

PRODUÇÃO DE CERÂMICAS  $\text{CaMnO}_3$  EM DIFERENTES ATMOSFERAS – PARTE IIPedro M. N. Silveira<sup>1</sup> (IC), Leonardo A. Freire (PG)<sup>1</sup>, Daniel Thomazini (PQ)<sup>1</sup>, Maria V. Gelfuso (PQ)<sup>1</sup><sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).**Palavras-chave:** Atmosferas de calcinação.  $\text{CaMnO}_3$ . Método químico simplificado. Reação no estado sólido. Tempo de calcinação.**Introdução**

Com o aumento da população e o avanço tecnológico, a demanda por energia tem crescido, sendo grande parte ainda gerada por combustíveis fósseis, o que contribui para o aquecimento global. Uma solução potencial para minimizar esses impactos é o uso de geradores termoelétricos, que convertem calor residual em eletricidade via efeito Seebeck (ZHANG; ZHAO, 2015). Dentre esses materiais, a manganita de cálcio ( $\text{CaMnO}_3$ , CMO) se apresenta como um candidato promissor devido à suas propriedades termoelétricas, estabilidade em altas temperaturas, baixa toxicidade e custo relativamente baixo de produção. No entanto, melhorias na eficiência ainda são necessárias para torná-lo viável comercialmente (MOLINARI et al., 2014), o que pode ser obtido a partir do estudo das rotas de síntese e processamento.

A rota química de síntese do CMO permite a produção de cerâmicas com partículas pequenas quando comparadas à reação no estado sólido, o que pode reduzir a condutividade térmica e, assim, melhorar as propriedades termoelétricas. Esse é um ponto crucial para aumentar a eficiência do material (LÖHNERT; STELTER; TÖPFER, 2017).

Outro aspecto relevante é o impacto das atmosferas durante a produção do CMO, uma vez que variações na pressão parcial de oxigênio ( $p\text{O}_2$ ) afetam a formação de vacâncias e a valência do Mn, além de influenciar a estabilidade das fases em altas temperaturas. Esses fatores são essenciais para otimizar as propriedades termoelétricas da cerâmica (LEONIDOVA et al., 2011; MOLINARI et al., 2014).

Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo avaliar como diferentes rotas de síntese, tempos de calcinação e atmosferas impactam a microestrutura, as fases constituintes e as propriedades termoelétricas do CMO.

**Metodologia**

Foram utilizados carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ , 99%) e óxido de manganês ( $\text{MnO}$ , 99%), com massas calculadas na razão molar 1:1. Na síntese por reação em estado sólido (RES), os precursores foram misturados em

moinho de bolas com meio de moagem de zircônia e água por 3,5 h. No método Pechini modificado (QUI), os precursores foram solubilizados em soluções ácidas a 70 °C com agitação, secos a 70 °C por 24 h e desaglomerados em almofariz.

As pré-calcinações ocorreram a 550 °C por 30 min e a calcinação em 800 °C por 3 ou 24 h, em atmosferas de ar,  $\text{O}_2$  ou 9,991% mol $\text{H}_2$ /mol $\text{N}_2$ , com aquecimento de 10 °C/min e fluxo do gás em 40 mL/min. Uma segunda temperatura de calcinação de 1000 °C foi usada para outro lote de pó, com o intuito de reduzir a formação das fases secundárias.

Os pós calcinados foram prensados a 173 MPa para conformação de pastilhas de 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As cerâmicas foram sinterizadas a 1300 °C por 15 h, definido em ensaio de dilatometria.

A difratometria de raios-X (DRX - PANanalytical X'Pert PRO) foi realizada para definir as fases com através do refinamento pelo método de Rietveld.

A morfologia das partículas e dos grãos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Phenom ProX) com auxílio de EDS. Foram medidas 300 partículas/grãos no ImageJ para avaliação da distribuição de tamanho de partícula/grão.

As pastilhas tiveram densidade geométrica calculada. A densidade aparente e porosidades calculadas pelo método de Arquimedes.

As propriedades termoelétricas, incluindo coeficiente Seebeck e condutividades elétrica (SB01-WT Indústria) e térmica (LFA 457-Netzsch), foram analisadas de 25 a 600 °C, com aquecimento de 1 °C/min em ar atmosférico.

Devido aos diferentes parâmetros na produção dos pós cerâmicos, foi adotada uma nomenclatura: pré-calcinação como PCRA; pó calcinado como TRAC, onde T é o tempo (3/6/12/24 h), R a rota (S para RES e Q para QUI), A a atmosfera (H para hidrogênio, O para oxigênio, ar para ar), e C a temperatura (800 para 800 °C e 1000 para 1000 °C). Exemplo: 3QH1000 significa síntese química, calcinada por 3 h a 1000 °C em hidrogênio.

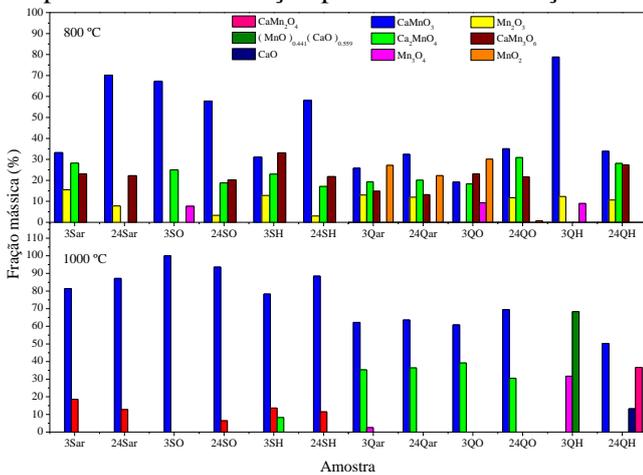
**Resultados e discussão**

A Figura 1 mostra as diferentes fases obtidas para as

condições de calcinação. Para pós obtidos por RES calcinados em 800 °C, foram identificadas as fases secundárias  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , com frações mássicas de CMO variando entre 34% e 70%. A exceção foi a calcinação por 3 h em  $\text{O}_2$ , que também gerou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Os pós QUI em 800 °C por sua vez, apresentaram o surgimento de várias fases secundárias, incluindo  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , além de CMO como fase principal. A fração de CMO foi baixa, entre 25% e 35%, exceto na calcinação por 3 h em  $\text{H}_2$ , que atingiu 79%. A quantidade de fases secundárias e a falta de uma tendência clara indicam que a temperatura 800 °C pode ter sido insuficiente para formação de uma alta fração de CMO.

Com o aumento da temperatura de calcinação para 1000 °C, formou-se principalmente CMO e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , com frações similares nas diferentes atmosferas. A amostra 3Qar1000 ainda apresentou traços de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Em atmosfera de hidrogênio, além de marokita e CaO, formou-se a fase  $(\text{MnO})_{0.441}(\text{CaO})_{0.559}$ , uma solução sólida de MnO e CaO, proveniente da redução de  $\text{CaMnO}_3$  e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (JAY; ANDREWS, 1945). Nos pós QUI, a fração de CMO variou entre 60% e 70%, enquanto nos pós RES se manteve entre 78% e 100%.

Figura 1 - Frações mássicas das fases obtidas após o processo de calcinação para todas as condições.



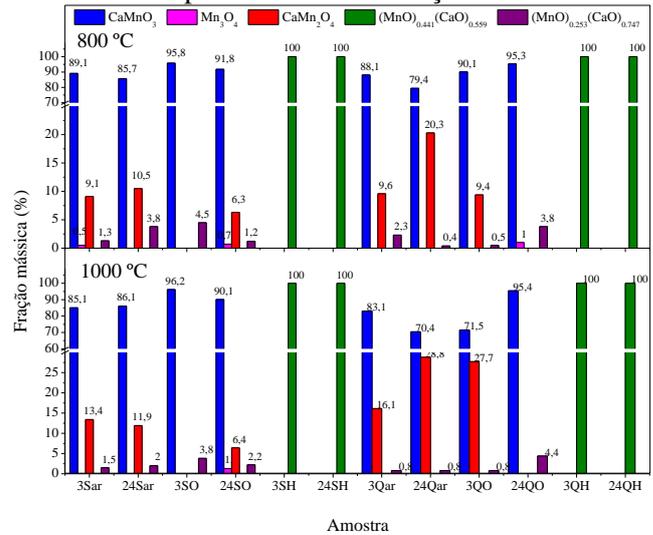
Fonte: dados dos autores (2024).

Após sinterização (Figura 2), a atmosfera redutora converteu completamente as fases presentes na solução sólida  $(\text{MnO})_{0.441}(\text{CaO})_{0.559}$ , enquanto a atmosfera oxidante favoreceu a formação de CMO, com frações entre 70,4% (24Qar1000) e 95,8% (3SO800). A fase secundária marokita variou de 6,3% a 28,8%,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  atingiu 1,3% e  $(\text{MnO})_{0.253}(\text{CaO})_{0.747}$  chegou a 4,5%.

A Figura 3 mostra os valores dos décis para cada condição de calcinação. Com o aumento do tempo de calcinação, houve crescimento das partículas devido à

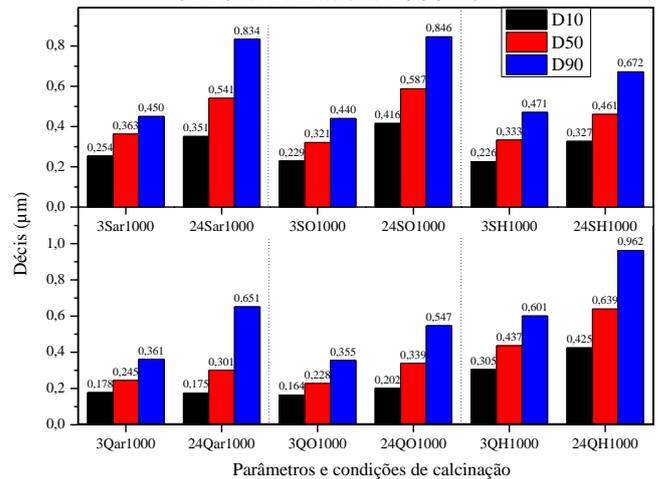
difusão de massa (UDOMPORN; ANANTA, 2004). Em ambas as sínteses, observou-se aumento do tamanho das partículas de CMO com o tempo, em todas as atmosferas. Porém as partículas QUI apresentaram tamanhos menores que na RES, com exceção dos pós calcinados em hidrogênio, apresentando décis ligeiramente superiores aos RES.

Figura 2 - Frações mássicas das fases obtidas após o processo de sinterização.



Fonte: dados dos autores (2024).

Figura 3 - Valores dos décis obtidos para partículas de CMO calcinado a 1000 °C.

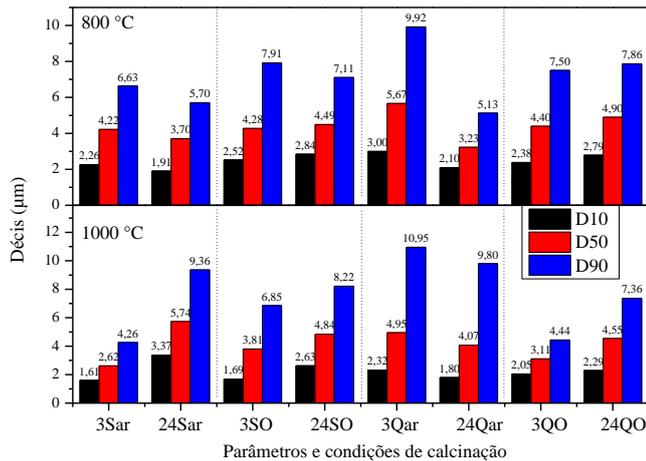


Fonte: dados dos autores (2024).

Os décis para as amostras sinterizadas estão apresentados na Figura 4. Observa-se o aumento do tamanho de grão em maiores tempos de calcinação, sendo então, maiores tamanhos de grão oriundos de maiores tamanhos de partículas. Esse fenômeno é mais evidente nas amostras RES, mas não ocorre nas amostras Qar800 e Qar1000, possivelmente devido à maior quantidade de fases

secundárias, que, ao se converterem em CMO durante a sinterização, dificultam a difusão de massa e o crescimento dos grãos (QIN et al., 2020). As amostras calcinadas e sinterizadas em hidrogênio não foram analisadas devido à ausência de formação de CMO.

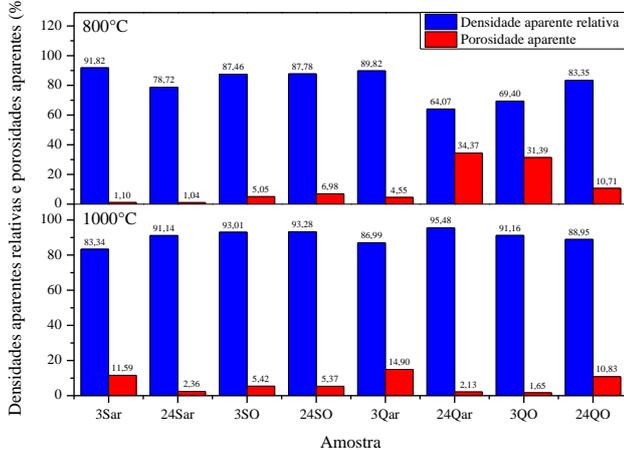
Figura 4 - Valores dos décis obtidos para grãos de CMO sinterizados.



Fonte: dados dos autores (2024).

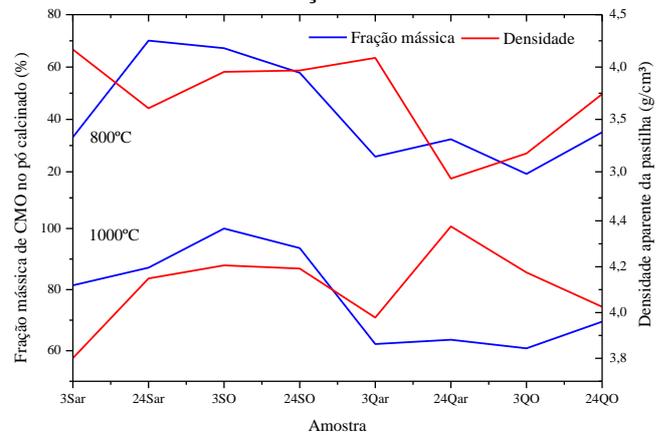
A Figura 5 mostra uma tendência de aumento da densidade aparente relativa e redução da porosidade aparente com o aumento da temperatura de calcinação de 800 °C para 1000 °C, indicando maior densificação das amostras calcinadas a 1000 °C após a sinterização. Esse comportamento pode ser atribuído à maior fração mássica de fases secundárias nos pós calcinados a 800 °C, o que prejudica a eficiência da densificação durante a sinterização, resultando em amostras menos densas e com maior porosidade, como mostra o gráfico da Figura 6.

Figura 5 -Variação da densidade aparente relativa e porosidade aparente das amostras sinterizadas.



Fonte: dados dos autores (2024).

Figura 6 - Relação entre fração mássica de CMO e densificação da amostra.



Fonte: dados dos autores (2024).

A Tabela 1 mostra os valores de coeficiente Seebeck, condutividade térmica, condutividade elétrica e zT para as diferentes amostras, medidas em 600 °C

As amostras calcinadas a 800 °C apresentaram uma diferença clara nos valores do coeficiente Seebeck entre RES e QUI, com as amostras QUI apresentando os maiores valores. Essa diferença pode ser explicada pela maior porosidade presente nas amostras QUI, o que favorece o confinamento quântico dos portadores de carga (ZHANG; KOUMOTO, 2013). Porém, essa variação não foi observada nas amostras calcinadas a 1000 °C.

As amostras QUI apresentaram menor condutividade térmica em comparação às RES, devido à maior porosidade e presença de fases secundárias, que limitam o livre caminho médio dos fônons (CARTER; NORTON, 2013). No entanto, as amostras QO, calcinadas em atmosfera oxidante, exibiram valores de condutividade térmica comparáveis às RES, com a atmosfera oxidante propiciando menor formação de vacâncias de oxigênio e reduzindo o espalhamento dos fônons (CARTER; NORTON, 2013).

Em relação à condutividade elétrica, as amostras RES apresentaram valores superiores aos das QUI, provavelmente pela menor porosidade nas RES. Em 800 °C, o maior valor foi de 3743 S/m (24SO800) e o menor de 509 S/m (3QO800). Para 1000 °C, o maior foi 4117 S/m (3SO1000) e o menor 295 S/m (3Qar1000), com amostras em atmosfera de oxigênio exibindo maior condutividade elétrica.

Os maiores valores de zT foram 0,094 para a amostra 3SO800 e 0,100 para 3QO1000, enquanto os menores foram 0,027 (3QO800) e 0,01 (3Qar1000). As amostras com maiores valores de zT também apresentaram as maiores condutividades elétricas, evidenciando a relação entre esses parâmetros.

Tabela 1 - Propriedades termoelétricas para cada amostra, à 600 °C.

Amostra	Seebeck ( $\mu\text{V/K}$ )	Cond. Térmica ( $\text{W/(mK)}$ )	Cond. Elétrica ( $\text{S/m}$ )	zT
3Sar800	-355,2	4,56	2267	0,053
24Sar800	-362,9	4,02	2686	0,077
3SO800	-371,8	4,20	3260	0,094
24SO800	-323,4	4,75	3773	0,073
3Qar800	-376,4	2,21	687	0,038
24Qar800	-366,3	1,42	513	0,042
3QO800	-384,6	2,43	509	0,027
24QO800	-373,7	3,92	2441	0,076
3Sar1000	-369,1	4,71	3336	0,084
24Sar1000	-374,3	4,96	2687	0,066
3SO1000	-336,2	5,00	4117	0,081
24SO1000	-336,3	5,23	3920	0,074
3Qar1000	-324,4	2,74	295	0,010
24Qar1000	-369,4	4,31	609	0,017
3QO1000	-364,3	4,15	3595	0,100
24QO1000	-336,2	5,17	3257	0,062

Fonte: dados dos autores (2024).

### Conclusões

Os resultados deste estudo indicam que a calcinação a 800 °C gerou uma quantidade significativa de fases secundárias em comparação a calcinação a 1000 °C, para ambas as rotas de síntese, sugerindo que essa temperatura pode ser insuficiente para a formação completa de CMO. Em 1000 °C os pós RES alcançaram frações mássicas de CMO entre 78% e 100%, enquanto os pós QUI apresentaram frações entre 60% e 70%. A atmosfera de hidrogênio mostrou-se eficaz na redução da temperatura de cristalização do CMO e impediu o crescimento de partículas durante a calcinação, resultando em menores tamanhos de partícula, porém provocou a completa redução do CMO durante a sinterização, formando a solução sólida  $(\text{MnO})_{0.441}(\text{CaO})_{0.559}$ . Em contraste, a atmosfera de oxigênio favoreceu a formação de CMO, com frações de CMO variando de 70,4% a 95,8% após a sinterização. As amostras sinterizadas em oxigênio exibiram as maiores condutividades elétricas, atingindo até 4117 S/m, e os maiores valores de zT (aproximadamente 0,08). Enquanto que as amostras produzidas por síntese química apresentaram condutividades elétricas significativamente menores em relação às produzidas por RES. A porosidade das amostras influenciou tanto as condutividades elétricas quanto térmicas, com amostras menos porosas apresentando maiores condutividades elétricas e térmicas. O coeficiente Seebeck não variou significativamente com as mudanças na atmosfera de

calcinação e sinterização, mas foi maior nas amostras produzidas por síntese química. O maior valor de zT observado foi na amostra 3QO1000, com zT de 0,100, devido à alta condutividade elétrica (3595 S/m) e baixa condutividade térmica (4,15 W/mK), combinadas com um pequeno tamanho de grão e uma menor fração de CMO. Entretanto, em geral, as amostras produzidas por reação de estado sólido apresentaram valores de zT superiores, na faixa de 0,07 a 0,09, enquanto as amostras produzidas por síntese química ficaram na faixa de 0,01 a 0,07.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à UNIFEI pela infraestrutura disponível. Ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica e pelo financiamento através do projeto 316730/2023-8. À Fapemig financiamento através projeto APQ-01856-22.

### Referências

- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**. Second Edi ed. New York, NY: Springer New York, 2013.
- JAY, A. H.; ANDREWS, K. W. Note on oxide systems pertaining to steel-making furnace slags. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 152, p. 15–18, 1945.
- LEONIDOVA, E. I. 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, maio 2011.
- LÖHNERT, R.; STELTER, M.; TÖPFER, J. 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, 1 set. 2017.
- MOLINARI, M. et al. Structural, electronic and thermoelectric behaviour of  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{CaMnO}_{(3-\delta)}$ . **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 34, p. 14109–14117, 2014.
- QIN, M. et al. The Effect of Sintering Temperature on Phase Evolution and Sintering Mechanism of Ceramic Proppants with  $\text{CaCO}_3$  Addition. **Materials Research**, v. 23, n. 1, 2020.
- UDOMPORN, A.; ANANTA, S. Effect of calcination condition on phase formation and particle size of lead titanate powders synthesized by the solid-state reaction. **Materials Letters**, v. 58, n. 7–8, p. 1154–1159, mar. 2004.
- ZHANG, R.; KOUMOTO, K. Grain-Size-Dependent Thermoelectric Properties of  $\text{SrTiO}_3$  3D Superlattice Ceramics. **Journal of Electronic Materials**, v. 42, n. 7, p. 1568–1572, 10 jul. 2013.
- ZHANG, X.; ZHAO, L. D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. **Journal of Materiomics**, v. 1, n. 2, p. 92–105, 2015.