

MceMge06-001

Propriedades de cerâmicas de CaMnO_3 produzidas em atmosferas oxidantes e redutora

Freire, L.A.(1); Rosa, J.P.M.M.(1); Thomazini, D.(1); Gelfuso, M.V.(1); Silveira, P.M.N.(2);
(1) UNIFEI; (2) ;

A redução da dependência de combustíveis fósseis, na atualidade, é fundamental em um contexto em que a demanda por energia é crescente. Neste sentido, materiais termoelétricos vêm sendo estudados e aprimorados, sendo a manganita de cálcio (CaMnO_3 ou CMO), um dos materiais mais relevantes. Assim, foi realizado o estudo sobre a produção de cerâmicas de CaMnO_3 em diferentes atmosferas com o intuito de otimizar suas propriedades termoelétricas. Para isso, pós de CMO foram sintetizados por meio da reação no estado sólido (RES). Partiu-se da mistura aquosa em moinho de bolas dos precursores MnO e CaCO_3 durante 3,5 h. A mistura seca foi calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3, 6, 12 e 24 h utilizando atmosferas de calcinação oxidantes, de ar ou O_2 , ou redutoras, empregando 10 %vol. H_2/N_2 . Outro lote de amostras de pós foram calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 ou 24 h nas diferentes atmosferas, com o intuito de avaliar a possível evolução das fases secundárias formadas em $800\text{ }^\circ\text{C}$ para a fase de interesse, CMO, em $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A avaliação morfológica, microanálise química e determinação da distribuição granulométrica das partículas foram conduzidas com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura, associado à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). Análises de difração de raios X (DRX), utilizando refinamento baseado no método de Rietveld, foram empregadas para quantificar as fases formadas. Observou-se pouca variação entre as fases e respectivas quantidades geradas, sob as diferentes atmosferas utilizadas com temperatura de calcinação de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Todas as amostras apresentaram as fases marokita (CaMn_2O_4), CaMn_3O_6 e CaMnO_3 , mas, por outro lado, a fração mássica de CMO aumentou com o tempo de calcinação, atingindo-se ~70% de CMO em pós calcinados durante 24 h ao ar ou O_2 . Pós calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, em todas as atmosferas, apresentaram maiores frações mássicas de CMO (~92%), e uma pequena quantidade da fase marokita (8%), com pouca variação entre tais frações mássicas nas calcinações por 3 e 24 h. Os valores de ortorrombicidade e tamanho médio de cristalito não apresentaram dependência significativa com a atmosfera ou tempo de calcinação para amostras calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, amostras calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em hidrogênio apresentaram expressivo aumento da ortorrombicidade (de 0,12% para 0,16%) e do tamanho de cristalito (44,85 Å para 55,54 Å) com o aumento do tempo de calcinação, enquanto as demais atmosferas ocasionaram redução de tamanho de cristalito e aumento na ortorrombicidade de forma pouco expressiva. Em contrapartida, a atmosfera de hidrogênio não favoreceu o crescimento de partículas com o aumento do tempo de calcinação, partindo de um D50 de 0,33 μm em 3 h para 0,46 μm , em 24 h, enquanto para oxigênio houve o maior crescimento, de 0,321 μm para 0,587 μm . A análise morfológica permitiu identificar diferentes morfologias para as fases presentes, com a confirmação de suas estequiometrias por meio da análise em EDS.