

Materiales Nanoestructurados para Celdas de Combustible y Sensores de Gases

Noemí E. Walsöe de Reca y
Diego G. Lamas

CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos)
CONICET-CITEFA

Equipo de trabajo:

- **Lic. e Ing. Martín Bellino**
- **An. Prog. Marcelo Cabezas**
- **Dr. Jorge Casanova**
- **Lic. Ismael Fábregas**
- **Sr. Alejandro Fernández**
- **Ing. Paula Abdala**
- **Dra. Laura Sánchez**
- **Dr. Horacio Canepa**
- **Dr. Rodolfo Fuentes**
- **Dr. Diego Lamas**
- **Ing. María Emilia Rapp**
- **Dra. Noemí E. Walsøe de Reca**
- **Ing. Genoveva Zimicz**
- **Lic. Leandro Acuña**
- **Lic. y Mag. Claudia Bojorge**
- **Lic. Eugenio Otal**

Colaboraciones:

- **Dr. Joaquín Sacanel (CNEA)**
- **Dra. Susana Larrondo (Laboratorio de Procesos Catalíticos, Facultad de Ingeniería, UBA)**
- **Dr. E. Cabanillas, Sr. R. Kempf y Lic. L. Pérez (CAC, CNEA)**
- **Dres. A. Craievich y M. Fantini (Laboratorio de Cristalografía, Instituto de Física y LNLS-Campinas, Universidad de San Pablo, Brasil)**
- **Dr. P. Scardi (Universidad de Trento, Italia)**
- **Dr. Ricardo Casali (UNNE- Corrientes) y Dra. María Caravaca (UNNE-Chaco)**

Síntesis

**Caracterización
estruct y eléct.**

Materiales nanoestructurados

**Nuevos
materiales**

**Propiedades
diferentes**

**Nuevas
aplicaciones**



Por qué los nanomateriales exhiben propiedades nuevas o diferentes?

1) El tamaño de las cristalitas resulta comparable con la distancia o longitud crítica de algunos fenómenos:

- ✓ La longitud de onda de De Broglie para el electrón
- ✓ El camino libre medio de los excitones
- ✓ La distancia requerida para formar un lazo de Frank-Reed en una dislocación
- ✓ El espesor de un espacio de carga, etc.

2) Los efectos de superficie dominan la termodinámica y la energía de las partículas:

Por ej.: la estructura cristalina, la morfología superficial, la reactividad, etc.

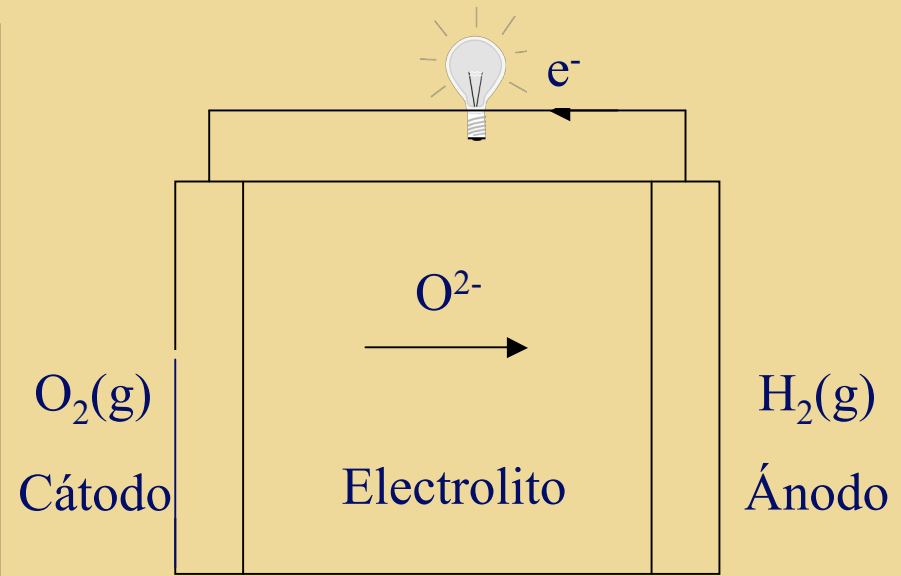
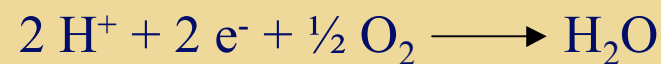
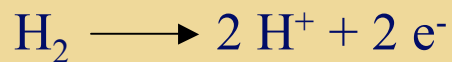
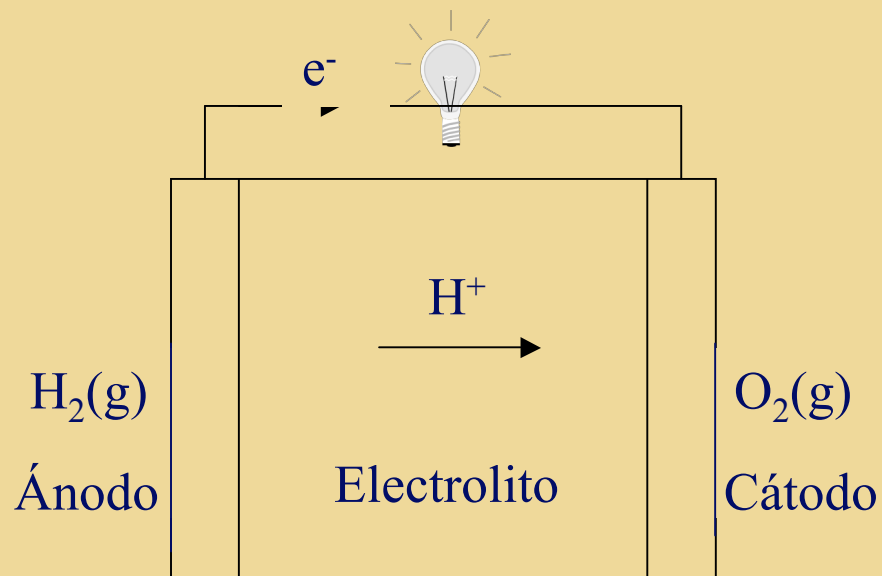
Celdas de combustible de óxido sólido para generación de energía eléctrica

Fundamentos del proyecto

- Aunque el H_2 es considerado “el combustible del futuro”, es difícil que se logre su uso generalizado a corto plazo debido al problema de su almacenamiento y a su elevado costo. Por ello, en los próximos años se espera que se continúe empleando todavía **hidrocarburos** como combustibles
- Las celdas de combustible de óxido sólido tienen alta eficiencia y pueden operar con hidrocarburos sin necesidad de un reformado externo, el mismo se produce en el propio ánodo de la celda (“**reformado interno**”) → **Generación de nuevos materiales para ánodos**
- Actualmente, se investigan celdas que funcionan con **gas natural, biogás, hidrocarburos** → **etapa final: hidrógeno**

¿Qué son las celdas de combustible?

Son dispositivos electroquímicos que permiten la conversión de la energía de una reacción química en energía eléctrica. En el caso más sencillo, la reacción que se aprovecha es la de formación de H_2O a partir de $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$.

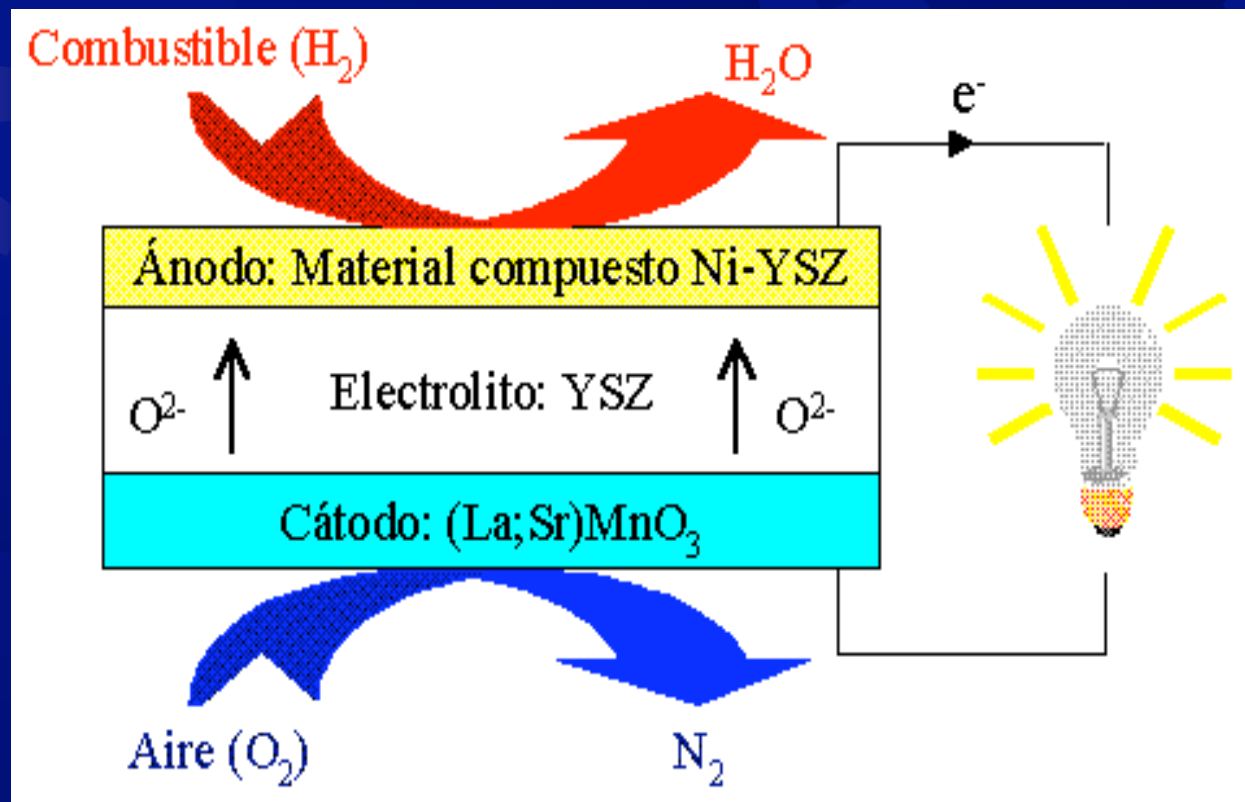


Conductor iónico por H^+

Conductor iónico por O^{2-}

Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)

- Son las celdas de mayor eficiencia (60-65%)
- No necesitan catalizadores de metales nobles
- No se degradan con CO y tienen alta tolerancia al S
- Operan en forma directa con hidrocarburos



Problemas tecnológicos a resolver

- Reducción de la temperatura de operación
- Aumento de la eficiencia
- Simplificación del diseño de la celda
- Obtención de materiales para ánodo adecuados para operar con gas natural u otros hidrocarburos
- Reducción de los costos de los materiales empleados → separadores

Electrolitos propuestos para temperatura intermedia:

- CeO_2 dopada con Sm_2O_3 , Gd_2O_3 o Y_2O_3
- Perovskitas de $(\text{La};\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_3$

Materiales para cátodo: Los electrolitos anteriores requieren nuevos materiales que favorezcan la reducción del O_2 . Generalmente, se usan cobaltitas

Materiales para ánodo: Éste es el tema de mayor investigación. Se prueban materiales de base CeO_2

Ánodos de alta temperatura: reformado interno

En las SOFCs convencionales se emplean ánodos basados en níquel que, en presencia de H_2O o CO_2 y, a alta temperatura, catalizan el reformado de CH_4 a H_2 y CO :



Posteriormente, estos gases reaccionan con los iones O^{2-} :



Ánodos para temperaturas intermedias

- Oxidación directa del combustible

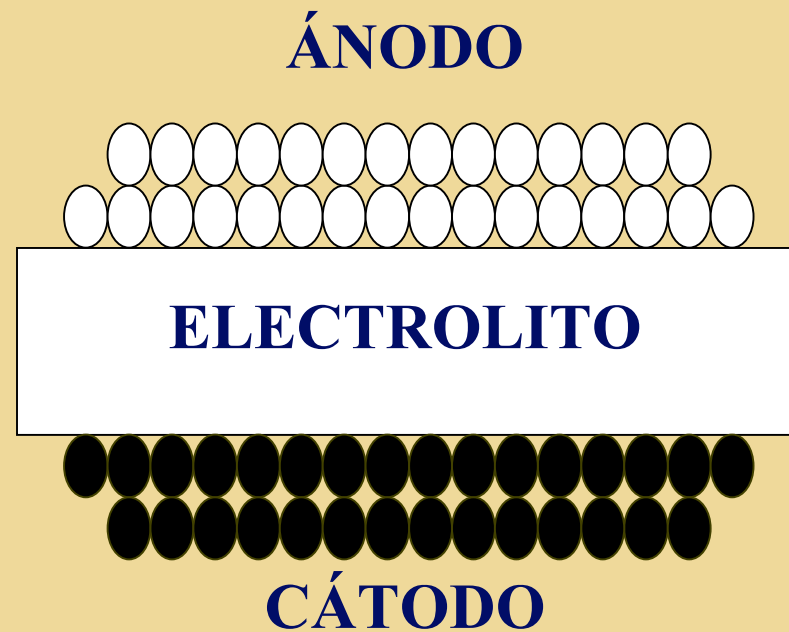


- Oxidación parcial del combustible: celdas de una cámara



Celdas de óxido sólido de una cámara

**HIDROCARBURO
+ AIRE**

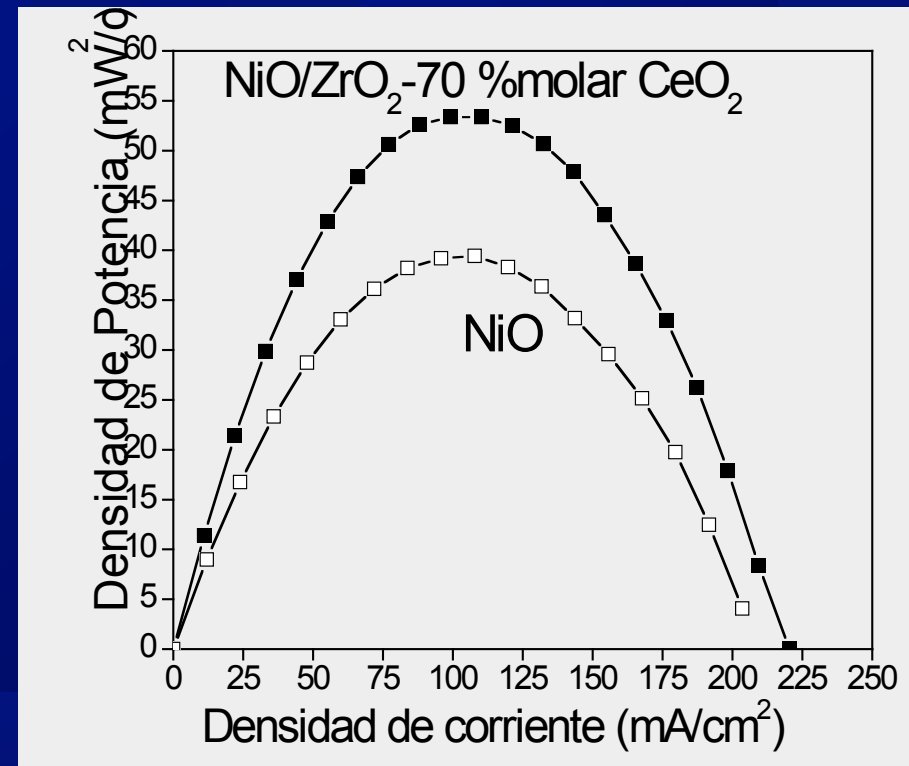
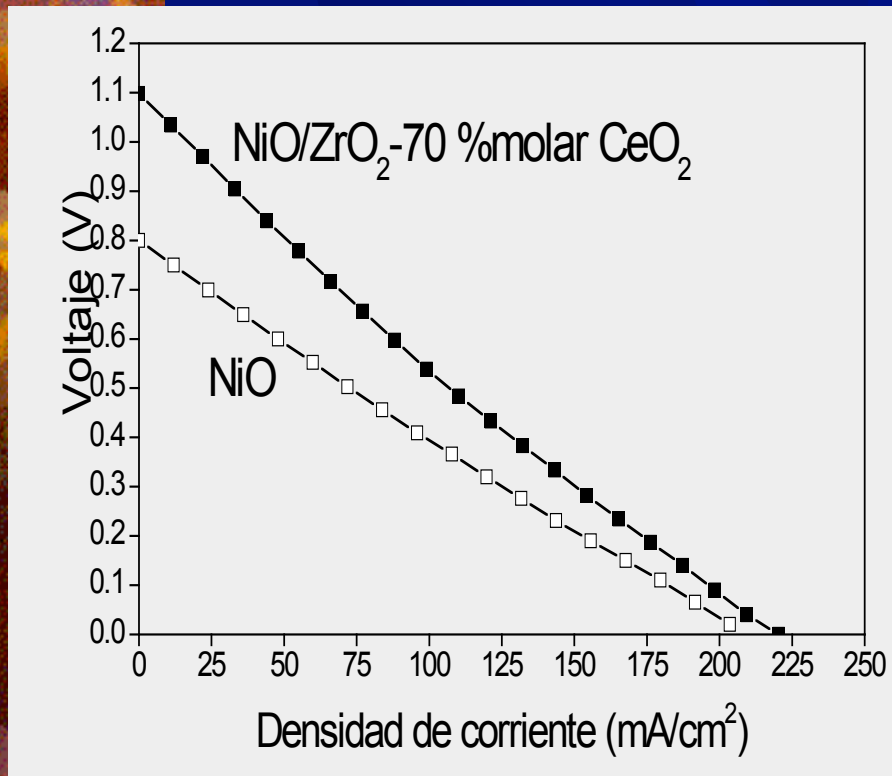


Estas celdas operan en una mezcla de aire y combustible (hidrocarburos) debido al uso de electrodos selectivos a cada reacción: reducción del oxígeno en el caso del cátodo y de oxidación del combustible en el ánodo. Se aprovecha el $O_2(g)$ para producir la oxidación parcial del hidrocarburo:



Celdas de una cámara de alta temperatura

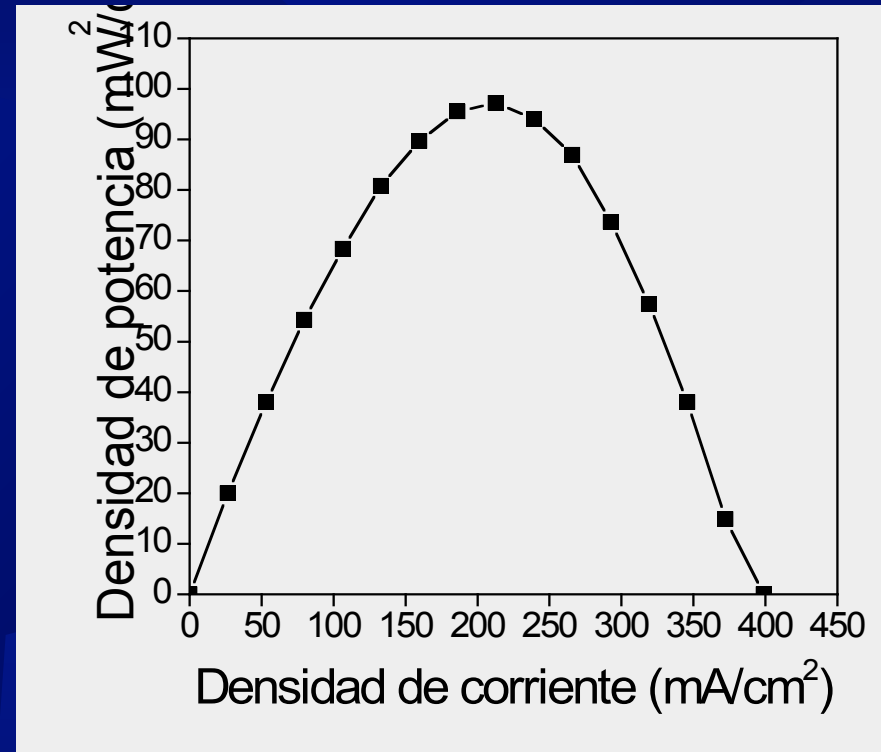
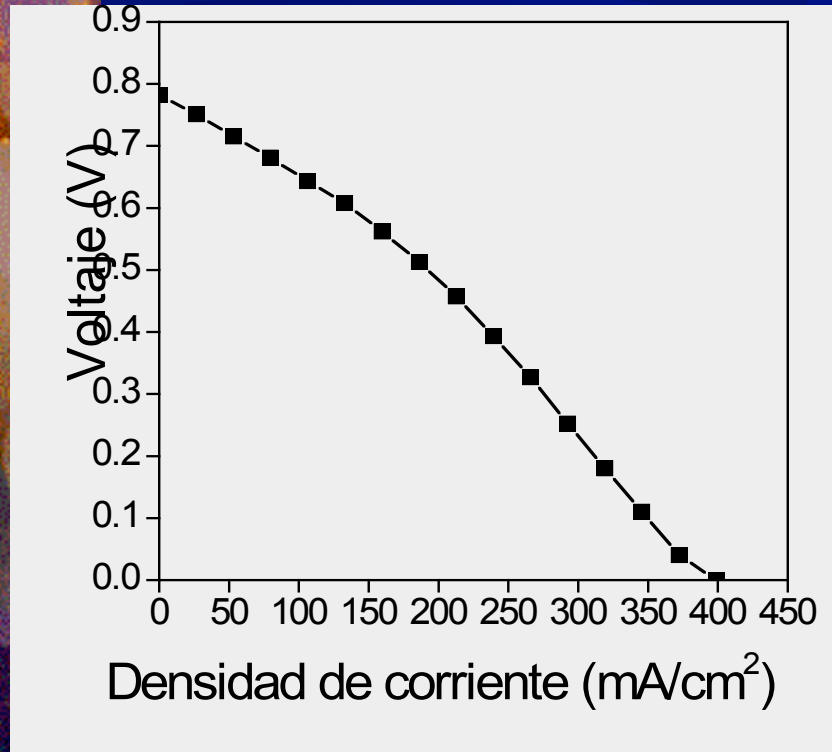
Electrolito: ZrO_2 -8 %molar Y_2O_3 (YSZ); cátodo: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; ánodo: NiO ó NiO/ZrO_2 -70 %molar CeO_2



Voltaje vs. densidad de corriente y densidad de potencia vs. densidad de corriente para celdas operadas a 950°C en mezclas de CH_4 y aire con una relación $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 1:1.

Celdas de una cámara de temperatura intermedia

Electrolito: CeO_2 -10 %molar Sm_2O_3 ; cátodo: $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$; ánodo: NiO/CeO_2 -10 %molar $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{PdO}$.

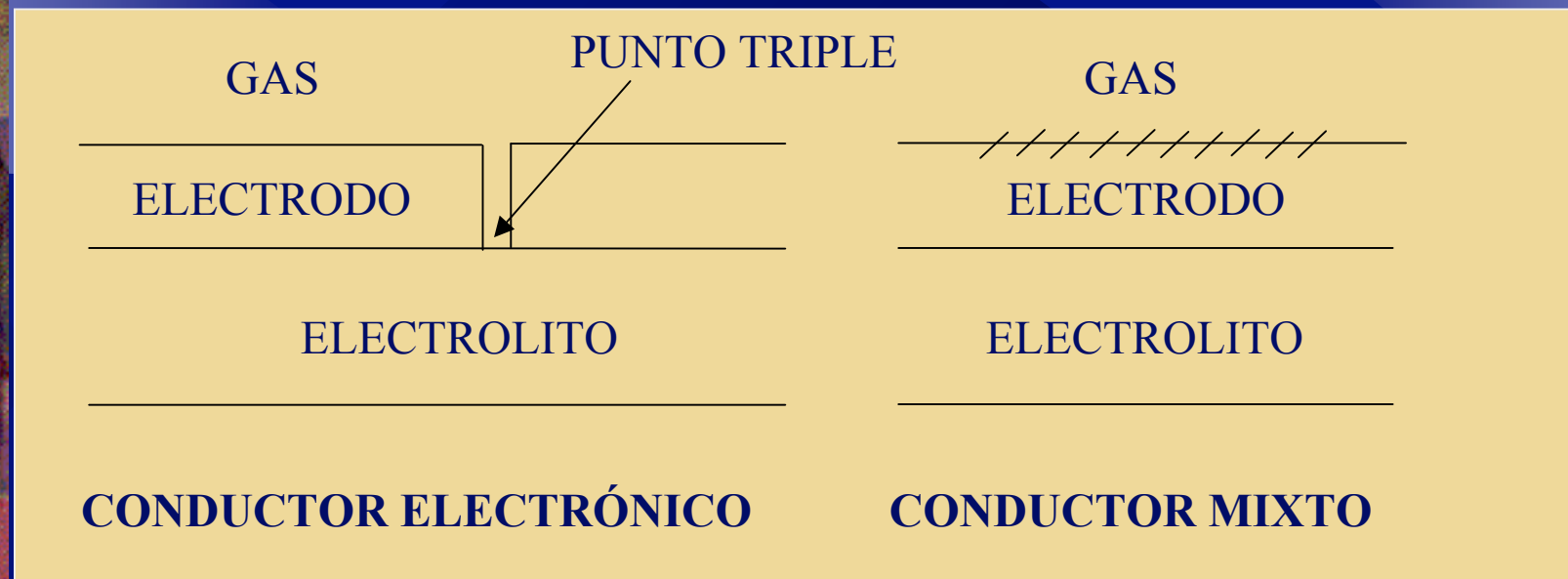


Voltaje vs. densidad de corriente y densidad de potencia vs. densidad de corriente para celdas operadas a 600°C en mezclas de CH_4 y aire con una relación $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 2:1

- Premio "Repsol-YPF 2003" por el Proyecto Innovativo en "Celdas de Combustible de tipo SOFC para ser operadas a temperatura media, empleando gas natural como combustible", 12 de diciembre de 2003,
- Premio Mercosur de Ciencia y Tecnología "Integración- Mercosur" otorgado por UNESCO-RECyT-2005 por el trabajo "Celdas de Combustible de óxido sólido para generación de energía eléctrica operables en mezclas metano-aire",

Electrodos basados en conductores mixtos

Los conductores mixtos son materiales que conducen simultáneamente por iones O^{2-} y por electrones. Con estos materiales, se favorecen las reacciones de electrodo, ya que la reacción con el gas se da en toda la superficie del mismo. En cambio, en los conductores electrónicos convencionales, la reacción se da sólo en los puntos triples electrolito/electrodo/gas.



Electrodos basados en conductores mixtos nanoestructurados de alta área específica

En el caso de electrodos de conductores mixtos, la reacción con el gas se produce en toda la interfaz electrodo/gas. Para electrodos nanoestructurados de alta área específica, la superficie de reacción aumenta significativamente.



Ej.: cátodos basados en cobaltitas, ánodos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, etc.

Celda de óxido sólido operable a temperatura intermedia empleando nanocerámicos

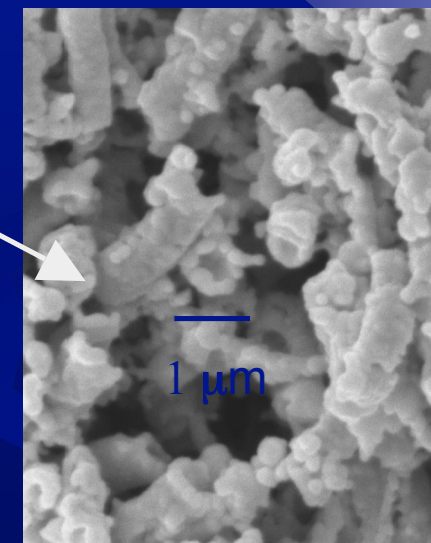
Hidrocarburo (CH_4 ; C_3H_8 ; C_4H_{10})

Ánodo mesoporoso $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$

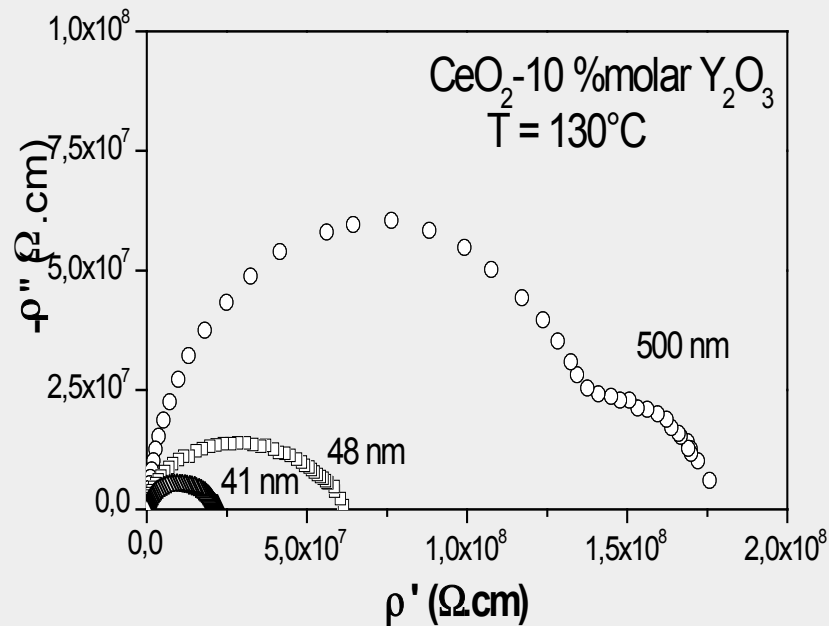
Electrolito nanoestructurado
basado en ceria o cerámicos
compuestos ceria/circonia

Cátodo: Nanotubos de cobaltitas

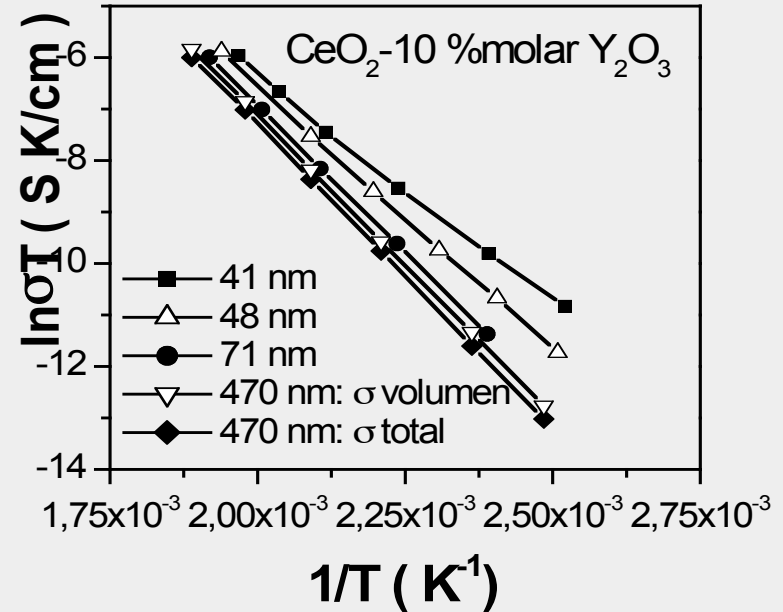
Aire (O_2)



Conductividad iónica de electrolitos nanoestructurados basados en CeO_2



Espectros de impedancia para distintos tamaños de grano



Gráficos de Arrhenius para distintos tamaños de grano

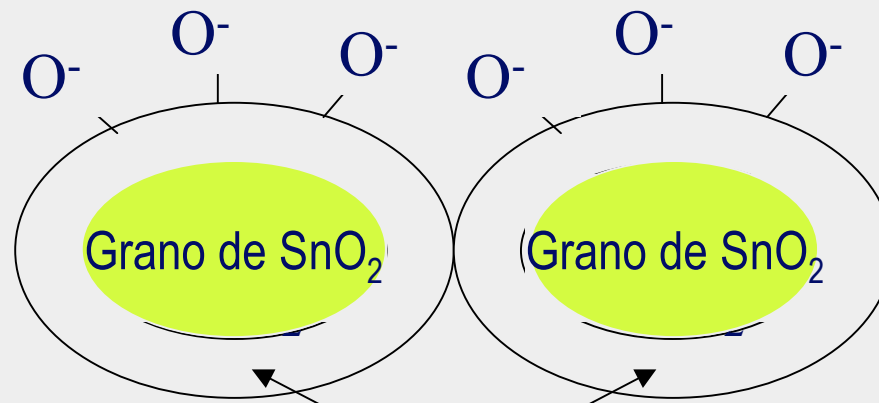
Aumenta la conductividad iónica total, gracias a la mayor difusividad de los iones O^{2-} en borde de grano.

M.G. Bellino, D.G. Lamas y N.E. Walsöe de Reca, Adv. Functional Materials 16 (2006) 107-113 y Adv. Materials 18 (2006) 3005-3009

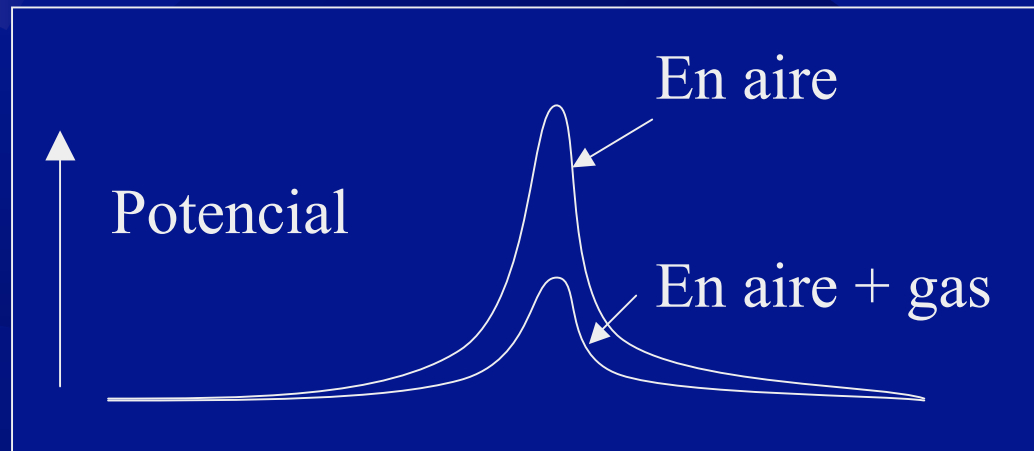
Sensores de gases basados en SnO₂ nanoestructurado

- En el SnO₂ la adsorción de oxígeno en la superficie produce una capa de carga que implica una barrera de potencial. Si el material es policristalino, cada grano presenta esta barrera. En el caso del SnO₂, el adsorbato más reactivo con gases inflamables como CO y H₂ a temperaturas entre 300 y 500°C es el O⁻.
- En presencia de un gas inflamable, los adsorbatos O⁻ reaccionan con el gas hasta que se alcanza un nuevo estado estacionario. Debido a esta reacción, se reduce la barrera de potencial y lo mismo ocurre con la resistencia. Este cambio de resistencia es el parámetro de medida de los sensores. Se define la sensibilidad como:

$$S = R(\text{aire}) / R(\text{aire}+\text{gas})$$

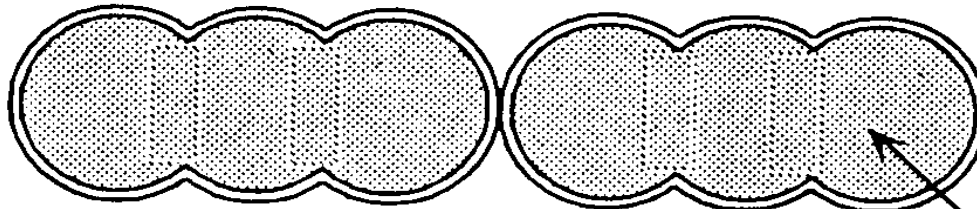


Región de carga debida
a los adsorbatos O⁻

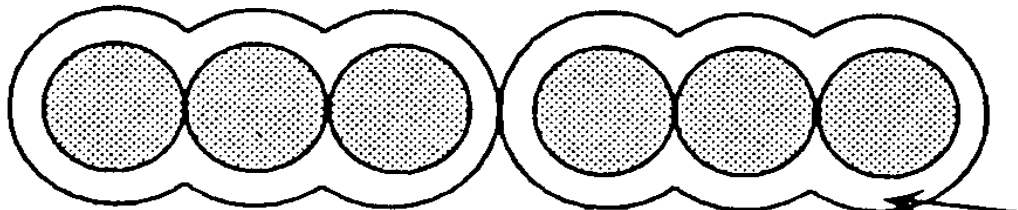


En presencia de un gas inflamable, la barrera decrece debido a la reacción con los adsorbatos de oxígeno. Ej: $\text{CO} + \text{O}^- \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{e}^-$

$D \gg 2L$ Reacción en el borde de grano

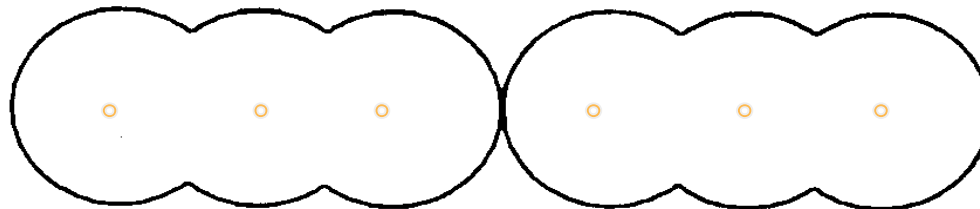


$D \geq 2L$ Reacción en el cuello del grano



Región interior
(baja resistencia)

$D < 2L$ Reacción en todo el grano



Región de carga
de adsorbato O^-
(alta resistencia)

Si el tamaño de grano (D) es similar al doble de la profundidad de la región de carga ($2L$), la región activa para la reacción con el gas es comparable al volumen del grano y la sensibilidad aumenta. Por ello, es importante tener granos nanométricos

Ventajas de emplear SnO₂ nanocristalino para construir Sensores de Gases (CO, H₂, VOCS)

- La sensibilidad de los sensores de gases aumenta entre 30 y 37%
- La temperatura de operación de los sensores disminuye de 350-450°C a 180-220°C

• • Premio al Mejor Trabajo de Investigación--International Conference "Monitoring Systems and Novel Technologies for Detection/ Removal of Pollutants in / from Ecosystems" organizado por la **Surrey Univ. (UK)** y la **Unión Europea**, Buenos Aires, Abril de 2004

• • Premio Mención Especial de **Repsol-YPF** a la Innovación Tecnológica en las Industrias del Petróleo, Petroquímica, Gas y Electricidad" (2005) por el Proyecto: "Sensores de Gases: Síntesis y Caracterización de Materiales funcionales para Sensores y Aplicaciones (sensado de monóxido de carbono, hidrocarburos, VOCs, hidrógeno, etc.)

Semiconductores II-VI nanoestructurados (ZnO, ZnSe y ZnTe) para sensores de gases y dispositivos optoelectrónicos

- Síntesis y caracterización de ZnO nanoestructurado por gelificación-combustión, “liquid-mix” y “dip-coating”
- Síntesis y caracterización de nanoestructuras de ZnSe y ZnTe por implantación masiva
- Estudio de las propiedades ópticas en función del tamaño de cristalita

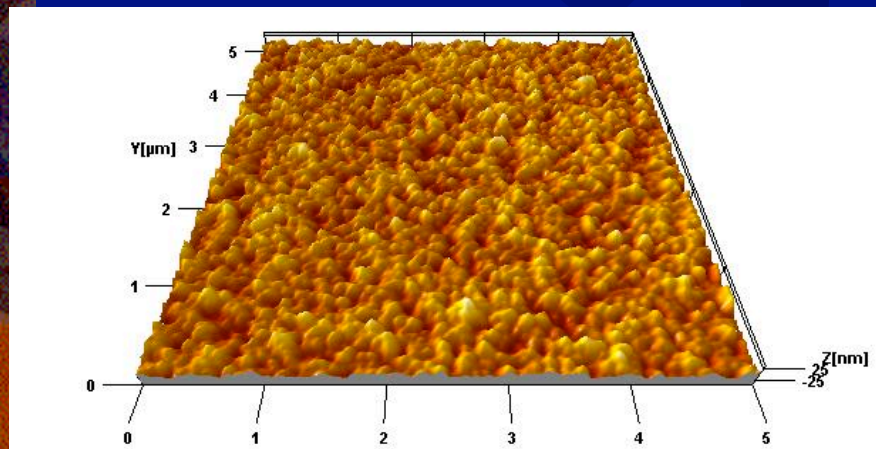


Imagen AFM de ZnO nanoestructurado obtenido por dip-coating

Conclusiones

- Los ejemplos presentados muestran que los materiales nanoestructurados pueden presentar nuevas o mejores propiedades, en comparación con las de los materiales policristalinos convencionales
- Actualmente, se investigan “nuevos materiales”, ya sea con nuevas arquitecturas o con fases metaestables, que abren nuevos campos de aplicación
- Estos materiales pueden emplearse en diversos dispositivos, mejorando su performance:
 - Mayor sensibilidad y menor temperatura de operación en los sensores de gases
 - Mayor conductividad iónica en electrolitos sólidos
 - Mejor performance de electrodos de celdas de combustible

Devolución a la comunidad

- ✦ **Desarrollos innovativos** (patentables), transferibles a la industria local,
- ✦ **Sensores de gases** con mayor sensibilidad y menor temperatura de operación para control de la contaminación ambiental,
- ✦ **Celdas de combustible de tipo SOFC**, de una sola cámara, robustas, de alta eficiencia y baja o ninguna producción de CO_2 , empleables en equipos estacionarios (electrificación de zonas rurales),
- ✦ En cuanto a la **transferencia del conocimiento**: publicaciones científicas, presentaciones a reuniones científicas y formación de recursos humanos especializados.