

UNIVERSITAT DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

LABORATORI DE CIÈNCIA I TECNOLOGIA ELECTROQUÍMICA DE
MATERIALS

**Electrosíntesi de peròxid d'hidrogen en una pila de
combustible alcalina**

Francisco Alcaide Monterrubio

Barcelona, gener de 2002

**Electrosíntesi de peròxid d'hidrogen en una pila de
combustible alcalina**

Programa de doctorat de Química Fonamental. Química Física

Bienni 1997-1999

Electrosíntesi de peròxid d'hidrogen en una pila de combustible alcalina

Tesi que presenta Francisco Alcaide Monterrubio
per optar al títol de Doctor en Ciències Químiques

Directors de la Tesi:

Dr. Pere L. Cabot i Julià
Professor Titular de Química Física
Universitat de Barcelona

Dr. Enric Brillas i Coso
Catedràtic de Química Física
Universitat de Barcelona

Tutor de la Tesi: Dr. Pere L. Cabot i Julià
Professor Titular de Química Física
Universitat de Barcelona

Dr. Pere L. Cabot i Julià

Dr. Enric Brillas i Coso

Agraïments

Quan era petit em van regalar una col·lecció de minerals. Un dia va caure a les meves mans el llibre “Viaje al centro de la Tierra”, d’en Jules Verne. En ell, el professor Lidenbrok feia servir àcid nítric per a identificar uns minerals. Una companya de classe em va dir que el seu pare treballava amb bateries i me’n duria. Vet aquí com va començar la meva relació amb la química. Després vingueren els experiments davant de la classe amb bateries i circuits; a continuació, el curset de química per a nois i noies al centre social; els minsos estalvis invertits en comprar utilitatge i productes,...fins que va arribar la carrera, que em va decebre realment, potser perquè havia llegit massa el Babar-Ibarz, més “alquimia que química”. Tanmateix no va decriure la meva passió per la química, o més concretament per l’electroquímica. Així doncs, aquesta tesi ha estat la culminació d’un somni d’infantesa.

Al Pere i a l’Enric, els meus directors, els haig d’agrair haver-me donat l’oportunitat de treballar amb ells, la seva confiança, el seu suport,...tantes coses, que m’estimo més fer-ho personalment. Voldria fer palès que sense el seu ajut aquesta tesi mai no hagués existit.

Una tesi traspasa les relacions merament professionals i acaba esdevenint una qüestió de relacions personals. Des d’aquí voldria expressar la meva gratitud a totes aquelles persones que m’han recolzat en aquesta tasca: als meus directors: l’Enric i el Pere; als meus amics de tota la vida: l’Agustí, el Carlos, el David, el Ferran i el Jordi; al Micky, al Joan Carles i a la resta dels companys de laboratori i als meus companys de promoció al departament: l’Eva, la Maite, la Pilar i el Toni. A tots ells moltes gràcies.

Finalment, voldria manifestar el meu agraïment a la Direcció General de Recerca del Departament d’ Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya per la beca TDOC (per a l’acabament de tesis doctorals de rellevant interès industrial, social o empresarial) que em van concedir i que m’ha permès concloure la meva tesi doctoral.

Barcelona, gener de 2002

A l'Eva

ÍNDIX GENERAL

1 INTRODUCCIÓ	13
1.1 Processos d'obtenció del peròxid d'hidrogen	13
1.2 Piles de combustible	19
1.2.1 Definició	19
1.2.2 Tendències històriques en el desenvolupament de les piles de combustible	20
1.2.3 Classificació de les piles de combustible	22
1.2.4 Sistemes i aplicacions de les piles de combustible	23
1.2.5 Consideracions termodinàmiques	24
1.2.6 Consideracions cinètiques	27
1.2.7 Efectes tèrmics en piles de combustible	29
1.2.8 Principis electroquímics d'una pila de combustible	29
1.2.9 Elèctrodes de difusió de gas	31
1.3 Antecedents bibliogràfics	34
1.4 Objectius	35
2 RESULTATS	37
2.1 Pila de combustible alcalina amb elèctrodes manufacturats al laboratori	37
2.1.1 Efecte del règim de circulació de l'electròlit	37
2.1.2 Efecte de la temperatura, del cabal i de la concentració d'electròlit	42
2.1.3 Resistència externa i interna de la pila	43
2.1.4 FEM de la pila en circuit obert	44
2.1.5 Voltamperimetries dels processos electròdics	45
2.2 Pila de combustible alcalina amb elèctrodes comercials	47
2.2.1 Elèctrodes comercials. Cel·la de plàstic amb elèctrodes de 3,80 cm ² d'àrea	47
2.2.2 Voltatge en circuit obert	51

2. 2. 3	Efecte del cabal de circulació d'electròlit i de la resistència externa sobre la concentració d'ió hidroperòxid	52
2. 2. 4	Efecte de la concentració de KOH i temperatura de l'electròlit	54
2. 2. 5	Efecte de la pressió parcial de l'oxigen de l'alimentació del càtode	56
2. 3	Caracterització electroquímica del càtode comercial de difusió d'oxigen de Carbó-PTFE	57
2. 3. 1	Caracterització preliminar mitjançant voltamperimetria de variació lineal del potencial	57
2. 3. 2	Activació del càtode	60
2. 3. 3	Estudi cronoamperimètric del procés catòdic	62
2. 4	Estudi mecanístic de la reducció catòdica de l'oxigen a l'elèctrode de difusió "Specialty for hydrogen peroxide"	63
2. 4. 1	Potencial en circuit obert	64
2. 4. 2	Paràmetres cinètics. Ordre de reacció respecte dels ions HO_2^- , OH^- i de l' O_2	65
2. 4. 3	Efecte de la temperatura sobre la cinètica de reducció de l'oxigen	68
2. 4. 4	Pendents de Tafel i mecanisme de reacció	69
2. 5	Estudi del sistema O_2/HO_2^- en equilibri en el càtode de Carbó-PTFE mitjançant l'espectroscòpia d'impedància electroquímica	71
2. 5. 1	Caracterització de l'estructura del càtode porós	72
2. 5. 2	Efecte de la concentració d'ions OH^- i HO_2^-	73
2. 5. 3	Efecte de la pressió parcial d' O_2	73
2. 5. 4	Circuit equivalent i càlculs mecanístics	74
2. 6	Estudi del sistema O_2/HO_2^- amb pas de corrent per l'espectroscòpia d'impedància electroquímica	75
2. 6. 1	Efecte del potencial imposat sobre la impedància faradaica del càtode	75
2. 6. 2	Influència del corrent sobre la mullabilitat del càtode	77

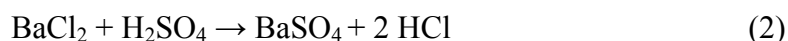
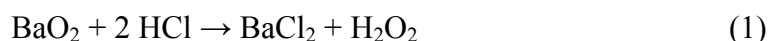
2. 7 Perspectives de futur	83
3 PUBLICACIONS	87
3. 1 “Electrogeneration of Hydroperoxide Ion Using an Alkaline Fuel Cell”	87
3. 2 “A Small-Scale Flow Alkaline Fuel Cell for On-Site Production of Hydrogen Peroxide”	95
3. 3 “Oxygen Reduction on Uncatalyzed Carbon-PTFE Gas Diffusion Cathode in Alkaline Medium”	133
3. 4 “An Impedance Study of the $O_2 HO_2^-$ System in Equilibrium on a Gas Diffusion Electrode”	145
4 CONCLUSIONS	179
5 REFERÈNCIES	182

1 INTRODUCCIÓ

1.1 Processos d'obtenció del peròxid d'hidrogen

Hi ha un gran nombre de processos químics, tant inorgànics com orgànics, i electroquímics descrits a la literatura per a l'obtenció del peròxid d'hidrogen [1-3]. Alguns només s'han dut a terme a escala de laboratori, mentre que d'altres s'han portat a escala industrial. Aquí es consideraran, sobretot, aquells que han esdevingut comercials en un moment o altre. Cronològicament, primer es desenvoluparen els processos inorgànics, a continuació els electroquímics i finalment, els processos orgànics d'autooxidació.

La producció industrial del peròxid d'hidrogen va començar cap el 1880 [3], amb el procés del peròxid de bari. Aquest consisteix en la reacció del peròxid de bari amb l'àcid nítric. El procediment fou millorat utilitzant àcid clorhídric, de manera que el clorur de bari format es precipitava amb àcid sulfúric. Els processos parcials són:



i el procés total:



El peròxid d'hidrogen, que s'obtenia en forma de dissolucions diluïdes (d'un 3-7 % en pes), tenia un ús limitat, a causa del seu alt cost de producció, la seva baixa concentració i estabilitat. Tot i així, fou emprat fins els anys 1950 amb una producció aproximada de 2000 t/any, per les oportunitats comercials del subproducte sulfat de bari.

El procés orgànic d'autooxidació més important a gran escala, sens dubte, és el de l'antraquinona, anomenat "AO-process", desenvolupat entre el 1935 i el 1945 [4]. Consisteix, bàsicament, en la hidrogenació de la 2-alkil-9,10-antraquinona a la corresponent hidroquinona i l'oxidació d'aquesta amb l'oxigen de l'aire per donar peròxid d'hidrogen més el producte de partida [5] (vegeu la figura 1.1).

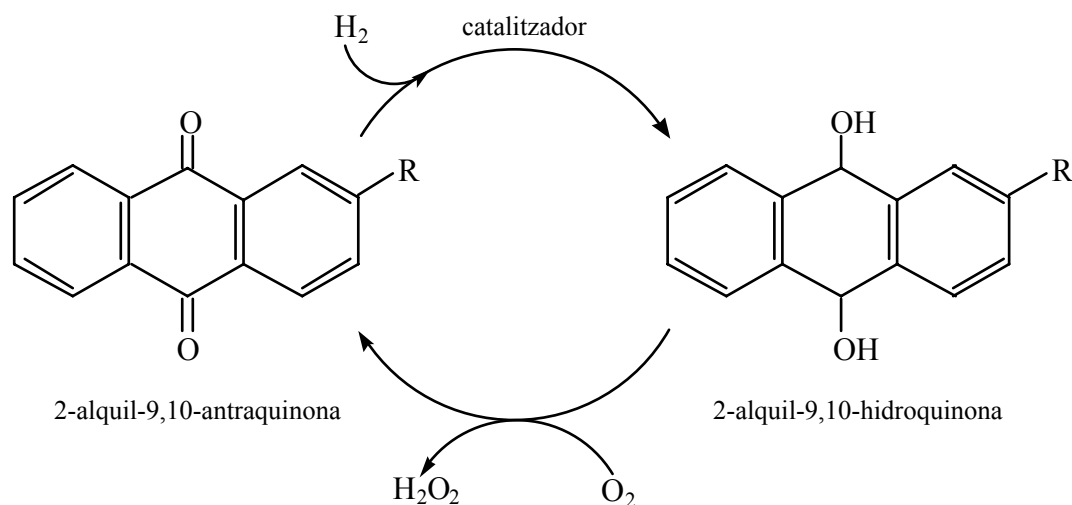


Fig. 1. 1 Esquema de la reacció d'autooxidació de l'antraquinona

El peròxid d'hidrogen s'extreu amb aigua, mentre que la quinona és reciclada cap a l'hidrogenador.

Alguns inconvenients d'aquest procés són la necessitat de circular la dissolució d'antraquinona a través de diferents reactors per a la seva successiva reducció, oxidació i extracció. Tanmateix, requereix l'ús a gran escala de dissolvents no aquosos que donen lloc a productes intermedis no desitjats.

El procediment de l'antraquinona s'empra majoritàriament des del 1957. Per exemple, el 1988 es van manufacturar 1.095.000 tones de H_2O_2 (100 % de puresa) a tot el món [6]. La capacitat estimada dels principals manufacturadors dels EUA és de $3,55 \times 10^5$ t/any [5].

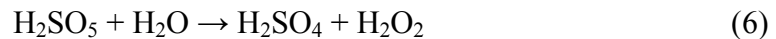
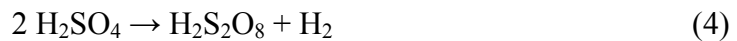
D'altres processos, com ara el de l'autooxidació del 2-propanol, practicat industrialment fins el 1980 a l'antiga URSS i als EUA [7], i el de l'azobenzè [8], semblant al de l'antraquinona, no han tingut tant d'èxit comercial.

Els mètodes basats en la combinació directa de l'hidrogen amb l'oxigen també ofereixen la possibilitat d'obtenir peròxid d'hidrogen. La recerca en aquesta àrea s'ha desenvolupat des del 1910 i han aparegut nombroses patents [5]. Recentment, Dupont ha patentat un procés en què l'hidrogen i l'oxigen es combinen directament sota pressió en presència d'un catalitzador heterogeni [9]. Aquest es prepara mitjançant el ruixat i l'assecat d'una mescla col·loïdal de sílica o d'altres portadors

i sals de platí/pal·ladi, i es troba dispersat sobre carbó “adsorbent”. S’opera amb una suspensió aquosa àcida. Per a unes condicions de reacció de 10-17°C i 13,7 MPa, el 60-70% de l’hidrogen alimentat forma selectivament peròxid d’hidrogen i s’obtenen dissolucions aquoses per sobre del 20 % en pes.

El principal desavantatge d’aquest mètode radica en que és necessari portar l’hidrogen i l’oxigen al mateix reactor i circular una barreja de gasos explosiva. A més, en aquests moments el procés està limitat a plantes de baixa capacitat (3300 t/any).

El peròxid d’hidrogen es pot preparar electroquímicament, mitjançant l’oxidació anòdica de l’aigua o la reducció catòdica de l’oxigen. La primera fou descoberta per Meidinger el 1853 i demostrada per Berthelot el 1878. Es basa en l’electròlisi de dissolucions d’àcid sulfúric; seguidament, es produeix la hidròlisi de l’àcid peroxodisulfúric format per donar peròxid d’hidrogen i àcid sulfúric via l’àcid de Caro [10]:

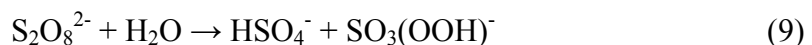
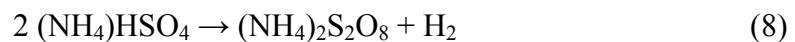


El procés global és:



Aquest mètode va ser adaptat tecnològicament i el 1908 començà la seva aplicació industrial.

En els processos Degussa-Weissenstein i Riedel-Loewenstein del 1924, l’àcid peroxodisulfúric o el peroxodisulfat d’amoni, obtinguts a partir de l’electròlisi, són hidrolitzats directament, és a dir,



En canvi, al procés Münchner (1910), que parteix de dissolucions d'hidrogensulfat d'amoni, el peroxodisulfat d'amoni resultant es converteix en peroxodisulfat de potassi, el qual és hidrolitzat posteriorment.

En desenvolupar-se aquests mètodes electroquímics van desaparèixer els desavantatges del procés del peròxid de bari. Permetien obtenir dissolucions concentrades, pures i estables de peròxid d'hidrogen. Per contra, tenien una aplicació limitada per l'alt consum energètic, rendiments no gaire elevats (70 %), la purificació contínua de l'electròlit i el fet de no poder competir econòmicament amb els processos d'autooxidació a gran escala. El 1950 la producció de peròxid d'hidrogen, corresponent a aquests processos, va assolir un nivells d'unes $3,5 \times 10^4$ t.

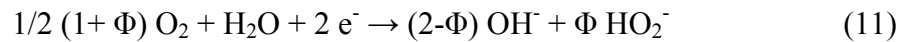
La primera síntesi electroquímica del peròxid d'hidrogen a través de la reducció catòdica de l'oxigen es deu a Traube i data del 1882. Les dissolucions obtingudes eren com a màxim d'un 1 % en pes. El procés va ser millorat per Fischer i Priess en introduir l'electròlisi pressuritzada (aprox. 10 MPa), que conduïa a dissolucions de H_2O_2 des del 1,3 al 2,7 % amb eficiències de corrent des del 83 al 90 % [11]. Els resultats obtinguts per Berl a escala de laboratori, fent servir càtodes de diferents materials, no aconseguiren portar el procés a escala industrial [12], però constituïren un precedent per a estudis posteriors.

Tot i que la reducció catòdica de l'oxigen és més favorable energèticament que l'obtenció electrolítica de peroxodisulfats, aquesta no ha estat desenvolupada industrialment fins fa poc temps. El motiu més important és que no es va trobar un material adequat com a elèctrode, que fes que la reacció procedís amb la màxima eficiència en la regió de densitats de corrent interessants des d'un punt de vista industrial. Una altra raó és el fet que el peròxid d'hidrogen és una substància termodinàmicament inestable, fàcilment descomposable per un gran nombre de substàncies catalitzadores, especialment ions de metalls de transició, cosa que impedeix que formin part dels elèctrodes.

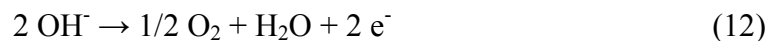
Aquests problemes tecnològics es van superar amb l'ús de diferents tipus d'elèctrodes tridimensionals, com ara els elèctrodes de difusió de gasos, els llits de partícules de carbó i els de carbó vítree reticulat (RCV). Aleshores, a partir dels anys 1970, es van suggerir nous mètodes industrials amb l'obtenció de dissolucions aquoses de H_2O_2 al 10 % [13].

Actualment, l'interès es centra en l'estudi de processos a petita escala o in situ per a la manufactura del peròxid d'hidrogen. D'aquesta manera s'abarateix el cost i s'eviten perills associats al transport i emmagatzematge d'aquest producte.

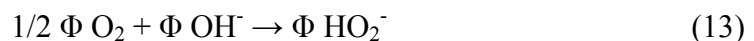
El 1991, l'empresa Dow va comercialitzar un nou procés per a la generació in situ d'una dissolució alcalina de peròxid d'hidrogen diluïda, per a ús directe en la indústria de la polpa i del paper [14]. Aquest procés és un refinament de la reducció catòdica de l'oxigen en un electròlit alcalí, que ha esdevingut comercialment atractiu en introduir nous tipus d'elèctrodes i millorar el disseny de la cel·la i les eficiències de corrent. La reacció involucrada al càtode és:



on Φ és l'eficiència de corrent per a la reducció de l'oxigen. A l'ànode es produeix la descàrrega de l'ió hidròxid:



La reacció global és:



de manera que, en absència de pèrdues, requereix el pas de 2 F d'electricitat a través de la dissolució per a produir 1 mol de peròxid d'hidrogen en forma d'ió hidroperòxid.

El sistema consta d'un conjunt de cel·les monopolars que operen a baix voltatge i alt corrent (2,3 V i 0,67 kA m⁻² són valors típics), connectades i alimentades per un corrent continu procedent d'un rectificador. Cadascuna conté un càtode porós i un ànode de titani recobert de platí, separats per un diafragma. Aquest està format per múltiples capes d'un "composite" porós de polipropilè que assegura el flux uniforme de l'electròlit. L'anòlit està format per NaOH 40-45 g/l i EDTA 0,002 %, i entra a 21°C per la base dels compartiments ànòdics de les cel·les on els ions hidròxid es converteixen en aigua més oxigen, que surten mesclats per la part superior. A través del diafragma porós passa un 5 % d'anòlit cap el compartiment catòdic per tal de

compensar l'electromigració i la difusió dels ions hidroperòxid del catòlit cap el compartiment anòdic. L'oxigen de l'alimentació s'humidifica i penetra per la part superior del compartiment catòdic, reaccionant en el llit de carbó amb l'aigua per formar ions hidroperòxid i hidròxid. El peròxid alcalí surt per la base del compartiment catòdic on és recollit i bombejat al lloc on s'ha de fer servir.

L'eficiència de corrent del procés oscil·la entre un 95 i un 80 %, segons el temps de funcionament del sistema, i disminueix amb aquest. Donat que l'electròlit conté un excés d'àlcali que podria afavorir la descomposició espontània del peròxid d'hidrogen, la concentració d'aquest a la dissolució resultant es limita a 30-40 g/l. Com s'ha indicat anteriorment, s'afegeix EDTA a concentracions per sobre de 0,5 g/l com a agent quelatant, per tal d'evitar la descomposició induïda per ions de metalls de transició.

El procés requereix electricitat. Un altre inconvenient és la necessitat de circular l'anòlit o l'aigua fins i tot quan no hi ha pas de corrent per la cel·la. A més, el càtode s'ha d'alimentar amb un excés d'oxigen (2,5-4 vegades l'estequiomètric), per tal d'assegurar que no es produeixi hidrogen per reducció de l'aigua. La dissolució resultant (3-4 % en H_2O_2) s'ha de barrejar amb peròxid d'hidrogen comercial per tal d'assolir la proporció adequada respecte el NaOH, necessària per a la seva aplicació industrial. Actualment, als EEUU hi ha una planta a petita escala que opera segons aquest mètode amb una producció estimada de 3000 t/any [5].

Els càtodes porosos de difusió de gasos, formats per carbó actiu i agents hidrofòbics, també s'han utilitzat activament en l'electrogenació de peròxid d'hidrogen [15]. Tot i que permeten assolir eficiències de corrent per sobre del 90 %, encara no s'ha comercialitzat cap procés.

Els processos esmentats anteriorment, basats en càtodes de carbó, es limiten a la manufactura del peròxid d'hidrogen en medi alcalí concentrat. No obstant això, s'ha demostrat que la reducció d'oxigen a peròxid d'hidrogen en dissolucions àcides i neutres mitjançant elèctrodes tridimensionals és també un procés viable, al menys a escala de laboratori [16-19].

També s'han proposat d'altres alternatives, com ara membranes on es genera directament el peròxid d'hidrogen. En aquest sentit, han aparegut treballs en els quals s'empra una membrana de Nafion[®] 117 (Dupont), formada per un esquelet d'un polímer fluorocarbonat semblant al Tefló amb els grups sulfònic àcids enllaçats

químicament, com a electròlit [20], però les concentracions obtingudes i les eficiències són molt per sota de les d'interès tècnic.

El peròxid d'hidrogen té moltes aplicacions, la major part de les quals estan basades en les seves propietats com a oxidant. És un agent ecològic controlant de la pol·lució, ja que en la seva descomposició només es produeix aigua i oxigen.

Actualment, per motius mediambientals ha desplaçat alguns derivats químics clorats que es feien servir a la indústria de la polpa i del paper. Això ha provocat un increment de la demanda de peròxid d'hidrogen. També s'utilitza com agent blanquejant en la indústria tèxtil. Diferents tipus d'operacions de blanqueig i enllustrament es fan en presència d'hidròxids de metalls alcalins, sobretot d'hidròxid de sodi, variant la relació de concentracions entre el peròxid d'hidrogen i l'hidròxid de sodi.

Entre les seves aplicacions ambientals destaquen el tractament d'aigües residuals i els sistemes de desintoxicació industrials de líquids i gasos. D'altra banda, també es fa servir per a la manufactura de productes químics, orgànics i inorgànics.

1. 2 Piles de combustible

1. 2. 1 Definició

Una pila de combustible (FC) és una cel·la electroquímica que converteix contínuament l'energia química d'un combustible i d'un oxidant en energia elèctrica, mitjançant un procés que, generalment, involucra un sistema elèctrode-electròlit invariant [21].

Els principis bàsics d'una FC són els mateixos de les bateries electroquímiques, tot i que ambdós sistemes són diferents. A les bateries l'energia química es troba emmagatzemada en les substàncies localitzades al seu interior. Quan aquesta energia es converteix en energia elèctrica, la bateria es va consumint. Si no es poden tornar a carregar s'anomenen piles primàries, i si es poden tornar a carregar, secundàries. En una FC, l'energia química és proporcionada per un combustible i un oxidant emmagatzemats a l'exterior de la cel·la, de forma que en ser alimentada amb els reactius dóna potència elèctrica (vegeu la figura 1.2).

Les principals característiques de les piles de combustible són la seva alta eficiència (90 %), la netedat de la reacció associada i el seu baix impacte ambiental. No causen problemes de pol·lució ni soroll [22]. Per tot això, tenen un gran potencial de desenvolupament en el futur.

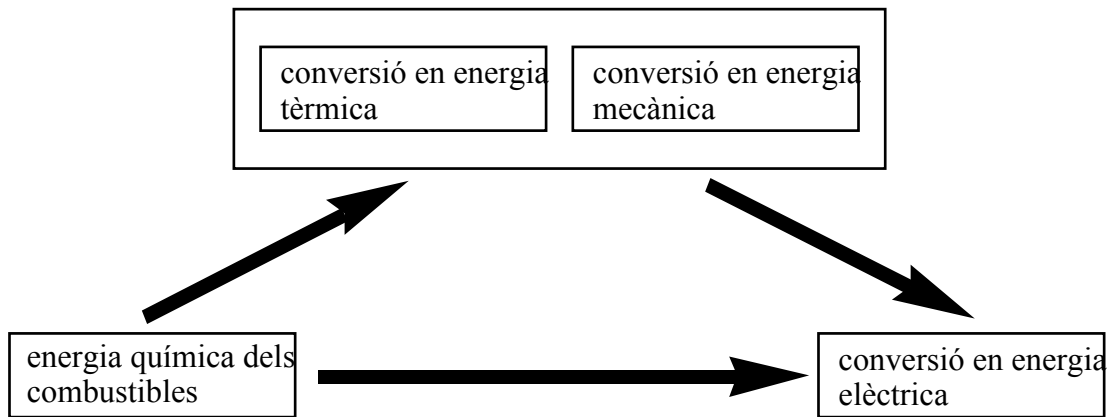


Fig. 1. 2 Conversió directa de l'energia a la FC en comparació amb la tecnologia convencional indirecta

1. 2. 2 Tendències històriques en el desenvolupament de les piles de combustible

La idea fonamental d'una pila electroquímica de combustible no és nova. Ja el 1802, Sir Humphry Davy va donar compte del fet que, un corrent elèctric fluïa quan diferents parts de la superfície d'una peça de carbó vegetal eren posades en contacte amb àcid nítric i aigua.

És generalment acceptat que fou Grove [23, 24] qui va construir la primera pila de combustible real el 1839. Va emprar elèctrodes de platí en àcid sulfuric diluït, tot trobant que en bombollear hidrogen i oxigen al voltant de cada elèctrode es produïa un corrent elèctric. Els gasos eren consumits, cosa que mostrava que la reacció era la inversa de l'electròlisi de l'aigua. Els següents esforços notables corresponen a Mond i Lange al voltant del 1889, els quals van reprendre i millorar els treballs de Grove. Fins el començament del segle XX, no es van considerar les conseqüències termodinàmiques del treball de Carnot a les piles de combustible.

El desig de convertir l'energia química dels combustibles fòssils directament en electricitat, considerada ja per Grove, i els ben coneguts avantatges de l'oxidació electroquímica del carbó, motivaren la recerca de noves piles de combustible a començaments de segle. Baur, el 1940, va investigar FC que operaven a alta temperatura i feien servir combustibles com els anteriors. Com d'altres autors, no va arribar a cap solució pràctica. El fracàs de tots aquells intents fou causat per problemes dels materials. El disseny dels sistemes no estava prou desenvolupat i tampoc no tenien prou temps de vida.

A partir del 1920, es va començar a fer servir l'elèctrode de difusió de gas per a operacions a baixa temperatura. Schimid va ser el primer en introduir l'elèctrode de carbó-hidrogen catalitzat per platí, de forma tubular. Junt amb un elèctrode d'aire de disseny similar ja s'aconseguí introduir piles de combustible operatives. No obstant, l'interès en elles no es va accentuar fins acabada la Segona Guerra Mundial.

El 1946, Davtyan, com a resultat d'extenses investigacions, va publicar un conjunt de composicions pràctiques d'electròlit sòlid per FC d'alta temperatura, en les quals el CO, el gas d'aigua o gasos similars eren emprats en la reacció anòdica. També va treballar amb el sistema H_2/O_2 en piles de combustible de baixa temperatura, tot emprant KOH com a electròlit. Aquests treballs van representar un nou estímul per a la recerca en el tema i el desenvolupament de nous sistemes. Els primers van ser el de Bacon i col·l. a Anglaterra i els de Gorin als EUA. El treball de Bacon es centrava en l'estudi d'una pila de combustible alcalina (AFC) amb elèctrodes metàl·lics porosos i electròlits alcalins, a elevades temperatures i pressions. La primera aplicació real d'aquests sistemes va arribar amb el programa espacial nord-americà de la NASA, en les missions Gemini, Apollo i Shuttle.

D'altra part, Ketelaar i Broers van desenvolupar una AFC d'alta temperatura que assolía uns nivells pràctics de densitats de corrent i que utilitzava una matriu d'òxid de magnesi per a contenir l'electròlit. A començaments del anys 1970, es varen provar elèctrodes de difusió porosos catalitzats, com a solució de baix cost per a piles de combustible d'hidrogen-aire. Interessava les seves aplicacions terrestres en la tracció d'automòbils.

A mitjants dels anys 1970 es van desenvolupar el sistemes d'àcid fosfòric, més adients per a plantes estacionàries. Paral·lelament es van desenvolupar els *reformers* per a fer servir els hidrocarburs com a combustible.

A causa de la seva millor eficiència es va accelerar el desenvolupament de les piles de combustible de carbonat fos els anys 1980 i d'òxid sòlid als 1990. Malauradament, encara hi ha problemes amb el temps de vida dels dispositius.

Avui dia és atractiu l'estudi de piles de combustible de membrana que presenten elevades densitats de potència i un temps de vida que millora contínuament, cosa que fa que ofereixin moltes possibilitats. Els inconvenients més notables són el cost de les membranes i dels sistemes auxiliars per a eliminar la calor i l'aigua despreses.

1. 2. 3 Classificació de les piles de combustible

Usualment, les piles de combustible es classifiquen segons la seva temperatura de funcionament, o bé el tipus d'electròlit que empren. També es poden classificar d'acord amb la naturalesa del combustible utilitzat [21, 25]. Hi ha piles de combustible de baixa i alta temperatura. Dins del primer grup trobem les piles de combustible alcalines (AFC), les de metanol directe (DMFC), les d'electròlit polimèric (PEFC) i les piles de combustible d'àcid fosfòric (PAFC). Les piles de combustible de carbonat fos (MCFC) i les d'òxid sòlid (SOFC) operen a alta temperatura (a partir de 500 °C).

Els electròlits poden ser de tres tipus: aquosos, fosos i sòlids. A partir dels intervals de temperatura, es pot veure que els aquosos s'utilitzen a baixa temperatura i intermèdies, quan estan pressuritzats. Els electròlits fosos s'empren ocasionalment a temperatures intermèdies, i usualment a altes temperatures. Finalment, els electròlits sòlids (per exemple, mescles d'òxids) s'usen a temperatures molt altes.

D'altra banda, en una cel·la de combustible directa els productes de la reacció són eliminats, mentre que en una de regenerativa, els reactius són regenerats a partir dels productes seguint diferents mètodes. A les cel·les indirectes, hi ha un precursor que es converteix en el combustible.

A la taula 1.1 s'ha intentat donar una visió general dels diferents tipus de piles de combustible, tot matisant l'interval de temperatura de treball, les reaccions als elèctrodes, possibles aplicacions i especificacions més importants.

Taula 1. 1. Classificació de les piles de combustible

	AFC	PEFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura / °C	60-90	80-110	80-110	160-200	600-800	800-1000
Reacció anòdica	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Reacció catòdica	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
Material electròdic		Pt sobre carbó	Pt sobre carbó	Pt sobre carbó	Ni + Cr	Ni/Y ₂ O ₃ -ZrO ₂
Electròlit	Metall o carbó	Membrana polimèrica	Membrana polimèrica	H ₃ PO ₄	LiCO ₃ -K ₂ CO ₃	ZrO ₂ amb Y ₂ O ₃
Combustible	NaOH/KOH	H ₂	CH ₃ OH	H ₂	H ₂ /CO de reformer	H ₂ /CO/CH ₄ de reformer
Reforming	H ₂	de reformer	O ₂	de reformer	Extern	Extern/intern
Oxidant		Extern	60	O ₂ /aire	CO ₂ /O ₂ /aire	O ₂ /aire
Eficiència pràctica / %	O ₂ /aire	O ₂ /aire		55	55-65	60-65
Aplicacions	60	60	Transport, portàtils	Estacionàries	Estacionàries	Estacionàries
Avantatges	Transport, estacionàries; espacials	Transport, estacionàries; espacials	CH ₃ OH fàcil d'emmagatzemar	L'alta Temp. d'operació redueix els problemes a causa del CO	Altes eficiències possibles (cogeneració); tolerant al CO i CO ₂	Altes eficiències possibles (cogeneració); tolerant al CO i CO ₂
Desavantatges	No tolerant al CO ₂	No tolerant al CO ₂ ; problemes de maneig de l'H ₂ O a les membranes	No tolerant al CO ₂ ; problemes de maneig de l'H ₂ O; <i>cross-over</i> del metanol	Fuites d'electròlit; baixa conductivitat de l'H ₃ PO ₄	Posada en marxa llarga; l'electròlit es pot moure. Possibilitat de curtcircuits	Posada en marxa llarga; les altes temperatures requereixen materials especials

1. 2. 4 Sistemes i aplicacions de les piles de combustible

Les possibles aplicacions de les FC requereixen la seva integració en sistemes més complexes. Una única cel·la proporciona, molt sovint, un voltatge insuficient per a moltes aplicacions; per això és necessari combinar-les en sèrie, formant els anomenats *stacks*. Aquests necessiten components perifèrics, com ara processadors de combustible (*reformers*), reguladors de potència, recuperadors de calor,

refredadors, etc. que permeten controlar certs paràmetres necessaris per al correcte funcionament de la FC. A més, han d'assegurar l'aport del combustible i de l'oxidant. Aleshores, els *stacks* es combinen en mòduls, que són els que s'utilitzen en una aplicació concreta.

Les característiques més importants de les FC de cara a la generació d'energia estacionària són les altes eficiències per a sistemes relativament petits i la possibilitat de generar energia de manera distribuïda. En principi es poden utilitzar FC de baixa i alta temperatura. No obstant això, a vegades s'han de combinar amb un cicle de calor, per a proporcionar tots els requeriments energètics necessaris (entre 5 i 20 kW de potència). S'utilitzen PEMFC, PAFC, MCFC i SOFC. Les dues darreres proporcionen calor i es poden combinar amb una turbina (cogeneració d'energia i calor) i a més són molt adients per a plantes de gran potència (> 250 kW).

Per a la propulsió de vehicles i propòsits militars es requereixen sistemes més petits (d'1 kW de potència) i de resposta més ràpida. En aquest sentit, s'estan provant les PEMFC i les DMFC.

Finalment, quant a les aplicacions portàtils es pot dir que els requeriments necessaris són la grandària i el pes, així com la temperatura de treball. Les piles PEMFC i DMFC s'estan desenvolupant en aquest context.

1. 2. 5 Consideracions termodinàmiques

Un motor de combustió interna converteix l'energia química d'un combustible en energia mecànica que, a la seva vegada, pot ser transformada en energia elèctrica mitjançant un alternador [24, 26].

La combustió d'un hidrocarbur va acompanyada d'un augment de temperatura, ja que la reacció és exotèrmica. Els productes, usualment gasosos, s'escalfen i s'expandeixen causant el moviment dels pistons. D'aquesta manera es produeix un treball mecànic. Una màquina tèrmica d'aquest tipus està sotmesa al cicle de Carnot i l'eficiència, η , es defineix com:

$$\eta = \frac{T_h - T_l}{T_h} \quad (14)$$

on T_h és la temperatura del focus calent i T_l la del fred. De fet, η representa una pèrdua intrínseca, fins i tot eliminant les pèrdues mecàniques i tèrmiques. Generalment, les eficiències màximes de Carnot se situen entre un 40 i un 50 %. Les observades en sistemes convencionals estan per sota del 30 %, en termes generals.

En una pila de combustible es converteix l'energia de Gibbs del sistema químic reaccionant, combustible i oxidant, en energia elèctrica. Si el sistema es troba en equilibri mecànic i tèrmic, a pressió i temperatura constant, s'obté que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -nFE_r \quad (15)$$

on ξ és el grau d'avanç de la reacció química associada a la pila; n és el nombre d'electrons bescanviats en la reacció; F és el nombre de coulombs per mol d'electrons, igual a 96.485,3 (constant de Faraday) i E_r és el voltatge màxim teòric de la cel·la per a la reacció considerada (en circuit obert).

Aquesta conversió d'energia, isotèrmica, no està subjecta a les limitacions que imposa el cicle de Carnot per a aquells dispositius que fan servir la calor com a forma de bescanvi d'energia.

Una pila de combustible, que treballa de manera ideal, podria transformar l'energia química (ΔG de la reacció) en energia elèctrica totalment. Aleshores, l'eficiència màxima intrínseca, η_t , vé donada per:

$$\eta_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (16)$$

on ΔG és l'energia lliure de Gibbs, ΔH és l'entalpia i ΔS és l'entropia de la reacció química associada a la reacció electroquímica.

L'eficiència teòrica en aquests sistemes pot arribar, usualment, a ser propera a la unitat, però a la pràctica els diferents sobrepotencials fan que aquesta sigui menor. Un augment de la temperatura també pot provocar aquest efecte.

L'eficiència de voltatge, η_v , consisteix en la relació entre el voltatge de la cel·la, V , per a un corrent I donat, i el voltatge en circuit obert, V_r (o $E = fem$ reversible):

$$\eta_v = \frac{V}{V_r} \quad (17)$$

Aquest paràmetre s'utilitza per a comparar piles de combustible, amb dissenys i components diferents, en les quals es dona la mateixa reacció. És més adient que l'eficiència termodinàmica, perquè està directament relacionada amb les prestacions del sistema i constitueix una mesura de la qualitat de la cel·la.

L'eficiència faradaica, η_f , és la relació entre la intensitat proporcionada per la cel·la, I , i la intensitat esperada teòricament, I_m , tot suposant que els reactius es consumeixen totalment i que la reacció és completa. Es defineix com:

$$\eta_f = \frac{I}{I_m} \quad (18)$$

Pot ser menor que la unitat degut a reaccions paral·leles que donen menys electrons per mol de reactiu, reaccions químiques catalitzades pels elèctrodes o bé reaccions químiques directes entre reactius.

Per a una pila de combustible, l'eficiència total, η , es defineix com el producte de les eficiències comentades anteriorment:

$$\eta = \eta_t \eta_v \eta_f \quad (19)$$

La utilització simultània de l'electricitat i la calor obtingudes mitjançant la conversió d'energia s'anomena cogeneració. És molt més eficient que la producció d'electricitat únicament, ja que en molts sistemes hi ha una dissipació de calor considerable. Això és particularment interessant per aplicacions estacionàries. La cogeneració es pot usar per a proporcionar a les llars electricitat, calor i aigua calenta.

1. 2. 6 Consideracions cinètiques

Una pila de combustible és un sistema electroquímico que, en absència de pas de corrent, es caracteritza pel seu voltatge en circuit obert. Aquest és el màxim que es pot obtenir experimentalment. Per a una cel·la reversible és igual a la *fem*, E , calculada mitjançant l'equació de Nernst. Això no obstant, la verificació experimental de l'expressió anterior només és possible si ambdós elèctrodes es troben al seu potencial d'equilibri electroquímico. En realitat, les condicions experimentals de circuit obert poden o no proporcionar-lo, perquè poden haver-hi reaccions simultànies i correspondre a potencials mixtes (per culpa de fenòmens superficials o d'adsorció específica). D'aquesta manera els elèctrodes poden assolir, en condicions de circuit obert, potencials estables amb valors diferents que els calculats a partir de l'equació de Nernst.

Un altre problema pràctic és el dels coeficients d'activitat dels ions individuals, que no es poden determinar experimentalment. Això pot representar un problema en determinacions molt acurades. No obstant, l'ús dels coeficients d'activitat iònic mitjans, en termes generals, condueix a resultats prou satisfactoris [24].

Quan es produeix un pas de corrent net a través de la pila, té lloc una desviació del voltatge des del seu valor de circuit obert. El conjunt de fenòmens que donen lloc a la diferència entre el voltatge de la cel·la en circuit obert i el voltatge als terminals en condicions de pas de corrent rep el nom de polarització.

Les pèrdues irreversibles en piles de combustible, i en general en qualsevol element galvànic sota condicions de pas de corrent, són determinades per la cinètica de les reaccions als elèctrodes, per l'estructura física de la cel·la (geometria) i pel tipus d'electròlit emprat. Des d'un punt de vista pràctic, el voltatge de la cel·la es pot expressar com:

$$V = V_r - |\eta_a| - |\eta_c| - I \sum_i R_i \quad (20)$$

on V_r és el potencial del sistema en circuit obert (per defecte, s'assumeix igual al reversible); η_a i η_c són les sobretensions anòdica i catòdica, respectivament; I és la

intensitat que circula i $\sum_i R_i$ és la suma de les resistències dels components òhmics del sistema [27, 28].

Hi ha diferents fonts que contribueixen a la polarització d'una pila de combustible. Aquestes es descriuen en termes de caigudes de potencial. Així, la sobretensió d'activació es deu a l'existència d'un o més passos lents en la reacció electròdica. La sobretensió de concentració neix com a resultat de l'existència de processos de difusió a l'electròlit. També s'ha de considerar aquesta, en el cas dels elèctrodes porosos de difusió, com a conseqüència dels canvis de pressió del gas en les proximitats immediates a la zona de reacció. Finalment, la sobretensió de resistència és simplement la caiguda de potencial en els components resistius de la cel·la.

A la figura 1.3 es representa el voltatge de cel·la d'una pila de combustible davant la intensitat de corrent. Aquest és la diferència entre el dos potencials de semicel·la menys una caiguda òhmica addicional dels elements resistius del sistema. També es mostren les diferents regions amb control cinètic, òhmic i de transferència de massa.

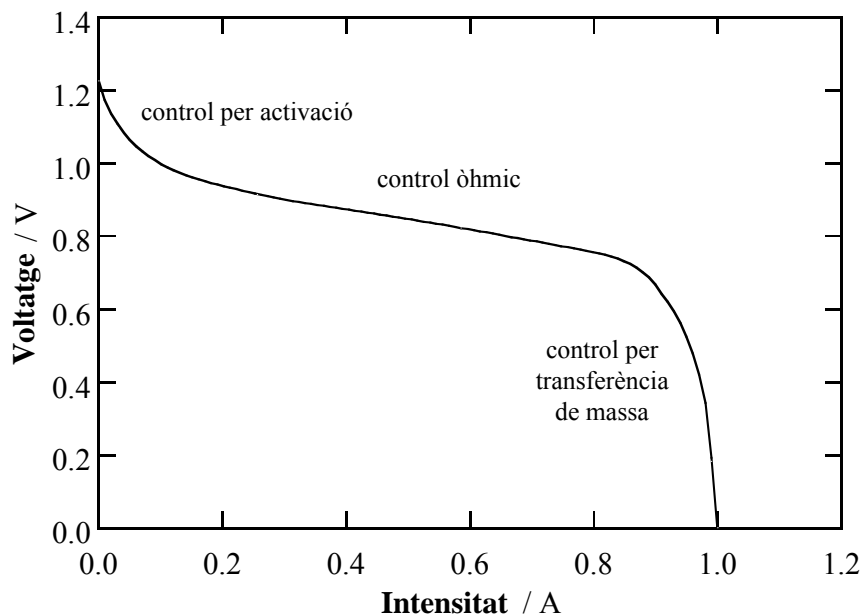


Fig. 1. 3 Corba voltatge-intensitat típica per a una pila de combustible (suposant que les àrees de l'ànode i del càtode són les mateixes)

1. 2. 7 Efectes tèrmics en piles de combustible

Hi ha tres fonts de generació de calor en piles de combustible: les que tenen el seu origen en el canvi d'entropia de la reacció (quan aquesta és negativa); les provocades per la irreversibilitat de la reacció i les causades per l'escalfament dels elements resistius de la cel·la [28]. Matemàticament això es pot expressar com:

$$Q = -\left(\frac{T\Delta S}{nF}\right)j + j \sum \eta + j^2 R \quad (21)$$

on Q és la pèrdua total de calor en $\text{W cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, i la resta de símbols tenen el seu significat habitual.

En la fórmula anterior, el primer terme a la dreta de la igualtat correspon a la calor alliberada per la cel·la, suposant que treballa reversiblement; el segon terme correspon a les pèrdues de calor causades pels sobrepotencials d'activació i de transferència de massa, i el tercer correspon a l'escalfament per la resistència elèctrica de l'electròlit, dels contactes elèctrics i dels elèctrodes (lleï de Joule). Atès que, en general, el producte $T\Delta S$ és petit, l'efecte tèrmic total depèn principalment de les pèrdues electròdiques i òhmiques en la pila de combustible.

1. 2. 8 Principis electroquímics d'una pila de combustible

Si bé hi ha molts tipus de FC, les que empren el sistema H_2/O_2 són les més importants. Per a il·lustrar els principis electroquímics involucrats en una pila de combustible es pot considerar una d'alcalina, AFC, que presenta l'eficiència més alta de tots els tipus de FC.

Una AFC utilitza H_2 i O_2 com a combustible i oxidant, respectivament. Aquests han de ser molt purs per a garantir un funcionament òptim del sistema. Els gasos són alimentats en llurs compartiments anòdic i catòdic, separats per l'electròlit. Aquest consisteix en una dissolució aquosa de KOH de concentració compresa entre el 30 i el 45 % en pes, i pot estar en el sí d'una matriu tipus gel, o bé circulant a través de la cel·la (vegeu la figura 1.4).

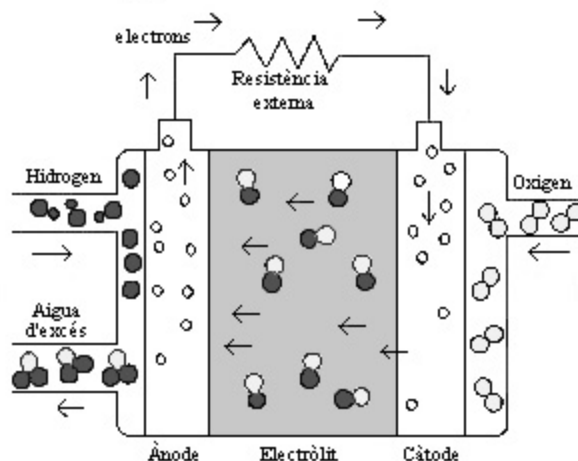


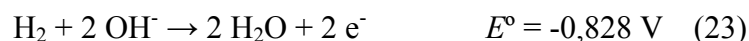
Fig. 1. 4 Pila de combustible alcalina amb electròlit estàtic

La semireacció anòdica dona els electrons que són transportats cap al càtode pel circuit extern i són transferits als reactius catòdics. El circuit es tanca en transportar-se els ions des d'un compartiment cap a l'altre. La reacció que té lloc al càtode és la reducció de l'oxigen a ions hidròxid:



La cinètica de reducció de l'oxigen és més ràpida en medi alcalí que en medi àcid, cosa que fa que l'AFC sigui més eficient.

D'altra banda, a l'ànode l'hidrogen s'oxida i es combina amb els ions OH^- per donar aigua:



La reacció global correspon a la formació de l'aigua:



on els potencials estàndard són a 25°C [21].

Contràriament, en una AFC convencional només s'observen valors de potencial en circuit obert compresos entre 1,05 V i 1,15 V. Aquest efecte es pot interpretar per la formació de peròxid d'hidrogen per reducció de l'oxigen. Les concentracions de peròxid d'hidrogen determinades experimentalment estan entre 10^{-5} i 10^{-8} mol dm⁻³. Els electrocatalitzadors que es fan servir, tals com el platí o el pal·ladi, poden disminuir la concentració de peròxid d'hidrogen fins 10^{-11} mol dm⁻³, la qual es correspon amb el potencial assolit en circuit obert en el mateix electròlit. El peròxid d'hidrogen es descomposa catalíticament en oxigen el qual és reutilitzat.

Això canvia el procés bieletrònic en un mecanisme tetraeletrònic aparent, en aquest cas. Aquest només té lloc amb electrocatalitzadors molt actius, a densitats de corrent baixes o a altes temperatures [21].

Els elèctrodes de les piles electroquímiques alcalines, on tenen lloc les reaccions de conversió d'energia, solen ser constituïts usualment per un metall o carbó porós, per tal de proporcionar una gran superfície per a l'adsorció eficient del gas. A més, contenen catalitzadors amb la finalitat d'augmentar les velocitats de reacció.

1. 2. 9 Elèctrodes de difusió de gas

Ja s'ha vist anteriorment que els elèctrodes de difusió de gas tenen una àmplia aplicació, tant en la conversió d'energia com en la generació de substàncies. Donat que els reactius d'una FC acostumen a ser gasos, l'avenç més significatiu ha estat el desenvolupament dels elèctrodes de difusió.

La principal funció dels elèctrodes porosos de difusió de gas és proporcionar una gran àrea de reacció, tot afavorint el transport de massa en l'accés dels reactius i l'eliminació dels productes.

Com que el potencial d'elèctrode canvia amb la densitat de corrent, un augment substancial en l'àrea de l'elèctrode té un efecte important en les prestacions de la pila. Això s'aconsegueix emprant metalls en pols amb una gran superfície específica (100 m²/g) o negres de fum d'àrea específica elevada (1000 m²/g).

Els negres de fum es coneixen des de l'antiguitat. S'utilitzaven per a fabricar la tinta índia. A partir dels anys 1920, es van començar a fabricar industrialment mitjançant la descomposició tèrmica de gas natural o hidrocarburs aromàtics. Són

materials altament dispersos compostos pràcticament de carboni pur. L'estructura de les partícules individuals està caracteritzada per zones grafititzades separades per regions amorfes. Presenten, doncs, un grau d'organització menor que el grafit i els ful·lerens. A més, poden contenir grups funcionals orgànics a la seva superfície. El carbó en pols és lleuger, té una gran superfície específica i és adequat per a dipositar molts catalitzadors actius. A la taula 1.2 es mostren les característiques físiques més importants dels negres de fum que s'han utilitzat per a fabricar els elèctrodes emprats en aquest treball.

Taula 1. 2 Característiques físiques d'alguns negres de fum seleccionats

Tipus de carbó	Àrea específica / m^2g^{-1}	Grandària de partícula / nm	Densitat aparent / g cm^{-3}
Vulcan XC-72 [®]	254	30	0,27
Vulcan XC-72R [®]	254	30	0,10
Black Pearls 2000 [®]	1475	15	0,15
Shawinigan	80	42	0,10
Acetylene Black [®]			
Printex XE2 [®]	950	30	

D'altra banda, segons la seva estructura bàsica (carbó o metall), s'utilitzen diferents aglomerants i/o materials d'impregnació en la manufactura dels elèctrodes, que donen una superfície amb caràcter hidrofòbic (carbó) o hidrofílic (metalls en pols). Els hidrofòbics són formats de carbó unit amb un material plàstic, per exemple, politetrafluoroetilè, PTFE (vegeu la figura 1.5). Finalment, per augmentar la seva conductivitat es fa servir una malla metàl·lica com a col·lector de corrent (sense aquesta, la conductivitat del carbó no seria suficient a densitats de corrent superiors a 200 mA cm^{-2}).

En general, en aquests elèctrodes hom pot distingir almenys dues capes: una de difusió del gas altament hidrofòbica i una capa reactiva en contacte amb l'electròlit. Les reaccions electroquímiques tenen lloc en aquesta interfase, on el material catalíticament actiu també estaria present (anomenada també *three-phase zone*).

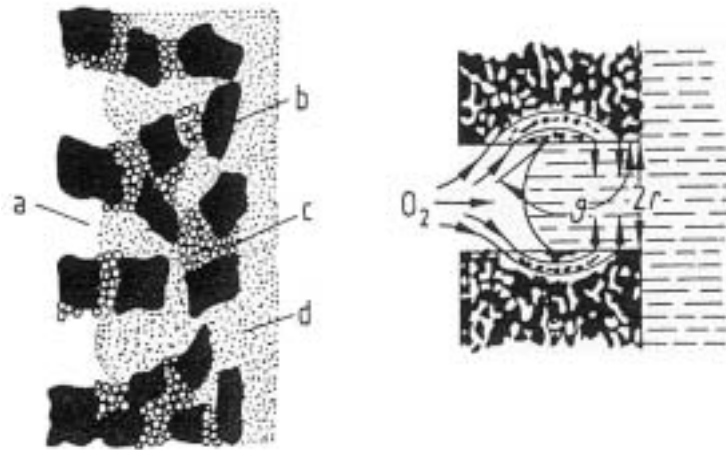


Figura 1. 5 Secció d'un elèctrode de difusió de carbó-PTFE (θ = angle de contacte).
 (a) gas; (b) partícula de negre de fum; (c) PTFE; (d) electròlit

La hidrofobicitat de la capa de difusió impedeix que l'elèctrode es mulli totalment, mantenint els porus lliures i facilitant l'accés del gas als llocs on succeeix la reacció. De fet, aquest darrer factor és determinant en les prestacions d'aquest tipus d'elèctrodes. D'altra banda, l'estructura de l'elèctrode també afecta el seu rendiment.

La termodinàmica dels elèctrodes de difusió de gas es pot expressar simplement basant-se en l'equació de Nernst, en la qual s'introdueixen les activitats dels components gasosos. Quan la pila no opera a pressions massa elevades, l'ús de pressions parcials a l'equació de Nernst és força acceptable [24].

El tractament cinètic d'aquests elèctrodes és complicat. S'ha de tenir en compte la distribució del potencial, del corrent elèctric i els processos de transferència de massa. S'han proposat molts models, però l'anàlisi depèn de paràmetres que, en molts casos, no són determinats directament [29].

1.3 Antecedents bibliogràfics

La producció de substàncies mitjançant piles de combustible s'inicià el 1958, en explorar i avaluar l'ús de reactors per a produir productes químics a partir de derivats del petroli i d'hidrocarburs com a combustibles [30].

L'obtenció de peròxid d'hidrogen en una pila de combustible ha estat descrita en un treballs publicats a mitjans del segle XX [31], on es presentava, a nivell demostratiu, una AFC formada per un ànode d'hidrogen de carbó catalitzat per platí combinat amb un càtode d'oxigen de diferents tipus de carbó, o grafit. Com a electròlit es feia servir una dissolució alcalina de KOH del 30 % en pes. La pila treballava a temperatura ambient i assolia un voltatge en circuit obert de 0,950 V. A més, s'analitzava les prestacions de l'element galvànic, tot determinant corbes $V-j$, i es proposava una fórmula per a explicar el seu comportament sota condicions de pas de corrent. La concentració màxima d' H_2O_2 obtinguda fou de $0,028 \text{ mol dm}^{-3}$.

Un altre treball, publicat el 1990, descrivia la cogeneració de peròxid d'hidrogen i electricitat [32]. Es tractava d'una pila de combustible que utilitzava una membrana de Nafion[®] com a electròlit (PEFC). L'ànode era de platí i s'alimentava amb hidrogen. El càtode estava format per grafit o un metall noble. El compartiment catòdic s'alimentava amb oxigen arrossegat per heli ($p \geq 101 \text{ kPa}$). El gas es feia bombollear en una dissolució d'àcid clorhídric o sulfúric (el pH òptim és 1,1) que s'agitava fortament. En aquest dispositiu l'eficiència de corrent minvava molt acusadament, perquè hi havia acumulació de peròxid d'hidrogen en les proximitats del càtode. La velocitat de formació del H_2O_2 estava controlada per la transferència de massa de l'oxigen. Això limitava la producció de peròxid d'hidrogen, menor de 0,3 mM al cap de 3 h de funcionament.

Més recentment, Webb i McIntyre han descrit una pila de combustible d'electròlit polimèric formada per una membrana polimèrica disposada entre un ànode de difusió d'hidrogen i un càtode de difusió d'oxigen amb diferents catalitzadors (per exemple, Au, Zn i ZnO). El sistema opera a alta pressió i utilitza una fase líquida, amb oxigen o aire dissolts, que s'injecta al càtode per a obtenir petites concentracions de peròxid d'hidrogen en un volum fixe. La selectivitat, però, varia entre el 20 i el 70 % [33].

1.4 Objectius

En aquest treball es presenta un nou mètode d'electrogeneració de peròxid d'hidrogen, fent ús d'una pila de combustible alcalina amb dos elèctrodes porosos de difusió de gas que treballa sota diferents condicions experimentals. S'ha volgut desenvolupar un sistema el més senzill possible, tot evitant la presència de substàncies orgàniques estabilitzants del peròxid d'hidrogen.

El sistema que s'ha ideat es basa en la utilització d'elèctrodes de difusió, manufacturats al nostre laboratori i comercials, tant per a l'hidrogen com per a l'oxigen. L'elèctrode d'oxigen no conté cap catalitzador, la qual cosa afavoreix que es redueixi bielectrònicament a ió hidroperòxid en medi alcalí. En canvi, l'elèctrode d'hidrogen conté un catalitzador de platí per afavorir la seva oxidació a ions hidroni. Potser la novetat més gran del sistema és que no utilitza cap membrana separadora, sinó una cel·la d'un únic compartiment que conté una dissolució electrolítica de KOH. Aquesta s'enriqueix amb H_2O_2 a mesura que subministra corrent elèctric pel seu circuit exterior.

En l'estudi, s'han considerat diversos factors que afecten el funcionament de la pila, com ara la concentració de l'electròlit, la temperatura i també la circulació o no de l'electròlit a través d'ella. Aquest darrer és molt important a l'hora de construir plantes de flux en continu.

S'ha desenvolupat un fonament teòric del funcionament de l'AFC per tal de justificar la *fem* trobada experimentalment. Tanmateix, s'ha mesurat el peròxid d'hidrogen produït, el corrent extern i el voltatge, tot determinant-se l'eficiència del procés en funció de la resistència externa entre ambdós elèctrodes.

S'han considerat aspectes bàsics com ara la cinètica de les reaccions electrodiques, mitjançant diferents tècniques electroquímiques, per comprendre el funcionament i el comportament dels elèctrodes a la pila. També s'ha fet ús de les tècniques de microscòpia electrònica d'escombratge (SEM), d'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS) i d'infraroig per transformada de Fourier (FTIR) per monitoritzar certs fenòmens associats al funcionament dels elèctrodes. Així mateix, s'ha emprat la tècnica de la porosimetria (BET) per tal de determinar l'àrea específica d'alguns elèctrodes.

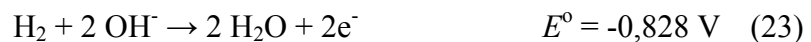
Tots aquests paràmetres són fonamentals per a treure conclusions sobre la bondat del sistema i la seva capacitat de producció de H_2O_2 , així com per a avaluar una possible aplicació futura en plantes que precisen produir peròxid d'hidrogen in situ.

2 RESULTATS

2.1 Pila de combustible alcalina amb elèctrodes manufacturats al laboratori

2.1.1 Efecte del règim de circulació de l'electròlit

Ja s'ha vist anteriorment que en una AFC convencional té lloc la reducció tetraelectrònica de l'oxigen a ions hidròxid i l'oxidació bielectrònica de l'hidrogen a aigua. Si ara hom considera una pila de combustible alcalina amb el càtode no catalitzat, aleshores es pot obtenir peròxid d'hidrogen, o millor, la seva base conjugada, l'ió hidroperòxid. A l'ànode, té lloc l'oxidació de l'hidrogen a aigua:



però al càtode, l'oxigen és reduït bielectrònicament a ió hidroperòxid:



La reacció global contempla la reacció entre l'hidrogen i l'oxigen en medi alcalí per formar ió hidroperòxid i aigua:



on els potencials estàndard són a 25°C [21].

La termodinàmica de l'AFC es pot expressar en principi de manera simple mitjançant l'equació de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(\text{HO}_2^-) a(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{OH}^-) p(\text{O}_2) p(\text{H}_2)} \right) \quad (27)$$

on E° és el potencial estàndard del sistema; R és la constant dels gasos ideals, igual a 8,314 J K mol⁻¹; F és la constant de Faraday, igual a 96485,3 C mol e⁻¹;

T és la temperatura absoluta; $a(i)$ són les activitats de les espècies amb subíndex i i $p(O_2)$ i $p(H_2)$ són les pressions parcials de l'oxigen i de l'hidrogen, respectivament (quan la cel·la no opera a pressions molt altes, l'ús de les pressions parcials és força acceptable).

De l'equació de Nernst es pot deduir que un augment de les pressions parcials dels gasos tindrà un efecte positiu sobre la *fem* del sistema. En canvi, en el cas de l'ió hidroperòxid, la seva eliminació farà augmentar la *fem* del sistema.

En aquesta part preliminar es va procedir a l'estudi del procés d'electrogeneració de dissolucions alcalines de peròxid d'hidrogen en diferents condicions experimentals. Per a fer això es va utilitzar una cel·la de vidre Pyrex, la qual constava d'un únic compartiment, cilíndric, amb una doble camisa de termostatització. Els tubs d'entrada i sortida permetien la circulació de l'electròlit. Els elèctrodes porosos de difusió de gasos s'introduïen als extrems de dos suports cilíndrics de polipropilè, ajustats mitjançant dos taps foradats de baquelita, que es roscaven (vegeu la figura 2.1).

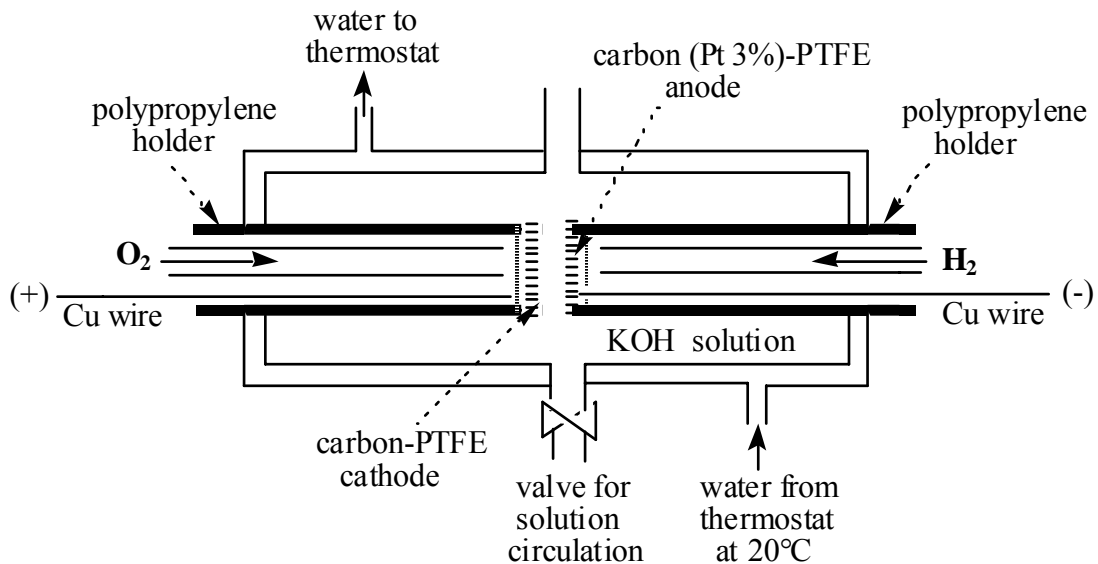


Fig. 2. 1 Esquema de la cel·la de vidre Pyrex

La superfície aparent dels elèctrodes, exposada al medi electrolític, era de $0,785 \text{ cm}^2$. La distància interelectròdica es regulava a 5 mm, un cop els elèctrodes s'havien muntat en la cel·la. Els gasos secs eren alimentats per un tub de vidre que travessava l'interior dels suports, els quals estaven oberts a l'atmosfera. El cabal utilitzat d'ambdós gasos era de 50 ml min^{-1} . Als extrems superiors dels suports hi havia uns taps roscats pels quals sortien el tub de vidre anterior i el contacte elèctric, un fil de coure de 0,4 mm de diàmetre. Un tub lateral permetia eliminar el gas no consumit.

En primer lloc, es van dur a terme experiments estàtics, després amb recirculació i, finalment, amb circulació de l'electròlit. En general, tots els experiments foren realitzats a temperatura ambient ($19 \pm 2^\circ\text{C}$) i tingueren una durada de 3 h. Després d'haver carregat la cel·la amb la dissolució (i de connectar els sistemes de recirculació o circulació, quan calia), es començava l'alimentació dels elèctrodes amb els gasos. A continuació, es deixava que el sistema evolucionés fins assolir la *fem* estacionària en circuit obert. En aquestes condicions es comprovà que la formació d'ió hidroperòxid era menyspreable. Tot seguit, es tancà el circuit amb la resistència externa i es va començar a mesurar la caiguda de potencial a través d'aquesta, a diferents temps. La concentració d'ió hidroperòxid generat a la dissolució es va determinar quantitativament, mitjançant anàlisi permanganomètrica estàndard en medi àcid [34].

El càtode de difusió d'oxigen estava format d'una capa reactiva de carbó-PTFE adherida a una malla col·lectora de níquel de 200 mesh i 0,11 mm de gruix. Aquesta capa es va preparar amb un negre de fum Printex L (àrea específica de $136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), subministrat per Degussa, que es barrejava amb una dispersió al 25% en pes de politetrafluoroetilè, PTFE, tipus 30-N de Dupont de Nemours. El càtode preparat d'aquesta manera tenia 0,40 mm de gruix.

L'ànode de difusió d'hidrogen constava de dues capes: una de reactiva, formada per un negre de fum tipus Printex XE2 (Degussa), PTFE i platí com a catalitzador (3 % en pes) i una altra de difusora, preparada de manera anàloga a la que es feia servir en el càtode, adherida també sobre una malla col·lectora de níquel.

A l'hora de considerar les diverses característiques i dispositius del sistema per tal d'obtenir una electrogeneració eficient del peròxid d'hidrogen, es varen triar les variables: règim de circulació, concentració de KOH i temperatura de l'electròlit,

i resistència externa. A continuació, es van dissenyar els experiments per tal de tractar d'assolir les millors condicions operatòries de funcionament de la pila.

L'estudi va començar amb els experiments amb l'electròlit estàtic. Seguidament, es va passar als assaigs amb recirculació, tot treballant a diferents cabals, amb la intenció de millorar les prestacions de la pila. Finalment, es van realitzar experiments en règim de circulació d'una dissolució fresca de l'electròlit a diferents cabals. D'acord amb això, es va fer un seguiment de la dependència de la densitat de corrent subministrada per la pila amb el temps d'electrogeneració de l'espècie HO_2^- per a alguns experiments seleccionats (vegeu la figura 2.2).

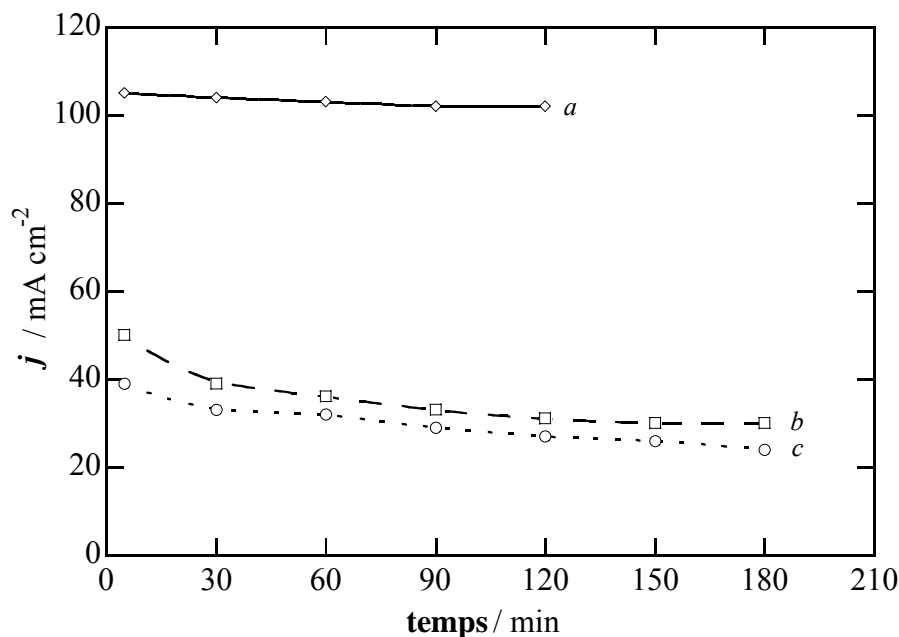


Fig. 2. 2 Variació de la densitat de corrent amb el temps a 20°C i $\text{KOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. L'electròlit es va circular a un cabal de 50 ml min^{-1} ; (b) l'electròlit es va recircular a 50 ml min^{-1} i (c) l'electròlit va romandre estàtic. Ambdós elèctrodes es van alimentar amb gasos purs i secs. La distància interelectròdica era de 5 mm i la resistència externa de $1,10 \pm 0,02 \Omega$

Aquesta figura palesa que tant en el cas d'emprar l'electròlit estàtic (corba *c*) com en el cas de recircular-lo (corba *b*), la densitat de corrent, i per extensió el voltatge, subministrada per la pila decau amb el temps. No obstant, en tenir en compte l'assaig de recirculació, s'observa un augment en el valor d'aquesta variable, respecte dels assaigs amb l'electròlit estàtic. Finalment, quan es circula l'electròlit (corba *a*), s'assoleix una densitat de corrent gairebé constant amb el temps de funcionament de la pila.

Un resultat especialment important és que la densitat de corrent en condicions de circulació, no només és pràcticament estacionària, sinó que també és molt més gran que en condicions d'electròlit estàtic o recirculant. Això vol dir que aquesta condició operativa és un factor primordial per assolir un sistema en funcionament quasi-estacionari amb una densitat de corrent elevada.

La circulació exerceix, doncs, un efecte netejador sobre la superfície dels elèctrodes, augmenta la transferència de massa dins de la cel·la i permet l'eliminació contínua dels productes procedents de la reacció. És per això que hom interpreta que l'eliminació dels ions hidroperòxid de la dissolució interelectròdica té un efecte positiu sobre les prestacions de voltatge i de densitat de corrent de la pila. Això també es manifesta en el fet que en règim de circulació de l'electròlit, la densitat de corrent augmenta durant els primers estadis de funcionament de l'AFC.

A la taula 2.1, hom pot veure que, en general, la productivitat d'ió hidroperòxid augmenta amb el temps. En els experiments amb l'electròlit estàtic i en els de recirculació l'increment es fa més petit, a causa de l'acumulació del producte (noteu la disminució del pendent de la corba entre l'inici i l'acabament de l'experiment). En canvi, en el cas dels experiments amb circulació d'electròlit, la productivitat és més gran que en els casos anteriors i a més, creix linealment amb el temps, la qual cosa indica una constància de la productivitat d'ió hidroperòxid per unitat de temps.

També s'observà que amb l'electròlit estàtic les eficiències començaven éssent del 100 %, però minvaven fins a un 80 % al cap de 3 h d'operació. Això està relacionat amb la davallada de les prestacions de la pila, a causa de l'acumulació de HO_2^- en el medi. Quan es circulava l'electròlit a l'AFC, les eficiències es mantenien al voltant del 100 %, cosa que indica que l'eliminació constant del HO_2^- del medi afavoreix les prestacions de la pila, tal i com ja s'ha ressenyat anteriorment (vegeu la taula 2.1).

Taula 2. 1 Efecte del règim de l'electròlit sobre la productivitat i l'eficiència de corrent

t / min	règim					
	estàtic		recirculació		circulació	
	$p(\text{HO}_2^-)^a$ / mmol cm ⁻²	EC ^b / %	$p(\text{HO}_2^-)$ / mmol cm ⁻²	EC / %	$p(\text{HO}_2^-)$ / mmol cm ⁻²	EC / %
60	0,61	98	0,74	96	1,87	98
120	1,04	88	1,33	95	3,74	98
180	1,46	81	2,10	95	- ^c	- ^c

^aProductivitat d'ió hidroperòxid

^bEficiència de corrent

^cNo determinat

Finalment, s'ha d'indicar que alguns autors han estudiat l'estabilitat del peròxid d'hidrogen sobre diferents tipus de carbons [14, 35]. Segons els resultats d'eficiència de corrent obtinguts en el present treball, s'ha de concloure que els carbons emprats són adients per a l'aplicació desenvolupada.

2. 1. 2 Efecte de la temperatura, del cabal i de la concentració d'electròlit

S'estudià la influència del cabal, de la concentració i de la temperatura de l'electròlit sobre el procés d'electrogenació de dissolucions alcalines de peròxid d'hidrogen en règim de recirculació d'electròlit, considerant la possibilitat de treballar per càrregues (en *batch*). Es van dur a terme experiments a tres cabals diferents: 45, 450 i 900 ml min⁻¹. Els resultats mostren com en passar d'un cabal de 45 a 450 ml min⁻¹, es produeix un augment de la productivitat d'ió HO₂⁻ des d'1,33 a 1,62 mmol cm⁻² al cap de 2 h d'electrogenació. En canvi, un cabal de 900 ml min⁻¹ fa davallar la productivitat, possiblement, perquè la convecció forçada del sistema afavoreix la descomposició dels ions hidroperòxid. Quant a les eficiències de corrent,

aquestes es mantenen per sobre del 90 %, tret del cabal més alt, 900 ml min⁻¹, per al que assoleix un valor del 84 %, al cap de 2 hores de funcionament de la pila.

Per tal de tenir en compte l'efecte de la concentració de l'electròlit sobre les prestacions del sistema es van dur a terme experiments en els quals s'augmentà la concentració de KOH d'1,0 a 3,0 mol dm⁻³. Com a conseqüència d'això, la densitat de corrent proporcionada per la pila va augmentar al voltant d'un 30 %. La raó d'aquest comportament podria ser que la conductivitat del KOH és més gran a 3,0 mol dm⁻³, tot fent disminuir la resistència òhmica del sistema.

En termes generals, els experiments amb recirculació d'electròlit a 20°C mantenen l'eficiència de corrent entre el 90 i el 100 %. En canvi, un augment de la temperatura fins a 40°C feia minvar la productivitat un 25 % i l'eficiència de corrent un 30 % al cap de 3 hores de funcionament de la pila, sense tenir efectes significatius sobre el voltatge i la densitat de corrent. Aquest fet es podria explicar per la ja coneguda reacció d'auto-descomposició química de l'ió hidroperòxid a O₂.

Per tant, en règim de recirculació és convenient treballar a temperatura ambient per a millorar les prestacions de la pila.

2. 1. 3 Resistència externa i interna de la pila

A fi d'obtenir la quantitat més gran possible d'ió hidroperòxid en el medi, es va considerar també l'efecte de la resistència externa que tancava el circuit. S'investigà en règim de recirculació i circulació de l'electròlit. Els resultats corresponents reflectien que no hi havia efectes significatius sobre la productivitat de l'ió hidroperòxid. Per tant, fóra probable que la resistència interna aparent de la pila controlés dita producció amb resistències externes suficientment baixes. Per a confirmar aquesta hipòtesi es va fer una estimació de la resistència interna aparent de la pila sota diferents condicions i en funció del temps de funcionament [36]. En el cas dels experiments amb recirculació fou de l'ordre dels 30 Ω i en el cas dels de circulació, de 10 Ω, al cap de 2 hores de funcionament de la pila. Aquestes resistències internes foren sempre superiors a les externes, indicant que la resistència interna aparent de la pila és la que controla el procés d'electrogeneració del HO₂⁻.

D'altra part, s'observà que en els experiments amb l'electròlit estàtic i en els de recirculació de l'electròlit, la resistència interna aparent de l'AFC augmentava amb el temps. Aquest fet es pot explicar per la polarització dels elèctrodes i l'augment de la resistència de l'electròlit a causa de l'acumulació d' HO_2^- .

2. 1. 4 FEM de la pila en circuit obert

Es van determinar els valors experimentals i teòrics de la *fem* del sistema en circuit obert per a uns experiments seleccionats. La *fem* teòrica es va calcular fent ús de l'equació de Nernst en considerar que l' O_2 , l' H_2 i l' H_2O es trobaven en els seus estats estàndard d'activitat unitat i sense tenir en compte els coeficients d'activitat dels ions hidròxid i hidroperòxid. Aquesta aproximació es pot justificar tenint en compte que en el terme logarítmic de l'equació de Nernst corresponent a la reacció 27, els coeficients d'activitat dels ions OH^- i HO_2^- es poden simplificar si hom suposa que són iguals.

D'acord amb la literatura [37], a causa de la gran àrea superficial dels elèctrodes emprats com a càtodes per a les piles de combustible, el corrent operatiu per unitat d'àrea real és, en general, menor que l'ordre de les densitats de corrent de bescanvi per a les concentracions locals d' O_2 i HO_2^- . Conseqüentment, els potencials d'elèctrode que prevaleixen localment dins de l'elèctrode porós en electròlits alcalins es poden aproximar a l'equació de Nernst per a la reducció bielectrònica de l'oxigen a HO_2^- .

Aquesta aproximació fou comprovada en el nostre cas, en condicions de circuit obert, tot estudiant la dependència entre el potencial del càtode emprat a la pila i la concentració d'ió HO_2^- a les mateixes condicions experimentals, és a dir, a una pressió parcial d'oxigen constant d'1 atm, una concentració constant de KOH d'1,0 mol dm^{-3} i a 20°C. D'altra banda, també es va comprovar la dependència lineal entre el potencial del parell redox oxigen/ió hidroperòxid, $E(\text{O}_2/\text{HO}_2^-)$, i el $\log[\text{HO}_2^-]$, d'acord amb l'equació de Nernst. Mitjançant un ajust pel mètode dels mínims quadrats lineals es va trobar un pendent de 0,0303 V, molt proper a l'esperat per l'equació de Nernst, i un potencial formal per al parell O_2/HO_2^- de -0,0564 V vs. SHE. Aquest valor condueix a un $E^\circ(\text{O}_2/\text{HO}_2^-)$ de -0,0625 V vs. SHE, si hom considera ara que els coeficients d'activitat dels ions HO_2^- i OH^- són iguals

i es prenen com $\gamma_{\pm}(\text{KOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}) = 0,785$ [38]. El valor obtingut es troba en bona concordança amb el tabulat de $-0,0649 \text{ V vs. SHE}$ [21], la qual cosa demostra la bona reversibilitat de l'elèctrode de difusió utilitzat.

Aquests resultats, és a dir, el de la reversibilitat del càtode i els de la *fem* també indiquen que l'ànode de difusió d'hidrogen catalitzat per platí ha d'ésser força reversible.

2. 1. 5 Voltamperimetries dels processos electròdics

Per a poder establir la influència de l'acumulació de l'ió hidroperòxid en el medi sobre els processos anòdic i catòdic, es va fer una sèrie de voltamperimetries de variació lineal del potencial, LSV. S'estudiaren velocitats d'escombratge entre $0,2$ i 20 mV s^{-1} , però només es van trobar petites diferències en les densitats de corrent enregistrades a cada potencial. La forma de la corba era idèntica en tot l'interval esmentat.

Les corbes *j-E* corresponents a l'oxidació de l' H_2 a H_2O sobre l'ànode de carbó-PTFE (3% Pt) de l'AFC s'enregistraren a 20°C , a la mateixa cel·la amb una dissolució estàtica de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Com a contraelèctrode s'utilitzà el càtode de difusió d'oxigen i com a elèctrode de referència un de calomelans saturat, SCE. Les corbes es van obtenir sense i després d'addicionar HO_2^- a concentracions de 9 i 27 mmol dm^{-3} , respectivament. Els voltamperigrammes corresponents a l'oxidació de l'hidrogen, per a una velocitat d'escombratge d' 1 mV s^{-1} , mostren que la presència d'ions hidroperòxid en medi alcalí no té una influència significativa sobre el procés electròdic a l'ànode de difusió d'hidrogen. A l'interval de densitats de corrent compreses entre $150\text{-}180 \text{ mA cm}^{-2}$ es troba una tendència a un corrent límit, el qual es podria explicar per un control per transferència de massa en què l'hidrogen que arriba a la superfície de l'elèctrode, en contacte amb la dissolució, ha assolit la seva velocitat màxima de difusió a través d'ell.

A més, s'aprecia un augment posterior de la densitat de corrent que es podria explicar per un procés de degradació de l'elèctrode. Això concordaria amb el fet que en tancar el circuit, per a fer les mesures elèctriques, es van obtenir transitoris per sobre de les densitats de corrent esmentades i després s'observà que s'havia després part de la capa reactiva de l'elèctrode.

Aquest transitori inicial es deuria a l'acumulació local "extra" d'hidrogen mentre no passa corrent. Una polarització important de l'elèctrode, doncs, sembla minvar la difusivitat del gas en l'elèctrode.

D'altra banda, es va determinar la densitat de corrent de bescanvi de l'ànode, a una velocitat d'escombratge de $0,2 \text{ mV s}^{-1}$, per aplicació de l'equació de Butler-Volmer en la regió de potencials propera al potencial de circuit obert, i es va obtenir un valor de $4,43 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$. Aquest resultat és superior a $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, valor mínim per a considerar que l'elèctrode de H^+/H_2 es comporti de manera reversible [42]. Una altra condició de reversibilitat implica que el metall suport de la reacció tingui un potencial de corrosió en el medi molt més positiu que el d'equilibri de l'elèctrode H^+/H_2 , cosa que també se satisfia. Per tant, l'ànode de difusió de gas H_2 emprat era força reversible.

Les corbes j - E associades a la reducció de O_2 a HO_2^- sobre el càtode de carbó-PTFE s'enregistraren en els mateixos termes que les anòdiques, però fent servir ara el càtode com a elèctrode de treball i l'ànode de difusió d'hidrogen com a contraelèctrode. Si es comparen les corbes obtingudes per a una velocitat d'escombratge d' 1 mV s^{-1} a un potencial de $-0,675 \text{ V vs. SCE}$, es troba que l'absència d' HO_2^- permetia assolir una densitat de corrent de -100 mA cm^{-2} ; mentre que per a una concentració inicial d' HO_2^- $9,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, arribava a -88 mA cm^{-2} i per a 27 mmol dm^{-3} d' HO_2^- , a -61 mA cm^{-2} . A més, aquestes diferències augmentaven a mesura que el potencial es feia més catòdic. Tot això indica que l'augment de la concentració d' HO_2^- en el medi té una certa influència sobre el comportament del càtode i fa minvar la velocitat de reducció de l'oxigen. La causa d'aquest comportament és difícil d'explicar, però podria ser atribuït a la contaminació dels centres actius de l'elèctrode pels ions hidroperòxid, els quals podrien adsorbir-se preferencialment sobre ells i inhibir la reducció de l'oxigen.

També es van determinar els valors de les densitats de corrent de bescanvi per al càtode, de manera anàloga a l'ànode. Els valors obtinguts foren de $8,94 \times 10^{-5}$, $1,26 \times 10^{-4}$ i $8,35 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, corresponents a les mesures fetes sense HO_2^- al medi i amb una concentració inicial d' HO_2^- de 9,2 i de 27 mmol dm^{-3} , respectivament. Aquests valors es poden considerar suficientment elevats com per a justificar la reversibilitat de l'esmentat elèctrode, discutida anteriorment.

2. 2 Pila de combustible alcalina amb elèctrodes comercials

2. 2. 1 Elèctrodes comercials. Cel·la de plàstic amb elèctrodes de 3,80 cm² d'àrea

A l'apartat anterior s'ha posat de manifest que s'havia dissenyat una pila de combustible que produïa una dissolució alcalina de peròxid d'hidrogen amb una eficiència propera al 100 %. A més, el sistema permetia de treballar per càrregues (enriquant la dissolució obtinguda), o bé en continu, circulant l'electròlit a través de la cel·la. Aquesta darrera condició és fonamental per a mantenir estacionaris els paràmetres elèctrics de la pila i s'escollí com a mètode operatiu.

A continuació, es va pensar en adaptar el procés a la tecnologia de mercat existent en elèctrodes de difusió de gas, de cara a un possible escalat del sistema, i fer servir elèctrodes comercials, ja que els utilitzats en l'estudi previ eren de fabricació pròpia. Es varen triar uns elèctrodes de la casa E-Tek, Inc. (EUA), pioners en la utilització d'elèctrodes de difusió de gasos comercials en piles de combustible i electrosíntesi.

Com a ànode d'hidrogen s'escollí un elèctrode de difusió de gasos "ECC Carbon Cloth Electrode" amb una capa reactiva de Vulcan XC-72[®] catalitzada per Pt (10 %; 0,5 mg cm⁻²). El substrat conductor era un teixit que contenia un 99 % de fibres de carbó pla tipus "A" i de 0,35 mm de gruix. En canvi, el càtode, que també utilitzava un teixit de carbó tipus "A", consistia en un elèctrode de difusió de gasos "Specialty for Hydrogen Peroxide", sense catalitzador.

Una vegada seleccionats aquells elèctrodes comercials més adients, en principi, per a la mateixa AFC emprada a la secció anterior, es van fer uns experiments per a comprovar la bondat dels mateixos i reproduir resultats obtinguts anteriorment amb els elèctrodes manufacturats.

La taula 2.2 mostra els resultats obtinguts en règim de circulació d'electròlit (cabal de 20 ml min⁻¹), treballant amb una resistència externa de 0,080 Ω, concentració de KOH 1,0 mol dm⁻³ i temperatura de 25,0°C.

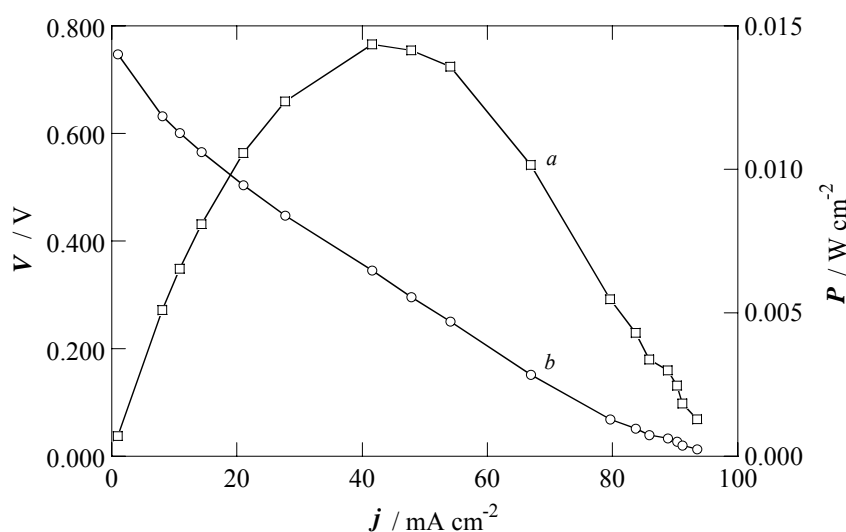
Taula. 2. 2 AFC amb elèctrodes comercials de 0,79 cm² d'àrea

t / min	j / mA cm ⁻²	$p(\text{HO}_2^-)^a$ / mmol cm ⁻²	EC ^b / %
60	100	1,82	98
120	97	3,64	100
180	98	5,47	100

^aProductivitat d'ió hidroperòxid^bEficiència de corrent

Es pot observar com la densitat de corrent esdevé pràcticament constant amb el temps. Com en els casos anteriors, la productivitat creix linealment, indicant una constància de la producció d'ió hidroperòxid amb el temps, mentre l'eficiència de corrent és propera al 100 %.

També es va enregistrar una corba V - j per a caracteritzar les prestacions de la pila, sota les mateixes condicions experimentals (vegeu la figura 2.3). El màxim de la potència, P , subministrada per la pila era d'uns 0,015 W cm⁻² a una densitat de corrent de 45 mA cm⁻², aproximadament.

Fig. 2. 3 Corbes (a) V - j i (b) P - j per a l'AFC amb elèctrodes comercials de 0,79 cm²

A partir de la corba $V-j$ hom pot calcular la resistència diferencial, dV/dI , que és funció de la intensitat. L'efecte del sobrepotencial de concentració sobre la resistència diferencial només és important en la regió propera al corrent límit de difusió. El sobrepotencial d'activació influeix sobre aquest pendent en la regió de baixes intensitats. A corrents intermedis, aquest efecte és menor del 10 %. Així doncs, el pendent de la corba $V-j$ en la regió de control òhmic proporciona un valor per a la resistència diferencial que es manté virtualment constant.

A la figura 2.3 s'aprecia la regió de control per transferència de càrrega i de control òhmic, però no la de control per difusió. A partir de la part lineal de la corba es va obtenir una resistència interna aparent (resistència diferencial) propera a 8Ω . Aquest valor era menor que l'obtingut per als experiments amb circulació en els què s'utilitzaven elèctrodes manufacturats, però tot i així, massa alt per aplicacions pràctiques. Com a conseqüència d'això es va dissenyar una cel·la de combustible nova (vegeu la figura 2.4).

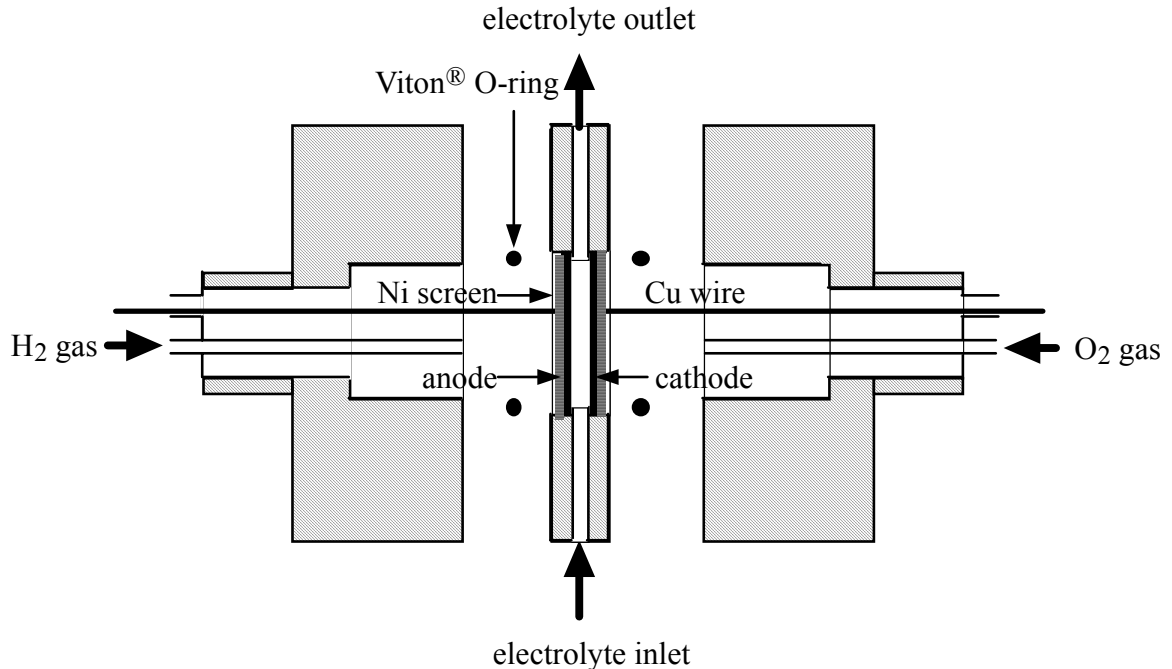


Fig. 2. 4 Esquema de la cel·la de polimetacrilat de metil (PMMA)

La nova cel·la amb un cos cilíndric de 6 cm de diàmetre i uns 9,3 cm de longitud de polimetacrilat de metil, consta de tres compartiments. Dos d'ells es fan servir com a compartiments per als gasos, amb una entrada per a cada gas i una purga per a l'eliminació del no consumit, a la part posterior. El tercer, el compartiment interelectròdic, disposa d'una entrada i una sortida per a la circulació de l'electròlit i dues clivelles laterals on se situen, enfrontats, els elèctrodes de difusió de gasos, assegurats per juntes tòriques de Viton[®], separats una distància de 0,4 cm. El conjunt s'uneix mitjançant cargols.

Els elèctrodes de difusió, de forma circular, tenien una àrea geomètrica de 4,9 cm². Com a col·lector de corrent s'utilitzà una malla de níquel recoberta d'argent. Un cop muntats en el compartiment interelectròdic cilíndric, l'àrea aparent de cada elèctrode en contacte amb la dissolució era de 3,80 cm². En els experiments duts a terme amb aquesta nova cel·la, tots els gasos i mesclades de gasos usats es van circular a un cabal de 50 ml min⁻¹, sota pressió atmosfèrica.

Ara, el pendent de la corba $V-j$ en la regió de control òhmica, sota les mateixes condicions experimentals que les de la figura 2.3, proporcionava un valor per a la resistència diferencial d'1,76 Ω , molt per sota de l'obtingut anteriorment per a la cel·la de vidre amb elèctrodes comercials d'àrea 0,79 cm².

Una mesura de la qualitat de la cel·la vé donada per l'eficiència electroquímica, η_v , o de voltatge, definida per l'equació 17. Si es comparen cel·les amb diferents dissenys tècnics, en les quals té lloc la mateixa reacció amb la mateixa entalpia, es trobaran diferències en les seves η_v . A la taula 2.3 es donen valors de l'eficiència de voltatge per als experiments amb circulació d'electròlit de 20 ml min⁻¹, concentració de KOH 1,0 mol dm⁻³ i temperatura de 25,0°C, duts a terme a les cel·les anteriors, determinades a partir de les corbes $V-j$ corresponents.

Taula 2. 3 Eficiència de voltatge a diferents resistències externes per a dos experiments sota les mateixes condicions a la cel·la de vidre i de PMMA ($V_{ocp} = 0,97$ V)

R_{ext}^a / Ω	η_v (cel. $0,79 \text{ cm}^2$) ^b / %	η_v (cel. $3,80 \text{ cm}^2$) ^c / %
1000	77	80
100	65	73
10	36	57
1,0	7	24
0,1	1	6

^aResistència externa

^bCel·la de vidre amb elèctrodes comercials d'àrea $0,79 \text{ cm}^2$

^cCel·la de PMMA amb elèctrodes comercials d'àrea $3,80 \text{ cm}^2$

Les dades contingudes a la taula 2.3 palesen que, en general, l'eficiència de voltatge per a la cel·la amb elèctrodes comercials d'àrea $3,80 \text{ cm}^2$ és superior a la de la cel·la amb elèctrodes comercials d'àrea $0,79 \text{ cm}^2$. En canvi, la resistència diferencial és més petita per a la segona cel·la.

Tot plegat va fer que es dugués a terme un estudi amb la cel·la de PMMA amb elèctrodes comercials d'àrea $3,80 \text{ cm}^2$, de cara a establir les millors condicions operatives del sistema i com a base per a un escalat ulterior. Així, s'estudià el voltatge de la cel·la, la densitat de corrent, la productivitat d'ió hidroperòxid i l'eficiència de corrent proporcionats per l'AFC. També es va investigar la possible influència de la concentració d' OH^- , de la temperatura i cabal de circulació de l'electròlit; de la pressió de l'alimentació d'oxigen, i de la resistència externa sobre les prestacions de la pila.

2. 2. 2 Voltatge en circuit obert

Els voltatges en circuit obert (OCV) és a dir quan no hi ha pas de corrent pel circuit extern, de l'AFC, en les diferents condicions experimentals, s'assolien de

manera ràpida. A més, els valors eren estables i pràcticament independents del cabal de circulació de l'electròlit.

Els OCV augmentaven en augmentar la concentració d'ió OH^- de l'electròlit i la pressió parcial de l'oxigen de l'alimentació del càtode, mantenint la resta de condicions experimentals constants. En canvi, minvaven quan s'augmentava la temperatura de 15,0 a 45,0°C. Aquests resultats es mostren a la taula 2.4 per a alguns experiments seleccionats.

Taula 2. 4 Resultats obtinguts per a l'AFC sota diferents condicions experimentals (cabal d'electròlit de 20 ml min⁻¹)

[KOH] / mol dm ⁻³	<i>T</i> / °C	<i>p</i> (O ₂) / atm	<i>j</i> / mA cm ⁻²	[HO ₂ ⁻] / mmol dm ⁻³	EC / %	OCV / V
1,0	25,0	1,0	84	4,70	96	0,970
1,0	25,0	0,21	57	3,50	97	0,946
1,0	45,0	1,0	119	6,80	97	0,940
6,0	25,0	1,0	159	8,60	92	1,014

2. 2. 3 Efecte del cabal de circulació d'electròlit i de la resistència externa sobre la concentració d'ió hidroperòxid

En un estudi preliminar es va investigar quina era la influència del cabal de circulació de l'electròlit sobre la quantitat d'ions HO_2^- electrogenerada a l'AFC. Aquest efecte es tornà a estudiar sota unes condicions experimentals consistents en 1,0 mol dm⁻³ de KOH, 25,0°C de temperatura, 1,0 atm d'O₂ i H₂ i una R_{ext} de 0,1 Ω. Aleshores, es va treballar amb cabals compresos entre 2 i 20 ml min⁻¹ (vegeu la figura 2.5).

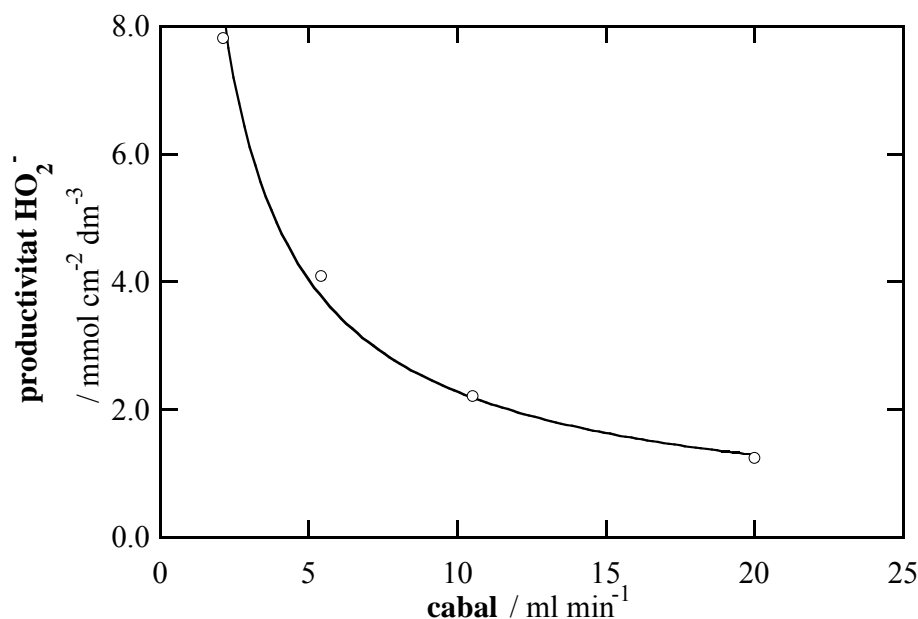


Fig. 2.5 Influència del cabal de l'electròlit sobre la productivitat d'ió HO₂⁻

A la figura 2.5 s'aprecia com la productivitat decreix amb el cabal, tal com era d'esperar. A més, per a cabals suficientment baixos, hi ha un decaïment de la densitat i de l'eficiència de corrent. Això podria ser degut a una possible descomposició dels ions HO₂⁻ a l'ànode i a una certa adsorció al càtode. D'altra banda, per a cabals de circulació massa alts, la productivitat baixa i limita les possibles aplicacions del sistema.

La influència de la resistència externa sobre el procés d'electrogenació del HO₂⁻ també es va tenir en compte, pensant en un possible aprofitament de l'energia elèctrica proporcionada per l'AFC. Aleshores, es va determinar la concentració d'ió HO₂⁻ per a unes resistències externes compreses entre 0,1 i 10 Ω. Aquestes tenien una influència evident sobre la quantitat d'HO₂⁻ electrogenerada, ja que per a tots els experiments duts a terme, quan s'augmentava la resistència externa, la concentració d'HO₂⁻ decreixia, com era d'esperar.

Per a obtenir una concentració màxima d'HO₂⁻ cal, doncs, treballar amb la resistència externa el més baixa possible, inclús amb una cel·la curtcircuitada.

L'efecte que tenen les diferents condicions experimentals sobre l'electrogenació de peròxid d'hidrogen s'ha estudiat per a unes resistències externes de 0,10 i 0,50 Ω .

2. 2. 4 Efecte de la concentració de KOH i temperatura de l'electròlit

La concentració de KOH de l'electròlit és un paràmetre important a tenir en compte, perquè afectarà directament la relació de productes obtinguda, la qual determina les possibles aplicacions de les dissolucions electrogenerades. Aquest paràmetre té un efecte primordial sobre la resistència interna aparent de l'AFC i, per extensió, sobre les seves prestacions.

Aquesta influència es va estudiar per a concentracions de KOH compreses entre 1,0 i 6,0 mol dm⁻³, enregistrant les corresponents corbes V - j estacionàries a 25,0°C. En augmentar la concentració de KOH de l'electròlit augmenten les prestacions de l'AFC, tot disminuint la resistència diferencial. Així, quan es passa d'1,0 a 6,0 mol dm⁻³, aquesta es redueix un 54 %, com es pot apreciar a la figura 2.6.

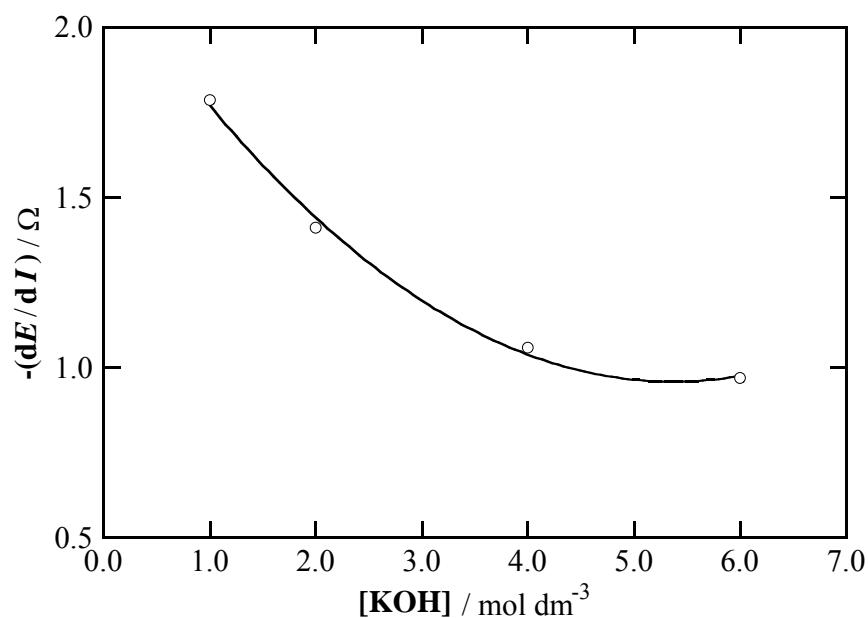


Fig. 2. 6 Variació de la resistència diferencial amb la concentració de KOH de l'electròlit

La reducció de la resistència diferencial podria ser deguda a un augment de la resistència de transferència de càrrega dels processos electròdics, més que no pas a una major conductivitat de l'electròlit. La forma de la corba de la figura 2.6 suggereix això, perquè la resistència intrínseca de l'electròlit als porus de l'elèctrode és elevada. A més, la taula 2.4 mostra com l'augment de la concentració de KOH d'1,0 a 6,0 mol dm⁻³ provoca un creixement de la concentració d'HO₂⁻ de 4,70 a 8,60 mmol dm⁻³.

El control de la temperatura és clau en l'electrosíntesi de dissolucions alcalines de peròxid d'hidrogen, perquè pot afectar l'eficiència del procés. En general, els processos que produeixen mescles de peròxid d'hidrogen amb NaOH operen a temperatures per sobre de 40°C, adequades per prevenir la cristal·lització del peròxid de sodi, Na₂O₂·8 H₂O [14], ja que la precipitació d'aquest compost dins dels càtodes provoca danys irreversibles. Aquest inconvenient es va evitar al nostre sistema utilitzant KOH, en el qual no té lloc la cristal·lització de la fase sòlida a les mateixes concentracions de peròxid d'hidrogen.

L'efecte de la temperatura de l'electròlit es va estudiar entre 15 i 45°C. A partir de les corbes *V-j* es pot veure la davallada en la resistència diferencial quan s'augmenta la temperatura. Així, quan es passa de 15 a 45°C, la resistència diferencial decau un 59 %. A la taula 2.4 es pot veure com en passar de 25 a 45°C, la productivitat augmenta d'un 44 %, tot mantenint l'eficiència de corrent per sobre del 95 %. Quant a les resistències diferencials, aquestes disminueixen linealment amb l'augment de la temperatura (vegeu la taula 2.5).

Taula 2. 5 Variació de la resistència diferencial amb la temperatura

<i>T</i> / °C	<i>R</i> _{dif} / Ω
15	2,12
25	1,82
35	1,56
45	1,25

Caldria fer esment que en els sistemes alcalins es produeix aigua a la reacció anòdica. La quantitat d'aigua que és vaporitzada estacionàriament, mitjançant l'elèctrode porós, depèn de la pressió de vapor als porus de l'elèctrode, així com de la velocitat de circulació dels gasos. L'aigua també es vaporitza en el corrent d'oxigen (aire), però usualment menys que a l'ànode d'hidrogen, perquè la concentració d' OH^- augmenta al càtode. L'evaporació de l'aigua disminueix sensiblement treballant amb gasos circulants humits.

D'altra banda, es va mesurar la temperatura de l'electròlit a l'entrada i a la sortida de la cel·la, de cara a determinar possibles efectes tèrmics causats per les reaccions electròdiques. No es van trobar diferències significatives, amb una precisió de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. A partir de l'equació 21 es va estimar un $\Delta T \approx 0,33^\circ\text{C}$ per a una densitat de corrent de 100 mA cm^{-2} , suposant que tota la calor s'inverteix en escalfar l'electròlit circulant. Això justifica que no s'hagi observat cap efecte tèrmic. Una possible explicació seria que la cel·la és petita i no està aïllada tèrmicament, de manera que la calor produïda es perd al voltant; a més, els gasos circulants també contribuirien a mantenir constant la temperatura de l'electròlit. No obstant, aquests efectes es podrien posar de manifest a escala més gran.

2. 2. 5 Efecte de la pressió parcial de l'oxigen de l'alimentació del càtode

Es va considerar l'efecte de la pressió parcial de l'oxigen sobre les prestacions de l'AFC utilitzant barreges de gasos de diferents composicions en les quals es variava la pressió parcial d'oxigen entre 0,21 (aire) i 1,0 (O_2 pur) atm.

La productivitat d'ió hidroperòxid augmentava linealment amb la pressió parcial de l'oxigen i les eficiències de corrent es mantenien entre el 95 i el 100 %. A la taula 2.4 es donen els resultats obtinguts per a l'aire i l'oxigen pur. Quan es canvia aquest per aire, la productivitat davalla un 30 %. S'ha comprovat que aquests resultats són independents del cabal de l'alimentació del gas, quan aquest és més gran de 50 ml min^{-1} . El contrari passa en el cas de l'aire, si s'utilitzen cabals per sota d'aquest valor. Això vé corroborat per les corbes $j-E$ de la pila quan s'utilitza aire, en comptes d'oxigen, en les quals no s'observa la regió de control per transferència de massa.

Pel que fa a les resistències diferencials, aquestes disminueixen a mesura que s'incrementa la pressió parcial de l'oxigen. A baixes $p(\text{O}_2)$, l'augment de la pressió

provoca un considerable descens de la resistència diferencial, mentre que a $p(\text{O}_2)$ properes a 1,0 atm hi ha un efecte més petit sobre la variació d'aquest paràmetre. La davallada de la resistència diferencial podria estar causada per un decreixement en la resistència de transferència de càrrega del càtode i un augment de la solubilitat del gas en créixer la seva pressió parcial (vegeu la figura 2.7).

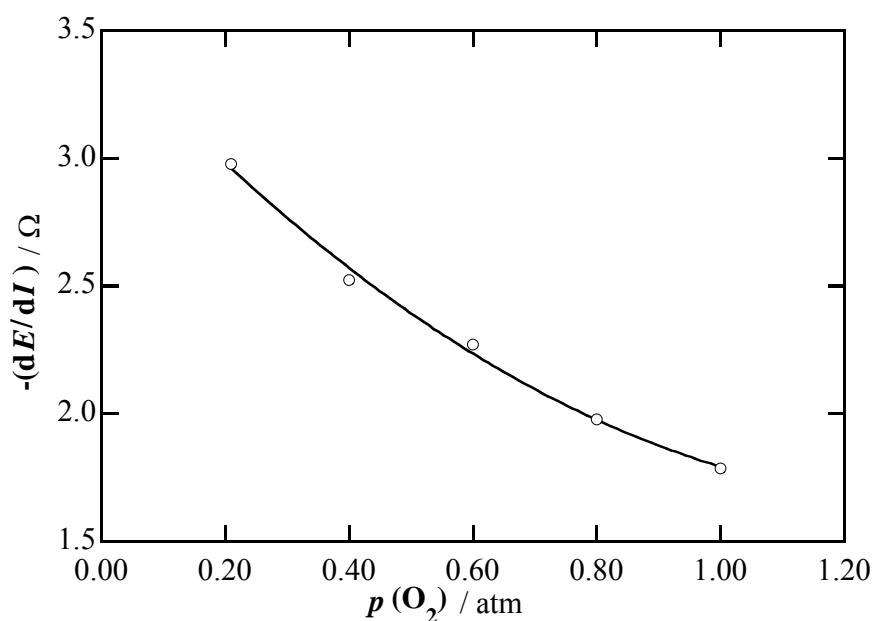


Fig. 2. 7 Variació de la resistència diferencial amb la pressió parcial de l'oxigen

2. 3 Caracterització electroquímica del càtode comercial de difusió d'oxigen de Carbó-PTFE

2. 3. 1 Caracterització preliminar mitjançant voltamperimetria de variació lineal del potencial

Per a conèixer amb més profunditat el procés catòdic en sí i el seu paper en el comportament de la pila calia dur a terme un estudi mecanístic del mateix, no només per palesar la influència de les diferents espècies involucrades, sinó també de la temperatura i d'altres variables, sobre el procés d'electrogenació del peròxid d'hidrogen.

En primer lloc, es va caracteritzar la reducció de l'oxigen als càtodes de difusió comercials, mitjançant la tècnica d'LSV, que ja s'havia emprat amb els elèctrodes manufacturats. Per a fer això, es van tallar porcions circulars, d'1,54 cm² d'àrea geomètrica, de l'elèctrode de difusió d'oxigen i es van muntar en un suport cilíndric de polipropilè, descrit al subapartat 2.1.1. L'àrea aparent de l'elèctrode en contacte amb la dissolució era de 0,785 cm². Com a col·lector de corrent s'utilitzà una malla de níquel de 200 mesh. Novament, els gasos, oxigen o mescles d'oxigen/nitrogen purs i secs es circulaven a un cabal de 50 ml min⁻¹ i a pressió atmosfèrica.

Les mesures d'LSV es van dur a terme en una cel·la de vidre de tres elèctrodes termostatitzada. Com a elèctrode de referència es va fer servir un de mercuri/òxid de mercuri submergit a la mateixa dissolució, col·locat dins d'un tub que acabava en un capilar de Luggin, i situat a prop de la superfície del càtode de difusió d'oxigen. El contraelèctrode consistia en un fil de platí arrotllat, separat de la dissolució principal mitjançant un vidre fritat (vegeu la figura 2.8).

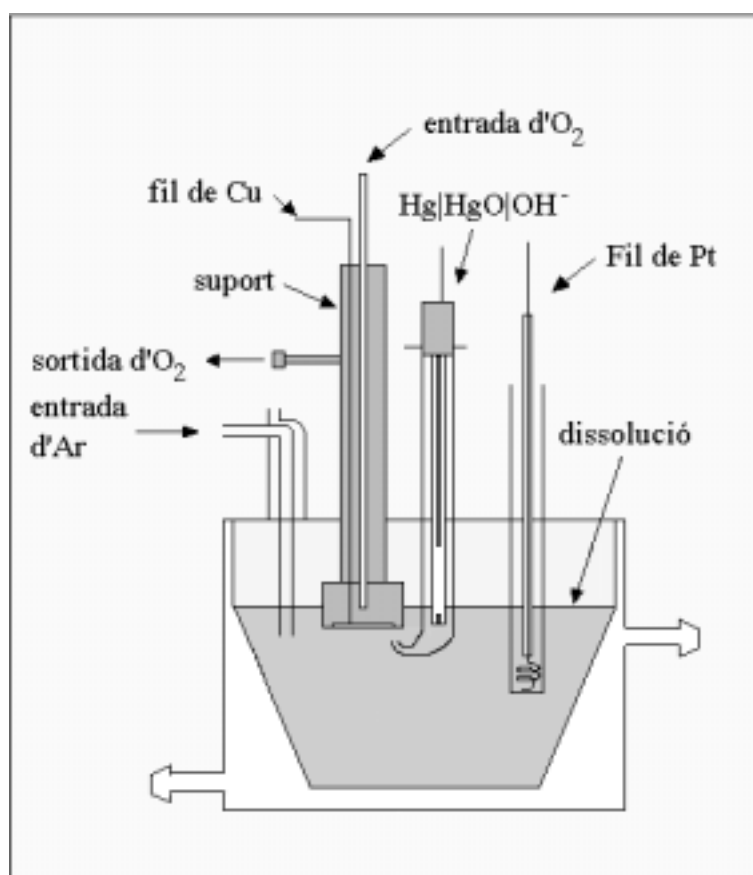


Fig. 2. 8 Esquema de la cel·la de tres elèctrodes emprada en l'estudi del càtode

L'electròlit es desairejava bombollejant argó durant 15 min abans de cada escombrat, i durant aquest l'argó circulava per sobre de la dissolució, la qual es renovava abans de cada assaig d'LSV. En general, les corbes j - E s'enregistraven a una velocitat d'escombrat d' $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ i l'interval de potencials, per als escombrats catòdics, s'ajustava de tal manera que aquests s'aturaven quan s'assolia una densitat de corrent de $-0,127 \text{ A cm}^{-2}$. La caiguda òhmica a la dissolució es va corregir amb la tècnica del corrent interromput.

Seguidament, es va registrar una sèrie d'escombrats catòdics consecutius per a la reducció de l'oxigen sobre un elèctrode "Specialty" (vegeu figura 2.9). La concentració de KOH de l'electròlit era d' $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i la temperatura de $25,0^\circ\text{C}$. En aquesta sèrie, el gas de l'alimentació del càtode era oxigen pur. Les corbes s'enregistraren un cop s'havia assolit un potencial en circuit obert quasi-estable, normalment al cap d'uns cinc minuts.

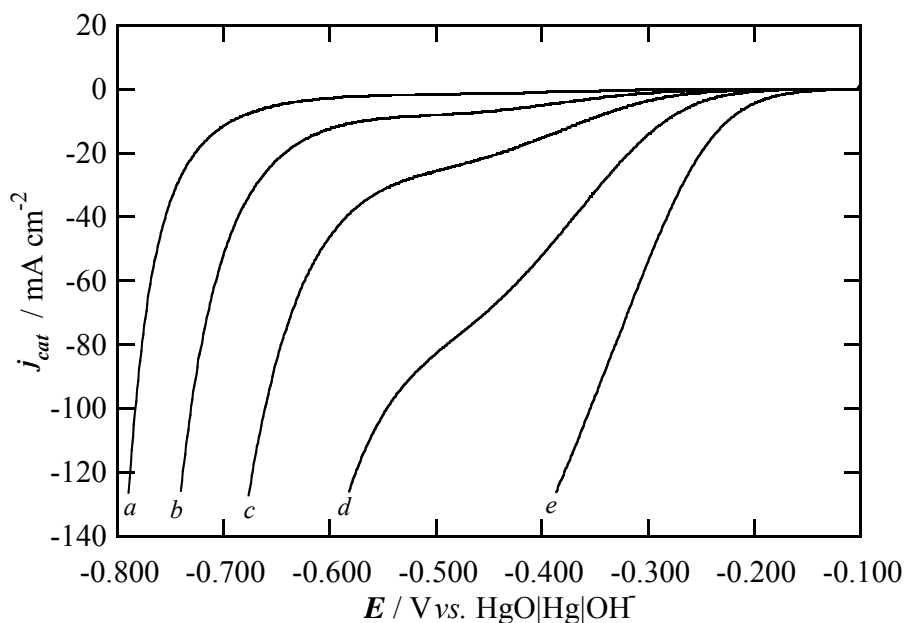


Fig. 2. 9 Corbes j - E successives corresponents a la reducció de l'oxigen en un elèctrode "Specialty for Hydrogen Peroxide" en KOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (a) escombrat nº 1; (b) escombrat nº 5; (c) escombrat nº 10 i (d) escombrat nº 15 (e) activació de l'elèctrode. Temperatura de $25,0^\circ\text{C}$

La figura 2.9 palesa que els escombrats catòdics successius augmenten les prestacions del càtode, o dit d'una altra manera, la densitat de corrent en valor absolut que travessa l'elèctrode, a un potencial donat, és més gran a mesura que creix el nombre d'escombrats. Tot i que les corbes voltamperimètriques anteriors s'aturaven a una densitat de corrent de $-0,127 \text{ A cm}^{-2}$, es va constatar experimentalment que la densitat de corrent límit per a aquests tipus de càtodes en molts casos arribava a ésser de l'ordre de $-1,2 \text{ A cm}^{-2}$, quan s'empra oxigen, en funció del grau d'utilització de l'elèctrode. És per això, que la polarització per difusió és molt petita i no té efectes significatius sobre la forma de les corbes densitat de corrent-potencial.

En termes generals, les corbes $j-E$ de la figura 2.9 mostren dues regions lineals. Llurs perllongaments es tallen en un punt situat entre $-0,500$ i $-0,550 \text{ V}$, que correspon a una densitat de corrent superior a $-0,5 \text{ A cm}^{-2}$. En aquest cas, la relació entre els pendents de les rectes respecte del punt anterior és d'1 a 4.

Per a constatar si la diferència en la forma de les corbes tenia implicacions quant al procés d'electrogenació d'hidroperòxid, es van fer un seguit d'electròlisis preparatives a potencials constants de $-0,3$, $-0,4$ i $-0,5 \text{ V vs. Hg|HgO|1 M OH}^-$, en la regió en què s'observava l'aparició d'una "espatlla" (vegeu figura 2. 9, corbes *c* i *d*). Les eficiències de corrent obtingudes sempre variaven entre el 90 i el 100 %, i la quantitat acumulada d'ions HO_2^- era d'uns 10 mM al cap de 90 min d'experiment. Així doncs, les diferents característiques del voltamperigrames s'haurien d'atribuir a la reducció de l'oxigen a peròxid d'hidrogen. Aquest comportament es podria explicar mitjançant l'activació del càtode.

2. 3. 2 Activació del càtode

Les prestacions dels elèctrodes porosos de carbó depenen de les propietats de la seva superfície i de llur estructura porosa. Mitjançant un pretractament de l'elèctrode, anomenat activació, és possible modificar aquesta estructura i d'altres propietats com ara la seva conductivitat elèctrica, mullabilitat, etc. El pretractament fa augmentar de forma evident les prestacions des que l'elèctrode comença a funcionar, tot accelerant l'assoliment del seu estat estacionari, de manera permanent fins a la fallida [39]. Aquesta millora pot ser deguda a reaccions electroquímiques que tenen lloc sobre la

superfície electròdica (activant el carbó o el catalitzador, en el seu cas), o bé simplement a una major mullabilitat interna de l'elèctrode, donant un accés més ràpid a una àrea de reacció més gran. De fet, les corbes j - E mesurades mostraven pendents lineals, sense relació aparent amb la cinètica del procés electròdic, ja que el pendent està influenciat per la superfície específica mullada i canvia durant la mesura.

De cara a tenir una superfície electròdica el més reproduïble possible, es van investigar diferents tipus de pretractaments electroquímics, el més significatiu dels quals consistia en sotmetre el càtode, inicialment hidrofòbic, a un període d'evolució d'hidrogen sota un corrent de nitrogen (vegeu figura 2.9, corba e). Quan s'assolia un voltatge de cel·la estable, d'aproximadament $-1,74$ V vs. Hg|HgO|1 M OH⁻, el nitrogen es bescanviava per oxigen [14]. El procediment, molt efectiu, requeria un temps que oscil·lava entre uns segons i 5 minuts. Un cop activats, els elèctrodes operaven visiblement mullats per ambdues cares. Malgrat això, no s'obtenien corbes j - E estacionàries. A la fi, el procediment que es va adoptar per activar el càtode abans del seu estudi mecanístic, va consistir en sotmetre'l a una densitat de corrent de -100 mA cm⁻² durant un temps d'1 h, i posteriorment fer escombratges catòdics successius que s'aturaven a un corrent màxim de -100 mA cm⁻² fins a obtenir corbes j - E reproduïbles, tot amb l'alimentació d'oxigen. Després d'aquest pretractament es podia comprovar com la superfície de l'elèctrode havia esdevingut menys hidrofòbica.

L'augment en la mullabilitat del càtode durant la seva polarització catòdica pot atribuir-se, en part, a un decreixement en l'angle de contacte quan el potencial esdevé més negatiu que el punt de càrrega zero, pzc ($-0,07$ V vs. SHE; $-0,1$ V vs. Hg|HgO|5 M OH⁻). Una altra raó seria que durant la reducció de l'oxigen en electròlits alcalins, els ions OH⁻ es formen en la frontera de tres fases amb una concentració molt més gran que en el sí de la dissolució. Això es compensaria amb un moviment de l'aigua cap a la frontera. Com a resultat, l'electròlit penetraria al llarg de la superfície porosa [40].

D'altra banda, l'alta hidrofobicitat dels càtodes comercials nous podria ser deguda, principalment, al baix contingut de grups funcionals amb oxigen en el carbó, a més de l'efecte de l'agent hidrofobitzant. No obstant, durant la reducció catòdica de l'oxigen, el carbó pateix una oxidació i augmenta la seva hidrofilicitat.

Aquest canvi de la superfície és favorable per al procés de reducció, atès que una adequada mullabilitat serveix per a establir les fronteres de tres fases. En aquest sentit, s'ha posat de manifest que la superfície de l'elèctrode es funcionalitza i els òxids superficials formats juguen un paper important en els processos electròdics que hi tenen lloc.

Finalment, es va constatar que un nou procés de mullament d'un elèctrode prèviament activat, el qual havia estat rentat i assecat, procedia més ràpidament que la primera vegada.

2. 3. 3 Estudi cronoamperimètric del procés catòdic

El transport de l'oxigen en l'elèctrode de difusió de gas es va estudiar amb l'ajut de la cronoamperimetria. Aquesta tècnica consisteix bàsicament en aplicar un salt de potencial a l'elèctrode des del potencial en circuit obert i en registrar el transitori de corrent. Això es va dur a terme a diferents potencials catòdics per a un càtode activat, alimentat per oxigen a 50 ml min^{-1} i a pressió atmosfèrica, en $\text{KOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i a $25,0^\circ\text{C}$ de temperatura (vegeu la figura 2.10).

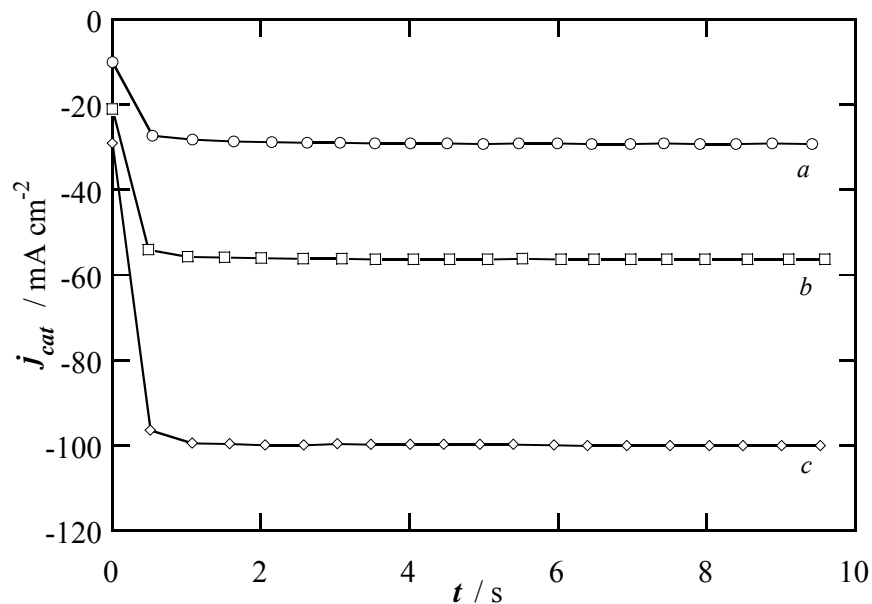


Fig. 2. 10 Cronoamperígrames per a la reducció de l'oxigen al càtode de difusió a (a) -0,280 V; (b) -0,320 V i (c) -0,375 V

Les corbes $j_{\text{cat}}-t$ de la figura 2.10 palesen com, ràpidament, s'assoleix una densitat de corrent estacionària. Això és comú per a concentracions de KOH compreses entre 1,0 i 6,0 mol dm⁻³, i per a pressions parcials d'oxigen d'entre 0,2 i 1 atm. Aquest comportament cronoamperimètric no es pot interpretar mitjançant un model de difusió semiinfinita, per al que j_{cat} és proporcional a $t^{1/2}$, propi d'un càtode inundat. Mes aviat, el càtode es comportaria com un de semihidrofòbic [41].

En els elèctrodes porosos semihidrofòbics, el gradient de tensió superficial i d'altres factors provoquen un moviment de l'electròlit dins l'estructura porosa, el qual condueix a la formació de pel·lícules primes en la superfície del sòlid. Aquests films creen una frontera de tres fases, sòlid-líquid-gas, als setis (centres actius) de reacció i proporcionen un camí per a que els ions actuïn dins de l'estructura porosa. A més, són estables sota condicions de pas de corrent.

Un cop formats els films, el principal procés de transport de l'oxigen consta de les següents etapes: difusió de l'oxigen gasós als porus hidrofòbics; dissolució de l'oxigen en la pel·lícula d'electròlit en llocs preferents i difusió de l'oxigen dissolt a través de la pel·lícula prima cap als setis. El pas lent, el tercer, depèn del gruix del film. Així, el procés de transferència de massa presentaria un caràcter de difusió en capa prima. L'establiment de dites pel·lícules primes explicaria el ràpid assoliment d'una densitat de corrent estacionària. Quan s'aplica un potencial a l'elèctrode, el corrent faradaic produeix un consum de les espècies oxigenades sobre la superfície de l'elèctrode, així com un gradient de concentració a l'interior dels films. Donat que aquests són prims, s'establiria ràpidament un corrent estacionari.

2. 4 Estudi mecanístic de la reducció catòdica de l'oxigen a l'elèctrode de difusió "Specialty for hydrogen peroxide"

La reducció catòdica de l'oxigen a peròxid d'hidrogen es va investigar sobre l'elèctrode comercial "Specialty for hydrogen peroxide" d'E-Tek, Inc., mitjançant la tècnica de voltamperimetria d'escombratge lineal, utilitzada àmpliament en l'estudi i caracterització de processos sobre elèctrodes de difusió de gas.

El procés es va estudiar en un ampli ventall de valors de pH i temperatures. Es van determinar els ordres de reacció respecte els ions OH⁻ i HO₂⁻, i l'O₂. D'acord

amb les dades obtingudes experimentalment, es va proposar un mecanisme de reacció.

2. 4. 1 Potencial en circuit obert

El comportament electroquímic del càtode de carbó-PTFE no catalitzat en condicions d'equilibri es va estudiar tot analitzant la dependència entre la concentració d'ió hidroperòxid i el potencial d'elèctrode en circuit obert (OCP), a diferents concentracions de KOH. En primer lloc, quan hom posava en contacte un càtode de difusió inicialment sec, alimentat per oxigen pur, amb una dissolució de KOH, es va observar que l'OCP es desplaçava en la direcció catòdica, fins assolir un valor estacionari. Concretament, amb una concentració de KOH d' $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i a temperatura ambient, el potencial en circuit obert passava de $0,016$ a $-0,016 \text{ V vs. Hg|HgO|OH}^-$, al cap de 10 h. La raó d'aquest comportament podria estar en l'establiment d'un balanç hidrofòbic/hidrofílic als porus de l'elèctrode.

D'altra banda, quan a la dissolució s'afegien diferents quantitats de peròxid d'hidrogen en les mateixes condicions anteriors, s'assolien potencials en circuit obert estables, ràpidament. Tot i que hi havia una dependència lineal entre aquests potencials i el logaritme de la concentració d'ions HO_2^- , no s'obtenien els valors previstos per l'equació de Nernst, quant el pendent i el potencial estàndard per al parell O_2/HO_2^- . En conseqüència, les mesures de potencial es van fer utilitzant càtodes activats, mitjançant el pretractament descrit a la secció 2. 3. 2, i un elèctrode de referència de Hg|HgO|OH^- submergit a la mateixa dissolució, això és, sense unió líquida. L'electròlit consistia en dissolucions de KOH i H_2O_2 de concentració variable. Es treballà a $0,025$; $0,050$; $0,10$; $0,25$ i $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ d' H_2O_2 en KOH $1,0$; $2,0$; $4,0$ i $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$, a $25,0^\circ\text{C}$ de temperatura. El càtode s'alimentà amb oxigen a pressió atmosfèrica.

Com era d'esperar, per a totes les concentracions de KOH estudiades, hi havia una dependència lineal entre el potencial en circuit obert per al càtode de difusió d'oxigen i el logaritme de la relació entre les concentracions reals de les espècies HO_2^- i OH^- , calculades considerant l'equilibri de dissociació del peròxid d'hidrogen en medi bàsic ($\text{p}K_a = 11,64$ a $25,0^\circ\text{C}$) [42]:



Aquest equilibri està desplaçat fortament cap a la dreta, de tal manera que el peròxid d'hidrogen, en la seva major part, es troba en forma d'ió hidroperòxid.

Les anteriors relacions es van ajustar mitjançant el mètode dels mínims quadrats lineals per a cada concentració de KOH estudiada. Els pendents obtinguts a partir de les rectes de regressió es trobaven entre -0,0124 i -0,0130 V. Aquests mostraven una bona concordància amb el previst per l'equació de Nernst, de -0,0128 V, i confirmaven la reversibilitat del parell redox O_2/HO_2^- sobre el negre de fum de la superfície del càtode en circuit obert.

També es va determinar el potencial estàndard de reducció del parell O_2/HO_2^- que era de -0,063 V vs. SHE per a 1,0 M de KOH i 25,0°C, en bon acord amb el predit per mesures termodinàmiques, de -0,0649 V. No obstant això, el $E^\circ(\text{O}_2/\text{HO}_2^-)$ esdevenia menys negatiu a mesura que augmentava la concentració d' OH^- , assolint un valor de -0,049 V vs. SHE a 25,0°C per a 6,0 M de KOH. Aquest valor era molt proper a l'experimental de -0,048 V, obtingut per Yeager en KOH 5 mol dm⁻³ amb H_2O_2 0,003-0,7 mol dm⁻³ [43]. Així doncs, els valors d' $E^\circ(\text{O}_2/\text{HO}_2^-)$ determinats corresponien a valors aparents. Aquesta discrepància entre les dades experimentals i les prediccions basades en dades termodinàmiques i d'equilibri es poden explicar per diferents factors, com ara el canvi en els coeficients d'activitat dels ions HO_2^- i OH^- amb la concentració, no tinguts en compte. Tampoc es va considerar la possible formació de l'ió superòxid, $\text{O}_2^{\bullet-}$, a partir dels ions HO_2^- i OH^- i de l'oxigen dissolt, tot conduint a potencials en circuit obert menys negatius.

2. 4. 2 Paràmetres cinètics. Ordre de reacció respecte dels ions HO_2^- , OH^- i de l' O_2

La influència dels ions hidroperòxid sobre la cinètica de reducció de l'oxigen es va estudiar preparant una sèrie de dissolucions de peròxid d'hidrogen en un interval de concentracions comprès entre 1 i 25 mmol dm⁻³, en KOH 1,0; 2,0; 4,0 i 6 M. Per a determinar aquest efecte, es van considerar concentracions de peròxid d'hidrogen que no modifiquessin significativament la concentració efectiva d' OH^- a la dissolució.

Un cop activat l'elèctrode s'obtenia la corba $j-E$ estacionària per a una concentració determinada de KOH i s'enregistraven les mateixes corbes fent servir les dissolucions amb diferent concentració d'ió HO_2^- preparades en aquell mateix medi alcalí. El fet que totes les corbes $j-E$ determinades en cada dissolució alcalina sense o amb peròxid d'hidrogen afegit fossin coincidents, dins d'un petit error, palesa que l'ordre electroquímic respecte dels ions hidroperòxid és zero.

La dependència de la velocitat de reacció amb el pH és un dels paràmetres cinètics més importants a l'hora de conèixer el mecanisme de reacció. Aleshores, la cinètica d'electroreducció de l'oxigen es va estudiar per a dissolucions de KOH amb concentracions compreses entre 1,0 i 6,0 mol dm⁻³. L'ordre de reacció respecte els ions OH^- es defineix com:

$$p_{\text{cat}}(\text{OH}^-) = \left(\frac{\partial \log j}{\partial \log [\text{OH}^-]} \right)_{[\text{O}_2], [\text{H}_2\text{O}], E} \quad (29)$$

on E es defineix en una escala independent del pH. Així, per a obtenir $p_{\text{cat}}(\text{OH}^-)$ s'ha de determinar el pendent del gràfic $\log j$ vs. $\log [\text{OH}^-]$ a un potencial constant. Per això es van enregistrar les corbes $j-E$ estacionàries per a les diferents concentracions de KOH estudiades sense afegir peròxid d'hidrogen al medi. De cara a comparar les corbes obtingudes, el potencial d'elèctrode es va referir a l'elèctrode estàndard d'hidrogen (SHE). Una vegada fet aquest canvi d'escala, es va veure que les corbes coincidien en tot l'interval de potencials, dins de l'error experimental, indicant que l'ordre de reacció respecte dels ions hidròxid era zero.

Per a determinar l'ordre de reacció respecte de l'oxigen es va preparar un seguit de mescles d'oxigen/nitrogen en les quals es variava la pressió parcial d'oxigen entre 0,01 i 1 atm. A continuació, es van enregistrar les corresponents corbes $j-E$ estacionàries alimentant el càtode de difusió amb les mescles preparades, en les quals la pressió parcial d'oxigen era de 0,01; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1 atm, per unes concentracions de KOH d'1,0 i 6,0 M a 25,0°C. Aleshores, l'ordre de reacció respecte de l'oxigen es determinà representant la densitat de corrent catòdica davant la pressió parcial d'oxigen a potencial constant. Per a tots els potencials investigats s'obtingueren dependències lineals. El valor dels pendents de les rectes de regressió ajustades estaven compresos entre 1,00 i 0,92 ($r = 0,9993$) per a KOH 1,0 M, i entre

0,95 i 0,93 ($r = 0,9999$) per a KOH 6,0 M. D'acord amb els resultats obtinguts, molt propers a la unitat, hom conclogué que la cinètica electròdica és de primer ordre respecte de l'oxigen.

D'altra banda, és ben conegut que un augment de la pressió del gas ha de millorar les prestacions de l'elèctrode de difusió de gas. Consegüentment, també es va estudiar l'efecte d'una sobrepressió de l'oxigen de l'alimentació sobre les prestacions del càtode, tenint en compte que aquest tipus d'elèctrode sobre un teixit de carbó no té una gran resistència mecànica ni a l'abració.

Així, es van enregistrar un seguit de corbes j - E estacionàries corresponents a les pressions d'1,02; 1,05 i 1,1 atm, és a dir 20 i 50 cm de columna d'aigua i 7,6 cm de columna de Hg, respectivament. La sobrepressió a la cara del gas es va compensar a la cara del líquid. Novament, es va treballar a 1,0 i 6,0 mol dm⁻³ de KOH i a 25,0°C. Les corbes j - E obtingudes per a cada sobrepressió eren similars i estaven compreses en un ventall d'amplada de ± 5 mV. Això fou comú a ambdós medis alcalins utilitzats.

Una mesura de l'activitat electroquímica del càtode que explica la millora de les seves prestacions és obtenir, per exemple, les densitats de corrent a un potencial donat per a les dues concentracions de KOH investigades, tal com mostra la taula 2.6.

Taula 2. 6 Influència de la pressió d'O₂ sobre la densitat de corrent catòdica

p /atm	1,0 M KOH $j_{\text{cat}} / \text{mA cm}^{-2}{}^a$	6,0 M KOH $j_{\text{cat}} / \text{mA cm}^{-2}{}^b$
1,00	101	100
1,02	102	101
1,05	105	104
1,10	109	106

^a $E = -0,385$ V vs. Hg|HgO| 1,0 M OH⁻

^b $E = -0,295$ V vs. Hg|HgO| 6,0 M OH⁻

Hom pot veure que l'augment de la densitat de corrent al voltant d'un 8 %, per a la sobrepressió de 0,1 atm, estaria d'acord amb el fet que l'ordre de reacció respecte de l'oxigen és la unitat. No obstant, a potencials més baixos les diferències es fan més petites. Aquest comportament es podria explicar si es té en compte que aquests elèctrodes han estat desenvolupats per a treballar amb baixes sobrepressions, normalment d'uns centímetres de columna d'aigua fins uns 0,8 bar, depenent de les dimensions de l'elèctrode i del cabal de gas utilitzat. A més, cal optimitzar la pressió segons el temps d'operació del càtode. Sembla, però, que és més important la pressió diferencial entre la cara del gas de l'elèctrode i la del líquid, que l'augment de pressió absoluta.

2. 4. 3 Efecte de la temperatura sobre la cinètica de reducció de l'oxigen

En general, l'estudi de l'efecte de la temperatura sobre la reducció electroquímica de l'oxigen s'ha limitat, sobretot, als metalls nobles i els seus aliatges en medi àcid i bàsic, per als quals es tenia un procés de transferència de càrrega tetraelectrònic.

L'efecte de la temperatura sobre la reducció de l'oxigen en el càtode de difusió es va estudiar per a les concentracions de KOH d'1,0 i 6,0 mol dm⁻³, variant la temperatura entre 5 i 45°C. Les mesures es van dur a terme de manera *no isotèrmica*, és a dir, la temperatura de l'elèctrode de referència de Hg|HgO|OH⁻ es mantenia constant, a 25°C, mentre que la de l'elèctrode de treball es variava entre 5 i 45°C. Per a cada temperatura s'enregistrà la corresponent corba *j-E* estacionària en dissolucions alcalines que contenien 0,025 mol dm⁻³ d'H₂O₂.

D'acord amb les corbes obtingudes, en ambdós medis, es poden observar dues tendències per a la reducció de l'oxigen en augmentar la temperatura. En primer lloc, per a una densitat de corrent donada, el potencial es desplaça cap a valors més negatius, indicant d'aquesta manera que el procés resulta afavorit. En segon lloc, hi ha l'augment esperat del pendent de les corbes *j-E* en la regió de Tafel.

Tenint en compte la fórmula [58]:

$$U^{\#}(E_{cat}) = -R \left(\frac{\partial \ln j_{cat}}{\partial (1/T)} \right)_{E_{cat}, c_i, p_i} \quad (30)$$

l'energia d'activació aparent per a diferents potencials catòdics, $U^\#(E_{\text{cat}})$, es pot obtenir a partir del pendent de la representació gràfica del $\ln j_{\text{cat}}$ davant $1/T$ a diferents potencials catòdics, E_{cat} . D'aquesta manera, es van obtenir unes energies d'activació aparents de 13 ± 2 i 17 ± 2 kJ mol^{-1} per a la reducció de l'oxigen en el càtode de carbó-PTFE no catalitzat en KOH 1,0 i 6,0 mol dm^{-3} , respectivament, dins d'un interval de potencials entre -0,175 i -0,275 V vs. SHE a 25,0°C.

Semblantment, també es va investigar la dependència del $\ln j_o$ vs. $1/T$ per a la reducció bielectrònica de l'oxigen en les dissolucions alcalines anteriors. Aquesta dependència era fortament lineal per a les dues concentracions de KOH estudiades, la qual cosa suggereix que la variació amb la temperatura del potencial d'unió tèrmica entre les dissolucions a temperatures diferents és negligible.

L'energia d'activació aparent en el potencial reversible es pot determinar a partir del pendent de la recta d'ajust al gràfic d'Arrhenius. Així, s'obtenien un valor de $25,3 \pm 0,6$ i 19 ± 1 kJ mol^{-1} per a 1,0 i 6,0 mol dm^{-3} , respectivament.

2. 4. 4 Pendants de Tafel i mecanisme de reacció

A partir de les corbes j - E estacionàries i considerant les correccions pertinents als elèctrodes porosos es van determinar els pendents de Tafel per a les diferents condicions experimentals estudiades. Concretament, per a totes les concentracions de KOH utilitzades, els valors obtinguts estaven molt propers a 0,0256 V, a 25,0°C. Aquest pendent proporciona un coeficient de transferència catòdic, α_c , proper a la unitat.

Per a un procés en múltiples etapes, es defineix el coeficient de transferència catòdic com [44]:

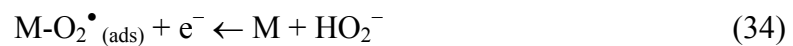
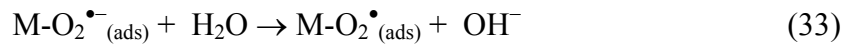
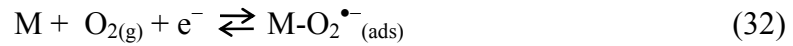
$$\alpha_c = \frac{\vec{\gamma}}{\nu} + r\beta \quad (31)$$

on, $\vec{\gamma}$ és el nombre d'electrons transferits quasi-reversiblement abans del pas determinant de la reacció (rds); r és el nombre d'electrons transferits a l' rds ; ν és el nombre estiquiòmetric i β és el factor de simetria.

Cal assenyalar que vàries combinacions de $\vec{\gamma}$, ν , r i β , condueixen a un $\alpha_c = 1$, d'acord amb les dades experimentals. Un nombre estequiomètric de $\nu = 2$ indicaria que l'enllaç O-O es trencaria donant dues espècies diferents abans de l'*rds*. Estudis isotòpics han demostrat que això no té lloc [45]. Així doncs, un valor de $\nu = 1$ fóra el més probable.

Una combinació de $\vec{\gamma} = 0$, $\nu = 1$, $r = 2$ i $\beta = 1/2$, implicaria la transferència simultània de dos electrons, altament improbable en aquest context. D'altra banda, una combinació de $\vec{\gamma} = 0$, $\nu = 1$, $r = 1$ i $\beta = 1$, implicaria que la primera transferència electrònica és l'*rds*, però el valor del factor de simetria seria més gran que l'observat usualment (0,4-0,66) [44]. Això vol dir que el mecanisme més probable satisfaria el criteri $\vec{\gamma} = 1$, $\nu = 1$ i $r = 0$, per a $\beta = 1/2$, és a dir, sense que l'*rds* involucri una transferència de càrrega.

Tenint en compte els anteriors valors i els obtinguts per als ordres de reacció d'1 per a l'oxigen i 0 per als ions OH^- and HO_2^- , el mecanisme proposat per a la reducció de l'oxigen és el següent:



on l'oxigen difon cap a la superfície del càtode per ser reduït en un seti, anomenat M, i donar l'ió superòxid adsorbit, mitjançant una transferència monoelectrònica reversible. Posteriorment, l'ió adsorbit resultant és protonat per l'aigua en un pas químic per donar l'ió hidròxid i un radical hidroperòxid adsorbit, el qual ulteriorment és reduït a ió hidroperòxid mitjançant una transferència monoelectrònica irreversible.

Sota condicions d'adsorció de Langmuir de l' $\text{O}_2^{\bullet-}$, a recobriments baixos, aquest mecanisme condueix a la següent equació de velocitat:

$$j = k_{33} \left(\frac{k_{32}}{k_{-32}} \right) [\text{M}][\text{O}_2] \exp(-FE/RT) \quad (35)$$

on $[M]$ és la concentració de setis i s'assumeix que la concentració d'aigua és constant dins de l'OHP (Outer Helmholtz Plane). Aquesta equació dona un pendent de Tafel igual RT/F i un ordre de reacció respecte de l'oxigen d'1, en bona concordància amb les dades experimentals.

Altres mecanismes amb diferents *rds* són formalment possibles si es considera la isoterma d'adsorció de Temkin o d'altres que incorporen constants d'equilibri dependents del recobriment. Però aquestes reaccions són molts menys probables, ja que donen dependències fraccionàries respecte de l'oxigen.

2.5 Estudi del sistema O_2/HO_2^- en equilibri en el càtode de Carbó-PTFE mitjançant l'espectroscòpia d'impedància electroquímica

La tècnica d'espectroscòpia d'impedància electroquímica (EIS) consisteix, bàsicament, en la perturbació d'un sistema electroquímic mitjançant un senyal altern de petita amplitud i l'anàlisi de la resposta del sistema. L'ús d'aquests senyals simplifica l'anàlisi teòrica.

Els estudis d'EIS aplicats als elèctrodes porosos permeten d'obtenir informació sobre la seva estructura i sobre els processos electròdics que hi tenen lloc [46, 47]. En aquest sentit, es pot distingir entre els diferents fenòmens que succeeixen en la interfase elèctrode-dissolució: transferència de càrrega, fenòmens d'adsorció, transport de massa, etc. El principal avantatge de l'EIS és que pot ser aplicada *in situ*. Així, permet d'investigar els processos que tenen lloc als elèctrodes quan la pila de combustible està en funcionament, sense alterar les característiques associades a les prestacions de la cel·la. No obstant, es va començar per estudiar la resposta del càtode en circuit obert, perquè els resultats obtinguts es podien tractar amb mètodes d'interpretació més senzills i, tot seguit, el comportament a diferents potencials.

L'estudi es va dur a terme utilitzant la mateixa cel·la de tres elèctrodes de l'apartat 2.3. Com a elèctrode de treball s'emprà un càtode comercial "Specialty for hydrogen peroxide", el qual s'alimentava amb oxigen pur o amb mescles d'oxigen/nitrogen a un cabal de 50 ml min^{-1} i a pressió atmosfèrica. L'elèctrode de referència consistia en un de mercuri/òxid de mercuri submergit a la mateixa dissolució i com a contraelèctrode s'emprà un fil arrotllat de platí separat de la dissolució mitjançant un vidre fritat. Novament, es van fer servir dissolucions de peròxid d'hidrogen de

concentracions entre 5 i 50 mmol dm⁻³ en KOH d'1,0 a 6,0 mmol dm⁻³, a una temperatura de 25,0°C.

Les mesures d'impedàncies es van fer amb elèctrodes activats (vegeu el subapartat 2.3.2), en els diferents medis alcalins. El potencial del càtode es deixava evolucionar en circuit obert fins assolir el valor estacionari, moment en el qual s'enregistrava la impedància sobre un interval comprès entre 10 kHz i 1mHz, en general, tot fent servir una amplitud del senyal sinusoidal de 5 mV.

2. 5. 1 Caracterització de l'estructura del càtode porós

L'estructura del càtode es va caracteritzar en una dissolució 1,0 mol dm⁻³ de KOH, tot subministrant-li N₂ pur. Un cop assolit un potencial en circuit obert estacionari, es va imposar un senyal altern per a mesurar la impedància a cada freqüència. Aleshores, s'obtingué el diagrama de la figura 2.11 en què hom pot distingir diferents regions.

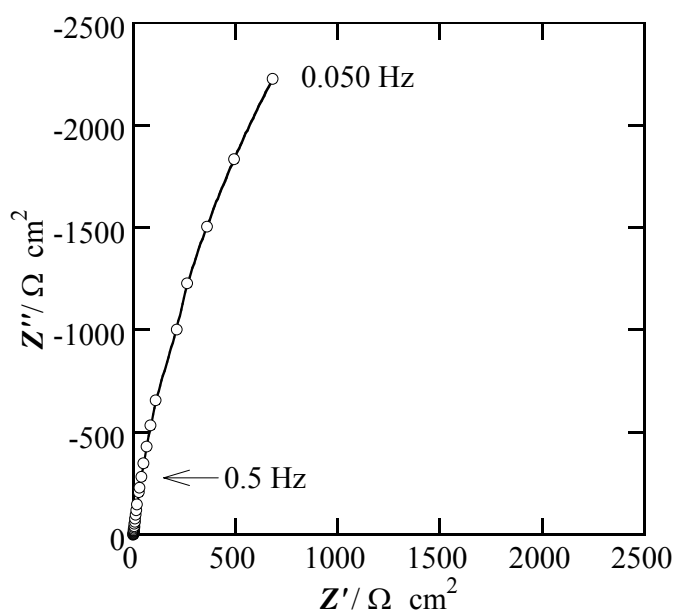


Fig. 2. 11 Diagrama de Nyquist per a un càtode "Specialty" en KOH 1,0 mol dm⁻³

A freqüències per sobre de 10^4 Hz, la impedància és la suma de la resistència de l'electròlit entre la superfície de l'elèctrode i el capil·lar de Luggin més la resistència de l'elèctrode porós. Entre 10^4 i 0,5 Hz s'aprecia una regió lineal. Per a freqüències més baixes de 0,5 Hz el diagrama deixa entreveure un *loop* capacitatiu molt pronunciat, possiblement degut a una procés faradaic parasitari, o bé a la influència de la distribució de grandària dels porus [48, 49].

L'anàlisi dels resultats d'impedàncies per al càtode porós es pot fer mitjançant el model de "la línia de transmissió", proposat per De Levie [50], el qual simula la resposta d'un porus en funció de la penetració del senyal altern. Així, a freqüències altes aquest senyal altern és esmorteït a una distància curta. A mesura que la freqüència disminueix, penetra més profundament en el porus, fins que la impedància esdevé la mateixa que per a una superfície plana amb la mateixa àrea específica.

2. 5. 2 Efecte de la concentració d'ions OH^- i HO_2^-

Es va dur a terme una sèrie de mesures d'impedàncies variant la concentració d'ions HO_2^- a una concentració de KOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Els diagrames de Nyquist corresponents mostren que a freqüències altes i intermèdies no hi ha uns semicercles perfectes, sinó lleugerament deprimits. A baixes freqüències hom pot observar una cua, amb una part imaginària de la impedància pràcticament constant.

L'efecte de la concentració de l'ió OH^- es va investigar utilitzant dissolucions de KOH de concentració compresa entre $1,0$ i $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$, amb una concentració d' H_2O_2 de 10 mM . Els diagrames de Nyquist per a $1,0$ i $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de KOH presenten característiques semblants, si bé el segon medi mostra uns valors d'impedància més petits. En canvi, els diagrames de Nyquist per a $4,0$ i $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$ presenten un segon semicercle a baixes freqüències i finalitzen amb un valor d'impedància imaginària més o menys constant.

2. 5. 3 Efecte de la pressió parcial d' O_2

L'efecte de la pressió parcial d'oxigen es va estudiar enregistrant una sèrie de diagrames d'impedància en emprar diferents mesclures oxigen/nitrogen i dissolucions d' $1,0$ i $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de KOH que contenen $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ d' H_2O_2 .

Els diagrames de Nyquist associats a les dades d'impedància mostren un únic semicercle per a totes les pressions parcials estudiades, de tal manera que la resistència de transfèrència de càrrega disminueix a mesura que augmenta la pressió parcial d'O₂. De fet, la forma de les corbes és semblant a l'obtinguda per als experiments en els quals es variava la concentració d'ió HO₂⁻.

2. 5. 4 Circuit equivalent i càlculs mecànics

Els resultats anteriors es poden interpretar de manera temptativa mitjançant un circuit equivalent que, a més de tenir significat físic, ha de considerar totes les etapes del procés que té lloc al càtode de difusió d'oxigen. Aquest es mostra a la figura 2.12, on R_{Ω} és la resistència òhmica externa que inclou la resistència de l'electròlit entre la superfície de l'elèctrode i el capil·lar de Luggin, la de l'elèctrode, la dels cables i qualsevol altra de contacte; CPE és un element de fase constant, el qual representa la capacitat de la doble capa per a un elèctrode porós; R_{tc} representa la resistència de transferència de càrrega del procés faradaic; finalment, R_{ad} i C_{ad} es corresponen amb una impedància d'adsorció.

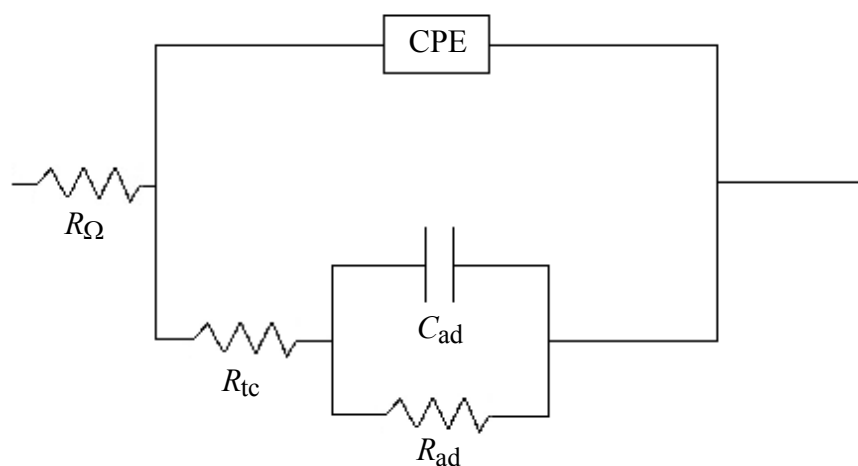


Fig. 2. 12 Circuit equivalent per a la reducció de l'oxigen a l'elèctrode de difusió

D'acord amb els resultats obtinguts a les simulacions, sembla que al potencial de circuit obert hi ha un control per transferència de càrrega, en no trobar-se evidència d'un procés difusional. A més, les capacitats de la doble capa són iguals per a totes les pressions parcials d'oxigen, la qual cosa suggereix que l'àrea electroactiva seria constant per a totes les pressions estudiades. Això és coherent amb el fet que en el procés d'activació de l'elèctrode quedi definida una frontera de tres fases estable i, per extensió, l'àrea electroactiva. Pel que fa a l'adsorció, la concentració superficial d'espècies adsorbides és molt baixa, i es podria assignar, en principi, a l'ió hidroperòxid.

A partir de les resistències de transferència de càrrega aparents també es varen determinar els ordres de reacció de les espècies O_2 , OH^- i HO_2^- per al procés d'oxidació de l' HO_2^- a O_2 , i es va obtenir un valors de 0, 1 i 1, respectivament. Aquest resultat és coherent amb el mecanisme de reacció proposat al subapartat 2.4.4.

D'altra banda, la determinació de la resistència de transferència de càrrega ha permès de calcular la densitat de corrent de bescanvi per a diferents concentracions d' OH^- , HO_2^- i de pressió d' O_2 . El valors aparents obtinguts varien entre 0,033 i 0,35 $mA\ cm^{-2}$, mentre que els reals, estimats a partir del factor de superfície (calculat a partir de la capacitat per a un elèctrode pla equivalent), estan compresos entre 0,3 i 1,4 $\mu A\ cm^{-2}$.

2. 6 Estudi del sistema O_2/HO_2^- amb pas de corrent per l'espectroscòpia d'impedància electroquímica

2. 6. 1 Efecte del potencial imposat sobre la impedància faradaica del càtode

A l'apartat anterior es va investigar la resposta *ac* del càtode de difusió al voltant del potencial de circuit obert. En aquestes condicions, moltes vegades no es pot posar de manifest tot aquells fenòmens que limiten el procés catòdic.

Per tal de poder caracteritzar el comportament del càtode, en unes condicions d'operació, es va dur a terme un estudi d'EIS sobre un ampli interval de potencials imposats. D'aquesta manera es pot detectar resistències de transferència de massa, a més de les de transferència de càrrega i òhmica.

Les mesures d'impedància es van fer amb el mateix dispositiu i condicions experimentals de l'apartat 2.5, tot emprant el càtode de difusió en una dissolució de KOH 6 mol dm⁻³. Durant l'enregistrament dels diagrames d'impedàncies es van aplicar diferents potencials catòdics, mesurats respecte d'un elèctrode de referència de mercuri/òxid de mercuri submergit a la mateixa dissolució de treball, els quals es corresponien amb unes densitats de corrent de -5, -10, -25, -50 i -100 mA cm⁻² (vegeu la figura 2.13).

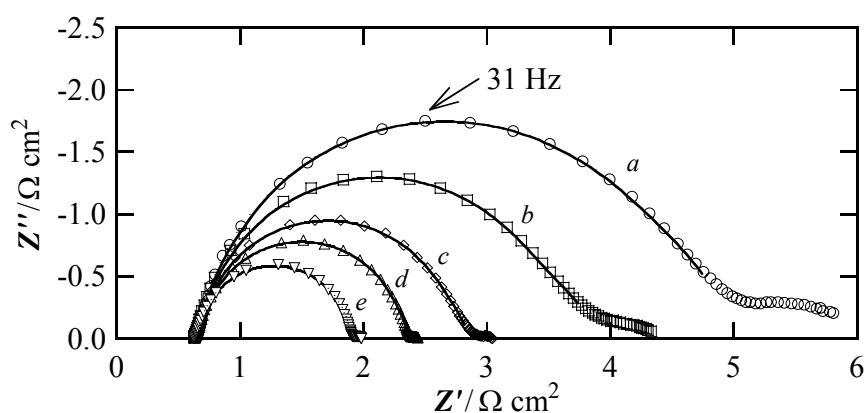


Fig. 2. 13 Diagrames de Nyquist experimentals (punts indicats) i corbes de simulació (traç continu) per a la reducció de l'O₂ en KOH 6,0 mol dm⁻³ i 25,0°C, a diferents potencials catòdics: (a) -0,135 V; (b) -0,155 V; (c) -0,195 V; (d) -0,235 V i (e) -0,295V vs. Hg|HgO| 6,0 M OH⁻

La figura anterior mostra que cada diagrama té un semicercle amb una resistència associada molt gran i un segon semicercle, a baixos potencials, la resistència del qual és molt menor. El primer semicercle es fa més petit a mesura que el potencial catòdic esdevé més negatiu, d'acord amb el comportament esperat de la impedància de transferència de càrrega per a les reaccions electroquímiques. Donat que els diagrames per a processos limitats per transferència de càrrega comencen amb un angle de 90°, i els limitats per transferència de massa per un angle de 45°, tampoc no s'observa control per transfèrència de massa, ja que la resistència associada al semicercle de freqüències baixes és molt més petita i els diagrames comencen amb

angles propers a 90°. La taula 2.7 recull els resultats de les simulacions que es va dur a terme amb el circuit equivalent de la figura 2.12.

Taula 2. 7 Resultats de les simulacions per als diagrames de la figura 2. 13

E	j_c	R_Ω	Y_o	n	R_{ct}	C_{ad}	R_{ad}
/ V	/ mA cm ⁻²	/ Ω cm ²	/ mΩ ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²		/ Ω cm ²	/ F cm ⁻²	/ Ω cm ²
-0,135	-5	0,66	2,10	0,92	3,96	0,136	0,32
-0,155	-10	0,65	2,08	0,92	2,94	0,201	0,25
-0,195	-25	0,66	1,90	0,94	2,09	0,382	0,09
-0,235	-50	0,67	1,91	0,96	1,66	1,057	0,04
-0,295	-100	0,66	1,86	0,97	1,23	2,660	0,01

Els resultats de la taula 2.7 palesen que la capacitat de la doble capa, Y_o , disminueix a mesura que el potencial catòdic esdevé més negatiu. Això podria ser conseqüència d'un desplaçament de la zona de reacció amb un canvi de l'àrea electroactiva. A més, es palesa que el procés està controlat per transfèrència de càrrega. Les resistències òhmiques són elevades, perquè la resistència de contacte en aquests tipus d'elèctrodes és intrínsecament alta.

2. 6. 2 Influència del corrent sobre la mullabilitat del càtode

El coneixement del mecanisme de mullament del càtode de difusió d'oxigen té una importància cabdal de cara a establir les millors condicions d'operació, tot prevenint la fallida de l'elèctrode. En aquest sentit, les mesures de capacitat de la doble capa, mitjançant EIS permeten monitoritzar els canvis en la superfície específica electroquímicament activa i en el mullament dels elèctrodes per l'electròlit [51].

El patró de fallida de l'elèctrode sempre és més o menys el mateix: les prestacions són constants durant un temps molt llarg fins que es comença a deteriorar; aleshores, la fallida arriba ràpidament. S'ha demostrat que en molts casos el factor limitant de la vida dels elèctrodes és el mullament o la inundació. Aquests podrien ser deguts al

canvi de l'estat químic dels porus de l'elèctrode. Un factor estretament relacionat seria el comportament de l'elèctrode en la fase d'iniciació, és a dir, quan se sotmet a un corrent i es polaritza. Aleshores, l'elèctrode es comença a mullar.

Per a caracteritzar aquest procés en els primers estadis de funcionament del càtode d'oxigen es va emprar la cel·la de vidre de dos elèctrodes, descrita a l'apartat 2.1.1, i el dispositiu experimental descrit a l'apartat 2.2.1. En aquest cas, com a contraelèctrode es va utilitzar un ànode de difusió d'hidrogen comercial, catalitzat per platí. L'elèctrode de treball era el propi càtode.

El procediment operatiu consistia en fer circular a través de la cel·la una dissolució de KOH 1 mol dm^{-3} a un cabal de 10 ml min^{-1} i a 25°C , mentre que s'aplicava al càtode una densitat de corrent externa de -100 mA cm^{-2} durant 2 h. A continuació, el càtode es transferia a la cel·la de tres elèctrodes i es deixava en circuit obert durant 15 minuts, moment en el qual s'imposava un potencial de $-0,375 \text{ V}$ fins que assolía una densitat de corrent estacionària i s'enregistraven els espectres d'impedància a aquest mateix potencial. Arribat aquest punt, es tornava a repetir de bell nou el procediment anterior.

El càtode es va sotmetre a aquest corrent imposat durant un total de 18 h, moment en el qual s'aturà l'experiment, perquè el valors del voltatge de la cel·la no variaven de manera significativa. Una inspecció ocular del càtode va revelar que hi havia dissolució condensada a la cara del gas. Això es podria justificar per un mecanisme de vaporització/absorció; a causa de les propietats higroscòpiques del carbó les parts seques podrien absorbir aigua. D'altra banda, també podria tenir lloc la condensació de l'aigua, a causa de possibles gradients tèrmics a l'interior de l'elèctrode [52].

Quant els diagrames de Nyquist, aquest tenien formes semblants des dels primers temps d'operació de l'elèctrode. A la figura 2.14 es mostren dos diagrames de Nyquist obtinguts al cap de 2 i 18 h d'operació, respectivament, els quals comencen a un angle d'uns 40° . Això vol dir que la impedància de difusió predomina en el procés en aquestes condicions de treball. Per tant, treballant a potencials catòdics prou elevats es poden posar de manifest els fenòmens de transferència de massa. A més, la grandària del semicercle disminueix amb el temps d'operació, cosa que es podria explicar per un augment de l'àrea específica.

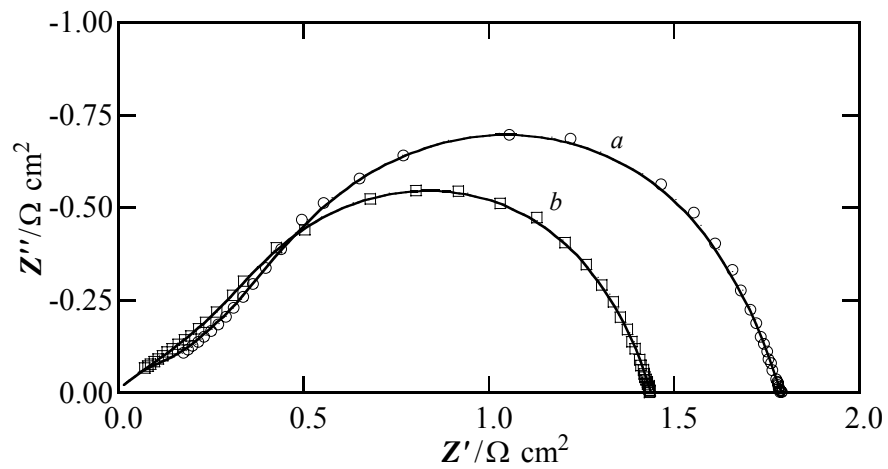


Fig. 2. 14 Efecte del temps d'operació a corrent constant sobre la impedància del càtode. Corba (a) 2 h, corba (b) 18 h. Els cercles corresponen als punts experimentals i les línies al resultat de la simulació

Els resultats de les impedàncies es poden interpretar amb el circuit equivalent de la figura 2.14, en el qual ara s'inclouen dos nous elements W_1 i W_2 , per donar compte dels efectes de transferència de massa.

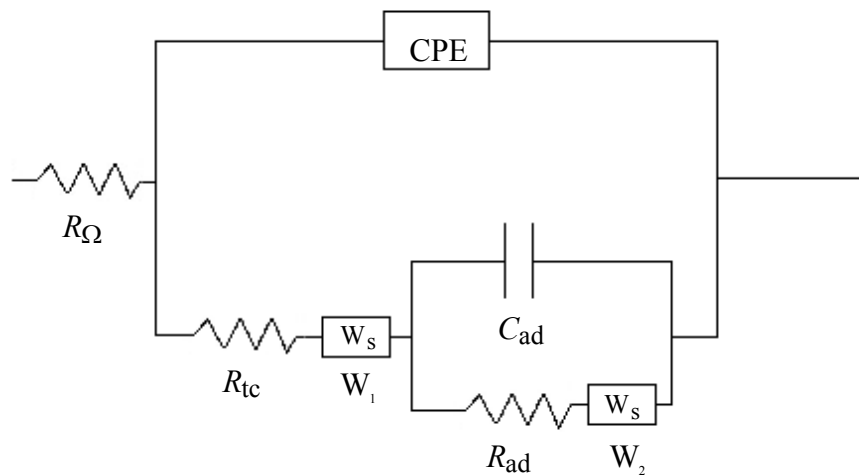


Fig. 2. 15 Circuit equivalent per als diagrames de la figura 2.14

Aquests consisteixen en dos elements generalitzats de Warburg finits que es corresponen amb dues difusions nernstianes finites, és a dir, en pel·lícules d'electròlit de gruix limitat.

La capacitat de la doble capa està fortament relacionada amb la mullabilitat de l'electròlit, i aquesta augmenta amb la gradual penetració de l'electròlit alcalí. A la taula 2.8 es mostra la variació de la capacitat de la doble capa i d'altres paràmetres seleccionats de les simulacions per al càtode de difusió d'oxigen operant a una densitat de corrent constant de -100 mA cm^{-2} .

Taula 2. 8 Variació de la capacitat de la doble capa i d'altres paràmetres relacionats amb el temps d'operació del càtode

t / h	Y_o / $\text{m}\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	R_{ct} / $\Omega \text{ cm}^2$	$R (W_1)$ / $\Omega \text{ cm}^2$	$R (W_2)$ / $\Omega \text{ cm}^2$
2	1,62	0,25	0,93	0,51
6	1,71	0,21	1,09	0,02
14	2,40	0,30	0,95	0,01
18	3,12	0,14	1,20	0,07

Els resultats de la taula 2.8 posen de manifest que la capacitat de la doble capa augmenta amb el temps d'operació del càtode, és a dir, l'elèctrode es va mullant des del començament. Això vol dir que el corrent influencia "la velocitat de mullament". No obstant, la densitat de corrent aplicada augmentaria la quantitat d'electròlit que penetra dins l'elèctrode, més que no pas causar la penetració en el sí de regions no mullades. El mecanisme de mullament en aquest cas es podria explicar per un efecte electro-osmòtic, conseqüència de la migració dels ions [52].

Així doncs, els resultats no són directament transferibles als concernents al temps de vida de l'elèctrode, però poden donar un coneixement sobre el procés de mullament d'aquest. D'altra banda, durant el temps de vida d'un elèctrode porós la seva superfície pateix canvis. En molts casos, l'anàlisi superficial d'aquests materials mostra que hi ha oxigen enllaçat covalentment en aquestes interfases. Aquestes

espècies oxidades poden tenir efectes electrocatalítics sobre el procés electròdic, influència sobre l'hidrofobicitat i sobre la doble capa, etc.

D'acord amb això, es van dur a terme unes anàlisis superficials per a constatar el grau de funcionalització del càtode operant amb oxigen pur a -100 mA cm^{-2} , KOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i 25°C . Les anàlisis es van fer mitjançant la tècnica d'espectroscòpia d'infraroig per transformada de Fourier (reflectància difosa), DRIFTS, amb un espectròmetre "Bomem DAE" i la tècnica d'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X, XPS, amb un espectròmetre "PHI Model 5500 Multitechnique System".

A la figura 2.16 es mostren els espectres d'infraroig per a un càtode nou, sense cap tractament, i el càtode que havia operat durant 18 h.

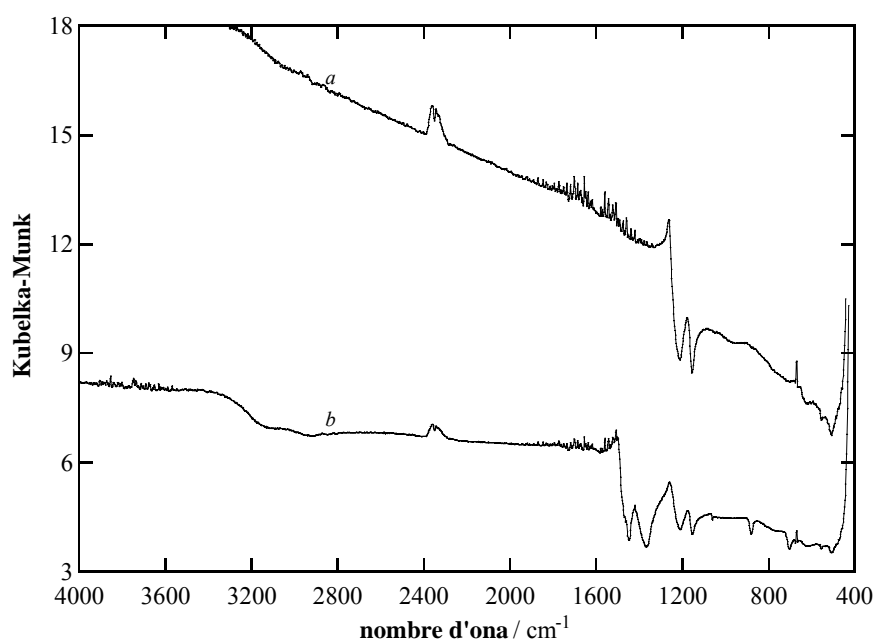


Figura 2. 16 Espectres DRIFTS per a un càtode nou (corba *a*) i un que havia operat durant 18 h (corba *b*)

L'assignació de les bandes d'absorció observades als espectres de la figura anterior és particularment complicada, perquè els grups funcionals estan presents en una gran varietat d'ambients electrònics i químics, de tal manera que aquestes són més amples que en els compostos aïllats. A més, aquests mateixos grups originen

vàries bandes a diferents nombres d'ona, i en molts casos inclouen contribucions d'altres grups [53]. No obstant això i malgrat la baixa intensitat de les bandes, es pot fer una assignació temptativa.

Les bandes més característiques de l'espectre DRIFTS de la corba *a* podrien ser assignades al PTFE i a l'estructura del negre de fum. Així, les que apareixen a 1174 i 1261 cm^{-1} correspondrien al PTFE. El mateix passaria amb les que apareixen a 2360 i 2341 cm^{-1} . Les bandes enregistrades en la regió entre 500 i 1500 cm^{-1} es podrien assignar a l'estructura del carbó.

Per contra, l'espectre DRIFTS de la corba *b* palesa l'aparició de noves bandes i el canvi d'intensitat d'altres. Així, en primer lloc, apareix una banda entre 701 i 880 cm^{-1} , la qual es podria assignar a vibracions d'enllaços C–H en anells aromàtics substituïts. Entre 880 i 1360 cm^{-1} es defineixen un conjunt de bandes que podrien ser assignades als enllaços C–O dels fenols, enllaços de tipus C(aromàtic)–O–C(aromàtic), a l'enllaç C–O dels alcohols, a l'enllaç C(aromàtic)–O–C(alifàtic) i C(alifàtic)–O–C(alifàtic). És a dir, grups funcionals que contenen oxigen com ara, èters, fenols, anhídrids, àcids carboxílics i lactones. Entre 1361 i 1446 cm^{-1} , i centrada en 1419 cm^{-1} , apareix una nova banda de difícil assignació. Després, hi ha una altra centrada a 1506 cm^{-1} , que podria correspondre a l'enllaç C=O del grup carbonil i les que apareixen a 2343 i 2358 cm^{-1} , que es podrien atribuir al PTFE. Finalment, la banda que comença a 3300 cm^{-1} , es podria deure a grups fenòlics o àcids carboxílics [54, 55].

Cal esperar que la funcionalització del carbó de l'elèctrode augmenti la presència d'oxigen a la seva superfície. Els espectres d'XPS confirmen aquesta hipòtesi. A la taula 2.8 es mostren els percentatges atòmics d'alguns elements seleccionats per al càtode nou i per l'usat durant 18 h a -100 mA cm^{-2} .

Taula 2. 8 Anàlisi elemental de la superfície dels càtodes per XPS

Càtode	C(1s) / %	O(1s) / %	F(1s) / %
nou	58,9	1,2	39,8
usat	52,4	12,1	35,6

A la taula 2.8 es pot observar com el percentage atòmic de l'oxigen augmenta com a conseqüència de l'ús del càtode. En canvi, el del fluor disminueix, probablement perquè es perd part del tefló del tractament hidrofobitzant de la superfície de l'elèctrode.

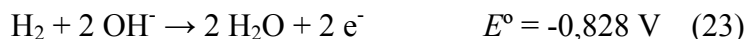
Quant a la naturalesa de la funcionalització de l'elèctrode, caldria fer una deconvolució de les bandes associades al C(1s) i a l'O(1s) per a obtenir una informació exhaustiva. No obstant, si es compara l'espectre d'XPS del càtode usat amb el del nou es pot veure un eixamplament dels pics corresponents a la regió espectral del C(1s), que es podria atribuir a l'aparició de grups funcionals que contenen oxigen [56, 57].

La funcionalització de l'elèctrode condueix, en termes generals, a un augment de la concentració de grups de naturalesa àcida que contenen oxigen a la superfície de l'electrocatalitzador. Les reaccions de bescanvi entre aquests grups i un electròlit alcalí alteren les propietats hidrofíliques de la superfície de l'electrocatalitzador, de manera que la frontera de tres fases es desplaça cap a l'interior de l'elèctrode porós i augmenta la quantitat d'electròlit en el sí de l'elèctrode. El desplaçament de la zona de reacció cap a l'interior de l'elèctrode suposarà un obstacle a la difusió dels ions HO_2^- produïts cap a la dissolució. Com a resultat, la concentració dels ions en el volum porós augmenta i el negre de fum pateix un procés de corrosió, que acabarà amb la fallida de l'elèctrode.

2.7 Perspectives de futur

A la primera part d'aquest treball s'ha caracteritzat la pila de combustible alcalina i el seu funcionament. Aquesta recerca ha permès de constatar la versatilitat del sistema i d'establir les millors condicions d'electrogeneració del peròxid d'hidrogen. A la segona part s'ha estudiat el procés catòdic de reducció de l' O_2 . Els resultats d'aquest estudi demostren que l'elèctrode de difusió d'oxigen és adequat per a l'electrosíntesi de peròxid d'hidrogen en l'AFC. Pel que fa a aquesta qüestió, sembla important fer referència una altra vegada al fet que la pila consta d'un únic compartiment. Aquest avantatge, però, fa necessari considerar el procés anòdic i les seves repercussions sobre el funcionament de la pila.

Anteriorment s'ha vist que a l'ànode té lloc l'oxidació de l'hidrogen a aigua, segons la reacció:



El mecanisme de l'oxidació anòdica de l'hidrogen amb ànodes de difusió en electròlits alcalins no ha estat estudiat directament. Per tant, el coneixement d'aquest mecanisme permetrà establir la influència del procés anòdic sobre el funcionament de la pila. En aquest sentit, recordem breument que l'ànode de difusió d'hidrogen manufacturat al laboratori manifestava un control per transferència de massa. El mateix comportament es palesa quan s'enregistra una corba j - E per a un ànode de difusió d'hidrogen comercial nou (vegeu la figura 2.17).

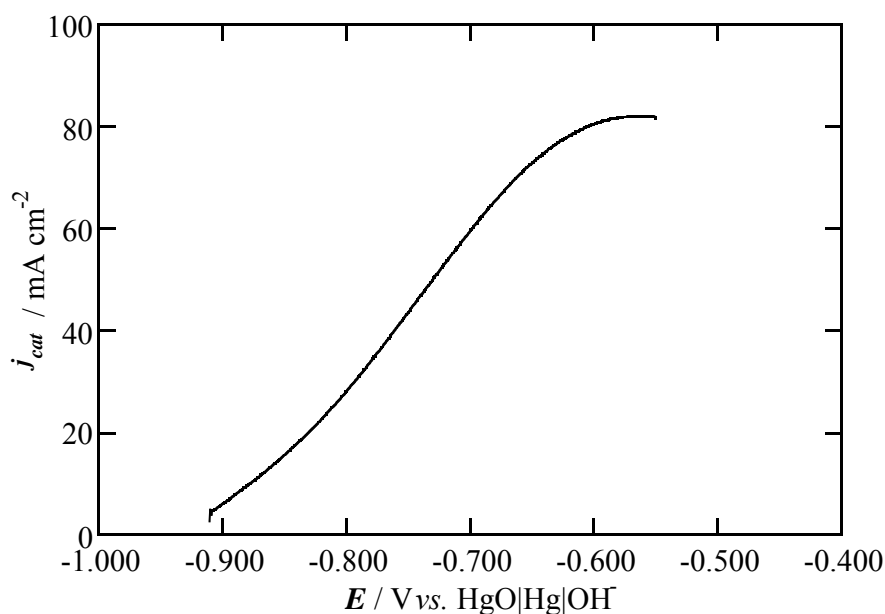


Fig. 2. 17 Corba j - E per a l'oxidació de l' H_2 a H_2O a l'ànode de difusió comercial de carbó-PTFE (10 % Pt) en una dissolució de KOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i 25°C . L'ànode es va alimentar amb H_2 pur a 50 ml min^{-1} . Velocitat d'escombratge d' 1 mV s^{-1}

Si bé la forma de la corba anterior és la mateixa que per a l'ànode manufacturat, la densitat de corrent límit és inferior. S'ha d'indicar que la forma de la corba suggereix un procés al menys de la mateixa complexitat que en el cas del càtode. Per tant, seria molt interessant la realització de l'estudi del comportament de l'ànode en aquest tipus de sistemes, cosa que comportaria un coneixement més profund del mateix i augmentaria les seves possibilitats d'aplicació pràctica. Evidentment, queda molta feina per fer abans d'aquest darrer pas, en particular fóra necessari investigar processos d'activació dels elèctrodes previs al funcionament a la pila, estudiar el comportament del sistema a llarg termini i realitzar escalats superiors.

En termes generals, aquesta anàlisi ens ha permès de constatar que l'estudi del procés anòdic i de nous ànodes de difusió d'hidrogen encara és una qüestió oberta i que pot fer millorar el procés d'electrogenèric de peròxid d'hidrogen i adaptar-lo a noves aplicacions.

3 PUBLICACIONES

3. 1 F. Alcaide, E. Brillas, P. L. Cabot and J. Casado, *Electrogeneration of Hydroperoxide Ion Using an Alkaline Fuel Cell*, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3444.
3. 2 E. Brillas, F. Alcaide and P. L. Cabot, *A Small-Scale Flow Alkaline Fuel Cell for On-Site Production of Hydrogen Peroxide*, *Electrochim. Acta* **48** (2002) 331.
3. 3 F. Alcaide, E. Brillas and P. L. Cabot, *Oxygen Reduction on Uncatalyzed Carbon-PTFE Gas Diffusion Cathode in Alkaline Medium*, *J. Electrochem Soc*, **149** (2002) E64.
3. 4 F. Alcaide, E. Brillas and P. L. Cabot, *An Impedance Study of the O_2/HO_2^- System in Equilibrium on a Gas Diffusion Electrode*, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E52.

4 CONCLUSIONS

1. S'ha dissenyat una pila de combustible alcalina que produeix peròxid d'hidrogen amb una eficiència propera al 100 %. La pila consta d'una cel·la d'un únic compartiment, un ànode de difusió d'hidrogen de carbó-Pt-PTFE i un càtode de difusió d'oxigen de carbó-PTFE. Com a electròlit s'utilitza una dissolució aquosa de KOH. A més, permet de treballar per càrregues o en continu.

2. Els experiments en règim estàtic, de recirculació i amb circulació de l'electròlit a diferents cabals, revelen que la circulació de l'electròlit dóna els millors resultats. Aquesta exerceix un efecte netejador sobre la superfície dels elèctrodes, augmenta la transferència de massa dins de la cel·la i permet l'eliminació contínua dels productes procedents de la reacció.

3. Els resultats de l'estudi de la pila en condicions de pas de corrent demostren que per a $R_{\text{ext}} > 100 \Omega$, la reacció que té lloc a la cel·la està controlada pels processos electròdics, mentre que per a $R_{\text{ext}} < 7,5 \Omega$, la reacció és sota control òhmic, limitada per la resistència aparent de la pila, que en aquest cas es deu pràcticament a la resistència intrínseca que representen els porus dels elèctrodes.

4. Les densitats de corrent i productivitats mitjanes més elevades s'obtenen amb la resistència externa de $0,1 \Omega$. Aquests dos paràmetres mostren una bona proporcionalitat i augmenten amb la concentració de KOH, amb la temperatura i amb la pressió de l'oxigen de l'alimentació.

5. L'ús de mescles O_2/N_2 causa una adsorció competitiva d'ambdós gasos en els setis de la superfície del càtode on l' O_2 és reduït a HO_2^- . Això explica que la màxima eficiència per a l'electrogeneració d' HO_2^- s'assoleixi alimentant el càtode amb O_2 pur.

6. L'AFC de flux és molt versàtil, amb unes condicions òptimes d'operació de $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de KOH i 45°C , tot i que aquestes vindran delimitades per les necessitats concretes de les diferents aplicacions.

7. L'ió HO_2^- estableix un equilibri reversible amb l'oxigen sobre el càtode de carbó/PTFE no catalitzat quan és alimentat amb oxigen pur a 1 atm en medi alcalí amb una concentració de KOH entre 1,0 i 6,0 mol dm^{-3} . El càlcul del potencial estàndard del parell $\text{O}_2|\text{HO}_2^-$ a partir del potencial en circuit obert experimental i de l'equació de Nernst mostra una major estabilitat de l'ió superòxid amb l'augment de la concentració d' OH^- .

8. Les mesures de potencial en circuit obert de la cel·la amb dissolucions alcalines de peròxid d'hidrogen estàtiques o circulants indiquen que aquesta es comporta com un sistema bielectrònic reversible, en el qual els OCV verifiquen l'equació de Nernst associada a la reacció global.

9. La reversibilitat de la cel·la de combustible i la del càtode de difusió d'oxigen, permet establir que l'ànode de difusió d'hidrogen és força reversible, amb una densitat de corrent de bescanvi superior a 10^{-4} A cm^{-2} .

10. A partir de voltamperimetries lineals amb l'ànode de difusió d'hidrogen, en una dissolució estàtica de KOH 1,0 mol dm^{-3} , en absència i en presència d'ions hidroperòxid en el medi, s'ha comprovat que l'acumulació d'ions hidroperòxid no té cap influència significativa sobre les prestacions de l'ànode. A densitats de corrent suficientment altes el procés anòdic sembla estar controlat per la transferència de massa.

11. Quan es polaritza el càtode es formen setis més efectius per a la reducció de l' O_2 sobre la superfície del negre de fum.

12. Cal dur a terme un pretractament electroquímic per a cada nou càtode, per tal d'obtenir voltamperígrams lineals estacionaris i reproduïbles.

13. El canvi de concentració de l' HO_2^- i l' OH^- no té cap efecte significatiu sobre les corbes $j_{\text{cat}} - E$ estacionàries, cosa que indica un ordre de reacció d'ordre zero per a ambdues espècies. En canvi, la reacció és de primer ordre respecte de l'oxigen de l'alimentació.

14. Hi ha un efecte significatiu sobre la cinètica del procés en operar entre 5 i 45°C. Tant al potencial de circuit obert com a potencials constant en la regió de Tafel, s'obtenen gràfics de tipus Arrhenius lineals. Aquests proporcionen unes energies d'activació aparents baixes, la qual cosa indica l'adsorció no dissociativa de l' O_2 en el procés global de reducció.

15. Les corbes $j_{\text{cat}}-E$ sota condicions de Tafel condueixen a un valor del coeficient de transferència catòdic proper a la unitat. Es proposa un mecanisme en què l' O_2 és reduït inicialment en els setis de la superfície del càtode mitjançant una transferència monoelectrònica reversible, seguida d'una protonació de l'ió adsorbit resultant com a etapa determinant de la velocitat.

16. Els diagrames d'impedàncies obtinguts al potencial de circuit obert mostren que el sistema $\text{O}_2|\text{HO}_2^-$ està controlat per activació.

17. La resistència de transferència de càrrega disminueix en augmentar la concentració d' HO_2^- i d' OH^- , i la pressió parcial de l' O_2 , tot i que mostra uns valors elevats. Com que hi ha una penetració relativament baixa de l'electròlit al porus de l'elèctrode semihidrofòbic, no s'ha trobat cap control òhmic.

18. La capacitat de la doble capa de l'elèctrode porós es pot explicar per un element de fase constant. Les capacitats de la doble capa depenen de la concentració de KOH, amb valors d'uns 1,1 i 2,4 mF cm^{-2} per a KOH 1,0 i 6,0 mol dm^{-3} , respectivament.

19. L'estimació del factor de superfície electroquímica, de 110 i 240 per a KOH 1,0 i 6,0 mol dm^{-3} , respectivament, i del factor de superfície BET d'uns $8,7 \times 10^3$, mostra que només s'utilitza una petita fracció de l'àrea total electroactiva. Les densitats de corrent de bescanvi reals són de l'ordre d'1 $\mu\text{A cm}^{-2}$, que compensats amb l'elevada àrea electroactiva, donen densitats de corrent de bescanvi aparents d'uns dos ordres de magnitud més grans.

20. El pendent de les representacions doble-logarítmiques entre la densitat de corrent de bescanvi i la concentració, confirmen que la reacció catòdica és de primer ordre respecte de l'oxigen i d'ordre zero respecte dels ions HO_2^- i OH^- . Tanmateix la reacció anòdica és de primer ordre respecte de l' HO_2^- i l' OH^- , però d'ordre zero per a l' O_2 .

21. S'han trobat evidències que involucren una adsorció feble, probablement dels ions HO_2^- sobre l'elèctrode de difusió. El fet que la part imaginària de la impedància en la regió de baixes freqüències sigui constant, fa pensar en una difusió superficial de l'ió hidroperòxid.

22. El mullament del càtode augmenta amb el temps d'operació. Paral·lelament, la seva superfície es fa més rica en grups funcionals orgànics que contenen oxigen.

5 REFERÈNCIES

1. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. 8a ed. Berlin: Springer, 1980-1989, system n° 3, sauerstoff.
2. Machu, W. *Dass Wasserstoffperoxid und die Perverbindungen*. 2a ed. Wien: Springer, 1951.
3. Schumb, W. C.; Satterfield, C. N. i Wentworth, R. L. *Hydrogen Peroxide*. New York: Reinhold Publ. Corp., 1955.
4. Reidl, H. i Pfeleiderer, G. *US Patents: 2,158,525 (1939) i 2,215,883 (1940)*.
5. *Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer*. 4a ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995, vol. 13, pàg. 961.
6. European Chemical News, (May 30, 1988), 9
7. Büchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G. i Büchel, K. H. *Industrial Inorganic Chemistry*. Weinheim: VCH, 1989.
8. Rafaelson, R. M. *DE 1063131 (1956)*.
9. Gosset, L. W. *US Patent 4,681,751 (1988)*.
10. *Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5a ed. Weinheim: VCH, 1989, vol. A 13, pàg. 444.
11. Fischer, F. i Priess, O. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **46** (1913), 698.
12. Berl, E. *Trans. Electrochem. Soc.*, **76** (1939), 359 i *DE 648.964 (1928)*.
13. Kastening, B. i Faul, W. *Chem. Ing. Tech.*, **49** (1977), 911.
14. Foller, P. C. i Bombard, R. T. *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995), 613.
15. Brillas, E.; Maestro, A.; Moratalla, M. i Casado, J. *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997), 83.
16. Brillas, E.; Bastida, R. M.; Llosa, E. i Casado, J. *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 1733.
17. Brillas, E.; Mur, E. i Casado, J. *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996), L49.
18. Pletcher, D. *Acta Chem. Scandinavica*, **53** (1999) 745.
19. Harrington, T. i Pletcher, D. *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 2893
20. Tatapudi, P. i Fenton, J. M. *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993), L55.
21. Kordesh, K. i Simader, G. *Fuel Cells and Their Applications*. Weinheim: VCH, 1996.

22. Kordesh, K. i Simader, G. *Chem. Rev.*, **95** (1995), 191.
23. Eisenberg, M. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Delahay, P. i Tobias, C. T. (ed.). New York: Interscience. Pub., 1962, vol. 2, pàg. 235.
24. Eyring, H. *Physical Chemistry. An advanced Treatise*. IXB vol. New York: Academic Press, 1970, cap. 9, pàg. 773.
25. Carrette, L.; Friedrich, K. A. i Stimming, U. *Chemphyschem.*, **1** (2000), 162.
26. de Bethune, A. J. *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960) 937.
27. Bockris, J. O'M. i Srinivasan, S. *Fuel Cells: Their Electrochemistry*. New York: McGraw-Hill, Ltd., 1969.
28. Tilak, B. V.; Yeo, R. S. i Srinivasan, S. "Electrochemical Energy Conversion Principles", en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. 3 vol. Bockris, J. O'M.; B. E. Conway, Yeager, E. i White, R. E. (eds.). New York: Plenum Press, 1981.
29. Kinoshita, K. *Electrochemical Oxygen Technology*. New York: John-Wiley & Sons, Inc., 1992, cap. 2, pàg. 19-112.
30. Young, G. J. *Fuel Cells*. II vol. New York: Reinhold Publishing Corp., 1963, cap. 7, pàg. 88.
31. Hunger, H. i Marko, A. *5th World Power Conference*, n° 275 (article K/11). Viena, 1956.
32. Otsuka, K. i Yamanaka, I. *Electrochim. Acta*, **35** (1990), 319.
33. Webb, S. P. i McIntyre, J. A. *Proceedings of The Power of Electrochemistry: 10th International Forum of Electrolysis in the Chemical Industry*. Electrosynthesis. Clearwater Beach (Florida), 1996.
34. *Vogel's, Textbook of quantitative chemical analysis*. 5a ed. UK: Longman Scientific & Technical 1989, cap. 10.
35. Špalek, O.; Balej, J. i Balogh, K. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **42** (1977) 952.
36. Moeller i Werr. *Electrotecnia General y Aplicada*, 4 vol. Madrid: Labor S. A., 1971, pàg. 231.
37. Yeager, E. *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1572.
38. Lobo, V. M. M. *Handbook of Electrolyte Solutions*. Part A. New York: Elsevier S. P. C., Inc., 1989, pàg. 1073.
39. Lundblad, A. i Björnbom, P. *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992), 1337.
40. Špalek, O. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **44** (1979) 996.

41. Zhou, D. B. i Poorten, H. V. *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1819.
42. Balej, J. i Špalek, O. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **44** (1979) 488.
43. Yeager, E.; Krouse, P. i Rao, K. V. *Electrochim. Acta*, **9** (1964) 1057.
44. Bockris, J. O'M. i Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry*. 2 vol. New York: Plenum Press, 1970, cap. 9.
45. Davies, M. O.; Clark, M.; Yeager, E. i Hovorka, F. *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959), 56.
46. Yuh, C. Y. i Selman, J. R. *AIChE J.*, **34** (1988) 1949.
47. Jenseit, W.; Böhme, O.; Leidich, F. U. i Wendt, H. *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 2115.
48. Lasia, A. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Conway, B. E.; White, R. E. i Bockris, J. O'M. (eds.). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999, vol. 32, pàg. 143.
49. Song, H. K.; Jung, Y. H.; Lee, K. H. i Dao, Le. H., *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 3513.
50. De Levie, R.. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Delahay, P. i Tobias, C. T. (ed.). New York: Interscience. Pub., 1967, vol. 6, pàg. 329.
51. Holze, R. i Vielstich, W. *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 607.
52. Lundblad, A. i Björnbom, P. *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), 1503.
53. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A. I Órfão, J. M. M., *Carbon* (1999) 1379.
54. Speight, J. G., *Appl. Spec. Rev.*, **29** (1994) 127.
55. Kinoshita K. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. New York: Dekker, 1988, cap.3.
56. McCreery, R. L., *Electroanal Chem*, **17** (1991) 221.
57. Grzybek, T. i Kreiner, K., *Langmuir*, **13** (1997) 909.
58. Šepa, D. B. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Conway, B. E.; White, R. E. I Bockris, J. O'M. (eds.). New York: Plenum Press, 1996, vol. 29, pàg. 1.