

Transferencia de Carga en Ánodo Cerámico para Pila de Combustible de Óxido Sólido

Paulo Emílio V. de Miranda¹

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

Las pilas de combustible de óxido sólido representan un dispositivo excepcionalmente eficiente para la generación de electricidad y calor. Cuando son alimentadas con hidrógeno o con el gas oriundo de la reforma a vapor del metano, utilizan ánodo convencional compuesto de óxido de níquel como electrocatalizador. Este material ha sido utilizado hace muchos años en la composición del ánodo para las pilas de combustible de óxido sólido y cumple con los principales requisitos de este componente, respecto a la compatibilidad mecánica, a la estabilidad química y a la conductividad electrónica [1]. Sin embargo, se requieren otros requisitos cuando se quiere hacer uso de combustibles carbonosos [2] o cuando es necesario el uso de ánodos multifuncionales [3]. Además, la tendencia actual es utilizar ánodos con conductividad mixta, es decir, capaces de llevar a cabo conducir simultáneamente electrones y iones de oxígeno, lo que aumenta la dimensión y la efectividad de las regiones de fases triples donde ocurren las principales reacciones electroquímicas de interés.

El ánodo convencional de pila de combustible de óxido sólido compuesto de óxido de níquel sobre electrólito de circonita estabilizada con itria – CEI – se reduce a níquel metálico en la temperatura de operación de la pila de combustible, el cual actúa como electrocatalizador para la oxidación del combustible, para producir electrones. Debido a algunas fallas en el funcionamiento del dispositivo o en eventuales paradas para su mantenimiento, el se oxida y nuevamente forma el óxido de níquel. Estos ciclos de oxi-reducción generan variaciones volumétricas con la consecuente ocurrencia de fisuras en el electrólito. Este problema fue resuelto mediante la mezcla de óxido de níquel con CEI [4].

Recientemente [5], el uso del Aluminato de Cerio, CeAlO_3 , como electrocatalizador para el ánodo de la pila de combustible de óxido sólido con conductividad mixta mostró una transformación reversible similar a la observada previamente para el ánodo convencional hecho a base de óxido de níquel. La Figura 1 ilustra el comportamiento para el ánodo convencional conductor electrónico, constituido de NiO/CEI cuando es oxidado, o de Ni/CEI cuando es reducido, así como para el ánodo cerámico conductor mixto, constituido de Ceria-Alúmina (óxido de cerio-óxido de aluminio), cuando en atmósfera oxidante o de Aluminato de Cerio, cuando en atmósfera reductora, durante la operación normal de la pila de combustible. Este mecanismo de transformación de fase reversible del electrocatalizador cerámico es particularmente interesante debido a los cambios de cargas que intervienen en el proceso, ya que el cerio tiene valencia + 3 en el aluminato de cerio y valencia + 4 en la ceria. Esto está indicado en la Figura 2, donde muestra la celda unitaria tetragonal con estructura de la perovskita del aluminato de cerio, Fig.2.a, y la celda unitaria cubica de la ceria, Fig.2.b. Este cambio de carga influye directamente en la capacidad de almacenamiento de iones de O^{2-} , que es importante para la cinética de las reacciones electroquímicas de interés.

Se comprobó, sin embargo, que las densidades de potencia obtenidas en la operación de la pila de combustible son todavía insuficientes y que el dispositivo requiere una mayor capacidad de almacenamiento y liberación de iones de oxígeno, siendo en este caso también propuesta una mezcla del electrocatalizador activo con CEI, con partículas de tamaño nanométrico [6]. La razón para realizar una mezcla de este tipo aquí no era, sin embargo, con el objetivo de controlar variaciones volumétricos del ánodo, como se hizo para el ánodo a base de óxido de níquel. Se ha encontrado la posibilidad de formar las fases del tipo $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ en lugar del aluminato de cerio, las cuales permiten activar un mecanismo de transferencia de carga con absorción de las vacancias de oxígeno, una situación en la cual el ion de cerio asume valencia Ce^{+4} , y la emisión de especies de reacción, cuando el ion de cerio pasa a tener valencia Ce^{+3} , como se muestra esquemáticamente en la Figura 3. El nuevo ánodo cerámico obtenido en la mezcla del aluminato de cerio con CEI nanométrica produjo

fases del tipo $Zr_xCe_{1-x}O_2$ en las cuales los pequeños iones de zirconio, Zr^{+4} , substituyen a los iones de cerio de mayor diámetro, Ce^{+4} , que contribuye para aumentar la capacidad de almacenamiento de oxígeno y aumenta la cinética de reacciones electroquímicas deseadas en la pila de combustible de óxido sólido.

La discusión de los mecanismos fundamentales que permitan aclarar el comportamiento de los materiales en dispositivos para aplicaciones en el área de energía son de interés especial para la revista *Matéria*.

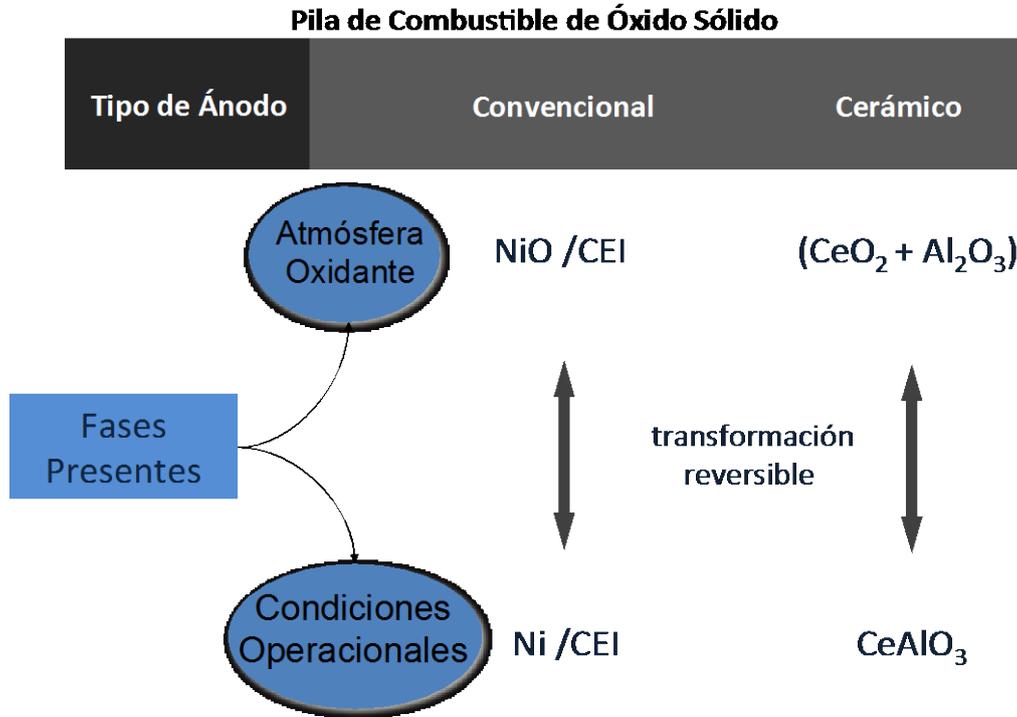


Figura 1: Transformación reversible de las fases del ánodo de una pila de combustible de óxido sólido: a) convencional, conductor electrónico, compuesto de óxido de níquel y de circona estabilizada con itria; b) cerámico, conductor misto, electrónico-iónico, compuesto de aluminato de cerio.

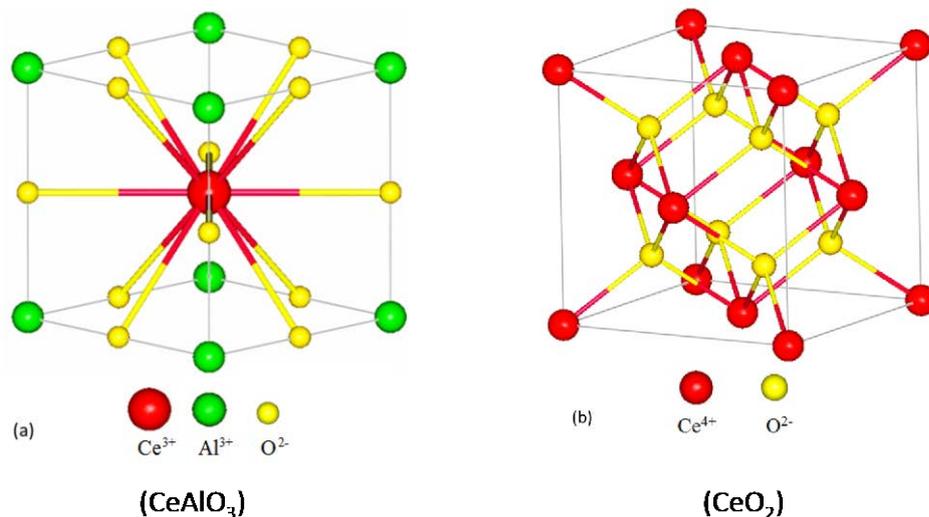


Figura 2: a) Célula unitaria tetragonal con estructura de la perovskita del aluminato de cerio; y b) célula unitaria cúbica de la ceria, con indicación del posicionamiento relativo de los iones Ce^{+3} , Ce^{+4} , Al^{+3} y O^{-2} .

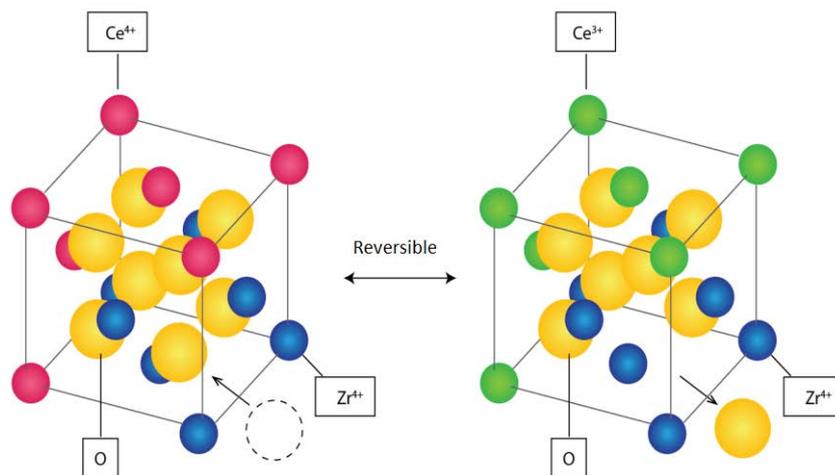


Figura 3: Mecanismo de transferencia de carga: a) con absorción de vacancias de oxígeno, situación en la cual el ion de cerio asume la valencia Ce+4 y b) con la emisión de especies de reacción, cuando el ion de cerio pasa a tener valencia Ce+3.

AGRADECIMIENTO:

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

BIBLIOGRAFÍA

- [1] MINH, N. Q., System technology for solid oxide fuel cells, in Fuel Cell Science and Engineering, Materials, Processes, Systems and Technology, v. 2, In: Stolten, D., Emonts, B. (eds), Weinheim, Germany, Wiley-VCH, pp. 963-1010, 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] MIRANDA, P. E. V., “Síntesis de Electrocatalizadores Cerámicos Nanométricos”, *Matéria*, v.20, n.4, Rio de Janeiro, pp.I-IV, 2015.
- [4] KLEMENSOE, T., CHUNG, C., LARSEN, P. H., et al. “The Mechanism Behind Redox Instability of Anodes in High-Temperature SOFCs”, *Journal of the Electrochemical Society*, v.152, n.11, pp. A2186-A2192, 2005.
- [5] VENÂNCIO, S.A., MIRANDA, P. E. V., “Solid oxide fuel cell anode for the direct utilization of ethanol as a fuel”, *Scripta Materialia*, v.65, n.2, pp. 1065-1068, 2011.
- [6] MIRANDA, P. E. V., VENÂNCIO, S.A., SARRUF, B. J. M., et al., “Direct Utilization of Ethanol in Solid Oxide Fuel Cells: Preparation and Characterization of CeO₂-Al₂O₃ Based Anodes”, Presented at the 40th, *International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites*, Daytona Beach, FL, USA, Jan. 24-29, 2016.