

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS POROSOS À BASE DE COBALTITA DE CÁLCIO

E. B. G. A. FULGÊNCIO¹; K. VASCONCELOS²; R. M. SILVA²; P. MELO¹; A. A. CAETANO¹; L. F. A. CAMPOS^{1,2}; R. P. S. DUTRA^{1,2}; D. A. MACEDO^{1,2}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

²Departamento de Engenharia de Materiais

Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Campus I

Cidade Universitária, João Pessoa, PB, 58051-900

erikbgrisi@gmail.com

RESUMO

Materiais à base de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos têm apresentado elevado interesse tecnológico nos últimos anos. Dentre estes materiais, o óxido de cálcio e cobalto de composição $Ca_3Co_4O_9$ (C349) tem se destacado como material termoelétrico e, mais recentemente, como catodo para célula a combustível de óxido sólido. Neste trabalho, pós de C349 foram obtidos por reação em estado sólido de uma mistura contendo óxido de cobalto e carbonato de cálcio proveniente de conchas de mariscos (~98% $CaCO_3$) previamente calcinadas a 550 °C. Células simétricas (catodo/substrato/catodo) foram preparadas por serigrafia de eletrodos de C349 em substratos de céria-gadolínia. A caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância revelou que o C349 obtido neste trabalho apresenta resistência específica de área compatível com a de eletrodos obtidos por rotas químicas (da literatura).

Palavras chaves: cobaltita de cálcio, $Ca_3Co_4O_9$, carbonato de cálcio.

INTRODUÇÃO

A redução de suprimentos de combustíveis fósseis tem recebido “estado de atenção” devido à grande demanda de energia mundial. Fontes de energias renováveis são requeridas cada vez mais para uma vida sustentável. Recentemente, alguns tipos de dispositivos têm recebido grande atenção devido a solução de transformação de recursos naturais, combustíveis ou energia residual em energia limpa. Dentre os dispositivos com grande atenção encontram-se os materiais

termoelétricos e as células a combustível. Os dispositivos termoelétricos (TE) são conhecidos por converterem energia térmica em energia elétrica e as células a combustível por converterem a energia química de combustíveis/biocombustíveis em energia elétrica.

Recentemente, diversos pesquisadores mostraram interesse em um novo material óxido a base de cobaltita, conhecido pela ótima performance como material termoelétrico, a cobaltita de sódio ($\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$) ⁽¹⁾. Contudo, tal material apresentara não apenas as desejáveis qualidades, como também um ponto indesejável para utilização em materiais termoelétricos, a degradação em altas temperaturas (>700°C) ⁽²⁾. Logo após a descoberta do grande potencial dos óxidos a base de cobalto, pesquisadores apresentaram à comunidade científica um novo óxido a base de cobaltita que viria a ser um dos promissores materiais para aplicação como termoelétricos e, mais recentemente, como catodo de células a combustível de óxido sólido. O material cuja fórmula é apresentada por $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0,62}(\text{CoO}_2)$ ou simplesmente $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, nomeadamente cobaltita de cálcio, tem sido o foco entre vários materiais para conversão de energia.

Na cobaltita de cálcio, a coexistência de dois subsistemas estruturais com propriedades específicas garante elevada condutividade elétrica (iônica e eletrônica) e reduzida condutividade térmica. A elevada condutividade eletrônica destes compostos é atribuída à camada de CoO_2 , do tipo Iodeto de Cádmio (CdI_2). A camada de Ca_2CoO_3 , do tipo Sal Gema (NaCl), atua como um reservatório de portadores de carga. Devido ao desalinhamento do eixo *b* (diferente para as camadas de CoO_2 e Ca_2CoO_3), a condutividade elétrica no plano *ab* é muito superior que ao longo do eixo *c* ⁽³⁾.

Para sintetizar o óxido $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, diversos pesquisadores vêm utilizando os mais variados métodos de síntese: co-precipitação, Pechini (e suas variáveis modificações), reação em estado sólido e etc., utilizando-se matérias primas comerciais como nitratos, carbonatos e óxidos ⁽⁴⁾. Contudo, nenhuma pesquisa relacionada ao composto em questão mostra a produção da cobaltita de cálcio a partir de matérias primas naturais. Neste trabalho a síntese de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ocorre a partir de conchas de mariscos em pó, uma matéria-prima natural rica em carbonato de cálcio (~98%), via reação em estado sólido com óxido de cobalto. Os objetivos deste trabalho são obter cobaltita de cálcio monofásica (com o uso de conchas de mariscos) e avaliar o seu desempenho eletroquímico para aplicação como catodo de célula a combustível.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (C349) foi sintetizado pelo método tradicional de reação em estado sólido. Quantidades estequiométricas de pó de conchas de mariscos e Co_3O_4 , obtido pelo método citrato, foram misturados em moinho de bolas (>150 rpm) por 1 hora. A suspensão alcoólica resultante foi seca em estufa a 110 °C. Em etapa seguinte, o pó resultante foi desaglomerado em peneira de 200 mesh (74 μm) seguido de tratamento térmico a 750 e 850 °C por 12 horas. Entre as duas etapas de tratamento térmico foi realizada uma maceração intermediária (em almofariz) com o intuito de reduzir a aglomeração de partículas. Após a etapa de tratamento térmico, o pó foi prensado em prensa hidráulica uniaxial (125 MPa) em forma de pastilhas com 10 mm de diâmetro. As pastilhas obtidas foram sinterizadas a 910 °C por 12 horas. As matérias primas foram caracterizadas por difratometria de raios-X utilizando-se a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), com varredura angular (2θ) entre 25° e 70° para o pó de conchas de mariscos (calcinado a 550°C durante 4h) e 10° a 90° para o óxido de cobalto (Co_3O_4). A fase do composto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ foi confirmada através de difratometria de raios-X usando radiação $K\alpha$ do cobre, 2θ entre 10° e 65°.

Filmes de C349 foram obtidos por serigrafia de suspensões cerâmicas contendo 1 mL de PEG 400 para 1 g de pó. Depositados em ambas as faces (células simétricas) de substratos de céria dopada com gadolínia (CGO), os filmes como obtidos foram secos a 100 °C por 2 h e em seguida sinterizados a 1000 °C por 2 h usando taxa de aquecimento de 2 °C/min. A área efetiva de eletrodo foi de 0,2 cm^2 . A célula simétrica (catodo/eletrólito/catodo) foi caracterizada por espectroscopia de impedância a 700 °C em atmosfera de ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 a 4 apresentam os difratogramas de raios X do pó de conchas, *in natura* e calcinado a 550°C, do óxido de cobalto e do composto cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$), respectivamente.

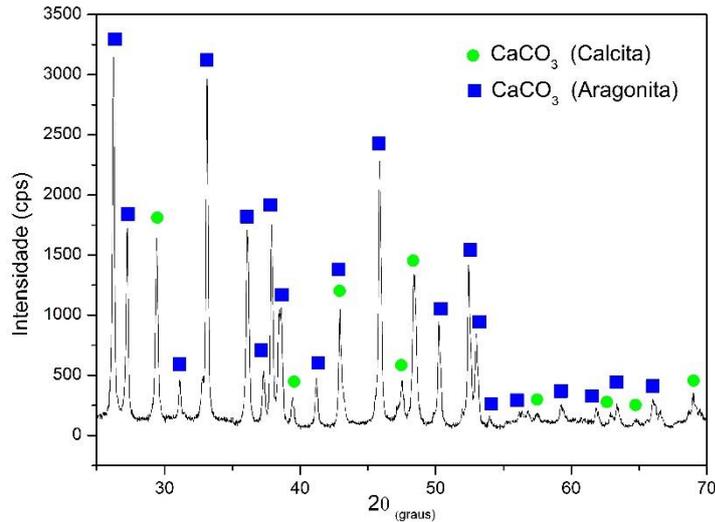


Figura 1 – Difratoograma do pó de conchas *in natura*

O difratograma apresentado para o pó de conchas *in natura* mostra que a composição mineral das conchas de mariscos contém carbonato de cálcio compreendendo as duas formas cristalinas mais comuns, aragonita e calcita.

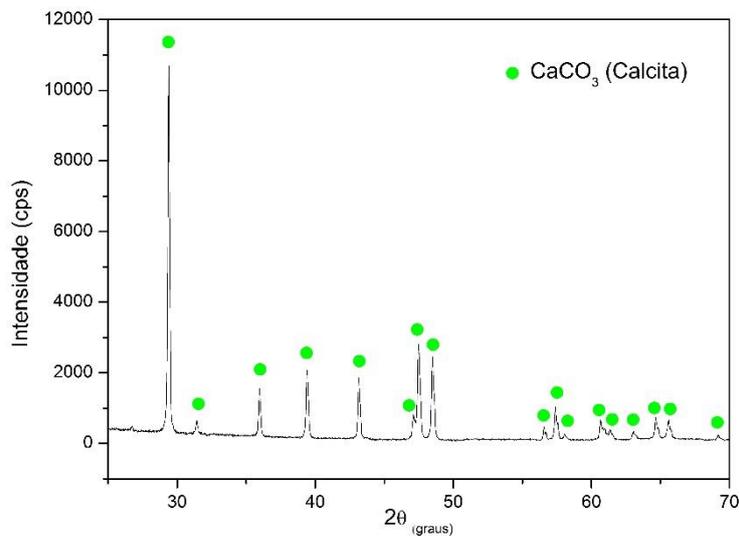


Figura 2 – Difratoograma do pó de conchas calcinado a 550° durante 4h

É possível observar que, com o tratamento térmico aplicado sobre o pó de conchas de mariscos, toda a fase aragonita, presente juntamente com a calcita, sofre transformação dando lugar a fase cristalina de maior estabilidade termodinâmica, a calcita.

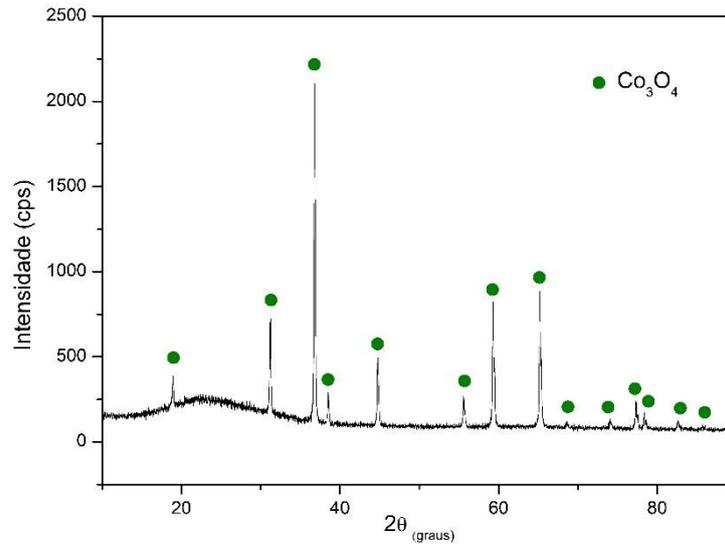


Figura 3 – Difratoograma do óxido de cobalto sintetizado por método do citrato

A Figura 3 apresenta o difratograma do óxido de cobalto, óxido precursor utilizado na síntese do Ca₃Co₄O₉, sintetizado através do método do citrato a partir do nitrato de cobalto hexahidratado, calcinado a 700°C durante 4 h.

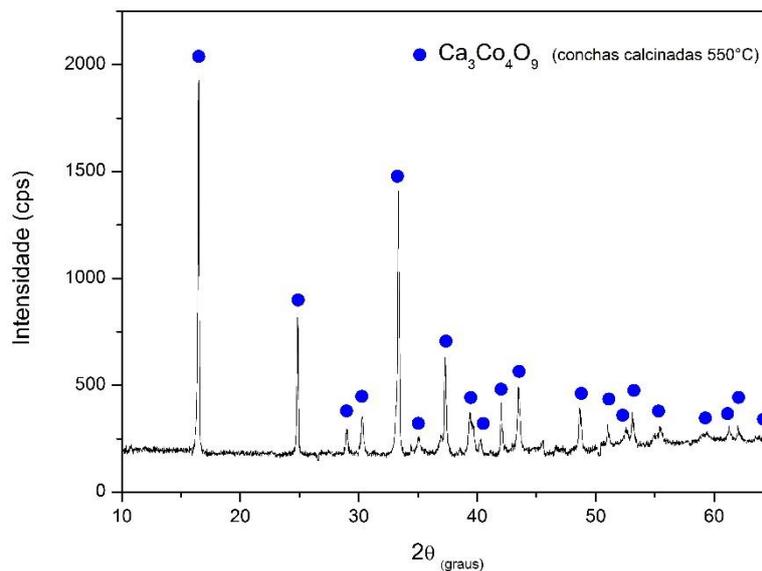


Figura 4 – Difratoograma do Ca₃Co₄O₉ sintetizado por método de reação em estado sólido

A Figura 4 apresenta a caracterização do composto cobaltita da cálcio obtido através da reação em estado sólido através da mistura entre o óxido de cobalto e do pó de conchas calcinado a temperatura de 550°C. Na imagem apresentada, é possível verificar a presença da fase quase pura do composto C349. Diversos trabalhos apresentam difratogramas do composto cobaltita de cálcio contendo fases

secundárias, mesmo quando sintetizados a partir de carbonatos e nitratos de cálcio comerciais (3-5).

O espectro de impedância da célula simétrica obtido em ar a 700 °C é apresentado na Figura 5. 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, o espectro é caracterizado 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. 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.

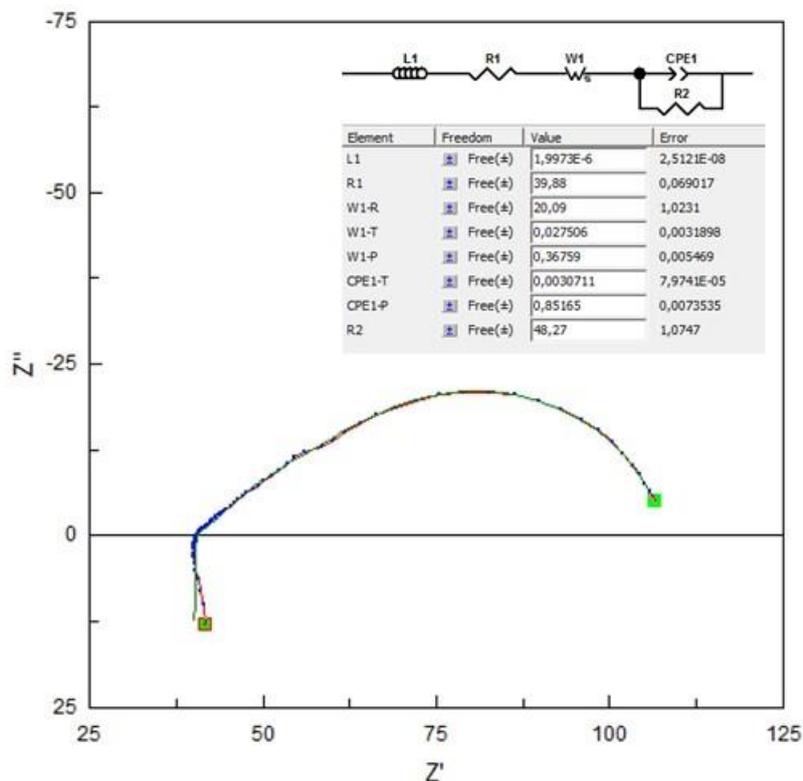


Figura 5 – Espectro de impedância obtido a 700 °C. O ajuste foi feito usando o circuito equivalente ilustrado.

Em função da geometria de célula simétrica, a Resistência Específica de Área (REA, em ohm.cm^2) foi calculada a partir da resistência total do eletrodo ($R = W1 + R2$) e área do eletrodo (A), usando a expressão $ASR = (R \times A)/2$. A Tabela 1 apresenta um comparativo entre os valores de REA deste trabalho e de um cátodo da literatura. Estes valores indicam que o eletrodo derivado do pó de conchas de mariscos tem grande potencial para aplicação como cátodo de SOFC.

Tabela 1 – Desempenho eletroquímico (REA medida a 700 °C em ar) do nosso cátodo em comparação a cátodos da literatura.

Cátodo	Método de preparação do eletrodo	REA (ohm.cm^2)	Ref.
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$	Reação de estado sólido usando conchas de mariscos. Serigrafia e sinterização a 1000 °C por 2 h.	6,83	Este trabalho
$\text{Ca}_{2.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_{3.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{9.5}$	Reação de estado sólido a 880 °C por 20 h em ar. Serigrafia e sinterização a 950 °C por 4 h.	~ 9,00	(ZOU et al., 2013) ⁽⁶⁾

CONCLUSÕES

Pós de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ foram satisfatoriamente obtidos, livres de fases secundárias, por reação de estado sólido usando conchas de mariscos como fonte de íons cálcio. A resistência específica de área a 700 °C ($6,38 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$) é compatível com dados da literatura para eletrodos obtidos com matérias-primas comerciais.

AGRADECIMENTOS

A agência de fomento CAPES pela bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

- [1] Sajid Butt, Wei Xu, Muhammad U. Farooq, Guang K. Ren, Fida Mohmed, Yuanhua Lin and Ce-Wen Nan. **Enhancement of Thermoelectric Performance in Hierarchical Mesoscopic Oxide Composites of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$** . Journal of American Ceramic Society, p. 1-6, 2015.
- [2] A. Sotelo, G. Constantinescu, Sh. Rasekh, M.A. Torres, J.C. Diez, M.A. Madre. **Improvement of thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ using soft chemistry synthetic methods**. Journal of the European Ceramic Society, v. 32, p. 2415–2422, 2012.
- [3] Yuzuru Miyazaki. **Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides**. Solid State Ionics, v. 172, p. 463–467, 2004.

- [4] A.Sotelo, Sh.Rasekh, M.A.Torres, P.Bosque, M.A.Madre, J.C.Diez. **Effect of synthesis methods on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramic performances.** Journal of Solid State Chemistry, v. 221, p. 247–254, 2015.
- [5] Min-Gyu Kang, Kwang-Hwan Cho, Jin-Sang Kim, Sahn Nahm, Seok-Jin Yoon, Chong-Yun Kang. **Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials,** Acta Materialia, v. 73, p. 251–258, 2014.
- [6] J. Zou et al. **Effects of transition metal ion dopants on the performance of $\text{Ca}_{2.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ cathode,** Journal of Alloys and Compounds, v. 558, p. 188–194, 2013.

TITLE

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CALCIUM COBALTITE BASED POROUS ELECTRODES

ABSTRACT

Materials based on alkali metal oxides and alkaline earth metal have shown high technological interest in recent years. Among these materials, calcium and cobalt oxide composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (C349) has emerged as thermoelectric material and, more recently, as cathode for solid oxide fuel cell (SOFC). In this study, C349 powder was obtained by solid state reaction of a mixture containing cobalt oxide and calcium carbonate from shellfish shells ($\text{CaCO}_3 \sim 98\%$), previously calcined at 550°C . Symmetrical cells (cathode / substrate / cathode) were prepared by screen printing of C349 electrodes in gadolinium-doped ceria substrates. The characterization by electrochemical impedance spectroscopy revealed that the C349 obtained in this work has an area specific resistance compatible with electrodes obtained by chemical routes (from literature).

Key-words: calcium cobaltite, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, praseodymium oxide, calcium carbonate.