

## Resumen

La presente tesis se enmarca en el ámbito del uso y almacenamiento de energías renovables. El objetivo es desarrollar los materiales y la tecnología necesaria para transformar los excedentes eléctricos derivados de fuentes renovables intermitentes (solar, eólica, etc.) en combustibles, principalmente en hidrógeno. Este tipo de procesos permitiría un uso más racional y descentralizado de fuentes renovables a través de su almacenamiento energético en forma de combustibles totalmente limpios y más fáciles de almacenar, transportar y de reconvertir en electricidad cuando sea requerido. Asimismo, este proceso permitiría utilizar grandes cantidades de CO<sub>2</sub> contribuyendo a la reducción de gases de efecto invernadero.

El sistema a desarrollar se basa en electrolizadores de alta temperatura (>600 °C) y alta presión de vapor (75% de H<sub>2</sub>O) compuestos principalmente por cerámicas protónicas (PCEC) con alta capacidad catalítica, concretamente el material electrolito BaCe<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY27). Se han propuesto diferentes materiales como electrodos para PCECs, que comprenden conductores mixtos iónicos-electrónicos como La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF), así como materiales mayoritariamente electrónicos, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (LSM) y La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCM).

Se estudió la naturaleza de las etapas limitantes de la velocidad de reacción del ánodo LSM/BCZY27 con el efecto de la  $pO_2$  y la  $pH_2O$ . Además, se optimizó la velocidad de operación en el modo de electrólisis a alta presión de vapor al (1) ajustar su actividad catalítica a través de la infiltración del electrodo con nanopartículas catalíticas; y (2) la activación electroquímica de las especies en la superficie aplicando una corriente neta a través del electrodo. Los diferentes óxidos infiltrados produjeron el cambio de las propiedades electroquímicas del electrodo, siendo el catalizador Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CeO<sub>2</sub> el que consiguió disminuir resistencia de polarización ( $R_p$ ) del electrodo LSM/BCZY27 60/40 % v/v sin infiltrar dando un mejor resultado.

Para una mayor comprensión acerca de los principios de electrólisis y co-electrólisis para la operación en montajes PCEC, la celda asimétrica formada por el ánodo LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$  y un cátodo de Pt se caracterizó por medio de voltamperometría (curvas  $i\text{-V}$ ) y medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en los modos de pila de combustible y electrolizador. Además, se realizaron experimentos de electrólisis y co-electrólisis a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  con un 3 y un 7.5% de  $\text{H}_2\text{O}$  donde se determinó la eficiencia farádica y se demostró el efecto positivo de la adición de  $\text{CO}_2$  en la resistencia de la celda.

Finalmente, se mejoró el comportamiento electroquímico de los materiales LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27, activando el electrodo poroso con diferentes nanopartículas catalíticas, en atmósferas oxidantes y, especialmente, en reductoras (50%  $\text{H}_2$  y 9%  $\text{CH}_4$ -10%  $\text{H}_2$ ) con un 3% de  $\text{H}_2\text{O}$ . Los mejores resultados electroquímicos para todas las condiciones de operación se obtuvieron para los electrodos infiltrados con Pt/ $\text{CeO}_2$ , siendo notablemente mejor para el compuesto LSM/BCZY27 pese a su inestabilidad redox. El electrodo LSCM/BCZY27 ofreció mejor estabilidad redox pero se comprobó que al realizar ciclos aire-hidrógeno a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , el *composite* LSM/BCZY27 recupera su valor inicial de  $R_p$  al reoxidarse, demostrando que su degradación en condiciones reductoras no es irreversible.

Por lo tanto, los resultados demostraron que la adición de nanopartículas de Pt/ $\text{CeO}_2$  en los electrodos que funcionan tanto como pila de combustible como electrolizador, son una ruta prometedora para mejorar el rendimiento de las celdas electroquímicas reversibles basadas en cerámicas protónicas (RePCEC). Además, podrían ser empleados en reacciones donde una reacción oxidativa es necesaria.