

Síntese e caracterização estrutural do composto termoeétrico $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

Synthesis and structural characterization of the thermoelectric compound $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

RESUMO

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar o material termoeétrico CaMnO_3 dopado com bismuto. Foram realizadas 4 amostras com adição de 2%, 3%, 4% e 5% de bismuto na Manganita de Cálcio pura. O método de síntese utilizado foi o de reação por estado sólido, com os precursores CaO , Mn_2O_3 e Bi_2O_3 . Cada precursor foi utilizado em quantidade específica que depende da porcentagem de Bismuto que a amostra necessitava. Após a mistura dos precursores, as amostras foram levadas ao moinho de Jarros por 12 horas, com água destilada. O próximo procedimento foi a secagem das amostras em forno micro-ondas por 15 minutos. Por fim as amostras foram calcinadas em forno especial por 20 horas à temperatura de 1000°C . Após todos os procedimentos, o material foi submetido à difracção de raios X (DRX) para caracterização. Obtido os difratogramas das amostras, foram calculados os parâmetros de rede e densidade da estrutura cristalina de todas as amostras. Pelos cculos, foi detectada que conforme a porcentagem de Bismuto no material puro aumenta, o volume da célula unitária diminui, o que aumenta a densidade da célula unitária.

PALAVRAS-CHAVE: Manganita de Cálcio. Dopagem. Bismuto.

ABSTRACT

The aim of this work is to synthesize and characterize bismuth doped CaMnO_3 thermoelectric material. Four sample were added with 2%, 3%, 4% e 5% of bismuth in pure calcium manganite. The synthesis method used was the solid state reaction with the precursors CaO , Mn_2O_3 and Bi_2O_3 . Each precursor was used in specific amount that depends on the percentage of bismuth that the sample needed. After mixing the precursors, the samples were taken to the Jarros mill for 12 hours with distilled water. The next procedure was to dry the samples in a microwave oven for 15 minutes. Finally, the samples were calcined in a special oven for 20 hours at the temperature of 1000°C . After all procedures, the material was submitted to x-ray diffraction (XRD) for characterization. After obtaining the diffractograms of the samples, the lattice parameter and density of the cristal structure were calculated. By the calculations, it was found that as the percentage of bismuth in the pure material increases, the unit cell volume decreases, which increases the unit cell density.

Marco Antonio Olivati do Amaral
marcoamaral@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnolgica Federal do Paraná, Cornlio Procpio, Paraná, Brasil

Ricardo Augusto Mascarello Gotardo
rgotardo@utfpr.edu.br
Universidade Tecnolgica Federal do Paraná, Cornlio Procpio, Paraná, Brasil

Bruna Padilha
brunahpadilha@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



KEYWORDS: Calcium Manganite. Doping. Bismuth.

INTRODUÇÃO

Materiais possuem características distintas. Para compreender os diferentes fenômenos físicos e químicos, é necessário estudar a estrutura cristalina do material. Cada material possui uma estrutura cristalina característica (podemos assemelhar a estrutura cristalina com as impressões digitais nos seres humanos). Devido a geometria e arranjo das células cristalinas, é possível compreender as características e comportamento externo do material. O estudo da microestrutura do material denomina-se cristalografia, a qual, descreve as maneiras pelas quais os átomos estão dispostos em cristais.

Callister (2007, p. 31) afirma que “A ordenação dos átomos nos sólidos cristalinos indica que pequenos grupos de átomos formam um padrão repetitivo. [...] Uma célula unitária é escolhida para representar a simetria [...]”

Considerando os vários arranjos tridimensionais dos sólidos, que formam várias geometrias de célula unitária, encontramos um arranjo chamado perovskita, uma forma peculiar e complexa.

Dentre os sólidos que possuem essa estrutura cristalina, encontramos um em especial: CaMnO_3 (Manganita de Cálcio). Este material se destacou e foi denominado de termoelétrico.

Materiais termoelétricos possuem como característica associar o fluxo de calor com corrente elétrica. Através de uma diferença de temperatura, o termoelétrico gera uma diferença de potencial interna, efeito conhecido como Seebeck, ou através de uma diferença de potencial elétrico, o material gera uma diferença de temperatura, efeito conhecido como Peltier.

Os óxidos têm sido cada vez mais investigados como materiais termoelétricos, devido a serem pouco tóxicos, resistirem a elevadas temperaturas e estarem disponíveis em relativa abundância. Um desses óxidos é a manganita de cálcio com estrutura perovskita, que se tornou um promissor material termoelétrico devido ao seu alto coeficiente Seebeck. No entanto apresenta uma baixa condutividade elétrica quando o material não é modificado.

A substituição do sítio da estrutura perovskita por elementos terras raras, como por exemplo o Bismuto, pode ser eficiente para aumentar a condutividade elétrica do material.

Foram sintetizadas quatro amostras de Manganita de Cálcio com o mesmo método e temperatura de síntese, apenas diferenciando na porcentagem acrescentada de bismuto. O objetivo é ver como o bismuto afeta a estrutura cristalina do material, mais especificamente, a célula unitária.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a síntese foram feitos estudos para determinar os precursores a serem utilizados, o tempo de moagem e a temperatura de calcinação.

A CaMnO_3 dopada com bismuto foi obtida pelo método de síntese reação por estado sólido onde foram utilizados os precursores CaO , Mn_2O_3 e Bi_2O_3 com as quantidades pré-determinadas pelo cálculo estequiométrico da reação. As quantidades dos precursores dependeram da porcentagem de bismuto requerida na amostra.

Após a pesagem, os precursores foram misturados e colocados em um recipiente com água destilada e esferas de zircônio, e moídos por 12 horas no moinho de Jarros.

Após a moagem, as esferas foram separadas da amostra. Os materiais sintetizados foram submetidos ao forno micro-ondas por 15 minutos a fim de secar toda a água destilada.

Após estes procedimentos, os materiais foram calcinados em forno convencional na temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas.

Devemos tomar ciência que o método, a cronologia, os tempos e os procedimentos para síntese das quatro amostras foram os mesmos, diferindo apenas a quantidade de bismuto acrescentada na Manganita de Cálcio pura.

As quantidades de Bismuto acrescentadas foram de 2%, 3%, 4% e 5% (cada amostra corresponde a uma porcentagem).

Por fim, as quatro amostras foram colocadas no feixe de raios-X monocromático (filtrado) e obtido o difratograma de cada amostra.

O difratograma é um padrão de difração de pó. Este padrão de difração é único para cada tipo de cristal. Dessa forma, é possível descobrir a composição dos materiais através da difração de raios-x.

Tilley (2006, p. 117) afirma que “Quando as ondas de raios-x são similares ao espaçamento dos átomos em uma geometria característica, é denominado difração. As posições e intensidades das difrações são funções dos arranjos dos átomos no espaço e algumas outras propriedades atômicas.”

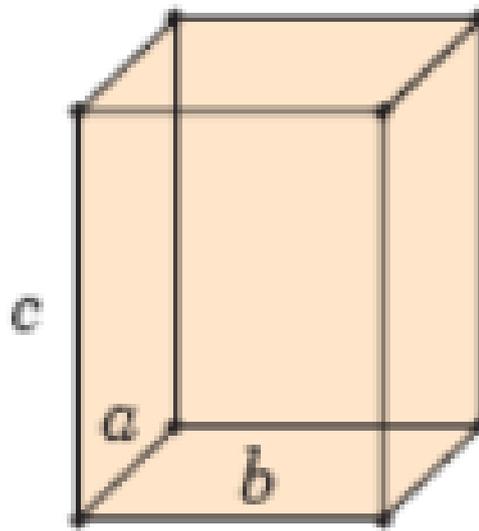
As análises e obtenção das amostras foram realizados no software X’Pert.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a intenção de comparar as características da célula unitária do material dopado, mediu-se os parâmetros de rede das amostras.

A Manganita de Cálcio pura possui célula unitária de geometria ortorrômbica, a qual possui 3 arestas calculáveis (a, b e c) como exemplificado na Figura 1. Os três parâmetros foram calculados para cada amostra.

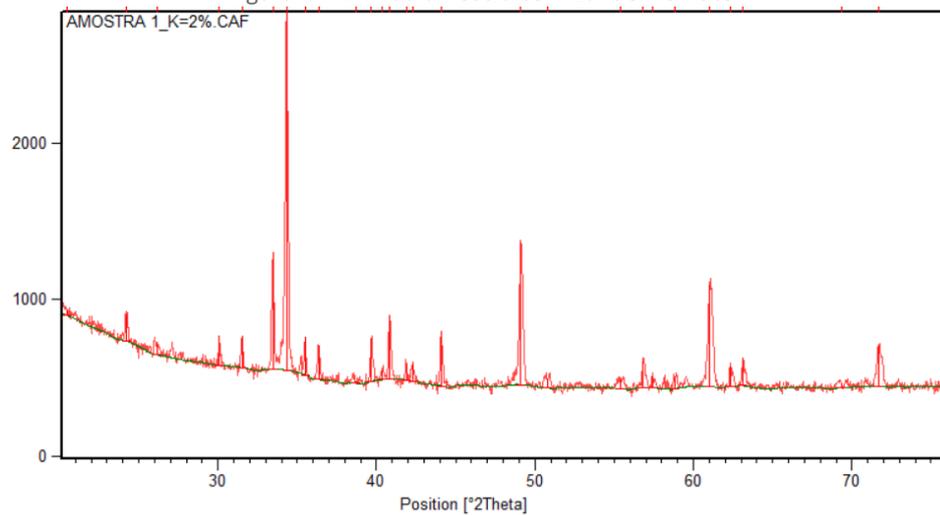
Figura 1 – Exemplo de célula unitária ortorrômbica.



Fonte: Callister, Ciência e Engenharia de Materiais (2007).

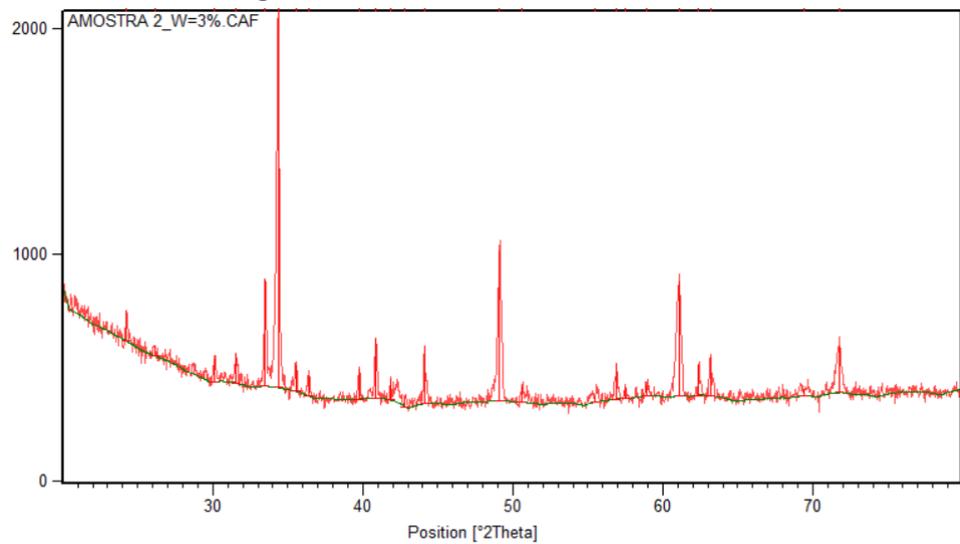
Após a síntese, as amostras foram submetidas à difração de Raios X. Os difratogramas obtidos estão representados nas figuras a seguir.

Figura 2 – DRX da amostra com 2% de Bismuto.



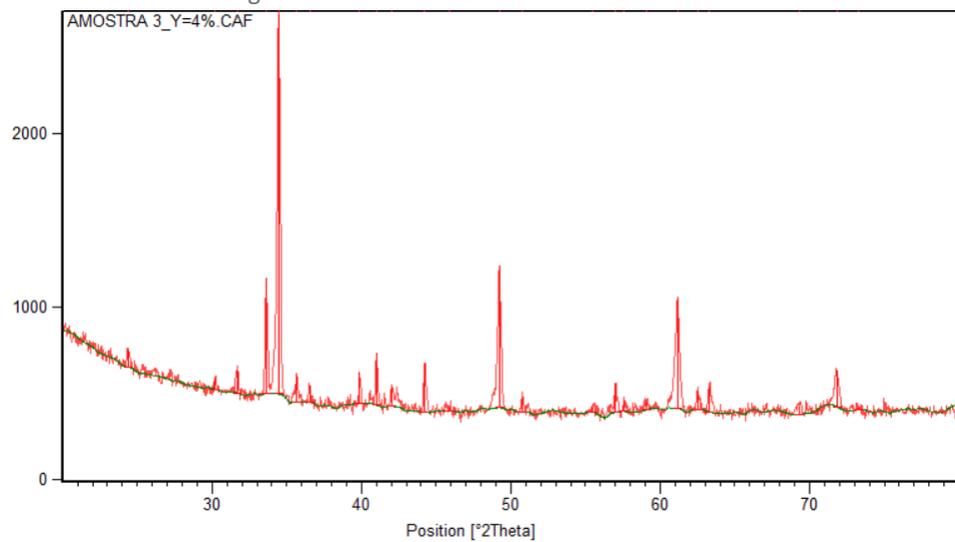
Fonte: Software X'Pert.

Figura 3 – DRX da amostra com 3% de Bismuto.



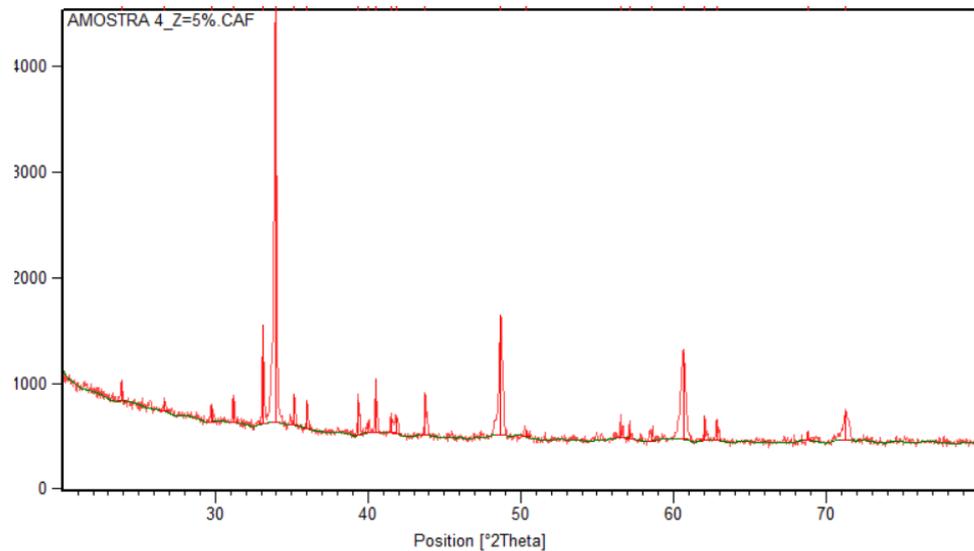
Fonte: Software X'Pert.

Figura 4 – DRX da amostra com 4% de Bismuto.



Fonte: Software X'Pert.

Figura 5 – DRX da amostra com 5% de Bismuto.



Fonte: Software X'Pert.

Com o auxílio do DRX das amostras e do software X'Pert, os parâmetros de rede das amostras foram encontrados. Os valores estão representados no Quadro 1.

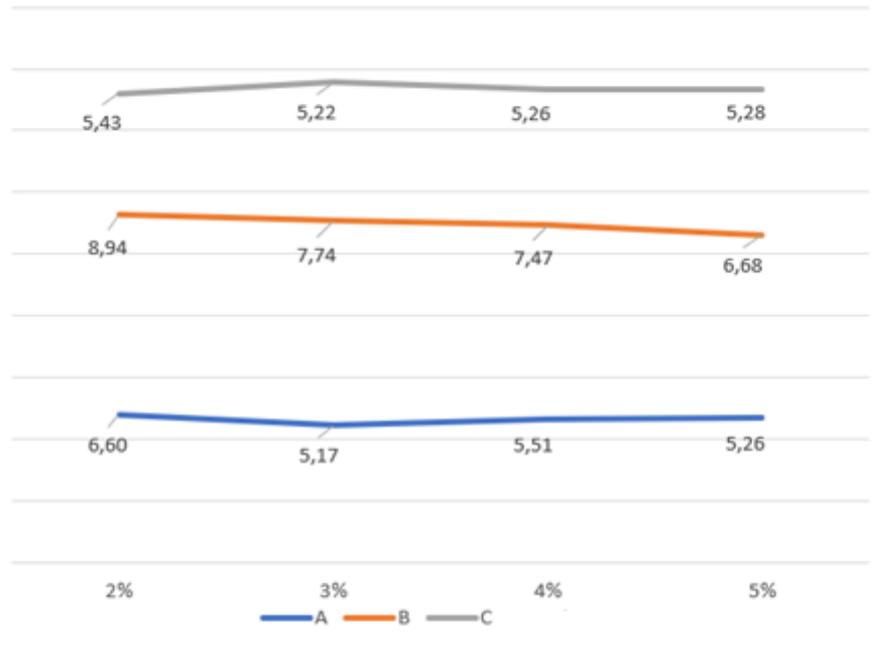
Quadro 1 – Parâmetros de rede obtidos para amostras de Manganita de Cálcio dopada com Bismuto.

Porcentagem de Bismuto	Parâmetro de rede A (nm)	Parâmetro de rede B (nm)	Parâmetro de rede C (nm)
2%	6,60	8,94	5,43
3%	5,17	7,74	5,22
4%	5,51	7,47	5,26
5%	5,26	6,68	5,28

Fonte: Autoria própria (2019).

A figura 6 mostra uma relação entre os parâmetros de rede das amostras. Os parâmetros de rede estão na medida de nanômetros.

Figura 6 – Comparação dos parâmetros de rede nas amostras.

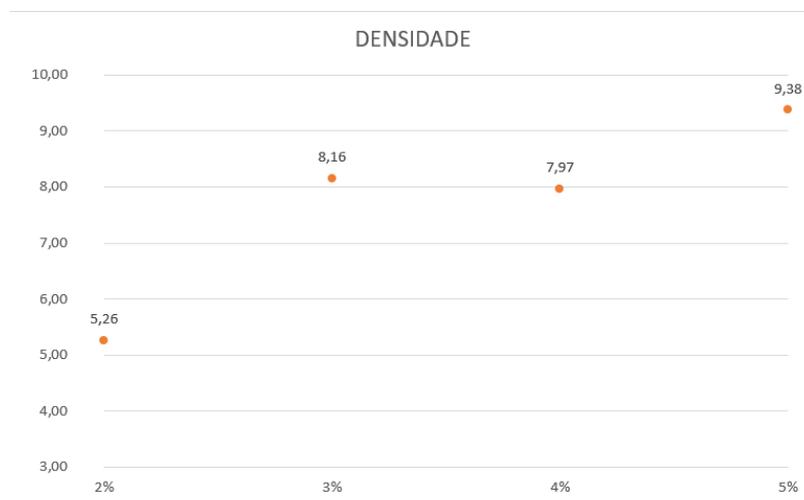


Fonte: Autoria própria (2019).

Podemos observar no quadro 1 e na figura 6 que os valores dos parâmetros de rede diminuíram conforme houve o aumento de Bismuto acrescentado. A dopagem do material diminuiu o tamanho das arestas da célula unitária.

Após tomarmos ciência dos parâmetros de rede nas amostras, a densidade da célula unitária foi calculada para efeito de comparação. A figura 7 representa uma comparação entre as densidades das amostras. A densidade está na unidade de Kg/m^3 .

Figura 7 – Densidade da célula unitária de cada amostra.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Como é possível observar na figura 7, a densidade da célula unitária aumentou conforme o percentual de bismuto dopado aumenta, porém, entre 3% e 4% de Bismuto acrescentado a densidade diminuiu.

Considerando os resultados obtidos nos cálculos dos parâmetros de redes, percebemos que entre 3% e 4% a densidade diminuiu, porém, a tendência é que os parâmetros de rede diminuam em tamanho com o aumento da porcentagem de bismuto na amostra.

CONCLUSÃO

A dopagem de Bismuto na Manganita de Cálcio Puro alterou a geometria da célula unitária.

O tamanho dos parâmetros de rede da célula unitária da Manganita de Cálcio diminuíram conforme houve o aumento do percentual de Bismuto na amostra.

A densidade da célula unitária calculada para cada amostra analisada aumenta conforme o acréscimo de bismuto na Manganita de Cálcio pura.

Próximos testes deverão ser realizados para esclarecer se a resistência elétrica do material, efetivamente, diminuiu.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação Araucária pelo suporte financeiro proporcionado para este trabalho. Agradeço às instituições: Universidade Estadual de Londrina e Universidade Estadual de Maringá pelo empréstimo de equipamentos. Agradeço à UTFPR – Campus Cornélio Procópio pelo apoio.

REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. J., **Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução**. 7ª Edição, 2007. Rio de Janeiro: LTC. p.31.

COUTO, E., ALVES, L., **Medição do Coeficiente Seebeck de Amostras Semicondutoras a Base de Si-Ge**, Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa – CIPEM- UEPG.

HECK, N., **Notas de Aula**, disponível em <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Calcinacao.pdf>>, acesso em 21/08/2018 às 11:00.

TILLEY, R. J. D., **Crystals and Crystal Structure**, 2006. Jhon Wiley e Sons Ltd, West Sussex, England.