https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2020

Caracterização estrutural e refinamento Rietveld do composto termoelétrico $Ca_{(1-x)}Bi_xMnO_3$

Structural characterization and Rietveld refinement of the thermoelectric compound $Ca_{(1-x)}Bi_xMnO_3$

André Mendonça Krul
andrekrul@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Ricardo Augusto Macarello Gotardo
ramgotardo@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

RESUMO

A manganita de cálcio $CaMnO_3$ é um material com estrutura cristalina de elevado interesse tecnológico, e destaca-se, principalmente, por apresentar propriedades termoelétricas que poderão favorecer a sua utilização como conversor de energia térmica em elétrica, fenômeno conhecido como efeito Seebeck, em aplicações futuras. Parte dos esforços para aperfeiçoar as suas propriedades termoelétricas têm passado pela modificação da composição do material através de substituições tanto no sítio A quanto no sítio B da estrutura perovskita. Para estudar o efeito dessas substituições este projeto visa analisar a formação de fases do sistema $Ca_{(1-x)}Bi_xMnO_3$ e realizar a caracterização estrutural do mesmo a partir do refinamento estrutural Rietveld.

PALAVRAS-CHAVE: Termoelétrico. Caracterização. Refinamento.

ABSTRACT

Calcium manganite $CaMnO_3$ is a material with crystalline structure of high technological interest, and stands out, mainly, for having thermoelectric properties that may favor its use as a thermal energy to electrical converter, a phenomenon known as the Seebeck effect, in future applications. Part of the efforts to improve its thermoelectric properties have been to modify the composition of the material through substitutions at both site A and site B of the perovskite structure. To study the effect of these substitutions, this project aims to analyze the formation of phases in the $Ca_{(1-x)}Bi_xMnO_3$ system and carry out its structural characterization from the Rietveld structural refinement.

KEYWORDS: Thermoelectric. Characterization. Refinement.

Recebido: 19 ago. 2020.
Aprovado: 01 out. 2020.

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

INTRODUÇÃO

A energia, provavelmente, é um dos bens mais preciosos da humanidade moderna. Ela pode ser convertida em luz, força para movimentar motores e promove o funcionamento de diversos aparelhos elétricos e eletrônicos. Durante a história, foi-se do fogo até as máquinas a vapor, conseguiu-se extrair energia de ventos e transformar a energia obtida na queda de correntes de água em energia elétrica. Porém, o número de habitantes do planeta Terra está crescendo rapidamente, e consequentemente, abastecer energeticamente toda a humanidade vai se tornando uma tarefa cada vez mais difícil. Então, encontrar novas formas de gerar energia se tornou algo extremamente necessário para o futuro da humanidade. Por mais que atualmente já existem diversas formas de obter energia, grande parte delas apresenta uma perda inicial em forma de calor.

Uma maneira de solucionar esse problema é por meio dos geradores termoelétricos (TEGs). Esses dispositivos podem ser utilizados para converter o calor perdido em energia elétrica adicional nas usinas de energia. Os geradores termoelétricos são compostos por três componentes principais: materiais termoelétricos, módulos termoelétricos e sistemas termoelétricos que interagem com a fonte de calor.

Os materiais termoelétricos são aqueles que apresentam o efeito pelo qual uma diferença de temperatura gera um potencial elétrico, fenômeno conhecido mais especificamente como efeito Seebeck. Este efeito consiste na indução de uma diferença de potencial devido a existência de um gradiente de temperatura. A presença de um gradiente de temperatura faz com que os portadores de carga presentes no material apresentem uma tendência a sair da região mais quente, onde os elétrons têm maior energia cinética, se deslocando para a região mais fria, o que ocasiona uma diferença de potencial elétrico (Torres, 2018).

Os óxidos têm sido cada vez mais investigados para este fim, devido a serem pouco tóxicos, resistirem a elevadas temperaturas e estarem disponíveis em relativa abundância.

A classificação da estrutura desses materiais depende do arranjo de seus átomos, íons ou moléculas. Os metais, sais e a maior parte dos minerais cristalizam-se quando se solidificam, quando isso ocorre esses materiais são classificados como cristalinos. Independentemente do tipo de ligação desses materiais, a estrutura cristalina está relacionada com a organização geométrica do agrupamento de seus átomos, íons ou moléculas que se distribuem de acordo com um ordenamento bem definido nas três dimensões. A existência da estrutura cristalina resulta dos sólidos cristalinos serem construídos a partir da repetição tridimensional no espaço do menor agrupamento de átomos representativos, denominada célula unitária. A célula unitária contém toda a informação sobre a geometria do cristal uma vez que este pode ser construído a partir de múltiplas cópias desta célula unitária transladadas tridimensionalmente (Fonseca, 2013).

Dentro do grupo dos materiais cristalinos existem as manganitas, que são uma família de materiais cerâmicos que se cristalizam em estruturas perovskitas do tipo ABO_3 (Rocco, 2006). Essas estruturas geralmente combinam elementos metálicos com elementos não metálicos e possuem um arranjo atômico particular (Gotardo, 2011). Nesta estrutura, o sítio A (cátion maior) é ocupado por um terra-rara,

alcalino ou alcalino-terroso e o sítio B (cátion menor) é, geralmente, ocupado por um metal de transição.

O interesse no estudo desse tipo de estrutura se dá devido as suas propriedades elétricas, magnéticas e óticas. Estes compostos apresentam um amplo potencial de aplicação, tais como: sensores químicos, sensores de gás, imãs permanentes, catalizadores, baterias termoelétricas e células a combustível. Esses materiais também apresentam um efeito chamado de magnetorresistência colossal (MRC), fenômeno caracterizado pela diminuição da resistência do material ao ser aplicado um campo magnético, onde tem sido aplicado em diversos sensores de aparelhos eletrônicos. E o forte interesse nesses materiais também se deve a crescente preocupação a respeito do meio ambiente causado pelas fontes de combustíveis e a disponibilidade de recursos não renováveis (Padilha, 2020).

Dentro desses materiais, existe a manganita de cálcio, em sua composição de $CaMnO_3$, que está entre os principais materiais termoelétricos estudados (Padilha, 2020). Este é um material cristalino com estrutura ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial Pnma que apresenta um elevado valor de coeficiente Sebeeck, baixa condutividade térmica e considerável condutividade elétrica, devido a isso, é considerado um dos mais promissores óxidos termoelétricos do tipo-n. O CaMnO3 é um potencial candidato para aplicações termoelétricas, e por isso tem-se desenvolvido o estudo da influência de dopantes para aumentar os efeitos termoelétricos deste material. A dopagem faz modificações na estrutura cristalina, no coeficiente Sebeeck e na condutividade elétrica e térmica a fim de aumentar suas propriedades termoelétricas. Esta dopagem é feita a partir da substituição dos elementos do sítio A e B, a fim de buscar um aumento da Figura de Mérito (ZT), condição necessária para avaliar a utilidade do material termoelétrico.

No entanto, a substituição do sítio A da estrutura perovskita por elementos mais pesados com valência 3+ como o bismuto tem se mostrado eficiente para diminuir a resistividade elétrica (TERVO, et al, 2009). Os mecanismos responsáveis por esse fenômeno incluem o aumento nos portadores de carga devido ao aumento na razão Mn^{3+}/Mn^{4+} e a deformação das ligações Mn – O – Mn que aumentam a mobilidade eletrônica. Sendo observada uma redução no valor da resistividade para em torno de 0,03 Ω.cm em materiais cujo sítio A foi substituído por materiais terras raras (KABIR et al, 2015). Ainda, se observou que a substituição do sítio A por terras raras mais pesados pode atenuar o transporte dos fônons através do material e assim diminuir a condutividade térmica e, portanto, aumentar a performance termoelétrica (PAENGSON et al, 2017).

OBJETIVOS

Os objetivos desse projeto serão analisar a formação de fases dos materiais termoelétricos do sistema $Ca_{(1-x)}Bi_xMnO_3$ e caracterizar suas propriedades estruturais por difração de raios-X e através do refinamento estrutural Rietveld.

METODOLOGIA

A preparação das amostras foi realizada no trabalho intitulado "Síntese e Caracterização Estrutural do Composto Termoelétrico $Ca_{(1-x)}Bi_xMnO_3$" realizado pelo aluno Marco Antônio Olivati do Amaral.

Foram preparadas 4 amostras no total. Onde três são amostras dopadas com porcentagens diferentes de bismuto e uma é pura. As porcentagens de bismuto estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração de bismuto em cada aem cada amostra

Amostra	Concentração de dopagem
Amostra 1	2%
Amostra 2	3%
Amostra 3	5%

Fonte: Autoria própria (2020)

A amostra pura de manganita de cálcio foi obtida pelo método de reação de estado sólido onde utilizou-se dos percursores CaO (Óxido de Cálcio) e Mn_2O_3 (Óxido de Manganês). Já a manganita de cálcio dopada com bismuto foi obtida pelo mesmo método, porém, utilizando-se dos percursores CaO (Óxido de Cálcio), Mn_2O_3 (Óxido de Manganês III) e Bi_2O_3 (Óxido de Bismuto III).

Inicialmente foi feito o cálculo estequiométrico a fim de obter as quantidades de reagentes envolvidos na reação (Amaral, 2018). Após isso, realizou-se os processos de síntese de acordo com as seguintes etapas:

Primeiro pesou-se os percursores em uma balança eletrônica de alta precisão. Após isso, eles foram misturados e colocados juntos com esferas de zircônio de 10mm de diâmetro em um recipiente com água e, foi realizado o processo de moagem por 12 horas, a fim de reduzir o tamanho das partículas para aumentar a área de contato e permitir a reação.

Após fazer o processo de moagem, as amostras foram separadas das esferas e foi submetida ao forno micro-ondas por 15 minutos, com o objetivo de secar toda a água destilada. Depois de retirar as amostras do forno micro-ondas, o material foi calcinado em forno convencional por 20 horas a 1100°C.

Vale ressaltar que os procedimentos foram os mesmos para todas as 4 amostras, a única diferença foi na porcentagem de bismuto em cada uma.

Para a caracterização estrutural do material, utilizou-se a difração de raios-X (DRX) nas amostras do sistema $Ca_{(1-x)}Bi_xMnO_3$ utilizando um difratômetro de raios-X com radiação CuKα, no intervalo de 20° a 80° e com um incremento de 0,03°/s.

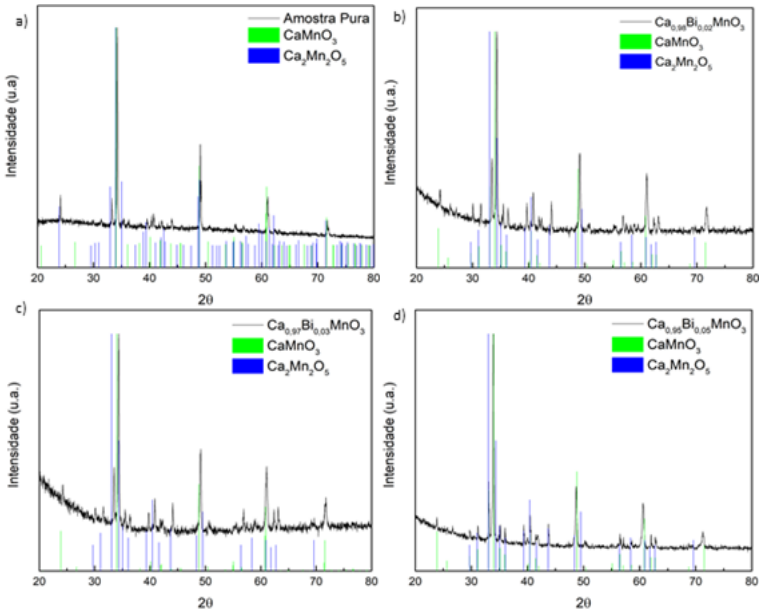
E para o refinamento do material, utilizou-se o método de refinamento estrutural Rietveld. Através deste método foi possível determinar os parâmetros de rede, posições atômicas e volume.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A identificação das fases foi realizada por meio dos estudos dos espectros de difração de raios-X, onde os picos dos difratogramas obtidos foram indexados com as fichas do banco de dados internacional JCPDS (*Joint Committee for Powder*

Diffraction Studies). Na figura 1 são mostrados os difratogramas obtidos para a as amostras.

Figura 1 - Difratograma das amostras



Fonte: Autoria própria (2020)

No difratograma para a amostra pura (figura 1a), identificou-se a formação da estrutura perovskita $CaMnO_3$ com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pnma da ficha JCPDS n°76-1132, e foi identificada a fase $Ca_2Mn_2O_5$ de simetria ortorrômbica de ficha JCPDS n°76-1048. Para as amostras dopadas (figuras 1b, 1c e 1d) também se identificou a formação da estrutura perovskita $CaMnO_3$ da ficha JCPDS n°76-1132, também foi identificada a fase $Ca_2Mn_2O_5$ da ficha JCPDS n°76-1048.

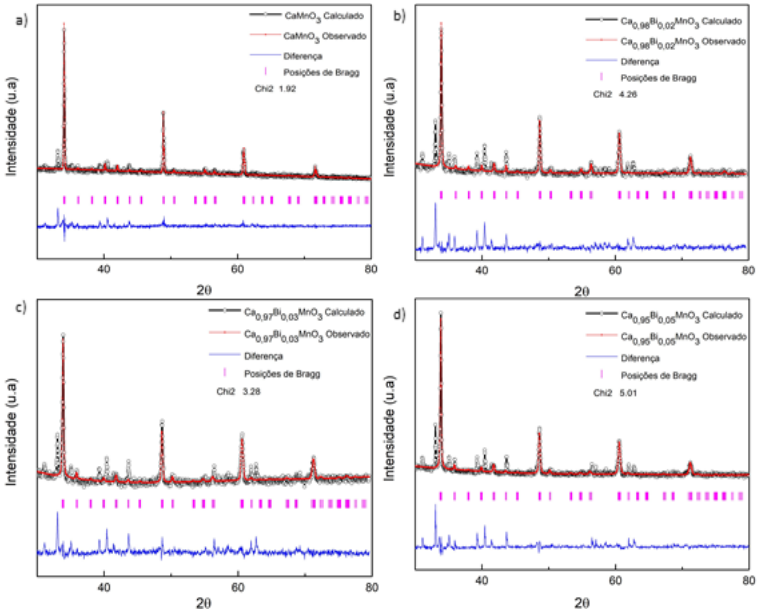
Os resultados do refinamento foram obtidos por meio do refinamento dos dados de difração de raios-x pelo método Rietveld. O modelo de refinamento, com base na identificação de fases, considera uma única fase com estrutura perovskita e simetria ortorrômbica do grupo espacial Pnma, onde a função Pseudo-Voigt foi usada para o ajuste , função essa que é uma distribuição de probabilidade dada por uma convolução de uma distribuição de Lorentz e uma distribuição de Gauss.

O modelo com a fase de simetria ortorrômbica mostra que a amostra $CaMnO_3$ foi ajustada de forma satisfatória, e ainda, o $\chi 2$ obtido também foi satisfatório, conforme mostrado na figura 2a.

Assim, utilizou-se esse modelo para o refinamento das amostras: $Ca_{0,98}Bi_{0,02}MnO_3$, $Ca_{0,97}Bi_{0,03}MnO_3$ e $Ca_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$.

E após feito o refinamento com o mesmo modelo estrutural, observou-se que ele ajustou de forma satisfatória todas as amostras analisadas, e ainda, os valores de $\chi 2$ obtidos também foram satisfatórios, conforme ilustrados nas figuras 2b, 2c e 2d.

Figura 2 - Resultado do refinamento estrutural Rietveld para a amostra $CaMnO_3$



Fonte: Autoria própria (2020)

Após feito os refinamentos, retirou-se cada um dos parâmetros estruturais das amostras. Os parâmetros de rede, volume e posições atômicas estão dispostos na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros estruturais

Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume (Å³)	x (Å)	z (Å)
$CaMnO_3$	5,2733	7,4455	5.2599	206.520	0.0368	0.9971
$Ca_{0,98}Bi_{0,02}MnO_3$	5,2834	7,4759	5,3003	209.356	0.0512	1.0039
$Ca_{0,97}Bi_{0,03}MnO_3$	5,3074	7,4795	5,2852	209.810	0.0480	0.9952
$Ca_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$	5,3100	7,4818	5,2904	210.181	0.0403	0.9952

Fonte: Autoria própria (2020)

É possível observar que os parâmetros de rede ficaram próximos do esperado para o $CaMnO_3$ com estrutura do tipo ortorrômbica, onde os parâmetros de rede a, b e c são, de acordo com a ficha (76-1132) do banco de dados, aproximadamente 5,2790 Å, 7,4480 Å, 5,2640 Å.

Analisando e comparando os volumes com a ficha (76-1132) do banco de dados internacional JCPDS, onde para o $CaMnO_3$ o valor do volume da célula unitária é de aproximadamente 207 $Å^3$ e é possível visualizar que os valores calculados estão próximos do esperado.

É possível, também, perceber que o volume da célula unitária aumentou com o aumento da concentração de Bismuto. Isso se deve ao fato de que a substituição de Ca por Bi leva a formação de Mn^{3+} (0,645 Å) cujo raio iônico é maior que o do Mn^{4+} (0,53 Å).

E por fim, percebe-se que as posições das amostras dopadas com bismutos ficam um pouco maiores do que as da amostra pura, porém não a diferença não é tão grande.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que o método por reação de estado sólido se mostrou eficaz na síntese do sistema $Ca_{(1-x)}Bi_xMnO_3$. Observou-se que todas as amostras analisadas apresentaram como fase majoritária a estrutura perovskita $CaMnO_3$ com simetria ortorrômbica e grupo espacial Pnma.

O método de refinamento Rietveld utilizado apresentou-se satisfatório, visto que o modelo estrutural ajustou de forma satisfatória todas as amostras analisadas, e ainda, os valores de $\chi 2$ obtidos também foram satisfatórios. E os parâmetros de rede, volume e posições atômicas que foram retirados do refinamento apresentaram um valor similar comparado com o da ficha do banco de dados internacional JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Ricardo Augusto Mascarello Gotardo por ter me dado a oportunidade, o suporte e disponibilidade ao longo do desenvolvimento desse trabalho

À minha família e aos meus colegas por todo o apoio.

Aos órgãos de fomento que disponibilizaram a bolsa de iniciação científica para a elaboração deste trabalho.

REFERÊNCIAS

AMARAL, M. A. **Síntese e caracterização estrutural do composto termoelétrico Ca(1-x)Bi(x)MnO3**. Relatório (Iniciação Científica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2017. Acesso em: 14 jul. 2020.

FONSECA, H. D. **Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de difratometria de raios-X**. Macapá, v.3 n. 1, p. 31-45, jan.-jun. 2013. Disponível em: https://periodicos.unifap.br/index.php/estacao/article/view/1127. Acesso em: 17 jul. 2020.

GOTARDO, R. A. **Mecanismo de ferroeletricidade em manteriais multiferróicos magnetoelétricos**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011. Acesso em: 13 fev. 2020.

KABIR, R. et al **role of Bi doping in thermoelectric properties of CaMnO3.** Journal of Alloys and Compunds 628 (2015) 347-351.

PADILHA, B. **Síntese e caracterização estrutural da cerâmica termoelétrica Ca(1-x)BixMnO3.** Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2020. Acesso em: 20 jul. 2020.

PAENGSON, Supasit et al. **Improvement in thermoelectric properties of CaMnO3 by Bi doping and hot pressing.** Materials Today: Proceedings 4 (2017) 6289-6295.

ROCCO, D. L. **Síntese e avaliação do efeito magnetocalórico das cerâmicas manganitas e do sistema La-Fe-Si.** Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Acesso em: 22 jul. 2020.

TERVO, Jvrki; MANNINEM, Antti. LLOLA, Risto; HANNINEN, Hannu. **State-of-the-art of thermoelectric materials processing: Properties and applications.** Junho, 2009.

TORRES, S. d. **Síntese, processamento e caracterização de cerâmicas termoelétricas à base de CaMnO3.** Tese (Pós-graduação em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2018. Acesso em: 02 jul. 2020.