



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

ANEXO AL CONVENIO DE COOPERACIÓN ENTRE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (ULL- ESPAÑA), LA UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA (UDELAR-Uruguay) Y LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (ULL- ESPAÑA),

Suscrito el 29 de 04 de 2005

CONTENIDOS ESPECÍFICOS ACORDADOS EN EL ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA

Conforme al proyecto elaborado por los Profs. D. Carlos F. Zinola (UDELAR) y D^a Elena M. Pastor Tejera (ULL), que se reproduce a continuación.

1. Título del Proyecto

Optimización en el diseño de celdas de combustible de metanol/aire

2. Antecedentes de colaboración

El presente convenio permitirá la continuidad de un trabajo iniciado por el Proyecto **“Optimización en el diseño de celdas de combustible de metanol/aire”**, que fuera presentado oportunamente ante el Programa de desarrollo tecnológico de la Dirección de Ciencia y Tecnología del Ministerio de Educación y Cultura del Gobierno de Uruguay (2004-1006) con financiación del BID; y del proyecto **“Construcción de ánodos estables para celdas de combustible de metanol. Regulación y optimización de la potencia entregada”**, actualmente en fase de realización, concedido por el Gobierno Autónomo de Canarias

Pabellón de Gobierno
Universidad de La Laguna
C/ Molinos de Agua s/n
38207 La Laguna – S/C de Tenerife

Tfno.: 34 922 319 457
Fax: 34 922 319 494

relinter@ull.es

<http://www.ull.es/espanol/rela-int>



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

(PI2003/070) y el que participa, además de los investigadores de la ULL, el Prof. Zinola.

La cooperación anterior entre ambas universidades fue apoyada oportunamente por AECI a través del programa Intercampus, en los años 1996, 1998, 2002 y 2003 para la realización de estancias de investigadores de la UDELAR en la ULL. El trabajo previo fue muy fructífero dando lugar a dos publicaciones en revistas internacionales de alto índice de impacto y varias presentaciones en Congresos internacionales y nacionales.

Además, los resultados de dicha cooperación se materializaron en la Tesis Doctoral del entonces Lcdo. Eduardo Méndez, dirigida por los responsables del presente proyecto y defendida en la UDELAR en Uruguay, obteniendo la máxima calificación. Esta tesis supuso un punto de avance en la utilización de las técnicas interfaciales de espectroelectroquímica para el estudio de las reacciones electrocatalíticas en las celdas de combustible metanol/aire.

3. Objetivo general

El objetivo global de este proyecto es desarrollar electrodos de aleaciones multimetálicas (ternarias) que puedan utilizarse como ánodos más eficientes en celdas de combustible directas de metanol. Estos electrodos de aleaciones triples deberán eliminar los venenos catalíticos que se forman durante la reacción de oxidación de metanol con mayor eficiencia que las aleaciones dobles platino-rutenio conocidas hasta ahora.

Pabellón de Gobierno
Universidad de La Laguna
C/ Molinos de Agua s/n
38207 La Laguna – S/C de Tenerife

Tfno.: 34 922 319 457
Fax: 34 922 319 494
relinter@ull.es

<http://www.ull.es/espanol/rela-int>



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

Se espera que estos electrodos sean más estables mecánicamente y que sean más resistentes a la corrosión para los medios que se utilizan en las celdas de esta naturaleza. Este proyecto ofrece la posibilidad de tener una nueva tecnología para la construcción de ánodos estables y eficientes para la conversión electroquímica de energía como en las celdas de metanol.

Objetivos específicos

1. *Preparación de las superficies monocristalinas sobre diferentes sustratos. Estudio de las respuestas electroquímicas de superficies con orientación definida.*
2. *Desarrollo y caracterización de electrodos dispersos basados en aleaciones ternarias de Pt con Ru, Os, Ir o Mo.*

Estos metales presentan la característica de que pueden aportar oxígeno a potenciales bajos formando aleaciones que presentan mejor tolerancia al CO que el platino. Los *combustibles* a emplear serán el *hidrógeno*, *hidrógeno conteniendo ppm de CO* (como en el caso del hidrógeno procedente del reformado del metanol), *metanol* y *etanol*.

3. *El estudio de las reacciones de oxidación de los combustibles mediante técnicas electroquímicas in-situ: espectrometría de masas diferencial electroquímica DEMS y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier FTIRS que dispone el Dpto. de Química Física de la Universidad de la Laguna.*

Pabellón de Gobierno
Universidad de La Laguna
C/ Molinos de Agua s/n
38207 La Laguna – S/C de Tenerife

Tfno.: 34 922 319 457
Fax: 34 922 319 494
relinter@ull.es

<http://www.ull.es/espanol/rela-int>



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

Las técnicas electroquímicas convencionales sólo permiten una comprensión parcial de los fenómenos que ocurren en la interfase electrodo/disolución, al no poder acceder al estado microscópico de las superficies ni a las características estructurales de las especies reaccionantes en el lugar de reacción. De ahí la importancia que han adquirido las técnicas espectroscópicas in-situ para los estudios electroquímicos. En estas investigaciones los electrodos se prepararán a partir de catalizadores en polvo soportados sobre carbón y su estructura se caracterizará mediante microscopía de barrido electrónico SEM.

4. *Investigar la tolerancia al CO de estos catalizadores, analizando los productos de reacción a diferentes temperaturas (en el rango de 25 a 80 °C) aplicando la espectrometría de masas DEMS.*

5. *Simulación de una celda electroquímica de combustible bajo el modelo de sucesiones de reactores flujo-pistón de electrodos planos con lecho fijo catalítico.*

6.- *Elaboración de mapas de potencial y corriente para la simulación anterior. Se estudiarán las celdas que permiten llegar a la máxima estabilidad y eficiencia.*

7.- *Regulación de las oscilaciones de la potencia eléctrica de salida de la celda de metanol para la simulación anterior con electrodos de aleaciones triples. Acondicionamiento de la corriente suministrada por la celda de combustible a los efectos de su posterior conversión a corriente alterna mediante un inversor (convertidor DC/AC).*



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

4. Metodología

La crisis energética mundial ha llevado a que se desarrollen sistemas más eficientes para la conversión de energía como el caso de las celdas de combustible de hidrógeno de baja temperatura [1]. En estos dispositivos se convierte la energía química directamente en eléctrica por medio de reacciones llamadas electrocatalíticas. Estas reacciones del tipo electroquímico tienen lugar por medio de intermedios adsorbidos, que son los responsables de definir la velocidad final del proceso, y por ende, la eficiencia energética en la conversión de energía. Ésta puede ser mejorada mediante una adecuada formulación de la superficie en la que tiene lugar la reacción. El diseño de la superficie electrocatalizadora se realiza definiendo la morfología y composición química del catalizador y la naturaleza del sustrato. El proceso de diseño debe realizarse tanto para la reacción anódica como la catódica. Se toma como base para el caso de celdas de uso tecnológico los sustratos de carbono y platino como electrocatalizador de base. Sin embargo, la inclusión de otros metales como ser rutenio, vanadio, osmio, iridio y molibdeno [2], producen cambios significativos en la cinética de formación de los intermedios y en su descomposición en el curso de la reacción. Para el caso de la reducción de oxígeno, el estudio de la optimización en el diseño sigue aún sin resolver completamente [3]. Se combinarán métodos de síntesis de nuevos materiales con técnicas de caracterización y estudio de propiedades.

En este proyecto se pretende diseñar una celda de metanol optimizando la cristalografía y rugosidad de los electrocatalizadores



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

multimetálico para lograr una alta eficiencia energética en las reacciones. Los catalizadores en base platino se preparan utilizando el método de deposición a subpotenciales de otros metales (osmio, rutenio, etc) sobre superficies monocristalinas de platino para su estudio académico. El análisis de la estabilidad de las superficies en los medios electrolíticos propios de la celda de combustible se realiza mediante la formación de aleaciones superficiales de esos metales con platino.

Para estos fines se estudiarán las respuestas electroquímicas de los catalizadores diseñados mediante técnicas convencionales y técnicas híbridas. Para las técnicas híbridas se desarrollarán sistemas en la Universidad de La Laguna que permiten el control de dos variables de naturaleza totalmente diferente. En un caso se utilizará la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier *in-situ* en la celda electroquímica. En ella, al banco óptico del equipo de infrarrojo se acopla una celda electroquímica en la que, independientemente del control de incidencia de luz polarizada s o p, se permite un control tanto del potencial eléctrico o de la corriente para la reacción a estudiar en la nueva superficie catalizadora. Seleccionando el tipo de luz es posible identificar el intermediato adsorbido (mediante luz p) o del compuesto en disolución (luz s) en el momento de su formación potenciostática [4, 5].

Por otro lado, la otra técnica híbrida que permite la detección y cuantificación de los productos volátiles formados en el curso de la reacción de oxidación es la espectrometría de masas en su modalidad *in-situ*. Mediante esta técnica se logra determinar la relación carga/masa para el compuesto que se forma electroquímicamente durante su oxidación (o

Pabellón de Gobierno
Universidad de La Laguna
C/ Molinos de Agua s/n
38207 La Laguna – S/C de Tenerife

Tfno.: 34 922 319 457
Fax: 34 922 319 494
relinter@ull.es

<http://www.ull.es/espanol/rela-int>



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

reducción) en la cámara de ionización. Se puede determinar el número de electrones que se intercambian en el proceso y por ende, integrando las cargas faradaicas y las de ionización de las masas detectadas, el número de sitios ocupados por las sustancias combustibles en el catalizador de platino con la inclusión (o aleación) de los nuevos metales [6]. En el mismo participarán activamente los miembros del equipo que culminarán sus tesis doctorales en el tema.

Finalmente, el diseño del electrocatalizador se completará mediante un modelado de la superficie porosa del sustrato para determinar las propiedades físicas adecuadas que definen la cantidad de catalizador mínima y máxima requeridas dentro del poro. Por otro lado, se calculará la ecuación adimensional propia de la reacción sobre dicha superficie considerando la transferencia de carga y masa que describen la cinética de las reacciones electroquímicas. Se modificará el modelo del reactor clásico en la celda de combustible para poder calcular efectivamente el factor de conversión y eficiencias energéticas. En este caso se diseñará el reactor flujo-pistón pero en forma tridimensional de forma de simular las reacciones en las interfases trifásicas propias de las celdas; catalizador sólido, combustible líquido y vapores o gases (oxígeno y dióxido de carbono). Para la completa representación del sistema se estudiará el reactor anterior incluyendo la descripción por medio de un lecho electrocatalítico para optimizar tanto las ecuaciones adimensionales del reactor como las dimensiones adecuadas de las partículas del catalizador en el sustrato [7].



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

- **Electroquímicas (Voltametría Cíclica, Impedancia Faradaica).**
Técnicas tales como voltametría cíclica y cronoamperometría¹ pueden ser usadas para el estudio de las propiedades electroquímicas de los electrodos fabricados. La impedancia faradaica permite determinar valores reales de capacidad y resistencia de las aleaciones triples en función de la frecuencia.
- **Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).**
Estas técnicas permiten observar la morfología de las fases sólidas. La microscopia TEM y SEM están disponibles en la UDELAR.
- **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).** Con esta técnica se puede obtener información acerca de la estructura de los materiales. Se usará un dispositivo de reflectancia especular con polarizador de la radiación incidente. La técnica se usara en la ULL, cuyo grupo de trabajo tiene una gran experiencia en el tema.
- **Espectrometría de masas diferencial electroquímica in-situ (DEMS).** Esta técnica se basa en la detección de los productos volátiles de reacciones electroquímicas por espectrometría de masa. El electrodo de platino aleado con otros metales sobre una membrana de teflón permeable a sustancias hidrofobicas pero impermeable al agua. La técnica es de gran utilidad en el estudio de reacciones electrocatalíticas. En su versión más moderna el electrodo es sólido y está enfrentado a la membrana a través de una capa fina de disolución. En este caso se deberá desarrollar el procesamiento de datos para obtener la información de medidas dinámicas. La técnica se aplicará en la ULL, cuyo grupo de trabajo tiene una gran experiencia en el tema.



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

5. Cronograma de actividades propuestas

Trimestre	Actividades
3º 2005	<ul style="list-style-type: none">a) Estancia de investigación en ULL.b) Estudio por FTIRS (ULL) de la oxidación de metanol sobre monocristales de platino.c) Estudio por FTIRS (ULL) de la oxidación de metanol sobre monocristales de platino modificado por deposición metálica de rutenio, osmio y estaño
1º 2006	<ul style="list-style-type: none">a) Estudio por FTIRS y DEMS (ULL) de la oxidación de metanol sobre monocristales de platino modificado por deposición metálica de rutenio, osmio y estañob) Estudio por SEM y TEM (UDELAR) de las superficies obtenidas al depositar platino con rutenio y osmio y por otro lado estaño estabilizado sobre sustratos de carbono.c) Estudio por SEM y TEM (UDELAR) de las superficies monocristalinas de platino obtenidas al depositar rutenio y osmio y por otro lado estaño estabilizado.
2º 2006	<ul style="list-style-type: none">a) Estancia de investigación en ULL.b) Estudio por DEMS (ULL) de la oxidación de metanol sobre monocristales de platino y aquellos modificados por deposición metálica de rutenio, osmio y estaño
3º 2006	<ul style="list-style-type: none">a) Estancia de investigación en la UDELAR.b) Estudio por voltametría y técnicas convencionales de espectroscopia de impedancia (UDELAR) de reacciones simples de CO y metanol sobre películas metálicas de sustratos de platino.

Pabellón de Gobierno
Universidad de La Laguna
C/ Molinos de Agua s/n
38207 La Laguna – S/C de Tenerife

Tfno.: 34 922 319 457
Fax: 34 922 319 494
relinter@ull.es

<http://www.ull.es/espanol/rela-int>



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

4º 2006	a) Simulación de una celda electroquímica de combustible bajo el modelo de sucesiones de reactores flujo-pistón de electrodos planos con lecho fijo catalítico (UDELAR). b) Elaboración de mapas de potencial y corriente para la simulación anterior. Se estudiarán las celdas que permiten llegar a la máxima estabilidad y eficiencia.
1º 2007	Regulación de las oscilaciones de la potencia eléctrica de salida de la celda de metanol usando electrodos de aleaciones triples. Acondicionamiento de la corriente suministrada por la celda de combustible para la conversión a corriente alterna mediante un inversor (UDELAR)

6. Participantes

Universidad	Categoría	Nombre	Pasaporte
ULL	Investigador	Elena Pastor Tejera	42.081.336F
ULL	Investigador	José L. Rodríguez Marrero	42.087.591Y
ULL	Doctorando	Gonzalo García	469.957 X
ULL	Investigador	Gabriel Planes	21.767.220N
ULL	Doctorando	Jorge Silva-Chong	1.216.831
UDELAR	Investigador	Carlos Zinola	1.776.325-3
UDELAR	Investigador	Verónica Díaz	2598942-9
UDELAR	Investigador	Silvana Martínez	1 781 346-0
UDELAR	Doctorando	Bruno Gualtieri	3.232.435-5
UDELAR	Doctorando	Natalia Runga	3.545.777-8

Pabellón de Gobierno
Universidad de La Laguna
C/ Molinos de Agua s/n
38207 La Laguna – S/C de Tenerife

Tfno.: 34 922 319 457
Fax: 34 922 319 494
relinter@ull.es

<http://www.ull.es/espanol/rela-int>



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

7. Perspectivas de continuidad del proyecto

El proyecto considera las etapas meramente de estudio en laboratorio a través de la utilización de técnicas y nuevas metodologías. Los últimos puntos establecen la necesidad de probar estas ideas en celdas armadas a escala piloto, sobre todo para *stacks* de varios kW que permitan estudiar otros efectos como necesidad de platos refrigerantes, platos aislantes, etc. En proyectos siguientes se planteará el apoyo de algunas empresas de la industria para alcanzar estos fines.

8. Bibliografía

1. M. W. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Caps. 6-10, Springer Verlag (Ed.), New York (1969).
2. A. Bewick y B. S. Pons, en *Infrared and Raman Spectroscopy* (R. J. H. Clark & R. E. Hester, eds), Vol. 12, Cap. 1, Wiley Heyden London (1985).
3. J. Clavilier, en Soriaga M.P. (Ed.). **Electrochemical Surface Science; Molecular Phenomena at Electrode Surfaces**, Cap. 14, ACS Symp. Ser. 378, American Chemical Society, Washington D.C. (1988).
- 4.- L.A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert y D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **484** (2000) 73.
- 5.- D.M. Kolb, *Electrochim.Acta*, **45** (2000) 2387.
- 6.- G. A. Somorjai en *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, J. Wiley & Sons Ed. New York, Cap. 2, (1994).
- 7.- F.Coeuret y A. Storck, *Eléments de Génie électrochimique*, Ed. Lavoisier TEC & Doc (1984).



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Gabinete del Rector
Oficina de Relaciones Internacionales

El presente Anexo Específico entra en vigor con la firma de las partes.

En prueba de absoluta conformidad, se firma el presente documento

En Montevideo, a ~~16~~ de noviembre de 2005

En La Laguna, a 9 de mayo de 2005

Por Universidad de la República

Por la Universidad de La Laguna
EL RECTOR.

Fdo.:

Fdo.: Dr. Ángel Gutiérrez Navarro