

Estudo preliminar das propriedades estruturais do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ obtido a partir da síntese pelo método Pechini.

Sara S. Vieira (PQ)^{1*}, Graziella R. R. Franco (IC)¹, Antônio C. Doriguetto (PQ)¹, Hugo B. de Carvalho (PQ)¹, Person P. Neves (PQ)¹

¹Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG, Rua Gabriel Monteiro da Silva 700, 37130-000, Alfenas, Minas Gerais, Brasil

*saraufila@yahoo.com.br

Palavras Chave: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, método Pechini, termoeletrônicos, novos materiais.

Introdução

O $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO) é um material de alta estabilidade química e baixa toxicidade, mesmo em altas temperaturas, que possui estrutura laminar composta por dois diferentes tipos de camadas que se alternam, sendo um dos mais promissores materiais termoeletrônicos estudados [2]. Sua estrutura é composta pela alternância de camadas condutoras, formadas por CoO_2 , e isolantes, formadas por $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$ [1]. Cristais com estrutura laminar com essas características são considerados super-redes naturais (*superlattices*) que oferecem alto desempenho [2]. A síntese destes materiais pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) tem sido preferida uma vez que os reagentes são misturados em escala atômica, o que aumenta a taxa de reação e diminui a temperatura de síntese, permitindo a obtenção de um pó homogêneo com tamanho de grão em escala nanométrica [3]. Desta forma, os objetivos deste trabalho foram a síntese do CCO pelo método Pechini e a sua caracterização estrutural.

Resultados e Discussão

Para o preparo do CCO foram usados como reagentes de partida os nitratos de cálcio e cobalto, ácido cítrico e etilenoglicol. Na síntese foram usadas razões otimizadas de ácido cítrico/metálico e ácido cítrico/etilenoglicol. A temperatura e o tempo de calcinação do “puff” formado, também foram otimizados ao longo do trabalho. O material calcinado foi então caracterizado por DRX e MEV.

A Figura 1 apresenta o DRX do CCO obtido, o qual, por ser um material novo, ainda não possui muita informação cristalográfica na literatura. As fichas cristalográficas para o CCO ainda são escassas e, o melhor encontrado foi a JCPDS 21-0139. O CCO possui uma estrutura laminar composta por dois diferentes tipos de camadas que se alternam. Em uma das camadas, Ca, Co e O formam o composto $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$ em uma estrutura cúbica de face centrada. Na outra camada, átomos de Co são cercados por seis átomos de O em um sítio octaedro, formando o composto de CoO_2 [1].

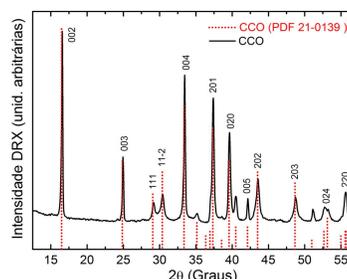


Figura 1. Difratograma de raios X experimental (CuK α) do CCO comparado a ficha JCPDS 21-0139.

A Figura 2 apresenta as micrografias da amostra, que revelam uma estrutura granular disposta em aglomerados (Fig. 2a). As imagens de alta resolução demonstram um perfil nanoestruturado lamelar e facetas retangulares (Fig. 2b). O diâmetro mediano calculado dos nanocristais é de 100 nm.

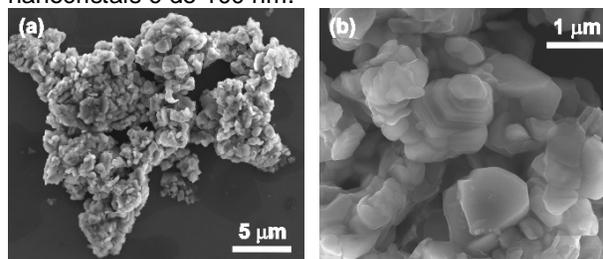


Figura 2. Imagens obtidas por MEV em duas resoluções, (a) baixa e (b) alta.

Conclusões

O CCO foi obtido de forma satisfatória pelo método de síntese estudado. Os resultados de DRX mostram que o tratamento térmico otimizado do puff leva a formação do CCO sem a presença de fases secundárias. As análises por MEV mostram que o composto apresenta dimensões nanométricas.

Agradecimentos

FAPEMIG, FINEP, CAPES, CNPq e a RQ-MG. Ao Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG pelas medidas de DRX

¹ Masset, A.C., et al., Physical Review B, **2000**, 62(1): p. 166-175.

² Koumoto, et al., Mrs Bulletin, **2006**, 31(3): p. 206-210.

³ Pechini, M.P., Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor, U.S.P. Office, Editor **1967**.