

MceMge39-005

Sinterização em micro-ondas de cerâmicas termoelétricas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dopadas com bismuto

Almeida, V.H.P.S.(1); Thomazini, D.(1); Gelfuso, M.V.(1); Eiras, J.A.(2);
(1) UNIFEI; (2) UFSCar;

O estudo sobre materiais termoelétricos vem ganhando significativa relevância na busca por energias limpas. A eficiência da conversão de calor em energia elétrica é indicada pela Figura de Mérito (ZT) do material, a qual é proporcional à condutividade elétrica (σ) e ao coeficiente Seebeck (S), e inversamente proporcional à condutividade térmica (K). Dentre estes, as cerâmicas à base de cobaltita de cálcio, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO, exibem potencial interesse dada sua peculiar e complexa estrutura que implicam em alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica. Sua estrutura complexa, com camadas condutoras elétricas de CoO_2 , com Co^{3+} e Co^{4+} , alternadas por camadas isolantes térmicas de Ca_2CoO_3 , com Co^{2+} , favorecem a condução por meio de buracos eletrônicos. No entanto, os valores de ZT destas cerâmicas ainda são impeditivos para sua aplicação comercial e, por isso, dopagens destes materiais têm sido propostas. Assim, neste trabalho, cerâmicas com a composição $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$, foram sintetizadas por meio da reação de estado sólido a partir da mistura dos precursores Bi_2O_3 , CaCo_3 e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com posterior calcinação realizada a $700^\circ\text{C}/4\text{ h}$. Discos prensados a partir deste pó foram sinterizados pelos métodos convencional, ao ar (CONV/Ar) ou em atmosfera de oxigênio (CONV/ O_2), ou por sinterização assistida por micro-ondas (MW), ao ar. As cerâmicas sinterizadas em micro-ondas, a $960^\circ\text{C}/15\text{min}$, foram comparadas com amostras sinterizadas a $960^\circ\text{C}/9\text{h}$, convencionalmente, em atmosfera de oxigênio ou ar atmosférico. As densidades das amostras foram obtidas com base no princípio de Arquimedes. As caracterizações de condutividades térmicas e elétricas foram determinadas pela técnica do laser pulsado e método de quatro pontos, ambas a temperatura ambiente, respectivamente. As amostras MW apresentaram densidade média de $59,03 \pm 2,92\%$, $\sigma = 1097,67 \pm 26,39\text{S/m}$ e $K = 1,14\text{W/m.K}$. Para as amostras CONV/ O_2 , os valores de densidade média foram $55,47 \pm 0,83\%$ e de σ foram 3060S/m , além de um $K = 1,23\text{W/m.K}$. Os valores de densidade média e σ das amostras CONV/Ar foram, respectivamente, $63,5 \pm 1,25\%$ e $1028,5 \pm 114,5\text{S/m}$, apresentando um $K = 1,47\text{W/m.K}$. Amostras MW resinterizadas a $960^\circ\text{C}/9\text{h}$, convencionalmente, em ar ou oxigênio, obtiveram densificação de 71,57 e 56,67%, σ de 873 e 2471S/m e K de 1,49 e $1,23\text{W/m.K}$, respectivamente. Amostras CONV/ O_2 e CONV/AR resinterizadas em micro-ondas apresentaram, respectivamente, densificações de 55,27 e 66,14%, σ de 868,5 e 1049S/m e K de 0,97 e $1,22\text{W/m.K}$. Os resultados revelam que, embora a densificação tenha sido afetada pelos processos de resinterização, a condutividade elétrica mostrou-se altamente influenciada pela atmosfera de sinterização utilizada. A sinterização bem como a resinterização em atmosfera de oxigênio, apresentaram os maiores valores de condutividade elétrica, enquanto a resinterização ao ar, causou a diminuição desta propriedade, provavelmente, em função da concentração de vacâncias de oxigênio formada nas cerâmicas.