

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	237
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