

NUEVOS MATERIALES PARA SOFC's

El mantenimiento del bienestar de que disfrutamos en las sociedades desarrolladas económicamente, y su extensión a los países en desarrollo se sustenta en un alto consumo energético que, basado en los combustibles fósiles, conlleva un aumento de las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Por otro lado, los expertos coinciden en que las reservas de petróleo no durarán más de unos 50 años. Para paliar esa prevista escasez de recursos energéticos y cumplir el protocolo de Kyoto de disminución de emisión de CO₂ a la atmósfera se necesitan nuevas fuentes de energía no contaminantes y la utilización de los recursos existentes de forma más eficiente. A ello pueden contribuir las PILAS DE COMBUSTIBLE. Este artículo describe brevemente el principio de funcionamiento de las pilas de combustible, los tipos que se consideran en la actualidad y la investigación que realizamos en el campo desde el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.

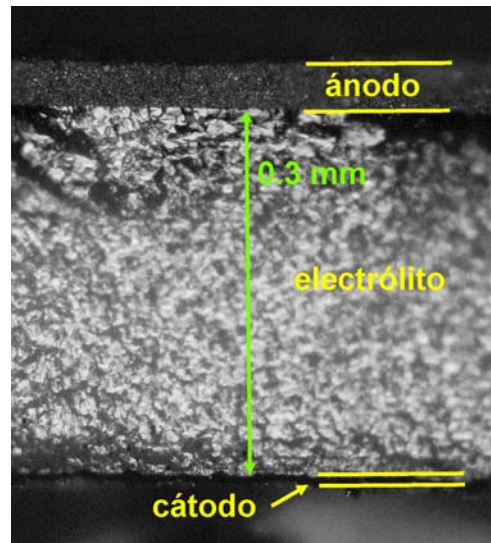


Fig. 1. Sección transversal de una celda SOFC

PILAS DE COMBUSTIBLE

En 1839 Sir William Robert Grove (1811-1896), demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno. Su experimento consistía en unir en serie cuatro celdas electroquímicas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con H₂ y otro con O₂, separados por un electrolito líquido. Grove comprobó que la reacción del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica. El uso de electrolitos sólidos en este tipo de dispositivos electroquímicos también fue ensayado en 1899 por Nernst. Descubrió que la circona estabilizada podía actuar como electrolito sólido. En 1930 Baur y Preis construyeron en el laboratorio una pila de combustible de óxido sólido con circona estabilizada como electrolito, Fe o C de ánodo y Fe₃O₄ de cátodo. Usaron H₂ o CO como combustibles. Quedaba mucho por optimizar este tipo de pilas (fabricación, rendimientos, etc.) Además, no fue hasta 1943 que C. Wagner identificó la conducción en la circona: transporte de iones O²⁻. A partir de entonces comenzaron a estudiarse extensivamente electrolitos sólidos de ion O²⁻ y creció mucho la investigación en electroquímica de sólidos.

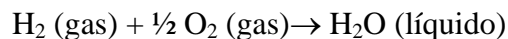
El interés práctico en las pilas no existió hasta 1960, cuando el programa espacial de la NASA decidió emplearlas en las misiones Géminis y Apolo. Inicialmente el interés principal se dirigió hacia las pilas alcalinas. En los años 70 se desarrollaron fuertemente las pilas de ácido fosfórico, mejor adaptadas para centrales eléctricas estacionarias, mientras que paralelamente se desarrollaba la tecnología de reformadores de hidrocarburos para utilizarlos como combustible. Posteriormente, debido a una mayor eficiencia global aprovechando el calor generado, los 80 y los 90 vieron un desarrollo fuerte de las pilas de carbonatos fundidos y luego las de óxido sólido. La baja vida útil de los prototipos impidió su llegada al mercado. Otro desarrollo importante se produjo

en los 90 en las pilas de membrana polimérica, causado por el desarrollo de polímeros estables conductores de protones (NAFION^R), y avances en catalizadores, mejorando la durabilidad y el rendimiento.

Aunque ya se encuentran prototipos de los diferentes tipos de pilas con muchas horas de uso, la insuficiente resistencia al ciclado y el alto coste en comparación con los métodos establecidos de obtención de energía son problemas que están retrasando la implantación extensa en el mercado.

VENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía liberada en reacciones químicas en energía eléctrica (y algo de calor) de forma eficiente, de forma similar a como lo hacen las baterías o pilas que utilizamos habitualmente en muchos dispositivos electrónicos. A diferencia de las baterías, las pilas de combustible no se agotan mientras el suministro de combustible no cese. Extraen la energía eléctrica de las reacciones de oxidación de diferentes compuestos (hidrógeno H₂, metano CH₄, metanol CH₃OH, etanol CH₃-CH₂OH, etc). Por ejemplo, la oxidación reversible del H₂



puede generar un trabajo reversible dado por la variación de la energía libre de Gibbs en la reacción:

$$w_{tFCrev} = \Delta^r G = \Delta^r H - T_{FC} \Delta^r S$$

La eficiencia termodinámica será el cociente entre la energía útil y la energía total:

$$\eta_{FCrev} = \frac{\Delta^r G}{\Delta^r H} = \frac{\Delta^r H - T_{FC} \Delta^r S}{\Delta^r H}$$

Que a 25 °C y 1 atm de presión resulta: $\Delta G = 237.2$ kJ/mol, $\Delta H = 285.84$ kJ/mol, lo que nos da una eficiencia reversible de $\eta_{rev} = 0.83$. A 800 °C la eficiencia reversible es menor dado que ΔG disminuye al aumentar la temperatura. Esta eficiencia teórica es, a bajas temperaturas, mucho mayor que la de los motores térmicos (ciclo de Carnot) que requieren altas temperaturas de funcionamiento para ser eficientes.

Como ejemplo, la eficiencia de un motor de combustión interna en transporte está por debajo del 25%. Por otro lado, las centrales térmicas de ciclo combinado de alta potencia (100 MW) alcanzan eficiencias globales del 60%. Por comparación, un sistema de pila de combustible de baja potencia (para transporte) puede alcanzar rendimientos del 40 %, que asciende al 60% en sistemas de mayor potencia (10MW) e incluso el 80 % en sistemas híbridos (pila de combustible + turbina de gas para el combustible no consumido por la pila).

Algunas características de las pilas de combustible las hacen ventajosas frente a otros métodos de obtención de electricidad:

- **Eficiencia:** La eficiencia de la pila es poco dependiente del tamaño del sistema, lo que permite además de usos en diferentes rangos energéticos, el diseño de sistemas

de pilas de combustible *modulares*. Además pueden operar a media carga manteniendo usos óptimos del combustible.

- **Deslocalización:** Esta capacidad de escalado permite su ubicación, con las potencias requeridas, en localizaciones cercanas al punto de consumo, eliminando pérdidas en las líneas por transporte a largas distancias. Esta producción de energía distribuida permite una mejor gestión de la red eléctrica, compensando localmente los picos de consumo.
- **Cogeneración:** Producen energía eléctrica a la vez que H₂O caliente y vapor de agua, aprovechables y que aumentan el rendimiento global del sistema.
- **Fiabilidad:** La ausencia de partes móviles (salvo por bombas de alimentación o evacuación de gases) debería resultar en sistemas más fiables (menos averías) y además silenciosos.
- **Limpias:** Admiten combustibles variados, con mayor o menor pureza, pero es común a todas ellas la bajísima emisión de óxidos de nitrógeno, de azufre o partículas y la captura del CO₂ cuando no se alimentan con H₂ es más sencilla. Cuando se utiliza H₂ como combustible (que podría provenir de fuentes renovables y con ausencia total de gases efecto invernadero), permite la ubicación de las pilas en lugares densamente poblados, como centros de ciudades o áreas residenciales, donde la calidad del aire es esencial.

TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

De forma efectiva, en una pila de combustible, esta conversión de energía química en energía eléctrica se realiza separando el combustible y el oxidante (oxígeno o aire) por una membrana conductora iónica (por ejemplo de iones oxígeno o de protones), pero que no permita el transporte de electrones (ver la figura 2). Esta membrana es un electrolito. Los electrones necesarios para completar la reacción, se transportarán a través del circuito externo, donde realizarán el trabajo útil.

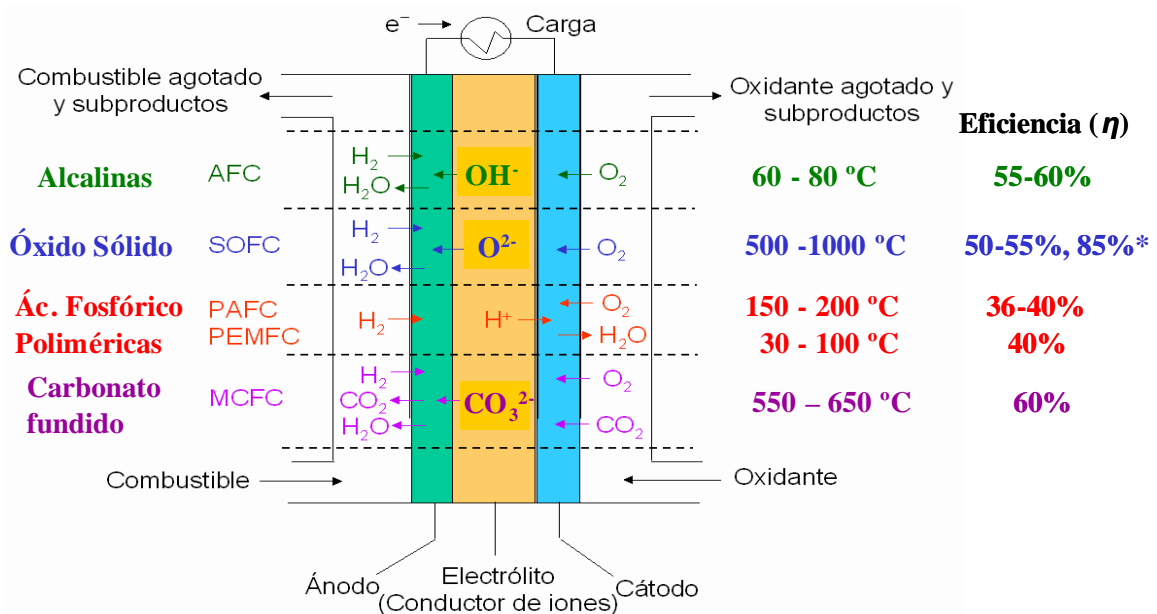


Figura 2. Algunos tipos de pilas de combustible, indicando el tipo de ion transportado por la membrana, la temperatura de uso y las eficiencias típicas. * es la eficiencia con cogeneración.

El ánodo (electrodo al que se dirigen los aniones dentro de la pila y que suministra electrones al circuito externo) y el cátodo (electrodo al que se dirigen los cationes), son sustancias o mezclas de sustancias conductoras eléctricas, porosas para el correcto suministro de combustible y evacuación de los productos de reacción y que actúan de catalizadores para las reacciones de oxidación del combustible (ánodo) y reducción del oxígeno (cátodo).

La diferencia entre los valores de eficiencia termodinámica del 80 % dados más arriba para combustión de H_2 y los valores obtenidos realmente en las pilas de combustible están, además de en los sistemas auxiliares necesarios para que la pila funcione (bombas, precalentamiento, gestión de productos de la reacción, etc.) en los procesos irreversibles que tienen lugar en el dispositivo real, como son pérdidas óhmicas en los componentes, pérdidas por polarización o por concentración (polarizaciones). Así, el V de una pila en función de la corriente que ésta suministra tiene una dependencia del tipo dado en la figura 3.

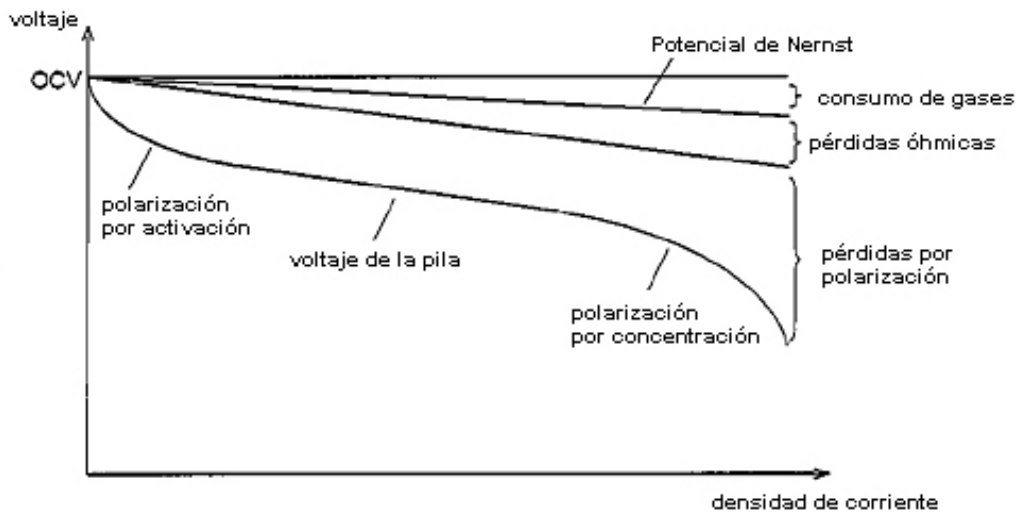


Figura 3. Voltaje de la pila frente a densidad de corriente.

Estas pérdidas han de minimizarse en la selección de los materiales que componen la pila (electrodos, catalizadores, electrolito) y su diseño (porosidad, distribución de combustible y evacuación de productos de la reacción, etc).

En la figura 2 se muestran los diferentes tipos de pila de combustible, identificables por el tipo de electrolito que utilizan, y caracterizadas por la temperatura de funcionamiento, el tipo de combustible, etc. Podemos agruparlas en pilas de baja temperatura y de alta temperatura.

Pilas de Combustible de Baja Temperatura (AFC, PEMFC y PAFC).

AFC: Utilizan una disolución alcalina, por ejemplo de KOH, como electrolito donde la conducción se produce por iones OH^- . Operan a temperaturas inferiores a $100^\circ C$ y deben usar H_2 muy puro como combustible para no contaminar el electrolito. Por ello su uso está restringido a misiones espaciales u otras aplicaciones especiales.

PEMFC: En estas la membrana es sólida, un polímero conductor de protones, con lo que se evitan posibles problemas de corrosión de los componentes. Funcionan a T inferiores a $120^\circ C$. Exigen una gestión eficaz del agua que se genera en reacción para

evitar inundación o excesivo resecamiento de la membrana. Tienen que usar Pt como catalizador que es muy sensible a la presencia de CO, por lo que el combustible ha de ser también H₂ ultrapuro. Éstas y las de AFC fueron usadas por la NASA en las misiones espaciales Gemini y Apolo respectivamente. En la actualidad se han desarrollado mucho y numerosos fabricantes de coches las han instalado en prototipos de vehículos, pero todavía su coste es muy alto y la duración baja.

PAFC: Usan ácido fosfórico como electrolito, conductor de protones. Funcionan a temperaturas en torno a 200 °C y éstas si admiten variedad de combustibles (gas de síntesis o hidrocarburos). Se han construido e instalado plantas de 200 kW por todo el mundo, incluso una planta de 11 MW.

Pilas de Combustible de Alta Temperatura (MCFC y SOFC).


MCFC: El electrolito es sólido a temperatura ambiente, pero a la temperatura de operación (650 a 800 °C) es un líquido. Utilizan Ni como catalizador. Este sistema admite monóxido de carbono como combustible, por lo que pueden utilizarse mezclas de CO e H₂ como las que se producen en un gasificador de carbón. Pero el hecho de ser el electrolito líquido requiere de un sofisticado diseño y es muy exigente con los materiales.

SOFC: Usan electrólito sólido, generalmente el conductor de iones óxido circona. Este óxido es buen conductor de ión óxido a partir de unos 1000 °C. Los combustibles más adecuados son el H₂, el CO y el metano, mientras que en el cátodo se suministra aire u oxígeno. La elevada temperatura de operación hace posible el reformado interno de metano, evita el uso de catalizadores caros como el Pt, y hace eficiente la utilización del calor transportado por los productos de la reacción en calefacción y producción de agua caliente o turbinas.

LAS APLICACIONES previstas para estos dispositivos se recogen esquemáticamente en la tabla 1, mientras que en la figura 4 se pueden ver algunos ejemplos.

Tabla 1: Aplicaciones previstas para distintos tipos de pilas de combustible. CHP: central heat and power; APU: auxiliary power units; UPS: uninterruptible power supply.

Aplicación	Potencia	Tipo celda	Combustible	
Portátiles	1-50 W	PEMF, DMFC, IT-SOFC	H ₂ CH ₃ OH	
Micro-CHP	1-10kW	PEMFC, IT-SOFC	CH ₄	
APU, UPS motos	1-10kW	IT-SOFC	Gasolina Gases licuados	
CHP inmuebles	50-250kW	PEMF, SOFC, MCFC	CH ₄	
Autobuses urban.	200kW	PEMFC	H ₂	
Centrales electr.	1 a 10MW	SOFC	CH ₄	

 Abaratar costes  Resolver problemas técnicos:

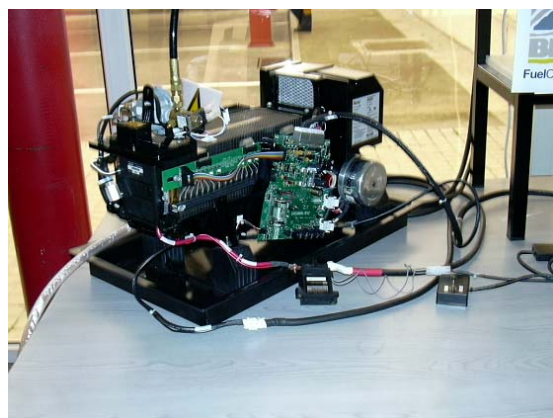
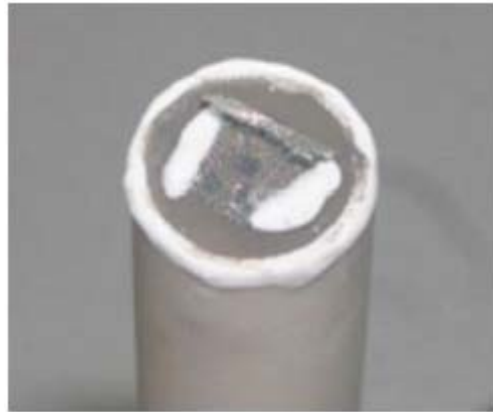


Figura 4. Ejemplos: Izquierda arriba: **pila de metanol de UltraCell alimentando un ordenador portátil**; derecha arriba: **monocelda plana SOFC lista para test en el laboratorio**; Izquierda abajo: **autobús urbano del programa CUTE en Madrid movido por Pila de Combustible de 150 kW de Ballard**; derecha abajo: **generador medio (1200 W) de Ballard**.

INVESTIGACIÓN EN PILAS DE COMBUSTIBLE EN EL INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE ARAGÓN. SOFC.

Dentro del Grupo de Investigación reconocido por la DGA de Procesado de Materiales por Láser, Grupo de Investigación del **Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (UZ-CSIC)**, un grupo de investigadores integrados dentro de los **Departamentos de Física de la Materia Condensada** y del **Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos** de la UZ lleva a cabo desde hace más de un lustro investigación en materiales para pilas de combustible de óxido sólido.

Como se ha descrito más arriba, las pilas de combustible de óxido sólido tienen como electrolito un óxido y conducen a alta temperatura. Además del electrolito, buena parte del resto de los componentes son también materiales cerámicos, los únicos que soportan las altas temperaturas de funcionamiento y los ambientes agresivos (reductores en contacto con el combustible u oxidantes en el cátodo.) Además, son todavía más altas las temperaturas necesarias para la manufactura de cada uno de estos componentes y el montaje. En la figura 5 una fotografía de la sección transversal de una pila SOFC convencional. Consta de un electrolito de circonita (disolución sólida de óxido de zirconio con óxido de ytrio) cerámica, de espesor menor de 0.5 mm y que realiza también la función de soporte mecánico. El ánodo es una mezcla porosa de Ni y circonita y en cátodo un óxido conductor de electrones poroso, una manganita dopada de La ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$). Ambos de espesores de unas pocas decenas de micras. Estos son los compuestos que se emplean convencionalmente en la fabricación de pilas de combustible de óxido sólido hoy en día, aunque existen modificaciones sustanciales a este apilamiento que pretenden bajar las temperaturas de uso, que ronda los 1000°C con este electrolito de circonita, y mejorar los rendimientos. Además, en la construcción de un apilamiento de celdas se requieren todavía los interconectores (conductores electrónicos estancos a los gases y estables tanto en contacto con el combustible como con el aire y oxígeno), y los materiales de sellado. Las exigencias a los materiales de sellado difieren si se trata de pilas planas, en las que toda la superficie ha de estar sometida a altas temperaturas, o si son tubulares, más resistentes mecánicamente (aunque más pesadas y voluminosas), pero en las que los sellos no están sometidos a altas temperaturas.

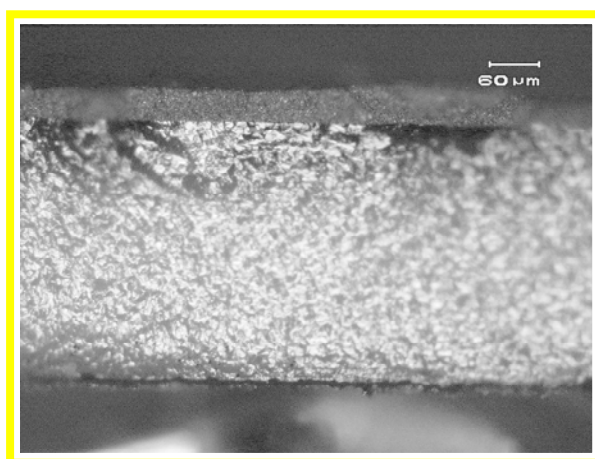


Figura 5. Corte transversal de una monocelda SOFC.

Entre las variaciones sobre la configuración de la figura 5, son de destacar las siguientes líneas de trabajo:

- Pilas soportadas en ánodo, cátodo, interconector u otro elemento que realice la función de soporte mecánico, y que por lo tanto permita electrolitos mucho más delgados (típicamente 10 micras) que disminuyan las pérdidas óhmicas y/o permitan trabajar a temperaturas menores.
- Las pilas soportadas en ánodo o cátodo requieren un diseño de la microestructura de estos elementos optimizado para que no generen pérdidas por concentración (difusión de gases) en los mismos.
- Seleccionar otros electrolitos mejores conductores iónicos. Existen pocos candidatos, y los que hay son o bien más caros que la circona, o no está tan optimizada su fabricación o bien requieren cátodos, ánodos e interconectores aun por optimizar.

El grupo de investigadores que trabaja en pilas SOFC en el ICMA realiza investigaciones en algunos de estos aspectos.

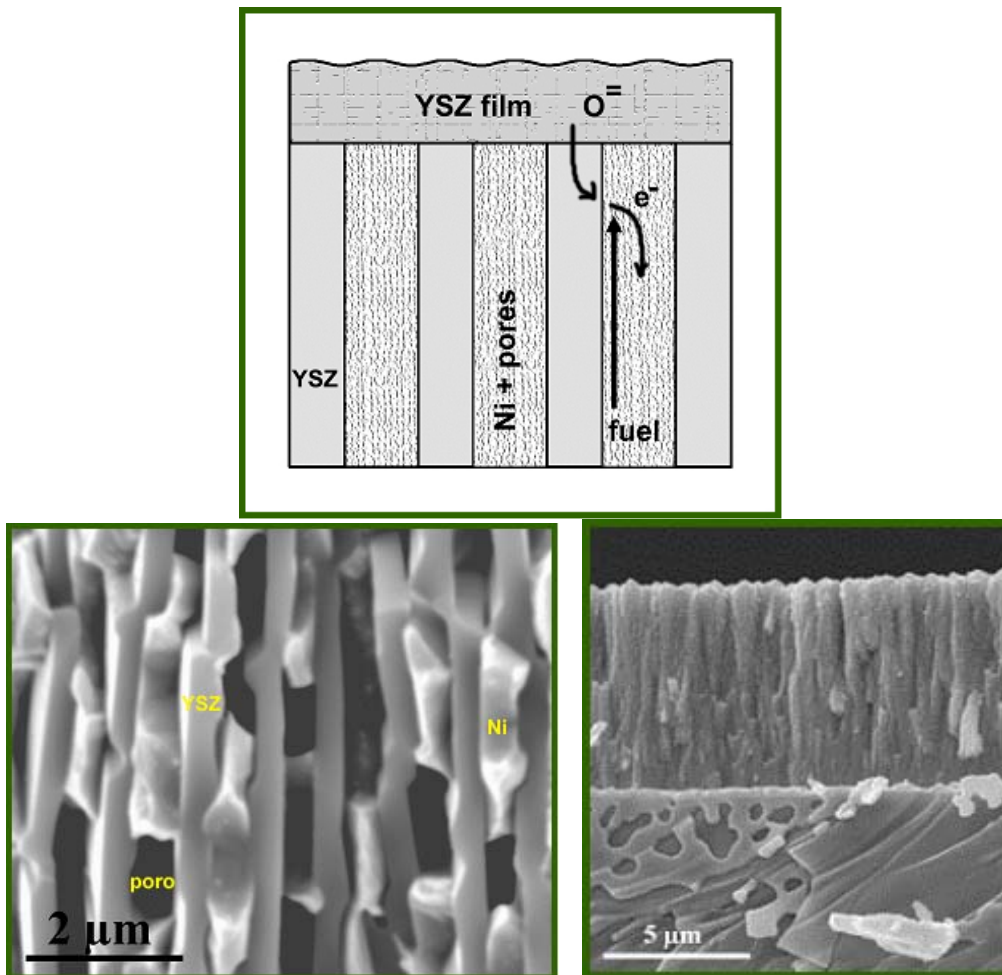


Figura 6. Esquema de celda soportada en ánodo microestructurado. Debajo: Microfotografía del cermet Ni-YSZ obtenido de reducción del eutéctico NiO-YSZ solidificado direccionalmente. Capa de YSZ depositada sobre el eutéctico laminar reducido.

1.- Microestructuración de ánodos soporte de pilas de combustible de óxido sólido con electrolito YSZ (circona) o CeO₂ dopado. [1]

Hemos estudiado sistemas eutécticos como YSZ-NiO procesados mediante solidificación direccional con láser. La microestructura resultante es óptima en cuanto a contenido de Ni, YSZ y porosidad, la orientación de las láminas, así como en cuanto al tamaño de las fases (que son controlables en el proceso de fabricación). La figura 6 muestra un esquema de una pila SOFC soportada en el ánodo YSZ-Ni producido a partir de solidificación asistida por láser [2, 3]. Se observa el soporte ánodo compuesto de láminas alternadas de circonita y Ni poroso, de espesor de 0.5 micras aproximadamente. El esquema indica el mecanismo de transporte, el H₂ gas llega a través de los poros a los puntos de contacto con el Ni metálico (que se lleva los electrones) y a las láminas de circonita (que suministra los O²⁻ que llegan por el electrolito), y allí se recombina con el H₂ produciéndose la oxidación. La capa de circonita depositada sobre este ánodo es el electrolito.

La integridad mecánica de este ánodo proviene de los puentes de YSZ que se establecen entre los granos eutécticos cuando el crecimiento se realiza convenientemente, y también en parte por las partículas de Ni metálico que las unen. Asimismo, las láminas de circonita dificultan el crecimiento de las partículas de Ni en uso a alta temperatura, que sería causa de pérdida de superficie para catalizar la oxidación del combustible y la reacción. Por último, el coeficiente de expansión de ánodo y electrolito (circonita) están bien ajustados. Las ventajas fundamentales que se esperan de este tipo de ánodos, que por otro lado implica una fabricación algo más compleja que las técnicas convencionales de procesamiento cerámico y que se ha desarrollado en el ICMA, radica en el alineamiento de poros y láminas y en que las intercaras YSZ-Ni que se forman [4] son las de mayor estabilidad, y por lo tanto, contribuyen a generar ánodos también estables. Para el estudio de estas intercaras ha sido esencial realizar estudios detallados mediante microscopía electrónica de transmisión.

Estos estudios han demostrado que la intercara YSZ-NiO en eutécticos solidificados direccionalmente es siempre (002)_{YSZ} // (111)_{NiO} con dos variante orientacionales. A partir de ahí la reducción NiO a Ni para convertir al composite de óxidos en un cermet poroso genera 4 tipos de intercaras (002)_{YSZ} – (111)_{Ni}, derivadas, dos de ellas de la reacción topotáctica NiO a Ni en las intercaras de arriba, y las otras dos generadas por reorientación debida a la nucleación del plano (002) de Ni metálico sobre la cara (002) de YSZ. Estas dos últimas son más estables. La preferencia por una u otra orientación dependerá de las condiciones de la reducción, tanto como de variaciones microestructurales locales. Estas correlaciones se están investigando en la actualidad.

2.- Sinterización de componentes sin tensión térmica en el sustrato.

Varios laboratorios en Europa, USA y Japón están desarrollando pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (por debajo de 800 °C) soportadas en metales. Esto les confiere mayor fiabilidad (serán menos frágiles) y admitirán mayor versatilidad en el diseño de los componentes (distribuidores de gas, sellos, etc.). Pero los metales en general no toleran bien las altas temperaturas de sinterización que se necesitan para conseguir electrolitos densos (estancos), requisito imprescindible para obtener de la pila la mayor eficiencia.

En esta línea, es importante desarrollar vías que permitan disminuir esa temperatura de sinterizado. En particular exploramos dos vías: por un lado el uso de aditivos que aceleren la sinterización a temperaturas más bajas; y por otro la aplicación de calor localizado sobre el electrolito mediante láser que, mientras sinteriza el electrolito, no

afecte negativamente al soporte (evitando oxidación, migración de especies que envenenen los componentes activos, etc.)

3.- Solidificación e investigación mediante espectroscopia de impedancias y espectroscopia Raman de nuevos materiales para pilas de combustible y baterías avanzadas.

En este aspecto se trabaja en colaboración también con otros grupos españoles especialistas en química del estado sólido. Es una línea de investigación eminentemente básica que persigue la síntesis y solidificación de nuevas composiciones, disoluciones sólidas o mezclas con conductividad iónica mejorada y la investigación mediante espectroscopia de impedancias o espectroscopia vibracional (concretamente Raman) de la movilidad de cationes y aniones así como de las fases cristalinas, transiciones de fase, etc., propias de estos compuestos.

Un ejemplo reciente de este trabajo se recoge en la figura 7. Se han conseguido composites densos, de dimensiones macroscópicas con microestructuras alineadas y tamaño de las fases que en los mostrados van desde laminillas de 2 micras de espesor a 80 nm. Ello es posible variando la velocidad de solidificación junto con los altos gradientes en la intercara sólido-líquido propios de la solidificación direccional por láser. La dependencia de la conductividad iónica con el tamaño de las fases (figura 7) no está asociada en este caso a transporte preferente por las intercaras ni a efectos de tamaño, sino únicamente a una mejor alineación de la fase conductora (YSZ) a mayores velocidades de solidificación. La ventaja de estos composites sobre materiales monofásicos radica únicamente en sus mejores propiedades mecánicas (resistencia a flexión y a choque térmico y no degradación con la temperatura).

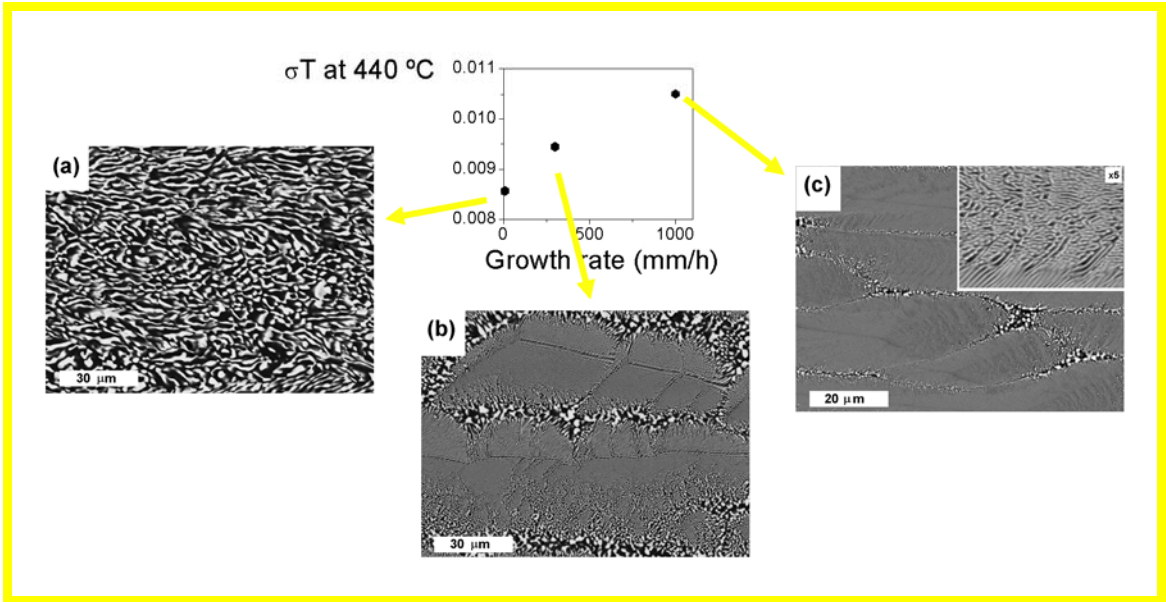


Figura 7: Conductividad del material bifásico Al_2O_3 -YSZ solidificado direccionalmente frente a la microestructura. [5]

Investigadores del ICMA trabajando en materiales para SOFC's:

Prof. V. M. Orera, Dra. M. Luisa Sanjuán, Dra. Rosa I. Merino, Dr. M.A. Laguna-Bercero, Roberto Campana, Francisco Ester, P. Alonso-Gutierrez y Rubén Gotor en Departamento de Física de la Materia Condensada y Dr. A. Larrea, Dr. J.I. Peña y Dra. P.B. Oliete en el Dpto. de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos.

Participamos activamente en la Red Española de Pilas de Combustible, Baterías avanzadas e H₂, en concreto en las secciones de SOFC y de Supercondensadores.

Para una información actualizada sobre nuestra investigación y la de todo el grupo de Procesado de Materiales por Láser: Producción y Caracterización, visitar:

<http://www.unizar.es/icma/depart/laser/laser.htm>

Para completar información:

Bibliografía general sobre pilas de combustible:

“Fuel cell systems explained”, James Larminie, Andrew Dicks, Wiley (2003)

“Fuel Cells and Their Applications”, K. Kordesh and G. Simader, VCH (1996)

Algunas páginas web:

Agrupaciones españolas:

Asociación Española de Pilas de Combustible, APPICE:

<http://www.appice.es/nuevaweb/default2.htm>

Plataforma Tecnológica Española del Hidrógeno y de las Pilas de Combustible:

<http://www.ptehpc.org/>

Páginas útiles en inglés:

www.fuelcelltoday.com

www.fuelcells.org

Publicaciones en revistas científicas citadas en el texto:

[1] M.A. Laguna, tesis doctoral, 2005.

[2] R.I. Merino, J.I. Peña, M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, and V.M. Orera, “Directionally solidified calcia stabilised zirconia-nickel oxide plates in anode supported SOFC's”, J. Europ. Ceram. Soc. **24** (2004) 1349-1353.

[3] G. Garcia, R.I. Merino, V.M. Orera, A. Larrea J.I. Peña, M.A. Laguna-Bercero, J.A. Pardo, J. Santiso and A. Figueras. “YSZ thin films deposited on NiO-CSZ anodes by Pulsed Injection MOCVD for Intermediate Temperature SOFC applications” Chemical Vapor Deposition **10**, 249 (2004)

[4] M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, Rosa I. Merino, José I. Peña and V.M. Orera, “Stability of Channeled Ni-YSZ Cermets Produced from Self-Assembled NiO-YSZ Directionally Solidified Eutectics” J. Am. Ceram. Soc. **88**, 3215-3217 (2005)

[5] R.I. Merino, I. de Francisco, J.I. Peña. In press.