

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

SAMANTA DE OLIVEIRA ALVES TORRES

SÍNTESE, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
CERÂMICAS TERMOELÉTRICAS À BASE DE CaMnO_3

Itajubá
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

SAMANTA DE OLIVEIRA ALVES TORRES

SÍNTESE, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
CERÂMICAS TERMOELÉTRICAS À BASE DE CaMnO_3

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Não metais

Orientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Maria Virginia Gelfuso

Itajubá
2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à DEUS, por toda a força e sabedoria que me foi concedida durante toda esta minha caminhada e realização de um sonho.

Aos meus pais, Maria Lúcia e Afranio (em memória), minha irmã Meures e a Pedro Paulo por toda atenção, carinho, incentivo, paciência e amor demonstrados para comigo.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Daniel Thomazini e Prof^ª. Dr^ª. Maria Virginia Gelfuso pela dedicação e orientação na execução deste trabalho.

Ao professor MSc. José Maria Franco de Carvalho pela inspiração, incentivo e dedicação que foram essenciais para que eu pudesse dar meus primeiros passos como pesquisadora e me possibilitou uma formação com base sólida para o meu desenvolvimento nesta área.

Aos professores Dr. Geovani Rodrigues, Dra. Maria Elena Leyva, Dr. Francisco Moura Filho, Dra. Geise Ribeiro, Dr. Rossano Gimenes, Dra. Milady da Silva, Dr. Edmilson Corrêa, que foram essenciais na minha inserção na área de Engenharia de Materiais através das disciplinas cursadas durante o Mestrado.

Aos professores Dr. Sérgio Francisco dos Santos e Dr. Francisco Moura Filho em agradecimento pelos ensaios de DRX de ótima qualidade.

Aqueles que foram meus amigos e parceiros do dia a dia durante o desenvolvimento deste trabalho, Gabriel Pugliese, Larissa Ferrari, Emanuel Mendes, Gabriela, Juan Oswaldo, Alexandre Lanza, Pablo Gonçalves, agradeço pelo nosso trabalho em equipe e por todo o auxílio.

As minhas amigas do Mestrado Luziane Rosa e Larissa Ribeiro, pela parceria, troca de conhecimentos e amizade que foram importantes durante esta caminhada. Agradeço também ao meu grande amigo do Campus Itabira, Everson Ferreira. Aquelas que me fizeram companhia e foram grandes amigas, Jéssica Rangel, Helena Barreto, Valdinéia, Renata Magalhães e Isabella Moura e me acompanharam durante esta caminhada em uma nova cidade.

Aos técnicos Marcos Cirilo dos Santos, Claudemiro e Jonas Mendes pelo auxílio nos ensaios e caracterização estrutural das minhas amostras.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e a BG E&P Brasil Ltda, uma subsidiária da Shell Brasil Ltda, pelo apoio financeiro que possibilitou a execução deste trabalho.

“Tudo posso Naquele que me fortalece.”

(Salmo 22)

RESUMO

Os materiais termoelétricos têm sido intensamente investigados, devido a sua capacidade de conversão de energia térmica em energia elétrica. Muitos estudos baseiam-se na intensa busca por materiais que apresentem altos valores de Figura de Mérito (ZT), utilizado nos cálculos de eficiência desta conversão. Para esta aplicação, materiais óxidos têm recebido grande atenção devido a sua destacável estabilidade a altas temperaturas e em ambientes oxidantes. Dentre estes óxidos, o CaMnO_3 (CMO) é um potencial candidato para aplicações termoelétricas e por isso o efeito de dopantes tem sido estudado amplamente, pois consistem em uma forma eficiente para melhorar as propriedades termoelétricas desta cerâmica. Desta forma, neste trabalho, foi estudada a influência de dopantes e de diferentes tempos de sinterização nas propriedades termoelétricas de cerâmicas a base de CMO dopadas com 10% mol de La^{3+} ou 2% mol de Nb^{5+} e dopadas com ambos os elementos (10% mol de La^{3+} /2% mol de Nb^{5+}). Estes dopantes foram selecionados por serem doadores de elétrons quando inseridos na estrutura cristalina da cerâmica e as quantidades adotadas foram determinadas a partir de estudos apresentados na literatura. Os pós destas composições foram produzidos pelo método convencional de reação em estado sólido e a partir destes pós, amostras em forma de pastilhas e palitos foram produzidas por prensagem uniaxial. Em seguida, as amostras foram sinterizadas em forno resistivo, ao ar, com tempos de 1, 3, 6, 12 e 24h, a temperatura de 1225°C para o CMO e, 1400°C para as composições dopadas. Para estas condições foram obtidas pelo método de Arquimedes densidades relativas superiores a 80%. As caracterizações estrutural, microestrutural e de microanálise química das cerâmicas foram realizadas por meio de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura auxiliada por espectroscopia de energia dispersiva. A partir dessas caracterizações foi confirmada a formação da fase CMO para todas as composições sinterizadas. Medidas do coeficiente Seebeck, da condutividade elétrica DC em 4 pontos e a condutividade térmica foram realizadas nas cerâmicas puras e dopadas entre 25°C e 600°C. A cerâmica CMO, sinterizada durante 1h (CMO(1h)) apresentou o maior valor de coeficiente Seebeck, ou seja, -325 $\mu\text{V/K}$. A amostra CMO-La(1h) apresentou a maior condutividade elétrica, tendo sido registrados valores de 1670S/m, enquanto que a cerâmica CMO-LaNb(1h) foi a que atingiu o menor resultado de condutividade térmica, apresentando um valor de 2,0W/mK. O maior valor de ZT foi $1,5 \times 10^{-2}$ obtido para a amostra CMO-La(1h), constituindo a composição mais promissora para aplicação termoelétrica dentre as estudadas.

Palavras chave: Manganita de cálcio; Seebeck; Termoelétrico.

ABSTRACT

The thermoelectric materials have been intensively investigated due to its ability to convert thermal into electrical energy. Several studies are based on the intense investigate for materials that present high values of Merit Figure (ZT), which is used to calculate the efficiency of this conversion. For this application, oxide materials have received great attention due to their appreciable stability at high temperatures and at oxidant environments. Among these oxides, the CaMnO_3 (CMO) is a potential candidate for thermoelectric applications and the effect of dopants has been extensively studied because they consist of an efficient way of improving the thermoelectric properties of this ceramic. In this work, the influence of dopants and different sintering times on the thermoelectric properties of ceramics based on CMOs doped with 10%mol La^{3+} or 2%mol Nb^{5+} and doped with both elements (10%mol La^{3+} /2%mol Nb^{5+}) was studied. These elements were selected due to its electron donor's behavior when inserted into the crystalline structure of this ceramic and the quantities were defined from studies presented in the literature. The powders of these compositions were produced by conventional solid-state reaction method. The samples in the form of disks and rods were produced by uniaxial pressing. Then, the samples were sintered in air resistive furnace at 1, 3, 6, 12 and 24 h, at 1225°C to CMO composition and 1400°C for the doped compositions. For these conditions, the relative densities higher than 80% were obtained by the Archimedes method. The structural, microstructural and chemical microanalysis characterizations of the ceramics were performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy assisted by energy dispersive spectroscopy. From these characterizations, it was verified the formation of the CMO phase for all the sintered compositions. Measurements of Seebeck coefficient, 4-probe DC electrical conductivity and the thermal conductivity were performed on the pure and doped ceramics between 25°C and 600°C. The CMO, sintered for 1h (CMO (1h)) presented the highest Seebeck coefficient, which is $-325\mu\text{V/K}$. The CMO-La sample (1h) presented the highest electrical conductivity, values around 1670S/m have been registered, while the CMO-LaNb(1h) reached the lowest thermal conductivity resulting in a value of 2.0W/mK. The highest ZT value was 1.5×10^{-2} , obtained to CMO-La (1h) ceramic, constituting the most promising composition for thermoelectric application.

Keywords: Calcium manganite; Seebeck; Thermoelectric.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

CMO: manganita de cálcio (CaMnO_3)

CMO-La: $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$

CMO-Nb: $\text{CaMn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$

CMO-LaNb: $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{Mn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$

MEV: microscópio eletrônico de varredura

EDS: espectroscopia de energia dispersiva (energy dispersive spectroscopy)

DRX: difratometria de raios-X

ZT: Figura de Mérito

TG: análise termogravimétrica

DTG: derivada da análise termogravimétrica

ATD: análise térmica diferencial

FP: fator de potência

N_A : número de Avogrado

V_c : volume da célula unitária

n_a : número de átomos

ρ_{emp} : densidade por empuxo

ρ_{geom} : densidade geométrica

ρ_{verde} : densidade à verde

ρ : densidade do líquido utilizado na determinação da densidade por empuxo

m : massa da amostra a verde

m_s : massa da amostra seca

m_u : massa da amostra úmida

m_i : massa da amostra imersa

V : volume da amostra

P_a : porosidade aberta da amostra

DC: corrente contínua

σ : condutividade elétrica

σ_0 : valor pré-exponencial de condutividade elétrica

R: resistência elétrica

A: área da seção transversal através da qual flui a corrente elétrica

L: número de Lorenz

T: temperatura absoluta

I: corrente elétrica

ρ : resistividade elétrica

α : difusividade térmica do material

c_p : calor específico

q_h : calor através da haste

Q_p : energia na junção entre os condutores

T_Q : temperatura na região mais quente da amostra

T_F : temperatura na região mais fria da amostra

Φ : fluxo de calor

J : densidade de corrente

n : número de portadores de carga

q : carga dos portadores elétricos

μ : mobilidade dos portadores de carga

E_g : energia do *gap*

k_B : constante de Boltzmann

l : espessura da amostra

R : resistência elétrica

A : área da seção transversal

κ : condutividade térmica total do material

κ_e : condutividade térmica decorrente da contribuição de elétrons

κ_l : condutividade térmica realizada por fônons

ΔV ou ddp: diferença de potencial elétrico

ΔT : gradiente de temperatura

DT : densidade teórica

π : coeficiente Peltier

τ : coeficiente Thomson

ε : eficiência teórica máxima de conversão de calor

S : coeficiente Seebeck

RES: reação em estado sólido

$d_{\text{médio}}$: diâmetro médio das partículas e dos grãos

Lista de Figuras

Figura 1 - Módulo termoelétrico, onde os materiais A e B se combinam para conversão de energia térmica em energia elétrica.	19
Figura 2 - Materiais termoelétricos e suas diversas aplicações envolvendo conversão de energia, ordenados de acordo com a ordem de potência gerada.	19
Figura 3 - Simplificação de energia de banda de um semiconductor.....	20
Figura 4 – Representação do efeito Seebeck em um material condutor.....	22
Figura 5 – Representação do efeito Peltier.	23
Figura 6 – Relação entre aplicação, tipo de material e tipo de condutividade apresentada pelas cerâmicas.	24
Figura 7 – Esquema para medidas de resistividade pelo método quatro pontos. O valor de “s” representa a distância entre as pontas, este deve ser um valor previamente conhecido.	26
Figura 8 - Coeficiente Seebeck (S), Condutividade elétrica (σ), e condutividade térmica eletrônica (κ_e) e de rede (κ_l) em função da concentração de portadores de carga livre (n).	31
Figura 9 - Estado da arte dos materiais termoelétricos destacando recentes avanços com aumento de ZT, atingindo valores até maiores que a unidade.....	32
Figura 10 - Materiais termoelétricos utilizados na refrigeração e em aproveitamento de calor residual.	34
Figura 11 – Estrutura cristalina do CMO.	35
Figura 12 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó precursor CaCO_3	46
Figura 13 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó precursor MnO	47
Figura 14 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó dopante La_2O_3	48
Figura 15 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó do dopante Nb_2O_5	48
Figura 16 – Análise termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica da composição CMO.	50
Figura 17 – Análise térmica diferencial da composição CMO.	50
Figura 18 – Análise termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica da composição CMO-La.	51
Figura 19 - Análise térmica diferencial da composição CMO-La e dos respectivos óxidos precursores.....	52
Figura 20 – Análise termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica da composição CMO-Nb.....	53

Figura 21 - Análise térmica diferencial da composição CMO-Nb.....	53
Figura 22 – Análise termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica da composição CMO-LaNb.....	54
Figura 23 - Análise térmica diferencial da composição CMO-LaNb.....	55
Figura 24 – Gráfico da análise diferencial térmica e termogravimétrica de todas as composições.	55
Figura 25 – Espectros de DRX de todas as composições em pó.....	56
Figura 26 – a) Micrografia do pó da composição CMO pura, b)CMO-La, c)CMO-Nb e d)CMO-LaNb.	58
Figura 27 – Distribuição de tamanhos de partículas para todas as composições.	59
Figura 28 – Gráficos da análise dilatométrica para cada uma das composições cerâmicas.	60
Figura 29 – Derivadas das curvas dilatométricas referentes a cada uma das composições.	61
Figura 30 – Densidades à verde, geométrica e por empuxo das pastilhas referentes à composição CMO.....	63
Figura 31 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo dos palitos referentes à composição CMO.....	63
Figura 32 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo das pastilhas referentes à composição CMO-La.	64
Figura 33 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo dos palitos referentes à composição CMO-La.	64
Figura 34 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo das pastilhas referentes à composição CMO-Nb.....	65
Figura 35 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo dos palitos referentes à composição CMO-Nb.....	65
Figura 36 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo das pastilhas referentes à composição CMO-LaNb.	66
Figura 37 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo dos palitos referentes à composição CMO-LaNb.....	67
Figura 38 – Porosidade aparente das pastilhas de todas as composições.....	68
Figura 39 - DRX da composição CMO sinterizada. De acordo com os tempos de sinterização 24h(a), 12 h(b), 6h(c), 3h(d) e 1h(e).....	69
Figura 40 – DRX da composição CMO-La sinterizada. De acordo com os tempos de sinterização 24h(a), 12 h(b), 6h(c), 3h(d) e 1h(e).....	70

Figura 41 - DRX da composição CMO-Nb sinterizada. De acordo com os tempos de sinterização 24h(a), 12 h(b), 6h(c), 3h(d) e 1h(e).....	71
Figura 42 - DRX da composição CMO-LaNb sinterizada. De acordo com os tempos de sinterização 24h(a), 12 h(b), 6h(c), 3h(d) e 1h(e).....	71
Figura 43 – Micrografias da composição CMO para os diferentes tempos de sinterização: a)1h, b)3h, c)6h, d) 12h e e)24h.	75
Figura 44 – Distribuição de tamanho de grão para a composição CMO sinterizada a 1225°C, entre 1 e 24 h.	76
Figura 45 – Micrografias da composição CMO-La para os diferentes tempos de sinterização: a)1h, b)3h, c)6h, d) 12h e e)24h.	78
Figura 46 – Distribuição de tamanho de grão para composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	79
Figura 47 – Micrografias da composição CMO-Nb para os diferentes tempos de sinterização: a)1h, b)3h, c)6h, d) 12h e e)24h.	81
Figura 48 – Distribuição de tamanho de grão para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	82
Figura 49 – Micrografias da composição CMO-LaNb para os diferentes tempos de sinterização: a)1h, b)3h, c)6h, d) 12h e e)24h.	84
Figura 50 – Distribuição de tamanho de grão para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	85
Figura 51 – Tamanhos médios de grão para cada uma das composições e dos tempos de sinterização. Apresenta-se a barra referente aos desvios padrões de cada uma das medidas...	86
Figura 52 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1125°C, entre 1 e 24 h.	88
Figura 53 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	89
Figura 54 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	91
Figura 55 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	92
Figura 56 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1125°C, entre 1 e 24 h.	94

Figura 57 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	95
Figura 58 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	96
Figura 59 – Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	97
Figura 60 – Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1225°C, entre 1 e 24 h.	98
Figura 61 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	99
Figura 62 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	100
Figura 63 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	101
Figura 64 – Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1225°C, entre 1 e 24 h.	102
Figura 65 - Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	103
Figura 66 - Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	104
Figura 67 - Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	105
Figura 68 – Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1225°C, entre 1 e 24 h.	106
Figura 69 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	107
Figura 70 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	108
Figura 71 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	109

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Densidades à verde das pastilhas e dos palitos referentes a todas as composições. Todas as composições foram sinterizadas a 1200°C.....	62
Tabela 2 – Valores médios dos parâmetros de rede e densidade teórica de todas as composições.	72
Tabela 3 - Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO obtidas por EDS.	73
Tabela 4 – Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-La obtidas por EDS.....	76
Tabela 5 - Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-Nb obtidas por EDS.	79
Tabela 6 - Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-LaNb obtidas por EDS.....	82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Geração de energia termoelétrica.....	18
2.1.1. Eficiência da produção de energia termoelétrica.....	18
2.1.2. Aplicação da energia termoelétrica	19
2.1.3. Parâmetros para a seleção de materiais termoelétricos	20
2.2. Efeitos termoelétricos.....	21
2.2.1. Efeito Seebeck.....	21
2.2.2. Efeito Peltier.....	22
2.2.3. Efeito Thomson	23
2.3. Propriedades Elétricas em Materiais Cerâmicos	24
2.4. Propriedades térmicas	27
2.4.1. Relação entre a condutividade térmica e a porosidade.....	29
2.5. Interdependência entre as propriedades termoelétricas.....	29
2.6. Materiais termoelétricos.....	31
2.6.1. A busca da melhoria de ZT para os materiais termoelétricos	31
2.6.2. Óxidos termoelétricos	33
2.7. Manganita de cálcio	34
2.7.1. Estrutura cristalina.....	35
2.7.2. Tipo de condução	35
2.7.3. Propriedades termoelétricas	36
2.7.4. Dopagens.....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. Síntese dos pós cerâmicos	38
3.2. Prensagem e sinterização de pastilhas e palitos	39
3.3. Caracterizações das cerâmicas	40

3.3.1.	Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)	40
3.3.2.	Difratometria de raios-X	40
3.3.3.	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.3.4.	Determinação da densidade geométrica e por método de Arquimedes.....	42
3.3.5.	Dilatometria.....	43
3.4.	Caracterização térmica	43
3.5.	Caracterizações elétricas	44
3.5.1.	Coefficiente Seebeck	44
3.5.2.	Condutividade elétrica.....	44
3.5.3.	Determinação das propriedades termoelétricas	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1.	Análise térmica diferencial e termogravimétrica	46
4.1.1.	ATD e TG dos precursores.....	46
4.1.2.	ATD e TG das misturas dos precursores.....	49
4.2.	Difratometria de raios-X dos pós	56
4.3.	Micrografia dos pós.....	57
4.4.	Dilatometria.....	60
4.5.	Densidades	61
4.6.	Difratometria de raios-X das cerâmicas	68
4.7.	Micrografias das cerâmicas	72
4.8.	Condutividade Térmica	86
4.9.	Condutividade elétrica.....	93
4.10.	Coefficiente Seebeck	97
4.11.	Fator de potência e Figura de Mérito	101
5.	CONCLUSÕES.....	110
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

1. INTRODUÇÃO

A sociedade enfrenta uma situação onde a necessidade de solucionar os problemas ambientais e energéticos alcançou níveis críticos. Uma alternativa promissora seria utilizar um tipo de conversão de energia que realizasse o aproveitamento de fontes energéticas de sistemas térmicos já instalados por meio do uso da conversão termoelétrica. Essa forma de conversão pode ser realizada a partir de fontes de calor presentes, por exemplo, em veículos automotivos utilizados como meios de transportes, nos diversos setores produtivos das indústrias e em outras fontes térmicas similares [1].

O calor residual oriundo de sistemas térmicos propicia uma fonte de energia de alta qualidade, que pode atingir valores de 70% do total de energia primária, porém, a recuperação desta energia não é um processo muito fácil porque sua produção ocorre em escala reduzida e de forma muito dispersa. Uma proposta para superar este problema consiste no desenvolvimento de sistemas ou módulos de geração termoelétrica que realizam a conversão de energia térmica diretamente em energia elétrica, independentemente do tamanho da fonte térmica e sem a geração de resíduos [2].

Atualmente, um dos entraves para a utilização em larga escala de materiais termoelétricos, consiste no fato de que para tal aplicação o material deve apresentar uma elevada eficiência de conversão de energia térmica em elétrica. Além disso, os materiais precisam ser compostos por elementos não tóxicos que possam ser encontrados abundantemente na natureza para viabilizar sua aplicação comercial. Outra exigência é que tais materiais apresentem estabilidade físico-química elevada, ao ar, em condições de altas temperaturas (800-1000K) [2].

A construção de dispositivos (ou módulos termoelétricos) capazes de realizar a geração de energia termoelétrica requer a utilização de cerâmicas semicondutoras, do tipo-n e tipo-p. Estudos recentes sobre os óxidos semicondutores do tipo-p, baseados em estruturas de camadas de CoO_2 , apresentaram resultados promissores referentes às propriedades termoelétricas, a altas temperaturas mesmo em atmosfera oxidante [3][4]. No entanto, o desenvolvimento de óxidos semicondutores do tipo-n, deve avançar de modo que apresentem propriedades iguais ou superiores àquelas dos óxidos do tipo-p [2][3]. Embora vários estudos

tenham sido desenvolvidos sobre os óxidos do tipo-n, ainda não há registros de resultados que atendam às exigências requeridas para aplicação comercial em geração de energia elétrica [7].

Dentre os materiais óxidos termoelétricos do tipo-n, a cerâmica CaMnO_3 é considerada uma das mais promissoras. Esta característica deve-se a um elevado valor do coeficiente Seebeck ($|S|_{300\text{K}} > 400\mu\text{VK}^{-1}$), condutividade térmica consideravelmente baixa ($\kappa_{300\text{K}} \sim 4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) e a condutividade elétrica (σ) que pode ser aumentada através de dopagens e métodos de processamento de materiais [6][8].

Além disso, sua condutividade elétrica pode ser modificada por meio de substituições atômicas, em quantidades adequadas, no sítio A ou B da estrutura perovskita[9][10]. Quando comparados os valores de condutividade elétrica de cerâmicas CaMnO_3 puras ($\sim 7\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 1000K) com aquelas dopadas com La^{3+} , verificou-se um aumento nesses resultados, a partir dos quais foi registrado que a dopagem permitiu a obtenção de valores próximos de $70\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 1000K[11]. Esta dopagem também conferiu à cerâmica melhores valores de Figura de Mérito, os quais variam de 0,07 (CMO pura) a 0,13 (CMO dopada), a 1000K [12][13].

A concentração dos portadores de carga, quando modificada, pode ocasionar melhorias nos valores de Fator de Potência e na condutividade elétrica e estas modificações também são obtidas através da dopagem [14]. A inserção de cátions pentavalentes na estrutura do CMO, tais como Ta^{5+} , Nb^{5+} e Ru^{5+} , foi sugerida como uma dopagem capaz de aumentar consideravelmente a condutividade elétrica deste material [10][15]. Adições a partir de 2%mol de Nb^{5+} , em substituição ao Mn^{4+} , pode propiciar a produção de cerâmicas com altos valores de Figura de Mérito (ZT), pois promove o aumento simultâneo da condutividade elétrica e do Fator de Potência, sendo estas as propriedades desejáveis e buscadas por estudiosos da área e pesquisas que envolvem materiais termoelétricos de alta eficiência [9].

Os parâmetros de preparação destas cerâmicas, já estudados e disponíveis na literatura, envolvem dopagens, diferentes métodos de síntese, diferentes atmosferas de calcinação e sinterização, visando compreender como a quantidade de vacâncias de oxigênio e como estes parâmetros de preparação influenciam as propriedades termoelétricas destas cerâmicas [9][16][17][12]. Características desejáveis para a obtenção de materiais termoelétricos, comercialmente viáveis, compreendem a obtenção de baixa condutividade térmica, alta

condutividade elétrica e um alto valor de coeficiente de Seebeck, o que conseqüentemente resultaria em um maior valor da Figura de Mérito. A modificação mais promissora para otimizar as propriedades termoelétricas do CMO tem sido realizada por meio de diferentes dopagens, tanto no sítio A (Ca^{2+}) quanto no sítio B (Mn^{4+}), da estrutura destas cerâmicas.

O principal objetivo deste trabalho consiste na avaliação das propriedades físicas, estruturais e microestruturais de cerâmicas a base de CaMnO_3 para avaliar o efeito da dopagem e das condições de sinterização nas propriedades termoelétricas dessas cerâmicas. A adoção da porcentagem de dopantes neste trabalho levou em consideração os estudos realizados por outros pesquisadores que apresentaram valores de Figura de Mérito superiores em relação a outras porcentagens de dopantes do sítio A e B, com lantânio e nióbio, respectivamente [9][12][13]. Dessa forma, nesse estudo, foi realizada a dopagem dos sítios A e B separadamente e em conjunto. Assim, foram produzidas cerâmicas à base de CMO dopadas no sítio A com 10mol% de lantânio (La^{3+}), no sítio B com 2% de nióbio (Nb^{5+}) e a codopagem (La^{3+} e Nb^{5+}), que consiste na dopagem simultânea de ambos os sítios com as mesmas quantidades citadas anteriormente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Geração de energia termoelétrica

A termoeletricidade tem um grande potencial para aplicações como a conversão de energia do calor residual em eletricidade no estado sólido [18].

Os geradores de energia termoelétrica podem ser utilizados para converter o calor gerado por muitas fontes; como a radiação solar, exaustão automotiva e processos industriais, em eletricidade [19].

2.1.1. Eficiência da produção de energia termoelétrica

Um gerador termoelétrico torna-se capaz de gerar uma voltagem quando é aplicada uma diferença de temperatura, o que proporciona a conversão de energia térmica em elétrica. Assim, como a eficiência de uma máquina térmica, a eficiência de um gerador termoelétrico é baseada no ciclo de Carnot.

A eficiência teórica máxima, ε , de conversão de calor, quando o material termoelétrico é submetido a um gradiente de temperatura $\Delta T = T_Q - T_F$, pode ser calculada através da Equação 1 [20].

$$\varepsilon = \left(\frac{T_Q - T_F}{T_Q} \right) \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} - T_F/T_Q} \quad (1)$$

Em que T_F é a temperatura da extremidade fria [K], T_Q é a temperatura da extremidade quente [K] do material termoelétrico e ZT é o valor de Figura de Mérito.

2.1.2. Aplicação da energia termoelétrica

A energia termoelétrica é obtida a partir de módulos termoelétricos, onde um material semicondutor do tipo-n (material A) unido eletricamente a um do tipo-p (material B), similar a um sistema baseado no funcionamento de um termopar, converte energia térmica em energia elétrica, como mostrado na Figura 1.

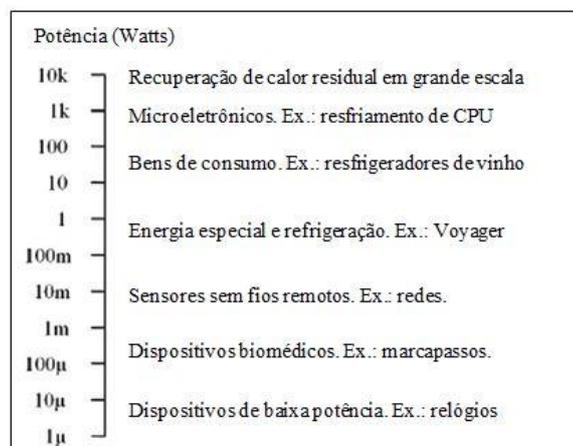
Figura 1 - Módulo termoelétrico, onde os materiais A e B se combinam para conversão de energia térmica em energia elétrica.



Fonte: [21].

Os materiais termoelétricos são aplicados nos mais diversos campos da ciência e tecnologia, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Materiais termoelétricos e suas diversas aplicações envolvendo conversão de energia, ordenados de acordo com a ordem de potência gerada.



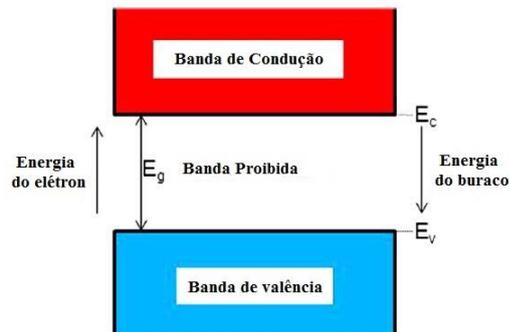
Fonte: Adaptado [22]

2.1.3. Parâmetros para a seleção de materiais termoelétricos

Um dos parâmetros para seleção de um semicondutor termoelétrico é dado através dos níveis de energia entre a banda de condução e de valência como representado na Figura 3. Em semicondutores e isolantes a banda de valência encontra-se totalmente preenchida, existindo um espaço entre esta e a banda de condução. O que diferencia um isolante de um semicondutor é a magnitude da energia da banda proibida (espaço existente entre as bandas), para os semicondutores este valor é bem menor [23].

Em um semicondutor para que ocorra a condução é necessário que os elétrons saltem da banda de valência para a banda de condução. Isto ocorre quando a energia fornecida é igual ou maior que o nível de energia de gap, assim o elétron consegue pular o intervalo existente entre as bandas de valência e condução, sendo este intervalo denominado como banda proibida.

Figura 3 - Simplificação de energia de banda de um semicondutor.



Fonte: Adaptado [22].

Outro fator que precisa ser levado em consideração é a concentração de portadores de carga, na medida em que estes exercem influência sobre o coeficiente Seebeck e a condutividade elétrica [24]. Para atingir um alto Fator de Potência, fato desejável para a obtenção de melhores valores de ZT, torna-se necessário o aumento de ambos valores.

Além disso, outro fator que influencia a condutividade elétrica é a mobilidade dos portadores que é uma resposta direta da relação entre a estrutura cristalina do material e a condutividade elétrica [22]. Podem ser citados como fatores que influenciam a mobilidade dos portadores o teor de dopante e a temperatura. Para teores muito altos de dopantes a condutividade elétrica

tende a sofrer um decréscimo e para valores muito altos de temperatura o espalhamento térmico dos portadores contribui para o decréscimo da mobilidade destes [23].

Os valores de condutividade térmica, por sua vez, devem apresentar baixos valores, a presença de poros, impurezas, mecanismos de espalhamento contribuem com este fato, porém, reafirma-se mais uma vez, como mostrado na Figura 8 que há necessidade de atingir uma otimização entre todos os parâmetros termoelétricos, pois, estes são interdependentes.

2.2. Efeitos termoelétricos

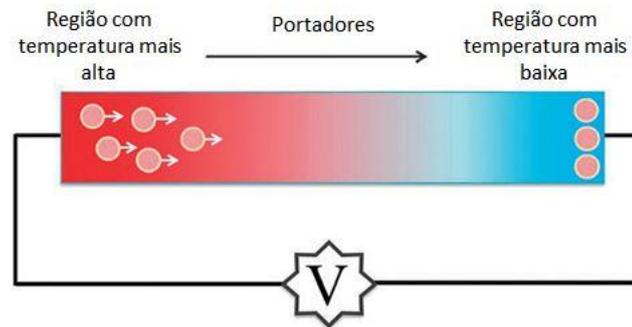
Os efeitos termoelétricos em materiais metálicos tornaram-se conhecidos através de descobertas realizadas no início do século XIX [25]. A termoeletricidade consiste na conversão de energia térmica (gradiente de temperatura) em energia elétrica. Os conceitos que envolvem a termoeletricidade referem-se principalmente aos efeitos Seebeck e Peltier.

2.2.1. Efeito Seebeck

O pioneiro da termoeletricidade foi o físico Johann Seebeck, que em 1822 realizou um experimento, onde uma agulha colocada na extremidade de um circuito elétrico fechado, composto por dois condutores similares, foi desviada, a partir do aquecimento de uma das junções entre os metais [25].

A presença de um gradiente de temperatura faz com que os portadores de carga presentes no material apresentem uma tendência a sair da região mais quente, onde os elétrons têm maior energia cinética, se deslocando para a região mais fria, o que ocasiona o surgimento de uma diferença de potencial elétrico (ddp) ou ΔV , como ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Representação do efeito Seebeck em um material condutor.



Fonte: Adaptado [26].

Essa razão entre o valor de ΔV e a variação de temperatura estabelecida entre a região quente e fria, ΔT , é definida como coeficiente Seebeck, o qual pode ser calculado utilizando a Equação 2.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2)$$

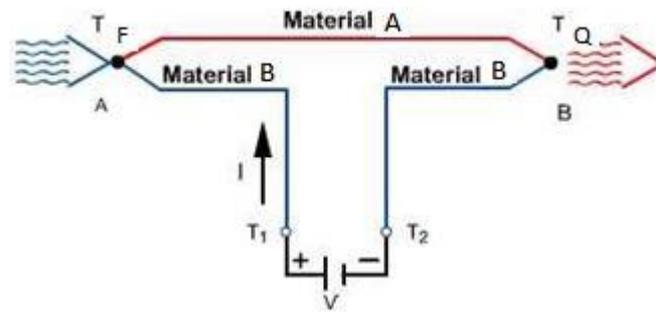
Em que ΔV é a ddp [V] e ΔT é a diferença de temperatura [K] entre os eletrodos.

2.2.2. Efeito Peltier

Após 12 anos do descobrimento do efeito Seebeck, o efeito reverso foi descoberto, onde um fluxo de corrente passando através de duas junções, resultava em um gradiente de temperatura no material. Este efeito é denominado efeito Peltier em homenagem ao cientista Jean Charles Athanase Peltier, responsável por sua descoberta [25].

Como mostrado na Figura 5, o efeito Peltier consiste na criação de um gradiente de temperatura que pode ser observado entre duas junções de dois materiais diferentes. A junção A atinge uma temperatura mais fria (T_F), enquanto que a junção B atinge uma temperatura mais quente (T_Q), devido à passagem de um fluxo de corrente elétrica.

Figura 5 – Representação do efeito Peltier.



Fonte: Adaptado [27]

2.2.3. Efeito Thomson

Em 1855, William Thomson, precedido por Lord Kelvin, mostrou que a energia na junção entre dois condutores era proporcional ao fluxo de corrente, dado pela Equação 3.

$$Q_p = \pi I \quad (3)$$

Em que Q_p é a energia na junção entre os condutores, I é o fluxo de corrente e π é o coeficiente Peltier.

Thomson foi responsável por demonstrar a relação entre os efeitos Seebeck e Peltier. Esta relação é dada pela Equação 4.

$$\pi = ST \quad (4)$$

Em que S é o coeficiente Seebeck [$\mu\text{V}/\text{K}$] e T é a temperatura [K].

Além disso, com fundamentações termodinâmicas, ele percebeu através de experimentos que a energia térmica é absorvida ou dissipada ao longo de uma haste de um material no qual há um gradiente de temperatura entre suas extremidades. Há uma relação entre este calor que é proporcional ao fluxo de corrente e ao gradiente de temperatura ao longo da haste. O

coeficiente de Thomson (τ) corresponde a este coeficiente de proporcionalidade. Esta relação é representada pela Equação 5 [28].

$$q_h = -\tau J \Delta T \tag{5}$$

Em que q_h é o calor ao longo da haste, τ é o coeficiente Thomson, J é a densidade de corrente [A/m²] e ΔT é o gradiente de temperatura [K].

A relação entre o coeficiente Thomson e o coeficiente Seebeck é dada pela equação 6.

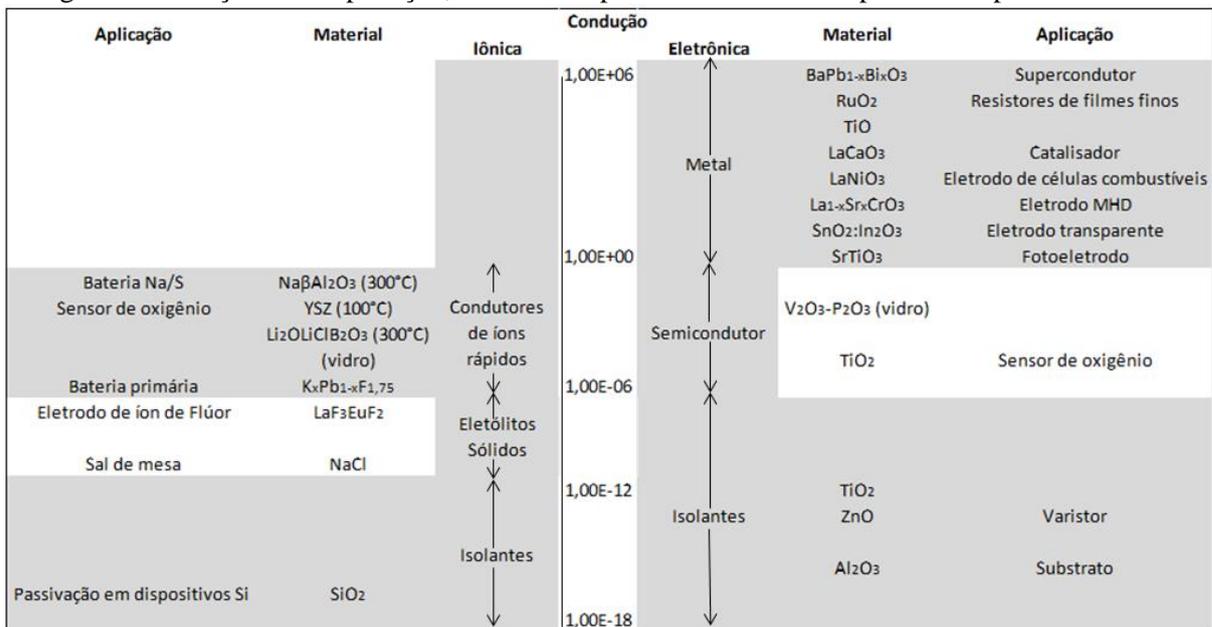
$$\tau = T \frac{dS}{dT} \tag{6}$$

Em que dS/dT é a variação do coeficiente Seebeck com a temperatura.

2.3. Propriedades Elétricas em Materiais Cerâmicos

As cerâmicas constituem a classe de materiais com o mais amplo intervalo de propriedades elétricas, abrangem desde isolantes até supercondutores. Os valores de condutividade estão compreendidos em intervalo de 24 ordens de grandeza, como mostrado na Figura 6 [29].

Figura 6 – Relação entre aplicação, material e tipo de condutividade apresentada pelas cerâmicas.



Fonte: Adaptado [29]

A condutividade elétrica depende diretamente do número e da mobilidade de portadores de carga. Os portadores de carga podem ser elétrons, buracos ou íons. A condutividade elétrica é dada pela Equação 7 [30].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

Em que σ é a condutividade elétrica [S/m] e ρ é a resistividade elétrica [Ω .m].

Outra forma de representar a condutividade elétrica, considerando-se um material cerâmico isotrópico é através da Equação 8 [29].

$$\sigma = nq\mu \quad (8)$$

Em que n é o número de portadores de carga por cm^3 , q é o valor da carga do portador [C] e μ é a mobilidade dos portadores de carga [cm^2/Vs].

A mobilidade dos elétrons no interior de um sólido é influenciada pelas colisões sofridas pelos elétrons com a estrutura do material, o que é denominado como espalhamento. Assim, a mobilidade dos elétrons diminui devido aos mecanismos de espalhamento, que envolvem fônons, elétron-elétron e *polarons*. Os fônons são unidades quânticas de energia vibracional da rede, assim com o aumento da temperatura, a amplitude de vibração cresce provocando um aumento da quantidade dos fônons e conseqüentemente, diminuindo a mobilidade dos mesmos. O outro mecanismo de espalhamento elétron-elétron consiste no encurtamento da distância de colisão média entre os elétrons, porém, este mecanismo é cerca de 10 vezes menor do que o mecanismo de colisão fônon-elétron. Por último, tem-se o mecanismo de espalhamento tipo *polaron*, que é a interação entre os elétrons e íons da rede cristalina, onde o elétron pode causar uma pequena distorção na rede. Quando isso ocorre muito intensamente, forma-se o *small polaron*, onde um elétron fica preso em um local da rede. Todos estes mecanismos contribuem de maneira negativa para a mobilidade de elétrons e buracos [23].

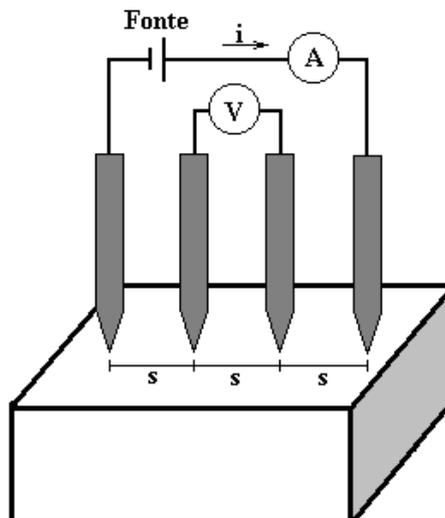
Outro fator importante que afeta a condutividade elétrica é a temperatura. Torna-se possível a obtenção de um valor estimado do *gap* de energia a partir da verificação da variação da condutividade elétrica do material (σ) em relação à variação da temperatura. No caso dos isolantes e semicondutores essa relação é dada pela Equação 9 [29][31].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right) \quad (9)$$

Em que σ_0 é um termo denominado como fator pré exponencial que é dependente de características intrínsecas da rede cristalina do material, como frequência de vibração, distância de salto, carga elétrica e concentração de portadores, E_g é a energia da banda *gap* [eV] e k_B é a constante de Boltzmann [$\sim 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ Kg/s}^2 \cdot \text{K}$].

A medida de condutividade elétrica DC pode ser realizada pelo método de 4 pontos, que consiste em um sistema composto de duas pontas externas ligadas a uma fonte de corrente (I), e duas pontas internas nas quais são conectadas a um voltímetro para monitoramento da diferença de potencial elétrico (ddp) como mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema para medidas de resistividade pelo método quatro pontos. O valor de “s” representa a distância entre as pontas, este deve ser um valor previamente conhecido.



Fonte: [30]

A condutividade elétrica DC pode ser calculada através da Equação 10:

$$\sigma = \frac{li}{VA} \quad (10)$$

Em que l é a espessura [m], V é a ddp [V], i é a corrente [A], R é a resistência elétrica [Ω] e A é a área da seção transversal da amostra [m²].

2.4. Propriedades térmicas

A condução térmica ocorre a partir de três mecanismos nos materiais cerâmicos: por fônons, por mobilidade de portadores de carga (elétrons ou buracos) e por radiação.

A condução por fônons é o principal mecanismo de condução térmica para cerâmicas, o qual consiste na energia vibracional da rede. O segundo mecanismo ocorre através da condução por portadores de carga que ocorre devido a presença de elétrons livres, porém, sua contribuição é muito pequena. Por fim, tem-se o mecanismo de condução por radiação, sendo que este último mecanismo é relevante somente a temperaturas elevadas [29].

A condução térmica total (κ) consiste na soma da contribuição dos elétrons (κ_e) e dos fonôns (κ_l), representada pela Equação 11 [32].

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (11)$$

Em que κ é a condutividade térmica total [W/m.K], κ_e é a condutividade térmica realizada por elétrons [W/m.K] e κ_l é a condutividade térmica por fônons na rede [W/m.K].

As condutividades térmica e elétrica de um metal podem ser relacionadas através da lei de Wiedemann-Franz, que afirma que a contribuição eletrônica para ambas as condutividades é proporcional a temperatura. De caráter empírico, esta lei foi definida por Gustav Wiedemann e Rudolph Franz em 1853, representada pela Equação 12 [32].

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (12)$$

Em que L é a constante de Lorenz [$2,44 \times 10^{-9} \text{W}\Omega/\text{K}^2$].

A lei de Wiedemann-Franz foi explicada pelo físico alemão Drude, utilizando um modelo para tal explicação que considera que os elétrons de um metal apresentam comportamento igual a um gás de elétrons [33][34].

Esta possui sua validade para altas e baixas temperaturas, porém, em temperaturas intermediárias não se observa um bom ajuste para essa função.

O aumento da temperatura provoca um decréscimo da condutividade térmica devido ao aumento da quantidade de fônons, que em maior número aumentam a probabilidade de colisão entre eles. As interações entre os fônons dão origem ao espalhamento, este é chamado de “*flipping over*” [23][35].

A condutividade térmica (κ) descreve o transporte de calor através de um dado material, como resultado da diferença de temperatura existente entre as duas extremidades de um material. Em concordância com a segunda lei da termodinâmica, o calor sempre flui na direção de maior temperatura para a de menor temperatura. O fluxo de calor pode ser escrito como a relação entre o calor transportado por unidade de tempo, dado pela Equação 13 [29].

$$\frac{dQ}{dt} = \Phi \quad (13)$$

onde dQ/dt é a variação do calor em relação ao tempo e Φ é o fluxo de calor [W/m^2].

A condutividade térmica também pode ser definida em termos de parâmetros intrínsecos como apresentado pela Equação 14 [36].

$$\kappa(T) = \rho(T).c_p(T).\alpha(T) \quad (14)$$

Em que α é a difusividade térmica, c_p é o calor específico e ρ é a densidade do material, todos em função da temperatura, pois esta é responsável por alterações nestas propriedades.

2.4.1. Relação entre a condutividade térmica e a porosidade

A presença de poros nas cerâmicas cristalinas pode ocasionar uma queda nos valores de condutividade térmica (κ) pelo fato do ar possuir menores valores do que a maioria das cerâmicas, sendo este valor de 0,026W/mK. Assim, quanto maior o volume de poros na cerâmica, menor será o valor de condutividade térmica [29].

A condução térmica por fônons é o principal mecanismo de condução térmica nas cerâmicas. Assim, o processo de espalhamento de fônons ocasionado pela presença dos poros é responsável pela diminuição do livre caminho médio de fônons, que provoca a queda nos valores de condutividade térmica [35].

Outro mecanismo de condução térmica afetado pela presença de poros é o processo de radiação, que consiste na condutividade por fótons. Apesar deste mecanismo se tornar importante apenas para temperaturas elevadas (acima de 800°C), a presença de porosidade afeta no sentido da diminuição do caminho livre médio dos fótons, o que reduz ainda mais a participação deste mecanismo na condução térmica total [35].

A influência dos poros na condutividade térmica não depende apenas da quantidade de poros, mas, também da distribuição, forma e orientação destes dentro da matriz cerâmica. Assim, trabalhos que envolvem a criação de modelos que sejam capazes de levar em consideração estes fatores vêm sendo desenvolvidos [37].

2.5. Interdependência entre as propriedades termoelétricas

Rayleigh foi quem cogitou a possibilidade de uso de materiais termoelétricos para a geração de eletricidade. Em 1885, ele foi o primeiro a calcular, contudo erroneamente, a eficiência de um gerador termoelétrico [25].

Em 1911, foi proposto por Altenkirch, o conceito de Figura de Mérito, que pode ser utilizado para mensurar a performance dos materiais termoelétricos. A Figura de Mérito está relacionada com a temperatura, coeficiente Seebeck e com as condutividades elétrica e térmica e é dada pela Equação 15 [25].

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (15)$$

Outra maneira mais comum de representar a Figura de Mérito é utilizando a sua forma adimensional, através da Equação 16.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (16)$$

Em que S é o coeficiente Seebeck [$\mu\text{V/K}$], σ é a condutividade elétrica [S/m], κ é a condutividade térmica [W/m.K] e T é a temperatura [K].

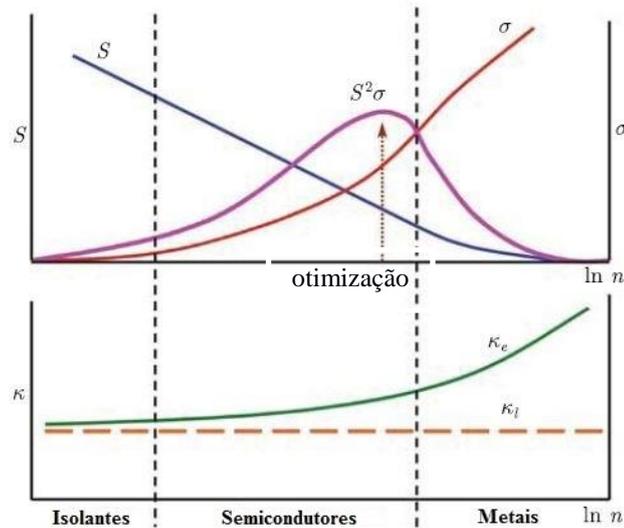
Para a viabilização do uso dos materiais termoelétricos comercialmente é necessário um valor de ZT igual ou maior a um. Para o alcance deste valor é necessário que o material apresente altos valores de coeficiente Seebeck e condutividade elétrica, enquanto a condutividade térmica deve ser baixa.

Para realizar a medida do coeficiente Seebeck, o gradiente de temperatura entre as junções deve ser pequeno, devendo estar entre $5\text{K} \leq \Delta T \leq 10\text{K}$, assim como na condutividade térmica deve ser mantido um $\Delta T \sim 1\text{K}$, para que a equação da Figura de Mérito seja válida [38].

As propriedades termoelétricas S , σ e κ estão relacionados com a concentração dos portadores de carga, como mostrada na Figura 8.

A relação entre as propriedades termoelétricas dificulta um pouco a melhoria da Figura de Mérito (ZT), pois, buscam-se melhorias no coeficiente Seebeck e na condutividade elétrica, enquanto deseja-se uma diminuição da condutividade térmica. Porém, se ocorrerem melhorias no coeficiente Seebeck a condutividade elétrica decresce.

Figura 8 - Coeficiente Seebeck (S), Condutividade elétrica (σ), e condutividade térmica eletrônica (κ_e) e de rede (κ_l) em função da concentração de portadores de carga livre (n).



Fonte: Adaptado de [19]

Se a condutividade elétrica for aumentada, aumenta-se também a condutividade térmica. Estas relações entre as propriedades deve-se a dependência que elas possuem com a concentração dos portadores de carga [39].

2.6. Materiais termoelétricos

Os materiais termoelétricos figuram como uma opção na produção de energia sustentável, a partir do aproveitamento do calor residual, usado para conversão em eletricidade. Esses materiais também podem ser utilizados como refrigeradores, a partir do efeito Peltier. O desenvolvimento destes materiais tem sido muito estudado atualmente, na busca da resolução de desafios que envolvem o entendimento e a alteração de propriedades relacionadas à eficiência termoelétrica [40].

2.6.1. A busca da melhoria de ZT para os materiais termoelétricos

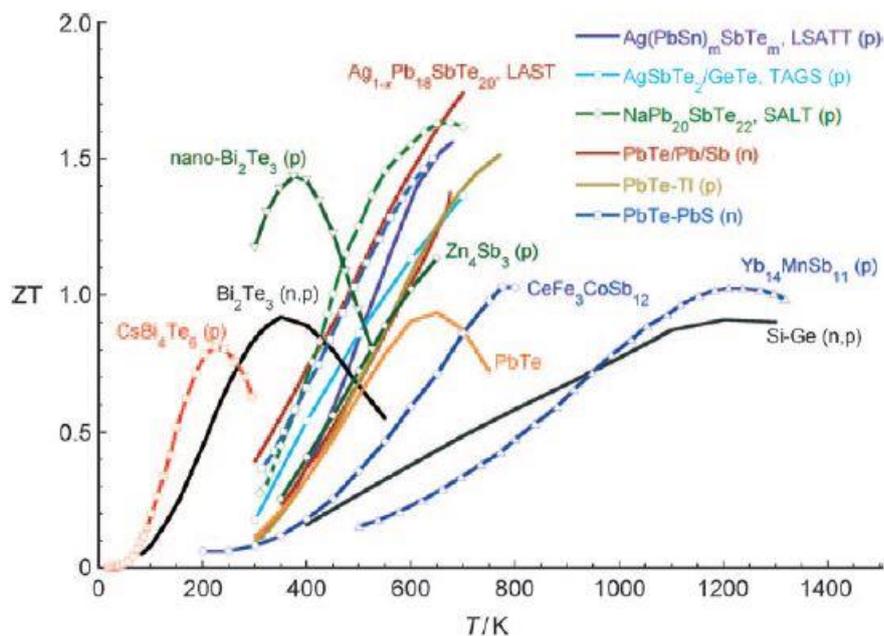
O interesse pelos materiais termoelétricos foi iniciado em meados de 1990, a partir de estudos que sugeriam que era possível o aumento da eficiência termoelétrica através da produção de materiais nanoestruturados, o que ocasionou uma grande busca pela compreensão dos princípios que regem resultados de baixa e alta eficiência termoelétrica [40].

Em aplicações próximas à temperatura ambiente, como refrigeração e aproveitamento de calor residual até 200°C, intermetálicos de Bi_2Te_3 têm apresentado altos valores de Figura de Mérito tanto para o caso de haver condução do tipo-n quanto do tipo-p [40]. Valores de Figura de Mérito compreendidos entre 0,8 e 1,1 têm sido registrados devido à adição de Sb_2Te_3 e Bi_2Se_3 ao telureto de chumbo.

Para temperaturas entre 200°C a 600°C, pode-se destacar para a geração de energia, os materiais baseados em PbTe , GeTe e SnTe , que se enquadram no grupo dos Teluretos. Como exemplo, pode-se citar a liga $(\text{GeTe})_{0,85}(\text{AgSbTe}_2)_{0,15}$ para a qual encontrou-se valores de ZT superiores a 1,2 [31].

Materiais nanoestruturados à base de ligas de Silício-Germânio (Si-Ge) apresentam valores de Figura de Mérito acima de 1,0, no intervalo de temperatura de 800-900°C, válido tanto para semicondutores do tipo-n quanto para do tipo-p [41]. Na Figura 9 é mostrado o avanço tecnológico em termos de desenvolvimento de diversos materiais termoelétricos com altos valores da Figura de Mérito (ZT).

Figura 9 - Estado da arte dos materiais termoelétricos destacando recentes avanços com aumento de ZT, atingindo valores até maiores que a unidade.



Fonte: [42]

Óxidos metálicos de transição (TiO_x , MnO_x , WO_x , ZnO , Cu_2O , CuO , V_2O_5 , CoO_x , RhO_x , MnO_x) têm sido muito estudados em relação a sua estrutura cristalina, processos de síntese e em relação a suas propriedades termoelétricas. Os óxidos metálicos de transição podem obter melhorias nos valores de ZT através de dopagem, produção de nanoestruturas, composição e também através da alteração da estequiometria [43].

Vários tipos de materiais têm sido estudados, como os termoelétricos a base de metais, semicondutores, cerâmicas e polímeros. Os valores de ZT são indicativos de que um material é melhor do que o outro para aplicação, porém, torna-se necessário a verificação de fatores como a aplicação a altas temperaturas e sua estabilidade no ambiente de aplicação [44][22].

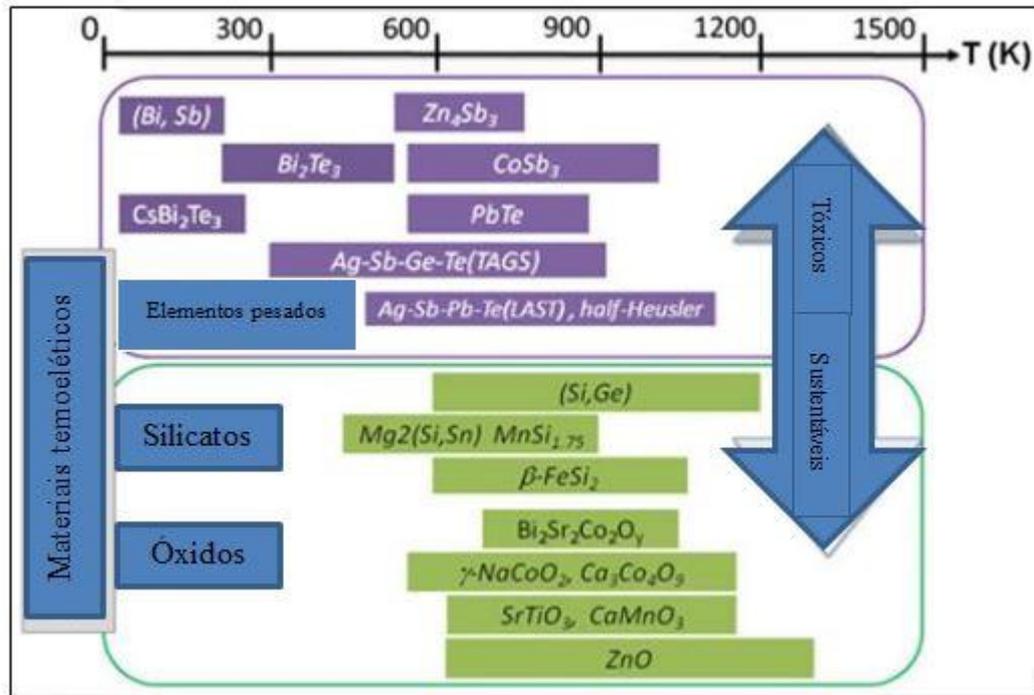
Os termoelétricos têm sido intensamente investigados para atuarem tanto como geradores quanto como refrigeradores, dessa forma, têm sido desenvolvidos estudos de materiais, modelagem e propostas para aplicações práticas dos mesmos [1][45].

2.6.2. Óxidos termoelétricos

Dentre muitas propostas já estudadas, os dispositivos termoelétricos a base de cerâmicas oxidadas, são bastante promissores, mas a eficiência da conversão termoelétrica, atualmente, para esses materiais, não é comercialmente viável [46]. Convencionalmente, os óxidos não são adequados para aplicações termoelétricas devido à sua baixa eficiência de conversão termoelétrica [47].

Apesar das propriedades termoelétricas dos óxidos ainda não apresentarem valores tão expressivos quanto os dos compostos não óxidos, como por exemplo, os teluretos e os antimônios, eles possuem melhor estabilidade físico-química e, por isso podem ser utilizados em aplicações a altas temperaturas [48]. Além de serem estáveis a altas temperaturas, os óxidos são abundantes e não agressivos ao meio ambiente, conforme pode ser ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Materiais termoelétricos utilizados na refrigeração e em aproveitamento de calor residual.



Fonte: Adaptado [49]

Em relação aos óxidos do tipo-p, destacam-se como os mais promissores os compostos à base de cobaltitas de alcalinos ou alcalinos-terrosos, como o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e o Na_xCoO_2 . Em relação aos óxidos do tipo-n, são considerados promissores o CaMnO_3 e SrTiO_3 , que podem ser dopados em ambos os sítios, A e B, e também os óxidos a base de ZnO [48].

A maior vantagem dos óxidos com estrutura cristalina perovskita consiste na flexibilidade da dopagem dos sítios A ou B, cobrindo a maior parte da tabela periódica, o que possibilita uma ampla seleção de combinações material-propriedade [50].

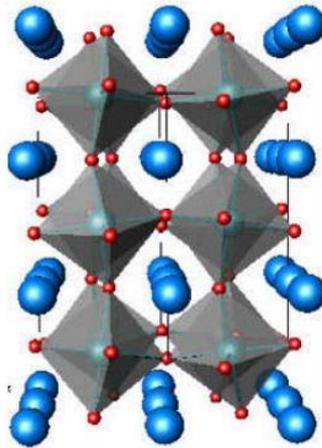
2.7. Manganita de cálcio

Através de pesquisas envolvendo a dopagem da manganita de cálcio, engenharia de banda eletrônica e produção de nanoestruturas, esforços tem sido empenhados com intuito de melhorar a performance termoelétrica desta perovskita, e assim, o CaMnO_3 , vem figurando como um termoelétrico tipo-n intensamente investigado [51].

2.7.1. Estrutura cristalina

A cerâmica CaMnO_3 é uma perovskita (ABO_3) e possui estrutura cristalina ortorrômbica à temperatura ambiente. Pertence ao grupo espacial $Pnma$ e sua célula unitária é composta por 4 fórmulas mínimas. A estrutura cristalina está representada pela Figura 11.

Figura 11 – Estrutura cristalina do CMO.



Fonte: [38].

2.7.2. Tipo de condução

A partir de um estudo teórico determinou-se que a energia de Fermi do CaMnO_3 é de 0,7 eV, o que caracteriza um comportamento semicondutor [52]. Os valores de condutividade elétrica encontrados na literatura corroboram com o comportamento semicondutor do CMO, ao apresentarem valores crescentes com o aumento da temperatura [53][54].

O mecanismo de *small polaron* é responsável pela condução elétrica nas perovskitas de manganês, no qual a migração dos elétrons ocorre por ativação térmica através do efeito *hopping* [7][54][55]. Ocorrem interações muito fortes entre os elétrons e a rede cristalina que provocam distorções na rede, assim, estes elétrons tornam-se localizados e passam a ser denominados *small polarons*. Desta forma, os elétrons se deslocam através de saltos promovidos pelo mecanismo *hopping*. A ocorrência do mecanismo *small polaron hopping* no CMO deve-se as diferentes valências do íon Mn [56].

O mecanismo *hopping* é dado através do salto dos elétrons de um estado localizado para outro, auxiliado pelos fônons que são termicamente ativados. O alcance do salto dos elétrons e a densidade de estados são os fatores que relacionam a condutividade elétrica com a temperatura [57].

2.7.3. Propriedades termoelétricas

A cerâmica de CaMnO_3 (CMO), caracterizada como um semicondutor do tipo-n, é considerada um dos mais promissores materiais termoelétricos dentre os óxidos, apresentando valores de coeficiente Seebeck (S) que variam entre $-180 \mu\text{V/K}$ e $-550 \mu\text{V/K}$ a temperatura ambiente (25°C) e, entre $-225 \mu\text{V/K}$ e $-100 \mu\text{V/K}$ para temperaturas próximas a 800°C [39][50][58][59]. Em relação à condutividade térmica (κ), possui valores relativamente baixos que variam entre $4,0 \text{ W/mK}$ e $8,5 \text{ W/m.K}$ [47][50][58].

A condutividade elétrica do CMO situa-se no intervalo de 700 S/m a temperatura ambiente até valores de $\sim 3000 \text{ S/m}$ para temperaturas de 600°C [11][14][60]. Os valores de Figura de Mérito (ZT) apresentados pela cerâmica CMO variam de $0,001$ a $0,09$ [39][47][50][58].

A busca por melhorias das propriedades termoelétricas do CMO tem sido realizada, sobretudo, a partir de estudos que analisam a influência da dopagem ou codopagem com relação aos parâmetros termoelétricos, que incluem o coeficiente Seebeck, condutividade elétrica e térmica e, conseqüentemente, o Fator de Potência (FP) e Figura de Mérito (ZT).

2.7.4. Dopagens

As dopagens da cerâmica CaMnO_3 têm sido estudadas de diversas maneiras. A dopagem é uma das formas encontradas para melhoria das propriedades termoelétricas desta cerâmica. Assim, estudos com dopagens do sítio A, do sítio B e ambos os sítios simultaneamente, tem apresentado resultados promissores. A dopagem resulta em modificações na estrutura cristalina, no coeficiente Seebeck, na condutividade elétrica e térmica, e por isso este tema tem sido amplamente investigado em busca de maximizar a conversão termoelétrica [51].

Com a dopagem de ambos os sítios, A e B, se busca a melhoria de Figura de Mérito (ZT), condição necessária para um termoelétrico promissor. Assim, ao integrar ambas as dopagens, pode-se ter a possibilidade de serem alcançados valores comercialmente viáveis ($ZT \geq 1$).

A dopagem simultânea com bismuto (Bi) e vanádio (V), realizada nos sítios A e B do CMO, respectivamente, proporcionou um $ZT = 0,21$ para $x = y = 0,04$, onde x e y correspondem ao teor de dopagem em mol [61].

A codopagem com bismuto (Bi) e nióbio (Nb) na proporção de $x=y= 0,04$ em mol, nos sítios A e B respectivamente, mostraram que há melhorias no ZT , o valor encontrado é de 0,10 e consiste em um dos melhores resultados de codopagem encontrado [47].

A dopagem do sítio A do CaMnO_3 com samário (Sm), a 800°C , propicia um aumento da condutividade elétrica, devido ao aumento da concentração dos portadores de carga, por causa do íon Sm^{3+} possuir valência maior que o Ca^{2+} , o que provoca alteração na relação de íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ presentes na cerâmica [62].

A dopagem do sítio B com tungstênio (W) proporciona a obtenção de valores de ZT igual a 0,15 para temperatura de 700°C , com um teor de dopagem de 1% em mol. Isto se deve ao decréscimo da condutividade térmica gerado pela diminuição do livre caminho médio dos fônons [14].

O maior valor de ZT obtido para o CaMnO_3 é de 0,16 para uma temperatura de 1000K, através da dopagem do sítio A com Yb, por reação no estado sólido, ao ar [63]. Porém, para utilizações práticas é necessária a obtenção de $ZT > 1$ [13].

Em um estudo feito para avaliar o efeito da dopagem no sítio A pelos elementos praseodímio (Pr), neodímio (Nd) e samário (Sm), foi observado que a dopagem com elementos de raio iônico superiores ao do íon cálcio (Ca) favorece o aumento do Fator de Potência [59].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Pós cerâmicos à base de CaMnO_3 (CMO) foram sintetizados pelo método de reação em estado sólido (RES) para serem produzidas as cerâmicas de composição pura e dopadas. As cerâmicas dopadas foram confeccionadas a partir de substituições feitas no sítio A pelo La^{3+} , ocupado originalmente pelo íon Ca^{2+} e no sítio B pelo Nb^{5+} , ocupado pelo íon $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, os elementos dopantes são doadores de elétrons. Assim, além da composição pura, foram obtidas, por meio da dopagem e codopagem, as seguintes composições: $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ (CMO-La), $\text{CaMn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ (CMO-Nb) e $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{Mn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ (CMO-LaNb). A porcentagem em mol dos dopantes nas composições em que a dopagem foi feita em apenas um dos sítios, foi baseada em estudos anteriores divulgados na literatura [12][9]. A dopagem em ambos os sítios desses elementos foi uma proposta inovadora deste trabalho e teve como objetivo incrementar a quantidade de elétrons no material para verificar se esta codopagem poderia contribuir de forma mais significativa para o incremento das características termoelétricas das cerâmicas a base de CMO.

3.1. Síntese dos pós cerâmicos

Para a obtenção de cada uma das composições foi realizada a síntese dos pós pelo método de reação de estado sólido (RES), onde foram utilizados como precursores o carbonato de cálcio (CaCO_3 , 99%, Impex) e o óxido de manganês (MnO , 99%, Sigma Aldrich). Os dopantes utilizados foram o óxido de lantânio (La_2O_3 , 99%, Sigma Aldrich) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5 , 99,5%, Sigma Aldrich).

Após a pesagem dos precursores e dos dopantes, em balança analítica, de acordo com cada uma das composições, estes foram colocados em um frasco de prolipropileno contendo meios de moagem de zircônia, e água de osmose reversa de seis estágios até que a mistura obtivesse uma consistência pastosa. A mistura para cada composição foi colocada separadamente em moinho de bolas e mantidas durante 3,5h.

A mistura foi retirada do frasco de prolipropileno com o auxílio de uma pisseta com água de osmose reversa e o conteúdo foi colocado em um prato protegido com filme plástico. Em seguida, a mistura foi seca em estufa a 70°C por um período de 24h. Após a secagem o pó foi

retirado do filme plástico com auxílio de uma espátula e transferido para o almofariz de porcelana, para a realização do processo de desaglomeração das partículas.

Os pós desaglomerados de CMO e CMO-La foram calcinados em forno resistivo convencional, a 1000°C e os pós de CMO-Nb e CMO-LaNb foram calcinados a 1200°C por um período de 3h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, ao ar. Os pós calcinados foram desaglomerados com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana.

Em seguida, os pós foram novamente transferidos para o frasco de polipropileno com os meios de moagem de zircônia, com a adição de 1,0% em massa de defloculante (Liosperse 511) e de 1,0% de ligante (PVA) juntamente com água de osmose reversa em quantidade suficiente para atingir uma consistência pastosa. O frasco com a mistura foi mantido em um moinho de bolas por um período de 3h para que os pós fossem desaglomerados e o ligante fosse bem distribuído para melhorar o empacotamento das partículas e a resistência mecânica a verde das pastilhas.

Posteriormente, o pó foi novamente transferido para um prato protegido com um filme plástico e seco em estufa a 70°C por 24h. O pó foi retirado do filme plástico com auxílio de uma espátula e transferido para o almofariz de porcelana onde foi desaglomerado com a utilização de um pistilo e em seguida foram armazenados até serem utilizados no processo de prensagem.

3.2. Prensagem e sinterização de pastilhas e palitos

Para a produção das amostras para as análises microestruturais e termoelétricas, os pós cerâmicos foram prensados uniaxialmente em um molde cilíndrico de aço e também de um molde em forma de palito com pressão de 80MPa. Foram produzidas pastilhas com diâmetro de 12mm e espessura de 1mm para a caracterização da condutividade térmica. Os palitos foram produzidos com dimensões de 12mm x 3mm x 2mm para realização das medidas de condutividade elétrica e coeficiente Seebeck.

As pastilhas e os palitos foram submetidos ao processo de sinterização a 1225°C para as cerâmicas CMO e 1400°C para as cerâmicas CMO-La, CMO-Nb, CMO-LaNb, em forno

tubular resistivo ao ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min, com tempos de 1h, 3h, 6h, 12h e 24 h.

3.3. Caracterizações dos pós e das cerâmicas

3.3.1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)

Os materiais precursores e suas misturas foram submetidas à análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) para a verificação dos eventos caracterizados como endotérmicos ou exotérmicos. Esses eventos são associados a processos de transição de fase, desidratação, liberação de gases, entre outros, com o aumento da temperatura. A atmosfera adotada na análise foi ao ar devido aos posteriores procedimentos de calcinação e sinterização das amostras serem realizados nessa mesma atmosfera.

Foi utilizado para a obtenção dos resultados o equipamento da marca Netzsch, modelo STA-409, com taxa de aquecimento de 10°C/min, desde temperatura ambiente até 1000°C (CMO e CMO-La) e até 1200°C (CMO-Nb e CMO-LaNb), em fluxo de ar (80/20). A partir desta análise foram determinadas as temperaturas de calcinação do pó.

3.3.2. Difractometria de raios-X (DRX)

Os pós cerâmicos calcinados e as pastilhas sinterizadas de cada composição foram submetidas a análise por Difractometria de Raios-X (DRX) para determinação das fases presentes em cada uma das composições. A medida foi realizada utilizando a radiação Cu- α , tensão de 40kV e corrente de 40mA aplicada ao filamento do tubo de raios-X. Os parâmetros de medida foram: varredura de 20° a 90°, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 0,5s. Foram utilizados os equipamentos da Bruker, o modelo D8 ADVANCE para análise das composições em pó CMO-La, CMO-Nb e CMO-LaNb, o modelo D2 PHASER para a composição CMO em pó e para todas as cerâmicas sinterizadas.

A análise dos difratogramas e a determinação das fases presentes na estrutura cristalina de cada uma das composições foram feitas com a utilização do aplicativo XPert High Score Plus e com a biblioteca de dados PDF-2 (Powder Diffraction File). Este também foi utilizado para

a determinação dos parâmetros da rede cristalina de cada pó e pastilha. Com estes dados foi possível obter o volume da célula unitária e calcular a densidade teórica a partir da Equação 17.

$$DT = \frac{n_a \sum_i a_i A_i}{V_c N_A} \quad (17)$$

Em que DT é a densidade teórica [g/cm³], n_a é o número de átomos presentes na célula unitária, a_i é a quantidade de cada elemento, A_i é a massa molecular de cada elemento [g/mol], V_c é o volume da célula unitária [cm³] e N_A é o número de Avogadro [átomos/mol].

A obtenção dos parâmetros de rede foi realizada pelo método Rietveld [64], o qual consiste na utilização do método dos mínimos quadrados para sobreposição dos perfis teóricos da maneira mais próxima possível do perfil prático obtido através do ensaio de difratometria de Raios-X.

Em seguida, em complemento a análise microestrutural realizada por difratometria de raios-X foi feita a análise da cerâmica através da microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de energia dispersiva.

3.3.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural das cerâmicas foi realizada nos pós calcinados e nas pastilhas sinterizadas de cada uma das composições utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras já sinterizadas foram submetidas ao polimento utilizando-se uma suspensão de sílica coloidal. O equipamento utilizado foi modelo Phenom ProX, da marca Phenom-World. Dessa forma, a partir das micrografias geradas, com a utilização do aplicativo *ImageJ*, realizaram-se as medidas dos tamanhos de grão e de partícula e, a partir da média dos valores encontrados foram determinados o tamanho médio, assim como o desvio padrão da medida.

Simultaneamente à análise em MEV, realizou-se a microanálise química utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), realizando a quantificação em 5 regiões

diferentes de cada amostra, o que permitiu a quantificação de cada elemento químico presente nos pós e nas pastilhas.

3.3.4. Determinação da densidade geométrica e por método de Arquimedes

A densidade geométrica das pastilhas e dos palitos, após a prensagem (densidade a verde) e após a sinterização (densidade sinterizada) foi medida utilizando-se paquímetro de precisão de 0,02mm e a massa em uma balança analítica com precisão de 0,1mg. A partir da obtenção destes dados foram determinadas as densidades à verde e sinterizada utilizando-se a Equação 18.

$$\rho_{verde} = \frac{m}{V} \quad (18)$$

Em que ρ_{verde} é densidade [g/cm³], m é a massa [g] e V é o volume [cm³] da pastilha ou do palito.

As densidades por empuxo das pastilhas e dos palitos sinterizados foram determinadas pelo método de Arquimedes, segundo a norma ASTM C-20-00 [65]. Os cálculos da densidade por empuxo foram realizados de acordo com a Equação 19.

$$\rho_{emp} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_l \quad (19)$$

Em que ρ_{emp} é a densidade por empuxo [g/cm³], m_u é a massa úmida [g], m_s é a massa seca [g], m_i é a massa imersa [g] e ρ_l é a densidade do líquido utilizado no ensaio [g/cm³].

A porosidade aberta das pastilhas e dos palitos sinterizados foram determinadas pelo método de Arquimedes, segundo a norma ASTM C-20-00. Os cálculos da porosidade aberta foram realizados de acordo com a Equação 20.

$$P_a (\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \cdot 100\% \quad (20)$$

Em que P_a é a porosidade aberta [%], m_u é a massa úmida [g], m_s é a massa seca [g], m_i é a massa imersa [g].

3.3.5. Dilatometria

O ensaio de dilatometria foi realizado com as pastilhas a verde de cada uma das composições. Foi utilizado o equipamento da marca Netzsch DIL 402PC. O ensaio foi realizado ao ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min, atingindo 1300°C para a amostra CMO e 1400°C para a análise das amostras CMO-La, CMO-Nb e CMO-LaNb.

A partir desta análise foi possível verificar a variação dimensional da amostra em função do aumento de temperatura. Assim, a maior taxa de retração forneceu a temperatura ideal de sinterização para cada uma das composições garantindo que as cerâmicas fossem sinterizadas a temperaturas que proporcionem a máxima taxa densificação do material.

3.4. Caracterização térmica

A condutividade térmica das cerâmicas sinterizadas foi determinada pela técnica de pulso de laser, na faixa de 25°C a 600°C sob atmosfera de N₂ utilizando o equipamento LFA 457 - Netzsch (*Laser Flash Apparatus*).

Previamente ao ensaio, as faces das cerâmicas foram pintadas com uma tinta de grafite para que adquirissem a coloração e comportamento de um “corpo negro”, ou seja, este hipoteticamente absorve toda a radiação que está incidindo nele. As medidas de difusividade térmica foram registradas em intervalos de 50°C, desde 50°C até 600°C. A partir destes valores, e das densidades teóricas, anteriormente determinadas (vide item 3.3.2), e do calor específico de cada uma das cerâmicas, foram obtidos os valores de condutividade térmica (conforme equação 14).

Para o cálculo da difusividade térmica das amostras adotou-se o modelo matemático de Cape-Lehman com correção de pulso, onde a condução do calor é considerada tanto na direção radial quanto na axial de uma amostra em formato cilíndrico e levando-se em consideração os efeitos de radiação na superfície [66].

3.5. Caracterizações elétricas

3.5.1. Coeficiente Seebeck

As amostras em forma de palito foram utilizadas na realização da medida de coeficiente Seebeck. Nas extremidades do palito foram colocados eletrodos, para isto utilizou-se tinta prata. A cura da tinta prata foi feita através de tratamento térmico realizado com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde a temperatura ambiente até 600°C , com tempo de 1 minuto.

Para a medida do coeficiente Seebeck foi utilizado o equipamento SB01 da WT Indústria. O ensaio foi realizado, ao ar, com diferença de 10°C entre as extremidades da amostra, a partir da temperatura ambiente até 600°C empregando uma taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Com a estabilização do gradiente de temperatura estabelecido entre as extremidades da amostra (ou entre eletrodos) foram medidos os valores de ddp em função da temperatura e utilizando a Equação (2) foram calculados os coeficientes Seebeck.

3.5.2. Condutividade elétrica

As medidas de resistência elétrica DC em 4 pontos também foram realizadas nas amostras em forma de palito. Os ensaios foram realizados entre a temperatura ambiente e 600°C , ao ar, sem gradiente de temperatura entre os eletrodos. A taxa de aquecimento da amostra foi de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O equipamento utilizado foi o SB01-WT Indústria. Após a realização das medidas da resistência elétrica, os valores de condutividade elétrica foram calculados de acordo com a Eq. 10.

3.5.3. Determinação das propriedades termoelétricas

A partir das medidas de condutividade térmica, coeficiente Seebeck e de condutividade elétrica foram realizados os cálculos das propriedades termoelétricas. Assim, o Fator de Potência (FP) foi obtido a partir da equação 22.

$$FP = S^2 \sigma \quad (22)$$

Em que FP é fator de potência [$\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$].

A Figura de Mérito foi calculada a partir da equação 23.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (23)$$

A partir destes cálculos foi possível a determinação das amostras com as melhores propriedades termoelétricas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

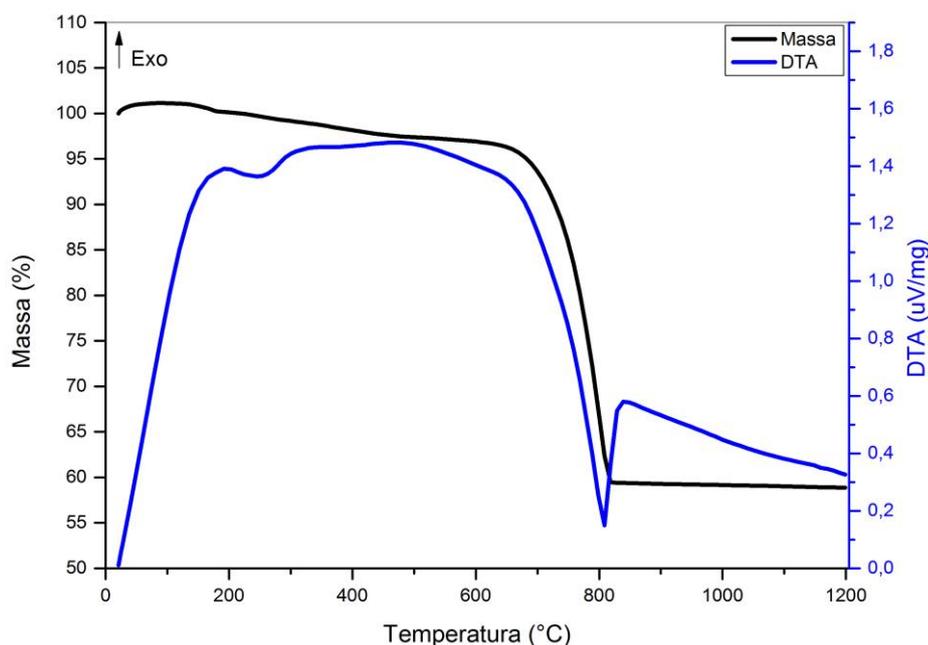
4.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica

4.1.1. ATD e TG dos precursores

Na Figura 12 podem ser observadas as curvas referentes às Análises Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do pó precursor CaCO_3 . A partir de 700°C até aproximadamente 825°C o evento endotérmico corresponde a decomposição do CaCO_3 conforme a Equação 25, acompanhado de perda de massa devido a perda de CO_2 [67].



Figura 12 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó precursor CaCO_3 .



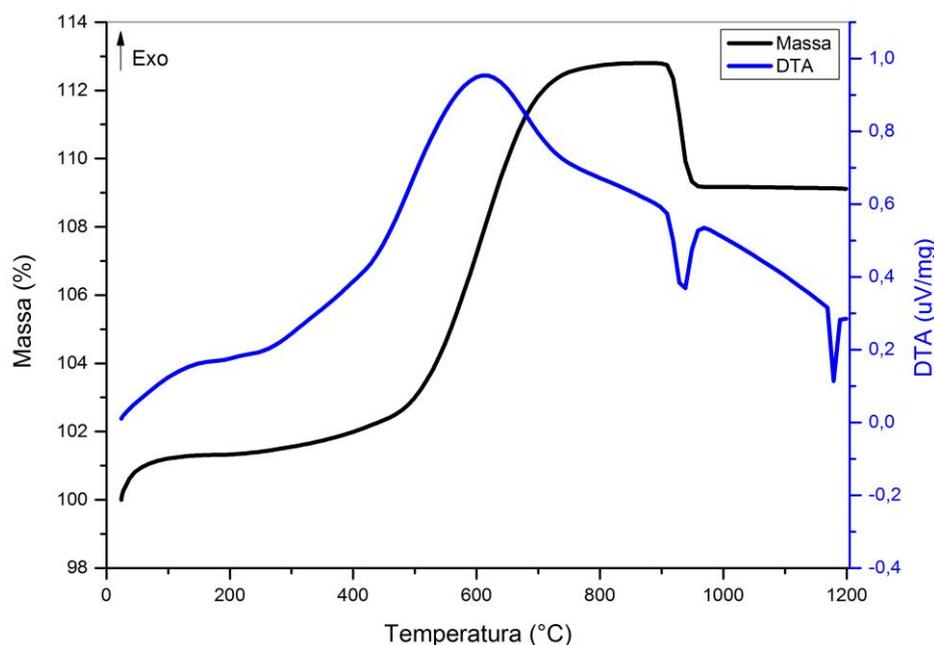
Fonte: autora.

Na Figura 13 é mostrado o resultado da análise térmica para o óxido precursor MnO . Pode ser observado um ganho de massa de aproximadamente 12% no intervalo de 25°C a 900°C devido à incorporação de oxigênio, isso deve-se a realização do ensaio ao ar. Este evento de oxidação é caracterizado por um pico exotérmico, pode ser representado pela Equação 26 e

próximo a 900°C ocorre uma perda de massa referente ao evento endotérmico de redução, conforme mostrado na Equação 27 [68][69]. Outro evento, endotérmico, verificado a 1180°C, sem a ocorrência de alteração de massa, deve-se a uma transformação de fase, na qual a estrutura espinélio-tetragonal distorcida (α -Mn₃O₄- hausmanita) se transforma na estrutura espinélio-cúbica (β - Mn₃O₄)[70][71].



Figura 13 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó precursor MnO.

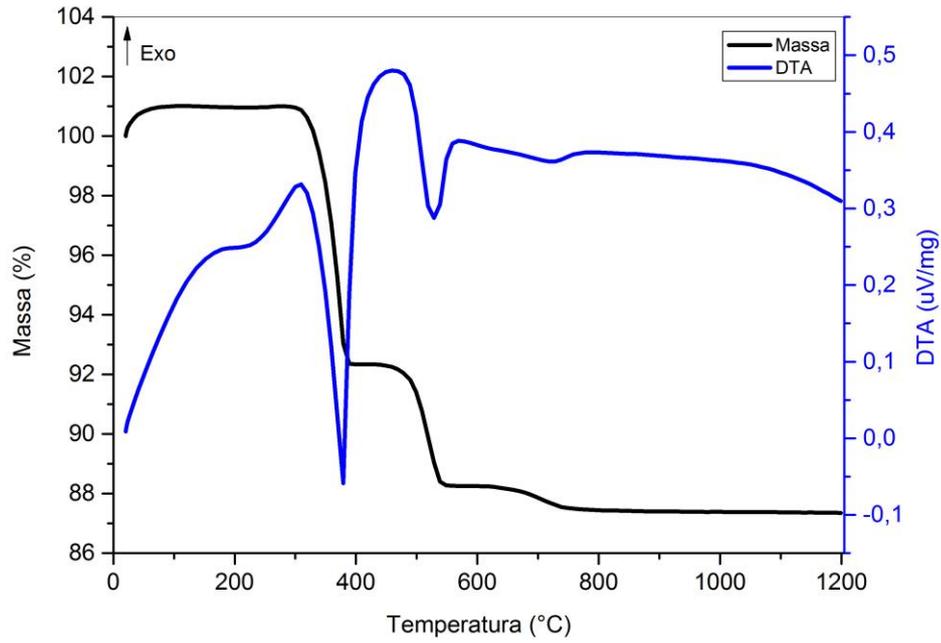


Fonte: autora.

A Figura 14 mostra a análise térmica diferencial e termogravimétrica do La₂O₃, onde observam-se dois eventos endotérmicos. O primeiro evento ocorre a 350°C caracterizado pela perda de 2 moléculas de H₂O, conforme Equação 28 e o outro evento à 500°C também é devido a perda de mais uma molécula de H₂O, como mostrado na Equação 29 [72][73].

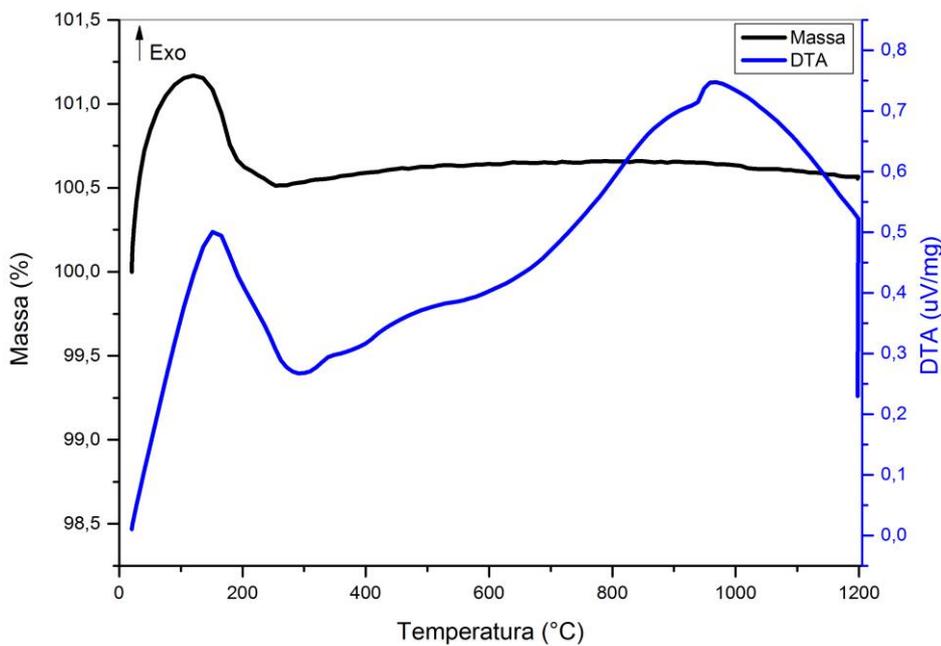


Figura 14 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó dopante La_2O_3 .



Na Figura 15 é apresentada a curva referente a análise térmica diferencial e termogravimétrica do Nb_2O_5 , no intervalo de 150°C até 300°C tem-se uma perda de massa referente à perda de umidade.

Figura 15 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó do dopante Nb_2O_5 .



A partir das análises de ATD dos pós precursores foi observado o comportamento térmico de cada um destes em relação à temperatura e também as reações químicas que aconteceram em cada um deles de maneira isolada.

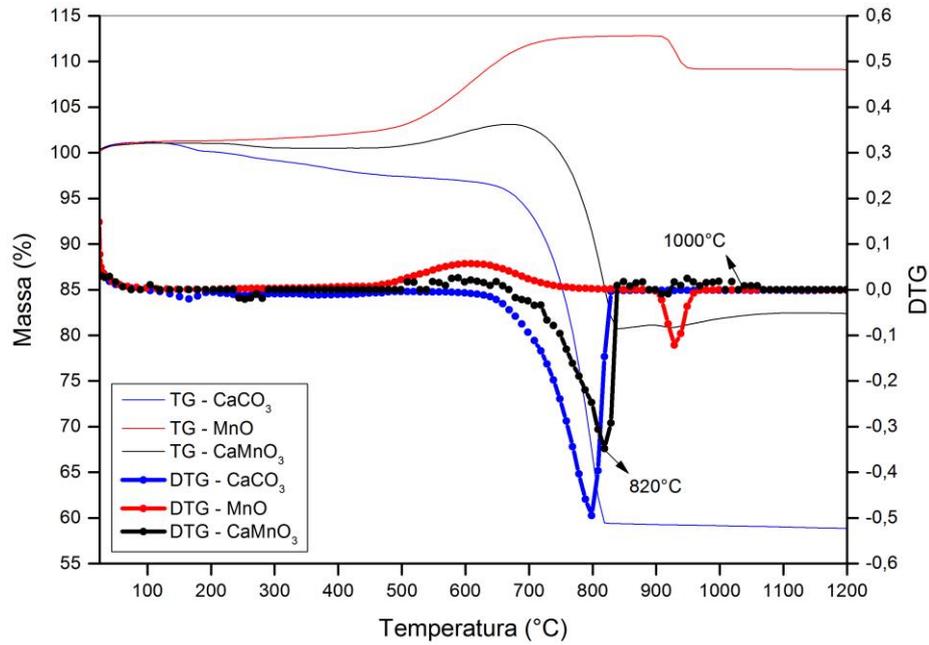
4.1.2. ATD e TG das misturas dos precursores

Para a mistura dos pós referentes a cada uma das composições não calcinadas foram realizadas análises térmicas (DTA, TG e DTG) no intervalo de 25°C a 1200°C.

Na Figura 16 são representadas as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas referente à composição CMO e aos pós precursores CaCO_3 e MnO e, na Figura 17 tem-se a curva de análise térmica diferencial. No intervalo de temperatura entre 25°C e 800°C é observada uma pequena perda de massa do CaCO_3 e um pequeno ganho de massa do MnO , nota-se na curva DTG referente ao CMO um deslocamento dos picos e também alterações na quantidade de eventos na curva DTG em relação aos precursores isolados, os eventos referentes a cada precursor encontram-se explicados na seção anterior. O evento de decomposição do CaCO_3 que ocorria a 800°C para este precursor isolado, desloca-se para a temperatura de 820°C na curva referente a mistura dos precursores. A natureza da energia envolvida nestes processos, ou seja, se os processos são endotérmicos ou exotérmicos, são mostradas nas curvas DTA (Figura 17).

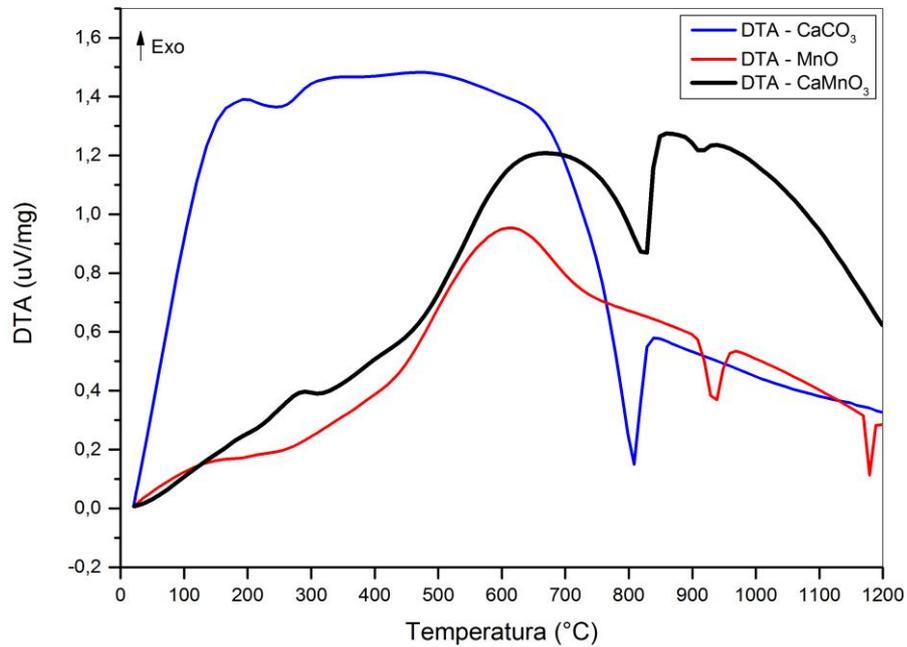
A partir de 800°C, tem-se uma perda de massa significativa do CaCO_3 e um ganho de massa considerável referente ao MnO , observados também na curva TG referente ao CMO, acompanhados por eventos endotérmicos na curva DTA deslocados em relação aos eventos que ocorrem nos pós precursores, isto pode ser explicado pelo fato de que nas curvas do CMO, os precursores encontram-se misturados, o que interfere de maneira significativa nos eventos individuais de cada um deles. Este fato fica também evidente na curva DTG, onde para o MnO a ocorrência de um único evento com temperatura de pico de 930°C, torna-se uma sequência de vários eventos, devido a mistura dos precursores, tendo a finalização de todas as reações entre os precursores a aproximadamente 1000°C.

Figura 16 – Análise termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica da composição CMO.



Fonte: autora.

Figura 17 – Análise térmica diferencial da composição CMO.



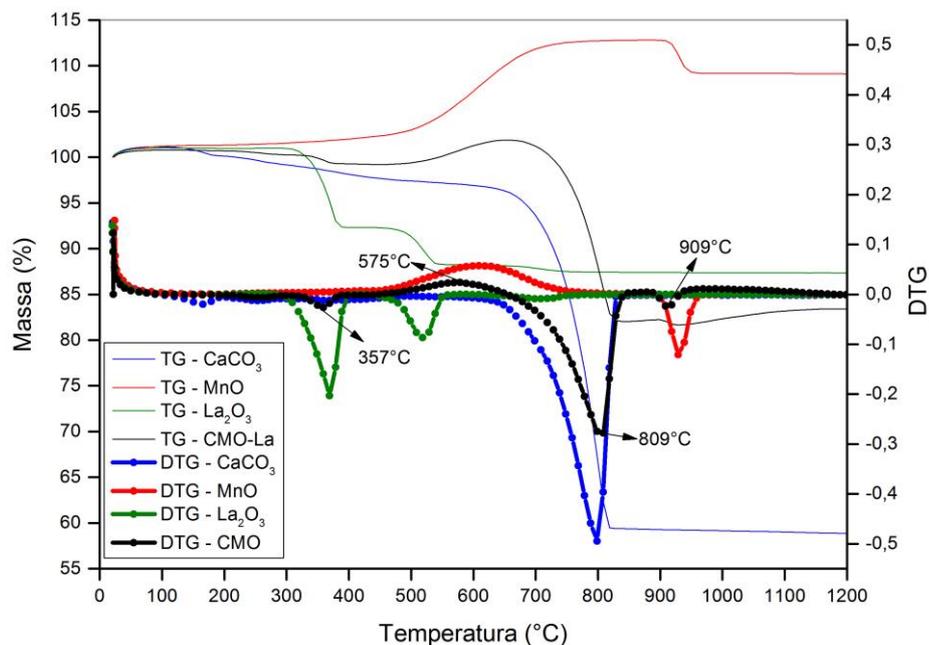
Fonte: autora.

Na Figura 18 é apresentada a curva termogravimétrica e sua derivada e na Figura 19 a curva de análise térmica diferencial da composição dopada com La (CMO-La) e a de seus pós precursores. Destacam-se as temperaturas na mistura que sofreram alterações em relação aos precursores apresentados na seção anterior. Assim, como na mistura dos componentes

referentes a composição CMO, ocorrem alterações nos precursores misturados em relação ao CaCO_3 e ao MnO , separadamente. O que pode ser observado é uma pequena mudança na perda de massa da composição CMO-La, no intervalo de 300°C a 500°C , onde observam-se duas perdas de massa na curva TG do La_2O_3 . A temperatura de pico que aparecia a 368°C na curva DTG do precursor La_2O_3 , na mistura, deslocou-se para a temperatura de 357°C . Outra temperatura de pico referente ao precursor MnO , a 610°C , sofreu uma modificação e passou a ocorrer a 575°C . Em relação ao CaCO_3 , ocorreram modificações da temperatura de pico que se deslocou de 800°C para 809°C , assim como para a outra temperatura de pico do MnO , onde a modificação da temperatura foi de 930°C para 909°C . Ressaltam-se aqui apenas as modificações das temperaturas de pico e suas modificações, porém, a ocorrência dos eventos são as mesmas relatadas para os precursores isolados, discutidos na seção anterior.

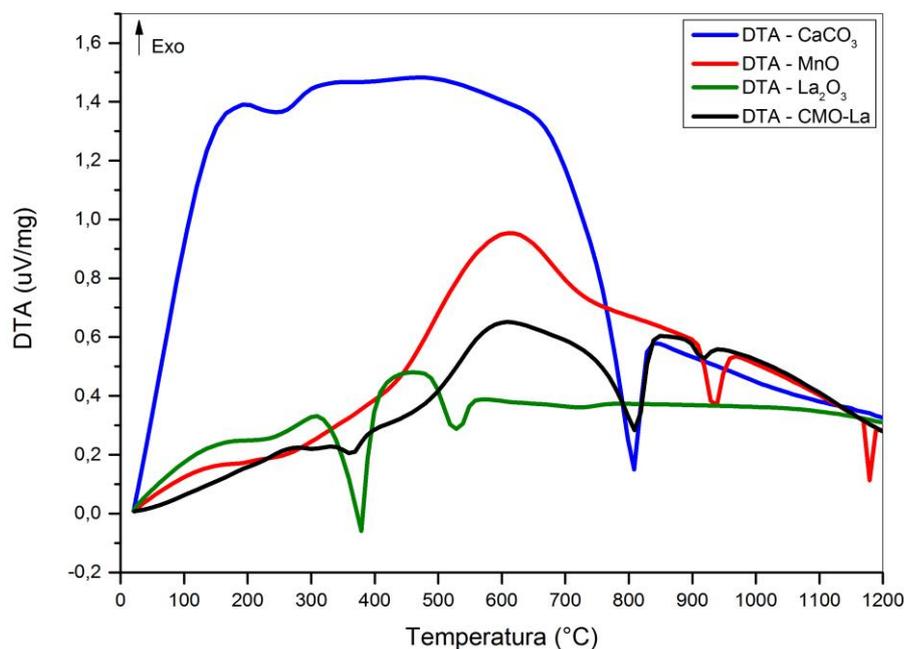
Simultaneamente notam-se dois picos endotérmicos na curva DTA do CMO-La apresentada na Figura 19, o primeiro pico ($\sim 357^\circ\text{C}$) aparece de forma bem evidente na curva DTA da amostra dopada, o outro pico não fica tão evidente por ser um evento menos significativo, estas mudanças em relação aos precursores isolados podem ter sido provocadas pela introdução do La_2O_3 .

Figura 18 – Análise termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica da composição CMO-La.



Fonte: autora.

Figura 19 - Análise térmica diferencial da composição CMO-La e dos respectivos óxidos precursores.

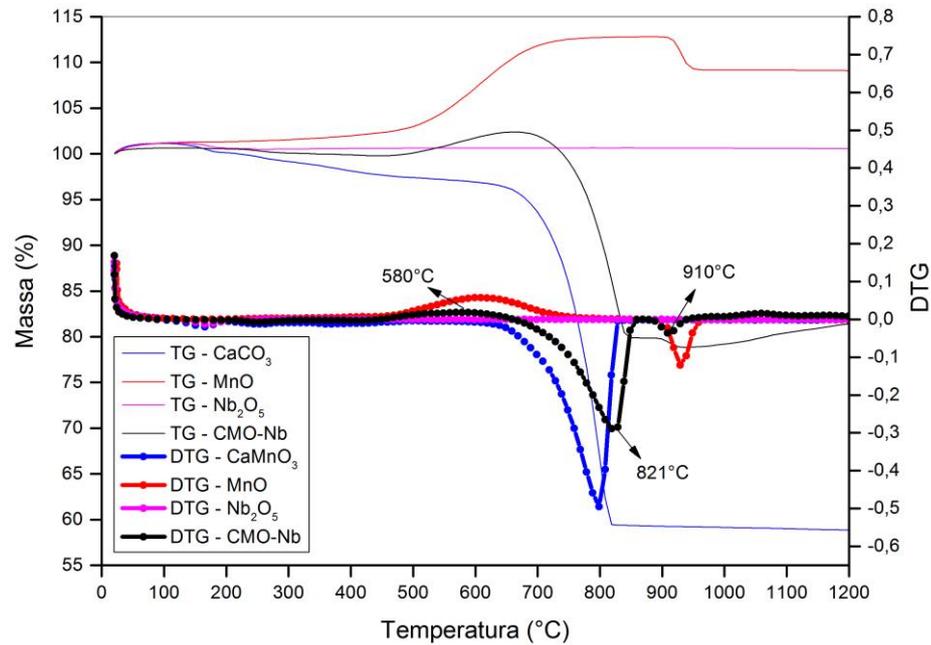


Fonte: autora.

As curvas de análise termogravimétrica e sua derivada referentes a composição CMO-Nb estão representadas na Figura 20, onde as alterações provocadas pela mistura dos precursores iniciais (CaCO₃ e MnO) continuam evidenciadas com pequenas alterações para as temperatura destacadas na Figura 20. Uma alteração significativa pode ser observada na curva DTA (Figura 21), onde apesar de não ocorrerem alterações significativas na curva TG do Nb₂O₅, pode ser observado um pico exotérmico bem evidente a 610°C na curva DTA do Nb₂O₅, que ocasiona uma alteração significativa da curva DTA da composição CMO-Nb.

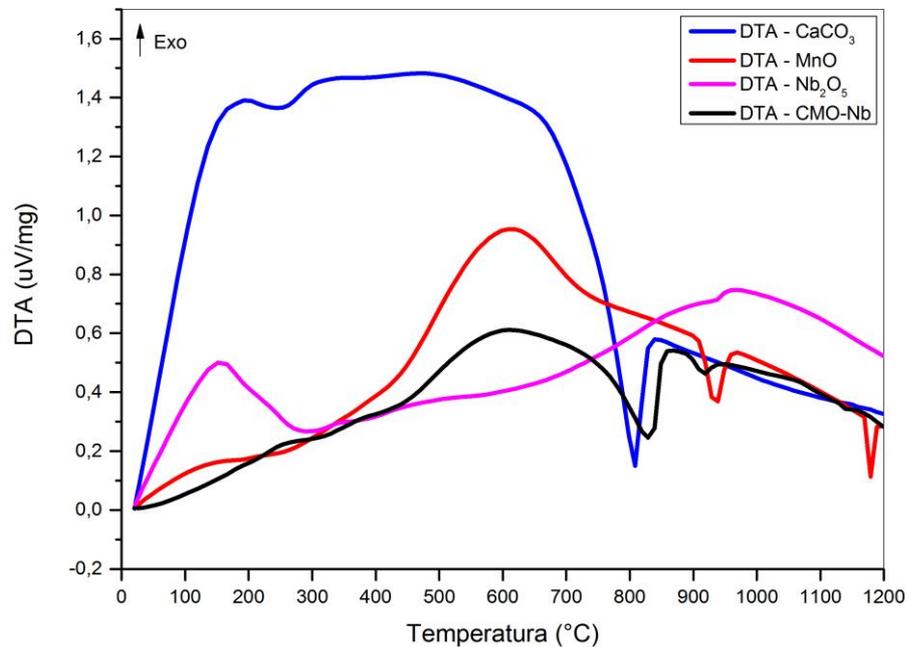
Para as curvas DTG do CMO-Nb observa-se como na composição anterior, as modificações nas temperaturas de pico dos precursores misturados e isolados. São evidentes as alterações para o CaCO₃ que passa de 800°C para 821°C e do MnO que ocorria a 610°C e passa a 580°C (primeiro pico) e de 930°C para 910°C (segundo pico).

Figura 20 – Análise termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica da composição CMO-Nb.



Fonte: autora.

Figura 21 - Análise térmica diferencial da composição CMO-Nb.



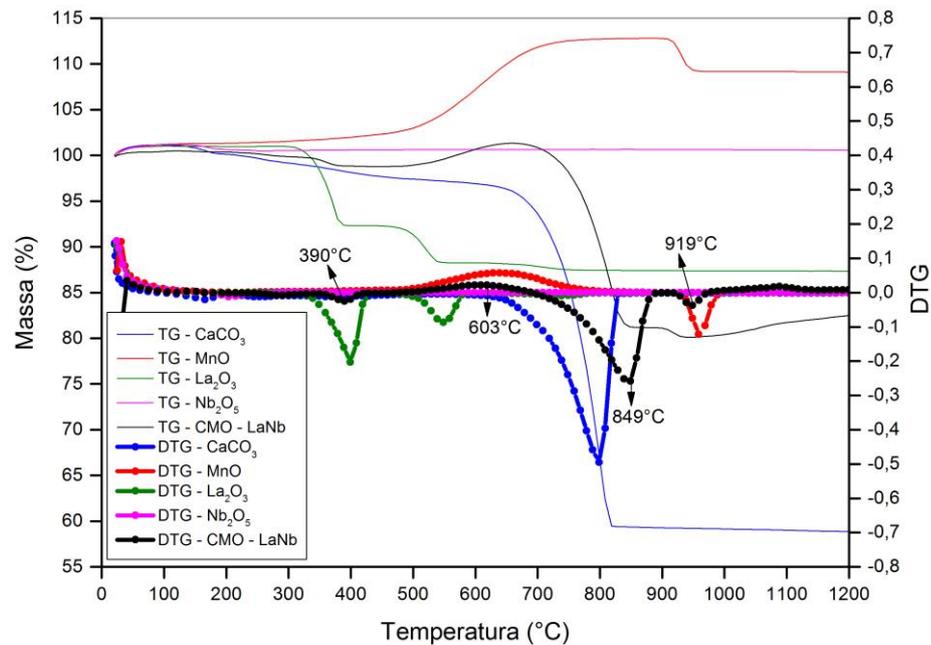
Fonte: autora.

A Figura 22 mostra as curvas de análise termogravimétrica e sua derivada e na Figura 23 a análise térmica diferencial referente a mistura dos precursores da composição CMO-LaNb e dos precursores individuais. Assim, como nas amostras anteriores, a composição sofre a

influência dos eventos individuais de cada um dos precursores, com pequenas modificações nas temperaturas destacadas para a composição CMO-LaNb.

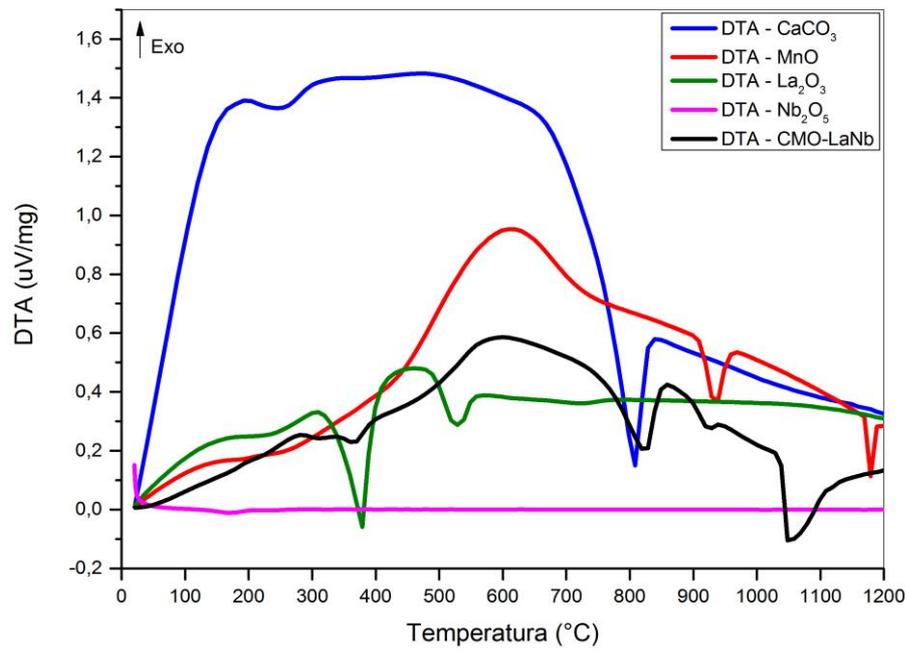
Em relação a curva DTG, ocorrem as alterações nas temperaturas de pico de cada uma das reações para a mistura em relação a cada um dos precursores de maneira isolada. O primeiro pico referente ao La_2O_3 alterou de 368°C para 390°C , já para o segundo pico a 550°C , já não é mais identificável na mistura. Para o MnO , o primeiro pico desloca-se de 610°C para 603°C e o segundo pico de 930°C para 919°C . O CaCO_3 sofreu um deslocamento de 800°C para 849°C .

Figura 22 – Análise termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica da composição CMO-LaNb.



Fonte: autora.

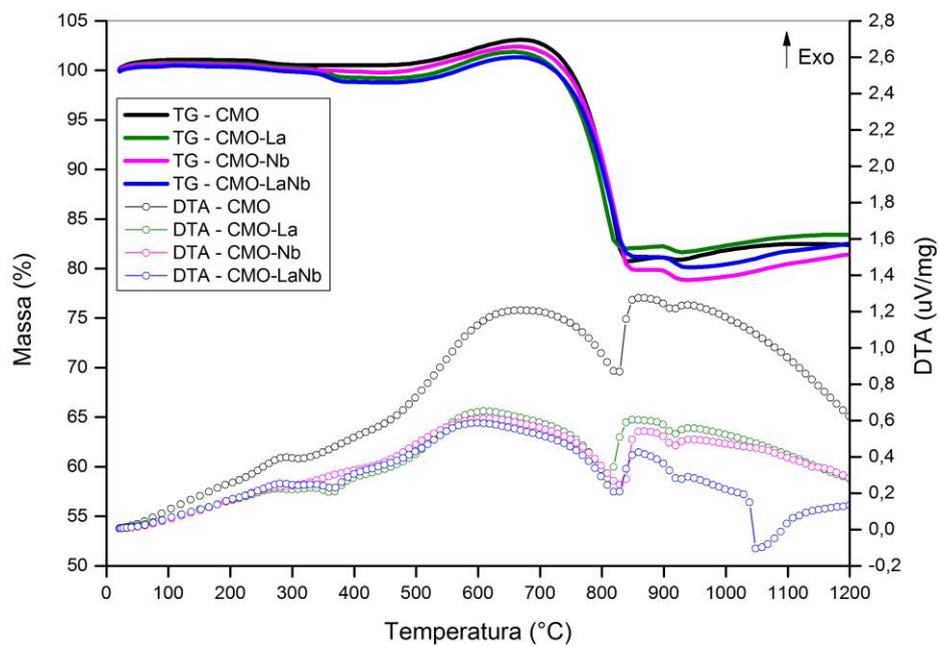
Figura 23 - Análise térmica diferencial da composição CMO-LaNb.



Fonte: autora.

Na Figura 24 são apresentadas as curvas de análise termogravimétrica e de análise térmica diferencial de todas as composições, assim, observa-se que não ocorrem alterações significativas nas curvas TG em relação aos eventos para as diferentes composições.

Figura 24 – Gráfico da análise diferencial térmica e termogravimétrica de todas as composições.



Fonte: autora.

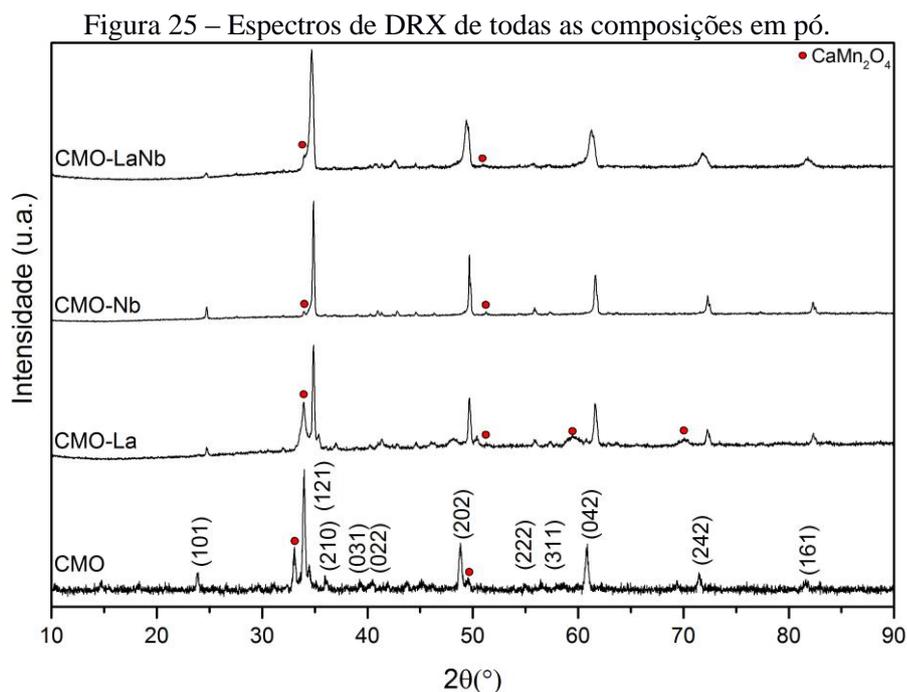
Portanto, a partir dos resultados obtidos para as análises térmica, determinaram-se as temperaturas de calcinação para cada uma das composições, os pós foram calcinados a 1000°C para as amostras das composições CMO e CMO-La e a 1200°C para as composições CMO-Nb e CMO-LaNb.

4.2. Difratomia de raios-X dos pós

Para a caracterização estrutural das amostras pertencentes a cada uma das composições, foram realizadas análises por difratometria de raios-X (DRX) para os pós calcinados.

Foi possível observar pelos difratogramas dos pós calcinados, mostrados na Figura 25, que houve um deslocamento dos picos dos pós dopados em relação à composição CMO pela alteração dos parâmetros de rede obtidos para cada uma das composições, isto aconteceu pelo fato de que a introdução de novos elementos ocasionou a distorção da rede cristalina da fase CMO.

Além disso, foram observadas variações na largura dos picos para cada uma das composições, esse fato é devido à alteração da distância interplanar em decorrência dos menores tamanhos de partículas, conforme indicado por Scherrer [74]. É possível observar a presença dos picos referentes a fase CMO, e outros relativos à fase marokita (Ca_2MnO_4) identificada pelo PDF-01-074-2293, cujo grupo espacial é o *Pmab*.



Fonte: autora.

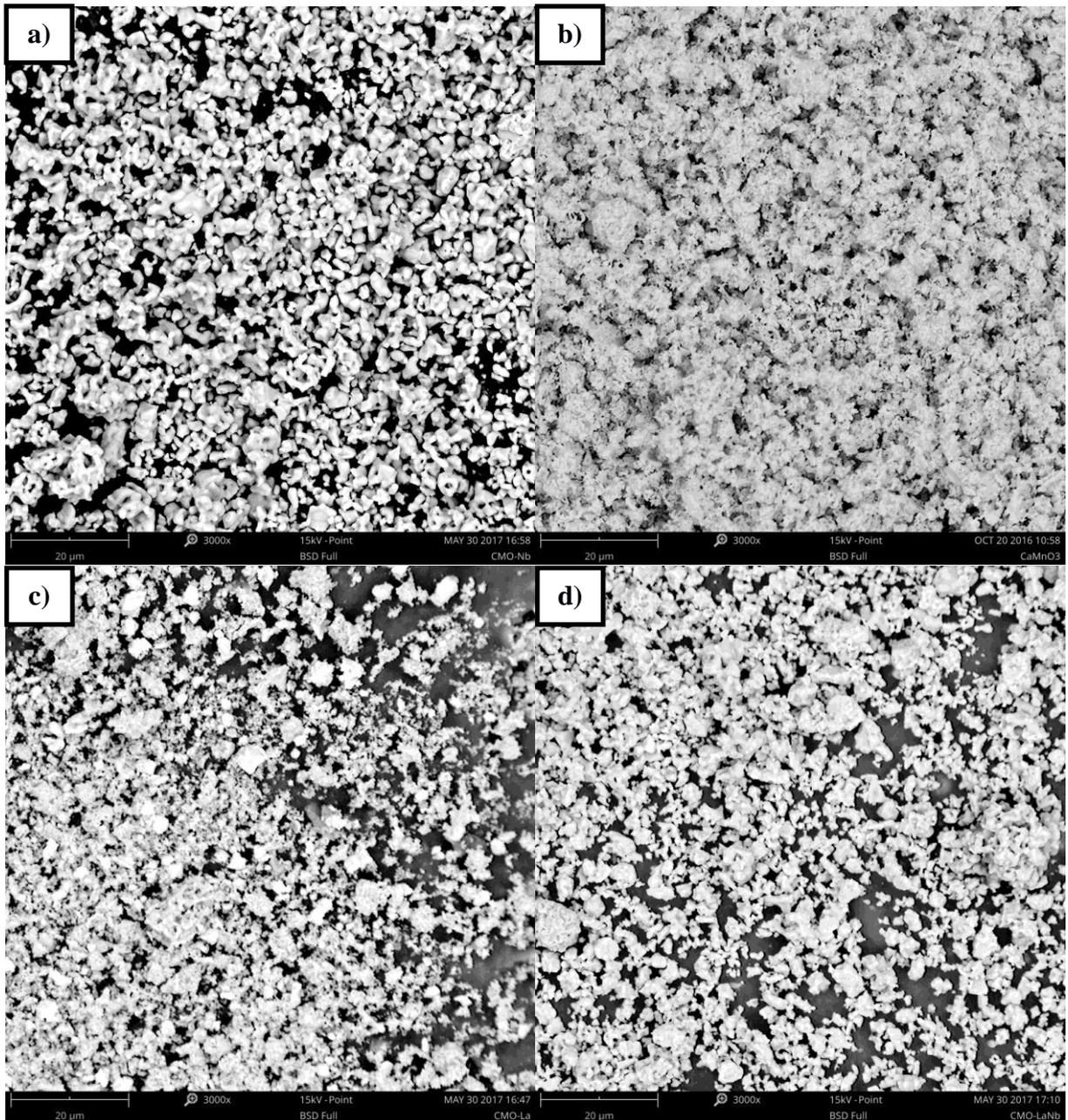
Na literatura foi reportado o aparecimento de uma fase secundária, a marokita (Ca_2MnO_4), porém nas amostras analisadas, esta fase foi encontrada apenas no pó de todas as composições. Após a sinterização não foram encontradas esta fase ou qualquer outra, apenas a fase CMO (CaMnO_3) [19][26].

4.3. Micrografia dos pós

Os pós e as amostras cerâmicas foram analisados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas referentes ao tamanho de partículas e de grãos foram realizadas com o auxílio do aplicativo *ImageJ*[75], sendo plotadas curvas gaussianas ajustadas a partir de um histograma. Com isso, foi possível a determinar o tamanho médio de grãos e de partículas ($d_{\text{médio}}$), para cerâmicas e pós cerâmicos, respectivamente.

A introdução de dopantes ocasionou modificações na morfologia e principalmente no tamanho de partículas. A partir das micrografias apresentadas na Figura 26 observa-se que o dopante com menor concentração, que no presente estudo é o Nb (2% mol), provocou maior influência no tamanho das partículas. Apesar da maior porcentagem de La, os raios iônicos do Ca^{2+} (0,99Å) e do La^{3+} (1,03Å) são próximos, o que não afetou significativamente o tamanho das partículas. Em relação aos pós codopados, nota-se uma tendência a um maior tamanho de partícula pelo fato de este ter a presença de Nb.

Figura 26 – a) Micrografia do pó da composição CMO pura, b)CMO-La, c)CMO-Nb e d)CMO-LaNb.



Fonte: autora.

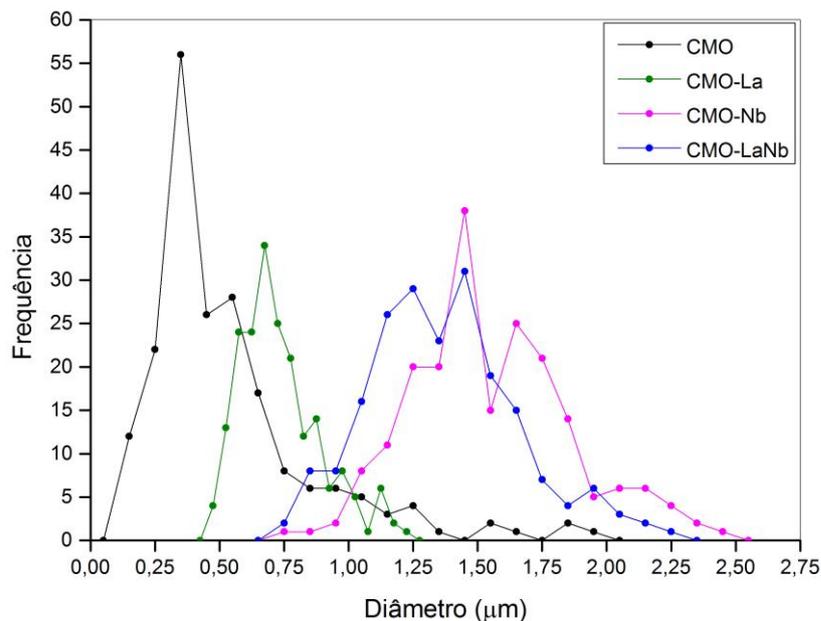
Na Figura 26a tem-se a micrografia das partículas referentes à composição CMO pura. Pode-se observar que as partículas se encontram fortemente aglomeradas devido ao seu tamanho reduzido, com tamanho médio de partícula de $0,41 \pm 0,17 \mu\text{m}$.

Na micrografia do pó cerâmico CMO-La na Figura 26b, pode-se observar que as partículas formam aglomerados e o tamanho médio das partículas é da ordem de $0,68 \pm 0,13 \mu\text{m}$, valores muito próximos da composição CMO.

Na Figura 26c, apresenta-se a micrografia das partículas referente à composição CMO-Nb. Pode-se observar a partir da determinação do tamanho de partículas, que estas são maiores do que as das composições CMO e CMO-La, o valor do tamanho médio das partículas é da ordem de $1,52 \pm 0,30 \mu\text{m}$.

Na Figura 26d, apresenta-se a micrografia do pó cerâmico referente à composição CMO-LaNb. Pode-se observar que as partículas possuem tamanho médio de partículas da ordem de $1,34 \pm 0,28 \mu\text{m}$. Na Figura 27 tem-se os gráficos com as curvas referentes a distribuição de tamanho de partículas para cada uma das composições.

Figura 27 – Distribuição de tamanhos de partículas para todas as composições.



Fonte: autora.

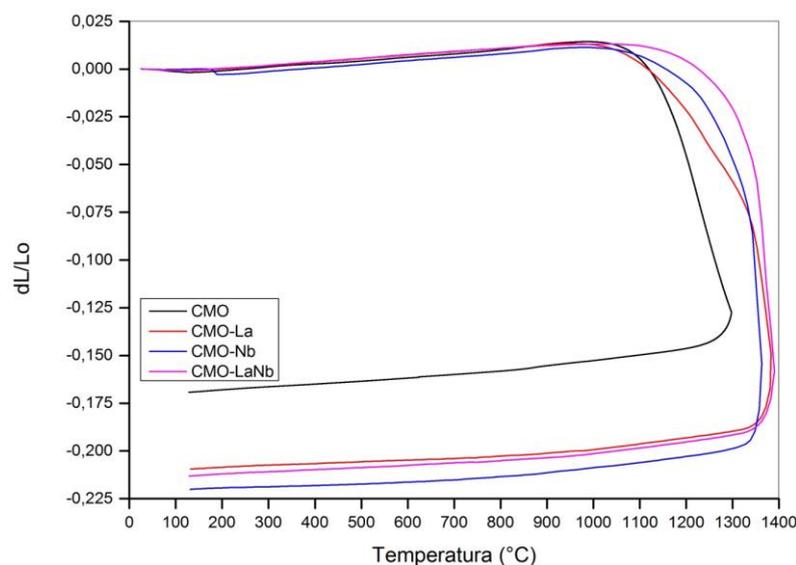
O tamanho de partícula para a composição CMO foi o menor valor apresentado e também com o menor valor de dispersão em relação a média. A amostra com o maior tamanho de partícula foi a da composição CMO-Nb, o que pode ter ocasionado este comportamento é a diferença significativa entre os tamanhos de raios iônicos entre o Mn^{4+} e o Nb^{5+} .

4.4. Dilatometria

As curvas dilatométricas realizadas nas cerâmicas prensadas estão apresentadas na Figura 28. Podem ser observadas as retrações ocorridas para as diferentes composições, onde observa-se uma pequena expansão de aproximadamente 2% em relação as dimensões iniciais no intervalo compreendido de 25°C a 1000°C. Na composição CMO nota-se uma menor taxa de retração de 15% à 1300°C, para as composições CMO-La e CMO-LaNb tem-se valores de taxa de retração de 20% à 1400°C, enquanto para a composição CMO-Nb tem-se uma taxa de retração de 22%.

Pode-se notar novamente o comportamento intermediário da composição CMO-LaNb em relação as composições dopadas (CMO-La e CMO-Nb), com maior proximidade da dopagem com lantânio, devido a este dopante encontrar-se presente em maior quantidade. Nota-se que o ensaio para a composição pura (CMO) não foi realizado até 1400°C, como as demais composições, isto deve-se ao fato de que esta funde-se a uma temperatura de 1380°C.

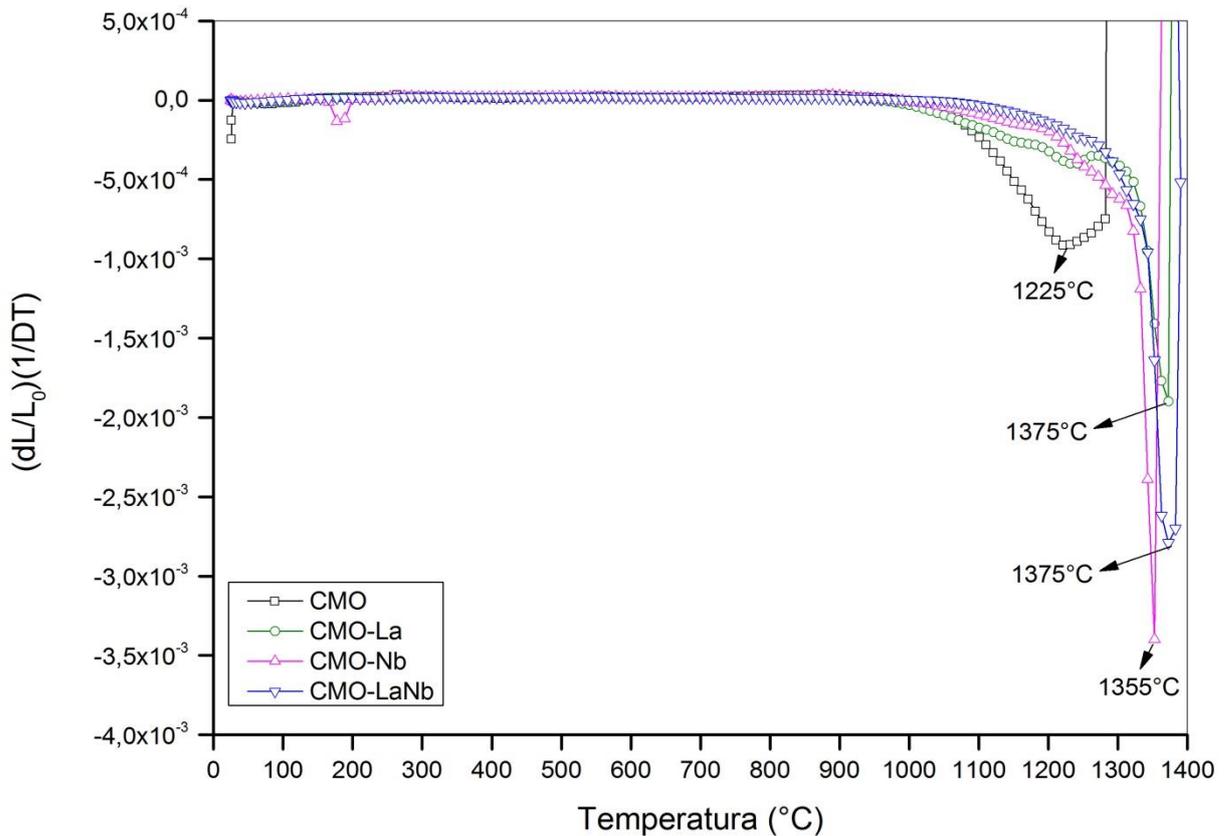
Figura 28 – Gráficos da análise dilatométrica para cada uma das composições cerâmicas.



Fonte: autora.

Na Figura 29 estão representadas as derivadas das curvas dilatométricas de cada uma das composições. As temperaturas obtidas nos pontos de máxima retração são as ideais para a sinterização das amostras.

Figura 29 – Derivadas das curvas dilatométricas referentes a cada uma das composições.



Fonte: autora.

Assim, para a composição CMO foi adotada a temperatura de sinterização à 1225°C e para as demais composições foram adotadas a temperatura de 1400°C, não foram adotadas as temperaturas exatamente encontradas como mostrado na Figura 29, com o intuito de avaliar à uma mesma temperatura o efeito dos dopantes nas propriedades termoelétricas das cerâmicas.

4.5. Densidades

As densidades teóricas (DT) em relação às quais foram calculadas as densidades relativas para cada uma das composições, foram determinadas a partir dos parâmetros de rede obtidos através da difratometria de raios-X, conforme mostrado na seção 4.6 e Tabela 2.

As densidades à verde das pastilhas e palitos encontram-se listadas na Tabela 1 referentes às composições CMO, CMO-La, CMO-Nb e CMO-LaNb, respectivamente. Na apresentação do nome das amostras, os valores colocados entre parênteses representam o tempo de sinterização.

Apesar dos valores de densidade à verde não serem retratados pela grande maioria dos estudos sobre CMO, foi possível encontrar um estudo sobre a cerâmica CMO obtida por reação em estado sólido, o qual apresentou resultados de densidade à verde de 47% em relação à sua D.T. [76]. Os valores de densidade à verde foram maiores a 50% em relação à densidade teórica (D.T.), o que indica que a prensagem das amostras promoveu um bom empacotamento das partículas.

Tabela 1 – Densidades à verde das pastilhas e dos palitos referentes a todas as composições. Todas as composições foram sinterizadas a 1200°C.

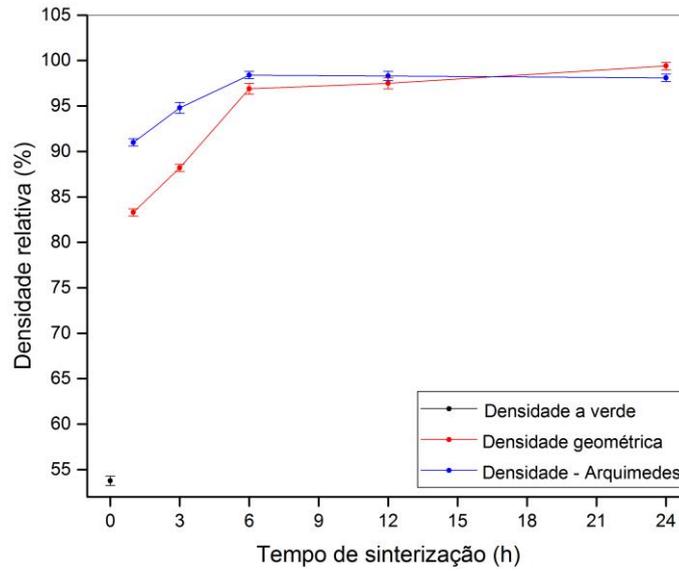
Amostra	Densidade à verde da pastilha (g/cm ³)	Densidade relativa (% D.T.)	Densidade à verde do palito (g/cm ³)	Densidade relativa (%D.T.)
CMO	2,47±0,10	53,76±2,27	2,47±0,10	53,76±2,27
CMO-La	2,42±0,02	50,02±0,49	2,65±0,02	54,68±0,51
CMO-Nb	2,52±0,09	55,48±2,10	2,68±0,04	59,10±0,93
CMO-LaNb	2,57±0,07	53,20±1,37	2,75±0,06	57,22±1,18

Fonte: autora.

Após o processo de sinterização à 1225°C ao ar, os valores de densidade geométrica aumentaram com o aumento do tempo de sinterização, o que contribuiu no processo de densificação das amostras, conforme mostrado nos gráficos das Figura 30 e 31.

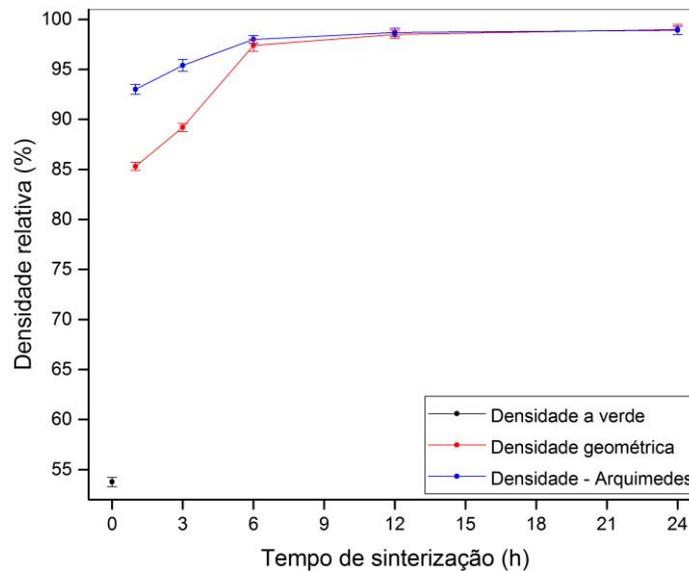
Também são apresentados os valores de densidade pelo método de Arquimedes, nota-se que os valores obtidos são maiores do que aqueles referentes à densidade geométrica. Isto pode ser explicado pela presença de poros abertos nas amostras que são preenchidos pelo líquido utilizado para a saturação das amostras e realização do ensaio. Após sinterização foram obtidos valores para a densidade relativa do CMO acima de 90%, resultados já anteriormente obtidos por outros estudos [39] [77].

Figura 30 – Densidades à verde, geométrica e por empuxo das pastilhas cerâmicas CMO.



Fonte: autora.

Figura 31 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo dos palitos cerâmicos CMO.

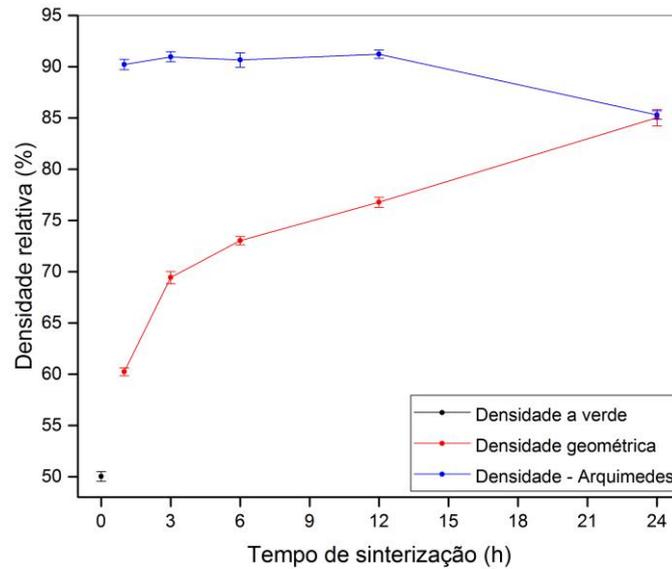


Fonte: autora.

Apesar da obtenção de valores próximos a 50% D.T. para às densidades à verde da composição CMO-La, não foram obtidos valores maiores do que 90% para as amostras sinterizadas, o que indica que a dopagem do sítio A com La não contribui para a densificação da amostra. Valores de densidade relativa acima de 85% foram obtidos em um estudo recente para dopagem com La [55]. Porém, com condições de síntese diferentes das utilizadas no presente trabalho.

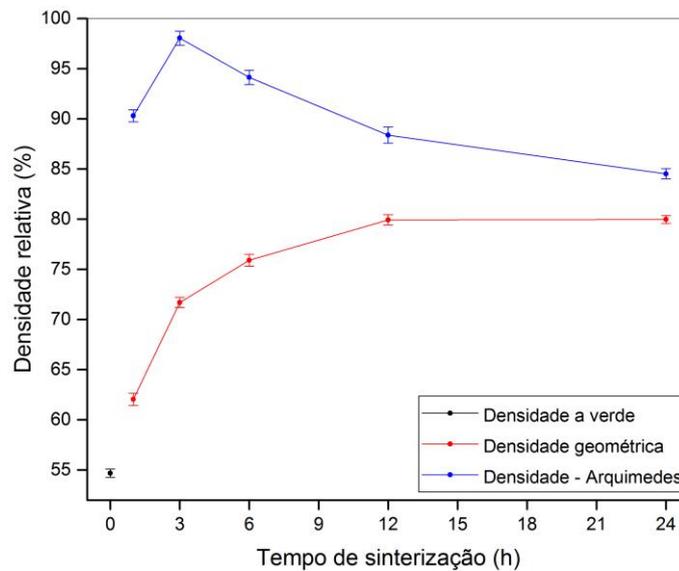
Uma das explicações para a obtenção de valores de densidade após a sinterização com valores menores do que os encontrados para a composição CMO pode ser explicado pela maior porosidade conforme evidenciado pelos valores de densidade por empuxo mostrados na Figuras 32 e 33.

Figura 32 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo das cerâmicas CMO-La.



Fonte: autora.

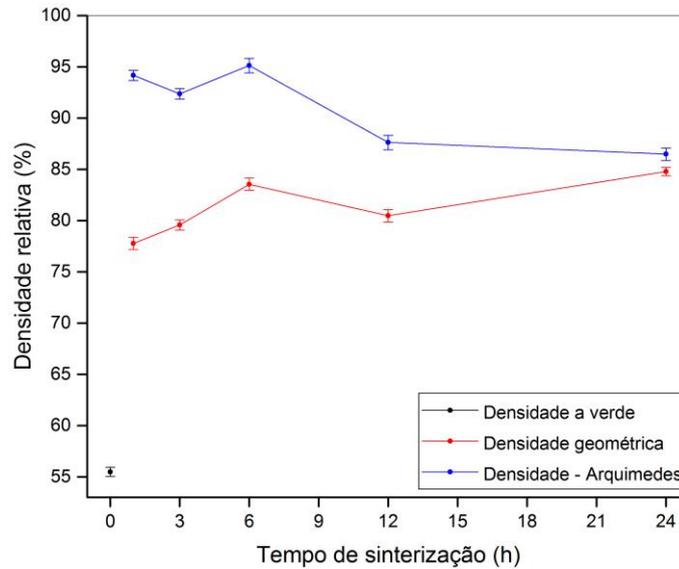
Figura 33 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo dos palitos das cerâmicas CMO-La.



Fonte: autora.

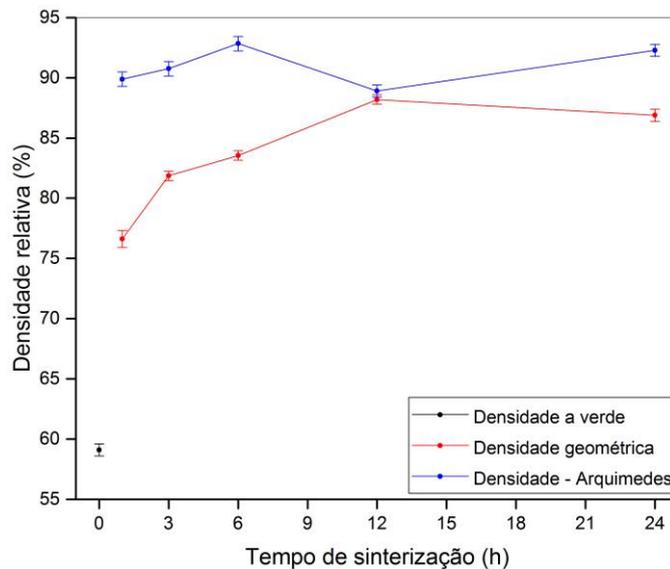
Os valores de densidade à verde das amostras da composição CMO-Nb são apresentados nas Figuras 34 e 35 e indicam uma alta densificação à verde destas amostras favorecido pela introdução do dopante Nb^{5+} .

Figura 34 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo das pastilhas cerâmicas CMO-Nb.



Fonte: autora.

Figura 35 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo dos palitos cerâmicos CMO-Nb.



Fonte: autora.

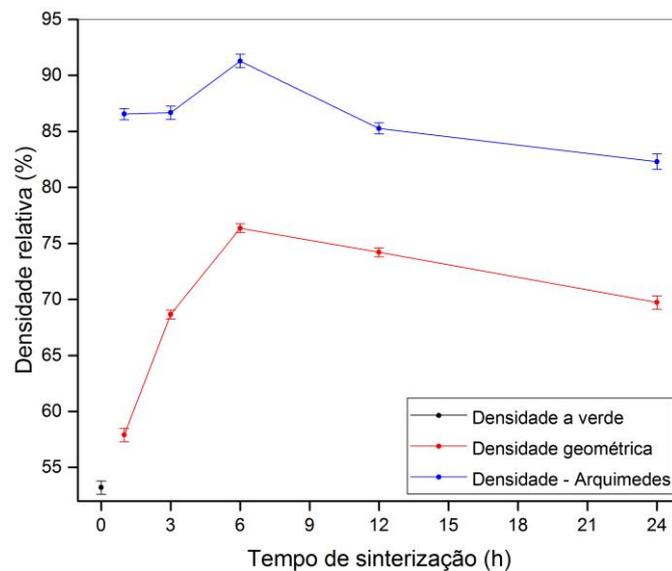
Apesar dos valores de densidade, após sinterização, apresentados pela composição CMO-Nb não atingirem valores maiores do que a composição CMO, estes são maiores do que os obtidos pela composição CMO-La, isto pode ser explicado pelo fato da distribuição do

tamanho de partículas ser mais aberta, variando de 0,9 μm a 2,3 μm . Em estudos anteriores foi obtido o valor de densidade relativa de 86% para a cerâmica CMO dopada com Nb em relação à densidade teórica [9] [78].

As densidades à verde obtidas para a composição CMO-LaNb também foram maiores do que 50% da D.T. conforme Figuras 36 e 37.

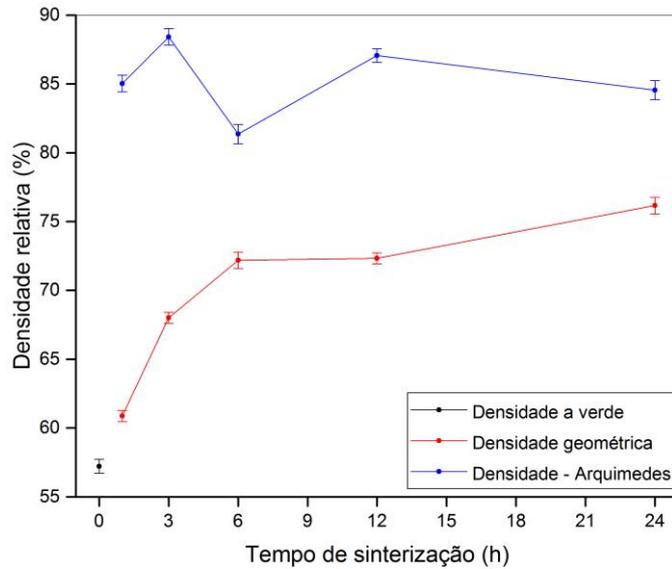
Em relação às densidades obtidas para a composição CMO-LaNb, pode-se notar que estas apresentam valores bem menores do que as composições CMO e CMO-Nb. Já em relação à composição CMO-La, esta composição apresenta valores bem mais próximos, o que pode ser explicado pelo fato da maior concentração de lantânio na composição.

Figura 36 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo das pastilhas cerâmicas CMO-LaNb.



Fonte: autora.

Figura 37 - Densidades à verde, geométrica e por empuxo dos palitos cerâmicos CMO-LaNb.



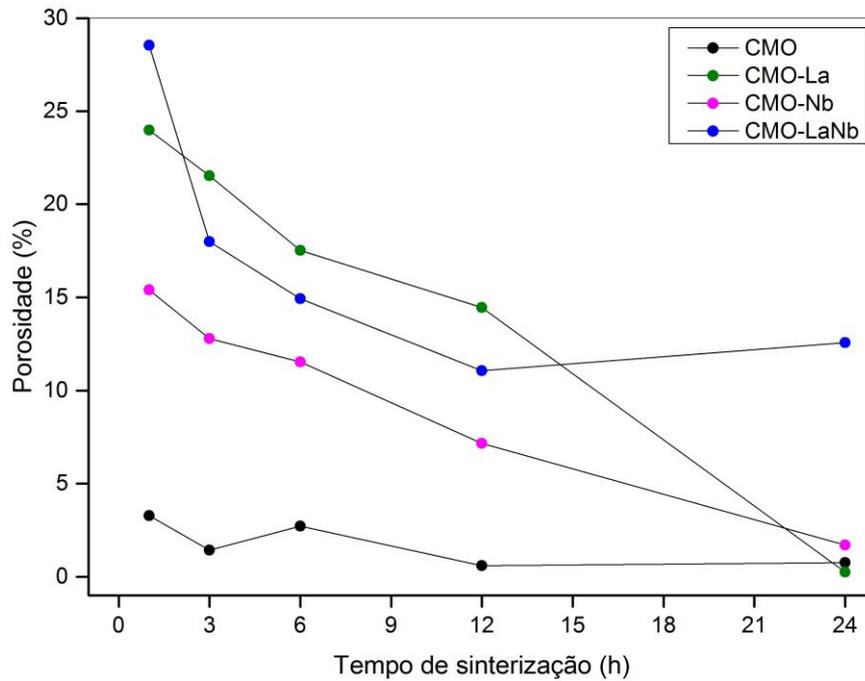
Fonte: autora.

Para a composição CMO-LaNb os valores obtidos para a densidade por empuxo evidenciam mais uma vez que a porosidade presente na amostra contribui para a obtenção de valores menores do que os obtidos para a composição CMO.

As densidades à verde para as composições dopadas apresentaram-se maiores do que os valores obtidos para a composição pura (CMO), o que mostra que a introdução de dopantes auxiliou no empacotamento das partículas produzindo amostras com maiores densidades à verde.

Na Figura 38 são mostradas as curvas referentes a porosidade aparente apresentadas pelas pastilhas de cada uma das composições com a variação dos tempos de sinterização.

Figura 38 – Porosidade aparente das pastilhas de todas as composições.



Fonte: autora.

A diferença entre as densidades sinterizadas, geométricas e por empuxo apresentadas para as composições dopadas em relação a pura, pode ser explicada pela presença dos dopantes que reduzem a difusividade, prejudicando o processo de sinterização, e conseqüentemente os valores de densidade das cerâmicas.

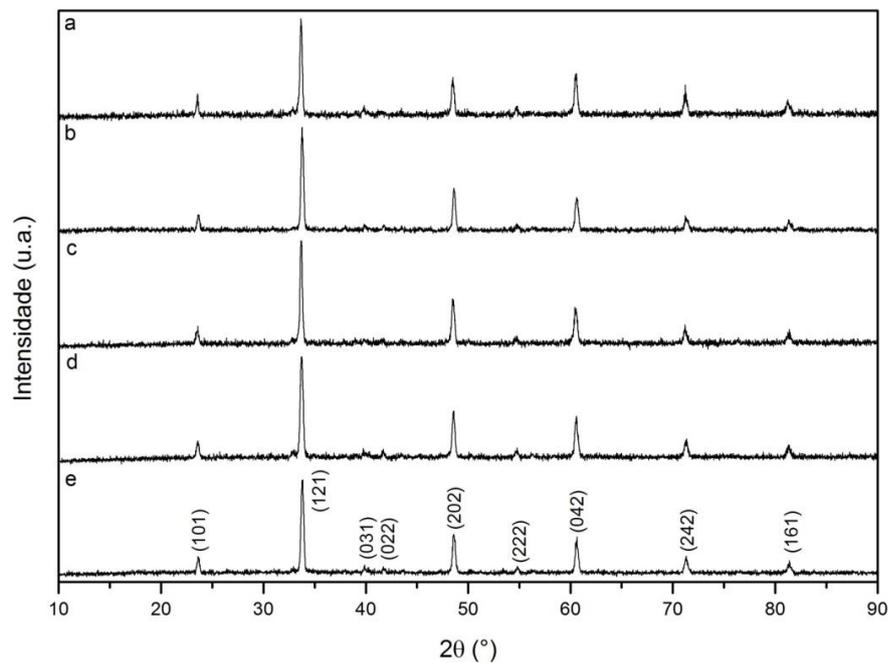
4.6. Difratomia de raios-X das cerâmicas

Para a caracterização estrutural das amostras pertencentes a cada uma das composições, foram realizadas análises por difratometria de raios-X (DRX) para as cerâmicas sinterizadas.

Conforme análise por difratometria de raios-X foi possível observar e confirmar que as amostras são formadas pela fase CMO. No caso das amostras com presença de dopante, estes são identificados apenas pelo EDS. Na análise por DRX estes dopantes não são observados pelo fato de que estes entraram na estrutura do CMO como elementos substitucionais, o que ocasiona apenas um pequeno deslocamento dos picos em relação aos picos da composição pura.

Na Figura 39 são apresentados os difratogramas das cerâmicas CMO. Apesar da diferença dos tempos de sinterização para cada uma das amostras, os difratogramas encontram-se praticamente inalterados, o que evidencia que a fase foi formada para todos os tempos de sinterização e a variação destes não provoca alterações na composição da fase CMO, cujo grupo espacial é o *Pnma*.

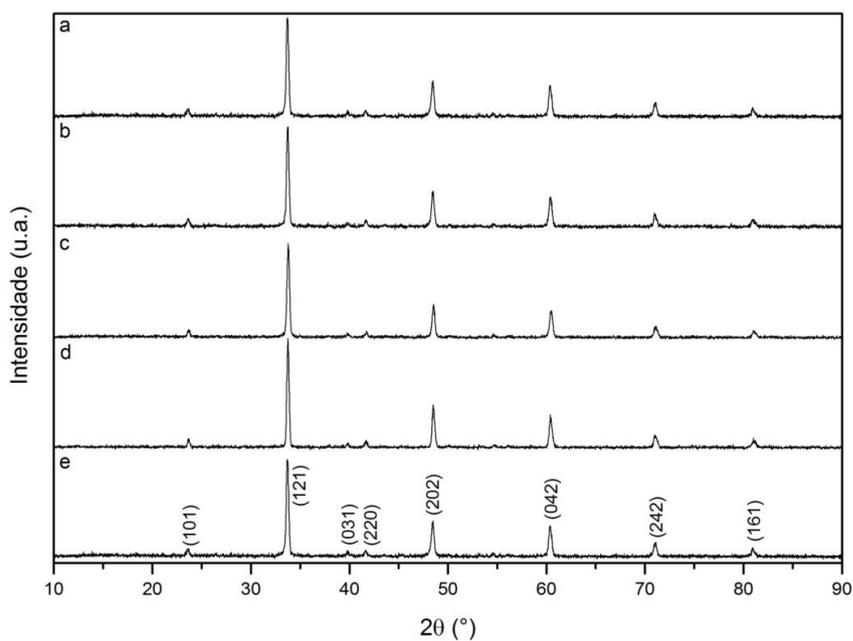
Figura 39 - DRX da composição CMO sinterizada. De acordo com os tempos de sinterização 24h(a), 12 h(b), 6h(c), 3h(d) e 1h(e).



Fonte: autora.

O difratograma obtido para a composição CMO-La (Figura 40) encontra-se em concordância com resultados obtidos pela literatura tanto para porcentagem de dopagem igual ao do presente trabalho, assim, como porcentagens de valores até 5% menores, o que evidenciou que não ocorrem deslocamentos tão significativos dos picos para pequenas diferenças de porcentagem do dopante [79][55]. Observa-se mais uma vez, que o tempo de sinterização não provoca modificações na posição dos picos nos difratogramas e ocorre apenas a formação da fase CMO.

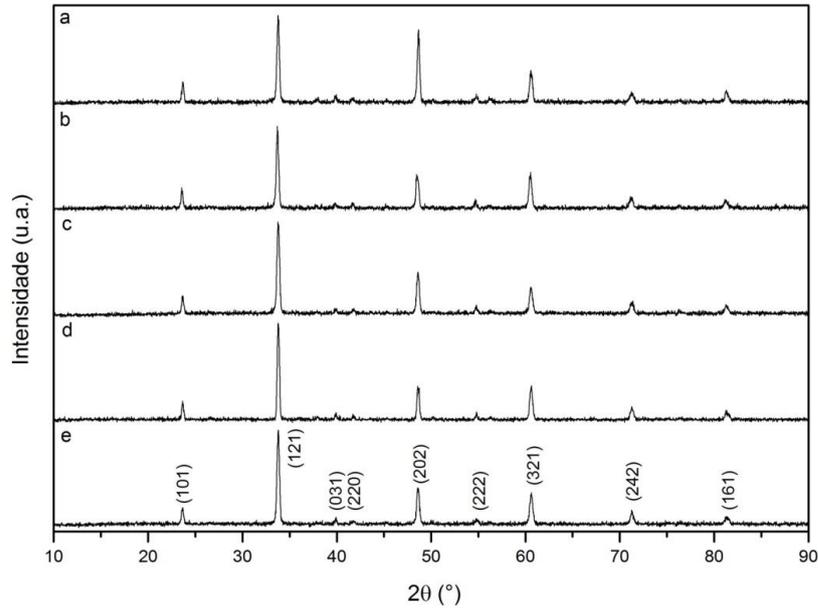
Figura 40 – DRX da composição CMO-La sinterizada. De acordo com os tempos de sinterização 24h(a), 12 h(b), 6h(c), 3h(d) e 1h(e).



Fonte: autora.

O difratograma obtido para a composição de CMO-Nb, representado na Figura 41, encontra-se em concordância com estudos obtidos por outros estudos tanto para porcentagens de dopagens iguais ao do presente trabalho, assim como porcentagens de valores até 18% menores, o que evidenciou que não ocorrem deslocamentos tão significativos dos picos para com diferenças consideráveis de porcentagem de dopante [10][9][28]. A fase encontrada foi também o CMO.

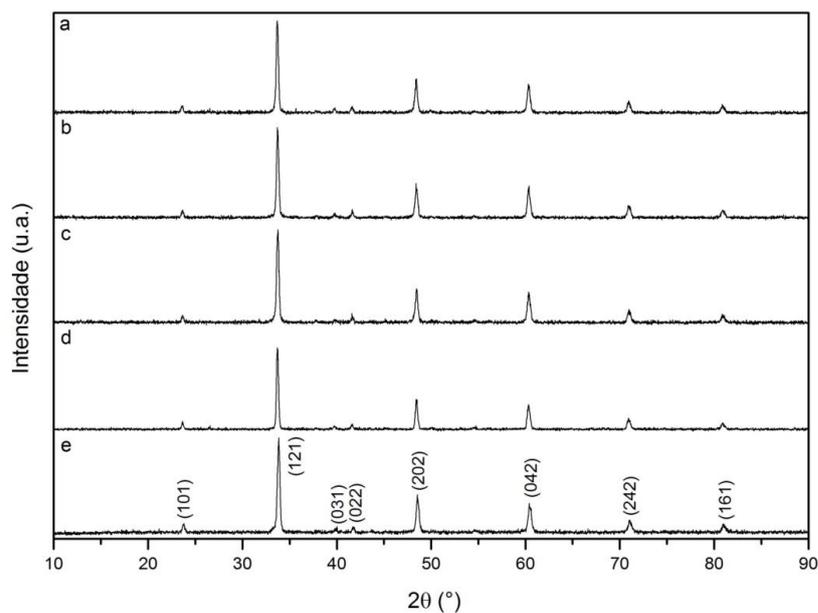
Figura 41 - DRX da composição CMO-Nb sinterizada. De acordo com os tempos de sinterização 24h(a), 12 h(b), 6h(c), 3h(d) e 1h(e).



Fonte: autora.

O difratograma da composição CMO-LaNb mostrado na Figura 42 encontra-se bem semelhante aos difratogramas apresentados pelas composições CMO-La e CMO-Nb, onde identificou-se apenas a fase referente ao CMO.

Figura 42 - DRX da composição CMO-LaNb sinterizada. De acordo com os tempos de sinterização 24h(a), 12 h(b), 6h(c), 3h(d) e 1h(e).



Fonte: autora

Os picos mais intensos (121) estão presentes em todas as amostras cuja posição é de $33,97^\circ$. Os valores médios dos parâmetros de rede de todas as composições foram obtidos a partir do refinamento da célula unitária com base no método Rietveld [64] com auxílio do aplicativo *High Score Plus*. Assim, a partir destes foi possível obter as densidades médias de cada composição através da Equação 17, os valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores médios dos parâmetros de rede e densidade teórica de todas as composições.

Composição	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Densidade (g/cm ³)
CMO	5,291	7,504	5,305	4,510
CMO-La	5,307	7,497	5,309	4,807
CMO-Nb	5,290	7,505	5,293	4,540
CMO-LaNb	5,310	7,510	5,317	4,810

Fonte: autora.

Os valores das densidades das células unitárias foram influenciadas de maneira mais significativa pelo peso atômico dos elementos do que pela mudança no parâmetro de rede, uma vez que os raios iônicos dos elementos dopantes apresentam valores bem próximos aos elementos da composição pura (CMO) quando comparado a diferença de massas dos elementos, que é bem mais significativa.

4.7. Micrografias das cerâmicas

As amostras produzidas a partir de diferentes tempos de sinterização (1, 3, 6, 12 e 24h) para todas as composições apresentaram alteração dos tamanhos médios de grão com o aumento do tempo de sinterização, fato que influenciou na microestrutura, na diminuição na quantidade de contornos de grão, na diminuição da porosidade e no favorecimento da densificação das cerâmicas sinterizadas, como mostrados nas Figuras 43, 45, 47 e 49.

Em relação à porosidade presente nas amostras puras (CMO), podem ser encontradas tanto a porosidade aberta, mais evidente para os menores tempos de sinterização, e a porosidade fechada em maior concentração nas amostras com maiores tempos de sinterização identificadas a partir da análise das micrografias.

Em relação às amostras sinterizadas, as dopagens apresentam um comportamento diferenciado. As amostras dopadas com La apresentam tamanhos menores de grãos quando comparadas com as puras, assim como as amostras codopadas. No caso das amostras dopadas com Nb ocorre o contrário e as amostras apresentam tamanho médio de grão maiores do que a amostra pura.

A partir do espectro de energia dispersiva (EDS) determinou-se de forma semi-quantitativa a quantidade de cada um dos elementos presentes na amostra conforme mostrado na Tabela 3. Para essa cerâmica a composição estequiométrica é 20mol% de Ca, 20mol% de Mn e 60mol% de O.

Tabela 3 - Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO obtidas por EDS.

Amostra	Ca (%)	Mn (%)	O(%)
CMO (1h)	16,0	14,6	69,4
CMO (3h)	15,1	14,1	70,9
CMO (6h)	15,5	14,4	70,2
CMO (12h)	14,4	13,1	72,1
CMO (24h)	15,7	14,2	70,0

Fonte: autora.

Elementos químicos de baixo peso atômico são sujeitos a erros de medida feitas no EDS, porém a proporção atômica entre o Ca e o Mn foi mantida em aproximadamente 1:1, conforme proporção estequiométrica da composição CaMnO_3 .

Na Figura 43a apresenta-se a micrografia da cerâmica sinterizada CMO. Observa-se a presença de poros na amostra, pode ter sido mantida pelo baixo tempo de sinterização, cujo tempo foi de 1 h. Isto pode ser comprovado a partir da observação das demais amostras da mesma composição com maiores tempos de sinterização. O tamanho médio de grão obtido foi de $2,79 \pm 0,79\mu\text{m}$.

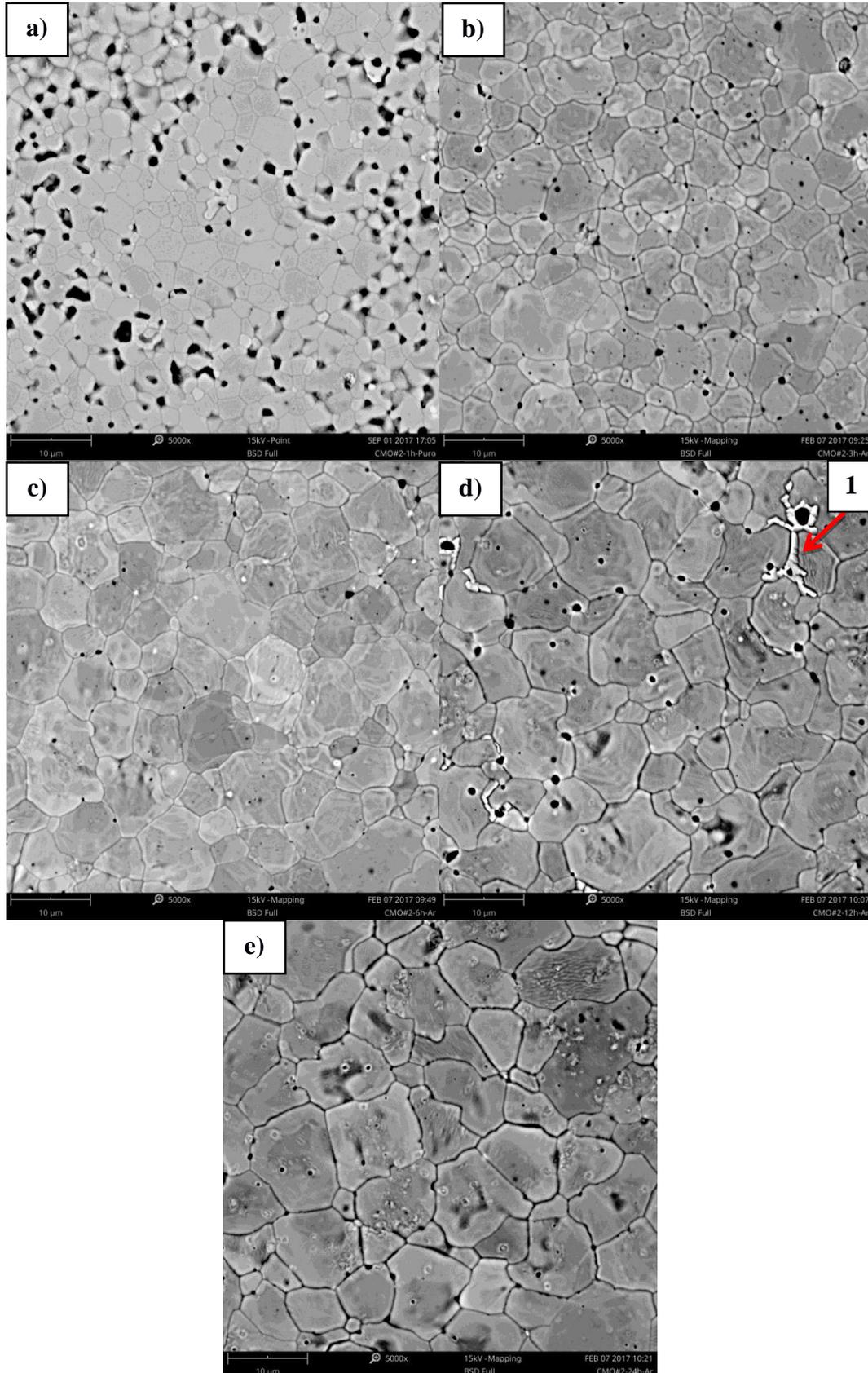
Nas imagens da Figura 43 pode-se observar grãos com tamanhos maiores que possuem tamanho médio de $3,03 \pm 1,04\mu\text{m}$, $3,78 \pm 1,40\mu\text{m}$, $5,41 \pm 2,43\mu\text{m}$, $6,45 \pm 3,06\mu\text{m}$ para as composições CMO(3h), CMO(6h), CMO(12h) e CMO(24h), respectivamente. Os valores

crecem com o aumento do tempo de sinterização. Observa-se também a diminuição da quantidade de poros presentes na amostra com o aumento do tempo de tratamento térmico. Os formatos dos grãos e a distribuição dos tamanhos são irregulares ao longo da superfície das amostras.

Na Figura 43e notam-se algumas regiões com desbalanço de concentração de cálcio e mangânes, indicada como no detalhe 1. Essas regiões apresentam uma maior concentração de cálcio em relação ao manganês. A relação estequiométrica destes elementos químicos é de 1,0:1,0, conforme a fórmula da manganita de cálcio, porém, devido a um desvio estequiométrico nesta pequena região da superfície da amostra a proporção é de 1,14:0,86 para o Ca e o Mn , respectivamente.

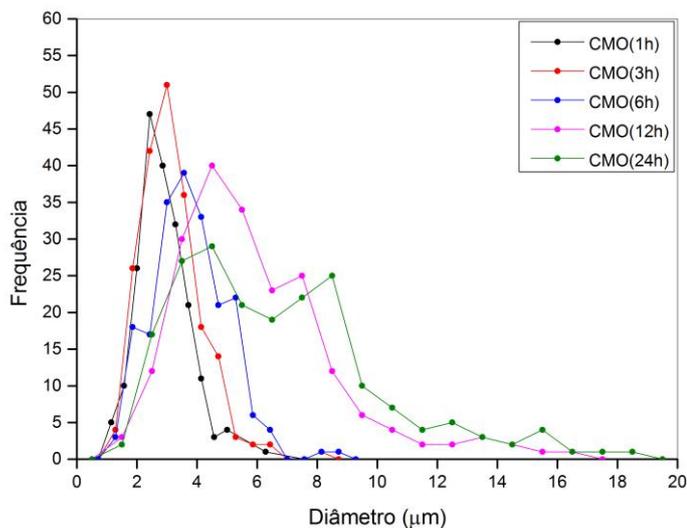
Na Figura 44 tem-se o gráfico com as curvas de distribuição de tamanho de grão para os diferentes tempos de sinterização referentes a composição CMO.

Figura 43 – Micrografias da composição CMO para os diferentes tempos de sinterização: a)1h, b)3h, c)6h, d) 12h e e)24h.



Fonte: autora.

Figura 44 – Distribuição de tamanho de grão para a composição CMO sinterizada a 1225°C. entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

A estequiometria de cada uma das amostras da composição CMO-La, foram obtidas a partir da análise do EDS. Assim, foram obtidas as porcentagens para cada um dos elementos, excetuando-se o oxigênio, presentes na amostra, conforme Tabela 4. Ocorreram variações em relação às porcentagens previamente determinadas, isto pode ser explicado pelo baixo peso atômico do oxigênio e a dificuldade da quantificação exata deste elemento na amostra pelo equipamento de medida.

Tabela 4 – Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-La obtidas por EDS.

Amostra	Ca (%)	La (%)	Mn(%)
CMO-La (1h)	15,4	1,1	15,9
CMO-La (3h)	14,4	1,1	14,7
CMO-La (6h)	14,0	1,2	14,4
CMO-La (12h)	13,8	1,1	14,2
CMO-La (24h)	14,3	1,3	15,0

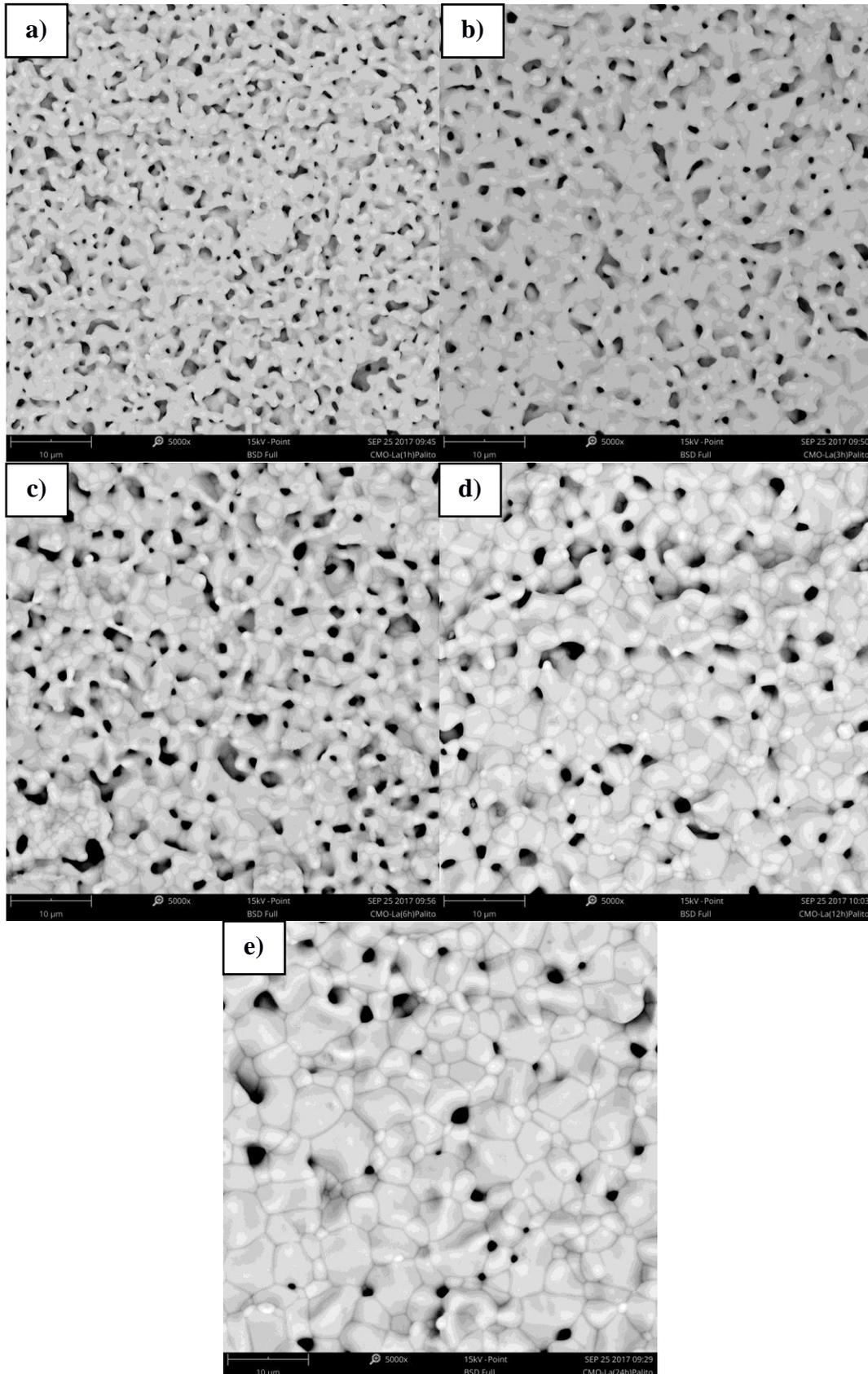
Fonte: autora.

A partir das micrografias da composição CMO-La apresentadas na Figura 45 é possível observar que a porosidade das composições diminui com o aumento do tempo de sinterização, pois, este favorece o aumento do tamanho de grão, diminuindo, desta forma, a quantidade de

poros. Os grãos possuem formas irregulares, porém apresentam uma distribuição de tamanhos bem homogênea para as amostras CMO-La(1h) e CMO-La(3h), para as demais composições, CMO-La(6h), CMO-La(12h) e CMO-La(24h), essa distribuição passa a ser mais dispersa. O tamanho médio de grão obtido para as amostras sinterizadas nos diferentes tempos de sinterização foi de $0,73 \pm 0,14 \mu\text{m}$, $1,04 \pm 0,43 \mu\text{m}$, $2,52 \pm 0,76 \mu\text{m}$, $3,70 \pm 0,66 \mu\text{m}$ e $3,18 \pm 0,99 \mu\text{m}$, para as composições CMO-La(1h), CMO-La(3h), CMO-La(6h), CMO-La(12h) e CMO-La(24h), respectivamente.

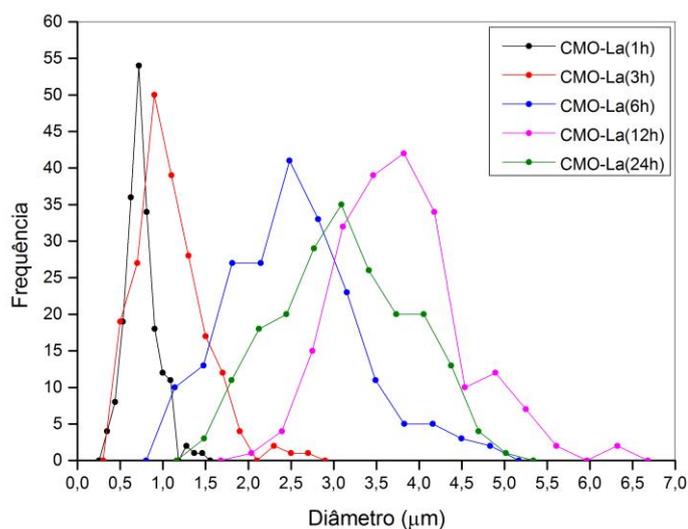
Na Figura 46 é mostrada as curvas de distribuição de tamanho de grão para a composição CMO-La para os diferentes tempos de sinterização.

Figura 45 – Micrografias da composição CMO-La para os diferentes tempos de sinterização: a) 1h, b) 3h, c) 6h, d) 12h e e) 24h.



Fonte: autora

Figura 46 – Distribuição de tamanho de grão para composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

Em relação à estequiometria verificada por EDS foram obtidos os valores apresentados na Tabela 5. Os valores das porcentagens para as amostras dopadas com Nb também apresentaram variações em relação à estequiometria calculada, assim, mais uma vez pode-se afirmar que estas pequenas variações devem-se a dificuldade da identificação de elementos de baixo peso atômico, como é o caso do oxigênio.

Tabela 5 - Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-Nb obtidas por EDS.

Amostra	Ca (%)	Mn(%)	Nb (%)
CMO-Nb (1h)	15,5	14,3	0,3
CMO-Nb (3h)	15,8	13,6	0,5
CMO-Nb (6h)	16,2	14,6	0,4
CMO-Nb (12h)	16,1	14,7	0,4
CMO-Nb (24h)	16,5	14,8	0,6

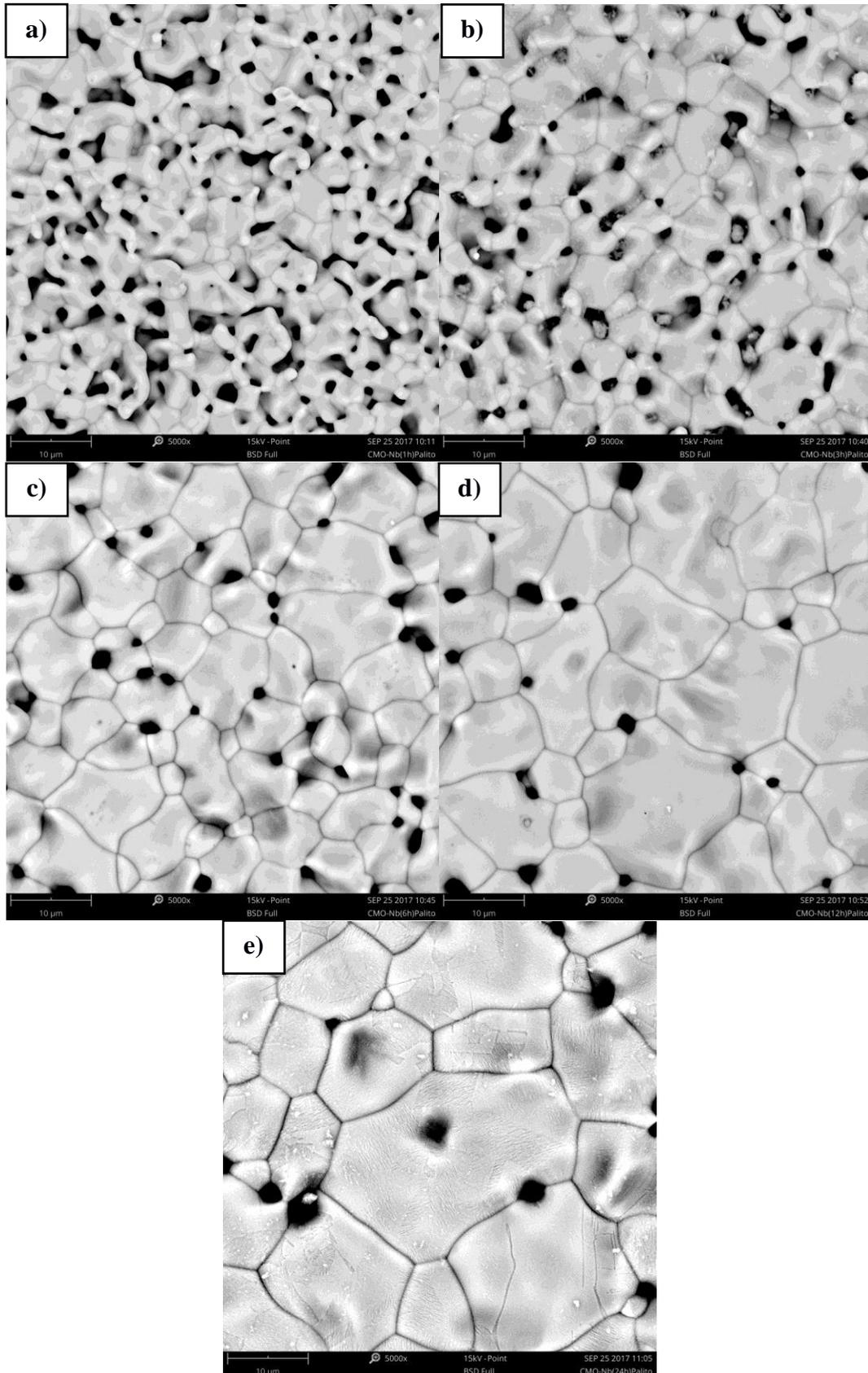
Fonte: autora.

Assim, como para a composição anterior, as amostras da composição CMO-Nb, mostradas na Figura 47, também apresentaram aumento do tamanho de grão com o tempo de sinterização, e, conseqüentemente, redução da quantidade de poros. As amostras apresentaram valores de tamanho médio de grão de $3,35 \pm 1,33 \mu\text{m}$, $4,73 \pm 1,01 \mu\text{m}$, $5,85 \pm 1,20 \mu\text{m}$, $6,78 \pm 2,06 \mu\text{m}$ e

8,84±3,02µm, para as respectivas composições CMO-Nb(1h), CMO-Nb(3h), CMO-Nb(6h), CMO-Nb(12h) e CMO-Nb(24h).

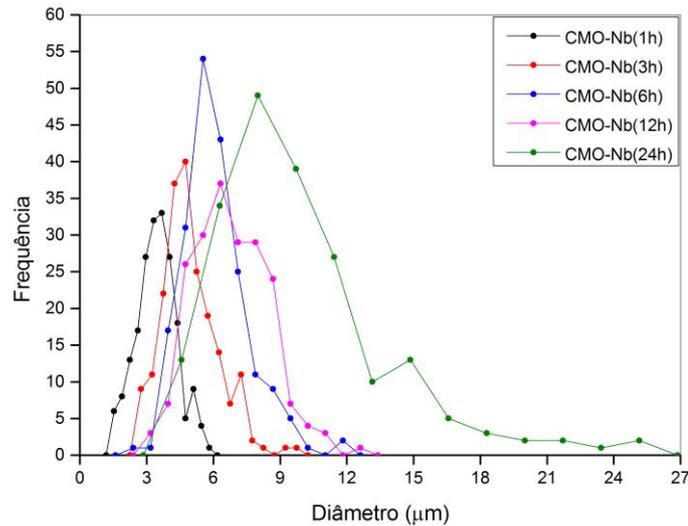
Na Figura 48 é apresentado o gráfico com as curvas de distribuição de tamanho de grão para os diferentes tempos de sinterização para a composição CMO-Nb.

Figura 47 – Micrografias da composição CMO-Nb para os diferentes tempos de sinterização: a) 1h, b) 3h, c) 6h, d) 12h e e) 24h.



Fonte: autora.

Figura 48 – Distribuição de tamanho de grão para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

A estequiometria da composição CMO-LaNb realizada por EDS é mostrada na Tabela 6. Os valores sofreram pequenas variações em relação à estequiometria previamente definida devido a baixa precisão do aparelho em relação a elementos de baixo peso atômico, neste caso devido a presença de oxigênio.

Tabela 6 - Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-LaNb obtidas por EDS.

Amostra	Ca (%)	La (%)	Mn (%)	Nb (%)
CMO-LaNb(1h)	13,8	1,2	13,7	0,3
CMO-LaNb(3h)	15,5	1,3	15,4	0,3
CMO-LaNb(6h)	14,5	1,2	14,3	0,3
CMO-LaNb(12h)	14,1	1,3	14,1	0,4
CMO-LaNb (24h)	14,8	1,2	14,4	0,4

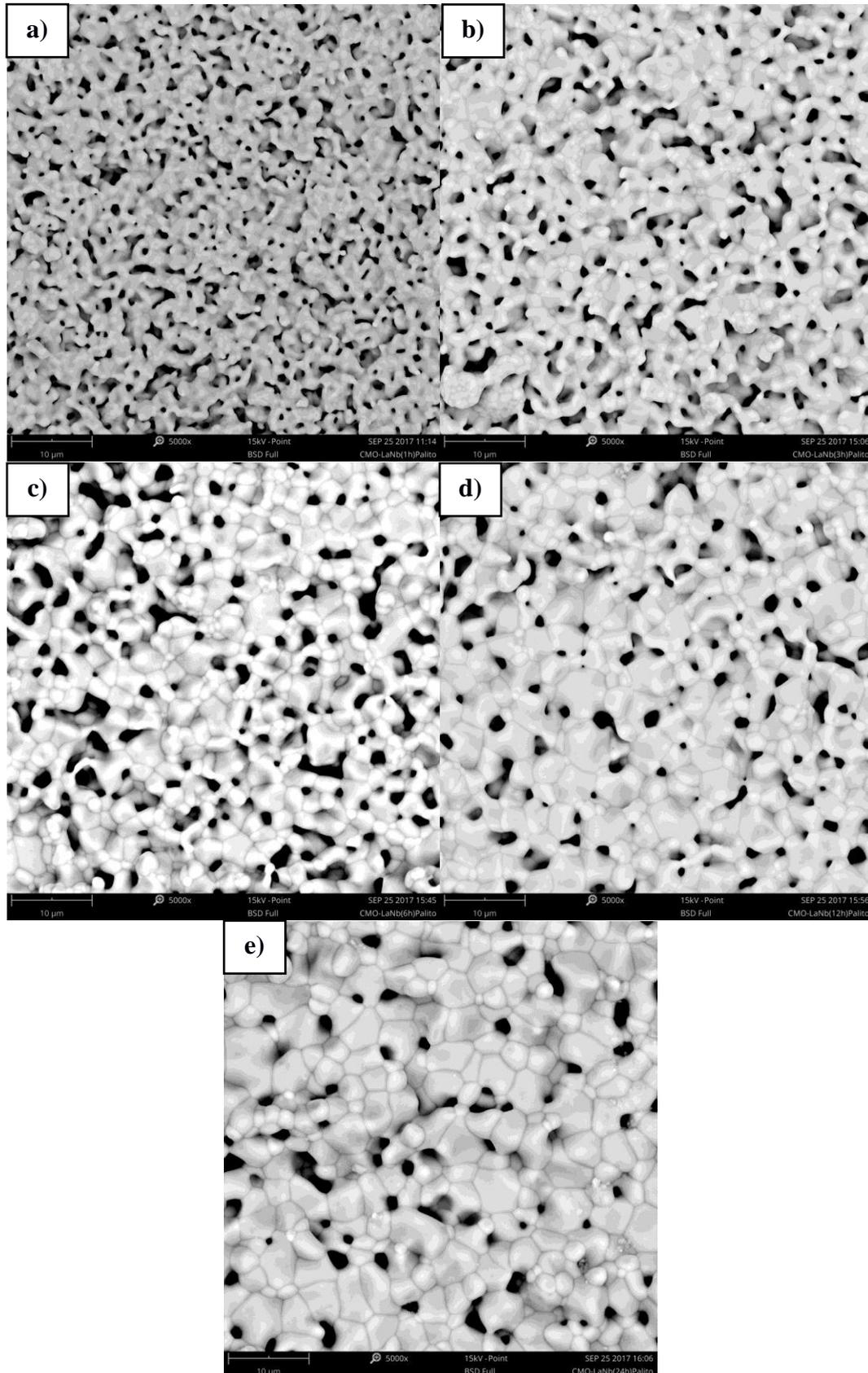
Fonte: autora.

Para as composições CMO-LaNb, mostradas na Figura 49, foram observados como nas anteriores o aumento do tamanho de grão e consequente diminuição da quantidade de poros, ocasionados pelo aumento do tempo de sinterização. Os tamanhos de grão foram de $1,01 \pm 0,37 \mu\text{m}$, $1,55 \pm 0,47 \mu\text{m}$, $1,80 \pm 0,54 \mu\text{m}$, $3,03 \pm 0,87 \mu\text{m}$ e $3,77 \pm 1,04 \mu\text{m}$ para cada uma das

composições CMO-LaNb (1h), CMO-LaNb(3h), CMO-LaNb(6h), CMO-LaNb(12h) e CMO-LaNb(24h).

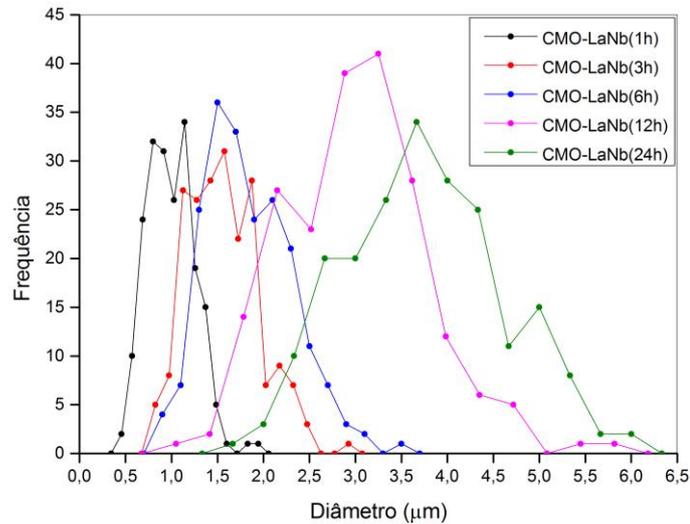
Na Figura 50 tem-se as curvas de distribuição de tamanho de grão para os diferentes tempos de sinterização referentes a composição CMO-LaNb.

Figura 49 – Micrografias da composição CMO-LaNb para os diferentes tempos de sinterização: a)1h, b)3h, c)6h, d) 12h e e)24h.



Fonte: autora.

Figura 50 – Distribuição de tamanho de grão para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



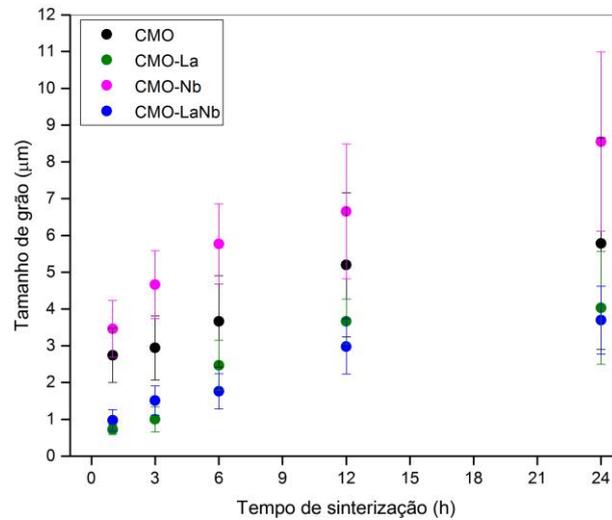
Fonte: autora.

Através do aumento do tempo de sinterização pode ser observado que há ocorrência do aumento da densificação e diminuição da porosidade presente para todas as composições, assim como mostrado nos gráficos referentes aos valores de densidade geométrica e por empuxo após a sinterização na seção 4.5.

O tamanho médio dos grãos de todas as amostras apresentam maiores dispersões com o aumento do tempo de sinterização. Nas amostras com os maiores tempos de sinterização pode-se perceber que há uma maior variação dos tamanhos, enquanto nas de menor tempo, ocorrem uma distribuição mais estreita.

Podem ser observados na Figura 51, os valores médios obtidos para os tamanhos de grãos referentes a cada composição em relação ao tempo de sinterização, além dos desvios padrões dos mesmos. O maior valor médio de tamanho de grão foi o da composição CMO-Nb e os menores correspondem à composição CMO-La. Observou-se assim que a composição CMO-LaNb apresentou valores de tamanho de grãos entre os apresentados pelas composições dopadas individualmente e com maior proximidade da composição CMO-La, o que pode ser explicado pela maior concentração do dopante lantânio em relação ao nióbio.

Figura 51 – Tamanhos médios de grão para cada uma das composições e dos tempos de sinterização. Apresenta-se a barra referente aos desvios padrões de cada uma das medidas.



Fonte: autora.

Os menores valores de tamanho médio de grão e de desvio padrão foram observados para as amostras dopadas com La^{3+} e para as codopadas, enquanto a composição CMO-Nb foi a que apresentou os maiores valores de tamanho médio de grão e um maior desvio padrão. Este comportamento pode ter sido influenciado mais uma vez, pela diferença mais significativa entre os raios iônicos dos íons Mn^{4+} e Nb^{5+} .

4.8. Condutividade Térmica

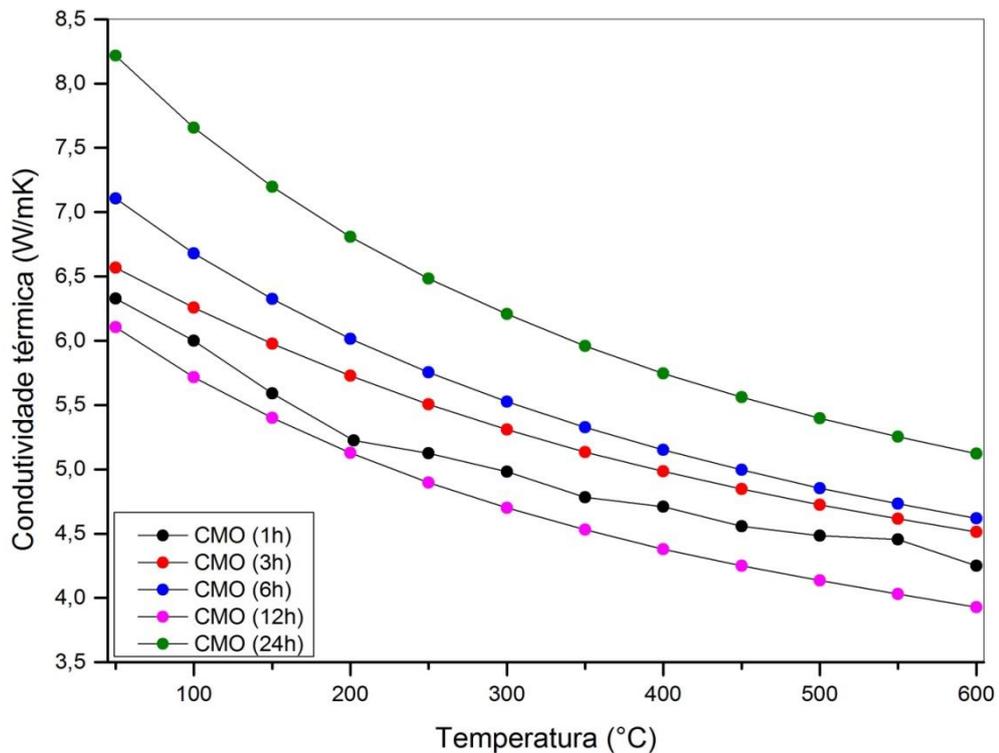
Nas Figuras 52 a 55 são mostrados os valores de condutividade térmica, obtidos para as diferentes composições sinterizadas em diferentes tempos desde a temperatura ambiente até 600°C . Observa-se que, independentemente da composição e do tempo de sinterização, as curvas apresentam uma tendência da condutividade térmica diminuir com o aumento da temperatura. Esta tendência pode ser explicada pelo fato de que o aumento da temperatura favorece o aumento da quantidade de fônons que participam do fenômeno de transporte de calor e, conseqüentemente há o aumento da probabilidade destes colidirem e/ou interagirem entre si gerando o efeito de “*Umklapp process*” ou capotagem o qual diminui a eficiência de transporte térmico dos fônons e dessa forma, observando-se a redução da condutividade térmica em função da temperatura [35].

As variáveis estudadas neste trabalho envolvem a variação do tempo e temperatura de sinterização e do tipo de dopante utilizado em cada uma das composições. Estes fatores podem influenciar nos resultados de condutividade térmica de forma individual ou por meio de favorecimento de fenômenos que se somam, uma vez que o aumento do tempo de sinterização provoca o aumento da densidade com conseqüente diminuição da quantidade de poros presentes na cerâmica, causando assim o aumento na condutividade térmica. Em relação às dopagens, os elementos dopantes podem ser tratados como impurezas presentes na rede cristalina das cerâmicas, o que pode perturbar a propagação dos fônons ao longo do material, causando uma conseqüente diminuição da eficiência de transporte de calor pelos fônons [29].

Na Figura 52 são mostradas as curvas de condutividade térmica referentes à composição CMO na qual pode ser observada uma tendência do aumento da condutividade com relação ao acréscimo do tempo de sinterização, este comportamento corrobora o comportamento explicado no parágrafo anterior, ou seja, longos tempos de sinterização aumentaram a densificação da amostra. Essa relação foi obtida para todas as amostras, exceto para a amostra de 12 h, pois esta apresentou um pequeno desvio na composição estequiométrica em relação as demais, o que é um dos fatores que podem ocasionar quedas nos valores de condutividade térmica [35]. O comportamento das curvas pode ser explicado pela porosidade das amostras, uma vez que em amostras mais porosas ocorre o espalhamento dos fônons de maneira significativa, reduzindo a condutividade térmica.

Valores observados na literatura para o CMO variam entre 7W/mK (25°C) à 1,5W/mK (600°C) [14][50][60]. Os menores valores obtidos no presente trabalho foram de ~4W/mK a ~8W/mK para as temperaturas de 25°C e 600°C referentes a composição CMO, estando de acordo com os valores de literatura citados anteriormente.

Figura 52 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1125°C, entre 1 e 24 h.



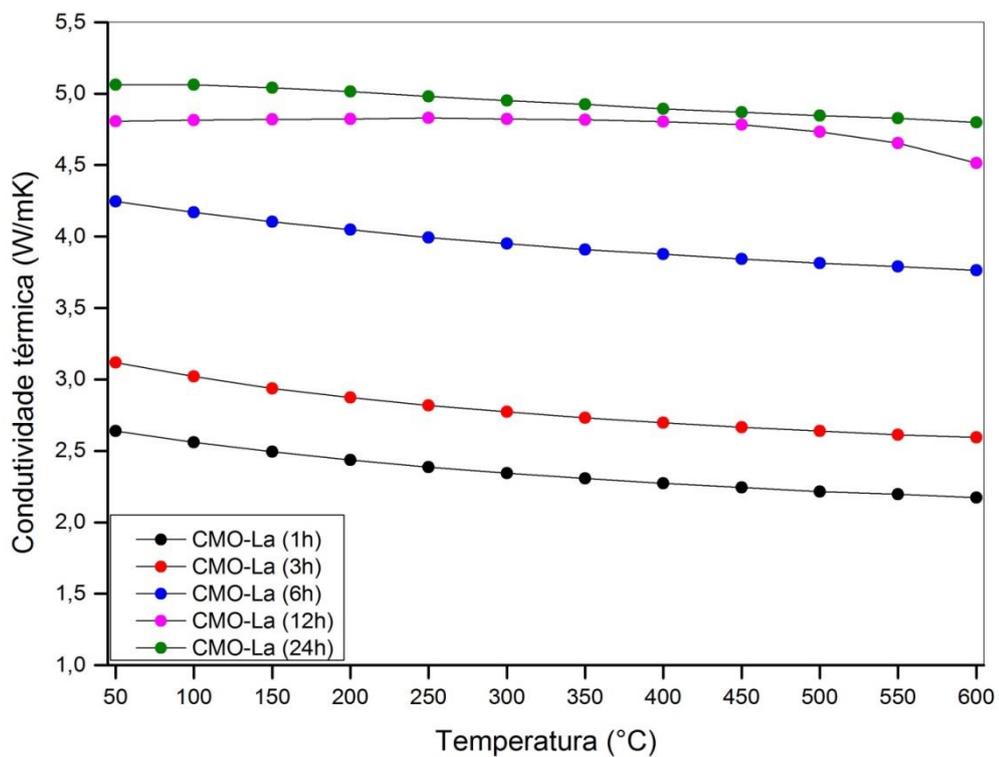
Fonte: autora.

Para a composição CMO-La foi observado que existe uma relação estabelecida entre o tempo de sinterização e a condutividade térmica como indicada na Figura 53. Porém, os valores de condutividade térmica são menores do que os encontrados para a composição pura (CMO) devido, provavelmente, à presença do La^{3+} que contribui para dois efeitos. Primeiramente porque, conforme justificado anteriormente, a presença de impureza na rede promove a redução da propagação harmônica dos fônons que participam do processo de condução térmica no material. Assim, materiais dopados apresentam valores de condutividade térmica inferior àqueles obtidos para mesmos materiais puros. Em segundo lugar, também se observa que no caso da composição CMO-La, a presença de porosidade explica a tendência das curvas de condutividade térmica, pois os valores de porosidade são decrescentes com o aumento do tempo de sinterização.

Outros estudos utilizando o mesmo percentual de dopagem do sítio A com lantânio obtiveram resultados menores de condutividade térmica que variaram de 2,4 a 1,8 W/m.k para as temperaturas de 100°C e 600°C, respectivamente [12][13]. Os valores encontrados no presente trabalho encontram-se maiores dentro do mesmo intervalo de temperatura, sendo os

menores valores encontrados para a composição CMO-La (1h), que variaram de 2,6 a 2,4 W/m.k. A diferença de valores obtidos em relação aos resultados de literatura, citados anteriormente, pode ser atribuída ao processo de síntese das cerâmicas, onde as condições de temperatura para a sinterização adotadas para no processo de síntese foram de 1300°C por 12h seguido de um segunda sinterização a 1350°C por 36h, condições diferentes das adotadas no presente trabalho.

Figura 53 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

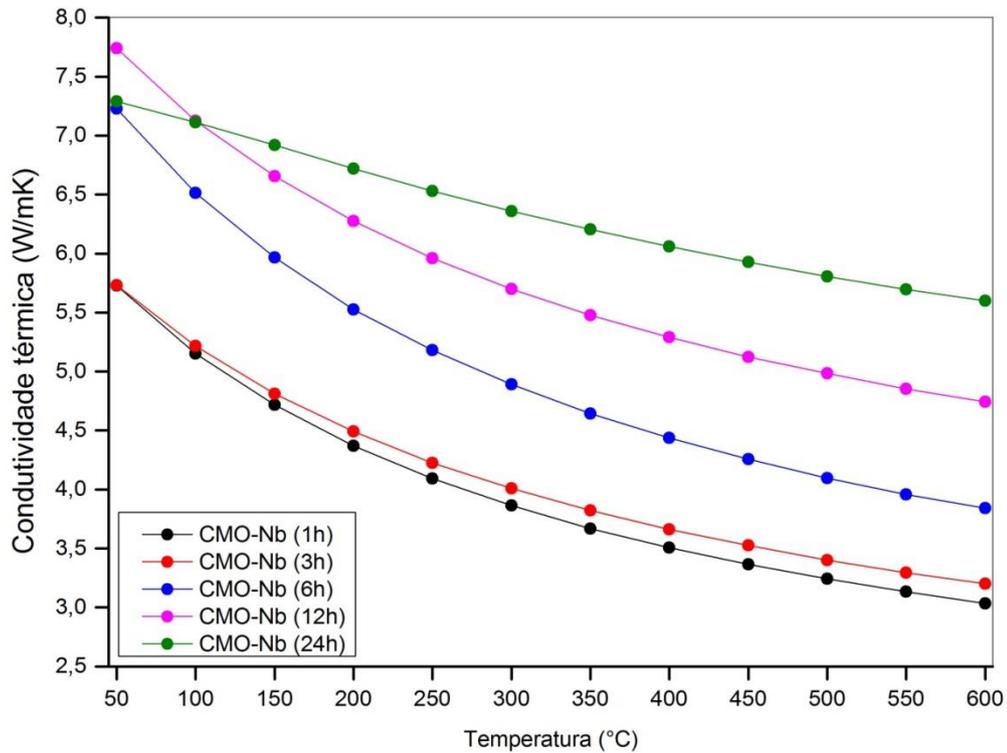
Assim, como no caso da dopagem do sítio A com lantânio, a dopagem do sítio B com nióbio também gerou resultados maiores do que um estudo no qual foi utilizada a mesma quantidade de dopante, onde para a temperatura de 500°C foi obtido o valor de 2,17 W/m.k [9]. Enquanto que para a mesma temperatura a composição que apresentou menor condutividade térmica foi a CMO-Nb (1h) com um valor de 2,45 W/m.k. Outro estudo utilizando-se maior concentração do dopante Nb foi encontrado valor de 3,65 W/m.K [10]. Porém, a redução da condutividade térmica do presente estudo é muito maior do que as encontradas nestes estudos anteriormente citados. A explicação para a diferença nos resultados obtidos pode ser dada pela diferença das temperaturas adotadas durante o processo de síntese da composição CMO-Nb que foram de

1200°C por 5 h seguida por uma nova sinterização a 1400°C por 6 h, assim como no presente trabalho houve a adoção de diferentes tempos de sinterização que ocasionaram a modificação dos tamanhos de grão e sua distribuição nas cerâmicas.

A condutividade térmica da composição CMO-Nb (Figura 54), de forma similar ao observado para as amostras CMO-La, apresenta um aumento dos valores de κ com o aumento do tempo de sinterização. Tal comportamento, também pode ser explicado pela diminuição da porosidade à medida em que sinterizações mais longas geraram as amostras mais densas.

Comparativamente, os valores das cerâmicas CMO-La apresentaram valores de κ inferiores ao obtidos para as amostras CMO-Nb. Novamente, pode-se atribuir a Kingery [35] a explicação para este fenômeno, o qual mostra uma tendência de redução de κ para materiais que apresentam impurezas que possuam valores de massa atômica mais elevadas. Esta justificativa pode ser corroborada quando se assume que a massa atômica do La (138,91 u.m.a) é superior a do Nb (92,906 u.m.a), e que, além disso, as quantidades adicionadas de La foram superiores (10% mol) às usadas para a dopagem com Nb (2% mol).

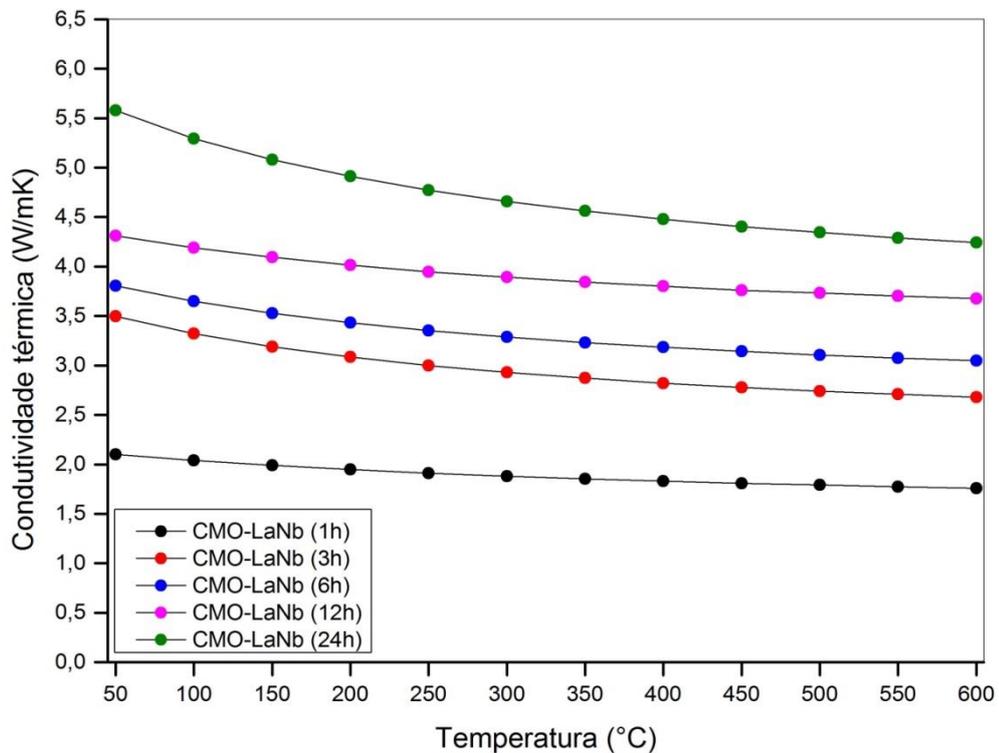
Figura 54 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

No caso das amostras de CMO-LaNb foram encontrados valores que mais uma vez evidenciaram a influência da quantidade de dopantes na amostra, pois os valores obtidos encontram-se mais próximos daqueles obtidos para as cerâmicas contendo o dopante de maior concentração, ou seja, a dopagem com lantânio. Os resultados obtidos para as amostras codopadas, mostrados na Figura 55, apresentam uma tendência de diminuição da condutividade térmica com o aumento da temperatura, assim como todas as composições estudadas neste trabalho.

Figura 55 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

As amostras estudadas apresentaram um comportamento semelhante àquele observado para materiais cerâmicos, em geral. Ou seja, nas cerâmicas, a energia térmica é transmitida por fonões, ou seja, através da vibração térmica da estrutura cristalina interna do material. É possível observar que a condutividade térmica apresentou um decréscimo com o aumento da temperatura, em função da presença de porosidade, e da quantidade e ou tipo de dopante inserido na rede do material. A porosidade auxiliou como um redutor da condutividade térmica e assim, as composições aqui apresentadas possuem baixos valores de porosidade, o que leva a um decréscimo da condutividade térmica com o aumento da temperatura.

Ao mesmo tempo, observou-se que a presença de dopantes pode alterar o tamanho do caminho livre médio dos fonões uma vez que este é influenciado pela presença de defeitos cristalinos, como as vacâncias, interstícios, impurezas e discordâncias. Assim, os dopantes afetaram a propagação do calor por fonões resultando no encurtamento do caminho livre médio destes portadores, gerando a queda nos valores de condutividade térmica [29][35].

Em consonância com a expectativa de obter cerâmicas candidatas a serem adequadas para aplicações termoelétricas, a partir destas caracterizações, buscou-se obter valores baixos de condutividade térmica e decrescentes com o aumento da temperatura, assim a composição que atingiu este requisito foi a CMO-LaNb (1h), que apresentou valor de 1,9 W/mK.

4.9. Condutividade elétrica

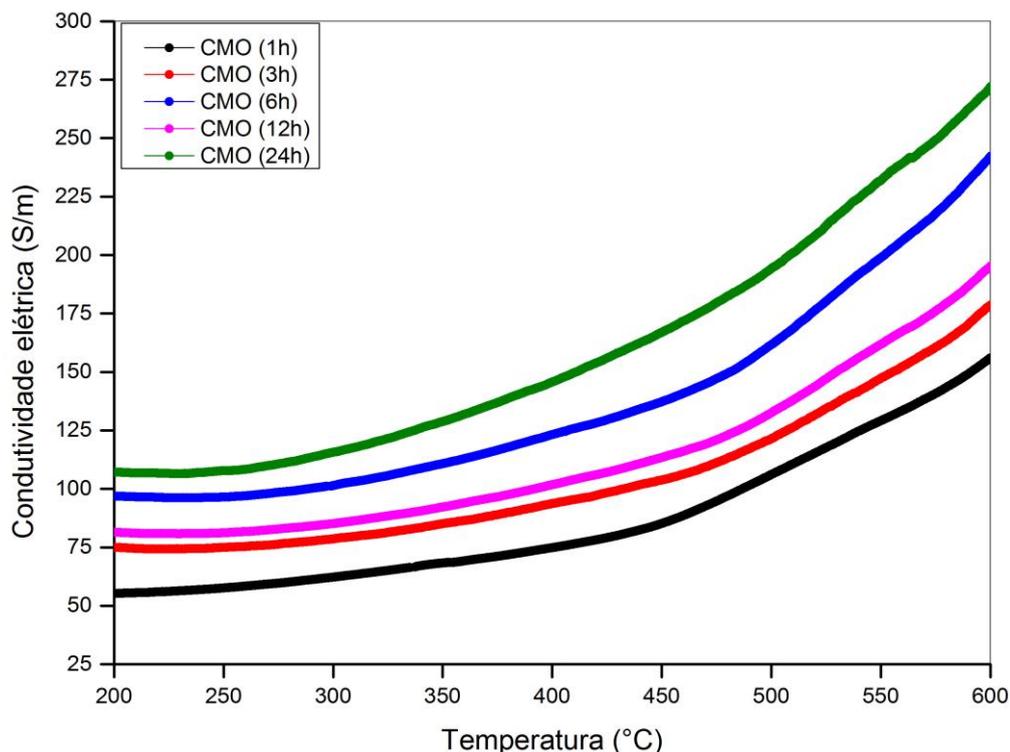
A condutividade elétrica DC de cada uma das composições é apresentada nas Figuras 56 a 59, medidas desde a temperatura de 200°C a 600°C.

Os resultados de condutividade elétrica observados na literatura foram maiores do que aqueles obtidos do presente trabalho. A revisão bibliográfica mostra que os estudos realizados foram feitos para cerâmicas obtidas em diferentes tempos de sinterização e em condições de síntese diferentes das adotadas neste trabalho, conforme será mostrado a seguir. Resultados obtidos na literatura apresentam valores 2 vezes maiores dos que os obtidos para a composição CMO [11][14][39][50][58].

Segundo a norma MF-43-0705 que rege a medida de resistividade para semicondutores, materiais monocristalinos apresentam valores de condutividade mais confiáveis pelo fato de estes não apresentarem variações e distorções na rede cristalina tão significativas quanto nos materiais policristalinos. Em policristais existem imperfeições, vibrações, interações entre portadores e fônons, impurezas e outros defeitos localizados que proporcionam variações nas medidas [29][35][80].

O comportamento observado é de um semicondutor, ou seja, ocorre um aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura. Na Figura 56 são apresentadas as curvas de condutividade elétrica para a composição CMO.

Figura 56 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1125°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

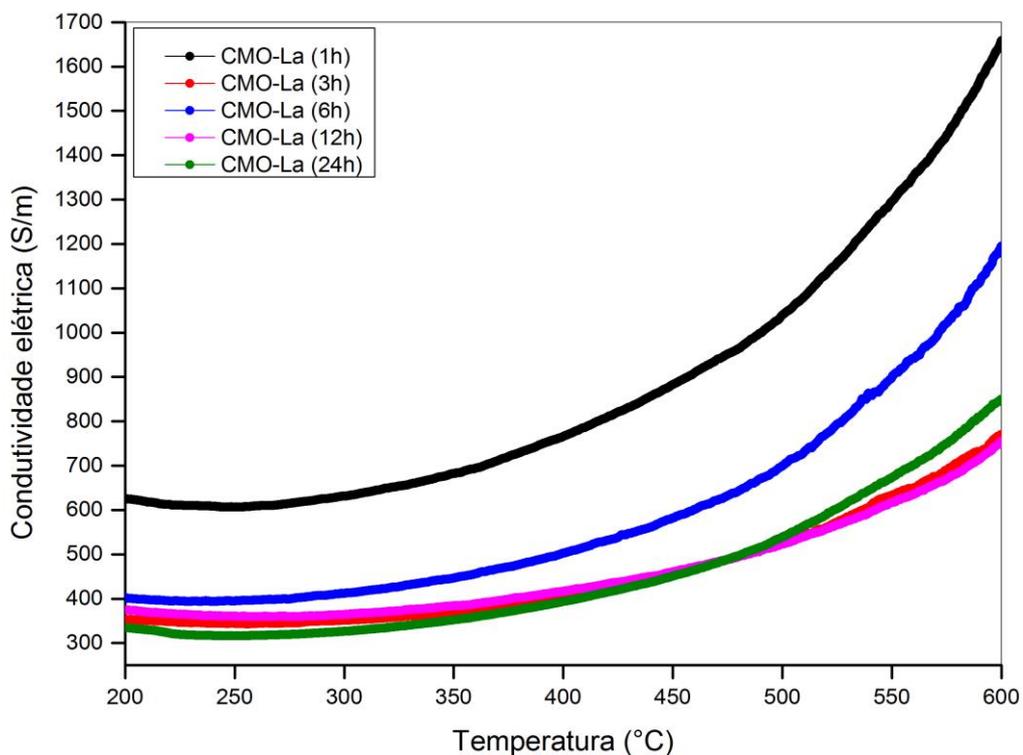
No estudo realizado por Lan e seus colaboradores [11] foram obtidos valores de aproximadamente 7S/cm a 600°C para o CMO, apesar do processo de síntese adotado ser o por reação do estado sólido, a temperatura de calcinação foi 300°C maior do que a adotada neste trabalho.

O aumento da condutividade elétrica a partir de 200°C deve-se à diminuição da resistividade elétrica, devido à variação da valência do Mn (sítio B) provocada pela substituição do Ca^{2+} por um íon de valência maior La^{3+} . Dessa forma, ocorre saltos de elétrons entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} que são responsáveis pela condutividade elétrica nas manganitas. O aumento do número de portadores de carga aumenta a condução elétrica pelo mecanismo *hopping* [81].

Os valores obtidos na literatura retratam valores cerca de 10 vezes maiores do que os encontrados no presente trabalho [7][12][13][55]. A condutividade elétrica não apresenta uma curva de tendência em relação ao aumento do tempo de sinterização. As amostras de CMO-La, mostradas na Figura 57, com tempos de sinterização de 3h, 12h e 24 h apresentaram comportamento semelhantes e praticamente os mesmos valores de condutividade elétrica e a

amostra referente ao tempo de sinterização de 1 h apresentou valores maiores em relação as demais. A explicação para a obtenção de menores valores do que os apresentados pela literatura [7][12][13][55], sendo que estes apresentam variação entre os valores de condutividade elétrica entre si, e a não tendência das curvas podem ser explicados pelo fato de que a condutividade elétrica é fortemente influenciada pela composição, microestrutura e temperatura [23].

Figura 57 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



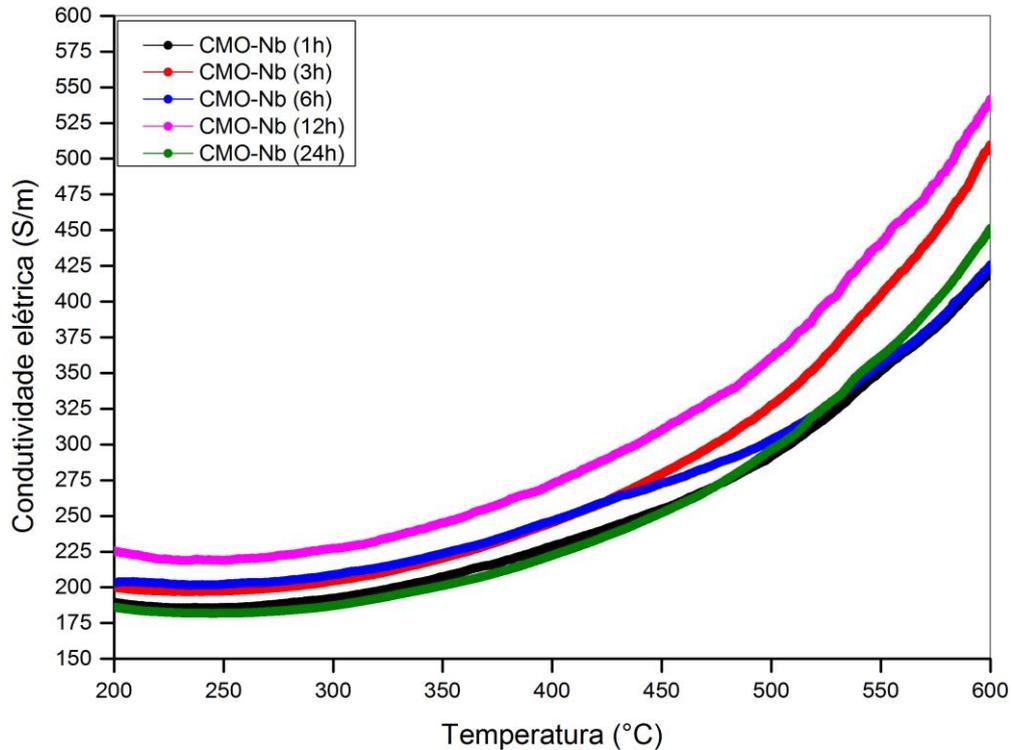
Fonte: autora.

A condutividade elétrica referente às amostras da composição CMO-Nb (Figura 58) apresentaram o mesmo comportamento e valores bem próximos, o que evidencia que o tempo de sinterização não influencia de maneira significativa na condutividade elétrica desta composição.

Os valores de literatura encontrados para a dopagem do CMO com Nb^{5+} encontram-se 10 vezes maiores do que os obtidos no presente trabalho. Assim como observado para as amostras da composição CMO-La, ocorreram variações entre os valores obtidos na literatura por diversos autores [9][10][28]. Em outro estudo, para temperaturas próximas de 600°C,

encontrou-se os mesmos valores que aqueles obtidos no presente trabalho para as amostras CMO-Nb(3h) e CMO(12h) [16].

Figura 58 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.

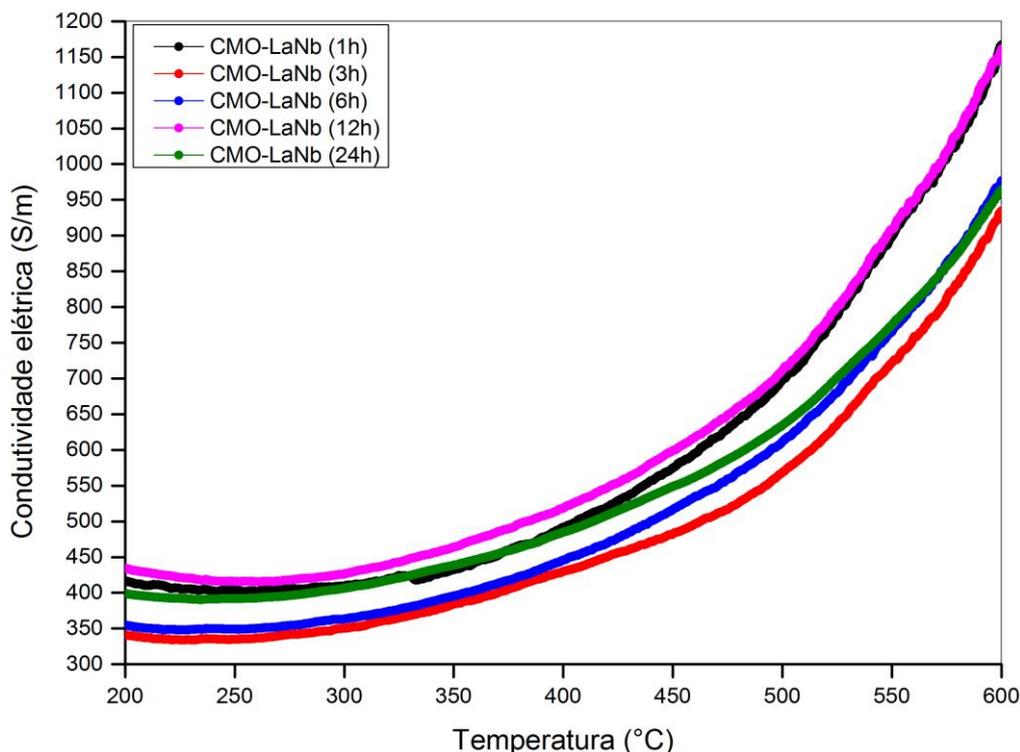


Fonte: autora.

Para as amostras referentes à composição CMO-LaNb, mostrada na Figura 59, tem-se que o comportamento das amostras também não apresentam diferenças significativas entre os valores de condutividade elétrica, o que é um indicativo de que o tempo de sinterização também não provocou grande impacto no mecanismo de condução elétrica.

Os valores apresentados pela composição codopada encontram-se mais próximos aos valores obtidos para a composição CMO-La. Isto pode ser explicado pelo fato de que a porcentagem do dopante La^{3+} é dominante e, ocasiona maior influência nos resultados de condutividade elétrica, contribuindo com um maior número de portadores de carga do que o dopante Nb^{5+} . Assim, nesta linha de entendimento, também pode-se afirmar que a porcentagem de portadores de carga introduzidos pelo Nb^{5+} é baixa. É possível chegar a esta conclusão a partir da comparação dos valores de condutividade entre as composições CMO e CMO-Nb.

Figura 59 – Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

De uma maneira geral, observou-se o aumento da condutividade elétrica para todas as composições dopadas e codopadas em relação a composição CMO, este fato pode ser explicado pela introdução de íons dopantes com valência maior do que os íons substituídos, o que contribui para o aumento da concentração de portadores de carga.

4.10. Coeficiente Seebeck

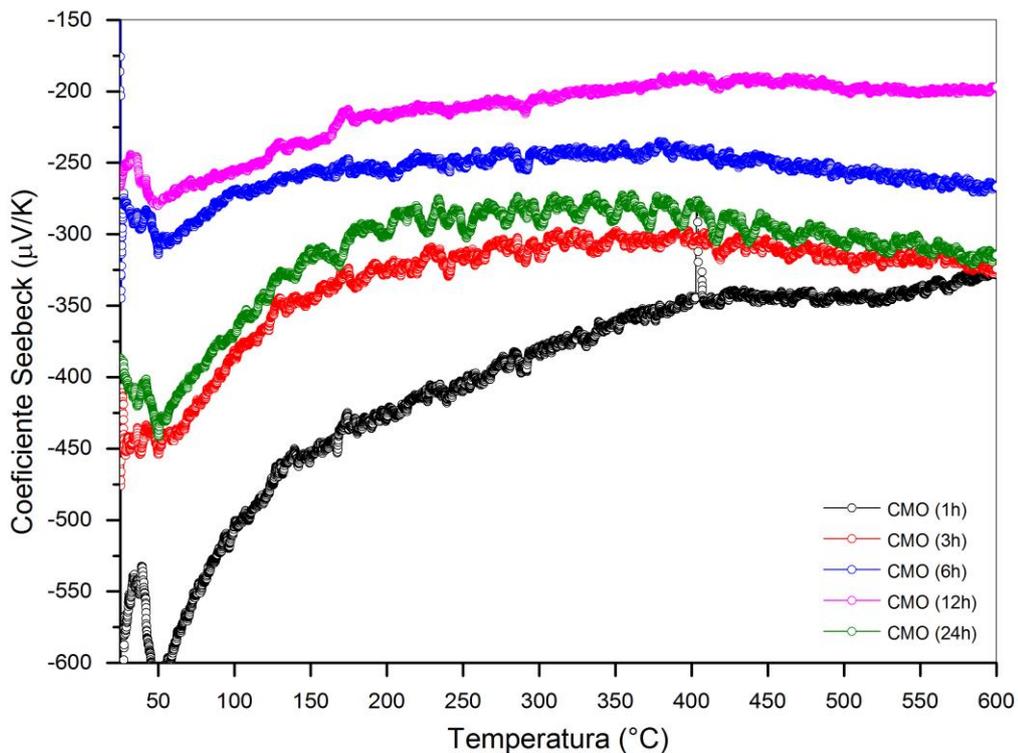
As Figuras 60 a 63 apresentam os valores do coeficiente Seebeck para todas as composições estudadas submetidas a diferentes tempos de sinterização no intervalo de temperatura de 25°C até 600°C, com gradiente de temperatura de 10°C entre as extremidades das amostras.

Ao contrário da condutividade elétrica e térmica, os valores do coeficiente Seebeck em diversos estudos apresentam valores bem próximos àqueles obtidos neste trabalho, independente do processo de produção das cerâmicas. Esse resultado corrobora para afirmação de que a composição encontra-se com os valores estequiométricos adequados [9].

A composição pura CMO (1h) foi a que melhor apresentou resultados de coeficiente Seebeck em relação às demais cerâmicas, sinterizadas em diferentes tempos de sinterização. Esta amostra atingiu valores que estão em concordância com dados de literatura [11][47][50][63], e ainda são superiores se comparados aos resultados obtidos em outros estudos [50].

A composição CMO sofreu um decréscimo do valor de $|S|$ com o aumento da temperatura (Figura 60), isto pode ser explicado pela baixa concentração de portadores de carga e devido ao seu comportamento semiconductor.

Figura 60 – Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1225°C, entre 1 e 24 h.



Fonte autora.

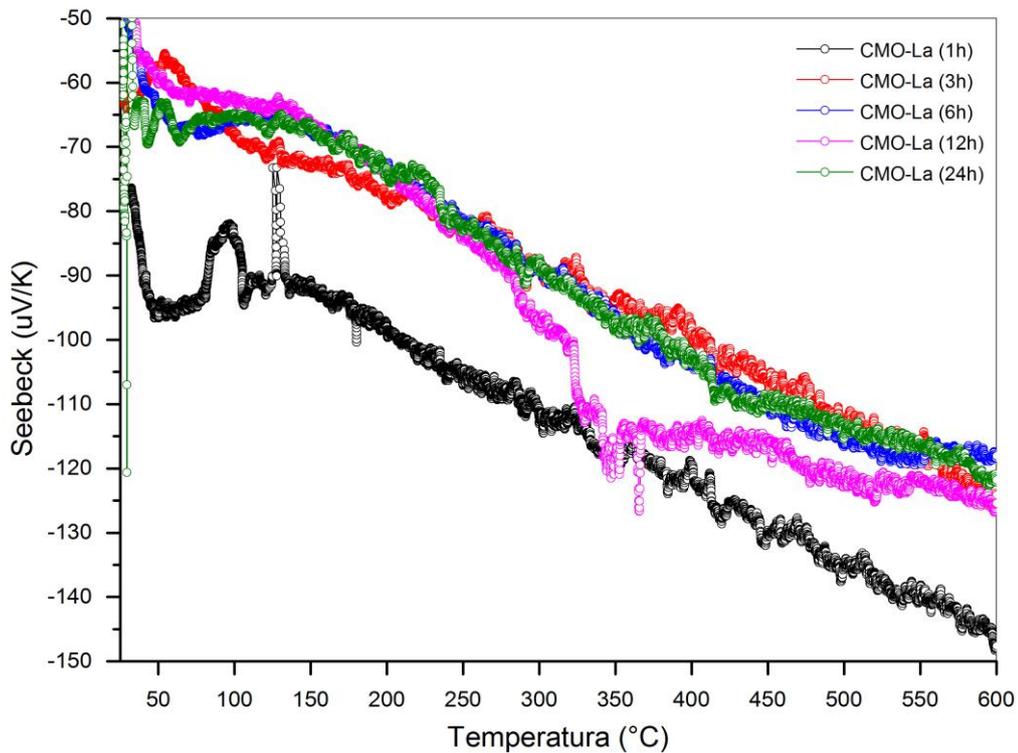
A composição CMO apresenta valores em módulo de coeficiente Seebeck decrescentes com o aumento da temperatura, porém, mesmo assim esta apresenta os maiores valores de coeficiente em relação às demais composições para todo o intervalo de temperatura, exceto a composição CMO (12h).

Como apresentado, posteriormente, os valores de coeficiente Seebeck para as amostras dopadas são menores do que os referentes à composição CMO, o que pode ser explicado pelo

fato que a introdução de dopantes com valências maiores do que os elementos substituídos ocasionam um acréscimo de portadores de carga. Estudos com diferentes teores de dopantes (La^{3+} e Nb^{5+}), corroboram com que o aumento da concentração de portadores de carga é responsável pela diminuição do coeficiente Seebeck [9][11][12][28].

Os valores de coeficiente Seebeck para a composição CMO-La são apresentados na Figura 61. O melhor resultado para o coeficiente Seebeck da amostra CMO-La foi a de tempo sinterização igual a 1 h, os valores obtidos por esta encontram-se em concordância com o de estudos realizados anteriormente [7][12][13]. Observando os resultados das demais amostras, com tempos de sinterização maiores, chegou-se à conclusão de que o aumento do tempo de sinterização não gerou modificações significativas e todos apresentaram aproximadamente os mesmos valores de coeficiente Seebeck.

Figura 61 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C , entre 1 e 24 h.

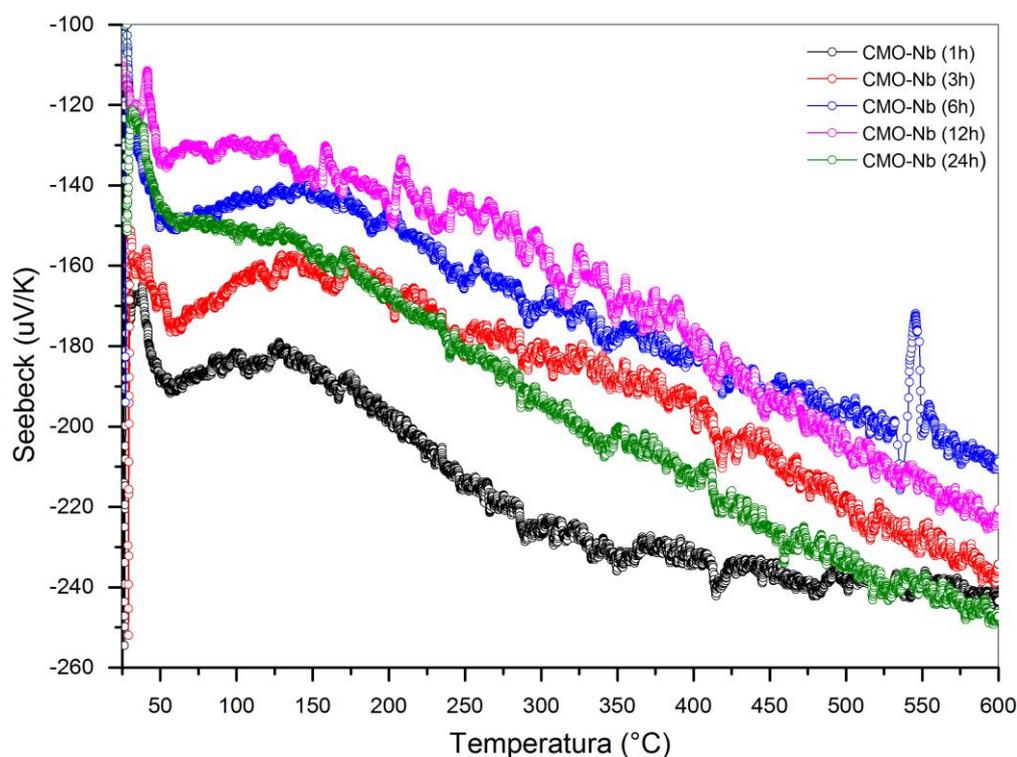


Fonte: autora.

A amostra CMO-Nb (1h) foi a que apresentou os melhores resultados de coeficiente Seebeck, atingindo valores iguais aos encontrados na literatura [9][28]. Comparado a outro estudo, o presente trabalho apresentou melhores valores de coeficiente Seebeck [10]. Nota-se a partir

das curvas de coeficiente Seebeck, apresentadas na Figura 62, que o aumento no tempo de sinterização não foi tão influente, ocasionando a diminuição do coeficiente Seebeck de uma maneira geral.

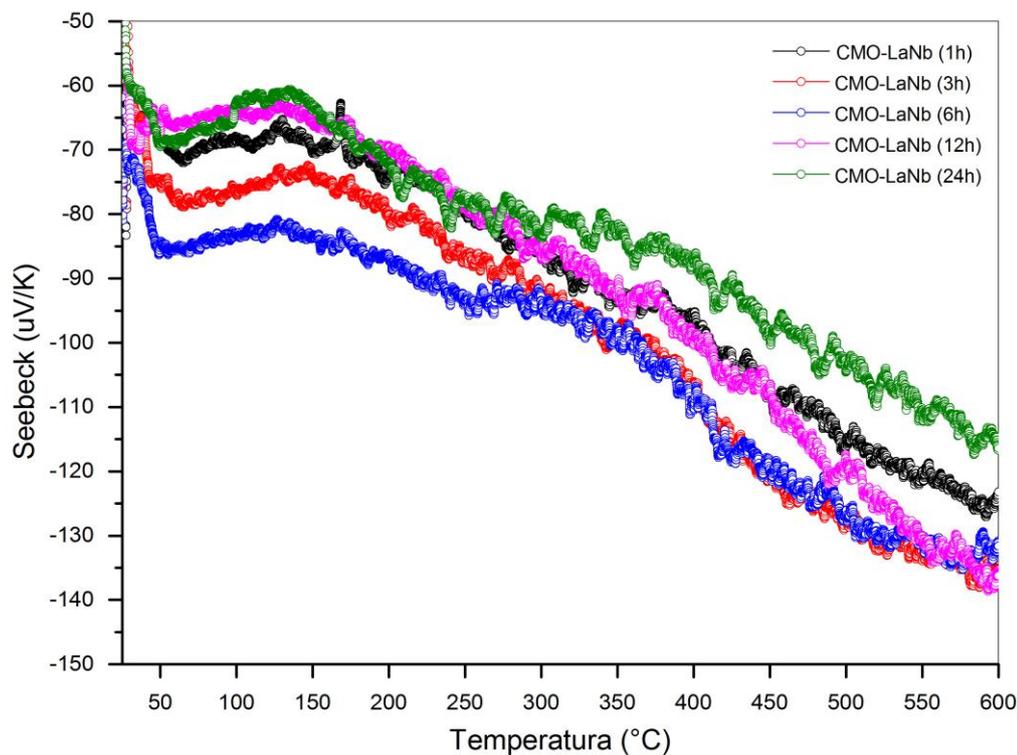
Figura 62 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

No caso da composição CMO-LaNb (Figura 63), a amostra referente ao tempo de sinterização de 6 h foi a que apresentou melhores valores de coeficiente Seebeck a temperaturas mais baixas, igualando-se às amostras sinterizadas em 3 e 12 h, em temperaturas mais altas. Mais uma vez, a influência do dopante La^{3+} encontra-se presente, derrubando os valores de coeficiente Seebeck, tornando-os iguais ou até menores do que as amostras dopadas com nióbio.

Figura 63 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

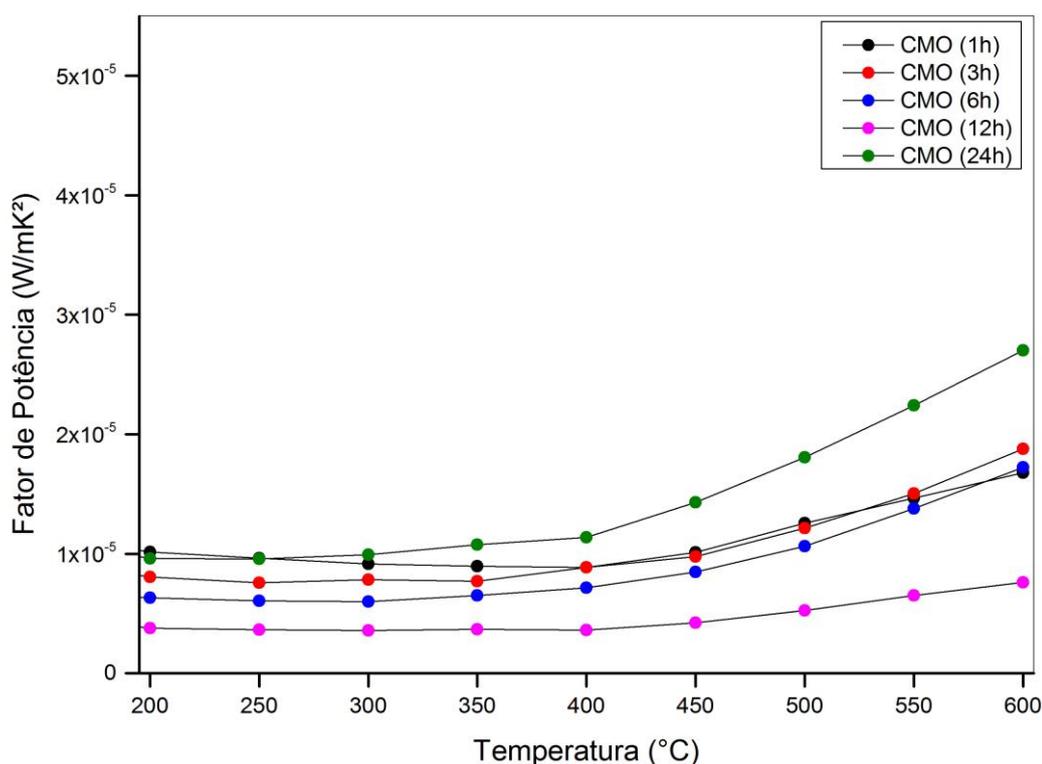
A composição dentre todas, com os melhores valores de coeficiente Seebeck foi a composição CMO (1h). Além disso, é importante ressaltar que para outras duas composições dopadas (CMO-La e CMO-Nb), os melhores valores de coeficiente Seebeck foram obtidos para os tempos de sinterização iguais a 1 h, o que pode significar que menores tempos de sinterização contribuem para melhorias do coeficiente Seebeck.

4.11. Fator de potência e Figura de Mérito

Os valores referentes ao Fator de Potência de cada uma das composições são apresentados nas Figuras 64 a 67 dentro do intervalo de temperatura de 200°C a 600°C. O maior valor de Fator de Potência, referente à composição CMO foi a amostra sinterizada com tempo de 24 h, conforme pode ser observado na Figura 64. Esta cerâmica apresentou o valor mais alto de condutividade elétrica dentre as amostras da composição CMO, porém, não apresentou o maior de coeficiente Seebeck durante todo o intervalo de temperatura analisado.

Os valores de Fator de Potência encontrados em outros estudos são de aproximadamente $2,5 \times 10^5$ W/mK² (600°C), e são maiores do que os apresentados no presente trabalho [11]. Outro estudo apresentou valores de $4,0 \times 10^5$ W/mK² (600°C) [50]. Assim, como no presente trabalho foram encontrados valores de Fator de Potência crescentes com aumento da temperatura.

Figura 64 – Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1225°C, entre 1 e 24 h.

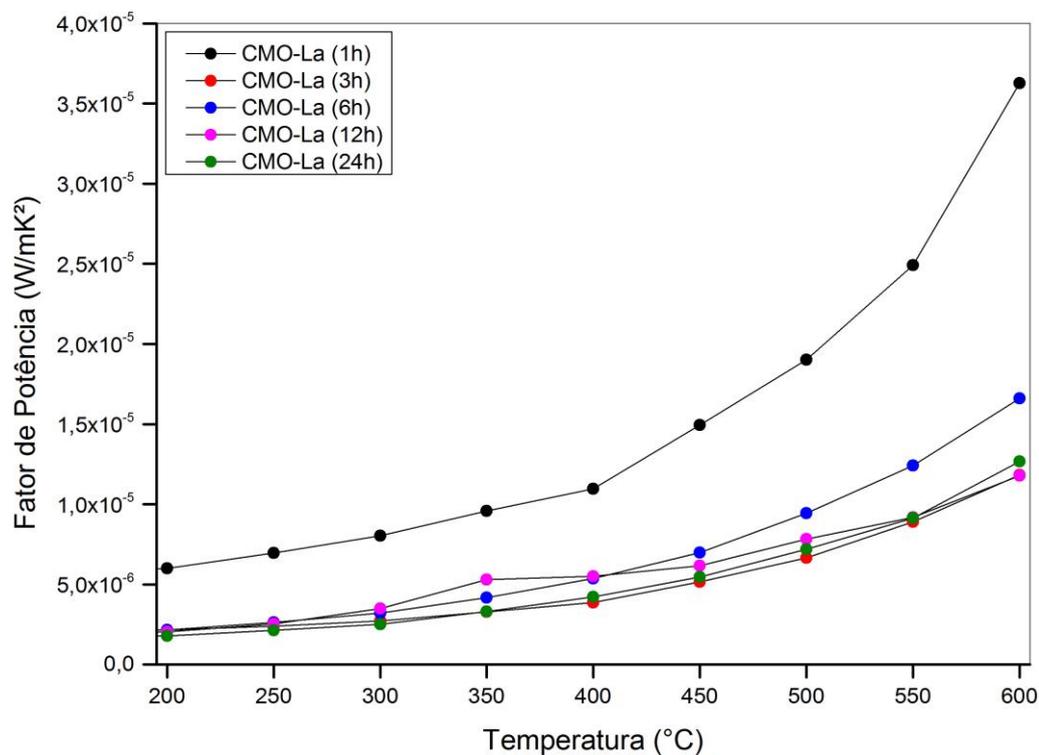


Fonte: autora.

O valor de Fator de Potência mais alto encontrado para composição CMO-La (Figura 65) foi a de tempo de sinterização igual a 1 h, isto pode ser explicado pelo fato desta amostra ter apresentado os maiores valores de condutividade elétrica e também de coeficiente Seebeck.

Os valores de literatura obtidos são de aproximadamente $2,2 \times 10^4$ W/mK² (600°C), os quais são maiores do que os encontrados no presente trabalho. Isto pode ser explicado pelo fato de que, apesar dos valores de coeficiente Seebeck serem praticamente os mesmos, os valores de condutividade elétrica no presente trabalho são bem menores [12][7].

Figura 65 - Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.

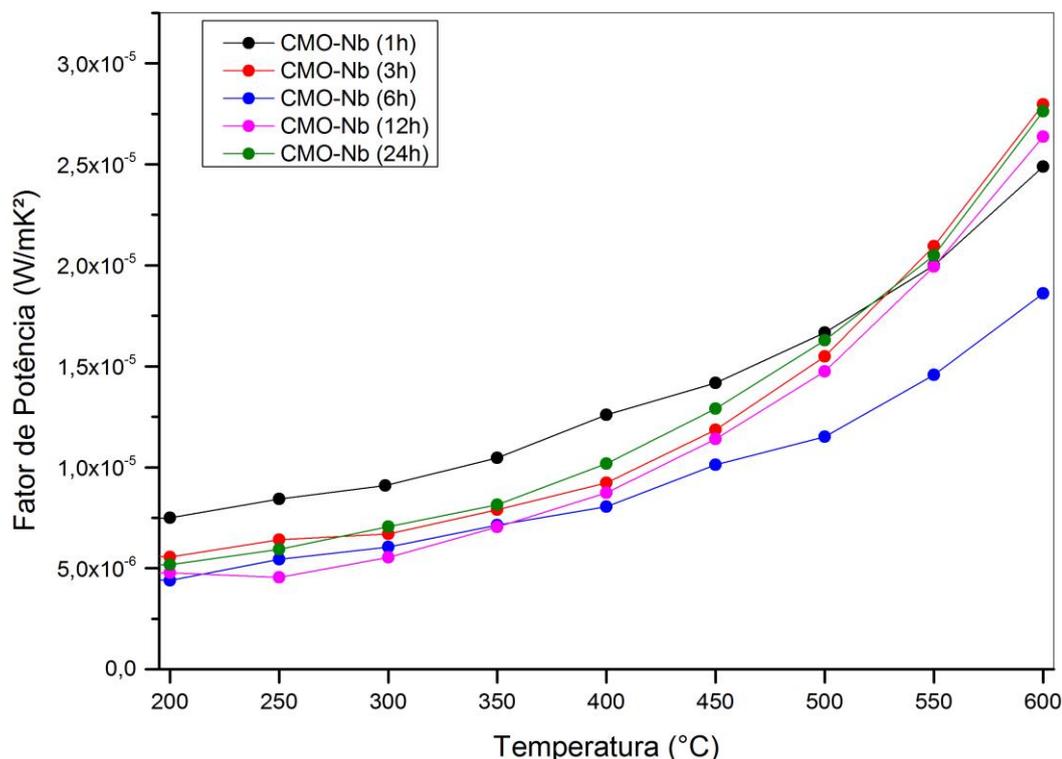


Fonte: autora.

A amostra CMO-Nb (1h) também foi aquela que apresentou o maior valor de Fator de Potência, para praticamente todo o intervalo de estudo, porém, para temperaturas acima de 500°C as composições sinterizadas, com tempos de 3, 12 e 24 h, atingiram valores maiores do que esta, isto pode ser explicado pelo fato de para temperaturas acima de 500°C, estas amostras apresentaram valores de condutividade elétrica superiores e os resultados de coeficiente Seebeck foram praticamente iguais.

Na Figura 66 são apresentados os valores de Fator de Potência referentes à composição CMO-Nb. Os valores de literatura para esta composição foram de aproximadamente $2,8 \times 10^4 \text{ W/mK}^2$, valores maiores do que os obtidos no presente trabalho [16].

Figura 66 - Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.

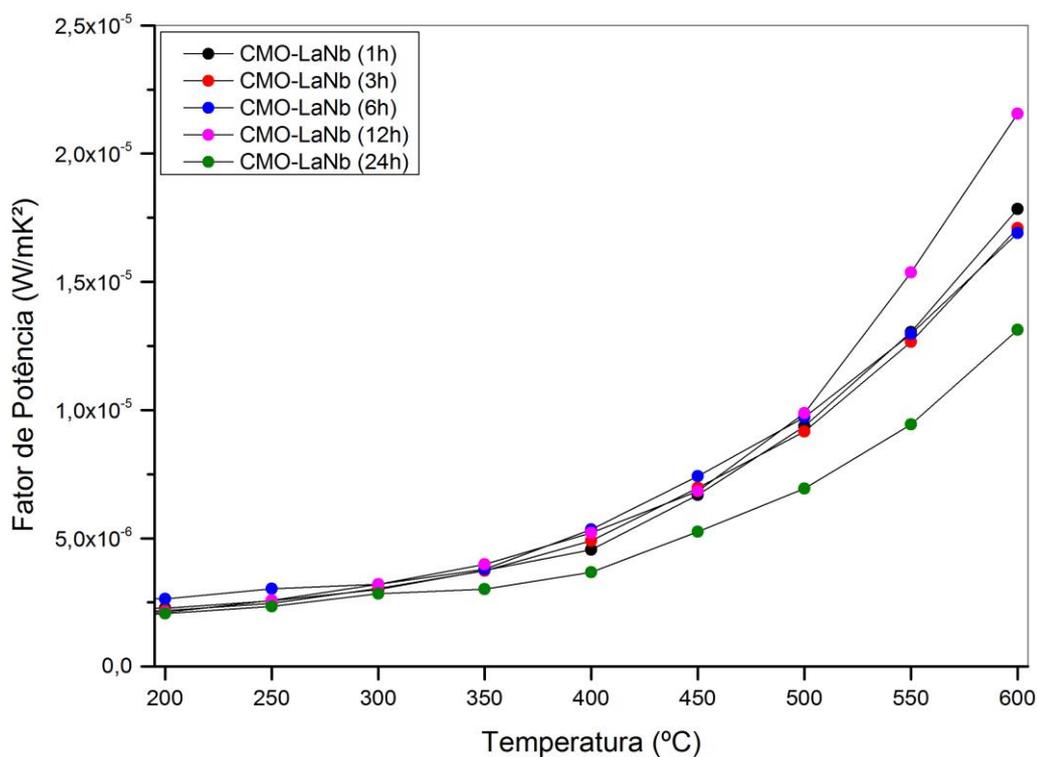


Fonte: autora.

Os valores de Fator de Potência para a composição CMO-LaNb (Figura 67) não apresentaram grandes diferenças dentre as amostras sinterizadas para os diferentes tempos. Nota-se uma discreta superioridade dos valores obtidos para a amostra CMO-LaNb(12h), acima de 500°C. Isto pode ser explicado pelo fato de que praticamente todas as amostras apresentem os mesmos valores de coeficiente Seebeck e a amostra sinterizada por 12 h apresentou um maior valor de condutividade elétrica em relação às demais amostras.

Não existe uma relação entre os valores de Fator de Potência e a porcentagem de dopantes adicionados às composições. Porém, nota-se que a codopagem não favoreceu o aumento de FP, pois, os valores das amostras dopadas em apenas um dos sítios foram maiores do que as cerâmicas codopadas.

Figura 67 - Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



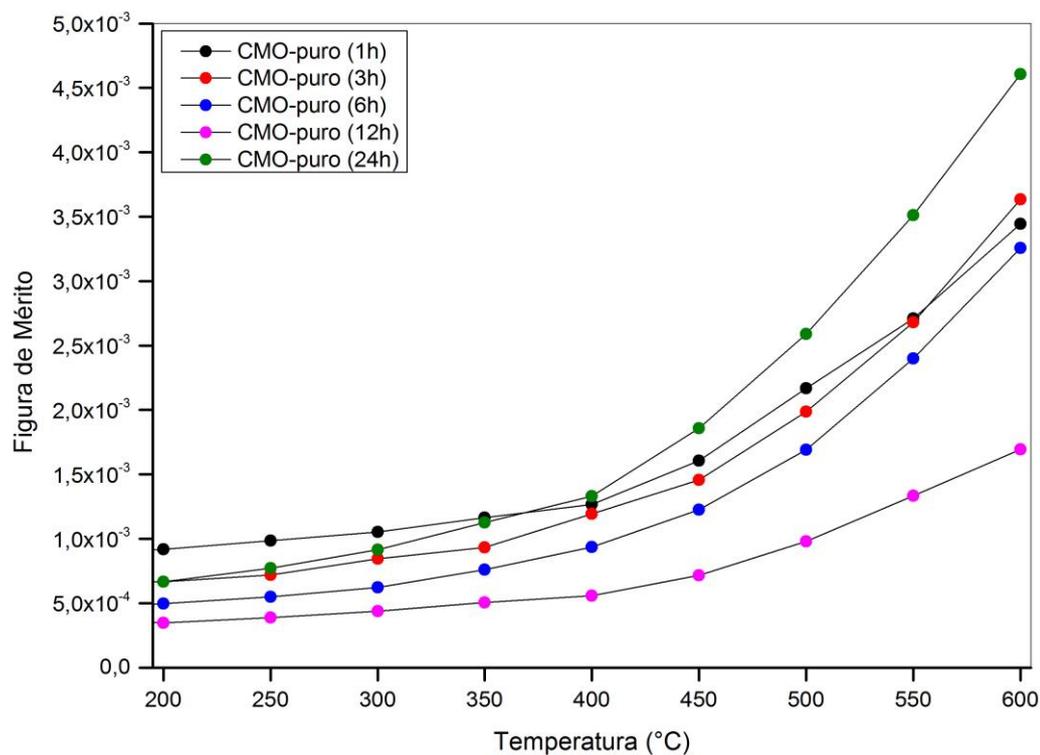
Fonte: autora.

Nas Figuras 68 a 71 são apresentados os gráficos com os valores de ZT para cada uma das composições.

Na Figura 68 são mostrados os valores de coeficiente Figura de Mérito referentes à composição CMO, onde a composição com tempo de sinterização de 24 h apresentou os maiores valores de ZT. Isto é explicado pelo fato de ter sido obtido o maior valor de Fator de Potência para esta amostra, apesar de esta apresentar o maior valor de condutividade térmica em relação às demais amostras da mesma composição.

Os valores de ZT obtidos são menores do que os encontrados na literatura, os quais atingem até $1,1 \times 10^{-1}$ (600°C) [47][14][60][16].

Figura 68 – Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1225°C, entre 1 e 24 h.

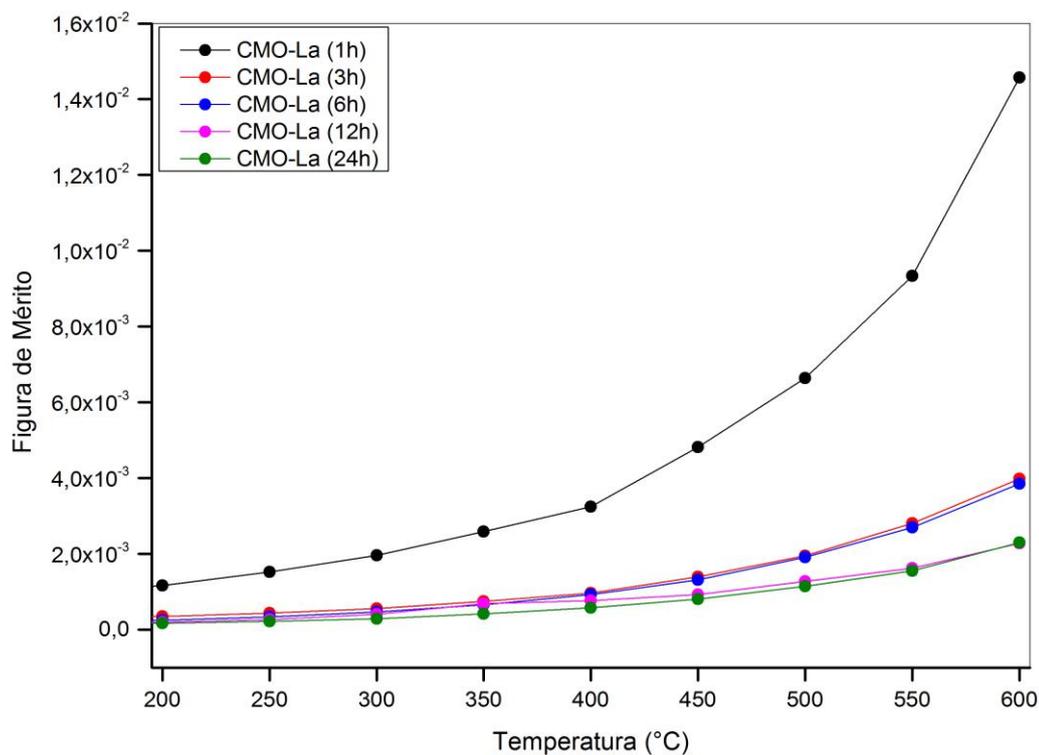


Fonte: autora.

Os valores de Figura de Mérito apresentados na Figura 69, mostram que o valor de ZT para a amostra CMO-La (1h) foi o maior obtido para a composição e difere de maneira significativa dos demais, isto pode ser explicado pelo fato desta amostra apresentar o maior valor de Fator de Potência e, além disso, o menor valor de condutividade térmica.

Em relação aos valores obtidos pela literatura encontram-se próximos à $1,0 \times 10^{-1}$ (600°C), o que pode ser explicado pelo fato da obtenção de valores no presente trabalho, sobretudo de condutividade elétrica, mais baixos e de uma pequena parcela de valores de condutividade térmica maiores em relação a outros estudos [12][13].

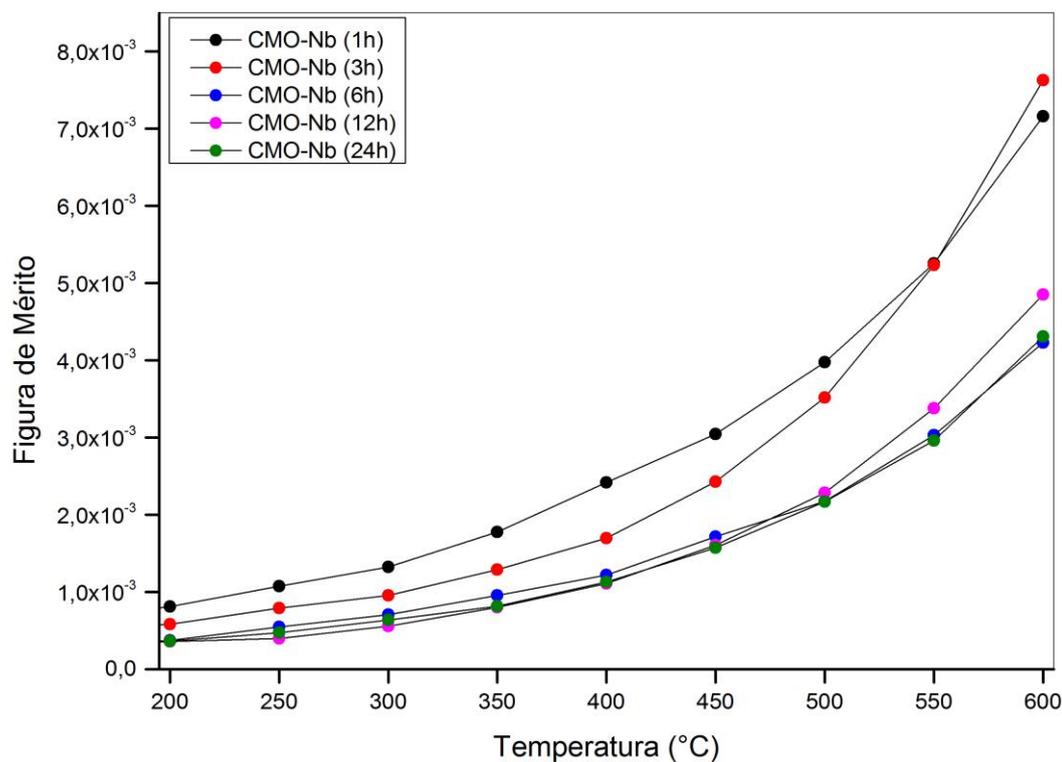
Figura 69 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

Assim, como no caso da composição CMO-La, a amostra com maiores valores de ZT para a composição CMO-Nb (Figura 70) refere-se ao de tempo de sinterização igual a 1 h, pelo fato da obtenção de maiores valores de Fator de Potência e menores valores de condutividade térmica, porém, os valores da amostra de 3 h encontram-se próximos desta, o que deve-se ao fato de possuírem valores de Fator de Potência e condutividade térmica próximos. Valores de literatura para dopagem de 2% de Nb indicaram valores de $1,5 \times 10^{-1}$, para temperaturas a 600°C [9][10].

Figura 70 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO-Nb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.

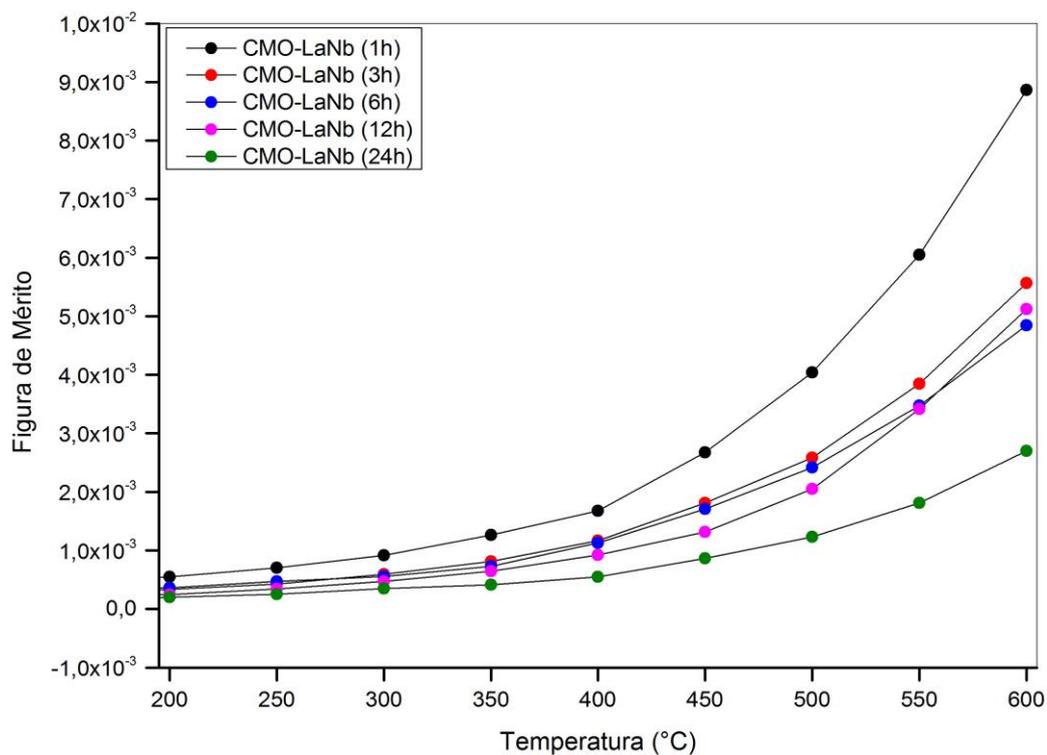


Fonte: autora.

Os valores de ZT para a composição CMO-LaNb referente ao tempo de sinterização de 1 h foi o maior e com uma diferenciação em relação aos demais, isto pode ser explicado pelos menores valores de condutividade térmica obtidos para esta amostra.

Mais uma vez, não é possível estabelecer uma relação entre a quantidade de dopantes, o tempo de sinterização e os valores obtidos para ZT, conforme mostrado na Figura 71.

Figura 71 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO-LaNb sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

Em relação a todas as composições aquela que apresentou os maiores valores de Fator de Potência e também os de Figura de Mérito foi a composição CMO-La com tempo de sinterização igual a 1h. Esta amostra apresentou resultados mais promissores em relação as demais, pelo fato de ter apresentado uma alta condutividade elétrica.

5. CONCLUSÕES

A dopagem do CMO com íons de valência maior propiciou o aumento da condutividade elétrica das composições dopadas e codopada em relação a composição CMO, isto deve-se ao fato da introdução de maior quantidade de portadores de carga.

As análises de Difratomia de raios-X (DRX) dos pó revelaram o aparecimento de uma segunda fase, a marokita (CaMn_2O_4), porém, para as amostras sinterizadas observou-se apenas a formação da fase CMO devido as temperaturas de sinterização terem sido mais altas do que as de calcinação.

As densidades das cerâmicas, obtidas pelo método de Arquimedes para todas as composições, atingiram valores superiores a 80% em relação à densidade teórica, tanto para as amostras em forma de palito quanto aquelas em forma de pastilha.

A diferenciação nos tempos de sinterização de uma maneira geral provocou alterações nas propriedades termoelétricas e na microestrutura. As cerâmicas que apresentaram os maiores valores de ZT foram as composições dopadas e codopadas com menores tempos de sinterização. O aumento do tempo de sinterização ocasionou o aumento do tamanho de grão em todas as composições e, a introdução de dopantes provocou o aumento do tamanho de partícula em relação a composição pura, assim como a diferenciação de tamanhos de grão entre as composições.

A cerâmica CMO-LaNb (1h) foi a que atingiu o menor valor de condutividade térmica (2W/mK), apresentando valores constantes ao longo do intervalo de temperatura de ensaio.

Em relação à condutividade elétrica, a cerâmica CMO-La apresentou os maiores valores, com destaque para a amostra CMO-La (1h) que apresentou valor de aproximadamente 1670S/m a 600°C . A cerâmica com maior valor de coeficiente Seebeck foi a CMO (1h), que atingiu valores de $-325\mu\text{V/K}$ a 600°C . O melhor resultado de Fator de Potência obtido foi para a amostra CMO-La (1h) cujo valor atingiu aproximadamente $3,8 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$.

O pior desempenho em termos de valores de ZT foi apresentado pela amostra CMO (12h), com $1,7 \times 10^{-3}$, seguida pelas amostras CMO-La com tempo de sinterização de 12 e 24 h que atingiram valores de $1,9 \times 10^{-3}$ a 600°C .

O melhor desempenho global, levando-se em consideração todos os parâmetros que exercem influência no valor de Figura de Mérito, foi apresentado pela amostra CMO-La (1h), com

valor de $1,5 \times 10^{-2}$, a 600°C . Porém, apesar do destaque significativo desta amostra em relação às demais estudadas no presente trabalho, inclusive em relação às amostras dentro da própria composição, ainda não é possível afirmar que os valores obtidos são satisfatórios para aplicação comercial termoelétrica.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando que os valores dos parâmetros elétricos obtidos neste trabalho com variação do tempo de sinterização foram baixos, a sinterização em atmosfera redutora seria um caminho para investigação da sua influência nas propriedades termoelétricas do CMO, pois, dessa forma poderia-se adicionar um maior número de portadores de carga, aumentando a condutividade elétrica das cerâmicas, e , conseqüentemente poderia aumentar os valores de ZT.

A adoção de um processo de síntese por rota química, também poderia ser uma outra sugestão, devido ao fato deste resultar em partículas mais homogêneas quimicamente e com menores tamanhos, o que pode contribuir para obtenção de melhores valores de ZT.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Siouane, S. Jovanović, e P. Poure, “Equivalent electrical circuits of thermoelectric generators under different operating conditions”, *Energies*, vol. 10, n° 3, 2017.
- [2] R. Funahashi, T. Mihara, M. Mikami, S. Urata, e N. Ando, “Power generation of thermoelectric oxide modules”, *Int. Conf. Thermoelectr. ICT, Proc.*, vol. 2005, p. 295–302, 2005.
- [3] P. Carvillo, Y. Chen, C. Boyle, P. N. Barnes, e X. Song, “Thermoelectric Performance Enhancement of Calcium Cobaltite through Barium Grain Boundary Segregation”, *Inorg. Chem.*, vol. 54, n° 18, p. 9027–9032, 2015.
- [4] L. Thanh et al., “High performance p -type segmented leg of misfit-layered cobaltite and half-Heusler alloy”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 99, p. 20–27, 2015.
- [5] T. Seetawan, K. Singsoog, S. Srichai, C. Thanachayanont, V. Amornkitbamrung, e P. Chindaprasirt, “Thermoelectric Energy Conversion of p-Ca₃Co₄O₉/n-CaMnO₃ Module”, *Energy Procedia*, vol. 61, p. 1067–1070, 2014.
- [6] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, e J. X. Zhang, “Electrical transport properties of CaMnO₃ thermoelectric compound: A theoretical study”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, n° 12, p. 1859–1864, 2013.
- [7] Y. Wang, Y. Sui, e W. Su, “High temperature thermoelectric characteristics of Ca_{0.9}R_{0.1}MnO₃ (R=La, Pr, Yb)”, *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n° 9, 2008.
- [8] M. Ohtaki, H. Koga, T. Tokunaga, K. Eguchi, e H. Arai, “Electrical Transport Properties and High-Temperature Thermoelectric Performance of (Ca_{0.9}M_{0.1})MnO₃ (M = Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb, Bi)”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 120, n° 1. p. 105–111, 1995.
- [9] L. Bocher et al., “CaMn_{1-x}Nb_xO₃ (x≤0.08) Perovskite-Type Phases As Promising New High-Temperature n-Type Thermoelectric Materials”, vol. 47, n° 18, p. 8077–8085, 2008.
- [10] G. Xu et al., “High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted CaMnO₃ system”, *Solid State Ionics*, vol. 171, n° 1–2, p. 147–151, 2004.
- [11] J. Lan et al., “High-temperature Electric Properties of Polycrystalline La-doped CaMnO₃ ceramics”, vol. 25, n° 4, p. 535–538, 2009.
- [12] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, e W. Su, “Effects of substituting La³⁺, Y³⁺ and Ce⁴⁺ for Ca²⁺ on the high temperature transport and thermoelectric properties of CaMnO₃”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 5, 2009.
- [13] Y. Wang, Y. Sui, H. Fan, X. Wang, Y. Su, e W. Su, “High Temperature Thermoelectric Response of Electron-Doped CaMnO₃”, n° 5, p. 4653–4660, 2009.

- [14] R. Kabir et al., “Improvement in the thermoelectric properties of CaMnO_3 perovskites by W doping”, *J. Mater. Sci.*, vol. 49, n° 21, p. 7522–7528, 2014.
- [15] Y. Zhou, I. Matsubara, R. Funahashi, G. Xu, e M. Shikano, “Influence of Mn-site doped with Ru on the high-temperature thermoelectric performance of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 38, n° 2, p. 341–346, 2003.
- [16] R. Kabir et al., “Thermoelectric properties of Yb and Nb codoped CaMnO_3 ”, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 211, n° 5, p. 1200–1206, 2014.
- [17] H. Kawakami, M. Saito, H. Takemoto, H. Yamamura, Y. Isoda, e Y. Shinohara, “Thermoelectric Properties of Perovskite-type Oxide Ca-Mn-O System in Relation to A-site Vacancies”, *Mater. Trans.*, vol. 54, n° 9, p. 1818–1822, 2013.
- [18] X. Shi et al., “Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n-type $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ double-filled skutterudites”, vol. 92, n° 182101, p. 1–4, 2008.
- [19] J. Zheng, “Recent advances on thermoelectric materials”, *Front. Phys. China*, vol. 3, n° 3, p. 269–279, 2008.
- [20] D. Nemir e J. Beck, “On the significance of the thermoelectric figure of merit Z ”, *J. Electron. Mater.*, vol. 39, n° 9, p. 1897–1901, 2010.
- [21] A. Polozine e L. Schaeffer, “Materiais sinterizados para geração de energia elétrica”, p. 1–8, 2013.
- [22] M. Hamid et al., “A review on thermoelectric renewable energy : Principle parameters that affect their performance”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, p. 337–355, 2014.
- [23] C. B. Carter e M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. NY: Springer, 2007.
- [24] G. Tan, S. Wang, Y. Yan, H. Li, e X. Tang, “Enhanced thermoelectric performance in p-type $\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_1$ skutterudites by adjusting the carrier concentration”, *J. Alloys Compd.*, vol. 513, p. 328–333, 2012.
- [25] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*. New York: CRC Press LLC, 1995.
- [26] N. Lu, L. Li, e M. Liu, “A review of carrier thermoelectric-transport theory in organic semiconductors”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 29, p. 19503–19525, 2016.
- [27] Mohit Thakkar, “A report on ‘ Peltier (thermoelectric) cooling module ’”, February, 2016.
- [28] L. Bocher et al., “High-temperature stability, structure and thermoelectric properties of $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ phases”, *Acta Mater.*, vol. 57, n° 19, p. 5667–5680, 2009.
- [29] C. B. Carter e M. Grant Norton, *Ceramic Materials - Science and Engineering*. 2007.
- [30] E. M. Giroto e I. A. Santos, “Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente”, *Quim. Nova*, vol. 25, n° 4, p. 639–647, 2002.

- [31] D. M. Rowe, “Recent Developments in Thermoelectric Materials”, *Appl. Energy*, vol. 24, p. 139–162, 1986.
- [32] T. M. Tritt e M. A. Subramanian, “Thermoelectric Materials, Phenomena , and Applications : A Bird’s Eye View”, *MRS Bull.*, vol. 31, n^o March, 2006.
- [33] J. M. F. Bassalo, “A crônica da Física do Estado Sólido: II. Teoria dos Metais”, *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 15, p. 1–4, 1993.
- [34] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle”, *Ann. Phys.*, n^o 11, p. 566–613, 1900.
- [35] W. D. Kingery, H. K. Bowen, e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2^o ed. New York: Wiley Interscience, 1975.
- [36] NETZSCH, “Definição de Condutividade Térmica”. Disponível em: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/landing-pages/definicao-de-condutividade-termica/>. Acesso em: 19-jan-2018.
- [37] F. Cernuschi, S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, e T. Mäntylä, “Modelling of thermal conductivity of porous materials: Application to thick thermal barrier coatings”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n^o 9, p. 2657–2667, 2004.
- [38] L. Bocher, “Synthesis, structure, microstructure and Thermoelectric Properties of Perovskite-Type Manganate Phases”, *Microscopy*, January, 2009.
- [39] N. M. Mazur, “Microstructural design of CaMnO₃ and its thermoelectric proprieties .”, n^o June, 2015.
- [40] G. J. Snyder e E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials”, vol. 7, February, p. 105–114, 2008.
- [41] X. W. Wang et al., “Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy”, vol. 93, n^o 193121, p. 1–4, 2008.
- [42] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, e M. G. Kanatzidis, “New and Old Concepts in Thermoelectric Materials *Angewandte*”, p. 8616–8639, 2009.
- [43] S. Walia et al., “Transition metal oxides - Thermoelectric properties”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, n^o 8, p. 1443–1489, 2013.
- [44] W. He, G. Zhang, X. Zhang, J. Ji, G. Li, e X. Zhao, “Recent development and application of thermoelectric generator and cooler”, *Appl. Energy*, vol. 143, p. 1–25, 2015.
- [45] D. Zhao e G. Tan, “A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications”, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 66, n^o 1–2, p. 15–24, 2014.
- [46] I. Terasaki, “High-temperature oxide thermoelectrics”, vol. 53705, n^o 2011, p. 1–5, 2011.

- [47] J. W. Park, D. H. Kwak, S. H. Yoon, e S. C. Choi, “Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO_3 at high temperature”, *J. Alloys Compd.*, vol. 487, n° 1–2, p. 550–555, 2009.
- [48] J. W. Fergus, “Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 3, p. 525–540, 2012.
- [49] J. He, Y. Liu, e R. Funahashi, “Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook”, *J. Mater. Res.*, vol. 26, n° 15, p. 1762–1772, 2011.
- [50] M. Molinari, D. A. Tompsett, S. C. Parker, F. Azough, e R. Freer, “Structural, electronic and thermoelectric behaviour of CaMnO_3 and $\text{CaMnO}_{(3-\delta)}$ ”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 34, p. 14109–14117, 2014.
- [51] H. Wang, W. Su, J. Liu, e C. Wang, “Recent development of n-type perovskite thermoelectrics”, *J. Mater.*, vol. 2, n° 3, p. 225–236, 2016.
- [52] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, e J. X. Zhang, “First principle investigation of electronic structure of CaMnO_3 thermoelectric compound oxide”, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 2, p. 542–545, 2011.
- [53] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, e J. X. Zhang, “First principle investigation of electronic structure of CaMnO_3 thermoelectric compound oxide”, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 2, p. 542–545, 2011.
- [54] D. Sousa, M. R. Nunes, C. Silveira, I. Matos, A. B. Lopes, e M. E. Melo Jorge, “Ca-site substitution induced a metal-insulator transition in manganite CaMnO_3 ”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 109, n° 2–3, p. 311–319, 2008.
- [55] A. Mishra e S. Bhattacharjee, “Effect of A- or B-site doping of perovskite calcium manganite on structure, resistivity, and thermoelectric properties”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, n° 10, p. 4945–4953, 2017.
- [56] Y. Sun, X. Xu, e Y. Zhang, “Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganites”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, n° 50, p. 10475–10480, 2000.
- [57] L. G. N. Coelho, “Modelo de percolação e condutividade elétrica de compósitos de poliuretana-negro de fumo”, 2004.
- [58] P. Thiel et al., “Influence of tungsten substitution and oxygen deficiency on the thermoelectric properties of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ”, *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 24, 2013.
- [59] S. Choi, C. Lim, e W. Seo, “Thermoelectric Properties of the $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ Perovskite System (R : Pr , Nd , Sm) for High-Temperature Applications”, vol. 40, n° 5, p. 551–556, 2011.
- [60] Y. H. Zhu et al., “Effects of Dy and Yb co-doping on thermoelectric properties of CaMnO_3 ceramics”, *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 1, p. 1535–1539, 2015.
- [61] X. Y. Huang, Y. Miyazaki, e T. Kajitani, “High temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.08$)”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° October, p. 10518–10524, 2008.

- [62] I. Matos, S. Sério, M. E. Lopes, M. R. Nunes, e M. E. M. Jorge, “Effect of the sintering temperature on the properties of nanocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) powders”, vol. 509, p. 9617–9626, 2011.
- [63] D. Flahaut et al., “Thermoelectrical properties of A -site substituted $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{MnO}_3$ system”, J. Appl. Phys., vol. 100, n° 8, 2006.
- [64] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, e P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines”, J. Appl. Crystallogr., vol. 32, p. 36–50, 1999.
- [65] ASTM, “ASTM C20-00:Standard Test Methods for Apparent Porosity , Water Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water”, Astm C20-00, vol. 0, n° Reapproved 2015, p. 1–3, 2015.
- [66] J. A. Cape e G. W. Lehman, “Temperature and Finite Puls-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity”, J. Appl. Phys., vol. 34, n° 7, p. 1909–1913, 1963.
- [67] E. Klosek-Wawrzyn, J. Malolepszy, e P. Murzyn, “Sintering behavior of kaolin with calcite”, Procedia Eng., vol. 57, p. 572–582, 2013.
- [68] M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, e K. Kumari, “Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing redox compositions in the decomposition course $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$ ”, Thermochim. Acta, vol. 303, n° 2, p. 171–181, 1997.
- [69] M. . Zaki, M. . Hasan, L. Pasupulety, e K. Kumari, “Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing catalytic MnO_x compositions in the atmosphere of $\text{CO} + \text{O}_2$ ”, Thermochim. Acta, vol. 311, n° 1–2, p. 97–103, 1998.
- [70] NETZSCH, “Óxido de Manganês - Redução”. Disponível em: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/materiais-aplicacoes/baterias/oxido-de-manganes-reducao/>. Acesso em: 09-fev-2018.
- [71] S. Kück e H. Werheit, “ Mn_3O_4 : phase transition, crystal structure, entropy, enthalpy”, in Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II, O. Madlung, Org. Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [72] M. P. Rosynek e D. T. Magnuson, “Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide”, J. Catal., vol. 46, n° 3, p. 402–413, 1977.
- [73] A. Neumann e D. Walter, “The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide”, Thermochim. Acta, vol. 445, n° 2, p. 200–204, 2006.
- [74] P. Debye e P. Scherrer, “Werk Übergeordnetes Werk”, 1916.
- [75] M. R. Abramoff, P. J. Magalhães, e S. J. Ram, “Image Processing with ImageJ”, Biophotonics Int., vol. 11, p. 36–42, 2004.
- [76] S. Bošković, J. Dukić, B. Matović, L. Živković, M. Vlajić, e V. Krstić, “Nanopowders properties and sintering of CaMnO_3 solid solutions”, J. Alloys Compd., vol. 463, n° 1–2, p. 282–287, 2008.

- [77] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, e J. X. Zhang, "Preparation and improved electrical performance of the Pr-doped $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ thermoelectric compound", *Phys. Scr.*, vol. 88, n° 3, p. 35705, 2013.
- [78] D. Boldrin, P. Boldrin, E. Ruiz-Trejo, e L. F. Cohen, "Recovery of the intrinsic thermoelectric properties of $\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ in 2-terminal geometry using Ag infiltration", *Acta Mater.*, vol. 133, p. 68–72, 2017.
- [79] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, Z. Lu, e W. Su, "High Temperature Metal - Insulator Transition Induced by Rare-Earth Doping in Perovskite CaMnO_3 ", p. 12509–12516, 2009.
- [80] S. W. Committee et al., "Semi Mf43-0705 Test Methods for Resistivity of Semiconductor", p. 1–9, 2005.
- [81] S. H. Chun, M. B. Salamon, Y. Lyanda-Geller, P. M. Goldbart, e P. D. Han, "Magnetotransport in manganites and the role of quantum phases: Theory and experiment", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 4, p. 757–760, 2000.