

PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CATÓDICOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC) ATRAVÉS DO USO DE GELATINA

R. M. Silva¹, F. de M. Aquino², D. A. de Macedo⁴, A. M. Sá³, G. O. Galvão².
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, ³Pós-Graduação em Energias Renováveis – UFPB, ⁴Departamento de Engenharia de Materiais – UFPB.

RESUMO

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica. Estes dispositivos são basicamente divididos em interconectores, eletrólito, ânodo e cátodo. Recentemente, estudos de melhorias nas propriedades microestruturais e morfológicas do cobaltato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, C349) têm sido realizados para potencial aplicação como cátodo de SOFC de temperatura intermediária. A gelatina tem demonstrado eficácia na utilização como direcionador na síntese de materiais nanocristalinos, substituindo o agente polimerizante no método Pechini tradicional. Este trabalho aborda o estudo e preparação do cátodo C349 utilizando gelatina comercial. As propriedades estruturais do material obtido foram determinadas pela técnica de difração de raios X (DRX). A caracterização morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados das análises mostraram a formação da fase cristalina na temperatura de 900 °C, evidenciando a eficácia da gelatina na preparação de cátodos para SOFC.

Palavras-Chave: Células a Combustível de Óxido Sólido, Gelatina, Cátodos, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

INTRODUÇÃO

Células a combustível são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica pela combustão eletroquímica de um combustível, geralmente o hidrogênio. Elas são basicamente classificadas pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação. São estas as células de membrana polimérica condutora de prótons, alcalina, de ácido fosfórico, de carbonato fundido e as células a combustível de óxido sólido⁽¹⁾, como exibido na Tabela 1:

Tabela 1 - Classificação geral das células a combustível.

Tipo de Célula	Eletrólito	Íon Transportado	Temperatura de Operação (°C)	Combustível
Membrana Polimérica (PEMFC)	Membrana Polimérica	H ⁺	<90	H ₂ , Metanol
Alcalina (AFC)	KOH líquido	OH ⁻	60 - 250	H ₂ ,
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ líquido	H ⁺	180 - 210	H ₂ ,
Carbonato Fundido (MCFC)	Carbonato Fundido	CO ₃ ⁻²	650	H ₂ , CH ₄
Óxido Sólido (SOFC)	Óxido Cerâmico	O ⁻²	600 - 1000	H ₂ , CH ₄ , CO

A crescente preocupação na redução dos impactos ambientais devido à utilização de combustíveis fósseis para a produção de eletricidade e para o impulso de veículos tem sido o principal fator no desenvolvimento das células a combustível, pois são dispositivos de conversão de energia limpos e que podem ajudar na redução de emissões de poluentes na atmosfera⁽²⁾.

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) pertencem à classe de alta temperatura de operação e tem várias aplicações estacionárias residencial (geração de energia elétrica e aquecimento) e industrial (com co-geração de energia). Atualmente, pesquisas em células a combustível de óxido sólido buscam reduzir sua temperatura de operação de 800 - 1000 °C para 500 - 800 °C⁽³⁾, evitando problemas tecnológicos específicos associados a materiais que trabalham a elevadas temperaturas e culminando no desenvolvimento das células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC). A SOFC é basicamente dividida em interconectores, eletrólito, ânodo e cátodo⁽¹⁾.

No cátodo acontece a redução eletroquímica do gás oxigênio. Para isso, o cátodo deve apresentar algumas propriedades, tais como: baixo custo, elevada condutividade eletrônica, adequado coeficiente de expansão térmica e compatibilidade química combinados com o eletrólito e com os interconectores, porosidade adequada para permitir a fácil difusão do oxigênio gasoso através do cátodo para a interface cátodo/eletrólito e elevada atividade catalítica para a redução do oxigênio⁽³⁾.

Recentemente, estudos de melhorias nas propriedades microestruturais e morfológicas do cobaltato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, C349) tem sido realizados para potencial aplicação como cátodo de SOFC de temperatura intermediária⁽⁴⁻⁸⁾.

O material C349 é um óxido semicondutor, apresentando 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 . Estes subsistemas garantem uma elevada condutividade elétrica (CoO_2) e uma reduzida condutividade térmica (Ca_2CoO_3)^(9,13). Ele também apresenta estabilidade química em atmosferas oxidantes e a elevadas temperaturas até 926°C ⁽¹⁴⁾. A estrutura do C349 é representada na Figura 1:

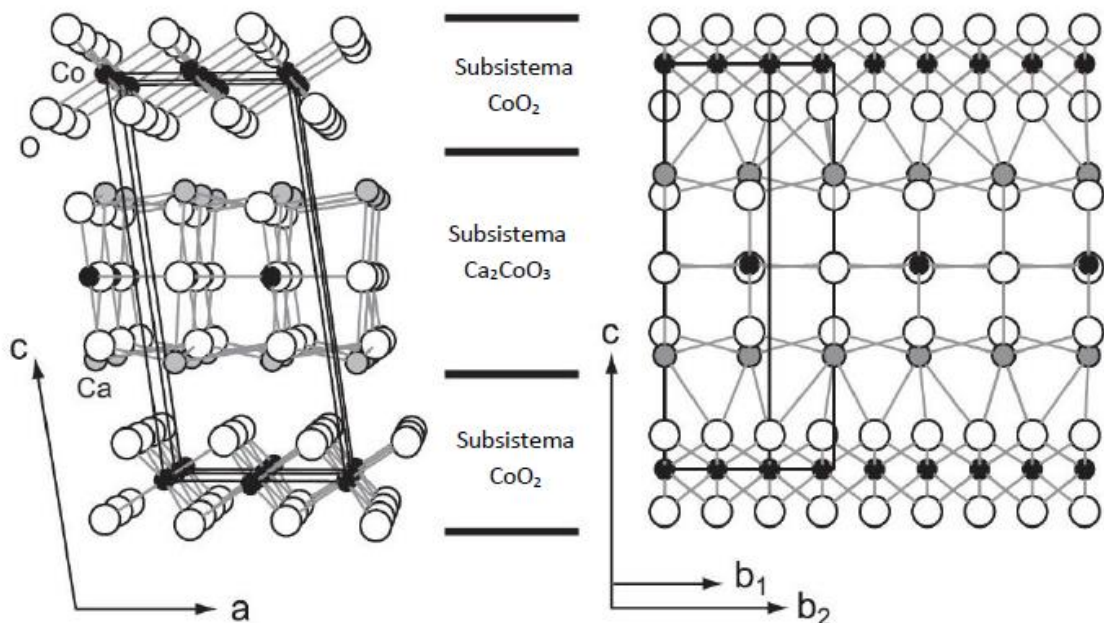


Figura 1 - Estrutura em camadas desalinhadas do C349⁽¹²⁾.

O material C349 já foi recentemente sintetizado por vários métodos, como pode ser visto na Figura 2. Porém, estes processos apresentam alguns inconvenientes, tais como alta temperatura de reação, tempo de reação e tratamento térmico, grandes tamanhos de partículas, grau limitado de homogeneidade química e baixa capacidade de sinterização, como citado por ZHANG et al, que constatou a formação da fase pura do C349 no tratamento térmico a 900 °C durante 2 h pelo método citrato sol-gel⁽¹⁰⁾.

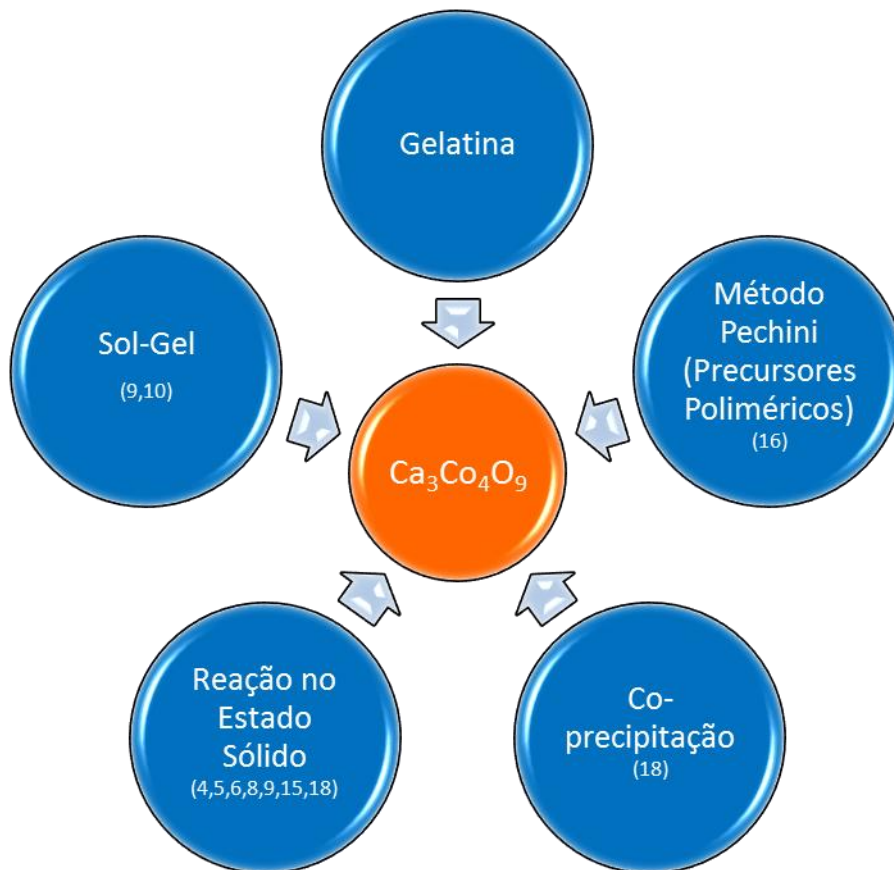


Figura 2 - Síntese do cobaltato de cálcio por diferentes métodos.

A gelatina tem demonstrado eficácia na utilização como direcionador na síntese de materiais nanocristalinos, substituindo o agente polimerizante e o ácido cítrico do método Pechini⁽¹¹⁾. Seu uso é vantajoso por permitir rapidez na síntese e por ser de baixo custo, quando comparado aos métodos tradicionais. Até então, não foi encontrado na literatura a síntese deste material a partir do método Pechini modificado com o uso de gelatina.

Este trabalho aborda o estudo e preparação do cátodo C349 para uso em IT - SOFC utilizando gelatina comercial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação do C349, um gel polimérico foi obtido por uma mistura estequiométrica de gelatina comercial (agente polimerizante) 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 Tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	VETEC	99%
Gelatina	-	Comercial	-

Inicialmente, 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 cobalto, permanecendo sob agitação e aquecimento a 70 °C por mais 10 minutos. Por fim, foi adicionado o nitrato de cálcio 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.

Após a calcinação, o material obtido foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pó sintetizado foi calcinado a 900 °C por 2 h e teve sua estrutura cristalina determinada por difratometria de raios X (DRX). De acordo com os resultados de DRX apresentados na Figura 3, observa-se que os pós calcinados apresentam as fases cristalinas $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e Co_3O_4 . Os dados de difração podem ser comparados com as cartas JCPDS 21-0139 e JCPDS 73-1701, caracterizando as estruturas obtidas como monoclinica (cobaltato de cálcio) e cúbica (óxido de cobalto). A ausência de outras fases cristalinas sugere que o método de síntese usado no presente trabalho é uma rota química promissora para obter o material C349.

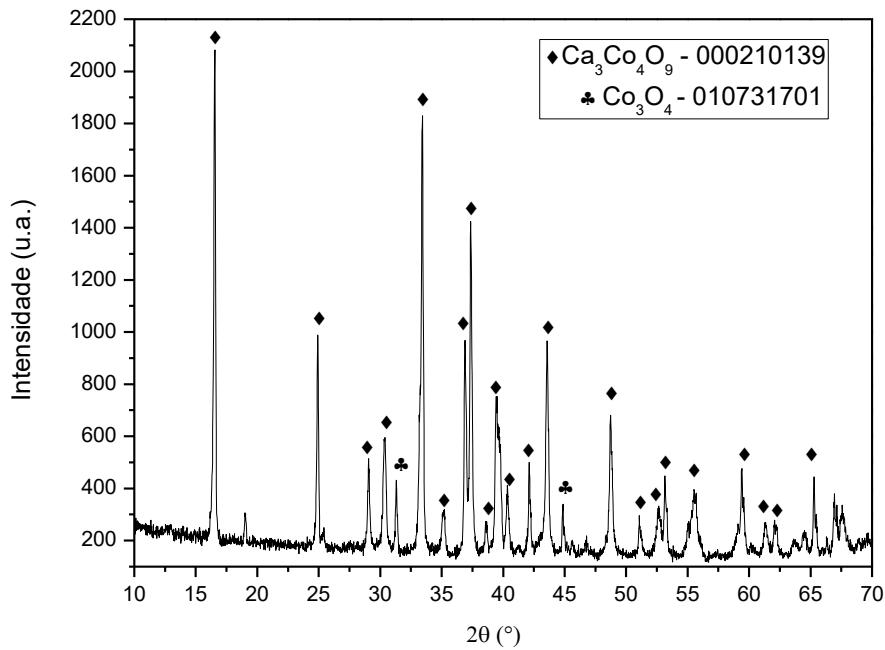


Figura 3 - Padrões de difração de raios X dos pós calcinados a 900 °C.

A caracterização morfológica do pó de C349 sintetizado é apresentada na Figura 4 (a) e (b). Como pode ser observado, o pó é formado por microplacas com formato irregular medindo até aproximadamente 2 µm de diâmetro e centenas de nanômetros de espessura. Partículas de C349 com características morfológicas similares às sintetizadas neste trabalho foram obtidas por Mei et al., 2012, para pós obtidos pelos métodos de co-precipitação e reação no estado sólido.

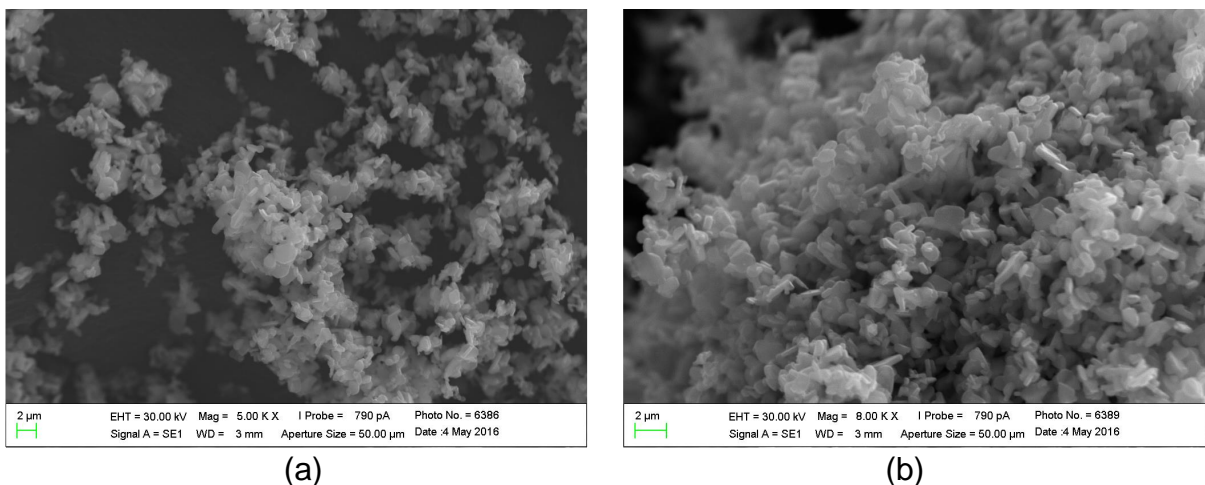


Figura 4 - Micrografia dos pós sintetizados. (a) aumento de 5000 vezes. (b) aumento de 8000 vezes.

CONCLUSÕES

O tratamento térmico efetuado a 900 °C no pó precursor leva à formação da estrutura cristalina do cobaltato de cálcio com a presença de um pequeno teor de Co_3O_4 . Foi obtida a fase cristalina na temperatura de 900 °C, evidenciando a eficácia da gelatina no método de síntese. O método apresentou ser uma boa alternativa aos métodos comparados na literatura pela sua facilidade e baixo custo.

Pós micrométricos de C349 com tamanho de até 2 μm foram sintetizados com sucesso através do uso da gelatina como direcionador, apresentando tamanho de grão relativamente uniforme e um material poroso, o que torna esse material um potencial cátodo para ser utilizado nas células a combustível.

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. O'HAYRE, R.; CHA S.; COLELLA, W.; PRINZ, F. B. Fuel Cell Fundamentals. Wiley, 2 edition, 2009.
2. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. Química Nova na Escola, v.15, p. 28-34, 2002.
3. SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. J. Solid State Electrochem, v.14, p. 1125-1144, 2010.
4. NAGASAWA, K. et al. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$: A Thermoelectric Material for SOFC Cathode. Chem. Mater, v.21, p. 4738-4745, 2009.
5. ROLLE, A. et al. Optimisation of the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) cathode material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$. Journal of Power Sources, v.196, p. 7328-7332, 2011.
6. SAMSON, A. J. et al. Enhanced electrochemical performance of the solid oxide fuel cell cathode using $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$. Journal of Power Sources, v.196, p. 10606-10610, 2011.

7. HU, Y. et al. Oxide diffusion in innovative SOFC cathode materials. *Faraday Discussions*, v.176, p. 31-47, 2014.
8. 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.
9. 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.
10. ZHANG, Y. F. et al. Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citrate sol-gel method. *Materials Letters*, v.60, p. 2443-2446, 2006.
11. 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.
12. MIYAZAKI, Y. Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides. *Solid State Ionics*, v.172, p. 463-467, 2004.
13. MASSET, A. C. et al. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *The American Physical Society*, v.62, p. 166-175, 2000.
14. WOERMANN, E.; MUAN, A. Phase equilibria in the system CaO-Cobalt oxide in air. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.32, p. 1455-1459, 1970.
15. SOPICKA-LIZER, M. et al. Preparation and characterization of calcium cobaltite for thermoelectric application. *Journal of the European Ceramic Societ*, v.25, p. 1997-2001, 2005.
16. TRAN, H. et al. Synthesis and characterization of mixed phases in the Ca–Co–O system using the Pechini method. *Materials Research Bulletin*, v.48, p. 2450-2456, 2013.
17. MEI, T. et al. Preparation of mixed oxides $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ and their electrochemical properties. *Materials Letters*, v. 82, p. 1–3, 2012.

PREPARATION OF CATHODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE SOLID FUEL (SOFC) USING GELATIN

ABSTRACT

Fuel cells are electrochemical devices that convert chemical energy into electrical energy. These devices are basically divided into interconnectors, electrolyte, anode, and cathode. Recently, studies of improvements in microstructural and morphological properties of calcium cobaltate ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, C349) has been made regarding its potential use as SOFC cathode for intermediate temperature. Gelatin has proven to be effective as a polymerizing agent in the synthesis of nanocrystalline materials. This work reports the synthesis and characterization of the C349 cathode using commercial gelatin. The structural properties of the material were determined by X-ray diffraction (XRD). Morphological characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed the formation of the crystalline phase at 900 °C, indicating the effectiveness of the gelatin in the preparation of cathodes for SOFC.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells, Gelatin, Cathodes, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.