D)-(E) estão os espectros das amostras CCODy05-CCODy15, respectivamente. Os círculos em azul representam os dados experimentais, as linhas vermelhas e pretas representam os ajustes realizadas. Figura do autor.



local promovida pelas substituições químicas de Ca por Dy e Co por Mn. Foi observado ainda o surgimento de um modo vibracional em  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ , o que leva a inferir que

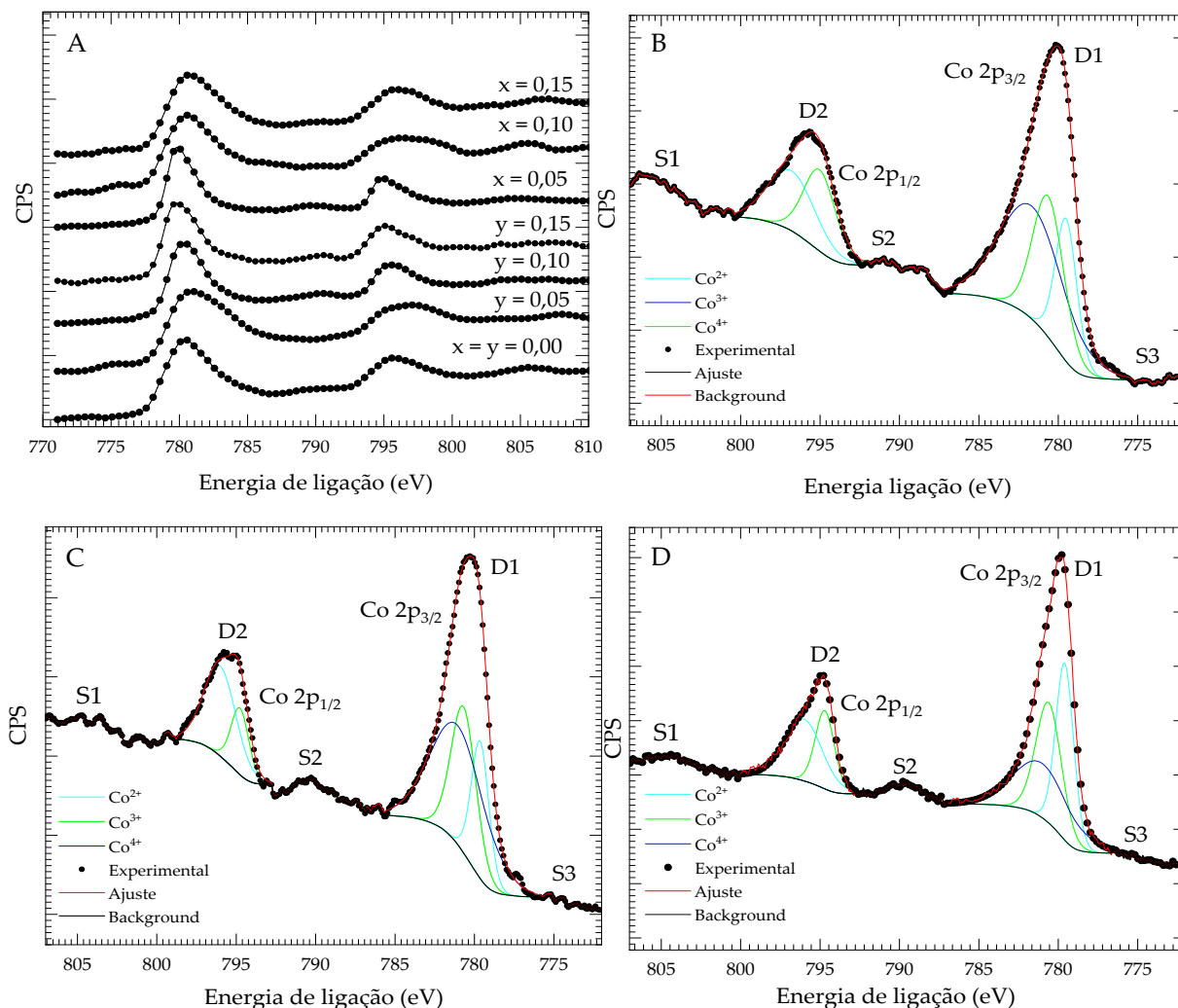
nestes compostos o conteúdo de oxigênio é de  $\delta \sim 0$ . Foram encontrados poucos estudos sobre a espectroscopia Raman em compostos CCO e CCO com substituições, mas entre esses verificou-se a presença desses picos em que alguns dos modos vibracionais estão presentes no CCO sem substituição [123, 125]. Como o espectro Raman deste composto ainda é pouco estudado, consideramos que este é um ponto em aberto, que ainda necessita de mais estudos teóricos e experimentais antes de chegar a uma conclusão definitiva.

### 4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons

As medidas de XPS foram realizadas para determinar os estados de oxidação dos íons cobaltos presentes nos compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$   $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00$ ;  $0,05$ ;  $0,10$  e  $0,15$ ) em função do aumento da substituição de Mn ou Dy. Os resultados desta análise estão ilustrados na Figura 4.9. A partir da Figura 4.9 (A) é possível verificar que todas as amostras apresentam dois picos em  $\sim 780$  e  $\sim 796$  eV, que correspondem ao  $\text{Co } 2p_{3/2}$  e  $\text{Co } 2p_{1/2}$ , respectivamente. Esses valores são similares aos obtidos para a amostra CCOSG e aos relatados na literatura para o composto CCO sintetizado pelo método de estado sólido [123, 126]. Tem sido relatado na literatura que a variação no estado de oxidação de íons Co presentes no CCO depende do método de síntese utilizado e que esta variação afeta as suas propriedades magnéticas e termoelétricas do composto [39, 74]. Para verificar os estados de oxidação destes íons foi realizado o ajuste da curva do espectro XP do Co  $2p$ . As posições dos picos encontradas nos ajustes correspondem aos valores de energia de ligação do estado de valência dos íons Co. Um exemplo dos ajustes obtidos encontra-se na Figura 4.9 e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.3. A proporção destes íons é similar para as amostras CCOH e CCOSG, que possuem uma maior concentração de  $\text{Co}^{3+}$ , sendo que a literatura relata uma maior porcentagem de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{4+}$  para amostras sintetizadas pelo método sol-gel e de estado sólido, respectivamente.

Nas Figuras 4.9 (B)-(D) é possível notar um alargamento do pico  $\text{Co } 2p_{3/2}$

**Figura 4.9** Espectros XPS dos compostos (A)  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{C}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00; 0,05; 0,10$  e  $0,15$ ) e ajustes dos picos  $\text{Co } 2p_{3/2}$  e  $\text{Co } 2p_{1/2}$  para as amostras (B)  $x = 0,10$  e (C)  $y = 0,10$ . Figura do autor.



nas amostras com substituição e o surgimento de picos satélites mais intensos em  $\sim 805$ ,  $790$  e  $705$  eV (indicados por S1, S2 e S3, respectivamente) que são atribuídos à presença de  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{4+}$ . Os espectros da borda do Mn e Dy não foram apresentados, pois não puderam ser detectados. Acredita-se que a quantidade introduzida está abaixo do limite de detecção do equipamento ou que as condições de medidas não foram adequadas para a detecção desses elementos.

Para as amostras sintetizadas nesse trabalho não ocorreram mudanças nos valores de energia de ligação dos íons Co em função das substituições. Esses valores são próximos de 779,7, 781,2 e 782,3 eV para os íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{4+}$  para o Co  $2p_{3/2}$  e  $\sim 795,0$ , e  $\sim 796,2$  eV para os íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  para o Co  $2p_{1/2}$ , respectivamente. Isso pode ser indicativo que não houve alterações significativas na estrutura cristalina dos compostos com substituição [126].

**Tabela 4.3** Porcentagem dos diferentes íons Co obtidos a partir da deconvolução dos espectros XP.

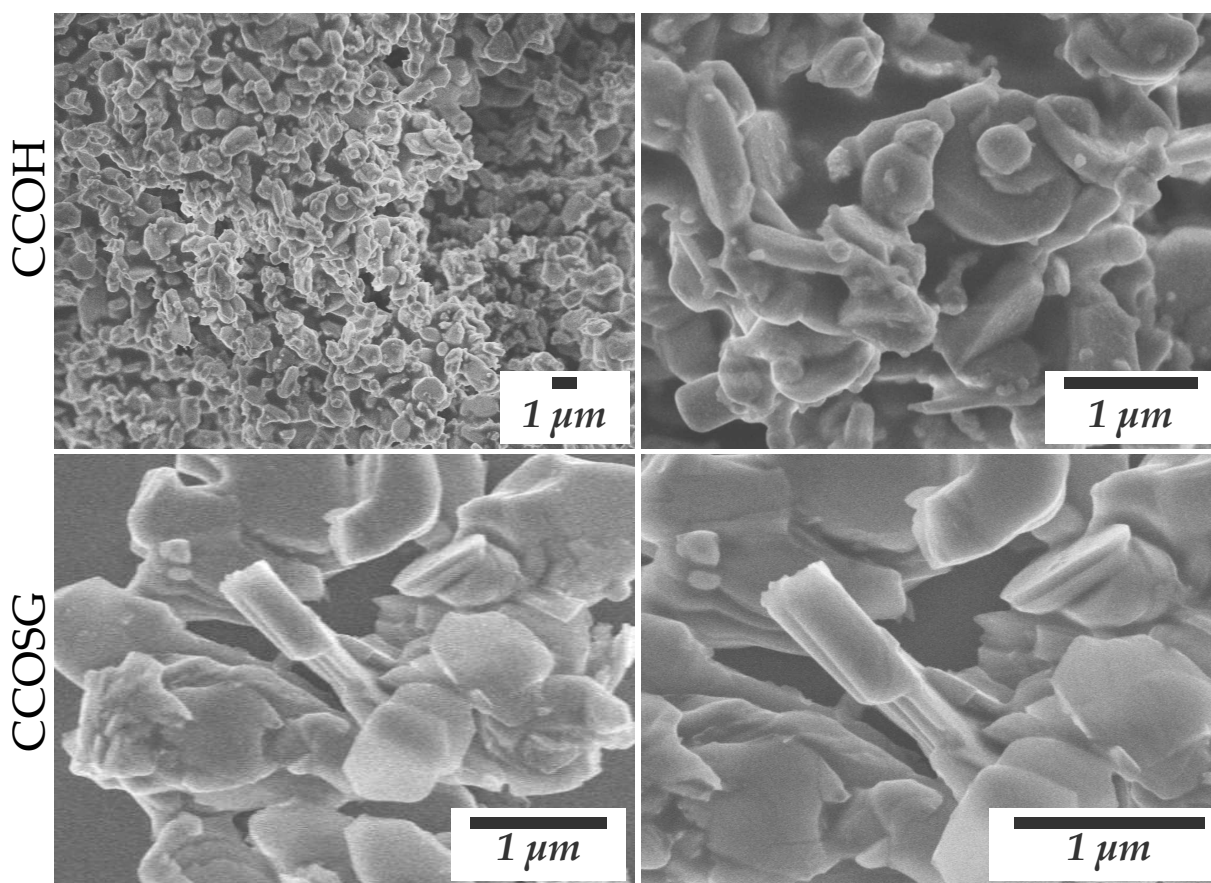
	CCOSG	CCOH	CCOMn05	CCOMn10	CCOMn15	CCODy05	CCODy10	CCODy15
% $\text{Co}^{2+}$	42,50	26,98	34,89	43,44	60,47	36,07	20,76	76,90
% $\text{Co}^{3+}$	47,04	44,67	55,26	46,82	24,89	42,63	41,49	13,32
% $\text{Co}^{4+}$	10,46	28,36	9,85	9,73	14,64	21,30	37,75	9,78

## 4.4 Microestrutura

A morfologia e o tamanho das partículas das amostras foram investigados utilizando imagens de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.10 apresenta as imagens dos compostos CCOH e CCOSG. Em uma comparação da microestrutura entre as amostras obtidas pelos métodos hidrotérmico e sol-gel observa-se que para ambos os métodos as amostras apresentam morfologia na forma de placas. No entanto, a partir destas imagens é possível verificar que a distribuição de tamanho de partículas da amostra CCOH possui duas populações de partículas: uma com tamanho variando entre 0,3 e 0,6  $\mu\text{m}$  e outra com tamanho variando entre 0,8 e 1,2  $\mu\text{m}$ . Já as amostras CCOSG apresentam uma distribuição de tamanho mais estreita e variando em  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ . Nestas imagens de MEV é possível verificar que o método de síntese parece não ter modificado o formato das partículas, mas observou-se que o método hidrotérmico

propiciou a obtenção de partículas com tamanhos menores e com uma distribuição de tamanho mais larga. Este crescimento pode indicar que o tratamento térmico em forno convencional, necessário para completar e promover a formação da fase, provocou o crescimento das partículas.

**Figura 4.10** Microscopia eletrônica de varredura da amostra CCOH submetida ao tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 230 °C durante 30 min e tratamento térmico adicional a 900 °C durante 2 h e da amostra CCOSG tratada termicamente a 900 °C por 4h. Figura do autor.

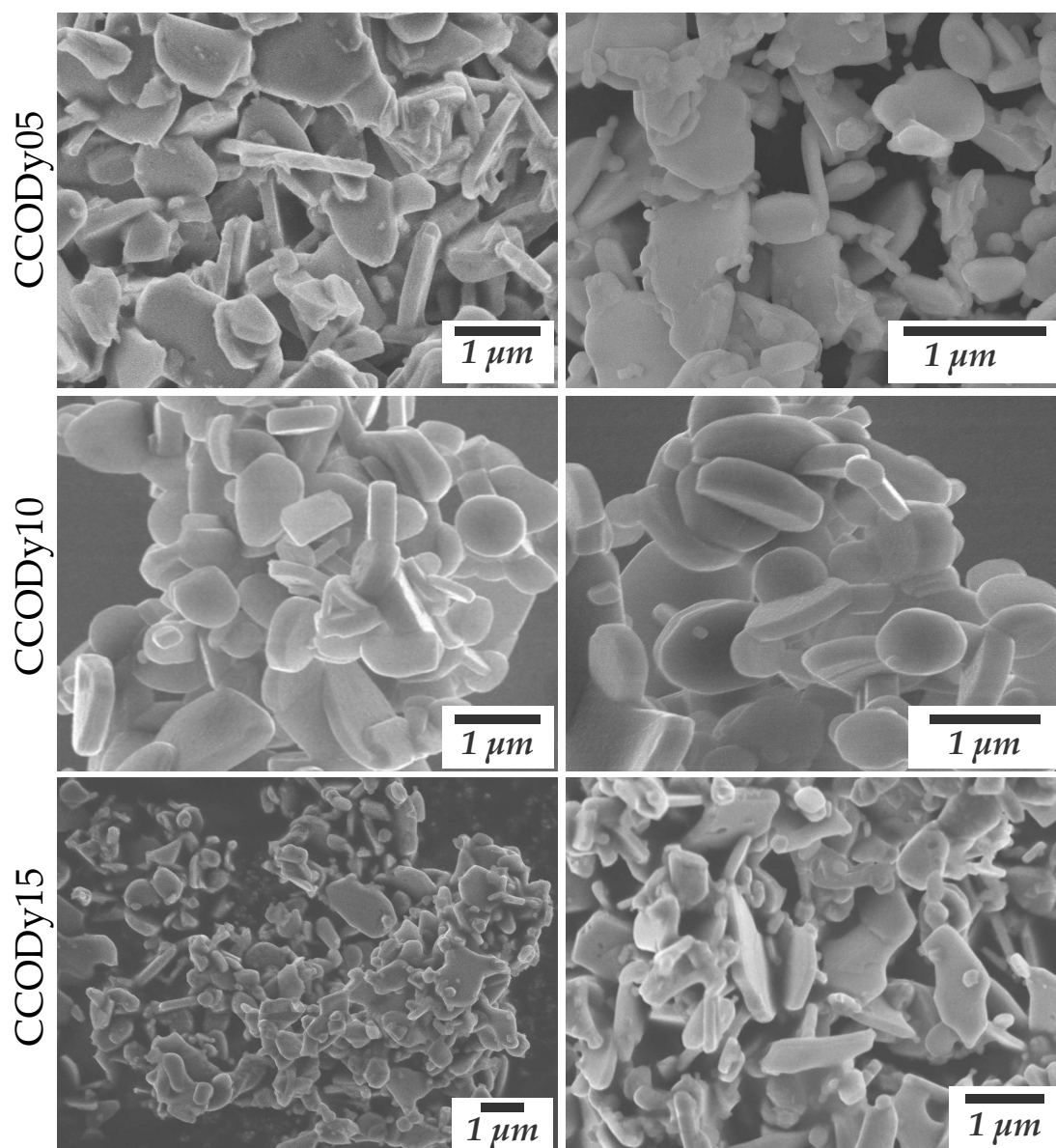


Para as amostras CCOMn e CCODy (Figuras 4.11 e 4.12) observa-se que os compostos mantiveram a morfologia em forma de placas. Nota-se a presença de partículas na forma de plaquetas de tamanho mais regular. A partir das imagens é possível verificar que houve uma redução na largura das placas com o aumento da inserção de Mn, sendo que a amostra CCOMn05 apresenta uma distribuição de tamanho variando entre 0,3 e 1,3 μm, que é semelhante ao composto sem substituição. E a amostra CCOMn15 apresentou partículas com tamanhos variando em torno de 0,5 μm.

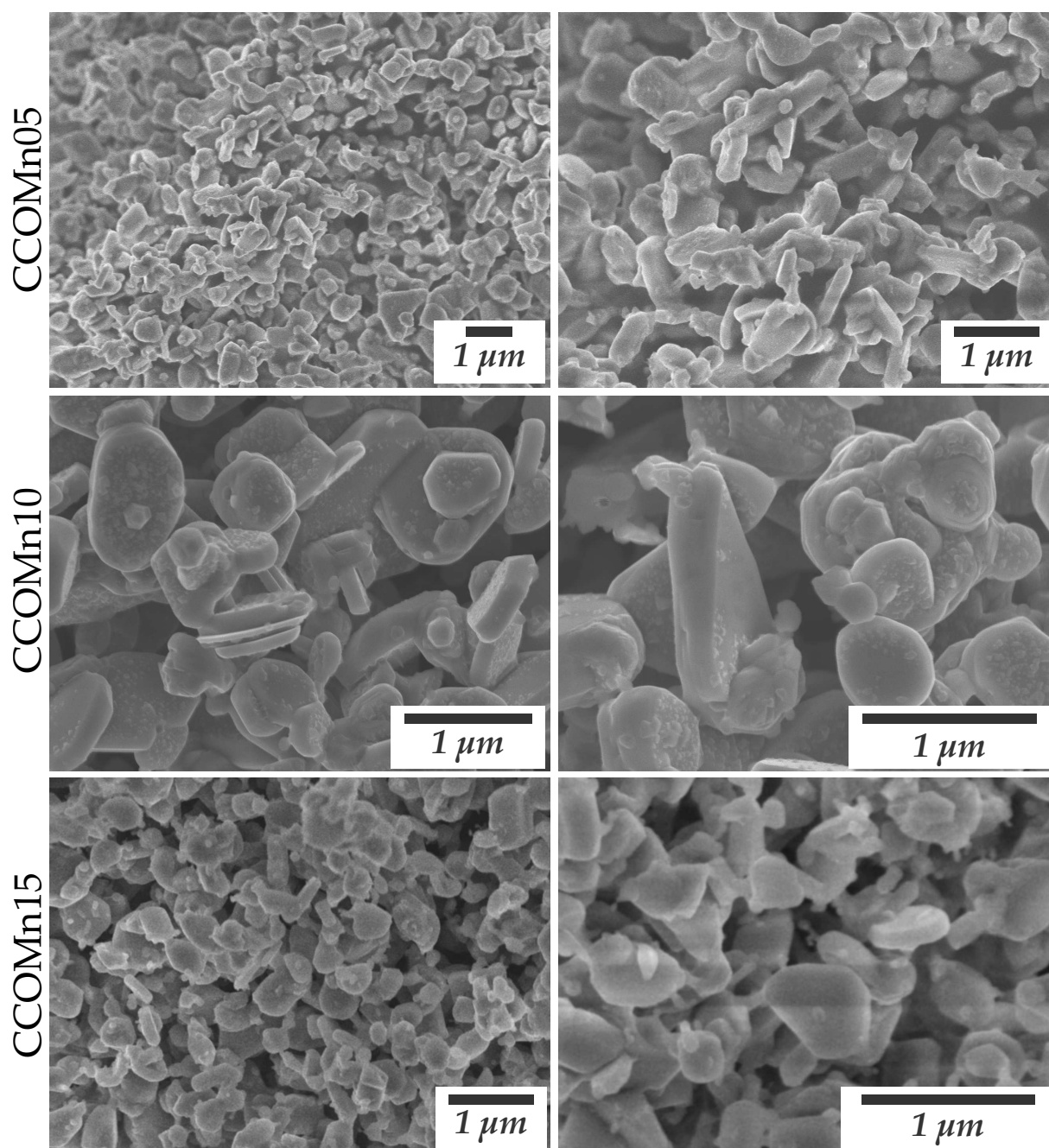


Para as amostras CCODy verificou-se que não houve alterações significativas na distribuição de tamanho para CCODy05, quando comparado com a amostra CCOH, verifica que o aumento na substituição promove um aumento na distribuição de tamanho, sendo que para as amostras com CCODy10 o tamanho varia entre 0,7 e 1,5  $\mu\text{m}$ . Já para a amostra CCODy15, além das partículas maiores, com tamanhos de até  $\sim 1,2 \mu\text{m}$ , foi observada a presença de uma população de partículas menores, com tamanho variando entre  $\sim 0,1 - 0,4 \mu\text{m}$ .

**Figura 4.11** Microscopia eletrônica de varredura das amostras CCOMn05-CCOM15 e CCODy05-CCODy15 submetidas ao tratamento térmico adicional a 900 °C durante 2 h. Figura do autor.



**Figura 4.12** Microscopia eletrônica de varredura das amostras CCOMn05-CCOM15 e CCODy05-CCODy15 submetidas ao tratamento térmico adicional a 900 °C durante 2 h.



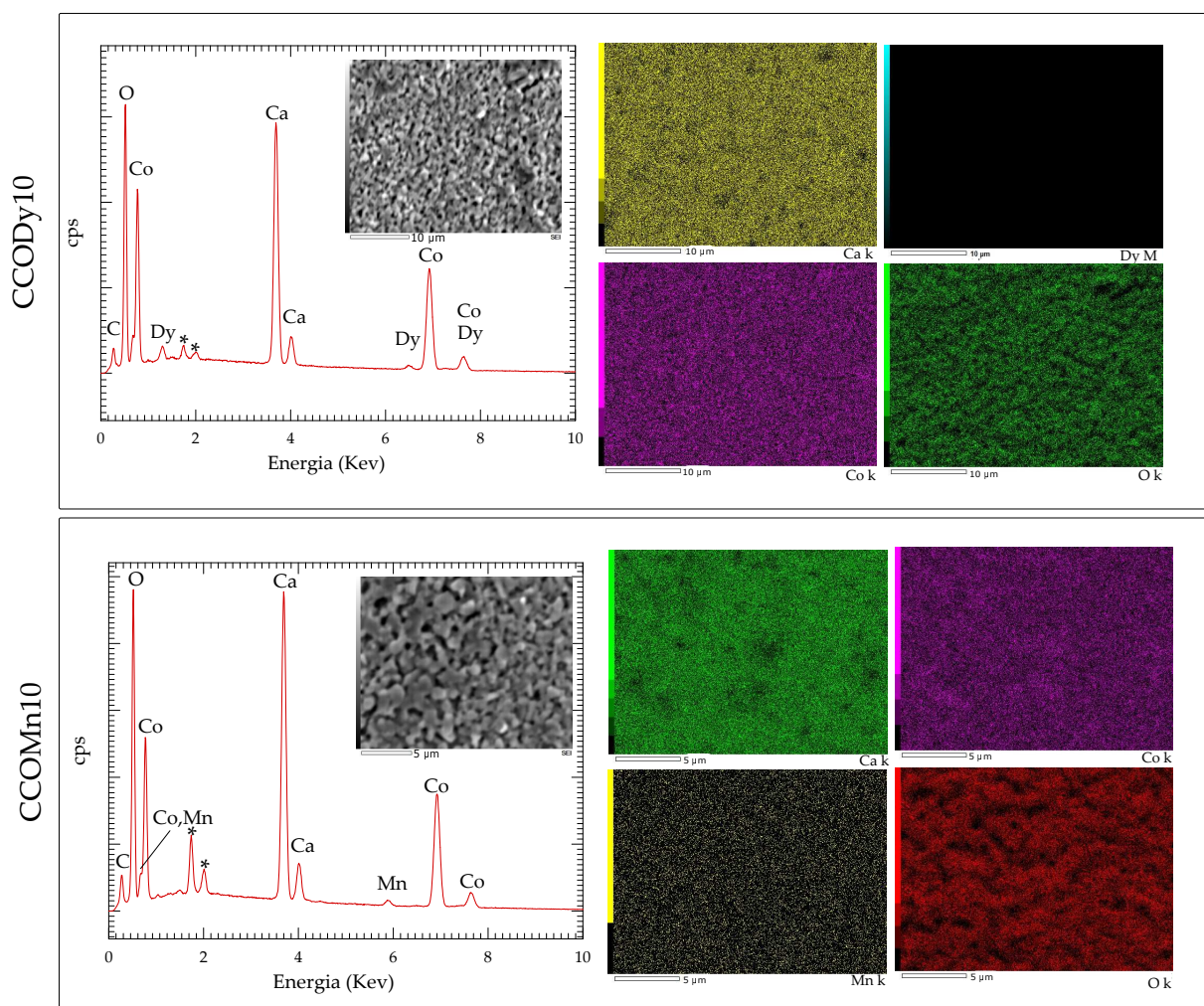
As amostras foram avaliadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV. Isso foi feito para verificar se ocorreu a segregação de Dy ou Mn, sendo que foi realizado o mapeamento de todas as amostras. Esta análise foi feita no modo de mapeamento elementar. Para isso, concomitantemente a aquisição das imagens de MEV, fez-se o mapeamento por EDS de todas as amostras. A Figura 4.13 apresenta o



mapeamento das amostras CCODy10 e CCOMn10.

A partir desses mapeamentos, foi possível observar a distribuição dos elementos Ca, Co e O na superfície destas amostras. Esta análise indica que não houve segregação de Mn e sugere que estes elementos apresentam uma distribuição homogênea. Como pode ser visto, não foi possível detectar a presença do Dy no mapeamento da amostra CCODy10. No entanto, foi possível detectar a presença desse elemento no espectro de EDS, como pode ser visto na Figura 4.13. Para as amostras CCOMn10 verifica-se a presença de Mn tanto no mapeamento quanto no espectro. Pelo mapeamento foi possível verificar ainda que este elemento distribui-se de maneira uniforme ao longo da área analisada.

**Figura 4.13** Análises EDS das amostras CCODy10 e CCOMn10. Os asteriscos indicam elementos observados e não identificados. Figura do autor.



## 4.5 Análise da Resistividade Elétrica

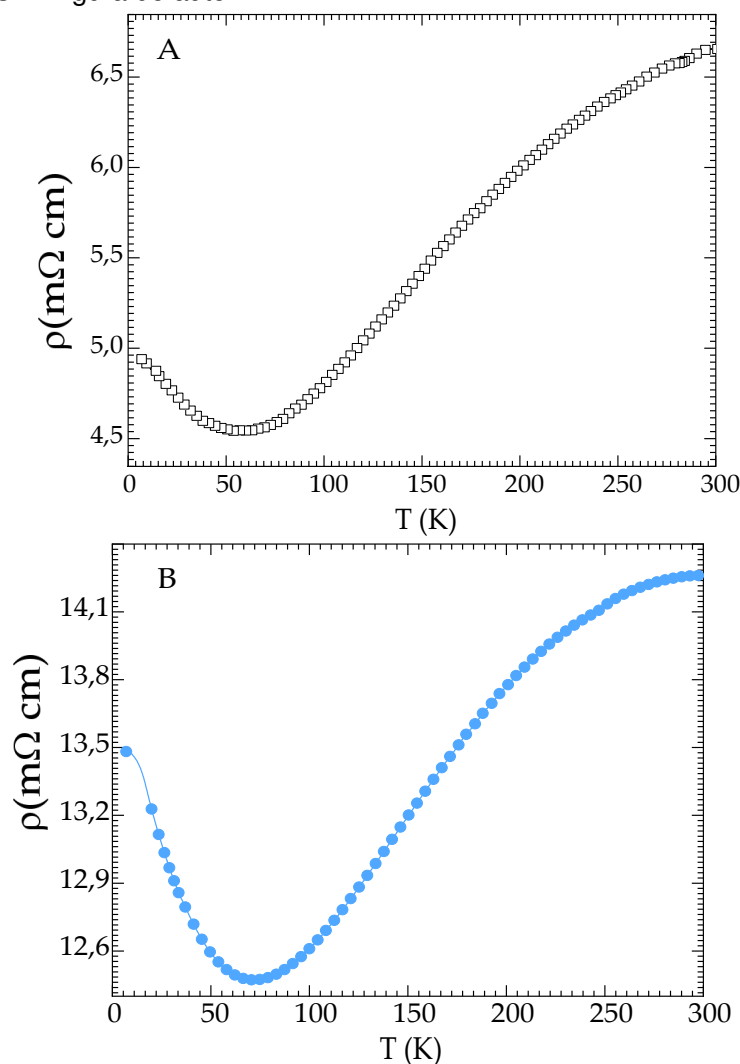
Para estudo das propriedades de transporte elétrico, foram realizadas medidas  $\rho(T)$  em função da temperatura. As Figuras 4.14 e 4.15 ilustram as curvas  $\rho(T)$  das amostras CCOH e CCOSG.

O comportamento das curvas de  $\rho(T)$  obtidas para o composto CCO podem ser divididas em ao menos três partes: (i)  $\rho$  diminui de modo não linear em relação a  $T$  até  $\sim 200$  K. (ii) Quando  $T$  varia entre 200 e 100 K,  $\rho$  segue um comportamento dependente de  $T^2$ , que implica em um comportamento de líquido de Fermi, resultado das fortes interações elétron-elétron nesta faixa de temperatura. (iii) Uma transição metal-isolante (MI) quando  $T$  entre  $\sim 100$  e 80 K, definida aqui como  $T_{min}$ . Abaixo de  $T_{min}$ , o comportamento da curva pode ser ajustado pelo modelo termicamente ativado [46, 127, 128]. A partir dos resultados apresentados na Figura 4.14 é possível ser verificado que, de um modo geral, o comportamento das curvas de  $\rho(T)$  obtidas para os compostos sintetizados neste trabalho apresentam as características descritas. Este comportamento foi também observado para compostos CCO preparados por outras rotas químicas [47, 127, 128].

Nas Figuras 4.14 (A) e (B) é possível comparar as curvas de  $\rho(T)$  para os compostos CCOH e CCOSG, as duas principais diferenças são: (i)  $T_{min}$  de  $\sim 60$  K para o composto CCOSG e de  $\sim 75$  K para o composto CCOH e, (ii) a magnitude dos valores de  $\rho(300K)$  de  $\sim 14,1$  m $\Omega$ cm para a amostra CCOH é um pouco maior do que a observada para o CCOSG de  $\rho(300K)$  de  $\sim 4,0$  m $\Omega$ cm. Esta última pode ser devido a pequena quantidade da fase  $Co_3O_4$  presente na amostra CCOH verificada por DRX. No entanto, medidas de  $\rho(T)$  para o composto CCO preparados por outras metodologias de síntese, como estado sólido e sol-gel, apresentaram valores de  $T_{min}$  na faixa de  $\sim 63$  e 75 K e também variações na magnitude de  $\rho(T)$  similares as descritas [46, 127]. Também,

de acordo com a literatura, variações na proporção de  $Co^{3+}/Co^{4+}$  podem contribuir para alterações nas propriedades de transporte, e como observado na medida de XPS destas amostras esta proporção varia consideravelmente nas amostras CCOSG e CCOH (veja Tabela 4.9).

**Figura 4.14** Curvas da resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras (A) CCOSG e (B) CCOH. Figura do autor.



Na Figura 4.15 estão as curvas de  $\rho(T)$  das amostras CCODy e CCOMn. As Figuras 4.15 (A)-(C) apresentam as curvas de resistividade dos compostos CCODy, estas curvas apresentam um comportamento similar ao observado para a amostra CCOH. No entanto, observa-se um aumento de  $T_{min}$  e mudança no coeficiente angular da região metálica. Também é possível observar que os valores de  $\rho(T)$  aumentam com o aumento de x para os compostos CCODy05 e CCODy15 e diminui para CCODy10. Na literatura

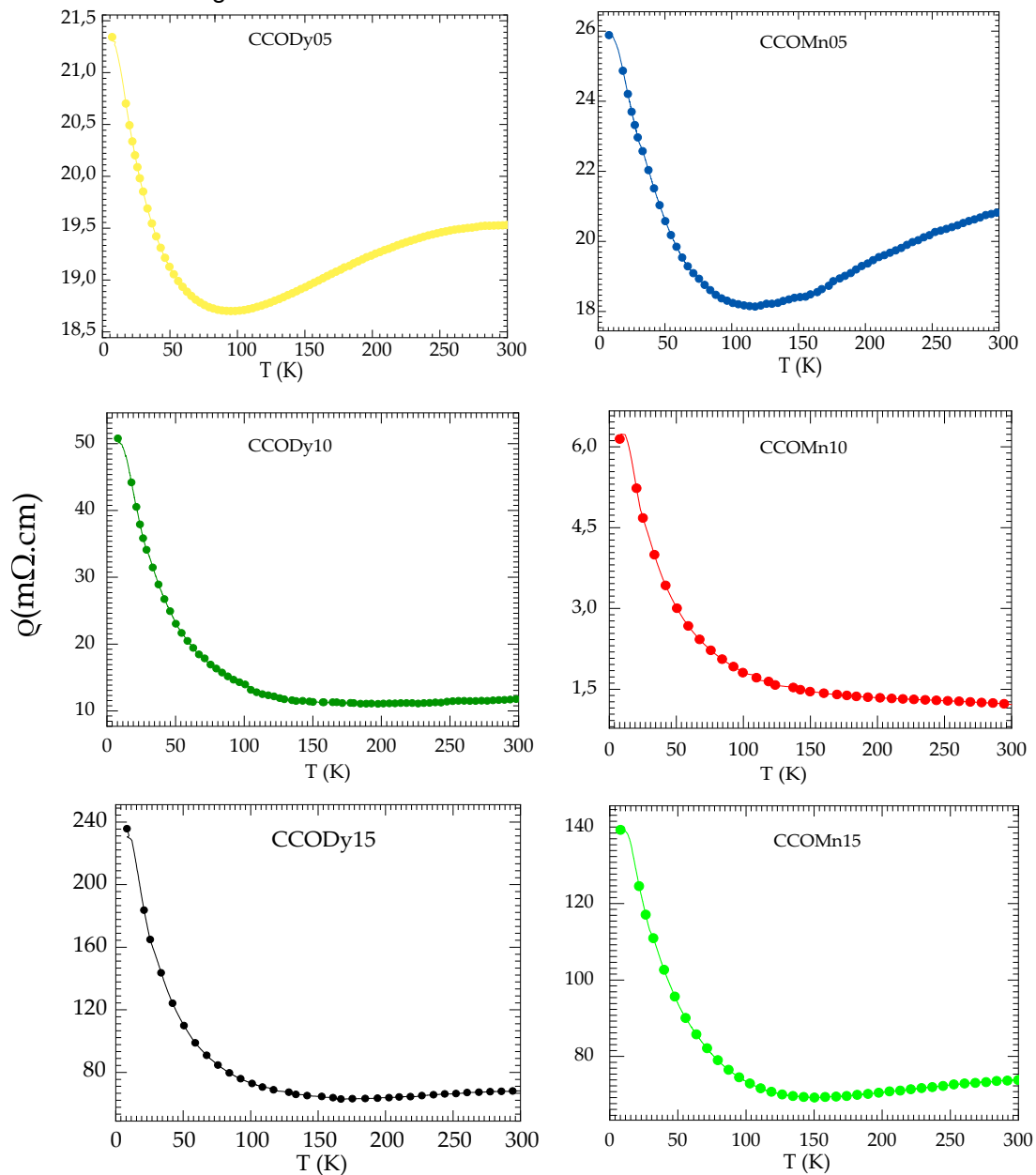
são apresentados alguns valores divergentes para a magnitude de  $\rho(T)$  do CCO com substituição de Ca por Dy. Por exemplo, Bhaskar *et al.* [129] estudaram o efeito da substituição para  $0 \leq x \leq 0,10$  e encontraram que ocorre uma redução em  $\rho(300K)$  com o aumento de  $x$ . Enquanto que Nong *et al.* [58] verificaram que  $\rho(T = 300K)$  aumenta para  $x = 0,10$ . Em outro trabalho foi observado que  $\rho(300K)$  diminui para valores de  $x$  inferiores a 0,05, e aumenta para  $x > 0,05$  [61]. As variações no valor de  $\rho(T)$  do CCODy têm sido explicadas em termos do balanço de cargas e do conteúdo de oxigênio.

A substituição do  $Ca^{2+}$  pelo  $Dy^{3+}$  na matriz do CCO introduz cargas negativas ao sistema e, conseqüentemente, deve haver uma redução na quantidade de buracos; com isso, é esperado que esta substituição promova um aumento na magnitude do valor  $\rho(T)$  [130]. Quanto ao conteúdo de oxigênio, como o CCO é um semicondutor do tipo  $p$ , então, a alta concentração de oxigênio favorece o aumento na concentração de portadores e, conseqüentemente, ocorre uma redução na resistividade. [52, 131, 132]. No entanto, Bhaskar *et al.* [129] mostraram que ocorre uma redução em  $\rho(T)$  com o aumento da substituição de Ca por Dy, para amostra com baixa concentração de oxigênio, eles propõe que essa diminuição pode estar relacionada com a mobilidade dos portadores de carga.

A partir dos resultados de Raman (Seção 4.2), observou-se, mesmo que qualitativamente, que as amostras (CCODy) sintetizadas neste trabalho apresentam uma menor concentração de oxigênio em comparação com a CCO, o que pode justificar os aumentos observados para a resistividade elétrica, mas mesmo assim foi observada uma redução em  $\rho(300K)$  para o composto CCODy10. Desse modo, estes aumentos podem estar relacionados com a desordem estrutural local que essas substituições promovem na estrutura cristalina, mas as referências citadas não apresentam um estudo mais detalhado da estrutura cristalina dos compostos sintetizados.

Por meio da análise de difração de raios X e uma análise preliminar por difração de elétrons (veja Apêndice C) foi verificado que a substituição de Ca por Dy promoveu reduções nos parâmetros de rede. Sendo assim, as variações nos valores de  $\rho(T)$  parecem depender de vários fatores como a substituição química e a metodologia

**Figura 4.15** Curvas da resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras CCODy05-15 e CCOMn05-15. Figura do autor.



de síntese (tempo, temperatura e precursores utilizados). Dada a complexidade da estrutura cristalina dos compostos CCO, estes fatores possam gerar pequenas variações estequiométricas ou promover a formação de fase secundária. Desse modo, é possível dizer que as reduções nos valores  $\rho(T)$  observadas em amostras com baixa concentração de oxigênio podem ser resultado de alguma melhora nas correlações eletrônicas promovida pelas modificações que as condições de síntese pode promover na estrutura cristalina.

As curvas de  $\rho(T)$  para os compostos CCOMn são mostradas nas Figuras 4.15 (D)-(F). Exceto para o composto CCOMn10, o efeito da substituição de Co por Mn na curva de  $\rho(T)$  foi similar àquele observado para os compostos dopados com Dy. Para este conjunto de amostras, verificou-se que a introdução de Mn na matriz de CCO promoveu um aumento na resistividade. Para o caso destes aumentos, existem alguns estudos que descrevem um comportamento similar de resistividade elétrica em 300 K [41, 61, 133]. Na análise preliminar sobre o conteúdo de oxigênio (ver Seção 4.2), foi verificado que os compostos CCOMn05 e CCMn15 aparentemente apresentam uma menor concentração de oxigênio quando comparado ao CCO, que pode justificar os aumentos em  $\rho(T)$ . Esses aumentos também têm sido explicada em termos da valência dos íons Mn [133]. Os íons Mn podem assumir três diferentes estados de oxidação,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$ . Como o aumento no valor  $\rho(T)$  sugere uma diminuição na concentração de portadores de carga, possivelmente os íons Mn presentes nos compostos sintetizados neste trabalho estejam predominante no estado de oxidação  $4^+$ , que é maior do que a valência média dos íons Co que foi estimada em  $3^+$  [41]. Esta valência média pode ser prevista a partir dos dados de XPS que mostram que ocorreu uma redução na concentração de  $\text{Co}^{4+}$  nos compostos CCOMn.

A partir dos resultados foi possível verificar que a magnitude de  $\rho(T)$  decresce linearmente com a diminuição da temperatura e ocorre um aumento abaixo de  $T_{min}$ , indicando a presença da transição MI. Isso não foi observado apenas para a curva  $\rho(T)$  da amostra CCOMn10, que apresentou um comportamento tipicamente semicondutor em toda a faixa de temperatura medida, sendo que essa alteração de comportamento não se manteve para a amostra CCOMn15. Não foi encontrada uma explicação para essa mudança de comportamento, além disso, os parâmetros de rede não apresentaram variações, comparado aos demais compostos, e o espectro Raman é similar ao do CCOH, indicando que não ocorreram alterações estruturais significativas nesse composto e esse comportamento não foi observado na curva de  $\rho(T)$  para a amostra CCOMn15.

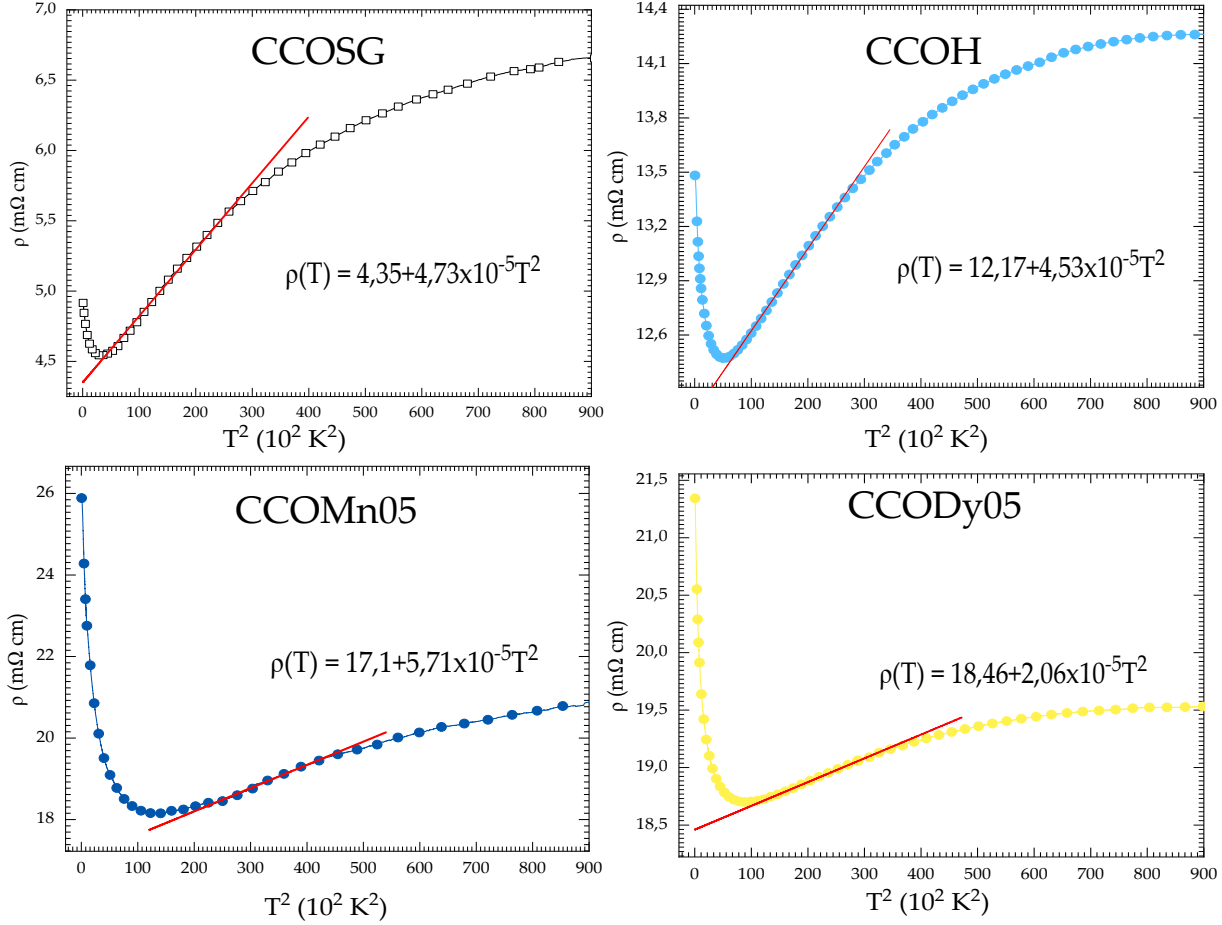
Os valores obtidos para  $T_{min}$ , estimados a partir da mudança de compor-

tamento na curva de  $\rho(T)$ , encontram-se na Tabela 4.4. Esses valores descrevem a transição MI, que tem sido explicada em termos da localização de cargas no estado IC-SDW. A temperatura de surgimento do IC-SDW e, conseqüentemente, do comportamento semicondutor, foi estimada em  $\sim 100$  K por Sugiyama *et al.* [48, 49]. Aqui, os valores obtidos para  $T_{min}$  para os compostos CCSG e CCOH são  $\sim 65$  K  $\sim 72$  K, respectivamente, são consistentes com valores já apresentados na literatura para o CCO ( $\sim 50 - 100$  K) [46, 120]. Estes valores de  $T_{min}$  aumentaram com aumento do conteúdo de Dy ou Mn, sendo que o aumento é mais pronunciado para o composto CCODy15 ( $T_{min} \sim 164$  K). Esses valores de  $T_{min}$  mais altos também já foram observados para o composto CCO com substituição no sítio do Ca ou Co [117]. Esses aumentos podem estar associados com a redução na valência média do íons Co que afeta a transição IC-SDW [48, 49].

Para verificar o comportamento de líquido de Fermi ( $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ ), foram traçadas curvas de  $\rho \times T^2$  para todos os compostos que apresentaram comportamento metálico. Um exemplo do resultado obtido a partir dos ajustes realizados por essa equação pode ser visto na Figura 4.16 e os valores obtidos para o parâmetro  $A$  encontram-se na Tabela 4.4. A partir desses ajustes foi obtido o valor do parâmetro  $A$  que é próximo de  $\sim m^{*2}/n$  [120] e a temperatura  $T^*$ , que define a transição de líquido de Fermi para metal incoerente. Esta temperatura é obtida a partir da mudança no comportamento linear nas curvas de  $\rho \times T^2$ .



**Figura 4.16** Medidas de  $\rho T^2$  das amostras sintetizadas pelo método sol-gel e pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. A identificação de cada amostra encontra-se nas Figuras. As linhas vermelhas representam os ajustes. Figura do autor.



Os valores de  $A$  e  $T^*$  obtidos para os compostos CCOSG e CCOH foram 4,73 e  $4,56 \times 10^{-5} m\Omega \text{ cm}/T^2$  e 145 e 149 K, respectivamente. Esses valores estão bastante coerentes com o valor de 142 K apresentado na literatura [46]. Verifica-se que o valor de  $A$  diminui e  $T^*$  aumenta com o aumento da substituição de Ca por Dy na amostra CCODy05. Essa redução em  $A$  indica uma redução na  $m^*$  e, portanto, um aumento na largura de banda. Assim, há um enfraquecimento das correlações eletrônicas do sistema, de modo que  $\rho(T)$  aumenta [72, 117]. Esse resultado é consistente com a redução na distância interplanar observada nas medidas de MET (veja apêndice c). Isso indica que o comportamento metálico apresentado por esses compostos não é dominado pelo espalhamento elétron-elétron. Verifica-se ainda que o valor de  $A$  aumenta e  $T^*$  diminui com o aumento da substituição de Co por Mn. Os aumentos no valor de  $A$  são resultados do



aumento na massa efetiva e/ou redução na concentração de portadores de carga, sendo que o resultado disso é um aumento em  $\rho(T)$  [120].

Em baixa temperatura ( $T < T_{min}$ )  $\rho(T)$  obedece um comportamento termicamente ativado, que segue a expressão Equação [134]:

$$\rho = \rho_0 \exp \left( -\frac{E_0}{k_B T} \right), \quad (4.1)$$

onde  $\rho_0$  é a resistividade residual e  $E_0$  é a energia de ativação. Para verificar esse comportamento as curvas de  $\rho(T)$  foram ajustadas considerando a Equação 4.1. A Figura 4.17 (A) ilustra o ajuste obtido para o composto CCOH. Em alguns casos, as faixas de temperaturas que obedecem ao comportamento termicamente ativado variam, como pode ser visto para as curvas obtidas para os composto CCODy e CCOMn nas Figuras 4.17 (B) e (C), respectivamente .

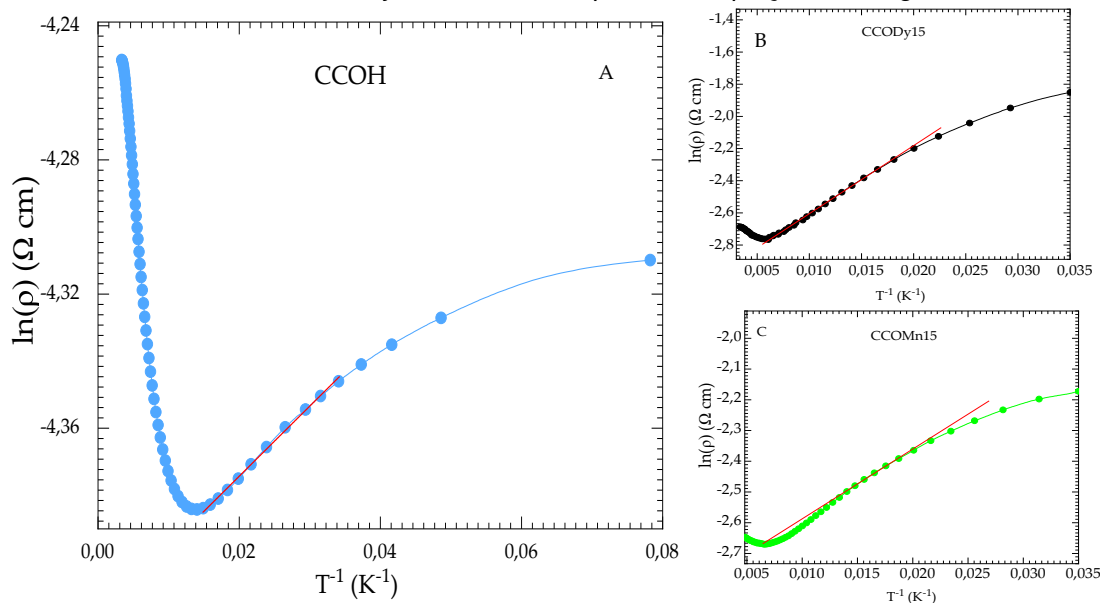
Os valores obtidos para  $E_0$  a partir desta análise para todas as amostras podem ser vistos na Tabela 4.4. É possível verificar que ocorre um aumento no valor de  $E_0$  com o aumento da substituição de Ca por Dy e Co por Mn. Os resultados obtidos para  $E_0$  estão coerentes com os valores observados para  $T_{min}$  e com os valores obtidos para a razão  $\rho(T)_{7K}/\rho(T)_{300K}$  (ver Tabela 4.4) e com valores apresentados na literatura [118, 135].

**Tabela 4.4** Valores obtidos a partir de medidas de resistividade como função da temperatura para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel e pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os valores de  $A$  e  $E_0$  foram obtidos a partir dos ajustes lineares e das relações descritas no texto.

Método	Amostra	$\rho_{7K}$ (mΩcm)	$\rho_{300K}$ (mΩcm)	$T_{min}$	$A$ (mΩcm/ $T^2$ )*	$T^*$ (K)	$E_0$ (meV)
Sol-gel	CCOSG	4,06	13,23	65	4,73	145	0,19
	CCOH	13,48	14,26	72	4,53	149	0,18
	CCOMn05	25,85	20,78	119	5,71	132	0,99
	CCOMn10	—	—	—	—	—	—
Hidrotermal	CCOMn15	139,19	74,16	152	—	—	1,9
	CCODy05	26,32	21,18	113	2,06	220	0,24
	CCODy10	50,67	12,89	197	—	—	3,82
	CCODy15	236,15	68,86	164	—	—	3,31

\*Os valores de  $A$  devem ser multiplicados por  $10^{-5}$

**Figura 4.17** Exemplo de ajuste obtido a partir de  $\ln \rho \times 1/T$ . A curva representada é para a amostra CCOH. A linha vermelha indica o ajuste realizado a partir da Equação 4.1. Figura do autor.



Como discutido anteriormente, os mecanismos de transporte observados nas curvas de  $\rho(T)$  dos compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{MnyO}_{9+\delta}$  são complicados. Entretanto, é possível observar que tanto a variação na proporção  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  quanto na estrutura cristalina resultante destas substituições químicas afetaram a temperatura  $T_{min}$  e o coeficiente angular da região metálica. Dessa forma, estudos mais aprofundados envolvendo a quantificação de número de portadores são necessários para um entendimento mais aprofundado deste ponto.

## 4.6 Condutividade Térmica

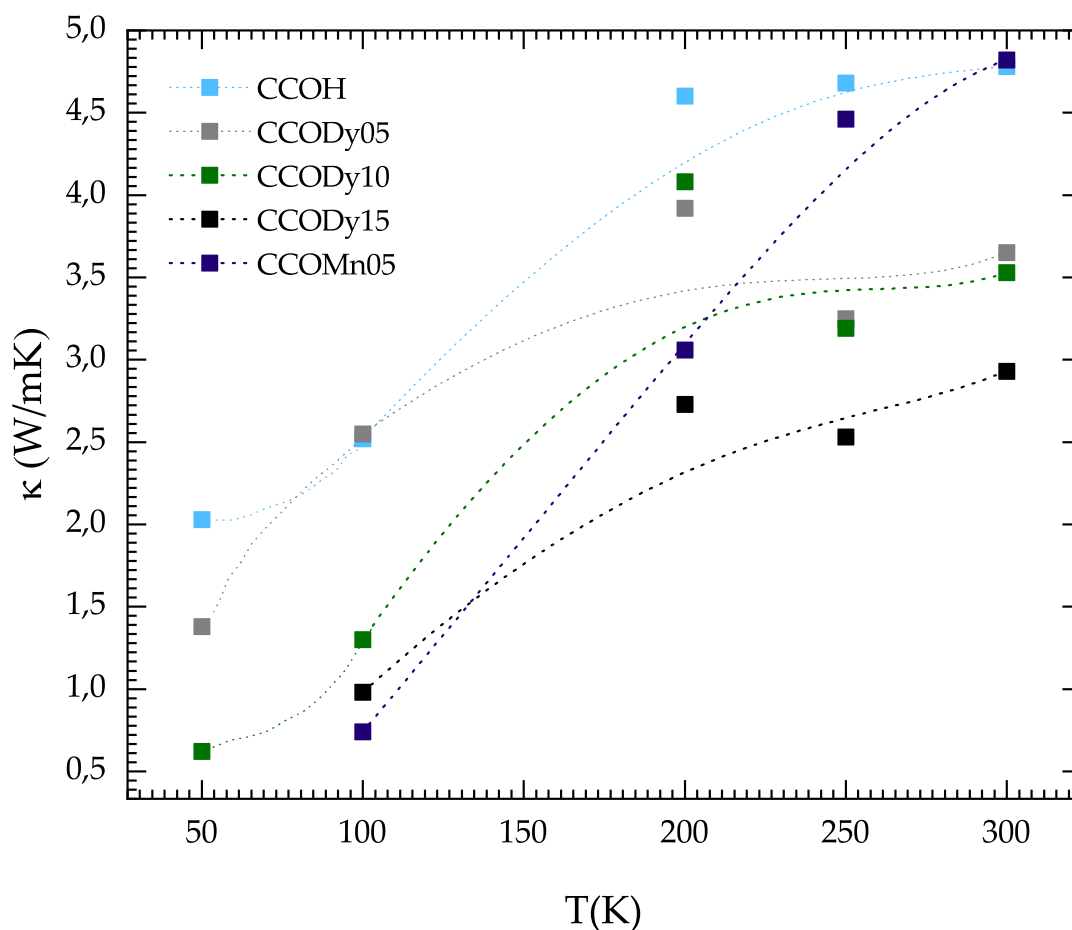
A Figura 4.18 mostra a dependência de  $k(T)$  com a temperatura para as amostras CCO, CCODy e CCOMn05 medidas entre 50-300 K. Nesta Figura verifica-se que os valores de  $k(T)$  para todos os compostos medidos aumentam com a temperatura (50-300 K), como era esperado para essa região de temperatura. As amostras CCOMn10-15 e CCOSG foram medidas apenas em 300 K e o valor de  $k(T)$  obtido para essas amostras estão na Tabela 4.5.

Na temperatura de 300 K, no caso dos compostos com substituições com Dy, verifica-se que os valores de  $k(300\text{K})$  diminuem com o aumento de  $x$ . Para o

composto CCODy15, obteve-se um valor de  $k \sim 50\%$  menor que o apresentado pelo composto CCOH, que parece em concordância com a literatura [72, 136, 137]. De fato, comportamento similar é observado para compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  que apresentam o aumento em  $k(T)$  com o aumento de temperatura entre 10-300 K e verifica-se a diminuição de  $k(T = 300\text{K})$  de  $\sim 2,3 \text{ W/Km}$  para  $\sim 1 \text{ W/Km}$  quando  $x$  aumenta de 0 para 0,03 [72].

Como foi mostrado no Capítulo 2, o valor total da condutividade térmica depende de duas contribuições, uma contribuição devido a fônons da rede ( $k_l$ ) e uma contribuição eletrônica ( $k_e$ ). Para verificar qual das duas contribuições é predominante no valor de  $k$  destas amostras, o valor de  $k_e$  foi calculado utilizando a Equação 2.8 ( $k_e = L_0\sigma T$ ). O valor de  $L_0$  utilizado foi  $2,44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ .

**Figura 4.18** Condutividade térmica das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. As linhas tracejadas servem como guia para uma melhor visualização dos valores obtidos. Os valores obtidos para as demais amostras em 300 K encontram-se na Tabela 2.5. Figura do autor.



A partir do cálculo, foi encontrado que a contribuição de  $k_e$  para a  $k(T)$  é de  $\sim 1\%$ . Desse modo,  $k$  é dominada majoritariamente pela condutividade térmica devido a rede,  $k_l$ , sendo que o valor de  $k$  pode ser influenciado pelo tamanho das partículas e pela presença de centros de espalhamentos da onda térmica, que podem surgir devido às substituições.

Como foi visto na Seção 4.4, os compostos sintetizados pelo método hidrotérmico seguido de tratamento térmico apresentaram uma distribuição de tamanho de partícula maior do que a observada na amostra CCOSG. Para os compostos CCODy, nas imagens de microscopia verifica-se que com o aumento de  $x$  surgiram partículas maiores,  $\sim 1,2 \mu\text{m}$ , mas também foi verificada a presença de partículas menores, com tamanho médio de  $\sim 0,2 \mu\text{m}$ , que não foram observadas nas imagens de MEV das demais amostras. Assim, infere-se que essas partículas menores sejam responsáveis pelo menor valor de  $k(T)$  apresentado pela amostra CCODy15.

Ainda, a redução no valor de  $k$  para substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  por íons trivalentes tem sido descrita como resultado de uma contribuição da vibração de fônons não harmônicos que surgem devido à presença de defeitos pontuais que são resultados da diferença de massa e de raio iônico entre o  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Essas impurezas funcionam como centros de espalhamentos e promovem uma redução no caminho livre médio dos fônons e isso gera uma redução no valor de  $k_l$ , conseqüentemente, a magnitude de  $k$  diminui com o aumento no nível de substituição.

Neste contexto, as reduções observadas nos valores de  $k(T)$  nos compostos CCODy15 podem ser atribuídas a presença de centros de espalhamentos introduzidos pela substituição e a presença de partículas menores. Para o composto CCODy15 apresenta um valor de  $k \sim 50\%$  menor que o apresentado pelo composto CCOH [72,136,137].

Para os compostos CCOMn foi observado um aumento na condutividade térmica com o aumento da substituição (ver Tabela 4.5). Esse resultado é diferente do esperado, pois tem sido relatado que a substituição do Co por outros metais de transição promovem redução no valor de  $k(T)$  [138]. Porém, se verificarmos as imagens de MEV dos compostos produzidos (Figura ??) e levarmos em consideração que o composto

CCOMn05 apresenta valor  $k(T)$  e partículas com tamanhos semelhantes ao do composto CCO, é possível dizer que a ausência de partículas menores nos compostos CCOMn10 e 15 podem ser responsáveis pelos aumentos observados nos valores de  $k$  para esses compostos.

## 4.7 Coeficiente Seebeck

Os coeficientes Seebeck como função do aumento na substituição para os compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0,00; 0,10$  e  $0,15$ ) e ( $y = 0,00; 0,05$  e  $0,15$ ) em 300 K estão na Figura 4.19. Nesta Figura é possível ver que o valor do coeficiente Seebeck é positivo. Isto indica que o mecanismo de condução nesta temperatura continua sendo dominado por buracos. Verifica-se ainda que a magnitude de  $S$  é sensível à variação do conteúdo de Dy e Mn, sendo que  $S$  aumenta com o aumento da substituição, exceto para o composto CCOMn05. Esses aumentos podem ser resultado das alterações na largura de banda provocadas por essas substituições e discutidas na Seção 4.5.

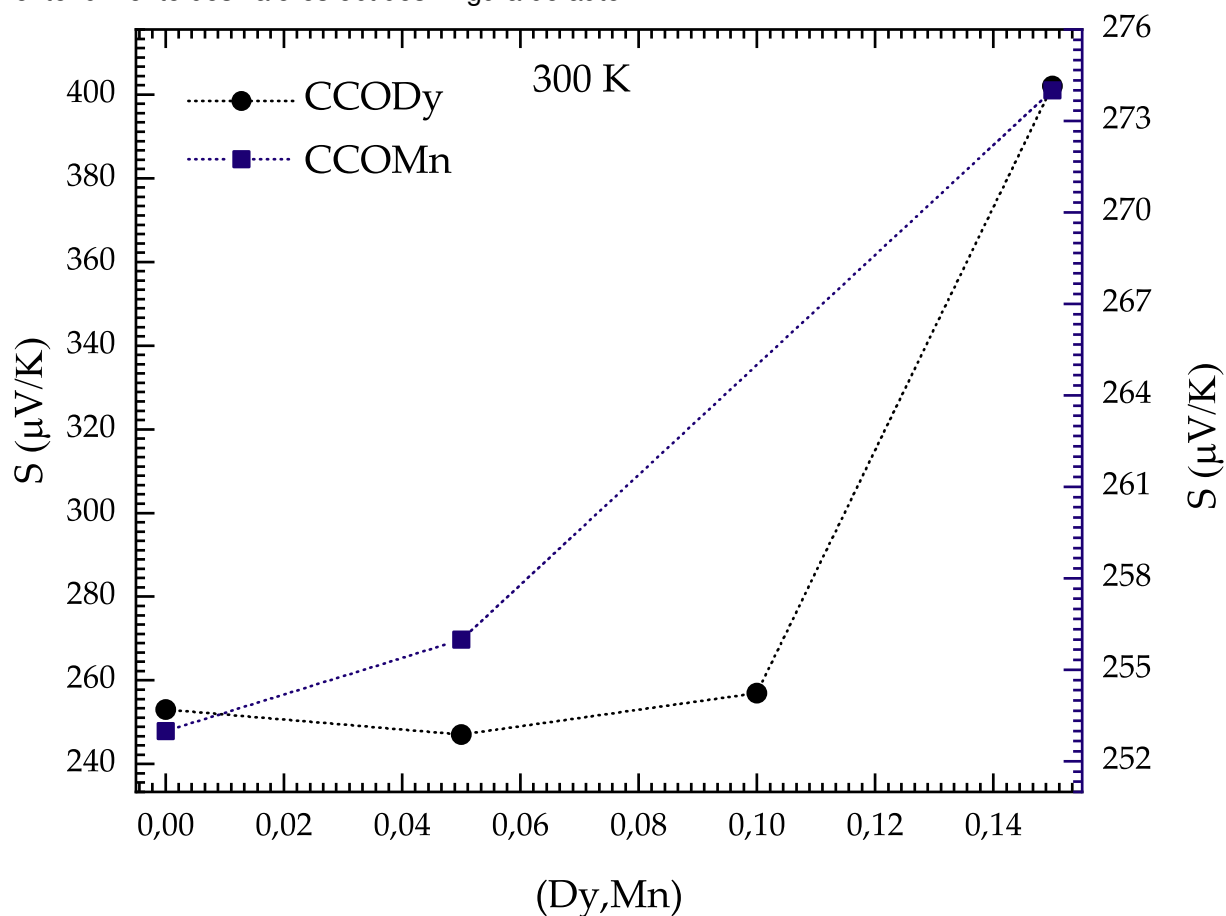
O valor obtido para  $S$  para o composto CCOH é maior do que os apresentados na literatura para o CCO ( $S \sim 140$ )  $\mu\text{V/K}$  [120]. Como os valores obtidos possuem a ordem de grandeza esperada, é possível que seja necessário aprimorar o sistema de medidas para a obtenção de medidas mais precisas. Normalmente, valores de  $S$  dessa ordem são observados em temperaturas mais altas, próximas de 800 K [110].

Mas, se comparado em termos do comportamento, verifica-se que  $S$  tende a aumentar com o aumento da substituição de Dy ou Mn. Se comparamos esse comportamento com a Equação 2.9, que mostra que o valor de  $S$  deve aumentar com a redução na concentração de  $\text{Co}^{4+}$ , de um modo geral, os valores obtidos estão consistentes com as concentrações de  $\text{Co}^{4+}$  obtidas a partir da análise de XPS. Já foi demonstrado que a substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  por íons trivalentes promove uma redução na concentração dos portadores de carga do CCO, promovendo assim o aumento em  $S$  [58, 119]. E também, como já foi discutido na Seção 4.5, a introdução do Mn na matriz do Co promove uma redução na concentração de portadores de carga e faz com que o coeficiente Seebeck

aumente.

Verificou-se também que o valor de  $S$  obtido para a amostra CCOH é da mesma ordem de grandeza do apresentado pelo CCOSG, cuja a síntese é bem estabelecida na literatura (ver Tabela 4.5). Sabe-se que as medidas de coeficiente Seebeck em baixa temperatura se mantêm aproximadamente constantes até  $\sim 100$  K. Neste trabalho foram realizadas medidas de  $S$  em temperatura mais baixas, até 200 K, e foi observado que o valor de  $S$  tende a se manter constante, como esperado. Dentro disso, o sistema de medidas confeccionado é útil para realização de medidas do coeficiente Seebeck, mas necessita de calibrações adicionais para a obtenção de valores mais precisos.

**Figura 4.19** Coeficiente Seebeck das amostras sintetizadas pelo método sol-gel e pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. As linhas tracejadas servem como guia para um melhor entendimento dos valores obtidos. Figura do autor.



## 4.8 Figura de Mérito

A partir dos valores de  $S$ ,  $k$  e  $\rho$  foi realizado o cálculo da figura de mérito adimensional,  $ZT$ . A Tabela 4.4 apresenta a dependência de  $ZT$  dos compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{C}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00; 0,05; 0,10$  e  $0,15$ ) com a substituição em 300 K e um resumo dos valores utilizados para efetuar os cálculos.

Comparando os valores de  $ZT$  obtidos para os compostos CCOH e CCOSG verifica-se que o composto sintetizado pelo método sol-gel apresentou um maior valor para  $ZT$ , a partir das propriedades observadas para os dois compostos, é provável que isso seja resultado do alto valor de coeficiente Seebeck encontrado no composto CCOSG, mas como já foi mencionado na Seção 4.7 o valor dessa medida carrega uma incerteza experimental. Desse modo, o valor de  $ZT$  dessas duas amostras não será comparado.

Em relação aos compostos com substituições, é possível comparar os valores, pois foram observadas tendências de aumento no valor do coeficiente Seebeck em função das substituições. Nesse caso, verificou-se que as amostras CCOMn apresentaram uma redução no valor de  $ZT$  com o aumento da substituição. Esse resultado não está de acordo com a literatura. Wang *et al.* [41], por exemplo, estudaram o efeito da substituição de Co por Mn para  $y = 0,05$  e  $0,1$  e verificaram que o valor de  $ZT$  aumentou com o aumento da substituição. Acredita-se que as reduções encontradas nos valores  $ZT$  destas amostras resultem das mudanças estruturais exibidas por esses compostos, com consequentemente, aumento no valor de  $\rho(T)$  que foi de  $\sim 74,1 \text{ m}\Omega\text{cm}$  para o CCOMn15 contra  $\sim 22,5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ , observada por Wang *et al.* [41]. Deve-se levar em consideração ainda que esses compostos apresentaram um alto valor de  $k$ , que também contribui para a redução no valor de  $ZT$ .

Para os compostos CCODy, observou-se que não houve uma tendência de comportamento para o valor de  $ZT$  em função das substituições, pois enquanto o composto CCODy10 apresentou um aumento no valor de  $ZT$ , foram observadas reduções para os compostos CCODy05 e 15. Embora este composto tenha apresentado uma baixa condutividade térmica e um alto coeficiente Seebeck, eles não foram suficientes

para compensar o aumento em  $\rho$  apresentado por esse composto. O maior aumento foi obtido para o composto CCODy10 que possui um valor de  $ZT \sim 30\%$  maior que o composto CCOH. Este resultado apresenta coerência com os valores de resistividade e condutividade térmica relativamente baixos apresentados por esses compostos.

**Tabela 4.5** Valores obtidos para a condutividade térmica,  $k$ , coeficiente Seebeck,  $S$  e figura de mérito,  $ZT$  para os compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,10$  e  $0,15$  e  $y = 0,00; 0,05$  e  $0,10$ ) e para o compostos sintetizado pelo método sol-gel em 300 K.

Método	Amostra	$k(T)$ (W/mK)	$S$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\rho$ ( $m\Omega\text{cm}$ )	$ZT$
Sol-gel	CCOSG	4,46	274	13,23	0,038
	CCOH	4,78	253	14,26	0,028
	CCOMn05	4,82	256	20,78	0,019
	CCOMn10	–	–	–	–
Hidrotermal	CCOMn15	7,60	270	74,16	0,004
	CCODy05	3,65	247	21,18	0,023
	CCODy10	3,53	257	12,89	0,043
	CCODy15	2,93	274	68,86	0,011

Como foi apresentado no Capítulo 2, as propriedades do CCO podem sofrer variações em razão dos métodos de síntese. Neste trabalho, destaca-se o uso do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, amplamente reconhecido por diminuir o tempo de reação em comparação com o método hidrotérmico convencional. Baseado em argumentos da literatura, foi realizado um estudo para se obter os melhores parâmetros de síntese. As etapas desse procedimento estão descritas no Capítulo 4 e resumidas




no esquema da Figura 3.2. A obtenção da fase cristalográfica foi avaliada por meio de análises estruturais, que indicaram que os materiais produzidos possuem a fase cristalográfica característica do CCO. Por fim, o desempenho termoelétrico foi avaliado para verificar a influência do método de síntese desenvolvido nas propriedades termoelétricas. Como resultado, foi observado que o CCO obtido possui características semelhantes ao CCO sintetizado pelo método sol-gel e por outros métodos relatados na literatura, ao passo que, utiliza-se um menor tempo para sua produção. Com base nos resultados obtidos, futuramente deve-se aperfeiçoar o processo desenvolvido nessa tese para reduzir ainda mais o tempo de síntese e chegar ao ideal de sua realização em uma única etapa.



# CAPÍTULO 5

## Considerações Finais

 Objetivo principal desse trabalho foi estudar os efeitos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas na formação da fase e propriedades dos compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  e  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{M}_y\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = y = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ ) que são materiais óxidos tipo *p* que possuem potencial para aplicação em dispositivos termoelétricos. Os resultados obtidos foram comparados com os da amostra de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (referência) preparadas pelo método sol-gel, cujos parâmetros de síntese já são descritos na literatura.

Foram estudados alguns parâmetros que podem influenciar na formação da fase cristalográfica e morfologia dos compostos. A evolução da formação da fase dos compostos e a morfologia foram analisadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. A partir dessas análises, observou-se que o método hidrotérmico assistido por micro-ondas em uma etapa não proporcionou a formação direta da fase do CCO, sendo que foi necessária uma segunda etapa de tratamento térmico para completar e promover a formação da fase. Foi observado também que os parâmetros de síntese utilizados durante o tratamento hidrotérmico são importantes para a formação da fase, pois em certas condições de síntese a fase cristalográfica não se forma, mesmo após o tratamento térmico prolongado (20h). De todos os parâmetros estudados (tempo, temperatura, pH do solvente, adição de agente oxidante), verificou-se que a adição do agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi essencial para obtenção destes compostos.

As análises por DRX mostraram a presença de uma fase secundária ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) persistente e que a substituição de Ca por Dy ou de Co por Mn promoveram uma pequena contração da rede cristalina, que foi confirmada por meio da análise dos difratogramas pelo método de Rietveld (veja Tabela 4.6). A partir dessa análise foi verificado também que esses compostos se cristalizam numa estrutura cristalina monoclinica (4d) com simetria  $C1m1$ , e permitiu calcular os desajustes entre as camadas desses compostos, que mostrou pouca variação em relação ao padrão utilizado e os valores já descritos na literatura. Verificou-se ainda que o limite de solubilidade de Dy e Mn nesse método de síntese é em torno de  $x=y=0,15$ . A composição destes compostos foi verificada pelas análises de EDS. O mapeamento mostrou que ocorre uma distribuição homogênea de Ca, Co e O, indicando que não existe nenhuma fase segregada.

A estrutura destes compostos também foi analisada por espectroscopia Raman, que mostrou que os modos vibracionais das amostras CCOSG e CCOH estão em concordância com dados da literatura e os espectros obtidos para as amostras com substituições sugerem que as diferenças nos modos vibracionais sejam atribuídas à incorporação de Dy e Mn na estrutura do CCO, porém, uma análise mais detalhada desses espectros é necessária para afirmar que as diferenças nos perfis dos espectros Raman das amostras modificadas seja consequência da nova composição atômica. Essa análise foi útil ainda para estimar qualitativamente o conteúdo de oxigênio presente nesses compostos. De um modo geral, foi verificado que tanto a introdução do Dy quanto e Mn promoveram uma redução no conteúdo de oxigênio desses e que pode influenciar nas propriedades e transporte eletrônico desses compostos.

A partir da análise por microscopia eletrônica de varredura observou a presença de partículas na forma de plaquetas, sendo que o tratamento térmico adicional promoveu um crescimento não uniforme das partículas. Em geral, é possível dizer que as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico apresentaram duas populações de partículas com tamanhos que variam entre 0,2 e 1,2  $\mu\text{m}$ .

Para avaliar a influência do método de síntese nas propriedades de transporte eletrônico e, conseqüentemente, no desempenho termoelétrico desses compostos foram

realizadas medidas da resistividade elétrica versus temperatura,  $\rho(T)$ . Esta análise evidenciou que o comportamento da curva  $\rho(T)$  do composto CCOH apresenta um comportamento similar aos descritos na literatura para o CCO, com temperaturas  $T_{min}$ ,  $T^*$  e resistividade em 300 K,  $\rho(300K)$ , próximos dos valores apresentados na literatura e maiores que da CCOSG. A presença de  $Co_3O_4$  na amostra CCOH que pode contribuir para o aumento na resistividade, mas também pode ser resultado das diferenças no conteúdo de oxigênio, variações  $Co^{3+}/Co^{4+}$  que levam às alterações nas propriedades de transporte elétrico.

Para os compostos com substituição de Dy e Mn, de um modo geral, verificou-se que essas substituições promoveram mudanças no comportamento da curva e aumentos em  $\rho(300K)$ , exceto para o composto CCODy10. Sendo que, essas variações em  $\rho(300K)$  para o composto CCO com substituição de Dy já foram descritas anteriormente e podem estar relacionadas com a desordem estrutural local que o método de síntese promoveu nesses compostos. Nessas amostras também foi verificado um aumento no valor de  $T_{min}$  e alto valor de  $E_0$ , indicando que houve um alargamento do *gap* de energia. Foi verificado que para substituições com  $x \geq 10$  o composto deixa de apresentar o comportamento de líquido de Fermi. Isto indica um enfraquecimento das correlações eletrônicas desses compostos. Acredita-se que talvez esse seja um efeito do método de síntese, pois as curvas de  $\rho(T)$  do composto Dy apresentadas na literatura mostram aumentos nos valores  $T^*$ , mas os compostos ainda apresentam as características de líquido de Fermi. No entanto, existem algumas divergências a respeito do efeito da substituição do Ca por Dy e esses resultados indicam que talvez, não apenas a valência do íon, mas também as condições de síntese constituam o fator determinante para essas propriedades.

Quanto aos compostos com substituição com Mn, verificou-se que, também, houve aumento em  $\rho(T)$ , mas esses aumentos não apresentaram uma tendência. Por exemplo, o composto CCOMn10 apresentou uma leve redução em  $\rho_{300K}$  em comparação com o CCO e apresentou um comportamento semicondutor em toda a faixa de temperatura medida. Já os compostos CCOMn05 e COCMn15 apresentaram aumentos

na resistividade elétrica. Apesar de divergentes, esses resultados estão coerentes com análise qualitativa da quantidade de conteúdo de oxigênio.

As características de transporte térmico foram analisadas por medidas de  $k(T)$ . Verificou-se que o composto CCO possui um valor de  $k(300K)$  ligeiramente maior, comparado com o composto CCOSG. Essa diferença pode ser avaliada em termos de tamanho das partículas, que são semelhantes. Observou-se também que os compostos CCODy apresentaram menor valor de  $k$ , que pode ser resultado tanto da presença de centros de espalhamentos criados pelo íons Dy quanto da presença de partículas de tamanho reduzido nessas amostras 0,2  $\mu m$ . Mais uma vez, para os compostos CCO, não foi observada uma tendência, mas a condutividade térmica do composto CCOMn05 é bastante próxima da observada no composto CCO. Ainda, os valores observados para o coeficiente Seebeck dessas amostras, que puderam ser avaliados apenas em termos da tendência de aumento, pois, os valores obtidos estão superestimados devido a alguma limitação no aparato experimental utilizado. Verificou-se que, de um modo geral, ocorre um aumento no valor de  $S$  com o aumento da substituição. Esses valores foram utilizados para calcular a Figura de mérito termoelétrica,  $ZT$ , desses compostos. Verificou-se, que o maior valor de  $ZT$  foi obtido para o composto CCODy10, que apresentou resistividade elétrica e condutividade térmica relativamente baixas.

A partir desses resultados, é possível dizer que o que a metodologia de síntese proposta e desenvolvida durante o curso deste trabalho é útil para síntese do CCO e CCO com substituições no sítio do Ca, que é uma metodologia mais utilizada na busca de melhorias no desempenho termoelétrico desse composto. Para substituições no sítio do Co com elementos de transição, mas o método pode ser utilizado para substituições com pequenas quantidades, em torno de 0,05. Para quantidades mais altas serão necessários estudos adicionais e algumas modificações nas condições de síntese. Pode ser realizado também alguns estudos adicionais para verificar a possibilidade de eliminar completamente a fase secundária  $Co_3O_4$ , que, dependendo do volume, pode influenciar nas propriedades de transporte eletrônico do composto. Seria útil também aperfeiçoar a etapa de tratamento térmico em forno convencional, de modo a

limitar o seu impacto no crescimento das partículas. Algumas tentativas de melhorar estas características foram realizadas, contudo, não houve tempo hábil para realizar um estudo mais aprofundado que levasse a uma conclusão que pudesse ser apresentada nesse momento.





## Sugestões de Trabalhos Futuros

Ficam as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Melhorar o modelo utilizado para realizar o refinamento de Rietveld.
- Aprimorar o sistema de medidas térmicas.
- Medir as propriedades dos compostos em temperaturas mais altas.
- Otimizar as condições de síntese para obtenção do composto em uma única etapa.



# Referências

- [1] Snyder GJ, Toberer ES. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*. 2008;7(2):105–114. [29](#), [35](#), [38](#), [39](#), [40](#), [45](#)
- [2] Chen ZG, Han G, Yang L, Cheng L, Zou J. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012;22(6):535–549. [29](#)
- [3] Orr B, Akbarzadeh A, Mochizuki M, Singh R. A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes. *Applied Thermal Engineering*. 2016;101:490–495. [30](#)
- [4] Yang J, Caillat T. Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation. *MRS Bulletin*. 2006;31(3):224–229. [30](#)
- [5] Kanatzidis MG, Hogan T, Mahanti S. Chemistry, physics, and materials science of thermoelectric materials: beyond bismuth telluride. Springer Science & Business Media; 2012. [30](#)
- [6] Ren G, Lan J, Zeng C, Liu Y, Zhan B, Butt S, et al. High performance oxides-based thermoelectric materials. *Jom*. 2015;67(1):211–221. [30](#)
- [7] Goldsmid HJ. Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation. *Materials*. 2014;7(4):2577–2592. [30](#)
- [8] Koumoto K, Wang Y, Zhang R, Kosuga A, Funahashi R. Oxide Thermoelectric materials: a nanostructuring approach. *Annual Review of Materials Research*. 2010;40(1):363–394. [30](#)
- [9] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals. *Phys Rev B*. 1997;56:R12685. [30](#), [41](#)
- [10] Rowe DM. Thermoelectrics handbook: macro to nano. CRC press; 2005. [34](#)
- [11] Funahashi R, Urata S. Fabrication and application of an oxide thermoelectric system. *International journal of applied ceramic technology*. 2007;4(4):297–307. [34](#), [42](#)
- [12] Goldsmid HJ. Introduction to thermoelectricity. vol. 121. Springer; 2010. [36](#), [47](#)
- [13] Nolas GS, Sharp J, Goldsmid J. Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. vol. 45. Springer Science & Business Media; 2013. [36](#)

- [14] Abdel-Motaleb IM, Qadri SM. Thermoelectric Devices: Principles and Future Trends. arXiv preprint arXiv:170407742. 2017;. 37
- [15] Behnia K. Fundamentals of thermoelectricity. Oxford University Press; 2015. 37
- [16] Sun J, Singh DJ. Thermoelectric properties of n-type SrTiO<sub>3</sub>. APL Materials. 2016;4(10):104803. 38
- [17] Yin Y, Tudu B, Tiwari A. Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules. Vacuum. 2017;146:356–374. 38, 41
- [18] Ioffe AF, Stil'Bans L, Iordanishvili E, Stavitskaya T, Gelbtuch A, Vineyard G. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. Physics Today. 1959;12:42. 38, 40
- [19] Slack GA. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. In: Rove DM, editor. CRC handbook of thermoelectrics. CRC PRESS; 1995. p. 407. 40, 47
- [20] Shikano M, Funahashi R. Electrical and thermal properties of single-crystalline (Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> with a Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> structure. Applied Physics Letters. 2003;82(12):1851–1853. 41
- [21] Wang Y, Sui Y, Wang X, Su W, Liu X. Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> by cold high-pressure fabrication. Journal of Applied Physics. 2010;107(3):033708. 41
- [22] He J, Liu Y, Funahashi R. Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook. Journal of Materials Research. 2011;26(15):1762–1772. 41
- [23] Cha JS, Park K. Sol-gel synthesis, microstructure, and thermoelectric properties of Ca<sub>2.8-x</sub>Bi<sub>x</sub>Dy<sub>0.2</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>. Ceramics International. 2017;43(18):16159–16166. 41
- [24] Aliabad HAR, Barzanuni Z, Sani SR, Ahmad I, Jalali-Asadabadi S, Vaezi H, et al. Thermoelectric and phononic properties of (Gd, Tb) MnO<sub>3</sub> compounds: DFT calculations. Journal of Alloys and Compounds. 2017;690:942–952. 41
- [25] Alam H, Ramakrishna S. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. Nano Energy. 2013;2(2):190–212. 41
- [26] Radhika T, Raghu N, Powrnami N, Jothi Ramalingam R, Al-Lohedan HA. Effect of Synthesis Conditions on Formation, Electrical Properties, and Seebeck Coefficient of p-Type Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9δ</sub> Thermoelectric Ceramics. Journal of Electronic Materials. 2017 Mar;46(3):1787–1793. 42, 53
- [27] Paengson S, Pilasuta P, Singsoog K, Namhongsa W, Impho W, Seetawan T. Improvement in thermoelectric properties of CaMnO<sub>3</sub> by Bi doping and hot pressing. Materials Today: Proceedings. 2017;4(5):6289–6295. 42
- [28] Roy P, Pal V, Maiti T. Effect of Spark Plasma Sintering (SPS) on the thermoelectric properties of SrTiO<sub>3</sub>:15at% Nb. Ceramics International. 2017;43(15):12809 –12813. 42

- [29] Tian T, Cheng L, Xing J, Zheng L, Man Z, Hu D, et al. Effects of sintering on the microstructure and electrical properties of ZnO-based thermoelectric materials. *Materials & Design*. 2017;132:479–485. [42](#)
- [30] Fergus JW. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32(3):525–540. [42](#)
- [31] Koshibae W, Tsutsui K, Maekawa S. Thermopower in cobalt oxides. *Phys Rev B*. 2000 Sep;62:6869–6872. [42](#), [45](#)
- [32] Moser D, Karvonen L, Populoh S, Trottmann M, Weidenkaff A. Influence of the oxygen content on thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  system. *Solid state sciences*. 2011;13(12):2160–2164. [42](#)
- [33] Van Smaalen S. Incommensurate crystallography. Oxford University Press, USA; 2007. [42](#)
- [34] Morita Y, Poulsen J, Sakai K, Motohashi T, Fujii T, Terasaki I, et al. Oxygen nonstoichiometry and cobalt valence in misfit-layered cobalt oxides. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004;177(9):3149–3155. [42](#)
- [35] Koshibae W, Maekawa S. Effects of spin and orbital degeneracy on the thermopower of strongly correlated systems. *Physical review letters*. 2001;87(23):236603. [42](#), [45](#)
- [36] Asahi R, Sugiyama J, Tani T, Xia C. Electronic structure of misfit-layered calcium cobaltite. In: *Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT 02. Twenty-First International Conference on; 2002*. p. 203–206. [43](#)
- [37] Muguerra H, Grebille D, Bourée F. Disordered misfit  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$  structure revisited *via* a new intrinsic modulation. *Acta Crystallographica Section B*. 2008;64(2):144–153. [43](#)
- [38] Yuzuru M, Mitsuko O, Takeo O, Masae K, Yoshinobu I, Yasuhiro O, et al. Modulated structure of the thermoelectric compound  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*. 2002;71(2):491–497. [43](#), [64](#), [81](#), [82](#), [85](#), [138](#)
- [39] Masset A, Michel C, Maignan A, Hervieu M, Toulemonde O, Studer F, et al. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Phys Rev B*. 2000;62. [43](#), [89](#)
- [40] Ikeda Y, Saito K, Okazaki R. Thermoelectric transport in the layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Rh}_x\text{O}_9$  single crystals. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(22):225105. [44](#)
- [41] Wang Y, Sui Y, Ren P, Wang L, Wang X, Su W, et al. Strongly Correlated Properties and Enhanced Thermoelectric Response in  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{and Cu}$ ). *Chemistry of Materials*. 2009;22(3):1155–1163. [43](#), [44](#), [47](#), [100](#), [109](#)
- [42] Huang Y, Zhao B, Ang R, Lin S, Huang Z, Tan S, et al. Enhanced Thermoelectric Performance and Room-Temperature Spin-State Transition of  $\text{Co}^{4+}$  Ions in the  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Rh}_x\text{O}_9$  System. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(22):11459–11470. [43](#)

- [43] Motrunich O, Lee PA. Superfluidity and superconductivity-Possible effects of charge frustration in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ : Bandwidth suppression, charge orders, and resurrected resonating valence bond superconductivity. *Physical Review-Section B-Condensed Matter*. 2004;69(21):214516–214516. [45](#)
- [44] Pálsson G, Kotliar G. Thermoelectric response near the density driven Mott transition. *Physical review letters*. 1998;80(21):4775. [45](#)
- [45] Tang G, Yang W, WC, Jiang Y, Wu Z, ZH Wang Z. Large increase in the spin entropy of thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  induced by Ni and Ce co-doping. *Journal of materials science*. 2015;50(4):1746–1751. [45](#), [47](#)
- [46] Limelette P, Hardy V, Auban-Senzier P, Jérôme D, Flahaut D, Hébert S, et al. Strongly correlated properties of the thermoelectric cobalt oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Phys Rev B*. 2005;71:233108. [45](#), [46](#), [96](#), [101](#), [102](#)
- [47] Guo H, Wang S, Wang L, Jin K, Chen S, Fu G, et al. Electrical properties of thermoelectric cobalt  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  epitaxial heterostructures. *Journal of Applied Physics*. 2013;113:113707. [45](#), [96](#)
- [48] Sugiyama J, Itahara H, Tani T, Brewer JH, Ansaldo EJ. Magnetism of layered cobalt oxides investigated by muon spin rotation and relaxation. *Phys Rev B*. 2002 Oct;66:134413. [45](#), [101](#)
- [49] Sugiyama J, Xia C, Tani T. 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*. 2003;67:104410. [45](#), [101](#)
- [50] Yuzuru M, Kazutaka K, Megumi A, Yasuhiro O, Yoji K, Tsuyoshi K. Low-Temperature Thermoelectric Properties of the Composite Crystal  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.34}]_{0.614}[\text{CoO}_2]$ . *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000;39:L531. [46](#)
- [51] Schrade M, Casolo S, Graham PJ, Ulrich C, Li S, Lavvik OM, et al. Oxygen nonstoichiometry in  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ : A combined experimental and computational study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(33):18899–18907. [46](#), [49](#), [53](#), [86](#), [87](#)
- [52] Karppinen M, Fjellvag H, Konno T, Morita Y, Motohashi T, , et al. Evidence for Oxygen Vacancies in Misfit-Layered Calcium Cobalt Oxide,  $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_q\text{CoO}_2$ . *Chemistry of Materials*. 2004;16(14):2790–2793. [46](#), [98](#)
- [53] Huang Y, Zhao B, Lin S, Ang R, Song W, Sun Y. Strengthening of thermoelectric performance via Ir doping in layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014;97(3):798–804. [46](#), [49](#)
- [54] Wang Y, Sui Y, Cheng J, Wang X, Su W. Efficient room temperature thermoelectric characteristics of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Ag}_y$  composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008;41(4):045406. [47](#), [83](#)
- [55] Fu Y, Zhao B, Huang Y, Yang J, Dai J, Zhou M, et al. Spin-glass and spin-fluctuation in Mo-doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  system. *Solid State Communications*. 2011;151(13):933–937. [47](#), [48](#), [49](#)

- [56] Altin S, Bayri A, Demirel S, Aksan MA. Thermal conductivity and magnetic properties of the B substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Current Applied Physics*. 2014;14(4):590–595. [47](#)
- [57] Tang G, Xu F, Zhang D, Wang Z. Improving the spin entropy by suppressing  $\text{Co}_4^+$  concentration in thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . *Ceramics International*. 2013;39(2):1341–1344. [47](#)
- [58] Nong NV, Liu CJ, Ohtaki M. High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(3):977–981. [47](#), [98](#), [107](#)
- [59] Yao Q, Wang DL, Chen LD, Shi X, Zhou M. Effects of partial substitution of transition metals for cobalt on the high-temperature thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . *Journal of Applied Physics*. 2005;97(10):103905. [48](#)
- [60] Torres MA, Rasekh S, Bosque P, Constantinescu G, Madre MA, Diez JC, et al. Decrease of electrical resistivity in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric ceramics by Ti doping. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015;26(2):815–820. [48](#)
- [61] Rasekh S, Torres MA, Constantinescu G, Madre MA, Diez JC, Sotelo A. Effect of Cu by Co substitution on  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013;24(7):2309–2314. [48](#), [98](#), [100](#)
- [62] Diez JC, Torres MA, Rasekh S, Constantinescu G, Madre MA, Sotelo A. Enhancement of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric properties by Cr for Co substitution. *Ceramics International*. 2013;39(6):6051–6056. [48](#)
- [63] Wu T, Tyson TA, Bai J, Pandya K, Jaye C, Fischer D. On the origin of enhanced thermoelectricity in Fe doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *J Mater Chem C*. 2013;1(26):4114–4121. [48](#), [83](#)
- [64] Tang GD, Wang ZH, Qiu XNXL, Xing L, Du YW. Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  with Lu substitution. *J Mater Sci*. 2010;45(15):3969–3973. [48](#)
- [65] Bhaskar A, Lin ZR, Liu CJ. Thermoelectric and magnetic properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$  with  $x = 0.00, 0.05, 0.07, 0.10$  and  $0.15$ . *Materials Research Bulletin*. 2013;48(11):4884–4888. [49](#)
- [66] Kenfaui D, Chateigner D, Gomina M, Noudem JG. Texture, mechanical and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;490(1):472–479. [49](#)
- [67] B'uttner G, Populoh S, Xie W, Trottmann M, Hertrampf J, Dobeli M, et al. Thermoelectric properties of  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}][\text{CoO}_2]_{1.62}$  as a function of Co/Ca defects and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  inclusions. *Journal of Applied Physics*. 2017;121(21):215101. [49](#), [53](#)
- [68] Sotelo A, Constantinescu G, Rasekh S, Torres MA, Diez JC, Madre MA. Improvement of thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  using soft chemistry synthetic methods. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32(10):2415–2422. [49](#)



- [69] Sopicka-Lizer M, Smaczyński P, Kozłowska K, Bobrowska-Grzesik E, Plewa J, Altenburg H. Preparation and characterization of calcium cobaltite for thermoelectric application. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005;25(12):1997–2001. [49](#), [50](#), [77](#)
- [70] Gunes M, Ozenbas M. Effect of grain size and porosity on phonon scattering enhancement of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;626(13):360–367. [49](#)
- [71] Qi X, Fan Y, Zhu D, Zeng L. Fabrication and characterization of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  nanoparticles by sol-gel method. *Rare Metals*. 2011;30(1):111–115. [49](#), [50](#), [52](#), [77](#)
- [72] Klirat G, Aksan MA, Rasekh S, Madre MA, Diez JC, Sotelo A. Decrease of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  thermal conductivity by Yb-doping. *Ceramics International*. 2015;41(10, Part A):12529–12534. [49](#), [53](#), [102](#), [105](#), [106](#)
- [73] Yin Y, Saini S, Maggini D, Tian K, Tiwari A. Thermoelectric response of porous  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  prepared by an eco-friendly technique. *Ceramics International*. 2017;43(12):9505 – 9511. [49](#)
- [74] Demirel S, Altin E, Oz E, Altin S, Bayri A. An enhancement ZT and spin state transition of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  with Pb doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;627:430 – 437. [49](#), [52](#), [80](#), [89](#)
- [75] Delorme F, Martin CF, Marudhachalam P, Guzman G, Ovono DO, Fraboulet O. Synthesis of thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics with high ZT values from a  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ -layered double hydroxide precursor. *Materials Research Bulletin*. 2012;47(11):3287–3291. [49](#), [51](#), [52](#)
- [76] Delorme F, Ovono DO, Marudhachalam P, Martin CF, Fraboulet O. Effect of precursors size on the thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics. *Materials Research Bulletin*. 2012;47(5):1169–1175. [50](#)
- [77] Agilandeswari K, Kumar AR. 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. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014;364(0):117–124. [50](#), [52](#)
- [78] Katsuyama S, Takiguchi Y, Ito M. Synthesis of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics by citric acid complex and hydrothermal hot-pressing processes and investigation of its thermoelectric properties. *Materials Transactions*. 2007;48(8):2073–2078. [50](#)
- [79] Zhang YF, Zhang JX, Lu QM, Zhang QY. Synthesis and characterization of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  nanoparticles by citrate sol-gel method. *Materials Letters*. 2006;60(20):2443–2446. [50](#), [59](#)
- [80] Constantinescu G, Torres MA, Rasekh S, Bosque P, Madre MA, Diez JC, et al. Thermoelectric properties in  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_9$  ceramics. *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional & Bioceramics*. 2015;114(6):303–308. [51](#), [52](#)
- [81] Yin T, Liu D, Ou Y, Ma F, Xie S, Li JF, et al. Nanocrystalline thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics by sol-gel based electrospinning and spark plasma sintering. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(21):10061–10065. [52](#)



- [82] Yadav GG, David A, Favaloro T, Yang H, Shakouri A, Caruthers J, et al. Synthesis and investigation of thermoelectric and electrochemical properties of porous  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  nanowires. *J Mater Chem A*. 2013;1(38):11901–11908. [53](#)
- [83] Byrappa K, Yoshimura M. History of hydrothermal technology. In: Yoshimura KB, editor. *Handbook of Hydrothermal Technology*. Norwich, NY: William Andrew Publishing; 2001. p. 53 – 81. [54](#)
- [84] Somiya S, Roy R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*. 2000;23(6):453–460. [54](#)
- [85] Hayes BL. *Microwave synthesis: chemistry at the speed of light*. CEM Publishing: Matthews, NC; 2002. [54](#), [55](#), [56](#)
- [86] Zhu YJ, Chen F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chemical Reviews*. 2014;114(12):6462–6555. [54](#)
- [87] Conner WC, , Tompsett GA. How could and do microwaves influence chemistry at interfaces? *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008;112(7):2110–2118. [54](#)
- [88] Kappe CO, Dallinger D, Murphree S. *Practical microwave synthesis for organic chemists*. Wiley-VHC; 2007. [55](#), [56](#)
- [89] Jensen KMO. *Watching materials form: particle formation and growth in hydrothermal synthesis [Dissertation]*. Aarhus University; 2012. [56](#)
- [90] Zhang J, Li H, editors. *Perovskite: crystallography, chemistry and catalytic performance*. Novascience, Hauppauge (USA); 2013. [57](#), [76](#)
- [91] Hayashi H, Hakuta Y. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water. *Materials*. 2010;3(7):3794. [57](#)
- [92] Adschiri T, Hakuta Y, Sue K, Arai K. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions. *Journal of Nanoparticle Research*. 2001;3(2):227–235. [57](#)
- [93] Biasotto G, Simoes AZ, Foschini CR, Zaghete MA, Varela JA, Longo E. Microwave-hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 2011;46(12):2543–2547. [57](#)
- [94] Chen C, Cheng J, Yu S, Che L, Meng Z. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. *Journal of Crystal Growth*. 2006;291(1):135–139. [57](#)
- [95] Tang P, Kuang D, Yang S, Zhang Y. Hydrothermal synthesis and the structural, morphologic and magnetic characteristics of Mn doped bismuth ferrite crystallites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016;27(3):2594–2600. [57](#)
- [96] Huang ST, Lee WW, Chang JL, Huang WS, Chou SY, Chen CC. Hydrothermal synthesis of  $\text{SrTiO}_3$  nanocubes: characterization, photocatalytic activities, and degradation pathway. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014;45(4):1927–1936. [57](#)

- [97] da Silva LF. Síntese e caracterização do composto  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  através do método hidrotermal assistido por micro-ondas [phdthesis]. Universidade de São Paulo; 2013. 57
- [98] Xu H, Joung MR, Kim JS, Nahm S, Kang MG, Kang CY, et al. Synthesis of homogeneous  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  nanorods using hydrothermal and post-heat treatment processes. *Chemical Engineering Journal*. 2012;211-212(0):16–21. 57
- [99] Xu H, Joung MR, Kim JS, Nahm S, Kang MG, Kang CY, et al. Synthesis of homogeneous  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  nanorods using hydrothermal and post-heat treatment processes. *Chemical Engineering Journal*. 2012;211-212(0):16–21. 57, 76
- [100] Ji K, Dai H, Deng J, Song L, Xie S, Han W. Glucose-assisted hydrothermal preparation and catalytic performance of porous  $\text{LaFeO}_3$  for toluene combustion. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;199(0):164–170. 57
- [101] Leal SH, Sczancoski JC, Cavalcante LS, Escote MT, Matos JME, Santos MRMC, et al. Structural and morphological characteristics of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  powders obtained by polymeric precursor method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2009;53(1):21–29. 59
- [102] Zhang Y, Zhang J, Lu Q. Rapid synthesis of  $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  textured ceramics by coprecipitation method and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;399(1-2):64–68. 60
- [103] Petříček V, Dušek M, Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 2014;229(5):345–352. 64
- [104] Dasgupta T, Umarji AM. Apparatus to measure high-temperature thermal conductivity and thermoelectric power of small specimens. *Review of Scientific Instruments*. 2005;76(9):094901. 68, 69, 70, 72
- [105] Kim HJ, Skuza JR, Park Y, King GC, Choi SH, Nagavalli A. System to Measure Thermal Conductivity and Seebeck Coefficient for Thermoelectrics. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=201300017>: NASA; 2012. 68, 72
- [106] Dobrovinskaya ER, Lytvynov LA, Pishchik V. Sapphire: material, manufacturing, applications. Springer Science & Business Media; 2009. 72
- [107] Kraemer D, Chen G. A simple differential steady-state method to measure the thermal conductivity of solid bulk materials with high accuracy. *Review of Scientific Instruments*. 2014;85(2):025108. 73
- [108] Pei J, Chen G, Zhou N. Hydrothermal synthesis, characterization, electronic structure, and thermoelectric properties of  $(\text{Ca}_{0.85}\text{OH})_{1.16}\text{CoO}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*. 2009;130(4). 76
- [109] Culebras M, Torán R, Gómez CM, Cantarero A.  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  semiconducting nanostructures: morphology and thermoelectric properties. *Nanoscale Research Letters*. 2014;9(1):1–5. 76

- [110] Sotelo A, Rasekh S, Torres MA, Bosque P, Madre MA, Diez JC. Effect of synthesis methods on the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric ceramic performances. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015;221(0):247–254. [77](#), [107](#)
- [111] Lima CGM, Silva RM, de M Aquino F, Raveau B, Caignaert V, Cesário MR, et al. Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application. *Materials Chemistry and Physics*. 2017;187(0):177–182. [78](#)
- [112] Miclau M, Bokinala K, Miclau N. Low-temperature hydrothermal synthesis of the three-layered sodium cobaltite  $\text{P3-Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0.60$ ). *Materials Research Bulletin*. 2014;54(0):1–5. [79](#)
- [113] Huang Y, Zhao B, Hu X, Lin S, Ang R, Song W, et al. Enhanced electronic correlation and thermoelectric response by Cu-doping in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  single crystals. *Dalton Trans*. 2012;41(36):11176–11186. [80](#)
- [114] Bhaskar A, Liu CJ, Huang LC. Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$  with  $x = 0.00, 0.05, 0.10$ , and  $0.15$ . *Journal of Electroceramics*. 2013;31(1):129–133. [82](#)
- [115] Morimura T, Hasaka M, Kondo Si, Nakashima H, Maeda H. Microstructures and Thermoelectric Properties of Sintered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Based Oxide. *Journal of Electronic Materials*. 2012 Jun;41(6):1217–1221. [82](#)
- [116] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. 1976;32(5):751–767. [83](#)
- [117] Huang Y, Zhao B, Lin S, Ang R, Sun Y. Enhanced Thermoelectric Performance Induced by Cr Doping at Ca-Sites in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  System. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014;97(11):3589–3596. [83](#), [101](#), [102](#)
- [118] Huang Y, Zhao B, Hu X, Lin S, Ang R, Song W, et al. Enhanced electronic correlation and thermoelectric response by Cu-doping in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  single crystals. *Dalton Trans*. 2012;41(36):11176–11186. [83](#), [103](#)
- [119] Cho JY, Kwon OJ, Chung YK, Kim JS, Kim WS, Song KJ, et al. Effect of Trivalent Bi Doping on the Seebeck Coefficient and Electrical Resistivity of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Journal of Electronic Materials*. 2015 Oct;44(10):3621–3626. [83](#), [107](#)
- [120] Saito K, Okazaki R. Electron correlation effect in the thermoelectric oxide  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017;56(4):043201. [83](#), [101](#), [103](#), [107](#)
- [121] Kwon OJ, Jo W, Yoon S, Shin D, You H, Choi K, et al. Relation between Seebeck Coefficient and Lattice Parameters of  $(\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_3)_x\text{CoO}_2$ . *Journal of electronic materials*. 2012;41(6):1513–1518. [83](#)
- [122] Tian R, Zhang T, Chu D, Donelson R, Tao L, Li S. Enhancement of high temperature thermoelectric performance in Bi, Fe co-doped layered oxide-based material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;615(0):311–315. [84](#)

- [123] Huang Y, Zhao B, Lin S, Sun Y. Enhanced Thermoelectric Performance Induced by Misplaced Substitution in Layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015;119(15):7979–7986. 86, 89
- [124] An M, Yuan SK, Wu Y, Zhang QM, Luo XG, Chen XH. Raman spectra of a misfit layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  single crystal. *Phys Rev B*. 2007;76(2):024305. 86
- [125] Zhu XB, Chou SL, Wang L, Li Q, Shi DQ, Wang JZ, et al. Self-Oriented  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Thin Film as an Anode Material for Enhanced Cycling Stability of Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2009;12(9):A176–A180. 86, 89
- [126] Park K, Hakeem DA, Cha JS. Synthesis and structural properties of thermoelectric  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  powders. *Dalton Trans*. 2016;45(16):6990–6997. 86, 89, 91
- [127] Bhattacharya S, Rayaprol S, Singh A, Dogra A, Thinaharan C, Aswal DK, et al. Low temperature thermopower and electrical transport in misfit  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  with elongated c -axis. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008;41(8):085414. 96
- [128] Takenaka K, Shiozaki R, Okuyama S, Nohara J, Osuka A, Takayanagi Y, et al. Coherent-to-incoherent crossover in the optical conductivity of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : Charge dynamics of a bad metal. *Phys Rev B*. 2002 Feb;65(9):092405. 96
- [129] Bhaskar A, Jhang CS, Liu CJ. Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  with  $x=0.00, 0.02, 0.05$ , and  $0.10$ . *Journal of electronic materials*. 2013;42(8):2582–2586. 98
- [130] Wang Y, Sui Y, Cheng J, Wang X, Su W, Liu X, et al. Doping-Induced Metal-Insulator Transition and the Thermal Transport Properties in  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ . *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(11):5174–5181. 98
- [131] Luo X, Chen X, Wang G, Wang C, Xiong Y, Song H, et al. Effect of oxygen content on the transport properties and magnetoresistance in  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_{0.62}[\text{CoO}_2]$  single crystals. *arXiv preprint cond-mat/0412298*. 2004;. 98
- [132] Liu H, Yu Z, Gu Y, Chen Y. Effect of micro-structure on electrical transport properties in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics. *Rare Metals*. 2011;30(1):77–80. 98
- [133] Chen JL, Liu YS, Liu CJ, Huang LC, Dong CL, Chen SS, et al. Effect of Mn doping on the physical properties of misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(13):135418. 100
- [134] Zhao B, Sun Y, Lu W, Zhu X, Song W. Enhanced spin fluctuations in  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$  single crystals. *Physical Review B*. 2006;74(14):144417. 103
- [135] Zhao BC, Sun YP, Song WH. Magnetic and transport properties in the Ti doped cobaltite  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$  ( $\leq x \leq 0.8$ ) single crystals. *Journal of Applied Physics*. 2006;99(7). 103
- [136] Ahmed F, Munir A, Khan AS, Chaudhry AA, Anis-ur Rehman M. Facile synthesis and conduction mechanism in RE-substituted oxide systems for enhanced thermoelectric performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015 Oct;26(10):7460–7467. 105, 106

- [137] Demirel S, Avci S, Altin E, Altin S, Yakinci ME. Enhanced thermoelectric properties induced by chemical pressure in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . *Ceramics International*. 2014;40(4):5217–5222. [105](#), [106](#)
- [138] Wang Y, Sui Y, Wang X, Su W, Liu X. Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  by cold high-pressure fabrication. *Journal of Applied Physics*. 2010;107(3):033708. [106](#)
- [139] Mitchell DRG. DiffTools: Electron diffraction software tools for DigitalMicrograph. *Microscopy Research and Technique*. 2008;71(8):588–593. [138](#)



# Apêndices

# Apêndice A

## Parâmetros utilizados para síntese hidrotermal assistida por micro-ondas

Condições de tempos e temperaturas utilizados no tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas na síntese do composto  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  na ausência de peróxido de hidrogênio

Teste	Tempo (min)	Temperatura (°C)	KOH (mol/L)
1	30	200	2,0/0,65
	60	200	2,0 /0,65
	120	200	2,0/0,65
2	30	230	0,65
	60	230	0,65
3	30	250	0,65
	60	250	0,65

Parâmetros utilizados na síntese hidrotermal assistida por micro-ondas do composto  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Teste	Tempo (min)	Temperatura (°C)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (% vol.)	KOH (mol/L)	Razão Ca:Co
1	30	230	10	0,65	0,75
	60	230	10	0,65	0,75
	120	230	10	0,65	0,75
2	30	230	20	0,65	0,75
	30	250	20	0,65	0,75
3	30	230	50	0,65	0,75
	30	250	50	0,65	0,75
4	30	230	20	0,65	0,76

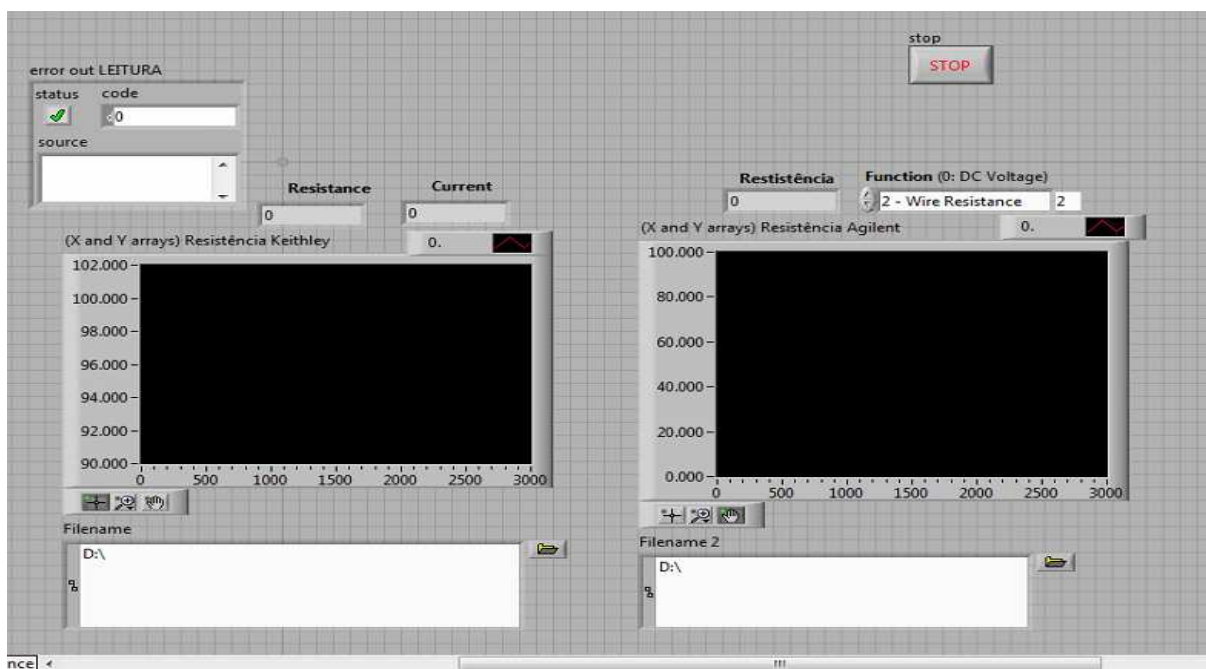




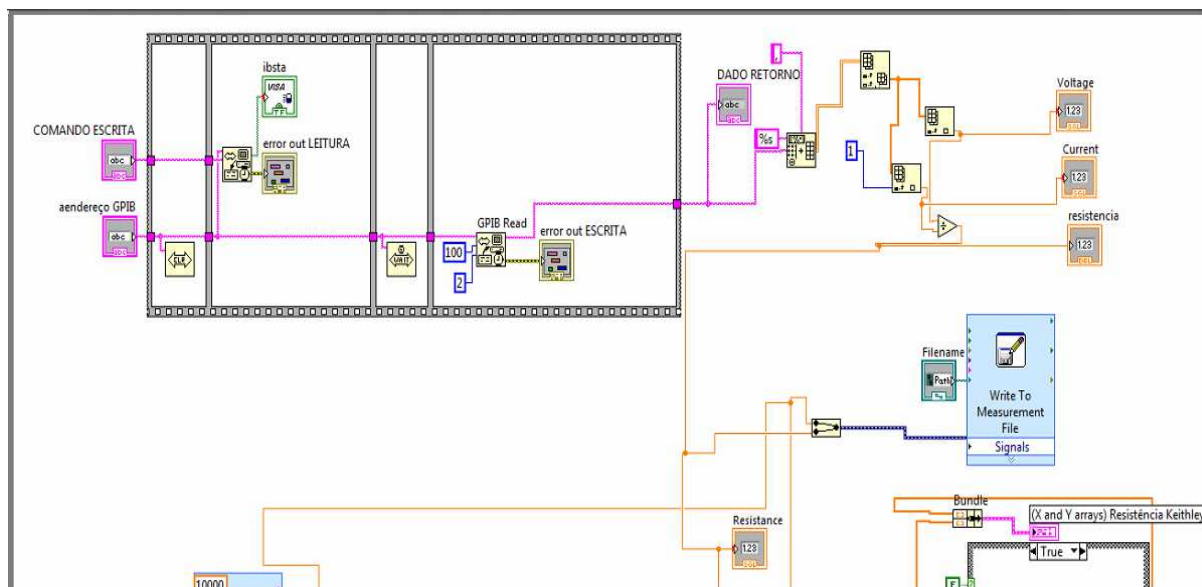
## Apêndice B

Rotina para aquisição de dados de medida de resistência versus tempo desenvolvida no *Labview*.

Painel de visualização do programa *LabView* desenhado para obtenção de medidas de resistividade elétrica como função do tempo.



Parte do diagrama de blocos do programa *LabView* desenhado para obtenção de medidas de resistividade elétrica como função do tempo.

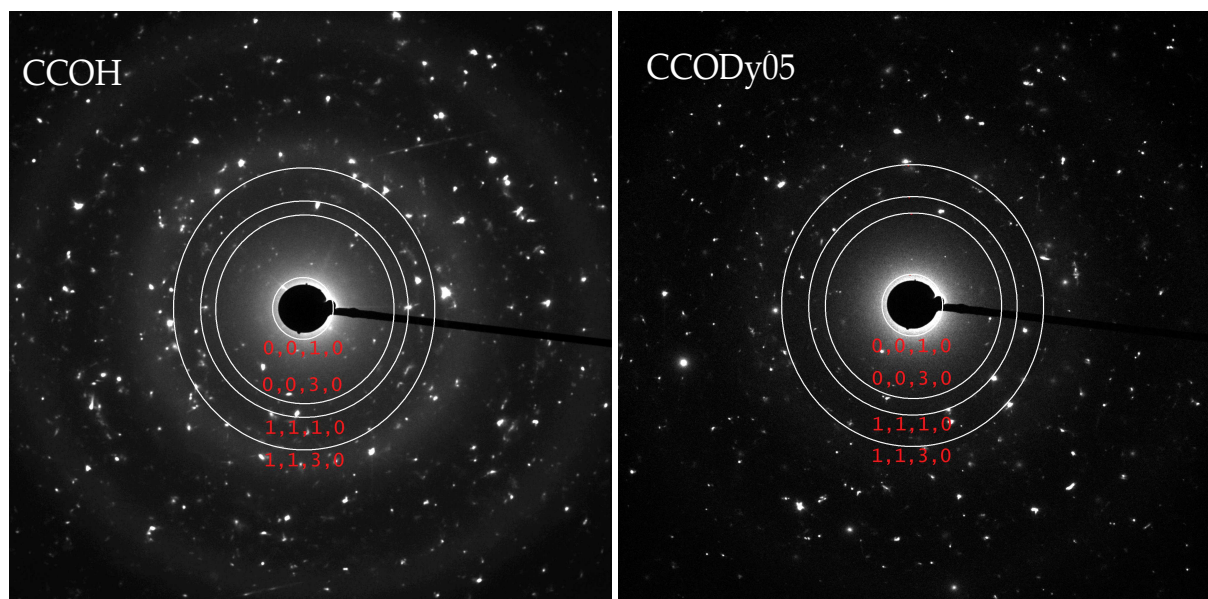


Detalhe parcial do diagrama de blocos desenhado a partir do programa *LabView* para aquisição de dados de resistência versus tempo.

## Apêndice C

A Figura mostra os padrões de difração de elétrons para os compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0,00$  e  $0,05$ ). A Tabela mostra as distâncias interplares obtidas para as amostras com  $x = 0,00$ ;  $0,05$  e  $0,10$ . Os padrões de difração de elétrons foram indexados com o auxílio do software Gatan Microscopy Suite<sup>®</sup>, associado ao plugin DIFFTOOLS [139]. E utilizando os parâmetros estruturais propostos por Miyazaki *et al.* [38]. A partir dessa ferramenta foi possível determinar os valores das distâncias interplanares e dos respectivos índices hkl. Esses dados estão resumidos na tabela.

Medidas de Difração de elétrons para os compostos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ .



Distância interplanar obtida a partir dos dados de difração de elétrons na direção  $c$ .

hkl	CCOH	CCODy05	CCODy10	CCODy15	Literatura
001	0,727	10,69	10,664	10,81	10,734
003	3,575	3,565	3,554	3,43	3,578
110	2,438	2,432	2,413	3,19	2,431
111	2,341	2,336	2,413	3,00	2,335
113	1,949	1,945	2,318	2,35	1,947