

SÍNTESE DE $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

MELO, K.P.^a; DUTRA, R.P.S.^a; MARQUES, K.A.^a; JUNIOR, S.M.S.^a;
BRASILEIRO, C.T.^a; COUTINHO, S.V.C.R.^a; SOUZA, T.^a; CHAGAS, T.F.^a; SILVA,
R.M.^b; D.A.MACEDO^a

^a Departamento de Engenharia de Materiais
^b Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Campus I
Cidade Universitária, João Pessoa, PB, 58051-900
kliviamelo@outlook.com

RESUMO

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) se destacam como uma das mais promissoras tecnologias de conversão de energia da atualidade. No desenvolvimento de materiais catódicos para SOFC, o cobaltato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, C349) surge como potencial alternativa às tradicionais manganitas e cobaltitas de lantânio. Neste trabalho, C349 foi preparado via reação no estado sólido de misturas estequiométricas contendo CaCO_3 proveniente de conchas de marisco, in natura (M1) ou tratado termicamente a 550 °C (M2), e Co_3O_4 obtido pelo método citrato. As misturas M1 e M2 foram calcinadas a 800 (pó) e 900 °C (pastilhas) por 12 h. A estrutura cristalina e a composição de fase dos pós e dos produtos da reação foram estudados por difratometria de raios X com refinamento Rietveld dos dados de difração. Os resultados identificaram a formação do C349 livre de fases secundárias, evidenciando uma boa alternativa de aproveitamento aos resíduos de conchas de marisco.

Palavra chave: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, SOFC, Catodo, Difração de Raios X.

INTRODUÇÃO

O homem está em constante evolução e a busca em satisfazer suas necessidades, cada dia mais moderna, essas mudanças se encontram aos desafios de criar novos materiais capazes de mudar a forma em que vivemos. Desde a antiguidade, há uma procura constante no melhoramento e uso de energias, sendo estas originadas a partir de fontes naturais ou pela criação de dispositivos mecânicos complexos, onde o objetivo se mantém em aperfeiçoar suas tarefas e o aumento no nível de conforto ^(1,2).

Visando atender a crescente demanda e garantindo a sustentabilidade ambiental do planeta, é um desafio para a pesquisa científica desenvolver meios alternativos para a geração de energia elétrica. Assim, as células a combustíveis se tornam um dispositivo chamativo por ser capaz de gerar energia limpa (sem emitir poluentes), ser confiável, silencioso e por permitir sustentabilidade energética ⁽³⁾.

Comparada aos outros tipos de células, a denominada célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês Solid Oxide Fuel Cell) recebe uma considerável atenção devido aos menores custos de funcionamento, compatibilidade de materiais e longa vida útil. Esse tipo de célula oferece uma tecnologia de baixa poluição para gerar eletricidade eletroquimicamente e com alta eficiência ⁽⁴⁾. Sua eficiência gira em torno de 45 a 50%, podendo chegar a mais de 80% nos sistemas de co-geração de energia. Além do seu alto desempenho, quando comparada a outros tipos de células a combustível, a SOFC apresenta tolerância ao monóxido de carbono, o que viabiliza a utilização de combustíveis como os hidrocarbonetos ⁽⁵⁾.

Um dos grandes desafios nas pesquisas em células a combustível é a obtenção de materiais que tenham bom desempenho em baixas temperaturas, além disso, baratear o custo desses. Essa característica deve estar associada aos níveis de condutividade, compatibilidade química e mecânica para as SOFC. Já o catodo, deve possuir estabilidade morfológica, alta condutividade elétrica e ser compatível com os componentes das células ⁽⁶⁾. Esses fatores são fundamentais para se direcionar as pesquisas, tanto na célula como um todo, como para os catodos.

O cobaltato de cálcio (C349) é um material que pertence à família das cobaltitas; são óxidos a base de cobalto, com grande potencial para a geração de energia. Este composto envolve uma alta figura de mérito ZT ($ZT = S^2\sigma T / \kappa$, onde S, σ , T e κ é o coeficiente Seebeck, condutividade elétrica, temperatura absoluta, e condutividade térmica, respectivamente) associado com uma ótima condutividade elétrica, relatando > 100 S/cm a partir da temperatura ambiente até 800 °C e uma baixa condutividade térmica. A sua estrutura complexa é formada por camadas alternadas de [CoO2] [Ca2CoO3- δ]_{0,62} onde a primeira subcamada é responsável pelo transporte eletrônico enquanto que a segunda subcamada, deficiente de oxigênio, é responsável pela baixa condutividade térmica do material através das vacâncias apresentadas na estrutura ^(7,8).

De acordo com o sistema CaO-COO, a fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ é estável até 926 °C e em temperaturas acima desta o composto se decompõe em $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (C326) e óxido de cobalto causando mudanças estruturais e modificações nas propriedades. Portanto, inicialmente foi evidente que o uso de altas temperaturas no processo de sinterização da cerâmica C349 não seria compatível ⁽⁷⁾. No entanto, foi investigado um novo método de pós-calcinação (tratamento térmico), que inclui o arrefecimento e reaquecimento da fase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ apresentando uma cerâmica $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ monofásica e uma maior densificação a uma temperatura elevada de sinterização ⁽⁹⁾.

O carbonato de cálcio (CaCO_3) apresenta-se de três diferentes tipos de minerais, a calcita, aragonita e a vaterita e diversos organismos utilizam carbonato de cálcio como material de casca, funcionando como proteção para os corpos macios dos animais. A aragonita é o tipo de mineral presente nas conchas de mariscos por ser um material policristalino, mais denso e apresentar maior resistência [10].

Portanto, o aproveitamento dos resíduos das conchas de mariscos pode ser de grande valia para a obtenção do carbonato de cálcio e assim aproveitado como matéria prima para a síntese de compostos catódicos de SOFC como o C349. Havendo, portanto, contribuição com o desenvolvimento sustentável e redução nos custos do processo de síntese do C349.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material cristalino C349 foi obtido pela reação de estado sólido convencional, utilizando óxido de cobalto sintetizado quimicamente e carbonato de cálcio proveniente de conchas de mariscos e originadas do litoral paraibano. Conchas de mariscos foram cuidadosamente selecionadas e rigorosamente lavadas para retirar o máximo de impurezas e sílica (SiO_2) presente superficialmente. Após secas foram submetidas a um processo físico para reduzir o tamanho de suas partículas e peneiradas em malha 200 mesh ($\leq 74 \mu\text{m}$) obtendo o carbonato de cálcio (CaCO_3) *in natura* –M1. Também foi utilizado o CaCO_3 calcinado-M2 submetido a temperatura de 550°C durante 4 horas. O óxido de cobalto foi obtido utilizando 25,38 g de nitrato de cobalto hexa-hidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) e 39,08 g de ácido cítrico. O material como obtido foi calcinado a 700°C por 1 hora. Foi realizada, inicialmente, uma mistura estequiométrica do óxido de cobalto (CoO_3) e do carbonato de cálcio provinda das conchas de mariscos, com

CaCO₃ *in natura*-M1 e outra com o CaCO₃ calcinado-M2. Suspensões alcoólicas da mistura de pós foram moídas em um moinho de bolas durante 2 horas. Os pós-precursores foram secos, macerados no almofariz de ágata, peneirados e calcinados a 800°C numa taxa 3°C/mim durante 12 horas. Pastilhas cerâmicas foram preparadas por prensagem uniaxial a 250 Mpa seguida de calcinação durante 12 horas a 900°C usando taxa de aquecimento de 3°C/mim. As pastilhas sinterizadas foram maceradas no almofariz de ágata e os pós resultantes foram peneirados em malha de 200 mesh ($\leq 74 \mu\text{m}$) e caracterizados por difratometria de raios X.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma do pó das conchas de marisco (CaCO₃) *in natura*. Como se podem observar, no pó sem tratamento químico ou térmico as fases presentes de carbonato de cálcio são a calcita e a aragonita, onde a maioria dos cristais é do tipo de mineral aragonita. A figura 2 mostra que o pó das conchas de marisco calcinado a 550°C por 2 horas é composto por uma única fase. O mineral aragonita se transforma irreversivelmente em calcita após a temperatura de 400°C. Por isso, após a calcinação a fase CaCO₃ aragonita não existe mais. A calcita é o principal mineral do carbonato de cálcio, o mais abundante na natureza, constituinte principal de vastas formações de rochas sedimentares de calcário. O difratograma da Figura 3 mostra que o composto C349, utilizando o pó das conchas de marisco (CaCO₃) *in natura*, calcinado a 900°C apresenta cristais puros de cobaltita de cálcio com única fase. Portanto, as conchas de marisco usadas *in natura* (sem tratamento químico ou térmico) permite a obtenção de óxido de cálcio e cobalto monofásico.

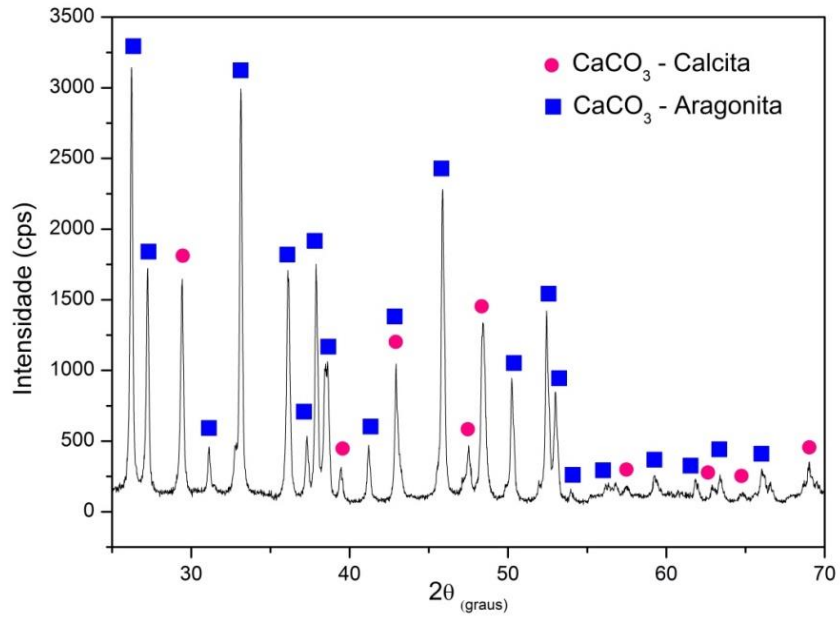


Figura 1. Difratoograma do pó das conchas (CaCO₃) in natura

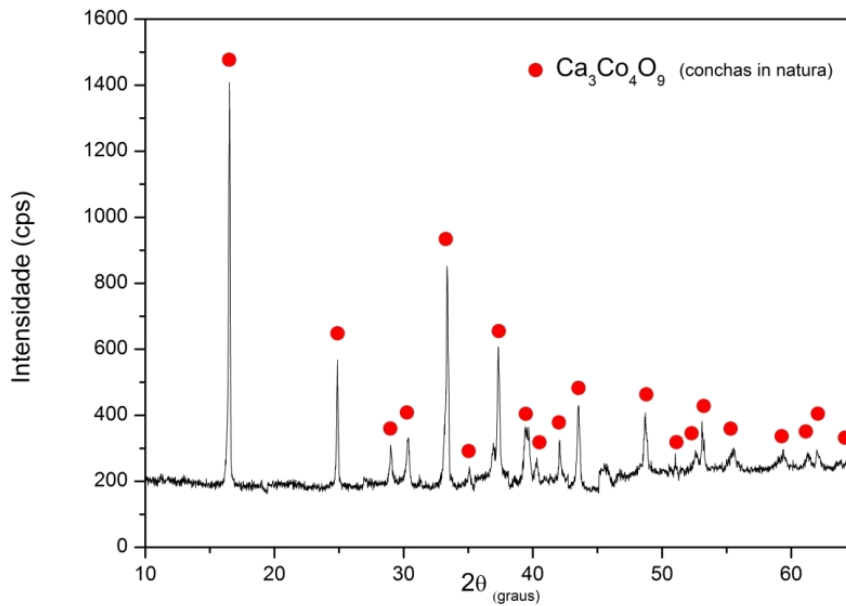


Figura 2. Difratoograma do pó das conchas de marisco calcinado a 555°C CaCO₃.

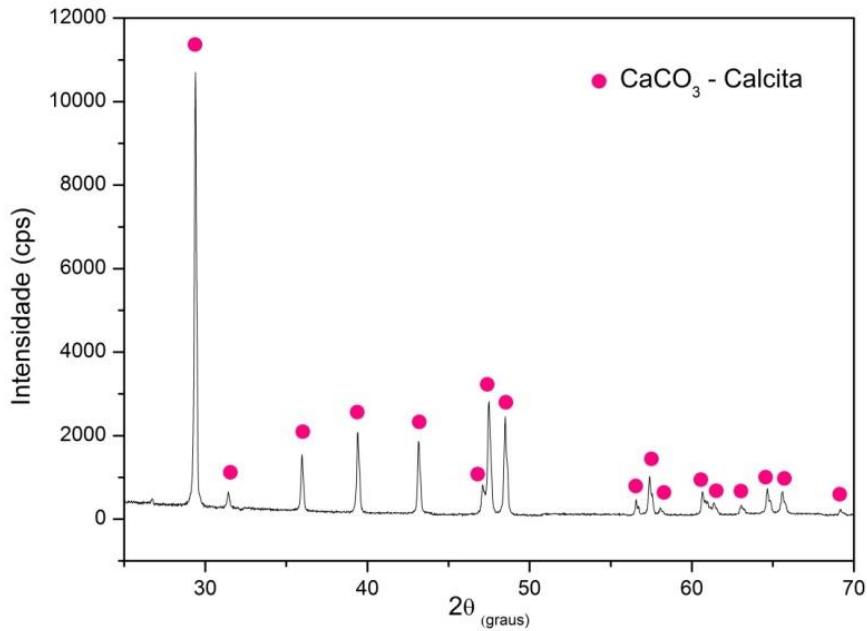


Figura 3. Difratoograma do composto C349 obtido a partir do CaCO₃ in natura

Na figura 4 observa-se que com o uso do pó de conchas calcinado a 550°C, assim como o pó *in natura*, apresentam os mesmos picos cristalográficos e conseqüentemente as mesmas fases de cobaltita de cálcio (C349) puro, ou seja, em nenhuma das amostras se verifica fases secundárias. É de se esperar que em ambas as formas de carbonato de cálcio, o composto final seja o mesmo, pois, o mineral aragonita presente no carbonato de cálcio *in natura* se transforma em calcita quando este for submetido ao tratamento térmico durante a síntese do composto via reação do estado sólido. Logo, o uso das conchas de marisco sem tratamento químico ou térmico para obtenção do CaCO₃ e uso como material de catodo em SOFC é mais vantajoso por não necessitar de gastos energéticos para sua preparação.

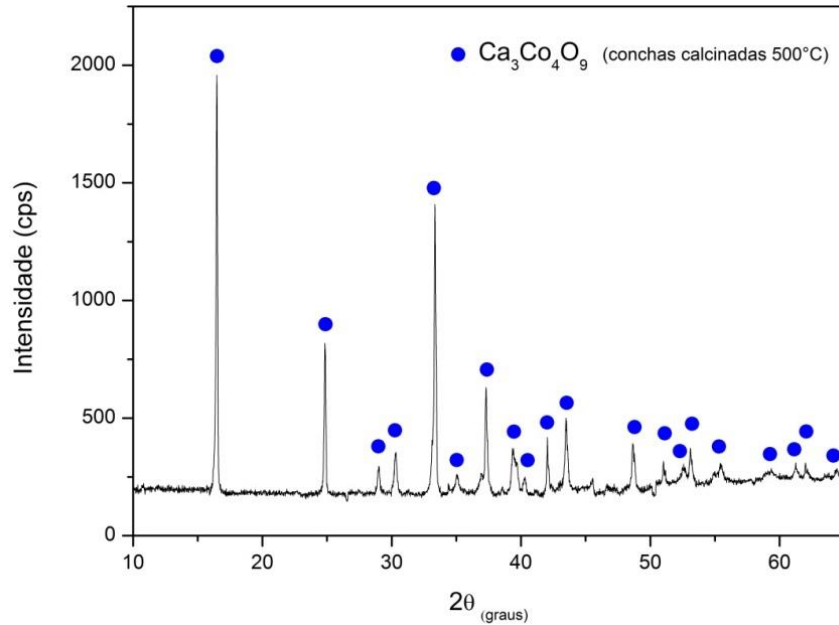


Figura 4. Difratograma do composto C349 obtido a partir do CaCO_3

A compatibilidade entre o eletrólito e o eletrodo é necessária para que haja um bom funcionamento da célula. Imagens da seção transversal filme/substrato foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível observar, através da Figura 5(a), que há uma boa adesão do material de catodo na superfície do eletrólito CGO, sem rachaduras, trincas ou empenamentos. A justificativa desse resultado ideal é que o C349 obtido possui coeficiente de expansão térmico próximo ao do eletrólito CGO, além disso, estes materiais são quimicamente compatíveis. Na figura 5(b) observa-se que o material de cátodo C349 apresenta uma boa porosidade, beneficiando a célula a combustível na eficiência durante o seu funcionamento. Pois a porosidade dos eletrodos são necessárias para que se tenham mais contornos de tripla fase, aumentando as reações catódicas.

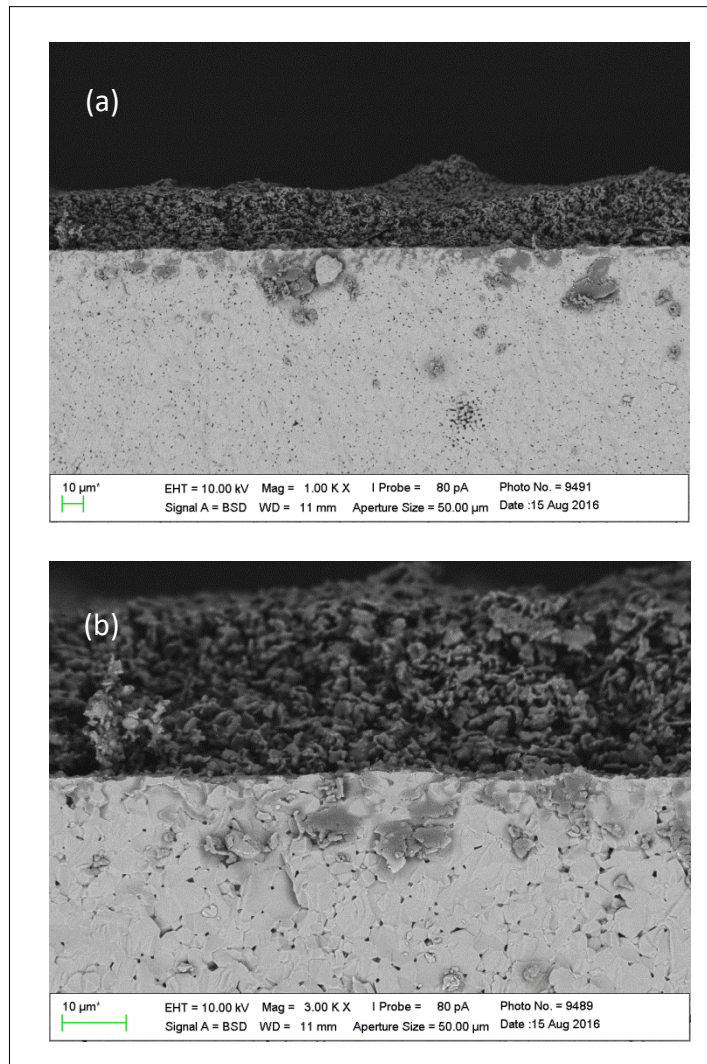


Figura 5. (a) MEV da superfície de uma SOFC; adesão entre o material de catodo e eletrólito; (b) MEV mostrando a porosidade do catodo e a densidade do eletrólito.

CONCLUSÕES

Conchas de marisco foram estudadas como fonte natural e abundante de carbonato de cálcio para uso nobre em células a combustível de óxido sólido (SOFC) e através dos bons resultados obtidos é possível fazer uso sustentável desse material como um dos materiais de partida para um composto catodico. Com o aproveitamento desse material pode-se evitar acúmulos de resíduos e diminuir os efeitos de impactos ambientais além de baratear a síntese para fabricação de materiais propensos ao desenvolvimento de equipamentos para geração de energia “limpa”. Portanto, os resultados dos difratogramas de raios-X mostram que o composto catodico puro foi obtido com sucesso mesmo utilizando conchas de marismo sem tratamento térmico como fonte de CaCO_3 *in natura*, ou seja, não apresentou nenhuma fase secundária na sinterização a 900°C . Através das imagens

de microscopia eletrônica de varredura também pode-se observar que a aderência e a porosidade são ideais para uso do material como catodo em eletrólito de CGO.

REFERÊNCIAS

- (1) BILGEN, S. Structure and environmental impact of global energy consumption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 38, p. 890–902, 2014.
- (2) FARIAS, L. M.; SELLITTO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. *Revista Liberato*, v. 12, n. 17, p. 01–106, 2011.
- (3) Nóbrega, S. D. Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica. São Paulo, 2013.
- (4) SINGAL, S. C. *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. [s.l.] Elsevier, 2004.
- (5) AGUILAR-ARIAS, J. Células a Combustível de óxido sólido planares: Processamento e avaliação do desempenho usando álcool como combustível. [s.l.: s.n.].
- (6) MAGUIRE, E. et al. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs. *Solid State Ionics*, v. 127, n. 3, p. 329–335, 2000.
- (7) NAGASAWA, K. et al. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: A thermoelectric material for SOFC cathode. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 19, p. 4738–4745, 2009.
- (8) Y. Hu. Oxide diffusion in innovative SOFC cathode materials. Royal Society of Chemistry, 2014.
- (9) KANG, M. G. et al. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials. *Acta Materialia*, v. 73, p. 251–258, 2014.
- (10) Bessler, K. E. Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. *Quimica Nova*, Vol. 3, p. 178-180, 2008.

SYNTHESIS OF $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ VIA SOLID STATE REACTION

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFCs) stand out as the most promising today's energy conversion technologies. In the development of cathode materials for SOFC, calcium cobaltate ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, C349) appears as a potential alternative to traditional lanthanum manganites. In this work, C349 was prepared via solid state reaction of stoichiometric mixtures containing CaCO_3 from mollusk shells, in natura (M1) and

heat treated at 550 ° C (M2), and Co3O4 obtained by citrate method. The M1 and M2 mixtures were calcined at 800 (powder) and 900 ° C (tablets) for 12 h. The crystal structure and phase composition of the powder and the reaction products were studied by X-ray diffraction Rietveld refinement of the diffraction data. The results showed the formation of free C349 secondary stages, showing a good alternative to use waste from seafood shells as raw material for obtaining high-value ceramics.

Keyword: Ca3Co4O9, SOFC, cathode, ray Diffraction X.