

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

SAMANTA DE OLIVEIRA ALVES TORRES

PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DE CERÂMICAS À BASE DE
CaMnO₃ DOPADAS PRODUZIDAS POR ROTA QUÍMICA

Itajubá
2022

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

SAMANTA DE OLIVEIRA ALVES TORRES

PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DE CERÂMICAS À BASE DE
CaMnO₃ DOPADAS PRODUZIDAS POR ROTA QUÍMICA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Não metais

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Virginia Gelfuso

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

Itajubá

2022

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

SAMANTA DE OLIVEIRA ALVES TORRES

PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DE CERÂMICAS À BASE DE
CaMnO₃ DOPADAS PRODUZIDAS POR ROTA QUÍMICA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais.

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Maria Virginia Gelfuso

Prof. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas

Prof. Dr. Tânia Regina Giraldi

Prof. Dr. Vânia Caldas de Sousa

Itajubá

2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à DEUS, pelo dom da vida e por me proporcionar força e coragem para enfrentar todas as dificuldades e, sempre seguir em frente durante toda a minha caminhada acadêmica e de vida. E por me dar certeza de que tudo vai dar certo. Obrigada por tudo, SENHOR.

Aos meus maiores exemplos de vida, Maria Lúcia e Afranio (em memória), a minha irmã Meures e a Pedro Paulo por todo amor, atenção, carinho, incentivo e paciência demonstrados para comigo, mesmo à distância.

Aos meus orientadores, Prof^{ra}. Dr^a. Maria Virginia Gelfuso e Prof. Dr. Daniel Thomazini pelo auxílio, orientação, acompanhamento e dedicação na execução deste trabalho.

Ao professor Dr. José Maria Franco de Carvalho por ser inspiração e pelo incentivo concedido durante a minha graduação que foram essenciais para o meu desenvolvimento como pesquisadora.

Aos professores de Mestrado e Doutorado que foram muito importantes na minha inserção em Engenharia de Materiais por meio das disciplinas cursadas.

Aqueles que foram meus amigos e parceiros do dia a dia durante o desenvolvimento deste trabalho, Guilherme Petinardi, João Paulo Mansano, Juan Oswaldo e a todos do Grupo GDMaF. Aos técnicos Marcos Cirilo dos Santos e Jonas Mendes pelas análises essenciais a execução deste trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de estudos de Doutorado, ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a BG E&P Brasil Ltda, uma subsidiária da Shell Brasil Ltda, pelo apoio financeiro.

“Mil cairão ao teu lado e dez mil à tua direita, mas tu não serás atingido”

(Salmo 91:7)

RESUMO

Materiais termoelétricos têm sido muito investigados por causa da sua capacidade de conversão direta de energia térmica em energia elétrica, com foco na busca por materiais que possuam altos valores de Figura de Mérito (ZT), utilizado nos cálculos da eficiência da conversão de energia. Dentre os óxidos estudados, o CaMnO_3 (CMO) constitui uma cerâmica semicondutora do tipo-n, altamente promissora pois, além da estabilidade mencionada, estas cerâmicas podem adquirir propriedades condutoras em condições adequadas de síntese e processamento, bem como pela adição de dopantes, o que conseqüentemente lhes confere propriedades termoelétricas superiores. Desta forma, neste trabalho, foi estudada a influência da adição de dopante e do tempo de sinterização nas propriedades termoelétricas de cerâmicas de CMO, obtidas por uma rota química simplificada, desenvolvida neste trabalho. Assim, pós das composições pura (CMO) e dopada com 10% mol de La^{3+} (CMO-La) e 4% mol de V^{5+} (CMO-V) foram produzidos pelo método químico de Pechini modificado. As quantidades dos dopantes adotadas foram baseadas na literatura para o V^{5+} e em trabalho desenvolvido no mestrado para a dopagem com La^{3+} . A partir destes pós, pastilhas foram prensadas uniaxialmente e, posteriormente, sinterizadas em forno elétrico resistivo, ao ar, durante 1, 3, 6, 12 e 24 h. Estas sinterizações foram realizadas a temperatura de 1270 °C para as cerâmicas de CMO puras, a 1100 °C para CMO-La e 1400 °C para o CMO-V, sendo estas temperaturas definidas a partir da análise dilatométrica. As densidades aparentes, determinadas pelo Princípio de Arquimedes, atingiram valores superiores a 80% para as composições CMO, CMO-La e CMO-V. Análises de difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, auxiliada por espectroscopia de energia dispersiva, foram conduzidas para a realização obtenção das caracterizações estruturais, microestruturais e de análise química semiquantitativa, respectivamente. A presença da fase CMO foi confirmada para todas as composições sinterizadas e uma pequena quantidade da fase marokita (CaMn_2O_4) foi encontrada na composição CMO e CMO-V. Os resultados de coeficiente Seebeck, de condutividade térmica e elétrica DC em 4 pontos registrados para as amostras entre 25 °C e 600 °C, foram utilizados no cálculo de Figura de mérito (ZT) e Fator de Potência, caracterizando as propriedades termoelétricas das amostras. A cerâmica CMO, sinterizada durante 12h (CMO (12h)) apresentou o maior valor de coeficiente Seebeck, ou seja, $-350 \mu\text{V/K}$. A amostra CMO-La(3h) apresentou a maior condutividade elétrica, atingindo valores de 14.000 S/m, a 400 °C, enquanto as amostras CMO-La (1, 3, 6h) atingiram os menores resultados de condutividade térmica, registrando um valor máximo de 4,7 W/mK. Os melhores resultados de caracterização das propriedades termoelétricas foram

obtidos para as amostras de CMO-La (3h), apresentando resultado de fator de potência de $4,1 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ e CMO-V (1h) $3,25 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$. A partir destes resultados, a composição em destaque para aplicação termoelétrica, a CMO-La (3h) foi submetida a sinterização em atmosferas oxidante e redutora. A amostra sinterizada em atmosfera redutora revelou resultados promissores, apresentando o maior valor de Figura de Mérito. Assim, a amostra CMO-La sinterizada por 3h em atmosfera de H_2 , à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ atingiu valores de ZT de 0,12.

Palavras-chave: Manganita de cálcio; Dopagem, Seebeck; Termoelétrico.

ABSTRACT

The thermoelectric materials have been very investigated due to its capacity to direct conversion of thermal energy into electrical energy, focusing on the search for materials that have high values of Figure of Merit (ZT), used in calculations of energy conversion efficiency. Among these oxides, the CaMnO_3 (CMO) is a strong candidate for thermoelectric applications because in addition to the mentioned stability, these ceramics can acquire conductive properties under suitable conditions of synthesis and processing, as well as by the addition of dopants, which consequently gives them superior thermoelectric properties. Thus, in this work, the influence of dopants and different sintering times on the thermoelectric properties was studied for the CMO ceramics obtained by a simplified chemical route, developed in this work. The powders of the pure (CMO) and doped compositions with 10mol% La^{3+} (CMO-La) and 4mol% V^{5+} were produced by modified Pechini method. The amounts of the adopted dopants were based on the literature for V^{5+} and on work developed in the master's degree for doping with La^{3+} . From these powders, the samples in the form of disks were uniaxially pressed, and after, the samples were sintered in air resistive electric furnace for the 1, 3, 6, 12 and 24 h. The sintering process were realized at 1270°C to CMO composition, at 1100°C for the CMO-La and 1400 °C to CMO-V, these temperatures being defined from the dilatometric analysis. The apparent densities, determined by Archimedes' Principle reached values greater than 80% for the CMO, CMO-La and CMO-V compositions. The X-ray diffraction, scanning electron microscopy assisted by energy dispersive spectroscopy were conducted to realization of structural, microstructural, and semi-quantitative chemical analysis, respectively. From these characterizations, it was verified the formation of the CMO phase for all the sintered compositions and the presence of a small amount of the secondary phase (CaMn_2O_4) was found in the CMO and CMO-V composition. Results of Seebeck coefficient, 4-probe DC electrical conductivity and the thermal conductivity recorded for samples between 25°C and 600°C, were used in the calculation of Figure of Merit (ZT) and Power Factor, characterizing the thermoelectric properties of the samples. The CMO, sintered for 12h (CMO (12h)) presented the highest Seebeck coefficient, which is $-350\mu\text{V/K}$. The CMO-La sample (3h) presented the highest electrical conductivity, reaching values of 14000S/m, at 400°C, while the CMO-La (1,3 e 6h) registered the lowest thermal conductivity reaching a maximum value of 4.7 W/mK. The best values of thermoelectric properties were achieved for CMO-La (3h), presenting a result of a power factor of $4.1 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ and CMO-V (1h) $3.25 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$. From these results, the

highlighted composition for thermoelectric application, CMO-La (3h) was subjected to sintering in oxidizing and reducing atmospheres. The sintered sample in a reducing atmosphere showed promising results, presenting the highest value of Figure of Merit. Thus, the CMO-La sample sintered for 3h in an H₂ atmosphere at 600 °C reached ZT values of 0.12.

Keywords: Calcium manganite; Doping; Seebeck; Thermoelectric.

Participação em eventos

1 – Apresentação de Pôster / Painel no **23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT)**; Brasil, Foz do Iguaçu, 2018. (Congresso). CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL DE CERÂMICAS DE CaMnO_3 DOPADAS COM La^{3+} E Nb^{5+} .

2 – Apresentação Oral no **64° Congresso Brasileiro de Cerâmica (64° CBC)**; Brasil, Águas de Lindoia, 2020. (Congresso). CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE CERÂMICAS CaMnO_3 DOPADAS COM LANTÂNIO.

3 – Apresentação Pôster/Painel no **64° Congresso Brasileiro de Cerâmica (64° CBC)**; Brasil, Águas de Lindoia, 2020. (Congresso). CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MICROESTRUTURAL E TÉRMICA DE CERÂMICAS A BASE DE CaMnO_3 .

Publicação em periódicos

1 – TORRES, S. O. A.; Thomazini, D.; Balthazar, G. P.; GELFUSO, M. V.. Microstructural influence on thermoelectric properties of CaMnO_3 ceramics. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials, v. 23, p. 01/e20200169-9, 2020.

2 – TORRES, S. O. A.; ROSA, J. P. M. M.; Thomazini, D.; GELFUSO, M. V.. Thermoelectric properties of CaMnO_3 produced by simplified chemical method. Processing And Application of Ceramics. Processing and Application of Ceramics, v. 16, p. 115-124, 2022.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

ATD: análise térmica diferencial

TG: análise termogravimétrica

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

CMO: manganita de cálcio (CaMnO_3)

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

CMO-V: $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$

q_h : calor através da haste

c_p : calor específico

q : carga dos portadores elétricos

σ : condutividade elétrica

κ_e : condutividade térmica decorrente da contribuição de elétrons

κ_l : condutividade térmica realizada por fônons

κ : condutividade térmica total do material

S: coeficiente Seebeck

k_B : constante de Boltzmann

DC: corrente contínua

I: corrente elétrica

ρ_v : densidade à verde

ρ_{apar} : densidade aparente

J: densidade de corrente

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

ρ_{geom} : densidade geométrica

DT: densidade teórica

ΔV ou ddp: diferença de potencial elétrico

DRX: difratometria de raios-X

α : difusividade térmica do material

ε : eficiência teórica máxima de conversão de calor

s: fator de compatibilidade termoelétrica

E_a : energia de ativação

E_s : energia de ativação obtida pela curva de coeficiente Seebeck em relação a temperatura

E_g : energia do *gap*

EDS: espectroscopia de energia dispersiva (energy dispersive spectroscopy)

l : espessura da amostra

ZT: Figura de Mérito

Φ : fluxo de calor

ΔT : gradiente de temperatura

m : massa da amostra a verde

m_i : massa da amostra imersa

m_s : massa da amostra seca

m_u : massa da amostra úmida

MEV: microscópio eletrônico de varredura
 μ : mobilidade dos portadores de carga
 n_a : número de átomos
 N_A : número de Avogadro
NC: número de coordenação
L: número de Lorenz
 n : número de portadores de carga
Or: ortorrômbicidade
 P_a : porosidade aparente
R: resistência elétrica
RES: reação em estado sólido
 ρ : resistividade elétrica
T: temperatura absoluta
 T_F : temperatura na região mais fria da amostra
 T_Q : temperatura na região mais quente da amostra
 σ_0 : valor pré-exponencial de condutividade elétrica
V: volume da amostra
 V_c : volume da célula unitária

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação do efeito Seebeck em um material condutor.....	25
Figura 2 - Materiais termoelétricos e suas diversas aplicações envolvendo conversão de energia, ordenados de acordo com a ordem de potência gerada.	26
Figura 3 - Módulo termoelétrico, composto por materiais semicondutores do tipo-n e -p, que são conectados para que ocorra a conversão de energia térmica em energia elétrica.	27
Figura 4 - Simplificação da estrutura de bandas energia de um semicondutor.	29
Figura 5 - Estado da arte dos materiais termoelétricos destacando recentes avanços com aumento de ZT, atingindo valores até maiores que a unidade.	32
Figura 6 - Materiais termoelétricos utilizados na refrigeração e em aproveitamento de calor residual.	33
Figura 7 – Esquema de medida de condutividade térmica pela técnica de laser pulsado.	35
Figura 8 – Dependência do número de Lorenz (L) em relação ao coeficiente Seebeck (S), calculado pelo modelo SBP-APS (banda parabólico única com espalhamento acústico de fônons). O limite degenerado de $2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ também é apresentado em uma linha tracejada vermelha.	36
Figura 9 – Esquema para medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontos.	37
Figura 10 - 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).	39
Figura 11 – Estrutura cristalina do CMO.	40
Figura 12 – Diagrama de fases do CMO.	41
Figura 13 – A estrutura de banda e a densidade parcial total de estados do CaMnO_3	43
Figura 14 – Níveis eletrônicos em uma manganita com íons Mn^{3+} e Mn^{4+}	43
Figura 15 – Representação de um <i>small polaron</i> em uma rede de um metal de transição.	44
Figura 16 – Mecanismo hopping em uma manganita com íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , o índice I e II indicam a sequência da ocorrência do mecanismo <i>hopping</i>	46
Figura 17 – Modos de espalhamentos de fônons dominantes com o aumento da temperatura.	48
Figura 18 – Valores de condutividade térmica com a variação da quantidade de CaMnO_3 . ..	48
Figura 19 – Fluxograma do procedimento experimental utilizado para a obtenção e caracterização das cerâmicas de CMO pura e dopadas.	56
Figura 20 – ATD e TG do pó precursor do CMO entre 25°C e 1200°C	66

Figura 21 – ATD e TG da composição CMO-La entre 25°C e 1200°C.....	67
Figura 22 – ATD e TG da composição CMO-V entre 25°C e 1200°C.	68
Figura 23 – Espectro de DRX da composição CMO calcinado a 550 °C.	69
Figura 24 – Espectro de DRX da composição CMO calcinado a 800 °C.	69
Figura 25 – Espectros de DRX das composições CMO, CMO-La e CMO-V em pó.	70
Figura 26 – Espectros de DRX para os pós calcinados das composições CMO, CMO-La e CMO-V.	71
Figura 27 – Micrografia do pó obtido pelo método de Pechini modificado da composição CMO pura.	72
Figura 28 – Micrografia do pó obtido pelo método de Pechini modificado da composição CMO-La.	73
Figura 29 – Micrografia do pó obtido pelo método de Pechini modificado da composição CMO-V.	73
Figura 30 – Gráficos da análise dilatométrica e derivada para cada uma das composições. ..	75
Figura 31 - DRX das amostras de CMO para os diferentes os tempos de sinterização.	76
Figura 32 – DRX das amostras de CMO-La para os diferentes tempos de sinterização.....	78
Figura 33 - DRX das amostras de CMO-V para os diferentes tempos de sinterização.....	79
Figura 34 – Densidades e porosidades aparentes das amostras CMO, CMO-La e CMO-V....	83
Figura 35 – Micrografias das amostras cerâmicas CMO para os diferentes tempos de sinterização.	85
Figura 36 – Micrografias da composição CMO-La para os diferentes tempos de sinterização.	87
Figura 37 – Micrografias da composição CMO-V para os diferentes tempos de sinterização.	89
Figura 38 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270°C, entre 1 e 24 h.	91
Figura 39 – Contribuintes κ_e e κ_l da condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270 °C, entre 1 e 24 h.	92
Figura 40 – Condutividade térmica em função da temperatura para a amostras CMO-La sinterizada a 1100 °C, entre 1 e 24 h.	93
Figura 41 – Contribuintes κ_e e κ_l da condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100 °C, entre 1 e 24 h.	94
Figura 42 – Condutividade térmica em função da temperatura para a amostras CMO-V sinterizada a 1400 °C, entre 1 e 24 h.	95

Figura 43 – Contribuintes κ_e e κ_l da condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400 °C, entre 1 e 24 h.....	96
Figura 44 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270 °C, entre 1 e 24 h.	98
Figura 45 – Linearização da condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270 °C, entre 1 e 24 h.	99
Figura 46 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100°C, entre 1 e 24 h.	101
Figura 47 – Linearização da condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100°C, entre 1 e 24 h.	102
Figura 48 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	103
Figura 49 – Linearização da condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	104
Figura 50 – Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270°C, entre 1 e 24 h.	106
Figura 51 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100°C, entre 1 e 24 h.	107
Figura 52 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	108
Figura 53 – Fator de Potência em função da temperatura para as amostras cerâmicas CMO.	109
Figura 54 – Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100°C, entre 1 e 24 h.	110
Figura 55 – Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.	110
Figura 56 – Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO.	111
Figura 57 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para as amostras cerâmicas CMO-La.	112
Figura 58 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para as amostras cerâmicas CMO-V.	113
Figura 59 – Relação entre Figura de Mérito (600 °C), tamanho médio de grão e quantidade de fase secundária para a composição CMO.....	114

Figura 60 - Relação entre Figura de Mérito (600 °C), tamanho médio de grão e quantidade de fase secundária para a composição CMO-La.	115
Figura 61 - Relação entre Figura de Mérito (600 °C), tamanho médio de grão e quantidade de fase secundária para a composição CMO-V.....	116
Figura 62 – Condutividade térmica em função da temperatura para cerâmicas de CMO-La, sinterizadas a 1200°C, em atmosfera oxidante e redutora.	117
Figura 63 – Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a amostras CMO-La.	118
Figura 64 – Condutividade elétrica em função da temperatura para a amostras CMO-La. ..	119
Figura 65 – Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a amostras CMO-La. ...	120

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Porcentagem atômica obtida por EDS dos elementos presentes para as diferentes composições produzidas por reação estado sólido (RES) e método químico (MQ).	74
Tabela 2 – Quantificação das fases presentes nas amostras sinterizadas de CMO.	77
Tabela 3 – Valores médios dos parâmetros de rede e densidade teórica de todas as composições.	77
Tabela 4 – Quantificação das fases presentes nas amostras sinterizadas de CMO-V.	79
Tabela 5 – Valores de densidades à verde (ρ_v) e densidade relativa (ρ_{REL}) das pastilhas CMO, CMO-La e CMO-V.	80
Tabela 6 – Densidades geométrica e aparente das cerâmicas CMO.	81
Tabela 7 – Densidades geométrica e aparente das pastilhas a composição CMO-La.	82
Tabela 8 – Densidades geométrica e aparente das pastilhas a composição CMO-V.	82
Tabela 9 – Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO obtidas por EDS.	84
Tabela 10 – Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-La obtidas por EDS.	86
Tabela 11 – Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-V obtidas por EDS.	88
Tabela 12 – Energia de ativação para a composição CMO.	99
Tabela 13 – Energia de ativação para a composição CMO-La.	102
Tabela 14 – Energia de ativação para a composição CMO-V.	104
Tabela 15 – Tamanho de grão e porosidade aparente relativa para as amostras de CMO-La.	117

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Objetivos específicos	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. Efeitos termoelétricos	24
3.1.1. Efeito Seebeck	24
3.2. Energia termoelétrica	25
3.3. Materiais termoelétricos.....	30
3.3.1. A busca da melhoria de ZT para os materiais termoelétricos.....	31
3.3.2. Óxidos termoelétricos.....	33
3.4. Caracterização termoelétrica.....	34
3.4.1. Propriedades térmicas.....	34
3.4.2. Propriedades elétricas	37
3.5. Interdependência entre as propriedades termoelétricas.....	38
3.6. Manganitas	39
3.6.1. Manganita de cálcio.....	40
3.6.1.1. Estrutura cristalina	40
3.6.1.2. Estrutura eletrônica e mecanismos de condutividade elétrica	42
3.6.1.3. Coeficiente Seebeck.....	47
3.6.1.4. Condutividade térmica	47
3.6.1.5. Dopagens	49
3.6.1.6. Rotas de Síntese	52
3.7. Síntese pelo Método de Pechini modificado	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55

4.1. Síntese dos pós	57
4.3. Caracterizações dos pós	58
4.3.1. Difratomia de raios-X (DRX)	58
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
4.5. Prensagem e sinterização de amostras	60
4.6. Caracterizações das amostras	60
4.6.1. Difratomia de raios-X (DRX)	60
4.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.6.3. Densidade geométrica e densidade aparente	62
4.6.4. Condutividade térmica.....	63
4.7. Caracterizações elétricas	64
4.7.1. Coeficiente Seebeck	64
4.7.2. Condutividade elétrica.....	64
4.7.3. Determinação dos valores de Fator de Potência.....	64
4.7.4. Determinação dos valores de Figura de Mérito - ZT.....	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica	66
5.1.1. ATD e TG dos pós não calcinados	66
5.2. Difratomia de raios-X dos pós calcinados	68
5.3. Micrografia dos pós calcinados	72
5.4. Dilatometria	74
5.5. Difratomia de raios-X das pastilhas	76
5.6. Densidades aparente e geométrica	80
5.7. Micrografias das cerâmicas	84
5.8. Condutividade Térmica	90
5.9. Condutividade elétrica	97
5.10. Coeficiente Seebeck	105

5.11. Fator de Potência.....	108
5.12. Figura de Mérito (ZT).....	111
5.13. Influência da atmosfera e temperatura de sinterização	116
6. CONCLUSÕES.....	121
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
APÊNDICES	140

1. INTRODUÇÃO

O calor residual proveniente de sistemas térmicos constitui uma fonte de energia capaz de atingir valores de conversão da ordem de 70% do total de energia primária gerada. No entanto, a recuperação da energia térmica proveniente de automóveis, fábricas e fontes semelhantes, torna-se um processo difícil de ser realizado, devido ao calor residual ser muito disperso e em alguns casos ser gerado em escala reduzida [1]. Uma alternativa para a solução deste problema consiste na construção de módulos termoelétricos que podem ser construídos e acoplados nestas fontes de calor residual, sendo capazes de converter energia térmica diretamente em energia elétrica, de forma independente do tamanho da fonte de calor. Esta ação traz vantagens para o setor de geração de energia uma vez que, se obtém a partir dos módulos termoelétricos, energia ambientalmente limpa [1], [2].

Um dos fatores que têm dificultado a utilização dos materiais termoelétricos em larga escala reside no fato de que para a aplicação comercial, o material deve apresentar elevada eficiência de conversão termoelétrica. Além disso, para que a aplicabilidade destes materiais seja viável, precisam ser compostos por elementos não tóxicos e devem ser encontrados em abundância na natureza. Outro requisito importante é que os materiais termoelétricos apresentem estabilidade físico-química elevada em ambientes oxidantes, mesmo quando submetidos a altas temperaturas [3].

Óxidos que têm propriedades termoelétricas são materiais que atendem a estes requisitos, e dessa forma, vêm sendo intensamente estudados para que sejam utilizados em dispositivos ou módulos termoelétricos que serão os responsáveis pela conversão de energia termoelétrica. A construção de módulos termoelétricos necessita da utilização de materiais semicondutores, do tipo-n e tipo-p.

Óxidos semicondutores tipo-p com estrutura em camadas de CoO_2^{2-} , sendo representados principalmente pelas cerâmicas a base de cobaltitas de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) [4][5], cobaltitas de sódio (Na_xCoO_2) [6] e cobaltitas-perovskitas LaCoO_3 [7], apresentam resultados promissores de propriedades termoelétricas em ambientes oxidantes e a altas temperaturas.

No entanto, óxidos semicondutores tipo-n ainda não alcançaram propriedades termoelétricas satisfatórias, de modo que estudos ainda são necessários para que alcancem propriedades semelhantes ou superiores àquelas obtidas para os óxidos semicondutores do tipo-p [1][4]. Neste sentido, muitos estudos têm sido realizados, porém, ainda não foram obtidos resultados que possibilitem a sua aplicação comercial para geração de energia termoelétrica [8].

Materiais à base de CaMnO_3 (CMO) são considerados, dentre os óxidos termoelétricos tipo-n, um dos mais promissores devido as suas propriedades termoelétricas, ou seja, apresentam valores elevados de coeficiente Seebeck ($|S|_{300\text{K}} > 400 \mu\text{VK}^{-1}$), baixos valores de condutividade térmica ($\kappa_{300\text{K}} \sim 4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) e valores razoáveis de condutividade elétrica. Outra característica vantajosa desta cerâmica é a ampla possibilidade de dopagens do sítio A e/ou B que possibilitam melhorias em suas propriedades termoelétricas [9][10].

Desta forma, o objetivo principal deste trabalho consiste em avaliar as propriedades físicas, estruturais e microestruturais de cerâmicas a base de CaMnO_3 para compreender o efeito da dopagem, da rota de síntese e dos diferentes tempos de sinterização nas propriedades termoelétricas, avaliadas por meio da determinação da Figura de Mérito e Fator de Potência. Além disso, a partir da composição que atingiu os melhores valores de Figura de Mérito, buscar maximizar ainda mais as propriedades termoelétricas por meio do aumento da temperatura de sinterização ou modificação da atmosfera de sinterização (oxidante e redutora).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consistiu em obter cerâmicas a base de CaMnO_3 , puras e dopadas no sítio A (La^{3+}) ou no sítio B (V^{5+}), produzidas a partir de pós sintetizados por meio do método de síntese de Pechini modificado e avaliar as propriedades termoelétricas das cerâmicas densas obtidas a partir de distintos tempos de sinterização (convencional).

2.1. Objetivos específicos

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- Obter pós à base de CaMnO_3 , puras e dopadas no sítio A (La^{3+}) ou no sítio B (V^{5+}) por meio de uma rota de síntese química, baseada no método de Pechini e sinterizar as cerâmicas convencionalmente, em diferentes tempos de sinterização;
- Avaliar, em função da temperatura (50 a 600 °C) os resultados de coeficiente Seebeck, de condutividade elétrica e de condutividade térmica, de amostras puras e dopadas densificadas em diferentes tempos de sinterização;
- A partir dessas caracterizações, calcular os valores de Fator de Potência e Figura de Mérito que compõem a avaliação da caracterização de propriedades termoelétricas das cerâmicas;
- Avaliar a influência do tamanho de grão nas propriedades termoelétricas das diferentes composições;
- Para a amostra mais promissora nas avaliações anteriores, considerar a influência do aumento da temperatura de sinterização ou modificação da atmosfera de sinterização (oxidante e redutora) nas propriedades termoelétricas das cerâmicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Efeitos termoelétricos

Os efeitos termoelétricos tornaram-se inicialmente conhecidos por meio de descobertas ocorridas no início do século XIX pioneiramente em materiais metálicos [11], [12]. Com o avanço dos estudos estes efeitos passaram a ser estudados também em outros tipos de materiais [13][14].

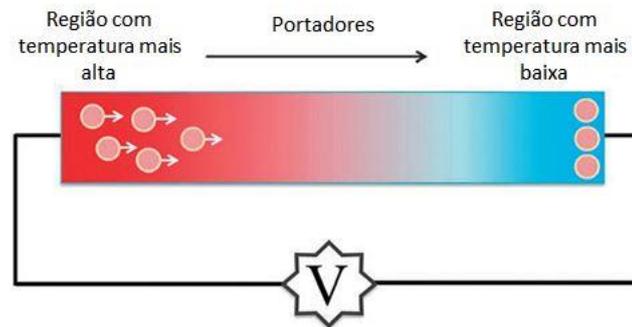
A termoeletricidade consiste na conversão direta de energia térmica, por meio de um gradiente de temperatura, em energia elétrica. Em termos atômicos, consiste no transporte por difusão de portadores de carga do material da extremidade quente para a extremidade fria [15]. Dentre os efeitos termoelétricos, o efeito Seebeck é o mais relevante para o desenvolvimento deste trabalho e desta forma será mais explorado, a seguir.

3.1.1. Efeito Seebeck

O efeito Seebeck foi descoberto em 1822 pelo físico alemão Johann Seebeck, por meio de um experimento, no qual um condutor gerava energia elétrica quando submetido a um gradiente de temperatura [11]. O efeito Seebeck rege o funcionamento dos geradores termoelétricos.

Conforme ilustrado na Figura 1 quando uma extremidade de um material está submetida a uma temperatura mais alta do que a outra, é gerado um gradiente de temperatura. A partir dessa diferença de temperatura entre as extremidades, ocorre a movimentação de portadores de carga, estabelecendo-se uma diferença de potencial elétrico (ddp) entre essas extremidades.

Figura 1 – Representação do efeito Seebeck em um material condutor.



Fonte: Adaptado [16].

A razão entre a ddp e o gradiente de temperatura entre as extremidades é denominado coeficiente Seebeck, o qual é dado pela Equação 1 [17].

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

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

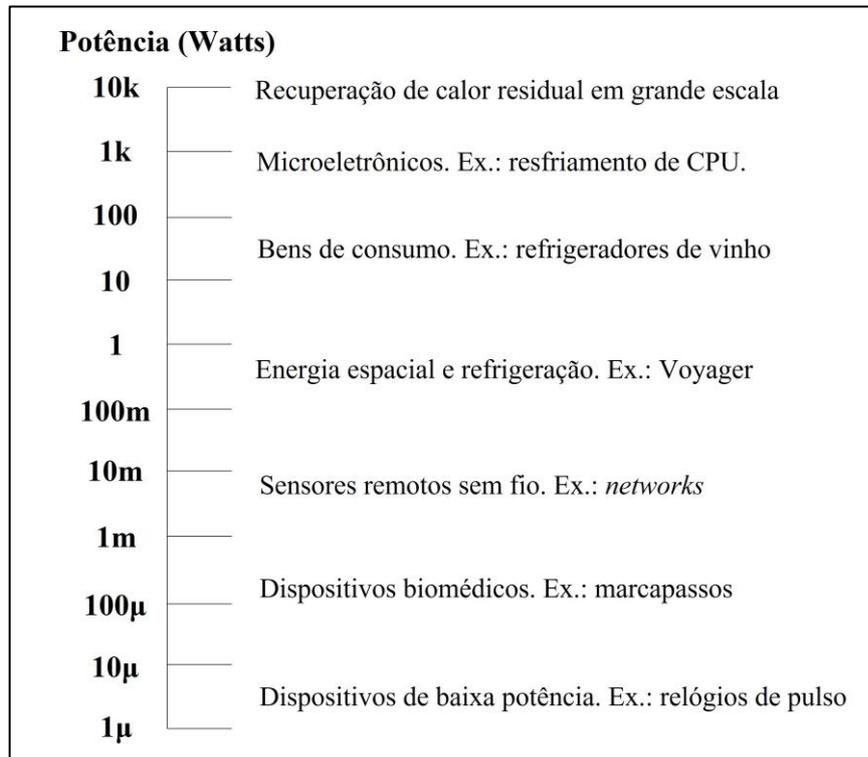
O efeito Seebeck pode ter uma importante aplicação tecnológica, como uma opção que pode ser utilizada para a conversão de energia térmica em elétrica a partir do reaproveitamento de fontes diversas de calor, detalhada a seguir [18], [19].

3.2. Energia termoelétrica

A produção de energia termoelétrica tem um importante papel na sociedade atual pois figura como uma fonte de energia alternativa, limpa, sustentável e de baixo custo. A energia térmica necessária pode advir do aproveitamento de diversas fontes de calor; como de exaustores automotivos, processos industriais e radiação solar [18].

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.

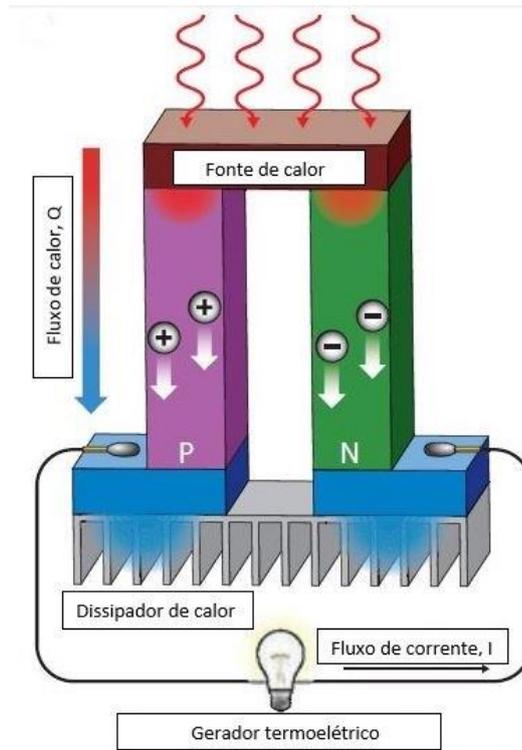


Fonte: Adaptado [20].

A aplicabilidade da energia termoelétrica depende do desenvolvimento de módulos termoelétricos que realizem a conversão de energia térmica em energia elétrica. A construção destes módulos necessita de dois tipos de materiais semicondutores, um do tipo-n, no qual os portadores de carga majoritários são os elétrons e, um material do tipo-p, no qual os portadores de carga são os buracos.

Conforme mostrado na Figura 3, os dois materiais são ligados termicamente em paralelo e eletricamente em série. A partir deste dispositivo ocorre a geração de energia elétrica por meio de uma fonte de energia térmica.

Figura 3 - Módulo termoeétrico, composto por materiais semicondutores do tipo-n e -p, que são conectados para que ocorra a conversão de energia térmica em energia elétrica.



Fonte: Adaptado [21].

O desenvolvimento de materiais termoeétricos do tipo-p e do tipo-n de alta eficiência de conversão de energia são necessários para o bom desempenho dos módulos. A eficiência de um gerador termoeétrico é baseada no ciclo de Carnot [22], representado pelo primeiro termo da Equação 2. Ao ser submetido a um gradiente de temperatura o material tem sua eficiência máxima teórica ε , dada pela Equação 2.

$$\varepsilon = \left(\frac{T_Q - T_F}{T_Q} \right) \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} - T_F/T_Q} \quad (2)$$

Em que T_F é a temperatura da extremidade fria [K], T_Q é a temperatura da extremidade quente do material termoeétrico e ZT é o valor de Figura de Mérito, dado pela Equação 3.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (3)$$

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 absoluta [K].

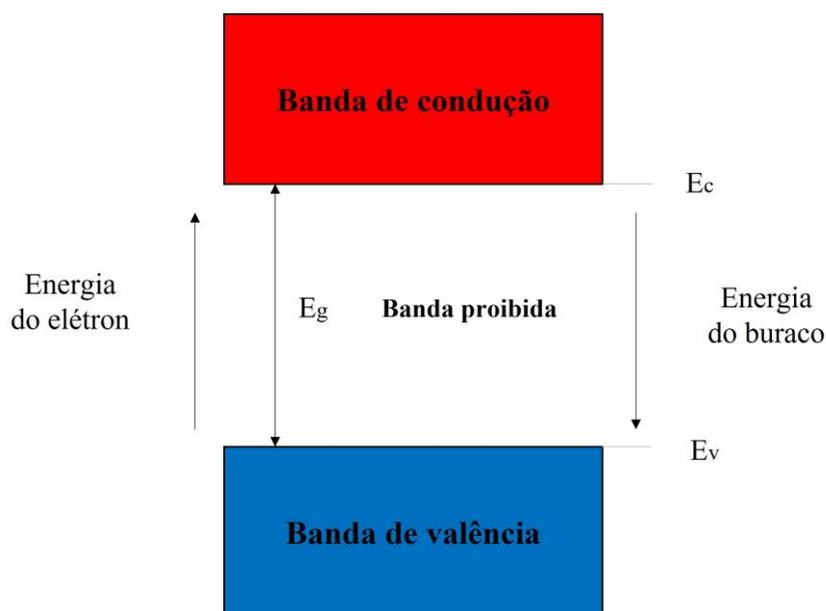
A avaliação da eficiência termoelétrica é resultado do conjunto da análise de três variáveis: condutividade elétrica, condutividade térmica e coeficiente Seebeck, levando em consideração a dependência destas variáveis em função da temperatura. Assim sendo, para a obtenção de maiores valores de ZT é necessário que a condutividade elétrica e coeficiente Seebeck sejam altos e a condutividade térmica, baixa [23]. Para aplicações práticas os valores de ZT precisam ser maiores do que 1 [24].

Para a construção de geradores termoelétricos os materiais utilizados são classificados como semicondutores. Estes materiais possuem uma banda de valência, a qual encontra-se totalmente preenchida, e uma banda de condução, as quais estão separadas por uma banda de energia (E_g), chamada de banda proibida, conforme mostrado na Figura 4. O que diferencia os materiais isolantes dos semicondutores é justamente a largura da banda proibida, que nos semicondutores é bem menor do que nos isolantes, sendo relatados valores de E_g inferiores a 4,0 eV [25].

Além disso, é importante destacar que os isolantes possuem as bandas de valência totalmente preenchidas enquanto as bandas de condução estão completamente vazias, dessa forma, os elétrons presentes em uma banda completamente preenchida não contribuem para a condutividade elétrica de um sólido. Os semicondutores possuem a 0 K a mesma estrutura de bandas de um isolante, ou seja, a banda de valência totalmente preenchida e banda de condução vazia, porém, com o aumento da temperatura os elétrons são transferidos para a banda de condução e a condutividade elétrica aumenta, ressaltando-se que a condutividade elétrica ainda é baixa quando comparada com os metais [26].

Os semicondutores podem ser classificados como degenerados ou não-degenerados. O semicondutor é dito degenerado quando a Energia de Fermi (E_F) encontra-se próxima a energia da banda de condução (E_C), ou seja, ($E_C - E_F \ll K_B T$), caso contrário, o semicondutor é chamado de não-degenerado ($E_C - E_F \gg K_B T$) [27]. Em suma, se existe a sobreposição do nível de Fermi com a banda de valência ou de condução, o material é denominado de semicondutor degenerado. Senão, é chamado de não-degenerado [28].

Figura 4 - Simplificação da estrutura de bandas energia de um semiconductor.



Fonte: Adaptado [20].

Para que o mecanismo de condução seja ativado em materiais semicondutores é necessário que os portadores de carga tenham energia suficiente para saltarem da banda de valência para a banda de condução. Quando a energia fornecida é maior que a energia de banda gap (E_g) o mecanismo de condução é ativado. A otimização de materiais semicondutores consiste em reduzir E_g para que o mecanismo de condução ocorra mais facilmente, ou seja, a energia necessária para que haja condução se torna menor, aumentando dessa forma a condutividade elétrica do material [29][28].

Outro fator que influencia na condutividade elétrica é a mobilidade dos portadores de carga. Esta mobilidade tem uma relação direta com a estrutura cristalina do material [20], e assim, é dependente de fatores como a porcentagem de dopantes e a temperatura. Para os semicondutores, quantidades muito altas de dopantes fazem com que os valores de condutividade elétrica sofram decréscimo, devido a existência de uma concentração ideal de portadores de carga. A partir deste limite passam a atuar outros mecanismos, como o *charge ordering* (CO) que atua como localizador de elétrons, o qual provoca o aumento da resistividade elétrica [30]. Enquanto para altas temperaturas, o aumento do espalhamento térmico dos portadores de carga provoca a redução na mobilidade dos portadores e diminui a eficiência da condução elétrica [31].

A concentração de portadores interfere na condutividade térmica, na condutividade elétrica de um material semiconductor e no coeficiente Seebeck [13]. Porém, o aumento dos

portadores de carga aumenta os valores de condutividade elétrica e diminui os valores de coeficiente Seebeck. Tem-se a necessidade de uma otimização entre esses valores, para os semicondutores a faixa de concentração de portadores de carga ideal é de aproximadamente $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [14].

Os valores de coeficiente Seebeck e de condutividade elétrica compõe o valor do Fator de Potência, utilizado no cálculo de ZT , é dado pela Equação 4.

$$FP = S^2\sigma \quad (4)$$

A condutividade térmica é fortemente influenciada pela presença de poros, impurezas, elementos dopantes, sendo que estes contribuem para o espalhamento térmico dos fônons e conseqüentemente, diminuição nos valores de condutividade térmica [32]. Mais uma vez, vale ressaltar que todas estas propriedades termoelétricas, citadas anteriormente, devem ser otimizadas devido a interdependência entre elas, conforme será mostrado na Seção 3.5.

3.3. Materiais termoelétricos

Os materiais termoelétricos figuram como opção na geração de energia termoelétrica de forma sustentável, a partir do aproveitamento de fontes de calor residual, usado para conversão em energia elétrica, a partir do efeito Seebeck.

Estudos para a melhoria destes materiais tem sido feitos intensamente, na busca de solucionar desafios que envolvem o entendimento de como as propriedades termoelétricas podem ser modificadas e otimizadas para atingir a melhor eficiência termoelétrica [22]. A avaliação da eficiência de um gerador termoelétrico, composto pela junção de um semicondutor tipo-n e outro tipo-p, é necessário para obter o valor de s , que representa o fator de compatibilidade termoelétrica. O valor de s pode ser calculado pela Equação 5, conforme proposto por Ursell e Snyder [33]:

$$s = \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{ST} \quad (5)$$

Para uma maior eficiência termoelétrica torna-se necessário que os dois materiais que compõem o gerador termoelétrico apresentem valores de s os mais semelhantes possíveis [34].

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

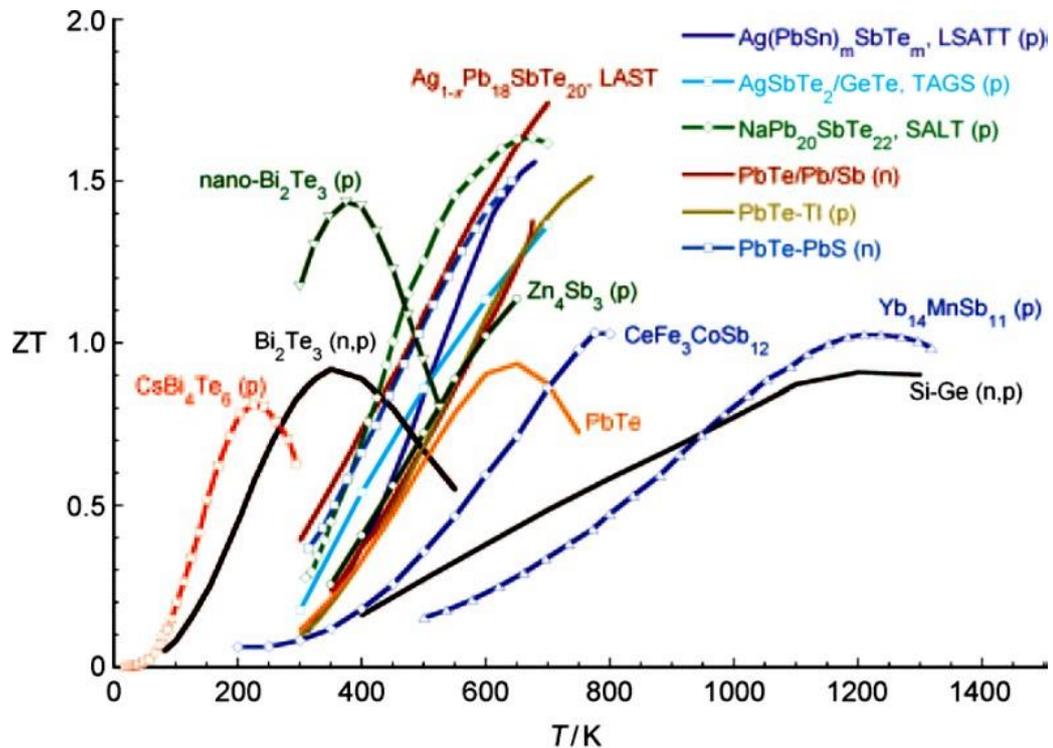
O interesse pelo aprimoramento dos materiais termoelétricos foi iniciado nos anos de 1990, a partir de estudos que buscavam o desenvolvimento de novos materiais incluindo os óxidos. As pesquisas foram movidas pelo interesse no desenvolvimento de materiais ambientalmente sustentáveis, de baixo custo, resistentes a ambientes oxidantes e a altas temperaturas, capazes de converter calor residual em outra forma de energia [15].

Em aplicações como refrigeração e aproveitamento de calor residual entre a temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C, ligas à base de Bi_2Te_3 têm apresentado altos valores de ZT para ambos os casos de condução tanto do tipo-n quanto do tipo-p [22]. Este material tem sido estudado desde 1950 devido a ser considerado um material termoelétrico promissor [35]. Valores de ZT compreendidos entre 0,8 e 1,1 têm sido obtidos devido à adição de Sb_2Te_3 e Bi_2Se_3 ao telureto de chumbo para temperaturas próximas a 50°C [22]. Mais recentemente, estudos envolvendo teluretos, como o tipo-p $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ e o tipo-n $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ atingiram valores de ZT igual a 1,2 e 1,1 respectivamente [36].

Para aplicações na geração de energia em temperaturas entre 200°C a 600°C, os materiais baseados em PbTe , GeTe e SnTe , pertencentes ao grupo dos teluretos, são os que se destacam. A liga $(\text{GeTe})_{0,85}(\text{AgSbTe}_2)_{0,15}$ é um exemplo de material para a qual encontrou-se valores de ZT superiores a 1,2 [37].

As ligas de Silício-Germânio (Si-Ge) são base para o desenvolvimento de materiais nanoestruturados que apresentam valores de ZT acima de 1,0, no intervalo de temperatura entre 800 e 900°C. Estes materiais podem ser tanto semicondutores do tipo-n quanto do tipo-p, dependendo da sua composição [38]. Na Figura 5 é mostrado o avanço dos estudos no desenvolvimento de materiais termoelétricos com altos valores da Figura de Mérito (ZT).

Figura 5 - Estado da arte dos materiais termoelétricos destacando recentes avanços com aumento de ZT, atingindo valores até maiores que a unidade.



Fonte: [39].

Óxidos de metais de transição (TiO_x, MnO_x, WO_x, ZnO, Cu₂O, CuO, V₂O₅, CoO_x, RhO_x) têm sido muito estudados no que diz respeito à estrutura cristalina, rotas de síntese e em relação a melhoria de suas propriedades termoelétricas. Os óxidos de metais de transição podem apresentar valores de ZT tecnologicamente mais atrativos por meio de dopagem, produção de nanoestruturas, composição e também pela modificação da estequiometria [40].

Muitos materiais termoelétricos têm sido investigados e, abrangem materiais metálicos, semicondutores, cerâmicos e poliméricos. Os valores de ZT são indicativos da eficiência do material para aplicação na geração de energia termoelétrica, porém, torna-se necessária a avaliação de outros parâmetros, como a resposta termoelétrica a altas temperaturas e a estabilidade do material no ambiente de aplicação [41][42].

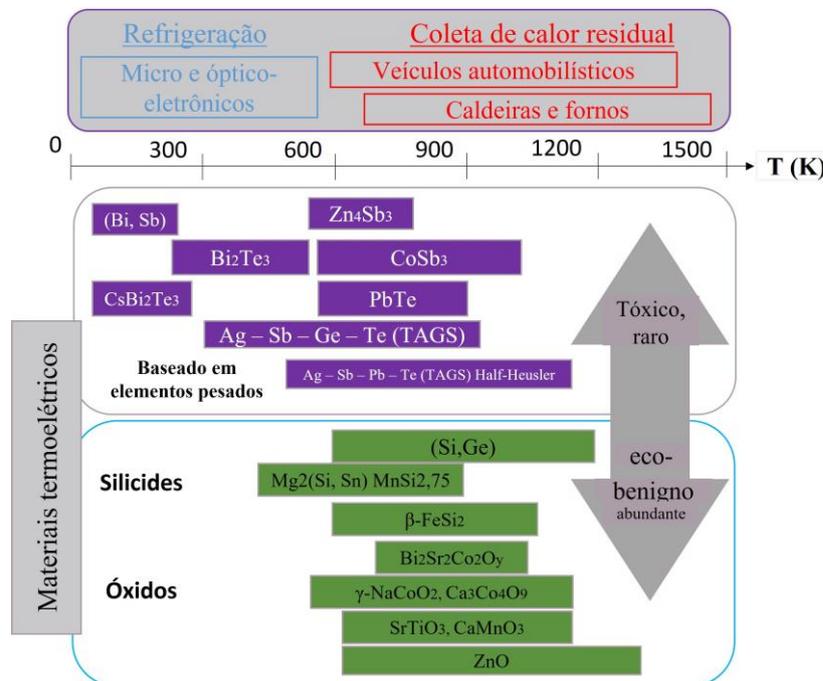
Os materiais termoelétricos têm sido intensamente investigados para atuarem tanto como geradores quanto como refrigeradores, dessa forma, têm sido desenvolvidas pesquisas de diversos materiais promissores para aplicação termoelétrica, por meio de estudos práticos e teóricos, modelagem e desenvolvimento de módulos termoelétricos [19][43].

3.3.2. Óxidos termoelétricos

Dentre as várias possibilidades de materiais estudados, os dispositivos termoelétricos baseados em materiais óxidos apresentam desempenho satisfatório, mas os valores de eficiência da conversão termoelétrica atingidos, atualmente, para esses materiais, não permitem sua aplicação comercial [44]. Apesar dos avanços obtidos, os óxidos ainda não são viáveis para aplicações termoelétricas por apresentarem baixa eficiência de conversão termoelétrica, ou seja, baixos valores de FP [45].

Mesmo que as propriedades termoelétricas dos óxidos ainda não tenham atingido valores tão significativos quanto os dos compostos à base de não óxidos, como por exemplo, os teluretos e os antimonetos, eles possuem características não apresentadas por estes materiais, como a maior estabilidade físico-química e, a possibilidade de aplicação em altas temperaturas [3]. Além de apresentarem estabilidade a altas temperaturas, conforme ilustrado na Figura 6, os óxidos são abundantes e não tóxicos ao meio ambiente.

Figura 6 - Materiais termoelétricos utilizados na refrigeração e em aproveitamento de calor residual.



Fonte: Adaptado [46].

Os óxidos do tipo-p mais promissores são os compostos à base de cobaltitas de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos, como o Ca₃Co₄O₉ e o Na_xCoO₂. Dentre os óxidos semicondutores do tipo-n, cerâmicas a base de CaMnO₃ e de SrTiO₃ com estrutura perovskita,

são considerados os candidatos mais promissores, pois apresentam versatilidade para serem dopados em ambos os sítios, A e/ou B. Além destes, também são destaques os óxidos a base de ZnO [3].

A grande vantagem dos óxidos com estrutura cristalina perovskita consiste na possibilidade de dopagem dos sítios A e/ou B, com uma gama de elementos que cobre a maior parte da tabela periódica, possibilitando uma ampla seleção de combinações material-propriedade [47].

3.4. Caracterização termoelétrica

3.4.1. Propriedades térmicas

O processo de condução térmica é resultado do fluxo de calor, das regiões mais quentes para as mais frias, causando uma diferença de temperatura dentro de um mesmo material, em concordância com a Segunda Lei da Termodinâmica. A taxa de fluxo de calor (dq/dt) pode ser descrita pela relação entre o calor que flui no material por unidade de tempo, expresso pela Equação 6 [31].

$$\frac{dq}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx} \quad (6)$$

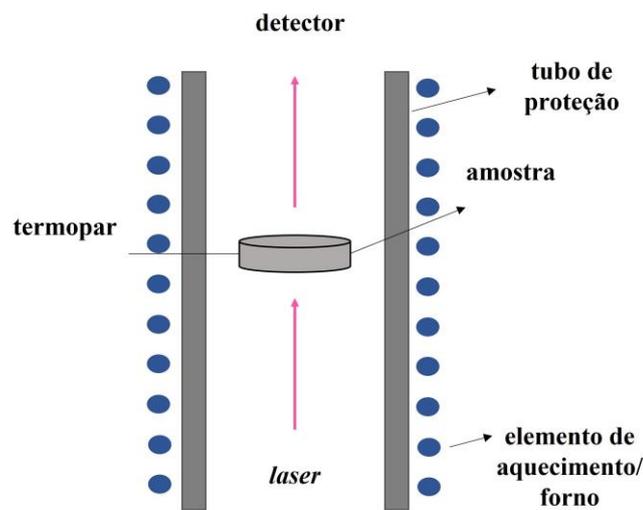
Em que κ é a condutividade térmica do material, A é a área da seção transversal normal a direção do fluxo de calor e dT/dx é o gradiente de temperatura.

A condução térmica pode ocorrer por meio de três mecanismos diferentes em materiais sólidos: propagação de calor por fônons, por mobilidade de portadores de carga e por condução de fótons. A condução por fônons é o mecanismo principal de condução térmica para os materiais óxidos, no qual a condução ocorre por meio da energia vibracional que se propaga ao longo da rede cristalina. Outro mecanismo que atua de forma menos intensa ocorre por meio da condução através dos portadores de carga devido a presença de elétrons livres [31]. O mecanismo de condução térmica pode ocorrer por irradiação quando os materiais são translúcidos/transparentes ao infravermelho, normalmente em altas temperaturas. A condução de fótons terá uma participação significativa na condução térmica total em altas temperaturas;

porém, é importante ressaltar que para óxidos cerâmicos policristalinos normais nos quais as porosidades são maiores que 2%, essa contribuição é pequena [48].

A medida de condutividade térmica foi realizada por meio da técnica de laser pulsado conforme esquematizado na Figura 7. Um pulso de laser aquece uma das faces da amostra, um detector de infravermelho é responsável pela medida de temperatura da outra face. Assim, o tempo gasto para o calor ser difundido através do material é medido, assim, calcula-se a difusividade térmica [49].

Figura 7 – Esquema de medida de condutividade térmica pela técnica de laser pulsado.



Fonte: autora.

Assim, a condutividade térmica total (κ) em materiais termoelétricos consiste na soma da contribuição dos portadores de carga eletrônica (κ_e) e da rede cristalina do material, ou fônons (κ_l), expressa pela Equação 7 [50].

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (7)$$

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

A Lei de Wiedemann-Franz relaciona as condutividades térmica e elétrica dos materiais, que afirma que a contribuição eletrônica por parte dos portadores de carga possui proporcionalidade com a temperatura. Esta lei foi definida em 1853, por Gustav Wiedemann e Rudolph Franz, expressada pela Equação 8.

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \left(\frac{\pi^2 k_B}{3e^2} \right) T = LT \quad (8)$$

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

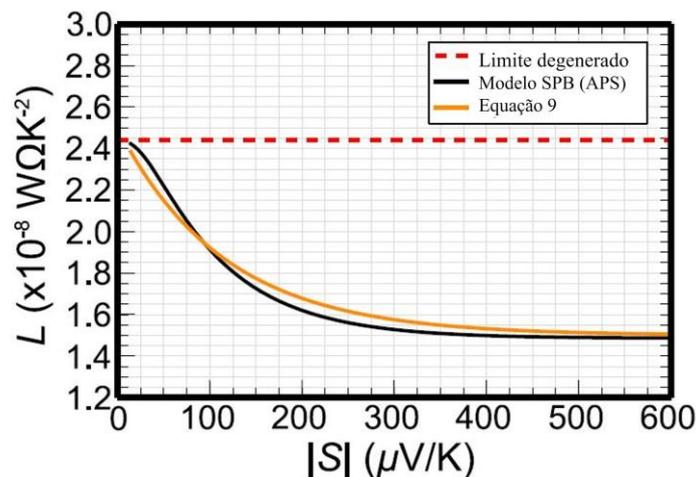
A lei de Wiedemann-Franz foi explicada pelo físico alemão Drude, utilizando um modelo para tal explicação que considera que os elétrons de um metal apresentam comportamento igual a um gás de elétrons [51][52]. Essa lei aplica-se a semicondutores degenerados, no caso de semicondutores não-degenerados, o valor da constante de Lorenz com uma boa aproximação é dado pela Equação 9 [53].

$$L = 1,5 + \exp \left[-\frac{|S|}{116} \right] \quad (9)$$

Em que L está em $10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ e S em $\mu\text{V}/\text{K}$.

Em consonância com a Figura 8, o limite degenerado ($2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$) possui validade para materiais cujo valores de coeficiente Seebeck sejam menores que $50 \mu\text{V}/\text{K}$ (altamente degenerado) com erros menores do que 10 %. Caso contrário, a desconformidade com o limite degenerado pode ser até 40 %.

Figura 8 – Dependência do número de Lorenz (L) em relação ao coeficiente Seebeck (S), calculado pelo modelo SBP-APS (banda parabólico única com espalhamento acústico de fônons). O limite degenerado de $2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ também é apresentado em uma linha tracejada vermelha.



Fonte: Adaptado [53].

A condutividade térmica também pode ser escrita em termos de parâmetros intrínsecos como descrito pela Equação 10 [54][55].

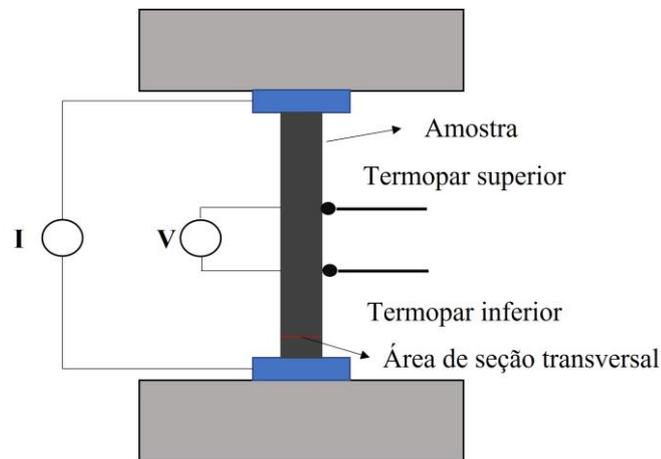
$$\kappa(T) = \rho(T).c_p(T).\alpha(T) \quad (10)$$

Em que α é a difusividade térmica, c_p é o calor específico a pressão constante e ρ é a densidade do material, todos os parâmetros em função da temperatura, pois esta ocasiona alterações em todos eles.

3.4.2. Propriedades elétricas

A condutividade elétrica DC (corrente contínua) pode ser medida de diversas formas. Uma das mais comumente utilizadas consiste no método de 4 Pontos. Neste caso, um sistema composto por duas pontas externas é conectado a uma fonte corrente (I) e por outras duas pontas internas ligadas a um voltímetro para a realização da medida de diferença de potencial (ddp), conforme ilustrado pela Figura 9.

Figura 9 – Esquema para medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontos.



Fonte: autora.

A condutividade elétrica DC (σ) pode ser calculada através da Equação 11.

$$\sigma = \frac{I l}{V A} \quad (11)$$

Em que s é a distância entre as pontas de tensão elétrica [m], V é a ddp [V], i é a corrente [A] e A é a área da seção transversal da amostra [m²].

3.5. Interdependência entre as propriedades termoelétricas

Em 1885, Rayleigh cogitou a possibilidade da utilização de materiais termoelétricos para a geração de eletricidade. Ele foi o primeiro a calcular a eficiência de geração termoelétrica, porém, de forma errônea [12].

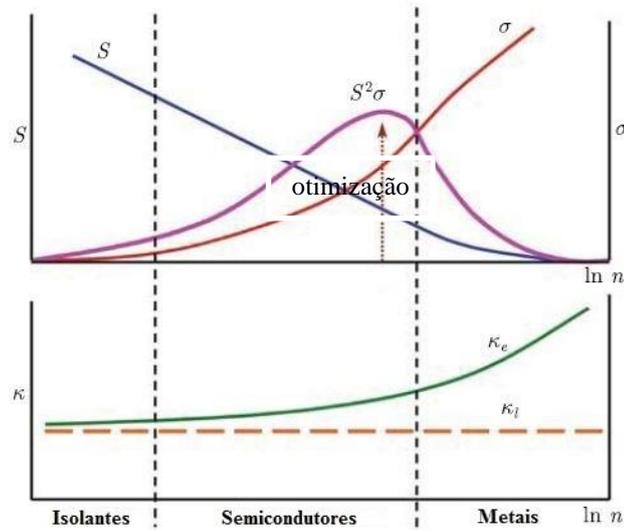
Em 1911, o conceito de Figura de Mérito foi proposto por Altenkirch, o qual pode ser usado para determinação da performance dos materiais termoelétricos. O valor da Figura de Mérito está relacionado com os valores de coeficiente Seebeck, condutividades elétrica e térmica e com a temperatura, expresso pela Equação 3 [12].

Para que os materiais termoelétricos sejam comercialmente viáveis são necessários valores de ZT maiores ou iguais a um [22][43]. Para alcançar valores maiores de ZT são necessários que o material apresente uma otimização entre os valores de condutividade elétrica e coeficiente Seebeck e, além disso, são necessários baixos valores de condutividade térmica.

A medida de coeficiente Seebeck deve ser realizada com um pequeno gradiente de temperatura entre as pontas de tensão elétrica, devendo situar-se no intervalo entre $5 \text{ K} \leq \Delta T \leq 10 \text{ K}$, além disso, deve ser mantido um $\Delta T \sim 1 \text{ K}$ em relação ao valor do gradiente de temperatura adotado, para que dessa forma possa ser validada a equação da Figura de Mérito dada pela Equação 3 [56].

A relação existente entre as propriedades termoelétricas dificulta a melhoria nos valores de Figura de Mérito (ZT), uma vez que os valores de S , σ e κ estão relacionados de maneira conflitante com a concentração de portadores de carga, conforme mostrado na Figura 10. Assim, uma maior concentração de portadores de carga tem-se o aumento dos valores de condutividade elétrica e térmica e um decréscimo nos valores de coeficiente Seebeck, assim, torna-se necessária uma otimização entre os valores destas propriedades [57].

Figura 10 - 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 [18].

O Fator de Potência (FP) influencia diretamente nos valores de Figura de Mérito (ZT) levando em consideração apenas o coeficiente Seebeck (S) e condutividade elétrica (σ), sendo calculado por meio do numerador da Equação 3, ou seja, levando em consideração o transporte eletrônico [58]. Maiores valores de FP atrelados a baixos valores de condutividade térmica (κ) resultam em melhorias nos valores de ZT.

3.6. Manganitas

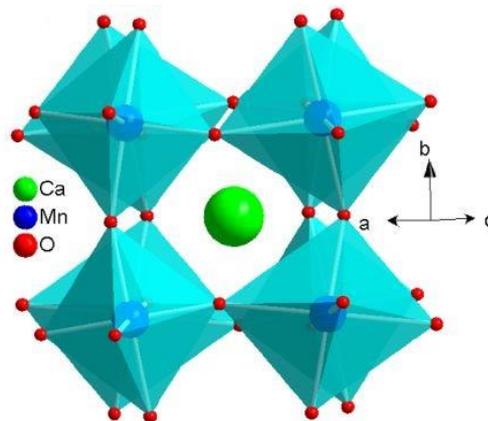
As manganitas são pertencentes ao grupo das perovskitas, sua fórmula geral é representada por $RE_{1-x}AE_xMnO_3$, em que RE representa um elemento terra-rara e AE são os elementos alcalinos terrosos. O estudo das manganitas iniciou-se por volta dos anos de 1950, tanto de forma experimental quanto teórica [59]–[62]. A seção a seguir faz um compilamento de estudos envolvendo uma revisão da literatura científica relacionada ao material de estudo deste trabalho, a manganita de cálcio.

3.6.1. Manganita de cálcio

3.6.1.1. Estrutura cristalina

A manganita de cálcio é uma perovskita (ABO_3), cuja fórmula é dada por $CaMnO_3$ (CMO). Figura como um dos materiais termoelétricos mais promissores dentre os semicondutores tipo-n, possuindo estrutura cristalina ortorrômbica à temperatura ambiente. Pertencente ao grupo espacial $Pnma$, sua célula unitária é composta por 4 fórmulas mínimas. A sua estrutura cristalina é representada na Figura 11.

Figura 11 – Estrutura cristalina do CMO.

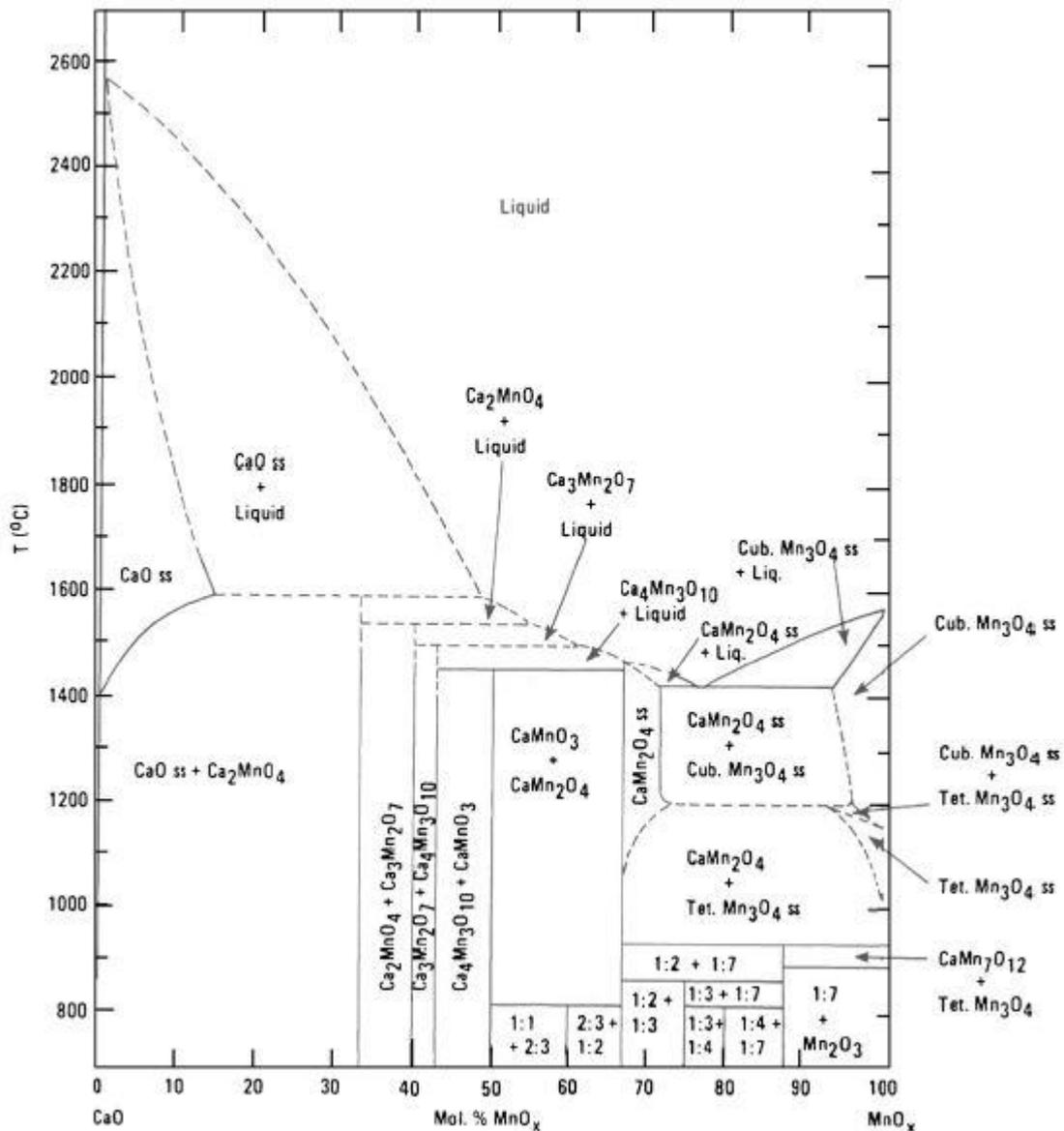


Fonte: [63].

A fórmula geral ABO_3 caracteriza as perovskitas óxidas, nas quais, o cátion A pode ser um elemento alcalino, alcalino-terroso ou terra-rara. O sítio B, é ocupado por íons que podem ser elementos de transição com subníveis 3d, 4d ou 5d. As perovskitas apresentam a característica, dentro de um certo limite, de aceitarem a substituição de elementos da rede, mantendo sua estrutura cristalina perovskita estável. A seguir serão descritos os mecanismos de condução térmica e elétrica que ocorrem nas manganitas perovskitas.

No diagrama de fases do CMO, apresentado na Figura 12, pode-se perceber que a fase $CaMnO_3$ é uma fase estequiométrica e que qualquer desvio pode ocasionar o aparecimento de fases secundárias.

Figura 12 – Diagrama de fases do CMO.



Fonte: [64].

A marokita (CaMn_2O_4) é uma fase secundária que pode ocorrer em conjunto a fase CaMnO_3 no processo de síntese do CMO. A formação da marokita ocorre devido a uma maior concentração de Mn [65]. A presença da fase marokita em alguns casos propicia melhoria nos valores de condutividade elétrica e térmica e um decréscimo nos valores de coeficiente Seebeck [57]. A formação da fase marokita pode ocorrer em diversos métodos de síntese, conforme apontado em literatura, para métodos de síntese química [66], [67] e para reação em estado sólido [68], [69]. A presença de vacâncias de oxigênio também pode resultar na formação desta fase secundária [70]. É importante destacar que a marokita é uma fase secundária de difícil controle que aparece até mesmo quando a estequiometria inicial está correta [71].

A célula unitária das manganitas sofre aumento em seu volume quando ocorre a dopagem por elementos terras-raras trivalentes [72]. Um dos fatores que propicia a expansão da célula unitária é o aumento da concentração de Mn^{3+} , ocasionado pela dopagem, devido ao seu maior raio iônico quando comparado ao Mn^{4+} [73]. Além disso, os maiores raios iônicos dos dopantes contribuem para o aumento dos parâmetros de rede [74].

O aumento da concentração dos íons Mn^{3+} ocasiona a distorção de Jahn-Teller [75], sendo que essas modificações na estrutura cristalina devido a introdução de dopantes são manifestadas por meio do deslocamento dos picos do difratograma do material [76], [77]. A distorção da ortorrombicidade pode ser atribuída ao efeito Jahn-Teller [78]. O cálculo da ortorrombicidade (O_r) é feito por meio da Equação 12 [79], [80].

$$O_r = \frac{a - c}{c + a} \quad (12)$$

Em que a e c são os parâmetros de rede da célula unitária, nos eixos x e z , respectivamente.

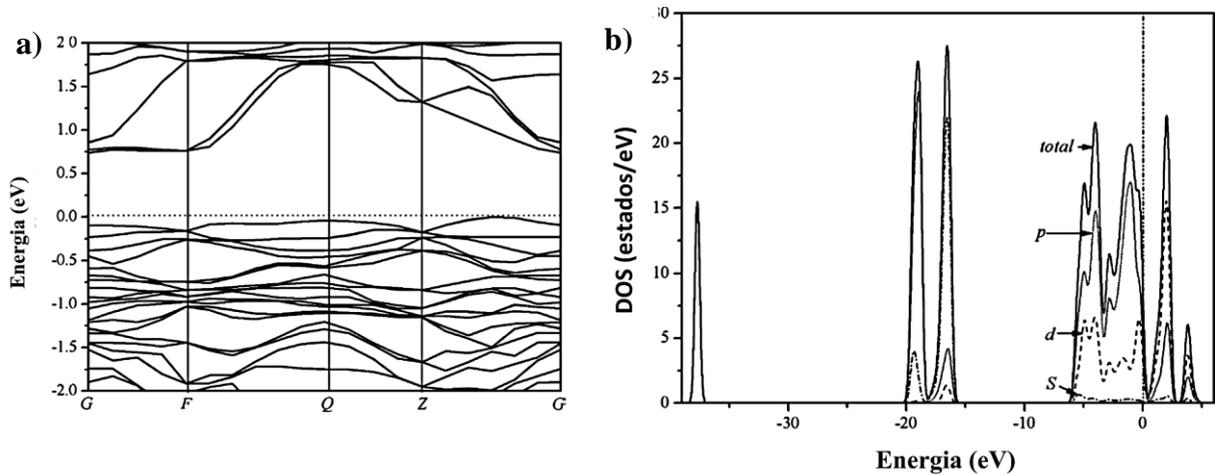
3.6.1.2. Estrutura eletrônica e mecanismos de condutividade elétrica

Por meio de pesquisas envolvendo a dopagem da manganita de cálcio, a estrutura de banda eletrônica e a produção de nanoestruturas, esforços têm 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 [67], [81]–[87].

A estrutura de banda e a densidade parcial total de estados do CMO são apresentadas na Figura 13 a e b, respectivamente. Na Figura 13a, o nível de Fermi foi colocado a 0 eV, abaixo da linha pontilhada encontram-se as bandas de valência e acima desta, as bandas de condução. Assim, o máximo da banda de valência (MBV) da banda mais próxima ao nível de Fermi e o mínimo da banda de condução (MBC) mais próxima à linha pontilhada estão localizados em pontos diferentes, resultando em um material de gap indireto. Na Figura 13b, as bandas de valência são compostas majoritariamente pelos orbitais 3d (Mn) e 2p (O), com contribuições ínfimas dos outros estados do cálcio. Conforme pode ser observado, os intervalos de energia entre -20 eV a -15 eV, -5 eV a 0 eV e 0 eV a 5 eV, tem-se uma elevada hibridização entre os

elétrons Mnd e Op . Em decorrência deste fator, estes orbitais majoritários são os que influenciam de forma decisiva nos comportamentos de transporte elétrico [88].

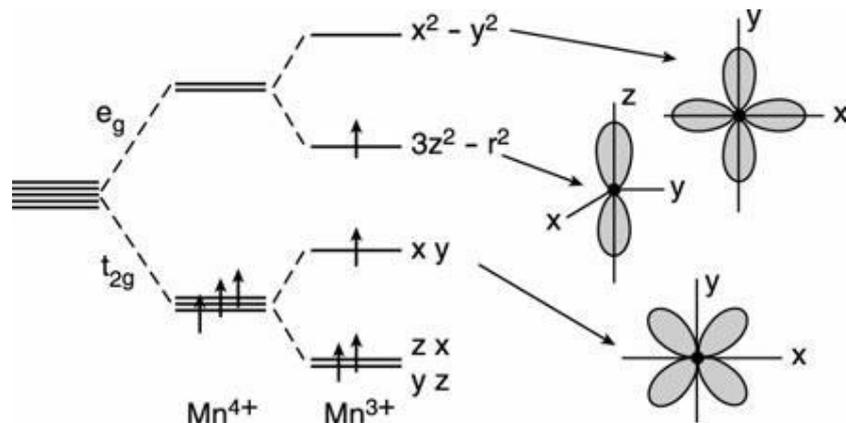
Figura 13 – A estrutura de banda e a densidade parcial total de estados do CaMnO_3 .



Fonte: [88].

Quando um átomo de metal de transição é cercado por ânions em um composto, a energia dos elétrons do subnível d são afetadas pela estrutura cristalina formada. Esse fenômeno é denominado efeito de campo cristalino, dessa forma, os orbitais π e σ , são desdobrados em orbitais t_{2g} e e_g , respectivamente, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Níveis eletrônicos em uma manganita com íons Mn^{3+} e Mn^{4+} .



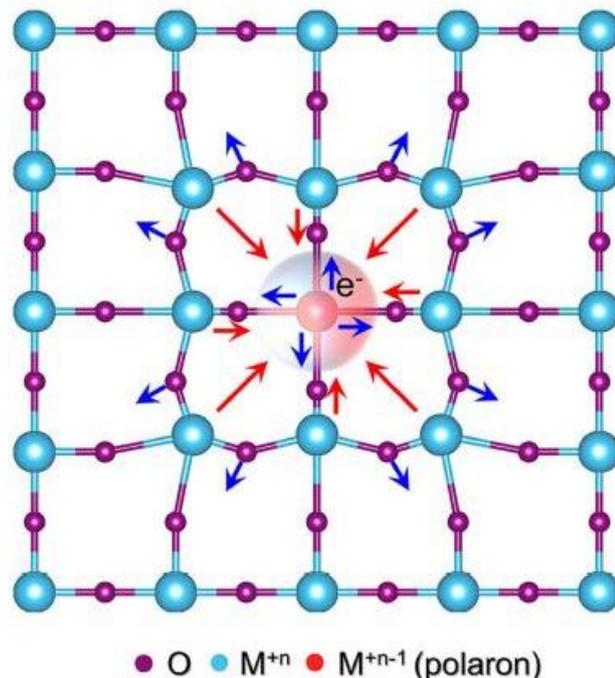
Fonte: [89].

As propriedades elétricas das manganitas são determinadas por meio de sua estrutura eletrônica e, da inclinação octaédrica do oxigênio, a qual pode reduzir a sobreposição dos orbitais d (sítio B) e $2p$ (do oxigênio) e reduzir a energia de banda gap [14]. A partir de um

estudo teórico foi determinada que a energia de banda gap do CaMnO_3 é igual a 0,7 eV, o que caracteriza um comportamento semicondutor [88]. Os valores de condutividade elétrica encontrados na literatura corroboram com o comportamento semicondutor do CMO, ao apresentarem valores crescentes com o aumento da temperatura [90][91]. Os valores de condutividade elétrica do CMO variam entre 100 S/m a temperatura ambiente até valores de ~ 3000 S/m para temperaturas de 600 °C [92][75][93].

O mecanismo de *small polaron* é responsável pela condução elétrica nas manganitas, no qual a migração dos elétrons ocorre por ativação térmica através do efeito *hopping* [8][91][94]. 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* (Figura 15). 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 [95].

Figura 15 – Representação de um *small polaron* em uma rede de um metal de transição.



Fonte: Adaptado [96].

O mecanismo de condução por *small polaron* pode ocorrer por *hopping* de vizinhos próximos (NNH) ou por *hopping* de alcance variável (VRH). Para o mecanismo de condução por *hopping* de vizinhos próximos a condutividade elétrica tem forte influência da temperatura

e, em decorrência disso é possível determinar uma relação entre elas e, assim pode-se obter um valor estimado da energia de ativação dada pela Equação 13 [29], [97].

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (13)$$

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

Para os materiais com condução por *small polaron* ativado por *hopping* por vizinhos próximos, o cálculo da energia de ativação (E_a) é realizado por meio da linearização da Equação 13, por meio da obtenção do coeficiente angular da reta correspondente ao gráfico $\ln(\sigma T)$ versus $1/T$. Esse valor é constante, o que faz com que o portador de carga salte para o seu vizinho mais próximo [98].

No mecanismo de condução por *hopping* de alcance variável, o valor de energia de ativação não é constante, diminuindo com o aumento de temperatura [98]. Esse mecanismo é característico para baixas temperaturas, podendo ocorrer acima da temperatura ambiente. De acordo com Mott-Davis para o mecanismo de condução em perovskitas pelo mecanismo 3D-VRH tem-se a equação 14 [99].

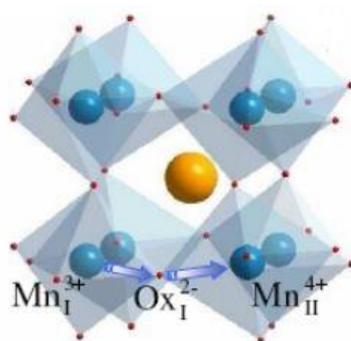
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp\left[-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/4}\right] \quad (14)$$

Em que σ_0 é denominado como fator pré exponencial e T_0 é um parâmetro 3D.

A energia de ativação (E_a) pode ser entendida como o intervalo entre a banda localizada e a banda delocalizada [100]. A energia de ativação pode ser entendida como a soma da energia de ativação necessária para a criação de portadores e ativação do salto dos portadores [101].

O mecanismo *hopping* é verificado por meio 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 fatores que relacionam a condutividade elétrica com a temperatura [102]. O mecanismo de salto de elétrons entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} são mostrados na Figura 16.

Figura 16 – Mecanismo hopping em uma manganita com íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , o índice I e II indicam a sequência da ocorrência do mecanismo *hopping*.



Fonte: [103].

Uma consequência da formação de *small polaron* é a distorção Jahn-Teller do Mn^{3+} , a qual ocorre em materiais com ocupação eletrônica parcial dos níveis t_{2g} ou e_g , devido à forte interação entre elétrons e fônons. Esse tipo de distorção provoca alteração tanto nas propriedades elétricas quanto nas propriedades magnéticas do CMO [104].

No interior de um sólido ocorrem colisões dos elétrons com a estrutura cristalina do material, denominado mecanismo de espalhamento, que afeta a mobilidade dos elétrons. Existem diversos mecanismos que reduzem a mobilidade de elétrons, sendo eles polarons, interação fônons-elétron e elétron-elétron, os quais se tornam responsáveis pela diminuição da condução elétrica [31].

Os espalhamentos resultantes da interação fônons-elétrons são observados quando há o aumento da temperatura, provocando um acréscimo na amplitude de vibração e da quantidade de fônons e consequentemente, diminuindo a mobilidade do elétron. O mecanismo de espalhamento por interação elétron-elétron, consiste na diminuição da distância de colisão média entre os elétrons, porém, a atuação deste mecanismo é cerca de 10 vezes menos intensa do que o mecanismo de colisão fônon-elétron. No mecanismo de espalhamento tipo *polaron*, há interação entre os elétrons e íons da rede cristalina, cujo resultado é uma pequena distorção de rede. Quando este mecanismo ocorre muito intensamente, tem-se a formação do *small polaron*, onde um elétron fica preso em um local da rede. Todos estes mecanismos anteriormente mencionados contribuem na diminuição da mobilidade de portadores de carga, tanto de elétrons quanto de buracos [31].

3.6.1.3. Coeficiente Seebeck

O CMO apresenta valores de coeficiente Seebeck negativos o que o caracteriza como semicondutor tipo-n devido aos elétrons serem os portadores de carga majoritários. Quando o CMO é dopado há um aumento de portadores o que faz com que ocorra uma diminuição no valor do coeficiente Seebeck [105]. O aumento do Mn^{3+} é o responsável pelo aumento do coeficiente Seebeck [106]. Para o CMO, os valores de coeficiente Seebeck (S) variam entre $-295 \mu V/K$ e $-425 \mu V/K$ a temperatura ambiente ($25^\circ C$) e, entre $-300 \mu V/K$ e $-225 \mu V/K$ a temperaturas próximas a $800^\circ C$ [107][47][57].

O aumento do coeficiente Seebeck em módulo com o aumento de temperatura para o CMO dopado caracteriza um comportamento de condução elétrica metálica [108], [109]. Em contrapartida, quando o coeficiente Seebeck sofre um decréscimo em seu valor com o aumento da temperatura, ocorre uma condução não-metálica [75], [110].

3.6.1.4. Condutividade térmica

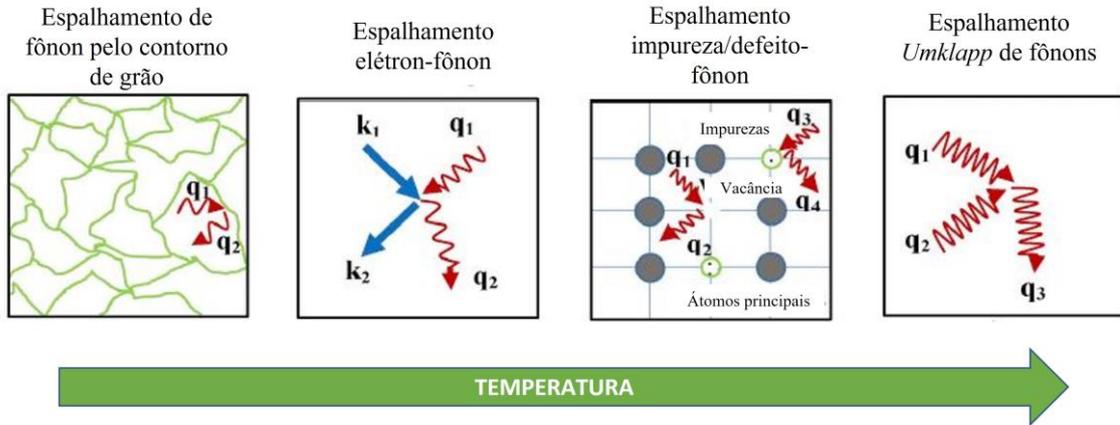
A condutividade térmica do CMO é dominada pela condutividade térmica da rede, ou seja, a que ocorre por meio de fônons. Diversos estudos experimentais comprovam que a transferência de calor por meio de fônons é o mecanismo dominante na condução térmica das manganitas [111], [112].

A condutividade térmica sofre um decréscimo com o aumento da temperatura por causa do aumento da quantidade de fônons, que provocam o aumento da probabilidade de colisão entre eles. O espalhamento a altas temperaturas ocorre devido as interações entre os fônons, denominado “*Umklapp*”, sendo que o mecanismo de espalhamento atuante a baixas temperaturas ocorre pelo contorno de grão e concentração de defeitos pontuais [63], [113].

A presença de poros pode ocasionar uma queda nos valores de condutividade térmica (κ) pelo fato da condutividade térmica do ar ser de $0,026 W/mK$. Assim, quanto maior a quantidade de poros, menor será o valor de condutividade térmica do material [31], pois o processo de espalhamento de fônons provocado pelos poros é responsável pelo encurtamento do livre caminho médio de fônons, o que provoca prejuízo no processo de condutividade térmica [29]. A influência dos poros na condutividade térmica não depende apenas do volume, mas, também da distribuição, forma e orientação. Assim, trabalhos que abrangem a criação de

modelos capazes de levar em conta estes fatores vêm sendo desenvolvidos [114]. A Figura 17 mostra os mecanismos de espalhamento dominantes com o aumento da temperatura.

Figura 17 – Modos de espalhamentos de fônons dominantes com o aumento da temperatura.

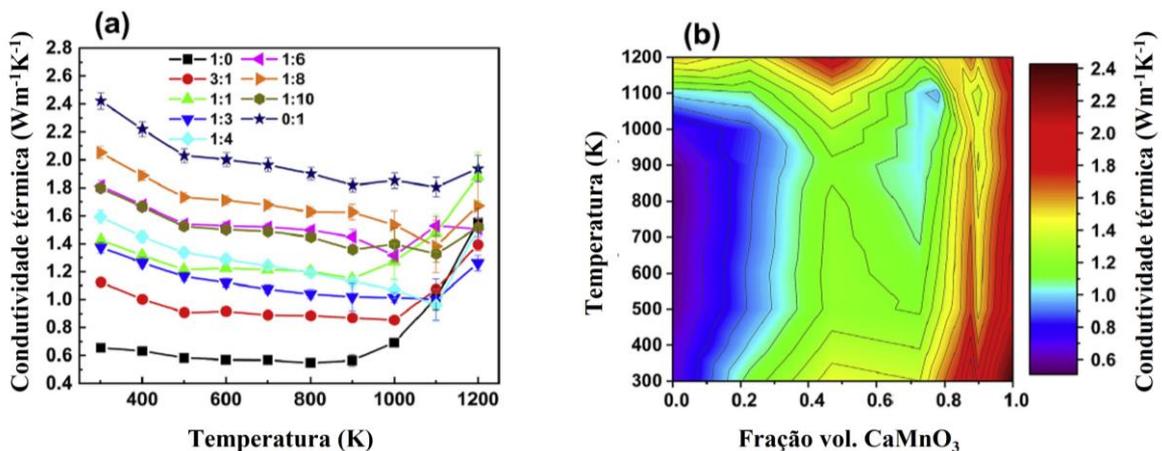


Fonte: Adaptado [115].

A presença de fases secundárias também pode contribuir para o decréscimo da condutividade térmica, principalmente quando essa possui uma estrutura cristalina mais complexa que a fase principal [116]. A presença da fase secundária CaMn_2O_4 (marokita) possui uma menor condutividade térmica do que o CaMnO_3 , conforme apresentado na Figura 18, na qual a relação é dada por $(\text{CaMn}_2\text{O}_4:\text{CaMnO}_3)$. Para maiores proporções de CMO tem-se valores maiores de condutividade térmica e vice-versa [117].

A diminuição do tamanho de grão contribui com o aumento da área de contorno de grão que culmina com o aumento do espalhamento dos fônons e, conseqüentemente ocasiona a diminuição da condutividade térmica [32], [118].

Figura 18 – Valores de condutividade térmica com a variação da quantidade de CaMnO_3 .



Fonte: [117].

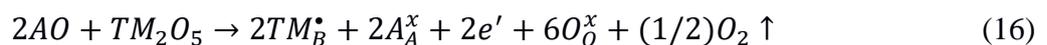
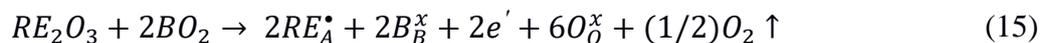
A condutividade térmica consiste em duas componentes: a condutividade térmica eletrônica (κ_e) e a condutividade térmica de rede (κ_l). A componente de condutividade térmica eletrônica sofre um aumento com a dopagem devido ao aumento dos portadores de carga [119]. A grande diferença de massa entre dopantes terra-rara e o sítio A do CMO provocam uma redução da condutividade térmica de rede [67].

Em relação à condutividade térmica (κ), o CMO possui valores relativamente baixos que variam entre 4,0 W/mK e 7,0 W/m.K à temperatura ambiente [107][47][45]. Estes valores são fortemente influenciados por fatores ligados a estrutura cristalina, porosidade, distorção de rede e tamanho de grão.

3.6.1.5. Dopagens

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

As dopagens da manganita CaMnO_3 têm sido estudadas de diversas maneiras. A dopagem é uma das formas encontradas para melhoria das propriedades termoelétricas deste óxido. Assim, estudos com dopagens do sítio A, do sítio B e simultaneamente em ambos os sítios, tem apresentado resultados promissores. A dopagem resulta em modificações na estrutura cristalina, no coeficiente Seebeck, na condutividade elétrica e térmica, e por isso, essa vertente tem sido amplamente investigada, em busca de maximizar a conversão termoelétrica [81]. Para materiais dopados utiliza-se a notação de Kröger-Vink, conforme mostrado pelas equações 15 e 16, representando a dopagem no sítio A e no sítio B, respectivamente:



Em que RE são íons de elementos terra-rara trivalentes, A e B correspondem ao cátion ocupante do sítio A e B, respectivamente e TM representa íon de metais de transição pentavalentes.

As dopagens feitas em apenas um dos sítios tem sido as que apresentaram melhorias mais significativas nos parâmetros termoelétricos, porém, ainda se tem uma gama muito grande de combinação de elementos para teste. Com a dopagem de ambos os sítios, A e B, se busca a melhoria de Figura de Mérito (ZT), condição necessária para a obtenção de um termoelétrico promissor. Assim, ao integrar ambas as dopagens, há a expectativa de serem alcançados valores de ZT comercialmente viáveis ($ZT \geq 1$).

A dopagem do CMO em diversos estudos provoca uma diminuição do valor em módulo do coeficiente Seebeck, isso ocorre devido à introdução de íons de maior valência do que aqueles que ocupam a estrutura originalmente, que contribuem para o aumento da concentração de portadores de carga e do íon Mn^{3+} na matriz Mn^{4+} . Apesar do CMO dopado apresentar menores valores de coeficiente Seebeck do que o CMO puro, os valores têm uma relação de crescimento, em módulo, do valor com o aumento da temperatura, o que ocorre de maneira contrária para o CMO não dopado. A altas temperaturas, o valor do coeficiente Seebeck tende a sofrer um processo de linearização devido a saturação, não sendo mais dependente da temperatura. De acordo com o modelo proposto por Heikes e Marsh, a altas temperaturas, ou seja, quando $k_B T \gg E_s$, o valor do coeficiente Seebeck alcança uma constante dada pela Equação 17 [120].

$$S = - \left(\frac{k_B}{e} \right) \ln \left(\frac{3 - p - x}{p - 1 + x} \right) \quad (17)$$

Em que p é o número médio de elétrons no nível e_g por íon Mn^{3+} e x representa a concentração de elétrons.

A condutividade térmica do CMO dopado sofre um decréscimo com a introdução de dopantes devido ao espalhamento de fônons provocado por íons de maior peso e raio atômico. Além disso, a porosidade, um parâmetro relacionado com a etapa de sintetização do material, é outro fator que está relacionado a diminuição da condutividade térmica.

A condutividade elétrica do CMO tem a tendência a aumentar com a dopagem devido ao aumento da relação Mn^{3+}/Mn^{4+} , que ocasiona um aumento da ocorrência do mecanismo *hopping* [79], além disso, tem-se a contribuição do aumento das vacâncias de oxigênio [121]. O aumento dos íons Mn^{3+} contribui para a diminuição da energia de ativação necessária para que o mecanismo de condução aconteça [75].

É importante ressaltar que o teor de dopagem possui um certo limite, pois, o aumento da concentração de portadores de carga está atrelado a introdução de centros de espalhamento, ou seja, a partir de um determinado teor de dopagem os valores de condutividade elétrica podem sofrer um decréscimo devido a atuação acentuada de mecanismos de espalhamento [122].

A condutividade elétrica também é dependente de fatores microestruturais, como o tamanho de grão e densificação das amostras, além disso, de fatores de outra natureza como a distorção de rede. Amostras porosas e com tamanho de grãos reduzidos apresentam barreiras para condução elétrica no CMO, conforme relatado em estudos anteriores [123], [124].

As distorções de rede também são responsáveis por alterações nos valores de condutividade elétrica. Para o octaedro $(\text{MnO}_6)^{6-}$ do CMO, quanto mais simétrico ele se encontra mais facilmente os portadores de carga conseguem se movimentar ao longo da rede cristalina, aumentando assim os valores de condutividade elétrica [125], [126].

Outro fato decorrente da dopagem do CMO a ser destacado é o aparecimento de transição de comportamento metálico-semicondutor quando são adicionados determinados tipos de dopantes ao material. A linearidade entre $\ln(\sigma T)$ e $1000/T$ permite a identificação dos intervalos em que a condução ocorre pelo mecanismo *small polaron*, permitindo a identificação da transição do comportamento semicondutor-condutor [120][89]. O mecanismo responsável por essa transição denominado de *charge ordering* (CO) ocorre a baixas temperaturas [120][127]. O mecanismo de *charge ordering* ocorre devido às interações interatômicas coulombianas que provocam a localização dos portadores de carga em determinados íons para que haja a formação de rede regular. Essa localização de elétrons móveis no orbital *d* do íon de manganês provocam um aumento da resistividade elétrica.

Os valores de Figura de Mérito (ZT) apresentados pela cerâmica CMO variam de 0,004 a 0,075 à 600 °C [107][47][45][57]. Como mencionado anteriormente (tópico 3.5), o valor de ZT é fortemente dependente dos valores de coeficiente Seebeck e , também dos valores de condutividade térmica. Esta última possui grande importância, pois é devido aos baixos valores de condutividade que se estabelece um alto gradiente de temperatura, imprescindível para que ocorra conversão termoelétrica eficiente [56].

Nem sempre maiores valores de concentração de dopantes é o caminho ideal para a melhoria de ZT, no caso de íons dopantes terras-raras, a concentração de dopantes em torno de 0,10-0,12 tem apresentado os maiores valores de ZT para esse grupo de elementos [128]. Em um estudo feito para avaliar o efeito da dopagem no sítio A com praseodímio (Pr), neodímio

(Nd) e samário (Sm), foi observado que a dopagem com elementos de raio iônico superior ao do íon cálcio (Ca) favorece o aumento do Fator de Potência [129].

A dopagem do sítio A do CaMnO_3 com samário (Sm), a $800\text{ }^\circ\text{C}$, 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 [79].

A dopagem do sítio B com tungstênio (W) proporciona a obtenção de valores de ZT igual a 0,15 para temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$, 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 [75].

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 [125]. A codopagem com bismuto (Bi) e nióbio (Nb) na proporção de $x=y= 0,04$ em mol, nos sítios A e B respectivamente, alcançaram melhorias no ZT, o valor obtido foi de 0,10 e consiste em um dos melhores resultados de codopagem encontrado [45]. Os valores de ZT para o CMO dopado são variados de acordo com o dopante e o seu teor de dopagem.

A forma de dopagem mais utilizada na literatura é por meio da variação do teor de dopagem [120][125], em alguns casos envolvendo a codopagem [67][124], e neste último caso, em alguns estudos variando apenas o teor de um dos dopantes [32][130], os valores de ZT a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (ZT_{600}) encontram-se entre 0,02 e 0,24 para os casos anteriormente relatados. Em alguns estudos ocorre a variação do tipo de dopante utilizado, atingindo valores de ZT_{600} de 0,15 a 0,20 [106][131]. Existem estudos em que também é feita a avaliação dos valores de ZT em função da deficiência de Ca no sítio A, sendo neste caso registrado valores de ZT_{600} iguais a 0,19 [132].

3.6.1.6. Rotas de Síntese

A rota mais comumente utilizada para a produção do CMO é a reação por estado sólido. Simultaneamente, diversos estudos sobre diferentes tipos de rota de síntese têm sido realizados na tentativa de aumentar os valores de ZT, envolvendo a comparação entre amostras obtidas por reação em estado sólido e outros obtidos pelos mais variados tipos de rota química, como secagem por pulverização [133], rota cítrica [134] e co-precipitação [67][135]. Nesses casos,

os melhores valores de ZT foram obtidos para materiais obtidos por rotas químicas, atingindo valores de ZT_{600} entre 0,02 e 0,15 [135]. Há um estudo de comparação do CMO obtido pela combinação de duas rotas de síntese, por meio de reação estado sólido e fase gasosa, com variação do tamanho de partículas formadas na etapa de síntese, atingindo valor de ZT_{600} igual a 0,08 [82].

Um estudo com variação do tempo de moagem após a calcinação do pó, ocasionou a redução do tamanho de partícula, sendo o melhor valor obtido para ZT_{600} igual a 0,10 referente ao tempo de moagem de 6h, a partir do qual não há mais uma grande alteração nos valores de resistividade elétrica [136].

Observa-se, portanto, que dentre os mais variados estudos de dopagens, associados à distintas metodologias de síntese e processamento de cerâmicas de CMO, diversos valores de Fator de Potência e de ZT têm sido reportados, uma vez que são parâmetros que quantificam a eficiência de conversão termoelétrica, sendo sobretudo quantificadores da qualidade da cerâmica produzida. Desta forma, torna-se necessário avaliar de forma independente cada um dos parâmetros termoelétricos para o entendimento de como cada um deles se comportam dentro das variadas condições de síntese e ensaios. Assim, estudos ainda são necessários, visto que não foram atingidos os valores aceitáveis para utilizações práticas, sendo que este deve ser de $ZT > 1$ [123].

3.7. Síntese pelo Método de Pechini modificado

Por várias décadas vários métodos de sínteses foram estudados para a produção das perovskitas óxidas, sendo o mais comumente utilizado o método tradicional por reação em estado sólido [137]. Porém, as rotas químicas passaram a se destacar na obtenção de materiais inorgânicos [138].

Por meio da síntese química tem-se um melhor controle da estequiometria além de redução da temperatura de síntese do material [139]. O método de Pechini é um desses métodos químicos que apresenta várias modificações sendo denominado de Método de Pechini modificado quando isto ocorre.

O Método de Pechini baseia-se na capacidade de ácidos orgânicos em formarem um ácido polibásico com diversos cátions. Quelar consiste na formação de complexos em formato de anel ao redor de cátions metálicos em solução. Geralmente são utilizados como agentes quelantes o EDTA ou o ácido cítrico. Os grupos carboxila são os responsáveis pela quelação

dos íons metálicos que permanecem distribuídos homogeneamente na rede polimérica [140]. O ácido nítrico pode ser utilizado como solvente de materiais precursores como óxidos e cloretos [141].

No Método de Pechini, o tamanho de partícula é muito influenciado pela temperatura de síntese, dessa forma, quanto mais alta é a temperatura utilizada maior será o valor do tamanho de partícula [142].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós cerâmicos à base de CaMnO_3 (CMO), puros e dopados, foram sintetizados por um método químico que foi chamado de *Pechini modificado*. As modificações em relação ao método de Pechini tradicional foram a utilização de precursores óxidos em solução de ácido nítrico e cítrico para a quelação, e a não realização da etapa de polimerização utilizando um poliálcool, como o etileno glicol. Trata-se de uma rota bastante simplificada, desenvolvida neste trabalho para que pudesse favorecer a homogeneidade química, mas que também fosse economicamente viável em comparação com as dispendiosas rotas químicas tradicionais. Além disso, o uso desse método também teve como objetivo a uniformização do tamanho de partículas, buscando verificar se haveria melhorias nos valores das propriedades termoelétricas do CMO.

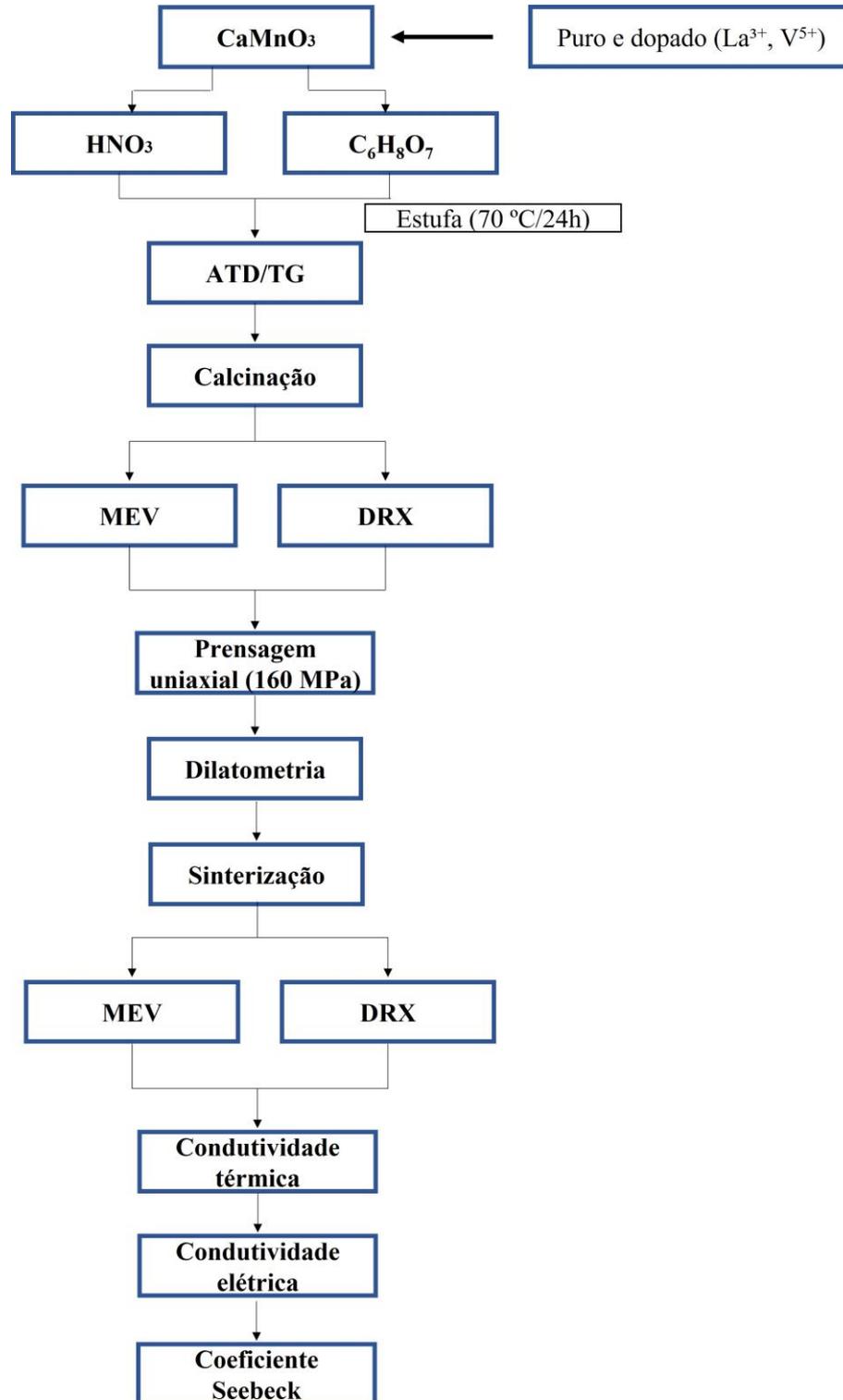
Os pós dopados foram produzidos substituindo em parte o Ca^{2+} , no sítio A, pelo íon La^{3+} , atuando como doador de elétrons. A produção de pós dopados por meio da substituição no sítio B pelo íon V^{5+} , a princípio ocupado pelo íon $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, faz com que os íons V^{5+} , também sejam classificados como doadores de elétrons. Desta forma, as composições produzidas foram as seguintes: CaMnO_3 (CMO), $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ (CMO-La) e $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$ (CMO-V).

As porcentagens de La^{3+} e V^{5+} adotadas foram definidas em função da prévia análise feita por meio da revisão de literatura para o V^{5+} e La^{3+} [32], [120], [128], [143], e [125] e também em trabalho desenvolvido anteriormente no Mestrado para o La^{3+} .

A proposta diferencial no trabalho foi a obtenção cerâmicas à base de CMO pura e dopada por rota química com variação do tempo de sinterização e modificação de atmosfera ou temperatura de sinterização para a amostra com as propriedades termoelétricas mais promissoras.

Na Figura 19 é apresentado um fluxograma com as etapas do procedimento experimental para a produção e caracterização das cerâmicas CMO pura e dopadas.

Figura 19 – Fluxograma do procedimento experimental utilizado para a obtenção e caracterização das cerâmicas de CMO pura e dopadas.



Fonte: autora.

4.1. Síntese dos pós

A preparação das composições foi feita por meio da síntese por método químico Pechini modificado, onde foram utilizados como reagentes o carbonato de cálcio (CaCO_3 , Impex, 99%) e óxido de manganês (MnO , Sigma Aldrich, 99%). Os dopantes utilizados foram provenientes do óxido de lantânio (La_2O_3 , Sigma Aldrich, 99%) e óxido de vanádio (V_2O_5 , Sigma Aldrich, 98,0%). A proporção molar foi adotada a obtida por meio da própria fórmula de cada composição, ou seja, CaMnO_3 (CMO), $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ (CMO-La) e $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$ (CMO-V).

A pesagem dos precursores e dos dopantes foi feita em balança analítica com precisão de 0,1 mg, na qual os valores de cada reagente foram previamente calculados para a obtenção de cada uma das composições. Em um béquer foi colocado 25 mL de ácido cítrico [2,5 M] ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Dinâmica, 99%) sob o aquecimento de 70 °C, em seguida, foi adicionado CaCO_3 e iniciou-se a agitação da solução. Em outro béquer foi adicionado 10 mL de ácido nítrico [6 M] (HNO_3 , Synth, 65%) a 70 °C, posteriormente foi adicionado o MnO , seguido pela agitação da solução. Ambos os béqueres foram mantidos na placa de aquecimento sob agitação até a completa solubilização dos precursores. Os dois reagentes em solução foram transferidos para um béquer único e mantido a 70 °C sob agitação até que fosse produzida uma coloração amarela clara e não fosse observada nenhuma partícula em suspensão. Em média, o tempo registrado para esse processo foi de 1 h. Para a composição CMO-La, foram seguidos os mesmos passos para a dissolução do CaCO_3 e do MnO , com uma etapa a mais referente a dissolução do La_2O_3 . Em um béquer foi adicionado 10 mL de ácido nítrico [6M] (HNO_3 , Synth, 65%) e aquecido a 70 °C, onde foi acrescentado o La_2O_3 . Após a sua completa dissolução foram misturados em um único béquer os três reagentes em solução, que foi mantida a 70 °C e em agitação térmica até a homogeneização da solução e obtenção de cor amarelada. O tempo médio para esse procedimento foi de 1,5 h. A composição de CMO-V foi obtida da mesma forma que a composição CMO-La, porém, substituindo o reagente La_2O_3 por V_2O_5 e adicionando-se mais 10 mL de ácido cítrico [2,5 M].

A mistura das soluções referente a cada composição foi transferida dos béqueres para um prato protegido com filme plástico. Em seguida, a solução foi seca em estufa a 70 °C por um período de 24 horas. Após a secagem, o pó resultante foi retirado do filme plástico com o auxílio de espátula e foi transferido para um cadinho de porcelana e, posteriormente, calcinado utilizando um forno resistivo elétrico convencional ao ar. Os pós de CMO-La e CMO-V foram

calcinados a 800 °C, durante 3 horas, a uma taxa de 10 °C/min. A composição pura, CMO, foi primeiramente pré-calcinada a 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min durante 30 minutos. Essa etapa de pré-calcinação foi adotada para a composição pura devido à obtenção de um pó mais homogêneo e rico na fase de interesse (CMO), para as demais composições obteve-se uma maior quantificação da fase CMO sem a necessidade dessa etapa. Após ser resfriado, o pó foi macerado utilizando almofariz e pistilo de porcelana por cerca de 30 minutos para a homogeneização da mistura e em seguida, foi calcinado a 800 °C durante 3 h. Os pós calcinados puros e dopados, foram desaglomerados em almofariz e pistilo de porcelana por cerca de 5 minutos. Após esse processo de desaglomeração, os pós foram armazenados, para serem posteriormente prensados em forma de pastilhas.

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

Os pós não calcinados de cada uma das composições, CMO e CMO-La e CMO-V foram submetidos à análise térmica diferencial (ATD) e à análise termogravimétrica (TG) para a verificação da ocorrência de eventos endotérmicos e exotérmicos. Esses eventos podem estar associados à perda de água de hidratação, liberação de gases, processos de transição de fase, os quais estão associados ao aumento de temperatura. A atmosfera adotada nas análises foi ao ar devido as demais etapas posteriores, calcinação e sinterização, serem realizadas na mesma atmosfera.

Para a obtenção dos resultados referentes a análise térmica foi utilizado o equipamento Netzsch, modelo STA-409, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, entre 25 °C e 1200 °C, em fluxo de ar (80% Nitrogênio/20% Oxigênio). Os resultados obtidos na análise térmica foram utilizados na determinação das temperaturas de calcinação.

4.3. Caracterizações dos pós

4.3.1. Difratomia de raios-X (DRX)

Os pós calcinados foram submetidos à análise por Difratomia de Raios-X (DRX) para identificação e quantificação das fases cristalinas presentes, auxiliado pelo aplicativo *XPert*

High Score Plus e com o suporte da biblioteca de dados PDF-2 (Powder Diffraction File). A radiação utilizada na realização da medida foi Cu- α , corrente de 40 mA e tensão de 40 kV aplicada ao filamento do tubo de raios-X. A varredura foi de 20° a 90°, com um passo de 0,02° e tempo de contagem de 1,0 s. O modelo de equipamento utilizado nas medidas foi o P'Analytical X'Expert PRO.

O método de Rietveld [144] foi utilizado para fazer o refinamento do difratograma dos pós baseado no método dos mínimos quadrados. Em seguida, foram realizadas as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) auxiliada por EDS (espectroscopia de energia dispersiva).

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A observação dos pós calcinados de cada uma das composições foi feita por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi da marca Phenom-World, modelo Phenom ProX, utilizando um detector de elétrons retro-espalhados (BSD). As micrografias geradas após essas análises de pós foram utilizadas para determinação de tamanho de partícula, respectivamente, com o auxílio do aplicativo *ImageJ* [145]. Dessa forma, foram calculados os valores médios e o desvio padrão referentes a estas medidas.

Em conjunto com a análise de MEV, foi realizada a microanálise química por meio da técnica Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), utilizando o equipamento da mesma marca do MEV. Foi realizada a quantificação de 5 regiões diferentes em cada um dos pós, o que possibilitou a quantificação de cada um dos elementos químicos presentes.

4.4. Dilatometria

A análise dilatométrica foi realizada na pastilha à verde para cada composição. O equipamento utilizado foi Netzsch DIL 402PC. As condições utilizadas no ensaio foram atmosfera ao ar, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, até a temperatura de 1300 °C para as composições CMO, CMO-La e CMO-V.

A variação dimensional das amostras foi verificada em função do aumento da temperatura. A determinação da temperatura ideal de sinterização para cada composição foi

feita com base na maior taxa de retração obtida na análise dilatométrica ou empiricamente, de forma a garantir a máxima densificação do material.

4.5. Prensagem e sinterização de amostras

Os pós referentes a cada uma das composições pura e dopadas, ou seja, CMO, CMO-La e CMO-V, foram prensados uniaxialmente em molde cilíndrico de aço sob uma pressão de 160 MPa. As pastilhas foram produzidas com diâmetro de aproximadamente 12 mm e espessura de 2 mm. As pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização em forno tubular elétrico resistivo, ao ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante períodos de sinterização que foram definidos em 1 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h.

Foram sinterizadas 3 amostras de CMO-La no patamar de 3 horas em condições diferenciadas das citadas anteriormente, sendo estas: sinterização ao ar à 100 °C acima da temperatura de sinterização adotada anteriormente para verificação da influência do aumento da temperatura de sinterização, sinterização em atmosfera de oxigênio (O₂ – 50 mL/min) e sinterização em atmosfera redutora (10% vol H₂/N₂ – 50 mL/min). A escolha dessa composição para alteração de parâmetros de sinterização foi devido aos melhores valores de propriedades termoelétricas obtidas para o CMO-La com o intuito de analisar se haveriam alterações ou melhorias nos valores de ZT.

Para a caracterização microestrutural, de condutividade térmica e de determinação do coeficiente Seebeck, as amostras foram mantidas na forma de discos. Para a realização da medida de condutividade elétrica, as pastilhas foram cortadas no formato de palito com dimensões de aproximadamente 10 mm x 3 mm x 2 mm, utilizando uma máquina de corte com disco diamantado de baixa rotação.

4.6. Caracterizações das amostras

4.6.1. Difratomia de raios-X (DRX)

As amostras sinterizadas foram submetidas à análise por Difratomia de Raios-X (DRX) para identificação e quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras, com o auxílio do aplicativo *XPert High Score Plus* e com o suporte da biblioteca de dados PDF-2

(Powder Diffraction File). A radiação utilizada na realização da medida foi Cu- $k\alpha$, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV aplicada ao filamento do tubo de raios-X. A varredura foi feita no intervalo de 20° a 90°, com um passo de 0,02° e tempo de contagem de 1,0 s. O modelo de equipamento utilizado nas medidas foi P'Analytical X'Expert PRO.

Por meio do refinamento dos difratogramas foi possível a obtenção dos parâmetros de rede da estrutura cristalina para os pós e as pastilhas. Estes dados foram utilizados para o cálculo do volume da célula unitária e a partir da Equação 18 foi determinada a densidade teórica das composições.

$$DT = \frac{n_a \sum_i a_i A_i}{V_c N_A} \quad (18)$$

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 molar de cada elemento [g/mol], V_c é o volume da célula unitária [cm³] e N_A é o número de Avogadro [átomos/mol].

No processo de refinamento dos difratogramas foi utilizado o método de Rietveld [144], o qual leva em consideração o método dos mínimos quadrados para a sobreposição dos padrões de difração teóricos da forma mais próxima possível aos dos perfis obtidos experimentalmente, por meio dos difratogramas em análise.

4.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A observação das superfícies das pastilhas sinterizadas de cada uma das composições foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi da marca Phenom-World, modelo Phenom ProX, utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSD). As micrografias geradas após as análises das amostras foram utilizadas para determinação de tamanho de grão, com o auxílio do aplicativo *ImageJ* [145]. Em seguida, foram calculados os valores médios e o desvio padrão do tamanho dos grãos referentes a cada amostra.

Em conjunto com a análise de MEV, foi realizada a microanálise química por meio da técnica Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), utilizando o equipamento da marca Phenom-World, modelo Phenom ProX, com a análise em 5 regiões diferentes em cada uma das

amostras, o que possibilitou a quantificação de cada um dos elementos químicos presentes nas amostras sinterizadas.

4.6.3. Densidade geométrica e densidade aparente

A densidade geométrica das pastilhas, à verde e sinterizada, foi determinada a partir das medidas de suas dimensões e de suas massas. As dimensões foram registradas utilizando um paquímetro com precisão de 0,02 mm e as massas foram medidas por meio de uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Para a determinação da densidade geométrica foi empregada a Equação 19.

$$\rho_{verde} = \frac{m}{V} \quad (19)$$

Em que ρ_{verde} é densidade à verde [g/cm³], m é a massa [g] e V é o volume [cm³] da amostra.

O valor das densidades aparentes das amostras sinterizadas foi obtido por meio do Princípio de Arquimedes, segundo a norma ASTM C-20-00 [146]. Os cálculos das densidades foram feitos em consonância com a Equação 20.

$$\rho_{apar} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_l \quad (20)$$

Em que ρ_{apar} é a densidade aparente (princípio de Arquimedes) [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 a uma determinada temperatura [g/cm³].

A porosidade aparente das amostras sinterizadas foram calculadas pelo Princípio de Arquimedes, segundo a Norma ASTM C-20-00. O cálculo de porosidade aparente foi feito a partir da Equação 21.

$$P_a (\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \cdot 100\% \quad (21)$$

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

Os valores de densidades relativas, tanto para as amostras à verde quanto para as amostras sinterizadas de cada uma das composições, foram calculados com base nas densidades teóricas (DT) que foram determinadas a partir dos parâmetros de rede das amostras sinterizadas, obtidos por meio do refinamento da difratometria de raios-X (DRX), conforme mostrado na seção 5.6 e Tabela 3.

4.6.4. Condutividade térmica

A medida de condutividade térmica foi realizada por meio da técnica de laser pulsado, na faixa de temperatura compreendida entre 25 °C e 600 °C em atmosfera de N₂, o equipamento utilizado foi o LFA 457 – Netzsch (*Laser Flash Apparatus*).

Antes da realização do ensaio, as faces das amostras foram recobertas com tinta de grafite para que adquirissem comportamento de um “corpo negro”, ou seja, para que toda a radiação incidente fosse absorvida pela superfície das amostras. Os resultados obtidos foram os valores de difusividade térmica, as quais foram registrados em intervalos de 50 °C. Com estes valores, combinados com os valores de densidade de cada uma das composições, anteriormente determinadas (seção 4.6.1) e dos valores de calor específico das amostras, foram calculados os valores de condutividade térmica (vide Equação 10).

A medida de difusividade térmica das amostras foi feita com base no modelo matemático de Cape-Lehman com correção de pulso, nesse caso a condução de calor é considerada na direção axial e radial da amostra em formato cilíndrico, levando-se em conta os efeitos de radiação de superfície [49]. A contribuição dos mecanismos de condução por fônons e por elétrons, ou seja, as componentes κ_l e κ_e da condutividade térmica, foram determinadas a partir das Equações 7, 8 e 9.

Na literatura já foi realizado uma estimativa para a incerteza das medidas obtidas por este método sendo de 3 % para a difusividade térmica e de 5 a 7 % para o calor específico e, portanto, para a determinação de condutividade térmica "direta" para uma ampla gama de materiais [147].

4.7. Caracterizações elétricas

4.7.1. Coeficiente Seebeck

As amostras em forma de discos foram utilizadas para a realização das medidas de coeficiente Seebeck as quais foram feitas no equipamento SB01, da marca WT Indústria. O ensaio foi conduzido entre a temperatura ambiente e 600 °C, ao ar, sendo mantida uma diferença de 10 °C entre as extremidades dos discos, com taxa de aquecimento de 1 °C/min. Durante o ensaio foram medidos os valores da diferença de potencial elétrico em função da temperatura e com o uso da Equação 1 foram calculados os valores dos coeficientes Seebeck.

4.7.2. Condutividade elétrica

As amostras, em forma de palito, foram submetidas às medidas de resistência elétrica DC em 4 pontos (esquemática da medida ilustrada na Figura 9). O ensaio foi realizado ao ar, desde a temperatura ambiente até 600 °C. A taxa de aquecimento adotado foi a mesma do ensaio de coeficiente Seebeck, de 1 °C/min. O equipamento utilizado na medida foi o SB01-WT Indústria. A partir da obtenção dos resultados de resistência elétrica, foram feitos os cálculos de condutividade elétrica utilizando a Equação 11.

A obtenção dos valores de energia de ativação das amostras foi feita por meio da linearização da Equação 13, dentro do intervalo correspondente a condução por *small polaron* ativado por *hopping* para vizinhos próximos.

4.7.3. Determinação dos valores de Fator de Potência

Os valores de Fator de Potência foram calculados a partir dos valores de condutividade elétrica e coeficiente Seebeck, por meio da Equação 4.

4.7.4. Determinação dos valores de Figura de Mérito - ZT

A partir dos valores do coeficiente Seebeck, da condutividade elétrica e da condutividade térmica das cerâmicas, foram feitos os cálculos de ZT, utilizando a Equação 3 para avaliação das propriedades termoelétricas das amostras.

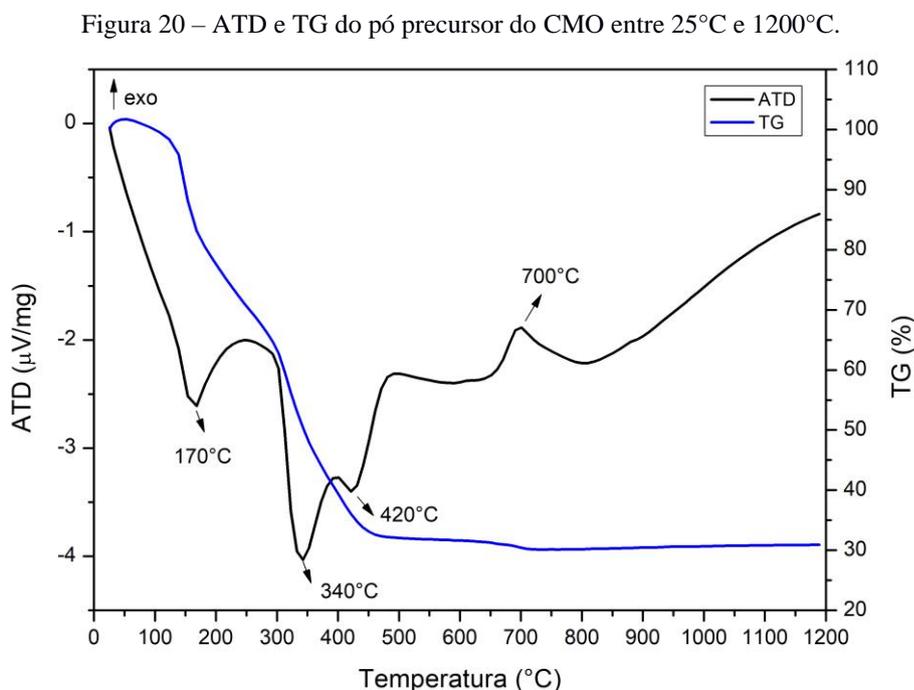
A partir da análise dos valores obtidos para Figura de Mérito, foi possível determinar quais amostras alcançaram os melhores valores de propriedades termoelétricas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica

5.1.1. ATD e TG dos pós não calcinados

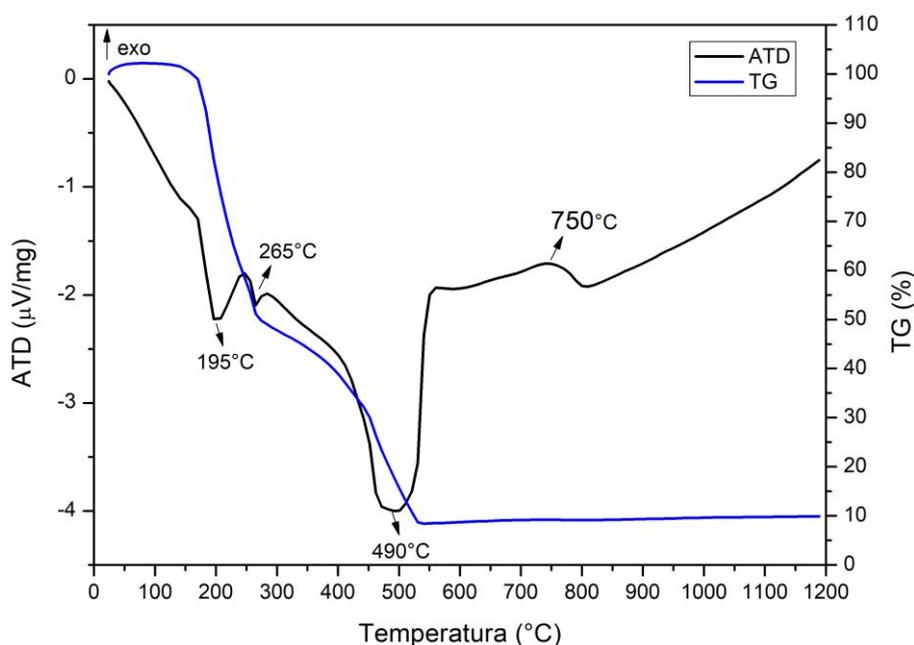
Na Figura 20 são apresentadas as curvas referentes às Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do pó CMO puro. A ocorrência do primeiro pico, a aproximadamente 170°C, deve-se a perda de água residual adsorvida e hidratada remanescente nos precursores e à decomposição e/ou evaporação do ácido cítrico e nítrico utilizados para solubilização dos precursores, caracterizando-se como um evento endotérmico [148],[149]–[151]. Ainda na curva TG, ocorre uma perda de massa de aproximadamente 20% o que indica a decomposição dos orgânicos. Os dois próximos picos endotérmicos estão relacionados a decomposição de citratos [148]. O próximo pico, que tem caráter exotérmico, aparece a uma temperatura de pico de 700°C e refere-se à formação do CMO [152]. Na curva de TG não há mudanças, pois, está ocorrendo apenas a cristalização da fase CMO.



Fonte: autora.

São apresentadas na Figura 21 as curvas referentes à ATD e TG da composição dopada CMO-La. O primeiro pico endotérmico na curva de ATD a aproximadamente 175 °C refere-se à decomposição dos ácidos cítrico e nítrico utilizados na dissolução dos precursores [153]. A curva de TG apresenta uma perda de massa de aproximadamente 20% referente a este evento. O próximo pico endotérmico refere-se à decomposição de citratos acompanhado de uma perda de massa na curva de TG. O próximo pico exotérmico, observado a 750 °C refere-se à formação da fase CMO-La.

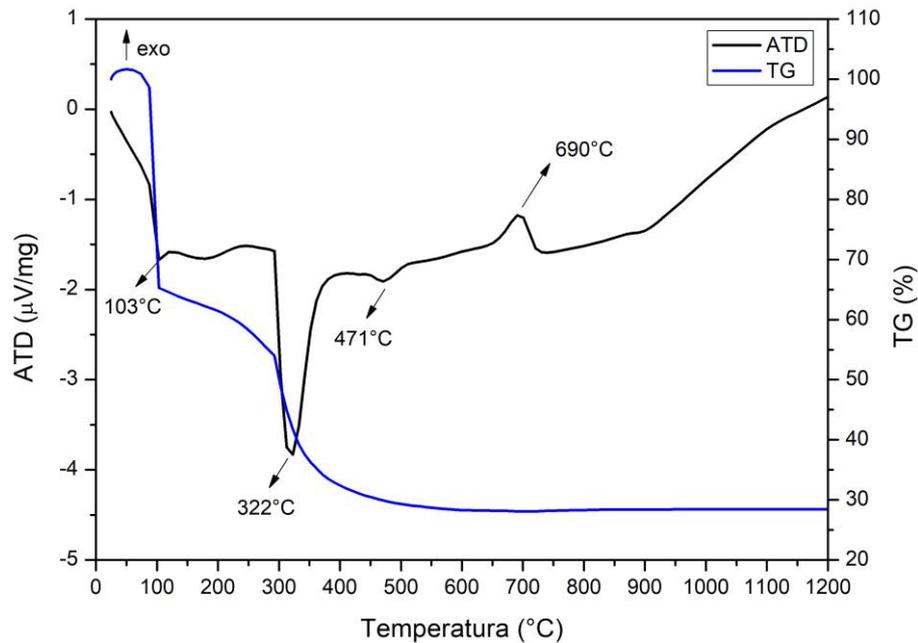
Figura 21 – ATD e TG da composição CMO-La entre 25°C e 1200°C.



Fonte: autora.

Na Figura 22 são apresentadas as curvas de ATD e TG da composição CMO-V. Os primeiros dois picos endotérmicos são referentes à decomposição dos resíduos orgânicos utilizados na produção da solução de CMO-V e de nitratos compostos pelos cátions dos reagentes [154]. A curva TG mostra uma perda de massa referente a este evento. Os dois próximos picos endotérmicos a 322 °C e 471 °C referem a decomposição de citratos, acompanhado de uma perda de massa na curva TG. O pico exotérmico a 690 °C refere-se à cristalização do CMO-V.

Figura 22 – ATD e TG da composição CMO-V entre 25°C e 1200°C.



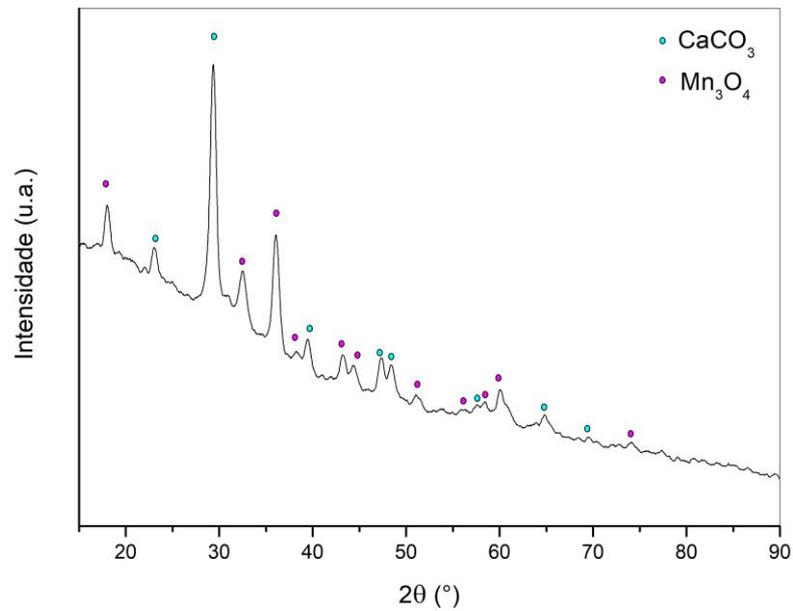
Fonte: autora.

Portanto, a partir dos resultados obtidos das análises térmicas, as temperaturas de calcinação para cada uma das composições, foram definidas como sendo 800 °C para as composições CMO, CMO-La e CMO-V. Na literatura a formação da fase CaMnO_3 se inicia a 700 °C, a partir dessa temperatura tem-se a preponderância da fase CMO [71].

5.2. Difratometria de raios-X dos pós calcinados

Na Figura 23 é apresentado o difratograma referente ao pó CMO calcinado a 550 °C (1ª calcinação), no qual são identificados o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o óxido de manganês (Mn_2O_3) correspondentes aos PDF-01-085-0849 e PDF-01-075-1560, respectivamente. Ambos figuram como precursores do CMO obtido após a 2ª calcinação (800 °C). A temperatura de 550 °C pode ser corroborada pela análise de ATD/TG mostrada na Figura 20, na qual já ocorreram todas as reações de liberação de orgânicos utilizados na síntese e de umidade.

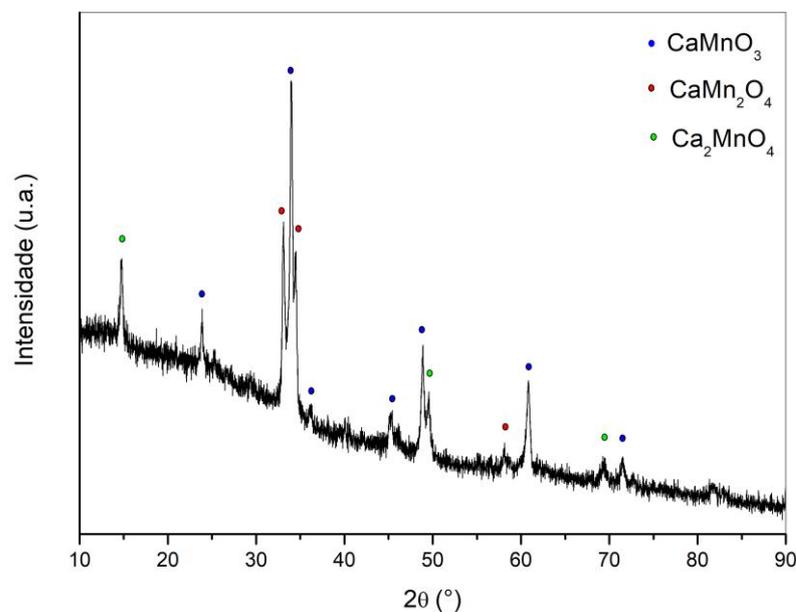
Figura 23 – Espectro de DRX da composição CMO calcinado a 550 °C.



Fonte: autora.

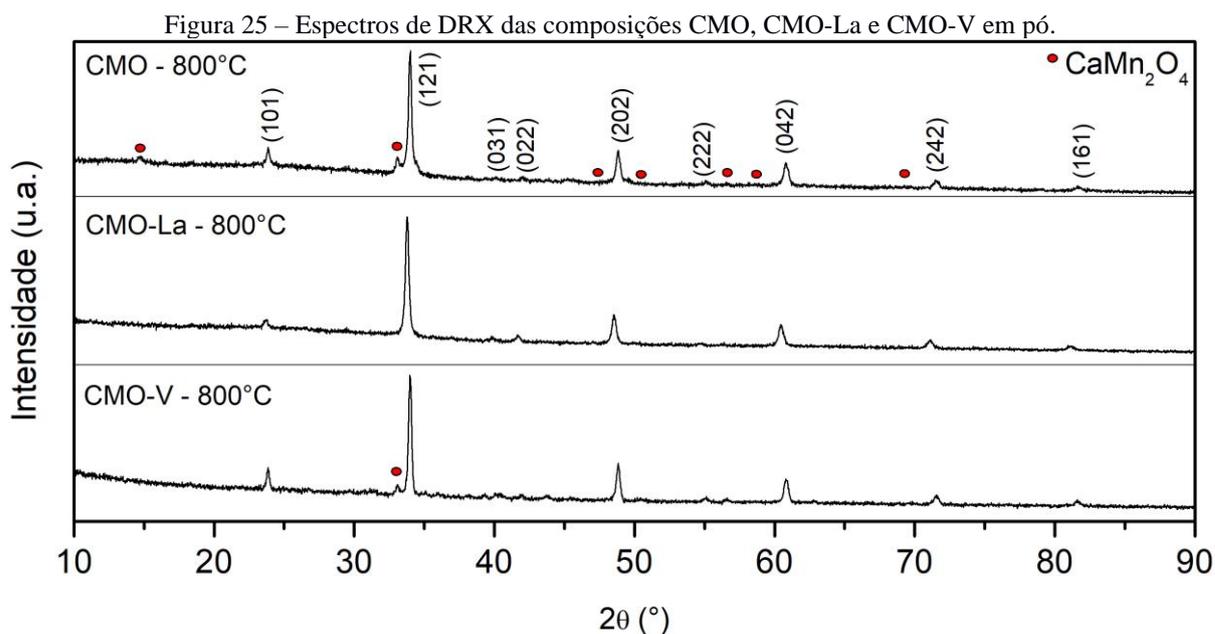
A Figura 24 apresenta o espectro de DRX do pó de CMO calcinado a 800 °C, indicando uma significativa quantidade de fases secundárias. Para a composição pura adotou-se duas calcinações devido a melhorias ocasionadas no pó, ou seja, foram obtidas menores quantidades de fases secundárias. Segundo a literatura o Mn₃O₄ é um composto mais estável do sistema MnO-CaO para obtenção do CMO [155]. Para as composições dopadas não foi adotada a pré-calcinação, devido à baixa concentração ou ausência da fase secundária conforme apresentado na Figura 25.

Figura 24 – Espectro de DRX da composição CMO calcinado a 800 °C.



Fonte: autora.

Na Figura 25 são apresentados os difratogramas dos pós calcinados das composições CMO (2ª calcinação), CMO-La e CMO-V, nos quais podem ser observadas variações na largura dos picos para cada uma das composições, esse fato é devido à distorção de rede em decorrência dos menores tamanhos de partículas, conforme indicado por Scherrer [156], [157]. É possível observar a presença dos picos referentes à fase CMO, e outros relativos à fase marokita (CaMn_2O_4) identificada pelo PDF-01-074-2293, cujo grupo espacial é o *Pmab*.

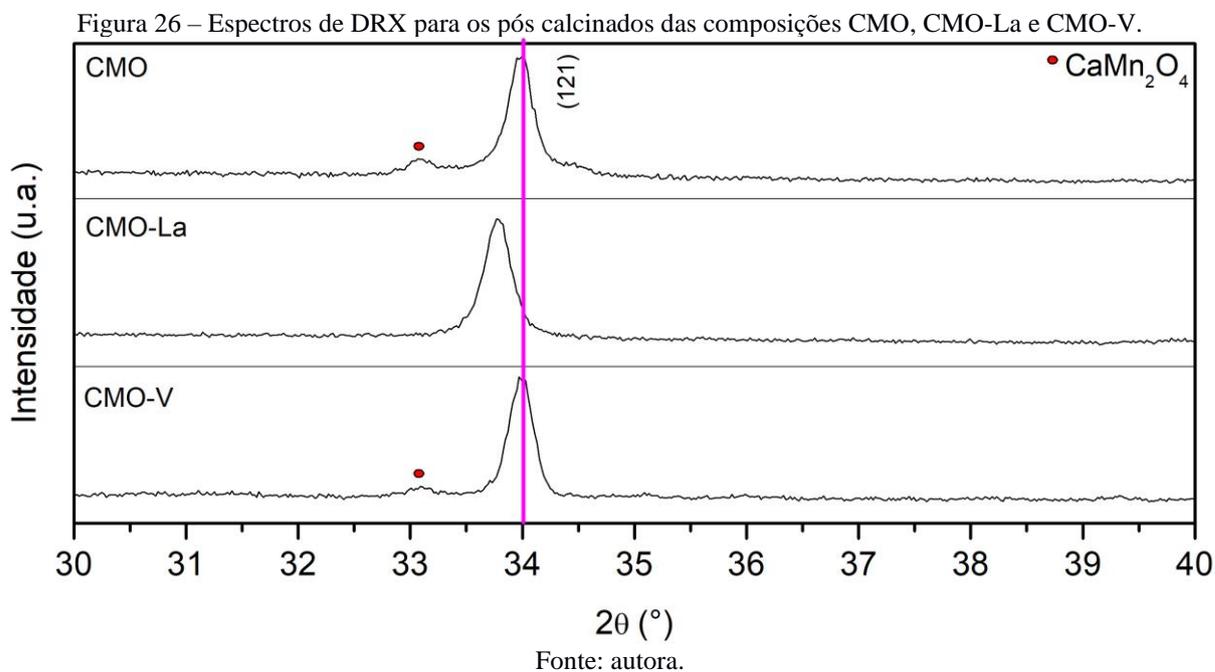


Fonte: autora.

Na literatura foi reportado o aparecimento de uma fase secundária, a marokita (CaMn_2O_4), conforme mencionado na Seção 3.6.1.1, esta fase independe do método de síntese adotado [67], [124]. Nos pós analisados, esta fase foi encontrada nos pós de CMO e CMO-V em pequena quantidade, evidenciando que a fase secundária é resultante de pequenos desvios estequiométricos da composição [87].

Uma visualização aumentada em uma parte dos difratogramas dos pós calcinados, mostrados na Figura 26, permite observar que ocorreu um deslocamento para a esquerda do pico localizado a 34° do pó da composição CMO-La em relação à composição CMO pura. Esse fenômeno foi provocado pela alteração dos parâmetros de rede da composição dopada, uma vez que, a introdução de novos elementos, no caso La^{3+} ($1,03 \text{ \AA}$ para $\text{NC}=6$) [143] ocasiona a distorção da rede cristalina da fase CMO. Além disso, a introdução do dopante La^{3+} ocasiona o aumento da concentração de Mn^{3+} [120], dessa forma, ocorre o aumento do volume da célula unitária devido ao maior raio iônico do Mn^{3+} em relação ao Mn^{4+} ocasionando modificações

nos parâmetros de rede que são evidenciados nos espectros de DRX. Destaca-se mais uma vez aqui a presença do pico principal da fase marokita para as composições CMO e CMO-V, localizado ao lado do pico da fase principal CMO.



Kim *et. al.* [143], também observou esta mudança na posição dos picos por meio da dopagem com adições de $0 < x < 0,1$ de Bi^{3+} ($1,17 \text{ \AA}$ para $\text{NC}=8$) na composição $\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ atribuídos a dopagem com íon de raio iônico maior que o original. Assim, como também estudado por Wang *et. al.* [158], a dopagem do sítio B com íon Er^{3+} , que possui raio iônico maior que o Mn^{3+} e Mn^{4+} , observou o mesmo deslocamento dos picos para valores de ângulos menores. Esta avaliação das distorções de rede é de especial relevância pois afeta os mecanismos de condução por *hopping* que serão discutidos em tópico posterior.

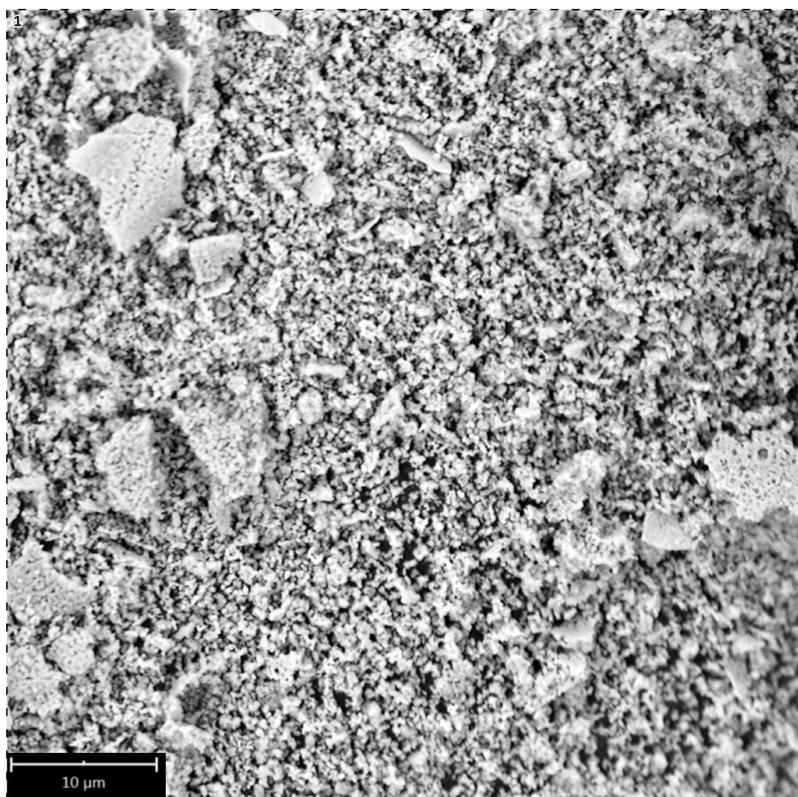
Para o caso do CMO-V, o raio iônico do V^{5+} ($0,59 \text{ \AA}$) [159] é muito próximo ao do Mn^{4+} ($0,53 \text{ \AA}$) e ao Mn^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) [160], dessa forma, não há um deslocamento perceptível dos picos em relação a composição CMO, além disso, a porcentagem de dopante é menor para o sítio B (4% mol V) quando comparado ao sítio A (10% mol La). Segundo a literatura para a dopagem com o íon vanádio no sítio em valores de até 10% mol não ocorrem alterações estruturais significativas [161].

5.3. Micrografia dos pós calcinados

As micrografias referentes aos pós das composições CMO, CMO-La e CMO-V são apresentadas na Figura 27, 28 e 29, respectivamente. Os valores dos tamanhos de partículas, determinados a partir das análises em MEV auxiliadas pelo aplicativo *ImageJ*, foram de 252 ± 14 nm para o pó de CMO e 471 ± 15 nm para o CMO-V. Os valores do tamanho de partícula para a composição CMO-La não foram possíveis de serem determinados por meio da micrografia com o auxílio do *Image J*, apenas por meio da análise direta no MEV foi possível constatar que o tamanho é próximo a 80 nm, de acordo com o que já foi relatado na literatura para a $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [162].

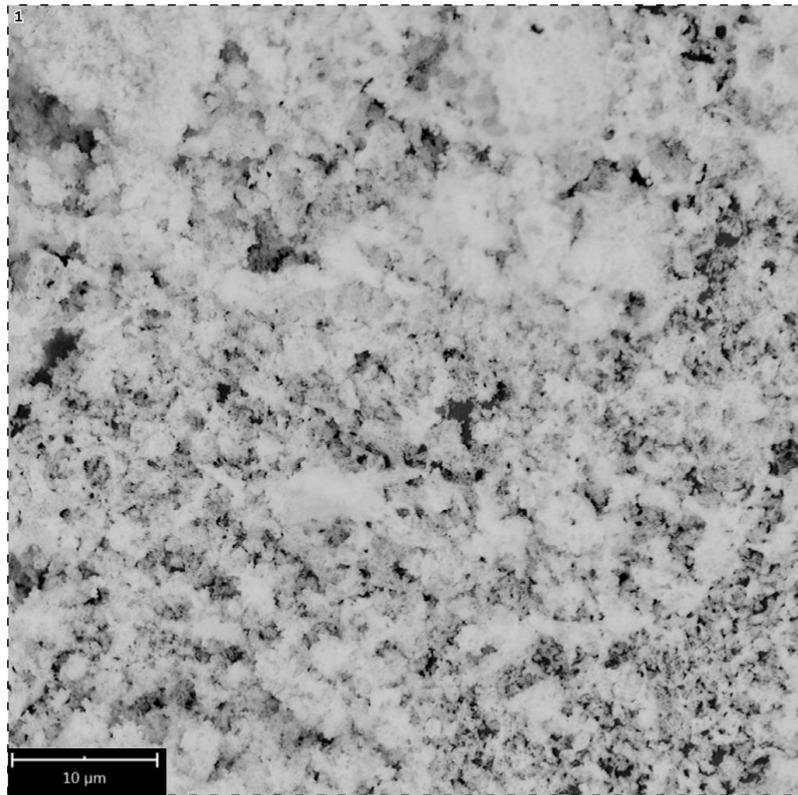
Apesar dos raios iônicos do Ca^{2+} (0,99 Å) e do La^{3+} (1,03 Å) serem próximos, a substituição do Ca^{2+} pelo dopante afetou significativamente o tamanho das partículas. Este efeito em perovskitas foi mostrado na literatura [163] com o auxílio de análises de DRX que comprovaram a distorção de rede e a diminuição no tamanho de partícula, devido a introdução de Ce^{4+} em substituição ao La^{3+} , em um trabalho sobre o $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$.

Figura 27 – Micrografia do pó obtido pelo método de Pechini modificado da composição CMO pura.



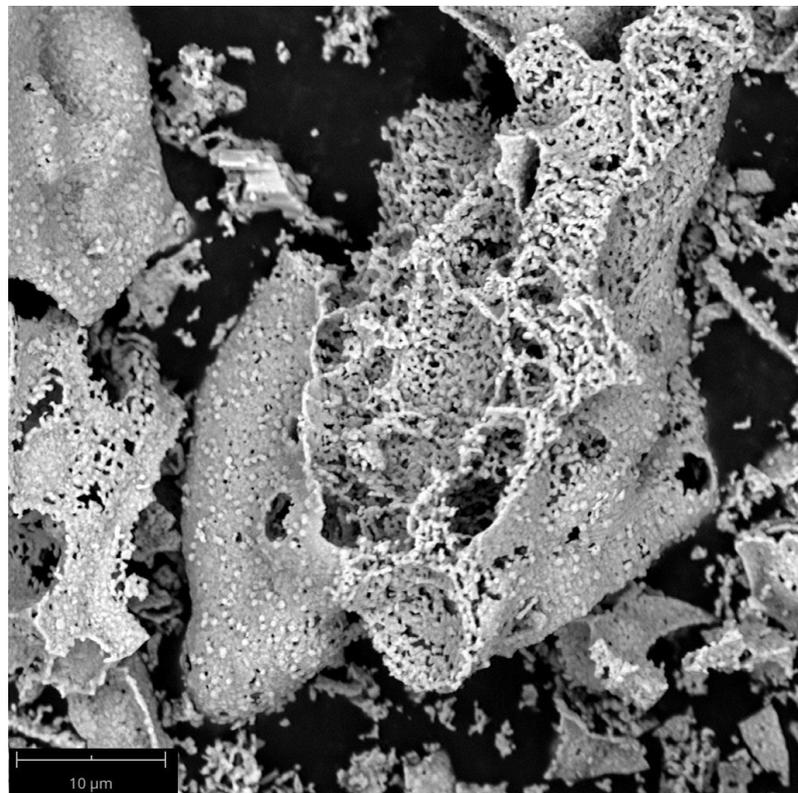
Fonte: autora.

Figura 28 – Micrografia do pó obtido pelo método de Pechini modificado da composição CMO-La.



Fonte: autora.

Figura 29 – Micrografia do pó obtido pelo método de Pechini modificado da composição CMO-V.



Fonte: autora.

Os tamanhos de cristalitos para cada composição também foram calculados para cada uma das composições, sendo os valores encontrados iguais a $49,20 \pm 1,98$ nm $32,40 \pm 1,65$ nm e $47,23 \pm 2,50$ nm para o CMO, CMO-La e CMO-V, respectivamente. Para manganitas dopadas com vanádio já foram relatados na literatura valores de tamanho de cristalito entre 56 e 62 nm [164].

Além disso, conforme mostrado na Tabela 1, as composições obtidas pelo método químico apresentaram uma maior homogeneidade na proporção atômica quando comparada com reação estado sólido realizada em trabalho anterior [165].

Tabela 1 - Porcentagem atômica obtida por EDS dos elementos presentes para as diferentes composições produzidas por reação estado sólido (RES) e método químico (MQ).

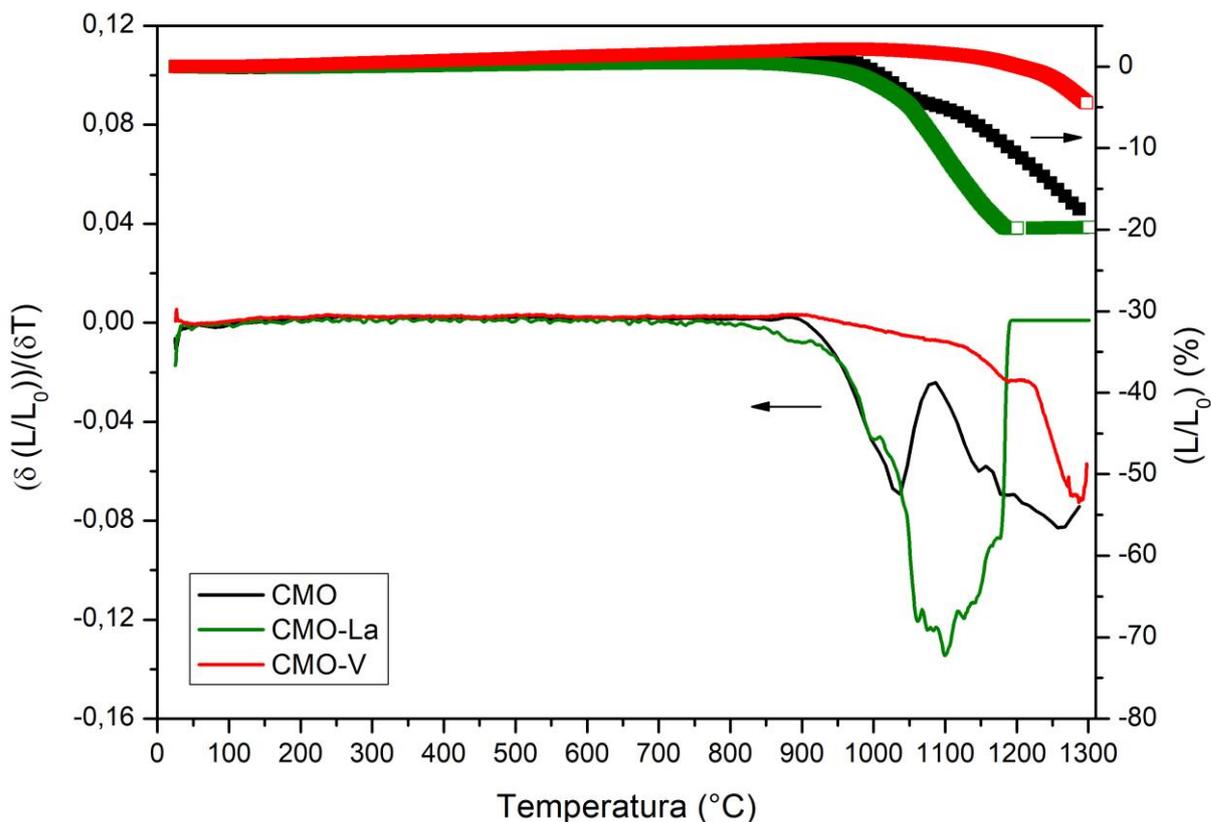
Amostra	Ca (%)	Mn (%)	Íon dopante (%)	Ca (%) teórica	Mn (% teórica)	Íon dopante (% teórica)
CMO(RES)	13,3	12,2	----	20,0	20,0	----
CMO (MQ)	14,2	14,5	----	20,0	20,0	----
CMO – La (RES)	12,4	11,1	0,3	18,0	20,0	2,0
CMO – La (MQ)	13,6	16,0	1,2	18,0	20,0	2,0
CMO – V (RES)	11,8	10,0	0,4	19,6	20,0	0,4
CMO – V (MQ)	15,4	13,5	0,0	19,6	20,0	0,4

Fonte: autora.

5.4. Dilatometria

As curvas dilatométricas referentes às amostras prensadas estão apresentadas na Figura 30. As retrações ocorridas em cada uma das composições podem ser observadas. As amostras CMO e CMO-La apresentaram uma expansão aproximada de 2% no aquecimento, entre 100 °C e 1000 °C. A partir de 1000°C, observa-se que para ambas as composições se inicia o processo de retração, com valores de 18% para o CMO, de 20% para o CMO-La à 1200 °C e de 5% para o CMO-V à 1300 °C.

Figura 30 – Gráficos da análise dilatométrica e derivada para cada uma das composições.



Fonte: autora.

A partir das derivadas das curvas dilatométricas de cada uma das composições foram determinadas como temperatura de sinterização de cada composição, as temperaturas onde ocorreram os pontos de máxima retração. Assim, 1270 °C, 1100 °C e 1400 °C foram definidas com sendo as temperaturas de sinterização para as amostras CMO, CMO-La e CMO-V, respectivamente. A temperatura de sinterização para o CMO não foi adotada a 1125°C (primeiro pico), devido à realização de testes experimentais, nos quais não foram obtidos resultados satisfatórios de densificação, adotando-se 1270 °C (segundo pico). A presença de dois picos pode ser devido a presença da fase CMO e da fase secundária marokita, pois, geralmente são utilizadas maiores temperaturas de sinterização quando ocorre a presença dessa última fase como no estudo de Kanas et. al [166].

Devido à baixa retração apresentada pelo CMO-V conforme mostrado na Figura 30 foram avaliadas diferentes temperaturas de sinterização, entre 1300 °C e 1400 °C, para determinação da temperatura ideal para promover a máxima densificação sem a fusão das amostras, a qual foi de 1400 °C.

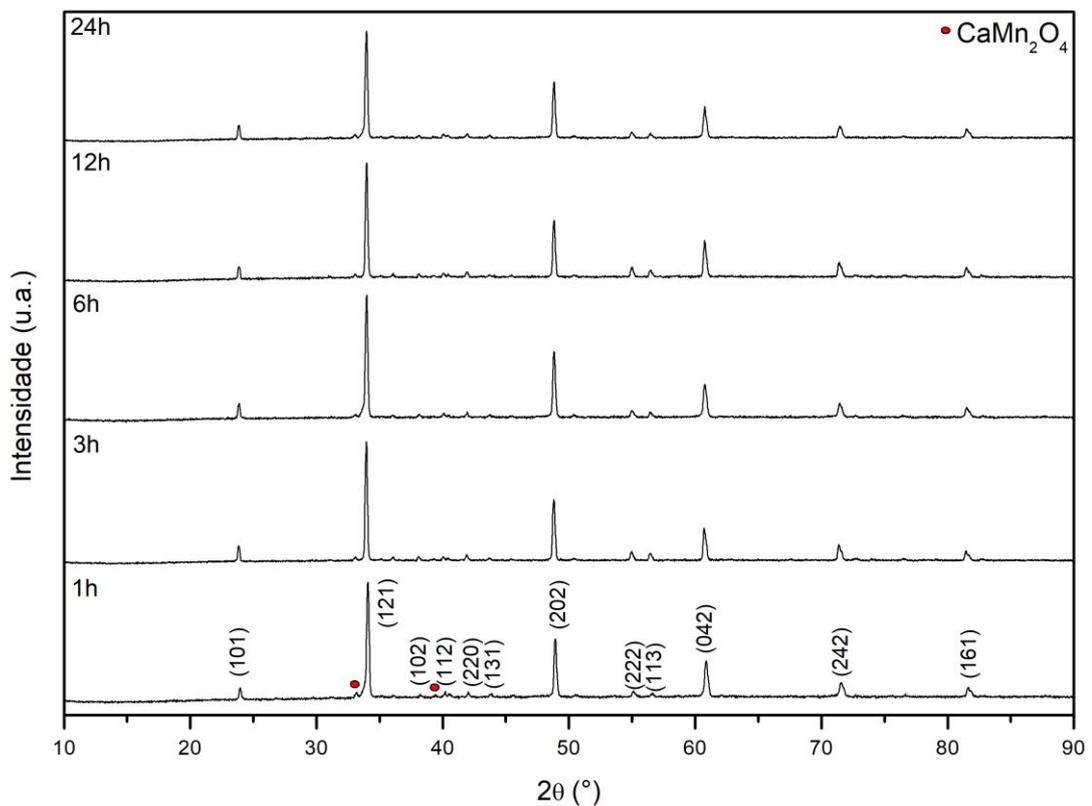
A determinação da temperatura ideal de sinterização em alguns casos não coincide com a temperatura determinada pelo ensaio de dilatométrica. Podem ocorrer diferenças entre a temperatura medida e a adotada devido a dilatométrica ser um ensaio que fornece dados em uma única dimensão e as retrações sofridas pelo material podem ser diferentes em cada uma das suas dimensões [167].

5.5. Difratométrica de raios-X das pastilhas

Na Figura 31 são mostrados os difratogramas de Raios X (DRX) das pastilhas de CMO. A partir das análises foi confirmado que as amostras são formadas pela fase CMO e pela presença de uma pequena quantidade da fase marokita (CaMn_2O_4).

Apesar da diferença entre os tempos de sinterização para cada uma das amostras, os difratogramas encontram-se praticamente inalterados, o que evidencia que os tempos de sinterização e a variação destes não provocaram significativas alterações nos parâmetros de rede do CMO, cujo grupo espacial é o $Pnma$.

Figura 31 - DRX das amostras de CMO para os diferentes os tempos de sinterização.



Fonte: autora.

As fases presentes foram identificadas através dos difratogramas obtidos e por meio do refinamento Rietveld dos DRX das amostras sinterizadas de CMO, foi feita a quantificação de cada uma delas, conforme apresentado na Tabela 2. Para tempos de sinterização maiores ou iguais a 3 horas, tem-se uma tendência de que maiores tempos de sinterização favorecem o aparecimento da fase secundária.

Tabela 2 – Quantificação das fases presentes nas amostras sinterizadas de CMO.

Amostra	%CaMnO₃	%CaMn₂O₄
CMO-1h	85,4	14,6
CMO-3h	89,3	10,7
CMO-6h	87,9	12,1
CMO-12h	85,8	14,2
CMO-24h	85,8	14,2

Fonte: autora.

O pico mais intenso (121) está presente em todas as amostras e sua posição é $33,87^\circ$. Os valores médios dos parâmetros de rede para as composições foram determinados a partir do refinamento baseado no método Rietveld [144] com auxílio do aplicativo *High Score Plus*. Assim, a partir dos valores obtidos no refinamento da célula unitária foram obtidas as densidades médias de cada composição através da Equação 18, os valores dos parâmetros de rede são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores médios dos parâmetros de rede e densidade teórica de todas as composições.

Composição	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Densidade (g/cm³)
CMO	5,291	7,504	5,305	4,510
CMO-La	5,307	7,497	5,309	4,820
CMO-V	5,294	7,469	5,279	4,550

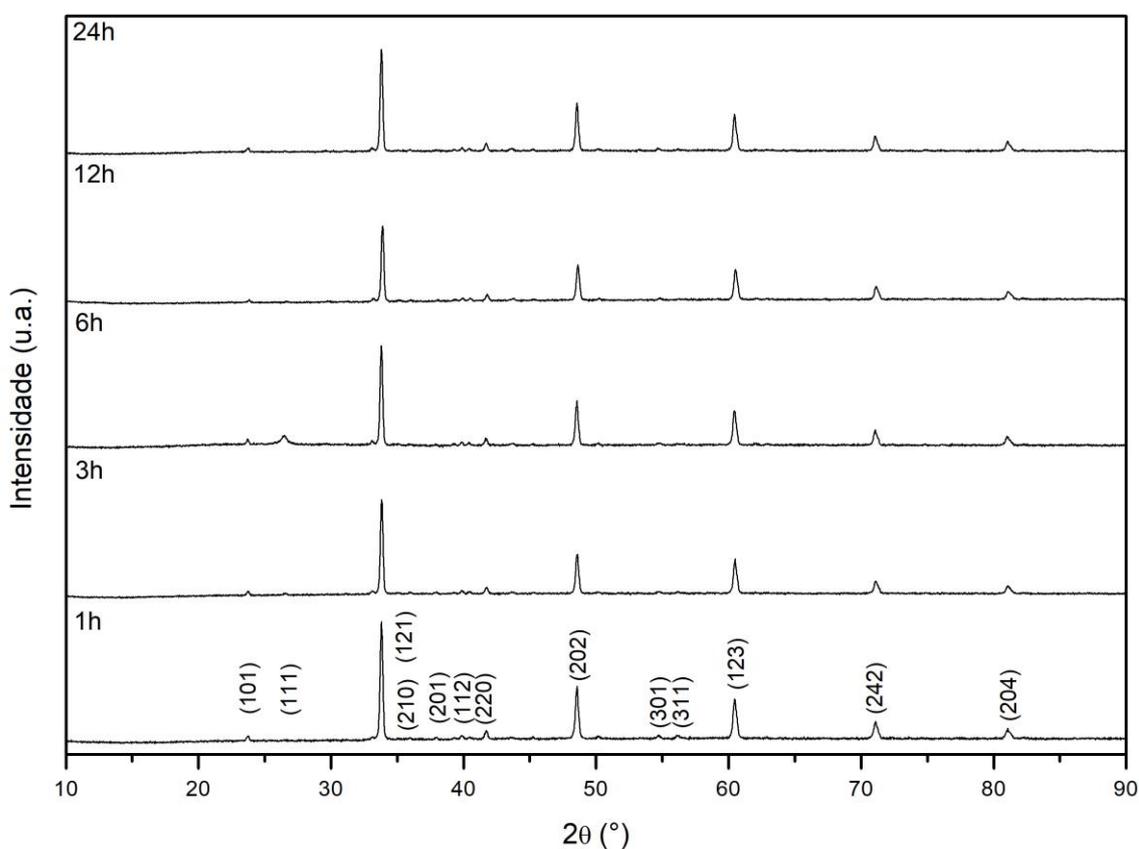
Fonte: autora.

Como mostrado na Tabela 3, o valor de densidade teórica obtido para a composição CMO-La foi maior em relação a CMO devido a substituição do íon de menor peso atômico Ca^{2+} por um íon de maior peso atômico, o La^{3+} . Apesar das distorções de rede, devido a variação dos parâmetros de rede, os volumes de célula unitária para ambas as composições apresentaram valores muito próximos. Em relação a composição CMO-V nota-se que apesar dos valores dos

raios iônicos e dos pesos atômicos dos íons Mn^{4+} serem maiores que os dos íons V^{5+} , os valores dos parâmetros de rede são menores para este último, o que culminou em menor valor de volume de célula unitária e, conseqüentemente o valor de densidade calculado foi maior.

Na Figura 32 são mostrados os difratogramas das amostras da composição CMO-La, no qual pode-se observar a ausência da fase secundária. Na literatura, manganitas de lantânio dopadas apresentaram ausência de fase secundária para temperatura de sinterização igual a 1100 °C [168]. A variação nos tempos de sinterização mais uma vez não afetou as fases cristalinas, assim, os difratogramas são semelhantes entre si.

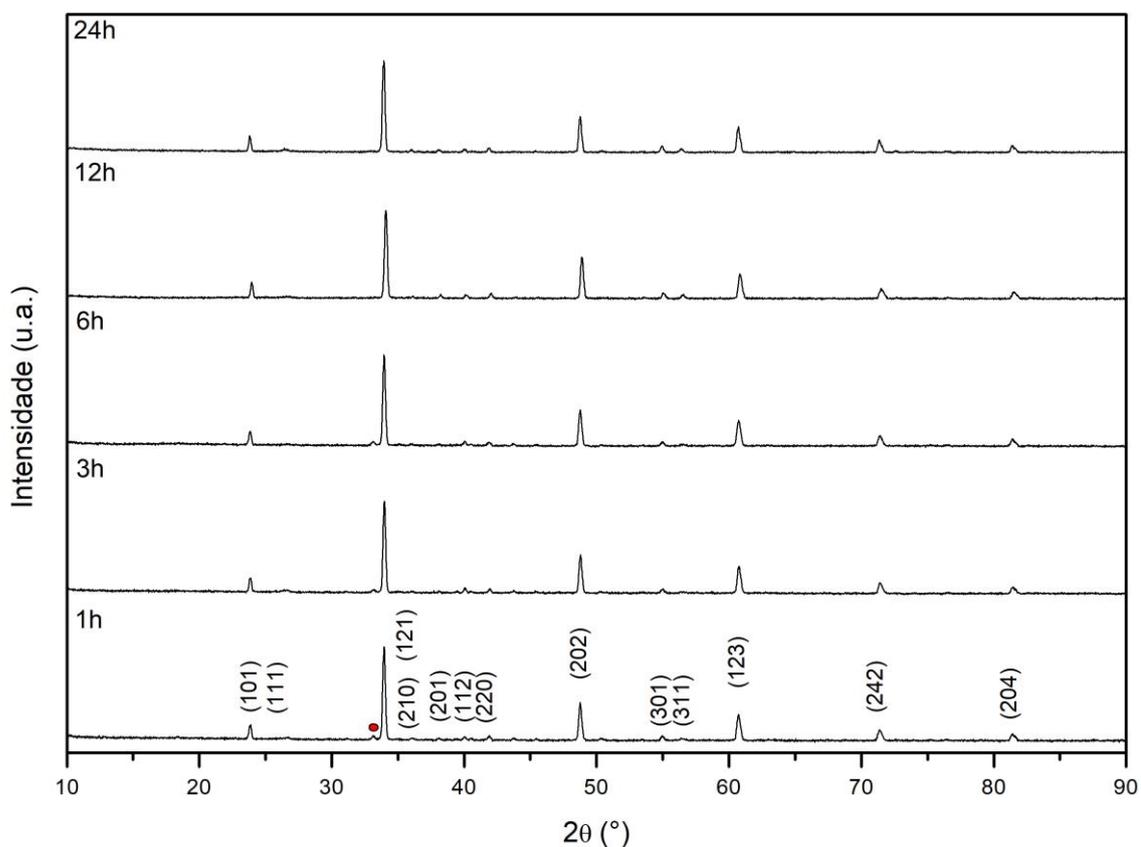
Figura 32 – DRX das amostras de CMO-La para os diferentes tempos de sinterização.



Fonte: autora.

Na Figura 33 são mostrados os difratogramas das amostras da composição CMO-V, pode-se observar a presença da fase secundária, porém em quantidade desprezível. Os valores percentuais encontrados foram de ~1%, conforme apresentado na Tabela 4. Em outro sistema de manganita dopada com vanádio ($La_{0,7}Sr_{0,2}(CaLi)_{0,05}Mn_{1-x}V_xO_3$) foi notada a presença de uma fase secundária [164].

Figura 33 - DRX das amostras de CMO-V para os diferentes tempos de sinterização.



Fonte: autora.

Tabela 4 – Quantificação das fases presentes nas amostras sinterizadas de CMO-V.

Amostra	%CaMnO ₃	%CaMn ₂ O ₄
CMO-1h	99,0	1,0
CMO-3h	98,7	1,3
CMO-6h	99,7	0,3
CMO-12h	100,0	0,0
CMO-24h	100,0	0,0

Fonte: autora.

Por meio das quantificações das fases presentes, pode-se concluir que a dopagem contribuiu para o não aparecimento ou diminuição da presença de fase secundária (marokita).

5.6. Densidades aparente e geométrica

As densidades teóricas foram obtidas por meio dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld, sendo obtidos os valores de 4,51 g/cm³, 4,81 g/cm³ e 4,55 g/cm³ para as composições CMO, CMO-La e CMO-V, respectivamente. Maiores valores de densidade teórica são resultados de dopagem com elementos com maior número atômico [85], como ocorreu no presente trabalho, onde o maior valor obtido foi para a composição CMO-La (4,81 g/cm³).

As densidades médias à verde das amostras e as densidades relativas das composições CMO, CMO-La e CMO-V encontram-se listadas na Tabela 5. A literatura em sua grande maioria não retrata os valores de densidade à verde para o CMO, porém, foi encontrado um estudo sobre CMO obtido por reação em estado sólido, o qual apresentou resultados de densidade à verde de 47% em relação à sua densidade teórica (D.T.) [169].

Os valores de densidade à verde variaram entre 43% a 48%, entre 42% a 46% e entre 45% a 49% em relação à D.T., para as composições CMO, CMO-La e CMO-V, respectivamente, o que indica que ocorreu um empacotamento razoável das partículas, pois, para valores de densidade à verde relativa abaixo de 40 % a taxa de retração sofre um decréscimo substancial, enquanto entre 40 e 50 % tem-se uma taxa de retração constante [170]. As amostras de todas as composições produzidas por método químico apresentaram valores de densidades à verde relativas próximas entre si, sendo todas menores do que 50 %.

Tabela 5 – Valores de densidades à verde (ρ_v) e densidade relativa (ρ_{REL}) das pastilhas CMO, CMO-La e CMO-V.

Amostra	ρ_v (g/cm³)	ρ_{REL} (% D.T.)
CMO	2,14±0,05	47,52±1,09
CMO-La	2,14±0,07	44,51±1,58
CMO-V	2,16±0,06	47,62±1,44

Fonte: autora.

As amostras de CMO foram sinterizadas à 1270 °C e, sofreram aumento de suas respectivas densidades aparentes com o acréscimo do tempo de sinterização acima de 6 horas, tendendo a estabilização a partir de 12 horas, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Densidades geométrica e aparente das cerâmicas CMO.

Amostras	ρ_{geom} (g/cm³)	ρ_{REL} (% D.T.)	ρ_{apar} (g/cm³)	ρ_{REL} (% D.T.)
CMO (1h)	3,35±0,04	74,33±0,21	3,54±0,00	78,57±0,16
CMO (3h)	4,19±0,05	92,89±0,23	4,12±0,01	93,15±0,27
CMO (6h)	3,96±0,04	87,82±0,19	4,35±0,01	96,51±0,21
CMO (12h)	4,17±0,06	92,43±0,23	4,24±0,01	94,05±0,25
CMO (24h)	3,95±0,05	89,34±0,27	4,00±0,01	94,82±0,29

Fonte: autora.

Os valores de densidades aparentes também são apresentados na Tabela 6, para os tempos de sinterização maiores ou iguais a 6 horas, tem-se uma diminuição nos valores associada a presença de fase secundária, ou seja, para maiores porcentagens de fase secundária tem-se menores valores de densificação. Os valores obtidos para a densidade aparente são maiores do que aqueles relativos à densidade geométrica. Esse fato é explicado pela presença de poros abertos nas amostras que são preenchidos por água durante a realização do ensaio, pois, as amostras são imersas em água. As densidades relativas das amostras de CMO se mantiveram entre 78% e 96%. Na literatura os valores encontram-se dentro da mesma faixa para a síntese por método químico [54], [67], [107], [171].

Para a composição CMO-La não foram obtidos valores de densidade maiores do que 90% para as amostras sinterizadas, conforme mostrado na Tabela 7, um indicativo de que a dopagem do sítio A com La não contribui para a densificação das amostras cerâmicas [172]. Na literatura são relatados valores de densidade relativa acima de 85% para dopagem do sítio A com La [91], porém, é importante ressaltar que a porcentagem de dopante foi de $x=0,05$, o processo de síntese foi por reação em estado sólido com calcinação a 1100 °C e sinterização a 1250 °C, sendo o teor de dopagem menor e os valores de temperaturas bem maiores do que no presente trabalho ($T = 1100$ °C) feito por meio do método de Pechini modificado.

Tabela 7 – Densidades geométrica e aparente das pastilhas a composição CMO-La.

Amostras	ρ_{geom} (g/cm³)	ρ_{REL} (% D.T.)	ρ_{apar} (g/cm³)	ρ_{REL} (% D.T.)
CMO-La (1h)	3,83±0,05	79,70±0,23	3,98±0,01	82,79±0,20
CMO-La (3h)	3,93±0,05	81,82±0,18	4,18±0,01	86,99±0,17
CMO-La (6h)	3,71±0,05	77,27±0,26	3,92±0,01	81,47±0,22
CMO-La (12h)	3,85±0,05	80,12±0,31	4,07±0,01	84,77±0,29
CMO-La (24h)	4,03±0,06	83,80±0,21	4,10±0,01	85,26±0,25

Fonte: autora.

As densidades geométricas e aparentes para as cerâmicas sinterizadas apresentadas para a composição CMO são maiores do que a da composição CMO-La, o que pode ser explicado pela presença do lantânio que provoca a redução da difusividade, prejudicando o processo de densificação e levando a menores valores de densidade [173].

Os valores de densidade para a composição CMO-V são apresentados na Tabela 8. Para a densidade geométrica e aparente pode ser visualizado que os valores obtidos se encontram no intervalo entre 68% e 86%, mais uma vez estes são menores do que aqueles obtidos para a composição pura, assim como aconteceu para a composição CMO-La.

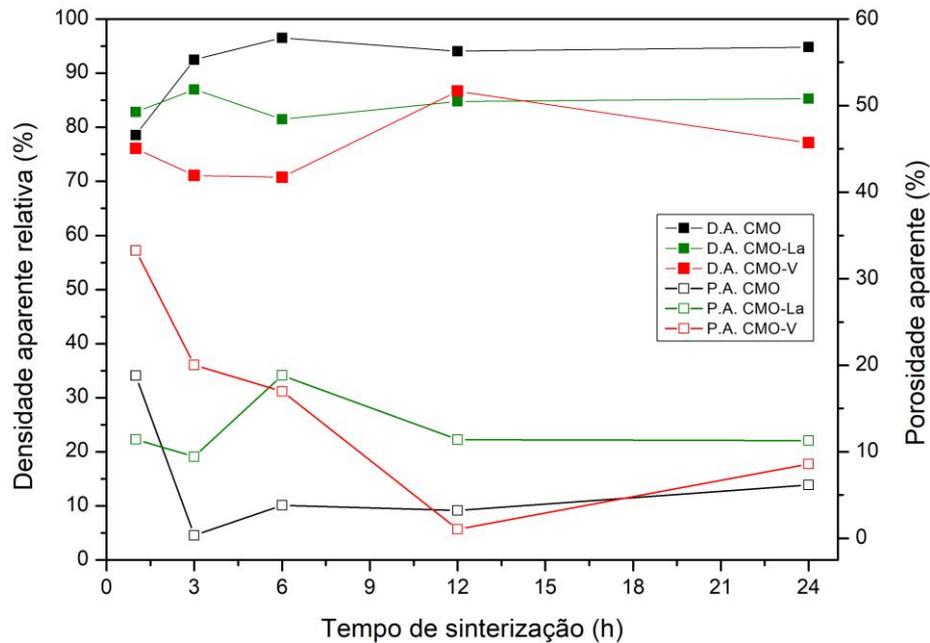
Tabela 8 – Densidades geométrica e aparente das pastilhas a composição CMO-V.

Amostras	ρ_{geom} (g/cm³)	ρ_{REL} (% D.T.)	ρ_{apar} (g/cm³)	ρ_{REL} (% D.T.)
CMO-V (1h)	3,45±0,04	75,90±0,30	3,46±0,01	76,10±0,27
CMO-V (3h)	3,10±0,05	68,11±0,28	3,23±0,01	71,08±0,32
CMO-V (6h)	3,23±0,03	71,38±0,19	3,20±0,01	70,75±0,24
CMO-V (12h)	3,91±0,03	86,12±0,23	3,94±0,01	86,66±0,29
CMO-V (24h)	3,28±0,06	71,96±0,32	3,51±0,01	77,14±0,26

Fonte: autora.

Na Figura 34 são mostradas as curvas de porosidade e densidade aparente apresentadas por cada amostra referente a cada uma das composições com a variação dos tempos de sinterização.

Figura 34 – Densidades e porosidades aparentes das amostras CMO, CMO-La e CMO-V.



Fonte: autora.

Em relação a densidade aparente, as amostras de CMO apresentam a tendência de estabilização dos valores para tempos de sinterização acima de 6 horas, sendo que a porosidade aparente segue a mesma tendência. A amostra CMO-3h apresentou o menor valor de porosidade aparente, sendo que esta pode ser atribuída a uma menor porcentagem de fase secundária [124] conforme apresentado na seção 5.5. Na literatura é apontado que a marokita necessita de maiores tempos e temperaturas de sinterização para sua maior densificação [174].

As amostras de CMO-La apresentaram valores densidade aparente muito próximos, assim, como valores de porosidade aparente, a que mais se distanciou do comportamento é a amostra CMO-La (6h), essa variação não foi tão significativa devido à ausência de fase secundária. Já para a composição CMO-V a que mais se distancia é a amostra sinterizada por 12 horas, devido a variação da quantidade de fase secundária. Os valores de quantificação encontrados para as fases secundárias são apresentados na seção 5.5. Em suma, o tempo de sinterização “ideal” levando em consideração apenas a densificação seria o patamar de 3 horas para todas as composições. A taxa de sinterização diminui com o aumento do tempo de sinterização, ou seja, realizar sinterizações por tempos mais longos para melhoria de propriedades não é viável. Porém, o controle desse tempo é importante para monitoramento do crescimento do grão [31].

5.7. Micrografias das cerâmicas

As cerâmicas de CMO produzidas em diferentes tempos de sinterização (1, 3, 6, 12 e 24h) apresentaram alteração dos tamanhos médios de grão com a variação do tempo de sinterização, fator que influenciou na microestrutura, na quantidade de contornos de grão, na porosidade, como apresentado na Figura 35.

A porosidade presente nas amostras de CMO identificadas a partir da análise das micrografias, estão identificadas pelos círculos destacados em vermelho. Ela é mais evidente para os tempos de sinterização com maiores quantidades de fase secundária, ou seja, as amostras de 1 e 24 horas.

Com o auxílio da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) determinou-se de forma semiquantitativa a quantidade de cada um dos elementos presentes em cada amostra conforme mostrado na Tabela 9. Para o CMO a composição estequiométrica é de 20mol% de Ca, 20mol% de Mn e 60mol% de O.

Tabela 9 – Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO obtidas por EDS.

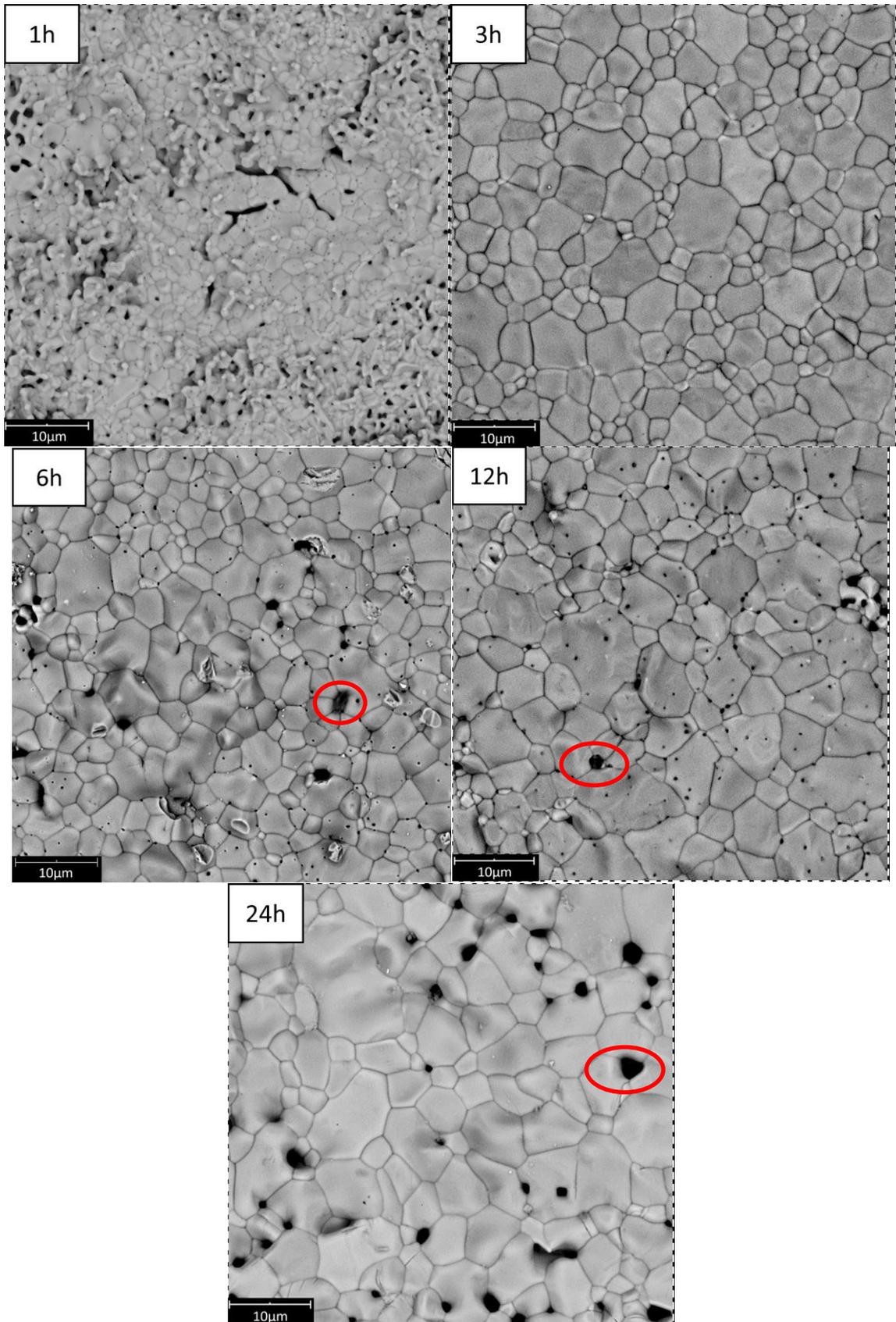
Amostra	Ca (%)	Mn (%)	O (%)
CMO (1h)	15,0	13,5	71,5
CMO (3h)	14,6	12,3	73,2
CMO (6h)	14,4	13,0	72,6
CMO (12h)	14,2	13,2	72,6
CMO (24h)	14,8	13,1	72,1

Fonte: autora.

A proporção de oxigênio apresentada na Tabela 9 encontra-se divergente do valor esperado, pois, elementos químicos de baixo peso atômico estão sujeitos a erros de medida feitas no EDS, mas a proporção atômica entre o Ca e o Mn foi mantida em aproximadamente 1:1.

Nas micrografias da Figura 35 pode-se observar a evolução do crescimento dos grãos que possuem tamanho médio de $1,04 \pm 0,69 \mu\text{m}$, $1,72 \pm 1,13 \mu\text{m}$, $2,64 \pm 1,15 \mu\text{m}$, $2,64 \pm 1,39 \mu\text{m}$, $4,85 \pm 0,35 \mu\text{m}$ para as composições CMO(1h), CMO(3h), CMO(6h), CMO(12h) e CMO(24h), respectivamente.

Figura 35 – Micrografias das amostras cerâmicas CMO para os diferentes tempos de sinterização.



Fonte: autora.

Para a micrografia da composição CMO sinterizada por 1h, a presença de poros na amostra, pode ter sido favorecida pelo baixo tempo de sinterização. A confirmação pode ser obtida pela observação das demais amostras da mesma composição com maiores tempos de sinterização.

A análise semiquantitativa das cerâmicas de CMO-La, obtidas a partir da análise de EDS, é apresentada na Tabela 10. As variações entre as porcentagens dos elementos obtidas e as previamente determinadas ocorreram devido ao baixo peso atômico do oxigênio, que interfere na quantificação dos demais elementos e ocasiona a não quantificação exata pelo equipamento.

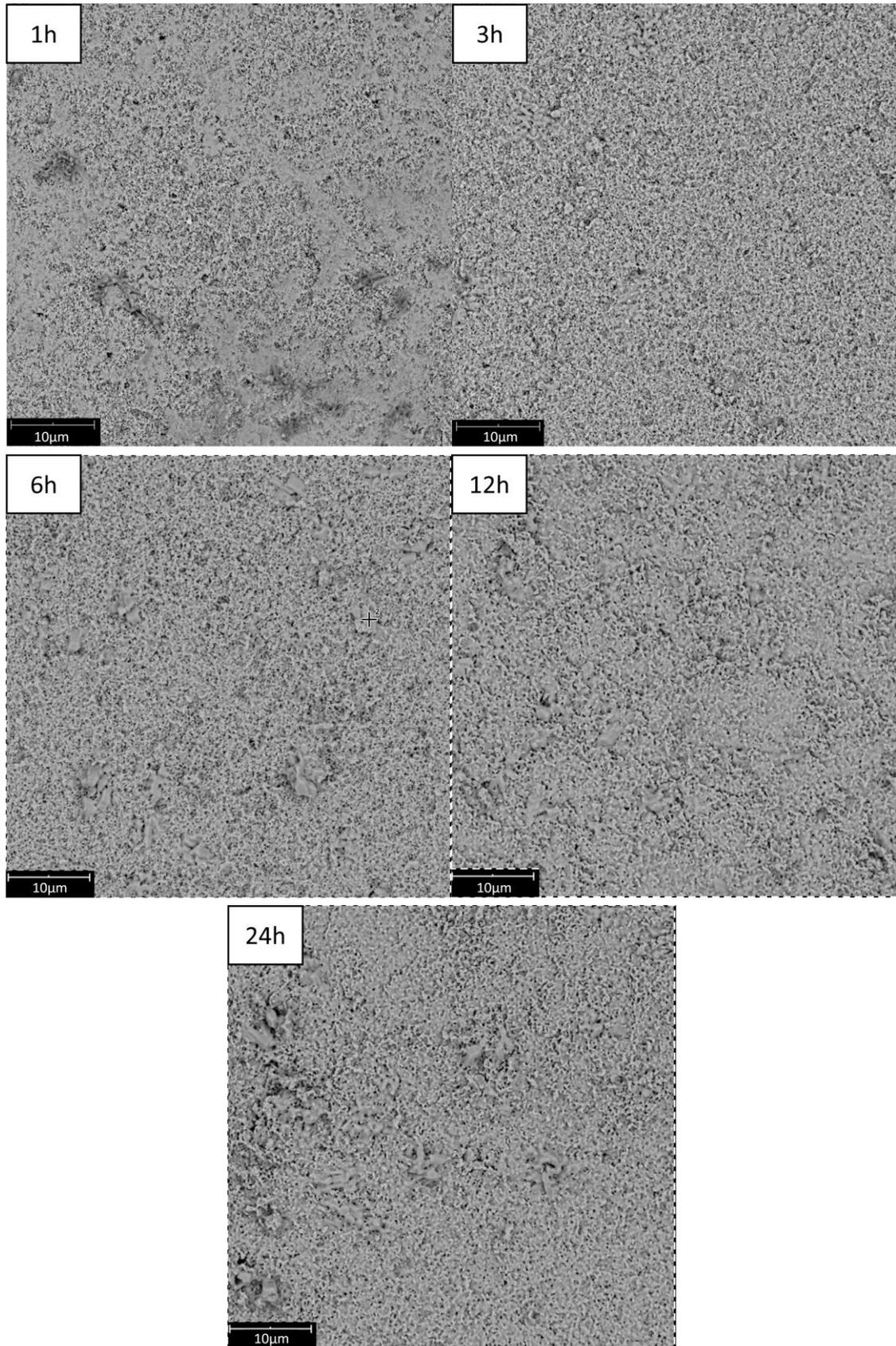
Tabela 10 – Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-La obtidas por EDS.

Amostra	Ca (%)	Mn (%)	La (%)
CMO-La (1h)	21,1	23,5	1,9
CMO-La (3h)	20,3	22,1	1,8
CMO-La (6h)	13,1	13,9	1,3
CMO-La (12h)	13,7	15,0	1,2
CMO-La (24h)	13,6	13,0	1,4

Fonte: autora.

Aas micrografias das amostras CMO-La, são apresentadas na Figura 36. O tamanho médio de grão para as amostras sinterizadas nos diferentes tempos de sinterização foram de $0,355\pm 0,249\ \mu\text{m}$, $0,400\pm 0,258\ \mu\text{m}$, $0,447\pm 0,196\ \mu\text{m}$, $0,492\pm 0,224\ \mu\text{m}$ e $0,501\pm 0,229\ \mu\text{m}$, para os tempos de sinterização de 1, 3, 6, 12 e 24 h, respectivamente. As partículas da composição CMO-La são muito pequenas quando comparadas as outras composições, na literatura para manganitas de lantânio-estrôncio dopadas com vanádio foram obtidos valores de tamanho de grão de aproximadamente 200-250 nm [175]. Micrografias de maiores aumentos para a composição CMO-La são apresentadas em Apêndices (A – 1.).

Figura 36 – Micrografias da composição CMO-La para os diferentes tempos de sinterização.



Fonte: autora.

Na Tabela 11 são apresentados os valores da análise semiquantitativa dos elementos presentes na composição CMO-V referentes a cada tempo de sinterização.

Tabela 11 – Porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes em cada uma das amostras da composição CMO-V obtidas por EDS.

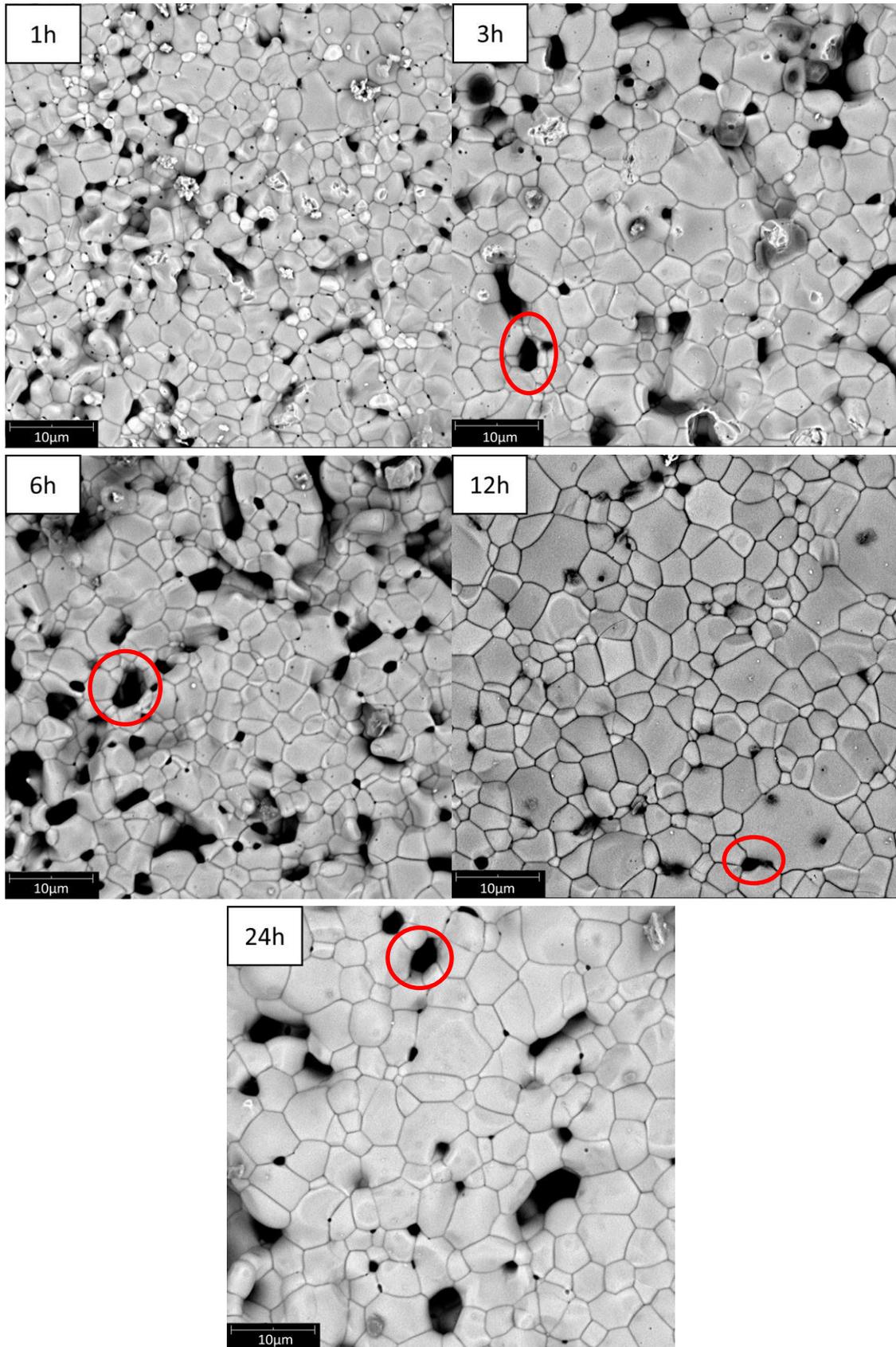
Amostra	Ca (%)	Mn (%)	V (%)
CMO-V (1h)	14,4	12,5	0,2
CMO-V (3h)	16,8	14,3	0,7
CMO-V (6h)	16,7	14,6	0,6
CMO-V (12h)	16,2	14,0	0,6
CMO-V (24h)	16,0	14,1	0,6

Fonte: autora.

As micrografias correspondentes a composição CMO-V estão apresentadas na Figura 37. Os grãos apresentam um formato equiaxial. Os tamanhos de grãos obtidos foram de $2,55 \pm 1,31 \mu\text{m}$, $3,69 \pm 0,86 \mu\text{m}$, $4,27 \pm 1,35 \mu\text{m}$, $5,44 \pm 0,38 \mu\text{m}$ e $5,16 \pm 0,80 \mu\text{m}$ para os tempos de sinterização de 1, 3, 6, 12 e 24 horas, respectivamente.

Os valores de tamanho de grão obtidos para manganitas dopadas com vanádio na literatura concentraram no intervalo médio de 5 a 6 μm [176]. Para dopagens de vanádio em manganitas contendo lantânio os valores de tamanho de grão atingiram valores entre 1 e 3 μm [177] e em um estudo realizado por Mnefgui foram obtidos valores até da ordem de 200-250 nm [175]. A presença do lantânio pode ser uma causa para a diminuição do tamanho de grão nas manganitas.

Figura 37 – Micrografias da composição CMO-V para os diferentes tempos de sinterização.



Fonte: autora.

A porosidade (indicados pelos círculos vermelhos) das amostras também apresenta uma relação com a presença de fase secundária, sendo maior para as amostras que contêm a fase secundária, ou seja, para as amostras de tempo de sinterização de 1, 3 e 6 horas. Os menores valores de tamanho de grão correspondem à composição CMO-La quando comparadas com as puras (CMO) e CMO-V. Alguns íons da família dos terra-raras atuam na redução no tamanho de grão, como é o caso do La^{3+} , isso foi mostrado por meio de vários estudos experimentais com os elementos La, Ho e Er [92], [178]–[181].

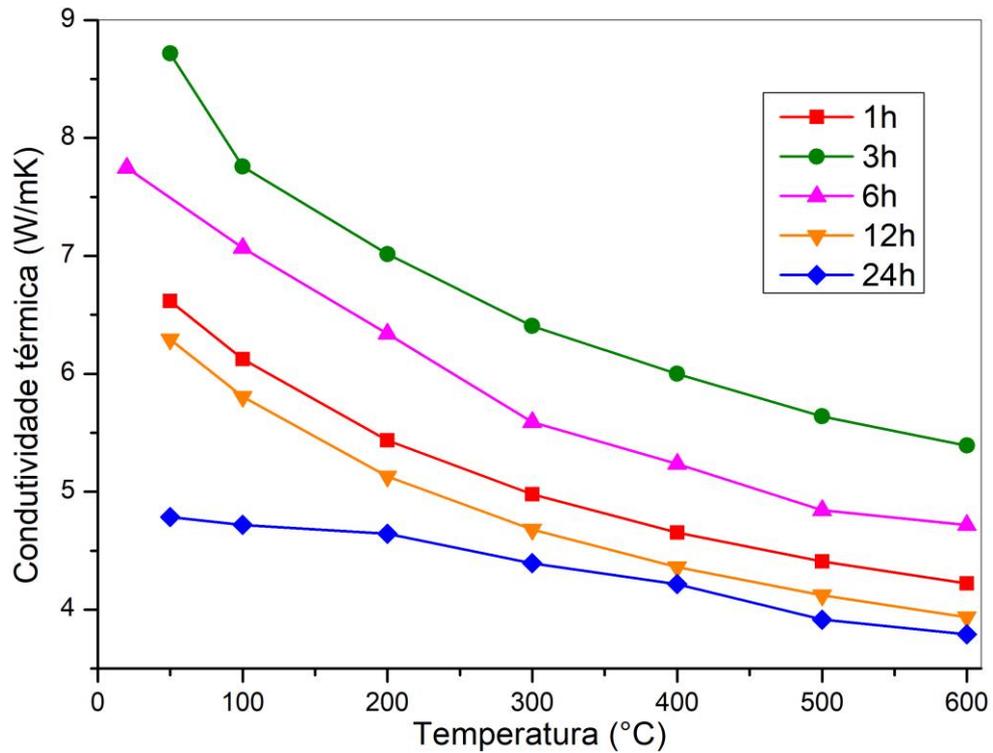
5.8. Condutividade Térmica

A Figura 38 apresenta as curvas de condutividade térmica em função da temperatura, obtidas para as amostras CMO sinterizadas em diferentes tempos de sinterização. Nota-se que as curvas possuem uma tendência de decréscimo da condutividade térmica com o aumento de temperatura. A tendência apresentada pode ser explicada pelo aumento da quantidade de fônons que participam do mecanismo de condução térmica com o aumento da temperatura e, como resultado há o aumento da probabilidade destes colidirem e/ou interagirem entre si dando origem ao efeito de “*Umklapp process*” o qual é responsável por diminuir a eficiência do transporte térmico dos fônons e dessa forma, ocasionar a redução da condutividade térmica em função da temperatura [29].

Para a composição CMO não se observa uma tendência monotônica da condutividade térmica em relação ao aumento do tempo de sinterização. Assim, este comportamento pode ser explicado pela quantidade presente de segunda fase na amostra (CaMn_2O_4) conforme está mostrado na Tabela 2, referente a quantificação de fase secundária. As amostras com maiores teores de segunda fase apresentam menores valores de condutividade térmica, o que indica que a segunda fase pode estar atuando como centro de espalhamento de fônons, conforme já observado na literatura para o SrTiO_3 [182].

Valores de literatura para o CMO encontram-se no intervalo entre 7 W/mK (25 °C) e 2,8 W/mK (600 °C) [47], [75], [93]. No presente trabalho, para a composição CMO, os menores valores obtidos variaram entre ~4,8 W/mK e ~8,7 W/mK a 50 °C, apresentando-se dentro da faixa de valores apresentados na literatura. Porém a 600 °C, estes valores se diferenciam da literatura, que encontram-se entre 2,4 W/m.K e 2,9 W/m.K para síntese química, devido a utilização de temperaturas de calcinação entre 100 °C e 300 °C mais altas do que a do presente trabalho ($T = 800$ °C) e diferenças nos cálculos de condutividade térmica [67], [107].

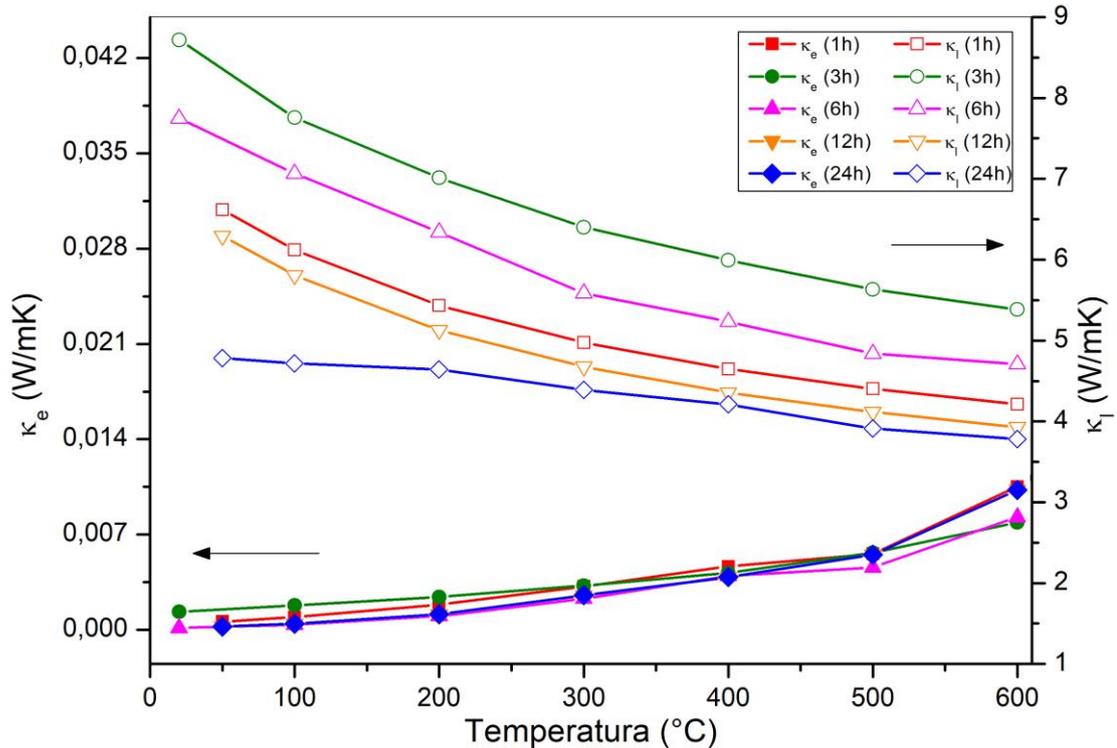
Figura 38 – Condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

Como mencionado na seção 3.4.1, o processo de condução térmica pode ter a contribuição de dois mecanismos, um que favorece a propagação de calor por meio de portadores de carga (κ_e) e, o outro que realiza a condução térmica por meio de fônons da rede cristalina (κ_l). As duas contribuições determinadas para as amostras de CMO são mostradas na Figura 39. A contribuição κ_e tem uma participação muito pequena na condutividade térmica quando comparada à κ_l , o que comprova que, para estas cerâmicas, fatores referentes à estrutura cristalina estão sendo os responsáveis pelas mudanças na condutividade térmica, em consonância com a literatura [120]. Por outro lado, observa-se um crescimento de κ_e em função da temperatura, mostrando que as transições eletrônicas estão sendo favorecidas e serão de fundamental importância nos processos de condutividade elétrica que serão discutidos a seguir.

Figura 39 – Contribuintes κ_e e κ_i da condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270 °C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

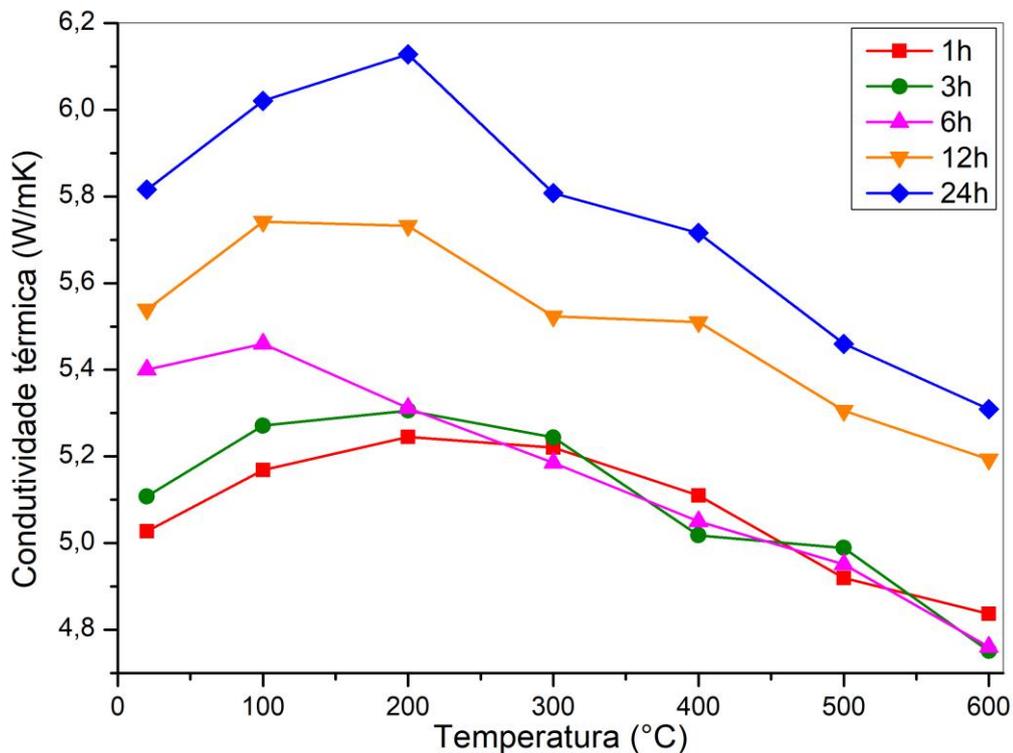
A condutividade térmica em função da temperatura para amostras CMO-La, sinterizadas entre 1 e 24 h, é mostrada na Figura 40. Foi observada uma dependência da condutividade térmica com o tempo de sinterização, em que pode ser notado que a amostra CMO-La(24h) apresenta maior condutividade térmica e a CMO-La(1h) detém o resultado de menor condução térmica a temperatura ambiente. Além disso, os valores de condutividade térmica, em geral, independente do tempo de sinterização, são menores do que os referentes à composição pura (CMO), ou seja, para as amostras CMO os valores estão entre 4,8 e 8,7 W/mK, a 50 °C, enquanto os valores das amostras CMO-La se mantiveram entre 5,0 e 5,8 W/mK.

No caso dos dopantes, os elementos podem ser tratados como impurezas presentes na rede cristalina, o que pode perturbar a propagação dos fônons ao longo do material, contribuindo para a diminuição da eficiência de transporte de calor por fônons [31]. Assim, os íons de La^{3+} atuam como centro de espalhamento, uma vez que o íon La^{3+} possui maior peso atômico que o Ca^{2+} [75], [106]. A presença de impureza na rede causa a redução da propagação de maneira harmônica dos fônons participantes do processo de condução térmica no material. Por isso, materiais dopados apresentam valores de condutividade térmica inferior aos obtidos para materiais puros. Pode-se atribuir a Kingery [29] 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.

Resultados de literatura para o mesmo percentual de dopagem do sítio A com lantânio apresentaram valores de condutividade térmica entre 2,4 e 1,8 W/mK para as temperaturas de 100 °C e 600 °C, respectivamente [120], [123]. Os valores obtidos pelas amostras cerâmicas produzidas no presente trabalho encontram-se maiores (4,7 a 6,1 W/mK), dentro deste mesmo intervalo de temperatura, sendo os menores valores encontrados para a composição CMO-La(1h), que variaram de 4,7 a 5,0 W/mK. A diferença em relação aos valores de literatura, citados anteriormente, pode ser conferida ao processo de síntese das amostras cerâmicas, no qual as condições de sinterização adotadas no processo de síntese foram temperaturas de 1300 °C por um período de 12 h seguido de uma ressinterização a 1350 °C por 36 h, sendo estas condições diferentes das adotadas no presente trabalho ($T_{\text{sint}} = 1100 \text{ °C} - t = 1, 3, 6, 12 \text{ e } 24 \text{ horas}$), sendo obtidos valores de tamanho de grão no intervalo entre 3-5 μm .

Figura 40 – Condutividade térmica em função da temperatura para a amostras CMO-La sinterizada a 1100 °C, entre 1 e 24 h.

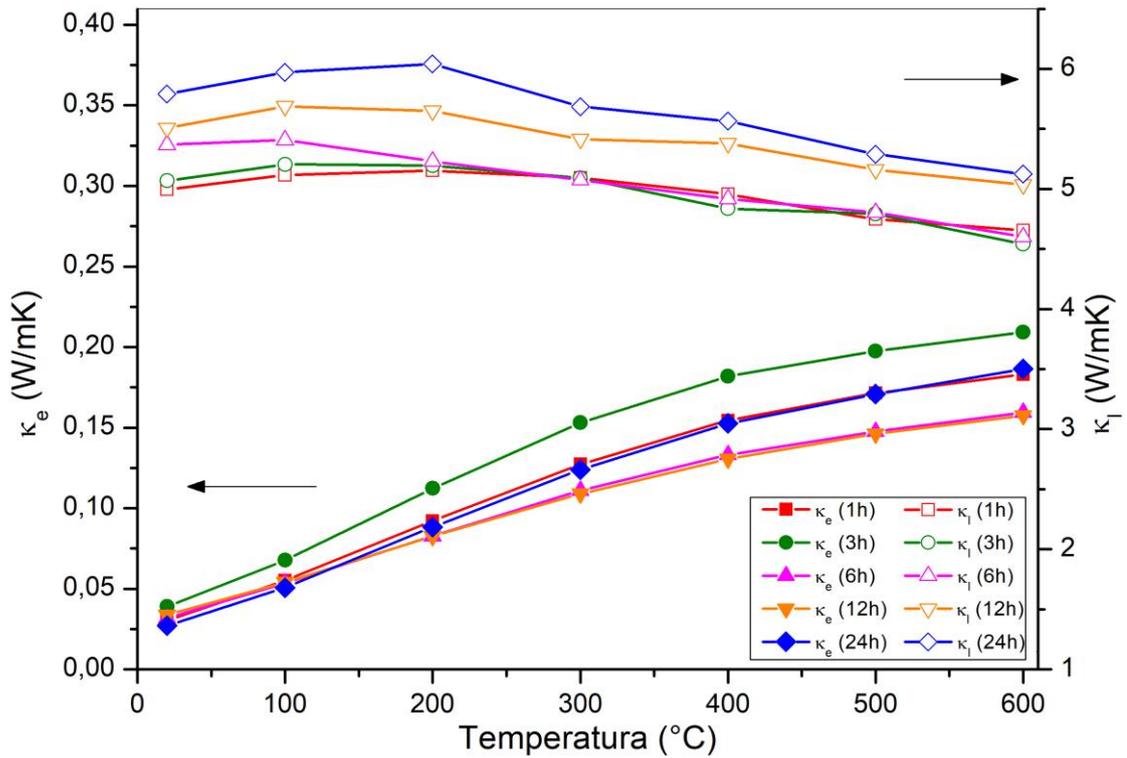


Fonte: autora.

Para a composição CMO-La também é mostrado na Figura 41, a contribuição das componentes κ_e e κ_l , mais uma vez é possível observar que a contribuição da parcela referente

aos portadores de carga é quase desprezível em relação a parcela que diz respeito a estrutura cristalina. Porém, quando comparada com as amostras CMO, a contribuição da componente eletrônica (κ_e) é bem mais significativa para as amostras de CMO-La devido ao aumento do número dos portadores de carga, devido a dopagem com íon de maior valência.

Figura 41 – Contribuintes κ_e e κ_l da condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100 °C, entre 1 e 24 h.

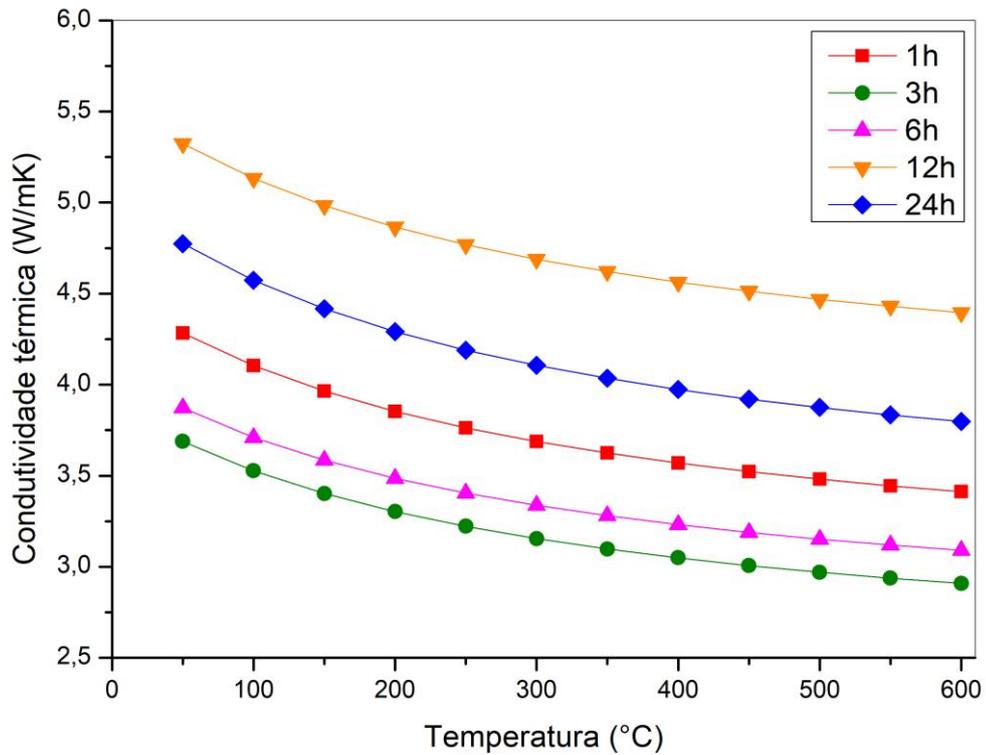


A condutividade térmica em função da temperatura para amostras CMO-V, sinterizadas entre 1 e 24 h, é apresentada na Figura 42. Pode ser notada uma tendência das amostras com menores tempos de sinterização (1, 3, 6 h) apresentarem os menores valores de condutividade térmica. Enquanto aquelas com maior tempo de sinterização (12 e 24 h) apresentaram os maiores valores de condutividade térmica. Além disso, os valores de condutividade térmica, em geral, independente do tempo de sinterização, são menores do que os referentes as composições CMO e CMO-La.

Os menores valores de condutividade térmica obtidos para as amostras de CMO-V devem-se ao fato de estas apresentarem os maiores valores de porosidade em relação as outras composições, conforme apresentado na seção 5.6 e a presença de fase secundária para os tempos

de sinterização menores ou iguais a 6 horas. A porosidade é um dos fatores que contribuem para a diminuição nos valores de condutividade térmica [87].

Figura 42 – Condutividade térmica em função da temperatura para a amostras CMO-V sinterizada a 1400 °C, entre 1 e 24 h.



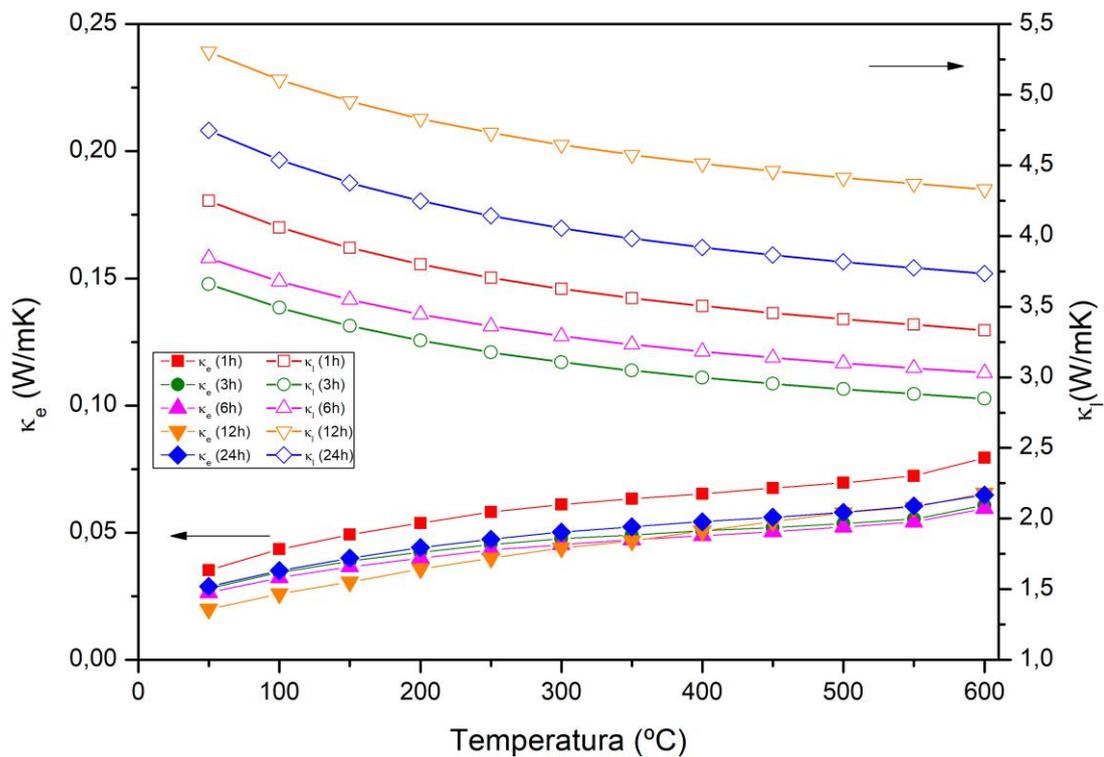
Fonte: autora.

Na literatura não foi encontrada dopagem semelhante para efeito de comparação direta. Dessa forma, foram adotados os valores obtidos por Huang et al. (2008), cujo trabalho foi realizado por meio da codopagem do CMO com os íons Bi^{3+} e V^{5+} nos sítios A e B, respectivamente [125]. Os valores de condutividade térmica apresentados no artigo de Huang para o codopagem em ambos os sítios em 4 % ficaram no intervalo entre 2 e 1,7 W/mK para as temperaturas ambiente e de 600 °C, respectivamente. Estes valores foram menores do que os encontrados neste trabalho, isso pode ser explicado pelo fato da presença de um dopante no sítio A. O CMO dopado apenas no sítio A com 4% de Bi^{3+} [183] atingiu os mesmos valores para condutividade térmica obtidos para a codopagem.

Para a composição CMO-V também é mostrado na Figura 43, a contribuição das componentes κ_e e κ_l . Observa-se que a contribuição da parcela referente aos portadores de carga é praticamente desprezível em relação a parcela que diz respeito a estrutura cristalina, assim como ocorreu para a composição CMO-La. Quando é feita a comparação com as amostras

CMO, a contribuição da componente eletrônica (κ_e) é mais significativa para as amostras de CMO-V devido a dopagem com íon de maior valência, que propicia um aumento na concentração de portadores de carga. Como a concentração de portadores pela dopagem com La^{3+} é maior, tem-se menores valores para a componente eletrônica (κ_e) para o CMO-V em relação ao CMO-La.

Figura 43 – Contribuintes κ_e e κ_i da condutividade térmica em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400 °C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

O comportamento da condutividade térmica das amostras cerâmicas estudadas foi semelhante àquele observado para materiais óxidos. Nestes materiais, a energia térmica é transmitida por fônons, ou seja, por meio da vibração térmica da estrutura cristalina interna do material. A condutividade térmica é reduzida com o aumento de temperatura, devido ao livre caminho médio dos fônons apresentar um decréscimo com o aumento de temperatura [87], conforme discutido anteriormente para as amostras CMO. Por outro lado, a presença de segunda fase atuou como um fator de redução nos valores de condutividade térmica das amostras CMO [87].

Entretanto, para as amostras dopadas, CMO-La, pode-se dizer que a influência maior foi do tamanho de grão, pois, os valores de condutividade térmica foram menores para as

amostras com menores tamanhos de grão, nas quais a maior área de contorno de grão atuou como barreira para o transporte harmônico dos fônons, conforme já relatado por Zhang, et al [118]. Além disso, é importante ressaltar que a variação entre os valores da componente por fônons da condutividade térmica para a composição CMO-La foi muito pequena, sendo o maior valor encontrado para a amostra sinterizada por 24 horas (5,1 W/mK) e o menor valor para a amostra sinterizada por 1 h (4,6 W/mK), ambos à 600 °C, isso pode ser atrelado ao fato de que a variação de tamanho de grão entre as amostras dessa composição também foi pequena. Outra observação é que o espalhamento de fônons pelo contorno de grão pode ser menor com o aumento da temperatura [184].

No caso das amostras de CMO-V o fator preponderante para a diminuição da condutividade térmica foi o aumento da porosidade [32]. A presença de dopantes ou porosidade pode alterar a distância do livre caminho médio dos fônons uma vez que este é modificado pela presença de defeitos cristalinos, como as vacâncias, interstícios, impurezas e discordâncias, além da distorção da rede. Assim, a presença do dopante afetou a propagação do calor por fônons contribuindo para o encurtamento do livre caminho médio, gerando uma diminuição nos valores de condutividade térmica [29], [31].

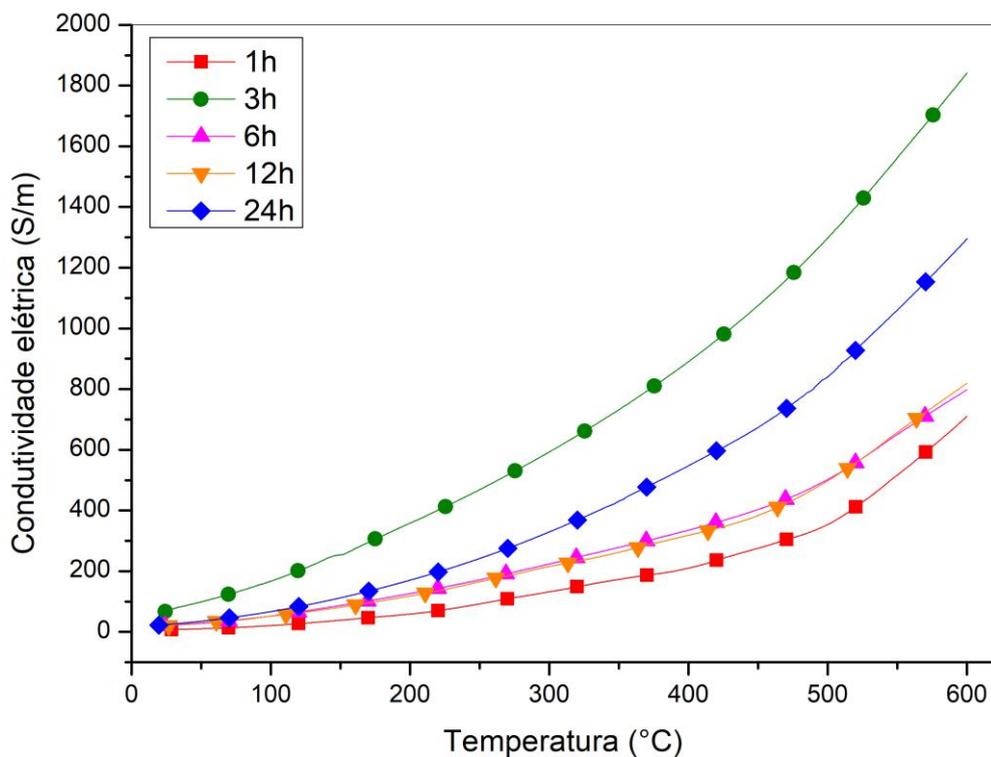
Em consonância com a expectativa de obter materiais candidatos às aplicações termoelétricas, por meio destas caracterizações, buscou-se obter menores valores de condutividade térmica e decrescentes com o aumento da temperatura, assim a composição que atendeu este requisito foi a CMO-V (3h), que apresentou valor de 2,9 W/mK a 600 °C.

5.9. Condutividade elétrica

A revisão bibliográfica para o CMO mostra que os estudos realizados foram feitos para amostras obtidas em diferentes condições de síntese e tempos de sinterização daquelas adotadas neste trabalho, conforme mostrado a seguir [47], [92], [107]. Contudo na literatura já foram obtidos valores de 2500 S/m à 600 °C [75].

Na Figura 44 são apresentadas as curvas de condutividade elétrica para a composição CMO. O comportamento apresentado por estas amostras é de caráter semicondutor, ou seja, há um aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura.

Figura 44 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270 °C, entre 1 e 24 h.



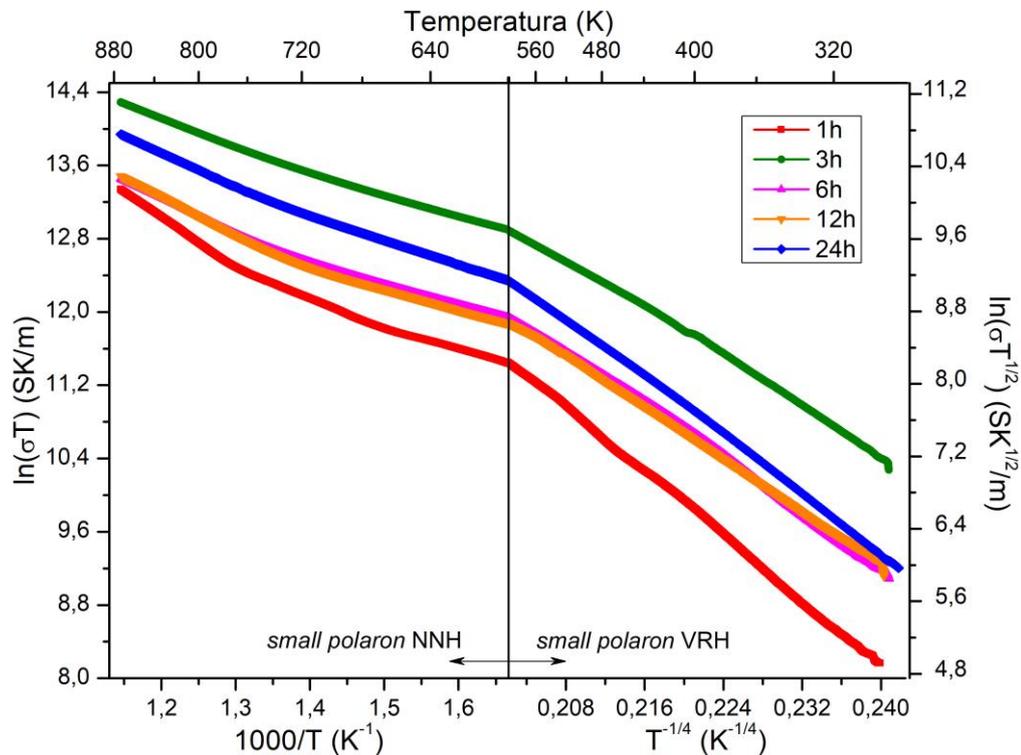
Fonte: autora.

Lan e colaboradores [92] obtiveram valores de aproximadamente 700 S/m a 600 °C para o CMO, produzido por reação do estado sólido, usando uma temperatura de calcinação 500 °C acima da adotada neste trabalho. Por meio da curva de condutividade elétrica pode-se notar que em temperaturas próximas a 450 °C os valores de condutividade elétrica sofrem um acréscimo mais significativo. Leonidov *et. al.* relatou ocorrência semelhante a essa a uma temperatura de 500 °C e atribuiu esse brusco acréscimo de condutividade elétrica ao aumento da concentração de Mn^{3+} a uma maior perda de oxigênio com o aumento da temperatura [185]. Thiel *et. al.* relata em seu estudo que amostras de CMO não dopadas ou com teores muito baixos de dopagem, menor que 2%, sofrem uma influência maior na condutividade elétrica devido a perda de oxigênio a altas temperaturas [107].

Em outras literaturas o comportamento descrito anteriormente também é observado, porém, não são feitas maiores discussões, apenas são destacados o comportamento semicondutor e o mecanismo de condução por *small polaron* ativado por *hopping* dentro do intervalo de temperatura aqui adotado (25 °C – 600 °C) [75], [83], [91], [154], [183], [186]–[188]. Porém, são encontrados dois mecanismos: o alcance variável (25 °C – 300 °C) e o de vizinhos próximos (300 °C – 600 °C).

A determinação dos mecanismos de condução é apresentada na Figura 45. Pela energia de ativação para a composição CMO, mostrada na Tabela 12, é notório observar que os valores de energia de ativação aumentam com a diminuição dos valores de condutividade elétrica. Como apresentado na seção 3.6.1.2 a energia de ativação foi calculada apenas para o mecanismo de condução por vizinhos próximos, pois, para o mecanismo de alcance variável os valores de energia de ativação são variáveis com o aumento da temperatura.

Figura 45 – Linearização da condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270 °C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

Tabela 12 – Energia de ativação para a composição CMO.

Amostra	E_a (eV)
CMO (1h)	$0,31 \pm 0,011$
CMO (3h)	$0,23 \pm 0,004$
CMO (6h)	$0,25 \pm 0,007$
CMO (12h)	$0,27 \pm 0,009$
CMO (24h)	$0,26 \pm 0,005$

Fonte: autora.

Para as amostras dopadas com La^{3+} , conforme apresentado na Figura 46 o aumento da condutividade elétrica desde a temperatura ambiente até 250 °C, deve-se à diminuição da resistividade elétrica, por causa da variação da valência do Mn (sítio B) de Mn^{4+} para Mn^{3+} , provocada pela substituição do Ca^{2+} por um íon de maior valência (La^{3+}). Assim, com o aumento da concentração de íons Mn^{3+} é proporcionada a ocorrência de saltos de elétrons entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} por meio do mecanismo *hopping* [189].

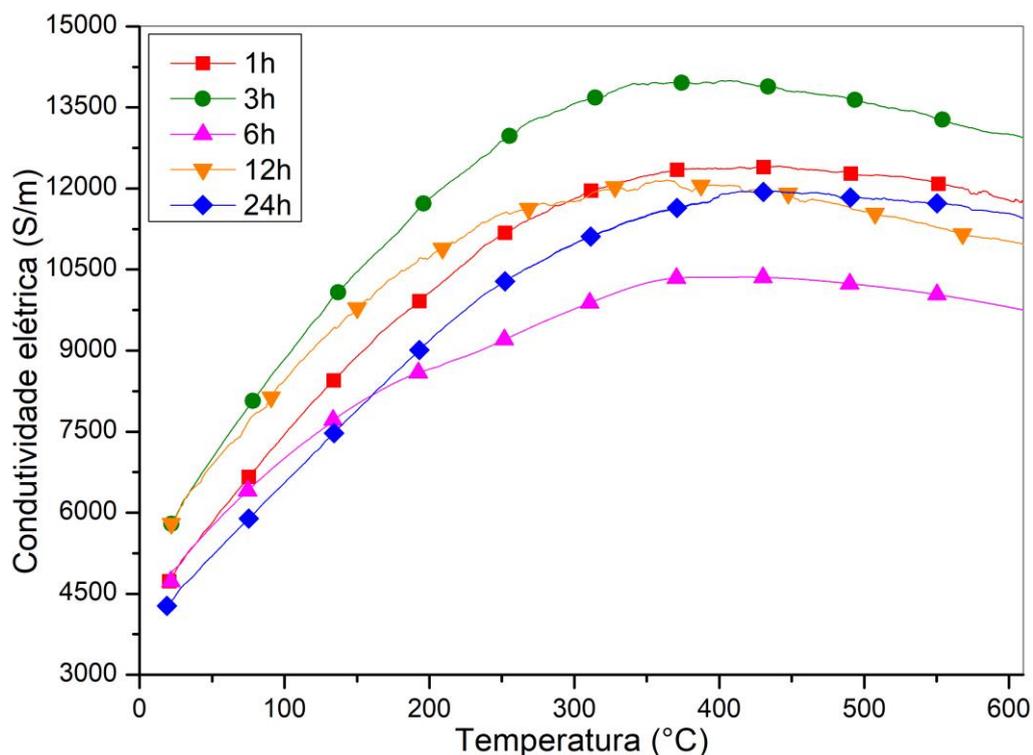
A partir de 250 °C tem-se a ocorrência de queda nos valores de condutividade elétrica com o aumento da temperatura, com a perda de linearidade entre $\ln(\sigma T)$ e $1000/T$, caracterizando uma mudança gradual no mecanismo de condução, na qual ocorre uma transição do comportamento semicondutor-metálico, essa transição geralmente está associada a distorções na rede cristalina [120]. Acima da temperatura de 400 °C o comportamento passa a ser metálico, com os valores de condutividade elétrica diminuindo com o aumento da temperatura. Outro fator a ser destacado é que quanto maior o raio iônico do íon terra-rara utilizado como dopante, menor será a temperatura em que ocorrerá a transição [32].

O mecanismo ocorre, pois, com o aumento da temperatura, há a ativação de elétrons dos orbitais t_{2g} pertencentes aos íons Mn^{3+} para os orbitais e_g . Com mais elétrons preenchendo os orbitais e_g , estes passam a ter uma interação mais forte, provocando uma ampliação do orbital e_g para uma banda itinerante. Outro fator atuante é a saturação dos orbitais t_{2g} com elétrons, devido a altas temperaturas, propiciando o espalhamento dos portadores de carga. Devido a esses dois fatores tem-se a transição do comportamento semicondutor para o metálico [120]. O modelo de banda energia utilizado para a explicação da transição metal-isolante a altas temperaturas foi proposta por Goodenough [190].

Os valores obtidos no presente trabalho ($\sigma = 13500 \text{ S/m}$) são maiores do que os apresentados na literatura [8], [91], [120], [123]. O comportamento da condutividade elétrica não apresenta uma tendência em relação ao aumento do tempo de sinterização. As amostras de CMO-La, mostradas na Figura 46, com tempos de sinterização de 1 h, 12 h e 24 h apresentaram comportamento semelhantes e, praticamente, os mesmos valores de condutividade elétrica. A amostra referente ao tempo de sinterização de 3 h foi a que apresentou valores maiores em relação às demais devido a sua melhor densificação e baixa porosidade. A explicação para a obtenção de maiores valores de condutividade elétrica para a CMO-La(3h), comparativamente aos apresentados pela literatura [8], [91], [120], [123], pode ser atribuído ao fato de que a condutividade elétrica também é muito influenciada por diversos outros fatores, como a concentração de portadores de carga, composição, microestrutura e temperatura [130].

Para as amostras CMO-La, os valores de condutividade elétrica estão atrelados à porosidade apresentada por essas amostras, onde foi observada a tendência de maiores valores de condutividade elétrica para aquelas que apresentaram menores valores de porosidade. Dessa forma, a porosidade atuou como barreira para o transporte elétrico [3], [32], [178], [191].

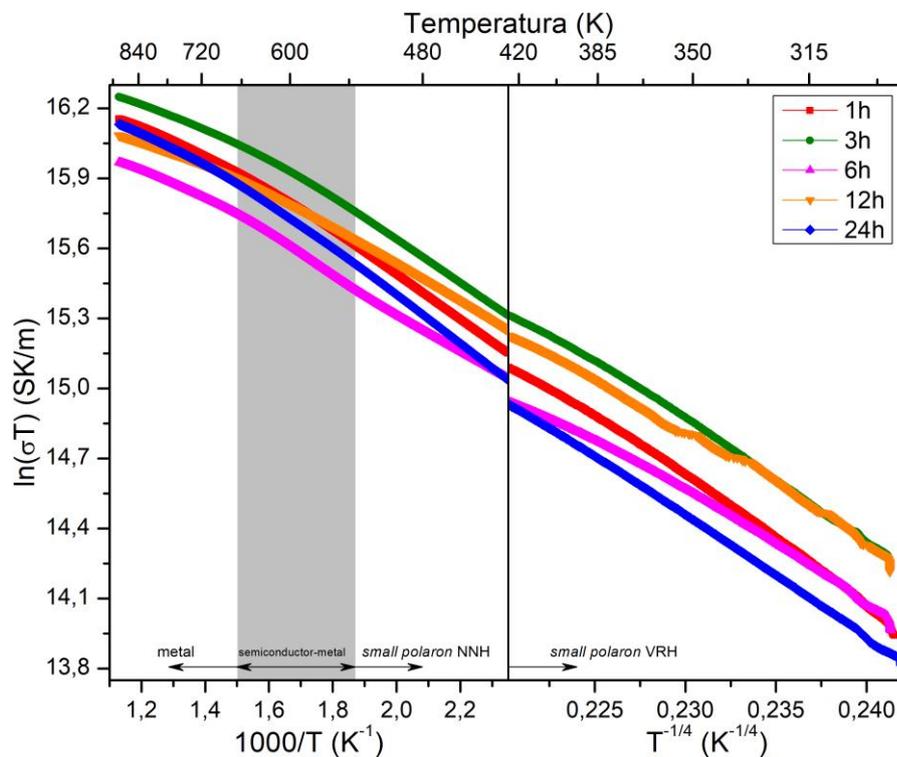
Figura 46 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

A linearização para a obtenção da energia de ativação para a composição CMO-La é mostrada na Figura 47, para a faixa em que a condução ocorre por *small polaron* ativado por *hopping* de vizinhos próximos, ou seja, no intervalo de temperatura de 150 °C e 250°C. O intervalo entre 250°C e 400°C, consiste na região em que ainda está ocorrendo a transição entre os mecanismos de condução. Os valores obtidos para cada uma das amostras são apresentados na Tabela 13.

Figura 47 – Linearização da condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

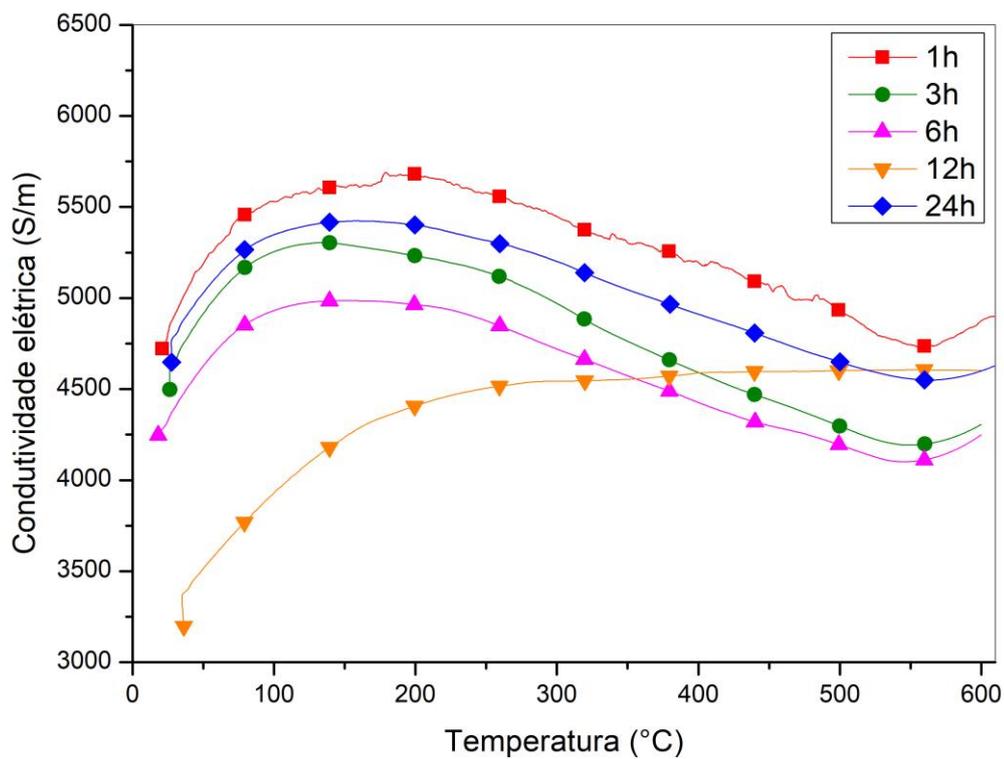
Tabela 13 – Energia de ativação para a composição CMO-La.

Amostra	E_a (eV)
CMO-La (1h)	$0,08 \pm 1,34 \times 10^{-4}$
CMO-La (3h)	$0,08 \pm 2,27 \times 10^{-4}$
CMO-La (6h)	$0,07 \pm 4,87 \times 10^{-4}$
CMO-La (12h)	$0,07 \pm 5,31 \times 10^{-4}$
CMO-La (24h)	$0,09 \pm 2,78 \times 10^{-4}$

Fonte: autora.

Na Figura 48 são apresentados os valores de condutividade elétrica para as amostras da composição CMO-V. Com o aumento da temperatura pode ser observada uma faixa de transição do mecanismo de condução de semiconductor para metálico que se inicia a aproximadamente 60 °C, a partir de 100 °C os valores de condutividade elétrica diminuem.

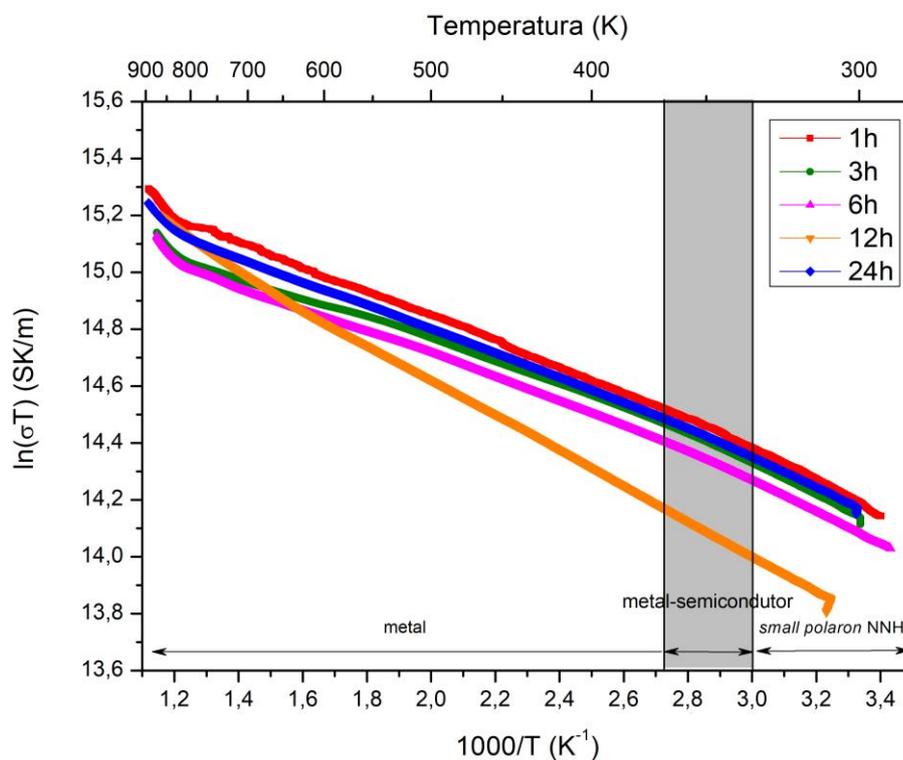
Figura 48 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

Na Figura 49 são apresentados os mecanismos de condução elétrica para a composição CMO-V. O mecanismo atuante é o de vizinhos próximos para o qual foram calculadas as energias de ativação apresentadas na Tabela 14.

Figura 49 – Linearização da condutividade elétrica em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

Tabela 14 – Energia de ativação para a composição CMO-V.

Amostra	E_a (eV)
CMO-V (1h)	$0,05 \pm 0,02 \times 10^{-1}$
CMO-V (3h)	$0,05 \pm 0,02 \times 10^{-1}$
CMO-V (6h)	$0,05 \pm 0,04 \times 10^{-2}$
CMO-V (12h)	$0,06 \pm 0,08 \times 10^{-1}$
CMO-V (24h)	$0,05 \pm 0,02 \times 10^{-1}$

Fonte: autora.

A diminuição do tamanho de grão aumenta a resistividade elétrica, provocando a diminuição da condutividade elétrica [130], [153], [180], no presente trabalho não observa-se essa relação. Porém, muitas vezes esse efeito negativo da diminuição de tamanho de grão é superado pela maior relação Mn^{3+}/Mn^{4+} , além disso, distorções estruturais e efeitos de contorno de grão podem atuar na variação dos valores de condutividade elétrica [79], [192].

De uma maneira geral, observou-se o aumento da condutividade elétrica para as composições dopadas em relação a pura. Este fato pode ser explicado pelo fato de que a introdução de íons dopantes com maior valência contribui para o aumento da concentração de

portadores de carga devido ao aumento da concentração de Mn^{3+} , o qual é responsável pela diminuição da barreira de energia para a condução por *hopping* [75]. Esse mecanismo de condução ocorre por meio da migração de elétrons entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} nos sítios do octaedro MnO_6 [193], [194]. A distorção Jahn-Teller ocorre devido ao aumento da concentração de íons Mn^{3+} , podendo ser comprovada pelo deslocamento dos picos de difratometria de DRX, conforme resultado apresentado na Seção 5.2. Dessa forma, a presença de dopantes pode introduzir elétrons no nível e_g , propiciando uma delocalização eletrônica e diminuindo os valores de resistividade elétrica [120].

5.10. Coeficiente Seebeck

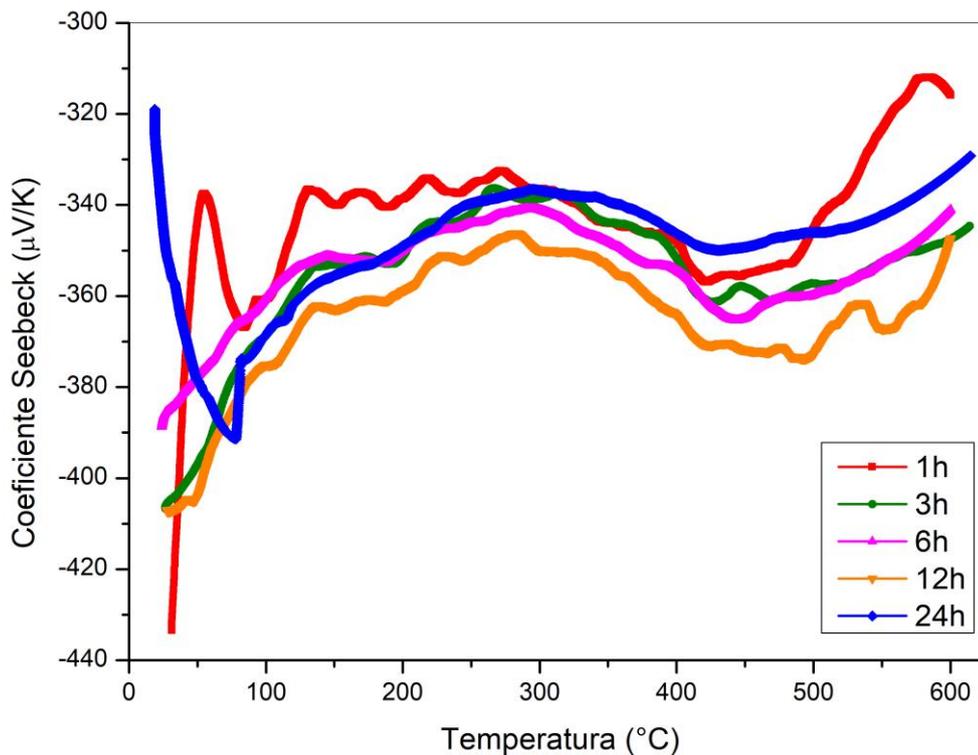
Nas Figuras 50, 51 e 52 são apresentadas as curvas de coeficiente Seebeck para todas as composições estudadas submetidas aos tempos de sinterização no intervalo de temperatura entre 25 °C e 600 °C, o gradiente de temperatura de 10 °C foi mantido entre as extremidades das amostras.

Os valores do coeficiente Seebeck presentes na literatura apresentaram valores bem próximos àqueles obtidos neste trabalho, independentemente do processo de síntese das amostras. Esse resultado confirma o fato de que o coeficiente Seebeck é dependente apenas da concentração dos portadores de carga [66], [75], [123], [131].

A composição pura CMO (12h) foi a que obteve os melhores resultados de coeficiente Seebeck em relação às outras amostras, sinterizadas nos demais tempos de sinterização. Essa amostra atingiu valores de acordo com dados obtidos na literatura [45], [47], [92], [106], e ainda são superiores, se comparados a alguns trabalhos [47].

A composição CMO sofreu um decréscimo nos valores de $|S|$ em relação ao aumento de temperatura (Figura 50), isto pode ser esclarecido pela baixa concentração de portadores de carga e devido ao comportamento semicondutor do CMO puro [75]. Os valores negativos de coeficiente Seebeck corroboram para o fato de que os elétrons são os portadores de carga majoritários.

Figura 50 – Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO sinterizada a 1270°C, entre 1 e 24 h.



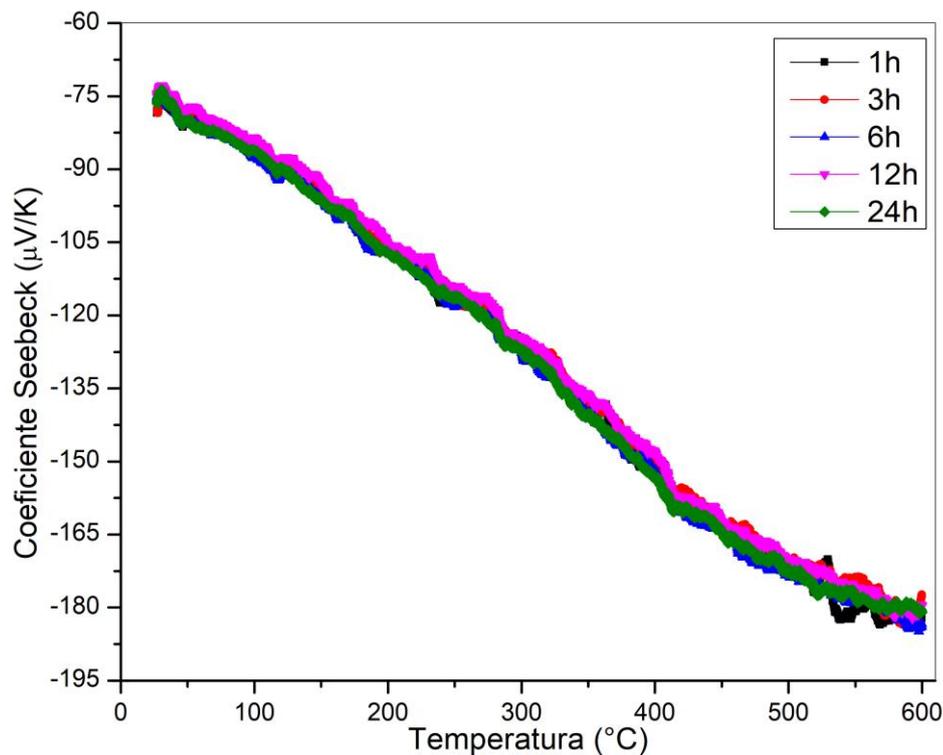
Fonte autora.

Apesar da composição CMO apresentar valores em módulo de coeficiente Seebeck decrescentes com o aumento da temperatura, a composição pura apresenta os maiores valores de coeficiente em relação as composições dopadas em todo o intervalo de temperatura estudado.

Para a composição dopada CMO-La (Figura 51), os valores de coeficiente Seebeck são menores do que os da composição CMO, o que ocorre pelo fato que a introdução de dopantes com valências maiores ocasiona um acréscimo de portadores de carga. Estudos com diferentes teores de dopante (La^{3+}), corroboram que o aumento da concentração de portadores de carga é responsável pela diminuição nos valores de coeficiente Seebeck [92], [120].

As curvas de coeficiente Seebeck para a composição CMO-La são mostradas na Figura 51, onde pode ser observado que o maior valor para o coeficiente Seebeck foi de $-180 \mu\text{V/K}$. Os valores obtidos nesse estudo são maiores do que os apresentados na literatura [8], [120], [123]. Os valores do coeficiente Seebeck apresentam comportamento metálico para altas temperaturas no CMO-La [120], [123]. Comparando todos os resultados, pode-se afirmar que o aumento do tempo de sinterização não gerou modificações significativas e todos apresentaram praticamente os mesmos valores de coeficiente Seebeck.

Figura 51 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100°C, entre 1 e 24 h.

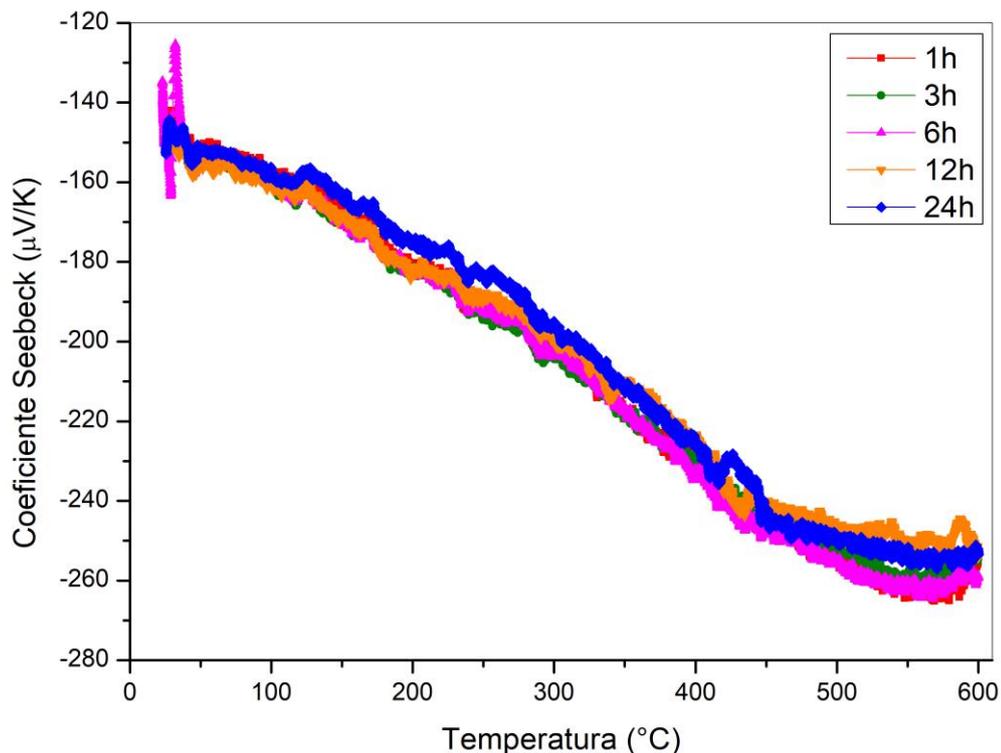


Fonte: autora.

Na Figura 52 são mostrados os valores de coeficiente Seebeck para a composição CMO-V, observa-se que os valores não sofrem modificações com a variação do tempo de sinterização. A explicação para a não alteração dos valores de coeficiente Seebeck deve-se ao fato de que este é independente da porosidade ou densidade do material [191], que foram propriedades afetadas pela variação do tempo de sinterização.

Os valores de coeficiente Seebeck para as amostras de CMO-V são menores do que os da composição CMO, porém, são valores maiores em comparação a composição CMO-La. Isto pode ser justificado pelo fato de que o aumento da concentração de portadores de carga ocasiona a diminuição do coeficiente Seebeck [129], como pode ser visto na seção 5.9 a composição CMO-V apresentou menores valores de condutividade elétrica em relação a CMO-La.

Figura 52 - Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

Dentre todas as composições estudadas, os melhores valores de coeficiente Seebeck foi a composição CMO (12h). Além disso, é importante ressaltar que para as composições dopadas (CMO-La e CMO-V), os valores de coeficiente Seebeck foram praticamente os mesmos para os diferentes tempos de sinterização, o que pode significar que menores tempos de sinterização já são o suficiente para a obtenção de bons valores de coeficiente Seebeck.

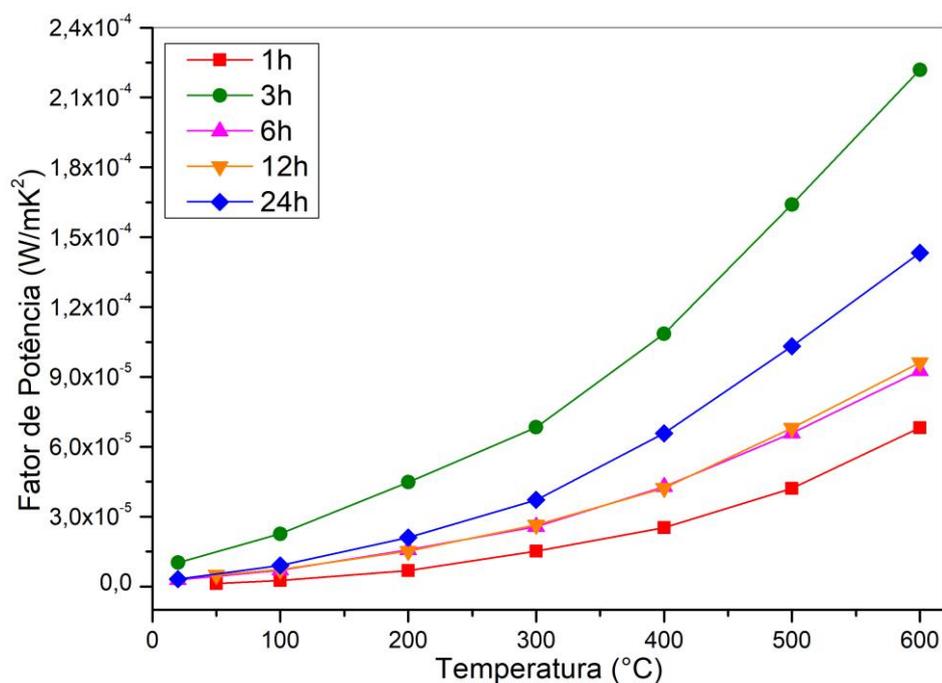
5.11. Fator de Potência

Nas Figuras 53, 54 e 55 são apresentados os gráficos de Fator de Potência para as amostras de CMO, CMO-La e CMO-V no intervalo de temperatura entre 25 °C e 600 °C. As amostras que atingiram os maiores valores de Fator de Potência para a composição CMO foram as CMO-3h e CMO-24h, devido a estas apresentarem os maiores valores de condutividade elétrica a 600 °C.

Os valores de Fator de Potência apresentados em outros estudos para o CMO (Figura 53) são de aproximadamente $2,0 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ (600 °C) [67], e são menores do que os

apresentados no presente trabalho ($2,3 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$) devido a obtenção de maiores valores de condutividade elétrica. Outros estudos apresentaram valores de $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,5 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) [87], [195]. Assim, como no presente trabalho foram encontrados valores de Fator de Potência crescentes com aumento da temperatura.

Figura 53 – Fator de Potência em função da temperatura para as amostras cerâmicas CMO.

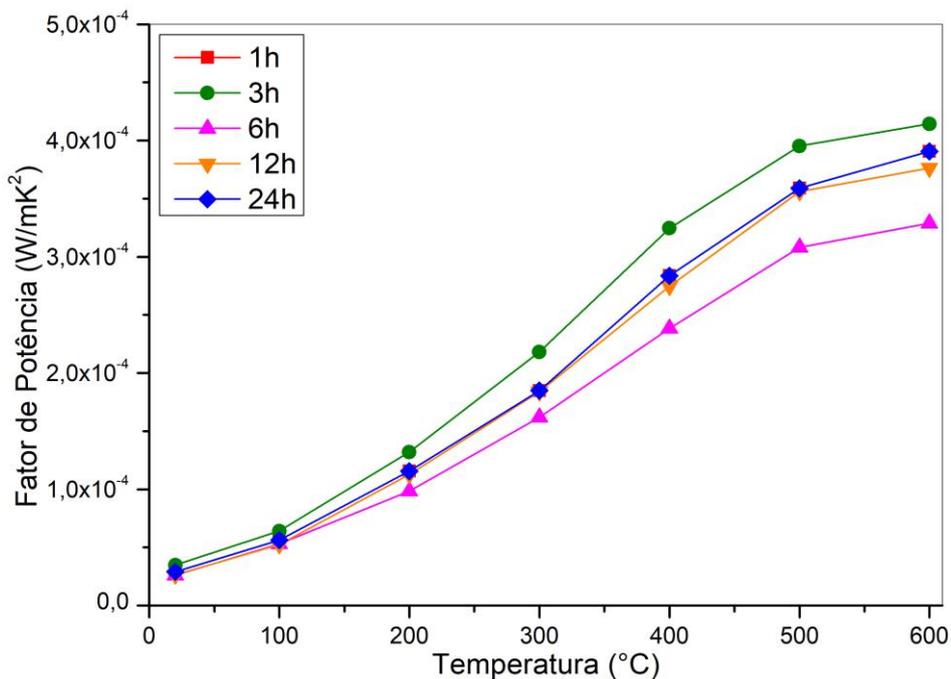


Fonte: autora.

O maior valor de Fator de Potência para composição CMO-La (Figura 54) foi para a amostra cerâmica sinterizada por 3h. Isto pode ser explicado pelo fato desta amostra também ter apresentado os maiores valores de condutividade elétrica.

Os valores de literatura encontrados para o CMO-La variaram entre $5,0 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$ e $2,3 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) [32], [120], [143], [153], [105], sendo estes valores menores do que os obtidos no presente trabalho ($3,0 \times 10^{-4}$ a $4,1 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$). Isto pode ser explicado pelo fato de que os valores de coeficiente Seebeck são um pouco maiores que estes reportados na literatura e ainda os valores de condutividade elétrica serem próximos aos obtidos no presente trabalho.

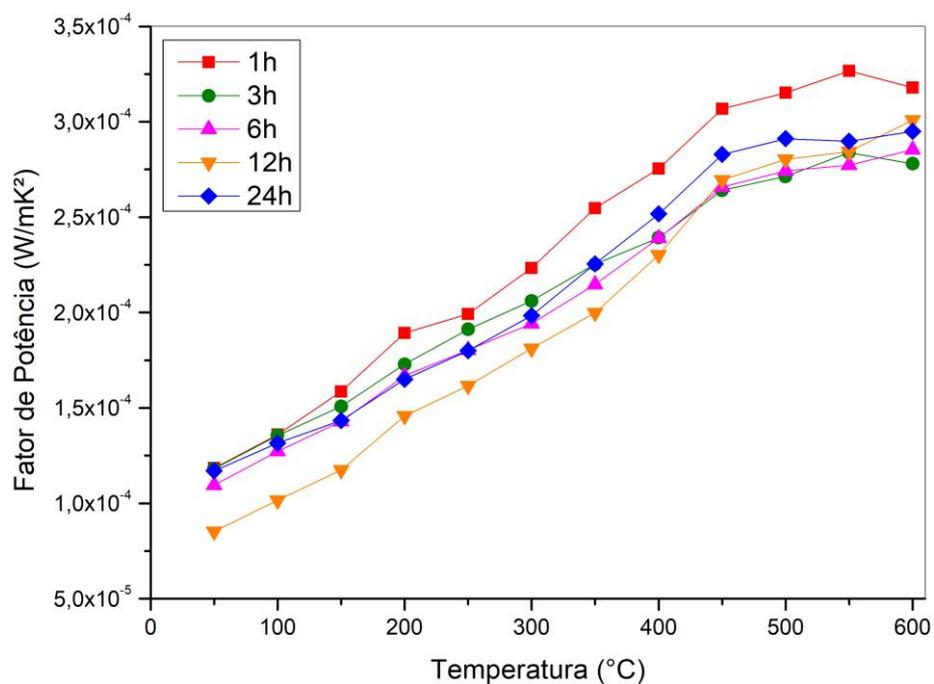
Figura 54 – Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-La sinterizada a 1100°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

A Figura 55 apresenta os valores de Fator de Potência para a composição CMO-V com o aumento da temperatura. O maior valor encontrado foi para a amostra sinterizada por 1 h, a qual atingiu um valor de $3,25 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$.

Figura 55 – Fator de Potência em função da temperatura para a composição CMO-V sinterizada a 1400°C, entre 1 e 24 h.



Fonte: autora.

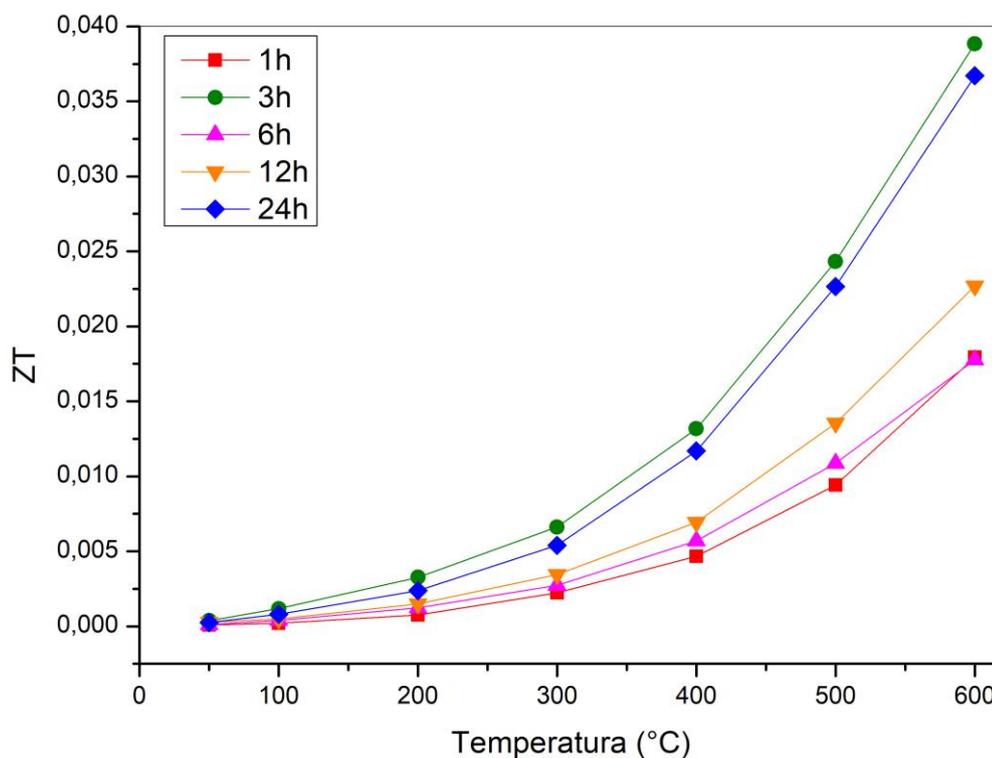
A composição CMO-La foi a que atingiu os maiores valores de Fator de Potência dentre as composições estudadas no presente trabalho devido a seus maiores valores de condutividade elétrica obtidos.

5.12. Figura de Mérito (ZT)

Nas Figuras 56, 57 e 58 são apresentados os gráficos com os valores de ZT para as amostras CMO, CMO-La e CMO-V, respectivamente. Os valores de Figura de Mérito são interdependentes dos valores de condutividade elétrica e térmica, do coeficiente Seebeck e, da variação destes com a temperatura conforme Seção 3.5.

As amostras de CMO (Figura 56) sinterizadas por um período de 3 e 24 h apresentaram os maiores valores de ZT. A explicação para obtenção destes valores para estas amostras ocorreu devido à amostra de 3 h possuir uma alta condutividade elétrica e, a amostra de 24 h possuir uma baixa condutividade térmica. Os valores de ZT na literatura atingem valores entre 0,04 e 0,075 (600 °C) [45], [47], [57], [107]. Os valores de condutividade térmica mais baixos são os responsáveis pelos maiores valores de ZT apresentados na literatura.

Figura 56 – Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a composição CMO.



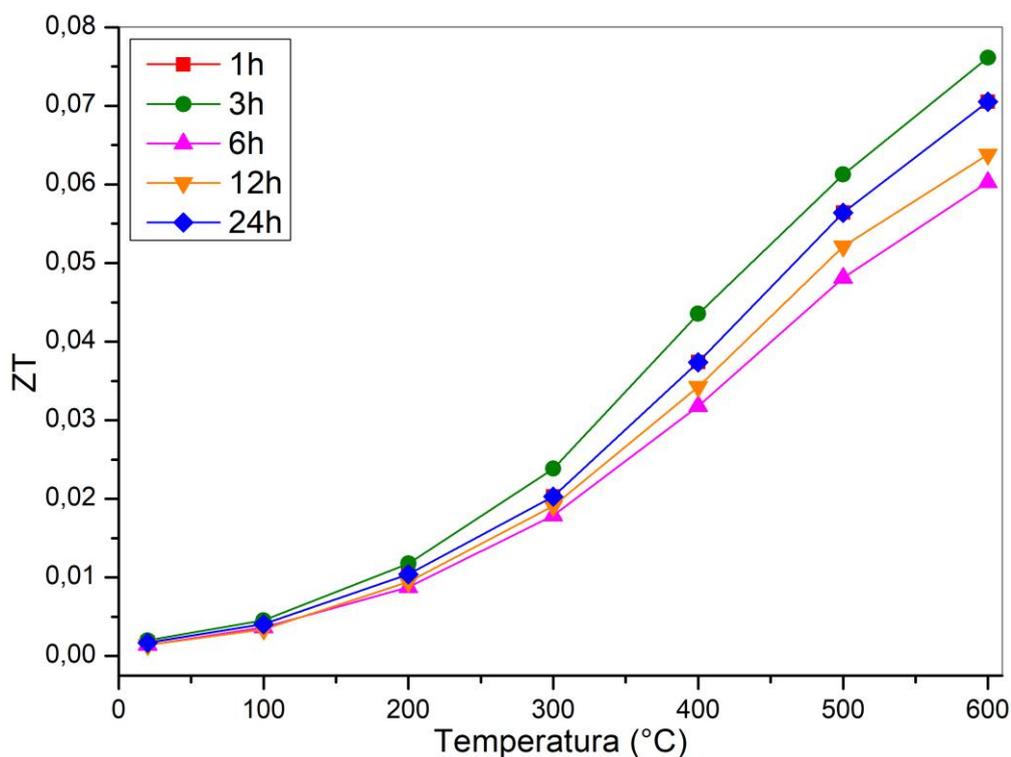
Fonte: autora.

Em um estudo realizado [165], no qual foi produzido CMO por reação em estado sólido, os valores de ZT obtidos a 600 °C variaram entre 0,003 e 0,027, enquanto para o método de síntese química este intervalo foi de 0,018 a 0,040.

A Figura 57 apresenta as curvas de Figura de Mérito em função da temperatura para as cerâmicas CMO-La. O maior valor obtido foi para a composição CMO-La (3h), isto pode ser explicado pelo fato desta amostra apresentar o maior valor de condutividade elétrica e, além disso, um dos menores valores de condutividade térmica.

Os valores apresentados na literatura encontram-se próximos a 0,10 (600 °C), sendo comparáveis aos valores atingidos no presente trabalho ($ZT = 0,08$). Apesar da composição CMO-La, no presente trabalho, ter atingido maiores valores de condutividade elétrica, os valores de condutividade térmica foram maiores em relação a outros estudos [120][123], o que contribui para valores de ZT próximos ao da literatura.

Figura 57 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para as amostras cerâmicas CMO-La.

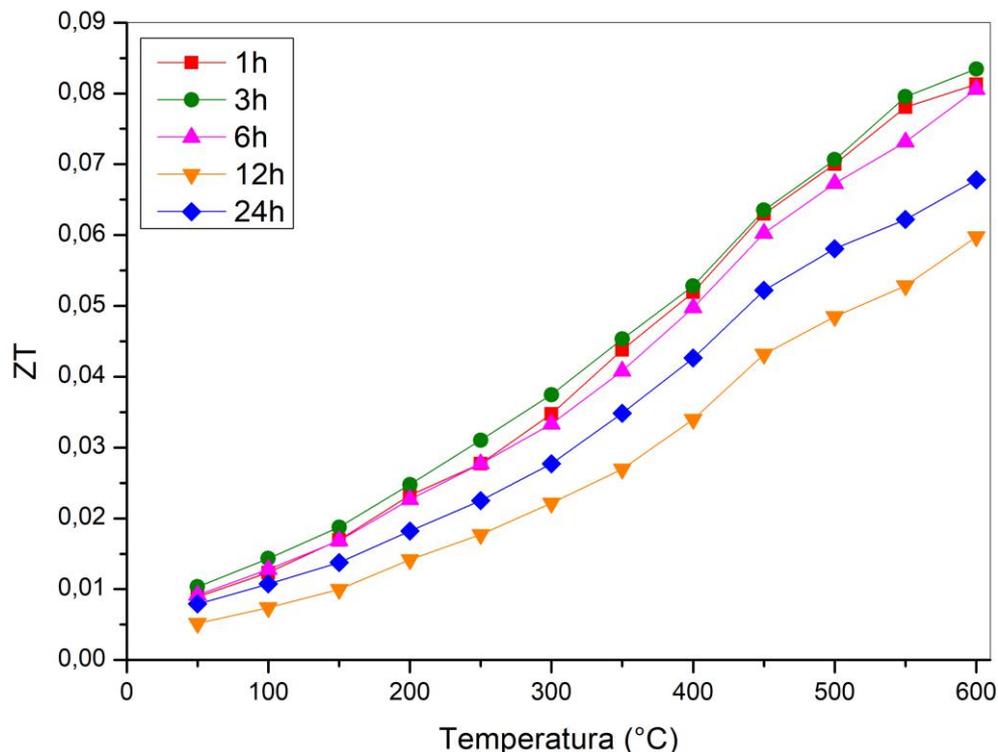


Fonte: autora.

Os valores de Figura de Mérito referentes a composição CMO-V são apresentados Figura 58, o maior valor encontrado foi para a amostra com tempo de sinterização de 1, 3, 6h, para a amostra de 1h isto ocorreu devido aos maiores de condutividade elétrica obtido em

relação aos demais tempos de sinterização, já para as outras duas o fator preponderante foi a menor condutividade térmica.

Figura 58 - Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para as amostras cerâmicas CMO-V.

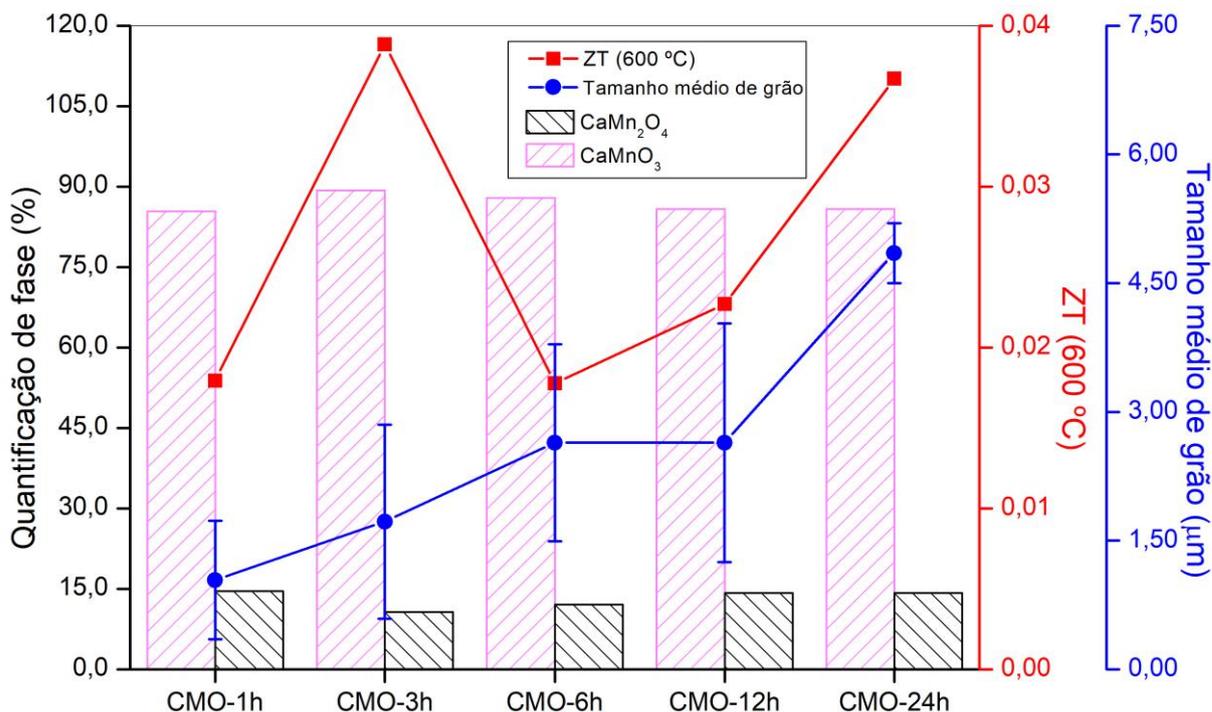


Fonte: autora.

Os valores de Figura de Mérito mais promissores foram obtidos para as amostras CMO-La (3h) e CMO-V (1, 3, 6h) a 600 °C. Com isso, pode-se afirmar que a dopagem permite a obtenção de maiores valores de ZT, além disso, menores tempos de sinterização já são o suficiente para a obtenção de melhorias nas propriedades termoelétricas.

Na Figura 59 está apresentado a relação entre os valores de ZT, tamanho de grão e quantidade de fase secundária para a composição CMO. Pode-se observar quando se compara os valores próximos de quantidade de fase secundária, ou seja, os tempos de sinterização de 1, 12 e 24 horas que o aumento do tamanho de grão favorece a obtenção de maiores valores de ZT. Em relação a amostra com maior valor de ZT, ou seja, a CMO (3h) acredita-se que a quantidade de 10 % de fase secundária seja o limite para atingir bons valores de propriedades termoelétricas.

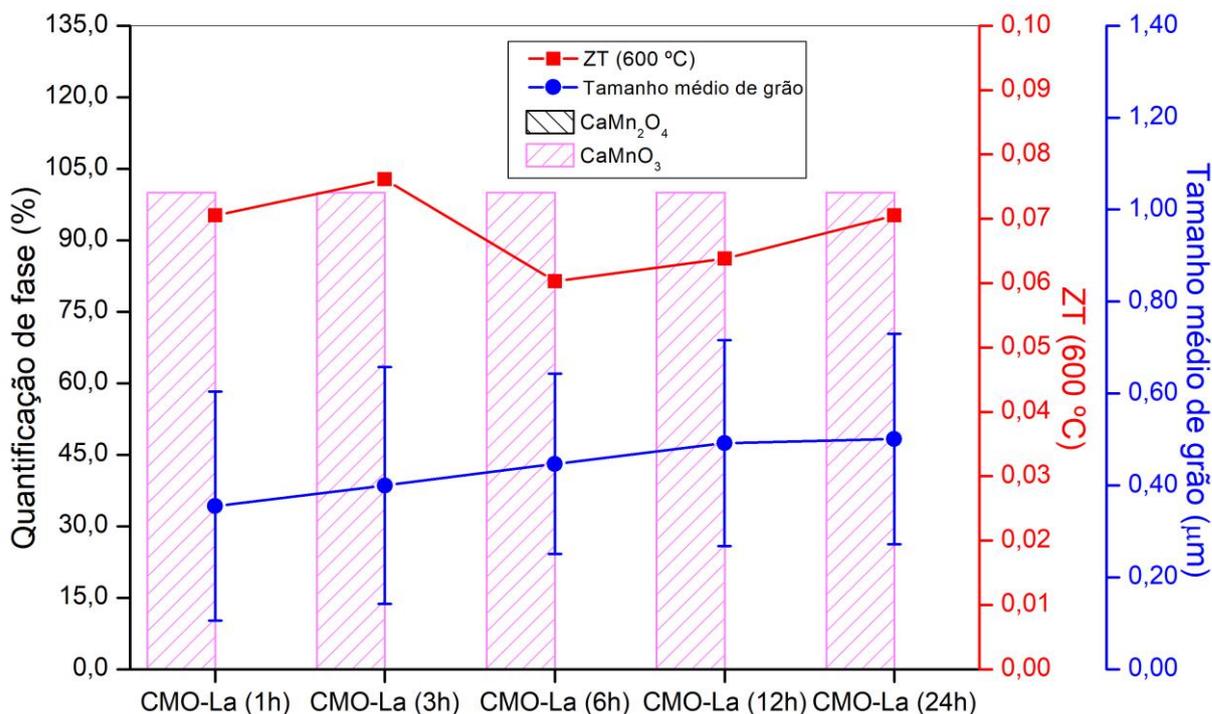
Figura 59 – Relação entre Figura de Mérito (600 °C), tamanho médio de grão e quantidade de fase secundária para a composição CMO.



Fonte: autora.

Para a composição CMO-La a relação entre os valores de ZT, tamanho médio de grão e quantidade de fase secundária são mostrados na Figura 60. Sem a presença de fase secundária é possível observar uma tendência de maiores valores de ZT para as amostras com menores tempos de sinterização, ou seja, CMO-La (1 e 3h), isso deve-se aos menores valores de condutividade térmica atingido por essas amostras por possuírem menor tamanho de grão. Dessa forma, ocorreu um aumento da área de contorno de grão que favoreceu o espalhamento dos fônons, derrubando os valores de condutividade térmica.

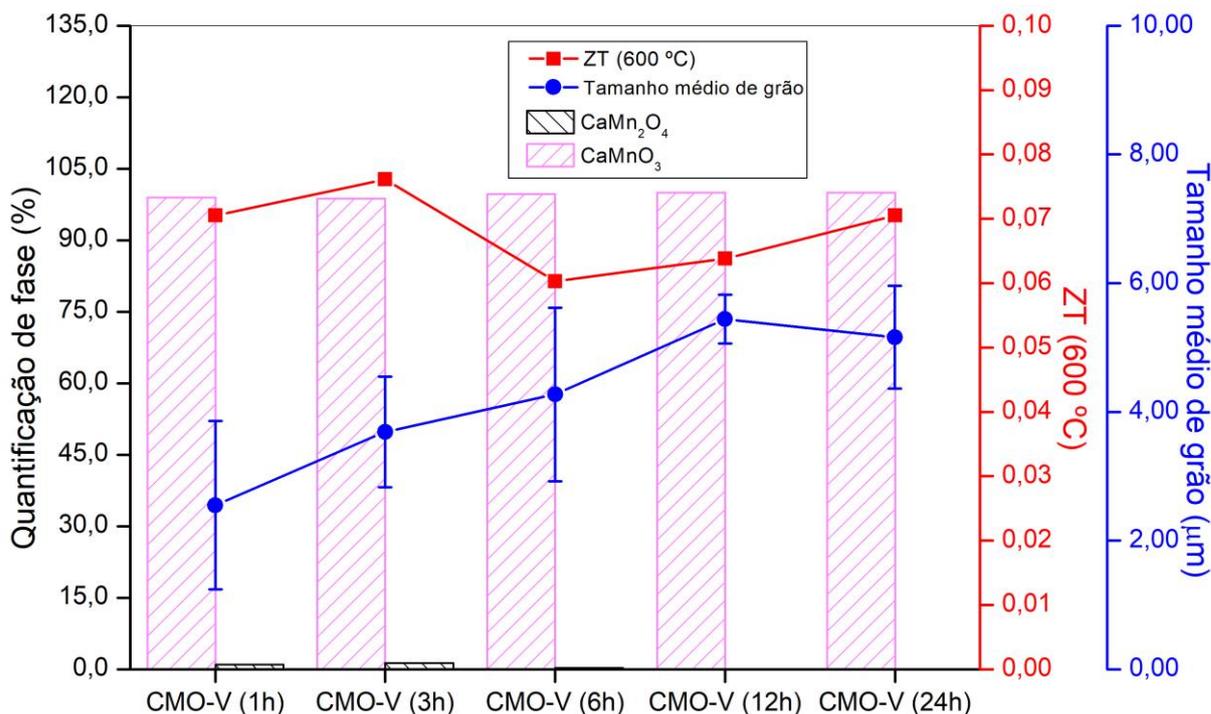
Figura 60 - Relação entre Figura de Mérito (600 °C), tamanho médio de grão e quantidade de fase secundária para a composição CMO-La.



Fonte: autora.

A relação para os valores de ZT, tamanho médio de grão e quantificação de fase secundária para a composição CMO-V é mostrada na Figura 61. Para as amostras com os menores tempos de sinterização e com crescente aumento de quantidade de fase secundária, ou seja, para as amostras com tempos de sinterização de 1 e 3 horas foram obtidos os maiores valores de ZT. Enquanto para as demais, com quantidade muito pequena (0,3%) ou com ausência de fase secundária, observou-se uma tendência de aumento de ZT com o aumento do tamanho médio de grão.

Figura 61 - Relação entre Figura de Mérito (600 °C), tamanho médio de grão e quantidade de fase secundária para a composição CMO-V.



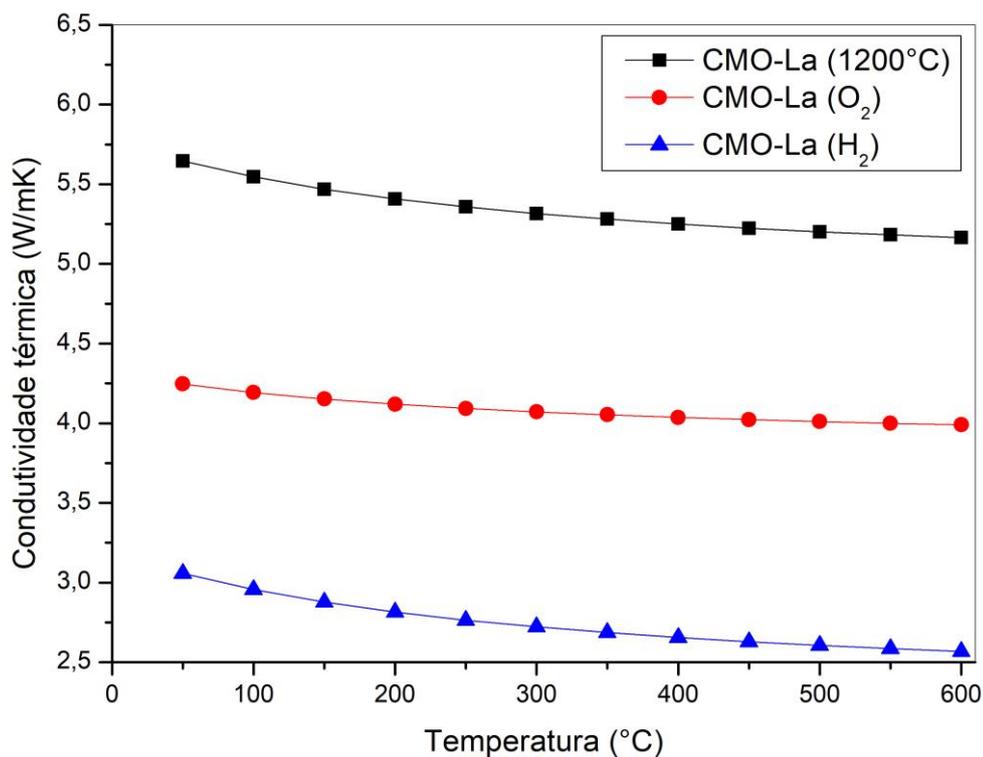
Fonte: autora.

5.13. Influência da atmosfera e temperatura de sinterização

A amostra de CMO-La (3h) foi uma das que apresentaram os maiores valores de Figura de Mérito. Dessa forma, adotando-se a composição CMO-La sinterizada por 3 horas, submeteu-se uma amostra à sinterização em atmosfera oxidante (O₂). Uma segunda amostra foi sinterizada em atmosfera redutora (H₂) e uma terceira amostra foi sinterizada ao ar, em 1200 °C/3h para verificar a ocorrência de possíveis melhorias na densificação e nas propriedades termoelétricas.

Os valores de condutividade térmica para as três amostras são apresentados na Figura 62. Nota-se que os menores valores foram obtidos para a amostra sinterizada em atmosfera de H₂. Dados de literatura reportam que para o CMO puro, tratado em diferentes atmosferas, incluindo a atmosfera de H₂, foram obtidos valores de 3,0 W/mK a 600 °C [87].

Figura 62 – Condutividade térmica em função da temperatura para cerâmicas de CMO-La, sinterizadas a 1200°C, em atmosfera oxidante e redutora.



Fonte: autora.

A diferença entre os valores obtidos para as amostras deve-se à porosidade apresentada por elas. Conforme mostrado na Tabela 15, a amostra com o maior valor de porosidade apresentou o menor valor de condutividade térmica e vice-versa, implicando que o aumento da porosidade é responsável pela diminuição da condutividade térmica [32]. Além disso, a amostra com menor valor de condutividade térmica foi aquela sinterizada em atmosfera redutora, na qual há o favorecimento da formação de vacâncias de oxigênio, as quais são responsáveis pelo aumento de espalhamento dos fônons que contribuem para o decréscimo da condutividade térmica [196].

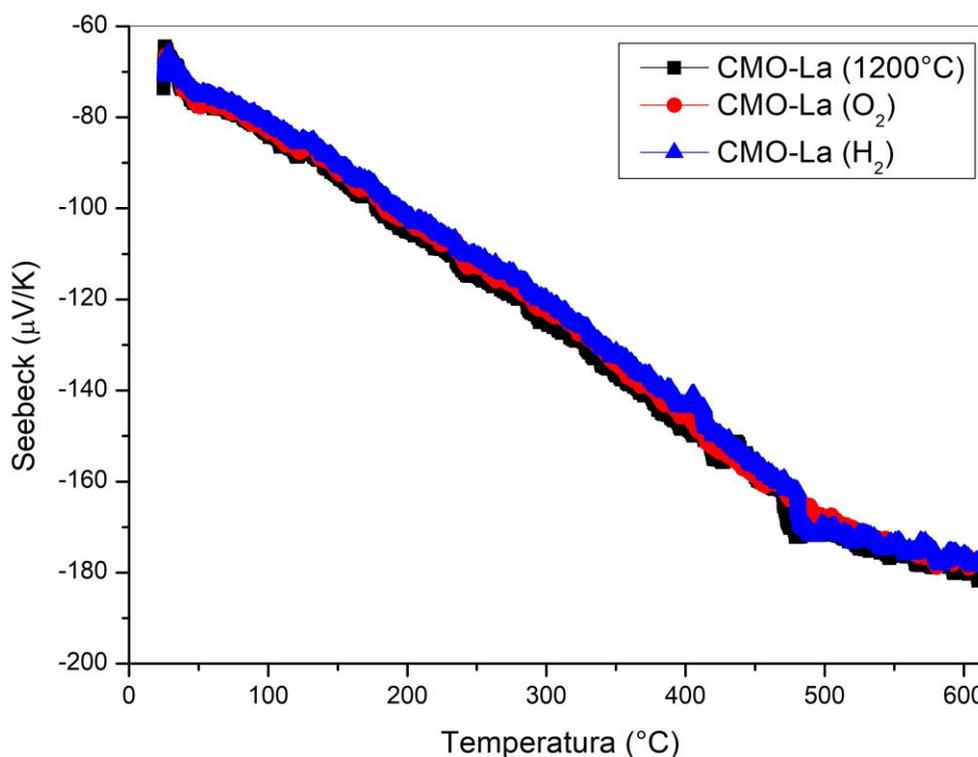
Tabela 15 – Tamanho de grão e porosidade aparente relativa para as amostras de CMO-La.

Amostra	Tamanho de grão(μm)	Porosidade aparente (%)
CMO-La (1200 °C)	1,280±0,070	6,00±0,11
CMO-La (O ₂)	0,305±0,156	9,78±0,08
CMO-La (H ₂)	0,398±0,185	11,34±0,07

Fonte: autora.

Os valores de coeficiente Seebeck são mostrados na Figura 63 na qual nota-se que os valores não sofreram alterações com a mudança das condições de sinterização. Conforme, já mencionado anteriormente, os valores de coeficiente Seebeck são afetados efetivamente por variações na concentração de portadores de carga [66].

Figura 63 – Coeficiente Seebeck em função da temperatura para a amostras CMO-La.



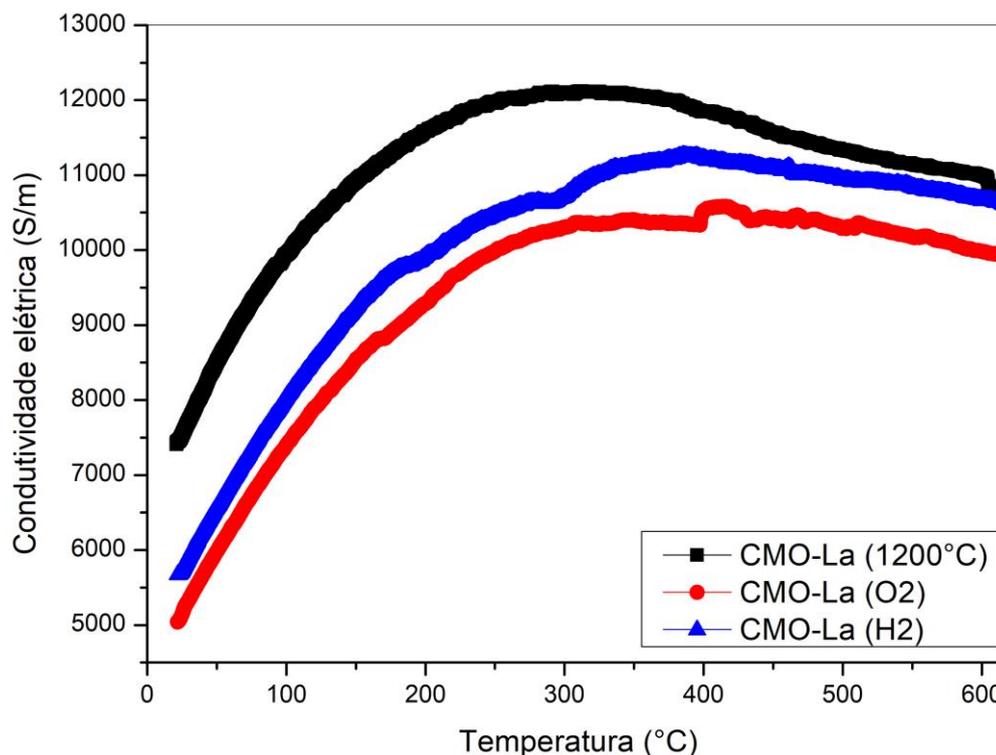
Fonte: autora.

Na Figura 64 são apresentados os valores de condutividade elétrica. Observa-se que os valores obtidos para as amostras cerâmicas sinterizadas ao ar e em atmosfera de H₂ tendem a ser semelhantes próximo a temperatura de 600 °C, enquanto a amostra sinterizada em atmosfera de O₂ apresentou os menores valores de condutividade elétrica. No caso desta última, a atmosfera oxidante dificulta a formação de vacâncias de oxigênio, sendo que estas auxiliam no processo de condução elétrica devido a contribuírem para o aumento da concentração de Mn³⁺ [197] no CMO. Briático *et al.* constataram um aumento considerável nos valores de condutividade elétrica do CMO para as amostras com vacâncias de oxigênio (CaMnO_{3-δ}: 3-δ = 2,75 e 2,84) [198].

A amostra sinterizada por 3h em atmosfera redutora (H₂) apresentou menores valores do que aquela sinterizada pelo mesmo tempo ao ar, isso pode ter ocorrido, devido ao aumento de vacâncias de oxigênio que ocasionam uma queda na influência da dopagem extrínseca [199].

Além disso, conforme apresentado na Tabela 15, tem-se uma tendência de maiores valores de condutividade elétrica para as amostras com maiores valores de tamanho médio de grão, pois, grãos menores possuem uma maior área de contorno de grão e consequentemente atuaram como barreira para o transporte elétrico, derrubando os valores de condutividade elétrica.

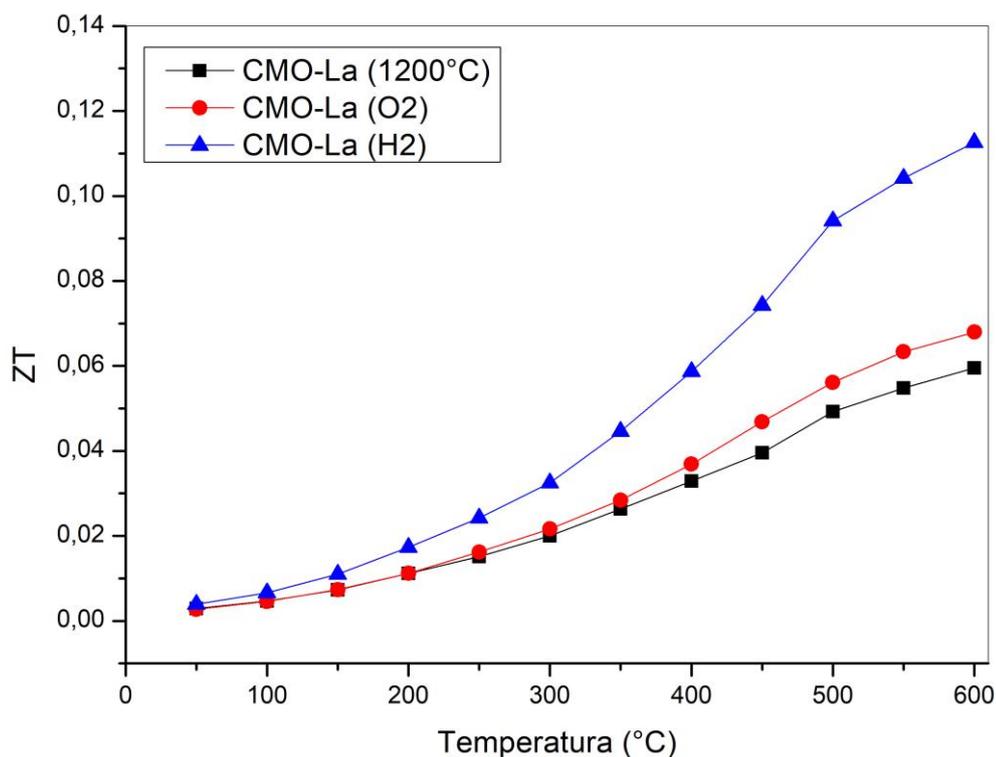
Figura 64 – Condutividade elétrica em função da temperatura para a amostras CMO-La.



Fonte: autora.

Os valores de Figura de Mérito obtidos para a amostra sinterizada em atmosfera de H₂ foram os maiores obtidos, conforme apresentado na Figura 65, isso é devido aos menores valores de condutividade térmica obtidos para essa amostra atrelado a valores relativamente altos de condutividade elétrica.

Figura 65 – Figura de Mérito (ZT) em função da temperatura para a amostras CMO-La.



Fonte: autora.

O maior valor de Figura de Mérito obtido no presente estudo foi para a amostra CMO-La sinterizada por 3h em atmosfera de H₂, cujo valor atingido à 600 °C foi de 0,12. O que evidenciou que a dopagem atrelada a utilização de atmosfera redutora é uma alternativa para a melhoria das propriedades termoelétricas. Em um estudo realizado para o SrTiO₃ foi constatado que a redução da pressão parcial de oxigênio reduziu a condutividade térmica, pois, as vacâncias de oxigênio originadas atuaram no espalhamento dos fônons, além disso, também contribuíram para a melhoria nos valores de condutividade elétrica [200].

6. CONCLUSÕES

A síntese de pós de CMO puros e dopados com V^{5+} (sítio B) e La^{3+} (sítio A), utilizando a rota química de síntese de Pechini modificado, possibilitou a formação de pós com maior homogeneidade química que àqueles obtidos por método convencional de mistura de óxidos. Os tamanhos de cristalitos obtidos para cada composição foram calculados para cada uma das composições, sendo os valores encontrados iguais a $49,20 \pm 1,98$ nm, $32,40 \pm 1,65$ nm e $47,23 \pm 2,50$ nm para o CMO, CMO-La e CMO-V, respectivamente. As análises de difratometria de raios-X (DRX) do pó de CMO e CMO-V revelaram o aparecimento de uma segunda fase, a marokita ($CaMn_2O_4$), porém, para a composição dopada com La a segunda fase não foi formada. Nas amostras sinterizadas observou-se a formação da fase CMO com a presença de segunda fase na composição pura para a qual variou entre 10 e 14 % e na dopada com vanádio, que apresentou valores entre 0 e 1,3 %.

As temperaturas de sinterização sofreram alterações devido à introdução de diferentes dopantes, sendo que o lantânio provocou a diminuição desta temperatura para 1100 °C, enquanto o vanádio provocou o efeito contrário aumento a temperatura para 1400 °C.

As densidades aparentes relativas para todas as composições, atingiram valores superiores a 80%, tendo sido melhorados com o aumento do tempo de sinterização. As maiores densificações foram obtidas para as cerâmicas dopadas foram o CMO-La(3h) e CMO-V(12h), atingindo resultados de $86,99 \pm 0,17$ % e $86,66 \pm 0,29$ %, respectivamente.

A diferenciação nos tempos de sinterização de uma maneira geral provocou alterações nas propriedades termoelétricas e na microestrutura, principalmente para o CMO puro. Para as composições pura e dopada com La^{3+} o aumento do tempo de sinterização ocasionou o aumento do tamanho de grão, atingindo os maiores valores para o tempo de sinterização de 24 horas, sendo de $4,85 \pm 0,35$ μm e $0,501 \pm 0,229$ μm , respectivamente.

As amostras cerâmicas CMO-La (1, 3 e 6 h) foram as que atingiram os menores valores de condutividade térmica (4,7 W/mK) dentre as sinterizadas ao ar, apresentando comportamento de decréscimo da condutividade em função do aumento da temperatura. De maneira geral, a amostra que apresentou o menor valor de condutividade térmica foi a CMO-La (3h) sinterizada em atmosfera redutora (2,5 W/mK) devido à geração de vacâncias de oxigênio, que atuam como fontes de espalhamento de fônons.

Em relação à condutividade elétrica, a amostra cerâmica CMO-La apresentou os melhores valores, com destaque para a amostra CMO-La (3h) que alcançou valor de aproximadamente 14000 S/m a 400 °C. O maior valor pode ser explicado por esta amostra ter apresentado a melhor densificação e menor porosidade em relação as demais amostras da composição CMO-La.

A amostra cerâmica com maior valor de coeficiente Seebeck foi a CMO (12h), que atingiu valores de -350 $\mu\text{V/K}$ a 600 °C. As composições dopadas obtiveram os menores valores de coeficiente Seebeck, devido ao aumento da concentração de portadores de carga com a introdução de íons de maior valência, ou seja, La^{3+} e V^{5+} no sítio A e sítio B, respectivamente.

O pior desempenho em termos de valores de Figura de Mérito (ZT) foi obtido para a amostra CMO (1 e 6h), a qual apresentou valor de ZT de 0,02. Para as amostras sinterizadas ao ar, as que atingiram os maiores valores foram as amostras CMO-La (3h) e CMO-V (1, 3, 6h) que alcançaram valores de ZT, aproximadamente, iguais a 0,08 a 600 °C. O melhor desempenho global, levando-se em consideração todos os parâmetros que influenciam no valor de Figura de Mérito, foi apresentado pela amostra CMO-La (3h) sinterizada em atmosfera de H_2 com valor de 0,12, a 600 °C. Dessa forma, conclui-se que menores tempos de sinterização já são o suficiente para a obtenção de melhores propriedades termoelétricas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de diminuir a condutividade térmica das amostras cerâmicas, a qual contribui significativamente com o aumento do valor da Figura de Mérito (ZT), pode-se realizar a sinterização do CMO puro e das demais amostras dopadas em atmosfera redutora (H_2).

Além disso, seria importante a realização do estudo da estrutura eletrônica do CMO por meio da técnica de XPS para o melhor entendimento da existência de vacâncias de oxigênio e das valências de cada elemento, sobretudo o manganês, o qual é o responsável pelo mecanismo de condução elétrica nas manganitas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Funahashi, T. Mihara, M. Mikami, S. Urata, and N. Ando, “Power generation of thermoelectric oxide modules,” in *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 2005, pp. 295–302.
- [2] P. Mele, H. Kamei, H. Yasumune, K. Matsumoto, and K. Miyazaki, “Development of thermoelectric module based on dense $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ legs,” *Met. Mater. Int.*, vol. 20, no. 2, pp. 389–397, 2014.
- [3] J. W. Fergus, “Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 525–540, 2012.
- [4] P. Carvillo, Y. Chen, C. Boyle, P. N. Barnes, and X. Song, “Thermoelectric Performance Enhancement of Calcium Cobaltite through Barium Grain Boundary Segregation,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, pp. 9027–9032, 2015.
- [5] L. T. Hung *et al.*, “High performance p-type segmented leg of misfit-layered cobaltite and half-Heusler alloy,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 99, pp. 20–27, 2015.
- [6] J. Buršík, M. Soroka, K. Knížek, J. Hirschner, P. Levinský, and J. Hejtmánek, “Oriented thin films of $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ deposited by spin-coating method on polycrystalline substrate,” *Thin Solid Films*, vol. 603, pp. 400–403, 2016.
- [7] A. Jiamprasertboon, Y. Okamoto, Z. Hiroi, and T. Siritanon, “Thermoelectric properties of Sr and Mg double-substituted LaCoO_3 at room temperature,” *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 12729–12735, 2014.
- [8] Y. Wang, Y. Sui, and W. Su, “High temperature thermoelectric characteristics of $\text{Ca}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{MnO}_3$ (R=La,Pr,Yb),” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 093703, pp. 1–7, 2008.
- [9] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, and J. X. Zhang, “Electrical transport properties of CaMnO_3 thermoelectric compound: a theoretical study,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, pp. 1859–1864, 2013.
- [10] M. Ohtaki, H. Koga, T. Tokunaga, K. Eguchi, and H. Arai, “Electrical transport properties and high-temperature thermoelectric performance of $(\text{Ca}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{MnO}_3$ (M = Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb, Bi),” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 120, pp. 105–111, 1995.
- [11] T. J. Seebeck, “Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz,” *Ann. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 253–286, 1826.
- [12] D. M. Rowe, *CRC Handbook of thermoelectrics*, 1st ed. CRC Press LLC, 1995.

- [13] G. Tan, S. Wang, Y. Yan, H. Li, and X. Tang, "Enhanced thermoelectric performance in p-type $\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ skutterudites by adjusting the carrier concentration," *J. Alloys Compd.*, vol. 513, pp. 328–333, 2012.
- [14] Y. Lin, J. Lan, and C. Nan, *Oxide Thermoelectric Materials*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2019.
- [15] M. Ohtaki, "Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 119, no. 11, pp. 770–775, 2011.
- [16] N. Lu, L. Li, and M. Liu, "A review of carrier thermoelectric-transport theory in organic semiconductors," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 29, pp. 19503–19525, 2016.
- [17] P. Brinks and M. Huijben, "Thermoelectric oxides," in *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, G. R. G. Koster, M. Huijben, Ed. Woodhead Publishing, 2015, pp. 397–441.
- [18] J. C. Zheng, "Recent advances on thermoelectric materials," *Front. Phys. China*, vol. 3, no. 3, pp. 269–279, 2008.
- [19] S. Siouane, S. Jovanović, and P. Poure, "Equivalent electrical circuits of thermoelectric generators under different operating conditions," *Energies*, vol. 10, no. 386, pp. 1–15, 2017.
- [20] M. Hamid Elsheikh *et al.*, "A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 337–355, 2014.
- [21] J. F. Li, W. S. Liu, L. D. Zhao, and M. Zhou, "High-performance nanostructured thermoelectric materials," *NPG Asia Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 152–158, 2010.
- [22] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.*, vol. 7, pp. 105–114, 2008.
- [23] Z. Soleimani, S. Zoras, B. Ceranic, S. Shahzad, and Y. Cui, "A review on recent developments of thermoelectric materials for room-temperature applications," *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 37, no. 100604, pp. 1–29, 2020.
- [24] U. Hira and F. Sher, "Structural, magnetic and high-temperature thermoelectric properties of $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) perovskites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 452, pp. 64–72, 2018.
- [25] S. K. Bhattacharya and D. De, *Basic Electrical And Electronics Engineering I*, 1st ed.

- Pearson Education India, 2010.
- [26] A. Jayendran and R. Jayendran, “Conductors, insulators and semiconductors,” in *Englisch für Elektroniker*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1996, pp. 1–7.
- [27] M. Razeghi, *Fundamentals of solid state engineering*, 4th ed. Springer, 2018.
- [28] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 5ª. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1978.
- [29] B. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2th ed. New York: Wiley-Interscience, 1976.
- [30] R. S. C. Bose and A. Nag, “Effect of dual-doping on the thermoelectric transport properties of $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_{x/2}\text{Ta}_{x/2}\text{O}_3$,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 57, pp. 52318–52325, 2016.
- [31] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2th ed., vol. 187. New York: Springer, 2012.
- [32] C. M. Kim, D. H. Kim, H. Y. Hong, and K. Park, “Thermoelectric properties of La^{3+} and Ce^{3+} co-doped CaMnO_3 prepared by tape casting,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 3, pp. 735–741, 2020.
- [33] G. J. Snyder and T. S. Ursell, “Thermoelectric efficiency and compatibility,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 14, pp. 148301/1-148301/4, 2003.
- [34] Y. Zhu, C. Wang, H. Wang, W. Su, J. Liu, and J. Li, “Influence of Dy/Bi dual doping on thermoelectric performance of CaMnO_3 ceramics,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 144, pp. 385–389, 2014.
- [35] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, “The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration,” *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 5, no. 11, pp. 386–390, 1954.
- [36] N. Wang *et al.*, “Folded Thermoelectric Cooling Structure with Bi_2Te_3 - Based Thin-Film Superlattices,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 7, no. 8, pp. Q136–Q141, 2018.
- [37] D. M. Rowe, “Recent developments in thermoelectric materials,” *Appl. Energy*, vol. 24, pp. 139–162, 1986.
- [38] X. W. Wang *et al.*, “Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, pp. 1–4, 2008.
- [39] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, “New and old concepts in thermoelectric materials,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 46, pp. 8616–8639, 2009.
- [40] S. Walia *et al.*, “Transition metal oxides - Thermoelectric properties,” *Prog. Mater. Sci.*,

- vol. 58, no. 8, pp. 1443–1489, 2013.
- [41] W. He, G. Zhang, X. Zhang, J. Ji, G. Li, and X. Zhao, “Recent development and application of thermoelectric generator and cooler,” *Appl. Energy*, vol. 143, pp. 1–25, 2015.
- [42] H. C. Wang *et al.*, “Enhancement of thermoelectric figure of merit by doping Dy in $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ ceramic,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 7, pp. 809–812, 2010.
- [43] D. Zhao and G. Tan, “A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 66, pp. 15–24, 2014.
- [44] I. Terasaki, “High-temperature oxide thermoelectrics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 5, pp. 1–5, 2011.
- [45] J. W. Park, D. H. Kwak, S. H. Yoon, and S. C. Choi, “Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO_3 at high temperature,” *J. Alloys Compd.*, vol. 487, pp. 550–555, 2009.
- [46] J. He, Y. Liu, and R. Funahashi, “Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 15, pp. 1762–1772, 2011.
- [47] M. Molinari, D. A. Tompsett, S. C. Parker, F. Azough, and R. Freer, “Structural, electronic and thermoelectric behaviour of CaMnO_3 and $\text{CaMnO}_{(3-\delta)}$,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 14109–14117, 2014.
- [48] D. W. LEE and W. D. KINGERY, “Radiation Energy Transfer and Thermal Conductivity of Ceramic Oxides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 43, no. 11, pp. 594–607, 1960.
- [49] J. A. Cape and G. W. Lehman, “Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7, pp. 1909–1913, 1963.
- [50] T. M. Tritt and M. A. Subramanian, “Thermoelectric Materials, Phenomena , and Applications : A Bird’s Eye View,” *MRS Bull.*, vol. 31, no. March, 2006.
- [51] J. M. F. Bassalo, “A cronica da fisica II. Teoria dos Metais,” *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 15, pp. 139–152, 1993.
- [52] A. Sommerfeld, “Zur Elektronentheorie in Metallen,” *Naturwissenschaften*, vol. 15, pp. 825–832, 1927.
- [53] H. S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, and G. J. Snyder, “Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement,” *APL Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 1–6, 2015.

- [54] P. Thiel, S. Populoh, S. Yoon, G. Saucke, K. Rubenis, and A. Weidenkaff, "Charge-Carrier Hopping in Highly Conductive $\text{CaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ Thermoelectrics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 38, pp. 21860–21867, 2015.
- [55] Y. Demirel and V. Gerbaud, "Transport and Rate Processes," in *Nonequilibrium Thermodynamics*, 2019, pp. 87–133.
- [56] L. Bocher, "Synthesis, Structure and Thermoelectric Properties of Perovskite-Type Manganate Phases," Universität Augsburg, 2009.
- [57] N. M. Mazur, "Microstructural design of CaMnO_3 and its thermoelectric properties .," Norwegian University of Science and Technology, 2015.
- [58] A. Mehdizadeh Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, and T. M. Tritt, "Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 97, pp. 1–22, 2015.
- [59] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, "Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure," *Physica*, vol. 16, no. 3, pp. 337–349, 1950.
- [60] G. H. Jonker, "Semiconducting properties of mixed crystals with perovskite structure," *Physica*, vol. 20, no. 11, pp. 1118–1122, 1954.
- [61] J. B. Goodenough, "Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La},\text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$," *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, pp. 564–573, 1955.
- [62] C. Zener, "Interaction between the d shells in the transition metals," *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 4, pp. 440–444, 1951.
- [63] A. Nag and V. Shubha, "Oxide thermoelectric materials: A structure-property relationship," *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 4, pp. 962–977, 2014.
- [64] B. D. White, C. A. M. dos Santos, J. A. Souza, K. J. McClellan, and J. J. Neumeier, "Crystal growth and characterization of Marokite $\text{CaMn}_2\text{O}_{4+\delta}$," *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 14, pp. 3325–3330, 2008.
- [65] T. Lichtenthaler, "Ordering of oxygen vacancies in reduced phases of CaMnO_{3-x} and SrMnO_{3-x} ," University of Oslo, 2005.
- [66] 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, no. 19, pp. 5667–5680, 2009.
- [67] C. Li, Q. Chen, and Y. Yan, "Effects of Pr and Yb dual doping on the thermoelectric properties of CaMnO_3 ," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 10, pp. 1–13, 2018.
- [68] A. Nag, F. D'Sa, and V. Shubha, "Doping induced high temperature transport properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$)," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 151, pp. 119–125, 2015.

- [69] J. Tikkanen, H. Huhtinen, and P. Paturi, "Oxygen-sintered (Pr,Ca)MnO₃: Structure and magnetism at high Ca concentrations," *J. Alloys Compd.*, vol. 635, pp. 41–47, 2015.
- [70] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko, and F. M. B. Marques, "Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union - II. Perovskite-related oxides," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 3, pp. 303–326, 1999.
- [71] J. Macan *et al.*, "Soft chemistry synthesis of CaMnO₃ powders and films," *Ceram. Int.*, vol. 46, pp. 18200–18207, 2020.
- [72] S. B. Mary and A. L. Rajesh, "Influence of trivalent lanthanides substitution on the thermoelectric properties of nanostructured Ca_{1-x}Ln_{3+x}MnO_{3-δ} (Ln³⁺ = Sm, Ce, La; x = 0, 0.1)," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, pp. 6479–6487, 2020.
- [73] S. B. Mary, M. Francis, V. G. Sathe, V. Ganesan, and A. L. Rajesh, "Enhanced thermoelectric property of nanostructured CaMnO₃ by sol-gel hydrothermal method," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 575, no. 411707, pp. 1–8, 2019.
- [74] T. Liu *et al.*, "Achieving enhanced thermoelectric performance of Ca_{1-x-y}La_xSr_yMnO₃ via synergistic carrier concentration optimization and chemical bond engineering," *Chem. Eng. J.*, vol. 408, no. 127364, pp. 1–8, 2021.
- [75] R. Kabir *et al.*, "Improvement in the thermoelectric properties of CaMnO₃ perovskites by W doping," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 21, pp. 7522–7528, 2014.
- [76] J. W. Zhang, Z. W. Wu, F. P. Zhang, X. Y. Yang, and J. X. Zhang, "Synergistically Optimized Electrical and Thermal Transport Properties of CaMnO₃ via Doping High Solubility Sr," *J. Electron. Mater.*, vol. 50, no. 2, pp. 649–656, 2021.
- [77] N. M. Ferreira *et al.*, "Growth rate effects on the thermoelectric performance of CaMnO₃-based ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, pp. 4184–4188, 2019.
- [78] M. Vallet-Regi, M. Gonzalez-Calbet, J. Verde, and M. A. Alario-Franco, "Microdomain formation in the CaFeMn_{1-x}O_{3-y} ferrites (0.2 ≤ x ≤ 0.4)," *J. Solid State Chem.*, vol. 57, pp. 197–206, 1985.
- [79] I. Matos, S. Sérgio, M. E. Lopes, M. R. Nunes, and M. E. M. Jorge, "Effect of the sintering temperature on the properties of nanocrystalline Ca_{1-x}Sm_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.4) powders," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 40, pp. 9617–9626, 2011.
- [80] L. Bocher *et al.*, "CaMn_{1-x}Nb_xO₃ (x ≤ 0.08) perovskite-type phases as promising new high-temperature n-type thermoelectric materials," *Inorg. Chem.*, vol. 47, pp. 8077–8085, 2008.
- [81] H. Wang, W. Su, J. Liu, and C. Wang, "Recent development of n-type perovskite

- thermoelectrics,” *J. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 225–236, 2016.
- [82] T. Fukui, M. Matsuzawa, R. Funahashi, and A. Kosuga, “Effect of mixed grain sizes on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$,” *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 1548–1553, 2014.
- [83] E. I. Goldyreva, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, and V. L. Kozhevnikov, “Temperature activated electron transport in CaMnO_3 ,” *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 678–681, 2014.
- [84] M. Hossain Khan, S. Pal, and E. Bose, “Magnetic and thermoelectric properties of electron doped $\text{Ca}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{MnO}_3$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 391, pp. 140–144, 2015.
- [85] T. Yang and T. Cheng, “Effects of La, Sm and Yb doping on thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.98}\text{Er}_{0.02}\text{MnO}_3$ at high temperature,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 71, pp. 44659–44664, 2017.
- [86] K. R. Nandan and A. R. Kumar, “Structural and electrical properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnO}_3$ prepared by sol-gel technique,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 2996–3003, 2019.
- [87] S. P. Singh, N. Kanas, T. D. Desissa, M. A. Einarsrud, T. Norby, and K. Wiik, “Thermoelectric properties of non-stoichiometric $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ composites formed by redox-activated exsolution,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 4, pp. 1344–1351, 2020.
- [88] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, and J. X. Zhang, “First principle investigation of electronic structure of CaMnO_3 thermoelectric compound oxide,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 2, pp. 542–545, 2011.
- [89] A. M. Haghiri-Gosnet and J. P. Renard, “CMR manganites: Physics, thin films and devices,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. R127–R150, 2003.
- [90] K. Pradeep *et al.*, “Improved thermoelectric property of cation-substituted CaMnO_3 ,” *Chinese Phys. B*, vol. 24, no. 9, pp. 098101/1-098101–6, 2015.
- [91] A. Mishra and 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, no. 10, pp. 4945–4953, 2017.
- [92] J. Lan *et al.*, “High-temperature Electric Properties of Polycrystalline La-doped CaMnO_3 Ceramics,” *Journak Mater. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 4, pp. 535–538, 2009.
- [93] Y. H. Zhu *et al.*, “Effects of Dy and Yb co-doping on thermoelectric properties of CaMnO_3 ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1535–1539, 2015.
- [94] D. Sousa, M. R. Nunes, C. Silveira, I. Matos, A. B. Lopes, and M. E. Melo Jorge, “Ca-site substitution induced a metal-insulator transition in manganite CaMnO_3 ,” *Mater.*

- Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 311–319, 2008.
- [95] Y. Sun, X. Xu, and Y. Zhang, “Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganites,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, no. 50, pp. 10475–10480, 2000.
- [96] Y. Natanzon, A. Azulay, and Y. Amouyal, “Evaluation of Polaron Transport in Solids from First-principles,” *Isr. J. Chem.*, vol. 60, pp. 1–20, 2020.
- [97] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-crystalline Materials*, 2nd ed. OUP Oxford, 2012.
- [98] M. Rudra, H. S. Tripathi, A. Dutta, and T. P. Sinha, “Existence of nearest-neighbor and variable range hopping in $\text{Pr}_2\text{ZnMnO}_6$ oxygen-intercalated pseudocapacitor electrode,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 258, pp. 1–14, 2021.
- [99] M. Zubair Ansari and N. Khare, “Thermally activated band conduction and variable range hopping conduction in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 2, 2015.
- [100] T. V. Ramakrishnan, H. R. Krishnamurthy, S. R. Hassan, and G. V. Pai, “Theory of insulator metal transition and colossal magnetoresistance in doped manganites,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 15, pp. 1–4, 2004.
- [101] D. Varshney, P. Sharma, and I. Mansuri, “Electrical resistivity and thermopower of La/Nd/PrMnO_3 manganites: Role of small polaron conduction,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1349, pp. 941–942, 2011.
- [102] L. G. N. Coelho, “Modelo de Percolação e Condutividade Elétrica de Compósitos de Poliuretana-Negro de Fumo,” Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.
- [103] A. Galdi, “Magnetic, orbital and transport properties in LaMnO_3 based heterostructures,” Università Degli Studi di Salerno, 2011.
- [104] C. Zener, “Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with Perovskite structure,” *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 3, pp. 403–405, 1951.
- [105] A. Vijay, R. Jose, C. Prasanth S, V. P, and K. Venkata Saravanan, “Effect of Lanthanum doping on the thermoelectric power factor of CaMnO_3 ,” *Mater. Today Proc.*, vol. 64, pp. 431–434, 2022.
- [106] 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, pp. 084911/1-084911–4, 2006.
- [107] 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, no. 243707, pp. 1–9, 2013.

- [108] H. Wang and C. Wang, "Synthesis of Dy doped $\text{Yb}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ ceramics with a high relative density and their thermoelectric properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, pp. 2252–2256, 2012.
- [109] R. Kabir *et al.*, "Thermoelectric properties of Yb and Nb codoped CaMnO_3 ," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 211, no. 5, pp. 1200–1206, 2014.
- [110] B. Zhan, J. Lan, Y. Liu, Y. Lin, Y. Shen, and C. Nan, "High temperature thermoelectric properties of Dy-doped CaMnO_3 ceramics," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 821–825, 2014.
- [111] J. Cohn and J. Neumeier, "Local lattice distortions and thermal transport in perovskite manganites," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 56, no. 14, pp. R8495–R8498, 1997.
- [112] A. M. Aliev, A. B. Batdalov, and A. G. Gamzatov, "Thermophysical properties of the manganites $(\text{Nd,Sm,Eu})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$," *Low Temp. Phys.*, vol. 36, no. 171, 2010.
- [113] M. W. Gaultois, T. D. Sparks, C. K. H. Borg, R. Seshadri, W. D. Bonificio, and D. R. Clarke, "Data-driven review of thermoelectric materials: Performance and resource Considerations," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 2911–2920, 2013.
- [114] F. Cernuschi, S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, and T. Mäntylä, "Modelling of thermal conductivity of porous materials: Application to thick thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 9, pp. 2657–2667, 2004.
- [115] S. Hooshmand Zaferani, R. Ghomashchi, and D. Vashae, "Strategies for engineering phonon transport in Heusler thermoelectric compounds," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 112, pp. 158–169, 2019.
- [116] G. A. Slack, "NONMETALLIC CRYSTALS WITH HIGH THERMAL CONDUCTIVITY," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34, pp. 321–335, 1973.
- [117] A. Azulay and Y. Amouyal, "Tailoring electronic and thermal transport properties of $\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_m$ -based ($m=1$ and $m=\infty$) composites for thermoelectric power generation," *Acta Mater.*, vol. 164, pp. 481–492, 2019.
- [118] F. Zhang, B. Niu, K. Zhang, X. Zhang, Q. Lu, and J. Zhang, "Effects of praseodymium doping on thermoelectric transport properties of CaMnO_3 compound system," *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 9, pp. 885–890, 2013.
- [119] A. Vijay, R. Suhashini, R. Jose, S. C. Prasanth, and K. V. Saravanan, "Thermoelectric behavior of Samarium doped CaMnO_3 perovskite," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2220, pp. 080029-1-080029–6, 2020.

- [120] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, and W. Su, "Effects of substituting La^{3+} , Y^{3+} and Ce^{4+} for Ca^{2+} on the high temperature transport and thermoelectric properties of CaMnO_3 ," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 055010, pp. 1–10, 2009.
- [121] E. I. Goldyreva, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, and V. L. Kozhevnikov, "Electron transport in $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ at elevated temperatures: A mobility analysis," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, no. 5, pp. 1449–1454, 2013.
- [122] G. Xu *et al.*, "High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted CaMnO_3 system," *Solid State Ionics*, vol. 171, pp. 147–151, 2004.
- [123] Y. Wang *et al.*, "High temperature thermoelectric response of electron-doped CaMnO_3 ," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 19, pp. 4653–4660, 2009.
- [124] A. Sotelo, M. Depriester, M. A. Torres, A. H. Sahraoui, M. A. Madre, and J. C. Diez, "Effect of simultaneous K, and Yb substitution for Ca on the microstructural and thermoelectric characteristics of CaMnO_3 ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 12697–12701, 2018.
- [125] X. Y. Huang, Y. Miyazaki, and T. Kajitani, "High temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.08$)," *Solid State Commun.*, vol. 145, no. 3, pp. 132–136, 2008.
- [126] T. Hashimoto, N. Ishizawa, N. Mizutani, and M. Kato, "Electrical resistivity and Seebeck coefficient of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) single crystals," *J. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 1102–1105, 1988.
- [127] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, Z. Lu, and W. Su, "High temperature metal-insulator transition induced by rare-earth doping in perovskite CaMnO_3 ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 28, pp. 12509–12516, 2009.
- [128] N. N. Loshkareva and E. V. Mostovshchikova, "Electron-doped manganites based on CaMnO_3 ," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 113, no. 1, pp. 19–38, 2012.
- [129] S. M. Choi, C. H. Lim, and W. S. 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," *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 5, pp. 551–556, 2011.
- [130] L. T. Hung *et al.*, "High-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$)," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 7, pp. 2817–2822, 2013.
- [131] Y. Zhu *et al.*, "High-temperature thermoelectric performance of $\text{Ca}_{0.96}\text{Dy}_{0.02}\text{RE}_{0.02}\text{MnO}_3$ ceramics (RE=Ho, Er, Tm)," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 10, pp. 15531–15536, 2014.
- [132] H. Kawakami, M. Saito, H. Takemoto, H. Yamamura, Y. Isoda, and Y. Shinohara,

- “Thermoelectric properties of perovskite-type oxide Ca-Mn-O system in relation to a-site vacancies,” *Mater. Trans.*, vol. 54, no. 9, pp. 1818–1822, 2013.
- [133] H. Muguerra *et al.*, “Thermoelectric properties of n-type $\text{Ca}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$ compounds ($x = 0, 0.02, 0.1$ and $y = 0, 0.02$) prepared by spray-drying method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 29, pp. 7710–7716, 2011.
- [134] M. E. M. Jorge, A. C. Dos Santos, and M. R. Nunes, “Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$,” *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 915–921, 2001.
- [135] R. Löhnert, M. Stelter, and J. Töpfer, “Evaluation of soft chemistry methods to synthesize Gd-doped $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ with improved thermoelectric properties,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 223, pp. 185–193, 2017.
- [136] R. Kabir *et al.*, “Tunable thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ through controlling the particle size via ball mill processing,” *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 16701–16706, 2014.
- [137] A. M. Huízar-Félix, T. Hernández, S. de la Parra, J. Ibarra, and B. Kharisov, “Sol-gel based Pechini method synthesis and characterization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite $0.1 \leq x \leq 0.5$,” *Powder Technol.*, vol. 229, pp. 290–293, 2012.
- [138] J. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, vol. 1^a ed. 1990.
- [139] C. R. Michel, A. S. Gago, H. Guzmán-Colín, E. R. López-Mena, D. Lardizábal, and O. S. Buassi-Monroy, “Electrical properties of the perovskite $\text{Y}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ prepared by a solution method,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, pp. 2295–2302, 2004.
- [140] M. Galceran, M. C. Pujol, M. Aguiló, and F. Díaz, “Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE} = \text{Gd}$ and Yb),” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 42, pp. 79–88, 2007.
- [141] G. L. Lucena *et al.*, “New methodology for a faster synthesis of SrSnO_3 by the modified Pechini method,” *Ceramica*, vol. 59, pp. 249–253, 2013.
- [142] H. Xia, H. Wang, W. Xiao, L. Lu, and M. O. Lai, “Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material synthesized by a modified Pechini method for high-power lithium-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 480, pp. 696–701, 2009.
- [143] C. M. Kim, J. W. Seo, J. S. Cha, and K. Park, “Electrical transport properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) thermoelectric materials,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 45, pp. 15556–15568, 2015.

- [144] L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, 1999.
- [145] C. A. . Schneider, W. S. . Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, pp. 671–675, Jul. 2012.
- [146] “Standard Test Methods for Apparent Porosity , Liquid Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure,” *ASTM*. pp. 1–5, 2016.
- [147] S. Min, J. Blumm, and A. Lindemann, “A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties,” *Thermochim. Acta*, vol. 455, pp. 46–49, 2007.
- [148] R. Hammami, S. Ben Aïssa, and H. Batis, “Effects of thermal treatment on physico-chemical and catalytic properties of lanthanum manganite LaMnO_{3+y} ,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 353, pp. 145–153, 2009.
- [149] M. M. Barbooti and D. A. Al-Sammerrai, “Thermal decomposition of citric acid,” *Thermochim. Acta*, vol. 98, pp. 119–126, 1986.
- [150] G. D. Robertson, D. M. Mason, and W. H. Corcoran, “The kinetics of the thermal decomposition of nitric acid in the liquid phase,” *J. Phys. Chem.*, vol. 59, no. 8, pp. 683–690, 1955.
- [151] D. Wyrzykowski, E. Hebanowska, G. Nowak-Wicz, M. Makowski, and L. Chmurzyński, “Thermal behaviour of citric acid and isomeric aconitic acids,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 104, no. 2, pp. 731–735, 2011.
- [152] I. Gil De Muro, M. Insausti, L. Lezama, and T. Rojo, “Morphological and magnetic study of CaMnO_{3-x} oxides obtained from different routes,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 3, pp. 928–936, 2005.
- [153] B. Zhang, A. Chang, Q. Zhao, H. Ye, and Y. Wu, “Synthesis and thermoelectric properties of Yb-doped $\text{Ca}_{0.9-x}\text{Yb}_x\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ ceramics,” *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 11, pp. 4048–4055, 2014.
- [154] M. Mouyane, B. Itaalit, J. Ô. Bernard, D. Houivet, and J. G. Noudem, “Flash combustion synthesis of electron doped- CaMnO_3 thermoelectric oxides,” *Powder Technol.*, vol. 264, pp. 71–77, 2014.
- [155] W. Jung, J. Sohn, J. Lee, J. Sohn, M. Park, and S. Cho, “Alternating-Current Electrical Properties of CaMnO_3 below the Néel Temperature,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 4, pp. 797–801, 2000.
- [156] A. L. Patterson, “The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination,” *Phys.*

- Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, Nov. 1939.
- [157] T. Archiv and K. Von Russland, “Werk Übergeordnetes Werk,” 1847.
- [158] C. Wang *et al.*, “High-temperature thermoelectric characteristics of B-site substituted $\text{Yb}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.1$),” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 112, no. 4, pp. 1003–1009, 2013.
- [159] S. Jain, P. Ganguly, and A. K. Jha, “Synthesis and characterization of vanadium doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics,” *IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.*, vol. 1, pp. 2–5, 2008.
- [160] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr.*, vol. A32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [161] M. D. Carvalho *et al.*, “Electron doping of $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ induced by vanadium substitution,” *Chem. Mater.*, vol. 17, pp. 4852–4857, 2005.
- [162] D. A. Macedo *et al.*, “Infrared Spectroscopy Techniques in the Characterization of SOFC Functional Ceramics,” in *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, 2012, pp. 383–404.
- [163] F. S. Toniolo and M. Schmal, “Improvement of Catalytic Performance of Perovskites by Partial Substitution of Cations and Supporting on High Surface Area Materials,” in *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, 2016.
- [164] M. Mansouri, H. Omrani, R. M’nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, and A. Cheikhrouhou, “Vanadium-doping effects on magnetic and magnetocaloric efficiency of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}(\text{CaLi})_{0.05}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ [$x = 0.00$ and $x = 0.05$] manganites,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, pp. 14239–14247, 2018.
- [165] S. de O. A. Torres, D. Thomazini, G. P. Balthazar, and M. V. Gelfuso, “Microstructural Influence on Thermoelectric Properties of CaMnO_3 Ceramics,” *Mater. Res.*, vol. 23, no. 5, 2020.
- [166] N. Kanas *et al.*, “Tuning the Thermoelectric Performance of CaMnO_3 - Based Ceramics by Controlled Exsolution and Microstructuring,” 2022.
- [167] R. German, *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*. 2014.
- [168] S. Mahmood, H. Badran, E. Al-Hwaitat, I. Bsoul, and R. Bqaen, “Structural and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{D}_{1/3}\text{MnO}_3$ (D = Ca, Sr, Ba) manganites prepared by ball milling,” *Jordan J. Phys.*, pp. 1–19, 2018.
- [169] S. Bošković, J. Dukić, B. Matović, L. Živković, M. Vlajić, and V. Krstić, “Nanopowders

- properties and sintering of CaMnO_3 solid solutions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 463, pp. 282–287, 2008.
- [170] M. Occhionero and J. W. Halloran, “The Influence of Green Density upon Sintering,” *Mater. Sci. Res.*, vol. 16, pp. 89–102, 1984.
- [171] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, and J. X. Zhang, “Preparation and improved electrical performance of the Pr-doped $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ thermoelectric compound,” *Phys. Scr.*, vol. 88, pp. 1–6, 2013.
- [172] M. Kindelmann *et al.*, “Segregation-controlled densification and grain growth in rare earth-doped Y_2O_3 ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 00, pp. 1–14, 2021.
- [173] J. Fang, A. M. Thompson, M. P. Harmer, and H. M. Chan, “Effect of Yttrium and Lanthanum on the Final-Stage Sintering Behavior of Ultrahigh-Purity Alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 8, pp. 2005–2012, 1997.
- [174] X. Han, T. Zhang, J. Du, F. Cheng, and J. Chen, “Porous calcium-manganese oxide microspheres for electrocatalytic oxygen reduction with high activity,” *Chem. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 368–376, 2013.
- [175] S. Mnefgui, A. Dhahri, J. Dhahri, and E. K. Hlil, “Effects of transition-metal V-doping on the structural, magnetic and transport properties in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganite oxide,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, pp. 251–260, 2013.
- [176] S. Pal, M. Debnath, B. Biswas, E. Bose, S. C. Das, and S. Chatterjee, “Effects of Vanadium Doping on the Charge Ordering and Low-Temperature Spin-Glass Phase in $\text{Pr}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 921, no. 166048, pp. 1–13, 2022.
- [177] A. Marzouki-Ajmi, M. Mansouri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, and A. Cheikhrouhou, “Structural, magnetic and magnetocaloric properties of vanadium-doped manganites $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$),” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 433, pp. 209–215, 2017.
- [178] Y. Li *et al.*, “Preparation, structure, and electrical properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{MnO}_3$ powders,” *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 4, pp. 745–751, 2013.
- [179] H. Taguchi, T. Kugi, M. Kato, and K. Hirota, “Fabrication of $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)\text{MnO}_3$ ceramics with a high relative density and their power factor,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 10, pp. 3009–3011, 2010.
- [180] P. H. Isasi, M. E. Lopes, M. R. Nunes, and M. E. Melo Jorge, “Low-temperature synthesis of nanocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) powders,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 2, pp. 405–411, 2009.

- [181] A. Herabut and A. Safari, "Processing and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 11, pp. 2954–2958, 1997.
- [182] I. Nandhakumar, N. M. White, and S. Beeby, *Thermoelectric Materials and Devices*, 1st ed. Royal Society of Chemistry, 2016.
- [183] R. Kabir, R. Tian, T. Zhang, R. Donelson, T. T. Tan, and S. Li, "Role of Bi doping in thermoelectric properties of CaMnO_3 ," *J. Alloys Compd.*, vol. 628, pp. 347–351, 2015.
- [184] G. K. Ren, J. Le Lan, K. J. Ventura, X. Tan, Y. H. Lin, and C. W. Nan, "Contribution of point defects and nano-grains to thermal transport behaviours of oxide-based thermoelectrics," *npj Comput. Mater.*, vol. 16023, pp. 1–9, 2016.
- [185] I. A. Leonidov, E. I. Konstantinova, M. V. Patrakeev, A. V. Chukin, and V. L. Kozhevnikov, "Electron transport and mobility analysis in La/Sr co-doped $\text{CaMnO}_{3-\delta}$," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 7, pp. 2099–2108, 2017.
- [186] A. Bhaskar, C. J. Liu, J. J. Yuan, and C. L. Chang, "Thermoelectric properties of n-type $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = y = 0.00, 0.02, 0.03, 0.04, \text{ and } 0.05$) system," *J. Alloys Compd.*, vol. 552, pp. 236–239, 2013.
- [187] A. Bhaskar, J. J. Yuan, and C. J. Liu, "Thermoelectric properties of n-type $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (0.00, 0.02, and 0.05) system," *J. Electroceramics*, vol. 31, pp. 124–128, 2013.
- [188] C. J. Liu *et al.*, "Thermoelectric property and x-ray absorption near edge structure studies on Si-doped $\text{CaMnO}_{3-\delta}$," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 3, pp. 4048–4053, 2016.
- [189] S. H. Chun, M. B. Salamon, Y. Lyanda-Geller, P. M. Goldbart, and P. D. Han, "Magnetotransport in manganites and the role of quantal phases: Theory and experiment," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 4, pp. 757–760, 2000.
- [190] J. B. Goodenough, "Covalency criterion for localized vs collective electrons in oxides with the perovskite structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 1415–1422, 1966.
- [191] R. S. C. Bose and A. Nag, "Defect-Associated Thermoelectric Transport Properties of Dual-Substituted $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; 0.02 \leq x \leq 0.06$)," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 11, pp. 6653–6661, 2017.
- [192] C. Silveira, M. E. Lopes, M. R. Nunes, and M. E. M. Jorge, "Synthesis and electrical properties of nanocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) powders prepared at low temperature using citrate gel method," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 40, pp. 1702–1709, 2010.
- [193] K. Park *et al.*, "Thermoelectric properties of $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Dy}_x\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ for power generation," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 8, pp. 7176–7179, 2011.

- [194] D. Gutierrez, O. Pea, P. Duran, and C. Moure, “Crystal structure, electrical conductivity and Seebeck coefficient of Y(Mn,Ni)O₃ solid solution,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 4, pp. 567–572, 2002.
- [195] K. Fujimoto *et al.*, “Thermoelectric properties of bismuth-substituted calcium manganite Ca_{1-x}Bi_xMnO_{3-δ} prepared via the electrostatic spray deposition method,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 125, no. 4, pp. 308–312, 2017.
- [196] C. Uher, “Thermal conductivity of metals,” in *Thermal Conductivity: Theory, Properties and Applications*, T. M. Tritt, Ed. New York, 2004, pp. 1–290.
- [197] A. Bhaskar, C. J. Liu, and J. J. Yuan, “Thermoelectric properties of Ca_{1-x}Gd_xMnO_{3-δ} (0.00, 0.02, and 0.05) Systems,” *Sci. World J.*, no. 149670, pp. 1–5, 2012.
- [198] J. Briático *et al.*, “Double-exchange interaction in electron-doped CaMnO_{3-δ} perovskites,” *Phys. Rev.*, vol. 53, no. 21, pp. 20–23, 1996.
- [199] M. Schrade, R. Kabir, S. Li, T. Norby, and T. G. Finstad, “High temperature transport properties of thermoelectric CaMnO_{3-δ} - Indication of strongly interacting small polarons,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, pp. 103705-1-103705–7, 2014.
- [200] J. U. Rahman *et al.*, “Oxygen vacancy revived phonon-glass electron-crystal in SrTiO₃,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, pp. 358–365, 2019.

APÊNDICES

A - 1. Micrografias da composição CMO-La para os diferentes tempos de sinterização com aumentos maiores.

