

ELECTROLIZADORES DE ALTA TEMPERATURA BASADOS EN CERÁMICAS PROTÓNICAS

TESIS PRESENTADA POR
NURIA BAUSÁ MARTÍNEZ
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

Supervisores:

Prof. José Manuel Serra Alfaro

Dra. Sonia Escolástico Rozalén

València, mayo 2020



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

A mis padres

A mi hermano

A mis amigos

“La vida es una reacción química que sólo requiere de equilibrio”

Priyabrat Gupta

Índice

1. Estructura y objetivos de la tesis.....	9
1.1. Estructura de la tesis.....	9
1.2. Objetivos.....	11
2. Resumen/Summary/Resum.....	15
2.1. Resumen	15
2.2. Summary.....	17
2.3. Resum	19
3. Introducción.....	23
3.1. Fuentes energéticas.....	23
3.2. Hidrógeno.....	25
3.2.1. Producción de hidrógeno.....	27
3.2.1.1. Electrólisis	28
3.2.1.1.1. Termodinámica de la electrólisis.....	30
3.3. Métodos de producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua	33
3.3.1. Electrólisis alcalina (AEC)	35
3.3.2. Electrólisis de membrana de intercambio protónico (PEMEC)....	36
3.3.3. Electrólisis a alta temperatura.....	37
3.3.3.1. Celdas electrolíticas de óxido sólido (SOEC)	38
3.3.3.2. Celdas electrolíticas de cerámicas protónicas (PCEC).....	39
3.4. Alternativa de combustible sintético: Gas de síntesis.....	43
3.4.1. Vía carbón. Co-electrólisis	44

3.4.1.1.	Termodinámica de la co-electrólisis	47
3.4.2.	Vía gas natural	49
3.5.	Teoría de defectos.....	51
3.5.1.	Defectos en conductores iónicos	52
3.5.2.	Formación de defectos protónicos	59
3.5.2.1.	Parámetros termodinámicos	60
3.5.2.2.	Mecanismo de transporte.....	61
3.6.	Materiales óxidos conductores protónicos	62
3.6.1.	Materiales tipo perovskita	63
3.6.1.1.	BaZrO ₃ vs. BaCeO ₃ : conductividad protónica y estabilidad.	64
3.7.	Conductores mixtos electrónico-protónicos	65
3.8.	Referencias	69
4.	Metodología.....	85
4.1.	Síntesis de materiales	85
4.1.1.	Reacción en estado sólido.....	85
4.1.2.	Método de sol-gel o Pechini	86
4.1.3.	Coprecipitación.....	87
4.2.	Resumen de los materiales	88
4.3.	Fabricación de las muestras.....	89
4.3.1.	Electrolitos.....	89
4.3.2.	Electrodos	90
4.4.	Técnicas de caracterización	92

4.4.1.	Difracción de rayos X.....	92
4.4.2.	Microscopía electrónica de barrido	94
4.4.2.1.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo....	95
4.4.2.2.	Haz de iones enfocado	96
4.4.3.	Análisis termogravimétrico	96
4.4.4.	Cromatografía de gases	97
4.5.	Caracterización electroquímica	98
4.5.1.	Espectroscopía de impedancia electroquímica	98
4.5.1.1.	Modo pila combustible	102
4.5.1.2.	Modo electrolizador.....	104
4.6.	Equipo experimental.....	106
4.6.1.	Reactor a alta temperatura y a presión atmosférica	106
4.6.2.	Reactor a alta temperatura y alta presión de vapor.....	108
4.7.	Referencias	110
5.	Desarrollo y optimización de electrodos para electrolizadores basados en el sistema $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$	115
5.1.	Introducción.....	115
5.2.	Discusión de los resultados	117
5.2.1.	Caracterización estructural	117
5.2.1.1.	Compatibilidad de los materiales	117
5.2.1.2.	Estabilidad de los materiales	118
5.2.2.	Caracterización electroquímica en celdas simétricas	119
5.2.2.1.	Resistencia de polarización	120

5.2.2.2.	Estudio de la variación en la composición del electrodo....	125
5.2.2.3.	Influencia de la $p\text{H}_2\text{O}$ y la $p\text{O}_2$	126
5.3.	Conclusiones.....	129
5.4.	Referencias	131
6.	Estudio del electrodo LSM/BCZY27 y su activación catalítica para electrolizadores basados en cerámicas protónicas.....	139
6.1.	Introducción.....	139
6.2.	Discusión de los resultados	141
6.2.1.	Preparación y caracterización de electrodos LSM/BCZY27	141
6.2.2.	Activación catalítica de electrodos LSM/BCZY27	145
6.2.3.	Etapas limitantes en electrodos LSM/BCZY27.....	148
6.2.4.	Efecto de la aplicación de corriente.....	152
6.2.5.	Caracterización de la celda <i>post-mortem</i>	156
6.3.	Conclusiones.....	158
6.4.	Referencias	159
7.	Conversión directa de CO_2 a gas de síntesis en un electrolizador cerámico protónico ($\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)	165
7.1.	Introducción.....	165
7.2.	Discusión de resultados	167
7.2.1.	Caracterización estructural	167
7.2.2.	Caracterización electroquímica	168
7.2.3.	Análisis de la electrólisis	176
7.2.3.4.	Eficiencia farádica de la electrólisis	177

7.2.4.	Análisis de la co-electrólisis	178
7.2.5.	Estudio microestructural de la celda electrolítica	180
7.3.	Conclusiones.....	182
7.4.	Referencias	184
8.	Desarrollo y optimización de electrodos para RePCEC y reacciones con CH₄	191
8.1.	Introducción.....	191
8.2.	Discusión de los resultados	194
8.2.1.	Caracterización estructural	194
8.2.1.1.	Síntesis de los materiales y compatibilidad con el electrolito	194
8.2.1.1.1.	LSV.....	195
8.2.1.1.2.	SLT, SBTN y SBLT	196
8.2.1.1.3.	PBM.....	197
8.2.1.1.4.	SMMO.....	197
8.2.1.1.5.	CZ.....	197
8.2.1.1.6.	LSF55, LSF8515 y CZ-LSF55	198
8.2.1.1.7.	LSC y LSCM.....	198
8.2.1.1.8.	LSM.....	199
8.2.1.1.9.	GTM.....	199
8.2.1.1.10.	LSTMG, LSMT y NSMT	199
8.2.1.1.11.	ZTY	200
8.2.2.	Caracterización electroquímica	203

8.2.2.1.	Resistencia de polarización	203
8.2.2.2.	Influencia de la pO_2 y el efecto isotópico	206
8.2.3.	Post-caracterización de la microestructura	209
8.3.	Conclusiones.....	212
8.4.	Referencias	214
9.	Activación catalítica de los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 para RePCEC y reacciones con CH₄.....	221
9.1.	Introducción.....	221
9.2.	Discusión de los resultados	223
9.2.1.	Caracterización electroquímica	223
9.2.2.	Estudio de la activación catalítica de los electrodos.....	226
9.2.2.1.	Análisis de la reversibilidad de la celda (RePCEC)	231
9.2.2.2.	Efecto de la corriente aplicada.....	233
9.2.3.	Compatibilidad química con el CH ₄ y aromáticos	236
9.2.4.	Caracterización post-mortem.....	238
9.3.	Conclusiones.....	240
9.4.	Referencias	242
10.	Conclusiones generales.....	253
11.	Acrónimos, abreviaturas y símbolos.....	259
12.	Lista de figuras	263
13.	Lista de tablas	273
14.	Contribución científica.....	275

Capítulo 1

Estructura y objetivos de la tesis

1. Estructura y objetivos de la tesis

1.1. Estructura de la tesis

La presente tesis doctoral consta de 10 capítulos de los cuales 5 (Capítulo 5 – 9) se centran en mostrar los resultados del trabajo realizado durante estos años que se detallarán a continuación. Cada capítulo constará de una breve introducción para pasar a la discusión de los resultados obtenidos y presentar las conclusiones de manera resumida.

El Capítulo 3 ofrece una visión general de la demanda energética actual centrándose en la producción de hidrógeno como una alternativa energética de futuro que reemplazará a los combustibles fósiles. Además, sirve de introducción a la tecnología de los diferentes electrolizadores existentes, la descripción del funcionamiento de éstos y de los materiales de los que están formados junto con la justificación de la elección de los electrolizadores cerámicos conductores de protones (PCEC).

El Capítulo 4 se centra en el trabajo experimental realizado en esta tesis donde se describen los diferentes procedimientos empleados, como la síntesis de materiales y la fabricación de membranas protónicas (electrodos porosos y electrolitos densos). También se detallan las técnicas de caracterización estructural y electroquímica y los diferentes reactores empleados.

El Capítulo 5 se basa en el desarrollo y optimización de electrodos para electrolizadores basados en el material protónico $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-8}$ (BCZY27). Cinco materiales fueron estudiados como potenciales electrodos de vapor (ánodos). Se realizaron estudios de compatibilidad, estabilidad y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) bajo unas condiciones de operación de 3 bar (25% de aire y 75% de vapor) y un rango de temperaturas de 500 a 800 °C. Las condiciones de operación del ánodo (vapor, oxígeno y presiones totales) se variaron

sistemáticamente para identificar y caracterizar los diferentes procesos electroquímicos que tienen lugar en el ánodo.

El Capítulo 6 se centra en el estudio de la adición de nanopartículas catalíticas para diferentes catalizadores en el electrodo de vapor LSM/BCZY27. Se realizaron medidas de impedancia que permitieron conocer el mejor catalizador bajo una atmósfera compuesta por 25% de aire y 75% de vapor con una presión total de 3 bar. Además, se realizaron estudios del efecto de la pO_2 y la pH_2O así como de la aplicación de una corriente neta, del electrodo infiltrado que ofreció mejores resultados electroquímico.

En el Capítulo 7 se realiza el estudio de una celda asimétrica sellada empleando LSM/BCZY27 catalíticamente activado con Pr_6O_{11} - CeO_2 como ánodo, Pt como cátodo y un electrolito de BCZY27. La celda se probó a diferentes temperaturas y distintas atmósferas de gas, variando la concentración de H_2O en el cátodo y la concentración de CO_2 en el ánodo. Además, se realizó un análisis cuantitativo y cualitativos de la electrólisis (3 y 7.5% de H_2O) y la co-electrólisis (7.5% de H_2O) a 700 °C.

El Capítulo 8 muestra la caracterización estructural y electroquímica de 18 óxidos cerámicos como electrodos redox en celdas electrolíticas cerámicas protónicas reversibles (RePCEC) y como membranas de separación de hidrógeno para reacciones empleando CH_4 (MDA). Este capítulo se centró en el estudio de los electrodos en condiciones reductoras, 50% H_2 -Ar y 9% CH_4 -10% H_2 -81% Ar.

En el Capítulo 9 se realiza un estudio electroquímico más exhaustivo de los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 infiltrados con diferentes nanopartículas catalíticamente activadas y el efecto al aplicar una corriente neta. Se comprobó la estabilidad redox de los materiales y se realizaron ciclos de reversibilidad (aire-hidrógeno) para su empleo en RePCEC y en las diferentes reacciones de conversión de CH_4 .

Finalmente, en los últimos capítulos se detallarán las conclusiones generales y las diferentes contribuciones científicas, tanto en revistas científicas como en congresos de divulgación, en los que se ha participado.

1.2. Objetivos

Los principales objetivos de esta tesis doctoral se pueden dividir en dos:

1. Búsqueda, desarrollo y optimización de electrodos mixtos electrónico-protónicos e iónico-protónicos para su empleo como ánodos en electrolizadores cerámicos protónicos (PCEC) en un rango de temperaturas de 500 a 800 °C y alta presión de vapor (75% de vapor a una presión total de 3 bar).
2. Desarrollo y optimización de electrodos reversibles y con estabilidad redox que permitan trabajar en celdas reversibles cerámicas protónicas (RePCEC) y en reacciones de conversión de hidrocarburos (p.e. CH₄).

Los subobjetivos de la tesis se enumeran a continuación:

1. Síntesis y caracterización primaria (estructura, composición de la fase, microestructura) de los materiales mixtos iónicos (protón e ion oxígeno)-electrónicos.
2. Estudios de compatibilidad química entre los diferentes materiales que componen el dispositivo (electrodo y electrolito).
3. Estudio de la estabilidad en condiciones de operación utilizando altas y bajas presiones de vapor.
4. Fabricación de las celdas mediante técnicas de serigrafía e infiltraciones secuenciales.
5. Caracterización de la hidratación y las conductividades parciales de iones oxígeno, protónicos y electrónicos e imponiendo una corriente neta.
6. Estudios electroquímicos y cinéticos utilizando espectroscopia de impedancia y voltamperometría junto con cromatografía de gases (μ GC).

Capítulo 2

Resumen/Summary/Resum

2. Resumen/Summary/Resum

2.1. 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 CO₂ 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 H₂O) compuestos principalmente por cerámicas protónicas (PCEC) con alta capacidad catalítica, concretamente el material electrolito BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCZY27). Se han propuesto diferentes materiales como electrodos para PCECs, que comprenden conductores mixtos iónicos-electrónicos como La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF), así como materiales mayoritariamente electrónicos, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} (LSM) y La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} (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 Pr₆O₁₁-CeO₂ 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 Pr_6O_{11} - CeO_2 y un cátodo de Pt se caracterizó por medio de voltamperometría (curvas i - 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 H_2O donde se determinó la eficiencia farádica y se demostró el efecto positivo de la adición de 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% H_2 y 9% CH_4 -10% H_2) con un 3% de H_2O . Los mejores resultados electroquímicos para todas las condiciones de operación se obtuvieron para los electrodos infiltrados con Pt/ 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/ 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.

2.2. Summary

The present thesis is part of the field renewable energy use and storage. The objective is to develop new materials and the technology necessary to transform electrical surpluses derived from intermittent renewable sources (solar, wind, etc.) into fuels, mainly hydrogen. This type of process would allow a more rational and decentralized use of renewable sources through its energy storage in the form of totally clean fuels and easier to store, transport and convert into electricity when they are demanded. Likewise, this process would allow the use of large amounts of CO₂, contributing to the reduction of greenhouse gases (GHG).

The system to be developed is based on high temperature electrolyzers (>600 °C) and high steam pressure (75% H₂O) composed mainly of proton ceramics (PCEC) with high catalytic capacity, specifically BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCZY27) electrolyte material. Different materials have been proposed as electrodes for PCECs, including mixed ionic-electronic conductors such as La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF), as well as mostly electronic materials, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} (LSM) and La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} (LSCM).

The nature of the rate determining steps in the LSM/BCZY27 anode with the effect of pO_2 and pH_2O was investigated. In addition, the reaction rate was optimized in high steam pressure electrolysis mode by (1) adjusting its catalytic activity through the electrode infiltration with catalytic nanoparticles; and (2) electrochemical activation of surface species by applying a net current through the electrode. The different infiltrated oxides produced a change in the electrode electrochemical properties, with Pr₆O₁₁-CeO₂ catalyst being able to decrease the LSM/BCZY27 60/40 % v/v backbone polarization resistance (R_p), showing the best electrochemical performance.

For a better understanding of the electrolysis and co-electrolysis mode for operation in PCECs, a model electrolysis cell was assembled using LSM/BCZY27 60/40 infiltrated with Pr₆O₁₁-CeO₂ as an anode and a porous Pt layer as a cathode. The

cell was characterized by means of voltamperometry (i-V curves) and Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements (EIS) in both fuel cell and electrolysis mode. In addition, electrolysis and co-electrolysis experiments were performed at 700 °C with 3 and 7.5% H₂O. The faradaic efficiency was determined and the positive effect of the addition of CO₂ on cell resistance was demonstrated.

Finally, the LSCM/BCZY27 and LSM/BCZY27 electrochemical performance was improved activating the porous electrode with different catalytic nanoparticles, in oxidizing and, especially, in reducing conditions (50% H₂ and 9% CH₄-10% H₂) with 3% H₂O. The best electrochemical performance was obtained for both electrodes infiltrated with Pt/CeO₂ in all operating conditions, being better for the LSM/BCZY27 electrode despite its redox instability. The LSCM/BCZY27 electrode offered better redox stability but the LSM/BCZY27 composite recovers its initial R_p value when air-hydrogen cycles are performing at 700 °C, demonstrating that its degradation under reducing conditions is not irreversible.

Therefore, the results showed that the addition of Pt/CeO₂ catalytic nanoparticles in the electrodes that works in both fuel cell and electrolysis mode, are a promising route to improve the performance of reversible proton ceramic electrolyzer cells (RePCEC). In addition, both electrode infiltrated materials could be used in reactions where an oxidative reaction is necessary.

2.3. Resum

La present tesi s'emmarca en l'àmbit de l'ús i emmagatzematge d'energies renovables. L'objectiu és desenvolupar els materials i la tecnologia necessària per a transformar els excedents elèctrics derivats de fonts renovables intermitents (solar, eòlica, etc.) en combustibles, principalment en hidrogen. Aquest tipus de processos permetria un ús més racional i descentralitzat de fonts renovables a través del seu emmagatzematge energètic en forma de combustibles totalment nets i més fàcils d'emmagatzemar, transportar i de reconvertir en electricitat quan siga demandat. Així mateix, aquest procés permetria donar ús a grans quantitats de CO₂ contribuint a la reducció de gasos d'efecte d'hivernacle.

El sistema a desenvolupar es basa en electrolitzadors d'alta temperatura (>600 °C) i alta pressió de vapor (75% d'H₂O) compostos principalment per ceràmiques protòniques (PCEC) amb alta capacitat catalítica, concretament el material electròlit BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCZY27). S'han proposat diferents materials com a elèctrodes per a PCECs, que comprenen conductors mixtos iònics-electrònics com La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF), així com materials majoritàriament electrònics, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} (LSM) i La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} (LSCM).

Es va estudiar la naturalesa de les etapes limitants de la velocitat de reacció de l'ànode LSM/BCZY27 amb l'efecte de la pO_2 i la pH_2O . A més, es va optimitzar la velocitat d'operació en la manera d'electròlisi a alta pressió de vapor al (1) ajustar la seua activitat catalítica a través de la infiltració de l'elèctrode amb nanopartícules catalítiques; i (2) l'activació electroquímica de les espècies en la superfície aplicant un corrent net a través de l'elèctrode. Els diferents òxids infiltrats van produir el canvi de les propietats electroquímiques de l'elèctrode, sent el catalitzador Pr₆O₁₁-CeO₂ el que va aconseguir disminuir la resistència de polarització (R_p) de l'elèctrode LSM/BCZY27 60/40 % v/v sense infiltrar donant un millor resultat.

Per a una major comprensió sobre els principis d'electròlisis i co-electròlisis per a l'operació en PCEC, la cel·la asimètrica formada per l'ànode LSM/BCZY27 60/40

infiltrat amb Pr_6O_{11} - CeO_2 i un càtode de Pt es va caracteritzar per mitjà de voltamperometria (corbes i-V) i mesures d'espectroscòpia d'impedància electroquímica (EIS) en les maneres de pila de combustible i electrolitzador. A més, es van realitzar experiments d'electròlisis i co-electròlisis a $700\text{ }^\circ\text{C}$ amb un 3 i un 7.5% d' H_2O on es va determinar l'eficiència faràdica i es va demostrar l'efecte positiu de l'addició de CO_2 en la resistència de la cel·la.

Finalment, es va millorar el comportament electroquímich dels materials LSCM/BCZY27 i LSM/BCZY27, activant l'elèctrode porós amb diferents nanopartícules catalítiques, en atmosferes oxidants i, especialment, en reductores (50% H_2 i 9% CH_4 -10% H_2) amb un 3% d' H_2O . Els millors resultats electroquímichs per a totes les condicions d'operació es van obtenir per als elèctrodes infiltrats amb Pt/ CeO_2 , sent notablement millor per al compost LSM/BCZY27 malgrat la seua inestabilitat redox. L'elèctrode LSCM/BCZY27 va oferir millor estabilitat redox però es va comprovar que en realitzar cicles aire-hidrogen a $700\text{ }^\circ\text{C}$, el *composite* LSM/BCZY27 recupera el seu valor inicial de R_p al reoxidarse, demostrant que la seua degradació en condicions reductores no és irreversible.

Per tant, els resultats van demostrar que l'addició de nanopartícules de Pt/ CeO_2 en els elèctrodes que funcionen tant com pila de combustible com electrolitzador, són una ruta prometedora per a millorar el rendiment de les cel·les reversibles basades en ceràmiques protòniques (RePCEC). Alhora, els elèctrodes podrien ser emprats en reaccions on una reacció oxidativa és necessària.

Capítulo 3

Introducción

3. Introducción

3.1. Fuentes energéticas

Según la Administración de Información Energética de los Estados Unidos de América (EIA – *U. S. Energy Information Administration* – en inglés), sin una política de legislación energética prospectiva, la demanda total de energía estimada para el 2050, será un 50% superior a la requerida actualmente [1]. En este escenario de referencia (Figura 3.1), las energías renovables y el gas natural presentan un crecimiento en la energía primaria total consumida de casi un 85%, aumentando la importancia de éstas respecto al resto de fuentes de energía primarias. Así pues, se observa que las energías renovables son la fuente de energía con mayor crecimiento en torno al 7% anual y contribuyen con la mitad del crecimiento de la energía global. Para 2040, se prevé que el petróleo, el gas natural, el carbón y los combustibles no fósiles, proporcionen cada uno alrededor de una cuarta parte de la energía mundial. A su vez, se observa que el gas natural (1.6% anual) tiene un crecimiento mucho más rápido que el petróleo o el carbón. El gas natural superará al carbón para convertirse en la segunda fuente más grande de energía global y convergirá con el petróleo al final de este supuesto. Sin embargo, el consumo de petróleo (0.5% anual) aumenta durante la primera mitad, pero de una forma más lenta que en el pasado, antes de su estabilización en el año 2030. Por último, el consumo de carbón (-0.1% anual) es prácticamente constante en todo el escenario, y disminuyendo su importancia en el sistema energético mundial a su nivel más bajo desde antes de la revolución industrial.

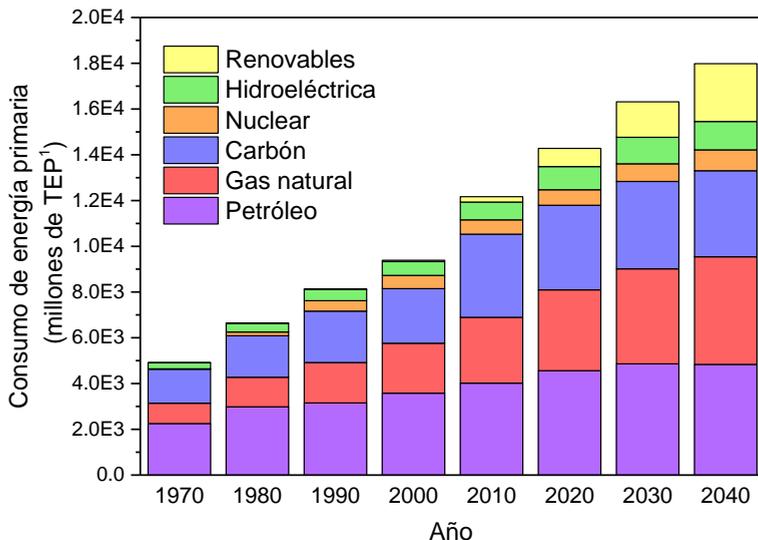


Figura 3.1. Consumo de la energía primaria en función de los combustibles [1].

Si se realiza un análisis por sector [2], casi el 70% de la demanda de energía primaria global proviene de la generación de *electricidad*. Los combustibles utilizados en la generación de energía cambiarán sustancialmente y las energías renovables ganarán importancia. En cualquier caso, el carbón seguirá siendo una de las fuentes de energía más usadas en la generación eléctrica en 2040, suponiendo un 30% del total. Por otro lado, se prevé que el uso de gas natural se mantendrá relativamente estable (20% del total) después de haber aumentado gradualmente durante gran parte de los últimos 25 años.

Durante los próximos años, la demanda de los servicios de *transporte* llegará casi a duplicarse, pero gracias al aumento de la eficiencia de los motores la energía consumida aumentará en solo un 20%. El petróleo continuará siendo el líder en este sector (alrededor del 85% en 2040) a pesar de la creciente implementación de combustibles alternativos, en particular del gas natural y la electricidad.

¹ La tonelada equivalente de petróleo (TEP) es una unidad de energía y se define como 10^7 Kcal (41.868 GJ) que corresponde a la energía equivalente a la producida en la combustión de una tonelada de crudo de petróleo.

Por último, en el sector *industrial*, la demanda de energía que se emplea incluyendo tanto su uso como combustible como para materia prima, representa alrededor de la mitad del incremento en el consumo de energía.

3.2. Hidrógeno

El hidrógeno es un importante sector energético que podría reemplazar los combustibles fósiles tradicionales. El hidrógeno no es una fuente de energía en sí misma; solo puede producirse a partir de otras fuentes de energía, como los combustibles fósiles, las fuentes renovables (solar, eólica, hidráulica o geotérmica) o la energía nuclear mediante diferentes procesos de conversión de energía. Por ejemplo, se puede producir en grandes cantidades a través de la separación electroquímica del agua, puede ser almacenado y libera energía en una forma utilizable.

El hidrógeno se ha usado comúnmente en numerosas aplicaciones durante los últimos 100 años. El uso de hidrógeno en el transporte tiene una larga historia, y el desarrollo de celdas de combustible fue un gran hito en la aplicación de hidrógeno en el sector del transporte. En la actualidad, ya se están comercializando automóviles impulsados por hidrógeno basados en celdas de combustible basadas en membranas poliméricas (PEMFC – *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* – en inglés).

El uso de celdas de combustible presenta ventajas significativas frente a otro tipo de tecnologías, tales como una alta eficiencia y operación silenciosa, ya que no existen partes móviles. Cuando se compara con otros combustibles como el metanol, la gasolina, el diésel o el queroseno, el hidrógeno produce una energía por unidad de peso mucho más alta que cualquier otro combustible. El hidrógeno tiene una alta relación energía-peso (aproximadamente tres veces más que la gasolina, el diésel o el queroseno), pero la baja densidad del hidrógeno en condiciones de normales de presión y temperatura dificulta su almacenamiento y por lo tanto su transporte.

El uso de hidrógeno y de las celdas de combustible sigue siendo un gran desafío, lo que ha provocado un periodo de transición, donde tanto el hidrógeno como los combustibles convencionales se han utilizados juntos en el mismo vehículo para aumentar la autonomía de éstos. La implantación de una infraestructura completamente nueva para el suministro de hidrógeno destinada al transporte supone uno de los principales desafíos tanto en el plano técnico, como en el económico y financiero. El mercado de vehículos eléctricos de batería (BEV – *Battery Electric Vehicles* – en inglés), vehículos híbridos eléctricos (HEV – *Hybrid Electric Vehicles* – en inglés) y vehículos híbridos eléctricos enchufables (PHEV – *Plug-in Hybrid Electric Vehicles* – en inglés), que comenzó hace algunos años, requerirá una nueva infraestructura, con la contribución de los sectores público y privado de diferentes lugares. Francia es uno de los países líderes en el mercado de vehículos eléctricos, que aspira a una cuota de mercado del 10% para 2020 [3].

Para el desarrollo de una futura economía basada en el hidrógeno, el almacenamiento de forma eficiente y segura en diferentes aplicaciones; móvil, estacionaria y portátil, es obligatorio. Siendo el almacenamiento de hidrógeno a bordo una de las principales barreras para la comercialización de vehículos ligeros propulsados con hidrógeno, ya que la autonomía sigue siendo menor que los vehículos diésel o gasolina.

El proyecto HyWays [4] (*the European Hydrogen Energy Roadmap project* – en inglés) jugó un papel importante en el conocimiento de cómo se podría incorporar el hidrógeno en el sistema energético actual. En el proyecto se destacó que, si se introduce hidrógeno en el sistema energético, los costes asociados a la reducción de los niveles de CO₂ disminuirán en un 4% para 2030 y en un 15% para 2050. Aproximadamente el 85% de la reducción de emisiones está relacionada con el transporte por carretera, con la proyección de que dichas emisiones de CO₂ se reducirán un 50% en 2050.

La introducción de las nuevas tecnologías de hidrógeno en el sector de transporte (automóviles, vehículos ligeros y camiones pesados) también tendrá un impacto importante en la reducción de las emisiones de CO₂ en la atmósfera. Los pronósticos de los niveles de emisión de CO, NO_x, compuestos orgánicos volátiles (VOCs – *organic volatil components* – en inglés) y partículas finas (PM – *particulate matter* – en inglés), partículas sólidas o líquidas encontradas en el aire, se reducirán en más del 70% para los NO_x y otros contaminantes. Los principales mercados para aplicaciones de uso final de hidrógeno son el transporte de pasajeros, vehículos livianos y autobuses urbanos. Se espera que aproximadamente la mitad del sector de transporte realice un cambio de combustibles fósiles hacia el hidrógeno [5].

3.2.1. Producción de hidrógeno

La producción de hidrógeno es el paso principal hacia la transición a una nueva economía, donde el hidrógeno podría reemplazar a los combustibles fósiles. El hidrógeno puede obtenerse mediante la transformación de una gran variedad de recursos de energía primaria como son los combustibles fósiles (carbón, crudo, petróleo, gas natural, etc.) y los combustibles nucleares (por ejemplo, deuterio, uranio). Además, con los procesos geotérmicos (calor que se almacena en corrientes subterráneas o en rocas calientes debajo de la tierra), la energía solar, eólica y mareomotriz, se puede obtener la energía necesaria para poder transformar un compuesto en hidrógeno. Estas fuentes de energía también pueden clasificarse en dos grupos: *renovables*, que no pueden agotar sus existencias como la energía solar o eólica; y *no renovables*, donde los recursos son agotables y limitados como los combustibles fósiles.

Las principales tecnologías para la obtención de hidrógeno son aquellas que producen hidrógeno a partir de combustibles fósiles, de la biomasa o del agua. Como se puede ver en la Figura 3.2, el hidrógeno puede obtenerse a partir de combustibles fósiles mediante el reformado de vapor o el craqueo térmico de gas

natural, la oxidación parcial (POX – *partial oxidation* – en inglés) de fracciones pesadas o gasificación de carbón; de la biomasa por calcinación, fermentación, pirólisis, gasificación seguida de licuefacción o producción biológica; del agua por electrólisis, fotólisis, procesos termoquímicos, termólisis y combinaciones de procesos biológicos, térmicos y procesos electrolíticos [6-8].

El hidrógeno se puede usar en motores de combustión interna (ICE – *internal combustion engines* – en inglés) y además producir electricidad para alimentar motores eléctricos mediante pilas de combustible, principalmente PEMFC.

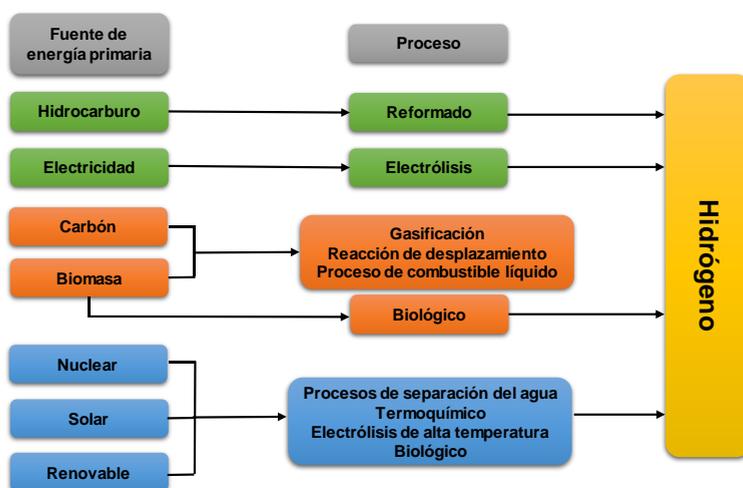


Figura 3.2. Vías generales de producción de hidrógeno.

3.2.1.1. Electrólisis

De todas las técnicas contempladas en la Figura 3.2 para la producción de H_2 , la electrólisis es una tecnología eficiente y está comercialmente disponible. En términos generales, la electrólisis del agua consiste en hacer circular una corriente continua a través del agua para separar sus moléculas en hidrógeno y oxígeno [9]. La corriente fluye entre dos electrodos separados por un electrolito iónico o protónico. Los electrodos deben ser resistentes a la corrosión, tener una buena conductividad eléctrica, exhibir buenas propiedades catalíticas y mostrar una integridad estructural adecuada. Se debe evitar que el electrolito experimente algún

cambio durante el proceso, por lo tanto, es importante que no reaccione con los electrodos.

El proceso de electrólisis requiere la implementación de un diafragma o separador para evitar la recombinación del hidrógeno y el oxígeno generado en los electrodos. La resistencia eléctrica del diafragma evita cortocircuitos en los electrodos. Sin embargo, el diafragma debe tener una alta conductividad iónica. Finalmente, los diafragmas deben mostrar una alta estabilidad tanto física como química.

Los electrodos (cátodo y ánodo), el diafragma y el electrolito son los elementos que configuran la celda electrolítica. La reacción de electrólisis global que tiene lugar es:



En el proceso de electrólisis, los electrones son tomados o liberados por los iones en la superficie de los electrodos, generando un sistema multifásico gas-líquido-sólido. La semirreacción de reducción tiene lugar en el cátodo y los electrones fluyen a este electrodo desde el circuito exterior y lo polarizan negativamente. La semirreacción de oxidación ocurre en el otro electrodo, es decir, en el ánodo. Los electrones fluyen desde el ánodo al circuito exterior, polarizándolo positivamente. Por lo tanto, el hidrógeno se genera en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. En la Figura 3.3 se puede observar un ejemplo del funcionamiento de un electrolizador de óxido sólido (SOEC – *Solid Oxide Electrolyzer Cell* – en inglés) el cual será explicado con más detalle más adelante (Sección 3.3.3.1).

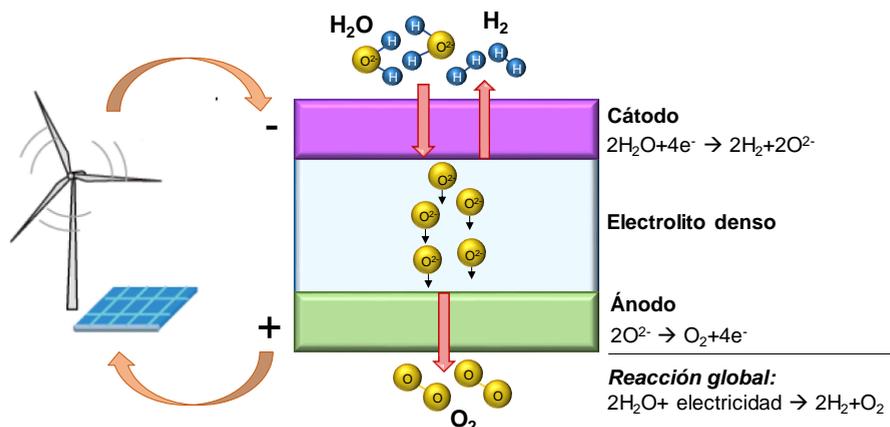


Figura 3.3. Electrolizador de óxido sólido (SOEC).

3.2.1.1.1. Termodinámica de la electrólisis

Un electrolizador es un dispositivo electroquímico que convierte la energía eléctrica y térmica, en energía química almacenada en forma de combustible (hidrógeno). Los procesos que ocurren en una celda electroquímica se pueden describir de acuerdo con los principios de la termodinámica [10].

Cuando una celda electroquímica funciona a temperatura y presión constantes, la energía requerida para la reacción de electrólisis del agua se determina por el cambio de entalpía del proceso (ΔH). Para que esta reacción tenga lugar, parte de la energía tiene que ser eléctrica. Esta parte corresponde al cambio de energía libre de Gibbs (ΔG). El resto es energía térmica (Q) y es igual al producto de la temperatura del proceso (T) y el cambio de entropía (ΔS). La siguiente expresión muestra la relación entre estas magnitudes termodinámicas:

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.2)$$

El proceso de electrólisis es una reacción química endotérmica ($\Delta H > 0$) y no espontánea ($\Delta G > 0$). El proceso inverso ocurre en las celdas de combustible, es exotérmico ($\Delta H < 0$) y espontáneo ($\Delta G < 0$).

El potencial reversible de una celda E_{rev} es el voltaje más bajo requerido para que tenga lugar la electrólisis. Este voltaje puede expresarse en función de ΔG de la siguiente forma:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (3.3)$$

donde n es el número de electrones transferidos por mol de hidrógeno ($n = 2$) y F es la constante de Faraday, que representa la carga en un mol de electrones (96485 C/mol). Si la energía térmica $T \cdot \Delta S$ es proporcionada por la corriente eléctrica, como es el caso de la mayoría de los electrolizadores comerciales, el voltaje mínimo para que ocurra la electrólisis se conoce como potencial termoneutro (E_{tn}). En un proceso de electrólisis ideal, el E_{tn} es igual al potencial de entalpía ($E_{\Delta H}$) ya que la energía total requerida es igual al cambio de entalpía. En este caso, tanto el $E_{\Delta H}$ como el E_{tn} pueden obtenerse con la siguiente expresión:

$$E_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{nF} \text{ 'proceso ideal' } E_{tn} = E_{\Delta H} \quad (3.4)$$

Sin embargo, en un proceso de electrólisis real, $E_{tn} > E_{\Delta H}$. El motivo de esto, es el consumo adicional de energía, tanto eléctrica como térmica, causada por las irreversibilidades termodinámicas que se relacionan principalmente con el vapor de agua contenido en los flujos de hidrógeno y oxígeno, la baja temperatura y presión del suministro de agua con respecto a las condiciones de operación, y el hecho de que el proceso no es realmente adiabático, lo que da lugar a pérdidas térmicas debidas a la convección y la radiación [11, 12].

A temperatura y presión estándar (298.15 K y 1 atm), $\Delta G^\circ = 237.21$ kJ/mol, $\Delta S^\circ = 0.1631$ kJ/mol·K, y $\Delta H^\circ = 285.84$ kJ/mol. Sustituyendo los valores de ΔG° y ΔH° en las ecs. (3.3) y (3.4), los potenciales reversible y termoneutro de una celda a condiciones estándar son: $E_{rev}^\circ = 1.229$ V y $E_{tn}^\circ = 1.481$ V.

El consumo de energía en el proceso de electrólisis depende de la temperatura y la presión. Los cambios en estas magnitudes influyen en los potenciales

característicos (E_{rev} y E_{tn}). La Figura 3.4a muestra la evolución del consumo de energía del proceso a presión estándar para un rango de temperaturas de 298 a 1273 K (de 25 °C a 1000 °C). La energía eléctrica demandada por la reacción de electrólisis, ΔG , disminuye a medida que aumenta la temperatura; por otro lado, la demanda térmica, $T \cdot \Delta S$, aumenta. En estado líquido, el consumo total de energía, ΔH , disminuye ligeramente (entre 298 y 373 K) a medida que aumenta la temperatura, mientras que en el estado gaseoso aumenta muy poco. Cabe señalar que, por encima de 373 K, el calor latente de la vaporización del agua (aproximadamente, 40.8 kJ/mol) debe tenerse en cuenta en la demanda total de energía del proceso. El consumo de energía eléctrica es significativamente menor a altas temperaturas. Esa es la razón por la cual la electrólisis de vapor tiene un gran potencial. Por ejemplo, cuando la temperatura aumenta de 25 °C a 1000 °C, ΔG disminuye de 237.2 a 177.5 kJ/mol, lo que supone una reducción del 25.1%. Sin embargo, se requiere una fuente de calor con una temperatura suficientemente alta para cubrir la demanda térmica del proceso. De 25 °C a 1000 °C, $T \cdot \Delta S$ aumenta de 48.6 a 112.9 kJ/mol, que es el 132.3%.

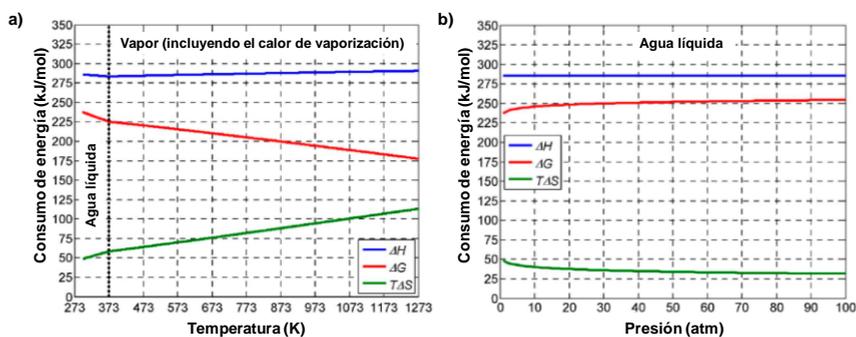


Figura 3.4. Evolución del consumo energético de un proceso de electrólisis ideal: en función de la temperatura a presión estándar (1 atm) (a) y en función de la presión a temperatura estándar (298.15 K) (b) [13].

La Figura 3.4b muestra la influencia de la presión sobre el consumo de energía cuando se opera a temperatura estándar (298.15 K). A esta temperatura y dentro del rango de presión (1 – 100 atm), la reacción tiene lugar en estado líquido. La

demanda de energía eléctrica, ΔG , aumenta con una tendencia logarítmica a medida que aumenta la presión; un 7.3% cuando la presión pasa de 1 a 100 atm. Contrariamente a la demanda eléctrica, el consumo térmico de reacción, $T \cdot \Delta S$, disminuye a medida que aumenta la presión. De 1 a 100 atm, disminuye un 35.5%. El consumo neto de energía de la reacción de electrólisis, ΔH , permanece prácticamente constante a pesar del incremento de presión. Ésta apenas disminuye un 0.03% si la presión aumenta de 1 a 100 atm. Con lo que a esto respecta, el incremento de la demanda eléctrica dentro del rango de presión analizado, aproximadamente 17.2 kJ/mol, se compensa con la disminución de la demanda térmica.

3.3. Métodos de producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua

A pesar del hecho de que el descubrimiento de la descomposición electrolítica del agua se observó por primera vez en agua ácida, en plantas industriales se prefiere el medio alcalino, porque la corrosión se controla más fácilmente y se pueden usar materiales de construcción más baratos en comparación con la tecnología de electrólisis ácida. En los últimos años se han desarrollado otros métodos de producción de hidrógeno, como la electrólisis de membrana de intercambio de protones y la electrólisis de vapor.

Los diferentes tipos de celdas electrolíticas y sus características se detallan en la Tabla 3.1 mientras que en la Tabla 1.2 se destacan sus ventajas y desventajas, cuya denominación viene determinada por el tipo de electrolito empleado (en inglés):

- AEC: Electrólisis alcalina – *Alkaline Electrolysis Cell* – en inglés.
- PEMEC: Electrólisis de membrana de intercambio protónico – *Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell* – en inglés.
- MCEC: Electrólisis de carbonato fundido – *Molten Carbonate Electrolysis Cell* – en inglés.
- SOEC: Electrólisis de óxido sólido – *Solid Oxide Electrolysis Cell* – en inglés.

Tipo	Material electrolito	Material ánodo (O ₂)	Material cátodo (H ₂ , CO)	T (° C)	η (%)
AEC	Alcalino (KOH)	NiO, otras cerámicas	Ni	60 – 250	63
PEMEC	Membrana polimérica	IrO ₂ o Pt	Pt	60 – 180	65
MCEC	Carbonato fundido	Li ₂ O dopado con NiO	Ni	650	> 50
SOEC	Óxido sólido	Perovskita - YSZ	Cermet Ni-YSZ	600 – 900	82

Tabla 3.1. Tipos de celda electrolíticas y sus características típicas, donde η se refiere al rendimiento de la celda [14].

	Ventajas	Desventajas
AEC	Tecnología comercial Catalizador no noble Estabilidad a largo plazo Bajo coste relativo Celdas en el rango de MW Coste efectivo	Baja densidad de corriente Cruce de gases (grado de pureza) Bajo rango de carga parcial Baja dinámica Electrolito líquido corrosivo
PEMEC	Alta densidad de corriente Eficiencia de alto voltaje Buen rango de carga parcial Respuesta rápida del sistema Diseño compacto Alta pureza del gas Celdas en el rango de MW	Alto coste de los componentes Ambiente corrosivo ácido Posiblemente baja durabilidad
MCEC	Alta eficiencia Flexibilidad de combustible Variedad de catalizadores	Arranque lento Corrosión de los componentes de la celda Intolerante al azufre
SOEC	Eficiencia hasta el 100% Voltaje termoneutral Eficiencia > 100% con vapor caliente Catalizadores no nobles Alta presión de operación	Celdas por debajo del rango de MW Escala de laboratorio Diseño de sistema voluminoso Durabilidad (cerámicas quebradizas) sin información de coste fiable

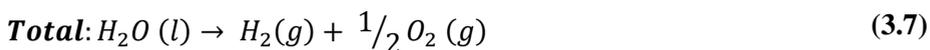
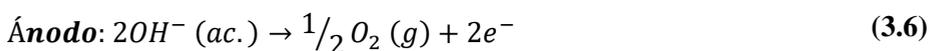
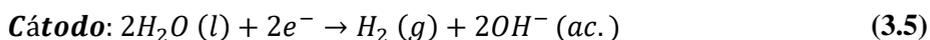
Tabla 3.2. Ventajas y desventajas de las celdas electrolíticas [15].

3.3.1. Electrólisis alcalina (AEC)

La electrólisis alcalina se ha convertido en una tecnología muy madura para la producción de hidrógeno hasta el rango de megavatios (MW), y constituye la tecnología electrolítica más extendida a nivel comercial en todo el mundo.

Se caracteriza por tener dos electrodos sumergidos en un electrolito líquido alcalino que consiste en una solución de potasa cáustica a un nivel de 20-30% de KOH. Los dos electrodos están separados por un diafragma, que tiene la función de mantener los gases del producto separados unos de otros por razones de eficiencia y seguridad. Mientras el diafragma también debe ser permeable a los iones hidróxido y las moléculas de agua.

El gas de hidrógeno se desprende del cátodo, donde el agua se reduce de acuerdo con la ec. (3.5) produciendo aniones de hidróxido que circulan a través del diafragma hasta el ánodo dentro del campo eléctrico establecido por la fuente de energía externa. Los aniones hidróxido se recombinan en la superficie del ánodo de acuerdo con la ec. (3.6) para producir oxígeno que burbujea hacia el colector de gas liberando electrones que cierran el circuito eléctrico.



Con el fin de facilitar el burbujeo del gas, los electrodos deben diseñarse cuidadosamente para maximizar el área de contacto interfacial con el electrolito líquido. El principio de la electrólisis alcalina de agua se muestra esquemáticamente en la Figura 3.5 mediante el ejemplo de un electrolizador de disposición monopolar.

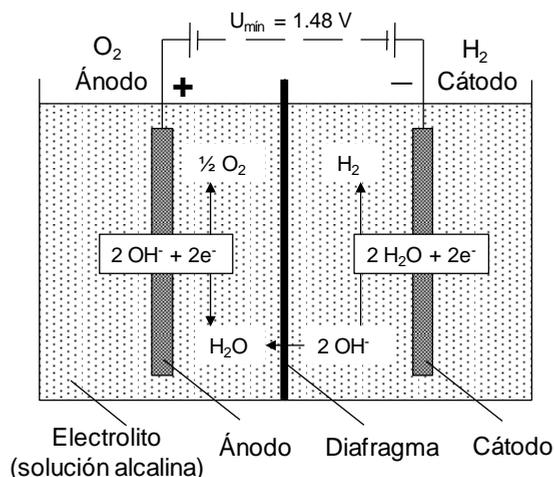
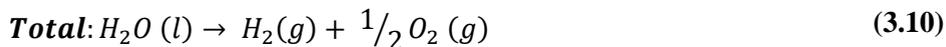
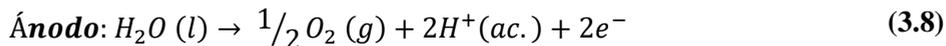


Figura 3.5. Principio de la electrólisis alcalina [16].

3.3.2. Electrólisis de membrana de intercambio protónico (PEMEC)

En las PEMEC, el electrolito es una membrana polimérica delgada (menos de 0.2 mm de grosor) hermética al gas con una estructura reticulada y un carácter fuertemente ácido debido a la presencia de grupos funcionales del tipo de ácido sulfónico (SO_3H). Estos grupos son responsables de la capacidad de conducción de protones (H^+) de los materiales a través de un mecanismo de intercambio iónico. La membrana de intercambio protónico más utilizada para la electrólisis del agua es el NafionTM. El conjunto de ánodo, cátodo y membrana constituye el llamado ensamblaje electrodo-membrana (MEA – *Membrane Electrode Assembly* – en inglés). Los electrodos consisten típicamente en metales nobles tales como platino o iridio.

El principio de funcionamiento de una celda de electrólisis de agua tipo PEM se muestra en la Figura 3.6. En el ánodo, el agua se oxida de acuerdo con la ec. (3.8) para producir oxígeno, electrones y protones que circulan a través de la membrana hasta el cátodo, donde se reducen de acuerdo con la ec. (3.9) cerrando el circuito y produciendo hidrógeno que burbujea hacia el colector de gas catódico.



Las ventajas que se pueden destacar respecto a la electrólisis alcalina son las siguientes: (i) mayor seguridad y confiabilidad, ya que no se hace circular ningún electrolito cáustico en la celda; (ii) posibilidad de trabajar con algunos materiales que permiten mantener una presión diferencial alta sin daños y que a su vez mejoran la eficiencia de la celda evitando la mezcla de gases al trabajar; y (iii) la posibilidad de operar celdas de hasta varios amperios por centímetro cuadrado con un grosor de pocos milímetros [17].

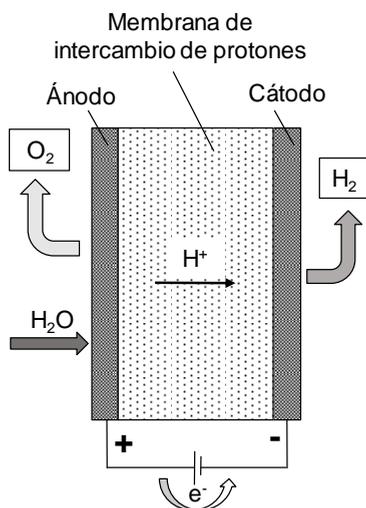


Figura 3.6. Celda electrolítica de membrana de intercambio de protones (PEMEC).

3.3.3. Electrólisis a alta temperatura

Uno de los principales problemas de los electrolizadores convencionales es su alto consumo de electricidad. La electrólisis a alta temperatura es una tecnología que alcanza una mayor eficiencia energética en comparación con la AEC y la PEMEC.

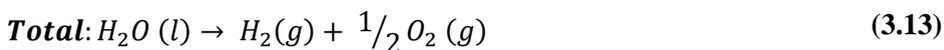
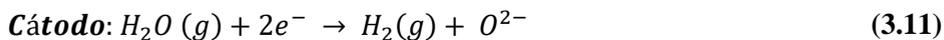
Desde el punto de vista termodinámico de la descomposición del agua, es más ventajoso electrolizar el agua a alta temperatura (800 - 1000 °C) puesto que la energía se suministra en forma mixta, electricidad y calor. La principal ventaja es que una parte de la energía necesaria para el proceso de electrólisis se agrega como calor, que es mucho más barato que la energía eléctrica. Además, las altas temperaturas aceleran la cinética de la reacción, reduciendo la pérdida de energía debido a la polarización del electrodo, lo que aumenta la eficiencia general del sistema. El electrolizador típico de alta temperatura, como el sistema alemán “HOT ELLY”, logran una eficiencia eléctrica del 92%, mientras que los electrolizadores de baja temperatura pueden alcanzar una eficiencia máxima del 85%.

3.3.3.1. Celdas electrolíticas de óxido sólido (SOEC)

Las SOEC comerciales o estudiadas a escala de laboratorio, utilizan materiales cerámicos conductores de iones de oxígeno (ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 (YSZ), MgO o CaO) como material electrolítico, como es el caso también de las pilas de combustible convencionales (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell* – en inglés) [18-20]. Los electrodos de las celdas de óxido sólido pueden funcionar tanto en modo SOEC, como en modo SOFC, pero el mismo electrodo hará de ánodo o de cátodo dependiendo del modo de operación. Así pues, para evitar confusiones se refieren a los electrodos de aire para los ánodos en SOEC y para los cátodos en SOFC, mientras que los electrodos de hidrógeno (o combustible) se refieren a los cátodos SOEC y a los ánodos SOFC.

El principio de funcionamiento de una celda electrolítica de óxido sólido se muestra en la Figura 3.7a. El vapor se alimenta al electrodo poroso de hidrógeno. Cuando se aplica el potencial mínimo requerido a la celda, la electrólisis comienza a ocurrir y las moléculas de agua se disocian para formar hidrógeno e iones oxígeno. El gas de hidrógeno producido se recolecta en el mismo electrodo, mientras que los iones de oxígeno pasan a través de la película de electrolito denso y alcanzan el lado del

electrodo de aire donde se oxidan posteriormente a gas oxígeno. Las reacciones químicas que tienen lugar pueden expresarse como:



El YSZ muestra una buena conductividad iónica a altas temperaturas y, por lo tanto, las SOECs convencionales suelen operar a esas temperaturas (800 – 1000 °C) [21]. Para reducir la demanda de la electricidad en la electrólisis, las SOECs presentan algunas ventajas desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, las altas temperaturas de operación causan algunos inconvenientes, como pueden ser una baja estabilidad de la celda a largo plazo, difusión entre capas y problemas en la fabricación y en los materiales [22, 23]. Por estas razones, el estudio se ha centrado más en el desarrollo de electrolizadores que funcionen a temperaturas intermedias (500 – 700 °C) [24-26]. Además, el funcionamiento de las SOECs en este rango de temperaturas ofrece la posibilidad de utilizar muchas fuentes de calor no explotadas en la industria para proporcionar energía térmica [27]. Por lo tanto, las SOECs de temperatura intermedia son muy prometedoras para las diferentes aplicaciones debido a su celda mejorada, a la reducción de los problemas relacionados con los materiales y la fabricación y a una amplia variedad de fuentes de energía térmica para reducir la demanda total de energía SOEC.

3.3.3.2. Celdas electrolíticas de cerámicas protónicas (PCEC)

Altas temperaturas son necesarias para el funcionamiento de las pilas de combustible convencionales tipo SOEC, debido a la limitación de la conductividad iónica de los electrolitos disponibles y, por lo tanto, el primer objetivo para reducir su temperatura de operación es el desarrollo de materiales electrolíticos con una conductividad iónica más alta a temperaturas intermedias [24, 28]. Diferentes conductores de iones de oxígeno como el CeO₂ dopado [29] y el material

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) [30] han sido probados debido a su buena conductividad iónica a temperaturas intermedias. Sin embargo, las cerámicas protónicas (PCEC – *Proton Ceramic Electrolyzer Cell* – en inglés) a altas temperaturas ofrecen varias ventajas sobre los conductores iónicos. En primer lugar, los conductores protónicos a alta temperatura muestran una conductividad iónica más alta en comparación con la de los conductores de iones de oxígeno en el rango de temperatura intermedia [31]. En segundo lugar, los óxidos conductores de protones muestran una buena compatibilidad química con el Ni, que es el electrodo de hidrógeno más utilizado para SOECs y SOFCs [32]. Sin embargo, el LSGM reacciona con el Ni, lo que hace que su uso siga siendo un desafío [33].

En tercer lugar, los electrolizadores protónicos, muestran una buena eficiencia farádica. El primer requisito del material de un electrolito de óxido sólido es que debe mostrar una buena conductividad iónica con una nula conductividad electrónica en condiciones de operación, y los conductores protónicos a alta temperatura cumplen este requisito. Aunque el CeO_2 dopado muestra buena conductividad iónica y buena compatibilidad química con la mayoría de los materiales de los electrodos, y de hecho es el material electrolítico más empleado en las SOFC de temperatura intermedia [34], el elevado potencial aplicado como SOEC en condiciones de operación, conlleva inevitablemente a la reducción del Ce^{4+} al Ce^{3+} , lo que produce un aumento de la conductividad electrónica y una disminución en el número de transferencia iónica [35, 36]. Como resultado, la eficiencia farádica solo alcanza un porcentaje pequeño para las SOECs que emplean CeO_2 dopado como electrolito, mientras que se ha demostrado que para las PCECs, se mantiene un nivel de eficiencia suficientemente alto (50 – 95%), incluso cuando se les aplica altos potenciales [37].

Además de las ventajas de los electrodos de materiales protónicos, las PCECs también muestran algunas ventajas en comparación con los que utilizan electrolitos de iones de oxígeno. Primero, solo se produce hidrógeno puro y seco en el lado del

electrodo de hidrógeno (cátodo) y no se necesitan más etapas de separación de los gases [38]. La Figura 3.7b muestra el mecanismo de una PCEC. El vapor se alimenta en el lado del electrodo de aire (ánodo), donde se disocia electroquímicamente en oxígeno y protones. Los protones migran a través del electrolito denso hacia el lado del electrodo de hidrógeno, donde los protones se combinan con los electrones para formar H_2 , que es el producto deseado. Como el electrolito no es permeable para los iones de oxígeno ni para los gases moleculares, sólo los protones pueden pasar a través de él y dar lugar al producto que consiste en hidrógeno puro y seco en el cátodo. Además, la estabilidad de la celda es mejor en las PCECs puesto que el Ni es el electrodo de hidrógeno más utilizado para las SOECs [39, 40]. A diferencia de las SOECs, donde el vapor se alimenta en el lado del Ni, y esto puede producir la oxidación de las partículas de Ni [36, 41, 42] lo que conlleva a la degradación de la celda [41, 42]. En cambio, esta oxidación no ocurrirá en las PCECs ya que el vapor se produce en el lado del electrodo de aire (ánodo); por lo tanto, el electrodo de Ni solo está expuesto al H_2 seco, lo que conlleva a una mejor estabilidad del electrodo.

Por último, el concepto de pilas combustible reversibles es más factible en celdas protónicas (RePCEC – *Reversible Proton Ceramic Electrochemical Cell* – en inglés). Las celdas de combustible pueden cambiar al modo electrolizador al aplicar valores de potencial más altos que el voltaje de circuito abierto de celda (OCV – *Open Circuit Voltage* – en inglés) y, por lo tanto, volver al modo de pila combustible al aplicar valores de voltaje más bajos que el OCV [43]. Por lo tanto, las RePCECs funcionan como electrolizador cuando hay un exceso de electricidad disponible produciendo hidrógeno a partir del vapor, a la vez que en modo pila de combustible para producir electricidad a partir del hidrógeno producido.

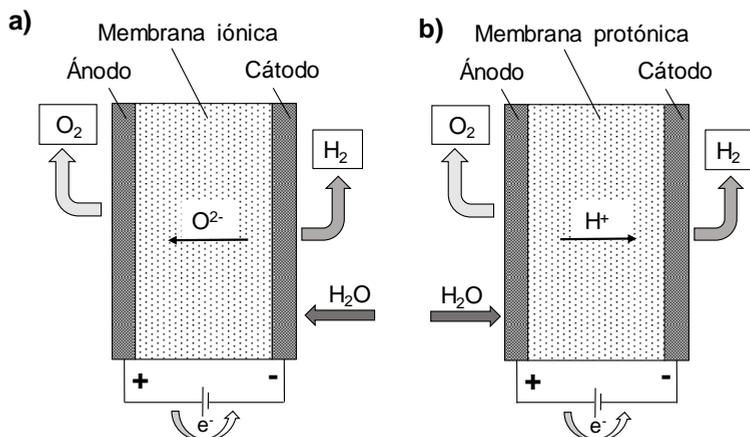


Figura 3.7. Electrolizador compuesto por un electrolito: de óxido sólido (SOEC) (a) y protónico (PCEC) (b).

Para optimizar el rendimiento de la celda reduciendo la resistencia óhmica, las PCECs de última generación tienen que emplear electrolitos en los que la capa de éste se apoye en el sustrato del electrodo de aire o bien en el sustrato del electrodo de hidrógeno [24, 44]. Los estudios de modelado electroquímico [45] revelan que la configuración de celda soportada por electrodo de hidrógeno es el diseño más favorable para las celdas protónicas tanto en modo pila combustible como en modo electrolizador para lograr una alta eficiencia de conversión de energía. Mientras que para las celdas que emplean electrolitos iónicos, la configuración de celda soportada por electrodo de hidrógeno es más favorable en modo pila de combustible y el soporte en el electrodo de aire es más favorable en modo electrolizador. Esto implica que la celda tiene que cambiar su configuración para lograr la optimización electroquímica en ambos modos, lo que prácticamente no es realista. En otras palabras, la configuración soportada por el electrodo de hidrógeno es la configuración de celda optimizada para las celdas protónicas reversibles que funcionan tanto en modo de pila de combustible como en modo electrolizador. Por el contrario, las celdas con electrolito de óxido sólido tienen que sufrir un alto sobrepotencial en el modo de pila de combustible o en el modo electrolizador, sin importar qué configuración de soporte de electrodo esté seleccionada. Por lo tanto,

las PCECs serían una tecnología prometedora para la producción de hidrógeno y la utilización de energías renovables.

Desde que Iwahara *et al.* [46-48] descubrieron que algunos óxidos de perovskita mostraban conductividad protónica a temperaturas intermedias, el progreso en la investigación y el desarrollo de PCEC ha aumentado rápidamente en los últimos treinta años. Esto ha ampliado considerablemente la base del conocimiento fundamental y aplicado, que es necesario para la futura comercialización de tecnologías de electrólisis, incluida la tecnología PCEC [49].

3.4. Alternativa de combustible sintético: Gas de síntesis

Los combustibles formados por hidrocarburos proporcionan la mayor parte de la energía de transporte, siendo el petróleo la materia prima dominante a partir de la cual se producen los combustibles de transporte. Los hidrocarburos² producidos a partir de otras materias primas (fósiles y biomasa), así como los portadores de energía libres de carbono (como hidrógeno, baterías y ultracondensadores), son alternativas potencialmente más sostenibles. Los beneficios de los hidrocarburos sobre los portadores de energía libres de carbono incluyen una mayor densidad de energía y el uso de la infraestructura existente (distribución de combustible y vehículos). Pese a que un mayor uso de la energía eléctrica probablemente reduciría la demanda de combustible líquido, los hidrocarburos seguirían siendo necesarios, especialmente en el uso de combustibles para aviones, embarcaciones marítimas y vehículos de transporte, y también proporcionarían los compuestos químicos para gran parte de la industria química. Así pues, su uso generalizado requiere de medios para producirlos de manera sostenible.

² La palabra "hidrocarburos" se utilizará a lo largo de este apartado para referirse a una gama de combustibles carbonosos, incluyendo la gasolina, el diésel, los alcoholes, el éter dimetílico, etc.

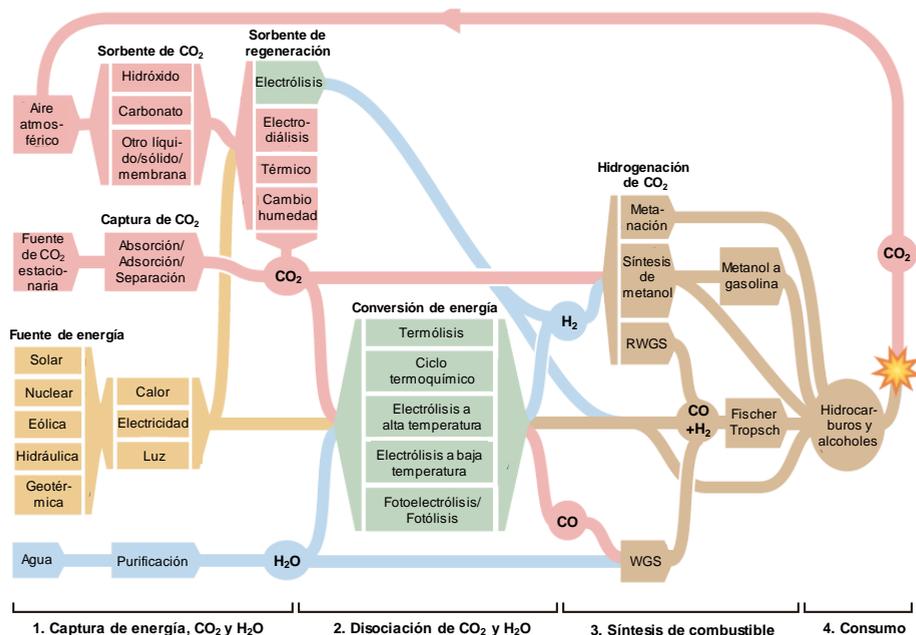


Figura 3.8. Posibles vías de formación de hidrocarburos a partir del H₂O y del CO₂ [50].

El proceso de producción de combustible sintético tiene varias etapas: (1) captura de energía CO₂ y H₂O, (2) disociación de CO₂ y H₂O, (3) síntesis de combustible y, (4) consumo. Este proceso se observa en la Figura 3.8 donde se muestra un esquema de las posibles rutas desde las materias primas hasta la producción de hidrocarburos como combustibles. Las fuentes de energía (solar, eólica, etc.), pueden emplearse como calor o electricidad e impulsar la disociación de CO₂ o H₂O, o de ambos, lo que da como resultado mezclas de gas que se convierten fácilmente en combustibles convenientes. El gas de síntesis (una mezcla de H₂ y CO) generalmente se produce a partir del carbón y el gas natural y se utiliza como componente básico en los procesos de síntesis de hidrocarburos como, por ejemplo, la síntesis de Fischer-Tropsch.

3.4.1. Vía carbón. Co-electrólisis

La creciente concentración de CO₂ en la atmósfera debido al consumo de combustibles fósiles está provocando un cambio climático global no deseado y un

estrés ambiental grave en los últimos años [51-53]. La electrólisis del CO₂, también conocida como co-electrólisis, en productos químicos/combustibles valiosos no solo puede tener un impacto positivo en la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero aliviando así el calentamiento global; sino que también permite el almacenamiento de energía, lo que llevaría a beneficios considerables en el campo de la energía y el medio ambiente. Por lo tanto, se han dedicado grandes esfuerzos a la tecnología de utilización de CO₂ en las últimas décadas, y la reducción electroquímica de CO₂/H₂O para producir gas de síntesis, se conoce como uno de los enfoques más prometedores entre las diversas estrategias de conversión hasta la fecha [50, 54-56].

Así pues, la co-electrólisis ha generado mucha atención debido a que puede utilizar la electricidad de fuentes de energía renovables y limpias (como la eólica, la solar, la nuclear, etc.) y producir hidrocarburos como combustible de una forma eficaz utilizando un sistema de conversión compacto y escalable [57-67]. Generalmente, en la co-electrólisis están involucradas las reacciones de fase líquida que operan a bajas temperaturas (<100 °C) y las reacciones de fase gaseosa que operan a altas temperaturas (>600 °C). En comparación con la electrólisis a baja temperatura, la co-electrólisis realizada en SOECs a altas temperaturas posee dos beneficios. En primer lugar, la configuración de estado sólido de la SOEC evita el riesgo de fuga de líquido y corrosión que enfrenta la electrólisis a baja temperatura y, además, facilita la fabricación de los ensambles. En segundo lugar, la reacción en fase gaseosa a alta temperatura de operación puede sacar partido de la termodinámica y la cinética, lo que favorece la reducción del coste de operación y la mejora de la eficiencia de la co-electrólisis.

La mayoría de las investigaciones para la co-electrólisis de H₂O y CO₂, se basan en el uso de SOECs puesto que se trata de una tecnología más madura [68-71]. Durante la última década, los electrolizadores basados en cerámicas protónicas (PCEC) han recibido un interés significativo. Así pues, son varias las rutas industriales en las

que se emplean cada día más conductores basados en cerámicas protónicas: pilas de combustible, co-electrólisis, sensores, separadores de síntesis de amoníaco y reactores catalíticos heterogéneos. Las configuraciones para un conductor iónico y un conductor protónico operando en modo co-electrólisis se ilustran en la Figura 3.9.

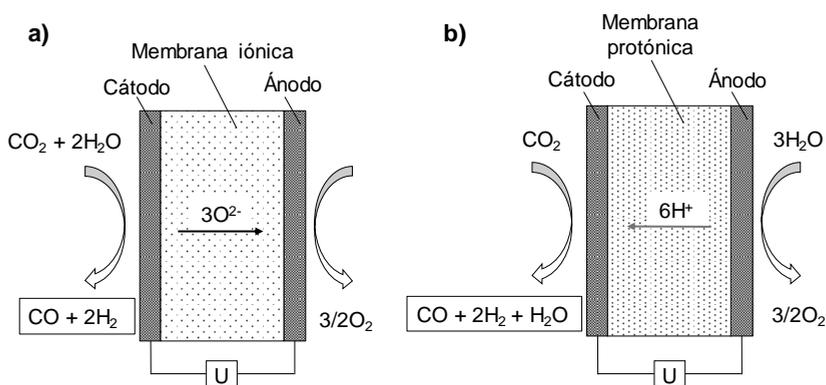
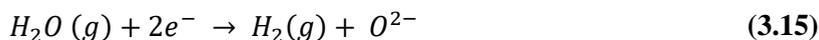
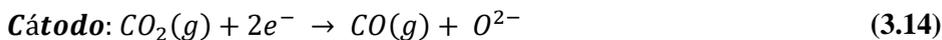


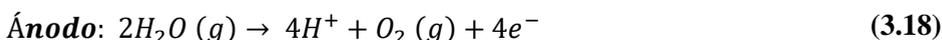
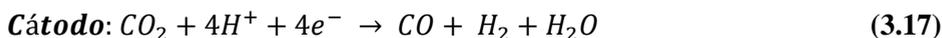
Figura 3.9. Esquemas de funcionamiento para la co-electrólisis de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mediante el uso de membranas conductoras de: iones oxígeno (SOEC) (a) o protones (PCEC) (b).

En comparación con las SOEC, en las PCEC, el vapor se alimenta en el lado del ánodo, mientras que el CO_2 se alimenta en el cátodo. Una gran ventaja es que no es necesario presurizar el vapor, ya que es posible reemplazar la compresión mecánica/térmica del vapor utilizada en las SOEC mediante la compresión electroquímica de protones/hidrógeno bombeados al cátodo. El CO_2 que se alimenta en el cátodo, se reduce al reaccionar con el H_2 formado o electroquímicamente mediante la extracción de iones de óxido. Como resultado, el gas de síntesis seco se obtiene principalmente en el cátodo requiriendo menos etapas del proceso de separación que las SOEC. Además, los protones exhiben energías de activación más bajas que los iones de óxido, y los conductores de protones cerámicos pueden operar a temperaturas más bajas ($500 - 700\text{ }^\circ\text{C}$) si lo comparamos con los $800\text{ }^\circ\text{C}$ de las SOEC.

Las reacciones implicadas en la co-electrólisis para una SOEC pueden expresarse como:

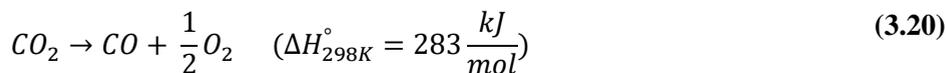
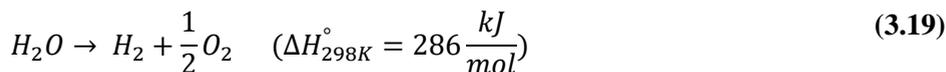


Mientras que para una PCEC se expresan de la siguiente forma:



3.4.1.1. Termodinámica de la co-electrólisis

La reacción total de la co-electrólisis puede expresarse como en la ec. (3.21) y la energía demandada es el cambio de entalpía (ΔH) de la reacción. El cambio de entalpía está compuesto por el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) y el cambio de entropía (ΔS), donde el término ΔG y $T\Delta S$ representan, respectivamente, la energía eléctrica y la energía térmica exigida para la co-electrólisis (como previamente se mencionó en la termodinámica de la electrólisis en el apartado 0). La transformación de la energía total y la eléctrica con respecto al aumento de la temperatura de operación de un electrolizador se muestra en la Figura 3.10. Al aumentar la temperatura de operación, la energía total demandada se ve ligeramente afectada, pero la energía eléctrica demandada para la co-electrólisis muestra una disminución gradual, mientras que la energía térmica necesaria para la electrólisis aumenta. Esto indica que la co-electrólisis a alta temperatura podría aprovechar la termodinámica puesto que la energía térmica es mucho más barata que la electricidad. Además, la alta temperatura también puede conducir a una disminución significativa de la resistencia óhmica y la aceleración de los procesos de reacción del electrodo, lo que garantizaría una mejora en la cinética de la reacción, siendo esta más rápida.



La disociación del H_2O para la producción de H_2 ha sido mucho más investigada que la disociación del CO_2 . En lugar de disociar el CO_2 directamente, se puede usar hidrógeno para reducir el CO_2 a CO a través de la reacción inversa del cambio agua-gas (RWGS – *Reverse Water Gas Shift* – en inglés) como se muestra en la ec. (3.22).



La Figura 3.10. muestra la termodinámica de la disociación y las reacciones WGS y RWGS dependiendo de la temperatura de operación.

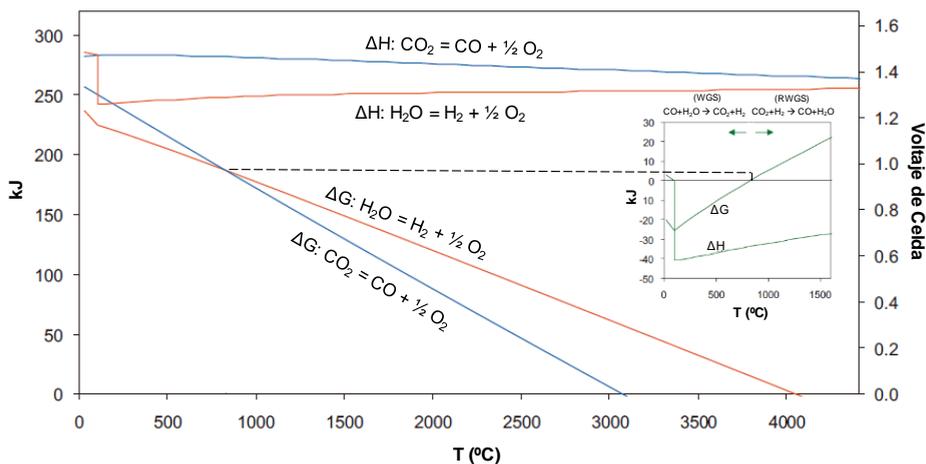


Figura 3.10. Diagrama de la termodinámica de las reacciones de reducción de CO_2 y H_2O y la reacción de WGS [50].

En algunos casos, disociar el CO_2 puede tener ventajas. Por ejemplo, cuando el reactivo (H_2O ó CO_2) debe ser gaseoso, el agua requiere vaporización a vapor, mientras que el CO_2 a temperatura ambiente ya es un gas y puede usarse directamente. Por otro lado, si el calor a baja temperatura (>100 $^{\circ}C$) está disponible

para producir vapor, el consumo de energía de la disociación real puede reducirse a 249 kJ/mol. Finalmente, separar los productos de los reactivos no convertidos puede ser más fácil con H_2/H_2O porque el H_2O simplemente puede condensarse en líquido, mientras que el CO/CO_2 requeriría la separación de la fase gaseosa.

3.4.2. Vía gas natural

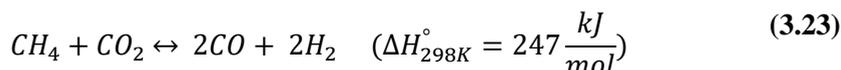
El gas natural es un hidrocarburo formado principalmente por metano (CH_4) y una pequeña cantidad de alcanos (parafinas) y alquenos (olefinas) [72]. El gas natural debe ser valorizado puesto que puede usarse como combustible o convertirse en otros tipos de combustibles sintéticos. La opción más obvia de valorización del metano es usarla en sí misma. Sin embargo, esta primera opción no es tan fácil como podría parecer, debido a que el gas natural puede ser poco económico para transportar a un mercado específico. El transporte de gas natural desde el pozo a los consumidores sienta la necesidad de varios activos de infraestructura y diferentes pasos en el proceso. Desde el punto de vista económico y también desde el punto de vista termodinámico, la otra opción razonable es convertir el gas natural en un producto valioso, o lo que es lo mismo, combustible valioso. Además, el CH_4 tiene un potencial de calentamiento global alrededor de 20 veces mayor que el CO_2 [73].

Los métodos para la conversión de CH_4 se pueden dividir en dos grupos: rutas catalíticas directas e indirectas. Con respecto a los procesos directos, no han progresado a una etapa comercial, principalmente porque tienen limitaciones termodinámicas derivadas de la alta estabilidad de la molécula de CH_4 ($\Delta H_f^\circ = -75$ kJ/mol·°C), que requiere condiciones operativas severas para su activación [74]. Sin el uso de oxidantes fuertes, es extremadamente difícil convertir metano en hidrocarburos superiores a temperaturas excesivas usando estrategias catalíticas convencionales.

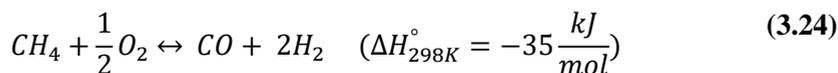
En cuanto a los métodos indirectos, requieren gas de síntesis como producto intermedio para el proceso. De esta manera, el metano se está transformando en una

unidad estructural más reactiva (como el CO) que conduce a una amplia gama de reacciones petroquímicas. La producción de gas de síntesis puede lograrse a través de tres procesos diferentes [75, 76]:

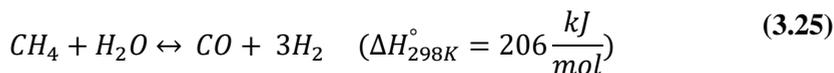
1. Reformado de metano en seco (MDR – *Methane Dry Reforming* – en inglés). Una ruta de reacción altamente endotérmica que puede ser beneficiosa para utilizar las emisiones de CO₂ [77]:



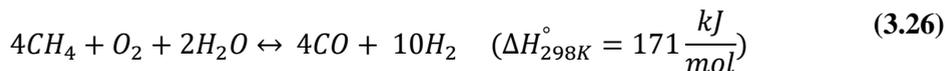
2. Oxidación parcial del metano (POM – *Partial Oxidation of Methane* – en inglés). Una reacción ligeramente exotérmica usando oxígeno o aire para formar H₂ y CO en una proporción de 2 en una reacción de un solo paso, que es ideal para la mayoría de las reacciones posteriores, por ejemplo, la obtención de metanol [78]. Además, la relación H₂/CO de 2 es ejemplar para la síntesis de Fischer-Tropsch.



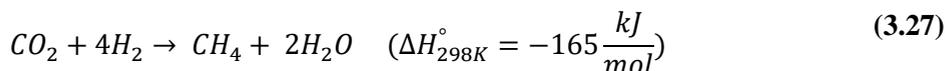
3. Reformado de metano con vapor (SMR – *Steam Methane Reforming* – en inglés). Al ser una reacción endotérmica como el MDR, la relación H₂/CO es 3, lo que resulta ser una reacción más apropiada para la producción de H₂ que para la producción de gas de síntesis.



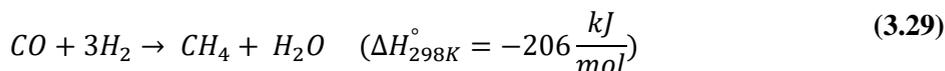
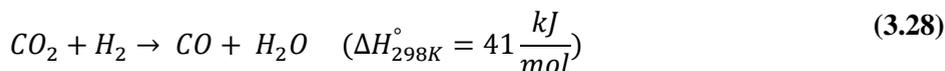
Otra posible opción es la combinación de la POM y el SMR. Aunque el SMR es el proceso más utilizado para la producción de gas de síntesis, es extremadamente endotérmico como se mencionó anteriormente, por lo que requiere mucha energía durante el proceso. En este sentido, la combinación de la POM y el SMR reduce sustancialmente los requerimientos de energía. Este proceso se llama reformado autotérmico:



También es factible producir metano como combustible sintético mediante el proceso de Sabatier. También conocido como reacción de metanación, la reacción de Sabatier produce metano a partir de CO_2 e H_2 , favoreciendo la reducción de emisiones de CO_2 y utilizando una energía renovable. La reacción de metanación fue estudiada por primera vez por Sabatier y Senderens en la década de 1910 [79], es una reacción exotérmica y su estequiometría se muestra en la ec. (3.27) que se ve favorecida a baja temperatura, pero debido a limitaciones cinéticas, se debe usar catalizador [80].



El mecanismo de esta reacción es la combinación de la reacción endotérmica RWGS y una metanación exotérmica de CO, como se muestra en las ecs. (3.28) y (3.29):



En la última década, la metanación de CO_2 ha alcanzado un gran interés debido a su aplicación en la tecnología conocida como de energía a gas (P2G – *power-to-gas* – en inglés). La tecnología P2G utiliza el H_2 y el CO_2 , reaccionando así para la obtención química de metano, que puede almacenarse y transportarse a través de la infraestructura de gas natural ya desarrollada y existente [81].

3.5. Teoría de defectos

Los materiales empleados para los componentes de una celda (electrodo, electrolito y colector de corriente) deben tener ciertas características: alta conductividad, conductividad iónica y/o electrónica, alta compatibilidad con los componentes de

la celda, alta actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación y reducción, estabilidad en las condiciones de operación y bajo coste.

Con respecto a la conductividad, el electrolito debe poseer conductividad iónica con una conductividad electrónica nula o insignificante, mientras que los electrodos pueden tener conductividad electrónica o iónica y electrónica. La conductividad de los materiales depende de la estructura cristalina, ya que la conductividad puede crearse a partir de defectos intrínsecos o adaptarse por defectos extrínsecos. A continuación, se explicarán los principales defectos y los mecanismos de difusión para iones y protones.

3.5.1. Defectos en conductores iónicos

La conductividad iónica o la difusión en óxidos es debida a la presencia de defectos puntuales, ya que un cristal perfecto no es capaz de conducir iones. La conductividad iónica predomina cuando se cumplen cuatro supuestos; (1) exista un hueco para que el ion salte, (2) la barrera potencial para que el ion salte no sea demasiado alta, (3) haya un camino completo para la conducción de iones y (4) exista una fuerza impulsora [82]. La notación que se utiliza para describir los defectos en los materiales iónicos es la notación Kröger-Vink y ésta se resume a continuación.

S: símbolo químico de la especie que debería ocupar la posición estructural, o i si es un intersticio.

A_S^C

A: símbolo químico de la especie o V si es una vacante que está ocupando la posición estructural del elemento S.

C: carga efectiva representada por (\bullet) si es positiva, $(')$ si es negativa y (x) si no hay carga.

En la Tabla 3.3 se enumeran los defectos puntuales más relevantes y empleados en el desarrollo de esta tesis.

Tipo de defecto	Símbolo
<i>Oxígeno intersticial</i>	O_i''
<i>Aceptor en posición M</i>	A_M'
<i>Electrón</i>	e'
<i>Oxígeno en su posición estructural</i>	O_o^x
<i>Vacante de oxígeno</i>	$V_o^{\bullet\bullet}$
<i>Donante en posición M</i>	D_M^{\bullet}
<i>Hueco electrónico</i>	h^{\bullet}

Tabla 3.3. Defectos puntuales en materiales iónicos y su símbolo en notación de Kröger-Vink.

Existen dos tipos de defectos estructurales importantes que involucran defectos puntuales en los óxidos metálicos estequiométricos y se denominan defectos de Schottky y de Frenkel (Figura 3.11).

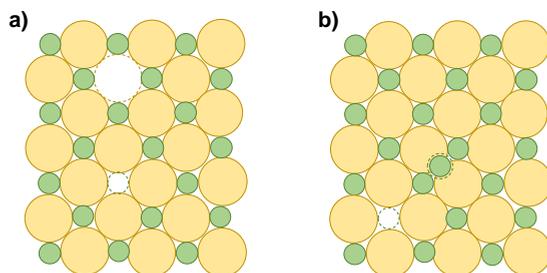


Figura 3.11. Esquemas de defectos de Schottky (a) y de Frenkel (b).

Un cristal estequiométrico con defecto de Schottky contiene concentraciones equivalentes de vacantes de cationes y aniones. Estos proporcionan vacantes de red disponibles para que los iones se muevan, pero solo puede ocurrir en superficies u otros defectos extendidos (como dislocaciones y límites de grano ³ (*grain boundaries* – en inglés) ya que los átomos en los sitios desocupados deben escapar. La temperatura debe ser lo suficientemente alta para lograr la concentración de equilibrio de los defectos en los tiempos apropiados. Sin embargo, hay un conjunto de reglas de conservación que deben cumplirse: la conservación de masa, carga, estructura y estados electrónicos.

³ El borde de grano se define como la superficie que separa los granos individuales de diferentes orientaciones cristalográficas en materiales policristalinos.

Un cristal estequiométrico con defecto de Frenkel [83] contiene las mismas concentraciones de vacantes e iones intersticiales metálicos. En los defectos de Frenkel el ion se desplaza de su posición en la red a un sitio intersticial, lo que crea un defecto en la nueva ubicación y un defecto de vacante en su posición original.

Los semiconductores pueden ser de dos tipos: intrínsecos o extrínsecos. En el caso de los intrínsecos, la conductividad eléctrica no depende de las impurezas, mientras que los semiconductores extrínsecos dependen de los defectos. Un semiconductor de tipo p se genera mediante la incorporación de un aceptor (A'), el cual tiene un estado de oxidación más bajo que el elemento huésped, hay un electrón menos para compartir con los átomos circundantes y esta situación deja un hueco electrónico (*electron hole* – en inglés) en la red. Un semiconductor de tipo n se produce al agregar un donante (D') que tiene una valencia más alta que el elemento huésped y el electrón de valencia que no se comparte se convierte en un electrón libre.

El número de electrones y huecos electrónicos generados por la introducción de donantes y aceptores, respectivamente, son mucho mayores que los portadores electrónicos intrínsecos, siendo los predominantes en la red. Además, la temperatura permite la promoción de electrones a la banda de conducción desde los niveles donantes y huecos electrónicos desde los niveles de aceptores.

Mientras que los defectos intrínsecos están presentes debido al equilibrio termodinámico de la red, los defectos extrínsecos son generados por iones exteriores. Hay dos tipos de defectos iónicos extrínsecos: impurezas donantes (carga positiva) que proporcionan vacantes de cationes o aniones intersticiales; e impurezas aceptoras (carga negativa) que proporcionan cationes intersticiales o vacantes de aniones. Normalmente sólo uno de ellos tiene lugar [84]. La sustitución del ion principal por una impureza isovalente no requiere defectos extrínsecos para la compensación de carga. Pero la sustitución del huésped por un aliovalente introduce cambios en la estructura y, por lo tanto, vacantes de oxígeno y/u oxígeno intersticial para mantener la neutralidad de carga del cristal. Las vacantes deben

aparecer de una de las subredes de estado sólido. Los dos átomos deben tener una pequeña diferencia de radios atómicos pero la electronegatividad y el número de electrones de valencia debe ser similar.

Por otro lado, la no estequiometría⁴ se producirá cuando exista un exceso de un tipo de defecto, dado que la relación entre los sitios de aniones y cationes en una estequiométrica y no estequiométrica se mantiene, el equilibrio de la carga se logrará mediante defectos electrónicos. El grado de no estequiometría estará marcado por la temperatura y el ambiente gaseoso puesto que el equilibrio del defecto es muy sensible a los cambios de presión parcial del oxígeno. Un resumen de la compensación de la reacción del defecto del donante y el aceptor se detalla a continuación:

Donante



$$K_D(T)[D_M^x] = [D_M^\bullet] \cdot n \quad (3.31)$$

Una impureza donante con una carga positiva (D_M^\bullet), es compensada por un electrón (e').

Aceptor



$$K_A(T)[A_M^x] = [A_M'] \cdot p \quad (3.33)$$

Una impureza aceptora con una carga negativa (A_M') se compensa con un hueco electrónico (h^\bullet).

⁴ El término no estequiometría se refiere al cambio de la composición de un compuesto formado por la introducción de dopantes o impurezas.

Bajas presiones parciales de oxígeno

La exposición del material a bajas presiones parciales de oxígeno produce la reducción del material por la generación de vacantes de oxígeno ($V_O^{\bullet\bullet}$), debido a la retención de dos electrones y a la liberación de O_2 .



$$K_R(T) = pO_2^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 \quad (3.35)$$

Equilibrios de Frenkel en la subred de oxígeno

$$K_F(T) = [V_O^{\bullet\bullet}][O_i''] \quad (3.37)$$

La creación de una vacante de oxígeno en la red es compensada por un oxígeno intersticial (O_i'').

Equilibrio electrónico

$$K_e = n \cdot p \quad (3.39)$$

En condiciones de equilibrio electrónico, los electrones con compensados con huecos electrónicos.

El diagrama de Kröger-Vink es un modelo que intenta ajustar los resultados a un modelo consistente. Se utiliza para representar las concentraciones de defectos en función de la presión parcial de oxígeno (pO_2). Por lo tanto, permite identificar el defecto dominante en nuestro material en atmósferas oxidantes o reductoras. En la mayoría de los óxidos, el defecto predominante cambia en función de la concentración de oxígeno. En la Figura 3.12 se pueden apreciar tres regiones diferentes; baja presión parcial de oxígeno, media y alta. En cada región, hay un defecto predominante diferente y la condición de electroneutralidad se debe tener en cuenta:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + p \leftrightarrow 2[O_i''] + n \quad (3.40)$$

En la región I, baja presión parcial de oxígeno, la ec. (3.40) se puede aproximar a:

$$n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (3.41)$$

En la región II, existen dos condiciones limitantes; el desorden iónico de Frenkel y la generación de huecos electrónicos [85]. Si $K_e > K_F$, predomina la ionización intrínseca de los electrones y, por lo tanto, la concentración de electrones y los huecos electrónicos son independientes de la presión parcial de oxígeno: $n = p$. Sin embargo, si $K_F > K_e$, el desorden de Frenkel se hace predominante y la ec. (3.40) puede simplificarse: $[O_i''] = [V_O^{\bullet\bullet}]$, siendo ambas independientes de la presión parcial de oxígeno.

Finalmente, en la región III, alta presión parcial de oxígeno, el oxígeno intersticial es el elemento predominante y, por lo tanto, la ec. (3.40) puede escribirse de la siguiente forma:

$$p = 2[O_i''] \quad (3.42)$$

El uso de las ecuaciones (3.35), (3.37) y (3.39) y la simplificación en cada región, permite calcular la dependencia de la presión parcial de oxígeno para cada defecto (Tabla 3.4).

	Región I Reducción	Región II Compensación electrónica	Región II Compensación iónica	Región III Oxidación
Ecuaciones neutralidad	$n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$	$n \approx p$	$[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i'']$	$n = [O_i'']$
n	$(2K_R)^{1/3} pO_2^{-1/6}$	$K_e^{1/2}$	$K_R^{1/2} K_F^{-1/4} pO_2^{-1/4}$	$\left(\frac{K_R K_e}{2K_F}\right)^{1/3} pO_2^{-1/6}$
p	$K_e (2K_R)^{-1/3} pO_2^{1/6}$	$K_e^{1/2}$	$K_e \left(\frac{K_F^{1/2}}{K_R}\right)^{1/2} pO_2^{1/4}$	$\left(\frac{2K_F K_e^2}{K_R}\right)^{1/3} pO_2^{1/6}$
$[V_O^{\bullet\bullet}]$	$\frac{(2K_R)^{1/3}}{2} pO_2^{-1/6}$	$\frac{K_R}{K_e} pO_2^{-1/2}$	$K_F^{1/2}$	$K_R^{1/3} \left(\frac{2K_F}{K_e}\right)^{2/3} pO_2^{-1/6}$
$[O_i'']$	$2K_F (2K_R)^{-1/3} pO_2^{1/6}$	$\frac{K_F K_e}{K_R} pO_2^{1/2}$	$K_F^{1/2}$	$2^{-2/3} \left(\frac{K_F K_e^2}{K_R}\right)^{1/3} pO_2^{1/6}$

Tabla 3.4. Ecuaciones dependientes de la región para la concentración de especies defectuosas en los óxidos del defecto de Frenkel [86].

En la región I, a bajas pO_2 , los electrones y las vacantes de oxígeno son los defectos dominantes. Sin embargo, la movilidad de los electrones es mayor en comparación con las vacantes de oxígeno por lo que predomina la conductividad electrónica en el material. Así pues, en condiciones reductoras, el material tiene una conductividad de tipo n con una dependencia $\sigma \propto pO_2^{-1/6}$.

En la región II, con presiones parciales intermedias de oxígeno, se esperan dos comportamientos. En el primero, la concentración de defectos de oxígeno permanece constante al cambiar la presión parcial de oxígeno. Sin embargo, los portadores electrónicos tienen una dependencia de $\sigma \propto pO_2^{1/4}$ para electrones y $\sigma \propto pO_2^{-1/4}$ para huecos electrónicos. El segundo, donde los portadores electrónicos no dependen de la presión parcial de oxígeno, $[O_i'']$ tiene una proporcionalidad $\sigma \propto pO_2^{1/2}$, mientras que $[V_O^{\bullet\bullet}]$ tiene una dependencia de $\sigma \propto pO_2^{-1/2}$.

Finalmente, en la región III, altas pO_2 ($>10^{-2}$ Pa), predominan tanto los huecos electrónicos como el oxígeno intersticial. Como en la región I, la movilidad de los huecos electrónicos es mayor, conlleva a que el material tenga una conductividad de tipo p . La concentración de huecos electrónicos tiene dependencia de $\sigma \propto pO_2^{1/6}$.

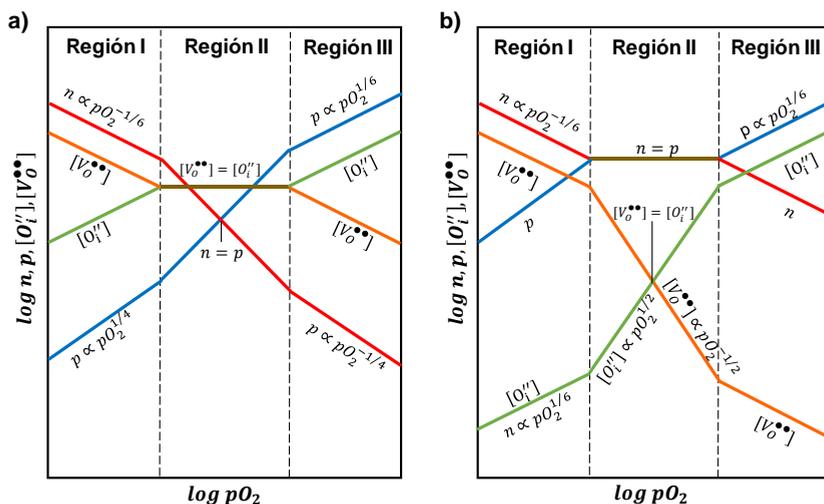


Figura 3.12. Diagramas de la concentración de oxígeno y defectos electrónicos en función de la pO_2 para $K_F > K_e$ (a) y $K_e > K_F$ (b) [86].

Asimismo, la conductividad total vendrá determinada por las contribuciones de todos los portadores de carga; iónicos, electrónicos y huecos electrónicos (ec.(3.43)).

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_n + \sigma_h \tag{3.43}$$

3.5.2. Formación de defectos protónicos

Los óxidos, fosfatos, boratos y silicatos pueden conducir protones a temperaturas medias y altas, normalmente por encima de los 300 °C. Pero, los protones no son elementos estructurales en estos compuestos y se asocian con iones oxígeno como defectos de hidróxido, con una carga efectiva positiva denotada como OH_O^{\bullet} en la notación de Kröger-Vink.

En general, la mayoría de los óxidos conductores de protones son deficientes en oxígeno, y las vacantes de oxígeno, se acomodan en la estructura en estado seco. Estas vacantes de oxígeno pueden estar presentes intrínsecamente como parte de un par de defectos estequiométricos, por ejemplo, los defectos Schottky, como se han mencionado en la sección 3.5, o formados por reacciones de defecto en equilibrio con la atmósfera circundante. Por lo tanto, cuando los protones son uno de los defectos mayoritarios puntuales, se introducen normalmente por la interacción entre las vacantes de oxígeno y el vapor de agua de acuerdo con la ec. (3.44).



Por otro lado, la concentración de defectos puntuales en los óxidos generalmente se puede alterar cambiando la proporción de cationes de los constituyentes o bien extrínsecamente mediante la adición de cationes aliovalentes. Cuando los sustituyentes catiónicos son efectivamente negativos y, como tales, actúan como aceptadores, deben ser compensados por la carga, ya sea por una reducción en el número de otros defectos negativos o por la formación de defectos positivos, por ejemplo, agujeros de electrones, vacantes de oxígeno, o protones. En presencia de vapor de agua, las vacantes pueden hidratarse, y el dopaje del aceptor, en consecuencia, aumenta la concentración de protones.

3.5.2.1. Parámetros termodinámicos

Dada la importancia de la influencia de los parámetros termodinámicos en la concentración de protones, se pueden observar las siguientes características:

- a) Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de hidratación, la concentración de defectos protónicos aumenta al disminuir la temperatura.
- b) La concentración de protones es constante cuando el material está saturado, es decir, cuando el material está completamente hidratado.

- c) La concentración saturada de protones corresponde en principio a la concentración de dopaje aceptador en el compuesto, ($|A'| = |OH_0^*|$).
- d) El material comienza a deshidratarse (perder protones) por encima de cierta temperatura, y esta temperatura disminuye al aumentar la entalpía y/o disminuir la entropía.

3.5.2.2. Mecanismo de transporte

El mecanismo de transporte de hidrógeno ha sido objeto de estudio durante muchos años, por lo que se han propuesto tres tipos de mecanismos de conducción diferentes:

- i. El primero, en la década de 1980, supuso que el protón era transportado por el oxígeno a través de una especie de hidroxilo móvil OH^- . Esto fue apoyado por el tamaño de este anión siendo más pequeño que el de O^{2-} , lo que podría llevar a menores energías de activación.
- ii. El segundo supone que el ion H^+ está vinculado a una molécula móvil, como el agua o el amoníaco, para formar un ion hidronio (H_3O^+) o un ion amonio (NH_4^+). Este se conoce como el mecanismo de vehículo. En ambos casos, el protón se transporta a lo largo de toda la red: ambos mecanismos generalmente se observan en solución acuosa o en líquidos o sales.
- iii. El tercer mecanismo considera que el sitio aceptor para el protón es un ion inmóvil de la red. Por lo tanto, la conducción puede ocurrir solo a través de un salto del propio protón desde el sitio del aceptor hacia un sitio adyacente. Este mecanismo es el mecanismo de Grotthuss o de protón libre [86-89], el cual parece ser el más probable para la conducción protónica en óxidos a alta temperatura ($T > 300\text{ }^\circ\text{C}$). La primera evidencia fue mediante medidas realizadas por Iwahara *et al.* [90] y más tarde fue confirmado utilizando diversas técnicas tales como difracción de neutrones, intercambio isotópico y resonancia magnética nuclear (RMN) [91-93].

De hecho, el mecanismo de Grotthuss se puede definir en dos etapas. La primera consiste en la reorientación del protón alrededor del oxígeno. Se caracteriza por una pequeña energía de activación ($E_a < 0.1$ eV), que facilita la segunda etapa; el protón salta hacia el oxígeno más cercano. Esta etapa se considera como limitante.

3.6. Materiales óxidos conductores protónicos

La mayoría de los materiales para los que se observa conductividad protónica disponen de estructuras cristalinas tipo perovskita o derivan de estructuras tipo fluorita o pirocloro. Los conductores protónicos más estudiados se basan en estructuras tipo perovskita; BaCeO_3 , SrCeO_3 , CaZrO_3 y SrZrO_3 [87, 94-97]. Estos materiales exhiben una conductividad tipo p en ausencia de hidrógeno o vapor de agua. Sin embargo, cuando éstos entran en contacto con hidrógeno o agua, la conductividad electrónica disminuye y se convierten en conductores protónicos. Estos materiales puros exhiben solo baja conductividad de protones, pero la incorporación de aliovalentes puede mejorar la conductividad al generar vacantes de oxígeno [35].

Como se observa en la Figura 3.13, los compuestos basados en el BaCeO_3 tienen una conductividad más alta que los materiales basados en el SrCeO_3 , el SrZrO_3 y el CaZrO_3 . Pero a altas temperaturas, el transporte de iones de oxígeno contribuye a la conductividad total y el número de transporte de protones disminuye. Sin embargo, el BaCeO_3 tiene poca estabilidad química y las especies electrónicas se forman en condiciones reductoras.

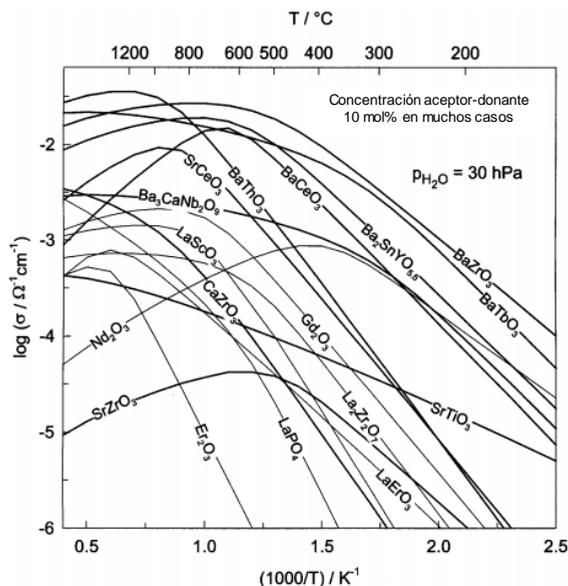


Figura 3.13. Conductividades protónicas de varios óxidos calculadas a partir de la movilidad y la concentración de protones [87, 98].

La presente tesis está basada en el desarrollo de materiales tipo perovskita perteneciente a la familia de los zirconatos y ceratos de bario.

3.6.1. Materiales tipo perovskita

La estructura general de un material con estructura perovskita es ABO_3 , es decir, tiene dos sitios para cationes de diferentes tamaños; sitio A para cationes grandes y sitio B para cationes de menor tamaño. Además, la distorsión de la estructura cúbica regular facilita la incorporación de cationes de diferentes tamaños en la celda unidad. El sitio A puede alojar cationes de la familia de metales alcalinos y alcalinotérreos o metales de tierras raras como, M^+ (Na, K, etc.), M^{2+} (Ca, Sr, Ba, etc.) ó M^{3+} (La, Fe, etc.), y los cationes del sitio B de la familia de metales de transición o elementos de tierras raras, tales como M^{5+} (Nb, W, etc.), M^{4+} (Ce, Ti, etc.), ó M^{3+} (Mn, Fe, etc.).

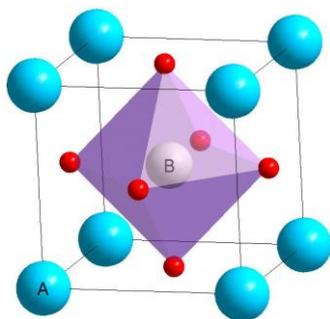


Figura 3.14. Esquema de la estructura perovskita (ABO_3) [99].

Desde que en 1981 Iwahara y colaboradores descubrieron la elevada conductividad protónica que presentaba el $SrCeO_3$ en atmósfera reductora y presencia de vapor de agua a alta temperatura [37], son muchas las investigaciones exhaustivas que se han realizado a lo largo de los años [28, 87, 94, 95, 100].

Esta familia estructural es extremadamente importante en términos de diversidad de composición y abundancia, ya que se estima que más del 50% del volumen de la tierra está compuesto de minerales tipo perovskita (principalmente en el manto terrestre como $MgSiO_3$). Como se ha visto anteriormente, las conductividades de protones más altas observadas hasta ahora son las de los óxidos estructurados con perovskita $BaZrO_3$ o $BaCeO_3$. En esta familia de conductores de protones, es el zirconato de bario el que presenta la distorsión más baja con respecto a la estructura cúbica ideal, y donde el volumen de la celda unitaria cristalográfica es mayor. Estos parámetros estructurales desempeñan un papel importante en la formación de portadores de carga de protones y su movilidad [101].

3.6.1.1. $BaZrO_3$ vs. $BaCeO_3$: conductividad protónica y estabilidad.

Después de más de 30 años de intensa investigación sobre los conductores protónicos a alta temperatura, el zirconato y el cerato de bario dopado con itrio, BZY y BCY, respectivamente, se consideran los materiales más prometedores.

Como se ha mencionado previamente, el cerato tiene la conductividad total más alta ($\sigma_t = 0.01$ S/cm a 650 °C) [102]. Sin embargo, no es el más adecuado para la

aplicación en membranas de separación de H_2 debido a su inestabilidad química en atmósferas reductoras, en particular en ambientes de CO_2 . La exposición a CO_2 produce una rápida degradación en el material debido a la formación de carbonatos [87].

En cuanto a los zirconatos, a pesar de su mayor estabilidad en atmósferas reductoras y en CO_2 , exhiben una alta resistencia a los límites de grano que influye negativamente en su rendimiento eléctrico, aportando una menor conductividad [104, 105]. Además, la fabricación de membranas densas requiere temperaturas de sinterización muy elevadas (~ 1700 °C).

En los últimos años se ha trabajado para encontrar la mezcla óptima entre la estabilidad química y la conductividad protónica. Así pues, se han propuesto soluciones sólidas de $BaCeO_3$ y $BaZrO_3$ dopadas que han sido ampliamente investigadas [106-108]. Estos compuestos (como se comprobará posteriormente en esta tesis) hacen de estos materiales unos candidatos potencialmente adecuados para su uso en membranas protónicas para la producción de hidrógeno a altas temperaturas.

3.7. Conductores mixtos electrónico-protónicos

Las membranas cerámicas densas con conductividad protónica y electrónica son muy interesantes para la separación de hidrógeno y para su utilización como cátodos en celdas de combustible basadas en cerámicas protónicas (PCFC) o como ánodos en PCEC. Idealmente, el material para membranas de separación de H_2 debe tener tanto conductividad electrónica como protónica para evitar la necesidad de aplicar energía externa a la celda.

Para una membrana mixta H^+/e^- empleada en la separación de hidrógeno, hay varios pasos que rigen el proceso de separación:

Paso 1: Difusión del H_2 en la fase gaseosa a los sitios de reacción en la superficie del lado de alimentación.

Paso 2: Adsorción, disociación y oxidación del H₂ en la superficie de la membrana.

Paso 3: Difusión de los H⁺ a través de la membrana (*bulk* – en inglés).

Paso 4: Difusión de los H⁺ a lo largo y a través de los bordes de grano.

Paso 5: Reducción protónica y electrónica y recombinación del hidrógeno en la superficie de la membrana.

Paso 6: Desorción y recuperación del H₂ en el lado permeado.

Por lo tanto, el material conductor mixto protónico-electrónico debería ser la mejor alternativa como electrodo de aire de celdas cerámicas protónicas (PCC – *Proton Ceramic Cell* – en inglés) como se muestra en la Figura 3.15c. En este caso, los H⁺ pueden difundirse completamente dentro del cátodo y esto mejora la reacción electroquímica al multiplicar el área activa de los límites del punto triple⁵ (TPB – *Triple Phase Boundary* – en inglés) a toda la superficie específica del electrodo de aire. Además, la formación de agua se puede evitar en la interfase electrodo-electrolito; se puede producir agua desde toda la superficie del cátodo. Así pues, una celda de combustible con un electrolito conductor de protones y empleando un cátodo con conducción mixta protónica-electrónica, podría exhibir procesos de electrodos más rápidos y, a su vez, un rendimiento de celda mayor.

Muchos tipos de óxidos cerámicos presentan una conductividad mixta protónica-electrónica bajo ciertas condiciones. Los materiales más estudiados son perovskitas sustituidas por un catión trivalente: A²⁺B⁴⁺_(1-x)M³⁺_xO_{3-δ}. Las características de transporte electrónico de estos óxidos de tipo perovskita dopados, están fuertemente influenciadas por la composición de la atmósfera que les rodea. Generalmente, el mecanismo de conducción depende de la temperatura, el oxígeno y las presiones parciales del agua. Por debajo de 800 °C y una atmósfera de H₂ ó H₂O, estos óxidos tienen una conductividad de protones razonable. A temperaturas

⁵ El punto triple es el punto de la interfase donde tres fases diferentes y separadas; iones, electrones y moléculas de gas, entran en contacto.

más altas, la conducción de iones de oxígeno se vuelve predominante y se observa una conducción de tipo *p* bajo una atmósfera libre de H_2 ó H_2O . A pesar de que estos materiales muestran un buen nivel de conductividad de protones, su conductividad electrónica es muy baja y debe mejorarse.

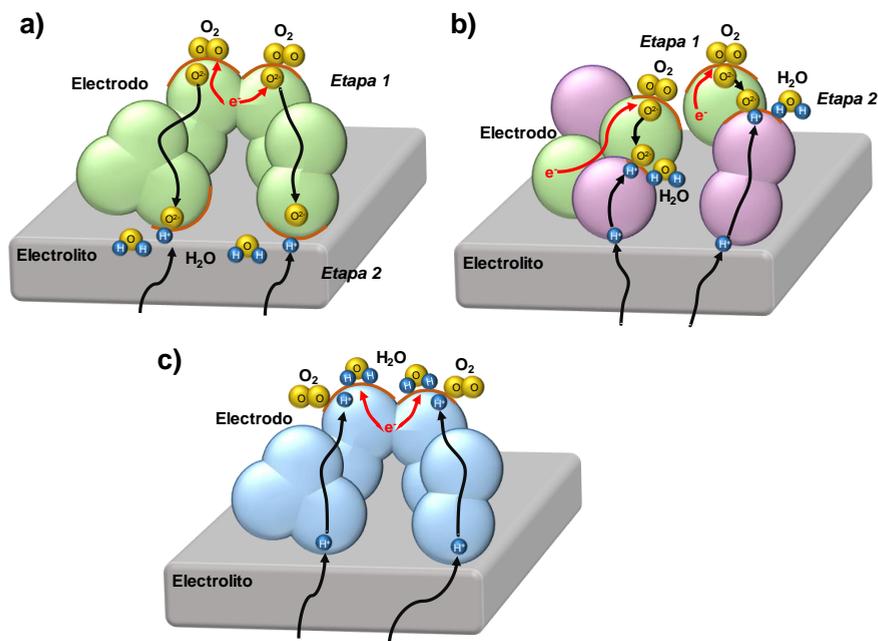


Figura 3.15. Diagramas microestructurales de la superficie del cátodo con un conductor mixto O^{2-}/e^- (a), un *composite* protónico- O^{2-}/e^- (b) y un conductor mixto H^+/e^- (c) como cátodos para PCFC (línea marrón en negrita = área activa para la reacción del electrodo).

Contrariamente a este tipo de conductores protónicos, se han llevado a cabo dos enfoques diferentes para producir conductores mixtos protónico-electrónicos. En el primero, el sitio B de los conductores protónicos dopados es sustituido por un ion multivalente como por ejemplo Eu^{2+}/Eu^{3+} , Sm^{2+}/Sm^{3+} , Pr^{3+}/Pr^{4+} , Tb^{3+}/Tb^{4+} ó Bi^{4+}/Bi^{5+} . A través de este método de dopaje, la conductividad electrónica inicial no solo puede mejorarse significativamente, sino que también puede adaptarse sistemáticamente mediante un ajuste adecuado del nivel de dopaje.

El segundo enfoque es un electrodo formado por dos fases el cual se denomina *cer-met*. Un compuesto *cer-met* utiliza un material cerámico conductor de protones y un metal como por ejemplo el Ni o el Pd. Otra forma de mejorar la conductividad de los electrones es agregar una fase secundaria formada por una cerámica semiconductor. Este tipo de conductores se conocen como materiales mixtos electrónicos-iónicos.

3.8. Referencias

1. <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>.
2. www.bp.com/energyoutlook.
3. Lucchese, P., *Low FCEV and infrastructure deployment: what could be learned from early stages of electric infrastructures in France for rechargeable vehicles.*, in *4th European PEFC and H2 forum*. 2013, Luzerne, Switzerland
4. *HyWays Project*. 2014; Available from: www.hyways.de
5. *European Commission HYWAYS. The European Hydrogen Roadmap. Contract No. SES6-502596*. 2008.
6. Godula-Jopek, A., Jehle, W., and Wellnitz, J., *Hydrogeh Storage Technologies. New Materials, Transport and Infrastructure*. Wiley VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-527-32683-9. 2012.
7. Hocevar, S.a.S., W., *Hydrogen production, in Hydrogen Technology. Mobile and Portable Applications*, ed. S.-V. (ed. A. Leon [Buchverf.]), Berlin, Heilderberg, ISNB: 978-3-540-79027-3. 2008.
8. Sorensen, B., *Hydrogen and Fuel Cells*. Elsevier Academic Press, ISBN: 0-12-655281-9, 2005.
9. Vielstich, W., J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White (Eds.): *Electrochemical Processing, Vol. 2 aus: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Plenum Press, New York, London 1981. 616 Seiten, Preis: \$ 57.50. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1982. 86(6): p. 575-576.*
10. Onda, K., T. Kyakuno, K. Hattori, and K. Ito, *Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis*. *Journal of Power Sources*, 2004. **132**(1): p. 64-70.

11. P. M. Diéguez, A.U., P. Sanchis, C. Sopena, E. Guelbenzu, and L. M. Gandía, *Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling*. International Journal of Hydrogen Energy. **33**: p. 7338–7354.
12. Marco Vinicio Félix Lerma, J.J.C.P., Rigoberto González Rodríguez, José Senén Guzmán de Santiago. *Diseño de un electrolizador con eficiencia óptima para la generación de hidrógeno industrial*. Available from: www.academia.edu/11850581/Dise%C3%B1o_de_electrolizador_con_eficiencia_%C3%B3ptima_para_la_producci%C3%B3n_de_hidr%C3%B3geno_industrial.
13. Ursua, A., L.M. Gandia, and P. Sanchis, *Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends*. Proceedings of the IEEE, 2012. **100**(2): p. 410-426.
14. Hauch, A., S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, and M. Mogensen, *Highly efficient high temperature electrolysis*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(20): p. 2331-2340.
15. Coutanceau, C., S. Baranton, and T. Audichon, *Chapter 3 - Hydrogen Production From Water Electrolysis*, in *Hydrogen Electrochemical Production*, C. Coutanceau, S. Baranton, and T. Audichon, Editors. 2018, Academic Press. p. 17-62.
16. Kreuter, W. and H. Hofmann, *Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy*. International Journal of Hydrogen Energy, 1998. **23**(8): p. 661-666.
17. Millet, P., F. Andolfatto, and R. Durand, *Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer*. International Journal of Hydrogen Energy, 1996. **21**(2): p. 87-93.

18. Chen, K., N. Ai, and S.P. Jiang, *Performance and stability of (La,Sr)MnO₃-Y₂O₃-ZrO₂ composite oxygen electrodes under solid oxide electrolysis cell operation conditions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(14): p. 10517-10525.
19. Chen, K., N. Ai, and S.P. Jiang, *Reasons for the high stability of nano-structured (La,Sr)MnO₃ infiltrated Y₂O₃-ZrO₂ composite oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells*. Electrochemistry Communications, 2012. **19**: p. 119-122.
20. Laguna-Bercero, M.A., R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner, and V.M. Orera, *Performance and Aging of Microtubular YSZ-based Solid Oxide Regenerative Fuel Cells*. Fuel Cells, 2011. **11**(1): p. 116-123.
21. Hauch, A., S.H. Jensen, S. Ramousse, and M. Mogensen, *Performance and Durability of Solid Oxide Electrolysis Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(9): p. A1741-A1747.
22. Minh, N.Q., *Ceramic Fuel Cells*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(3): p. 563-588.
23. Suzuki, T., Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, and M. Awano, *Impact of Anode Microstructure on Solid Oxide Fuel Cells*. Science, 2009. **325**(5942): p. 852-855.
24. Steele, B.C.H. and A. Heinzl, *Materials for fuel-cell technologies*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 345-352.
25. Wachsman, E.D. and K.T. Lee, *Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells*. Science, 2011. **334**(6058): p. 935-939.
26. Ishihara, T., N. Jirathiwathanakul, and H. Zhong, *Intermediate temperature solid oxide electrolysis cell using LaGaO₃ based perovskite electrolyte*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(5): p. 665-672.

27. Ishihara, T. and T. Kanno, *Steam Electrolysis Using LaGaO₃ Based Perovskite Electrolyte for Recovery of Unused Heat Energy*. ISIJ International, 2010. **50**(9): p. 1291-1295.
28. Fabbri, E., D. Pergolesi, and E. Traversa, *Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(11): p. 4355-4369.
29. Esposito, V. and E. Traversa, *Design of Electroceramics for Solid Oxides Fuel Cell Applications: Playing with Ceria*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(4): p. 1037-1051.
30. Ishihara, T., M. Enoki, J. Yan, and H. Matsumoto, *Power generating Property of SOFC Using La(Sr)Ga(Mg,Fe)O₃ Electrolyte Coated with LaGaO₃ Film*. ECS Proceedings Volumes, 2005. **2005-07**: p. 1117-1126.
31. Zuo, C., S. Zha, M. Liu, M. Hatano, and M. Uchiyama, *Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} as an Electrolyte for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells*. Advanced Materials, 2006. **18**(24): p. 3318-3320.
32. Bi, L., S. Boulfrad, and E. Traversa, *Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(24): p. 8255-8270.
33. Bozza, F., R. Polini, and E. Traversa, *Electrophoretic Deposition of Dense Sr- and Mg-Doped LaGaO₃ Electrolyte Films on Porous La-Doped Ceria for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. Fuel Cells, 2008. **8**(5): p. 344-350.
34. Shao, Z. and S.M. Haile, *A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells*. Nature, 2004. **431**(7005): p. 170-173.
35. Laguna-Bercero, M.A., *Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review*. Journal of Power Sources, 2012. **203**: p. 4-16.

36. Eguchi, K., T. Hatagishi, and H. Arai, *Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte*. Solid State Ionics, 1996. **86-88**: p. 1245-1249.
37. Iwahara, H., T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda, *Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production*. Solid State Ionics, 1981. **3-4**: p. 359-363.
38. Ni, M., M.K.H. Leung, and D.Y.C. Leung, *Electrochemical modeling of hydrogen production by proton-conducting solid oxide steam electrolyzer*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(15): p. 4040-4047.
39. Uchida, H., N. Osada, and M. Watanabe, *High-Performance Electrode for Steam Electrolysis: Mixed Conducting Ceria-Based Cathode with Highly-Dispersed Ni Electrocatalysts*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(12): p. A500-A502.
40. Patro, P.K., T. Delahaye, E. Bouyer, and P.K. Sinha, *Microstructural development of Ni-1Ce10ScSZ cermet electrode for Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC) application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(4): p. 3865-3873.
41. Matsui, T., R. Kishida, J.-Y. Kim, H. Muroyama, and K. Eguchi, *Performance Deterioration of Ni-YSZ Anode Induced by Electrochemically Generated Steam in Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(5): p. B776-B781.
42. Yang, X. and J.T.S. Irvine, *(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O₃ as the cathode of solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production from steam*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(20): p. 2349-2354.
43. O'Brien, J.E., C.M. Stoots, J.S. Herring, P.A. Lessing, J.J. Hartvigsen, and S. Elangovan, *Performance Measurements of Solid-Oxide Electrolysis*

- Cells for Hydrogen Production*. Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage, 2005. **2**(3): p. 156-163.
44. Fu, X.-Z., J.-L. Luo, A.R. Sanger, N. Danilovic, and K.T. Chuang, *An integral proton conducting SOFC for simultaneous production of ethylene and power from ethane*. Chemical Communications, 2010. **46**(12): p. 2052-2054.
45. Ni, M., M.K.H. Leung, and D.Y.C. Leung, *Theoretical analysis of reversible solid oxide fuel cell based on proton-conducting electrolyte*. Journal of Power Sources, 2008. **177**(2): p. 369-375.
46. Iwahara, H., H. Uchida, K. Ono, and K. Ogaki, *Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO₃*. Journal of The Electrochemical Society, 1988. **135**(2): p. 529-533.
47. Hibino, T., K. Mizutani, and H. Iwahara, *H/D Isotope Effect on Electrochemical Pumps of Hydrogen and Water Vapor Using a Proton-Conductive Solid Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 1993. **140**(9): p. 2588-2592.
48. Hibino, T., K. Mizutani, T. Yajima, and H. Iwahara, *Evaluation of proton conductivity in SrCeO₃, BaCeO₃, CaZrO₃ and SrZrO₃ by temperature programmed desorption method*. Solid State Ionics, 1992. **57**(3): p. 303-306.
49. Medvedev, D., *Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019.
50. Graves, C., S.D. Ebbesen, M. Mogensen, and K.S. Lackner, *Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(1): p. 1-23.

51. Meinshausen, M., N. Meinshausen, W. Hare, S.C.B. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D.J. Frame, and M.R. Allen, *Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 °C*. Nature, 2009. **458**: p. 1158.
52. Henson, S.A., C. Beaulieu, T. Ilyina, J.G. John, M. Long, R. Séférian, J. Tjiputra, and J.L. Sarmiento, *Rapid emergence of climate change in environmental drivers of marine ecosystems*. Nature Communications, 2017. **8**: p. 14682.
53. Manzone, M. and A. Calvo, *Woodchip transportation: Climatic and congestion influence on productivity, energy and CO₂ emission of agricultural and industrial convoys*. Renewable Energy, 2017. **108**: p. 250-259.
54. Goepfert, A., M. Czaun, J.-P. Jones, G.K. Surya Prakash, and G.A. Olah, *Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(23): p. 7995-8048.
55. Nguyen, V.N. and L. Blum, *Syngas and Synfuels from H₂O and CO₂: Current Status*. Chemie Ingenieur Technik, 2015. **87**(4): p. 354-375.
56. Fu, Q., C. Mabilat, M. Zahid, A. Brisse, and L. Gautier, *Syngas production via high-temperature steam/CO₂ co-electrolysis: an economic assessment*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(10): p. 1382-1397.
57. Costentin, C., M. Robert, and J.M. Savéant, *Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(6): p. 2423-2436.
58. Jhong, H.-R.M., S. Ma, and P.J.A. Kenis, *Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2013. **2**(2): p. 191-199.

59. Jones, J.-P., G.K.S. Prakash, and G.A. Olah, *Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends*. Israel Journal of Chemistry, 2014. **54**(10): p. 1451-1466.
60. Lim, R.J., M. Xie, M.A. Sk, J.-M. Lee, A. Fisher, X. Wang, and K.H. Lim, *A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts*. Catalysis Today, 2014. **233**: p. 169-180.
61. Uhm, S. and Y.D. Kim, *Electrochemical conversion of carbon dioxide in a solid oxide electrolysis cell*. Current Applied Physics, 2014. **14**(5): p. 672-679.
62. Jensen, S.H., C. Graves, M. Mogensen, C. Wendel, R. Braun, G. Hughes, Z. Gao, and S.A. Barnett, *Large-scale electricity storage utilizing reversible solid oxide cells combined with underground storage of CO₂ and CH₄*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(8): p. 2471-2479.
63. Gómez, S.Y. and D. Hotza, *Current developments in reversible solid oxide fuel cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **61**: p. 155-174.
64. Zheng, Y., J. Wang, B. Yu, W. Zhang, J. Chen, J. Qiao, and J. Zhang, *A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): Advanced materials and technology*. Chemical Society Reviews, 2017. **46**(5): p. 1427-1463.
65. Gao, D., F. Cai, Q. Xu, G. Wang, X. Pan, and X. Bao, *Gas-phase electrocatalytic reduction of carbon dioxide using electrolytic cell based on phosphoric acid-doped polybenzimidazole membrane*. Journal of Energy Chemistry, 2014. **23**(6): p. 694-700.

66. Yan, J., L. Shang, Z. Zhao, D. Ou, and M. Cheng, *Co/Fe oxide and Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} composite interlayer for solid oxide electrolysis cell*. Journal of Energy Chemistry, 2016. **25**(5): p. 840-844.
67. Matera, F.V., I. Gatto, A. Patti, and E. Passalacqua, *Fuel cell performance assessment for closed-loop renewable energy systems*. Journal of Energy Chemistry, 2016. **25**(3): p. 531-538.
68. Zhang, X., Y. Song, G. Wang, and X. Bao, *Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes*. Journal of Energy Chemistry, 2017. **26**(5): p. 839-853.
69. Yue, X. and J.T.S. Irvine, *(La,Sr)(Cr,Mn)O₃/GDC cathode for high temperature steam electrolysis and steam-carbon dioxide co-electrolysis*. Solid State Ionics, 2012. **225**: p. 131-135.
70. Graves, C., S.D. Ebbesen, and M. Mogensen, *Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells: Performance and durability*. Solid State Ionics, 2011. **192**(1): p. 398-403.
71. Ebbesen, S.D., C. Graves, and M. Mogensen, *Production of Synthetic Fuels by Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide*. International Journal of Green Energy, 2009. **6**(6): p. 646-660.
72. Administration, U.S.E.I. *Energy Explained*. Available from: <https://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm>, 2017
73. Agency, U.S.E.P., *Global Anthropogenic Non-CO₂ Greenhouse Gas Emissions: 1990 - 2030*. 2012.
74. Alvarez-Galvan, M.C., N. Mota, M. Ojeda, S. Rojas, R.M. Navarro, and J.L.G. Fierro, *Direct methane conversion routes to chemicals and fuels*. Catalysis Today, 2011. **171**(1): p. 15-23.

75. Lunsford, J.H., *Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century*. Catalysis Today, 2000. **63**(2-4): p. 165-174.
76. Ojala, S., N. Koivikko, T. Laitinen, A. Mouammine, P.K. Seelam, S. Laassiri, K. Ainassaari, R. Brahmi, and R.L. Keiski, *Utilization of Volatile Organic Compounds as an Alternative for Destructive Abatement*. Catalysts, 2015. **5**(3): p. 1092-1151.
77. LERCHER, J.A., et al, *METHANE UTILISATION VIA SYNTHESIS GAS GENERATION - CATALYTIC CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. Environmental Catalysis: p. 103-126.
78. Al-Sayari, S.A., *Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas*. The Open Catalysis Journal, 2013. **6**: p. 17-28.
79. Stangeland, K., D. Kalai, H. Li, and Z. Yu, *CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions*. Energy Procedia, 2017. **105**: p. 2022-2027.
80. Brooks, K.P., J. Hu, H. Zhu, and R. Kee, *Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors*. Chemical Engineering Science, 62(4):1161-1170, 2007: p. Medium: X.
81. Manuel Götz, A.M.K., Frank Graf, *State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications*. International Gas Union Research Conference (Copenhagen), 2014.
82. Riess, I., *Crystalline Anionic Fast Ion Conduction, Science and technology of fast ion conductors*. Springer, 1989
83. Frenkel, J., *Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern*. Zeitschrift für Physik, 1926. **35**(8): p. 652-669.

84. *Extrinsic Defects*, in *Charged Semiconductor Defects: Structure, Thermodynamics and Diffusion*. 2009, Springer London: London. p. 233-289.
85. H.L. Tuller, J.S., I. Riess, *Oxygen Ion and Mixed Conductors and Their Technological Applications*, Springer Netherlands, 2000.
86. W. Gao, N.M.S., *An Introduction to Electronic and Ionic Materials*, ed. S. World Scientific Publishing. 1999.
87. Agmon, N., *The Grotthuss mechanism*. Chemical Physics Letters, 1995. **244**(5): p. 456-462.
88. Kreuer, K.D., *Proton-Conducting Oxides*. Annual Review of Materials Research, 2003. **33**(1): p. 333-359.
89. Norby, T., *Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1): p. 1-11.
90. Kreuer, K.D., A. Fuchs, and J. Maier, *HD isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides*. Solid State Ionics, 1995. **77**: p. 157-162.
91. Iwahara, H., H. Uchida, and N. Maeda, *High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes*. Journal of Power Sources, 1982. **7**(3): p. 293-301.
92. Slade, R.C.T. and N. Singh, *Generation of charge carriers and an H/D isotope effect in proton-conducting doped barium cerate ceramics*. Journal of Materials Chemistry, 1991. **1**(3): p. 441-445.
93. Cherry, M., M.S. Islam, and C.R.A. Catlow, *Oxygen Ion Migration in Perovskite-Type Oxides*. Journal of Solid State Chemistry, 1995. **118**(1): p. 125-132.

94. Cook, R.L. and A.F. Sammells, *On the systematic selection of perovskite solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells*. Solid State Ionics, 1991. **45**(3): p. 311-321.
95. Bonanos, N., K.S. Knight, and B. Ellis, *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications*. Solid State Ionics, 1995. **79**: p. 161-170.
96. Malavasi, L., C.A.J. Fisher, and M.S. Islam, *Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(11): p. 4370-4387.
97. Yokokawa, H. and T. Horita, *Chapter 5 - Cathodes*, in *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, S.C. Singhal and K. Kendall, Editors. 2003, Elsevier Science: Amsterdam. p. 119-147.
98. Iwahara, H., *Technological challenges in the application of proton conducting ceramics*. Solid State Ionics, 1995. **77**: p. 289-298.
99. Norby, T. and Y. Larring, *Concentration and transport of protons in oxides*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997. **2**(5): p. 593-599.
100. Hermet, J., *Theoretical study of protonic conduction in Gd-doped BaCeO₃: an electrolyte for fuel cell*. 2013, Ecole Centrale Paris.
101. Souza, E.C.C.d. and R. Muccillo, *Properties and applications of perovskite proton conductors*. Materials Research, 2010. **13**: p. 385-394.
102. Kreuer, K.D., *Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1): p. 285-302.

103. Khani, Z., M. Taillades-Jacquín, G. Taillades, M. Marrony, D.J. Jones, and J. Roziere, *New synthesis of nanopowders of proton conducting materials A route to densified proton ceramics*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(4): p. 790-798.
104. Yamazaki, Y., R. Hernandez-Sanchez, and S.M. Haile, *High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(13): p. 2755-2762.
105. Escolástico, S., M. Ivanova, C. Solís, S. Roitsch, W.A. Meulenberg, and J.M. Serra, *Improvement of transport properties and hydrogen permeation of chemically-stable proton-conducting oxides based on the system $BaZr_{1-x-y}Y_xM_yO_{3-\delta}$* . RSC Advances, 2012. **2**(11): p. 4932-4943.
106. LÜ, J., L. Wang, L. Fan, Y. Li, L. Dai, and H. Guo, *Chemical stability of doped $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$ solid solutions in different atmospheres*. Journal of Rare Earths, 2008. **26**(4): p. 505-510.
107. Medvedev, D.A., A.A. Murashkina, and A.K. Demin, *Formation of dense electrolytes based on $BaCeO_3$ and $BaZrO_3$ for application in solid oxide fuel cells: The role of solid-state reactive sintering*. Review Journal of Chemistry, 2015. **5**(3): p. 193-214.
108. Ricote, S., G. Caboche, and O. Heintz, *Synthesis and proton incorporation in $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$* . Journal of Applied Electrochemistry, 2009. **39**(4): p. 553-557.

Capítulo 4

Metodología

4. Metodología

4.1. Síntesis de materiales

La obtención de rendimientos cerámicos relevantes en aplicaciones industriales conlleva a afinar las características del polvo empleado y a elaborar un proceso de recubrimiento reproducible y rentable. Factores como la pureza, el tamaño de las partículas y la distribución del tamaño, juegan un papel importante en la definición de la microestructura y las propiedades (resistencias mecánicas, térmicas, eléctricas y químicas) del material final. Para superar estas restricciones, se han utilizado tres rutas diferentes de síntesis: la reacción en estado sólido, el método Pechini y la coprecipitación.

4.1.1. Reacción en estado sólido

El método de síntesis más común es el método tradicional cerámico de reacción en estado sólido (SSR – *solid-state reaction* – en inglés) [1, 2], que incluye varios pasos; tratamiento de los materiales iniciales, molienda con bolas de Zr en cantidades estequiométricas seguido de calcinación.

Las cantidades estequiométricas de los materiales de partida se muelen con bolas de zirconia durante horas para conseguir un tamaño de partícula pequeño y uniforme empleando acetona como disolvente de dispersión. Después de la síntesis en estado sólido a partir de los óxidos y carbonatos correspondientes, la fabricación adicional de materiales cerámicos densos requiere altas temperaturas de sinterización para obtener una única fase [3, 4]. La Figura 4.1 muestra el procedimiento completo para la fabricación de cerámica por la ruta de reacción en estado sólido.

En el capítulo anterior se ha visto que las perovskitas son uno de los materiales más utilizados para las celdas a alta temperatura. Por lo tanto, la SSR puede usarse para la formación de éstas debido a que la mayoría de los óxidos de perovskita son estables a altas temperaturas y, generalmente, se forman a temperaturas superiores

a 1273 K. Sin embargo, tienen el inconveniente de poseer un área superficial pequeña una vez calcinados, por eso existen diferentes métodos para obtener áreas de mayor superficie, fases más puras y que necesiten menor temperatura de sinterización, tales como el método de coprecipitación y el sol-gel, entre otros.



Figura 4.1. Esquema de la reacción en estado sólido para la formación de un multicomponente de fase pura.

4.1.2. Método de sol-gel o Pechini

Los métodos sol-gel son rutas atractivas que parten de precursores moleculares y forman una red de óxido a través de reacciones de polimerización inorgánica. Estos procesos presentan muchas ventajas; alta pureza de fase, buena homogeneidad de composición y una alta actividad superficial de los polvos resultantes. La ventaja más evidente del método sol-gel es que los reactivos se mezclan principalmente a nivel atómico, lo que puede aumentar la velocidad de reacción y disminuir la temperatura de síntesis.

En 1967, Pechini [5] desarrolló un método de sol-gel modificado para metales que no son adecuados para las reacciones tradicionales tipo sol-gel debido a sus equilibrios de hidrólisis desfavorables. Este método incluye un proceso combinado

de formación de complejos metálicos y polimerización in situ de compuestos orgánicos.

En primer lugar, se forma una mezcla de cationes en un agente complejante orgánico, ácido cítrico (AC) o ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y una solución de etilenglicol (EG). Seguidamente, la polimerización de EG y AC comienza por encima de los 100 °C, dando como resultado la formación de un gel de citrato de polímero. Cuando la temperatura supera los 400 °C, comienza la oxidación y la pirólisis de la matriz polimérica, lo que conduce a la formación de un precursor de óxido. El calentamiento adicional de este precursor da como resultado la formación del material requerido con un alto grado de homogeneidad y dispersión (Figura 4.2).

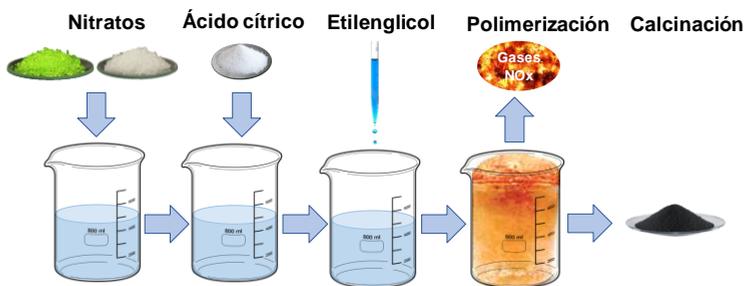


Figura 4.2. Esquema de la ruta sol-gel o Pechini para la formación de óxidos sólidos.

4.1.3. Coprecipitación

La coprecipitación es una ruta química prometedora que se utiliza para preparar polvos de óxido bien definidos con una baja tendencia a la aglomeración. Para obtener óxidos complejos mediante este método, se disuelve una cantidad estequiométrica de los nitratos metálicos en agua y después se agrega una solución de coprecipitante (hidróxidos, oxalatos, acrilatos, etc.). La solución resultante se filtra y el precipitado se lava, se seca y se calcina a temperaturas relativamente bajas para la formación del óxido sólido como se muestra en la Figura 4.3.

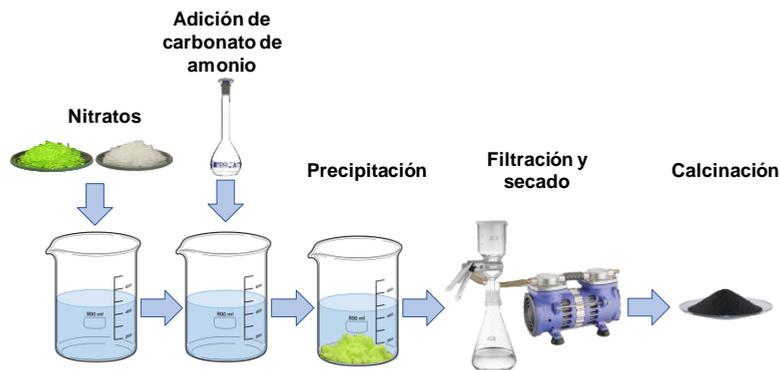


Figura 4.3. Esquema del método de coprecipitación para la formación de un óxido sólido puro.

4.2. Resumen de los materiales

Los diferentes compuestos utilizados en la presente tesis y las rutas de síntesis empleadas se resumen en la Tabla 4.1 junto con la temperatura máxima alcanzada para la formación de una sola fase.

Compuesto	Abreviatura	Síntesis	T (°C)	Observaciones
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	BCZY27	-	-	Comercial
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF	Pechini	1000	-
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	LNO	-	-	Comercial
$\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CrO}_3$	LSC	-	-	Comercial
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$	LSM	-	-	Comercial
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	BSCF	-	-	Comercial
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	CZ	Coprecipitación	800	-
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	LSF55	Pechini	1000	-
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeO}_3$	LSF8515	Pechini	1000	-
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	LSMT	SSR	1000	-
$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	NSMT	SSR	1000	-
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	LSCM	-	-	Comercial
$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$	SMMO	Pechini	800	Reducido
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_{3-\delta}$	LSV	Pechini	800	Reducido
$\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$	PBM	Pechini	800	Reducido
$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{TiO}_3$	SLT	SSR	1200	-
$\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	SBTN	SSR	1200	-
$\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.35}\text{La}_{0.3}\text{TiO}_3$	SBTL	SSR	1200	-
$\text{Gd}_2(\text{Ti}_{0.3}\text{Mo}_{0.7})_2\text{O}_7$	GTM	SRR	1300	-
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{37.5}$	LSTMG	SSR	1300	-
$\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$	ZTY	SSR	1500	-

Tabla 4.1. Condiciones de síntesis de los diferentes compuestos utilizados.

4.3. Fabricación de las muestras

Antes de la caracterización electroquímica, todos los materiales sintetizados en el laboratorio o adquiridos comercialmente deben ser procesados. Dependiendo de la caracterización final, se utilizan diferentes métodos pudiéndose englobar en dos procesos principales: densificación de electrolitos y elaboración de electrodos.

4.3.1. Electrolitos

Los electrolitos densos se obtienen a partir de los polvos previamente sinterizados siguiendo el esquema de la Figura 4.4. Los polvos se mezclan con acetona y bolas de zirconia en el molino de bolas durante 16 horas siguiendo una relación 1:5:5, respectivamente. La función del molino es disminuir el tamaño de partícula y garantizar una buena homogeneidad durante el proceso de sinterización. Las bolas de zirconia tienen un diámetro de 3 mm y una velocidad de rotación de 50 rpm. Una vez molido, la solución de polvo se separa de las bolas y se seca para eliminar la acetona.

Posteriormente, el polvo se tamiza a 200 μm y se prensa uniaxialmente a ~ 120 MPa durante 3 minutos empleando un troquel de 26 mm de diámetro para obtener un electrolito en forma de disco. El disco en crudo se sinteriza para conseguir una completa densificación de la muestra. La temperatura y el tiempo de sinterización va a depender del material empleado, ya que la contracción del polvo inicial es diferente para cada uno. Las dimensiones finales de las muestras después de la calcinación dependen de la temperatura y la composición, ya que la contracción del polvo inicial es diferente para cada material. Finalmente, las muestras de electrolito se lijan y pulen hasta conseguir un disco plano con un diámetro de 15 mm para poder ser empleado en el reactor y un espesor de 500 μm , aproximadamente.

A lo largo de la presente tesis, el material empleado para el electrolito es $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27), el cual presenta una buena estabilidad química a altas presiones de H_2O y en presencia de CO_2 para las medidas de co-electrólisis.

Este material es un polvo comercial de *CerPoTech* cuya sintetización se ha realizado a 950 °C. La estequiometría elegida para los electrolitos planos se basa en estudios previos según la literatura y a la fabricación de membranas tubulares de BCZY27 por la empresa *CoorsTek Membrane Sciences*, la cual pertenece al proyecto europeo en el que se enmarca esta tesis.

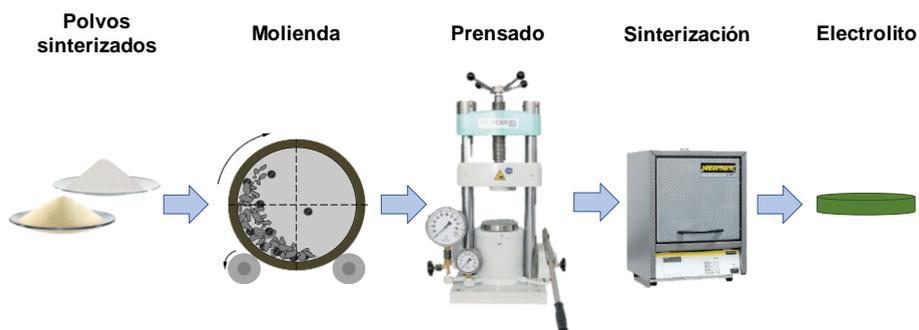


Figura 4.4. Metodología para la fabricación de electrolitos densos en forma de disco.

4.3.2. Electroodos

La fabricación de electrodos para celdas de alta temperatura se describe en la Figura 4.5. El polvo sinterizado se mezcla con acetona y bolas de zirconia y se muelen para obtener un tamaño de partícula pequeño con una buena homogeneidad. Después de que la acetona se evapore, el polvo se muele en un mortero ágata y se tamiza a 200 μm . Si lo que se quiere obtener es un electrodo compuesto de dos materiales o más diferentes, los polvos se mezclan conjuntamente y se tamizan.

Seguidamente, el polvo final se mezcla con un aglutinante orgánico (etilcelulosa) y un plastificante (terpineol) para obtener una tinta viscosa y uniforme. Para ello, se emplea un molino de tres rodillos. A continuación, la tinta se deposita en ambos lados del electrolito mediante serigrafía, una técnica simple y de bajo coste. El procedimiento consiste en transferir la tinta a través de una malla de 9 mm de diámetro. El grosor de la capa del electrodo variará en función del número de veces que se repita este paso, secándolas cada vez a 80 °C, y del número de hilos de la

mallas empleadas. El grosor de las capas porosas obtenidas es de aproximadamente 30 μm .

El siguiente paso es calcinar la capa a alta temperatura ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$), la cual será diferente para cada composición, para obtener una buena adhesión entre el electrodo y el electrolito. Finalmente, se aplica una malla de oro con la misma técnica en la parte superior del electrodo para los materiales no electrónicos y se calcina a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. La malla de oro garantiza un buen contacto entre el electrodo y el colector de corriente del reactor que va unido a los cables del equipo de medición.

En algunos de los electrodos, se infiltra un catalizador para mejorar la actividad catalítica. Para ello, una solución de los precursores, generalmente nitratos, se deposita en el electrodo y, después del secado, se calcina a una temperatura de $800 - 850\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar los nitratos y obtener el óxido deseado.



Figura 4.5. Metodología para la fabricación de electrodos porosos a alta temperatura.

4.4. Técnicas de caracterización

4.4.1. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD – *X-Ray Diffraction* – en inglés) es una técnica no destructiva que revela información sobre la estructura cristalográfica, la composición química, el tamaño del cristal y la orientación preferida [6]. En esta tesis, se han empleado temperaturas muy altas (> 1000 °C) para obtener óxidos metálicos y asegurar la formación de compuestos cristalinos, por lo que pueden ser analizados mediante esta técnica.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas transversales, similares a la luz visible, pero con una longitud de onda más corta. Se producen a través de las interacciones de los electrones acelerados de alta energía con un metal pesado (el ánodo). Cuando los electrones alcanzan este material, los rayos X se generan en este punto y se irradian en todas direcciones. Cuando un haz de rayos X monocromático encuentra un material, interactúa con los átomos [7]. La red atómica de la muestra actúa como una rejilla de dispersión tridimensional que produce la difracción de los rayos X en ángulos específicos. Debido a que cada material cristalino tiene una estructura atómica, difractará los rayos X en un patrón característico único. Como se observa en Figura 4.6, el ángulo (θ) y el espaciado de los átomos (d) se pueden relacionar con la longitud de onda (λ) mediante la ecuación de Bragg:

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

Los ángulos de difracción se caracterizan por los picos, cuya altura es función de la interacción de los rayos X con el cristal, así como la intensidad de la fuente. La posición de los picos no solo determina la sustancia cristalina, sino que también proporciona información sobre el tamaño de celda unitaria y los parámetros de red. La información sobre el tamaño de los cristalitos y las microcintas también se puede obtener a través de esta técnica.

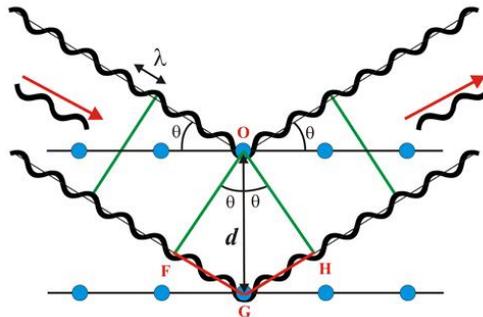


Figura 4.6. Ley de Bragg. Difracción de rayos X sobre un material cristalino [8].

Los cristales exhiben una estructura regular y repetitiva. La celda unitaria es el elemento de volumen más pequeño que, por repetición en tres dimensiones, describe el cristal. La celda unitaria se puede definir por tres constantes de red (a , b y c) y tres ángulos (α , β y γ). Donde α es el ángulo entre b y c , β es el ángulo entre a y c , y γ es el ángulo entre a y b . Las diferentes combinaciones de estos parámetros proporcionan 14 tipos de estructura, que son conocidos como las 14 redes de Bravais [9] y se dividen en siete sistemas de cristal posibles (Figura 4.7).

En la presente tesis, las medidas de XRD se utilizan para identificar la pureza de las fases cristalinas y descartar la presencia de impurezas o fases secundarias. Estas medidas se llevan a cabo en un difractómetro rápido PANalytical Cubix utilizando una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un detector X'Celerator que emplea la geometría Bragg-Brentano. Los patrones de DRX se registran en el rango de 2θ de 20 a 90° analizándose con el software X'Pert HighScore Plus.

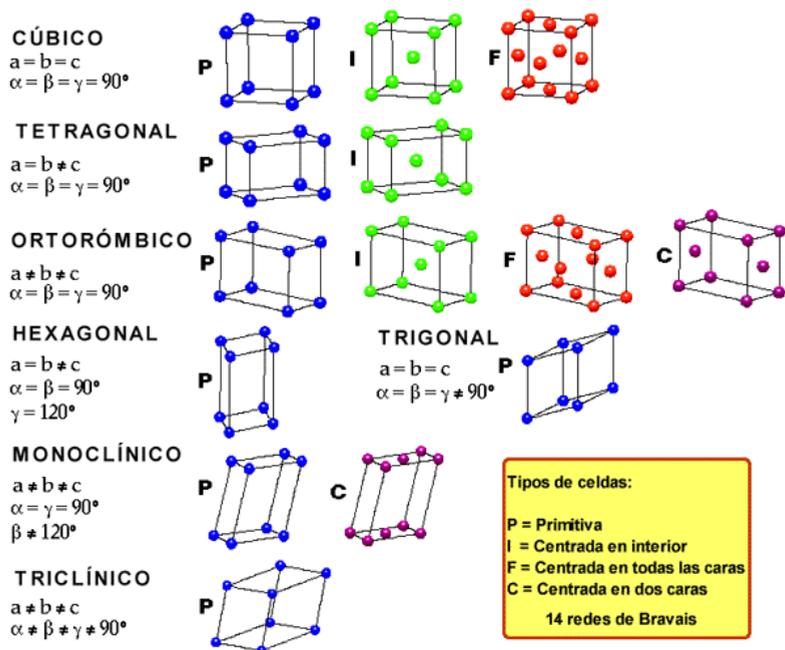


Figura 4.7. Las 14 redes de Bravais.

4.4.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM – *Scanning Electron Microscopy* – en inglés) es un instrumento que genera imágenes de alta resolución de una muestra al escanear la superficie con un haz enfocado de electrones de alta energía (1.5-20 keV) generados por un filamento de tungsteno calentado. La Figura 4.8 muestra una descripción esquemática de la columna SEM. Los electrones interactúan con la muestra, produciendo varias señales que pueden ser recolectadas por el detector, obteniendo información diferente sobre la muestra. El haz primario penetra en la superficie de la muestra y, en consecuencia, se dispersa como una variedad de señales. Por un lado, si los electrones dispersos provienen de los átomos en la superficie superior de la muestra, se conocen como electrones secundarios (SE – *Secondary Electrons* – en inglés) y se usan para proporcionar imágenes que resaltan la topografía y la morfología de la muestra. Por otro lado, los electrones que se dispersan desde los niveles más profundos de la muestra se denominan electrones

retrodispersados (BSE – *backscattered electrons* – en inglés) y se utilizan más comúnmente para dibujar contrastes en la composición en muestras multifásicas [10].

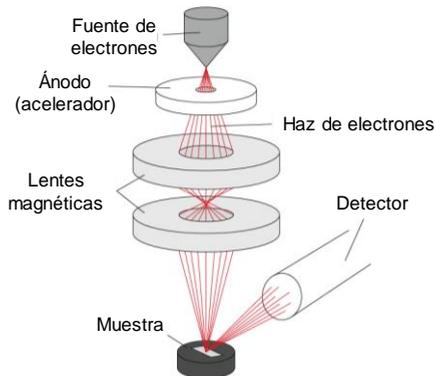


Figura 4.8. Descripción esquemática de una columna SEM [11].

Además, la espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* – en inglés) es una técnica de microanálisis químico cualitativa y cuantitativa para caracterizar la composición elemental de la muestra. La EDS se realiza junto con un SEM, pero utiliza los rayos X que se emiten desde la muestra debido al haz de electrones. La combinación de SEM con EDS permite el análisis de la composición de la muestra. Para permitir el transporte del incidente haz de electrones y obtener imágenes de alta calidad, las muestras deben poseer buena conductividad. Los conductores pobres o los materiales aislantes requieren una capa conductora que no modifique la topografía. Este recubrimiento se realiza en vacío con Au o grafito, utilizando un recubrimiento.

4.4.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM – *Field Emission Scanning Electron Microscopy* – en inglés) es otro tipo de microscopía electrónica, basada en los mismos conceptos básicos de SEM, pero con una diferencia relevante: la fuente de emisión. Como consecuencia, FESEM produce

imágenes más claras y menos distorsionadas electrostáticamente con mayor resolución espacial. El equipo SEM utilizado en esta tesis fue el microscopio electrónico JEOL JSM6300, y el equipo FESEM fue el ZEISS Ultra55.

4.4.2.2. Haz de iones enfocado

El haz de iones enfocado (FIB – *Focused Ion Beam* – en inglés) es otro instrumento científico, basado en los mismos conceptos básicos de SEM, pero nuevamente, con una diferencia significativa: la configuración FIB utiliza un haz de iones enfocado para obtener imágenes de la muestra en lugar de un haz de electrones. El FIB puede modificar o "fresar" directamente la superficie de la muestra, mediante el proceso de pulverización; esta molienda puede controlarse con precisión nanométrica. Como resultado, es posible realizar un nano-mecanizado extremadamente preciso para eliminar material no deseado u obtener componentes detallados, controlando cuidadosamente la energía y la intensidad del haz de iones. El FIB también se puede incorporar en un sistema con una columna de haz de electrones, favoreciendo el uso de ambos haces para la misma muestra [12].

4.4.3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA – *Thermogravimetric Analysis* – en inglés) es una técnica experimental que mide el cambio de masa de una muestra en función del aumento de la temperatura o en función del tiempo y a una temperatura constante. Se pueden utilizar diferentes atmósferas para las medidas como nitrógeno, aire, otros gases o en vacío [13]. La elección de las temperaturas y las atmósferas de TGA dependerá del tipo de información requerida sobre la muestra. Por ejemplo, en las celdas electroquímicas es importante controlar la reactividad de los materiales de los electrodos con la presencia de CO₂, por lo tanto, se puede realizar un TGA en atmósferas que contienen CO₂ para saber si se produce la carbonatación de la muestra. En los electrodos que trabajan en atmósferas de aire en modo pila de combustible o electrolizador, deben ser estables en contenidos de CO₂ de hasta el 1% (aire atmosférico). Sin embargo, los electrodos para el modo

de co-electrólisis deben ser estables hasta en un 15% de CO₂. Además, se puede obtener la temperatura de descomposición de la muestra, midiendo el cambio de masa en función de la temperatura en una atmósfera específica.

Los resultados de la TGA se presentan generalmente como una curva TGA en la que la masa o el porcentaje de la masa se representa en función del tiempo o la temperatura [14]. Un gráfico adicional de la primera derivada de TGA proporciona información de la velocidad a la que cambia la masa. Además, los cambios de masa (pérdida o ganancia) producen saltos en las curvas TGA, que se atribuyen a los diferentes efectos posibles. A continuación, se detallan algunos de los posibles efectos relacionados con los materiales estudiados en esta tesis:

- Evaporación de compuestos volátiles, como la pérdida de agua.
- Oxidación de los compuestos, como la oxidación de metales en el aire.
- Reducción de compuestos en presencia de hidrógeno.
- Reacciones heterogéneas, donde la muestra reacciona con el ambiente.
- Descomposición de carbonatos, sulfatos, nitratos, etc.

4.4.4. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (GC – *Gas Chromatography* – en inglés) es una técnica analítica que mide el contenido de varios componentes en una muestra de gas. La muestra gaseosa se inyecta en una columna y se barre en el detector con un gas portador [15]. Ese gas portador debe tener una alta pureza y ser inerte con los componentes de la muestra. La separación de los componentes dependerá de su solubilidad en la fase gaseosa. La temperatura de la columna y la afinidad de cada soluto con la fase estacionaria influirán en la partición de los componentes. De hecho, a medida que las moléculas se mueven entre la fase estacionaria y la móvil, la diferencia en el tiempo de retención afecta a la partición. En consecuencia, los componentes con diferentes propiedades físicas y químicas llegan al detector en diferentes tiempos.

Para medir una muestra con una concentración desconocida, se inyecta una muestra estándar con una concentración conocida en el instrumento. Por lo tanto, el área del pico y el tiempo de retención de la muestra estándar se comparan con la muestra de prueba para calcular la concentración real.

El cromatógrafo de gases utilizado en la presente tesis es un Micro-GC CP-4900 con dos columnas, una columna Molsieve 5A y otra Pora PLOT Q.

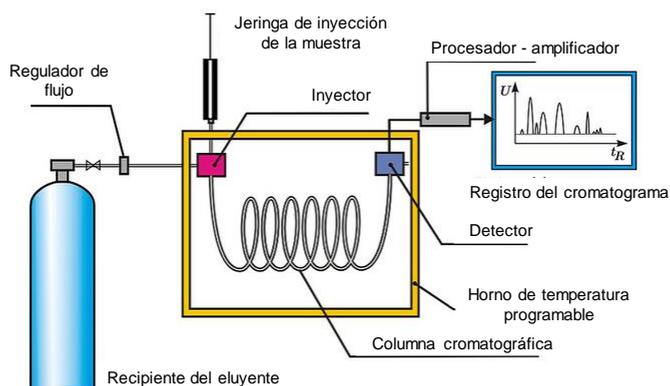


Figura 4.9. Representación esquemática del equipo GC.

4.5. Caracterización electroquímica

4.5.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy* – en inglés), se aplica una corriente alterna (AC – *alternating current* – en inglés) o voltajes a una muestra, en función de la frecuencia. La respuesta dará información de los procesos electroquímicos, ya que cada proceso en la celda se lleva a cabo a una frecuencia determinada.

En la teoría de corriente continua (DC – *direct current* – en inglés), donde la resistencia es independiente de la frecuencia, las señales de AC y voltaje a través de una resistencia están en fase entre sí y la corriente y el voltaje siguen la ley de Ohm. Sin embargo, cuando estas premisas no se cumplen y el comportamiento de las muestras es más complejo, es necesario utilizar medidas de impedancia. En las

medidas de impedancia, la dependencia de la frecuencia no es cero, y se puede escribir una ecuación análoga:

$$E = I \cdot Z \quad (4.2)$$

La señal de excitación de voltaje se puede escribir en función del tiempo de la siguiente manera:

$$E_t = E_0 \sin(\omega \cdot t) \quad (4.3)$$

Donde E_t es el voltaje a tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial y la frecuencia en Hercios (Hz), se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\omega = 2\pi f \quad (4.4)$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta de corriente (I_t) se desplaza en la fase φ con diferente amplitud (I_0):

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.5)$$

Teniendo en cuenta las ecs. (4.2), (4.3) y (4.5) la impedancia se puede escribir como:

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (4.6)$$

Y la impedancia como una función compleja:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \cdot \exp(j\varphi) = Z_0 \cdot \exp(\cos\varphi + j \cdot \sin\varphi) \quad (4.7)$$

Como se puede atribuir de la ec. (4.7), la impedancia se describe mediante una parte imaginaria y una parte real. Si se traza la parte imaginaria en el eje “y” y la impedancia real en el eje “x”, el resultado es el gráfico de Nyquist que se muestra en la Figura 4.10.

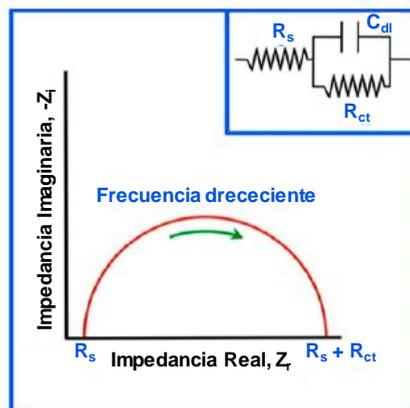


Figura 4.10. Resultados de la impedancia en función de la impedancia imaginaria y real. El recuadro representa el circuito eléctrico equivalente que se ajusta a la respuesta de medida EIS [16].

Generalmente, la metodología más extendida para el análisis de los resultados de la EIS consiste en trazar los resultados y la subsiguiente adaptación con circuitos eléctricos equivalentes. Un ejemplo se muestra en la Figura 4.10. Este método permite distinguir los diferentes procesos que ocurren en la celda electroquímica. Cada proceso tiene lugar con una frecuencia característica, por ejemplo, el transporte de electrones o de huecos electrónicos es casi instantáneo y tiene lugar a altas frecuencias. Sin embargo, los procesos más lentos como la difusión de gas tienen asociada una frecuencia baja.

A continuación, se presenta un resumen de los componentes eléctricos más comunes empleados para el modelado del circuito eléctrico equivalente (Tabla 4.2). Se deben emplear diferentes combinaciones de los componentes eléctricos dependiendo del material utilizado y los mecanismos que se producen en la celda. Dado que el circuito equivalente depende del material y los procesos limitantes, se realizará una explicación detallada en cada capítulo de resultados.

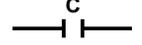
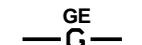
Elemento del circuito	Dibujo	Impedancia	Parámetros
Inductor		$(j\omega l)$	-
Resistencia		R	-
Condensador		$\frac{1}{(j\omega C)}$	-
Elemento de fase constante		$\frac{1}{T(l\omega)^P}$	$CPE - T$ $CPE - P$
Cinética de Gerischer		$\frac{1}{Y_0\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\omega^2 + K_a^2 + K_a}{\omega^2 + K_a^2}}$ $- i \sqrt{\frac{\omega^2 + K_a^2 + K_a}{\omega^2 + K_a^2}}$	$GE - T = Y_0$ $GE - P = K_a$
Elemento de Warburg		$\frac{R \cdot \tanh ([l T \omega]^P)}{(l T \omega)^P}$	$W_s - R$ $W_s - T$ $W_s - P$

Tabla 4.2. Elementos más comunes utilizados para los accesorios de circuitos eléctricos equivalentes. Donde l es la raíz cuadrada (-1) y ω la frecuencia angular de la señal de AC.

Las medidas de impedancia (EIS) se realizaron teniendo en cuenta dos tipos de configuración diferentes dependiendo del tipo de experimento, a cuatro puntas y a tres puntas, el cual será explicado con más detalle en los capítulos correspondientes. La señal de entrada fue de 0 V DC – 20 mV señal de amplitud AC en un rango de frecuencia de $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^6$ Hz. La señal sinusoidal y la adquisición de los datos fueron generados por el Autolab PGSTAT204 y el PGSTAT128N, equipados ambos con un módulo FRA32M para análisis de impedancias. Estos dos equipos se utilizaron para el reactor de alta presión de vapor y alta temperatura. Para el reactor que trabaja a presiones atmosféricas y alta temperatura, se utilizó el equipo Solartron 1470E como fuente de tensión y corriente y la respuesta fue analizada por el analizador de respuesta de frecuencia 1455A.

Los tres equipos disponen de dos pares de cables, uno para el transporte de corriente y el otro para el voltaje. Cada par de cables está conectado a los cables de platino, que funcionan como colector de corriente, ya que están en contacto con los electrodos como se muestra en la Figura 4.11.

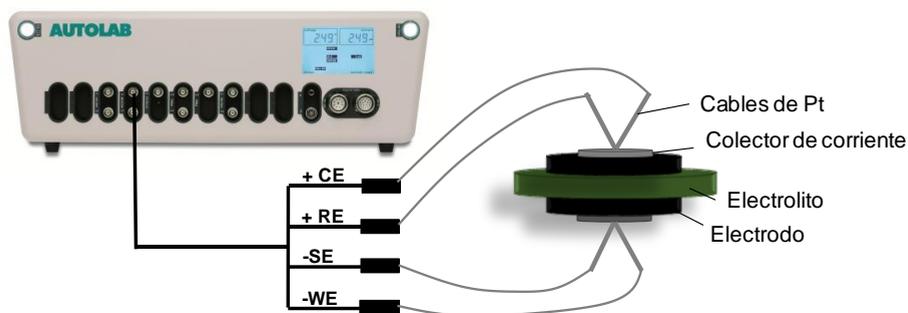


Figura 4.11. Esquema de la conexión entre la celda electroquímica a cuatro puntas y el equipo de medida Autolab PGSTAT128N.

4.5.1.1. Modo pila combustible

Además de la caracterización y prueba del material como electrodo de celdas simétricas, es decir utilizando el mismo material en ambos lados del electrolito, en una sola cámara de gas, los materiales del electrodo se emplearon en celdas de combustible completamente ensambladas. Las celdas están compuestas por dos materiales de electrodo diferentes actuando cada una como cátodo y ánodo. El rendimiento de una celda de combustible puede evaluarse mediante las curvas de corriente-voltaje [17]. En este tipo de medidas, se estudia la respuesta de voltaje de una carga de corriente dada. El rendimiento real de la celda de combustible es inferior al rendimiento ideal dado por la termodinámica, debido a las pérdidas. Así pues, el voltaje total de la celda se puede escribir de la siguiente manera [18-20]:

$$E_{celda} = E - \eta_A - \eta_\Omega - \eta_C \quad (4.8)$$

Cuando no hay carga de corriente en la celda, el voltaje de la celda es la tensión de circuito abierto (OCV – *Open-circuit voltage* – en inglés). En el OCV, la reacción global de la celda está en equilibrio. Sin embargo, a medida que aumenta la carga

de corriente, el voltaje total de la celda disminuye como se describe en la ec. (4.8) y esto es consecuencia de las tres principales pérdidas de polarización:

- η_A , polarización de activación. Se debe superar una barrera energética para que las especies reactivas sean activas para la reacción electroquímica. En esta región hay una gran reducción del potencial total de la celda (Figura 4.12a).
- η_Ω , polarización óhmica. Estas pérdidas son la consecuencia de la conductividad iónica del electrolito, la conductividad electrónica e/o iónica de los electrodos, la conductividad electrónica de los colectores de corriente y el contacto entre los diferentes componentes de la celda. En esta región de las curvas i-V, el voltaje de la celda tiene una caída pseudo-lineal.
- η_c , polarización de la concentración o transporte de masa. Esta contribución toma interés cuando la reacción de la celda está limitada por el transporte de masa. Estas limitaciones pueden ocurrir cuando la relación de adición de reactantes o eliminación de productos es menor que la corriente demandada. En esta región de las curvas i-V, hay una gran disminución del voltaje total de la celda.

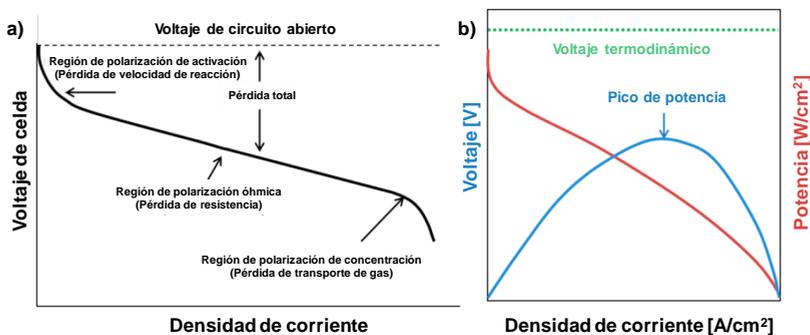


Figura 4.12. Descripción de las curvas i-V de una celda de combustible con las diferentes pérdidas (a) y curvas de celda combustible i-V y de potencia combinadas (b).

Generalmente, las curvas i - V de una celda electroquímica están acompañadas por curvas de potencia (Figura 4.12b). La potencia (P) se puede calcular mediante la siguiente relación:

$$P \left[\frac{W}{cm^2} \right] = V[V] \cdot \frac{I [A]}{S [cm^2]} \quad (4.9)$$

Donde I es la carga de corriente y S el área activa de la celda.

Como sucede en las curvas i - V , en las curvas de potencia hay diferentes regímenes [21]. La potencia aumenta al aumentar la corriente, entonces, P alcanza un valor máximo y que después cae para densidades de corriente más altas. Las celdas de combustible están diseñadas para operar a densidades de corriente por debajo o a la densidad de potencia máxima.

La adquisición de las curvas i - V fue realizada por los equipos de medida mencionados anteriormente en el apartado 4.5.1. Además, las medidas de EIS se llevaron a cabo en diferentes regiones en las curvas i - V para comprender cómo los mecanismos cambian en función de la corriente aplicada. Para este propósito, se aplicó una corriente continua constante durante las medidas.

4.5.1.2. Modo electrolizador

Además de las pilas combustible, las celdas se probaron en modo de electrólisis o de co-electrólisis, para ello se aplicó una carga de corriente a la celda (Figura 4.13). Como se ha explicado anteriormente, para las curvas de celdas de combustible, debido a la similitud de los procesos, también se pueden distinguir tres regímenes en las curvas de polarización de electrólisis. Las diferencias en los regímenes de la curva son función de las pérdidas que se crean en la celda. Esas pérdidas reducen la eficiencia de la celda y se pueden dividir en tres: pérdida de activación, óhmica y de concentración (Figura 4.13).

A su vez, algunas muestras pueden lograr voltajes casi constantes con una gran reducción de la resistencia total a altas densidades de corriente. Este hecho puede

relacionarse con la electroreducción del material electrolítico que produce la conductividad electrónica en el electrolito [22]. En algunos casos, la electroreducción del electrolito puede recuperarse aumentando el contenido de oxígeno o disminuyendo las densidades de corriente; en otras ocasiones, el cambio es irreversible. El voltaje general del electrolizador se puede definir mediante la ec. (4.8).

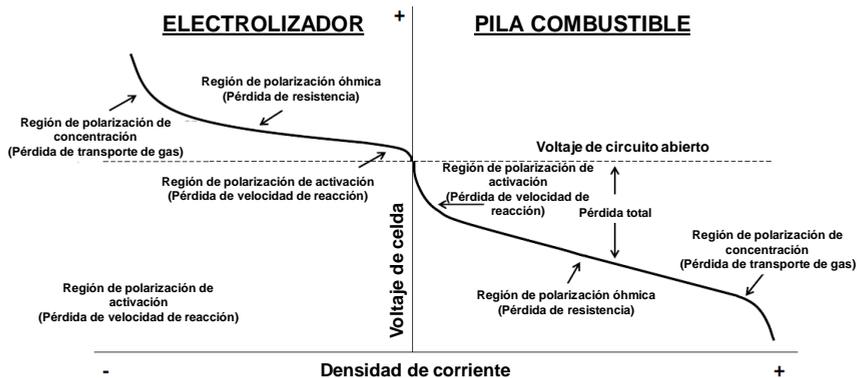


Figura 4.13. Descripción de las curvas i-V de una celda electroquímica y sus diferentes pérdidas en modo electrolizador y pila de combustible.

Generalmente, los resultados en el modo electrólisis se estudian a través de las curvas i-V, pero la eficiencia de Faraday y la energética también deben estudiarse. La eficiencia de Faraday expresa la cantidad de corriente aplicada a la celda que se convierte en la reacción deseada. Para determinar esta eficiencia, la cantidad experimental de hidrógeno (electrólisis de vapor) y/o CO (co-electrólisis) producida debe ser cuantificada. La eficiencia farádica viene dada de la siguiente forma:

$$\eta_F = \frac{V_{exp}}{V_{teor}} \quad (4.10)$$

Siendo V_{exp} y V_{teor} el volumen de hidrógeno o CO experimental y teóricamente determinado. V_{teor} puede ser calculado a partir de los datos experimentales con la siguiente fórmula:

$$V_{teor} = \frac{I}{n \cdot F} \quad (4.11)$$

donde I es la corriente aplicada en Amperios (A), n es el número de electrones implicados en la reacción electroquímica y F la constante de Faraday en Culombios (C).

En el caso de la co-electrólisis, la determinación de la eficiencia farádica no es tan sencilla como se ha visto previamente, puesto que se produce más de una reacción electroquímica. Como resultado, la eficiencia energética del proceso (η_{ener}) es calculada a partir de la corriente empleada de H_2 (I_{H_2}) y de la producción de CO (I_{CO}).

$$I_{H_2} = n \cdot F \cdot V_{H_2exp} \quad (4.12)$$

$$I_{CO} = n \cdot F \cdot V_{COexp} \quad (4.13)$$

$$\eta_{ener} = \frac{I_{H_2} + I_{CO}}{I} \quad (4.14)$$

4.6. Equipo experimental

4.6.1. Reactor a alta temperatura y a presión atmosférica

Para las medidas de muestras a alta temperatura de operación y a presión atmosférica, el ITQ diseñó una configuración que se muestra en la Figura 4.14. Los cuatro controladores de flujo másico permiten trabajar con diferentes composiciones de alimentación, mientras que las válvulas del sistema pueden baipasear algunas corrientes directamente al dispositivo analítico (VN1) o bien elegir entre la corriente de salida del cátodo o el ánodo para analizar su composición (VN5). Además, dos dispositivos analíticos están conectados con la configuración electroquímica; el cromatógrafo de gases y los módulos Solartron. La cromatografía de gases puede separar y analizar los compuestos de una corriente de gas sin descomponerlos. Este equipo se utilizó como técnica de composición

cuantitativa. Los módulos Solartron se conectaron a la celda como se explicó en el apartado 4.5.1. Este dispositivo se utilizó para la diferente caracterización electroquímica, como las mediciones EIS, la voltamperometría o las curvas i-V para el modo de electrólisis o pila de combustible.

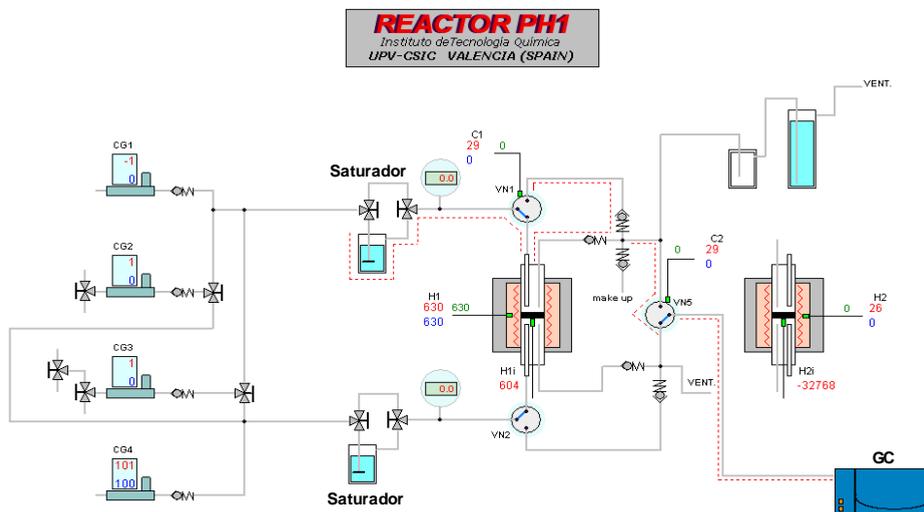


Figura 4.14. Esquema del Reactor PH1 para las medidas electroquímicas a alta temperatura y presión atmosférica.

Las muestras se colocaron en un reactor de cuarzo debido a la alta temperatura de operación (500 – 800 °C). El esquema más detallado del reactor se muestra en la Figura 4.15.

Si la muestra a estudiar era una celda simétrica (misma atmósfera y material de electrodo idéntico en ambos lados del electrolito), el flujo de gas de entrada en la parte superior e inferior del reactor es la misma composición para ambas cámaras del reactor. Sin embargo, en las celdas totalmente ensambladas, es decir, celdas asimétricas las cuales se midieron como celdas de combustible o electrolizadores, el cátodo y el ánodo se alimentaron con diferentes composiciones de gases. Para lograr una buena separación de la cámara (cátodo y ánodo) se usó una junta de metal puro o una aleación de metal para lograr el sellado de esta. Este paso fue el punto más crítico en la caracterización de las celdas asimétricas. Para realizar el

sellado, la temperatura se incrementó hasta estar cerca del punto de fusión del metal. En este punto, la junta se reblandece y el muelle ubicado en la parte superior del reactor permite ejercer la fuerza necesaria para lograr el sellado entre la muestra y el reactor de cuarzo. Los cables de platino de 0.5 mm de diámetro, utilizados como contactos de corriente eléctrica, fueron introducidos a través de tubos de alúmina con varios orificios (dos cables para la parte inferior y dos para la parte superior de la celda) y se conectaron entre la muestra y las conexiones del Solartron. Para evitar una resistencia adicional en las medidas electroquímicas, ambos cables de platino estaban conectados en paralelo, sin ningún contacto entre ellos hasta la malla de platino (colector de corriente). Finalmente, para controlar la temperatura de la muestra, se colocó un termopar en el interior del tubo de alúmina.

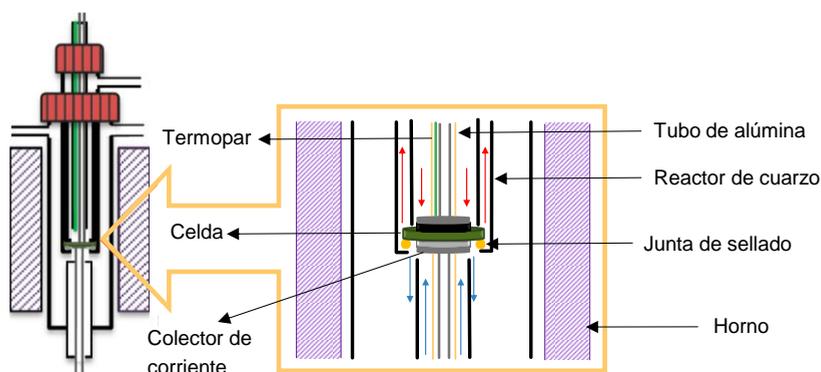


Figura 4.15. Vista detallada del Reactor PH1 [23].

4.6.2. Reactor a alta temperatura y alta presión de vapor

En el caso de las medidas de las muestras a alta presión de vapor y alta temperatura, el ITQ diseñó una configuración similar a la anterior (Figura 4.16). En este caso, debido a las condiciones de operación para trabajar con un alto contenido de presión parcial de agua, todo el sistema se calentó para evitar la condensación del agua. Además, todas las partes de la configuración eran de acero y alúmina en vez de cuarzo, permitiendo así la posibilidad de trabajar con presiones totales de hasta 20 bar. La presión interna del sistema fue controlada por dos válvulas reguladoras de

presión (BPR – *Back Pressure Regulator* – en inglés), lo que permite trabajar desde la presión atmosférica hasta altas presiones. En este caso, se utilizaron siete controladores de flujo másico para gases y uno para líquido, para agua en este caso, la cual se obtenía en forma de vapor haciéndola pasar por un evaporador. Además, se emplearon dos manómetros para comprobar la presión interna del sistema.

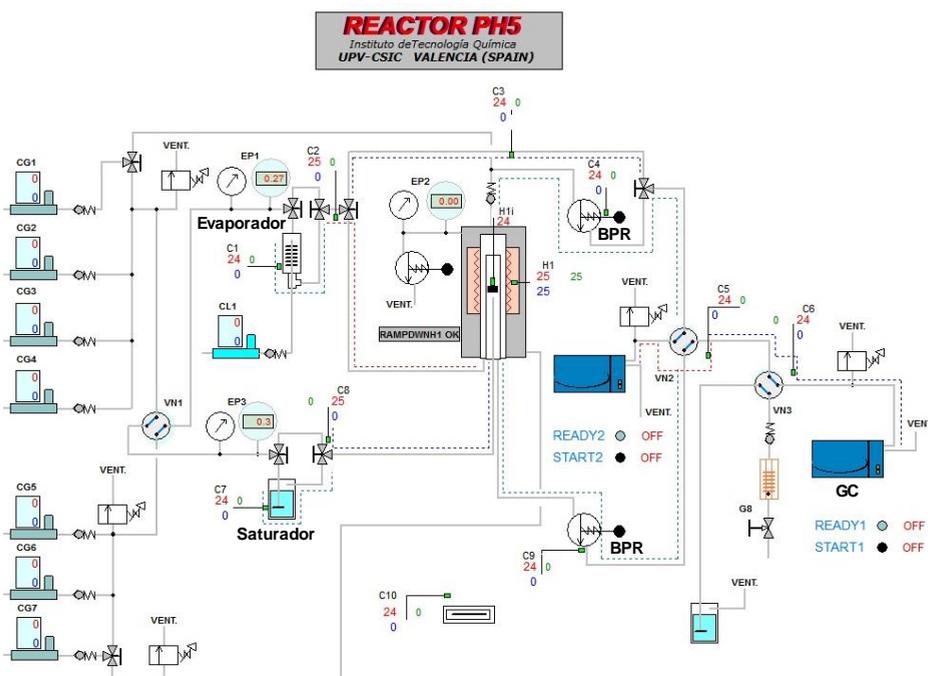


Figura 4.16. Esquema del Reactor PH5 para las medidas electroquímicas a alta temperatura y alta presión de vapor.

Como se ha explicado en la configuración anterior (sección 4.6.1), este sistema solo fue empleado para realizar medidas de celdas asimétricas, es decir sin ser selladas y con unas condiciones de operación a alta presión de vapor. Para este sistema, el equipo de medida utilizado fue el Autolab PGSTAT204 y el PGSTAT128N (ver apartado 4.5.1) el cual también se conectó con la muestra a través de unos cables y mallas de platino (u oro) por medio de tubos de alúmina que actuaban de aislante con el acero del reactor. El reactor también disponía de un termopar en el interior de la muestra para controlar la temperatura de ésta.

4.7. Referencias

1. Ishihara, T., *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, ed. S. US. 2009.
2. L.E. Smart, E.A.M., *Solid State Chemistry: An Introduction*, ed. Taylor & Francis. 1995.
3. Baek, S.-S., K.-Y. Park, T.-H. Lee, N. Lee, Y. Seo, S.-J. Song, and J.-Y. Park, *PdO-doped BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte for intermediate-temperature protonic ceramic fuel cells*. *Acta Materialia*, 2014. **66**: p. 273-283.
4. Ricote, S., N. Bonanos, M.C. Marco de Lucas, and G. Caboche, *Structural and conductivity study of the proton conductor BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_(3-δ) at intermediate temperatures*. *Journal of Power Sources*, 2009. **193**(1): p. 189-193.
5. Pechini, M.P., *US3.330.697*. 1967.
6. Guinier, A., *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. 1994.
7. Bruce Averill, P.E., *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications*. 2011.
8. http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html.
9. C. Suryanarayana, M.G.N., *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer-Verlag US, 1998.
10. Khurshed, A., *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers*. World Scientific, 2011.
11. Cambridge, U.O., *The Scanning Electron Microscope*. 2017. Available from: <https://www.eng-atoms.msm.cam.ac.uk/RoyalSocDemos/SEM>.

12. Solutions, T.S.E.M., *An Introduction to Electron Microscopy*. 2018. Available from: <https://www.fei.com/introduction-to-electron-microscopy/fib/>.
13. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* Edited by P. J. Haines (Oakland Analytical Services, Farnham, U.K.). Royal Society of Chemistry: Cambridge. 2002. ISBN 0-85404-610-0. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(42): p. 12629-12629.
14. Gabbott, P., *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Wiley, 2008.
15. Brian Stuart, E.P., *Practical Laboratory Skills Training Guides: Gas Chromatography*. Royal Society of Chemistry, 2003.
16. www.gscsg.com/Electrochemical%20Impedance%20Spectroscopy.html.
17. Minh, N.Q. and T. Takahashi, *Chapter 2 - Principles of operation*, in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, N.Q. Minh and T. Takahashi, Editors. 1995, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 15-40.
18. N.P. Brandon, S. Skinner, and B.C.H. Steele, *Recent Advances in Materials for Fuel Cells*. Annual Review of Materials Research, 2003. **33**(1): p. 183-213.
19. Noren, D.A. and M.A. Hoffman, *Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models*. Journal of Power Sources, 2005. **152**: p. 175-181.
20. Sundmacher, K., L.K. Rihko-Struckmann, and V. Galvita, *Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends*. Catalysis Today, 2005. **104**(2): p. 185-199.
21. Haile, S.M., *Fuel cell materials and components*. Acta Materialia, 2003. **51**(19): p. 5981-6000.

22. Laguna-Bercero, M.A., R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner, and V.M. Orera, *Performance and Aging of Microtubular YSZ-based Solid Oxide Regenerative Fuel Cells*. *Fuel Cells*, 2011. **11**(1): p. 116-123.
23. Navarrete, L., *PhD Thesis: New electrochemical cells for energy conversion and storage*. 2017, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

Capítulo 5

**Desarrollo y optimización de electrodos
para electrolizadores basados en el
sistema $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$**

5. Desarrollo y optimización de electrodos para electrolizadores basados en el sistema $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$

5.1. Introducción

Los materiales cerámicos conductores de protones han generado mucho interés en los últimos años debido a sus aplicaciones en la conversión de energía, como celdas de combustible protónica cerámica (PCFC) o electrolizadores (PCEC), la detección y separación de hidrógeno y síntesis química [1-6]. Entre todos los conductores protónicos cerámicos, los basados en ceratos de bario (BaCeO_3) y en zirconatos de bario (BaZrO_3) han demostrado propiedades prometedoras [7]. Los materiales a base de ceratos de bario muestran los valores de conductividad protónica más altos, pero son inestables en atmósferas que contienen CO_2 , lo que restringe su aplicación práctica. Los compuestos a base de zirconatos de bario son más estables, pero presentan una conductividad protónica mucho más baja debido a la alta resistividad del borde de grano [8], además de una alta temperatura de sinterización que provoca la evaporación de bario y la consiguiente pérdida de las propiedades de transporte. Para encontrar un punto óptimo entre la estabilidad química y la conductividad de protones, los materiales $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) han sido propuestos como electrolitos conductores de protones, aunque presentan una conductividad protónica más baja en comparación con los ceratos.

La electrólisis de vapor de agua a alta temperatura (HTE – *high temperature electrolysis* – en inglés) posee una alta conversión y eficiencia energética. Además, si la electricidad, el calor y el vapor de agua necesarios se obtienen mediante energías renovables, la producción de hidrógeno es medioambientalmente sostenible. [9, 10]. En los electrolizadores de óxido sólido (SOEC) [11, 12], que utilizan electrolitos conductores de iones oxígeno y funcionan a una temperatura alrededor de 800 °C, se produce hidrógeno en el lado de la alimentación de vapor (electrodo a base de níquel). Como consecuencia, las SOEC presentan dos inconvenientes. Primero, la producción de hidrógeno húmedo y segundo, el riesgo

de oxidación del electrodo de níquel a altas concentraciones de vapor. Sin embargo, en los electrolizadores conductores de protones (PCEC) [13-15] se utiliza un electrolito protónico. El vapor se alimenta en el electrodo de aire/oxígeno (ánodo), normalmente hecho de material cerámico conductor iónico-electrónico mixto y los protones se bombean al cátodo (electrodo a base de níquel) dando lugar a una corriente de H₂ seco presurizado.

La búsqueda de nuevos materiales como electrodo de vapor (o de aire) compatibles con el BCZY para su operación en celdas PCEC es un desafío ya que el electrodo debe exhibir (i) conductividad electrónica e iónica (protónica y de iones de oxígeno) razonable, (ii) microestructura adecuada para el intercambio rápido de gases, y (iii) estabilidad termoquímica en ambientes de aire y alto contenido de vapor a alta temperatura.

En este capítulo, se han propuesto diferentes materiales como electrodos para PCECs, con BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCZY27) como electrolito, que comprenden conductores iónicos-electrónicos mixtos como La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) [16, 17], Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) [17] y La₂NiO_{4+δ} (LNO), así como materiales mayoritariamente electrónicos, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} (LSM) [18] y La_{0.87}Sr_{0.13}CrO₃ (LSC). Estos materiales se mezclarán con el material del electrolito BCZY27 en diferentes proporciones para una mejor adherencia sobre éste al tener parte del material del electrolito. Por simplicidad, se empleará la nomenclatura indicada en la Tabla 4.1 para referirse a cada compuesto.

Compuesto	Abreviatura
BaCe _{0.2} Zr _{0.7} Y _{0.1} O _{3-δ}	BCZY27
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	LSCF
La ₂ NiO _{4+δ}	LNO
La _{0.87} Sr _{0.13} CrO ₃	LSC
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	LSM
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	BSCF

Tabla 5.1. Estequiometría de los compuestos estudiados y su correspondiente abreviatura.

5.2. Discusión de los resultados

5.2.1. Caracterización estructural

5.2.1.1. Compatibilidad de los materiales

La compatibilidad química de los diferentes materiales de electrodo seleccionados con el electrolito $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) se estudió mediante difracción de rayos X (XRD) después del tratamiento térmico. Los polvos fueron molidos mezclando un 50% en vol. de cada fase y calcinados para favorecer la homogeneización de la composición final.

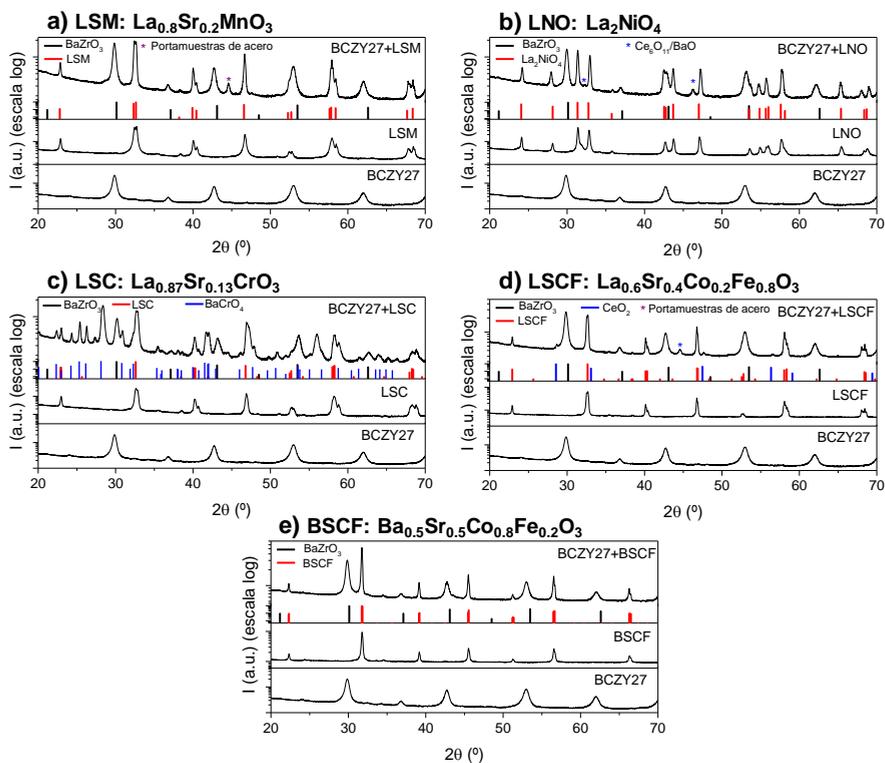


Figura 5.1. Difractogramas de los compuestos LSM (a), LNO (b) y LSC (c) después de la sinterización junto a BCZY27 a 1100 °C durante 2 h y LSCF (d) y BSCF (e) a 1000 °C durante 2 h.

La Figura 5.1 muestra los difractogramas de los compuestos LSM (a), LNO (b) y LSC (b) después de sinterizarlos junto con BCZY27 a 1100 °C durante 2 h y LSCF

(d) y BSCF (e) a 1000 °C durante 2 h. Además, también se incluyen los difractogramas de los materiales de partida y patrones de referencia para facilitar la comparación. Los materiales LSM, LSCF y BSCF son compatibles con BCZY27, es decir, no se detectan picos de difracción adicionales que indiquen la reacción entre las dos fases en el proceso de sinterización. Por otro lado, en los materiales LNO y LSC se observa algún pico de difracción adicional como resultado de la reacción con la fase del electrolito. En este caso, el LNO da lugar a la segregación de Ce_6O_{11} y/o BaO, mientras que con LSC se produce la formación de la fase secundaria $BaCrO_4$. Por lo tanto, sólo el LSM, el LSCF y BSCF se seleccionaron para un estudio más detallado en la presente tesis.

5.2.1.2. Estabilidad de los materiales

Los compuestos BCZY27, LSM, LSCF y BSCF se trataron a una presión total de 3 bar bajo una atmósfera formada por un 25% de aire ($p_{Aire} = 0.75$ bar) y un 75% de vapor ($p_{H_2O} = 2.25$ bar) a 700 °C durante 72 h. La estabilidad de los materiales bajo estas condiciones fue estudiada mediante XRD. En la

Figura 5.2 están representados los difractogramas de los cuatro materiales antes y después del tratamiento de estabilidad descrito. El compuesto BSCF se descompone parcialmente, como se puede deducir con la disminución de la intensidad de los picos de difracción y la aparición de algunas fases nuevas (no identificadas). Sin embargo, en los otros materiales probados, BCZY27, LSM y LSCF, no se observó la formación de fases secundarias, indicando la estabilidad de estos compuestos bajo las condiciones descritas. Por otro lado, se observan ligeros cambios en los picos de difracción de LSCF, es decir, algunos picos dobles se vuelven simples lo que se atribuye al cambio de simetría de ortorrómbica a cúbica. En definitiva, los materiales BCZY27, LSM y LSCF se mantuvieron estables en condiciones de operación de electrólisis, esto es, alta presión de vapor, mientras que con BSCF se degrada en estas condiciones.

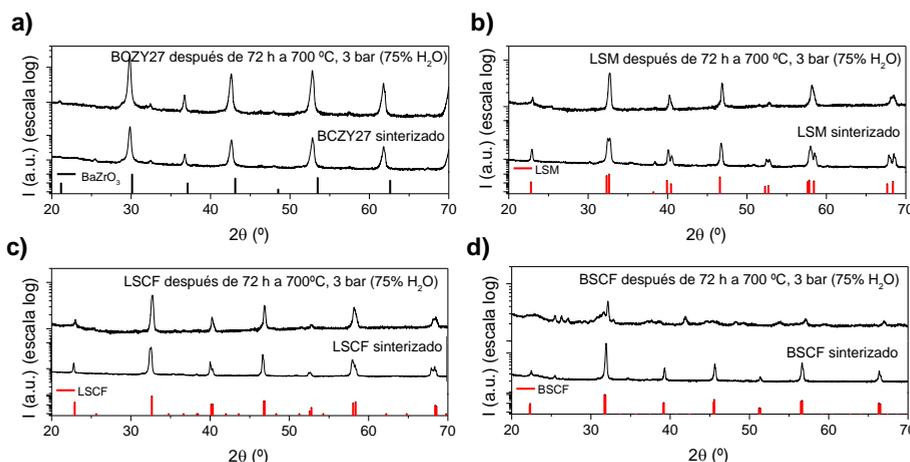


Figura 5.2. Difractogramas de los compuestos BCZY27 (a), LSM (b), LSCF (c) y BSCF (d) después de 72 horas de tratamiento a 700 °C y 3 bar totales de aire con el 75% de vapor (2.25 bar).

5.2.2. Caracterización electroquímica en celdas simétricas

Para la caracterización electroquímica, se prepararon celdas simétricas, es decir, el mismo compuesto se empleó como electrodo en ambos lados del electrolito denso de BCZY27. El electrolito se obtuvo mezclando polvo de BCZY27 con un 1% en peso de ZnO como ayudante de sinterización [19, 20] y molido durante 16 h en acetona. Posteriormente, el electrolito se prensó uniaxialmente a ~120 MPa y se calcinó en aire a 1550 °C durante 12 h con una velocidad de calentamiento constante de 2 °C/min. Los electrodos porosos se aplicaron mediante serigrafía sobre el electrolito, obteniéndose espesores de ~30 μm. Las temperaturas de sinterización fueron 1000 °C (LSCF/BCZY27 y BSCF/BCZY27) y 1100 °C (LSM/BCZY27), dependiendo del compuesto, durante 2 horas.

Las tintas para realizar la serigrafía se prepararon mezclando los diferentes polvos con una solución de 6% en peso de etilcelulosa en terpineol y molidas en un molino tricilíndrico. Las celdas simétricas finales presentaron un diámetro entre 13 – 15 mm, mientras que los ánodos poseían un diámetro aproximado de 9 mm.

5.2.2.1. Resistencia de polarización

Para determinar la resistencia de polarización (R_p) de los diferentes materiales sinterizados que funcionan como ánodos en los electrolizadores, se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con una configuración a cuatro puntas, explicada anteriormente en el capítulo de *Metodología*. El rango de temperatura de operación fue de 500 – 800 °C.

Las resistencias de polarización de los tres electrodos estudiados (BSCF/BCZY27, LSM/BCZY27 y LSCF/BCZY27) bajo una atmósfera con presiones parciales de aire y de agua 0.75 y 2.25 bar, respectivamente, están representadas en la Figura 5.3 en función de la temperatura en una gráfica tipo Arrhenius. Estos valores se han obtenido a partir del ajuste de los datos de impedancia obtenidos, que se explicarán en detalle más adelante. El valor de R_p más alto se obtiene para el compuesto BSCF/BCZY27 como consecuencia de la degradación en condiciones de operación, como ya se había mostrado anteriormente en la

Figura 5.2d. El electrodo LSM/BCZY27 presenta menor resistencia de polarización que el compuesto BSCF/BCZY27 a temperaturas superiores a 650 °C, sin embargo, a 600 °C la resistencia es tan alta como en dicho material, $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Por último, la R_p del electrodo LSCF/BCZY27 es, con diferencia, el valor más bajo de los tres electrodos probados, siendo 2 órdenes de magnitud más bajo que los otros dos, $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800°C.

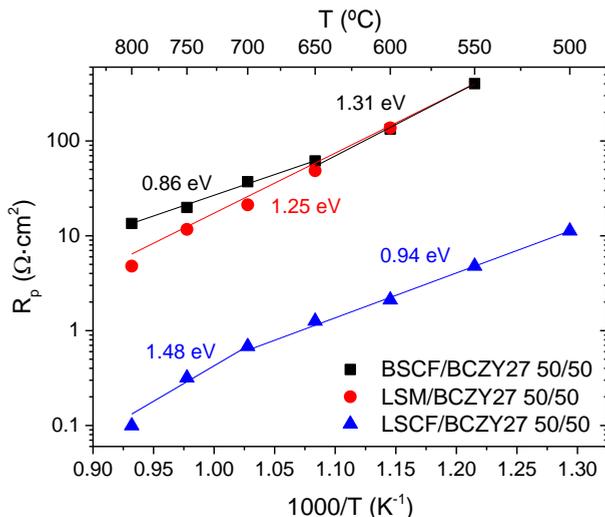


Figura 5.3. R_p en función de la temperatura para los tres electrodos seleccionados.

Para identificar los diferentes mecanismos que limitan la operación del electrodo y que contribuyen mayoritariamente a la R_p , los espectros de impedancia se ajustaron mediante el uso de circuitos equivalentes, ligeramente diferentes para cada tipo de electrodo y que representan los pasos de la etapa limitante en cada electrodo. Concretamente, se empleó el circuito equivalente $L(R_0Q_0)(R_{MF}Q_{MF})(R_{LF}Q_{LF})$ para el LSCF/BCZY (insertado en la Figura 5.4a), $L(R_0Q_0)(R_{HF}Q_{HF})(R_{LF}Q_{LF})$ para el electrodo LSM/BCZY y $L(R_0Q_0)(R_{HF}Q_{HF})(R_{MF}Q_{MF})(R_{LF}Q_{LF})$ para el electrodo BSCF/BCZY (insertado en la Figura 5.4b). Así pues, la Figura 5.4a, muestra un ejemplo del ajuste general de los resultados obtenidos para el electrodo LSCF/BCZY27 medido a 750 °C y las diferentes contribuciones (los símbolos son valores experimentales y la línea negra el ajuste). Los diferentes arcos fueron asignados a diferentes procesos de reacción a partir de los valores obtenidos de capacitancia asociada (C) y frecuencia. El primer arco, con una capacitancia asociada $C_0 \sim 5 \cdot 10^{-9}$ F/cm² y que tiene lugar en el rango de frecuencia 0.5 – 1 MHz, puede asignarse al borde de grano de electrolito [17] y no contribuye a la R_p del electrodo mostrada en la Figura 5.3. Por lo tanto, R_{MF} y R_{LF} son las resistencias de los electrodos, con una capacidad asociada $C_{MF} \sim 1 \cdot 10^{-4}$ F/cm², que ocurre a

frecuencias entre 4 – 80 kHz y $C_{LF} \sim 4 \text{ F/cm}^2$, en el rango de frecuencia entre 1 – 30 Hz.

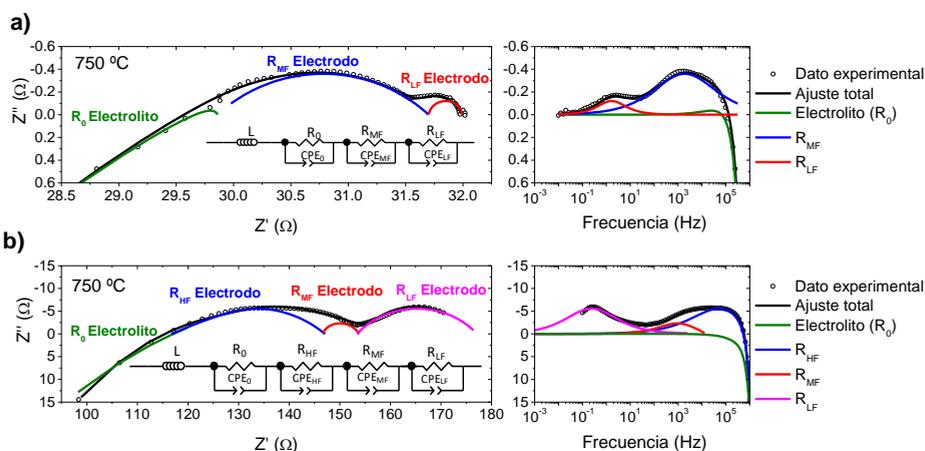


Figura 5.4. Espectros de impedancia para la celda simétrica con electrodo LSCF/BCZY27 (a) y BSCF/BCZY27 (b) a 750 °C en aire ($p_{\text{Aire}} = 0.75 \text{ bar}$ y $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.25 \text{ bar}$). Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas al ajuste utilizando el circuito equivalente mostrado.

En general, para los diferentes electrodos estudiados, los semicírculos de frecuencia más alta (HF – *high frequency* – en inglés) se pueden asignar a una reacción de transferencia de carga como, por ejemplo, la transferencia de protones entre el electrolito y el electrodo. Sin embargo, los semicírculos de frecuencia más baja (LF – *low frequency* – en inglés), con valores más altos de capacidad asociada, pueden atribuirse a diferentes reacciones elementales en la superficie; por ejemplo, la adsorción disociativa y la difusión de oxígeno [5, 16, 18, 21, 22].

La Figura 5.5 presenta las resistencias de polarización parcial en función de la temperatura para los tres electrodos. El electrodo LSM/BCZY27 tiene dos contribuciones diferentes y está limitado por los procesos a baja frecuencia asociados a la superficie en todo el rango de temperatura, mostrando un valor de energía de activación (E_a) de 1.39 eV. La contribución de HF, atribuida a la reacción de transferencia de carga, constituye aproximadamente el 20% del total de la R_p y

muestra valores de E_a de 2.2 eV entre 700 – 800 °C y de 1.3 eV entre 500 – 700 °C. Esto concuerda con estudios reportados previamente basados en electrodos formados con mezclas de LSM para conductores iónicos y protónicos [5, 23, 24], aunque estos valores son significativamente más altos que los relacionados puramente con procesos limitantes que solo involucran protones, $E_a \leq 0.6$ eV. Por lo tanto, este electrodo parece estar limitado por un proceso superficial, impedido por la baja activación de oxígeno y la reducida actividad electrocatalítica para la reacción de disociación de LSM [25, 26]. La energía de activación del proceso limitante a baja frecuencia está en concordancia con los valores descritos en bibliografía [27-30].

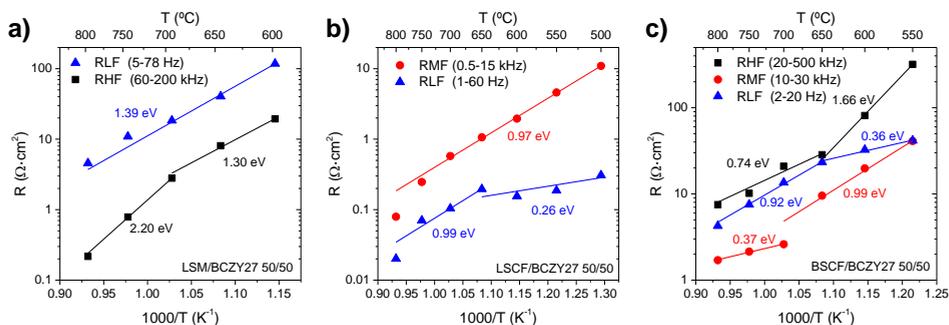


Figura 5.5. Resistencias parciales de polarización en función de la temperatura de las celdas simétricas: LSM/BCZY27 (a), LSCF/BCZY27 (b) y BSCF/BCZY27 (c) medidas a 3 bar de presión, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.25$ bar y $p_{\text{Aire}} = 0.75$ bar.

El comportamiento del electrodo LSCF/BCZY27 está limitado por las contribuciones que aparecen a medias frecuencias (MF – *medium frequency* – en inglés), especialmente a temperaturas superiores a 650 °C. El proceso a LF no es un factor limitante y la R_{LF} es aproximadamente dos veces menor que la resistencia a MF. A 650 °C se observa un cambio en la energía de activación R_{LF} , que puede estar relacionado con un cambio en el mecanismo de conducción predominante en el BCZY27, de principalmente transporte del ion oxígeno ($T > 650$ °C) a transporte protónico ($T < 650$ °C) [31, 32]. En la Tabla 5.2 se muestran los valores de las contribuciones, las capacitancias y las frecuencias de los tres electrodos estudiados.

	LSM/BCZY			LSCF/BCZY			BSCF/BCZY		
	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F/cm ²)	f (Hz)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F/cm ²)	f (Hz)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F/cm ²)	f (Hz)
HF	18.40	2.41E-07	2.26E+05	-	-	-	20.93	1.17E-07	4.07E+05
MF	-	-	-	0.58	1.45E-04	1.20E+04	2.61	9.91E-06	3.87E+04
LF	2.80	7.49E-02	4.77E+00	0.10	8.43E-01	1.14E+01	13.56	3.98E-02	1.86E+00

Tabla 5.2. Resultados del ajuste para los espectros EIS registrados en el OCV para las diferentes celdas simétricas a 700 °C.

El análisis SEM (Figura 5.6) de la vista en sección transversal de las celdas estudiadas, revela que el grosor del electrodo es de alrededor 30 – 40 μm siendo la microestructura altamente porosa. En las imágenes de la izquierda de los tres electrodos, se visualiza el electrodo junto con el electrolito de las diferentes celdas simétricas mientras que en las imágenes de la derecha se puede observar el electrodo poroso con un mayor aumento.

En las imágenes del electrodo LSM/BCZY27 (Figura 5.6a derecha) se pueden diferenciar las dos fases por su tamaño de partícula, siendo las partículas más grandes LSM y las más pequeñas BCZY27. En el electrodo LSCF/BCZY27 (Figura 5.6b), el tamaño de partícula de las dos fases es muy similar y, por lo tanto, se puede afirmar que la microestructura de este electrodo está optimizada. En el caso del electrodo BSCF/BCZY27, la exposición al vapor provoca la descomposición del material del electrodo (como ya se observó en la Figura 5.2) y la formación de cristales con forma de aguja ricos en Ba en toda la superficie del electrodo (Figura 5.6c).

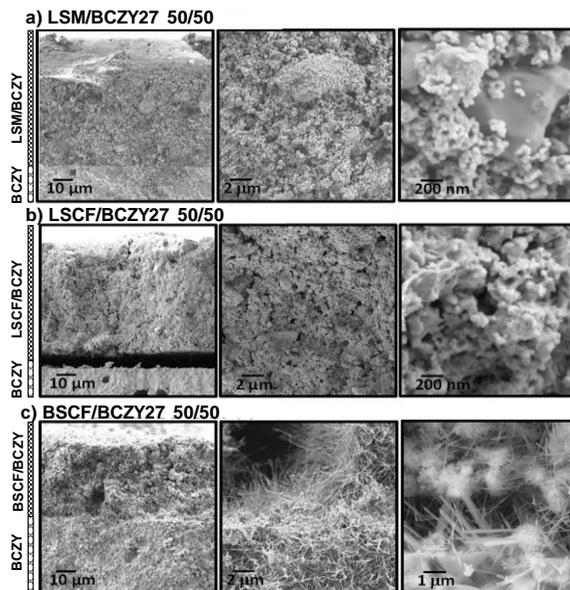


Figura 5.6. Micrografías SEM en vista transversal de los electrodos LSM/BCZY27 (a), LSCF/BCZY27 (b) y BSCF/BCZY27 (c) después de las medidas de impedancia.

5.2.2.2. Estudio de la variación en la composición del electrodo

La variación de la ratio del volumen de las diferentes fases en el compuesto se estudió para el mejor electrodo desarrollado, es decir, el electrodo LSCF/BCZY27. Las diferentes composiciones estudiadas fueron: LSCF/BCZY27 40/60, 50/50 y 60/40 % v/v. La Figura 5.7a muestra los espectros de impedancia % v/v a 700 °C. La Figura 5.7b refleja la dependencia de la R_p (obtenida a partir de los datos de impedancia realizando el ajuste con el circuito equivalente correspondiente) con la temperatura. El comportamiento de los tres electrodos sigue una tendencia térmica similar y el mejor se observa para el compuesto 50/50 como se observa en la Figura 5.7c, donde se representa R_p a 700 °C en función del % en volumen de la fase BCZY27. Además, esta gráfica también detalla las contribuciones a baja (LF) y medida frecuencia (MF) de la resistencia a LF y MF, lo que confirma que el proceso que tiene lugar a MF determina el comportamiento del electrodo independientemente del % en volumen de BCZY27.

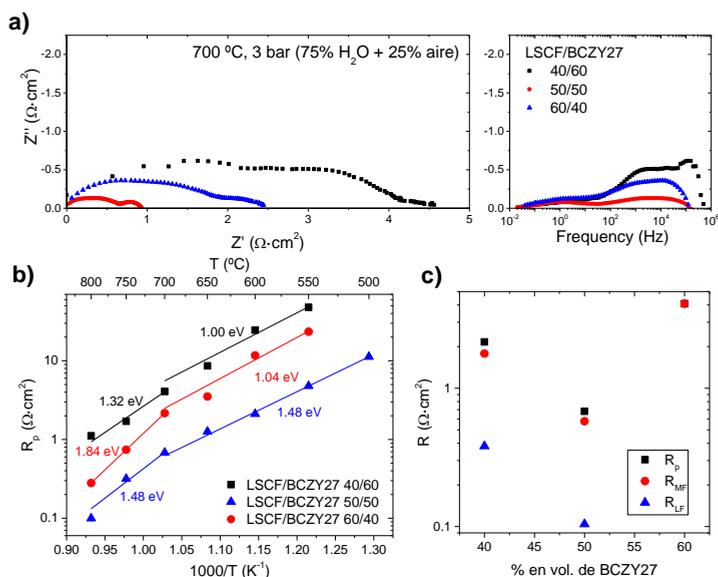


Figura 5.7. Espectros de impedancia para los tres electrodos LSCF/BCZY27 con diferente ratio entre fases(a). R_p en función de la temperatura para los 3 electrodos LSCF/BCZY27 con diferente ratio entre fases (b); y R_p con las contribuciones R_{LF} y R_{MF} a 700 °C en función del % en volumen de la fase protónica BCZY introducida en el electrodo (c).

5.2.2.3. Influencia de la $p\text{H}_2\text{O}$ y la $p\text{O}_2$

Para realizar un estudio más exhaustivo del mejor electrodo desarrollado, LSCF/BCZY27 50/50 (Figura 5.7), y mejorar la comprensión de los diferentes procesos que contribuyen en la resistencia de polarización, se realizaron medidas de impedancia a diferentes presiones totales (p_t) y distintas presiones parciales de $p\text{O}_2$ y $p\text{H}_2\text{O}$. Los espectros de impedancia correspondientes en función de la presión total se pueden observar en la Figura 5.8.

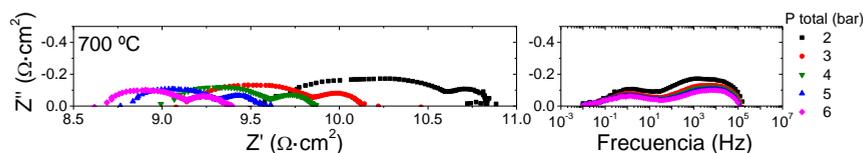


Figura 5.8. Espectros de impedancia del electrodo LSCF/BCZY27 50 vol. % en función de la presión total en una atmósfera compuesta por 75% vapor y 25% aire.

La Figura 5.9a muestra la R_p total y parcial en función de la presión total, en un rango de 2 – 6 bar, manteniendo una composición constante del 75% vapor y 25% aire. Así pues, tanto $p_{\text{H}_2\text{O}}$ como p_{O_2} varían proporcionalmente (ver la variación de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ en el eje x superior, que va de 1.5 a 4.5 bar). La R_{LF} aumenta ligeramente hasta alcanzar un valor prácticamente constante, mientras que la R_{MF} disminuye linealmente al aumentar la presión total, así como la $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Este comportamiento da lugar a una disminución de la R_p al aumentar la presión total.

En la Figura 5.9 (derecha) también se representa la conductividad del electrolito BCZY27 extraída de los mismos espectros de impedancia. La conductividad aumenta con la presión total (al igual que con la p_{O_2} y la $p_{\text{H}_2\text{O}}$), lo que se puede atribuir a (i) una mayor conductividad protónica, (ii) mayor conductividad de iones oxígeno y (iii) mayor conductividad electrónica tipo p . En estudios previos se ha descrito que BCZY27 exhibe conducción electrónica tipo p e iónica a altas temperaturas y p_{O_2} [7, 33]. Una mayor p_{O_2} da lugar a una mayor conducción tipo p y, por lo tanto, una conductividad del electrolito mayor y una R_p menor. De hecho, la R_p se mejora con una mayor p_{O_2} . Además, valores de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ más altos conducen a una conductividad total (protónica) más alta y posiblemente también a una R_p de menor valor. Por lo tanto, la disminución de la R_p con el aumento de la presión total se puede atribuir al aumento de la conducción de tipo p inducida por la alta p_{O_2} .

La Figura 5.9c representa el análisis isotérmico de la R_p y sus contribuciones a MF y LF en función de p_{O_2} y a una $p_{\text{H}_2\text{O}}$ constante ~ 1.15 bar (por lo tanto, la presión total también aumenta). La R_p y las diferentes contribuciones disminuyen con el aumento de la p_{O_2} siguiendo una ley de potencia, $R_p \propto p_{\text{O}_2}^{-0.18}$. La conductividad correspondiente al electrolito BCZY27 (Figura 5.9d) aumenta con el aumento de la p_{O_2} siguiendo una ley de potencia, $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{0.016}$. Este valor del exponente tan bajo contrasta con los valores esperados ($1/6 - 1/4$) para un conductor electrónico tipo p y refleja la importancia del transporte iónico en este electrolito bajo condiciones oxidantes.

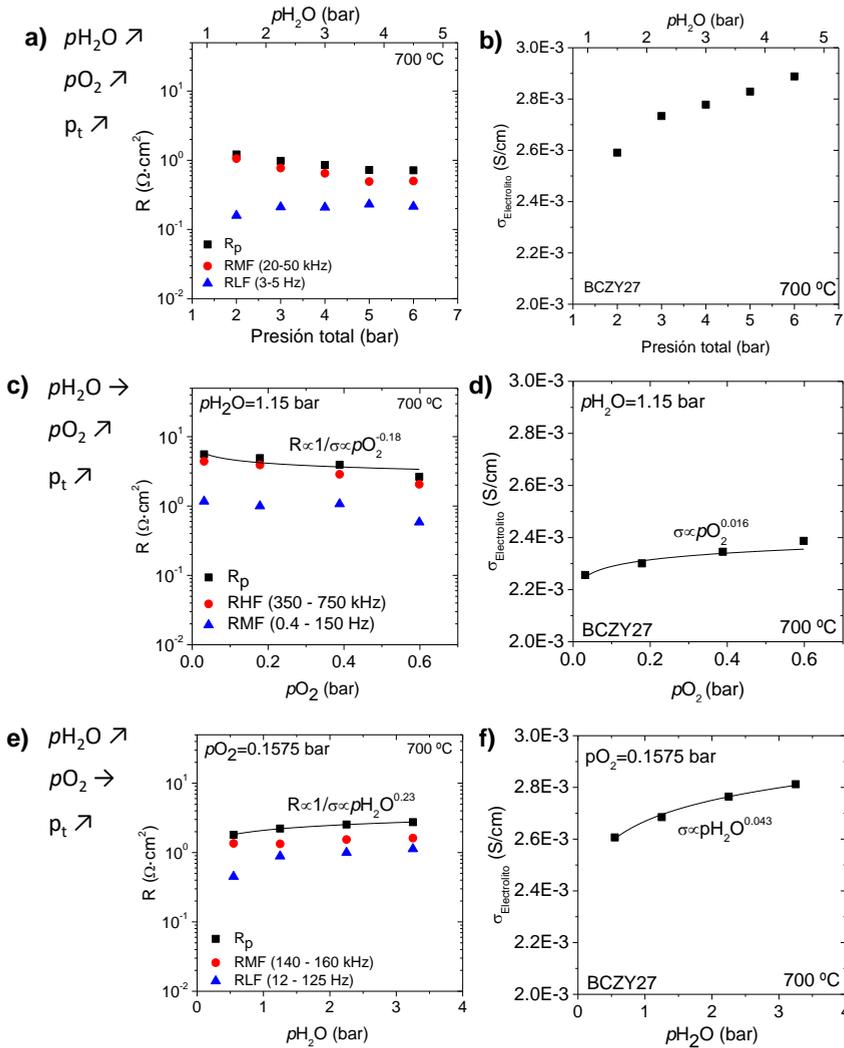


Figura 5.9. Contribuciones de R_p , R_{MF} y R_{LF} y la conductividad total del electrolito BCZY27 a 700 °C en función de: presión total con una concentración de vapor constante (75%) (la variación total de vapor también se muestra en el eje Y superior secundario) (a, b); p_{O_2} a p_{H_2O} constante ~ 1.15 bar (c, d); y p_{H_2O} a p_{O_2} constante ~ 0.1575 bar (e, f).

La Figura 5.9e representa la R_p y las resistencias parciales a MF y a LF en función de la p_{H_2O} y a una p_{O_2} constante de ~ 0.1575 bar. Se puede observar que las diferentes contribuciones (R_p , R_{HF} y R_{MF}) aumentan con la p_{H_2O} siguiendo una ley de potencia, $R_p \propto p_{H_2O}^{0.23}$. Esto puede estar relacionado con el hecho de que (1)

la conducción de tipo p se reduce y la R_p está gradualmente menos cortocircuitada por la corriente de electrones; y (2) la mayor concentración de vapor y cobertura de superficie en el electrodo impide la desorción y la difusión externa de las moléculas de O_2 formadas.

La conductividad correspondiente al electrolito (Figura 5.9f) revela una dependencia con la $p\text{H}_2\text{O}$ tal que $\sigma \propto p\text{H}_2\text{O}^{0.043}$, la cual es significativamente menor que la esperada, $p\text{H}_2\text{O}^{0.5}$, que describe el equilibrio de hidratación para un conductor protónico puro. Esta mínima dependencia con la $p\text{H}_2\text{O}$ puede estar relacionada con los siguientes procesos: (i) la hidratación del BCZY27 comienza a acercarse a un límite de saturación a $p\text{H}_2\text{O} > 1$ bar y (ii) la disminución en la conductividad electrónica tipo p como consecuencia de la incorporación de protones (hidratación del óxido) que produce el consumo de huecos electrónicos.

5.3. Conclusiones

En este capítulo, los materiales LSCF, LNO, LSC, LSM y BSCF han sido estudiados como potenciales electrodos de vapor (ánodos) para su uso en electrolizadores junto con el material protónico BCZY27. Los materiales LSC y LNO no eran compatibles puesto que reaccionan con el electrolito BCZY27 durante la calcinación del electrodo. Los materiales LSCF y LSM permanecieron estables bajo condiciones similares a las del proceso de electrólisis, 3 bar de presión total en aire húmedo ($p\text{H}_2\text{O} = 2.25$ bar y $p\text{Aire} = 0.75$ bar), mientras que el material BSCF se degradó formando fases ricas en Ba con forma de aguja.

Por lo tanto, se prepararon tres electrodos formados por materiales cerámico-cerámico (cer-cer) mezclando 50% en volumen de los materiales con fase perovskita y 50% en volumen de la fase protónica. El efecto de la composición del electrodo y la microestructura sobre el comportamiento electroquímico se investigó usando espectroscopía de impedancia en el rango de temperatura 500 – 800 °C. Estos electrodos se probaron como ánodos en celdas de botón simétricas.

El primer estudio reveló que el ánodo LSCF/BCZY 50/50 muestra los mejores valores, alcanzando resistencias de polarización de $0.68 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo una atmósfera con presiones parciales de agua y aire de 2.25 y 0.75 bar, respectivamente. En un segundo estudio, se intentó mejorar el funcionamiento del compuesto LSCF/BCZY27 variando la relación de las diferentes fases. Los mejores resultados fueron obtenidos para el ánodo con una relación del 50/50. Pese a estos resultados, el siguiente capítulo se centrará en mejorar el funcionamiento electroquímico del material LSM/BCZY27 activando el electrodo poroso con diferentes catalizadores. No se seleccionó el compuesto LSCF/BCZY27 puesto que el objetivo final era aplicarlo en membranas tubulares y, en estudios paralelos, el LSM/BCZY27 ofrecía una mejor adherencia del electrodo en el electrolito en este tipo de membranas.

Finalmente, las condiciones de operación del ánodo (vapor, oxígeno y presiones totales) se variaron sistemáticamente para identificar y caracterizar los diferentes procesos electroquímicos que tienen lugar en el ánodo bajo condiciones similares a las de operación. Así pues, se estudió el efecto de la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (0.4 – 3.2 bar) y la p_{O_2} (0.05 – 0.6 bar) sobre la resistencia de polarización y la conductividad del material BCZY27. Se observó que el aumento de la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ conduce a un ligero aumento en la R_p del electrodo mientras que el aumento de la p_{O_2} da lugar a una ligera reducción en la R_p . Por último, la conductividad del electrolito aumenta ligeramente con el aumento de ambas, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ y p_{O_2} .

5.4. Referencias

1. Iwahara, H., *Technological challenges in the application of proton conducting ceramics*. Solid State Ionics, 1995. **77**: p. 289-298.
2. Iwahara, H., Y. Asakura, K. Katahira, and M. Tanaka, *Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics*. Solid State Ionics, 2004. **168**(3): p. 299-310.
3. Escolástico, S., C. Solís, and J.M. Serra, *Hydrogen separation and stability study of ceramic membranes based on the system $\text{Nd}_5\text{LnWO}_{12}$* . International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(18): p. 11946-11954.
4. Solís, C., V.B. Vert, M. Fabuel, and J.M. Serra, *Electrochemical properties of composite cathodes for $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{NbO}_{4-\delta}$ -based proton conducting fuel cells*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(22): p. 9220-9227.
5. Solís, C., L. Navarrete, S. Roitsch, and J.M. Serra, *Electrochemical properties of composite fuel cell cathodes for $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$ proton conducting electrolytes*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(31): p. 16051-16059.
6. Escolástico, S., C. Solís, C. Kjølseth, and J.M. Serra, *Outstanding hydrogen permeation through CO_2 -stable dual-phase ceramic membranes*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(11): p. 3736-3746.
7. Escolástico, S., M. Ivanova, C. Solís, S. Roitsch, W.A. Meulenberg, and J.M. Serra, *Improvement of transport properties and hydrogen permeation of chemically-stable proton-conducting oxides based on the system $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{MyO}_{3-\delta}$* . RSC Advances, 2012. **2**(11): p. 4932-4943.
8. Yamazaki, Y., R. Hernandez-Sanchez, and S.M. Haile, *High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(13): p. 2755-2762.

9. Duan, C., J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, and R. O'Hayre, *Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures*. *Science*, 2015. **349**(6254): p. 1321.
10. Bi, L., S. Boulfrad, and E. Traversa, *Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides*. *Chemical Society Reviews*, 2014. **43**(24): p. 8255-8270.
11. Ni, M., M.K.H. Leung, and D.Y.C. Leung, *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**(9): p. 2337-2354.
12. Brisse, A., J. Schefold, and M. Zahid, *High temperature water electrolysis in solid oxide cells*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**(20): p. 5375-5382.
13. Iwahara, H., H. Uchida, and N. Maeda, *High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 1982. **7**(3): p. 293-301.
14. Kreuer, K.D., *On the development of proton conducting materials for technological applications*. *Solid State Ionics*, 1997. **97**(1): p. 1-15.
15. Stefan, E. and T. Norby, *Highlights from Faraday Discussion 182: Solid Oxide Electrolysis: Fuels and Feedstocks from Water and Air, York, UK, July 2015*. *Chemical Communications*, 2016. **52**(9): p. 1759-1767.
16. Ricote, S., N. Bonanos, P.M. Rørvik, and C. Haavik, *Microstructure and performance of $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ cathodes deposited on $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ by infiltration and spray pyrolysis*. *Journal of Power Sources*, 2012. **209**: p. 172-179.
17. Dailly, J., S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J.C. Grenier, and M. Marrony, *Perovskite and A_2MO_4 -type oxides as new cathode materials for*

- protonic solid oxide fuel cells*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(20): p. 5847-5853.
18. Ricote, S., N. Bonanos, F. Lenrick, and R. Wallenberg, *LaCoO₃: Promising cathode material for protonic ceramic fuel cells based on a BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 2012. **218**: p. 313-319.
 19. Babilo, P. and S.M. Haile, *Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. **88**(9): p. 2362-2368.
 20. Rebollo, E., C. Mortalò, S. Escolástico, S. Boldrini, S. Barison, J.M. Serra, and M. Fabrizio, *Exceptional hydrogen permeation of all-ceramic composite robust membranes based on BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ} and Y- or Gd-doped ceria*. *Energy & Environmental Science*, 2015. **8**(12): p. 3675-3686.
 21. Peng, R., T. Wu, W. Liu, X. Liu, and G. Meng, *Cathode processes and materials for solid oxide fuel cells with proton conductors as electrolytes*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(30): p. 6218-6225.
 22. Fabbri, E., L. Bi, D. Pergolesi, and E. Traversa, *High-performance composite cathodes with tailored mixed conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells using proton conducting electrolytes*. *Energy & Environmental Science*, 2011. **4**(12): p. 4984-4993.
 23. Navarrete, L., C. Solís, and J.M. Serra, *Boosting the oxygen reduction reaction mechanisms in IT-SOFC cathodes by catalytic functionalization*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. **3**(32): p. 16440-16444.
 24. Solís, C., L. Navarrete, F. Bozza, N. Bonanos, and J.M. Serra, *Catalytic Surface Promotion of Composite Cathodes in Protonic Ceramic Fuel Cells*. *ChemElectroChem*, 2015. **2**(8): p. 1106-1110.

25. Li, S., R. Yan, G. Wu, K. Xie, and J. Cheng, *Composite oxygen electrode LSM-BCZY impregnated with Co_3O_4 nanoparticles for steam electrolysis in a proton-conducting solid oxide electrolyzer*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(35): p. 14943-14951.
26. Gan, L., L. Ye, M. Liu, S. Tao, and K. Xie, *A scandium-doped manganate anode for a proton-conducting solid oxide steam electrolyzer*. RSC Advances, 2016. **6**(1): p. 641-647.
27. Quarez, E., K.V. Kravchyk, and O. Joubert, *Compatibility of proton conducting $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ electrolyte with standard cathode materials*. Solid State Ionics, 2012. **216**: p. 19-24.
28. Cao, X.G. and S.P. Jiang, *Identification of oxygen reduction processes at $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ electrode/ $\text{La}_{9.5}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ apatite electrolyte interface of solid oxide fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(5): p. 2421-2431.
29. Leng, Y.J., S.H. Chan, K.A. Khor, and S.P. Jiang, *$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.9}\text{MnO}_3\text{-Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite cathodes prepared from $(\text{Gd}, \text{Ce})(\text{NO}_3)_x$ -modified $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.9}\text{MnO}_3$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006. **10**(6): p. 339-347.
30. Murray, E.P., T. Tsai, and S.A. Barnett, *Oxygen transfer processes in $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 cathodes: an impedance spectroscopy study*. Solid State Ionics, 1998. **110**(3): p. 235-243.
31. Strandbakke, R., V.A. Cherepanov, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prunte, and T. Norby, *Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells*. Solid State Ionics, 2015. **278**: p. 120-132.
32. Strandbakke, R., E. Vøllestad, S.A. Robinson, M.-L. Fontaine, and T. Norby, *$\text{Ba}_{0.5}\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.7}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ infiltrated in Porous $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$*

- Backbones as Electrode Material for Proton Ceramic Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(4): p. F196-F202.
33. Ricote, S., N. Bonanos, H.J. Wang, and R. Haugrud, *Conductivity, transport number measurements and hydration thermodynamics of $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{(0.1-\xi)}\text{Ni}_{\xi}\text{O}_{(3-\delta)}$* . Solid State Ionics, 2011. **185**(1): p. 11-17.

Capítulo 6

**Estudio del electrodo LSM/BCZY27 y
su activación catalítica para
electrolizadores basados en cerámicas
protónicas**

6. Estudio del electrodo LSM/BCZY27 y su activación catalítica para electrolizadores basados en cerámicas protónicas

6.1. Introducción

En el capítulo anterior, se mencionó la importancia que estaban adquiriendo los materiales cerámicos protónicos y sus diversas aplicaciones en la industria. Para las celdas de combustible protónica cerámica (PCFC – *Protonic Ceramic Fuel Cell* – en inglés), el desarrollo del cátodo es un desafío porque es difícil encontrar materiales adecuados con una alta conductividad mixta, electrónica tipo p y protónica [1, 2]. Estudios recientes sobre cátodos PCFC han demostrado que el uso de un material compuesto cerámico-cerámico (cer-cer) que tiene una fase conductora protónica (igual a la del electrolito) y una fase conductora electrónica, permite una mejora importante del rendimiento electroquímico con respecto al material del cátodo, atribuido a la extensión del área del punto triple (TPB) desde la interfaz electrodo-electrolito a todo el espesor del cátodo [3-5].

Para las celdas electrolíticas de cerámicas protónicas (PCEC) aparece un desafío similar para el desarrollo del ánodo y, además, el electrodo debe ser eficiente y estable en altas concentraciones de vapor. El ánodo, poroso, tiene la función de (1) catalizar la disociación del H_2O a protones y oxígeno molecular y (2) recoger la corriente eléctrica generada a lo largo de la celda. Por lo tanto, se requiere un diseño del electrodo cuidadoso para (i) evitar sobrepotenciales/pérdidas óhmicas como resultado de las limitaciones en el transporte del vapor; (ii) promover la eliminación rápida del oxígeno producido, que puede provocar la delaminación del electrodo; (iii) alcanzar un nivel de transporte protónico suficiente para extender las regiones del límite del punto triple (TPB); y (iv) garantizar una conducción electrónica suficiente en todo el volumen del electrodo. Como consecuencia, se deben combinar varias propiedades en electrodos basados en *composites* que comprendan al menos dos materiales diferentes con, al menos, transporte protónico y electrónico, microestructura porosa apropiada para el transporte de gas y

propiedades electrocatalíticas superficiales adecuadas. Para promover la eliminación rápida de oxígeno, se puede incluir el transporte de iones de oxígeno en el material del electrodo, permitiendo la difusión de oxígeno a través del material, dejando así el sistema poroso principalmente para la difusión del vapor. Normalmente, los materiales para electrodos son perovskitas que contienen Ba y/o tierras raras en la posición A y metales de transición (especialmente Cr, Mn, Fe, Co) en la posición B [6].

Los ánodos que se emplearán en PCECs deben tener buenas propiedades de transporte, altas actividades catalíticas y estabilidad química a largo plazo en condiciones de electrólisis de vapor (altas presiones de vapor). Además, el material para este electrodo de vapor, concretamente, debe presentar bajas resistencias de activación, óhmicas y de transporte de masa. La disminución de la resistencia específica del área (ASR – *area specific resistance* – en inglés) es un punto crucial entre la eficiencia y la economía de la PCEC.

Así pues, los compuestos cer-cer (*composites* cerámica-cerámica) basados en mezclas de diferentes tipos de materiales conductores, como es el caso de un conductor electrónico y otro protónico, han demostrado un buen desempeño en los electrodos PCFC que funcionan a temperaturas intermedias (500 – 700 °C) [7]. Un conductor electrónico puro como el $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) es un material de electrodo prometedor para altas temperaturas debido a su excelente estabilidad, una conductividad de iones oxígeno insignificante y un riesgo mínimo de delaminación del electrodo [8-11].

En la presente tesis y concretamente en este capítulo, se utilizan las ventajas para los electrodos basados en un conductor protónico como es el $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) [12-14] y un conductor electrónico (LSM) [8, 15]. El funcionamiento del ánodo basado en el *composite* LSM/BCZY27 está limitado por los procesos relacionados con la superficie, como se deduce de la baja frecuencia de los procesos observados espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el capítulo

anterior [16]. Por lo tanto, el uso de un catalizador adecuado es decisivo para un desarrollo eficiente del ánodo. La dispersión de nanopartículas catalíticas en la superficie del electrodo puede producir dos efectos: i) generar nuevas vías de conducción de iones de oxígeno en la superficie del electrodo; y ii) mejorar los procesos catalíticos globales, gracias a la mayor área superficial y a la mayor actividad intrínseca redox de las especies catalíticas seleccionadas. Basándonos en estudios previos sobre la modificación de electrodos por infiltración con nanopartículas [17-20], este capítulo se centra en mejorar el funcionamiento electroquímico del material LSM/BCZY27 activando el electrodo poroso con diferentes catalizadores, Pr_6O_{11} , CeO_2 , ZrO_2 y $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ en ambos lados de la celda. Cabe destacar que el estudio se realizó para el LSM/BCZY27 y no para el LSCF/BCZY27, que daba mejores resultados electroquímicos, puesto que la idea final era aplicarlo en membranas tubulares y, en estudios paralelos, el LSM/BCZY27 ofrecía una mejor adherencia del electrodo en el electrolito en este tipo de membranas.

En resumen, este capítulo tiene como objetivo arrojar más luz sobre la naturaleza de las etapas limitantes de la velocidad de operación del ánodo con el efecto de la $p\text{O}_2$ y la $p\text{H}_2\text{O}$ y mejorar la velocidad de reacción en el modo de electrólisis a alta presión de vapor al (i) ajustar su actividad catalítica a través de la infiltración del electrodo con nanopartículas conductoras electrónicas catalíticas; y (ii) la activación electroquímica de las especies en la superficie aplicando una corriente neta a través del electrodo.

6.2. Discusión de los resultados

6.2.1. Preparación y caracterización de electrodos LSM/BCZY27

En primer lugar, la compatibilidad del material del ánodo seleccionado (LSM) con el electrolito (BCZY27) se verificó mediante XRD tras un tratamiento térmico igual al detallado en el capítulo anterior, mezclando ambos materiales y sinterizándolos a 1100 °C durante 2 h. Además, en el capítulo anterior se observó que los materiales

LSM y BCZY27 son compatibles, sin picos adicionales después del proceso de sinterización convirtiéndolo en un buen candidato como electrodo de vapor (Figura 6.1c). La microestructura, a diferentes aumentos, de los materiales BCZY27 y LSM empleados se muestra en las imágenes SEM de la Figura 6.1a y b. El tamaño del cristal del BCZY27 es muy pequeño (inferior a 10 nm) y comparable al tamaño del LSM, por lo que la microestructura del material estaría optimizada.

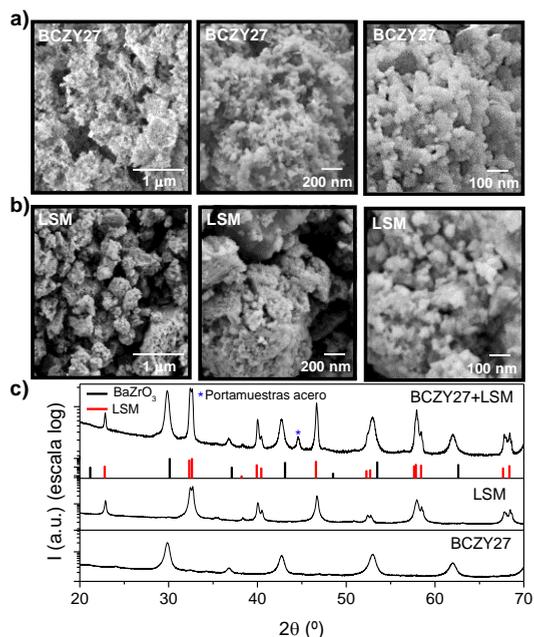


Figura 6.1. Micrografías SEM de los polvos BCZY27 (a) y LSM (b) empleados en el desarrollo del electrodo. Difractogramas de los compuestos BCZY27, LSM y la mezcla de ambos después de sinterizarlos a 1100 °C durante 2 h (c).

El siguiente paso fue comprobar la estabilidad de los materiales BCZY27 y LSM en condiciones de operación. Para ello, se fabricaron muestras densas de cada material cuya temperatura fue 1550 y 1100 °C, respectivamente. La estabilidad de este compuesto también se verificó en el capítulo anterior bajo una presión total de 3 bar ($p_{\text{Aire}} = 0.75$ bar y $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.25$ bar) a 700 °C durante 72 h. A partir de los difractogramas obtenidos y las imágenes SEM (Figura 6.2) se puede concluir que

ambos materiales permanecen estables, sin picos de difracción adicionales relacionados con la aparición de fases secundarias.

En las imágenes SEM, Figura 6.2b y d, es posible ver que ambos materiales son estables bajo condiciones de operación de electrólisis, sin degradaciones en la microestructura. En resumen, se demostró que el material del electrolito (BCZY27) y del electrodo (LSM), eran estables en condiciones de operación, es decir, alta temperatura y presión de vapor.

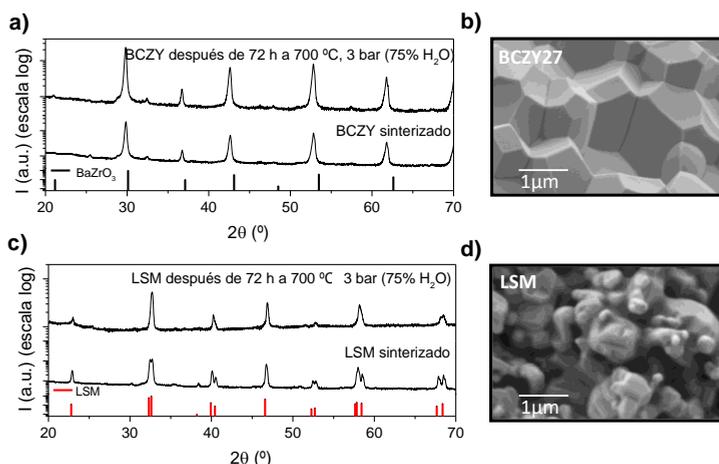


Figura 6.2. Difractogramas y micrografías SEM del BCZY27 (a y b) y del LSM (c y d) después someterlos a un tratamiento a 700 °C durante 72 h bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión total de 3 bar.

El compuesto LSM/BCZY27 se optimizó preparando celdas simétricas variando el % de volumen de cada fase: LSM/BCZY27 60/40 y 50/50 % v/v. La celda simétrica final tenía ~15 mm de diámetro, mientras que el diámetro de los ánodos era de ~9 mm. El comportamiento electroquímico de los diferentes ánodos se estudió mediante medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) siguiendo una configuración a 4 puntas y empleando mallas de platino como colector de corriente (Ver *Capítulo de Metodología*).

Las medidas de impedancia para los dos electrodos (LSM/BCZY27 60/40 y 50/50) se realizaron en función de la temperatura, de 500 a 800 °C, bajo una atmósfera

compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión total de 3 bar. La resistencia de polarización, que se define como la suma de las contribuciones del electrodo a diferentes frecuencias, se obtuvo a partir del ajuste de los espectros de impedancia mediante el uso de circuitos equivalentes, ligeramente diferentes para cada composición. Concretamente, se empleó el circuito equivalente $LR_0(R_{HF}CPE_{HF})(R_{LF}CPE_{LF})(R_{LLF}CPE_{LLF})$ para el LSM/BCZY27 60/40 mientras que $LR_0(R_{HF}CPE_{HF})(R_{LF}CPE_{LF})$ se utilizó para el LSM/BCZY27 50/50 donde HF corresponde a frecuencias altas (0.1 – 4 kHz), LF a frecuencias bajas (1 – 5 Hz) y LLF a frecuencias muy bajas (0.02 – 1 Hz).

El compuesto LSM/BCZY27 50/50 presenta una resistencia de polarización menor en todo el rango de temperaturas estudiado como se observa en la Figura 6.3a donde los valores de R_p obtenidos están representados en función de la temperatura. Por otro lado, los altos valores de la energía de activación (E_a) de ambos electrodos (1.41 – 1.98 eV) indican que la conducción de protones no es la etapa limitante de la reacción, ya que la E_a para la migración de protones oscila, generalmente, entre 0.4 – 0.6 eV [21].

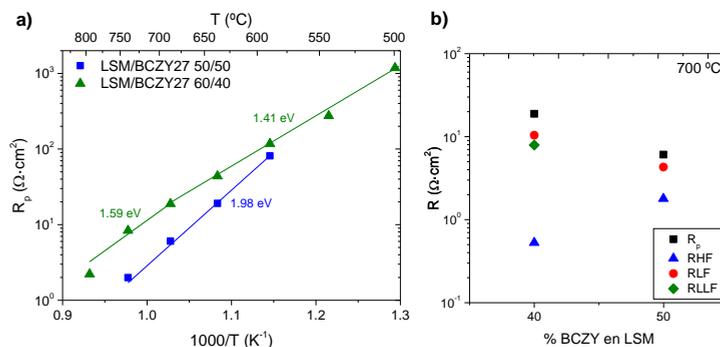


Figura 6.3. R_p en función de la temperatura recíproca para los electrodos LSM/BCZY27 60/40 y 50/50 bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión total de 3 bar (a) y las contribuciones de R_p , R_{LLF} , R_{LF} , y R_{HF} medidas a 700 °C en función del % en volumen de la fase protónica BCZY (b).

La resistencia de polarización (R_p) junto con las contribuciones de los electrodos R_{HF} , R_{LF} y R_{LLF} a 700 °C en función del porcentaje en volumen de la fase protónica

para ambos electrodos están representados en la Figura 6.3b. Los valores de resistencia más altos se obtuvieron para los procesos a LF y, por lo tanto, el funcionamiento del electrodo está limitado por los procesos a bajas frecuencias, relacionados normalmente con las etapas que ocurren en la superficie del electrodo [10, 11]. Así pues, los valores que se alcanzaron de R_p fueron de $6.04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $18.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para los electrodos LSM/BCZY27 50/50 y 60/40, respectivamente. El ligero cambio observado en la E_a del compuesto 60/40 puede atribuirse al cambio en el transporte predominante del BCZY, es decir, de un conductor protónico por debajo de los $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a un conductor mixto protónico/ iónico por encima de esta temperatura [22].

6.2.2. Activación catalítica de electrodos LSM/BCZY27

Los electrodos LSM/BCZY27 presentan redes de percolación electrónicas y protónicas. Como el material LSM es un conductor electrónico puro y posee una conductividad iónica insignificante, por lo que el riesgo de formación de agua en la interfase electrodo-electrolito y la consiguiente delaminación del electrodo se minimiza. Para realizar la activación catalítica de los electrodos, éstos se infiltraron con cationes metálicos. Se prepararon diferentes soluciones en etanol-agua con la tensión superficial ajustada y una concentración 2 M empleando diferentes nitratos como precursores, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La actividad catalítica de los electrodos se mejoró debido a la formación de nanopartículas de CeO_2 , Pr_6O_{11} , $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ y ZrO_2 tras su calcinación. La carga del catalizador fue alrededor del 5% en peso y las partículas se extendieron a lo largo de la superficie tras su calcinación a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h para obtener la fase deseada de cada óxido cristalino.

Cabe destacar que, aunque el electrodo LSM/BCZY27 50/50 posee menor resistencia de polarización, las infiltraciones se realizaron en el compuesto LSM/BCZY 60/40 vol. puesto que, en un estudio paralelo, éste exhibió una mejor adherencia sobre el electrolito de celdas tubulares.

La caracterización electroquímica de los diferentes ánodos basados en LSM/BCZY infiltrado se analizaron en términos de resistencia de polarización (R_p) en función de la temperatura. La Figura 6.4 muestra la R_p en función de la temperatura para los electrodos LSM/BCZY27 50/50 y 60/40 con sus diferentes infiltraciones: CeO_2 , Pr_6O_{11} , $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ y ZrO_2 .

El comportamiento térmico de los cuatro electrodos infiltrados fue similar y el mejor resultado se observó para el infiltrado con Pr_6O_{11} en el electrodo LSM/BCZY27 60/40 con una R_p de $0.33 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ mientras que la mayor resistencia de polarización se obtuvo para el electrodo infiltrado con ZrO_2 . Además, la R_p aumentó con la introducción de más fase electrónica (LSM en la mezcla del material) y el funcionamiento se mejoró mediante la infiltración de nanopartículas. El compuesto Pr_6O_{11} es un catalizador estudiado y conocido para la activación de oxígeno en cátodos SOFC y membranas de transporte de oxígeno [17, 18].

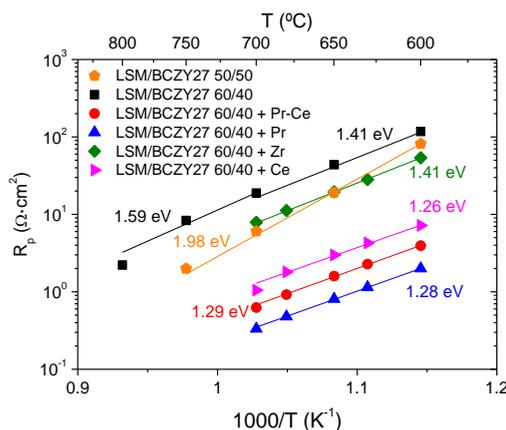


Figura 6.4. R_p en función de la temperatura bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión total de 3 bar para el LSM/BCZY27 50/50 y 60/40 sin infiltrar e infiltrado con Pr_6O_{11} , CeO_2 , $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{CeO}_2$ y ZrO_2 . Después de las infiltraciones se calcinó la muestra a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

El efecto en el comportamiento de la celda de las diferentes nanopartículas se estudió en más profundidad. Los espectros de impedancia (diagramas de Nyquist y de Bode) de los electrodos sin infiltrar e infiltrados, se muestran en la Figura 6.5a

y b. En estas figuras se pueden distinguir dos contribuciones diferentes para los electrodos infiltrados Pr_6O_{11} - CeO_2 , CeO_2 y ZrO_2 . Uno corresponde con las bajas frecuencias, LF (0.1 – 1 Hz), y el otro aparece a altas, HF (1–10 kHz). Por otro lado, los espectros de Pr_6O_{11} se pueden ajustar a un único arco a frecuencia media (MF, 100 Hz), lo que refleja la mejora sobresaliente de los procesos de LF atribuidos a las reacciones en la superficie.

El electrodo no infiltrado está fuertemente limitado por los procesos a LF, ya que el arco de LF es mucho más grande que el mostrado a HF, que permanece sin cambios (Figura 6.5b). La adición de nanopartículas catalíticamente activas en el electrodo LSM/BCZY27 puede mejorar principalmente la resistencia a LF, que se atribuye a (i) la actividad intrínseca de los nuevos sitios de reacción y (ii) el aumento en la longitud del TPB que aumenta el número de sitios activos para la reacción electroquímica [10].

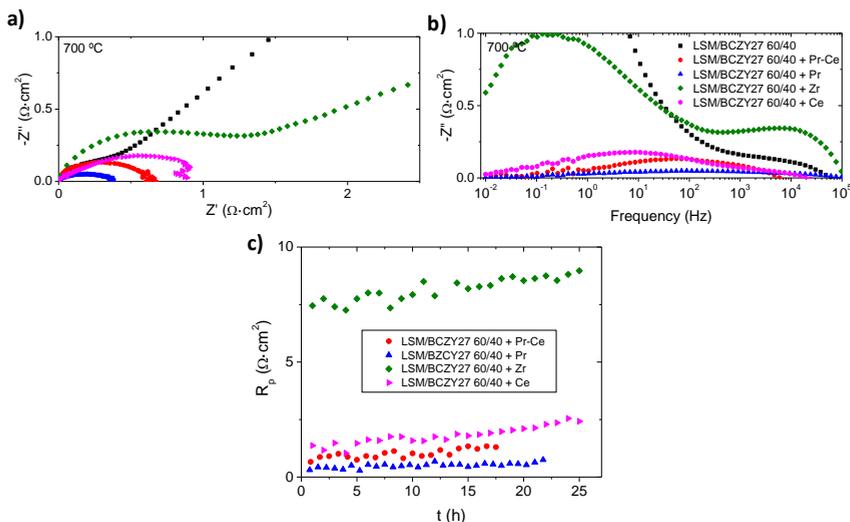


Figura 6.5. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) y pruebas de estabilidad (c) del LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con diferentes nanopartículas catalíticas (Pr_6O_{11} - CeO_2 , Pr_6O_{11} , CeO_2 y ZrO_2) a 700 °C bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión total de 3 bar.

Además, la estabilidad de todos los ánodos infiltrados también se comprobó a 700 °C bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión

total de 3 bar durante más de 15 horas. Se obtuvo un cambio muy leve en los valores de R_p para los electrodos infiltrados con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ y Pr_6O_{11} , lo que confirma la estabilidad de los catalizadores de tamaño nanométrico durante el tiempo medido. Por el contrario, el funcionamiento de la celda de los ánodos infiltrados con CeO_2 y ZrO_2 se deteriora con el tiempo, es decir, las nanopartículas (tamaño, morfología y química de la superficie) evolucionan con el tiempo y el estado de equilibrio alcanzado tiene una menor actividad electroquímica. Por esta razón, ambos electrodos no se consideraron más en el siguiente estudio.

6.2.3. Etapas limitantes en electrodos LSM/BCZY27

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) permite obtener más detalles de las etapas limitantes del comportamiento del ánodo. Como fue descrito por Peng *et al.* [22] para las celdas de combustible que trabajan con electrolitos conductores protónicos, la resistencia (R_i) es proporcional a la presión parcial de oxígeno ($p\text{O}_2$) y a la presión parcial de vapor ($p\text{H}_2\text{O}$) por los parámetros m y n , respectivamente, mediante la siguiente relación:

$$R_i \propto p\text{O}_2^{-m_i} \cdot p\text{H}_2\text{O}^{-n_i} \quad (6.1)$$

El valor de m y n está determinado por las etapas elementales de la siguiente forma:

	Reacciones elementales	m_i	n_i
Etapas 1	$\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(TPB)}$	0	1
Etapas 2	$\text{H}_2\text{O}_{(TPB)} \rightarrow \text{OH}_{(TPB)}^- + \text{H}_{(TPB)}^+$	0	1
Etapas 3	$\text{OH}_{(TPB)}^- \rightarrow \text{H}_{(TPB)}^+ + \text{O}_{(TPB)}^{2-}$	0	1/2
Etapas 4	$\text{H}_{(TPB)}^+ \rightarrow \text{H}_{(bulk)}^+$	0	1/2
Etapas 5	$\text{O}_{(TPB)}^{2-} \rightarrow \text{O}_{(TPB)}^- + e^-$	0	0
Etapas 6	$\text{O}_{(TPB)}^- \rightarrow \text{O}_{(ad)}^-$	1/4	0
Etapas 7	$\text{O}_{(ad)}^- \rightarrow \text{O}_{(ad)} + e^-$	3/8	0
Etapas 8	$\text{O}_{2(ad)} \rightarrow \text{O}_{2(g)}$	1	0

Tabla 6.1. Etapas de reacción elemental del ánodo y su orden con respecto a la presión parcial de oxígeno (m) y la presión parcial de vapor (n).

La Figura 6.6 representa el análisis isotérmico de la R_p para el electrodo LSM/BCZY27 60/40 sin infiltrar y el electrodo infiltrado con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ en función de (1) la $p\text{O}_2$ a una $p\text{H}_2\text{O}$ constante ~ 1.15 bar y (2) la $p\text{H}_2\text{O}$ a una $p\text{O}_2$ constante ~ 0.1575 bar.

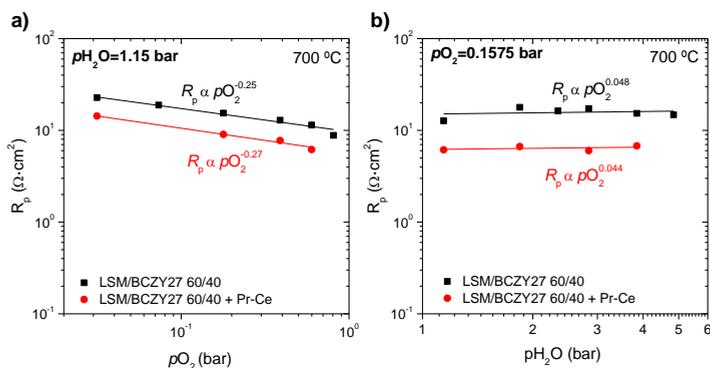


Figura 6.6. Contribuciones de la R_p a 700°C en función de la $p\text{O}_2$ a una $p\text{H}_2\text{O}$ constante de ~ 1.15 bar (a) y la $p\text{H}_2\text{O}$ a una $p\text{O}_2$ constante de ~ 0.1575 bar (b) del electrodo sin infiltrar y el infiltrado.

Además, para un estudio más detallado de las reacciones que tienen lugar, en la Figura 6.7 se observan las contribuciones que ocurren a diferentes frecuencias, R_{HF} , R_{LF} y R_{LLF} , en las condiciones mencionadas anteriormente. Así pues, R_{LF} y R_{LLF} para ambos electrodos disminuyen con el aumento de $p\text{O}_2$ mientras que R_{HF} permanece constante. Por otro lado, las tres contribuciones de la resistencia para el electrodo sin infiltrar a una $p\text{O}_2$ constante permanecen sin cambios, mientras que, para el ánodo infiltrado, R_{LF} disminuye y R_{HF} aumenta al incrementar la $p\text{H}_2\text{O}$.

Los valores dentro de la Figura 6.7a y d, son los parámetros m y n y se calculan a partir de la ley de potencia $R_i \propto p\text{O}_2^{-m_i} \cdot p\text{H}_2\text{O}^{-n_i}$ (valores absolutos), que proporcionan información sobre las especies involucradas en la reacción de la reducción del oxígeno. La Tabla 6.2 resume los valores de m y n obtenidos para cada resistencia.

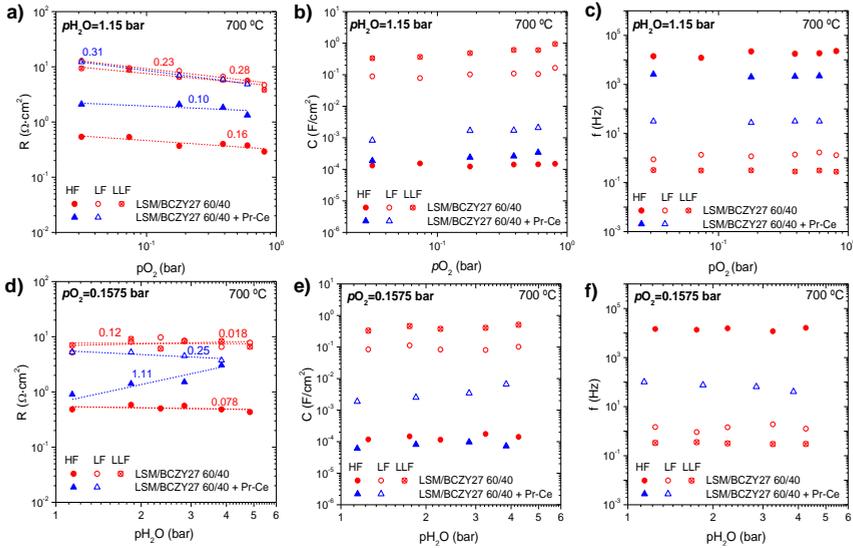


Figura 6.7. Contribuciones de las resistencias, capacitancias asociadas y frecuencias del electrodo LSM/BCZY27 60/40 sin infiltrar e infiltrado con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ a 700 °C en función de la $p\text{O}_2$ a una $p\text{H}_2\text{O}$ constante de ~ 1.15 bar (a, b, c) y la $p\text{H}_2\text{O}$ a una $p\text{O}_2$ constante de ~ 0.1575 bar (d, e, f).

	m		n		Capacitancia asociada ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	
	LSM/BCZY	LSM/BCZY + $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$	LSM/BCZY	LSM/BCZY + $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$	LSM/BCZY	LSM/BCZY + $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$
\mathbf{R}_p	0.25	0.27	0.048	0.044	-	-
\mathbf{R}_{HF}	0.16	0.10	0.078	1.11	$(1.3\text{-}2.4)\cdot 10^{-4}$	$(1.8\text{-}2.8)\cdot 10^{-4}$
\mathbf{R}_{LF}	0.28	0.31	0.12	0.25	$(0.8\text{-}1.1)\cdot 10^{-1}$	$(2.6\text{-}6.5)\cdot 10^{-3}$
\mathbf{R}_{LLF}	0.23	-	0.018	-	$(3.3\text{-}9.9)\cdot 10^{-1}$	-

Tabla 6.2. Valores de m and n correspondientes al ajuste de $R_i \propto p\text{O}_2^{-m_i} \cdot p\text{H}_2\text{O}^{-n_i}$ y sus capacitancias asociadas.

Por lo tanto, la resistencia de polarización y las contribuciones correspondientes al electrodo sin infiltrar y al electrodo infiltrado dependen de $p\text{O}_2$ y $p\text{H}_2\text{O}$ tal y como se muestra a continuación:

$$\text{Sin infiltrar: } R_p \propto pO_2^{1/4} \cdot pH_2O^0 \quad (6.2)$$

$$R_{HF} \propto pO_2^{1/6} \cdot pH_2O^0 \quad (6.3)$$

$$R_{LF} \propto pO_2^{1/4} \cdot pH_2O^{1/8} \quad (6.4)$$

$$\text{Infiltrado: } R_{LLF} \propto pO_2^{1/4} \cdot pH_2O^0 \quad (6.5)$$

$$R_{HF} \propto pO_2^{1/10} \cdot pH_2O^1 \quad (6.6)$$

$$R_{LF} \propto pO_2^{3/8} \cdot pH_2O^{1/4} \quad (6.7)$$

Como se observa en la Tabla 6.1, la Etapa 6 tiene la misma dependencia de R_{LLF} con respecto a la pO_2 y la pH_2O , lo que sugiere que el arco a LLF para el electrodo sin infiltrar puede corresponder a la difusión de O_{TPB}^- . La energía de activación para R_{LLF} fue de 1.20 eV (Figura 6.8) que está en el rango de la difusión de oxígeno y respalda la limitación de la difusión de O_{ad}^- .

Para la R_{LF} , el orden de la pH_2O (n) encontrado es cercano a 1/8 y sugiere que una combinación de las etapas relacionadas al transporte de protones y de los iones oxígeno es limitante. La energía de activación para la R_{LF} es de 1.35 eV, aproximadamente. Sin embargo, para la R_{HF} , la Etapa 6 podría ser la etapa correspondiente y el exponente con respecto a pO_2 está en torno a 1/6, lo que considera el efecto de la conducción tipo p relacionada al transporte de iones oxígeno. La energía de activación asociada a la R_{HF} es 1.28 eV.

Por otro lado, teniendo en cuenta la Figura 6.7a y d (parámetros n y m ajustados) y las leyes de potencia representadas en las ecs. (6.5) a (6.7), para el electrodo activado por el Pr_6O_{11} - CeO_2 , los órdenes de reacción de pO_2 (m) están alrededor de 1/10 y 3/8 para la R_{HF} y la R_{LF} ; y los órdenes de la pH_2O (n) son 1 y 1/4, respectivamente. Por lo tanto, los procesos de la etapa limitante de la reacción pueden asignarse a la disociación del agua y al transporte de especies iónicas

(Etapas 1 y 2) (altas frecuencias) y la oxidación de O_{ad}^- a O_{ad} (bajas frecuencias) siendo los valores calculados de E_a son 1.54 eV y 1.24 eV, respectivamente.

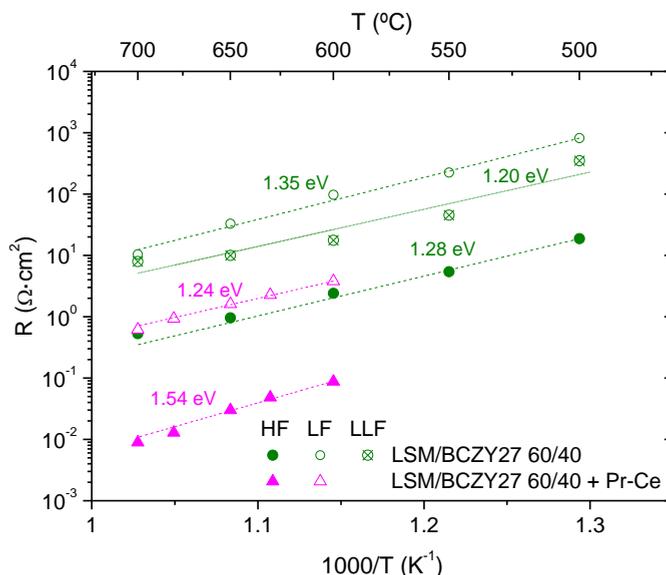


Figura 6.8. Contribuciones de R_{HF} , R_{LF} y R_{LLF} del electrodo LSM/BCZY27 60/40 sin infiltrar e infiltrado con $Pr_6O_{11}-CeO_2$ a 700 °C y 3 bar totales con un 25% de aire y 75% de vapor en función de la temperatura.

6.2.4. Efecto de la aplicación de corriente

Para realizar el estudio del efecto de la corriente en el electrodo infiltrado se empleó la configuración a tres puntas (Figura 6.9b). Esta configuración consiste en un electrodo de trabajo (WE) en un ánodo, con el correspondiente sensor de contacto en el electrolito (SE) y sus opuestos electrodos (CE y RE) en el otro ánodo. Así pues, esta configuración, se emplea para analizar el comportamiento electroquímico (EIS) bajo una corriente neta aplicada (polarización) ya que sólo se mide una contribución anódica.

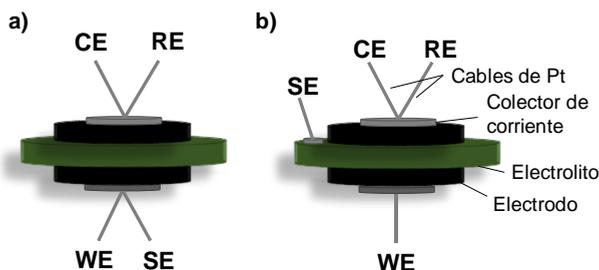


Figura 6.9. Ejemplos de configuración de la celda a cuatro (a) y tres (b) puntas para medir el comportamiento electroquímico.

La Figura 6.10a y b (diagramas de Nyquist y Bode, respectivamente) ilustran el efecto positivo de la corriente aplicada sobre el funcionamiento de un electrodo activado. Concretamente, el electrodo LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ y calcinado a $850\text{ }^\circ\text{C}$ (antes de la medida), se caracterizó con una configuración a tres puntas aplicando diferentes corrientes. En este estudio se aplicó un rango de corrientes de 1.57 a $14.15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La Figura 6.10c muestra que la R_p ($0.087\ \Omega\cdot\text{cm}^2$) del electrodo infiltrado cuando se aplica una corriente ($1.57\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) es mucho menor que en el OCV. Las frecuencias para estos espectros de impedancia se pueden verificar en la Figura 6.11a. La Figura 6.10d indica, en este caso, que sólo hay una contribución (R_{LF}) asociada con el proceso del electrodo el cual disminuye con el aumento de la densidad de corriente, como puede demostrarse cuantitativamente mediante el modelado con el circuito equivalente $LR_0(R_{LF}CPE_{LF})$ y con una capacitancia equivalente entre $10^{-2} - 10^{-1}\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 6.10e). Este hecho puede estar relacionado con la activación de la adsorción disociativa y la difusión de oxígeno.

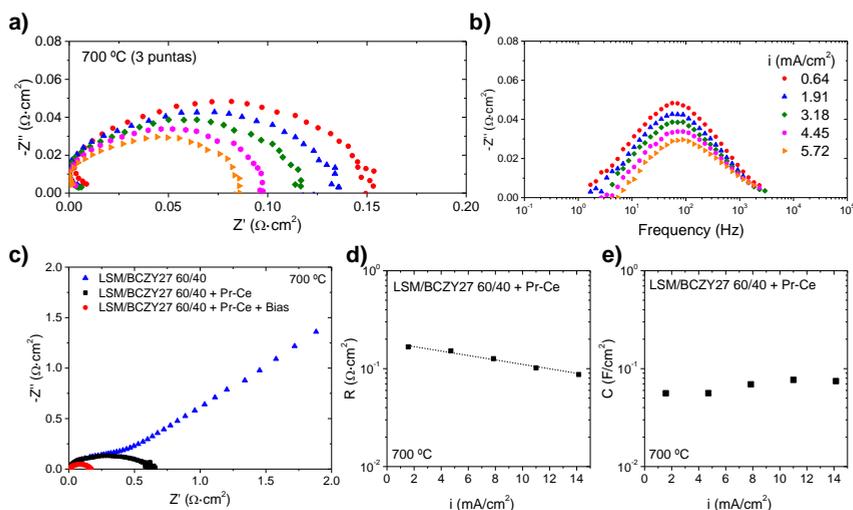


Figura 6.10. Efecto de la corriente aplicada sobre los electrodos: diagramas de Nyquist (a) y de Bode (b) del LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con Pr₆O₁₁-CeO₂ a 700 °C. Diagrama Nyquist a 700 °C bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua y a una presión total de 3 bar del material LSM/BCZY27, el electrodo infiltrado con Pr₆O₁₁-CeO₂ y con una densidad de corriente aplicada de 1.57 mA/cm² (c). Contribución de la resistencia a baja frecuencia (d) y la capacitancia (e) en función de la corriente aplicada.

Los diagramas de Nyquist de las infiltraciones catalíticas restantes (Pr₆O₁₁, CeO₂ y ZrO₂) a 700 °C bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua y una presión total de 3 bar aplicando una densidad de corriente de 1.57 mA·cm⁻² se representan en la Figura 6.11b-d. Los resultados muestran que los valores de R_p de los electrodos infiltrados Pr₆O₁₁, CeO₂ y ZrO₂ son 0.27, 0.54 y 3.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 700 °C, respectivamente.

El electrodo infiltrado con CeO₂ muestra la R_p más baja (0.05 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 700 °C) aplicando una corriente de 14.15 mA·cm⁻² y es incluso mejor que el electrodo infiltrado con Pr₆O₁₁-CeO₂ (Figura 6.11c). Sin embargo, en el rango de corriente neta (1.57 – 14.15 mA·cm⁻²) el electrodo infiltrado con Pr₆O₁₁-CeO₂ funciona mejor como se observa en la Figura 6.12a. Hay que tener en cuenta que la resistencia de polarización de este electrodo sufre una caída menos brusca con las corrientes aplicadas. El origen de una activación electroquímica diferente podría estar

relacionado con los diferentes estados redox, es decir, el estado de oxidación, de los cationes de los catalizadores asociados con los sitios de reacción involucrados en la adsorción y transferencia de carga entre las diferentes especies de superficie de la electrólisis.

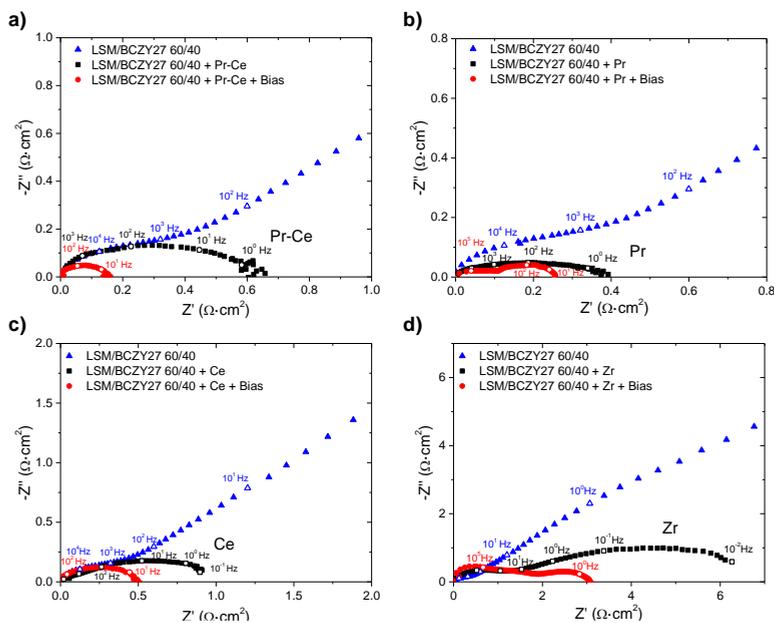


Figura 6.11. Diagrama de Nyquist a 700 °C bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua y una presión total de 3 bar del electrodo LSM/BCZY 60/40 sin infiltrar e infiltrado con diferentes nanopartículas catalíticas y aplicando una densidad de corriente de 1.57 mA·cm⁻²:

Pr₆O₁₁-CeO₂ (a), Pr₆O₁₁ (b), CeO₂ (c) y ZrO₂ (d).

Los procesos que tienen lugar para los cuatro electrodos infiltrados se distinguen al realizar el modelado mediante el uso de circuitos equivalentes, como se ha mencionado anteriormente (Figura 6.12). La Figura 6.12b muestra las contribuciones de la resistencia (R_{HF} , R_{MF} y R_{LF}) en función de la densidad de corriente aplicada, mientras que la capacitancia y la frecuencia asociadas se representan en la Figura 6.12c y d, respectivamente.

Los electrodos infiltrados con Pr₆O₁₁-CeO₂ y CeO₂ exhibieron solo una resistencia a LF (R_{LF}) mientras que el electrodo infiltrado con Pr₆O₁₁ presentó dos (R_{LF} y R_{MF}).

Por otro lado, el electrodo infiltrado con ZrO_2 mostró tres contribuciones (R_{LF} , R_{MF} y R_{HF}), como lo hizo sin aplicar ninguna corriente a través del electrodo (OCV). En la mayoría de los casos, la adición de un catalizador al electrodo produce un efecto positivo en su funcionamiento como que (1) la energía de activación disminuye y (2) la resistencia de polarización se mejora aún más aplicando una corriente neta. En el caso particular del electrodo infiltrado con ZrO_2 , sólo se detecta un efecto promotor menor y su funcionamiento es controlado por los procesos resistivos a MF y HF.

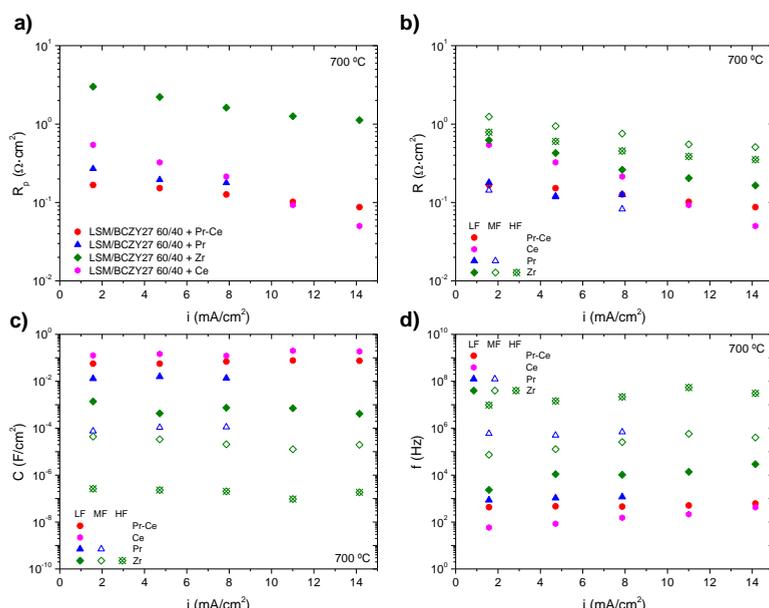


Figura 6.12. R_p (a) para las diferentes infiltraciones en función de la corriente aplicada a 700 °C y una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua y una presión total de 3 bar, resistencias a HF, MF y LF (b), (c) capacitancias (d) y (d) frecuencias de la corriente aplicada (d).

6.2.5. Caracterización de la celda *post-mortem*

Para completar este trabajo, la mejor celda infiltrada se caracterizó mediante XRD después de realizar las medidas electroquímicas bajo condiciones de operación similares a las de la electrólisis. La Figura 6.13a muestra los difractogramas del electrodo LSM/BCZY 60/40 infiltrado con Pr_6O_{11} - CeO_2 , donde los picos de

difracción para las fases Pr_6O_{11} y CeO_2 están presentes, mientras que no se pueden detectar otras fases en el material.

El análisis SEM de la sección transversal del electrodo LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con Pr_6O_{11} - CeO_2 revela que el material del electrodo está cubierto por cristales en forma de aguja correspondientes al Pr_6O_{11} (resaltado en verde, Figura 6.13d) y nanopartículas redondas relacionadas con el CeO_2 (en rojo, Figura 6.13d). Además, el electrodo infiltrado no muestra ningún signo de degradación después de ser sometido a condiciones de operación y presenta una buena dispersión de las nanopartículas catalíticas en el ánodo.

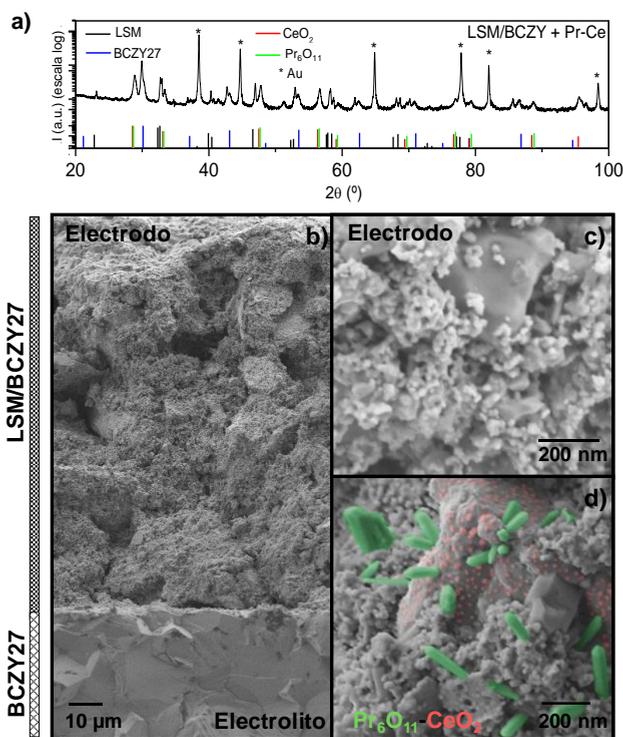


Figura 6.13. Patrón XRD del LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con Pr_6O_{11} - CeO_2 después de las medidas electroquímicas bajo condiciones de operación similares a las de la electrólisis (a).

Micrografías SEM de las superficies fracturadas en vista transversal: del electrolizador LSM/BCZY27 60/40 (b), el electrodo LSM/BCZY27 60/40 sin infiltrar (c) e infiltrado con Pr_6O_{11} - CeO_2 (d).

6.3. Conclusiones

La infiltración de diferentes nanopartículas catalíticamente activas en el electrodo de vapor basado en el material LSM/BCZY27, permitió reducir en gran medida la resistencia de polarización del electrodo (R_p) a altas presiones de vapor (hasta 5 bar), en particular la resistencia asociada con los procesos de disociación del agua y la evolución del oxígeno. Los mejores resultados bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua y una presión total de 3 bar a 700 °C fueron obtenidos para el electrodo LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con Pr_6O_{11} ($0.33 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Además, el funcionamiento del electrodo se puede mejorar aún más aplicando corriente, siendo el electrodo infiltrado con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ el que tiene menor resistencia de polarización.

Por otro lado, se analizó el efecto de la $p\text{O}_2$ (0.03 – 0.81 bar) y la $p\text{H}_2\text{O}$ (1.14 – 4.84 bar) sobre la resistencia de polarización y sus contribuciones en el electrodo LSM/BCZY 60/40 infiltrado con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$. El aumento de la $p\text{O}_2$ conduce a un ligero aumento en la R_p del electrodo, mientras que el aumento de la $p\text{H}_2\text{O}$ da lugar a una disminución en la R_p . Por lo tanto, los resultados demuestran que la adición de nanopartículas de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ en electrodos de vapor a altas presiones de vapor es una ruta prometedora para mejorar el funcionamiento del ánodo para los electrolizadores basados en cerámicas protónicas.

6.4. Referencias

1. Choi, S., C.J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H.-I. Ji, and S.M. Haile, *Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells*. Nature Energy, 2018. **3**(3): p. 202-210.
2. Duan, C., J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, and R. O'Hayre, *Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures*. Science, 2015. **349**(6254): p. 1321-1326.
3. Perry Murray, E. and S.A. Barnett, *(La,Sr)MnO₃-(Ce,Gd)O_{2-x} composite cathodes for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2001. **143**(3): p. 265-273.
4. Vert, V.B., C. Solís, and J.M. Serra, *Electrochemical Properties of PSFC-BCYb Composites as Cathodes for Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells*. Fuel Cells, 2011. **11**(1): p. 81-90.
5. Fabbri, E., S. Licoccia, E. Traversa, and E.D. Wachsman, *Composite Cathodes for Proton Conducting Electrolytes*. Fuel Cells, 2009. **9**(2): p. 128-138.
6. Strandbakke, R., V.A. Cherepanov, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünke, and T. Norby, *Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells*. Solid State Ionics, 2015. **278**: p. 120-132.
7. Gan, Y., J. Zhang, Y. Li, S. Li, K. Xie, and J.T.S. Irvine, *Composite Oxygen Electrode Based on LSCM for Steam Electrolysis in a Proton Conducting Solid Oxide Electrolyzer*. Journal of The Electrochemical Society, 2012. **159**(11): p. F763-F767.

8. Bausá, N., C. Solís, R. Strandbakke, and J.M. Serra, *Development of composite steam electrodes for electrolyzers based on barium zirconate*. Solid State Ionics, 2017. **306**: p. 62-68.
9. Liu, Z., M. Liu, L. Yang, and M. Liu, *LSM-infiltrated LSCF cathodes for solid oxide fuel cells*. Journal of Energy Chemistry, 2013. **22**(4): p. 555-559.
10. Solís, C., L. Navarrete, F. Bozza, N. Bonanos, and J.M. Serra, *Catalytic Surface Promotion of Composite Cathodes in Protonic Ceramic Fuel Cells*. ChemElectroChem, 2015. **2**(8): p. 1106-1110.
11. Solís, C., L. Navarrete, S. Roitsch, and J.M. Serra, *Electrochemical properties of composite fuel cell cathodes for $La_{5.5}WO_{12-\delta}$ proton conducting electrolytes*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(31): p. 16051-16059.
12. Ding, H., N.P. Sullivan, and S. Ricote, *Double perovskite $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$ as fuel electrode for protonic-ceramic membranes*. Solid State Ionics, 2017. **306**: p. 97-103.
13. Dippon, M., S.M. Babiniec, H. Ding, S. Ricote, and N.P. Sullivan, *Exploring electronic conduction through $BaCe_xZr_{0.9-x}Y_{0.1}O_{3-d}$ proton-conducting ceramics*. Solid State Ionics, 2016. **286**: p. 117-121.
14. Leonard, K., Y. Okuyama, Y. Takamura, Y.-S. Lee, K. Miyazaki, M.E. Ivanova, W.A. Meulenbergh, and H. Matsumoto, *Efficient intermediate-temperature steam electrolysis with $Y : SrZrO_3-SrCeO_3$ and $Y : BaZrO_3-BaCeO_3$ proton conducting perovskites*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(39): p. 19113-19124.
15. Bausá, N. and J.M. Serra, *Robust catalytically-activated LSM-BCZY-based composite steam electrodes for proton ceramic electrolysis cells*. RSC Advances, 2019. **9**(36): p. 20677-20686.

16. Jørgensen, M.J. and M. Mogensen, *Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(5): p. A433-A442.
17. García-Fayos, J., R. Ruhl, L. Navarrete, H.J.M. Bouwmeester, and J.M. Serra, *Enhancing oxygen permeation through $Fe_2NiO_4-Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-\delta}$ composite membranes using porous layers activated with Pr_6O_{11} nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(3): p. 1201-1209.
18. Navarrete, L., C. Solís, and J.M. Serra, *Boosting the oxygen reduction reaction mechanisms in IT-SOFC cathodes by catalytic functionalization*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(32): p. 16440-16444.
19. Babiniec, S.M., S. Ricote, and N.P. Sullivan, *Infiltrated Lanthanum Nickelate Cathodes for Use with $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ Proton Conducting Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2014. **161**(6): p. F717-F723.
20. Li, W., B. Guan, L. Ma, S. Hu, N. Zhang, and X. Liu, *High performing triple-conductive $Pr_2NiO_{4+\delta}$ anode for proton-conducting steam solid oxide electrolysis cell*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(37): p. 18057-18066.
21. Fabbri, E., L. Bi, D. Pergolesi, and E. Traversa, *High-performance composite cathodes with tailored mixed conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells using proton conducting electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(12): p. 4984-4993.
22. He, F., T. Wu, R. Peng, and C. Xia, *Cathode reaction models and performance analysis of $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}-BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ composite cathode for solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte*. Journal of Power Sources, 2009. **194**(1): p. 263-268.

Capítulo 7

**Conversión directa de CO₂ a gas de
síntesis en un electrolizador cerámico
protónico (BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ})**

7. Conversión directa de CO₂ a gas de síntesis en un electrolizador cerámico protónico (BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ})

7.1. Introducción

Como se ha visto en los capítulos anteriores, la electrólisis a alta temperatura (HTE) hace posible la producción eficiente y ecológica de H₂ e hidrocarburos. Esto es posible gracias al uso combinado de electricidad renovable y fuentes de calor y/o vapor disponibles como la energía solar y geotérmica. La mayoría de las investigaciones realizadas hasta la fecha se basan en celdas electrolizadoras de óxido sólido (SOEC) que utilizan electrolitos conductores de iones oxígeno que funcionan a ~800 °C. Las SOECs son una tecnología desarrollada que produce H₂ en el lado de la alimentación del vapor y, por lo tanto, requiere la separación y el posterior secado del H₂, aumentando los costes energéticos y la complejidad de la planta [1-3].

En estos últimos años, las celdas electrolizadoras de cerámicas protónicas (PCEC) están recibiendo una atención significativa y múltiples estudios han sido publicados [4-8]. En comparación con las SOECs, las PCECs de alta temperatura transportan protones desde el lado del vapor (ánodo) al cátodo, liberando O₂ en el lado del vapor y produciendo H₂ seco en el cátodo. Las PCECs requieren menos etapas en el proceso de separación que las SOECs. Además, los protones exhiben energías de activación (E_a) más bajas que los iones oxígeno, por lo que los conductores protónicos pueden operar a temperaturas más bajas (500 – 700 °C).

Las PCECs, como las SOECs, también pueden ser útiles para la reducción electroquímica de CO₂ a CO dando lugar a gas de síntesis (CO + H₂) debido a la reducción parcial e hidrogenación del CO₂. A diferencia de las SOECs, en una PCEC el vapor presurizado y el CO₂ se alimentan en lados diferentes, lo que puede resultar ventajoso [9-12]. Otra ventaja en la operación de una PCEC es que al producirse H₂ seco en el ánodo, no es necesario presurizar el vapor. La compresión

mecánica/térmica de vapor utilizada en una SOEC podría ser reemplazada por la compresión electroquímica de protones/hidrógeno bombeados desde el ánodo. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones previas se centran en la co-electrólisis de H_2O y CO_2 utilizando SOECs.

Así pues, como se analizó en el *Capítulo de desarrollo y optimización de electrodos para electrolizadores basados en el sistema $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$* , los materiales basados en BaZrO_3 son los más adecuados para trabajar en atmósferas de CO_2 gracias a su estabilidad a pesar de tener una conductividad de protones más baja [13, 14]. Sin embargo, se necesita una temperatura de sinterización alta para lograr muestras densas, lo que provoca la evaporación de Ba y la consiguiente pérdida de propiedades de transporte. Para superar estas desventajas, se han investigado ampliamente las soluciones sólidas de BaCeO_3 y BaZrO_3 dopadas [15-17].

La mayoría de los estudios reportados sobre las PCECs emplean un material para el electrolito basado en estas soluciones sólidas. Recientemente, J. Dailly *et al.* validaron un rendimiento eléctrico de más de 400 mW/cm^2 a $600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante unas cien horas de operación estable bajo un perfil dinámico de demanda de energía de celda de combustible utilizando celdas de cerámicas protónicas basadas en $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY) [18-21]. Ruiz-Trejo e Irvine llevaron a cabo con éxito la co-electrólisis de H_2O y CO_2 con una celda de botón PCEC a $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, con Pt como cátodo y ánodo durante unas pocas horas [9, 10]. Xie *et al.* obtuvieron resultados prometedores utilizando $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ como electrolito [22].

En este capítulo, el material del electrolito seleccionado se basa en el BaZrO_3 donde el Y y el Ce se incorporan para producir $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27). El Y se agrega para promover vacantes de oxígeno/incorporación de protones, mientras que el Ce se incorpora para mejorar la conductividad protónica y la sinterización del material [23-26]. Este material, BCZY27, es un material prometedor para ser implementado en reactores electroquímicos de membrana como se ha demostrado

en investigaciones previas sobre la deshidroaromatización de metano y el reformado de metano con vapor [27, 28].

Así pues, este trabajo presenta el estudio de un electrolizador cerámico protónico empleando (a) el material BCZY27 como electrolito; (b) el electrodo LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con Pr₆O₁₁-CeO₂ desarrollado en el capítulo anterior como ánodo y (c) una capa de Pt porosa como cátodo. La celda se caracterizó por medio de voltamperometría (curvas i-V) y medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en los modos de pila de combustible y electrolizador. Además, se analizaron diferentes parámetros de operación: (i) temperatura, (ii) concentración de H₂O en la cámara anódica, (iii) concentración de H₂ y (iv) CO₂ en la cámara catódica. Se realizaron experimentos de electrólisis y co-electrólisis a 700 °C y se determinó la eficiencia farádica. Asimismo, este estudio tiene como objetivo proporcionar una mayor comprensión acerca del principio de la co-electrólisis en PCECs.

7.2. Discusión de resultados

7.2.1. Caracterización estructural

La celda electroquímica se fabricó usando un electrolito denso de BCZY27 con un espesor de 500 μm. El electrolito se obtuvo tal y como se mencionó en capítulos anteriores, mezclando el polvo de BCZY27 con un 1% en peso de ZnO que actúa como ayudante en la sinterización y fue molido durante 16 h en acetona. Posteriormente, el electrolito se prensó uniaxialmente a ~120 MPa y se calcinó en aire a 1550 °C durante 12 h con una velocidad de calentamiento constante de 2 °C/min. El electrolito se sinterizó usando un lecho de polvo de BCZY27 previamente sinterizado a 1550 °C y se pulió antes de depositar los electrodos. El diámetro del electrolito después de la sinterización fue de 15 mm.

Para los electrodos se empleó una capa porosa de Pt con un espesor de 10 μm y un tamaño de partícula de ~1 μm (Figura 7.1) como cátodo. El Pt cuyo tamaño de

partícula era de 0.2 – 1.8 μm , se depositó mediante serigrafía. Para el ánodo se utilizó el material LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con Pr_6O_{11} - CeO_2 para mejorar la actividad catalítica del ánodo. Tanto el ánodo como el cátodo se sinterizaron a 1100 $^\circ\text{C}$. Después de realizar la infiltración, se calcinó a 850 $^\circ\text{C}$ en aire durante 2 horas. En el capítulo anterior se observó una mejora de la cinética del electrodo de más de un orden de magnitud después de ser infiltrado, por esta razón se seleccionó este compuesto debido a su buena adherencia sobre el electrolito, su estabilidad en condiciones oxidantes y su buen funcionamiento electroquímico al aplicarse una corriente neta sobre la celda [29]. El diámetro de los electrodos fue de 7 mm.

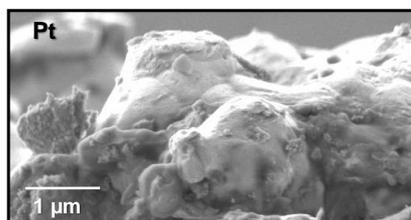


Figura 7.1. Imagen SEM del electrodo de Pt después de la sinterización a 1100 $^\circ\text{C}$ durante 2 h.

7.2.2. Caracterización electroquímica

Las medidas electroquímicas y los experimentos de electrólisis y co-electrólisis se realizaron en un reactor de cuarzo de doble cámara. La celda se selló al reactor usando una junta de una aleación Ag-Cu que permitió que el sellado se realizara a una temperatura moderada. Esta configuración permite trabajar con diferentes gases en doble atmósfera y en un amplio rango de temperaturas.

El comportamiento electroquímico de la celda se evaluó en diferentes condiciones: (1) temperatura: 700, 650 y 600 $^\circ\text{C}$ (desde la temperatura más alta a la más baja); (2) concentración de H_2O en la cámara anódica: 3 y 7.5% de H_2O ; (3) presencia de CO_2 en la cámara catódica; y (4) concentración de H_2 en la cámara catódica: 10, 20 y 30%. En todas las medidas, se alimentó un flujo de gas constante de 100 mL/min (Ar puro o una mezcla de H_2 , CO_2 y Ar) en el lado del cátodo mientras que en el

lado del ánodo se suministraron 100 mL/min de aire sintético saturado en H₂O (3 ó 7.5%).

Las curvas *i*-*V* y sus correspondientes densidades de potencia en modo de pila de combustible a 700 °C utilizando un 10% de H₂ en el cátodo y aire sintético con dos concentraciones diferentes de H₂O en el ánodo, se muestran en la Figura 7.2a. El OCV es relativamente bajo cuando se alimenta un 3% de H₂O al ánodo. Los bajos valores de OCV podrían atribuirse a (i) fuga de gas entre ambos lados de la celda debido a problemas de sellado o (ii) fuga electrónica debido a una conductividad electrónica significativa en el BCZY27 en estas condiciones, como se observó en estudios reportados previamente con BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-δ} (BCZY) [10].

Las fugas de gas se verificaron alimentando He como gas de seguimiento en la cámara anódica y analizando su concentración en la cámara catódica. Mediante cromatografía de gases no se detectó He, bien porque ésta es inexistente o porque su concentración fue menor que el límite de detección del cromatógrafo. Por lo tanto, se descartó la fuga como responsable del bajo valor del OCV. Por otro lado, el OCV aumentó hasta 0.9 V cuando la concentración de H₂O se incrementó a 7.5%. Este efecto se atribuye a la caída de la conductividad electrónica a mayores concentraciones de vapor provocada por el mayor grado de hidratación del electrolito. El material BCZY27 a 700 °C se comporta como un conductor iónico puro en condiciones reductoras, mientras que en atmósferas oxidantes la conducción electrónica tipo *p* se vuelve muy significativa [8, 23, 30].

Las curvas *i*-*V* son casi lineales, lo que sugiere que el régimen óhmico es dominante en estas condiciones. No se observa ningún efecto en la activación de transferencia de carga ni en la polarización de la concentración de gas. Los máximos de las densidades de potencia son de aproximadamente 1.2 y 4.3 mW·cm⁻² con un 3% y 7.5% de H₂O, respectivamente. Estos bajos valores pueden estar relacionados con el alto espesor (500 μm) del electrolito y el empleo de un cátodo de Pt no

optimizado, es decir, con limitaciones en el TPB del material para la evolución de la reacción de H_2 .

El comportamiento de la celda de combustible se evaluó alimentando CO_2 en el cátodo. La Figura 7.2b muestra el efecto producido por la adición de CO_2 en las curvas i - V y las densidades de potencia a $700\text{ }^\circ\text{C}$. La adición de CO_2 en el cátodo no tiene ningún efecto en el OCV, pero permite la mejora de la densidad de potencia máxima, alcanzando valores de hasta $5.9\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este efecto positivo podría atribuirse a (1) una mayor concentración de agua en el cátodo, formado en la reacción *Reverse Water-Gas Shift* (RWGS)⁶, que puede afectar positivamente a la conducción del electrolito y a la cinética del electrodo; y (2) el efecto directo del CO_2 en la cinética del mecanismo de reacción del H_2 .

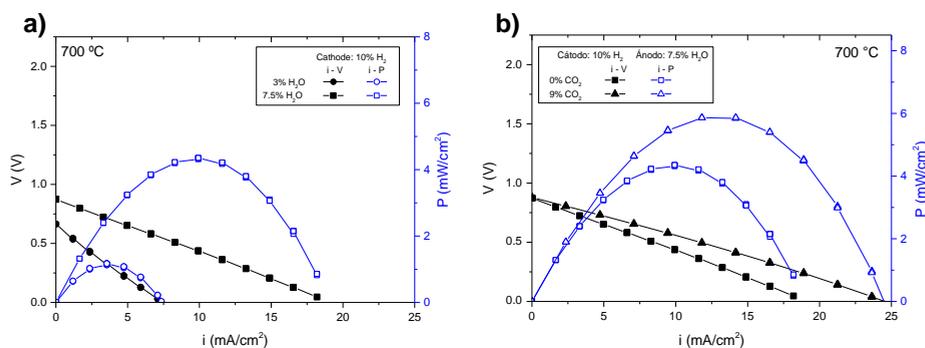


Figura 7.2. Curvas de polarización de la pila de combustible a $700\text{ }^\circ\text{C}$ alimentando: 10% de H_2 en Ar en el lado del cátodo y aire sintético con 3% y 7.5% de vapor en el ánodo (a); 10% de H_2 en Ar con (9%) y sin CO_2 en el lado del cátodo y aire sintético húmedo (7.5% de H_2O) en el ánodo (b).

Los valores de OCV esperados tanto en el modo de electrólisis como en el de co-electrólisis a diferentes concentraciones de vapor se dan en la Figura 7.3.

⁶ Reverse Water-Gas Shift reaction (RWGSR): $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$

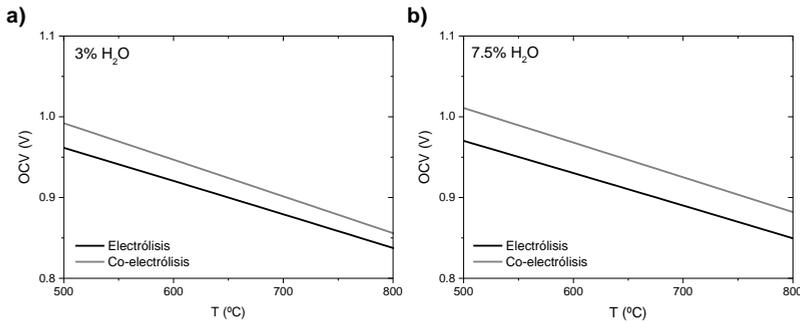


Figura 7.3. Valores del OCV esperados en modo de electrólisis y co-electrólisis a presión atmosférica, diferentes temperaturas y con unas concentraciones de vapor de: 3% H₂O (a) y 7.5% H₂O (b)

Los espectros de impedancia en modo de pila de combustible cerca del OCV se registraron en diferentes condiciones para estudiar la naturaleza de las etapas electroquímicas que contribuyen a la resistencia de la celda. La Figura 7.4 muestra los espectros de impedancia, la resistencia de polarización (R_p) y la conductividad del electrolito extraída de los espectros de impedancia correspondientes a diferentes atmósferas y temperaturas. Los espectros de impedancia (EIS) se ajustaron utilizando el circuito equivalente $LR_0(R_1CPE_1)(R_2CPE_2)$ donde R_0 (resistencia real) corresponde al transporte a través del electrolito, mientras que R_1CPE_1 y R_2CPE_2 se asignan a los procesos del electrodo debido a su capacidad asociada y al rango de frecuencia. El espectro de impedancia no sólo destaca la fuerte influencia de los electrodos en el rendimiento de la celda, sino también la importante resistencia del electrolito. De hecho, la resistencia del electrodo es casi la misma que la resistencia del electrolito.

Cabe señalar que el electrodo de vapor/aire se optimizó en el capítulo anterior y la resistencia de polarización correspondiente a 700 °C bajo una atmósfera de 2.25 bar de H₂O y 0.75 bar de aire (75%-H₂O/aire, LSM BCZY27 | BCZY27 | LSM / BCZY27, 75%-H₂O/aire) fue inferior a 1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ en el OCV. Como consecuencia, la alta resistencia de polarización obtenida en la celda electrolítica se atribuye principalmente al electrodo de Pt (cátodo de la electrólisis) [31].

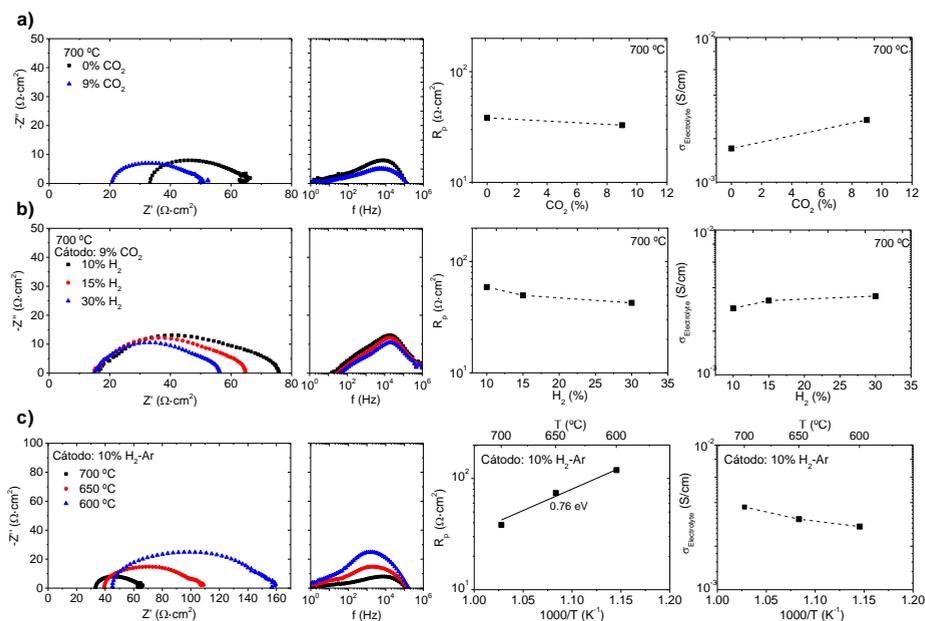


Figura 7.4. Medidas de impedancia que incluyen los diagramas de Nyquist y Bode, la resistencia de polarización de los electrodos (R_p) y la conductividad total del electrolito a 700 °C, alimentando en el cátodo: 10% de H_2 en Ar con y sin CO_2 (a), 9% de CO_2 y diferentes concentraciones de H_2 (b); y en función de la temperatura alimentando un 10% de H_2 en Ar (c). El ánodo se alimentó con aire sintético húmedo (7.5% de H_2O) en todas las condiciones estudiadas.

La resistencia de polarización disminuye ligeramente con la concentración de H_2 y CO_2 . La caída de la R_p con la concentración de H_2 se atribuye a la mejora de la cinética del electrodo de Pt como se ha descrito en estudios previos [32]. Por otro lado, la disminución de la R_p con la adición de CO_2 al cátodo puede relacionarse con la mejora de la actividad electrocatalítica del Pt, que es análoga a la observada para los electrodos basados en Fe [10]. La conductividad del material BCZY27 permanece casi constante con la variación de la concentración de H_2 debido a que la conductividad protónica predomina en las condiciones estudiadas, mientras que ésta mejora con la presencia de CO_2 . Este aumento puede estar asociado con el transporte simultáneo de iones de oxígeno en atmósferas reductoras y al mayor grado de hidratación debido a la formación de agua a través de la reacción RWGS. Por lo tanto, la mejora del comportamiento electroquímico de la celda al alimentar

CO₂ (Figura 7.2b) se atribuye tanto a la disminución de la resistencia óhmica del electrolito como a la disminución de la resistencia de polarización del cátodo.

Las curvas *i*-*V* e *i*-*P* (Figura 7.5) representadas en función de la temperatura revelaron el comportamiento de activación térmico esperado con y sin CO₂. En particular, el aumento de la *R_p* es la principal responsable del empeoramiento de la celda con la disminución de la temperatura. Este hecho también es visible en la Figura 7.4c, donde se ilustran los espectros de impedancia y la *R_p* correspondiente en función de la temperatura medida en la celda LSM/BCZY27 | BCZY27 | Pt y alimentada con un 10% de H₂ en Ar en el cátodo y con aire húmedo (7.5% de H₂O) en el ánodo. La energía de activación (*E_a*) de la celda es de 0.76 eV, lo que indica que la conducción de protones a través de la fase BCZY27 en el ánodo no es la etapa limitante de la velocidad de reacción, ya que la energía de activación esperada para la migración de protones oscila entre 0.4 y 0.6 eV.

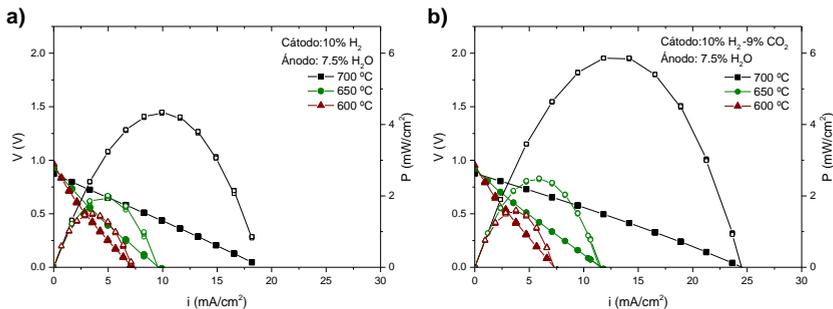


Figura 7.5. Curvas de polarización de la pila de combustible a diferentes temperaturas y alimentando aire sintético húmedo (7.5% H₂O) en el ánodo con un 10% H₂ en Ar (a) y un 9% CO₂-10% H₂ en Ar (b) en el cátodo.

Cuando se añade CO₂ a la corriente del cátodo (Figura 7.5b), el comportamiento de la celda mejora en todas las temperaturas probadas, es decir, la densidad de potencia máxima aumenta alrededor del 34, 24 y 6% a 700, 650 y 600 °C, respectivamente, en comparación con los resultados libres de CO₂. El efecto positivo del CO₂ en el lado del cátodo se atribuye tanto al aumento de la hidratación del BCZY27 como al transporte de iones oxígeno (además de protones) en el electrolito, como se

explicó anteriormente, lo que podría permitir el ajuste de la relación de CO/H₂ en el gas de síntesis producido.

Las curvas i-V en modo de electrólisis se muestran en la Figura 7.6. La densidad de corriente posee un signo negativo que indica que la corriente se aplica al electrolizador. Similar al modo de pila de combustible, el aumento de la concentración de agua (de 3 a 7.5% de H₂O) mejora el rendimiento de la celda como se puede observar en la Figura 7.6a (10% de H₂ en el cátodo). Como se discutió anteriormente, esta mejora está relacionada con dos efectos, el aumento de la conductividad protónica relacionada con la mayor hidratación del óxido y, en menor medida, la disminución asociada de la conductividad electrónica del electrolito BCZY27 [23]. Se pueden ver dos regiones cuando se alimenta el 3% de H₂O: corriente baja y media (hasta -8.25 mA/cm²) y corriente alta, con una pendiente de 64.78 y 56.11 Ω·cm², respectivamente. Por el contrario, se observa un comportamiento lineal a una mayor concentración de H₂O con una pendiente de 50.29 Ω·cm². Estos resultados resaltan la importancia de la concentración del H₂O en el rendimiento de la celda electrolítica.

El comportamiento de la celda también se evaluó alimentando CO₂ (modo electrólisis) en el cátodo. Para este propósito, se añadió un flujo de 9 mL/min de CO₂ y 10 mL/min de H₂ (equilibrado con 81 mL/min de Ar) al lado del cátodo, mientras que en el ánodo se utilizó un flujo constante de 100 mL/min de aire sintético saturado en agua (7.5% H₂O). La Figura 7.6b muestra la comparación de las curvas i-V obtenidas con y sin la adición de CO₂ en el cátodo (Pt). El CO₂ provoca una mejora en el modo de electrólisis y también en el modo de pila de combustible y sólo se puede distinguir un régimen para ambas medidas. La pendiente de la co-electrólisis es de 27.7 Ω·cm², significativamente menor que la que corresponde al proceso de electrólisis. Por lo tanto, el proceso de co-electrólisis da lugar a sobrepotenciales más bajos, lo que permite la operación a densidades de corriente más altas y, por consiguiente, se espera una mejora de la eficiencia

farádica. De hecho, existe una diferencia de 0.57 V cuando se usa una densidad de corriente de 25.8 mA/cm². A partir de estos resultados, se puede deducir que la co-electrólisis es más favorable desde el punto de vista cinético que la electrólisis, como bien se ha descrito anteriormente para las SOECs convencionales [33], mientras que el efecto de la hidratación adicional se observa en las PCECs.

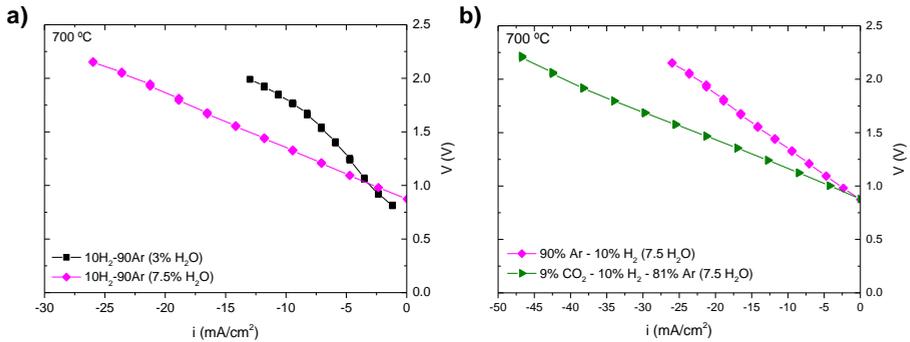


Figura 7.6. Curvas i-V en modo electrólisis alimentando diferentes concentraciones de agua en el ánodo (a) y diferentes concentraciones de CO₂ en el cátodo (b).

En resumen, la Figura 7.7 muestra las curvas i-V tanto en modo de pila de combustible como en modo electrolizador, donde la mejora de la celda al aumentar la concentración de agua (Figura 7.7a) y agregar CO₂ (Figura 7.7b) se observa claramente en ambos modos.

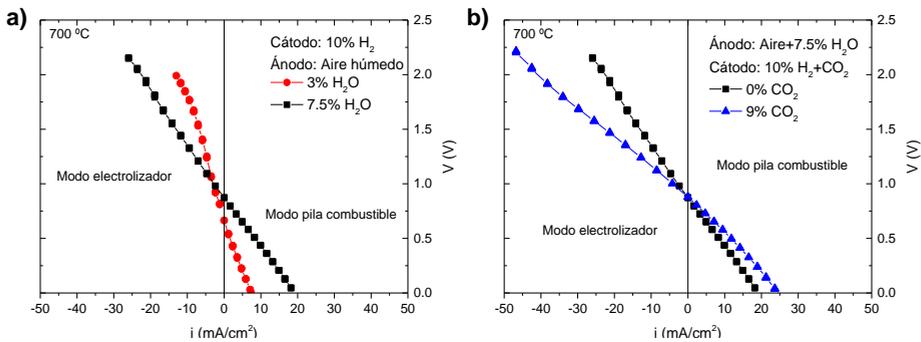


Figura 7.7. Curvas i-V en modo electrolizador y pila de combustible bajo diferentes concentraciones de H₂O (a) y diferentes concentraciones de CO₂ (b).

7.2.3. Análisis de la electrólisis

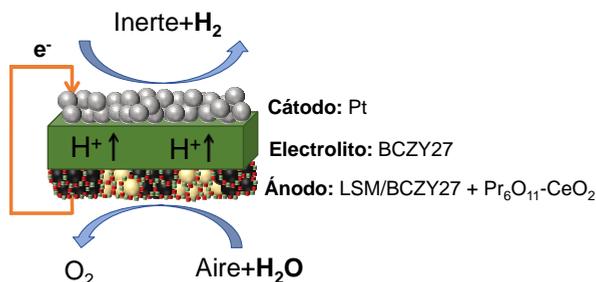


Figura 7.8. Esquema de una celda en modo electrólisis.

Después de la caracterización electroquímica de la celda, se realizó la electrólisis del agua a 700 °C. El cátodo se alimentó con 100 mL/min de Ar y se introdujo un flujo de 100 mL/min de aire sintético saturado en H_2O (con una concentración de vapor de 3 y 7.5%) en el ánodo. Se aplicaron diferentes densidades de corriente durante intervalos de 40 minutos. Entre cada paso, no se aplicó densidad de corriente. El H_2 producido en el cátodo fue monitorizado y cuantificado continuamente usando un cromatógrafo de gases.

La Figura 7.9 ilustra el flujo de H_2 producido por la electrólisis del agua a 700 °C alimentando 3% (a) y 7.5% (b) de H_2O en el ánodo. Las densidades de corriente (mA/cm^2) impuestas en cada paso se muestran en la gráfica. El H_2 se detecta incluso a bajas densidades de corriente ($5.2 mA/cm^2$) y el flujo producido aumenta con la densidad de corriente aplicada. La producción de H_2 tiene una respuesta muy rápida cuando se aplica la corriente, como se puede observar en la Figura 7.9b, que representa el flujo de H_2 y el sobrepotencial producido a diferentes densidades de corriente (7.5% de H_2O en el ánodo). Cabe destacar la estabilidad de la producción de H_2 y la rápida respuesta cuando se aplica densidad de corriente.

Los flujos de H_2 obtenidos son más bajos que los valores descritos por Kobayashi *et al.* [31]. En este trabajo, la celda se alimentó con aire humidificado (20% de H_2O) en el ánodo y un 1% de H_2/Ar húmedo (3% de H_2O) en el cátodo. Una de las principales razones de este alto rendimiento es la mayor conductividad del

electrolito utilizado por Kobayashi, BZCY442, aproximadamente 0.021 S/cm a 700 °C. Mientras que el material empleado en este estudio (BCZY27), con menor cantidad de dopante aceptor, tiene una conductividad alrededor de 0.0025 S/cm (Figura 7.4), prácticamente un orden de magnitud menor. Asimismo, la resistencia de polarización de los electrodos empleados por Kobayashi es menor. Además de las propiedades de transporte de la celda, el flujo y la concentración de agua empleada es mayor en el trabajo de Kobayashi *et al.* y, como se ha visto anteriormente, la concentración de H₂O tiene una fuerte influencia en el funcionamiento de la celda.

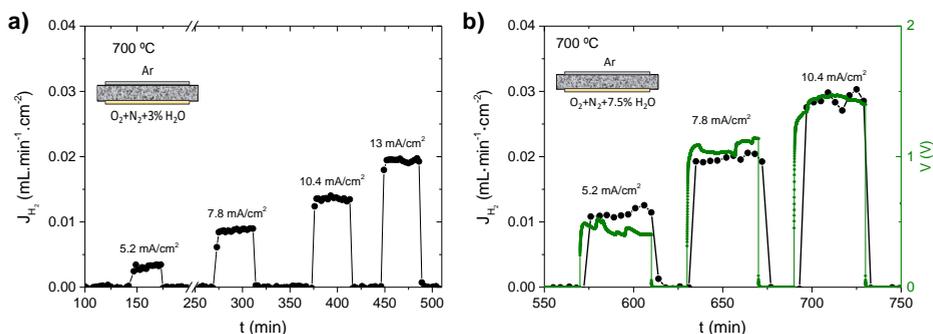


Figura 7.9. Flujo de H₂ producido por la electrólisis del H₂O a 700 °C alimentando: un 3% de H₂O (a) y un 7.5% de H₂O (b) y el sobrepotencial. Las densidades de corriente aplicadas se indican en el gráfico.

7.2.3.4. Eficiencia farádica de la electrólisis

La eficiencia farádica (η_F , ec. (7.1)) se calculó a partir de la producción teórica de H₂ ($F(H_2)_t$, ec. (7.2)) determinada por la ecuación de Faraday y el flujo de H₂ obtenido cuantificado por cromatografía de gases ($F(H_2)_{exp}$).

$$\eta_F = \frac{F(H_2)_{exp}}{F(H_2)_t} \quad (7.1)$$

$$F(H_2)_t = \frac{I}{n \cdot F} \quad (7.2)$$

donde n es el número de electrones transferidos y F la constante de Faraday.

El flujo de H_2 y la eficiencia farádica en función de la densidad de corriente aplicada y la concentración de agua en el ánodo, se representan en la Figura 7.10a y b, respectivamente. Tanto el flujo de H_2 producido como la eficiencia farádica aumentan con la densidad de corriente aplicada. La eficiencia oscila entre el 7 y el 21% cuando se alimenta un 3% de H_2O en el ánodo, mientras que mejora significativamente a concentraciones de H_2O más altas (7.5%), hasta un 39% con una densidad de corriente aplicada de 10.4 mA/cm^2 .

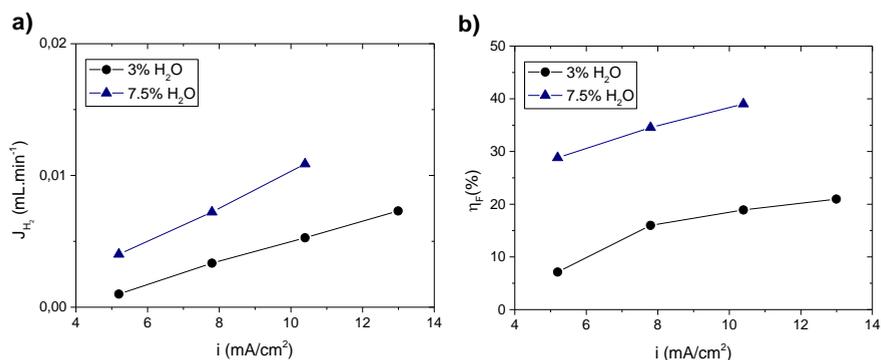


Figura 7.10. Producción de H_2 (a) y eficiencia farádica (b) en función de la densidad de corriente aplicada y la concentración de H_2O .

7.2.4. Análisis de la co-electrólisis

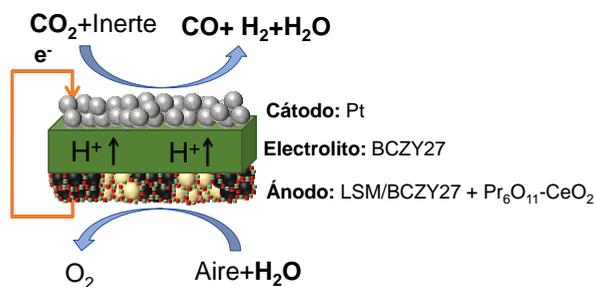


Figura 7.11. Esquema de una celda en modo co-electrólisis.

Para el experimento de co-electrólisis, se siguió un procedimiento similar al empleado en electrólisis. En este caso, se alimentó un flujo de 9 mL/min de CO_2 en Ar (flujo total de 100 mL/min) en el lado del cátodo, mientras que se introdujeron

100 mL/min de aire sintético saturado (7.5% de H₂O) en el ánodo. Los productos obtenidos en la co-electrólisis se analizaron cuantitativamente por cromatografía de gases.

Bajo las condiciones mencionadas anteriormente, el cromatógrafo no detectó formación de CO ni de H₂O, lo que se atribuye a que las concentraciones de CO y de H₂O están por debajo del límite de detección del cromatógrafo. Posteriormente, se añadieron 5 mL/min de H₂ a la corriente del cátodo para promover la reacción con CO₂ y obtener conversiones más altas que permitan la cuantificación de la concentración de los productos.

La Figura 7.12 representa los flujos de H₂ y de CO, junto con las cuentas de H₂O, después de 30 minutos aplicando corriente, así como el voltaje de la celda en función del tiempo y la densidad de corriente. El CO y el H₂O se detectan como productos cuando no se aplica densidad de corriente debido a la reacción RWGS. Cuando se aplica densidad de corriente, las concentraciones de H₂ y CO₂ disminuyen, dando lugar a concentraciones más altas de CO y H₂O.

Cuando se aplican 5.2 mA/cm², la conversión de CO₂ aumenta del 15.0 al 17.8% y la cantidad de CO aumenta un 1.53 y un 1.75 a 5.2 y 10.4 mA/cm², respectivamente. Esta mejora es mayor que la esperada debido al flujo de H₂ bombeado electroquímicamente a través del electrolito, con un máximo de 0.011 mL/min a 10.4 mA/cm² en condiciones de electrólisis (Figura 7.10, condiciones de electrólisis). Esta promoción electroquímica de la actividad catalítica se conoce como efecto NEMCA [34]. Sin corriente, el CO se forma en el electrodo de Pt. Cuando se aplica corriente, se modifica la actividad catalítica de la superficie del Pt y la reacción se ve facilitada por el excedente electroquímico de iones desde el electrolito a la superficie electrocatalítica (Pt). Por lo tanto, la conversión aumenta debido a las mejoras producidas en las reacciones catalíticas y electrocatalíticas [35, 36].

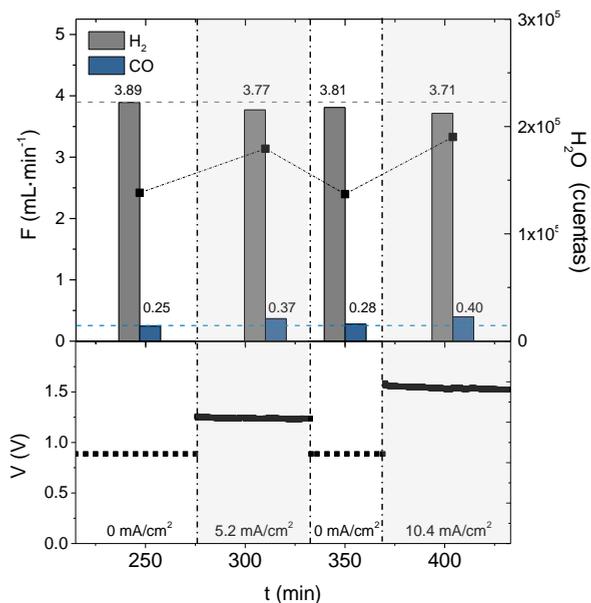


Figura 7.12. Resultados de la co-electrólisis: flujos de CO y H₂ (barras) y cuentas de H₂O detectados en el lado del cátodo junto con el voltaje de la celda durante el experimento.

Estos resultados confirman que la co-electrólisis de CO₂ y H₂O, usando una celda electrolítica basada en el material protónico BCZY27, es una técnica prometedora para la producción de gas de síntesis. Sin embargo, se deben desarrollar electrolitos de menor espesor para reducir el potencial de la celda y ánodos con mejores propiedades electrocatalíticas para lograr mayores eficiencias y rendimientos.

7.2.5. Estudio microestructural de la celda electrolítica

El cátodo poroso (capa de Pt) muestra una buena adherencia con la superficie del electrolito después de las medidas, tal y como se observa en la Figura 7.13a. La Figura 7.13b muestra una imagen SEM de la sección transversal de la interfase entre el electrolito denso (BCZY27) y el ánodo (LSM/BCZY27). La Figura 7.13c ilustra el electrodo LSM/BCZY27 lleno de cristales en forma de aguja de aproximadamente 200 nm de longitud correspondientes al Pr₆O₁₁ y de nanopartículas redondas de CeO₂, mostrando una buena dispersión del catalizador

en el ánodo como se observa con el mapeo SEM-EDX de ambos elementos (Pr y Ce) en la Figura 7.14 [29, 37].

El análisis XRD del electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con el catalizador después de la electrólisis y la co-electrólisis (Figura 7.13d) reveló que las nanopartículas de Pr₆O₁₁-CeO₂ están presentes en el ánodo y que no hay evidencia de impurezas. No se detectan fases secundarias relacionadas con la formación de carbonatos o hidróxidos.

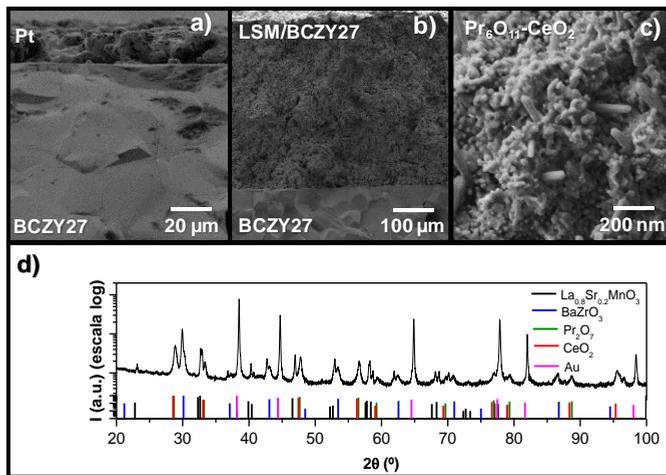


Figura 7.13. Imágenes SEM de la celda Pt | BCZY27 | LSM/BCZY27 después de los experimentos de electrólisis y co-electrólisis: vista de la sección transversal de la capa de Pt porosa y la interfase del electrolito denso (a) y del LSM/BCZY27 poroso con el electrolito denso (b), vista aumentada del LSM/BCZY infiltrado con nanopartículas de Pr₆O₁₁-CeO₂ (c) y el difractograma del electrodo infiltrado con Pr₆O₁₁-CeO₂ (d).

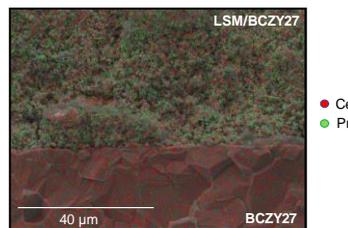


Figura 7.14. Mapeo SEM-EDX de los elementos Pr (verde) y Ce (rojo).

7.3. Conclusiones

En este capítulo, una celda asimétrica fue sellada empleando un electrolito de $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) con un espesor de 500 μm . En cuanto a los electrodos, se utilizó un ánodo poroso de Pt y un cátodo hecho con una mezcla de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) y BCZY27 (60/40 % v/v) que se activó catalíticamente con nanopartículas de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$. El comportamiento de la celda se estudió a diferentes temperaturas y distintas atmósferas de gas, es decir, variando la concentración de H_2O en el cátodo y la concentración de CO_2 en el ánodo. Para ello se realizaron estudios de voltamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

A pesar de la alta resistencia de polarización (ASR) exhibida por la celda debido al grosor del electrolito y al ánodo de referencia de Pt no optimizado, se encontraron efectos interesantes en la electroquímica. La caracterización en modo electrolizador destacó el efecto positivo de la concentración de H_2O en el ánodo y la presencia de CO_2 en el cátodo. Concentraciones más altas de H_2O y CO_2 permitieron la operación a densidades de corriente más altas, lo que da lugar a un sobrepotencial más bajo y, en consecuencia, mejora sustancialmente la eficiencia farádica de la celda.

La electrólisis del agua se realizó a 700 °C y la eficiencia farádica osciló entre el 7 y el 21% cuando se alimentó un 3% de H_2O en el ánodo. Además, se observó una mejora significativa de hasta el 39% a 10.4 mA/cm^2 al aumentar la concentración de H_2O al 7.5%. La baja eficiencia farádica está relacionada con la fuga electrónica en el electrolito, en parte debido a la insuficiente hidratación del óxido y al alto potencial. Para lograr eficiencias farádicas más altas, el grosor del electrolito debe reducirse significativamente, el cátodo debe ser optimizado y la celda de electrólisis debe funcionar a altas concentraciones de vapor en el ánodo.

El grosor del electrolito puede reducirse para obtener un menor potencial de celda mediante la fabricación de celdas con un cátodo soportado donde el cátodo

normalmente está compuesto de BCZY y NiO (cer-met), estas celdas son análogas a las celdas con ánodo soportado en las SOFCs. La reducción de NiO a Ni metálico da lugar a una fase altamente conductora [38]. Además, las celdas con cermet de Ni presentan un excelente funcionamiento en la co-electrólisis de CO₂/H₂O [10, 39].

Un experimento de co-electrólisis realizado a 700 °C con un 7.5% de H₂O demostró el efecto positivo del CO₂ en la resistencia de la celda. La alimentación conjunta de H₂ y CO₂ en el cátodo reveló que la conversión de reacción de hidrogenación de CO₂ vía la reacción RWGS mejora cuando se aplica corriente, incluso a bajas densidades de corriente. El campo eléctrico acumulado en el cátodo modifica la superficie de Pt y el estado electrónico, lo que da lugar a una cinética más rápida. Este efecto se describió previamente en el Pt para otros procesos superficiales y es conocido como efecto NEMCA. Además, la conductividad co-iónica (ion oxígeno-protón) del material BCZY27 ofrece la posibilidad de poder controlar la relación CO/H₂ en el hidrógeno seco producido en el cátodo de la PCEC.

7.4. Referencias

1. Brisse, A., J. Schefold, and M. Zahid, *High temperature water electrolysis in solid oxide cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(20): p. 5375-5382.
2. Ni, M., M.K.H. Leung, and D.Y.C. Leung, *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(9): p. 2337-2354.
3. Hauch, A., S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, and M. Mogensen, *Highly efficient high temperature electrolysis*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(20): p. 2331-2340.
4. Duan, C., J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, and R. O'Hayre, *Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures*. Science, 2015. **349**(6254): p. 1321.
5. Iwahara, H., *High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and steam electrolyzer for hydrogen production*. Solid State Ionics, 1988. **28-30**: p. 573-578.
6. Bausá, N., C. Solís, R. Strandbakke, and J.M. Serra, *Development of composite steam electrodes for electrolyzers based on barium zirconate*. Solid State Ionics, 2017. **306**: p. 62-68.
7. Strandbakke, R., V.A. Cherepanov, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünke, and T. Norby, *Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells*. Solid State Ionics, 2015. **278**: p. 120-132.
8. Strandbakke, R., E. Vøllestad, S.A. Robinson, M.-L. Fontaine, and T. Norby, *Ba_{0.5}Gd_{0.8}La_{0.7}Co₂O_{6-δ} infiltrated in Porous BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O₃*

- Backbones as Electrode Material for Proton Ceramic Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(4): p. F196-F202.
9. Ruiz-Trejo, E. and J.T.S. Irvine, *Ceramic proton conducting membranes for the electrochemical production of syngas*. Solid State Ionics, 2012. **216**: p. 36-40.
 10. Ruiz-Trejo, E. and J.T.S. Irvine, *Electrolysis of CO₂ in a proton conducting membrane*. Solid State Ionics, 2013. **252**: p. 157-164.
 11. Pu, T., W. Tan, H. Shi, Y. Na, J. Lu, and B. Zhu, *Steam/CO₂ electrolysis in symmetric solid oxide electrolysis cell with barium cerate-carbonate composite electrolyte*. Electrochimica Acta, 2016. **190**: p. 193-198.
 12. Graves, C., S.D. Ebbesen, and M. Mogensen, *Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells: Performance and durability*. Solid State Ionics, 2011. **192**(1): p. 398-403.
 13. Escolástico, S., M. Ivanova, C. Solís, S. Roitsch, W.A. Meulenberg, and J.M. Serra, *Improvement of transport properties and hydrogen permeation of chemically-stable proton-conducting oxides based on the system BaZr_{1-x-y}Y_xM_yO_{3-δ}*. RSC Advances, 2012. **2**(11): p. 4932-4943.
 14. Yamazaki, Y., R. Hernandez-Sanchez, and S.M. Haile, *High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(13): p. 2755-2762.
 15. LÜ, J., L. Wang, L. Fan, Y. Li, L. Dai, and H. Guo, *Chemical stability of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions in different atmospheres*. Journal of Rare Earths, 2008. **26**(4): p. 505-510.
 16. Serra, J.M., *Electrifying chemistry with protonic cells*. Nature Energy, 2019. **4**(3): p. 178-179.

17. Duan, C., R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings, and R. O'Hayre, *Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production*. *Nature Energy*, 2019. **4**(3): p. 230-240.
18. Dailly, J. and M. Marrony, *BCY-based proton conducting ceramic cell: 1000 h of long term testing in fuel cell application*. *Journal of Power Sources*, 2013. **240**: p. 323-327.
19. Marrony, M. and J. Dailly, *Advanced Proton Conducting Ceramic Cell as Energy Storage Device*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017. **164**(9): p. F988-F994.
20. Dailly, J., G. Taillades, M. Ancelin, P. Pers, and M. Marrony, *High performing $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ - $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ based protonic ceramic fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2017. **361**: p. 221-226.
21. Dailly, J., M. Ancelin, and M. Marrony, *Long term testing of BCZY-based protonic ceramic fuel cell PCFC: Micro-generation profile and reversible production of hydrogen and electricity*. *Solid State Ionics*, 2017. **306**: p. 69-75.
22. Xie, K., Y. Zhang, G. Meng, and J.T.S. Irvine, *Electrochemical reduction of CO_2 in a proton conducting solid oxide electrolyser*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(1): p. 195-198.
23. Ricote, S., N. Bonanos, H.J. Wang, and R. Haugrud, *Conductivity, transport number measurements and hydration thermodynamics of $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{(0.1-\xi)}Ni_{\xi}O_{(3-\delta)}$* . *Solid State Ionics*, 2011. **185**(1): p. 11-17.
24. Iwahara, H., *Technological challenges in the application of proton conducting ceramics*. *Solid State Ionics*, 1995. **77**: p. 289-298.

25. Ryu, K.H. and S.M. Haile, *Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1): p. 355-367.
26. Baral, A.K., S. Choi, B.K. Kim, and J.-H. Lee, *Processing and characterizations of a novel proton-conducting BaCe_{0.35}Zr_{0.50}Y_{0.15}O_{3-δ} electrolyte and its nickel-based anode composite for anode-supported IT-SOFC*. Materials for Renewable and Sustainable Energy, 2014. **3**(4): p. 35.
27. Morejudo, S.H., R. Zanón, S. Escolástico, I. Yuste-Tirados, H. Malerød-Fjeld, P.K. Vestre, W.G. Coors, A. Martínez, T. Norby, J.M. Serra, and C. Kjøølseth, *Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor*. Science, 2016. **353**(6299): p. 563.
28. Malerød-Fjeld, H., D. Clark, I. Yuste-Tirados, R. Zanón, D. Catalán-Martinez, D. Beeaff, S.H. Morejudo, P.K. Vestre, T. Norby, R. Haugsrud, J.M. Serra, and C. Kjøølseth, *Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss*. Nature Energy, 2017. **2**(12): p. 923-931.
29. Bausá, N. and J.M. Serra, *Robust catalytically-activated LSM-BCZY-based composite steam electrodes for proton ceramic electrolysis cells*. RSC Advances, 2019. **9**(36): p. 20677-20686.
30. Ricote, S., N. Bonanos, M.C. Marco de Lucas, and G. Caboche, *Structural and conductivity study of the proton conductor BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_(3-δ) at intermediate temperatures*. Journal of Power Sources, 2009. **193**(1): p. 189-193.
31. Kobayashi, T., K. Kuroda, S. Jeong, H. Kwon, C. Zhu, H. Habazaki, and Y. Aoki, *Analysis of the Anode Reaction of Solid Oxide Electrolyzer Cells with BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} Electrolytes and Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} Anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(5): p. F342-F349.

32. Akoshima, S., M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki, *Reaction kinetics on platinum electrode / yttrium-doped barium cerate interface under H₂-H₂O atmosphere*. Solid State Ionics, 2010. **181**(3): p. 240-248.
33. Navarrete, L., *PhD Thesis: New electrochemical cells for energy conversion and storage*. 2017, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).
34. Ouzounidou, M., A. Skodra, C. Kokkofitis, and M. Stoukides, *Catalytic and electrocatalytic synthesis of NH₃ in a H⁺ conducting cell by using an industrial Fe catalyst*. Solid State Ionics, 2007. **178**(1): p. 153-159.
35. Anastasijevic, N.A., *NEMCA—From discovery to technology*. Catalysis Today, 2009. **146**(3): p. 308-311.
36. Kalaitzidou, I., A. Katsaounis, T. Norby, and C.G. Vayenas, *Electrochemical promotion of the hydrogenation of CO₂ on Ru deposited on a BZY proton conductor*. Journal of Catalysis, 2015. **331**: p. 98-109.
37. Navarrete, L., C. Solís, and J.M. Serra, *Boosting the oxygen reduction reaction mechanisms in IT-SOFC cathodes by catalytic functionalization*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(32): p. 16440-16444.
38. Coors, W.G. and A. Manerbino, *Characterization of composite cermet with 68wt.% NiO and BaCe_{0.2}Zr_{0.6}Y_{0.2}O_{3-δ}*. Journal of Membrane Science, 2011. **376**(1): p. 50-55.
39. Wu, G., K. Xie, Y. Wu, W. Yao, and J. Zhou, *Electrochemical conversion of H₂O/CO₂ to fuel in a proton-conducting solid oxide electrolyser*. Journal of Power Sources, 2013. **232**: p. 187-192.

Capítulo 8

Desarrollo y optimización de electrodos para RePCEC y reacciones con CH₄

8. Desarrollo y optimización de electrodos para RePCEC y reacciones con CH₄

8.1. Introducción

A lo largo de las tesis, se ha realizado un estudio detallado sobre el desarrollo y optimización de materiales para emplearlos como ánodos en electrolizadores basados en cerámicas protónicas, es decir, capaces de trabajar en condiciones oxidantes con alta presión de vapor y temperatura.

Los dos capítulos restantes, se centran en el desarrollo de electrodos óptimos para trabajar con celdas electroquímicas cerámicas reversibles (RePCEC – *Reversible Protonic Ceramic Electrochemical Cell* – en inglés), es decir, como pila de combustible y electrolizador. Por lo tanto, los electrodos han de ser estables en condiciones oxidantes y reductoras (estabilidad redox), más concretamente en aire e hidrógeno. Además, el estudio abarca también el uso de estos electrodos en membranas de separación de hidrógeno para la conversión de metano (CH₄) en productos de mayor valor añadido.

Actualmente, los materiales cerámicos conductores de protones a alta temperatura se están empleando como membranas de separación de hidrógeno para una serie de aplicaciones industriales [1, 2]. Entre las diferentes aplicaciones se incluyen, las celdas de combustible para la generación de electricidad [3-5], los electrolizadores para el almacenamiento de energía [6, 7] y los reactores de membrana para la producción de combustibles (por ejemplo, la deshidroaromatización de metano – MDA – *methane dehydroaromatization* – en inglés) [8-10]. Además, estos materiales presentan un alto rendimiento para la separación de hidrógeno y tienen un coste mucho menor que las membranas de Pd o aleaciones de Pd-Ag [11, 12].

Como ya se ha explicado anteriormente, los materiales como el zirconato de bario y el cerato de bario dopados con tierras raras, son dos de los materiales protónico-cerámicos más comunes, ya que poseen una alta conductividad protónica en

atmósferas reductoras. Mientras que los zirconatos de bario muestran una excelente estabilidad química, la conductividad protónica más alta se encuentra en los ceratos de bario [13, 14]. Por lo tanto, el material BCZY27 sigue siendo un buen candidato para las RePCECs y la conversión de metano, con una conductividad iónica razonable y una buena estabilidad [15, 16].

Así pues, la aplicación de la reacción MDA ($6CH_4 \leftrightarrow C_6H_6 + 9H_2$), presenta una serie de desafíos en cuanto a los materiales y al rendimiento para el electrodo de combustible. Este electrodo debe ser estable en atmósferas reductoras a alta temperatura y que contengan altas concentraciones de hidrógeno e hidrocarburos. Si bien el electrodo debe demostrar una actividad catalítica satisfactoria para la disociación y transferencia de hidrógeno a la membrana protónica, éste también debe ser catalíticamente inerte hacia los hidrocarburos para minimizar la formación de coque. Además, el electrodo debe tener una alta conductividad electrónica para minimizar los sobrepotenciales óhmicos cuando se le aplica corriente externamente. A su vez, el electrodo debe ser estable en condiciones oxidantes, puesto que se produce la desactivación del catalizador siendo necesaria su regeneración en aire para su activación catalítica. Por esta razón, para este estudio se requiere de un electrodo que presente una buena estabilidad en ambas atmósferas, tanto en oxidantes como en reductoras [17-19].

Los metales preciosos (como el Pt, Pd, etc.) son buenas elecciones como posibles materiales, ya que tienen una alta actividad catalítica para la reducción de H_2 ; sin embargo, tales materiales son muy caros [20, 21]. Por ello, los óxidos de perovskita presentan alternativas atractivas. Los óxidos de perovskitas son estructuralmente estables, demuestran conductividad mixta iónica-electrónica y son catalíticamente activos para la disociación de hidrógeno en condiciones reductoras [22]. Además, las cerámicas de perovskita tienen una resistencia inherentemente alta contra la deposición de carbono [18, 23, 24] y una buena compatibilidad mecánica con las membranas protónico-cerámicas. A lo largo de los años, se han ido desarrollado

diferentes materiales tales como (Ba, Sr)₂MMoO_{6-δ} (M = Fe, Mg, Ni, Co, etc.), PrBaMn₂O_{5+δ} [25-27], La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}M_yO₃ [18, 28], (La,Sr)TiO₃ [29, 30] y Ce(Mn,Fe)O₂-La(Sr)Fe(Mn)O₃ [31] como ánodos para SOFC de hidrocarburos directos por lo que sus características descritas anteriormente, les hace adecuados también como electrodos en membranas protónica-cerámicas.

En este capítulo, se han propuesto diferentes materiales como electrodos para RePCECs basados en el material protónico BCZY27. Por simplicidad, se empleará la nomenclatura indicada en la Tabla 8.1 para referirse a cada compuesto:

	Material	Abreviatura
1	La _{0.7} Sr _{0.3} VO _{3-δ}	LSV
2	Sr _{0.7} La _{0.3} TiO ₃	SLT
3	Sr _{0.2} Ba _{0.4} Ti _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	SBTN
4	Sr _{0.35} Ba _{0.35} La _{0.3} TiO ₃	SBLT
5	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	LSM
6	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ} -PrBaMn ₂ O _{5+δ}	LSM-PBM
7	Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	CZ
8	Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂ -La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	CZ-LSF55
9	La _{0.85} Sr _{0.15} CrO ₃	LSC
10	Sr ₂ MgMoO ₆	SMMO
11	Gd ₂ (Ti _{0.3} Mo _{0.7}) ₂ O ₇	GTM
12	La ₄ Sr ₈ Ti ₁₁ Mn _{0.5} Ga _{0.5} O _{37.5}	LSTMG
13	Zr _{0.7} Ti _{0.2} Y _{0.1} O ₂	ZTY
14	La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	LSF55
15	La _{0.85} Sr _{0.15} FeO ₃	LSF8515
16	La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	LSCM
17	Nd _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.5} Ti _{0.5} O ₃	NSMT
18	La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.5} Ti _{0.5} O ₃	LSMT

Tabla 8.1. Materiales empleados como electrodo en el estudio y su abreviatura.

8.2. Discusión de los resultados

8.2.1. Caracterización estructural

8.2.1.1. Síntesis de los materiales y compatibilidad con el electrolito

En primer lugar, se realizó la síntesis de los materiales propuestos para el estudio para comprobar si era posible obtener una fase pura del compuesto o si, por el contrario, presentaba impurezas. Para realizar la síntesis de los diferentes materiales, se utilizaron los métodos explicados anteriormente en el *Capítulo de Metodología*, es decir, la reacción en estado sólido (SSR), el método de sol-gel o Pechini y la coprecipitación, dependiendo del material. La Tabla 8.2 resume la información de los diferentes materiales con su método de síntesis, la temperatura de sinterización empleada y si se ha obtenido la fase pura del material. Las fases cristalinas se identificaron mediante difracción de rayos X (XRD).

La compatibilidad química de los diferentes materiales del electrodo seleccionados con el electrolito $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) se estudió también mediante XRD después del tratamiento térmico. Los polvos fueron molidos mezclando un 50% en volumen de cada fase y calcinados para favorecer la homogeneización de la composición final.

	Material	Síntesis	¿Monofásico?
1	LSV	Pechini 800 °C/5h Reducido a 800 °C/10h - 5% H ₂ -95% Ar	Sí
2	SLT	SSR-1200 °C/10h	No
3	SBTN	SSR-1200 °C/10h	Sí
4	SBLT	SSR-1200 °C/10h	Mínimas impurezas
5	LSM	Polvo comercial (Marion Technologies)	Sí
6	LSM-PBM	Pechini 800 °C/5h Reducido a 1000 °C/5h - 5% H ₂ -95% Ar	No
7	CZ	Coprecipitación 800 °C/5h	Sí
8	CZ-LSF55	Coprecipitación 800 °C/5h - Pechini 900 °C	Sí
9	LSC	Polvo comercial (Praxair)	Sí
10	SMMO	Pechini 800 °C/5h Reducido a 1000 °C/5h - 5% H ₂ -95% Ar	Sí
11	GTM	SSR-1300 °C	No
12	LSTMG	SSR-1300 °C	Sí
13	ZTY	SSR-1500 °C	No
14	LSF55	Pechini 1000 °C/8 h	Sí
15	LSF8515	Pechini 1000 °C/8 h	Sí
16	LSCM	Polvo comercial (Marion Technologies)	Sí
17	NSMT	SSR-1000 °C	Sí
18	LSMT	SSR-1000 °C	Sí

Tabla 8.2. Materiales seleccionados y método de síntesis empleado.

8.2.1.1.1. LSV

El material LSV se sintetizó siguiendo el método de Pechini. La Figura 8.1a muestra los patrones para el polvo después de los diferentes tratamientos. El material sinterizado a 800 °C está compuesto con una mezcla de LaVO₄ con estructura monoclinica y de La₂O₃. Después de la reducción utilizando un 5% de H₂ humidificado a 700 °C, se observan los picos principales correspondientes a La_{0,9}Sr_{0,1}VO_{3-δ} que presenta una estructura tetragonal. En estas condiciones, el material LaVO₄ todavía está presente además de otras impurezas menores. Finalmente, cuando el material se reduce a 800 °C, la muestra sólo presenta picos asociados con la fase La_{0,9}Sr_{0,1}VO_{3-δ}.

La mezcla de LSV y BCZY27 se trató a 950 °C en condiciones reductoras con un 100% de H₂ húmedo durante 5 horas. El material BCZY27 había sido sinterizado previamente a 1300 °C en aire. Después del tratamiento, no se detectaron fases secundarias o una evidencia de reacción entre la mezcla LSV y BCZY27 (Figura 8.2a).

8.2.1.1.2. SLT, SBTN y SBLT

Los materiales SLT, SBTN y SBLT, se sintetizaron siguiendo el método de SSR y posteriormente se calcinaron a 1200 °C durante 10 horas. Los difractogramas de los tres compuestos se muestran en la Figura 8.1b. La fase principal observada en el patrón SLT corresponde al SrTiO₃, pero también se detectan algunos picos atribuidos al La₂Ti₂O₇. El material SBTN presenta una sola fase tetragonal y no se observan fases secundarias. Finalmente, el material SBLT presenta una fase cúbica de SrTiO₃. Además, se detectan algunos picos menores desconocidos.

El material SBLT se calcinó a 1200 °C durante 4 horas. Luego, se mezcló con el polvo de BCZY27 previamente calcinado a 1300 °C y la mezcla se calcinó posteriormente a 1200 °C durante 4 horas. Cuando el material SBLT se mezcló con el BCZY27, se detectaron varios picos correspondientes a diferentes impurezas como se puede observar en la Figura 8.2b. La reacción entre los materiales SBLT y BCZY27 podría atribuirse a la presencia de CeO₂ en el BCZY27 calcinado a 1300 °C.

El material SBTN se calcinó a 1300 °C durante 4 horas. La mezcla SBTN y BCZY27 se sinterizó a 1200 °C durante 4 horas. Los difractogramas de la mezcla SBTN/BCZY27 se presentan en la Figura 8.2c. El material SBTN reacciona con el BCZY27 formando titanatos, esto se puede observar con el pico intenso que aparece a 31°.

La compatibilidad de la mezcla SLT con BCZY27 no se verificó debido a las impurezas importantes presentes en el compuesto.

8.2.1.1.3. PBM

El material PBM fue fabricado por el método de Pechini y, posteriormente, sinterizado a 800 °C durante 5 horas. Seguidamente, el material se redujo bajo una atmósfera de 5% H₂-95% Ar a 800 °C y 1000 °C. La fase correcta no se obtuvo después de estos tratamientos, como se puede observar en la Figura 8.1c, donde se detecta una mezcla de óxidos. Como este material se obtuvo como una mezcla de diferentes fases, no se verificó la compatibilidad química con el BCZY27.

8.2.1.1.4. SMMO

Para la síntesis de SMMO se empleó el método de Pechini. El polvo obtenido se calcinó a 800 °C y 1500 °C y posteriormente se trató a 1000 °C durante 5 horas en una atmósfera reductora compuesta por un 5% H₂-95% Ar. Después del tratamiento de reducción, el material mostró una fase de doble perovskita, como se muestra en la Figura 8.1d.

El material SMMO se sinterizó a 1500 °C y luego se mezcló con BCZY27 (previamente sinterizado a 1300 °C). La mezcla se trató a 1150 °C durante 5 horas con una atmósfera de N₂. Se pueden detectar algunos picos menores correspondientes a fases secundarias en la mezcla SMMO/BCZY27 (Figura 8.2b).

8.2.1.1.5. CZ

El material CZ se sintetizó por coprecipitación y se sinterizó a 800 °C durante 5 horas, obteniendo una fluorita cúbica (Figura 8.1e). Se detectaron picos menores que podrían corresponder al ZrO₂.

El material CZ se calcinó a 1300 °C y posteriormente se mezcló con el BCZY27. La mezcla se calcinó posteriormente a 1200 °C durante 4 horas y los materiales demostraron ser compatibles como se puede observar en la Figura 8.2e, donde no se detectan fases secundarias después de la sinterización y todos los picos están asociados al CZ o el BCZY27.

8.2.1.1.6. LSF55, LSF8515 y CZ-LSF55

Los polvos LSF55 y LSF8515 producidos por el método de Pechini y sinterizados a 800 °C presentan una estructura de perovskita con simetría romboédrica (Figura 8.1f).

Para comprobar la compatibilidad química del LSF55 y LSF8515 sinterizados a 1000 °C, ambos se mezclaron por separado con BCZY27 anteriormente calcinado a 1300 °C. Después la mezcla se sinterizó a 1000 °C durante 5 horas. La Figura 8.2f y g, muestra la compatibilidad de las mezclas LSF55 y LSF8515, respectivamente, con BCZY27. No se observaron fases secundarias, lo que indica la compatibilidad de los materiales.

El compuesto CZ-LSF55, sinterizado a 1200 °C se mezcló con el material BCZY27, previamente sinterizado a 1300 °C y se calcinaron juntos a 1150 °C durante 4 horas. No se observaron reacciones químicas por XRD (Figura 8.2h) lo que indica una buena compatibilidad química.

8.2.1.1.7. LSC y LSCM

El polvo comercial LSC proporcionado por Praxair se sinterizó a 1300 °C y el difractograma se presenta en la Figura 8.1g donde se puede observar una única fase, con estructura perovskita y simetría ortorrómbica. Por otro lado, el polvo comercial LSCM de Marion Technologies se sinterizó a 1100 °C y el correspondiente difractograma se representa en la Figura 8.1h mostrando una estructura perovskita.

En cuanto a la compatibilidad de los materiales con el material del electrolito (BCZY27), se observa en la Figura 8.2i que la mezcla LSC/BCZY27 reaccionó cuando se sinterizaron juntos a 1150 °C, desarrollando la fase BaCrO₄ (etiquetada como *). Por el contrario, el material LSCM sinterizado junto con el polvo de BCZY27 a 1100 °C durante 5 horas, mostró una buena compatibilidad con el BCZY27 (Figura 8.2j).

8.2.1.1.8. LSM

El polvo comercial de LSM proporcionado por Marion Technologies se sinterizó a 1100 °C. El material tiene una estructura tipo perovskita monoclinica como se puede observar en la Figura 8.1i.

El polvo de LSM se mezcló con el material BCZY7, ambos previamente calcinados a 1100 °C, y sinterizados a 1100 °C durante 5 horas. No se observó reacción entre ellos en el difractograma que se muestra en la Figura 8.2k.

8.2.1.1.9. GTM

El material GTM se fabricó por el método de SSR. Los óxidos precursores se mezclaron y posteriormente se sinterizaron a 1300 °C. El material obtenido consistió en una mezcla de fases de Gd₂Ti₂O₇ (la fase deseada), Gd₂MoO₆ y TiO₂ como se puede observar en la Figura 8.1l. Estos resultados coinciden con los estudios publicados previamente donde se describe que es necesario tratar el material en una atmósfera de CO/CO₂ para obtener el pirocloro monofásico [32].

Puesto que el material GTM se obtuvo como una mezcla de diferentes fases no se verificó la compatibilidad química con el electrolito.

8.2.1.1.10. LSTMG, LSMT y NSMT

El material LSTMG se sintetizó por SSR y se sinterizó a 1300 °C. Se obtuvo una fase de perovskita cúbica pura [33] como se puede observar en la Figura 8.1j. Los polvos LSMT y NSMT se sintetizaron por el método de Pechini y se calcinaron a 1000 °C durante 5 horas. La Figura 8.1k muestra los difractogramas de ambos compuestos y se observa una estructura perovskita romboédrica.

EL material LSTMG sinterizado a 1300 °C se mezcló y calcinó nuevamente con el material BCZY27 a 1150 °C. Después de la sinterización, la mezcla reaccionó dando lugar a una mezcla de diferentes óxidos como se puede observar en la Figura 8.2l. Las mezclas LSMT/BCZY27 y NSMT/BCZY27, se sinterizaron a 1000 °C

durante 5 horas como se observa en las Figura 8.2m y n, siendo ambos compatibles con el material BCZY27.

8.2.1.1.11. ZTY

El material ZTY se sintetizó por el método de SSR. No se obtuvo una fase monofásica después de la calcinación a 1300 °C y una sinterización posterior a 1500 °C. A 1300 °C, se puede observar una mezcla de $Ti_2Y_2O_7$ y ZrO_2 monoclinico, mientras que a 1500 °C la fase de ZrO_2 evolucionó a una simetría cúbica (Figura 8.1m).

El ZTY se obtuvo como una mezcla de diferentes fases y, por lo tanto, no se verificó la compatibilidad química con el electrolito

Así pues, la Tabla 8.3 muestra un resumen de la compatibilidad química con el BCZY27 de los materiales estudiados. Finalmente, los materiales seleccionados para continuar con el estudio son: LSV, SBLT, SMMO, CZ, CZ-LSF55, LSM, LSTMG, LSF55, LSF8515, LSCM, LSMT y NSMT.

	Material	Temperatura de sinterización (°C)	¿Compatible con BCZY27?
1	LSV	950 °C/5h - H ₂	Sí
2	SBTN	1200 °C/4h	No
3	SBLT	1200 °C/4h	Reacción mínima
4	LSM	1100 °C/5h	Sí
5	CZ	1200 °C/4h	Sí
6	CZ-LSF55	1150 °C/4h	Sí
7	LSC	1150 °C/4h	No
8	SMMO	1150 °C/5h - N ₂	Reacción mínima
9	LSTMG	1150 °C/4h	No
10	LSF55	1000 °C/5h	Sí
11	LSF8515	1000 °C/5h	Sí
12	LSCM	1100 °C/5h	Sí
13	LSMT	1000 °C/5h	Sí
14	NSMT	1000 °C/5h	Sí

Tabla 8.3. Compatibilidad química de los materiales seleccionados para el estudio con el BCZY27.

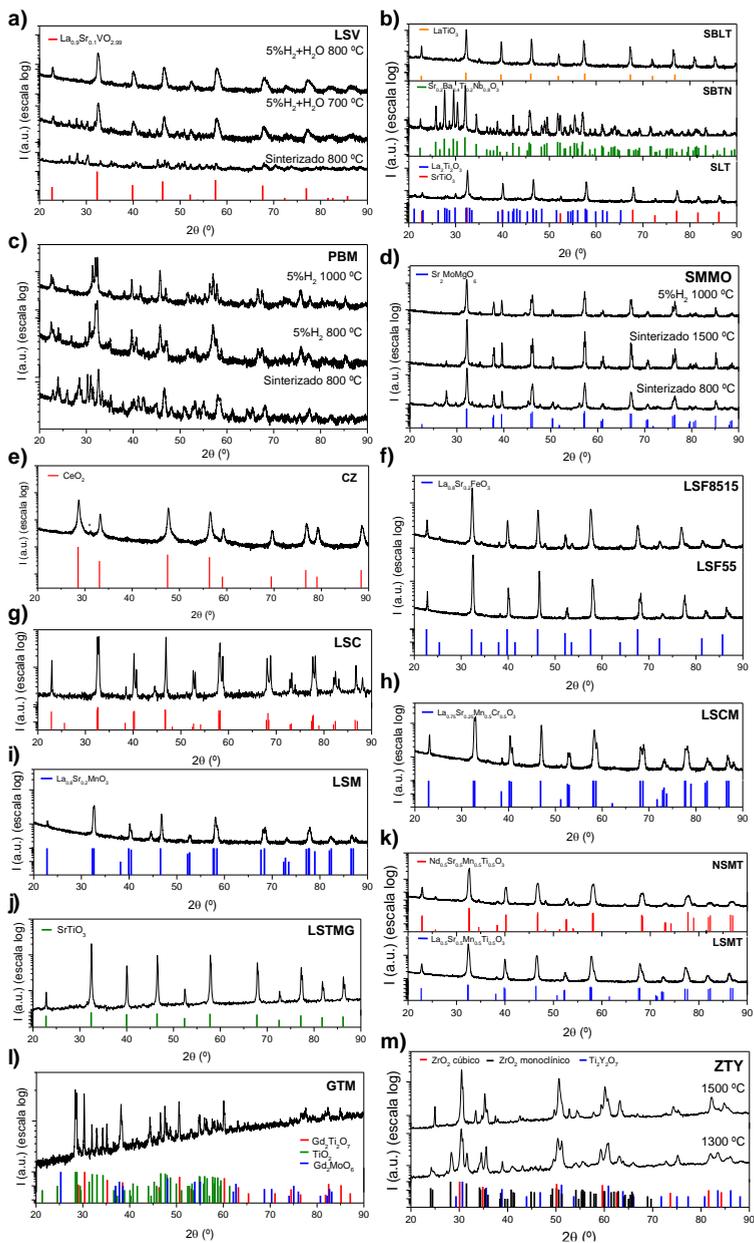


Figura 8.1. Difractogramas de los materiales sintetizados: LSV (a); SLT, SBLT y SBTN (b); PBM (c); SMMO (d); CZ (e); LSF55 y LSF8515 (f); LSC (g); LSM (h); LSCM (i); LSMTG (j) LSMT y NSMT (k); GTM (l); y ZTY (m).

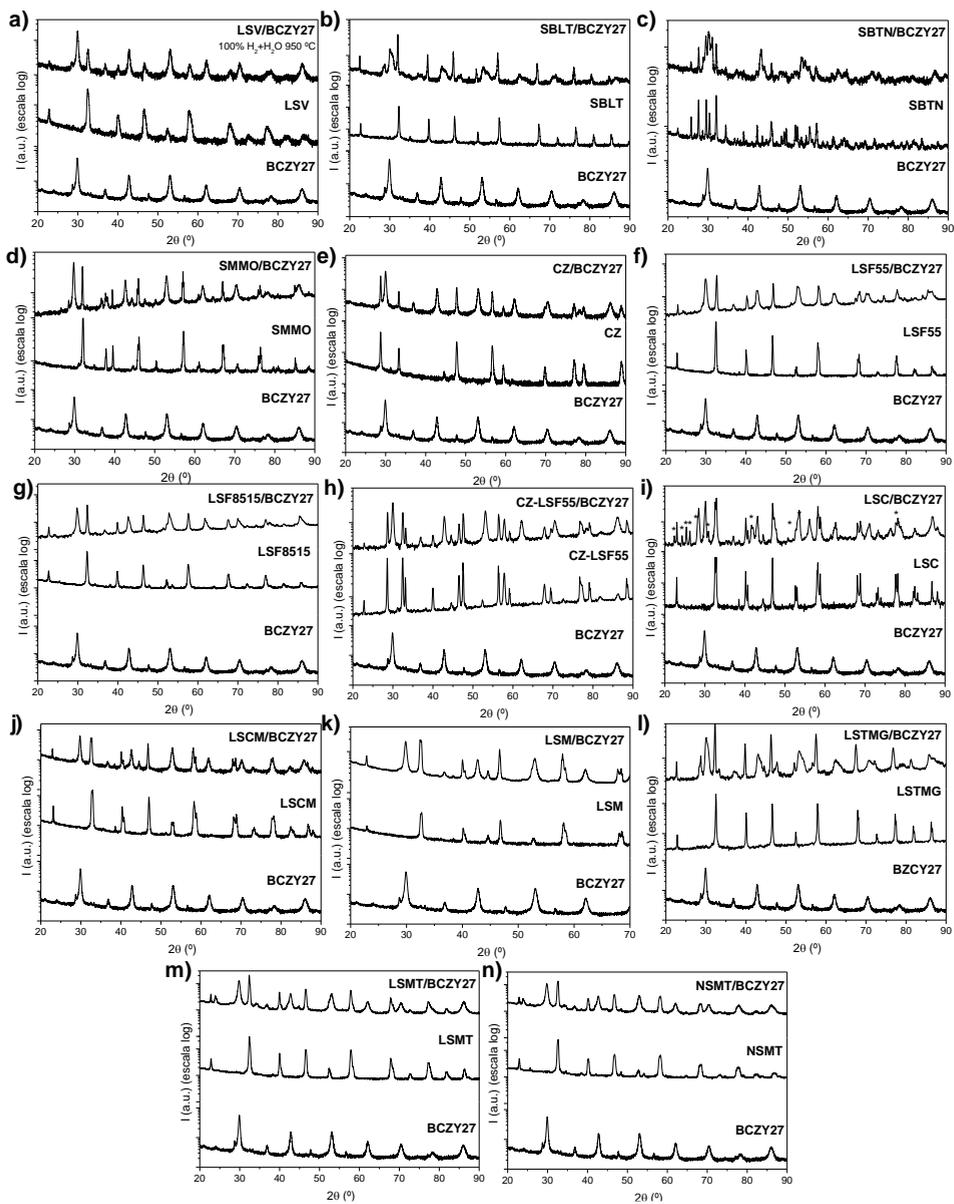


Figura 8.2. Difractogramas de la compatibilidad de los materiales con BCZY27: LSV (a); SBLT (b); SBTN (c); SMMO (d); CZ (e); LSF55 (f); LSF8515 (g); CZ-LSF55 (h); LSC (i); LSCM (j); LSM (k); LSTMG (l); LSMT (m); y NSMT (n).

8.2.2. Caracterización electroquímica

8.2.2.1. Resistencia de polarización

Para determinar la resistencia de polarización de los diferentes materiales sintetizados que funcionan como ánodos en la celda protónica, se realizaron medidas de impedancia (EIS), como se ha descrito en los capítulos anteriores. Para ello, se fabricaron celdas simétricas con el mismo material en ambos lados del electrolito para cada uno de los materiales seleccionados. En este caso, el electrodo estaba formado por una mezcla del material del electrodo con el material del electrolito (BCZY27) en una proporción del 50% para que exista una buena adherencia con el electrolito.

Los electrodos se depositaron mediante serigrafía de las tintas, empleando una mezcla de terpeneol con un 6% de etilcelulosa, como se explicó en los capítulos previos. Para todos ellos se serigrafó una malla de Au como colector de corriente excepto para los materiales SMMO y LSV. Para éstos, se empleó una tinta comercial de Ag en vez de Au, ya que la tinta de Au necesita ser tratada en aire para eliminar el excedente orgánico, mientras que la de Ag ya presenta conducción electrónica en condiciones reductoras y ambos electrodos fueron sintetizados en H₂, como se ha mencionado previamente.

Las medidas de impedancia se realizaron en un rango de temperaturas de 800 – 500 °C donde la temperatura más baja medida dependía del buen funcionamiento de la celda. Se estudiaron dos atmósferas reductoras diferentes, 50% H₂-50% Ar y 9% CH₄-10% H₂-81% Ar con un 3% de H₂O y con un caudal de gas constante de 100 mL/min en cada lado del electrolito. Las resistencias de polarización de los siete electrodos seleccionados se representan en función de la temperatura en una gráfica tipo Arrhenius en ambas condiciones de operación, 50% H₂ y 9% CH₄-10% (Figura 8.3a y b), respectivamente.

En las condiciones de operación con un 50% de H₂ (Figura 8.3a), el peor funcionamiento de la celda (valor de R_p más alto) se obtuvo para el compuesto CZ-

LSF55/BCZY27 seguido de los electrodos SMMO/BCZY27, LSV/BCZY27 y LSF8515. Una de las razones de estos altos valores de resistencia, fueron los problemas de adhesión del electrodo y el colector de corriente al electrolito provocando la delaminación de la capa durante las medidas.

Por otro lado, al comparar el electrodo LSF55/BCZY27 con el compuesto LSCM/BCZY27, el electrodo LSF55/BCZY27 mostró un mejor comportamiento a altas temperaturas ($23.65 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$) que a bajas ($187 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$). Mientras que la muestra LSCM/BCZY27, presentó unos valores de resistencia ligeramente peores a altas temperaturas ($49.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$) pero tuvo una caída menos brusca a lo largo de todo el rango de temperaturas, incluso mejoró ligeramente el valor de la R_p a bajas temperaturas ($151 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$) en comparación con el electrodo LSF55/BCZY27. Por ello, se consideró que el electrodo LSCM/BCZY27 obtuvo mejor funcionamiento de la celda en estas condiciones, pudiéndose obtener además los valores de R_p de 600 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que indicó que la adhesión del electrodo al electrolito también era mucho mejor.

Por último, la R_p del electrodo LSM/BCZY27 es, con diferencia, el valor más bajo de todos electrodos probados, obteniendo un valor de $3.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($E_a = 1.22 \text{ eV}$), siendo un orden de magnitud menor que los obtenidos para los materiales LSF55/BCZY27 y LSCM/BCZY27. Para este electrodo, la temperatura máxima probada fue de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ya que en estudios paralelos se ha observado que el compuesto LSM/BCZY27 con un $5\% \text{ H}_2$ - $95\% \text{ Ar}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ no es estable debido a la degradación del material.

Para las condiciones con un $9\% \text{ CH}_4$ - $10\% \text{ H}_2$ - $81\% \text{ Ar}$ (Figura 8.3b), los resultados son similares a los anteriores. En este caso, el electrodo que mostró peor comportamiento, es decir unos valores de R_p mayores, fue el electrodo LSV/BCZY27 con una R_p alrededor de $5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación, le siguieron los electrodos SMMO/BCZY27, LSF8515/BCZY27 y CZ-LSF55/BCZY27 (522 , 274 y $130 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente). Se puede

observar que el electrodo CZ-LSF55/BCZY27 da peores resultados en esta atmósfera que con H₂ sólo y que el compuesto LSF55/BCZY27 tiene incluso peor funcionamiento en el rango de temperaturas intermedias (700 – 600 °C) que el electrodo LSCM/BCZY27 (58.79 Ω·cm² a 700 °C). Para todos estos resultados, hay que volver a incidir en el hecho de que la adhesión de la capa del electrodo al electrolito no estaba optimizada.

La R_p de la mezcla LSM/BCZY27 vuelve a ser la que ofrece el mejor resultado frente a los demás electrodos, 8.10 Ω·cm² a 700 °C y con una E_a de 1.29 eV. Por lo tanto, los materiales LSM/BCZY27 y LSCM/BCZY27 serán los electrodos seleccionados para estudiarlos con más detalle en el capítulo siguiente de la tesis. Hay que añadir que los resultados de los electrodos LSMT/BCZY27 y NSMT/BCZY27, no se muestran en la gráfica debido a problemas de reproducibilidad y adhesión del electrodo en el electrolito y de la malla de Au en el electrodo, por lo que se consideró no seguir incluyéndolos en el estudio puesto que daban peores resultados que los materiales LSM/BCZY27 y LSCM/BCZY27.

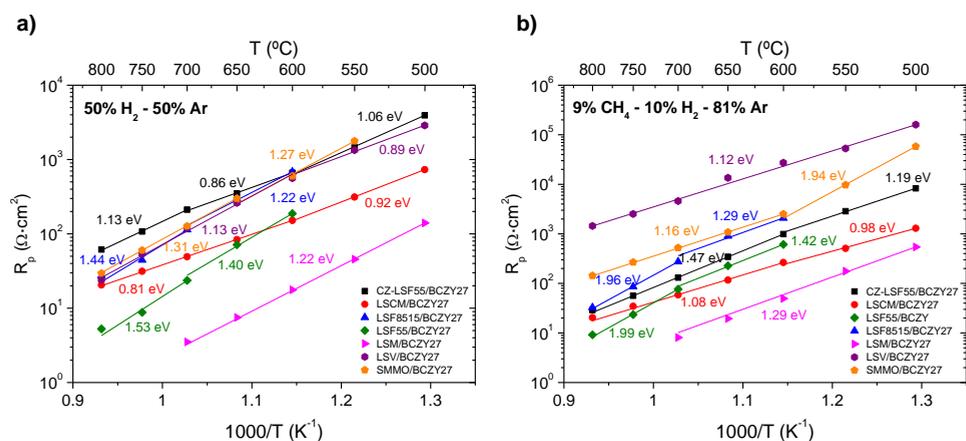


Figura 8.3. Dependencia de la R_p con la temperatura para los diferentes electrodos medidos en dos condiciones de operación: 50% H₂-50% Ar (a) y 9% CH₄-10% H₂-81% Ar (b).

En la Tabla 8.4, se muestran los valores de la E_a para todos los electrodos en ambas condiciones de operación y en todo el rango de temperaturas.

	E_a (eV)					
	50% H_2 - 50% Ar			9% CH_4 - 10% H_2 - 81% Ar		
	800 – 700 °C	700 – 600 °C	600 – 500 °C	800 – 700 °C	700 – 600 °C	600 – 500 °C
CZ-LSF55/BCZY27	1.13	0.86	1.06	1.47		1.19
LSF8515/BCZY27	1.44	1.22	–	1.96	1.29	–
LSF55/BCZY27	1.53	1.40	–	1.99	1.42	–
LSV/BCZY27	1.13		0.89	1.12		
LSCM/BCZY27	0.81		0.92	1.08		0.98
SMMO/BCZY27	1.31	1.27		1.16		1.94
LSM/BCZY27	–	1.22		–	1.29	

Tabla 8.4. Valores de la energía de activación (E_a) para los diferentes electrodos medidos en las condiciones de operación de 50% H_2 -50% Ar y 9% CH_4 -10% H_2 -81% Ar.

Para identificar los diferentes mecanismos que limitan el electrodo de operación y que contribuyen principalmente a la R_p , los espectros de impedancia se ajustaron mediante el uso de circuitos equivalentes, como se hizo en capítulos anteriores, ligeramente diferentes para cada tipo de electrodo y que representan los pasos de la etapa limitante en cada electrodo. En concreto, se empleó el circuito equivalente $LR_0(R_{HF}CPE_{HF})(R_{LF}CPE_{LF})$ para los electrodos LSF8515/BCZY27, LSF55/BCZY27, SMMO/BCZY27 y LSV/BCZY27 mientras que el circuito equivalente $LR_0(R_{HF}CPE_{HF})(R_{MF}CPE_{MF})(R_{LF}CPE_{LF})$ fue empleado para los electrodos restantes, CZ-LSF55/BCZY27, LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27.

En este capítulo no se va a estudiar en profundidad cómo se realizaron los ajustes puesto que se ha explicado detalladamente en los capítulos anteriores y se verá en el siguiente con los dos electrodos que muestran mejores resultados electroquímicos (LSM/BCZY y LSCM/BCZY).

8.2.2.2. Influencia de la pO_2 y el efecto isotópico

En este apartado, la R_p se midió en función de la pO_2 a 700 °C para realizar un estudio de las propiedades electroquímicas y el efecto isotópico en condiciones reductoras, es decir, en mezclas compuestas por un 5, 50 y 100% H_2 en Ar y un 5%

D₂-95% Ar. En todos los experimentos la atmósfera estaba saturada a temperatura ambiente, 28.3 °C en este caso, con H₂O o D₂O. Por lo tanto, la p_{H_2O} y la p_{D_2O} permanecen constantes con unos valores de 0.038 bar y 0.035 bar, respectivamente.

Los cálculos de la p_{O_2} en condiciones reductoras se realizaron a partir de la constante de equilibrio químico (K_{eq}) de formación del agua dada por la siguiente expresión:

$$K_{eq} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad (8.1)$$

Donde la constante de equilibrio de formación del agua a una temperatura dada se calcula a partir de la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_T = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + \ln K_{298} \quad (8.2)$$

$$\ln K_{298} = - \frac{\Delta G}{R \cdot T} \quad (8.3)$$

Siendo K_T la constante de equilibrio a una temperatura dada, ΔH (kJ·mol⁻¹), la entalpía de formación del agua a 25 °C (298 K), R la constante universal de los gases, T la temperatura a la que se quiere obtener la constante de equilibrio y K_{298} la constante de equilibrio a 25 °C (298 K).

Además, el efecto isotópico es una de las mayores herramientas de las que se dispone para confirmar la naturaleza protónica de la conductividad en conductores protónicos. El estudio del efecto isotópico consiste en la sustitución de D por H. Esto produce un cambio en la masa de factor 2, lo que es mucho mayor que la diferencia de masa entre los isótopos de otros elementos. Para explicar el mecanismo del efecto isotópico se han desarrollado la teoría clásica y la teoría semi-clásica.

La teoría clásica se adoptó en primer lugar y describe el efecto isotópico debido a la influencia del término pre-exponencial de la conductividad con un comportamiento tipo Arrhenius y el modelo de oscilador armónico. Por lo tanto, la E_a es independiente del isótopo y la masa efectiva es el único parámetro que afecta a la conductividad. La conductividad puede expresarse como:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \alpha \frac{1}{\sqrt{m}} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (8.4)$$

Donde T es la temperatura absoluta, k es la constante de Boltzmann, E_a es la energía de activación y A es el término pre-exponencial y m la masa efectiva.

Por otro lado, la teoría semi-clásica asume que, si el estado activado es independiente de la masa isotópica, se puede esperar una diferencia para las energías de activación:

$$E_D - E_H = \frac{1}{2} h(\nu_H - \nu_D) \quad (8.5)$$

Siendo ν la frecuencia que, para un átomo ligero, implica una masa efectiva que es próxima a la masa del átomo móvil. En los óxidos tipo perovskita la frecuencia de estiramiento del ion OH, ν_H , es aproximadamente 10^{14} s^{-1} [34], y siendo $\frac{\nu_D}{\nu_H} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, se obtiene $E_D - E_H = 0.055 \text{ eV}$. Por lo tanto, si el protón es el portador de carga dominante, el efecto isotópico será visible tanto en los valores de conductividad como en los valores de la energía de activación.

En la Figura 8.1 se ha representado la resistencia de polarización de los siete compuestos seleccionados en función de la presión parcial de oxígeno en condiciones reductoras. En todos ellos se puede observar que la R_p (inversamente proporcional a la conductividad) disminuye conforme disminuye la pO_2 lo que indica que los materiales presentan una conductividad electrónica tipo n importante.

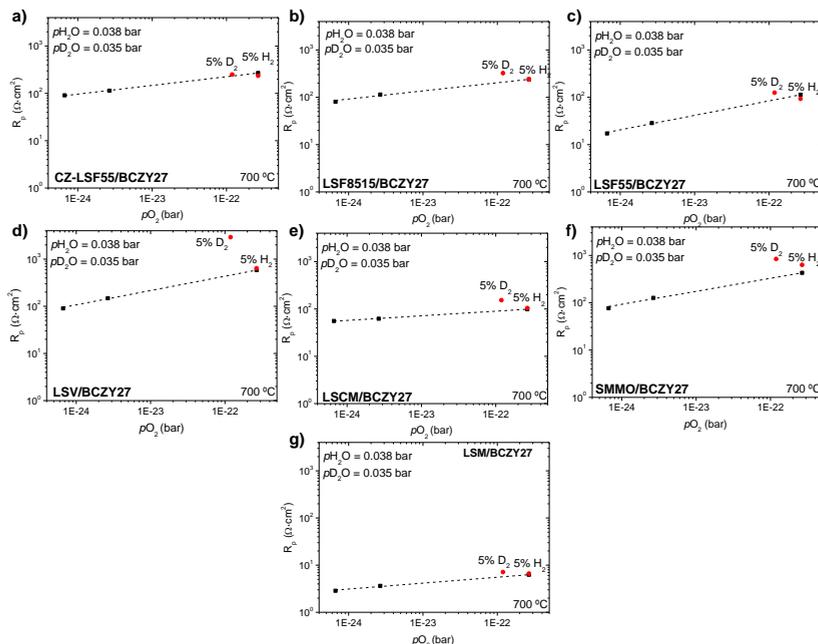


Figura 8.4. R_p de los compuestos: CZ-LSF55/BCZY27 (a); LSF8515/BCZY27 (b); LSF55/BCZY27 (c); LSV/BCZY27 (d); LSCM/BCZY27 (e); SMMO/BCZY27 (f); y LSM/BCZY27 (g) en función de la pO_2 (bar). Las medidas se realizaron en 5, 50 y 100% H₂ en Ar y 5% D₂ en Ar. En todas las condiciones se saturó en H₂O o D₂O a temperatura ambiente.

Además, la conductividad protónica del material BCZY27 tiene una contribución importante a esta temperatura como se deduce del efecto isotópico que se observa (la resistencia en D₂ es mayor que en H₂).

8.2.3. Post-caracterización de la microestructura

Después del estudio electroquímico en condiciones reductoras (H₂ y CH₄) se realizó la caracterización estructural mediante XRD para comprobar si los electrodos sufrieron algún cambio en su estructura tras ser expuestos a esas atmósferas. La Figura 8.5 muestra los siete compuestos antes y después de las medidas electroquímicas en las condiciones de operación mencionadas.

En ella se observa que todos los electrodos medidos son estables excepto el compuesto SMMO/BCZY27 (Figura 8.5b), que muestra una clara degradación.

Este hecho ya se observó cuando se realizó la compatibilidad con el material BCZY27, donde se detectaron pequeñas concentraciones de fases secundarias debido a una mínima reacción entre el material del electrodo y el electrolito (Figura 8.2d).

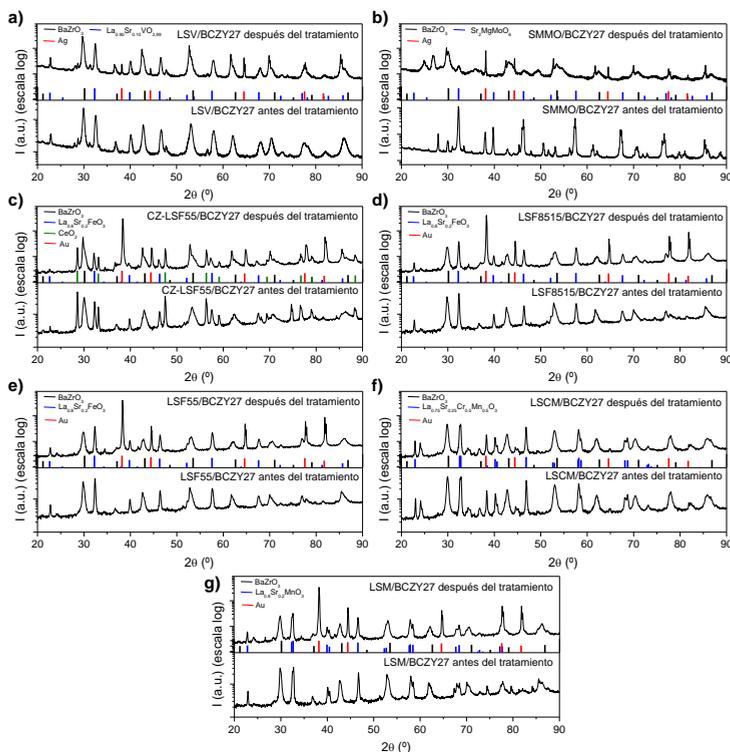


Figura 8.5. Difractogramas de los siete electrodos seleccionados antes y después de las medidas electroquímicas (atmósferas de H_2 y CH_4): LSV/BCZY27 (a); SMMO/BCZY27 (b); CZ-LSF55/BCZY27 (c); LSF8515/BCZY27 (d); LSF55/BCZY27 (e); LSCM/BCZY27 (f); y LSM/BCZY27 (g).

Además, estos resultados se pueden confirmar también con el análisis SEM de la sección transversal de los diferentes electrodos como se muestra en la Figura 8.6. Los electrodos, LSV/BCZY27, CZ-LSF55/BCZY27, LSF8515/BCZY27, LSF55/BCZY27, LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27, no sufren ningún cambio morfológico tras ser medidos en condiciones de operación. Por otro lado, el compuesto SMMO/BCZY27 (Figura 8.6b) sí que presenta cambios en su

morfología con la aparición de nanopartículas en forma de aguja de alrededor de 300 nm.

Por lo tanto, teniendo en cuenta la caracterización estructural y electroquímica de los materiales se puede concluir que entre los electrodos estudiados en este capítulo los electrodos LSM/BCZY27 y LSCM/BCZY27 son los candidatos más prometedores para aplicarlos en electrolizadores reversibles (RePCEC) y como electrodo/capa catalítica en membranas para la conversión de CH₄, presentando una buena compatibilidad y estabilidad química. En el siguiente capítulo, se realizará un estudio más exhaustivo de estos dos electrodos.

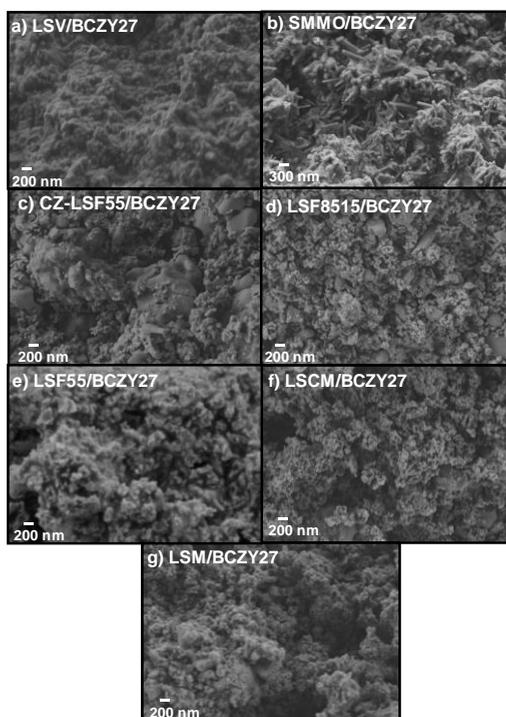


Figura 8.6. Microscopía SEM de los siete electrodos seleccionados después de las medidas electroquímicas (atmósferas de H₂ y CH₄): LSV/BCZY27 (a); SMMO/BCZY27 (b); CZ-LSF55/BCZY27 (c); LSF8515/BCZY27 (d); LSF55/BCZY27 (e); LSCM/BCZY27 (f); y LSM/BCZY27 (g).

8.3. Conclusiones

En este capítulo se ha realizado la síntesis y el estudio de 18 materiales cerámicos, LSV, SLT, SBTN, SBLT, LSM, LSM-PBM, CZ, CZ-LSF55, LSC, SMMO, GTM, LSTMG, ZTY, LSF55, LSF8515, LSCM, NSMT, LSMT, como electrodos para membranas basadas en cerámicas protónicas utilizadas en modo reversible, pila de combustible-electrolizador (RePCEC), y en la deshidroaromatización de metano (MDA). Los materiales fueron fabricados por reacción en estado sólido (SSR) o por Pechini, dependiendo del compuesto.

Tras realizar la síntesis de los materiales y comprobar cuáles no presentaban impurezas, se realizó la compatibilidad química con el material del electrolito, BCZY27. Los electrodos se prepararon mezclando el material seleccionado para el estudio con el BCZY27 en una proporción del 50% en volumen para adquirir una mejor adherencia con el electrolito, por lo que también es importante que exista una buena compatibilidad con el material.

Así pues, se realizó la caracterización electroquímica empleando membranas planas simétricas de BCZY27 para los siguientes compuestos: CZ-LSF55/BCZY27, LSF8515/BCZY27, LSF55/BCZY27, SMMO/BCZY27, LSV/BCZY27, LSM/BCZY27 y LSCM/BCZY27 en condiciones reductoras, 50% H₂-50% Ar y 9% CH₄-10% H₂-81% Ar.

El primer estudio, empleando una atmósfera compuesta por un 50% de H₂, reveló que los electrodos que ofrecían un mejor comportamiento electroquímico eran el LSCM/BCZY27 y el LSM/BCZY27, con un valor de R_p de 49.22 y de 3.27 Ω·cm² a 700 °C, respectivamente. Del segundo estudio, con una atmósfera compuesta por 9% CH₄-10% H₂, se obtuvo el mismo resultado, pero con resistencias de polarización ligeramente más altas, 58.78 Ω·cm² para el LSCM/BCZY27 y 8.10 Ω·cm² para el LSM/BCZY27, ambos a 700 °C.

Finalmente, se comprobó mediante XRD y SEM, que ambos compuestos eran estables después de las condiciones de operación, sin cambios en su estructura, y presentaban una buena adhesión al electrolito. Por lo tanto, los resultados demuestran que los electrodos LSM/BCZY27 y LSCM/BCZY27 son candidatos prometedores para las aplicaciones previamente descritas en membranas protónico-cerámicas, mientras que los restantes electrodos quedan descartados por sus altas R_p o por no ser estables en estas condiciones.

8.4. Referencias

1. Kreuer, K.D., *Proton-Conducting Oxides*, in *Annual Review of Materials Research*. 2003. p. 333-359.
2. Fabbri, E., D. Pergolesi, and E. Traversa, *Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(11): p. 4355-4369.
3. Malavasi, L., C.A.J. Fisher, and M.S. Islam, *Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(11): p. 4370-4387.
4. Iwahara, H., T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda, *Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production*. Solid State Ionics, 1981. **3-4**: p. 359-363.
5. Bi, L., S. Boulfrad, and E. Traversa, *Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(24): p. 8255-8270.
6. Iwahara, H., Y. Asakura, K. Katahira, and M. Tanaka, *Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics*. Solid State Ionics, 2004. **168**(3): p. 299-310.
7. Norby, T. and Y. Larring, *Mixed hydrogen ion–electronic conductors for hydrogen permeable membranes*. Solid State Ionics, 2000. **136-137**: p. 139-148.
8. Morejudo, S.H., R. Zanón, S. Escolástico, I. Yuste-Tirados, H. Malerød-Fjeld, P.K. Vestre, W.G. Coors, A. Martínez, T. Norby, J.M. Serra, and C. Kjølseth, *Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor*. Science, 2016. **353**(6299): p. 563.

9. Slade, R.C.T. and N. Singh, *Systematic examination of hydrogen ion conduction in rare-earth doped barium cerate ceramics*. Solid State Ionics, 1991. **46**(1): p. 111-115.
10. Kreuer, K.D., S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, and J. Maier, *Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications*. Solid State Ionics, 2001. **145**(1): p. 295-306.
11. Yun, S. and S. Ted Oyama, *Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review*. Journal of Membrane Science, 2011. **375**(1): p. 28-45.
12. Uemiya, S., T. Matsuda, and E. Kikuchi, *Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics*. Journal of Membrane Science, 1991. **56**(3): p. 315-325.
13. Norby, T., *Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1): p. 1-11.
14. Ricote, S., N. Bonanos, and G. Caboche, *Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_(3-δ)*. Solid State Ionics, 2009. **180**(14): p. 990-997.
15. Babiniec, S.M., S. Ricote, and N.P. Sullivan, *Infiltrated Lanthanum Nickelate Cathodes for Use with BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} Proton Conducting Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2014. **161**(6): p. F717-F723.
16. Dippon, M., S.M. Babiniec, H. Ding, S. Ricote, and N.P. Sullivan, *Exploring electronic conduction through BaCexZr_{0.9-x}Y_{0.1}O_{3-d} proton-conducting ceramics*. Solid State Ionics, 2016. **286**: p. 117-121.
17. Ma, Q., F. Tietz, A. Leonide, and E. Ivers-Tiffée, *Anode-supported planar SOFC with high performance and redox stability*. Electrochemistry Communications, 2010. **12**(10): p. 1326-1328.

18. Tao, S. and J.T.S. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*. Nature Materials, 2003. **2**(5): p. 320-323.
19. Liu, Z., "Liudong Renkou Yi Chaoguo 1.2yi, Qizhong Kuasheng Liudong Da 4242Wan, Jinru Guangdong Renshu Ju Quanguo Zhishou" (*Floating Population Already Exceeds 1,20 Million*). Nangfang Dushi Bao, 2002: p. A11.
20. Oh, C., K.S. Hong, S. Lee, C.-h. Park, and I. Yu, *Catalytic oxidation of hydrogen at nanocrystalline palladium surfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(13): p. 3335-3341.
21. Genorio, B., D. Strmcnik, R. Subbaraman, D. Tripkovic, G. Karapetrov, V.R. Stamenkovic, S. Pejovnik, and N.M. Marković, *Selective catalysts for the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions by patterning of platinum with calix[4]arene molecules*. Nature Materials, 2010. **9**(12): p. 998-1003.
22. Sun, J., M. Zhou, Q. Wu, and Y. Ni, *Characterization of two novel gene cassettes, dfrA27 and aadA16, in a non-O1, non-O139 Vibrio cholerae isolate from China*. Clinical Microbiology and Infection, 2010. **16**(8): p. 1125-1129.
23. Zhang, Q., T. Wei, and Y.-H. Huang, *Electrochemical performance of double-perovskite Ba₂MMoO₆ (M=Fe, Co, Mn, Ni) anode materials for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2012. **198**: p. 59-65.
24. Liu, Q., X. Dong, G. Xiao, F. Zhao, and F. Chen, *A Novel Electrode Material for Symmetrical SOFCs*. Advanced Materials, 2010. **22**(48): p. 5478-5482.
25. Huang, Y.-H., R.I. Dass, Z.-L. Xing, and J.B. Goodenough, *Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells*. Science, 2006. **312**(5771): p. 254.

26. Sengodan, S., S. Choi, A. Jun, T.H. Shin, Y.-W. Ju, H.Y. Jeong, J. Shin, J.T.S. Irvine, and G. Kim, *Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells*. *Nature Materials*, 2014. **14**: p. 205.
27. Vasala, S. and M. Karppinen, *A₂B'B''O₆ perovskites: A review*. *Progress in Solid State Chemistry*, 2015. **43**(1): p. 1-36.
28. Zha, S., P. Tsang, Z. Cheng, and M. Liu, *Electrical properties and sulfur tolerance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO₃ under anodic conditions*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005. **178**(6): p. 1844-1850.
29. Cowin, P.I., C.T.G. Petit, R. Lan, J.T.S. Irvine, and S. Tao, *Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells*. *Advanced Energy Materials*, 2011. **1**(3): p. 314-332.
30. Kazakevičius, E., G. Tsekouras, K.A. Michalow-Mauke, S. Kazlauskas, and T. Graule, *Electronic Conductivity Enhancement of (La,Sr)TiO₃ with Nb-Doping on B-Site*. *Fuel Cells*, 2014. **14**(6): p. 954-960.
31. Shin, T.H., S. Ida, and T. Ishihara, *Doped CeO₂-LaFeO₃ Composite Oxide as an Active Anode for Direct Hydrocarbon-Type Solid Oxide Fuel Cells*. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133**(48): p. 19399-19407.
32. Porat, O., C. Heremans, and H.L. Tuller, *Stability and mixed ionic electronic conduction in Gd₂(Ti_{1-x}Mo_x)₂O₇ under anodic conditions*. *Solid State Ionics*, 1997. **94**(1): p. 75-83.
33. Ruiz-Morales, J.C., J. Canales-Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero-López, P. Núñez, W. Zhou, and J.T.S. Irvine, *A new anode for solid oxide fuel cells with enhanced OCV under methane operation*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. **9**(15): p. 1821-1830.

34. Nowick, A.S. and Y. Du, *High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures*. Solid State Ionics, 1995. **77**: p. 137-146.

Capítulo 9

Activación catalítica de los electrodos

LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 para

RePCEC y reacciones con CH₄

9. Activación catalítica de los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 para RePCEC y reacciones con CH₄

9.1. Introducción

En el capítulo anterior, se realizó la caracterización estructural y electroquímica de diferentes materiales para su empleo como electrodos en celdas electroquímicas reversibles de cerámicas protónicas (RePCEC) y para uso como membranas de separación de hidrógeno utilizando el metano como gas de alimentación para la reacción de MDA. A lo largo de la tesis se ha destacado la importancia que estaban adquiriendo estos materiales durante los últimos años, así como sus numerosas ventajas.

Actualmente, se necesita poder almacenar la energía a gran escala y con un bajo coste para adaptar el rápido crecimiento de las energías renovables, como la solar y la eólica. Las baterías son adecuadas para el almacenamiento de energía a corto plazo (horas, días) pero no para su uso a largo plazo (estacional) debido a sus limitaciones económicas y a los desafíos de autodescarga [1-5]. Las celdas reversibles pueden abordar este desafío de almacenamiento de energía a largo plazo. Una celda reversible funciona como electrolizador cuando hay un exceso de electricidad disponible, convirtiendo el H₂O y/o el CO₂ en H₂ y/o hidrocarburos más complejos. En los meses de invierno, por ejemplo, o cuando se requiera una carga adicional para complementar la energía solar y eólica, la celda puede funcionar en modo pila de combustible para producir electricidad. Por lo tanto, estas celdas proporcionan una mayor versatilidad en la transición hacia una economía energética totalmente sostenible.

A diferencia de las celdas reversibles basadas en PEMFC y SOFC, RePCECs producen hidrógeno puro y seco que puede someterse a la compresión electroquímica directa dentro de la celda [6], lo que reduce potencialmente la complejidad y el coste del sistema. RePCECs que operan a temperaturas

intermedias (400 – 600 °C) permiten una eficiencia significativamente mayor que las celdas PEM a bajas temperaturas (50 –100 °C) y pueden aproximarse a las SOFCs que funcionan a temperaturas altas (700 – 900 °C) [7-11] e intermedias (525 – 600 °C) [12-16]. Además, los protones altamente activos transportados a través de la membrana cerámica encuentran un régimen cinético y termodinámico favorable para la síntesis de productos químicos de mayor valor a través de procesos de hidrogenación/deshidrogenación [17, 18].

El óxido perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM) es un material con una buena estabilidad tanto en atmósferas reductoras como oxidantes a altas temperaturas [19-21]. Además, se ha demostrado que la introducción de otros elementos de transición en la posición B del material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) mejora las propiedades catalíticas para el reformado de metano [22]. El material $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) es un electrodo comercial y posee un excelente funcionamiento a altas temperaturas debido a su notable actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno [23, 24]. Sin embargo, el material LSM exhibe inestabilidad redox a altas temperaturas (≥ 850 °C) mientras que es estable en ambas condiciones a temperaturas intermedias (≤ 800 °C) [25]. Es por ello que para este estudio se van a emplear temperaturas intermedias para evitar la posible la inestabilidad del material en condiciones reductoras y conseguir un buen funcionamiento de la celda. También se han reportado estudios de LSM como electrodo para la oxidación del metano [26, 27].

En cuanto a lo que respecta a los catalizadores, los metales nobles como Rh, Pt, Ru, Pd e Ir han sido ampliamente estudiados para reformado de metano con vapor (SMR) [28-33]. Hasta ahora, los más activos son Rh y Ru, sin embargo, Pt puede considerarse el más activo para romper el enlace C-H durante las reacciones de reformado [34, 35]. Además, el Pt es un buen catalizador para llevar a cabo las reacciones electrocatalíticas de reducción/oxidación de oxígeno (ORR – *Oxygen Reduction Reaction* – en inglés) e hidrógeno (HOR – *Hydrogen Oxidation Reaction*

– en inglés) [36, 37]. Por otro lado, el óxido de cerio (CeO_2) ofrece propiedades únicas como catalizador heterogéneo o soporte de catalizador para una serie de aplicaciones, como la oxidación de CO [38] y la oxidación catalítica de hidrocarburos [39-46]. Para cada una de estas aplicaciones, el uso de CeO_2 está motivado por su capacidad para almacenar y liberar oxígeno, su reducibilidad ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) y su resistencia al coque. Muchos investigadores han empleado los catalizadores de Pt/ CeO_2 para reacciones oxidativas de SMR y oxidación de CO [47-49] dando como resultado una mayor conversión de CH_4 , una menor deposición de carbono [50] y una alta selectividad de CO_2 [51].

Este capítulo se centra en mejorar el comportamiento electroquímico de los materiales LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27, activando el electrodo poroso con diferentes nanopartículas catalíticas, CeO_2 , Pt y Pt/ CeO_2 , en ambos lados del electrolito tanto en atmósferas oxidantes como en reductoras. Además, se realizó el estudio de la activación electroquímica de las especies en la superficie al aplicar una corriente neta a través del electrodo. Como ya se observó en el *Capítulo sobre el estudio del electrodo LSM/BCZY y su activación catalítica para PCEC*, el uso de un catalizador adecuado es decisivo para un desarrollo más eficiente del electrodo.

9.2. Discusión de los resultados

9.2.1. Caracterización electroquímica

Los materiales que obtuvieron los valores más bajos de R_p en el capítulo anterior, es decir, LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27, se seleccionaron para continuar con su estudio en más profundidad. Por lo tanto, se prepararon celdas simétricas de ambos compuestos con un 50 % en volumen de cada fase. La celda simétrica final tenía ~13 mm de diámetro, mientras que el diámetro de los ánodos era de ~9 mm. El comportamiento electroquímico de los electrodos se estudió mediante medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) siguiendo una configuración a

4 puntas y empleando mallas de platino como colector de corriente como se explicó en el *Capítulo de Metodología*.

El rango de temperaturas de las medidas de impedancia fue de 800 a 500 °C con LSCM/BCZY27 y de 700 a 500 °C con LSM/BCZY27, empezando por la temperatura más alta y disminuyéndola en gradientes de 50 °C. Las condiciones de operación fueron aire, H₂ y CH₄, con un 3% de H₂O y con un caudal de gas constante de 100 mL/min en cada lado del electrolito. Concretamente, 100 % aire, 50% H₂-50% Ar y 9% CH₄-10% H₂-81% Ar. Los diagramas de Nyquist y de Bode en las tres condiciones de operación de ambos materiales se presentan en la Figura 9.1a y b. La resistencia real atribuida al electrolito y a los cables se descartaron para la comparación directa de los electrodos. Los espectros de impedancia se ajustaron utilizando circuitos equivalentes, los cuales fueron los mismos para ambos materiales y para las diferentes condiciones de operación. Se utilizó el circuito equivalente $L(R_{HF}CPE_{HF})(R_{MF}CPE_{MF})(R_{LF}CPE_{LF})$ para un rango de frecuencias de $3 \cdot 10^{-2}$ a $1 \cdot 10^6$ Hz.

A su vez, las resistencias de polarización de ambos electrodos, LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27, se representaron en función de la temperatura en una gráfica tipo Arrhenius en la Figura 9.1c y d, respectivamente. Para ambos electrodos se obtuvieron los valores de R_p más bajos en aire, seguido de H₂ y por último de CH₄, siendo el electrodo LSM/BCZY27 el que mostró menores resistencias de polarización en las tres condiciones de operación.

Los elevados valores de la energía de activación (E_a) observados para la R_p de ambos electrodos (Tabla 9.1) indican que la conducción de protones no es la etapa limitante de la reacción, como también se observó en capítulos anteriores, ya que la E_a para la migración de protones oscila, generalmente, entre 0.4 – 0.6 eV.

En la Figura 9.1a y b, se observa que la forma de los arcos varía para ambos electrodos, es decir, las contribuciones de los procesos a LF y a HF son diferentes. Los valores de resistencia más altos se obtuvieron para los procesos a LF, asociados

con las etapas que ocurren en la superficie del electrodo y, por lo tanto, el comportamiento del electrodo está limitado por estos procesos a LF en las diferentes condiciones de operación. El ligero cambio en la E_a del electrodo LSCM/BCZY27 medido en aire (Tabla 9.1), puede asociarse al cambio en el transporte predominante en el material BCZY27, es decir, de un conductor protónico puro a un conductor mixto protónico-ion oxígeno [52, 53].

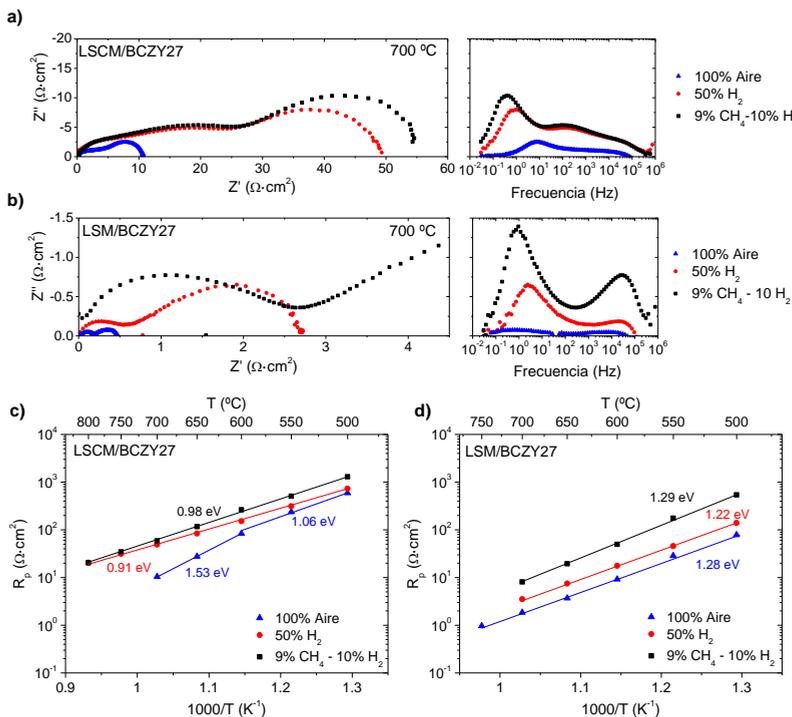


Figura 9.1. Diagramas de Nyquist y de Bode a 700 °C y la R_p en función de la temperatura para el compuesto LSCM/BCZY27 (a y c) y LSM/BCZY27 (b y d) en las 3 condiciones de operación: 100 % aire, 50% H₂-50% Ar y 9% CH₄-10% H₂-81% Ar con un 3% de H₂O.

	E_a (eV)		
	Aire	50 % H ₂	9% CH ₄ -10% H ₂
LSCM/BCZY27	1.53 – 1.06	0.91	0.98
LSM/BCZY27	1.28	1.22	1.29

Tabla 9.1. Valores de las E_a de los compuestos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 medidos en diferentes condiciones de operación: 100% Aire, 50% H₂-Ar, 9% CH₄-10% H₂-81 % Ar con un 3% de H₂O.

9.2.2. Estudio de la activación catalítica de los electrodos

Anteriormente, en el capítulo sobre el estudio del electrodo LSM/BCZY27 y su activación catalítica para PCEC, se mencionó que los electrodos LSM/BCZY27 presentan redes de percolación electrónicas y protónicas. El material LSM es un conductor electrónico puro y posee una conductividad iónica insignificante. Por otro lado, el material LSCM proporciona conductividad electrónica y una buena actividad catalítica para la disociación del H₂O [20, 54, 55], tanto en condiciones oxidantes como en reductoras, mientras que el material BCZY27 ofrece conductividad protónica.

Para realizar la activación catalítica de los electrodos (LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27), éstos fueron infiltrados con diferentes nanopartículas de cationes metálicos. Se prepararon diferentes soluciones en etanol-agua con la tensión superficial ajustada y empleando los diferentes precursores, Ce(NO₃)₃·6H₂O y Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. La solución final de Ce fue de 2 M mientras que la de Pt fue de 0.15 M. Las nanopartículas del catalizador se infiltraron en el electrodo y se calcinaron a 800 °C durante 2 h para obtener la fase deseada de cada catión, CeO₂, Pt y Pt/CeO₂.

La caracterización electroquímica de los diferentes electrodos infiltrados se analizó a través de las medidas de impedancia (EIS). Las condiciones de operación fueron 100% aire, 50% H₂-Ar y 9% CH₄-10% H₂, todas ellas humidificadas con un 3% de H₂O. En la Figura 9.2 se observa la R_p en función de la temperatura para los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 con sus diferentes infiltraciones; CeO₂ (a y d), Pt (b y e) y Pt/CeO₂ (c y f), respectivamente. El comportamiento térmico de los diferentes electrodos infiltrados mejoró (menores valores de R_p) con la adición de las diferentes nanopartículas catalíticas.

El electrodo LSCM/BCZY27 infiltrado con CeO₂ (Figura 9.2a) mostró unos valores de R_p mayores en condiciones oxidantes que en reductoras, contrariamente a lo que sucedía en el compuesto sin infiltrar (Figura 9.1c) y se obtuvo un único

valor de E_a cuando fue medido en aire (1.25 eV). El compuesto LSCM/BCZY27 infiltrado con Pt (Figura 9.2b), presentó una mayor R_p en atmósferas reductoras que en oxidantes. Además, se obtuvo una E_a menor con un 50% de H_2 (0.73 eV) que con un 9% CH_4 -10% H_2 y que en aire (0.81 y 1.49 eV, respectivamente). Por último, el electrodo LSCM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ (Figura 9.2c) mostró un comportamiento similar que el electrodo infiltrado con CeO₂, es decir, se obtuvieron valores de R_p mayores en condiciones oxidantes. Además, si se compara el electrodo LSCM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ con los otros dos infiltrados, se observa que éste muestra el mejor comportamiento electroquímico en condiciones reductoras (1.59 y 3.69 $\Omega \cdot cm^2$ a 700 °C con una atmósfera de 50% H_2 -Ar y 9% CH_4 -10% H_2 , respectivamente), mientras que el electrodo LSCM/BCZY27 infiltrado con Pt, lo hace en atmósferas oxidantes (122 $\Omega \cdot cm^2$ a 700 °C).

Por otro lado, el electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con CeO₂ (Figura 9.2d), mostró un mejor comportamiento electroquímico en condiciones oxidantes, con un valor de R_p de 0.53 $\Omega \cdot cm^2$ a 700 °C y una E_a de 1.55 y 1.20 eV. El compuesto LSM/BCZY27 infiltrado con Pt (Figura 9.2e), también presentó una R_p menor en condiciones oxidantes (0.14 $\Omega \cdot cm^2$ a 700 °C), mientras que en una atmósfera compuesta por 9% CH_4 -10% H_2 , obtuvo mayores valores de R_p (7.57 $\Omega \cdot cm^2$ a 700 °C). Por último, el electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ (Figura 9.2e), mostró un mejor comportamiento en condiciones oxidantes y en un rango de temperaturas de 800 – 700 °C (1.59 eV) mientras que de 700 a 500 °C, este electrodo tuvo un mejor funcionamiento en una atmósfera compuesta por 50% H_2 -Ar (1.05 eV).

Por lo tanto, el electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ obtuvo el mejor resultado en las 3 atmósferas estudiadas. El catalizador Pt/CeO₂ es un catalizador estudiado y conocido para la oxidación de CO [56], las reacciones oxidativas de reformado de metano con vapor (SMR) [49] y la oxidación parcial del metano (POM) [57], por lo que puede ser también un catalizador prometedor para la

oxidación del H_2 y su posterior extracción. Además, si el electrodo quiere aplicarse en la reacción de MDA, el catalizador debe ser estable en condiciones oxidantes, puesto que, en este tipo de reacciones, éste sufre una severa desactivación y debe regenerarse en aire/oxígeno.

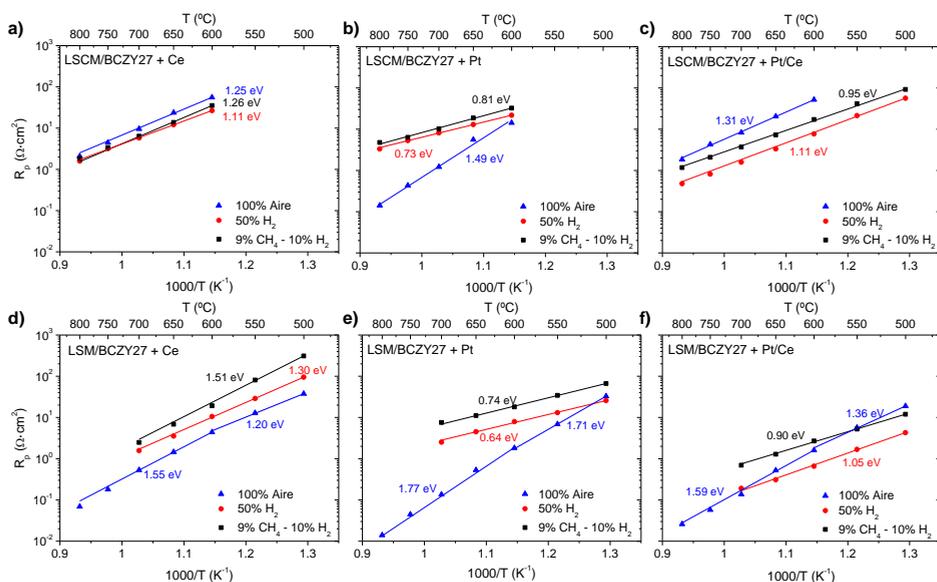


Figura 9.2. R_p en función de la temperatura en 3 atmósferas diferentes, 100 % aire, 50% H_2 -50% Ar y 9% CH_4 -10% H_2 -81% Ar, de los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 infiltrados con CeO_2 (a y d), Pt (b y e) y Pt/ CeO_2 (c y f).

En la Tabla 9.2 se recogen los valores de R_p y E_a para los tres electrodos infiltrados en las diferentes condiciones de operación.

	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) a 700 °C			E_a (eV)		
	Aire	50 % H_2	9% CH_4 - 10% H_2	Aire	50 % H_2	9% CH_4 - 10% H_2
LSCM/BCZY27	10.41	49.22	58.79	1.53 – 1.06	0.91	0.98
LSCM/BCZY27 + CeO₂	9.56	3.94	6.38	1.25	1.11	1.26
LSCM/BCZY27 + Pt	1.22	8.15	10.21	1.49	0.73	0.81
LSCM/BCZY27 + Pt/ CeO₂	8.29	1.59	3.69	1.31	1.11	0.95
LSM/BCZY27	1.85	3.51	8.10	1.28	1.22	1.29
LSM/BCZY27 + CeO₂	0.53	1.58	2.48	1.55 – 1.20	1.30	1.51
LSM/BCZY27 + Pt	0.14	2.53	7.57	1.77 – 1.71	0.64	0.74
LSM/BCZY27 + Pt/ CeO₂	0.14	0.19	0.70	1.59 – 1.36	1.05	0.90

Tabla 9.2. Valores de R_p y E_a para los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 infiltrados con CeO₂, Pt y Pt/CeO₂ y medidos en diferentes condiciones de operación: 100% Aire, 50% H₂-Ar, 9% CH₄-10% H₂-81 % Ar.

Para una mejor comprensión del efecto de la adición de nanopartículas catalíticamente activas, se representaron los espectros de impedancia (diagramas de Nyquist y de Bode) del electrodo LSCM/BCZY27 sin infiltrar e infiltrado con los diferentes catalizadores en una atmósfera de 50% H₂-Ar con un 3% de H₂O (Figura 9.3).

De los espectros de impedancia se pueden distinguir dos contribuciones para el electrodo infiltrado con los diferentes catalizadores, CeO₂, Pt y Pt/CeO₂. Para los catalizadores CeO₂ y Pt, una contribución corresponde con los procesos que tienen lugar a bajas frecuencias, LF ($10^{-1} - 10^2$), y la otra a altas frecuencias, HF ($10^3 - 10^5$). Por otro lado, el catalizador Pt/CeO₂ presenta una contribución a frecuencias intermedias, MF ($10^2 - 10^3$), y otra a HF ($10^3 - 10^5$). El electrodo sin infiltrar está altamente limitado por los procesos a LF, ya que su resistencia es mucho mayor que a MF y HF. Por lo tanto, la adición de nanopartículas catalíticas en el electrodo puede mejorar principalmente los procesos a LF que se atribuyen a las reacciones que ocurren en la superficie del material debido a un aumento de TPB que a su vez provoca un aumento del número de centros activos para la reacción electroquímica.

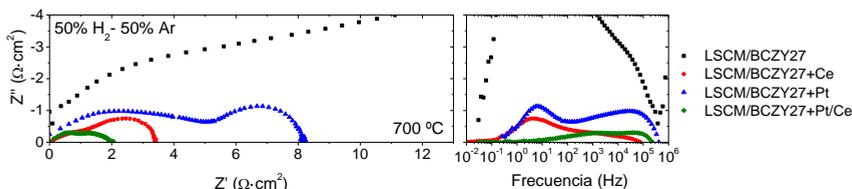


Figura 9.3. Espectros de impedancia del electrodo LSCM/BCZY27 sin infiltrar e infiltrado con los diferentes catalizadores en una atmósfera compuesta por 50% H₂-Ar (3% de H₂O).

Un factor importante para tener en cuenta en estos materiales es su estabilidad en las condiciones de operación. Por ello, se realizaron estudios de estabilidad de todos los electrodos a 700 °C en una atmósfera compuesta por 50% H₂-Ar y 9% CH₄-10% H₂, ambas humidificadas con un 3% de H₂O durante 24 h (Figura 9.4). El electrodo LSCM/BCZY27 sin infiltrar e infiltrado con los diferentes catalizadores, CeO₂, Pt y Pt/CeO₂, presentó una buena estabilidad tanto en hidrógeno como en metano (Figura 9.4a y b, respectivamente), sin cambios en los valores de la resistencia de polarización durante todo el tiempo de estudio.

Por el contrario, para el electrodo LSM/BCZY27, se observó una degradación en la atmósfera compuesta por un 50% H₂-Ar (Figura 9.4c), tanto para el compuesto sin infiltrar como para el resto de los infiltrados con las nanopartículas catalíticas. Este hecho confirma la inestabilidad del material LSM/BCZY27 en condiciones reductoras, cuando se emplea una temperatura intermedia (≤ 800 °C) pero un alto contenido de hidrógeno (50% de H₂).

Cabe destacar que en las condiciones de operación con un 9% CH₄-10% H₂ (Figura 9.4d), el electrodo LSM/BCZY27 permanece estable para todos los infiltrados estudiados, confirmando el hecho de que con una menor cantidad de hidrógeno, el *composite* LSM/BCZY27 sufre un menor deterioro en su estructura, sin la aparición de fases secundarias, como ocurre cuando se trata con un 5% H₂-95% Ar a 800 °C.

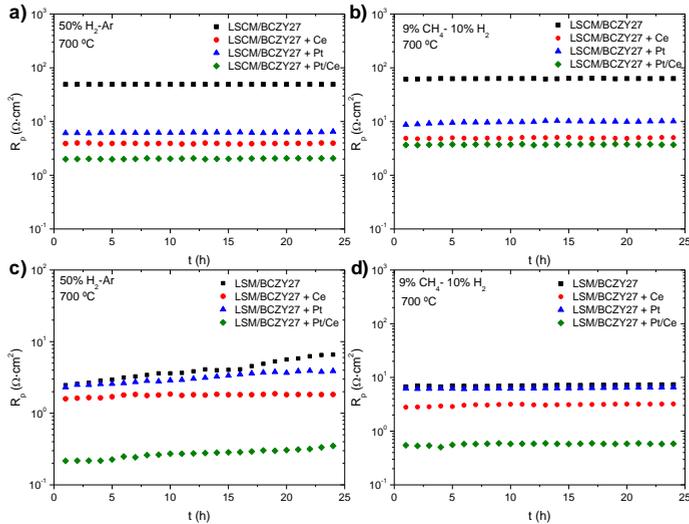


Figura 9.4. Estabilidad bajo las condiciones de operación, 50% H₂-50% Ar y 9% CH₄-10% H₂, de los electrodos LSM/BCZY27 (a y b) y LSM/BCZY27 (c y d) sin infiltrar e infiltrados con CeO₂, Pt y Pt/CeO₂.

9.2.2.1. Análisis de la reversibilidad de la celda (RePCEC)

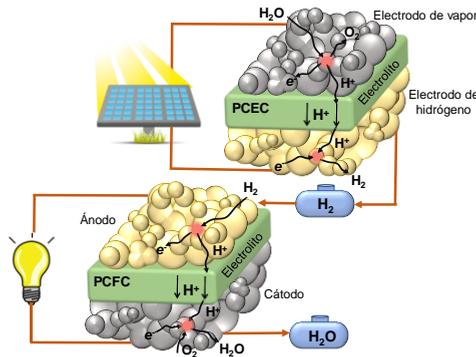


Figura 9.5. Esquema del funcionamiento de una celda cerámica protónica reversible (RePCEC).

En este apartado se realizó el estudio de la caracterización electroquímica acerca de la reversibilidad de los electrodos infiltrados para su empleo simultáneo como pila de combustible (PCFC) y electrolizador (PCEC), es decir, como celda electroquímica cerámica reversible (RePCEC). Además, los electrodos deben ser estables en condiciones reductoras y oxidantes como se mencionó anteriormente. En la reacción de MDA, realizar los ciclos de reoxidación puede tener la ventaja de

quemar/eliminar el coque formado por el CH_4 y así regenerar el catalizador. Para ello, las celdas simétricas de los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 infiltrados con CeO_2 , Pt y Pt/ CeO_2 se midieron en una configuración a 4 puntas realizando ciclos alternos en atmósferas de aire y 50% H_2 -Ar y humidificadas con un 3% de H_2O con un caudal constante de 100 mL/min en ambas cámaras del reactor durante 40 horas.

En la Figura 9.6 se muestran las R_p a 700 °C de los ciclos reversibles aire- H_2 para los diferentes electrodos infiltrados. El electrodo LSCM/BCZY27 infiltrado con CeO_2 (Figura 9.6a), presentó valores muy cercanos de R_p y también los más altos, en condiciones oxidantes y reductoras, resultando ser el infiltrado menos satisfactorio para este tipo de celda reversible pese a que también sea posible una regeneración del catalizador.

El electrodo LSCM/BCY27 infiltrado con Pt y con Pt/ CeO_2 (Figura 9.6b y c, respectivamente) mostraron valores de R_p muy similares, pero opuestos en las condiciones de operación, siendo ligeramente mejor el infiltrado sólo con Pt. También se observó una regeneración para ambos catalizadores, recuperando los valores iniciales de la R_p . Como este capítulo se centra mayoritariamente en el estudio de los electrodos en condiciones reductoras, se consideró el infiltrado con Pt/ CeO_2 el que obtuvo mejor comportamiento electroquímico para el electrodo LSCM/BZCY27.

La Figura 9.6d-f muestra los ciclos aire- H_2 del electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con los diferentes catalizadores, CeO_2 , Pt y Pt/ CeO_2 , respectivamente. En todos ellos se observó una buena regeneración del catalizador siendo el mejor resultado el que se obtuvo para el *composite* LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/ CeO_2 (Figura 9.6f) como ya se mencionó anteriormente.

Cabe señalar que el *composite* LSM/BCZY27 no es estable con un 50% de H_2 puesto que se va degradando con el tiempo como se mostró en la Figura 9.4 tras realizar el estudio de estabilidad. Pero con los ciclos de reversibilidad, se observó

como éste se recupera al reoxidarse, volviendo a su valor de R_p inicial. Es por ello, que estas características hacen que el electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂, sea un buen candidato como electrodo para promover las reacciones de reducción/oxidación de H₂ y O₂.

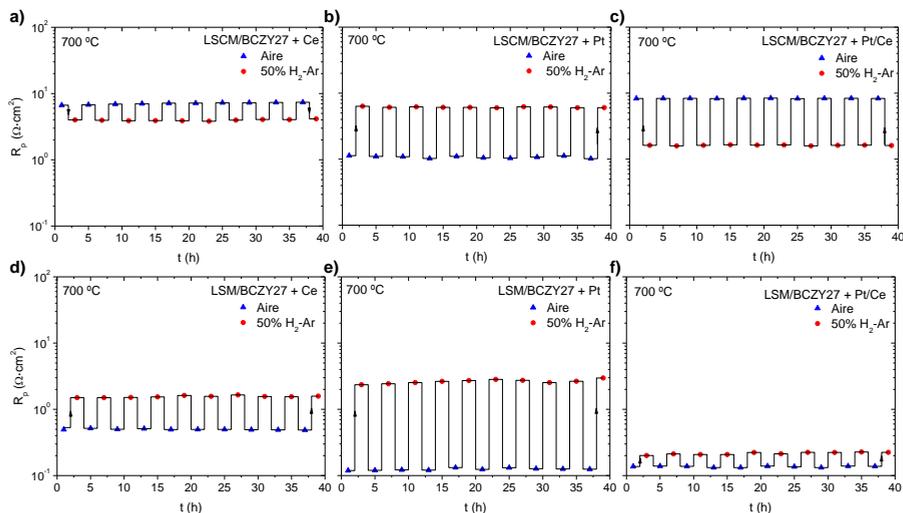


Figura 9.6. R_p a 700 °C de los compuestos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 infiltrados con CeO₂ (a y d), Pt (b y e) y Pt/CeO₂ (c y f) para los ciclos de aire-H₂ con un 3% de H₂O.

9.2.2.2. Efecto de la corriente aplicada

Para realizar el estudio del efecto de la corriente sobre el electrodo infiltrado se empleó la configuración a 3 puntas como se explicó en el *Capítulo del estudio del electrodo LSM/BCZY27 y su activación catalítica para PCEC*. Esta configuración se utilizó para analizar el comportamiento electroquímico bajo una corriente total aplicada teniendo en cuenta la contribución de un único electrodo. El estudio se realizó en los electrodos LSM/BCZY27 y LSCM/BCY27 infiltrados con Pt/CeO₂, puesto que eran los que mejor resultados dieron de todos los catalizadores. Hay que destacar que las muestras utilizadas en este estudio son diferentes a las empleadas en las medidas anteriores, por lo que puede haber ligeras variaciones respecto a la resistencia de polarización medida en el OCV.

La Figura 9.7a y b (diagramas de Nyquist y Bode) muestran el efecto de la corriente aplicada sobre el comportamiento del electrodo LSCM/BCZY27 activado con Pt/CeO₂ a 700 °C, con un 50% de H₂ y con 9% CH₄-10% H₂, respectivamente. La Figura 9.7c muestra la R_p del electrodo en ambas condiciones de operación y en función de la corriente aplicada. En este estudio se aplicó un rango de corrientes de 15.7 a 47.2 mA/cm².

En la Figura 9.7a y b se puede observar que existen dos contribuciones en el proceso del electrodo (R_{MF} y R_{HF}) pero está más limitado por la R_{MF} puesto que disminuye ligeramente con el aumento de la densidad de corriente. Este efecto es más evidente en H₂ (Figura 9.7a) que en CH₄ (Figura 9.7b). Además, puede demostrarse cuantitativamente mediante un modelado del circuito equivalente LR₀(R_{MF}CPE_{MF})(R_{HF}CPE_{HF}), cuya capacitancia es C_{MF} ~10⁻² F·cm⁻².

En la Figura 9.7c, se observa el efecto positivo al aplicar una corriente neta sobre el electrodo LSCM/BCZY27, obteniéndose menores valores de R_p al aumentar la corriente. Los valores más bajos de R_p obtenidos son 1.59 y 3.19 Ω·cm² en una atmósfera con un 50% H₂-Ar y un 9% CH₄-10% H₂, respectivamente, aplicando una densidad de corriente de 47.17 mA/cm².

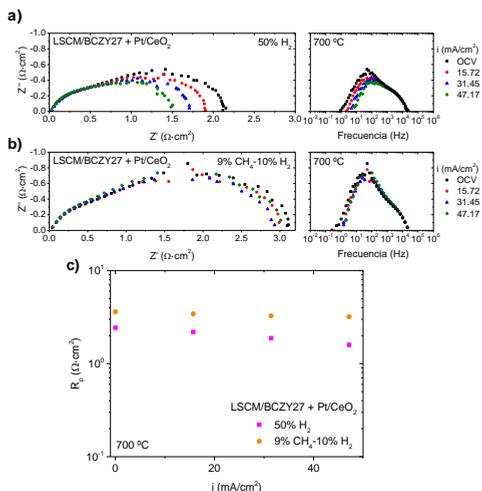


Figura 9.7. Diagramas de Nyquist y de Bode del LSCM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ a 700 °C con un 50% H₂ (a) y un 9% CH₄-10% H₂ (b). R_p en función de la corriente aplicada del compuesto LSCM/BCZY27 en condiciones reductoras (c).

El electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ se muestra en la Figura 9.8. La Figura 9.8a y b, muestra los diagramas de Nyquist y Bode en ambas condiciones de operación, 50% H₂ y 9% CH₄-10% H₂ mientras que en la Figura 9.8c se representa la R_p en función de la corriente aplicada en el mismo rango de corrientes que el electrodo anterior (15.7 – 47.2 mA/cm²). En este electrodo, se distinguen también dos contribuciones (R_{MF} y R_{HF}) en las que se nota una disminución más drástica de la R_{MF} con la corriente aplicada que la observada para el LSCM/BCZY27. La R_{HF} casi constante indica que las propiedades de transporte se mantienen mientras que la aplicación de densidad de corriente sólo afecta a los procesos superficiales. La capacitancia asociada a este proceso tras el modelado empleando el circuito equivalente LR₀(R_{MF}CPE_{MF})(R_{HF}CPE_{HF}) es de C_{MF} ~10⁻¹ F·cm⁻².

En la Figura 9.8c, se observa el efecto positivo al aplicar una corriente neta sobre el electrodo LSM/BCZY27. En este caso, los valores de R_p obtenidos fueron de 0.55 y 0.78 Ω·cm² con un 50% H₂-Ar y un 9% CH₄-10% H₂, respectivamente, aplicando una densidad de corriente de 47.17 mA/cm²

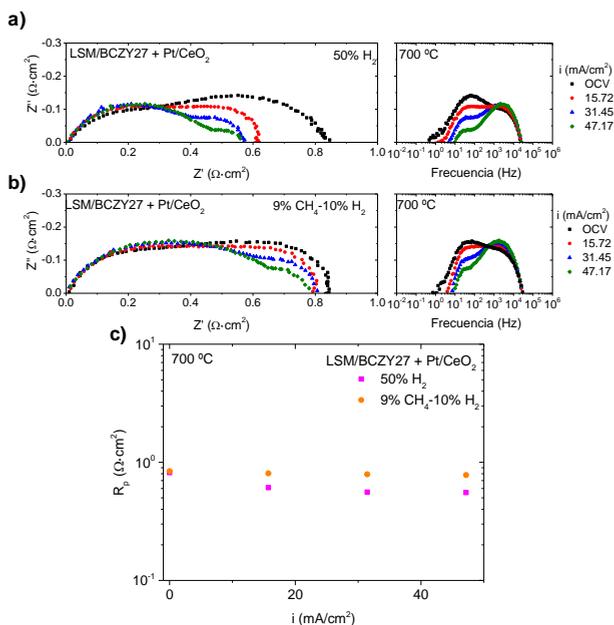


Figura 9.8. Diagramas de Nyquist y de Bode del LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ a 700 °C con un 50% H₂ (a) y un 9% CH₄-10% H₂ (b). R_p en función de la corriente aplicada del compuesto LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ a 700 °C en condiciones reductoras (c).

Hay que tener en cuenta que la R_p del electrodo LSM/BCZY27 tiene una reducción menor con las corrientes aplicadas. El origen de una activación electroquímica diferente podría estar relacionado con los diferentes estados redox, es decir, el estado de oxidación de los cationes de los catalizadores asociados con los sitios de reacción involucrados en la adsorción y transferencia de carga entre las diferentes especies de superficie de la electrólisis. En la mayoría de los casos, la adición de un catalizador al electrodo produce un efecto positivo en el comportamiento del electrodo pudiéndose mejorar aún más aplicando una corriente neta.

9.2.3. Compatibilidad química con el CH₄ y aromáticos

Para aplicar estos electrodos en la reacción de MDA, es necesario que el electrodo presente una buena compatibilidad química con el CH₄ y los productos aromáticos formados. Para ello, es necesario comprobar la compatibilidad de estos materiales

con los gases de operación, así como realizar el estudio de la cantidad de coque generado durante la reacción.

La compatibilidad química de los materiales BCZY27, LSCM y LSM con CH₄ y tolueno se comprobó tratando los materiales (en forma de polvo) a 800 °C durante una hora en CH₄ saturado en tolueno. Los polvos de LSCM y LSM se trataron en crisoles de Al₂O₃ mientras que el material BCZY27 se trató en un tubo de cuarzo para descartar el efecto de la Al₂O₃ en la formación de coque. Así pues, la producción de coque tuvo lugar sobre todos los materiales como se puede observar en la Figura 9.9.

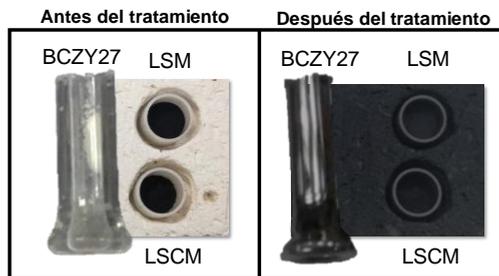


Figura 9.9. Polvos de BCZY27, LSCM y LSM antes y después del tratamiento con CH₄ saturado con tolueno a 800 °C/1h.

Después del tratamiento, se realizaron análisis termogravimétricos (TG) para cuantificar los residuos carbonosos depositados en los materiales durante el tratamiento. La Figura 9.10 muestra la evolución de la masa de cada muestra en función de la temperatura y con aire sintético. Los materiales BCZY27 y LSCM muestran una pérdida de masa entre 400 y 600 °C, excepto el material LSM, que primero presenta una ganancia de masa seguida de una pérdida.

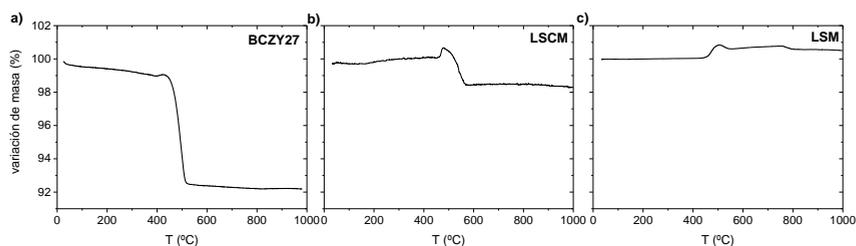


Figura 9.10. Medidas TG de los materiales BCZY27, LSCM y LSM después del tratamiento con CH_4 .

La cuantificación de la pérdida de masa principal que se atribuye a los depósitos carbonosos en los materiales (gC/g_{mat}) se indica en la Tabla 2. Por el contrario, el aumento de masa observado en el material LSM de 450 a 550 °C puede estar relacionado con la oxidación del material, por lo que es difícil cuantificar el coque que existe si simultáneamente se está oxidando el material.

Material	gC/g_{mat}
BCZY27	0.070
LSCM	0.022
LSM	— *

Tabla 9.3. Coque producido durante el tratamiento con CH_4 expresados como gC/g_{mat} . *, la reoxidación simultánea del óxido mixto y el agotamiento del coque impidieron la cuantificación precisa del coque.

El material BCZY27 fue el que presentó la mayor producción de coque. Por otro lado, hay que destacar que el carbono amorfo se oxida por debajo de los 550 °C, mientras que el carbono filamentososo y el grafito requieren una temperatura ligeramente más alta para la oxidación (600 °C). Por lo tanto, todos los materiales analizados presentaron carbono amorfo, el cual supone una regeneración más fácil y rápida del catalizador.

9.2.4. Caracterización post-mortem

Las celdas simétricas LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 infiltradas con los diferentes catalizadores se caracterizaron mediante XRD después de ser operadas en condiciones oxidantes y reductoras (aire, H_2 y CH_4). La Figura 9.11 muestra los

difractogramas de los electrodos LSCM/BCZY27 (a) y LSM/BCZY27 (b) infiltrados con CeO₂, Pt y Pt/CeO₂, donde los picos de difracción de las fases de CeO₂ y el Pt están presentes. No se detectaron fases secundarias de otros compuestos por lo que no existe una degradación de la celda después de ser sometida a las condiciones de operación. Esto también se destaca a través del análisis SEM de la microestructura del electrodo de la celda simétrica visto en sección transversal (Figura 9.12).

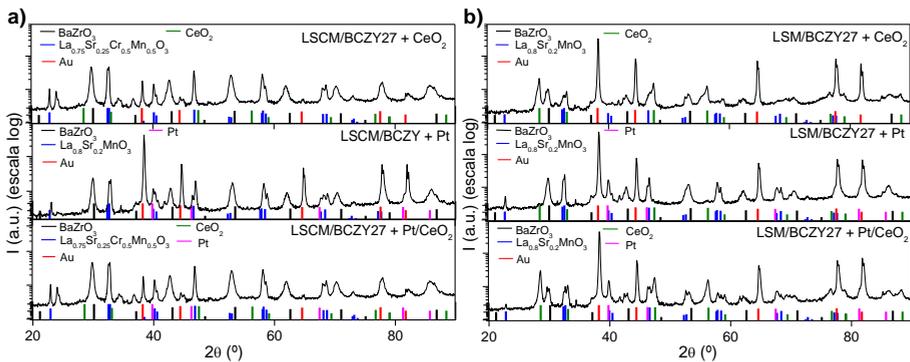


Figura 9.11. Difractogramas de LSCM/BCZY27 (a) y LSM/BCZY27 (b) infiltrado con CeO₂, Pt y Pt/CeO₂ después de las medidas electroquímicas.

El análisis SEM de las muestras vistas en sección transversal revela que los materiales del electrodo están cubiertos de nanopartículas catalíticas redondas relacionadas con el CeO₂, Pt y el Pt/CeO₂. Además, se confirma que ambos electrodos infiltrados no presentan degradación después de ser sometidos a condiciones de operación, presentando una buena dispersión de los catalizadores en el electrodo.

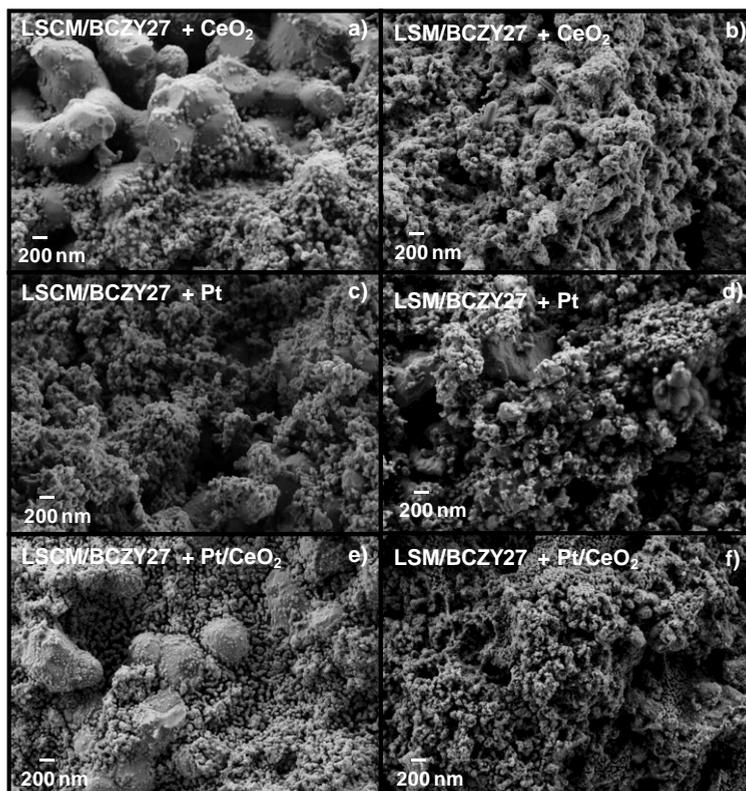


Figura 9.12. Micrografías SEM de las superficies fracturadas en vista transversal de los materiales LSCM/BCZY27 y el LSM/BCZY27 infiltrados con CeO_2 (a y b), Pt (c y d) y Pt/ CeO_2 (e y f) después de las medidas electroquímicas.

9.3. Conclusiones

En este capítulo se realizó un estudio electroquímico más exhaustivo de los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27. Se demostró que la adición de diferentes nanopartículas, CeO_2 , Pt y Pt/ CeO_2 , catalíticamente activadas en celdas simétricas, permitieron reducir la R_p en ambos electrodos. Los mejores resultados electroquímicos para todas las condiciones de operación se obtuvieron para los electrodos infiltrados con Pt/ CeO_2 , siendo notablemente mejor para el compuesto LSCM/BCZY27. Los valores de R_p de LSM/BCZY infiltrado con Pt/ CeO_2 fueron 0.14, 0.19 y 0.70 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, medidos en aire, 50% H_2 y 9% CH_4 -10% H_2 , respectivamente.

Por otro lado, el compuesto LSCM/BCZY27 infiltrado con los diferentes catalizadores, presentó una buena estabilidad electroquímica en condiciones reductoras (H_2 y CH_4). En cambio, el electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con las nanopartículas catalíticas sufrió una degradación del material con el tiempo empleando un 50% de H_2 , pero una buena estabilidad bajo una atmósfera de 9% CH_4 -10% H_2 . Esto pudo ser debido a la menor cantidad de hidrógeno empleada cuando se empleó metano. Con los ciclos de reversibilidad aire-hidrógeno a 700 °C, se comprobó que el electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con los diferentes catalizadores, recupera su valor inicial (R_p) al reoxidarse demostrando que su degradación en condiciones reductoras no es irreversible.

Además, el comportamiento del electrodo se puede mejorar aplicando una corriente neta al electrodo infiltrado con las diferentes nanopartículas y activando los procesos de la superficie. En este estudio, el electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ continuó dando los mejores resultados electroquímicos. Los valores de R_p obtenidos fueron de 0.55 y 0.78 $\Omega \cdot cm^2$ con un 50% H_2 -Ar y un 9% CH_4 -10% H_2 , respectivamente, aplicando una densidad de corriente de 47.17 mA/cm². Por lo tanto, los resultados demostraron que la adición de nanopartículas de Pt/CeO₂ en los electrodos que funcionan tanto como pila de combustible como electrolizador, son una ruta prometedora para mejorar el rendimiento de las celdas reversibles basadas en cerámicas protónicas y podrían ser empleados en reacciones donde una reacción oxidativa es necesaria.

9.4. Referencias

1. Xu, L., Q. Jiang, Z. Xiao, X. Li, J. Huo, S. Wang, and L. Dai, *Plasma-Engraved Co_3O_4 Nanosheets with Oxygen Vacancies and High Surface Area for the Oxygen Evolution Reaction*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. **55**(17): p. 5277-5281.
2. Dresp, S., F. Luo, R. Schmack, S. Kühn, M. Gliech, and P. Strasser, *An efficient bifunctional two-component catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution in reversible fuel cells, electrolyzers and rechargeable air electrodes*. *Energy & Environmental Science*, 2016. **9**(6): p. 2020-2024.
3. Park, S., Y. Shao, J. Liu, and Y. Wang, *Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(11): p. 9331-9344.
4. Yang, L., S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, and M. Liu, *Enhanced Sulfur and Coking Tolerance of a Mixed Ion Conductor for SOFCs: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$* . *Science*, 2009. **326**(5949): p. 126-129.
5. Pellow, M.A., C.J.M. Emmott, C.J. Barnhart, and S.M. Benson, *Hydrogen or batteries for grid storage? A net energy analysis*. *Energy & Environmental Science*, 2015. **8**(7): p. 1938-1952.
6. Vøllestad, E., R. Strandbakke, M. Tarach, D. Catalán-Martínez, M.-L. Fontaine, D. Beeaff, D.R. Clark, J.M. Serra, and T. Norby, *Mixed proton and electron conducting double perovskite anodes for stable and efficient tubular proton ceramic electrolyzers*. *Nature Materials*, 2019. **18**(7): p. 752-759.
7. Chen, T., M. Liu, C. Yuan, Y. Zhou, X. Ye, Z. Zhan, C. Xia, and S. Wang, *High performance of intermediate temperature solid oxide electrolysis cells using $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ impregnated scandia stabilized zirconia oxygen electrode*. *Journal of Power Sources*, 2015. **276**: p. 1-6.

8. Liu, T., Y. Wang, Y. Zhang, S. Fang, L. Lei, C. Ren, and F. Chen, *Steam electrolysis in a solid oxide electrolysis cell fabricated by the phase-inversion tape casting method*. *Electrochemistry Communications*, 2015. **61**: p. 106-109.
9. Fang, Q., L. Blum, and N.H. Menzler, *Performance and Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells in Stack*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015. **162**(8): p. F907-F912.
10. Laguna-Bercero, M.A., R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner, and V.M. Orera, *Steam Electrolysis Using a Microtubular Solid Oxide Fuel Cell*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010. **157**(6): p. B852-B855.
11. Jensen, S.H., P.H. Larsen, and M. Mogensen, *Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(15): p. 3253-3257.
12. Wendel, C.H., Z. Gao, S.A. Barnett, and R.J. Braun, *Modeling and experimental performance of an intermediate temperature reversible solid oxide cell for high-efficiency, distributed-scale electrical energy storage*. *Journal of Power Sources*, 2015. **283**: p. 329-342.
13. Jensen, S.H., C. Graves, M. Mogensen, C. Wendel, R. Braun, G. Hughes, Z. Gao, and S.A. Barnett, *Large-scale electricity storage utilizing reversible solid oxide cells combined with underground storage of CO₂ and CH₄*. *Energy & Environmental Science*, 2015. **8**(8): p. 2471-2479.
14. Gao, Z., H. Wang, E. Miller, Q. Liu, D. Senn, and S. Barnett, *Tape Casting of High-Performance Low-Temperature Solid Oxide Cells with Thin La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} Electrolytes and Impregnated Nano Anodes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017. **9**(8): p. 7115-7124.
15. Zhang, S.-L., H. Wang, M.Y. Lu, A.-P. Zhang, L.V. Mogni, Q. Liu, C.-X. Li, C.-J. Li, and S.A. Barnett, *Cobalt-substituted SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ}: a stable*

- high-performance oxygen electrode material for intermediate-temperature solid oxide electrochemical cells*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(7): p. 1870-1879.
16. Ishihara, T., N. Jirathiwathanakul, and H. Zhong, *Intermediate temperature solid oxide electrolysis cell using LaGaO₃ based perovskite electrolyte*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(5): p. 665-672.
 17. Morejudo, S.H., R. Zanón, S. Escolástico, I. Yuste-Tirados, H. Malerød-Fjeld, P.K. Vestre, W.G. Coors, A. Martínez, T. Norby, J.M. Serra, and C. Kjølseth, *Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor*. Science, 2016. **353**(6299): p. 563-566.
 18. Malerød-Fjeld, H., D. Clark, I. Yuste-Tirados, R. Zanón, D. Catalán-Martinez, D. Beeaff, S.H. Morejudo, P.K. Vestre, T. Norby, R. Haugsrud, J.M. Serra, and C. Kjølseth, *Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss*. Nature Energy, 2017. **2**(12): p. 923-931.
 19. Yokokawa, H., N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials*. Solid State Ionics, 1992. **52**(1): p. 43-56.
 20. Tao, S. and J.T.S. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*. Nature Materials, 2003. **2**(5): p. 320-323.
 21. Bastidas, D.M., S. Tao, and J.T.S. Irvine, *A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(17): p. 1603-1605.
 22. Sfeir, J., P.A. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. Joerg Mathieu, J. Van herle, and K. Ravindranathan Thampi, *Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes*. Journal of Catalysis, 2001. **202**(2): p. 229-244.

23. Jiang, S.P. and W. Wang, *Sintering and grain growth of (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells under polarization*. Solid State Ionics, 2005. **176**(13): p. 1185-1191.
24. Gu, H., Y. Zheng, R. Ran, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, and J. Ahn, *Synthesis and assessment of La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_yMn_{1-y}O_{3-δ} as cathodes for solid-oxide fuel cells on scandium-stabilized zirconia electrolyte*. Journal of Power Sources, 2008. **183**(2): p. 471-478.
25. Jiang, Z., L. Zhang, L. Cai, and C. Xia, *Bismuth oxide-coated (La,Sr)MnO₃ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with yttria-stabilized zirconia electrolytes*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(11): p. 3059-3065.
26. Kiatkittipong, W., T. Tagawa, S. Goto, S. Assabumrungrat, and P. Praserttham, *Oxidative Coupling of Methane in the LSM/YSZ/LaAlO SOFC Reactor*. JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, 2004. **37**(12): p. 1461-1470.
27. Zheng, Y., R. Ran, S.Z. Qiao, and Z. Shao, *Study on oxygen activation and methane oxidation over La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ electrode in single-chamber solid oxide fuel cells via an electrochemical approach*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(5): p. 4328-4338.
28. Watanabe, F., I. Kaburaki, N. Shimoda, and S. Satokawa, *Influence of nitrogen impurity for steam methane reforming over noble metal catalysts*. Fuel Processing Technology, 2016. **152**: p. 15-21.
29. Khani, Y., Z. Shariatinia, and F. Bahadoran, *High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane*. Chemical Engineering Journal, 2016. **299**: p. 353-366.

30. German, E.D. and M. Sheintuch, *Methane steam reforming rates over Pt, Rh and Ni(111) accounting for H tunneling and for metal lattice vibrations*. Surface Science, 2017. **656**: p. 126-139.
31. Okada, S., R. Manabe, R. Inagaki, S. Ogo, and Y. Sekine, *Methane dissociative adsorption in catalytic steam reforming of methane over Pd/CeO₂ in an electric field*. Catalysis Today, 2018. **307**: p. 272-276.
32. Wang, F., W. Cai, Tana, H. Provendier, Y. Schuurman, C. Descorme, C. Mirodatos, and W. Shen, *Ageing analysis of a model Ir/CeO₂ catalyst in ethanol steam reforming*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 546-555.
33. Jaiswar, V.K., S. Katheria, G. Deo, and D. Kunzru, *Effect of Pt doping on activity and stability of Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane at ambient and high pressure condition*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(30): p. 18968-18976.
34. Wei, J. and E. Iglesia, *Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(13): p. 4094-4103.
35. de Souza, V.P., D. Costa, D. dos Santos, A.G. Sato, and J.M.C. Bueno, *Pt-promoted α -Al₂O₃-supported Ni catalysts: Effect of preparation conditions on oxi-reduction and catalytic properties for hydrogen production by steam reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(13): p. 9985-9993.
36. Chandran, P., A. Ghosh, and S. Ramaprabhu, *High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell*. Scientific Reports, 2018. **8**(1): p. 3591.

37. Futamura, S., A. Muramoto, Y. Tachikawa, J. Matsuda, S.M. Lyth, Y. Shiratori, S. Taniguchi, and K. Sasaki, *SOFC anodes impregnated with noble metal catalyst nanoparticles for high fuel utilization*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(16): p. 8502-8518.
38. Teschner, D., A. Wootsch, O. Pozdnyakova-Tellinger, J. Kröhnert, E.M. Vass, M. Hävecker, S. Zafeiratos, P. Schnörch, P.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, and R. Schlögl, *Partial pressure dependent in situ spectroscopic study on the preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) over Pt/ceria catalysts*. Journal of Catalysis, 2007. **249**(2): p. 318-327.
39. Picasso, G., M. Gutiérrez, M.P. Pina, and J. Herguido, *Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors*. Chemical Engineering Journal, 2007. **126**(2): p. 119-130.
40. Shi, L., W. Chu, F. Qu, and S. Luo, *Low-temperature catalytic combustion of methane over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts: Effect of preparation method*. Catalysis Letters, 2007. **113**(1): p. 59-64.
41. Kuznetsova, T., V. Sadykov, L. Batuev, E. Moroz, E. Burgina, V. Rogov, V. Kriventsov, and D. Kochubey, *Modified Ceria-Zirconia Fluorite-Like Catalysts for the Combustion of Methane*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2006. **15**(3): p. 149-163.
42. Itome, M. and A.E. Nelson, *Methane Oxidation Over M-8YSZ and M-CeO₂/8YSZ (M = Ni, Cu, Co, Ag) Catalysts*. Catalysis Letters, 2006. **106**(1): p. 21-27.
43. Bozo, C., N. Guilhaume, E. Garbowski, and M. Primet, *Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts*. Catalysis Today, 2000. **59**(1): p. 33-45.

44. McIntosh, S. and R.J. Gorte, *Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4845-4866.
45. McIntosh, S., J.M. Vohs, and R.J. Gorte, *Effect of Precious-Metal Dopants on SOFC Anodes for Direct Utilization of Hydrocarbons*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003. **6**(11): p. A240-A243.
46. Putna, E.S., J. Stubenrauch, J.M. Vohs, and R.J. Gorte, *Ceria-Based Anodes for the Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells*. Langmuir, 1995. **11**(12): p. 4832-4837.
47. Pino, L., A. Vita, F. Cipitì, M. Laganà, and V. Recupero, *Performance of Pt/CeO₂ catalyst for propane oxidative steam reforming*. Applied Catalysis A: General, 2006. **306**: p. 68-77.
48. Pino, L., A. Vita, M. Cordaro, V. Recupero, and M.S. Hegde, *A comparative study of Pt/CeO₂ catalysts for catalytic partial oxidation of methane to syngas for application in fuel cell electric vehicles*. Applied Catalysis A: General, 2003. **243**(1): p. 135-146.
49. Amjad, U.-e.-S., C.W.M. Quintero, G. Ercolino, C. Italiano, A. Vita, and S. Specchia, *Methane Steam Reforming on the Pt/CeO₂ Catalyst: Effect of Daily Start-Up and Shut-Down on Long-Term Stability of the Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. **58**(36): p. 16395-16406.
50. Mortola, V.B., S. Damyanova, D. Zanchet, and J.M.C. Bueno, *Surface and structural features of Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ catalysts for partial oxidation and steam reforming of methane*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **107**(3): p. 221-236.
51. Amjad, U.-E.S., A. Vita, C. Galletti, L. Pino, and S. Specchia, *Comparative Study on Steam and Oxidative Steam Reforming of Methane with Noble*

- Metal Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(44): p. 15428-15436.
52. Ricote, S., N. Bonanos, H.J. Wang, and R. Haugsrud, *Conductivity, transport number measurements and hydration thermodynamics of $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{(0.1-\xi)}Ni_{\xi}O_{(3-\delta)}$* . Solid State Ionics, 2011. **185**(1): p. 11-17.
53. Ricote, S., N. Bonanos, M.C. Marco de Lucas, and G. Caboche, *Structural and conductivity study of the proton conductor $BaCe_{(0.9-x)}Zr_xY_{0.1}O_{(3-\delta)}$ at intermediate temperatures*. Journal of Power Sources, 2009. **193**(1): p. 189-193.
54. Tao, S. and J.T.S. Irvine, *Synthesis and Characterization of $(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(2): p. A252-A259.
55. Gan, Y., J. Zhang, Y. Li, S. Li, K. Xie, and J.T.S. Irvine, *Composite Oxygen Electrode Based on LSCM for Steam Electrolysis in a Proton Conducting Solid Oxide Electrolyzer*. Journal of The Electrochemical Society, 2012. **159**(11): p. F763-F767.
56. Bera, P., A. Gayen, M.S. Hegde, N.P. Lalla, L. Spadaro, F. Frusteri, and F. Arena, *Promoting Effect of CeO_2 in Combustion Synthesized Pt/ CeO_2 Catalyst for CO Oxidation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(25): p. 6122-6130.
57. Singha, R.K., A. Shukla, A. Yadav, T. Sasaki, A. Sandupatla, G. Deo, and R. Bal, *Pt-CeO₂ nanoporous spheres – an excellent catalyst for partial oxidation of methane: effect of the bimodal pore structure*. Catalysis Science & Technology, 2017. **7**(20): p. 4720-4735.

Capítulo 10

Conclusiones generales

10. Conclusiones generales

Diferentes estrategias han sido empleadas en la presente tesis para mejorar el comportamiento electroquímico y la estabilidad de los diferentes materiales sintetizados. Los resultados obtenidos divididos por capítulos se enumeran a continuación:

1. Desarrollo y optimización de electrodos para electrolizadores basados en el sistema $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$

- Cinco materiales, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO), $\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CrO}_3$ (LSC), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) han sido estudiados como potenciales electrodos de vapor (ánodos) para su uso en electrolizadores junto con el material protónico $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27).
- Los materiales LSC y LNO no eran compatibles puesto que reaccionan con el electrolito BCZY27 durante la calcinación del electrodo.
- Los materiales LSCF y LSM permanecieron estables bajo condiciones similares a las del proceso de electrólisis, 3 bar de presión total en aire húmedo (25% de aire y 75% de vapor). El material BSCF se degradó formando fases ricas en Ba con forma de aguja en las condiciones de operación.
- Se prepararon tres electrodos formados por materiales cerámico-cerámico (cer-cer) mezclando 50% en volumen de los materiales con fase perovskita y 50% en volumen de la fase protónica. El efecto de la composición del electrodo y la microestructura sobre el comportamiento electroquímico se investigó usando espectroscopía de impedancia (EIS) en el rango de temperatura 500 – 800 °C. Estos electrodos se probaron como ánodos en celdas de botón simétricas.
- El ánodo LSCF/BCZY 50/50 mostró los mejores valores, alcanzando resistencias de polarización (R_p) de $0.68 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 700 °C bajo una

atmósfera con presiones parciales de agua y aire de 2.25 y 0.75 bar, respectivamente.

- Se varió la relación de las fases del compuesto LSCF/BCZY27 para mejorar su funcionamiento electroquímico. Los mejores resultados fueron obtenidos para el ánodo con una relación del 50/50.
- Se estudió el efecto de la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (0.4 – 3.2 bar) y la p_{O_2} (0.05 – 0.6 bar) sobre la R_p y la conductividad del material BCZY27. Se observó que el aumento de la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ condujo a un ligero aumento en la R_p del electrodo mientras que el aumento de la p_{O_2} da lugar a una ligera reducción en la R_p . La conductividad del electrolito aumentó ligeramente con el aumento de ambas, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ y p_{O_2} .

2. Estudio del electrodo LSM/BCZY27 su activación catalítica para electrolizadores basados en cerámicas protónicas.

- El electrodo de vapor LSM/BCZY27 60/40 se infiltró con diferentes nanopartículas catalíticamente activas, CeO_2 , Pr_6O_{11} , ZrO_2 y $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$. Se redujo en gran medida la R_p a altas presiones de vapor (hasta 5 bar), en particular la resistencia asociada con los procesos de disociación del agua y la evolución del oxígeno.
- El electrodo LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con Pr_6O_{11} obtuvo los mejores resultados ($0.33 \Omega \cdot \text{cm}^2$) bajo una atmósfera compuesta por 25% de aire y 75% de H_2O y una presión total de 3 bar a 700 °C.
- Se aplicó una corriente neta a la celda siendo el electrodo LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ el que obtuvo menor R_p .
- Se analizó el efecto de la p_{O_2} (0.03 – 0.81 bar) y la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (1.14 – 4.84 bar) sobre la R_p y sus contribuciones en el electrodo LSM/BCZY 60/40 infiltrado con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$. El aumento de la p_{O_2} condujo a un ligero aumento en la R_p del electrodo, mientras que el aumento de la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ da lugar a una disminución en la R_p .

- La adición de nanopartículas de Pr_6O_{11} - CeO_2 en electrodos de vapor a altas presiones de vapor es una ruta prometedora para mejorar el funcionamiento del ánodo para los electrolizadores basados en cerámicas protónicas (PCEC).
- 3. Conversión directa de CO_2 a gas de síntesis en un electrolizador cerámico protónico ($\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)**
- Una celda asimétrica fue sellada empleando (a) el material BCZY27 como electrolito; (b) el electrodo LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con Pr_6O_{11} - CeO_2 y (c) una capa de Pt porosa como cátodo.
 - La celda se probó a diferentes temperaturas y distintas atmósferas de gas, variando la concentración de H_2O en el cátodo y la concentración de CO_2 en el ánodo. Se realizaron estudios de voltamperometría (curvas I-V) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).
 - La caracterización en modo electrolizador destacó el efecto positivo de la concentración de H_2O en el ánodo y la presencia de CO_2 en el cátodo. Concentraciones más altas de H_2O y CO_2 permitieron la operación a densidades de corriente más altas, lo que da lugar a un sobrepotencial más bajo y, en consecuencia, mejora sustancialmente la eficiencia farádica de la celda
 - La electrólisis del agua se realizó a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y la eficiencia farádica osciló entre el 7 y el 21% cuando se alimentó un 3% de H_2O en el ánodo. Además, se observó una mejora significativa de hasta el 39% a 10.4 mA/cm^2 al aumentar la concentración de H_2O al 7.5%.
 - Para lograr eficiencias farádicas más altas, el grosor del electrolito debe reducirse significativamente mediante la fabricación de celdas con un cátodo soportado donde el cátodo normalmente está compuesto de BCZY y NiO (cer-met), el cátodo debe ser optimizado y la celda de electrólisis debe funcionar a altas concentraciones de vapor en el ánodo.

- Se realizó un experimento de co-electrólisis a 700 °C con un 7.5% de H₂O que demostró el efecto positivo del CO₂ en la resistencia de la celda. La alimentación conjunta de H₂ y CO₂ en el cátodo reveló que la velocidad de hidrogenación de CO₂ a CO a través de la reacción RWGS aumenta cuando se aplica la corriente, incluso a densidades de corriente menores.
- Este efecto se describió previamente en el Pt para otros procesos de superficie y se nombró efecto NEMCA. La conductividad iónica-protónica mixta ofrece la posibilidad de un mayor control de la relación CO/H₂ en el hidrógeno seco producido en el cátodo de PCEC.

4. Desarrollo y optimización de electrodos para RePCEC y reacciones con CH₄

- Se realizó la síntesis y el estudio electroquímico de 18 materiales cerámicos, La_{0.7}Sr_{0.3}VO_{3-δ} (LSV), Sr_{0.7}La_{0.3}TiO₃ (SLT), Sr_{0.2}Ba_{0.4}Ti_{0.2}Nb_{0.8}O₃ (SBTN), Sr_{0.35}Ba_{0.35}La_{0.3}TiO₃ (SBLT), La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} (LSM), La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ}-PrBaMn₂O_{5+δ} (LSM-PBM), Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ (CZ), Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂-La_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃ (CZ-LSF55), La_{0.85}Sr_{0.15}CrO₃ (LSC), Sr₂MgMoO₆ (SMMO), Gd₂(Ti_{0.3}Mo_{0.7})₂O₇ (GTM), La₄Sr₈Ti₁₁Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{37.5} (LSTMG), Zr_{0.7}Ti_{0.2}Y_{0.1}O₂ (ZTY), La_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃ (LSF55), La_{0.85}Sr_{0.15}FeO₃ (LSF8515), La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (LSCM), Nd_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O₃ (NSMT) y La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O₃ (LSMT), como electrodos para membranas basadas en cerámicas protónicas utilizadas en modo reversible (RePCEC) y en la deshidroaromatización de metano (MDA). Los materiales fueron fabricados por reacción en estado sólido (SSR) o por Pechini, dependiendo del compuesto.

- Los materiales que no presentaron impurezas (monofásicos) durante su síntesis fueron LSV, SBTN, SBLT, LSM, CZ, CZ-LSF55, LSC, SMMO, LSTMG, LSF55, LSF81515, LSCM, NSMT, LSMT.
- Los materiales compatibles con BCZY27 fueron LSV, LSM, CZ, CZ-LSF55, SMMO, LSTMG, LSF55, LSF81515, LSCM, NSMT, LSMT.
- Se realizó la caracterización electroquímica empleando membranas planas simétricas de BCZY27 para los siguientes compuestos: CZ-LSF55/BCZY27, LSF81515/BCZY27, LSF55/BCZY27, SMMO/BCZY27, LSV/BCZY27, LSM/BCZY27 y LSCM/BCZY27 en condiciones reductoras, 50% H₂-50% Ar y 9% CH₄-10%H₂-81% Ar.
- Los electrodos que ofrecieron un mejor comportamiento electroquímico con un 50% de H₂ fueron los materiales LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27, con un valor de R_p de 49.22 y de 3.27 Ω·cm² a 700 °C, respectivamente.
- Con un 9% CH₄-10%H₂, se obtuvo el mismo resultado, pero con resistencias de polarización ligeramente más altas, 58.78 Ω·cm² para el compuesto LSM/BCZY27 y 8.10 Ω·cm² para el electrodo LSM/BCZY27, ambos a 700 °C.
- Los resultados demostraron que los materiales LSM/BCZY27 y LSCM/BCZY27 son candidatos prometedores para las aplicaciones en RePCEC y conversión de CH₄, mientras que los restantes electrodos quedan descartados por sus altas R_p o por no ser estables en estas condiciones.

5. Activación catalítica de los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 para RePCEC y reacciones con CH₄

- Se realizó un estudio electroquímico más exhaustivo de los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27. Se demostró que la adición de diferentes nanopartículas, CeO₂, Pt y PtCeO₂, catalíticamente activadas en celdas simétricas, permitieron reducir la R_p en ambos electrodos.

- Los mejores resultados electroquímicos para todas las condiciones de operación se obtuvieron para los electrodos infiltrados con Pt/CeO₂, siendo notablemente mejor para el compuesto LSM/BCZY27. Los valores de R_p del LSM/BCZY infiltrado con Pt/CeO₂ fueron 0.14, 0.19 y 0.70 Ω·cm², medidos en aire, 50% H₂ y 9% CH₄-10% H₂, respectivamente.
- El compuesto LSCM/BCZY27 infiltrado con los diferentes catalizadores, presentó una buena estabilidad electroquímica en condiciones reductoras (H₂ y CH₄). En cambio, el electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con las nanopartículas catalíticas sufrió una degradación del material con el tiempo empleando un 50% de H₂, pero una buena estabilidad bajo una atmósfera de 9% CH₄-10% H₂.
- Con los ciclos de reversibilidad aire-hidrógeno a 700 °C, se comprobó que el electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con los diferentes catalizadores, recupera su valor inicial (R_p) al reoxidarse demostrando que su degradación en condiciones reductoras no es irreversible.
- El comportamiento del electrodo se pudo mejorar aplicando una corriente neta al electrodo infiltrado con las diferentes nanopartículas y activando los procesos de la superficie. El electrodo LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/CeO₂ continuó dando los mejores resultados electroquímicos.
- Los resultados demostraron que la adición de nanopartículas de Pt/CeO₂ en los electrodos que funcionan tanto como pila de combustible como electrolizador, son una ruta prometedora para mejorar el rendimiento de las celdas reversibles basadas en cerámicas protónicas y podrían ser empleados en reacciones donde una reacción oxidativa es necesaria.

11. Acrónimos, abreviaturas y símbolos

Acrónimo	Definición
A'	Aceptor
AC	Corriente alterna
AEC	Celda de electrólisis alcalina
BIAS	Corriente aplicada directa
CE	Contraelectrodo
C_{HF}, C_{MF}, C_{LF}	Capacitancia a diferentes frecuencias
CPE	Elemento de fase constante
D'	Donante
DC	Corriente continua
E	Potencial en condiciones no estándar
E°	Potencial en condiciones estándar
E_a	Energía de activación
EDX	Eespectroscopía de rayos X de dispersión de energía
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
F	Constante de Faraday
FE-SEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
HF	Alta frecuencia
HOR	Reacción de oxidación de hidrógeno
i	Densidad de corriente
I	Corriente
k	Constante de Boltzmann
K_A	Constante de equilibrio del aceptor
K_D	Constante de equilibrio del donante
K_e	Constante de equilibrio electrónico
K_F	Constante de Frenkel
L	Inductor
LF	Baja frecuencia
LLF	Muy baja frecuencia
MCEC	Electrólisis de carbonato fundido
MDA	Deshidroaromatización de metano
MDR	Reformado de metano en seco
MF	Frecuencia intermedia
MIEC	Conductores iónicos y electrónicos mixtos
m_i	Exponente relacionado con las especies limitantes respecto a la presión parcial de oxígeno
n	Número de electrones
n_i	Exponente relacionado con las especies limitantes respecto a la presión parcial de vapor

Acrónimo	Definición
OCV	Voltaje de circuito abierto
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
P	Potencia
PCEC	Celda electrolizadora protónica cerámica
PCFC	Pila combustible protónica cerámica
PEMEC	Celda electrolizadora de membrana de intercambio protónico
p_{H_2}	Presión parcial de hidrógeno
p_{H_2O}	Presión parcial de agua
p_i	Presión parcial del compuesto i
p_{O_2}	Presión parcial de oxígeno
POM	Oxidación parcial del metano
R	Resistencia
RE	Electrodo de referencia
RePCEC	Celda electrolizadora protónica cerámica reversible
RePCFC	Pila combustible protónica cerámica reversible
R_{HF}, R_{MF}, R_{LF}	Resistencia a diferentes frecuencias
R_p	Resistencia de polarización
RWGSR	Reacción inversa de cambio agua-gas
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SMR	Reformado de metano con vapor
SOEC	Celda electrolizadora de óxido sólido
SOFC	Pila combustible de óxido sólido
SSR	Reacción en estado sólido
TEM	Microscopía de transmisión de electrones
TGA	Análisis termogravimétrico
TPB	Punto de fase triple
T	Temperatura
t	Tiempo
V	Voltaje
WE	Electrodo de trabajo
WGSR	Reacción de cambio de gas de agua
XRD	Difracción de rayos X
Z	Impedancia
Z'	Impedancia imaginaria
Z''	Impedancia real

Abreviatura	Compuesto
BCZY27	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
BSCF	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
CZ	$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$
CZ-LSF55	$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2\text{-La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$
GTM	$\text{Gd}_2(\text{Ti}_{0.3}\text{Mo}_{0.7})_2\text{O}_7$
LNO	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$
LSC	$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$
LSCF	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
LSCM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$
LSF55	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$
LSF8515	$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeO}_3$
LSGM	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
LSM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$
LSM-PBM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}\text{-PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$
LSMT	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$
LSTMG	$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{37.5}$
LSV	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_{3-\delta}$
NSMT	$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$
SBLT	$\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.35}\text{La}_{0.3}\text{TiO}_3$
SBTN	$\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$
SLT	$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{TiO}_3$
SMMO	$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$
ZTY	$\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$

Símbolos	Definición
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Entalpía
ΔH_f°	Entalpía de formación estándar
ΔS	Entropía
θ	Ángulo de difracción
η_A	Polarización de activación
η_C	Polarización de la concentración o transporte de masa
η_{ener}	Eficiencia energética del proceso de co-electrólisis
η_F	Eficiencia farádica
η_Ω	Polarización óhmica
λ	Longitud de onda
σ	Conductividad
φ	Fase
ω	Frecuencia radial

12. Lista de figuras

<i>Figura 3.1. Consumo de la energía primaria en función de los combustibles[1].</i>	24
<i>Figura 3.2. Vías generales de producción de hidrógeno.</i>	28
<i>Figura 3.3. Electrolizador de óxido sólido (SOEC).....</i>	30
<i>Figura 3.4. Evolución del consumo energético de un proceso de electrólisis ideal: en función de la temperatura a presión estándar (1 atm) (a) y en función de la presión a temperatura estándar (298.15 K) (b)</i>	32
<i>Figura 3.5. Principio de la electrólisis alcalina</i>	36
<i>Figura 3.6. Celda electrolítica de membrana de intercambio de protones (PEMEC).....</i>	37
<i>Figura 3.7. Electrolizador compuesto por un electrolito: de óxido sólido (SOEC) (a) y protónico (PCEC) (b).....</i>	42
<i>Figura 3.8. Posibles vías de formación de hidrocarburos a partir del H₂O y del CO₂.....</i>	44
<i>Figura 3.9. Esquemas de funcionamiento para la co-electrólisis de CO₂ + H₂O mediante el uso de membranas conductoras de: iones oxígeno (SOEC) (a) o protones (PCEC) (b).....</i>	46
<i>Figura 3.10. Diagrama de la termodinámica de las reacciones de reducción de CO₂ y H₂O y la reacción de WGS.....</i>	48
<i>Figura 3.11. Esquemas de defectos de Schottky (a) y de Frenkel (b).....</i>	53
<i>Figura 3.12. Diagramas de la concentración de oxígeno y defectos electrónicos en función de la pO₂ para K_F> K_e (a) y K_e> K_F (b).....</i>	59
<i>Figura 3.13. Conductividades protónicas de varios óxidos calculadas a partir de la movilidad y la concentración de protones.....</i>	63
<i>Figura 3.14. Esquema de la estructura perovskita (ABO₃).....</i>	64

<i>Figura 3.15. Diagramas microestructurales de la superficie del cátodo con un conductor mixto O^{2-}/e^- (a), un composite protónico-O^{2-}/e^- (b) y un conductor mixto H^+/e^- (c) como cátodos para PCFC (línea marrón en negrita = área activa para la reacción del electrodo).....</i>	67
<i>Figura 4.1. Esquema de la reacción en estado sólido para la formación de un multicomponente de fase pura.....</i>	86
<i>Figura 4.2. Esquema de la ruta sol-gel o Pechini para la formación de óxidos sólidos.....</i>	87
<i>Figura 4.3. Esquema del método de coprecipitación para la formación de un óxido sólido puro.....</i>	88
<i>Figura 4.4. Metodología para la fabricación de electrolitos densos en forma de disco.....</i>	90
<i>Figura 4.5. Metodología para la fabricación de electrodos porosos a alta temperatura.....</i>	91
<i>Figura 4.6. Ley de Bragg. Difracción de rayos X sobre un material cristalino [8].</i>	93
<i>Figura 4.7. Las 14 redes de Bravais.....</i>	94
<i>Figura 4.8. Descripción esquemática de una columna SEM.....</i>	95
<i>Figura 4.9. Representación esquemática del equipo GC.....</i>	98
<i>Figura 4.10. Resultados de la impedancia en función de la impedancia imaginaria y real. El recuadro representa el circuito eléctrico equivalente que se ajusta a la respuesta de medida EIS.....</i>	100
<i>Figura 4.11. Esquema de la conexión entre la celda electroquímica a cuatro puntas y el equipo de medida Autolab PGSTAT128N.....</i>	102

- Figura 4.12. Descripción de las curvas i - V de una celda de combustible con las diferentes pérdidas (a) y curvas de celda combustible i - V y de potencia combinadas (b). 103
- Figura 4.13. Descripción de las curvas i - V de una celda electroquímica y sus diferentes pérdidas en modo electrolizador y pila de combustible. 105
- Figura 4.14. Esquema del Reactor PH1 para las medidas electroquímicas a alta temperatura y presión atmosférica..... 107
- Figura 4.15. Vista detallada del Reactor PH1 108
- Figura 4.16. Esquema del Reactor PH5 para las medidas electroquímicas a alta temperatura y alta presión de vapor. 109
- Figura 5.1. Difractogramas de los compuestos LSM (a), LNO (b) y LSC (c) después de la sinterización junto a BCZY27 a 1100 °C durante 2 h y LSCF (d) y BSCF (e) a 1000 °C durante 2 h. 117
- Figura 5.2. Difractogramas de los compuestos BCZY27 (a), LSM (b), LSCF (c) y BSCF (d) después de 72 horas de tratamiento a 700 °C y 3 bar totales de aire con el 75% de vapor (2.25 bar)..... 119
- Figura 5.3. R_p en función de la temperatura para los tres electrodos seleccionados. 121
- Figura 5.4. Espectros de impedancia para la celda simétrica con electrodo LSCF/BCZY27 (a) y BSCF/BCZY27 (b) a 750 °C en aire ($p_{\text{Aire}} = 0.75$ bar y $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.25$ bar). Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas al ajuste utilizando el circuito equivalente mostrado. 122
- Figura 5.5. Resistencias parciales de polarización en función de la temperatura de las celdas simétricas: LSM/BCZY27 (a), LSCF/BCZY27 (b) y BSCF/BCZY27 (c) medidas a 3 bar de presión, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.25$ bar y $p_{\text{Aire}} = 0.75$ bar. 123

Figura 5.6. Micrografías SEM en vista transversal de los electrodos LSM/BCZY27 (a), LSCF/BCZY27 (b) y BSCF/BCZY27 (c) después de las medidas de impedancia.

..... 125

Figura 5.7. Espectros de impedancia para los tres electrodos LSCF/BCZY27 con diferente ratio entre fases(a). R_p en función de la temperatura para los 3 electrodos LSCF/BCZY27 con diferente ratio entre fases (b); y R_p con las contribuciones R_{LF} y R_{MF} a 700 °C en función del % en volumen de la fase protónica BCZY introducida en el electrodo (c). 126

Figura 5.8. Espectros de impedancia del electrodo LSCF/BCZY27 50 vol. % en función de la presión total en una atmósfera compuesta por 75% vapor y 25% aire.

..... 126

Figura 5.9. Contribuciones de R_p , R_{MF} y R_{LF} y la conductividad total del electrolito BCZY27 a 700 °C en función de: presión total con una concentración de vapor constante (75%) (la variación total de vapor también se muestra en el eje Y superior secundario) (a, b); pO_2 a pH_2O constante ~ 1.15 bar (c, d); y pH_2O a pO_2 constante ~ 0.1575 bar (e, f). 128

Figura 6.1. Micrografías SEM de los polvos BCZY27 (a) y LSM (b) empleados en el desarrollo del electrodo. Difractogramas de los compuestos BCZY27, LSM y la mezcla de ambos después de sinterizarlos a 1100 °C durante 2 h (c). 142

Figura 6.2. Difractogramas y micrografías SEM del BCZY27 (a y b) y del LSM (c y d) después someterlos a un tratamiento a 700 °C durante 72 h bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión total de 3 bar. ... 143

Figura 6.3. R_p en función de la temperatura recíproca para los electrodos LSM/BCZY27 60/40 y 50/50 bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión total de 3 bar (a) y las contribuciones de R_p , R_{LLF} , R_{LF} , y R_{HF} medidas a 700 °C en función del % en volumen de la fase protónica BCZY (b). 144

- Figura 6.4. R_p en función de la temperatura bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión total de 3 bar para el LSM/BCZY27 50/50 y 60/40 sin infiltrar e infiltrado con Pr_6O_{11} , CeO_2 , $Pr_6O_{11} - CeO_2$ y ZrO_2 . Después de las infiltraciones se calcinó la muestra a 850 °C durante 2 h. 146
- Figura 6.5. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) y pruebas de estabilidad (c) del LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con diferentes nanopartículas catalíticas ($Pr_6O_{11}-CeO_2$, Pr_6O_{11} , CeO_2 y ZrO_2) a 700 °C bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua a una presión total de 3 bar. 147
- Figura 6.6. Contribuciones de la R_p a 700 °C en función de la pO_2 a una pH_2O constante de ~ 1.15 bar (a) y la pH_2O a una pO_2 constante de ~ 0.1575 bar (b) del electrodo sin infiltrar y el infiltrado. 149
- Figura 6.7. Contribuciones de las resistencias, capacitancias asociadas y frecuencias del electrodo LSM/BCZY27 60/40 sin infiltrar e infiltrado con $Pr_6O_{11}-CeO_2$ a 700 °C en función de la pO_2 a una pH_2O constante de ~ 1.15 bar (a, b, c) y la pH_2O a una pO_2 constante de ~ 0.1575 bar (d, e, f). 150
- Figura 6.8. Contribuciones de R_{HF} , R_{LF} y R_{LLF} del electrodo LSM/BCZY27 60/40 sin infiltrar e infiltrado con $Pr_6O_{11}-CeO_2$ a 700 °C y 3 bar totales con un 25% de aire y 75% de vapor en función de la temperatura. 152
- Figura 6.9. Ejemplos de configuración de la celda a cuatro (a) y tres (b) puntas para medir el comportamiento electroquímico. 153
- Figura 6.10. Efecto de la corriente aplicada sobre los electrodos: diagramas de Nyquist (a) y de Bode (b) del LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con $Pr_6O_{11}-CeO_2$ a 700 °C. Diagrama Nyquist a 700 °C bajo una atmósfera compuesto por 25% aire y 75% vapor de agua a y una presión total de 3 bar del material LSM/BCZY27, el electrodo infiltrado con $Pr_6O_{11}-CeO_2$ y con una densidad de corriente aplicada de 1.57 mA/cm^2 (c). Contribución de la resistencia a baja frecuencia (d) y la capacitancia (e) en función de la corriente aplicada. 154

Figura 6.11. Diagrama de Nyquist a 700 °C bajo una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua y una presión total de 3 bar del electrodo LSM/BCZY 60/40 sin infiltrar e infiltrado con diferentes nanopartículas catalíticas y aplicando una densidad de corriente de $1.57 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ (a), Pr_6O_{11} (b), CeO_2 (c) y ZrO_2 (d). 155

Figura 6.12. R_p (a) para las diferentes infiltraciones en función de la corriente aplicada a 700 °C y una atmósfera compuesta por 25% aire y 75% vapor de agua y una presión total de 3 bar, resistencias a HF, MF y LF (b), (c) capacitancias (d) y (d) frecuencias de la corriente aplicada (d). 156

Figura 6.13. Patrón XRD del LSM/BCZY27 60/40 infiltrado con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ después de las medidas electroquímicas bajo condiciones de operación similares a las de la electrólisis (a). Micrografías SEM de las superficies fracturadas en vista transversal: del electrolizador LSM/BCZY27 60/40 (b), el electrodo LSM/BCZY27 60/40 sin infiltrar (c) e infiltrado con $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$ (d). 157

Figura 7.1. Imagen SEM del electrodo de Pt después de la sinterización a 1100 °C durante 2 h. 168

Figura 7.2. Curvas de polarización de la pila de combustible a 700 °C alimentando: 10% de H_2 en Ar en el lado del cátodo y aire sintético con 3% y 7.5% de vapor en el ánodo (a); 10% de H_2 en Ar con (9%) y sin CO_2 en el lado del cátodo y aire sintético húmedo (7.5% de H_2O) en el ánodo (b). 170

Figura 7.3. Valores del OCV esperados en modo de electrólisis y co-electrólisis a presión atmosférica, diferentes temperaturas y con unas concentraciones de vapor de: 3% H_2O (a) y 7.5% H_2O (b) 171

Figura 7.4. Medidas de impedancia que incluyen los diagramas de Nyquist y Bode, la resistencia de polarización de los electrodos (R_p) y la conductividad total del electrolito a 700 °C, alimentando en el cátodo: 10% de H_2 en Ar con y sin CO_2 (a), 9% de CO_2 y diferentes concentraciones de H_2 (b); y en función de la temperatura

alimentando un 10% de H_2 en Ar (c). El ánodo se alimentó con aire sintético húmedo (7.5% de H_2O) en todas las condiciones estudiadas. 172

Figura 7.5. Curvas de polarización de la pila de combustible a diferentes temperaturas y alimentando aire sintético húmedo (7.5% H_2O) en el ánodo con un 10% H_2 en Ar (a) y un 9% CO_2 -10% H_2 en Ar (b) en el cátodo..... 173

Figura 7.6. Curvas i - V en modo electrólisis alimentando diferentes concentraciones de agua en el ánodo (a) y diferentes concentraciones de CO_2 en el cátodo (b)..... 175

Figura 7.7. Curvas i - V en modo electrolizador y pila de combustible bajo diferentes concentraciones de H_2O (a) y diferentes concentraciones de CO_2 (b)..... 175

Figura 7.8. Esquema de una celda en modo electrólisis..... 176

Figura 7.9. Flujo de H_2 producido por la electrólisis del H_2O a 700 °C alimentando: un 3% de H_2O (a) y un 7.5% de H_2O (b) y el sobrepotencial. Las densidades de corriente aplicadas se indican en el gráfico..... 177

Figura 7.10. Producción de H_2 (a) y eficiencia farádica (b) en función de la densidad de corriente aplicada y la concentración de H_2O 178

Figura 7.11. Esquema de una celda en modo co-electrólisis..... 178

Figura 7.12. Resultados de la co-electrólisis: flujos de CO y H_2 (barras) y cuentas de H_2O detectados en el lado del cátodo junto con el voltaje de la celda durante el experimento. 180

Figura 7.13. Imágenes SEM de la celda Pt | BCZY27 | LSM/BCZY27 después de los experimentos de electrólisis y co-electrólisis: vista de la sección transversal de la capa de Pt porosa y la interfase del electrolito denso (a) y del LSM/BCZY27 poroso con el electrolito denso (b), vista aumentada del LSM/BCZY infiltrado con nanopartículas de Pr_6O_{11} - CeO_2 (c) y el difractograma del electrodo infiltrado con Pr_6O_{11} - CeO_2 (d). 181

- Figura 7.14. Mapeo SEM-EDX de los elementos Pr (verde) y Ce (rojo)..... 181
- Figura 8.1. Difractogramas de los materiales sintetizados: LSV (a); SLT, SBLT y SBTN (b); PBM (c); SMMO (d); CZ (e); LSF55 y LSF8515 (f); LSC (g); LSM (h); LSCM (i); LSMTG (j) LSMT y NSMT (k); GTM (l); y ZTY (m). 201
- Figura 8.2. Difractogramas de la compatibilidad de los materiales con BCZY27: LSV (a); SBLT (b); SBTN (c); SMMO (d); CZ (e); LSF55 (f); LSF8515 (g); CZ-LSF55 (h); LSC (i); LSCM (j); LSM (k); LSTMG (l); LSMT (m); y NSMT (n).. 202
- Figura 8.3. Dependencia de la R_p con la temperatura para los diferentes electrodos medidos en dos condiciones de operación: 50% H_2 -50% Ar (a) y 9% CH_4 -10% H_2 -81% Ar (b). 205
- Figura 8.4. R_p de los compuestos: CZ-LSF55/BCZY27 (a); LSF8515/BCZY27 (b); LSF55/BCZY27 (c); LSV/BCZY27 (d); LSCM/BCZY27 (e); SMMO/BCZY27 (f); y LSM/BCZY27 (g) en función de la pO_2 (bar). Las medidas se realizaron en 5, 50 y 100% H_2 en Ar y 5% D_2 en Ar. En todas las condiciones se saturó en H_2O o D_2O a temperatura ambiente..... 209
- Figura 8.5. Difractogramas de los siete electrodos seleccionados antes y después de las medidas electroquímicas (atmósferas de H_2 y CH_4): LSV/BCZY27 (a); SMMO/BCZY27 (b); CZ-LSF55/BCZY27 (c); LSF8515/BCZY27 (d); LSF55/BCZY27 (e); LSCM/BCZY27 (f); y LSM/BCZY27 (g). 210
- Figura 8.6. Microscopía SEM de los siete electrodos seleccionados después de las medidas electroquímicas (atmósferas de H_2 y CH_4): LSV/BCZY27 (a); SMMO/BCZY27 (b); CZ-LSF55/BCZY27 (c); LSF8515/BCZY27 (d); LSF55/BCZY27 (e); LSCM/BCZY27 (f); y LSM/BCZY27 (g). 211
- Figura 9.1. Diagramas de Nyquist y de Bode a 700 °C y la R_p en función de la temperatura para el compuesto LSCM/BCZY27 (a y c) y LSM/BCZY27 (b y d) en las 3 condiciones de operación: 100 % aire, 50% H_2 -50% Ar y 9% CH_4 -10% H_2 -81% Ar con un 3% de H_2O 225

- Figura 9.2. R_p en función de la temperatura en 3 atmósferas diferentes, 100 % aire, 50% H_2 -50% Ar y 9% CH_4 -10% H_2 -81% Ar, de los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 infiltrados con CeO_2 (a y d), Pt (b y e) y Pt/ CeO_2 (c y f). 228
- Figura 9.3. Espectros de impedancia del electrodo LSCM/BCZY27 sin infiltrar e infiltrado con los diferentes catalizadores en una atmósfera compuesta por 50% H_2 -Ar (3% de H_2O)..... 230
- Figura 9.4. Estabilidad bajo las condiciones de operación, 50% H_2 -50% Ar y 9% CH_4 -10% H_2 , de los electrodos LSCM/BCZY27 (a y b) y LSM/BCZY27 (c y d) sin infiltrar e infiltrados con CeO_2 , Pt y Pt/ CeO_2 231
- Figura 9.5. Esquema del funcionamiento de una celda cerámica protónica reversible (RePCEC)..... 231
- Figura 9.6. R_p a 700 °C de los compuestos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 infiltrados con CeO_2 (a y d), Pt (b y e) y Pt/ CeO_2 (c y f) para los ciclos de aire- H_2 con un 3% de H_2O 233
- Figura 9.7. Diagramas de Nyquist y de Bode del LSCM/BCZY27 infiltrado con Pt/ CeO_2 a 700 °C con un 50% H_2 (a) y un 9% CH_4 -10% H_2 (b). R_p en función de la corriente aplicada del compuesto LSCM/BCZY27 en condiciones reductoras (c). 235
- Figura 9.8. Diagramas de Nyquist y de Bode del LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/ CeO_2 a 700 °C con un 50% H_2 (a) y un 9% CH_4 -10% H_2 (b). R_p en función de la corriente aplicada del compuesto LSM/BCZY27 infiltrado con Pt/ CeO_2 a 700 °C en condiciones reductoras (c). 236
- Figura 9.9. Polvos de BCZY27, LSCM y LSM antes y después del tratamiento con CH_4 saturado con tolueno a 800 °C/1h..... 237
- Figura 9.10. Medidas TG de los materiales BCZY27, LSCM y LSM después del tratamiento con CH_4 238

Figura 9.11. Difractogramas de LSCM/BCZY27 (a) y LSM/BCZY27 (b) infiltrado con CeO₂, Pt y Pt/CeO₂ después de las medidas electroquímicas. 239

Figura 9.12. Micrografías SEM de las superficies fracturadas en vista transversal del LSCM/BCZY27 y el LSM/BCZY27 infiltrados con CeO₂ (a y b), Pt (c y d) y Pt/CeO₂ (e y f) después de las medidas electroquímicas..... 240

13. Lista de tablas

<i>Tabla 3.1. Tipos de celda electrolíticas y sus características típicas, donde η se refiere al rendimiento de la celda [14].</i>	34
<i>Tabla 3.2. Ventajas y desventajas de las celdas electrolíticas [15].</i>	34
<i>Tabla 3.3. Defectos puntuales en materiales iónicos y su símbolo en notación de Kröger-Vink.</i>	53
<i>Tabla 3.4. Ecuaciones dependientes de la región para la concentración de especies defectuosas en los óxidos del defecto de Frenkel [86].</i>	58
<i>Tabla 4.1. Condiciones de síntesis de los diferentes compuestos utilizados.</i>	88
<i>Tabla 4.2. Elementos más comunes utilizados para los accesorios de circuitos eléctricos equivalentes. Donde l es la raíz cuadrada (-1) y ω la frecuencia angular de la señal de AC.</i>	101
<i>Tabla 5.1. Estequiometría de los compuestos estudiados y su correspondiente abreviatura.</i>	116
<i>Tabla 5.2. Resultados del ajuste para los espectros EIS registrados en el OCV para las diferentes celdas simétricas a 700 °C.</i>	124
<i>Tabla 6.1. Etapas de reacción elemental del ánodo y su orden con respecto a la presión parcial de oxígeno (m) y la presión parcial de vapor (n).</i>	148
<i>Tabla 6.2. Valores de m and n correspondientes al ajuste de $R_i \propto pO_2 - m_i \cdot pH_2O - n_i$ y sus capacitancias asociadas.</i>	150
<i>Tabla 8.1. Materiales empleados como electrodo en el estudio y su abreviatura.</i>	193
<i>Tabla 8.2. Materiales seleccionados y método de síntesis empleado.</i>	195
<i>Tabla 8.3. Compatibilidad química de los materiales seleccionados para el estudio con el BCZY27.</i>	200

Tabla 8.4. Valores de la energía de activación (E_a) para los diferentes electrodos medidos en las condiciones de operación de 50% H_2 -50% Ar y 9% CH_4 -10% H_2 -81% Ar..... 206

Tabla 9.1. Valores de las E_a de los compuestos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 medidos en diferentes condiciones de operación: 100% Aire, 50% H_2 -Ar, 9% CH_4 -10% H_2 -81 % Ar con un 3% de H_2O 225

Tabla 9.2. Valores de R_p y E_a para los electrodos LSCM/BCZY27 y LSM/BCZY27 infiltrados con CeO_2 , Pt y Pt/ CeO_2 y medidos en diferentes condiciones de operación: 100% Aire, 50% H_2 -Ar, 9% CH_4 -10% H_2 -81 % Ar..... 229

*Tabla 9.3. Coque producido durante el tratamiento con CH_4 expresados como gC/g_{mat} . *, la reoxidación simultánea del óxido mixto y el agotamiento del coque impidieron la cuantificación precisa del coque. 238*

14. Contribución científica

Publicaciones

1. **N. Bausá**, S. Escolástico, J.M. Serra. “Direct CO₂ conversion to syngas in a BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} proton-conducting electrolysis cell. *Journal of CO₂ utilization*, 2019. **34**: p. 231-238.
2. **N. Bausá**, J.M. Serra. “Robust catalytically-activated LSM-BCZY-based composite steam electrodes for proton ceramic electrolysis cells. *RSC Advances*, 2019. **9**(36): p. 62-68.
3. **N. Bausá**, C. Solís, R. Strandbakke, J.M. Serra. “Development of composite steam electrodes for electrolyzers based on barium zirconate. *Solid State Ionics*, 2017. **306**(Supplement C): p. 62-68.

Participación en congresos

1. **N. Bausá**, J.M. Serra. “Catalytically-activated ceramic composite steam electrodes for proton ceramic electrolysis cells”. I ITQ WINTER MEETING. December 17, 2018), Valencia (Spain). Oral y póster.
2. **N. Bausá**, J.M. Serra. “Calytically-activated ceramic composite steam electrodes for proton ceramic electrolysis cells”. III Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. June 25-27, 2018, Valencia (Spain). Póster.
3. M. Tarach, **N. Bausá**, D. Catalán-Martínez, T. Norby, J.M. Serra. “High efficient H₂ production in a multitubular electrolyzer using protonic ceramic conductors”. European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2018). March 14-16, 2018, Málaga (Spain). Póster.
4. **N. Bausá**, M. Tarach, D. Catalán-Martínez, T. Norby, J.M. Serra. “Development of steam electrodes in water splitting reaction for high temperature proton electrolyzers”. 15th Conference & Exhibition of the

- European Ceramic Society (ECerS 2017). July 09-13, 2017, Budapest (Hungary). Póster.
5. **N. Bausá**, M. Tarach, D. Catalán-Martínez, T. Norby and J.M. Serra. "High temperature electrolyzer with proton conducting ceramic tubular modules". 1st International Conference on Electrolysis (ICE 2017). June 13-15, 2017, Copenhagen (Denmark). Póster.
 6. L. Navarrete, C.Y. Yoo, **N. Bausá**, J.M. Serra. "Electrolyzers based on CsH₂PO₄ to work at high pressures and moderate temperatures". 1st International Conference on Electrolysis (ICE 2017). June 13-15, 2017, Copenhagen (Denmark). Póster.
 7. **N. Bausá**, J.M. Serra. "Infiltrated composite anodes for BCZY based on high temperatures proton conducting electrolyzers". 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-18). September 18-23, 2016, Oslo (Norway). Oral.
 8. L. Navarrete, C.Y. Yoo, **N. Bausá**, J.M. Serra. "CsH₂PO₄ based electrolyzer for operation at high pressures". 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-18). September 18-23, 2016, Oslo (Norway). Póster.
 9. **N. Bausá**, M. Tarach, J.M. Serra. "Anode performance based on high temperature proton conducting electrolyzers and a multitube module construction". International discussion on hydrogen energy and applications (IDHEA). November 02-04, 2016, Nantes (France). Oral.
 10. **N. Bausá**, C. Solís, L. Navarrete, J.M. Serra. "Conversión de CO₂ a hidrocarburos en electrolizadores de alta temperatura basados en cerámicas protónicas". PTECO2-SusChem: Aportando valor al CO₂. February 17-18, 2015, Móstoles (Spain). Póster.

11. **N. Bausá**, C. Solís, S. Escolástico, J.M. Serra. “Steam electrode development for BCZY based on high temperature protonic electrolyzers”. 20th International Conference on Solid State Ionics (SSI-20). June 14-19, 2015, Keystone (Colorado). Póster.
12. **N. Bausá**, C. Solís, L. Navarrete, J.M. Serra. “High temperature electrolyzers based on protonic and ionic conducting ceramics, differences in operation conditions and cell materials”. 14th International Conference European Ceramic Society (ECerS 2015). June 21-25, 2015, Toledo (Spain). Póster.
13. **N. Bausá**, C. Solís, J.M. Serra. “Development of composite electrodes for BCZY based high temperature protonic conducting electrolyzers”. 3rd international workshop Prospects on Protonic ceramic cells. July 8-10, 2015, Bordeaux (France). Oral.
14. S. Escolástico, C. Solís, **N. Bausá**, J.M. Serra. “Hydrogen permeation through CO₂-stable dual phase ceramic membranes based on La_{5.5}WO_{11.25}-La_{0.87}Sr_{0.13}Cr_{0.13}O₃”. 3rd international workshop Prospects on Protonic ceramic cells. July 8-10, 2015, Bordeaux (France). Póster.
15. **N. Bausá**, C. Solís and J.M. Serra. “Anode development for BCZY based on high temperature protonic electrolyzers”. Ionic and protonic conducting ceramic membranes for green energy applications. September 23-25, 2015, Valencia (Spain). Póster.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría expresar mi gratitud a mis supervisores. A José, por darme la oportunidad de realizar el doctorado en su grupo de investigación en el ITQ, y por su ayuda y orientación durante más de 4 años. A Sonia Escolástico, que ha sido un gran apoyo sobre todo en la etapa más dura para obtener el título de Doctora. Gracias por todos sus consejos y supervisión.

Quiero agradecer también al personal de ITQ y al departamento de Microscopía Electrónica de la UPV, por toda su ayuda durante estos años, por ser un factor de trabajo clave en el desarrollo de mi trabajo. Además, quisiera mostrar mi agradecimiento al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Gobierno de España) por financiar mi investigación con la ayuda de un contrato predoctoral Severo Ochoa.

Han sido muchas las veces que he imaginado este momento, sin saber cuándo llegaría y es que cuanto más cerca lo tienes más duro se hace. De hecho, no pensaba que me costaría tanto escribir los agradecimientos, siendo ya la parte final de esta tesis.

Me gustaría agradecerse a todos mis compañeros del laboratorio de Pilas, aquellos que ya no están en el laboratorio, los que continúan y las nuevas incorporaciones. A Laura Navarrete porque fue la persona que tuvo que cederme parte de su mesa del laboratorio y la que me explicó todo desde el principio, estando ahí en cada duda que podía tener (y trayéndome un Kinder Bueno aunque no me guste). A Cecilia por ayudarme con el reactor PH5 del cubo y en el mundo de las impedancias. A María Fabuel por ayudarme con la síntesis y caracterización de muchos materiales y enseñarme todas las técnicas, estando siempre disponible para cualquier consulta o ayuda que necesites del laboratorio. A Álvaro, Colin, Cyril, David, Julio, Jorge, Juan Borrás, Juan Escribano, Laura Almar, María Balaguer, María Siurana, Mateusz, Nahum, Raquel, Sebastián y Vicente. Muchas gracias por

todo el apoyo y por todos los grandes momentos que hemos vivido dentro y fuera del laboratorio. Cada uno ya sabéis lo que me aportasteis en esta larga etapa.

Pero sobre todo quisiera agradecerélo a Fidel por ser mi compañero de aventuras desde que empezamos la carrera juntos. A Sara por compartir todo el doctorado conmigo y estar en los buenos y malos momentos haciéndome los días más fáciles con su gran organización y su agenda completa de eventos. A María Valls por su alegría y disposición para ayudarte con cualquier cosa y quedarse en el laboratorio contigo el tiempo que haga falta (o fuera de él tomando unas birras o un kebab del Friends II). A Sonia Remiro por ser un gran apoyo al final de la tesis y por compartir muy buenos momentos juntas, además del *Invisalign* (vivan las “Galletas Salás”). A Marwan por ser un compañero fiel al ron-cola en las fiestas y amenizarme las comidas en el bar con sus maravillosas gafas del lab. A Alfonso por conocerle al final de mi tesis y convertirse en un gran compañero de aventuras rápidamente (y de becarios), aunque tuviera que comer a las 13:30 h.

Gracias también a mi tocaya Nuria Martín por hacerme los días más amenos con sus llamadas en la pared. A Cristina, Rocío, Elena Segura, Elena Gross, Clara, Francine y Yannick, que me demostraron que hay más vida fuera del laboratorio de Pilas y que el cubo no es tan solitario.

Agradecerélo también a CoorsTek Membrane Sciences (CTMS) por la oportunidad laboral, el apoyo y la comprensión durante estos meses. En especial a Irene y Selene por ofrecerme un pedacito de España en Oslo haciéndome sentir como en casa y a Kevin por hacerme el trabajo más ameno junto con su esfuerzo por intentar aprender español.

Además, quería darle las gracias a todas las personas que he conocido en esta nueva etapa en Oslo, que hacen que los días alejados de Valencia sean mucho más llevaderos, pero sobre todo por haber pasado este último trago de la tesis a mi lado, haberme dado muy buenos momentos y haberme hecho disfrutar de la naturaleza noruega con los “peligrosos” *hikes*. Blanca, Paula, Carlota, Irantzu, Aitor, Cris,

Jesús, Raquel y Adri. ¡Gracias! A Edu y María, por aparecer en el último momento de la recta final y regalarme tantas risas (Calima, Embrujo y Fantasía).

A mis amigas de Valencia, Bea, Afri, Marina, Carol, Mk, Marga y Alba (junto con mi sobri postiza Marina) por soportarme día tras día, algunas desde antes de que tuviera uso de razón. Gracias por ayudarme a desconectar del trabajo, caminar a mi lado, aguantar mis frustraciones y darle un poco de color a los días grises. Sois una parte muy importante de mi vida y no sé qué haría sin vosotras. A Diego por ser mi aliado siempre que salimos con Fidel ("corre plátano"). A ti Vero, por todos los años que tuve la suerte de compartir a tu lado, porque sé que allá donde estés, estarías orgullosa de mí como yo lo estaba de ti.

Por último, quería agradecerse a mis padres y a mi hermano, por todo su apoyo desde que era pequeña, su paciencia y todas las oportunidades, ayudas y facilidades que me han ofrecido todos estos años haciendo posible alcanzar mis sueños. A mi tío Tono, por ser un pilar importante durante toda mi carrera.

¡Muchas gracias a todos!