

Síntese de Eletrocatalisadores Cerâmicos Nanométricos

Paulo Emílio V. de Miranda¹

¹Editor-Chefe
Revista Matéria
E-mail: pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

Os processos e dispositivos tecnológicos necessários para a operacionalização de novas alternativas energéticas para garantir o suprimento perene e não poluente das demandas crescentes da nossa sociedade são fortemente dependentes do desenvolvimento de novos materiais [1]. Em especial, o uso da energia do hidrogênio requer o funcionamento adequado das pilhas a combustível, que convertem com elevada eficiência a energia química do combustível em energia elétrica e calor. Dentre os vários tipos já inventados, as pilhas a combustível de óxido sólido são particularmente atrativas, devido à elevada temperatura de operação, com farta liberação de vapor d'água superaquecido por reações eletroquímicas exotérmicas, que apresenta grande interesse de uso industrial. Uma vantagem inusitada adicional refere-se à inovação que faz com que a geração de energia elétrica torne-se um subproduto de alto valor agregado num processo em que o objetivo principal é a conversão eletroquímica do metano em hidrocarbonetos C₂, tais como eteno e etano [2]. Seja para o seu uso convencional de geração de energia elétrica e calor [3] ou até para atuar de forma reversível produzindo hidrogênio por eletrólise [4], seja para ser usada como um reator para a conversão eletroquímica do metano [2] ou até mesmo para garantir a utilização direta de combustíveis carbonosos [5,6] o processo de fabricação de pilhas a combustível de óxido sólido inovadoras inicia-se com a síntese dos eletrocatalisadores usados na confecção dos seus eletrodos, principalmente o anodo.

Os anodos de PaCOS que se destinam a objetivos simultâneos e diferenciados de atuação são apropriadamente denominados anodos multifuncionais. Os desafios nesse caso são variados e incluem, pelo menos:

1. Em relação à Microestrutura:
 - a. Serem constituídos por materiais que possuam composição química e as fases adequadas para o comportamento eletrocatalítico requerido e que se mantenham estáveis em todo o intervalo de temperaturas de utilização;
 - b. Sejam processados a partir de materiais sob a forma de pós cerâmicos com tamanho de partícula nanométrico, pois isso influenciará na cinética de sinterização;
 - c. Que a sua constituição estrutural seja tal que o tamanho de cristalito seja também de ordem de grandeza nanométrica para garantir uma estrutura cristalina refinada;
 - d. Que seja poroso para permitir a percolação dos gases de reação, com porosidade da ordem de ou superior a cerca de 40%;
 - e. Que a porosidade seja do tipo interconectada, apresentando tortuosidade, capaz de criar um caminho de passagem do gás combustível reativo através de todo o anodo e até a interface com o eletrólito;
2. No que se refere à Estabilidade e Compatibilidade:
 - a. Que apresente estabilidade química, não liberando elementos químicos para reações que criem fases intermediárias capazes de competir com o desempenho eletrocatalítico requerido ou interferir na difusividade de íons O²⁻;
 - b. Que apresente estabilidade morfológica durante o uso, capaz de evitar que haja modificação significativa no tipo, no tamanho e na distribuição das espécies microestruturais inicialmente existentes;
 - c. Que apresente estabilidade termo-mecânica durante o uso, resultado do fato do anodo possuir coeficiente de expansão térmica com valor próximo ao dos outros componentes do conjugado eletrólito-eletrodos;

- d. Que apresente resistência à presença de contaminantes existentes no combustível, principalmente ao enxofre;
 - e. Na eventualidade do uso de combustíveis carbonosos, que apresente resistência à coqueificação, fenômeno capaz de entupir, desativar e fissurar o anodo;
3. Em relação à Condutividade:
- a. Que, preferivelmente, o anodo apresente condutividade mista, simultaneamente iônica e eletrônica, para aumentar o tamanho dos contornos de tripla fase, onde as reações eletroquímicas de interesse acontecem, além da região de interface anodo-eletrólito;
4. Em relação à Atividade Eletrocatalítica:
- a. Que tenha cinética satisfatória na temperatura de uso para promover a oxidação do combustível e a liberação do vapor d'água produzido;
 - b. Que tenha cinética satisfatória na temperatura de uso para promover a conversão eletroquímica do combustível e a liberação do vapor d'água produzido;
 - c. Que apresente, eventualmente, multifuncionalidade para promover simultaneamente a oxidação do combustível com consequente produção de elétrons e a sua conversão eletroquímica em compostos químicos de interesse;
 - d. Que o comprimento total de contornos de tripla fase, onde as reações eletroquímicas de interesse se manifestam seja extenso e mantenha-se íntegro e ativo durante a utilização.

Para que as condições acima possam ser atingidas, é necessário que a síntese do pó cerâmico utilizado como elemento eletrocatalítico no anodo seja realizada de forma muito controlada, referente à superfície específica e ao tamanho de partícula. A Tabela 1 apresenta tais resultados para o aluminato de cério, utilizado como anodo em PaCOS destinada à operação com a utilização direta de etanol [7], visando a produção eficiente de eletricidade sem coqueificação. A Figura 1 apresenta valores de condutividade total para material de anodo multifuncional composto de aluminato de lantânio capaz de simultaneamente promover a oxidação do metano e a sua conversão eletroquímica em hidrocarbonetos do tipo C2 [8].

Tabela 1: Área superficial, tamanho de partícula e tamanho de cristalito do pó cerâmico eletrocatalisador para anodo de PaCOS que opera com a utilização direta de etanol [7]. A nomenclatura de amostras refere-se a aluminato de cério calcinado ao ar a: CeAl3: 300°C; CeAl4: 400°C; CeAl6: 600°C; CeAl8: 800°C; CeAl9: 900°C e CeAl9RH: reduzido sob hidrogênio a 900°C.

Amostra	Área Específica (m ² g ⁻¹)	Tamanho de Partícula (nm)	Tamanho de Cristalito (fase predominante) (nm)
CeAl3	34,9 ± 0,0243	29,0	31,75(CeAlO3)
CeAl4	28,9 ± 0,2119	30,7	30,22(CeAlO3)
CeAl6	22,1 ± 0,1251	38,5	17,33(CeAlO3)
CeAl8	17,3 ± 0,0313	48,1	7,65(CeO2)
CeAl9	16,8 ± 0,0026	49,5	13,70(CeO2)
CeAl9RH	7,4 ± 0,0026	134,9	64,20(CeAlO3)

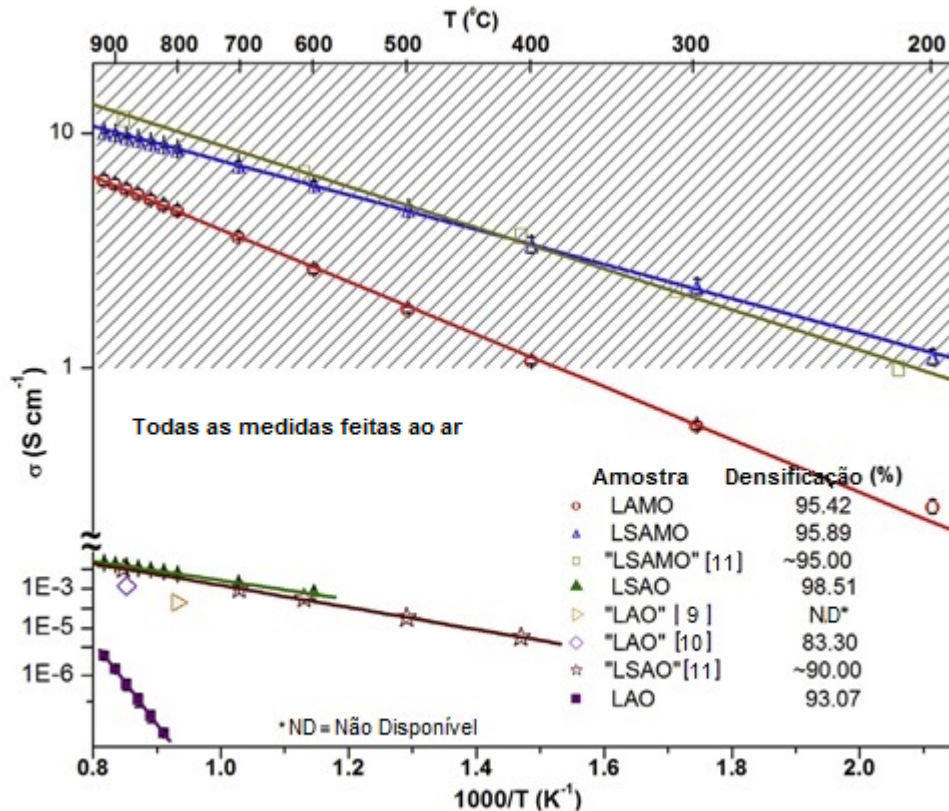


Figura 1: Variação da condutividade total em função da temperatura para amostras densificadas de pós cerâmicos para anodos multifuncionais [8]. A nomenclatura de amostras refere-se a aluminato de lantânio: LAMO: dopado com manganês; LSAMO: dopado com manganês e estrôncio; LSAO: dopado com estrôncio; LAO: intrínseco. A área hachurada refere-se ao nível a partir do qual a condutividade total atinge interesse prático.

BIBLIOGRAFIA

- [1] MIRANDA, P. E. V., "Materiais para uso na indústria de energia", *Matéria*, v.18, n.1, Rio de Janeiro, 2013.
- [2] MIRANDA, P. E. V., "Materiais para um Novo Paradigma da Indústria Química", *Matéria*, v.20, n.3, Rio de Janeiro, 2015.
- [3] MAHATO, N., BANERJEE, A., GUPTA, A., OMAR, S., BALANI, K., "Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review", *Progress in Materials Science*, 2015.
- [4] FERRERO, D., LANZINI, A., LEONE, P., SANTARELLI, M., "Reversible operation of solid oxide cells under electrolysis and fuel cell modes: Experimental study and model validation", *Chemical Engineering Journal*, v.274, pp. 143–155, 2015.
- [5] VENÂNCIO, S. A., GURIERRES, T. F., SARRUF, B. J. M., MIRANDA, P. E. V., "Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS", *Matéria*, v. 13, n. 3, pp. 560-568, 2008.
- [6] VENÂNCIO, S. A., MIRANDA, P. E. V., "Solid oxide fuel cell anode for the direct utilization of ethanol as a fuel", *Scripta Materialia*, pp. 1065-1068, 2011.
- [7] VENÂNCIO, S. A., MIRANDA, P. E. V., "Synthesis of CeAlO₃/CeO₂-Al₂O₃ for use as solid oxide fuel cell functional anode material", *Ceramics International*, v. 37, pp. 3139-3152, 2011.

- [8] SILVA, C. A., MIRANDA, P. E. V., “Synthesis of LaAlO₃ based materials for potential use as methane-fueled solid oxide fuel cell anodes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, pp. 10002 – 10015, 2015.
- [9] CHEN, T-Y, FUNG, K-Z., “Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO₃ and LaAlO₃”, *J Power Sources*, v.132, pp. 1 – 10, 2004.
- [10] NGUYEN, T.L., DOKIYA, M., WANG S., TAGAWA H., HASHIMOTO T., “The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO₃-based oxides”, *Solid State Ionics*, v.130, pp. 229 – 41, 2000.
- [11] FU, Q.X., TIETZ, F., LERSCH, P., STÖVER, D., “Synthesis and electrical conductivity of Sr- and Mn-substituted LaAlO₃ as a possible SOFC anode material”, *Solid State Ionics*, v.177, pp. 1819 – 22, 2006.