



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Optimización de un dispositivo electroquímico de
separación de oxígeno integrado en un reactor catalítico
para la
formación de hidrocarburos aromáticos.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Canovas Noguera, Juan Daniel

Tutor/a: Mengual Cuquerella, Jesús

Cotutor/a externo: BALAGUER RAMIREZ, MARIA

Director/a Experimental: VICENTE CAYUELA, ELENA

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

ÍNDICE

Resumen.....	3
Abstract.....	4
Motivación	5
1. Introducción	7
1.1. Celdas Electroquímicas.....	7
1.2. Celdas De Combustible De Óxido Sólido (SOFC)	8
1.3. Celdas Electrolíticas De Óxido Sólido (SOEC)	9
1.3.1. Electrolito.....	10
1.3.2. Electrodo.....	11
1.4. Problemas A Baja Temperatura.....	11
1.5. Bimevox	12
1.6. Electrolitos De Ceria.....	14
2. Hipótesis De Partida	15
3. Objetivos.....	16
4. Procedimiento Experimental	18
4.1. Síntesis De Materiales	18
4.1.1. Precursores	18
4.1.2. Síntesis De Óxidos Metálicos Por Método Sol-Gel.....	18
4.1.3. Método De Pechini	19
4.1.4. Síntesis De BiCuVOx.....	20
4.1.5. Síntesis De LPBSFC/CGO	21
4.1.6. Método De Coprecipitación	21
4.1.7. Síntesis De CGO82	23
4.1.8. Síntesis De CGO/Cu.....	23
4.2. Fabricación.....	24
4.2.1. Conformado De Soportes	24
4.2.2. Screen Printing	24
4.3. Caracterización	26
4.3.1. Medidas De Conductividad.....	26
4.3.2. Caracterización Por Difracción De Rayos X	27
4.3.3. Microscopía Electrónica De Barrido De Emisión De Campo	28
5. Resultados.....	29
5.1. Medidas De Conductividad	29

5.2. Rayos X De Los Materiales Sintetizados	29
5.3. Screening De Materiales De Ánodo Y BiCuVOx	35
5.4. Medidas De Espectroscopía Electrónica De Barrido	39
6. Conclusiones	42
7. Bibliografía	43
8. Agradecimientos	46
9. Anexos	47

RESUMEN

La dependencia de los combustibles fósiles y su consiguiente impacto en el medio ambiente ha llevado a la comunidad científica a la investigación de nuevas fuentes de energía con el objetivo de disminuir las emisiones de CO₂.

La recirculación de este y el diseño de procesos que permitan eliminar el CO₂ de la atmosfera son de gran interés, como por ejemplo la hidrogenación, la cual consiste en la captura y conversión del CO₂ en productos químicos útiles utilizando hidrógeno como agente reductor, dando lugar a productos de valor añadido, contribuyendo a cerrar el ciclo del carbono.

Una alternativa prometedora es el uso de reactores catalíticos membrana que acoplen electrolizadores de óxido sólido (SOEC). Sin embargo, el grueso de los materiales capaces de ejecutar esta tarea requiere de altas temperaturas y voltajes para ofrecer un buen rendimiento. Por ende, surge la línea de investigación de materiales capaces de producir hidrógeno a un intervalo de temperaturas menor.

En concreto este trabajo se centra en la optimización e integración de un electrolizador de óxido sólido que sea capaz de catalizar la reacción de water splitting a bajas temperaturas (450°C-650°C) con el propósito de aumentar el rendimiento de un reactor catalítico de membrana que produce BTEX a partir de gas de síntesis.

Destacan dos familias de materiales prometedores para su uso como electrolitos en electrolizadores de óxido sólido a baja y media temperatura: los BiMeVO_x y los óxidos dopados de cerio. En este trabajo se han sintetizado estos dos compuestos para hacer de electrolitos, además de una gama de materiales para su uso como electrodos. Estos materiales han sido caracterizados por técnicas de difracción de Rayos X, medidas de conductividad y Microscopía Electrónica de Barrido. Asimismo, se ha comprobado la compatibilidad entre los materiales cuando ha sido conveniente y se han fabricado las distintas membranas combinando los materiales sintetizados, con perspectivas a medir su actividad catalítica en el futuro.

Palabras Clave: Catálisis, Electrolizador, Water splitting, Intensificación de procesos, Revalorización del CO₂.

ABSTRACT

The dependence on fossil fuels and their consequent impact on the environment has led the scientific community to research new energy sources with the aim of reducing CO₂ emissions.

The recirculation of CO₂ and the design of processes to remove CO₂ from the atmosphere are of great interest, such as hydrogenation, which consists of capturing and converting CO₂ into useful chemical products using hydrogen as a reducing agent, giving rise to value-added products, thus contributing to closing the carbon cycle.

A promising alternative is the use of catalytic membrane reactors coupled with solid oxide electrolyzers (SOEC). However, the bulk of the materials capable of performing this task require high temperatures and voltages to deliver good performance. Therefore, the research line of materials capable of producing hydrogen at a lower temperature range arises.

Specifically, this work focuses on the optimization and integration of a solid oxide electrolyzer cells capable of catalysing the water splitting reaction at low temperatures (450°C-650°C) with the purpose of increasing the performance of a catalytic membrane reactor that produces BTEX from syngas.

Two families of promising materials stand out for their use as electrolytes in low and medium temperature solid oxide electrolyzer cells: BiMeVO_x and doped cerium oxides. In this work, these two compounds have been synthesized to be used as electrolytes, in addition to a range of materials for their use as electrodes.

These materials have been characterized by X-Ray diffraction techniques, conductivity measurements and Scanning Electron Microscopy. Likewise, the compatibility between the materials has been tested when it has been convenient and the different membranes have been fabricated combining the synthesized materials, with the perspective of measuring their catalytic activity in the future.

Keywords: Catalysis, Electrolyzer, Water splitting, Process intensification, CO₂ revalorization.

MOTIVACIÓN

En un mundo cada vez más consciente de los desafíos medioambientales y la necesidad de adoptar prácticas sostenibles, la química sostenible se presenta como una disciplina esencial para abordar los problemas relacionados con la contaminación, el agotamiento de recursos y el cambio climático. En este contexto, la elección de realizar un Trabajo de Fin de Máster en el marco del proyecto CO2SMOS y su interrelación con la química sostenible emerge como una oportunidad única para profundizar en el conocimiento y la aplicación de principios químicos en pro del desarrollo sostenible.

El proyecto CO2SMOS surge como un paradigma de innovación y colaboración en el ámbito científico. Su objetivo fundamental radica en la captura y conversión del dióxido de carbono de origen biogénico (CO_2) en productos químicos valiosos mediante procesos catalíticos avanzados. Dicha iniciativa no solo aborda la cuestión apremiante de la reducción de emisiones de CO_2 , sino que también encapsula la esencia de la química sostenible al transformar un problema ambiental en una oportunidad económica y tecnológica.

El nexo entre el proyecto CO2SMOS y la química sostenible radica en la minimización de impactos negativos a través del diseño de productos y procesos químicos que reduzcan el consumo de recursos y generen menos residuos. CO2SMOS personifica este principio al convertir el CO_2 , un compuesto notorio por su papel en el calentamiento global, en materiales útiles, como biopolímeros y materias primas químicas.

La tecnología en concreto en la que se va a centrar el trabajo es en la integración de un separador de oxígeno en un reactor catalítico de membrana para la producción de hidrocarburos aromáticos a partir de gas de síntesis. En esta reacción se obtiene agua como subproducto, que será eliminada de la reacción a través de su reacción en el separador de oxígeno, que es el dispositivo a optimizar.

Los electrolizadores de electrolito iónico presentan una gran promesa para la producción de hidrógeno mediante la reacción de disociación del agua (conocida ampliamente como water splitting) a bajas temperaturas, sin embargo, su actividad catalítica está limitada debido a varios desafíos. Uno de ellos es la

cinética lenta de la reacción de oxígeno en el cátodo, lo que limita la eficiencia global del proceso. Otro desafío es la estabilidad del catalizador en condiciones extremas, incluyendo altas temperaturas, atmósferas reductoras y altos potenciales eléctricos. Además, la obtención de una adecuada conductividad iónica para maximizar el transporte de oxígeno y la estabilidad mecánica y química del electrolito también son un reto que requiere más investigación. En la actualidad, se están explorando diversas estrategias para superar estos desafíos, como el desarrollo de catalizadores más activos y estables, el diseño de electrolitos más resistentes y la optimización de la estructura y la geometría del electrolizador.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Las celdas electroquímicas son dispositivos de gran eficiencia que transforman directamente la energía química de un combustible alimentado, como hidrógeno o monóxido o dióxido de carbono, en energía eléctrica o viceversa, generando agua como subproducto en el primer caso y otras especies de valor añadido, en el segundo. El diseño general consta de tres láminas conectadas por un circuito externo: los dos electrodos separados por el electrolito. Se alimenta el combustible en el ánodo y el oxidante, normalmente aire, en el cátodo.¹

En la interfaz ánodo-electrolito el combustible alimentado se descompone en iones, que migran a través del electrolito, que debe mostrar solo conductividad iónica, y electrones que fluyen a través del circuito externo hacia el cátodo, donde el oxidante y los iones se combinan, dando lugar a agua y calor como productos.¹ Dependiendo del electrolito utilizado, hay distintos tipos de celdas de combustible: de membrana de intercambio de protones (PEMFC), de carbonato fundido (MCFC) o de óxido sólido (SOFC), entre otras.²

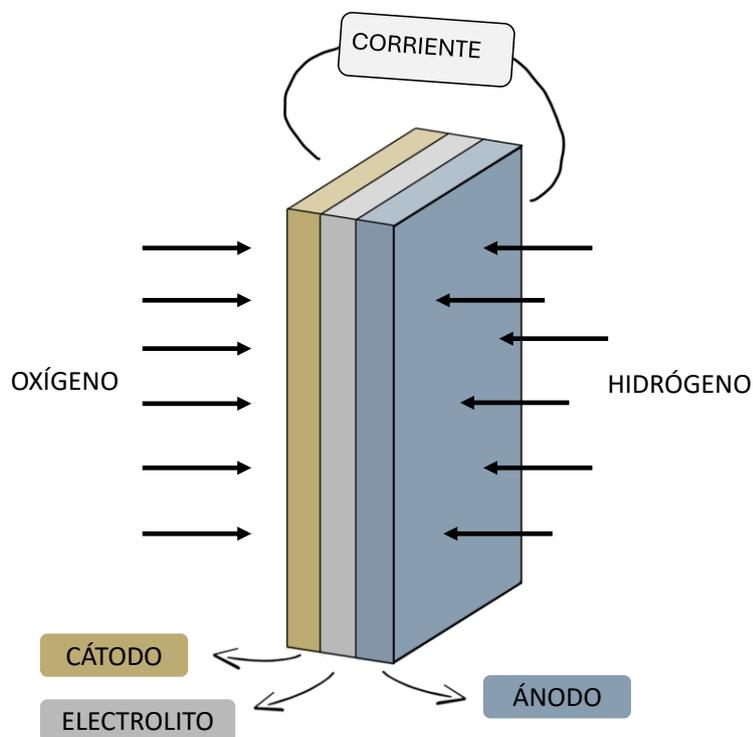


Figura 1. Esquema simplificado de la arquitectura de una celda de combustible.

1.2. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

La celda de combustible de óxido sólido es un tipo de celda de combustible formada por componentes en estado sólido en la cual se utiliza como electrolito una capa de un material cerámico no poroso que muestre conductividad hacia los iones óxido a altas temperaturas, mientras que la conductividad electrónica debe ser prácticamente nula. Su concepto es más simple que el de otros tipos de celdas de combustible ya que cuenta solo con dos fases, gas y sólido.

En las SOFC se puede utilizar tanto hidrógeno como monóxido de carbono como combustibles. En el ánodo, el combustible se oxida produciendo una corriente electrónica, que pasa al cátodo a través del circuito externo hacia el cátodo, donde se reduce el oxígeno del aire alimentado, dando lugar al ion óxido (O^{2-}), cargado negativamente, el cual difunde a través de la capa de electrolito, hacia el ánodo, donde se forma vapor agua como producto.³

En las SOFC, el electrolito más utilizado es el óxido de itrio (Y_2O_3), el cual opera a en un rango de temperatura de entre $800^{\circ}C$ y $1100^{\circ}C$, lo que supone un reto a la construcción, durabilidad y futuras aplicaciones del dispositivo. En cuanto al ánodo, el material normalmente seleccionado es un cermet, mezcla de material cerámico y metal, ya que cuentan con una gran conductividad electrónica y estabilidad química en condiciones reductoras. Para el cátodo se comenzó utilizando metales nobles, aunque los óxidos metálicos con gran conductividad electrónica o mezclas de materiales cerámicos con conductividad iónica y electrónica son los más utilizados actualmente.³

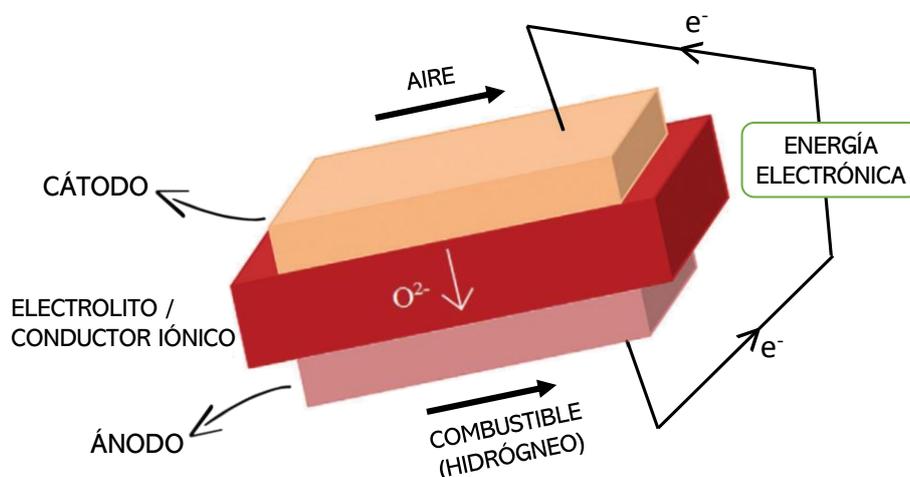


Figura 2. Esquema del funcionamiento de una SOFC usando H_2 como combustible

1.3. CELDAS ELECTROLÍTICAS DE ÓXIDO SÓLIDO (SOEC)

Los electrolizadores de óxido sólido (SOEC) utilizan energía eléctrica para llevar a cabo una reacción. La arquitectura del dispositivo es igual que la de las SOFC, pero el sentido de las reacciones químicas es el inverso, y al tratarse de reacciones redox no espontáneas requieren el aporte de energía eléctrica a través de una corriente eléctrica externa.⁴

Estos dispositivos son capaces de reducir de manera drástica la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de water splitting, donde se separa la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, cuando operan a temperaturas de entorno a 800°C, y por tanto, aumentar la eficiencia en la transformación de energía en hidrógeno, reduciendo el coste de producción del mismo.

El diseño de la celda electrolítica de óxido sólido, el cual se puede observar en la figura continuación, se alimenta agua en el cátodo, donde a causa de la corriente eléctrica proporcionada por el circuito externo, se separa en hidrógeno e iones óxido (O^{2-}), los cuales difunden a través de la capa densa de electrolito, hasta llegar al ánodo donde se forma oxígeno molecular tras la oxidación de los iones.⁵

Las dos posibilidades en el diseño de las SOEC se diferencian en qué componente es de mayor grosor, y, por tanto, cual aporta soporte mecánico al resto de la celda y donde se depositan el resto de los constituyentes de esta. En las celdas soportadas en electrolito (ESC), encontramos una capa de mayor grosor de electrolito, sobre la que se depositan los electrodos; en cambio, en las celdas soportadas en cátodo (CSC), es la capa de este componente la que cuenta con mayor grosor, y sobre la que se depositan el resto de los constituyentes de la celda.⁶

Estas distintas configuraciones, junto a los numerosos materiales utilizables dan lugar a una gran variedad de celdas electrolíticas con distintas temperaturas y rendimiento de operación en la producción tanto de hidrógeno, como de otros gases, como syngas a partir de la electrólisis conjunta de agua y dióxido de carbono o monóxido de carbono a partir de la electrólisis de dióxido de carbono.

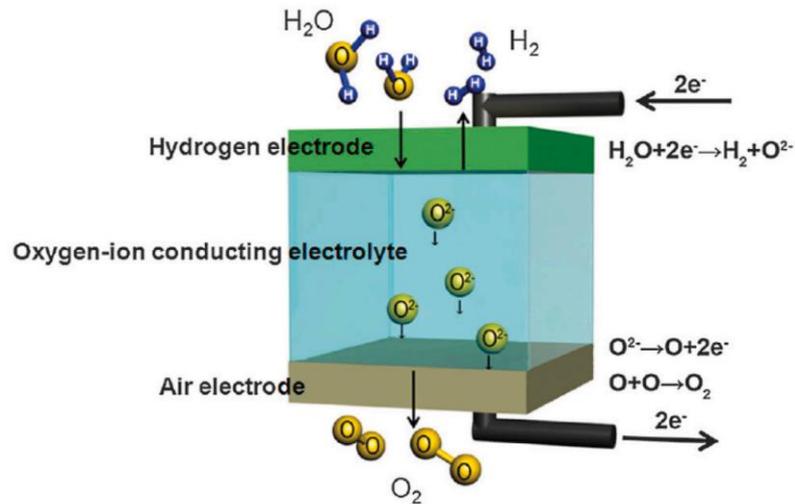


Figura 3. Esquema de funcionamiento de una SOEC.⁷

1.3.1. ELECTROLITO

El electrolito es el componente central de la celda electrolítica de óxido sólido y determina la composición del resto de elementos de esta. Debe mostrar ciertas características: una alta conductividad hacia los iones óxido para conseguir un alto rendimiento, debe ser aislante electrónico, para evitar la conducción de electrones entre los electrodos, debe ser lo suficientemente denso para evitar el transporte de gas entre las atmósferas de ambos electrodos⁸ y debe de mostrar suficiente resistencia mecánica (en el caso de las ESC) y estabilidad térmica y química para asegurar la durabilidad del dispositivo.^{9,10}

Los óxidos metálicos cerámicos son los materiales comúnmente utilizados como electrolitos en este tipo de dispositivos electroquímicos. La zirconia estabilizada con itria (YSZ) se utiliza frecuentemente en celdas que operen a altas temperaturas, ya que cumplen las características anteriormente descritas. El dopaje de la zirconia con itria le concede una estructura de fluorita cubica en la que hay numerosas vacantes de oxígeno, lo que permite el transporte de éste.¹¹ Otro tipo de materiales utilizados son los óxidos de cerio dopados, como la ceria dopada con samario (CSO) o con gadolinio (CGO), que ofrecen alta conductividad de oxígeno a temperaturas intermedias (500°C-700°C), pero a mayores temperaturas en atmósfera reductora su rendimiento se ve comprometido, ya que se reduce el cerio y comienzan a mostrar conductividad electrónica.⁵

1.3.2. ELECTRODOS

El electrodo de hidrógeno (el cátodo en las SOEC) es el lugar donde el agua se reduce a hidrógeno. Esta reacción de water splitting tiene lugar cerca de la interfase electrodo-electrolito, donde coincide la conducción electrónica, la conducción iónica y la fase gaseosa, por tanto, el material que conforme este electrodo debe ser poroso y mostrar conductividad iónica para permitir el transporte oxígeno hacia el electrolito y conductividad electrónica para habilitar la reducción del hidrógeno del agua.

Los materiales más utilizados en la fabricación de electrodos son los conductores mixtos iónico-Electrónicos (MIEC). Estos materiales cuentan con defectos en su estructura cristalina como vacantes de oxígeno en la red, lo que permite la conducción iónica de oxígeno a causa de un gradiente de concentración a ambos lados de la membrana; por otro lado, los MIEC cuentan con electrones en las bandas de conducción, lo que permite su movilidad a lo largo de la red cristalina. Esta confluencia de ambos tipos de conducción emerge en una interacción entre iones y electrones en reacciones redox, lo que ayuda la conducción mixta.¹²

1.4. PROBLEMAS A BAJA TEMPERATURA

Los materiales expuestos en los apartados anteriores ofrecen buenos rendimientos en producción de hidrógeno o generación de energía a valores medios y altos de temperatura (600°C-1000°C). Sin embargo, su rendimiento supone un desafío cuando se busca una menor temperatura de operación.

El principal problema que muestran es la limitada movilidad del oxígeno a través de la red; como se ha mencionado anteriormente, este fenómeno de migración del oxígeno de la estructura cristalina es fuertemente dependiente de la temperatura, por lo que, al no suministrar esa energía, las celdas disminuyen en gran medida su rendimiento. Por otro lado, a causa de la misma razón, los materiales muestran una mayor resistencia electrónica, lo que se traduce en una pérdida de energía en forma calor, reduciendo la eficiencia del dispositivo.

El empleo de altas temperaturas supone un problema de resistencia de otros materiales, como colectores de corriente metálicos, carcasas y otros elementos externos, así como para el empleo de electrolizadores acoplados a reacciones como la de valorización de CO₂ mediante su hidrogenación. Por tanto, se

requiere de la investigación y desarrollo de nuevos materiales que permitan la conducción iónica y electrónica a rangos de temperatura más bajos, lo que permitiría la adopción de esta tecnología en numerosos ámbitos industriales.

1.5. BIMEVOX

Hasta la fecha, existen dos tendencias en la investigación y desarrollo de SOECs de temperatura intermedia y baja. Una consiste en reducir la resistencia óhmica del electrolito sólido al simplemente disminuir su grosor. Sin embargo, este enfoque tiene una limitación, ya que, si se disminuye el grosor por debajo de alrededor de 10 μm , la resistencia mecánica del electrolito se vería comprometida y deberá estar soportado en un electrodo. El otro enfoque es desarrollar nuevos materiales que hagan de electrolito sólido y cuenten con una mayor conductividad iónica de oxígeno a temperaturas intermedias y bajas.¹³

Para la síntesis de nuevos conductores iónicos, una solución es combinar las vacantes de oxígeno creadas por la introducción del dopante extrínseco con las vacantes de oxígeno presentes de manera intrínseca en la estructura; la otra forma es disminuir la barrera de energía de activación para el salto entre sitios adyacentes mediante la fabricación de una estructura con un gran volumen libre e iones más altamente polarizables. El vanadato de bismuto tiene precisamente una estructura especial que desempeña un papel importante en su mejora de la conductividad.¹³

La presencia de defectos en la estructura cristalina es una condición necesaria para que ocurra la conductividad iónica, por tanto, es un parámetro crítico para controlar la eficiencia y la temperatura de operación de un sistema SOFC/SOEC. La movilidad iónica será el resultado del salto térmicamente activado de los iones de oxígeno, desplazándose desde un sitio en la red cristalina hasta otro sitio con un flujo superpuesto en el campo eléctrico.

En los materiales de electrolito comunes, la forma más general de crear vacantes es mediante el dopaje de cationes que tienen estados de oxidación más bajos y, por tanto, creando/aumentando la concentración de vacantes en la estructura dopada. Entre los conductores de iones de óxido desarrollados, la familia de los BiMeVOx (Bi-bismuto, Me-metal dopante, V-vanadio, Ox-óxido), óxidos multicomponentes basados en el vanadato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$), ocupan una

posición específica ya que presenta una difusión excepcionalmente rápida del ion óxido (O^{2-}) a temperaturas moderadas en comparación con otros conocidos hasta ahora.¹³

Los BiMeVOx cuentan con estos atributos a causa de su estructura cristalina de tipo Aurivillius, la cual consiste en la disposición de capas de distinta geometría, alternando capas de óxido de bismuto ($(Bi_2O_2)^{2+}$) de geometría de pirámide de base cuadrada, en las cuales los iones Bi^{3+} en posición apical de manera alterna se enlazan con el oxígeno de la otra capas, las cuales cuentan con estructura tipo perovskita deficitarias en oxígeno ($(VO_{3.5}X_{0.5})^{2-}$) donde X representa esas vacantes de oxígeno (en vez de V, para no confundir con vanadio). Esta estructura cristalina dota a los BiMeVOx de vacantes de oxígeno de manera intrínseca, otorgándoles esa capacidad de conducción del ion óxido.

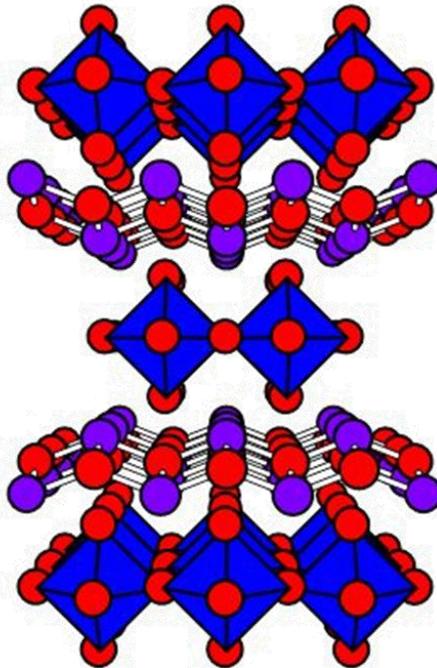


Figura 4. Estructura cristalina del $Bi_4V_2O_{11}$

Según los resultados obtenidos por Simmer et al. (1997), el compuesto $Bi_4V_{1.8}Cu_{0.2}O_{11-δ}$ (BiCuVOx) posee una alta conductividad iónica de oxígeno a 300°C.¹⁴ La conductividad iónica de este compuesto a 300°C es de 50-100 veces mayor que la de cualquier otro electrolito sólido en este rango de temperaturas, lo que le hace un firme candidato para su uso en electrolito de transporte de

oxígeno. Sin embargo, el óxido de bismuto es altamente reducible en atmósferas reductoras, como las que se encontrarían en un flujo de gas de síntesis.¹⁴

1.6. ELECTROLITOS DE CERIA

Otra familia de materiales interesantes para el objetivo de este trabajo son los electrolitos basados en ceria (óxido de cerio, CeO_2). Este material ha atraído un gran interés en su uso en SOFC y SOEC ya que permite con facilidad el almacenamiento y liberación de oxígeno mediante ciclos redox entre Ce^{3+} y Ce^{4+} .^{15,16,17}

Sin embargo, la ceria pura muestra una pobre conductividad iónica y estabilidad térmica y su fácil sinterizado hace que pierda capacidad la capacidad comentada anteriormente, y, por tanto, su actividad catalítica. Una solución a este inconveniente es el dopaje con tierras raras trivalentes, lo cual produce un estrés en la red cristalina y disminuye la energía de activación de la formación de defectos en forma de vacantes de oxígeno y, por ende, aumenta la conductividad iónica del material.¹⁸

Entre los electrolitos de ceria dopados con tierras raras, destaca el $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (CGO), óxido de cerio dopado con gadolinio. Entre sus características destacan la capacidad de operar como electrolito en SOEC a medianas temperaturas (500°C-700°C), además de facilitar el proceso de water splitting, proceso en el que se basa este trabajo. Este material muestra gran estabilidad química y térmica, lo cual reduce la degradación de la celda y permite su uso a largo plazo, además de compatibilidad con gran cantidad de materiales que ya se están usando en este campo de estudio lo que permite su inclusión en sistemas de electrólisis.¹⁹

2. HIPÓTESIS DE PARTIDA

El trabajo de fin de máster se centra en el diseño, preparación y caracterización de una celda electroquímica capaz de eliminar el agua generada en la reacción de gas de síntesis a hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, BTEX), desplazando el equilibrio y mejorando el rendimiento de la reacción. Para ello, la celda debe constar de un ánodo activo en la reacción de wáter splitting, un electrolito iónico, estable en condiciones reductoras, que transporte los aniones y que funcione activamente a 450 °C y un cátodo donde se recombine el O^{2-} para formar oxígeno molecular. Los requerimientos de cada uno de estos tres elementos son diferentes en cuanto a composición y condiciones de preparación y operación óptimas, por lo que el reto principal de este trabajo es encontrar un compromiso entre ellos.

Dentro de este trabajo se plantean dos opciones distintas de electrolizador, cuyas diferencias se comentarán a continuación. En la siguiente figura se observa el esquema de la configuración de las mismas.

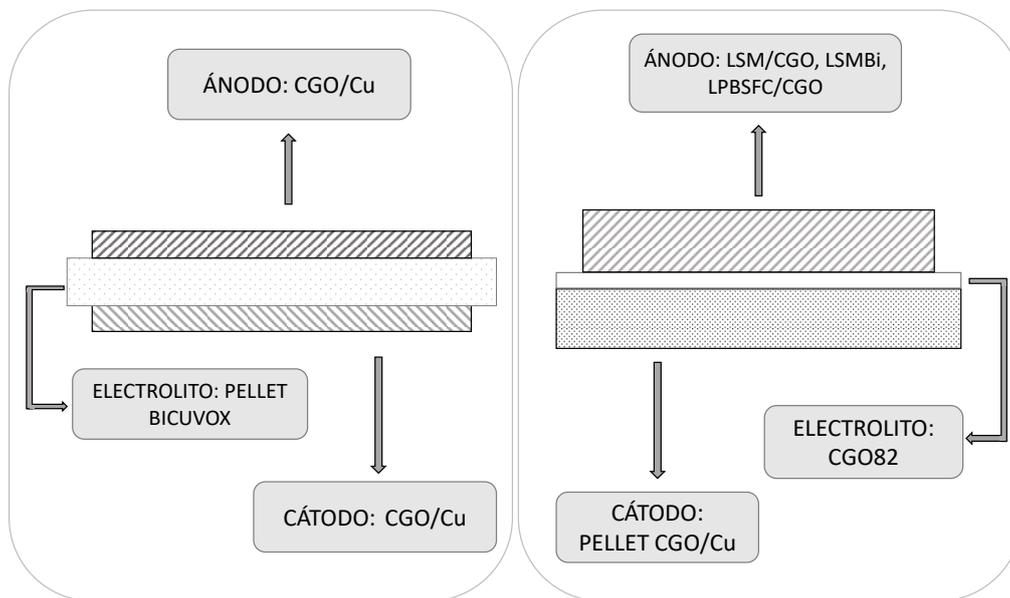


Figura 5. Esquema de las opciones de configuración de las membranas.

La primera membrana a sintetizar se conforma con el electrolito como soporte, formado por un pellet de $Bi_2Cu_{0.1}V_{0.9}O_{5.35}$ ($BiCuVO_x$), lo más denso y menos grueso posible, sobre el cual se deposita por screen printing una primera capa del electrodo seleccionado, CGO/Cu, la cual protegerá al electrolito de los gases

de reacción, que son reductores y degradarían el BiCuVOx, y se depositará una segunda capa del mismo material poroso que será la que haga de electrodo. Esta membrana será casi simétrica, puesto que el ánodo será una capa de CGO/Cu poroso.

La segunda membrana que se preparará en este trabajo tendrá varios materiales como candidatos para el ánodo, de los cuales se escogerá el que mejores resultados dé en esta etapa de síntesis. La configuración de esta segunda membrana será diferente, el soporte en este caso va a ser el cátodo donde se reduce el O a O²⁻, un pellet de Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂/Cu (CGO/Cu), cuya proporción entre ambos componentes será optimizada por medidas de conductividad, sobre el cual vamos a depositar el electrolito denso de Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ mediante screen printing y finalmente el ánodo contará con tres posibilidades de material que se depositará de misma manera sobre el electrolito por screen printing: La_{0.2175}Pr_{0.2175}Ba_{0.145}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ (LPBSFC/CGO), que se sintetizará a propósito para el trabajo, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/ Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ (LSM/CGO), una mezcla de dos materiales comerciales y el La_{0.8}Sr_{0.2}MnBiO₃ (LSMBi), ya preparado anteriormente y cuya compatibilidad con el resto de componentes se estudiará, dando lugar a tres posibles configuraciones de membrana.

3. OBJETIVOS

Una vez introducido el esquema de trabajo y la hipótesis, el objetivo principal que se plantea para este Trabajo de Fin de Máster es optimizar los distintos componentes del separador de oxígeno de un electrolizador catalítico de membrana para la reacción de water splitting, el cual presente un buen rendimiento a bajas temperaturas y puedan conformarse en una única celda. El principal reto es el estudio de la estabilidad, compatibilidad, resistencia mecánica y funcionamiento de estos materiales de óxido sólido a temperaturas tan bajas como 450 °C. Para ello se usarán diferentes técnicas de diseño y fabricación de materiales y dispositivos, plasmadas en los siguientes objetivos específicos:

- Optimización de las condiciones de sinterizado y transporte del electrolito denso: temperatura, tiempo, composición y espesor
- Optimización de una capa protectora del electrolito, para evitar el contacto con la cámara anódica

- Estudiar la compatibilidad de los materiales en contacto íntimo: ánodo/electrolito y electrolito/cátodo en condiciones de sinterización
- Optimización de las condiciones de fabricación del ánodo poroso y estudio de la compatibilidad en condiciones de reacción: water splitting (temperatura y composición de gas de síntesis).

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESIS DE MATERIALES

Tabla 1. Abreviaturas de los compuestos

$\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$	BiCuVOx
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$	CGO82
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2/\text{Cu}$	CGO/Cu
$\text{La}_{0.2175}\text{Pr}_{0.2175}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	LPBSFC
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	LSM
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnBiO}_3$	LSMbi
$\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$	CuMnO

4.1.1. PRECURSORES

Para la síntesis de los materiales de este trabajo se han utilizado como precursores las siguientes especies comerciales: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.90%, Aldrich), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich), NH_4VO_3 (99.5%, ThermoScientific), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.90%, Aldrich), $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.90%, Aldrich), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99.90%, Aldrich), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%, Sigma-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.95%, Sigma-Aldrich), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.95%, Sigma-Aldrich), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.90%, Aldrich).

4.1.2. SÍNTESIS DE ÓXIDOS METÁLICOS POR MÉTODO SOL-GEL

Debido a las dificultades en la morfología de las partículas que ofrecen los métodos de síntesis en estado sólido de óxidos metálicos, surgen otros procedimientos como la coprecipitación, la síntesis hidrotérmica o los procesos sol-gel, en los que nos vamos a centrar.²⁰ La química sol-gel aporta numerosas ventajas, entre las que destaca la capacidad de obtener materiales sólidos a partir de un precursor de composición homogénea, además de requerir menores temperaturas y tiempos de síntesis.²¹

Podemos describir los procedimientos sol-gel como la preparación de materiales cerámicos (entre otros, ej. Polímeros inorgánicos) partiendo de una disolución líquida de los precursores metálicos que se transforman en un 'sol', que puede ser descrito como una dispersión coloidal para dar como resultado una estructura conocida como 'gel'.²²

4.1.3. MÉTODO DE PECHINI

Parte de los materiales sintetizados en este trabajo han sido preparados a partir del método de Pechini, un procedimiento de síntesis sol-gel que incluye agentes quelantes cuyo paso inicial es la formación de una disolución homogénea de complejos metal-citrato²³ con el propósito de convertir la mezcla en una red de polímeros que encapsula a los iones metálicos, siendo este proceso posible gracias a la reacción de transesterificación entre el citrato y el etilenglicol. Este método permite retrasar la descomposición térmica de la matriz orgánica permitiendo un mayor control en el crecimiento del material cerámico.²⁴

Para la síntesis de los materiales de este trabajo, se aplicó el método de Pechini disolviendo en agua las sales de los metales requeridos (nitratos) junto a ácido cítrico para dar lugar a esa disolución precursora que contiene los complejos metal-citrato. Posteriormente se añade el etilenglicol y se calienta para iniciar la reacción de transesterificación entre los complejos y el etilenglicol, formando la red polimérica (Fig.7). El material después se calienta en un horno, eliminando por combustión la matriz orgánica, obteniendo el material cerámico de interés.

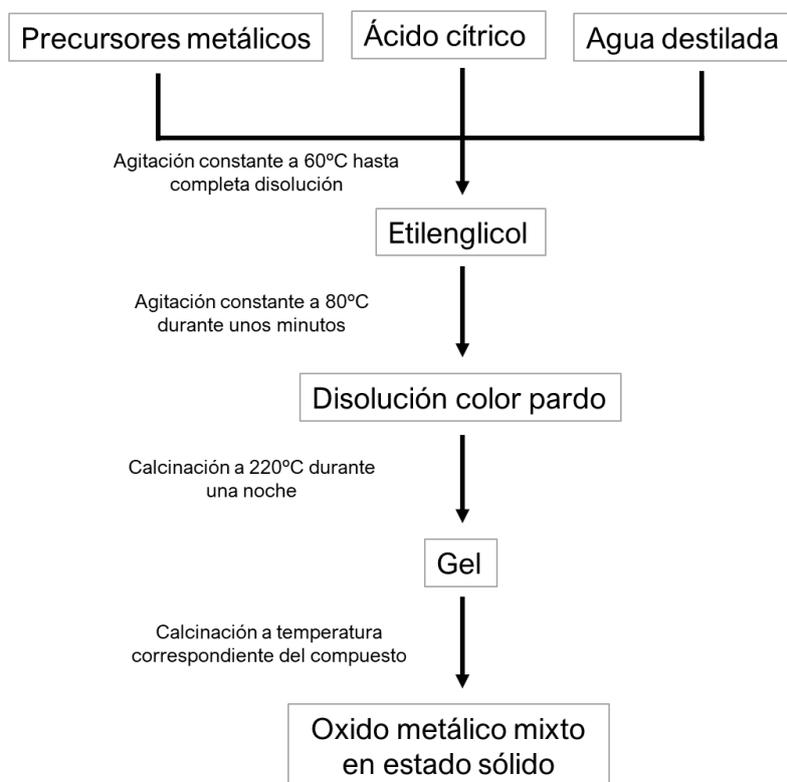


Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de Pechini.

Un factor a tener en cuenta es el pH de la disolución, ya que afecta al enlace del citrato con los iones metálicos, si es muy bajo se puede dar la protonación del citrato y si es muy alto puede darse la precipitación de los hidróxidos metálicos. Por tanto, tener un control en el pH es fundamental para obtener la homogeneidad en la disolución y por ende el tamaño de partícula y composición deseado. Este control se puede realizar añadiendo una mayor cantidad de agua a la disolución o añadiendo una especie básica a la mezcla como hidróxido de amonio.²⁵

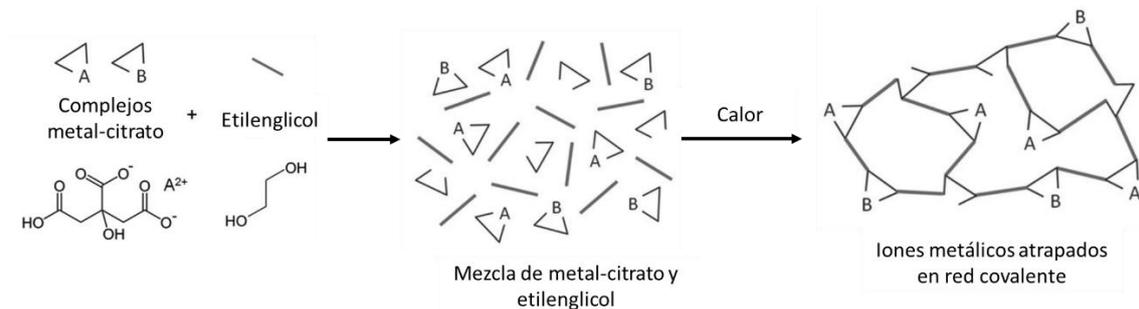


Figura 7. Esquema de la formación de la red covalente en el método de Pechini.²¹

4.1.4. SÍNTESIS DE BICUVOX

La síntesis del $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$, utilizado como electrolito y soporte de una de las membranas, se lleva a cabo mediante una versión ligeramente modificada del método de Pechini descrito anteriormente y comienza con la preparación de dos disoluciones independientes, una que contiene las cantidades correspondientes de nitrato de cobre y metavanadato de amonio, y otra con nitrato de bismuto, cada una con 50 ml de agua destilada. Ambas se calientan a 60°C con agitación constante para facilitar la disolución. La modificación del método original de Pechini consiste en la separación de disoluciones ya que a la disolución de nitrato de bismuto se añade de manera controlada la cantidad necesaria de ácido nítrico (99%, Thermo Fisher) necesario hasta que se disuelva correctamente. A continuación, se añade a ambas disoluciones la cantidad correspondiente de ácido cítrico y se deja unos 30 minutos hasta que se forme correctamente la disolución homogénea de complejos metal-citrato.

Posteriormente se procede a la mezcla de ambas disoluciones, adicionando controladamente la de nitrato de bismuto sobre la de nitrato de cobre y metavanadato de amonio, procurando que no se forme precipitado, añadiendo

ácido nítrico cuando sea necesario para no comprometer la homogeneidad de la disolución. Se mantiene en agitación constante hasta que el color de la disolución pase de un azul fuerte inicial a un verde oscuro. Cuando se llega a ese estado, se añade la cantidad de etilenglicol (99%, Thermo Fisher) correspondiente, esperando unos minutos para después introducir la mezcla en una estufa a 220°C durante aproximadamente 16 horas.

Tras este proceso, se obtiene un sólido el cual se moltura en un mortero de ágata y se calcina a una temperatura de 750°C durante 27 horas, se comprueba la formación de la fase deseada mediante difracción de rayos X, y si es la deseada se introduce el polvo en un molino de bolas durante 16 horas usando la proporción 1:5:5 en peso de polvo:bolas:acetona. A continuación, se deja secar a temperatura ambiente, para posteriormente ser tamizado a un tamaño de partícula menor que 100 micras. Una vez tenemos el polvo se puede proceder al prensado en forma de pastillas cilíndricas, para posteriormente calcinar a una temperatura de 800°C durante 10h con el propósito de sinterizarlo, obteniendo el producto final.

4.1.5. SÍNTESIS DE LPBSFC/CGO

La síntesis del composite LPBSFC/CGO, material candidato a ser el electrodo de la segunda celda a preparar, consiste en aplicar el método de Pechini en la preparación de ambos compuestos en un proceso one-pot. Al ser un material compuesto de dos especies, se debe tener en cuenta la densidad de cada uno para obtener un producto final con la composición en porcentaje de volumen deseada, en este caso 1:1.

La síntesis consiste en aplicar el método explicado anteriormente: comienza con la disolución de las cantidades correspondientes de los nitratos metálicos en aproximadamente 100ml de agua destilada con agitación constante, para posteriormente añadir el ácido cítrico, formándose el complejo metal-citrato y finalmente la adición del etilenglicol da lugar a la transesterificación entre este y el citrato, dando lugar al gel final.

4.1.6. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

El resto de los materiales utilizados en este trabajo han sido preparados mediante coprecipitación, un método de síntesis de materiales que implica la

precipitación simultánea y controlada de múltiples cationes presentes en disoluciones acuosas de los precursores, en este caso, disoluciones de nitratos metálicos. De esta forma se mantienen homogéneos en tamaño y distribución en la mezcla final, obteniendo óxidos metálicos mixtos mediante el proceso de descomposición térmica del precipitado.

El proceso de síntesis comienza con la preparación de la disolución acuosa de los nitratos, a la que se va añadiendo de manera gradual un agente precipitante, normalmente una base (carbonato amónico). La interacción entre ambas disoluciones fomenta la formación simultánea de hidróxidos insolubles, que se aglomeran formando un precipitado. Posteriormente se filtra ese precipitado, lavando con abundante agua destilada hasta llevarlo a un pH neutro, para dejarlo secando. Posteriormente ese precipitado, se termina de secar durante una noche en una estufa a 65°C. Finalmente, el precipitado formado es calcinado a la temperatura necesaria, durante este proceso, los hidróxidos que forman el precipitado se descomponen dando lugar a los óxidos metálicos deseados, a causa de la eliminación del agua y nitrógeno presentes en el precipitado inicial, permitiendo obtener óxidos metálicos de composición, estructura y propiedades controladas.

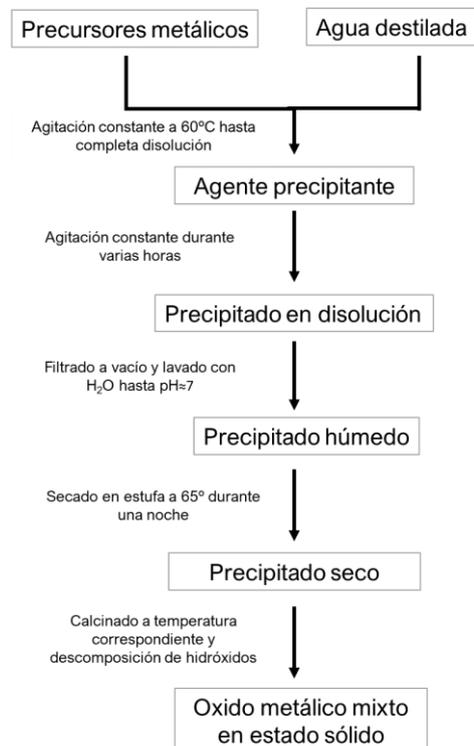


Figura 8. Esquema del proceso de síntesis de óxidos metálicos por coprecipitación.

4.1.7. SÍNTESIS DE CGO82

La síntesis del CGO82 consiste en una coprecipitación, método explicado anteriormente. Comienza con la preparación de la disolución conjunta con las cantidades correspondientes de los nitratos de cerio y gadolinio en el volumen de agua destilada necesario para obtener una concentración de 0.5M, manteniendo agitación constante y calentando a una temperatura de 60°C para facilitar la disolución.

A continuación, se prepara la cantidad necesaria de agente precipitante, en este caso una disolución de carbonato amónico, $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_3$, de concentración 0.75M para conseguir una proporción 1:1,5 de iones metálicos y agente precipitante. Posteriormente, se va añadiendo de manera controlada en la disolución de nitratos, dejándose en agitación aproximadamente 45 minutos para que se forme todo el precipitado posible.

Una vez formado el precipitado, se procede al filtrado a vacío del mismo, lavando previamente con abundante agua destilada hasta que la mezcla obtenga un valor de $\text{pH} \approx 7$, comprobando con tiras indicadoras de pH. Finalmente se deja filtrar a vacío hasta que esté prácticamente seco.

Después se deja secar completamente en una estufa a una temperatura a 65°C durante 16 horas aproximadamente, obteniendo finalmente un polvo. Este polvo se calcina a continuación a la temperatura y tiempo deseados, en este caso a una temperatura de 800°C durante 5 horas, comprobando posteriormente la calidad y pureza del producto mediante difracción de Rayos X.

4.1.8. SÍNTESIS DE CGO/Cu

El CGO/Cu es el material seleccionado para hacer de electrodo y soporte en la segunda opción de celda electrolítica planteada y su síntesis se lleva a cabo mediante el método de coprecipitación. Al ser un material compuesto se sintetizan ambos compuestos de manera one-pot, calculando la cantidad de precursores necesaria para obtener la proporción deseada de cada componente. Se trata de una modificación de la coprecipitación aplicada anteriormente ya que en primer lugar se hace precipitar el cerio y el gadolinio mediante el carbonato de amonio, y posteriormente se añade en exceso una disolución de NaOH de concentración 2M y se deja agitando durante 24 horas para precipitar el cobre.

El resto del proceso es igual que el de la coprecipitación general: filtrado, lavado con agua destilada hasta llegar a pH neutro, secado en estufa y calcinado.

4.2. FABRICACIÓN

4.2.1. CONFORMADO DE SOPORTES

El proceso de fabricación de soportes en celdas electroquímicas consta de varias etapas, independientemente de qué componente de la celda, electrodo o electrolito, haga de soporte. Partiendo de la síntesis del compuesto a partir de sus precursores, se obtiene un polvo del tamaño de partícula deseado, modificable mediante molienda y posterior tamizado. A continuación, ese polvo adquiere la forma deseada del soporte a preparar: rectangular, barra o pastilla cilíndrica, la elegida en nuestro caso; introduciendo en el molde la cantidad de polvo correspondiente para obtener el grosor deseado. El polvo en el molde es prensado de manera uniaxial con una fuerza de 30 kN durante 3 minutos, obteniendo una pastilla cilíndrica. Esta pastilla o pellet es posteriormente calcinada a la temperatura deseada, siempre debajo del punto de fusión de los componentes, con el propósito de sinterizar el material, un proceso de compactado y consolidación en el que los poros disminuyen o desaparecen, dando lugar a un material más denso y con mejores propiedades mecánicas.

4.2.2. SCREEN PRINTING

El screen printing o impresión serigráfica es una técnica utilizada en la producción de electrolizadores de membrana debido a la capacidad que ofrece de depositar capas precisas de materiales con diversas funciones en la superficie a elegir, lo que permite añadir las distintas capas de la membrana electrolítica. El proceso de screen printing involucra tres elementos clave: la malla, que permite el paso de la tinta y la posterior deposición de esta en el sustrato, la cual contiene poros que permiten el paso de una mayor o menor cantidad de tinta; la propia tinta, formada por el polvo, que es el compuesto a depositar en el sustrato, disuelto en el vehículo, un compuesto viscoso que permite la deposición y finalmente una paleta de goma que permite la expansión uniforme de la tinta a través de la malla, dando lugar a la deposición de una capa uniforme, que posteriormente se deja secar y se puede fijar mediante la calcinación del dispositivo.

Preparación de tintas y serigrafía

En primer lugar se pesa la cantidad de polvo deseada para la preparación de la tinta y teniendo en cuenta la proporción polvo:vehículo, se pesa posteriormente la cantidad de vehículo. A continuación, se mezcla ligeramente y se añade a un refinador tricilíndrico donde se incorporan ambos componentes, disminuyendo cada vez más la distancia entre los cilindros, obteniendo una mezcla más homogénea.

Una vez preparada la mezcla se prepara el equipo de serigrafía, anclando en primer lugar la malla con la plantilla correcta conforme al soporte sobre el que queremos depositar, en este caso circular. A continuación, se ancla el soporte del material deseado, se aplica cantidad de tinta suficiente para que toda la superficie quede impregnada con la cantidad precisa de tinta, y finalmente se extiende a través de la malla haciendo uso de la paleta de goma. Una vez aplicada la tinta, se deja secar al aire, con la posibilidad de aplicar sucesivas capas para añadir más cantidad del compuesto a depositar, para posteriormente calcinar la muestra y fijar el compuesto al soporte.

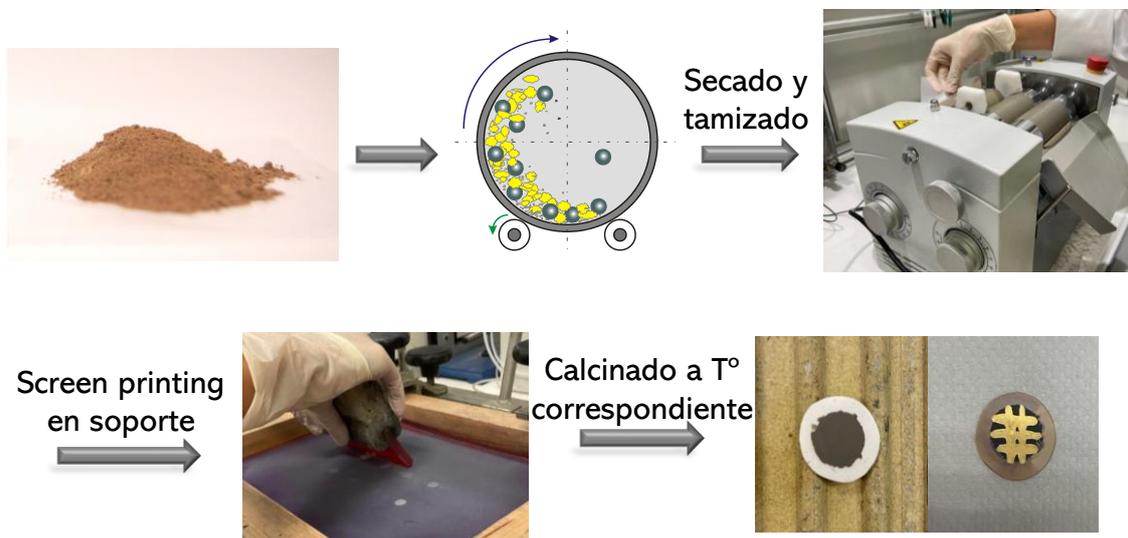


Figura 9. Esquema del proceso de preparación de membranas.

En este trabajo se ha utilizado dos vehículos principalmente, una mezcla de terpineol y etilcelulosa, utilizado para depositar los electrodos, y zvar, utilizado para la deposición de electrolitos, preparando las tintas que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Resumen de las tintas preparadas

Compuesto	Componente	Vehículo	Proporción Polvo:Vehículo	Peso Polvo (g)	Peso Final Tinta (g)
CuMnO	Electrodo	TP:EC	1:2	1	3
CGO82	Electrolito	ZVAR	1:1,5	2	3
LSM/CGO	Electrodo	TP:EC	1:2	1	3
LPBSFC/CGO	Electrodo	TP:EC	1:2	1	3

4.3. CARACTERIZACIÓN

4.3.1. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

Una parte del proceso de selección de materiales para electrodos incluye realizar medidas de conductividad electrónica. En el caso de CGO/Cu se trata de un cermet, mezcla de material cerámico y metálico, por lo que la variación en la proporción de ambos materiales va a influir en la conductividad del compuesto final. Para medir la conductividad de las distintas barras se usa el método de las cuatro puntas.²⁶

El procedimiento a seguir es la preparación de barras con distinta composición, a las cuales se les pinta en cada extremo dos franjas de pintura de plata y se enrollan con cable de plata, que va a permitir la conexión de la barra a los cables de oro del equipo de medida.

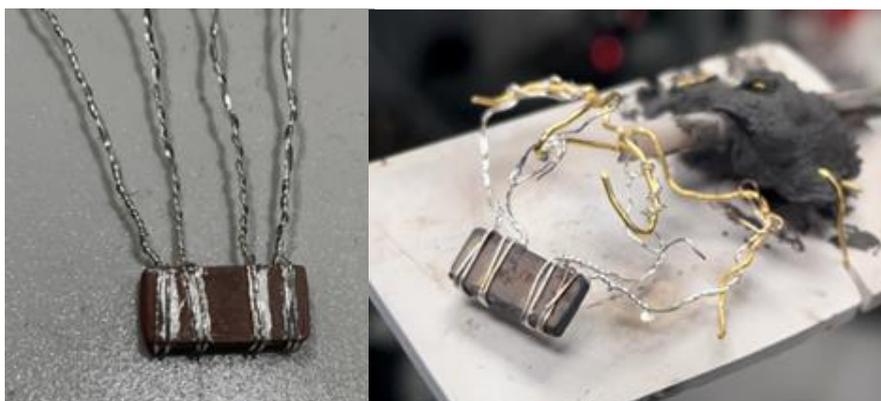


Figura 10. Barra preparada para medir y barra introducida en el equipo de medida de conductividad

El equipo utilizado tiene dos canales, lo que permite la medida de conductividad de dos muestras a la vez, mientras que se le hace pasar una corriente gaseosa de distinta composición para evaluar la conductividad en distintas atmósferas. El

equipo ejecuta una rampa de subida de temperatura a razón de 5°C/min, se estabiliza durante 7 horas para lograr la oxidación o reducción completa de la muestra y finalmente hay un tramo de bajada de temperatura a una velocidad de 1°C/min en el que se hacen medidas de conductividad progresivamente para ver el progreso de esta en relación con la temperatura del equipo.

4.3.2. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de Rayos X es una técnica no destructiva de caracterización de las fases cristalinas de un material. En los materiales cristalinos, los átomos se organizan de manera regular en una celda unidad, que es el volumen mínimo que se repite en todas las direcciones del espacio. La celda unida es descrita por tres ejes: a, b c y los ángulos que forman dichos ejes α , β , γ , dando lugar mediante la variación de estos a 14 tipos de celda unidad, conocidas como las redes de Bravais. El patrón de reflexiones que se produce conforma una huella identificativa de la estructura estudiada.

Las medidas fueron realizadas en geometría de Bragg-Brentano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, I₂/I₁ = 0.5), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 200 mm, y se utilizó una rendija de divergencia fija con una apertura de 0.5 °.

El rango de medida fue de 15 ° a 100 ° (2 θ), con un paso de 0.010 ° (2 θ) y un tiempo de medida de 45 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo. La identificación de las fases se realizó mediante el programa X'pert Highscore.



Figura 11. Difractor CUBIX de Rayos X.

4.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) es una técnica de caracterización que utiliza un haz de electrones con alta densidad de corriente que interactúan con los de la muestra para lograr imágenes de alta resolución de la superficie de materiales sólidos. FE-SEM sigue los mismos principios que la microscopía electrónica de barrido, pero se diferencia en el sistema de generación del haz de electrones, en FE-SEM se utiliza un cañón de emisión de campo (FEG) como fuente de electrones mediante la aplicación de un gradiente de potencial mientras que en SEM se hace uso de la emisión termoiónica. Esta técnica se ha empleado para el estudio del espesor de las distintas capas y la relación entre las mismas: si los materiales son compatibles o han reaccionado entre ellos al someterlos a alta temperatura o ambientes de reacción agresivos.

5. RESULTADOS

5.1. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

Se efectuaron medidas de conductividad en barras de BiCuVOx en aire para comprobar que estamos obteniendo rangos similares a los de la bibliografía en condiciones de baja temperatura. Los resultados son satisfactorios, como se puede observar en la tabla 3.

Tabla 3. Valores de conductividad del BiCuVOx a distintas temperaturas.¹⁴

Material	σ_{300} (S·cm ⁻¹)		σ_{600} (S·cm ⁻¹)	
	Literatura	ITQ	Literatura	ITQ
BiCuVOx	$4.57 \cdot 10^{-4}$	$1.71 \cdot 10^{-3}$	0.113	0.088

Por otro lado, diferentes composiciones de CGO/Cu fueron sometidas a medidas de conductividad iniciales con el propósito de escoger aquella composición cerámico:metal que ofreciese un comportamiento más interesante.

Inicialmente, se analizaron 3 barras con distinta composición de CGO y Cu, expresada en porcentaje de volumen: 40:60, 50:50 y 45:55 (CGO:Cu). Se observó que las diferencias de porcentaje de fase electrónica no van a afectar al rendimiento de los electrones en el electrodo, puesto que en todos los casos están en el rango de 25-20 millares (S/cm⁻¹) En todos los casos, la conductividad decrece con la temperatura, indicando un comportamiento metálico predominante frente al iónico, que estaría activado térmicamente, pero queda enmascarado por la alta conductividad electrónica.

Por tanto, se eligió la composición 50:50 CGO:Cu como definitiva para la síntesis del soporte, ya que fue la que se pudo medir en distintas atmósferas y arrojó los resultados más consistentes (Anexo 7, 8, 9,10).

5.2. RAYOS X DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

La tabla que se muestra continuación recoge todos los ensayos realizados en la preparación de los compuestos empleados en este trabajo, además de los tratamientos térmicos, moliendas y tamizado de estos, realizados con el objetivo de obtener los materiales en fase pura o con las mejores propiedades tras el sinterizado. Contiene una columna correspondiente al horno del laboratorio en el que se han realizado los tratamientos térmicos de cada caso, para detectar

posibles inconsistencias en los diferentes tratamientos. También incluye una columna dedicada a los resultados de la caracterización por difracción de rayos X para comprobar la estructura cristalina y pureza de los compuestos sintetizados e indicar la necesidad de tratamientos adicionales.

Tabla 4. Recopilación de ensayos de caracterización por difracción de Rayos X.

NOMBRE ENSAYO	TRATAMIENTO	HORNO	CONCLUSIONES
BICUVOX ($Bi_2Cu_{0.1}V_{0.9}O_{5.35}$)			
<i>BICUVOX 1 ≈ 3g</i>	750°C/27h Molino (1:5 polvo:bolas)/16h Tamizado <100 micras	1100°C	Aparecen pequeños picos correspondientes a impurezas. Tratamiento: prensar y subir la T
<i>BICUVOX 1 PELLETT</i>	1g de polvo prensado 800°C/10h sinterizado	1100°C	Esos picos desaparecen
<i>BICUVOX 2 ≈ 6g</i>	750°C/27h Molino (1:5 polvo:bolas)/16h Tamizado <100 micras	1100°C	Aparecen los mismos picos correspondientes a impurezas, pero de intensidad despreciable. Tratamiento: prensar y subir la T
<i>BICUVOX 2 PELLETT</i>	(1.5 g de polvo prensado) x2 800°C/10h sinterizado	1100°C	Esos picos desaparecen

<i>BICUVOX 3 ≈ 5g</i>	750°C/27h Molino (1:5 polvo:bolas)/16h Tamizado <100 micras	1100°C	Aparecen los mismos picos correspondientes a impurezas, pero de intensidad despreciable Tratamiento: prensar y subir la T
<i>BICUVOX 3 PELLET</i>	(1.2 g de polvo prensado) x3 800°C/10h sinterizado	1100°C	Esos picos desaparecen
COMPATIBILIDAD BICUVOX CON OTROS COMPUESTOS			
<i>COMPATIBILIDAD 1= BICUVOX 1 PELLET + CGO/CU (50:50)</i>	Nuevo pellet de BICUVOX 1 pellet y CGO/Cu (1:1 en peso) 800°C/10h	1100°C	Aparecen picos adicionales, por lo que reaccionan.
<i>COMPATIBILIDAD 2= BICUVOX 2 PELLET + CGO/CU (50:50)</i>	Nuevo pellet de BICUVOX 2 pellet y CGO/Cu (1:1 en peso) 450°C/10h	1100°C	Aparecen picos adicionales, por lo que reaccionan.

<p><i>COMPATIBILIDAD 3= BICUVOX 2 PELLET + CGO (50:50)</i></p>	<p>Nuevo pellet de BICUVOX 2 pellet y CGO comercial (1:1 en peso) 450°C/10h</p>	<p>1200°C</p>	<p>Aparecen picos adicionales, por lo que reaccionan.</p>
<p><i>COMPATIBILIDAD 4= BICUVOX 3 PELLET + Cu_{1.3}Mn_{1.7}O₄ (50:50)</i></p>	<p>Nuevo pellet de BICUVOX 3 pellet y Cu_{1.3}Mn_{1.7}O₄ (1:1 en peso) 450°C/10h</p>	<p>1100°C</p>	<p>No reaccionan, por lo que son compatibles.</p>
<p><i>CGO82 (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂)</i></p>			
<p><i>CGO82_1</i></p>	<p>1º Fracción: 450°C/5h 2º Fracción: 800°C/5h Molino de bolas (1:5 polvo:bolas)/16h Tamizado <100 micras</p>	<p>1200°C/1100°C</p>	<p>Al ir aumentando la T se observa la reducción de la anchura de pico como consecuencia del incremento en el tamaño de cristal.</p>
<p><i>CGO82_2</i></p>	<p>800°C/5h Molino de bolas (1:5 polvo:bolas)/16h Tamizado <100 micras</p>	<p>1200°C</p>	<p>Se observan picos finos y ninguna impureza.</p>

<i>CGO-Cu (50/50%Vol.)</i>			
<i>CGO-Cu (Coprec)</i>	800°C/5h Molino de bolas (1:5 polvo:bolas)/16h Tamizado <100 micras	1100°C	No se observan impurezas. Ambas fases presentes.
<i>LPBSFC-CGO82 (50/50 %Vol.)</i>			
<i>LPBSFC/CGO (Pech)</i>	1000°C/8h Molino de bolas (1:5 polvo:bolas)/16h Tamizado <100 micras	1100°C	Ambas fases presentes. No se observan impurezas.
<i>OTROS COMPUESTOS</i>			
<i>LSMBi</i>	600°C/10h (preparado anteriormente por otra persona)		No se observan impurezas.
<i>COMPATIBILIDAD 5= pellet LSMBi+CGO(50:50)</i>	450°C/10h	1200	Surgen nuevos picos, por lo que no son compatibles
<i>Cu_{1.3}Mn_{1.7}O₄</i>	Comercial		

También se puede observar la evolución en el proceso de síntesis tras los distintos intentos y tratamientos. En el caso del $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$ se aprecia como tras la primera calcinación del proceso de síntesis, aparecen ciertos picos asignados a impurezas y que tras la molienda y sinterizado dichas impurezas desaparecen, obteniendo el producto puro. Igualmente, en el apartado correspondiente a los ensayos de compatibilidad se puede observar el proceso de descarte de ciertos compuestos o temperaturas de sinterizado por la reacción entre los distintos componentes cuya compatibilidad se estudia, los cuales se comentarán en mayor profundidad en el apartado posterior. Otro aspecto que se puede percibir es el cambio en el tamaño de cristal, como en el caso del $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ que tras calcinarlo a 450°C y posteriormente a 800°C , se observa los mismos picos, pero de menor anchura, lo que indica un aumento en el tamaño de cristal

La correcta síntesis de todos los materiales preparados ha sido comprobada mediante la comparación de su difractograma de Rayos X con patrones conocidos en una base de datos. Todas estas comprobaciones se pueden observar en el apartado de anexos (Anexos 1-6).

5.3. SCREENING DE MATERIALES DE ÁNODO Y BICUVOX

Para seleccionar los materiales correctos constituyentes de los ánodos de ambos electrolizadores es necesario comprobar previamente la compatibilidad de estos materiales con los electrolitos con los que están en contacto. Denominamos a dos materiales compatibles cuando al elevarse hasta la temperatura de trabajo esperada para el electrolizador no se observa reacción química entre ambos ni la desaparición de ningún componente, algo que se comprueba mediante la caracterización por difracción de Rayos X antes y después de someterlos a una calcinación a la temperatura deseada, si se observan picos adicionales o modificación de los picos característicos de cada compuesto, se considera que ha habido reacción y que, por tanto, no son compatibles.

La preparación de la muestra para estos análisis de compatibilidad consiste en mezclar la cantidad correspondiente de cada compuesto, en estado sólido, teniendo en cuenta la densidad de estos para obtener la proporción deseada en

volumen entre compuestos (normalmente 1:1). A continuación, se mezclan inicialmente en un mortero de ágata para después introducirlos en un molino de bolas (proporción 1:1:5, polvo:bolas:acetona) durante 16 horas para obtener una mezcla más homogénea. A continuación, se seca este polvo de mezcla y se tamiza para su posterior prensado, normalmente en forma de pastilla cilíndrica. Finalmente se calcina esta pastilla a la temperatura y tiempo deseados para el estudio de compatibilidad; una vez calcinada se vuelve a machacar en el mortero de ágata para su análisis de difracción de Rayos X

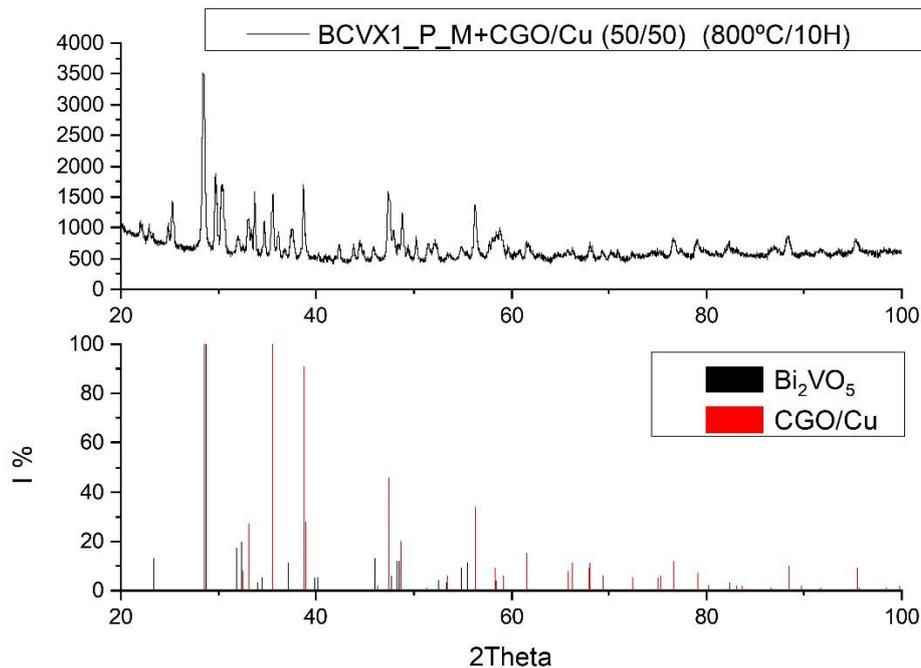


Figura 12. Difractograma correspondiente al primer ensayo de compatibilidad..

En este primer estudio de compatibilidad tenía como objetos de análisis el BiCuVOx, electrolito y CGO/Cu, candidato inicial para ánodo del primer electrolizador. La notación _P_M corresponde a 'pellet machacado', ya que en el apartado de síntesis de materiales se comenta que tras el sinterizado del BiCuVOx desaparecen las pequeñas impurezas que surgen en la primera calcinación. Se puede observar tras comparar los patrones correspondientes de los compuestos antes de la mezcla (difractograma inferior) con el de la mezcla de ambos polvos calcinada a 800°C durante 10 horas, que surgen nuevos picos, lo cual se observa en varias zonas del espectro, pero sobre todo a valores cerca

de 30 y entre 45-45 y 60-65 de 2Theta, por tanto, en estas condiciones de trabajo el BiCuVOx y el CuMnO no son compatibles.

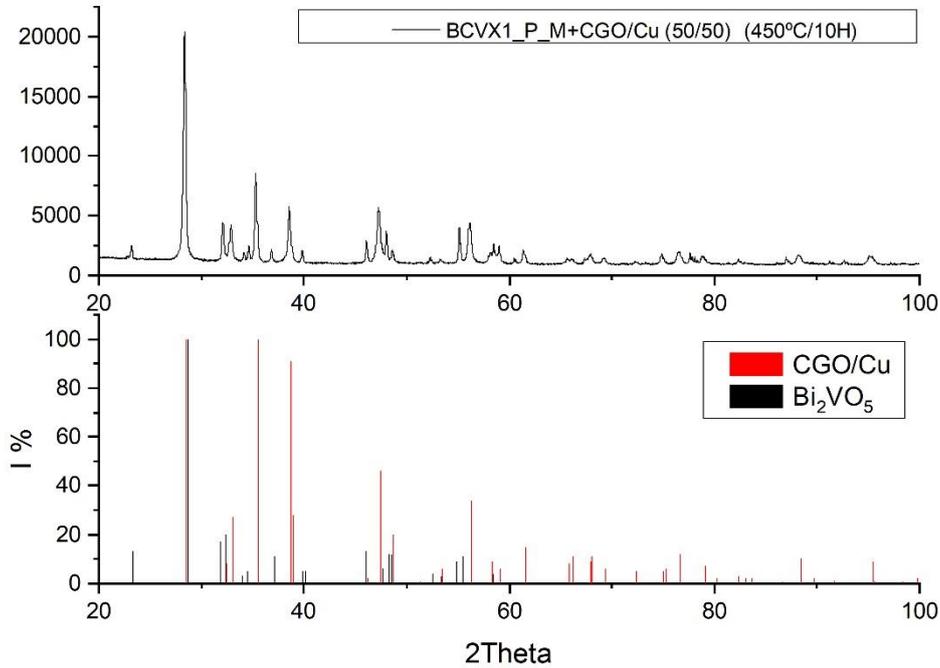


Figura 13. Difractograma correspondiente al segundo ensayo de compatibilidad.

Tras el primer estudio de compatibilidad, se consideró bajar a temperatura de calcinación al valor más bajo de nuestra hipótesis de partida, 450°C, y comprobar de nuevo la compatibilidad de estos dos compuestos para discernir si la reacción química entre ambos se debe a la alta temperatura o si reaccionan en todo el intervalo de temperaturas propuesto. La comparación de ambos difractogramas nos desvela una menor discrepancia en la distribución de picos respecto al primer ensayo de compatibilidad. Sin embargo, siguen apareciendo nuevos picos y desapareciendo algunos de los difractogramas originales, por lo que la conclusión es que el BiCuVOx y el CGO/Cu no son materiales compatibles en todo el rango de temperaturas de trabajo previsto para los electrolizadores a preparar.

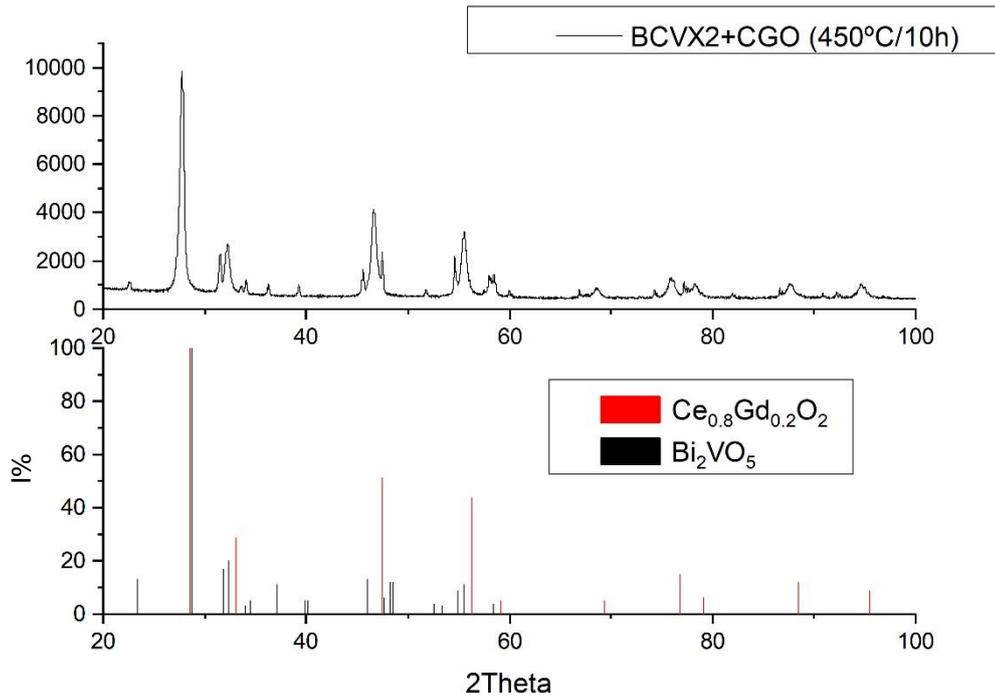


Figura 14. Difractograma correspondiente al tercer ensayo de compatibilidad.

Tras descartar el CGO/Cu como material para electrodo después de los dos primeros estudios de compatibilidad, se decidió realizar ensayos con otros materiales. El primero fue el CGO82, ya que se creía que el cobre era el responsable de la reacción química entre ambos. En este tercer ensayo se mantuvo la temperatura de 450°C, y en caso de ser compatibles, continuar haciendo ensayos a mayores temperaturas para comprobar hasta que rango era posible su utilización.

Sin embargo, aunque de manera muy leve, hay discrepancia entre ambos difractogramas, apareciendo nuevos picos en valores de 2Theta de en torno a 39, 65, 75 y 85°. Como este tercer ensayo se realizó con una calcinación a la menor temperatura de nuestra hipótesis de partida, el CGO82 queda también descartado como posible material de electrodo a causa de su reacción con el BiCuVOx.

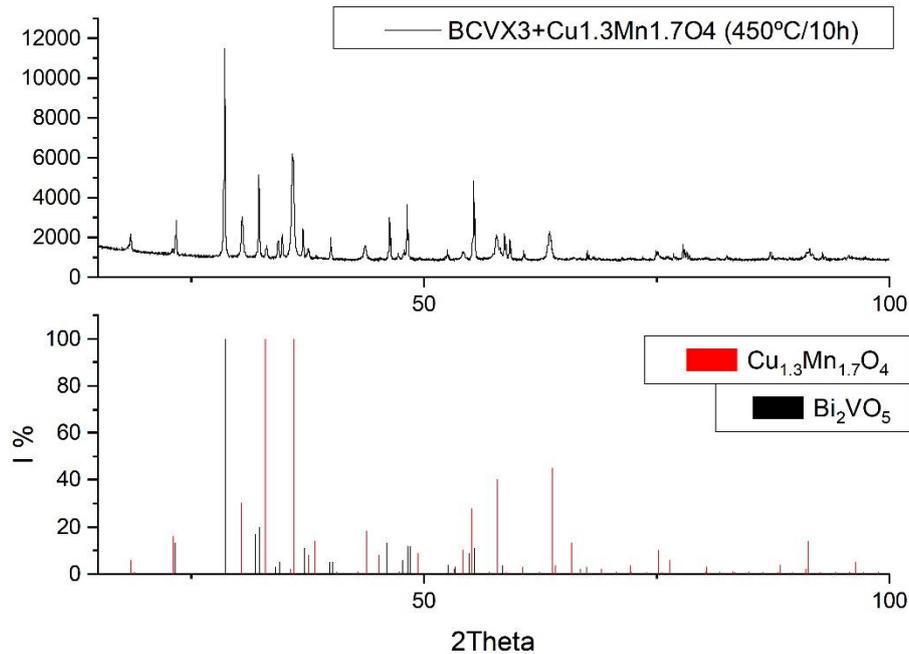


Figura 15. Difractograma correspondiente al cuarto ensayo de compatibilidad.

El cuarto ensayo de compatibilidad se llevó a cabo con el CuMnO como candidato. Al comparar ambos difractogramas vemos que no aparecen nuevos picos o desaparecen de los materiales de partida, lo que indica la no reacción entre este y el BiCuVOx y, por ende, su compatibilidad a esta temperatura. Con perspectiva a una mayor optimización se deberían realizar ensayos de compatibilidad de estos dos compuestos a mayores temperaturas de calcinación y estudiar si son útiles en todo el rango de temperaturas planteado en la hipótesis inicial. Como conclusión, se elige el CuMnO para los electrodos del electrolizador que incorpora al BiCuVOx como electrolito.

5.4. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Solo se realizaron medidas de espectroscopía electrónica de barrido de emisión de campo a las únicas dos membranas que se consiguieron fabricar completamente y que se muestran en las fotografías de la figura 16. Estas membranas tienen como soporte un pellet cilíndrico de CGO/Cu (50/50), que actúa como cátodo, el electrolito consiste en una deposición de CGO82 mediante screen printing, y se diferencian en el material del ánodo, la primera cuenta con LPBSFC/CGO (50/50) y la segunda con LSM/CGO (50/50), ambos depositados también por serigrafía.

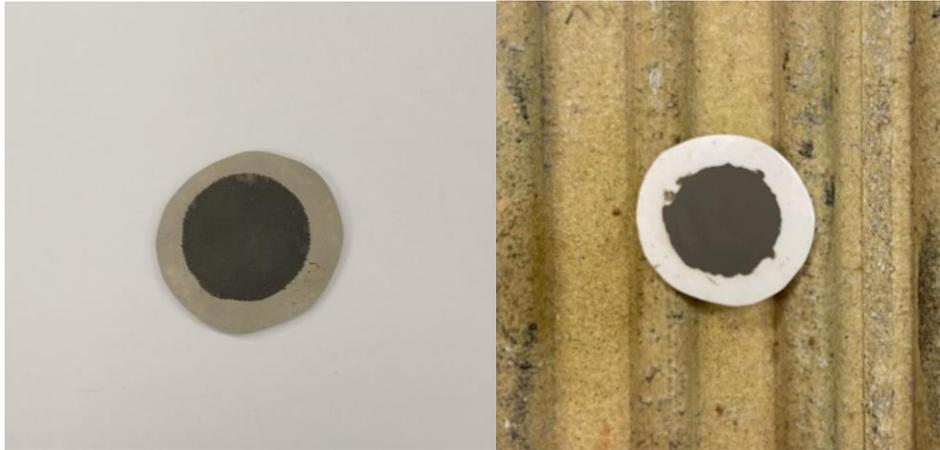


Figura 16. (a) Pellet de CGO/Cu con CGO y ánodo de LPBSFC/CGO. (b) Pellet de CGO/Cu con CGO y ánodo de LSM/CGO.

A continuación se muestran los resultados de la caracterización por FE-SEM de las dos membranas fabricadas:

Membrana de CGO/Cu + CGO + LPBSFC/CGO

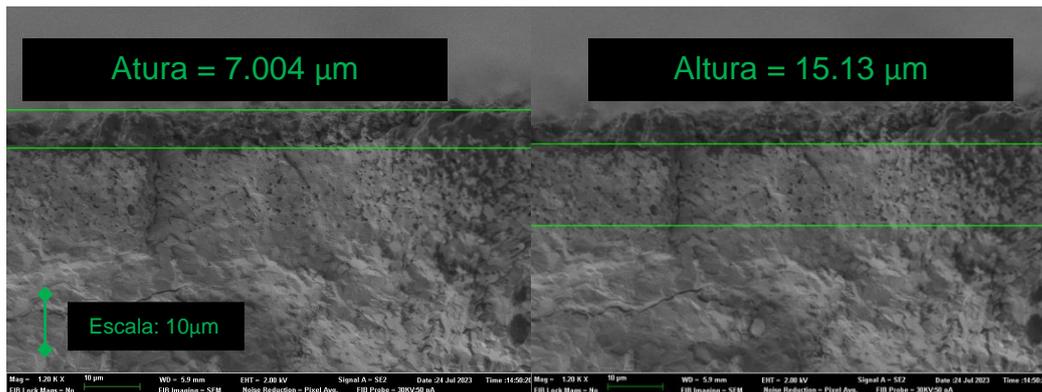


Figura 17. Imagen de las distintas capas de la membrana.

En estas primeras imágenes se puede observar las tres capas bien diferenciadas de los distintos componentes, junto a su grosor. La primera capa, el ánodo de LPBSFC/CGO cuenta con un grosor de $7 \mu\text{m}$ y la capa intermedia, el electrolito de CGO muestra un grosor de $15.13 \mu\text{m}$; estos valores son relativamente bajos para los estándares en este tipo de membranas, y podría afectar en el rendimiento ofrecido.²⁷

Por otro lado, no se observan problemas de adherencia entre las distintas capas, que, unido a la buena diferenciación entre capas, asegura que el ciclo de tratamiento térmico, es decir, el tiempo y temperatura de calcinación son los

adecuados para la fabricación de esta membrana, sin comprometer la porosidad o densidad de las capas, o la reacción entre ellas.

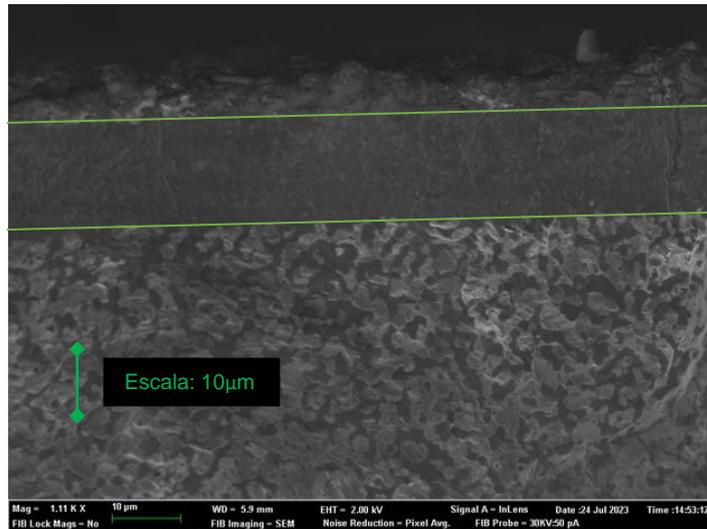


Figura 18. Imagen de la porosidad de la membrana.

En esta imagen se puede comprobar la porosidad de los distintos componentes de la membrana. Se puede observar que los electrodos son porosos, permitiendo el paso de gases a través de ellos y que se produzcan las reacciones químicas necesarias para el funcionamiento de la membrana. Por otro lado, se observa que el electrolito es una capa densa, que separa las atmósferas de ambos electrodos y, siempre que exista un buen sellado de las cámaras, no permite la circulación de gases a través de ella.

Membrana de CGO/Cu + CGO + LPBSFC/CGO

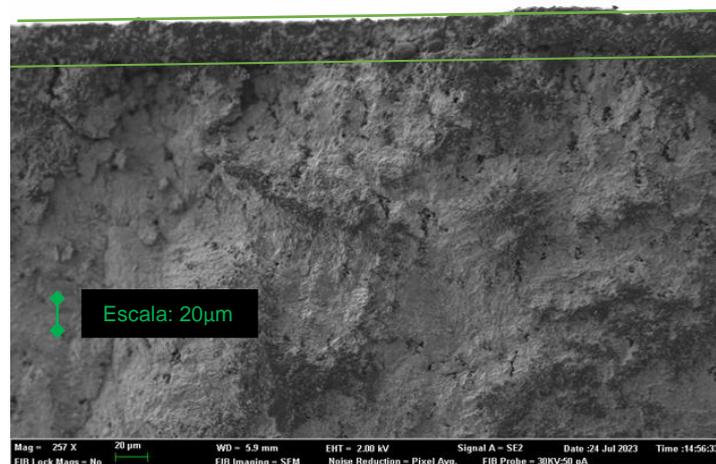


Figura 19. Imagen de las distintas capas de la membrana.

A diferencia de la primera membrana preparada, en este segundo caso no se disciernen las distintas capas bien definidas, solo se observa una capa porosa, correspondiente al electrodo de LSM/CGO de un grosor de unas 20 μm , un valor correcto, y a continuación un material denso en el cual no es posible delimitar el grosor del resto de las capas de CGO y CGO/Cu, por lo que la fabricación de esta membrana no se ha realizado correctamente.

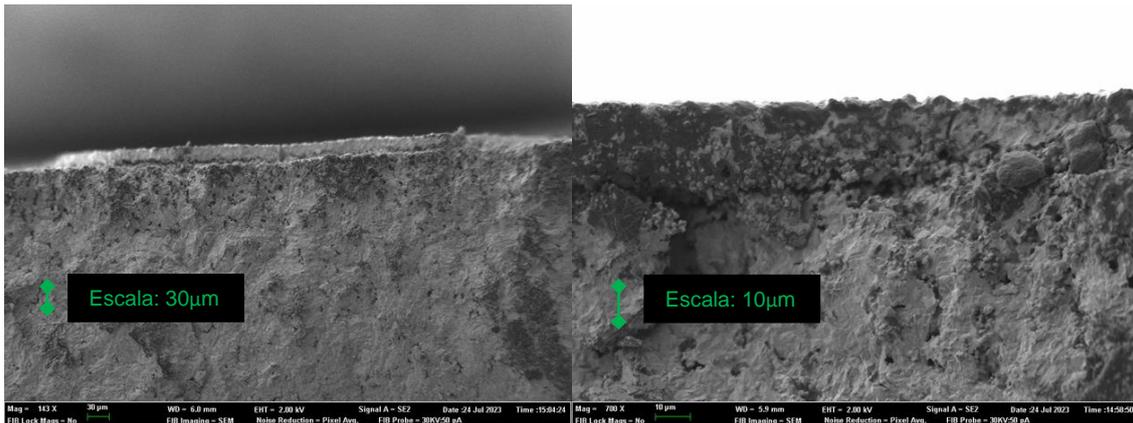


Figura 20. (a) Imagen de posible grieta o no adherencia. (b) Ampliación de la zona.

Por otro lado, la membrana muestra grietas en las dos capas, lo que se traducirá en pérdidas de gases, mezclas entre estos, por lo que, al no cumplir con las características morfológicas necesarias, no será capaz de funcionar correctamente. Además, se observan problemas de adherencia entre las dos capas, lo que compromete aún más el desempeño de la membrana. Esto indica que el ciclo térmico utilizado en la preparación de la membrana no es el correcto.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha optimizado la fabricación de diferentes membranas de separación de oxígeno, buscando dispositivos capaces de catalizar la reacción de water splitting a temperaturas bajas y medias y transportar los iones de oxígeno resultantes a través de un electrolito de membrana sólido trabajando en modo de electrolizador (450°C-650°C).

Este proceso ha requerido de la investigación de materiales que puedan hacer de electrolito en una SOEC y puedan cumplir el objetivo que se plantea, siendo estables mecánica y químicamente y permitan su uso a largo plazo.

Se ha llevado a cabo la síntesis por métodos sol-gel de los distintos componentes de la celda electrolítica. Se han utilizado técnicas de caracterización como la difracción de Rayos X para comprobar la correcta síntesis de todos los compuestos preparados, además de optimizar el material utilizado para el electrodo en la celda que tiene al BiCuVOx como electrolito. Se han realizado medidas de conductividad para optimizar la composición cerámico:metal en el cátodo de la segunda familia de membranas. Además, tras fabricar las membranas, han sido analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo, obteniendo como resultados la correcta fabricación de una de ellas y la fallida de la otra muestra analizada.

Finalmente, cabe señalar la perspectiva de este trabajo y de los futuros estudios posteriores sobre esta línea de investigación. En este proyecto solo se ha sido capaz de fabricar puramente las membranas, sin embargo, para llegar a su cometido final, quedaría mucho trabajo. En primer lugar, estudiar la compatibilidad de los materiales que sea conveniente a mayores intervalos de temperatura. A continuación, optimizar la fabricación de las dos membranas, para obtener la morfología y grosor de las capas deseada. Para concluir, sería necesarias medidas electroquímicas, como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), para optimizar el desempeño de estos materiales desde el punto de vista electroquímico.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1): Larminie, J., & Dicks. A. (2003). *Hydrogen Fuel Cells – Basic Principles*. Fuel Cells Systems Explained (pp. 1-5). Chichester, UK: J. Wiley.
- (2): Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2000). Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. *ChemPhysChem*, 1(4), 162-193.
- (3): Larminie, J., & Dicks. A. (2003). *The Solid Oxide Fuel Cell*. Fuel Cells Systems Explained (pp. 207-228). Chichester, UK: J. Wiley.
- (4): Reisert, M., Aphale, A., & Singh, P. (2018). Solid oxide electrochemical systems: Material degradation processes and novel mitigation approaches. *Materials*, 11(11), 2169.

- (5): Stambouli, A. B., & Traversa, E. (2002). Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 6(5), 433-455.
- (6): (Nechache, A., & Hody, S. (2021). Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111322.
- (7): Bi, L., Boulfrad, S., & Traversa, E. (2014). Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides. *Chemical Society Reviews*, 43(24), 8255-8270.
- (8): Laguna-Bercero, M. A. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power sources*, 203, 4-16.
- (9): Jiang, S. P. (2019). Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells—A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7448-7493.
- (10): Wang, Y., Li, W., Ma, L., Li, W., & Liu, X. (2020). Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 55, 35-55.
- (11): Eichler, A. (2001). Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity. *Physical Review B*, 64(17), 174103.
- (12): Bouwmeester, H. J., & Burggraaf, A. J. (2019). Dense ceramic membranes for oxygen separation. In *Handbook of Solid State Electrochemistry* (pp. 481-553). CRC press.
- (13): Khaerudini, D. S., Guan, G., Zhang, P., Hao, X., & Abudula, A. (2014). Prospects of oxide ionic conductivity bismuth vanadate-based solid electrolytes. *Reviews in Chemical Engineering*, 30(6), 539-551.
- (14): Simner, S. P., Suarez-Sandoval, D., Mackenzie, J. D., & Dunn, B. (1997). Synthesis, densification, and conductivity characteristics of

BICUVOX oxygen-ion-conducting ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(10), 2563-2568.

- (15): Hou, J., Bi, L., Qian, J., Zhu, Z., Zhang, J., & Liu, W. (2015). High performance ceria–bismuth bilayer electrolyte low temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFCs) fabricated by combining co-pressing with drop-coating. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(19), 10219-10224.
- (16): Campbell, C. T., & Peden, C. H. (2005). Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. *Science*, 309(5735), 713-714.
- (17): Cai, Y., Chen, Y., Akbar, M., Jin, B., Tu, Z., Mushtaq, N., ... & Huang, Y. (2021). A Bulk-Heterostructure Nanocomposite Electrolyte of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}–SrTiO₃ for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Nano-micro letters*, 13, 1-14.
- (18): Rangaswamy, A., Sudarsanam, P., & Reddy, B. M. (2015). Rare earth metal doped CeO₂-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures. *Journal of Rare Earths*, 33(11), 1162-1169.
- (19): Jaiswal, N., Tanwar, K., Suman, R., Kumar, D., Upadhyay, S., & Parkash, O. (2019). A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 984-1005.
- (20): Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'connor, C. J. (2004). Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical reviews*, 104(9), 3893-3946.
- (21): Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. J. M. H. (2016). The evolution of 'sol-gel'chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112.
- (22): Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- (23): Pechini, M. P. (1967). *U.S. Patent No. 3,330,697*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- (24): Lin, J., Yu, M., Lin, C., & Liu, X. (2007). Multifunctional oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol-gel process: Synthesis

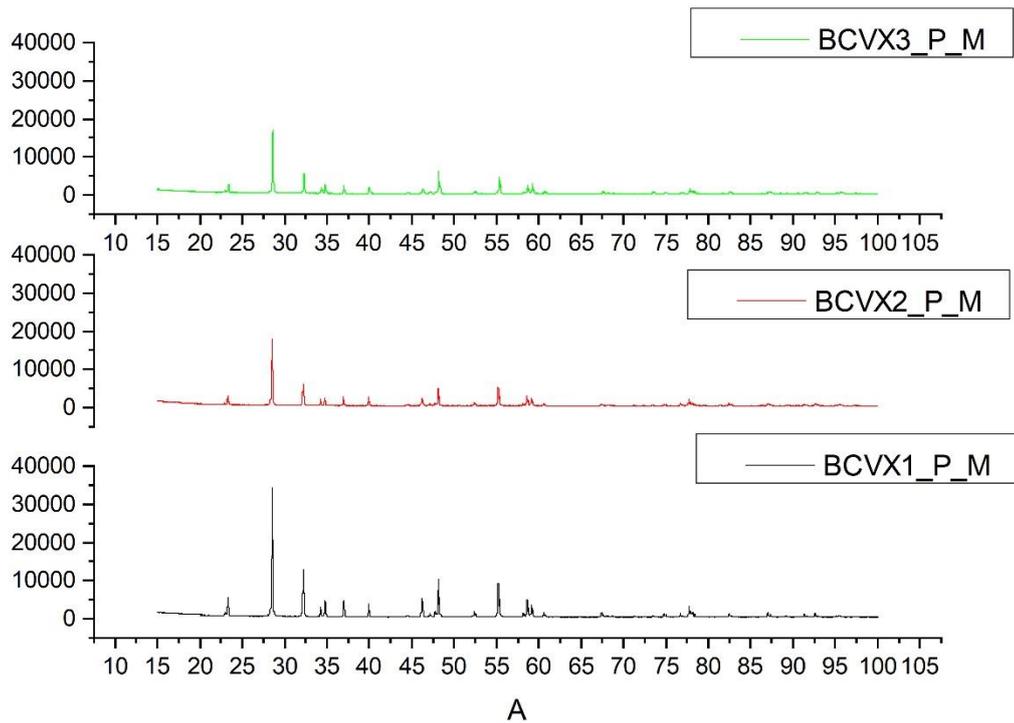
and characteristics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(16), 5835-5845.

- (25): Chowdhury, A., O'Callaghan, S., Skidmore, T. A., James, C., & Milne, S. J. (2009). Nanopowders of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ prepared by the Pechini method. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(3), 758-761.
- (26): Gil, S. Capítulo 24. Circuitos Simples de Corriente-Ley de Ohm; 2013.
- (27): Kao, C. T., Tuan, W. H., & Chang, S. W. (2019). Thickness variations in electrolytes for planar solid oxide fuel cells. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 7(1), 31-35.

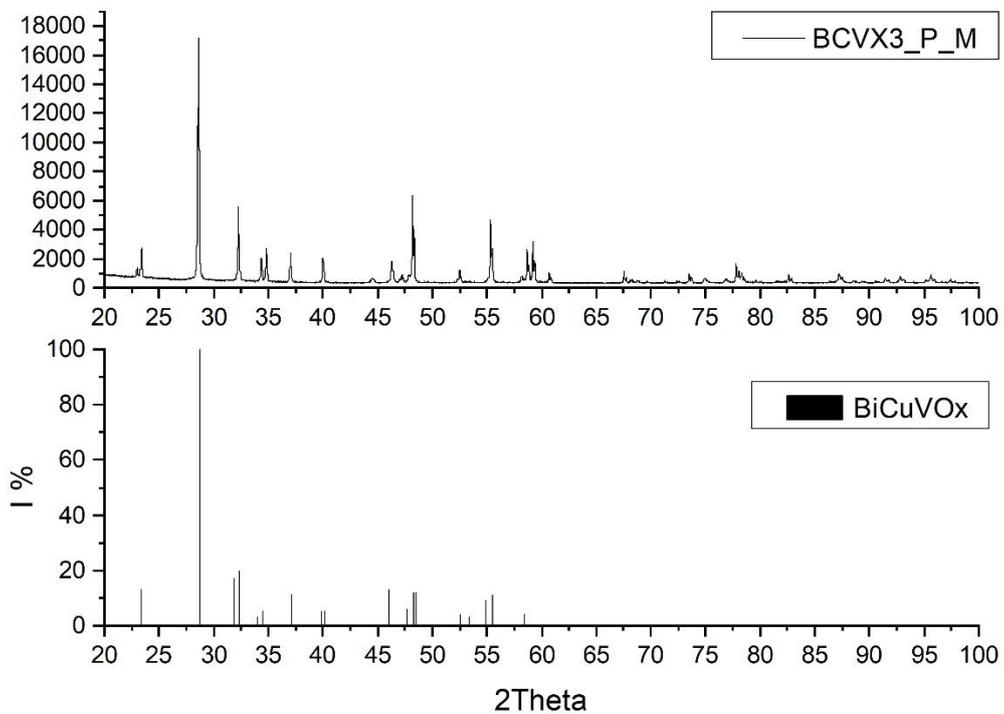
8. AGRADECIMIENTOS

Expresar mi agradecimiento a todo el laboratorio de Energías Renovables del Instituto de Tecnología Química por la oportunidad de acogerme para la realización de este Trabajo de Fin de Máster, en especial a María Balaguer Ramírez y María Fabuel Robledo, por el apoyo, la paciencia y el tiempo invertido en la realización de este proyecto.

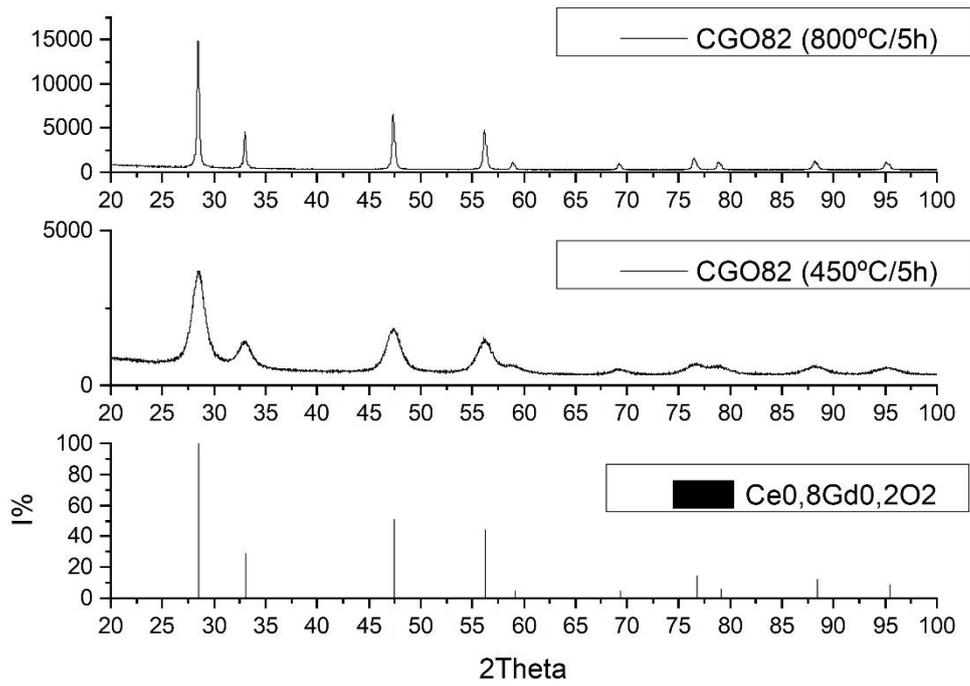
9. ANEXOS



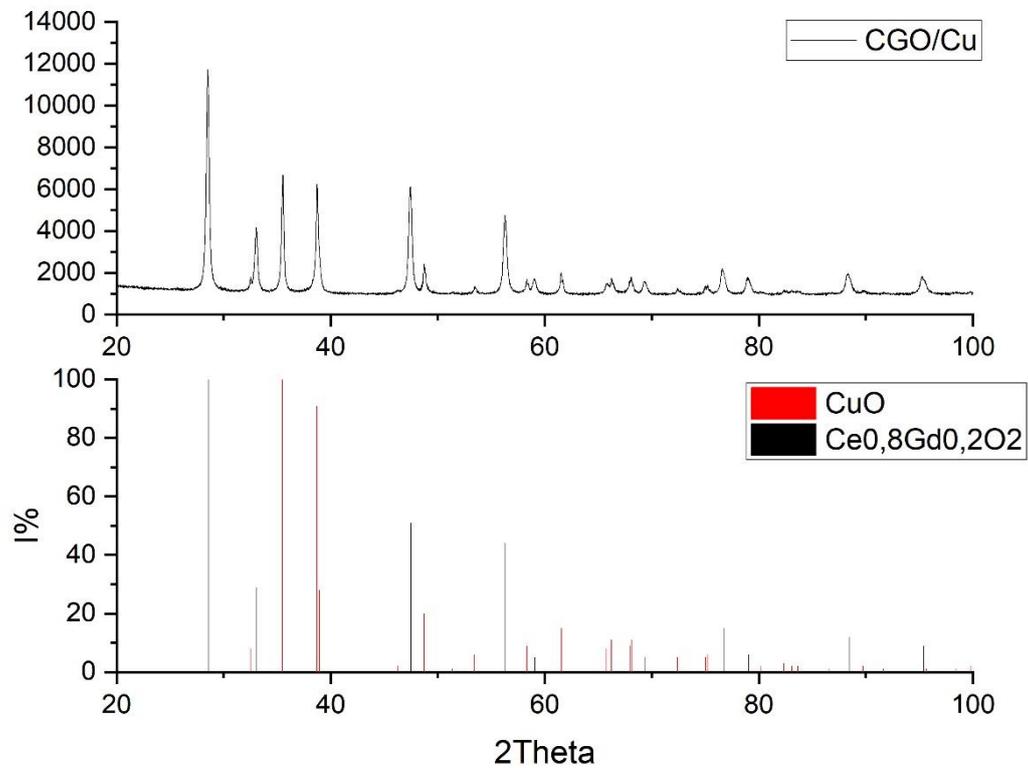
Anexo 1. Difractograma de Rayos X de los distintos lotes de BiCuVOx



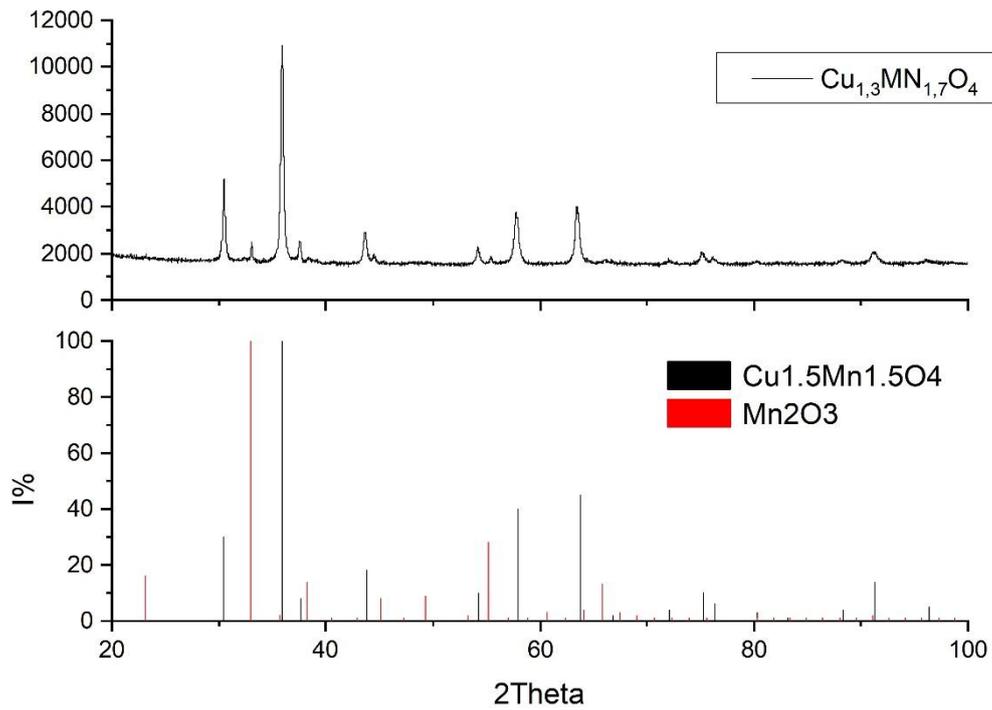
Anexo 2. Difractograma de Rayos X del BiCuVOx 3 junto al patron que verifica su pureza.



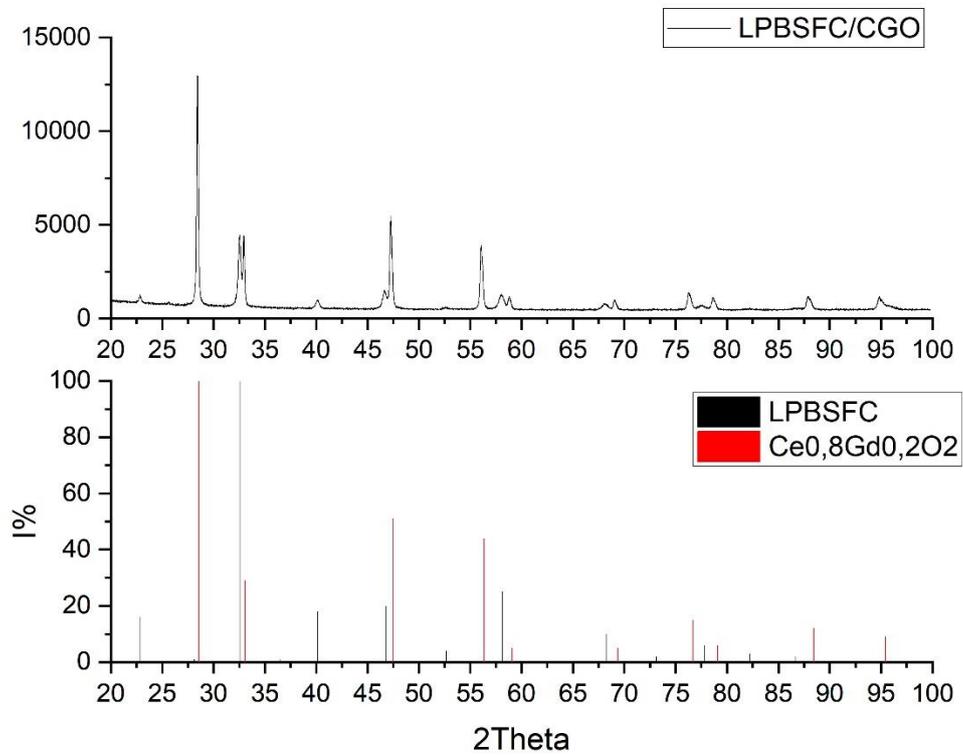
Anexo 3. Difractograma de Rayos X del CGO82 junto al patron que verifica su pureza



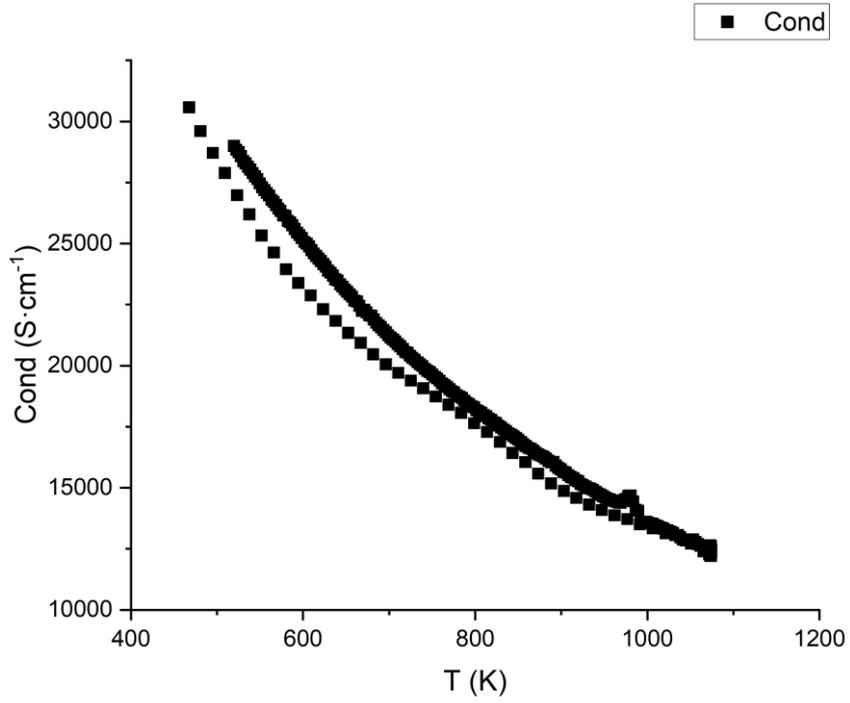
Anexo 4. Difractograma de Rayos X del CGO/Cu (50:50) junto al patron que verifica su pureza.



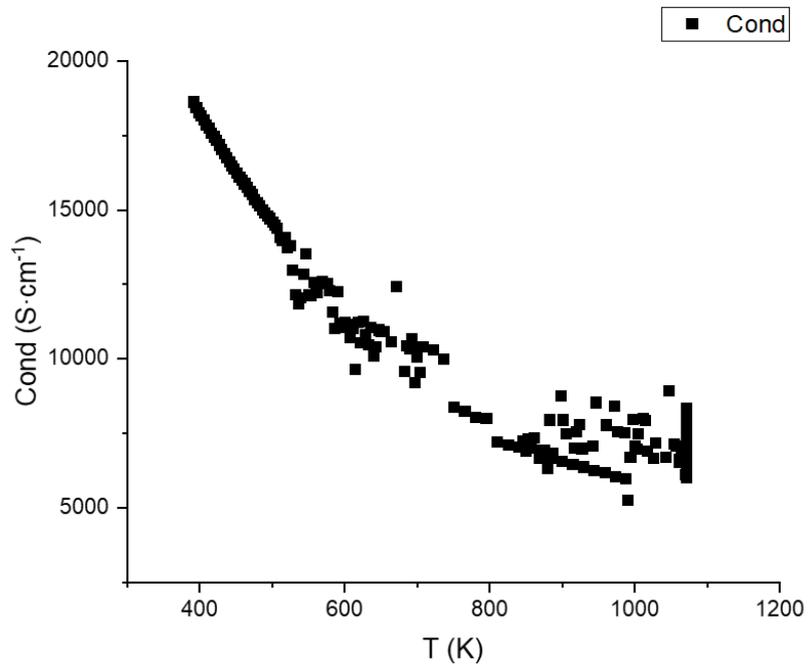
Anexo 5. Difractograma de Rayos X del CuMnO junto al patrón que verifica su pureza.



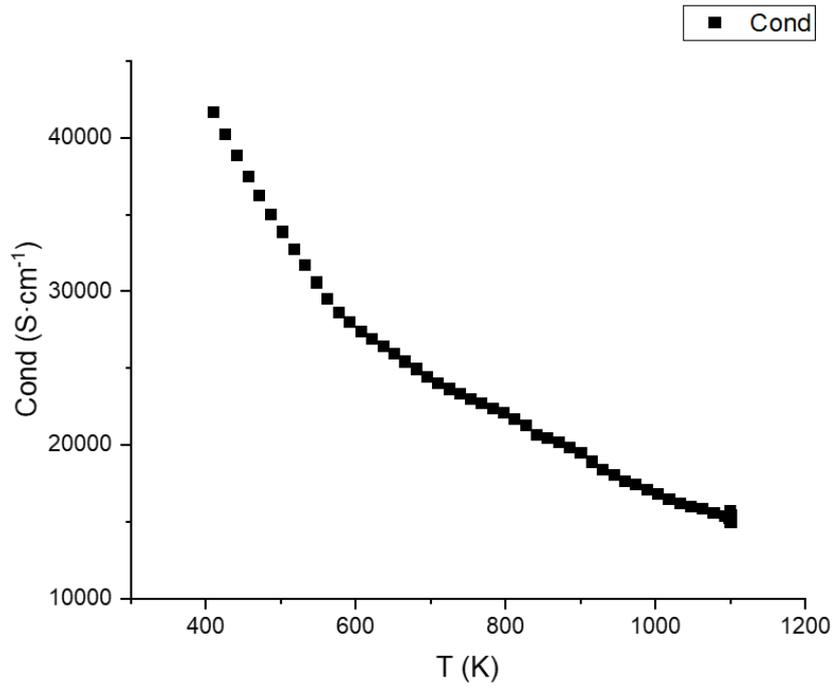
Anexo 6. Difractograma de Rayos X del LPBSFC/CGO junto al patrón que verifica su pureza.



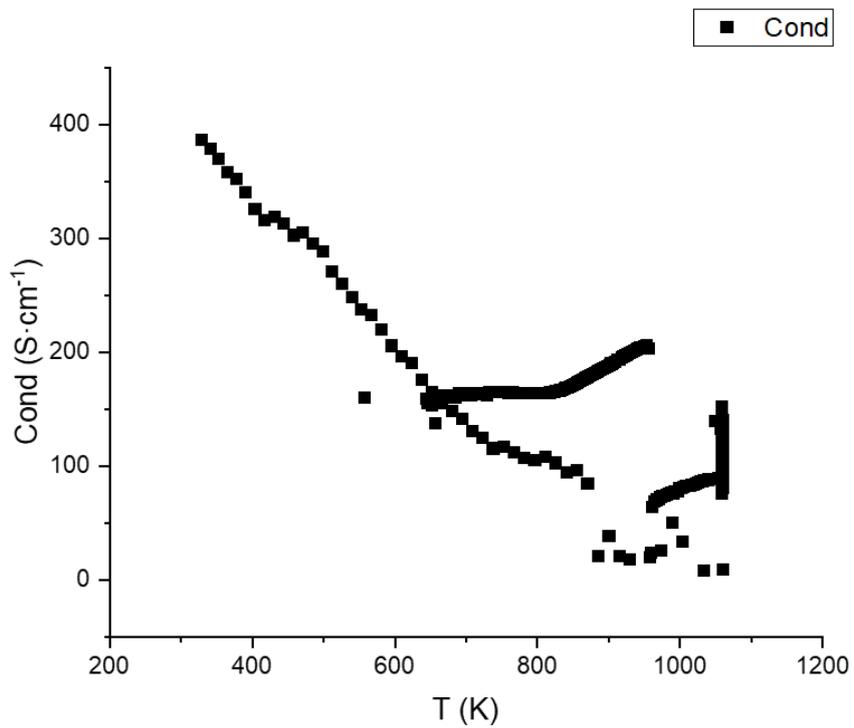
Anexo 7. Medida de conductividad de barra de CGO/Cu composición 50/50 en atmosfera de H₂.



Anexo 8. Medida de conductividad de barra de CGO/Cu composición 50/50 en atmosfera de H₂O/H₂.



Anexo 9. Medida de conductividad de barra de CGO/Cu composición 40/60 en atmosfera de H₂.



Anexo 10. Medida de conductividad de barra de CGO/Cu composición 55/45 en atmosfera de H₂.