

**Materialie compozite nanostructurate cu  
proprietati catalitice si electrochimice  
utilizate ca anozo in celulele de combustie**

***MATERIALE COMPOZITE NANOSTRUCTURATE PENTRU PILELE DE COMBUSTIE  
CU OXIZI SOLIZI, ACTIVE CATALITIC IN PROCESELE DE OXIDARE DIRECTA A  
COMBUSTIBILILOR DE TIP HIDROCARBURA***

***CO- Institutul de Chimie Fizica “ Ilie Murgulescu”***

Director - Dr. Viorica Parvulescu

***Universitatea Politehnica Bucuresti, Facultatea de Chimie Aplicata si Stiinta Materialelor***

Responsabil Stiintific- Prof. Danut-Ionel Vaireanu

***INCDIE ICPE-CA Bucuresti***

Responsabil Stiintific- Ing. Cristian Seitan

***CCMMM Bucuresti***

Responsabil Stiintific- Dr. Bujor. G. Albu

Colaborari internationale

***Universitatea Namur, Belgia***

Prof. Bao-Lian Su

***Academia Bulgara, Institutul de Cataliza Sofia***

Prof. G. Kadinov

Dr. S. Todorova

**•Pilele de combustie sunt privite ca un procedeu nepoluant si atractiv pentru a genera curent electric prin asocierea proceselor electrochimice si catalitice. Un tip de pila de combustie este cea cu electrolit solid (SOFC).**

**• Desi procesele electrochimice care au loc la electrozi sunt inerent catalitice, cercetatorii din domeniul catalizei nu au studiat foarte mult celulele de combustie de tip SOFC.**

**•Dintre studiile realizate de un interes deosebit sunt cele realizate in reactoarele membranare de tip electrolit solid dar aceste studii nu au fost utilizate prea mult pentru dezvoltarea celulelor de tip SOFC .**

**•Dezvoltarea metodelor de sinteza a materialelor si sinteza de noi materiale va continua sa aiba o contributie importanta la dezvoltarea celulelor de combustie.**

**•Cel mai studiat si eficient electrolit utilizat pentru celulele de combustie de tip SOFC este sistemul oxid de zirconiu stabilizat cu ytriu, datorita conductiei ionice, buna compatibilitate chimica si proprietatile mecanice. Noile proprietati ale sistemului sunt datorate obtinerii de particule nanostructurate.**

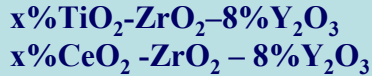
**•Deasemenea in ultimii ani materialele cu Ce au atras atentia datorita aplicatiilor in cataliza si celulele de combustie.**

**•Doparea zirconiului stabilizat cu ytriu sau a ceriului cu Ti, lantanide precum Eu sau Pr creaza vacante care maresc conductia si activitatea catalitica.**

**Avantajele oxizilor nanostructurati sunt: suprafata specifica ridicata, porozitate ridicata si ordonata la scara nanometrica, prezenta domeniilor nanocristaline in retea.**

# Synthesis and characterization of mixed oxides materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells applications.

Synthesis methods: Pechini method, Hydrothermal treatment



x= 5, 10, 15, 20 and 30 molar content

Surfactants: CTAB (CT), Brij 97 (Bj), Polyoxyethylene (P), tridecylether (S)

X-ray diffraction, TGA, SEM and TEM microscopy, IR, UV-Vis and N<sub>2</sub> adsorption-desorption

Control of electrochemical and catalytic properties by variation of the synthesis parameters, molar composition and temperature of calcination.

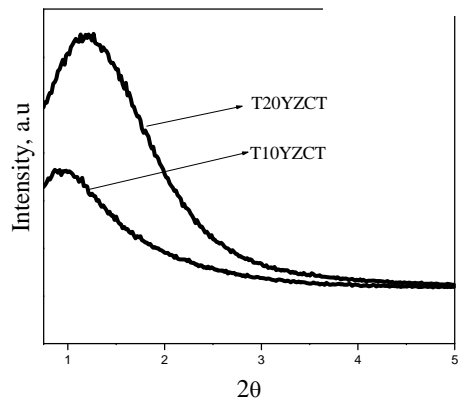
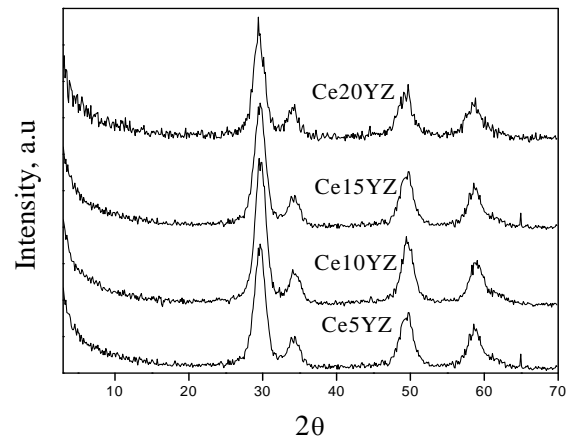
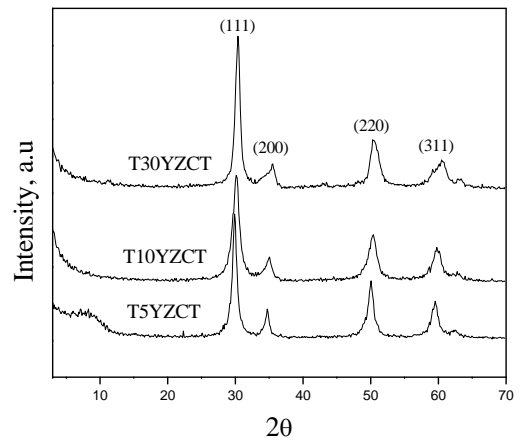
Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Catalytic oxidation of hydrocarbons (CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)

Electrocatalytic- electrocatalytic oxidation of propane with air

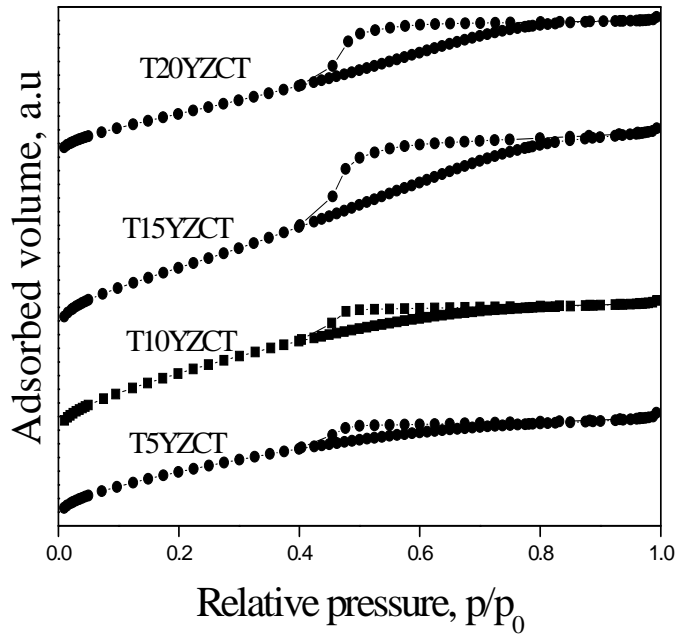
# Structure of mesoporous oxides

## Effects of composition

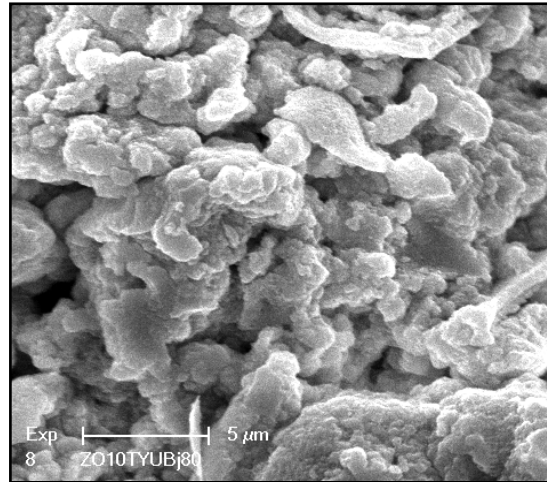
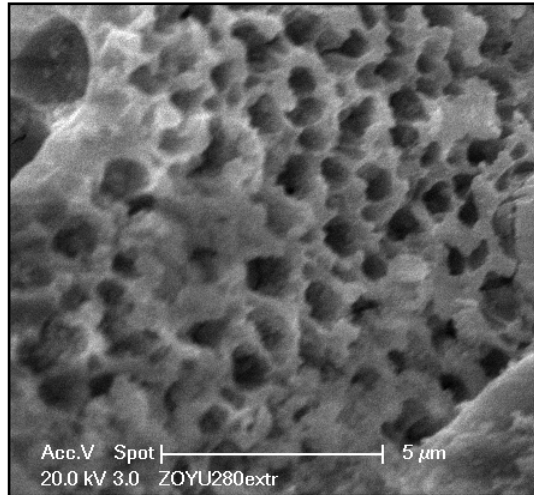


**XRD patterns of calcined powders with various composition**

## Powders with various composition and surfactant concentrations



Nitrogen adsorption/desorption isotherms of YZ samples with Ti or Ce



**TiYSZ and CeYSZ  
samples obtained by  
hydrothermal method**

# Concluzii

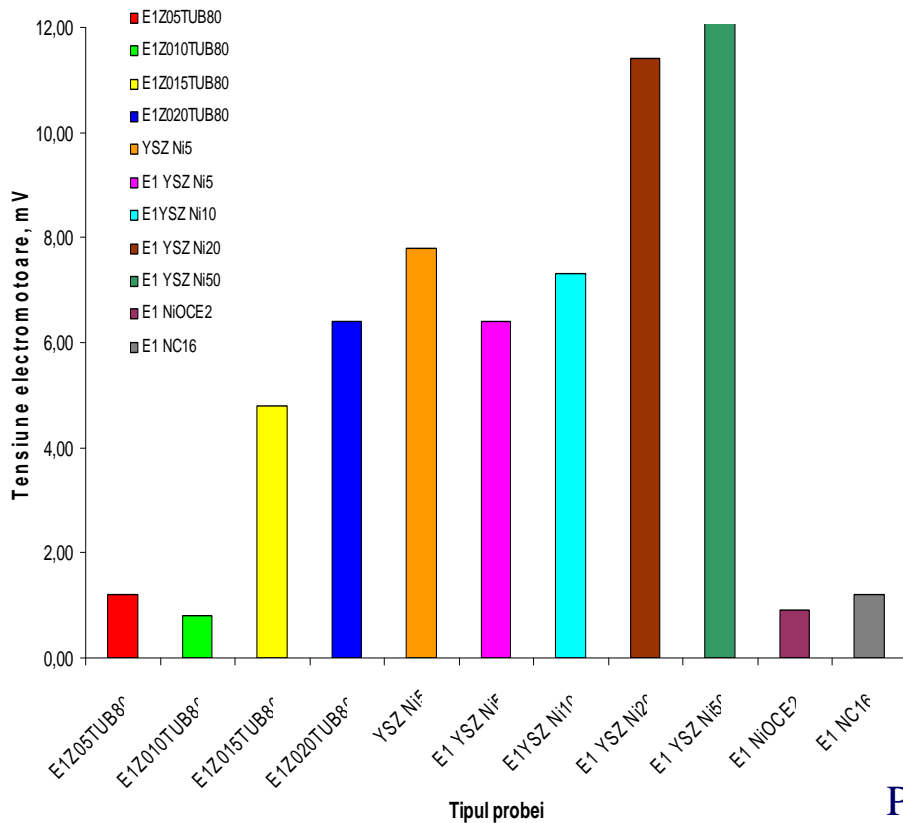
- S-au obtinut materii omogene cu morfologie sferica si structur ordonata care au fost evidentiata prin XRD, TEM si microscopie SEM.
- Difractogramele XRD a probelor de zirconiu stabilizat cu ytriu indica o structura de tip florit.
- Toate materialele nanostructurate au suprafata specifica ridicata, porozitate regulata si ridicata la scara nanometrica.

**Prin definiția rolului său, materialul anodic trebuie să fie un conductor electronic adecvat și de asemenea suficient de activ electrocatalitic pentru a susține o densitate înaltă de curent cu pierderi mici de suprapotențial.**

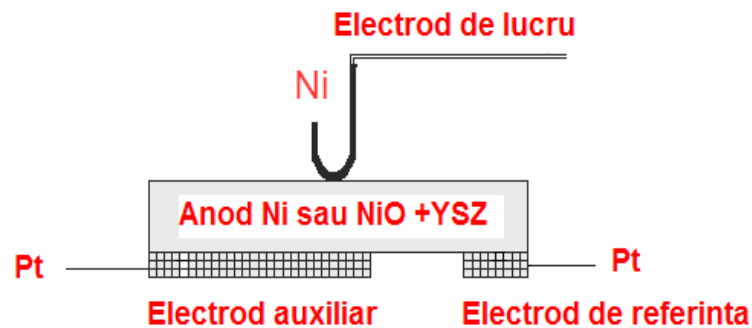
**De asemenea, comportarea catalitică a materialelor anodice nu trebuie să conducă la apariția unor reacții secundare nedorite, un exemplu fiind piroliza hidrocarburii urmată de depunerea de carbon vitros.**

**Este esențial contactul intim între două faze solide, electrolitul dând ionii de oxid și anodul pe care sunt neutralizați electric, deoarece acesta este accesul combustibilului și îndepărtarea produșilor de reacție, petrecându-se în fază gazoasă. Pe acest model reacția este de aceea plasată pe o zonă cu "frontieră în trei faze".**

**Operarea cu pierderi joase implică faptul că frontiera în trei faze nu este limitată din punct de vedere dimensional la o interfață plană de materiale solide, ci este delocalizată pentru a furniza o regiune de reacție "volumetric" tridimensională, poroasă pentru difuzia gazelor, permițând transportul atât electronic cât și ionic.**

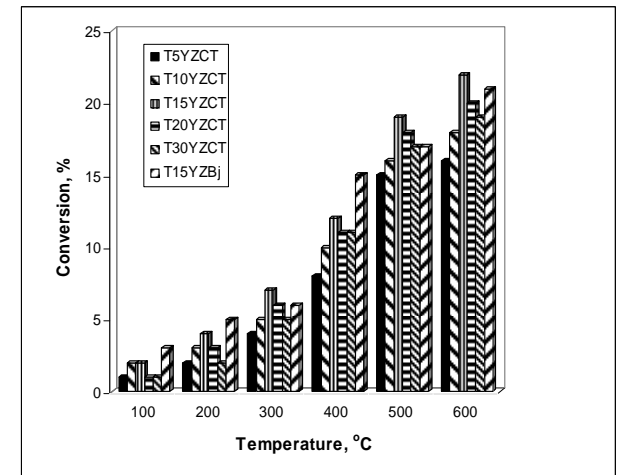
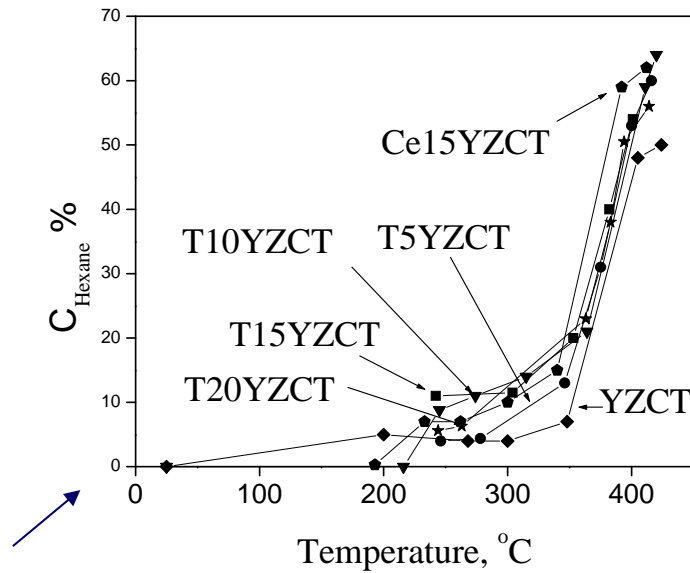


Variation of tension of the solid electrolyte-anode system in absence of the reactants

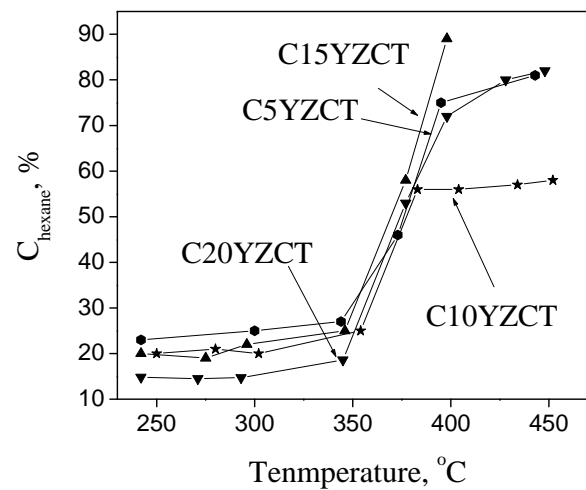


Plan of the cell used for investigation of anode/electrolyte system were anode contain Ni or NiO in the three electrode systems for EIS characterization

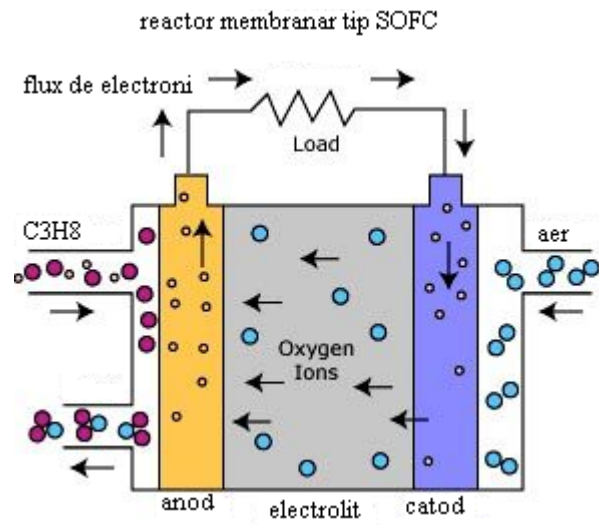
## Catalytic activity

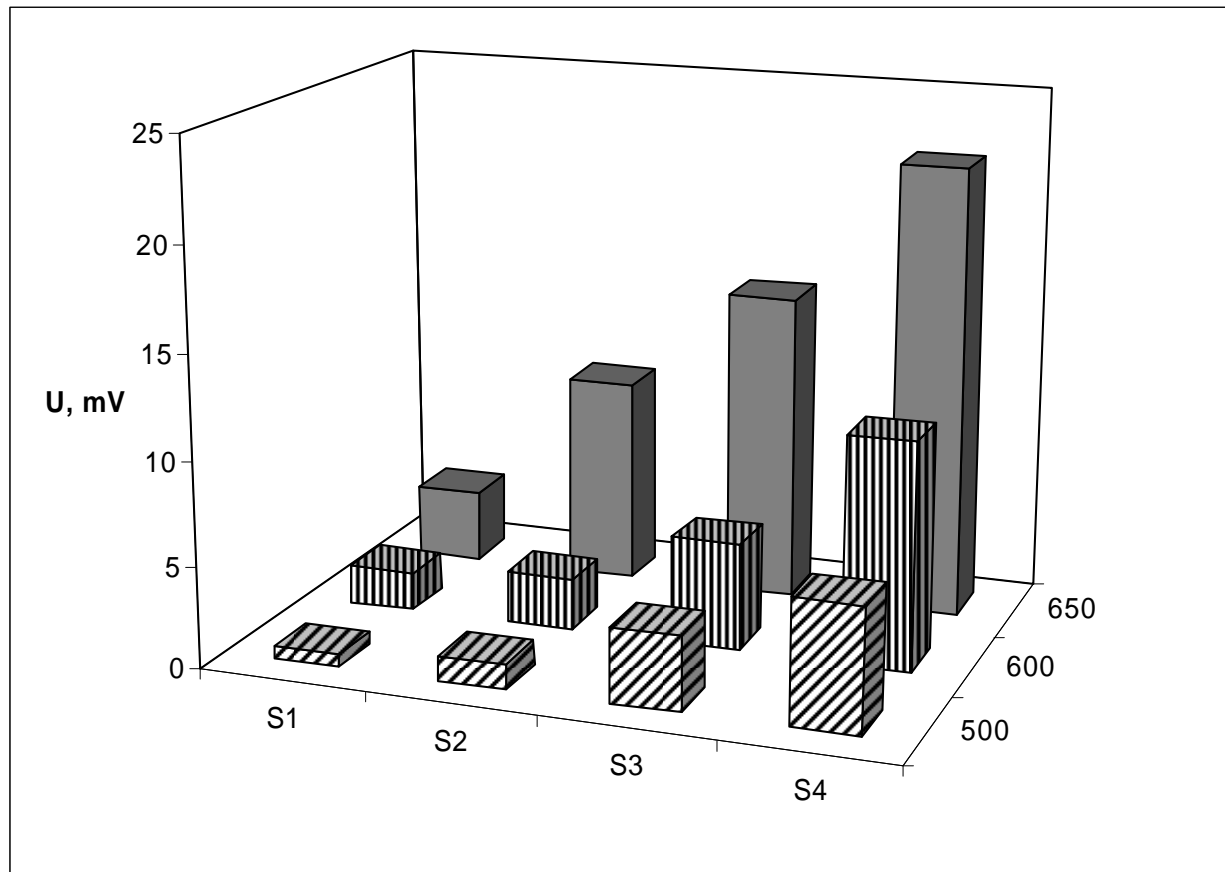


## Oxidation of hexane



## Oxidation of propane





Sisteme membranare utilizate

S1= A:YSZNi5, E: YSZ, K: $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$

S2= A:YSZNi10, E: YSZ, K: $\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.9}\text{O}_2$

S3= A:YSZNi15, E: YSZ, K: $\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.9}\text{O}_2$

S4= A:YSZNi30, E: YSZ, K: $\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.9}\text{O}_2$

Activitatea electrocatalitica a oxizilor mezoporosi in reactorul cu membrana