

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE COBALTITA DE CÁLCIO ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) OBTIDA PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO

R. M. Silva¹, F. de M. Aquino², D. A. de Macedo³.
Cidade Universitária, Campus I, João Pessoa - PB, 58051-900,
rinaldo_mendesa@hotmail.com.

¹Departamento de Engenharia Química – UFPB, ²Departamento de Engenharia de Energias Renováveis – UFPB, ³Departamento de Engenharia de Materiais – UFPB.

RESUMO

Este trabalho aborda a síntese e caracterização de cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, C349), um semicondutor tipo p com alto coeficiente de Seebeck (S), elevada condutividade elétrica e baixa condutividade térmica que tem se destacado como material termoelétrico. O método de síntese usado para a obtenção do composto C349 faz uso de gelatina comercial como agente complexante e polimerizante, sendo uma rota química de baixo custo e alternativa ao método Pechini tradicional. O material obtido foi caracterizado por difratometria de raios X, com refinamento Rietveld dos dados de difração. Os resultados indicaram que o método Pechini modificado pelo uso de gelatina permite obter pós de cobaltita de cálcio (com estrutura monoclinica) associada a um pequeno teor (2% em volume) de Co_3O_4 com estrutura cúbica. Medidas de espectroscopia de impedância em ar indicaram que o composto C349/ Co_3O_4 é um material promissor para aplicação como catodo de célula a combustível de óxido sólido.

Palavras-Chave: Síntese Química, Gelatina, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Difração de Raios X, Espectroscopia de Impedância.

INTRODUÇÃO

As cobaltitas são óxidos, à base de cobalto, com grande potencial para geração de energia. Possuem alta estabilidade térmica e química em atmosferas oxidantes e baixa toxicidade⁽¹⁾. São bastante utilizados como materiais para sistemas termoelétricos devido às suas propriedades elétricas e magnéticas^(1,2,3).

Essas propriedades únicas são derivadas de sua estrutura cristalina que é estratificada e possui um desajuste estrutural⁽³⁾.

A cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, C349) apresenta uma estrutura cristalina complexa, em camadas desalinhadas e composta por dois subsistemas distorcidos com simetria monoclinica. O primeiro subsistema distorcido possui três camadas: uma de Co-O e duas de Ca-O, apresentando-se como duas estruturas cúbicas de faces centradas interpenetradas. O segundo subsistema apresenta uma única camada hexagonal de CoO_2 , como visto na Figura 1. Estes subsistemas garantem uma elevada condutividade elétrica (CoO_2) e uma reduzida condutividade térmica (Ca_2CoO_3)^(2,4). Ele também apresenta estabilidade química em atmosferas oxidantes e a elevadas temperaturas até $926\text{ }^\circ\text{C}$ ⁽⁵⁾.

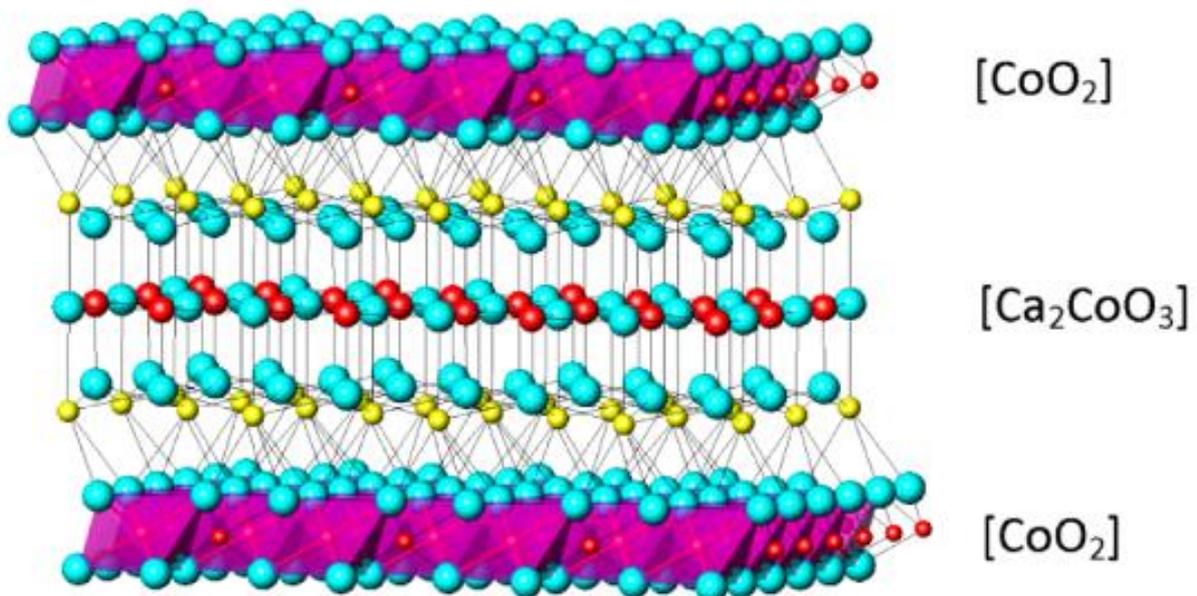


Figura 1 – Estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ em camadas desajustadas⁽⁶⁾.

A cobaltita de cálcio é um semiconductor tipo p com alto coeficiente de Seebeck (S), elevada condutividade elétrica e baixa condutividade térmica que tem se destacado como material termoelétrico⁽⁴⁾. Uma aplicação típica é a conversão de calor de escape de automóveis em energia elétrica⁽⁷⁾.

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) são também dispositivos conversores de energia⁽⁸⁾. Elas convertem energia química de um combustível em energia elétrica e estudos recentes de melhorias nas propriedades microestruturais também têm concentrado muito interesse em óxidos à base de cobalto e cálcio

(C349), para aplicação como materiais de cátodo de SOFC que operam em temperaturas intermediárias entre 550-700 °C^(9 - 14).

Este trabalho aborda a síntese e caracterização da cobaltita de cálcio (CaCoO, C349). O método de síntese usado para a obtenção do composto C349 faz uso de gelatina comercial como agente complexante e polimerizante, sendo uma rota química de baixo custo e alternativa ao método Pechini tradicional⁽¹⁵⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 2 apresenta num fluxograma o esquema das etapas envolvidas na execução deste trabalho.

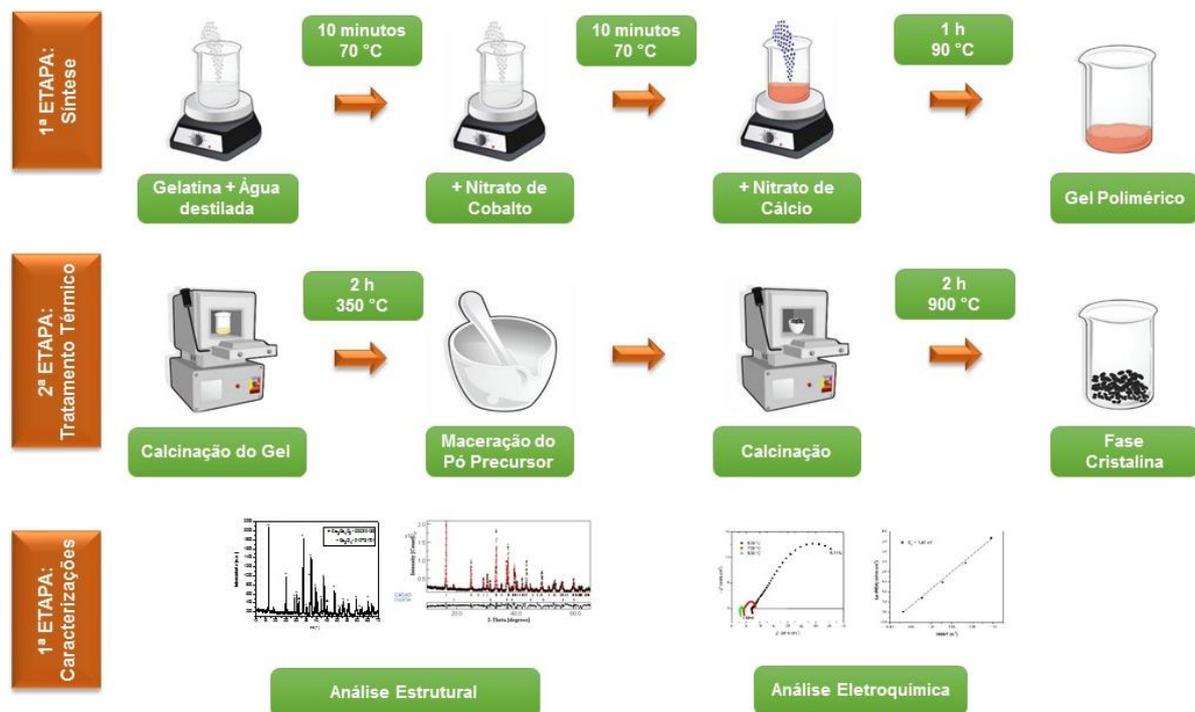


Figura 2 – Etapas de produção e caracterização do C349

O material C349 foi preparado por uma síntese química a partir de um gel polimérico obtido por uma mistura estequiométrica de gelatina comercial dissolvida em água destilada com nitratos hidratados de cálcio e cobalto, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Materiais reagentes para a preparação do C349.

Materiais	Fórmula Química	Marca	Pureza
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	99%
Nitrato de Cálcio Tetra hidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	VETEC	99%
Gelatina	-	Comercial	-

A gelatina foi dissolvida em água destilada a 70 °C e agitada por 10 minutos até sua total homogeneização. Depois, foi adicionado o nitrato de cálcio, permanecendo sob agitação e aquecimento a 70 °C por mais 10 minutos. Por fim, foi adicionado o nitrato de cobalto e a temperatura foi elevada a 90 °C permanecendo sob agitação por 1 h para a eliminação do excesso de água e formação do gel polimérico. O gel obtido foi submetido a um tratamento térmico a 350 °C durante 2 h a uma taxa de aquecimento de 3 °C·min⁻¹ para a formação de um pó precursor e a eliminação ainda de água e parte da matéria orgânica presente no material. Após isso, o pó formado foi macerado e calcinado à temperatura de 900 °C por 2 h a uma taxa de aquecimento de 3 °C·min⁻¹ para eliminação total da matéria orgânica residual e formação da fase cristalina desejada.

O pó obtido foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX). O equipamento utilizado durante o ensaio foi o SHIMADZU, modelo XRD-7000. Os parâmetros utilizados foram: varredura angular 2θ entre 20 e 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 s por passo usando radiação monocromática Kα do Cobre (λ = 1.5418 Å) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. Para tratamento dos resultados obtidos, foi realizado um refinamento através do método Rietveld, que é baseado na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Neste trabalho, o refinamento Rietveld dos dados de difração foi feito usando o software MAUD.

Também foi realizada análise de espectroscopia de impedância para a caracterização eletroquímica. Para este ensaio, foi preparada uma células simétrica depositando filmes finos de suspensões cerâmicas à base do pó de C349 e de PEG 400 na proporção de 1 mL do solvente para 1 g de pó do material em substratos de óxido de céria e gadolínia (CGO) através da técnica de serigrafia *screen-printing*. Logo após, a célula foi calcinada a 950 °C por 2 h para sinterização dos filmes finos ao substrato e em seguida foi novamente calcinada a 900 °C por 12 h para

recristalização da estrutura do C349⁽¹⁶⁾. A caracterização da célula simétrica (cátodo/eletrólito/cátodo) foi realizada entre 600 e 800 °C em atmosfera de ar. O circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância (com o auxílio do software Zview) é apresentado na Figura 3, onde L corresponde à indutância criada pelos cabos de conexão do equipamento e os fios de platina, R1 corresponde a resistência ôhmica em série com uma combinação de um elemento de Warburg (R3) e uma associação em paralelo de R e CPE. R é uma resistência (expressa em ohm) e CPE é um elemento de fase constante (*Constant Phase Element*), usado como uma generalização de um capacitor.

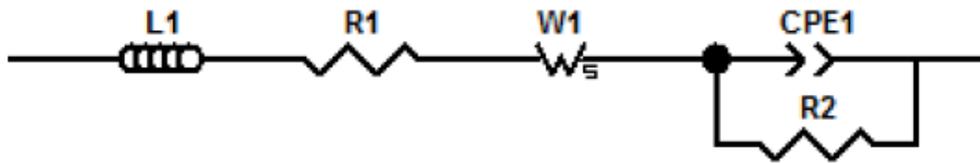


Figura 3 – Circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados dos difratogramas da Figura 4, observa-se que o pó sintetizado apresenta as fases cristalinas $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e Co_3O_4 . Os dados de difração foram comparados com as cartas JCPDS 21-0139 e JCPDS 73-1701, caracterizando as estruturas obtidas como monoclinica (cobaltita de cálcio) e cúbica (óxido de cobalto).

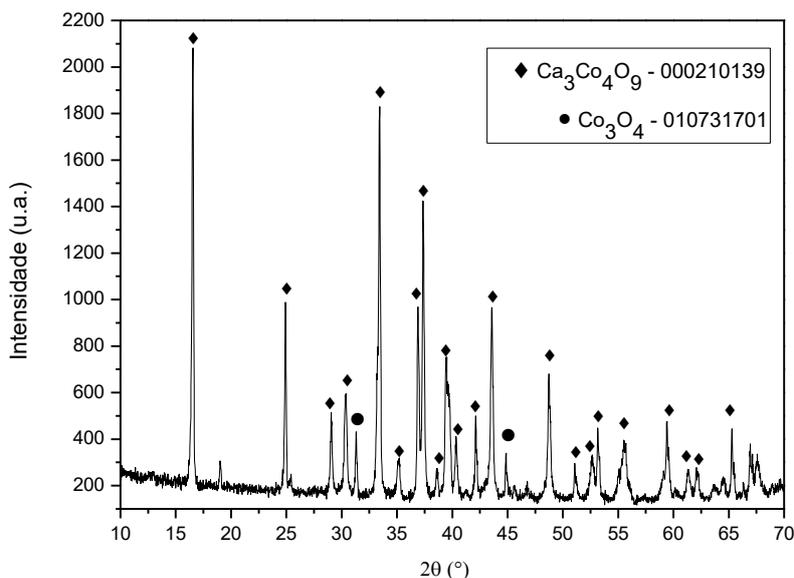


Figura 4 - Padrões de difração de raios X dos pós calcinados a 900 °C.

Na Tabela 2 está apresentado um estudo comparativo entre os parâmetros cristalográficos e a quantificação volumétrica de fases foi realizado por refinamento Rietveld usando o programa MAUD. Os arquivos de informação cristalográfica utilizados para refinar as estruturas da cobaltita de cálcio e do óxido de cobalto, respectivamente, foram os números ICSD 151437⁽¹⁷⁾ e ICSD 24210.

Tabela 2 - Parâmetros cristalográficos, quantificação volumétrica de fases e índices de refinamento.

Material	Parâmetros	Informação Cristalográfica ICSD 151437	Refinamento Rietveld
Ca ₃ Co ₄ O ₉	a (nm)	0,4832	0,4831
	b (nm)	0,4565	0,4567
	c (nm)	1,0842	1,0836
	β	98,131	98,151
	Volume (%)		97,70
Material	Parâmetros	Informação Cristalográfica ICSD 151437	Refinamento Rietveld
Co ₃ O ₄	a (nm)	0,8083	0,8079
	Volume (%)		2,30
	R _{wp} (%)		17,776
	R _{exp} (%)		6,536
	χ ²		2,719

Como pode ser observado, os valores de parâmetros de rede são muito próximos aos reportados nos padrões ICSD. A quantificação de fases indica a obtenção do compósito Ca₃Co₄O₉/Co₃O₄ com aproximadamente 2% em volume de Co₃O₄. Já foram relatados os efeitos de Co₃O₄ (até 50% em volume) nas propriedades elétricas de compósitos Ca₃Co₄O₉/Co₃O₄⁽¹⁸⁾ e espera-se que o pequeno teor de Co₃O₄ indicado pelo refinamento Rietveld não afete a condutividade elétrica da cobaltita de cálcio, apesar da menor condutividade elétrica do óxido de cobalto⁽¹⁹⁾.

A qualidade do refinamento Rietveld pode ser monitorada pelo valor de X^2 ($X^2 = R_{wp}/R_{exp}$). Neste trabalho, este indicador de qualidade apresentou valor de aproximadamente 2,7, considerado satisfatório para uma estrutura com alta complexidade estrutural como é o caso da cobaltita de cálcio. A Figura 5 apresenta uma comparação entre os difratogramas calculado, observado experimentalmente e residual (residual = observado – calculado) do pó de $Ca_3Co_4O_9$ ($CaCoO$) calcinado a 900 °C. A boa qualidade gráfica do refinamento coincide com o baixo valor de X^2 para esta amostra representativa.

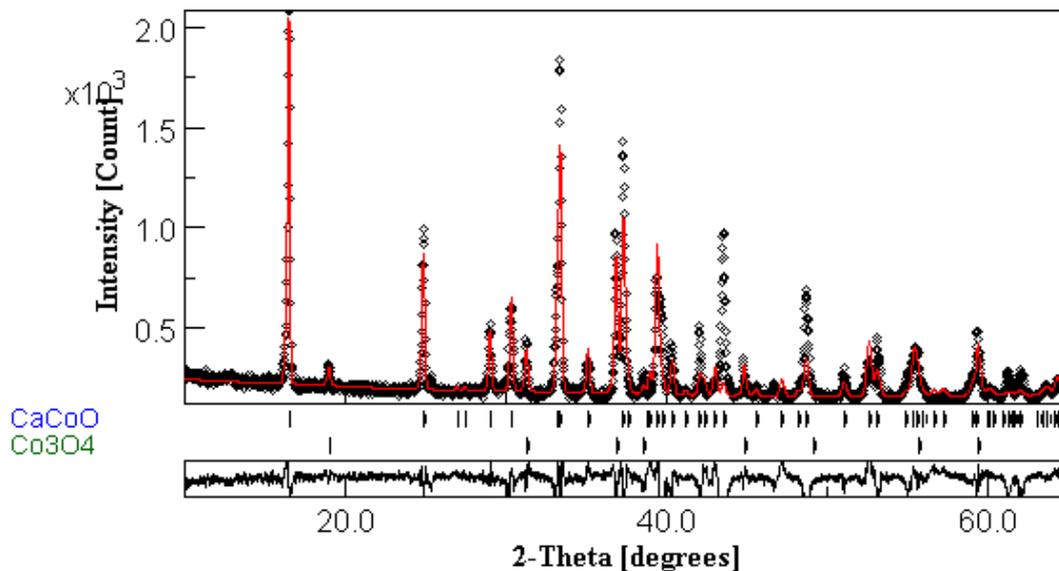


Figura 5 - Difratogramas observado, calculado e residual obtidos para o pó de $Ca_3Co_4O_9$ ($CaCoO$) calcinado a 900 °C.

Os espectros de impedância de células simétricas medidos em ar entre 600 e 800 °C contendo o material obtido são apresentados na Figura 7. Os eixos das abscissas e das ordenadas correspondem às partes real e imaginária da impedância, respectivamente, e os valores de frequência aumentam da direita para a esquerda. Como pode ser observado, os espectros são caracterizados por um único arco de impedância interceptando o eixo real em aproximadamente 45° na região de alta frequência, característico da impedância de um elemento de Warburg. O ajuste dos espectros de impedância foi feito usando o circuito equivalente da Figura 3. Cada elemento presente no circuito tem uma função específica na eletroquímica do sistema. O elemento L1 está relacionado à indutância criada pelos cabos de conexão do equipamento e fios de platina que, mesmo com o sistema

aterrado ainda produzem este efeito a altas temperaturas de medida, tipicamente acima de 500 °C. R1 representa a resistência ôhmica do eletrólito (substrato de CGO), CPE1 é um elemento de fase constante (do inglês *Constant Phase Element*), W1 e R2 são resistências associadas a processos de eletrodo ocorrendo em alta e baixa frequência, respectivamente.

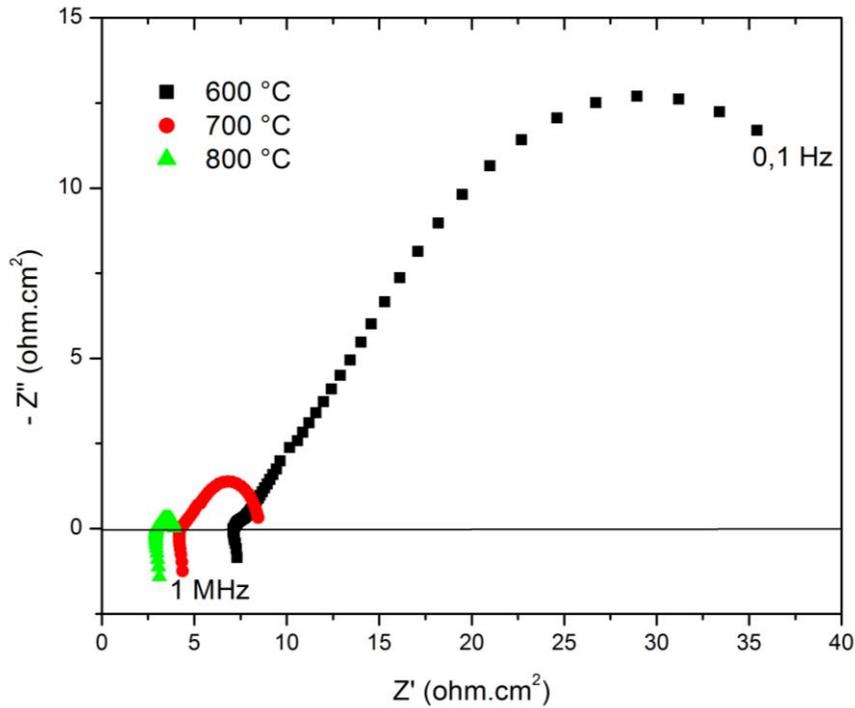


Figura 7 - Espectro de impedância em ar sintético de 600 °C a 800 °C de células simétricas de C349 como cátodo.

Em função da geometria de célula simétrica, a Resistência Específica de Área (REA) foi calculada a partir da resistência total do eletrodo ($R = W1 + R2$) e área do eletrodo (A), usando a expressão $REA = (R \times A)/2$. Os valores de $W1$, $R2$ (normalizados pela razão $A/2$) e REA em função da medida de temperatura entre 600 e 800 °C são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resistências de polarização normalizadas e energias de ativação

Resistências Normalizadas ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)								
800 °C			700 °C			600 °C		
WR (Ω)	R2 (Ω)	REA ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	WR (Ω)	R2 (Ω)	REA ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	WR (Ω)	R2 (Ω)	REA ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
2,3	8,0	1,03	11,3	32,4	4,37	90,7	301,1	39,1

Os valores de energia de ativação (E_a) para os processos de eletrodo foram obtidos assumindo um comportamento do tipo Arrhenius para REA em função do inverso da temperatura absoluta. Como pode ser observado na Figura 8, E_a assume o valor de 1,46 eV no intervalo de temperatura entre 600 e 800 °C.

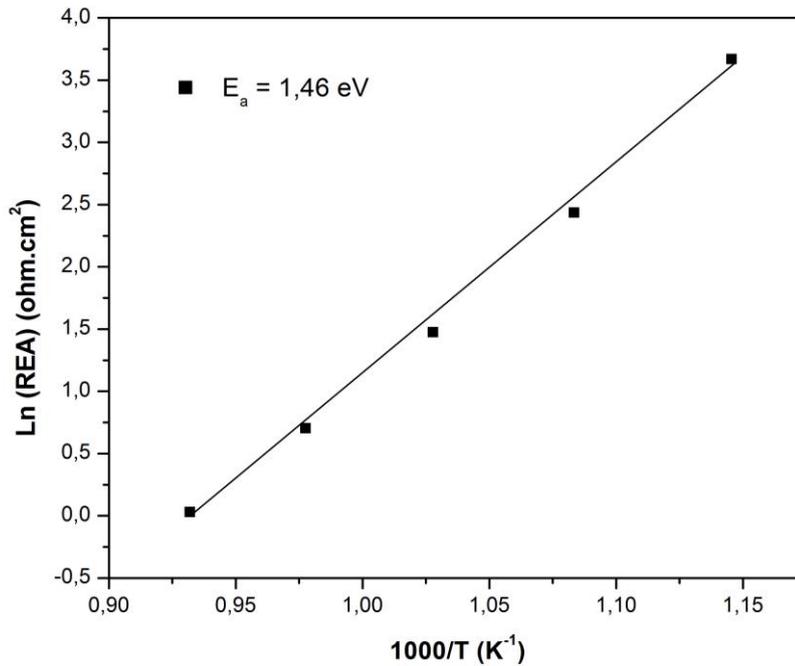


Figura 8 - Gráfico de Arrhenius da resistência específica de área (REA) em função da temperatura e a energia de ativação do C349 calculada entre 600 e 800 °C.

Estas caracterizações indicam que o uso do método Pechini modificado com o uso da gelatina, proporciona a obtenção de cobaltitas de cálcio com grande potencial para aplicação como cátodos de SOFC.

CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que o método Pechini modificado pelo uso de gelatina é bastante eficaz na produção de óxidos cerâmicos, e apresenta vantagens em seu uso devido ao menor tempo de síntese química em relação a outros métodos e baixo custo da gelatina, em comparação aos reagentes necessários no Pechini tradicional.

A 900 °C foi obtida a estrutura cristalina do material C349 (estrutura monoclinica) com poucos picos referentes ao Co₃O₄ (estrutura cúbica). O

refinamento Rietveld evidenciou a formação dos pós de cobaltita de cálcio associada a um pequeno teor (2% em volume) de Co_3O_4 .

Medidas de espectroscopia de impedância em ar indicaram que o composto C349/ Co_3O_4 obtido pelo método da gelatina apresenta $4,37 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de resistência específica de área a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e é um material promissor para aplicação como cátodo de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/UFPB pela bolsa de iniciação científica, aos laboratórios TECNOMAT, LSR, Laboratórios de Síntese e Cerâmica do DEMAT da UFPB pelos subsídios e condições de pesquisa e análises.

REFERÊNCIAS

1. BHATTACHARYA, S. et al. Anisotropic electrical transport studies of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ single crystals grown by the flux method. *Journal of Crystal Growth*, v. 277, n. 1-4, p. 246–251, 2005.
2. MASSET, A. C. et al. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Physical Review B*, v. 62, n. 1, p. 166–175, 2000.
3. ONO, Y. et al. Crystal Structure, Electric and Magnetic Properties of Layered Cobaltite $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 166, n. 1, p. 177–181, 2002.
4. MIYAZAWA, K. Síntese e caracterização de materiais termoelétricos baseados no sistema Ca-Co-O. 2014, 48p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Física) – Universidade de Aveiro, Aveiro.
5. WOERMANN, E.; MUAN, A. Phase equilibria in the system CaO-Cobalt oxide in air. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.32, p. 1455-1459, 1970.
6. LIM, C. S. et al. Alternating Misfit Layered Transition/Alkaline Earth Metal Chalcogenide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ as a New Class of Chalcogenide Materials for Hydrogen Evolution. *Chem. Mater*, v. 26, p. 4130–4136, 2014.
7. KENFAUI, D. et al. Texture, mechanical and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 490, n. 1-2, p. 472–479, 2010.

8. O'HAYRE, R.; CHA S.; COLELLA, W.; PRINZ, F. B. Fuel Cell Fundamentals. Wiley, 2 edition, 2009.
9. NAGASAWA, K. et al. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$: A thermoelectric material for SOFC cathode. Chemistry of Materials, v. 21, n. 19, p. 4738–4745, 2009.
10. SAMSON, A. J. et al. Enhanced electrochemical performance of the solid oxide fuel cell cathode using $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Journal of Power Sources, v. 196, n. 24, p. 10606–10610, 2011.
11. ZOU, J. et al. Preparation and evaluation of $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($0 < x \leq 0.5$) as novel cathodes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 10, p. 8592–8602, 2012.
12. ROLLE, A. et al. Optimisation of the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) cathode material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$. Journal of Power Sources, v.196, p. 7328-7332, 2011.
13. HU, Y. et al. Oxide diffusion in innovative SOFC cathode materials. Faraday Discussions, v.176, p. 31-47, 2014.
14. YU, S.; HE, S.; CHEN, H.; GUO, L. Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes. Journal of Power Sources, v.280, p. 581-587, 2015.
15. AQUINO, F. M.; MARQUES, F. M. B.; MELO, D. M. A.; MACEDO, D. A.; YAREMCHENKO, A. A.; FIGUEIREDO, M. F. Preparation of $(\text{Ba,Sr})_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $(\text{Ba,Sr})_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for IT-SOFCs. Advanced Materials Research (Online), v. 975, p. 137-142, 2014.
16. KANG, M.G. et al. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials. Acta Mater, v. 73, p. 251–258, 2014.
17. MIYAZAKI, Y. et al. Modulated Structure of Misfit Layered Cobalt Oxide $[(\text{Ca}_{0.90}\text{Bi}_{0.10})_2(\text{Co}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{O}_3]_p\text{CoO}_2$. Japanese Journal of Applied Physics, v. 43, n. 9A, p. 6252–6258, 2004.
18. DELORME, F. et al. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{--Co}_3\text{O}_4$ composites. Ceramics International, v. 41, n. 8, p. 10038–10043, 2015.
19. BORDENEUVE, H. et al. Structure and electrical properties of single-phase cobalt manganese oxide spinels $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ sintered classically and by spark plasma sintering (SPS). Journal of Solid State Chemistry, v. 182, n. 2, p. 396–401, 2009.

STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CALCIUM COBALTITES (Ca₃Co₄O₉) OBTAINED BY THE MODIFIED PECHINI METHOD

ABSTRACT

This work deals with the synthesis and characterization of calcium cobaltite (Ca₃Co₄O₉, C349), a p-type semiconductor with high Seebeck coefficient (S), high electrical conductivity and low thermal conductivity that has emerged as thermoelectric material. The synthesis method used to obtain the compound C349 uses commercial gelatin as complexing and polymerizing agent. The obtained material was characterized by X-ray diffraction with Rietveld refinement of the diffraction data. The results indicated that the modified Pechini method using gelatin allows to obtain powders of calcium cobaltite (with monoclinic structure) associated with a small content (2% by volume) of Co₃O₄ with cubic structure. Impedance spectroscopy measurements in air indicated that the composite C349/Co₃O₄ is a promising material for use as solid oxide fuel cell cathode.

Keywords: Chemical Synthesis, Gelatin, Ca₃Co₄O₉, X-ray Diffraction, Impedance Spectroscopy.