



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Evaluación del catalizador $\text{NiTiO}_3$ en la oxidación parcial de metano y el reformado con vapor de metanol para celdas de combustibles IT-SOFC

Volpe Florencia<sup>1,2</sup>, Braga Antonio Vitor<sup>3</sup>, Senna Lilian<sup>3</sup>, Vargas Cesar Deborah<sup>3</sup>, Santori Gerardo F.<sup>1,2</sup>, Pompeo Francisco<sup>1,2</sup>, Nichio Nora N.<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP) - CONICET, Calle 47, 257, CP 1900, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 1 esq. 47, CP 1900, La Plata, Argentina.

<sup>3</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Instituto de Química - Dpto de Química Analítica, Lab. Materiais para Engenharia Química (Lab-MEQ) Rua São Francisco Xavier, 524-PHLC, CEP: 20550-013, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

\* E-mail: nnichio@quimica.unlp.edu.ar

**Palabras Claves:** Reformado, Metano, Metanol, Celdas de combustible

#### Resumen

En este trabajo, se ha estudiado la preparación, caracterización, evaluación catalítica y la determinación de las propiedades eléctricas del  $\text{NiTiO}_3$ . El sólido fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (RTP), microscopía de barrido electrónico (SEM), microscopía de transmisión electrónica, análisis BET y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). La actividad catalítica tanto en la oxidación parcial de metano como en el reformado de metanol con vapor de agua fue determinada a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo. Los primeros resultados catalíticos muestran que el  $\text{NiTiO}_3$  es activo y estable en ambas condiciones de reacción. Los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica del  $\text{NiTiO}_3$  sugieren que podría ser utilizado como catalizador anódico.

#### Abstract

In this work, the preparation, characterization, catalytic evaluation and the determination of the electrical properties of  $\text{NiTiO}_3$  have been studied. The solid was characterized by X-ray diffraction (XRD), programmed temperature reduction (TPR), scanning electron microscopy (SEM), electron transmission microscopy, BET analysis and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Catalytic activity in both the partial oxidation of methane and the reforming of methanol with steam was determined at atmospheric pressure in a fixed bed reactor, the results show that  $\text{NiTiO}_3$  is active, stable in both reaction conditions. The electrical properties suggest that  $\text{NiTiO}_3$  it could be used as an anodic catalyst.



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Introducción

La creciente demanda energética basada en tecnologías de combustión para la obtención de electricidad necesita de una transformación hacia procesos más eficientes y menos dañinos para el medioambiente. En este contexto, las celdas de combustible son una alternativa energética debido a su elevada eficiencia y bajo impacto ambiental. Dado que el hidrógeno no es una fuente primaria de energía debe obtenerse a partir del reformado de combustibles fósiles o biomasa que podría realizarse directamente en el ánodo de una celda de combustible [1].

Los parámetros térmicos de operación de las celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC), 600-800°C, favorecen las reacciones de reformado interno del combustible (vaporeformado, oxidación parcial, o reformado mixto), otorgándole una mayor flexibilidad, con la posibilidad de funcionar directamente con hidrocarburos, alcoholes o hidrógeno contaminado con CO. Además, las altas temperaturas de funcionamiento de estas celdas, no requieren del uso de metales preciosos en los electrodos ya que los óxidos y los metales básicos son suficientemente activos en estas condiciones, además de presentar la ventaja adicional de utilizar electrolitos sólidos. Dentro de los hidrocarburos el metano es por excelencia el combustible más empleado. Entre los combustibles líquidos, uno de los más promisorios en comparación con otros combustibles líquidos es el metanol. Las principales ventajas del metanol son: bajo costo, bajo punto de ebullición, baja temperatura de reformado a presión atmosférica, y alta relación H/C [2]. Con respecto a los materiales para el ánodo de una celda IT-SOFC, hay estudios tales como Ruiz-Morales y colab., que centraron su atención en el cermet Ni/YSZ (cermet: material formado por cerámico-metal); pero los grandes cambios producidos en el volumen ante posibles oxidaciones (Ni→NiO), la elevada sensibilidad a las impurezas presentes en el combustible (CO, S, etc.) y la formación de depósitos de carbono cuando se utiliza un hidrocarburo como combustible motivan la búsqueda de nuevos materiales [3]. Recientemente se han reportado otros materiales con estructura tipo fluorita como la ceria dopada con iones trivalentes de Gd<sup>3+</sup> y/o Sm<sup>3+</sup>. El cermet Ni/CeGd (donde el Ni aporta las propiedades electrocatalíticas y la ceria dopada la conducción iónica) puede ser empleado no solo como electrolito sino además como catalizador anódico. Para las celdas de combustible con ánodos de cermet de níquel que operan con hidrocarburos como metano o propano, las altas temperaturas de operación, combinada con la presencia de vapor de agua, aire o CO<sub>2</sub> crean un ambiente hostil para los ánodos de níquel [4]. Los procesos catalíticos posibles de ocurrir en el ánodo de una celda de combustible son: reformado con vapor de agua, reformado con CO<sub>2</sub>, oxidación parcial del hidrocarburo, oxidación total, reacción de water-gas shift, reacción de Boudouard y craqueo del hidrocarburo. En particular, los principales retos que impiden el desarrollo de catalizadores anódicos son: baja actividad catalítica, envenenamiento por azufre, sinterizado y la formación de coque [5]. La comprensión de los mecanismos y la cinética de la formación de coque que se producen en el electrodo es de importancia primordial y su estudio es fundamental para el desarrollo y optimización de materiales para SOFC que operan con hidrocarburos [6]. La acumulación de estos depósitos provoca la obstrucción de los poros del electrodo, lo que implica la dificultad para la entrada de los gases a los sitios activos en la frontera triple electrodo-electrolito-gas (TBP, Triple Phase Boundary), afectando el rendimiento de la pila, y en caso extremo produciendo hasta la ruptura [7-8].

Los óxidos de tipo perovskita (simples ABO<sub>3</sub>, dobles A<sub>2</sub>BB'O<sub>3</sub> y sus modificaciones), son materiales termodinámicamente muy estables, y la correcta selección de los cationes A, B y B' (La<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, etc.) permite obtener sólidos con una gran concentración de vacantes de oxígeno que hace que sean buenos candidatos para aplicaciones como ánodo en celda de combustible. Los materiales a base de titanio, más específicamente titanatos del tipo MTiO<sub>3</sub> (donde es M es un metal de transición) tienen gran interés debido a que son óxidos binarios con alta estabilidad química, capacidad de almacenamiento de oxígeno, conducción eléctrica y por lo tanto podrían utilizarse como catalizadores anódicos de celdas SOFC [9]. El objetivo del presente trabajo es evaluar las propiedades catalíticas y eléctricas de un catalizador de NiTiO<sub>3</sub>, preparado a partir del método de las sales



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

fundidas. Es una de técnica de preparación sencilla que permite obtener polvos cerámicos con estequiometría compleja.

### Experimental

Los microcristales  $\text{NiTiO}_3$  fueron sintetizados por el método de las sales fundidas. Los reactivos de partida son  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  (anatasa),  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$ . Cantidades estequiométricas de  $\text{NiO}$  (0,9665 g) y  $\text{TiO}_2$  (1,0335 g) se molieron durante 1 hora, posteriormente se agregaron a la mezcla anterior  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$  (1: 1 relación molar) y se procedió nuevamente a moler la muestra durante 1 hora hasta obtener una mezcla homogénea. El sólido fue calentado hasta  $850^\circ\text{C}$  durante 12 h en un horno eléctrico y luego se enfrió a  $5^\circ/\text{min}$  hasta temperatura ambiente. El producto resultante se lavó con agua destilada varias veces para asegurar la eliminación de las sales residuales y reactivos sin reaccionar, y finalmente se procedió al secado en estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 12 h.

Los sólidos se caracterizaron además por difracción de rayos X (DRX), adsorción-desorción de nitrógeno (BET), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopías de transmisión electrónica (TEM) y de barrido electrónico (SEM). La actividad catalítica fue determinada con las reacciones de oxidación parcial de metano y el reformado de metanol con vapor de agua. Los tests fueron realizados en un reactor de lecho fijo operado a presión atmosférica, en el rango de temperaturas de  $700$  a  $850^\circ\text{C}$ . En la oxidación parcial de metano la alimentación tiene una relación  $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$  y  $\text{N}_2/\text{O}_2=8,5$ , un caudal de alimentación total de  $345 \text{ cm}^3/\text{min}$  y masa de catalizador de 40 mg, lo que conduce a  $\text{WHSV}= 517 (\text{L h}^{-1}\text{g}^{-1})$ . En los test de reformado con vapor de metanol, se mantiene la misma presión parcial de C en la alimentación (metano o metanol), con una relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}=3$ , utilizando un caudal líquido de  $0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$  y un caudal gaseoso de  $\text{N}_2$  de  $110 \text{ cm}^3/\text{min}$ , para mantener el mismo  $\text{WHSV}= 517 (\text{L h}^{-1}\text{g}^{-1})$  que en el test de oxidación parcial.

Para el análisis y cuantificación de productos gaseosos se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-8A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), con una columna Hayesep D 100-120.

Las propiedades eléctricas del material (espectroscopia de impedancia electroquímica) fueron determinadas en un equipo potenciostato AUTOLAB Metrohm PGSTAT 302N. Estos ensayos se realizaron utilizando un sustrato electrolítico de cobre (99,999% p/p), que fue pulido empleando abrasivos de diferentes tamaños de partículas en la secuencia 100, 200, 300, 400 y 600 mallas. Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se realizaron en el medio de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  a temperatura ambiente, tanto en potencial de circuito abierto (OCP), y después de la polarización  $+0,4 \text{ V Hg}/\text{HgO}$ .

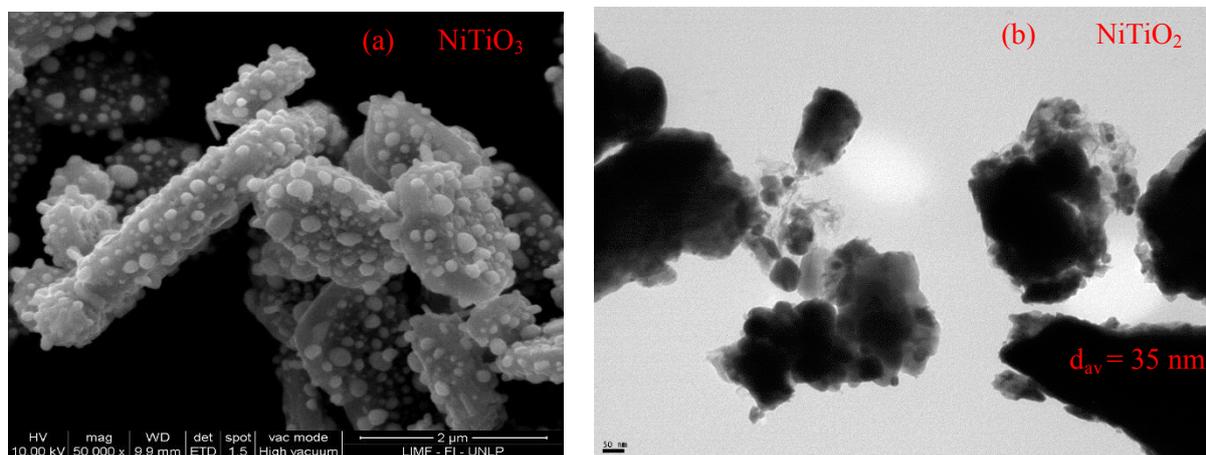
### Resultados y discusión

Se realizaron estudios de difracción de rayos X en diferentes muestras de  $\text{NiTiO}_3$  correspondientes a diferentes lotes de preparación para analizar la pureza de la fase, la estructura cristalina y la reproducibilidad del método de preparación. En la Tabla 1 se presentan la posición de los principales picos de difracción para el sólido  $\text{NiTiO}_3$ . El espectro presenta picos agudos de difracción característicos de estructuras cristalinas bien definidas y no se detectan las señales correspondientes a  $\text{NiO}$  y  $\text{TiO}_2$ . Cuando la muestra es reducida ( $\text{NiTiO}_2$ ), solo se observan las señales correspondientes a Ni en su estado reducido y del  $\text{TiO}_2$  y no se observan las señales características del  $\text{NiTiO}_3$  [5]. Los resultados de área BET indican que el  $\text{NiTiO}_3$  sintetizado tiene una superficie de  $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ , con una granulometría, determinada por índice de refracción, centrada en  $10 \mu\text{m}$ . Los resultados de TPR indican que la reducción comienza a  $650^\circ\text{C}$  aproximadamente y alcanza el valor máximo a  $800^\circ\text{C}$ . Según la calibración realizada con  $\text{CuO}$ , fue posible estimar que el consumo de hidrógeno corresponde a la reducción total del Ni en la muestra, resultado que es confirmado por la ausencia de las señales de difracción de rayos x correspondientes al NiO.

La distribución de tamaño de partículas de Ni ( $d_{va} = 35$  nm) obtenida a partir de las micrografías TEM de la muestra reducida se presenta en la Figura 1.

**Tabla 1:** Principales picos de difracción de rayos x para los sólidos  $NiTiO_3$  y  $NiTiO_2$

Catalizador	$NiTiO_3$	$NiTiO_2$
	23.5	27 ( $TiO_2$ )
	33	36 ( $TiO_2$ )
2 $\theta$ (°)	35 (100%)	41 ( $TiO_2$ )
	41	44.5 (Ni)
	49.5	51.7 (Ni)
	54	55 ( $TiO_2$ )



**Figura 1:** Fotografías: (a) SEM para el sólido sin reducir  $NiTiO_3$  y (b) TEM para el sólido reducido  $NiTiO_2$ . Distribución de tamaño de partícula  $d_{va}$  ( $d_{va} = \sum n_i \cdot d_i^3 / \sum n_i \cdot d_i^2$ )

Los resultados de actividad catalítica de los test de oxidación parcial de metano (POM) y reformado con vapor de metanol (SR), se muestran en la Tabla 2. En esta tabla se informa la conversión de metano/metanol (X%), y la composición molar de los productos de reacción  $H_2$ , CO y  $CO_2$ . Para la POM se observa que el contenido de CO es mucho mayor que el  $CO_2$ , lo que resulta razonable considerando que en este nivel térmico no se ve favorecida la reacción de WGS. En estas condiciones, se realizó un ensayo de estabilidad a  $800^\circ C$  y se observó que es estable el nivel de conversión durante las 18 horas del test. Este resultado es muy bueno si se considera que en trabajos previos, catalizadores anódicos de Ni soportado en Ceria dopada por Gadolinio presentaron niveles similares de actividad pero resultaron menos estables en el tiempo [10].

Los resultados del SR de metanol indicaron que los productos obtenidos fueron también  $H_2$ , CO y  $CO_2$ , mientras que productos tales como formaldehído y ácido fórmico, no fueron detectados. La estabilidad se evaluó con un test a  $800^\circ C$  que indicó que la actividad es estable durante las 18 horas del test. Comparando ambas reacciones se observa que, como es de esperar la reacción POM es más rápida y conduce a mayores conversiones sobre todo a temperaturas menores a  $800^\circ C$ . También es posible observar que en la POM, el  $CO_2$  disminuye con el aumento de la temperatura debido a que se

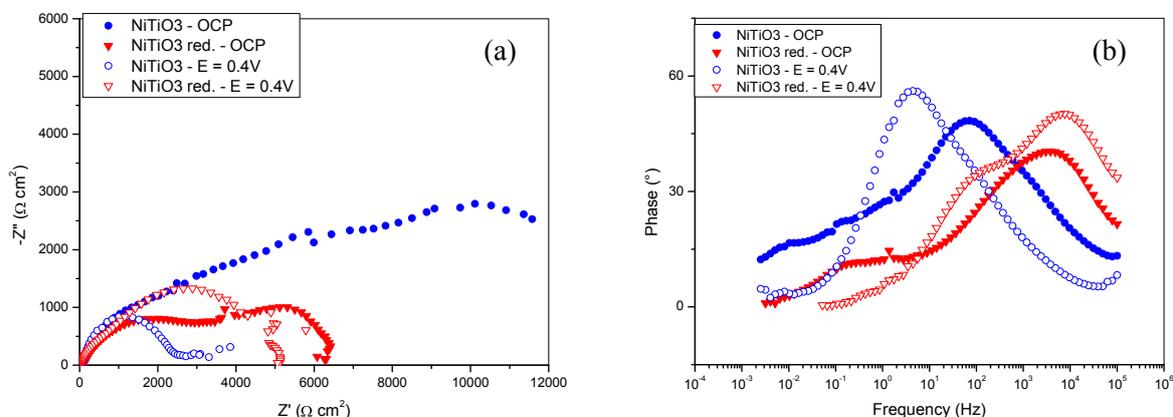
ve desfavorecida la WGS; mientras que en el SR de metanol el nivel  $\text{CO}_2$  se mantiene prácticamente constante, lo que podría deberse al exceso de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción.

Así, en términos de actividad catalítica en las reacciones de interés, los resultados obtenidos sugieren que el catalizador es prometedor para su uso en los procesos de celdas de combustible del tipo SOFC.

**Tabla 2.** Actividad catalítica en las reacciones de oxidación parcial de metano y reformado de metanol con vapor de agua.

T (°C)	X (%)	POM			$\text{H}_2/\text{CO}$	X (%)	SR de metanol			$\text{H}_2/\text{CO}$
		$\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ y $\text{N}_2/\text{O}_2=8.5$ , $\text{WHSV}=517$ ( $\text{L h}^{-1}\text{g}^{-1}$ )					$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}=3$ , $\text{WHSV}=517$ ( $\text{L h}^{-1}\text{g}^{-1}$ )			
		Composición de productos					Composición de productos			
$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$					
700	54	68.5	23.3	8.2	2.94	26	72.7	20.4	6.9	3.56
750	62	67.5	23.7	8.8	2.85	32	72.7	20.4	6.9	3.56
800	67	69.2	24.3	6.5	2.85	61	72.5	21.0	6.5	3.45
850	79	69.8	26.1	4.1	2.67	71	72.7	21.3	6.0	3.48

Las características eléctricas de estos sólidos se determinan por medio de técnicas electroquímicas tales como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Esta técnica proporciona una evaluación de las características eléctricas de la interfaz electrodo/solución y se utiliza para estudiar el transporte electrónico en dispositivos semiconductores y diversos procesos de electro-cinética, tales como los que ocurren en los procesos electrocatalíticos. El ensayo permitirá determinar si el catalizador reduce la barrera de activación para la oxidación del agua. En el diagrama de Nyquist (Figura 2 a) se puede observar que la resistencia al transporte de carga del electrolito está asociada con las pérdidas óhmicas. Además, se verifica la resistencia del electrodo a la transferencia de carga lo que permite que la reacción electroquímica se produzca. Esta resistencia está asociada con la barrera de activación para la oxidación del agua. Por lo tanto, cuanto menor sea la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), menor es la barrera de activación.



**Figura 2:** (a) Diagramas de Nyquist. (b) Diagramas de fases. ( $\text{NiTiO}_3$  red corresponde a  $\text{NiTiO}_2$ ).



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

En la Figura 2 (a) se puede observar que el  $\text{NiTiO}_3$ , después de la polarización a 0,4 V, tiene el valor más pequeño  $R_{tc}$  (1790  $\Omega$ ), incluso cuando se lo compara con el material reducido ( $\text{NiTiO}_3\text{red}$ , 3680  $\Omega$ ). Esto significa que, en las condiciones de este experimento, el  $\text{NiTiO}_3$  sería el material más prometedor por sus propiedades eléctricas. Este resultado también se demuestra en el diagrama de fases de la Figura 2 (b), que muestra la variación de fase con la frecuencia y relaciona este proceso con la conductividad de la superficie. Superficies más conductoras presentan un máximo en la variación de fase en valores más bajos de frecuencia. El  $\text{NiTiO}_3$  polarizado a 0,4 V tiene la superficie más conductora. Sin embargo, hay que destacar que todos los valores  $R_{tc}$  obtenidos son todavía muy superiores en comparación con otros materiales cerámicos reportados en la literatura. Por lo tanto, el material  $\text{NiTiO}_3$  tal como se presenta en este trabajo presenta potencial para ser utilizado como catalizador anódico. Ensayos electroquímicos adicionales están siendo realizados para una mejor comprensión de las propiedades electroquímicas del material.

### Conclusiones

En este trabajo se muestra que se ha logrado la síntesis de  $\text{NiTiO}_3$  con estructura cristalina libre de  $\text{NiO}$  y  $\text{TiO}_2$ , utilizando una técnica de preparación simple pero que logra excelente reproducibilidad. La reducibilidad del  $\text{NiTiO}_3$  es total pero se requieren altas temperaturas cercanas a 800°C. Este catalizador es atractivo para ser utilizado como catalizador anódico en una celda SOFC, debido a su actividad tanto en la reacción POM ( $\text{CH}_4/\text{O}_2= 2$ ) como en el SR del metanol ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}= 3$ ) y mantiene estabilidad durante las 18 hs de reacción a 800°C. Sin embargo para la reacción de SR de metanol se requiere evaluar la estabilidad en condiciones más desfavorables, reduciendo la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ , de modo de determinar la deposición de carbón. Los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) indican que podría ser utilizado el  $\text{NiTiO}_3$  como catalizador anódico de una celda SOFC. Estudios complementares y modificaciones en la formulación serán realizados para obtener mejor desempeño electrocatalítico

### Agradecimientos

Este trabajo fue hecho posible gracias a la financiación otorgada por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) PIP 611 y Universidad Nacional de La Plata (UNLP, I-175).

### Referencias

- [1] L. M. Toscani, M. G. Zimicz, J. R. Casanova, S.A. Larrondo, *Int. J. of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8759-8766.
- [2] D. Hammoud, C. Gennequin, A. Aboukais, E. Abi Aad, *Int. J. of Hydrogen Energy* 40 (2015) 1283-1297.
- [3] G. Sánchez-Bravo, O. García, M. Gálvez-Sánchez, J. Violero, A. Rosa, I. Carpena, J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 101825-1832.
- [4] Steven McIntosh, Raymond J. Gorte, *Chemical Reviews* 104 82004) 4845-4865.
- [5] J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, John. Irvine, *RSC Advances*, 8 (2011) 1403-1414.
- [6] M.J. Escudero, I. Gómez de Parada, A. Fuerte, L. Daza, *Journal of Power Sources* 243 (2013) 654-660.
- [7] M. Andersson, J. Yuan, B. Sundén, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55 4 (2012) 773-788.
- [8] X. Shen, K. Sasaki, *Journal of Power Sources* 320 (2016) 180-187.
- [9] M. Gabal, Y. M. Al Angari, A. Y. Obaid, *Comptes Rendus Chimie* 16 (2013) 704-7011.
- [10] M. L. Andrade, L. Almeida, M. do Carmo Rangel, F. Pompeo, N. Nichio, *Chemical Engineering & Technology* 37 (2014) 343-348.