

INDICE

Caracterización 'In Situ' de una Pila de Combustible Polimérica mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica....2

Electrodos de grafito para la generación de hidrógeno mediante electrólisis en disolución alcalina de un residuo orgánico: Alpechín.....8

Nuevas pilas de combustible de alcohol directo y de hidrógeno para aplicaciones navales y aeronáuticas..... 13

Residuos de biomasa como plataforma para obtener materiales carbonosos porosos mediante carbonización hidrotermal en presencia de H_3PO_422

Electrocatalisis para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno y su implicación en el almacenamiento de energía renovable28

Highly efficient cathodic catalysts for polymeric electrolyte fuel cells.....32

Design of cyclic adsorption processes for CO_2 capture in a waste management facility...34

Effect of water vapour on post-combustion CO_2 adsorption .37

Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection (CESEP'19).....40

Short summary of the oral and poster presentations by students awarded in CESEP 2019 Conference.....42

Editor Jefe:

M. Olga Guerrero Pérez
Universidad de Málaga

Editores:

Carolina Belver Coldeira
Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián
Universidad de Alicante

Tomás García Martínez
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Manuel J. Pérez Mendoza
Universidad de Granada

Fabián Suárez García
Instituto Nacional del Carbón (CSIC)

Editorial

Es un placer participar como editoras invitadas en este número del Boletín del Grupo Español del Carbono (BGE) dedicado a la Red de Pilas de Combustible para un Futuro Energético Sostenible (REPICOMES), que es una red de grupos de investigación que trabajan en el mismo área del conocimiento sobre pilas de combustible de membrana polimérica (PEFC) e hidrógeno (H_2). Esta red se forma atendiendo a la realidad social de que el modelo energético actual no permite cumplir los objetivos marcados de emisiones contaminantes. El H_2 como vector energético y las pilas de combustible (FCs) como dispositivos capaces de generar energía eléctrica cumplen con lo establecido en materia de emisiones, siendo una energía limpia y sostenible, y una apuesta a nivel global. En este número especial han participado el grupo ENAP cuya responsable es la Dra. Carmen del Río Bueno (ICTP-CSIC), el grupo Materiales Sol-Gel para la Energía y el Medioambiente (SGEG) cuyo responsable es el Dr. Mario Aparicio Ambros (ICV-CSIC), el grupo de Electrocatalisis para Energía y Medioambiente dirigido por la Dra. María Victoria Martínez Huerta (ICP-CSIC), el grupo Materiales Carbonosos y Medio Ambiente cuyo responsable es el Catedrático Dr. Diego Cazorla Amorós (UA), el grupo LERH-CAR-INTA coordinado por la Dra. María C. García-Alegre Sánchez (CAR/UPM-CSIC), el grupo Pilas de Combustible PICOHIMA-UCM-UPV representado por la Catedrática Dra. Teresa J. Leo Mena (UPM), el grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatalisis (CISEC) dirigido por la Dra. Elena Pastor Tejera (ULL) y el grupo Materiales con Aplicaciones Electroquímicas (ELAMAT) cuya responsable es la Dra. Eva Chinarro Martín (ICV-CSIC), todos ellos miembros de esta red. Queremos agradecer a dichos grupos su disposición a presentar parte de su investigación y conocimiento en este número. También queremos agradecer a los autores de contacto su especial contribución para completar

este número dedicado a la red. La Dra. Carmen del Río (ICTP-CSIC) explica un método de caracterización 'in situ' mediante espectroscopía de impedancia electroquímica de una pila de combustible polimérica; mientras que D^a Laura Pérez (CAR/UPM-CSIC) nos habla de la generación de hidrógeno a partir de un residuo orgánico como es el alpechín empleando la electrolisis en disolución alcalina con electrodos de grafito. En otro artículo la Dra. Jadra Mosa (ICV-CSIC) expone los avances realizados en el proyecto PILCONAER que trató sobre el desarrollo de componentes para pilas de combustible en aplicaciones navales y aeronáuticas. La Dra. M. Victoria Martínez (ICP-CSIC) escribe sobre la electrocatalisis para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno y su implicación en el almacenamiento de energía renovable. Y por último, el Dr. David Salinas (UA) nos habla sobre cómo los residuos de la biomasa son una plataforma para obtener materiales carbonosos porosos mediante carbonización hidrotermal en presencia de H_3PO_4 . Además, desde la ULL hacen una reseña de la tesis del ahora Dr. Luis Miguel Rivera Gavidia cuyo título es "Highly efficient cathodic catalysts for polymeric electrolyte fuel cells".

Esperamos que este número sea interesante para los lectores, que fomente la investigación en nuevas alternativas de generación de energía y del vector energético H_2 , y que pueda contribuir a establecer nuevas y productivas colaboraciones en el futuro.

Carmen del Río (ICTP-CSIC)
M. Victoria Martínez (ICP-CSIC)
Jadra Mosa (ICV-CSIC)
Eva Chinarro (ICV-CSIC)

Caracterización 'In Situ' de una Pila de Combustible Polimérica mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

'In Situ' Characterization of a Polymer Fuel Cell by Electrochemical Impedance Spectroscopy

C. del Río

Inst. de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC) Juan de la Cierva, 3, 28006, Madrid

Abstract

In order to improve the durability and reliability of polymer fuel cells (PEMFCs) towards their final entry into the energy market is essential to have adequate electrochemical characterization techniques to analyze and quantify the different potential losses during operation. The overall performance of a fuel cell cannot be determined simply by summing the performances of its individual components. Besides the losses due to the components themselves, the interfaces between components also contribute significantly to the final behavior. Therefore it is very useful to characterize the stack under real operating conditions (in situ characterization).

Resumen

Contar con técnicas de caracterización electroquímica que nos permitan analizar y cuantificar las diferentes pérdidas de potencial que se producen durante su funcionamiento resulta fundamental para mejorar la durabilidad y fiabilidad de las pilas de combustible poliméricas (PEMFCs) de cara a su definitiva introducción en el mercado. Es importante tener en cuenta que el rendimiento global de una pila de combustible no puede determinarse simplemente combinando el de sus componentes por separado ya que, además de las pérdidas de voltaje debidas a los propios componentes, las interfases entre ellos contribuyen de forma muy significativa en el comportamiento final. Por eso resulta muy útil caracterizar la pila una vez montada y mientras está funcionando, es decir, en condiciones reales de operación (caracterización electroquímica in situ).

1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La aplicación de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a la caracterización de pilas PEMFC [1-3] presenta importantes y numerosas ventajas: proporciona información sobre la pila que ayuda a optimizar su estructura y a elegir las mejores condiciones experimentales de funcionamiento. También permite modelar el sistema con el circuito equivalente que proporcione los valores de ciertos parámetros electroquímicos relacionados con los diferentes procesos que ocurren en la pila. Y, por último, EIS permite relacionar los problemas observados durante el funcionamiento con los elementos de la celda que los causan siendo posible identificar las contribuciones individuales de cada componente a la impedancia total de la pila, desde procesos de transferencia de carga a procesos de transferencia de masa.

Al igual que la resistencia, la impedancia Z es una medida de la capacidad de un sistema para impedir el paso de la corriente eléctrica. Sin embargo, y a diferencia de la resistencia, la impedancia se encarga de aquellos casos en que este impedimento al paso de la corriente es dependiente del tiempo [4]. Según la ley de Ohm la resistencia viene dada por la relación

entre voltaje y corriente eléctrica $R = V/I$. De forma análoga, la impedancia vendrá dada por la relación entre el voltaje dependiente del tiempo y la corriente

eléctrica dependiente del tiempo $Z = V(t)/I(t)$. Generalmente, las medidas de impedancia se llevan a cabo aplicando un voltaje sinusoidal de pequeña amplitud y registrando la corriente respuesta que estará desfasada un cierto ángulo ϕ con respecto al estímulo eléctrico aplicado tal y como aparece representado en la Figura 1.

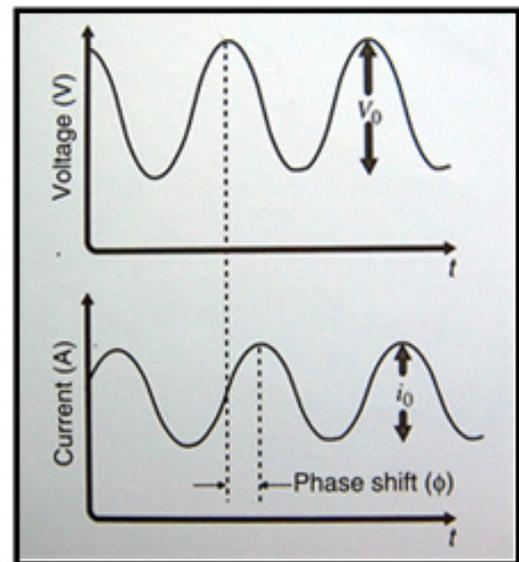


Figura 1. Perturbación sinusoidal del voltaje y respuesta sinusoidal de la corriente

Figure 1. Sinusoidal voltage disturbance and sinusoidal current response

Por tanto, la impedancia se puede escribir en términos de una componente real y una componente imaginaria y se puede representar como un vector en el plano complejo cuyo módulo se corresponde con el valor de la impedancia a unos determinados valores de frecuencia ω y ángulo de desfase ϕ .

$$Z = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \phi)}} = Z_0 e^{-j\phi} = Z_0 \cos \phi - j Z_0 \sin \phi = Z_{real} - j Z_{imag}$$

A las representaciones gráficas de los valores de $-Z_{imag}$ en el eje 'y' y Z_{real} en el eje 'x' a cada valor de frecuencia se las conoce como diagramas Nyquist. Otro tipo de gráficos muy utilizados son los diagramas Bode en los que se representan el logaritmo del módulo de la impedancia y el ángulo de desfase, ambos en función del logaritmo de la frecuencia (Figura 2).

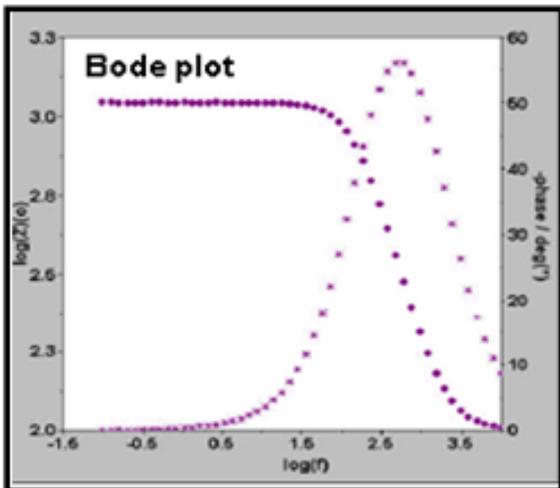
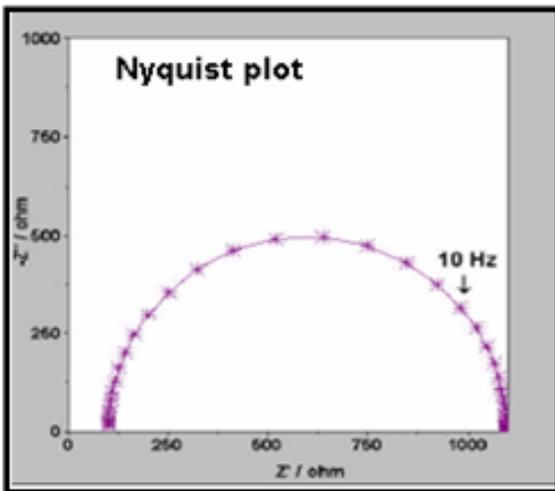


Figura 2. Diagrama de Nyquist (izquierda) y diagrama de Bode (derecha)

Figure 2. Nyquist diagram (left) and Bode diagram (right)

2. Circuitos equivalentes

Los procesos que ocurren en un determinado sistema electroquímico y, por tanto, también los que tienen lugar en el interior de una pila de combustible, se pueden modelar utilizando circuitos eléctricos equivalentes. En un sistema electroquímico tiene lugar, por una parte, el transporte de carga eléctrica que es un proceso limitante del flujo de la corriente, equivalente al concepto de resistencia y, por otra parte, existen interfases electrodo-electrolito que se comportan como condensadores eléctricos

o depósitos de carga. Mediante EIS es posible distinguir entre estos procesos que ocurren en el seno de un material y en sus interfases. Así, cuando el estímulo eléctrico que se aplica es de alta frecuencia los procesos que se manifiestan se caracterizan por su rapidez de respuesta (orientación dipolar, transporte de partículas cargadas...). Mientras que cuando la señal aplicada es de baja frecuencia también aparecen aquellos procesos más lentos (transferencia de carga en las interfases, procesos de transferencia de masa...). El único requisito para que aparezcan individualizados es una diferencia apreciable en el tiempo necesario para que las cargas perturbadas recuperen su situación de equilibrio, llamado tiempo de relajación [5,6]. Así, ajustando el espectro de impedancias de una pila de combustible a un buen circuito equivalente se puede extraer información muy útil sobre la cinética de las reacciones electroquímicas en ánodo y cátodo, la conducción protónica en la membrana y el transporte de masa [7-9].

A continuación se muestran los diferentes elementos de circuito usados para describir el comportamiento de una pila de combustible. El primero y más sencillo es una *resistencia* eléctrica. Como ya se ha comentado, la impedancia se expresa como una componente real

y otra imaginaria $Z = Z_0 \cos \phi - j Z_0 \sin \phi$. Para el caso más sencillo de una resistencia, la componente imaginaria de la impedancia es cero puesto que ϕ es cero y la impedancia no varía con la frecuencia. Así el diagrama Nyquist para una resistencia es un punto sobre el eje 'x' que se encuentra a una distancia del origen igual al valor de la resistencia R, es decir, $Z = R$ (Figura 3).

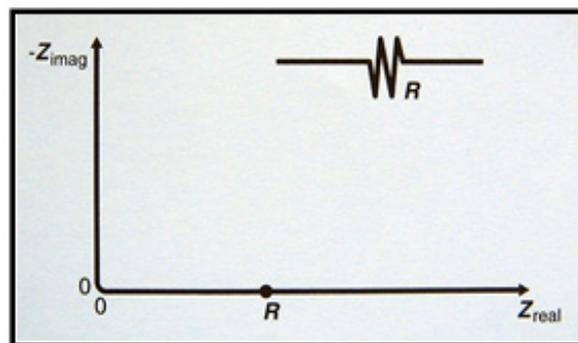


Figura 3. Diagrama Nyquist de una resistencia eléctrica

Figure 3. Nyquist diagram of an electrical resistance

El siguiente ejemplo es el de un *condensador* con una determinada capacidad C. La impedancia de un condensador es puramente imaginaria y la componente real es cero. La ecuación que relaciona el voltaje y la corriente para un condensador es $I = C \left(\frac{dV}{dt} \right)$; sustituyendo para

para un voltaje sinusoidal del tipo $V = V_0 e^{j\omega t}$ nos queda: $I(t) = C \frac{d(V_0 e^{j\omega t})}{dt} = C(j\omega)V_0 e^{j\omega t}$; por tanto, la impedancia en un condensador será:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{C(j\omega)V_0 e^{j\omega t}} = \frac{1}{j\omega C}$$

que en la representación Nyquist aparece como una recta situada sobre el eje $-Z_{imag}$ (Figura 4).

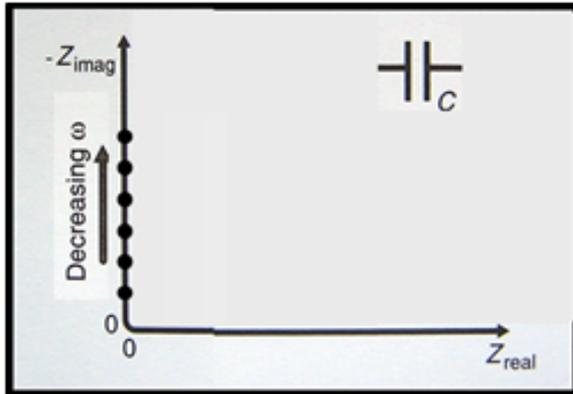


Figura 4. Diagrama Nyquist de un condensador
Figure 4. Nyquist diagram of a capacitor

Ahora vamos a colocar *resistencia y condensador en serie*. La impedancia en este caso vendrá dada por la suma de las impedancias de ambos elementos

$$Z_{serie} = Z_1 + Z_2 \text{ y será: } Z = R + \frac{1}{j\omega C}$$

El correspondiente diagrama Nyquist se puede ver en la figura 5.

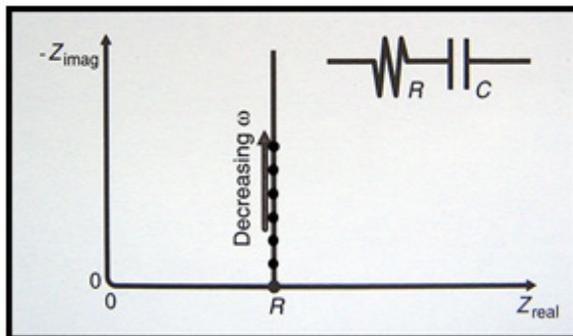


Figura 5. Diagrama Nyquist de una resistencia y un condensador colocados en serie
Figure 5. Nyquist diagram of resistor-capacitor in series combination

Cuando se aplica EIS a sistemas reales, raramente se observa la respuesta típica de un condensador ideal. La heterogeneidad del material, la posible existencia de varias fases o la presencia de fenómenos de difusión dan lugar a lo que se denominan *elementos de impedancia distributiva*. En la Figura 6 se muestra el diagrama de Nyquist Z para un condensador ideal

y el que se obtiene con elementos distributivos. Así como el condensador viene definido únicamente por el valor de la capacidad en faradios F, los elementos distributivos vienen definidos por la capacidad y por el parámetro n, que da idea de la inclinación de la recta en el plano $-Z_{imag}$ Z_{real} . El parámetro n es igual a

$$n = \frac{\alpha}{90^\circ}, \text{ siendo } \alpha \text{ el ángulo que forma la recta con}$$

el eje Z_{real} ; para un condensador ideal el valor de n es igual a la unidad, ya que el ángulo formado entre la recta y el eje Z_{real} es 90° . Un caso particular se presenta cuando n toma el valor $1/2$, y la recta forma un ángulo de 45° . En este caso el elemento distributivo se denomina *impedancia Warburg (W)* y tiene importancia debido a que permite extraer información sobre parámetros de difusión del material y por tanto, sobre el transporte de masa. El caso más general se tiene cuando n toma valores comprendidos entre 0 y 1 (distintos de $1/2$ y 1), entonces se denomina *elemento de fase constante (CPE)*, traducción del inglés 'constant phase element' y que se representa por la letra Q.

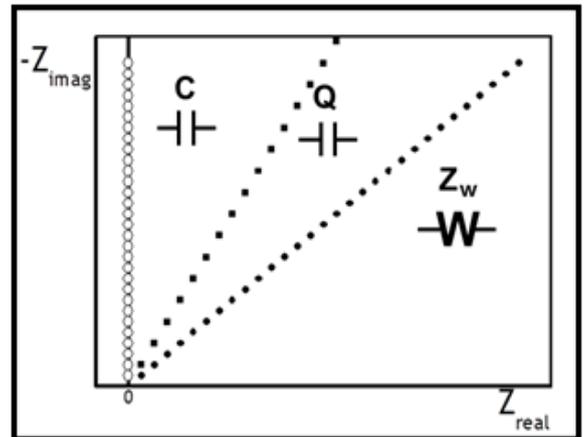


Figura 6. Diagrama Nyquist de un condensador C, un elemento de fase constante Q y una impedancia Warburg Z
Figure 6. Nyquist diagram of a capacitor (C), a constant phase element (Q) and a Warburg impedance (Z)

3. Resistencia y condensador en paralelo. Reacción electroquímica

Una vez descritos los elementos más básicos vamos a ver qué tipo de circuito modelaría el caso de una *reacción electroquímica*. En la Figura 7 se representa una interfase electrolito-electrodo en la que tiene lugar una reacción electroquímica durante la cual se producen dos procesos; por una parte, el transporte de carga de la propia reacción electroquímica cuya cinética viene representada por una determinada *resistencia (R_p)* y que, por tanto, nos informa sobre la resistencia de activación del electrodo y, por otra parte, tiene lugar una separación de cargas entre los iones y los electrones a lo largo de la interfase electrolito-electrodo que se conoce como *doble capa (double layer dl)* y que hace que ésta se comporte como un condensador. También se puede ver el diagrama Nyquist correspondiente

y el circuito equivalente formado por la resistencia R_f y el condensador C_{dl} colocados en paralelo. Al estar ambos elementos combinados en paralelo, la

impedancia total vendrá dada por $\frac{1}{Z_{paralelo}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}$

, para nuestro caso será $\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_f} + j\omega C_{dl}$ y, por tanto,

la impedancia se expresará según la ecuación:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_f} + j\omega C_{dl}}$$

Como se puede ver el espectro de impedancias toma la forma de un semicírculo cuyo primer corte con el eje x es cero y cuyo segundo corte con el eje x es R_{fj} . Así el diámetro del semicírculo nos informa sobre la cinética de la reacción electroquímica en la interfase. A frecuencias intermedias la impedancia presenta las dos componentes real e imaginaria. A la frecuencia correspondiente al máximo del semicírculo se cumple

que $\omega = \frac{1}{(R_f C_{dl})}$ y el valor C_{dl} se puede calcular.

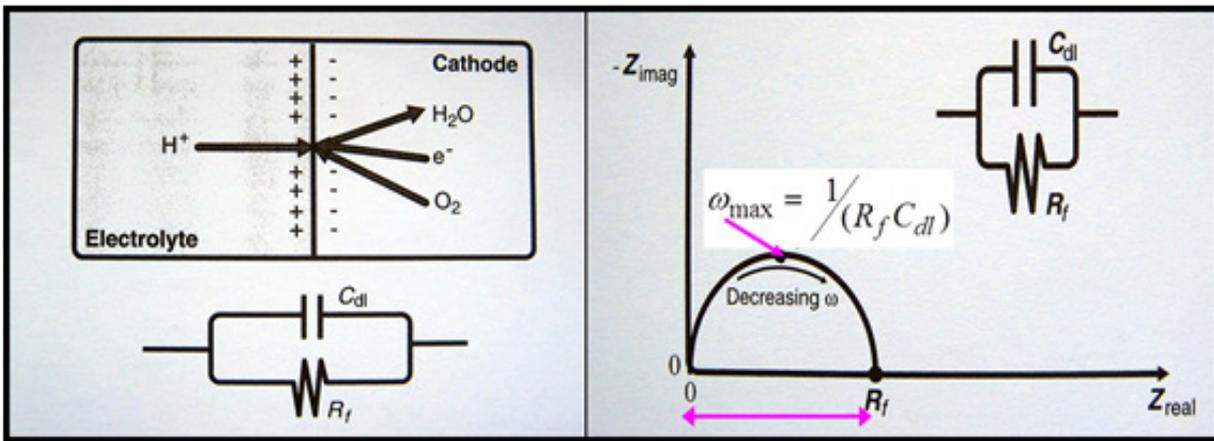


Figura 7. Esquema de la interfase electrodo-electrolito en una reacción electroquímica y circuito equivalente propuesto (izquierda). Diagrama Nyquist de una asociación resistencia-condensador en paralelo (derecha)

Figure 7. Scheme of an electrode-electrolyte interface in an electrochemical reaction and proposed equivalent circuit (left). Nyquist diagram of a resistor-capacitor in parallel association (right)

4. Espectroscopía de impedancia electroquímica y pilas de combustible poliméricas

Ahora vamos a suponer que tenemos una PEMFC que se ve afectada por las diferentes pérdidas de potencial que todos conocemos: pérdidas por activación en ánodo y cátodo, pérdidas óhmicas y pérdidas por transporte de materia la cual queremos estudiar mediante EIS [10].

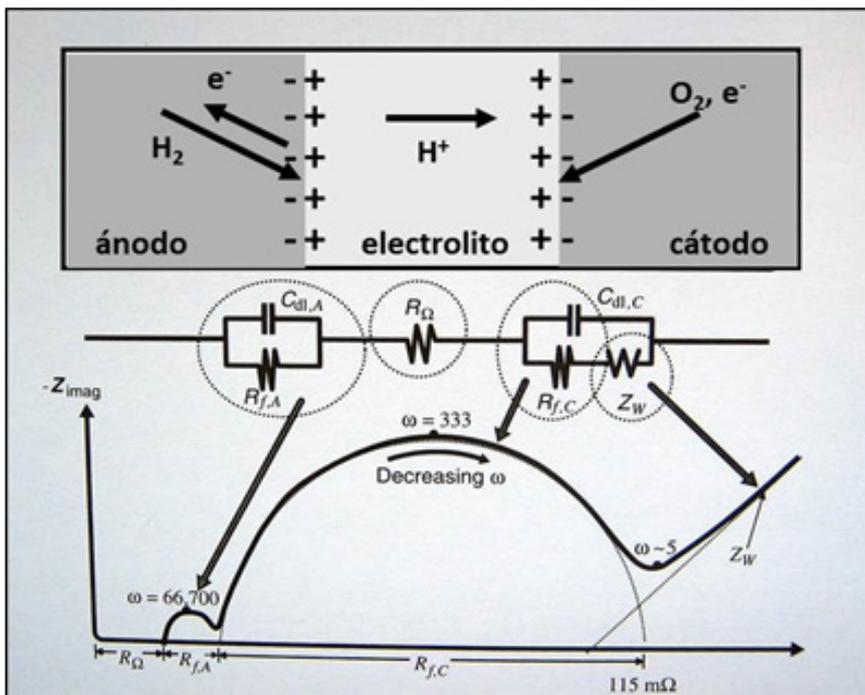


Figura 8. Esquema de pila de combustible PEMFC, circuito equivalente propuesto y diagrama de Nyquist

Figure 8. PEMFC fuel cell scheme, proposed equivalent circuit and Nyquist diagram

La Figura 8 muestra un esquema donde se recogen los diferentes procesos que se producen en ánodo, electrolito y cátodo; también aparecen el diagrama Nyquist y el circuito equivalente correspondiente que ajusta esos datos experimentales. El diagrama Nyquist muestra dos semicírculos muy claros seguidos de una recta en diagonal. Como vimos anteriormente, el primer semicírculo corresponde a un circuito resistencia-condensador (RC) en paralelo, cuya resistencia nos informa sobre la cinética de activación en el ánodo. Análogamente, el segundo semicírculo corresponde a otro circuito RC en paralelo y su valor de resistencia representa el impedimento a la transferencia de carga esta vez en el cátodo. Si nos fijamos en el tamaño de ambos semicírculos vemos como el segundo es considerablemente mayor que el primero lo cual indica que las pérdidas por activación en cátodo son mayores que en ánodo. Otro elemento del circuito a considerar es el valor de resistencia correspondiente al corte del espectro a altas frecuencias con el eje x que representa la

resistencia óhmica de la pila, es decir la resistencia iónica del electrolito. Por último, la línea recta que se observa en la zona de bajas frecuencias representa las pérdidas de voltaje por transporte de masa y en el circuito equivalente vienen modeladas por una impedancia Warburg (W).

Este ejemplo corresponde a una situación bastante ideal del comportamiento de la pila de combustible en el que se distinguen claramente ambos semicírculos. Sin embargo en muchas pilas reales lo que ocurre es que el semicírculo grande de las pérdidas catódicas enmascara al semicírculo pequeño de las pérdidas anódicas y esto puede ocurrir en mayor o menor grado según muestra la Figura 9. En ocasiones, cuando la resistencia R_a del ánodo es extremadamente pequeña, la constante de tiempo de respuesta se corresponde con frecuencias mucho más altas a las que los equipos son capaces de medir. Cuando esto ocurre, la impedancia correspondiente al ánodo no se puede determinar.

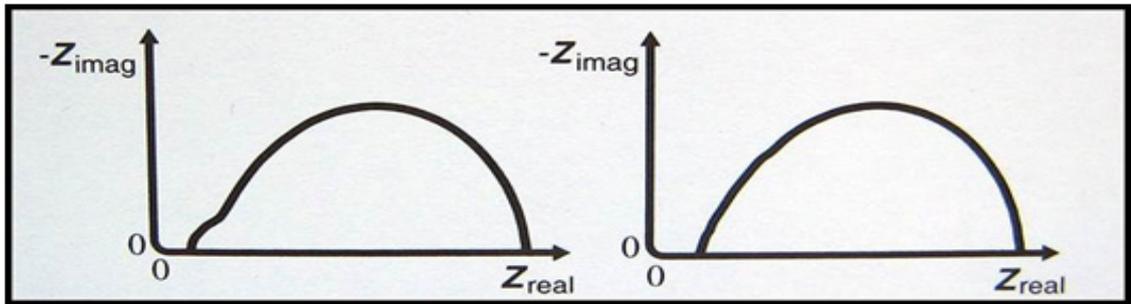


Figura 9. Ejemplos del enmascaramiento de la impedancia anódica por parte de la impedancia catódica
Figure 9. Examples of the anode impedance masking by the cathode impedance

También es interesante registrar el espectro de impedancia en diferentes puntos o zonas de la curva de polarización I-V ya que la respuesta no es la misma dependiendo de cuales sean las pérdidas de voltaje dominantes. La Figura 10 explica las diferentes situaciones. A bajas densidades de corriente (zona 'a' de la curva I-V) la cinética de los electrodos domina mientras que las pérdidas por transporte de masa son inexistentes. En esta situación el espectro de impedancias correspondería al espectro (a). A densidades de corriente intermedias (zona 'b' de la curva I-V), las pérdidas por activación de los

electrodos tienen menor importancia y siguen sin manifestarse las pérdidas por transporte de materia. El diagrama de Nyquist correspondiente a esta zona de la curva I-V sería el espectro (b). Por último, a altas densidades de corriente (zona 'c' de la curva I-V) R_a sigue disminuyendo, el semicírculo se hace todavía más pequeño que en el caso anterior y además las pérdidas por transporte de masa comienzan a manifestarse dando como respuesta una línea recta en diagonal en el espectro de impedancias, correspondiente a un elemento Warburg.

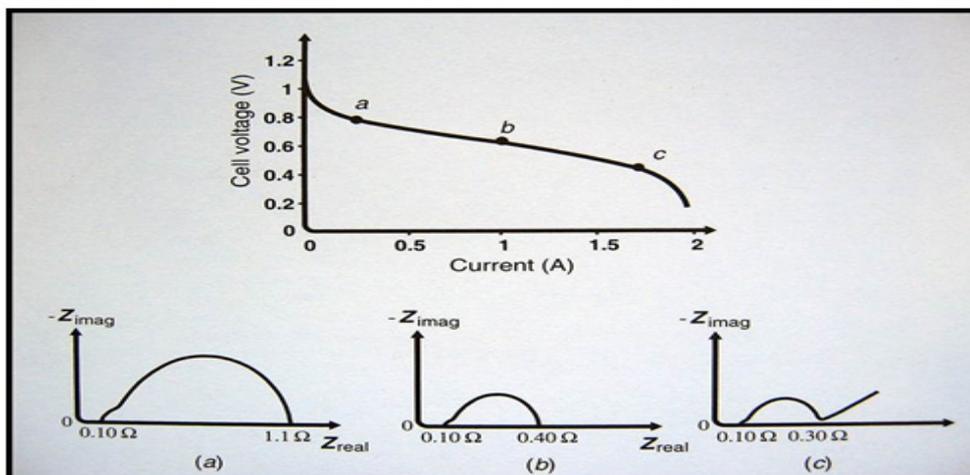


Figura 10. Caracterización de una monocelda PEMFC mediante EIS en diferentes zonas de la curva de polarización
Figure 10. Characterization of a single cell PEMFC by EIS in different zones of the polarization curve

Aunque EIS es sin duda una técnica de gran utilidad para el estudio de sistemas electroquímicos, no sólo pilas de combustible, también baterías, procesos de corrosión, electrodeposición, supercondensadores... el modelado por circuitos equivalentes tiene una importante limitación y es que diferentes circuitos eléctricos pueden ajustarse a los mismos datos experimentales. Así, por ejemplo este diagrama de Nyquist (Figura 11) presenta dos claros

semicírculos y, según lo que hemos visto hasta ahora, cada uno de ellos correspondería a una asociación RC en paralelo. Ahora bien, estas

asociaciones RC se pueden combinar entre sí hasta de tres maneras diferentes dando lugar a tres circuitos eléctricos completamente distintos y que son capaces todos ellos de ajustar correctamente los datos experimentales del espectro de impedancias. Por tanto, la espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica muy útil de la que se puede extraer mucha información pero al mismo tiempo es sumamente compleja y requiere caracterizar el sistema mediante otras técnicas complementarias para saber qué tipo de circuito equivalente es el más conveniente en cada caso.

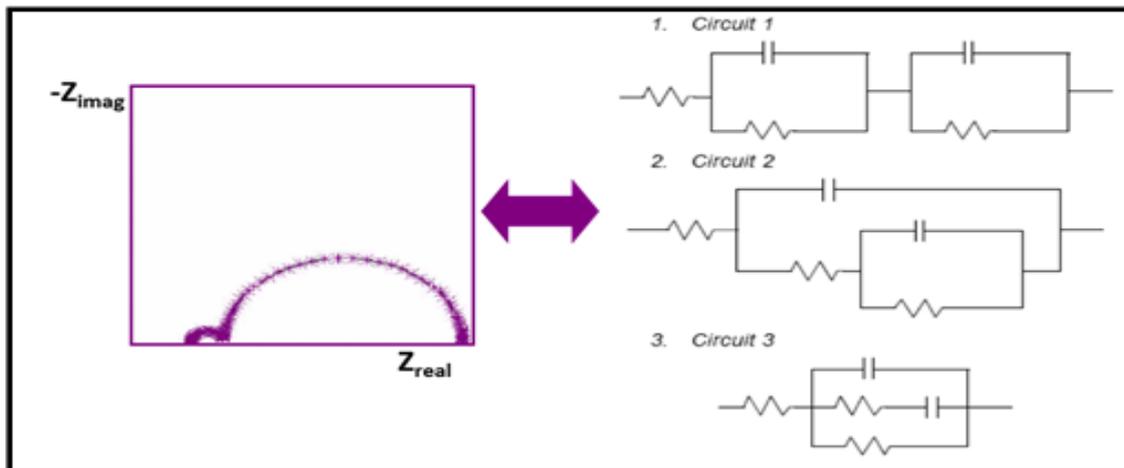


Figura 11. Limitaciones del modelado de circuitos equivalentes

Figure 11. Equivalent circuit modeling limitations

5. Conclusiones

Los procesos que ocurren durante el funcionamiento de una PEMFC y que quedan registrados en un espectro EIS se pueden modelar utilizando circuitos eléctricos equivalentes y así relacionar cada componente de la celda con las diferentes pérdidas de voltaje observadas: procesos de transferencia de carga, resistencia interna o procesos de transferencia de masa, pudiéndose así identificar problemas de funcionamiento con los elementos de la celda que los causan.

Por tanto, EIS como técnica de caracterización in situ proporciona información muy valiosa sobre la pila que ayuda a optimizar su estructura y a elegir las mejores condiciones experimentales aunque es necesario combinarla con otras técnicas de caracterización electroquímica complementarias.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PROTONCELL ENE2017-86711-C3-1-R y la Red de Excelencia REPICOMES ENE2017-90932-REDT.

7. Bibliografía

- [1] Yuan X, Sun JC, Blanco M, Wang H, Zhang J, Wilkinson DP. AC Impedance Diagnosis of a 500 W PEM Fuel Cell Stack Part I: Stack Impedance. *J. Power Sources* 2006; 161: 920-928.
- [2] Yuan X, Sun JC, Wang H, Zhang J. AC Impedance Diagnosis of a 500 W PEM Fuel Cell Stack Part II: Individual

Cell Impedance. *J. Power Sources* 2006; 161: 929-937.

[3] Wagner N, Gülzow E. Change of Electrochemical Impedance Spectra (EIS) with Time during CO-Poisoning of the Pt-Anode in a Membrane Fuel Cell. *J. Power Sources* 2004; 127: 341-347.

[4] Macdonald JR. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley & Sons 1987.

[5] Freire TJP, González ER. Effect of the Membrane Characteristics and Humidification Conditions on the Impedance Response of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electroanal. Chem.* 2001; 503: 57-68.

[6] Zhu WH, Payne RU, Tatarchuk BJ. PEM Stack Test and Analysis in a Power System at Operational Load Via AC Impedance. *J. Power Sources* 2007; 168: 211-217.

[7] Wagner N, Schnurnberger W, Müller B, Lang M. Electrochemical Impedance Spectra of Solid-Oxide Fuel Cells and Polymer Membrane Fuel Cells. *Electrochim. Acta* 1998; 43: 3785-3793.

[8] Yuan X, Wang H, Sun JC, Zhang J. AC Impedance Technique in PEM Fuel Cell Diagnosis. A Review. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2007; 32: 4365-4380.

[9] Wu J, Yuan XZ, Wang H, Blanco M, Martin JJ, Zhang J. Diagnostic Tools in PEM Fuel Cell Research: Part I Electrochemical Techniques. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2008; 33: 1735-1746.

[10] O'Hayre R, Cha SW, Colella W, Prinz FB. *Fuel Cells Fundamentals*, John Wiley & Sons Ltd. 2016.

Electrodos de grafito para la generación de hidrógeno mediante electrólisis en disolución alcalina de un residuo orgánico: Alpechín

Graphite electrodes for hydrogen generation in alkali electrolysis assisted by an organic waste water compound: Olive mill wastewater

L. Pérez Orosa¹, M.C. García-Alegre¹, E. Chinarro², D. Guinea¹

¹ Centro de Automática y Robótica CSIC. 28500 - Arganda del Rey, Madrid, España

² Instituto Cerámica y Vidrio CSIC, Calle Kelsen, 5, 28049 - Madrid, España

* Corresponding author: laura.perez.rosa@csic.es

Resumen

El presente trabajo analiza la aplicación de un proceso de electro-oxidación a un residuo orgánico en disolución acuosa en un medio alcalino. Los residuos orgánicos acuosos pueden ser una fuente de obtención de hidrógeno a temperatura ambiente y coste reducido frente a otros tratamientos que requieren altas temperaturas y elevados costes.

El residuo analizado es el alpechín, generado en la producción del aceite de oliva. Hasta la fecha no existe un tratamiento único capaz de reducir los contaminantes de este residuo hasta los límites permitidos por la normativa medioambiental. La generación de hidrógeno tiene cada vez mayor importancia, debido a sus múltiples aplicaciones y emisiones cero de CO₂.

Se describe el dispositivo de electrólisis, un reactor de cámara única con electrodos de grafito y se analiza el porcentaje de los distintos gases generados con técnicas de cromatografía de gases y su comportamiento eléctrico mediante curvas de polarización. Finalmente, se analiza el contenido orgánico del residuo líquido del proceso de electro-oxidación.

Abstract

Present work analyzes the application of an electro-oxidation process to organic waste water, in an alkaline medium. Organic waste water is a source to obtain hydrogen in an electrolysis process at room temperature and reduced cost, compared to current treatments that require high temperatures and costs.

The waste water analyzed is olive mill wastewater. So far, there is no a single treatment capable of reducing the contaminants of this wastewater to the limits permitted by current regulations. In addition, hydrogen generation is an increasingly relevant issue on account of its multiple applications and its zero CO₂ emissions.

The electrolysis reactor is described, single cavity with graphite electrodes. The gas flow generated is analyzed by gas chromatography and its electric behavior is analyzed by polarization curves. The resultant wastewater of the electro-oxidation process is also analyzed to determine the organic content.

1. Introducción

El alpechín se caracteriza por tener una carga orgánica alta, medida por su demanda biológica de oxígeno (DBO) o su demanda química de oxígeno (DQO), muy superior a la de otros efluentes industriales. Se trata de residuos muy contaminantes, ya que la materia orgánica oxidable consume el oxígeno de las aguas a las que se vierte e impide la vida de los peces. Por ello deben depurarse antes de su vertido.

A los vertidos de estos residuos líquidos en los cauces públicos, se les aplica la misma legislación que a cualquier otro líquido residual, como por ejemplo las aguas residuales urbanas que se tratan en las depuradoras. Se rige mediante el Real Decreto 509/1996, del 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, del 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de aguas residuales urbanas [1], Tabla 1.

Parámetro	Concentración	Concentración en alpechín ¹
DBO 5	25 mg/l O ₂	90.000 mg/l
DQO	125 mg/l O ₂	120.000 mg/l
Sólidos en suspensión	35 mg/l	120.000 mg/l

Tabla 1. Límites concentración DBO5, DQO y sólidos en suspensión.

Table 1. Concentration limits of DBO5, CDO and suspended solids.

¹Valores referentes al método de las dos fases, la forma más utilizada de producir aceite de oliva.

Los valores de estos parámetros en el caso del alpechín son muy superiores a los permitidos, por lo que es necesario buscar tratamientos eficaces para su reducción.

Proceso de Electro-oxidación

Los procesos electroquímicos se utilizan en el tratamiento de aguas residuales para producir una reacción química destinada a la reducción del contaminante orgánico presente en el agua. Un reactor electroquímico consta de una fuente de alimentación de corriente continua y dos electrodos, el ánodo, donde se produce la oxidación, y el cátodo, donde tiene lugar la reducción. Su principio de funcionamiento es el de la electrólisis y los parámetros claves son: 1) tipo de reactor, 2) material aplicación de este proceso al tratamiento de aguas

de electrodos, y 3) potencial de operación. La aplicación de este proceso al tratamiento de aguas residuales se puede realizar con diferentes técnicas: electrocoagulación, electro-floculación, electro-deposición y electro-oxidación, siendo esta última la más relevante.

La electro-oxidación es un proceso de oxidación avanzada (AOPs), cuya característica principal es la operación en condiciones ambiente de presión y temperatura, que implica la formación de radicales hidroxilo (\cdot), de potencial de oxidación ($E=2,8$ voltios) muy superior al de otros oxidantes tradicionales capaces de degradar compuestos difícilmente biodegradables o refractarios. Los AOPs combinan diferentes técnicas para la generación de radicales hidroxilo como la ozonización, procesos electroquímicos, procesos fentón, cavitación hidrodinámica y acústica, fotocatalisis heterogénea, etc. [2].

El proceso básico subyacente es la oxidación total (o mineralización) o la oxidación parcial (conversión de la materia orgánica en compuestos más fácilmente degradables y menos contaminantes) de la materia orgánica mediante corriente eléctrica.

2. Material y método

Un esquema del reactor o electrolizador utilizado se muestra en la Figura 1, con sus componentes y dispositivos auxiliares.

El sistema consta de un reactor de cámara única (1), alternativo al patentado [3], cuya peculiaridad es que no necesita membrana o diafragma, por lo que se reducen considerablemente los costes de fabricación. Está formado por un cuerpo cilíndrico hueco con dos tapas, unidas al cilindro mediante tornillos que garantizan estanqueidad. En la zona superior de la tapa, en el interior del cilindro, se sitúan dos electrodos de caras planas (2), actuando como ánodo y cátodo, a una distancia de 1 milímetro. Para ensamblar los electrodos y la correspondiente tapa se utiliza un tornillo hueco, que realiza una doble función, la distribución del fluido de recirculación y la conexión con el polo positivo de la fuente de alimentación.

El reactor dispone de varias conexiones, de entrada/salida de los fluidos. Dos para la entrada y salida de la disolución (3), otra para la salida de los gases generados en el interior del reactor (4) y la cuarta para la introducción de argón para expulsar el aire o gases remanentes en el reactor.

La disolución (5) está compuesta por el residuo líquido, agua desmineralizada (si es necesaria) y el agente alcalino. El álcali se incorpora para aumentar la conductividad eléctrica. Por lo tanto, la disolución final debe tener un pH básico alto ($\text{pH}>13$).

La bomba de recirculación auxiliar (6) mueve la disolución electrolítica, favoreciendo el desprendimiento de las burbujas que se adhieren a las superficies de los electrodos, aumentando la eficiencia del sistema y reduciendo costes

energéticos. Todas las conexiones (7) están provistas de una válvula de cierre/apertura.

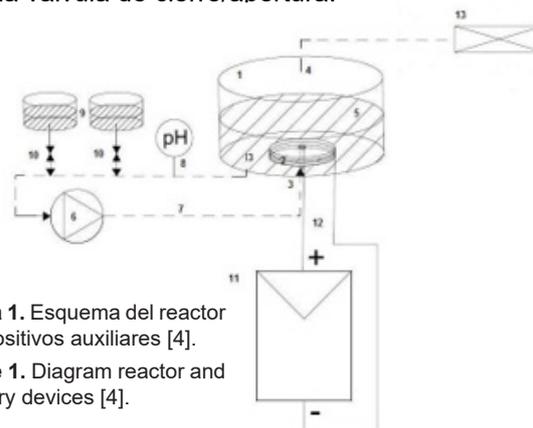


Figura 1. Esquema del reactor y dispositivos auxiliares [4].

Figure 1. Diagram reactor and auxiliary devices [4].

El pH de la disolución se controla mediante un medidor digital (8). El residuo líquido y el agente alcalino se encuentran en dos depósitos (9), conectados al circuito mediante conductos provistos de válvulas (10). Esto permite variar el pH de la disolución, durante la operación.

El reactor se conecta a una fuente de alimentación externa, con preferencia a una fuente de energía renovable (11), para aplicar un voltaje a los electrodos.

Los gases generados (4) se analizan, en tiempo real, mediante un cromatógrafo de gases con detector TCD (Thermal Conductivity Detector) (13). El tiempo de operación es de 24 horas, extrayéndose al inicio y al final de la experimentación una muestra de la disolución [4].

El níquel, el aluminio y el cobalto son los materiales de electrodo más utilizados en la electrólisis alcalina, por su buena resistencia a la corrosión, estabilidad química y coste reducido. Además de estos materiales, existen numerosas combinaciones tanto metálicas como con carbono.

La selección del material de electrodos se realiza en función de tres parámetros: 1) resistencia a la corrosión, 2) conductividad eléctrica y 3) coste. También hay que analizar la aplicación y alcanzar un compromiso entre el coste y la resistividad del material del electrodo [5].

Estudios previos han permitido determinar el tipo de electrodo que mejores resultados ofrece, siendo estos de grafito con sección circular dispuestos perpendicularmente al eje de entrada de la disolución, Figura 2. Los electrodos de grafito tienen una alta superficie específica que favorece las reacciones.

Los electrodos metálicos generan una intensidad mayor, produciendo un mayor caudal pero también un porcentaje mayor de oxígeno, desechado en reactores de cámara única [4].



Figura 2. Electrodos de grafito.
Figure 2. Graphite electrodes.

En este proceso de electro-oxidación se consiguen dos efectos: 1) generación de hidrógeno, que se puede almacenar o utilizar para generar energía, y simultáneamente, 2) reducción del nivel contaminante del residuo orgánico líquido.

Procedimiento

Se realizan distintos ensayos variando la molaridad del álcali (KOH) y el % en volumen de alpechín en la disolución para analizar que combinación ofrece mejores resultados, midiendo el volumen de hidrógeno generado y la reducción de los parámetros físico-químicos DQO y DBO.

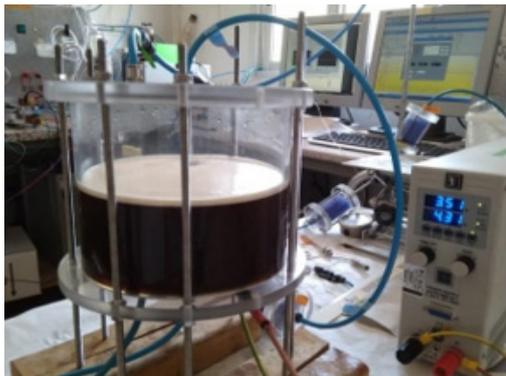


Figura 3. Disolución de alpechín en el reactor de cámara única.
Figure 3. Olive mill wastewater solution in the reactor.

Una vez introducida la disolución se expulsa el aire introduciendo un gas inerte (argón) que lo desplace. El argón no influye en las medidas de los porcentajes ya que se trata del gas portador utilizado por el cromatógrafo.

Antes de iniciar el proceso de electrólisis se realizan medidas de voltaje-intensidad (curva V-I), para determinar el valor mínimo del potencial de operación necesario para propiciar las reacciones en la muestra (2,5-3,5 voltios).

La medida del caudal de gases generados se realiza al inicio y final de los ensayos. Tras la medida del caudal inicial, se inicia el proceso de electrólisis y se conecta la salida de gases del reactor al cromatógrafo.

3. Resultados

Los resultados se valoran en función de: 1) la pureza y 2) caudal del hidrógeno generado y 3) la disminución de la concentración de materia orgánica en el residuo líquido.

Generación de hidrógeno

En las Figuras 4 y 5 se muestran los porcentajes de gases generados en dos ensayos realizados con disoluciones de alpechín en un medio alcalino, a distintas concentraciones y voltaje entre electrodos.

En el ensayo con una disolución al 23,4% en volumen de alpechín y concentración 3M de hidróxido potásico (KOH), Figura 4, se observa un porcentaje alto de hidrógeno (superior al 90%). A partir de los 600 minutos el porcentaje de oxígeno se eleva al 17%,

por lo que habría que detener el ensayo si se quiere obtener hidrógeno de alta pureza. En ese período se ha generado hidrógeno con mínima presencia de gases no deseados.

En sucesivos ensayos se incrementa el porcentaje en volumen de alpechín y se disminuye la molaridad del hidróxido potásico, obteniéndose mejores resultados respecto a la pureza del hidrógeno generado. El ensayo con la disolución al 75% en volumen de alpechín e hidróxido potásico 0,5M, Figura 5, muestra una generación prácticamente nula de gases no deseados, sin embargo el porcentaje de hidrógeno es inferior, correspondiendo a valores de intensidad de corriente más bajos.

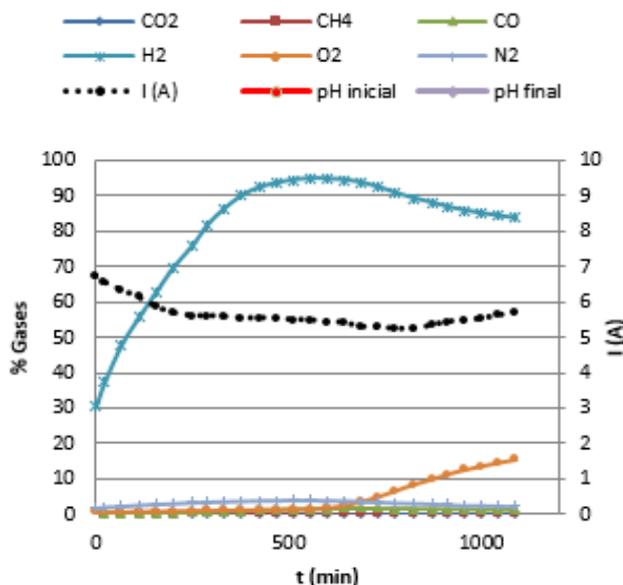


Figura 4. Evolución temporal del porcentaje de gases generado con una disolución de alpechín al 23,4 % en volumen e hidróxido potásico 3M con potencial entre electrodos de 3,5 V.

Figure 4. Temporal evolution of gases percentage generated with a 23.4% volume solution of olive mill wastewater and 3M potassium hydroxide with 3,5 V of potential between electrodes.

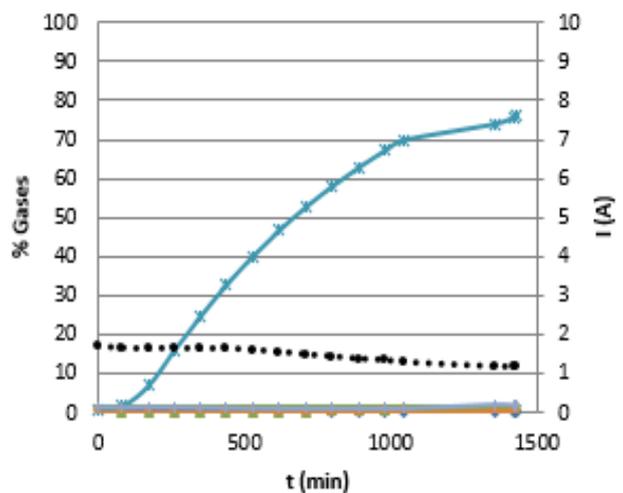


Figura 5. Evolución temporal del porcentaje de gases generado con una disolución de alpechín al 75 % en volumen e hidróxido potásico 0,5 M con potencial entre electrodos de 3 V.

Figure 5. Temporal evolution of gases percentage generated with a 75% volume solution of olive mill wastewater and 0.5 M potassium hydroxide with 3V of potential between electrodes.

En la Figura 6 se muestra un cromatograma de los gases generados a lo largo de tres horas en el ensayo con una disolución de alpechín al 75% en volumen e hidróxido potásico 0,5 M.

Se aprecia claramente el incremento del hidrógeno con el tiempo y la ausencia de otros gases.

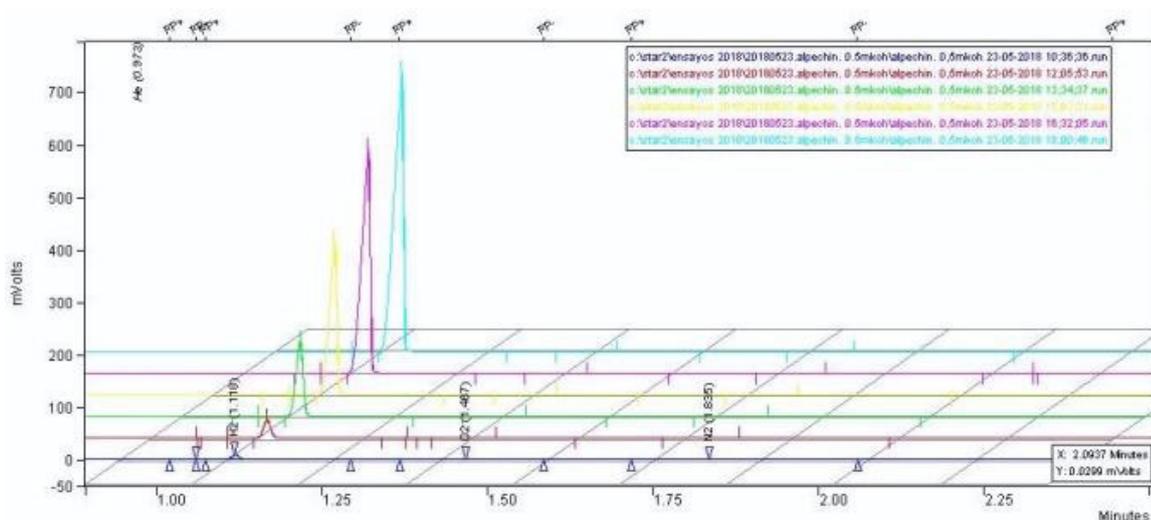


Figura 6. Cromatograma en distintos instantes del ensayo de electrólisis con una disolución de alpechín al 75% en volumen e hidróxido potásico 0,5 M.

Figure 6. Chromatogram at different moments of the electrolysis test with a 75% volume solution of olive mill wastewater and 0.5 M potassium hydroxide.

Caudal de gases generados

Un aspecto relevante del proceso de electrólisis es el caudal de gases generado durante el ensayo. El caudal se mide al inicio y final de cada ensayo, siendo siempre inferior cuando finaliza el ensayo, ya que se va consumiendo tanto el hidróxido potásico como los componentes orgánicos, reduciéndose las reacciones. El caudal es directamente proporcional a la intensidad de la corriente.

El mayor caudal de gases generados se obtiene con la disolución alcalina al 23,4% en volumen de alpechín, Tabla 2.

En el ensayo de electrólisis con la disolución alcalina al 75% en volumen de alpechín, el caudal es bajo, pues al ser el único gas generado, no se pudo expulsar el argón del interior del electrolizador. La intensidad no supera los dos amperios durante el ensayo, Figura 5.

Ensayo	Qi (l/h)	Qf (l/h)
Alpechín 23,4%	3,34	2,91
Alpechín 75%	1,54	0,52

Tabla 2. Caudal inicial (Qi) y final (Qf) de los gases generados en la electrólisis alcalina de alpechín.

Table 2. Initial (Qi) and final (Qf) flow of the gases generated in the olive mill wastewater alkaline electrolysis.

Reducción contenido orgánico

En la Tabla 3 se muestra la reducción del contenido de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) al inicio y al final de varios ensayos de electrólisis de disoluciones alcalinas de alpechín.

En todos los ensayos aparece una reducción de la DQO, que no es suficiente para su vertido a la red de alcantarillado, de acuerdo con la normativa vigente. La DQO inicial presenta valores muy altos

y la reducción que se consigue con el proceso de electro-oxidación es baja. Este resultado ya se esperaba, pues hasta el momento se requiere más de un proceso para eliminar todos los contaminantes orgánicos del alpechín.

Ensayo	Muestra	DQO (mg/l O ₂)	Carbonatos (mg CO ₃ ²⁻ /l)
1	t=0 h	40350	36905
	t=24 h	31000	33185
2	t=0 h	49100	65110
	t=24 h	25000	58209
3	t=0 h	70800	25204
	t=24 h	43700	27004
4	t=0 h	67500	16502
	t=24 h	43700	13202
5	t=0 h	102400	11402
	t=24 h	85700	4501
6	t=0 h	163150	7201
	t=24 h	148700	12002
7	t=0 h	145300	18603
	t=24 h	134200	16202
8	t=0 h	151850	14202
	t=24 h	143500	11402

Tabla 3. Valores de DQO y carbonatos al inicio y fin de los ensayos [4].

Table 3. COD and carbonate values at the beginning and end of the tests [4].

Cuando no se genera oxígeno durante el ensayo, es porque se está recombinando con otros componentes de los residuos orgánicos formando carbonatos, nitratos o fosfatos. Esto explica los valores obtenidos de carbonatos. Dependiendo de las condiciones del ensayo y de la concentración del compuesto orgánico

(alpechín) se forman o se consumen carbonatos, nitratos o fosfatos, sin que aparezca un patrón claro de las reacciones.

4. Conclusiones

Se puede concluir que el proceso de electro-oxidación de una disolución de alpechín en un medio alcalino, genera hidrógeno produciéndose una valorización del residuo y simultáneamente una reducción de su contenido orgánico, disminuyendo así su capacidad contaminante. Sin embargo, este proceso de electro-oxidación no puede ser el único proceso a realizar para conseguir la reducción requerida de la DQO en los alpechines, pues no se alcanzan los límites permitidos para su vertido.

El proceso de electro-oxidación se muestra como una técnica prometedora para la generación de hidrógeno con porcentajes muy bajos de producción de otros gases (oxígeno, nitrógeno, CO, CH₄ y CO₂), en condiciones medioambientales. Se requiere una investigación más extensa para aumentar en el volumen de gases generados, por ejemplo, aumentando la temperatura inicial de la muestra, aunque esto aumente el deterioro de los electrodos o utilizando electrodos con muy alta densidad superficial, lo cual incrementaría la intensidad.

La industrialización del método de valorización aquí propuesto, mediante aportes energéticos provenientes de energía renovable solar o eólica, ofrece un enorme potencial económico y medioambiental, al ser España el primer productor de aceite de oliva y generar, en consecuencia, grandes cantidades de este residuo orgánico.

5. Agradecimientos

El presente trabajo está parcialmente financiado por los proyectos de investigación: "Seguridad de vehículos para una movilidad inteligente, sostenible, segura e integradora" (SEGVAUTO 4.0), Comunidad de Madrid, P2018/EMT-4362-CM; "Hidrógeno Solar para Autonomía de Drones" (DRONGENO), MICIU_FEDER Retos Colaboración 2017, RTC-2017-6631-3 y Red de Pilas de Combustible para un Futuro Sostenible (REPICOMES), ENE2017-90932-REDT. Laura Pérez Orosa agradece la ayuda recibida de la Fundación para la Investigación y Desarrollo de Energías Alternativas para la realización del Trabajo Final de Máster.

6. Bibliografía

[1] Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

[2] Departamento de Química Analítica e Ingeniería Química. Universidad de Alcalá. (2010). Tratamiento electroquímico de aguas residuales. <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/09/17/131491>

[3] Guinea Díaz, D, García Fierro, J, L, Navarro Rufino, M, Jurado Egea, J, R, Rodríguez, Rodríguez, H, R. (2006).

WO2008056012A1. Concedida, Madrid: Oficina Española de Patentes y Marcas.

[4] Pérez Orosa, L, García-Alegre Sánchez, M, Martín de los Santos, E. Generación de hidrógeno a partir de alpechín en un medio alcalino (2018). Universidad Internacional Menéndez Pelayo, Trabajo Fin de Máster.

[5] Martín de los Santos, E, Guinea Díaz, D, García-Alegre Sánchez, M. Reactor de Cámara única para la generación de hidrógeno a partir de residuos orgánicos (2017). Universidad Internacional Menéndez Pelayo, Tesis Doctoral.

Nuevas pilas de combustible de alcohol directo y de hidrógeno para aplicaciones navales y aeronáuticas

New direct alcohol and hydrogen fuel cells for naval and aeronautical applications "PILCONAER"

J. Mosa¹, C. del Río², P. G. Escribano², E. Chinarro¹, E. Morales², O. Santiago³, I. Carrillo³, E. Mora³, E. Navarro³, J. Maellas⁴, E. López⁴, M. C. García⁴, P. Argumosa⁴, M. A. Raso⁵, T. J. Leo³, M. Aparicio¹

¹ Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Campus UAM-CSIC, C/ Kelsen 5, 28049 Madrid, Spain.

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), C/ Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain.

³ Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales (UPM), Av. Arco de la Victoria, 4, 28040 Madrid, Spain.

⁴ Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Ctra. Torrejón-Ajalvir, km4, 28850 Torrejón de Ardoz, Spain.

⁵ Facultad de Ciencias Químicas (UCM), Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain.

Abstract

In the current context of demand for reliable, low cost and low environmental impact energy sources, many countries and companies are mostly focused on fuel cells (FCs) in fields as transportation, stationary power generation and portable devices. Lately, FCs have begun to be applied in naval and aeronautical systems due to their high efficiency, low noise and environmental advantages. These applications could range from propulsion systems to auxiliary power units (APUs). The main problems associated with the use of FCs in these areas are the current high cost due to the materials used, i.e. Nafion and Pt, the lack of durability testing in these specific conditions, security issues to flammability, high H₂ pressures and low availability as a fuel, or the toxicity of methanol used as a fuel, and specific parameters such as weight in aircraft applications and volume in marine applications. Scientific community is currently working on each of these issues and at this point, ethanol as direct fuel is considered crucial. The use of ethanol as fuel has the advantage of easy transportation, storage and refueling, and is nontoxic. Bioethanol is a promising energy source, produced from raw materials containing sugar or starch. These raw materials exist in all parts of the world and are renewable, which involves the use of local energy sources contributing to the diversification of energy supply, reducing import dependence, increasing security of supply and generating new opportunities for agriculture.

The main objective of this work is the development of low power stacks (stacks) fed with H₂ (PEMFC), methanol (DMFC) and ethanol (DEFC) in the frame of a regional project entitled PILCONAER founded by Community Government of Madrid within the program Actividades de I+D Tecnologías 2013 (S2013/MAE2975) based on the development of new catalysts and membranes. The proposed development of new FCs fed with alcohols, especially ethanol, is considered a technology of sustainable use, further commitment to the restoration of the natural environment and biodiversity conservation.

Resumen

En un contexto actual de demanda de fuentes de energía fiables, de bajo coste y con un bajo impacto ambiental, diversos países y empresas están centrados de forma cada vez más incisiva en el uso de pilas de combustible en campos tan diversos como el transporte y la generación de potencia estacionaria o en dispositivos portátiles. Últimamente las pilas de combustible comienzan a tener aplicación en sistemas navales y aeronáuticos gracias a su elevada eficiencia, bajo nivel de ruido y ventajas medioambientales. Estas aplicaciones podrían ir desde sistemas de propulsión a unidades auxiliares de potencia.

Por otro lado, los principales problemas asociados con el uso de pilas de combustible en este ámbito son su elevado coste actual como consecuencia de los materiales empleados, como Nafion y Pt, la inexistencia de ensayos de durabilidad en estas condiciones particulares, problemas de seguridad relacionados con la inflamabilidad y las altas presiones del hidrógeno, así como su baja disponibilidad como combustible, o la toxicidad del metanol cuando es éste el que se utiliza como combustible, además de parámetros muy específicos como es el peso en el caso de aplicaciones aeronáuticas y el volumen en aplicaciones navales. En la actualidad se está trabajando en cada uno de estos aspectos, y en este punto la entrada del etanol como combustible directo se considera crucial. Además la utilización del etanol como combustible tiene la ventaja de su fácil transporte, sencillo repostaje y almacenamiento y, a diferencia del metanol, no es tóxico. El bioetanol es una fuente energética con un futuro prometedor, ya que se puede producir a partir de casi todas las materias primas que contengan azúcar o almidón. De esta forma, la materia prima no sólo existe en todas las partes del mundo sino que además es renovable, lo que conlleva el uso de fuentes locales de energía contribuyendo a la diversificación del suministro de energía, reduciendo la dependencia de las importaciones, aumentando la seguridad del suministro y generando nuevas oportunidades para el sector de la agricultura.

El objetivo principal de este trabajo es dar una idea general de los objetivos y resultados que se han logrado en el proyecto PILCONAER financiado por la Comunidad de Madrid en el Programas de Actividades de I+D Tecnologías 2013 (S2013/MAE2975), que tiene como objetivo el desarrollo final de stacks (apilamiento) de baja potencia alimentados con hidrógeno (PEMFC), metanol (DMFC) y etanol (DEFC) tomando como base el desarrollo de nuevos electrocatalizadores y membranas.

1. Introducción

El mercado energético en la actualidad demanda fuentes de energía fiables, de bajo coste y con un bajo impacto ambiental. A día de hoy, el suministro de energía está basado en el uso de combustibles fósiles que se utilizan para la generación de más del 90% del total de la energía eléctrica que se genera en el mundo y es el principal vector energético utilizado en los diferentes medios de transporte [1]. La brusca reducción de las reservas de estos combustibles y el aumento de los problemas relacionados con la contaminación ambiental y el cambio climático global han propiciado en muchos países un aumento del interés por el desarrollo de técnicas de generación de energía con alta eficiencia. Estos problemas son particularmente acuciantes en países, como España, donde existe una carencia de fuentes primarias de combustible (principalmente petróleo y gas natural), un rechazo social a la implantación de nuevas centrales nucleares, así como una saturación del aporte de energía por saltos hídricos (1). En este contexto diversos países y empresas de todo el mundo han comenzado a centrar su atención en un nuevo horizonte todavía no suficientemente explorado: el uso de pilas de combustible en campos tan diversos como el transporte y la generación de potencia estacionaria o en dispositivos portátiles de índole diversa. Este interés viene motivado en parte porque las pilas de combustible en general presentan ventajas tan importantes como son una alta eficiencia, flexibilidad en el uso de combustibles, cero o bajas emisiones y funcionamiento con bajos niveles de vibración y ruido [2]. De entre todos los tipos de pilas de combustible implantados hasta ahora, las pilas de combustible de intercambio de protones, PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), han sido el dispositivo electroquímico mejor considerado para aplicaciones portátiles y vehículos eléctricos debido a su arranque rápido, baja temperatura de trabajo, ausencia de problemas de corrosión y peso y volumen reducidos [2].

Últimamente las pilas de combustible comienzan a tener aplicación en diferentes sistemas navales y aeronáuticos gracias a su elevada eficiencia, su bajo nivel de ruido y ventajas medioambientales [3-6]. Estas aplicaciones podrían ir desde sistemas de propulsión a unidades auxiliares de potencia. En la actualidad ya se han aplicado en sistemas de generación de energía a pequeña escala a bordo de submarinos y en aeronaves como son los UAVs. Por otra parte, la normativa actual sobre emisión de

contaminantes en sistemas navales y aeronáuticos anima de forma significativa la implantación de pilas de combustible en estos campos. En determinadas aplicaciones navales, donde es necesario limitar tanto la contaminación por emisiones como la contaminación acústica y en las que existen además limitaciones de velocidad, están cobrando cada vez mayor auge las iniciativas que tiendan a implantar la propulsión y otros servicios exclusivamente eléctricos. Sin embargo, los principales problemas asociados con el uso de pilas de combustible en este ámbito son su elevado coste actual como consecuencia de los materiales empleados, como Nafion y Pt, la inexistencia de ensayos de durabilidad en estas condiciones particulares, problemas de seguridad relacionados con la inflamabilidad y las altas presiones del hidrógeno así como su baja disponibilidad como combustible, o la toxicidad del metanol cuando es éste el que se utiliza como combustible, además de parámetros muy específicos como es el peso en el caso de aplicaciones aeronáuticas y el volumen en aplicaciones navales. En la actualidad se está trabajando en cada uno de estos aspectos, y en este punto la entrada del etanol como combustible directo se considera crucial. Además la utilización del etanol como combustible tiene la ventaja de su fácil transporte, sencillo repostaje y almacenamiento y, a diferencia del metanol, no es tóxico. En este sentido, las aplicaciones de las pilas de hidrógeno y alcohol directo estarían centradas en sistemas de propulsión para pequeñas embarcaciones y aeronaves y en unidades auxiliares de potencia [5,6].

Se ha abordado por lo tanto, el desarrollo de nuevos electrocatalizadores y membranas y su estudio en monoceldas alimentadas con hidrógeno o alcoholes. y la evaluación de la eficiencia de los materiales. Con el fin de poder lograr el objetivo principal citado anteriormente se proponen una serie de soluciones a investigar, que llevarán a lograr mediante su implantación desarrollos aplicables al campo aeronáutico y naval.

Hasta el momento, ha sido el hidrógeno el elegido como el combustible ideal para las pilas de combustible PEMFC debido a su elevada actividad electroquímica (ánodo) y a que su oxidación no genera dióxido de carbono. Considerando que el hidrógeno no es un combustible que exista en la naturaleza, la mayor parte de este gas utilizado en pilas PEMFC procede de procesos de reformado externos. Por otro lado, aunque la baja temperatura de operación de este tipo de pila de combustible es una de sus principales ventajas, la pureza del hidrógeno utilizado debe ser muy elevada ya que un contenido mayor de 10 ppm de monóxido de carbono origina una reducción significativa de las prestaciones de la pila de combustible. Esta situación ha estimulado a numerosos investigadores a usar de forma directa combustibles líquidos en pilas PEMFC, evitando de esta forma las dificultades y riesgos asociados con el manejo, almacenaje, transporte y distribución del hidrógeno. En este contexto, el metanol ha sido el combustible líquido más estudiado en los últimos

años debido a su elevada actividad electroquímica comparada con otros combustibles líquidos. Se han realizado importantes avances en el desarrollo de nuevos catalizadores, electrolitos, ensamblajes membrana-electrodos y "stacks" de pilas PEMFC alimentadas con metanol, identificadas como DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) [7].

El combustible de la pila DMFC es una solución acuosa de metanol que se incorpora en el ánodo, donde con la ayuda de electrocatalizadores se oxida produciendo dióxido de carbono, protones y electrones. Los protones, que se desplazan a través del electrolito o membrana, y los electrones que lo hacen a través de un circuito externo, llegan al cátodo donde reaccionan con oxígeno procedente del exterior para formar agua. A diferencia de las PEMFC alimentadas con hidrógeno, la principal pérdida de eficiencia se atribuye a la lenta reacción de oxidación del metanol en el compartimento anódico [7]. Las características principales que debe reunir una membrana para su uso en pilas DMFC son: 1) reducida difusión de metanol ($< 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); 2) alta conductividad iónica ($> 80 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$); 3) elevada estabilidad química y mecánica, especialmente a temperaturas superiores a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de aumentar la tolerancia al CO; 4) baja difusión de Ru (en el caso de utilizar este metal en el ánodo) y 5) bajo coste.

Varios motivos han ralentizado la aplicación de ese nuevo tipo de pila de combustible, como son la toxicidad del metanol, su lenta cinética de oxidación, la difusión de metanol a través de la membrana ("crossover") y la ausencia de catalizadores estables frente al metanol con alta actividad para la reducción de oxígeno. Una alternativa prometedora al uso de metanol como combustible es el etanol en las llamadas pilas de etanol directo DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell) [8-11]. El etanol es el combustible ideal para pila de combustible si se pretende atraer la atención del mercado a un nivel global. El etanol está disponible en todo el mundo, es un líquido no tóxico que cualquiera puede utilizar fácilmente y con seguridad, su producción es ambientalmente aceptable, el producto en sí es ecológicamente inofensivo y proporciona mayor densidad de energía química que las baterías convencionales. Todo esto significa que la logística involucrada en las pilas de combustible que utilizan etanol es significativamente más simple que con otros combustibles y que su entrada en el mercado sería más fácil ya que la normativa ya existe y las soluciones de almacenamiento son de bajo coste a consecuencia de que los requisitos de seguridad son menos estrictos y la eliminación de residuos es más sencilla [9].

2. Desarrollo de electrocatalizadores

Unos de los propósitos de este proyecto es disminuir, e incluso eliminar, el empleo de platino de los electrodos manteniendo un compromiso entre eficiencia y coste de los mismo [12,13]. Se ha llevado a cabo la síntesis de aleaciones bi y trimetálicas

(PtNi, PtRu, PtCo, PtSn, PtRuNi, PtRuCo, con diferentes proporciones molares de los elementos) y cermets basados en platino (PtTiO₂ y PtTiN con diferentes proporciones molares de los elementos) para reducir su contenido en la composición final del catalizador, también se han preparado catalizadores libres de Pt (LaMO₃ (M=Co, Fe, Mn), RuNi, FeCo) y catalizadores basados en Pd. Se han empleado la combustión como método de síntesis, modificando su diseño para lograr las características adecuadas en los materiales. En algunos casos para eliminar restos carbonosos, productos de la síntesis, así como para conseguir la fase deseada de algunos catalizadores, se llevó a cabo el tratamiento térmico en N₂/H₂ entre 300 y 500°C de 3 a 5h posterior a la síntesis. Se ha evaluado en celdas electroquímicas la actividad de los catalizadores frente a la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), de metanol (ROM) y etanol (ROE) en medio ácido (H₂SO₄) y básico (NaOH y KOH). También se ha evaluado la actividad frente a la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Se ha empleado fundamentalmente la voltametría cíclica a diferentes temperaturas (T ambiente, 40°C, 60°C y 80°C), para determinar la actividad catalítica de los materiales a las temperaturas de trabajo del tipo de pilas que se están estudiando. Entre todos los resultados obtenidos, se puede subrayar el RuNi (libre de Pt) ya que presenta actividad frente a la ROH desde temperatura ambiente, aumentando su respuesta a 80°C en un orden de magnitud (figura 1).

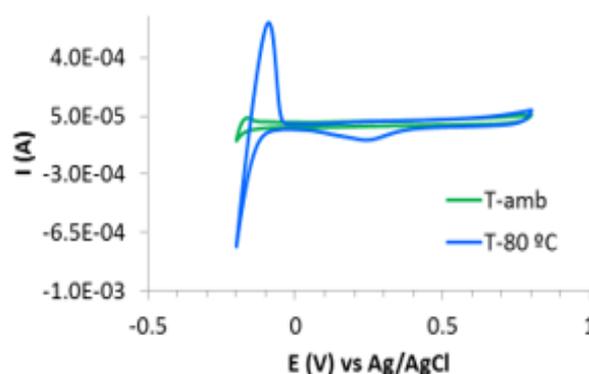


Figura 1. Voltametría cíclica de RuNi en H₂SO₄ 1.0 M burbujeado con Ar.

Figure 1. Cyclic voltammetry of RuNi electrode in H₂SO₄ 1.0 M under Ar.

Respecto a la oxidación del metanol y etanol, cabe destacar la actividad presentada por el cermet (cerámica-metal) PtTiO₂ (75:25) con un área específica electroquímica (ECSA) de 9.14 m²/g, comparable al del catalizador comercial PtRu/C (9.16 m²/g), en la reacción de oxidación del metanol en medio ácido. Y la respuesta del RuNi frente a la ROH, aunque frente a la oxidación de metanol el resultado ha sido bastante pobre.

3. Desarrollo de membranas híbridas orgánico-inorgánicas

Al igual que con los catalizadores existe el propósito de sustituir al Nafion como electrolito en las pilas de combustible poliméricas. Entre los materiales que pueden ser utilizados como electrolitos para pilas poliméricas se encuentran los poliméricos fluorados y no-fluorados, y los materiales híbridos orgánico-inorgánicos, tanto fluorados como no-fluorados. En estos materiales híbridos, el procesamiento sol-gel juega un papel determinante ya que permite una variabilidad grande de composiciones y condiciones de síntesis [14,15].

Las membranas híbridas que se han evaluado tanto en pilas alimentadas con hidrógeno como con alcoholes están basadas en el copolímero de bloque comercial estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) que se sulfona en fase heterogénea y se utiliza como material de partida. Se prepararon membranas poliméricas puras (sSEBS) de bajo coste, con facilidad de procesado y alta conductividad protónica [16-19]. Por otro lado, se han preparado membranas híbridas orgánico-inorgánicas basadas en el copolímero sulfonado sSEBS y un componente inorgánico de composición $40\text{SiO}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5 - 20\text{ZrO}_2$ con el fin de mejorar la estabilidad mecánica y la durabilidad de las membranas sSEBS en estado húmedo [20-24]. El método más efectivo de preparación de estas membranas híbridas es el de la infiltración y posterior gelificación del componente inorgánico únicamente en el interior de la fase iónica del copolímero, lo cual se verificó mediante una completa caracterización microestructural y morfológica [25]. Las diferentes rutas investigadas implicaron la modificación de numerosos parámetros: los tratamientos previos realizados a la membrana polimérica y/o a la solución del sol inorgánico, los tiempos de infiltración, la temperatura y las variaciones en los procesos de secado o gelificación.

Finalmente, se consiguió desarrollar membranas híbridas orgánico-inorgánicas infiltradas por sol-gel con menor grado de hinchamiento en agua y mayor estabilidad dimensional que sSEBS y con una buena conductividad protónica y elevada resistencia química. Se optimizó el proceso de infiltración para tiempos de inmersión en el sol de hasta 40 minutos ya que tiempos más prolongados implican la formación de una capa de revestimiento sol-gel sobre la superficie causante de una importante caída de la conductividad protónica y pérdida de las prestaciones eléctricas de las membranas. También se ha evaluado dicho sistema en pilas alimentadas con MeOH y en EtOH, y ya se tienen resultados preliminares prometedores. Con MeOH se han obtenido conductividades protónicas superiores al Nafion y al sSEBS con permeabilidades al MeOH hasta un orden de magnitud mejores que es uno de los mejores resultados reportados en la bibliografía hasta el momento. Se han preparado membranas a distintos tiempos de infiltración para su evaluación con hidrógeno en MEAs de 5 y 50 cm² y con MeOH en MEAs de 5 cm².

4. Fabricación de las capas catalíticas y ensamblado de nuevas membranas y electrodos (MEAs) y ensayos en monocelda

Desde el punto de vista experimental existen dos rutas alternativas para la preparación de los ensamblajes membrana-electrodos, MEA ("Membrane-Electrodes Assembly"): 1) fabricación de electrodos por separado, en el que la capa catalítica es depositada sobre la capa difusora de gases, que son fijados a ambos lados de la membrana mediante prensado (directamente en la celda o en caliente), y 2) fabricación de electrodos sobre el electrolito, en el que las capas catalíticas son depositadas sobre los dos lados de la membrana que posteriormente es prensada junto a una capa difusora a cada lado (3). En este proyecto se ha empleado el método 1 para la preparación de los MEAs.

Se han preparado electrodos con diferentes áreas (5 o 50 cm²) y MEAs, tanto de materiales comerciales (Pt/C, PtRu/C) y Nafion® como de los materiales desarrollados (catalizadores y membranas infiltradas) mencionados antes, y se han realizado ensayos de curva de polarización en pilas alimentadas con hidrógeno o metanol. Las MEAs preparadas mediante prensado en caliente se han preparado con electrodos de Pt a diferentes cargas (0.5 mgPt/cm²) y diferentes membranas de Nafion® (117, 115, 112 y 212) y se han auscultado para una detección precoz de fallos en el ensamblado (figura 2).

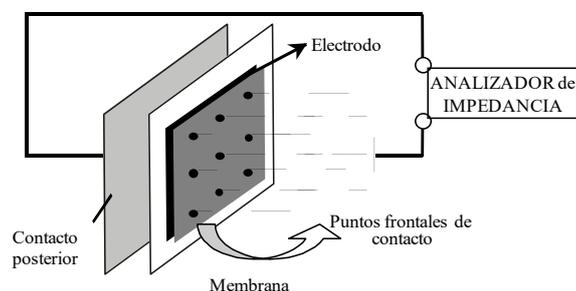


Figura 2. Método de auscultación mediante medidas de impedancia compleja, para detección de fallos en el ensamblaje.

Figure 2. Scheme of the equipment used in the analysis by impedance spectroscopy of assembly fails.

Se ha llevado a cabo la caracterización electroquímica completa tanto de los catalizadores preparados (empleando Nafion® de electrolito) como de las membranas comerciales de Nafion N117, N115 y N112 y de las membranas poliméricas puras sSEBS como materiales de referencia, empleando para ello catalizadores comerciales de Pt/C y PtRu/C (con cargas de 1 mgPt/cm² o 1-3 mgPtRu/cm²), para facilitar la comparativa común posterior de resultados con los nuevos materiales desarrollados en el proyecto. La preparación de las capas catalíticas se ha realizado diseñando la composición más adecuada de la tinta, variando las proporciones catalizador:suporte del mismo:disolvente:ionómero correspondiente (nafion o el ionómero los nuevos electrolitos híbridos preparados), que aerografiada (capa catalítica sobre papel de carbón (capa difusora de gases, SIGRACET BC39) conforma los

electrodos. La caracterización electroquímica de los MEAs se realizó en monocelda de 5 cm^2 a diferentes temperaturas de celda ($60, 70$ y 80°C) y humedades relativas ($50, 75$ y 100%) en una estación integral de ensayo para PEMFC (Scribner 850e), tanto con electrolito comercial (Nafion®) como con las membranas híbridas $\text{sSEBS}/40\text{SiO}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5 - 20\text{ZrO}_2$. Se han obtenido las curvas de polarización y potencia según el protocolo de ensayos establecido, la determinación de la conductividad iónica in situ mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y la determinación de la permeabilidad de las membranas al combustible mediante ensayos cronoamperométricos. En la figura 3 aparecen como resultados destacados las curvas voltaje y densidad de potencia, a 60°C y $100\%\text{HR}$, de membranas sSEBS infiltradas con el sistema $40\text{SiO}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5 - 20\text{ZrO}_2$ durante diferentes tiempos, así como del polímero puro y de N112 para comparación de resultados, alcanzándose rendimientos y densidades de potencia superiores a los del polímero puro para las membranas infiltradas hasta 10 minutos [25].

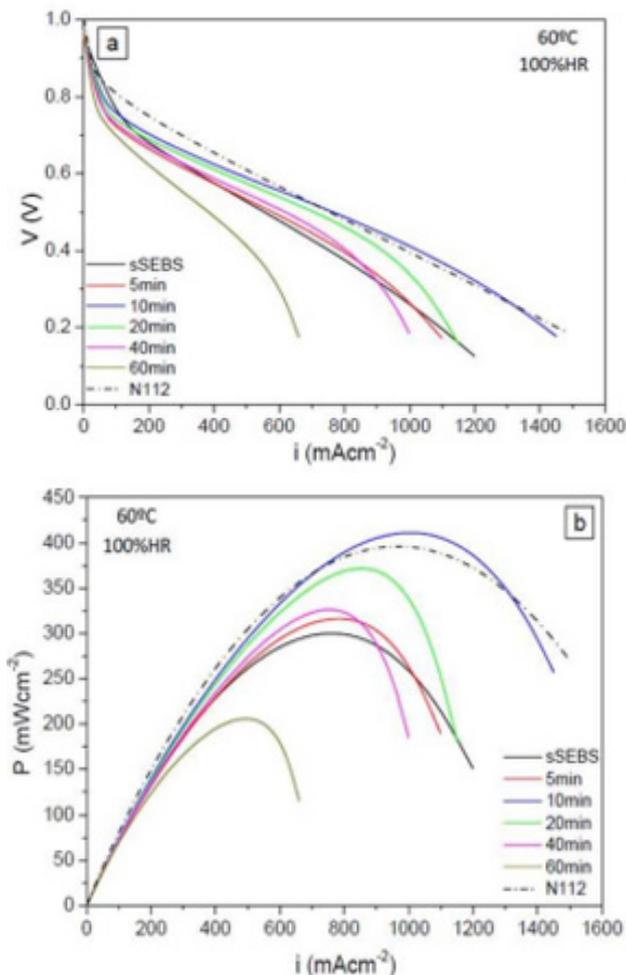


Figura 3. Curvas voltaje y densidad de potencia, a 60°C y $100\%\text{HR}$, de membranas infiltradas $\text{sSEBS}/40\text{SiO}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5 - 20\text{ZrO}_2$ durante diferentes tiempos, así como del polímero puro y de N112 para su comparación.

Figure 3. Polarization (a) and power density (b) curves of sSEBS , hybrid membranes and commercial N112 at 60°C and $100\%\text{HR}$.

Se han fabricado las correspondientes MEAs de 50cm^2 para evaluarlas en pilas alimentadas con

hidrógeno a escala industrial. Se han realizado ensayos de ciclabilidad para MEAs comerciales de alta y baja temperatura, y stack de dos MEAs siguiendo perfiles dinámicos de carga característico para aplicaciones aeronáuticas y navales (Figura 4).

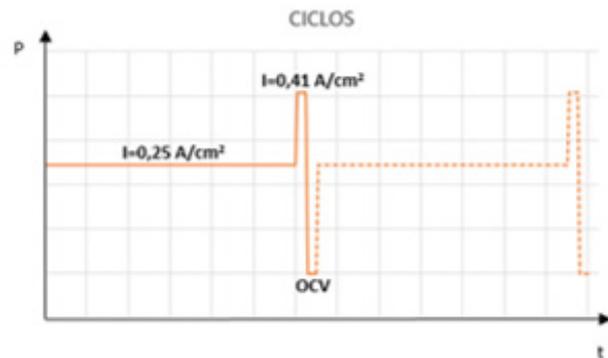
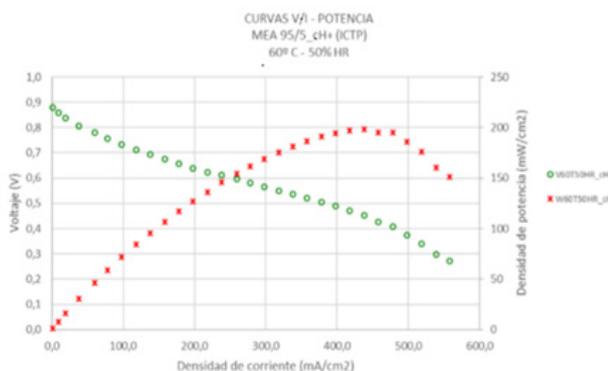


Figura 4. Perfil dinámico de carga usado en ensayos de ciclabilidad.

Figure 4. Dynamic load profile used in cyclability tests.

Estos ensayos consistieron en realizar 80 ciclos a distintas temperaturas, utilizando una membrana nueva para cada temperatura, para estudiar la degradación se realizó una curva de polarización cada 10, 20 40 60 y 80 ciclos y se compararon entre ellas. Para ello se ha utilizado un banco de monoceldas con control de humedad relativa desde $0\text{-}100\%$ y temperatura $T=10^\circ\text{C}\text{-}90^\circ\text{C}$, en ánodo y cátodo. Para mejorar la repetitividad de los resultados se utilizó el quickCONNECTfixtur de Baltic FuelCells GmbH [26]. También se realizaron ensayos de curva de polarización y la adquisición de datos de medidas de distribución de densidad de corriente para membranas comerciales e híbridas, a distintas temperaturas (60°C , 70°C y 80°C) y humedades (50% , 75% y 100%). Para obtener las medidas de distribución de densidad de corriente se usó la herramienta “Current Scan Lin” (S++ Simulation Services), la cual de una forma no intrusiva a la vez que se está haciendo el ensayo de caracterización electroquímica de la membrana, permite obtener una distribución de las zonas más y menos activas electroquímicamente, lo que permitiría identificar regiones dentro de la membrana. Con el objeto de identificar estas regiones, se utilizó una técnica estadística de cálculo de anomalías que permitió regionalizar una membrana en zonas de tres tipos: comportamiento malo, normal y bueno (figura 5).



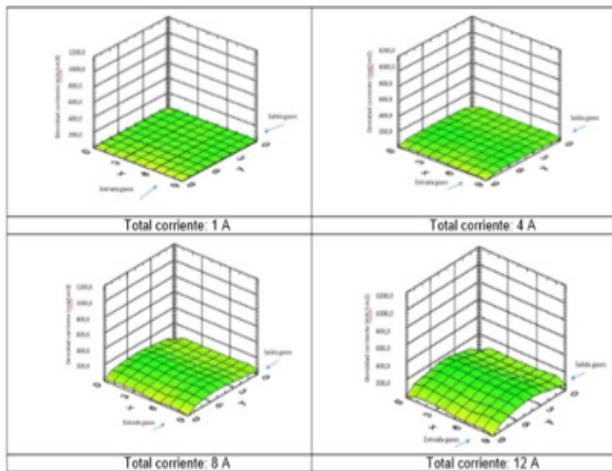


Figura 5. Curva de polarización a 60°C y 50% HR y gráficos de distribución de densidad de corriente obtenidos de dicha celda. **Figure 5.** Polarization curve of a MEA Curva de polarización a 60°C y 50% HR y gráficos de distribución de densidad de corriente obtenidos de dicha celda.

En el caso de las pilas alimentadas con alcoholes determinar la permeabilidad al combustible es imprescindible. Se ha puesto punto un sistema para determinar el “crossover” de metanol en las membranas poliméricas ensambladas en monocelda partiendo de la curva de polarización registrada, comprobando su fiabilidad por métodos físicos y químicos. Primero se comprobó su utilidad utilizando membranas comerciales tipo Nafion, que permitió elaborar un modelo matemático que fue capaz de reproducir todos los datos experimentales encontrados en la bibliografía (Figura 6) [2].

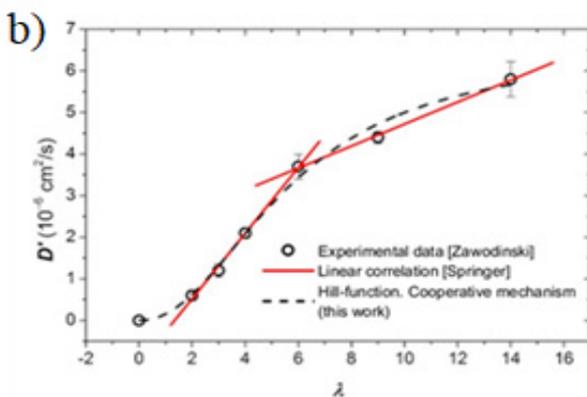
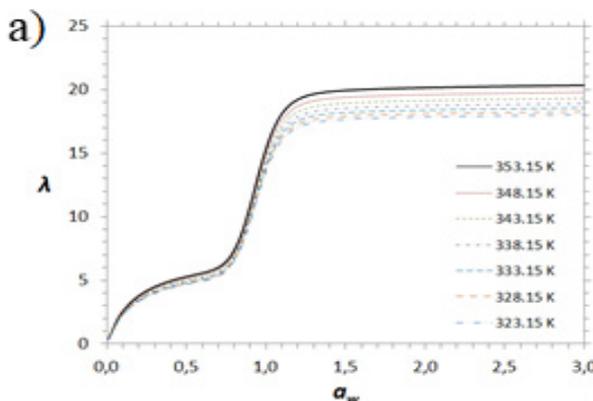


Figura 6. Modelo de determinación de la absorción de agua por la membrana en función de la temperatura y resultados del cálculo de la conductividad en función de la absorción de agua.

Figure 6. a) Model for determining the absorption of water through the membrane as a function of temperature, b) results of the calculation of conductivity as a function of water absorption.

Este estudio, que simplifica el cálculo del transporte de protones y moléculas de combustible en la membrana y el cálculo de la conductividad de la misma, se implementó para calcular el crossover del Nafion 117. Una vez optimizado se realizó la medida para las membranas del polímero puro sSEBS y las membranas híbridas infiltradas, en la Figura 7 aparecen comparadas Nafion 112, sSEBS y sSEBS-40SiO₂- 40P₂O₅- 20ZrO₂ infiltrada 40 minutos, observándose de manera evidente el mejor comportamiento de las membranas infiltradas en términos de crossover al metanol en comparación con los materiales de referencia [26].

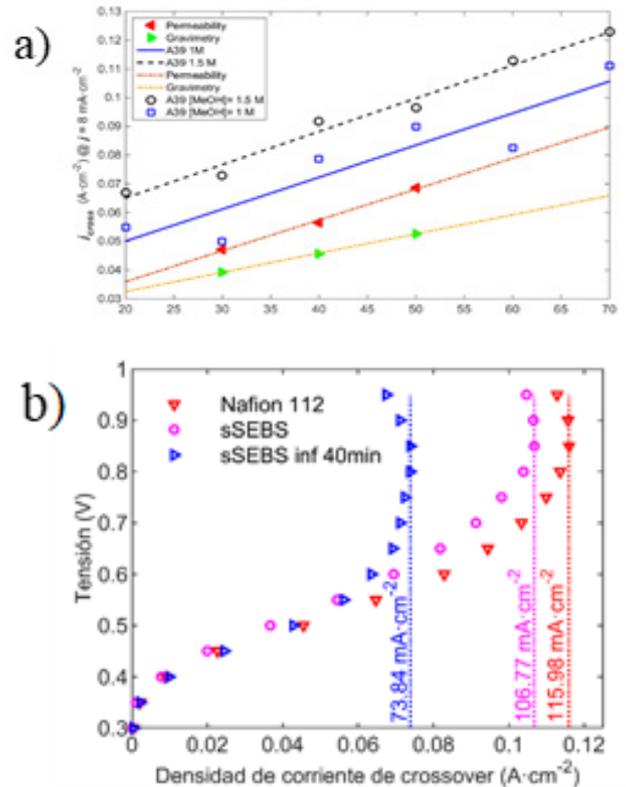


Figura 7. a) Estudio del crossover del metanol a través de la membrana de Nafion 117 b) Comparación del crossover del metanol de Nafion 117, s-SEBS y membrana híbrida sSEBS-40SiO₂- 40P₂O₅- 20ZrO₂ infiltrada 40 minutos.

Figure 7. a) Study of the methanol crossover through the Nafion membrane 117 b) Comparison of the methanol crossover of Nafion 117, s-SEBS and hybrid membrane sSEBS-40SiO₂- 40P₂O₅- 20ZrO₂ infiltrated for 40 minutes.

Se ha realizado la caracterización electroquímica de las MEAs determinando también la conductividad protónica mediante espectroscopía de impedancia compleja así como las curvas de polarización en DMFC. Una MEA patrón con una membrana comercial de Nafion 112 y de sSEBS se sometió a estos mismos ensayos electroquímicos a fin de poder comparar los resultados. Los resultados de las curvas de polarización corroboran el potencial de las membranas híbridas sintetizadas, obteniéndose densidades de potencias mayores al aumentar el tiempo de infiltración, siendo estas superiores además a los resultados obtenidos con la membrana comercial N112 y sSEBS (figura 8).

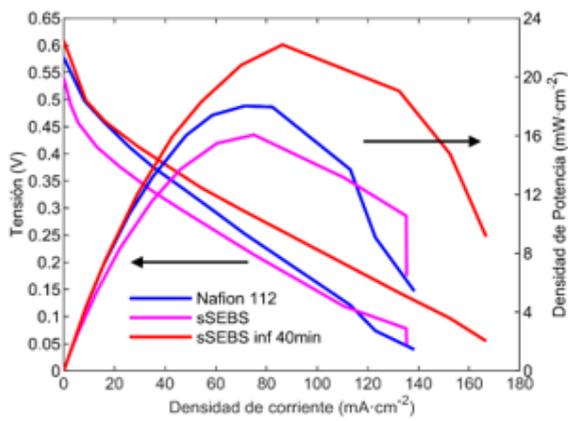


Figura 8. Comparación de las eficiencias en la pila DMFC de las MEAs ensambladas con las diferentes membranas a) curvas de polarización b) curvas de densidad de corriente para N112, sSEBS y membrana híbrida $40\text{SiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{ZrO}_2$ infiltrada 40 minutos.

Figure 8. Comparison of the efficiencies in the DMFC monocell of the assembled MEAs with the different membranes a) polarization curves b) current density curves for N112, sSEBS and $40\text{SiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{ZrO}_2$ hybrid membrane infiltrated 40 minutes.

5. Diseño y fabricación de stacks de pilas de combustible para aplicaciones navales y aeronáuticas.

Se ha realizado y validado dos modelos CFD, uno para monocelda y otro para stack a distintas temperaturas simulando el comportamiento de una pila a escala de laboratorio (figura 9).

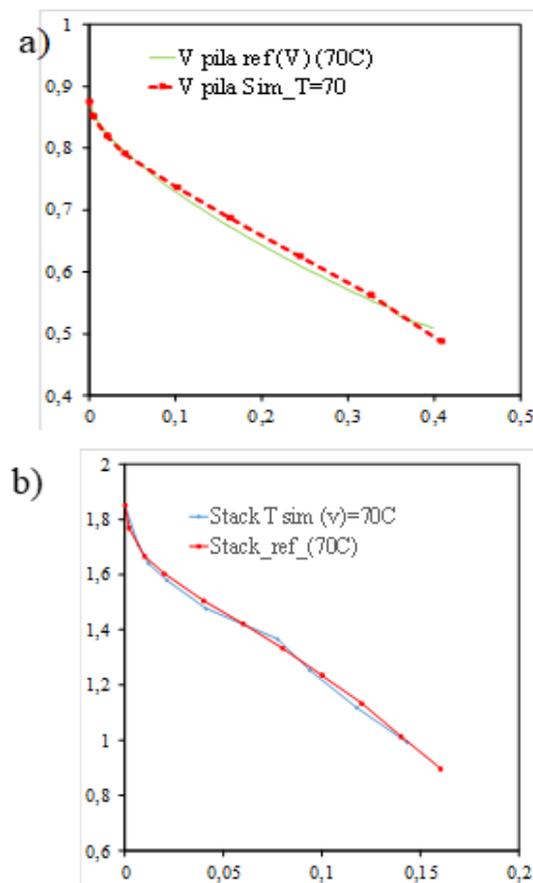
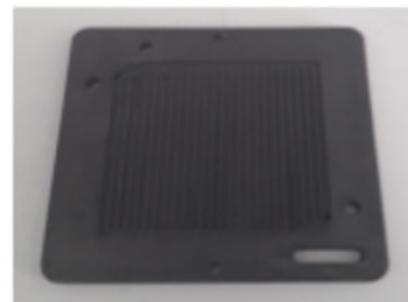


Figura 9. Comparación curvas de polarización medida y simulada a) para monocelda y b) stack para 70°C de temperatura y 75% de Humedad Relativa.

Figure 9. Comparison of measured and simulated polarization curves a) for monocell and b) stack at 70°C of temperature and 75% of Relative Humidity.

Uno de los grandes problemas que presentó la realización de estas simulaciones fue la gran cantidad de parámetros que es necesario introducir y su dificultad de determinarlos, particularmente los 9 parámetros de la ecuación de Butler-Volmer para implementar el comportamiento electroquímico. Con el objeto de reducir el número de estos parámetros, se realizó una investigación de la que se obtuvieron dos expresiones que describen el comportamiento característico de la curva de polarización de una pila con un error medio del 1% respecto a la curva medida y para lo cual sólo necesitan 4 y 5 parámetros respectivamente, los cuales son relativamente fáciles de obtener mediante experimentos. Además estas dos expresiones presentan otra ventaja fundamental, ya que permiten relacionar los resultados de los ensayos de Impedancia Espectroscópica con los de Curvas de Polarización. También se ha realizado distintos montajes de Stacks para las diferentes MEAs a estudio, utilizándose diferentes placas terminales y bipolares con distintas configuraciones de canales y materiales (figura 10).



Paralelo



Serpentín



Metálica

Figura 10. Geometrías de placas usadas en los ensayos.

Figure 10. Bipolar plates geometries used in the fuel cell tests.

Los ensayos consistieron en obtener las curvas de polarización para tres Stacks distintos formados con tres tipos de membranas diferentes: N112, sSEBS y membranas híbridas sSEBS-40SiO₂-40P₂O₅-20ZrO₂ infiltradas 10 min, a 70°C y 100% de humedad relativa, para las distintas geometrías (grafito paralelo, grafito serpentín y grafito metálica). Los mejores resultados se han obtenido para las placas de grafito con configuración de canales en forma de serpentín, apuntándose como las posibles causas del peor comportamiento de las placas de grafito paralelo a una peor evacuación del agua formada, y para las placas metálicas a la aparición de una mayor resistencia óhmica entre las placas y las capas difusoras de grafito. También se han preparado stacks de alcohol directo para evaluar la eficiencia de las membranas híbridas infiltradas y los electrocatalizadores desarrollados mediante el depósito de capas catalíticas de Pt o PtRu, según si el electrodo va a ser empleado como cátodo o ánodo, mediante aerografía sobre la GDL comercial de papel de carbón. Los electrodos para pilas de combustible de etanol son de PtNi/ C y PtSn/ C. Se ha fabricado un stack de demostración en acero inoxidable que consta de 3 celdas con un área activa de aproximadamente 3,8 cm² cada una. Se han ensayado estos electrodos en monocelda empleando los combustibles correspondientes, mediante los resultados de curva de polarización se concluye que las pilas de combustible de etanol presentan una densidad de potencia entre 25 y 50 veces inferior a las pilas de combustible de metanol.

Se ha desarrollado también un sistema de diseño automático por ordenador para la rápida optimización de los parámetros constructivos de las pilas de combustible de metanol directo mediante la minimización de una función de diseño multicriterio que incluye la masa, el volumen y el consumo de combustible [4]. Este sistema de diseño se ha traducido en un programa de ordenador inscrito en el Registro Territorial de la Propiedad Intelectual [26]. Este software cubre la falta de metodologías de optimización de los parámetros constructivos de los stacks durante su etapa de diseño que permitan reducir su masa, su volumen, su consumo de combustible o un conjunto de estas variables. El programa desarrollado permite una gran versatilidad al poder trabajar con cuatro configuraciones diferentes de los stacks: en U o Z y con cátodo abierto o cerrado. Con la herramienta desarrollada se demuestra las capacidades de los algoritmos genéticos en la optimización del diseño de sistemas de pila de combustible. Finalmente, se ha llevado a cabo la adaptación de un banco de ensayo para permitir la simulación de distintas condiciones ambiente como las que tienen lugar en el vuelo de una aeronave no tripulada. Los resultados obtenidos con MEAs fabricadas con componentes comerciales ponen de manifiesto la capacidad del banco para estudiar la respuesta en distintas condiciones ambiente de las MEAs desarrolladas.

Agradecimientos

Los autores agradecen por la financiación recibida: a la Comunidad de Madrid and y al European Social Fund (ESF) del proyecto S2013/MAE-2975 PILCONAER; al MINECO por los proyectos MINECO ENE2013-49111-C2-1-R, ENE2014-53734-C2-2-R, ENE2017-86711-C3-1-R, ENE2017-86711-C3-2-R, ENE2017-90932-REDT and RTI2018-095373-J-100. Y también quieren agradecer a S. Serena, R. Navidad, D. Ruiz, E. Blazquez y S. Yomara Rivera por su apoyo y ayuda en el procedimiento experimental.

Bibliografía

- [1] Plan de energías renovables en España MITECO https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/legislacion/documentacion/PER_2011-2020_VOL_II_tcm30-178650.pdf
- [2] Peighambardoust, SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications International J. Hydrogen Energy 35(17), pp. 9349-9384 (2010).
- [3] González-Espasandín O, Leo TJ, Navarro-Arévalo E. Fuel Cells: A Real Option for Unmanned Aerial Vehicles Propulsion. The Scientific World Journal 2014; 497642.
- [4] González-Espasandín O, Leo TJ, Raso MA, Navarro E. Direct methanol fuel cell (DMFC) and H₂ proton exchange membrane fuel (PEMFC/H₂) cell performance under atmospheric flight conditions of Unmanned Aerial Vehicles Renewable Energy 2019; 130:762-773.
- [5] van Biert L, Godjevac M, Visser K, Aravind PV. A review of fuel cell systems for maritime applications J. Power Sources 2016; 327:345-364.
- [6] Kang K, Park S, Cho S, O, Choi K, Ju H. Development of Lightweight 200 W Direct Methanol Fuel Cell System for Unmanned Aerial Vehicle Applications and Flight Demonstration. FUEL CELLS 2014; 14:694-700.
- [7] Song S, Tsiakaras P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). Applied Catalysis B: Environmental 2006; 63:187-193.
- [8] Brouzgou A, Podias A, Tsiakaras P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. J. Appl. Electrochem. 2013; 43:119-136.
- [9] Fujiwara N, Siroma Z, Yamazaki S, Loro T, Senoh H, Yasuda K. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane J. Power Sources 2008; 185: 621-626.
- [10] Kamarudin MZF, Kamarudin SK, Masdar MS, Daud WRW. Review: Direct ethanol fuel cells Int. J. Hydrogen Energy 2013; 38: 9438-9453.
- [11] Antolini E, Gonzalez ER. Alkaline direct alcohol fuel cells. J. Power Sources 2010; 195: 3431-3450.
- [12] Correa PDS, Da Silva EL, Da Silva RF, Radtke C, Moreno B, Chinarro E, Malfatti CDF. Effect of decreasing platinum amount in Pt-Sn- Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. Int. J. Hydrogen Energy 2012; 37: 9314-9323.
- [13] Wasmus S, Küver A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: A selective review. J. Electroanalytical Chemistry 1999; 461:14-31.

- [14] Neburchilov V, Martin J, Wang H, Zhang J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* 2007; 169: 221–238.
- [15] Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: from fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells* 2001; 1: 133-161.
- [16] Navarro A, del Río C, Acosta JL. Kinetic study of the sulfonation of hydrogenated styrene butadiene block copolymer (HSBS). Microstructural and electrical characterization. *J Membr Sci* 2007; 300: 79-87.
- [17] del Río C, García O, Morales E, Escribano PG. Single cell performance and electrochemical characterization of photocrosslinked and post-sulfonated SEBS-DVB membranes. *Electrochim Acta* 2015; 176: 378-87.
- [18] Jurado JR, Chinarró E, Colomer MT, Pat No. ES 2 209 657; 2005.
- [19] Leo TJ, Raso MA, Navarro E, de la Blanca ES, Villanueva M, Moreno B. Response of a direct methanol fuel cell to fuel change. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35: 11642-8.
- [20] del Río C, Jurado JR, Acosta JL. Hybrid membranes based on block co-polymer ionomers and silica gel. Synthesis and characterization. *Polymer* 2005; 46: 3975-85.
- [21] Mosa J, Aparicio M. Sol-gel materials for batteries and fuel cells. In: Levy D, Zayat M, editors. *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015, p. 1071-117.
- [22] Mosa J, Larramona G, Durán A, Aparicio M. Synthesis and characterization of P2O5–ZrO2–SiO2 membranes doped with tungstophosphoric acid (PWA) for applications in PEMFC. *J Membr Sci* 2008; 307: 21-7.
- [23] Mosa J, Aparicio M, Durán A, Castro Y. Mesostructured HSO3-functionalized TiO2-P2O5 sol-gel films prepared by evaporation induced self-assembly method with high proton conductivity. *Electrochim Acta* 2015; 173: 215-22.
- [24] Castro Y, Mosa J, Aparicio M, Pérez-Carrillo LA, Vílchez S, Esquena J, Durán A. Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous SiO2, TiO2–P2O5 and SiO2–TiO2–P2O5 materials with high proton conductivity. *Mater Chem Phys* 2015; 149: 686-94.
- [25] Castro Y, Mosa J, Durán A. Recubrimientos mesoporosos de SiO2-TiO2-P2O5 para aplicaciones en pilas de combustible de intercambio protónico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 2014; 53: 171-8.
- [26] Escribano PG, del Río C, Morales E, Aparicio M, Mosa J. Infiltration of 40SiO2–40P2O5–20ZrO2 sol-gel in sSEBS membranes for PEMFCs application. *J Membr Sci* 2018; 551: 136-44.
- [27] Aero-Marine DMFC Designer, Número de asiento registral: 16 / 2018 / 5707.

Residuos de biomasa como plataforma para obtener materiales carbonosos porosos mediante carbonización hidrotermal en presencia de H_3PO_4

Biomass wastes as platform to obtain porous carbon materials through a hydrothermal carbonization in presence of H_3PO_4

J. Chaparro-Garnica¹, M. J. Mostazo-López¹, D. Salinas-Torres², E. Morallón², D. Cazorla-Amorós^{1*}

¹Departamento de Química Inorgánica and Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080-Alicante, España

²Departamento de Química Física and Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080-Alicante, España

*corresponding author: cazorla@ua.es

Abstract

Hydrothermal carbonization (HTC) is a useful process to produce carbon materials from biomass wastes. However, the development of high porosity in these materials requires an additional activation treatment. One of the most used activation strategies for biomass residues is the chemical activation using phosphoric acid (H_3PO_4) as the activating agent. Our research group has developed a process based upon a hydrothermal treatment in the presence of a low concentration phosphoric acid solution, thus avoiding the impregnation stage, that may produce highly porous carbon materials. This hydrothermal treatment-based process is a promising approach to obtain low-cost porous carbon materials, since it is an environmentally friendly process by involving renewable resources and the reuse of the phosphoric acid solution. This paper presents the characterization of porous carbon materials obtained by this procedure and their perspectives for future applications in energy storage.

Resumen

La carbonización hidrotermal (HTC) es un proceso útil para la producción de materiales carbonosos a partir de residuos de biomasa. Sin embargo, para desarrollar una porosidad elevada es necesario emplear un tratamiento de activación adicional. Entre los métodos de activación *más utilizados* para los residuos de biomasa está la activación química empleando ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente activante. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado un proceso basado en un tratamiento hidrotermal en presencia de una disolución acuosa de ácido fosfórico de baja concentración, evitando así la etapa de impregnación, que puede producir materiales carbonosos con un elevado desarrollo de porosidad. Este proceso basado en un tratamiento hidrotermal es prometedor para obtener materiales carbonosos de bajo coste, ya que es respetuoso con el medio ambiente al involucrar recursos renovables y la posibilidad de reutilizar la disolución de ácido fosfórico. En este trabajo se presenta la caracterización de materiales carbonosos porosos obtenidos mediante este procedimiento

y sus perspectivas para futuras aplicaciones en almacenamiento de energía.

1. Introducción

La producción de carbones activados se ha incrementado debido a sus interesantes propiedades tales como su elevada superficie específica, propiedades químicas superficiales, alta conductividad, estabilidad química y electroquímica^{1,2}, que los hacen principalmente atractivos en diferentes aplicaciones medioambientales y energéticas. Para la producción de carbones activados se debe partir de materiales con un determinado contenido en carbono, por lo que la selección del material de partida supone un aspecto importante ya que influye notablemente en las características del material carbonoso resultante^{3,4}. El uso de residuos de biomasa como precursor de materiales carbonosos ha generado gran interés al lograr reducir los costes de producción de los carbones activados al tratarse de un recurso renovable.

Los procesos estudiados para la preparación de carbones activados a partir de biomasa son la activación química y la activación física⁴. A pesar de que la activación física es la más empleada para la fabricación de los carbones activados comerciales, la activación química presenta ciertas ventajas, tales como que se usan temperaturas más bajas para la activación y tiempos **más cortos** en el tratamiento térmico, se consiguen mayores rendimientos de material carbonoso final y se pueden obtener carbones activados con elevada área superficial y con un mayor control en la distribución de tamaños de poro^{5,6}. Los agentes químicos utilizados para la activación son H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH , etc., siendo el ácido fosfórico el más usado para la activación de biomasa ya que este favorece las reacciones de condensación y aromatización⁷. Sin embargo, la activación con ácido fosfórico presenta como desventaja el aumento en los costes de producción, debido a la necesidad de realizar repetidos lavados al carbón activado para eliminar los subproductos inorgánicos generados de la utilización de ácido fosfórico, que da lugar a una disolución de lavado con una concentración baja en ácido fosfórico, que

requiere de un proceso de concentración para su reutilización, con el consiguiente gasto energético.

Una alternativa para reducir los costes de producción evitando el uso de ácido fosfórico a elevadas concentraciones, es realizar un tratamiento de carbonización hidrotérmal en presencia de ácido fosfórico empleando bajas concentraciones. Existen pocos estudios en la bibliografía respecto a la preparación de materiales carbonosos mediante carbonización hidrotérmal asistida directamente con ácido fosfórico, con posterior tratamiento térmico de activación^{8,9}. En este trabajo se presenta el estudio de una ruta alternativa de bajo coste y medioambientalmente sostenible para la fabricación de carbones activados, empleando como precursor residuos de cañamo para obtener carbón activado mediante HTC asistida con ácido fosfórico a concentraciones bajas (25% p/p) y posterior tratamiento de activación. Las propiedades del material obtenido se comparan con un carbón activado comercial (WV-A1100, MeadWestvaco Corp.) derivado de madera y mediante activación con ácido fosfórico. Estos materiales carbonosos

han sido caracterizados y comparados mediante diferentes técnicas experimentales, prestando atención a sus propiedades electroquímicas.

2. Experimental

2.1. Preparación del carbón activado mediante carbonización hidrotérmal en presencia de H_3PO_4

Se ha sintetizado un carbón activado a partir de residuos de cañamo (cañamiza) mediante el tratamiento de carbonización hidrotérmal asistido con ácido fosfórico descrito en la Figura 1. En primer lugar, se ha preparado una disolución de ácido fosfórico en agua destilada con una concentración de 25% p/p. A continuación, en un autoclave de teflón revestido con una camisa de acero inoxidable con capacidad de 50 ml se introduce 1 gramo del precursor y 4 gramos de la disolución, obteniendo así una relación de impregnación H_3PO_4 /precursor de 1.0 p/p. Posteriormente, se cierra el autoclave y se lleva a una estufa en la cual se realiza un tratamiento a 200°C durante 24 h.

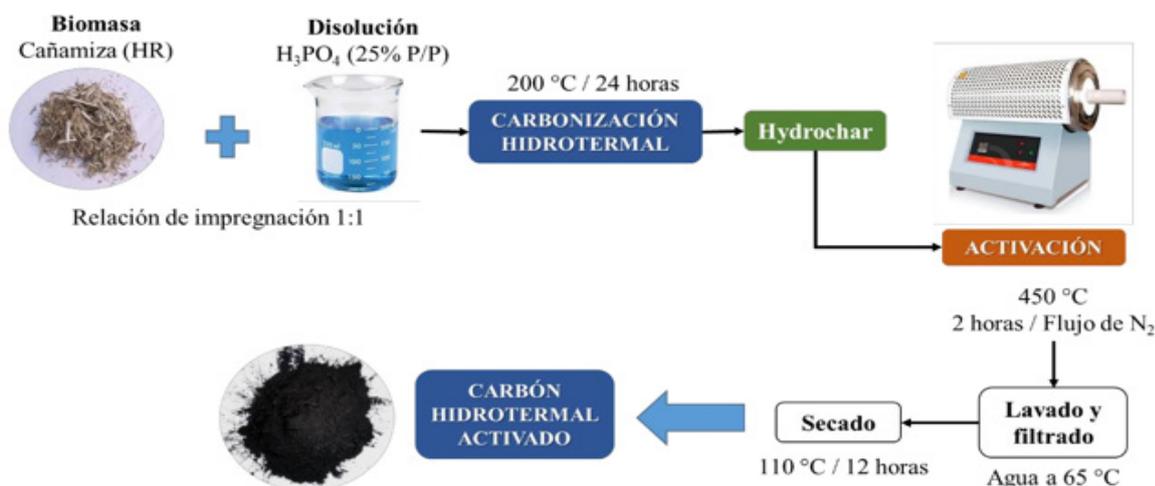


Figura 1. Esquema del procedimiento experimental para obtener carbón hidrotérmal activado

Figure 1. Scheme of the experimental procedure to obtain activated hydrothermal carbon

El carbonizado obtenido se retira del autoclave y se somete a un tratamiento de activación en un horno tubular mediante calentamiento hasta 450°C con una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹ y flujo constante de N₂ de 50 ml min⁻¹ durante 2 horas. Tras la activación, el carbón activado se lava repetidas veces con agua destilada a 65°C hasta asegurar la eliminación del agente activante utilizado. Por último, se seca a 110 °C durante 12 h. Este carbón activado se nombra utilizando las letras HTC seguidas de las siglas del precursor y la temperatura de activación (HTC_HR_450).

2.2. Caracterización fisicoquímica de los carbones activados

La textura porosa de los carbones activados se caracterizó mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C usando un equipo (Autosorb-6B, Quantachrome). La superficie específica

aparente se determinó empleando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen de microporos se calculó usando la ecuación Dubinin-Radushkevich (DR) y el volumen de mesoporos se determinó por diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporos presente en cada muestra¹⁰. La distribución de tamaño de poro se aplicó el modelo de superficie heterogénea 2D-NLFT utilizando el software (SAIEUS)¹¹.

El análisis inmediato de los carbones activados se llevó a cabo en una termobalanza (TA instruments, SDT 2960). El ensayo consiste en tres etapas: i) calentamiento hasta 120 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹ en atmósfera inerte de N₂ con flujo constante de 100 ml min⁻¹ durante 30 minutos, para eliminar la humedad de la muestra, ii) calentamiento 20 °C min⁻¹ hasta 800 °C manteniendo la misma atmósfera y con tiempo de sostenimiento de 15 minutos, iii) cambio de atmósfera de N₂ a aire que se mantiene durante 15 minutos antes de la etapa

de enfriamiento. A partir de este análisis obtenemos el contenido de materia volátil, carbono fijo y cenizas para cada muestra¹².

2.3. Caracterización electroquímica de los carbones activados

Se prepararon electrodos en forma de disco mezclando carbón activado, negro de acetileno como promotor de conductividad y teflón sólido (PTFE) como aglomerante, en una proporción 90:5:5% en peso. Estos se prensaron sobre una malla de titanio (colector de corriente) durante 2 minutos a 2 toneladas para garantizar un espesor homogéneo. El peso del electrodo fue de aproximadamente de 6 mg y el diámetro de 10 mm. Finalmente, para garantizar una mojabilidad efectiva de toda la porosidad accesible al electrolito, se introduce el electrodo en la disolución (H₂SO₄ 1M) y se deja durante 12 horas. La caracterización de los electrodos se realizó en

un potenciostato multicanal (VSP Biologic) en una celda convencional de tres electrodos, usando como electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3M) y un hilo de platino como contraelectrodo. Se realizaron ensayos de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido y la capacidad se calculó a partir del área del voltamograma.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de la textura porosa y composición química de los carbones activados

Las propiedades texturales de los carbones activados se han caracterizado por medio de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C. En la Figura 2 se presentan las isothermas de adsorción de N₂ y la distribución de tamaños de poro tanto para el carbón activado derivado de la cañamiza como para el carbón activado comercial.

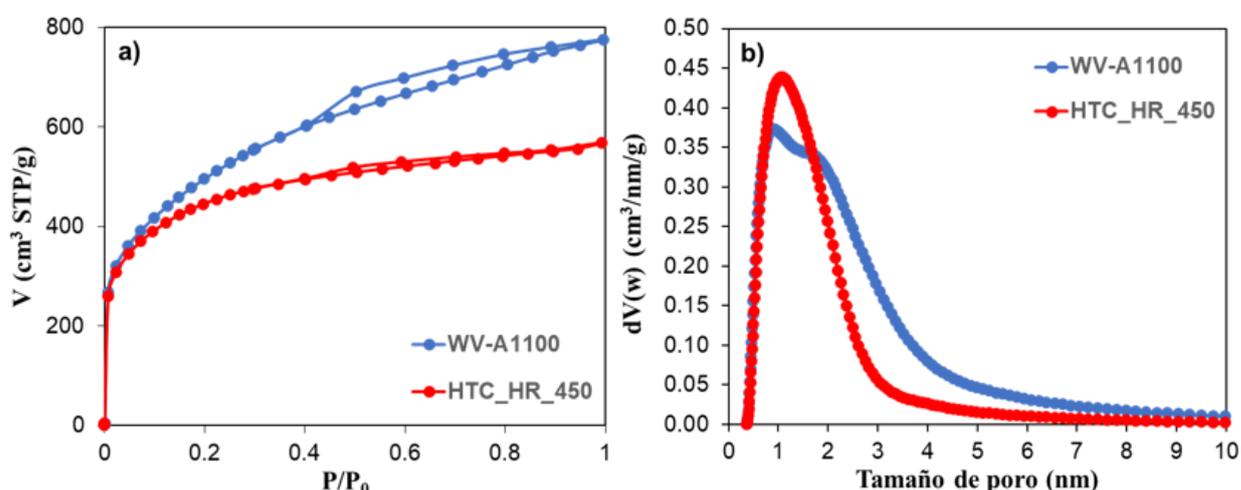


Figura 2. a) Isothermas de adsorción de N₂ a -196°C y b) Distribución de tamaños de poro de los carbones activados
 Figure 2. a) Adsorption isotherms of N₂ at -196 ° C and b) Pore size distribution of activated carbons.

Ambas isothermas presentan un codo estrecho a bajas presiones relativas característico de sólidos microporosos (isothermas de Tipo I). Sin embargo, en el caso del carbón activado WV-A1100 se aprecia una pendiente significativa a presiones relativas superiores a 0.2 y un ciclo de histéresis, característicos de sólidos mesoporosos, indicando que la isoterma de esta muestra corresponde a la

combinación de isothermas de Tipo I y IV. Respecto a las distribuciones de tamaños de poro, ambos carbones activados presentan un pico centrado aproximadamente en 1nm, siendo la distribución de tamaños de poro más ancha en el caso del carbón activado comercial debido a la presencia de mesoporos.

Muestra	Rendimiento [%]	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	V _{DR} N ₂ [cm ³ g ⁻¹]	V _{meso} N ₂ [cm ³ g ⁻¹]	Materia Volátil [%]	Carbono Fijo [%]	Cenizas [%]
HTC_HR_450	40	1630	0.78	0.08	9.3	88.4	2.3
WV-A1100	-	1800	0.91	0.27	10.0	85.3	4.7
HR-1.0-AC-450*	33	1470	0.62	0.10	11.0	76.0	13.0

*Datos tomados de la referencia 8.

Tabla 1. Propiedades texturales y composición química de los carbones activados
 Table 1. Textural properties and composition of activated carbon

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales y la composición química para los carbones activados derivados de la cañamiza preparados mediante HTC y posterior tratamiento térmico (HTC_HR_450), así como con activación química convencional con H_3PO_4 (HR-1.0-AC-450). El carbón activado comercial WV-A1100 presenta una superficie específica aparente algo más elevada, así como mayores volúmenes de microporos y mesoporos. No obstante, el carbón activado (HTC_HR_450) preparado mediante HTC asistido con ácido fosfórico a una concentración baja y posterior tratamiento de activación, no solo presenta un rendimiento elevado en comparación con otros procesos de activación química sino que también presenta un desarrollo de porosidad muy próximo al mostrado por el carbón activado comercial (cabe señalar que los precursores empleados son diferentes y que no se conocen las condiciones específicas de la síntesis del carbón activado convencional). Por otra parte, al comparar la textura porosa de los carbones activados HTC_HR_450 y HR-1.0-AC-450, se evidencia la ventaja de emplear la carbonización hidrotérmal asistida con ácido fosfórico previa a la activación, observándose que el carbón activado obtenido mediante activación convencional presenta un menor rendimiento y menor desarrollo de porosidad (menor volumen de microporos y menor superficie específica aparente).

La Tabla 1 presenta también las cantidades de materia volátil, carbono fijo y cenizas presentes en los diferentes carbones activados, determinadas mediante análisis termogravimétrico. Se observa que el porcentaje de carbono fijo es mayor en el carbón activado HTC_HR_450. Este aumento se puede atribuir al proceso de carbonización hidrotérmal asistida con ácido fosfórico realizada antes del tratamiento de activación, donde tiene lugar un proceso de deshidratación favorecido por el agente activante, logrando obtener de esta manera *hydrochars* de forma más eficiente. A partir de la activación de estos *hydrochars* se pueden producir carbones activados con rendimientos mayores aprovechando los residuos de biomasa. La fijación del carbono está directamente relacionada con el rendimiento global del proceso de activación, siendo mayor en el carbón activado preparado mediante el procedimiento establecido en este estudio.

3.2. Caracterización electroquímica de los carbones activados

Las propiedades electroquímicas de los carbones activados se han estudiado mediante voltametría cíclica en una celda de tres electrodos. Los voltagramas cíclicos se realizaron en una ventana de potencial de -0.2 a 0.6 V vs Ag/AgCl en medio ácido H_2SO_4 1M. En la Figura 3 se pueden observar los voltagramas cíclicos expresados en capacidad, de los carbones activados estudiados en este trabajo. La forma rectangular de los voltagramas evidencia la formación de la doble capa eléctrica y que la mayor contribución al almacenamiento de carga es por procesos capacitivos.

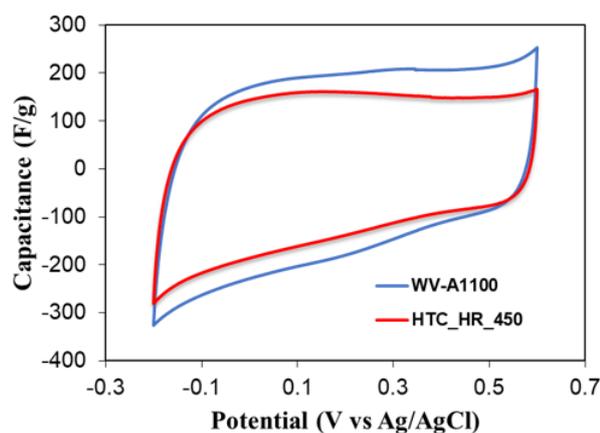


Figura 3. Voltagramas cíclicos estabilizados para los electrodos WA-1100 y HTC_HR_450. H_2SO_4 1M. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Figure 3. Cyclic voltammograms for electrodes WA-1100 and HTC_HR_450. 1M H_2SO_4 . $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Por otra parte, el efecto de la conductividad eléctrica se puede apreciar con la inclinación de los voltagramas y en la disminución de la capacidad con el aumento de la velocidad de barrido (Figura 4). Esto es consecuencia de su bajo orden estructural debido a la baja temperatura de activación utilizada para la obtención de estos carbones activados, que afecta negativamente a su conductividad eléctrica¹³. Este efecto se puede apreciar de manera más clara en el estudio de velocidad de barrido realizado.

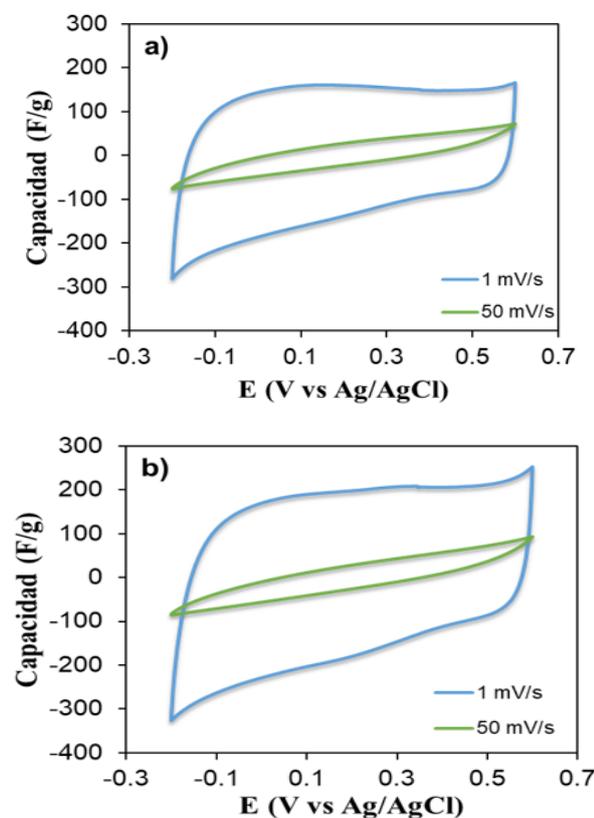


Figura 4. Voltagramas cíclicos de los carbones activados a) WA-1100 y b) HTC_HR_450 en electrolito H_2SO_4 1M a velocidades de barrido de 1 y 50 mV s^{-1} .

Figure 4. Cyclic voltammograms for activated carbon a) WA-1100 and b) HTC_HR_450 in 1M H_2SO_4 at scan rates of 1 and 50 mV s^{-1} .

La formación de la doble capa eléctrica se ve dificultada a medida que aumenta la velocidad de barrido, debido a problemas de difusión de los iones en la porosidad. Además, la conductividad eléctrica del material afecta a la velocidad de propagación de la carga durante la formación de la doble capa eléctrica. En consecuencia, los voltagramas cíclicos realizados a velocidades de barrido altas pierden su forma rectangular y, por tanto, muestran una disminución de los valores de capacidad.

En la Figura 5 se presenta la evolución de la capacidad gravimétrica para el HTC_HR_450 y WV_A1100. Esta disminuye de forma drástica en ambos carbones al aumentar la velocidad por los problemas

de difusión de los iones, como ya se ha comentado anteriormente.

En la Tabla 2 se presentan los valores de capacidad gravimétrica determinados a dos velocidades de barrido y la retención de la capacidad para los carbones activados. La capacidad al aumentar la velocidad de barrido evidencia una disminución importante. Se puede observar que ambos carbones activados HTC_HR_450 y WV-A1100 conservan tan solo una cuarta parte de la capacidad a baja velocidad de barrido. La similitud en el comportamiento de los dos electrodos se puede atribuir a la baja conductividad.

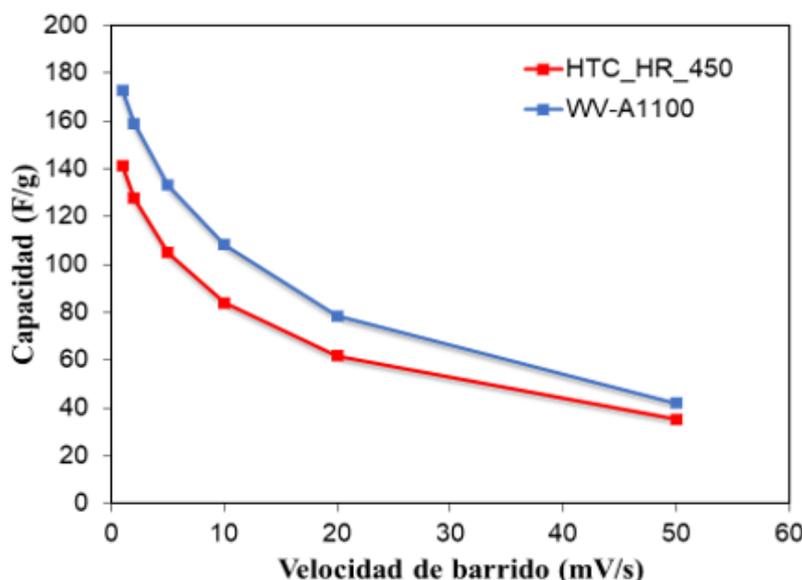


Figura 5. Variación de la capacidad gravimétrica de los carbones activados con la velocidad de barrido.

Figure 5. Evolution of the specific capacitance for the activated carbons with the scan rate.

Muestra	Capacidad [$F g^{-1}$] ($1 mV s^{-1}$)	Capacidad [$F g^{-1}$] ($50 mV s^{-1}$)	Retención de la capacidad (%)
HTC_HR_450	141	35	25
WV-A1100	173	42	24

Tabla 2. Capacidad determinada a 1 y 50 $mV s^{-1}$ y retención de la capacidad de los carbones activados

Table 2. Capacity determined at 1 and 50 $mV s^{-1}$ and retention of the activated carbon capacity

4. Conclusiones

El carbón activado HTC_HR_450 obtenido a partir de residuos de cáñamo (biomasa blanda) mediante carbonización hidrotermal asistida con ácido fosfórico y posterior tratamiento térmico, presenta una superficie específica aparente similar a la del carbón activado comercial WV-A1100 ($1630 m^2 g^{-1}$ y $1800 m^2 g^{-1}$, respectivamente). Además, se observó que con ese método de preparación se obtiene una mejora en el rendimiento de preparación y un mayor desarrollo de la porosidad que los carbones activados preparados en las mismas condiciones y con los mismos precursores mediante el método de activación convencional.

La caracterización electroquímica reveló valores de capacidad gravimétrica elevados para los materiales estudiados. Por tanto, este método resulta adecuado para obtener materiales carbonosos con elevado desarrollo de porosidad con rendimientos adecuados

empleando ácido fosfórico como agente activante que son prometedores para ser empleados en el almacenamiento electroquímico de energía. La optimización de distintas variables, como el empleo de distintos precursores y el estudio del comportamiento electroquímico de estos, y la modificación de sus propiedades superficiales, resulta de gran interés para diseñar materiales avanzados para aplicaciones energéticas y medioambientales.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, FEDER (RTI2018-095291-B-I00 y ENE2017-90932-REDT) J. Chaparro-Garnica agradece su beca predoctoral (GRISOLIA/2018/105) financiada por la Generalitat Valenciana. David Salinas-Torres agradece al MICIU por su contrato Juan de la Cierva-Incorporación (IJCI-2016-27636).

Bibliografía

- [1] Pandolfo AG, Hollenkamp AF. Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *J. Power Sources* 2006; 157:11–27.
- [2] Awasthi GP, Bhattarai DP, Maharjan B, Kim KS, Park CH, Kim CS. Synthesis and Characterizations of Activated Carbon from Wisteria Sinensis Seeds Biomass for Energy Storage Applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019; 72:265–272.
- [3] Falco C, Marco-Lozar JP, Salinas-Torres D, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Titirici MM, Lozano-Castelló D. Tailoring the Porosity of Chemically Activated Hydrothermal Carbons: Influence of the Precursor and Hydrothermal Carbonization Temperature. *Carbon* 2013; 62:346–355.
- [4] Juan-Juan J, Lozano-Castelló D, Raymundo-Piñero E, Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Preparation of carbonaceous adsorbents for the abatement of pollutants in gaseous phase. In: D. Cazorla-Amorós and J. Wirling Eds. *Solutions in Dioxin and Mercury Removal*. Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2003 p. 91.
- [5] Linares-Solano A, Lozano-Castelló D, Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D. Carbon Activation by Alkaline Hydroxides: Preparation and Reactions, Porosity and Performances. *Chemistry and Physics of carbon* 2008; 30:1–62.
- [6] Lillo-Ródenas MA, Marco-Lozar JP, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Mixtures of Carbon Precursor/Alkaline Hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007; 80 (1):166–174.
- [7] Jagtoyen M, Derbyshire F. Activated Carbons from Yellow Poplar and White Oak by H_3PO_4 Activation. *Carbon* 1998; 36:1085–1097.
- [8] Quesada-Plata F, Ruiz-Rosas R, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Activated Carbons Prepared through H_3PO_4 -Assisted Hydrothermal Carbonisation from Biomass Wastes: Porous Texture and Electrochemical Performance. *Chempluschem* 2016; 81:1349–1359.
- [9] Romero-Anaya AJ, Lillo-Ródenas MA, Salinas-Martínez De Lecea C, Linares-Solano A. Hydrothermal and Conventional H_3PO_4 Activation of Two Natural Bio-Fibers. *Carbon* 2012; 50:3158–3169.
- [10] Lozano-Castelló D, Suárez-García F, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Porous Texture of Carbons. In: François Béguin and Elzbieta Frackowiak Eds. *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. Taylor and Francis Group, 2010, p. 115-162.
- [11] Jagiello J, Olivier JP. 2D-NLDFT Adsorption Models for Carbon Slit-Shaped Pores with Surface Energetical Heterogeneity and Geometrical Corrugation. *Carbon* 2013; 55:70-80.
- [12] Muñoz-Guillena MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. Determination of Calorific Values of Coals by Differential Thermal Analysis. *Fuel* 1992; 71:579–583.
- [13] Bleda-Martínez MJ, Maciá-Agulló JA, Lozano-Castelló D, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Role of Surface Chemistry on Electric Double Layer Capacitance of Carbon Materials. *Carbon* 2005; 43:2677–2684.

Electrocatalisis para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno y su implicación en el almacenamiento de energía renovable

M. V. Martínez-Huerta

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, calle Marie Curie 2, 28049 Madrid

mmartinez@icp.csic.es

Resumen

Las reacciones electroquímicas de reducción y evolución de oxígeno son fundamentales para el desarrollo de dispositivos electroquímicos para la conversión y el almacenamiento de energía renovable como son los electrolizadores, las pilas de combustible y las pilas regenerativas. En estos sistemas el electrolizador produce hidrógeno a partir del agua cuando hay excedente de energía eléctrica, y la pila de combustible genera electricidad cuando la demanda de la misma aumenta y se dispone de hidrógeno almacenado. Cuando estos dos dispositivos se integran en un solo módulo se obtiene lo que se conoce como pila regenerativa en una unidad, donde solamente uno de los modos (electrolizador o pila de combustible) sería operativo en el tiempo. Los esfuerzos en investigación y desarrollo se centran actualmente en obtener electrocatalizadores capaces de reducir el oxígeno y oxidar el agua, tanto en términos de eficiencia (elevados sobrepotenciales) como de durabilidad (condiciones agresivas de degradación).

Abstract

The electrochemical reactions of oxygen reduction and evolution are fundamental for the development of electrochemical devices for the conversion and storage of renewable energy such as electrolyzers, fuel cells and regenerative fuel cells. The hydrogen would be generated from the electrolysis of water when there is excess of energy, and the fuel cell generates electricity when the demand increases and stored hydrogen is available. If both stacks are combined into a single unit, the cell is called unitized regenerative fuel cell, where only one of the two modes (electrolyser or fuel cell) can be operated at one time. Research and development efforts are currently focused on obtaining electrocatalysts capable of reducing oxygen and oxidising water, both in terms of efficiency (high overpotentials) and durability (aggressive degradation conditions).

1. Introducción

A finales del año 2019, más de 11.000 científicos de todo el mundo pidieron la declaración de emergencia climática mundial, advirtiendo de un “sufrimiento humano sin igual” a menos que haya cambios radicales en la actividad humana para reducir las emisiones de CO₂ y otros factores que contribuyen al cambio climático [1]. Uno de las acciones que se indican para solucionar el problema y revertir la

tendencia es la reforma del sector energético. No sólo hay que sustituir los combustibles fósiles por fuentes de energía renovables (EERR), sino que también hay que poner en marcha sistemas de captura de CO₂ y desarrollar procesos más eficientes desde el punto de vista energético. Para hacer frente a este desafío la electroquímica, como ciencia que estudia las transformaciones entre energía química y energía eléctrica, está llamada a desempeñar un papel fundamental. Es sorprendente que esto mismo lo expusiera en un artículo el Premio Nobel de Química, F.W. Ostwald, hace 125 años: “La manera en que se pueden resolver los problemas tecnológicos más importantes, el suministro de energía barata, se tiene que encontrar por medio de la electroquímica...”. “¡Imagínese cómo la incomparable distribución confortable y flexible que permite la energía eléctrica cambiaría el aspecto de nuestras ciudades industriales! No más humo, ni hollín, ni calderas, ni máquinas de vapor”^[2].

Reemplazar por completo a los combustibles fósiles no es posible sin una adecuada reducción de costes y un almacenamiento de la energía eficaz. La naturaleza intermitente de las EERR es uno de los factores limitantes para su mayor expansión e implementación en las redes de suministro eléctrico. Es necesario el desarrollo de sistemas capaces de almacenar energía cuando la producción excede la demanda y de liberarla en el caso contrario. En este sentido, las transformaciones electroquímicas a través de la molécula del hidrógeno, pueden ser fundamentales para este desarrollo, dando lugar a lo que se conoce como “la economía del hidrógeno” [3][4]. El H₂ es un gas con un elevado contenido energético que puede obtenerse mediante la electrolisis del agua a partir de EERR, y que puede ser usado en pilas de combustible para generar energía eléctrica, actuando como “vector energético” [5]. En este contexto, los electrolizadores de agua, las pilas de combustible y las pilas regenerativas destacan por su elevada eficiencia en la conversión y almacenamiento energético.

2. Electrocatalisis en las pilas regenerativas

Un sistema basado en una pila regenerativa consiste en integrar un electrolizador con una pila de combustible, de tal forma que en el electrolizador se obtiene el H₂ y el O₂ mediante la electrolisis del agua, y en la pila de combustible se genera electricidad y agua a partir de estos gases. Cuando estos dos dispositivos se integran en un solo módulo se obtiene lo que se conoce como pila regenerativa en

una unidad (URFC), donde solamente uno de los modos (electrolizador o pila de combustible) sería operativo en el tiempo. En un diseño típico de una URFC cada electrodo está siempre en contacto con el mismo gas, hidrógeno u oxígeno, y la polaridad de la celda cambiará cuando el sistema cambie de modo de operación [6] (Figura 1). La gran ventaja es que un mismo sistema realiza ambas funciones, de productor de hidrógeno cuando hay excedente de energía eléctrica y de productor de electricidad cuando la demanda de la misma aumenta y se dispone de hidrógeno almacenado. De ese modo es posible compensar la diferencia entre oferta y demanda debida a las variaciones de producción de energía eléctrica a lo largo del tiempo que caracteriza a las energías renovables, así como las variaciones de demanda a lo largo del tiempo que caracteriza al comportamiento de la sociedad. Es, por tanto, un extraordinario sistema de almacenamiento de energía a gran escala gracias al H₂, el elemento químico más abundante de la naturaleza. De esta forma, en presencia de agua y una fuente de energía renovable tendríamos de una tecnología con un ciclo de vida "virtualmente ilimitado", permitiendo un suministro de energía de forma descentralizada con emisión cero de contaminantes, y una elevada energía específica.

Estos sistemas utilizan electrolito de membrana polimérica, igual que la que se utiliza en la de las pilas de combustible de membrana polimérica de baja temperatura (~100°C), que puede ser de intercambio protónico (PEM) o de intercambio aniónico (AEM). El núcleo principal de estos dispositivos electroquímicos está formado por dos capas catalíticas ensambladas

a la membrana polimérica (MEA, membrane electrode assembly), donde las reacciones electroquímicas que tienen lugar son las siguientes: la evolución de hidrógeno (HER) y la evolución de oxígeno (OER), en electrolizadores y pilas regenerativas; y la reducción de oxígeno (ORR) y oxidación de hidrógeno (HOR) en ambas pilas de combustible (Figura 1). Son reacciones que ocurren en la interfaz electrolito/electrodo en donde el electrocatalizador juega un papel crítico, y con alta complejidad debido a que se combinan tres estados físicos diferentes: sólido (electrocatalizador, membrana), líquido (H₂O, H₂O₂) y gaseoso (H₂, O₂). Parámetros como las propiedades químicas superficiales o la morfología de los materiales, y el pH de operación van a ser fundamentales en la actividad catalítica.

La electrocatalisis se complica en una configuración URFC, debido a que es necesario trabajar con electrocatalizadores bifuncionales. En el electrodo de hidrógeno, donde tienen lugar las reacciones de evolución y oxidación de hidrógeno, y donde sólo se intercambian dos electrones y dos protones con un solo intermedio de reacción, es termodinámicamente posible encontrar un electrocatalizador bueno tanto para la reacción directa como para la inversa (Pt) sin que tenga implícito un sobrepotencial de reacción [7]. Sin embargo, el principal problema de estos sistemas se plantea en el electrodo de oxígeno, y concretamente en la obtención de electrocatalizadores bifuncionales, capaces de reducir el oxígeno y oxidar el agua, tanto en términos de eficiencia (elevados sobrepotenciales) como de durabilidad (condiciones agresivas de degradación).

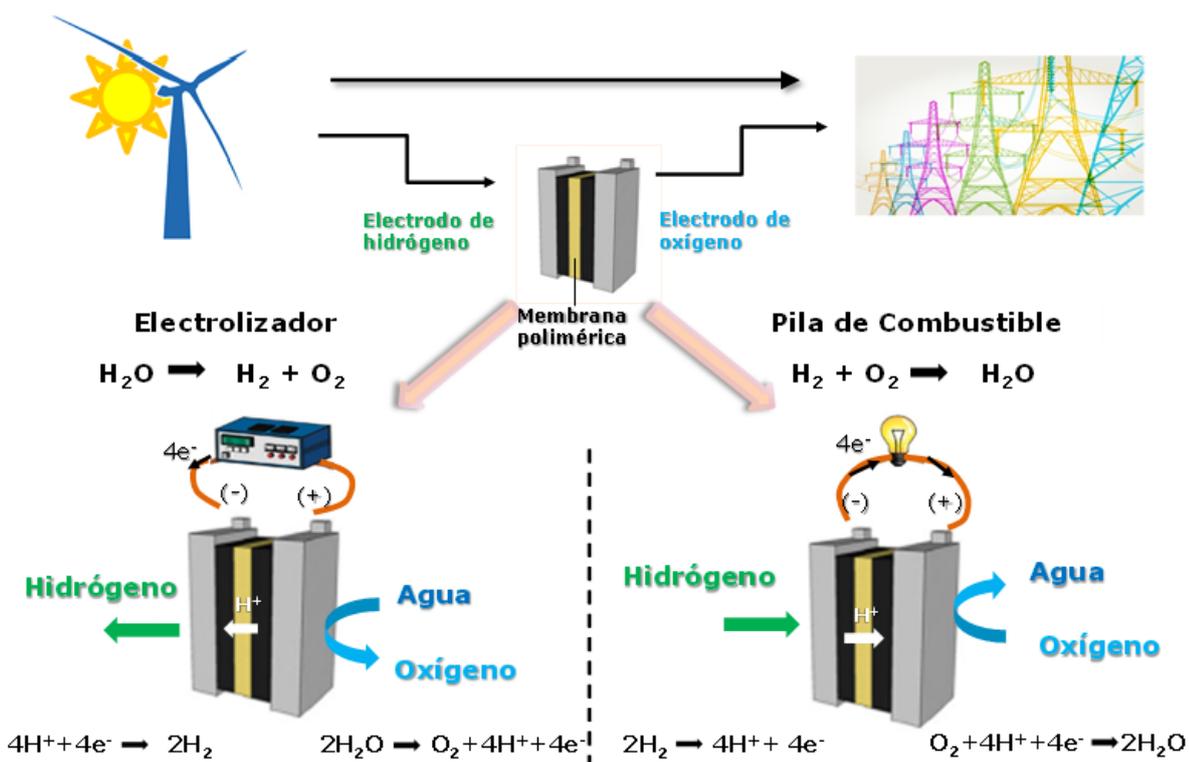
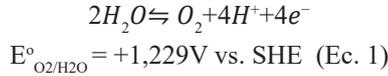


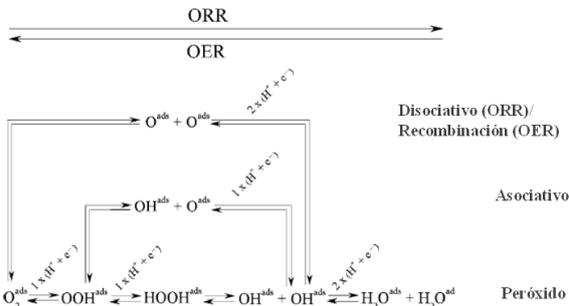
Figura 1. Representación esquemática de una pila de combustible regenerativa. Adaptado de [6].

Reacciones electroquímicas de reducción y evolución de oxígeno

En el caso concreto de un sistema de pilas regenerativas utilizando como electrolito el Nafion® (membrana intercambiadora de protones), la reacción global que tiene lugar en el electrodo de oxígeno sería la siguiente (Figura 1):



que se corresponde con la reacción de evolución de oxígeno (OER) en el sentido directo, y con la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el sentido inverso [8]. Ambas son reacciones complejas que incluyen el intercambio de cuatro electrones y cuatro protones, y la rotura (ORR) o formación (OER) de un enlace O-O. Hoy en día el mecanismo de la reacción es un tema controvertido con diferentes caminos paralelos y donde se involucran numerosos intermedios de reacción [9][10]. Tanto para la OER como para la ORR, en una primera etapa se produce la adsorción de oxígeno y agua, respectivamente. La molécula de agua adsorbida puede convertirse en grupos hidroxilo adsorbidos mediante el intercambio de dos electrones y dos protones. A continuación, la interconversión de grupos $O_{2, ads}$ y OH_{ads} se puede realizar mediante tres mecanismos paralelos de reacción (Esquema 1):



Esquema 1. Propuesta de mecanismo para la ORR y la OER en medio ácido. Adaptado de [9].

1) *Mecanismo disociativo (ORR)*. En la ORR, si la rotura del enlace O-O es anterior a las transferencias electrónicas se habla del mecanismo disociativo. En este camino de reacción, la molécula de oxígeno se rompe dando lugar a dos oxígenos adsorbidos, que se reducen sucesivamente a OH_{ads} y H_2O_{ads} . El sentido inverso en la OER el mecanismo se conoce como recombinación. 2) *Mecanismo asociativo*. En la ORR, el oxígeno adsorbido intercambia primero un electrón dando lugar a un grupo OOH_{ads} . Si este grupo OOH_{ads} se disocia luego dando lugar a un hidroxilo adsorbido y un O_{ads} que posteriormente se reduce también a OH_{ads} , hablamos de mecanismo asociativo. 3) *Mecanismo peróxido*. Si el grupo OOH_{ads} intercambia otro electrón dando lugar a peróxido adsorbido hablamos del mecanismo peróxido. En este último, el peróxido adsorbido formado se puede disociar en dos grupos OH_{ads} y continuar su reducción hasta dar agua o se puede

desorber del electrodo dando lugar a un cómputo global de la reacción de solo dos electrones. Hay que tener en cuenta que el peróxido es un subproducto no deseado porque favorece la degradación de las membranas poliméricas de pilas de combustible y pilas regenerativas en una unidad. El proceso competitivo entre la desorción del peróxido y su disociación será fundamental para la selectividad de productos obtenida.

3. Electrocatalizadores para el electrodo de oxígeno

Para un diseño racional de electrocatalizadores activos y estables en las reacciones de reducción y evolución de oxígeno, es necesario conocer la estructura electrónica en su superficie que permita anticipar la fuerza con la que esa superficie se unirá a los adsorbentes [11]. Teniendo en cuenta el principio de Sabatier, que indica que hay una fuerza de adsorción óptima de los intermedios de reacción en la superficie catalítica, de manera que no sea demasiado fuerte como para no permitir la desorción de los productos ni demasiado débil como para no adsorberlos adecuadamente, se pueden obtener gráficos tipo volcán que representen la actividad catalítica frente a una propiedad de un intermedio adsorbido (descriptor), como puede ser su energía de Gibbs [12][11]. La Figura 2 muestra la representación de tipo volcán para la ORR. En ella se representa la actividad catalítica de diferentes metales frente a la fuerza de adsorción de oxígeno [13]. Se puede observar como el platino es el metal más activo para la ORR, con una fuerza de adsorción más cercana a la óptima.

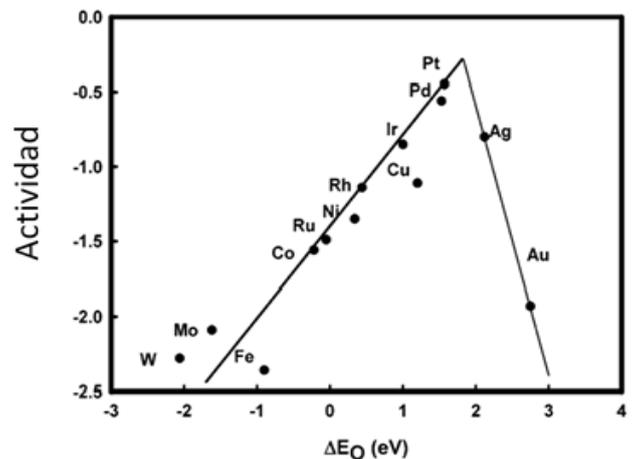


Figura 2. Representación tipo volcán de la actividad hacia la ORR de diferentes metales en función de la fuerza de adsorción de oxígeno. Adaptado de [13].

En el sentido inverso, el platino es prácticamente inactivo en la OER [14]. En este caso, los catalizadores más óptimos no coinciden con los de la ORR, y serían óxidos metálicos de transición, siendo los óxidos de rutenio e iridio los más activos [15]. El hecho de que los catalizadores adecuados para la ORR no lo son para la OER y viceversa, es debido a que las energías de adsorción de los intermedios O_{ads} , OH_{ads} y OOH_{ads} están relacionadas entre sí, lo

que implica que las superficies capaces de estabilizar uno de los intermedios de reacción no estabilizarán correctamente los demás intermedios [7][11]. Esto además conlleva que tanto la ORR como la OER requerirán de un sobrepotencial respecto al potencial estándar de la reacción (1.23 V).

Como los requerimientos energéticos de ambas reacciones son diferentes, los electrocatalizadores bifuncionales del electrodo de oxígeno en una URFC estarán formados por una mezcla de un catalizador activo para la ORR con otro activo para la OER, generalmente por una mezcla de metales nobles como el Pt, Ir y Ru. Los esfuerzos en investigación y desarrollo se centran actualmente en la reducción de la cantidad de metal noble o incluso su completa sustitución con catalizadores no nobles y, por tanto, mucho más económicos, así como en la mejora de la durabilidad del dispositivo. Existen diferentes estrategias, como la aleación con otros metales o mezcla con óxidos metálicos y/o el uso de diferentes soportes [8][16][17][18]"ISSN": "00134686", "abstract": "Oxygen evolution reaction (OER. Estudios recientes han mostrado que la combinación de estructuras avanzadas de carbono dopados con heteroátomos como el nitrógeno, junto con mezclas híbridas con óxidos metálicos presentan un gran potencial teórico para catalizar las reacciones del oxígeno (reducción/evolución). Una estrategia muy prometedora es la combinación de estas estructuras en catalizadores híbridos nanoestructurados capaces de lograr un efecto sinérgico entre una alta actividad y una adecuada durabilidad de los componentes.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y FEDER a través del proyecto HIBRIPEM ENE2017-83976-C2-1-R, y la Red de Excelencia REPICOMES ENE2017-90932-REDT.

Referencias

- [1] W.J. Ripple, C. Wolf, T.M. Newsome, P. Barnard, W.R. Moomaw, World Scientists' Warning of a Climate Emergency, *Bioscience*. 70 (2019) 8–12.
- [2] W. Ostwald, No Title, *J. Electrochem.* 1 (1894) 122.
- [3] J. Rifkin, *The hydrogen economy: The creation of the worldwide energy web and the redistribution of power on earth*. Ed: New Ed, 2003.
- [4] S.A. Sherif, F. Barbir, T.N. Veziroglu, Wind energy and the hydrogen economy - review of the technology, *Sol. Energy*. 78 (2005) 647–660.
- [5] N. Armaroli, V. Balzani, The Hydrogen Issue, *ChemSusChem*. 4 (2011) 21–36.
- [6] J.W. Desmond Ng, Y. Gorlin, T. Hatsukade, T.F. Jaramillo, A Precious-Metal-Free Regenerative Fuel Cell for Storing Renewable Electricity, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1545–1550.
- [7] M.T.M. Koper, Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis, *J. Electroanal. Chem.* 660 (2011) 254–260.

- [8] M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro, Electrocatalysts for low temperature fuel cells, *Catal. Today*. 285 (2017).
- [9] I. Katsounaros, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, K.J.J. Mayrhofer, Oxygen Electrochemistry as a Cornerstone for Sustainable Energy Conversion, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 102–121.
- [10] M. Roca-Ayats, Carburos y nitruros de titanio como soportes electrocatalíticos para pilas de combustible de baja temperatura. Universidad Autónoma de Madrid, Tesis doctoral 2016.
- [11] F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, First-principles computational electrochemistry: Achievements and challenges, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 3–11.
- [12] A.B. Laursen, I.C. Man, O.L. Trinhammer, J. Rossmeisl, S. Dahl, The Sabatier principle illustrated by catalytic H₂O₂ decomposition on metal surfaces, *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 1711–1715.
- [13] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17886–17892.
- [14] I.C. Man, H.Y. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces, *ChemCatChem*. 3 (2011) 1159–1165.
- [15] M.A. Khan, H. Zhao, W. Zou, Z. Chen, W. Cao, J. Fang, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang, Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis, *Electrochem. Energy Rev.* 1 (2018) 483–530.
- [16] M. Martínez Huerta, Electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana polimérica, *Boletín Del Grup. Español Del Carbón*. (2016) 12–14.
- [17] M. Roca-Ayats, E. Herreros, G. García, M.A. Peña, M.V. Martínez-Huerta, Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride, *Appl. Catal. B Environ.* 183 (2016).
- [18] J.M. Luque-Centeno, M. V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, J.I. Pardo, M.J. Lázaro, CoTiO₃/NrGO nanocomposites for oxygen evolution and oxygen reduction reactions: Synthesis and electrocatalytic performance, *Electrochim. Acta.* 331 (2020).

Highly efficient cathodic catalysts for polymeric electrolyte fuel cells

Luis Miguel Rivera Gavidia

lriverag@ull.edu.es

Presented in 2019, Departamento de Química (F. de Ciencias). Universidad de La Laguna, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain.

SUPERVISORS: Elena Pastor Tejera (Universidad de La Laguna, Spain) and Gonzalo García Silvestro (Universidad de La Laguna, Spain)

Objectives and Novelty

Fuel cells are devices able to produce energy from an electrochemical reaction and currently play an important role in efficient electricity generation from a free emission perspective.

Among them, there are fuel cells that use a protonic exchange polymeric membrane as an electrolyte (PEMFCs, Polymer Exchange Membrane Fuel Cells) and operate at relative low temperatures (25-100 °C), and therefore, electrocatalysts are needed for their correct operation achieving a power output up to 1000 mW.cm⁻². Also, this type of fuel cells usually uses hydrogen as fuel, which can be obtained from fossil fuels reforming or from renewable sources (as photo-water splitting). Handling, storage and distribution of hydrogen entail some special care as well as adequate facilities to reduce leakage risk and possible accidents. For that reason, despite lower output power production (50-200 mW.cm⁻²), polymeric membrane fuel cells supplied by liquid methanol (DMFCs, Direct Methanol Fuel Cells) appear as an alternative for PEMFCs, mainly for application in portable devices.

Both fuel cells use Pt as a catalyst, which increases their operation cost and hinders their early commercialization. Also, oxygen reduction reaction (ORR) that occurs on the cathode side of PEMFCs/DMFCs, presents a sluggish kinetic on these catalysts, which decrease the global fuel cell performance. On the other hand, in DMFCs take place the so called the methanol crossover, which is a process where the methanol employed as fuel passes across the electrolyte membrane from the anode to the cathode, causing a drastic performance decrease due to the production of mixed potentials as a consequence of the ORR low selectivity for the cathodic catalyst.

This PhD thesis deals with these issues and focusses on the development of highly efficient catalysts toward the ORR with elevated methanol tolerance, for the cathode of PEMFC and DMFC devices. With this aim, several strategies on the design of low-cost catalysts with electrocatalytic activity toward the ORR have been developed.

Results

The current PhD thesis was presented in the form of a compendium of publications [1-11]. Main results of selected publications are summarized in the subsequent paragraphs.

Carbon-supported Pt free catalysts based on Pd and its binary (PdFe/C, PdIr/C) and trimetallic (PdFeIr/C) alloys with Fe and Ir were synthesized. Physicochemical characterization of these materials revealed significant structural and electronic changes when a second or third metal is inserted into the Pd structure, which determines the final performance toward the ORR either in conventional electrochemical experiments as well as in DMFC test station. Pt removal and decrease of Pd loading due to the use of metallic alloys implied a strategic conjunction for searching cheaper catalysts than those traditionally used, with high electroactivity toward the ORR and tolerance to methanol [1,6,9,11].

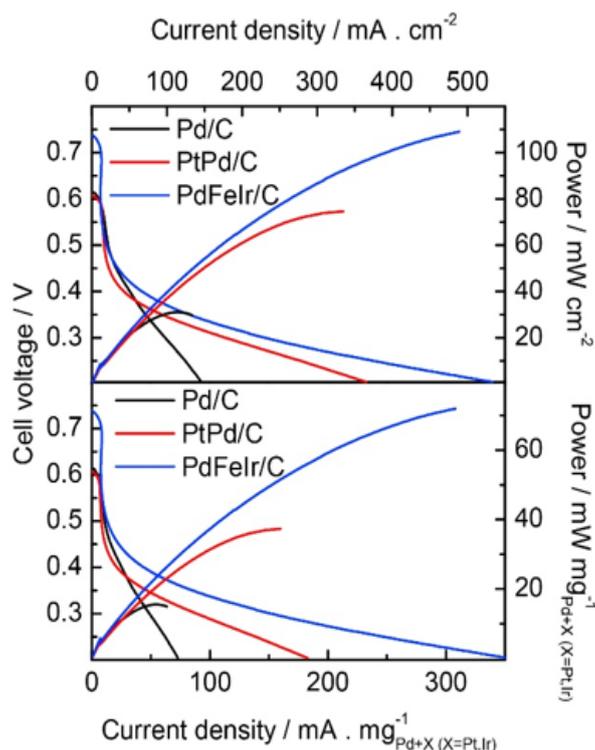


Figure 1. Voltage vs Current and Power vs Current curves for single DMFC. Current and Power are depicted as measured (top panel) and normalized by the mass of noble metals (bottom panel). Cathode catalyst: Pd, PdPt and PdFeIr at loading of 2.0 mg_{metal} cm⁻². Anode: PtRu/C at loading of 1.0 mg_{metal} cm⁻². $T_{cell} = 60$ °C. Anode fed with 2.0 M CH₃OH at 1.5 mL min⁻¹. Cathode fed with humidified O₂ at 50 mL min⁻¹. Reproduced with permission from [11].

In order to decrease the Pt loading in the cathodic catalysts and to increase the methanol tolerance and the catalytic activity toward the ORR, Pt alloys with Cr and Co (Pt₂CrCo) supported on ordered mesoporous carbons (CMK-3) were synthesized and evaluated as cathode. In this regard, searching for a

corrosion resistant carbonaceous support, combined with the usage of metallic alloys (producing a Pt content decrease) and the finding of active phases as a consequence of a suitable reducing thermal

treatment, converge as options employed in this study for achieving efficient DMFC cathodic catalysts [6,10].

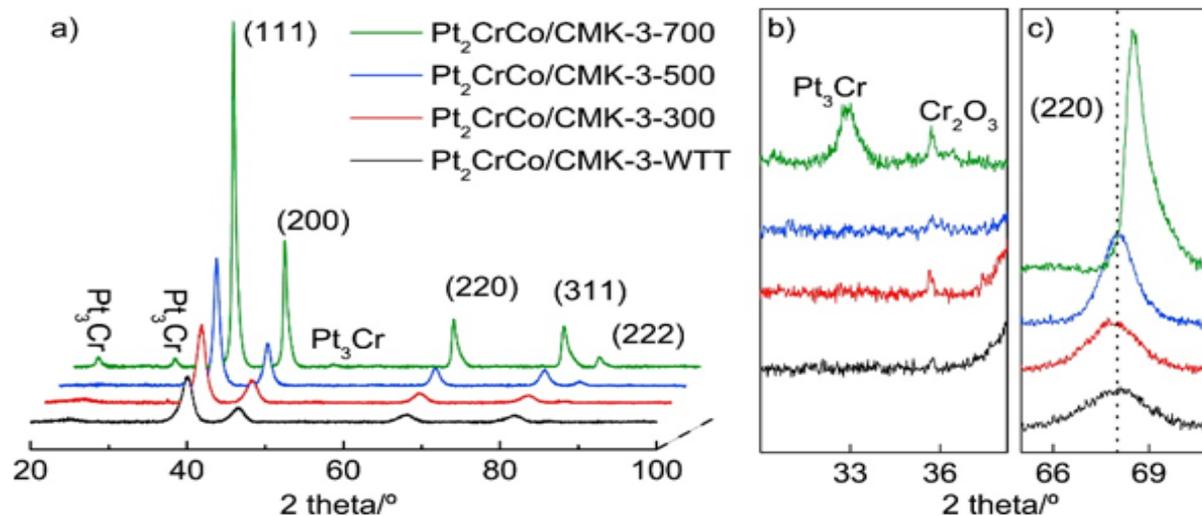


Figure 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Pt}_2\text{CrCo}/\text{CMK-3}$ electrocatalysts. Reproduced with permission from [10].

Finally, several carbonaceous and graphene materials (MGs) were developed with the purpose of obtaining carbon metal-free catalysts that. These MGs were obtained by chemical reduction of graphene oxide (GO) employing different reducing agents that allowed the graphene network doping, and thus, the increase and modulation of the ORR activity in alkaline electrolyte. The electrochemical stability and the catalytic activity toward the ORR in the presence and the absence of methanol were evaluated through the rotating ring-disk electrode (RRDE) and Raman spectroelectrochemistry techniques, while the catalyst performance as cathodic material was estimated in a DMFC test station [2-4,8].

Conclusions

In summary, this PhD attempts to contribute to the development and progress of the fuel cells technology, improving the design and performance of materials for the cathode of these energy conversion electrochemical devices.

Several strategies to overcome the limitation of PEMFC and DMFC cathode have been suggested. Metal-free and Platinum-free catalysts with enhanced catalytic activity toward the ORR and high tolerance to the methanol crossover were successfully achieved and evaluated by a series of conventional and non-conventional spectroelectrochemical techniques.

Therefore, the aim of the present PhD Thesis is not only to provide new fundamental advances in the electrocatalysis field, but also to understand the reactions occurring at the cathode electrode, which may help to improve the fabrication of novel catalysts in order to increase the performance and to decrease the cost of DMFCs.

Related Publications

[1] Rivera-Gavidia LM, Sunga M, Rodríguez JL, Pastor E,

García G, Pd-based carbon supported catalysts for oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energ*, HE-D-19-04589. (Aceptado).

[2] Rivera-Gavidia LM, Arévalo MC, Kalbac M, Sunga M, Bousa M, Vales V, Pastor E, García G, S- and N-Doped Graphene-based catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Electrochim Acta*. ITM19-T-16. (En proceso de publicación).

[3] Rivera-Gavidia LM, Fernández de la Puente I, Hernández-Rodríguez MA, Celorrio V, Sebastián D, Lázaro MJ, Pastor E, García G, Bi-functional carbon-based catalysts for unitized regenerative fuel cells. *J. Catal. JCAT-19-1574*. (En proceso de publicación).

[4] Arteaga G, Rivera-Gavidia LM, Martínez SJ, Rizo R, Pastor E, García G, Methanol Oxidation on Graphenic-Supported Platinum Catalysts, *Surfaces*, 2019; 2, 16-31.

[5] Rodríguez González MC, Gavidia-Rivera LM, Pastor E, Hernández Creus A, García G, A facile method for the fabrication of hierarchical nanosized metal catalysts, *J. Catal*, 2018; 366, 1-7.

[6] Rivera-Gavidia LM, García G, Pastor E, Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018; 9, 233-239.

[7] Moghadam Esfahani RA, Rivera Gavidia LM, García G, Pastor E, Specchia S, Highly active platinum supported on Mo-doped titanium nanotubes suboxide ($\text{Pt}/\text{TNTS-Mo}$) electrocatalyst for oxygen reduction reaction in PEMFC, *Renew. Energy*, 2018; 120, 209-219.

[8] Rivera- Gavidia LM, Fajardo S, Arévalo MC, García G, Pastor E, S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction, *Catalysts*, 2017; 7: 278-280.

[9] Rivera Gavidia LM, Sebastián D, Pastor E, Aricò AS, Baglio V, Carbon-Supported Pd and PdFe Alloy Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Cathodes, *Materials*, 2017; 10: 580-594.

[10] Rivera-Gavidia LM, García G, Celorrio V, Lázaro MJ, Pastor E, Methanol tolerant Pt_2CrCo catalysts supported on ordered mesoporous carbon for the cathode of DMFC, *Int J Hydrogen Energ*, 2016; 41,19645-19655.

Design of cyclic adsorption processes for CO₂ capture in a waste management facility

Inés Durán Vera

i.duran@incar.csic.es

Presented in September 2019, Doctorado en Energía y Control de Procesos, Universidad de Oviedo

SUPERVISORS: Covadonga Pevida and Fernando Rubiera (Instituto Nacional del Carbón is from January 21st 2020, Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Oviedo, Spain)

Objectives and Novelty

This Ph.D. thesis focused on the reduction of CO₂ emissions in a solid waste management facility as part of the transition to a green economy. A low-temperature adsorption technology using biomass-based adsorbents has been assessed for the separation of CO₂ in the two main gaseous streams produced in the generation of energy from waste. On the one hand, waste incineration produces heat and/or electricity; however, it also generates large amounts of CO₂. On the other hand, anaerobic digestion is an alternative route for treating the organic fraction of waste. Biogas from this process is an important renewable source of methane, but the presence of CO₂ reduces its energy content. Therefore, its separation is of paramount importance.

The study includes both the preparation of the adsorbent material and its dynamic evaluation in a fixed bed under dry and wet conditions, as well as the design and optimization of the adsorption process based on experimental and simulation results employing the software Aspen Adsorption™.

Results

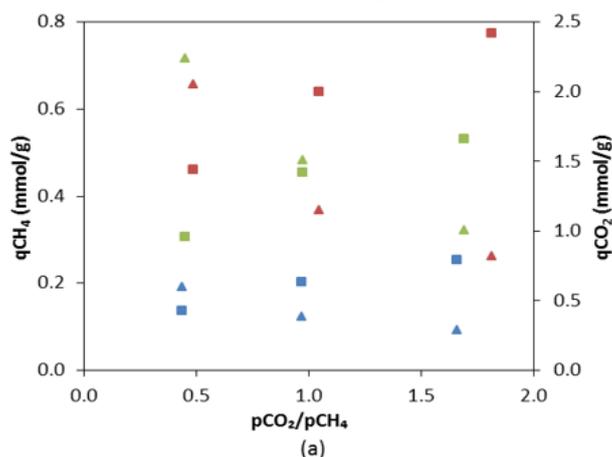
The first step was the preparation and characterization of the adsorbent material. The production of activated carbons from low-cost biomass precursors by physical activation with CO₂ in a single step was proposed. Pellets obtained from pine sawdust and its mixture with coal tar pitch, prepared under the conditions identified as optimal, have suitable properties for its use as CO₂ adsorbents. Sample IH3 (pine sawdust pellets activated with CO₂ at 800 °C, 1 h) presented a higher adsorption capacity on a mass basis, due to its greater textural development, and a better kinetic behaviour. Whereas IH2 (adsorbent prepared from mixtures of pine sawdust and coal tar pitch by an oxidation pretreatment for 1 hour at 300 °C and activated with CO₂ at 800 °C for 2 h) showed a very high carbon yield and higher mechanical strength. Both adsorbents had a greater affinity for CO₂ than for CH₄ and N₂.

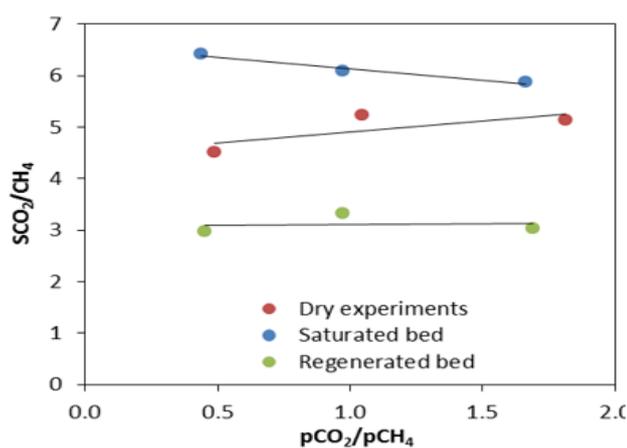
In addition, the potential use of various species of microalgae as precursors was explored. *Chlorella* and *Spirulina* were evaluated both as freeze-dried microalgae and in fresh paste form, while *Acutodesmus Obliquus* and *Coelastrella sp.* were studied only as a paste. Activated carbons were produced using the selected species of microalgae as well as mixtures of pine sawdust and microalgae.

Two different preparation routes were compared: with and without hydrothermal carbonization pretreatment prior to activation with CO₂. All samples were conformed into pellets before activation. Significant differences in terms of CO₂ adsorption capacity, carbon yield and pellet density were obtained among the species studied. Microalgae-pine sawdust blends showed an increase in the CO₂ adsorption capacities, even higher than that expected according to the additive rule. The hydrothermal carbonization process did not improve the adsorption capacity of the materials but a positive densification effect was observed.

In a second phase, the performance of the adsorbents under dynamic conditions was tested in a fixed-bed unit over consecutive adsorption-desorption cycles. For this purpose, the adsorbents IH3 and IH2 were selected. The maximum CO₂ capture capacities (breakthrough curves) were determined in both CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ binary mixtures at different pressure and temperature conditions. Since both gaseous streams, incineration flue gas and biogas, contain significant amounts of water vapour, the effect of its co-adsorption with the other gas components was evaluated.

Dynamic adsorption experiments feeding binary CO₂/CH₄ mixtures at 30 °C and different pressures showed that IH3 reached the maximum CO₂ adsorption capacity under dry conditions at 1000 kPa; however, the highest CO₂/CH₄ selectivity factor was obtained at atmospheric pressure. In a wet biogas stream, the presence of pre-adsorbed water vapour reduced the adsorption capacity of CO₂ and CH₄ but favoured the adsorbent selectivity towards the CO₂ (see Figure 1). Optimal operating conditions were identified to carry out biogas purification under wet conditions: atmospheric pressure and pCO₂/pCH₄ ≈ 0.5.





As it is observed in Table 1, the evaluation under representative conditions of the incineration flue gases showed that the most unfavourable conditions for CO_2 adsorption are: a completely saturated water vapour bed at the beginning of the cycle and a wet gas feed with a high relative humidity, here exemplified by a ternary $CO_2/N_2/H_2O$ mixture at 30 °C. However, in conditions of low relative humidity (i.e., 50 °C), the CO_2 capture capacity of these activated carbons was not affected by the presence of water vapour and nitrogen.

Figure 1. (a) CH_4 (triangles) and CO_2 (squares) adsorption capacities at atmospheric pressure vs CO_2/CH_4 partial pressure ratio in the feed gas, (b) Selectivity factor vs CO_2/CH_4 partial pressure ratio: comparison between dry (red circles) and wet biogas experiments over a regenerated (green circles) and a saturated bed (blue circles) at atmospheric pressure.

Experiment	Adsorbent	High relative humidity (60%)		Low relative humidity (22%)	
		q_{CO_2} (mmol/g)	t_b, CO_2 (min)	q_{CO_2} (mmol/g)	t_b, CO_2 (min)
Fresh bed	IH3	0.72	4.9	0.40	3.1
	IH2	0.59	3.0	0.33	1.9
Saturated bed	IH3	0.29	2.1	0.41	3.1
	IH2	0.22	1.0	0.35	1.8

Table 1. CO_2 adsorption capacities (q_{CO_2}) and breakthrough times (t_b) when feeding a ternary $N_2/CO_2/H_2O$ mixture at low and high relative humidity to the IH3 and IH2 beds.

Finally, the design and optimization of cyclic processes of adsorption and desorption were conducted. Different cyclic configurations in conditions close to the real ones encountered in an industrial process, i.e., avoiding saturation of the bed, were evaluated for its application in a waste incineration plant. This required the analysis and evaluation of multiple parameters: the number of columns, the configuration of steps, the operating

pressure and temperature, regeneration strategies, etc. These factors, together with the properties of the adsorbent, determine the productivity of the process and the degree of purity and recovery of the product (CO_2 in this case). The results obtained for the VSA (Vacuum Swing Adsorption) and VTSA (combined Vacuum and Temperature Swing Adsorption) cycle configurations are gathered in Figure 2.

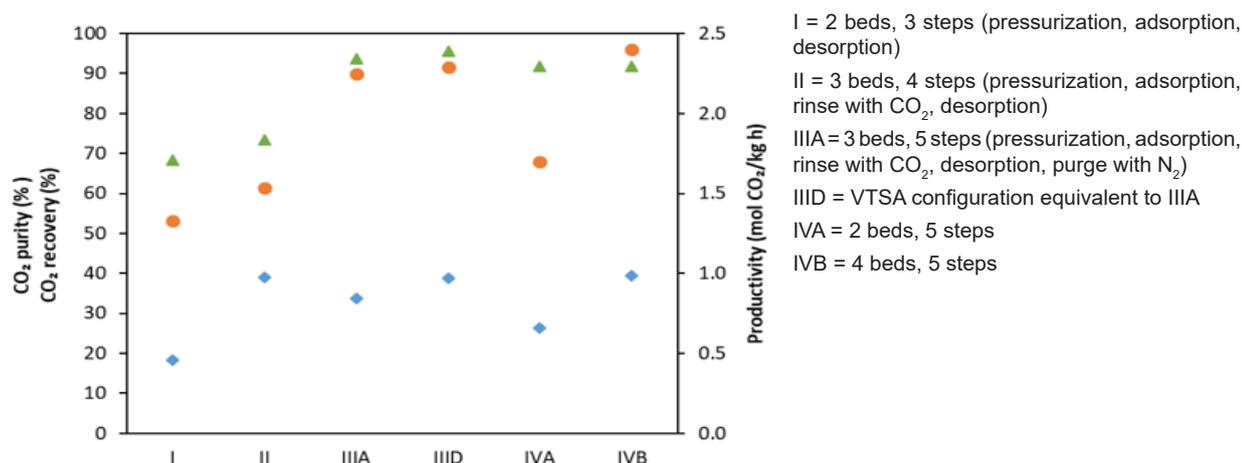


Figure 2. Characteristic parameters determined for the different VSA and VTSA configurations analysed at an adsorption temperature of 50 °C.

For the optimal configuration, CO_2 could be concentrated from a feed gas stream with 8 vol.% of CO_2 (N_2 balance) at 50 °C to 39.4%. CO_2 recovery ranged from 53.1 to 96.0% and N_2 concentration in the decarbonised stream from 96.4 to 99.4%, depending on the cycle configuration used. Afterwards, the

experimental data were employed to validate a numerical model, based on mass, momentum and energy balances, developed for the CO_2 adsorption-desorption process in the fixed-bed lab unit. For this purpose, the commercial software Aspen Adsorption™ was used. Moreover, simulations of the

adsorption process were carried out with alternative configurations that could not be evaluated due to experimental limitations of the lab unit. When carrying out evacuation and purge with N₂ stages counter-currently, a notable improvement in product recovery, but not in average CO₂ purity was achieved. On the other hand, the introduction of pressure equalization stages and the decrease of the purge flow with N₂ slightly increased the CO₂ purity.

Conclusions

Activated carbons prepared from pellets of pine sawdust, and mixtures with coal tar pitch, are mainly microporous and have suitable properties for application as CO₂ adsorbents. The production of activated carbons from microalgae is feasible if combined with the addition of a lignocellulosic biomass. The sample prepared with a mixture of Spirulina paste and pine sawdust, activated directly with CO₂, was the most promising in terms of CO₂ adsorption capacity: 4 wt.% at 50 °C and a partial pressure of CO₂ of 10.5 kPa.

Dynamic fixed-bed evaluation of the adsorbents showed that maximum CO₂ adsorption capacity is reached under dry conditions. The presence of pre-adsorbed water vapour in the bed leads to lower CO₂ adsorption capacity under high relative humidity conditions. However, in the case of biogas, it favours the selectivity of the adsorbent towards the CO₂ instead of CH₄. Therefore, it is possible to find an operational window to carry out the biogas purification under wet conditions. In the incineration case, the CO₂ capture performance of the evaluated adsorbents was not affected by the presence of water vapour at low relative humidity, so ideally a cycle design would keep the moisture content low considering the slow kinetics of water vapour adsorption.

The design of vacuum cyclic adsorption processes for incineration flue gases in a single fixed-bed device showed that, with relatively simple configurations consisting of a maximum of 4 beds, CO₂ recoveries above 95% were achieved and CO₂ was enriched from 8% in the feed to 40% in the product. The numerical model developed for the adsorption process adequately reproduced the experimental results.

Related Publications

[1] Durán I, Rubiera F, Pevida C. Vacuum swing CO₂ adsorption cycles in Waste-to-Energy plants. *Chemical Engineering Journal* 2020; 382; doi: 10.1016/j.cej.2019.122841.

[2] Durán I, Álvarez-Gutiérrez N, Rubiera F, Pevida C. Biogas purification by means of adsorption on pine sawdust-based activated carbon: Impact of water vapor. *Chemical Engineering Journal* 2018; 353:197–207; doi: 10.1016/j.cej.2018.07.100.

[3] Durán I, Rubiera F, Pevida C. Microalgae: Potential precursors of CO₂ adsorbents. *Journal of CO₂ Utilization* 2018; 26:454–464; doi: 10.1016/j.jcou.2018.06.001.

[4] Durán I, Rubiera F, Pevida C. Separation of CO₂ in a solid waste management incineration facility using activated carbon derived from pine sawdust. *Energies* 2017; 10(6):827–846; doi: 10.3390/en10060827.

[5] Plaza MG, Durán I, Rubiera F, Pevida C. CO₂ adsorbent pellets produced from pine sawdust: Effect of coal tar pitch addition. *Applied Energy* 2015; 144:182–192; doi: 10.1016/j.apenergy.2014.12.090.

Full thesis can be downloaded from Digital.CSIC at <http://hdl.handle.net/10261/196191>

Effect of water vapour on post-combustion CO₂ adsorption

Nausika Querejeta Montes

n.querejeta@incar.csic.es

Presented in 2019, Departamento de Energía, University of Oviedo. Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, c/ Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

SUPERVISORS: Covadonga Pevida García, Fernando Rubiera González (Instituto Nacional del Carbón is from January 21st 2020, Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC)

Objectives and Novelty

The consequences of climate change are already noticeable. Even if greenhouse gas emissions were significantly reduced, global warming would continue over the coming decades and the effects would ever be perceptible in the centuries to come. For this reason, the international community is committed to achieving carbon neutrality between 2050-2100. This critical situation will require the deployment of all available technologies during this transition period.

One of the main paths towards mitigating CO₂ emissions from large point stationary sources is through the application of carbon capture and storage technologies. In recent years, considerable research effort has been devoted to this aim. CO₂ adsorption, the subject of this PhD dissertation, is among the wide variety of processes able to capture CO₂. Over the last decade, research on new low-cost adsorbent materials with a high CO₂ capture performance, particularly in post-combustion capture applications, has been very intensive. Within this context, it is of the utmost importance to evaluate the performance of the adsorbents under humid conditions and in the presence of other pollutants in the gas stream so as to assess conditions representative of real industrial applications. It was the circumstances just described that motivated this research into the effect of water vapour on post-combustion CO₂ capture as part of the present PhD thesis.

The main objective has been to address the performance of biomass-based CO₂ adsorbents in post-combustion capture conditions where the level of humidity is very high. A set of biomass-based carbons have been produced and optimised following different methodologies to enhance the selectivity towards CO₂ in the presence of water as well as to maximise CO₂ uptake under these conditions.

Results

In order to limit water vapour adsorption on activated carbons, several techniques of surface hydrophobisation and demineralisation of microporous carbonaceous adsorbents have been explored. Heat treatment removed most of the oxygen on the carbon surface whereas wet impregnation with amines and acid washing increased it. Similar oxygen surface functionalities were identified in all the carbons by means of TPD tests and FTIR. Moreover, impregnation with amines successfully incorporated nitrogen functionalities by reaction with oxygen moieties of the carbon support. On the other

hand, all evaluated post-treatments led to a decrease in surface area and micropore volume.

Independently of the parent carbon selected (RN1 or RN2), the overall effect of the conducted post-treatments was a decrease of water vapour adsorption in the first part of the isotherm ($P < 0.85$ kPa) (see Figure 1). In the higher pressure ranges, post-treatments also reduced the total water vapour uptake with the exception of heat treatment (RN1P) that led to an increase of 6.8% with respect to the parent carbon. Wet impregnation (RN2D5 and RN2D10, DETA loadings of 5 and 10 wt.%, respectively) was the most effective to attain an important reduction in the water vapour adsorption capacity.

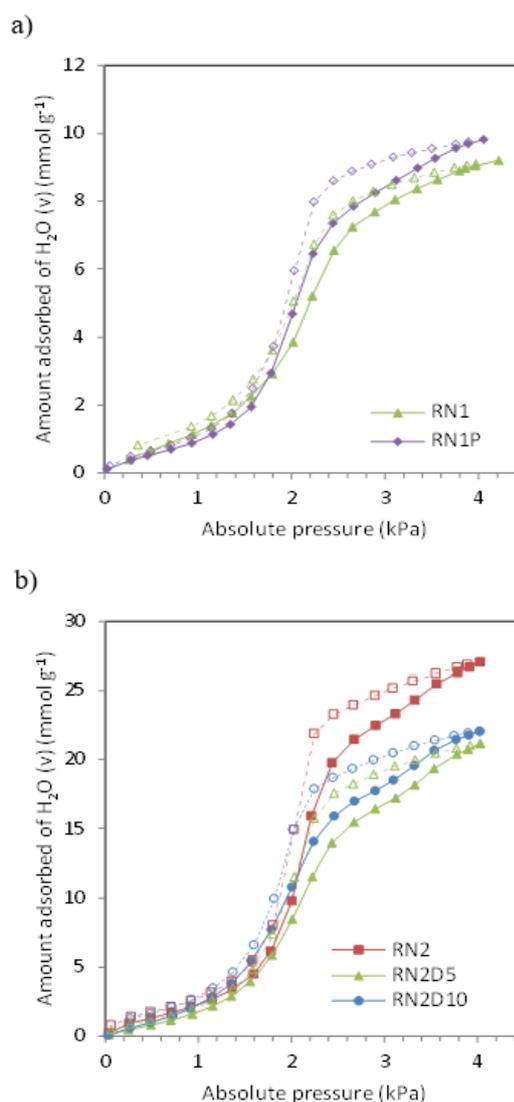


Figure 1. Water vapour adsorption isotherms at 30 °C: (a) RN1 and RN1P; (b) RN2, RN2D5, and RN2D10 (full symbols and continuous lines correspond to the adsorption branch, and empty symbols and dashed lines to the desorption branch).

High-performance post-combustion CO₂ capture adsorbents have been developed by hydrothermal carbonization and CO₂ activation from spent coffee grounds. Preliminary testing showed that the CO₂ capture capacity decreased with the addition of both water and hydrogen peroxide in the HTC treatment. Response surface methodology determined the HTC temperature as the most influential parameter on the process, while no effect of the dwell time was detected (see Figure 2). The maximum value of CO₂ capture capacity at 50 °C and a CO₂ partial pressure of 10 kPa, 0.67 mmol g⁻¹ (2.95 wt.%) was attained at both the lowest temperature and dwell time of HTC (120 °C, 3 h).

Analysis of the features of the two ACs produced revealed that HC-Co (HTC followed by CO₂ activation) shows superior performance for CO₂ adsorption under post-combustion capture conditions than AC-Co (single step CO₂ activation, patent ES2526259), which can only be attributed to the HTC process.

Potassium-based solid sorbent RN2K has been prepared by impregnation with K₂CO₃ (40%) on activated carbon RN2, a microporous biomass-based carbon produced in our laboratory. Impregnation of RN2 with potassium carbonate notably reduced the volume of available porosity for adsorption. The reduction of both the narrow pore size and the narrow micropore volume in RN2K caused a slight decrease in CO₂ uptake when physical adsorption was the single process involved. This was the case for the dry experiments feeding CO₂/N₂ and for the wet experiments feeding CO₂/N₂/H₂O to a fresh bed of adsorbent (dynamic experiments conducted in a fixed-bed lab unit, see Table 1).

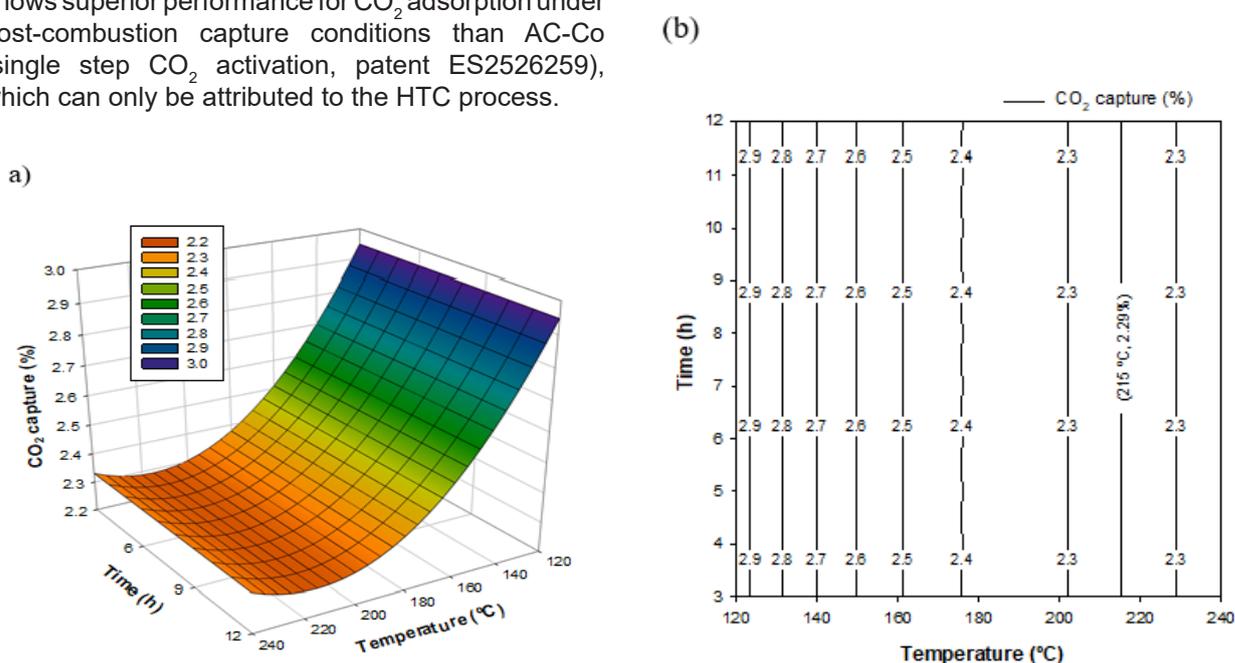


Figure 2. Response surface and contour plots for CO₂ capture capacity under flue gas conditions of the hydrochar derived activated carbons as a function of the HTC temperature and dwell time.

Sample	Experiment	Initial bed conditions	CO ₂ sorption capacity (mmol g ⁻¹)	H ₂ O sorption capacity (mmol g ⁻¹)
RN2	Cycles	Fresh bed without complete regeneration in cycles	0.52	0.53
	Breakthrough curves	Fresh bed H ₂ O pretreatment	0.62 0.47	1.92 2.09
RN2K	Cycles	Fresh bed without complete regeneration in cycles	0.41	0.53
	Breakthrough curves	Fresh bed H ₂ O pretreatment	0.49 1.92	4.09 7.09

Table 1. CO₂ and H₂O sorption capacities of activated carbons in humid conditions at 50 °C and atmospheric pressure (14 kPa CO₂, 2 kPa H₂O, N₂ balance)

However, it was demonstrated that, independently of the H₂O concentration in the feed gas, a constant relative humidity of 20% in the RN2K bed (H₂O pretreatment case) promoted the carbonation reaction and boosted the CO₂ sorption capacity up to approximately 2 mmol/g at 50 °C and 14 kPa of CO₂.

Conclusions

The ability of activated carbon to adsorb CO₂ under post-combustion capture conditions is mainly ascribed to its microporosity. However, CO₂ uptake is reduced in humid environments due to the co-adsorption of water vapour. The present PhD

dissertation addressed this issue and focused on the adsorption of water vapour on biomass-based activated carbons and on the strategies available for reducing water uptake by means of surface chemistry modification. It was found that all of the evaluated post-treatments reduced to some extent the water uptake at low pressures but only amine impregnation succeeded under conditions close to saturation.

Likewise, the production of biomass-based activated carbons has been optimised and their potential for CO₂ adsorption under humid conditions maximised by combining different experimental procedures including the design of experiments with the Response Surface Methodology and modelling methods. Analysis of the equilibrium of adsorption together with the dynamic performance of beds of adsorbent (i.e., breakthrough curves and sorption-desorption cycles) provided data to support the great potential of the biomass-based adsorbents produced in this study to capture CO₂ under post-combustion conditions.

The CO₂ capture performance of coffee-based activated carbons was optimised and enhanced by hydrothermal carbonisation followed by activation with CO₂. The results achieved are more far-reaching than those reported in the patent ES2526259. On the other hand, under a constant relative humidity of 20%, a bed of a biomass carbon doped with potassium carbonate achieved a CO₂ uptake of up to 2 mmol g⁻¹ at 50 °C and 14 kPa CO₂. This result was accompanied by an outstanding volumetric CO₂ uptake.

Related Publications

[1] Querejeta, N.; Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pevida, C. Water Vapor Adsorption on Biomass Based Carbons under Post-Combustion CO₂ Capture Conditions: Effect of Post-Treatment. *Materials* **2016**, *9*, 359, DOI: 10.3390/ma9050359.

[2] Querejeta, N.; Gil, M. V.; Rubiera, F.; Pevida, C. Sustainable coffee-based CO₂ adsorbents: toward a greener production via hydrothermal carbonization. *Greenhouse Gases: Science and Technology* **2018**, *8*, 309–323, DOI: 10.1002/ghg.1740.

[3] Querejeta, N.; Rubiera, F.; Pevida, C. Enhanced capacity to CO₂ sorption in humid conditions with a K-doped biocarbon. *Journal of Energy Chemistry* **2018**, *34*, 208–219, DOI: 10.1016/j.jechem.2018.09.023.

Full thesis can be downloaded from <https://digital.csic.es/handle/10261/180199>

Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection (CESEP'19)

M. Navlani-García¹, D. Salinas-Torres²

¹Departamento de Química Inorgánica and Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080-Alicante, España

²Departamento de Química Física and Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080-Alicante, España

*corresponding author: miriam.navlani@ua.es

La octava edición de la conferencia internacional sobre materiales carbonosos para el almacenamiento de energía y la protección del medio ambiente (CESEP'19, Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection) se celebró en Alicante, del 20 al 24 del pasado mes de octubre (<https://cesep2019.com/>). Dicho evento fue organizado por el Grupo Español del Carbón (GEC) en colaboración con el Instituto de Materiales de la Universidad de Alicante, contando con Dña. M. Jesús Lázaro-Elorri (Profesora de Investigación del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Presidenta del GEC) como presidenta organizadora y con Dña. Emilia Morallón Núñez y D. Diego Cazorla Amorós (ambos Catedráticos de la Universidad de Alicante), como organizadora local y organizador del programa científico, respectivamente.

Como en ediciones anteriores, CESEP'19 ofreció un foro de encuentro de científicos y tecnólogos relacionados con el campo de los materiales carbonosos para el almacenamiento de energía y la protección del medio ambiente. Esta edición contó con 137 participantes de un total de 18 países. De entre ellos, cabe destacar la presencia de participantes de instituciones españolas, así como de países cercanos (Francia, Bélgica, Portugal, Alemania, etc.), aunque se contó también con asistentes de países como Japón, Corea de Sur, Perú y Rusia. Las contribuciones fueron presentadas en forma de comunicación oral (52 contribuciones divididas en 10 sesiones) en sesión única y en presentaciones póster (82 contribuciones expuestas en dos sesiones de 2 h). Como novedad, en esta edición se presentaron una serie de *hot topics* relacionados con la energía (4 contribuciones) y el medioambiente (3 contribuciones), los cuales fueron organizados por François Béguin y Elzbieta Frackowiak (Catedráticos en Poznan University of Technology), y por Tomás Cordero (Catedrático de la Universidad de Málaga) y Ana Arenillas (Profesora de Investigación del Instituto Nacional del Carbón - INCAR), respectivamente. Además, tuvimos la oportunidad de disfrutar de las conferencias plenarias del Profesor Soshi Shiraishi de la Universidad de Gunma (Japón), quien presentó su charla titulada "A Challenge Using Classic Carbon Materials to Progress of Electrochemical Capacitors", y de la Profesora Teresa Badosz, del City College of New York (Estados Unidos), de la mano de quien revisamos los aspectos más cruciales de la reacción de reducción de dioxígeno en su charla titulada "Metal-free porous carbon catalysts for ORR: Addressing the complexity of activity governing factors". Por otro lado, contamos también con la asistencia de otros profesores e investigadores de reconocido prestigio, tales como H. Nishihara, E. Raymundo, S. Dali, P. Przygocki, N. Alonso,

A. Leonard, H. Fujimoto, J.M. Rosas y C. Ania, quienes presentaron charlas *Keynote* en las diferentes sesiones. Además de los temas tradicionalmente abordados en las anteriores ediciones del CESEP, esta edición contó con un gran número de contribuciones relacionadas con temas del área de la catálisis y la fotocatalisis, evidenciando la relevancia de dichos campos de investigación en el panorama científico actual.

Cabe mencionar que, además de reconocidos expertos en el área de los materiales carbonosos para el almacenamiento de energía y la protección del medio ambiente, CESEP'19 contó también con la participación de investigadores junior, tanto estudiantes de doctorado como investigadores postdoctorales. Hay que resaltar el ambiente dinámico que reinó durante los 4 días de duración del congreso, en los que pudimos ser testigos de interesantes y fructíferas discusiones científicas entre ponentes y asistentes, que se extendieron también a las sesiones de póster, las cuales tuvieron una gran acogida por la gran afluencia de asistentes en ambas sesiones.

El trabajo realizado por los estudiantes fue reconocido en forma de dos premios a las dos mejores contribuciones orales (otorgados a Emmanuel Pameté Yambou por su trabajo titulado "Low temperature performance of carbon/carbon EDLCs down to -50 °C in ionic liquid binary mixture", y Stefan Breitenbach por su trabajo titulado "Cellulose based activated carbon fibers for use as supercapacitor electrodes"), patrocinados por el Grupo Español de Carbón y por Process Integral Development Eng&Tech, S.L. (a Micromeritics Company), y de dos premios a las dos mejores contribuciones en forma de póster (otorgados a Borja Ferrández-Gómez, por su contribución titulada "Effect of electrode composition and electrolyte flow in electrochemical regeneration of activated carbon in a kilogram batch reactor", y a Hande Alptekin, por su póster titulado "Structure Performance Correlations in Hard carbons for Na-ion Batteries") patrocinados por las revistas "Energy & Environmental Science" and "Sustainable Energy & Fuels" de The Royal Society of Chemistry.

Por otro lado, pudimos disfrutar también de un programa social muy interesante, que incluyó un cocktail de bienvenida, una excursión guiada a la ciudad de Elche y una cena de gala, eventos en los cuales se favoreció la interacción y el diálogo de los asistentes al congreso en un ambiente más distendido e informal.

A fin de citar a los expertos del área en futuros congresos relacionados con los temas abordados en CESEP'19, se presentaron las próximas ediciones de la *Reunión del Grupo Español del Carbón* (Granada, del 26 al 29 de abril

de 2020), *The International Carbon Conference* (Cancún, México), etc. Asimismo, se presentó también el Special Issue “*Carbon for Energy Storage and Environment Protection and Selected Papers from CESEP 2019*” que se publicará en la revista *C-Journal of Carbon Research* (ISSN 2311-5629).

Atendiendo tanto a la motivación de todos los asistentes

al congreso como al interés de las discusiones científicas abordadas en él, cabe esperar que los participantes del CESEP'19 recuerden este encuentro como un foro de discusión idóneo en el cual interaccionaron con colegas que comparten inquietudes de tan relevante índole como son el almacenamiento de energía y la protección del medio ambiente.



Fotografía de los asistentes al CESEP'19.

Short summary of the oral and poster presentations by students awarded in CESEP 2019 Conference

1. Award for the best oral presentation, provided by the Spanish Carbon Group TO Emmanuel Pameté Yambou. "Low temperature performance of carbon/carbon EDLCs down to -50°C in ionic liquid binary mixture".
2. Award for the best oral presentation, provided by PID Eng & Tech. A Micromeritics Company TO Stefan Breitenbach. "Cellulose based activated carbon fibers for use as supercapacitor electrodes".
3. Award for the best poster presentation, provided by the journal Energy & Environmental Science, Royal Society of Chemistry TO Borja Ferrández-Gómez. "Effect of electrode composition and electrolyte flow in electrochemical regeneration of activated carbon in a kilogram batch reactor".
4. Award for the best poster presentation, provided by the journal Sustainable Energy & Fuels, Royal Society of Chemistry TO Hande Alptekin. "Structure Performance Correlations in Hard carbons for Na-ion Batteries".

Low temperature performance of carbon/carbon EDLCs down to 50°C in ionic liquid mixture

Emmanuel Pameté Yambou*, Bárbara Górska and François Béguin

Poznan University of Technology, ul. Berdychowo 4, 60-965, Poznan, Poland

* e-mail: emmanuel.yambou@doctorate.put.poznan.pl

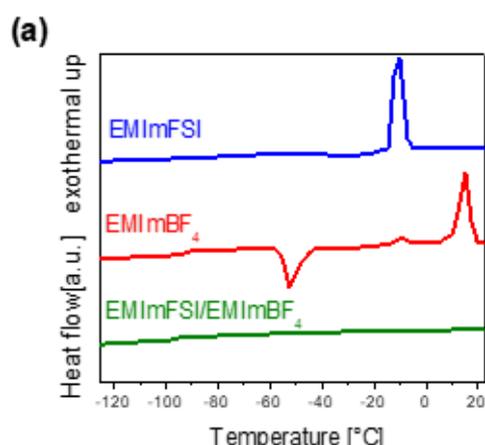
The 8th «international conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection, CESEP'19», took place from October 20 to 24, 2019 in Alicante, Spain.

The scientific program proposed by the Spanish Carbon Group was very rich and included plenary and keynote lectures by recognized speakers, and a special emphasis was made in oral and poster communications. This scientific event brought together more than 200 internationally renowned speakers and exhibitors from around the world. More specifically, this conference aimed to bring together experts, researchers and Ph.D students to discuss high-level scientific issues on the fundamental and technological aspects of carbon applications related to energy storage and environment protection.

In our talk, we presented a strategy for the realization of ionic liquids (ILs) based electrical double-layer capacitors (EDLCs) capable of efficient operation down to -40°C . We focussed on the use of imidazolium-based ILs, due to their relatively low viscosity and relatively high conductivity in contrast to their pyrrolidinium [1] or piperidinium [2] counterparts. Binary mixtures with various molar ratios were formulated using two ILs with 1-ethyl-3-methylimidazolium cation, $[\text{EMIm}]^+$, coupled with bis(trifluorsulfonyl)imide $[\text{FSI}]^-$ or tetrafluoroborate $[\text{BF}_4]^-$ anions. Taking into account our differential scanning calorimetry (DSC) investigations as well as viscosity and conductivity measurements on various binary mixtures of imidazolium based ILs, we selected the EMImFSI/EMImBF₄ (1:1 molar ratio) mixture, as it exhibited only a glass transition at -97°C (Fig 1a), relatively low viscosity of 33.0 mP s and relatively good conductivity of 12.1 mS cm⁻¹ (at 20°C).

To uphold the low-temperature performance of carbon-based EDLCs in 1:1 EMImFSI/EMIMBF₄ electrolyte, we applied electrodes made of mesoporous materials: SC2A carbon black (by Cabot,

$S_{\text{DFT}} = 1502 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_{\text{meso}} = 1.05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and a home-made carbon [3] MP98B ($S_{\text{DFT}} = 1556 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_{\text{meso}} = 1.30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) having well-defined mesoporous with average size of 3.5 nm. The EDLCs based on both electrode types demonstrate capacitive performance down to -40°C , however at all temperatures the cell with MP98B exhibits better charge propagation (Fig 1b,c), greater specific capacitance and energy. Contrarily, the capacitor incorporating the denser SC2A material displays higher volumetric capacitance and slightly higher volumetric energy than the cell with MP98B. The advantages of the two materials were combined in a mixture of SC2A and MP98B (in 1:1 mass ratio), termed as SCMP, which revealed optimized volumetric capacitance and greater volumetric energy at low temperature. During the presentation, the electrochemical properties of EDLCs at low temperature were discussed in light of the porous texture of carbons and thermal properties of ionic liquid mixtures.



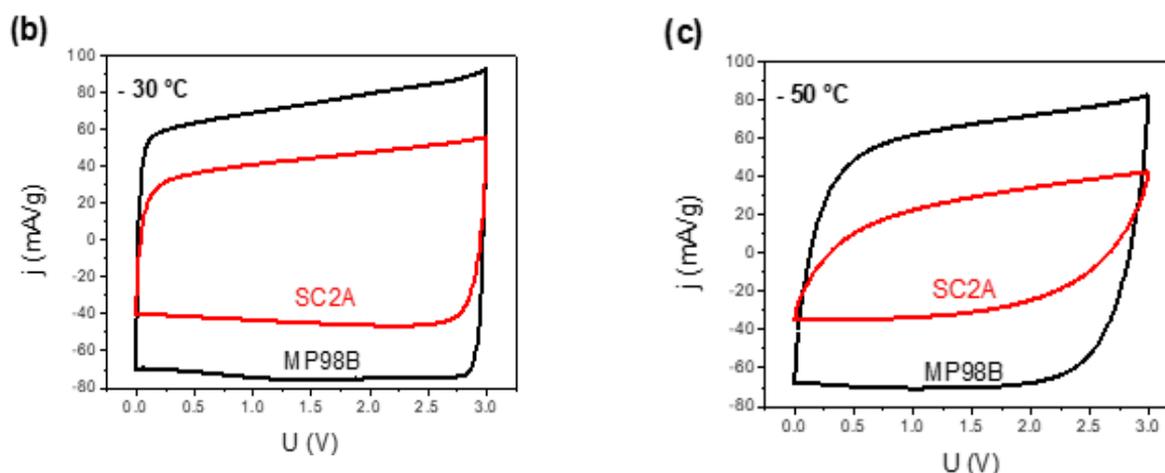


Figure 1: (a) DSC thermograms of neat ILs and EMImFSI/EMIMBF₄ upon heating at 10 K min⁻¹; Cyclic voltammograms ($v = 1$ mV s⁻¹) of EDLCs based on SC2A and MP98B electrodes in EMImFSI/EMIMBF₄ (1:1 molar ratio) mixture at (b) -30 °C and (c) -50 °C.

Acknowledgements

The Polish National Science Center (NCN) is acknowledged for supporting the MAESTRO project UMO-2016/22/A/ST4/00092. We express our deep gratitude to the Spanish Carbon Group for the excellent organization of CESEP'19, for the best Oral Presentation Award and for the warm hospitality we enjoyed during our stay in Alicante.

References

- [1] *M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Winter, S. Passerini, J. Phys. Chem. C*, 269 (2018) 12364-12369.
- [2] *W.-Y. Tsai, R. Lin, S. Murali, L.L. Zhang, J.K. McDonough, R.S. Ruoff, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Nano Energy*, 2 (2013) 989-997.
- [3] *T. Morishita, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Przepiórski, A.W. Morawski, H. Konno, M. Inagaki, Carbon*, 48 (2010) 2690-2707.

Viscose-based activated carbon fibers for use as supercapacitor electrodes

Breitenbach Stefan^{1,2*}, Unterweger Christoph¹, Fürst Christian¹, Hassel Achim Walter²

¹Wood K plus Kompetenzzentrum Holz GmbH, Altenberger Strasse 69, 4040 Linz, Austria

² Johannes Kepler University Linz, Institute for Chemical Technology of Inorganic Materials,

During my dissertation I am working on the carbonization and activation of viscose fibers and their use as electrode material for supercapacitors. The activation step is done by physical activation, carbon dioxide or water vapor are used. A statistical approach (design of experiments) is chosen to optimize the parameters of the individual production steps such as temperature and heating rate during carbonization or gas flow, activation time and activation temperature during the activation step (see Figure 1). In addition, different impregnation agents such as phosphoric acid, diammonium hydrogen phosphate or ammonium sulfate are used to further improve the yield and to observe effects on characteristic properties of the activated carbon fiber. By various analytical methods on the fiber after carbonization and after activation (SEM, EDX, XRD, Raman- &

FTIR-spectroscopy, XPS, and physisorption) as well as electrochemical characterization on the produced electrode and supercapacitor (sheet resistance, CV, GDC, and EIS), cause-and-effect relationships can be established between the chemical composition (e.g. the influence of heteroatoms), the physical properties (such as pore size distribution) and the electrical properties of the material, such as specific capacitance, energy and power. This approach has already made it possible to produce activated carbon fibers with very high specific surface areas of up to $3200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Due to a pore size distribution that is well suited for use as a supercapacitor electrode and a very low internal resistance due to the fibrous precursor, excellent electrical properties are obtained (see Figure 2).

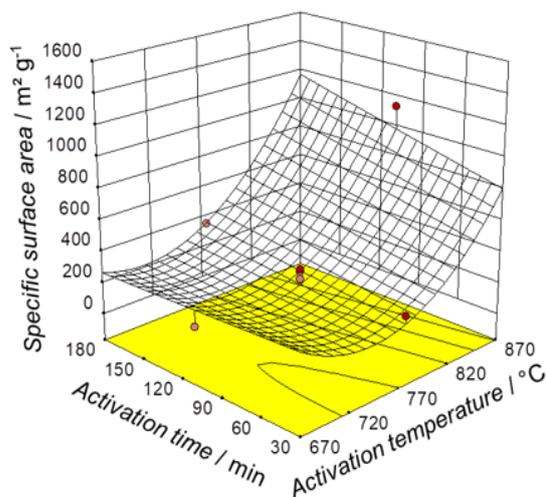


Figure 1: Response surface of the specific surface against activation time and activation temperature of an activated carbon fiber made from viscose.

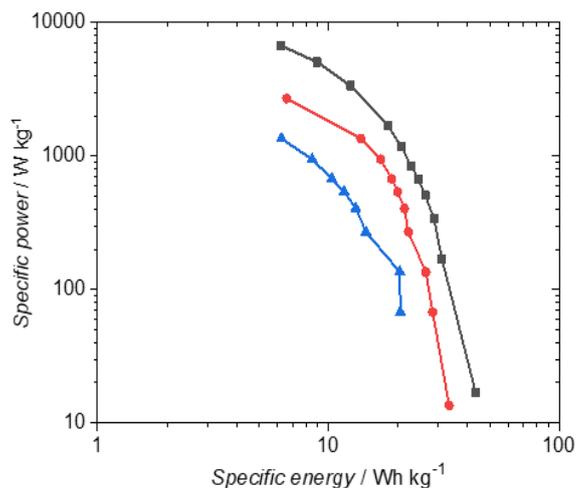


Figure 2: Ragone plot of three supercapacitors made using three different activated carbon fibers as electrode materials (derived by GDC using 1 mol l^{-1} TEMA BF_4 as electrolyte). The values are calculated by device.

Effect of electrode composition and electrolyte flow in electrochemical regeneration of activated carbon in a kilogram batch reactor

Borja Ferrández-Gómez¹, Samuel Beaumont¹, Diego Cazorla-Amorós², Emilia Morallón¹

¹Materials Institute and Department of Physical Chemistry, University of Alicante, PO Box 99, 03080-Alicante, Spain.

²Materials Institute and Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, PO Box 99, 03080-Alicante, Spain

* e-mail: borja.ferrandez@ua.es

The 8th International Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection (CESEP'19) was organized by the Spanish Group of Carbon (GEC) and was held in Alicante, Spain, in October 20-24th, 2019.

First of all, I would like to thank the executive committee, the organizing committee and the local committee for the development of CESEP'19 and to provide a forum for discussion on fundamental and technological scientific aspects of carbon applications related to energy storage and environment protection.

From the Institute of Materials of the University of Alicante, we presented in poster format a study carried out as part of my thesis, under the supervision of Diego Cazorla-Amorós and Emilia Morallón, with title: "Effect of electrode composition and electrolyte flow in electrochemical regeneration of activated carbon in a kilogram batch reactor". This work is being carried out within the H2020 PORTABLECRAC project, whose objective is to offer a flexible solution tackling different niches that will allow an *in-site* regeneration of spent activated carbon by compact/portable prototypes able to adapt to client's needs with economic and environmental positive impacts, determined through LCA and LCC analysis.

Electrochemical regeneration of activated carbon

is a greener alternative to the thermal regeneration methods due to the reduction of CO₂ emissions and lower energy consumption. However, the main disadvantage is the difficulty for reproducing it at large scale. The aim of this work was to analyze the effect of anode composition and electrolyte flow on the regeneration efficiency of activated carbon by electrochemical methods in a kilogram scale batch reactor. For this, experiments were carried out with spent activated carbons from drinking water treatment plants and tests were carried out by varying the flow rate and testing different commercial anodes in order to reduce the potential windows of the process and the cost of the electrodes. The conclusions were that the three anodes produced a recovery of porosity of 100% and the higher the electrolyte flow, the higher the recovery of the porosity. For these reasons, the electrochemical regeneration is an efficient method for the regeneration of around 10-15kg of spent AC and could be a real alternative to thermal methods at an industrial level.

Finally, I would like to thank the prize awarded by the Royal Society of Chemistry for the best poster presentations by students at the CESEP 2019 conference, offered by the journal *Energy & Environmental Science*.

Structure-Performance Correlations in Hard Carbons for Sodium-ion Batteries

Hande Alptekin¹, Heather Au¹, Anders Jensen², Alan Drew², Madalena Titirici¹

¹ Department of Chemical Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK

² School of Physics and Astronomy and Materials Science and Materials Research Institute, Queen Mary University of London, London E14 NS, UK

* e-mail: h.alptekin19@imperial.ac.uk; m.titirici@imperial.ac.uk

Introduction

Inexpensive, efficient energy storage systems are essential for the wide-scale successful implementation of renewable energy technologies. Among the various available energy storage technologies, Li-ion batteries (LIB) have been received considerable attention. However, in terms of largescale application they are not suitable because their price is very high, which is resulting from the uneven distribution of lithium reserve around the world and increasing consumption. Hence, it is crucial to research low-cost secondary batteries for energy storage technologies. Sodium is located below Li in the periodic table, so it possesses similar chemical and physical properties to Li in many aspects. First of all, regarding availability sodium is fourth most abundant element in the Earth's crust, making sodium relatively inexpensive [1-6]. Namely, sodium-based batteries could provide an alternative chemistry to lithium batteries, and might become competitive to lithium-ion batteries. However, there are still inevitable drawbacks related to discovery of suitable anode materials. Optimizing the porous and graphitic structure of the anode materials is important to achieve electrochemically elevated Na-ion battery technology.

Experimental

In this study, we will present the preparation of a series of hard carbon anode materials prepared via the Hydrothermal Carbonisation (HTC) followed by high temperature carbonisation. Applying various carbon precursors, carbonization temperatures, templating agents and dopants results in materials with different pore morphologies, functional groups and graphitisation degrees which were characterised by HRTEM, XPS, Raman and SAXS. The influence of material morphology, type of the dopant and change microstructure on electrochemical performance and Na-storage mechanism were investigated by Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) and Electrochemical Dilatometry.

Results and Conclusions

In conclusion, we studied the effect of the carbonisation temperature on the storage mechanism and electrochemical performance of hard carbons obtained via HTC of glucose with citric acid. The Na storage mechanism can be correlated with the pore structure and degree of graphitisation.

Acknowledgements

The authors would like to thank the EPSRC (EP/N509899/1) for funding.

References

- [1] Ponrouch, A. *et al.* Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 22–42 (2015).
- [2] Barpanda, P., Oyama, G., Nishimura, S., Chung, S.-C. & Yamada, A. A 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode. *Nat. Commun.* **5**, 4358 (2014).
- [3] Zhou, G. *et al.* Graphene-Wrapped Fe₃O₄ Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries. *Chem. Mater.* **22**, 5306–5313 (2010).
- [4] Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J. & Ouyang, M. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *J. Power Sources* **226**, 272–288 (2013).
- [5] Li, L. *et al.* Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes. *Energy Environ. Sci.* **11**, 2310–2340 (2018).
- [6] Li, Y., Hu, Y. S., Titirici, M. M., Chen, L. & Huang, X. Hard Carbon Microtubes Made from Renewable Cotton as High-Performance Anode Material for Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **6**, 1600659 (2016).

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem



ELCOGAS