



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

**Cerâmicas termoelétricas de CaMnO_3 dopadas com La^{3+} e V^{5+}
produzidas por método químico e sinterizadas por micro-ondas**

Aluno: João Paulo Martins Mansano Rosa

Orientadora: Profa. Dra. Maria Virginia Gelfuso

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

ITAJUBÁ, MG

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

**Cerâmicas termoelétricas de CaMnO_3 dopadas com La^{3+} e V^{5+}
produzidas por método químico e sinterizadas por micro-ondas**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UNIFEI/UNIFAL-MG, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aluno: João Paulo Martins Mansano Rosa

Orientadora: Profa. Dra. Maria Virginia Gelfuso

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

ITAJUBÁ, MG

2023

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação, que representa minha jornada de mestrado, a todos os professores do curso de graduação em Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UNIFEI/UNIFAL-MG, os quais foram imprescindíveis para a minha formação acadêmica, profissional, intelectual e pessoal.

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, por ter concedido o sustento, a sabedoria e a resiliência para prosseguir nessa jornada e, assim, obter resultados promissores, mesmo com os empecilhos que me acometeram.

Aos meus pais, *Paulo César Mansano Rosa* e *Rosimar Martins Mansano Rosa (Rosi)*, pelo sustento, dedicação, amor e apoio incondicional a todos os meus sonhos e projetos.

À *Juraci da Veiga (Ci)*, minha segunda mãe, pela dedicação praticamente exclusiva a mim em todos esses anos.

À *Raquel Santos Costa Sprezza* e à *Bianca Stanziola Barbosa*, por serem minha sanidade nesse período tão conturbado e difícil.

À *Ana Beatriz dos Santos Gouveia (Bibi)*, à *Ana Carolina de Freitas Pacheco*, ao *Francisco Lucas Leal (Fran)*, à *Julia Baraldi Moreira*, ao *Leonardo Del Busso Zampieri (Léo)*, à *Maria Luíza Ribeiro Tôrres (Malu)* e à *Nathalia Figueiredo Capobianco (Nath)*, por serem meus amigos mais antigos e por sempre torcerem pelo meu sucesso.

À *Amanda dos Santos Lima*, à *Camila Loureiro* e à *Débora Cristina Fagundes Conti Neves*, por serem as melhores amigas que fiz em minha graduação e terem um lugar muito especial, para sempre, em meu coração.

À *Caroline Vasconcelos Junqueira (Carol)*, à *Cynthia Nathalia Pereira*, ao *Diego Siste Barbosa*, à *Mariane Flávia de Oliveira (Mari)* e à *Sarah Rachel Rizzanti Pereira*, pela amizade, companhia e pelas horas de risadas e conversa.

Ao *Lucas Martins Estábile*, por ser um irmão mais novo para mim, que eu tanto amo, por todo carinho e afeto que temos um pelo outro.

Ao *Lucas Forni Battista*, por ser um dos irmãos mais novos que a vida me deu, que tanto amo e tenho prazer em, do meu jeito, cuidar e acalantar.

Ao *Gabriel Rocha Gandur*, amigo que tanto amo, por sua personalidade terna, doce e afável, por ser um amigo que sempre me faz bem e por ter sido essencial na minha vida, como resposta à minha solidão, nesses últimos meses.

Ao *Eduardo Augusto de Oliveira (Du)*, por ser meu amigo mais leal e fiel, o qual tanto amo, por ser o diário vivo dos meus dias desde quando nos conhecemos, sempre estar comigo e por ser a pessoa que tenho a certeza de que levarei em meu coração por toda a minha vida.

Aos membros do Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF), pelo companheirismo ao longo dessa jornada.

Ao doutorando *Guilherme Magalhães Petinardi*, por sua personalidade afável e doce, a qual torna os dias das pessoas ao seu redor mais agradáveis, além de ser um ótimo amigo e companheiro de pós-graduação.

À Dra. *Samanta de Oliveira Alves Torres*, por toda paciência para comigo e minha personalidade difícil, ademais, por ser uma ótima amiga, conselheira e por ter sido a melhor dupla de pesquisa.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. *Daniel Thomazini*, por ser um exemplo de serenidade e elegância na vida, tanto como professor quanto como pesquisador, por ser um excelente docente, sempre visando o aprendizado de seus alunos, pela sua disposição em sanar minhas dúvidas e por seus precisos apontamentos e valiosas sugestões, que colaboraram para o aprimoramento desse trabalho.

À minha orientadora, Profa. Dra. *Maria Virginia Gelfuso*, sempre dedicada e atenciosa, por ser um exemplo de força, persistência, perseverança e incansabilidade no meio acadêmico, mesmo nesse período sombrio que a Ciência enfrenta. Ademais, por sua disponibilidade, pela confiança em mim depositada e, acima de tudo, pela parceria de sucesso que desenvolvemos nesses anos de convívio.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Shell do Brasil e à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pelo apoio financeiro.

“Não sei como explicar, mas certamente que tu e todos têm a noção de que existe, ou deveria existir, um outro eu para além de nós próprios.”

Catherine Earnshaw, protagonista de *O morro dos ventos uivantes*, de Emily Brontë

RESUMO

Atualmente, a utilização de materiais termoelétricos apresenta-se como uma solução promissora para a crise energética mundial, devido a sua capacidade de converter energia térmica em elétrica, baseando-se no efeito *Seebeck*. Devido a suas propriedades intrínsecas, a manganita de cálcio (CaMnO_3 ou CMO) é um óxido semicondutor do tipo-n auspicioso para aplicações termoelétricas. Outrossim, a adoção da sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas favorece tempos de processamento mais curtos, microestruturas com tamanho de grão reduzido e, em alguns casos, propriedades iguais ou até superiores às das cerâmicas sinterizadas convencionalmente. Assim, neste estudo, as influências de um método de síntese química, das dopagens com La^{3+} e V^{5+} , e do tempo de sinterização nas propriedades termoelétricas de cerâmicas de CaMnO_3 são reportadas. Os pós cerâmicos das composições estequiométricas CaMnO_3 , $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ e $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$ foram produzidos pelo método de *Pechini* modificado. De acordo com a análise por difratometria de raios X, confirmou-se que a fase CMO, quer pura ou dopada, foi predominante (>98 %) para os pós calcinados de todas as composições. A partir destes pós, amostras em forma de pastilhas foram prensadas uniaxialmente, sob pressão de 175 MPa, e, em seguida, sinterizadas com o auxílio da irradiação de micro-ondas, ao ar, sem tempo de patamar de permanência, nas temperaturas de 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1100 °C. Ainda, cerâmicas foram sinterizadas por micro-ondas, ao ar, sem tempo de patamar (0 min), por 15 min e por 30 min, à temperatura de 1300 °C, 1200 °C e 1300 °C, para cerâmicas das composições CMO, CMO-La e CMO-V, respectivamente, sendo essas temperaturas determinadas a partir da análise por dilatometria. As densidades aparentes atingiram valores superiores a 65 % das densidades teóricas para cerâmicas de todas as composições estudadas. A caracterização por difratometria de raios X confirmou a formação da fase cristalina CMO como única fase para cerâmicas de todas as composições estequiométricas produzidas. Por meio da caracterização por microscopia eletrônica de varredura, verificou-se grãos maiores para as cerâmicas de CMO, intermediários para as de CMO-V e menores para as de CMO-La. Além disso, o tamanho médio de grão aumentou com acréscimos do tempo de patamar de sinterização. Os valores de coeficiente *Seebeck*, condutividades térmica e elétrica foram medidos entre 25 °C e 600 °C. Os resultados mais promissores de propriedades termoelétricas são reportados a seguir. A amostra de CMO sinterizada sem tempo de patamar apresentou os maiores valores, em módulo, de coeficiente *Seebeck*. A amostra de CMO-La sinterizada por 15 min apresentou a maior condutividade elétrica (~14600 S/m, à 600 °C), em detrimento das amostras de CMO sinterizadas sem tempo de patamar e por 30 min (~250 S/m, à 600 °C). A amostra de CMO-La sinterizada sem tempo de patamar apresentou os menores valores de condutividade térmica, em contrapartida, a de CMO sinterizada por 15 min, atingiu os maiores. O maior valor de ZT , de ~0,098, para a amostra CMO-La-15min, à 600 °C. Essa amostra também apresentou o maior E_T (~0,94 %). Logo, a cerâmica de CMO-La sinterizada por micro-ondas por 15 min apresenta-se como a de maior destaque para aplicações termoelétricas.

Palavras-chave: Cerâmicas termoelétricas de CaMnO_3 . Método de *Pechini* modificado. Dopagem. Sinterização por irradiação de micro-ondas. Tempo de sinterização.

ABSTRACT

Nowadays, the use of thermoelectric materials could be a promising solution to a global energy crisis, due to its ability to convert thermal energy into electrical energy, based on the *Seebeck* effect. Due to its intrinsic properties, calcium manganite (CaMnO_3 or CMO) is an auspicious n-type semiconductor oxide for thermoelectric applications. Furthermore, the adoption of sintering by microwave irradiation favors shorter processing times, microstructures with reduced grain sizes, in some cases, properties equal to or even superior to those of conventionally sintered ceramics. Thus, in this study, the influences of a chemical synthesis method, doping with La^{3+} and V^{5+} , and sintering time on the thermoelectric properties of CaMnO_3 ceramics are reported. Ceramic powders of CaMnO_3 , $\text{Ca}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{MnO}_3$, and $\text{CaMn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_3$ stoichiometric compositions were produced by the modified *Pechini* method. According to X-ray diffraction analysis, it was confirmed that the CMO phase, which can be pure or doped, was predominant (>98%) for the calcined powders of all compositions. From the production of these powders, samples in discs form were pressed uniaxially, under a pressure of 175 MPa, and then sintered by microwave irradiation, in air, without a permanence time, at temperatures of 500 °C, 700 °C, 900 °C, and 1100 °C. Still, ceramics were sintered by microwave irradiation, in air, without a soaking time (0 min), for 15 min and for 30 min at a temperature of 1300 °C, 1200 °C, and 1300 °C, for ceramics of CMO, CMO-La, and CMO-V compositions, in the respective order, these temperatures were determined by dilatometric analyses. The apparent densities reached values greater than 65 % of the theoretical densities, for ceramics of all studied compositions. Characterization by X-ray diffraction confirmed the formation of the CMO crystalline phase as the only phase for ceramics of all stoichiometric compositions produced. Through scanning electron microscopy characterization, larger grains were found for CMO ceramics, intermediate grains for CMO-V, and smaller grains for CMO-La. In addition, the average grain size increased when the sintering time was raised. *Seebeck* coefficient values and thermal and electrical conductivities were measured between 25 °C and 600 °C. The thermoelectric properties most promising results are reported next. The sintered CMO sample without soaking time showed the highest values, in modulus, of the *Seebeck* coefficient. The CMO-La sample sintered for 15 min showed the highest electrical conductivity (~14600 S/m, at 600 °C), meanwhile, CMO samples sintered without soaking time and for 30 min (~250 S/m, at 600 °C). The sample of CMO-La sintered without soaking time showed the lowest values of thermal conductivity, on the other hand, this of CMO sintered for 15 min reached the highest values. The highest *ZT* value, ~0.098, was obtained for the CMO-La-15min sample, at 600 °C. This sample presented the highest E_T (~0.94 %) either. Therefore, the CMO-La ceramic sintered by microwave irradiation for 15 min is the most prominent for thermoelectric applications.

Keywords: CaMnO_3 thermoelectric ceramics. Modified *Pechini* method. Doping. Sintering by microwave irradiation. Sintering time.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICO

1. 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.
2. 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 .
3. Apresentação Oral no **24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24° CBECiMat)**; Brasil, Águas de Lindoia, 2022. (Congresso). Condutividade elétrica em cerâmicas CaMnO_3 dopadas com lantânio.
4. Apresentação Pôster/Painel no **24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24° CBECiMat)**; Brasil, Águas de Lindoia, 2022. (Congresso). Condutividade elétrica de cerâmicas à base de CaMnO_3 produzidas pelo método químico simplificado.
5. Apresentação Pôster/Painel no **24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24° CBECiMat)**; Brasil, Águas de Lindoia, 2022. (Congresso). MICROONDAS APLICADA NA SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS TERMOELÉTRICAS DE MANGANITA DE CÁLCIO.
6. Apresentação Pôster/Painel no **24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24° CBECiMat)**; Brasil, Águas de Lindoia, 2022. (Congresso). Efeito da atmosfera oxidante nas propriedades termoelétricas de cerâmicas de cobaltita de cálcio.
7. S. O. A. Torres, J. P. M. M. Rosa, D. Thomazini, and M. V Gelfuso, “**Thermoelectric properties of CaMnO_3 ceramics produced by using powder synthesized by modified Pechini method,**” *Process. Appl. Ceram.*, vol. 16, no. 2, pp. 115–124, 2022

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Inverso do livre caminho médio (l^{-1}) dos mecanismos de propagação de calor em função da temperatura.	7
Figura 2: Condutividade térmica no sistema isomorfo MgO-NiO.	8
Figura 3: Condutividade térmica de cerâmicas monocristalinas (sc) e policristalinas (pc).	9
Figura 4: Intervalos de condutividade elétrica dos materiais cerâmicos.	10
Figura 5: Estrutura de bandas eletrônicas a) de um metal, b) de um isolante e c) de um semicondutor.	11
Figura 6: Ilustração de a) um <i>large polaron</i> e b) um <i>small polaron</i> em um óxido metálico. ...	12
Figura 7: Condutividade elétrica em função da temperatura.	12
Figura 8: Efeito da dopagem na estrutura de bandas eletrônicas do silício.	14
Figura 9: Representação esquemática de um módulo termoelétrico.	16
Figura 10: Representação esquemática do efeito <i>Seebeck</i> em um material.	17
Figura 11: Representação esquemática do efeito <i>Peltier</i>	18
Figura 12: Propriedades termoelétricas em função do número de portadores de carga.	20
Figura 13: Figura de Mérito e propriedades termoelétricas em função da concentração de portadores de carga.	20
Figura 14: Eficiência de conversão termoelétrica, para distintos valores de ZT , em função da diferença de temperatura.	21
Figura 15: Figura de Mérito de materiais comerciais de última geração usados ou em desenvolvimento pela NASA para geração de energia termelétrica.	22
Figura 16: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema CaO-MnO _x	24
Figura 17: Representação esquemática da estrutura cristalina da fase CaMnO ₃	26
Figura 18: Condutividade térmica total das fases CaO(CaMnO ₃) _m a) puras e dopadas com b) Nb ou c) La, em função da temperatura.	27
Figura 19: Valores de a) κl e b) κe para as fases CaO(CaMnO ₃) _m em função da temperatura.	28
Figura 20: Condutividade térmica em função da temperatura para CaMn _{1-x} W _x O _{3-δ}	28

Figura 21: Condutividade térmica da $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ sintetizada por distintos métodos. ...	29
Figura 22: a) Estrutura de bandas de energia e b) densidade de estados total e parcial para CaMnO_3	30
Figura 23: Níveis eletrônicos para manganitas com íons Mn^{3+} e Mn^{4+}	31
Figura 24: Representação esquemática do mecanismo <i>hopping</i> em uma manganita com íons Mn^{3+} e Mn^{4+}	32
Figura 25: Resistividade elétrica para a CMO dopada com a) La, b) Y e c) Ce.	33
Figura 26: Propriedades termoelétricas de cerâmicas de CaMnO_3 , sinterizadas em distintos tempos de patamar de sinterização, em função da temperatura.	40
Figura 27: Quantificação de fases, tamanho médio de grão e valores de <i>ZT</i> para cerâmicas de CMO sinterizadas em distintos tempos de patamar.	41
Figura 28: Densidade relativa e porosidade em função do tempo do processamento de sinterização.	43
Figura 29: Representação esquemática dos estágios de sinterização.	43
Figura 30: Representação esquemática dos três mecanismos de sinterização, sendo as porções em rosa os precursores, a fase líquida e o resultado de sua solidificação.	44
Figura 31: Representação esquemática bidimensional dos mecanismos de transporte de massa na sinterização no estado sólido.	47
Figura 32: Representação esquemática do crescimento de grãos por fluxo de massa.	48
Figura 33: Modelo atomístico da migração de contornos de grão.	49
Figura 34: Influência dos parâmetros de sinterização no tamanho de grão em a) MgAl_2O_4 e b) Al_2O_3	51
Figura 35: Espectro eletromagnético e frequências utilizadas em processamento por micro-ondas.....	52
Figura 36: Classificação de materiais de acordo com sua interação com a radiação de micro-ondas: a) transparentes, b) opacos e c) absorvedores.	53
Figura 37: Resposta óptica à radiação de micro-ondas de partículas de magnetita em função da temperatura e da razão d/D_p	56
Figura 38: Distribuição de temperatura em um material cerâmico obtido por sinterização a) convencional, b) auxiliada por micro-ondas e c) híbrida auxiliada por micro-ondas.	57

Figura 39: Diagrama esquemático exibindo o conceito de sinterização híbrida auxiliada por micro-ondas.	58
Figura 40: Ciclos térmicos de sinterização de uma porcelana.....	59
Figura 41: Tamanho médio de grão de amostras de UO_2 em função a) da temperatura de sinterização e b) do tempo de patamar de sinterização.	61
Figura 42: Tamanho médio de grão de amostras sinterizadas convencionalmente (CS) e por irradiação de micro-ondas (MWS) de cerâmicas magnéticas de $(1-x)BiFeO_3-xBaTiO_3$	62
Figura 43: Micrografias de amostras de alumina sinterizadas a) convencionalmente e b) por irradiação de micro-ondas.	63
Figura 44: Curvas de ATD e ATG para o composto intermediário não-cristalino da composição estequiométrica CMO.....	73
Figura 45: Curvas de ATD e ATG para o composto intermediário não-cristalino da composição estequiométrica CMO-La.	74
Figura 46: Curvas de ATD e ATG para o composto intermediário não-cristalino da composição estequiométrica CMO-V.....	75
Figura 47: Difratogramas dos pós calcinados das composições estequiométricas a) CMO, b) CMO-La e c) CMO-V.	77
Figura 48: Micrografias dos pós calcinados, obtidos pelo método de <i>Pechini</i> modificado, para as composições a) CMO, b) CMO-La e c) CMO-V.....	80
Figura 49: Retração relativa e taxa de retração, em função da temperatura, para a composição estequiométrica CMO.....	82
Figura 50: Retração relativa e taxa de retração, em função da temperatura, para a composição estequiométrica CMO-La.	82
Figura 51: Retração relativa e taxa de retração, em função da temperatura, para a composição estequiométrica CMO-V.....	83
Figura 52: Difratogramas das cerâmicas de CMO sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.....	84
Figura 53: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.	86

Figura 54: Difratoogramas das cerâmicas de CMO-La sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.....	87
Figura 55: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-La sinterizadas parcialmente nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.....	88
Figura 56: Difratoogramas das cerâmicas de CMO-V sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.....	89
Figura 57: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-V sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.....	90
Figura 58: Tamanho médio de grão e densidade geométrica relativa, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V.	92
Figura 59: DRX das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.....	93
Figura 60: DRX das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.....	94
Figura 61: DRX das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.....	96
Figura 62: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas, a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.....	98
Figura 63: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas, a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.....	100
Figura 64: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas, a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.....	101
Figura 65: Densidade aparente relativa e porosidade total, em função do tempo de patamar de sinterização, para as cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V sinterizadas por micro-ondas.	106
Figura 66: Coeficiente <i>Seebeck</i> , em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO.....	107
Figura 67: Coeficiente <i>Seebeck</i> , em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.....	109
Figura 68: Coeficiente <i>Seebeck</i> , em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.....	110
Figura 69: Coeficiente <i>Peltier</i> , em função da temperatura, para as cerâmicas, sinterizadas em distintos tempos de patamar, de a) CMO, b) CMO-La e c) CMO-V.	112

Figura 70: Condutividade elétrica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO..	113
Figura 71: Linearização das condutividades elétricas das cerâmicas de CMO para os mecanismos de <i>small polaron</i> VRH e NNH.	115
Figura 72: Energia de ativação das cerâmicas de CMO, em função da temperatura, para os mecanismos de <i>small polaron</i> VRH e NNH.	116
Figura 73: Condutividade elétrica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.	117
Figura 74: Linearização das condutividades elétricas das cerâmicas de CMO-La para os mecanismos de <i>small polaron</i> VRH e NNH.	119
Figura 75: Energia de ativação das cerâmicas de CMO-La, em função da temperatura, para os mecanismos de <i>small polaron</i> VRH e NNH.	120
Figura 76: Condutividade elétrica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.	121
Figura 77: Linearização das condutividades elétricas das cerâmicas de CaMnO_3 dopadas com vanádio, para os mecanismos de <i>small polaron</i> VRH e NNH, a) sinterizadas sem tempo de patamar e b) sinterizadas nos tempos de patamar de 15 min e 30 min.....	123
Figura 78: Energia de ativação das cerâmicas de CaMnO_3 dopadas com vanádio, em função da temperatura, a) sinterizadas sem tempo de patamar e b) sinterizadas nos tempos de patamar de 15 min e 30 min.	124
Figura 79: Condutividade térmica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO.	125
Figura 80: Contribuintes eletrônica (κ_e) e de rede (κ_l), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO.	127
Figura 81: Condutividade térmica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.	128
Figura 82: Contribuintes eletrônica (κ_e) e de rede (κ_l), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.....	129
Figura 83: Condutividade térmica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.	130
Figura 84: Contribuintes eletrônica (κ_e) e de rede (κ_l), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.....	132

Figura 85: Figura de Mérito (ZT), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO. .	133
Figura 86: Figura de Mérito (ZT), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.	134
Figura 87: Figura de Mérito (ZT), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.	135
Figura 88: Eficiência termoelétrica máxima teórica (ET), em função da temperatura, para as cerâmicas de a) CMO, b) CMO-La e c) CMO-V.	136
Figura 89: Tamanho médio de grão (GS), ortorrombicidade (Or), densidade aparente relativa (DAr) das cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V sinterizadas em distintos tempos de patamar.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores típicos de condutividade térmica de alguns materiais cerâmicos.....	6
Tabela 2: Mecanismos de transporte de massa na sinterização no estado sólido em policristais.	46
Tabela 3: Tempo de patamar de sinterização e tamanho de grão para distintos materiais.....	52
Tabela 4: Profundidade de penetração de micro-ondas (2,45 GHz) de algumas cerâmicas à temperatura de 25 °C.	55
Tabela 5: Semiquantificação (SQ) de fases e tamanho médio de cristalito (τ) dos pós calcinados.	79
Tabela 6: Parâmetros de rede das fases e densidades teóricas calculadas dos pós calcinados.	79
Tabela 7: Semiquantificação atômica, por EDS, dos elementos presentes para as diferentes composições estequiométricas produzidas.	81
Tabela 8: Parâmetros de rede e densidade teórica calculada (<i>DTC</i>) das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas em distintas temperaturas.	85
Tabela 9: Parâmetros de rede e densidade teórica calculada (<i>DTC</i>) das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em distintas temperaturas.	87
Tabela 10: Parâmetros de rede e densidade teórica calculada (<i>DTC</i>) das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas em distintas temperaturas.	89
Tabela 11: Densidade geométrica (<i>DG</i>) e densidade geométrica relativa (<i>DGr</i>) das cerâmicas de CMO, CMO-La, CMO-V sinterizadas em temperaturas de 500 °C a 1100 °C.....	91
Tabela 12: Parâmetros de rede, ortorrombicidade (<i>Or</i>) e densidade teórica calculada (<i>DTC</i>) das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.	94
Tabela 13: Parâmetros de rede, ortorrombicidade (<i>Or</i>) e densidade teórica calculada (<i>DTC</i>) das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.....	95
Tabela 14: Parâmetros de rede, ortorrombicidade (<i>Or</i>) e densidade teórica calculada (<i>DTC</i>) das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.	96
Tabela 15: Semiquantificação atômica, por EDS, dos elementos presentes para as cerâmicas de CMO sinterizadas em distintos tempos de patamar.	99

Tabela 16: Semiquantificação atômica, por EDS, dos elementos presentes para as cerâmicas de CMO-La sinterizadas em distintos tempos de patamar.	100
Tabela 17: Semiquantificação atômica, por EDS, dos elementos presentes para as cerâmicas de CMO-V sinterizadas em distintos tempos de patamar.	102
Tabela 18: Densidades das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.	103
Tabela 19: Porosidades das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.	103
Tabela 20: Densidades das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.	104
Tabela 21: Porosidades das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.	104
Tabela 22: Densidades das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.	105
Tabela 23: Porosidades das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.	105

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

P	Absorção de energia da radiação de micro-ondas
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
θ	Ângulo de difração de raios X
A	Área de seção transversal da amostra
c_p	Capacidade térmica molar a pressão constante
q	Carga dos portadores de carga
π	Coefficiente <i>Peltier</i>
S	Coefficiente <i>Seebeck</i>
μ_r''	Componente imaginária da permeabilidade magnética relativa
ε_r''	Componente imaginária da permissividade dielétrica relativa
μ'	Componente real da permeabilidade magnética
μ_r'	Componente real da permeabilidade magnética relativa
ε'	Componente real da permissividade dielétrica
ε_r'	Componente real da permissividade dielétrica relativa
L	Comprimento da amostra
σ	Condutividade elétrica
κ	Condutividade térmica
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
k_B	Constante de Boltzmann
κ_l	Contribuinte de rede da condutividade térmica
κ_e	Contribuinte eletrônica da condutividade térmica
κ_r	Contribuinte por radiação da condutividade térmica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DA	Densidade aparente
ρ_l	Densidade do fluido de imersão em conhecida temperatura
ρ	Densidade do material
DG	Densidade geométrica
DT	Densidade teórica
D	Diâmetro da amostra em formato de pastilha
DRX	Difratometria de raios X
GB	Difusão pelo contorno de grão
SD	Difusão superficial
VD_s	Difusão volumétrica pela superfície
VD_{GB}	Difusão volumétrica pelo contorno de grão
α	Difusividade térmica
s	Distância entre os contatos elétricos

E_T	Eficiência termoelétrica máxima teórica
E_a	Energia de ativação
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
E–C	Evaporação–Condensação
$\tan \delta$	Fator de dissipação dielétrica
K	Fator de forma
t_G	Fator de tolerância de Goldschmidt
σ_0	Fator pré-exponencial
ZT	Figura de Mérito
PF	Fluxo plástico
Ω	Frequência angular da radiação de micro-ondas
f	Frequência da radiação de micro-ondas
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
T_0	Grau de desordem no material ou sistema
VRH	<i>Hopping</i> de alcance variável
NNH	<i>Hopping</i> de vizinhos próximos
E	Intensidade do campo elétrico
β	Largura a meia altura do pico do difratograma de raios X
l	Livre caminho médio
CMO	Manganita de cálcio (CaMnO_3)
CMO-La	Manganita de cálcio dopada com lantânio ($\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$)
CMO-V	Manganita de cálcio dopada com vanádio ($\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$)
m	Massa da amostra ou material
m_i	Massa imersa da amostra
A_i	Massa molar do elemento
m_s	Massa seca da amostra
m_u	Massa úmida da amostra
MT	Metal de transição genérico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ν	Mobilidade dos portadores de carga
sc	Monocristal
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
N_A	Número de Avogrado
n_a	Número de íons na célula unitária
N_L	Número de Lorentz
n	Número de portadores de carga
$[\text{BO}_6]^{8-}$	Octaedro de coordenação da estrutura do tipo perovskita
MTO_3	Óxido de metal de transição hexavalente genérico
MT_2O_5	Óxido de metal de transição pentavalente genérico

TR ₂ O ₃	Óxido de terra rara genérico
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
ε_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ε_r	Permissividade dielétrica relativa
pc	Policristal
PA	Porosidade aparente
PF	Porosidade fechada
PT	Porosidade total
D_P	Profundidade de penetração da radiação de micro-ondas
a_i	Quantidade de íons de um elemento
r_O	Raio iônico do ânion de oxigênio
r_A	Raio iônico do cátion de sítio A
r_B	Raio iônico do cátion de sítio B
d/D_P	Razão tamanho de partícula (ou grão)/profundidade de penetração
R	Resistência elétrica
ρ	Resistividade elétrica
$d(L/L_0)$	Retração do material
SQ	Semiquantificação de fases
MWS	Sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas
CS	Sinterização convencional
CaO-MnO _x	Sistema óxido de cálcio-óxido de manganês
GS	Tamanho de grão
d	Tamanho de partícula/grão
τ	Tamanho médio de cristalito
τ	Tamanho médio de cristalito
$(d(L/L_0))(1/dT)$	Taxa de retração do material
T	Temperatura
T_F	Temperatura na extremidade fria do material
T_Q	Temperatura na extremidade quente do material
TR	Terra rara genérica
UNIFAL-MG	Universidade Federal de Alfenas
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
V	Volume da amostra ou material
V_C	Volume da célula unitária

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS	iii
EPÍGRAFE.....	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICO	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivos específicos	4
3. REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1. Propriedades fundamentais de materiais cerâmicos	5
3.1.1. Propriedades térmicas de materiais cerâmicos	5
3.1.2. Propriedades elétricas de materiais cerâmicos	9
3.2. Geração e aplicações de energia termoelétrica	15
3.3. Efeitos termoelétricos	17
3.3.1. Efeito <i>Seebeck</i>	17
3.3.2. Efeito <i>Peltier</i>	18
3.4. Interdependência das propriedades termoelétricas	19
3.5. Materiais termoelétricos	22
3.5.1. Óxidos termoelétricos.....	23
3.6. Manganita de cálcio	23
3.6.1. Estrutura cristalina.....	25
3.6.2. Mecanismos de condução térmica.....	27
3.6.3. Estrutura eletrônica e mecanismos de condução elétrica	29
3.6.4. Síntese de pós cerâmicos de CaMnO_3	34

3.6.5.	Dopagens de sítios de cátion	36
3.6.5.1.	Dopagens de sítio A com terras raras	37
3.6.5.2.	Dopagens de sítio B com metais de transição	38
3.6.6.	Influências da microestrutura nas propriedades termoelétricas.....	39
3.7.	Sinterização de materiais cerâmicos	41
3.7.1.	Mecanismos de sinterização	44
3.7.2.	Sinterização no estado sólido	45
3.7.2.1.	Mecanismo de transporte de massa em policristais	46
3.7.2.2.	Crescimento de grão.....	48
3.8.	Radiação de micro-ondas e sua interação com sólidos cristalinos	52
3.9.	Sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas	56
3.9.1.	Sinterização híbrida auxiliada por irradiação de micro-ondas	57
3.9.2.	Economia energética, tempo de sinterização e efeito micro-ondas.....	59
3.9.3.	Implicações microestruturais da sinterização por micro-ondas.....	61
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	64
4.1.	Síntese de pós cerâmicos de CaMnO_3 pelo método de <i>Pechini</i> modificado	64
4.1.1.	Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica	65
4.1.2.	Calcinação dos compostos intermediários não-cristalinos	65
4.2.	Caracterizações dos pós calcinados de CaMnO_3	65
4.2.1.	Difratometria de raios X.....	65
4.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	66
4.3.	Prensagem uniaxial das cerâmicas.....	67
4.4.	Análise por dilatométrica.....	67
4.5.	Sinterização das cerâmicas por irradiação de micro-ondas	67
4.6.	Caracterização das cerâmicas sinterizadas	68
4.6.1.	Difratometria de raios X.....	68
4.6.2.	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	68
4.6.3.	Densidades e porosidades.....	69
4.6.4.	Coefficiente <i>Seebeck</i> e Coeficiente <i>Peltier</i>	70
4.6.5.	Condutividade elétrica.....	70

4.6.6.	Conductividade térmica.....	71
4.7.	Cálculo da Figura de Mérito e da eficiência termoelétrica máxima teórica	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1.	Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica dos compostos intermediários não-cristalinos.....	73
5.2.	Caracterizações dos pós calcinados de CaMnO_3	77
5.2.1.	Difratometria de raios X	77
5.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	79
5.3.	Análise por dilatométrica das composições à base de CaMnO_3	81
5.4.	Evolução estrutural e microestrutural, no processo de sinterização, das cerâmicas de CaMnO_3 em função da temperatura	84
5.5.	Caracterizações estruturais, microestruturais e físicas das cerâmicas de CaMnO_3 ...	92
5.5.1.	Difratometria de raios X.....	92
5.5.2.	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	97
5.5.3.	Densidades e porosidades	102
5.6.	Propriedades termoelétricas das cerâmicas de CaMnO_3	106
5.6.1.	Coefficiente <i>Seebeck</i> e Coeficiente <i>Peltier</i>	107
5.6.2.	Conductividade elétrica.....	113
5.6.3.	Conductividade térmica.....	125
5.7.	Figura de Mérito e Eficiência Termoelétrica Máxima Teórica das cerâmicas de CaMnO_3	132
5.8.	Influências da estrutura, da microestrutura e das dopagens nas propriedades termoelétricas das cerâmicas de CaMnO_3	136
6.	CONCLUSÕES.....	139
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	142
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

1. INTRODUÇÃO

Na contemporaneidade, a sociedade enfrenta uma crise de geração energética, a qual implica na necessidade de novas fontes de energia, mais sustentáveis e ecologicamente amigáveis. Em vista disso, baseando-se no efeito *Seebeck*, geradores termoelétricos, que atuam captando calor residual e o convertendo diretamente em energia elétrica, são uma solução auspiciosa [1,2]. Apesar de os geradores termoelétricos não serem passíveis de substituir as fontes de energia primárias, eles podem incrementar sua eficiência, ao suplementar a conversão energética de tais fontes [3].

Aliás, quando comparados a mecanismos tradicionais, os materiais termoelétricos são relativamente simples e pode-se esperar emissões negligenciáveis de gases de efeito estufa [4]. Todavia, devido a sua baixa eficiência, os materiais termoelétricos usuais apresentam restrições para sua aplicação comercial. Logo, as propriedades dessa categoria de materiais necessitam de otimização e desenvolvimento [5]. Ademais, para que a aplicação desses materiais seja viável, eles necessitam ser compostos por elementos não tóxicos e que devem ser encontrados em abundância na natureza. Além disso, esses materiais devem apresentar estabilidade físico-química elevada em ambientes oxidantes, mesmo quando submetidos a altas temperaturas [3].

O parâmetro qualitativo para a avaliação da eficiência e desempenho termoelétrico de um material é a Figura de Mérito (ZT), a qual está apresentada na Equação 1:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

em que S é o coeficiente *Seebeck* (V/K), σ é a condutividade elétrica (S/m), κ é a condutividade térmica (W/mK) e T , a temperatura (K) [2].

As ligas intermetálicas termoelétricas, baseadas em metais pesados, apresentam eficiência termoelétrica satisfatória, a exemplo do telureto de bismuto (Bi_2Te_3), um dos materiais mais aplicados comercialmente como termoelétrico, por apresentar $ZT \cong 1$, a temperatura ambiente. No entanto, esses materiais são facilmente oxidáveis, logo, essas ligas intermetálicas não podem ser utilizadas em altas temperaturas e em atmosferas oxidantes [6,7]. Porém, por causa de sua boa estabilidade térmica e baixa toxicidade, quando comparados às ligas intermetálicas convencionais, apesar do desempenho termoelétrico ainda insatisfatório, os óxidos termoelétricos são promissores para a produção de dispositivos termoelétricos [8].

Outrossim, avanços recentes em materiais termoelétricos apontam eficiência energética propícia para óxidos termoelétricos, tanto do tipo-p quanto do tipo-n [9]. A cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$), as cobaltitas de sódio (Na_xCoO_2) e a cobaltita de lantânio (LaCoO_3) são os mais promissores dos óxidos metálicos do tipo-p para aplicações termoelétricas [3,10]. Por outra vertente, materiais à base de titanato de estrôncio (SrTiO_3) ou de manganita de cálcio (CaMnO_3) são as cerâmicas mais auspiciosas do tipo-n, graças à sua flexibilidade de dopagem em ambos os sítios de cátion [3,9,11].

A manganita de cálcio (CaMnO_3), doravante CMO, apresenta uma estrutura cristalina do tipo perovskita ortorrômbica, além de possuir um comportamento de semicondutor do tipo-n. Essa cerâmica exibe um elevado coeficiente *Seebeck* ($\sim 350 \mu\text{V/K}$) e uma baixa condutividade térmica ($\sim 3 \text{ W/mK}$), propriedades que favorecem um bom desempenho termoelétrico para esse material [11].

Vários estudos apontam o aperfeiçoamento das propriedades termoelétricas de cerâmicas de CaMnO_3 , decorrentes do aumento dos valores de ZT , por meio da dopagem ou co-dopagem do sítio A, que é ocupado por íons Ca^{2+} , com cátions de terras raras [12,13]. Segundo revisões da literatura, CMO já foi dopada com La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu, e co-dopada com Yb e Pr, todas produzidas por reação no estado sólido convencional. Tais dopagens influenciaram significativamente as propriedades termoelétricas da cerâmica, isto é, o coeficiente *Seebeck* e as condutividades térmica e elétrica [7,12,14–16].

Outras pesquisas inferiram o aprimoramento das propriedades termoelétricas de cerâmicas de CMO por meio da dopagem do sítio B, que é ocupado por íons Mn^{4+} , com cátions de metais de transição pentavalentes, hexavalentes e, até mesmo, heptavalentes. Segundo a literatura, dopagens com Nb^{5+} , Ru^{5+} , V^{5+} , W^{6+} e Re^{7+} , no sítio B da CMO, acarretam aumento da performance termoelétrica do material, devido ao aumento da condutividade elétrica, resultado do aumento do número de portadores de carga, no caso, elétrons, nas bandas de condução [17–21].

Em se tratando da dopagem da CMO, no sítio A, com íons La^{3+} , estudos relataram que a composição estequiométrica $\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{MnO}_3$ é a mais auspiciosa, em razão da redução da resistividade elétrica em várias ordens de grandeza, além da diminuição da condutividade térmica, do material, resultado da substituição parcial dos íons de Ca^{2+} [22]. Quanto à dopagem, no sítio B, com vanádio (V^{5+}), os resultados mais promissores foram obtidos para a dopagem em 4 % em mol [23].

Ademais, estudos recentes sobre as sínteses de cerâmicas de CMO reportam que há diferenças nas propriedades termoelétricas quando um certo método de síntese é adotado. Bocher *et al.* (2008) constataram que a adoção de um de síntese química implica em valores de ZT cerca de duas vezes maiores que os obtidos em cerâmicas sintetizadas por reação no estado sólido [17].

Por outra vertente, Torres *et al.* (2021) produziram cerâmicas de CMO sinterizadas em distintos tempos de patamar e constaram que a variação desse parâmetro de processamento provocou significativas variações nos valores de ZT , obtendo valores maiores para tempos de patamar de sinterização superiores [24].

Ainda, Torres *et al.* (2022) observaram que os valores de ZT de cerâmicas de manganita de cálcio são dependentes da microestrutura, isto é, do tamanho médio de grão e da quantidade de fases secundárias, sendo que a combinação da síntese química com os distintos tempos de patamar de sinterização favoreceu modificações nas propriedades do material quando comparado àquele produzido por reação no estado sólido convencional [25].

Em adição, a sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas apresenta diversas vantagens para o processamento de materiais cerâmicos, sendo elas: tempos de processamento mais curtos; temperaturas de tratamento térmico, em alguns casos, mais baixas; maior eficiência energética e menor emissão de gases nocivos para a atmosfera. A propósito, o processo de sinterização por micro-ondas favorece aquecimentos uniformes dos materiais, além de propiciarem microestruturas com tamanho de grão reduzido e, muitas vezes, maiores valores para algumas propriedades, comparadas às obtidas por sinterização convencional [26].

Logo, o objetivo desse trabalho é relatar a produção de cerâmicas de CaMnO_3 pura e dopada nos sítios A, com íons de terra rara, e B, com íons de metal de transição, por meio do método de *Pechini* modificado e da sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas, em distintos tempos de patamar. Ademais, os objetivos também foram reportar os efeitos dos métodos de síntese e de sinterização adotados, das dopagens com terra rara e metal de transição e dos distintos patamares de sinterização na estrutura, microestrutura e propriedades termoelétricas das cerâmicas obtidas.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral, deste trabalho, é avaliar as propriedades termoelétricas de cerâmicas de CaMnO_3 puras e dopadas no sítio A, com íons de terra rara (La^{3+}), e no sítio B, com íons de metal de transição (V^{5+}), produzidas pelo método de *Pechini* modificado e sinterizadas por irradiação de micro-ondas.

2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos, deste trabalho, são:

- Definir o método de síntese química e a temperatura de calcinação para obter pós cerâmicos de CaMnO_3 pura e dopada no sítio A, com cátions de lantânio (La^{3+}), e no sítio B, com cátions de vanádio (V^{5+});
- Realizar a análise estrutural, a análise micrográfica e a microanálise química dos pós calcinados de todas as composições;
- Definir a temperatura de sinterização para cerâmicas de todas as composições;
- Avaliar a evolução microestrutural das cerâmicas de CaMnO_3 , no processo de sinterização por irradiação de micro-ondas, em função da temperatura;
- Sinterizar cerâmicas de CaMnO_3 , por meio de irradiação de micro-ondas, em distintos tempos de patamar (0, 15 e 30 min);
- Realizar a análise estrutural e microestrutural, além da microanálise química, das cerâmicas sinterizadas;
- Medir o coeficiente *Seebeck* e calcular o coeficiente *Peltier* das cerâmicas de CaMnO_3 , em função da temperatura;
- Medir a condutividade elétrica das cerâmicas de CaMnO_3 , em função da temperatura, e, assim, determinar os mecanismos de condução elétrica atuantes e calcular suas respectivas energias de ativação;
- Medir a condutividade térmica das cerâmicas de CaMnO_3 , em função da temperatura, e calcular as contribuintes de rede e eletrônica de tal propriedade;
- Avaliar o efeito das dopagens e do tempo de patamar de sinterização nas propriedades termoelétricas das cerâmicas de CaMnO_3 produzidas; e
- Calcular os valores de Figura de Mérito (ZT) e de eficiência termoelétrica máxima teórica (E_T) para as cerâmicas de CaMnO_3 produzidas e, assim, determinar qual apresenta o melhor desempenho de conversão termoelétrica.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Propriedades fundamentais de materiais cerâmicos

Visto suas aplicações, todo e qualquer material está exposto e condicionado a estímulos exteriores, como temperatura ou campo elétrico externo, os quais ocasionam algum tipo de resposta. À vista disso, uma propriedade é uma característica de um determinado material, em termos do tipo e da magnitude da sua resposta a um estímulo específico que lhe é imposto. Normalmente, as propriedades são definidas de modo a serem independentes da geometria, da massa ou do volume do material [27]. Assim, serão abordadas, com ênfase em materiais cerâmicos, as propriedades térmicas e elétricas relevantes para esse trabalho.

3.1.1. Propriedades térmicas de materiais cerâmicos

A condução térmica, para sólidos cristalinos, pode ocorrer por três mecanismos distintos: por fônons, por mobilidade de portadores de carga e por radiação [27,28]. Em se tratando de materiais cerâmicos, o mecanismo de condução térmica principal é o de fônons, os quais consistem em unidades quânticas de energia vibracional de rede [29,30].

Quanto ao segundo mecanismo de condução térmica, isto é, o devido à mobilidade de portadores de carga, elétrons ou buracos eletrônicos, ele apresenta, geralmente, uma contribuição muito pequena para a condutividade térmica de uma cerâmica, quando comparado à propagação de calor por fônons [30]. O mecanismo de transferência de energia térmica por radiação é observado à elevadas temperaturas e é relevante para alguns monocristais cerâmicos e vidros, que apresentam boa transparência ao espectro visível e ao infravermelho [28,29].

A condutividade térmica total (κ) é resultante da soma da contribuinte de rede (κ_l), ou seja, a contribuição dos fônons, da contribuinte eletrônica (κ_e) e da contribuinte por radiação (κ_r), todas em W/mK, conforme a Equação 2 [31]:

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e + \kappa_r \quad (2)$$

A contribuinte eletrônica da condutividade térmica está relacionada com a condutividade elétrica do material por meio da lei de Wiedemann-Franz, a qual afirma haver uma dependência dessas duas propriedades com a temperatura [27]. A lei de Wiedemann-Franz vem expressa pela Equação 3:

$$\kappa_e = \sigma N_L T \quad (3)$$

em que σ é a condutividade elétrica (S/m) e N_L é o número de Lorentz ($\text{W}\Omega/\text{K}^2$), o qual pode ser determinado, para um semicondutor não-degenerado, por meio de uma aproximação aceitável, pela Equação 4 [32]:

$$N_L = 1,5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \quad (4)$$

em que N_L está em $10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ e S , que é o coeficiente *Seebeck*, em $\mu\text{V}/\text{K}$.

Em se tratando de materiais cerâmicos, altos valores de κ são, normalmente, atrelados a três fatores: ligações interiônicas fortes, estruturas cristalinas relativamente simples e apresentar, em sua composição, elementos leves e próximos entre si na Tabela Periódica [29]. Alguns valores de literatura de condutividade térmica, para diversas cerâmicas, estão apresentados na Tabela 1.

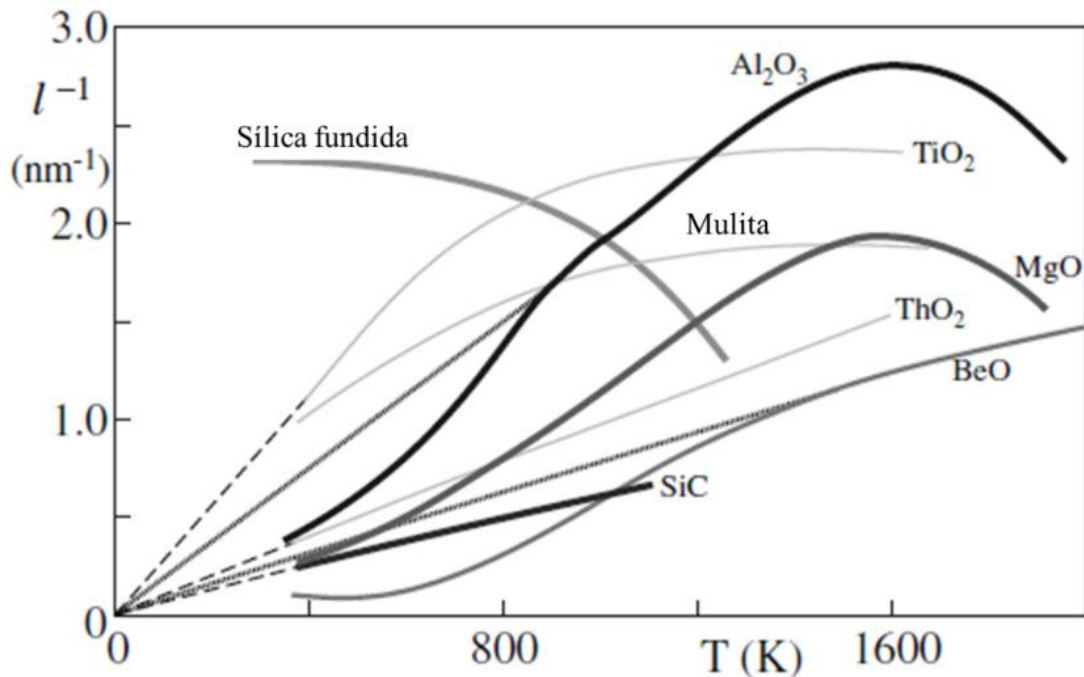
Tabela 1: Valores típicos de condutividade térmica de alguns materiais cerâmicos.

Material cerâmico	Condutividade térmica (W/mK)
Al_2O_3	30,0 – 35,0
AlN	200,0 – 280,0
BeO	63,0 – 216,0
SiO_2	1,4
MgAl_2O_4	12,0

Fonte: Adaptado de [28].

A medida em que a temperatura aumenta, a condutividade térmica decresce e, em determinado momento, tornam-se independente da temperatura, em virtude do aumento do número de fônons e ao aumento das colisões e espalhamento entre eles. A interação destrutiva entre fônons é denominada de fenômeno da capotagem, do original “*Umklapp process*” ou “*flipping over*”, e esse processo resulta no aumento da resistência térmica do material, uma vez que, com o aumento da temperatura, o livre caminho médio (l) para a propagação de fônons assume valores próximos à distância interplanar das fases cristalinas presentes no material [29]. A Figura 1 exhibe a relação entre o livre caminho médio e a temperatura, para diversas cerâmicas.

Figura 1: Inverso do livre caminho médio (l^{-1}) dos mecanismos de propagação de calor em função da temperatura.

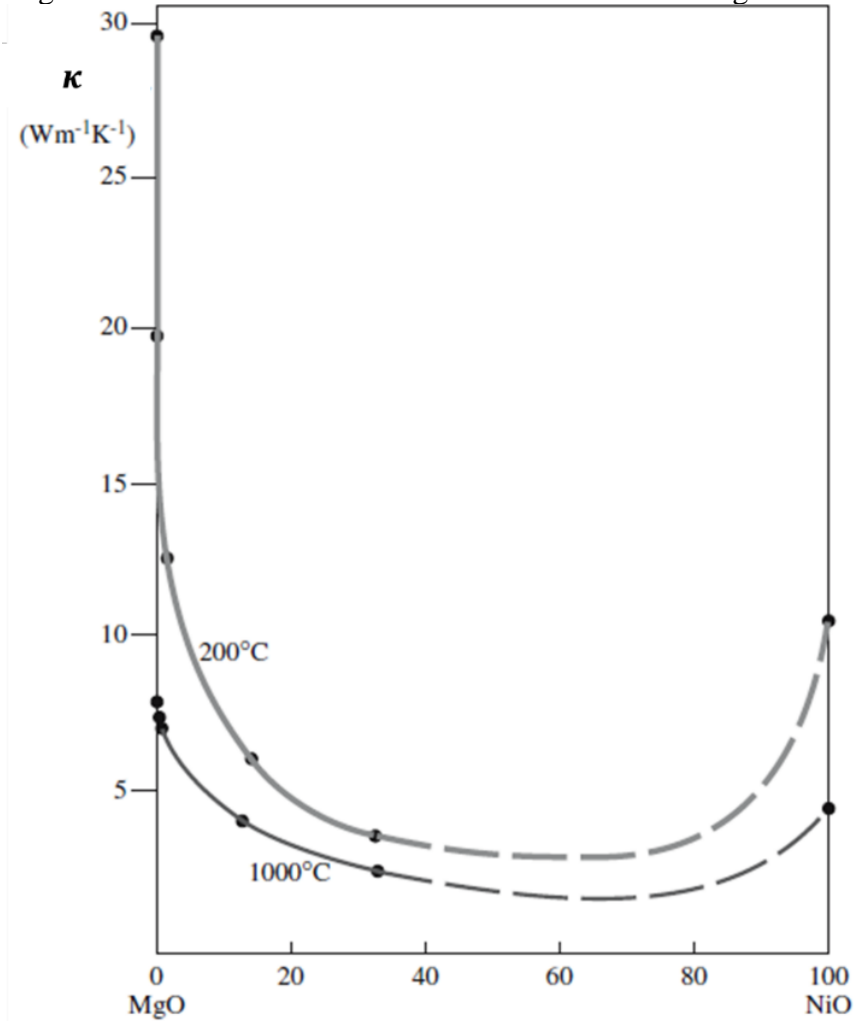


Fonte: Adaptado de [30].

A condutividade térmica é dependente da presença de impurezas/dopantes substitucionais, da porosidade e do tamanho de grão. Quanto à primeira, ela causa a redução do livre caminho médio dos fônons, uma vez que os íons substitucionais promovem uma interrupção do arranjo iônico de rede normal, propiciando a anarmonicidade das vibrações de rede. Entretanto, à medida que a temperatura aumenta, o efeito das impurezas/dopantes se torna menos pronunciado, uma vez que a dimensão de l torna-se próxima à célula unitária [28–30]. A Figura 2 apresenta os efeitos da temperatura e das impurezas em κ no sistema cerâmico isomorfo MgO-NiO.

Quanto maior a fração de poros, menor será a condutividade térmica da cerâmica. A inserção de poros na microestrutura promove a redução dos valores de κ , uma vez que o ar é um isolante térmico melhor. Para minimizar ainda mais a condutividade térmica, o tamanho médio do poro deve ser menor que o livre caminho médio da convecção do gás nele aprisionado. A fração volumétrica de poros não é a única a influenciar a condutividade térmica das cerâmicas, mas também a geometria e a distribuição de tamanho dos poros [29,33,34].

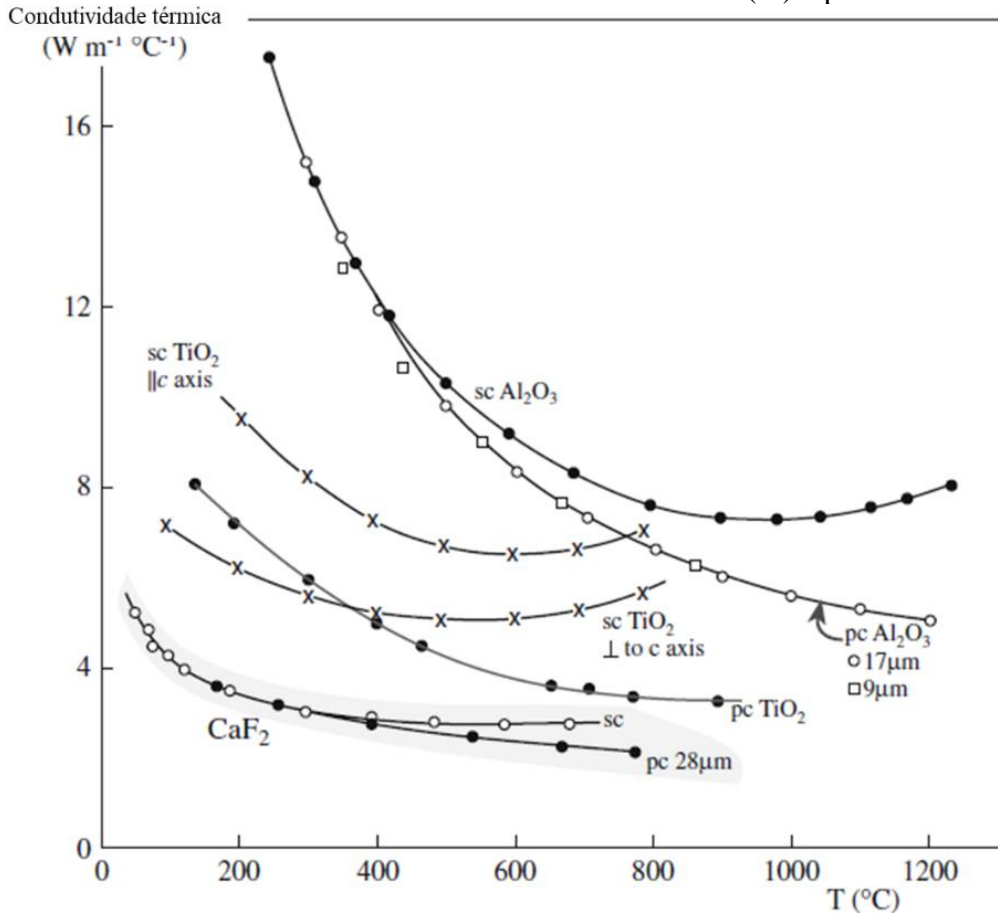
Figura 2: Condutividade térmica no sistema isomorfo MgO-NiO.



Fonte: Adaptado de [29].

Quanto ao tamanho de grão, o livre caminho médio dos fônons é muito menor que o tamanho de grão de uma cerâmica típica ($>9 \mu\text{m}$). O espalhamento de fônons promovido pelos contornos de grão, analisando-se esses materiais, é pouco expressivo para diminuir os valores de κ para a maioria das aplicações. A Figura 3 apresenta a condutividade térmica para distintas cerâmicas em função da temperatura. O desvio nas curvas, em altas temperaturas, para os monocristais, está atrelado com a contribuição da condutividade térmica por radiação [29,30].

Figura 3: Condutividade térmica de cerâmicas monocristalinas (sc) e policristalinas (pc).

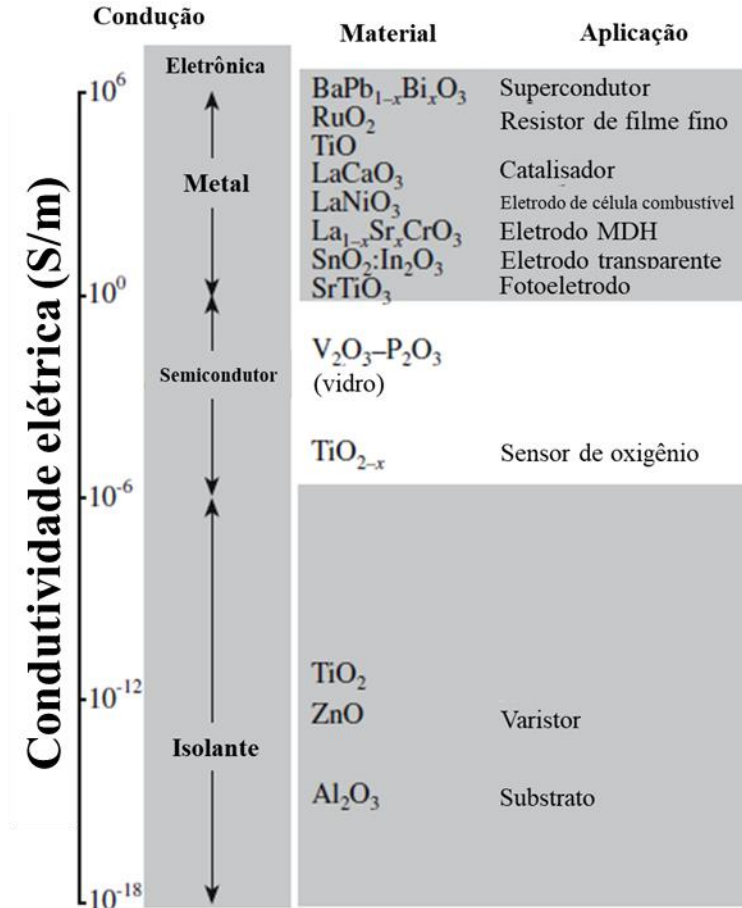


Fonte: Adaptado de [29].

3.1.2. Propriedades elétricas de materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos, geralmente, são considerados isolantes elétricos e, de fato, muitos os são [29]. Entretanto, a condutividade elétrica dessa classe de materiais atinge um range fenomenal, podendo variar em até vinte e quatro ordens de grandeza, podendo alguns deles serem, em determinadas condições, até supercondutores [28]. A Figura 4 apresenta exemplos de materiais cerâmicos e suas distintas classificações e aplicações de acordo com sua condutividade elétrica.

Figura 4: Intervalos de condutividade elétrica dos materiais cerâmicos.



Fonte: Adaptado de [29].

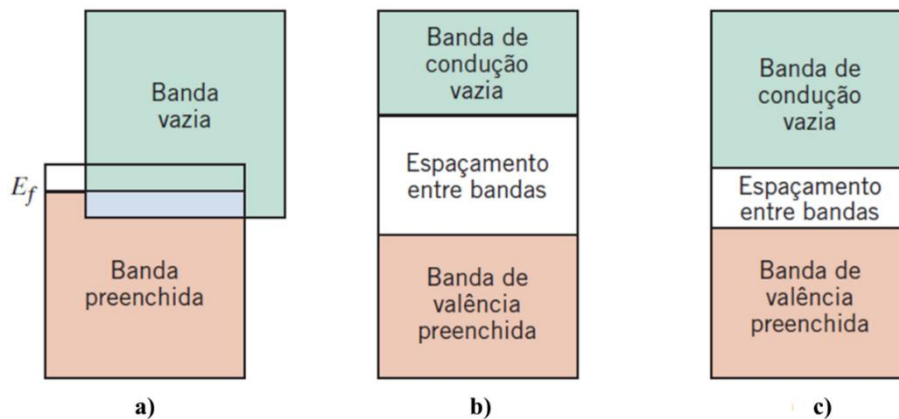
A condutividade elétrica (σ) de um material, medida em S/m, é função do número e da mobilidade de portadores de carga, os quais podem ser elétrons, buracos eletrônicos ou íons [29,30], conforme a Equação 5:

$$\sigma = nqv \tag{5}$$

em que n é o número de portadores de carga pelo volume (cm^{-3}), q é carga dos portadores (C) e v , a sua mobilidade (cm^2/Vs).

As propriedades elétricas de um material sólido são consequência de sua estrutura de bandas eletrônicas, isto é, do arranjo das bandas eletrônicas mais externas e da maneira pela qual elas estão preenchidas com elétrons. Diferentes tipos de estrutura de bandas eletrônicas são possíveis a 0 K, como representado esquematicamente na Figura 5. A energia de Fermi (E_f) correspondente ao estado preenchido mais elevado no zero absoluto [27].

Figura 5: Estrutura de bandas eletrônicas a) de um metal, b) de um isolante e c) de um semicondutor.



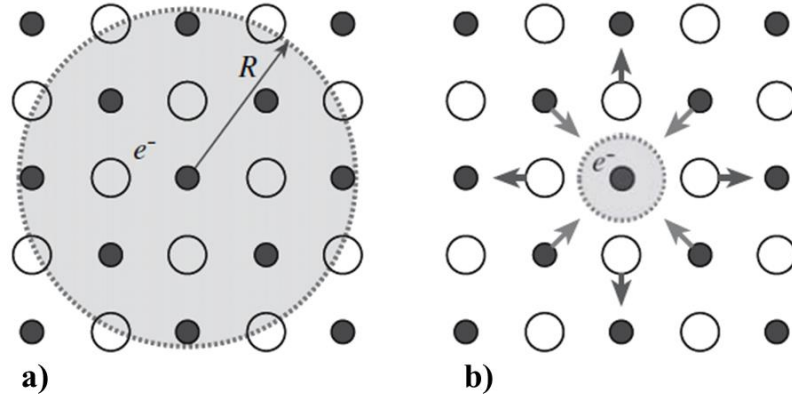
Fonte: Adaptado de [27].

Para a primeira estrutura de bandas (Figura 5a), modelo típico para a maioria dos metais, há a sobreposição da banda de condução (banda vazia) com a banda de valência (banda preenchida). As duas últimas estruturas de banda são semelhantes; a banda de valência, que está completamente preenchida com elétrons, está separada da banda de condução, vazia, e existe um espaçamento entre as bandas de energia, o qual é denominado banda *gap* [27]. A diferença entre as duas estruturas de banda está na magnitude do espaçamento entre as bandas. Nos materiais isolantes, o espaçamento entre as bandas é relativamente amplo (Figura 5b), isto é, maior que 2,5 eV; enquanto nos semicondutores, ele é estreito (Figura 5c), ou seja, menor que este valor. A energia de Fermi para essas duas estruturas de banda está localizada dentro do espaçamento entre as bandas, aproximadamente ao centro desse [27,29].

A mobilidade dos elétrons diminui devido ao aumento dos mecanismos de espalhamento, os quais envolvem interações elétron-fônon, elétron-elétron e *polarons*. Com o aumento do número de fônons, visto acréscimos da temperatura, o espalhamento do tipo elétron-fônon, mecanismo dominante em materiais cerâmicos, aumenta. O mecanismo de espalhamento elétron-elétron ocorre graças à diminuição do livre caminho médio, em virtude das colisões dos portadores de carga entre si, porém, sua intensidade e influência na mobilidade dos portadores é cerca de dez vezes menor que a das interações do tipo elétron-fônon [29].

Por fim, o mecanismo de espalhamento do tipo *polaron* consiste na interação entre os elétrons e íons da rede cristalina, na qual o elétron causa uma pequena distorção. Quando esse fenômeno ocorre de forma muito intensa, forma-se o denominado *small polaron*, em que um elétron fica aprisionado em um local da rede [29]. A Figura 6 apresenta a representação esquemática dos *polarons* em um óxido metálico.

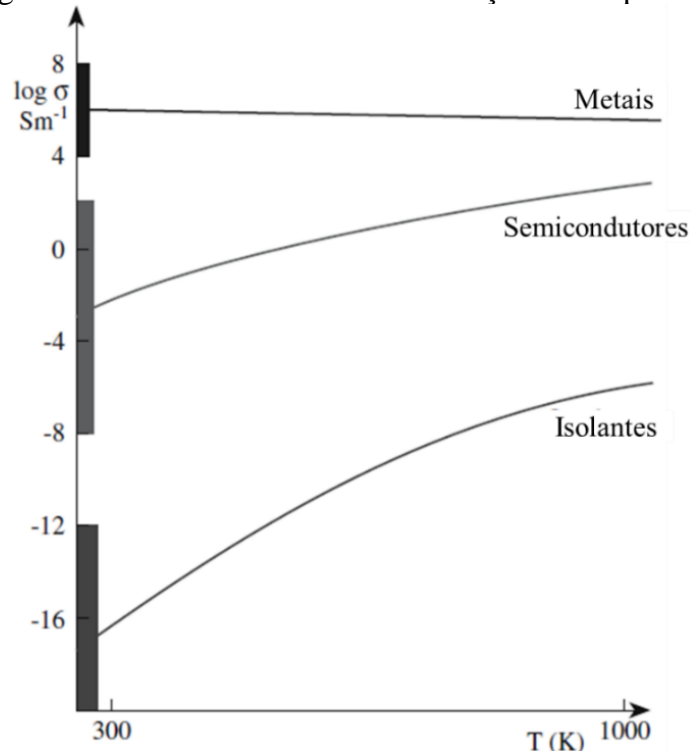
Figura 6: Ilustração de a) um *large polaron* e b) um *small polaron* em um óxido metálico.



Fonte: [29].

Outrossim, a condutividade elétrica de um material é fortemente afetada pela temperatura. Logo, pode-se determinar a relação entre tais grandezas e, assim, estimar um valor de energia de ativação para o mecanismo de condução em atuação. Para os materiais isolantes e semicondutores, ocorre o aumento dos valores de σ com acréscimos da temperatura, pois, mesmo com a diminuição da mobilidade dos portadores de carga, há um efeito compensatório do aumento de seu número nas bandas de condução, pelo efeito do vencimento da barreira energética da banda *gap* [29,35]. A Figura 7 apresenta graficamente a relação $\log \sigma \times T$.

Figura 7: Condutividade elétrica em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de [29].

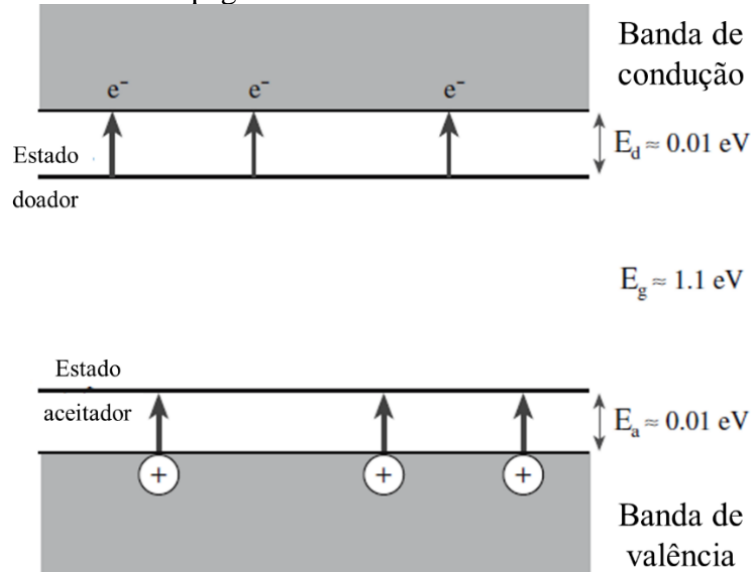
As cerâmicas semicondutoras possuem energias de banda *gap* (E_g) relativamente pequenas. Por sua vez, σ é proporcional a n e a ν , sejam os portadores de carga elétrons ou buracos eletrônicos. De modo geral, há três mecanismos pelos quais elétrons livres ou buracos eletrônicos podem ser gerados em materiais cerâmicos:

- **Excitação através da banda *gap*:** mecanismo que propicia os semicondutores *intrínsecos*;
- **Introdução de impurezas/dopantes:** mecanismo que origina os semicondutores *extrínsecos*; e
- **Desvios da estequiometria:** mecanismo que implica nos semicondutores *não-estequiométricos* [28].

Para um semicondutor intrínseco, para cada elétron excitado que transiciona da banda de valência para a banda de condução, pelo efeito do vencimento da barreira energética da banda *gap*, um buraco eletrônico é formado na banda de valência [29]. Dois semicondutores elementares clássicos são o silício (Si) e o germânio (Ge). Além disso, uma gama de materiais semicondutores binários também exhibe comportamento intrínseco, como, por exemplo, o arseneto de gálio (GaAs), o antimoneto de índio (InSb), o sulfeto de cádmio (CdS) e o telureto de zinco (ZnTe) [27].

Um semicondutor extrínseco apresenta impurezas, acidentais ou propositais. Essas impurezas, ou dopantes, inserem níveis de energia adicionais, os quais estão, normalmente, próximos à banda de valência ou à banda de condução. Se a impureza atua como um doador de elétrons, os portadores de carga majoritários na condução são, então, elétrons, caracterizando um semicondutor do tipo-n. Por outro prisma, se a impureza atua como um aceitador de elétrons, os portadores de carga majoritários passam a ser, assim, buracos eletrônicos, consistindo em um semicondutor do tipo-p [30]. A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático das bandas eletrônicas de um semicondutor extrínseco.

Figura 8: Efeito da dopagem na estrutura de bandas eletrônicas do silício.



Fonte: Adaptado de [29].

Quanto aos semicondutores não-estequiométricos, eles apresentam um mecanismo muito similar ao dos semicondutores extrínsecos. A principal diferença é que os defeitos eletrônicos, em vez de serem condicionados por íons dopantes ou de impureza, são resultado de mudanças na estequiometria do cristal, ou seja, um eventual desvio estequiométrico, sendo esse advindo de defeitos cristalinos do tipo vacância. Também se utiliza as designações “tipo-n” e “tipo-p” para descrever o tipo de portador de carga majoritário (elétrons ou buracos). Ainda, o defeito cristalino adiciona níveis intermediários na estrutura de bandas eletrônicas, que favorecem o aumento da condutividade elétrica do material cerâmico [28–30].

Ademais, as propriedades elétricas das perovskitas são determinadas por meio de sua estrutura eletrônica e da inclinação octaédrica dos íons de oxigênio, a qual pode reduzir a sobreposição dos orbitais d, do cátion do sítio B, e 2p, dos ânions de oxigênio, e reduzir a energia de banda *gap* [36].

Os óxidos termoelétricos de estrutura perovskita apresentam o mecanismo de condução elétrica por *small polaron* ativado por *hopping* de alcance variável (*variable range hopping*, VRH) ou de vizinhos próximos (*nearest neighbor hopping*, NNH), isto é, migração de elétrons por saltos de um estado localizado para outro [37]. A ocorrência desses mecanismos de condutividade elétrica nas manganitas está diretamente relacionada com as diferentes valências dos íons de manganês [38]. Para o segundo mecanismo de condução, a correlação entre σ e T é expressa pela Equação 6.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6)$$

em que σ_0 é fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação (eV) e k_B é a constante de Boltzmann ($\sim 1,38 \times 10^{-23}$ m² Kg/s²K).

Para o mecanismo de hopping de alcance variável, a correlação entre σ e T é expressa pela Equação 7 [38]:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (7)$$

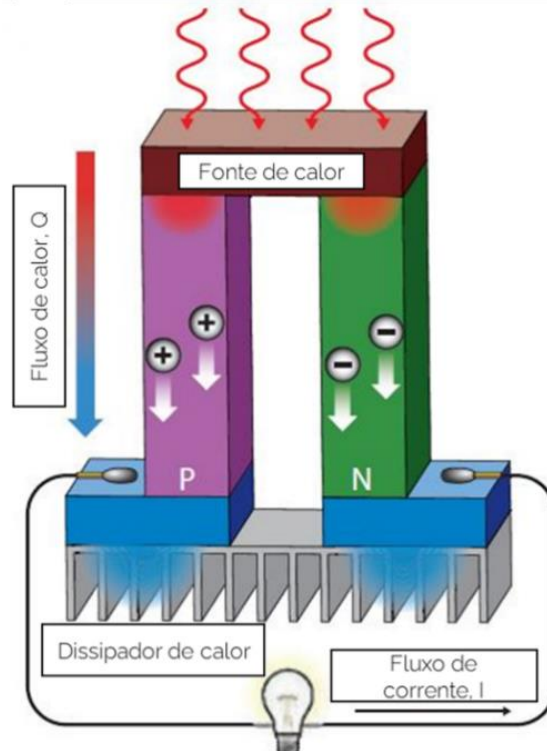
em que T_0 é a medida do grau de desordem do material ou sistema.

3.2. Geração e aplicações de energia termoelétrica

A termoelectricidade logra de um elevado potencial para aplicações que envolvam a conversão de calor residual em diferença de potencial no aquecimento ou resfriamento de materiais no estado sólido [39,40]. Em virtude desse fenômeno de conversão energética, os geradores termoelétricos podem ser utilizados para converter, em eletricidade, o calor gerado por diversas fontes, tais quais: radiação solar, exaustão automotiva e processos industriais [40].

A energia termoelétrica é obtida a partir de um módulo termoelétrico, no qual um material semicondutor do tipo-n está ligado em série a um semicondutor do tipo-p, todavia, tais materiais estão termicamente em paralelo [41], como exibido na Figura 9.

Figura 9: Representação esquemática de um módulo termoelétrico.



Fonte: Adaptado de [41].

Além dos materiais termoeletricos conectados, alguns componentes são adicionados na fabricação dos módulos termoeletricos, visando incrementar sua eficiência, como dissipadores de calor. Normalmente, um único módulo pode produzir energia na faixa de 1 a 125 W e pode ser modularmente conectado para produzir potência de ~5 kW. Em tese, o máximo gradiente de temperatura a que um módulo termoeletrico pode ser submetido é de 70 °C [42].

Uma vez que os módulos termoeletricos são dispositivos no estado sólido sem partes móveis, eles são duráveis e confiáveis, apresentando vida útil operacional superior a 10⁵ h. Ademais, os módulos termoeletricos podem atuar em dois modos: geradores termoeletricos, gerando eletricidade a partir de um gradiente de temperatura imposto, ou refrigeradores termoeletricos, convertendo uma corrente contínua em um gradiente de temperatura [2].

Quanto a suas aplicações, dispositivos termoeletricos podem ser aplicados em: refrigeradores de componentes eletrônicos e aparelhos de ar-condicionado, baixa geração de energia em dispositivos eletrônicos, elevada geração de energia em geradores termoeletricos de conversão de calor residual e em geradores termoeletricos solares, sensores térmicos e aplicações aeroespaciais [2,5].

3.3. Efeitos termoelétricos

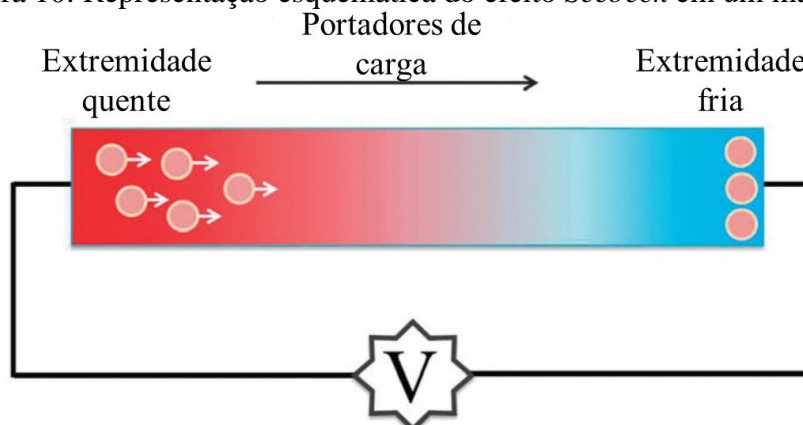
Por meio de descobertas realizadas no início do século XIX, os efeitos termoelétricos tornaram-se conhecidos [43,44]. A termoeletricidade, por definição, consiste na conversão direta de energia térmica, por meio de um gradiente de temperatura, em energia elétrica (efeito *Seebeck*), e vice-versa (efeito *Peltier*). A nível da rede cristalina, esses efeitos consistem no transporte, por difusão, de portadores de carga do material da extremidade quente para a extremidade fria [45]. Para o desenvolvimento deste trabalho, o efeito *Seebeck* exibe-se como de maior relevância.

3.3.1. Efeito *Seebeck*

Vanguardista da termoeletricidade, o físico Thomas Johann Seebeck, em 1823, relatou um de seus experimentos, no qual uma agulha colocada na extremidade de um circuito elétrico fechado, composto por dois condutores similares, foi desviada, a partir do aquecimento de uma das junções entre os metais. Esse efeito foi equivocadamente interpretado por Seebeck, à época, como um efeito magnético. Beneficiando-se da retrospectiva, é evidente, a partir desse relato, que o fenômeno observado foi causado por uma corrente elétrica fluindo no circuito e, assim, ele havia descoberto o efeito termoelétrico [44].

Desse modo, o efeito *Seebeck* é o fenômeno observado quando é imposto um gradiente de temperatura em um sólido e, em resposta, é criado um potencial elétrico, devido a redistribuição dos portadores de carga [2,46]. Tal efeito termoelétrico é utilizado para a conversão de energia térmica, reaproveitada de outras fontes, em energia elétrica [47]. A Figura 10 representa, esquematicamente, o efeito *Seebeck* em um material.

Figura 10: Representação esquemática do efeito *Seebeck* em um material.



Fonte: Adaptado de [48].

A razão entre a voltagem termoelétrica, desenvolvida pelo efeito *Seebeck*, e o gradiente de temperatura aplicado no material condutor é denominado coeficiente *Seebeck* (S) [2], o qual pode ser calculado pela Equação 8:

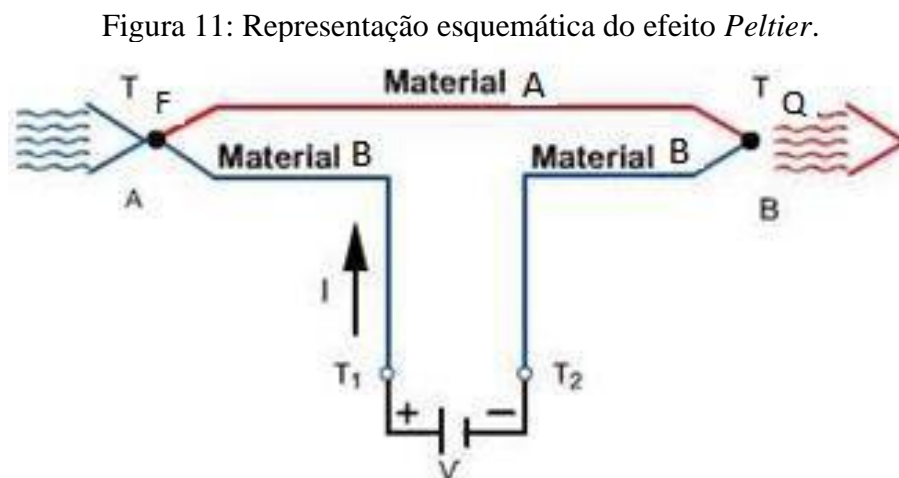
$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (8)$$

em que ΔV é a diferença de potencial elétrico (V) e ΔT é a diferença de temperatura entre os eletrodos (K).

3.3.2. Efeito *Peltier*

Após pouco mais de uma década do descobrimento do efeito *Seebeck*, um efeito complementar foi descoberto pelo físico francês Jean Charles Athanase Peltier: um gradiente de temperatura é induzido em uma junção metálica, quando nela há um fluxo de corrente. A verdadeira natureza do então denominado efeito *Peltier* foi explicada por Lenz apenas em 1838. Ele concluiu que, dependendo da direção do fluxo de corrente, o calor é absorvido ou gerado em uma junção entre dois condutores [44].

De acordo com a Figura 11, o efeito *Peltier* consiste na criação de um gradiente de temperatura que pode ser observado entre duas junções de dois materiais diferentes. A junção A atinge uma temperatura mais fria (T_F), enquanto a junção B atinge uma temperatura mais quente (T_Q), devido a um fluxo de corrente elétrica [49].



Fonte: Adaptado de [49].

Coube a William Thomson, em 1855, determinar a relação entre o efeito *Peltier* e o efeito *Seebeck* [44], a qual vem expressa na Equação 9:

$$\pi = ST \quad (9)$$

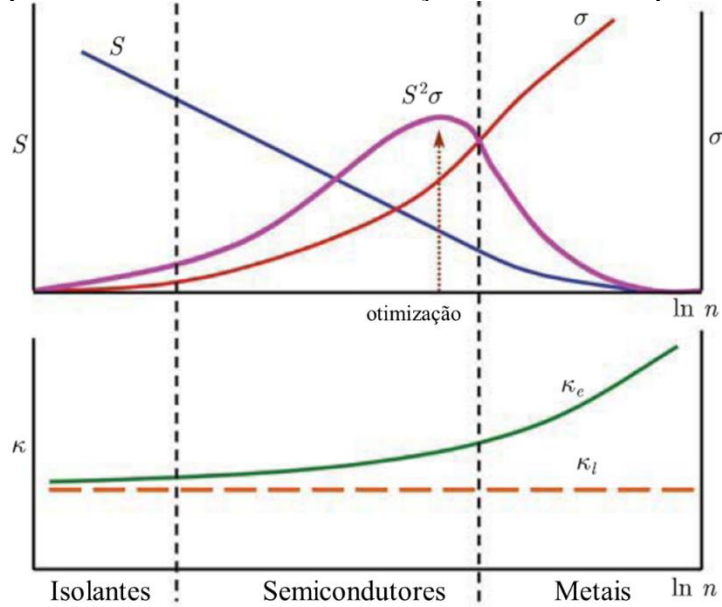
em que π é o Coeficiente *Peltier* (μV).

3.4. Interdependência das propriedades termoelétricas

Altenkirch, no século passado, no ano de 1911, propôs o conceito de Figura de Mérito (ZT), o qual é utilizado como parâmetro qualitativo para a performance dos materiais termoelétricos. O valor da Figura de Mérito é calculado a partir da condutividade térmica (κ), da condutividade elétrica (σ), do coeficiente *Seebeck* (S) do material e da temperatura (T) de análise, conforme expresso pela Equação 1 [44].

A interdependência das propriedades termoelétricas entrava a melhoria nos valores de ZT , já que os valores de S , σ e κ são dependentes, de modo conflitante, do número de portadores de carga (n), como exibido na Figura 12. Então, torna-se necessária uma otimização entre os valores dessas propriedades, uma vez que o coeficiente *Seebeck* é inversamente proporcional a n , todavia, a condutividade elétrica e a contribuinte eletrônica da condutividade térmica são, por sua vez, diretamente proporcionais. Os valores de κ_l são pouco sensíveis à concentração de portadores de carga [40].

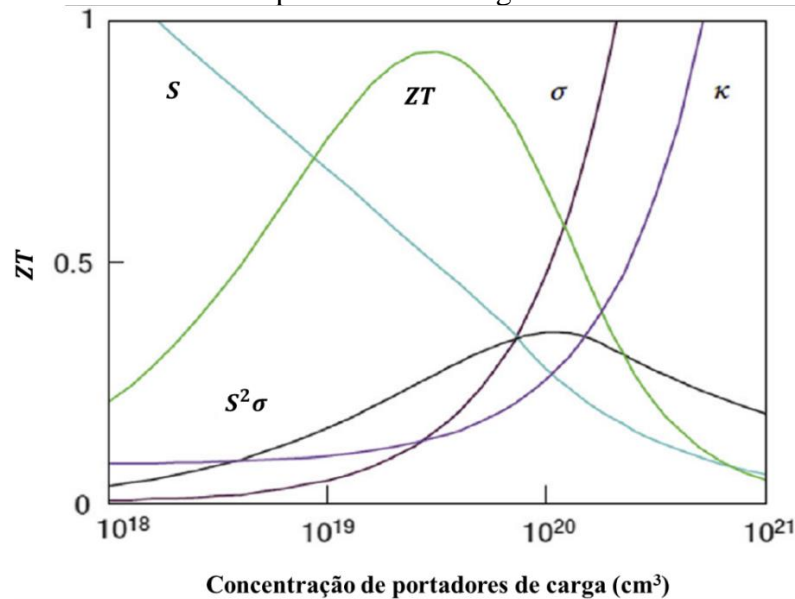
Figura 12: Propriedades termoelétricas em função do número de portadores de carga.



Fonte: Adaptado de [40].

Por outra vertente, para que o material termoelétrico seja viável para aplicação comercial, é necessário que ele exiba ZT igual ou maior que a unidade [1,2]. Com a finalidade de atingir tal valor de ZT , o material deve apresentar, de acordo com a otimização de suas propriedades, altos valores de coeficiente *Seebeck* e condutividade elétrica, enquanto a condutividade térmica deve ser baixa [50], como está apresentado na Figura 13.

Figura 13: Figura de Mérito e propriedades termoelétricas em função da concentração de portadores de carga.



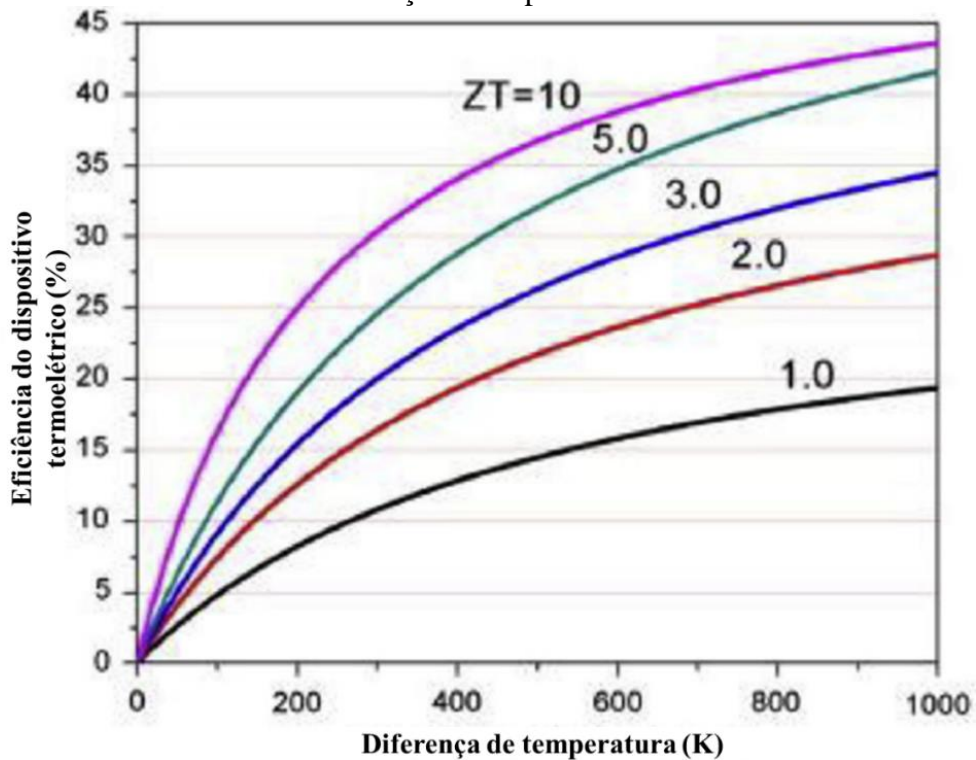
Fonte: Adaptado de [9].

Enfim, a Figura de Mérito desempenha um papel importante na eficiência geral da conversão termoelétrica de um gerador. Ao ser submetido a um gradiente de temperatura, o material tem sua eficiência termoelétrica máxima teórica (E_T) expressa pela Equação 10, na qual T_F é a temperatura na extremidade fria do material (K) e T_Q , a temperatura na extremidade quente (K). Ademais, a eficiência de um gerador termoelétrico é baseada no ciclo de Carnot [51], representado pelo primeiro termo da Equação 10.

$$E_T = \left(\frac{T_Q - T_F}{T_F} \right) \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_F}{T_Q}} \quad (10)$$

A relação da eficiência de conversão com a diferença entre temperaturas (temperatura quente e temperatura fria) no dispositivo termoelétrico, para diferentes valores de ZT , está exibida na Figura 14.

Figura 14: Eficiência de conversão termoelétrica, para distintos valores de ZT , em função da diferença de temperatura.



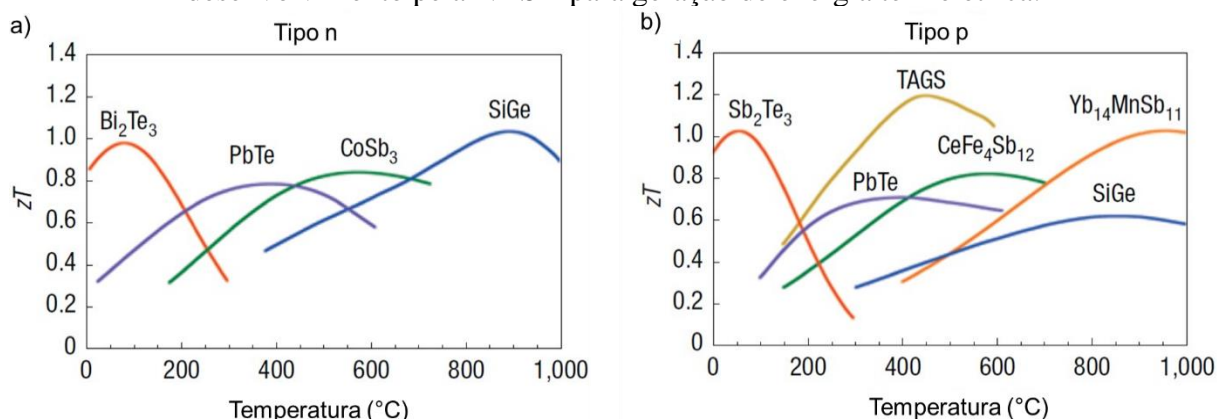
Fonte: Adaptado de [9].

3.5. Materiais termoelétricos

Em vista da crise energética global, os materiais termoelétricos despontam como opção para geração de energia de forma sustentável, a partir do aproveitamento de fontes de calor residual, que é usado para conversão em energia elétrica, a partir do efeito *Seebeck*. Assim, a busca de soluções para os desafios que envolvem a modificação e otimização das propriedades termoelétricas, para atingir a melhor eficiência termoelétrica possível, tem se intensificado nos últimos anos [51].

O aprimoramento dos materiais termoelétricos foi iniciado nos anos de 1990, a partir de estudos motivados 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 [45]. A Figura 15 apresenta o estado da arte em se tratando da Figura de Mérito, em função da temperatura, de algumas ligas intermetálicas termoelétricas.

Figura 15: Figura de Mérito de materiais comerciais de última geração usados ou em desenvolvimento pela NASA para geração de energia termelétrica.



Fonte: Adaptado de [51].

Em se tratando de aplicações entre a temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C, ligas à base de Bi_2Te_3 têm apresentado altos valores de ZT tanto como semicondutor do tipo-n quanto como do tipo-p. Valores de Figura de Mérito compreendidos entre 0,8 e 1,1 foram obtidos devido à adição de Sb_2Te_3 e Bi_2Se_3 ao telureto de chumbo ($PbTe$) para temperaturas próximas a 50 °C [51].

Para aplicações na geração de energia em temperaturas moderadas (200 °C-600 °C), os materiais baseados em $PbTe$, $GeTe$ e $SnTe$ se sobressaem. A liga $(GeTe)_{0,85}(AgSbTe_2)_{0,15}$ é um exemplo de material pertencente aos grupos dos teluretos, para a qual encontrou-se valores de

ZT superiores a 1,2 [35]. Por outra vertente, as ligas de silício-germânio (Si-Ge) são base para o desenvolvimento de materiais nanoestrueturados que exibem valores de Figura de Mérito acima da unidade no intervalo de temperatura entre 800 °C e 900 °C [52].

Muitos materiais termoelétricos têm sido investigados e, abrangem materiais metálicos, cerâmicos e, até mesmo, poliméricos. Os valores de Figura de Mérito (ZT) são indicativos da eficiência do material para aplicação na geração de energia termoelétrica. No entanto, faz-se necessária a avaliação de outros parâmetros, como a resposta termoelétrica a altas temperaturas e a estabilidade do material no ambiente de aplicação [8,53].

3.5.1. Óxidos termoelétricos

Os óxidos termoelétricos são propícios para a produção de dispositivos termoelétricos, apesar de seu desempenho termoelétrico ainda ser insatisfatório, em razão de sua boa estabilidade térmica e baixa toxicidade, quando comparados às ligas intermetálicas termoelétricas convencionais [8].

Óxidos de metais de transição (TiO_x , MnO_x , WO_x , ZnO , Cu_2O , CuO , V_2O_5 , CoO_x , RhO_x) têm sido muito investigados quanto à estrutura cristalina, métodos de síntese e em relação a melhoria de suas propriedades termoelétricas. Tais cerâmicas podem apresentar valores de Figura de Mérito tecnologicamente mais atrativos por meio de dopagem, produção de nanoestruturas, além da modificação de sua estequiometria [54].

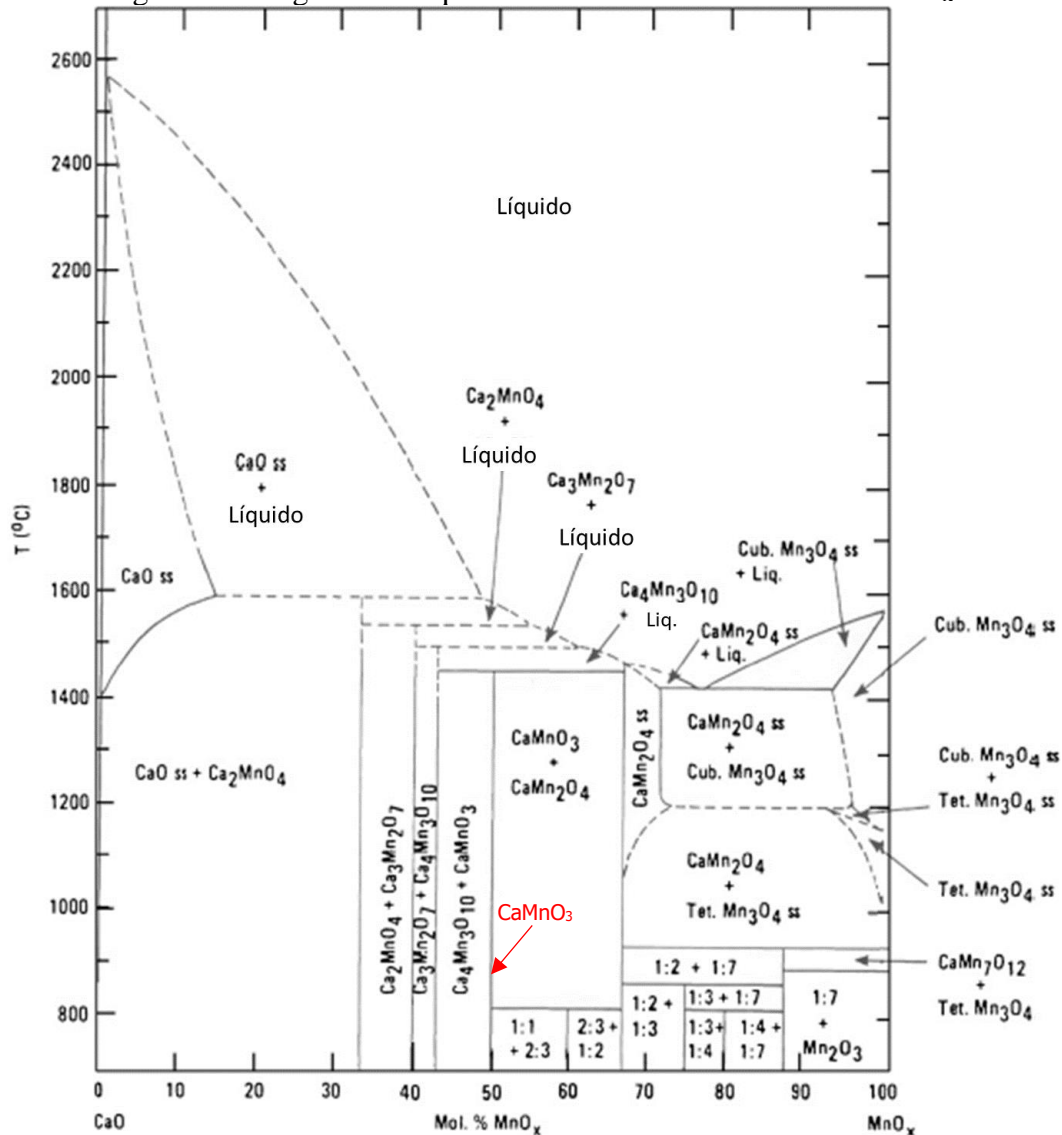
A cobaltita de cálcio ($Ca_3Co_4O_9$), as cobaltitas de sódio (Na_xCoO_2) e a cobaltita de lantânio ($LaCoO_3$) se apresentam, atualmente, como os mais promissores dos óxidos metálicos do tipo-p para aplicações termoelétricas [3,10]. Ademais, materiais à base de titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) ou de manganita de cálcio ($CaMnO_3$) são as cerâmicas mais auspiciosas do tipo-n, graças à sua flexibilidade de dopagem em ambos os sítios de cátion [3,9,11].

3.6. Manganita de cálcio

A manganita de cálcio ($CaMnO_3$) está entre os óxidos termoelétricos mais auspiciosos, a qual possui comportamento de semicondutor do tipo-n. Esse material exhibe um elevado coeficiente *Seebeck* ($\sim 350 \mu V/K$) e uma baixa condutividade térmica ($\sim 3 W/mK$), o que favorece um bom desempenho termoelétrico desse material. Dentre as suas características, aquela que a torna promissora é a flexibilidade de dopagens de ambos os sítios de cátion em sua estrutura cristalina [11].

A manganita de cálcio é uma das principais fases de interesse tecnológico do sistema CaO-MnO_x . A Figura 16 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases de tal sistema [55]. Nota-se que a fase cristalina CMO é estável até cerca de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ [56].

Figura 16: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema CaO-MnO_x .



Fonte: Adaptado de [55].

No sistema CaO-MnO_x , a marokita (CaMn_2O_4) é uma fase secundária, sendo ela a mais comum que pode ocorrer em conjunto a fase CaMnO_3 , em seu processo de síntese. A formação da marokita pode ocorrer em função de um desvio estequiométrico que propicie excesso de íons de Mn no sistema em reação, isto é, uma concentração maior que a de Ca^{2+} [57]. A presença de vacâncias de oxigênio também pode resultar na formação dessa fase secundária, em virtude do favorecimento de transições eletrônicas dos íons Mn^{4+} para Mn^{3+} [58]. A formação de CaMn_2O_4

pode ocorrer tanto em métodos de síntese química [59], quanto na reação no estado sólido convencional [60]. A presença da fase CaMn_2O_4 acarreta a diminuição dos valores de ZT das cerâmicas à base de CMO [25].

3.6.1. Estrutura cristalina

Os óxidos de estrutura cristalina do tipo perovskita são representados pela fórmula geral ABO_3 , sendo o sítio A, normalmente, ocupado por íons de metais alcalinos, de metais alcalino-terrosos ou de terras-raras; e o sítio B, por sua vez, ocupado por íons de metais de transição com orbitais 3d, 4d ou 5d incompletos. Os íons do sítio A apresentam, de modo geral, raios iônicos maiores que os íons do sítio B. Então, a estrutura do tipo perovskita é definida como uma matriz tridimensional de octaedros $[\text{BO}_6]^{8-}$ de vértices compartilhados, formando grandes interstícios dodecaédricos, nos quais os cátions do elemento A se situam [61].

Por outro prisma, o fator de tolerância de Goldschmidt (t_G) indica os limites de estabilidade da estrutura perovskita e é definido pela Equação 11:

$$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (11)$$

em que r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos cátions do sítio A, do sítio B e do ânion de oxigênio, respectivamente [62].

A estrutura do tipo perovskita é obtida no intervalo $0,75 < t_G < 1,06$. Quando $t_G = 1,00$, o óxido apresentará uma estrutura do tipo perovskita cúbica, como, por exemplo, o titanato de estrôncio (SrTiO_3) [62]. Por outro lado, se $1,00 < t_G < 1,06$, o material apresentará uma estrutura perovskita do tipo tetragonal [63]. Na hipótese de $0,75 < t_G < 1,00$, a perovskita será ou romboédrica, ou ortorrômbica (parâmetros de rede $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [27]). Se $t_G < 0,75$; a estrutura não será perovskita, mas sim do tipo ilmenita, a exemplo de FeTiO_3 e MgTiO_3 [61]. Por fim, se $t_G \geq 1,06$, a estrutura também não será perovskita, mas sim do tipo hexagonal [63].

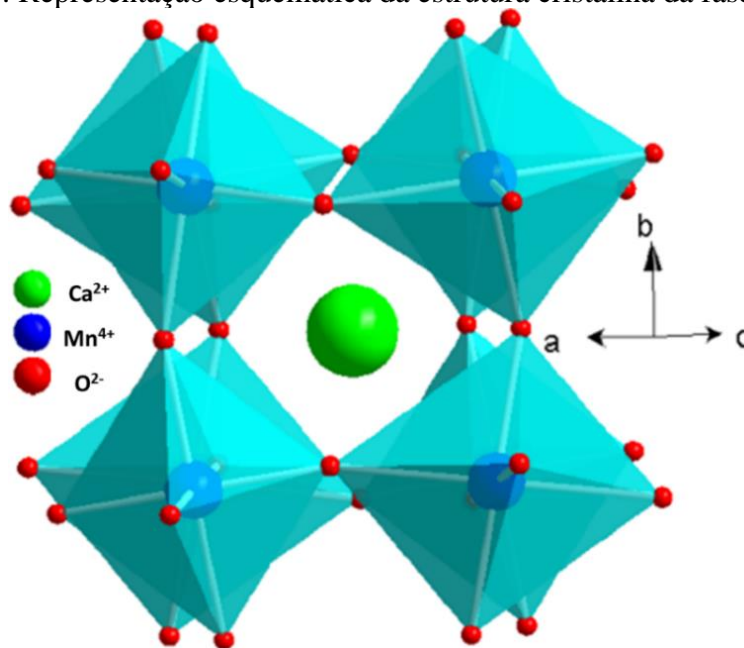
Entretanto, a estrutura da perovskita pode ser ideal (não-distorcida) ou distorcida. Há três distintos mecanismos de distorção que podem estar envolvidos: a distorção do octaedro, os deslocamentos de cátions dentro do octaedro e, por fim, a rotação ou inclinação do octaedro. A última, mais comum, está atrelada ao pequeno raio iônico do cátion do sítio A e em relação à

sua estrutura circundante: o octaedro $[BO_6]^{8-}$ se inclina para acomodar o tamanho do interstício dodecaédrico ocupado pelo cátion de sítio A [62].

A inclinação do octaedro resulta: em mudanças no comprimento da ligação A–O, as quais deixam de ser iguais entre si; em mudanças na coordenação do sítio A; e em uma redução da simetria da célula unitária [62]. O tipo de distorção dos octaedros das manganitas é a distorção de *Jahn-Teller*, que é mais pronunciada para os octaedros dos íons Mn^{3+} , a qual é a responsável por modificações nas propriedades elétricas e magnéticas do material, principalmente quando ele é dopado [64].

Assim, a fase cristalina manganita de cálcio, cuja fórmula química mínima é $CaMnO_3$, apresenta, a temperatura ambiente, uma estrutura cristalina do tipo perovskita ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial *Pnma*, constituída de octaedros de oxigênio distorcidos, a qual é denominada estrutura do tipo $GdFeO_3$, conforme exibido na Figura 17. Ademais, a fase CMO apresenta quatro fórmulas mínimas em sua célula unitária [61,62].

Figura 17: Representação esquemática da estrutura cristalina da fase $CaMnO_3$.



Fonte: Adaptado de [61].

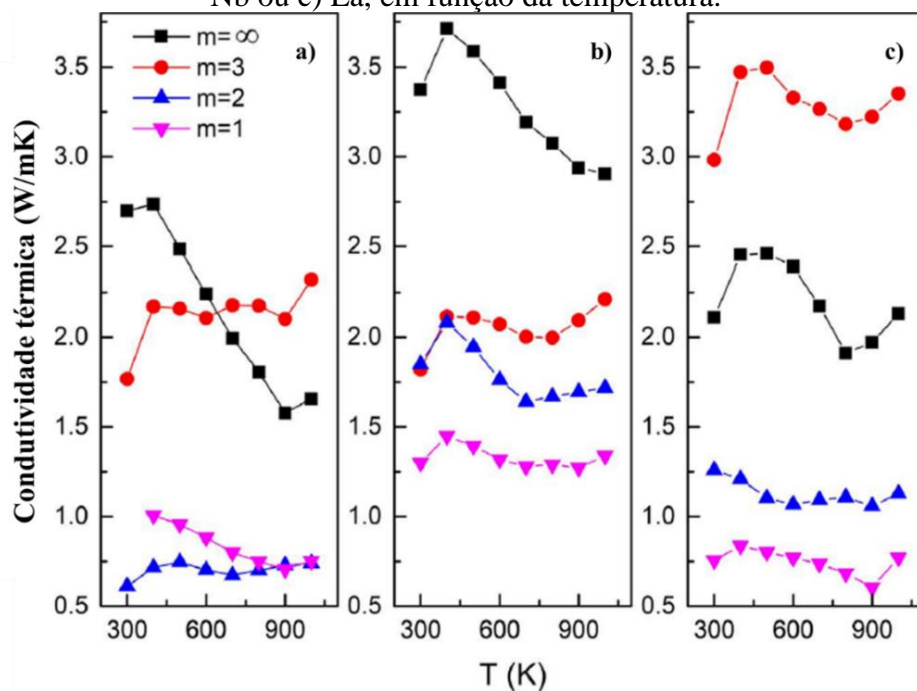
Para as manganitas em geral, os orbitais mais importantes são os orbitais 3d dos íons de manganês. Uma vez que a mistura com os orbitais p dos ânions de oxigênio é considerada, os orbitais assumem a simetria t_{2g} e e_g , respectivamente. Essa mudança de simetria nos orbitais,

bem como sua hibridização, condicionam a estrutura de bandas eletrônicas, a estrutura cristalina e o grau da distorção octaédrica ou distorção de *Jahn-Teller* dos octaedros de coordenação [65].

3.6.2. Mecanismos de condução térmica

Em se tratando das fases do sistema CaO-MnO_x , principalmente a manganita de cálcio ($\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_\infty$), a condutividade térmica total tende a diminuir com o aumento da temperatura, mesmo com a inserção de dopantes [66], conforme apresentado na Figura 18.

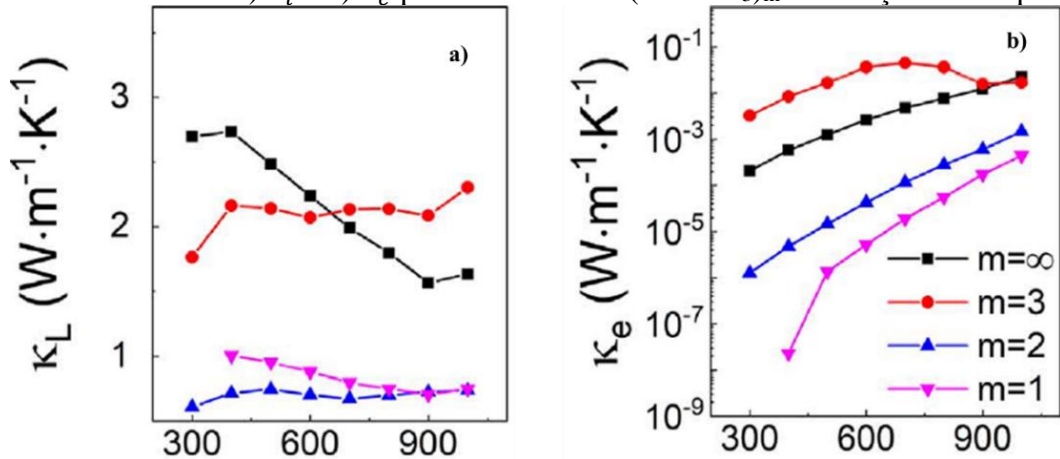
Figura 18: Condutividade térmica total das fases $\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_m$ a) puras e dopadas com b) Nb ou c) La, em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de [66].

Conforme o esperado para uma cerâmica, o mecanismo de condução térmica por propagação de fônons é dominante sobre o mecanismo por mobilidade de portadores de carga, sendo o segundo até cerca de três ordens de grandeza menor que o primeiro [66]. Os valores de κ_e aumentam com acréscimos da temperatura, devido ao comportamento semicondutor das fases [29], especialmente a fase CaMnO_3 , enquanto os valores de κ_l apresentam tendência oposta, graças ao fenômeno da capotagem [28]. A Figura 19 apresenta tais comportamentos.

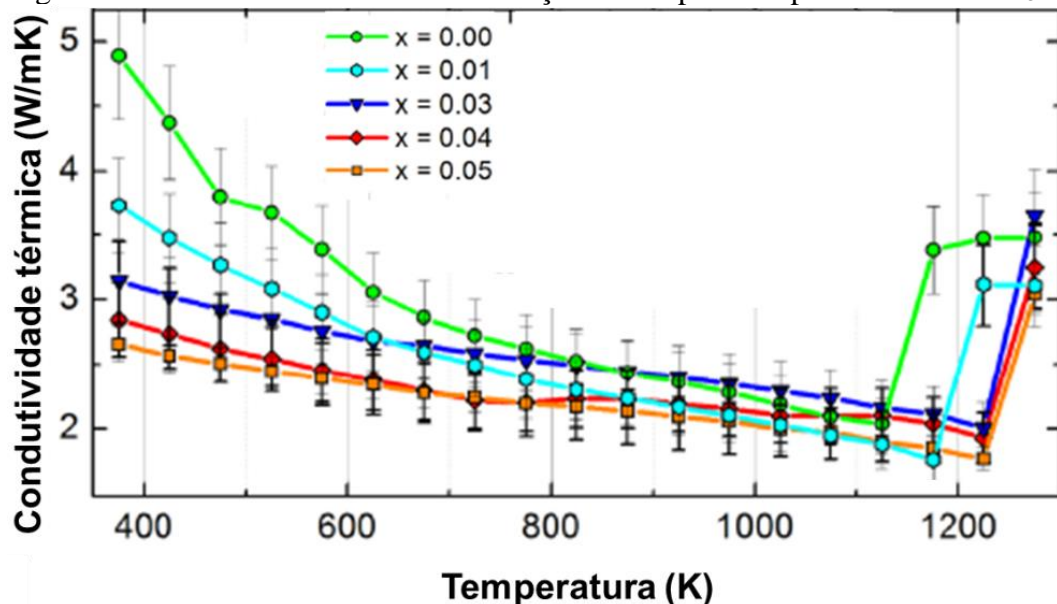
Figura 19: Valores de a) κ_l e b) κ_e para as fases $\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_m$ em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de [66].

A condutividade térmica de cerâmicas de CaMnO_3 pode ser influenciada por parâmetros estruturais, microestruturais e pelo processamento. Quanto ao que tange à dopagem, a inserção dos íons de dopantes favorece a diminuição dos valores de κ , em razão do espalhamento de fônons nos defeitos pontuais causados pela solução sólida substitucional [67]. A Figura 20 apresenta a influência do teor molar da dopagem com tungstênio da CMO em seus valores de condutividade térmica.

Figura 20: Condutividade térmica em função da temperatura para $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$.



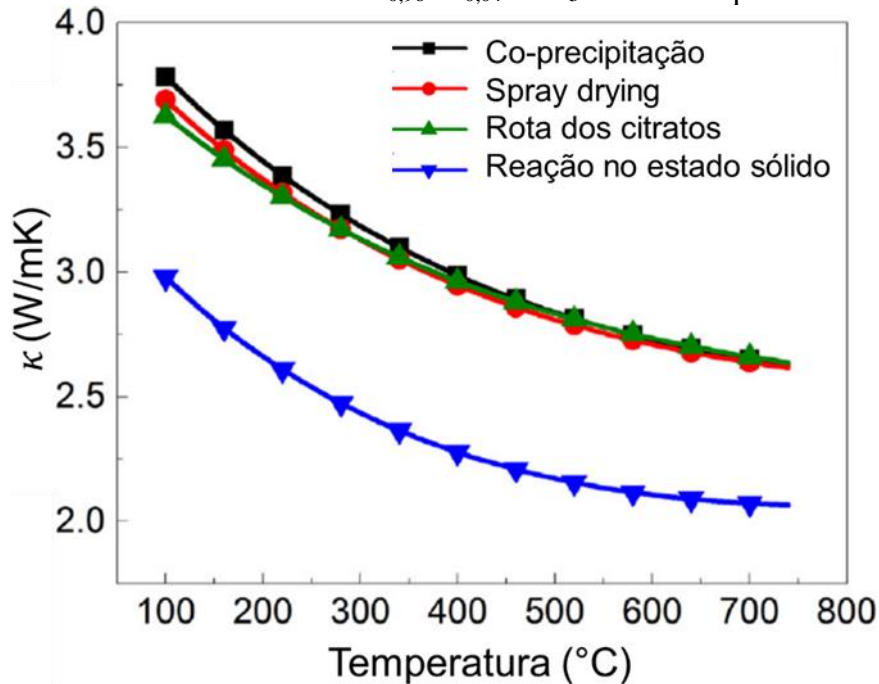
Fonte: Adaptado de [67].

Quanto a parâmetros microestruturais, o tamanho de grão e a quantidade de fase secundária afetam significativamente os valores de condutividade térmica nas cerâmicas de

CMO. Em se tratado do tamanho médio de grão, quando menor tal parâmetro, menores os valores de κ , uma vez que os contornos de grão atuam como centros de espalhamento de fônons [24]. Ademais, altas frações mássicas de fase secundária, no caso, a marokita, favorecem altas resistências térmicas, uma vez que tal fase possui estrutura cristalina relativamente complexa quando comparada à da CMO, corroborando com a anarmonicidade das vibrações de rede [25].

Por fim, o método de síntese também pode influenciar na condutividade térmica das cerâmicas de CaMnO_3 , já que pós produzidos por reação no estado sólido propiciam corpos à verde com menor compactação e, assim, cerâmicas sinterizadas menos densas, as quais favorecem baixos valores de κ . Os métodos de síntese química, por sua vez, favorecem condutividades térmicas expressivamente maiores, pelo motivo oposto [68]. A Figura 21 apresenta os valores de condutividade térmica para cerâmicas de CMO dopada com gadolínio produzidas por distintos métodos de síntese.

Figura 21: Condutividade térmica da $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ sintetizada por distintos métodos.



Fonte: Adaptado de [68].

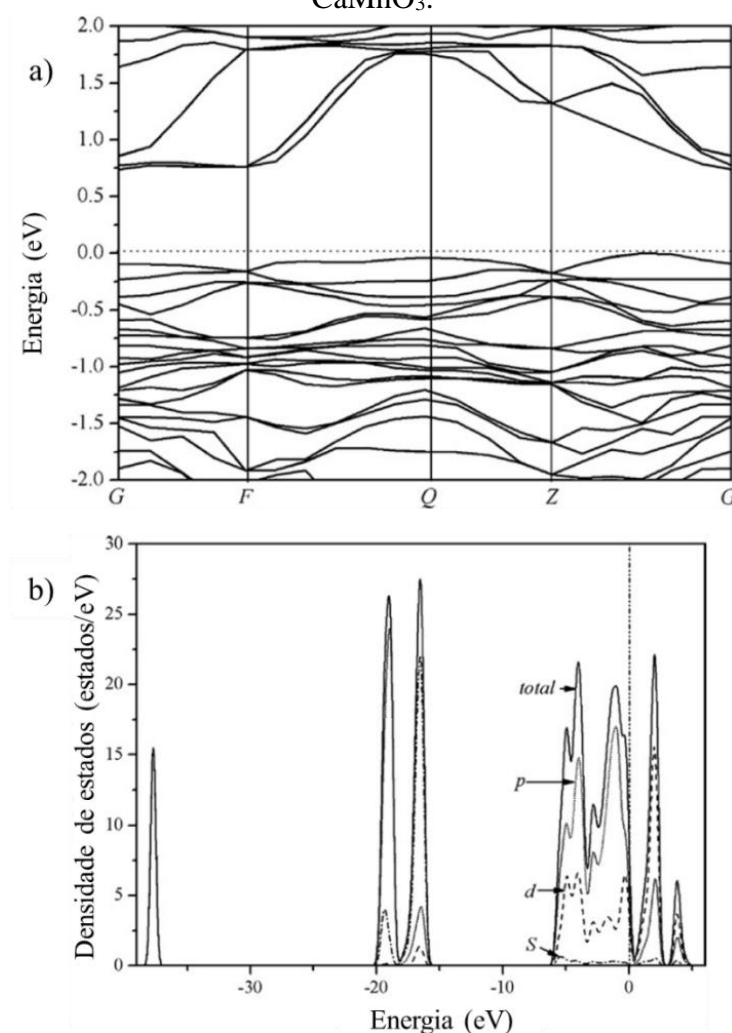
3.6.3. Estrutura eletrônica e mecanismos de condução elétrica

A estrutura de bandas de energia e a densidade de estados total e parcial da fase cristalina CaMnO_3 estão apresentadas na Figura 22. Na Figura 22a, o nível de Fermi foi considerado em 0 eV. Abaixo desse valor, encontram-se os níveis das bandas de valência e, acima, os das bandas

de condução. Como os máximos estados de banda de valência e mínimos de banda de condução são diferentes em distintos pontos, a banda *gap* do material é indireta [69].

Na Figura 22b, as bandas de valência do CaMnO_3 são compostas majoritariamente pelos orbitais $3d$ dos íons de manganês e $2p$ dos ânions de oxigênio, com escassas contribuições dos estados dos íons de cálcio. Conforme pode-se averiguar, há uma elevada hibridização entre os elétrons Mnd e Op . Em decorrência deste fator, estes orbitais majoritários são os que influenciam de forma decisiva na condução elétrica da CMO [69].

Figura 22: a) Estrutura de bandas de energia e b) densidade de estados total e parcial para CaMnO_3 .

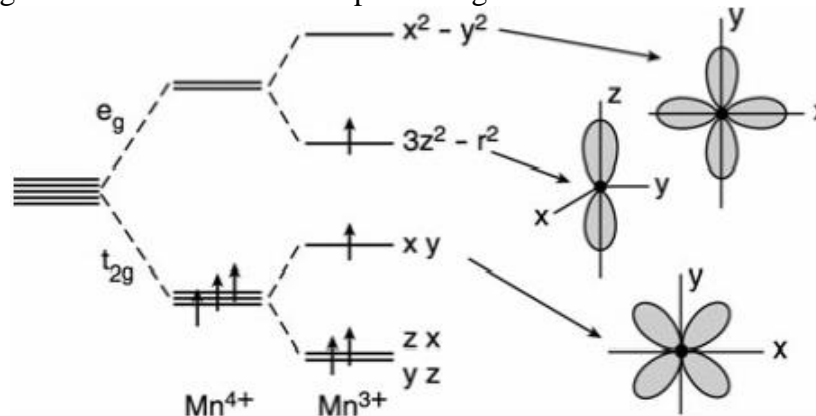


Fonte: Adaptado de [69].

Para um íon de configuração eletrônica $3d$ isolado, cinco estados orbitais degenerados são disponíveis para os elétrons desses subníveis. Em uma estrutura cristalina de simetria diferente da cúbica, os orbitais desses subníveis são, então, desdobrados em orbitais do tipo t_{2g}

e do tipo e_g , em virtude do denominado efeito de campo cristalino, acarretando um alongamento axial do octaedro de oxigênio, como apresentado na Figura 23. Embora a energia do Mn^{4+} permaneça inalterada por tal distorção, a energia do Mn^{3+} é reduzida, favorecendo, de forma pronunciada, a distorção de seu octaedro de coordenação. Assim, as distorções de *Jahn-Teller*, que exibem efeito cooperativo entre si, são bastante eficazes nas manganitas levemente dopadas, isto é, aquelas com significativa concentração de íons Mn^{3+} [70].

Figura 23: Níveis eletrônicos para manganitas com íons Mn^{3+} e Mn^{4+} .



Fonte: Adaptado de [70].

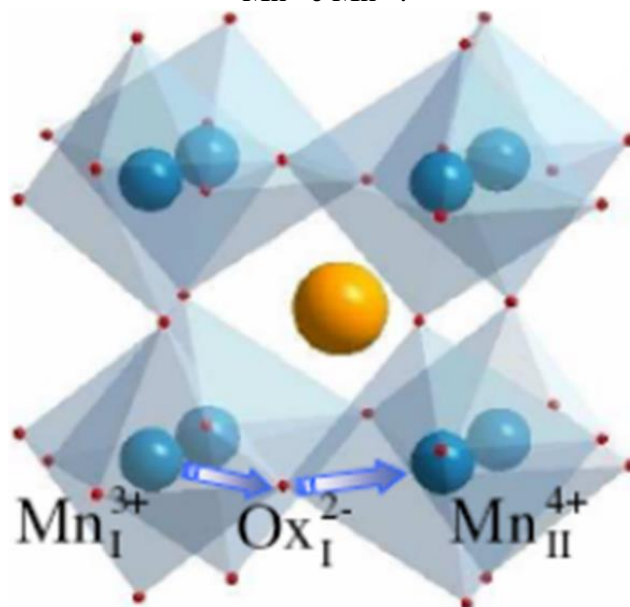
Segundo estudos teóricos de sua estrutura de bandas eletrônicas, a energia de banda *gap* da fase $CaMnO_3$ é de 0,7 eV, valor que atesta o comportamento semicondutor do material [69]. Aliás, a manganita de cálcio é, quando pura, um semicondutor não estequiométrico do tipo-n e, quando dopada, um semicondutor extrínseco do tipo-n [71], ou seja, o material apresenta elétrons como portadores de carga majoritários.

A condução elétrica nas perovskitas de manganês, isto é, as manganitas, é realizada pelo mecanismo de *small polaron*, no qual a migração dos elétrons ocorre por ativação térmica por meio do efeito *hopping*, isto é, o *small polaron* ativado por *hopping* [72]. A ocorrência desse mecanismo de condução elétrica na manganita de cálcio é ocasionada pelas diferentes valências que os íons de manganês podem assumir na rede cristalina, isto é, está diretamente relacionada à razão Mn^{3+}/Mn^{4+} [38], que propicia a transferência do elétron do orbital e_g do íon Mn^{3+} para o íon Mn^{4+} [70].

O efeito *hopping* é verificado por meio do salto dos elétrons de um estado localizado para outro, auxiliado pelos fônons, os quais são termicamente ativados. O alcance do salto dos elétrons e a densidade de estados são fatores que relacionam a condutividade elétrica com a

temperatura [38]. O *hopping* entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} está representado, esquematicamente, na Figura 24, na qual os índices I e II indicam a sequência do mecanismo em atuação.

Figura 24: Representação esquemática do mecanismo *hopping* em uma manganita com íons Mn^{3+} e Mn^{4+} .



Fonte: Adaptado de [73].

Uma consequência da formação dos *small polarons* é a distorção *Jahn-Teller* pronunciada no octaedro de coordenação do íon 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 da fase CaMnO_3 [74].

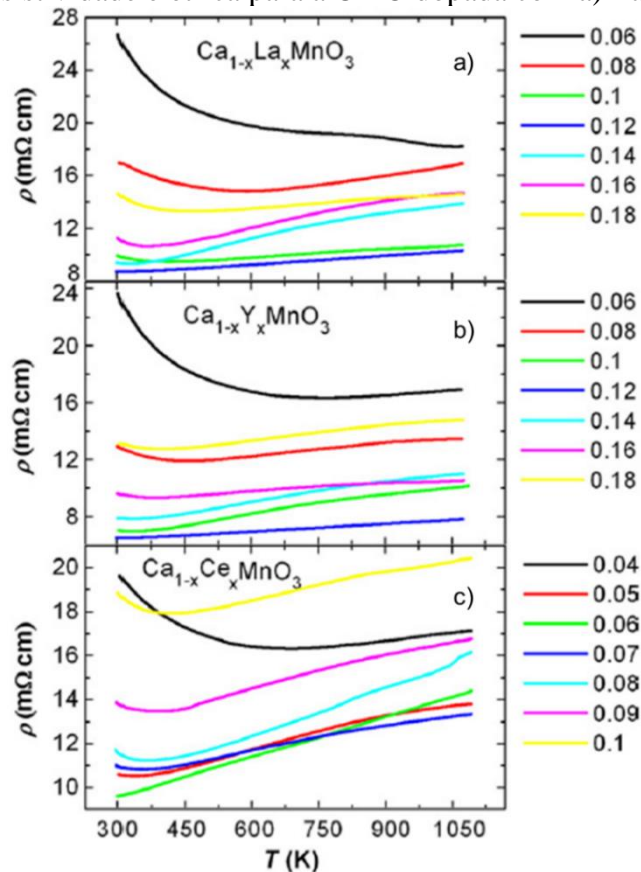
As manganitas apresentam o mecanismo de condução elétrica por *small polaron* ativado por *hopping*, que pode ser de alcance variável (VRH) ou de vizinhos próximos (NNH) [37]. Nesse mecanismo, os elétrons podem saltar de um local para outro com assistência dos fônons. Todavia, quando a energia térmica é pequena, isto é, em baixas temperaturas, é mais favorável que os elétrons saltem distâncias iônicas alteráveis, para locais com menores diferença de potencial, ocorrendo assim o VRH. Entretanto, em temperaturas elevadas, a energia térmica é suficiente para o elétron saltar para os estados localizados adjacentes, isto é, os vizinhos mais próximos, acontecendo assim o NNH [38].

Os valores de condutividade elétrica (σ) encontrados na literatura corroboram com o comportamento semicondutor da CMO, ao apresentarem valores dessa propriedade crescentes com o aumento da temperatura. Os valores de condutividade elétrica da CMO variam entre

100 S/m a temperatura ambiente até valores de ~ 3000 S/m, para temperaturas de 600 °C [20,75]. Os valores de energia de ativação (E_a) para o mecanismo de *small polaron* ativado por *hopping*, para cerâmicas de CaMnO_3 , é da ordem de $0,10$ a $0,20$ eV [24], todavia esses valores podem variar com diversos fatores, sendo um deles a distorção de rede [37].

A dopagem do material à base de manganitas modifica suas propriedades elétricas, não apenas pelo aumento dos valores de σ , resultado do aumento de n , mas também pela ocorrência de possíveis transições do tipo semicondutor-metal. De modo geral, essa transição está atrelada a distorções na rede cristalina [22]. Por outra vertente, como tendência, quanto maior o raio iônico do elemento dopante, menor será a temperatura em que ocorrerá a transição [76]. A Figura 25 apresenta os valores de ρ para o CMO dopado com terras raras e, nela, pode-se observar as transições semicondutor-metal, em virtude do aumento dos valores de resistividade elétrica após determinada temperatura.

Figura 25: Resistividade elétrica para a CMO dopada com a) La, b) Y e c) Ce.



Fonte: Adaptado de [22].

Dois fatores propiciam a transição do comportamento semicondutor para o metálico. Primeiro, aumentando-se a 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 segundos, eles passam a ter uma interação mais forte, provocando sua ampliação para uma banda itinerante. O segundo é a saturação dos orbitais t_{2g} com elétrons, devido às altas temperaturas, propiciando o espalhamento dos portadores de carga [22].

3.6.4. Síntese de pós cerâmicos de CaMnO_3

Em se tratando da síntese de pós cerâmicos de CaMnO_3 , o método de síntese empregada pode influenciar no tamanho médio e na distribuição de tamanho de partículas do pó calcinado obtido. Essa distinção torna-se evidente quando se compara a reação em estado sólido (ou método convencional de mistura de óxidos) e os métodos químicos de síntese. A primeira favorece a obtenção de cerâmicas com grãos de tamanho micrométrico, enquanto os segundos, de tamanhos submicrométricos [17].

Torres (2018) sintetizou pós cerâmicos de CaMnO_3 pura e dopada com lantânio ($\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{MnO}_3$) e nióbio ($\text{CaMn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$), por meio do método de reação no estado sólido convencional, utilizando, como precursores, o carbonato de cálcio (CaCO_3), o óxido de manganês II (MnO), o óxido de lantânio (La_2O_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_5). Os pós caracterizados, por microscopia eletrônica de varredura, apresentaram tamanho médio de partícula de $0,41\pm 0,17\ \mu\text{m}$, $0,68\pm 0,13\ \mu\text{m}$ e $1,52\pm 0,30\ \mu\text{m}$ para as composições pura, dopada com lantânio e dopada com nióbio, respectivamente [77].

Bocher *et al.* (2008), por outra vertente, produziram pós de CMO dopada com Nb, por meio do método de síntese *chimie douce*. Utilizaram, nesse método de síntese química, como precursores dos íons de cálcio, manganês e nióbio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e NbCl_5 , respectivamente. Obtiveram, por meio desse método, pós com tamanho médio de cristalito de 250 nm [17].

Ainda nesse sentido, Populoh *et al.* (2011) sintetizaram pós cerâmicos de $\text{CaMn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ por meio de processo contínuo de *spray* de combustão ultrassônico, um método de síntese química. Por meio do método de *Scherrer*, determinaram a faixa de tamanho de cristalito de 25 a 35 nm [78].

Ademais, Melo Jorge *et al.* (2001) obtiveram pós de $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ por meio do método de reação no estado sólido e do método dos citratos. Para o primeiro, utilizaram como precursores CaCO_3 e MnO_2 ; para o segundo, CaCO_3 e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$. Pode-se averiguar, com esse estudo,

que o método de síntese química, favoreceu pós com partículas mais finas que as obtidas por reação no estado sólido [79].

Gil de Muro *et al.* (2005) produziram pós à base CMO por meio da decomposição térmica de precursor organometálico e, também, pelo método de reação no estado sólido convencional. O primeiro método, que é um método de síntese química, gerou pós com partículas entre 100 e 200 nm e, ademais, após a sinterização, obtiveram grãos cerca de cem vezes menores que os obtidos em amostras produzidas pelo pó obtido pelo método tradicional [80].

Lan *et al.* (2010), em suas pesquisas, produziram pós da composição $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,02; 0,04$ e $0,06$) por meio do método da co-precipitação, um método de síntese química. Observaram, para todas as estequiometrias produzidas por esse método de síntese, um tamanho médio de cristalito na faixa de 50 a 70 nm [81].

Em contrapartida, Löhnert *et al.* (2017) sintetizaram pós de $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ por meio de dois métodos de síntese química distintos: o método da coprecipitação e o método dos citratos. Para o segundo, obtiveram tamanho médio de cristalito de 94,2 nm. Para a técnica da coprecipitação, por sua vez, averiguaram o valor de 84,2 nm [68].

Bošković *et al.* (2008), por meio do método da glicina/nitrato modificado, um outro método de síntese química, produziram pós de CMO nas estequiometrias: CaMnO_3 , $\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$). Averiguaram, para todas as composições, tamanhos de cristalito na faixa de 32 a 54 nm [82].

Mouyane *et al.* (2014) sintetizaram partículas nano-cristalinas de manganita de cálcio pura e dopada ($\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$, sendo $\text{R}=\text{Yb}$, Dy , Sm ou Bi e $x=0,0$ ou $0,1$) pelo método de combustão de solução, a qual utilizou apenas precursores nitratos hidratados. O tamanho médio de partículas, as quais apresentavam morfologia esférica, observado por micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, foi da faixa de 100 a 200 nm para as distintas composições produzidas [83].

Além disso, Zhao *et al.* (2015) sintetizaram pós a base de CaMnO_3 co-dopado com lantânio e cobalto pelo método da coprecipitação e obtiveram tamanho médio de cristalito, para as distintas estequiometrias, da ordem de 200 nm [84].

Nandan & Kumar (2019) produziram pós cerâmicos de manganita de cálcio dopada com terra rara, com a composição $\text{Ca}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{MnO}_3$, por meio do método sol-gel, utilizando o ácido

cítrico como agente quelante. Obtiveram, de acordo com suas caracterizações, tamanhos de cristalito entre 17 e 32 nm [85].

Ainda, Liu *et al.* (2021) obtiveram pós cerâmicos de CaMnO_3 puros e dopados com os íons Ni^{2+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} por reação no estado sólido convencional, sendo a calcinação realizada na temperatura de 1100 °C por 12 h. Para todas as composições sintetizadas, o tamanho médio de partícula ficou em torno de, aproximadamente, 500 nm [86].

Portanto, afere-se que os métodos de síntese química favorecem menores tamanhos médios de cristalito e, também, partículas mais finas; entretanto, os custos envolvidos em tais métodos são altos comparativamente ao método convencional, em razão dos reagentes e aparatos utilizados.

Desenvolvido no fim da década de 1960, o método de *Pechini* foi aplicado para produzir pós de perovskitas. Esse processo consiste na formação de um quelato entre cátions diversos, os quais foram solubilizados na forma de sais em uma solução aquosa, com um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico, normalmente). Após a quelação dos cátions, com o auxílio de poliálcoois, os quelatos são reticulados para formar um gel por esterificação. A calcinação do gel, ao ar, ou sob a ação de outros gases causa a quebra do polímero e a carbonização a cerca de 400 °C. Subsequentemente, os cátions são oxidados formando óxidos de cátions mistos a 500–900 °C [87].

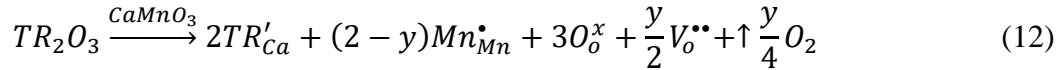
Assim, o Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF) desenvolveu o “método de *Pechini* modificado”, no qual a etapa da reticulação dos quelatos com adição de poliálcoois é suprimida, visando-se obter partículas mais finas e menores tamanhos de cristalito, e sobretudo, monetariamente menos oneroso, utilizando reagentes de baixo custo. Torres *et al.* (2022) utilizaram esse método para sintetizar pós cerâmicos a base de manganita de cálcio e obtiveram um tamanho médio de cristalito de 49 nm [25], valor menor que muitos registrados na literatura científica.

3.6.5. Dopagens de sítios de cátion

Na contemporaneidade, estudos sugerem o aprimoramento das propriedades termelétricas de cerâmicas de CaMnO_3 , visto acréscimos dos valores de Figura de Mérito (*ZT*), por meio da dopagem dos sítios de cátions, com terras raras, para o sítio A [12], e com metais de transição, para o sítio B [17,23]. A seguir, serão detalhados os efeitos de diversos dopantes nas propriedades termoelétricas da CMO.

3.6.5.1. Dopagens de sítio A com terras raras

A dopagem do sítio A do CaMnO_3 , com terras raras (TR), isto é, a substituição parcial de íons Ca^{2+} por íons TR^{3+} , cujos efeitos possíveis estão registrados na notação de Kröger-Vink, está apresentada na Equação 12:



Matos *et al.* (2011) observaram que a dopagem do sítio A do CaMnO_3 com samário (Sm) favorece um aumento da condutividade elétrica do material, devido ao aumento da concentração dos portadores de carga, por causa do íon Sm^{3+} possuir valência maior que o Ca^{2+} , além da alteração na relação de íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ presentes no óxido [88].

Flahaut *et al.* (2006) obteve $ZT=0,2$ para CMO dopada com 0,5 % de itérbio (Yb), a uma temperatura de 1000 K, resultado esse atribuído a diminuição acentuada da contribuinte de rede da condutividade térmica (κ_l) [14]. Li *et al.* (2018), por sua vez, obteve $ZT=0,24$ para $\text{Ca}_{0,92}\text{Yb}_{0,04}\text{Pr}_{0,04}\text{MnO}_3$, a uma temperatura de 973 K, graças a menores valores de condutividade térmica e resistência elétrica que essa concentração de dopantes propicia [13].

Funahashi *et al.* (2007) confeccionou amostras dopadas com 10 % de neodímio, térbio, hólmio e itérbio, respectivamente; e com 20 % de itérbio e lutécio, respectivamente. Em tal estudo, foi evidenciado que os valores de κ decresciam com o aumento da massa atômica do íon da terra rara dopante. O melhor resultado de Figura de Mérito foi de 0,16; a 973 K, obtido para a composição $\text{Ca}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{MnO}_3$ [15].

Bhaskar *et al.* (2012) realizaram dopagens da CMO com 2 % de samário, gadolínio e disprósio, respectivamente. Nesse estudo, verificou-se que a condutividade térmica diminui com o decréscimo do raio iônico do dopante. Quanto a Figura de Mérito, $ZT=0,073$; a 612 K, foi obtido para a composição $\text{Ca}_{0,98}\text{Dy}_{0,02}\text{MnO}_3$ [7].

Outrossim, Wang *et al.* (2008) realizaram dopagens com 10 % de lantânio, praseodímio, neodímio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio e itérbio, respectivamente, na CMO. $ZT=0,2$; a 1000 K, foi obtido para as composições dopadas com Yb e Dy, uma vez que íons com maior massa atômica favorecem a anarmonicidade de vibração de rede, diminuindo κ de forma mais pronunciada [13].

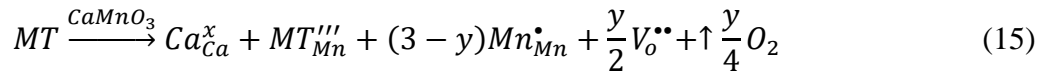
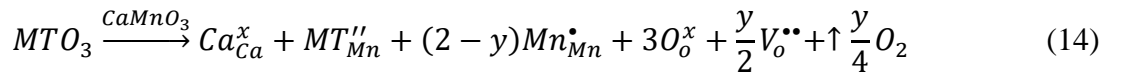
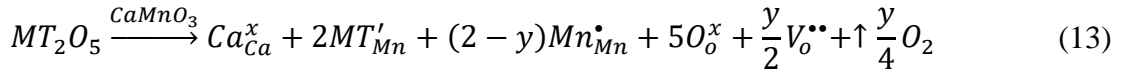
Ademais, Wang *et al.* (2009) produziram cerâmicas com dopagens, em distintas frações molares, com lantânio, cério e itérbio. Os valores de resistividade elétrica diminuem com a

dopagem, devido ao aumento da razão Mn^{3+}/Mn^{4+} . Em contrapartida, os valores de κ são inversamente proporcionais ao teor de dopante, em virtude da distorção de rede causada pelos íons de dopante. As composições $Ca_{0,9}La_{0,1}MnO_3$, $Ca_{0,88}Yb_{0,12}MnO_3$ e $Ca_{0,95}Ce_{0,05}MnO_3$ apresentaram o desempenho termoelétrico mais promissor, sendo a primeira composição, a melhor de todas, com $ZT=0,12$; a 1000 K [22].

Por outra vertente, Mishra & Bhattacharjee (2017) produziram cerâmicas de composição $Ca_{0,05}La_{0,05}MnO_3$. A dopagem, por sua vez, propiciou a diminuição dos valores de resistividade elétrica, em relação a composição pura, em consequência do aumento do número de portadores de carga. O maior valor de ZT ($\sim 0,19$) foi obtido, a 1000 K, para a composição dopada com lantânio [37].

3.6.5.2. Dopagens de sítio B com metais de transição

As dopagens do sítio B da CMO, com íons de metais de transição (MT) pentavalentes, hexavalentes e heptavalentes, isto é, a substituição parcial de íons Mn^{4+} por íons MT^{5+} , MT^{6+} e MT^{7+} , cujos efeitos possíveis estão registrados nas notações de Kröger-Vink, estão apresentadas nas Equações 13, 14 e 15:



Zhou *et al.* (2003) fabricaram cerâmicas de $CaMnO_3$ dopado com Ru^{5+} , em distintos teores molares de dopante. Quando maior a concentração de dopante, menores os valores de ρ e S , uma vez que essas duas propriedades apresentam inversa proporcionalidade com o número de portadores de carga. No entanto, graças à otimização de suas propriedades termoelétricas, a composição $CaMn_{0,96}Ru_{0,04}O_{3-\delta}$ foi a mais promissora, ao apresentar um valor de ZT , a 1000 K, igual a 0,06 [18].

Thiel *et al.* (2015) sintetizaram, por meio do método de *Pechini* adaptado, cerâmicas de CMO dopada com Ta^{5+} e com Mo^{6+} . Para ambos os dopantes, o melhor desempenho

termoelétrico foi obtido para a dopagem com 4 % dos metais de transição no sítio B. À vista disso, o maior valor de ZT (~0,21) foi obtido para a composição estequiométrica $\text{CaMn}_{0,96}\text{Ta}_{0,04}\text{O}_3$ [89].

Ademais, Shin *et al.* (2017) produziram cerâmicas de $\text{CaMn}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,04$), ou seja, CMO dopada com Re^{7+} . Quando maior a fração molar de dopante, menores os valores de ρ , S e κ . O máximo valor de ZT foi de 0,16, a 947 K, para a composição $\text{CaMn}_{0,98}\text{Re}_{0,02}\text{O}_3$, valor equivalente a aproximadamente o dobro do valor obtido para a composição pura, nesse trabalho [21].

Outrossim, a dopagem do sítio B da CMO com íons de tungstênio (W^{6+}) proporciona a obtenção de valores de ZT iguais a 0,15; para temperatura de 700 °C, com um teor de dopagem de 1 % em mol. Esse fenômeno é decorrente do decréscimo da condutividade térmica, o qual é ocasionado pela diminuição do livre caminho médio da propagação de fônons [20].

Por outro lado, Bocher *et al.* (2008) produziram cerâmicas de $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,08$) por reação no estado sólido e por meio de um método químico. O melhor desempenho termoelétrico ($ZT=0,32$) foi obtido para a composição termoelétrica $\text{CaMn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ produzida pelo método químico, valor cerca de duas vezes maior que o obtido para a mesma estequiometria obtida por reação no estado sólido convencional [17].

Ainda, Mishra & Bhattacharjee (2017) produziram cerâmicas de $\text{CaMn}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_3$. A dopagem com o íon hexavalente propiciou a diminuição dos valores de resistividade elétrica, em relação a composição pura, devido ao aumento do número de portadores de carga. O valor de ZT , a 1000 K, o qual foi de 0,14 [37]. Em contrapartida, Thiel *et al.* (2015) obtiveram uma eficiência semelhante, para esse dopante, na temperatura de 1160 K, para o teor de dopante de 4 % em mol [89].

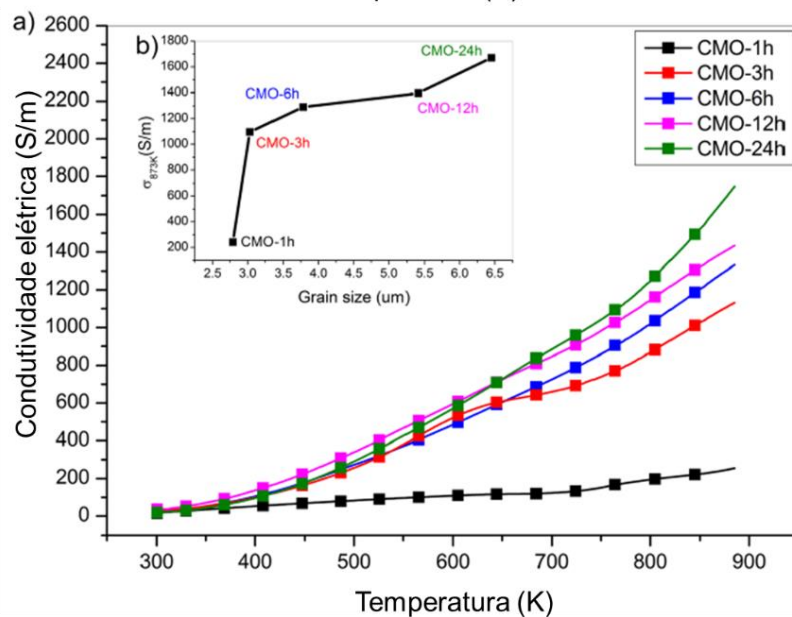
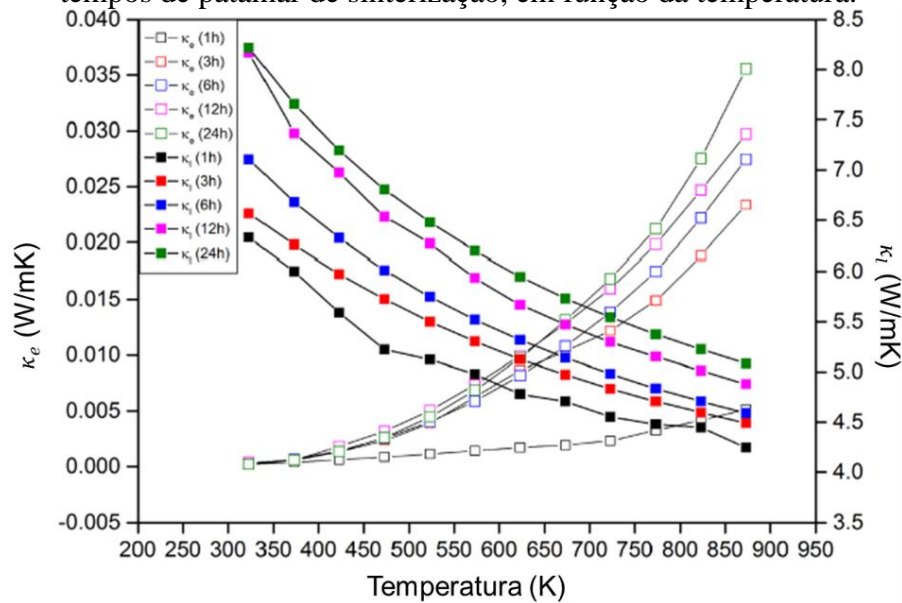
Enfim, Huang *et al.* (2008), por meio da co-dopagem do sítio A com bismuto e do sítio B com vanádio, ambos em teor molar de 4 %, obtiveram valor de ZT de 0,21; a 1050 K. Esse resultado foi notificado em virtude da eficácia da dopagem para diminuir a resistividade, graças ao aumento da concentração de portadores de carga, e, também, para reduzir a condutividade térmica, em consequência da desordem estrutural no sítio de Mn [19].

3.6.6. Influências da microestrutura nas propriedades termoelétricas

De acordo com relatos da literatura, a microestrutura influencia diretamente as propriedades termoelétricas de cerâmicas de CaMnO_3 [24,25].

Torres *et al.* (2021) observaram a dependência das propriedades termoelétricas da CMO com o tamanho médio de grão e, assim, com o tempo de patamar de sinterização. Assim, quanto maior o tamanho de grão, maiores os valores de κ_l , κ_e e σ , devido às menores áreas de contorno de grão e consequentes maiores livres caminhos médios de fônons e portadores de carga [24]. A Figura 26 apresenta, em função da temperatura, para distintos tempos de sinterização, as propriedades termoelétricas de cerâmicas de CMO.

Figura 26: Propriedades termoelétricas de cerâmicas de CaMnO_3 , sinterizadas em distintos tempos de patamar de sinterização, em função da temperatura.

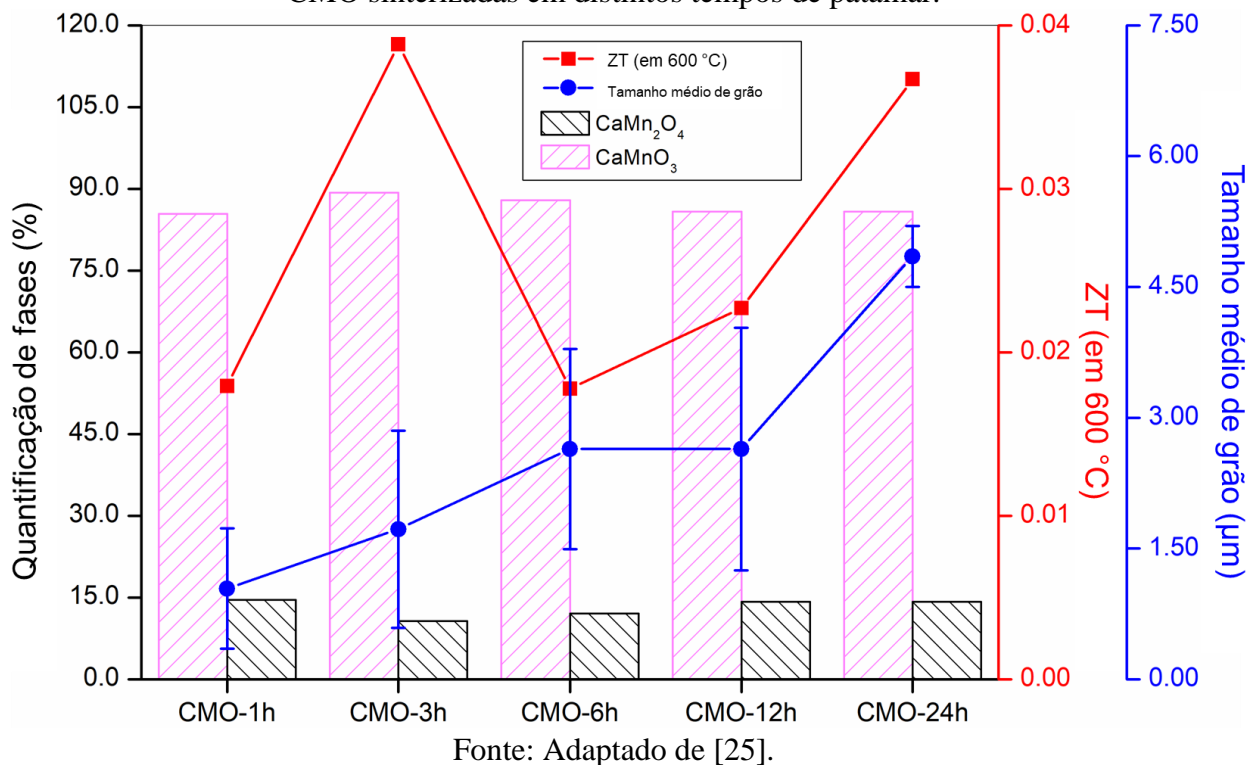


Fonte: Adaptado de [24].

No entanto, Torres *et al.* (2022) observaram que, para óxidos produzidos pelo método de *Pechini* modificado, as propriedades termoelétricas de cerâmicas de CaMnO_3 são dependentes da proporção de fração mássica de fases (CMO e marokita) e do tamanho médio de grão. Os valores de condutividade térmica são maiores para cerâmicas com a menor fração mássica de CaMn_2O_4 , uma vez que tal fase secundária favorece o espalhamento de fônons, em virtude de sua estrutura cristalina relativamente complexa. Por outra vertente, elevados valores de condutividade elétrica foram obtidos para cerâmicas com pequena fração de fase secundária e maiores tamanhos médios de grão [25].

A Figura 27 apresenta os parâmetros microestruturais e os valores de ZT para cerâmicas de CMO. Assim, pode-se observar que o melhor desempenho termoelétrico, isto é, maior valor de Figura de Mérito, é fruto da otimização da fração de marokita com o tamanho médio de grão, os quais devem ser a menor e o maior possível, respectivamente [25].

Figura 27: Quantificação de fases, tamanho médio de grão e valores de ZT para cerâmicas de CMO sinterizadas em distintos tempos de patamar.



3.7. Sinterização de materiais cerâmicos

A sinterização é um dos mais importantes processos tecnológicos para os materiais cerâmicos. Esse processo ocorre quando um sistema particulado compactado é aquecido até uma temperatura suficiente para promover a movimentação iônica, formando, assim, um

sistema de partículas ligadas entre si. Logo, a força motriz do processo de sinterização é a redução da energia superficial, a qual resulta na redução da área interfacial entre gás e as fases sólidas/líquidas presentes [90,91].

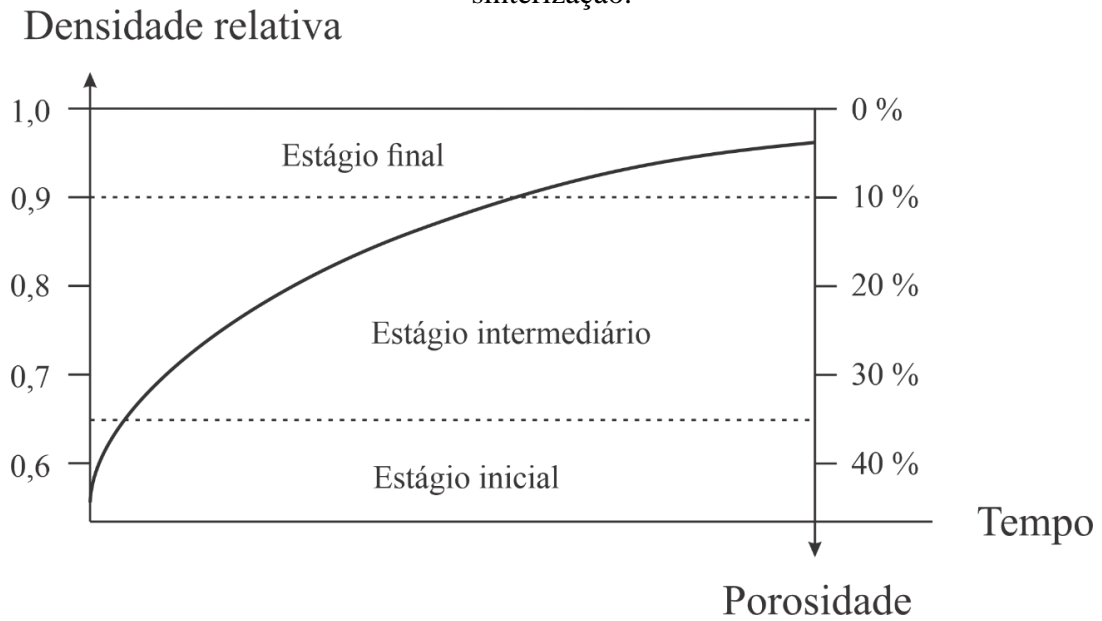
No tratamento térmico de sinterização, as partículas presentes no pó se ligam umas às outras durante o aquecimento, favorecendo a ocorrência dos mecanismos de transporte de massa. Então, os poros são parcialmente eliminados e a peça cerâmica torna-se mais resistente e mais densa. Geralmente, as temperaturas usuais de sinterização de materiais cerâmicos encontram-se na faixa de 1000 °C a 2000 °C [92]. Aliás, a temperatura de sinterização ideal de um material cerâmico está, normalmente, na faixa de 50 a 80 % de sua temperatura de fusão [91].

A sinterização de um material, por sua vez, é um processamento complexo e depende de três categorias de fatores, as quais são:

- 1. Fatores do pó cerâmico:** tamanho, distribuição de tamanho e morfologia de partículas, porosidade inter-partículas, aglomeração, homogeneidade química de partículas, gases absorvidos e a química de superfície;
- 2. Fatores do compactado cerâmico:** densidade de empacotamento, distribuição, tamanho e distribuição de tamanho de poros e textura cristalográfica;
- 3. Parâmetros do processo de sinterização:** temperatura, gradiente de temperatura, taxa de aquecimento, atmosfera e pressão [92].

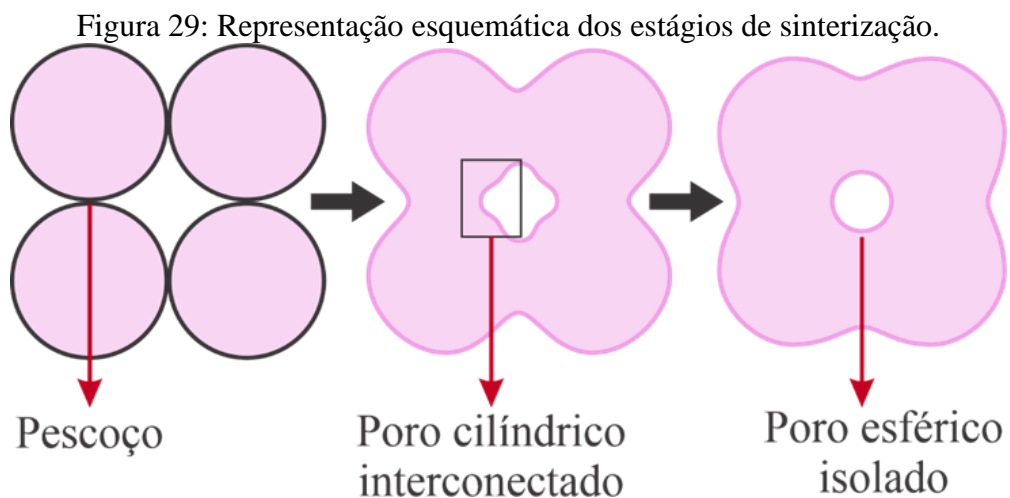
O tratamento térmico de sinterização, em função da densificação, pode ser dividido em três estágios, como apresentado na Figura 28. No começo do aquecimento, o material expande, em consequência do aumento da amplitude de vibração das ligações iônicas. Em temperaturas mais altas, inicia-se o processo de densificação do corpo e consequente diminuição da porosidade. Quando o tratamento é mantido após a completa densificação ser atingida, em situações específicas, expansões podem ocorrer, promovendo o surgimento de porosidade residual, normalmente atrelada ao crescimento de grão [91].

Figura 28: Densidade relativa e porosidade em função do tempo do processamento de sinterização.



Fonte: Adaptado de [91].

No início da sinterização, há a formação e crescimento dos pescoços nos pontos de contato entre as partículas. No estágio intermediário, há a formação dos poros de formato cilíndrico interconectados, os quais constituem a denominada porosidade aberta. No estágio final, os poros tendem a se tornar esféricos e isolados e, se o processo térmico persistir, menores, formando a denominada porosidade fechada [30,92,93]. Outrossim, é no estágio final que também ocorre o fenômeno de crescimento de grão de forma mais significativa [91]. A Figura 29 exhibe, esquematicamente, os estágios do processo de sinterização.



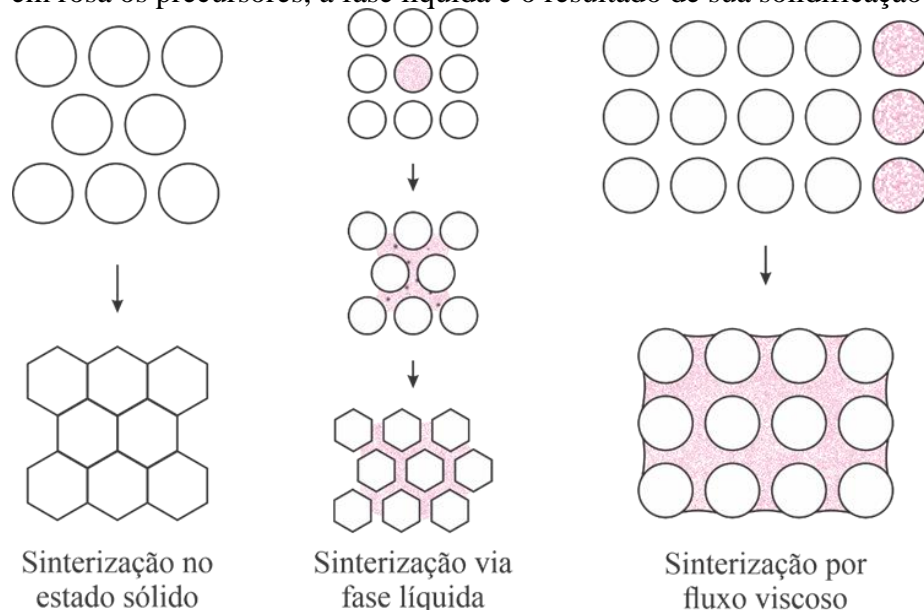
Fonte: Adaptado de [93].

3.7.1. Mecanismos de sinterização

O termo sinterização se refere a todo fenômeno que ocorre durante o aquecimento de um corpo constituído de pó compactado, levando à sua densificação. Há três tipos ou mecanismos de sinterização que podem acontecer e levar a consolidação do corpo. Esses mecanismos são dependentes da composição inicial do material a ser sinterizado e, ademais, da quantidade de fase líquida gerada no processo. Os três distintos mecanismos, portanto, estão citados abaixo e ilustrados na Figura 30:

- **Sinterização no estado sólido:** ocorre na ausência de formação de qualquer fase líquida;
- **Sinterização via fase líquida:** ocorre na presença da formação de uma pequena fração volumétrica de fase líquida;
- **Sinterização por fluxo viscoso:** o volume de fase líquida gerada no processo é elevado e similar a porosidade inicial do compactado em tratamento térmico [91].

Figura 30: Representação esquemática dos três mecanismos de sinterização, sendo as porções em rosa os precursores, a fase líquida e o resultado de sua solidificação.



Fonte: Adaptado de [94].

O mecanismo de sinterização via fase líquida se baseia na adição de uma fase no sistema (menos de 20 % em volume) com baixa temperatura de fusão. A fase secundária funde-se durante o curso do tratamento térmico e flui entre as partículas que permaneceram sólidas. A fase líquida, então, favorece os processos difusionais e o rearranjo das partículas durante a

sinterização [93]. Esse mecanismo é utilizado na fabricação de muitos produtos cerâmicos, como refratários básicos, isoladores de alumina e dielétricos à base de titanato de bário [94].

No mecanismo de sinterização por fluxo viscoso, por outro prisma, ocorre quando 20 % em volume ou mais, da mistura sólida original, funde-se no processo térmico, promovendo fase líquida em demasia para o preenchimento dos poros remanescentes. Logo, nesse mecanismo, a consolidação do material acontece pela formação de líquido, o fluxo desse líquido por forças de capilaridade exercidas pelas partículas sólidas remanescentes no compactado e, após isso, a cristalização ou vitrificação do líquido no resfriamento, resultando, desse modo, em um produto cerâmico denso [94]. Outrossim, esse mecanismo de sinterização é importante para produtos confeccionados a partir de matérias-primas naturais, como as argilas. A fim de exemplificação, esse mecanismo é a base da consolidação de porcelanas [94,95]. O mecanismo de sinterização no estado sólido está devidamente apresentado e abordado no subtópico 3.7.2..

3.7.2. Sinterização no estado sólido

No mecanismo de sinterização no estado sólido, a composição inicial e a temperatura de queima são tais que nenhuma fase líquida é formada durante o tratamento térmico. Logo, toda a densificação do corpo cerâmico é proveniente da remodelagem das partículas do pó. Essa remodelagem ocorre devido aos mecanismos de difusão dos íons no estado sólido, sendo a força motriz desse processo a redução da energia do sistema em consequência da eliminação parcial de interfaces sólido-gás e sua substituição por interfaces do tipo sólido-sólido [29,30,94].

Esse mecanismo requer a utilização de pós precursores constituídos de partículas finas e, também, altas temperaturas, para permitir que haja difusão iônica suficiente para levar a consolidação da cerâmica em tempos de patamar de sinterização razoáveis [94]. Por outra vertente, a consolidação do material cristalino por esse mecanismo de sinterização é consequência, em primeira instância, dos mecanismos de transporte de massa no estado sólido [91]. Em segundo lugar, um fenômeno de interesse na sinterização no estado sólido, o qual ocorre de forma mais expressiva no estágio final de sinterização, é o crescimento de grão [29].

3.7.2.1. Mecanismo de transporte de massa em policristais

Os mecanismos de transporte de massa atuantes no mecanismo de sinterização no estado sólido de cerâmicas policristalinas, bem como suas fontes de massa, encontram-se exibidos na Tabela 2.

Tabela 2: Mecanismos de transporte de massa na sinterização no estado sólido em policristais.

Sigla	Mecanismo de transporte de massa	Fonte de massa	Destino de massa
SD	Difusão superficial	Superfície	
VD _s	Difusão volumétrica	Superfície	
E–D	Evaporação–Condensação	Superfície	Pescoços
GB	Difusão pelos contornos de grão	Contornos de grão	
VD _{GB}	Difusão volumétrica	Contornos de grão	
PF	Fluxo plástico	Discordâncias	

Fonte: Adaptado de [29], [30].

Os três primeiros mecanismos citados na Tabela 2 (SD, VD_s e E–D) acarretam o crescimento dos pescoços, sem promover retrações, quer lineares ou volumétricas. Os três mecanismos finais (GB, VD_{GB} e PF), por sua vez, são os responsáveis pelas retrações das dimensões do material durante o tratamento térmico de sinterização [91]. Os seis possíveis mecanismos encontram-se detalhados a seguir:

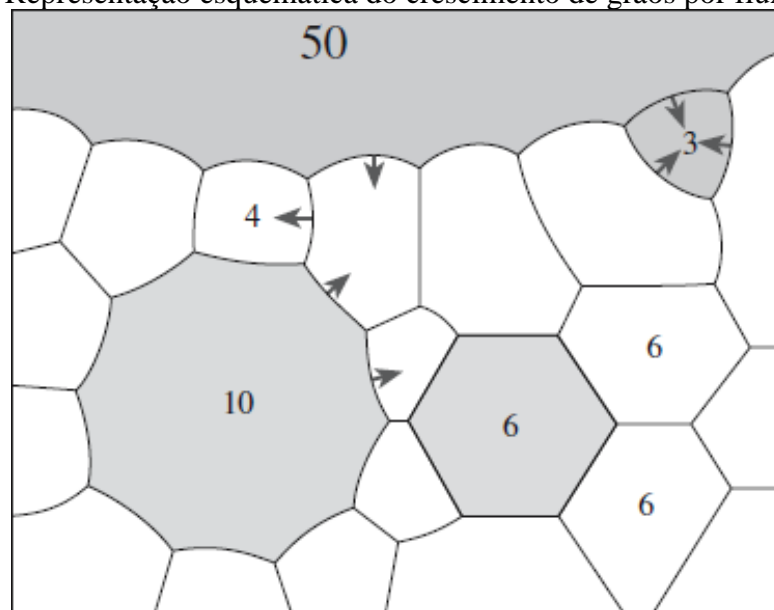
- **Difusão superficial:** esse mecanismo é função da difusão de vacâncias, a qual gera um fluxo de massa em mesma direção, todavia em sentido oposto. Logo, a difusão superficial corresponde à difusão iônica da superfície da partícula em direção ao pescoço em crescimento, com a difusão de vacâncias no sentido contrário [96,97];
- **Difusão volumétrica pela superfície:** esse mecanismo, assim como o anterior, também é função da difusão de vacâncias. Entretanto, esse mecanismo é pouco expressivo quando comparado a difusão superficial, pois a concentração de vacâncias por volume da partícula é muito inferior a concentração superficial desse defeito [96,97];
- **Evaporação–Condensação:** durante o processo de sinterização, há a tendência da transferência de material devido à diferença de pressão de vapor nas distintas regiões do sistema em tratamento térmico. Assim, esse mecanismo permite que massa seja transportada da fonte (superfície) ao destino (pescoço) por meio da evaporação de íons na primeira e sua posterior condensação no segundo [30];

3.7.2.2. Crescimento de grão

No estágio final de sinterização, adjunto a eliminação de poros, a coalescência da microestrutura, proveniente do fenômeno de crescimento de grão, ocorre [28]. Ademais, como ideia básica dos mecanismos de crescimento de grão, os grãos maiores crescem, enquanto os grãos menores diminuem e, até mesmo, desaparecem, devido ao fluxo de massa dos grãos menores para os maiores [29].

Aliás, a força motriz para o crescimento de grão é a diferença de energia entre materiais de microestrutura fina e aqueles constituídos por grão grandes, resultando na redução das áreas de contorno de grão e da energia total do sistema [91]. A representação esquemática do crescimento de grão por fluxo de massa no sentido grãos menores-grãos maiores está exibida na Figura 32.

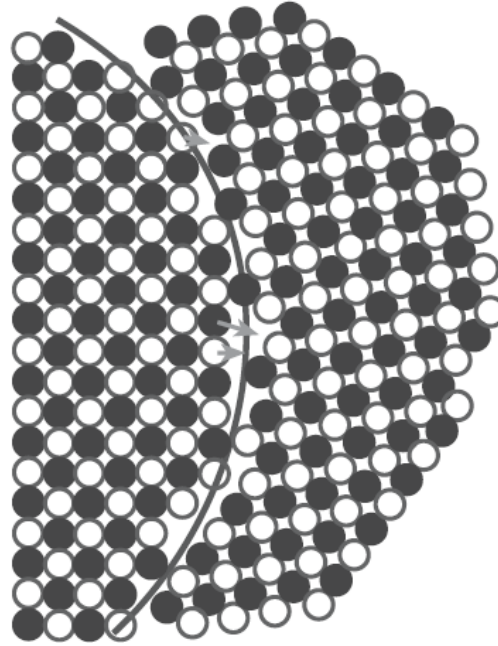
Figura 32: Representação esquemática do crescimento de grãos por fluxo de massa.



Fonte: [29].

O mecanismo principal de crescimento de grão é a migração de contornos de grão. Devido a diferença de energia livre associada a curvatura do contorno de grão, os íons migram de uma interface côncava para uma interface convexa e, deste modo, os contornos de grão se movem em direção ao seu centro de curvatura, até que o grão desapareça [91]. A Figura 33 apresenta, esquematicamente, o modelo atômico da migração de contornos de grão.

Figura 33: Modelo atômico da migração de contornos de grão.



Fonte: [29].

Se o crescimento de grão é regido por um determinado mecanismo de transporte de massa e a densificação, por sua vez, por outro, a taxa de crescimento de grão é dependente, portanto, da razão das difusividades dos distintos mecanismos envolvidos [98]. Riquet *et al.* (2019), em seus estudos sobre cerâmicas dielétricas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, observaram que os tamanhos de grão e a taxa de crescimento de grão são, aproximadamente, constantes e nula, respectivamente, nos primeiros estágios de sinterização. Todavia, em estágios mais avançados, o fenômeno de crescimento de grão passar a ser exacerbado, possivelmente em virtude da inversão de predominância dos mecanismos de difusão [99], isto é, mudanças nas difusividades de cada mecanismo atuante.

Segundo estudos encontrados na literatura, o fenômeno de crescimento de grão, bem como a evolução microestrutural do material no processo de sinterização, é condicionado por diversos fatores, entre eles: presença de impurezas/dopantes, atmosfera de sinterização, parâmetros da sinterização e propriedades intrínsecas dos contornos de grão [98], sendo o primeiro e o terceiro os fatores mais relevantes para esse trabalho.

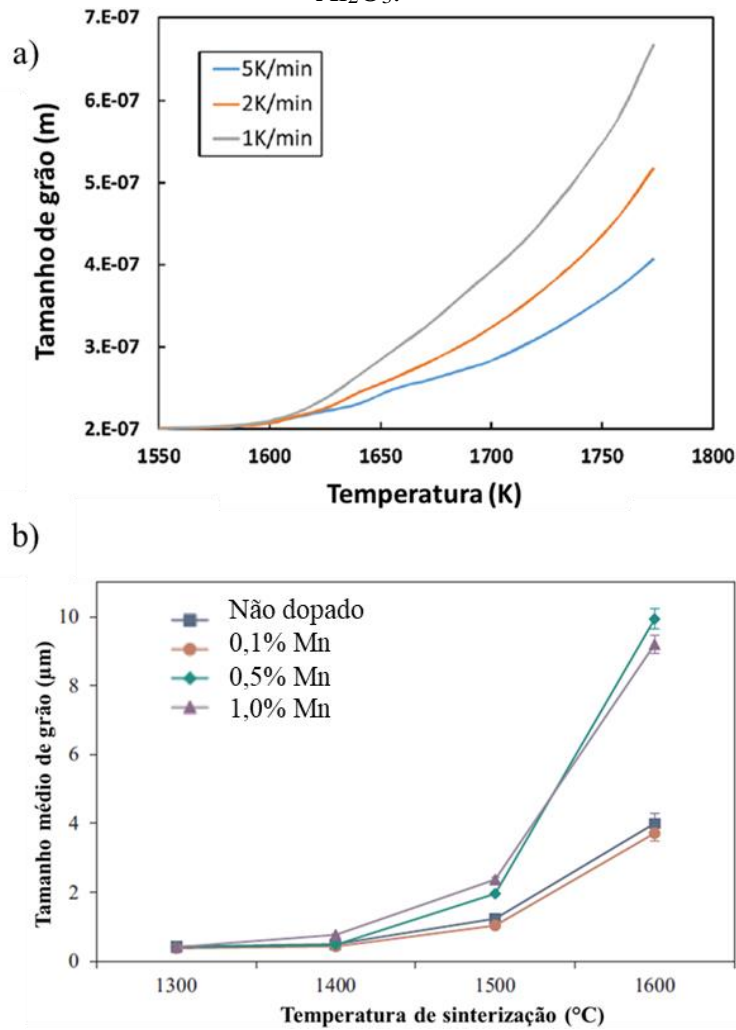
Quanto à influência dopagem no crescimento de grão, diversos efeitos foram registrados na literatura. Em seus estudos de cerâmicas de Al_2O_3 puras e dopadas com manganês, Dhuban *et al.* (2019) averiguaram que, em concentrações de manganês inferiores ao limite de solubilidade de tal íon na matriz, houve uma diminuição do tamanho médio de grão, em relação à alumina pura [100]. Em contrapartida, Mahmoudi *et al.* (2019) observaram que, para qualquer

concentração de CuO como dopante nos varistores de SnO₂, há o aumento do tamanho médio de grão, existindo, assim, uma relação de direta proporcionalidade entre esse parâmetro e a concentração de dopante [101].

Yan (1981) conclui que a inserção de um dopante, enquanto solução sólida, modifica a concentração de defeitos e suas difusividades, diminui a mobilidade dos contornos de grão e, assim, promovem o crescimento de grão [98]. Todavia, Alleman *et al.* (1995) afirmam que dopantes de cátions maiores que os cátions formadores de rede propiciam a redução da taxa de crescimento de grão de forma mais efetiva que cátions de menor raio iônico [102].

Quanto aos parâmetros de sinterização, a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de patamar de sinterização influem no crescimento de grão em materiais cerâmicos. Kerbart *et al.* (2020) relataram, em se tratando do espinélio de magnésio e alumínio (MgAl₂O₄), que maiores temperaturas e menores taxas de aquecimento, no processo de sinterização, favorecem o crescimento de grão e, obviamente, maiores tamanhos de grão, uma vez que essas condições de sinterização favorecem os mecanismos difusionais atuantes no fenômeno [103]. Dhuban *et al.* (2019) também aferiram, para cerâmicas de alumina, que maiores tamanhos de grão são obtidos em maiores temperaturas de sinterização [100]. Os comportamentos observados por tais autores vêm apresentados na Figura 34.

Figura 34: Influência dos parâmetros de sinterização no tamanho de grão em a) $MgAl_2O_4$ e b) Al_2O_3 .



Fonte: Adaptado de [100,103].

Outrossim, Kim, Ahn & Ahn (2020), em seus estudos sobre nitreto de urânio (UN) obtido por *spark plasma*, observaram que maiores tempos de sinterização favorecem uma microestrutura composta por grãos maiores [104]. Ademais, Torres *et al.* (2021), em seus estudos sobre a manganita de cálcio sinterizada convencionalmente, observaram a tendência de maiores tamanhos médios de grão para maiores tempos de sinterização, devido à intensificação dos processos difusionais, que favorecem a diminuição das áreas de contorno de grão [24]. Dados de ambos os autores, atestando tal influência do tempo de patamar de sinterização, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Tempo de patamar de sinterização e tamanho de grão para distintos materiais.

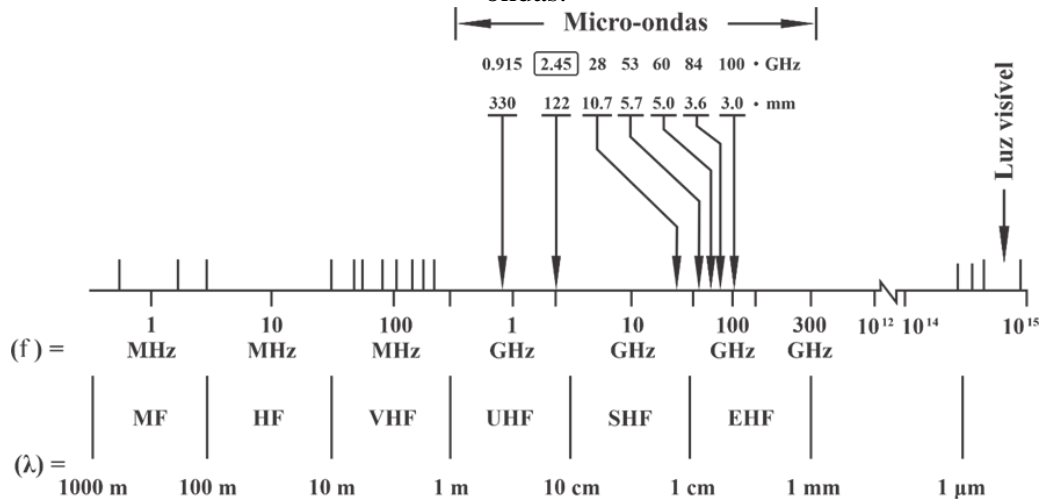
Material cerâmico	Tempo de patamar de sinterização (min)	Tamanho médio de grão (μm)	Referência
UN	5	4,30	[104]
	10	5,80	
	30	6,70	
	60	7,00	
	180	8,10	
	60	2,79	
CaMnO ₃	180	3,03	[24]
	360	3,78	
	720	5,41	
	1440	6,45	

Fonte: Adaptado de [24,104].

3.8. Radiação de micro-ondas e sua interação com sólidos cristalinos

A radiação de micro-ondas é um tipo de radiação eletromagnética que apresenta frequências na faixa de 300 MHz a 300 GHz e, assim, comprimentos de onda na faixa de 1 mm a 1 m [105], como vem apresentado na Figura 35.

Figura 35: Espectro eletromagnético e frequências utilizadas em processamento por micro-ondas.



Fonte: Adaptado de [105].

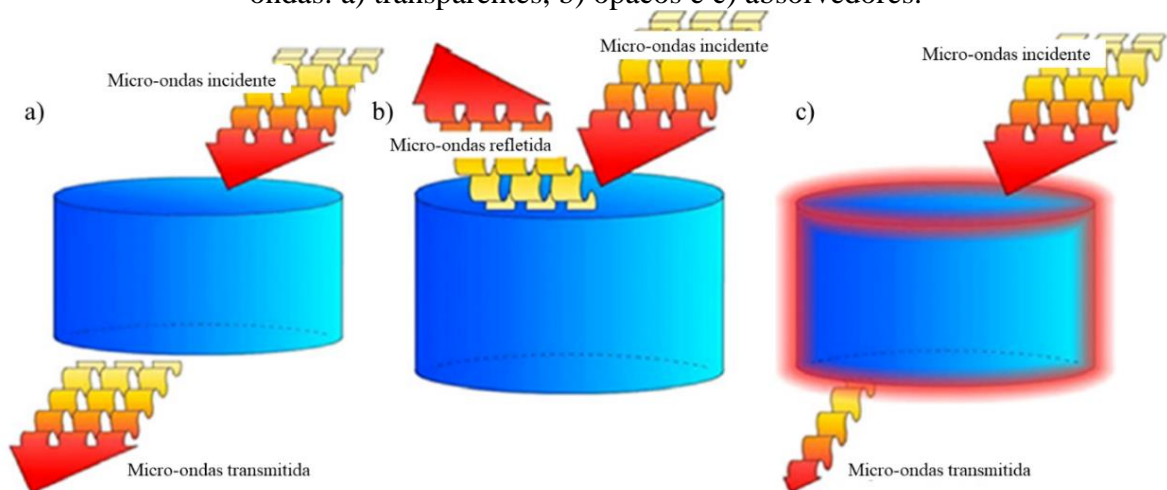
As frequências mais usuais, para fins de aquecimento de materiais, são as frequências de 915 MHz e 2,45 GHz, as quais promovem eficiência de conversão da energia elétrica associada às ondas, em energia térmica, de 85 % e 50 %, respectivamente [105].

A irradiação de micro-ondas pode ocasionar um aquecimento interno eficiente de alguns materiais cristalinos, uma vez que a energia é fornecida diretamente e penetra no sólido por meio da interação dos poliedros de coordenação com o campo eletromagnético. Ademais, graças à transferência energética nesse nível, a interação dessa radiação com um material dielétrico resulta em movimentos translacionais de portadores de carga e rotação de dipolos, quer elétricos ou magnéticos. A resistência a esses movimentos induzidos promove perdas energéticas na forma de calor em todo o material, gerando um aquecimento volumétrico do material irradiado com micro-ondas [90].

Em se tratando da interação com a radiação de micro-ondas, os materiais podem ser categorizados em três grupos principais, como mostrado na Figura 36:

- **Transparentes:** apresentam baixa perda dielétrica, logo, há pouca interação com a radiação de micro-ondas;
- **Opacos:** são materiais eletricamente condutores, nos quais as micro-ondas incididas são refletidas; e
- **Absorvedores:** são materiais de alta perda dielétrica, nos quais as micro-ondas são absorvidas, dependendo dos valores de $\tan \delta$ [105].

Figura 36: Classificação de materiais de acordo com sua interação com a radiação de micro-ondas: a) transparentes, b) opacos e c) absorvedores.



Fonte: Adaptado de [105].

As duas principais propriedades resultantes da interação de um material com a radiação de micro-ondas são a absorção de energia de micro-ondas (P , W/m^3) e a profundidade de penetração da radiação de micro-ondas (D_p , m), as quais são calculadas, respectivamente, pelas Equações 16 e 17:

$$P = \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu_r'' |H|^2 \quad (16)$$

$$D_P = \left[\frac{\omega^2 \varepsilon' \mu'}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{\omega^2 \varepsilon'^2}} + 1 \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (17)$$

em que f é a frequência da radiação de micro-ondas incidida (Hz), μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo (Tm/A), μ_r'' é a componente imaginária da permeabilidade magnética relativa, μ' é a componente real da permeabilidade magnética e ω , a frequência angular da radiação de micro-ondas incidida (rad/s) [106].

Assim, visto as Equações 16 e 17, a condutividade elétrica (σ), a permissividade dielétrica (ε) e a permeabilidade magnética (μ) desempenham funções vitais na interação de um material cristalino com a radiação de micro-ondas e, conseqüentemente, em seu aquecimento pela irradiação dessa faixa do espectro [106,107]. Logo, há três mecanismos que podem atuar no aquecimento de um material cerâmico pela irradiação dessa luz:

- **Dissipação de condução (Perda de Joule):** correspondente a primeira parcela da absorção de energia (Equação 16), esse mecanismo de aquecimento é dominante em materiais com condução elétrica elevada e, portanto, é dependente de σ . Esse mecanismo é resultado da dissipação/perda de corrente parasita em um campo magnético alternado;
- **Dissipação dielétrica:** correspondente a segunda parcela da absorção de energia (Equação 16), é um mecanismo atrelado tanto a polarização elétrica quanto à colisão, quer de dipolos elétricos ou de portadores de carga, em um campo elétrico alternado e, assim, é dependente de ε . A perda dielétrica é inerente a todos os mecanismos de polarização, isto é, polarização eletrônica, iônica, dipolar e interfacial; e
- **Dissipação magnética:** correspondente a terceira e última parcela da absorção de energia (Equação 16), é o mecanismo que promove o aquecimento por meio da perda magnética de histerese, correntes parasitas, movimentação de paredes de domínio e efeito cooperativo ou ressonância de *spins* eletrônicos em um campo magnético alternado, sendo, logo, dependente de μ [106,108].

Sob outra perspectiva, a absorção de energia da radiação de micro-ondas apresenta correlação com a profundidade de penetração de tal luz no material, isto é, materiais com elevados valores de D_p são transparentes às micro-ondas, em contrapartida, aqueles que apresentam valores muito baixos dessa propriedade podem ser refletores dessa radiação [107]. A Tabela 4 apresenta valores de D_p para diversas cerâmicas.

Tabela 4: Profundidade de penetração de micro-ondas (2,45 GHz) de algumas cerâmicas à temperatura de 25 °C.

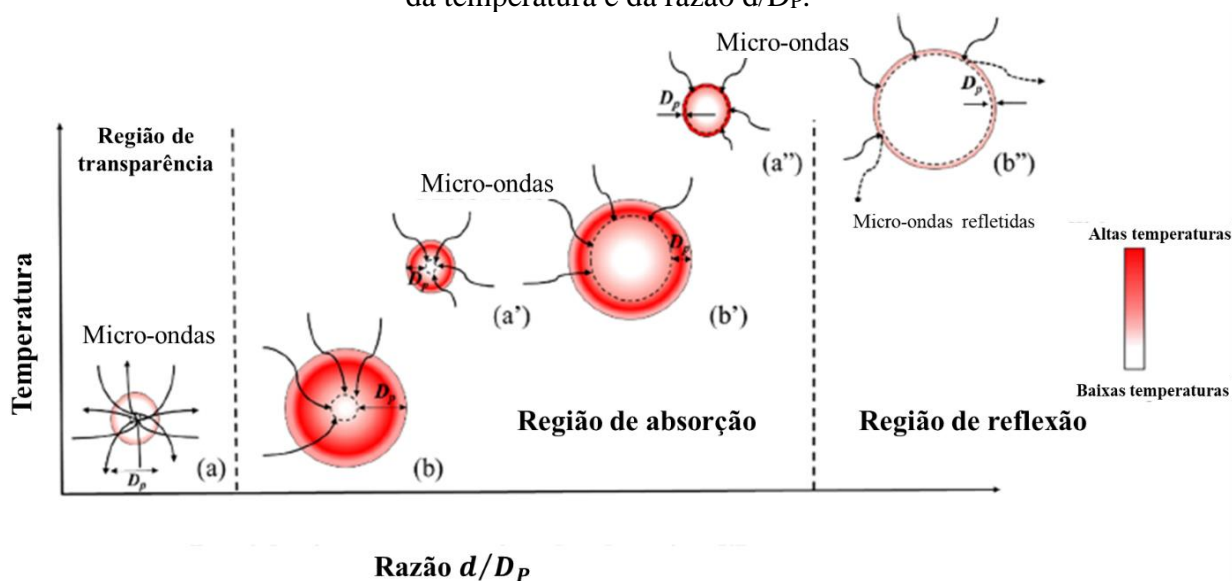
Material	D_p (μm)	Resposta óptica à radiação de micro-ondas
Fe ₂ O ₃	10×10^6	Transparente
Al ₂ O ₃	$12,6 \times 10^6$	Transparente
H ₂ O	3×10^4	Bom absorvedor
Fe ₃ O ₄	80	Muito bom absorvedor
SiC	$1,93 \times 10^4$	Excelente absorvedor

Fonte: Adaptado de [106].

Todavia, a resposta óptica à radiação de micro-ondas (transmissão, absorção ou reflexão) não são resultado apenas da profundidade de penetração, mas sim da razão entre o tamanho de partícula/grãos (d) e D_p , ou seja, d/D_p . Quando os valores da razão d/D_p são muito baixos, o material é transparente às micro-ondas, contudo, elevados valores dessa razão resultam em um material refletor a essa radiação, ocorrendo, assim, apenas o aquecimento superficial do material incidido por essa luz [106,108,109].

Ademais, se σ , ϵ e μ são dependentes da temperatura, por sua vez, D_p também, já que essa propriedade óptica é resultado da combinação das outras três citadas. Desse modo, a temperatura é outro fator crucial para a resposta óptica de interação de um material com a radiação de micro-ondas [108]. A seguir, a Figura 37 apresenta uma representação esquemática da interação da radiação de micro-ondas com partículas de magnetita (Fe₃O₄) em função da temperatura e da razão tamanho de partícula por profundidade de penetração.

Figura 37: Resposta óptica à radiação de micro-ondas de partículas de magnetita em função da temperatura e da razão d/D_p .



Fonte: Adaptado de [108].

3.9. Sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas

As principais vantagens da sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas são: tempos de processamento mais curtos, temperaturas de tratamento térmico mais baixas em alguns casos, maior eficiência energética e menor emissão de gases nocivos para a atmosfera [110]. Aliás, segundo a literatura, o processo de sinterização por micro-ondas favorece aquecimentos uniformes dos materiais, além de propiciarem microestruturas com grãos menores que as obtidas por sinterização convencional [26].

A diferença fundamental entre a sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas e a sinterização convencional é o mecanismo de aquecimento atuante no material. Na sinterização convencional, por sua vez, o calor é gerado por elementos de aquecimento (resistências, por exemplo) e é, então, transferido para o material por meio dos mecanismos básicos de transferência de calor (condução, convecção ou irradiação). Para a sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas, em contrapartida, o material incidido pela radiação de micro-ondas absorve sua energia e, por meio dos mecanismos de dissipação, transforma essa energia em calor em seu interior [105].

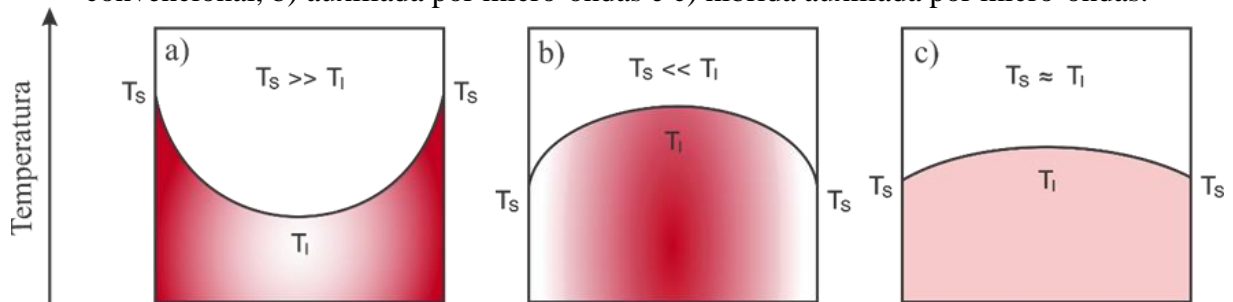
Outrossim, a sinterização convencional proporciona um aquecimento primeiramente superficial, gerando então um gradiente de temperatura da superfície para o interior da peça cerâmica em tratamento térmico. No entanto, a sinterização por micro-ondas, devido à interação do material com a radiação, promove a transferência de energia térmica diretamente no interior

do material, ocorrendo, dessa forma, um aquecimento volumétrico, promovendo, portanto, um gradiente de temperatura do interior da peça cerâmica para sua superfície, ou seja, um gradiente inverso ao propiciado pela sinterização convencional [111,112].

Visando minimizar quaisquer gradientes de temperatura no material cerâmico ao longo do processo de sinterização, os quais podem promover não-uniformidades do material e, assim, propiciar sua falha prematura ou até modificar propriedades, foi desenvolvida uma combinação entre a sinterização por micro-ondas e a sinterização convencional: a sinterização híbrida auxiliada por irradiação de micro-ondas. Esse terceiro tipo de sinterização resulta em um gradiente de temperatura, do interior para a superfície, muito sutil e desprezível quando comparado ao gradiente gerado pelos dois tipos de sinterização isoladamente [113].

A Figura 38 apresenta, esquematicamente, a distribuição de temperatura e, assim, o seu gradiente, em distintas metodologias de sinterização. Na imagem, T_s é a temperatura na superfície e T_i a temperatura no interior do material cerâmico.

Figura 38: Distribuição de temperatura em um material cerâmico obtido por sinterização a) convencional, b) auxiliada por micro-ondas e c) híbrida auxiliada por micro-ondas.



Fonte: Adaptado de [111].

3.9.1. Sinterização híbrida auxiliada por irradiação de micro-ondas

Segundo estudos nos últimos anos, a energia da radiação de micro-ondas pode ser utilizada para sinterização de compactados à verde, todavia, a baixa absorção ou elevada transparência a essa radiação, ao menos à temperatura ambiente, de algumas cerâmicas, tornam-se um empecilho para o aquecimento desses materiais [112].

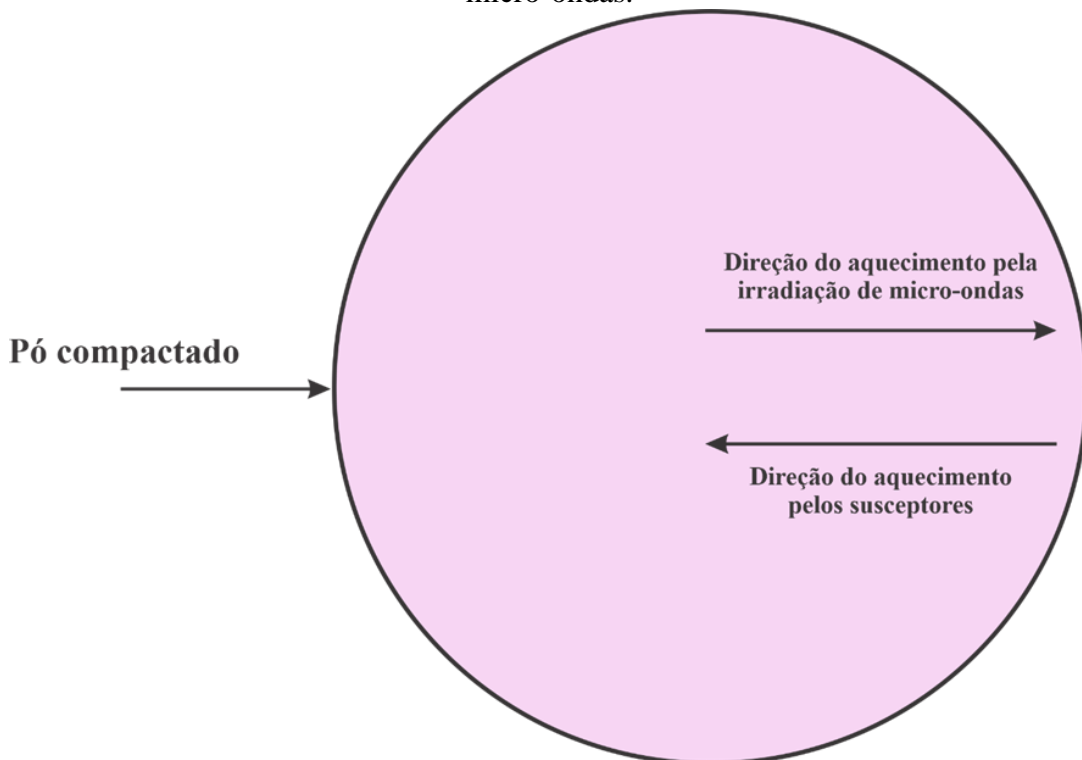
Ademais, na sinterização assistida por irradiação de micro-ondas simples, pode haver problemas de instabilidades térmicas, resultando em um aquecimento descontrolado do material (*thermal runaway*). Ainda, pode ocorrer um gradiente de temperatura severo ao longo do material durante o aquecimento volumétrico, o qual causa não uniformidades no material, que propiciam propriedades irregulares e até rachaduras na amostra [113].

O gradiente da temperatura da superfície para o interior do material, proveniente de um aquecimento convencional, resulta em material cerâmico com microestrutura, densidade e características mecânicas heterogêneas ao longo do corpo de prova. Também, devido às instabilidades térmicas que ocorrem em função do aquecimento direto por micro-ondas, a sinterização híbrida por irradiação de micro-ondas foi desenvolvida [112].

A sinterização híbrida por micro-ondas ocorre devido a um aquecimento por micro-ondas bidirecional: o aquecimento do interior para a superfície, resultado da interação do material com a radiação, e o aquecimento da superfície para o interior, um aquecimento convencional, proveniente da irradiação de calor de um material aquecido por micro-ondas, o qual é denominado susceptor. O susceptor é o material que é absorvedor e que apresenta altas perdas dielétricas desde a temperatura ambiente, enquanto o próprio material a ser sinterizado pode, nessa mesma temperatura, ser transparente ou um absorvedor pobre [105,111,112]. Normalmente, são utilizados como susceptores materiais à base de SiC [110,114].

A Figura 39 representa o mecanismo de sinterização híbrida auxiliada por irradiação de micro-ondas, o qual é um exemplo de aquecimento bidirecional por micro-ondas.

Figura 39: Diagrama esquemático exibindo o conceito de sinterização híbrida auxiliada por micro-ondas.

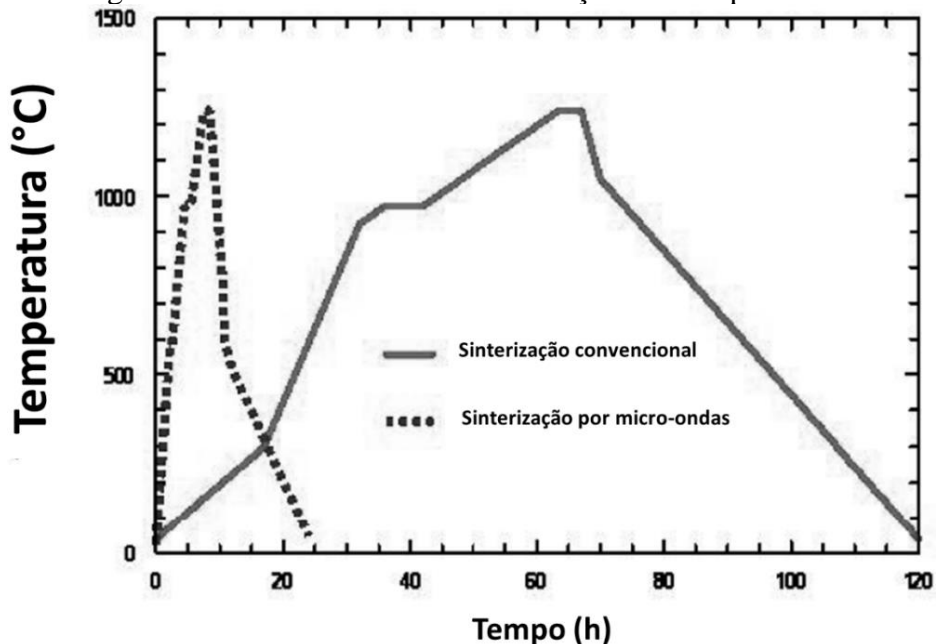


Fonte: Adaptado de [112].

3.9.2. Economia energética, tempo de sinterização e efeito micro-ondas

A sinterização assistida por micro-ondas implica em absorção direta dessa radiação por cerâmicas. Em seguida, há a conversão de grande parte dessa energia em energia térmica na forma de calor, promovendo o aquecimento volumétrico do material. Segundo a literatura, a sinterização por micro-ondas consome de 10 a 100 vezes menos energia e 10 a 200 vezes menos tempo de processamento, quando comparada a sinterização convencional [115]. A Figura 40 exibe os ciclos térmicos, tanto da sinterização por micro-ondas quanto da sinterização convencional para uma porcelana, confirmando, assim, a redução do tempo de processamento.

Figura 40: Ciclos térmicos de sinterização de uma porcelana.



Fonte: Adaptado de [116].

A transferência direta de energia para o material em processamento elimina perdas, ao menos parcialmente, como: aquecimento de fornos, suas paredes e sua atmosfera. A ausência de tais perdas, em primeira instância, fornece taxas mais altas de transferência de calor, isto é, elevadas taxas de aquecimento (>400 °C/min) e, desse modo, altas temperaturas podem ser atingidas em tempos mais curtos [111,115].

Outra característica importante da interação da radiação de micro-ondas com materiais cerâmicos é a influência não térmica das micro-ondas no transporte de massa, fenômeno pouco compreendido, denominado efeito micro-ondas, ou ainda, efeito micro-ondas não térmico. Normalmente, esse fenômeno gera uma cinética de reações de síntese e sinterização de

materiais cerâmicos aumentada em duas ou três ordens de magnitude, ou mesmo mais, quando comparada a cinética da sinterização convencional [117].

Relatos e estudos observaram, em se tratando do efeito micro-ondas, que os campos elétricos dentro de um forno de micro-ondas são suficientes para afetar significativamente o comportamento de sinterização das cerâmicas, induzindo uma força motriz para difusão em materiais sólidos. Sob certas condições, os fluxos de vacância induzidos por micro-ondas são direcionados, resultando em um transporte de massa macroscópico direcional e, devido a interação do campo eletromagnético com as superfícies livres das interfaces, uma força motriz adicional para a difusão iônica é originada. Essa força motriz pode competir com diferentes forças motrizes termoquímicas e afetar significativamente o transporte de massa de sólidos durante a sinterização assistida por micro-ondas [117].

Em adição, por consequência do efeito micro-ondas, a temperatura de sinterização ideal para se obter as mesmas propriedades, ou propriedades melhores, quando comparadas a sinterização convencional, pode ser tanto menor (maioria dos casos citados na literatura), quanto maior, dependendo do material e de alguns parâmetros de processamento. Santos *et al.* (2020) produziram porcelanas, com mesma densificação e propriedades mecânicas 15 % maiores, utilizando uma temperatura de sinterização menor em 75 °C que a da sinterização convencional [110].

Ademais, Lerdprom *et al.* (2017) também conseguiram diminuir em 75 °C a temperatura de sinterização de porcelanas utilizando a radiação de micro-ondas [118]. Ebadzadeh, Sarrafi & Salahi (2009) obtiveram amostras de mulita mais densas em temperaturas menores, por meio da sinterização por micro-ondas, comparadas àquelas sinterizadas convencionalmente [119].

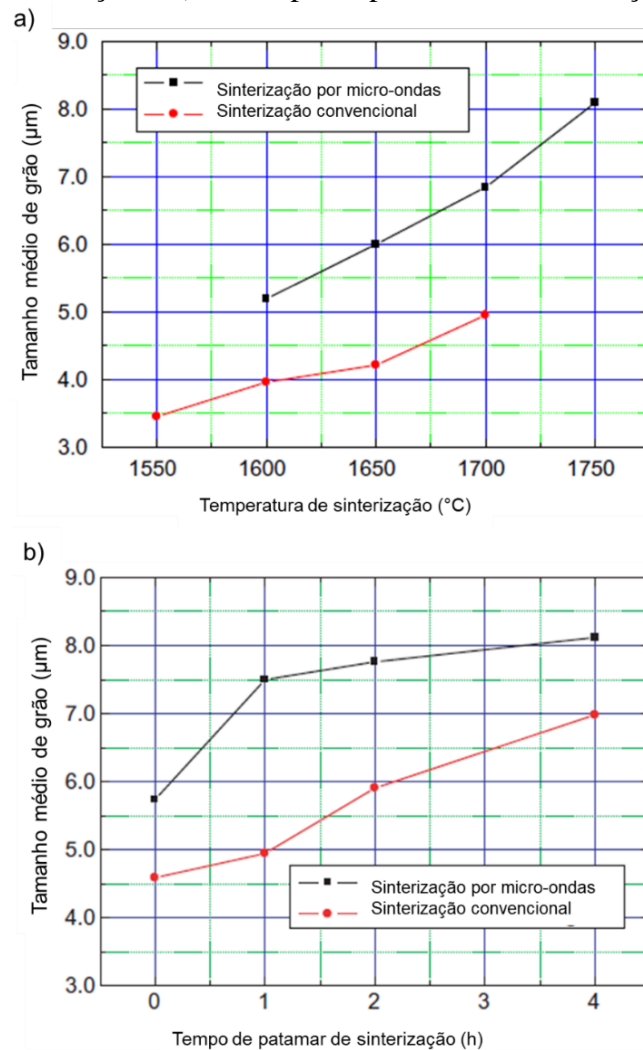
Outrossim, Luz *et al.* (2021) obtiveram cerâmicas a base de zircônia translúcida por sinterização via micro-ondas com, aproximadamente, a mesma densidade da cerâmica de mesma composição convencionalmente sinterizada, todavia, em uma temperatura 80 °C menor [120]. Além disso, Nurhayati *et al.* (2021) produziram amostras de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ por sinterização assistida por micro-ondas com um tempo de patamar oito vezes menor que as amostras sinterizadas em forno convencional [121].

3.9.3. Implicações microestruturais da sinterização por micro-ondas

A sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas propicia o desenvolvimento microestrutural do material em processamento. Tal sinterização, em muitos casos e dependendo do sistema, favorece grãos de tamanho reduzido e cerâmicas com maior densidade relativa que materiais cerâmicos sinterizados convencionalmente [105].

Yang *et al.* (2004), em sua pesquisa sobre o dióxido de urânio (UO_2), observaram que materiais sinterizados por micro-ondas, independente da temperatura e do tempo de patamar de sinterização, apresentaram maior tamanho médio de grão que os materiais processados por sinterização convencional, graças ao efeito micro-ondas [122]. A Figura 41 apresenta tal resultado obtido por eles.

Figura 41: Tamanho médio de grão de amostras de UO_2 em função a) da temperatura de sinterização e b) do tempo de patamar de sinterização.



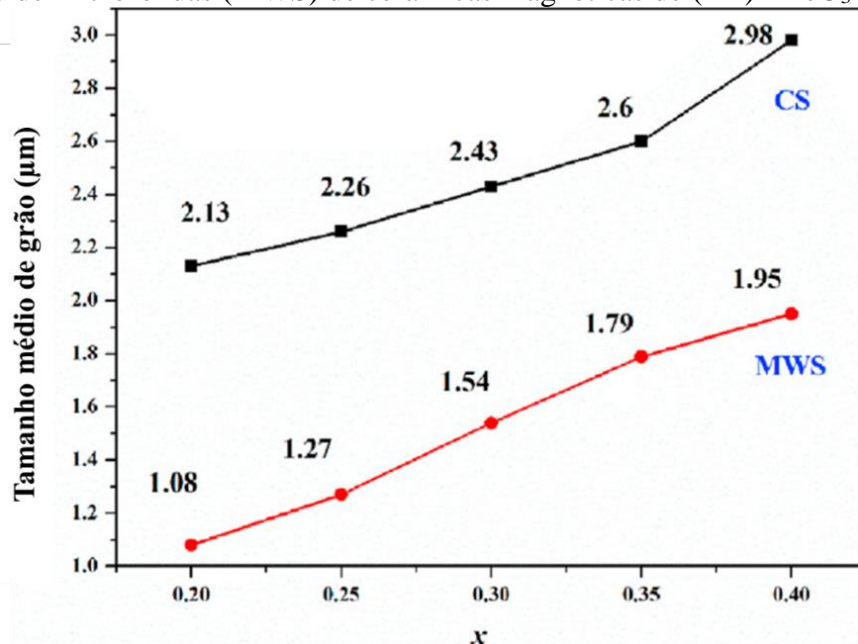
Fonte: Adaptado de [122].

Em concordância, Yan & Hu (2006) em seu trabalho com a ferrite de níquel, zinco e cobre $(\text{Ni}_{0,20}\text{Zn}_{0,60}\text{Cu}_{0,20})\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$, averiguaram, claramente, que a amostra sinterizada convencionalmente apresentava muitos poros nos contornos de grão, enquanto a matriz do material sinterizado pela irradiação de micro-ondas se exibiu mais uniforme, compacta e com um tamanho de grão maior [123].

Em adição, Luz *et al.* (2021) notaram, para amostras de zircônia translúcidas, que a sinterização assistida por micro-ondas favoreceu um menor tamanho médio de grão ($\sim 0,59 \mu\text{m}$) quando comprado a sinterização convencional ($\sim 0,89 \mu\text{m}$), devido ao menor tempo de processamento e às altas taxas de aquecimento do primeiro tipo em detrimento do segundo [120].

Ademais, Ji *et al.* (2021), em seus estudos sobre cerâmicas ferrimagnéticas de $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ relataram que a sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas possibilitou cerâmicas com grãos mais finos que as sinterizadas convencionalmente. Esse fenômeno foi atribuído à elevada taxa de aquecimento e baixo tempo de patamar de sinterização, os quais dificultaram o crescimento de grão [124]. A Figura 42 exibe o comportamento do tamanho médio de grão em relação ao tipo de sinterização adotada.

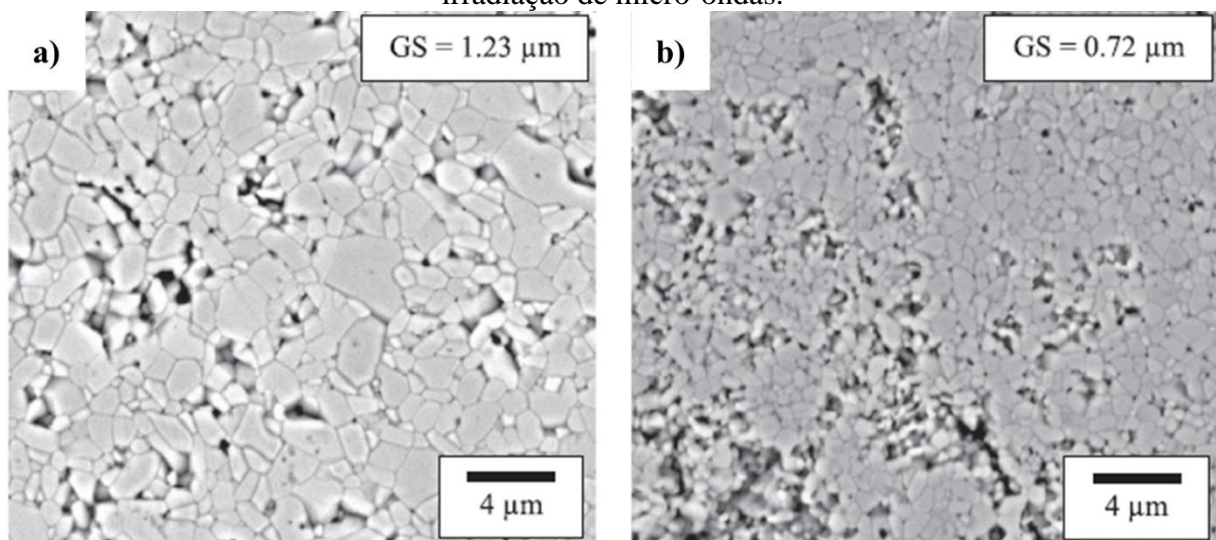
Figura 42: Tamanho médio de grão de amostras sinterizadas convencionalmente (CS) e por irradiação de micro-ondas (MWS) de cerâmicas magnéticas de $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$.



Fonte: Adaptado de [124].

Por fim, Dhuban *et al.* (2019), em suas pesquisas com cerâmicas de Al_2O_3 , observaram menores tamanhos de grão e uma densidade relativa ligeiramente menor para as amostras sinterizadas por irradiação de micro-ondas, em relação as amostras obtidas por sinterização convencional. A Figura 43 apresenta as micrografias das amostras sinterizadas convencionalmente (Figura 43a) e as sinterizadas por micro-ondas (Figura 43b). A primeira amostra apresentou tamanho de grão (GS) de, aproximadamente $1,23 \mu\text{m}$, enquanto a segunda, de $0,72 \mu\text{m}$. Em virtude das altas taxas de aquecimento e baixo tempo de patamar, os autores notaram que as amostras sinterizadas por micro-ondas estagnaram-se no segundo estágio de sinterização, enquanto as amostras sinterizadas convencionalmente atingiram o terceiro estágio, favorecendo a ocorrência, desse modo, dos mecanismos difusionais que propiciam o crescimento de grão [100].

Figura 43: Micrografias de amostras de alumina sinterizadas a) convencionalmente e b) por irradiação de micro-ondas.



Fonte: Adaptado de [100].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção dos pós de manganita de cálcio, realizou-se sínteses por meio do “método de *Pechini* modificado”, método de síntese química desenvolvida pelo Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMAF). As composições obtidas, caracterizadas e analisadas, nesse trabalho, são CaMnO_3 pura (CMO) e as composições dopadas com íons de terra rara (La^{3+}) ou com íons de metal de transição (V^{5+}), uma vez que tais dopagens propiciam o aumento do número de portadores de carga, no caso, elétrons, uma vez que tal cerâmica é um semicondutor do tipo-n. As composições dopadas produzidas, nesse trabalho, são as que possuem melhor desempenho retratado na literatura abrangida nesse estudo: $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ (CMO-La) [22] e $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$ (CMO-V) [19].

4.1. Síntese de pós cerâmicos de CaMnO_3 pelo método de *Pechini* modificado

As sínteses dos pós cerâmicos de todas as composições foram realizadas por meio do método de *Pechini* modificado, o qual foi desenvolvido visando a utilização de reagentes de baixo custo e, também, com o objetivo de obter partículas mais finas que as obtidas em métodos de síntese convencionais e em outros métodos de síntese química.

Os precursores utilizados foram: carbonato de cálcio (CaCO_3 , Impex, 99 %) para o cátion Ca^{2+} , óxido de manganês II (MnO , Sigma Aldrich, 99 %) para os cátions Mn^{3+} e/ou Mn^{4+} e, para os íons dopantes (La^{3+} e V^{5+}), óxido de lantânio (La_2O_3 , Sigma Aldrich, 99,9 %) e óxido de vanádio (V_2O_5 , Sigma Aldrich, 98 %), respectivamente. Realizou-se a pesagem dos precursores, cujas massas foram previamente calculadas em função das estequiometrias almeçadas, em balança analítica da marca Marte[®], modelo AY220, de incerteza $\pm 0,0001$ g.

Os precursores foram, então, solubilizados em soluções de ácidos diluídos, em béqueres, a 70 °C e sob agitação magnética na chapa térmica da marca IKA, modelo C-MAG HS 7, pelo tempo necessário para que sua dissolução em ácido ocorresse. CaCO_3 foi dissolvido em solução de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Dinâmica, 99 %). MnO e La_2O_3 foram dissolvidos em soluções de ácido nítrico (HNO_3 , Synth, 65 %). V_2O_5 foi dissolvido em uma solução proveniente da mistura, na razão 1:1 em volume, de ácido cítrico e nítrico. Após a solubilização dos precursores, as soluções foram misturadas, de acordo com cada composição desejada, em béqueres, a 70 °C e sob agitação magnética na chapa térmica, para homogeneização.

Posteriormente, as misturas de cada uma das composições foram transferidas, dos béqueres, para pratos recobertos com filme plástico. Em seguida, foram secas em estufa, a

70 °C, por 24 h. Após isso, os compostos intermediários não-cristalinos resultantes foram retirados dos filmes plásticos, com o auxílio de espátula, e transferidos para cadinhos de porcelana, para que fossem realizados os processos de calcinação.

4.1.1. Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica

Alíquotas dos compostos intermediários não-cristalinos obtidos, resultantes da secagem das misturas de soluções ácidas, foram submetidas à análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG), para verificar a ocorrência dos eventos térmicos, quer exotérmicos ou endotérmicos, em função da temperatura. Para a realização de tais análises térmicas, foi utilizado o equipamento *Netzsch*, modelo STA-449 F3, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 25 °C a 1200 °C, em fluxo de ar atmosférico. Os resultados obtidos nessas análises térmicas propiciaram a determinação da temperatura de calcinação dos pós de CMO, CMO-La e CMO-V, respectivamente.

4.1.2. Calcinação dos compostos intermediários não-cristalinos

Os compostos intermediários não-cristalinos da composição CMO foram calcinados, primeiramente, em forno resistivo convencional (EDG-1200), à 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, por 30 min. Após essa etapa, o pó foi macerado por cerca de 30 min, para homogeneização, e, em seguida, realizou-se uma segunda calcinação em forno resistivo convencional (EDG-1200), à 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, por 3 h. Quanto as composições CMO-La e CMO-V, realizou-se apenas uma calcinação em forno resistivo convencional (EDG-1200), sob os mesmos parâmetros e condições da segunda calcinação da composição CMO.

4.2. Caracterizações dos pós calcinados de CaMnO₃

4.2.1. Difractometria de raios X

Os pós calcinados foram submetidos a análise por difratometria de raios X (DRX) no equipamento *P'Analytical X'Expert PRO*, visando identificar as fases presentes em cada uma das composições. A radiação utilizada foi Cu-K α , corrente de 40 mA e tensão de 40 kV aplicada ao tubo de raios X. A varredura foi feita no intervalo de 20 ° a 90 °, com um passo de 0,02 ° e tempo por passo de 1,0 s.

A identificação e a quantificação das fases presentes nos pós calcinados de cada composição foram realizadas com o auxílio do aplicativo *X'Pert High Score Plus* e com o suporte da biblioteca de dados *PDF-2 (Powder Diffraction File)*. Por meio do auxílio do aplicativo, baseando-se no método de *Scherrer* [125], determinou-se o tamanho médio de cristalito (τ) para as fases identificadas nos pós cerâmicos das distintas composições, de acordo com a Equação 18:

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (18)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação de raios X incidente (nm), β é a largura à meia altura do pico do difratograma referente à fase cristalina e θ é o ângulo correspondente ao pico do difratograma.

Ademais, por meio do refinamento, adotando o método de *Rietveld* [126], determinou-se as frações mássicas e os parâmetros de rede das fases cristalinas presentes em cada composição e, assim, determinou-se o volume da célula unitária das mesmas e, a partir da Equação 19, aferiu-se a densidade teórica calculada para cada fase cristalina:

$$DTC = \frac{n_a \sum a_i A_i}{V_c N_A} \quad (19)$$

em que *DTC* é a densidade teórica (g/cm³), n_a é o número de íons 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 a constante de Avogadro (íons/mol).

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

As micrografias dos pós calcinados de todas as composições foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca *Phenom-World*, modelo *Phenom ProX*, no modo de detecção de elétrons retroespalhados (BSE) e, por meio delas verificou-se a morfologia das partículas dos pós.

Adjunto à análise por MEV, realizou-se a microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), no equipamento da marca *Phenom-World*, modelo *Phenom ProX*,

dos pós cerâmicos de todas as composições, com a quantificação de 5 regiões diferentes em cada uma das amostras, com o intuito de aferir a composição química de cada uma.

4.3. Prensagem uniaxial das cerâmicas

Os pós calcinados das diferentes composições foram prensados uniaxialmente, em matriz cilíndrica de aço ferramenta, sob uma pressão de 175 MPa. As pastilhas produzidas apresentaram diâmetros e espessura de, aproximadamente, 12 mm e 2 mm, respectivamente, resultando em pastilhas com densidade geométrica à verde com cerca de 45 % das respectivas densidades teóricas. Pastilhas de todas as composições foram cortadas ao meio, com o auxílio de um estilete. As meias pastilhas foram utilizadas para as análises por dilatometria. As pastilhas inteiras foram utilizadas para as sinterizações por irradiação de micro-ondas.

4.4. Análise por dilatometria

Meia pastilha à verde de cada composição foi submetida à análise por dilatometria, com o objetivo de verificar a variação dimensional da amostra em função do aumento da temperatura. Para a realização de tal ensaio, foi utilizado o equipamento *Netzsch DIL 402PC*, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, até a temperatura de 1300 °C, atmosfera ao ar. Determinou-se a temperatura de sinterização ideal para o material com base na temperatura de máxima taxa de retração da amostra, visando a máxima densificação das pastilhas sinterizadas.

4.5. Sinterização das cerâmicas por irradiação de micro-ondas

As sinterizações por irradiação de micro-ondas das pastilhas cerâmicas de CaMnO_3 foram realizadas, ao ar, no forno de sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas projetado e construído pelos professores coordenadores do Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF).

Essa etapa foi realizada para amostras de todas as composições produzidas: CMO, CMO-La e CMO-V. As temperaturas de sinterização foram determinadas a partir do indicado pela análise por dilatometria, sendo elas de 1300 °C, 1200 °C e 1300 °C, para as composições, respectivamente.

Com o intuito de avaliar a evolução microestrutural das cerâmicas das três composições, em função da temperatura no processo de sinterização, realizou-se sinterizações nas temperaturas de 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1100 °C. Para as sinterizações nessas temperaturas,

não houve tempo de patamar, ou seja, assim que as amostras atingiram tais temperaturas, deu-se início ao processo de resfriamento. Não houve a realização de sinterizações na faixa da temperatura ambiente até a temperatura de 448 °C, uma vez que, temperaturas nessa faixa não são lidas pelo pirômetro óptico acoplado ao forno de sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas utilizado no estudo.

Ainda, realizou-se sinterizações, em tempos de patamar de 0, 15 e 30 min, de cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V nas temperaturas determinadas a partir do indicado pela análise por dilatométrica, 1300 °C, 1200 °C e 1300 °C, na devida ordem. As pastilhas sinterizadas nessas temperaturas e tempos de patamar foram utilizadas para as caracterizações estruturais, microestruturais, físicas e para a medição do coeficiente *Seebeck* e das condutividades elétrica e térmica, para cerâmicas de todas as composições produzidas.

4.6. Caracterização das cerâmicas sinterizadas

4.6.1. Difratomia de raios X

As cerâmicas sinterizadas foram submetidas a análise por difratometria de raios X (DRX) no equipamento *P'Analytical X'Expert PRO*, visando identificar as fases presentes em cada uma das composições. A radiação utilizada foi Cu-K α , corrente de 40 mA e tensão de 40 kV aplicada ao tubo de raios X. A varredura foi feita no intervalo de 20 ° a 90 °, com um passo de 0,02 ° e tempo por passo de 1,0 s.

A identificação e a quantificação das fases presentes nas cerâmicas sinterizadas foram realizadas com o auxílio do aplicativo *X'Pert High Score Plus* e com o suporte da biblioteca de dados *PDF-2 (Powder Diffraction File)*. Por meio do refinamento, adotando o método de *Rietveld* [126], determinou-se as frações mássicas e os parâmetros de rede das fases cristalinas presentes de cada amostra e, assim, determinar o volume da célula unitária das mesmas e, a partir da Equação 18, determinar a densidade teórica calculada para cada fase cristalina. A densidade teórica de cada amostra foi determinada por meio da média ponderada das densidades das fases cristalinas presentes em cada uma.

4.6.2. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

As micrografias das superfícies das pastilhas sinterizadas foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca *Phenom-World*, modelo *Phenom*

ProX, no modo de detecção de elétrons retroespalhados (BSE). Por meio das micrografias geradas, determinou-se os tamanhos de grão, com o auxílio do aplicativo *ImageJ* [127]. Após isso, calculou-se a média e o desvio padrão do tamanho de grão de cada amostra, segundo a norma ASTM E-112-12, utilizando-se o Método de *Jeffries* [128].

Adjunto à análise por MEV, realizou-se a microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), no equipamento da marca *Phenom-World*, modelo *Phenom ProX*, das pastilhas sinterizadas com a quantificação de 5 regiões diferentes em cada uma das amostras, com o intuito de aferir a composição química de cada uma.

4.6.3. Densidades e porosidades

A densidade geométrica das pastilhas à verde e sinterizadas foram determinadas mediante o uso da Equação 20. Os valores de massa foram determinados por meio de uma balança analítica (marca Marte[®], modelo AY220, de incerteza $\pm 0,0001$ g), e as dimensões, com o auxílio de um paquímetro, de incerteza $\pm 0,2$ mm.

$$DG = \frac{m}{V} \quad (20)$$

em que DG é a densidade geométrica (g/cm^3), m é a massa (g) e V é o volume (cm^3) da pastilha, quer à verde, quer sinterizada.

Para as pastilhas sinterizadas nas temperaturas determinadas a partir da análise por dilatométrica, calculou-se a densidade aparente, que se baseia no princípio de Arquimedes, em conformidade com a norma ASTM C-20-00 [129], segundo a Equação 21:

$$DA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_l \quad (21)$$

em que DA é a densidade aparente (g/cm^3), 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 temperatura conhecida (g/cm^3).

A porosidade aparente, que se baseia no princípio de Arquimedes, das pastilhas sinterizadas nas temperaturas determinadas a partir da análise por dilatométrica, foram

determinadas em conformidade com a norma ASTM C-20-00 [129], segundo a Equação 22, na qual PA é a porosidade aparente (%):

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (22)$$

Para as pastilhas sinterizadas nas temperaturas determinadas a partir da análise por dilatométrica, calculou-se a porosidade total (PT) segundo a Equação 23 e, a porosidade fechada (PF), por meio da Equação 24. Ambas as propriedades foram obtidas em termos percentuais [130].

$$PT = \left[1 - \frac{m_s}{(m_u - m_i) \times DTC} \right] \times 100 \quad (23)$$

$$PF = PT - PA \quad (24)$$

4.6.4. Coeficiente *Seebeck* e Coeficiente *Peltier*

Os valores de diferença de potencial elétrico (ΔV), para cada amostra sinterizada na temperatura determinada pela análise por dilatométrica, foram obtidos por meio do equipamento SB01-WT Indústria, em um ensaio desde a temperatura ambiente até 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, com gradiente de temperatura sobre o material de 10 °C, ao ar. A partir dos dados de ΔV em função da temperatura, determinou-se os valores de coeficiente *Seebeck* (S), por meio da Equação 8.

Outrossim, com os valores de S em função da temperatura, calculou-se os valores de Coeficiente *Peltier* (π), também em função da temperatura, por meio da Equação 9.

4.6.5. Condutividade elétrica

Os valores de resistência elétrica, para cada amostra no formato de pastilha sinterizada na temperatura determinada pela análise por dilatométrica, foram obtidos por meio do equipamento SB01-WT Indústria, por meio de medida em 4 pontos, em um ensaio desde a temperatura ambiente até 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, sem gradiente de temperatura sobre o material, ao ar. Os valores de resistividade elétrica (ρ), para uma amostra na forma de pastilha, foram obtidos pela Equação 25 [131]:

$$\rho = Re \left(\frac{1 + A_1 \ln D + A_2 \ln s}{A_3 + A_4 \ln D + A_5 \ln s} \right) \quad (25)$$

em que R é a resistência (Ω), e é a espessura da pastilha (mm), D é o diâmetro da pastilha (mm) e s é a distância entre os contatos elétricos (mm). Os coeficientes adotados foram: $A_1 = 0,7403$; $A_2 = -1,0390$; $A_3 = 1,1228$; $A_4 = -0,2955$ e $A_5 = 0,1622$ [131]. Os valores de condutividade elétrica (σ) foram obtidos por meio da inversão dos valores de ρ .

Os valores de energia de ativação (E_a), para o mecanismo de condução *small polaron* ativado por *hopping* de vizinhos próximos, por foram obtidos, para todas as amostras, por meio da linearização da Equação 6. Para o regime de *hopping* de alcance variável, os valores de E_a foram obtidos pela Equação 26:

$$E_a = \frac{d(\ln \rho)}{d(k_B T)} \quad (26)$$

4.6.6. Condutividade térmica

Antes da realização das medidas, todas as pastilhas sinterizadas na temperatura determinada pela análise por dilatométrica tiveram suas faces pintadas com tinta de grafite, com o intuito de que as amostras adquiram o comportamento de um corpo negro, isto é, que toda radiação incidida seja absorvida.

Os valores de condutividade térmica para cada pastilha foram obtidos por meio do equipamento *LFA 457-Netzsch (Laser Flash Apparatus)*, mediante o uso da técnica de laser pulsado, no intervalo de 25 a 600 °C. O resultado obtido pelo ensaio foi a difusividade térmica (α) do material, a qual, por meio da Equação 27, pode-se relacionar com a condutividade térmica (κ):

$$\kappa(T) = \alpha(T) \times \rho(T) \times c_p(T) \quad (27)$$

em que c_p é a capacidade térmica específica, e ρ , a densidade do material, todos em função da temperatura.

Assumindo que, para o intervalo de temperatura de aferição da condutividade térmica de todas as amostras, $\kappa_r \sim 0$, as contribuintes eletrônica e de rede da condutividade térmica, isto é, κ_e e κ_l , foram determinadas por meio das Equações 4, 3 e 2, respectivamente.

4.7. Cálculo da Figura de Mérito e da eficiência termoelétrica máxima teórica

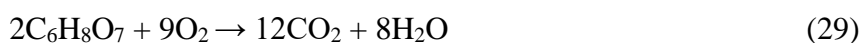
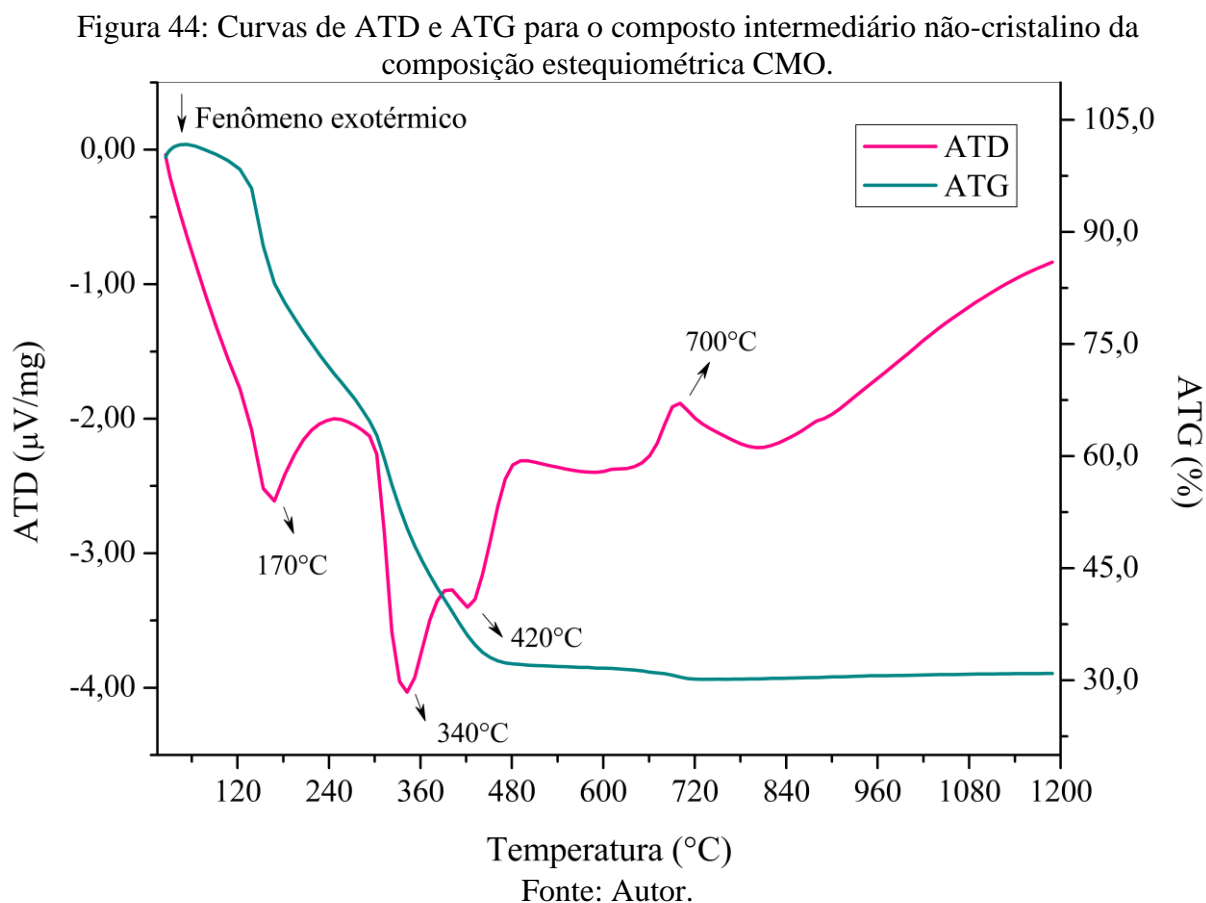
Com os valores de coeficiente *Seebeck* e de condutividades elétrica e térmica, em função da temperatura, pode-se avaliar as propriedades termoelétricas de todas as cerâmicas sinterizadas na temperatura determinada pela análise por dilatometria. Para isso, calculou-se a Figura de Mérito (ZT), em função da temperatura, por meio da Equação 1.

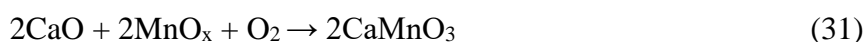
Ademais, por meio dos valores de ZT , calculou-se, em função da temperatura, a eficiência termoelétrica máxima teórica (E_T) dessas cerâmicas, por meio da Equação 10. A partir dos valores de ZT e de E_T , pôde-se determinar, de modo qualitativo e quantitativo, qual cerâmica apresentou o melhor desempenho termoelétrico e, desse modo, exibe-se o material mais auspicioso para a fabricação de um módulo termoelétrico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica dos compostos intermediários não-cristalinos

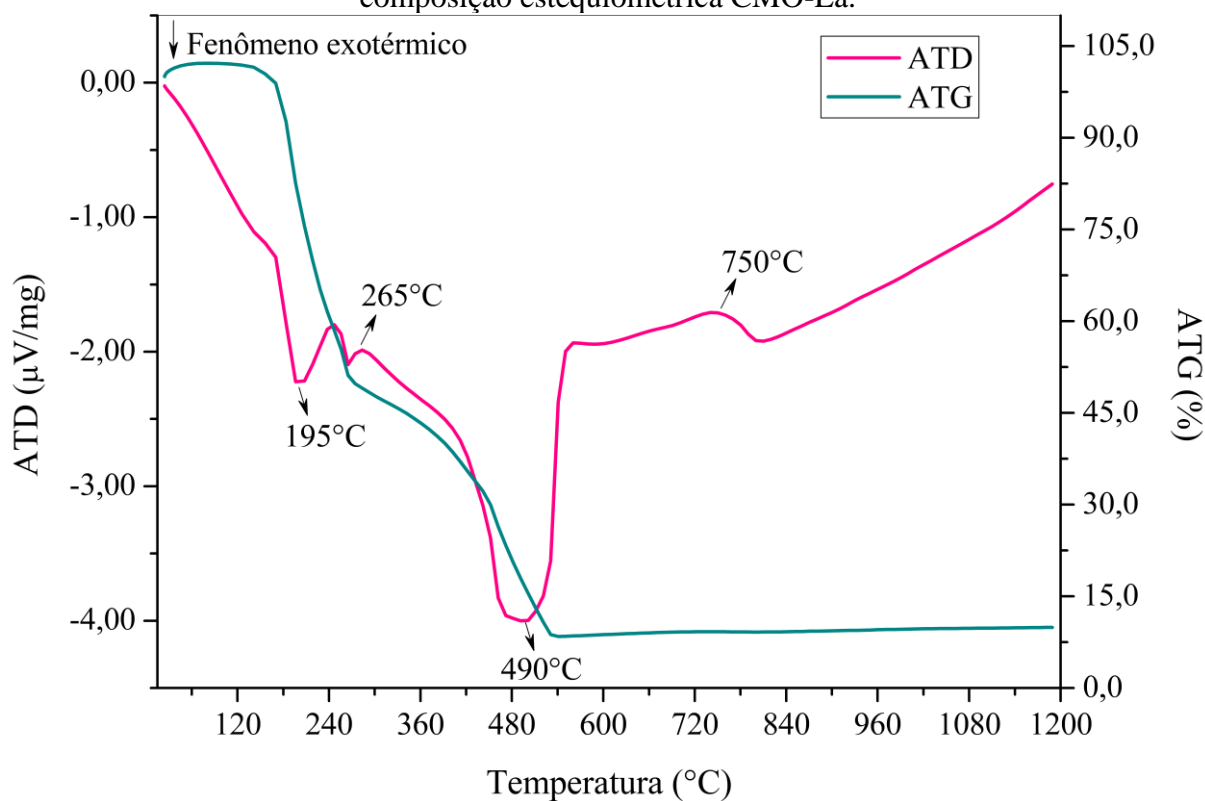
A Figura 44 explicita as curvas referentes às análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) para o composto intermediário não-cristalino da composição CMO. À cerca de 170 °C, observa-se na curva de ATD um pico exotérmico, indicando a decomposição de orgânicos utilizados na solubilização dos precursores, isto é, ácidos cítrico e nítrico (Equações 28 e 29) [132,133], fato comprovado pela perda mássica de 20 % na curva de ATG. Os dois picos exotérmicos seguintes, à 340 °C e à 420 °C, na curva de ATD, são referentes a formação de CaO e CO₂, por meio do CaCO₃ (Equação 30) [134], a qual representa em uma perda mássica de 44 %, conforme exibido pela curva de ATG. Ademais, na curva de ATD, o pico endotérmico à 700 °C corresponde à cristalização da fase CMO (Equação 31).



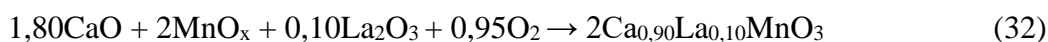


Na Figura 45, as curvas referentes à ATD e à ATG, para o composto intermediário não-cristalino da composição CMO-La, estão apresentadas. Os picos exotérmicos à 195 °C e 265 °C, na curva de ATD, indicam a decomposição de orgânicos utilizados na solubilização dos precursores (Equações 28 e 29) [132,133], em conformidade com a composição CMO. Em seguida, o próximo pico exotérmico, à 490 °C, na curva de ATD, são referentes à formação de CaO e CO₂ (Equação 30) [134]. Ambas às três reações apresentam uma perda mássica associada, conforme representado na curva de ATG. Por fim, na curva de ATD, o pico endotérmico à 750 °C corresponde à cristalização da fase CMO dopada com lantânio, isto é, Ca_{0,90}La_{0,10}MnO₃ (CMO-La) (Equação 32).

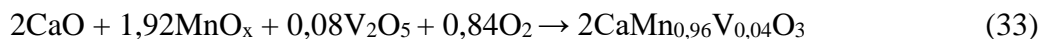
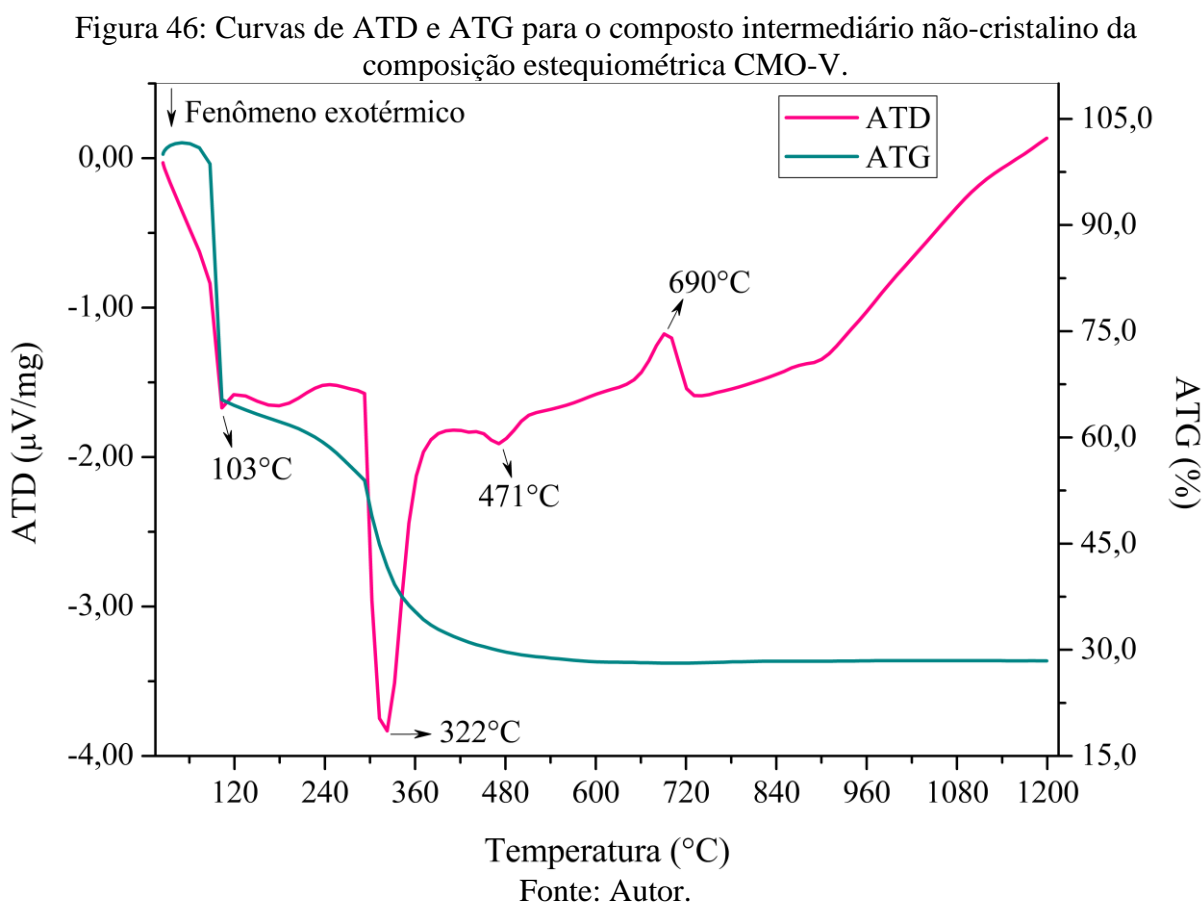
Figura 45: Curvas de ATD e ATG para o composto intermediário não-cristalino da composição estequiométrica CMO-La.



Fonte: Autor.



Em adição, na Figura 46 são apresentadas as curvas de ATD e ATG da composição estequiométrica CMO-V. O primeiro pico exotérmico corresponde à decomposição de orgânicos utilizados na solubilização dos precursores utilizados para a obtenção da fase CMO-V (Equações 28 e 29) [132,133]. A curva ATG exibe uma perda de massa referente a este evento. Os dois próximos picos exotérmicos a 322 °C e 471 °C referem-se à formação de CaO e CO₂ (Equação 30) [134], acompanhado de uma perda de massa na curva ATG. O pico endotérmico à 690 °C refere-se à cristalização da fase cristalina CMO-V (Equação 33).



Segundo os picos exotérmicos, relacionados com a decomposição e volatilização de orgânicos, determinou-se a temperatura de 550 °C como a temperatura para a 1ª calcinação da composição estequiométrica CMO. A etapa de 1ª calcinação não foi adotada para as composições estequiométrica dopadas, pois a inserção dos íons dopantes modifica os coeficientes de difusão [135] e, assim, a formação da fase cristalina de interesse é favorecida.

Por meio dos resultados de ATD/ATG, determinou-se as temperaturas de cristalização das fases CMO, CMO-La e CMO-V, as quais foram, respectivamente, 700 °C, 750 °C e 690 °C. Outrossim, com o intuito de garantir a formação de tais fases nos pós calcinados, prevendo possíveis gradientes térmicos na câmara do forno utilizado e mantendo-se um parâmetro comparativo, adotou-se, para temperatura de 2ª calcinação da composição CMO e de calcinação única para composições estequiométricas com dopantes, a temperatura de 800 °C.

A adoção de tal temperatura, para essa etapa da síntese de pós cerâmicos de CaMnO_3 , vai ao encontro do proposto por Macan *et al.* (2020): em temperaturas de calcinação superiores à 700 °C, a fase CMO se torna predominante, podendo haver ou não a formação de alguma fração da fase cristalina marokita (CaMn_2O_4) [136].

Torres (2018), utilizou temperaturas de calcinação na ordem de 1000 °C a 1200 °C para a obtenção de pós de CaMnO_3 pura e/ou dopada com metal de transição (Nb) e terra rara (La) [77]. Löhnert *et al.* (2017), por sua vez, adotaram, para a calcinação de $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ obtido por diversos métodos de síntese, as temperaturas de 800 °C e 900 °C [137].

Populoh *et al.* (2011), mesmo sintetizando CMO dopado com um metal de transição (Nb), por meio de um método químico, realizou calcinações em 1100 °C [78]. Em contrapartida, Wang *et al.* (2008) adotou a temperatura de 1000 °C para a produção de pós cerâmicos de composição $\text{Ca}_{0,9}\text{TR}_{0,1}\text{MnO}_3$ por reação no estado sólido convencional [16].

Ademais, Lan *et al.* (2009) calcinou pós de composição $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,08$) na temperatura de 1100 °C [138]. Mishra & Bhattacharjee (2017), para as composições $\text{Ca}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{MnO}_3$, $\text{Ca}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$ e $\text{CaMn}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_3$, utilizaram a temperatura de calcinação de 1100 °C [37]. Bhaskar *et al.* (2012), por outra vertente, calcinaram pós das composições $\text{Ca}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{MnO}_3$, $\text{Ca}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{0,98}\text{Dy}_{0,02}\text{MnO}_3$ em 900 °C, por 10 h, e, posteriormente, em 1200 °C, por 20 h [7].

Assim, a temperatura de calcinação adotada nesse trabalho (800 °C) é menor que a utilizada em outros retratados na literatura. Este fato, inclusive, comprova e atesta a vantagem da adoção da síntese química, para as composições estequiométricas CMO, CMO-La e CMO-V, por meio do método de *Pechini* modificado, desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF) [25].

5.2. Caracterizações dos pós calcinados de CaMnO_3

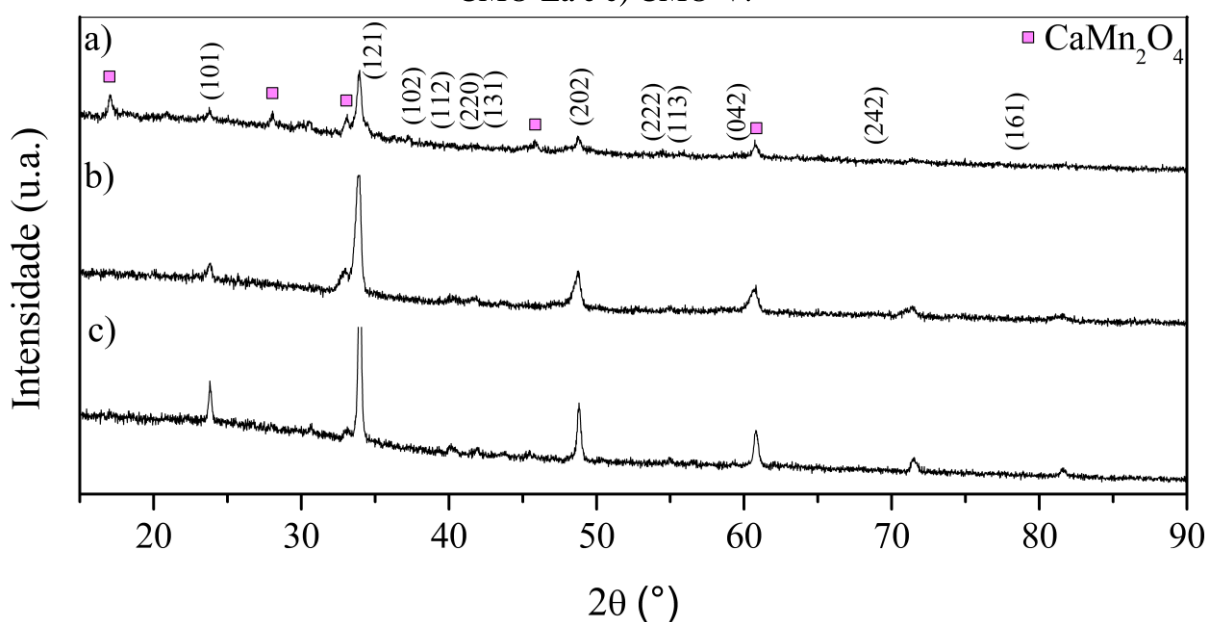
Neste tópico, serão abordadas as caracterizações dos pós calcinados de CaMnO_3 pura e dopadas, com íons La^{3+} ou íons V^{5+} . Realizaram-se caracterizações estruturais, baseando-se na difratometria de raios X (DRX) dos pós calcinados de todas as composições, análises micrográficas, oriundas das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e semiquantificação composicional, proveniente da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

5.2.1. Difratometria de raios X

Na Figura 47 estão apresentados os difratogramas de raios X dos pós calcinados das composições estequiométricas CMO, obtida pós a segunda calcinação ($800\text{ }^\circ\text{C}$), CMO-La e CMO-V, sendo as últimas obtidas a partir da calcinação única à $800\text{ }^\circ\text{C}$. Para a composição CMO e CMO-V, a fase principal, a manganita de cálcio foi identificada pelo padrão PDF 01-089-0666, do banco de dados do aplicativo *X'Pert HighScore Plus*.

Por outra vertente, a fase principal para a composição CMO-La foi identificada pelo padrão PDF 01-089-0661, do mesmo banco de dados. Para todas as composições pode-se observar uma pequena fração da fase cristalina marokita (CaMn_2O_4), do grupo especial *Pmab*, a qual foi identificada pelo padrão PDF 01-076-0516.

Figura 47: Difratomogramas dos pós calcinados das composições estequiométricas a) CMO, b) CMO-La e c) CMO-V.



Fonte: Autor.

Segundo a literatura, CaMn_2O_4 pode ocorrer, como fase secundária, tanto em métodos de síntese química [59], quanto na reação no estado sólido convencional [60]. A formação de tal fase cristalina pode ocorrer em função de um desvio estequiométrico no sistema em reação [57] ou, ainda, devido à não estequiometria de O^{2-} , em virtude da formação de vacâncias de oxigênio que, em adição, pode favorecer transições eletrônicas dos íons Mn^{4+} para Mn^{3+} [58].

Ainda de acordo com a Figura 47, nota-se um ligeiro deslocamento, para ângulos menores, dos picos da fase CMO-La em relação à composição CMO, indicando um aumento no volume da célula unitária. Esse aumento é consequência da substituição parcial de cátions Ca^{2+} (1,34 Å) por cátions La^{3+} (1,36 Å), os quais são maiores. Ademais, outro efeito que ocasiona tal aumento é aumento da razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, devido à compensação de cargas, sendo importante ressaltar que os íons Mn^{3+} (0,64 Å) apresentam maior raio iônico que os íons Mn^{4+} (0,53 Å) [12]. Outrossim, as distorções de rede e as transições eletrônicas dos íons de manganês, resultados da dopagem, são de extrema relevância, pois afetam os mecanismos de condução por *hopping*, como será tratado em tópicos posteriores.

Em se tratando do pó calcinado da composição estequiométrica CMO-V, não há um deslocamento perceptível dos picos em relação a composição CMO, uma vez que o raio iônico do cátion V^{5+} (0,59 Å) [139] é próximo aos raios iônicos dos íons de manganês. Aliás, a porcentagem de dopante é menor para o sítio B (4 %mol) quando comparado ao sítio A (10 %mol) e, segundo a literatura, para a dopagem com o íon vanádio em valores de até 10 %mol não ocorrem alterações estruturais significativas [140].

Por meio do refinamento no aplicativo *X'Pert HighScore Plus*, baseando-se no método de *Rietveld*, determinou-se as frações volumétricas das fases cristalinas presentes nas amostras de pó calcinado de todas as composições estequiométricas, bem como os parâmetros de rede vetoriais das fases presentes. Por meio da Equação 19, calculou-se a densidade teórica para cada fase e, por média ponderada, a densidade teórica calculada (*DTC*) dos pós calcinados. Ademais, baseando-se no método de *Scherrer*, determinou-se o tamanho médio de cristalito para cada fase cristalina em cada amostra. Tais resultados estão devidamente organizados nas Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5: Semiquantificação (SQ) de fases e tamanho médio de cristalito (τ) dos pós calcinados.

Composição estequiométrica	CaMnO ₃		CaMn ₂ O ₄	
	SQ (%v.)	τ (nm)	SQ (%v.)	τ (nm)
CMO	98,65	36,4	1,35	27,0
CMO-La	99,61	43,1	0,39	16,3
CMO-V	98,43	41,7	1,57	33,7

Fonte: Autor.

Tabela 6: Parâmetros de rede das fases e densidades teóricas calculadas dos pós calcinados.

Pó calcinado	Parâmetros de rede						DTC (g/cm ³)
	CaMnO ₃			CaMn ₂ O ₄			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
CMO	5,458(7)	7,498(8)	5,278(1)	9,683(4)	10,003(0)	3,209(4)	4,399
CMO-La	5,319(4)	7,445(6)	5,268(1)	9,611(8)	10,052(7)	2,967(6)	4,868
CMO-V	5,283(8)	7,449(2)	5,268(4)	9,661(6)	10,333(8)	3,059(8)	4,577

Fonte: Autor.

A partir da observação da Tabela 5, verifica-se que o tamanho médio de cristalito para a fase de interesse, isto é, a CaMnO₃, independente da composição estequiométrica, foram próximos entre si e são da ordem de, aproximadamente, 40 nm. Tais valores de τ vão ao encontro dos determinados por Bošković *et al.* (2008), que obtiveram valores entre 32 e 54 nm, para composições puras e dopadas de CMO [82].

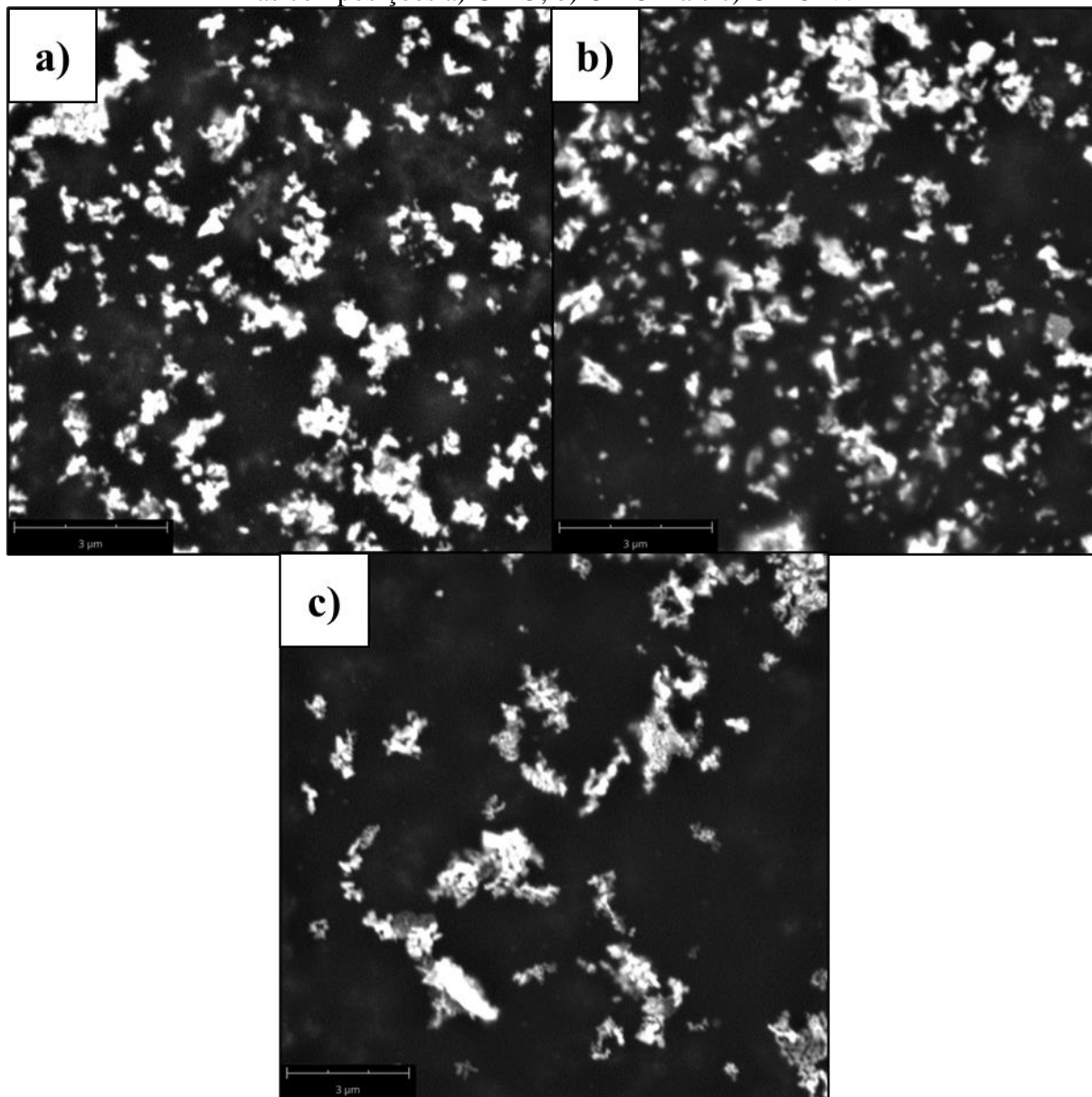
Em contrapartida, tal valor médio é consoante ao obtido por Torres et al. (2022) (~49 nm), que também utilizaram o método de *Pechini* modificado para a síntese de pós à base de CaMnO₃ [25]. Por outro prisma, os valores de τ obtidos nesse trabalho são inferiores aos obtidos por outras sínteses químicas [17,81,84,137]. Esse fato, aliado a predominância da fase de interesse nos pós calcinados obtidos, atesta a eficiência do método de *Pechini* modificado, desenvolvido pelo GDMaF, para a síntese de pós de cerâmicas eletrônicas, especificamente termoelétricas, com partículas com tamanhos de ordem nanométrica.

5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Na Figura 48 estão exibidas as micrografias, obtidas por MEV, para os pós calcinados de todas as composições estequiométricas produzidos, isto é, CMO (a), CMO-La (b) e CMO-V (c). Todas as micrografias foram obtidas no modo de detecção de elétrons retroespalhados

(BSE), com uma tensão aplicada no filamento do microscópio de 10 kV, em uma ampliação de 25000 vezes.

Figura 48: Micrografias dos pós calcinados, obtidos pelo método de *Pechini* modificado, para as composições a) CMO, b) CMO-La e c) CMO-V.



Fonte: Autor.

Por meio da observação das micrografias na Figura 48, constata-se que todos os pós obtidos são constituídos de partículas finas, as quais, devido a sua aglomeração, impossibilitaram a determinação e a distribuição de tamanhos por meio das imagens. Todavia, esse comportamento era esperado, visto o tamanho médio de cristalito determinado por meio dos difratogramas de raios X das amostras de pó de manganita de cálcio, quer pura, quer dopada.

Por meio da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), determinou-se, de modo semiquantitativo, a composição dos pós calcinados de CMO, CMO-La e CMO-V. As porcentagens atômicas de cada elemento encontram-se, à exceção do oxigênio, devido aos grandes erros na quantificação de elementos leves por essa técnica, na Tabela 7. Afere-se que, salvo os erros inerentes à análise, as proporções entre os elementos obtidas, dos pós calcinados de cada composição estequiométrica, foram similares às teóricas, novamente, comprovando a eficácia do método de *Pechini* modificado para a síntese de pós de CMO [25].

Tabela 7: Semiquantificação atômica, por EDS, dos elementos presentes para as diferentes composições estequiométricas produzidas.

Pó calcinado	Ca (%)	Mn (%)	Íon dopante (%)	Proporção obtida
CMO	14,2	14,5	-	0,98:1
CMO-La	13,6	16,0	1,2	0,85:1:0,08
CMO-V	15,4	13,5	0,0	1:0,88:0

Fonte: Autor.

5.3. Análise por dilatometria das composições à base de CaMnO_3

Na Figura 49 encontram-se as curvas referentes à análise por dilatometria, que explicita a retração relativa, e sua respectiva derivada, que corresponde à taxa de retração, para a composição estequiométrica CMO. Da temperatura ambiente até, aproximadamente, 1100 °C, o material apresenta uma expansão relativa de cerca de 2 %. Por outro prisma, observando a sua derivada, isto é, a taxa de retração, pode-se aferir que seu máximo valor é observado em 1270 °C.

A Figura 50 apresenta as curvas referentes à retração relativa e à taxa de retração, para a composição estequiométrica CMO-La. Da temperatura ambiente até aproximadamente 1000 °C, o material não apresenta retração e/ou expansão relativas significativas. No entanto, a partir dessa temperatura, a retração relativa passa a ser acentuada e, desse modo, para a taxa de retração para a amostra dessa composição, nota-se que seu máximo valor é verificado em 1100 °C.

A menor temperatura, para a maior taxa de retração, apresentada para essa composição estequiométrica é justificada pela dopagem com lantânio. Em consonância, comportamento semelhante é apresentado para outras perovskitas dopadas, como o caso de $\text{BaCe}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_3$, o qual apresenta, com a inserção de outros dopantes, uma temperatura de sinterização menor em cerca de 150 °C em relação à tal fase não dopada [141].

Figura 49: Retração relativa e taxa de retração, em função da temperatura, para a composição estequiométrica CMO.

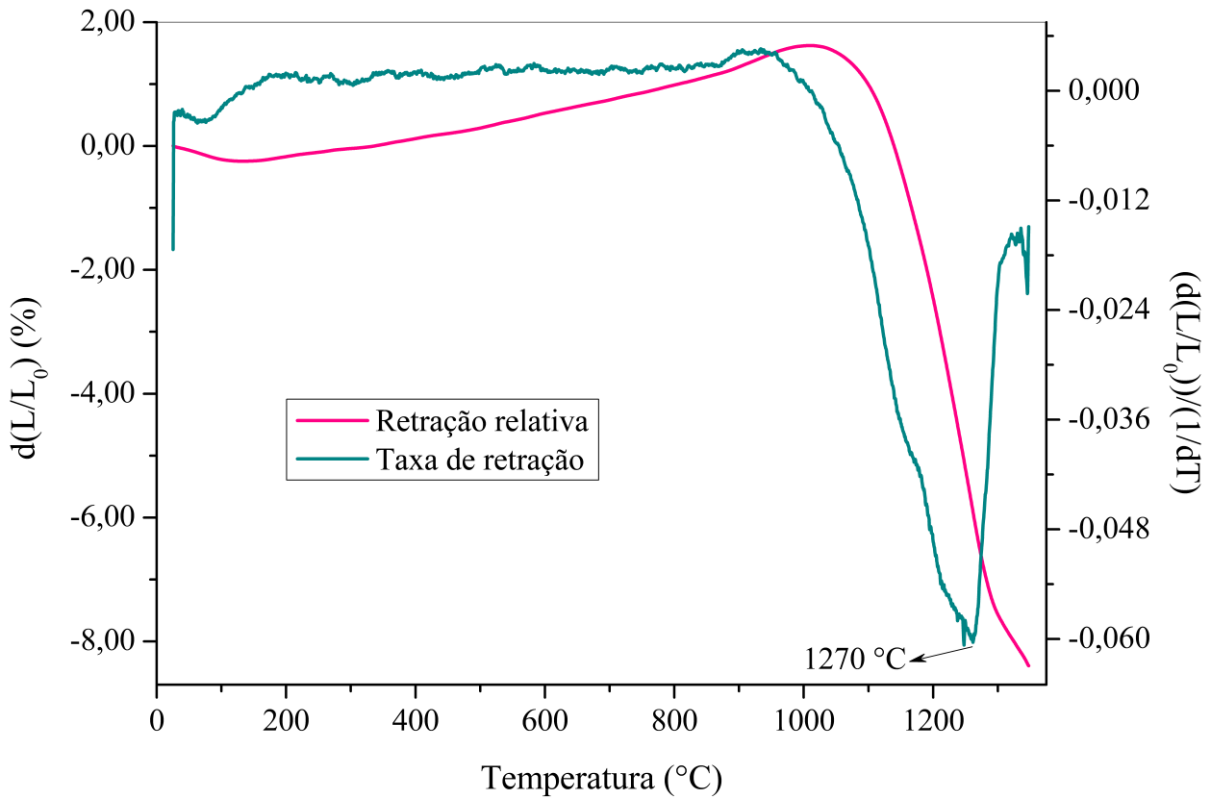
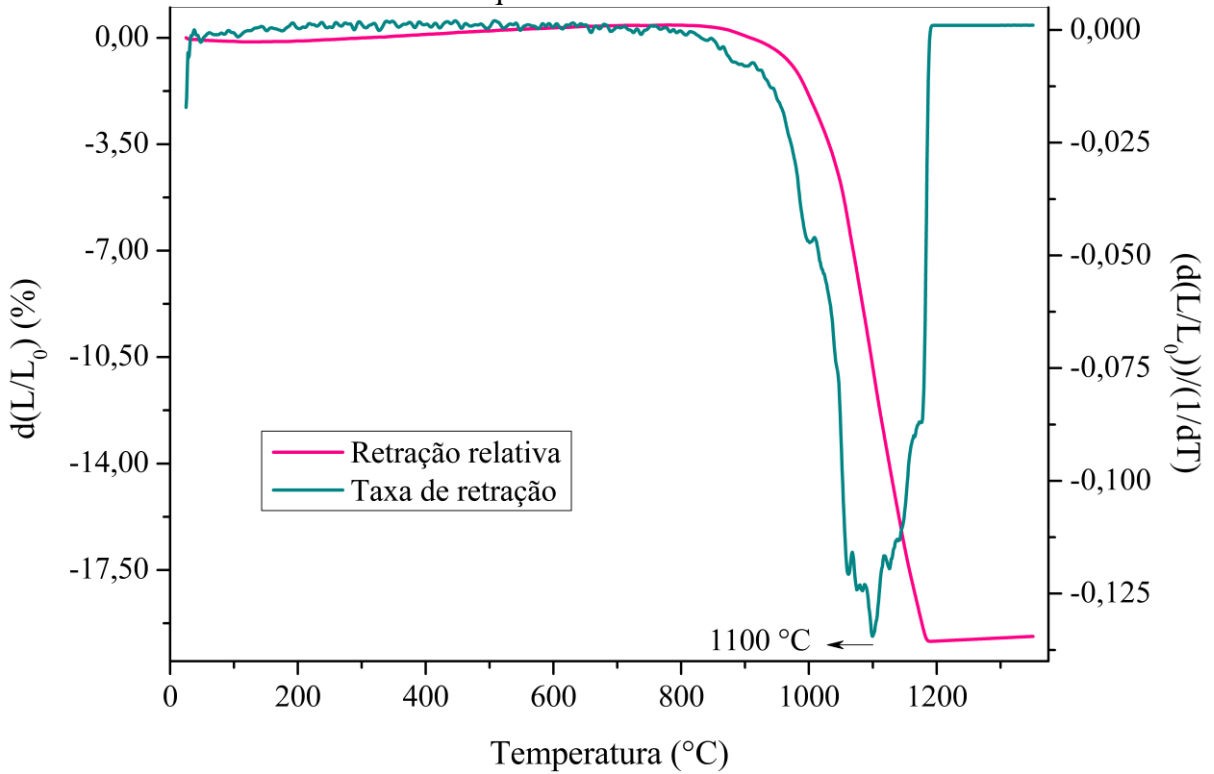
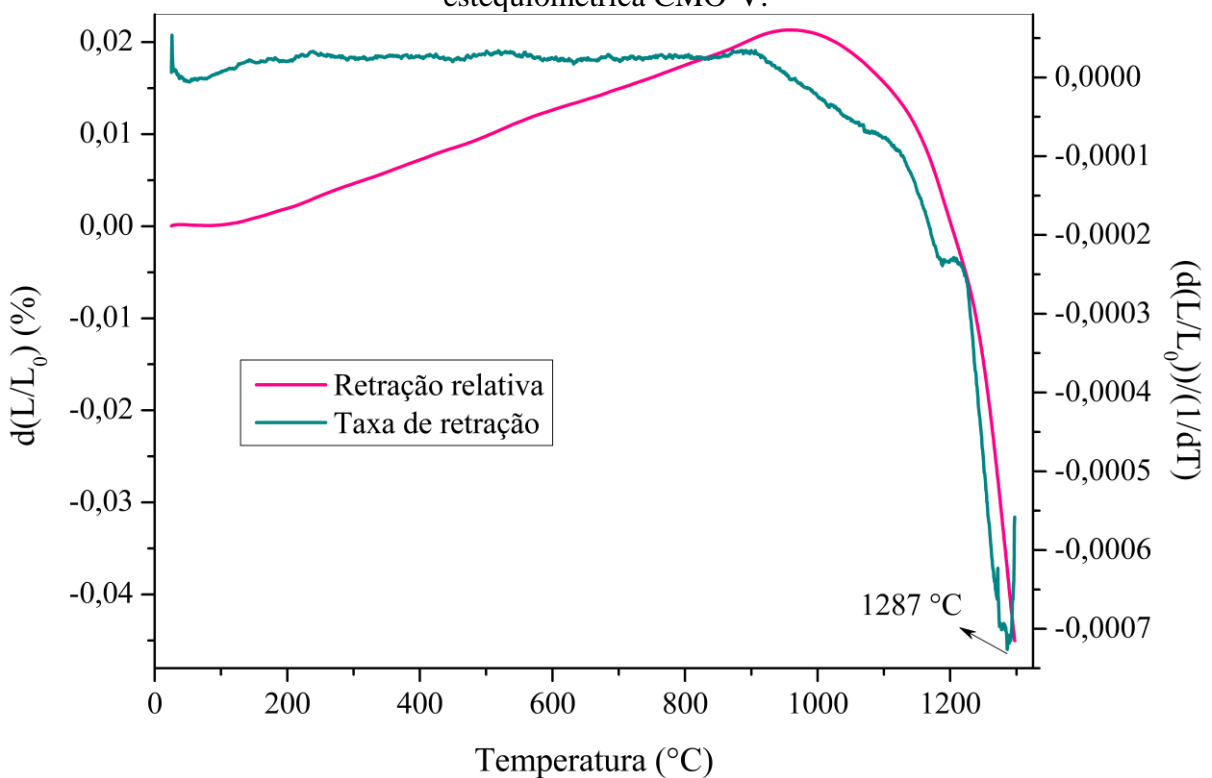


Figura 50: Retração relativa e taxa de retração, em função da temperatura, para a composição estequiométrica CMO-La.



Em adição, a Figura 51 exibe as curvas referentes às análises por dilatometria para a composição estequiométrica CMO-V. Da temperatura ambiente até aproximadamente de 1100 °C, o material apresenta uma expansão relativa significativa. A partir dessa temperatura, a retração relativa passa a ser acentuada e, desse modo, para a taxa de retração para a amostra de CMO-V, verifica-se que seu máximo valor é observado em 1287 °C, temperatura pouco maior que a obtida para a amostra de CMO. Assim, fica evidente que a dopagem com vanádio apresentou efeito pouco expressivo para esse parâmetro.

Figura 51: Retração relativa e taxa de retração, em função da temperatura, para a composição estequiométrica CMO-V.



Fonte: Autor.

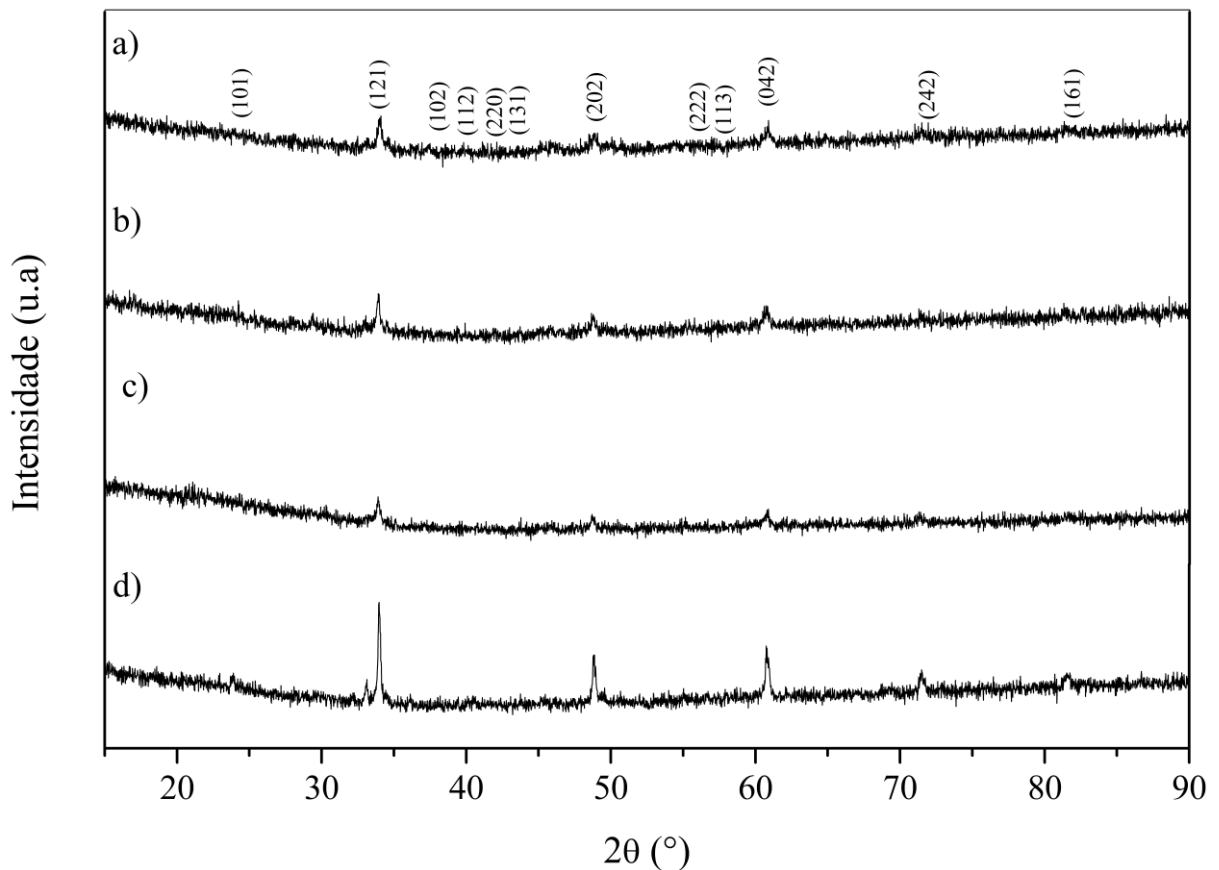
Portanto, por meio do aferido nas Figuras 49, 50 e 51, a partir das derivadas das curvas de retração relativa, foram determinadas, como temperaturas de sinterização ideal, as temperaturas de máxima taxa de retração, sendo elas de 1270 °C, 1100 °C e 1287 °C para as composições CMO, CMO-La e CMO-V, na devida ordem. Entretanto, almejando-se maiores densidades relativas após a sinterização, bem como uma faixa de temperaturas de sinterização padronizada, utilizou-se como temperaturas de sinterização, para as três composições, 1300 °C, 1200 °C e 1300 °C, respectivamente.

5.4. Evolução estrutural e microestrutural, no processo de sinterização, das cerâmicas de CaMnO_3 em função da temperatura

A Figura 52 apresenta os difratogramas das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas, sem tempo de patamar, nas temperaturas de 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1100 °C. Nota-se que a fase cristalina CaMnO_3 é predominante e, por meio do refinamento no aplicativo *X'Pert High Score Plus*, baseando-se no método de *Rietveld* [126], única, para todas as cerâmicas.

Ainda baseando-se no refinamento, obteve-se os valores médios dos parâmetros de rede para as cerâmicas de CMO sinterizadas, em distintas temperaturas. A partir desses valores, determinou-se a densidade teórica calculada (*DTC*), por meio da Equação 18, para cada cerâmica. Esses resultados estão organizados na Tabela 8.

Figura 52: Difratogramas das cerâmicas de CMO sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.



Fonte: Autor.

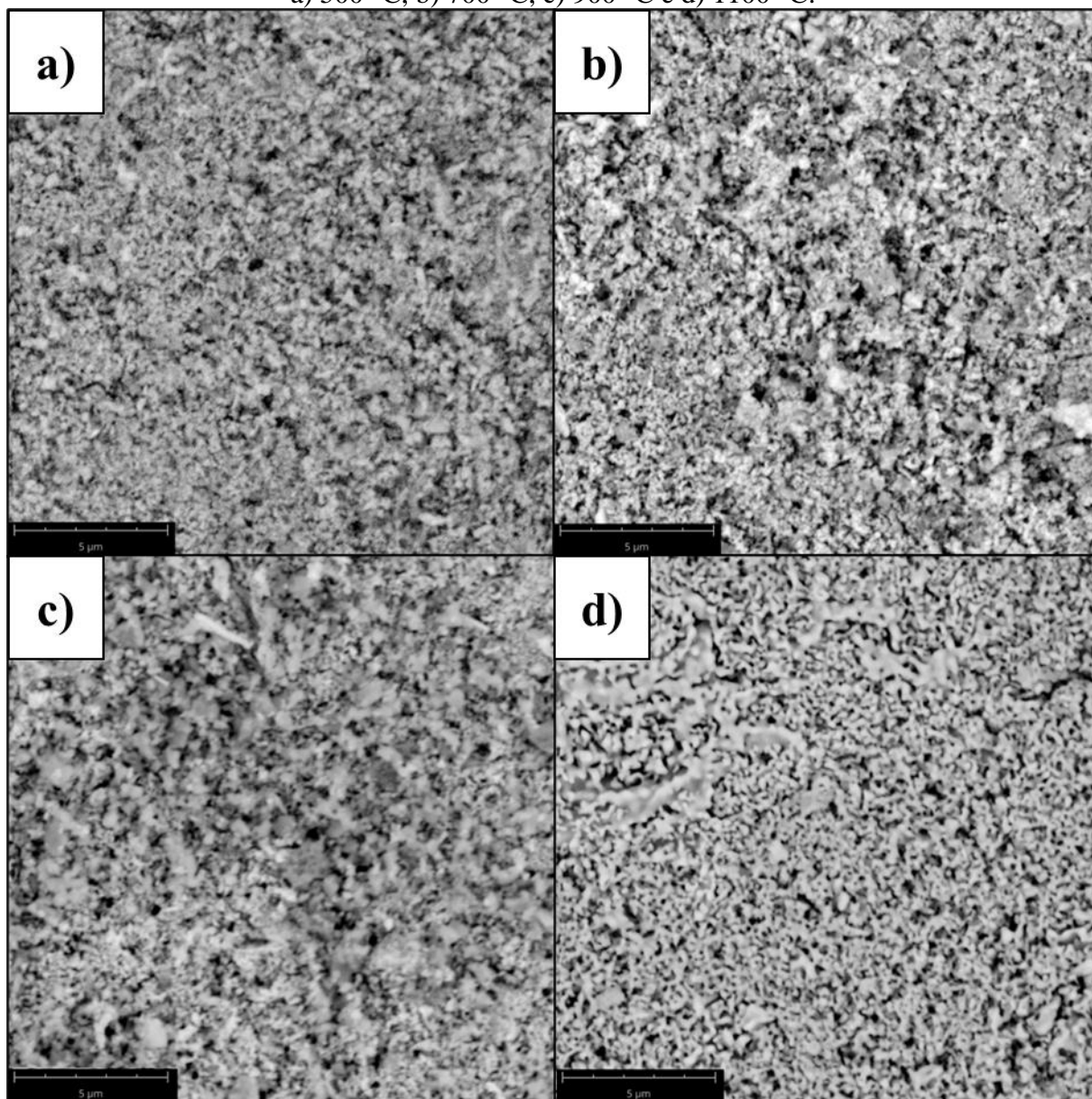
Tabela 8: Parâmetros de rede e densidade teórica calculada (*DTC*) das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas em distintas temperaturas.

Temperatura de sinterização (°C)	Parâmetros de rede			<i>DTC</i> (g/cm ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
500	5,343(7)	7,452(3)	5,253(1)	4,541
700	5,348(4)	7,458(3)	5,256(1)	4,531
900	5,352(0)	7,455(7)	5,252(4)	4,532
1100	5,271(7)	7,432(8)	5,260(9)	4,608

Fonte: Autor.

Na Figura 53 estão apresentadas as micrografias de superfície das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas, sem tempo de patamar, em temperaturas entre 500 °C a 1100 °C. Pode-se aferir, por meio da observação das micrografias, as quais apresentam a mesma ampliação (15000×), que houve um aumento discreto do tamanho médio de grão com os acréscimos da temperatura de sinterização. Por meio do método de *Jeffries* [128], para as cerâmicas de CMO, determinou-se os tamanhos médios de grão como sendo de 34,9±4,7 nm, 37,8±2,9 nm, 45,7±3,2 nm e 45,5±1,0 nm para as amostras sinterizadas em 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1100 °C, respectivamente.

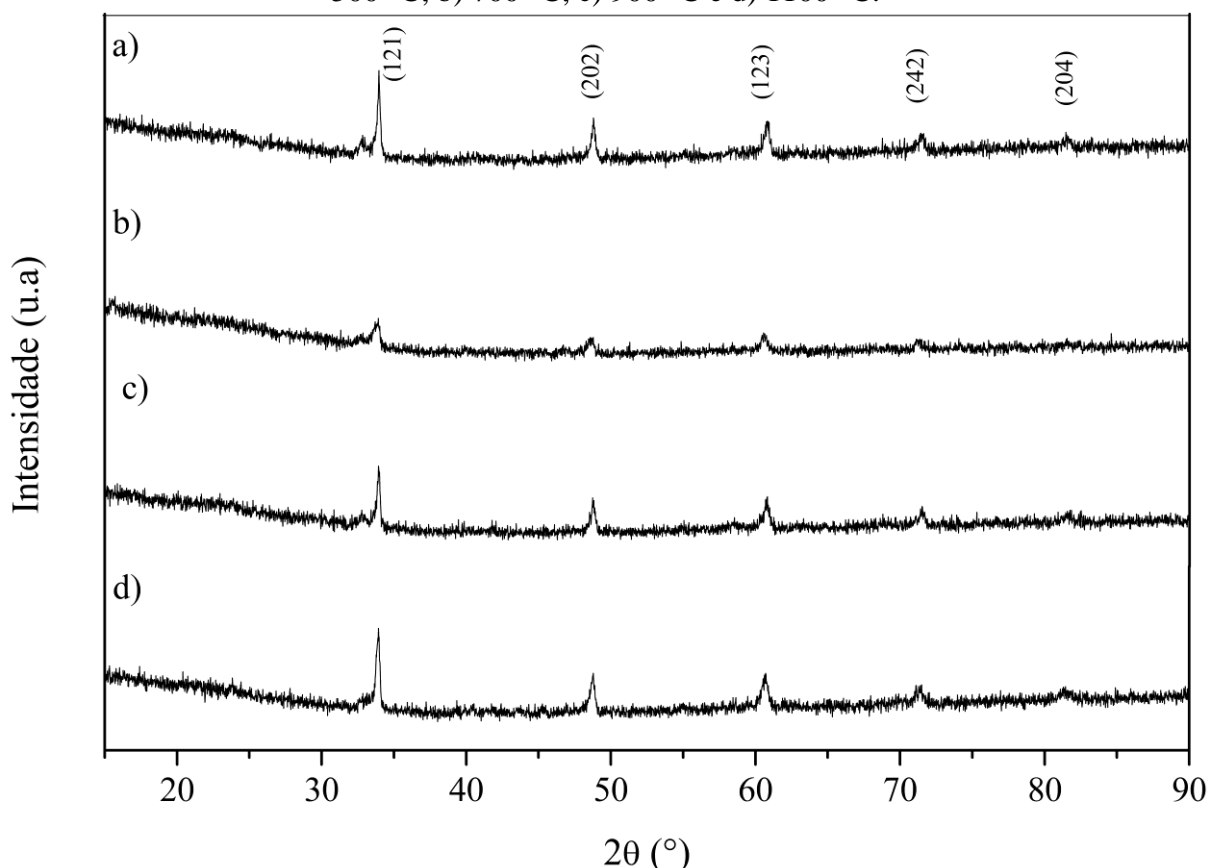
Figura 53: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.



Fonte: Autor.

Na Figura 54 estão apresentados os difratogramas das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em diferentes temperaturas. Não se observou a presença de fases secundárias para nenhuma das amostras, confirmando que a formação de cerâmicas monofásicas de $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ é um comportamento previsto pela literatura [76]. Baseando-se no refinamento pelo método de *Rietveld* [126], determinou-se os valores médios dos parâmetros de rede para as cerâmicas de CMO-La sinterizadas. A partir de tais valores, determinou-se a densidade teórica calculada (*DTC*), por meio da Equação 18, para cada cerâmica, sendo esses valores apresentados na Tabela 9.

Figura 54: Difratogramas das cerâmicas de CMO-La sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.



Fonte: Autor.

Tabela 9: Parâmetros de rede e densidade teórica calculada (*DTC*) das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em distintas temperaturas.

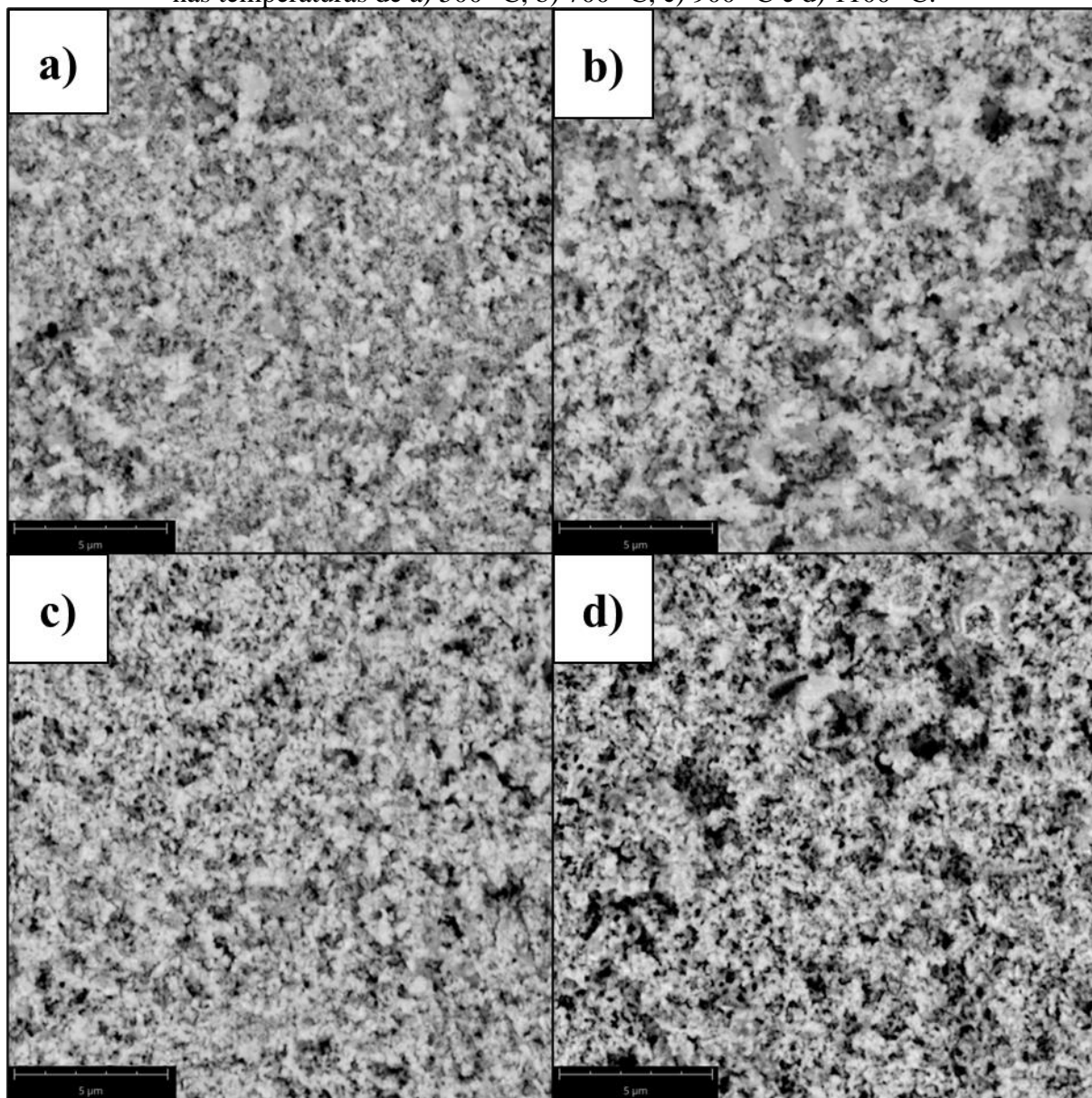
Temperatura de sinterização (°C)	Parâmetros de rede			<i>DTC</i> (g/cm ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
500	5,355(3)	7,503(9)	5,230(8)	4,831
700	5,524(1)	7,279(7)	5,304(6)	4,761
900	5,316(1)	7,451(7)	5,238(2)	4,894
1100	5,350(9)	7,450(0)	5,244(5)	4,857

Fonte: Autor.

A Figura 55 exibe as micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas, sem tempo de patamar, em distintas temperaturas. Nota-se, por meio da observação das micrografias, que com o aumento da temperatura de sinterização houve um aumento discreto do tamanho médio de grão. Por meio do método de *Jeffries* [128], determinou-se os tamanhos médios de grão como sendo de $26,3\pm 3,5$ nm, $28,0\pm 0,7$ nm, $25,1\pm 0,7$ nm e

35,6±4,8 nm para as amostras de CMO-La sinterizadas em 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1100 °C, respectivamente. Tais valores são ligeiramente menores que os obtidos para as cerâmicas de CMO, atestando o efeito do dopante nos coeficientes difusionais [138].

Figura 55: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-La sinterizadas parcialmente nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.

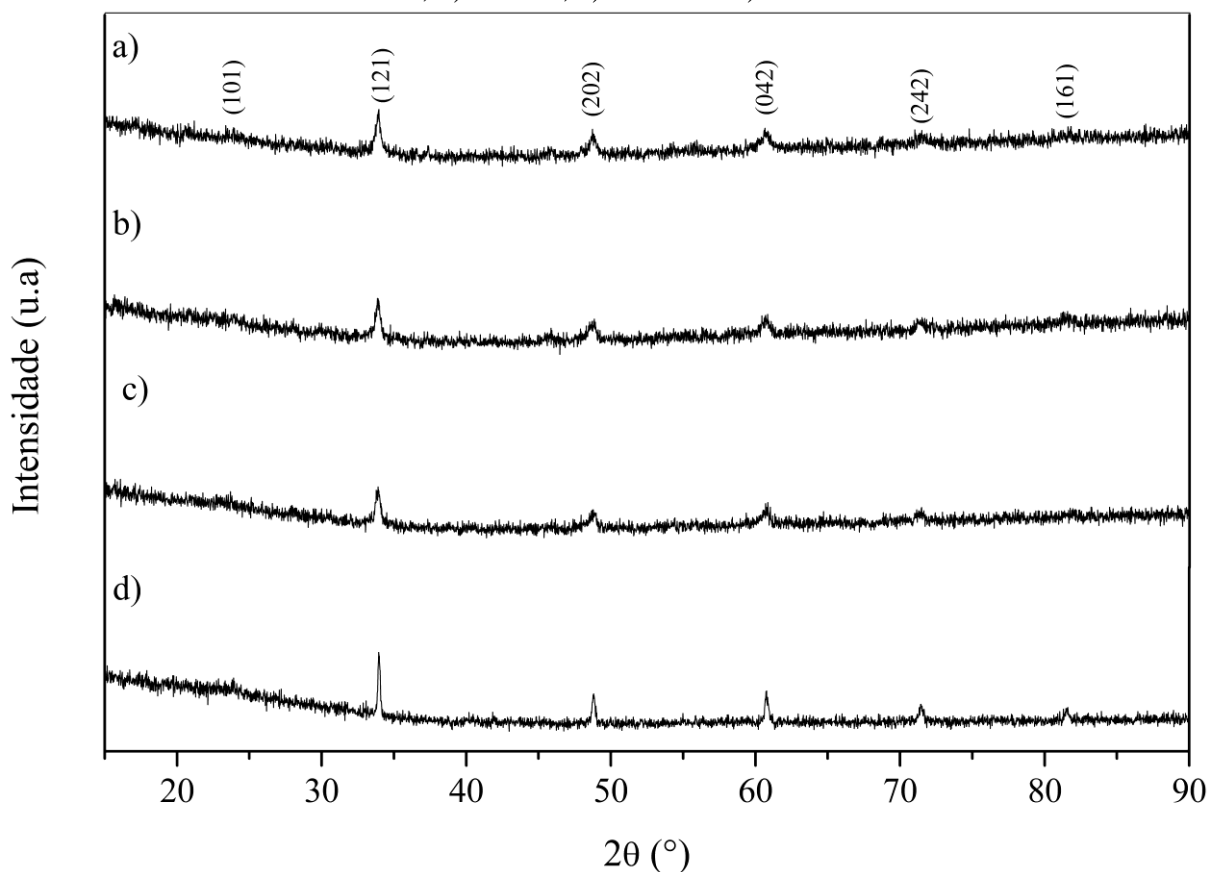


Fonte: Autor.

A Figura 56 apresenta os difratogramas das cerâmicas de composição estequiométrica CMO-V sinterizadas, em distintas temperaturas, por micro-ondas. Outra vez, aferiu-se cerâmicas monofásicas, sendo a única fase presente a $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$. Os parâmetros de rede,

obtidos por meio do refinamento, baseando-se no método de Rietveld [126], bem como as *DTC*, calculadas por meio da Equação 18, estão apresentados na Tabela 10.

Figura 56: Difratomogramas das cerâmicas de CMO-V sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.



Fonte: Autor.

Tabela 10: Parâmetros de rede e densidade teórica calculada (*DTC*) das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas em distintas temperaturas.

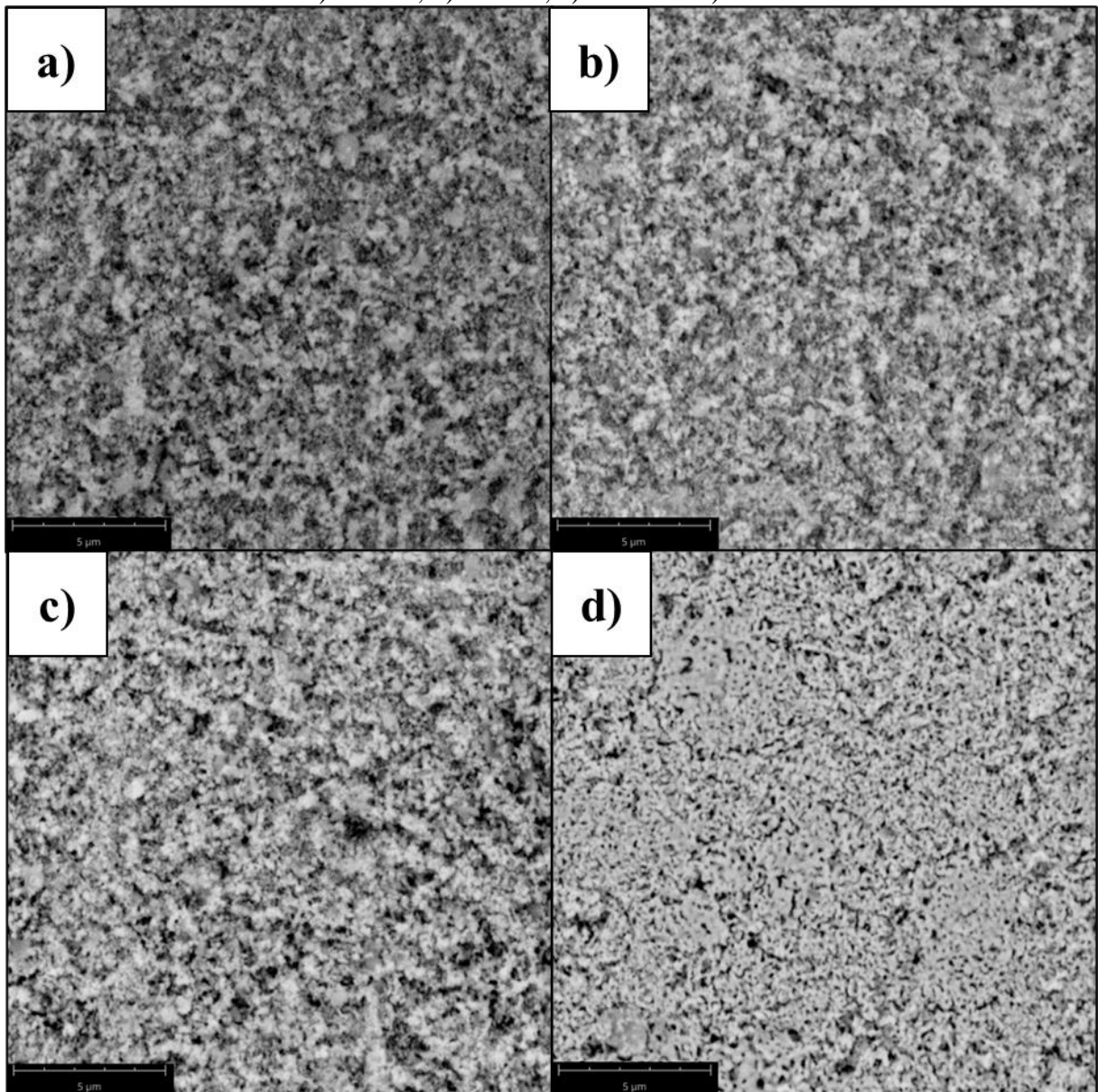
Temperatura de sinterização (°C)	Parâmetros de rede			<i>DTC</i> (g/cm ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
500	5,426(5)	7,435(8)	5,198(3)	4,524
700	5,347(9)	7,458(8)	5,258(1)	4,524
900	5,353(6)	7,446(2)	5,240(5)	4,542
1100	5,312(9)	7,435(5)	5,232(3)	4,591

Fonte: Autor.

Ademais, a Figura 57 exhibe as micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas, sem tempo de patamar, em distintas temperaturas. Nota-se,

novamente, um ligeiro aumento do tamanho médio de grão em função do aumento da temperatura de sinterização. Determinou-se os tamanhos médios de grão como sendo de $32,2 \pm 1,4$ nm, $27,3 \pm 3,3$ nm, $32,7 \pm 3,2$ nm e $34,1 \pm 8,0$ nm para as amostras de CMO-V sinterizadas em 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1100 °C, respectivamente. Outra vez, afere-se o efeito do íon dopante nos coeficientes difusionais [138], uma vez que os valores de tamanho médio de grão são pouco inferiores que os das cerâmicas de composição pura.

Figura 57: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-V sinterizadas nas temperaturas de a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C e d) 1100 °C.



Fonte: Autor.

Ainda, calculou-se os valores de densidade geométrica (DG) e de densidade geométrica relativa (DG_r), baseando-se nas densidades teóricas, para as cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V sinterizadas, por micro-ondas, em temperaturas entre 500 °C e 1100 °C. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 11. Observa-se que, à exceção da cerâmica de CMO-V sinterizada em 1100 °C, os valores de densidade não sofreram alterações significativas com o aumento da temperatura de sinterização.

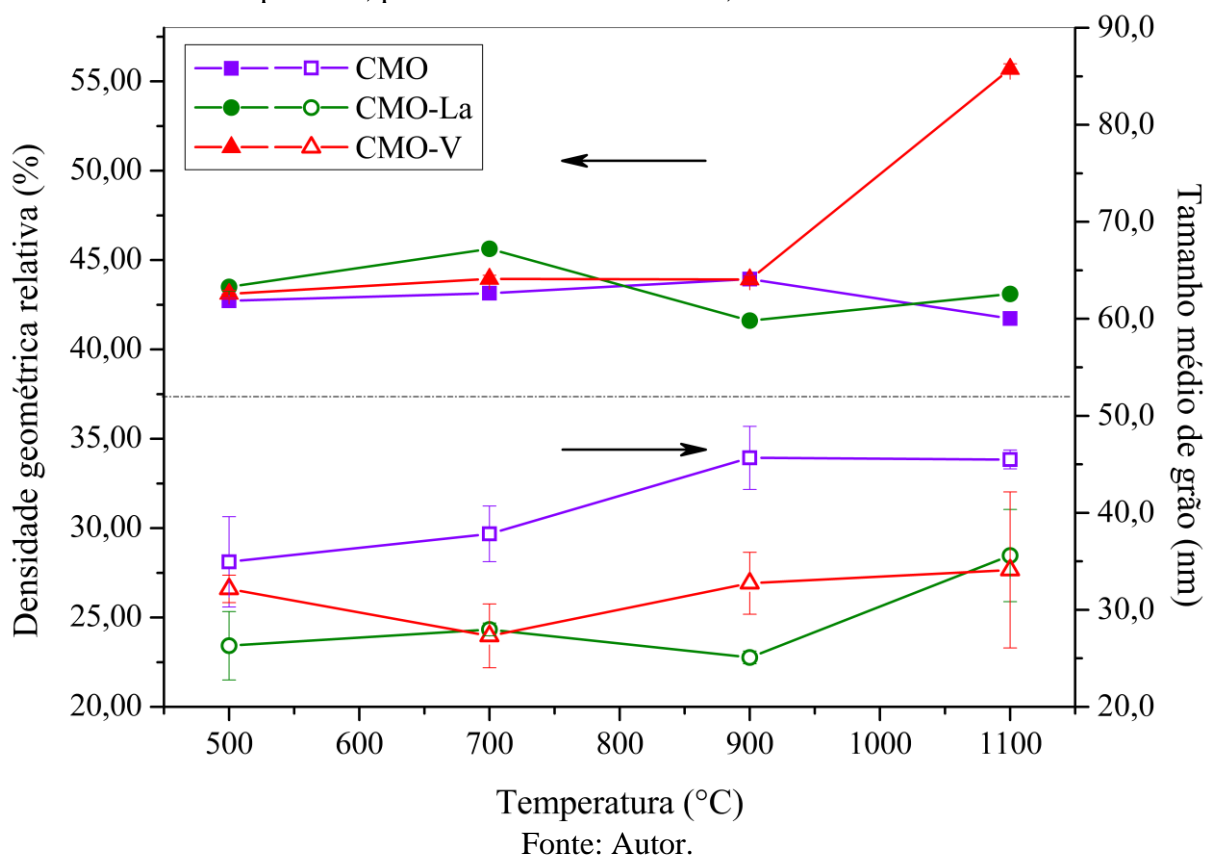
Tabela 11: Densidade geométrica (DG) e densidade geométrica relativa (DG_r) das cerâmicas de CMO, CMO-La, CMO-V sinterizadas em temperaturas de 500 °C a 1100 °C.

Composição estequiométrica	Temperatura de sinterização (°C)	DG (g/cm³)	DG_r (%)
CMO	500	1,94 ± 0,18	42,7
	700	1,96 ± 0,19	43,2
	900	1,99 ± 0,20	43,9
	1100	1,92 ± 0,18	41,7
CMO-La	500	2,10 ± 0,22	43,5
	700	2,17 ± 0,23	45,6
	900	2,04 ± 0,20	41,6
	1100	2,09 ± 0,21	43,1
CMO-V	500	1,95 ± 0,19	43,1
	700	1,99 ± 0,20	44,0
	900	2,00 ± 0,19	43,9
	1100	2,56 ± 0,28	55,7

Fonte: Autor.

A Figura 58 apresenta o comportamento do tamanho médio de grão e da densidade geométrica relativa das cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V em função da temperatura de sinterização. Verifica-se que os valores de densidade geométrica e de tamanho médio de grão apresentaram-se como praticamente invariantes com o aumento da temperatura de sinterização na faixa analisada (500 °C – 1100 °C), indicando que mecanismos difusionais que favorecem a densificação e o crescimento de grão, que são termicamente ativados [29,30], são de fato efetivos em temperaturas superiores à 1100 °C, para cerâmicas das três composições estequiométricas produzidas nesse trabalho.

Figura 58: Tamanho médio de grão e densidade geométrica relativa, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V.



5.5. Caracterizações estruturais, microestruturais e físicas das cerâmicas de CaMnO_3

Neste tópico, serão abordadas as caracterizações estruturais, baseadas na difratometria de raios X, as caracterizações microestruturais, oriundas da microscopia eletrônica de varredura, as semiquantificações químicas, provenientes da espectroscopia de energia dispersiva, e as caracterizações físicas, realizadas por meio da determinação das densidades e porosidades, das cerâmicas de CaMnO_3 pura e dopadas, com lantânio ou vanádio, sinterizadas por micro-ondas, em distintos tempos de patamar.

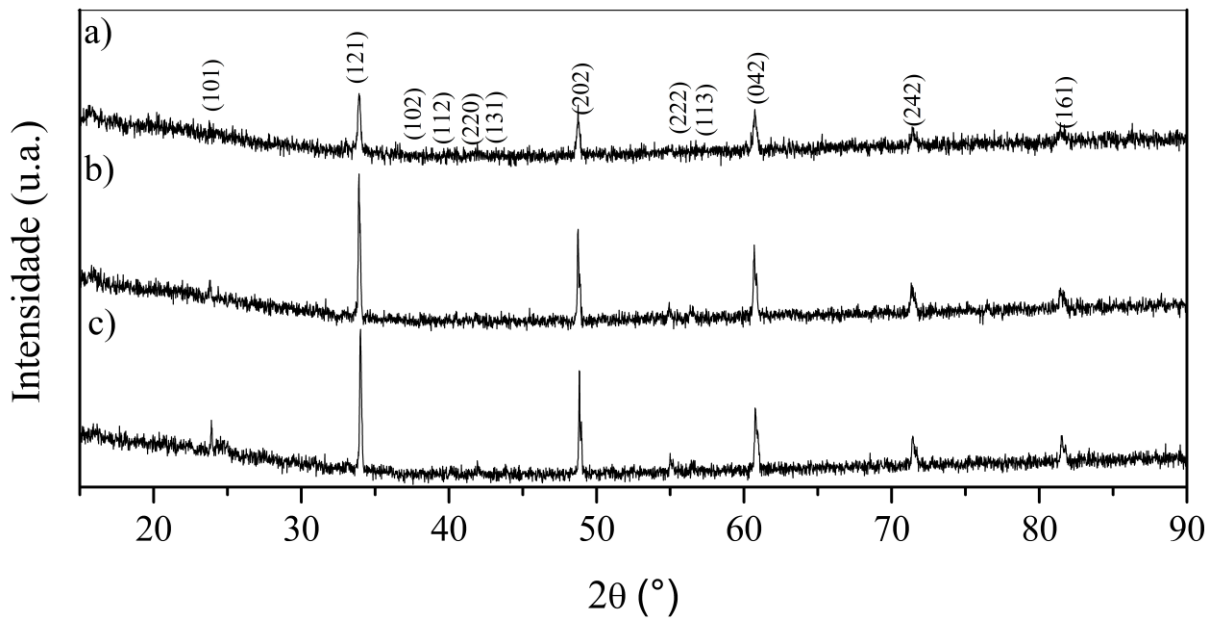
5.5.1. Difratometria de raios X

Na Figura 59 encontram-se exibidos os difratogramas das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar. Averigua-se que a fase cristalina CaMnO_3 é predominante, pois, visto o erro do difratômetro utilizado, não se observou a presença de fases secundárias para nenhuma das amostras.

Por meio do refinamento no aplicativo *X'Pert High Score Plus*, baseando-se no método de *Rietveld* [126], obteve-se os valores médios dos parâmetros de rede das cerâmicas de CMO sinterizadas, em distintos tempos de patamar, por micro-ondas. Assim, a partir desses valores, determinou-se a densidade teórica calculada (*DTC*), por meio da Equação 18, para cada cerâmica. Aliás, também se determinou a ortorrômbicidade (*Or*) das cerâmicas, parâmetro que indica a distorção ortorrômbica da estrutura cristalina do material [20], a qual pode ser calculada pela Equação 34, na qual *a* e *c* são os parâmetros de rede nas direções *x* e *z*, respectivamente. Tais resultados estão organizados na Tabela 12.

$$Or = \frac{a - c}{a + c} \quad (34)$$

Figura 59: DRX das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.



Fonte: Autor.

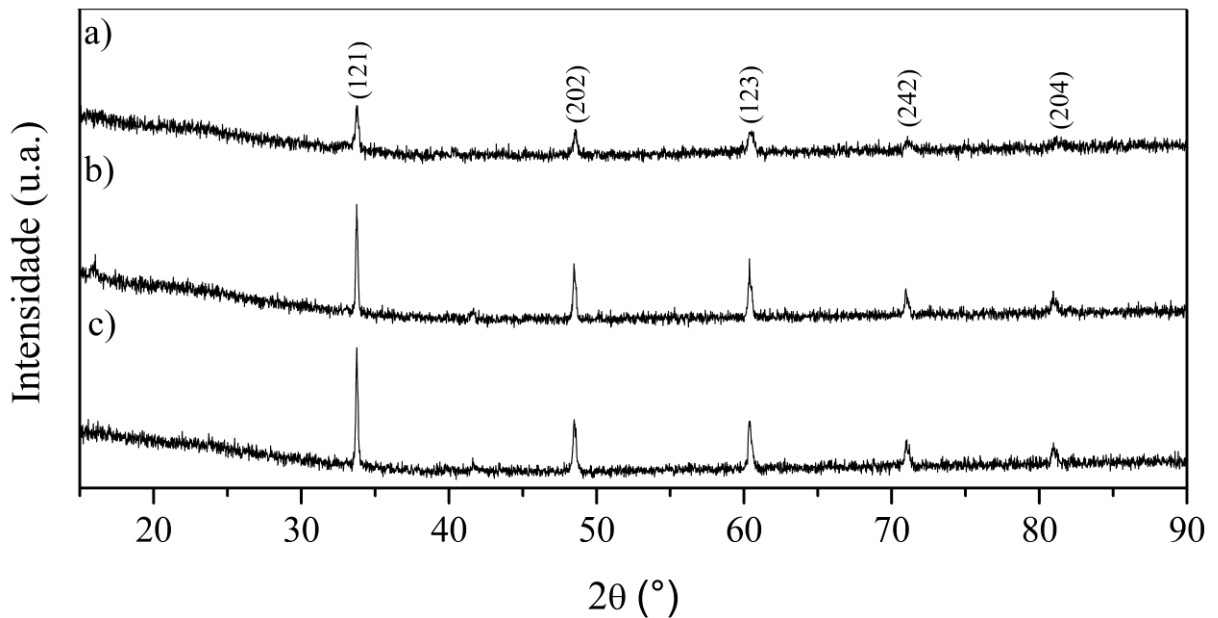
Tabela 12: Parâmetros de rede, ortorrombicidade (*Or*) e densidade teórica calculada (*DTC*) das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Parâmetros de rede			<i>Or</i> (%)	<i>DTC</i> (g/cm ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		
CMO-0 min	5,370(2)	7,394(8)	5,335(6)	0,32	4,483
CMO-15 min	5,282(8)	7,462(3)	5,271(5)	0,11	4,571
CMO-30 min	5,282(3)	7,464(3)	5,272(4)	0,09	4,569

Fonte: Autor.

Na Figura 60 estão apresentados os difratogramas das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar. Novamente, não se observou a presença de fases secundárias para nenhuma das amostras, bem como a fase $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ apresentou-se como predominante, uma vez que cátions estáveis como La^{3+} favorecem a formação da perovskita termoelétrica [12], em detrimento de outras fases do sistema CaO-MnO_x . A formação de cerâmicas monofásicas de CMO-La já algo esperado pela literatura, sendo este fenômeno já registrado por Kim *et al.* (2020) [76].

Figura 60: DRX das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.



Fonte: Autor.

A Tabela 13 apresenta os resultados do refinamento, baseado no método de *Rietveld*, bem como seus resultados indiretos (*DTC* e *Or*) para as cerâmicas de CMO-La sinterizadas, em distintos tempos de patamar, por micro-ondas.

Tabela 13: Parâmetros de rede, ortorrombicidade (*Or*) e densidade teórica calculada (*DTC*) das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.

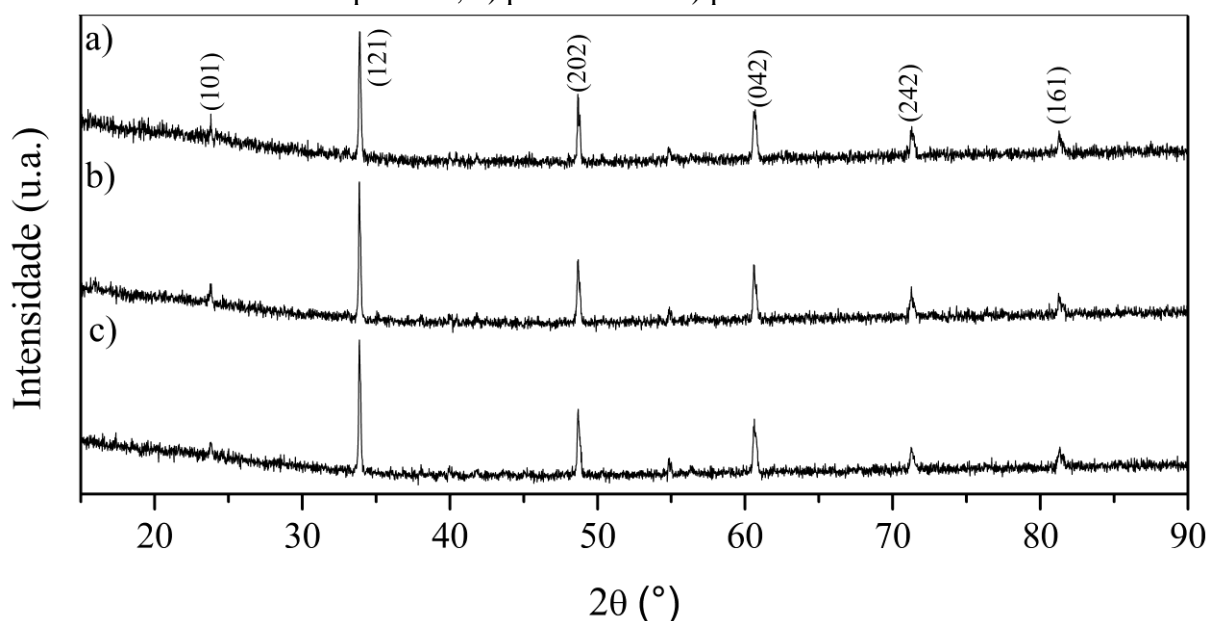
Cerâmica	Parâmetros de rede			<i>Or</i> (%)	<i>DTC</i> (g/cm ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		
CMO-La-0min	5,301(5)	7,374(5)	5,288(2)	0,13	4,912
CMO-La-15min	5,336(5)	7,472(8)	5,298(4)	0,36	4,806
CMO-La-30min	5,329(2)	7,497(8)	5,309(9)	0,18	4,787

Fonte: Autor.

Comparando-se a Tabela 13 com a Tabela 12, verifica-se maiores valores de densidade teórica para as cerâmicas de CMO-La que para as de CMO, em virtude da substituição parcial do íon de menor peso atômico (Ca²⁺) por um íon de maior peso atômico (La³⁺), uma vez que a variação do volume de célula unitária é pequena. Ademais, nota-se que os valores de ortorrombicidade, para as cerâmicas dopadas, são maiores, o que pode estar relacionada com o aumento da razão Mn³⁺/Mn⁴⁺, isto é, estar relacionado a mudança da valência média dos cátions de manganês [20,37].

Na Figura 61 estão apresentados os difratogramas das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar. Não se observou a presença de fases secundárias para nenhuma das amostras e, assim, a única fase presente é a CaMn_{0,96}V_{0,04}O₃.

Figura 61: DRX das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.



Fonte: Autor.

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados do refinamento, baseado no método de *Rietveld*, bem como seus resultados indiretos (*DTC* e *Or*) para as cerâmicas de CMO-V sinterizadas, em distintos tempos de patamar, por micro-ondas.

Tabela 14: Parâmetros de rede, ortorrombicidade (*Or*) e densidade teórica calculada (*DTC*) das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Parâmetros de rede			<i>Or</i> (%)	<i>DTC</i> (g/cm ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		
CMO-0 min	5,294(1)	7,480(9)	5,277(2)	0,16	4,540
CMO-15 min	5,295(0)	7,471(5)	5,285(2)	0,09	4,538
CMO-30 min	5,288(9)	7,478(9)	5,277(8)	0,11	4,545

Fonte: Autor.

Em relação a composição CMO-V, nota-se que os valores de *DT* são menores quando comparados à composição CMO, pois os íons V⁵⁺ apresentam menor peso atômico e raio iônico que os íons Mn³⁺ e Mn⁴⁺. Ainda, os valores de *Or* são muito similares aos das cerâmicas da composição pura, fato esse justificado pelo pouco teor de dopante na composição estequiométrica CMO-V.

5.5.2. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Nesta seção, os valores de tamanho médio de grão das cerâmicas de CMO e CMO-V foram determinados pelo método de *Jeffries* [128], utilizando-se das micrografias obtidas por MEV.

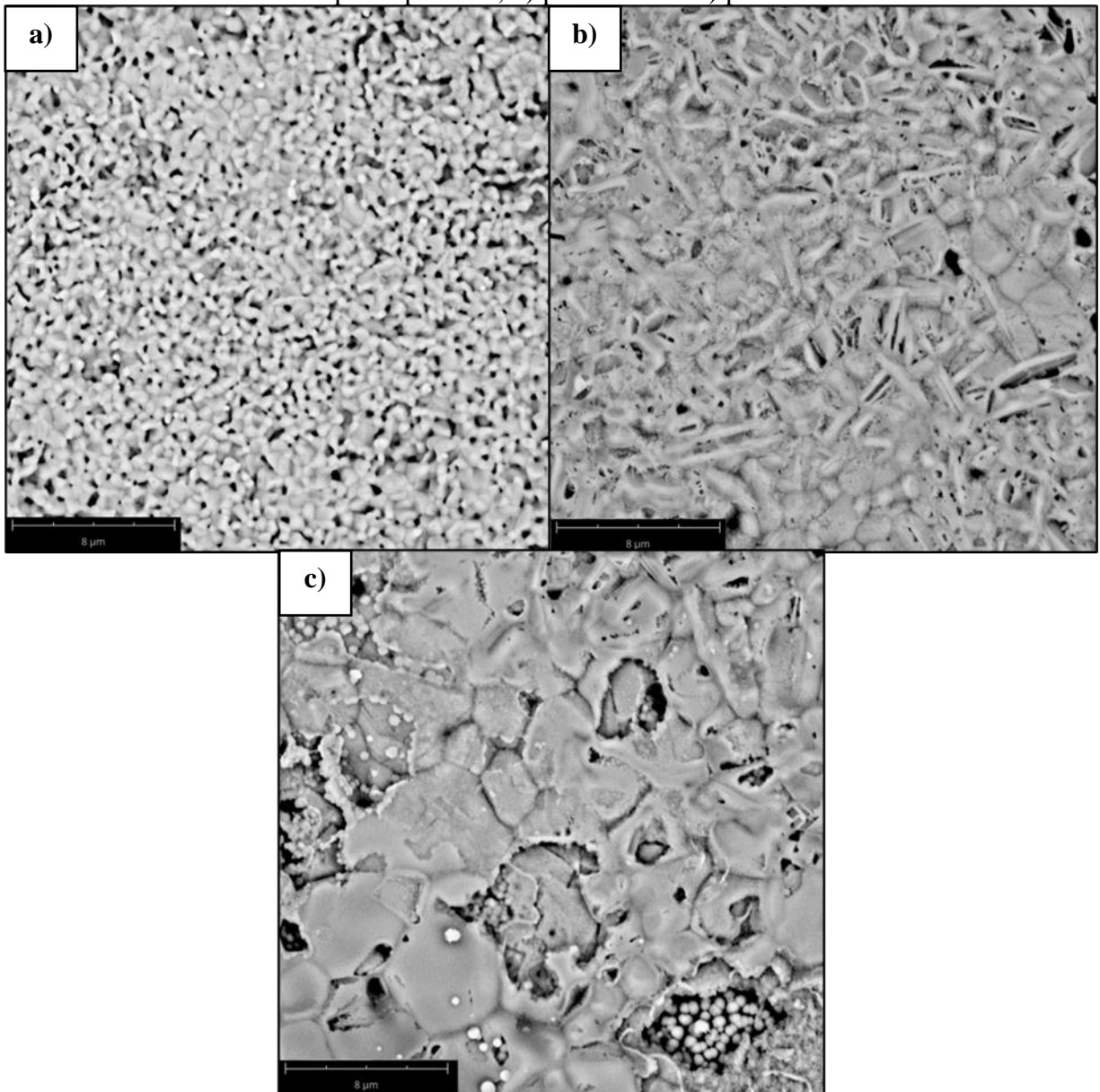
Na Figura 62 estão apresentadas as micrografias de superfície das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas nos distintos tempos de patamar (0, 15 e 30 min), a 1300 °C. Pode-se notar, por meio da observação das micrografias, as quais apresentam a mesma ampliação, que o tamanho médio de grão aumentou com os acréscimos de tempo de sinterização, modificando assim a microestrutura: a área de contornos de grão e a fração de porosidade aberta e/ou fechada. Ademais, nota-se que a porosidade diminuiu do tempo de sinterização de 0 min para 15 min e, posteriormente, há um aumento para o tempo de sinterização de 30 min.

Para as cerâmicas de CMO, determinou-se os tamanhos médios de grão como sendo de $0,46\pm 0,16\ \mu\text{m}$, $1,98\pm 0,77\ \mu\text{m}$ e $3,03\pm 0,27\ \mu\text{m}$ para as amostras CMO-0min, CMO-15min e CMO-30min, na devida ordem. *Torres et al.* (2022) obteve valor de tamanho médio de grão de $1,72\pm 1,13\ \mu\text{m}$ para cerâmicas de CMO sinterizadas por 3 h em forno resistivo convencional, por pó sintetizado pelo método de *Pechini* modificado [25], valor próximo ao da cerâmica sinterizada por 15 min produzida nesse trabalho.

Em contrapartida, o valor determinado para a cerâmica sinterizada por 30 min, nessa dissertação, foi próximo ao encontrado por *Torres et al.* (2021) para cerâmicas de CMO, sinterizadas por 3 h em forno convencional e utilizando pó sintetizado por reação no estado sólido [24]. Assim, os valores atingidos nesse trabalho são próximos condizentes aos relatados na literatura para cerâmicas de CMO sintetizadas por método químico (de 1 a 5 μm) [13].

Aliás, afere-se, para as cerâmicas de CMO-15min e CMO-30min, além dos grãos de morfologia equiaxial, grão com morfologia distintas, no formato de placas, os quais podem estar relacionados à uma possível distinta razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ nesse grãos, a qual pode ter induzido seu crescimento diferenciado, uma vez que a presença de elétrons 3d nos orbitais e_g em cada sítio ocupado por Mn^{3+} pode suprimir o caráter antiferromagnético da manganita de cálcio, gerando um fraco comportamento ferrimagnético [60]. Ou ainda, esse fenômeno pode estar relacionado ao efeito micro-ondas, o qual pode ocasionar fluxos de vacância induzidos por micro-ondas direcionados, os quais resultam em transporte de massa macroscópico direcional [117].

Figura 62: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas, a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.



Fonte: Autor.

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 de CMO, conforme mostrado na Tabela 15. Pode-se observar que a proporção de Ca e Mn manteve-se em valores próximos a 1:1, sendo isso um outro indicativo da formação da fase CaMnO_3 . A semiquantificação de oxigênio foi desconsiderada, pois há o erro inerente da técnica para a quantificação de elementos leves.

Tabela 15: Semiquantificação atômica, por EDS, dos elementos presentes para as cerâmicas de CMO sinterizadas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Ca (%)	Mn (%)	Proporção obtida
CMO-0min	19,3	16,6	1:0,86
CMO-15min	27,1	26,1	1:0,96
CMO-30min	9,2	11,8	1:0,80

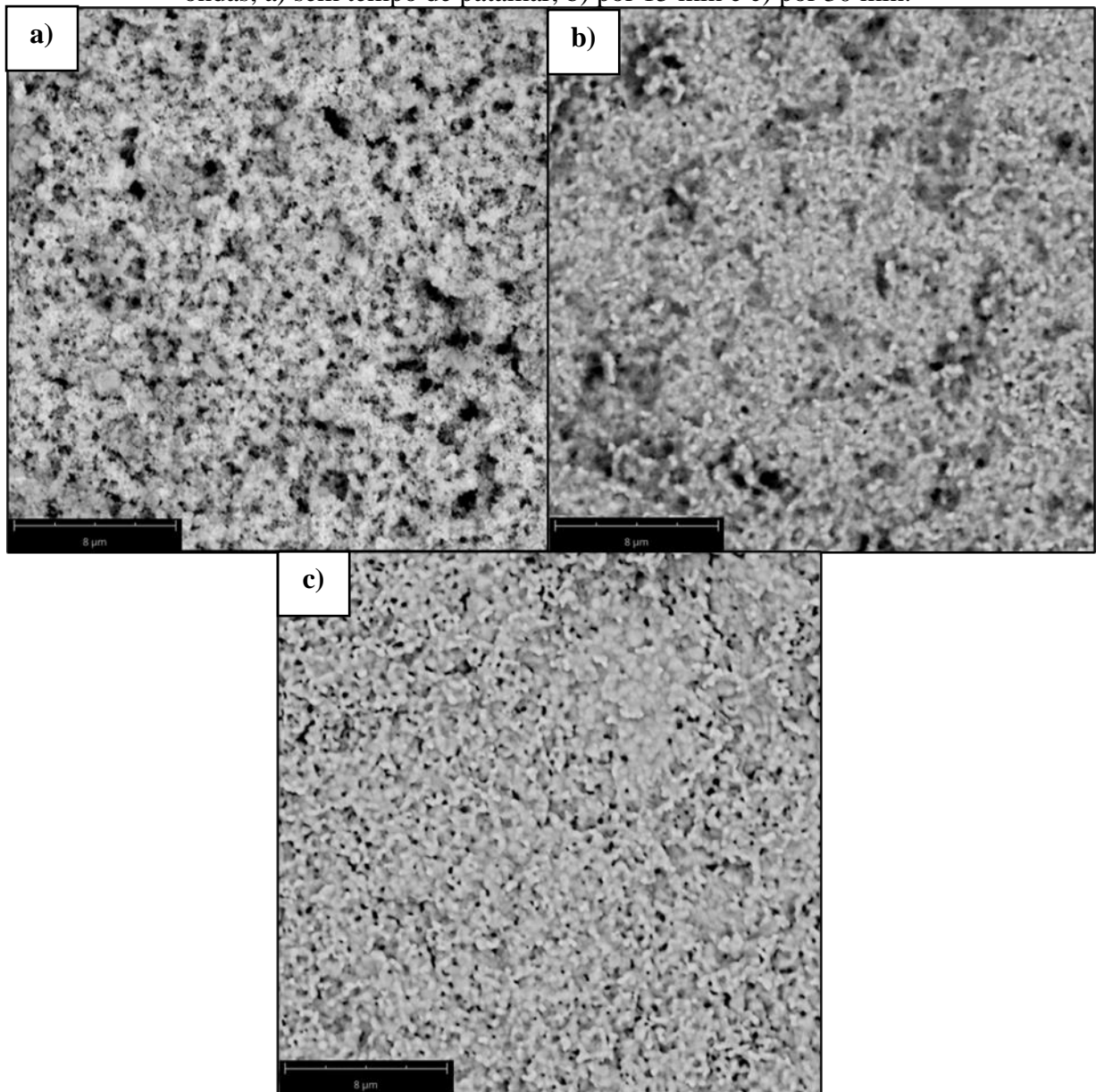
Fonte: Autor.

A Figura 63 exibe as micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em diferentes tempos de patamar, a 1200 °C. Afere-se que o tamanho médio de grão aumentou com os acréscimos de tempo de sinterização. Assim, para as cerâmicas de CMO-La, determinou-se os tamanhos médios de grão como sendo de $0,10 \pm 0,02 \mu\text{m}$, $0,19 \pm 0,02 \mu\text{m}$ e $0,21 \pm 0,01 \mu\text{m}$ para as amostras CMO-La-0min, CMO-La-15min e CMO-La-30min, na devida ordem.

Tais valores são ainda inferiores aos registrados na literatura para manganitas de lantânio-estrôncio dopadas com vanádio, os quais se encontram na ordem de 200 a 250 nm [142]. Ademais, o tamanho médio de grão reduzido, em relação às cerâmicas de CMO, é justificável pela dopagem com íons de La^{3+} , pois íons maiores dificultam a difusão e os mecanismos de crescimento de grão [91,138].

A semiquantificação de cada um dos elementos presentes em cada amostra de CMO-La, realizada por EDS, está apresentada na conforme mostrado na Tabela 16. Pode-se observar que a proporção de Ca, Mn e La manteve-se em valores próximos a 0,90:1:0,10, sendo isso um outro indicativo da formação da fase $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$.

Figura 63: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas, a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.



Fonte: Autor.

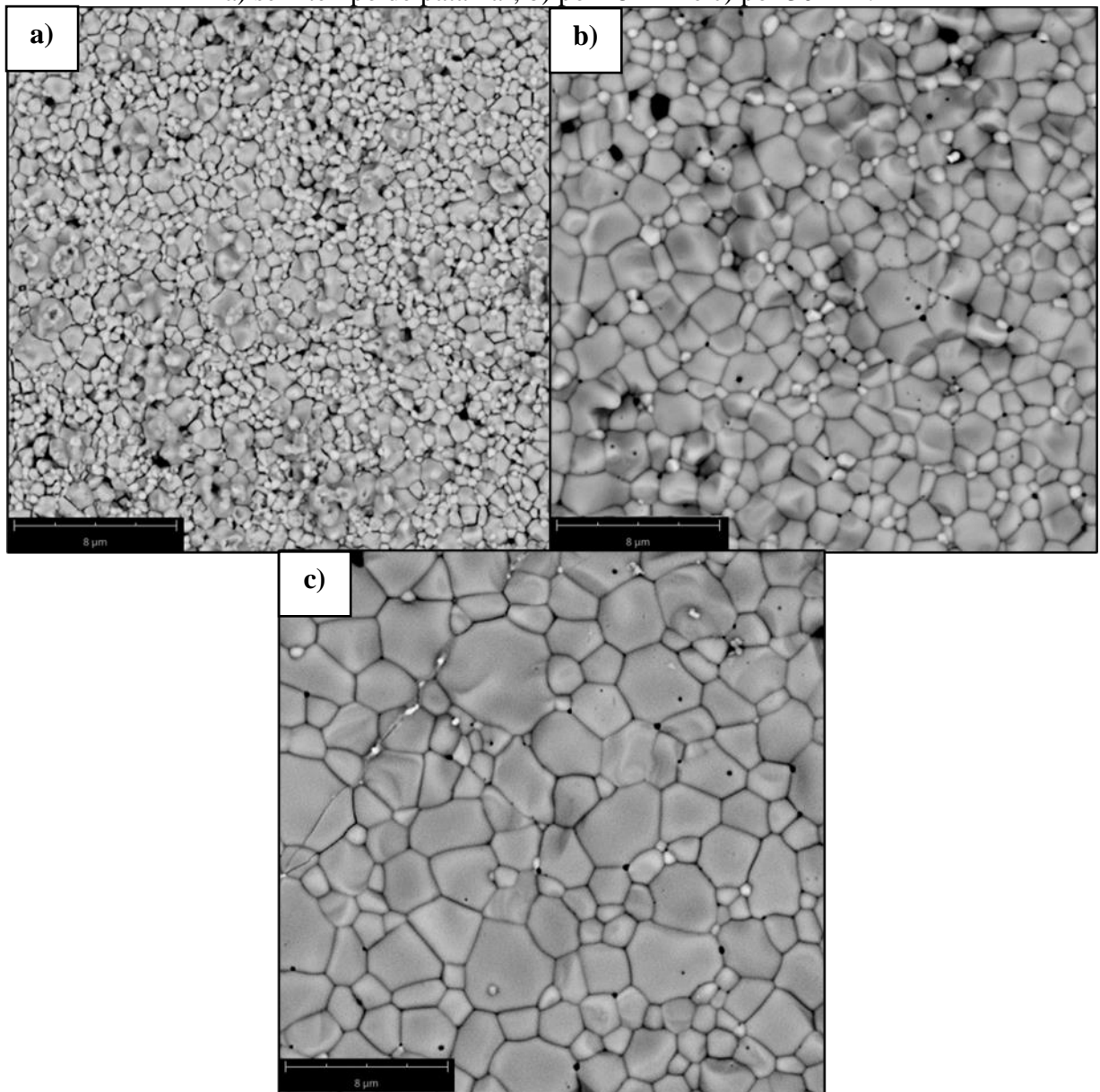
Tabela 16: Semiquantificação atômica, por EDS, dos elementos presentes para as cerâmicas de CMO-La sinterizadas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Ca (%)	Mn (%)	La (%)	Proporção obtida
CMO-La-0min	13,6	16,0	1,2	0,85:1:0,08
CMO-La-15min	10,6	10,7	1,2	0,99:1:0,11
CMO-La-30min	13,5	12,8	1,7	1,05:1:0,13

Fonte: Autor.

Na Figura 64 estão exibidas as micrografias de superfície das amostras de CMO-V sinterizadas por micro-ondas nos distintos tempos de patamar (0, 15 e 30 min), a 1300 °C. Pode-se notar, por meio da observação das micrografias, o tamanho médio de grão aumentou com o aumento do tempo de patamar de sinterização. Outrossim, verifica-se uma diminuição da quantidade de poros superficiais das cerâmicas com o aumento do tempo de sinterização.

Figura 64: Micrografias de superfície das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas, a) sem tempo de patamar, b) por 15 min e c) por 30 min.



Fonte: Autor.

Para as cerâmicas de CMO-V, determinou-se os tamanhos médios de grão como sendo de $0,49 \pm 0,05 \mu\text{m}$, $0,97 \pm 0,08 \mu\text{m}$ e $1,53 \pm 0,12 \mu\text{m}$ para as amostras CMO-V-0min, CMO-V-

15min e CMO-V-30min, na devida ordem. Novamente, o tamanho médio de grão reduzido, em relação às cerâmicas de composição estequiométrica CMO, é justificável pela dopagem, pois os íons de elemento dopante minimizam os mecanismos de crescimento de grão [91]. Na literatura, os valores de tamanho de grão obtidos para manganitas dopadas com vanádio na concentraram no intervalo médio de 5 a 6 μm [143], os quais são muito maiores que os obtidos nesse trabalho, com a sinterização por micro-ondas.

Os valores de tamanho médio de grão para as cerâmicas de CMO-V são inferiores aos obtidos por Torres (2018) para cerâmicas de manganita de cálcio dopadas no sítio B com Nb [77]. Por fim, averigua-se que os tamanhos de grão das cerâmicas de CMO-V são intermediários para os valores de CMO e CMO-La, fato justificável pela dopagem com menor teor molar.

A semiquantificação de cada um dos elementos presentes em cada amostra de CMO-V, realizada por EDS, está apresentada na conforme mostrado na Tabela 17. Pode-se observar que a proporção de Ca, Mn e V manteve-se em valores próximos a 1:0,96:0,04, sendo isso um outro indicativo da formação da fase $\text{CaLaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$.

Tabela 17: Semiquantificação atômica, por EDS, dos elementos presentes para as cerâmicas de CMO-V sinterizadas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Ca (%)	Mn (%)	V (%)	Proporção obtida
CMO-V-0min	14,1	12,7	0,8	1:0,90:0,06
CMO-V-15min	14,4	13,6	0,7	1:0,94:0,05
CMO-V-30min	14,5	12,6	0,6	1:0,87:0,04

Fonte: Autor.

5.5.3. Densidades e porosidades

Nesta seção, os valores de densidades relativas para cada uma das cerâmicas, de todas as composições estequiométricas sintetizadas, foram calculados com base nas densidades teóricas calculadas (*DTC*), as quais foram calculadas pela Equação 19 e estão apresentadas nas Tabelas 12, 13 e 14 para as composições CMO, CMO-La e CMO-V, na devida ordem.

Os valores de densidade geométrica, densidade aparente e suas respectivas densidades relativas, para as amostras de CMO sinterizadas por micro-ondas a 1300 °C, encontram-se na Tabela 18. Verifica-se que os valores de densidade relativa, para as cerâmicas de CMO, compreendem-se na faixa de 66 % a 93 %, os quais são próximos aos registrados na literatura [13,24,67,144].

Tabela 18: Densidades das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Densidades			
	DG (g/cm ³)	DG_r (%)	DA (g/cm ³)	DA_r (%)
CMO-0 min	2,977 ± 0,318	66,4	3,191 ± 0,003	71,2
CMO-15 min	3,761 ± 0,473	82,3	3,850 ± 0,005	84,2
CMO-30 min	4,227 ± 0,563	92,5	3,696 ± 0,004	80,9

Fonte: Autor.

Na Tabela 19 estão apresentados os valores de porosidades aparente (PA), fechada (PF) e total (PT) das cerâmicas de CMO sinterizadas. Afere-se que os valores de porosidade para as amostras sinterizadas por 15 min e 30 min em micro-ondas são próximos ao valor obtido por Torres *et al.* (2022) para cerâmicas de CMO sinterizadas em forno convencional, em um tempo de patamar de sinterização de 1 h [25].

Tabela 19: Porosidades das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Porosidades		
	PA (%)	PF (%)	PT (%)
CMO-0 min	27,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	28,6 ± 0,1
CMO-15 min	14,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	15,6 ± 0,1
CMO-30 min	10,6 ± 0,1	8,3 ± 0,1	18,9 ± 0,1

Fonte: Autor.

Na Tabela 20, encontram-se os valores de DG , DA e suas respectivas densidades relativas, para as amostras de CMO-La sinterizadas, em diferentes tempos de patamar, por micro-ondas a 1200 °C. Verifica-se que os valores de densidade relativa, para as cerâmicas de CMO-La, compreendem-se na faixa de 64 % a 92 %.

Tais valores obtidos para as densidades são ligeiramente menores que para as cerâmicas de manganita de cálcio pura, uma vez que a terra rara dopante dificulta a densificação do material, pois ela atua como supressora da difusão pelos contornos de grão [145]. Por outra vertente, os valores obtidos para as cerâmicas de CMO-La sinterizadas por 15 min e 30 min são condizentes aos determinados por Mishra & Bhattacharjee (2017) [37], isto é, também são superiores a 85 % da densidade teórica.

Tabela 20: Densidades das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Densidades			
	DG (g/cm ³)	DG_r (%)	DA (g/cm ³)	DA_r (%)
CMO-La-0 min	3,172 ± 0,380	64,6	3,081 ± 0,003	62,7
CMO-La-15 min	4,411 ± 0,577	91,8	4,361 ± 0,006	90,8
CMO-La-30 min	4,300 ± 0,538	89,8	4,244 ± 0,005	88,6

Fonte: Autor.

Na Tabela 21 estão apresentados os valores de porosidades das cerâmicas de CMO-La. Nota-se que os valores de porosidade para as amostras sinterizadas por 15 min e 30 min em micro-ondas são próximos aos valores obtidos por Kim *et al.* (2020) para cerâmicas de $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ produzidas por colagem de fita e por compactação à frio, os quais apresentaram valores de porosidade de, aproximadamente, 7 % e 10 %, respectivamente [76].

Tabela 21: Porosidades das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Porosidades		
	PA (%)	PF (%)	PT (%)
CMO-La-0 min	33,6 ± 0,1	3,5 ± 0,1	37,1 ± 0,1
CMO-La-15 min	0,6 ± 0,1	8,5 ± 0,2	9,1 ± 0,1
CMO-La-30 min	9,7 ± 0,1	1,4 ± 0,2	11,1 ± 0,1

Fonte: Autor.

A Tabela 22 apresenta os valores de DG , DA e suas respectivas densidades relativas, para as amostras de CMO-V sinterizadas por micro-ondas, em diferentes tempos de patamar, a 1300 °C. Verifica-se que os valores de densidade relativa, para essas cerâmicas encontram-se na faixa de 87 % a 94 %.

Verifica-se uma maior densificação para a cerâmica sinterizada sem patamar de permanência na temperatura de sinterização, em comparação com as amostras, em mesma condição, de CMO e CMO-La. Outrossim, de modo geral, a composição CMO-V apresentou maiores valores de densidades relativas que as demais, fato que pode ser justificado pela substituição parcial de cátions Mn^{3+} e/ou Mn^{4+} por cátions de menor raio iônico (V^{5+}), os quais favorecem maiores taxas de difusão [102].

Tabela 22: Densidades das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.

Cerâmica	Densidades			
	DG (g/cm ³)	DG_r (%)	DA (g/cm ³)	DA_r (%)
CMO-V-0 min	4,068 ± 0,485	89,6	3,981 ± 0,005	87,7
CMO-V-15 min	4,280 ± 0,570	94,3	4,004 ± 0,005	88,2
CMO-V-30 min	4,265 ± 0,539	93,8	4,056 ± 0,005	89,2

Fonte: Autor.

Na Tabela 23 estão apresentados os valores de porosidades das cerâmicas de CMO-V. Afere-se que os valores de PA diminuem com o aumento do tempo de patamar de sinterização, enquanto os de PF sofrem ligeiro aumento e posterior decaimento, sugerindo a evolução microestrutural no processo de sinterização.

Tabela 23: Porosidades das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas em distintos tempos de patamar.

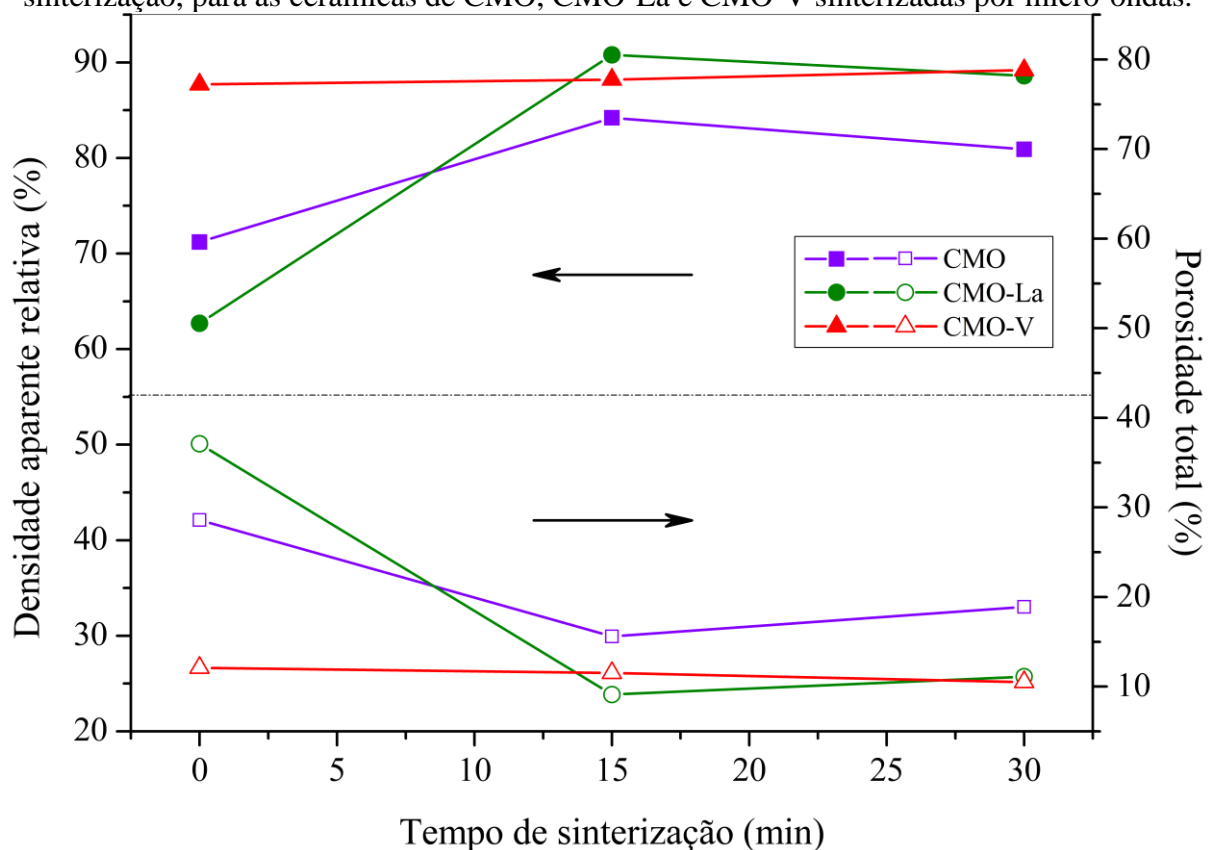
Cerâmica	Porosidades		
	PA (%)	PF (%)	PT (%)
CMO-V-0 min	5,2 ± 0,1	6,9 ± 0,2	12,1 ± 0,1
CMO-V-15 min	3,1 ± 0,1	8,4 ± 0,2	11,5 ± 0,1
CMO-V-30 min	3,0 ± 0,1	7,5 ± 0,2	10,5 ± 0,1

Fonte: Autor.

A Figura 65 apresenta, esquematicamente o comportamento da densidade aparente relativa e da porosidade total das cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V nos distintos tempos de patamar de sinterização.

Por meio da observação da Figura 65, afere-se que as cerâmicas de CMO-V apresentaram uma tendência de aumento de densidade relativa e diminuição de porosidade com o aumento do tempo de processamento de sinterização, indicando que cerâmicas dessa composição estequiométrica, para os tempos de sinterização adotados nesse trabalho, encontram-se apenas num processo de densificação, sugerindo que encontram-se, para os tempos de patamar adotados nesse trabalho, no estágio intermediário de sinterização [92,93].

Figura 65: Densidade aparente relativa e porosidade total, em função do tempo de patamar de sinterização, para as cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V sinterizadas por micro-ondas.



Fonte: Autor.

Em contrapartida, para cerâmicas das composições CMO e CMO-La, os valores de densidade e porosidade atingem um máximo e mínimo, respectivamente e, em sequência, com o aumento do tempo de permanência na temperatura de sinterização, tais propriedades diminuem e aumentam, na devida ordem. Esse fato, que é um indicativo de que cerâmicas dessas composições estequiométricas, para os tempos de patamar adotados, transacionam do estágio intermediário para o estágio final de sinterização, ocorrência atrelada ao surgimento de porosidade residual no processo de sinterização, a qual está normalmente atrelada ao crescimento de grão [91–93].

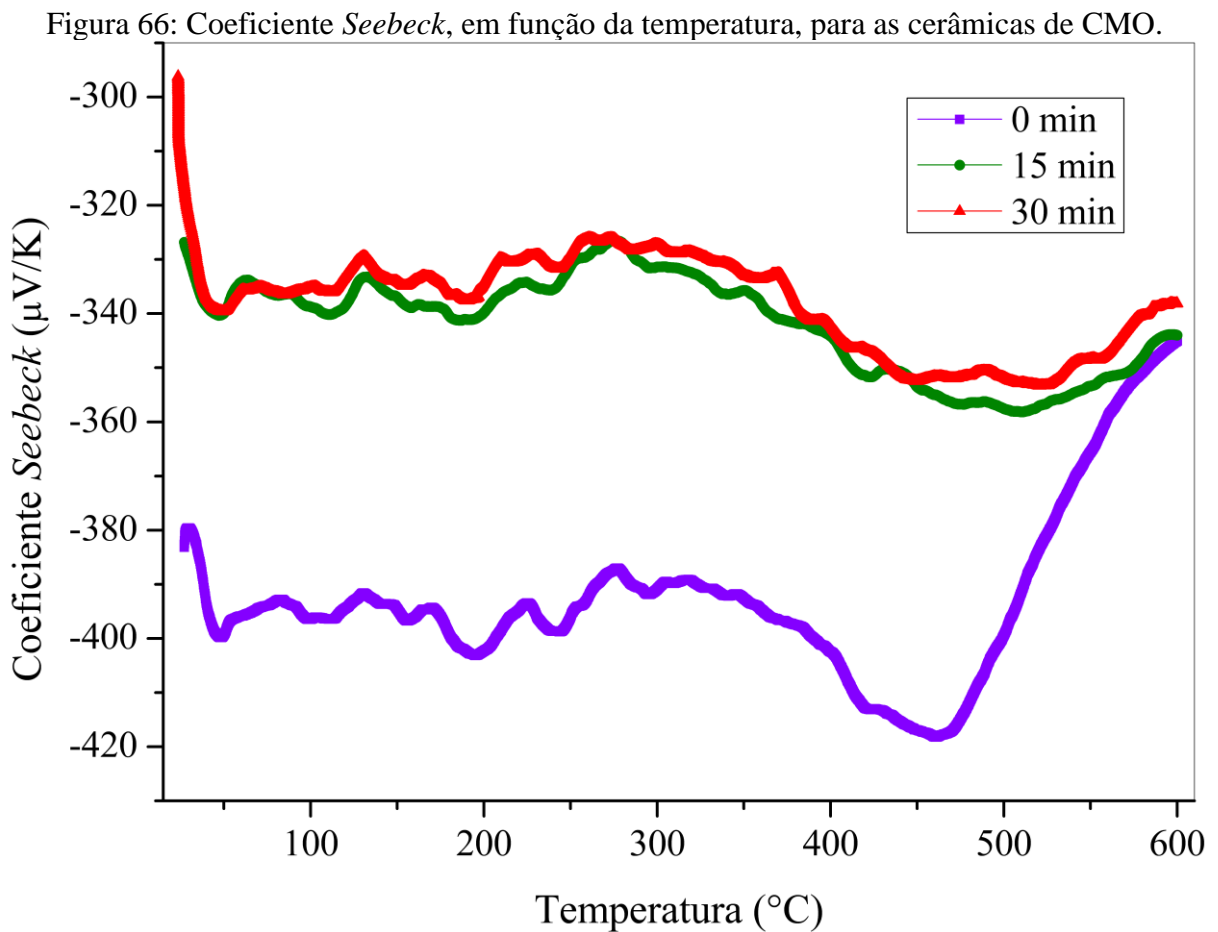
5.6. Propriedades termoeletricas das cerâmicas de CaMnO_3

Neste tópico, serão abordadas as propriedades termoeletricas das cerâmicas de CaMnO_3 pura e dopadas, com terra rara (La^{3+}) ou com metal de transição (V^{5+}), sinterizadas por micro-ondas, em distintos tempos de patamar. As propriedades apresentadas e discutidas são, nessa

ordem: coeficiente *Seebeck* e coeficiente *Peltier*, condutividade elétrica e, por fim, condutividade térmica das cerâmicas.

5.6.1. Coeficiente *Seebeck* e Coeficiente *Peltier*

Na Figura 66, encontram-se apresentadas as curvas de coeficiente *Seebeck* (S) das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas, em distintos tempos de patamar, em função da temperatura. Os valores absolutos encontrados estão em torno de $330 \mu\text{V/K}$, para as cerâmicas sinterizadas por 15 min e 30 min. Para a cerâmica sinterizada sem patamar de permanência na temperatura de sinterização (0 min), em módulo, os valores apresentam-se em torno de $400 \mu\text{V/K}$.



Fonte: Autor.

Averigua-se que os valores de S são negativos, indicando que o material é um semicondutor do tipo-n, isto é, os portadores de carga majoritários são elétrons [14]. Os valores de coeficiente *Seebeck*, para as amostras sinterizadas por 15 min e 30 min são muito próximos

entre si, fato que comprova que os valores dessa propriedade são dependentes, principalmente, do número de portadores de carga [17,20]. Aliás, os valores do módulo do coeficiente *Seebeck*, para as cerâmicas de CMO, foram influenciados pelo tamanho médio de grão: quanto menor tal parâmetro microestrutural, menores os valores de tal propriedade, já que maior é o efeito de confinamento quântico de portadores de carga, em virtude da maior área de contorno de grão [146]. Ainda, contrapõem-se que, até cerca de 400 °C, os valores dessa propriedade apresentam-se em um patamar de estabilidade.

Li *et al.* (2018) obtiveram coeficientes *Seebeck*, entre -200 $\mu\text{V/K}$ e -250 $\mu\text{V/K}$ [13], os quais foram menores, em se tratando de valores absolutos, que os observados nesse trabalho. Sob outra luz, Bhaskar *et al.* (2012) encontraram valores entre -320 $\mu\text{V/K}$ e -380 $\mu\text{V/K}$, na faixa de temperaturas de 25 °C e 400 °C [7], os quais são próximos dos obtidos nas análises desse estudo, para as amostras sinterizadas por 15 min e 30 min; todavia, são, em módulo, pouco menores que os obtidos para a amostra sinterizada sem patamar, para essa mesma faixa de temperatura.

Aliás, pode-se observar, para todos os tempos de patamar, uma mudança no perfil das curvas de coeficiente *Seebeck* a partir de 400 °C: os valores de $|S|$ diminuem, sugerindo condução não-metálica [147,148]. Ademais, tal mudança de idiosincrasia pode sugerir a transição de mecanismos de condução elétrica em manganitas, isto é, a transição do mecanismo de *small polaron* ativado por *hopping* de alcance variável para o ativado por *hopping* de vizinhos próximos, sendo esse comportamento já observado por Torres *et al.* (2022), em uma temperatura semelhante (~387 °C) [25].

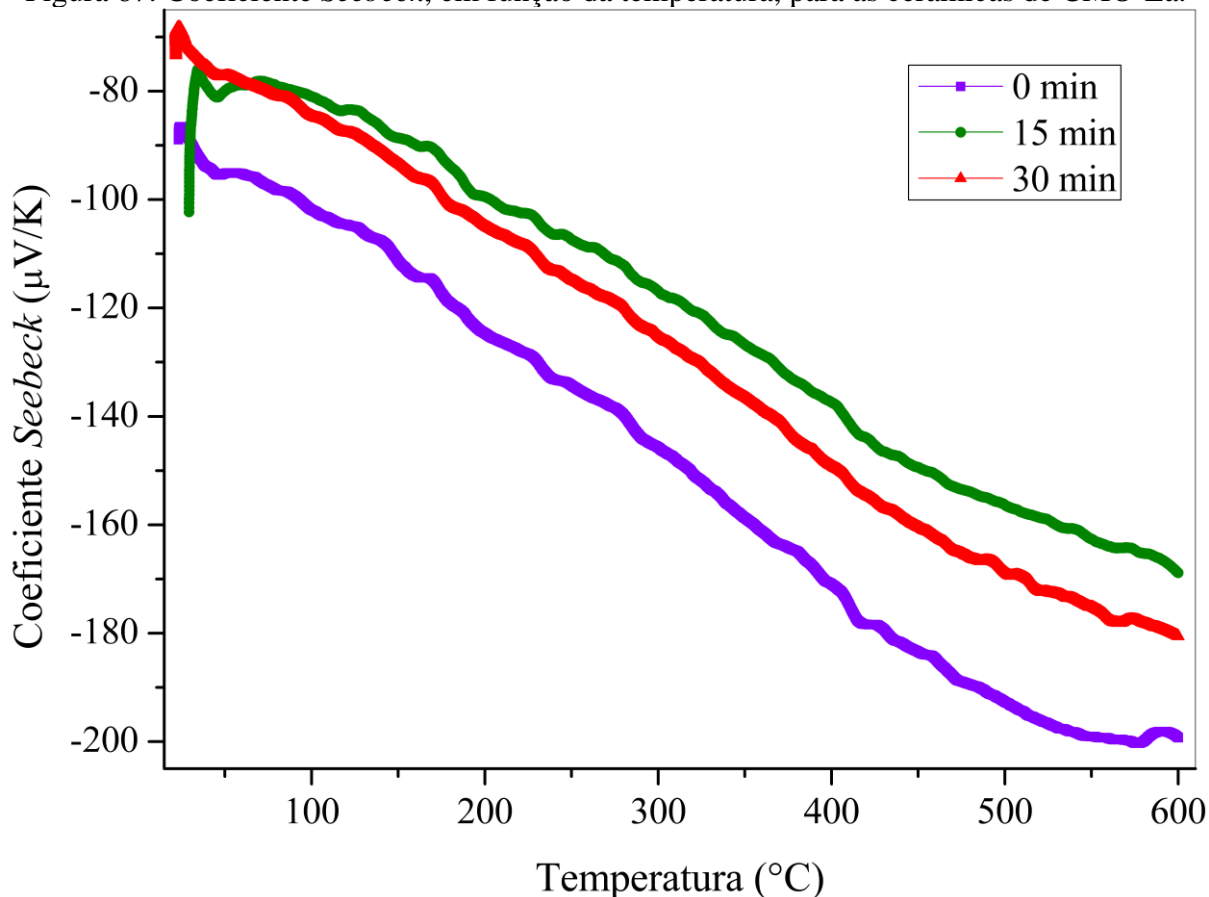
A Figura 67 apresenta as curvas de coeficiente *Seebeck* (S), em função da temperatura, das cerâmicas de CMO-La sinterizadas por micro-ondas, em distintos tempos de patamar. Nota-se que os valores de S diminuíram com o aumento da temperatura e assumiram valores entre -70 $\mu\text{V/K}$ e -200 $\mu\text{V/K}$, entre a temperatura ambiente e 600 °C. Para cerâmicas dessa composição estequiométrica, maiores valores de $|S|$ foram condicionados por maiores porosidades, já que mais interfaces de poros favorecem um efeito de confinamento quântico de portadores de carga mais acentuado [146].

A cerâmica sinterizada por 15 min apresentou os menores valores de coeficiente *Seebeck*, indicando, devido à inversa proporcionalidade entre essa propriedade termoelétrica e σ [40], que essa é a cerâmica mais condutora para essa composição estequiométrica. Portanto,

pela mesma razão, a cerâmica de CMO-La sinterizada sem tempo de patamar, a que apresenta os menores valores de condutividade elétrica.

Ferreira *et al.* (2019), encontraram, em seus estudos, para a mesma faixa de temperatura, para $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$, valores de S entre $-50 \mu\text{V/K}$ e $-180 \mu\text{V/K}$, os quais são próximos aos observados nesse trabalho [12]. Outrossim, Wang *et al.* (2010) produziram cerâmicas de composição $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0,06 \leq x \leq 0,18$), as quais apresentaram, entre a temperatura ambiente e aproximadamente 750°C , valores de coeficiente Seebeck, em módulo, entre $40 \mu\text{V/K}$ e $200 \mu\text{V/K}$, valores semelhantes aos descritos nessa dissertação [22]. Além disso, Lan *et al.* (2009), também obtiveram valores de coeficiente *Seebeck*, para a manganita de cálcio dopada com lantânio, similares aos apresentados para as cerâmicas sinterizadas por micro-ondas desse estudo [138].

Figura 67: Coeficiente *Seebeck*, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.



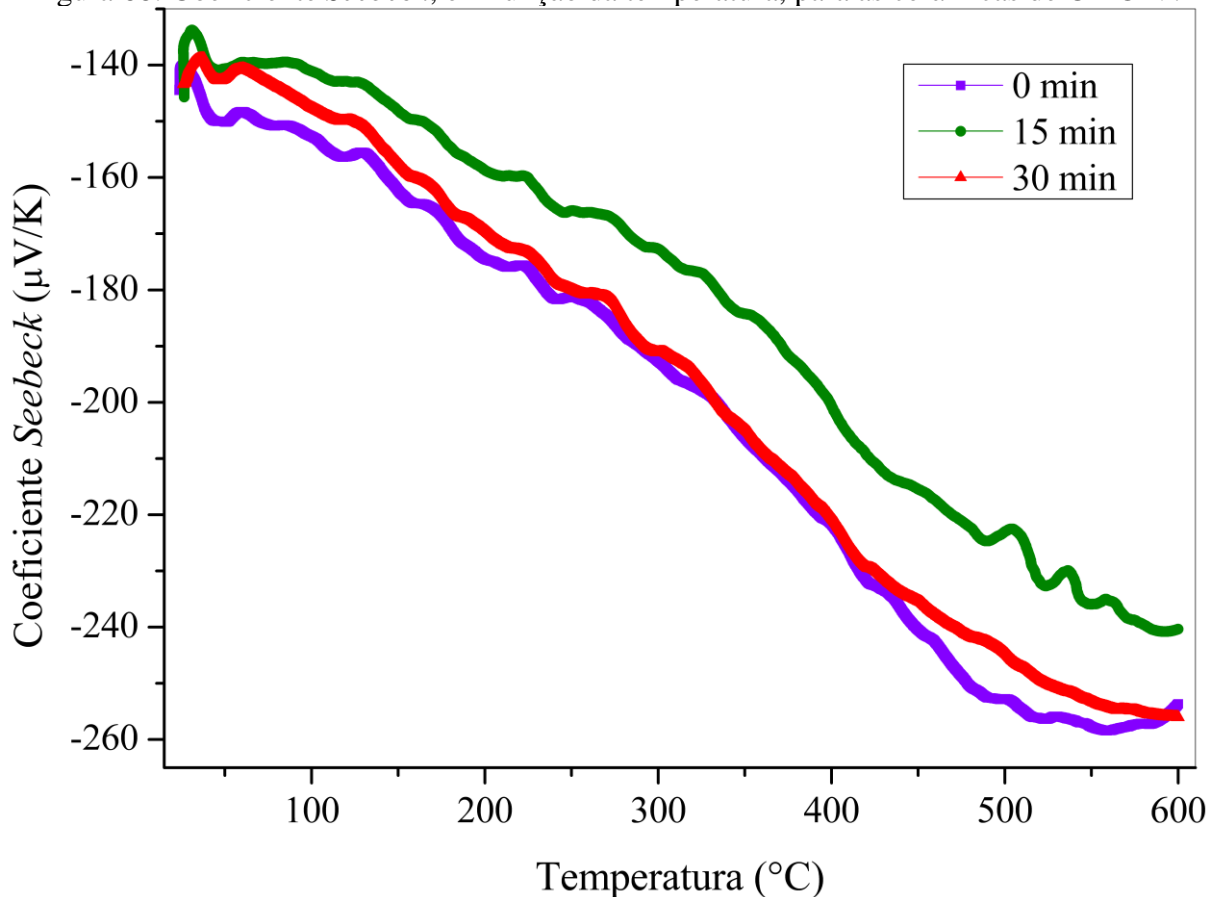
Fonte: Autor.

Na Figura 68 estão exibidas as curvas de coeficiente *Seebeck* (S), em função da temperatura, das cerâmicas de CMO-V sinterizadas por micro-ondas, em distintos tempos de

patamar. De forma análoga à cerâmica de CMO-La, a cerâmica de CMO-V sinterizada por 15 min apresentou os menores valores de coeficiente *Seebeck*, indicando que essa é cerâmica mais condutora para essa composição estequiométrica. Para essas cerâmicas afere-se que os valores de *S* são mais próximos entre si que para as cerâmicas das outras duas composições estequiométricas, devido aos valores próximos de porosidade [146].

Por meio da observação da Figura 68, pode-se observar que os valores obtidos para *S* são consoantes aos observados na literatura. Huang *et al.* (2008) obtiveram valores de coeficiente *Seebeck* na ordem de $-50 \mu\text{V/K}$ a $-200 \mu\text{V/K}$ para cerâmicas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ [19], os quais são, em se tratando de valores absolutos, menores que os obtidos para a composição CMO-V, independentemente do tempo de patamar de sinterização.

Figura 68: Coeficiente *Seebeck*, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.



Fonte: Autor.

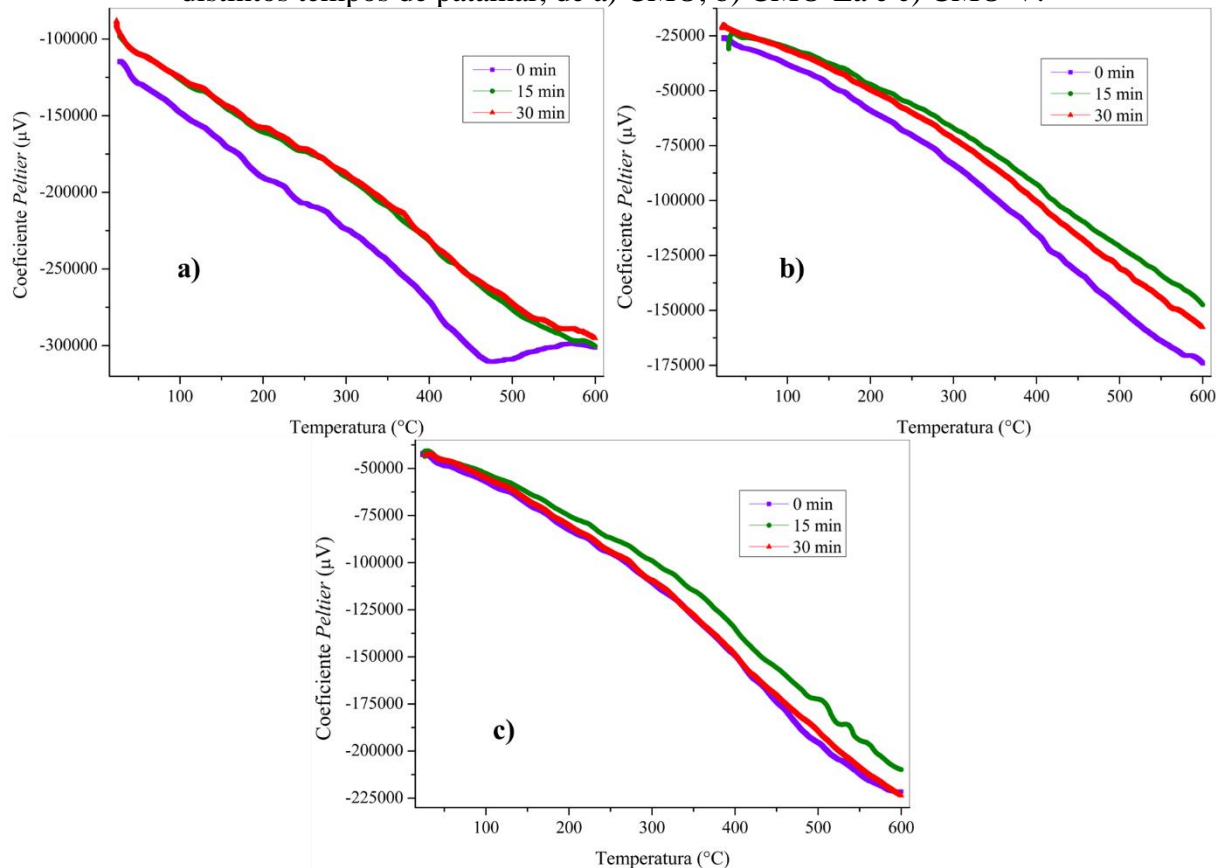
Pode-se constatar menores valores, em módulo, de coeficiente *Seebeck*, para as cerâmicas de CMO dopadas. Esse fato acontece em virtude da introdução de íons de maior valência do que aqueles formadores de rede originais, os quais propiciam o aumento da

concentração de portadores de carga e o aumento da razão Mn^{3+}/Mn^{4+} . Embora as composições estequiométricas CMO-La e CMO-V apresentem menores valores de S do que a composição CMO (pura), há uma relação de crescimento, em módulo, de seu valor com acréscimos da temperatura, o que sugere a condução metálica daquelas composições em detrimento à condução não-metálica dessa [22,147,148].

Enfim, por meio da comparação das Figuras 66, 67 e 68, pode-se observar que os valores de S são, em valores absolutos, menores para as cerâmicas de composição estequiométrica CMO-La, intermediários para as de composição estequiométrica CMO-V e maiores, para as de composição CMO. Isso se justifica pelo aumento do número de portadores de carga que as dopagens, principalmente a dopagem em maior fração molar (CMO-La), ocasionam, diminuindo o coeficiente *Seebeck* [149].

Na Figura 69, estão exibidas as curvas de coeficiente *Peltier*, em função da temperatura, para as cerâmicas, sinterizadas em distintos tempos de patamar, de CMO, CMO-La e CMO-V. Nota-se que o comportamento dessa propriedade foi similar, para todas as cerâmicas, ao do coeficiente *Seebeck*, comprovando que π é diretamente proporcional a S [44], como sugere a Equação 9.

Figura 69: Coeficiente *Peltier*, em função da temperatura, para as cerâmicas, sinterizadas em distintos tempos de patamar, de a) CMO, b) CMO-La e c) CMO-V.



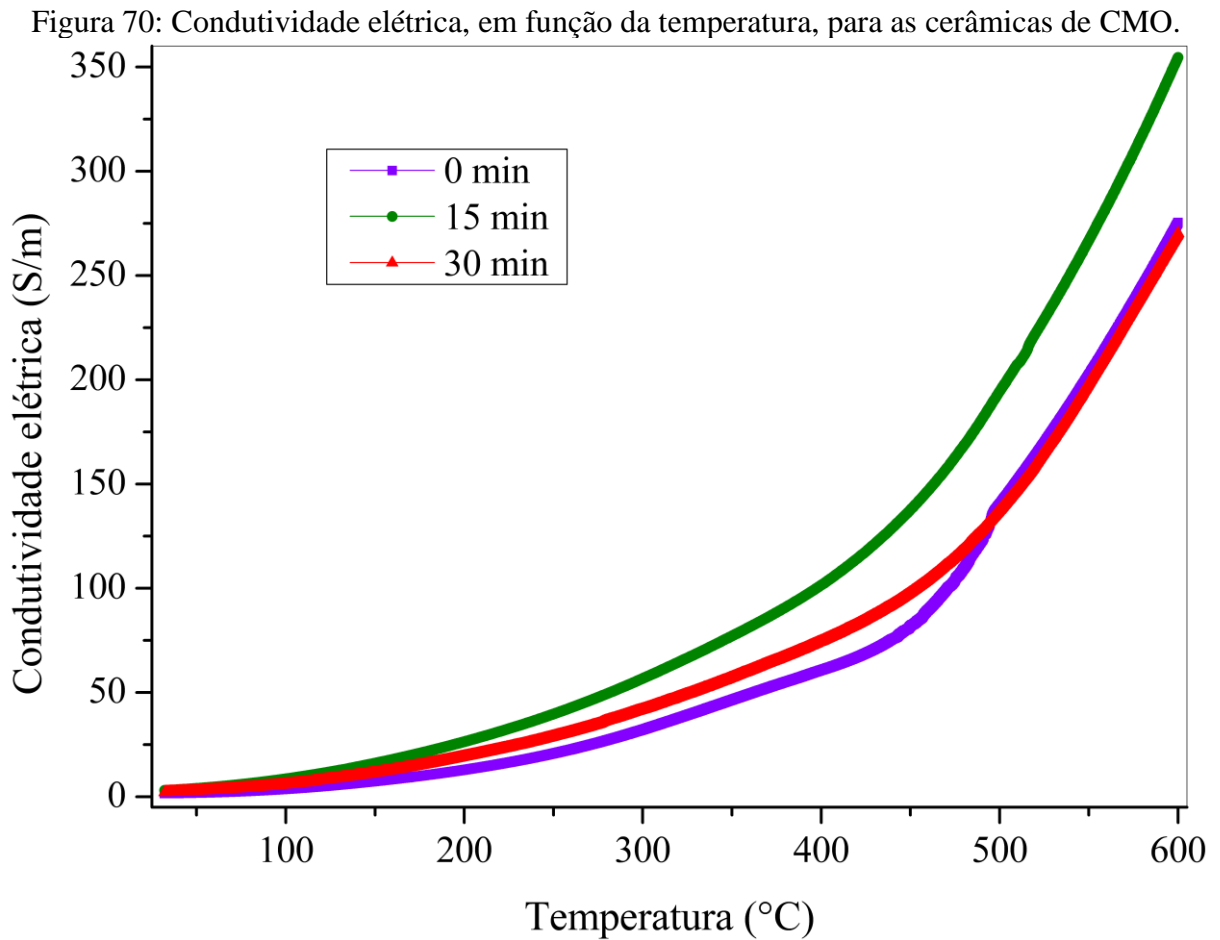
Fonte: Autor.

Observa-se que os valores de π são maiores para as cerâmicas de composição estequiométrica CMO, em detrimento das dopadas, fato justificável, novamente, pela inversa proporcionalidade entre os coeficientes termoelétricos e o número de portadores de carga [40].

Em adição, observa-se que o coeficiente *Peltier* para as cerâmicas de CMO, em números absolutos, atingiram valores entre 0,1 V e 0,3 V, os quais são próximos aos obtidos por Dahshan *et al.* (2015) para materiais termoelétricos à base de $As_{14}Ge_{14}Se_{72-x}Sb_x$ [150]. Por outro prisma, os valores de π , obtidos nesse trabalho são mais de vinte vezes maiores que os de filmes metálicos de Fe, Ni e Ni-Fe relatados por Avery & Zink (2013) [151], atestando que óxidos, como é o caso das cerâmicas à base de CMO, CMO-La e CMO-V, são promissores para aplicações termoelétricas [8].

5.6.2. Condutividade elétrica

Na Figura 70 estão apresentadas as curvas de condutividade elétrica (σ) das cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas, em distintos tempos de patamar, em função da temperatura, da temperatura ambiente até 600 °C. Nota-se que os valores de σ aumentam com os acréscimos da temperatura para todas as amostras, comportamento típico de um semicondutor ou não-metal [27–30].



Fonte: Autor.

Lan *et al.* (2009) encontraram valores de σ em torno de 700 S/m à 600 °C, para cerâmicas de CMO, produzidas por reação no estado sólido e sinterizadas convencionalmente, os quais são cerca de duas vezes maiores que os obtidos nesse trabalho [152]. Ainda, Torres *et al.* (2021), por sua vez, obtiveram o valor de condutividade elétrica, à 600 °C, na ordem de 200 S/m, para a amostra sinterizada por 1 h, convencionalmente, sendo esse inferior aos

atingidos para as cerâmicas sinterizadas por micro-ondas, mesmo os tempos de patamar de sinterização sendo inferiores [24].

Ademais, Mouyane *et al.* (2014) encontraram condutividade elétrica na ordem de 250 S/m, à 600 °C, para cerâmicas de CMO sinterizadas convencionalmente por 2 h, à 1100 °C, sendo esses valores próximos aos alcançados nesses experimentos [83]. Sob outra luz, Kabir *et al.* (2014) e Li *et al.* (2018) encontraram valores de σ , à 600 °C, de 2500 S/m e 5000 S/m, valores superiores aos encontrados nesse trabalho, todavia, vale-se ressaltar os métodos de síntese, calcinação e sinterização distintas às adotadas nessa dissertação [13,20].

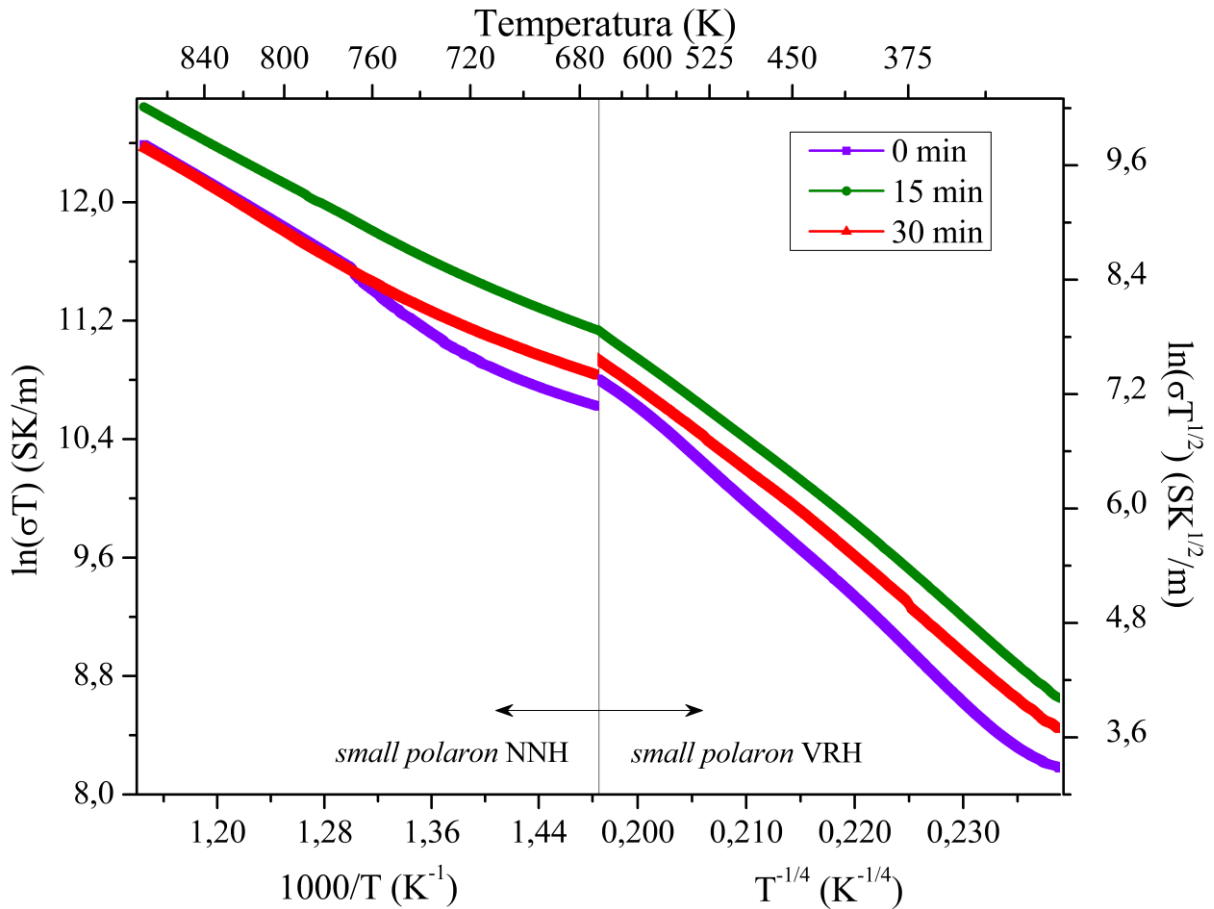
Outrossim, pode-se notar uma tendência de maiores valores de condutividade elétrica para as cerâmicas que apresentam maior ortorrombicidade. Esse fator é um parâmetro da distorção dos octaedros $[\text{MnO}_6]^{8-}$, isto é, do grau das distorções de *Jahn-Teller* associada a íons Mn^{3+} nas manganitas, que são pronunciadas nessas cerâmicas em temperaturas baixas e médias [153], as quais afetam as propriedades elétricas dessas cerâmicas, uma vez que, para a CMO, σ apresenta correlação com a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [20,64,89].

Igualmente, maiores valores de σ foram aferidos para cerâmicas com menor porosidade. Quanto a esse fator, maiores frações de porosidade acarretam maiores resistividades elétricas [154], pois as interfaces dos poros atuam como centros espalhadores de portadores de carga, reduzindo seu livre caminho médio [29].

Aliás, por meio das curvas de σ , afere-se que, em temperaturas superiores (>400 °C), os valores de condutividade elétrica incrementam-se de forma mais significativa, em virtude do aumento da concentração de Mn^{3+} , isto é, aumento da razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, que está atrelada à geração de vacâncias de oxigênio em altas temperaturas [67,155]. Além disso, essa mudança no comportamento das curvas, outrossim, pode sugerir uma mudança de mecanismo de condução de *small polaron* ativado por *hopping* de alcance variável, em 400 °C, para o por *hopping* de vizinhos próximos [37,38].

A Figura 71 exhibe as curvas de condutividades elétricas linearizadas, por meio da linearização das Equações 6 e 7, isto é, para os mecanismos de condução elétrica por *small polaron* NNH e VRH, respectivamente.

Figura 71: Linearização das condutividades elétricas das cerâmicas de CMO para os mecanismos de *small polaron* VRH e NNH.



Fonte: Autor.

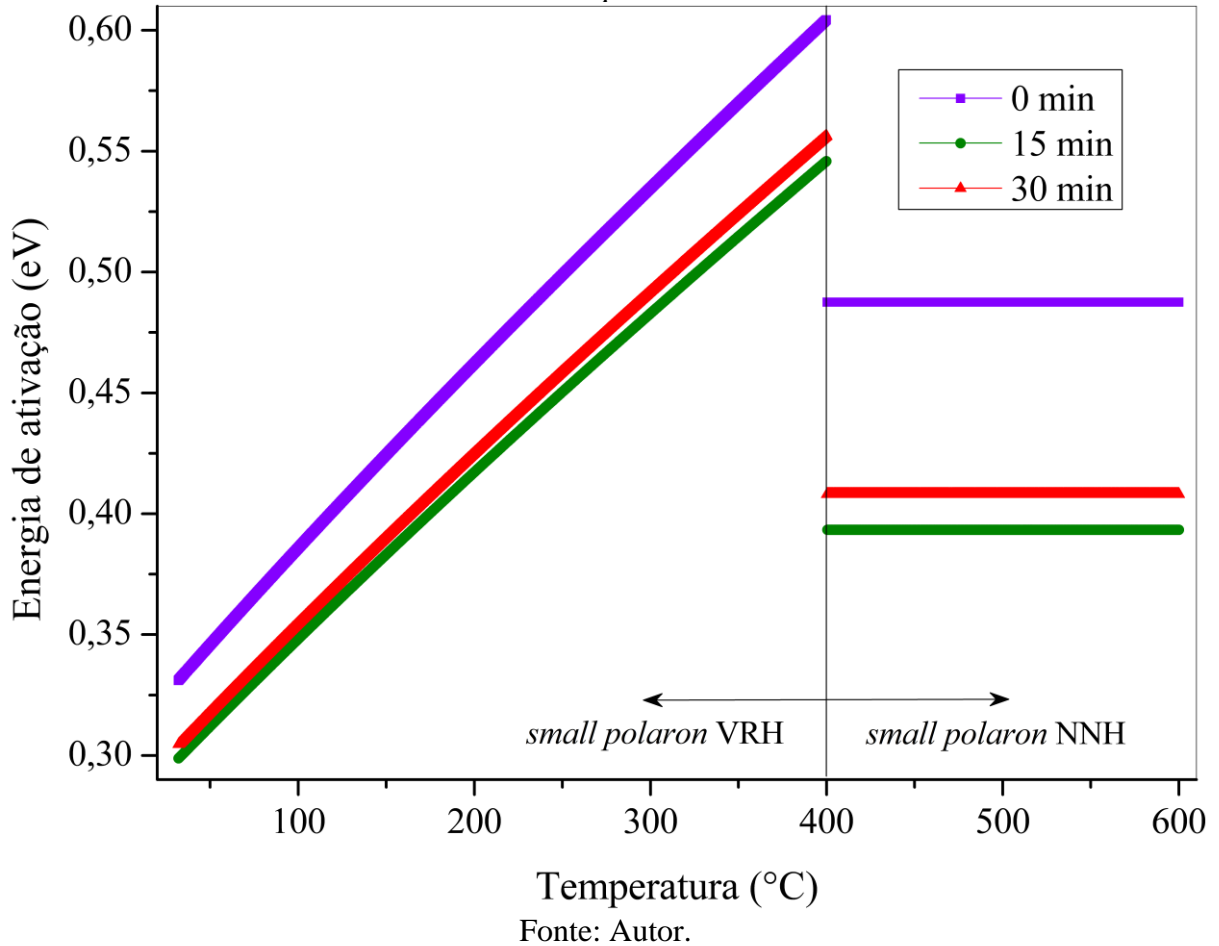
Os valores de energia de ativação para os mecanismos de *small polaron hopping* de vizinhos próximos (NNH) e de alcance variável (VRH), em função da temperatura, encontram-se exibidos na Figura 72.

Por meio das curvas de $E_a \times T$, consta-se que os valores de energia de ativação, para o mecanismo de *small polaron* NNH, das amostras CMO-0min, CMO-15min e CMO-30min foram, respectivamente, 0,49 eV; 0,39 eV e 0,41 eV. É notório que os valores de energia de ativação são maiores para as cerâmicas que possuem menores condutividades elétricas.

Lan *et al.* (2009) obtiveram, para amostras de CMO puras, no intervalo com *small polaron hopping* como mecanismo dominante, $E_a \sim 0,22$ eV [152]. Entretanto, Park *et al.* (2009) encontraram valores de energia de ativação, para o mecanismo atuante por *hopping*, de 0,17 eV para amostras puras [156]. Ademais, Torres *et al.* (2021) obtiveram valores de energia de ativação entre 0,13 eV e 0,22 eV para esse mecanismo de condução elétrica [24]. Sob outro

prisma, Torres *et al.* (2022) atingiram valores de E_a no intervalo de 0,23-0,31 eV para o mecanismo de condução do tipo *small polaron* ativado por *hopping* de vizinhos próximos [25].

Figura 72: Energia de ativação das cerâmicas de CMO, em função da temperatura, para os mecanismos de *small polaron* VRH e NNH.

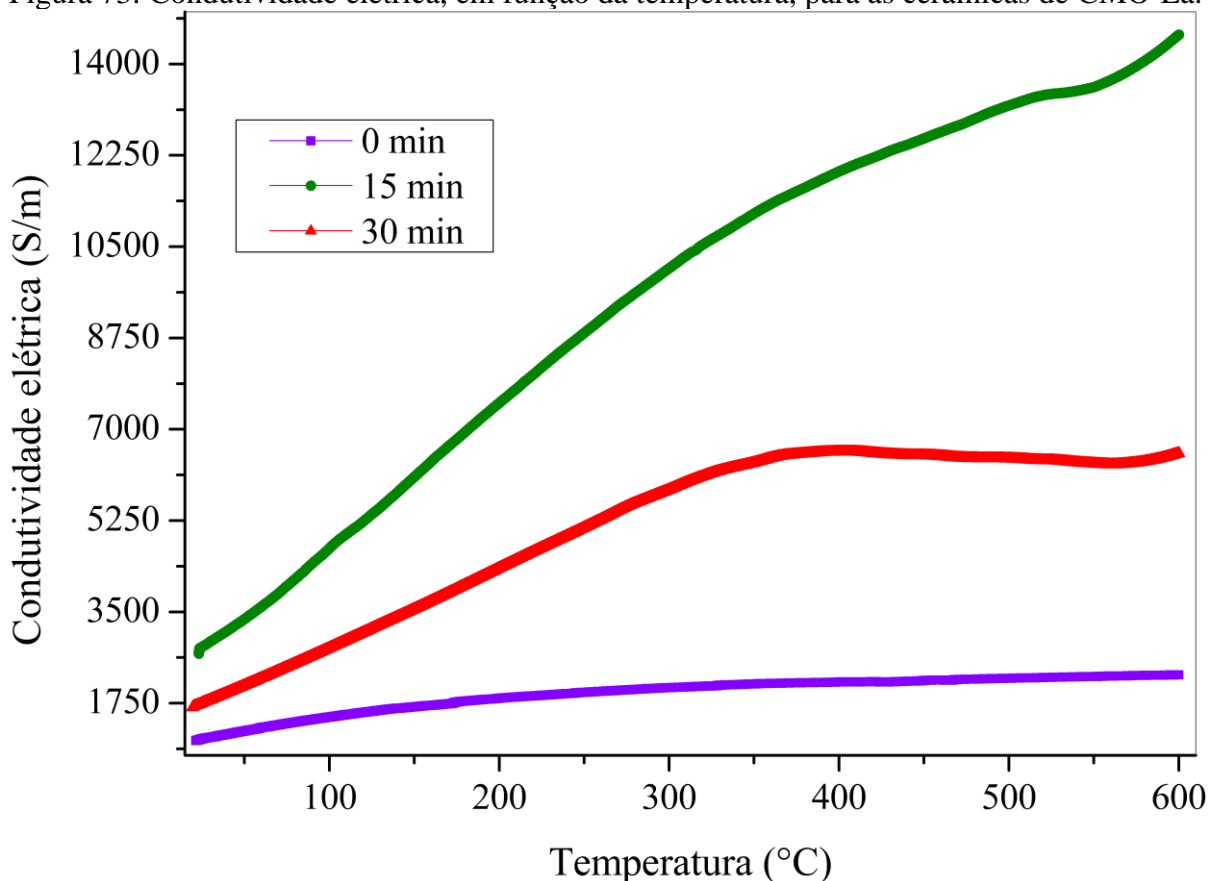


Os valores referenciados na literatura abrangida nesse trabalho, para as cerâmicas de composição estequiométrica CMO, são menores que os obtidos nesse trabalho, provavelmente, em virtude da maior área de contorno de grão das cerâmicas sinterizadas com o auxílio da irradiação de micro-ondas (que apresentam menores tamanhos de grão), uma vez que o contorno de grão é uma região com maior concentração de defeitos, a qual desavia os saltos dos *small polarons* entre íons de Mn [157]. Para mais, alguns relatos da literatura averiguaram que os valores de E_a aumentam com a diminuição do tamanho de grão [88].

A Figura 73 exhibe as curvas de condutividade elétrica (σ) das cerâmicas de CMO dopadas com cátions de terra rara (La^{3+}), isto é, para as cerâmicas da composição estequiométrica CMO-La. Pode-se constatar que as condutividades observadas são superiores

às das cerâmicas de CaMnO_3 pura, uma vez que a substituição parcial dos cátions Ca^{2+} por íons trivalentes incrementam a condução elétrica da CMO, porque induzem mais íons Mn^{3+} na matriz Mn^{4+} , acentuando as distorções de *Jahn-Teller* [76,158].

Figura 73: Condutividade elétrica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.



Fonte: Autor.

Wang *et al.* (2009) encontraram valores de condutividade elétrica entre 500 S/m e 1000 S/m, à 600 °C, para cerâmicas de $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0,06 \leq x \leq 0,18$) [22], que são inferiores aos registrados nesse trabalho. Por outro prisma, Kim *et al.* (2020) atingiram valores de σ , à 523 °C, na ordem de 2100 S/m a 2700 S/m, para cerâmicas $\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0,000 \leq x \leq 0,075$) [76], os quais são próximos aos da amostra de CMO-La sinterizada sem tempo de patamar.

Outrossim, Wang *et al.* (2008) observaram valores de σ , para cerâmicas de $\text{Ca}_{0,9}\text{TR}_{0,1}\text{MnO}_3$, produzidas por reação no estado sólido convencional, a aproximadamente 600 °C, entre 1000 S/m e 1700 S/m. Tais autores também observaram menores valores de condutividade elétrica para cerâmicas dopadas com terra rara de menor raio iônico, indicando

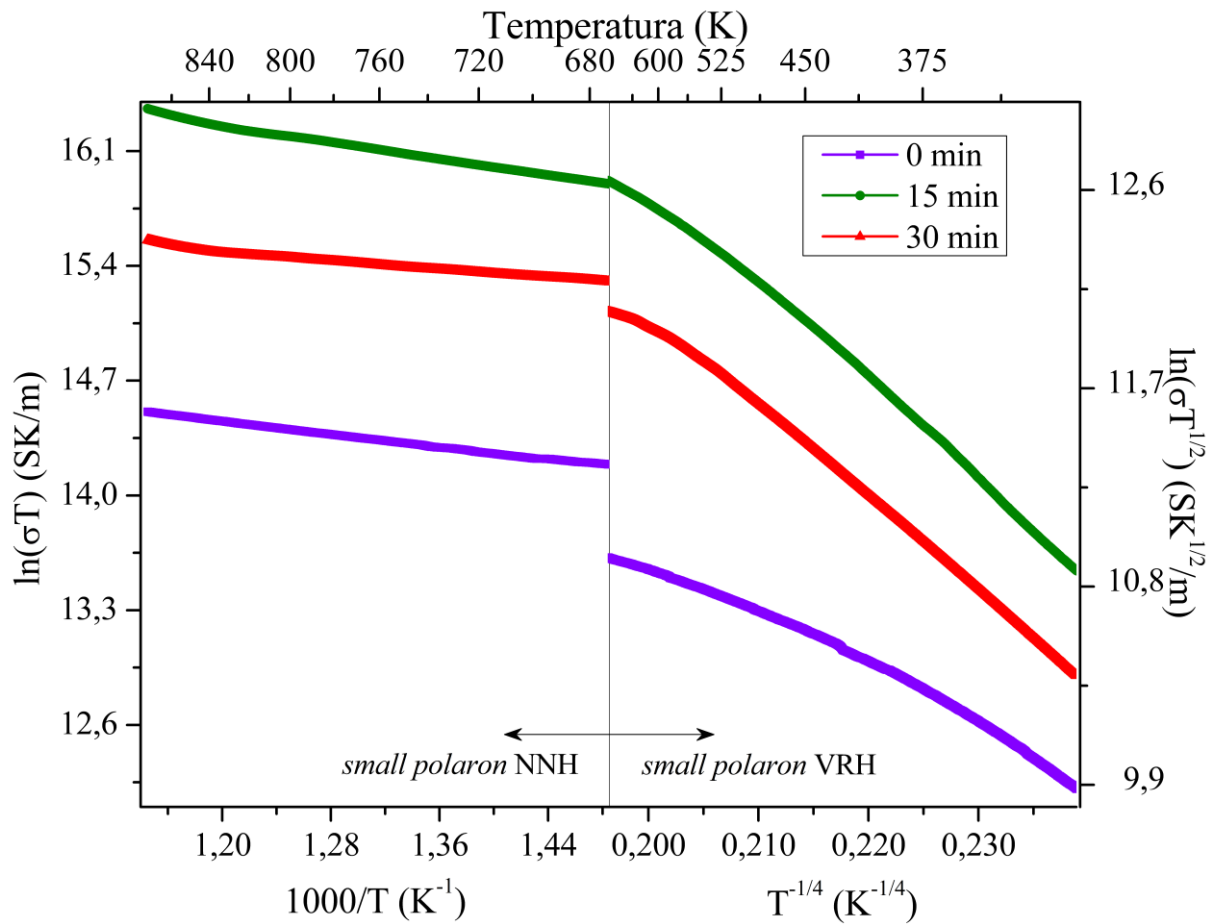
que a resistividade elétrica de um material, aliás, está atrelada à distorção de rede [16]. Por outra vertente, Ferreira *et al.* (2019) atingiram o valor de 1100 S/m, à 800 °C, para a composição CMO-La [12]. De modo geral, como constatado pelas referências anteriores, os valores obtidos, para as cerâmicas da composição estequiométrica $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$, são inferiores aos aferidos nesse trabalho.

Ainda de acordo com a Figura 73, pode-se observar que a condutividade elétrica para as cerâmicas de CMO-La está atrelada à porosidade, assim como para as cerâmicas de CMO, pois maiores frações de porosidade acarretam maiores resistividades elétricas [154]. Portanto, afere-se que a porosidade atua como uma barreira para o transporte elétrico [159]. Para mais, os valores de σ também apresentam uma certa dependência com a ortorrômbicidade da estrutura cristalina da cerâmica [89], a qual é favorecida pela dopagem, que induz de forma mais acentuada a distorção dos octaedros $[\text{MnO}_6]^{8-}$ [20].

Ademais, observa-se uma mudança no comportamento da condutividade elétrica a partir de 400 °C, em virtude da mudança de mecanismos de condução elétrica de *small polaron* VRH para o por NNH [37,38]. Em contrapartida, diferentemente de outros relatos da literatura [22,160], não se verificou transição semicondutor-metal para as amostras de CMO-La.

Na Figura 74 estão exibidas as curvas de condutividades elétricas linearizadas, por meio da linearização das Equações 6 e 7, isto é, para os mecanismos de condução elétrica por *small polaron* NNH e VRH, respectivamente, para as cerâmicas de CMO-La.

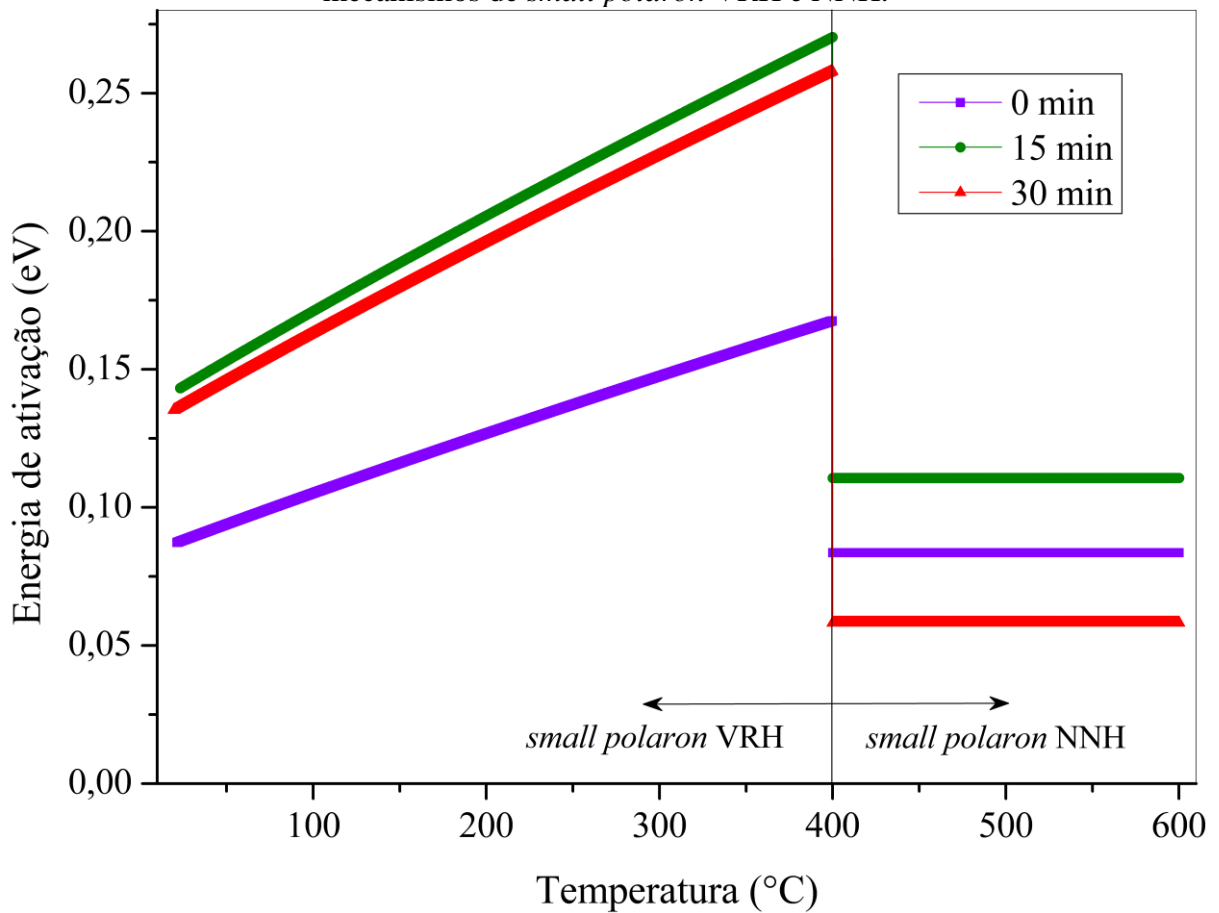
Figura 74: Linearização das condutividades elétricas das cerâmicas de CMO-La para os mecanismos de *small polaron* VRH e NNH.



Fonte: Autor.

A Figura 75 apresenta os valores de E_a para os mecanismos de *small polaron hopping* NNH e VRH, em função da temperatura, para as amostras de CMO-La.

Figura 75: Energia de ativação das cerâmicas de CMO-La, em função da temperatura, para os mecanismos de *small polaron* VRH e NNH.

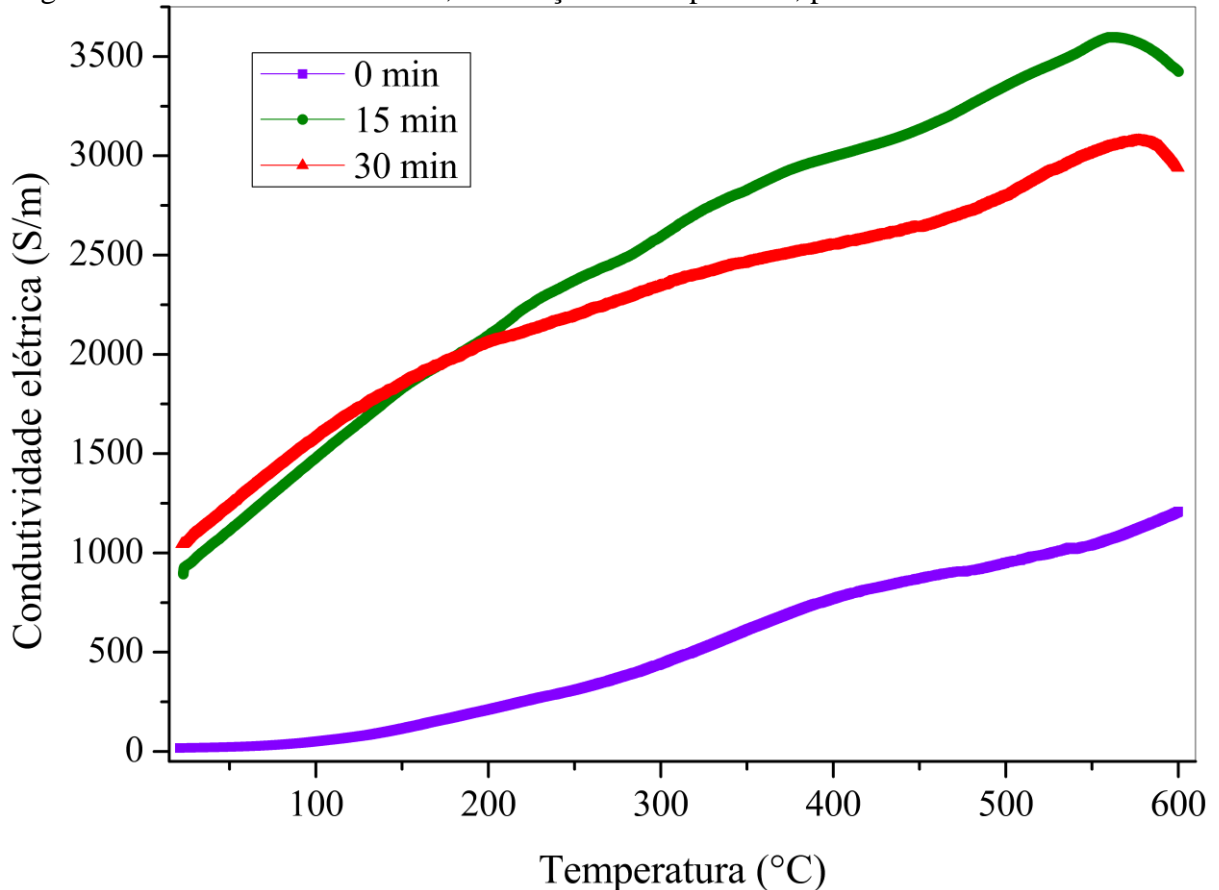


Fonte: Autor.

Nota-se que os valores de energia de ativação, para o mecanismo de *small polaron* NNH, das amostras CMO-La-0min, CMO-La-15min e CMO-La-30min foram, respectivamente, 0,08 eV; 0,11 eV e 0,06 eV. Tais valores são maiores que os encontrados na literatura abrangida nesse trabalho para a composição $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ [16,138,160], entretanto, é válido ressaltar as técnicas de processamento distintas da metodologia adotada nessa pesquisa. Em contrapartida, os valores de energia de ativação para as cerâmicas de CMO-La são inferiores aos aferidos para as cerâmicas de CMO. Essa realidade é decorrente da maior razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, pois a dopagem com íons da terra rara trivalente cria novos níveis e_g ocupados à medida que a transição do manganês propicia mais íons Mn^{3+} na matriz Mn^{4+} . A presença de uma razoável concentração de Mn^{3+} introduz, por sua vez, um maior número de portadores de carga e facilita a movimentação de tais portadores pelo mecanismo *hopping* [158], advindo, deste modo, em menores valores de energia de ativação.

Na Figura 76, exibe as curvas de σ das cerâmicas de CMO dopadas com cátions de metal de transição (V^{5+}), ou seja, para as da composição estequiométrica CMO-V. Averigua-se que os valores de condutividade elétrica dessas cerâmicas são maiores que das cerâmicas não dopadas, graças ao aumento do número de portadores de carga e da distorção estrutural da rede causadas pela dopagem [23].

Figura 76: Condutividade elétrica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.



Fonte: Autor.

Huang *et al.* (2008), para cerâmicas de $Ca_{0,96}Bi_{0,04}Mn_{0,96}V_{0,04}O_3$, as quais apresentarem comportamento de condução metálica desde a temperatura ambiente, atingiram valores na ordem de 1350 S/m, à aproximadamente 600 °C [19], os quais são inferiores aos obtidos para as cerâmicas CMO-V-15min e CMO-V-30min. Park *et al.* (2009), para cerâmicas de $Ca_{0,98}Bi_{0,02}Mn_{0,98}V_{0,02}O_3$, apresentaram valores de σ em torno de 3000 S/m [156], os quais são compatíveis aos obtidos para as cerâmicas sinterizadas por micro-ondas por 15 min e 30 min.

Em contrapartida, Kabir *et al.* (2014) atingiram valores entre 6250 S/m e 25000 S/m para cerâmicas de $CaMn_{1-y}W_yO_3$ ($0,00 \leq y \leq 0,05$) [20], os quais são superiores aos obtidos nesse

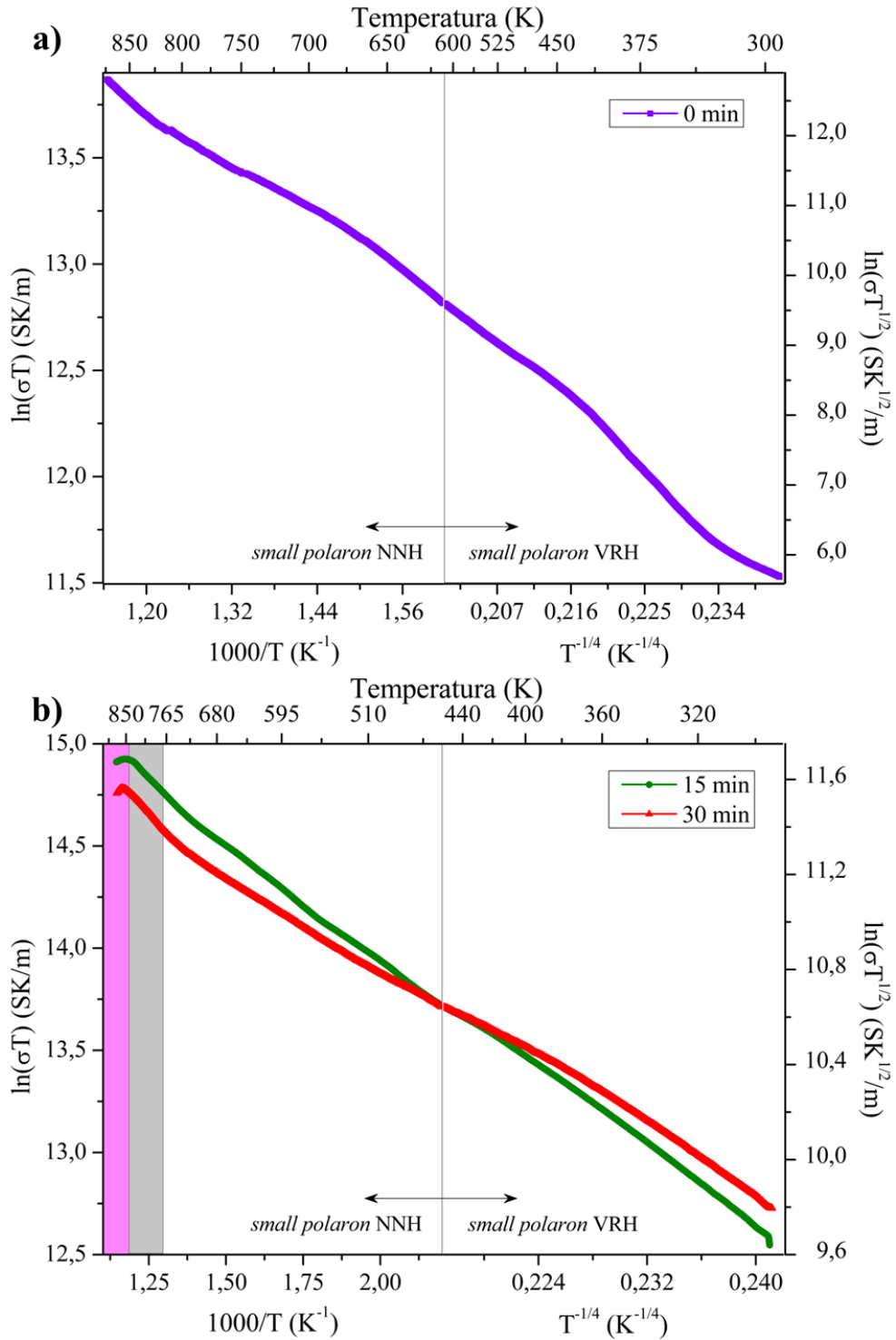
trabalho para as cerâmicas dopadas com V^{5+} . Ademais, Bose & Nag (2017) observaram valores de σ na faixa 2200-6600 S/m para as cerâmicas de $CaMn_{1-x}Nb_{x/2}W_{x/2}O_3$ [159], que são razoavelmente próximos aos obtidos nesse trabalho para as cerâmicas CMO-V-15min e CMO-V-30min. Por fim, valores da ordem de 10000 S/m foram encontrados por Thiel *et al.* (2015) para cerâmicas de $CaMn_{0,98}Nb_{0,02}O_3$, a 600 °C [89], sendo tais valores maiores que os obtidos nesse trabalho para as cerâmicas de CMO dopadas no sítio B com metal de transição.

Aliás, nota-se que a condutividade elétrica para as cerâmicas de $CaMn_{0,96}V_{0,04}O_3$ apresenta dependência com o tamanho médio de grão, isto é, há uma tendência de maiores valores de σ para cerâmicas com grãos maiores, comportamento esse já aferido por Torres *et al.* (2021) e Torres *et al.* (2022) [24,25], já que o contorno de grão atua como um centro espalhador de portadores de carga, reduzindo seu livre caminho médio.

Afere-se uma mudança no comportamento da condutividade elétrica a partir de 400 °C, para a cerâmica de CMO-V-0min, e 185 °C, para as amostras de CMO-V-15min e CMO-V-30min, em virtude da mudança de mecanismos de condução elétrica de *small* polaron ativado por *hopping* de alcance variável para o mecanismo de condução por *small* polaron ativado por *hopping* de vizinhos próximos. Além disso, as cerâmicas de CMO dopadas com V^{5+} sinterizadas, com o auxílio da irradiação de micro-ondas, por 15 min e 30 min apresentaram transição do tipo semicondutor-metal em altas temperaturas.

A Figura 77 exibe as curvas de condutividades elétricas linearizadas, por meio da linearização das Equações 6 e 7, isto é, para os mecanismos de condução elétrica por *small polaron* NNH e VRH, respectivamente, para as cerâmicas de CMO-V. A faixa de temperatura destacada em cinza corresponde a transição do mecanismo de condução elétrica por *hopping* para a condução metálica. Por fim, aquela destacada em rosa, a faixa em que prevalece a condução metálica.

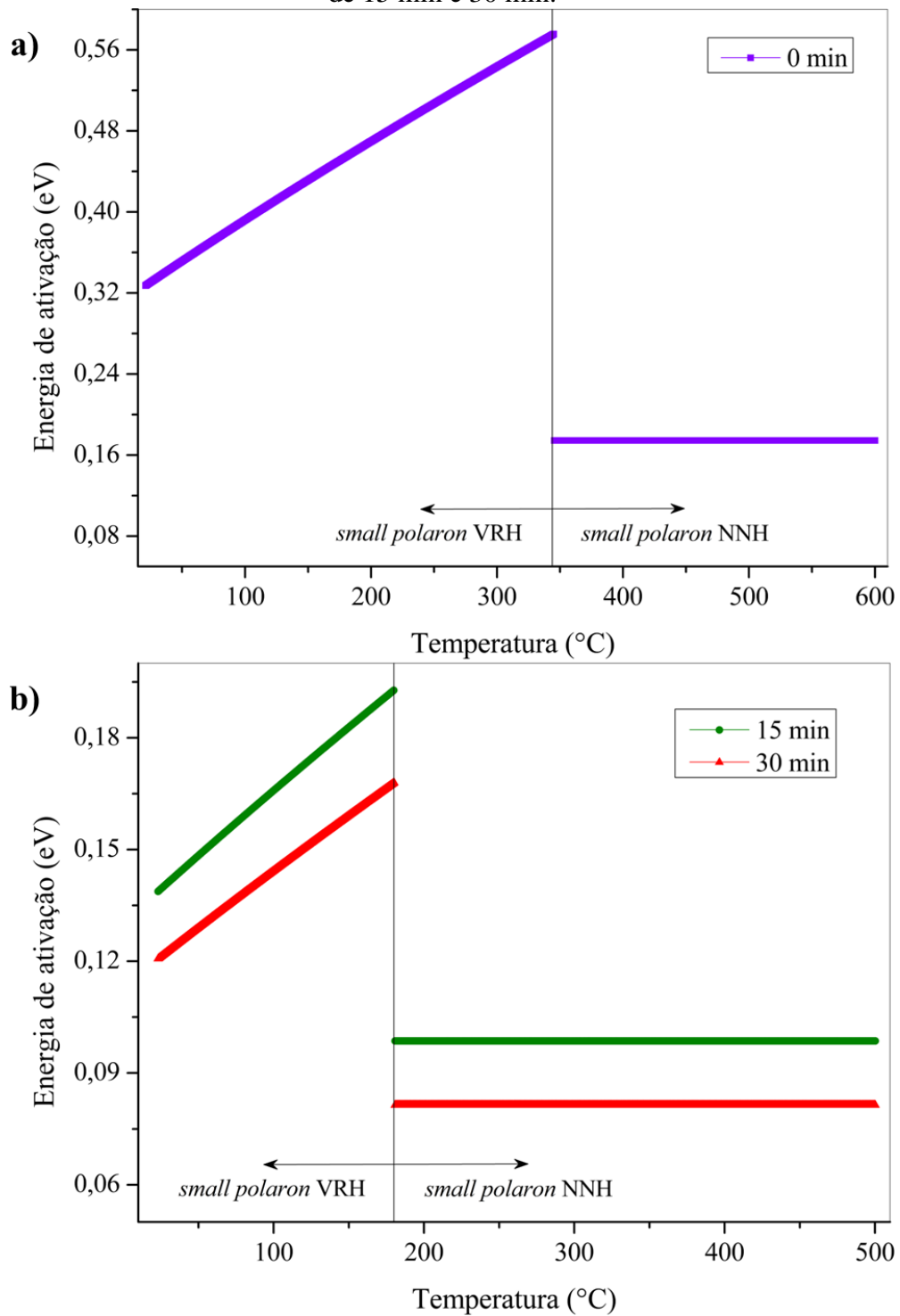
Figura 77: Linearização das condutividades elétricas das cerâmicas de CaMnO_3 dopadas com vanádio, para os mecanismos de *small polaron* VRH e NNH, a) sinterizadas sem tempo de patamar e b) sinterizadas nos tempos de patamar de 15 min e 30 min.



Fonte: Autor.

A Figura 78 apresenta os valores de E_a para os mecanismos de *small polaron hopping* NNH e VRH, em função da temperatura, para as amostras de CMO-V.

Figura 78: Energia de ativação das cerâmicas de CaMnO_3 dopadas com vanádio, em função da temperatura, a) sinterizadas sem tempo de patamar e b) sinterizadas nos tempos de patamar de 15 min e 30 min.



Fonte: Autor.

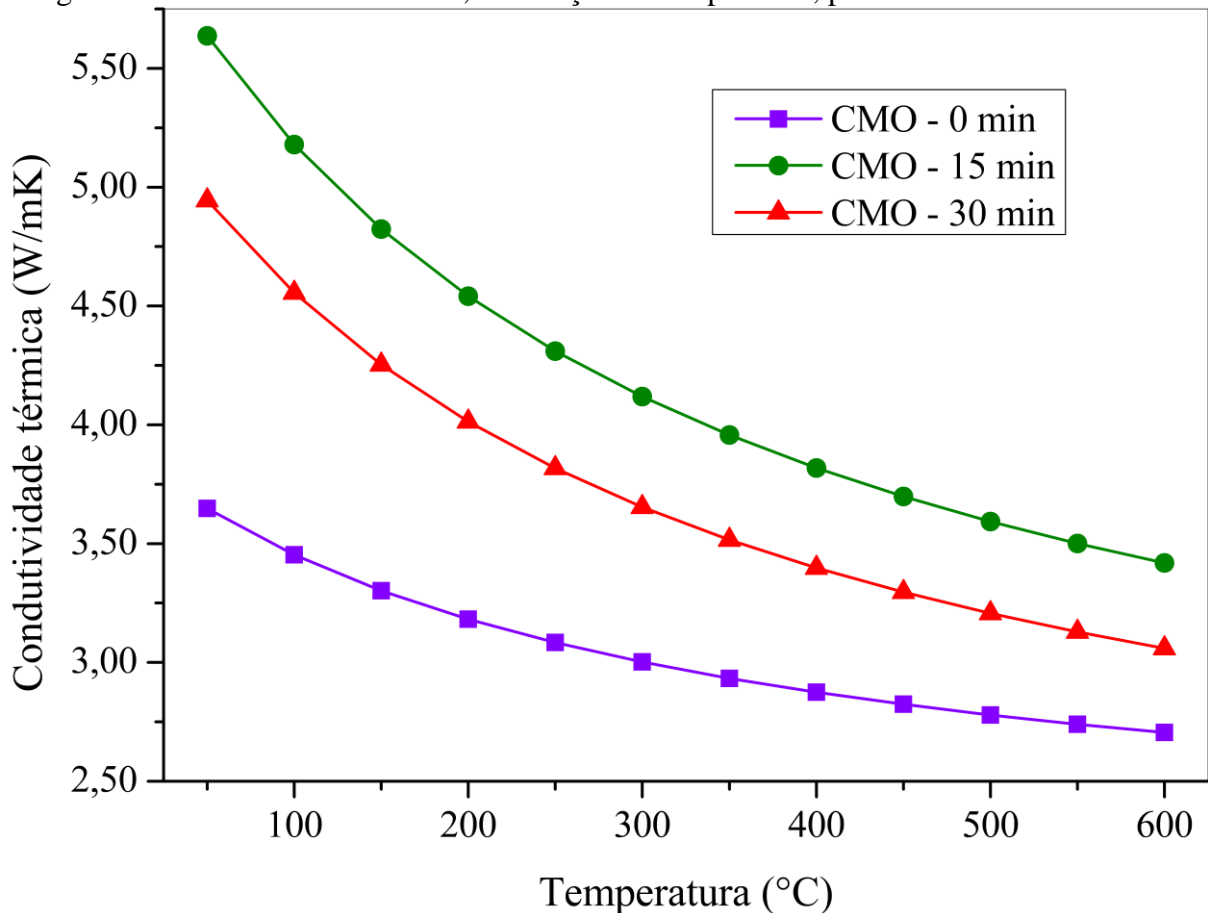
Os valores de energia de ativação, para o mecanismo de *small polaron NNH*, das amostras CMO-V-0min, CMO-V-15min e CMO-V-30min foram, respectivamente, 0,17 eV;

0,10 eV e 0,12 eV. Os valores de E_a para as cerâmicas de composição estequiométrica $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$ são intermediários entre os valores das cerâmicas de CMO e de CMO-La, comportamento semelhante aos valores de σ para todas as composições estequiométrica. Por fim, os valores de energia de ativação para as cerâmicas de CMO-V são inferiores aos aferidos para as cerâmicas de CMO, uma vez que a substituição de íons de Mn^{4+} por cátions V^{5+} diminui a energia de ativação, em virtude da formação de Mn^{3+} , os quais reduzem a barreira energética para a condução por *hopping* [20].

5.6.3. Condutividade térmica

A Figura 79 exibe a condutividade térmica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CaMnO_3 produzidas em distintos tempos de patamar de sinterização em micro-ondas. Averigua-se que os valores de κ exibem o comportamento de diminuição com o incremento da temperatura.

Figura 79: Condutividade térmica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO.



Fonte: Autor.

Essa tendência é justificável pelo fato da condução térmica por vibrações coordenadas de rede, isto é, por fônons, ser o mecanismo principal e majoritário para materiais cerâmicos [30]. Com acréscimos da temperatura, há o aumento do número de fônons e, conseqüentemente, o aumento da probabilidade de interações e espalhamento entre eles, fenômeno denominado “*Umklapp process*” ou “*flipping over*”, repercutindo na diminuição de seu livre caminho médio [28,29].

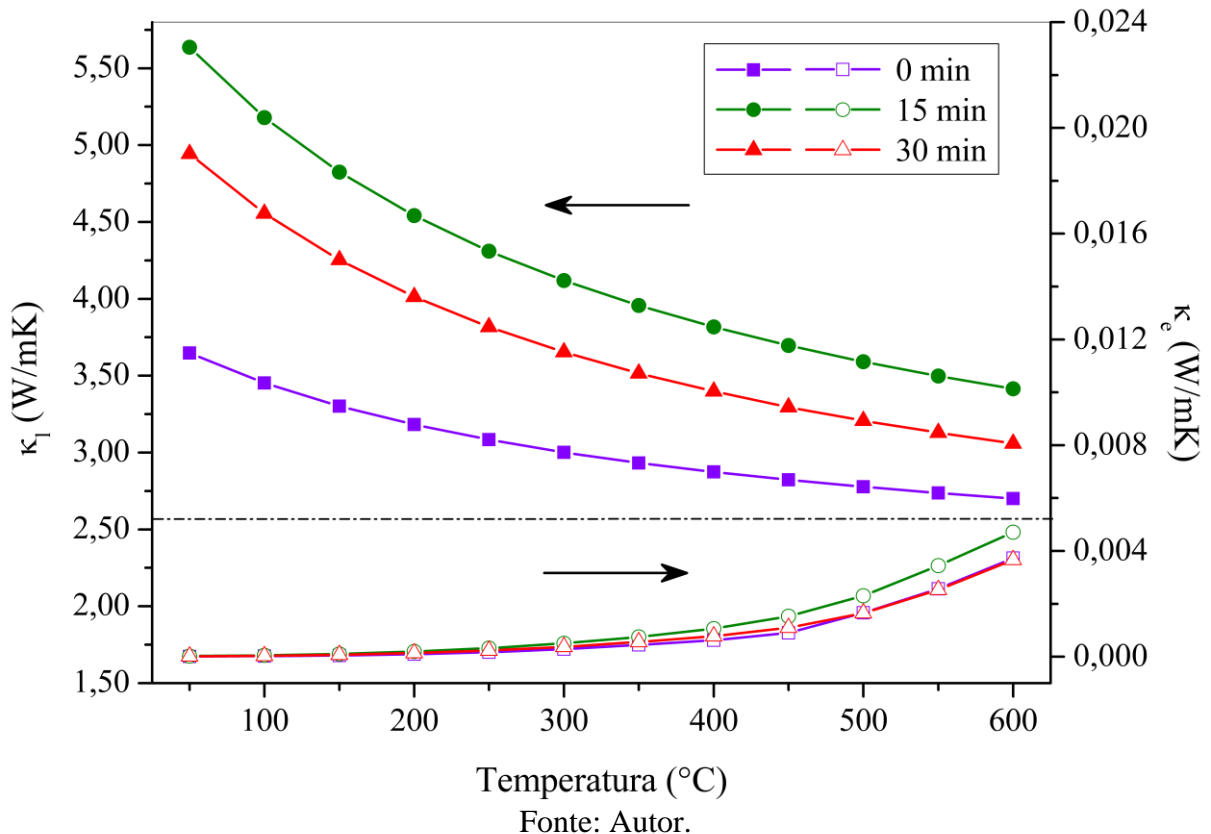
Vijay *et al.* (2020) encontraram, para cerâmicas de CMO produzidas por reação no estado sólido convencional, valores de κ entre $\sim 1,8$ W/mK (600 °C) e $\sim 2,5$ W/mK (150 °C) [158]. Ademais, Kabir *et al.* (2014), adotando mesma síntese para manganitas, relataram valores de κ entre 4,4 W/mK e 2,8 W/mK em faixa de temperatura semelhante à adotada nesse trabalho [20]. Em ambos os casos, os valores apresentados são inferiores aos encontrados nesse trabalho, atestando que métodos de sínteses químicas favorecem cerâmicas com maiores valores de condutividade térmica que as sintetizadas por reação no estado sólido [137].

Por outro prisma, Torres *et al.* (2022) obtiveram valores de κ entre 8 W/mK (50 °C) e 3 W/mK (600 °C), os quais são, de modo geral, pouco maiores que os obtidos nesse trabalho, peculiaridade resultante, possivelmente, das maiores densidades relativas atingidas por esses pesquisadores com a sinterização convencional [25]. Em contrapartida, Kanas *et al.* (2022) encontraram valores de condutividade térmica, para cerâmicas de CMO, entre 0,5 W/mK e 1,3 W/mK, que são inferiores aos aqui obtidos, graças à presença de altas frações da fase secundária marokita, uma vez que a interface entre as fases $\text{CaMnO}_3/\text{CaMn}_2\text{O}_4$ suprime a condutividade térmica, devido ao espalhamento de fônons [153].

Aliás, por meio da Figura 79, observa-se uma tendência monotônica da condutividade térmica, para cerâmicas de CaMnO_3 , com parâmetros microestruturais, sendo o principal deles a porosidade do material. Observa-se que maiores valores de κ para as cerâmicas mais densas, uma vez que a interface dos poros atua como centro espalhador de fônons, bem como o fato de que o gás aprisionado nos poros é um isolante térmico melhor [29,34].

Como já mencionado anteriormente, as manganitas, em especial a CaMnO_3 , apresentam os mecanismos de transferência de calor por condução térmica por fônons na rede cristalina e por mobilidade de portadores de carga [66]. A Figura 80 apresenta as contribuintes de rede (κ_l) e eletrônica (κ_e) da condutividade térmica das cerâmicas de CMO e sua dependência com a temperatura.

Figura 80: Contribuintes eletrônica (κ_e) e de rede (κ_l), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO.

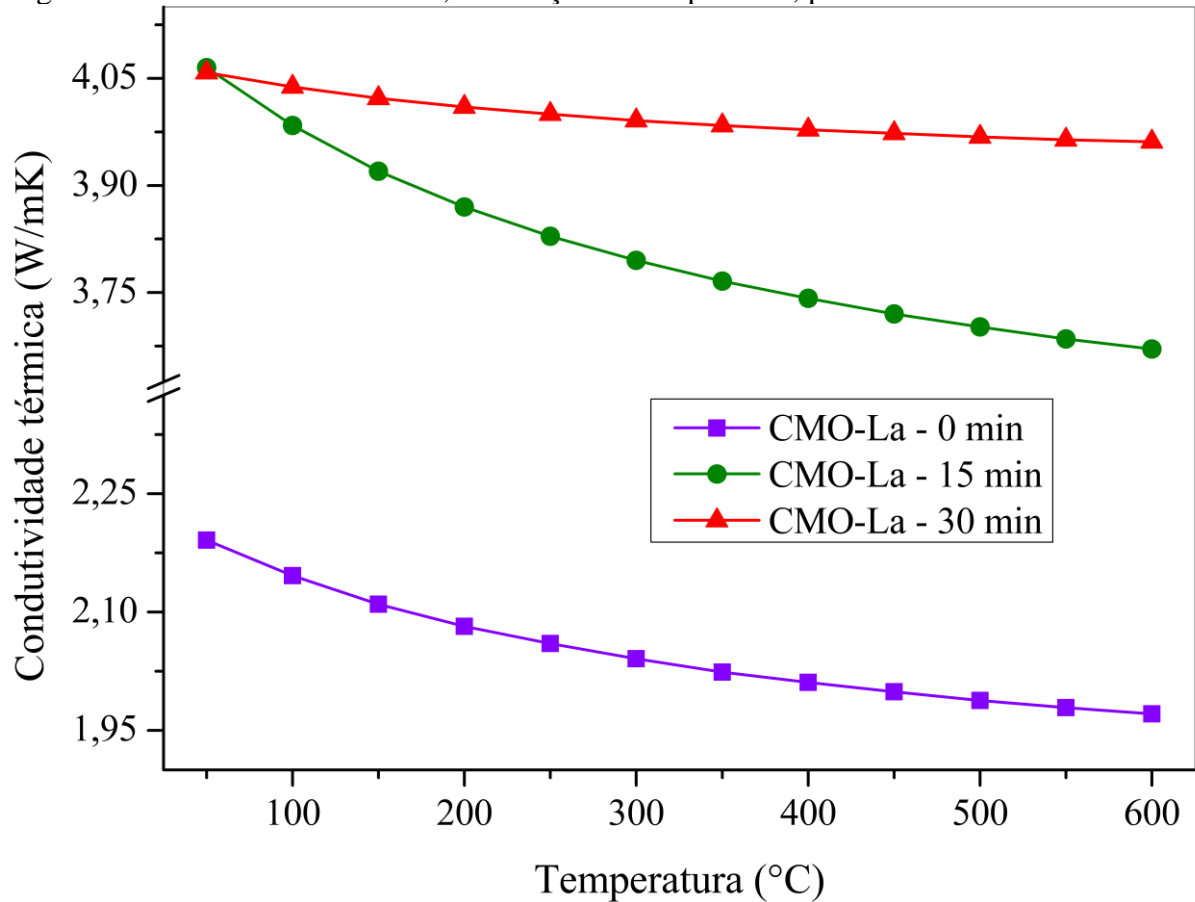


A contribuinte eletrônica, para as cerâmicas de manganita de cálcio puras, é muito pequena comparada à de rede, sendo esta correspondente a, no máximo, 0,14 % da condutividade térmica total. Logo, conclui-se que o mecanismo de condução térmica por fônons é o dominante na fase cristalina CMO [13,14,17].

Para mais, constata-se que os valores de κ_e incrementam-se com os acréscimos da temperatura, ressaltando, novamente, o comportamento semicondutor dessas cerâmicas, uma vez que a condutividade elétrica apresenta o mesmo comportamento [29]. Ademais, verifica-se um aumento mais pronunciado da contribuinte eletrônica de κ a partir de 400 °C, comportamento semelhante de σ , em virtude do aumento da razão Mn^{3+}/Mn^{4+} [155].

Na Figura 81, estão apresentadas as curvas de condutividade térmica, em função da temperatura, para as cerâmicas de $Ca_{0,90}La_{0,10}MnO_3$ produzidas nesse trabalho. Uma vez mais, observa-se que os valores de κ mostram o comportamento de diminuição com o aumento da temperatura, devido ao fenômeno “Umklapp process” ou “flipping over”, o qual resulta na diminuição do livre caminho médio da propagação de fônons [30].

Figura 81: Condutividade térmica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.



Fonte: Autor.

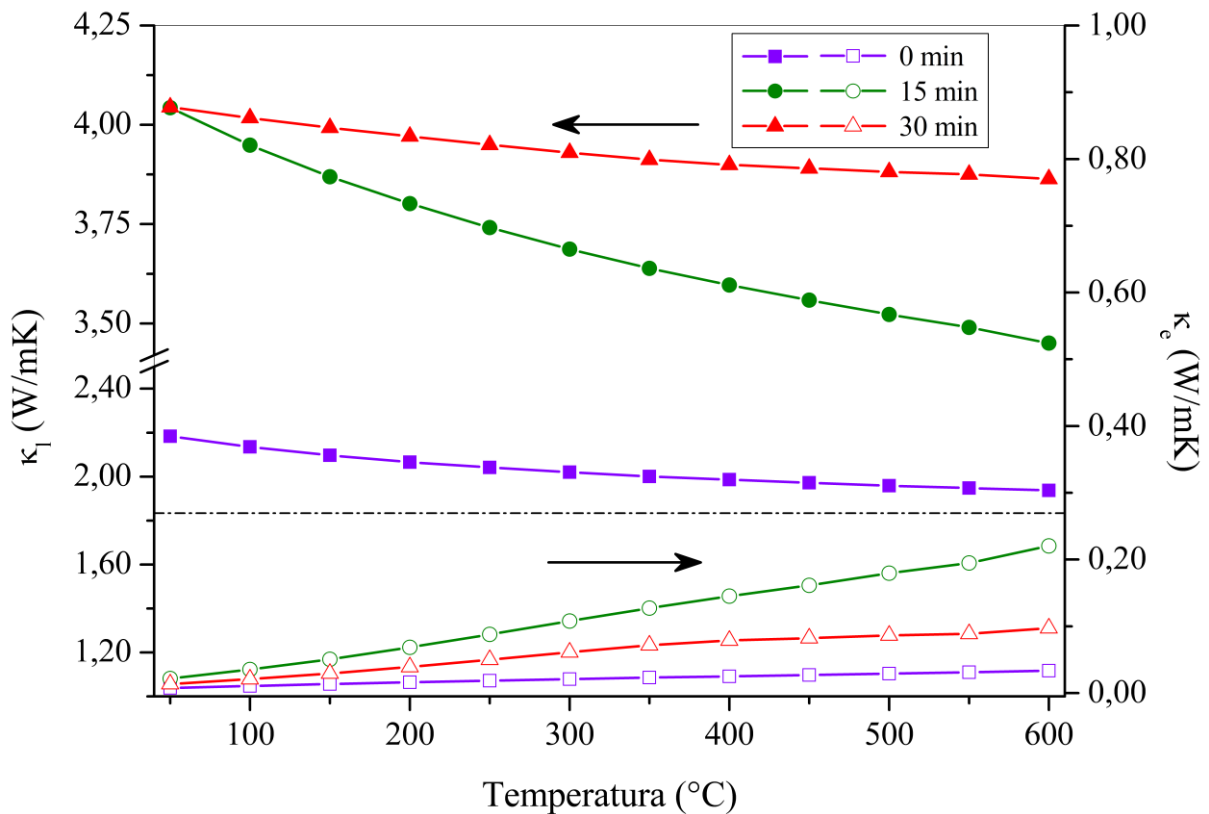
Nota-se, de modo geral, menores valores de condutividade térmica para as cerâmicas de CMO-La em relação às de CMO. Os elementos dopantes causam uma ruptura do arranjo da rede cristalina original, favorecendo a anarmonicidade das vibrações de rede, perturbando a propagação dos fônons ao longo do material, reduzindo seu l [29]. Dessa forma, os cátions La^{3+} são centros de espalhamento de fônons, já que possuem maior massa atômica que os cátions Ca^{2+} , sendo os espalhamentos mais acentuados quanto maior a massa atômica da terra rara dopante [16].

Kim *et al.* (2020) obtiveram, para cerâmicas de CMO-La produzidas por reação no estado sólido convencional, valores de κ entre 2,2 W/mK e 600 °C [76]. De acordo com a literatura, para o mesmo percentual de dopagem do sítio A com lantânio, valores de condutividade térmica entre 2,4 W/mK e 1,8 W/mK para as temperaturas de 100 °C e 600 °C, respectivamente [22]. Os valores apresentados são próximos apenas aos da cerâmica CMO-La-0min, aferindo, novamente, que métodos de sínteses químicas favorecem cerâmicas com maiores valores de condutividade térmica [137].

Outrossim, de acordo com a Figura 81, nota-se, novamente, uma tendência no comportamento de κ , para as cerâmicas de CMO-La, a densidade relativa e a porosidade dessas cerâmicas, ou seja, quanto maior a porosidade do material, menor sua condutividade térmica [34]. Além disso, afere-se que as cerâmicas sinterizadas em maiores tempos de patamar apresentam maiores valores de κ , por mérito de seus maiores tamanhos médios de grão, já que grãos maiores favorecem maiores condutividades térmicas, pois os contornos de grão atuam como centros espalhadores de fônons [161].

A Figura 82 mostra as contribuintes de rede (κ_l) e eletrônica (κ_e) da condutividade térmica das cerâmicas de CMO-La em função da temperatura.

Figura 82: Contribuintes eletrônica (κ_e) e de rede (κ_l), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.

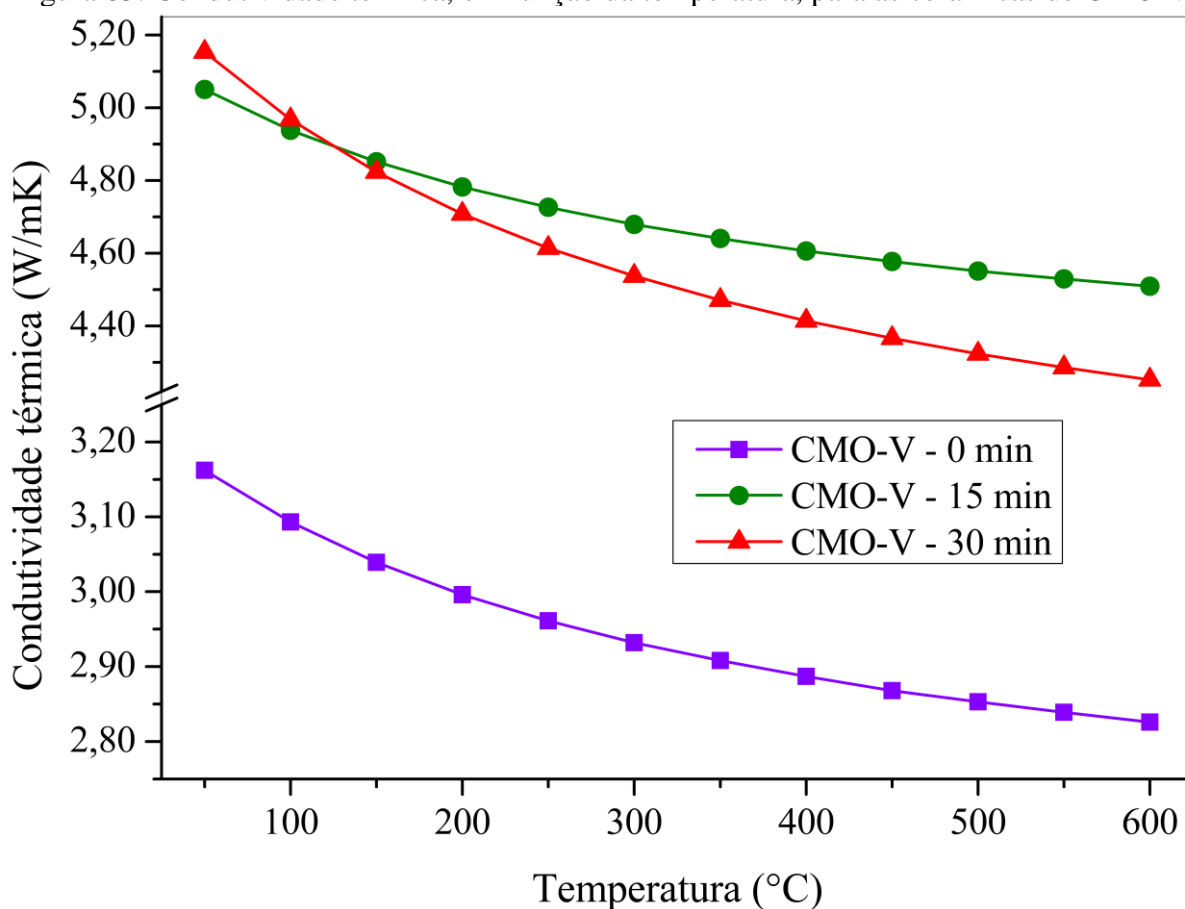


A contribuinte eletrônica, para as cerâmicas de CMO-La, é pequena, sendo da ordem de, no máximo, 6,00 % da condutividade térmica total. Ademais, os valores de κ_e são maiores para as cerâmicas dopadas com lantânio, íon de maior valência que os cátions de cálcio, que para as puras, graças ao aumento do número de portadores de carga que a dopagem propicia [17]. Além do mais, afere-se um aumento mais pronunciado da contribuinte eletrônica da

condutividade térmica a partir de 400 °C, comportamento semelhante de σ , em razão da mudança do mecanismo de condução, de *small polaron* VRH para NNH [25,38].

A Figura 83 exibe as curvas de condutividade térmica, e sua dependência com a temperatura, para as cerâmicas de $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$ produzidas nesse trabalho por sinterização por micro-ondas. Os valores de κ reduzem-se com os incrementos da temperatura, resultado do fenômeno da capotagem [28–30].

Figura 83: Condutividade térmica, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.



Fonte: Autor.

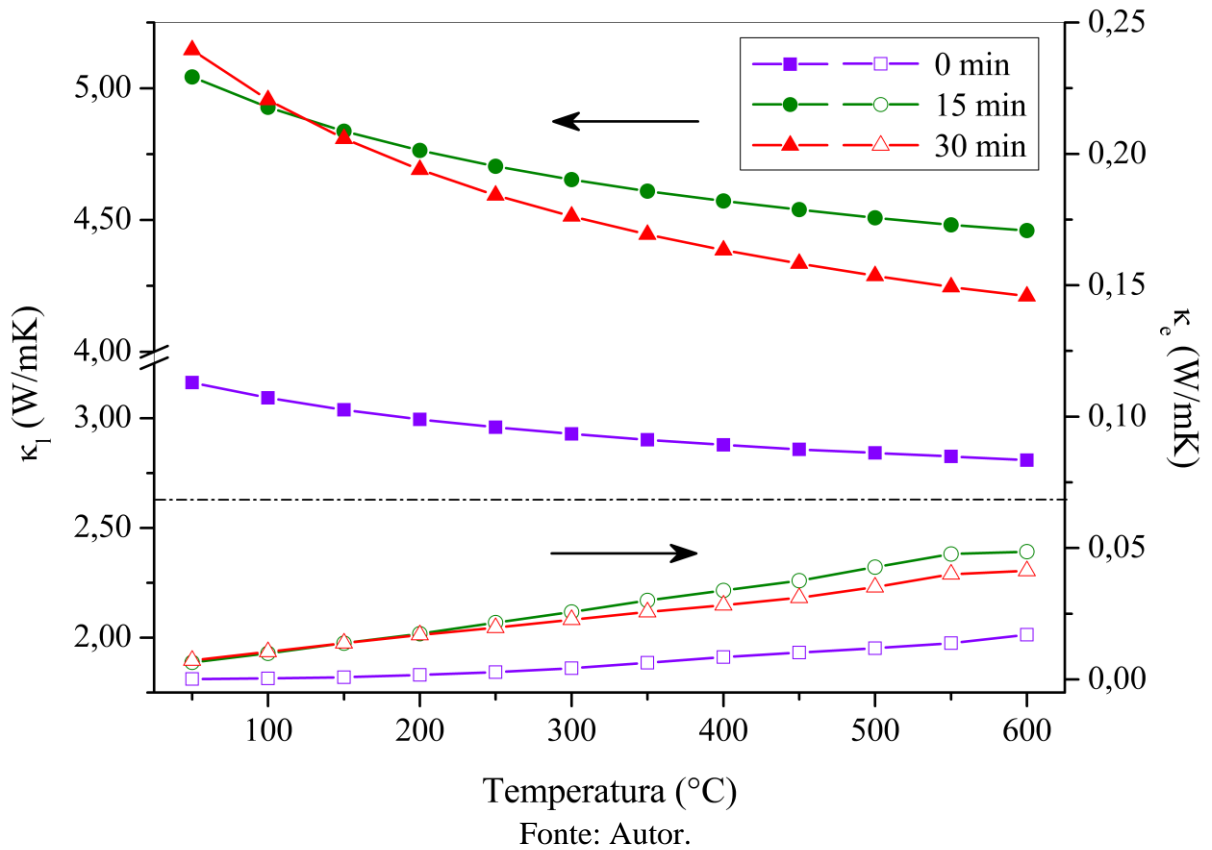
Verifica-se valores de condutividade térmica intermediários para as cerâmicas de CMO-V quando comparadas às de CMO (maiores valores) e às de CMO-La (menores valores). Essa idiossincrasia é resultado da dopagem, em menor teor molar com cátions de vanádio pentavalente: os sítios ocupados pelo dopante atuam como centros de espalhamento de fônons [29]. Entretanto, os cátions V^{5+} , além de em menor concentração, apresentam menor massa atômica que os íons La^{3+} , não sendo tão favoráveis ao espalhamento quanto às terras raras, como trabalhos na literatura já sugeriram [66,77].

Há uma tendência no comportamento de κ , para as cerâmicas de CMO-V, com parâmetros microestruturais: tamanho de grão e porosidade. Maiores valores de porosidade, atrelados à menores tamanhos de grão, resultaram em menores condutividades térmicas [34,161]. No entanto, a cerâmica de CMO-V sinterizada em tempo de patamar de 15 min apresenta valores de κ um pouco maiores que a sinterizada por 30 min, mesmo possuindo tamanho médio de grão e densidades semelhantes. Esse acontecimento se deve à menor ortorrombicidade da cerâmica CMO-V-15min, a qual apresenta estrutura mais próxima à cúbica, e estruturas cristalinas mais simples favorecem maiores valores de condutividade térmica [29].

Huang *et al.* (2008) encontraram, para cerâmicas de $\text{Ca}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$, produzidas por reação no estado sólido convencional, valores de κ entre 2,0 W/mK, à temperatura ambiente, e 1,5 W/mK, à 600 °C [19], os quais são menores que os encontrados nesse trabalho, devido ao maior número de centros espalhadores de fônons ocasionado pela co-dopagem [29,30]. Por outra vertente, outros autores atestaram a eficácia na diminuição dos valores de κ que a dopagem com cátions de metais de transição (Nb^{5+} e W^{6+}) [17,20], os quais são menores que os atingidos nesse trabalho, em virtude da maior massa atômica desses elementos em relação ao vanádio.

Na Figura 84, encontram-se exibidas as contribuintes de rede (κ_l) e eletrônica (κ_e) da condutividade térmica das cerâmicas de CMO-V, bem como seu comportamento em função da temperatura.

Figura 84: Contribuintes eletrônico (κ_e) e de rede (κ_l), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.



Por fim, os valores de κ_e , para as cerâmicas de CMO-V, são pequenos, sendo da ordem de, no máximo, 1,08 % de κ para cerâmicas dessa composição estequiométrica. Aliás, os valores de κ_e para essas amostras são intermediários, quando comparados às cerâmicas de CMO e de CMO-La, em virtude do número de portadores de carga intermediário que a dopagem com esse metal de transição, no teor molar de 4 %, ocasiona [17]. Novamente, afere-se que a contribuinte de rede (κ_l) é majoritária para as manganitas [66].

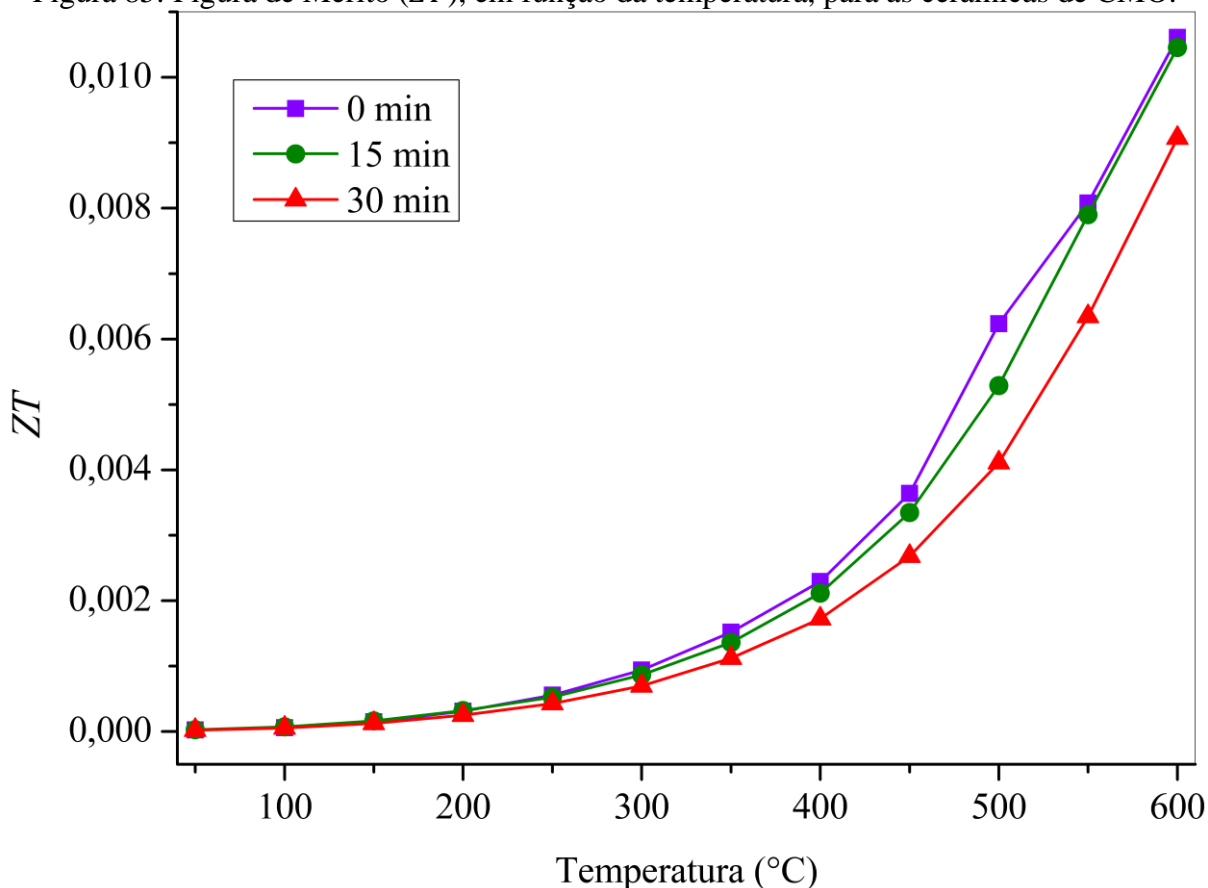
5.7. Figura de Mérito e Eficiência Termoelétrica Máxima Teórica das cerâmicas de CaMnO_3

A Figura de Mérito (ZT) é fortemente relacionada aos valores de condutividade térmica (κ), condutividade elétrica (σ) e coeficiente *Seebeck* (S) [2]. Os valores de ZT , nesse trabalho, foram calculados por meio da Equação 1.

Na Figura 85 estão os valores de ZT , em função da temperatura, para todas as cerâmicas de CMO. Verifica-se que a amostra sinterizada por micro-ondas sem tempo de patamar de sinterização apresentou os melhores resultados, fato explicado pelos seus maiores valores de

coeficiente *Seebeck* e menores valores de condutividade térmica, sendo essas propriedades influenciadas pela microestrutura, no que tange à porosidade.

Figura 85: Figura de Mérito (ZT), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO.



Fonte: Autor.

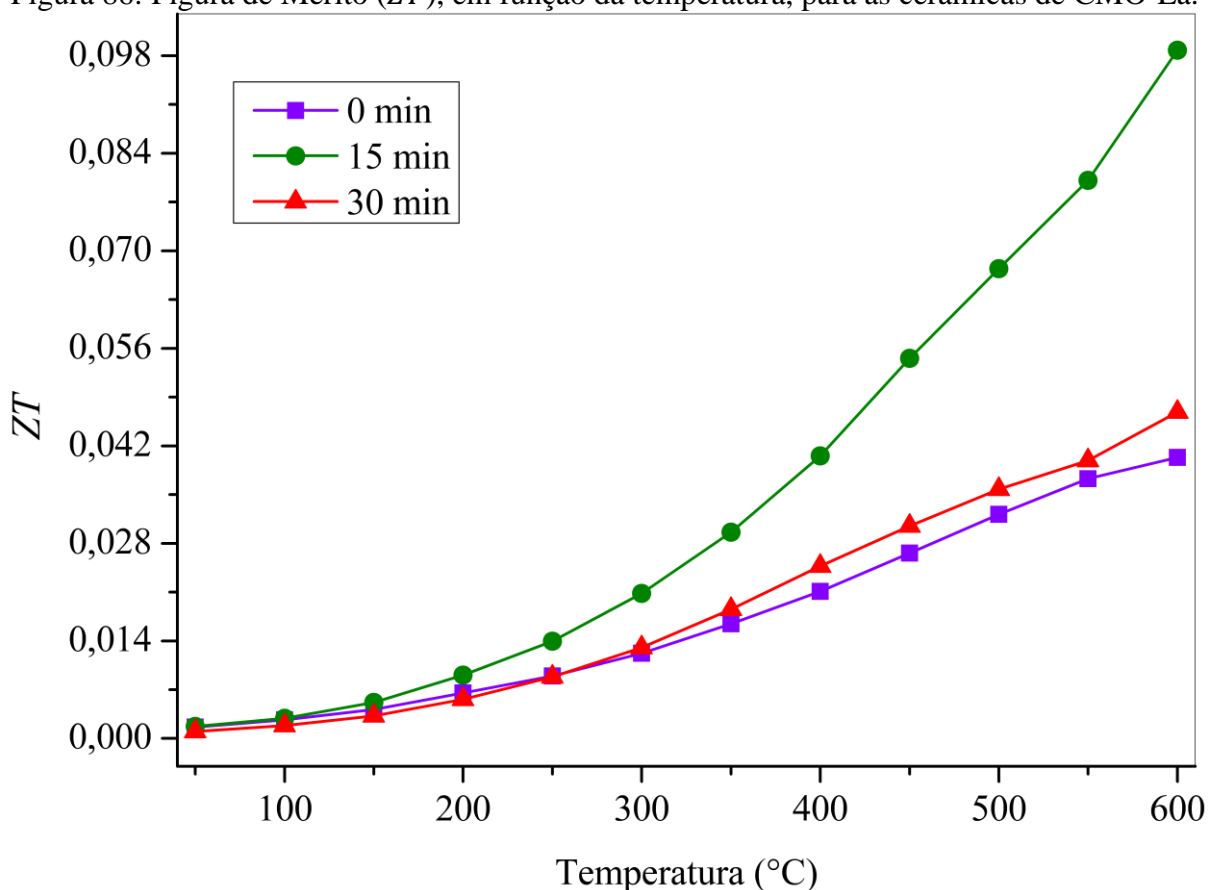
Park *et al.* (2009) obtiveram $ZT \approx 0,04$, à 630 °C [162], valor superior aos obtidos nesse estudo. No entanto, Li *et al.* (2018) encontraram $ZT \approx 0,06$ [13] e Kabir *et al.* (2014), $ZT \approx 0,07$ [20], ambos à 600 °C, valores distintos dos obtidos nesse estudo, fato justificável pelos diferentes processamentos adotados.

Torres *et al.* (2021) e Torres *et al.* (2022), por sua vez, encontraram, à 600 °C, valores de Figura de Mérito de 0,028 e 0,039, em método de síntese por reação no estado sólido e pelo método de *Pechini* modificado, respectivamente [24,25] Todavia, vale-se ressaltar os menores tempos de processamento para a obtenção das cerâmicas de CMO nesse trabalho, em virtude da sinterização auxiliada pela irradiação de micro-ondas.

Na Figura 86, estão os valores de ZT e sua dependência com a temperatura, para todas as cerâmicas de CMO-La. Nota-se que a amostra sinterizada por micro-ondas, em um tempo de

patamar de sinterização de 15 min, exibiu os melhores resultados, fato explicado pelos seus maiores valores de condutividade elétrica (σ), uma vez que tal cerâmica apresenta a maior densidade relativa e menor porosidade.

Figura 86: Figura de Mérito (ZT), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-La.

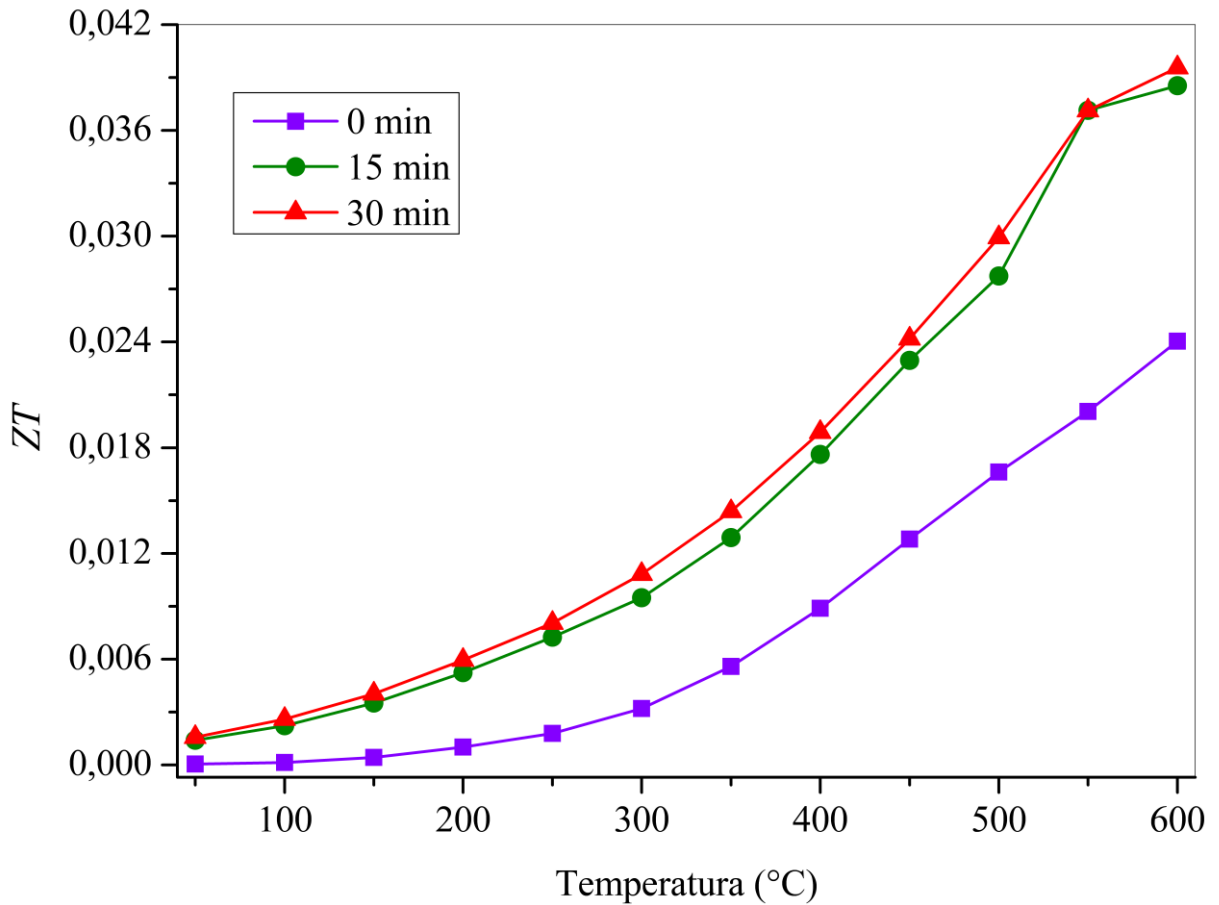


Fonte: Autor.

Wang *et al.* (2009) obtiveram $ZT \approx 0,12$, à 630 °C [22], valor condizente ao obtido para a cerâmica CMO-La-15min, todavia, com uma desvantagem expressiva: um tempo de sinterização cerca de 150 vezes maior. Em outro trabalho, Kim *et al.* (2020) obtiveram um valor de Figura de Mérito de, aproximadamente, 0,09, à 600 °C [76], para a cerâmica de composição $\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{MnO}_3$, resultado próximo ao obtido nesse trabalho, porém, adotando-se um tempo de sinterização cerca de 40 vezes menor.

A Figura 87 apresenta os valores de Figura de Mérito, em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V. Pode-se aferir que a amostra sinterizada por micro-ondas, em um tempo de patamar de sinterização de 30 min, mostrou os melhores resultados, graças à sua otimização de propriedades termoelétricas (S , σ e κ).

Figura 87: Figura de Mérito (ZT), em função da temperatura, para as cerâmicas de CMO-V.

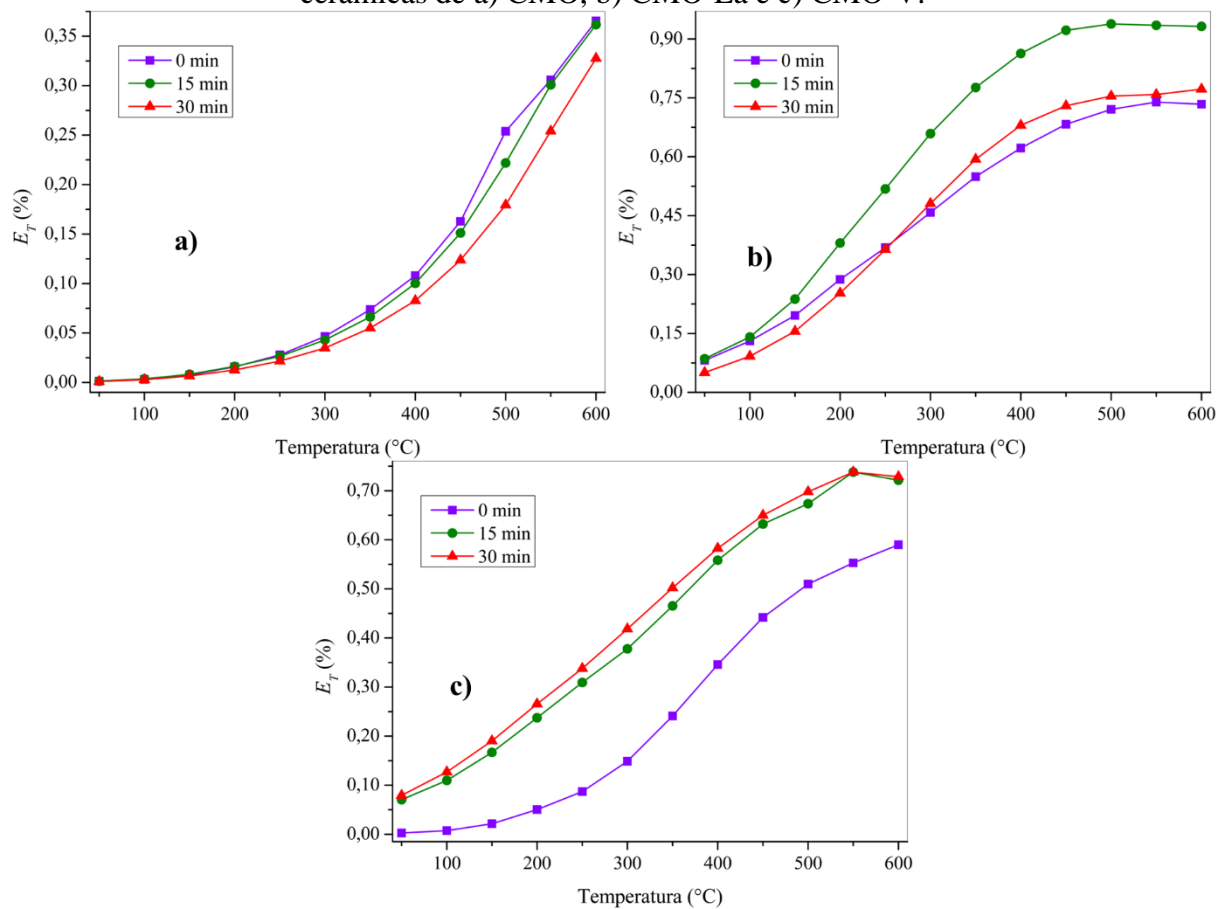


Fonte: Autor.

Huang *et al.* (2008) obtiveram $ZT \approx 0,18$, à 630 °C, para a cerâmica de composição $\text{Ca}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$ [19], valor superior aos obtidos pelas cerâmicas de CMO-V nesse trabalho. Todavia, essa diferença de valores é justificável pela co-dopagem com Bi^{3+} . No entanto, esses valores ainda são apreciáveis, visto que o tempo de sinterização é cerca de oitenta vezes menor.

A eficiência termoelétrica máxima teórica (E_T) é relacionada com os valores de Figura de Mérito (ZT) [31] e foram calculados segundo a Equação 10. A Figura 88 apresenta os valores de E_T , em função da temperatura, para todas as cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V. Por meio dos valores de eficiência termoelétrica máxima teórica (E_T), conclui-se que a amostra de $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ sinterizada, com o auxílio da irradiação de micro-ondas, por 15 min, a qual apresentou $E_T \approx 0,94\%$, à 500 °C. Os valores mais promissores desse parâmetro, para essa composição em específico, estão relacionados aos seus maiores valores de condutividade elétrica (σ), os quais se mostraram dependentes da ortorrômbicidade acentuada da estrutura cristalina dessa cerâmica, resultante da dopagem [20] com íons La^{3+} .

Figura 88: Eficiência termoeétrica máxima teórica (E_T), em função da temperatura, para as cerâmicas de a) CMO, b) CMO-La e c) CMO-V.

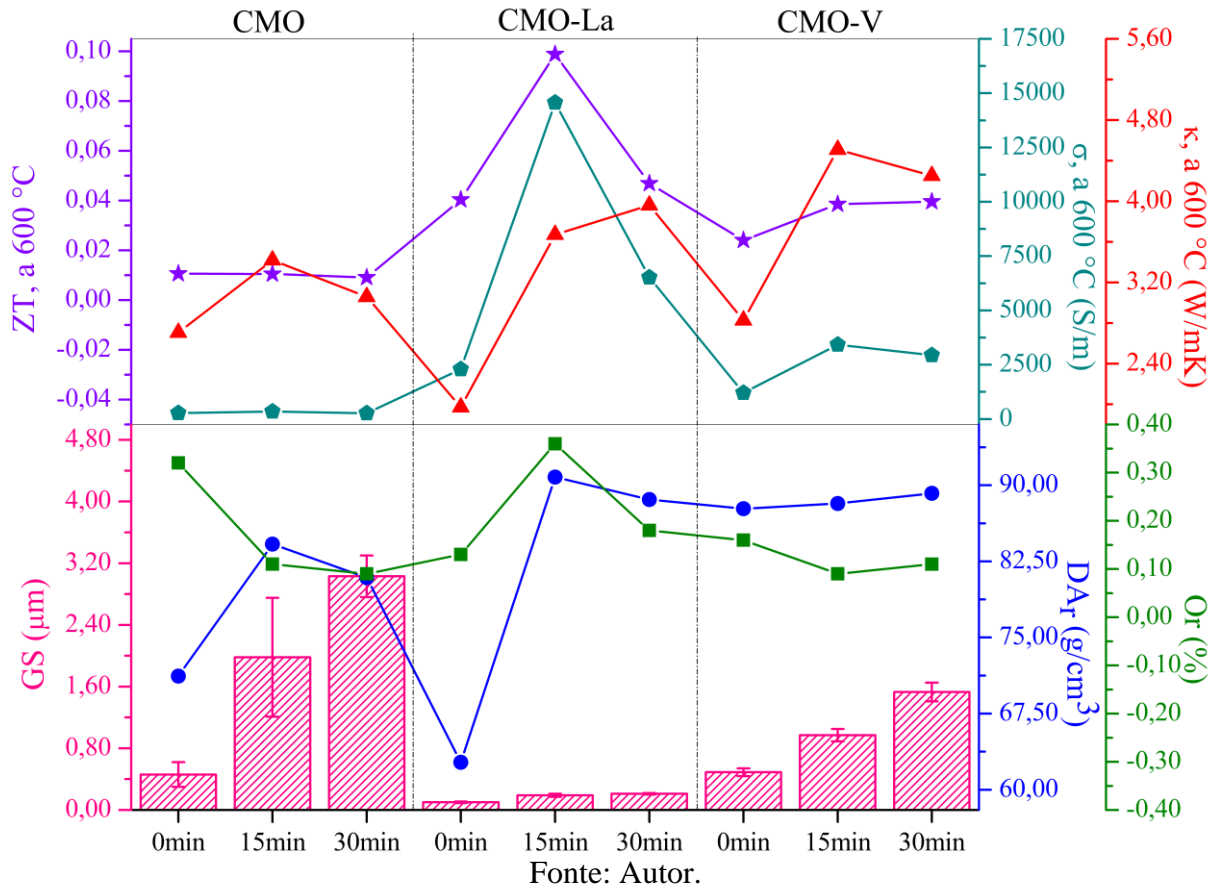


Fonte: Autor.

5.8. Influências da estrutura, da microestrutura e das dopagens nas propriedades termoeétricas das cerâmicas de CaMnO_3

A Figura 89 apresenta a relação entre parâmetros microestruturais (tamanho médio de grão (GS)), estrutural (ortorrômbicidade (Or)), densidade aparente relativa (DA_r) e as propriedades termoeétricas (σ e κ) com o parâmetro qualitativo do desempenho termoeétrico das cerâmicas, ZT .

Figura 89: Tamanho médio de grão (GS), ortorrombicidade (Or), densidade aparente relativa (DA_r) das cerâmicas de CMO, CMO-La e CMO-V sinterizadas em distintos tempos de patamar.



Por meio da análise das diversas variáveis, aferiu-se que maiores valores de condutividade térmica (κ) foram propiciados por maiores tamanhos médios de grão e por maiores densidades das cerâmicas, sendo estes os parâmetros microestruturais que influenciaram tal propriedade termoelétrica. No entanto, κ não foi a propriedade dominante para o desempenho termoelétrico das cerâmicas. Em adição, pode-se constatar que maiores valores de Figura de Mérito são propiciados, para as cerâmicas à base de manganita, pelos valores de condutividade elétrica, isto é, elevados valores de σ favoreceram maiores valores de ZT .

Aliás, os valores de condutividade elétrica, e consequentemente de ZT , exibiram-se, como linha de tendência, direta proporcionalidade, em primeira instância, com o teor molar de dopante: uma vez que a inserção de dopantes ocasiona o aumento do número de portadores de carga e da razão Mn^{3+}/Mn^{4+} [158]. Ademais, a ortorrombicidade da estrutura cristalina das perovskitas é um parâmetro de forte influência dos valores de σ , uma vez que eles estão

associados ao grau das distorções de *Jahn-Teller* associadas aos octaedros de coordenação ocupados por íons Mn^{3+} [153]. Ainda, a porosidade também é um fator microestrutural de importância, uma vez que, para uma mesma composição química, as cerâmicas termoelétricas mais densas apresentaram maiores valores de condutividade elétrica [154].

Atesta-se, como observação das influências de parâmetros microestruturais nas propriedades termoelétricas que, por mais que a porosidade colabore com a diminuição dos valores de κ , o que em teoria é favorável para aumentar ZT . No entanto, a diminuição dos valores de σ , devido à porosidade, é mais drástica e este fato, como linha de tendência, é extremamente prejudicial para o desempenho termoelétrico do material, em virtude da diminuição dos valores de Figura de Mérito.

Portanto, para uma melhor eficiência termoelétrica de uma cerâmica de $CaMnO_3$, a dopagem, que condiciona a ortorrômbicidade da estrutura cristalina da perovskita, atrelada à densificação das cerâmicas, propiciam cerâmicas mais adequadas para a aplicação em módulos termoelétricos. Neste sentido, a cerâmica produzida, nesse trabalho, mais adequada para aplicações termoelétricas é a cerâmica de CMO-La sinterizada por micro-ondas em um tempo de patamar de 15 min.

6. CONCLUSÕES

A síntese química das cerâmicas de CaMnO_3 pura e dopadas com lantânio e com vanádio, por meio do método de *Pechini* modificado, foi realizada com sucesso, visto a obtenção de fase cristalina CMO como majoritária e única para cerâmicas de todas as composições estequiométricas (CMO, CMO-La e CMO-V), resultado comprovado por meio da análise de difratometria de raios X. Ademais, como caracterização indireta, por meio dos resultados de DRX, aferiu-se a ortorrombicidade (*Or*) da estrutura cristalina de todas as cerâmicas sinterizadas.

A temperatura e o tempo de sinterização influenciaram fortemente na microestrutura do material. Como linha de tendência, o aumento da temperatura de sinterização e, também, do tempo de patamar de sinterização propiciaram o aumento do tamanho médio de grão. Aferiu-se que os tamanhos médios de grão das cerâmicas das composições dopadas são inferiores aos das cerâmicas de CMO pura, devido à influência do dopante nos mecanismos e coeficientes difusionais.

Com o aumento da temperatura de sinterização entre 500 °C a 1100 °C, verificou-se que os valores de densidade e de tamanho médio de grão apresentaram-se como praticamente invariantes, sugerindo que os mecanismos difusionais termicamente ativados, os quais são responsáveis pela densificação e do crescimento de grão do material cerâmico, são efetivos em temperaturas superiores à 1100 °C para cerâmicas de CaMnO_3 , pura ou dopada com íons de terra rara ou íons de metal de transição.

Em se tratando das cerâmicas sinterizadas nas temperaturas determinadas a partir da análise por dilatométrica, a composição CMO-La apresentou o menor tamanho de grão ($0,10 \pm 0,02 \mu\text{m}$) para a amostra sinterizada por 0 min e o maior ($3,03 \pm 0,27 \mu\text{m}$), para a cerâmica de CMO sinterizada por 30 min. Ainda, para as cerâmicas de CMO, além de grãos de morfologia equiaxial, observou-se grãos com morfologia de placas, os quais podem ter ocorrido devido a um favorecimento de crescimento de grão em uma direção preferencial, possivelmente em virtude da interação com a radiação de micro-ondas (efeito micro-ondas).

As densidades aparentes para todas as amostras, de todas as composições, atingiram valores superiores a 65 % em relação à densidade teórica, sendo que as densidades relativas das cerâmicas de CMO-V aumentaram com o aumento do tempo de patamar de sinterização. Para as cerâmicas de CMO e CMO-La, houve um aumento dos valores de densidade relativa com o

aumento do tempo de sinterização de 0 min para 15 min, todavia, uma pequena diminuição quando o tempo de sinterização de 30 min foi adotado, possivelmente em virtude do surgimento de porosidade residual, atrelada ao crescimento de grão.

A dopagem da CMO no sítio A com terra rara, no caso, íons La^{3+} , e no sítio B com metal de transição (V^{5+}), os quais apresentam maior valência, propiciou um aumento da condutividade elétrica e uma diminuição do coeficiente *Seebeck* e do Coeficiente *Peltier* das composições dopadas em relação à pura, devido ao aumento do número de portadores de carga resultante da dopagem, bem como em virtude do aumento da razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Ademais, essas propriedades termoelétricas (S e π) foram influenciadas pelo tamanho médio de grão e pela porosidade, pois quanto menor e maior forem esses parâmetros microestruturais, respectivamente, mais acentuado é o efeito de confinamento quântico de portadores de carga. Assim, a cerâmica de CMO sinterizada sem tempo de patamar apresentou os maiores valores absolutos de coeficientes *Seebeck* e *Peltier*.

A condutividade elétrica, sem exceções, aumentou com acréscimos da temperatura, para cerâmicas de todas as composições estequiométricas, evidenciando o comportamento elétrico de semicondutor das cerâmicas de manganita de cálcio. Ainda, constatou-se, para todas as cerâmicas, uma transição de mecanismo de condução de *small polaron* ativado por *hopping* de alcance variável (VRH) para o ativado por *hopping* de vizinhos próximos (NNH).

Outrossim, para as cerâmicas de CMO-V sinterizadas por 15 min e 30 min, observou-se a transição semicondutor-metal à cerca de 550 °C. Por fim, a cerâmica de $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ sinterizada por micro-ondas por 15 min apresentou o maior valor de condutividade elétrica (~14600 S/m), à 600 °C, graças à sua maior ortorrombicidade da estrutura cristalina e menores valores de porosidade.

A condutividade térmica decaiu com acréscimos da temperatura, para ambas as composições, devido ao fenômeno do “*flipping over*”. Para as amostras dopadas, os menores valores de κ estão relacionados, também, à dopagem, uma vez que os íons La^{3+} (substituição de Ca^{2+}) e V^{5+} (substituição de Mn^{3+} ou Mn^{4+}) corroboram com a anarmonicidade das vibrações de rede e com o espalhamento de fônons.

Ademais, aferiu-se que a contribuinte de rede da condutividade térmica (κ_l) é predominante para as cerâmicas de CaMnO_3 . Os valores de κ_e são negligenciáveis para as cerâmicas de CMO, no entanto, são relativamente expressivos para as cerâmicas dopadas, principalmente as de CMO-La. A cerâmica de CMO-La sinterizada sem tempo de patamar

exibiu os menores valores de condutividade térmica ($\sim 1,95$ W/mK, à 600 °C), em virtude de seu menor tamanho médio de grão e maior porosidade.

A diferenciação dos tempos de sinterização, de modo geral, causou modificações na estrutura, na microestrutura e nas propriedades termoelétricas das cerâmicas de manganita de cálcio, principalmente para as amostras puras. Verificou-se que a condutividade térmica foi mais fortemente influenciada pelo tamanho médio de grão e pela porosidade, independentemente de composição estequiométrica da cerâmica. Quanto à condutividade elétrica, os fatores determinantes foram a combinação de parâmetros microestruturais (tamanho de grão e porosidade) e estrutural (ortorrombicidade).

Enfim, a amostra que apresentou o melhor desempenho global, levando-se em consideração todos os parâmetros que influenciam no valor de Figura de Mérito (ZT) e a eficiência termoelétrica máxima teórica (E_T), foi a cerâmica de CMO-La sinterizada por micro-ondas em um tempo de patamar de 15 min, a qual apresentou valores de $ZT \sim 0,098$ e $E_T \sim 0,93$ %; à 600 °C.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, que podem compor uma possível tese de doutorado na área de Ciência e Engenharia de Materiais, os seguintes procedimentos podem ser realizados:

- Realizar a caracterização dos pós calcinados de CaMnO_3 , $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ e $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$ por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), visando-se determinar, de forma apropriada, o tamanho médio de partícula para dos pós calcinados das três composições estequiométricas;
- Realizar sinterizações de cerâmicas de CaMnO_3 em distintas taxas de aquecimento e em diferentes temperaturas:
 - ✓ A partir dos resultados de densidade, em função da temperatura, calcular as energias de ativação dos mecanismos de sinterização atuantes;
 - ✓ Determinar as condições de tempo e temperatura de sinterização ideais para essas cerâmicas eletrônicas.
- Medir, em função da temperatura, propriedades elétricas, dielétricas e magnéticas de cerâmicas de CaMnO_3 , ou ainda, prever, por meio da teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT), tais propriedades:
 - ✓ Determinar, assim, a profundidade de penetração (D_p) da radiação de micro-ondas nessas cerâmicas;
 - ✓ Determinar o comportamento óptico (transparente, absorvedor ou refletor) das cerâmicas de CaMnO_3 , em função da temperatura, no processo de sinterização.
- Realizar o estudo da estrutura eletrônica das cerâmicas de CaMnO_3 por meio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS):
 - ✓ Determinar a concentração de cátions Mn^{3+} e de íons Mn^{4+} e, assim, calcular a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ nas cerâmicas, a qual é fator determinante de suas propriedades elétricas;
 - ✓ Determinar a não estequiometria de O^{2-} (vacâncias de oxigênio).
- Realizar análises por espectroscopia de impedância das cerâmicas CaMnO_3 , visando avaliar as resistividades dos grãos e seus contornos nos *bulks*.

- Realizar tratamentos térmicos das cerâmicas de CaMnO_3 , sinterizadas por irradiação de micro-ondas, em atmosfera de H_2 , visando aprimorar suas propriedades termoelétricas, especificamente, a condutividade elétrica.
- Produzir monocristais de CaMnO_3 , $\text{Ca}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{MnO}_3$ e $\text{CaMn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_3$ por meio da técnica *Bridgman-Stockbarger* e caracterizá-los quanto à suas propriedades termoelétricas e por meio da difração de elétrons.
- Produzir, por meio da sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas, e caracterizar outras cerâmicas, de estrutura cristalina do tipo perovskita, de interesse tecnológico, como LaMnO_3 , SrTiO_3 e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Baranovskiy and Y. Amouyal, “Structural stability of calcium-manganate based $\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_m$ ($m = 1, 2, 3, \infty$) compounds for thermoelectric applications,” *J Alloys Compd*, vol. 687, pp. 562–569, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.141.
- [2] M. Hamid Elsheikh *et al.*, “A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 337–355, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.10.027.
- [3] J. W. Fergus, “Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 32, no. 3, pp. 525–540, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.007.
- [4] T. Tsubota, T. Ohno, N. Shiraishi, and Y. Miyazaki, “Thermoelectric properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Sb}_x\text{O}_2$ ceramics,” *J Alloys Compd*, vol. 463, no. 1–2, pp. 288–293, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.09.001.
- [5] P. Pichanusakorn and P. Bandaru, “Nanostructured thermoelectrics,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 67, no. 2–4, pp. 19–63, 2010, doi: 10.1016/j.mser.2009.10.001.
- [6] Y. Feng, K. Hyung, H. Ohta, and K. Koumoto, “Fabrication and thermoelectric properties of heavily rare-earth metal-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$) ceramics,” *Ceram Int*, vol. 34, pp. 849–852, 2008, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.09.034.
- [7] A. Bhaskar, C. J. Liu, and J. J. Yuan, “Thermoelectric and magnetic properties of $\text{Ca}_{0.98}\text{RE}_{0.02}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{and Dy}$),” *J Electron Mater*, vol. 41, no. 9, pp. 2338–2344, 2012, doi: 10.1007/s11664-012-2159-6.
- [8] 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, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.03.018.
- [9] Y. Yin, B. Tudu, and A. Tiwari, “Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules,” *Vacuum*, vol. 146, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.04.015.

- [10] N. Kanas *et al.*, “Influence of processing on stability, microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 38, no. 4, pp. 1592–1599, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.011.
- [11] H. Wang, W. Su, J. Liu, and C. Wang, “Recent Development of n-type Perovskite Thermoelectrics,” *Journal of Materiomics*, vol. 2, no. 3, pp. 225–236, 2016, doi: 10.1016/j.jmat.2016.06.005.
- [12] N. M. Ferreira *et al.*, “Growth rate effects on the thermoelectric performance of CaMnO_3 -based ceramics,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 14, pp. 4184–4188, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.011.
- [13] C. Li, Q. Chen, and Y. Yan, “Effects of Pr and Yb dual doping on the thermoelectric properties of CaMnO_3 ,” *Materials*, vol. 11, no. 10, pp. 1–13, 2018, doi: 10.3390/ma11101807.
- [14] D. Flahaut, R. Funahashi, K. Lee, H. Ohta, and K. Koumoto, “Effect of the Yb substitutions on the thermoelectric properties of CaMnO_3 ,” in *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 2006, pp. 103–106. doi: 10.1109/ICT.2006.331291.
- [15] R. Funahashi *et al.*, “Thermoelectric properties of CaMnO_3 systems,” *International Conference on Thermoelectrics*, pp. 124–128, 2007, doi: 978-1-4244-2263-0/08.
- [16] 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. 9, 2008, doi: 10.1063/1.3003065.
- [17] L. Bocher *et al.*, “ $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.08$) perovskite-type phases as promising new high-temperature n-type thermoelectric materials,” *Inorg Chem*, vol. 47, no. 18, pp. 8077–8085, 2008, doi: 10.1021/ic800463s.
- [18] Y. Zhou, I. Matsubara, R. Funahashi, G. Xu, and M. Shikano, “Influence of Mn-site doped with Ru on the high-temperature thermoelectric performance of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$,” *Mater Res Bull*, vol. 38, no. 2, pp. 341–346, 2003, doi: 10.1016/S0025-5408(02)00997-2.
- [19] 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, doi: 10.1016/j.ssc.2007.10.012.

- [20] 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, Nov. 2014, doi: 10.1007/s10853-014-8459-x.
- [21] J. F. Shin, H. Niu, J. Alaria, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, “Substitution of Re⁷⁺ into CaMnO₃: An efficient free electron generation dopant for tuning of thermoelectric properties,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 45, pp. 30781–30789, 2017, doi: 10.1039/c7cp06805k.
- [22] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, and W. Su, “Effects of substituting La³⁺, Y³⁺ and Ce⁴⁺ for Ca²⁺ on the high temperature transport and thermoelectric properties of CaMnO₃,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 42, no. 5, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/5/055010.
- [23] K. Pradeep *et al.*, “Improved thermoelectric property of cation-substituted CaMnO₃,” *Chinese Physics B*, vol. 24, no. 9, 2015, doi: 10.1088/1674-1056/24/9/098101.
- [24] S. O. A. de Torres, D. Thomazini, G. P. Balthazar, and M. v. Gelfuso, “Microstructural influence on thermoelectric properties of CaMnO₃ ceramics,” *Materials Research*, vol. 23, no. 5, 2021, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0169.
- [25] S. O. A. Torres, J. P. M. M. Rosa, D. Thomazini, and M. v Gelfuso, “Thermoelectric properties of CaMnO₃ ceramics produced by using powder synthesized by modified Pechini method,” *Processing and Application of Ceramics*, vol. 16, no. 2, pp. 115–124, 2022.
- [26] T. Santos, C. S. F. Gomes, V. A. F. Costa, and L. C. Costa, “Microwave Versus Conventional Porcelain Firing: Greenware to Biscuit Crystallochemical Transformations,” *Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME*, vol. 143, no. 12, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1115/1.4051130.
- [27] D. G. Callister Jr., William D.; Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais*, 9^a. 2016.
- [28] M. W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*. 2002. doi: 10.1887/0750309024.
- [29] M. G. Carter, C. B.; Norton, *Ceramic materials: Science and Engineering*. 2007.

- [30] D. R. U. W. D. Kingery, H. K. Bowen, *Introduction to ceramics*, vol. 2. 1975. doi: 10.1016/0016-0032(61)90015-1.
- [31] T. M. Tritt and M. A. Subramanian, “Thermoelectric Materials , Phenomena, and Applications: A Bird ’ s Eye View,” vol. 31, no. March 2006, 2018.
- [32] 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, doi: 10.1063/1.4908244.
- [33] G. Pia, L. Casnedi, and U. Sanna, “Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia: Experimental findings and model predictions,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 5, pp. 5802–5809, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.12.122.
- [34] D. O. Vivaldini, A. A. C. Mourão, V. R. Salvini, and V. C. Pandolfelli, “Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho,” *Ceramica*, vol. 60, no. 354, pp. 297–309, 2014, doi: 10.1590/S0366-69132014000200021.
- [35] D. M. Rowe, “Recent developments in thermoelectric materials,” *Appl Energy*, vol. 24, pp. 139–162, 1986, doi: 10.1557/mrs2006.45.
- [36] Y. H. Lin, J. Lan, and C. Nan, *Oxide thermoelectric materials: From basic principles to applications*. 2019. doi: 10.1002/9783527807550.
- [37] A. Mishra and S. Bhattacharjee, “Effect of A- or B-site doping of perovskite calcium manganite on structure, resistivity, and thermoelectric properties,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, no. 10, 2017, doi: 10.1111/jace.15015.
- [38] Y. Sun, X. Xu, and Y. Zhang, “Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganites,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 12, no. 50, pp. 10475–10480, 2000, doi: 10.1088/0953-8984/12/50/309.
- [39] X. Shi *et al.*, “Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n-type $Ba_xY_bCo_4Sb_{12}$ double-filled skutterudites,” *Appl Phys Lett*, vol. 92, no. 18, pp. 90–93, 2008, doi: 10.1063/1.2920210.
- [40] J. C. Zheng, “Recent advances on thermoelectric materials,” *Front Phys China*, vol. 3, no. 3, pp. 269–279, 2008, doi: 10.1007/s11467-008-0028-9.

- [41] 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, doi: 10.1038/asiamat.2010.138.
- [42] S. B. Riffat and X. Ma, “Thermoelectrics: A review of present and potential applications,” *Appl Therm Eng*, vol. 23, no. 8, pp. 913–935, 2003, doi: 10.1016/S1359-4311(03)00012-7.
- [43] T. J. Seebeck, “Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz,” *Ann Phys*, vol. 82, no. 2, pp. 133–160, 1826, doi: 10.1002/andp.18260820202.
- [44] D. Rowe and C. Bhandari, *CRC Handbook of Thermoelectrics*. 1995. doi: 10.1201/9781420049718.ch5.
- [45] M. Ohtaki, “Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 119, no. 1395, pp. 770–775, 2011, doi: 10.2109/jcersj2.119.770.
- [46] C. Kang, H. Wang, J. H. Bahk, H. Kim, and W. Kim, *Thermoelectric materials and devices*, vol. 2015-Janua, no. 35. 2015. doi: 10.1016/0016-0032(61)90158-2.
- [47] R. Roth, R. Rostek, K. Cobry, C. Kohler, M. Groh, and P. Woias, “Design and characterization of micro thermoelectric cross-plane generators with electroplated Bi_2Te_3 , Sb_xTe_y , and Reflow Soldering,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 23, no. 4, pp. 961–971, 2014, doi: 10.1109/JMEMS.2014.2303198.
- [48] N. Lu, L. Li, and M. Liu, “A review of carrier thermoelectric-transport theory in organic semiconductors,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 29, pp. 19503–19525, 2016, doi: 10.1039/c6cp02830f.
- [49] M. Thakkar, “Peltier Cooling Module Submitted in partial fulfillment of the requirements,” no. February, 2016, doi: 10.13140/RG.2.1.2923.8805.
- [50] A. Weidenkaff, R. Robert, M. Aguirre, L. Bocher, T. Lippert, and S. Canulescu, “Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies,” *Renew Energy*, vol. 33, no. 2, pp. 342–347, 2008, doi: 10.1016/j.renene.2007.05.032.
- [51] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review*

- Articles from Nature Publishing Group*, vol. 7, no. February, pp. 101–110, 2010, doi: 10.1142/9789814317665_0016.
- [52] 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, doi: 10.1063/1.3027060.
- [53] 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, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.12.075.
- [54] S. Walia *et al.*, “Transition metal oxides - Thermoelectric properties,” *Prog Mater Sci*, vol. 58, no. 8, pp. 1443–1489, 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.06.003.
- [55] 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, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.04.005.
- [56] H. S. Horowitz and J. M. Longo, “Phase relations in the Ca-Mn-O system,” *Mater Res Bull*, vol. 13, pp. 1359–1369, 1978.
- [57] T. Lichtenthaler, “Ordering of oxygen vacancies in reduced phases of CaMnO_{3-x} ,” 2005.
- [58] V. v Kharton and Á. A. A. Yaremchenko, “Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union . II . Perovskite-related oxides,” vol. 3, pp. 303–326, 1999.
- [59] 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, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.07.062.
- [60] J. Tikkanen, H. Huhtinen, and P. Paturi, “Oxygen-sintered $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$: Structure and magnetism at high Ca concentrations,” *J Alloys Compd*, vol. 635, pp. 41–47, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.098.
- [61] A. Nag and V. Shubha, “Oxide thermoelectric materials: A structure-property relationship,” *J Electron Mater*, vol. 43, no. 4, pp. 962–977, 2014, doi: 10.1007/s11664-014-3024-6.
- [62] L. Bocher, “Synthesis, structure, microstructure and Thermoelectric Properties of Perovskite-Type Manganate Phases,” 2009.

- [63] S. Singh, N. Kanas, M.-A. Einarsrud, and K. Wiik, “The effect of alkaline earth metal substitution on thermoelectric properties of $A_{0.98}La_{0.02}MnO_{3-\delta}$ ($A=Ca,Ba$),” *Processing and Application of Ceramics*, vol. 16, no. 1, pp. 78–82, 2022, doi: 10.2298/pac2201078s.
- [64] P. Tong *et al.*, “Enhanced Jahn-Teller distortion in the orthorhombic phase of $La_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$ and $Y_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$,” *Appl Phys Lett*, vol. 93, no. 20, pp. 3–5, 2008, doi: 10.1063/1.3035249.
- [65] A. Sacchetti, “Effects of induced structural modifications in manganites and related compounds: the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra,” 2004.
- [66] A. Baranovskiy, A. Graff, J. Klose, J. Mayer, and Y. Amouyal, “On the origin of vibrational properties of calcium manganate based thermoelectric compounds,” *Nano Energy*, vol. 47, no. January, pp. 451–462, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.02.054.
- [67] P. Thiel *et al.*, “Influence of tungsten substitution and oxygen deficiency on the thermoelectric properties of $CaMnO_{3-\delta}$,” *J Appl Phys*, vol. 114, no. 24, 2013, doi: 10.1063/1.4854475.
- [68] R. Löhnert, M. Stelter, and J. Töpfer, “Evaluation of soft chemistry methods to synthesize Gd-doped $CaMnO_{3-\delta}$ with improved thermoelectric properties,” *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, vol. 223, pp. 185–193, 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2017.06.014.
- [69] 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, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.102.
- [70] A. M. Haghiri-Gosnet and J. P. Renard, “CMR manganites: Physics, thin films and devices,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 36, no. 8, 2003, doi: 10.1088/0022-3727/36/8/201.
- [71] M. Molinari, D. A. Tompsett, S. C. Parker, F. Azough, and R. Freer, “Structural, electronic and thermoelectric behaviour of $CaMnO_3$ and $CaMnO_{(3-\delta)}$,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 34, pp. 14109–14117, 2014, doi: 10.1039/c4ta01514b.
- [72] 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, no. 2–3, pp. 311–319, 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.11.032.
- [73] A. Galdi, “Magnetic, orbital and transport properties in LaMnO₃ based heterostructures,” 2011.
- [74] C. Zener, “Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with Perovskite structure,” *Physical Review*, vol. 82, no. 3, pp. 403–405, 1951, doi: 10.1103/PhysRev.82.403.
- [75] Y.-H. Zhu *et al.*, “Effects of Dy and Yb co-doping on thermoelectric properties of CaMnO₃ ceramics,” *Ceram Int*, vol. 41, no. 1, pp. 1535–1539, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.09.089.
- [76] C. M. Kim, D. H. Kim, H. Y. Hong, and K. Park, “Thermoelectric properties of La³⁺ and Ce³⁺ co-doped CaMnO₃ prepared by tape casting,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, no. 3, pp. 735–741, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.021.
- [77] S. O. A. Torres, “Síntese, processamento e caracterização de cerâmicas termoelétricas à base de CaMnO₃,” Universidade Federal de Itajubá, 2018.
- [78] S. Populoh, M. Trottmann, M. H. Aguire, and A. Weidenkaff, “Nanostructured Nb-substituted CaMnO₃ n-type thermoelectric material prepared in a continuous process by ultrasonic spray combustion,” *J Mater Res*, vol. 26, no. 15, pp. 1947–1952, 2011, doi: 10.1557/jmr.2011.140.
- [79] M. E. Melo Jorge, A. Correia dos Santos, and M. R. Nunes, “Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of CaMnO_{3-δ},” *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, no. 7, pp. 915–921, 2001, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00088-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00088-5).
- [80] 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, doi: 10.1016/j.jssc.2004.06.052.
- [81] J. Lan *et al.*, “High-temperature thermoelectric behaviors of fine-grained Gd-doped CaMnO₃ ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 8, pp. 2121–2124, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03673.x.
- [82] S. Bošković, J. Dukić, B. Matović, L. Živković, M. Vlajić, and V. Krstić, “Nanopowders properties and sintering of CaMnO₃ solid solutions,” *J Alloys Compd*, vol. 463, no. 1–2, pp. 282–287, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.08.083.

- [83] M. Mouyane, B. Itaalit, J. Bernard, D. Houivet, and J. G. Noudem, "Flash combustion synthesis of electron doped-CaMnO₃ thermoelectric oxides," *Powder Technol*, vol. 264, pp. 71–77, 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.05.022.
- [84] S. Zhao, J. Zheng, F. Jiang, Y. Song, M. Sun, and X. Song, "Co-precipitation synthesis and microwave absorption properties of CaMnO₃ doped by La and Co," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 11, pp. 8603–8608, Nov. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3534-x.
- [85] K. R. Nandan and A. R. Kumar, "Structural and electrical properties of Ca_{0.9}Dy_{0.1}MnO₃ prepared by sol-gel technique.," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 2996–3003, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2017.05.020.
- [86] Y. Liu, D. Zhu, G. Feng, Y. Qing, and W. Zhou, "Effects of Ni²⁺, Zr⁴⁺, or Ti⁴⁺ doping on the electromagnetic and microwave absorption properties of CaMnO₃ particles," *Ceram Int*, vol. 47, no. 14, pp. 19995–20002, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.332.
- [87] S. Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-32101-1.
- [88] 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, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.07.032.
- [89] P. Thiel, S. Populoh, S. Yoon, G. Saucke, K. Rubenis, and A. Weidenkaff, "Charge-Carrier Hopping in Highly Conductive CaMn_{1-x}M_xO_{3-δ} Thermoelectrics," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 38, pp. 21860–21867, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05882.
- [90] V. G. Karayannis, "Microwave sintering of ceramic materials," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 161, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/161/1/012068.
- [91] S. Leriche; Cambier; Hampshire, "Sintering of ceramics," *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, pp. 1–23, 2017, doi: 10.1201/b15869-2.

- [92] X. Kuang, G. Carotenuto, and L. Nicolais, "Review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures," *Advanced Performance Materials*, vol. 4, no. 3, pp. 257–274, 1997, doi: 10.1023/A:1008621020555.
- [93] D. Sohrabi Baba Heidary, M. Lanagan, and C. A. Randall, "Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes," *J Eur Ceram Soc*, vol. 38, no. 4, pp. 1018–1029, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.015.
- [94] R. J. Brook, "Sintering: An Overview," *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, pp. 438–440, 1991, doi: 10.1016/b978-0-08-034720-2.50121-0.
- [95] C. Zanelli, M. Raimondo, G. Guarini, and M. Dondi, "The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties," *J Non Cryst Solids*, vol. 357, no. 16–17, pp. 3251–3260, 2011, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020.
- [96] H. Djohari and J. J. Derby, "Transport mechanisms and densification during sintering: I. Viscous flow versus vacancy diffusion," *Chem Eng Sci*, vol. 64, no. 17, pp. 3810–3816, 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.05.022.
- [97] S.-J. L. Kang, *Sintering of advanced materials*. Woodhead Publishing Limited, 2010. doi: 10.1533/9781845699949.1.110.
- [98] M. F. Yan, "Microstructural control in the processing of electronic ceramics," *Materials Science and Engineering*, vol. 48, no. 1, pp. 53–72, 1981, doi: 10.1016/0025-5416(81)90066-5.
- [99] G. Riquet, S. Marinel, Y. Bréard, and C. Harnois, "Sintering mechanism and grain growth in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *Ceram Int*, vol. 45, no. 7, pp. 9185–9191, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.261.
- [100] S. B. Dhuban *et al.*, "Sintering behaviour and properties of manganese-doped alumina," *Ceram Int*, vol. 45, no. 6, pp. 7049–7054, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.207.
- [101] P. Mahmoudi, A. Nemati, and M. Maleki Shahraki, "Grain growth kinetics and electrical properties of CuO doped SnO_2 -based varistors," *J Alloys Compd*, vol. 770, pp. 784–791, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.201.

- [102] J. A. Allemann, B. Michel, H. B. Märki, L. J. Gauckler, and E. M. Moser, “Grain growth of differently doped zirconia,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 15, no. 10, pp. 951–958, 1995, doi: 10.1016/0955-2219(95)00073-4.
- [103] G. Kerbart, C. Manière, C. Harnois, and S. Marinel, “Master sintering curve with dissimilar grain growth trajectories: A case study on MgAl₂O₄,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 41, no. 1, pp. 1048–1051, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.003.
- [104] G. Kim, J. Ahn, and S. Ahn, “Grain growth and densification of uranium mononitride during spark plasma sintering,” *Ceram Int*, no. November, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.11.004.
- [105] M. Oghbaei and O. Mirzaee, “Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications,” *J Alloys Compd*, vol. 494, no. 1–2, pp. 175–189, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.068.
- [106] A. Amini, M. Latifi, and J. Chaouki, “Electrification of materials processing via microwave irradiation : A review of mechanism and applications,” vol. 193, no. January, 2021.
- [107] J. Sun, W. Wang, and Q. Yue, “Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies,” *Materials*, vol. 9, no. 4, 2016, doi: 10.3390/ma9040231.
- [108] A. Amini, K. Ohno, T. Maeda, and K. Kunitomo, “Effect of particle size and apparent density on the initial stages of temperature increase during the microwave heating of Fe₃O₄,” *Powder Technol*, vol. 338, pp. 101–109, 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2018.06.047.
- [109] A. Amini, K. ichiro Ohno, T. Maeda, and K. Kunitomo, “Effect of the Ratio of Magnetite Particle Size to Microwave Penetration Depth on Reduction Reaction Behaviour by H₂,” *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-33460-5.
- [110] T. Santos, L. Henrietier, V. A. F. Costa, and L. C. Costa, “Microwave vs conventional porcelain firing: Macroscopic properties,” *Int J Appl Ceram Technol*, vol. 17, no. 5, pp. 2277–2285, 2020, doi: 10.1111/ijac.13569.
- [111] R. Veseli and I. Žmak, “A REVIEW OF MICROWAVE-ASSISTED SINTERING,” *Transactions of FAMENA*, vol. XLV, no. 1, pp. 1–16, 2021.

- [112] C. Singhal, Q. Murtaza, and Parvej, "Microwave Sintering of Advanced Composites Materials: A Review," *Mater Today Proc*, vol. 5, no. 11, pp. 24287–24298, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.224.
- [113] R. R. Menezes, P. M. Souto, and R. H. G. A. Kiminami, "Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies," *J Mater Process Technol*, vol. 190, no. 1–3, pp. 223–229, 2007, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.02.041.
- [114] T. Santos, L. Henriet, V. A. F. Costa, and L. C. Costa, "Microwave versus conventional porcelain firing: Temperature measurement," *J Manuf Process*, vol. 41, no. November 2018, pp. 92–100, 2019, doi: 10.1016/j.jmapro.2019.03.038.
- [115] S. Singh, D. Gupta, V. Jain, and A. K. Sharma, "Microwave processing of materials and applications in manufacturing industries: A Review," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 30, no. 1, pp. 1–29, 2015, doi: 10.1080/10426914.2014.952028.
- [116] L. N. Satapathy, "Microwave assisted sintering of high voltage porcelain material and its characterization," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 10, no. 5, pp. 637–642, 2009.
- [117] A. Lakshmanan, *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*. 2012. doi: 10.5772/1882.
- [118] W. Lerdprom, E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, A. Borrell, M. D. Salvador, and W. E. Lee, "Impact of microwave processing on porcelain microstructure," *Ceram Int*, vol. 43, no. 16, pp. 13765–13771, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.090.
- [119] T. Ebadzadeh, M. H. Sarrafi, and E. Salahi, "Microwave-assisted synthesis and sintering of mullite," *Ceram Int*, vol. 35, no. 8, pp. 3175–3179, 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.05.013.
- [120] J. N. Luz *et al.*, "Novel speed sintered zirconia by microwave technology," *Dental Materials*, vol. 37, no. 5, pp. 875–881, 2021, doi: 10.1016/j.dental.2021.02.026.
- [121] A. Nurhayati, K. Venkataramana, N. Modem, and C. V. Reddy, "Effects of Different Sintering Methods on the Structural and Electrical Properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$," *Ceram Int*, vol. 47, no. 19, pp. 26822–26828, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.06.090.

- [122] J. H. Yang *et al.*, “Microwave process for sintering of uranium dioxide,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 325, no. 2–3, pp. 210–216, 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2003.12.003.
- [123] M. Yan and J. Hu, “Microwave sintering of high-permeability $(\text{Ni}_{0.20}\text{Zn}_{0.60}\text{Cu}_{0.20})\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$ ferrite at low sintering temperatures,” *J Magn Magn Mater*, vol. 305, no. 1, pp. 171–176, 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2005.12.008.
- [124] C. Ji *et al.*, “Influence of sintering method on microstructure, electrical and magnetic properties of BiFeO_3 – BaTiO_3 solid solution ceramics,” *Mater Today Chem*, vol. 20, pp. 2–11, 2021, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100419.
- [125] J. Y. Yang *et al.*, “Grain size dependence of electrical and optical properties in Nb-doped anatase TiO_2 ,” *Appl Phys Lett*, vol. 95, no. 21, pp. 2–5, 2009, doi: 10.1063/1.3266867.
- [126] 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, doi: 10.1107/S0021889898009856.
- [127] M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, and S. J. Ram, “Image processing with ImageJ,” *Biophotonics International*, vol. 11, no. 7, pp. 36–43, 2005.
- [128] American Society for Testing and Materials, *ASTM E112-10: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. 2010, pp. 1–27. doi: 10.1520/E0112-12.1.4.
- [129] American Society for Testing and Materials, *ASTM C20 - 00: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*, vol. i, no. Reapproved 2015. 2010, pp. 1–3.
- [130] M. Margarita, T. Moreno, A. Paula, and M. Menegazzo, “Compacidade do suporte cerâmico cru versus propriedades do revestimento cerâmico cozido,” vol. 65, no. 1, pp. 99–105, 2012.
- [131] J. de Boor, K. Zabrocki, J. Frohring, and E. Müller, “Electrical conductivity measurements on disk-shaped samples,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 85, no. 7, 2014, doi: 10.1063/1.4886812.
- [132] D. A. Barbooti, M. M. and Al-Sammerrai, “Thermal decomposition of citric acid,” *Thermochim Acta*, vol. 98, pp. 119–126, 1986.

- [133] G. D. Robertson, D. M. Mason, and W. H. Corcoran, "The kinetics of the thermal decomposition of nitric acid in the liquid phase," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 59, no. 8, pp. 683–690, 1955, doi: 10.1021/j150530a004.
- [134] E. Klosek-Wawrzyn, J. Malolepszy, and P. Murzyn, "Sintering behavior of kaolin with calcite," *Procedia Eng*, vol. 57, pp. 572–582, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.04.073.
- [135] H. Yoshida, M. Kodo, K. Soga, and T. Yamamoto, "Doping effect on sinterability of polycrystalline yttria: From the viewpoint of cation diffusivity," *J Eur Ceram Soc*, vol. 32, no. 12, pp. 3103–3114, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.010.
- [136] J. Macan *et al.*, "Soft chemistry synthesis of CaMnO_3 powders and films," *Ceram Int*, vol. 46, no. 11, pp. 18200–18207, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.142.
- [137] 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, doi: 10.1016/j.mseb.2017.06.014.
- [138] J. Lan *et al.*, "High-temperature Electric Properties of Polycrystalline La-doped CaMnO_3 Ceramics," *J. Mater. Sci. Technol*, vol. 25, no. 4, pp. 535–538, 2009.
- [139] 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," in *2008 17th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, Feb. 2008, vol. 1, pp. 1–4. doi: 10.1109/ISAF.2008.4693891.
- [140] M. D. Carvalho *et al.*, "Electron doping of $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ induced by vanadium substitution," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 19, pp. 4852–4857, 2005, doi: 10.1021/cm050395r.
- [141] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, and P. Tsiakaras, "Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate," *Solid State Ion*, vol. 179, no. 21–26, pp. 887–890, 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2008.02.065.
- [142] 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, no. 2, pp. 251–260, Feb. 2013, doi: 10.1007/s10948-012-1756-1.
- [143] M. Debnath, B. Biswas, E. Bose, S. Charan Das, S. Chatterjee, and S. Pal, “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, p. 166048, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166048.
- [144] 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, no. 3, p. 035705, Sep. 2013, doi: 10.1088/0031-8949/88/03/035705.
- [145] 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,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 8, pp. 2005–2012, Jan. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03084.x.
- [146] R. Zhang and K. Koumoto, “Grain-Size-Dependent Thermoelectric Properties of SrTiO_3 3D Superlattice Ceramics,” *J Electron Mater*, vol. 42, no. 7, pp. 1568–1572, Jul. 2013, doi: 10.1007/s11664-012-2324-y.
- [147] R. Kabir *et al.*, “Thermoelectric properties of Yb and Nb codoped CaMnO_3 ,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 211, no. 5, pp. 1200–1206, 2014, doi: 10.1002/pssa.201330475.
- [148] 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, no. 9, pp. 2252–2256, 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.05.061.
- [149] 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, doi: 10.1007/s11664-010-1446-3.
- [150] P. Sharma, A. Dahshan, S. Arabia, and K. A. Aly, “Semiconducting quaternary chalcogenide glasses as new potential thermoelectric materials: an As-Ge-Se-Sb case,” *Royal Society of Chemistry*, vol. 44, no. October, pp. 14799–14804, 2015, doi: 10.1039/x0xx00000x.

- [151] A. D. Avery and B. L. Zink, “Peltier cooling and onsager reciprocity in ferromagnetic thin films,” *Phys Rev Lett*, vol. 111, no. 12, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.111.126602.
- [152] J. Lan *et al.*, “High-temperature Electric Properties of Polycrystalline,” *J Mater Sci Technol*, vol. 25, no. 4, pp. 535–538, 2009.
- [153] N. Kanas *et al.*, “Tuning the Thermoelectric Performance of CaMnO₃-Based Ceramics by Controlled Exsolution and Microstructuring,” *ACS Appl Energy Mater*, Sep. 2022, doi: 10.1021/acsaem.2c02012.
- [154] J. Karczewski, B. Riegel, M. Gazda, P. Jasinski, and B. Kusz, “Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO₃ ceramics,” *J Electroceram*, vol. 24, no. 4, pp. 326–330, 2010, doi: 10.1007/s10832-009-9578-7.
- [155] 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 CaMnO_{3-δ},” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, no. 7, pp. 2099–2108, 2017, doi: 10.1007/s10008-017-3571-x.
- [156] J. W. Park, D. H. Kwak, S. H. Yoon, and S. C. Choi, “Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO₃ at high temperature,” *J Alloys Compd*, vol. 487, no. 1–2, pp. 550–555, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2009.08.012.
- [157] K. R. Nandan and A. R. Kumar, “Structural and electrical properties of Ca_{0.9}Dy_{0.1}MnO₃ prepared by sol-gel technique.,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 2996–3003, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2017.05.020.
- [158] A. Vijay, R. Suhashini, R. Jose, S. C. Prasanth, and K. V. Saravanan, “Thermoelectric behavior of Samarium doped CaMnO₃ perovskite,” *AIP Conf Proc*, vol. 2220, no. May, 2020, doi: 10.1063/5.0003221.
- [159] R. S. C. Bose and A. Nag, “Defect-Associated Thermoelectric Transport Properties of Dual-Substituted CaMn_{1-x}Nb_{x/2}M_{x/2}O₃ (M = Mo, W; 0.02 ≤ x ≤ 0.06),” *J Electron Mater*, vol. 46, no. 11, pp. 6653–6661, Nov. 2017, doi: 10.1007/s11664-017-5718-z.
- [160] 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; $x = 0, 0.1$),” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 8, pp. 6479–6487, Apr. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03205-0.

- [161] 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,” *Journal of Rare Earths*, vol. 31, no. 9, pp. 885–890, 2013, doi: 10.1016/S1002-0721(12)60374-3.
- [162] 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, no. 1–2, pp. 550–555, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.012.