

PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CaMnO_3 EM DIFERENTES ATMOSFERAS

Pedro M. N. Silveira (IC), Leonardo A. Freire (PG), Maria V. Gelfuso (PQ) e Daniel Thomazini (PQ)
Universidade Federal de Itajubá (Unifai)

Palavras-chave: Atmosferas de calcinação. Manganita de cálcio. Método químico simplificado. Reação no estado sólido. Tempo de calcinação.

Introdução

Atualmente, os materiais termoelétricos despontam como promissoras alternativas para a crise energética, aproveitando o efeito *Seebeck* para transformação do calor residual, em energia elétrica (1). No entanto, é importante ressaltar que esses materiais possuem baixa eficiência de conversão, sendo necessárias pesquisas para o aperfeiçoamento de suas propriedades termoelétricas (2).

Nesse cenário, a manganita de cálcio (CaMnO_3 , CMO) se destaca como uma candidata promissora para aplicações termoelétricas. Esta cerâmica possui uma estrutura cristalina do tipo perovskita ortorrômbica e condução elétrica pelo mecanismo *small polaron* ativado por *hopping*, o qual é influenciado pelas diferentes valências do íons de Mn (3).

Estudos demonstram que a rota química para a síntese do CMO resulta em cerâmicas com grãos menores, levando à diminuição da condução térmica e, conseqüentemente, podendo aprimorar as propriedades termoelétricas (4).

Outra área de pesquisa em ascensão diz respeito aos efeitos de diferentes atmosferas na produção do CMO. Alterações na $p\text{O}_2$ afetam a formação de vacâncias de O^{2-} , influenciando a valência do Mn, bem como a transição e estabilidade de fases em temperaturas mais elevadas. Esses fatores podem exercer influência nas propriedades termoelétricas da cerâmica produzida (3,5).

Portanto, o objetivo desse trabalho é investigar a influência de diferentes rotas de síntese, tempos distintos de patamar na calcinação e das diferentes atmosferas na microestrutura e fases constituintes da cerâmica final.

Metodologia

Foram utilizados os precursores carbonato de cálcio (CaCO_3 , Impex, 99%) e óxido de manganês (MnO , Sigma Aldrich, 99%). Os valores de massa estequiométricos foram calculados previamente com razão molar 1:1.

Para a síntese pelo método de reação em estado sólido (RES), os precursores foram colocados em um jarro de moagem com meios de moagem de zircônia e água de osmose reversa. O conjunto colocado em moinho de bolas por 3,5 horas.

No método *Pechini* modificado (QUI), os precursores foram solubilizados em soluções ácidas aquosas em béqueres a $70\text{ }^\circ\text{C}$, com agitação em chapa térmica, até que ocorresse a completa dissolução. Posteriormente, as soluções dos precursores dissolvidos foram misturadas. Em seguida, os produtos das sínteses foram secos em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após isso, o pó precursor resultante foi transferido para almofariz para desaglomeração das partículas. Cotas desses pós foram submetidos a análises térmicas diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG).

As pré-calcinações e calcinações dos pós foram realizadas em forno tubular resistivo a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos e a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 3, 6, 12, e 24 h, respectivamente. Esse processo foi realizado em três atmosferas distintas: ar, O_2 e 9,991% $\text{molH}_2/\text{molN}_2$ (H_2), com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e um fluxo de gases de $40\text{ mL}/\text{min}$.

As análises térmicas diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) foram conduzidas no equipamento Netzsch STA-409, em uma faixa de temperatura de 25 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e o fluxo dos gases foi de $40\text{ mL}/\text{min}$. Foram utilizadas as mesmas atmosferas que na preparação da amostra: ar, O_2 e H_2 .

A difratometria de raios X dos pós pré-calcinados e calcinados para identificação das fases cristalinas foi realizada utilizando o difratômetro PANanalytical modelo X'Pert PRO. A análise dos resultados foi realizada com o auxílio do aplicativo X'Pert Highscore Plus em conjunto com o banco de dado de padrões PDF-2 Release 2003. Por meio do método de *Rietveld*, foi efetuado o refinamento e determinadas as frações mássicas das fases cristalinas.

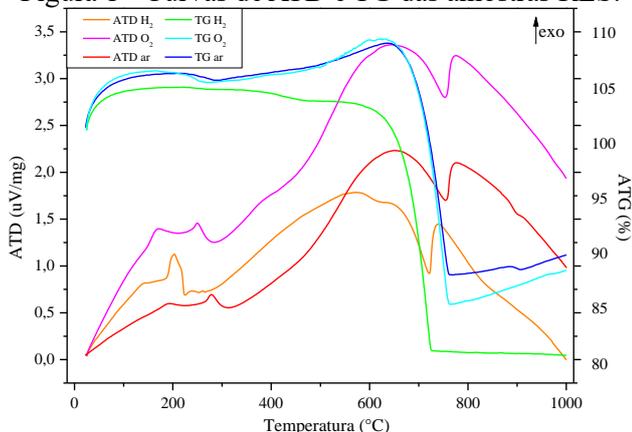
Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) para as amostras produzidas por RES em atmosferas de H_2 , O_2 e ar.

A $200\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $280\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se um pico exotérmico indicando a transformação do MnO em Mn_2O_3 e Mn_3O_4 para as respectivas atmosferas de H_2 , O_2 e ao ar. Em $720\text{ }^\circ\text{C}$, $755\text{ }^\circ\text{C}$ e $755\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre a formação

da fase cristalina CaMnO_3 , representada por um pico endotérmico, nas atmosferas de H_2 , O_2 e ao ar, respectivamente.

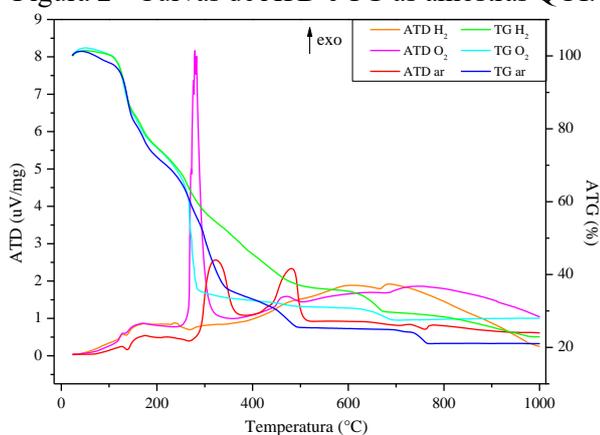
Figura 1 - Curvas de ATD e TG das amostras RES.



Fonte: Autor.

A Figura 2 apresenta as curvas de ATD e TG para as amostras produzidas pelo método Pechini modificado em atmosferas de H_2 , O_2 e ar. A 130°C e 236°C , e a 164°C e 173°C , observam-se picos exotérmicos referentes à decomposição de orgânicos (6,7), para as atmosferas H_2 , O_2 e ar, respectivamente. Em 270°C , 280°C e 470°C , e em 325°C e 480°C , tem-se a formação da fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ para as atmosferas de H_2 , O_2 e ar, respectivamente. Finalmente, em 666°C , 686°C e 758°C , observa-se o pico endotérmico referente a cristalização da fase CMO, para as atmosferas de H_2 , O_2 e ar, respectivamente.

Figura 2 - Curvas de ATD e TG as amostras QUI.

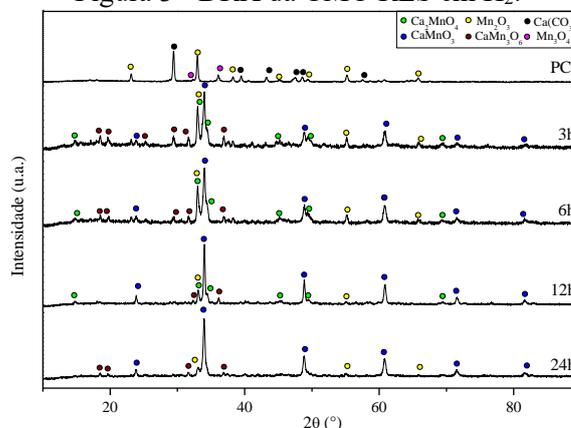


Fonte: Autor.

Nos pós de RES em atmosfera de H_2 , observa-se pelo difratograma da Figura 3 uma fase mais rica em cálcio (Ca_2MnO_4) e outra com excesso de manganês (CaMn_3O_6), sendo esta última pouco reportada na literatura (8). O composto cúbico Mn_2O_3 está presente em todas as condições de calcinação.

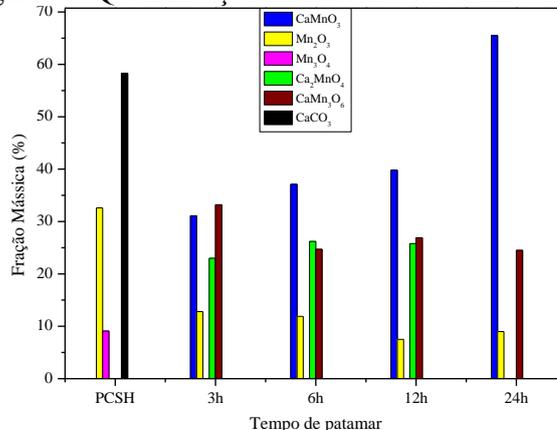
Nota-se também uma redução do número de fases após 24 h de calcinação, devido à transformação da fase Ca_2MnO_4 para CMO, chegando ao auge de sua quantificação nessa condição com 65,5% (Figura 4).

Figura 3 - DRX da CMO RES em H_2 .



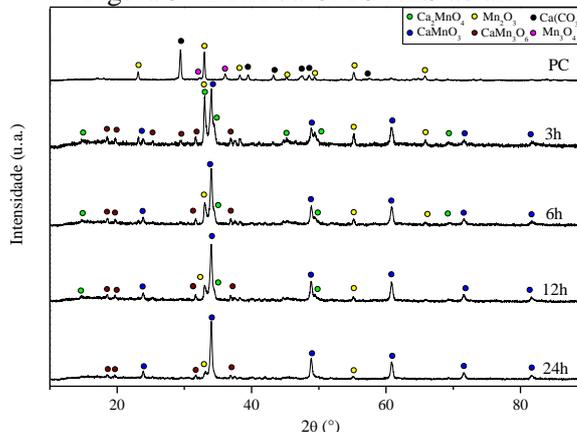
Fonte: Autor.

Figura 4 - Quantificação fases com CMO RES em H_2 .



Fonte: Autor.

Figura 5 - DRX da CMO RES ao ar.

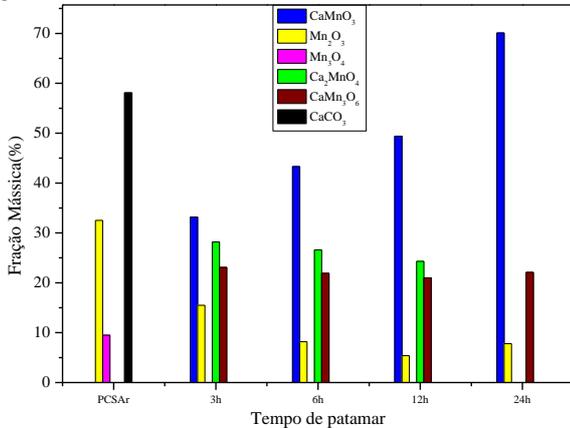


Fonte: Autor.

Em atmosfera O_2 , o CMO RES apresentou também as mesmas fases quando comparado com as amostras

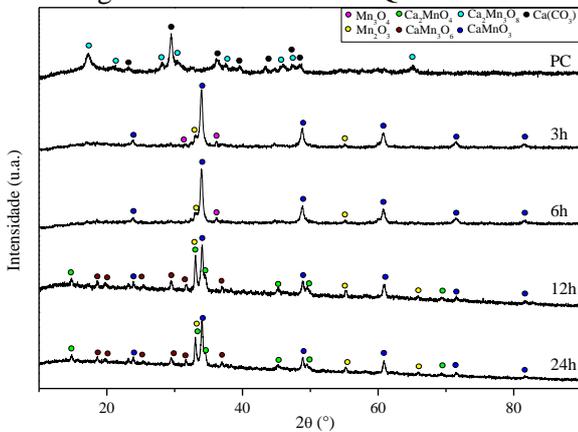
produzidas em atmosfera H_2 (Figura 5). Em 24h, ocorre a transformação de Ca_2MnO_4 , sendo identificadas as fases $CaMn_3O_6$ e Mn_2O_3 , obtendo o máximo de CMO para essa composição (70,1%), mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Quantificação fases com CMO RES em ar.



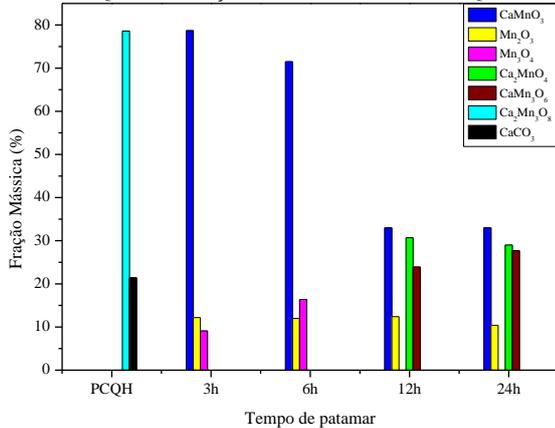
Fonte: Autor.

Figura 7 - DRX da CMO QUI em H_2 .



Fonte: Autor.

Figura 8 – Quantificação fases com CMO QUI em H_2 .



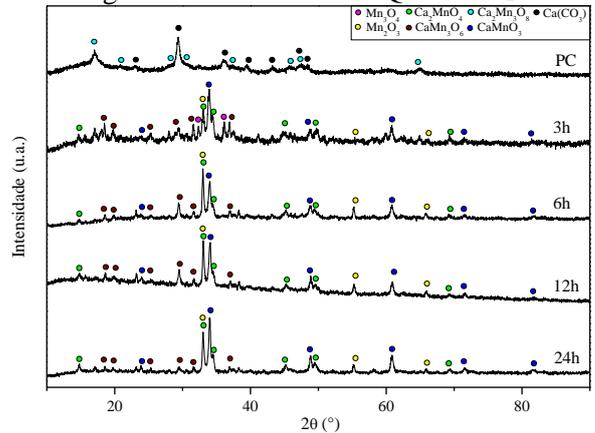
Fonte: Autor.

Na formação do CMO pela rota química, comparado com a RES, a primeira diferença encontra é

observada na pré-calcinação, onde surge a fase $Ca_2Mn_3O_8$, como mostra a Figura 7, contrastando com os óxidos de manganês identificados anteriormente. Esse fenômeno é explicado pela maior homogeneidade da reação química em comparação com a RES (4). A fase $Ca_2Mn_3O_8$ se transforma em $CaMnO_3$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (9), desaparecendo durante a calcinação.

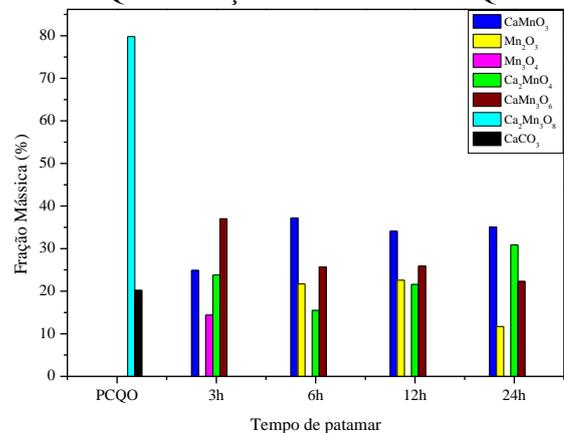
Outra diferenciação entre as rotas é que pelo método Pechini modificado, há uma redução da quantidade de CMO ao longo do tempo de calcinação. Isso leva à transformação nos compostos previamente identificados, Ca_2MnO_4 e $CaMn_3O_6$, com redução de Mn^{+4} para Mn^{+3} , no caso da segunda fase, devido a atmosfera H_2 ocorrendo a diminuição da fase CMO (Figura8)

Figura 9 - DRX da CMO QUI em O_2 .



Fonte: Autor.

Figura 10 – Quantificação fases com CMO QUI em O_2 .



Fonte: Autor.

Para os pós produzidos em atmosfera O_2 pela rota química, novamente foi observada a formação da fase $Ca_2Mn_3O_8$, que posteriormente se transformou em CMO, Mn_2O_3 e $CaMn_3O_6$. (Figura 9) Com o aumento do tempo a porcentagem de CMO permaneceu estável, havendo aumento de Ca_2MnO_4 e diminuição de Mn_2O_3 . Essa

transformação progressiva da $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ em CMO, Mn_2O_3 e CaMn_3O_6 ocorreu devido à atmosfera de O_2 , que não favorece a redução do manganês, formando 35,1% de CMO em 24 h, evidente na Figura 10.

Na pré-calcinação do pó produzido por estado sólido, foram identificados nos pós produzidos nas três atmosferas os compostos CaCO_3 , Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . O CaCO_3 , sofre decomposição para formar as fases de cálcio-manganês, enquanto as fases de manganês são formadas pela oxidação direta do precursor MnO , através da mudança de valência do Mn^{+2} para Mn^{+3} .

A fase Ca_2MnO_4 é mencionada na literatura, ainda que em menor quantidade, quando se trabalhar com sínteses por rota química (4) e por mistura de acetatos (10), em ambos os casos, utilizando ar atmosférico. No entanto, a presença da fase CaMn_3O_6 não é comumente reportada na literatura.

Quanto ao Mn_3O_4 , sabe-se que é produzido pela redução do Mn_2O_3 em temperaturas acima de $870\text{ }^\circ\text{C}$ (8), e serve como um reagente direto, juntamente com o CaCO_3 , para a formação do CMO (10). Isso indica um possível aumento na formação de CMO durante a sinterização (a temperaturas mais elevadas, geralmente acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$), devido ao favorecimento da redução de Mn_2O_3 em Mn_3O_4 , um precursor do CMO.

Conclusões

As sínteses por RES e pela rota química em diferentes atmosferas resultaram na formação da fase CMO como majoritária nos tempos e atmosferas estudados, com exceção da amostra RES 3h H_2 e QUI 3h O_2 . Além disso, foram identificadas as fases secundárias Mn_3O_4 , Ca_2MnO_4 e CaMn_3O_6 , sendo esta última pouco reportada na literatura. Para os pós produzidos pelo método químico, a fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ foi identificada na pré-calcinação. Entretanto, as amostras RES apresentaram uma maior porcentagem de CMO com o aumento do tempo de calcinação, ao contrário do método QUI, que apresentou valores maiores com menores tempos. Para as amostras RES, a melhor condição foi 24 h ao ar, com uma quantificação de 70,1% de CMO e a pior em H_2 por 3 h com 31,1% de CMO. Já para QUI, obteve-se a melhor condição em 3 h em H_2 , quantificando 78,7% e sua pior, com 15,4%, em 3 h em O_2 . No entanto, as análises térmicas mostraram diferenças nas temperaturas de formação do CMO, ocorreram em temperaturas mais baixas usando o método químico.

Agradecimentos

Ao CNPq (Proc 307783/2020-0 e CNPq/PIBIC), à FAPEMIG (APQ-01856-22), e à Shell do Brasil pelo apoio financeiro.

Referências

- 1 Zhang, X.; Zhao, L.D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. **Journal of Materiomics**, v. 1, n. 2, p. 92–105, 2015.
- 2 Chen, L.; Liu, R.; et al. **Thermoelectric Materials and Devices**. 2020.
- 3 Molinari, M.; Tompsett, D.A.; et al. Structural, electronic and thermoelectric behaviour of CaMnO_3 and $\text{CaMnO}_{(3-\delta)}$. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 34, p. 14109–14117, 2014.
- 4 Löhnert, R.; Stelter, M.; et al. Evaluation of soft chemistry methods to synthesize Gd-doped $\text{CaMnO}_{(3-\delta)}$ with improved thermoelectric properties. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 223, p. 185–193, 2017.
- 5 Leonidova, E.I.; Leonidov, I.A.; et al. Oxygen non-stoichiometry, high-temperature properties, and phase diagram of $\text{CaMnO}_{(3-\delta)}$. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 5, p. 1071–1075, 2011.
- 6 Barbooti, M.M.; Al-Sammerrai, D.A. Thermal decomposition of citric acid. **Thermochimica Acta**, v. 98, p. 119–126, 1986.
- 7 Robertson, G.D.; Mason, D.M.; et al. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Nitric Acid in the Liquid Phase. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 683–690, 1955.
- 8 Horowitz, H.S.; Longo, J.M. Phase relations in the Ca-Mn-O system. **Materials Research Bulletin**, v. 13, n. 12, p. 1359–1369, 1978.
- 9 Macan, J.; Brleković, F.; et al. Soft chemistry synthesis of CaMnO_3 powders and films. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 18200–18207, 2020.
- 10 Çelik, F.; Coşkun, N.D.; et al. Acetate based CaMnO_3 thermoelectric material synthesis: effects on efficiency, phase formation, and microstructural change. **International Journal of Environmental Science and Technology**, n. 123456789, 2023.