

## Síntesis de Electrocatalizadores Cerámicos Nanométricos

Paulo Emílio V. de Miranda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Editor-Jefe  
Revista Matéria  
E-mail: pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

Los procesos y dispositivos tecnológicos necesarios para la operación de nuevas alternativas energéticas que garantizan el suministro perene y no contaminante de las demandas crecientes de nuestra sociedad son fuertemente dependientes del desarrollo de nuevos materiales [1]. En especial, el uso de la energía del hidrógeno requiere el funcionamiento adecuado de las pilas de combustible, las cuales convierten la energía química del combustible con elevada eficiencia en energía eléctrica y calor. Entre los diversos tipos que se han inventado, las pilas de combustible de óxido sólido son particularmente atractivas, debido a la alta temperatura de funcionamiento, con abundante liberación de vapor de agua sobrecalentado por reacciones electroquímicas exotérmicas, que presentan gran interés para su uso industrial. Una ventaja adicional inesperada se refiere a la innovación que hace con que la generación de energía eléctrica sea un subproducto de alto valor agregado en un proceso en lo cual el objetivo principal es la conversión electroquímica del metano en hidrocarburos del tipo C<sub>2</sub>, tales como el etileno y el etano [2]. Ya sea para su uso convencional de generación de energía eléctrica y calor [3] o incluso para actuar de forma reversible produciendo hidrógeno por electrolisis [4], ya sea para ser utilizado como un reactor para la conversión electroquímica del metano [2] o incluso para asegurar el uso directo de combustibles carbonosos [5,6], el proceso de fabricación de pilas de combustible de óxido sólido innovadoras comienza con la síntesis de electrocatalizadores utilizados en la fabricación de sus electrodos, principalmente el ánodo.

Los ánodos de pilas de combustible de óxido sólido destinados a objetivos simultáneos y diferentes de acción son correctamente denominados ánodos multifuncionales. Los desafíos en este caso son variados e incluyen, por lo menos:

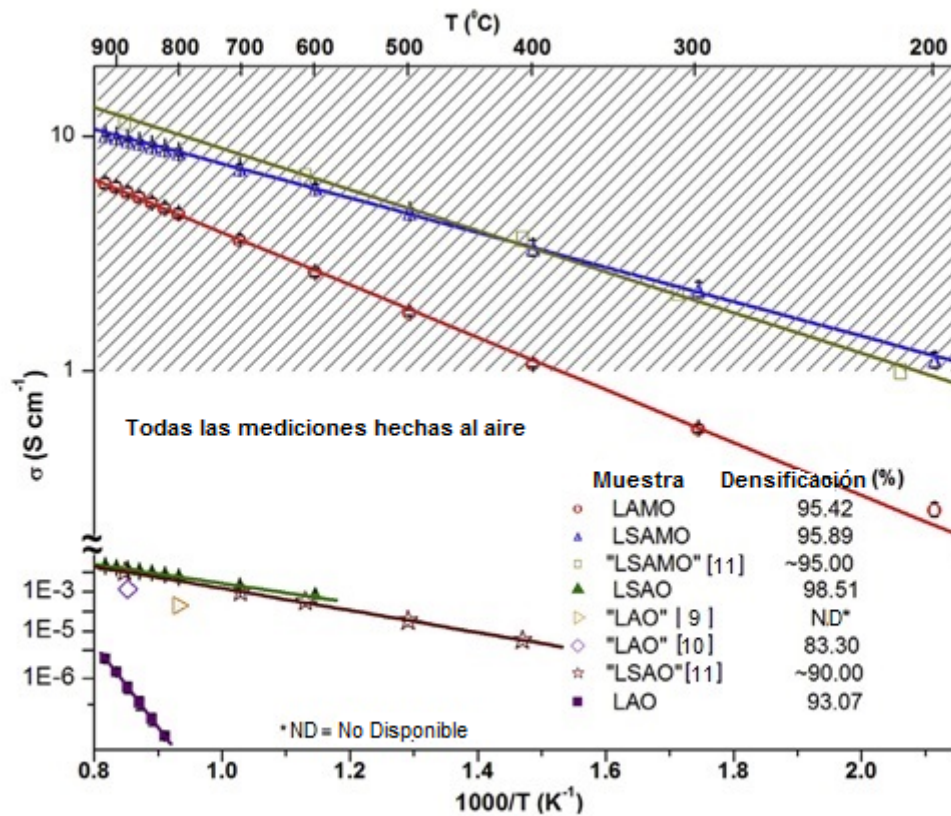
1. Respecto a la Microestructura:
  - a. Estar compuestos por materiales que poseen composición química y las fases adecuadas para el comportamiento electrocatalítico requerido y que se mantengan estables en todo el rango de temperaturas de funcionamiento;
  - b. Que sean procesados a partir de materiales en forma de polvos cerámicos con tamaño de partícula nanométrico, ya que esto influirá en la cinética de sinterización;
  - c. Que su constitución estructural sea tal que el tamaño de los cristalitos sea también del orden de magnitud nanométrica para garantizar una estructura cristalina refinada;
  - d. Que sea porosa para permitir la percolación de los gases de reacción, con una porosidad de orden o mayor aproximadamente de 40%;
  - e. Que la porosidad sea del tipo interconectado, presentando tortuosidad, capaz de criar un conducto de gas combustible reactivo a través de todo el ánodo y hasta la interface con el electrolito;
2. Referente a la Estabilidad y Compatibilidad :
  - a. Que presente estabilidad química y no libere elementos químicos para reacciones que puedan crear fases intermediarias capaces de competir con el desempeño electrocatalítico requerido o interferir en la difusión de iones O<sup>2-</sup>;
  - b. Que presente estabilidad morfológica durante el uso, capaz de evitar cualquier cambio significativo en el tipo, el tamaño y la distribución de las especies microestructurales inicialmente existentes;
  - c. Que presente estabilidad termo-mecánica durante el uso, cuyo resultado del ánodo tenga coeficiente de expansión térmica con valor próximo a los de otros componentes del conjugado electrolito-electrodos

- d. Que presente resistencia a la presencia de contaminantes existentes en el combustible, principalmente el azufre;
  - e. En el caso del uso de combustibles carbonosos, que presenten resistencia a la ocurrencia de coqueficación, fenómeno capaz de obstruir, desactivar y fisurar el ánodo;
3. Respecto a la Conductividad:
- a. Que, preferiblemente, el ánodo presente conductividad mixta, simultáneamente iónica y electrónica, para aumentar el tamaño de los límites de fase triple, donde las reacciones electroquímicas de interés se lleven a cabo, además de la región de interfaz ánodo-electrólito;
4. Respecto a la Actividad Electrocatalítica:
- a. Que tenga cinética satisfactoria en la temperatura de uso para promover la oxidación del combustible y la liberación del vapor de agua producido;
  - b. Que tenga cinética satisfactoria en la temperatura de uso para promover la conversión electroquímica del combustible y la liberación del vapor de agua producido;
  - c. Que presente, eventualmente, multifuncionalidad para promover simultáneamente la oxidación del combustible con consecuente producción de electrones y su conversión electroquímica en compuestos químicos de interés;
  - d. Que la extensión de los límites de fase triple, donde las reacciones electroquímicas de interés es manifiesto, sea grande y, se mantenga íntegro y activo durante la utilización;

Para que las condiciones anteriores se puedan alcanzar, es necesario que la síntesis del polvo cerámico utilizado como elemento electrocatalizador en el ánodo sea realizada de forma muy controlada, referente a la superficie específica y a tamaño de partícula. La Tabla 1 presenta tales resultados para el aluminato de cerio, utilizado como ánodo en pilas de combustible de óxido sólido destinadas para el funcionamiento con el uso directo del etanol [7], con el desafío de producir electricidad de forma eficiente, sin la formación de coque. La Figura 1 presenta valores de conductividad total para el material de ánodo multifuncional compuesto de aluminato de lantano, capaz de promover simultáneamente la oxidación directa del metano y su conversión electroquímica en hidrocarburos del tipo C2 [8].

**Tabla 1:** Área superficial, tamaño de partícula y tamaño del cristalito del polvo cerámico electrocatalizador para el ánodo de la pila de combustible de óxido sólido que opera con el uso directo del etanol [7]. La nomenclatura de las muestras se refiere al aluminato de cerio calcinado en aire a: CeAl3: 300°C; CeAl4: 400°C; CeAl6: 600°C; CeAl8: 800°C; CeAl9: 900°C y CeAl9RH: reducido bajo hidrógeno a 900°C

Muestra	Área Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamaño de Partícula (nm)	Tamaño de Cristalito (fase predominante) (nm)
CeAl3	34,9 ± 0,0243	29,0	31,75(CeAlO <sub>3</sub> )
CeAl4	28,9 ± 0,2119	30,7	30,22(CeAlO <sub>3</sub> )
CeAl6	22,1 ± 0,1251	38,5	17,33(CeAlO <sub>3</sub> )
CeAl8	17,3 ± 0,0313	48,1	7,65(CeO <sub>2</sub> )
CeAl9	16,8 ± 0,0026	49,5	13,70(CeO <sub>2</sub> )
CeAl9RH	7,4 ± 0,0026	134,9	64,20(CeAlO <sub>3</sub> )



**Figura 1:** Variación de la conductividad total en función de la temperatura para muestras densificadas de polvos cerámicos para ánodos multi-funcional [8]. La nomenclatura de las muestras se refiere al aluminato de lantano: LAMO: dopado con manganeso; LSAMO: dopado con manganeso y estroncio; LSAO: dopado con estroncio; LAO: intrínseca. El área sombreada corresponde al nivel en el que la conductividad total alcanza interés práctico.

## AGRADECIMIENTO

El autor desea manifestar su agradecimiento a Nilton Alejandro Cuellar Loyola por la revisión de la lengua Española del texto.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] MIRANDA, P. E. V., "Materiales para uso en la industria de energía", *Matéria*, v.18, n.1, Rio de Janeiro, 2013.
- [2] MIRANDA, P. E. V., "Materiales para un Nuevo Paradigma de la Industria 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 CeAlO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 LaAlO<sub>3</sub> 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 LaGaO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub>”, *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 LaAlO<sub>3</sub>-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 LaAlO<sub>3</sub> as a possible SOFC anode material”, *Solid State Ionics*, v.177, pp. 1819 – 22, 2006.