



# Red de Pilas de Combustible del CSIC

## Workshop

Jaca 12 y 13 de Septiembre 2002

Índice.	Páginas
Prologo del Coordinador	5
Área 1. Automatización, fluido dinámica y sensorización	7
Área 2. Pilas de combustible de óxido sólido	65
Área 3. Pilas de combustible poliméricas	121
Área 4. Almacenamiento y generación del vector energético	207
Área 5. Súpercondensadores	239

#### Prologo del Coordinador.

José Luis Acosta Luque del ICTP

Entre los días 9 y 11 de Septiembre de 2002 tuvo lugar el Jaca (Huesca) un curso sobre: "Pilas de combustible. Una alternativa limpia y eficiente a las fuentes de energía convencionales", auspiciado por los cursos de verano de la Universidad de Zaragoza y dirigido por el Prof. Víctor Orera y Clemente del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC). La dirección y organización del mencionado curso contó siempre con el apoyo incondicional de la Red de pilas de combustible del CSIC, aportando no solo todos los becarios y contratados I3P de la Red del CSIC, sino también apoyo logístico en la selección de temas y conferenciantes para impartir las diferentes clases. Por el éxito conseguido (mas de 60 alumnos participantes de toda España) felicitamos al Director del Curso y también nos congratulamos todos nosotros.

Una vez finalizado el curso y aprovechando la presencia de muchos integrantes de la Red (alumnos y profesores) celebramos entre los días 12 y 13 de Septiembre de 2002 un Workshop dirigido básicamente a dar a conocer los progresos científicos que se han conseguido durante el pequeño periodo de tiempo de vigencia de la Red de Pilas de Combustible (principio de Enero de 2002), pero también para proceder a una evaluación inicial.

A este evento asistieron todos los integrantes de la Red y contamos con la asistencia de nuestro Vicepresidente Prof. Emilio Lora-Tamayo, que nos exhortó a seguir trabajar de forma mancomunada en los objetivos de la Red y expresó su deseo de seguir apoyándola a todos los niveles en la medida de sus posibilidades. Quiero agradecer sus presencia y sus palabras en le marco del Workshop, ya que supone sin duda un respaldo Institucional de enorme importancia a la consolidación definitiva de la Red de Pilas de Combustible del CSIC.

Quiero agradecer tanto a los Supervisores de Área como a todos los participantes el esfuerzo que han desplegado y el nivel científico alcanzado en todos los trabajos. Por último quisiera anunciar la celebración de un nuevo Workshop en un periodo no superior a un año tomando como referencia el Workshop de Jaca, en el que se expondrán los progresos científicos alcanzados en este nuevo periodo de tiempo y se procederá a una nueva evaluación en función de los objetivos previstos en cada área.

## Área 1

## Automatización, fluido dinámica y sensorización de pilas de combustible

Supervisor : Domingo Guinea del IAI

Automatización y modelado de PEMFC y SOFC

Leandro González Rodríguez y Domingo Guinea

Instituto de Automática Industrial del CSIC, Arganda del Rey, Madrid

### **INTRODUCCIÓN**

Las pilas de combustible (<u>Fuel C</u>ells, FC) son celdas galvánicas en las que la energía libre de la reacción química es convertida en energía eléctrica, cierta cantidad de calor y agua. En la actualidad constituyen una importante alternativa como fuente de energía limpia, renovable y su empleo está en correspondencia con la necesidad de lograr un desarrollo sostenible.

Existen distintos tipos de pilas de combustible que pueden ser clasificadas según el tipo de electrolito empleado y la temperatura de operación de la pila. Estas son:

Pilas Alcalinas, Pilas de Electrolito Polimérico, Pilas de Ácido Fosfórico, Pilas de Carbonato Fundido y Pilas de Óxido Sólido.

A partir de los años sesenta en que las pilas de combustible comienzan a tener una aplicación cada vez mayor y hasta la fecha, los avances científicos [1] y tecnológicos [2] en Pilas de Electrolito Polimérico han sido notorios. Como aspectos científicos a destacar se encuentran, a) introducción de las membranas de ácido perfluorsulfónico como electrolito sólido, b) reducción entre 10 y 100 veces de las cargas de platino en los electrodos, c) incrementos de la densidad de potencia, 0,5-0,7 W/cm<sup>2</sup>, como resultado de la optimización de la estructura de los electrodos y de la unión membrana-electrodo Membrane Electrode Assembly, MEA), d) uso de membranas de ácido perfluorsulfónico en pilas de metanol directo para incrementar la densidad de potencia y la eficiencia. Desde el punto de vista tecnológico destacan, a) control y conducción del calor y el agua generados en la pila, b) construcción de paneles de un número determinado de monoceldas dispuestas en serie, "stack", c) placas bipolares y campos de flujo, d) procesamiento de combustible. El modelado de FC constituye otro aspecto del desarrollo tecnológico que ha contribuido al esclarecimiento de los fenómenos físico-químicos que tienen lugar en las pilas, y resulta una herramienta útil en la optimización de la estructura, geometría y condiciones de operación de monoceldas y paneles.

En el Instituto de Automática Industrial (IAI) se realizan trabajos de diseño, construcción, caracterización, modelado y automatización de dos tipos de pilas de combustible de electrolito polimérico (Polymer Electrolyte, PEFC). Las pilas de membrana polimérica de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane, PEMFC) que utilizan hidrógeno ( $H_2$ ) como combustible y las pilas de metanol directo (Direct Methanol, DMFC) en las que se emplea una disolución metanol/agua de concentración 1–2 molar (M) como

combustible anódico. En ambos sistemas el oxígeno  $(O_2)$  actúa como oxidante en el cátodo. En la Figura 1 se presenta el esquema de funcionamiento de una PEMFC.



Figura 1. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de membrana polímérica H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

En el ánodo tiene lugar la oxidación del  $H_2$  y en el cátodo la reducción del  $O_2$ , los electrones circulan por el circuito externo desde el ánodo hacia el cátodo y la conducción protónica se realiza a través del electrolito polimérico. Las reacciones que tienen lugar en esta pila de combustible son las siguientes:

Anodo: 
$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
  
Cátodo:  $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$   
Pila:  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ 

En la DMFC las reacciones químicas son las que se presentan a continuación:

Ánodo: 
$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$$
  
Cátodo:  $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$   
Pila:  $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ 

#### **DESARROLLO**

En esta etapa inicial se diseñó la instalación de gases para el funcionamiento de las pilas de combustible, puesta en servicio en el mes de julio.

Los trabajos en FC han estado orientados a monoceldas de PEMFC y DMFC y se destacan a continuación:

- Diseño, construcción y caracterización de una pila de combustible de difusión.
- Diseño, construcción y evaluación de placas colectoras metálicas y de grafito con diferentes sistemas de canalización para la conducción de líquidos y gases.

#### Diseño de instalación de gases

La instalación de gases diseñada consta de control de presión, control de caudal, control de humedad y otros elementos como válvulas antirretorno, tubo de mezcla de gases  $(N_2/O_2)$ , llave de corte y contrarregulador.

El esquema de la instalación de gases ( $H_2$ ,  $O_2$  y  $N_2$ ) se presenta en la Figura 2.



Figura 2. Esquema de la instalación de gases

El control de presión está constituido por un panel de descompresión para  $H_2/O_2/N_2$ , flexibles para los gases relacionados, soportes de botella, tubería de acero inoxidable, reguladores de línea y electroválvulas.

El control de caudal consta de dos medidores/controladores de caudal másico por efecto térmico para  $O_2$  y  $N_2$  y un tercer medidor/controlador de caudal másico específico para  $H_2$ .

La humedad de los gases es controlada por dos depósitos de acero inoxidable de 3L de capacidad.

#### Diseño, construcción y caracterización de una FC de difusión

En los últimos años la introducción de las MEAs [3, 4] han constituido un aporte importante para mejorar la eficiencia de las pilas de combustible. La construcción de las mismas incluye la elaboración de tintas, deposición de estas sobre papel de grafito, tratamiento de la membrana polimérica y prensado de los electrodos sobre las caras de la membrana a temperaturas próximas a  $130^{0}$  C durante algunos minutos, la elaboración completa de la MEA requiere un tiempo considerable. Este proceso resulta complejo y costoso desde el punto de vista industrial.

En el Instituto se ha diseñado y construido en una pila de combustible de  $H_2/O_2$  que no requiere para su funcionamiento la MEA convencional.

Para lograr la estanqueidad requerida para el funcionamiento de la pila se realizo un estudio con seis sistemas de pruebas que fueron recubiertos con diferentes sellantes, en la Figura 3 se muestra uno de los sistemas empleados.



Figura 3. Sistema de prueba de estanqueidad provisto de enchufe rápido

Estos sistemas fueron sometidos a presiones de aire entre 1 y 5 bar sobre la presión atmosférica y sumergidos en agua para detectar la posible presencia de fugas. Los sistemas que lograron superar esta prueba sin fugas fueron sometidos posteriormente al mismo tratamiento pero utilizando como gas hidrógeno. De esta manera se logró establecer la composición de sellante adecuada para garantizar hermeticidad de la pila.

En la pila de difusión fueron depositados 0.86 mg Pt/cm<sup>2</sup> en el cátodo y 0.89 mgPt/cm<sup>2</sup> en el ánodo mediante tinta esparcida uniformemente. Posteriormente el sistema fue provisto de contactos metálicos, sometidos a presión y sellado. La pila en cuestión se presenta en la Figura 4.



Figura 4. Pila de difusión diseñada y construida en el IAI.

Esta pila ha sido caracterizada, la curva de polarización obtenida con temperatura de humidificación de los gases de  $80^{\circ}$  C, temperatura de funcionamiento de la pila  $29^{\circ}$  C, caudal anódico 4 ml/min, caudal catódico 2 ml/min, y presiones en ambos electrodos de 1 bar se presenta en la Figura 5.

La curva de polarización presenta el comportamiento característico para estos sistemas. La zona de la izquierda se caracteriza por la disminución suave del potencial a valores elevados de resistencia externa, esta zona está determinada por los procesos de transferencia de carga. La región central muestra la estabilización de la tensión y finalmente, en la región extrema derecho, donde los procesos de transporte de masa son importantes, se observa un descenso abrupto del potencial.

La Figura 6 representa la variación de la potencia (W/cm<sup>2</sup>) con la densidad de corriente.

El máximo de densidad de potencia corresponde a la zona de estabilización de la tensión. Esta región está influenciada por la resistencia interna de la pila [5]. Los valores de potencia obtenidos indican que la impedancia en el sistema es elevada. Este sistema es objeto de estudio y optimización.





Figura 5. Curva de polarización. Pila de difusión  $H_2/O_2$ 





Figura 6. Curva de potencia-densidad de corriente. Pila de difusión

#### Diseño, construcción y evaluación de placas colectoras y sistemas de canalización

En general para la construcción de placas colectoras y placas bipolares se utilizan como materiales grafito o acero inoxidable [6, 7]. El grafito es ligero, buen conductor y resistente a la corrosión que puede tener lugar en las condiciones de funcionamiento de las pilas, como desventaja se destaca la dificultad para el mecanizado del mismo. El acero inoxidable conduce muy bien la corriente eléctrica, es impermeable y se mecaniza fácilmente; su elevado peso y posibilidad de corrosión constituyen las desventajas de este material. También es utilizado el titanio para estos fines.

Además de los materiales utilizados en las placas colectoras, la estructura de los campos de flujo es muy importante para el funcionamiento de la pila [5].

Con el objetivo de construir sistemas de prueba para MEAs elaboradas en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), han sido diseñadas y mecanizadas diferentes estructuras de placas colectoras utilizando como materiales grafito y acero inoxidable.

En las Figuras, que se presentan a continuación, se muestran algunos de los sistemas sometidos a ensayo.



Figura 7. Diseño de placa colectora circular con campo de flujo concéntrico



Figura 8. Fotografía de placa colectora circular de grafito con campo de flujo concéntrico



Figura 9. Diseño de placa colectora con campo de flujo en canales



Figura 10. Fotografía de placa difusora de grafito acanalada y placas colectoras metálicas

Las determinaciones iniciales en DMFC han sido realizadas en una cámara termostatada que garantiza la temperatura deseada en la pila, el combustible y el oxidante. El sistema en cuestión se presenta en la Figura 11.



Figura 11. Sistema de medida para DMFC



Figura 12. Diseño de placa colectora con campo de flujo de puntos cuadrados



Figura 13. Fotografía de placa colectora metálica con campo de flujo de puntos cuadrados



Figura 14. Diseño de placa colectora con campo de flujo de canales



Figura 15. Fotografía de placa colectora con campo de flujo de canales

### CONCLUSIONES

Destaca en el trabajo realizado el diseño y construcción de una pila de difusión  $H_2/O_2$  que no utiliza MEA para su funcionamiento. Este sistema, en fase de optimización, puede resultar atractivo desde el punto de vista tecnológico debido a la sencillez de su construcción.

El desarrollo y construcción de placas bipolares de diversos materiales, con diferentes geometrías de flujo ha permitido disponer de material necesario para el diseño y construcción de sistemas de medida en PEMFC y DMFC.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- 1. Journal of Power Source 102 (2001) 242
- 2. Journal of Power Source 102 (2001) 253
- 3. Fuel System Explained / James Larmine/Andrew Dicks. 2000
- 4. Fuel Cell Handbook (Fifth Edition) / EG& G Services Parsons, INC. 2000
- 5. Fuel Cell 1 (2001) 5
- 6. Journal of Power Source 72 (1998) 20
- 7. Journal of Power Source 86 (2000) 237

### Workshop de red de pilas de combustible del CSIC

Jaca,12 y13 de Septiembre 2002

Área 1: Automatización, Fluido dinámica y Sensorización de pilas de combustible.

## Sensores de fibra óptica para hidrógeno.

Javier Gutiérrez Monreal. Instituto de Física Aplicada



	¿Por qué fibra óptica?	2
	Los sistemas de supervisión son indispensables para garantizar la seguridad durante la fase de operación de un deposito de desechos nucleares.	
•	Los sensores de fibra óptica ofrecen ventajas únicas por: ◆ Tamaño pequeño	
	<ul> <li>Posibilidad de medidas remotas</li> </ul>	
	<ul> <li>Medidas distribuidas a lo largo de una fibra</li> </ul>	
	<ul> <li>Eliminación de señales eléctricas en zonas potenciales de riesgo de explosión</li> </ul>	
	<ul> <li>Posible inmunidad a corrosión</li> </ul>	
	<ul> <li>Inmunidad a campos electromagméticos</li> </ul>	
	<ul> <li>Posible larga duración</li> </ul>	
	Sensores a desarrollar:	
	<ul> <li>Temperatura distribuida (ID-FOS)</li> </ul>	
	<ul> <li>Dositometría distribuida (SCK-CEN)</li> </ul>	
	<ul> <li>Hidrógeno (IFA-CSIC)</li> </ul>	
iff .	Sensores de fibra óntica para hidrógeno Jaca 2002	



Sensor de Hidrógeno	4
<ul> <li>Selección del prototipo de sensor</li> <li>Estudio del estado del arte de los sensores de H<sub>2</sub> de fibra óptica</li> <li>Evaluación de los sensores existentes, basándose en el escenario de operación y los criterios de evaluación</li> <li>Selección de los prototipos abordables</li> <li>Propuestas de mejoras aplicables</li> <li>Selección del sensor y sistema de interrogación</li> </ul>	
Sensores de fibra óptica para hidrógeno. Jaca, 2002	















































- M. Butler J. Electrochem. Soc vol 138 nº9 1991
- M. Butler Sensors and Actuators B 22 (1994)
- S. Sekimoto Sensors and Actuators B 66 (2000)
- B. Sutapun Sensors and Actuators B 60 (1999)
- A. Chtanov Sensors and Actuators B- (2001)
- A. Mendalis Sensors and Actuators B- (1998)
- P. Tobiska Sensors and Actuators B 74 (2001)

Sensores de fibra óptica para hidrógeno. Jaca, 2002

27








































# FLUIDO DINÁMICA DE PILAS DE COMBUSTIBLE. LITEC

La gestión de agua es un factor crítico para el funcionamiento óptimo de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones.

Por un lado, el electrolito polimérico requiere una hidratación suficiente para mostrar una alta conductividad iónica. En este sentido, durante el funcionamiento de una Pila de Combustible, las moléculas de agua migran hacia los electrodos, debido a dragado electro-osmótico, haciendo que el contenido de agua en la membrana no disminuya.

Por otro lado, debido a la reducción del oxígeno en el cátodo, se genera agua en el interface membrana/cátodo. Si este agua no se extrae con suficiente velocidad, se origina un encharcamiento del cátodo y como consecuencia se produce una obstrucción del transporte de oxígeno hacia el catalizador. Además, mientras trabaja la Pila de Combustible, y especialmente a altas densidades de corriente, el vapor de agua generado en la reacción electro-química que tiene lugar en el cátodo, comienza a condensarse, apareciendo de esta forma un fenómeno de transporte bi-fásico. Este proceso de transporte se vuelve significativamente más complejo debido al flujo solapado de agua líquida y reactantes gaseosos en el medio poroso.



Para comprender mejor estos los procesos que tienen lugar en el cátodo de una pila de Combustible, se hace necesaria la elaboración de un modelo matemático que incluya el transporte de agua líquida por acción capilar, interacción dinámica entre las zonas mono y bifásicas vía condensación / evaporación, así como los efectos de las distribuciones de fase sobre el transporte de gas. De entre toda la bibliografía consultada y como base a la elaboración de tal modelo, nos parece interesante tomar como referencia un modelo bi-dimensional desarrollado por Gurau y otros (Referencia).

Este modelo bi-dimensional, trata la fluido dinámica de una pila de combustible como una célula completa, sin aplicar condiciones de contorno sobre las capas que constituyen la pila, sino cambios en los parámetros de las ecuaciones. Para ello se establecen tres dominios de integración: I: Hidrógeno húmedo. II: Agua Líquida. III: Aire húmedo.



El desarrollo del modelo se basa en las siguientes aproximaciones:

Aproximaciones:

- Mezcla de gases perfectos.
- Volumen ocupado por el agua líquida en los canales, procedente de los difusores; despreciable.
- Flujo laminar.
- Flujo mezcla incompresible.
- Estado estacionario.
- Difusores, substratos y membrana son medios porosos isótropos.
- Dilatación /Contracción del medio poroso despreciable.
- Substrato infinitamente delgado (Solución de las ecuaciones de transporte).
- Dispersión del fluido en los medios porosos, despreciable.
- Calor generado bajo condiciones reversibles despreciable.

Sólo la primera nos parece poco realista. Habría que mejorar el modelo en este aspecto.

#### 1-.MODELO MATEMÁTICO.

#### 1.1-.CANALES DE GAS.

La fluido-mecánica en los canales de gas viene descrita por las ecuaciones de Navier-Stokes, y de continuidad. Las cuales en su forma adimensional son:

ECUACIÓN DE CONTINUIDAD.

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{y}} = 0$$

#### ECUACIONES PARA LOS MOMENTOS (NAVIER-STOKES):

$$\mathbf{u} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{v} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{y}} = -\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{x}} + \frac{1}{\mathrm{Re}} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \mathbf{y}^2} \right]$$

$$\mathbf{u} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{v} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{y}} = -\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{x}} + \frac{1}{\mathrm{Re}} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial \mathbf{y}^2} \right]$$

ECUACIÓN PARA LA ENERGÍA.

$$\mathbf{u} \ \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{v} \ \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}} = \frac{1}{\operatorname{RePr}} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}^2} \right]$$

CONCENTRACIÓN DE ESPECIES.

$$\mathbf{u} \quad \frac{\partial \mathbf{X}_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{v} \quad \frac{\partial \mathbf{X}_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{y}} = \frac{1}{\mathbf{ReS}_{\mathbf{ck}}} \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{X}_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{X}_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{y}^2} \end{array} \right]$$

 $1 - \frac{\rho_k}{\rho}$ Siendo el Coefte de Difusión del componente k-ésimo. Dk = ∑m≠k

Donde X<sub>k</sub> es la fracción molar del componente k y c la concentración molar.

Se daría la Presión P a la entrada y salida del canal, o bien u y v a la entrada y du/dn=dv/dn=0 en la salida.

Cm

La tasa mínima de flujo molar de reactantes necesaria en los canales para que haya reacción es:

 $t_{min} = iA/nF$ 

Donde:

I: Densidad de corriente  $(A/cm^2)$ A: Área total del electrodo  $(m^2)$ N: Número de electrones por molécula reactante (2 para H<sub>2</sub> y 4 para el O<sub>2</sub>).

Generalmente es necesaria una t mayor que t<sub>min</sub> , para distribuir apropiadamente el agua. FLUENT, PHOENIX y otros códigos comerciales resuelven esta clase de ecuaciones.

1.2-. DIFUSORES.

Teniendo en cuenta la naturaleza porosa de los difusores, pueden obtenerse formas particulares de las ecuaciones de transporte para los difusores de gas. Esto es posible si se usan variables macroscópicas y un promedio espacial de términos en dichas ecuaciones.

ECUACIÓN DE CONTINUIDAD.

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} = 0$$

#### ECUACIONES PARA LOS MOMENTOS (LEY DE DARCY).

$$q_{x} \frac{\partial q_{x}}{\partial x} + q_{y} \frac{\partial q_{x}}{\partial y} = -e^{2} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{R}{Re} \left[ \frac{\partial^{2} q_{x}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} q_{x}}{\partial y^{2}} \right] - \frac{e^{2} \mu q_{x} D}{?\rho_{i} U_{i}}$$

$$q_{x} \frac{\partial q_{y}}{\partial x} + q_{y} \frac{\partial q_{y}}{\partial y} = -e^{2} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{R}{Re} \left[ \frac{\partial^{2} q_{y}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} q_{y}}{\partial y^{2}} \right] - \frac{e^{2} \mu q_{y} D}{?\rho_{i} U_{i}}$$

$$Con R = 2.25 (1 - e)^{2} / e^{2}$$

q (m/s): Descarga específica del medio poroso

FUERZA DE DRAGADO PROMEDIO ejercida por el fluido sobre la superficie sólida por unidad de volumen del medio poroso

Los términos de estrés viscoso promedio pueden despreciarse si el campo de velocidades varía lentamente en el espacio, así como la advección (medio poroso), quedando la Ley de Darcy; pero deben de tenerse en cuenta en caso contrario (capas cercanas al contorno canal-difusor). Este modelo resuelve ambas situaciones con las mismas ecuaciones, evitando así condiciones de contorno para empalmar soluciones.

ECUACIÓN PARA LA ENERGÍA. (Difusión y convección local para el fluido, conducción para la matriz sólida)

$$\mathbf{q}_{x} \quad \frac{\partial T}{\partial x} + \mathbf{q}_{y} \quad \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\mathbf{e}}{\operatorname{Re}\operatorname{Pr}} \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial^{2}T}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}T}{\partial y^{2}} \end{array} \right]$$

Donde Pr= cp /keff y keff es una función de las conductividades témicas del grafito y el gas, y de la porosidad.

CONCENTRACIÓN DE ESPECIES. (Difusión y convección local)

$$?_{x} \frac{\partial X_{k}}{\partial x} + ?_{y} \frac{\partial X_{k}}{\partial y} = \frac{e^{2}}{\operatorname{ReS}_{ck}} \left[ \frac{\partial^{2} X_{k}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} X_{k}}{\partial y^{2}} \right]$$

Siendo el Coefte de Difusión Efectivo del componente K-ésimo. 
$$D_{eff,k} = \begin{bmatrix} \frac{3 e \cdot 1}{2 e} & D_k e > 1/3 \\ 0 & e = 1/3 \end{bmatrix}$$

#### 1.3-. MEMBRANAS.

ECUACIONES PARA LOS MOMENTOS (del agua ).

$$q_{x} \frac{\partial q_{x}}{\partial x} + q_{y} \frac{\partial q_{x}}{\partial y} = -e^{2} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{R}{Re} \left[ \frac{\partial^{2} q_{x}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} q_{x}}{\partial y^{2}} \right] - \frac{e^{2} \mu q_{x} D}{?\rho_{i} U_{i}} + \frac{e \kappa_{F} z_{f} c_{f} F \partial F}{\kappa_{p} \rho U_{i}^{2} L \partial x}$$

$$\mathbf{q}_{x} \quad \frac{\partial \mathbf{q}_{y}}{\partial x} + \mathbf{q}_{y} \quad \frac{\partial \mathbf{q}_{y}}{\partial y} = -\mathbf{e}^{2} \quad \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial x} + \frac{\mathbf{R} \ \mathbf{e}}{\mathbf{R} \mathbf{e}} \left[ \frac{\partial^{2} \ \mathbf{q}_{y}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} \ \mathbf{q}_{y}}{\partial y^{2}} \right] - \frac{\mathbf{e} \mu \ \mathbf{q}_{y} \mathbf{D}}{\mathbf{P}_{i} \ \mathbf{U}_{i}} + \frac{\mathbf{e} \ \kappa_{F} \ z_{f} c_{f} F \ \partial F}{\kappa_{p} \rho \ \mathbf{U}_{i}^{2} \mathbf{L} \ \partial y}$$

Donde:

- $\kappa_{F}$ : Permeabilidad electrocinética.
- $\kappa_p$ : Permeabilidad Hidraulica.
- z<sub>f</sub> : Número de carga de los iones sulfónicos fijados a la cadena de polímero.
- $c_f$ : Concentración de los iones sulfónicos (mol/m<sup>3</sup>).
- F : Número de Faraday (96,487).
- F: Potencial en la membrana

ECUACIÓN PARA LA ENERGÍA.

$$q_{x} \frac{\partial T}{\partial x} + q_{y} \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{e}{Re Pr} \left[ \frac{\partial^{2}T}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}T}{\partial y^{2}} \right] + \begin{vmatrix} i^{2} L \\ \delta_{m} \rho_{i} U_{i} c_{p} T_{i} \end{vmatrix}$$
JOULE

CONCENTRACIÓN DE ESPECIES. (Transporte de protones Hidratados ).

$$q_{x} \frac{\partial X_{H+}}{\partial x} + q_{y} \frac{\partial X_{H+}}{\partial y} = \frac{e^{2}}{ReS_{cH}} \left[ \frac{\partial^{2} X_{H+}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} X_{H+}}{\partial y^{2}} \right] + e_{m} Z_{H+} X_{H+} D_{eff,H^{*}+} \quad F_{RTU_{i}L} \left[ \frac{\partial^{2} F}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} F}{\partial y^{2}} \right]$$

TÉRMINO DE MIGRACIÓN

POTENCIAL EN LA MEMBRANA.

 $\frac{\partial}{\partial x} \left[ \begin{array}{c} \delta_m \ \frac{\partial F}{\partial x} \end{array} \right] \ + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \begin{array}{c} \delta_m \ \frac{\partial F}{\partial y} \end{array} \right] \ = 0$ 

#### 1.4-. CAPAS DE CATALIZADORES.

Se aplican las mismas ecuaciones de transporte de especies químicas que en el difusor, con los siguientes términos fuente

Donde  $j_a$ ,  $j_c$  son las densidades de corriente en al ánodo y en el cátodo respectivamente, y vienen determinadas por las expresiones.

$$\begin{split} \dot{j}_{a} &= a\dot{j}_{0}^{ref} \quad \left[ \begin{array}{c} \frac{X_{H2}}{X_{H2ref}} \end{array} \right]^{1/2} \quad \left[ \begin{array}{c} E^{\left(\alpha\alpha F/RT\right)\eta} - \frac{1}{E^{\left(\alpha cF/RT\right)\eta}} \end{array} \right] \\ \dot{j}_{c} &= a\dot{j}_{0}^{ref} \quad \left[ \begin{array}{c} \frac{X_{O2}}{X_{O2ref}} \end{array} \right]^{1/2} \quad \left[ \begin{array}{c} E^{\left(\alpha\alpha F/RT\right)\eta} - \frac{1}{E^{\left(\alpha cF/RT\right)\eta}} \end{array} \right] \\ \end{array} \right] \\ \end{split}$$

Donde ajOref es la densidad de corriente de intercambio de referencia ( del catalizador ) multiplicada por su área (A/m3). Es experimental.

 $\eta$  es el sobre-potencial de activación, también experimental. Nguyen y White, dan la siguiente dependencia para ella.

$$\eta(z) = \frac{R (273 + Ts)}{0.5 F} Ln \frac{I(z)}{I^0 P_{02}(z)}$$

Donde  $\int_{0}^{0}$  es la corriente de intercambio a 1 atm de oxígeno, y  $P_{02}(z)$  es la presión parcial de oxígeno en la corriente del cátodo ( dependte del punto). Ts: Temperatura de la fase sólida de la pila.

#### ECUACIÓN PARA LA ENERGÍA.

\_

$$\mathbf{q}_{\mathbf{x}} \quad \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{q}_{\mathbf{y}} \quad \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}} = \frac{\mathbf{e}_{\mathbf{m}} \, \mathbf{e}_{\mathbf{c}}}{\mathbf{Re} \, \mathbf{Pr}} \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}^2} \end{array} \right] \quad + \frac{i \, \eta \mathbf{D}}{\rho_i \, \mathbf{U}_i \, \mathbf{c}_{\mathbf{p}} \, \mathbf{T}_i \, \mathbf{D}_{\mathbf{cl}}}$$

Donde  $e_m$  es la porosidad de la membrana, y  $e_c$  es la fracción de volumen de membrana en la capa del catalizador.

#### POTENCIAL EN LA MEMBRANA.

Las corrientes  $i_{\boldsymbol{x}}$  ,  $i_{\boldsymbol{y}}$  dentro del substrato pueden obtenerse de la Ley de Ohm.

#### ECUACIONES COMPLEMENTARIAS.

ECUACIÓN DE LOS GASES PERFECTOS. 
$$\frac{P}{\rho} = RT$$

## CONDUCTIVIDAD IÓNICA

 $\sigma_m^{Ref} = 0.005139 \ \lambda - 0.00326$ 

 $\sigma_{m}(T) = \sigma_{m}^{\text{Ref}} E^{1.268(1-T0/T)/T0}$ 

Donde  $\lambda$  es el contenido de agua en la membrana y depende de la actividad del vapor de agua en la superficie DIFUSOR – SUBSTRATO ( en el cátodo ). Gurau y otros dan una correlacón empírica para esta dependencia.

DEPENDENCIA DEL COEFTE DE DIFUSIÓN CON LA TEMPERATURA.

$$pD_{A;B} = a \left[ \frac{T}{VT_{crA} T_{crB}} \right]^{b} (p_{crA}p_{crB})^{1/3} (T_{crA} T_{crB})^{5/12} \left[ \frac{1}{M_{A}} + \frac{1}{M_{B}} \right]^{1/2}$$

POTENCIAL TERMODINÁMICO EN CIRCUITO ABIERTO.

$$E = 1.23 - 0.9 \ 10^{-3} \ (T - 298) + 2.3 \ \frac{RT}{4F} \ Log \ (P_{h2}^2 P_{O2})$$

E disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, experimentalmente ocurre al revés debido a un mayor cambio en la densidad de corriente para la reducción del oxígeno a altas temperaturas.

E = 0.0025 T + 0.2329

#### 2-.CONDICIONES DE CONTORNO.

ENTRADA CANALES. Condiciones sobre las velocidades, presión, temperatura y concentración.

CANAL - PLACA. Condiciones sobre la velocidad y la temperatura.

CANAL – DIFUSOR.

$$\frac{\partial \mathbf{q}_{x}}{\partial x} = \frac{\partial \mathbf{q}_{y}}{\partial x} = 0 \text{ (H}_{2}\text{O líquida )}$$

MEMBRANA. Contornos superior e inferior. (DOMINIO II)

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} = \frac{\partial q_y}{\partial y} = 0 (H_2 O \text{ líquida})$$

 $\frac{\partial F}{\partial N} = 0$ , Siendo N la normal a las superficies superior e inferior. No hay corriente a través de ellas

 $\frac{\partial F}{\partial y} = 0$ , No hay corriente a través de los difusores.

#### RÉGIMEN BI-FÁSICO.

Cuando la densidad de corriente aumenta, el agua generada en el cátodo, gradualmente se va condensando, desarrollándose un flujo bi-fásico. L a frontera entre el régimen mono y bifásico puede identificarse por una densidad de corriente umbral.

Para obtener una estimación analítica de dicha densidad de corriente umbral, se considera un proceso de transporte de agua uni-dimensional a lo largo del eje y.



Suponiendo que el transporte de agua neto a través de la membrana hacia el cátodo está cuantificado un coeficiente de transporte neto de agua,  $\alpha$ , la velocidad de generación en el interface membrana-cátodo puede ser expresada, de acuerdo con la Ley de Faraday, como:

$$j^{H2O}$$
  $y = H$  =  $\frac{-M^{H2O}(1+2\alpha)I}{2F}$ 

Si no hay formación de agua líquida, el mecanismo de transporte a través del cátodo es la difusión ( Convección despreciable debido a la pequeña permeabilidad ).

El flujo de vapor de agua a través del cátodo puede calcularse de la forma:



Cuando la densidad de vapor de agua en la superficie membrana/cátodo alcanza un valor saturado correspondiente a la temperatura de operación, comienza a condensarse agua, marcando el final del régimen monofásico. Así la densidad de corriente umbral tiene la forma:

$$I_{cr} = -\frac{2F \rho^{H_{20}}_{g,sat} (1 - R H_{in})}{M^{H_{20}} (i + 2 \alpha)} \left[ -\frac{L}{H_{gc} u_{in}} + \frac{1}{h_m} + \frac{Hgc}{D^{H_{20}}_{g} \epsilon} \right]^{-1}$$

La densidad de corriente umbral depende de :

Resistencia a la difusión del vapor de agua. Resistencia a la transferencia de masa en la superficie cátodo membrana. Habilidad del aire en el canal para extraer el vapor de agua.

Esto se reduce cuando se incrementa la humedad del gas a la entrada, longitud del canal y grosor del cátodo poroso y al disminuir la velocidad de entrada, la temperatura de operación y anchura del canal.

Un electrodo de difusión de gas tiene una geometría extremadamente compleja. Además la distribución de agua y la tensión superficial efectiva del interface gas-líquido dentro de la matriz sólida depende de la naturaleza hidrófila o hidrófoba del electrodo. Por ello es necesario realizar una serie de aproximaciones. Estas son:

Aproximaciones.

1-. El electrodo de difusión de gas es isótropo, homogéneo, caracterizado por una permeabilidad y porosidad efectiva.

2-. El substrato catalizador tiene grosor nulo.

- 3-. La temperatura de operación de la pila es constante.
- 4-. La fase gaseosa es una mezcla ideal.

CONSERVACIÓN DE ESPECIES. Aplicable tanto a O<sub>2</sub> como a H<sub>2</sub>O

 $\frac{\partial (\epsilon \rho C)}{\partial t} + \nabla (\epsilon \gamma_c \rho \mathbf{u} C) = \nabla (\epsilon \rho D \nabla C) + \nabla \{\epsilon [\rho_L s D_L \nabla C_L + \rho_G (1-s) D_G \nabla CG - \rho D \nabla C)] \} - \nabla [(C_L - C_G)j_L]$ 

PARÁMETROS DE MEZCLA.

 $\begin{array}{ll} \text{DENSIDAD.} & \rho = \rho_L \ s \ + \rho_G \ (1-s) \\ \text{CONCENTRACIÓN.} & \rho \ C = \rho_L \ s \ C_L \ + \rho_G \ C_G \ (1-s) \\ \text{VELOCIDAD.} & \rho \ \textbf{u} = \rho_L \ \textbf{u}_L \ + \rho_G \ \textbf{u}_G \\ \text{DENSIDAD CINÉTICA.} & \rho_k = \rho_L \ \lambda_L(s) \ + \rho_G \ \lambda_G(s) \\ \text{VISCOSIDAD.} \end{array}$ 

$$\mu = \frac{\rho_L s + \rho_G (1-s)}{(k_{rl} / v_l) + (k_{rg} / v_g)}$$

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN  $\rho D = \rho_L s DL + \rho_G (1-s)DG$ FACTOR CORRECCIÓN ADVEC.

$$\gamma c = \frac{\rho (\lambda_L C_L + \lambda_G C_G)}{\rho_L s C_L + \rho_G C_G (1-s)}$$

MOVILIDADES RELATIVAS.

$$\begin{split} \lambda_L(s) &= (k_{\rm rl}/\,\nu_l) \, \left\{ (k_{\rm rl}/\,\nu_l) + (k_{\rm rg}\,/\nu_g) \, \right\} \\ \lambda_G(s) &= 1\text{-} \, \lambda_L(s) \end{split}$$

$$\mathbf{j}_{\mathrm{L}} = \underline{\lambda_{\mathrm{L}} \lambda_{\mathrm{G}} k} \{ \nabla (\mathrm{pc}) + (\rho_{\mathrm{L}} - \rho_{\mathrm{G}}) \mathbf{g} \}$$



Velocidades individuales de cada fase:

$$\epsilon \rho_L \mathbf{u}_L = \mathbf{j}_L + \lambda_L \epsilon \rho \mathbf{u}$$
$$\epsilon \rho_G \mathbf{u}_G = -\mathbf{j}_L + \lambda_G \epsilon \rho \mathbf{u}$$

### RELACIONES CONSTITUTIVAS.

El electrodo de difusión de gas se trata como un medio poroso homogéneo con permeabilidades relativas para las fases gaseosa y líquida:

$$k_{rl} = s^3$$

 $k_{rg} = (1-s)^3$ 

Similarmente la presión capilar entre fases se expresa como:

$$p_{c} = \sigma \cos \theta_{c} (\varepsilon/k)^{1/2} [a (1-s) + b (1-s)^{2} + c (1-s)^{3}]$$

Donde:

#### CONDICIONES DE EQUILIBRIO.

La condensación del H2O aparece cuando la presión de vapor del H2O alcanza su valor de saturación a la temperatura de operación. Se supone equilibrio termodinámico en la zona bifásica.

$$\begin{array}{c} C^{H2O} \\ = \end{array} \begin{array}{c} M^{H2O} \\ Pv(T) \\ \hline R\rho_G T \end{array}$$

$$s = \frac{\rho_{G} \ (C^{H2O} - C^{H2O}_{g,SAT})}{\rho_{L} \ (C^{H2O}_{l,SAT} - C^{H2O}) + \rho_{G} \ (C^{H2O} - C^{H2O}_{g,SAT})}$$

Para el Oxígeno: (Suponiendo O2 insoluble en H2O)

$$\begin{split} C^{O2}_{\ \ g,SAT} &= \{ \ 1 + (\rho_G \ s \ / \ \rho_L \ (1 \text{-} s) \ ] \ C^{O2} \\ C^{O2}_{\ \ l,SAT} &= 0 \end{split}$$

## ECUACIONES DE NAVIER-STOKES en 2-D.

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \, \mathbf{\tilde{N}} \, \mathbf{V} = - \, \mathbf{\tilde{N}} \, \mathbf{P} + \mathbf{D} \, \mathbf{\tilde{N}}^2 \, \mathbf{V}$$

En fluido-dinámica computacional, los métodos numéricos más usados son: diferencias finitas, elementos y volúmenes finitos. Estos métodos permiten analizar y resolver ecuaciones diferenciales, definidas en un dominio continuo mediante la discretización de las variables, tanto espaciales como temporales. Ello permite el desarrollo de algoritmos, que son fácilmente simulables mediante ordenador.

En el Litec hemos empezado a desarrollar las ecuaciones de Navier-Stokes en 2-D con métodos de diferencias finitas y algoritmos programados en Matemática. Entre los métodos usados se encuentran:

Métodos explícitos:

Método Explícito de Primer Orden. Método de Runge-kutta de 4 pasos. Método Leapfrog. Método explícito de cuasi-2º Orden.

Métodos Implícitos:

Método Implícito de Dirección Alternante. ADI. Método de Proyección. (Implica resolver la ecuación de Poisson para la presión) Métodos Espectrales:

Método de Análisis de Fourier. Método de Análisis de Fourier y reducción cíclica.

CASO EJEMPLO. Método Implícito de Dirección Alternante.

La idea de este método es la de dividir el intervalo temporal, dt, en n sub-pasos de tamaño dt/n, siendo n la dimensión. En cada uno de estos sub-pasos, se tratan implícitamente las ecuaciones, sólo para una dirección. Con esto, se consigue tener un sistema tridiagonal a resolver en cada paso temporal.

Algoritmo.



Este caso se ha resuelto para la siguiente geometría sencilla.



Los resultados obtenidos, en una simulación con Matemática:

# PASO 500.

U Velocidad según el eje X



V. Velocidad según el eje Y.







# ESTUDIO Y SIMULACIÓN DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATOS FUNDIDOS (PCCF) Y SU INTEGRACIÓN EN UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA

### Francisco Melo Fans

## Instituto de Tecnologías Químicas (ITQ), CSIC-Universidad de Valencia, Avda de los Naranjos s/n, 46022 Valencia

Las PCCF utilizan como electrolito una mezcla eutéctica de carbonatos de Li y K fundidos a la temperatura de operación (650°C), en un intervalo de presiones de 1-10 atm, retenida en los poros de una matriz de LiAlO<sub>2</sub>.

La matriz no solo conduce los iones carbonato desde el cátodo al ánodo, si no que separa también las corrientes de los gases de combustible y de oxidante.

El ánodo es de Ni, y se aditiva con Cr, en una proporción del 2-10% en peso para prevenir el sinterizado del ánodo.

El cátodo está formado por oxidación "in situ" y posterior litiación de níquel sinterizado. La litiación del NiO conduce a una forma no estequiométrica que aumenta la conductividad electródica en varios órdenes de magnitud.

El ion carbonato, a través de la matriz electrolítica, produce la conducción de la corriente iónica desde el cátodo al ánodo. Las semi-reacciones que se producen en las pilas de carbonatos fundidos son las siguientes:

- Oxidación en el ánodo del H<sub>2</sub> de la corriente de combustible constituida por mayoritariamente por: H2 y CO.

- Reducción del O<sub>2</sub> en el cátodo de la corriente de oxidante constituida por CO<sub>2</sub> y aire.

El  $CO_2$  de la corriente anódica mediante combustión total de la corriente o por separación, es transferido al cátodo donde será consumido.

Los gases agotados son utilizados en distintos sistemas de cogeneración, en función de las características de las corrientes.

La reacción electroquímica que tiene lugar es compleja y tiene lugar por el contacto de tres fases: gaseosa-líquido-sólido: Gases reaccionantes, electrolito y electrodo (ánodo-cátodo).

Se acepta generalmente que los reactantes gaseosos se disuelven en el dectrolito en la interfase gaselectrolito, posteriormente los gases disueltos se difunden a través del electrolito hacia la interfase electrolito-electrodo, donde tiene lugar la reacción, en los centros activos.

Se produce un transporte de los electrones generados en la zona de reacción anódica a la zona catódica, y el transporte de los iones carbonatos formados en la zona de reacción catódica a la zona anódica a través del electrolito. Los productos de reacción siguen el camino inverso de los gases reaccionantes.

Con el fin de simular el comportamiento de una celda de carbonatos fundidos, se han estudiado los distintos modelos existentes en bibliografía Estos modelos relacionan la densidad de corriente producida con las pérdidas de polarización de la celda.

Se desestimaron los modelo Macroscópicos de: doble capa no acoplada, doble capa acoplada, de interfase distribuida que no tienen en cuenta las premisas de los modelos microscópicos.:

Dentro de los modelos microscópicos, cabe destacar:

El modelo de poro simple, que considera la estructura porosa de los electrodos está constituido por poros cilíndricos de radio Rp, cubierta totalmente por el electrolito, limitando la entrada de los reactivos a la zona de reacción. Este modelo predice bajas densidades de corriente respecto a resultados experimentales.

El modelo de película delgada, considera que parte del poro está anegado, y el resto forma una película delgada de longitud L y de espesor  $\delta$ . Con un número bajo de parámetros se consiguen densidades de corriente predichas muy cercanas a las experimentales. ESTE SERÁ EL MODELO QUE CONSIDERAREMOS.

Luego existen variaciones como el de Angulo de contacto finito, que considera que la reacción se produce también en una zona muy pequeña de ángulo de contacto determinado. Pero no ha sido aplicado en carbonatos y tiene un mayor número de parámetros, de la misma manera que el de inserción en micro-macroporo y el modelo homogéneo.

Por último, el modelo de aglomerado seco que considera la estructura porosa constituida por microporos donde está retenido el electrolito formando propiamente el aglomerado, y por macroporos, en los cuales está retenido el gas. Con este modelo se obtienen buenas predicciones de densidad de corriente en la zona anódica, mientras que en la zona catódica, la predicciones son peores. Debido a lo cual, en la zona catódica, se modificó el modelo considerando una película delgada a lo largo del aglomerado, obteniéndose el modelo de aglomerado con película, con lo que se obtienen buenas predicciones de los DC.

Por tanto, los modelos que describen el comportamiento de las celdas son: El modelo de película delgada para ambos electrodos y el modelo de aglomerado seco para el ánodo y de aglomerado con película para el cátodo. Por su mayor simplicidad, aproximación al problema real y menor número de parámetros, se eligió el modelo de película delgada.

Con el fin de realizar la simulación de la PCCF y su posterior integración en la simulación global en planta, se tuvieron en cuenta los siguientes puntos:

Para la valoración del programa se tuvieron en cuenta los resultados experimentales de 7 pilas de laboratorio.

Se realizó un programa de simulación de película delgada, para lo cual se estudio el modelo, considerando los balances de materia y de energía y realizando la posterior resolución numérica.

Se modificó el programa de cálculo original, aplicando un resolución por interpolación disminuyendo considerablemente el tiempo de cálculo sin afectar en gran medida a la precisión de los resultados,

Posteriormente se compararon los resultados experimentales y predichos.

Hemos desarrollado un programa que trata de mejorar los resultados del modelo de película: El modelo de película variable. Para lo cual se planteó el modelo, se realizó su resolución numérica, y la posterior comparación de los resultados predichos, con los resultados experimentales y con el modelo de película. Se estudió con el modelo de película la influencia de las condiciones de operación en el comportamiento de la celda, y de los parámetros intrínsecos que definen el modelo, para valorar los más sensibles, y poder realizar posteriormente, las modificaciones pertinentes y simular el modelo con el tiempo de uso. Se modelizará y estudiarán la variaciones producidas en la

celda con el tiempo de uso. Los principales factores que van a influir son: la migración del electrolito y la sinterización de los electrodos.

Para finalizar, se realizó la integración del programa de película delgada para la simulación de una planta de producción de energía mediante una PCCF de 100kW.

Los resultados experimentales de los que se partieron fueron los siguientes:

3 pilas de TGI, de 10 celdas, y de dimensiones 6.6x6.6 cm<sup>2</sup>, a diferentes Voltajes de trabajo y que difieren ligeramente en el caudal y composición de los gases de entrada. Se obtuvieron resultados de la densidad de corriente promedio

1 pila de ARI, de 50 celdas y de dimensiones 30.5x30.5 cm2, con un voltaje de trabajo de 0.86 V. Se obtuvieron resultados de: densidad de corriente promedio, utilizaciones promedio del gas anódico y catódico, temperaturas de salida del gas anódico y catódico, y temperatura máxima, mínima, y promedio de la celda.

3 pilas de IFC, de 137 celdas. De las cuales 2 tienen dimensiones  $81.22x81.22 \text{ cm}^2$ , con diferentes Voltajes de trabajo y que difieren en el caudal y la temperatura inicial de la celda. Y otra de dimensiones  $86.21x \ 86.21 \text{ cm}^2$  con un Voltaje de trabajo superior, y que difieren en la composición de los gases de entrada. Se obtuvieron resultados similares a la anterior y además en las dos primeras la distribución de temperaturas en la celda, representadas por las isotermas. En la última, se tienen datos de la variación de la densidad de corriente, frente al voltaje de operación, a caudal constante y a utilización constante.

Modelo de película delgada

Se realizó un programa de simulación en FORTRAN77 de una celda, para simular el comportamiento de una PCCF.

El modelo de película delgada es un programa microscópico, y considera que la estructura porosa de los electrodos, están constituidos por poros de forma cilíndrica de radio promedio Rp.

El electrolito moja el electrodo, anegando parte del poro, y formando en el resto de el, una película delgada de espesor Ä y de longitud L. El gas llena el poro, y está en contacto con la película de electrolito. La composición es constante a lo largo del poro, produciéndose el consumo de los reactantes difundidos, en la interfase electrodo-electrolito.

El modelo, por tanto, queda definido por dos parámetros principalmente: EL ESPESOR Y LA LONGITUD DE PELÍCULA.

Consideraciones del modelo:

\*Las celdas son idénticas, y están apiladas en serie en la dirección z, y los reactivos (combustible y oxidante) se introducen perpendiculares entre si.

\*Los canales por donde fluyen los gases son constantes y estrechos y la composición es constante a lo ancho de él.

\*Está la pila térmicamente aislada y se desprecia el calor por radiación.

\* El voltaje es constante en toda la celda.

\* La temperatura local puntual es uniforme en la celda, y están totalmente desarrollados los perfiles de velocidad y temperatura.

\* No se considera la difusividad de los componentes gaseosos en el gas, ni la conductividad eléctrica, y se consideran las difusividades de los componentes gaseosos en el electrolito y la conductividad del electrodo.

El sistema quedará definido por unos balances de MATERIA Y de ENERGÍA.



Se resuelven los balances considerando en método de resolución numérica de INCREMENTOS

## Ejemplo de comparación de resultados experimentales y predichos

Predicción de la pila IFC2					
Presión: 3.4 Atm	Área de la celda: $81.22 \times 81.22 \text{ cm}^2$				
	Número de celdillas: 6 x 6				
Voltaje: 0.612 V	Temperatura inicial celda: 923 K				
Gas anódico	Gas catódico				
Temperatura de entrada: 873 K	Temperatura de entrada: 873 K				
Caudal: 0.1412 mol/s	Caudal: 0.1803 mol/s				
Composición (fracción molar):	Composición (fracción molar):				
H <sub>2</sub> : 0.0768	O <sub>2</sub> : 0.1323				
CO <sub>2</sub> : 0.5650	CO <sub>2</sub> : 0.0719				
H <sub>2</sub> O: 0.3019	H <sub>2</sub> 0: 0.0831				
CO: 0.0563	N <sub>2</sub> : 0.7126				
	Experimental	Predicción	$\epsilon_{R}(*)$		
Densidad de Corriente (mA/cm <sup>2</sup> ):	216.36	229.43	5.69		
Utilización gas anódico (%):	39.3	41.7	5.75		
Utilización gas catódico (%):	57.5	60.4	4.80		
Temperatura salida gas anódico (K):	063	056	0.71		
Temperatura salida gas anouco (K).	903	930	-0.71		
Temperatura sanda gas calouco (K):	940	941	-0.49		
Temperatura Media de la Ceida (K):	925	921	0.52		
Temperatura centro de la celda (K):	939	922	-1.8/		
Temperatura máxima de la celda (K):	1008	988	-2.01		
Temperatura mínima de la celda (K):	877	879	0.20		

## Modelo de espesor de película variable

El programa de película delgada predice bien las curvas polarización -densidad de corriente en la zona anódica, mientras que en la zona cátodica, debido a la existencia de especies intermedias peróxido y superóxido, las curvas polarización- densidad de corriente, se reproducen peor. Tratando de no modificar la propia reacción electroquímica y no introducir un elevado número de parámetros, se BUSCÓ una modificación del programa de película delgada que reproduzca mejor las curvas polarización-densidad de corriente. Hemos realizado un programa basado en el de película delgada, que ajusta mejor la curva de polarizaciones – densidad de corriente, al considerar

el espesor de película en función de la composición de las presiones parciales de  $O_2$  y  $CO_2$ , del gas catódico

Predicción de la pila IFC2. $D_C = 3.84 \cdot 10^{-5} + 3.87 \cdot 10^{-4} * p_{O_2} + 5.20 \cdot 10^{-6} * p_{CO_2}$						
	Experimental	Predicción	$\epsilon_{R}(*)$			
Densidad de Corriente (mA/cm <sup>2</sup> ):	216.36	221.64	2.38			
Utilización gas anódico (%):	39.3	40.25	2.36			
Utilización gas catódico (%):	57.5	58.36	1.47			
Temperatura salida gas anódico (K):	963	953	-1.03			
Temperatura salida gas catódico (K):	946	929	-1.82			
Temperatura Media de la celda (K):	925	919	-0.75			
Temperatura centro de la celda (K):	939	920	-2.15			
Temperatura máxima de la celda (K):	1008	984	-2.41			
Temperatura mínima de la celda (K):	877	878	0.15			

Con el modelo de película delgada se ha estudiado la influencia de las principales variables del sistema así como se ha simulado posibles efectos del tiempo de uso, en particular: disolución del cátodo, migración de electrolito y sinterización de los electrodos.

Los procesos de migración y sinterización se pueden simular efectivamente mediante variaciones en la longitud de película, la superficie de la celda y el radio promedio de los electrodos.

## Simulación de una planta de producción de energía mediante una PCCF

Se ha realizado la reproducción de un planta de producción de energía, que tiene una pila de PCCF. Para lo cual se ha utilizado el simulador de procesos ASPEN PLUS, que tiene una bases de datos de propiedades físicas, químicas y termodinámica muy extenso, y calcular así las condiciones optimas de funcionamiento de la planta.

El editor, con el que se introducen los datos de partida, es el model Manager, que introduce cada una de las propiedades de transporte simuladas en forma de módulos, a través del fichero INPUT, correlacionándolos entre si. Permite además, la introducción en FORTRAN77 de propiedades de transporte no definidas comercialmente. Nosotros hemos introducido el programa de película delgada, para poder simular el proceso.

En el diagrama del sistema es complejo y se pueden distinguir 4 partes

## Pretratamiento de combustible

De forma que las corrientes alimento de CH4 y H2 alimentado, se ponen a la P y T necesarios para eliminar los compuestos de azufre.

Hemos utilizado CH4, pero se podría haber utilizado Gas Natural;

Por medio de un compresor de múltiples etapas, y un calentador eléctrico de gases, un hidrodesulfurador y un adsorbedor de SH2. Esta corriente se mezcla con una de Vapor de H2O, generado por un evaporador, donde se introduce el agua y aire. La corriente mezcla con unas condiciones de P y T, se introduce a la unidad compacta.

## Pretratamiento de oxidante

Establece las condiciones de P y T de la corriente de aire que se introduce a la unidad compacta, para lo cual utiliza un compresor de múltiples etapas.

Unidad compacta

La corriente introducida de combustible a través de una soplante, es introducida a un reformador adiabático, donde se incrementa el contenido de  $H_2$ , mediante la reacción de reformado catalítico con vapor de  $H_2O$  a altas temperaturas. Se produce la reacción de CH<sub>4</sub> y del CO.

La corriente se introduce a la zona anódica de la pila, donde tiene lugar la reacción electroquímica. La corriente de salida del ánodo de la pila se divide en tres corrientes: una se recicla, otra se purga, y la última se mezcla con la salida del gas catódico.

El reciclo anódico, se aprovecha su contenido en H2 y la temperatura. El gas catódico fresco (aire) junto con las corrientes reciclo catódica y anódica, se introduce en un quemador catalítico, donde se quema toda traza de combustible del reciclo anódico, incrementando el contenido de CO2 y la T de la corriente. Y se introduce con una soplante a la zona catódica de la pila. La corriente de salida catódica de la pila se divide en dos partes: una de recirculación y la otra de purga.

La de recirculación, se divide en dos, una de ellas se introduce antes y otra después del quemador catalítico, en función de la cantidad de CO2 del sistema Las corrientes de purgas anódica y catódica se introducen en un quemador catalítico, donde se produce la combustión completa de trazas de combustible, antes de su emisión a la atmósfera.

### Sistema de cogeneración:

La corriente obtenida libre de contaminantes se utilizar para su aprovechamiento energético antes de su emisión a la atmósfera con un sistema de intercambio de calor. Evitando la contaminación térmica del medio.

Resultados de una planta de 100kW de PCCF					
Combustible (Kmol/h)		1.2295			
$H_2$	0.0587				
CH <sub>4</sub> (Pila)	0.8527				
CH <sub>4</sub> (Evaporador)	0.3768				
Oxidante (kmol/h)		23.5287			
Aire (Pila)	3.5885				
Aire (Evaporador)	19.9402				
Agua (Kmol/h)		0.0394			
Vapor de agua (kg/h)		0.7104			
Requerimientos Calor combustible(kW t)		1.14			
Requerimiento de frío (kW t)		1.93			
Compresores (kWe)		41.63			
Combustible	1.29				
Aire	32.85				
Reciclo anódico	3.25				
Reciclo catódico	4.23				
Calor generado por la pila (kW)		97.12			
Electricidad (c.a.) (kW) de la Pila		100.3			
Rendimientos (%)(*)					
Pila (Eléctricas)		36.10			
Planta (total)		71.03			

## **RESULTADOS RESUMEN PLANTA DE 100kW:**

# Conclusiones

# Área 1: Automatización, sensorización y fluidodinámica

Como colofón al trabajo que han presentado los diversos grupos de nuestra área durante el primer tramo de vida de la Red del Pilas de Combustible del CSIC, podemos aventurar los siguientes comentarios:

- Las presentaciones ofrecen interesantes aportaciones al desarrollo de las Pilas en nuestro entorno y suponen una base excelente para la realización y transferencia tecnológica de pilas de combustible al sector industrial.
- El contenido temático del área es muy heterogéneo incluyendo tres aspectos claramente diferenciados:
  - Simulación de los procesos de la pila, en especial en los aspectos de dinámica de fluidos
  - Generación y diseño de nuevos sensores y actuadores, tanto para su incorporación a la pila como para elementos externos de alimentación o seguridad.
  - Procesos de integración, experimentación y uso de la propia pila entre los que se incluye la automatización y mejora del rendimiento energético del sistema.
- Esta diversidad sugiere la necesidad de nuevos grupos que complementen y refuercen los diferentes aspectos del área. La incorporación de otros núcleos de investigación del CSIC, de otros centros o Universidades y de las empresas del sector supondrían un excelente refuerzo para el trabajo en curso.
- La integración y operación de la pila sitúa al área 1 próxima a la transferencia tecnológica del desarrollo de Pilas de Combustible por los grupos del CSIC al sector industrial. Desde esta perspectiva recabamos de las restantes áreas de la red la aplicabilidad de su investigación para generación de prototipos de pila operativos y, en última instancia, industrialmente competitivos.

# Área 2

# Pilas de combustible de óxido sólidos

Supervisor : Carlos Moure del ICV

# PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS EN FORMA DE CAPA FINA CON APLICACIONES EN PILAS DE COMBUSTIBLE

## J.P. Holgado, C. Mansilla, F. Yubero Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

## 1 INTRODUCCIÓN

El presente proyecto persigue poner a punto procedimientos de síntesis y elaboración de nuevos materiales en forma de capa delgada, donde el control de la microestructura de las mismas permita modular sus propiedades, haciéndolas útiles para aplicaciones como electrolitos sólidos y electrocatalizadores. Así, uno de los objetivos básicos que se persigue es optimizar las propiedades de los materiales que se fabriquen mediante el control de los parámetros de trabajo de los métodos de preparación, lo cual se consigue al correlacionarlos con las propiedades obtenidas. En particular, se espera que la estrategia experimental planteada permita obtener, por un lado, capas muy compactas y densas, de espesores menores a las utilizadas actualmente como electrolitos sólidos en celdas de combustible. Asimismo, se pretende abordar la fabricación de capas porosas que presenten actividad catalítica para ser usadas como electrodos, con buenas propiedades mecánicas, y con coeficientes de dilatación térmica similares a la del electrolito para evitar fisuras o grietas.

Conjuntamente con la preparación de los materiales, otro objetivo científico prioritario dentro de este proyecto es la identificación de correlaciones entre las características físico/química de los mismos con sus propiedades (eléctricas, actividad catálitica) en condiciones similares (presión, temperatura) a la de dispositivos reales.

### 2. Preparación del electrolito sólido

En la actualidad, los electrolitos sólidos más usados son óxidos de Zr estabilizados en una estructura cúbica/tetragonal mediante dopado con otros cationes como Y o Ca (ZrO2[M]), los cuales presentan alta conductividad iónica alrededor de los 800C. Uno de los principales desafíos es lograr la menor temperatura de operación efectiva posible de estos materiales. Por otro lado, los óxidos de Ce dopados con lantánidos (Ln: Gd, Sm) (CeO2[Ln]) están especialmente adecuados ya que presentan un comportamiento análogo a los ZrO2[M] en un intervalo de temperaturas ~200C menor. Por todo ello se ha optado por la preparación de sistemas ZrO2[M] y CeO2[Ln]. La preparación de estos materiales en forma de capa fina se realizará fundamentalmente mediante métodos de deposición desde fase vapor asistidos por haces de iones. Eventualmente se realizarán deposiciones asistidas por plasmas ó CVD asistido mediante aerosol. El objetivo es la obtención de capas finas de electrolito con un alto grado de compactación con buenas características de transporte a temperaturas del orden de los 600C.

A la hora de considerar la fabricación de los electrolitos sólidos mencionados anteriormente, se ha decidido abordar varios métodos de preparación. De un lado se ha considerado la deposición mediante sublimación en vacío asistida mediante haces de iones. En este sentido, en el primer semestre de este proyecto se ha iniciado la puesta a punto de un sistema de evaporación mediante bombardeo electrónico recientemente adquirido. Un esquema del equipo queda representado en la figura 1.

Se trata de una cámara de alto vacío dotada con un evaporador por bombardeo electrónico, un cañón de iones y un portamuestras calentable. El material a sublimar se introduce inicialmente en un crisol, el cual, es calentado por bombardeo electrónico. El material así sublimado alcanzará los sustratos en los que se depositará la capa fina. Esta



Figura 1. Representación esquemática del método de preparación de capas finas mediante bombardeo electrónico asistido mediante haces de iones

deposición será asistida mediante bombardeo de iones O2+ o mezclas O2+/Ar+. En estos momentos el equipo está puesto a punto en lo que se refiere a la evaporación de materiales de fácil sublimación como el ZnS o TiO2 cuya fabricación por este método ha sido abordada en el contexto de otros proyectos científicos abiertos en nuestro grupo de investigación. Asimismo, se han realizado unos primeros ensayos de deposición de ZrO2[Y]. Así se ha investigado la manera óptima de suministrar el material a sublimar en el crisol. Se han ensayado distintos tipos de granulado del material sinterizado, consiguiéndose en el mejor de los casos depósitos de solamente 0.2-0.3 micras, espesores que resultan insuficientes para las capas de electrolito sólido que se pretenden fabricar. Asimismo no ha sido posible realizar depósitos "asistidos por iones" dado que el cañón de iones de asistencia ha sido adquirido recientemente, y todavía no está disponible en nuestras instalaciones

Por otro lado, se está explorando la viabilidad de la fabricación de capas finas de electrolito sólido mediante la técnica CVD asistida por haces de iones (IBICVD). En este caso se trata de descomponer en una cámara de alto vacío un precursor volátil del material a depositar mediante el uso de un haz de iones. Así, el alto grado de
compactación de las capas se consigue de forma intrínseca a través del bombardeo iónico. Se trata de la continuación natural de la experiencia conseguida por nuestro grupo de investigación en esta técnica de fabricación [J.P.Holgado et al. Thin Solid Films 389 (2001) 34]. Así se han planificado deposiciones en las se variarán parámetros como la temperatura de deposición, cantidad de dopante incorporado y tipo de precursor volátil utilizado, con el fin de conseguir electrolitos sólidos con características óptimas.

Como alternativa a los métodos secos mencionados anteriormente se está poniendo a punto un método de deposición CVD asistido mediante spray. En este sentido se han realizado unos primeros depósitos de CeO2 cuyos diagrama de difracción se muestra en la figura 2.



## 3. Preparación de electrodos

Con respecto a los electrodos (fases activas) la nueva familia de compuestos MIEC (Mixed ionic-electronic conductors) es especialmente atractiva para su utilización como electrodos sólidos y electrocatalizadores en celdas de combustible, ya que junto a sus características eléctricas (presentan conductividad electrónica e iónica simultánea) poseen una interesante actividad catalítica. Las perovskitas de lantánidos del tipo ABO3 (A: lantánido; B: metal de transición) pueden considerarse precursores de estos materiales. En este sentido se han realizado preparaciones preliminares de LaCoO3 mediante la técnica de spray CVD

## 4. Determinación de las propiedades funcionales

El estudio de las propiedades funcionales de los materiales preparados se centrará en las medidas de conductividad electrónica/iónica. Para ello se ha puesto a punto un equipo experimental que permite medidas de conductividad DC bajo condiciones controladas de atmósfera y temperatura. En la figura 3 se muestran resultados preliminares de la característica eléctrica de capas de CeO2 fabricadas por la técnica spray CVD



spray

El equipo recientemente puesto a punto se pretende usar de forma rutinaria para la caracterización de las capas delgadas que se vayan fabricando.

## 5. Estudio de propiedades "básicas" de los sistemas

Paralelamente a la fabricación y caracterización de las capas de electrodo y electrolito mencionados anteriormente, se pretende realizar una serie de experimentos "básicos" encaminados a conocer la naturaleza de las interacciones químicas (transferencia de carga, movilidad iónica, primeros etapas de crecimiento, orden a corto alcance, etc) en las intercaras electrolito/dopante y electrolito/electrodo.

En este sentido se han realizado unos primeros experimento exploratorios sobre la movilidad de iones oxígeno en la superficie de ZrO2 mediante la técnica de fotoemisión. Los experimentos consisten en estudiar el grado de reducción conseguido en la superficie de muestras de ZrO2 mediante bombardeo con iones Ar de varios keV, cuando el bombardeo se realiza con las muestras alta temperatura. La figura 4 muestra cómo el grado de reducción de las muestras de ZrO2 varía dependiendo de las condiciones de tratamiento siendo máxima cuando el bombardeo iónico (Ar+, 3 keV) se realiza con la muestra a 400°C. Dos factores contribuyen a esta movilidad: de un lado la energía y momento suministrado por los iones Ar+ que van a provocar la eliminación selectiva de iones oxígeno de la superficie, y de otro lado la movilidad de los iones oxígeno que es función de la temperatura, la cual tenderá a suministrar iones oxígeno a la superficie parcialmente reducida. Los resultados preliminares mostrados en la figura 4 muestra 4 muestran que hay una competencia entre los dos fenómenos.



#### 6. Resumen y trabajo futuro

Como se ha mencionado en los apartados anteriores, en el primer semestre del proyecto se ha trabajado fundamentalmente la puesta a punto de los equipos experimentales de preparación y de caracterización de medidas de conductividad DC en atmósfera y temperatura controlada. En este sentido se han obtenido capas tanto de electrolito como de posibles electrodos cuya caracterización preliminar es prometedora. Asimismo se han realizado ciertos experimentos, también preliminares, encaminados al estudio de la movilidad de los iones oxígeno en electrolitos. Con respecto al trabajo futuro (tentativo) continuación del hasta ahora desarrollado dentro del proyecto y de la red cabe mencionar:

- Instalación y puesta a punto de un cañón de iones para asistir los depósitos realizados mediante sublimación por bombardeo electrónico
- Fabricación y caracterización sistemática de depósitos de CeO2:Ln
- Fabricación y caracterización sistemática de depósitos de YSZ con la experiencia ganada con los depósitos de CeO2:Ln
- Planificación y realización de estudios básicos de modos de crecimiento de ZrO2 y CeO2 sobre distintos sustratos
- Planificación y realización de estudios básicos sobre interacciones químicas en las intercaras electrolito/dopante y electrolito/electrodo
- También está prevista la adquisición y puesta a punto un equipo experimental que permita medidas de impedancia compleja en un rango amplio de frecuencias y temperaturas, y bajo condiciones controladas de presión de gases (control de la

presión, vacío, mezclas de gases, dosificación de trazas, etc.) para la caracterización de los mecanismos de conducción eléctrica tanto de electrolito como de electrodos.

- Caracterización de los mecanismos de conducción en atmósfera y temperatura controlada mediante medidas de impedancia compleja
- Preparación tentativa de sistemas electrolito y sistemas electrolito/electrodo en forma de capa fina.
- Caracterización de la actividad catalítica de los electrodos depositados en forma de capa fina

# PRODUCCIÓN POR *PLD* DE CAPAS DELGADAS DE Sr-Fe-Co-O PARA CÁTODOS DE *SOFC*

## José Ángel Pardo Gracia Departamento de Materiales Electrónicos y Crecimiento Cristalino INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE BARCELONA (CSIC)

La presente investigación se enmarca en el contexto de la Red de Pilas de Combustible del CSIC y en su línea temática "Componentes para *SOFC*". Asimismo, está respaldada por el proyecto CICYT recientemente concedido "Obtención de películas delgadas mediante *PLD* de materiales óxidos conductores iónicos de oxígeno para su aplicación como componentes de pilas de combustible de temperatura intermedia (*ITSOFC*)" (MAT2002-03075), cuyo investigador principal es el Dr. José Santiso López. El trabajo se ha desarrollado en el Laboratorio de Crecimiento Cristalino del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, dirigido por el Dr. Albert Figueras Dagá.

Dentro de la línea "Componentes para *SOFC*" nuestro estudio se centra en la producción de capas delgadas de materiales óxidos mediante deposición por láser pulsado (*pulsed laser deposition*, *PLD*). Hemos iniciado la investigación con conductores mixtos (iónicos y electrónicos) del sistema Sr-Fe-Co-O, que tienen aplicación como cátodos de pilas de combustible de óxido sólido (*solid oxide fuel cells*, *SOFC*). El objetivo de este trabajo es producir y caracterizar películas epitaxiales de composición SrFe<sub>1.5-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>z</sub> de alta calidad cristalina. Su obtención en esta forma permite minimizar la presencia de fronteras de grano y estudiar las propiedades intrínsecas del material.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años es conocido que los óxidos de la familia (La,Sr)(Fe,Co)O<sub>z</sub> con la estructura del tipo perovskita presentan conductividad mixta y permeabilidad de oxígeno elevadas (Teraoka *et al.*, 1985).

Más recientemente se publicó que el material con composición SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>z</sub> "mejoraba" las propiedades de esa familia de perovskitas: su conductividad iónica de oxígeno a 800 °C es  $\approx$ 7 S/cm, frente a  $\approx$ 4 S/cm del SrFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> y valores inferiores a 0.1 S/cm de varias composiciones de (La,Sr)(Fe,Co)O<sub>3</sub>. Su conductividad total presenta un comportamiento semiconductor, con  $\approx$ 17 S/cm a 800 °C, y tiene buenas propiedades



*Figura 1*: Estructura del Sr<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>13</sub>. Los círculos pequeños representan átomos de O, los círculos grandes átomos de Sr, y el Fe y el Co están en el interior de los poliedros. El eje *b* es normal a los planos de tipo perovskita (Bredesen v Norbv. 2000).

mecánicas (Ma et al., 1995).

Los autores anunciaron que el SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>z</sub> contenía una única fase (Ma y Balachandran, 1997). Por ser isostructural con el Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub> descrito por Yoshiasa *et al.* (1986) se designa por Sr<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>13</sub>. Su estructura se muestra en la figura 1 y presenta un intercrecimiento de capas alternadas perpendiculares al aje *b*: una monocapa de tipo perovskita SrFeO<sub>3</sub>, con octaedros FeO<sub>6</sub> unidos por los vértices, y una doble capa formada por cadenas de pirámides trigonales (Fe,Co)O<sub>4</sub> y pirámides cuadradas (Fe,Co)O<sub>5</sub> que comparten vértices y aristas (Fjellvåg *et al.*, 1997).

Estos trabajos despertaron un gran interés por el SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>z</sub> y otros materiales relacionados, dadas sus potenciales aplicaciones en membranas de separación de oxígeno y otros dispositivos electroquímicos. El estudio de las propiedades de transporte en varias composiciones intermedias de la serie SrFe<sub>1.5-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>z</sub> mostró que un incremento en el contenido de Co hasta y=0.5 hace aumentar la conductividad, como se ve en la tabla I.

У	$\sigma_t$	$\sigma_{i}$	$\sigma_{\rm e}$	Referencia
0	1			Guggilla y Manthiram, 1997
0	0.5			Ma et al., 1998
0.15	2			Guggilla y Manthiram, 1997
0.30	9.9	7.9	2	Ma et al., 1998
0.30	10			Guggilla y Manthiram, 1997
0.375	25			Guggilla y Manthiram, 1997
0.50	23.5	9.3	14.2	Ma et al., 1998

*Tabla I*: Valores (en S/cm) de conductividad total ( t), iónica ( i) y electrónica ( e) en aire a 900 °C, para varias composiciones del sistema SrFe<sub>1.5-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

Sin embargo también se ha probado que la introducción de Co en este sistema va limitando progresivamente el rango de estabilidad en temperatura del  $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$  (Fossdal *et al.*, 2001), como puede observarse en la figura 2.



*Figura 2*: Diagrama de equilibrio de fases pseudobinario del sistema Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub>-Sr<sub>4</sub>Co<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (Fossdal *et al.*, 2001).

En efecto, además de esta fase pueden aparecer las perovskitas y brownmilleritas  $Sr(Fe,Co)O_{3-\delta}$ , la hexaferrita  $SrFe_{12}O_{19}$  y los óxidos mixtos (Fe,Co)O y (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Para x=2 (y=0.5) la estabilidad a presión atmosférica del  $Sr_4Fe_4Co_2O_{13}$  en forma masiva se reduce a un estrecho intervalo alrededor de 900 °C. Así pues, la presencia de una sola fase en el  $SrFeCo_{0.5}O_z$  y su conductividad intrínseca han sido cuestionadas (Guggilla y Manthiram, 1997; Bredesen y Norby, 2000).

Además de la búsqueda de materiales con alta conductividad, otra estrategia seguida para la disminución de la temperatura de trabajo de las *SOFC* es la reducción del espesor de sus componentes. En este sentido se está investigando la preparación de conductores iónicos y mixtos en forma de capa delgada, que podrían ser utilizados como electrolitos o electrodos (Will *et al.*, 2000). De ahí nuestro interés por la obtención de capas delgadas de SrFe<sub>1.5-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, que al ser monocristalinas permitirán además caracterizar las propiedades intrínsecas del material (eliminando los efectos de frontera de grano), del que hasta el momento solamente se han preparado cerámicas policristalinas.

En una búsqueda de trabajos previos sobre materiales del sistema Sr-Fe-Co-O preparados en forma de película sólo hemos encontrado perovskitas y brownmilleritas Sr(Fe,Co)O<sub>3- $\delta$ </sub> crecidas por *PLD* (Sanders y Post, 1993; Tanaka *et al.*, 1998) o *CVD* (Xia *et al.*, 1998) y la hexaferrita SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> crecida por ablación láser (Koleva *et al.*, 2000).

#### 2. Técnicas experimentales

Para el crecimiento de capas delgadas de  $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$  hemos utilizado la técnica *PLD* (deposición por láser pulsado), que ha demostrado ser adecuada para la preparación de numerosos óxidos complejos. Por ejemplo, en nuestro grupo se han crecido por este método capas delgadas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> (Santiso *et al.*, 2001) y de la doble perovskita Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> (Santiso *et al.*, 2002).

El sistema experimental, un esquema del cual puede verse en la figura 3, consiste en una cámara con atmósfera controlada en la que un haz láser pulsado incide sobre un blanco policristalino del material con la composición que se desea crecer. La absorción del láser por este blanco provoca su evaporación, la formación de una "pluma" y la deposición de las especies sobre un sustrato caliente situado en frente. La composición y presión de la atmósfera, la temperatura del sustrato, la potencia del láser, la distancia de separación blanco-sustrato y el número de pulsos (variables modificadas fácilmente por el experimentador) determinan la composición, la calidad cristalina, el espesor y la homogeneidad de la película.



Figura 3: Esquema del sistema de crecimiento por PLD.

Hemos utilizado un láser de Nd:YAG triplicado (longitud de onda 355 nm), con duración de pulso 9 ns, siendo la densidad de energía por pulso sobre el blanco de 2.7 a  $3.4 \text{ J/cm}^2$ . El sistema de vacío, compuesto por una bomba turbomolecular y una rotatoria, permite alcanzar una presión de fondo menor de  $10^{-7}$  mbar, sobre la que se ha introducido Q<sub>2</sub> puro (99,9995 %) a presiones de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  mbar. Los sustratos usados han sido monocristales comerciales de SrTiO<sub>3</sub> (100) y, en algún caso, de NdGaO<sub>3</sub> (100) y LaAlO<sub>3</sub> (100), y las temperaturas de deposición se han variado en el rango 600-800 °C.

Se han usado las siguientes técnicas de caracterización de las capas delgadas: difracción de rayos X (*XRD*) y diagramas de polos para la identificación de las fases cristalinas orientadas y el estudio tridimensional de la textura; microsonda electrónica (*WDS*) y *EDAX* para la determinación de la composición; microscopía óptica, electrónica de barrido (*SEM*) y de fuerza atómica (*AFM*) para la observación de la morfología superficial; y *WDS*, reflectometría de rayos X (*XRR*) y, cuando era posible, elipsometría, para la medida del espesor de las capas. En los rayos X se usó siempre la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu.

#### 3. Resultados y discusión

Hasta el momento hemos crecido muestras a partir de dos blancos: uno es un blanco comercial de composición nominal  $SrFeCo_{0.5}O_z$ , y el otro una cerámica policristalina de  $Sr_4Fe_6O_{13}$  preparada en nuestro laboratorio por reacción de estado sólido a 1150 °C en aire a partir de  $SrCO_3$  y  $Fe_2O_3$ , con densidad próxima al 80% de la teórica.

#### 3.1 Sr-Fe-Co-O

Hemos explorado varias combinaciones de presión de Q<sub>2</sub> y temperatura de sustrato en los rangos  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  mbar y 600-750 °C manteniendo el resto de variables experimentales. Las fases orientadas presentes se han identificado mediante *XRD*. Esta identificación no es inequívoca, pero damos en cada caso la más ajustada a las posiciones e intensidades relativas de los picos de difracción conocidos de la literatura. Los resultados son plenamente reproducibles pero muy dispares, indicando una acusada sensibilidad del material formado respecto a las condiciones de deposición.

A presiones de  $O_2$  de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  mbar y altas temperaturas del sustrato se observa la presencia de (Fe,Co)O (con la estructura del cloruro de sodio) en dos orientaciones, (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (con la estructura de la espinela) y la brownmillerita Sr<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como se ve por ejemplo en la figura 4 para la muestra crecida a 750 °C y  $10^{-4}$  mbar sobre SrTiO<sub>3</sub>.

Los óxidos binarios (Fe,Co)O y (Fe,Co) $_3$ O<sub>4</sub> en estas mismas orientaciones aparecen también, acompañados de otras fases, en la mayoría de las muestras.

El Sr(Fe,Co)O<sub>3</sub> no defectivo tiene la bien conocida estructura cúbica de la perovskita. El aumento de la concentración de vacantes de oxígeno en la serie Sr(Fe,Co)O<sub>3- $\delta$ </sub> da lugar a algunas fases en las que dichas vacantes tienen ordenamiento de largo alcance, en particular la brownmillerita Sr(Fe,Co)O<sub>2.5</sub> para  $\delta$ =0.5 (Takeda *et al.*, 1986). Su estructura es ortorrómbica y consiste en la alternancia a lo largo del eje *b* de una capa de tipo perovskita con otra formada por cadenas de tetraedros (Fe,Co)O<sub>4</sub>. El parámetro pseudocúbico de la capa de tipo perovskita es ≈3.9 Å, casi idéntico al del sustrato de SrTiO<sub>3</sub>, lo que explica que haya buena epitaxia con un mínimo desajuste de redes.



*Figura 4*: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra crecida a 750 °C y 10<sup>-4</sup> mbar de O<sub>2</sub>. S: sustrato de SrTiO<sub>3</sub>; A: Sr<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (02*k*0); B: (Fe,Co)O (*hhh*); C: (Fe,Co)O (2*h*00); D: (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4*h*00).

En la capa preparada a 750 °C y  $3 \times 10^{-3}$  mbar sobre SrTiO<sub>3</sub> se identifica solamente (figura 5) el compuesto Sr<sub>3</sub>(Fe,Co)<sub>2</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> *c*-orientado.



*Figura 5*: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra crecida a 750 °C y  $3 \times 10^{-3}$  mbar de O<sub>2</sub>. S: sustrato de SrTiO<sub>3</sub>; E: Sr<sub>3</sub>(Fe,Co)<sub>2</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> (002*l*); F: no identificados.

Pertenece a la serie de Ruddlesden-Popper  $Sr_{n+1}(Fe,Co)_nO_{3n+1}$  (Ruddlesden y Popper, 1958) para n=2. Aunque la proporción Sr/(Fe+Co) se invierte respecto a la del blanco y estamos alejados de la composición buscada, se trata de una fase que presenta también intercrecimiento: a lo largo del eje *c* una doble capa de tipo perovskita  $Sr(Fe,Co)O_3$  alterna con una monocapa de SrO, dando una estructura tetragonal.

Nuevamente, hay un buen ajuste entre el sustrato cúbico y la subred de tipo perovskita de la película.

Las propiedades eléctricas y magnéticas de este compuesto sólo han sido estudiadas en forma masiva y varían fuertemente con el contenido de Co (Prado y Manthiram, 2001). En nuestra capa delgada el microanálisis elemental por *WDS* da una proporción Fe/Co $\approx$ 2 y las reflexiones del diagrama de *XRD* mostrado en la figura 5 corresponden a un parámetro de red normal al plano *c*=20.08 Å. La medida del espesor efectuada por *XRR* da 101±1 nm y la rugosidad media determinada por *AFM* es 39 Å.

Las películas depositadas a presiones altas de  $O_2$  ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$  mbar) presentan una gran profusión de picos de difracción. En aquellas crecidas a  $10^{-1}$  mbar con temperaturas de sustrato entre 600 y 650 °C, así como en las crecidas a  $10^{-2}$  mbar entre 700 y 750 °C se identifican solamente óxidos de Sr, Fe, Co, o Fe y Co. Los primeros indicios de óxidos ternarios aparecen (mezclados con otras fases) en la zona de alta presión ( $10^{-1}$  mbar) y alta temperatura de sustrato (700-750 °C). En la figura 6 se presenta el diagrama de *XRD* de una de las muestras preparadas a 700 °C y  $10^{-1}$  mbar sobre SrTiO<sub>3</sub>.



*Figura* 6: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra crecida a 700 °C y  $10^{-1}$  mbar de O<sub>2</sub>. S: sustrato de SrTiO<sub>3</sub>; G: Sr<sub>4</sub>(Fe,Co)<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (*2h2h*0); H: Sr(Fe,Co)O<sub>3</sub> (*h*00); J: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0*k*2*k*); B: (Fe,Co)O (*hhh*); C: (Fe,Co)O (2*h*00); D: (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4*h*00).

Como ya indicamos hay multitud de fases. Además de al menos cuatro composiciones y orientaciones de óxidos de Fe y Co, identificamos el  $Sr_4(Fe,Co)_6O_{13}$  y la perovskita  $Sr(Fe,Co)O_3$ . En el primer caso las posiciones e intensidades relativas de los cuatro picos de la familia (2*h*2*h*0) coinciden con las que aparecen en la literatura (Fjellvåg *et al.*, 1997). Sin embargo esta es una orientación inesperada, pues a la vista de la figura 1 y de los precedentes de las otras fases que presentan intercrecimiento ( $Sr_2(Fe,Co)_2O_5$  y  $Sr_3(Fe,Co)_2O_{7-\delta}$ ) cabría esperar una superposición de la subred de tipo perovskita cúbica  $Sr(Fe,Co)O_3$  los picos (*h*00) aparecen casi superpuestos a los correspondientes del sustrato, que tiene un parámetro de red ligeramente mayor. A bajos ángulos se observan dos bandas anchas debidas a un efecto instrumental.

En ninguna de las condiciones investigadas de presión y temperatura hemos conseguido preparar sólo la fase  $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$ , sino que ésta aparece siempre unida a la perovskita  $Sr(Fe,Co)O_3$  y a otros óxidos de Fe y Co. Este resultado está de acuerdo con los trabajos previos llevados a cabo en cerámicas policristalinas masivas de composición global  $SrFeCo_{0.5}O_z$ , en los que no hay evidencia de la presencia única de  $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$  (Guggilla y Manthiram, 1997; Bredesen y Norby, 2000; Fossdal *et al.*, 2001).

#### <u>3.2 Sr-Fe-O</u>

La estabilidad del sistema  $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$  ( $0 \le x \le 2$ ) disminuye al aumentar el contenido de Co (Fossdal *et al.*, 2001). El compuesto sin dopar,  $Sr_4Fe_6O_{13}$ , mantiene la misma estructura, es más estable y no presenta la complejidad derivada de la formación de óxidos de Co. Si bien su conductividad eléctrica es más baja, continúa siendo un conductor mixto (Patrakeev *et al.*, 2001). Por ello su obtención en forma de capa delgada puede ser un punto de partida para el estudio del crecimiento en toda la serie pero tiene además gran interés básico, pues hasta la fecha sólo se han preparado cerámicas o monocristales microscópicos (Yoshiasa *et al.*, 1986).

El crecimiento de películas delgadas de  $Sr_4Fe_6O_{13}$  lo hemos abordado muy recientemente, iniciándolo con la exploración de la región de altas presiones de  $O_2$ . Damos en esta sección algunos resultados preliminares. En la figura 7 se presenta el diagrama de *XRD* de la muestra depositada sobre  $SrTiO_3$  a 750 °C y 10<sup>-1</sup> mbar de  $O_2$ .



*Figura 7*: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra crecida a 750 °C y  $10^{-1}$  mbar de O<sub>2</sub>. S: sustrato de SrTiO<sub>3</sub>; K: Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (02*k*0); L: SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (002*l*); M: no identificados.

Como se observa el  $Sr_4Fe_6O_{13}$  crece en la dirección *b*, es decir: los planos de tipo perovskita de la estructura mostrada en la figura 1 se acoplan epitaxialmente sobre el sustrato cúbico de  $SrTiO_3$ , con parámetro de red casi idéntico.



*Figura 8*: Detalle de la reflexión (020) en el diagrama de difracción de rayos X de tres capas delgadas crecidas a  $10^{-1}$  mbar de O<sub>2</sub> con distintas temperaturas de sustrato.

La presencia del Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub> *b*-orientado es evidente ya en las películas depositadas a temperaturas más bajas, pero su calidad cristalina es peor. Este efecto puede verse en la figura 8, que muestra en detalle la reflexión (020) en tres muestras crecidas entre 650 y 750 °C. Al aumentar la temperatura de deposición el pico se hace más intenso y estrecho, con una anchura a media altura (*FWHM*)  $\Delta(2\theta)$  de sólo 0.3° a 750 °C. Esto indica mayor cristalinidad y mayor alineamiento a lo largo del eje *b* en temperaturas crecientes. Se aprecia también una ligera disminución del parámetro de red. Los mismos efectos se observan en el resto de reflexiones (02*k*0).

A 800 °C no quedan restos de  $Sr_4Fe_6O_{13}$  y en su lugar aparece una multitud de nuevas reflexiones. Domina la familia (002*l*) de la hexaferrita  $SrFe_{12}O_{19}$ , cuyos picos más intensos se apreciaban ya en la figura 8. Esta orientación a lo largo del eje ternario *c* es habitual al crecer sobre sustratos con esta misma simetría, como  $Al_2O_3$  (Koleva *et al.*, 2000), pero sorprende cuando se deposita sobre un sustrato cúbico de SrTiO<sub>3</sub>.

#### 4. Conclusiones

A partir del blanco comercial de composición SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>z</sub> hemos crecido Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>13</sub> sobre un sustrato de SrTiO<sub>3</sub> a 700-750 °C en atmósfera de 10<sup>-1</sup> mbar de O<sub>2</sub>. Esta fase aparece acompañada de la perovskita SrFe<sub>1- $\alpha$ </sub>Co<sub> $\alpha$ </sub>O<sub>3</sub> y de otros óxidos de Fe y Co. A 3×10<sup>-3</sup> mbar de O<sub>2</sub> y 750 °C hemos depositado el óxido de Ruddlesden-Popper Sr<sub>3</sub>(Fe,Co)<sub>2</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> *c*-orientado, mientras que a presiones inferiores aparecen sólo óxidos de Fe y Co.

La deposición sobre  $SrTiO_3$  de  $Sr_4Fe_6O_{13}$  *b*-orientado a partir del blanco con esa composición se ha conseguido a  $10^{-1}$  mbar de  $O_2$  y entre 650 y 750 °C, siendo las muestras crecidas a mayor temperatura las que presentan mejor calidad cristalina.

En la mayoría de las fases que presentan intercrecimiento hay epitaxia entre la subred de tipo perovskita y el sustrato de  $SrTiO_3$ .

## REFERENCIAS

R. BREDESEN y T. NORBY (2000). Solid State Ionics 129, 285

H. FJELLVÅG, B. C. HAUBACK y R. BREDESEN (1997). J. Mater. Chem. 7, 2415

A. FOSSDAL, L. T. SAGDAHL, M.-A. EINARSRUD, K. WIIK, T. GRANDE, P. H. LARSEN y F. W. POULSEN (2001). *Solid State Ionics* **143**,367

S. GUGGILLA y A. MANTHIRAM (1997). J. Electrochem. Soc. 144, L120

M. E. KOLEVA, S. ZOTOVA, P. A. ATANASOV, R. I. TOMOV, C. RISTOSCU, V. NELEA, C. CHIRITESCU, E. GYORGY, C. CHICA e I. N. MIHAILESCU (2000). *Appl. Surf. Sci.* **168**, 108

B. MA, J.-H. PARK, C. U. SEGRE y U. BALACHANDRAN (1995). Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 393, 49

B. MA y U. BALACHANDRAN (1997). Solid Sate Ionics 100, 53

B. MA, J. P. HODGES, J. D. JORGENSEN, D. J. MILLER, J. W. RICHARDSON Jr. y U. BALACHANDRAN (1998). J. Solid State Chem. **141**, 576

M. V. PATRAKEEV, E. B. MITBERG, I. A. LEONIDOV y V. L. KOZHEVNIKOV (2001). *Solid State Ionics* **139**, 325

F. PRADO y A. MANTHIRAM (2001). J. Solid State Chem. 158, 307

S. N. RUDDLESDEN y P. POPPER (1958). Acta Crystallogr. 11, 54

B. W. SANDERS y M. L. POST (1993). Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 285, 427

J. SANTISO, A. FIGUERAS, A. MOYA y F. BAUDENBACHER (2001). *Physica C* 351, 155

J. SANTISO, A. FIGUERAS, J. FRAXEDAS (2002). Surf. Interf. Anal. 33, 676

H. TANAKA, N. MATSUOKA, S. OKI, S. GOHDA y T. KAWAI (1998). *Thin Solid Films* **326**, 51

Y. TAKEDA, K. KANNO, T. TAKADA, O. YAMAMOTO, M. TAKANO, N. NAKAYAMA e Y. BANDO (1986). *J. Solid State Chem.* **63**, 237

Y. TERAOKA, H. M. ZHANG, S. FURUKAWA y N. YAMAZOE (1985). *Chem. Lett.* 1743

J. WILL, A. MITTERDORFER, C. KLEINLOGEL, D. PEREDNIS y L. J. GAUCKLER (2000). *Solid State Ionics* **131**, 79

C. XIA, T. L. WARD, P. ATANASOVA y R. W. SCHWARTZ (1998). J. Mater. Res. 13, 173

A. YOSHIASA, K. UENO y F. KANAMARU (1986). Mat. Res. Bull. 21, 175

# PRODUCCION DE UNO O VARIOS COMPONENTES DE SOFC MEDIANTE LA TECNICA DE LA FUSION SUPERFICIAL POR LASER

## M. A. Laguna-Bercero, G. Garcia<sup>a</sup>, A. Larrea, R. I. Merino, V. M. Orera, J. I. Peña Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón – C. S. I. C.-Universidad de Zaragoza <sup>a</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona

## INTRODUCCIÓN

En los seis primeros meses del proyecto nos hemos dedicado a la producción de materiales para ánodos a partir de los eutécticos NiO-CaSZ y CoO-CaSZ mediante la técnica de la fusión superficial por láser. Con esta técnica producimos una modificación de la superficie de la cerámica de composición eutéctica mediante fundido láser y posterior resolidificación. El propósito es controlar su microestructura. A continuación describimos los estudios realizados con estos materiales acerca de su producción y microestructura, así como las medidas de dilatometría y conductividad eléctrica realizadas. Como electrolito para la pila proponemos la YSZ, que se deposita sobre el ánodo mediante CVD en el ICMAB.

Nuestro objetivo es el de desarrollar una pila de combustible de óxido sólido planar soportada en el ánodo. Hemos elegido este tipo de pila con objeto de trabajar a temperaturas lo más bajas posibles, además de que sea fiable, duradera, y tenga una buena estabilidad térmica y mecánica. Estas propiedades de los materiales están condicionadas por el modo de trabajo, ya que si queremos tener una buena resistencia específica por unidad de área (ASR) ( $\approx 0.15 \ \Omega \ cm^2$  para este tipo de pilas), y de acuerdo con la expresión ASR = 1 /  $\sigma$  L, siendo  $\sigma_{YSZ}$  (800 K) = 10<sup>-3</sup>  $\Omega^{-1} \ cm^{-1}$ , deberemos ir a espesores del electrolito en torno a 1.5 µm. Este electrolito va a ser soportado por un ánodo de unas 500 µm.

Para el ánodo buscamos un material que sea buen conductor mixto (electrónico + iónico), poroso, estable química, térmica y mecánicamente, resistencia eléctrica y microestructura adecuada, lo cual trataremos de modificar mediante el procesado. Para ello partimos de placas cerámicas de composición próxima a la eutéctica: 70NiO-25.5ZrO<sub>2</sub>-4.5CaO y 73.5CoO-23.5ZrO<sub>2</sub>-3CaO (%mol). La posterior reducción en H<sub>2</sub> da lugar a un material con partículas metálicas y poros, de composición: 33.5Ni-23.5 poros-43CaSZ y 35Co-26.5 poros-38.5CaSZ (%vol). Este material se procesa superficialmente por láser en plano<sup>1</sup> (fig. 1) con objeto de modificar la superficie durante el fundido y la posterior resolidificación. En la fig. 2 observamos una muestra de NiO-CaSZ procesada por esta técnica. Elegimos 500mm/h como velocidad de crecimiento más apropiada para el uso como ánodo. Conseguimos espesores entre 200-570 µm, dependiendo de la potencia del láser. La microestructura de la zona procesada es bastante homogénea, y el interespaciado disminuye conforme nos acercamos a la superficie, donde la microestructura es más fina. Este gradiente microestructural resulta interesante, ya que podemos introducir el combustible por la capa inferior (microestructura gruesa) y el sellado del electrolito por la superior (microestructura fina). En el fondo de la micrografía, se observa la parte cerámica sin tratar.



Fig.1 Procesado superficial por láser en plano



**Fig. 2** Micrografía SEM de un corte longitudinal de una cerámica eutéctica NiO-CaSZ procesada en plano

La microestructura de estas muestras antes de reducir (figura 3a) presenta láminas de NiO (o CoO) del orden de 0.5 µm de espesor (conductor eléctrico), intercaladas por láminas de CaSZ de unas 0.4 µm (conductor iónico). El tamaño de esta microestructura depende del procesado, pero siempre tenemos láminas con disposición perpendicular a la superficie. Después de reducir con hidrógeno (figura 3b) la microestructura evoluciona, ya que las láminas de óxido de Ni (o Co) se transforman en metal y un porcentaje de poros en torno al 25% distribuidos de forma homogénea. Observamos además, que la matriz de circona permanece mecánicamente intacta, y buscamos que la microestructura sea estable en las condiciones de trabajo (atmósfera reductora, temperaturas elevadas). Hasta el momento no hemos observado evolución microestructural durante 24 horas de reducción y temperaturas hasta 900 °C. El siguiente paso es tratar de controlar el proceso de reducción con objeto de conseguir una distribución homogénea de partículas metálicas de tamaño pequeño pero en contacto, y de poros que permitan el paso simultáneo de corriente y combustible. Para estudiar este proceso hemos fabricado muestras en forma de fibras por el método del láser de zona flotante<sup>2</sup> (figura 4), ya que la geometría cilíndrica nos simplifica

notoriamente los cálculos.



Fig. 3 Cermet de CoO-CaSZ antes (a) y después de la reducción en hidrógeno (b)



**Fig. 4** Fabricación de fibras por el método de láser de zona flotante

Hemos realizado reducciones a diferentes temperaturas y tiempos para estudiar la evolución de la microestructura, así como el valor del coeficiente de difusión, con objeto de distinguir los mecanismos que controlan la difusión del oxígeno.

Según se deduce de las observaciones microestructurales, los mecanismos de reducción son similares en ambos eutécticos. En la figura 5 observamos micrografías SEM de las que deducimos que el oxígeno se difunde perpendicular a las láminas de NiO (ó CoO) para pasar a las láminas de circona, quedando Ni metálico en el exterior y NiO sin reducir en el interior (fig. 5a). También apreciamos una mayor concentración de poros en las fronteras de grano (fig. 5b) y la importancia de la orientación de las láminas, ya que aquéllas que estén orientadas perpendicularmente a la superficie, se reducirán antes ya que el oxígeno tiene mucho menos camino que recorrer (fig. 5c). En todas ellas, la fase más brillante es el metal (blanco), después la CaSZ (gris claro), el óxido metálico (gris oscuro) siendo los poros los menos brillantes (negro).



**Fig. 5** Cortes transversales de (a) CoO-CaSZ, red.800°C,1h; (b) NiO-CaSZ, red.900°C,1h; (c) CoO-CaSZ,red.900°C,1h

Para el estudio cuantitativo del mecanismo de difusión, partimos de las siguientes expresiones<sup>3</sup> válidas para la geometría cilíndrica:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left( r D \frac{\delta C}{\delta r} \right) \Rightarrow \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{r^2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{Dt}{r^2} \right)^{3/2} + \dots$$

donde  $M_t/M_{\infty}$  es el porcentaje de muestra reducida en cada instante t, D es el coeficiente efectivo de difusión, r es el radio del cilindro, y t el tiempo de tratamiento.

Así pues, representando el cociente  $M_t/M_{\infty}$  frente a la raíz de t para tiempos cortos, podremos sacar el valor del coeficiente de difusión, que nos dará información de por dónde se produce la reducción. Estos estudios están pendientes de ser terminados, ya que hemos tenido problemas de reproducibilidad de muestras debido a la presencia de grietas, que están siendo corregidas modificando las condiciones de crecimiento de las muestras.

Por otro lado, se han realizado medidas de dilatometría en función de la temperatura entre 45 y 800°C, con objeto de conocer los coeficientes de expansión térmica. Los valores de  $\alpha$  obtenidos son: NiO-CaSZ: 11.72x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>; Ni-CaSZ(red): 11.79x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>; CoO-CaSZ: 11.33x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>; Co-CaSZ(red): 11.34x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Vemos que el valor obtenido es prácticamente el mismo para el material reducido y sin reducir, y que los valores están muy próximos al de  $\alpha$  de la YSZ (11x10<sup>-6</sup>) que utilizaremos como electrolito, con lo que la unión con nuestro ánodo en principio tiene que ser buena.

Otro parámetro a tener en cuenta en su aplicación como ánodo es la conductividad eléctrica. Hemos realizado medidas en muestras procesadas en plano (en la dirección de

crecimiento) de NiO-CaSZ en atmósferas de hidrógeno, aire y  $N_2$  seco (figura 6). Los valores de CaSZ, NiO y Ni bulk están sacados de la literatura.



Fig. 6 Medidas de conductividad eléctrica de NiO-CaSZ

Observamos de la medida en hidrógeno que el valor obtenido está determinado por el Ni metálico, y sus partículas tienen que estar comunicadas ya que la conductividad es alta. Además, la presencia de CaSZ y la porosidad disminuye en un factor 50 el valor de la conductividad respecto al Ni bulk. Por otro lado, las medidas en aire y N<sub>2</sub> seco nos dan valores intermedios entre el NiO y la CaSZ, aunque más próximos al NiO que es mejor conductor, con lo que también deducimos que las láminas de NiO están interconectadas. Por último, hemos evaluado la posibilidad de depositar YSZ sobre el eutéctico procesado con láser. Es un buen conductor iónico para el transporte de los iones  $\vec{O}$  y necesitaremos, como ya hemos comentado anteriormente, láminas lo más delgadas posibles, de aproximadamente 1.5 µm de espesor. El electrolito se deposita mediante CVD sobre el ánodo en el ICMAB (grupo A. Figueras y G. Garcia). Buscamos que el electrolito se adhiera al ánodo y cierre los poros superficiales. Además la TPB (triplephase-boundary) ha de ser lo más grande posible (lo cual viene determinado por la microestructura del ánodo), al igual que la percolación de las partículas de níquel. En la figura 7 observamos una micrografía SEM realizada en una sección obtenida por fractura, en la que observamos la capa densa del electrolito (de unas 2 µm) con el crecimiento columnar característico de la YSZ. Vemos cómo está adherida al ánodo, en el que además, las láminas están orientadas de forma perpendicular al electrolito.



**Fig. 7** Deposición por CVD del electrolito sobre el ánodo

Mediante la colaboración entre el grupo de procesado láser del ICMA y el de CVD del ICMAB hemos podido producir el conjunto ánodo + electrolito de una futura SOFC. Los resultados, aún muy preliminares, son muy esperanzadores pues la microestructura del ánodo, así como sus propiedades físicas y químicas son óptimas para su función como electrodo poroso. También la capa de electrolito crece de forma muy favorable sobre este compuesto de circona. A la espera de las medidas de permeación y conductividad total podemos adelantar que es interesante seguir con la estrategia planteada.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1. A. LARREA, G.F. DE LA FUENTE, R.I. MERINO and V.M. ORERA, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 191
- 2. G.F. DE LA FUENTE, J.C. DIEZ, L.A. ANGUREL, J.I. PEÑA, A. SOTELO and R. NAVARRO, Adv. Mater. 7 (1995) 10853.
- 3. J. CRANK, THE MATHEMATICS OF DIFFUSION, 1956

Además, parte de estos trabajos han sido o van a ser presentados en los congresos: Electroceramics (Roma 2002, J. Eur. Cer. Soc.), Congreso Nacional de Materiales (Madrid 2002) y Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites (Cocoa Beach 2003, The American Ceramic Society)

# SELLOS VÍTREOS Y VITROCERÁMICOS PARA SOFC

M<sup>a</sup> Jesús Pascual Francisco, Alicia Durán. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

#### 1. RESUMEN

Uno de los más importantes retos a los que se enfrenta la tecnología en la fabricación de pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs), es la obtención de los materiales adecuados para conseguir un perfecto funcionamiento de las mismas. Entre estos materiales, es de vital importancia la obtención de un sello para los distintos componentes de la pila. Durante la operación de una SOFC de configuración planar con distribuidores externos de gases, es necesario prevenir la mezcla de los gases combustible y oxidante. Como consecuencia, se necesita de la aplicación de sellos en los bordes de las células, más concretamente entre el separador de celdas y el electrolito, y en los distribuidores externos de gases, para unirlos a la pila ya sinterizada.

Los principales requerimientos que debe cumplir el sello a la temperatura de trabajo de la pila (850-1000°C) son los siguientes: estanqueidad frente a los gases, coeficiente de expansión térmica compatible con el de los materiales a sellar (8.5-12.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), viscosidad adecuada, baja reactividad química frente a los componentes de la pila y en atmosferas oxidantes y reductoras y elevada resistencia eléctrica. Finalmente, el sello debe alcanzar una vida útil entorno a las 40000 horas.

Dadas las condiciones que debe cumplir el material de sellado, es aconsejable el uso de un material vítreo o vitrocerámico, frente al uso de otros posibles materiales, como son los materiales cerámicos o los cementos.

En el periodo febrero-septiembre de 2002, en relación a esta linea de investigación, se ha realizado una revisión bibliográfica sobre materiales vítreos y vitrocerámicos previamente estudiados como posibles candidatos para el sellado de este tipo de pilas. La bibliografía indica que se deben evitar composiciones en las que existan compuestos volátiles a alta temperatura, tales como,  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$  y  $P_2O_5$ , así como óxidos alcalinos, puesto que su presencia conlleva la degradación del propio sello y de los componentes de la pila.

Con un sello vitrocerámico, es posible obtener viscosidades bajas del material a bajas temperaturas, lo que permite el sellado y viscosidades altas a alta temperatura debido a la aparición de fases cristalinas que garanticen la integridad del sistema. Por tanto, un control de la microestructura del material durante el proceso de arranque y operación de la pila permitiría obtener las propiedades finales deseadas. Los vitrocerámicos basados en el sistema SiO<sub>2</sub>-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, junto con la adición de otros óxidos alcalinotérreos, son los que en principio, presentan unas mejores propiedades para ser aplicados como material sellante en SOFCs [2]. Si bien cabe decir que hasta la fecha no se han llevado a cabo estudio completos y exhaustivos sobre la aplicabilidad de estos materiales.

Durante el presente año, se han formulado composiciones en el campo primario de cristalización de distintos silicatos de bario en los sistemas  $Al_2O_3$ -BaO-SiO<sub>2</sub> y RO-BaO-SiO<sub>2</sub> siendo R= Ca, Zn o Mg (junto con una pequeña adición de  $Al_2O_3$  para aumentar la región formadora de vidrio), obteniéndose materiales vitrocerámicos con un alto valor del coeficiente de expansión térmica adecuado para la soldadura con el acero que constituye el interconector, los distribuidores de gases y el electrolito de la pila. Se

caracterizó el proceso de cristalización en función de distintos tratamientos térmicos estableciéndose las fases cristalinas presentes, su composición, tamaño y distribución. Entre las técnicas de caracterización empleadas se encuentran microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía óptica, microscopía de calefacción, difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD) y dilatometría. En el futuro se abordarán investigaciones con el fin de conseguir una cristalización contralada y obtener microestructuras más homogéneas.

## 2. INTRODUCCIÓN

## 2.1.TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE CERÁMICAS DE ÓXIDO SÓLIDO

Actualmente las SOFC se clasifican en dos tipos en función del ión que atraviesa el electrolito. Así, pueden considerarse las pilas de combustible con electrolito sólido óxido conductor y las pilas de combustible con electrolito sólido protón conductor, aunque hasta el momento, son las primeras las que parece que centran un mayor interés. **Pilas de combustible cerámicas basadas en electrolito sólido óxido conductor** 

Como en cualquier tipo de pila de combustible, las SOFCs se componen básicamente de un electrolito, un ánodo y un cátodo. A este conjunto se le denomina célula de combustible. A su vez dichas células de combustible se separan unas de otras por medio de unos sistemas denominados separadores o interconectores.

Los modelos más avanzados de SOFCs están constituidos por un electrolito denso (YSZ) formado por zircona ( $ZrO_2$ ) parcialmente estabilizada con un 8% molar de ytria ( $Y_2O_3$ ). Así se consigue un adecuado valor de conductividad iónica del anión óxido y una deseable estabilidad tanto en atmósferas oxidantes como reductoras.

El ánodo es poroso y está constituido por una combinación de niquel metal y YSZ (Ni/YSZ). La función del YSZ es la de dar un soporte a las partículas de niquel, que actúa como catalizador de la oxidación. La conductividad electrónica dependerá enormemente de la cantidad de niquel. Así mismo el cátodo también poroso, está formado por manganita de lantano dopada con cierta cantidad de estroncio (LSM) y tiene la estructura de un óxido tipo perovskita. El interconector o separador suele estar constituido por cromita de lantano dopada generalmente con estroncio (LSC) y a veces también se puede componer de una aleación de cromo y hierro.

Básicamente, cuatro son los tipos de SOFCs que han sido descritas:

- SOFCs con estructura tubular no selladas.
- SOFCs con células dispuestas en serie segmentadas.
- SOFCs de diseño monolítico.
- SOFCs de configuración planar.

Es precisamente este último diseño el que ofrece las mejores ventajas, puesto que permite ser fabricado en láminas muy finas, lo cual permite disminuir la resistencia eléctrica y por tanto, la posibilidad de trabajar a más bajas temperaturas. Los beneficios de trabajar a más bajas temperaturas incluyen el tener un mayor abanico de posibilidades para la elección de los materiales que conforman la pila, un mayor tiempo de operación, una reducción de las tensiones térmicas, una mayor fiabilidad y un menor coste de operación.

# 2.2. MATERIALES VÍTREOS Y VITROCERÁMICOS PARA SOLDADURA DE SOFC

Para evitar la mezcla de los gases combustible y oxidante y la fuga de los mismos en una SOFCs de configuración planar es necesario la aplicación de un material

sellante en los bordes de la célula de combustible, más concretamente entre el separador y el electrolito y en los distribuidores externos de gases (si los posee) para unirlos a la pila ya sinterizada.

Entre los distintos requerimientos que debe satisfacer el sello a la temperatura de trabajo de la pila (850-1000°C) destacan los siguientes:

- Debe ser impermeable frente a los gases que intervienen en el funcionamiento de la pila para evitar la mezcla y fuga de los mismos.
- El coeficiente de expansión térmica (TEC) debe ser compatible con los de los materiales a sellar para evitar tensiones térmicas que conducirían a la rotura del sello. Actualmente se admite que son tolerables las tensiones que surgen de una diferencia en los TEC de  $0.5x10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. Un valor adecuado para estos sellos varía entre 8.5-12x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>.
- Debe poseer un valor de la viscosidad adecuada tanto en el proceso de arranque como en el de funcionamiento a la temperatura de trabajo. El sello debe ser lo suficientemente fluido para sellar y para relajar las tensiones producidas por una cierta incompatibilidad en los valores del TEC de los materiales a sellar durante el arranque de la pila, pero, a la vez debe poseer la viscosidad suficiente como para que a la temperatura de trabajo (850-1000°C) aguante las sobrepresiones que se van a generar en la pila y mantenga la integridad de las misma. Según se recoge en la literatura esta viscosidad debe ser mayor que 10<sup>9</sup> dPa.s.
- Baja reactividad química frente al resto de los componentes de la pila.
- Alta resistencia eléctrica ( $\geq 10^4 \Omega$ cm) para evitar corrientes parásitas.
- Alta estabilidad tanto en atmósferas oxidantes como reductoras.
- Vida útil alrededor de 40000 horas (5 años) para que sea rentable desde el punto de vista económico.

Se ha asumido por parte de la comunidad científica, que los únicos materiales que pueden llegar a satisfacer estos requerimientos son los materiales vítreos y especialmente los materiales vítrocerámicos.

En cuanto a la aplicación de la soldadura, se han descrito algunos métodos para unir el electrolito y el separador aunque el empleo de aglomerantes parece ser que es el que más ventajas presenta. Mediante este método, tanto el sello vítreo como el vitrocerámico se emplean en forma de polvo de tamaño de grano adecuado mezclado con un aglomerante. Después el sello es aplicado entre las superficies a sellar a través de distintas técnicas: inmersión, spraying, screen printed, etc. Tras la eliminación del aglomerante por combustión, el sello fluye y forma una fina película entre las superficies.

Numerosos grupos en todo el mundo, en especial en Japón, EE.UU, Alemania y Dinamarca han trabajado en el problema del sellado de SOFC. Los sistemas vítreos y vitrocerámicos más estudiados hasta la fecha se resumen a continuación [ref. 2, resumen].

#### 2.2.1. Sistemas vítreos

#### Sellos vítreos con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como óxido formador

Se han llevado a cabo estudios con vidrios de fosfato como único componente y con vidrios multicomponente (3-5 componentes) basados en  $P_2O_5$ , con o sin adición de pequeñas cantidades de SiO<sub>2</sub>, en los que se añaden varios óxidos como estabilizantes, entre ellos  $Al_2O_3$  y algún óxido alcalinotérreo. En concreto, se ha estudiado el sistema  $30MgO-15Al_2O_3-55P_2O_5$ .

Se determinaron las fases cristalinas que aparecen tras el tratamiento térmico de las muestras en polvo a 1000°C durante 100 horas en una atmósfera compuesta por 9% de hidrógeno, 91% de nitrógeno y una cantidad fija de agua con una presión parcial de oxígeno de ~  $10^{-16}$  atm.

Los ensayos revelaron que el mayor problema que presentan los vidrios de fosfato es la pérdida por volatilización del  $P_2O_5$ . Una pérdida, que en la mayoría de los casos conlleva a la aparición de una fase cristalina en la superficie. Las fases cristalinas que aparecen son meta o

pirofosfatos de aluminio o magnesio, las cuales generalmente presentan una baja estabilidad a altas temperaturas y en las atmósferas antes reseñadas.

Así mismo, se observó que a altas temperaturas el fósforo gaseoso reacciona con el niquel del ánodo produciendo NiP, el cual provocaba un completo envenenamiento del ánodo haciéndolo inservible. Por otra parte, al adicionar pequeñas cantidades de algún óxido alcalino con el fín de aumentar el bajo TEC de estos vidrios se observaban importantes reacciones químicas con el resto de componentes de la pila, especialmente con el interconector, no permitiendo mantener la integridad de la pila.

#### Sellos vítreos con B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como óxido formador

Al igual que sucede con el anterior, el principal problema es la pérdida por volatilización del  $B_2O_3$  (hasta un 20%) a la temperatura de trabajo de la pila. La mayor parte de estos vidrios poseen temperaturas de reblandecimiento inferiores a 500°C y coeficientes de dilatación térmica que varían entre 5-15x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>.

#### Sellos vítreos basados en SiO<sub>2</sub> como óxido formador

Larsen, Primfahl y Mogensen han estudiado la reactividad química que presentan este tipo de sellos, tanto de los vidrios en sí, como de los componentes que se volatilizan, frente a los materiales que conforman el ánodo (Ni/YSZ).

Los sistemas que utilizaron fueron los siguientes sin especificación alguna de la composición:

- Vidrio de sílice pura (vidrio Hiralzil).
- Vidrio basado en SiO<sub>2</sub> de baja viscosidad.
- Vidrio basado en SiO<sub>2</sub> de alta viscosidad.

Prácticamente ninguno de ellos presentaba reacción química con el ánodo en la interfase por debajo de 1100°C. Así mismo, tampoco se observaron reacciones en fase vapor ni había cambios en la apariencia del sello.

#### Sellos vítreos de aluminosilicato

Sobre este tipo de sistemas, simplemente destacar que hay muy pocas referencias en la bibliografía. Se ha estudiado un sistema vítreo de aluminosilicato formado por SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como principales componentes, óxidos del grupo I o II y un filler dispersado homogéneamente en la matriz vítrea. El filler consiste en partículas de uno o más compuestos refractarios del grupo: MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, circona estabilizada, óxidos de tierras raras, etc. Algunas composiciones de estos sistemas se reflejan en la tabla I.

$Na_2O(mol\%)$	$Al_2O_3(mol\%)$	$SiO_2(mol\%)$	YSZ(mol%)	T <sub>g</sub> (°C)	$T_R(^{\circ}C)$
11.8	19.4	68.7		786	910
17.1	14.9	68		515	607
11.8	19.4	68.7	0.1	814	929

Tabla I. Composiciones seleccionadas basadas en aluminosilicato.

#### Sellos vítreos de aluminoborosilicatos

Se han estudiado distintas composiciones dentro del sistema SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Los TEC para estos sistemas varían en el rango de  $8-13 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> y las temperaturas de transformación (T<sub>g</sub>) entre 500-800°C. La viscosidad a la temperatura de trabajo varía entre  $10^{5}$ - $10^{7}$  dPa.s. En general estos sistemas presentan buena estabilidad

química tanto en atmósferas oxidantes como reductoras a la temperatura normal de operación de la pila y se observa buena adherencia.

Las composiciones que ofrecen mejores resultados se recogen en la tabla II.

Tabla II.	rabia n. composiciones seleccionadas en el sistema SIO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SIO <sub>2</sub>								
Comp.	SrO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$B_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	$T_g (^{o}C)$	$\alpha x 10^{-6} °C^{-1}$		
1	26.80	3.75	17.69	46.04	5.72	560	9.7 (50-500°C)		
2	41.76	3.74	16.27	27.01	11.23	700	9.2 (25-600°C)		
3	35.31	3.65	14.26	18.50	28.29	740-	8.1 (100-500°C)		
4	36.61	0.06	19.25	10.88	33.20	730	8.0 (50-505°C)		

Tabla II. Composiciones seleccionadas en el sistema SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

#### 2.2.2. Sellos vitrocerámicos

Muchos autores sugieren que los materiales que mejor reúnen las características necesarias como material de sellado para aplicaciones a altas temperaturas son los materiales vitrocerámicos. Estos resultan de un proceso cristalización controlada, el cual se lleva a cabo mediante tratamiento térmico de los vidrios.

Tres son los sistemas vitrocerámicos más estudiados hasta la fecha: vitrocerámicos basados en aluminosilicatos, vitrocerámicos basados en boroaluminosilicatos y los sistemas vitrocerámicos de mica.

## Sellos vitrocerámicos basados en aluminosilicatos

#### a) Sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Se han ensayado distintas composiciones dentro de este sistema a las que se les ha añadido distintas cantidades de  $\rm TiO_2$ , como agente nucleante, en función de la cantidad de  $\rm SiO_2$  inicial.

Tras el sometimiento de estos sellos a una velocidad de calentamiento de 200°C/h hasta una temperatura final de 1100°C, la principal fase cristalina obtenida fue la wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>) cuyo TEC=  $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (200-500°C). En cuanto a posibles reacciones en la interfase, se observa buena unión, con ausencia de porosidad entre el sello y el electrolito. Tampoco se observan deformaciones del sello.

## b) Sistema BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Conradt y Gease han estudiado vidrios de los sistemas aluminosilicato de calcio y bario (B-C-A-S) y aluminosilicato de calcio, bario y magnesio (B-C-M-A-S), analizando los coeficientes de expansión térmica, el proceso de cristalización, las propiedades de mojado y el proceso de unión del sello al separador, formado en este caso por acero (TEC=  $11-12x10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Se estudió la región formadora de vidrio, a partir del diagrama de fases ternario BC-S junto con la adición de un 5% de  $Al_2O_3$ . Tras el estudio de las distintas composiciones obtenidas a partir de esta región se ha concluido que las composiciones que presentan unas mejores perspectivas para su utilización como material sellante en SOFCs se enmarcan dentro del triángulo de composiciones delimitado por BS<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>BS<sub>3</sub>.

## Sellos vitrocerámicos basados en boroaluminosilicatos

#### a) Sistema BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Diversos grupos de investigación han realizados numerosos estudios sobre este sistema y sobre otros basados en éste, junto con la adición de otros óxidos como por ejemplo  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$  y MgO. Se ha llevado a cabo el estudio del proceso de cristalización que sufre este sistema tras

someterlo al pertinente tratamiento térmico. Las principales fases obtenidas fueron la celsiana, hexacelsiana, cuarzo, cristobalita y la protoenstatita (MgSiO<sub>3</sub>).

Así mismo se llevó a cabo el estudio de la influencia del MgO sobre el proceso de cristalización y el estudio de la estabilidad de algunas de las composiciones seleccionadas.

b) Sistema SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Al igual que los vidrios, también es posible preparar vitrocerámicos dentro de este sistema. Se investigaron distintas composiciones, de entre las cuales las que ofrecían más posibilidades para su aplicación en SOFCs eran las siguientes:

Composición nº	SrO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	T <sub>g</sub> ,⁰C	α. 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
1	24.56	20.13	6.92	40.29	8.11	740-780	11.5 (25-600)
2	27.14	22.17	7.22	41.72	1.76	<i>і</i> ?	12.6 (50-570)
3	30.89	22.17	7.51	35.18	4.98	i?	13.1 (50-570)

Tabla III. Composiciones, mol %

Se estudió el proceso de cristalización a la temperatura de trabajo (1000°C). La principal fase cristalina que aparece es LaBO<sub>3</sub> dopada con estroncio.

Por otra parte se abordó también el estudio del comportamiento térmico, la adherencia, el comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura y la estabilidad mecánica y química de estos sellos obteniendose unos resultados alentadores.

#### Sellos vitrocerámicos de mica

Los vitrocerámicos de mica son materiales compuestos mecanizables que contienen numerosas fases microcristalinas de mica (Flúor-Flogopita, KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>11</sub>F<sub>2</sub>) en una matriz vítrea compuesta por SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ab<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-MgO-F.

T. Abe y col. han ralizado distintos experimentos sobre este tipo de sistemas, estudiando el comportamiento térmico, la adherencia y la estabilidad química del enlace frente al electrolito (YSZ) y frente al separador (La 0.8 Ca 0.22 CrO<sub>3</sub>). En concreto, se analizaron tres vitrocerámicos de mica comerciales: Macor, Photoveel y Macerite (HSP). Algunas características físicas de estos sistemas están especificados en la tabla IV.

	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Producción	Macor <sup>a</sup>	Photoveel <sup>b</sup>	Macerite(HSP) <sup>c</sup>
Densidad	2.52	2.59	2.67
TEC(x10 <sup>-6</sup> /°C)	9.4(400°C), 12.3(800°C)	8.5(400°C), 10.5(800°C)	9.6(400°C), 9.4(600°C)
Refractoriedad	1000°C	1000°C	700°C
Vfracción cristalina(%)	40.3	47	70
$T_g$ (°C)	450	643	650
$T_{R}(^{\circ}C)$	979	1048	1212

Table IV

<sup>a</sup>). Corning Glass Work Co., Ltd. <sup>b).</sup> Sumimoto Photon Ceramics Co., Ltd.

<sup>c</sup>). Mitsui Mining Material Co.,Ltd.

Los resultados de la experimentación revelaron que los sellos A y B podían unirse tanto al interconector como al electrolito por encima de 1000°C sin roturas,

mientras que el sello C no lo hace hasta los 1200°C y daba reacción con el separador a 1250°C.

## 3. DISEÑO Y DESARROLLO DE UN NUEVO MATERIAL VITROCERÁMICO PARA EL SELLADO DE SOFC EN EL SISTEMA RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R=Ca, Mg, Zn).

Los vitrocerámicos basados en el sistema ternario BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y en el sistema cuaternario RO-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R=Ca, Mg, Zn) son de especial interés por su potencial aplicación como materiales sellantes para SOFCs. En el departamento de Vidrios del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC, se está abordando el estudio de composiciones de vitrocerámicos dentro de este sistema para se utilizados en el sellado de SOFC. El desarrollo completo del material o materiales adecuados, implica la optimización de su propiedades térmicas, químicas, mecánicas y eléctricas, así como el diseño de la aplicación de la soldadura a través del análisis del comportamiento frente a la sinterización y cristalización reproduciendo las condiciones de trabajo de la pila.

Para llevar a cabo tal fín, se seleccionaron distintos vidrios de partida, cuya composición aparece reflejada en la tabla V. Las muestras de partida fueron fundidas en horno de gas (propano y aire) en crisol de porcelana descubierto. La temperatura final fue para todos ellos de 1600°C.

Con los vidrios obtenidos, se llevó a cabo el estudio de la cristalización, el estudio de las propiedades térmicas, el estudio del comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura y la deformación que experimenta el sello con la temperatura.

Óxido	V1	V2	V3	V4
SiO <sub>2</sub>	50	50	50	50
BaO	30	30	30	45
CaO	15			
MgO		15		
ZnO			15	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5

Tabla V. Composición de los óxidos seleccionados.

Con el propósito de acometer el estudio del proceso de cristalización, los vidrios originales fueron sometidos a un proceso de molienda y tamizado hasta obtener un tamaño de grano inferior a 20  $\mu$ m. Para su posterior tratamiento térmico, las muestras fueron sometidas a un prensado isostático, en frío, a 200 MPa durante 1 minuto obteniéndose probetas cilíndricas. Dichas muestras fueron posteriormente tratadas a 900°C durante 1, 5 y 10h.

Análisis por difracción de rayos X mostraron que las fases predominantes en todas las muestras eran silicatos de bario, las cuales poseen valores del TEC muy similares a los TEC del electrolito y del separador, según se recoge en la bibliografía. Así mismo se observa también que durante el tratamiento térmico se producen numerosos transformaciones de fase entre los distintos silicatos lo que dificulta el estudio del proceso de cristalización y su mecanismo.

Por otra parte, se analizaron las propiedades térmicas tanto de los vidrios originales como de los vidrios tratados térmicamente a 900°C durante 10 horas mediante

medidas dilatométricas para estudiar el cambio que experimentan los TEC durante dicho tratamiento térmico. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla VI.

Muestra	$T_g (^{o}C)$	$T_R(^{\circ}C)$	$\alpha . 10^{-6}  {}^{\circ}\mathrm{K}^{-1}$	$\alpha . 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	6 . ,		(vidrios originales)	(muestras tratadas térmicamente)
V1	716.2	767.5	10.2	9.6
V2	719.4	763.4	8.3	9.6
V3	692.3	742.6	10.6	10.6
V4	709	754	10.7	11.0

Tabla VI.

Por último, mediante microscopía de calefacción se estudió la deformación del sello y el comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura a partir de la determinación de los puntos fijos de viscosidad. Con los valores obtenidos se representaron las curvas de viscosidad-temperatura de los distintos vidrios, ajustando dichos valores a las curvas de Vogel-Fulcher-Tamman VFT, obtenidas a partir de la ecuación que lleva su nombre (1)

$$\log = A + \frac{B}{T - To}$$

Las constantes de la ecuación VFT, A,B y T<sub>0</sub> aparecen reflejadas en la tabla VII.

Para su aplicación en soldadura de SOFC, es importante que los sellos presenten un comportamiento frente a la viscosidad de tipo "largo", de modo que la variación de la viscosidad con **a** temperatura no sea muy pronunciada. Esto resulta fundamental para el correcto sellado de los componentes de la pila. En la figura 1, puede observarse que los vidrios que presentan comportamientos más largos son el V1, V2 y V3.

Por otra parte los vitrocerámicos estudiados presentan viscosidades entre  $10^{5.5}$  y  $10^8$  dPa.s en el intervalo de temperaturas de trabajo dela pila (800-1000°C).

Tabla VII. Constantes de la ecuación VFT, A, B y T<sub>0</sub> calculadas por un método iterativo.

_	А	В	T <sub>0</sub>	
V1	-15.76	42944	982.2	
V2	-17.50	49576	1102.7	
V3	-16.85	44515	972.8	
V4	-65.65	587669	7118.5	



Figura 1. Curvas viscosidad- temperatura de las vidrios estudiados

#### **4. CONCLUSIONES**

La obtención de un material sellante que permita el correcto funcionamiento de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) exige del cumplimiento de ciertos requisitos por parte de éstos a la temperatura de trabajo de la pila (800-1000°C), como son viscosidad y coeficiente de dilatación adecuados, estabilidad química y mecánica, etc. Estas propiedades van a depender definitivamente del tipo de material, su composición y microestructura.

Los únicos materiales que a priori son susceptibles de ser utilizados para tal fin son los materiales vítreos y vitrocerámicos, especialmente éstos últimos. Se deberán evitar composiciones en las que existan compuestos volátiles a alta temperatura:  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$  y  $P_2O_3$ , así como óxidos alcalinos, puesto que su presencia conllevaría la degradación del propio sello y de los componentes de la pila.

Los vitrocerámicos basados en el sistema  $SiO_2$ -BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, junto con la adición de otros óxidos alcalinotérreos , son los que en principio, presentan unas mejores propiedades para ser aplicados como material sellante en las pilas de combustible de óxido sólido. Si bien cabe decir que hasta la fecha no se han llevado a cabo estudios completos y exhaustivos sobre la aplicabilidad de estos materiales.

Se han formulado composiciones en el campo primario de cristalización de distintos silicatos de bario en los sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub>-y RO-BaO-SiO<sub>2</sub> siendo R=Ca, Zn o Mg (junto con una pequeña adición de Al2O3 para aumentar la región formadora de vidrio), obteniéndose materiales vitrocerámicos con un valor del coeficiente de expansión térmica adecuado para la soldadura con el acero que constituye el interconector y los distribuidores de gases de SOFC. En el futuro se abordarán investigaciones con el fin de conseguir una cristalización controlada y obtener microestructuras más homogéneas.

## Instrumentación y automatización de las pilas de combustible SOFC

## D.Guinea

## Instituto de Automática Industrial

Contenido: El trabajo desarrollado en el Instituto de Automática Industrial relativo a las Pilas de Combustible de óxidos sólidos supone la proyección a temperaturas de operación más elevadas de las técnicas ya realizadas o en fase de preparación o depuración para Pilas de Membrana Polimérica.

Instrumentación: Hemos de contemplar una primera fase instrumental donde la la flexibilidad en el diseño experimental y la precisión en la medida superan aspectos como el precio del equipo, su tamaño o ficiencia energética. Una segunda fase implica la proyección industrial de los resultados de la investigación donde los parametros de coste de producción, eficiencia energética, tamaño, peso y seguridad de uso y mantenimiento, etc. adquieren un papel crítico en el diseño de la pila. El trabajo del IAI se orienta a ambos aspectos, de forma que el equipamiento de laboratorio utilizado en la etapa de investigación y validación de las pilas ha de dar paso a un sistema mínimo y robusto que permita su industrialización.

Medida y control del proceso: Los parámetros involucrados en el proceso son múltiples y de naturaleza diversa. Podemos agruparlos en tres categorías:

- 1.1.1. Variables estructurales: definidas en el momento de seleccionar los materiales que integran el sistema: conductividad eléctrica y térmica, calor especifico, viscosidad o densidad, etc.
- 1.1.2. Variables de diseño: definidas por la topología de la pila y elementos accesorios: tamaños, formas, espesores, diámetros de conductos, secciones y longitudes de los canales, etc.
- 1.1.3. Variables de operación: tales como temperaturas, presiones, caudales, concentraciones, intensidad o tensión eléctrica, etc. En muchos casos sus valores dependeran del instante y del lugar por ejemplo densidad de corriente, flujo térmico, tensión o deformación en los sólidos, etc. Un aspecto importante es la posibilidad de medida de cada parámetro involucrado en el proceso (observabilidad) y la posibilidad, aún más restrigida, de establecer experimentalmente el valor deseado en un punto o instante preciso (controlabilidad).

La experiencia de otros grupos, en especial el Dept. de Ingeniería de Procesos del ICP, en el desarrollo de prototipos de laboratorio ha sido una excelente base en la búsqueda de una sistemática que permita el desarrollo modular de instrumentos y algoritmos cuya meta es la pila como generador eléctrico industrial competitivo.

Tratamiento de datos

Se ha considerado la pila como un sistema multivariable integrado indisolublemente en su entorno de trabajo, Así las condiciones de alimentación, de operación de la propia pila y de medida y control de su carga se realizan en forma conjunta desde un único entorno de programación que permite la adquisición y control de los diferentes parámetros. Una arquitectura de decisión de dos niveles permite la gestión independiente en bucles de control convencionales de cada variable. Por ej. El termostatado de la pila es un mecanismo de control Proporcional-Integral entre el promedio de los sensores térmicos y los elementos calefactores. Un segundo nivel de razonamiento aproximado permite la interación de las diferentes variables con las

consignas lingüísticas establecidad por el operador a través de un conjunto de reglas de inferencia con lógica Borrosa

La modularidad y facilidad de programación de Labview y Matlab han proporcionado un excelente soporte para la primera fase de desarrollo y en especial para la creación del interface gráfico de comunicación con el operador en el laboratorio. Las posibilidades de tratamiento númerico y de representación gráfica, así como de exportación a otros programas de archivo y cálculo abren la medida y control de la pila a la experiencia de otros grupos de la red, facilitando el uso directo de hojas de cálculo o programas de edición ya utilizados por ellos.

## Diseño y modelado

La optimización experimental de la pila mediantes ensayos experimentales de prueba y error ha sido hasta la fecha la estrategia más usada. Sin embargo el gran número de variables involucradas, el coste y el tiempo para la creación y evaluación de prototipos hacen esta vía tan lenta como poco eficaz. Como alternativa se han probado y evaluado, en colaboración con otros grupos, algunas herramientas de simulación y modelado capaces de soportar los diferentes aspectos de la pila: diseño topológico( autocad, 3Dstudio), mecánico (Ansys, Proengineering), eléctrico (Pspice), dinámica de fluidos (RealFlow, Fluent, ACE+). Ha quedado patente la gran utilidad de estas técnicas en el estudio de materiales, diseños y condiciones adecuadas de operación. Sin embargo se plantea la dificultad de encontrar un entorno capaz de integrar todos los aspectos que involucra la pila por lo que se hace necesario un nuevo entorno que simplifique y englobe todas las variables relacionadas.

Desarrollo de un sistema de carga dectrónica: La transferencia de energía desde la Pila, hasta los elementos que alimenta define su eficacia considerada como generador eléctrico. La variación controlada de las características eléctricas del circuito que actúa como carga permite el estudio o "caracaterización" de la Pila. Aunque existen equipos comerciales con estas prestaciones dos factores limitan su uso:

- son sistemas cerrados, dificiles de integrar de forma intima con el resto de los equipos de monitorización y control de la Pila
- su elevado precio dificulta su multiplicidad para estudios de varias pilas en paralelo y en especial para el registro de las prestaciones "a termino" durante un tiempo prolongado

Por ello se han realizado o se encuenttran en desarrollo varios prototipos gestionados como un módulo más del sistema experimental:

Cargas discretas controladas por contactores control PC: Una red de elementos resistivos se conmuta desde el ordenador mediante ordenes binarias a microcontactores.

Un conector permite fácil cambio del rango de potencias disponible al variar la disipación de la red manteniendo elementos y programas de control y medida en el ordenador. Varios modelos se han realizado y se encuentran en operación.

Carga autónoma con microC. Las tareas de gestión de carga son independientes del ordenador convencional y se encuentran en una CPU dedicada sobre la propia carga. Los parámetros y condiciones de variación de la carga para caracterización de la pila son programables de forma autónoma lo mismo que el establecimiento de pruebas cíclicas o las condiciones de seguridad. Se encuentra en fase de prueba

Carga con variación lineal: En esta la variación de los parámetros eléctricos se realiza de forma contínua mediante elementos lineales de la potencia requerida. Permite una modulación precisa y la superposición de potenciales externos para caracterización de la pila y de sus componentes por análisis de su impedancia compleja. En fase de diseño.

Sistema integrado de medida y control: que contempla la monitorización y actuación sobre los dispositivos de alimentación, las condiciones de operación de la propia pila y de los circuitos de carga, además de los dispositivos de seguridad y comunicaciones

Sensorización de flujos de gas: presión, caudal, temperatira y composición de los fluidos de entrada o salida mediante los transductores adecuados.

Control de parámetros: se ha realizado hasta convencionales de laboratorio y se estudia actualmente su diseño con elementos industriales más robustos y de menor coste.

Gestión de energía: Los aspectos críticos de eficacia energética que el sistema



el momento

con

dispositivos

requiere implican la medida de la disipación térmica en relación con la potencia eléctrica entregada a la carga y al potencial energético del combustible consumido. La valoración del consumo en los elementos auxiliares de la pila (calefacción, recirculación, compresión, etc. permiten el estudio y optimización de futuros diseños industriales.

Programación: La generación de módulos de control independientes (drivers) para los dispositivos electrónicos o electromecánicos permite el registro, tratamiento y representación de datos u otra información en forma sistematica e independiente de una configuración experimental determinada.



Adquisición de datos: Tanto datos binarios como analógicos de diferente

precisión y tiempo de muestreo se configuran como series numéricas o matrices junto a la información relativa a sus condiciones de adquisición; dispositivo, instante de comienzo, período de muestra, localización del sensor, preproceso electrónico previo a su digitalización.



Representación y archivo: Las herramientas de tipo "visual" que ofrece el soporte de programación empleado facilitan la configuración o adaptación de pantallas y elementos de toma de datos, sincronización, registro o recuperación



Estructuras de control: Se ha diseñado una arquitectura de jerárquica de varios niveles con capacidad de procesamiento local y capaz de soportar de forma transparente

plataformas diferentes. Engloba elementos de control lineal junto a módulos de decición aproximada con razonamiento basado en lógica borrosa o elementos de aprendizaje en situaciones no lineales multivariables. Se utilizan para ello elementos comercialmente disponibles (Matlab) o desarrollados al efecto por el grupo en proyectos anteriores.

Comunicaciones: Podemos considerar tres capas en este punto: la red instrumental del entorno de laboratorio, la red local del centro y la disponibilidad de acceso a datos o experimentación remota a través de Internet. En el primer caso se deja abierto el protocolo a los diferentes protocolos de comunicaciones standard: RS232C, IEEE485, CanBus, USB, paralelo, etc. En el segundo y tercero se adopta el TCP/IP como base de identificación y comunicaciones.

Modelado eléctrico

Caracterización en c.c.. Las curvas de caracterización por medidas de tensión –corriente ante variaciones de la carga resistiva constituyen la base del comportamiento eléctrico de la pila.

Caracterización en c.a. por barrido en frecuencia: En una primera fase se aborda la identificación del sistema por los equipos convencionales para análisis de impedancia compleja estudiando la metodología adecuada en la generación y validación del modelo eléctrico correspondiente. Una segunda fase se orienta al diseño de un sistema integrado que permita el diagnóstico de estado sobre la propia pila en función de su respuesta electrica a perturbaciones de carga

Modelos de respuesta a transitorios. Supone un paso adelante en la simplificación del proceso de identificación, sustituyendo el barrido externo por el estudio del comportamiento eléctrico del sistema ante transitorios. La respuesta a variaciones en la carga por funciones sencillas tales como un escalón o un pulso permiten establecer implicaciones de gran valor sobre sus causas potenciales y por tanto sobre el estado de los diversos componentes que conforman la pila.

Modelado y diseño mecánico: La estructura en tres dimensiones y tiempo de la pila constituye un papel fundamental en su funcionamiento. Por ello la representación dinámica en el tiempo de sus diversos componentes y variables permite la comprensión y mejora de los procesos que se realizan en su interior.

Topologia 3D. Un adecuado soporte de representación tridimensional se considera esencial para el diseño, realización y ensamblado de los distintos componentes de la pila.

Análisis mecánico: La configuración que ligada a las características mecánicas, eléctricas, térmicas, etc. de los materiales que configuran el "stack".

Analisis flujo térmico

Técnicas disponibles por el grupo

Desarrollo electrónico

Desarrollo mecánico

Programación y simulación

Técnicas de Inteligencia Artificial

Desarrollo de aplicaciones

Puesta a punto de un edificio para ensayos


# PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS DE TEMPERATURAS INTERMEDIAS

Belén Ballesteros Pérez, Mónica Lira Cantú, Pedro Gómez-Romero Institut de Ciencia de Materials de Barcelona (ICMAB)

### **<u>1.- INTRODUCCIÓN</u>**

En las SOFC convencionales, el electrolito es un óxido cerámico, generalmente YSZ (circona estabilizada con itrio) con un grosor de unas 200 im, siendo éste el soporte de la celda. Tienen alta eficiencia y gran densidad de potencia a 1000°C, temperatura a la cual la conductividad de YSZ es máxima.

Por otro lado, esta elevada temperatura de trabajo tiene varios inconvenientes<sup>1</sup>. En primer lugar, no permite el uso de plástico o acero para otros componentes de la pila, como intercambiadores de calor, tubos, borboteadores,... En su lugar se tienen que usar aleamientos o procesos de producción cerámica costosos, encareciendo así la pila de combustible.

Un segundo inconveniente es que las altas temperaturas aumentan el grado de reacción entre las capas cerámicas, afectando al funcionamiento a largo plazo de la pila.

Además, estas temperaturas dificultan encontrar un sello capaz de soportar el ciclo térmico sin romperse.

Debido a esto las SOFC de temperaturas intermedias han recibido un gran interés en los últimos años, ya que trabajan entre 600°C-800°C. Estas SOFC no usan el electrolito convencional de YSZ con grosor aproximado de 200 im. En su lugar, se utiliza este mismo material con una reducción considerable de su espesor, o bien se usan otros materiales para el electrolito con conductividad iónica mayor que la de YSZ en ese rango de temperaturas.

Los principales electrolitos que están siendo sujeto de estudio son:

# YSZ: Circona estabilizada con itrio

Una reducción en el grosor del electrolito de YSZ de ~200  $\mu$ m a 10-20  $\mu$ m lleva a una disminución en la resistencia eléctrica, permitiendo rebajar 150-200°C las temperaturas para obtener la misma potencia que con las celdas soportadas en el electrolito de espesor superior. Pero más reducción del grosor no lleva a más disminución de la temperatura de trabajo o a densidades de potencia mayores, porque la contribución de la resistencia óhmica a las pérdidas eléctricas globales ya es suficientemente pequeña.<sup>2</sup>

Por otro lado, al reducir el tamaño el electrolito, los diseños de muchas SOFC planas han cambiado, y el electrolito deja de ser la estructura de soporte para que lo sea el ánodo.

### Ceria dopada

La ceria dopada con óxidos de alcalino-térreos o de sexquióxidos de tierras raras muestra conductividades 2-3 órdenes de magnitud mayores que las de la circona. Así, su conductividad iónica máxima es aproximadamente de 0.1 Scm<sup>-1</sup> a 700°C cuando se dopa con óxidos de gadolinio o de samario<sup>1</sup>.

A presiones parciales de oxígeno elevadas, el material tiene conductividad puramente iónica, mientras que a menores presiones parciales de oxígeno (como las presentes en el ánodo de la SOFC), el  $Ce^{4+}$  se reduce a  $Ce^{3+}$ , introduciendo conductividad electrónica y reduciendo la eficiencia de la SOFC hasta el punto de poder cortocircuitar la pila. El rango de presión parcial de oxígeno en que el electrolito es predominantemente iónico

se ensancha al disminuir la temperatura, y se considera que la conductividad electrónica es lo suficientemente pequeña por debajo de unos 700°C.

Por lo tanto la eficiencia de las SOFC con electrolitos basados en  $CeO_2$  (conductores mixtos iónicos-electrónicos) depende de la temperatura de trabajo y del grosor del electrolito debido a la reducción parcial de éste<sup>3</sup>.

# $\mathbf{d}$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Entre todos los electrolitos cerámicos los electrolitos basados en óxidos de bismuto son los que exhiben mayor conductividad de  $O^{2-}$  (1 Scm<sup>-1</sup> a 750°C) por su estructura cristalina tan abierta.

Su estructura es estable sólo por encima de 729°C aunque se puede estabilizar a temperaturas menores dopando con  $Y_2O_3$  o  $Er_2O_3$ .

El problema que presenta y que impide su uso es que a  $pO_2$  bajos (condiciones anódicas) se reduce  $Bi^{3+}$  a Bi, y se destruye el electrolito.

### Galato de lantano dopado

Este sistema se basa en estructura de perovskita  $ABO_3$ , menos abierta que la del YSZ (fluorita), pero que aun así muestra conductividad muy elevada. El  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$  (LSGM) tiene conductividad iónica de más de 0.1 Scm<sup>-1</sup> a 800°C, buena estabilidad química y conductividad electrónica negligible en un amplio rango de presión parcial de oxígeno.

Por otro lado, este electrolito reacciona con el Ni (ánodo estándar de la SOFC) para formar LaNiO<sub>3</sub>. Otra desventaja que muestra es que la resistencia mecánica intrínseca este material es peor que la de  $YSZ^3$ .

### Circona dopada con Sc

Aunque muestra conductividad mucho mayor que la de YSZ, no se ha usado como electrolito en las SOFC porque el envejecimiento a altas temperaturas reduce su estabilidad y por el alto coste del óxido de escandio. Éste podría reducirse si se usara a gran escala, ya que la abundancia del escandio es similar a la del lantano.

### Electrolitos con conductividad protónica

Entre los electrolitos con conductividad protónica, se encuentra el CsHSO<sub>4</sub>, conductor a 160°C, y también el BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>. Éste muestra conductividad cercana a la conductividad de ión oxígeno del CGO a 500°C (unos  $10^{-2}$  Scm<sup>-1</sup>). Su principal desventaja es que las SOFC con estos electrolitos no podrán oxidar electroquímicamente al CO, y por lo tanto no ofrecen mejoras respecto los electrolitos conductores de ión oxígeno.

### **Composites ceria-carbonatos**

Estos composites son altamente conductores (0.001-0.2 Scm<sup>-1</sup> entre 400-600°C) debido a la conducción de ión oxígeno originada en la fase de ceria y la conducción protónica por parte de la fase carbonato. Al tener electrolito sólido como las SOFC, no muestran los problemas de corrosión que tienen las MCFC (pilas de combustible de carbonatos fundidos). Otra ventaja es que en presencia de los carbonatos la ceria no muestra inestabilidad en atmósferas reductoras.<sup>4</sup>

### 2.- TRABAJO EXPERIMENTAL

En este proyecto nos hemos marcado los siguientes objetivos:

- Síntesis y caracterización de electrolitos sólidos conductores iónicos, entre los que se encuentran CeO<sub>2</sub> y LaGaO<sub>3</sub> dopados, que presentan características muy adecuadas para el desarrollo de las SOFC de temperaturas intermedias. Asimismo, se realizará la síntesis de nuevos materiales que puedan presentar propiedades interesantes.
- Desarrollo y optimización la técnica tape-casting para la puesta en forma de materiales cerámicos que componen las SOFC
- Obtención y caracterización de SOFC de temperatura intermedias

Síntesis y caracterización de electrolitos sólidos conductores iónicos

Se han realizado los primeros ensayos de síntesis de materiales considerados como buenos candidatos para ser electrolitos de SOFC:

- CeO<sub>2</sub> dopado con Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por método coprecipitación de oxalatos
- LSGM por método estándar de estado sólido

Por el momento se ha efectuado la caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) de los productos obtenidos.

### Desarrollo y optimización de la técnica tape-casting

Existen varios procesos de fabricación de los componentes de las SOFC. Las rutas de fabricación varían entre los diseños planar o tubular, y también dependiendo de qué componente de la celda actuará como soporte. En el diseño plano el soporte acostumbra a ser el electrolito o el ánodo, mientras que en el diseño tubular se trata del cátodo.

Para fabricar el material de soporte de las celdas una técnica de procesamiento muy utilizada por empresas que trabajan en SOFC es el **tape casting**<sup>2</sup>. Esta técnica permite producir capas cerámicas finas con superficies lisas y tolerancias dimensionales precisas.

Las ventajas que presenta el tape casting frente a otras técnicas son las siguientes:

- > Obtención de láminas de dimensiones variables según lo requerido
- Bajo coste
- Simplicidad del modo de empleo
- Superficies lisas
- Laminable para producir multicapas

El tape casting consiste en la producción de películas laminares con un alto contenido del material cerámico. La técnica consiste en vaciar sobre una superficie lisa



Figura 1. Preparación de láminas por tape casting

(comúnmente de vidrio) una pasta obtenida al mezclar los precursores cerámicos con los aditivos necesarios. Para producir la película de grosor uniforme se utiliza la técnica "doctor blade", de manera que el grosor y la velocidad del blade son ajustables (ver Figura 1).

La lámina se seca para dar el cuerpo verde, de apariencia flexible debido a los aditivos, y fácil de manejar. Esta capa se corta según la forma deseada, y seguidamente se sinteriza a altas temperaturas para producir la lámina cerámica.

Los parámetros a controlar al usar este método son varios, empezando por la elección de solvente y demás aditivos, así como la óptima proporción de éstos en la mezcla. Además, se debe ajustar la agitación, la atmósfera y tiempo de secado, el soporte, el grosor de la capa, el orden en que se añaden los aditivos (casi tan crítico como los componentes usados). Los aditivos son aglutinantes, dispersantes y plastificantes, y los solventes utilizados son orgánicos y por lo tanto fáciles de eliminar por combustión. Cada uno de estos componentes tiene su función dentro del proceso:

- Los solventes deben ser preferentemente una mezcla de solventes orgánicos de diferentes presiones de vapor: uno de ellos de presión de vapor elevada, que se evapore rápidamente y así evite que la lámina gotee; y el otro de presión de vapor más baja para evitar que se rompan las láminas durante el secado.
- Los dispersantes son necesarios para retardar el depósito de las partículas de la suspensión. Así, el dispersante ideal no sólo retardaría el depósito, sino que lo evitaría.
- Los aglutinantes se usan para suministrar consistencia al cuerpo verde, facilitar su separación del soporte después de secarse y mantener su forma hasta ser sinterizado.
- El *plastificante* disminuye la tendencia del material a romperse.

En nuestro caso hemos preparado láminas de varios grosores y composiciones: YSZ y cermet YSZ-Ni. Mediante el análisis termogravimétrico de las diferentes láminas, se



Figura 2. Análisis termogravimétrico de una lámina de YSZ

pueden escoger las velocidades del tratamiento térmico para la sinterización. Así, la muestra puede someterse a velocidades rápidas hasta los 100°C aproximadamente en que empieza el proceso de descomposición de los aditivos. Hasta los 500°C, temperatura a la cual la descomposición completa, se la velocidad de calentamiento deberá controlarse y no ser superior а 3°C/min. Seguidamente se puede calentar a velocidades más elevadas

hasta aproximadamente los 1000°C, ya que se ha comprobado que el material no sufre variaciones de tamaño significativas. A partir de esta temperatura, la velocidad de calentamiento se reducirá aun más, a 1°C/min o menos, para no causar tensiones dentro del material que llevarían a roturas o deformaciones durante el sinterizado.

En la etapa de sinterizado hay que tener en cuenta que se produce una contracción en el material. Para que éste sinterice correctamente habrá que aplicar presión para facilitar el contacto intergranular (la suficiente para que no se encorve pero no demasiada para evitar roturas). La presión aplicada es aproximadamente de 120 Pa , y el efecto que ésta produce se puede observar en la Figura 3.

La reducción de volumen observado al realizar el sinterizado es de aproximadamente un 45-50%, como puede observarse en la Figura 4. Esta contracción se produce a temperaturas muy elevadas, ya que hemos observado que el tamaño del material tratado a 900°C y a 1100°C no presenta diferencias signi ficativas respecto el tamaño del cuerpo verde.





Figura 3. Efecto de la presión en la etapa de sinterización Figura 4. Reducción del volumen por la sinterización

Los análisis por microscopia electrónica de scanning (SEM) de los primeros ensayos



Figura 5. SEM del perfil de una lámina de YSZ sin densificar, sinterizada a 1400°C

muestran que el grosor de las capas después de la sinterización es de unas 80 µm, pero puede variarse dependiendo del grosor utilizado por la técnica "doctor blade" para preparar los cuerpos verdes. Los poros existentes evidencian que la temperatura

de sinterizado empleada en este caso (1400°C) no es suficiente (ver Figura 5).

Como se ha mencionado anteriormente, una de las ventaias del tape casting es que permite obtener

estructuras multicapas mediante **laminación**. Ésta consiste en adherir múltiples láminas de tape para formar una lámina única. La laminación está favorecida por la presencia de aglutinantes y plastificantes en la mezcla, que ayudan a que las capas se unan entre sí durante el proceso.<sup>5</sup>

Así, este proceso será muy útil para hacer componentes con un gradiente de composición y de porosidad.

En la Figura 7 se puede observar la imagen de SEM de una "bilámina" formada por una lámina de cermet Ni-YSZ adherida sobre una lámina de YSZ, con un tratamiento térmico posterior. Se puede apreciar que la interfase entre las dos láminas es bastante buena, excepto algunos puntos en que no ha habido buena adhesión. Esta laminación se puede mejorar aplicando termocompresión entre las membranas antes del tratamiento térmico.<sup>6</sup>

El "tape casting doble" es otro método para producir estructuras multilaminares. Consiste en realizar castings superpuestos de diferentes láminas, tal como se observa en la Figura  $6^{7,8}$ . A diferencia de la laminación, en este método las láminas se unen antes del secado de los solventes.



Figura 6. Diagrama del procedimiento del tape casting doble para preparar estructuras multicapas

Utilizando este procedimiento se han preparado estructuras bicapa de YSZ, donde se puede observar que la interfase entre ambas láminas es inexistente (ver Figura 7). El grosor de la lámina individualmente es de unas ~80  $\mu$ m (Figura 5). En cambio, la bilámina de YSZ preparada por tape casting doble tiene un espesor de ~140  $\mu$ m.

También se han preparado estructuras multicapa de YSZ con gradiente de porosidad. En



Figura 9. Diagrama del proceso de tape casting doble para preparar estructuras multilaminares con capa porosa impregnada de metal

este caso dos láminas cerámicas son superpuestas durante el casting controlando la evaporación de los solventes. La formación de poros en una de las capas es obtenida por medio de la adición de agentes formadores de poros. Una vez co-sinterizadas las láminas y formada la estructura porosa, se puede proceder a la impregnación de los poros con la sustancia activa deseada.<sup>7</sup>

En nuestro caso, se han preparado estructuras bilaminares y trilaminares. En la Figura 10 se muestra una bilámina de YSZ poroso de ~80  $\mu$ m de grosor y YSZ denso de ~110  $\mu$ m, y una imagen ampliada de la interfase entre ambas.



Figura 10. (a) Bilámina YSZ denso-YSZ poroso preparada por tape casting doble (b) Imagen ampliada de la interfase entre ambas

Por otro lado, se han obtenido estructuras trilaminares de YSZ poroso-denso-poroso, donde el grosor aproximado de cada capa es de 100 µm. En este caso, una vez sinterizada la trilámina se impregnó con una solución de nitrato de níquel acuoso. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico para calcinarlo y obtener el óxido de niquel deseado en los poros.

Un análisis por EDX muestra la presencia de Ni en los poros, como se observa en la Figura 11.



Figura 11. (a) Bilámina de YSZ poroso-denso-poroso preparada por tape casting doble (b) EDX de la zona porosa impregnada con nitrato de níquel

Nuestros primeros análisis muestran la presencia de níquel en el electrodo poroso. Sin embargo, tanto la porosidad de los electrodos como la cantidad de material activo presente en las cavidades del mismo están siendo optimizadas para lograr un mínimo de un 50% de material activo.

### **<u>3.- TRABAJO FUTURO</u>**

El trabajo a realizar en un futuro será:

- Completar los estudios preliminares de la puesta en forma de materiales cerámicos de YSZ mediante tape casting
- Optimizar los parámetros de preparación de láminas para mejorar la porosidad de los electrodos
- Optimizar las síntesis de materiales con buenas propiedades para ser electrolitos de SOFC (CGO y LSGM) y realizar ensayos de la puesta en forma mediante tape casting de estos materiales
- Realizar estudios sobre nuevos materiales posibles que sustituyan a los presentes

(1) Ralph, J. M.; Schoeler, A. C.; Krumpelt, M. Journal of Materials Science 2001, 36, 1161-1172.

(2) Tietz, F.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D. Solid State Ionics 2002, In press.

- (3) Yamamoto, O. Electrochimica Acta 2000, 45, 2423-2435.
- (4) Zhu, B.; Liu, X.; Zhou, P.; Yang, X.; Zhu, Z.; Zhu, W. Fuel Cells Bulletin, 40, 8-12.
- (5) Mistler, R. E.; Twiname, E. R. *Tape Casting. Theory and Practice.*; The American Ceramic Society: Westerville, 2000.

(6) Plucknett, K. P.; Cáceres, C. H.; Hugues, C.; Wilkinson, D. S. Journal of the American Ceramic Society **1994**, 77, 2145-53.

(7) Gorte, R. J.; Park, S.; Vohs, J. M.; Wang, C. Advanced Materials 2000, 12, 1465-1469.

(8) Park, S.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, A443-A447.

# SÍNTESIS POLIMÉRICA Y PROPIEDADES DE CERMETS DE CIRCONIA-NIQUEL COMO ÁNODOS DE PILAS DE ÓXIDO SÓLIDO

# Carlos Moure, Jesús Tartaj, Francisco Capel, Pedro Durán Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid, España

# INTRODUCCIÓN

Los cermets Ni-YSZ, (circonia cúbica estabilizada con itria), son ampliamente utilizados como ánodos en la Pilas de Combustible de Óxido Sólido. El papel del Ni es proporcionar al ánodo la mayor conductividad electrónica posible. Aunque el comportamiento eléctrico está asociado a la existencia de percolación entre partículas de Ni, la microestructura juega también un papel crucial para controlar la conductividad. El umbral de percolación se ha establecido en 30 vol % Ni respecto del YSZ. La mayor eficiencia de un material anódico puede suponerse asociada a una microestructura homogénea en donde las partículas de Ni estén uniformemente distribuidas en la matriz de YSZ.

Usualmente, el método de preparar un ánodo Ni-YSZ es mezclar NiO y YSZ, pero la diferencia de densidad de ambos polvos puede producir una desagregación durante la preparación de una barbotina. Por ello, la consecución de un proceso que permita obtener un polvo fino en que el NiO esté firmemente asociado al YSZ es objeto de variadas investigaciones. Muchos de ellos llevan asociados diversos problemas de manufactura y homogeneidad.

Para intentar evitarlos, hemos empleado un procedimiento de polimerización de resinas, variante del de Pechini, que permite obtener "in situ" partículas ultrafinas de NiO uniformemente distribuidas en una matriz de polvo también ultrafino de YSZ. Esencialmente consiste en preparar una suspensión de polvo de YSZ en una solución acuosa de nitrato de níquel en ácido cítrico/etilenglicol.

# MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se prepararon composiciones NiO/YSZ 55/45 % en peso. Tal composición está muy por encima del umbral de percolación para conducción eléctrica. El diagrama de flujo de la figura 1 muestra el proceso.



Figura 1

El polvo prensado fue sinterizado a 1500°C durante 1h. Como elemento de comparación se ha preparado un cermet de la misma composición, por vía de óxidos. El comportamiento térmico de ambos tipos de polvo se ha estudiado por dilatometría a velocidad constante de calentamiento. Después de la sinterización, las muestras fueron reducidas bajo un flujo de 90 N<sub>2</sub>+10H<sub>2</sub> a 1000°C por 4h. La microestructura fue examinada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), sobre superficies pulidas y atacadas térmicamente. Se midieron tamaños de grano y fases y la conductividad se determinó por espectroscopía de impedancia compleja entre 20° y 700°C.

### **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

La figura 2 presenta los difractogramas de rayos X de la resina, la muestra calcinada y la muestra reducida del material preparado por la vía polimérica. La resina es un composite de YSZ y una fase amorfa conteniendo el cation  $Nr^{2+}$ . Después de la calcinación, el polvo es una mezcla de Fases cristalinas de YSZ y NiO. Después de la reducción, el material es una mezcla de YSZ, Ni y trazas de NiO.



Figura 2

La figura 3 muestra la imagen MEB del polvo inicial. Las partículas de YSZ están embebidas en la resina amorfa, Figura 3a, y muestran un aspecto friable y poroso después de calcinado a 600°C.



Figura 3

El polvo presenta una elevada superficie específica, 16 m<sup>2</sup>/gr y un tamaño medio de aglomerado de 0.9  $\mu$ m.

Después de la compactación, la microestructura de los compactos varía de un tipo a otro. El compacto del polvo de resina muestra una distribución homogénea, mientras que el polvo de óxidos muestra un aspecto más heterogéneo, (no representado aquí). La sinterabilidad es algo diferente, ver figura 4. Mientras que ambos compactos comienzan a contraer a casi la misma temperatura, 900°C, el polvo de resina tiene un punto final de contracción antes de 1500°C y el polvo de óxidos no lo muestra. Las densidades finales son 99% y 98.5 % D<sub>t</sub> respectivamente.





La figura 5 muestra las imágenes obtenidas con electrones retrodispersados de las muestras sinterizadas, junto con los espectros de energías dispersivas, (EDX) de las fases individuales presentes. El análisis EDX indica que los granos más oscuros son de NiO, (a) y los más brillantes YSZ, (b).Esta fase tiene una pequeña cantidad de NiO, lo que concuerda con la baja solubilidad del NiO en la YSZ.



Figura 5

Dado que el ánodo puede sufrir muchos ciclos térmicos en las condiciones de operación de la pila, es deseable que el coeficiente de dilatación del ánodo se acople bien con el del electrolito, YSZ. La figura 6 recoge el estudio de los coeficientes de dilatación del ánodo, del electrolito y del NiO sinterizados, entre 25 y 1000°C, en aire. Como puede observarse, las pendientes de las curvas lineales aumentan con el contenido en NiO, y sigue la secuencia NiO>NiO/YSZ>YSZ.



Figura 6

La figura 7 recoge los espectros de impedancia compleja de los composites medidos a 252°C. A esta temperatura, dos semicírculos superpuestos a frecuencias alta y media han sido observados. A temperaturas superiores, (inserto en la figura) un tercer semicírculo, casi una línea recta situado en la zona de bajas frecuencias, comienza a observarse. A partir de los datos de conductividad eléctrica, se han obtenido unas ecuaciones de Arrhenius con diferentes pendientes en función de la temperatura, representando tramos con diferente energía de activación. Entre 125° y 350°C, la energía de activación de las muestras tipo resina fue de 0.92 eV. Entre 350° y 450°C, fue de 0.38 eV y entre 450° y 650°C fue de 0.20 eV.

La figura 8 recoge estas curvas, y la tabla 1 resume los resultados de todas las medidas eléctricas.



TABLA 1

MUESTRAS	VOL % NiO	σ, 450°C, Scm <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> (eV)
P-Ni/YSZ	52	2x10 <sup>-4</sup>	0.92 (125°-350°C) 0.38 (350°-450°C) 0.20 (450°-650°C)
Ni-YSZ <sup>(14)</sup>	50	5x10 <sup>-4</sup>	0.78 (160°-400°C) 0.31 (500°-600°C)
Ni-YSZ <sup>(20)</sup>	27	$2.9 \times 10^{-5}$	0.40 (350°-500°C)

### DISCUSIÓN

Se han preparado con éxito partículas submicrónicas de un composite NiO-YSZ por un método de resina compleja polimérica. La distribución de los tamaños de partícula de los polvos calcinados puede influir sobre la porosidad, densidad y tamaño de grano de los materiales cerámicos sinterizados. Las partículas de NiO no forman una fase continua y, por esa causa, las partículas de Ni en los materiales reducidos tienen limitados sus contactos entre sí, estando en muchos casos rodeadas por la matriz de YSZ.

Dado que las propiedades eléctricas de los composites dependen de la microestructura, poros, tamaño de grano, distribución de la fase de níquel y número de contactos entre las partículas de níquel, estos parámetros deben ser controlados durante el proceso de fabricación. En el presente trabajo, un cermet con una concentración de NiO de 52% Vol, por encima del umbral de percolación, la conducción en el rango de bajas temperaturas parece ser debida a vacantes de oxígeno a través de YSZ y de huecos positivos a través del NiO. Es decir en este rango de temperaturas, el mecanismo que controla la conducción es el iónico. Al aumentar la temperatura el control pasa a los granos de NiO, con una energía de activación mucho menor. Cuando se comparan las conductividades totales de las diferentes muestras a una temperatura determinada, (450°C), Tabla 1, se observa que es menor para una estructura más uniforme y de menor tamaño de grano. Esto viene a significar que la conductividad total está determinada por la conducción en borde de grano. Un comportamiento similar ha sido observado por otros autores.

### CONCLUSIONES

Hemos llevado a cabo un nuevo sistema de preparación de cermets Ni-YSZ suspendiendo polvo de YSZ en un complejo polimérico orgánico. Después de la calcinación de la resina, un óxido de níquel nanoescalado está uniformemente dispersado a través de un polvo de YSZ. Después del sinterizado, el comportamiento a la contracción está afectado por la sinterabilidad del NiO. El composite sinterizado mostró una microestructura casi ideal, en la que granos pequeños de NiO están intergranularmente distribuidos por la matriz de YSZ. El incremento de los parámetros microestructurales y eléctricos alcanzados con este método de preparación indican la idoneidad del proceso para la fabricación de ánodos Ni-YSZ para pilas de combustible.

## AGRADECIMIENTO

Este trabajo forma parte del correspondiente al proyecto CICYT MAT2000-0815

# BIBLIOGRAFÍA

D.W. DEES, T.D. CLARK, T.E. EASLER, D.C. FEE, F.C. MRAZEK, Conductivity of porous Ni/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermets, J. Electrochemical Soc. 134, 2141-46, (1987).

A. TINTINELLI, C. RIZZO, G. GIUNTA, A. SELVAGI, Ni-YSZ porous cermets: microstructure and electrical conductivity, pp 455-474 in Proceedings of the 1<sup>st</sup> European SOFC Forum, Ed U. Bossel, Druckerei J. Kinzel, Gottingen Germany, 1994.

H. ITOH, T. YAMAMOTO, M. MORI, T. HORITA, N. SAKAI, H. YOKOKAWA, M. DOKIYA, Configurational and electrical behaviour of Ni-YSZ cermet with novel microstructure for solid oxide fuel cell anodes, J. Electrochemical Soc., 144, 641-646, (1997).

S.P. JIANG, P.J. CALLUS, S.P.S. BADWAL, Fabrication and performance of Ni/3 mol%  $Y_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> cermet anodes for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 132, 1-14, (2000).

J. MACEK, M. MARINSEK, Coprecipitation process for preparation of nickel cermet anodes, pp 341-350 in Proceedings of the 2nd European SOFC Forum, Ed B. Thorstensen, Druckerei J. Kinzel, Gottingen Germany, 1996.

M. MARINSEK, J. MACEK, Thermal processing of Ni-YSZ, pp 351-360 in Proceedings of the 2nd European SOFC Forum, Ed B. Thorstensen, Druckerei J. Kinzel, Gottingen Germany, 1996.

S.J. KIM, C.H. JUNG Y.S. KIM, Synthesis of ultrafine Ni-YSZ powders by glycine nitrate process, pp 321-330 in Proceedings of the 2nd European SOFC Forum, Ed B. Thorstensen, Druckerei J. Kinzel, Gottingen Germany, 1996.

S.J. KIM, W. LEE, W.J. LEE, S.D. PARK, J.S. SONG E.G. LEE, Preparation of nanocrystalline nickel oxide-yttria stabilised zirconia composite powder by the solution combustion with ignition of glycine fuel, J. Mat. Res., 16, 3621-3627, (2001).

P. DURAN, F. CAPEL, J. TARTAJ, C. MOURE, Sintering behaviour and electrical properties of nanosized doped-ZnO powders produced by metal-organic polymer processing, J. Amer. Ceram. Soc., 84, 1661-1668, (2000)

M. MORI, T. YAMAMOTO, H. ITOH, H. INABA, H. TAGAWA, Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation, J. Electrochemical Soc. 145, 1374-1381, (1998).

Y.M. PARK, G.M. CHOI, Microstruture and electrical properties of YSZ-NiO composites, Solid State Ionics, 120, 265-274, (1999).

S.T. ARUNA, M. MUTHURAMAN, K.C. PATIL, Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 111, 45-51, (1998).

Y.M. PARK, G.M. CHOI, Mixed ionic and electronic conduction in YSZ-NiO composite, J. Electrochemical Soc., 146, 883-889, (1999).

M. MAMAK, N. COOMBS, G.A. OZIN, Electroactive mesoporous yttria stabilised zirconia containing platinum or nickel oxide nanoclusters: a new class of solid oxide fuel cell electrode materials, Adv. Funct. Mater., 11, 59-63, (2001).

# CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE MATERIALES COMPONENTES EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

María Luisa Sanjuán Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (Universidad de Zaragoza - CSIC), Facultad de Ciencias, 50009 Zaragoza

### INTRODUCCIÓN

Podemos definir la espectroscopía Raman (ER) como la dispersión inelástica de la luz en la materia. La diferencia de energía entre la luz incidente (típicamente un láser en el visible) y la luz dispersada se transfiere a la red en forma de activación de alguna de sus excitaciones elementales: fonones, vibraciones localizadas o moleculares, magnones, plasmones, transiciones electrónicas, etc. Esta variedad de excitaciones observables le confiere una gran versatilidad en cuanto al estudio de fenómenos, procesos y propiedades físicas de sólidos.<sup>i,ii,iii,ii</sup> En el campo de la Ciencia de Materiales, y por inclusión en aquéllos utilizables en SOFC's, la ER tiene, además del estudio de propiedades físicas básicas, dos aplicaciones bien definidas:

Una es como técnica de caracterización estructural complementaria a otras técnicas, tales como difracción de rayos X o de neutrones. El principio básico de esta utilización es que las vibraciones de un sólido son función directa de su estructura cristalina o molecular: posiciones atómicas, elementos de simetría y distancias de enlace. Por lo tanto, una medida de su espectro vibracional puede proporcionar información directa sobre su estructura.



Además, no es demasiado difícil medir la evolución del espectro con la temperatura o la presión, lo cual es útil para determinar la influencia de cambios en esas magnitudes sobre la estructura. Mostramos aquí como ejemplo la evolución del espectro de la zircona tetragonal con la presión aplicada.<sup>V</sup>

A su vez, el conocimiento de la dependencia del espectro de un material frente a variaciones de la presión puede ayudar a determinar cuáles son las tensiones soportadas por ese material en condiciones específicas no habituales (formando parte de un composite o sistema eutéctico, por ej.)

La complementariedad respecto de técnicas difractométricas reside en que, aunque las vibraciones de la red son de carácter extendido, dependen drásticamente del grado de periodicidad cristalina, por lo que cualquier alteración respecto de la red perfecta (presencia de impurezas, desorden posicional, existencia de dominios) dará lugar a modificaciones en el espectro, bien sea a través de activación de nuevos modos, bien como perturbación del espectro asociado a la red perfecta, por ejempo ensanchando las bandas. En muchos casos estas anomalías estructurales aparecen en una escala demasiado pequeña como para ser detectada por RX, por lo que, desde el punto de vista macroscópico, aparecen como inexistentes.

Este grado de sensibilidad al orden local hace de la ER una técnica útil, por ejemplo, en los siguientes casos: i) sistemas no estequiométricos, tan frecuentes entre los materiales utilizados en SOFC (circonas y cerias dopadas, perovskitas dopadas utilizadas como electrolitos o cátodos); ii) sistemas con formación de dominios ordenados en una escala de pocas celdillas unidad, por ejemplo en muestras *quencheadas* desde alta temperatura; iii) sistemas con desorden posicional, como p. ej. espinelas parcialmente invertidas, o soluciones sólidas.

En la figura mostramos, por ejemplo, la interrelación entre concentración de vacantes de oxígeno y activación de modos prohibidos en ceria dopada con samario.<sup>vi</sup>



Fig. 4. Raman spectra of the fractured cross-section of Ce<sub>e,s</sub>Sm<sub>a,2</sub>O<sub>2-,6</sub> measured at various distances (x) from the fuelside surface after annealing at 1273 K in the presence of a *P*(O<sub>2</sub>) gradient across the electrolyte. The oxygen partial pressures in fuel and air were  $4.0 \times 10^{-19}$  and 0.21 atm, respectively. The thickness of the pellet (*L*) was 4.0 mm.

La segunda aplicación de la ER en Ciencia de Materiales, y tal vez la más útil por la información directa y precisa que proporciona, es la identificación de fases formadas tras un proceso de síntesis, tratamiento térmico o de presión, etc. Si se tiene como referencia el espectro Raman de las fases posiblemente presentes en la muestra problema, una medida de su espectro vibracional proporciona inmediatamente información sobre la presencia o ausencia de esas fases, si bien no siempre será posible cuantificar la proporción relativa de cada una de ellas.<sup>vii,viii,ix</sup> En las siguientes figuras mostramos el espectro de la zircona estabilizada en función del contenido de ytria, conde se ve la transición de fase monoclínica a tetragonal y luego a cúbica para contenido de Y creciente, y el espectro de una lámina delgada de zircona, en su fase tetragonal.



Variación del espectro de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  con el contenido de Y. (Ref. vii)

En este campo es particularmente útil el empleo de lo que se suele denominar micro-Raman, que es la ER usual pero con excitación y detección a través de microscopio. Con el objetivo de más aumentos utilizado por lo general (x100) la resolución espacial es de aproximadamente 1 mµ. Si esta técnica se combina con la inserción de diafragmas tanto en la incidencia como en la detección, en lo que se llama disposición confocal, la resolución en profundidad puede llegar a ser también de unas pocas micras. Todo ello permite aislar el espectro de fases micrométricas que tal vez se dan en una concentración menor que la detectable por rayos X, pero que pueden influir notablemente en sus propiedades macroscópicas. Una ventaja importante de la ER, no mencionada hasta ahora, es que es una técnica no destructiva, que además no requiere preparación especial de la muestra. Por mencionar algunos ejemplos de situaciones o sistemas en los que el micro-Raman puede ser de utilidad, citaremos los siguientes: Estudio de interfases, por ejemplo en la deposición de láminas cerámicas sobre sustrato o de una lámina sobre otra. Un caso típico es la formación del pirocloro La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en la interfase entre el electrolito de zircona y el cátodo basado en perovskitas que contengan lantano; formación de fases en las fronteras de grano por segregación de determinados dopantes hacia la frontera; identificación de fases y orientación preferencial en láminas delgadas; composición de inclusiones de un material en otro; procesos de cristalización en vidrios, etc.

# ESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y TRANSICIONES DE FASE EN PEROVSKITAS

Como es bien sabido, la ER es una técnica clásica en el estudio de las transiciones de fase (TF).<sup>x</sup> La detección experimental de modos blandos (cuya frecuencia tiende a cero cuando la temperatura tiende a la temperatura crítica  $T_c$ ) ha sido crucial en la validación de la teoría termodinámica de TF de segundo orden, por cuanto los desplazamientos atómicos involucrados en dicho modo, así como su evolución con la temperatura, están íntimamente ligados a la definición y evolución del parámetro de orden de la TF.

Desde los inicios de la ER, los compuestos con estructura de tipo perovskita son los más estudiados en cuanto a sus propiedades de inestabilidad estructural: hay muy pocas perovskitas que sean cúbicas en todo el rango de temperaturas, siendo habitual la presencia de una o más TF hacia estructuras de simetría más baja. Resumiendo muy brevemente los tipos de TF más comunes, podemos decir que las TF se desdoblan en dos grandes grupos: las magnéticas y las estructurales, y éstas, a su vez, en transiciones de orden-desorden y *displacive* (intraducible, salvo que se admita *desplazativas*). Finalmente, las *displacive* pueden dividirse en las debidas a desplazamiento relativo de las subredes catiónica y aniónica, dando lugar a ordenamiento ferro o antiferroeléctrico, y las debidas a rotación (inclinación más bien, o *tilting*) de los octaedros aniónicos, en lo que se suele llamar transiciones *antiferrodistortive*. Son estas últimas las más frecuentes en las perovskitas empleadas en las SOFC. De este tipo es, por ejemplo, la transición del LaGaO<sub>3</sub> de una estructura ortorrómbica, con grupo espacial Pnma, a romboédrica (R-3c) a T<sub>c</sub> ~150 °C. En las figuras siguientes se muestran la evolución del espectro del LaGaO<sub>3</sub>, así como la variación de T<sub>c</sub> con el contenido de Nd. <sup>xi</sup>

Esta transición es enormemente sensible a la sustitución catiónica, bien en el sitio A (del La), bien en el B (del Ga), desplazándose a temperaturas mayores o menores según la relación entre los radios iónicos de los elementos constituyentes y de los dopantes. Así por ejemplo, T<sub>c</sub> aumenta con x en la serie  $La_{1-x}Nd_xGaO_3$  (la transición no se produce en NdGaO<sub>3</sub>) y disminuye con x en el sistema LaGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O3, de manera que LaAlO<sub>3</sub> es ya romboédrico a las temperaturas más bajas.



Es obvio que la existencia de una transición de fase a una temperatura próxima a la de trabajo de la celda, o bien entre ésta y temperatura ambiente, es un inconveniente serio en cuanto a la aplicabilidad de ese material, ya que puede dar lugar a la aparición de dominios, maclas u otros defectos. El problema de las TF estructurales se ve complicado por la presencia de vacantes en sistemas con dopado aliovalente, como La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM). Como regla general, podemos decir que a mayor desorden, mayor simetría promedio, de modo que en muchos de estos compuestos la estructura es pseudocúbica ya a temperatura ambiente.

Sin embargo, mediante ER se ha detectado, una vez más, la existencia de ordenamientos locales, no coherentes, cuya relación con las propiedades conductoras del material está siendo investigada intensivamente.<sup>xii,xiii,xiv,xv</sup> En la figura de abajo. se muestra el espectro Raman de diferentes composiciones de LaGaO<sub>3</sub> dopado.<sup>xii</sup>



Fig. 9. Comparison of room temperature Raman spectra of LaGa<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>y-y</sub>; (a) y=0; (b) y=0.05; (c) y=0.10; (d) y=0.15; (e) y=0.20; and (f) La<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

# BIBLIOGRAFÍA

<sup>i</sup> W. Hayes y R. Loudon, *Scattering of light by crystals*, Wiley, New York, 1978.

<sup>ii</sup> M. Cardona y G. Güntherodt, (eds.), *Light Scattering in Solids*, vols. I a VIII, Springer.

<sup>iii</sup> R. Merlin, A. Pinczuk y W. H. Weber, en *Raman Scattering in Materials Science*, editado por W. H. Weber y R. Merlin, Springer Verlag, 2000, cap. 1.

<sup>iv</sup> E. Ivers-Tifée, A, Weber, D, Herbstritt, Materials and technologies for SOFCcomponents, Journal of the European Ceramic Society **21**, 1805 (2001).

<sup>v</sup> P. Bouvier, G. Lucazeau, Raman spectra and vibrational analysis of nanometric tetragonal zirconia under high pressure. J. Phys. Chem. Solids **61**, 569 (2000).

<sup>vi</sup> A. Mineshige , T. Taji , Y. Muroi , M. Kobune , S. Fujii , N. Nishi , M. Inaba , Z.

Ogumi, Oxygen chemical potential variation in ceria-based solid oxide fuel

cells determined by Raman spectroscopy, Solid State Ionics 135, 481 (2000).

<sup>vii</sup> N. R. Harlan , R. I. Merino, J. I. Peña, A. Larrea, V. M. Orera, C. González, P. Poza y J. Llorca, Phase distribution and residual stresses in melt grown  $Al_2O_3$ -Zr $O_2(Y_2O_3)$  eutectics, J. Am. Cer. Soc **85**, 2025 (2001).

<sup>viii</sup> T. Nguyen y E. Djurado, Deposition and characterisation of nanocrystalline tetragonal zirconia films using electrostatic spray deposition, Solid State Ionics **138**, 191 (2001).

<sup>ix</sup> T. Merle, R. Guinebretiere, A. Mirgorodsky y P. Quintard, Polarized Raman spectra

of tetragonal pure ZrO<sub>2</sub> measured on epitaxial films, Phys. Rev. B 65, 144302 (2002).

<sup>x</sup> *Structural Phase Transitions and Soft Modes*, editado por E. J. Samuelsen, E. Andersen y J. Feder (Universitetsforlaget, Geilo, Norway, 1971).

<sup>xi</sup> M. L. Sanjuán, V. M. Orera, R. I. Merino y J. Blasco, Raman and x-ray study of La<sub>1-</sub>  $_xNd_xGaO_3$  perovskite solid solutions, J. Phys.: Cond. Matter **10**, 11687 (1998). <sup>xii</sup> N. M. Sammes et al., Characterisation of doped-lanthanum gallates by X-ray

<sup>xn</sup> N. M. Sammes et al., Characterisation of doped-lanthanum gallates by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, Solid State Ionics **111**, 1 (1998).

<sup>xiii</sup> T. Inagaki , K. Miura , H. Yoshida , J. Fujita , M. Nishimura, Raman studies of LaGaO3 and doped LaGaO3, Solid State Ionics **118**, 265 (1999).

<sup>xiv</sup>T. Ishihara et al., Improved oxide ion conductivity of Co doped  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$  perovskite type oxide, Solid State Ionics **113–115**, 585 (1998).

<sup>xv</sup> Z. Liu et al., The conductivity of  $PrGaO_3$  -based perovskite oxides, Journal of Alloys and Compounds **314**, 281 (2001).

## CONCLUSIONES

# Área 2. Pilas de combustible de óxido sólidos

A la vista de las distintas ponencias expuestas, se ha podido comprobar que casi todos los grupos abordan temáticas próximas y hasta complementarias, lo que significa la posibilidad de incrementar la colaboración entre grupos.

La temática presentada por el Departamento de Materiales Electrónicos y Crecimiento Cristalino del INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE BARCELONA (CSIC), Ponencia 2, es la que más se separa de las expuestas por los restantes grupos, al incidir en la preparación de materiales para electrodos altamente novedosos, y que aún se encuentran desarrollándose en un plano más básico. Por ello se pide que dicho grupo, aparte de continuar con líneas nuevas interesantes participe con su trabajo en los temas más clásicos de electrodos usuales.

Se decide buscar y contrastar información comercial para una eventual adquisición de una pila sencilla, incluso de tipo demostración, para poder utilizarse como referencia de una posible pila, ensamblada a partir de los componentes desarrollados por cada uno de los grupos.

Dicha pila es demandada por el grupo de Automática Industrial como base para poder empezar a desarrollar en la práctica los diferentes aspectos del control automatizado de los parámetros de funcionamiento de la pila.

Finalmente, se exhorta a los diferentes grupos a acudir a las convocatorias públicas de Programas tanto Nacionales como Europeos en forma conjunta y coordinada para incrementar la calificación de los Proyectos. Esto no se plantea en forma de ir a la solicitud de un solo Proyecto, sino de varios, pero siempre de modo conjunto entre diferentes grupos.

# Área 3

# Pilas de combustible poliméricas

Supervisor : Miguel A. Peña del ICP

# NUEVOS CATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE BASADOS EN *BIS*-METALOPORFIRINAS Y METALOFTALOCIANINAS HETEROGENEIZADAS SOBRE POLÍMEROS Y ÓXIDOS INORGÁNICOS.

Araceli Fuerte Ruiz y Félix Sánchez Alonso

Instituto de Química Orgánica General, CSIC. Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid

La demanda actual de nuestra sociedad por nuevas formas de generación de energía más limpias que la combustión de gasolinas y otros combustibles fósiles es un fenómeno creciente (1,2). Una alternativa prometedora está relacionada con las pilas de combustible. Las pilas de combustible actúan como motor electroquímico que convierte la energía química liberada en la reacción del hidrógeno y el oxígeno en energía eléctrica; el hidrógeno es oxidado en el ánodo rindiendo protones y electrones, estos protones llegan al cátodo, a través de una membrana electrónicamente aislada, donde el oxígeno es reducido a agua requiriendo para ello cuatro electrones.

$$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$$
$$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$$

Sin embargo, la reducción del oxígeno también puede dar lugar a la formación de peróxido de hidrógeno (3), por transferencia de 2 electrones. La alta barrera de activación hace difícil cinéticamente la transferencia de los 4 electrones, por ello, se necesita preparar materiales que permitan el salto global de 4 electrones y den lugar de un modo altamente selectivo a la formación de agua, eliminándose la formación del peróxido de hidrógeno y protegiendo así los electrodos de un rápido deterioro.

El constituyente más ampliamente estudiado para la reducción electrocatalítica del oxígeno es el platino, el cual representa más del 95 % de los ensayados, bien sea en su estado metálico, aleado o modificado con pequeñas cantidades de otros metales nobles, como molibdeno o rutenio (1) Como alternativa más prometedora a la utilización de este metal noble, caro y muy poco abundante, se encuentra el uso de complejos de coordinación dispersados o soportados sobre carbón u otro soporte conductor (4,5). Entre ellos se encuentran con un papel muy relevante algunas familias de macrociclos orgánicos  $N_4$ -(metal), por ejemplo las porfirinas y ftalocianinas de hierro y cobalto (6,7), debido a su alto potencial rédox y su afinidad por el oxígeno.

Estudios previos en esta área han revelado que la mayoría de las metaloporfirinas catalizan la reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno (mediada por 2 electrones) y que se requiere la presencia o formación de dímeros y/o agregados porfirínicos adsorbidos en el electrodo (8,9) para favorecer la transferencia de 4 electrones y formación selectiva de agua. Explorando una gran variedad de este tipo de dímeros (10,11) se ha encontrado que el espaciador utilizado para unir los dos anillos porfirínicos debe conferir cierta rigidez a la estructura, obligando a éstos a adoptar una disposición coplanar. Esta orientación de los dos centros activos favorecen la ruptura heterolítica del enlace O-O y formación de agua. Por otra parte debe proporcionar la flexibilidad requerida durante la transformación del sustrato enlazado (el oxígeno) puesto que la geometría del sustrato modificado por la reacción será distinta a la inicial.

Tomando como referencia estos antecedentes nos planteamos como **OBJETIVOS** principales del presente proyecto el diseño y preparación de nuevos derivados porfirínicos y ftalocianínicos monoméricos y diméricos, su heterogenización sobre óxidos metálicos (tales como la sílice y algunas familias de zeolitas con alta superficie específica) y/o polímeros. El soporte, además de aumentar la estabilidad térmica del complejo metálico, evita su paso desde el electrodo a la disolución y mejora sus propiedades físicas facilitando la construcción mecánica de los electrodos. Por otra parte, puede ayudar a adoptar la disposición coplanar necesaria de los anillos porfirínicos debido al confinamiento espacial que provoca. Por último, se estudiará su utilización como nuevos catalizadores para cátodos en células de combustible. El **PLAN DE TRABAJO** se estructura en los siguientes apartados:

A1.- Preparación de derivados porfirínicos activos y convenientemente funcionalizados (con grupos acrilato o trietoxisililo) (12,13) para su posterior heterogenización sobre diferentes soportes. También se prepararán los análogos homogéneos que permitirán un estudio más detallado de la reacción. Con las nuevas moléculas sintetizadas se obtendrán una serie de complejos metálicos basados inicialmente en cobalto y hierro, si bien basándonos en los resultados obtenidos se ampliará el estudio a otros metales.



**A2.-** Las metaloporfirinas sintetizadas en el apartado A1 se heterogeneizarán sobre polímeros y sobre soportes inorgánicos de alta superficie específica (sílice, MCM41, ITQ2 e ITQ6 entre otros). Para ello se seguirán dos estrategias diferentes:

\* Reacción del trialcoxisililderivado de la metaloporfirina con los grupos silanoles que se encuentran en la superficie del soporte inorgánico (ruta 1).

\* Copolimerización con distintos monómeros, partiendo de la metaloporfirina funcionalizada con un grupo acrilato (ruta 2).



catalizador heterogeneizado sobre óxido inorgánico

catalizador copolimerizado

**B**.- Como método alternativo para la preparación de porfirinas heterogeneizadas se procederá a la inmovilización previa de un aldehído aromático, siguiendo la misma metodología empleada en los casos anteriores, y posterior formación de la metaloporfirina sobre estos grupos aldehídos heterogeneizados. Éste método resulta ventajoso en comparación con el descrito anteriormente pues permite una fácil purificación de los derivados porfirínicos.



C.- Una vez sintetizadas las porfirinas heterogeneizadas y sus análogos homogéneos se procederá a la preparación de electrodos y su evaluación electrolítica como reductores de oxígeno a agua. Se estudiará su aplicabilidad como catalizadores en pilas de combustible prestando especial atención a los siguientes puntos: el papel que ejerce el metal, la influencia de la electronegatividad de los sustituyentes, la naturaleza, estructura y características superficiales de los soportes utilizados para la heterogenización, así como el contenido y dispersión de las metaloporfirinas en los materiales heterogeneizados.

**D.-** En una segunda etapa se abordará el diseño y la preparación de porfirinas diméricas, concretamente enlazando dos moléculas de porfirina con un separador que favorezca el apilamiento y por tanto la proximidad de los centros metálicos. Con las nuevas moléculas sintetizadas se obtendrán los correspondientes complejos metálicos basados inicialmente en cobalto y hierro. Se llevará a cabo su heterogenización, haciendo uso de la metodología descrita en el punto A2, y se estudiará su actividad catalítica en la reducción selectiva de oxígeno a agua y su aplicabilidad como catalizadores en pilas de combustible.



### TRABAJO REALIZADO

Para cumplir los objetivos planteados en el proyecto, hasta el momento se ha realizado el siguiente trabajo:

### A1.- Preparación de derivados porfirínicos funcionalizados

En primer lugar nos hemos centrado en la preparación de porfirinas que contengan un grupo trietoxisililo en su estructura, el cual permitirá la unión con el soporte inorgánico. Para ello hemos sintetizado con moderados rendimientos tres porfirinas: 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP) como material de referencia, 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (OH-TPP) y 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirina (NH<sub>2</sub>-TPP) como porfirinas funcionalizadas. Tanto en OH-TPP como NH<sub>2</sub>-TPP es posible introducir el grupo propiltrietoxisililo por formación de un enlace tipo éter (en el caso de OH-TPP), o tipo amida o urea (en el caso de NH<sub>2</sub>-TPP). Todas las moléculas han sido caracterizadas por espectrometría de resonancia magnética nuclear, espectroscopia de IR, espectroscopia de UV, espectrometría de masas y análisis elemental de combustión de C, H, N.

### A1-1.- Síntesis de 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP) y su complejo de Co (II)

Tras varios ensayos infructuosos de ciclocondensación de pirrol y benzaldehído mediada con radiación microondas (14), optamos por la síntesis clásica (15) de arilporfirinas en presencia de ácido propiónico. Siguiendo este método se obtuvo TPP con un rendimiento del 27%. El complejo de cobalto (II) se preparó por reacción de TPP con acetato de cobalto (II) tetrahidratado, siendo el rendimiento del 89 %.



### A1-2.- Síntesis de 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (OH-TPP)

Siguiendo la síntesis descrita en la bibliografía (16), en primer lugar se sintetizó el monometoxiderivado por condensación de pirrol, benzaldehído y *p*-anisaldehído (Rto= 21 %). Su posterior desmetilación con BBr<sub>3</sub> permitió obtener OH-TPP con un rendimiento del 82 %.



### A1-3.- Síntesis de 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirina (NH2-TPP)

La NH<sub>2</sub>-TPP se obtuvo por nitración regioespecífica de un solo anillo aromático de la TPP (17) (Rto= 55 %) y posterior reducción del mononitroderivado con cloruro de estaño dihidratado y ácido clorhídrico concentrado bajo atmósfera inerte (Rto= 74 %).



### B1.- Heterogenización previa del aldehído precursor

En primer lugar se ha estudiado la introducción del grupo trietoxisilano en la estructura de los aldehídos aromáticos *p*-hidroxibenzaldehído y *p*-aminobenzaldehído.

### B1-1.- Heterogenización del p-hidroxibenzaldehído

Se han ensayado diferentes condiciones para la alquilación del phidroxibenzaldehído con un alcoxiderivado halogenado en medio básico (ver esquema a continuación). En todos los casos se consiguió la formación del enlace éter pero a su vez se produjo la hidrólisis de los grupos etoxisililo. Tan sólo la utilización del yododerivado y una mayor temperatura de reacción permitió la formación del compuesto deseado, pero en muy pequeña proporción. Un aumento del tiempo de reacción (24h) produjo de nuevo la hidrólisis de los grupos etoxisilanos. Hasta el momento no se han encontrado las condiciones óptimas de reacción.



### B1-2.- Heterogenización del p-aminobenzaldehído

Para la funcionalización del *p*-aminobenzaldehído, debido a su alta tendencia a la polimerización, se optó por la reducción catalítica del grupo nitro del *p*-nitrobenzaldehído con hidrógeno en presencia de Pd/C y posterior reacción "*in situ*" con el isocianato de trietoxipropilo. El *p*-aminobenzaldehído resultó lo suficientemente estable en atmósfera reductora y reaccionó *in situ* con el isocianato para dar la correspondiente urea. Se probaron distintas condiciones de reacción (i-iii) obteniéndose mezclas del compuesto deseado (I) y el compuesto procedente de la doble adición del isocianato al grupo amino (II). Los mejores resultados se obtuvieron utilizando 5 % Pd/C y 1,02 eq. de isocianato de trietoxipropilo (condiciones ii), siendo el rendimiento en I de 77 %.



Una vez sintetizado el compuesto **I** con buenos rendimientos se procedió a su heterogenización sobre diferentes soportes. El proceso de heterogenización tiene lugar por adición del aldehído funcionalizado con el grupo trietoxisililo sobre la zeolita o sílice suspendida en tolueno. Se produce entonces la hidrólisis selectiva de los grupos trietoxisililo y la unión a los silanoles libres de la superficie del soporte. Posteriormente se lava exhaustivamente en un Soxhlet para retirar los restos de aldehído que no se haya unido covalentemente al soporte. En la tabla 1 se muestra la cantidad de aldehído que se ha conseguido enlazar en cada uno de los soportes ensayados, en todas las reacciones se intentó incorporar 1 mmol de aldehído funcionalizado por gramo de soporte utilizado.



Muestra	Soporte	mmol aldehído / g soporte
CHO-VN3	sílice Ultrasil VN-3	0,275
CHO-S	sílice	0,525
CHO-MCM-41	MCM-41	0,546
CHO-ITQ-2	ITQ-2	0,539
CHO-ITQ-6	ITQ-6	0,393

### B2.- Síntesis de la porfirina sobre el aldehído heterogeneizado

Para la formación de la porfirina sobre el aldehído heterogeneizado se han utilizado dos síntesis clásicas de porfirinas, ambas basadas en la condensación de pirrol y benzaldehído: utilizando exceso de ácido propiónico a reflujo o catalizada con  $BF_3 \cdot Et_2O$  seguida de oxidación con DDQ. El sólido obtenido se lavó exhaustivamente en un aparato Soxhlet con diclorometano (12h) y con etanol (12h) para eliminar los restos de las moléculas precursoras que no han reaccionado y demás subproductos orgánicos de reacción. Los rendimientos obtenidos, basándonos en su análisis químico elemental se muestran en la tabla 2, así como las condiciones utilizadas en cada caso.



Muestra	Soporte	Condiciones de	mmol porfirina/	Rto
		reacción	g soporte	(%)
TPP-N-VN-3	sílice ultrasil-VN3	ác. propiónico	0,029	10,4
TPP-N-S1	sílice	ác. propiónico	0,243	46,7
TPP-N-S2	sílice	$BF_3 \cdot Et_2O/DDQ$	0,393	74,9
TPP-N-MCM-41	MCM-41	$BF_3 \cdot Et_2O/DDQ$	0,275	50,4

La formación de la porfirina unida covalentemente al soporte se confirmó en todos los casos por espectroscopía IR y reflectancia difusa UV-Vis.

Hasta el momento solo se ha preparado el complejo de cobalto de una de las porfirinas heterogeneizadas (TPP-N-S1). Para ello se ha seguido la misma metodología empleada para la preparación del complejo de cobalto de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina.



La completa caracterización físico-química de Co-TPP-N-S esta siendo realizada actualmente.

### **D.-** Preparación de dímeros porfirínicos

Teniendo en cuenta que el objetivo principal de este proyecto es la preparación de estructuras diméricas basadas en porfirinas unidas covalentemente, concretamente enlazando dos moléculas de porfirina con un separador que favorezca el apilamiento y por tanto la proximidad de los centros metálicos, se ha realizado un estudio por modelización molecular con el fin de optimizar la estructura de dicho espaciador. Para hacer posible la posterior unión del dímero al soporte inorgánico se incluirá un grupo amino en la estructura del separador, de este modo el ácido aspártico y/o el ácido glutámico parecen ser las moléculas más adecuadas. La unión de las porfirinas con los espaciadores seleccionados proporciona una distancia metal-metal óptima para la reducción de oxígeno por transferencia de 4 electrones (~ 3,5 Å).



### **DESARROLLO FUTURO**

Basándonos en el trabajo realizado y teniendo en cuenta los objetivos del proyecto se continuará el estudio de los siguientes temas:

- optimizar las condiciones de la alquilación de la 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20trifenilporfirina (OH-TPP) con la finalidad de introducir en la molécula el grupo trietoxisililo necesario para la heterogenización sobre el soporte inorgánico. Como alternativa a este método se estudiará la reacción con el derivado halogenado previamente heterogeneizado, de este modo se eliminará el problema de la hidrólisis de los grupos trietoxisililo.



- se optimizarán las condiciones de la reacción entre la 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirina (NH<sub>2</sub>-TPP) con el isocianato de trietoxipropilo formando un enlace de tipo urea. La porfirina funcionalizada con el grupo trialcoxisilano será heterogeneizada sobre diferentes soportes inorgánicos.



- optimizar las condiciones de alquilación del *p*-hidroxibenzaldehído con la finalidad de introducir en la molécula el grupo trietoxisililo necesario para su

heterogenización. Como alternativa a este método se estudiará la reacción con el derivado halogenado previamente heterogeneizado.



- se prepararán los complejos metálicos de las nuevas porfirinas sintetizadas, tanto homogéneas como heterogeneizadas.

- paralelamente se continuará la caracterización químico-física exhaustiva de los nuevos compuestos homogéneos y heterogeneizados.

- se abordará la preparación de porfirinas diméricas, sus complejos metálicos y su posterior heterogenización. Inicialmente se estudiará la unión de dos moléculas de 5- (4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirina (NH<sub>2</sub>-TPP) utilizando el ácido glutámico o el ácido aspártico como espaciadores. En una etapa previa el grupo amino del espaciador será protegido para que no se vea afectado por las condiciones de reacción necesarias para la formación del dímero.



- se procederá a la preparación de electrodos y evaluación electrolítica de los nuevos catalizadores como reductores de oxígeno a agua y se estudiará su aplicabilidad como catalizadores en pilas de combustible.

# BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> E.Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H.L. Skriver, J.K.Nørskov. *J.Catal.* 199(2001) 123.
- <sup>2</sup> S. Murcia-Mascarós, R.M. Navarro, L. Gómez-Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti, J.L.G. Fierro. *J.Catal.* 198 (2001) 338.
- <sup>3</sup> J. Premkumar, R.Ramaraj. *J.Mol.Catal.* 142 (1999) 153.
- <sup>4</sup> S.Lj. Gogkovic, S. Gupta, R.F. Savinell. J.Electroanal.Chem. 462 (1999) 63.
- <sup>5</sup> M.Lefèvre, J.P. Dodelet, P.Bertrand. J.Phys.Chem.B. 104 (2000) 11238.
- <sup>6</sup> G. Faubert, R. Côte, J.P. Dodelet, M. Lefèvre, P. Bertrand. *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 2589.
- <sup>7</sup> P. Gouérec, M. Savy. *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 2653.
- <sup>8</sup> S. Papovici, W. Leyffer, R. Holze. J.Porphyrins & Phthalocyanines. 3 (1999) 265.
- <sup>9</sup> T. Imaoka, S.Nakazawa, K.Yamamoto. *Chem.Lett.* (2001) 412.

- <sup>10</sup> J.P. Colman, P.S. Wagenknecht, J.E. Hutchison. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 33 (1994)1537.
- <sup>11</sup>C.J. Chang, Y. Deng, C. Shi, C.K. Chang, F.C. Anson, D.G. Nocera. *Chem.Commun.* (2000) 1355.
- <sup>12</sup> F.Taquei, K.Onitsuka, N.Kobayashi, S. Takahashi. Chem.Lett. (2000) 914.
- <sup>13</sup> L.Michaudet, P.Richard, B. Boitrel. *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 8289.
- <sup>14</sup> S.M.S. Chauhan, B.B. Sahoo, K.A. Srinivas. Synthetic. Commun. 31 (2001) 53.
- <sup>15</sup> A.D. Alder, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff. J. *Org. Chem.* 32 (1967) 476.
- <sup>16</sup> D. Monti, M. Venanzi, G. Mancini, F. Marotti, L. La Monica, T. Boschi. *Eur. J. Org. Chem.* (1999) 1901.
- <sup>17</sup> W.J. Kruper, T.A. Chamberlin, M. Kochanny. J. Org. Chem. 54 (1989) 2753.

# INTERACCIÓN DE HIDROGENASAS CON ELECTRODOS PARA EL DESARROLLO DE BIOCÉLULAS DE COMBUSTIBLE

Antonio López de Lacey y Víctor M. Fernández

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Campus UAM. 28049 Madrid E-mail: vmfernandez@icp.csic.es

La progresiva disminución de las reservas de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural) y el efecto de su utilización en el aumento de la contaminación y calentamiento atmosférico hace esencial la investigación y desarrollo de nuevas fuentes de energía limpias y renovables. Una de las tecnologías con mayor potencial en este campo es la de la utilización de hidrógeno como fuente de energía en celdas de combustible. Las celdas de combustible basadas en la oxidación de hidrógeno molecular tienen las ventajas de una alta eficiencia (debido a bajas pérdidas por calor) y que el producto de la combustión es el agua, y por tanto es una tecnología limpia desde el punto de vista medioambiental. En la mayoría de las celdas de combustible desarrolladas hasta ahora el catalizador para la oxidación del hidrógeno molecular es platino o una aleación de platino con otros metales. Estos catalizadores tienen las desventajas de ser de alto coste y que se envenenan fácilmente con CO, presente habitualmente en las mezclas de gases usadas en las celdas de combustible.<sup>1</sup>Sin embargo, existen microorganismos (bacterias y algas) que son capaces de llevar a cabo su metabolismo en presencia de H<sub>2</sub>. Estos microorganismos disponen de enzimas denominadas hidrogenasas que son capaces de catalizar de forma reversible la oxidación del hidrógeno molecular:

 $H_2 = 2H^+ + 2\bar{e}$ 

Las hidrogenasas reunen las ventajas comunes a todas las enzimas: a) alta especificidad, b) alta actividad catalítica, c) unas condiciones suaves (pH, temperatura, medio acuoso) de trabajo. Por tanto, el estudio de la hidrogenasas tiene un gran interés desde el punto de vista de aplicación tecnológica en el desarrollo de nuevos catalizadores para celdas de combustible, ya sea para utilizar directamente estas enzimas (aisladas o en las propias celdas del organismo) o como modelo para sintetizar compuestos biomiméticos.<sup>2</sup>

Existen hidrogenasas de muy diferente tipo y suelen clasificarse en función del contenido en metales de su estructura. Hay un grupo que solo contiene Fe mientras otro grupo contiene Ni aparte de Fe. Además se ha descubierto hace pocos años una hidrogenasa que no contiene ningún metal en su estructura. En la Figura 1 se representa la estructura general de una hidrogenasa dimérica, que es la más común aunque existen también hidrogenasas monoméricas y de más de dos subunidades. El centro activo de la hidrogenasa se localiza en la subunidad grande y muy cercano a la interfase entre las dos subunidades. Es en este sitio donde tiene lugar la oxidación/producción de hidrógeno. Un canal hidrofóbico que comunica el exterior de la proteina con el centro activo permite el transporte de hidrógeno molecular. El transporte de protones tiene

lugar través de varias vías formadas por residuos aminoácidos con grupos funcionales ionizables y moléculas de agua estructurales. En la subunidad pequeña hay una serie de centros sulfoférricos (normalmente 4Fe4S) que tienen propiedades redox y que suponen la vía de comunicación electrónica entre el centro activo de la hidrogenasa y el aceptor/donador de electrones.<sup>2</sup>



Figura 1: Esquema de la estructura de una hidrogenasa.



Figura 2: Centro activo de hidrogenasas de Ni-Fe y de Fe.

La gran mayoría de las hidrogenasas tienen un centro activo formada por dos átomos metálicos, coordinados a varios aminoácidos de la cadena peptídica (cisteínas) y a varios ligandos de naturaleza no proteica. En la Figura 2 se muestran las estructuras del centro activo de las hidrogenasas de Fe y las de Ni-Fe que han sido determinadas por difracción de Rayos-X (con la ayuda de otras técnicas como FTIR, EPR, XAS, etc...) Los ligandos CO y CN<sup>-</sup> son detectables por espectroscopía infrarroja (FTIR) (Figura 3) y se ha podido estudiar en nuestro laboratorio el proceso catalítico y los procesos de activación e inactivación del enzima mediante esta técnica.<sup>3</sup>



Figura 3: Espectros FTIR de una hidrogenasa de Fe y de una hidrogenasa de Ni-Fe

El objetivo del trabajo a realizar por nuestro grupo es el de estudiar la comunicación eléctrica entre hidrogenasas y electrodos para el desarrollo de biocélulas de combustible. Ello implica la caracterización estructural y funcional del biocatalizador, la modificación de la superficie para optimización de la comunicación eléctrica entre enzima y electrodo y el desarrollo de métodos de inmovilización de altas concentraciones de enzima activa sobre superficies de electrodos. Al tratarse de enzimas redox, la actividad catalítica de las hidrogenasas se puede acoplar a electrodos, ya sea a través de transferencia directa de electrones desde el centro activo de la enzima hasta la superficie del electrodo o a través de mediadores redox. De éste modo la intensidad de corriente medida en el electrodo es proporcional a la actividad catalítica de la hidrogenasa.

Las fuertes y específicas interacciones de reconocimiento molécular entre moléculas biológicas, como las de avidina-biotina y anticuerpo-antígeno, son una herramienta muy útil para la inmovilización de enzimas sobre la superficie de electrodos.<sup>4</sup> El objetivo de este trabajo de investigación era llevar a cabo un estudio teórico y experimental de la catálisis electroenzimática de una estructura de multicapas ordenadas de una hidrogenasa construida sobre la superficie de un electrodo mediante la unión avidina-biotina. El interés de este electrodo modificado radica en su posible aplicación como ánodo de una celda de combustible, usando un enzima como

catalizador en la oxidación de H<sub>2</sub> en lugar de los catalizadores convencionales basados en Pt y otros metales. Así mismo, desde un punto de vista más fundamental, este electrodo modificado permite estudiar el mecanismo catalítico de la hidrogenasa bajo control del potencial rédox.

Se desarrolló primeramente un electrodo modificado como se muestra en la Figura 4. Sobre la superficie de un electrodo de carbón vitreo se adsorbió una monocapa de anticuerpo biotinilizado. A continuación se introdujo el electrodo en una disolución de gelatina para evitar posteriormente la adsorción no específica de proteina sobre la superficie del electrodo. Seguidamente, se añadió al electrodo una capa de avidina que se unió a los grupos biotina del anticuerpo. La hidrogenasa biotinilizada se une posteriormente a los sitios de unión libres de la capa de avidina. Esto permite la adición de una segunda capa de avidina ,y así sucesivamente se pueden inmovilizar multicapas de enzima.



Figura 4: Esquema de modificación de electrodos de carbón vitreo

La hidrogenasa se biotinilizó a través de sus residuos lisina haciéndola reaccionar con un derivado de biotina con un grupo carboxílico activado (Figura 5).<sup>5</sup> Hasta 20 moléculas de biotina se unieron covalentemente a cada molécula de hidrogenasa manteniéndose un 85% de la actividad catalítica del enzima nativo.



Figura 5: Modificación de la hidrogenasa con biotina

Primeramente, se caracterizó la primera monocapa de hidrogenasa inmovilizada. La actividad catalítica del enzima inmovilizado se midió electroquímicamente en presencia de metil viológeno (MV) 1mM en disolución.<sup>6</sup> La función del metil viológeno es la de actuar de mediador rédox, ya que la transferencia directa de electrones entre hidrogenasa y electrodo no se produce. Se borbotea H<sub>2</sub> en la celdilla electroquímica y la hidrogenasa inmovilizada cataliza la reducción del MV por el H<sub>2</sub>. El MV reducido se oxida en el electrodo midiéndose una intensidad de corriente que es proporcional a la cantidad de enzima activo inmovilizado sobre el electrodo. Se estudió la influencia del porcentaje de biotinilización de la hidrogenasa, pH, concentración del MV y fuerza iónica en la oxidación electroenzimática de H<sub>2</sub>. En la Figura 6 se observa una curva de
tipo Michaelis-Menten para la dependencia de la corriente catalítica con la concentración del mediador rédox. Esto permite medir una  $K_M$  de 0.5 mM.



Figura 6: Dependencia de la corriente catalítica con la concentración de mediador redox.

La estabilidad del electrodo se midió en condiciones operativas (1 atm de  $H_2$ , 1 mM MV, 25°C). La corriente catalítica después de 20 horas es aproximadamente la inicial, pero despues de 90 horas solo se mantiene el 10% del valor inicial.

Una vez que se caracterizó la primera monocapa de hidrogenasa inmovilizada se estudió la construcción de multicapas. La Figura 8 muestra que la corriente catalítica medida es proporcional al número de monocapas de hidrogenasa unidas al electrodo. Por tanto, se pueden medir por este sistema altas densidades de corriente en la oxidación de  $H_2$  (0.4 mA/cm<sup>2</sup> con 8 monocapas). Este resultado indica que la estructura del electrodo enzimático es ordenada, con lo cual la cantidad de enzima que se une en cada monocapa es similar, y además es abierta, permitiendo que el mediador rédox y el sustrato de la reacción enzimática difundan libremente a través de ella y no limiten la velocidad del proceso global.



Figura 7: Estabilidad del electrodo enzimático.



Figura 8: Dependencia de la corriente catalítica con el número de monocapas de hidrogenasa.

El mecanismo catalítico de la hidrogenasa se estudió por voltametría cíclica. Esta técnica es muy útil para estudiar las propiedades cinéticas de oxidoreductasas inmovilizadas sobre electrodos.<sup>7</sup> La Figura 9 muestra los voltamogramas cíclicos obtenidos con un electrodo modificado con tres monocapas de hidrogenasa en presencia de MV 1mM bajo hidrógeno (línea de trazos) y bajo nitrógeno (línea continua). El efecto catalítico debido a la oxidación electroenzimática de H<sub>2</sub> se observa en el voltamograma medido bajo H<sub>2</sub> a los potenciales rédox menos negativos. Este efecto catalítico es debido a la siguiente secuencia de reacciones:



El efecto catalítico debido a la producción electroenzimática de  $H_2$  se observa en el voltamograma hecho bajo  $N_2$  a los potenciales rédox más negativos. Este efecto catalítico es debido a la siguiente secuencia de reacciones:



La substracción del voltamograma cíclico de MV 1 mM en ausencia de actividad enzimática nos dió los valores de la corriente catalítica a distinto potencial rédox. Un modelo cinético se ha propuesto para el proceso catalítico de la hidrogenasa para interpretar los datos experimentales obtenidos por voltametría cíclica. Se plantearon ecuaciones cinéticas de acuerdo a este modelo. El ajuste de los datos experimentales a estas ecuaciones permitió calcular las constantes de velocidad de las distintas etapas del proceso y los potenciales rédox de los centros enzimáticos que controlan el proceso catalítico.



**Figura 9**: Voltametría cíclica en ausencia (línea continua) y en presencia (línea de puntos) de H<sub>2</sub>

El siguiente paso en este proyecto es conseguir un electrodo en el que el mediador rédox estuviera también inmovilizado. Se sintetizó un derivado de viológeno consistente en un polímero de polietilenglicol (PM 3500) funcionalizado en un extremo con un grupo biotina y con viológeno en el otro extremo. De este modo se puede unir el mediador rédox a avidina y formar parte del electrodo enzimático. El procedimiento descrito en la Figura 4 no resultó efectivo ya que la distancia hasta la superficie del electrodo era demasiado elevada para transferir adecuadamente electrones. Como alternativa, se desarrolló un segundo método de inmovilización basado en la formación de una monocapa autoensamblada de etanotiolamina modificada con un derivado de biotina (Figura 10).



Figura 10: Esquema del electrodo de oro modificado con hidrogenasa y mediador redox.

En este caso si se pudo medir transferencia electrónica en ausencia de mediador rédox en disolución, siendo la corriente catalítica medida proporcional al número de capas de enzima y mediador inmovilizado (Figura 11).



Figure 11: Dependencia de la corriente catalítica con el número de monocapas de hidrogenasa inmovilizada.

# BIBLIOGRAFÍA

- 1. G. J. K. Acres, J. C. Frost, G. A. Hards, R. J. Potter, T. R. Ralph, D. Thompsett, G. T. Burstein, G. J. Hutchings. <u>Catal. Today</u>, 38 (1997) 393-400.
- 2. R. Cammack, M. Frey, R. Robson. 'Hydrogen as a fuel: learning from nature'', Taylor & Francis, London, 2001.
- A. L. De Lacey, E. C. Hatchikian, A. Volbeda, M. Frey, J. C Fontecilla-Camps, V. M. Fernandez. J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 7181-7189.
- 4. C. Bourdillon, C. Demaille, J. Moiroux, J. M. Saveant. J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 10328-10329
- 5. M. Wilchek, E. A. Bayer. <u>Anal. Biochem</u>. 171 (1988) 1-32.
- 6. R. M. Mege, C. Bourdillon, J. Am. Chem. Soc. 260 (1985) 14701-14706.
- 7. J. Hirst, A. Sucheta, B. A. C. Ackrell, F. A. Armstrong. <u>J. Am. Chem. Soc</u>. 118 (1996) 5031-5038.

# DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO

## José Luis Gómez de la Fuente, M<sup>a</sup> Victoria Martínez Huerta, Pilar Terreros y Miguel A. Peña

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Campus UAM. 28049 Madrid E-mail: mpena@icp.csic.es

### **INTRODUCCIÓN**

El platino es, con la actual tecnología, un componente catalítico esencial para el funcionamiento de las pilas de combustible de metanol directo. Este metal es el principal responsable de la activación del metanol en el ánodo en medio ácido, mediante la ruptura del enlace C-H a baja temperatura y dando lugar a la producción de protones que son posteriormente conducidos por la membrana-electrolito al cátodo. Sin embargo, el platino presenta dos problemas principales, su elevado precio y una baja efectividad en las pilas de metanol directo, no pudiendo oxidar el metanol a potenciales inferiores a 0.5 V. Esto es debido a que la reacción electroquímica es demasiado lenta, causada principalmente por la fuerte absorción del CO (un intermedio de la oxidación del metanol) en los centros de platino, envenenando el catalizador.

La solución más efectiva, encontrada hasta el momento, ha sido la de la utilización de aleaciones de platino-rutenio. Se cree que la oxidación del metanol ocurre a través de un "mecanismo bifuncional", donde el Ru hidroxilado (Ru-OH) oxida al CO unido a los átomos de Pt para dar  $CO_2$  a potenciales más bajos que los necesarios para oxidar el Pt-CO. Sin embargo, esta es una forma bastante simplificada de lo que realmente está ocurriendo puesto que la oxidación del metanol no sólo puede formar CO y  $CO_2$ , sino también otros intermedios de reacción, como formaldehído o ácido fórmico (1, 2).

La utilización del carbón como soporte presenta un interés especial ya que permite una fina dispersión y estabilización de pequeñas partículas metálicas. El negro de carbón aporta una elevada área específica y una alta conductividad eléctrica necesaria para una electrooxidación eficaz del metanol (3). Además, desde el punto de vista económico presenta la ventaja de que catalizadores con metales preciosos soportados pueden ser recuperados fácilmente mediante la carbonización del soporte.

En la actualidad no está del todo claro la naturaleza de la interacción entre el metal y el soporte y como puede influir éste en el comportamiento catalítico. El anclaje entre el precursor metálico y la superficie del carbón es un punto crítico durante la preparación de catalizadores metálicos soportados, donde la interacción del precursor metálico depende sobre todo de la naturaleza de los grupos superficiales (4).

### **OBJETIVOS**

El principal objetivo es el de la optimización del contenido, distribución y tamaño de partículas bimetálicas (PtRu) sobre negro de carbón en los

electrocatalizadores, que aumenten la estabilidad y/o la efectividad catalítica de los electrodos en la oxidación de metanol. Para ello se realizarán las siguientes tareas:

1. Estudio de diferentes métodos de síntesis existentes en la bibliografía que permitan optimizar la obtención de electrocatalizadores con nanopartículas bimetálicas (especialmente Pt-Ru), y compararlos con los electrocatalizadores comerciales de prestaciones similares.

2. Se probarán diferentes soportes de carbón con elevada superficie específica, y con diferentes funcionalizaciones en su superficie, para el estudio de la interacción entre nanopartículas y soporte carbonoso y obtener así, la mayor dispersión posible de los metales nobles sobre el soporte.

3. Optimización de técnicas de caracterización iniciales de los electrocatalizadores de forma que se disponga de información útil para determinar la eficacia del catalizador sin que se requiera en todos los casos la preparación de la correspondiente MEA (Acoplamiento Membrana-Electrodo) y su caracterización en una monocelda.

### EXPERIMENTAL

Todos los productos químicos utilizados fueron materiales comerciales de la más alta pureza. Los precursores metálicos fueron: H<sub>2</sub>PtCk, RuCk suministrados por johnson-Matthey. Los negros de carbón utilizados como soportes fueron: Vulcan XC-72R (Cabot) y Conductex 975 Ultra (Sevalco Limited). El agua empleada en todos los experimentos fue Mili-Q, plus.

#### Funcionalización del soporte

Los dos carbones Vulcan XC-72R y Conductex 975 Ultra fueron tratados con  $HNO_3$  y  $H_2O_2$ .

1. Con HNO<sub>3</sub>:una suspensión de 5 g de carbón en 30 ml de una disolución de HNO<sub>3</sub> (10% peso), es decir 6 ml/g, se dejó agitando vigorosamente durante 48 horas a temperatura ambiente y se secó a 120 °C durante 24 horas. La muestras obtenidas se etiquetaron como Vulcan-N y Conductex-N.

2. Con  $H_2O_2$ : una suspensión de 5 g de carbón en 30 ml de una disolución de  $H_2O_2$  (10% volumen), es decir 6 ml/g, se dejó agitando vigorosamente durante 48 horas a temperatura ambiente y se secó a 120 °C durante 24 horas. Las muestras obtenidas se etiquetaron como Vulcan-O y Conductex-O.

Los pH de los distintos carbones se midieron suspendiendo 1 g del carbón en 30 ml de agua, dejando 2 min en ultrasonidos y cinco bajo agitación. A continuación se introduce el electrodo del pH-metro en la disolución sin agitar dejando 30 minutos para que se estabilice la medida. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### Síntesis de electrocatalizadores

Los electrocatalizadores se etiquetaron teniendo en cuenta el método de síntesis, la carga metálica, el soporte y la relación atómica Pt/Ru. Una letra inicial indica el método de síntesis (I=impregnación, W=Watanabe, B=Bonemman), la siguiente letra/s indican el carbón utilizado (V=Vulcan, C=Conductex, VN=Vulcan-N, VO=Vulcan-O, CN=Conductex-N, CO=Conductex-O), el número siguiente nos indica la carga metálica (Pt+Ru) en peso, a continuación P= platino y R= Rutenio, y el número que se observa detrás del P o R indican su relación atómica. Por ejemplo: IV17P1R1 es el catalizador 17% PtRu (1:1)/Vulcan sintetizado por el método de impregnación.

### Método de impregnación

Siguiendo el método de impregnación se sintetizaron catalizadores con diferentes cargas metálicas y relaciones atómicas Pt/Ru, soportados sobre Vulcan XC-72R y Conductex 975 Ultra.

El proceso es una modificación del empleado por Goodenough y colaboradores (5), donde tan sólo se adicionaba el platino como componente metálico. La modificación, por tanto consiste en la adición de un segundo metal, en este caso el rutenio. Una disolución de H<sub>2</sub>PtCk, RuCk, isopropanol (1/2 del volumen total de la disolución de Pt y Ru) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para subir el pH a 5, se adicionó sobre una suspensión de negro de carbón (Vulcan y Conductex) en agua en ebullición y con agitación fuerte. La mezcla de reacción se dejó agitando a ebullición durante 2 horas. A continuación, se adicionó gota a gota un exceso de formaldehído (reductor) y se mantuvo a ebullición durante otros 45 minutos más. Transcurrido este tiempo, el sólido obtenido se filtró y se lavó repetidamente con agua caliente, para eliminar los restos de cloruros. Se secó a 110 °C durante 12 horas. Los catalizadores obtenidos por este método se muestran en la Tabla 2.

### Método de Watanabe

En este método se ha reproducido la síntesis realizada por Watanabe (6) mediante la formación de partículas coloidales seguido de reducción de sales en disolución o por combustión.

A una disolución de  $H_2PtCl_6$  en  $H_2O$  se le adiciona NaHSO<sub>3</sub> a temperatura ambiente. En ese momento se produce la reducción del platino con evolución de HCl formándose una disolución incolora de platino:

 $H_2PtCl_6 + 3NaHSO_3 + 2H_2O \rightarrow H_3Pt(SO_3)_2OH + Na_2SO_4 + NaCl + HCl$ 

A continuación se adiciona  $Na_2CO_3$  para ajustar el pH a 5 con la obtención de  $CO_2$ . Es importante que el pH no sea menor de 5 para que la reacción no se desplace de nuevo a la obtención del  $H_2PtC_k$ . El color de la disolución cambia ligeramente a amarillo (efecto Tyndal) acompañado de un descenso del pH cuando se adiciona  $HO_2$  (dispersante y oxidante), por lo que simultáneamente es necesario ir ajustando el pH a 5 con NaOH.

$$H_3Pt(SO_3)_2OH + 3H_2O_2 \rightarrow PtO_2 + 3H_2O + 2H_2SO_4$$

A continuación se adiciona RuC<sub>b</sub>, con cuidado, ya que la reacción evoluciona rápidamente a  $O_2$ , y ajustando simultáneamente el pH a 5 con NaOH para evitar que la reacción se desplace a RuC<sub>b</sub>.

$$RuC_{\mathfrak{H}} + 3/2 H_2O_2 \rightarrow RuO_2 + 3HCl + \frac{1}{2}O_2$$

Después que cesa la evolución de  $O_2$  se adiciona el carbón a la disolución con agitación fuerte, y a continuación se borbotea  $H_2$  durante 30 min. El catalizador se filtra y se lava para eliminar las trazas de cloruros. En este paso hubo bastantes problemas a la hora de filtrar, debido a que no se producía precipitación del catalizador, por ello se decidió calentar la mezcla de reacción antes de filtrar a la temperatura de ebullición durante 1 hora, lo que en la mayor parte de los casos ayudaba a la precipitación. Las muestras se secan al aire a 60 °C. Los catalizadores sintetizados por este método se muestran en la Tabla 2.

### Método de Bönnemann

Este método consiste en la formación de coloides metálicos de acuerdo con la síntesis de Bönnemann (7, 8). Todos los experimentos se han llevado a cabo con disolventes secos y en atmósfera de argon. En primer lugar se prepara el hidrurotrietilborato de tetraoctilamonio (NOct<sub>4</sub>[BEt<sub>3</sub>H]) a partir de:

$$N(Oct_4)Br + K[BEt_3H] \rightarrow NOct_4[BEt_3H] + KBr$$

Para ello una disolución de N(Oct<sub>4</sub>)Br en THF se adicionó a una disolución de K[BEt<sub>3</sub>H] en THF durante 30 min a temperatura ambiente y con agitación constante. El KBr precipita. Después de una hora de reacción la mezcla se enfria a 0 °C durante 16 h. El precipitado blanco obtenido se filtró en una frita de cristal y se lavó con THF. Finalmente se obtiene una disolución incolora de NOct<sub>4</sub>[BEt<sub>3</sub>H] en THF que puede ser almacenada a 0 °C durante días e incluso meses.

A una suspensión a 40 °C de PtC<sup>h</sup> y RuC<sup>h</sup> en THF se adicionó la cantidad estequiométrica necesaria de NOct<sub>4</sub>[BEt<sub>3</sub>H], de la disolución obtenida anteriormente, durante 2 horas y con agitación fuerte. De esta forma la correducción de las sales metálicas tiene lugar según el siguiente proceso:

 $PtCl_2 + RuCl_3 + 5 NOct_4[BEt_3H] \rightarrow PtRu[NOct_4Cl]_5 + [5BEt_3 + 2.5H_2] \uparrow$ 

La disolución resultante se agitó durante 16 h. Después de este tiempo se adicionó acetona para eliminar el exceso de agente reductor y se agitó durante 30 min más. Siguiendo la modificación de Götz y colaboradores (9) esta disolución se adicionó sobre el carbón soporte en THF y se dejó agitando durante 12 horas. A continuación se adicionó etanol y se agitó durante dos horas más. El catalizador se separó con una frita de cristal de la solución ligeramente amarilla. Una vez lavado tres veces mas con etanol el catalizador se secó a 120 °C.

### Técnicas de caracterización utilizadas

Area superficial (BET). Análisis térmico gravimétrico. Fluorescencia de RX. Difracción de rayos-X. Temperatura programada de reducción. Microscopía electrónica de transmisión. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Métodos electroquímicos: Voltametría cíclica.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El análisis químico de los electrocatalizadores se realizó, en un principio, mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES). Sin embargo, la difícil disgregación de los metales nobles, en especial del Ru, no permitió obtener valores de carga metálica y relaciones atómicas Pt/Ru fiables, por lo que se utilizaron otras técnicas de caracterización.

Teniendo en cuenta que el soporte sufre una completa calcinación a altas temperaturas (700-800 °C) se realizó un Análisis Térmico Gravimétrico para determinar la carga metálica del catalizador. En la Figura 1 se muestra la pérdida de peso de los catalizadores más representativos, teniendo en cuenta el método de síntesis o bien el carbón utilizado: IC30P1R1, IV23P1R1 Y WC23P1R1, junto con los dos carbones Vulcan y Conductex y el catalizador comercial. Las medidas se realizaron en presencia de aire, calentando las muestras a 10 °C/min. Ambos carbones presentan curvas

termogravimétricas muy similares, produciéndose la completa calcinación entre 550 °C y 750 °C. Sin embargo, la presencia de metales en la superficie produce un descenso en la temperatura inicial de descomposición del carbón de unos 300 °C. Así, catalizadores de Pt/Ru comienzan la pérdida de peso a partir de 250 y 300 °C, similar al obtenido en el catalizador comercial, y termina completamente sobre 500 °C, a partir del cual la pérdida de peso se mantiene constante hasta por encima de 800 °C. Por tanto, es este valor el que se ha tomado para determinar la carga metálica de los electrocatalizadores sintetizados. En general, se observa que los valores obtenidos están bastante próximos al valor nominal del catalizador cuando el método de síntesis es por impregnación. En cambio, cuando el método de síntesis es el de Watanabe, las cargas metálicas encontradas son inferiores al valor nominal, lo que indica una pérdida del metal durante la filtración, como se ha visto también al analizar las aguas madres.

La relación atómica de los catalizadores fue obtenida por **Fluorescencia de RX** y se muestra en la Tabla 2. En general, se observa un descenso en la cantidad de Ru con respecto al Pt, incluso en el catalizador comercial, y pocos catalizadores presentan relación atómica conforme al valor nominal. Para confirmar estos datos, se está analizando una muestra patrón H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/RuCl<sub>3</sub> (1:1) que ratifique la exactitud de los análisis.

En la Figura 2 se muestran los Difractogramas de RX. Los picos de difracción del catalizador comercial se han tomado como referencia de una aleación PtRu soportado sobre carbón. Si no hubiera aleación se observarían las dos fases cristalinas de los dos metales. Una fase con estructura cúbica del Pt (111), (200), (220), (311) y (222), y una fase con estructura hexagonal del Ru (100), (101), (110), (103) y (201) (10). Una aleación PtRu muestra picos de difracción similares al Pt, aunque más anchos y algo desplazados (111), (200), (220) y (311). Los difractogramas obtenidos presentan picos de difracción característicos de aleaciones metálicas PtRu, y en ningún caso se observa la presencia de Ru puro (Figura 2). Para determinar el tamaño de partícula se y para ello se eligió el pico de difracción utilizó la fórmula de Scherrer (D=K· /  $\cdot$ cos (220) debido a que a ese ángulo de difracción no existe contribución del negro de carbón soporte. Estos difractogramas presentan variación dependiendo del método de síntesis. Catalizadores obtenidos por impregnación muestran patrones de difracción similares entre sí, con tamaños de partícula del orden de 4-5 nm, mayor que en el caso del catalizador comercial (2.5 nm). En cambio, en los difractogramas de los catalizadores obtenidos por el método de Watanabe difícilmente se pueden observar picos de difracción de la aleación PtRu, debido probablemente al pequeño tamaño de los cristales. Solamente en uno de los catalizadores (WC20P2R1) se pudo determinar el tamaño de partícula del pico (220) obteniendo un valor de 1.9 nm, inferior al catalizador comercial.

**Microscopia Electrónica de Transmisión** nos da una idea del grado de dispersión de los catalizadores. En la Figuar 3 se muestran los TEM de los catalizadores IC17P1R1 y WV24P1R1. Cuando el método de síntesis ha sido el de impregnación las muestras presentan una alta dispersión, mayor cuanto menor es la carga metálica del catalizador. En cambio, los catalizadores sintetizados por el método de Watanabe muestran características similares a metales donde todavía no han sido eliminados los coloides. Debido a esto el tamaño del metal aparenta ser extremadamente pequeño. Aunque no se ha realizado una completa distribución del tamaño de las partículas por TEM en la Tabla 2 se muestran los valores obtenidos en algunos de los catalizadores.

**Reducción Térmica Programada** nos da una idea del grado de reducción de los catalizadores, los cuales comparamos con el catalizador comercial (Figura 4). En principio, los electrocatalizadores han sido reducidos durante el proceso de síntesis por

lo que se espera que consuman poco hidrógeno. En general, se observa que los catalizadores sintetizados por el método de impregnación presentan un pequeño pico de reducción entre 25-50 °C, algo más intenso cuanto mayor es la carga metálica. En cambio, cuando el método de síntesis es el de Watanabe los catalizadores muestran un pico de reducción de gran intensidad, que desaparece completamente cuando el catalizador es pretratado a 130 °C en aire durante una hora en el mismo equipo TPR. Esto nos lleva a la conclusión de que efectivamente estos catalizadores presentan coloides en la superficie que pueden ser eliminados previamente por calentamiento.

Voltametría Cíclica consiste en aplicar un potencial que varia cíclicamente con el tiempo al electrodo de trabajo. La respuesta del sistema se produce en forma de intensidad o densidad de corriente. Para el diseño del electrodo de trabajo se ha recurrido a los electrodos modificados utilizados sobre todo en el campo de biosensores {tesis}. Estos electrodos se forman a partir de la dispersión homogénea de partículas de grafito en matrices líquidas (pasta de carbón). Se eligió este procedimiento por su similitud a la hora de fabricar las MEAs. Este sistema ofrece numerosas ventajas, en cuanto a la rapidez y facilidad de preparación de los electrodos, economía, rigidez, rapidez de respuesta, una buena relación seña-ruido y poseen una superficie renovable por pulido. La principal desventaja radica en la falta de reproducibilidad en su fabricación y la dificultad de disponer de electrodos con superficies idénticas. La pasta de carbón se prepara mezclando en un mortero de ágata, 70 mg del catalizador al 10% (se diluye con el carbón) con 50 l de aceite de parafina y 100 l de disolución de Nafion. Posteriormente, la mezcla se introdujo en un tubo de teflón de 5 mm de diámetro interno, haciendo el contacto eléctrico mediante un hilo de platino. La disolución en la celda era una mezcla de  $H_{2}SO_{4}$  (1M) + CH<sub>3</sub>OH (2M), en atmósfera de N<sub>2</sub> y con agitación lenta. Las curvas de voltametría cíclica de catalizadores representativos se muestran en la Figura 5. En todos los catalizadores, incluido el comercial, se observa un pico ancho a potenciales positivos que tiene su máximo en 0.5 V debido a la oxidación del metanol, y otro pico al descender el potencial (0.35 V) debido a la oxidación del CO a CO<sub>2</sub>, que se encuentra fuertemente anclado en la superficie del catalizador. Sin embargo, existe una clara diferencia en la densidad electrónica entre los diferentes catalizadores, correspondiendo el valor máximo al catalizador comercial. Los catalizadores sintetizados por el método de impregnación soportados sobre carbón Vulcan son los que mejores resultados dan, comparados sobre todo con los catalizadores soportados sobre carbón Conductex. Cuando el método de preparación es el de Watanabe las densidades electrónicas obtenidas son más bajas de los que se esperaba. Esto es debido a que las moléculas coloidales todavía están presentes en la superficie del metal noble bloqueando parte de este, como hemos visto con las distintas técnicas de caracterización, disminuyendo por tanto su actividad.

## CONCLUSIONES

Aunque todavía es pronto para hablar de conclusiones se ha evaluado en varios puntos los resultados más interesantes:

1. Se han obtenido nanopartículas de aleaciones PtRu con buena dispersión metálica a bajas cargas metálicas

Método impregnación (4-6 nm)

Método Watanabe (<2 nm)

2. Catalizadores sintetizados por el método de Watanabe presentan moléculas coloidales en la superficie del metal.

3. Catalizadores soportados sobre vulcan parecen mostrar mejor actividad que sobre conductex.

### **PERSPECTIVAS FUTURAS**

Eliminar moléculas coloidales de catalizadores sintetizados por método de Watanabe, probando diferentes tratamientos térmicos.

Estudio y caracterización de catalizadores sintetizados por método de Bönnemann

Determinar efecto de soporte utilizando como técnicas de caracterización: IR, quimisorción de CO y CH<sub>3</sub>OH

Optimizar técnica de voltametría cíclica

### **BIBLIOGRAFÍA**

1. Carrette, L., Friedrich, K. A., and Stimming, U. Chemphyschem, 1 (2000) 162

2. Wasmus, S. and Küver, A. Journal of Electroanalytical Chemistry, 461 (1999) 14

3. Auer, E., Freund, A., Piestch, J., and Tacke, T. Applied Catalysts A.: General, 173 (1998) 259

4. Torres, G. C., Jablonski, E. L., Baronetti, G. T., Castro, A. A., de Miguel, S. R., Scelza, O. A., Blanco, M. D., Peña Jiménez, M. A., and Fierro, J. L. G. *Applied Catalysis A-General*, *161* (1997) 213

5. Goodenough, J. B., Hamnett, A., Kenedy, B. J., Manoharan, R., and Weeks, S. A. *Electrochim.Acta*, 35 (1990) 199

6. Watanabe, M., Uchida, M., and Motoo, S. J.Electroanal.Chem., 229 (1987) 395

7. Bönnemann, H., Brijoux, W., Brinkmann, R., Dinjus, E., Joussen, T., and Korall, B. *Angewandte Chemie, International Ed.in English, 30* (1991) 1312

8. Schmidt, T. J., Noeske, M., Gasteiger, H. A., Behm, R. J., Britz, P., Brijoux, W., and Bönnemann, H. *Langmuir*, *13* (1997) 2591

9. Götz, M. and Wendt, H. Electrochim. Acta, 43 (1998) 3637

10. Chu, D. and Gilman, S. J.Electrochem.Soc., 143 (1996) 1685

Tabla 1

Carbón	pН	Carbón	рН
Vulcan	7.96	Conductex	7.75
Vulcan-N	2.34	Conductex-N	2.68
Vulcan-O	2.85	Conductex-O	4.78

Tabla 2

	% PESO	Pt/Ru atom	Area BET	Tamaño Cristal	Tamaño Cristal
	(Termogravimetría)	(Fluorescencia RX)	$(\mathbf{m}^2/\mathbf{g})$	(nm) (XRD)	(nm) (TEM)
Comercial JM	34	1/0.6	167	2.5	
VULCAN	0		159		
VULCAN-N	0				
VULCAN-O	0				
IV17P1R1	17	1/0.7	155	4.4	6.6
IV23P1R1	22	1/0.7	144	4.9	
IV30P1R1	30	1/0.7	152	4.3	5
IV25P3R1	24	1/0.15	162	3.6	4.1
IV20Pt	15	1	149	5.4	
IV10Ru	3	0/1	166		
WV24P1R1					
WV17P1R1					
WV17P2R1					
WV15P					
WVN17P1R1					
WVO17P1R1					
CONDUCTEX	0		202		
CONDUCTEX-N	0		174		
CONDUCTEX-O	0		219		
IC17P1R1	18	1/1	164	4.1	6.2
IC17P2R1	18	1/0.4	158	4.2	4.4
IC30P1R1	31	1/0.6	160	3.9	
WC23P1R1	11	1/0.8	180		
WC20P2R1	9	1/0.2	175	1.9	
WCN23P1R1	18	1/0.8			
WCO23P1R1					
BV20P1R1					



Figura 1 Curvas termogravimétricas de electrocatalizadores representativos de cada método de síntesis.



Figura 2 Difractogramas de catalizadores soportados sobre carbón Vulcan y Conductex mediante diferentes métodos de síntesis







B) WC24P1R1

**Figura 3** TEM a 200 KV de IC17P1R1 (A) y WV24P1R1 (B)



Figura 4 TPR de electrocatalizadores reducidos con 10% H/Ar a una velocidad de calentamiento de 4 °C/min.



**Figura 5** Curvas de voltametría cíclica de los electrodos de PtRu/Carbón bajo atmósfera de N<sub>2</sub> a 40 °C, a 25 mV/s. Electrolito:  $H_2SO_4$  (1M) + CH<sub>3</sub>OH (2M)

# NUEVAS MEMBRANAS HÍBRIDAS ORGÁNICO – INORGÁNICO PARA PEMFC OPERATIVAS HASTA 200 °C

Mario Aparicio y Alicia Durán

Instituto de Ceramica y Vidrio, CSIC. Campus UAM. 28049 Madrid

## INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible están atrayendo un gran interés en numerosos campos de la industria, aunque de forma especial en el campo de la automoción debido a su mayor eficiencia energética y mínima contaminación comparadas con los motores de combustión. Actualmente, las pilas de combustible que emplean H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (o aire), conocidas como pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), son las únicas con posibilidades de desarrollo en el campo del transporte. Las membranas empleadas hasta ahora en este tipo de pilas son poliméricas cuyos nombres proceden de marcas registradas: Nafion, Dow, Flemion, etc. Las principales limitaciones de las actuales pilas PEMFC son su estabilidad térmica, debido a la naturaleza orgánica de la membrana, el envenenamiento del catalizador de platino por CO, y la necesidad de mantener la membrana polimérica humidificada, ya que la conductividad protónica de estas pilas se incrementa linealmente con el contenido de agua de la membrana, alcanzando la máxima conductividad cuando la membrana está completamente hidratada. Estas limitaciones reducen la temperatura de operación de la pila a valores máximos en torno a 80°C. Por otro lado, el empleo de hidrógeno como combustible conlleva problemas relacionados con la presurización y la seguridad en el almacenamiento. La utilización de gas natural y alcoholes, en especial metanol, como sustitutos del hidrógeno ha suscitado un gran interés. Sin embargo, existen dos problemas técnicos asociados al empleo de metanol como combustible directo en PEMFC para su aplicación en vehículos eléctricos: su lenta cinética de oxidación en el ánodo y su tendencia a difundir hacia el cátodo a través del electrolito. El incremento de la temperatura de trabajo de la pila de combustible a valores próximos a 200°C tendría consecuencias inmediatas en el desarrollo de vehículos eléctricos, ya que aumentaría la cinética de reacción de la pila, disminuirían los problemas de envenenamiento de los catalizadores, se reduciría el consumo de catalizadores de metales preciosos y se abriría la puerta a la utilización de metanol y otros combustibles. Diferentes grupos de investigación están trabajando en la modificación de las membranas poliméricas existentes y en la preparación de nuevas membranas poliméricas para obtener las características necesarias (flexibilidad, estabilidad térmica y química, conductividad protónica, impermeabilidad al metanol) a temperaturas próximas a 200°C. Sin embargo, las mejoras introducidas sólo han permitido incrementar la temperatura de trabajo de la pila hasta aproximadamente 130°C. Una alternativa interesante a las membranas poliméricas la constituyen las membranas híbridas orgánico-inorgánico, ya que el componente inorgánico permitiría incrementar la estabilidad térmica y conjugarla con las propiedades mecánicas (ductilidad, flexibilidad) que aporta el componente orgánico. Por otra parte, la fase inorgánica puede mejorar la estabilidad química e incluso la conductividad protónica de la membrana.

### ANTECEDENTES

Una opción para preparar membranas híbridas orgánico-inorgánico es la incorporación de una segunda fase a membranas poliméricas comerciales. Los vidrios de silicofosfatos han mostrado ser buenos conductores protónicos gracias a la alta concentración de grupos OH que permite la unión mediante puentes de hidrógeno con moléculas de agua. La aplicación del la técnica sol-gel en su preparación permite mejorar las prestaciones de estos materiales en este sentido, ya que el número de grupos M-OH es mayor al ser menor la temperatura de tratamiento y se pueden obtener además estructuras microporosas de alta superficie específica que facilita la retención de agua en los poros hasta mayores temperaturas. El fósforo es el principal responsable de la conductividad protónica debido a su mayor electronegatividad, mientras que el silicio y la incorporación de otros elementos como el zirconio proporcionan resistencia mecánica y estabilidad térmica principalmente.

El objetivo de este trabajo previo fue la modificación de membranas de Nafion mediante la incorporación de vidrios SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> sol-gel para incrementar la temperatura de trabajo. El trabajo experimental ha tenido dos partes diferenciadas. En primer lugar, la preparación y caracterización de geles monolíticos, homogéneos y transparentes mediante el sol-gel composiciones: proceso con tres 80SiO<sub>2</sub>·10P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·10ZrO<sub>2</sub>, 70SiO<sub>2</sub>·20P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·10ZrO<sub>2</sub> y 60SiO<sub>2</sub>·30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·10ZrO<sub>2</sub>. La segunda parte trata sobre la incorporación del vidrio sol-gel 60SiO<sub>2</sub>·30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·10ZrO<sub>2</sub> a Nafion 115, así como de su caracterización posterior. La preparación de estas membranas compuestas 60SiO<sub>2</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10ZrO<sub>2</sub>/Nafion se realiza mediante dos métodos alternativos: infiltración de Nafion con el sol y mediante mezcla líquida del sol con soluciones comerciales de Nafion al 5% en peso en alcohol. La infiltración de la membrana de Nafion consiste en un pretratamiento previo de la membrana, inmersión en el sol durante tres horas y secado final entre 80 y 150°C. Las muestras tienen un incremento medio de peso del 10%. La preparación de membranas compuestas a partir de solución de Nafion se ajustó a la composición 90% peso Nafion / 10% peso 60SiO<sub>2</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10ZrO<sub>2</sub>, y consiste en la mezcla del sol, dimetilformamida y la solución de Nafion con un secado posterior a 80°C y 150°C.



Figura 1. Curvas de polarización a 80 °C de muestras de Nafion originales e infiltradas y tratadas a diferentes temperaturas.

Entre los ensayos de caracterización de las membranas compuestas destaca el ensayo en monopila utilizando electrodos de Pt/C,  $H_2$  y  $O_2$  humidificados, y diferentes temperaturas de trabajo. La Figura 1 muestra las curvas de polarización a 80°C de una membrana original de Nafion y membranas infiltradas y tratadas previamente a 80 y 150°C.

La incorporación de óxidos sol-gel mejora el comportamiento electroquímico de la monopila debido a la presencia de grupos hidroxilo que permiten una mayor retención de moléculas de agua. El incremento de temperatura del tratamiento de las membranas compuestas de 80 a 150°C mejora aún más el comportamiento electroquímico de la membrana. Este comportamiento es debido a que el tratamiento a mayor temperatura produce una eliminación más completa de materia orgánica originando un material más poroso con mayor superficie específica, así como un mayor número de grupos OH con mayor capacidad para retener moléculas de agua.

El incremento de la temperatura de trabajo de la monopila de 80 a 130°C (Figura 2) muestra una pérdida general de densidad de corriente como consecuencia de la mayor presión de vapor de agua. Sin embargo, estas pérdidas son mucho menores en muestras infiltradas en comparación con muestras originales de Nafion. La importante mejora observada es debida de nuevo a la presencia de los óxidos sol-gel que gracias a la gran cantidad de grupos OH que aportan permiten la sujeción de moléculas de agua hasta mayor temperatura.



Figura 2. Curvas de polarización a 130 °C de muestras de Nafion originales e infiltradas y tratadas a diferentes temperaturas.

Al aumentar la temperatura de trabajo de la monopila hasta 140°C (Figura 3) la pérdida de densidad de corriente es muy importante incluso en muestras infiltradas. A pesar de todo, las muestras infiltradas mantienen una considerable densidad de corriente en comparación con las muestras originales.

Como conclusiones a este trabajo previo se puede decir:

- 1.- Que a pesar de mejorar considerablemente el comportamiento electroquímico del Nafion con la incorporación de óxidos sol-gel, la temperatura máxima operativa alcanzada es de 130°C, aún lejos del objetivo marcado (150-200°C).
- 2.- Se mantienen los problemas ecológicos del Nafion debido a su contenido en flúor.
- 3.- Se mantiene el problema de la alta difusión de metanol en Nafion.



Figura 3. Curvas de polarización a 140 °C de muestras de Nafion originales e infiltradas y tratadas a diferentes temperaturas.

# MEMORIA DE INVESTIGACIÓN

Sobre la base del trabajo previo descrito anteriormente, se planteó el desarrollo de membranas híbridas orgánico-inorgánico para su aplicación en pilas de combustible que pudieran trabajar con diferentes combustibles hasta temperaturas próximas a 200°C.

Como premisas iniciales se aplicarán el método sol-gel en la preparación del componente inorgánico y se evitará la utilización de membranas comerciales tipo Nafion.

Las características y propiedades buscadas en las membranas son:

- 1.- Espesores en torno a 100 µm.
- 2.- Flexibilidad para la preparación posterior del ensamblaje electrodo-membranaelectrodo.
- 3.- Estabilidad térmica hasta 300°C.
- 4.- Estabilidad química frente al agua, hidrógeno, oxígeno, alcoholes, hidrocarburos, etc.
- 5.- Alta conductividad protónica.
- 6.- Baja difusión de metanol.

Después de un estudio bibliográfico se definieron las dos líneas fundamentales de investigación:

- 1.- Síntesis por reacción química entre alcóxidos o alcóxidos modificados orgánicamente, y polímeros.
- 2.- Formación de porosidad controlada (tamaño y distribución) por eliminación de aditivos orgánicos mediante tratamiento térmico.

En esta primera etapa del trabajo, la investigación se está centrando en la primera línea.

### Reacción química precursores sol-gel / polímeros

La composición base del componente inorgánico es inicialmente SiO<sub>2</sub>, ya que este compuesto puede aportar las características que se solicitan del componente

inorgánico, es el más conocido en el proceso sol-gel y tiene mayor variedad de precursores.

Las variables experimentales a estudiar son:

- 1.- Relación porcentual de componentes orgánico e inorgánico, ya que influirá de forma considerable en prácticamente todas las propiedades y características buscadas en la membrana.
- 2.- Tipos y relación porcentual de monómeros empleados. En este caso, estas variables permitirán favorecer unas propiedades concretas frente a otras, por ejemplo la conductividad protónica frente a la estabilidad térmica y química.
- 3.- Grupos funcionales presentes en los monómeros. Apartado fundamental, no sólo para buscar las propiedades necesarias, sino también para optimizar la interacción entre ambos componentes y el tamaño de los dominios orgánico e inorgánico.
- 4.- Estudio del proceso sol-gel. Análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores sol-gel en el medio híbrido. Estudio de las condiciones ideales para favorecer una interacción adecuada con el componente orgánico y un tamaño de dominio eficaz para los objetivos buscados.
- 5.- Estudio del proceso de polimerización orgánica con objeto de definir el tamaño del dominio orgánico más adecuado así como obtener las mejores propiedades.

En cuanto a las variantes del proceso que se analizarán se encuentran:

- 1.- Introducción de radicales orgánicos asociados al precursor sol-gel con el fin de mejorar determinadas propiedades.
- 2.- Modificación del componente inorgánico incorporando otros compuestos que permitan mejorar las prestaciones de la membrana.
- 3.- Incorporación de aditivos inorgánicos de alta conductividad protónica que serían especialmente importantes en el intervalo de mayor temperatura.
- 4.- Incorporación de polímeros conductores protónicos tipo Nafion.
- 5.- Sustitución del agua como "vehículo" de transporte de protones por otro compuesto con mayor punto de ebullición.

Se ha comenzado el trabajo experimental utilizando tetraetilortosilicato (TEOS)  $Si(OC_2H_5)_4$ , alcóxido de silicio con los cuatro enlaces hidrolizables, como precursor del componente inorgánico (SiO<sub>2</sub>). En cuanto al componente orgánico se está utilizando una mezcla de monómeros: metacrilato de 2-hidroxietileno (HEMA) y estireno (STY) (Figura 4).



Figura 4. Monómeros empleados como precursores del componente orgánico.

El compuesto HEMA contiene un doble enlace que permite la polimerización orgánica y un grupo OH con objeto de formar enlaces con los grupos silanoles que se originen del TEOS. El compuesto STY también tiene un doble enlace para polimerización orgánica y un anillo aromático que permite la sulfonación y formación de grupos SO<sup>3-</sup> que proporcionarán conductividad protónica.

Las variables a estudiar son el porcentaje de componentes orgánicos e inorgánicos, la relación porcentual de HEMA/STY, el tamaño de los dominios orgánicos e inorgánicos en función de las reacciones de hidrólisis y condensación, polimerización orgánica e interacción entre ambos componentes, el grado de sulfonación de los anillos aromáticos para conseguir un equilibrio entre conductividad protónica y estabilidad térmica, y el procesamiento práctico para preparar membranas delgadas.

Las composiciones molares analizadas hasta el momento han sido: 50HEMA-50STY (composición totalmente orgánica), 50TEOS-25HEMA-25STY, 25TEOS-37.5HEMA-37.5STY y 10TEOS-45HEMA-45STY. Se prepararon dos soluciones por separado que posteriormente son mezcladas. Por un lado se lleva a cabo la prehidrólisis del TEOS en agitación con reflujo durante 1.5 horas a 55°C incorporando el agua (relación molar  $H_2O/TEOS = 1$ ) como  $HNO_3 1N$ , y etanol como interfase en una relación molar EtOH/TEOS = 6.25. La solución precursora del componente orgánico se realiza por agitación a temperatura ambiente durante una hora de los dos monómeros y N,N'-azobisisobutilo nitrilo (AIBN) al 0.85% en peso respecto a los monómeros como iniciador de la polimerización orgánica. Posteriormente ambas soluciones son mezcladas inmediatamente o después de un tiempo de reposo de 5 días, y agitadas con reflujo a 55°C durante 2 horas. La solución resultante es decantada sobre diferentes contenedores e introducidos a la estufa a 55°C. Después de gelificar se mantienen las muestras en el interior de la estufa durante una semana. Posteriormente se realizan tratamientos térmicos a diferentes temperaturas hasta valores de 250°C. Hasta el momento, la caracterización se ha limitado a la inspección visual de las muestras obtenidas con las diferentes condiciones de preparación, tipo de contenedor y tratamiento térmico.

La composición totalmente orgánica (50HEMA-50STY) gelifica en un sólo día después de secado a 55°C originando monolitos sin fisuras, blancos, transparentes y rígidos. El tratamiento térmico a 225°C únicamente produjo un cambio de coloración a marrón claro.

La solución de composición 50TEOS-25HEMA-25STY adquiere una coloración amarilla en el interior de la estufa y aunque aumenta su viscosidad no ha gelificado aún después de un mes.

Con la composición 25TEOS-37.5HEMA-37.5STY se analizó la variable de envejecimiento de las soluciones previamente a su mezclado. Con las soluciones mezcladas inmediatamente después de su preparación se origina la gelificación en 1-2 días produciendo monolitos sin fisuras, blancos, transparentes y rígidos. El tratamiento a 150°C únicamente produjo un cambio de coloración a marrón claro. Con las soluciones envejecidas previamente durante 5 días la solución se pone ligeramente amarilla originando monolitos sin fisuras, ligeramente amarillentos, transparentes y rígidos. También en este caso el tratamiento a mayor temperatura sólo cambia la coloración a marrón claro.

La composición 10TEOS-45HEMA-45STY con mezcla inmediata de las soluciones previas presenta las mismas características en los geles: no se aprecian fisuras, son blancos, transparentes y rígidos.

# DESARROLLO DE MEMBRANAS CONDUCTORAS DE PROTONES BASADAS EN POLÍMEROS DE TIPO POLIBENCIMIDAZOL Y MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE PEM.

Juan Antonio Asensio,<sup>ab</sup> Pedro Gómez-Romero,<sup>a</sup> Salvador Borrós<sup>b</sup>, y Roberto Ruiz<sup>ab</sup>

a, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC. Campus UAB. E-08193 Bellaterra (Barcelona). b, Laboratorio de Ciencia de Materiales, Institut Químic de Sarrià (IQS), Universitat Ramon Llull, Vía Augusta 390, E-08017 Barcelona. E-mail: asensio@icmab.es; pedro@icmab.es

# INTRODUCCIÓN.

Las membranas más comúnmente empleadas en pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) están basadas en polímeros perfluorosulfonados, destacando entre ellos el Nafion<sup>®</sup>. El Nafion<sup>®</sup> está formado por un esqueleto perfluorado tipo Teflón<sup>®</sup>, con cadenas laterales unidas por enlaces éter, y finalizadas con grupos sulfonato.



Figura 1.- Estructura de los polímeros Nafion<sup>®</sup> y PBI dopado con fosfórico.

La estructura del Nafion<sup>®</sup> en su forma hidratada esta constituida por una red de clusters formados por los grupos sulfonato y una gran cantidad de moléculas de agua solvatándolos, interconectados por una serie de canales. Esta estructura permite la conducción protónica en la forma hidratada, pero sin embargo, cuando la membrana se deshidrata pierde su conductividad. Esto hace muy importante la gestión de la humedad en las PEMFC, al tiempo que limita su temperatura de trabajo por debajo de los 100 °C. Aunque se han estudiado muchas alternativas a las membranas perfluorosulfonadas, prácticamente todas requieren de la humedad para mantener su conductividad.<sup>1,2</sup> Por otro lado, las PEMFC emplean electrodos con catalizadores de Pt, los cuales son muy sensibles a impurezas de CO, ya que el CO se asocia fuertemente al Pt envenenando el catalizador. Por encima de los 150 °C el CO no se adsorbe sobre el Pt, por lo que si se pudiese aumentar la temperatura de trabajo de las PEMFC por encima de esta temperatura se podría emplear hidrógeno de menor pureza, incluso proveniente de reformados.

Los polímeros de tipo bencimidazol constituyen una alternativa prometedora. Las membranas de polibencimidazol (PBI) "dopado" con ácido fosfórico han recibido mucha atención en los últimos años, ya que cumplen con las propiedades que se le piden a una membrana para PEMFC a temperaturas de hasta 200 °C.<sup>3-13</sup> Estas membranas tienen una elevada conductividad protónica a temperaturas elevadas, son impermeables a los gases, y tienen la suficiente estabilidad mecánica para emplearse como membranas en PEMFC. En el PBI, parte del ácido fosfórico se encuentra formando una sal con los anillos de imidazol, mientras que el resto se encuentra como fosfórico libre. La conductividad tiene lugar principalmente por un mecanismo en el que el protón va "saltando" entre anillos de imidazol y moléculas de ácido, por lo que no necesita de humidificación. La conductividad del PBI· x  $H_3PO_4$  aumenta con la temperatura, la humedad relativa, y la cantidad de ácido presente en la membrana.

En los últimos años, en el grupo que Química de Estado Sólido del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, en cooperación con el Laboratorio de Materiales de Instituto Químico de Sarriá, nos hemos interesado por este tipo de polímeros. Hemos propuesto polibencimidazoles alternativos al PBI (único comercial), así como posibles alternativas al ácido fosfórico como dopante, que permitan aumentar la conductividad, o elevar la temperatura de trabajo de estas membranas.

## BÚSQUEDA DE CANDIDATOS.

Como etapa previa a la preparación de membranas, se prepararon tres polímeros de tipo bencimidazol, para su evaluación como posibles alternativas al PBI; el poli(2,5-bencimidazol) (ABPBI), y el poli(m-fenilenbenzobisimidazol) (MPPBBI), así como un polímero sulfonado, el poli[m-(5-sulfofenilen)benzobisimidazol] (SMPPBBI).



Figura 2.- Diferentes polibencimidazoles propuestos.

Antes de estudiar la preparación de membranas, estos polímeros fueron dopados en polvo con ácido fosfórico, encontrando que todos son estables térmicamente hasta los 200 °C, temperatura a la cual se observa por ATG la primera deshidratación de ácido fosfórico para dar lugar a pirofosfórico.

La conductividad DC máxima de pastillas de estos polímeros, fue del orden de  $10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente. La conductividad aumenta con la cantidad de ácido, y además, para una misma proporción de ácido, la conductividad del polímero sulfonado es una de prácticamente uno o dos ordenes de magnitud superior.<sup>14</sup>



Figura 3.- Conductividad DC de polibencimidazoles en función del porcentaje de ácido. (a) SMPPBBI·xH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (b) ABPBI·x H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (símbolos abiertos), y MPPBBI·xH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (símbolos sólidos)

### MEMBRANAS DE PBI DOPADAS CON FOSFÓRICO.

En primer lugar se prepararon membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico del modo que se describe en la bibliografía, evaporando disoluciones de PBI en DMAc, y dopando las membranas obtenidas en diferentes disoluciones de ácido fosfórico. Se ha medido su conductividad AC en condiciones anhidras, de humedad controlada, en función de la temperatura, y de la proporción de ácido fosfórico. También se ha estudiado la estabilidad térmica por ATG, y se ha analizado por FT-IR en forma de film.<sup>15</sup>

## MEMBRANAS DE ABPBI DOPADAS CON FOSFÓRICO.

El polímero que se puede obtener con mayor peso molecular a partir de monómeros comerciales es el ABPBI. Por otro lado es el polibencimidazol de estructura más sencilla. Por estos dos motivos, fue el elegido para ser estudiado en primer lugar como membrana para PEMFC. Se han preparado membranas evaporando disoluciones de ABPBI en ácido metanosulfónico (MSA), que se han dopado por inmersión en baños de ácido fosfórico de diferentes concentraciones. Hemos estudiado su conductividad en función de la cantidad de ácido, de la temperatura y de la humedad relativa, así como su estabilidad térmica por ATG y su espectro de FT-IR en forma de film.





Estos resultados de conductividad son del mismo orden de los que se han obtenido para las membranas de PBI y los que se describen en la bibliografía. En condiciones anhidras, una membrana con aproximadamente un 65 - 70 % de ácido, tiene una conductividad de  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup> entre 100 y 180 °C en condiciones anhidras.15,16

# MEMBRANAS DE ABPBI SULFONADO DOPADAS CON ÁCIDO FOSFÓRICO.

Del mismo modo que las membranas de ABPBI, se han preparado membranas de ABPBI que se ha sometido a un proceso de sulfonación con ácido sulfúrico, y que después se han dopado con ácido fosfórico.



Figura 6.- Sulfonación de ABPBI dopado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por tratamiento térmico.

Estas membranas, cuando se sumergen en el mismo baño de ácido fosfórico, absorben una cantidad de ácido mayor que las membranas de ABPBI. Asimismo, su conductividad es mayor, ya sea debido a la mayor cantidad de ácido absorbida, o a la contribución de los grupos sulfonato. La estabilidad de estos polímeros es igual a la de los demás polibencimidazoles dopados con ácido fosfórico, ya que el ácido se deshidrata a partir de los 200 °C.





Figura 7.- Conductividad de SABPBI 41 % -SO<sub>3</sub>H · 4.6 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (■), SABPBI 28 % -SO<sub>3</sub>H · 3.4 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (▲), y ABPBI · 2.7 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( ).

Figura 8.- Conductividad AC de membranas ABPBI·2.7  $H_3PO_4$  ( $\blacksquare$ ) y ABPBI 45%  $PMo_{12} \cdot x$  $H_3PO_4$  ( $\blacktriangle$ ).

# MEMBRANAS DE ABPBI DOPADAS CON H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (PMO<sub>12</sub>) Y ÁCIDO FOSFÓRICO.

Las membranas de ABPBI, PBI y ABPBI sulfonado dopadas con ácido fosfórico tienen una estabilidad térmica de unos 200 °C, mientras que los polímeros no dopados pueden alcanzar temperaturas mucho mayores. Por este motivo, se decidió estudiar dopantes con una mayor estabilidad térmica, como por ejemplo los polioxometalatos.

Se han preparado membranas de ABPBI dopadas con hasta un 60 % en peso de  $PMo_{12}$  a partir de disoluciones de ambos compuestos en MSA, sin embargo, ensayos preliminares indican que estas membranas no son buenas conductoras protónicas. Por este motivo, se doparon con ácido fosfórico, encontrando de nuevo, que una membrana de ABPBI/PMo<sub>12</sub> dopada en una baño de igual concentración, tiene una mayor conductividad, pero un estabilidad térmica similar a la de una membrana de ABPBI.

## CELDAS DE COMBUSTIBLE DE PBI Y ABPBI DOPADAS CON ÁCIDO FOSFÓRICO.

Se han preparado ensamblajes electrodo-membrana (MEA) de membranas de ABPBI y PBI dopadas con ácido fosfórico, empleando electrodos comerciales de E-TEK con 0.35 mg de Pt·cm<sup>2</sup>. Las densidades de potencia máximas que se han obtenido son de hasta 165-185 mW·cm<sup>2</sup> a 130 °C. Por otro lado, aunque en las condiciones de trabajo no mejora la potencia, estas celdas han permitido trabajar a temperaturas de hasta 180 °C con humidificación de los gases a temperatura ambiente dando potencias cercanas a las máximas. Aunque este aumento de temperatura no supone una mejora de la potencia, si permitiría trabajar con hidrógeno de baja pureza, sin que se produzca envenenamiento del catalizador.



Figura 9.- Curva de polarización de ABPBI· x
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para membranas de (a) 70 μm y (b) 120 μm
de grosor a 130 °C con humidificación a temperatura ambiente a presión atmosférica.



Figura 10.- Curvas de polarización de un MEA de PBI x  $H_3PO_4$  de 100 µm 130 °C.  $H_2/O_2$  humidificados a temperatura ambiente a presión atmosférica.

## **BILIOGRAFÍA.**

- 1. Rikukawa, M.; Sanui, K., Prog. Polym. Sci. 2000, 25, 1643-1502.
- 2. Hogarth, M.; Glipa, X., High Temperature Membranes for Solid Polymer Fuel Cells, John Matthey Technology Centre Report ETSU F/02/00189/REP, 2001. Online www.dti.gov.uk/renewable/pdf/f0200189.pdf, consultado 8/3/2002.
- 3. Wainright, J. S.; Wang, J. T.; Weng, D.; Savinell, R. F.; Litt, M., J. Electrochem. Soc. 1995, 142, L121-L123.
- 4. Savinell, R. F.; Litt, M., US Patent 5525436, 1996.
- 5. Samms, S. R.; Wasmus, S.; Savinell, R. F., J. Electrochem. Soc. 1996, 143, 1225-1232.
- 6. Ma, Y.; Schechter, A.; Wainright, J. S.; Savinell, R. F., Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco 2001.
- 7. Litt, M.; Ameri, R.; Wang, Y.; Savinell, R.; Wainwright, J., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *548*, 313-323.
- 8. Bouchet, R.; Siebert, E., Solid State Ionics 1999, 118, 287-299.
- 9. Glipa, X.; Bonnet, B.; Mula, B.; Jones, D. J.; Roziere, J., J. Mater. Chem. 1999, 9, 3045-3049.
- 10. Xing, B.; Savadogo, O., J. New Mat. Electrochem. Systems 1999, 2, 95-101.

- 11. Kawahara, M.; Morita, J.; Rikukawa, M.; Sanui, K.; Ogata, N., *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1395-1398.
- 12. Qingfeng, L.; Hjuler, H. A.; Bjerrum, N. J., J. Appl. Electrochem. 2001, 31, 773-779.
- 13. Schechter, A.; Savinell, R. F., Solid State Ionics 2002, 147, 181-187.
- 14. Asensio, J. A.; Borrós, S.; Gómez-Romero, P., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2002, In Press.
- 15. Gómez-Romero, P.; Asensio, J. A.; Borrós, S., Patente solicitada.
- Asensio, J. A.; Gómez-Romero, P.; Borrós, S.; Ruiz, R., XXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Químca, Barcelona 25- 28 Junio 2002, pp CO-IV.8.

# DESARROLLO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS DE ELEVADA CONDUCCIÓN PROTÓNICA COMO MEMBRANAS EN PILAS DE COMBUSTIBLE

C. del Río, F. Sánchez\* y J.L. Acosta

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC. Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid \*Instituto de Química Orgánica General, CSIC. Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid

### **INTRODUCCIÓN**

El objetivo final de este proyecto es el desarrollo de sistemas poliméricos de elevada conducción protónica que puedan servir como membranas en pilas de combustible, además de ser capaces de sustituir a la membrana comercial Nafion, mejorando sus propiedades mecánicas y estabilidad dimensional, eliminando o reduciendo la difusión de metanol a su través y, al mismo tiempo, reduciendo de forma importante el coste de este componente en la pila. Una vez optimizadas las membranas, se van a desarrollar las técnicas de fabricación y diseño del ensamblaje membrana-electrodo (MEA) que permitan una producción en serie competitiva desde un punto de vista económico.

En este sentido se van a sintetizar y caracterizar:

**<u>1.-</u>** Sistemas poliméricos puros basados en copolímeros de bloque elastoméricos y termoplásticos como son el EPDM y el HSBR.

<u>2.- Sistemas inorgánicos puros</u> basados en cargas inorgánicas conductoras o no, tales como sílices y zeolitas organofilizadas. La sílice amorfa resulta muy interesante debido a la existencia de grupos silanoles en su superficie capaces de reaccionar con organosilanos bifuncionales. De esta manera, una de las funciones del silano reacciona con el grupo silanol de la sílice y la otra se mantiene libre, obteniéndose así un material con nuevos potenciales de reacción. En este sentido y dirigiendo nuestro interés hacia compuestos inorgánicos con conducción protónica, resultan muy interesantes los polisiloxanos sulfonados, materiales que constan de una matriz de sílice a la cual se le unen grupos sulfónicos mediante espaciadores orgánicos (Figura 1).



3.- Sistemas híbridos organo-inorgánicos, es decir, composites basados en los sistemas comentados anteriormente. De esta manera se pretende conseguir materiales reforzados desde un punto de vista mecánico y, al mismo tiempo, con buenas propiedades conductoras.

## EXPERIMENTAL

### Sistemas poliméricos puros. Materiales.

Dos han sido los polímeros utilizados. El primero de ellos es un copolímero de bloque lineal hidrogenado de butadieno-estireno (HSBR) en el que coexisten dominios de poliestireno dispersos en una fase elástica continua. Este tipo de material resulta muy interesante para aplicaciones relacionadas con pilas de combustible ya que permite sintetizar ionómeros por sulfonación directa y selectiva sobre las unidades aromáticas. Fue suministrado por Repsol con el nombre comercial de Calprene CH-6110 con un 2.6% de insaturaciones en la cadena polimérica.

El otro polímero es un ter-polímero de bloque etileno-propileno-dieno (EPDM). Una característica muy importante de este material es que incorpora en su estructura pequeños porcentajes de insaturaciones etilénicas introducidas a través de un dieno termonómero que son verdaderos puntos reactivos a través de los cuales se pueden iniciar reacciones químicas, en nuestro caso la incorporación de grupos sulfónicos a la cadena polimérica. El EPDM que hemos utilizado es comercialmente conocido como Dutral TER 054-E de EniChem y posee entre un 3-5% de insaturaciones diénicas (grupos norborneno), 35% de unidades etilénicas y 60% de unidades de polipropileno aproximadamente.

## Preparación de las membranas

Las membranas de HSBR y EPDM se han preparado utilizando una prensa de elastómeros a 160 °C, 200 bares y diferentes tiempos de vulcanización. El entrecruzante empleado fue peróxido de dicumilo en una relación de 2g de peróxido por cada 100g de polímero. Se obtuvieron membranas con espesores aproximados de unas 200 µm.

### Métodos de sulfonación de las membranas

Se han utilizado dos métodos o vías de sulfonación:

Sulfonación con ácido clorosulfónico

Se prepararon disoluciones de ácido clorosulfónico en dicloroetano 0.2 y 0.3 M y se introdujeron las membranas durante diferentes tiempos de reacción (2, 6 y 24 horas), tras los cuales se dejaron secar al aire y posteriormente se lavaron repetidamente con agua desionizada calidad Milli-Q.

## Sulfonación con ácido sulfúrico fumante

Este método de sulfonación consiste en exponer el material a una atmósfera de  $SO_3$  para lo cual se dispuso de una línea de vacío cuyo esquema aparece representado en la Figura 2. En uno de los matraces se coloca ácido sulfúrico fumante con un contenido en  $SO_3$  del 65% y en el otro el material, en nuestro caso la membrana polimérica que queremos sulfonar. El sistema se desgasifica y una vez que se alcanza el vacío se hace pasar el  $SO_3$  por la muestra. Ambos matraces se mantienen a 40°C durante el tiempo de reacción.



# <u>Sistemas inorgánicos puros.</u>

# <u>Materiales.</u>

La sílice empleada fue suministrada por Merck con un tamaño de partícula entre 0.04-0.063 mm. Los reactivos para la síntesis de los alquil y fenil polisiloxanos fueron 3-mercaptopropiltrimetoxi silano y feniltrietoxi silano (ABCR Chemicals).

# Sistemas híbridos organo-inorgánicos

## Preparación de mezclas y membranas híbridas

Las mezclas de diferentes concentraciones se prepararon en unos rodillos para caucho, mezclándose a temperatura ambiente durante unos 15 minutos. En todos los casos se obtuvieron bandas homogéneas y flexibles. Una vez sintetizadas las mezclas se prepararon membranas por moldeo y compresión a 160 °C, 200 bares de presión y diferentes tiempos de vulcanización. El entrecruzante empleado fue peróxido de dicumilo en una relación de 2g de peróxido por cada100g de mezcla. Así se consiguieron membranas con espesores aproximados de unas 200  $\mu$ m.

# Métodos de sulfonación de las membranas híbridas

Se han utilizado los mismos métodos que para los polímeros puros.

## Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad se realizaron en corriente continua sobre pastillas de 12 mm de diámetro y espesores medios de 200 µm.

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El esquema de reacción para la obtención del polisiloxano alquil sulfonado aparece representado en la Figura 3. Según análisis elemental se logran incorporar 18.3 mg de azufre por 1000 mg de sílice lo que equivale a 0.7 mmoles de azufre por gramo de sílice. Para saber si ese azufre se encuentra en forma de grupos SO<sub>3</sub>H resulta interesante hacer una valoración de los grupos ácidos. Los resultados de la valoración



indican la presencia de 0.76 mmoles SO<sub>3</sub>H/g de sílice.

El esquema de reacción para la obtención del polisiloxano fenil sulfonado es el que se puede observar en la Figura 4. Según análisis elemental se logran incorporar 15.81 mg de azufre por 1000 mg de sílice lo que equivale a 0.65 mmoles de azufre por cada gramo de sílice. La valoración ácido-base de los grupos sulfónicos indica la presencia de 0.69 mmoles de SO<sub>3</sub>H por gramo de sílice.

Los resultados de conductividad para los sistemas sulfonados con ácido clorosulfónico son los que aparecen en la tabla I. Como se puede observar los mejores resultados se obtienen para el HSBR y para la mezcla de este mismo polímero con un 20% de polisiloxano alquil sulfonado. Por lo que respecta a EPDM los bajos valores de conductividad propios de un material aislante indican que no ha tenido lugar la reacción de sulfonación, probablemente porque es necesario partir de un EPDM con un mayor porcentaje de dieno. Es precisamente en este sentido en el que se está continuando el trabajo. Merece destacar sin embargo que la mezcla de EPDM con un 50% de



polisiloxano alquil sulfonado logra aumentar la conductividad hasta  $7 \cdot 10^{-5}$  que aunque sigue siendo un valor bajo indica que de alguna manera la sílice colabora en la movilidad protónica.

Por lo que respecta a la conductividad de los sistemas sulfonados con ácido sulfúrico fumante, se obtienen valores más bajos de conductividad en todos los casos. Además el material expuesto al  $SO_3$  se deteriora mecánicamente. Por tanto este método de sulfonación se va a utilizar únicamente para sulfonar las sílices con grupos aromáticos puesto que en ese caso sí ha resultado efectivo.

MUESTRA	tiempo de sulfonación	$\Phi$ (S·cm <sup>-1</sup> )	
	(h)	HSO <sub>3</sub> Cl 0.2M	HSO <sub>3</sub> Cl 0.3M
HSBR	2	5.47.10-5	$1.77 \cdot 10^{-4}$
	6	$7.22 \cdot 10^{-5}$	$2.87 \cdot 10^{-4}$
	24	$4.23 \cdot 10^{-4}$	$3.90 \cdot 10^{-4}$
HSBR/sílice alquil sulfonada	2	6.88·10 <sup>-6</sup>	$1.09 \cdot 10^{-5}$
80/20	6	$2.34 \cdot 10^{-4}$	$1.42 \cdot 10^{-4}$
	24	$3.34 \cdot 10^{-4}$	$2.78 \cdot 10^{-4}$
HSBR/sílice alquil sulfonada	2	6.59·10 <sup>-5</sup>	$2.41 \cdot 10^{-5}$
50/50	6	$8.34 \cdot 10^{-5}$	$2.70 \cdot 10^{-5}$
	24	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$6.57 \cdot 10^{-5}$
EPDM	2	9.65·10 <sup>-9</sup>	9.43·10 <sup>-9</sup>
	6	$4.91 \cdot 10^{-9}$	$4.12 \cdot 10^{-9}$
	24	6.63·10 <sup>-9</sup>	1.43.10-8
EPDM/sílice alquil sulfonada	2	$5.05 \cdot 10^{-9}$	$4.02 \cdot 10^{-9}$
80/20	6	$3.53 \cdot 10^{-9}$	6.98·10 <sup>-9</sup>
	24	6.08·10 <sup>-9</sup>	5.19·10 <sup>-5</sup>
EPDM/sílice alquil sulfonada	2	$4.00 \cdot 10^{-6}$	$3.60 \cdot 10^{-6}$
50/50	6	$2.62 \cdot 10^{-5}$	$3.30 \cdot 10^{-6}$
	24	$2.23 \cdot 10^{-5}$	$7.31 \cdot 10^{-5}$

Tabla I.- Conductividad de los sistemas sulfonados con ácido clorosulfónico.

Tabla II.- Conductividad de los sistemas sulfonados con ácido sulfúrico fumante.

MUESTRA	tiempo de sulfonación	Φ
	(h)	$(\mathbf{S} \cdot \mathbf{cm}^{-1})$
HSBR	1	$6.82 \cdot 10^{-8}$
	2	$1.31 \cdot 10^{-7}$
	17	
HSBR/sílice alquil sulfonada	1	$2.84 \cdot 10^{-8}$
80/20	2	$1.40 \cdot 10^{-5}$ (capas)
	17	$1.30 \cdot 10^{-6}$ (se deshace)
HSBR/sílice alquil sulfonada	1	$1.44 \cdot 10^{-6}$
50/50	2	$3.40 \cdot 10^{-5}$
	17	$2.80 \cdot 10^{-6}$ (se rompe)
EPDM	1	
	2	
	17	
EPDM/sílice alquil sulfonada	1	
80/20	2	$1.08 \cdot 10^{-6}$ (se hincha)
	17	
EPDM/sílice alquil sulfonada	1	$1.94 \cdot 10^{-7}$
50/50	2	$1.30 \cdot 10^{-7}$
	17	

# DESARROLLO DE MATERIALES POLIMÉRICOS AVANZADOS COMO SELLOS Y MEMBRANAS EN PILAS DE COMBUSTIBLE POLIMÉRICAS DE METANOL DIRECTO

### Ana Nácher y J.L. Acosta

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC. Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid.

### INTRODUCCIÓN

Los polímeros de conducción protónica actualmente constituyen una interesante clase de polímeros especiales que en las últimas décadas han experimentado un espectacular crecimiento. El gran interés que suscitan, radica principalmente en su potencial aplicación como electrolitos sólidos en dispositivos tales como pilas de combustible, baterías, sensores, vidrios electrocrómicos, etc.

En este trabajo vamos a sintetizar nuevas membranas para sustituir al Nafión como membrana en pilas de combustible.

### EXPERIMENTAL

Los Materiales empleados son un Copolímero de Estireno-Butadieno (HSBR) con un contenido aproximado de insaturaciones del 1%, Caucho Butílico (BR), copolímero de isobutileno-isopreno con un grado de insaturaciones es del 2.2%, Mercapto Benzotiazol (MBT), Disulfuro Tetrametil Tiuram (TMTD), Peroxido 1,3 bis(terbutil- isopropil) con 40% benceno activo(Perkadok 14/40) fue suministrado por Flexsys, Óxido de Zinc, Ácido Esteárico, Azufre y Trialil- isocianurato(TAIC). Las formulaciones preperadas para su estudios fueron:

	<b>B11</b>	<b>B02</b>
Butílico 402 (BR)	100	20
Calprene	-	80
H6110(HSBR)		
ZnO	5	-
Ácido esteárico	1	-
MBT	1.5	-
TMTD	1	-
Azufre	1.25	-
Perkadox 14/40	-	6
TAIC	-	3

### a) Preparación y vulcanización de las mezclas:

Las mezclas fueron preparadas en un rodillo externo con una relación de velocidad de rodillos 1:1.2. La vulcanización de la membrana fue preparada por compresión en la prensa calentada con un termofluido con una presión de 200 Kg/cm,

así evitamos la formación de burbujas en el interior, a tiempos óptimos  $t_{97}$  de la curva de vulcanización. La mezcla entrecruzada con azufre se vulcanizó a 165°C durante 15 minutos mientras que las mezclas entrecruzadas con peróxido se vulcanizaron a 160°C durante 40 minutos.



procedimiento: las membranas fueron introducidas en una solución orgánica de ácido clorosulfónico en 1,2 dicloroetano a diferentes concentraciones durante un tiempo predeterminado a temperatura ambiente( en todos los casos el tiempo de sulfonación a sido de 24 horas). Todas las membranas fueron después lavadas con acetona y agua milli-Q varias veces hasta que el agua que se obtuvo sea neutra y finalmente, se secaron bajo vacio.

En el siguiente esquema se presenta la reacción de hidrogención y sulfonación del Copolímero estireno-butadieno (HSBR):

### b) Técnicas de Caracterización

Medidas mecano-dinámico (DMA) fueron llevadas a cabo con el 983 Dynamic Mechanical Analyser TA Instrument a 1Hz en el rango de temperaturas -150 a 150 °C a la velocidad de 5 °C / min.

Espectroscopia Infra Roja ha sido utilizada para determinar el grado de sulfonación de las membranas poliméricas.

La difusión de agua y metanol a través de las membranas fue determinada con un simple procedimiento, que consiste en dos celdas unidas a través de la membrana, cada celda poseen una doble camisa por donde circula el agua para controlar la temperatura. Cada uno de los compartimiento de la celda fue llenada con metanol y con agua desionizada mili-Q, respectivamente; cada compartimento se encuentra a su vez agitadas mecánicamente. Se van tomando distintas muestras de cada una de la celda en diversos intervalos de tiempo. Las medidas cinéticas del crossover del agua y del metanol de cada membrana fueron realizadas a 40°C y 60°C.

La concentración metanol en agua fue medida con Cromatógrafo de gases de Hewlwtt-Packard, M-5890 series II, siendo idóneo el uso de un detector de llama, una disolución de formiato de etilo en etanol fue usado como patrón interno.

Las concentraciones de agua en metanol fueron medidos por el método de Karl-Fischer, basado en la reacción oxidación-reducción entre el  $I_2$  y el SO<sub>2</sub> en presencia de agua. El grado de conversión de los reactivos en productos está en función de la cantidad de agua presente, los productos de la reacción son HI y ácido sulfúrico.
Las medidas de conductividad fueron llevadas a cabo usando un Hewlett – Packard Model 4192A impedance analyser.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### Caracterización de los polímeros

La comprobación de la sulfonación de las membranas poliméricas, ha sido llevado a cabo a través del análisis IR.



**Fig. 1** Espectros de FTIR para las mezclas B-11 y B-02 donde (a) sin sulfonar, (b) sulfonada con una concentración de 0.05M, (c) 0.1M y (d) 0.2M.

En la figura 1 aparecen los espectros de FTIR donde podemos observar las bandas de absorción características de los polímeros estudiados. Entre 1000-1250 cm<sup>-1</sup> observamos una perteneciente al enlace del tipo R-SO<sub>2</sub>-OR. Aumenta en intensidad conforme el grado de sulfonación. Aproximadamente a 1700 cm<sup>-1</sup> banda perteneciente a la sulfonación en para- del estireno, esta banda aumenta en anchura conforme la sulfonación es mayor; para el polímero sin sulfonar esta banda no aparece. La banda a 2900 cm<sup>-1</sup> contiene dos picos que es característico del doble enlace – CH=CH<sub>2</sub>. A 3500cm<sup>-1</sup> tenemos una banda de absorción que pertenece a los OH- de los grupos R-SO<sub>2</sub>-OR y al agua que se forma, por tanto se va modificando con la sulfonación.

En la figura 2 recogemos los termogramas obtenidos al llevar a cabo el análisis mecano-dinámico, donde determinaremos la Tg. Las dos muestras en estudio nos dan una respuesta de la variación de E" frente a la temperatura; donde en cada gráfica se puede observar tres curvas cada una obtenida de membranas sulfonadas a concentración creciente de agente sulfonante. En ambos termogramas el comportamiento a medida que aumenta la concentración de agente sulfonante es el de desplazar la Tg hacia temperaturas más bajas, consiguiendo un ligero efecto plastificante.



**Fig. 2** Termogramas obtenidos por DMA para las muestras B-11 y B-02 a diferente concentración de agente sulfonante a una frecuencia de 1 Hz, un rango de temperatura de  $-150^{\circ}$ C a  $150^{\circ}$ C y una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}$ C/ min. (a) sin sulfonar, (b) sulfonada a una concentración de clorosulfónico de 0.1M y (c) 0.2M.

# En las siguientes tablas recogemos los datos de Tg obtenidos por DMA para los polímeros estudiados:

Muestras	Composición		Sulfonación ClSO <sub>3</sub> H/DCE (M)	DN Tg	1A, (℃)
	HSBR Wt(%)	BR Wt(%)		$T_1$	$T_2$
B-11-c	100	0	-	-	-46.9
B-11-cs	100	0	0.05	-	-50.1
B-11-csc	100	0	0.1	-100	-53.6
B-11-csd	100	0	0.2	-	-47.3

 Tabla 1
 Temperatura de transición vítrea para B-11.

Tabla 2 Temperatura de transición vítrea para B-02.

Muestras	Composición		Sulfonación ClSO <sub>3</sub> H/DCE (M)	l T	DMA, g (°C)	
	HSBR Wt(%)	BR Wt(%)		$T_1$	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
B-02-c	80	20	-	-45.8	-	-
B-02-cs	80	20	0.05	-43.6	-	-
B-02-csc	80	20	0.1	-54.5	60	131
B-02-csd	80	20	0.2	-56.3	45	115

El análisis eléctrico se hizo en base a los resultados obtenidos en espectroscopia de impedancia compleja.

Los resultados obtenidos para las distintas membranas sulfonadas a diferentes concentraciones e hidratadas a diversos tiempos aparecen en las siguientes tablas (Tabla 3 y Tabla 4) junto con los espectros de impedancia correspondientes (Fig. 3 y Fig. 4).

**Tabla 3** Datos de Conductividad por impedancia compleja para las muestras B-11 hidratadas por inmersión en agua desionizada e diferentes tiempos y la temperatura de 40°C

Muestras	Composición		Sulfonación ClSO <sub>3</sub> H/DCE (M)		Conductividad 40°C (S/cm)		
				Tiempo hidratación (Horas)		s)	
	HSBR Wt(%)	BR Wt(%)		0 Horas	3 Horas	6 Horas	24 Horas
B-11-cs	100	0	0.05	$1*10^{-10}$	1*10-5	8*10-5	7*10 <sup>-4</sup>
B-11-csc	100	0	0.1	5*10 <sup>-8</sup>	$4*10^{-4}$	8*10 <sup>-4</sup>	$2*10^{-3}$
B-11-csd	100	0	0.2	1*10-7	$2*10^{-3}$	6*10 <sup>-3</sup>	1*10 <sup>-2</sup>

**Tabla 4** Datos de Conductividad por impedancia compleja para las muestras B-02 hidratadas por inmersión en aqua desionizada e diferentes tiempos y la temperatura de 40°C

Muestras	Composición		Sulfonación ClSO <sub>3</sub> H/DCE (M)	Tie	Conductividad 40°C (S/cm) Tiempo hidratación ( Horas)		
	HSBR Wt(%)	BR Wt(%)		0 Horas	3 Horas	6 Horas	24 Horas
B-02-cs	80	20	0.05	4*10-11	$2*10^{-10}$	1*10-10	1*10-9
B-02-csc	80	20	0.1	4*10-9	4*10-5	6*10-5	3*10-4
B-02-csd	80	20	0.2	2*10-5	7*10 <sup>-4</sup>	1*10-4	8*10-4



**Fig. 3** Diagrama de Nyquist. Representación en el plano complejo del vector impedancia para la muestra B-11

**Fig. 4** Difusión del Agua y del Metanol a través de la membrana B-02csc.

**Tabla 5**. Datos de los coeficientes de difusión de agua y metanol para las distintas muestras B-11 y B-02 con sus dos grados de concentración (0.1M y 0.2M).

Muestras	Composición		Composición Sulfonación CISO <sub>3</sub> H/DCE		ADC <sub>H2O</sub>		ADC <sub>CH3OH</sub>	
	HSBR Wt(%)	BR Wt(%)	(M)	40°C	60°C	40°C	60°C	
B-11-csc	100	0	0.1	1*10 <sup>-4</sup>	3*10 <sup>-3</sup>	3*10 <sup>-4</sup>	9*10 <sup>-3</sup>	
B-11-csd	100	0	0.2	3*10-4	7*10-5	3*10-4	1*10-3	
B-02-csc	80	20	0.1	3*10 <sup>-4</sup>	2*10 <sup>-3</sup>	1*10 <sup>-2</sup>	1*10-3	
B-02-csd	80	20	0.2	1*10 <sup>-2</sup>	2*10 <sup>-2</sup>	3*10 <sup>-2</sup>	3*10 <sup>-2</sup>	
Nafión	-	-	-	5*10-2	8*10 <sup>-2</sup>	3*10 <sup>-2</sup>	5*10-2	

En las tablas se recogen los valores de las conductividades de las distintas membranas sulfonadas, la B-11 y la B-02, a diferentes concentraciones e hidratadas a diversos tiempos. De estos datos concluimos que la conductividad aumenta con la concentración de reactivo utilizado y también con el tiempo de hidratación; cuando el tiempo de hidratación es de 24 horas y la concentración es la máxima utilizada, la membrana alcanza el máximo valor de conductividad. Para la membrana B-02 estos tendencia es la misma pero los valores de conductividad que se alcanzan son inferiores.

El análisis de la difusión de agua y metanol observamos a través de la pendiente de la recta, coeficiente de difusión (ADC), de la representación de la concentración de agua y/o metanol frente al tiempo, que comparativamente con el Nafión estudiado en las mismas condiciones se obtienen que las difusiones del agua y metanol a través de las membranas B-11 y B-02 es inferior que para el Nafión excepto en la B-02csd donde aparecen pendientes similares en la difusión del metanol con respecto al Nafión. **Fig.4.** El resto de los valores obtenidos para las membranas se recogen en la **tabla 5**.

# CONCLUSIÓN

Después de proceder a la realización de las mezclas, la vulcanización, obtención de membranas y la sulfonación heterogénea de las mismas, las técnicas de caracterización nos reflejan que las membranas estudiadas se produce un aumento de la conductividad en función de la concentración del agente sulfonante y del tiempo de hidratación. Otro aspecto destacable es la considerable reducción de la difusión de agua y metanol a través de las membranas favoreciendo así el flujo protónico con respecto al Nafión.

Todo ello nos lleva a tener buenas perspectivas para su aplicación en Pilas de Combustible de Metanol Directo.

# BIBLIOGRAFÍA

**1.** Anil K. Bhowmick, Howard L. Stephens, Handbook of Elastomers: New Developments and Technology.

**2.** R.E. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley and Sons, New York, 1985.

**3.** J. O'M Bockris y S. Srinivasan, Fuel Cells: Their Electrochemistry, McGraw Hill Pub. Co., New York, 1969.

**4.** K. Strasser, J. Power Source 29, 251 (1990)

# DESARROLLO DE PLACAS BIPOLARES POLIMÉRICAS PARA PEMFC DE METANOL DIRECTO.

J. L. Acosta, P. G. Escribano.

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC. Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid

### INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible son dispositivos capaces de convertir energía química inicialmente almacenada en un combustible, en general en forma de hidrógeno, en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas. Básicamente una pila de combustible de membrana polimérica de intercambio protónico consiste en un ensamblaje de electrodo-membrana-electrodo amordazado entre dos placas bipolares de grafito.

La placa bipolar en una pila de combustible polimérica (PEMFC) debe cumplir dos funciones principales:

1. Evitar la mezcla de hidrógeno y oxígeno dentro de la estructura de la pila.

2. Conectar los dos electrodos eléctricamente

Pero este material presenta algunas desventajas desde el punto de vista estructural y mecánico. Por eso, con este trabajo buscamos reemplazar el grafito por un composite polimérico que posea alta conductividad electrónica, buenas propiedades termomecánicas, y excelente estabilidad química, además de bajo coste. Para ello, hemos usado mezclas de etilen-propilen-norborneno (EPDM) y polietileno (PE), y distintas proporciones de carga. Los composites obtenidos los hemos caracterizado desde un punto de vista microestructural y eléctrico, con el fin de estudiar su posible utilidad como placas bipolares en pilas de combustible poliméricas.

### EXPERIMENTAL

Como materiales de partida hemos usado mezclas de, un elastómero, etilenpropilen-norborneno (EPDM) que contiene 46,5% etileno, 50% propileno y 3,5% norborneno, y es Dutral Ter 054E de Enichem; y un polímero termoplástico, polietileno (PE), que es Alcudia PE-017, suministrado por Repsol Química; incorporando además distintas cantidades de dos grafitos de elevada conductividad, tal como se indica en esta tabla (tabla I). Una de las cargas es Vulcan XC72 (GP-3789) de Cabot, y la otra es Timrex KS44.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% en peso)					
	<u>EPDM</u>	PE	Vulcan XC72	Timrex KS44		
<u>CH-12</u>	70	30	20	-		
<u>CH-14</u>	70	30	40	-		
<u>CH-22</u>	70	30	20	10		
<u>CH-24</u>	70	30	40	10		

Tabla I: Composición de las mezclas de partida.

Las mezclas se han preparado en un mezclador interno modelo Haake Rheomix 600, utilizando rotores tipo roller, a una temperatura de mezclado de 145°C e imponiendo a los rotores una velocidad de 90 rpm. Se procedió primero a la incorporación simultánea de EPDM y PE en la cámara de mezclado, y una vez que el PE estaba fundido se incorporaron los otros componentes, con un tiempo de mezclado total de alrededor de 12 min.

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC), lo hemos llevado a cabo en un calorímetro METTLER TA 3000/TC11. Los termogramas han sido obtenidos sometiendo a la muestra a una rampa de temperatura desde –100 °C hasta 120 °C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

El análisis mecanodinámico (DMA) lo llevamos a cabo en un 983 DYNAMIC MECHANICAL ANALYZER TA INSTRUMENT, a una frecuencia de 5 Hz y en un rango de temperatura de -100 – 120 °C.

La cinética de cristalización en condiciones no isotermas se siguió por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras se calentaron a una temperatura superior a la de fusión, en concreto a 120°C, y se mantuvieron a dicha temperatura unos minutos a fin de eliminar su historia térmica; transcurrido ese tiempo se llevaron a 40°C registrando los termogramas de cristalización correspondientes a diferentes velocidades de enfriamiento (â): 4, 6, 8 y 10 °C/min.

Los valores de conductividad de las mezclas, los hemos determinado en corriente continua usando un multímetro HP 34401A aplicando un potencial de 0.1 V. Los datos están obtenidos a distintas temperaturas.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### Análisis microestructural

Los composites obtenidos los hemos caracterizado desde un punto de vista microestructural, estudiando sus transiciones térmicas principales (fusión y cristalización) y las relajaciones secundarias, en particular la temperatura de transición vítrea, con el fín de conocer mejor la estructura de los materiales, para su posible uso como placas bipolares. Para ello hemos recurrido a dos técnicas: DSC y DMA. Todos los datos obtenidos están recogidos en la tabla siguiente (Tabla II).

	DSC			DMA	
MUESTRAS	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	Т <sub>3</sub> (°С)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)
H-12	-56.5	48.9	103.7	-48.3	91.3
CH-14	-56.6	50.6	101.4	-48.5	60.3
СН-22	-57.3	45.9	103.9	-49.9	76.0
СН-24	-56.3	48.8	99.5	-49.0	-

	Fabla II:	Transiciones	térmicas	medidas	en DSC v	y DMA
--	-----------	--------------	----------	---------	----------	-------

La fig. 1 muestra los termogramas obtenidos por DSC. En todos los casos observamos una transición clara a una temperatura de -55- -57 °C, que se corresponde con la  $T_g$  del EPDM. También podemos observar una transición endotérmica alrededor de 100-104 °C, que asociamos a la fusión del PE. Parece observarse además otra transición alrededor de 50 °C, que no podemos atribuir en principio a ninguna transición térmica característica del material.

La cristalización influye de manera fundamental en las propiedades de los polímeros. Por esta razón, el estudio de la cinética de cristalización y como consecuencia de ello el estudio morfológico, posee gran importancia.

El análisis estructural de la zona cristalina de los composites, se ha llevado a cabo analizando la fracción de material cristalizado en función del tiempo. Para ello se ha empleando la ecuación de Avrami:

$$\dot{a}(t) = 1 - \exp(-Kt^n)$$

donde á(t) es el grado de cristalización, t es el tiempo, n el exponente de Avrami y K la constante de velocidad del proceso de cristalización.



Figura 1: Termogramas obtenidos por DSC.

De la representación gráfica log  $[-\ln (1-\dot{a}(t))]$  frente a log (t) se obtiene una línea recta con pendiente igual a n y ordenada en el origen igual a log K. Los datos obtenidos aparecen en la tabla III.

MUESTRAS	COMPOSICIÓ EPDM/PE	ÓN (% en peso) Vulcan XC72	Timrex KS44	â (°C/min)	n	-log k (min <sup>-n</sup> )
СН-12	70/30	20		10 8 6 4	1.23 1.22 1.22 1.20	-1.351 -1.514 -1.793 -2.138
СН-14	70/30	40		10 8 6 4	1.16 1.16 1.15 1.14	-1.366 -1.582 -1.801 -2.141
СН-22	70/30	20	10	10 8 6 4	1.10 1.07 1.05 1.04	-1.349 -1.625 -1.884 -2.285
СН-24	70/30	40	10	10 8 6 4	1.05 1.09 1.08 1.07	-1.347 -1.575 -1.868 -2.245

Tabla III: Parámetros cinéticos de cristalización no isoterma.

Las fig. 2 y 3 muestran la variación de la velocidad de cristalización y el exponente de Avrami, respectivamente, con la velocidad de enfriamiento. Se observa que K aumenta con la velocidad de enfriamiento, en todas las mezclas estudiadas. En cuanto a n, apenas hay variación apreciable, aunque si cabe destacar el valor tan bajo que se obtiene de este parámetro en todos los casos, debido posiblemente a la gran proporción de carga presente en todas las mezclas que impide el crecimiento cristalino.



Figura 2: Variación de la velocidad de cristalización con la velocidad de enfriamiento.



Figura 3: Variación del exponente de Avrami con la velocidad de enfriamiento.

En las curvas obtenidas por DMA (fig. 4), observamos dos transiciones. La más intensa se atribuye a la  $T_g$  del EPDM, la otra podría ser debida a una transición secundaria del PE, ya que las poliolefinas al poseer una parte cristalina en su estructura, pueden sufrir movimientos de cristales. El efecto observado con la incorporación de una mayor proporción de Vulcan XC72, es que las transiciones son menos marcadas al aumentar el porcentaje de carga en las mezclas, como si ésta limitase los movimientos del polímero.



Figura 4: Espectros mecanodinámicos de las diferentes muestras medidos a 5 Hz.

	COMPOSICIÓN (% en peso)			TEMPERATURA	
MUESTRAS	EPDM/ PE Vulcan Timrex		(°C)	CONDUCTIVIDAD	
		XC72	KS44		(S·cm <sup>-1</sup> )
				30	$2.1 \cdot 10^{-6}$
CU 12	70/20	20		50	$2.6 \cdot 10^{-6}$
<u>CH-12</u>	/0/30	20		75	6.9·10 <sup>-6</sup>
				100	9.2·10 <sup>-6</sup>
				30	3.9.10-2
	70/30	40		50	3.3.10-2
<u>CH-14</u>				75	$2.4 \cdot 10^{-2}$
				100	1.9.10-2
		20	10	30	2.1.10-4
CH 22	50/50			50	$1.8 \cdot 10^{-4}$
<u>CH-22</u>	50/50			75	2.6.10-4
				100	2.7.10-4
<u>CH-24</u>				30	8.8·10 <sup>-2</sup>
		40	10	50	$7.7 \cdot 10^{-2}$
	50/50			75	$6.7 \cdot 10^{-2}$
				100	5.3·10 <sup>-2</sup>

Tabla IV: Análisis de conductivi	lad en función de la temperatura
----------------------------------	----------------------------------

### Análisis eléctrico

Una de las propiedades más relevantes que deben presentar estos materiales para su uso como placas bipolares en pilas de combustible poliméricas es una conductividad electrónica alta.

La conductividad de las muestras medidas en función de la temperatura aparecen en la tabla IV.

En función de los datos observamos que independientemente de la presencia o no del grafito Timrex KS44 en las mezclas, llegamos a valores máximos de conductividad similares, aunque en las muestras con esta carga la conductividad a menor proporción de Vulcan XC72, es sensiblemente mayor, ya que la primera carga favorece la incorporación de la segunda. Este hecho se aprecia claramente en esta representación (fig. 5) de la conductividad en forma logarítmica en función de la composición de Vulcan en las mezclas, donde se puede observar el aumento espectacular de la conductividad al aumentar la proporción de esta carga, más acusado en el caso de las muestras sin KS44.

Y por último comentar que si representamos los valores de conductividad en función de la temperatura (fig. 6), podemos apreciar claramente otro aspecto importante, que las mezclas estudiadas presentan gran estabilidad ya que apenas hay variación con la temperatura.



Figura 5: Análisis de la conductividad en función de la concentración de NC: (A) muestras CH-12 y CH-14 sin GR y (B) muestras CH-22 y CH-24 con GR.



Figura 6: Análisis de la conductividad en función de la temperatura.

# CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPONENTES CON RMN

M<sup>a</sup> J. Cánovas<sup>a</sup>, J. L. Acosta<sup>a</sup>, I. Sobrados<sup>b</sup> y J. Sanz<sup>b</sup>.

a, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC. Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid b, Instituto Ciencia de Materiales de Madrid., CSIC. Campus UAM. 28049 Madrid

### INTRODUCCIÓN

El estudio de materiales utilizados en dispositivos para generar y almacenar energía (baterías, celdas de combustible, supercondensadores...) ha crecido fuertemente en los últimos años. Dentro del área de pilas de combustible de baja temperatura, las investigaciones centradas en la preparación de nuevas membranas poliméricas con propiedades semejantes a las del Nafion<sup>1</sup> han aumentado considerablemente. Entre las características exigidas a estas membranas, destacaremos una elevada conductividad iónica y una baja conductividad electrónica. Ambos requisitos aseguran la máxima diferencia de potencial entre electrodos y mínima resistencia interna en el dispositivo.

Entre las técnicas utilizadas en la caracterización de polímeros conductores<sup>2</sup>, usados como electrólitos sólidos, la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) permite no solo el estudio estructural de los polímeros<sup>3</sup>, sino analizar la movilidad protónica de estos. En este estudio, se han utilizado las espectroscopias MAS y CP-MAS para ver el efecto que tiene la introducción de grupos sulfónicos en el polímero PS (poliestireno). El análisis de los espectros de <sup>1</sup>H MAS, ha permitido cuantificar el grado de sulfonación alcanzado, así como analizar la influencia que tiene la hidratación en los polímeros sulfonados. En este caso, se ha prestado especial interés al estudio de la movilidad protónica.

### Principios básicos de RMN

La técnica RMN está basada en la interacción de los momentos magnéticos de los átomos con campos magnéticos. En la detección RMN es necesaria la presencia de un campo magnético externo H<sub>0</sub> y la irradiación de la muestra con un campo de radiofrecuencias (campo H<sub>1</sub>). El campo H<sub>0</sub> es necesario para definir la separación de los niveles de energía del átomo estudiado. A fín de detectar la absorción de energía (detección RMN), la frecuencia de irradiación debe cumplir la relación  $\omega_0=\gamma_n.H_0$ . En el caso de muestras policristalinas, la posición de la línea RMN (desplazamiento químico) correspondiente a átomos con spin I=1/2, depende de la interacción de los núcleos con los electrones del propio átomo o de aquellos situados en un entorno de 5 Å. La anchura y la forma de las lineas RMN son principalmente debidas a las interacciones dipolares núcleo-núcleo y a las anisotropías de desplazamiento químico, producidas por la disposición atómica en el entorno del núcleo estudiado.

La puesta a punto de métodos de alta resolución<sup>4</sup> (técnicas MAS y doble resonancia) reduce las interacciones responsables del ensanchamiento del espectro, permitiendo una mejor resolución de las líneas componentes. A medida que la velocidad de rotación aumenta, la separación entre las líneas de rotación aumenta y su intensidad disminuye. En el caso de que la velocidad sea mayor que la anchura inicial del espectro, este estará formado unicamente por líneas debidas a los distintos entornos químicos del

átomo estudiado. Este aumento de resolución, favorece el estudio cuantitativo de las señales RMN, y permite determinar con mayor precisión las variaciones en la posición de las líneas producidas durante el proceso de hidratación de los polímeros sulfonados estudiados.

### **EXPERIMENTAL**

### Espectros RMN de polímero PS.

Muestras de polímero PS, con distintos grados de sulfonación, fueron preparadas siguiendo el procedimiento de Makowski<sup>5</sup>, que incorpora grupos –SO<sub>3</sub>H de un modo aleatorio en los anillos bencénicos de la cadena principal, según el esquema de reacción



Los espectros RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de los polímeros fueron obtenidos con las técnicas MAS y CP-MAS respectivamente. En el caso de muestras estudiadas con la técnica MAS, los espectros RMN fueron obtenidos tras irradiar la muestra con un pulso de  $\pi/2$  (4 µs) y el tiempo entre acumulaciones escogido para evitar procesos de saturación (1s). En el caso de los espectros CP-MAS, primero las muestras se irradiaron con un pulso de  $\pi/2$  (4 µs) en la señal de protón. Posteriormente las muestras serían irradiadas simultáneamente a las frecuencias de resonancia de protón y del carbono durante 7 ms (tiempo de contacto). Finalmente, las muestras fueron irradiadas a la frecuencia del protón mientras era registrada la señal de carbono (desacoplamiento).



I, PS-SH II, PS-SH III), se representan en la figura 1a y 1b. En las muestras

Los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, a temperatura ambiente del polímero de partida (PS) y el poliestireno funcionalizado (PS-SH) con diferentes grados de sulfonación (PS-SH)

sulfonadas<sup>6</sup>, se detecta una nueva línea asociada a los grupos sulfónicos unidos a la cadena polimérica en los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, y su intensidad va aumentando a medida que lo hace el grado de sulfonación. Además en los espectros de <sup>1</sup>H se observa como la banda correspondiente al H<sup>\*</sup> del grupo sulfónico se desplaza hacia mayores valores de desplazamiento químico (entorno a 10 ppm) al incrementar el porcentaje de sulfonación.

### Estudio de la hidratación del polímero PS.

La hidratación del PS sulfonado fue estudiada en la muestra PS-SH III al someterla a distintos tiempos de exposición a una atmósfera húmeda. En la figura 2a se representan las variaciones de peso de la muestra y del área del espectro de <sup>1</sup>H MAS, correspondiente a la muestra hidratada. En la figura 2b se representa la variación de los espectros con el grado de hidratación.





Figura 1a.- Variación del peso y área con la hidratación para las muestras indicadas.

Figura 2b.- Variación del peso y área con la hidratación para el PS-SH III.

La cantidad de agua adsorbida crece rápidamente para tiempos de hidratación cortos y este crecimiento es similar al que se produce en el área de la señal (situada a 10 ppm), asociada al H<sup>+</sup> de los grupos sulfónicos, alcanzándose un buen acuerdo entre ambos métodos.

La movilidad de las moléculas adsorbidas fue estimada a partir de la anchura de la línea RMN de <sup>1</sup>H (figura 2b). En la figura 3a se representa la variación de la anchura de la banda con el tiempo de hidratación para el PS sulfonado (PS-SH III).

El análisis de este parámetro muestra un rápido estrechamiento de esta línea para bajas hidrataciones de los polímeros y un menor estrechamiento para hidrataciones superiores. Este hecho indica que la adsorción de moléculas de agua produce un rápido incremento de la movilidad en los protones de los grupos  $-SO_3 H^7$ .

La ausencia de líneas RMN, debidas a agua, indica que ambas entidades, H<sup>+</sup> y H<sub>2</sub>O, interaccionan fuertemente impidiendo la detección separada de ambos a temperatura ambiente. La posición cercana a 10 ppm en <sup>1</sup>H de la línea debida a los grupos –SO<sub>3</sub> H. indica que el enlace O-H está fuertemente polarizado. Dada la acidez de los grupos sulfónicos incorporados al polímero, es lógico imaginar que los H<sup>+</sup> de los grupos sulfónicos al interaccionar con las moléculas de agua formen grupos H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

El intercambio entre los protones y las moléculas de agua fue seguido a través del estudio de la variación de la posición de la línea RMN asociada al H del grupo

sulfónico durante la hidratación del polímero sulfonado. La variación continua detectada en la posición de dicha línea RMN al incrementarse el tiempo de hidratación, que se muestra en la figura 3b, sugiere la presencia de procesos de intercambio entre los protones de los grupos -SO<sub>3</sub>H y las moléculas de agua. Este intercambio hace que la posición de la línea RMN  $\delta_{\rm H}$ ), varíe a medida que la hidratación aumenta, desde posiciones típicas de grupos ácidos<sup>8</sup> a posiciones propias de las moléculas de agua.



Figura 3a.- Variación de la anchura de banda con el tiempo de hidratación para el PS-SH III.

Figura 3b.- Variación del desplazamiento químico con el tiempo de hidratación para el PS-SH III.

PS-SH III

18 20

De acuerdo con este modelo de intercambio, la posición vendría dada por la expresión:

$$\delta_{H} = \frac{\delta_{SO_{3}H \times N_{SO_{3}H}} + \delta_{H^{2}O \times N_{H^{2}O}}}{n_{SO_{3}H} + n_{H^{2}O}}$$

donde  $\delta_{SO3H}$  y  $\delta_{H20}$  corresponden a los desplazamientos químicos, y n<sub>SO3H</sub> y n<sub>H20</sub> son el número de protones de grupos sulfónicos y de moléculas de agua.

El análisis de la variación de la posición y anchura de esta línea en función del tiempo de hidratación que se muestra en la figura 3a, indica que el desplazamiento químico varía rápidamente en una primera etapa y después lo hace más lentamente con el contenido en agua. Este hecho nos ha llevado a admitir que la hidratación de estos polímeros produce en una primera etapa, la formación de grupos  $H_3O^+$  según el esquema

$$R-SO_3^{=}H^+ + H_2O --> R-SO_3^{=} + H_3O^+$$

Este hecho viene confirmado por la extrapolación de los valores de  $\delta_{\rm H}$ , en los que se obtiene un valor cercano a uno del cociente H/H2O para bajas hidrataciones. Esta observación sugiere que la formación de grupos  $H_0^+$  estaría favorecida para bajas hidrataciones.

La segunda parte de la curva muestra que la adsorción de una mayor cantidad de moléculas de agua no produce grandes variaciones en la anchura y posición de la línea correspondiente a los H<sup>+</sup> de los grupos sulfónicos, acercándose éstos a los valores obtenidos para el agua. En esta etapa el intercambio protónico ocurriría principalmente entre moléculas de agua, según el esquema

 $H_3O^+ + H_2O --> H_2O + H_3O^+$ 

Comparando los datos RMN con los obtenidos mediante la técnica de Impedancia compleja<sup>9</sup>, en polímeros PS-SH III, se puede ver que el aumento de conductividad corresponde al estrechamiento detectado en la anchura de la señal RMN (figuras 3a y 4).



Figura 4.- Variación de la conductividad con el grado de hidratación para el PS-SH III.

Dado el carácter catiónico de las especies formadas, sería lógico pensar, que para bajos grados de hidratación, los grupos  $H_{B}O^{+}$  formados estarán situados cerca de los grupos sulfónicos cargados negativamente. Sin embargo, un análisis de los datos de conductividad muestra que la movilidad iónica<sup>10</sup> a larga distancia está ya favorecida para bajas hidrataciones. Un aumento de la cantidad de agua favorece el salto de protones (proceso hopping) entre moléculas de agua, aumentando el grado de deslocalización protónico. Basados en estos hechos, puede deducirse que las propiedades de transporte, detectadas con la técnica de Impedancia, aumentan al hacerlo el grado de hidratación.

### CONCLUSIONES

El estudio RMN (señales de <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H) ha permitido identificar las señales debidas a los distintos entornos químicos del polímero PS. En el caso de muestras sulfonadas, una nueva señal, adscrita a los grupos sulfónicos, es detectada.

Los datos de RMN obtenidos al hidratar el polímero PS sulfonado, sugieren la formación de grupos  $H_3O^+$  en muestras poco hidratadas. La formación de estos grupos produce un aumento importante en la movilidad protónica a corta y a larga distancia. El intercambio protónico entre los grupos  $H^+$  y las moléculas de agua está favorecido en las muestras más hidratadas. La movilidad protónica alcanzada a larga distancia en polímeros sulfonados e hidratados es comparable a la obtenida para la membrana comercial Nafion (10<sup>-2</sup> S/cm), abriendo expectativas interesantes a la hora de utilizar estos polímeros como electrólitos sólidos en pilas de combustible de tipo polimérico.

### REFERENCIAS

1. K.B. Prater. "Solid polymer fuel cells for transportation applications". J. Power Sources, 61 (1996) 105-109.

2. A.Eisemberg y J-S. Kim. "Introduction to ionomers" (1998) 125.

3. R.A. Komoroski. "High Resolution NMR of Synthetic Polymers in Bulk". VCH Publishers, Deerfield Beach, S.L (1986) 28-35.

4. K.Schmidt-Rohr y H. Wolfgang Spies. "Multidimensional Solid-State NMR and Polymers", academic press (1996) 82-85.

5. H.S. Makowski, R.D. Lundberg y J.Bock, US Patent 4,184,988 (1980).

6. E.M. O'Connell, T.W. Root, S.L. Cooper, Macromolecules, 27, (1994) 5803.

7. J. Jensen y M.Kleitz "Solid state ionics conductors I for Fuel Cells and sensors". (1981) 66, 144.

8. "NMR Tecnniques in Catalysis", edited by Alexis T. Bell, Alexander Pines (1978)19.

9. M. Kleittz y J.H. Kenedy, "Fast ion transport in solid", Ed. P. Vaghighta, North Holland, Amsterdan (1979) 185.

10. C.A.Edmonson, P.E. Stallworth, M.E. Chapman, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, S.H. Chung, S.G.Greenbaum, Solid State Ionics, 135 (2000) 419-423.

# FLUIDO DINÁMICA DE PILAS DE COMBUSTIBLE

### Carlos Marín y Antonio García-Olivares

Laboratorio de Investigación en Tecnologías de la Combustión, CSIC. Zaragoza

La gestión de agua es un factor crítico para el funcionamiento óptimo de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones.

Por un lado, el electrolito polimérico requiere una hidratación suficiente para mostrar una alta conductividad iónica. En este sentido, durante el funcionamiento de una Pila de Combustible, las moléculas de agua migran hacia los electrodos, debido a dragado electro-osmótico, haciendo que el contenido de agua en la membrana no disminuya.

Por otro lado, debido a la reducción del oxígeno en el cátodo, se genera agua en el interface membrana/cátodo. Si este agua no se extrae con suficiente velocidad, se origina un encharcamiento del cátodo y como consecuencia se produce una obstrucción del transporte de oxígeno hacia el catalizador. Además, mientras trabaja la Pila de Combustible, y especialmente a altas densidades de corriente, el vapor de agua generado en la reacción electro-química que tiene lugar en el cátodo, comienza a condensarse, apareciendo de esta forma un fenómeno de transporte bi-fásico. Este proceso de transporte se vuelve significativamente más complejo debido al flujo solapado de agua líquida y reactantes gaseosos en el medio poroso.



Para comprender mejor estos los procesos que tienen lugar en el cátodo de una pila de Combustible, se hace necesaria la elaboración de un modelo matemático que incluya el transporte de agua líquida por acción capilar, interacción dinámica entre las zonas mono y bifásicas vía condensación / evaporación, así como los efectos de las distribuciones de fase sobre el transporte de gas.

De entre toda la bibliografía consultada y como base a la elaboración de tal modelo, nos parece interesante tomar como referencia un modelo bi-dimensional desarrollado por Gurau y otros (Referencia).

Este modelo bi-dimensional, trata la fluido dinámica de una pila de combustible como una célula completa, sin aplicar condiciones de contorno sobre las capas que constituyen la pila, sino cambios en los parámetros de las ecuaciones. Para ello se establecen tres dominios de integración: I: Hidrógeno húmedo. II: Agua Líquida. III: Aire húmedo.



El desarrollo del modelo se basa en las siguientes aproximaciones:

- Mezcla de gases perfectos.
- Volumen ocupado por el agua líquida en los canales, procedente de los difusores; despreciable.
- Flujo laminar.
- Flujo mezcla incompresible.
- Estado estacionario.
- Difusores, substratos y membrana son medios porosos isótropos.
- Dilatación /Contracción del medio poroso despreciable.
- Substrato infinitamente delgado (Solución de las ecuaciones de transporte).
- Dispersión del fluido en los medios porosos, despreciable.
- Calor generado bajo condiciones reversibles despreciable.

Sólo la primera nos parece poco realista. Habría que mejorar el modelo en este aspecto.

# 1-.MODELO MATEMÁTICO.

### 1.1-.CANALES DE GAS.

La fluido-mecánica en los canales de gas viene descrita por las ecuaciones de Navier-Stokes, y de continuidad. Las cuales en su forma adimensional son:

# ECUACIÓN DE CONTINUIDAD.

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{y}} = 0$$

ECUACIONES PARA LOS MOMENTOS (NAVIER-STOKES):

$$\mathbf{u} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{v} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{y}} = -\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{x}} + \frac{1}{\mathrm{Re}} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \mathbf{y}^2} \right]$$
$$\mathbf{u} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{v} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{y}} = -\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{x}} + \frac{1}{\mathrm{Re}} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial \mathbf{y}^2} \right]$$

ECUACIÓN PARA LA ENERGÍA.

$$\mathbf{u} \ \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{v} \ \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}} = \frac{1}{\operatorname{RePr}} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}^2} \right]$$

CONCENTRACIÓN DE ESPECIES.

$$\mathbf{u} \quad \frac{\partial \mathbf{X}_{k}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{v} \quad \frac{\partial \mathbf{X}_{k}}{\partial \mathbf{y}} = \frac{1}{\operatorname{ReS}_{ck}} \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial^{2} \mathbf{X}_{k}}{\partial \mathbf{x}^{2}} + \frac{\partial^{2} \mathbf{X}_{k}}{\partial \mathbf{y}^{2}} \end{array} \right]$$

Siendo el Coefte de Difusión del componente k-ésimo.  

$$D_{k} = \frac{\begin{array}{c} 1 - \frac{\rho_{k}}{\rho} \\ \hline \sum_{m \neq k} \frac{c}{C_{m}} \\ \hline D_{m - k} \end{array}$$

Donde X<sub>k</sub> es la fracción molar del componente k y c la concentración molar.

Se daría la Presión P a la entrada y salida del canal, o bien u y v a la entrada y du/dn =dv/dn=0 en la salida.

La tasa mínima de flujo molar de reactantes necesaria en los canales para que haya reacción es:

 $t_{min} = iA/nF$ 

Donde:

I: Densidad de corriente  $(A/cm^2)$ A: Área total del electrodo  $(m^2)$ N: Número de electrones por molécula reactante ( 2 para H<sub>2</sub> y 4 para el O<sub>2</sub>).

Generalmente es necesaria una t mayor que  $t_{min}$ , para distribuir apropiadamente el agua. FLUENT, PHOENIX y otros códigos comerciales resuelven esta clase de ecuaciones.

#### **1.2-. DIFUSORES.**

Teniendo en cuenta la naturaleza porosa de los difusores, pueden obtenerse formas particulares de las ecuaciones de transporte para los difusores de gas. Esto es posible si se usan variables macroscópicas y un promedio espacial de términos en dichas ecuaciones.

ECUACIÓN DE CONTINUIDAD.

 $\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{y}} =$ 

ECUACIONES PARA LOS MOMENTOS (LEY DE DARCY).

$\mathbf{q}_{\mathbf{x}}  \frac{\partial \mathbf{q}_{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{q}_{\mathbf{y}}  \frac{\partial \mathbf{q}_{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{y}} = -\frac{2}{\partial \mathbf{x}}  \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{Re}} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{q}_{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{q}_{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{y}^2} \right]$	$\left] - \frac{{}^2 q_x D}{\rho_i U_i} \right]$
$\mathbf{q}_{x}  \frac{\partial \mathbf{q}_{y}}{\partial x} + \mathbf{q}_{y}  \frac{\partial \mathbf{q}_{y}}{\partial y} = -\frac{2}{\partial x}  \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial x} + \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{Re}} \left[ \frac{\partial^{2} \mathbf{q}_{y}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} \mathbf{q}_{y}}{\partial y^{2}} \right]$	$\left] - \frac{{}^2 q_y D}{\rho_i U_i} \right]$
Con R = 2.25 (1-) <sup>2</sup> / <sup>2</sup>	•

q (m/s): Descarga específica del medio poroso

FUERZA DE DRAGADO PROMEDIO ejercida por el fluido sobre la superficie sólida por unidad de volumen del medio poroso

Los términos de estrés viscoso promedio pueden despreciarse si el campo de velocidades varía lentamente en el espacio, así como la advección (medio poroso), quedando la Ley de Darcy; pero deben de tenerse en cuenta en caso contrario (capas cercanas al contorno canal-difusor). Este modelo resuelve ambas situaciones con las mismas ecuaciones, evitando así condiciones de contorno para empalmar soluciones.

ECUACIÓN PARA LA ENERGÍA. (Difusión y convección local para el fluido, conducción para la matriz sólida)

$$\mathbf{q}_{\mathbf{x}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{q}_{\mathbf{y}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\mathbf{Re} \operatorname{Pr}} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial \mathbf{y}^2} \right]$$

Donde Pr= cp / keff y keff es una función de las conductividades témicas del grafito y el gas, y de la porosidad.

CONCENTRACIÓN DE ESPECIES. (Difusión y convección local)

$$x \quad \frac{\partial X_k}{\partial x} + y \quad \frac{\partial X_k}{\partial y} = \frac{2}{\operatorname{ReS}_{ck}} \left[ \frac{\partial^2 X_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_k}{\partial y^2} \right]$$

Siendo el Coefte de Difusión Efectivo del componente K-ésimo.  $D_{eff,k} = \begin{bmatrix} 3 & -1 \\ 2 \\ 0 \\ 1/3 \end{bmatrix} D_k > 1/3$ 

### 1.3-. MEMBRANAS.

### ECUACIONES PARA LOS MOMENTOS (del agua ).

$$q_{x} \frac{\partial q_{x}}{\partial x} + q_{y} \frac{\partial q_{x}}{\partial y} = -\frac{2}{2} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{R}{Re} \left[ \frac{\partial^{2} q_{x}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} q_{x}}{\partial y^{2}} \right] - \frac{2}{\rho_{i} U_{i}} + \frac{\kappa z_{f} c_{f} F \partial}{\kappa_{p} \rho U_{i}^{2} L \partial x}$$

$$q_{x} \frac{\partial q_{y}}{\partial x} + q_{y} \frac{\partial q_{y}}{\partial y} = -\frac{2}{2} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{R}{Re} \left[ \frac{\partial^{2} q_{y}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} q_{y}}{\partial y^{2}} \right] - \frac{q_{y} D}{\rho_{i} U_{i}} + \frac{\kappa z_{f} c_{f} F \partial}{\kappa_{p} \rho U_{i}^{2} L \partial y}$$
Donde:

- κ<sub>ö</sub> : Permeabilidad electrocinética.
- $\kappa_p$ : Permeabilidad Hidraulica.
- z<sub>f</sub> : Número de carga de los iones sulfónicos fijados a la cadena de polímero.
- $c_f$ : Concentración de los iones sulfónicos (mol/m<sup>3</sup>).
- F : Número de Faraday (96,487).
- : Potencial en la membrana

ECUACIÓN PARA LA ENERGÍA.

$$q_x \frac{\partial T}{\partial x} + q_y \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{1}{\text{Re Pr}} \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right] + \begin{cases} i^2 L \\ \delta_m \rho_i U_i c_p T_i \end{cases}$$
JOULE

CONCENTRACIÓN DE ESPECIES. (Transporte de protones Hidratados ).

$$q_{x} \frac{\partial X_{H+}}{\partial x} + q_{y} \frac{\partial X_{H+}}{\partial y} = \frac{2}{\operatorname{ReS}_{cH}} \left[ \frac{\partial^{2} X_{H+}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} X_{H+}}{\partial y^{2}} \right] + {}_{m} z_{H+} X_{H+} D_{eff,H^{*+}} \frac{F}{\operatorname{RTU}_{i} L} \left[ \frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}} \right]$$

TÉRMINO DE MIGRACIÓN

POTENCIAL EN LA MEMBRANA.

 $\frac{\partial}{\partial x} \left[ \begin{array}{c} \delta_m \ \frac{\partial}{\partial x} \end{array} \right] \ + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \begin{array}{c} \delta_m \ \frac{\partial}{\partial y} \end{array} \right] \ = 0$ 

#### FUERZAS ELECTRO-OSMÓTICAS

### **1.4-. CAPAS DE CATALIZADORES.**

Se aplican las mismas ecuaciones de transporte de especies químicas que en el difusor, con los siguientes términos fuente



Donde  $j_a$ ,  $j_c$  son las densidades de corriente en al ánodo y en el cátodo respectivamente, y vienen determinadas por las expresiones.

$$j_{a} = a j_{0}^{ref} \begin{bmatrix} \frac{X_{H2}}{X_{H2ref}} \end{bmatrix}^{1/2} \begin{bmatrix} E^{(\alpha aF/RT)\eta} - \frac{1}{E^{(\alpha cF/RT)\eta}} \end{bmatrix}$$

$$p_{c} = a j_{0}^{ref} \begin{bmatrix} \frac{X_{O2}}{X_{O2ref}} \end{bmatrix}^{1/2} \begin{bmatrix} E^{(\alpha aF/RT)\eta} - \frac{1}{E^{(\alpha cF/RT)\eta}} \end{bmatrix}$$

$$BUTLER-VOLMER$$

$$BUTLER-VOLMER$$

Donde aj0ref es la densidad de corriente de intercambio de referencia (del catalizador) multiplicada por su área (A/m3). Es experimental.

 $\eta$  es el sobre-potencial de activación, también experimental. Nguyen y White, dan la siguiente dependencia para ella.

$$\eta(z) = \frac{R (273 + Ts)}{0.5 F} Ln \frac{I(z)}{I^0 P_{02}(z)}$$

Donde I<sup>0</sup> es la corriente de intercambio a 1 atm de oxígeno, y  $P_{o2}(z)$  es la presión parcial de oxígeno en la corriente del cátodo (depende del punto). Ts: Temperatura de la fase sólida de la pila.

ECUACIÓN PARA LA ENERGÍA.

$$q_{x} \quad \frac{\partial T}{\partial x} + q_{y} \quad \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{m \ c}{Re \ Pr} \left[ \frac{\partial^{2}T}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}T}{\partial y^{2}} \right] + \frac{i \ \eta D}{\rho_{i} \ U_{i} \ c_{p} \ T_{i} \ D_{d}}$$

Donde  $_{\rm m}$  es la porosidad de la membrana, y  $_{\rm c}$  es la fracción de volumen de membrana en la capa del catalizador.

POTENCIAL EN LA MEMBRANA.

Las corrientes  $i_x$  ,  $i_y$  dentro del substrato pueden obtenerse de la Ley de Ohm.

### ECUACIONES COMPLEMENTARIAS.

ECUACIÓN DE LOS GASES PERFECTOS.  $\frac{P}{\rho} = RT$ 

CONDUCTIVIDAD IÓNICA

 $\sigma_{\rm m}^{~\rm Ref} = 0 \; 0.005139 \; \lambda - 0.00326$ 

 $\sigma_{\rm m}(T) = \sigma_{\rm m}^{\rm Ref} E^{1.268(1-T0/T)/T0}$ 

Donde  $\lambda$  es el contenido de agua en la membrana y depende de la actividad del vapor de agua en la superficie DIFUSOR – SUBSTRATO ( en el cátodo ). Gurau y otros dan una correlacón empírica para esta dependencia.

DEPENDENCIA DEL COEFTE DE DIFUSIÓN CON LA TEMPERATURA.

$$pD_{A;B} = a \left[ \frac{T}{T_{crA} T_{crB}} \right]^{b} (p_{crA}p_{crB})^{1/3} (T_{crA} T_{crB})^{5/12} \left[ \frac{1}{M_{A}} + \frac{1}{M_{B}} \right]^{1/2}$$

POTENCIAL TERMODINÁMICO EN CIRCUITO ABIERTO.

$$E = 1.23 - 0.9 \, 10^{\text{-3}} \, (T - 298 \,) + 2.3 \, \frac{RT}{4F} \, Log \, (P^2_{\ \text{h2}} \, P_{\text{O2}})$$

E disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, experimentalmente ocurre al revés debido a un mayor cambio en la densidad de corriente para la reducción del oxígeno a altas temperaturas.

E = 0.0025 T + 0.2329

### 2-.CONDICIONES DE CONTORNO.

ENTRADA CANALES. Condiciones sobre las velocidades, presión, temperatura y concentración.

CANAL - PLACA. Condiciones sobre la velocidad y la temperatura.

CANAL - DIFUSOR.

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} = \frac{\partial q_y}{\partial x} = 0$$
 (H<sub>2</sub>O líquida )

MEMBRANA. Contornos superior e inferior. (DOMINIO II)

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} = \frac{\partial q_y}{\partial y} = 0 (H_2 O \text{ líquida})$$

 $\frac{\partial}{\partial N} = 0$ , Siendo N la normal a las superficies superior e inferior. No hay corriente a través de ellas

$$\frac{\partial}{\partial y} = 0$$
, No hay corriente a través de los difusores.

# RÉGIMEN BI-FÁSICO.

Cuando la densidad de corriente aumenta, el agua generada en el cátodo, gradualmente se va condensando, desarrollándose un flujo bi-fásico. L a frontera entre el régimen mono y bifásico puede identificarse por una densidad de corriente umbral.

Para obtener una estimación analítica de dicha densidad de corriente umbral, se considera un proceso de transporte de agua uni-dimensional a lo largo del eje y.



Suponiendo que el transporte de agua neto a través de la membrana hacia el cátodo está cuantificado un coeficiente de transporte neto de agua,  $\alpha$ , la velocidad de

generación en el interface membrana-cátodo puede ser expresada, de acuerdo con la Ley de Faraday, como:

$$j^{H2O}$$
  $y = H$  =  $-M^{H2O}(1+2\alpha)I$   
2 F

Si no hay formación de agua líquida, el mecanismo de transporte a través del cátodo es la difusión ( Convección despreciable debido a la pequeña permeabilidad ).

El flujo de vapor de agua a través del cátodo puede calcularse de la forma:



Cuando la densidad de vapor de agua en la superficie membrana/cátodo alcanza un valor saturado correspondiente a la temperatura de operación, comienza a condensarse agua, marcando el final del régimen monofásico. Así la densidad de corriente umbral tiene la forma:

$$I_{cr} = \frac{2F \rho^{H20}_{g,sat} (1-R H_{in})}{M^{H20} (i+2 \alpha)} \left[ \frac{L}{H_{gc} u_{in}} + \frac{1}{h_{m}} + \frac{Hgc}{D^{H20}_{g} \epsilon} \right]^{-1}$$

La densidad de corriente umbral depende de :

Resistencia a la difusión del vapor de agua. Resistencia a la transferencia de masa en la superficie cátodo membrana. Habilidad del aire en el canal para extraer el vapor de agua.

Esto se reduce cuando se incrementa la humedad del gas a la entrada, longitud del canal y grosor del cátodo poroso y al disminuir la velocidad de entrada, la temperatura de operación y anchura del canal.

Un electrodo de difusión de gas tiene una geometría extremadamente compleja. Además la distribución de agua y la tensión superficial efectiva del interface gas-líquido dentro de la matriz sólida depende de la naturaleza hidrófila o hidrófoba del electrodo. Por ello es necesario realizar una serie de aproximaciones. Estas son:

Aproximaciones.

1-. El electrodo de difusión de gas es isótropo, homogéneo, caracterizado por una permeabilidad y porosidad efectiva.

2-. El substrato catalizador tiene grosor nulo.

3-. La temperatura de operación de la pila es constante.

4-. La fase gaseosa es una mezcla ideal.

CONSERVACIÓN DE ESPECIES. Aplicable tanto a O<sub>2</sub> como a H<sub>2</sub>O

 $\underline{\partial (\epsilon \rho C)} + \nabla (\epsilon \gamma_c \rho \mathbf{u} C) = \nabla (\epsilon \rho D \nabla C) + \nabla \{ \epsilon [\rho_L s D_L \nabla C_L + \rho_G (1-s) D_G \nabla CG - \rho D \nabla C) ] \} - \nabla$  $[(C_L - C_G)j_L]$ ∂t

PARÁMETROS DE MEZCLA.

DENSIDAD.

 $\rho = \rho_L s + \rho_G (1-s)$ CONCENTRACIÓN.  $\rho C = \rho_L s C_L + \rho_G C_G (1-s)$ VELOCIDAD.  $\rho \mathbf{u} = \rho_{\rm L} \mathbf{u}_{\rm L} + \rho_{\rm G} \mathbf{u}_{\rm G}$ DENSIDAD CINÉTICA.  $\rho_k = \rho_L \lambda_L(s) + \rho_G \lambda_G(s)$ 

VISCOSIDAD.

$$\mu = \frac{\rho_L s + \rho_G (1-s)}{(k_{rl} / \nu_l) + (k_{r\sigma})}$$

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN  $\rho D = \rho_L s DL + \rho_G (1-s)DG$ FACTOR CORRECCIÓN ADVEC.

$$\frac{\rho (\lambda_L C_L + \lambda_G C_G)}{\rho_L s C_L + \rho_G C_G}$$

MOVILIDADES RELATIVAS.

$$\begin{split} \lambda_L(s) &= (k_{rl}/\nu_l) \; \{ (k_{rl}/\nu_l) + (k_{rg}/\nu_g) \; \} \\ \lambda_G(s) &= 1\text{-}\; \lambda_L(s) \end{split}$$



Velocidades individuales de cada fase:

$$\begin{split} \epsilon \rho_L \ \mathbf{u}_L &= \mathbf{j}_L + \lambda_L \epsilon \ \rho \ \mathbf{u} \\ \epsilon \rho_G \ \mathbf{u}_G &= -\mathbf{j}_L + \lambda_G \epsilon \ \rho \ \mathbf{u} \end{split}$$

### **RELACIONES CONSTITUTIVAS.**

El electrodo de difusión de gas se trata como un medio poroso homogéneo con permeabilidades relativas para las fases gaseosa y líquida:

 $k_{rl} = s^3$  $k_{rg} = (1-s)^3$ 

Similarmente la presión capilar entre fases se expresa como:

$$p_c = \sigma \cos\theta_c (\epsilon/k)^{1/2} [a (1-s) + b (1-s)^2 + c (1-s)^3]$$

Donde:



### CONDICIONES DE EQUILIBRIO.

La condensación del H2O aparece cuando la presión de vapor del H2O alcanza su valor de saturación a la temperatura de operación. Se supone equilibrio termodinámico en la zona bi-fásica.

$$\begin{split} C^{H2O}_{\ \ g,SAT} & \frac{M^{H2O}}{Pv(T)} \\ = & \frac{Pv(T)}{R\rho_G T} \\ C^{H2O}_{\ \ I,SAT} = 1 \\ s = & \frac{\rho_G \ (C^{H2O} - C^{H2O}_{\ \ g,SAT})}{\rho_L \ (C^{H2O}_{\ \ I,SAT} - C^{H2O}) + \rho_G \ (C^{H2O} - C^{H2O}_{\ \ g,SAT})} \end{split}$$

Para el Oxígeno: (Suponiendo  $O_2$  insoluble en  $H_2O$ )

$$\begin{split} C^{O2} \,_{g,SAT} &= \{ \ 1 + \left( \rho_G \, s \, / \, \rho_L \, \left( 1 {\text -} s \right) \, \right] \, C^{O2} \\ C^{O2} \,_{LSAT} &= 0 \end{split}$$

## ECUACIONES DE NAVIER-STOKES en 2-D.

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \, \mathbf{\tilde{N}} \, \mathbf{V} = - \, \mathbf{\tilde{N}} \, \mathbf{P} + \mathbf{D} \, \mathbf{\tilde{N}}^2 \, \mathbf{V}$$

En fluido-dinámica computacional, los métodos numéricos más usados son: diferencias finitas, elementos y volúmenes finitos. Estos métodos permiten analizar y resolver ecuaciones diferenciales, definidas en un dominio continuo mediante la discretización de las variables, tanto espaciales como temporales. Ello permite el desarrollo de algoritmos, que son fácilmente simulables mediante ordenador. En el Litec hemos empezado a desarrollar las ecuaciones de Navier-Stokes en 2-D con métodos de diferencias finitas y algoritmos programados en Matemática. Entre los métodos usados se encuentran:

Métodos explícitos:

Método Explícito de Primer Orden. Método de Runge-kutta de 4 pasos. Método Leapfrog. Método explícito de cuasi-2º Orden.

Métodos Implícitos:

Método Implícito de Dirección Alternante. ADI. Método de Proyección. (Implica resolver la ecuación de Poisson para la

presión)

Métodos Espectrales:

Método de Análisis de Fourier. Método de Análisis de Fourier y reducción cíclica.

CASO EJEMPLO. Método Implícito de Dirección Alternante.

La idea de este método es la de dividir el intervalo temporal, dt, en n sub-pasos de tamaño dt/n, siendo n la dimensión. En cada uno de estos sub-pasos, se tratan implícitamente las ecuaciones, sólo para una dirección. Con esto, se consigue tener un sistema tridiagonal a resolver en cada paso temporal.

Algoritmo.



Este caso se ha resuelto para la siguiente geometría sencilla.



Los resultados obtenidos, en una simulación con Matemática:

# PASO 500.





CAMPO VECTORIAL DE VELOCIDADES.
# CONCLUSIONES

# **AREA 3: PILAS DE COMBUSTIBLE POLIMÉRICAS**

Las diferentes presentaciones recogidas en este documento han mostrado como los diferentes grupos participantes en el área 3 de la red de pilas de combustible del CSIC han venido avanzando en los objetivos planteados en las líneas de actuación correspondientes. Por su parte, uno de los objetivos más importantes de la misma red de pilas, como es el intercambio de experiencias y resultados, se ha cumplido con creces durante estas jornadas de Jaca, permitiendo la sinergia entre los diferentes nodos de la red dentro del área. A continuación, se describen brevemente algunos puntos discutidos como conclusión de las jornadas de Jaca.

#### Cooperación en proyectos comunes.

En un aspecto que va más allá del área 3, se ha solicitado al MICYT un proyecto que sirva de soporte a la red de pilas del CSIC en su conjunto, con vistas a una futura ampliación que permita la incorporación de grupos que trabajen en otros OO.PP.II. De manera más específica, dentro del área 3 se ha solicitado, a través de las Acciones Especiales del CSIC financiación para la adquisición de una pila de combustible polimérica comercial. En esta pila comercial será posible caracterizar desde su funcionamiento global hasta los diferentes componentes. Esto permitirá establecer criterios de calidad que permitan construir un pila de combustible con materiales desarrollados íntegramente por los nodos del área 3, como se verá más adelante.

Un objetivo que se plantea es la participación en proyectos comunes. La reunión de Jaca ha permitido que los diferentes nodos conozcan en detalle la investigación que se realiza en los otros, y esto abre las puertas a que, en próximas convocatorias de proyectos, se considere qué nodos pueden participar de manera conjunta en una propuesta. En este sentido, el intercambio de información fluida, especialmente a través del supervisor, será de especial importancia. Uno de los caminos de mayor interés sería la participación de los nodos del área 3 en los proyectos y redes que se generen a partir de las Expresiones de Interés del 6FP europeo.

#### Formación de doctores y especialistas.

La participación de los becarios y contratados del programa I3P ha sido especialmente activa, ya que han sido ellos los que han realizado las diferentes presentaciones de sus correspondientes nodos. Tanto la presentación como el turno de preguntas han mostrado el gran nivel de las personas participantes en este programa, y, en el caso de los doctores contratados, su gran madurez profesional que les permite tener una alta iniciativa investigadora.

Pero adicionalmente se ha destacado la participación del resto del personal en formación en los diferentes nodos, no participantes en el programa I3P, con financiación en algunos casos muy precaria, y que contribuyen en gran medida al desarrollo de los programas de investigación planteados en el área 3.

#### Reuniones periódicas y difusión de información

La decisión tomada en la reunión inicial del área 3 de realizar reuniones con una periodicidad de 6 meses se ha mostrado muy efectiva, ya que es un tiempo suficiente

como para tener un volumen de información de interés, y no está demasiado espaciado, lo que permite mantener un contacto adecuado. Los resultados de estas reuniones se difundirán dentro de la red, pero se considera importante la difusión fuera de la red de información adicional, como bibliográfica o de resultados de investigación, que se articulará sobre todo a través de la página web de la red de pilas cuando ésta se encuentre operativa.

La página web servirá también de vínculo de unión de los diferentes nodos, ya que en ella se concentrará la información disponible de cada uno de ellos, y su actualización ayudará al intercambio fluido de información no sólo hacia en exterior, sino también dentro del área.

## Construcción de un prototipo de PEMFC

Aunque el objetivo fundamental de la red es que se produzca una sinergia entre los diferentes nodos participantes, consiguiendo mejores resultados que el trabajo aislado de los mismos, se considera, dentro del área 3, que la construcción de un prototipo de pila de combustible polimérica, usando materiales desarrollados por los diferentes nodos, sería un instrumento eficaz, sobre todo en lo referente a la transferencia de resultados de investigación a la sociedad. Por ello se plantea construir este prototipo como un objetivo a medio plazo. Las características de este prototipo, aunque puedan estar sujetas a modificación, serían las siguientes:

Combustible: Hidrógeno Potencia: 100 W Tamaño MEA: entre 3x3 cm y 5x5 cm (lo que supone unas 5 a 10 MEAs en total)

Para el desarrollo y caracterización de los diferentes componentes se cuenta con los diferentes nodos que se indican a continuación:

Electrocatalizadores ánodo:	Estructura y Actividad de Catalizadores Bio-Eectrocatálisis
Electrocatalizadores cátodo:	Catálisis Enantioselectiva Bio-Electrocatálisis
<u>Membrana</u> :	Materiales Compuestos y Electroactivos Química del Estado Sólido Vidrios y Recubrimientos Vítreos
<u>Sellos</u> :	Materiales Compuestos y Electroactivos
<u>Placa Bipolar</u> :	Materiales Compuestos y Electroactivos
Caracterización:	Automatización Fluidodinámica Materiales Compuestos y Electroactivos

En los casos de que diferentes grupos participen en el desarrollo de uno de los componentes, debe haber una comunicación fluida entre ellos para que, en el momento de elegir un determinado componente para el prototipo, éste sea el más adecuado para obtener mayores prestaciones (densidad de corriente, durabilidad, etc...).

Se detectan, de todas formas, dos importantes carencias para el desarrollo de este prototipo. Por una parte, ningún nodo tiene una experiencia específica en la fabricación de MEAs, una vez obtenidos electrocatalizador y membrana. En este punto, se contará con la experiencia combinada de los diferentes nodos para solventarlo. Por otra parte, una vez que se construya el prototipo de pila en si, y se caracterice, sería importante que formara parte de un demostrador en el que se integrasen diferentes subsistemas (alimentación y control de gases, humidificación, gestión de la energía, etc...). Dado que la red no cuenta con presupuesto para su realización, este es un tema que deberá plantearse de nuevo en el futuro, cuando la consecución del prototipo de pila este más cercano en el tiempo.

# Área 4

# Almacenamiento y generación del vector energético

Supervisor : José Luis G. Fierro del ICP

# SISTEMAS CATALITICOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO PARA ALIMENTACIÓN DE PILAS DE COMBUSTIBLE POLIMERICAS EN APLICACIONES MOVILES

### R. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro

## Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid [Email: r.navarro@icp.csic.es]

## INTRODUCCIÓN

El uso de hidrógeno para pilas de combustible en aplicaciones móviles se enfrenta a dos principales problemas: ausencia de una infraestructura para su distribución y la baja densidad energética por unidad de masa alcanzada con los actuales sistemas para su almacenamiento. Para dar respuesta a estos problemas, surge el concepto de generación "in situ" de hidrógeno a partir de líquidos de alta densidad energética como el metanol. Las tecnologías actuales de producción de hidrógeno a partir de metanol se basan en dos procesos: oxidación parcial ( $CH_3OH + \frac{1}{2}Q \rightarrow CO_2$ +  $2H_2$ ) y reformado con vapor de agua ( $CH_3OH + \frac{1}{2}O \rightarrow CO_2 + 3H_2$ ). Una tercera opción, reformado autotérmico, combina ambos procesos con un balance energético prácticamente nulo.

Los sistemas industriales Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparecen, sin lugar a dudas, como los candidatos más atractivos para llevar a cabo las reacciones de producción de hidrógeno por reformado y oxidación parcial de metanol. Para estos sistemas catalíticos, la estructura atómica local de la superficie bajo condiciones de reacción está controlada por la propia reacción, ya que factores como la temperatura y la composición de la atmósfera gaseosa determinan la respuesta cinética del catalizador a las condiciones de operación. Por ello, el estudio de los arrangues sobre sistemas catalíticos Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en diferentes estados iniciales (oxidado, reducido y reducido+expuesto al aire) nos proporcionará una importante información práctica respecto a los procesos de activación y manejo de los catalizadores teniendo en cuenta las expectativas de servicio que tendrán en los automóviles. Con este propósito, se plantea investigar los aspectos relacionados con el comportamiento dinámico durante el proceso de arranque de un reformador de metanol para la producción de hidrógeno cargado con un catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en diferente estado: oxidado, reducido y reducido+expuesto al aire. También se ha estudiado el impacto de repetidos arranques-paradas sobre la respuesta del catalizador para simular los cientos de ciclos de arranques-paradas a los que el catalizador estará expuesto en el automóvil y que supondrá la exposición a cambios en el potencial de reducción de los gases reaccionantes,

El segundo bloque de actividades se ha focalizado en la aplicación de nuevas metodologías de síntesis para sistemas Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que permitan sobrepasar las imperfecciones en cuanto a la ausencia de homogeneidad en composición y tamaño cristalino inherentes a los métodos clásicos de coprecipitación. Para ello, y teniendo en cuenta que la actividad de estos sistemas catalíticos está directamente relacionada con el grado de dispersión de cobre alcanzado con la preparación, se plantea la aplicación de: (i) carbones activos como soporte de las fases activas y, (ii) la técnica de microemulsión inversa con control difusional como metodologías de preparación de catalizadores para

alcanzar ultraelevadas dispersiones de Cu que permitan mejorar el rendimiento de los procesos de producción de hidrógeno a partir de metanol.

Por último, el tercer bloque de actividades gira en torno a los ensayos exploratorios dentro del campo de la descomposición fotocatalítica de agua en hidrógeno y oxígeno usando óxidos de titanio no estequiométricos como semiconductor fotocatalítico. Este bloque de actividades se desarrolla en colaboración con el Instituto de Materiales de Barcelona, centro que suministra las muestras de óxidos de titanio no estequiométricos.

## ACTIVIDADES DESARROLLADAS

#### Preparación de catalizadores

#### Catalizadores convencionales Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El catalizador Cu/ZnO/Ab<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% en peso nominal Cu:Zn:Al = 55:40:5) empleado en los ensayos corrrespondientes al estudio de la dinámica del reformador, ha sido preparado por la metodología convencional de coprecipitación en forma de hidroxicarbonatos a partir de disoluciones acuosas de los nitratos de los metales y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como agente precipitante. La disolución conteniendo los nitratos de los tres metales (Cu, Zn y Al) y la disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se añadieron simultáneamente, a una velocidad de 0.83 mL/min, sobre un reactor agitado conteniendo una solución de NaHCO<sub>3</sub> a 333 K. Durante el proceso de coprecipitación tanto la temperatura (333 K) como el pH (8.2) fueron estrictamente controlados. Los precipitados así formados se envejecieron durante 90 min a 333 K. Transcurrido este tiempo, se procedió a la filtración y lavado de los precipitados con agua desionizada a 333 K (hasta disminuir el contenido de iones Na<sup>+</sup> en la solución de filtrado a un valor inferior a 0.1 ppm). El precipitado una vez filtrado, se secó en estufa durante 12h a 383 K y posteriormente se calcinó en aire durante 6h a 623 K. Por último, la muestra calcinada se peletizó y tamizó (0.42-0.50 mm) para su medida en reacción.

## Nuevos catalizadores: Cu-, Cu/Zn- y Cu/Zn/Al- sobre carbón activo

Se ha usado un carbón activo comercial (Norit RX 3 Extra) de área específica 1370 nf/g como soporte catalítico. Previo a su uso como soporte, el carbón activo se tamizó (0.42-0.50 mm), se lavó con agua desinoizada y se sometió a un proceso de oxidación a 363 K durante 6h usando HNO<sub>3</sub> concentrado (15ml/g carbón). Tras el proceso de oxidación superficial, el soporte se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó en estufa 373 K durante 12 h.

Sobre estos carbones activos pretratados, se sintetizaron dos series de catalizadores usando la impregnación y la coprecipitación como metodologías de preparación. Para las muestras preparadas por impregnación, el carbón activo se puso en contacto con disoluciones acuosas (4ml/g carbón) de los nitratos metálicos de diferente composición/concentración de acuerdo a las composiciones nominales finales en los catalizadores (recogidas en la tabla 1). Tras la impregnación, los catalizadores se secaron en estufa a 90° C durante 12h y se trataron térmicamente bajo He a 250°C durante 2h hasta alcanzar la completa eliminación de los nitratos/nitritos adsorbidos.

La muestra coprecipitada se preparó siguiendo la metodología descrita en el apartado anterior pero añadiendo dos matices diferenciadores: (i) la coprecipitación se realizó sobre el reactor agitado conteniendo la disolución de NaHCO<sub>3</sub> y el carbón activo

suspendido en ella, y (ii) la calcinación se realizó bajo He a 623 K a fin de evitar la combustión del carbón soporte. La composición nominal del catalizador preparado por esta metodología se encuentra recogida en la Tabla 1.

Etiquetado Pre	paración % CuO <sup>a</sup>	% ZnO <sup>a</sup>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>
9Cu Imp 3Cu2Zn Imp 9Cu6Zn Imp 18Cu12Zn Imp 9Cu6Zn2Al Imp 9Cu6Zn2Al CP Copr	regnación 9 regnación 3 regnación 9 regnación 18 regnación 9 ecipitación 9	- 2 6 12 6 6	- - 2 2

Tabla 1. Composiciones nominales de los catalizadores preparados sobre carbón

<sup>a</sup> expresados como % en peso

## Medidas de actividad catalítica

Los estudios correspondientes tanto a la dinámica del reformador como a las medidas de actividad de las muestras soportadas sobre carbonos activos se realizaron sobre la oxidación parcial de metanol ( $O_2/CH_3OH=0.3$  con aire como agente oxidante) usando un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Los ensayos se realizaron usando 0.1 g de catalizador en estado calcinado diluido con SiC (en relación volumétrica SiC:catalizador= 2:1) para evitar efectos térmicos adversos. Previamente a la reacción, el catalizador es sometido a un proceso de secado bajo  $N_2$  a 423 K durante 2 horas seguido de un proceso de reducción térmica "in situ" a 548 K durante 2 h (rampa de calentamiento de 5 K/min) bajo un flujo de 55 mL/min de mezcla  $H_2/N_2$  (1/10 vol). Para la reacción de POM, el flujo total de reactivos se mantuvo en 25 ml (STP)/min (GHSV=13570 h<sup>-1</sup>) con una concentración en metanol del 45 % (vol).

El análisis de la composición de la corriente que abandona el reactor se realizó de forma contínua, utilizando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de conductividad térmica y dos columnas en serie: Porapack Q ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ , formaldehido, formato de metilo y dimetil éter) y tamiz molecular 5 A ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , CO).

# Dinámica del reformador: Influencia del estado inicial del catalizador en el arranque del reformador

Con la finalidad de investigar el efecto que el estado inicial del catalizador tiene en su respuesta durante el arranque del reformador, se realizó un estudio comparativo entre arranques del reformador cargado con catalizadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en diferentes estados iniciales: (a) calcinado, (b) reducido "in situ" y (c) reducido "in situ" y puesto en contacto con aire atmosférico durante 24 h a temperatura ambiente. El estudio se realizó para la reacción de oxidación parcial de metanol a temperatura variable siguiendo la siguiente programación de temperaturas: 358 K (1h)  $\rightarrow 0.1$  K/min  $\rightarrow 573$ K (4h).



Figura 1.- Conversión de metanol durante el arranque a temperatura programada sobre el catalizador  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  en diferente estado inicial: (-) oxidado, (,) reducido y (l) reducido+expuesto al aire. Condiciones de arranque: presión atmosférica, relación  $O_2/CH_3OH=0.3$ , rampa calentamiento=0.1 K/min

Como se observa en la Figura 1, el perfil de conversión de metanol depende del Sin embargo, la evolución de los productos durante los estado inicial del catalizador. tres arranques estudiados mostrada en la figura 2 indica la operación de los mismos régimenes químicos: **(I)** deshidrogenación oxidativa y combustión, (II) deshidrogenación y (III) descomposición de metanol. Sólo la temperatura de transición que produce el cambio de régimen químico depende del estado inicial de la muestra. Los procesos de deshidrogenación oxidativa y combustión son más rápidos sobre las muestras pre-reducidas. La pasivación de las muestras por contacto con aire retarda ligeramente el comienzo de las reacciones. Estos hechos apuntan a las diferencias en disponibilidad de oxígeno de red así como su difusión a través de la red como parámetros que juegan un importante papel en la reacción de oxidación parcial de metanol.



Figura 2.- Evolución de productos: (7) H<sub>2</sub>O, (,) H<sub>2</sub>, (") CO<sub>2</sub>, (1) CO<sub>2</sub>, (1) CO<sub>3</sub>, (M HCOOH, (M HCOOH y (o) conversión de O<sub>2</sub> durante el arranque a tmperatura programada sobre el catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en diferentes estados iniciales. (a) oxidado, (b) reducido y (c) reducido+expuesto al aire. Se marcan tres rangos de temperatura: I, II, III con distribución de productos característica. Condiciones de arranque: presión atmosférica, relación O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 0.3, rampa calentamiento = 0.1 K/min.

En este apartado se evaluó la actividad del catalizador oxidado en un segundo arranque consecutivo con el fin de conocer cómo las condiciones de trabajo afectan al comportamiento mostrado por la muestra durante el primer arranque.

La Figura 3 compara los niveles de conversión alcanzados sobre la muestra de Cu/ZnO/AbO<sub>3</sub> cargada inicialmente en estado oxidado v sometida al ciclo arranque/descenso/re-arranque. Los datos experimentales revelan considerables diferencias en el comportamiento catalítico entre el primero y el segundo de los arranques efectuados sobre la muestra. Así, para el segundo de los arranques la reacción comienza a una temperatura considerablemente inferior (425 K) a la establecida durante el primero de ellos (465 K). También, comparando los niveles de conversión alcanzados durante los dos arranques, se observa el menor nivel de conversión logrado a temperaturas por encima de 510 K durante el segundo de los arranques. El perfil de conversión correspondiente al segundo arranque es idéntico al encontrado durante el arranque sobre la muestra fresca reducida in-situ (ver Figura 1). Este hecho confirma la reducción del catalizador bajo condiciones de reacción.



Figura 3. Conversión de metanol durante el arranque a temperatura programada sobre el catalizador  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  cargado en estado oxidado y siguiendo el ciclo: (-) arranque / parada / (,) 2° arranque. Condiciones de arranque: presión atmosférica, relación  $O_2/CH_3OH = 0.3$ , rampa calentamiento = 0.1 K/min.

#### Dinámica del reformador: ciclos arranque/parada/ arranque consecutivos

Este estudio tuvo por objetivo la determinación del impacto que, sobre la actividad catalítica en producción de hidrógeno, tienen los ciclos arranque-parada, las paradas asociadas a cortes de luz y los posibles accidentes que pudieran sobrevenir en el reformador. Para ello, una misma muestra de catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sometió, tras reacción en oxidación parcial, a paradas de diferente duración. Durante cada una de las paradas, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente bajo atmósfera reactiva sin flujo y permaneció bajo dicha atmósfera durante 4, 72 y 96 h. Transcurridos estos períodos de parada se evaluó de nuevo su actividad en el arranque.

La Figura 4 recoge los cambios en la conversión de metanol y en la producción de hidrógeno durante los ciclos de temperatura programada que incluyen los diferentes

arranques y paradas efectuadas. Como se observa en dicha figura, el catalizador no sufre alteraciones de importancia tras las sucesivas paradas y reinicia su actividad sin pérdida significativa en los niveles de conversión de metanol y producción de hidrógeno alcanzados.



Figura 4. Conversión de metanol y concentración de hidrógeno en la corriente de salida durante los arranques a temperatura programada tras paradas de diferente duración bajo atmósfera reactiva: (7) 0 h, (-) 4 h, (1) 72 h, (M 96 h.

Nuevos catalizadores: Cu-, Cu/Zn-, Cu/Zn/Al- sobre carbón activo

La Figura 5 recoge los resultados de las medidas de actividad en la reacción de producción de hidrógeno por oxidación parcial de metanol dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 280°C sobre las muestras Cu-, Cu/Zn- y Cu/Zn/Al- soportadas sobre carbón activo.



Figura 5. Conversión de metanol y producción de hidrógeno en oxidación parcial de metanol sobre los catalizadores: (7) 9Cu, (,) 9Cu6Zn y (M) 9Cu6Zn2Al soportados sobre carbón activo

Como se observa en la Figura 5, existen diferencias claras en la actividad presentada por las muestras ensayadas a pesar de que el contenido nominal en cobre en

todas ellas es el mismo (Tabla 1). La muestra monometálica de Cu presenta los mejores valores de actividad inicial junto con acusados fenómenos de desactivación a medida aumenta. que la temperatura Estos fenómenos de desactivación afectan fundamentalmente a la naturaleza del centro activo participante en la reacción, ya que como se observa en la Figura 5 el descenso en la producción de hidrógeno es mucho más acusado que el descenso en la actividad global de conversión de metanol. La adición de Zn no mejora significativamente la actividad de la muestra monometálica de cobre, a pesar del efecto promotor que muestra en los sistemas másicos, pero sí mejora sustancialmente su estabilidad térmica. Por último, destacar que la adición del tercer componente clásico en la formulación convencional de los catalizadores, el aluminio, produce un descenso muy acusado en la actividad de las muestras, presentando niveles casi nulos de producción de hidrógeno.

## <u>Nuevos catalizadores: efecto de la carga en metales en los sistemas Cu/Zn- sobre</u> <u>carbón activo</u>

La Figura 6 muestra la influencia de la cantidad de metal presente en los catalizadores Cu/Zn/carbón activo sobre su actividad en la reacción de oxidación parcial de metanol.



Figura 6. Conversión de metanol y producción de hidrógeno en oxidación parcial de metanol sobre los catalizadores CuZn- con diferente carga metálica : (7)18%CuO-12%ZnO, (,)9%CuO-6%ZnO y (M) 3%CuO-2%Zn, y soportados sobre carbón activo

Como se observa en la Figura 6, el incremento de la carga metálica en los sistemas Cu-Zn/carbón activo conlleva un aumento en su actividad catalítica tanto en términos de conversión de metanol como en téminos de producción de hidrógeno. La conversión en metanol alcanzada es proporcional a la carga metálica del catalizador hasta valores del 9%CuO, suavizándose la proporcionalidad para la muestra con mayor contenido metálico (18%CuO). Este fenómeno puede estar directamente relacionado con el nivel alcanzado en el recubrimiento metálico del carbón activo. Así, la baja actividad presentada por la muestra del 3% CuO estaría relacionada con los bajos niveles de recubrimiento de cobre alcanzados en dicha muestra, mientras que para la muestra con el 18% de CuO, la agregación de especies de cobre, con la consiguiente pérdida de átomos superficiales respecto al total de átomos introducidos, sería la

responsable de la menor actividad intrínseca de dicha muestra. Por el contrario, el número de centros activos que participan en las reacciones de producción de hidrógeno no se encuentra relacionado con el nivel de recubrimiento por cobre del carbón activo, ya que como se observa en la figura 6, el aumento relativo en la producción de hidrógeno con la cantidad metálica presente el catalizador aumenta de forma superior al aumento relativo observado en la conversión de metanol.

#### Nuevos catalizadores: sistemas Cu/Zn/Al- coprecipitados sobre carbón activo

También se realizó la medida de actividad en oxidación parcial de metanol dentro del intervalo de temperaturas 250-280°C para la muestra correspondiente a la coprecipitación de hidroxicarbonatos de CuZnAl sobre carbón activo en suspensión acuosa. La figura 7 recoge el grado de conversión y los niveles de producción de hidrógeno alcanzados sobre dicha muestra. La figura también incluye a efectos comparativos la muestra de composición análoga preparada por la metodología de impregnación del carbón activo.



Figura 7. Conversión de metanol y producción de hidrógeno en oxidación parcial de metanol sobre los catalizadores 9Cu6Zn2Al-: (7) coprecipitado e (**M** impregnado sobre carbón activo

No es posible efectuar la comparación de actividades intrínsecas entre las muestras coprecipitadas e impregnadas sobre carbón activo presentadas en la Figura 7 ya que no conocemos aún la composición química exacta de las mismas. Sin embargo, de la comparación entre los perfiles de conversión de metanol y los correspondientes a la producción de H<sub>2</sub> es posible concluir que la metodología de coprecipitación sobre carbones activos conduce a un menor número relativo de centros activos que participan en la producción de hidrógeno respecto a aquellos que participan en las reacciones de combustión. Así por ejemplo, mientras la muestra coprecipitada presenta a 280°C una conversión dos veces superior a la de la muestra impregnada, ésta posee un nivel de producción de hidrógeno dos veces superior al de la muestra coprecipitada.

#### Fotodescomposición de agua bajo luz visible

La actividad desarrollada en este período dentro de esta línea de trabajo se focalizó en el diseño y construcción de una celda para la realización de las medidas de

actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas en el ICMBA. La Figura 8 presenta el diseño y montaje propuestos para la celda de medida fotocatalítica. La celda tiene una forma cilíndrica cerrada (70 mm diámetro y 100 mm altura) y esta realizada enteramente en pyrex. Las placas substrato de los fotocatalizadores se colocan con la capa de fotocatalizador hacia arriba y centradas en altura y diámetro dentro de la celda. El cierre estanco de la celda se consigue con una unión cónica esmerilada de 55/44. La celda permite el control de su temperatura a través de una camisa de calefacción/refrigeración junto con una vaina para termopar directamente conectada con el interior de la celda. La conexión del gas de arrastre utilizado en las medidas se realiza a través del tubo inferior (6mm pyrex) que termina en un difusor de gases. De esta forma se permite la completa saturación con el gas de arrastre del agua a fotodescomponer. Los gases de salida de la celda se recogen por su parte superior a través de un tubo de 6 mm y se conectan en línea a un cromatógrafo de gases con TCD para su análisis. La iluminación de la celda se realizará a través de su parte superior con una lámpara Philux-80 100 W (al 70%).



Figura 8. Diseño y montaje propuestos para la celda de medida fotocatalítica

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este período se extraen las siguientes conclusiones agrupadas de acuerdo a las líneas de actividad presentadas en el informe:

## A. Estudio dinámica reformador

- El perfil de conversión de metanol durante el arrranque a temperatura programada depende del grado de oxidación de la superficie del catalizador.
- Existencia de diferentes regímenes químicos de operación durante el arranque del reformador: (I) deshidrogenación oxidativa y combustión, (II) deshidrogenación y (III) descomposición.
- No es necesaria la pre-reducción de las muestras ya que se reducen bajo condiciones de reacción.
- Los ciclos arranque/parada consecutivos no afectan significativamente al comportamiento del catalizador.

#### B. Nuevos catalizadores: CuZnAl- soportados sobre carbón activo

- El carbón activo se presenta como un soporte prometedor para los metales Cu, Zn y Al sobre los que llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial de metanol.
- La metodología de incorporación (impregnación o coprecipitación) y el contenido/tipo de metales soportados sobre los carbones activos influyen decisivamente en el número relativo de centros activos que participan en la producción de hidrógeno respecto a aquellos que participan en la reacción de combustión.
- De entre los sistemas ensayados, los catalizadores de CuZn- (18%CuO) soportados sobre carbón activo oxidado mediante metodología de impregnación fueron los que presentaron los mejores datos de actividad en producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial de metanol.

#### **ACTIVIDADES A DESARROLLAR**

Las actividades a desarrollar dentro de las diferentes líneas de trabajo se centrarán en:

#### A. Estudio dinámica reformador

Con el fin de confirmar los mecanismos que operan durante los arranques así como para tener una idea lo más precisa posible de la naturaleza, estructura y abundancia superficial de las fases activas y de cómo éstas varían durante los ciclos arranque/parada del reformador, se aplicaran las siguientes técnicas de caracterización fisico-química: XPS (estado y composición superficial), XRD (estructuras cristalinas y tamaños cristalinos) y quimisorción de  $N_2O$  (dispersión metálica). También se contempla el seguimiento de la reacción por: TPD y DRIFTS.

#### B. Nuevos catalizadores: CuZnAl- soportados sobre carbón activo

Caracterización superficial y estructural de los sistemas sintetizados en sus diferentes etapas de preparación: fresco, calcinado, reducido y usados mediante las siguientes técnicas de análisis físico-químico: composición química por plasma, isotermas de adsorción de  $N_2$  (BET y distribución de poro), XRD (fases cristalinas y tamaños de cristal), XPS (estado y composición superficial), TPR (reducibilidad) y quimisorción de  $N_2O$  (dispersión metálica). También se realizarán ensayos de estabilidad y desactivación durante largos tiempos bajo condiciones de reacción.

#### C. Fotodescomposición de agua bajo luz visible

Finalización del montaje y comienzo de las medidas sobre las muestras suministradas por el ICMBA.

# ALMACENAMIENTO DE HIDRRÓGENO EN NANOTUBOS DE CARBONO

#### A. Ansón, M<sup>a</sup> .T. Martínez

## Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología, Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán, 4 50018 Zaragoza

## INTRODUCCION

En este resumen se recopilan las actividades realizadas durante el periodo eneroagosto de 2002 dentro del Area IV de la red de pilas de combustible del CSIC.

Se han producido nanotubos de carbono de capa única, SWCNTs (del ingles single wall carbon nanotubes), se han purificado mediante una serie de tratamientos de oxidación en fase gas y en fase líquida y se han caracterizado a distintas etapas de purificación. A la vista del análisis de su estructura y porosidad se han modificado los materiales de partida con el objetivo de obtener materiales interesantes para la adsorción de hidrógeno. Los materiales de partida y materiales modificados han sido utilizados para la adsorción de hidrógeno en un sistema volumétrico y en un sistema gravimétrico.

Dentro del Área IV, se ha colaborado con el grupo del Dr. J.L.G. Fierro tanto en la caracterización de los materiales por XPS como en la adsorción de hidrógeno mediante el procedimiento volumétrico que ha sido realizado en su laboratorio con la estancia de Alejandro Ansón , becario predoctoral de la red de pilas del CSIC. Esta estancia se enmarca dentro del programa de formación del becario, que sería deseable que se repitiera tanto en el laboratorio mencionado como en el de otros grupos del Área V con los que se está colaborando.

La colaboración con el Dr. J.L.G. Fierro ha dado lugar a la publicación de un nuevo método de purificación de SWCNTs, se adjunta publicación.

### RESULTADOS

#### Producción, caracterización y purificación de SWCNTs

La producción de SWCNTs va acompañada de la producción de nanopartículas metálicas procedentes de los metales utilizados como catalizador y nanoparticulas carbonosas amorfas y/o grafíticas. La cantidad de impurezas producidas impide la utilización de los nanotubos de carbono para determinadas aplicaciones tecnológicas. Al contrario que los fullerenos, solubles en tolueno, los nanotubos de carbono son insolubles en todos los disolventes conocidos lo que dificulta su purificación. En almacenamiento de hidrógeno, el interés de la eliminación del contenido metálico de los SWCNTs reside en el aumento de la capacidad de adsorción por unidad de peso ya que los metales además de que no son porosos poseen mucha mayor densidad que los nanotubos.

Los SWCNTs utilizados han sido producidos por arco eléctrico utilizando Ni/Y (4/1 % at.) en el precursor grafítico y han sido sometidos a un proceso de purificación

en tres etapas; reflujo con ácido nítrico 3M durante 45 horas, oxidación al aire a 300°C durante 1 hora y finalmente anelado a 950°C durante 10 horas en atmósfera inerte.

Los materiales de partida y los procedentes de las distintas etapas de purificación han sido caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM espectroscopía Raman, espectrometría de plasma de inducción acoplada, ICPS y espectroscopía de fotoelectrones de rayos, XPS y su estructura porosa ha sido caracterizada mediante isotermas de adsorción de nitrógeno.

En la Tabla 1 se indican los contenidos de Ni e Y en los materiales de partida y en los obtenidos a distintas etapas de purificación. En la Figura 1 se muestran imágenes de TEM del material de partida y el material purificado en la que puede verse la importante disminución de nanopartículas metálicas y carbono amorfo así como un aumento importante del tamaño de los haces.

En la Figura 2, se muestra la región de bajas frecuencias del espectro Raman donde se observa que el ataque ácido destruye principalmente los tubos grandes observándose un desplazamiento de los picos hacia frecuencias mayores mientras que la oxidación al aire y el anelado destruyen los tubos pequeños observándose un desplazamiento de los picos hacia frecuencias más bajas.

La Figura 3 muestra los espectros XPS correspondientes a Ni2p y Y3d El pico más intenso del niquel el Ni2p<sub>3/2</sub> muestra picos característicos del Nr<sup>2+</sup> (854.0 eV) que pueden corresponder a óxido de níquel y un componente localizado 1,8 eV por encima del Nikel metálico a 856.5 eV y que podría corresponder a carburo de níquel, ver discusión en la publicación que se adjunta. La energía de enlace del Y3d<sub>5/2</sub> corresponde a Y<sup>3+</sup> en un entorno de átomos de oxigeno. Los espectros XPS correspondientes a C1s y O1s del material de partida se muestran en la figura 4. El pico principal del espectro del C1s a 284.6 eV se ha asignado al C1s del carbono grafítico y los hombros a 286.3, 287.6 y 288.8 eV a carbono hidroxílico, grupos carbonilo y grupos carboxilicos respectivamente. El espectro del O1s muestra tres componentes correspondientes a O=C, O-C y H-O-H. Estos resultados indican que existen ya grupos funcionales en el material de partida. La funcionalización de los nanotubos es uno de los métodos que se está estudiando para conseguir su solubilización y en nanotecnología para el autoensamblado con otras nanoestructuras.

En cuanto a la evolución de la estructura porosa del material de partida y el procedente de las diferentes etapas de purificación, se ha determinado que el proceso de purificación produce una disminución de los volúmenes de poro y de las superficies específicas que solo se recupera en parte durante el proceso de anelado, Tabla2. Las isotermas de adsorción y test V-t de los SWNTs a distintas etapas de purificación se presentan en la exposición oral.

Estos resultados pusieron de manifiesto la necesidad de activar el material con el objetivo de desarrollar su porosidad y particularmente la microporosidad que parece ser determinante en los procesos de adsorción.

Se produjeron dos tipos de material modificado mediante tratamientos térmicos en aire y en argon. Después de ensayar distintas temperaturas de activación (ver informe área V) los SWCNTs se sometieron a un tratamiento al aire a 350 °C durante 1 h. Otro tratamiento utilizado consistió en un tratamiento en argon durante 1 h a 950 °C. El material obtenido mostró un importante aumento de la superficie y volumen de poro especialmente el tratado en aire

## Medidas de adsorción de hidrógeno

## Procedimiento volumétrico

Se han estudiado tres muestras; la muestra de partida, la muestra oxidada a 350 °C en aire y la muestra oxidada a 950 °C en argon. Se obtuvieron las isotermas de adsorción de hidrógeno a 77 K y 298 K y a presiones de equilibrio hasta 523 Torr. Las muestras fueron desgasificadas a 250 °C bajo una presión residual de 10<sup>-5</sup> Torr. Los resultados indicaron que a temperatura ambiente la adsorción de hidrógeno es insignificante mientras que a 77 K la adsorción está relacionada con la superficie y el volumen de poro (Figura 5). Los porcentajes de adsorción para las muestras utilizadas fueron los siguientes:

SWNTs: 4.188 mmol/g (0.84 %p) hasta Pe = 11.702 Torr SWNTs oxidados a 350 °C: 11.702 mmol/g (2.30 %p) hasta Pe = 309.8 Torr SWNTs tratados a 950 °C(Ar): 9.591 mmol/g (1.90 %p)

## Procedimiento gravimétrico

Se estudiaron dos muestras, los SWNTs de partida y los oxidados a 350 °C. La experimentación se llevó a cabo en un equipo HYDEN, IGA-001. Las muestras se desgasificaron a 150 °C y la adsorción se llevó a cabo a 77 K y 298 K y a presiones entre 1 y 20 bar. Los resultados a temperatura ambiente coinciden con los obtenidos en el equipo volumétrico, sin embargo a 77 K los valores de adsorción obtenidos están por debajo de los obtenidos a presiones reducidas, ver isotermas en Figura 6. Los valores de adsorción obtenidos a las máximas presiones fueron los siguientes:

SWNTs: 0.78 %p hasta Pe = 19.99 bar

SWNTs oxidados a 350 °C: 1.56 %p hasta Pe = 19.99 bar

## **CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO**

- La purificación de los SWNTs produce una disminución de la superficie y volumen de poro por lo que se ha determinado que, si bien este tratamiento conduce a una disminución del contenido metálico, no resulta interesante para muestras que se vayan a utilizar en adsorción de gases.
- Las muestras activadas mediante tratamiento térmico conducen a un incremento de la superficie y el volumen de poro que aumenta la adsorción.
- La adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente es insignificante y a temperatura del nitrógeno líquido es mayor para muestras con superficie específica y volumen de poro más elevados.
- Los datos de adsorción obtenidos mediante los dos procedimientos utilizados no coinciden por lo que se requiere un análisis detallado de los posibles causas de divergencia.

- Se pretende poner a punto de un equipo volumétrico en nuestro laboratorio utilizando un equipo de adsorción de Quantacrome y un equipo gravimétrico a presión que permita el desgasificado de las muestras a 10<sup>-5</sup> Torr.
- Asimismo, se abordará el estudio de procedimientos de activación que desarrollen microporosidad y apertura de las puntas de los nanotubos .

Table 1. Contenido de Ni e Ytrio de los SWNTS de partida y los procedentes de las diferentes etapas de oxidación. Junto con el rendimiento de cada proceso

Muostra	Ni ( %p)	Y (%p)	Rendimiento (%)
SW/NTs	17.5	26	
	17.5	2.0	
<u>SWNTS/HNO</u> 3	2.1	0.4	40
<u>SWNTs/HNO₃/300°C</u>	2.5	0.5	85
SWNTs/HNO <sub>3</sub> /300 °C/950 °C	2.9	0.6	84

Tabla 2. Valores de superficie, volumen total de poro y volumen de microporo para los SWCNTs de partida, los procedentes de etapas de purificación, los tratados en aire a 350 °C y en Ar a 950 °C

Muestra	S (m²/g)	Vol. total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Vol. Microporo (cm³/g)	% Volumen microporo
SWNTs	236	1.077	0.1117	10.4
SWNTs/HNO3	2	0.009	0.0004	5.21
SWNTs/HNO <sub>3</sub> /300 °C	4	0.015	0.0012	7.9
SWNTs/HNO3/300 °C/900 °C	139	0.177	0.062	35.0
SWNTs/350°C	579	1.059	0.288	27.2
SWNTs/950°C Ar	360	0.577	0.143	24.8



Figura 1. Imágenes de TEM de los SWCNTs de partida (izquierda) y los purificados (derecha)



Figura 2. Espectros Raman obtenidos a 514nm de los SWCNTs de partida(a), los tratados con ácido (b), los oxidados al aire (c) y los anelados (d)



Figura 3. Espectros XPS correspondientes a Ni2p y Y3d de SWNTs



Figura 4. Espectros XPS correspondientes a C1s y O1s de los SWNTs



Figura 5. Isotermas de adsordión de hidrógeno a baja presión en SWNTs, SWNTs tratados termicamente en argon a 950 °C y SWNTs oxidados en aire a 350 °C



Figura 6. Isotermas de adsorción de hidrógeno en SWNTs y SWNTs oxidados a presiones entre 1 y 20 bares

## ELABORACIÓN DE CAPAS DELGADAS DE TIO<sub>2</sub> PARA FOTOCATALISIS INDUCIDA POR RADIACIÓN VISIBLE

Isaac Justicia

Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona, CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, [Tel.: 93 580 1853; E-mail: isaac@icmab.es ]

#### INTRODUCCION

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía lumínica (visible o ultra violeta) por un sólido, que normalmente es un semiconductor de banda ancha, en disolución.

En la Figura 1 podemos observar los procesos químicos que se suceden en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética.



Figura 1. Esquema de la excitación por radiación lumínica de un electrón y posibles reacciones del excitón formado

En estas condiciones, un electrón de la banda de valencia es excitado a la banda de conducción y se crea un par electrón-agujero también llamado excitón. La vida media de este excitón se encuentra en el orden de los nanosegundos. En este periodo de tiempo el excitón debe migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas (procesos (c) y (d)). Los pares electrón-hueco que no llegan a separarse y que no reaccionan con especies absorbidas en la superficie se recombinan y su energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el interior de la partícula (procesos (a) y (b)). El proceso neto es la catálisis de la reacción oxidante A y la reductora B. Por ejemplo oxidación de la materia orgánica y producción de hidrogeno a partir de los protones del agua.

## APLICACIONES

Las aplicaciones para esta tecnología son múltiples, pero de ellas destacan, para las reacciones de oxidación a partir de los huecos:

- Material autolimpiable, sobre todo en ventanas, donde ya existen más de una veintena de patentes al respecto.
- Limpieza de atmósferas, destaca la construcción de un túnel en Kyoto mediante esta tecnología. Se estima que se ha reducido hasta un 20% la maquinaria necesaria para la evacuación de humos.
- Autoesterilización, la desinfección mediante recubrimientos con semiconductores fotocatalíticos se está implantando en quirófanos como en el Hospital de Los Angeles
- Terapia contra el cáncer, estudios publicados recientemente en Japón parece corroborar esta idea.
- Como conjunto de todo esto, la depuración de aguas residuales se establece como la aplicación con más interés industrial por el momento.

La aplicación para la reducción por parte de los electrones se concreta principalmente en la obtención de hidrogeno a partir de los protones presentes en el agua.

## **REQUISITOS PARA UN BUEN CATALIZADOR**

El primer requisito y el más importante es la elección de un semiconductor con una energía de gap lo menor posible, para que así la energía necesaria para excitar el electrón sea lo más pequeña posible para que está transición tenga lugar con radiación lumínica visible. Segundo y de manera paralela hay dos requisitos necesarios como es



Figura 2. Esquema de niveles energéticos de las bandas de conducción y valencia de semiconductores

tener la banda de conducción superior al cero de energías, para una producción de hidrogeno, y que la banda de conducción se encuentre lo suficientemente baja como para producir radicales OH en solución. Estos radicales son los más oxidantes en solución después de los F. Después de estos requisitos y observando la Figura 2 se llega a la siguiente conclusión.

El mejor catalizador en principio serían los compuestos de Ga pero su alta energía en la banda de valencia no permite la creación de radicales OH en disolución. La siguiente opción seria el CdS pero la vida media del excitón hace que su eficiencia sea muy baja. Caso parecido es el del Zn, que también la vida media del excitón limita su aplicación. Para el óxido de wolframio tenemos que la banda de conducción se encuentra por debajo del 0 de energías con lo cual la producción de hidrogeno sería nula. El único que parece cumplir los requisitos es el dióxido de titanio. Caso especial es el óxido de estaño que aunque es un material muy usado como sensor de hidrogeno no es el óptimo para su obtención.

# CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL

Este material presenta una serie de características:

- Posee un gap de energía de 3.2 eV lo que sitúa la longitud de radiación de excitación en 385 UV. Radiación dentro de la zona del ultra violeta cercano, correspondiente a un 5% de la energía total que llega del Sol a la Tierra. Esto limita las posibles aplicaciones industriales.
- Es un material inerte, de momento no se han descrito reacciones de interferencia para este óxido en condiciones de trabajo normales.
- Se encuentra fácilmente en la naturaleza y su coste respecto a otros tipos de catalizadores se sitúa muy bajo.
- Hay tres posibles fases cristalinas: brookita, anatasa y rutilo. La primera presenta ciertas dificultades para sintetizarla y es la menos estable a temperatura ambiente. De las otras dos fases la más activa fotocatalíticamente es la anatasa. No es la más favorable termodinámicamente pero si cinéticamente entre 0 y 450 °C.

## **INCONVENIENTES**

Esta técnica, con este tipo de material, presenta una serie de inconvenientes importantes como son:

- Procesos de eliminación del catalizador una vez realizada la fotocatálisis. Se requiere de procesos de microfiltración, muy caros para la industria. Para solucionar este problema se ha pensado en la inmovilización del catalizador en un substrato. Con este fin se han depositado capas delgadas sobre vidrio mediante la técnica de MOCVD que permite obtener capas delgadas sin impurezas que puedan alterar la fotodegradación.
- El tiempo de vida medio del excitón es muy pequeño, lo que no permite, en muchos de los casos, aumentar el espesor ni el tamaño de grano más allá de un límite. Para resolver este inconveniente se han depositado capas delgadas nanoestructuradas, con lo cual el excitón llega más fácilmente a la superficie.

 La absorción en la región del UV no permite demasiadas aplicaciones industriales ya que sólo le corresponde un 5% de la energía proveniente del sol para esta longitud de onda. En la literatura se encuentran multitud de posibilidades de dopaje para reducir la energía necesaria para excitar el electrón-hueco.

Nuestra solución a estos problemas, como ya se ha dicho, ha sido la síntesis de capas delgadas, nanoestructuradas, depositadas sobre vidrio mediante la técnica de MOCVD. La solución al problema del desplazamiento de la absorción hacia el visible fue el intentar dopar con vacantes de oxigeno. Tal y como se muestra en la Figura 3, podemos ver, mediante cálculos teóricos, la evolución de la densidad de estados en la zona del gap al ir variando la estequiometria del material.



Figura 3. Representación de la densidad de estados obtenidos mediante el programa SIESTA

La representación (a) indica la densidad de estos para un cristal de anatasa estequiometricamente puro. Mientras que para la Figura (b) seria para un cristal de anatasa con vacante +2 por cada 64 átomos. Este tipo de vacantes significa extraer un ión  $O^{2-}$  de la red. Por lo que respecta a la Figura (c) se trata de una vacante sin carga, es decir como si el oxigeno no hubiese entrado dentro la estructura cristalina de la anatasa, también una vacante para cada 64 átomos. La representación (d) es una ampliación de la zona del gap de la Figura (c). Si comparamos la línea discontinua (anatasa estequiometrica) con la continua se observa que aparece una banda cercana a la de conducción, con lo que estamos rebajando la energía necesaria para excitar a los electrones. La representación e) nos muestra **a** densidad de estados para una vacante

neutra cada 32 átomos. En este caso los efectos comentados para la figura d) son aun mayores.

Después de estos estudios teóricos quedaba por ver si experimentalmente se observaban estas diferencias. Así, por lo que respecta a la absorción óptica ya se observan ciertas diferencias (Figura 4). La linea continua representa una muestra de anatasa estequiometrica. El máximo de la absorbancia se sitúa alrededor de 385 nm y a partir de ese punto su absorbancia es casi nula. La línea discontinua representa una muestra subestequiometrica obtenida con la misma técnica que la anterior. Su absorbancia está más desplazada hacia el visible y una vez superado la energía del gap se comprueba que su absorción no es nula. Esto hace pensar que las transiciones de menor energía son posibles aunque su probabilidad es menor.



Figura 4. Espectros de absorción para una muestra estequiometrica (línea continua) y una subestequiometrica (línea discontinua)

Faltaba por ver la influencia de esta absorción en el visible con la degradación de materiales orgánicos en disolución. Se experimentó con una solución de azul de inicial



Figura 5. Representación de la degradación de una muestra de azul de metileno por fotocatálisis de una muestra subestequiometrica

metileno, colorante muy utilizado por la industria papelera, con una concentración inicial de 4.2 ppm. La degradación en visible para una muestra de  $TiO_2$  estequiometrica era nula. En la Figura 5 se presenta la evolución de la degradación de esta solución mediante la fotocatálisis con una muestra subestequiometrica tanto en visible como en ultravioleta. La degradación en visible es menor que en ultra violeta debido a la menor probabilidad de transiciones pero presenta degradación frente a los resultados que se obtienen para muestras estequiometricas. Lo cual parece estar de acuerdo con los estudios teóricos presentados y las curbas de absorción.

# TRABAJO FUTURO

Ante estos resultados las expectativas de futuro pasan por los siguientes puntos:

- Optimización del material por dos vías. La primera mediante el dopaje de la anatasa, bien pueda ser por la creación de vacantes o bien por el dopaje propio con otros materiales. La segunda vía posible sería mediante el estudio en más profundidad de su microestructura y una optimización de ésta.
- Síntesis de otros materiales semiconductores que puedan tener una energía de gap lo suficientemente pequeña como para poder ser excitados en la región del visible pero con una eficiencia más elevada.
- Diseño de sistemas de medida para medir la evolución de la formación de hidrogeno mediante la fotolisis con este tipo de materiales en la región del visible. Esta tarea se desarrollará conjuntamente con el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

## REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR PARA SU USO EN PILAS DE COMBUSTIBLE. ESTUDIO CINÉTICO

#### J.M. Martínez Agudo y F. V. Melo Faus

## Instituto de Tecnología Química, UPV–CSIC, Avda. los Naranjos s/n, Valencia [E-mail: fmelo@itq.upv.es

#### RESUMEN

Se presenta un estudio cinético de la reacción de reformado con vapor de gas natural para la producción de hidrógeno a usar como reactivo en una pila de combustible de carbonatos fundidos. El estudio se ha realizado en condiciones de operación adecuadas para un reformador externo a este tipo de pilas y para un catalizador comercial de níquel soportado en alúmina. Se evaluó la correlación de 15 ecuaciones cinéticas posibles con resultados de experimentos a diferentes temperaturas de reacción, velocidades espaciales y composiciones de la mezcla de alimentación, mediante un programa de optimización de funciones no lineales.

Los mejores ajustes se obtienen para las ecuaciones que tienen en cuenta la influencia de las presiones parciales de metano, agua e hidrógeno junto con la aproximación al equilibrio. En particular, como ecuación de diseño, resulta útil una ecuación de tipo potencial con unos órdenes de reacción aparentes 1, 0.6 y -1 para metano, agua e hidrógeno, respectivamente y un factor dependiente de la aproximación al equilibrio.

## INTRODUCCIÓN

La producción de hidrógeno a partir de combustibles puede realizarse por descomposición directa, reformado con vapor u oxidación parcial<sup>1</sup>, siendo el gas natural una de las principales materias primas para la producción de hidrógeno<sup>2</sup>. Desde el punto de vista de obtención de hidrógeno para su uso en pilas de combustible que funcionan a temperatura elevada pils de óxidos sólidos o de carbonatos fundidos), el reformado con vapor de metano, componente mayoritario del gas natural, presenta un gran interés. Desde los primeros estudios sistemáticos del reformado con vapor de hidrocarburos, los metales y, en particular, los del grupo VIII<sup>3</sup>, son los más activos teniendo en cuenta además que deben mantener su estado reducido en presencia de vapor a alta temperatura. Teniendo además en cuenta criterios económicos, el níquel es el metal más empleado en los catalizadores de reformado de hidrocarburos con vapor de agua<sup>2</sup>.

Diversos estudios se han realizado sobre la cinética de la reacción de reformado de metano con vapor sobre catalizadores de níquel, sin embargo las ecuaciones cinéticas encontradas no son iguales, la mayoría suponen un primer orden respecto a la presión parcial de metan y se diferencian al considerar la influencia del resto de componentes del sistema, así como en considerar la influencia o no del equilibrio de la reacción. Es pues interesante la realización e este estudio en las condiciones de operación de interés para un posible uso en un reformador en una planta de producción de energía eléctrica incluyendo una pila de combustible de carbonatos fundidos.

En el presente trabajo se presenta dicho estudio cinético realizado con un catalizador comercial de níquel soportado.

#### EXPERIMENTAL

El catalizador utilizado es un catalizador comercial de Haldor Topsöe denominado R-67-7H. Un análisis químico por absorción atómica (en un Spectra A10 de Varian) indicó que el catalizador contenía los siguientes porcentajes en peso: 16.4 de Ni, 24.0 de A1 y 7.8 de Mg.

Los experimentos de reactividad catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo de 600 mm de largo y 17.1 mm de diámetro interno. Debido a la endotermicidad de la reacción, la temperatura se controló mediante tres termopares del horno, y además, se realizaron independientemente lecturas de temperatura en el interior del reactor con 4 termopares a lo largo del lecho de catalizador. El catalizador se utilizó diluido con carburundum en una relación catalizador/diluyente = 1/50 en volumen. El catalizador se activó con H a presión atmoférica durante 2 h a la temperatura de reacción. Todos los experimentos se realizaron a la presión de 4.5 atm. En la Tabla 1 se muestran las variables de operación estudiadas.

El estudio para la selección de la ecuación cinética se centró en la temperatura intermedia de reacción (650°C), mientras que los experimentos a las otras dos temperaturas permiten determinar la variación de los parámetros con la temperatura. Cada experimento se siguió durante al menos 60 minutos, realizando al menos 6 análisis de cada uno lo que permitió evaluar el error experimental de análisis y posibles variaciones de la actividad del catalizador con el tiempo. También se realizaron experimental global y tener una medida de la bondad del ajuste.

Experimentos	Temperatura, ℃	Vel. esp., $h^{-1}$ *	$CH_4: H_2: CO: CO_2: H_2O^{**}$
E650.1.1-4	650	$3.4 - 27.2 \times 10^5$	1.0 : 2.0 : 1.13 : 17.6 : 15.0 [C1]
E650.2.1-3	650	$5.9 - 23.5 \ge 10^5$	1.0 : 2.0 : 1.13 : 17.6 : 10.0 [C2]
E650.3.1-4	650	$2.7 - 21.6 \ge 10^5$	1.0 : 2.0 : 1.13 : 10.0 : 15.0 [C3]
E650.4.1-4	650	$3.5 - 27.9 \ge 10^5$	2.0:2.0:1.13:17.6:15.0 [C4]
E650.5.1-4	650	$3.4 - 19.2 \ge 10^5$	3.0 : 2.0 : 1.13 : 17.6 : 15.0 [C5]
E600.1.1-4	600	$3.4 - 27.2 \ge 10^5$	1.0 : 2.0 : 1.13 : 17.6 : 15.0 [C1]
E700.1.1-4	700	$3.4 - 27.2 \ge 10^5$	1.0 : 2.0 : 1.13 : 17.6 : 15.0 [C1]

Tabla 1. Condiciones de operación ensayadas

\* Definida como  $F_{alim}/V_{cat}$  ( $ml_{alim}.h^{-1}/ml_{cat}$  en condiciones normales).

\*\* Composición de la alimentación expresada en relaciones molares.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En la Tabla 2 se resumen las ecuaciones cinéticas seleccionadas a partir de otros estudios previos de la bibliografía<sup>2, 4-8</sup> Como puede observarse, el reformado con vapor de metano presenta una cinética complicada en cuanto que pueden ocurrir diferentes mecanismos de la reacción y que se pueden producir evaluadas.

Ec.	Expresión matemática	Ec.	Expresión matemática
[1]	$- dp_{CH4}/dt = r = k p_{CH4} (1 - KK1/KE1)$	[9]	$r = k p^{0.62}_{CH4} p^{1.05}_{H2O} / (p_{H2O} + a p^2_{H2})^2$
[2]	$r = k p_{CH4} (1 - KK2/KE2)$	[10]	$r = k p_{CH4} p_{H2O} (1 - KK1/KE1) /$
[3]	$r = k p_{CH4} p_{H2O}^2 (1 - KK2/KE2)$		$(p_{H2O} + a p_{H2}^2 + b p_{H2}^3)$
[4]	$r = k p_{CH4} p_{H2}^{-1} (1 - KK1/KE1)$	[11]	$r = k p_{CH4} / (1 + a p_{H2O}/p_{H2} + b p_{CO})$
[5]	$r = k p_{CH4} p^{-0.5}_{H2} p^{-0.04}_{CO} p^{-0.05}_{CO2}$	[12]	$r = k p_{CH4} p^{.5}_{H2O} p^{-1}_{H2} / (1 + a p_{CH4} / p_{H2} + b)$
[6]	$r = k p_{CH4} p_{H2O} p^{-1.5}_{H2} (1 - KK1/KE1)$	[13]	$p^{.5}_{H2O})^2$
[7]	$r = k p_{CH4} p_{H2O}^2 (1 - KK2/KE2) / (1 + a)$	[14]	$r = k p_{CH4} / (1 + a p_{H2O}/p_{H2} + b p_{CO})^2$
[8]	р <sub>СН4</sub> )	[15]	$r = k p_{CH4} / (1 + a p^{0.5}_{H2} + b p_{H2O}/p_{H2})^2$
	$r = k p^{0.24}_{CH4} p^{0.28}_{H2O} / (1 + a p^{1.86}_{H2})$		$r = k p_{CH4} p^{a}_{H2O} p^{b}_{H2} (1 - KK1/KE1)$

\* *KE1* = *Cte. de* equilibrio de la reacción:  $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$ . *KK1* =  $p_{CO} p_{H_2}^3 / (p_{CH4}p_{H_2O})$ .

\*\* *KE2* = *Cte. de equilibrio de la reacción:*  $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$ . *KK2* =  $p_{CO2}p_{H2}^4/(p_{CH4}p_{H2O}^2)$ .

La conversión de CH<sub>4</sub> se ha definido como:  $conv_{CH4} = [F_{CH4,e} - F_{CH4,s}] / F_{CH4,e} x$ 100 donde  $F_{CH4,e}$  y  $F_{CH4,s}$  son los flujos molares de CH<sub>4</sub> a la entrada y a la salida, respectivamente.

La correlación de los resultados experimentales a las distintas ecuaciones cinéticas se ha realizado utilizando un programa de optimización de funciones no lineales<sup>9</sup>. Este programa permite obtener el óptimo de una determinada unción de varias variables. En nuestro caso, la función a optimizar (minimizar) ha sido la suma de cuadrados de las difeencias entre la conversión experimental de metano y la calculada para cada ecuación cinética:

$$SCR = [(conv_{CH4})_{calc} - (conv_{CH4})_{exp}]^2$$

La integración de las diferentes ecuaciones de velocidad con el tiempo de contacto (inverso de la velocidad espacial) se ha realizado numéricamente usando Runge Kutta de 4º orden.

En la Tabla 3 se resumen los valores calculados de los parámetros de las ecuaciones cinéticas así como los valores de la correlación: el sumatorio de cuadrado de residuos promedio, SCR/N, la desviación media , $DM = (SCR/N)^{1/2}$ , y el error relativo, ER = [ | conv<sub>CH4,calc</sub> – conv<sub>CH4, exp</sub> | / conv<sub>CH4,exp</sub>] / N. Donde N es el número de medidas experimentales

Tabla 3. Ajuste de las ecuaciones cinéticas a los resultados experimentales. ( $T_{reacción} = 650^{\circ}C$ 

Ec.	k	а	b	SCR/N	DM	ER
[1]	$1.63 \ge 10^6 \text{ h}^{-1}$	_	-	21.57	4.644	6.424
[2]	$1.63 \text{ x } 10^6 \text{ h}^{-1}$	—	—	21.57	4.644	6.424
[3]	$5.80 \times 10^5 \text{ atm}^{-2}.\text{h}^{-1}$	—	_	47.99	6.927	8.551
[4]	$6.68 \text{ x } 10^5 \text{ atm.h}^{-1}$	—	—	14.76	3.842	4.697
[5]	$1.73 \text{ x } 10^6 \text{ atm}^{0.59} \text{.h}^{-1}$	_	_	129.4	11.37	12.94

[6]	$2.17 \text{ x } 10^5 \text{ atm}^{0.5} \text{.h}^{-1}$	-	-	30.63	5.535	6.255
[7]	$6.52 \text{ x } 10^5 \text{ atm}^{-2}.\text{h}^{-1}$	$1.04 \text{ atm}^{-2}$	_	46.98	6.854	7.914
[8]	$9.14 \text{ x } 10^5 \text{ atm}^{0.49} \text{.h}^{-1}$	$16.2 \text{ atm}^{-1.86}$	-	144.7	12.03	15.70
[9]	$3.16 \text{ x } 10^6 \text{ atm}^{-0.67} \text{ .h}^{-1}$	$7.63 \text{ atm}^{-2}$	_	77.07	8.779	11.02
[10]	$2.61 \text{ x } 10^6 \text{ atm}^{-1}.\text{h}^{-1}$	$3.71 \text{ atm}^{-2}$	$4.70 \text{ atm}^{-3}$	8.90	2.990	3.477
[11]	$3.49 \text{ x } 10^8 \text{ h}^{-1}$	$1 \times 10^4$ adim.	$1079 \text{ atm}^{-1}$	68.21	8.259	9.333
[11*]	$3.99 \text{ x } 10^8 \text{ h}^{-1}$	0	$1232 \text{ atm}^{-1}$	68.20	8.258	9.241
[12]	$4.27 \text{ x } 10^6 \text{ atm}^{0.5} \text{.h}^{-1}$	$1 \times 10^{-3}$ adim.	$1 \times 10^{-3}$	48.21	6.943	7.363
[12*]	$4.25 \text{ x } 10^6 \text{ atm}^{0.5} \text{.h}^{-1}$	0	$atm^{-0.5}$	48.17	6.940	7.361
[13]	$6.95 \text{ x } 10^6 \text{ h}^{-1}$	$1 \times 10^{-3}$ adim.	0	58.03	7.617	8.828
[13*]	$6.59 \text{ x } 10^6 \text{ h}^{-1}$	0	$1.03 \text{ atm}^{-1}$	57.30	7.570	8.601
[14]	$1.40 \ge 10^{10} \text{ h}^{-1}$	$157 \text{ atm}^{-0.5}$	$1.01 \text{ atm}^{-1}$	57.35	7.573	8.134
[14*]	$6.30 \ge 10^9 \text{ h}^{-1}$	$105 \text{ atm}^{-0.5}$	0.01 adim.	57.55	7.586	7.928
[15]	$4.85 \text{ x } 10^5 \text{ atm}^{0.39} \text{.h}^{-1}$	0.60 adim.	0	9.563	3.092	3.699
[15*]	$4.81 \text{ x } 10^5 \text{ atm}^{0.4} \text{.h}^{-1}$	0.60 adim.	- 0.99	9.870	3.142	3.876
			adim.			
			– 1 adim.			

\* En las ecuaciones [11) a [14], a la vista de los ajustes y del valor del parámetro a ó b o de ambos, las ecuaciones han sido simplificadas realizando de nuevo el ajuste.

Como puede observarse en la Tabla 3, los mejores ajuste se obtienen para las ecuaciones [4] que tiene un solo parámetro, [15] que tiene 3 parámetros y que en vista e los valores a y b e ha simplificado a la ecuación [15\*] con órdenes de reacción previamente fijados, y [10] con 3 parámetros que es la que da el mejor ajuste.

De los resultados con experimentos repetidos se ha estimado el error experimental. Para determinar si alguna ecuación cinética puede representar con fiabilidad los resultados experimentales se ha calculado la función F de Fischer que se define como el cociente entre las estimaciones del error de ajuste y el error experimental obtenidos como:

Error = SCR/NL,  $NL = n^{\circ}$  de grados de libertad.

En la Tabla 4 se muestran lo valores obtenidos con las ecuaciones mejores.

Tabla 4. Valores estadísticos para estimar la bondad de los ajustes  $NL_{exp} = 13$ ,  $SCR_{exp} = 67.5975$ ,  $Eror_{exp} = 5.1937$ 

Ec.	NLajuste	SCR <sub>ajuste</sub>	Error <sub>ajuste</sub>	F	F <sub>límite</sub> *
[4]	18	280.53	15.59	3.00	2.06
[10]	16	169.86	10.62	2.04	2.07
[15]	16	181.69	11.35	2.18	2.07
[15*]	18	187.53	10.42	2.01	2.06

 $\ast$   $F_{l\rm ímite}$  para el 95% de los casos por encima del cual el ajuste es estadísticamente rechazable.

Se han seleccionado pues las ecuaciones [10] y [15\*] ya que los valores de F son inferiores al valor límite correspondiente. Estadísticamente cualquiera de las dos

ecuaciones reproduce con suficiente fiabilidad los resultados experimentales, dentro del error experimental.

Manteniendo los valores de los parámetros a y b, para ambas ecuaciones, se han optimizado los valores de la constante de velocidad para los experimentos realizados a las otras temperaturas de reacción (600 y 700°C). Con los valores obtenidos de las constantes de velocidad a las tres temperaturas, se ha estimado una energía de activación que resultó ser de 17.9 y 17.8 Kcal/mol para las ecuaciones [10] y [15\*], respectivamente. A modo de ejemplo, en las Figuras 1a a 1e se comparan los resultados experimentales con los valores calculados para la ecuación [15\*].

## CONCLUSIONES

Se han seleccionado dos ecuaciones cinéticas que reproducen adecuadamente la reacción de reformado con vapor de metano sobre un catalizador de níquel soportado en condiciones de operación para la producción de hidrógeno como alimento a una pila de combustible de carbonatos fundidos. Cualquiera de ellas representa una buena ecuación de diseño para un reformador de gas natural en una planta de producción de energía eléctrica basada en este tipo de pilas de combustible.



#### **BIBLIOGRAFÍA**

- 1. D.L. Trimm y Z.I. Önsan, Catal. Rev., 43, 31 (2001)
- 2. J.R. Rostrup–Nielsen, "Catalysis Science and Technology", Ed. J.R. Anderson y M. Boudart, Springer–Verlag, Vol. 5, Cap. 1, 1 (1984)
- 3. E. Kikuchi, S. Tanaka, Y Yamazaki e Y. Morita, Bull. Japan Pet. Inst., 16, 95 (1974).
- 4. J.P. van Hook, Catal. Rev., 21, 1 (1981) y referencias incluidas.
- 5. P. Munster y H.J. Grabke, J. Catal. 72, 279 (1981).
- 6. A. Al-Ubaid y E. Wolf, Applies Catal., 40, 73 (1988).
- 7. A. Al-Ubaid, S,S.E.H. Elnashaie y M.E.E. Abbashar, Std. Surf. Sci. Cat., 36, 83 (1988).
- 8. M.E. Agnelli, M.C. Demicheli y E.N. Ponzi, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1707 (1987).
- 9. G. Buzzi Ferraris, Ing. Chim. Ital. 4(12), 171 y 180 (1968).

# Conclusiones

# Área 4: Almacenamiento y generación del vector energético.

En las cuatro ponencias anteriores presentadas en la reunión de Jaca se resumen las actividades realizadas por cada uno de los grupos que intervienen en el Area 4 "Producción y Almacenamiento del Vector Energético". También se debe añadir una más presentada por el Dr. E. Canadell del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona acerca de la potencialidad de los instrumentos de la química teórica en la descripción e interpretación de algunos procesos que tienen lugar en el almacenamiento de hidrógeno en materiales nanoestructurados.

En cuanto a la producción de hidrógeno, el Ito. Catálisis y Petroleoquímica avanzó los resultados recientes sobre el reformado del metanol en condiciones muy variadas de operación con catalizadores heterogéneos de cobre-zinc. Del análisis conjunto de resultados se desprende que dispone de un sistema catalítico muy eficiente para usar en un reactor autotérmico en la operación de reformado "a bordo" para aplicaciones de Pilas de Combustible para fuentes móviles. El Ito. Tecnología Química (ITQ) avanzó un estudio cinético del reformado de gas natural con vapor para aplicaciones en Pilas de combustible estacionarias, con un objetivo inmediato de realizar una investigación similar con hidrocarburos líquidos  $C_5$ - $C_8$  para aplicaciones móviles. El trabajo del Ito. de Carboquímica (IC) se centró en el almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono de pared simple en condiciones de presión atmosférica y de alta presión. El Ito. de Materiales de Barcelona (ICMB) llevó a cabo un estudio exploratorio sobre láminas delgadas de semiconductores y de una nueva estrategia, a desarrollar conjuntamente con ICP, sobre la producción de hidrógeno mediante fotodisociación con la radiación del espectro visible.

El intercambio de experiencias y equipamientos dentro del Area es más que satisfactorio. EL IC y el ICP vienen cooperando de forma estrecha en el estudio de los nanotubos de carbono purificados y en la cuantificación del almacenamiento de hidrógeno. El ICMB y el ICP han definido una estrategia de abordar la disociación del agua con luz solar. El interés por parte del sector productivo a sido tal que inician una cooperación efectiva en este tipo de actividades. Análogamente, el grupo teórico del ICMB va a iniciar tareas comunes con IC e ICP con el objetivo de predecir, entender y describir el comportamiento de diferentes tipos de materiales (nanotubos y catalizadores) en los procesos de almacenamiento y producción de hidrógeno. Cabe esperar que también se produzca una sinergía similar entre ITQ e ICP en el área de reformado "a bordo" de alcoholes y de hidrocarburos parafínicos.

Como los objetivos de esta Area IV quedan perfectamente reflejados en el VI PM de la UE, se ha proyectado en dos EOLs de Redes de Excelencia y en otros cuatro Proyectos integrados. Aún sin disponer de información sobre la evolución en los próximos meses de estas propuesta, se espera que alguna de ellas resulte positiva. Este es otro de los indicadores del calado que va teniendo la propia red a un nivel ya de dimensión europea.

Las discusiones se desarrollaron en una atmósfera muy agradable, resultaron enriquecedoras, y sobre todo facilitaron el acercamiento de todos los asistentes para intercambiar experiencias y definir las vías de una cooperación más estrecha.
# Área 5

# Súper condensadores

Supervisor : José María Rojo del ICMM

# DESARROLLO DE SUPERCONDENSADORES BASADOS EN OXIDO DE RUTENIO SOPORTADO SOBRE OXIDOS

Fernando Picó y José M. Rojo\* Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. Cantoblano, 28049-Madrid.

# INTRODUCCION

Un supercondensador, también llamado condensador electroquímico, es un dispositivo con densidades de energía y densidades de potencia que se sitúan entre las tradicionales baterías y los condensadores convencionales. Por este motivo los supercondensadores cobran especial importancia en determinadas aplicaciones como por ej. "back up" de ordenadores, y sobre todo como dispositivos complementarios a las pilas de combustible en vehículos de tracción. En ésta última aplicación los supercondensadores suministran una energía adicional en periodos de aceleración y recuperan la energía de la pila de combustible durante el frenado.

Los óxidos de los metales de transición como por ejemplo el óxido de rutenio (RuO<sub>2</sub>) son buenos candidatos como materiales de electrodo porque muestran una capacidad específica elevada. Se consiguen valores entre 150 y 750 F/g dependiendo del grado de hidratación del óxido y del método de síntesis. Este material, sin embargo, presenta el inconveniente de ser muy caro. Con el fin de obtener materiales de alta capacidad específica y que no sean excesivamente caros, hemos pensado que una posible solución sería depositar  $RuO_2$  sobre óxidos más baratos y sobre materiales de carbono.

En este trabajo hemos ensayado materiales de óxido de rutenio soportado sobre óxido de níquel. El óxido de níquel (NiO) es también un material electroquímicamente activo que presenta capacidades específicas entre 40 y 60 F/g dependiendo del método de síntesis y del grado de hidratación del material. Este óxido es mucho más barato que el óxido de rutenio. Los materiales que hemos preparado se han caracterizado por análisis térmico y por difracción de rayos-X. Los materiales se han procesado como materiales compuestos que son los electrodos del condensador. Se ha estudiado el comportamiento del condensador mediante experimentos galvanostáticos (ciclos de carga-descarga) y potenciostáticos (voltamperometrías cíclicas de barrido lineal).

#### SINTESIS

Hemos usado un proceso de síntesis que consiste en la coprecipitación de ambos óxidos según la reacción:

$$RuCl_{3} \cdot xH_{2}O + NiCl_{2} \cdot 6H_{2}O \xrightarrow{NaOH (exceso)} RuO_{2} \cdot NiO \cdot yH_{2}O$$

Disoluciones de pequeño volumen de cloruros de los dos metales fueron preparadas en agua destilada (50 ml de volumen) con distintos contenidos en rutenio y níquel. Estas disoluciones fueron adicionadas con bureta, goteo de aproximadamente 0.5ml por minuto, sobre una disolución de 2 l. de hidróxido sódico 0.2 M bajo agitación vigorosa. Se controló el pH de la disolución durante la adición de los reactivos. Se usó un gran volumen de NaOH con dos finalidades: 1) que el pH de la disolución no variara de

manera significativa durante la adición de los reactivos (el pH se mantuvo en el rango 12.3-11.9), y 2) conseguir una buena dispersión de las partículas precipitadas.

La disolución se dejó reposar para eliminar el líquido sobrenadante. Posteriormente se centrifugó para recuperar el sólido precipitado. Este se lavó con abundante agua destilada hasta que dió negativa la prueba de cloruros (aparición de turbidez al añadir sobre la disolución de lavado una disolución de AgNO<sub>3</sub>). Se recogió el sólido precipitado en un cristalizador y se dejó secar a temperatura ambiente para asegurar la total hidratación de la muestra, ya que este parece ser un factor importante en los valores de las capacidades específicas.

Se prepararon muestras con distintos contenidos en óxidos de rutenio y de níquel:

FRACCION MOLAR DE Ru	MUESTRAS				
$X_{Ru} = Ru / (Ru + Ni)$	DESHIDRATADAS wt.% RuO <sub>2</sub>				
0	0				
0.10	17.2				
0.21	32.1				
0.50	64.1				
1	100				

#### CARACTERIZACION POR ANÁLISIS TERMICO

La figura 1 representa las curvas termogravimétricas para las muestras de  $X_{Ru} = 0, 0.10, 0.50 \text{ y}$  1. Las muestras fueron calentadas al aire desde 20 hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Después las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente, a 5°C/min, sin que se observara una recuperación de peso.



Fig.1.- Curvas termogravimétricas para las muestras de  $X_{Ru} = 0$  (NiO), 0.10, 0.50 y 1 (RuO<sub>2</sub>).

Vemos que las curvas TG presentan distintos perfiles, el perfil se parece más a la muestra de RuO<sub>2</sub> pura a medida que aumenta el contenido de este óxido. Además, las muestras que son mezclas de óxidos se hidratan un 5% más que las muestras puras. El aspecto más importante en las curvas de las muestras NiO puro y RuO<sub>2</sub> puro es que aparece un plató a aprox. 200°C, que nos indica estabilidad térmica. La temperatura de 200°C es común para ambos platós, por eso hemos escogido ésta temperatura para un posterior calentamiento de todas las muestras antes de ser utilizadas como materiales activos de electrodo. A aquella temperatura vemos que todas las muestras han perdido gran parte de su peso, aunque todavía se encuentran parcialmente hidratadas. Las muestras están totalmente deshidratadas a temperaturas superiores a 400°C.

# CARACTERIZACION POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Se hicieron experimentos de difracción de rayos-X sobre hs muestras (polvo) y se registraron los diagramas entre 10 y 70°, a 1°/min. Las figuras 2, 3 y 4 muestran los diagramas de rayos-X a distintas temperaturas de las muestras  $X_{Ru} = 0$  (NiO),  $X_{Ru} = 0.21$  y  $X_{Ru} = 1$  (RuO2). La primera y la última se han utilizado como referencias.





Fig.3.-Diagramas de rayos-X para la muestra 1 X <sub>Ru</sub>(RuO<sub>2</sub> xH<sub>2</sub>O) a distintas temperaturas

Fig.2.-Diagramas de rayos-X para la muestra 0 X  $_{\textrm{Ru}}$  (NiO  $~\textrm{xH}_{2}\textrm{O})$  a distintas temperaturas



Los diagramas de difracción de las muestras sin calentar (temperatura ambiente) y calentadas a 200°C presentan picos de difracción muy anchos, que son típicos de estructuras desordenadas. Por el contrario los diagramas de las muestras calentadas a 600°C presentan picos estrechos e intensos que nos indican que las muestras deshidratadas son muy cristalinas. En los diagramas de rayos-X de las muestras sin calentar que tienen Ni se distinguen picos que se asignan a Ni(OH)<sub>2</sub>. Después de un calentamiento a 200°C estos picos desaparecen y sólo se observan picos característicos de NiO. En las muestras calentadas a  $600^{\circ}$ C, que tienen Ni y Ru, vemos que la intensidad de los picos de RuO<sub>2</sub> aumenta a medida que aumenta el contenido en este óxido.

Del análisis de la anchura de los picos de difracción de las muestras calentadas a 600°C, hemos estimado que el tamaño de las partículas de NiO es de 16nm y el de las partículas de RuO<sub>2</sub> es de 25nm para las muestras de composición intermedia. Los tamaños de partícula son de 20nm para la muestra  $X_{Ru} = 0$  (NiO) y de 17nm para  $X_{Ru} = 1$  (RuO<sub>2</sub>), ambas calentadas a 600°C. Las muestras calentadas a 200°C presentan picos de difracción más anchos, por lo que esperamos que los tamaños de partícula sean menores en estas muestras.

En este trabajo se han utilizado las muestras calentadas a 200°C como materiales activos de electrodo.

#### **PROCESADO DE LOS ELECTRODOS**

Para preparar electrodos que fueran autoconsistentes y con alta conductividad eléctrica se procesaron las muestras añadiendo un plastificante (fluoruro de polivinildieno, PVDF) y un material conductor (negro de acetileno, CB). Se adoptó la composición: 75wt.% material activo + 10wt.% CB + 15wt.% PVDF. Las muestras del mat. activo fueron previamente calentadas a 200°C durante 2 horas. La mezcla de los

componentes se realizó en mortero de ágata. Se prepararon 2 pastillas circulares (electrodos) de cada una de las muestras usando un molde de 13 mm de diámetro. Se aplicó una fuerza de 0.5 Ton. y se seleccionó una masa de aproximadamente 100mg de peso. Estas pastillas se colocaron en el condensador y se empleó un papel separador de fibra de vidrio entre los electrodos. Se utilizó en todos los casos una disolución de KOH 1M como electrolito. No se pudo utilizar  $H_2SO_4$  como electrolito líquido ya que este reacciona con el óxido de níquel de las muestras. Los colectores de corriente fueron dos cilindros de tántalo.

### CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA

En los condensadores preparados se hicieron medidas galvanostáticas ( curvas de carga-descarga ) a corrientes entre 1 y 200mA. También se hicieron medidas voltampero-métricas a velocidades de barrido entre 2 y 50mv/s. A partir de estas curvas se determinó la capacidad del condensador y su resistencia, y se estimaron las capacidades específicas de los materiales activos. Las figuras 5 y 6 muestran los tipos de medidas realizadas.

En la figura 5 podemos ver un ciclo galvanostático completo de carga-descarga. En este caso tanto la carga como la descarga se caracterizan por tener una caída óhmnica debida a la resistencia interna del condensador (ESR) y una variación quasilineal de V con el tiempo debida a la respuesta capacitiva del condensador.

La eficiencia del condensador se calcula dividiendo el tiempo de descarga entre

el tiempo de carga y multiplicando por 100.  $E(\%) = \frac{t_{descarga}}{t_{carga}} * 100$ 



Fig.5.- Ciclos galvanostáticos de carga-descarga para la muestra de  $X_{Ru} = 0.21$ 

En la figura 6 se representan las voltamperometrías cíclicas de barrido para una de las muestras a distintas velocidades de barrido. Vemos que a bajas velocidades de

barrido la curva muestra el comportamiento típico de un supercondensador, comportamiento que cambia notablemente a altas velocidades de barrido haciéndose más resistivo.



Fig.6.- Voltamperometrías cíclicas de barrido para la muestra XRu = 1 a distintas velocidades de barrido.

Los datos de capacidades específicas y resistencias internas del condensador se recogen en la Tabla 1.

Ta	ab	la	1.

ELECTRODO	Cespecifica (F/g)				.					
75w% Mater.Act. + 15w% PVDF + 10w% CB	1 mA	3 mA	5 mA	7 mA	10 mA	20 mA	30 mA	50 mA	70 mA	100 mA
0 X <sub>Ru</sub> ( NiO )	61	56	58	-	56	52	47	42	31	-
0.10 X <sub>Ru</sub>	179	145	120	-	91	31	-	-	-	-
0.21 X <sub>Ru</sub>	193	142	128	-	103	73	67	34	-	-
1 X <sub>Ru</sub> ( RuO2 )	202	199	193	189	197	172	162	151	141	122
CONDENSADOR		_	_	_	ES	R (Ohn	n)	_		
75w% Mater.Act. + 15w% PVDF + 10w% CB	1 mA	3 mA	5 mA	7 mA	10 mA	20 mA	30 mA	50 mA	70 mA	100 mA
0 X <sub>Ru</sub> ( NiO )	14	9	7	-	8	7	6	5	5	-
0.10 X <sub>Ru</sub>	39	30	19	-	22	23	-	-	-	-
0.21 X <sub>Ru</sub>	19	15	17	-	19	16	13	12	-	-
$1 X_{R_{1}} (RuO2)$	5	3	3	2	3	2	2	2	2	1

De los datos de la Tabla1 podemos destacar que pequeños contenidos en RuO<sub>2</sub> hacen que la capacidad específica de las muestras aumente de forma considerable, acercándose a los valores de capacidad específica del RuO<sub>2</sub> puro. Estas capacidades específicas son superiores a las que se obtendrían multiplicando las capacidades específicas de los materiales puros por los porcentajes en peso de estos en las muestras, lo que sugiere que las muestras no son una simple mezcla física de los dos óxidos. Los valores de las resistencias internas de los condensadores formados por las muestras de X<sub>Ru</sub> = 0.10 y X<sub>Ru</sub>= 0.21 son mayores que los de las muestras puras. También cabe destacar que tanto las capacidades específicas como las resistencias internas van disminuyendo a medida que se aumenta la intensidad de la corriente. Esto podría estar relacionado con la porosidad de las muestras.

La eficiencia de los condensadores estudiados se sitúa por encima del 90%, llegándose a alcanzar en muchos casos eficiencias de hasta el 98%. También se ha encontrado un buen comportamiento en ciclado de los condensadores, la capacidad no varía apreciablemente después de 200 ciclos de carga-descarga.

# **CONTINUACIÓN DEL TRABAJO**

Esta previsto continuar el trabajo incidiendo en los siguientes aspectos:

- Preparación y estudio de otras composiciones intermedias ( $X_{Ru} = 0.05 \text{ y } 0.5$ )
- Estudio con más detalle de la deshidratación de las muestras para mejorar las capacidades del condensador
- Hacer una caracterización microestructural de los materiales activos.
- Variar los contenidos de los componentes de los "composites" con el fin de disminuir la resistencia interna del condensador.

# PREPARACIÓN DE MATERIALES DE CARBONO GRANULARES Y FIBRILARES

Elena Mora, Ricardo Santamaría, y Rosa Menéndez\* Instituto Nacional del Carbón, CSIC. La Corredoira, s/n, Apartado 73, 33080-Oviedo.

### INTRODUCCIÓN

Los materiales de carbono forman una amplia y heterogénea familia de materiales con muy variadas propiedades y aplicaciones. Esta diversidad se debe a la riqueza química del átomo de carbono, que puede combinarse de formas diversas consigo mismo dando estructuras tipo grafito, diamante o los nuevos alótropos como fullerenos o nanotubos. De estos grupos de materiales los que más difusión han alcanzado son los de tipo grafito (basado en la hibridación sp<sup>2</sup> del átomo de carbono), que incluye a su vez materiales muy diversos, dependiendo del grado de ordenamiento cristalino que se alcance. Los materiales mas ordenados se caracterizan por sus buenas propiedades de transporte (conductividades térmica y eléctrica), mientras que los más desordenados pueden presentar grandes áreas superficiales, propiedad muy apreciada para ciertas aplicaciones.

Entre los precursores más empleados para obtener materiales de carbono de la familia del grafito se encuentran las breas. Estas pueden proceder del carbón o del petróleo, y están formadas por mezclas de hidrocarburos aromáticos policíclicos con diferentes estructuras y funcionalidades. Las breas, para su transformación en materiales, siempre requieren un tratamiento de pirólisis, durante el cual adquieren su estructura pre-grafítica a través de un intermedio denominado mesofase. Esta mesofase tiene propiedades de cristal líquido y estructura anisótropa y es un buen precursor de materiales de carbono. Durante parte de la pirólisis la mesofase coexiste con la fase isótropa a partir de la cual se genera. Esta última, debidamente aislada de la mesofase, puede considerarse también un precursor de diversos materiales de carbono.

De una forma simplificada el plan de trabajo puede considerarse dividido en los siguientes puntos:

- 1.- Selección de la materia prima
- 2.- Pirólisis de la materia prima
- 3.- Separación de las microesferas de mesofase y la fase isótropa
- 4.- Adecuación del precursor
- 5.- Hilado y/o estabilización
- 6.- Carbonización/Grafitización
- 7.- Activación del material carbonoso

8.- Caracterización de precursores y materiales en las distintas etapas del proceso

Se pretende preparar varios tipos de materiales, algunos isótropos y otros anisótropos, y también con diferente morfología, algunos granulares y otros fibrilares. Estos materiales serán ensayados en cuanto a su comportamiento electroquímico en el ICMM. La caracterización físico-química será completada con apoyo de otros grupos integrados en la red.

# SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Se seleccionaron dos materias primas diferentes. Una brea comercial de alquitrán de hulla de impregnación (BI), que se utiliza fundamentalmente en la industria de la producción de aluminio y de acero (por arco eléctrico) para densificar los electrodos de carbono. Como segunda materia prima se utilizó una brea de petróleo denominada Ashland-240 (A-240), que es la brea de petróleo más comercializada y que tiene aplicaciones similares a las de las breas de impregnación. La Tabla 1 recoge algunas de las propiedades más importantes de estas breas.

Brea	C/H	PR	IT	INMP	RC	СМ
BI	1.9	95	21.3	4.9	49.0	0
A-240	1.4	127	3.6	0.0	44.5	0
/II releatón	I mala si św. st świerze Nie w Niewskie w Niewskie					

Tabla 1.- Propiedades de las materias primas seleccionadas

C/H, relación atómica. INMP, insolubles en N-metil-2-pirrolidona (% peso). PR, punto de reblandecimiento Mettler (°C). RC, rendimiento en carbono Alcan (% peso).

IT, insolubles en tolueno (% peso). CM, contenido en mesofase (% vol).

# TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA MATERIA PRIMA

Se realizó una pirólisis parcial de las materias primas para producir un contenido en mesofase determinado. Las condiciones de pirólisis fueron diferentes para cada una de las materias primas. La brea de impregnación se trató a 430 °C durante 4 h, mientras la brea de petróleo se trató a la misma temperatura durante 2.5 h. El objetivo de estos tratamientos no es sólo producir una cantidad de mesofase determinada, sino también que la mesofase y la fase isótropa mantengan unas propiedades tales que permitan su posterior separación. Las propiedades más destacadas de estas breas se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2.- Propiedades de las materias primas después de la pirólisis

Brea	Rdto	PR	Π	INMP	RC	СМ
BIt	83.6	202	60.0	40.2	76.9	32
A-240t	70.0	210	52.9	27.0	78.5	28

Rdto, rendimiento de la pirólisis (% peso). INMP, insolubles en N-metil-2-pirrolidona (% peso). PR, punto de reblandecimiento Mettler (°C). RC, rendimiento en carbono Alcan (% peso). IT, insolubles en tolueno (% peso). CM, contenido en mesofase (% vol).

### SEPARACIÓN DE FASES

Los procesos utilizados para la separación de la mesofase de la fase isótropa son diferentes dependiendo del precursor utilizado.

El primer método que se desarrolló se ideó para la brea de alquitrán de hulla. Consiste en un proceso de "filtración en caliente", basado en la diferente viscosidad de las dos fases que coexisten tras la pirólisis. La mesofase está formada por compuestos que, en promedio, tienen mayor peso molecular que la fase isótropa, con lo que se pueden encontrar zonas de temperatura en la que la fase isótropa esté fluida, mientras la mesofase permanece sólida. Además, la



Figura 1.- Esquema del reactor de filtración

mesofase de BI está rodeada de unas pequeñas partículas, denominadas insolubles en quinolina primarios (QI), que le confieren resistencia a la deformación. La filtración se realizó, en un equipo como el mostrado en La Figura 1, a 300 °C y 5 bar de presión, empleando como medio filtrante fue una tela de acero inoxidable de 5  $\mu$ m de luz. En esas condiciones experimentales se obtienen dos precursores diferentes: una fase isótropa pura que atraviesa el medio filtrante, y la mesofase, que queda retenida en el interior del filtro. Esta última queda contaminada con un 15 % aproximadamente de la fase isótropa. Este método se empleó para la brea de petróleo pirolizada, pero se mostró ineficaz en este caso.





Figura 2.- Aspecto de un pirolizado tras la sedimentación

Esto obligó a desarrollar un segundo método de separación de fases adecuado para las breas de petróleo. En este caso, el principio físico que permitió la separación de fases fue la diferente densidad de ambas. Se trata de sedimentar la mesofase a una temperatura lo suficientemente alta que permita el movimiento de una fase en el seno de la otra, a la vez que se posibilita la coalescencia de la mesofase en el fondo del reactor. La Figura 2 muestra el aspecto de las diferentes zonas en el reactor de sedimentación, con la mesofase concentrada en el fondo y una línea de separación claramente delimitada. La sedimentación se realizó a 380 °C durante una hora. En este caso se consigue una mesofase de muy alta pureza, que llega casi hasta el 100%. Por el contrario, la fase isótropa queda contaminada con una cantidad considerable de esferas de mesofase.

Resumiendo, la separación de fases permite obtener a partir de la brea de alquitrán de hulla dos precursores diferentes: uno isótropo que puede usarse como precursor de fibras de carbono de uso general, y uno anisótropo, que puede usarse como precursor de materiales granulares. En el caso de las breas de petróleo se obtiene un único precursor anisótropo que se

puede emplear en la fabricación de fibras de carbono de alto módulo.

# FIBRAS DE CARBONO DE USO GENERAL: PREPARACIÓN Y ACTIVACIÓN

La preparación de fibras de carbono es un proceso relativamente complejo, que requiere equilibrar una serie de parámetros contrapuestos. A continuación se describen las diferentes etapas que conducen del precursor a la fibra final.

<u>Adecuación del precursor</u>: un precursor, para ser considerado como tal, debe cumplir una serie de requisitos. Por una parte, debe permitir ser hilado sin inestabilidades, que romperían la fibra, y por otra parte, debe tener una combinación de punto de reblandecimiento y reactividad frente al aire adecuada que permita que la posterior estabilización oxidativa no sea excessivamente larga. La brea de alquitrán de hulla, por su naturaleza química, es muy poco reactiva frente al aire, por lo que debe poseer un punto de reblandecimiento alto (no excessivamente para poder ser hilada) que permita que la reacción de oxidación ocurra a una velocidad razonable. La fase isótropa que proviene de la brea de alquitrán de hulla pirolizada y filtrada en caliente, a pesar de estar polimerizada, no posee un punto de reblandecimiento lo suficientemente alto. Por tanto, el primer paso para su adecuación es el ajuste del punto de reblandecimiento, elevándolo de los 170 °C que posee, a por lo menos 220 °C, y preferiblemente del orden de los 250 °C. Para conseguir esto se recurrió a dos estrategias, una extracción selectiva y suave con disolventes, y una oxidación por burbujeo con aire de la brea. Una vez conseguido el punto deseado, se debe proceder a desvolatilizar la brea para evitar la formación de burbujas durante el hilado, y a filtrarla para eliminar todo tipo de partículas sólidas que pudiesen obstruir el orificio a través del cual se obtiene el filamento.

<u>Hilado</u>: proceso complejo en el que se necesita un control muy delicado de la temperatura de la brea, de la temperatura en el "spinerette", de la velocidad de flujo de la brea a través del orificio de salida, de la velocidad de bobinado, etc.

<u>Estabilización oxidativa</u>: con esta etapa se pretende la infusibilización de la brea. El tiempo de estabilización (etapa más cara del proceso) depende del punto de reblandecimiento de la brea, de su reactividad y del diámetro de las fibras. Normalmente la estabilización se inicia unos 50 °C por debajo del punto de reblandecimiento. La temperatura se incrementa lentamente hasta alcanzar los 275 °C como máximo. El tiempo requerido puedo oscilar entre las 3 y las 18 horas. La Figura 3 muestra un perfil de estabilización empleado para una brea de punto de reblandecimiento 250 °C



<u>Carbonización</u>: tiene como objetivo la transformación de la fbra de brea en un material de carbono ya definitivo, la fibra de carbono. La temperatura final de tratamiento define muchas de las propiedades finales del material, como pueden ser las propiedades mecánicas de las fibras o su conductividad eléctrica. En este caso, donde las fibras de carbono deben ser posteriormente activadas, también se define la reactividad frente a los diversos agentes químicos necesarios para su activación. Las temperaturas de carbonización en este caso rondan los 850-950 °C.

<u>Activación</u>: trata de desarrollar un área superficial elevada que aumente la capacidad del material de carbono cuando se use en un electrodo de un supercondensador. Normalmente, la forma de activación empleada, denominado activación física, en el caso de fibras isótropas es un ataque con  $CO_2$  (o vapor de H<sub>2</sub>O) realizado a temperaturas iguales o ligeramente inferiores a la temperatura de carbonización, con el fin de conseguir un quemado de la muestra de alrededor del 2 % en peso por hora de tratamiento. Un nivel de quemado clásico es del 50 %. El área a desarrollar suele rondar los 1000 m<sup>2</sup>/g y suelen formarse poros de pequeño tamaño (materiales microporosos).

### MATERIAL DE CARBONO GRANULAR

Tras la separación de fases en una brea de alquitrán de hulla pirolizada se producían dos materiales diferentes. La fase isótropa que se usaba para la preparación de fibras de carbono, como se explica en el apartado anterior, y un residuo no filtrable con un alto contenido en mesofase, que se puede considerar el producto principal de la separación. Este producto se ha utilizado como precursor de grafitos sintéticos de alta densidad aunque, con algunas modificaciones en el proceso de preparación, puede usarse como precursor de materiales de electrodo para superconensadores. Las etapas de preparación serían las siguientes:

<u>Estabilización</u>: ésta es una etapa opcional que puede proporcionar al material un comportamiento muy diferente en las siguientes etapas de preparación y variar las propiedades finales del material. Se trata de congelar la estructura cristalina que tiene el material antes de ser carbonizado a la vez que se introducen grupos funcionales. Esto debe alterar la conductividad eléctrica del material (negativamente) y facilitar su activación.

<u>Carbonización</u>: proceso que ajusta la conductividad eléctrica del material y su posterior reactividad. A mayor temperatura final, mayor conductividad, pero menor reactividad, por lo que se debe buscar un compromiso entre ambos extremos. En todo caso, como estos materiales anisótropos son, como norma general, difícilmente activables, se empieza con temperaturas de carbonización bajas, similares a las usadas para las fibras de carbono de uso general. La carbonización sólo se utilizará en el caso de utilizar activación física.

<u>Ajuste de la granulometría</u>: se trata de buscar una distribución granulométrica que sea favorable sin ser demasiado costosa de obtener. El ajuste granulométrico se hace antes o después de la carbonización dependiendo de que haya o no estabilización, y del tipo de activación que se vaya a usar. Hasta ahora se han elegido tamaños de partícula menores de 200 µm.

<u>Activación</u>: existen dos alternativas para la activación, y ambas se han aplicado en este caso. La activación física es similar a la explicada para las fibras, aunque usando temperaturas algo superiores. La activación química se realiza mezclando el material de carbono, antes de ser carbonizado, con un agente químico tal como el KOH o el  $H_3PO_4$ , en proporciones variables, que oscilan de 1:1 a 1:5 (carbono:agente químico). Tras la impregnación sigue una etapa de secado, la carbonización durante la cual ocurre la activación (y que es a temperaturas variables, de 600 a 800 °C), y posteriores etapas de lavado y secado para eliminar el agente químico y dejar el carbono listo para su caracterización.

# FIBRAS DE CARBONO DE ALTO MÓDULO: PREPARACIÓN

Los pasos a seguir son similares a los descritos para las fibras de carbono de uso general, aunque debido a la diferente naturaleza del material, existen diferencias importantes. Este es un material anisótropo obtenido a partir de una brea de petróleo. Conjuga a la vez alto punto de reblandecimiento y mayor reactividad frente al aire, por lo que la etapa de estabilización no es excesivamente problemática. Por el contrario, debido a su mayor viscosidad, la etapa de hilado es más compleja. Hasta ahora se ha conseguido hilar, aunque es una actividad que no se hace de rutina, y las fibras se han carbonizado y grafitizado, procediendo a su caracterización mecánica y eléctrica. El esfuerzo se centra en el desarrollo de un método para producir el precursor de forma continua, que permita obtener mayores cantidades de precursor, para luego acometer el hilado de éste. La ventaja que estos materiales fibrilares anisótropos presentan sobre los granulares es su mayor ordenamiento de la estructura molecular. Esto es sin duda una ventaja para su uso en los electrodos de los supercondensadores. Por el contrario, está por ver su comportamiento frente a la activación, ya que aunque la forma fibrilar

asegura un más fácil ataque por los agentes activantes que para los gránulos, su estructura cristalina podría dificultarlo.

Paralelamente al trabajo presentado, se ha realizado la caracterización de diversos materiales de carbono procedentes de supercondensadores comerciales, asi como de otros materiales de carbono (telas activadas) que podrían ser candidatos a serlo. Se constata la presencia de materiales muy diversos, tanto granulares como fibrilares, lo que apoya que nuestra línea de trabajo puede ser acertada. Nuestra línea de trabajo se dirigirá a desarrollar materiales con propiedades similares a estos, mejorando en lo posible sus propiedades.

# **ACTUACIÓN FUTURA**

Nuestra línea de trabajo se dirigirá a desarrollar materiales con propiedades similares a estos, mejorando en lo posible sus propiedades.

# USO DE CARBONO MESOPOROSO ALTAMENTE ORDENADO COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES

Antonio B Fuertes\* Instituto Nacional del Carbón, CSIC. La Corredoira, s/n, Apartado 73, 33080-Oviedo.

# INTRODUCCIÓN

El interés creciente en la utilización de los materiales de carbono en nuevos campos de aplicación (almacenamiento de gases, ánodos de baterías de litio, supercondensadores, soporte de catalizadores en pilas de combustión, etc) ha generado una creciente demanda de materiales de carbono con unas características porosas cada vez más sofisticadas. En muchas de estas nuevas aplicaciones se requieren materiales de carbono con un desarrollo poroso centrado en el rango de los mesoporosos, altos volúmenes de poro y estrechas distribuciones de tamaño de poros. Los métodos tradicionales (vía activación) no constituyen una herramienta idónea para lograr este objetivo. Existe pues un gran interés en desarrollar nuevos procedimientos que permitan preparar materiales de carbono con estas características. Una vía elegante y eficaz para obtener este tipo de materiales se basa en el uso de los recientemente desarrollados materiales de sílice mesoporoso como molde para obtener materiales de carbono. De este modo se conseguirían obtener materiales de carbono, cuya estructura porosa constituya una réplica fiel del esqueleto siliceo, estando su porosidad (> 1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) formada casi exclusivamente por mesoporos en torno a 3-5 nm, con un alto grado de homogeneidad en su distribución y una elevada superficie específica (en torno a 2000  $m^2$ .g<sup>-1</sup>). Estas son características que hacen que este material resulte idóneo para su uso en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía (supercondensadores) y transformación de energía (soportes de catalizadores en pilas de combustible). En el primer caso, el carácter mesoporoso del carbono propicia que toda la superficie del material resulte fácilmente accesible al electrolito, minimizando las resistencias difusionales durante los procesos de carga y descarga del electrodo. En el caso del uso de este tipo de materiales como soporte de catalizadores en pilas de combustible, las características texturales propias de este tipo de carbono (altas superficie específica y carácter mesoporoso) facilitará una mayor dispersión del catalizador (v.g. Pt) lo que permitirá obtener altas actividades catalíticas con cargas relativamente moderadas, tal y como han puesto de manifiesto recientemente Ryoo y col. (Joo, S H, I Oh, J Kwak, R Ryoo, Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles, Nature, 412, 169-172, 2001).

En este proyecto, el objetivo fundamental es la preparación de materiales de carbono mesoporoso ordenados (CMO) y su utilización como electrodos en supercondensadores. A este respecto, en esta primera etapa del trabajo se han preparado diversos materiales de carbono mesoporoso y se han comenzado a analizar sus propiedades como electrodos de condensadores de doble capa.

# PREPARACIÓN DE CARBONO MESOPOROSO ALTAMENTE ORDENADO

En la literatura se pueden encontrar numerosas vías para crear mesoporosidad, aunque muy pocas permiten obtener carbonos con una porosidad centrada de forma casi exclusiva en el rango de los mesoporos. En este sentido, la técnica del moldeo (*Template*) permite un control preciso de las características mesoporosas del material carbonoso obtenido. Esta técnica básicamente consiste en: i) Se parte de un material

inorgánico con una estructura porosa muy bien definida (v.g., sílice mesoporosa); ii) La porosidad de este material se infiltra con un precursor del carbono (v.g., polímero o prepolimero); iii) El "nanocomposite" formado se carboniza, transformándose en un material formado por carbono y un esqueleto inorgánico; iv) Se elimina el material inorgánico (v.g. disolviéndolo en HF). De este modo se logra obtener un material de carbono cuya estructura porosa es una replica del esqueleto del material inorgánico. En la Figura 1 se muestra esquemáticamente este procedimiento.

La síntesis en 1992, por investigadores de la compañía Mobil, de sílice mesoporosa ordenada (MCM-41 y materiales afines), ha abierto un nuevo campo para la síntesis de materiales mesoporosos. Este tipo de materiales se sintetizan con el concurso de surfactantes que actúan como moldes ("template"). La agrupación de las moléculas de surfactante en estructuras de tipo cristal líquido sirve como molde a la sílice durante su síntesis. Esta va acoplándose durante su crecimiento a las estructuras formadas por el surfactante y formando estructuras ordenadas. Como consecuencia de este acoplamiento, la sílice sintetizada tendrá una estructura porosa ordenada. Finalizada la síntesis, se elimina el surfactante, obteniéndose materiales de sílice que son muy porosos (volúmenes de poro entre 0.5 cc/g y 2 cc/g) y que muestran distribuciones de tamaños de poro muy estrechas (en el rango de los mesoporos), las cuales se pueden modificar en un amplio rango (entre 2 nm y 200 nm) siguiendo diferentes estrategias.

En este trabajo, para la síntesis del carbono mesoporoso, se han empleado como "templates" materiales de sílice mesoporosa obtenidos a partir de surfactantes no iónico en medio fuertemente ácido (pH<<1). Estos materiales conocidos como SBA-(numero de identificación) han sido desarrollados por investigadores del grupo de G D Stucky [Zhao D, Q Huo, B F Chmelka, G D Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrotermally stable, microporous silica structures, J Am Chem Soc, 120, 6024-6036, (1998)]. Dependiendo del tipo de surfactante pueden presentar estructuras de tipo hexagonal, cúbico, bi o tridimensionales. En este caso, como surfactante se ha utilizado un oligomero de alquiletileno (Brij 56 (Aldrich). La relación molar de los componentes durante la síntesis fue TEOS : S : HCl : H<sub>2</sub>O=1 : 0.14 : 2 : 85. La síntesis se realizó en dos etapas: 20 horas a temperatura ambiente mas una segunda etapa a 100°C durante tres dias. En la figura 2 se muestra la isoterma de adsorción y la distribución del tamaño de poros del material de sílice mesoporosa sintetizado. Se observa que esta muestra tiene una distribución de mesoporos centrada en 4.3 nm. La superficie específica de esta muestra es de 785 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y el volumen de poros de  $1.1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ .

Para la obtención de carbono mesoporoso se siguió la siguiente secuencia. La muestra de sílice mesoporoso fue impregnada con ácido p-toluensulfónico (0.5 M en etanol), secada e impregnada con alcohol furfurílico. La muestra impregnada, se curó en aire y se carbonizó a 800°C bajo N<sub>2</sub>. En algún caso, este ciclo de impregnación + carbonización se repitió dos veces. La muestra resultante (composite de carbono-sílice) se trato con HF para disolver la sílice, obteniéndose así la muestra de carbono poroso.

En la Figura 3 se muestran las isotermas de adsorción de las muestras de carbono mesoporoso obtenidas según la técnica anteriormente descrita. La muestra obtenida en un único ciclo de impregnación (C-1) tiene una superficie específica de 1780 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, un volumen de poros de 1.7 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> y una distribución de mesoporos bimodal con máximos centrados en 3.4 nm y 16 nm. Esta distribución de poros sugiere la existencia de una red porosa formada por dos contribuciones diferentes, una derivada del esqueleto siliceo (3.4 nm) y otra del incompleto llenado de la porosidad de la sílice (16 nm). Por otro lado, la muestra de carbono obtenida en dos impregnaciones (C-2) exhibe una distribución de poros unimodal (3.2 nm), lo cual indica que la porosidad

corresponde exclusivamente al esqueleto de sílice, habiéndose llenado completamente la porosidad inicial de la sílice. Esta muestra (C-1) tiene un volumen de poros de 0.8  $cm^3.g^{-1}$  y una superficie especifica de 1320  $m^2.g^{-1}$ .

# UTILIZACIÓN DE CARBONO MESOPOROSO COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES

Se han realizado unos primeros ensayos empleando las muestras de carbono descritas (C-1 y C-2) como mesoporoso anteriormente electrodos de supercondensadores. Los electrodos preparados son materiales compuestos en los cuales además del material activo (C-1 ó C-2), se utilizó negro de carbono (CB) para disminuir la resistencia de los electrodos y el polímero fluoruro de polivinildieno (PVDF) para conseguir electrodos fácilmente manejables. La composición de los electrodos E-1 (55w%C-1, 40w%PVDF, 5w% CB) y E-2 (75w%C-2, 20w%PVDF, 5w%CB) es diferente en cuanto al contenido de material activo y PVDF, ya que no se pudo preparar el electrodo E-1 con menor contenido en PVDF. Las mezclas de los tres componentes (aprox. 100 mg. de mezcla) se compactaron bajo presión (38 MPa) para obtener pastillas de 13 mm de diámetro.

Los condensadores se montaron al aire en celdas Swagelock.. Los colectores de corriente son cilindros de tántalo. Los dos electrodos se separaron por un papel en el cual se adsorbió una disolución 2M de H2SO4 que operó como electrolito del condensador. Los experimentos galvanostáticos de carga/descarga del condensador a diferentes corrientes (rango 1-50 mA) se realizaron a temperatura ambiente en un equipo Solartron 1286.

En la Fig. 4 se representan los ciclos de carga y descarga del condensador que tiene como electrodos E-1. Se observa una dependencia bastante lineal de V(t) tanto para la carga como para la descarga. Además, estas curvas son muy reproducibles incluso después de 200 ciclos de carga/descarga. La caída rápida de voltaje que se observa cuando se cambia de carga a descarga y viceversa, es debida a la resistencia interna del condensador (ESR). Esta caída de tensión (IxESR) aumenta lógicamente al aumentar la corriente de 1 a 5 mA. De la dependencia lineal V(t) hemos deducido la capacidad del condensador, y de este valor y del contenido de material activo (C-1 ó C-2) hemos calculado la capacidad específica de los dos materiales de carbono. En la Tabla adjunta se observa que la capacidad específica es próxima a 200 F/g en los dos casos. A medida que se aumenta la corriente, vemos que la capacidad específica disminuye.

En la Fig. 5 se observa que tanto la resistencia interna (ESR) del condensador cómo la capacidad específica (Cesp) disminuyen ligeramente a medida que se aumenta la corriente. Esta tendencia, que coincide con lo generalmente observado en otros materiales, está asociada con la porosidad de los electrodos.

En la Fig. 6 (arriba) hemos representado la carga del material (capacity) en función de la densidad de corriente. Vemos que en ambos casos la carga disminuye con la corriente, pero también observamos que la disminución es mayor para el electrodo E-1. En la Fig. 6 (abajo) hemos representado la densidad de potencia específica en función de la densidad de energía específica. Esta representación (en escala logarítmica) nos muestra que la máxima densidad de energía (bajas corrientes) es similar para los dos tipos de carbono pero la máxima potencia específica (altas corrientes) es mayor en E-2. Esto nos permite decir que el condensador formado con los electrodos E-2 tiene un comportamiento ligeramente mejor que el formado con los electrodos E-1.

#### **CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO FUTURO**

Las principales conclusiones obtenidas a partir del trabajo desarrollado hasta el ahora, se pueden resumir en:

- Se ha desarrollado un método que permite preparar materiales de carbono mesoporoso ordenado (CMO) que presentan altos volúmenes de poro (hasta 1.4 cc/g) en el rango de los mesoporos (~ 3.4 nm) y altas SBET (>1300 m<sup>2</sup>/g).

- El CMO muestra altas capacidades específicas. A bajas densidades de corriente se han medido capacidades específicas en torno a 200 F/g.

- Los condensadores preparados exhiben resistencias internas (ESR) relativamente altas (10-50 ohm). Esto limita la respuesta del condensador a altas corrientes.

De cara al futuro, se plantea continuar con este trabajo en las siguientes direcciones:

- Optimizar las características de los electrodos de CMO, fundamentalmente enfocadas a disminuir la ESR: aditivos (v.g. CB, grafito), tipo de electrolíto, etc.

- Preparar y caracterizar electrodos de CMO-RuO<sub>2</sub> (RuO<sub>2</sub>< 15 %), con especial énfasis en lograr altas dispersiones del RuO<sub>2</sub> depositado.



Figura 2. Isoterma de adsorción y distribución de poros de una muestra de sílice mesoestructurado empleado como *template*. (Brij 56, 20 h a Tamb+ 3 dias a 100°C).



rigura 5. Isolerina de adsorción y distribución de poros de las indestras de carbono mesoporoso. C-1, un ciclo de impregnación; C-2, dos ciclos de impregnación.

# Electrodos (Composición)

<u>E-1</u>: 55 % C-1 + 40 % PVDF + 5 % CB

<u>E-2</u>: 75 % C-2 + 20 % PVDF + 5 % CB

Electrodos	Capacidad específica (F/g)								
	1 mA	3 mA	5 mA	10 mA	20 mA	30 mA	40 mA	50 mA	
E-1	211	-	179	151	-	-	-	-	
E-2	196	167	157	163	150	147	141	134	



Figura 4. Ciclos de carga/descarga a dos corrientes (1 y 5 mA) de un condensador formado con dos electrodos E-1.



Fig.5 Arriba: Variación de la resistencia interna de los condensadores formados con los electrodos E-1 y E-2 para diferentes densidades de corriente. Abajo:Variación de la capacidad específica en función de la densidad de corriente.



Fig.6. Arriba: Dependencia de la carga (capacity) en función de la densidad de corriente. Abajo: Dependencia de la densidad de potencia específica en función de la densidad de energía específica.

# ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ENERGÍA EN NANOTUBOS DE CARBONO

Alejandro Ansón y María Teresa Martínez\* Grupo de Nanoestructuras de carbono y Nanotecnología Instituto de Carboquímica, CSIC. Miguel Luesma Castán 4,50018-Zaragoza

**RESUMEN** del trabajo realizado en el periodo febrero-agosto de 2002 dentro del Área 5 (Super Condensadores) de la red de pilas de combustible del CSIC.

Se han producido nanotubos de capa única, SWCNTs (del ingles single wall carbon nanotubos) y SWCNTs modificados que se han utilizado como electrodos de condensadores. Se ha colaborado dentro del Área con los grupos de Jose M<sup>a</sup> Rojo en la preparación de los electrodos y el estudio de su comportamiento en condensadores, con M<sup>a</sup> Luisa San Juan en la caracterización de los SWCNTs y SWC NTs modificados mediante espectroscopía Raman y con Jesús Sanz en la caracterización mediante resonancia magnética nuclear de los SWCNTs de partida y de los procedentes de distintas etapas de purificación. Los procesos de purificación utilizados no se incluyen en este informe por haber sido descritos en el informe del Área 4.

Los resultados obtenidos hasta ahora serán recogidos en una publicación que se preparará antes de final de año en colaboración con los grupos del Área mencionados.

# INTRODUCCIÓN

El interés de la utilización de CNTs en la producción de electrodos porosos en supercondensadores reside en su estabilidad química, alta densidad, baja resistividad, elevada superficie y adecuada distribución de tamaños de poro. El tamaño de los poros de los CNTs parece apropiado para dar elevadas capacidades debido a que:

a) Poseen poros lo bastante pequeños para proporcionar superficies específicas moderadamente elevadas. En macroporos, los iones hidratados interaccionan muy débilmente con la superficie y no contribuyen apreciablemente a la capacidad.

b) No son poros tan pequeños como para que los iones del electrolito no puedan acceder a ellos, teniendo en cuenta que el tamaño de los iones hidratados está en el rango de 6-8 Å.

Los nanotubos de capa múltiple, MWCNTs (del ingles multi wall carbon nanotubes) presentan características mesoporosas y han sido probadas satisfactoriamente en condensadores [1, 2, 3]. Los SWNTs pueden tener en algunos casos superficies específicas mayores pero es posible que la presencia de microporos pequeños ocasione una caída en la capacidad específica. No obstante, se han encontrado capacidades elevadas, de hasta 180 F/g en condensadores construidos con SWNTs tratados previamente a 1000°C en atmósfera inerte [4].

En general, las características de los nanotubos de carbono, CNTs (del ingles carbon nanotubes) y las condiciones de preparación del electrodo son determinantes para las obtención de elevadas densidades de potencia y energía.

Los SWCNTs utilizados han sido producidos por la técnica de arco eléctrico utilizando Ni/Y (4/1 % at.) en el precursor grafítico. Además de los SWNTs de partida se han producido SWNTs modificados mediante tratamiento térmico.

Se produjeron tres tipos de material modificado mediante tratamientos térmicos en aire en CO<sub>2</sub> y en argon. Después de ensayar temperaturas de activación de 300, 350, 400, 450 y 500°C, y a la vista de las isotermas de adsorción de nitrógeno, se eligió el tratamiento al aire a 350°C durante 1hora para la modificación mediante tratamiento térmico al aire de los SWCNTs de partida. Otro tratamiento utilizado consistió en un tratamiento en argón durante 1 hora a 950°C y finalmente otro tratamiento en atmósfera de CO<sub>2</sub> a 800°C durante 20 minutos. El material obtenido mostró un importante aumento de la superficie y volumen de poro especialmente el tratado en aire

# CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS

Los tratamientos térmicos dan lugar a una pérdida de material acompañada de una activación de la porosidad. La ruptura de los SWNTs, fundamentalmente por sus extremos u otras zonas de debilidad estructural dan como resultado un incremento de la microporosidad, dado que el interior del nanotubo (diámetro  $\cong 10$  Å), se vuelve más accesible a las moléculas gaseosas [5]. En la tabla 1, se dan los datos de porosidad de los SWNTs de partida y los tratados térmicamente en distintas condiciones. La superficie se ha estimado por el método BET a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K. El volumen de microporo se ha obtenido por el método de Dubinin-Radushkevich.

No se incluyen en el informe el análisis térmico diferencial de las muestras tratadas térmicamente a distintas temperaturas, las isotermas de adsorción de nitrógeno, las distribuciones de diámetro de microporo obtenidas por el método de Horvarth-Kawazoe ni los test V-t indicativos de la presencia de microporosidad de las muestras. Estos datos pueden aportarse si se considera necesario pero se han omitido por las limitaciones de espacio impuestas al informe.

Los tratamientos térmicos tanto en atmósfera inerte como oxidante dan lugar a un aumento significativo de la superficie y volumen de microporo. De las muestras disponibles, se ha elegido para la medida de su comportamiento en supercondensadores en una primera etapa, la muestra de partida y la que presenta mayor superficie y volumen de microporo, la tratada a 350°C en aire durante 1 hora. Sin embargo, muestras como la tratada térmicamente con  $CO_2$  pueden ser de gran interés ya que aunque con menor volumen de microporo presenta un elevado volumen de poro. Es de destacar el ensanchamiento de la histéresis y el elevado volumen adsorbido a altas presiones relativas en la isoterma de adsorción de nitrógeno de esta muestra. Ambos datos podrían ser indicativos de un buen desarrollo de la mesoporosidad que favoreciera una elevada capacidad específica. Esta muestras así como la tratada térmicamente en argon y la tratada termicamente al aire a 400°C (con mayor volumen total de poro y menor volumen de microporo que la tratada a 350°C) serán ensayadas próximamente.

En la tabla 2 se indican el contenido metálico, humedades y conductividad de las dos muestras ensayadas en supercondensadores. Las muestras de SWNTs tienen cierto contenido en metales, Ni e Y, que son catalizadores de su formación. El Ni es paramagnético, y tanto Ni como Y son especies electroactivas. Este hecho debe ser tenido en cuenta al valorar los datos de los condensadores, puesto que pueden darse reacciones redox, sobre todo en presencia de ciertos electrolitos, que influyan en las

medidas. La cantidad de Ni e Y en los SWNTs se ha determinado mediante Espectroscopia de Plasma de Inducción Acoplada, ICPS.

Las humedades de las dos muestras de SWNTs son en cierto modo un indicador del grado de afinidad por el agua que tienen los materiales. Puesto que se emplea un electrolito acuoso, la dificultad que pueda tener el material en mojarse puede tener influencia en los resultados. Se observa que la muestra activada de SWNTs tiene una mayor tendencia a la captación de humedad ambiental que podría estar relacionado con la formación de grupos funcionales durante el proceso de oxidación.

#### **COMPORTAMIENTO COMO ELECTRODOS DE CONDENSADORES**

La preparación de los electrodos de los condensadores se llevó a cabo mezclando las dos muestras de SWNTs mencionadas con un 5% en peso de PVDF. El polímero actúa como aglutinante, y contribuye a que se puedan tener pastillas consistentes de las muestras de SWNTs. Esto es muy importante porque si las pastillas de los electrodos se desmoronan, la resistencia aumenta mucho y cae bruscamente la capacidad. La mezcla de los SWNTs con el PVDF se hizo mediante un proceso químico, en el que el PVDF se disuelve previamente con metilpirrilidona, que se elimina por evaporación después de la adición de los SWNTs, y así resulta un material que se aglutina mejor a la hora de formar las pastillas.

En la figura 1 se presentan los ciclos de carga y descarga a 10mA de los condensadores con los dos tipos de muestra y usando  $H_2SO_4$  2M como electrolito. En los dos tipos de nanotubos (sin oxidar y parcialmente oxidados) aparece una anomalía en el primer ciclo. Esta puede ser causada por la reacción de tipo redox entre los metales que contienen las muestras de nanotubos y el electrolito. Se repetirán las mismas medidas para los condensadores utilizando KOH como electrolito, con el fin de evitar la anomalía observada en los primeros ciclos.

La eficiencia de los dos tipos de condensadores es buena, y viene definida por la siguiente expresión:

Efficiencia (E) = 
$$\frac{t_{descarga}}{t_{carga}} \cdot 100$$

La ciclabilidad es también buena, ya que no se observa pérdida apreciable de capacidad después de 200 ciclos de carga/descaraga a una intensidad bastante elevada (50mA).

En las figuras 2 y 3 se muestran la variación de la resistencia interna del condensador y de la capacidad específica de los electrodos en función de la densidad de corriente.

La resistencia interna, ESR, es debida a tres contribuciones: La resistencia de los dos electrodos, la resistencia del electrolito (ácido sulfúrico 2M) y la resistencia del electrolito dentro de los poros del electrodo.

$$ESR = R_{electrolio} + R_{electrolio} + R_{poros}^{electrolio}$$

Se ha estimado que la suma de la resistencia de los electrodos y la del electrolito es de 0.30hm tanto para los SWNTs iniciales como para los SWNTs oxidados. Como en ambos casos estos valores son muy bajos comparados con el valor experimental de

ESR, se puede afirmar que la mayor contribución a ESR es debida a la resistencia del electrolito líquido dentro de los poros de los nanotubos.

Para i<20mA.cm<sup>-2</sup>, la disminución de ESR (figura 2) a medida que aumenta la densidad de corriente parece estar asociado a la presencia de microporosidad del nanotubo.

Para i>20mA.cm<sup>-2</sup> se observa que ESR alcanza un plateau cuyo valor es ligeramente superior para SWNTs iniciales que para SWNTs oxidados, aunque los dos valores son cercanos. La presencia de un plateau a altas corrientes sugiere una porosidad bastante uniforme. De acuerdo con lo que se ha expuesto a cerca de las características porosas de las muestras, se puede pensar en dos regiones de porosidad bien definida:

1) La zona correspondiente al diámetro interno de los SWNTs, en torno a 1nm, tal y como se deduce de la distribución de diámetro de microporo de Horvath-Kawazoe (no incluida en el informe). Estos poros parecen ser los principales responsables de las características microporosas de las muestras de SWNTs, así como del valor moderadamente elevado del área BET. De hecho, cuando estos poros se hacen más accesibles al adsorbato, como ocurre en la muestra oxidada a 350°C, el área BET aumenta bastante. Sin embargo, al ser poros de tamaño muy pequeño, no está muy claro si los iones hidratados del electrolito tendrían posibilidad, según su tamaño, de acceder a ellos.

2) La zona de mesoporos (20-500Å), que constituye una buena parte del volumen total de poro de la muestra. La existencia de estas estructuras queda patente en las isotermas de adsorción de  $N_2$  y, podría ser que, dentro de este rango de tamaños de poro, hubiera alguna zona especialmente bien definida. Estos poros podrían favorecer el aumento de la capacidad específica, sobre todo si se sitúan principalmente en la región de pequeños mesoporos.

La capacidad específica de los SWNTs oxidados, Figura 3, disminuye y alcanza un plateau a medida que la densidad de corriente aumenta. La presencia del plateau significa que la capacidad específica es independiente de la corriente, es decir, que el condensador suministra la misma energía a corrientes bajas (40 mA.cm<sup>-2</sup>) que a corrientes altas (150 mA.cm<sup>-2</sup>). Del último aspecto se deduce que el condensador puede suministrar una potencia específica de 1.2 kW/kg a 0.9v.

Para SWNTs no se aprecia bien si se alcanza el plateau o si, por el contrario, la capacidad va disminuyendo conforme aumenta la densidad de corriente. De cualquier modo, se obtiene una energía menor y una potencia también menor.

La capacidad específica de los SWNTs iniciales es menor que la de los SWNTs oxidados. Esto indica que la eliminación del carbono amorfo presente en la muestra, así como de ciertas zonas de los SWNTs resulta en un aumento de la capacidad específica. En principio, parece claro que la capacidad específica de los nanotubos es mayor que la del carbono amorfo.

# **CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO**

Se ha determinado que el comportamiento de los SWCNTs en el condensador mejora con el pretratamiento térmico a 350°C. Las posibles causas son las modificaciones en la superficie y el volumen de poro, el aumento del contenido metálico o la funcionalización del material carbonoso. En el trabajo que tenemos previsto realizar en la próxima etapa, se establecerá cual de estas posibles causas es determinante en el comportamiento del material. Así, se ensayaran materiales ya preparados como los tratados con  $CO_2$ , Ar y aire a 400°C y otros materiales modificados que se prepararán en función de los resultados de los anteriores. Asimismo se estudiará el comportamiento de nanotubos de capa múltiple. Los materiales modificados se caracterizarán en colaboración con los grupos integrantes del Área.

# REFERENCIAS

- 1. C.Niu, E.K.Sichel, R.Hoch, H.Tennent. Appl. Phys. Lett, 70, (1997), 1480.
- 2. E.Frackowiak, F.Béguin. Carbon, 39, (2001), 937-950.
- 3. E.Frackowiak, K.Jurewicz, S.Delpeux, F.Béguin. J.Power Sources, 97-98, (2001), 822-825.
- 4. K.H.An, W.S.Kim, Y.S.Park, J.-M. Moon, D.J.Bae, S.C.Lim, Y.S.Lee, Y.H.Lee. Adv. Funct. Mater. 11, No 5, (2001), 387-392.
- 5. A.Fujiwara, K.Ishii, H.Suematsu, H.Kataura, Y.Maniwa, S.Suzuki, Y.Achiba. *Chemical Physics Letters* 336 (16 March 2001) 205-211.

Temperatura de tratamiento (°C)	% Pérdida de peso	S (m <sup>2</sup> .g)	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> .g)	Volumen microporo DR (cm <sup>3</sup> .g)	% Volumen de microporo
SWNTs (iniciales)	0	236	1.077	0.1117	10.4
300	5,8	447	1.170	0.2028	17.3
350	23,2	644	1.059	0.2883	27.2
400	55,0	462	1.208	0.1913	15.8
550	70,6	45	0.372	0.0175	4.7
950°C(argon)	37,0	360	0,577	0,1507	26,1
800°C(CO <sub>2</sub> )		378	2,587	0,1527	5,9

**Tabla 1.** Datos de porosidad de los SWNTs de partida y los tratadostermicamente en distintas condiciones.

**Tabla 2.** Contenido metálico, humedad y conductividad de los SWNTs y SWNTs oxidados.

Muestra	Ni (% peso)	Y (% peso)	Humedad (% peso)	Resistividad (Ohm.cm)	Conductividad (S.cm <sup>-1</sup> )
SWNTs iniciales	15.7	1.1	0.56	0.457	2.19
SWNTs oxidados	20,4	1.4	2.46	0.24	4.09



**Figura 1.** Ciclos de carga-descarga para el condensador con SWCNT (izqda) y SWCNTs oxidados (derecha) ambos con 5% peso PVDF y  $H_2SO_4$  2M como electrolito, I = 10 mA.



**Figura 2.** Variación de la Resistencia Equivalente en Serie (ESR) con la densidad de corriente, se calcula a partir de la intensidad, teniendo en cuenta que las pastillas que constituyen el electrodo son de 13mm de diámetro, dando un área de 1.33cm<sup>2</sup>.



**Figura3.** Variación de la capacidad específica de electrodo con la densidad de corriente. La capacidad específica está calculada por gramo de muestra de SWNTs.

# CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE NANOTUBOS DE CARBONO SUSCEPTIBLES DE SER UTILIZADOS COMO ELECTRODOS EN SUPERCONDENSADORES

#### María Luisa Sanjuán Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (Universidad de Zaragoza - CSIC), Facultad de Ciencias, 50009-Zaragoza

### INTRODUCCIÓN

El diferente ordenamiento de los átomos de Carbono en sus numerosas variedades (diamante, grafito, fullerenos, nanotubos, carbono amorfo, etc.) les confiere propiedades vibracionales características, lo cual permite identificar, a través de la medida del espectro de vibraciones, la variedad formada tras un proceso de síntesis, tratamiento térmico, etc. sobre el producto de partida.

En concreto, el espectro Raman característico de nanotubos de capa única (SWNT), como los que hemos estudiado, consta de dos grupos de bandas bien diferenciados (ver Figura 1): Uno en la zona de 1540-1600 cm<sup>-1</sup>, donde aparecen los modos tangenciales, en los cuales los átomos de carbono vibran paralelamente a la superficie del nanotubo, y otro entre 120 y 220 cm<sup>-1</sup>, que suele presentarse como una banda formada por superposición de varias bandas estrechas, cada una de las cuales se asocia al modo radial respiratorio de nanotubos de un determinado diámetro (ver Ref. [1] para bibliografía abundante sobre Raman de nanotubos). La descomposición del espectro en esta zona como suma de lorentzianas permite determinar la distribución de diámetros presente en la muestra.



Figura 1: Espectro Raman típico de SWNT, con bandas debidas a los modos radiales (izda) y a a los modos tangenciales (dcha). También se aprecian bandas debidas a carbono desordenado.

Por otra parte, la aparición de una banda ancha centrada en 1350 cm<sup>-1</sup> indica la presencia de formas desordenadas de carbono (como carbono amorfo, fibras de carbono, etc.). Según los casos, también es posible encontrar el modo de alta frecuencia del

grafito, en 1582 cm<sup>-1</sup>, o incluso el espectro de fullerenos formados a la vez que los nanotubos.

#### TRABAJO REALIZADO

En este trabajo presentamos un estudio preliminar de SWNT producidos por el método de arco eléctrico en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza, con Ni e Y como metales catalizadores. [2] El producto de la síntesis fue sometido a recocidos en atmósfera de aire a temperaturas y tiempos variables, con el fin de averiguar cuál es el tratamiento conducente a una mejor capacidad de absorción de gases, con vistas a su utilización como electrodo en supercondensadores o para el almacenamiento de hidrógeno, en conexión con pilas de combustible basadas en este gas. El objetivo del estudio por Raman consiste en determinar la estabilidad de los nanotubos frente a estos tratamientos térmicos, a través de la variación observada tanto en la intensidad como en las posiciones de los modos de vibración.

Las muestras estudiadas fueron, además de la muestra de partida (no tratada), muestras recocidas en las siguientes condiciones: m350-1 (1 h a 350 °C), m350-2 (2 h a 350 °C), m400-1 (1 h a 400 °C), m550-1 (1 h a 550 °C). Empleamos la técnica de micro-Raman, es decir con excitación y detección a través de microscopio, en concreto con un objetivo x50 que proporciona una resolución espacial de unas 2  $\mu$ . Dado que el diámetro de los SWNT está comprendido entre 1 y 2 nm, el área abarcada por el haz láser sobre la muestra puede recoger el espectro de millones de nanotubos, lo cual daría un espectro representativo del conjunto de la muestra, si la distribución de nanotubos fuera homogénea. Aún así, se observaron variaciones en los espectros obtenidos en diferentes puntos de una misma muestra (ver Figura 2).



Figura 3: Espectros tomados en diferentes puntos de la muestra recocida a 400 °C durante 1h

Ello podría ser debido bien a efectos de morfología (dado que las muestras se presentan en forma de polvo no prensado), bien a inhomogeneidad en la distribución de los nanotubos, si éstos están en concentración muy baja. Los espectros que se muestran son los más representativos de cada una de las muestras. En todos los casos se empleó la línea de 514.5 nm (2.41 eV) del láser de Ar<sup>+</sup>, con una potencia sobre la muestra de entre 1 y 2 mW. La resolución espectral fue típicamente 2 cm<sup>-1</sup>.

En la Figura 3 se muestra el espectro de la muestra no tratada, en la zona de los modos radiales. Las cruces son los datos experimentales y la línea continua el ajuste del espectro como superposición de lorentzianas, utilizando el menor número posible de
éstas. Las componentes empleadas se muestran con línea de trazos. La relación entre frecuencia del modo radial respiratorio y el diámetro del nanotubo que lo causa,  $d(nm)=223.75/v(cm^{-1})$ 

propuesta por Bandow et al., [3] nos permite acotar la distribución de diámetros en la muestra, tal como se indica en la tabla.



$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Ø (nm)	Intensidad	
		(un. arb.)	
148,5	1,51	535	
160,7	1,39	390	
163,5	1,37	775	
171	1,31	400	
176,9	1,26	250	
182,9	1,22	376	

Figura 3 y Tabla: Descomposición del espectro de los modos radiales de la muestra no tratada como suma de lorentzianas, indicadas con línea de trazos en la figura. Las cruces son el espectro experimental y la línea continua el ajuste. La posición e intensidad de estas componentes, así como el diámetro de los nanotubos asociados a cada una de ellas, se dan en la tabla.

La Figura 4 muestra la variación del espectro, tanto de los modos radiales (Fig. 4a) como tangenciales (Fig. 4b) en función de la temperatura y tiempo de recocido. Una primera conclusión que se deriva de estos datos es que, a partir de 350 °C, el aumento de la temperatura de recocido o bien de la duración del mismo destruye progresivamente los nanotubos dando lugar, por el contrario, al incremento relativo del espectro debido a formas desordenadas de carbono. A 550 °C los nanotubos han desaparecido por completo.



Figura 4: Espectro de SWNT recocidos en aire en función de la temperatura y tiempo de recocido. (a) Modos radiales: (1): muestra no tratada; (2) 350 °C-1h; (3) 350 °C-2h; (4) 400 °C-1h; (5) 550 °C-1h. (b) Modos tangenciales: De mayor a menor intensidad en 1600 cm<sup>-1</sup> los espectros corresponden a las muestras (1), (2), (4) y (5). El inserto muestra la variación de la banda asociada a formas desordenadas de carbono. Nótese que, debido a que los espectros se cruzan, el orden en esta zona es, de mayor a menor intensidad en 1350 cm<sup>-1</sup>: (2), (1), (4) y (5).

Por otra parte, la distribución de diámetros parece cambiar en función del tratamiento térmico, según se observa en la Fig. 4a, desplazándose hacia las sub-bandas de frecuencias más altas (es decir, NT de diámetro menor) cuanto mayor es la temperatura de recocido. Esto indicaría que los NT más anchos son los primeros en desaparecer, lo cual podría ser una información útil a la hora de determinar los mecanismos de ataque del oxígeno.

M. S. Dresselhaus et al., *Raman Scattering in Fullerenes and Related Carbon-Based Materials*, en *Raman Scattering in Materials Science*, editado por W. H. Weber y R. Merlin, Springer Verlag, 2000.

[2] E. Muñoz, Tesis Doctoral, Zaragoza 2000.

[3] S. Bandow et al. Phys Rev Lett 80, 3779 (1988).

# CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE ELECTRODO

### CON RMN.

#### Jesús Sanz Instituto Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC Cantoblanco, 28049-Madrid

## **INTRODUCCIÓN**

El estudio de materiales utilizados en dispositivos para generar y almacenar energía (baterías, celdas de combustible...) ha crecido fuertemente en los últimos años. Dentro de este área de investigación, la utilización de supercondensadores capaces de suministrar potencia eléctrica en cortos intervalos de tiempo resulta ser una solución complementaria a la utilización de celdas de combustible en medios de transporte<sup>(1)</sup>. Entre los parámetros que deben tenerse en cuenta en el diseño de estos materiales figura la potencia eléctrica que deben almacenar, el tiempo de carga y descarga, la ciclabilidad...

Los materiales utilizados como electrodos en supercondensadores son de tres tipos: los basados en carbones, en óxidos de metales de transición y en materiales poliméricos. En el caso de materiales a base de carbones, la superficie específica suele ser elevada (1000  $m^2/g$ ), y su porosidad importante, permitiendo acceder el electrolito con facilidad a los poros del electrodo. Las capacidades específicas conseguidas en estos materiales están comprendidas entre 100-200 F/g.

Entre las técnicas utilizadas en la caracterización de estos materiales, la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es usada en la caracterización estructural de los materiales a base de carbono<sup>(2-4)</sup>. El estudio de la señal RMN de <sup>13</sup>C es utilizada para analizar los entornos de los átomos en carbones con distinta microestructura. En el caso de nanotubos de carbono, la espectroscopia de <sup>1</sup>H está siendo también utilizada para analizar la retención de hidrógeno en estos materiales<sup>(5)</sup>. Dada la posibilidad de analizar la interacción adsorbente-adsorbato, la utilización de esta técnica abre nuevas perspectivas en el estudio de los materiales de carbono utilizados como supercondensadores.

# PRINCIPIOS BÁSICOS DE RMN

La técnica RMN está basada en la interacción de los momentos magnéticos de los átomos con campos magnéticos. En la detección RMN es necesaria la presencia de un campo magnético externo H<sub>0</sub> y la irradiación de la muestra con un campo de radiofrecuencias (campo H<sub>1</sub>). El campo H<sub>2</sub> es utilizado para definir la separación de los niveles de energía del átomo estudiado. Afín de detectar la absorción de energía (detección RMN), la frecuencia de irradiación debe cumplir la relación  $\omega^n_0 = \gamma_n \cdot H_0$ , donde  $\gamma_n$  es la constante giromagnética del núcleo estudiado (Figura 1a).

En el caso de muestras policristalinas, la posición de la linea RMN (desplazamiento químico) correspondiente a átomos con spin I=1/2, depende de la interacción de los núcleos con los electrones de átomos situados en un entorno de 5 Å. La anchura y la forma de las líneas RMN son principalmente debidas a las interacciones dipolares núcleo-núcleo y a las anisotropías de desplazamiento químico producidas por la particular disposición de los átomos en el entorno del núcleo estudiado<sup>(6)</sup>.



Figura 1. a) Irradiación de la muestra con un pulso de  $\pi/2$ . En la técnica M.A.S. el ángulo formado por el eje de rotación con el campo H<sub>0</sub> es 54°44<sup>'</sup>. b) A medida que la velo- cidad de rotación aumenta, la separación entre lineas aumenta.

La puesta a punto de métodos de alta resolución (técnicas MAS y doble resonancia) reduce las interacciones responsables del ensanchamiento de las bandas, permitiendo la mejor resolución de las líneas que componen los espectros RMN<sup>(7)</sup>. A medida que la velocidad de rotación aumenta, la separación entre líneas aumenta y la intensidad de las líneas satélites disminuye (Figura 1b). En el caso de que la velocidad sea mayor que la anchura de la línea, el espectro estará formado por líneas separadas, debidas a los distintos entornos químicos ocupados por los átomos en el sólido. Este aumento de resolución, permite correlacionar mejor las posiciones de las líneas con los rasgos estructurales, favoreciendo así la caracterización de las muestras estudiadas.

#### ESPECTROS RMN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Las muestras utilizados en este estudio fueron producidos en presencia de un arco eléctrico y un catalizador de Ni/Y. Los nanotubos de carbono generados son de simple capa y contienen 10.1 y 1.8% de Ni e Y respectivamente. El diámetro de los nanotubos está comprendido entre 1.2 y 1.8 nm. Con el fin de eliminar parte del material amorfo retenido, las muestras fueron oxidadas a  $350^{\circ} C^{(8)}$ .

Los espectros RMN de <sup>13</sup>C de la muestra inicial y oxidada fueron obtenidos con la técnica MAS, utilizando velocidades de rotación de muestra cercanas a 4 kHz (figura 2). La frecuencia de resonancia del carbono, correspondiente al campo magnético

utilizado (9.4 Tesla), fue 100.6 MHz. La señal RMN fue tomada después de irradiar la muestra con un pulso de  $\pi/2$  (4 µs). Afín de evitar efectos de saturación, el tiempo entre acumulaciones fue de 10 s.

El espectro RMN de <sup>13</sup>C de la muestra original está formado por una linea centrada a 116.5 ppm, característica de átomos de carbono en estructuras tipo grafeno. La elevada anchura de la línea, 35 ppm, indica una fuerte heterogeneidad de situaciones para los átomos en las muestras estudiadas. El espectro, correspondiente a la muestra oxidada a 350° C es parecido al de la muestra inicial, sin embargo, la línea se ensancha apreciablemente en su base, indicando la presencia de una segunda fase más desordenada. Dado que el trata- miento aplicado reduce la cantidad de carbón amorfo presente en la muestra, pensamos que el tratamiento de oxidación facilita la detección de la fase desordenada. En el caso de nanotubos de capa múltiple obtenidos en ausencia de catalizador, el espectro RMN de <sup>13</sup>C no pudo ser obtenido.



Figura 2. Espectros de nanotubos de carbono obtenidos mediante descarga en arco eléctrico (muestra 1). La muestra 2 es obtenida después de una oxidación a  $350^{\circ}$ C. En la parte de la derecha se dan los espectros RMN de carbono correspondientes a nanotubos de carbono antes (a) y despues (b) de ser tratados a 1600K (tratamiento de annealing)<sup>(3)</sup>.

Los resultados preliminares obtenidos sobre nanotubos de carbono difieren de los reportados en la literatura. En el caso de nanotubos obtenidos en presencia de Ni/Y, la anchura de linea reportada es mucho más elevada que en muestras purificadas. Este hecho fue interpretado por los autores a través de la presencia de impurezas paramagnéticas/ antiferromagneticas que producen el ensanchamiento observado<sup>(3)</sup>. De acuerdo con esta hipótesis, la eliminación de estas impurezas mediante tratamiento térmico de la muestra a 1600K, producía un estrechamiento importante de la línea RMN. En los nanotubos analizados en este trabajo, la cantidad de catalizador retenido es mayor que en el trabajo publicado; sin embargo, la anchura de línea detectada es

comparable. Por otro lado, la anchura de línea de las muestras original y purificada es similar. Este hecho podría ser debido al estado de oxidación de metal, sin embargo, en la actualidad no se dispone de información suficiente a este respecto.

En un estudio teórico sobre nanotubos se mostró que en muestas homogéneas, la posición de la línea RMN debía ser diferente en nanotubos de tipo semiconductor y metálico<sup>(4)</sup>. En el caso de muestras semiconductores el desplazamiento químico de la línea RMN debía ser 11 ppm menor que en muestras metálicas. Además, en cada caso la línea RMN debía tener tres máximos correspondientes a los tres valores principales del tensor desplazamiento químico. Según los autores de este trabajo, los espectros RMN estarían formados por la suma de los dos tipos de espectro; sin embargo, en ningún caso analizado en este trabajo, el espectro RMN estaba formado por dos componentes. Basados en este hecho, pensamos que las muestras obtenidas están formadas por una sola fase, probablemente de tipo metálico.

Es importante destacar que las predicciones teóricas obtenidas para nanotubos de microestructura definida, se basan en la ausencia de interacciones entre tubos contiguos. Sin embargo, la presencia de nanotubos con características diferentes, así como la existencia de inhomogeneidades de campo derivadas de la presencia de restos de catalizador de Ni/Y, producen un ensanchamiento en la linea RMN que hace difícil la detección de los dos tipos de espectro o deducir parámetros geométricos de los nanotubos. Basados en este hecho, pensamos que el estudio RMN debe ser realizado en muestras purificadas, con características microestructurales lo más definidas posibles. La detección de tres máximos correspondientes a los tres valores principales del tensor desplazamiento químico, permitiría un estudio más detallado de las características geométricas (diámetro de nanotubos, tensiones, movimientos residuales...) y eléctricas (carácter semiconductor o metálico) de los nanotubos<sup>(4)</sup>.

#### CONCLUSIONES

El estudio RMN de <sup>13</sup>C de nanotubos de carbón de simple capa ha permitido identificar una señal centrada a 116 ppm, característica de estos materiales. La anchura de esta señal impide sin embargo un análisis detallado de las características de los entornos ocupados por los átomos de carbono. El estudio de nanotubos de capa múltiple resultó difícil a causa de las heterogeneidades de la muestra. En vista de las dificultades encontradas en la caracterización de estos materiales, la preparación de muestras purificadas, con características geométricas bien definidas es necesaria.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

En una etapa posterior del estudio se pretende analizar la adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono afín de completar la caracterización de las muestras estudiadas. La presencia de partículas metálicas de catalizador es probable modifique no sólo las características eléctricas de las muestras preparadas sino las propiedades de adsorción de los nanotubos de carbono<sup>(9)</sup>. La posible disociación de hidrógeno y su transferencia a partículas de carbón podría estar favorecido en la interfase metal-carbón. Este aspecto es importante a la hora de explicar la capacidad para almacenar hidrógeno de los nanotubos.

En una etapa final, nos proponemos estudiar con la técnica RMN la adsorción de distintos electrolítos en los nanotubos de carbono, analizando la interacción electrodoelectrolíto, de claro interés a la hora de explicar la presencia de la doble capa formada en los supercondensadores a base de compuestos de carbono.

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos las muestras suministradas por el grupo de M<sup>a</sup> Teresa Martínez del Instituto de Carboquímica de Zaragoza, con el que se está llevando a cabo la caracterización de estos materiales. Así mismo, agradecemos a I. Sobrados la ayuda prestada en la obtención de los espectros RMN presentados.

## REFERENCIAS

- 1. J.M. Rojo, Conferencias Inaugurales de la Red de Pilas de Combustible del CSIC., 11-17, 2002.
- 2. Y. Maniwa, M. Sato, K. Kume, M.E. Kozlov y M. Tokumoto, Carbon 34, 1287-91, 1996.
- 3. C. Goze Bac, S. Latil, L. Vaccarini, P. Bernier, P. Gaveau, S. Tahir, V. Micholet, R. Aznar, R. Rubio, K. Metenier y F. Beguin, Phys. Review B, 63, 100302, 2001.
- 4. S. Latil, L. Henrard, C. Goze Bac, P. Bernier y A. Rubio, Phys. Review Lett, 86, 3160, 2001.
- M. Schmid, S. Krämer, M. Mehring, S. Roth, M. Haluska y P. Bernier, Electronic Properties of Molexcular Nanostructures, Editor: H. Kuzmany et al, American Institute of Physics, 598-601, 2001.
- 6. C.P. Slichter. Principles of Nuclear Magnetic Resonance, 3rd ed., Springer, Berlin 1992.
- 7. K. Schnmidt-Rohr y H.W. Spiess, Multidimensional Solid-State NMR and Polymers, Academic Press, London, 1994.
- 8. M<sup>a</sup>.T. Martinez, , Conferencias Inaugurales de la Red de Pilas de Combustible del CSIC., 77-86, 2002.
- 9. B. Simard, S. Dénommée, D. Ruth, J. Ripmeester, W..F. Du, R. Dutrisac, I. Moudrakowski, C. Ratcliffe y L. Wilson (comunicación privada).

# OPTIMIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE ELECTRODOS DE POLIANILINA PARA SU APLICACIÓN EN SUPERCONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS

E. Morales\*, y J.L. Acosta

#### Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C.

C/ Juan de la Cierva 3, 28006-Madrid.

## INTRODUCCIÓN

Los supercondensadores son dispositivos capaces de almacenar energía eléctrica. Recientemente se han desarrollado sistemas con valores de la capacitancia específica superiores entre 10 y 50 veces a los valores de los dispositivos clásicos basados en aluminio. Estos sistemas, denominados supercondensadores electroquímicos, constan de dos electrodos separados por un electrolito de carácter líquido ó sólido, y pueden dividirse a su vez en dos grupos en función del mecanismo de almacenamiento de carga:

- Supercondensadores electroquímicos de doble capa, donde el almacenamiento de carga se produce en la interfase partícula electrolito. Como materiales se emplean carbones de alta superficie específica.

- Supercondensadores electroquímicos redox, donde el almacenamiento de carga es el resultado de procesos de tipo Faradaico que dan lugar a una pseudocapacitancia. Como materiales se emplean óxidos de metales (Ru, Ni, Sn, Mn, etc.) ó polímeros conductores

Los dispositivos basados en polímeros conductores presentan ciertas ventajas sobre el resto de los sistemas, tales como su bajo precio comparado con los óxidos metálicos, la alta conductividad del polímero en estado dopado, la rapidez del proceso de carga/descarga, ó lo que es lo mismo de dopado/desdopado, un proceso de síntesis sencillo, ya sea vía química ó electroquímica, la posibilidad de obtener filmes de gran superficie y pequeño espesor, su alto valor de capacidad de carga ( 500 C.g<sup>1</sup>) así como el alto valor de la capacitancia específica que presentan como resultado de que el proceso de dopado/desdopado tiene lugar sobre la masa total del polímero. Inicialmente éstos sistemas presentaban problemas como la disminución del valor de la capacitancia por encima de 10.000 ciclos de carga/descarga; si bien los desarrollos más recientes descritos en la bibliografía muestran valores constantes de la capacitancia por encima de 40.000 ciclos de carga/descarga.

Una característica de los polímeros conductores es que pueden existir en diferentes grados de oxidación; oxidado (dopado en p), neutro y en forma reducida (dopado en n. La mayor parte de los polímeros pueden oxidarse de forma reversible, si bien solamente alguno de ellos (poliacetileno, poliparafenileno, politiofeno, etc) pueden ser reducidos reversiblemente. En función del estado de oxidación en que se encuentra el material, Rudge propuso una clasificación de superconductores redox en tres clases; Tipo I, donde ambos electrodos están constituidos por el mismo polímero, y ambos en su forma oxidada (dopados en p), Tipo II, donde los electrodos están constituidos por el estado oxidado, y finalmente el Tipo III, donde los electrodos están constituidos por el mismo polímero, si bien uno en su forma oxidada y el otro en la forma reducida (dopado en n). El rango de potenciales de uso es de aproximadamente 1 V para los supercondensadores del tipo I,

de 1,5 V para los de tipo II y de alrededor de 3V para los del tipo III. En el presente trabajo se ha optimizado la composición de electrodos de polianilina para su aplicación en supercondensadores electroquímicos del Tipo I.

### TRABAJO QUE SE HA REALIZADO

Como se ha comentado anteriormente un supercondensador está constituido por dos electrodos separados por un electrolito. En el presente trabajo se empleó en todos los casos como electrolito una solución de  $Et_4NBF_4$  1M en acetonitrilo embebido sobre un papel de vidrio. El electrolito posee un alto valor de la conductividad (50 mS.cm<sup>-1</sup>) y una buena estabilidad electroquímica en el rango de potenciales empleado. Los electrodos se componen en cada caso del polímero en su forma oxidada, un aditivo que aumenta la conductividad del sistema (generalmente de tipo carbón) y un aglomerante. En cada caso la cantidad apropiada de cada uno de los componentes se dispersó en N-metilpirrolidona hasta formar una papilla homogénea. Una vez seco el material, los electrodos se obtuvieron por compresión sobre una malla de acero. El peso total del electrodo fue de aproximadamente 20 mg. Como aglomerante se empleó en todos los casos polifluoruro de vinilideno (PVDF) (10% en peso).

Como agentes dopantes de la polianilina se emplearon LiPF<sub>6</sub> y Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. La polianilina sintetizada por vía química en forma neutra (emeraldina) se llevó al estado oxidado (dopado en p) por inmersión del polímero (200 mg) en una solución 1M (5 ml) del agente dopante en acetonitrilo durante 72h. a temperatura ambiente. Tras varios lavados con Et<sub>2</sub>O y posterior secado a vacío se prepararon pastillas por compresión. La medida de la conductividad se llevó a cabo a temperatura ambiente en corriente alterna (impedancia compleja) y en corriente continua. Los valores de la conductividad obtenidos, tanto en corriente alterna como en continua, son mayores para el caso de la políanilina dopada con LiPF<sub>6</sub> (4.159 mS.cm<sup>-1</sup>, corriente continua). A la vista de los resultados obtenidos los trabajos posteriores se realizaron empleando polianilina dopada con LiPF<sub>6</sub>.

Por lo que se refiere al aditivo empleado con el fin de aumentar la conductividad del electrodo se emplearon tres carbones de diferente superficie específica; TIMREX KS44 (TIMCAL Corp., superficie específica 9  $m^2.g^{-1}$ ), VULCAN XC72 (Cabot, superficie específica 240  $m^2.g^{-1}$ ) y carbón activo (Ferosa, superficie específica>1200  $m^2.g^{-1}$ ). Se prepararon electrodos conteniendo un 50% en peso de polianilina oxidada, 40% en peso de carbón y 10% en peso de PVDF por compresión sobre mallas de acero. Se realizaron medidas de conductividad tanto de los electrodos como de los supercondensadores, así como la determinación de la capacitancia específica, la densidad de energía y la densidad de carga del supercondensador a partir de datos de voltametría cíclica.

Los valores de la conductividad medidos en corriente continua de los diferentes electrodos y supercondensadores se muestran en la Tabla 1. Se observa que los mayores valores de la conductividad se obtienen para los electrodos y supercondensadores que contienen TIMREX KS.44

Tabla 1.- Valores de la conductividad  $(S.cm^{-1})$  medidos en corriente continua de los electrodos y supercondensadores en función del tipo de carbón.

	Electrodo	Supercondensador
50% PANI(LiPF <sub>6</sub> ) / 40% TIMREXKS44 / 10%	$43.5 \times 10^{-3}$	$9.23 \times 10^{-3}$
PVDF		
50% PANI(LiPF <sub>6</sub> ) / 40% VULCAN XC72 / 10%	$37.0 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-3}$
PVDF		
40% PANI(LiPF <sub>6</sub> ) / 40% CARBÓN ACTIVO/	$5.7 \times 10^{-3}$	$0.52 \times 10^{-3}$
10% PVDF		

La Figura 1 muestra los voltamogramas obtenidos para los tres supercondensadores Se observa como de la misma manera que en el caso de la conductividad, las mayores intensidades se obtienen para el supercondensador que A partir de los datos extraídos del voltamograma se contiene TIMREX KS44. calcularon los valores de la capacitancia específica, la densidad de energía y la densidad de carga. Los valores calculados se muestran en la Tabla 2.



Figura 1.- Voltamogramas obtenidos para los supercondensadores en función del tipo de carbón.

A la vista de los resultados el paso siguiente fue, una vez elegido el tipo de carbón, (TIMREX KS44) comprobar que su efecto consiste únicamente en incrementar la conductividad del sistema y que no contribuye de manera significativa a la capacitancia del supercondensador según un mecanismo de doble capa. En este

Tabla 2.- Valores de la capacitancia específica, la densidad de energía y la densidad de carga de los supercondensadores en función del tipo de carbón.

$C_{sp}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	TIMREX KS44 884	CARBÓN ACTIVO 225	VULCAN XC72 369
$C_{sp}$ ( F.g <sup>-1</sup> )	110	27	22
$E(W.h.Kg^{-1})$	2494	14	170
$P(W.Kg^{-1})$	4490	26	305

sentido la Figura 2 muestra los voltamogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido para un supercondensador simétrico constituido por dos electrodos de composición 90% TIMREX KS44 / 10% PVDF. El análisis de los resultados muestra cómo la capacitancia del sistema es despreciable comparado con los de los supercondensadores que contienen polianilina, a la vez que prácticamente independiente de la velocidad de barrido.

Figura 2.- Voltamogramas obtenidos para los supercondensadores simétricos TIMREX



KS44 / Electrolito / TIMREX KS44 a diferentes velocidades de barrido.

El paso posterior consistió en la optimización de la concentración de TIMREX KS44 en el electrodo. En éste sentido se sintetizaron electrodos, y los correspondientes supercondensadores simétricos conteniendo 25, 30, 35 y 40% en peso de carbón. En la Tabla 3 se reflejan los valores de la conductividad medidos en corriente continua obtenidos. Se observa como para el caso de los electrodos la conductividad aumenta al aumentar la concentración de carbón en el electrodo; para el caso de los supercondensadores se observa que, si bien existen diferencias en los valores de la conductividad, los valores obtenidos son en todos los casos del mismo orden.

Los voltamogramas obtenidos para los supercondensadores muestran la aparición de un pico en la parte anódica, correspondiente al dopado del polímero, y otro en la parte catódica, asociado al proceso de reducción a la forma neutra (desdopado), de

Tabla 3.- Valores de la conductividad (S.cm<sup>-1</sup>) medidos en corriente continua de los electrodos y supercondensadores conteniendo TIMREX KS44 en función de la concentración.

concentration		
	Electrodo	Supercondensador
65% PANI(LiPF <sub>6</sub> ) / 25% TIMREXKS44 / 10% PVDF	5,85x10 <sup>-3</sup>	6,48x10 <sup>-3</sup>
60% PANI(LiPF <sub>6</sub> ) / 30% TIMREXKS44 /	25,54x10 <sup>-3</sup>	$3,25 \times 10^{-3}$
55% PANI(LiPF <sub>6</sub> ) / 35% TIMREXKS44 /	32,19x10 <sup>-3</sup>	5,0x10 <sup>-3</sup>
50% PANI(LiPF <sub>6</sub> ) / 40% TIMREXKS44 / 10% PVDE	43,47x10 <sup>-3</sup>	9,25x10 <sup>-3</sup>

forma más o menos ancha dependiendo de la velocidad de barrido y de la composición de los electrodos, excepto para el supercondensador cuyos electrodos contienen la de carbón, frente comportamiento concentración más elevada al de un supercondensador ideal que se traduce en una representación de forma rectangular. Se observa cómo en todos los casos el comportamiento del supercondensador depende de la velocidad de barrido (Figura 3).



Figura 3.- Voltamogramas obtenidos para el supercondensador simétricos 65% PANI-25% TIMREX KS44-10% PVDF / Electrolito / 65% PANI-245% TIMREX KS44-10% PVDF a diferentes velocidades de barrido.

Por lo que respecta al efecto del contenido de carbón sobre el comportamiento del supercondensador, se observa cómo a medida que aumenta la concentración de TIMREX KS44 se produce una disminución de intensidad en el voltamograma (Figura 4), excepto para el caso de una concentración del 40% donde la intensidad aumenta de forma considerable. A partir de los datos del voltammograma se calcularon los valores de la capacitancia específica, la densidad de energía y la densidad de carga. Se observa cómo todas estas magnitudes disminuyen ligeramente de valor al aumentar el número de ciclos, observándose asimismo cómo la capacitancia específica, ya sea en función del peso ó de la superficie del electrodo, y la densidad de energía (E) disminuyen de valor al aumentar la velocidad de barrido, mientras el valor de la densidad de carga (P) aumenta al aumentar la velocidad de barrido (Figura 5).

Figura 4.- Voltamogramas obtenidos para los supercondensador simétricos en función del contenido de carbón.



Figura 5.- Variación de la capacitancia específica  $C_{sp}$  (F.g<sup>-1</sup>) y de la densidad de carga  $P(W.Kg^{-1})$  en función de la velocidad de barrido.



En la Tabla 4 se muestran a efectos de comparación los valores de la capacitancia específica, la densidad de carga y la densidad de energía calculados para los diferentes supercondensadores a base de polianilina en función del contenido en TIMREX KS44 a la velocidad de barrido de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Tabla 4.- Valores de la capacitancia específica, la densidad de carga y la densidad de energía calculados en función del contenido en TIMREX KS44 (velocidad de barrido 10  $mV.s^{-1}$ ).

	25%	30%	35%	40%
$C_{sp}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	545	474	288	402
$\dot{C}_{sp}$ (F.g <sup>-1</sup> )	57	48	31	50
$E(W.h.Kg^{-1})$	9	12	6,5	288
$P(W.Kg^{-1})$	159	217	116	5188

Los datos indican que desde el punto de vista de la capacitancia el mejor comportamiento se obtiene a medida que aumenta la concentración de polianilina, si bien al valor más alto de concentración de polianilina en el electrodo tiene lugar una disminución de los valores de la densidad de energía y la densidad de carga. Como conclusiones generales se puede afirmar que de los resultados obtenidos indican que el carbón que se incorpora como aditivo ha de tener alta conductividad a la vez que baja superficie específica, si bien desde un punto de vista ideal el objetivo sería sintetizar polímeros de alta conductividad que hicieran innecesaria la incorporación de carbón.

#### **TRABAJO FUTURO**

Se prepararán y estudiarán supercondensadores del tipo III, es decir con electrodos de politiofeno en lugar de polianilina.

## Conclusiones

## Area 5: Super-condensadores.

Después de cada presentación se abre un turno de preguntas y los participantes discuten los resultados presentados. Una descripción más detallada de los resultados obtenidos hasta la fecha, aparece en los informes adjuntos efectuados por cada grupo. También se discute cómo se debería continuar el trabajo y cuales son las actuaciones que se deberían realizar. Estos aspectos se detallan en los informes de cada grupo de trabajo.

A pesar del poco tiempo de cooperación, debemos destacar que se ha producido un intercambio de muestras entre los diferentes grupos, por Ej. las muestras de nanotubos de carbono que fueron preparadas por el grupo de M<sup>a</sup>. Teresa Martínez, han sido caracterizadas por los grupos de Jesús Sanz, M<sup>a</sup>. Luisa Sanjuán, y José M<sup>a</sup>. Rojo. Las muestras de carbono mesoporoso obtenidas por el grupo de Antonio B. Fuertes, han sido estudiadas como electrodos de un súper condensador por el grupo de José M. Rojo, y serán caracterizadas por el grupo de Jesús Sanz. El grupo de Rosa Menéndez ha centrado su actividad en la preparación de muestras de carbono granular y carbono fibrilar, este grupo ha preparado dos series de muestras que serán utilizadas como electrodos y el comportamiento del condensador serán analizados en los grupos de José L. Acosta y José M. Rojo. Las muestras preparadas por los grupos de José L. Acosta y José M. Rojo han sido estudiadas como electrodos de súper condensadores en esos mismos grupos.

Otra actividad realizada por el Área de Trabajo, ha sido la presentación de una Expresión de Interés (EoI) de cara al 6º Programa Marco de la Comunidad Europea. La EoI tiene por título " Supercapacitors of high energy and power for fuel cells" y está apoyada por todos los grupos que participan en el Área.

Algunas empresas han mostrado interés por el trabajo que se realiza en el Área, por Ej. la empresa Trobo S.A. ha mostrado interés por el grupo de Rosa Menéndez y la empresa Grupo Antolín-Ingeniería S.A. por el grupo de José M. Rojo. Hasta ahora sólo se han producido intercambio de opiniones y primeros contactos de trabajo.