

Finalista Premio SOCIEMAT FEMS Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales
PLASMAS ATMOSFÉRICOS DE BARRERA FERROELÉCTRICA PARA LA
DESCOMPOSICIÓN DE CO₂

P. Navascués, Ana Gómez-Ramírez y Agustín R. González-Elipe

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, ICMS (CSIC-Universidad de Sevilla). Grupo de investigación *Nanotechnology on Surfaces and Plasma*. Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla
paula.navascues@icmse.csic.es

Resumen: en este trabajo se aborda el estudio de reacciones de eliminación de CO₂ mediante plasma atmosférico. Para ello se utiliza un reactor de lecho empacado de descarga barrera, generándose plasmas no térmicos en los que, debido a la alta energía de los electrones, se rompe la molécula de CO₂ a presión y temperatura ambiente. Para obtener altos valores de la tasa de conversión del gas y de la eficiencia energética, se barren distintas configuraciones experimentales, contraponiendo a los dieléctricos convencionales materiales ferroeléctricos como barrera. Se estudian lechos de Al₂O₃, BaTiO₃ y PZT, así como la incorporación de un disco de LiNbO₃. Las técnicas de diagnóstico usadas aportan información sobre los productos de reacción, los mecanismos de excitación y la caracterización eléctrica. De este modo, se propone que los mejores resultados los proporciona la configuración simple de PZT, lográndose una eficiencia energética del 20%, un valor alto en comparación con lo reportado hasta la fecha.

Palabras clave: Plasma Atmosférico, Conversión de CO₂, Descarga de Barrera Dieléctrica y Ferroeléctrica (DBD y FBD)

1. INTRODUCCIÓN

Informes recientes del IPCC, el Panel Intergubernamental de la ONU para el cambio climático, alertan sobre los graves efectos del aumento de la temperatura media del planeta en 1.5 e incluso 2°C. Las elevadas emisiones de CO₂ a la atmósfera constituyen la principal causa de dicho incremento [1]. Por esto, desde hace años se ha producido un auge de las líneas de investigación y el pertinente desarrollo tecnológico que pretenden paliar esta situación. Las propuestas tecnológicas que persiguen reducir o eliminar las emisiones de dicho gas de efecto invernadero a la atmósfera son ahora más necesarias que nunca.

Dentro del campo de las tecnologías de conversión de CO₂, es decir, aquellas aplicables en el caso de que no se pueda evitar la producción del gas, la Tecnología de Plasma juega un papel fundamental. Gracias a la energía y densidad de las especies presentes en el plasma, es posible que en el mismo se den reacciones químicas a presión atmosférica y temperatura ambiente, procesos químicos que en fase gaseosa no ionizada – convencional – requerirían altas presiones y temperaturas.

Los avances realizados en los últimos años en Tecnología de Plasma nos permiten abordar tanto la eliminación como la revalorización del CO₂. La eliminación o conversión del CO₂ a las formas moleculares más sencillas posibles, CO y O₂, se ha conseguido con resultados muy positivos para las descargas de microondas, así como las *gliding arc* (un tipo de descarga de arco). Sin embargo, sus condiciones de operación son complejas, lo que dificulta su escalabilidad [2]. Por este motivo, surge el interés en la configuración utilizada en

este trabajo, la Descarga de Barrera Dieléctrica (DBD). Ésta consiste en un plasma que se enciende entre dos electrodos, entre los que se sitúa una lámina de material dieléctrico. Estas descargas están caracterizadas por su sencilla operación, bajo coste energético y facilidad para ser aplicada de manera distribuida. De hecho, su invención a finales del siglo XIX tuvo un origen puramente industrial con el fin de generar ozono [3], siendo una tecnología implementada en la actualidad.

Los reactores de plasma DBD, si bien presentan facilidades para ser escalados industrialmente, se caracterizan por una baja eficiencia energética de los procesos que ocurren en su interior. Por esto, desde la Química del Plasma se propone el uso de configuraciones de lecho empacado – *packed bed* –. Se sustituye la lámina de material dieléctrico por material aglomerado o *pellets*, que llenan el espacio entre los electrodos, lo que requiere un menor voltaje de trabajo. Así mismo, durante los últimos años se ha propuesto el uso de materiales ferroeléctricos como barrera, en lugar de dieléctricos convencionales. Se opera con estos materiales por debajo de su Temperatura de Curie, es decir, en fase ferroeléctrica. Si bien es un tema en discusión, numerosos autores asocian tanto a la fase ferroeléctrica como a la elevada permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) de dichos materiales, los elevados valores de intensidad de corriente medida a bajo voltaje de operación [4]. Estas configuraciones de barrera reciben el nombre de FBD (del inglés *Ferroelectric Barrier Discharge*).

Revisiones bibliográficas recientes señalan que para configuraciones DBD la eficiencia energética del proceso de conversión de CO₂ está limitada aproximadamente en un 15% [2]. Existen pocos resultados reportados en

configuración FBD empaquetada, que es la que ha sido utilizada en este trabajo. Así mismo, se ha estudiado la adición a la arquitectura de barrera de un disco de material ferroeléctrico cristalino, existiendo antecedentes de la mejora introducida por el mismo para la eliminación de sustancias contaminantes en configuración FBD, debido a la probable emisión de electrones de mayor energía [5].

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable, geometría cilíndrica y con placas plano-paralelas en su interior (Figura 1). Contiene dos electrodos de 7.5 cm de diámetro cada uno, siendo el diámetro interno del reactor 10.3 cm, de modo que el plasma se encuentra confinado entre los electrodos. El electrodo a tierra se sitúa en la base del reactor embebido en una pieza de material aislante, previniéndose así la formación de arcos eléctricos. Por otro lado, el electrodo activo se encuentra en la parte superior del reactor, conectado a un amplificador de alta tensión (Trek. Inc, USA, modelo PD05034) a través de un pasamuros. El amplificador está acoplado a un generador de funciones (Stanford Research Systems, modelo DS345) mediante el cual se generan señales sinusoidales con frecuencias de unidades de kHz. A través de una ventana se recoge la radiación emitida por la descarga, que es analizada posteriormente en un monocromador. El flujo de CO₂ (25 sccm) se introduce en el reactor por la parte inferior, por un orificio situado en el centro del electrodo a tierra, y sale por dos aberturas en la parte superior, de modo que se fomenta la difusión homogénea del mismo a través del lecho.

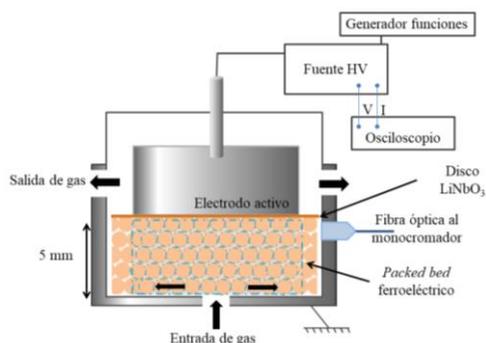


Figura 1. Esquema del interior del reactor, señalando el material de barrera ferroeléctrica (lecho y disco), el flujo de fases, la disposición de la fibra óptica y las conexiones eléctricas

En la Tabla 1 se indican los materiales empleados como barrera y algunas de sus propiedades.

Tabla 1. Resumen de las propiedades significativas de los materiales utilizados como barrera

Material	Geometría	Diámetro (mm)	ϵ_r	T _C (°C)
Al ₂ O ₃	Esferas	3	11.5	--
BaTiO ₃	Pellets	2	1250-10000*	120
PZT	Pellets	2-3	1900	332
LiNbO ₃	Disco cristalino	100	(85.2,85.2, 28.7)	121 0

* La permitividad dieléctrica relativa presenta esos valores en un rango de temperaturas entre 20 y 120°C

Durante la discusión, las configuraciones experimentales reciben los nombres 5AL, 5BT y 5PZT para los lechos con Al₂O₃, BaTiO₃ y PZT respectivamente, todos con una separación entre los electrodos de 5 mm. Así mismo, se añade “-D” al final para aquellas configuraciones en las que, manteniendo un lecho de material empaquetado de 5 mm, se añade un disco de material ferroeléctrico en la parte superior barrera (5BT-D y 5PZT-D).

Las técnicas de diagnóstico han sido realizadas *in situ* y han consistido en (1) Espectrometría de Masas (2) Espectroscopía Óptica de Emisión y (3) Caracterización eléctrica. Para (1) se ha utilizado un cuadrupolo (QMS, Sensorlab, Prisma Plus – Pfeiffer Vacuum) a partir del cual se estudia la variación de la relación masa/carga (m/q) 44, correspondiente al CO₂⁺, determinando así la tasa de conversión de CO₂ en la descarga. La técnica (2) se realiza con un monocromador Jobin-Yvon FHR640, obteniendo espectros de la intensidad de radiación emitida frente a la longitud de onda. Esto permite conocer los mecanismos de excitación presentes en la descarga y relacionarlos posteriormente con los procesos de ruptura de la molécula de CO₂. Por último, la técnica (3) se ha llevado a cabo midiendo la intensidad de corriente a través del circuito, así como la diferencia de potencial entre los electrodos, con un osciloscopio (Agilent Technologies, USA, modelo DSO-X 3024A) conectado a los monitores de salida del amplificador de alto voltaje. Las medidas eléctricas han sido tratadas de acuerdo con modelos sencillos de circuito equivalente propuestos en la bibliografía [6], de modo que se obtiene la potencia promedio consumida (P) a partir del área encerrada en la curva Q-V, que constituye una Figura de Lissajous, así como la capacidad asociada a la barrera (C_d) a partir de la pendiente de la zona de encendido de la misma, como se aprecia en la Figura 2.

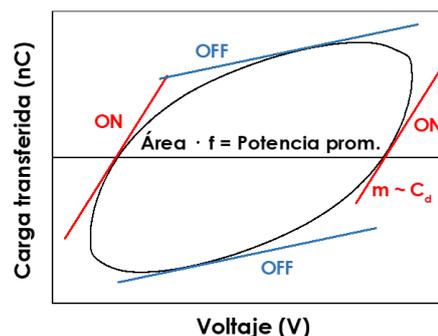


Figura 2. Figura de Lissajous característica de una configuración packed bed aplicando señal sinusoidal. Se indican los tramos de encendido (ON) y apagado (OFF) de la descarga

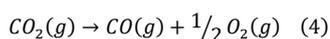
Las ecuaciones (1), (2) y (3) describen el cálculo de la tasa de conversión de CO₂, el parámetro SIE (*Specific Input Energy*) y la eficiencia energética del proceso, respectivamente, donde \dot{n}_{CO_2} representa el flujo de gas.

$$\chi (\%) = \frac{\dot{n}_{CO_2(in)} - \dot{n}_{CO_2(out)}}{\dot{n}_{CO_2(in)}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$SIE \left(\frac{kJ}{mol} \right) = \frac{Potencia consumida (W)}{Flujo de gas (sccm)} \cdot \frac{60 s}{1 min} \cdot 24.5 \left(\frac{L}{mol} \right) \quad (2)$$

$$\eta (\%) = \frac{\chi (\%) \cdot \Delta H_{298K}^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right)}{SIE \left(\frac{kJ}{mol} \right)} \quad (3)$$

El factor 24.5 L/mol se establece para las condiciones de trabajo experimentales (298K, 1 atm). Así mismo, la eficiencia energética se define en relación con la eficiencia del proceso termoquímico clásico, representado en la ecuación (4), por lo que es proporcional a la entalpía de disociación de la molécula de CO₂ a 298 K (ΔH⁰=283 kJ/mol).



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Lecho DBD vs. Lecho FBD

En primer lugar, se discuten los resultados obtenidos en condiciones de operación suaves, al aplicar baja frecuencia (1 y 2 kHz) y bajo voltaje (3.25 kV). Tal y como se aprecia en la Figura 3, para la configuración con dieléctrico convencional, 5AL, no se observa variación en la altura del pico m/q=44, antes (inicial) y después (final) de encender el plasma, a diferencia de lo que ocurre en los casos de lecho ferroeléctrico, siendo más acusado el cambio 5PZT.

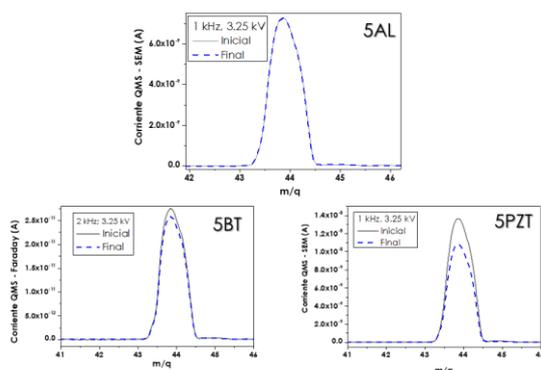


Figura 3. Espectros QMS para las configuraciones 5AL, 5BT y 5PZT bajo condiciones suaves de operación

De este modo, podemos confirmar la idoneidad de trabajar con lecho de material ferroeléctrico frente a dieléctricos como la alúmina. Los espectros para las configuraciones 5BT y 5PZT presentados en la Figura 3 son los realizados a la frecuencia óptima de operación de cada lecho, a 2 y 1 kHz respectivamente. En la Tabla 2 se recopilan todos los experimentos realizados en dichas configuraciones. Como se observa, la mejor combinación de tasa de conversión y eficiencia energética la proporciona 5PZT, con tasa de conversión y eficiencia energética del 20% a 1 kHz de frecuencia. De este modo, se supera el límite del 15% en la eficiencia energética presente mayoritariamente en la bibliografía. Hasta la fecha no se han reportado resultados para lecho de PZT en procesos de eliminación de CO₂; sin embargo, sí ha sido reportado con anterioridad en otros procesos de Química del Plasma, como la síntesis de amoníaco, mejorando la eficiencia energética de los procesos [4].

Tabla 2. Resultados obtenidos aplicando 3.25 kV en lecho ferroeléctrico. En negrita se señalan los resultados con mayor eficiencia energética para cada configuración

Configuración	f (kHz)	P (W)	χ (%)	η (%)
5BT	1	3.0	1.9	3.0
	2	7.7	5.8	3.6
	3	12	9.1	3.2
	4	24	14	2.8
5PZT	1	5.1	21	20
	2	15	25	7.7
	3	41	29	3.4

Sobre las posibles causas de que el PZT proporcione mejores resultados que el BaTiO₃, se propone, entre otras, la irregularidad de la geometría de los pellets de PZT, lo cual proporcionaría valores más intensos del campo eléctrico en el inter-espaciado entre el material aglomerado. Así mismo, pese a que el PZT presenta menor permitividad dieléctrica relativa que el BaTiO₃, es posible que su mayor Temperatura de Curie permita que una proporción mayor de lecho se mantenga en fase ferroeléctrica durante la operación de la descarga; es decir, el PZT resiste mejor los efectos de calentamiento que se dan en el plasma. Estas hipótesis deben ser contrastadas en futuros trabajos mediante estudios de modelado del campo eléctrico en el interior del reactor, cálculos de la función de distribución de energía de los electrones (FDEE), posibles efectos catalíticos del PZT, reacciones que se den en superficie, etc.

3.2. Efectos de la adición de disco ferroeléctrico

Tal y como se aprecia en la Tabla 3, al añadir el disco de LiNbO₃, los resultados con lecho de BaTiO₃ mejoran, tanto para la tasa de conversión como para la eficiencia energética. Para el PZT, en cambio, aunque la eficiencia energética se mantiene en torno al 20%, la conversión disminuye.

Tabla 3. Resultados óptimos obtenidos para cada configuración ferroeléctrica aplicando 3.25 kV, con y sin disco ferroeléctrico

Configuración	f (kHz)	P (W)	χ (%)	η (%)
5BT	2	7.7	5.8	3.6
5BT-D	2	5.9	9.4	7.9
5PZT	1	5.1	21	20
5PZT-D	1	1.9	7.6	19

En primer lugar, se observa que añadir el disco cristalino reduce la potencia consumida en el proceso para ambos lechos, probablemente debido a la caída de potencial en el disco, que causa una disminución en la intensidad de corriente total que atraviesa el circuito equivalente.

En relación a posibles causas de la mejora de resultados en la configuración 5BT-D, si bien debe ser corroborado con estudios posteriores, puede ser debido a una disminución local de la temperatura – atiéndase a la bajada en el consumo de potencia – lo cual puede conllevar que un menor número de pellets sufran la

transición ferroeléctrica-paraeléctrica. Así mismo, pueden producirse modificaciones en la FDEE, alterando los mecanismos presentes en la descarga y, por tanto, los procesos de disociación de la molécula de CO_2 .

Para las configuraciones con PZT, en vistas a que son las que aportan mejor eficiencia energética, se analizan las medidas de Espectroscopía Óptica de Emisión. Tal y como se aprecia en la Figura 4, al añadir el disco se produce una modificación de los mecanismos de excitación, pasando de predominar en 5PZT-D la excitación de una banda asociada al CO_2 y el CO_2^+ , situada entre 288 y 289 nm, a la excitación del Primer Sistema Positivo del CO en 5PZT, concretamente de sus bandas principales, situadas a 283 y 297 nm. Es decir, al eliminar el disco se produce una menor excitación relativa del reactivo de reacción (el CO_2 , eléctricamente neutro o ionizado) en favor de una mayor excitación de uno de los productos de reacción (el CO).

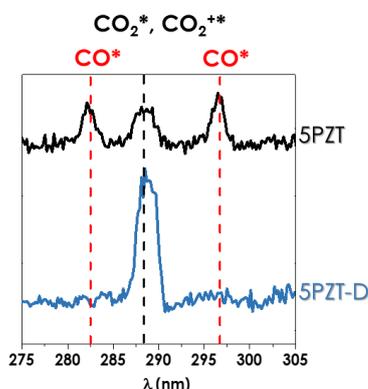


Figura 4. Espectro de emisión característico a 3.25 kV de las configuraciones 5PZT y 5PZT-D entre 275 y 305 nm. Se observa un aumento de las bandas de excitación asociadas al CO^* al eliminar el disco de LiNbO_3

Atendiendo a la bibliografía se aprecia que la excitación de la banda asociada al CO_2^+ requiere de electrones muy energéticos, con energías en torno a los 17 eV. Así mismo, la disociación de la molécula de CO_2 eléctricamente neutra requiere de electrones menos energéticos (entre 4 y 8 eV) que la de la molécula ionizada (entre 6 y 13 eV) [7]. Por tanto, a partir del estudio realizado se propone que en la configuración experimental optimizada – 5PZT – predomina la disociación directa del CO_2 neutro, a la que le sigue la excitación del producto de reacción. En la configuración 5PZT-D, en cambio, la adición del disco probablemente desplace la FDEE hacia la derecha, de modo que desencadena mecanismos de reacción más costosos energéticamente. Por tanto, para mantener la eficiencia energética en la configuración con disco se necesita reducir a más de la mitad la tasa de conversión, con respecto a la configuración sencilla.

Por último, aplicando el modelo del circuito equivalente a las configuraciones de la Tabla 3, vemos cómo la configuración experimental optimizada presenta mayor capacidad asociada al dieléctrico, en torno a 0.5 nF, frente a una de 0.3 nF asociada al resto de configuraciones, tal y como muestra la Figura 5.

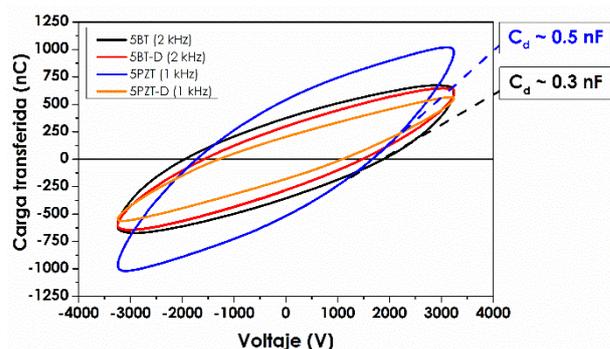


Figura 5. Figuras de Lissajous para cada configuración experimental optimizada, indicándose la capacidad asociada a cada barrera (C_d)

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se muestran las ventajas de operar plasmas de Descarga de Barrera Ferroeléctrica en lecho empaquetado, a presión atmosférica y temperatura ambiente, para procesos de eliminación de CO_2 . La configuración experimental óptima, con Titanato Zirconato de Plomo (PZT) como material de barrera, logra una tasa de conversión del gas y una eficiencia energética en torno al 20%, valores muy positivos en relación a la bibliografía. Se ha estudiado la adición a la barrera de un disco de material ferroeléctrico cristalino; esto no ha resultado conveniente para la configuración con PZT, si bien sí lo ha sido para el lecho de BaTiO_3 .

Las técnicas de diagnóstico relacionan la configuración experimental optimizada con procesos de disociación directa de la molécula de CO_2 , seguidos de la excitación del CO, conviviendo con la excitación del CO_2 y el CO_2^+ . Así mismo, la caracterización eléctrica del sistema relaciona dicha configuración con mayor capacidad de barrera que las otras configuraciones estudiadas.

REFERENCIAS

- [1] IPCC, 2018: Summary for Policymakers. In: *Global Warming of 1.5°C*. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.
- [2] Snoeckx, R. & Bogaerts, A. (2017) *Chem. Soc. Rev.*, 46, 19, 5805-5863.
- [3] Kogelschatz, U. (2003) *Plasma Chem. Plasma Process.*, 23, 1, 1-46.
- [4] Gómez-Ramírez, A., Montoro-Damas, A.M., Cotrino, J., Lambert, R.M. & y González-Elípe, A.R. (2017) *Plasma Process. Polym.*, 14, 6, 1600081.
- [5] Gómez-Ramírez, A., Montoro-Damas, A.M., Rodríguez, M.A., González-Elípe, A.R. & Cotrino, J. (2017) *Chem. Eng. J.*, 314, 311-319.
- [6] Pipa, A.V., Koskulics, J., Brandenburg, R. & Hoder, T. (2012) *Rev. Sci. Instrum.*, 83, 11, 115112.
- [7] Brehmer, F., Welzel, S., van de Sanden, M.C.M., & Engeln, R. (2014) *J. Appl. Phys.*, 116, 12, 123303.