

Cerámicas para un futuro energético sostenible

Alodia Orera

INMA – Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón

CSIC – Universidad de Zaragoza

Dpto. Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

C/ María de Luna - 50018 Zaragoza - España

`aorera@unizar.es`

Premio a la Investigación de la Academia 2023. Sección de Físicas

Abstract

Electroceramics have gained significant importance in recent years in advancing efficient energy storage, conversion, and harvesting devices. Consequently, they find utility in energy storage devices, such as batteries and supercapacitors, as well as in energy conversion systems like fuel cells. These reversible electrochemical devices serve dual purposes: generating electrical energy through hydrogen reacting with oxygen to form water and producing fuel (hydrogen among others) through electrolysis processes. Given the pressing need to satisfy the escalating energy demand sustainably, the imperative for decarbonizing the European energy sector has become evident. Hydrogen emerges as an ideal carrier of clean and sustainable energy, serving as a raw material, fuel, and energy storage medium.

The primary stride toward realizing the “hydrogen economy” undoubtedly lies in achieving the capability to produce it on a large scale and in an environmentally friendly manner. Electrolysis emerges as the predominant source of green hydrogen, generated with minimal greenhouse gas emissions. Among various technologies, utilizing high temperatures in these systems translates into substantial savings in electrical energy consumption during the electrolysis process, thereby constituting one of its key advantages by decreasing operating costs.

This paper provides an overview of different ceramic materials being developed for fuel cell and high-temperature electrolyzer applications. It also delineates the principal challenges currently impeding the widespread implementation of this technology, including cost, durability, safety, and performance. This article comprises contributions from the author’s research group, including investigations into oxygen overpotentials at the electrolyte-oxygen electrode interface that lead to fatal delaminations of multilayer systems, strategies to mitigate compositional and microstructural instability of the fuel electrode, and the development of materials to prevent interdiffusion of species and the formation of insulating phases, thereby enhancing their electrochemical performance.

Índice

1	Introducción	43
1.1	Cerámicas: la importancia de la imperfección	43
1.2	Electrocerámicas en la generación y almacenamiento de energía	46
1.3	El Futuro Energético	51
2	La Electrólisis como fuente de Hidrógeno Verde	53
2.1	Materiales cerámicos para electrolizadores de alta temperatura	60
2.1.1	Fluoritas	62
2.1.2	Perovskitas	64
2.1.3	Ruddlesden-Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$	67
2.1.4	Materiales para electrodo de combustible	68
2.2	Limitaciones en la implantación de electrolizadores SOEC	69
2.2.1	Mecanismo de degradación 1: sobrepotenciales de oxígeno en la interfase electrolito-electrodo de oxígeno	71
2.2.2	Mecanismo de degradación 2: inestabilidad composicional y microestructural del electrodo de combustible	76
2.2.3	Mecanismo de degradación 3: interdifusión de especies y formación de fases aislantes	78
3	Conclusiones	79

1 Introducción

1.1 Cerámicas: la importancia de la imperfección

Las cerámicasⁱ llevan acompañando, cuando no facilitando, el desarrollo de la humanidad desde el Paleolítico Superior. Entre los vestigios más antiguos del uso de la cerámica se encuentran las estatuillas representativas de cuerpos femeninos (Venus) encontradas en Dolni Vestonice (Moravia, Chequia), hechas en barro cocido y datadas entre el 29 000–25 000 a.C. Se trata de figurillas que tenían probablemente fines religiosos, relacionadas tal vez con ritos de fertilidad. Pero, independientemente de su fin último, son una muestra importante de la tecnología del momento, ya que son piezas que han sido cocidas a alta temperatura para dotarlas de resistencia mecánica, a la vez que de distintos acabados cromáticos conseguidos mediante el control de las condiciones oxidantes o reductoras del horno/hoguera empleado. Un poco posteriores, del 18 000 a.C son los restos encontrados en la provincia de Jiangxi, China, considerados el resto más antiguo de cerámica con fines utilitarios, al tratarse de fragmentos de un recipiente con forma de vaso¹. La fabricación de recipientes cerámicos experimenta un fuerte crecimiento cuando las sociedades abandonan su carácter nómada, en el que los recipientes de barro resultaban pesados de transportar, y con el desarrollo de la agricultura abrazan estilos sedentarios en los que ya no presenta ningún inconveniente disponer de un ajuar de útiles más duraderos que por ejemplo las vejigas de animales o restos vegetales para el almacenamiento de agua (aprox 10 000 a.C.). Si bien el torno no fue inventado hasta el 4 000 a.C.ⁱⁱ, los primeros alfareros conocían ya la mayor resistencia frente a las tensiones que tienen las geometrías radiales, y diseñan de esa forma estos recipientes cerámicos, al principio con fondo cónico para poder ser clavados en los primitivos suelos de tierra de las viviendas, y después ya con fondos planos cuando pueden colocarse sobre solados rígidos. A nivel de producción cerámica a gran escala, y de forma similar a lo que ocurre hoy en día en muchos sectores, la industria de la construcción movió enormes cantidades de materias primas, desde la fabricación de ladrillos de adobe por los egipcios ya en el 7 000 a.C. y posterior evolución hacia ladrillos cocidos a partir del 3 500 a.C. En cuanto la evolución de la tecnología cerámica, el desarrollo de hornos que

ⁱDel griego *keramos*, que significa “quemado”. Ya su etimología encierra la tecnología de alta temperatura necesaria para su fabricación, que a su vez permite también su uso a alta temperatura.

ⁱⁱSi bien hay pruebas del uso de tornos en la Mesopotamia del periodo de Uruk (3 800-3 200 a.C.) su expansión hacia occidente se retrasó hasta el 800 a. C., facilitada por las rutas mercantiles fenicias.

permitieran alcanzar temperaturas de fabricación más altas permitió el paso de una loza porosa cocida en torno a 800°C a la fabricación de gres por encima de los 1100°C, más resistente e impermeable a los líquidos. El control cuidadoso de las materias primas, con introducción de caolín en la composición de las cerámicas, y la construcción de hornos de temperatura aún más elevada (hasta 1400°C) permitió en torno al 600 d.C el desarrollo de la valiosa porcelana en China, exponente último de perfección en la fabricación de cerámica utilitaria que se expandió por occidente a lo largo de la Edad Media siguiendo las vías comerciales de la Ruta de la Seda.

Sin embargo, hay que esperar hasta mediados del siglo XIX para encontrar usos de las cerámicas basados en sus propiedades funcionales, con la fabricación de los primeros aislantes eléctricos porcelánicosⁱⁱⁱ, y unas décadas más tarde las primeras lámparas incandescentes basadas en cerámicas^{iv}. W. Nernst inventó en 1897 en la Universidad de Göttingen la primera lámpara de filamento cerámico usando primero óxido de Magnesio y después óxido de Circonio e Itrio (YSZ)^v, consiguiendo duplicar la eficiencia de las lámparas incandescentes usadas hasta entonces y sorteando el inconveniente de tener que asegurar condiciones de vacío o atmósferas de gases nobles². Estas ventajas facilitaron que las lámparas de Nernst se hicieran ciertamente populares en su época, comercializadas por Westinghouse en Estados Unidos y por AEG (*German Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft*) en Europa durante aproximadamente una década, hasta dar paso a las lámparas de filamento metálico optimizadas. Su uso se extendió todavía en el tiempo en aplicaciones especiales de proyección, espectroscopia infrarroja^{vi} y en los primeros sistemas de fax. Es interesante ver como aquella primitiva “Masa de Nernst” va a ser el pilar de varias tecnologías actualmente en desarrollo con un enorme peso en nuestro futuro energético, como veremos más adelante^{vii}.

ⁱⁱⁱLos primeros aislantes cerámicos de gres fueron comercializados en Reino Unido por “*Stiff and Doulton*” en la mitad de la década de 1840. Los aislantes cerámicos (incluyendo vidrios) fueron usados prácticamente en exclusividad hasta 1963, cuando se desarrollaron nuevos aislantes basados en polímeros.

^{iv}Con anterioridad, a lo largo de todo el siglo XIX se habían ido desarrollando lámparas basadas en filamentos metálicos y de carbono, que evidentemente necesitan condiciones inertes en su interior.

^vEl compuesto $\text{ZrO}_2(85\%)/\text{Y}_2\text{O}_3(15\%)$ pasó a llamarse “Masa de Nernst”. Actualmente se conoce como YSZ a la circona estabilizada en su fase cúbica por sustitución con átomos de Itrio.

^{vi}Basadas en óxidos de Zr/Y dopados con Er. Posteriormente sustituidas por emisores basados en SiC, otra cerámica, que al ser conductora a más baja temperatura no necesita el calentamiento previo necesario en las de base circona.

^{vii}Este material está también presente a nivel mundial en las sondas lambda que actúan como sensores de oxígeno en los vehículos con motores de combustión interna.

A finales de la década de 1930, la nueva Física del Estado Sólido puso en comunión los avances de campos tradicionalmente separados como el electromagnetismo y la cristalografía, las recientes teorías cuánticas e innovadores métodos experimentales^{viii}, para estudiar el efecto que las imperfecciones cristalinas y el desorden estructural tienen en los materiales y sus propiedades³. El carácter semiconductor de algunos materiales, la conducción iónica en sólidos, el efecto fotoeléctrico, la actividad catalítica, la luminiscencia . . . casi todas las propiedades importantes de los materiales están determinadas en gran medida por sus defectos. Entre ellos, los conductores iónicos sólidos, que habían sido ya asociados con su papel de electrolito por Faraday en 1834^{ix}, han jugado un papel fundamental en el desarrollo de los dispositivos electroquímicos de estado sólido, principalmente en baterías, sensores y pilas de combustible, siendo estas últimas el objetivo de este trabajo. Los conceptos básicos de la electrólisis del agua y de la pila electroquímica habían sido ya propuestos a comienzos del siglo XIX^x, W.R. Grove había construido ya en 1838 una primera pila de combustible rudimentaria capaz de generar electricidad de forma continua a partir de la reacción de hidrógeno y oxígeno, y W. Ostwald^{xi} había descrito en 1894 los procesos y eficiencia^{xii} derivados de dichas pilas de combustible, haciendo énfasis en la necesidad de transporte iónico a través de un electrolito líquido o sólido. Pero fueron los trabajos entre otros de C. Wagner y W. Schottky sobre la termodinámica de defectos en sólidos en la década de 1930 los que sentaron las bases del desarrollo de los electrolitos sólidos y en general de una nueva disciplina, la Iónica de Estado Sólido. Los materiales ya no eran esas estructuras cristalinas perfectas en las que había poca posibilidad de movimiento, sino que estaban llenas de defectos puntuales (vacantes, intersticiales . . .) que podían permitir el transporte iónico.

^{viii}Entre otros el desarrollo de la difracción de rayos-X por Von Laue y posteriormente los Bragg (padre e hijo), premios Nobel de Física en 1914 y 1915 respectivamente.

^{ix}Faraday estudió la conductividad del sulfuro de plata y fluoruro de Pb, descubriendo su transición a un estado conductor cuando estos son calentados (el primero teniendo un carácter de conductor mixto y el segundo puro iónico, aunque hay que esperar hasta 1914 para las primeras medidas de número de transporte por C. Tubandt).

^xW. Nicholson y A. Carlisle descubrieron la electrólisis del agua en 1800, después de que A. Volta diera a conocer su “pila eléctrica”, relacionada con los desarrollos de A. Galvani 20 años antes.

^{xi}Ostwald, premio Nobel de Química en 1909, junto con S. Arrhenius y J.H. Van’t Hoff fueron llamados el grupo de “los ionistas” y sentaron las bases de la Química-Física y la electroquímica.

^{xii}La ventaja principal de estos sistemas de pila de combustible es que su eficiencia no se ve limitada por el ciclo de Carnot, pudiendo alcanzar valores más altos que en cualquier máquina térmica.

De hecho, fue Wagner quien más tarde en 1943 explicó el mecanismo de conducción iónica de la YSZ, ese material usado por Nernst casi 50 años antes, cuyas vacantes de oxígeno fueron confirmadas por Hund en 1951⁴.

Estos avances en el desarrollo de electrolitos sólidos respaldaron la fabricación de la primera pila de combustible de estado sólido (SOFC) en 1937 por E. Baur y H. Preis utilizando ZrO_2 dopado como electrolito⁵. Los numerosos problemas experimentales encontrados en dicho desarrollo, así como una eficiencia muy por debajo de la calculada teóricamente, supusieron varias décadas de tímidos avances en el sector, hasta que a partir de 1962 la tecnología SOFC experimentó un nuevo renacer de la mano de varias compañías como *Westinghouse Electric Corporation*, con numerosas patentes internacionales sobre su diseño, arquitecturas y materiales⁶. Desde entonces, empujada por la necesidad de un cambio de paradigma en el sector energético, la tecnología de las pilas de combustible de óxido sólido ha experimentado un continuo desarrollo que lleva a su actual comercialización de dispositivos de generación de energía por numerosas empresas: *Bloom Energy* en Estados Unidos, *Kyocera* en Japón, *Ceres Power*, *SOLIDpower* y *Sunfire* en Europa, y *Suzhou Huatsing Power*, SOFCMAN y CNFC en China.

1.2 Electrocerámicas en la generación y almacenamiento de energía

El término “electrocerámica” abarca un amplio abanico de materiales, incluyendo óxidos, nitruros, carburos y otras cerámicas compuestas, cada uno de los cuales exhibe un comportamiento eléctrico distinto. La capacidad de estos materiales para ser diseñados tanto a nivel atómico como microestructural permite lograr propiedades eléctricas específicas, dotándolos de una gran versatilidad.

Gracias a sus propiedades eléctricas ajustables y la posibilidad de interacción con los campos eléctricos, las electrocerámicas han adquirido una importancia significativa en el campo de la energía. Sus características eléctricas excepcionales incluyen altas constantes dieléctricas, bajas pérdidas dieléctricas, piezoelectricidad, ferroelectricidad, conductividad iónica, eléctrica o mixta . . . , propiedades que favorecen el uso de estos materiales en dispositivos de almacenamiento, conversión y recolección de energía eléctrica de manera eficiente. Así, se utilizan en dispositivos de almacenamiento de energía, como baterías y supercondensadores, donde sus altas constantes dieléctricas y bajas pérdidas eléctricas permiten un almacenamiento y liberación de carga eficiente. Las electrocerámicas también desempeñan

un papel crucial en los sistemas de conversión de energía, como las pilas de combustible y los dispositivos fotovoltaicos, donde facilitan la conversión eficiente de energía química o solar en energía eléctrica. Además, los materiales electrocerámicos se emplean en tecnologías de recolección de energía, como dispositivos piezoeléctricos y termoeléctricos, que convierten las vibraciones mecánicas y los gradientes de calor en energía eléctrica utilizable.

Sin intención de hacer un resumen exhaustivo, a continuación se recogen algunos dispositivos de aplicación en el campo de la energía (almacenamiento y generación) en los que las electrocerámicas están permitiendo avances significativos en la última década, siendo en muchos casos facilitadoras del surgimiento de nuevas tecnologías disruptivas. En todos estos dispositivos, la presencia de cerámicas como constituyentes aporta beneficios paralelos de estabilidad.

Baterías de ion Litio

Los sistemas de baterías de plomo-ácido^{xiii} usados tradicionalmente para el almacenamiento de energía no son capaces de satisfacer las actuales necesidades de densidad de energía requeridas en los cada vez más numerosos sistemas portátiles, que además están cada vez más miniaturizados. Esto ha provocado el desarrollo de electroquímica basada en iones mucho más ligeros como es el caso del litio y el consiguiente desarrollo de las baterías de ion litio, con valores de densidad de energía más altos (70–200 Wh/Kg frente a los 25–35 Wh/kg de las baterías de Pb).

En el campo de las baterías de litio las electrocerámicas encuentran dos aplicaciones principales: como electrodo (cátodo) y como electrolito sólido^{xiv}. El fenómeno de la “intercalación iónica” hace referencia a la reacción redox entre anfitrión y huésped en la que la transferencia de carga electroquímica se combina con la inserción de iones huésped móviles del electrolito en la estructura del sólido anfitrión, que es un conductor mixto electrónico

^{xiii}G. Planté inventó la batería de Pb-ácido en 1859 y su uso ha perdurado hasta la actualidad, estando ampliamente incorporadas en el campo de la automoción. Si bien sus valores de densidad de energía se ven penalizados por el peso del Pb, su bajo coste, robustez, fiabilidad y fácil reciclabilidad hacen que su sustitución por otras tecnologías más novedosas como las baterías de Li esté aún lejos en muchas de sus aplicaciones. Una de gran peso en un futuro próximo es el almacenamiento a mayor escala, como es el caso de las baterías acopladas a sistemas de generación por renovables, donde es preferible sacrificar densidad de energía a favor de una buena durabilidad, seguridad y bajo coste.

^{xiv}También hay desarrollos de materiales cerámicos para su uso como ánodo, si bien una de las ventajas de la elección de un electrolito sólido es la posibilidad de uso de Litio metálico como ánodo.

e iónico que actúa como electrodo. A esta familia de compuestos de intercalación pertenecen los pioneros compuestos laminares LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMnO_2 , desarrollados por Goodenough^{xv} en 1980 y que, especialmente el primero de ellos, siguen en uso hoy en día⁷, $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$, la espinela LiMn_2O_4 y el robusto y ampliamente utilizado en la actualidad olivino LiFePO_4 . Otros cátodos desarrollados para conseguir densidades de energía aún mayores (hasta 720 Wh/L) son los óxidos de Litio/Níquel/Cobalto y aluminio (NCA) y los óxidos de Litio/Níquel/Cobalto y Manganeso (NCM)^{xvi}. Con los compuestos de intercalación habiendo alcanzado capacidades cercanas ya a sus teóricas, desarrollos más innovadores consisten en abandonar la química de intercalación para adoptar mecanismos de conversión, de los que son exponentes los fluoruros metálicos (fluoruro de hierro o fluoruro de cobre) y los cátodos a base de azufre. En estos cátodos de conversión sí que se llevan a cabo rotura y creación de nuevos enlaces, no como en el mecanismo de intercalación. De forma general, el mecanismo puro de conversión implica la transformación de un compuesto MXz , donde M es típicamente un metal de transición (Fe, Ni, Cu, Co, Mn...) y X es un halógeno (F, Cl, Br, I) o ion calcogenuro (S, Se...), en LiX . Otro mecanismo relacionado es la transformación directa de S, Se, Te, Br o I a su equivalente litiado.

Respecto a los materiales para electrolito, la introducción de electrolitos sólidos en las baterías de ion Litio ha supuesto un cambio de paradigma. El aumento en los requerimientos de densidad de energía en estos sistemas cada vez de menor tamaño conlleva un aumento de los riesgos de inflamabilidad de los electrolitos basados en líquidos orgánicos tradicionalmente empleados en las baterías de ion litio. Las baterías de litio de estado sólido (ASSLBs) basadas en electrolitos cerámicos^{xvii}, además de minimizar los riesgos de inflamación o explosión, facilitan el sellado del dispositivo disminuyendo su peso y permiten miniaturización mediante técnicas de fabricación de capa delgada de los electrolitos. Debido a sus ventanas electroquímicas muy amplias, el desarrollo de electrolitos cerámicos conductores de Li busca a su vez la compatibilidad con el uso de litio metálico como ánodo y cátodos de alta energía como son los óxidos laminares, lo que permite alcanzar altas capacidades y densidades de energía. La investigación en electrolitos cerámicos lucha

^{xv}J.B. Goodenough recibió el premio Nobel de química en 2019 junto a A. Yoshino y S. Whittingham por el desarrollo de la primera batería de iones de litio comercial.

^{xvi}Importantes esfuerzos de investigación se enfocan a la reducción del contenido de cobalto en estos materiales, dado su alto precio y condiciones de extracción de dudosa legalidad en países como Congo.

^{xvii}Otros desarrollos de electrolitos sólidos se basan en polímeros o materiales híbridos polímero-cerámica.

siempre por alcanzar un equilibrio razonable entre los valores de conductividad iónica y la estabilidad necesaria para su implementación en un dispositivo real (Figura 1). Así, nuevos materiales como son los compuestos tipo $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ o $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ (LGPS) denominados Thio-LISICON, y provenientes de la sustitución de átomos de oxígeno por azufre en los “conductores superiónicos de litio” (LISICON), presentan conductividades iónicas comparables a los de los electrolitos líquidos pero alta reactividad con la humedad. Esta misma limitación la encuentran los compuestos con estructuras tipo Argirodita $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Mayor estabilidad se ha encontrado para materiales tipo NASICON, destacando el compuesto $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) en el que la sustitución del clásico Ti por Ge elimina los problemas de conductividad electrónica causada por la posible reducción del mismo, aunque a costa de aumentar notablemente su coste. En algunas ocasiones, la posibilidad de emplear métodos de procesado de capa delgada permite el uso de materiales con relativa baja conductividad iónica sin aumentar la resistencia total del dispositivo, como es el caso del LIPON ($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) y su uso en sistemas de microbaterías. La fabricación de electrolitos relativamente delgados es también crucial cuando se emplean materiales con elementos pesados como es el caso del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) si se quieren conseguir valores de densidad de energía gravimétrica aceptables. En estos granates, la presencia de Zr o Ta aporta una gran estabilidad frente a la reducción, ampliando la ventana electroquímica del electrolito.

Dispositivos fotovoltaicos

Aparte de los tradicionales recubrimientos transparentes conductores basados en ITO (óxido de Estaño e Indio) o AZO (óxido de Zinc dopado con Aluminio), ciertas electrocerámicas con estructura de perovskita han sido incorporadas en la fabricación de celdas solares por sus propiedades para la conversión eficiente de la luz solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Dicha estructura cristalina sustenta sus excelentes propiedades optoelectrónicas, alto coeficiente de absorción, baja energía de unión de excitones, alta movilidad de portadores de carga y larga longitud de difusión del portador. En los últimos años, las celdas solares de perovskitas híbridas (PSC) basadas principalmente en compuestos de tipo $(\text{MA}/\text{FA})\text{Pb}(\text{Cl}/\text{I})_3$ (MA: metilamonio; FA: formamidinio), han concentrado el interés de la comunidad científica por los rápidos e impresionantes avances en la eficiencia de conversión de energía conseguida, superando el 25 %, y su bajo coste de fabricación utilizando

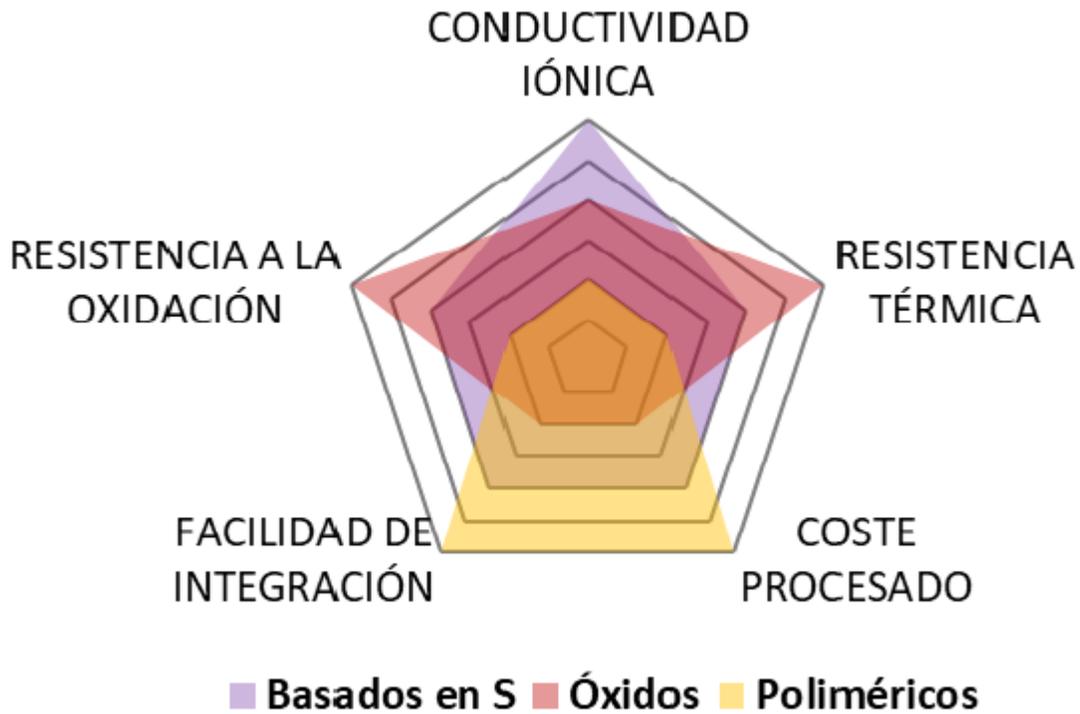


Figura 1: Comparación de las propiedades de las 3 familias principales de electrolitos sólidos propuestos para ASSLB.

métodos como el procesado a partir de disoluciones y técnicas de impresión. El hecho de que se puedan fabricar sobre sustratos flexibles, lo que permite la producción de paneles solares ligeros, flexibles y semitransparentes, abre posibilidades para integrar células solares en una variedad de aplicaciones, incluidos dispositivos portátiles, energía fotovoltaica integrada en edificios y superficies curvas. Los mayores esfuerzos se centran actualmente en superar los problemas de escalabilidad y estabilidad de estos dispositivos, que vienen principalmente del carácter híbrido orgánico-inorgánico de muchos de los compuestos propuestos para esta aplicación. Los cambios en estequiometría hacia elementos más estables, la nano y microestructuración, técnicas de encapsulado, pasivación de defectos para disminuir la recombinación no radiactiva etc son algunas de las estrategias seguidas actualmente para conseguir la comercialización de estos sistemas. Aunque con niveles de eficiencia de conversión menores, buscando esta estabilidad se han propuesto compuestos con estructura perovskita basados exclusivamente en compuestos inorgánicos, con la sustitución del grupo orgánico por Cs.

Pilas de combustible / electrolizadores

La descripción de estos dispositivos electroquímicos reversibles que pueden usarse tanto para la generación de energía eléctrica a través de la reacción del hidrógeno con el oxígeno para dar agua, como para la generación de combustible (hidrógeno entre otros) mediante procesos de electrólisis es el objetivo principal de este trabajo, y será desarrollado en las secciones posteriores. La Figura 2 muestra el esquema básico de estos dispositivos con las reacciones químicas que se llevan a cabo en cada electrodo. En modo pila de combustible (modo SOFC) el hidrógeno (o un hidrocarburo) se oxidará y formará la molécula de agua con los iones óxidos provenientes del otro electrodo a través de un electrolito conductor iónico. En modo inverso, mediante la electrólisis (modo SOEC), la molécula de agua se disociará para generar hidrógeno que puede ser almacenado para su uso posterior. Cabe destacar también la posibilidad de usar estos dispositivos para la co-electrólisis de H_2O y CO_2 para la producción de gas de síntesis, haciendo uso así de dióxido de carbono proveniente de otros procesos industriales, evitando su liberación a la atmósfera.

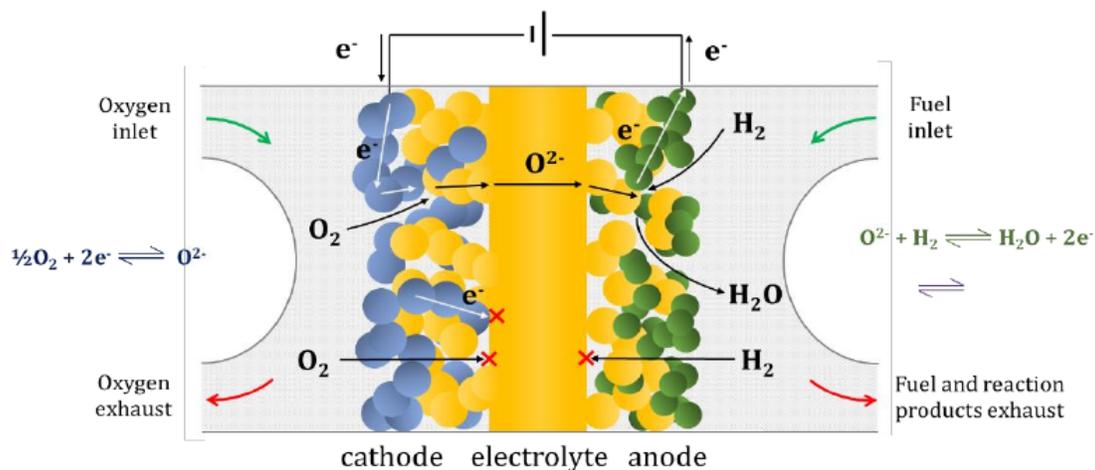


Figura 2: Esquema de un dispositivo reversible de pila de combustible de óxido sólido. Los flujos de iones y gases representados se corresponden con su funcionamiento en modo SOFC. Imagen cedida por A. Robles.

1.3 El Futuro Energético

La humanidad se enfrenta al gran desafío de hacer frente a una creciente demanda de energía, provocada por una parte por el crecimiento demográfico y por otra por un estilo de vida cada vez más dependiente de dispositivos tecnológicos que nos permitan desplazarnos,

comunicarnos, alcanzar confort y en general crecer como sociedad avanzada. Especialmente en algunas regiones desarrolladas como es el caso de Europa, a este reto se une una profunda conciencia sobre el efecto que nuestro paso por el mundo deja a las generaciones futuras, lo que hace que esta demanda energética deba cubrirse además de la forma más sostenible posible, lo que se traduce en la necesidad de la descarbonización del sector energético europeo. Así, el Pacto Verde Europeo aspira a una reducción de al menos el 55 % de las emisiones totales de gases de efecto invernadero para 2030 y la deseada neutralidad en emisiones de CO₂ para 2050. Está claro que para alcanzar este objetivo el sistema energético global debe sufrir una transformación profunda y pasar a depender de fuentes de energía renovables y vectores energéticos no contaminantes. En este escenario, las tecnologías de almacenamiento de energía, ya sea a nivel masivo como portátil son clave en la estabilidad del suministro^{xviii}. Por otra parte, el hidrógeno es el perfecto vector de energía limpia y sostenible, sirviendo a la vez como materia prima, combustible o medio de almacenamiento energético. Su implementación ofrece por tanto no solo una alternativa no contaminante al sector de la movilidad sino una solución óptima para la descarbonización de procesos industriales, donde reducir las emisiones de carbono es urgente y difícil de lograr, como por ejemplo en sectores intensivos presentes en nuestro entorno como son la siderurgia, refinería, industria cerámica o plantas químicas.

Al margen de los beneficios medioambientales de una transición energética hacia otros vectores más sostenibles, desde el punto de vista de estrategia geopolítica el *Department of Energy* (DOE) de los Estados Unidos cita los beneficios de disponer de “recursos internos diversos, sostenibles y abundantes, esenciales para que la nación: (1) abastezca a una variedad de usos finales con diferentes necesidades energéticas, (2) reduzca la dependencia de recursos únicos o limitados, (3) conserve su independencia energética y amplíe sus ganancias netas en la balanza de exportaciones y (4) esté preparada para escenarios futuros

^{xviii}Según el actual Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) de 2023, las energías renovables supondrán en 2030 el 81 % del consumo eléctrico, lo que supone el 48 % del total de energía consumida. Dado su carácter intermitente es imperativo buscar sistemas de almacenamiento masivo. Actualmente en Europa el 97 % de la capacidad total de almacenamiento se basa en la hidroeléctrica de bombeo, que solo en España cuenta con 6 400 MW. Sin embargo esta es una tecnología que depende básicamente de la orografía del terreno y puede no ser de aplicación en determinados territorios y a determinadas escalas.

en los que los recursos, las necesidades, los usos finales y las limitaciones puedan cambiar significativamente”^{xix}. La clave del futuro energético está en la flexibilidad de sus fuentes de recursos y el hidrógeno es capaz de asegurar esa flexibilidad.

El consumo mundial actual de hidrógeno está por encima de los 91 millones de toneladas métricas anuales, lo que supone aproximadamente el 2.5 % del consumo energético final, y se estima que alcanzará los 115 millones de toneladas en 2030^{xx}. A día de hoy la capacidad de producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua se sitúa en 8 GW/año, y se espera que supere los 60 GW/año para 2030.

2 La Electrólisis como fuente de Hidrógeno Verde

Si bien en las últimas décadas el sistema energético mundial ha ido virando hacia tecnologías menos intensivas en carbono, por ejemplo con el cambio del carbón como combustible al uso del gas natural pasando por el petróleo, el verdadero salto cualitativo se alcanzará cuando se consiga la transición hacia una economía energética basada en el hidrógeno. El primer paso para conseguir implementar la llamada “economía del hidrógeno” es sin duda alguna alcanzar la capacidad de producirlo a gran escala y de manera limpia. La electrólisis del agua ha sido propuesta como una de las formas más interesantes de producción de hidrógeno en un futuro sistema energético más sostenible, debido principalmente a la posibilidad de usar excedentes de energía eléctrica en situaciones de valles de consumo en fuentes de energía constantes como la nuclear, o en los picos de producción de fuentes de naturaleza intermitente como las energías renovables. De esta forma, la electrólisis se erige como la principal fuente de hidrógeno verde^{xxi}, generado prácticamente sin emisiones de gases de efecto invernadero. En el proceso de electrólisis, la energía eléctrica es empleada

^{xix} U.S. Department of Energy (DOE), *Hydrogen Program Plan*, noviembre 2020. Puede consultarse en <https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/hydrogen-program-plan-2020.pdf>.

^{xx} *Global Hydrogen Review 2022. International Energy Agency* <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>.

^{xxi} La terminología empleada para clasificar las distintas tecnologías de producción de hidrógeno en el sector energético asigna un código de colores en función de cómo de limpio es el proceso de generación. Hidrógeno Negro / Marrón implica procesos de gasificación de combustibles fósiles con la consecuente emisión de gases de CO₂ a la atmósfera. Hidrógeno Gris, el más empleado en la actualidad, proveniente del reformado con vapor de gas natural, que sigue produciendo emisiones de CO₂. Hidrógeno Azul que consigue reducir las emisiones mediante técnicas de separación y captura de CO₂ en el proceso de reformado anterior.

para conseguir la disociación de las moléculas de agua dentro de un electrolizador y la obtención de hidrógeno que puede almacenarse para un uso posterior, convirtiéndose así en un método de almacenamiento de energía a distintas escalas.

Los distintos tipos de electrolizadores tienen una arquitectura básica común, consistente en dos electrodos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito, pero difieren en la naturaleza de las especies transportadas iónicamente y por tanto en el tipo de materiales que los conforman (Figura 3). Las diferentes tecnologías desarrolladas en el campo de las pilas de combustible (dispositivos electroquímicos que emplean hidrógeno puro, o un gas fuente de hidrógeno como el metano, para generar electricidad mediante la formación de moléculas de agua) pueden ser consideradas un buen punto de partida para el desarrollo de sistemas de electrolisis, debido al carácter reversible de dichos dispositivos. Sin embargo existen algunas diferencias entre ambos modos de operación que harán necesaria una optimización específica de los dispositivos: mayores contenidos de agua o vapor en los electrodos de hidrógeno (con su consiguiente aumento en la presión parcial de oxígeno y riesgo de oxidación), mayor factor de utilización del combustible, distintos gradientes de concentración etc.⁸

En los electrolizadores de intercambio protónico (PEM), los protones provenientes de la descomposición de H_2O en un electrodo atraviesan electrolitos orgánicos de membrana poliédrica para ser reducidos a hidrógeno gas en el otro. Cuando las especies transportadas son de tipo hidroxilo, se usan electrolitos basados tradicionalmente en soluciones acuosas de hidróxidos de sodio o potasio o más recientemente en membranas poliédricas, permitiendo su conducción y la separación del hidrógeno en el cátodo en los llamados electrolizadores alcalinos (AEC, *Alkaline electrolysis cells*). Dejando aparte los desarrollos de electrolitos líquidos por los problemas tecnológicos que presentan, la investigación en membranas poliméricas para ambas arquitecturas de pila de combustible /electrolizador se enfrenta al desafío de conseguir altas conductividades iónicas y suficiente estabilidad mecánica y química a pH y temperaturas moderadas. En ambos tipos de dispositivo las temperaturas de trabajo son bajas ($< 100^\circ C$).

Hidrógeno Verde obtenido a partir de electrolisis de agua con fuentes de energía eléctrica sin emisiones de gases contaminantes (energías renovables). Dentro de la producción a partir de electrólisis, cuando la electricidad usada proviene de fuentes nucleares el hidrógeno producido se denomina Rosa, y cuando es de fuentes mixtas, renovables y convencionales, se denomina Amarillo. Hidrógeno Blanco se denomina a aquel que se encuentra en la naturaleza en forma gaseosa.

	PEM	AEC	SOEC
Electrodo de oxígeno	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^-$
Electrolito	↓ H^+	↑ OH^-	↑ O^{2-}
Electrodo de combustible	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2$
Temperatura	< 90°C	< 200°C	> 700 °C
Efic. Eléct. LHV	50-75%	50-70%	75-85%

Figura 3: Esquema de los tres tipos de electrolizadores desarrollados en esta introducción, destacando las reacciones de electrodo que tienen lugar en cada uno, el tipo de especie transportada iónicamente a través de su electrolito y algunos parámetros fundamentales de operación como son la temperatura y eficiencia eléctrica.

Los dispositivos basados en óxidos sólidos (SOC, *solid oxide cells*), ya sea trabajando en modo pila de combustible (SOFC, *solid oxide fuel cell*) o electrolizador (SOEC, *solid oxide electrolyzer*), necesitan en cambio de alta temperatura (> 700°C) para permitir el transporte de iones óxido (O^{2-}) a través de su electrolito cerámico^{xxii}. En modo electrolizador, el agua en forma vapor es disociada en uno de los electrodos en hidrógeno, que es evacuado para su almacenamiento, y los iones óxido son transportados a través del electrolito para formar oxígeno gas en el otro electrodo. El uso de la alta temperatura en estos sistemas supone un importante ahorro en consumo de energía eléctrica en el proceso de electrólisis, lo que se convierte en una de sus principales ventajas al reducir los costes de operación.

La electrólisis de alta temperatura

La mayor eficiencia de la electrólisis de alta temperatura se entiende fácilmente atendiendo a la termodinámica del proceso



^{xxii}Una tecnología alternativa que no será tratada en este trabajo es el uso de electrolitos cerámicos conductores de protones que reducen la temperatura de funcionamiento a 500°C.

reflejada gráficamente en la Figura 4 para condiciones estándar de presión y concentración⁹.

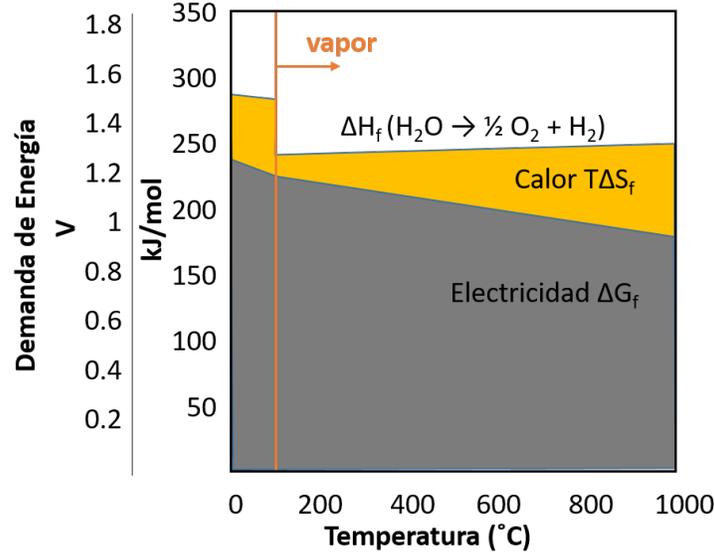


Figura 4: Diagrama de la variación de la demanda de energía para el proceso de electrólisis en función de la temperatura

La demanda total de energía necesaria para llevar a cabo el proceso será la entalpía de formación de los productos de la reacción (ΔH_f), que en el caso de la electrólisis de alta temperatura tiene ya de entrada un valor más bajo por partir de agua en fase vapor en vez de en estado líquido. Dicha demanda de energía es cubierta con la combinación de energía eléctrica y térmica

$$\Delta H_f = \Delta G_f + T\Delta S_f \quad (2)$$

donde ΔG_f es la energía libre de Gibbs de la formación de los productos, T la temperatura y ΔS_f el aumento de entropía asociado. La demanda de energía en kJ/mol puede transformarse fácilmente a unidades de voltaje (V) dividiendo por 2 veces la constante de Faraday, al haber intercambio de 2 electrones por molécula en la reacción de electrólisis. El voltaje mínimo de celda requerido para un proceso reversible cuando el calor lo proporciona el entorno, llamado voltaje reversible o de equilibrio es

$$E_{eq}(T) = \frac{\Delta G_f(T)}{2F} \quad (3)$$

a una temperatura dada. Se define también el voltaje termoneutro, E_{tn} , como

$$E_{tn}(T) = \frac{\Delta H_f(T)}{2F} \quad (4)$$

Cuando la celda es polarizada en el voltaje termoneutro, el paso de una densidad de corriente dada por un sistema con una resistencia específica produce un calor por pérdidas de tipo Joule que equivale a $T\Delta S_f$, es decir, se produce el calor que necesita la reacción endotérmica para mantenerse y no será necesario aporte externo de calor. Evidentemente, para voltajes de trabajo menores que E_{tn} será necesario un aporte externo de calor, y para voltajes por encima de E_{tn} será necesario instalar un sistema de refrigeración para evitar el calentamiento del sistema. Si se define la eficiencia eléctrica de la celda según (5), esto implica que el funcionamiento a voltajes por debajo de E_{tn} puede dar lugar a eficiencias eléctricas superiores al 100 %, y por el contrario, cuando se utilizan voltajes por encima de ese valor, la eficiencia del proceso es inferior al 100 %, pero no se requiere calor externo.

$$\text{Eficiencia eléctrica} = \frac{LHV n'_{H_2}}{I E_{\text{celda}}} = \frac{E_{tn}}{I E_{\text{celda}}} \quad (5)$$

donde LHV es el valor calorífico inferior y n'_{H_2} la tasa de producción de hidrógeno. En operación, el voltaje de trabajo de la celda vendrá dado por

$$E_{\text{celda}} = E_{eq} + E_{\text{sobrepotencial}} \quad (6)$$

$$E_{\text{sobrepotencial}} = E_{\text{act}} + E_{\text{ohm}} + E_{\text{conc}} \quad (7)$$

donde el sobrepotencial necesario se genera debido a las pérdidas por activación (E_{act}), las debidas a la resistencia óhmica de la celda (E_{ohm}) y las debidas a la concentración y distribución de reactivos y productos (E_{conc}). Es importante notar que mientras E_{eq} es independiente de la densidad de corriente y vendrá dado por la relación de Nernst (8), los términos del sobrepotencial dependerán de la corriente.

$$E_{\text{Nernst}} = E^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (8)$$

En el caso de E_{act} , pérdidas por activación, la ecuación de Butler-Volmer (9) caracteriza la cinética de las reacciones electroquímicas de electrodo y describe la relación exponencial entre la densidad de corriente y el potencial del electrodo, cuantificando el efecto de los procesos de transferencia de carga

$$j = j_0 \left[\exp \frac{\alpha_a \cdot n \cdot F \cdot \eta_a}{R \cdot T} - \exp \frac{\alpha_c \cdot n \cdot F \cdot \eta_c}{R \cdot T} \right] \quad (9)$$

donde j_0 es la densidad de corriente, α_a y α_c son los coeficientes de transferencia de carga para el ánodo y el cátodo, y η_a y η_c son el sobrepotencial de los electrodos.

Las pérdidas óhmicas, E_{ohm} , debidas al transporte de portadores de carga a través del dispositivo provienen principalmente de flujo de conducción iónica, varios órdenes de magnitud menor que la electrónica, y por tanto tienen su origen en el electrolito cerámico y serán proporcionales a su espesor e inversamente proporcionales a su conductividad (que aumenta con la temperatura).

La necesidad de suministro de los gases reactivos en los sitios activos de los electrodos con la misma velocidad con la que son consumidos, así como la gestión de los gases producidos, dan lugar a las llamadas pérdidas por concentración o por flujo de masa, E_{conc} .

Así pues, la curva I-V de una celda trabajando en modo pila tendrá la forma de la Figura 5, donde el voltaje a densidad de corriente cero, voltaje a circuito abierto o OCV, será cercano a E_{eq} , salvo pequeñas fugas de gas en el dispositivo bicameral o de electrones a través del electrolito iónico. En una zona de densidades de corriente intermedias las pérdidas serán pequeñas y será la zona elegida para las condiciones de operación, y a densidades de corriente mayores el voltaje decrecerá rápidamente debido al aumento de dichas pérdidas.

Otra ventaja de los sistemas SOEC frente a los de baja temperatura es que por lo general exhiben menores sobrepotenciales debido a que tienen una resistencia interna más baja y una cinética electroquímica y de transporte más rápida. Esto se traduce en un voltaje de funcionamiento más bajo que permite una mayor eficiencia energética. Aun así, si se quiere limitar aún más el efecto de todas estas pérdidas será necesario seguir diferentes estrategias de optimización en el diseño y condiciones de operación, que son las que guiarán gran parte del trabajo de los grupos de investigación del campo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que algunas veces los métodos de mejora pueden ser contradictorios entre sí y siempre será necesario llegar a un equilibrio entre ellos. Por ejemplo, para reducir las pérdidas por activación son posibles varios enfoques, incluida una reducción en la temperatura de operación

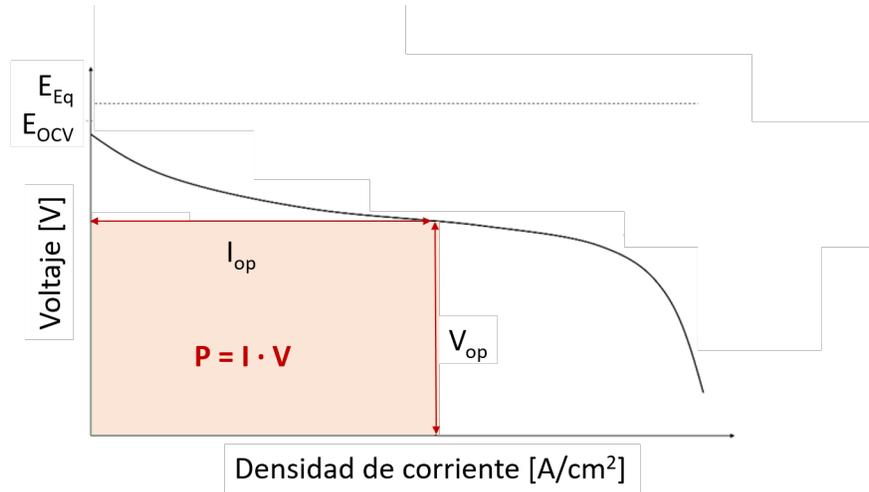


Figura 5: Variación del voltaje en función de la densidad de corriente en un dispositivo SOC en operación

o un aumento de la superficie activa y los sitios TPB (*Triple Phase Boundary*) donde se llevan a cabo las reacciones de electrodo. Por el contrario, las pérdidas óhmicas, que serán linealmente proporcionales a la densidad de corriente, pueden ser reducidas con mayores temperaturas de operación o con la reducción del espesor del electrolito iónico. Las pérdidas por concentración se maximizan a densidades de corriente elevadas, y necesitan de un correcto diseño microestructural de los electrodos cerámicos porosos para su minimización.

Aparte de la preocupación por limitar las pérdidas generadas en operación, los trabajos de investigación y desarrollo se enfocan también a la necesidad de asegurar una estabilidad adecuada que permita la durabilidad del dispositivo, algo complicado trabajando a alta temperatura ($> 800^{\circ}\text{C}$), y a una suficiente producción de hidrógeno. Si tenemos en cuenta que la tasa de producción de hidrógeno por área de celda depende de la densidad de corriente según:

$$n'_{\text{H}_2} = \eta_{F,\text{H}_2} \frac{I}{2F} \quad (10)$$

siendo η_{F,H_2} la eficiencia Faradaica de la producción de hidrógeno e I la densidad de corriente, la operación a altas densidades de corriente favorece dicha producción. Comparando los sistemas que trabajan a baja y alta temperatura, se ve como la polarización de la celda a baja temperatura debe mantenerse muy baja para no producir calentamiento del sistema, la cinética de reacción será muy lenta y trabajar a densidades de corriente mayores se traducirá en una menor eficiencia. Sin embargo, a alta temperatura es posible usar densidades de corriente mucho mayores ($> 1\text{ A cm}^{-2}$ a 800°C) que agilizan el proceso aumentando

la cinética y manteniendo la eficiencia óptima. A una mayor cinética hay que sumarle la reducción notable del consumo de energía eléctrica, que a día de hoy supone hasta el 80 % del precio en el mercado del H₂ producido y que introduce cierta incertidumbre por los cambiantes precios de la electricidad que estamos sufriendo en los últimos años¹⁰.

Dadas las claras ventajas de la alta temperatura en la operación de los electrolizadores, la imposibilidad de los electrolitos poliméricos (y los convencionales electrodos basados en carbón) para trabajar a temperaturas elevadas en condiciones altamente oxidantes relega los sistemas tipo PEM a aplicaciones específicas de baja temperatura donde la eficiencia (y coste) no sea un requisito principal^{xxiii}. Actualmente los electrolizadores en el mercado son de tipo AEC, trabajando a temperaturas < 100°C y altos voltajes de celda para conseguir tasas de producción de hidrógeno aceptables, lo que hace necesario un sistema de gestión del calor generado. La investigación en estos sistemas se enfoca a aumentar la temperatura de operación por encima de 200°C para facilitar la reacción a voltajes menores que conlleven menor calentamiento de la celda. Sin embargo, teniendo en cuenta el menor consumo eléctrico de los sistemas de alta temperatura (<3.5kWh/m³ de H₂)^{xxiv}, frente a los alcalinos (>5 kWh/N m³ de H₂) y de intercambio protónico (>6 kWh/N m³ de H₂), la futura producción de hidrógeno a gran escala se basará en electrolizadores cerámicos SOEC, capaces de duplicar la eficiencia global de los electrolizadores alcalinos actuales y alcanzando eficiencias > 80 % trabajando a temperaturas de hasta 1000°C.¹¹

2.1 Materiales cerámicos para electrolizadores de alta temperatura

Las celdas SOFC y SOEC (en general SOC) constan de una capa fina, densa e impermeable a los gases de material de electrolito situada entre dos capas porosas que actúan como electrodos microestructurados con el objetivo de aumentar la densidad de regiones en las que se llevan a cabo las reacciones químicas (TPBs, “fronteras de puntos triples” o zona en la que convergen el flujo de gas, el transporte de iones y el de electrones). La alta temperatura de trabajo en los sistemas SOC limita la naturaleza de los materiales empleados a óxidos cerámicos, con algunas excepciones como el catalizador de Níquel metálico de los electrodos

^{xxiii}Por ejemplo en el campo aeroespacial. En 1960 *General Electric* desarrolló dispositivos PEM para las misiones GEMINI de la NASA.

^{xxiv}Valores alcanzados ya en producción a gran escala, por ejemplo en el proyecto GrInHy2.0 de la empresa metalúrgica alemana *Salzgitter* <https://salcos.salzgitter-ag.com/en/grinhy-20.html>.

de combustible y los interconectores eléctricos entre celdas, hechos de aleaciones metálicas de alta temperatura. En los óxidos que actúan como electrolito y electrodos, el número de transporte de cada portador de carga (electrones y/o iones) depende de la composición del material (nivel de dopado, estructura cristalina), la temperatura de operación, la atmósfera y la densidad de corriente de polarización. Por ejemplo, corrientes de electrólisis altas generan localmente defectos electrónicos que resultan en una conductividad electrónica más alta y una eficiencia faradaica más baja.

La estructura cristalina juega un papel fundamental en la determinación de las propiedades eléctricas y el rendimiento general de los materiales electrocerámicos utilizados en aplicaciones energéticas. La disposición y simetría de los átomos dentro de la red cristalina influyen significativamente en la respuesta del material a los campos eléctricos, su conductividad y su capacidad para almacenar, convertir o recolectar energía. Comprender las relaciones estructura cristalina-propiedades electroquímicas es crucial para el diseño y optimización de materiales con aplicación en SOC. Al adaptar la estructura cristalina mediante dopados, tensiones mecánicas o distintos métodos de síntesis, es posible controlar y ajustar las propiedades eléctricas y mejorar el rendimiento de los dispositivos electrocerámicos.

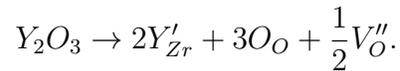
Desde el punto de vista del transporte de carga, los materiales empleados como electrolitos van a ser el componente más limitante, ya que la conductividad iónica estará siempre varios órdenes de magnitud por debajo de la electrónica de los electrodos. El material seleccionado como electrolito necesita cumplir una serie de requerimientos técnicos eléctricos (aislante electrónico, $t_{\text{electrónico}} < 10^{-3}$, y buen conductor iónico, $0,01 - 0,1\text{S/cm}$), de estabilidad química (condiciones reductoras y oxidantes con $p\text{O}_2$ $1 - 10^{-22}$ atm), termomecánicos (de estabilidad a alta temperatura y compatibilidad térmica dentro de la configuración multicapa cerámica) y de procesabilidad (tiene que permitir la fabricación de capas de en torno a $10 - 15$ micras de espesor para reducir la resistencia óhmica por debajo de $0,2\Omega\text{cm}^2$, con áreas de hasta $10 \times 10\text{cm}$ para trabajar con corrientes elevadas, y con la suficiente densidad como para bloquear el paso de los gases (O_2 y H_2) a su través).

Los materiales de electrolito SOC por excelencia son los basados en ZrO_2 . La circona tiene una excelente combinación de propiedades mecánicas y de estabilidad térmica y química que ha favorecido su uso en numerosas aplicaciones tecnológicas: barreras térmicas, cerámicas estructurales, recubrimientos de alta T , prótesis médicas etc. La creación de so-

luciones sólidas con cationes tri- o divalentes permite la estabilización de la fase fluorita, de otra forma desfavorecida por el relativo pequeño tamaño del ion circonio, y que abre un campo adicional de aplicaciones electroquímicas.

2.1.1 FLUORITAS

La estructura de tipo fluorita está constituida por cationes tetravalentes en una disposición FCC en cuyos huecos tetraédricos se sitúan los aniones de oxígeno. En el caso de la llamada circona estabilizada, el dopado con elementos trivalentes como el Itrio permite la estabilización a temperatura ambiente de la fase cúbica (de otra forma presente solamente por encima de 2370°C), al mismo tiempo que le confiere al material una conducción iónica por vacantes aniónicas. expresado en notación de Kröger-Vink se lee: El efecto la sustitución aliovalente



Desde el punto de vista del transporte de carga, la estabilización de la fase cúbica con un 8%mol de Y_2O_3 da lugar a los mejores valores de conductividad iónica ($0,1S\text{ cm}^{-1}$ a 1000°C), ya que para concentraciones de vacantes mayores se generan interacciones entre defectos que aumentan la energía de activación del proceso. De ahí que la llamada 8YSZ (8%mol *Yttria Stabilized Zirconia*) sea el electrolito más usado en sistemas SOC y el que está presente en la mayor parte de los dispositivos comerciales. La alta temperatura de trabajo requerida por sus limitados valores de conductividad térmicamente activada se compensa en parte mediante preparación de los electrolitos en forma de capas de espesor menor que 20 micras. El dopado con otros elementos como el Escandio permite aumentar la conductividad iónica de la circona ($0,003S/\text{cm}$ a 500°C), debido a una disminución de las energías de ligadura elásticas por la menor diferencia de radios iónicos. La alta conductividad se traduce en una posible menor temperatura de trabajo, pero con los inconvenientes de un aumento considerable en el coste, el hecho de ser el Escandio una materia prima crítica por su escasez, y un efecto negativo sobre el envejecimiento en operación. De forma alternativa, hay situaciones donde los requerimientos mecánicos son prioritarios, como es el caso de las celdas con arquitectura soportada en el electrolito en el que este es responsable de la resistencia mecánica del conjunto, y entonces es preferible una estabilización parcial de la fase tetragonal aun a costa de sacrificar los valores de conductividad iónica (por ejemplo con 3%mol de Y_2O_3).

Una alternativa a la circona que ha sido estudiada durante años es la ceria (CeO_2), que dopada con Gadolinio para dar GDC (ceria dopada con gadolinio), o con Samario (SDC), presenta mayores conductividades que la YSZ ($6,3 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ a 750°C) y por tanto permite trabajo a temperaturas más bajas, además de presentar una interesante actividad catalítica hacia las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno¹². El transporte de iones óxido en esta fase se ve favorecido por el mayor radio iónico del Ce^{4+} , creando una estructura más abierta. Sin embargo, el Cerio presenta un serio problema de reducción parcial a Ce^{3+} en las condiciones de trabajo de bajas presiones parciales de oxígeno y altas temperaturas, lo que reduce el rendimiento electroquímico de la celda debido al aumento de la conductividad electrónica de tipo n , que produce una corriente de fuga a través del electrolito y una disminución del valor de voltaje a circuito abierto del dispositivo. De forma colateral, estos cambios de oxidación llevan asociados cambios en el tamaño del ion que inducen tensiones elásticas en el electrolito poniendo en riesgo su integridad mecánica¹³. Por lo tanto, esta tendencia a la reducción del Cerio excluye su uso como electrolito en aplicaciones de electrolisis SOEC, donde se emplean voltajes de trabajo mayores que en modo SOFC. Aun así, la excelente estabilidad química de la ceria frente a materiales de electrodo de oxígeno con alta actividad pero inestables frente a YSZ hace interesante su implementación en electrolitos bicapa (YSZ-GDC)¹⁴ o como capas barrera entre ambos componentes.

La arquitectura bicapa en los electrolitos también permite el uso de un material con muy elevada conductividad iónica como es el óxido de bismuto (Bi_2O_3), en el que una transición de fase alrededor de 730°C al polimorfo $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, produce un incremento notable en su conductividad iónica ($0,5 \text{S/cm}$ a 500°C). La mayor limitación en su uso práctico es su tendencia a reducirse a metal en la atmósfera presente en la zona de baja $p\text{O}_2$ de los electrolitos SOC. Sin embargo, el hecho de que mantenga un número de transporte iónico muy alto hasta su descomposición permite su empleo en una bicapa junto con la GDC. El óxido de bismuto es capaz de bloquear cualquier conducción electrónica que viniera de la reducción de la ceria, mientras que esta se encarga de aumentar la $p\text{O}_2$ a la que está sometida la capa de bismuto de forma que sea lo suficientemente alta para evitar su descomposición¹⁵.

Otro tipo estructural de gran importancia adoptado por los óxidos con aplicaciones en dispositivos SOC es la estructura de tipo perovskita.

2.1.2 PEROVSKITAS

En los óxidos complejos con estructura tipo perovskita, ABO_3 , el catión B es normalmente un metal de transición y se encuentra formando octaedros $[BO_6]$ que forman cadenas tridimensionales compartiendo átomos de oxígeno, mientras que los cationes A, por lo general tierras raras, elementos alcalinos o alcalinotérreos de mayor tamaño, ocupan posiciones de coordinación 12 dentro de la red. El tamaño relativo de los iones que forman la estructura condicionan la simetría del cristal, que puede pasar de la cúbica ideal, con los mayores valores de conductividad electrónica, a hexagonal u otras de menor simetría. La flexibilidad de la estructura para albergar diferentes elementos en ambos sitios A y B permite la variación de la estructura electrónica y propiedades funcionales mediante ajustes composicionales de su estequiometría. Por ejemplo, siendo que la conducción electrónica se produce principalmente a través de electrones o huecos a lo largo de las cadenas B–O–B por interacción de los orbitales d del catión B con los orbitales $2p$ del oxígeno, se escogerán para dicho sitio metales de transición con orbitales d incompletos y valencias múltiples. Si el material va a trabajar en altas presiones parciales de oxígeno en el electrodo se preferirá una conductividad por huecos que tendrá mayor estabilidad, y así los elementos principalmente usados en el sitio B se reducen a Co, Mn, Ni, Fe y Cr. El dopado aliovalente en ambos sitios A y B, aparte de poder tener influencia sobre la conductividad electrónica por motivos de tamaño y valencias relativas, puede modificar la estequiometría de oxígeno del material creando vacantes y aumentando consecuentemente su conductividad iónica. Como el valor de la conductividad iónica disminuye conforme la simetría del cristal se aleja de la cúbica ideal, para el sitio A se escogen elementos con radios iónicos grandes, cercanos al del anión, como pueden ser el La y Sr.

Si bien se han propuesto algunas composiciones como posibles electrolitos, como es el caso de los galatos de lantano co-dopados con estroncio y magnesio (LSGM), este tipo estructural se encuentra fundamentalmente en materiales de electrodo, principalmente manganitas, cobaltitas y ferritas de Lantano que actúan como electrodo de oxígeno. La perovskita $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ (LSGM)^{16,17} es un conductor iónico puro en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno, con valores de conductividad superiores a los de la YSZ (0,14S/cm a 800°C), estando ésta regida igual que en la YSZ por un mecanismo de vacantes de oxígeno provenientes del dopado con Sr^{2+} y Mg^{2+} en sitios de La^{3+} y Ga^{3+} . Si bien sus valores de conductividad a temperaturas intermedias y la ventaja frente a la ceria

de ser estable frente a la reducción hacen del LSGM un interesante material de electrolito, el hecho de que el Galio sea muy volátil (lo cual unido a la necesidad de altas temperaturas de preparación de las capas provoca cambios composicionales con efectos negativos en sus propiedades funcionales) y tienda a reaccionar con otros componentes de la celda (principalmente en Ni del electrodo de combustible) limita mucho su aplicación práctica.

Si nos centramos en el uso de estos materiales como electrodo, en los electrodos de oxígeno se lleva a cabo la reacción de OER, para lo que será necesario la transferencia de iones óxido a través de la interfaz electrodo-electrolito, el transporte de dichos iones en el electrodo, la transferencia de carga y los procesos de intercambio de superficie como la desorción de iones óxido y la difusión de gas O_2 . Por tanto, en este componente de la celda es necesario transportar tanto electrones como iones (idealmente con conductividades $\sigma_e > 100S/cm$ y $\sigma_i > 0,001S/cm$) y disponer de un alto número de TPBs. Este alto número de sitios de reacción se puede conseguir mediante el uso de materiales con conducción mixta, MIECs, o mediante el uso de electrodos compuestos de un conductor electrónico y uno iónico (normalmente el mismo que se emplea como electrolito). Actualmente los cátodos más ampliamente usados en SOC son perovskitas de composición $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM), $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ (LSCF) y $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (BSCF), que tienen cinéticas de transporte de iones óxido rápidas aunque presentan problemas de estabilidad. Respecto a la composición de estos materiales, la introducción de Sr en el sitio A de la perovskita suele dar lugar a cinéticas rápidas, pero añade problemas de segregación del mismo hacia las interfases, donde tiende a formar compuestos aislantes¹⁸. Algo parecido ocurre con el Cobalto en el sitio B, que si bien favorece cinéticas más rápidas que los compuestos de Fe, introduce problemas de compatibilidad termomecánica por sus altos coeficientes de expansión térmica, que causan tensiones internas en los dispositivos comprometiendo su integridad mecánica (aparte del alto coste del Co). Tan solo en aquellas estructuras donde el Co^{3+} está en estado de spin HS los coeficientes de expansión térmica se mantienen en valores bajos cercanos al del resto de los materiales de la celda (esto ocurre en los entornos de coordinación presentes en estructuras de tipo perovskita laminar o la relacionada brownmillerita)^{19,20}. Lo que está claro es que siempre habrá que buscar un equilibrio entre todas las propiedades físicas del material de forma que este sea adecuado para la aplicación de electrodo.

El electrodo de oxígeno más empleado en la actualidad es el LSM, debido a su relativa estabilidad, buena compatibilidad con los electrolitos de YSZ y elevada conductividad electrónica ($\sigma_e = 300\text{S/cm}$ a 900°C para $x = 0,2$)²¹. Sin embargo su baja conductividad iónica limita la OER a los TPBs donde el LSM está en contacto con el material de electrolito, con el que forma el electrodo compuesto, y los poros por donde circula el gas, limitando la cinética de reacción. La forma más eficiente de aumentar notablemente la densidad de TPBs es el uso de un material con conducción mixta electrónica e iónica (MIEC), que trasladaría la reacción electroquímica a toda la superficie del electrodo en contacto con el gas. La idoneidad de un material MIEC para constituir un electrodo puede evaluarse mediante la relación de Adler-Lane-Steel:²²

$$R_\eta = \frac{RT}{2F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1 - \varepsilon)\alpha C_0^2 D^* k'}}$$

que relaciona la resistencia de polarización del electrodo con τ la tortuosidad del electrodo, ε su fracción de porosidad, α la superficie por unidad de volumen, C_0 la concentración de oxígeno en la superficie, D^* el coeficiente de autodifusión de oxígeno en el material y k' el coeficiente de intercambio superficial de oxígeno. Para valores deseables máximos de R_η de $0,1\Omega\text{cm}^2$, los valores microestructurales típicos de la fabricación de electrodos cerámicos, y valores máximos del coeficiente de intercambio superficial de 10^{-6}cm/s , el material seleccionado para fabricar un electrodo tiene que tener un coeficiente de difusión D^* mayor que 10^{-8}cm/s , condición que cumplen diversos materiales con estructura perovskita basados en cobaltitas, cobaltoferritas o con Ni/Co en el sitio B. Algunas perovskitas dobles como, entre otras, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (LBC) o $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{6-d}$ (SFM) con altos valores de coeficiente de difusión han sido también probadas como electrodos de oxígeno en SOEC. En dichos compuestos, la diferencia de tamaños de los elementos que ocupan los sitios A favorecen un ordenamiento extra en la estructura que favorece la conducción, pero sin embargo la presencia de Ba y Sr añade problemas de segregación y reactividad superficial que disminuye los coeficientes de intercambio k' .

2.1.3 RUDDLESDEN-POPPER $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$

Diferentes óxidos compuestos con estructura Ruddlesden-Popper se han usado como electrodos de oxígeno con resultados muy prometedores, destacando principalmente los compuestos $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ con $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$ y La ²³⁻²⁵ donde la fase de Pr presenta los mayores valores tanto de D ($10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$) como k ($10^{-6}\text{cm}/\text{s}$) a 700°C mientras que la fase de Nd es la que tiene mejor estabilidad estructural a las temperaturas de fabricación y operación de las celdas. Esta estructura está íntimamente relacionada con la perovskita, y proviene de su crecimiento combinado con la estructura de NaCl. El resultado son n capas bidimensionales de ordenamiento tipo perovskita situadas entre capas de AO con estructura tipo *rocksalt*. La característica principal de estos materiales es su alta conductividad iónica intrínseca, varios órdenes de magnitud mayor que la de las perovskitas, que tiene carácter anisótropo por estar favorecida principalmente en los planos de las capas de estructura NaCl. El uso de cationes de gran tamaño en los sitios A hace la estructura tipo NaCl más abierta y favorece la conducción iónica, obteniéndose por tanto mejores valores de autodifusión para los compuestos de Pr. El mecanismo de transporte de iones difiere del de los compuestos explicados anteriormente, ya que diversos estudios de dinámica molecular han concluido que la conducción de iones óxido se realiza por un mecanismo intersticial proveniente de la hiperestequiometría en oxígeno que suelen presentar estas fases con $n = 1$.^{26,27} Esta conductividad iónica disminuye con n en $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, mientras que su limitada conductividad electrónica aumenta por el relativo aumento del estado de oxidación del Níquel, que favorece la interacción entre los orbitales $3d$ del mismo con los $2p$ del oxígeno a lo largo del eje c .

Si bien se han obtenido resultados excelentes tanto en SOFC como en SOEC con electrodos de oxígeno basados en estos niquelatos, todavía es necesario superar algunas barreras como son su descomposición parcial en operación. Algunas estrategias propuestas para la optimización de estos electrodos incluyen el dopado del sitio B con Cu, el uso de capas de barrera de ceria y la fabricación de los electrodos mediante técnicas de baja temperatura como la infiltración.

2.1.4 MATERIALES PARA ELECTRODO DE COMBUSTIBLE

En sistemas SOEC, los electrodos de combustible proporcionan los sitios para la electroreducción del vapor de agua a H_2 . Por tanto, los materiales que los conforman tienen que proveer actividad catalítica, conducción mixta y lo más importante, estabilidad de sus propiedades tanto en condiciones reductoras (H_2) como oxidantes (H_2O). De hecho, las condiciones de pO_2 cambian a lo largo del electrodo de combustible en función de la composición del gas de entrada, el flujo de gas, la temperatura, la microestructura del electrodo y la densidad de corriente, lo que se traduce en requerimientos muy restrictivos para los materiales que lo componen.

Los cermetes compuestos de Ni metálico con una fase conductora iónica como la YSZ, en proporciones 50 – 60 / 40 – 50 %vol (excluyendo la porosidad, que estará en torno al 30-35 %) son el electrodo más utilizado actualmente. El Ni presenta suficiente actividad catalítica a las temperaturas de operación^{xxv}, los iones óxido y los electrones viajan a través de YSZ y Ni respectivamente, y el gas suministrado y producido durante la electrólisis se transfiere hacia y desde los TPB a través de la red de poros interconectados. Por lo tanto, el tamaño, la fracción, la distribución y la percolación de las partículas de Ni, YSZ y poros serán parámetros fundamentales en la operación del electrodo. Sin embargo estos electrodos están sometidos a distintos mecanismos de degradación, incluyendo cambios en su microestructura (TPBs) por la redistribución y el engrosamiento del Ni, y en su composición debido a la oxidación del Ni²⁸, como se verá más adelante.

Algunos cermetes alternativos que han sido propuestos para esta aplicación consisten en reemplazar el Ni principalmente por Cu o incluso Fe (o aleaciones de estos elementos) y la YSZ por compuestos de ceria^{29,30}. Otra alternativa a los cermetes es el uso de materiales MIEC con estructura perovskita, que si bien no presentan problemas de evolución microestructural tienen propiedades catalíticas y de conducción electrónica más limitadas que los cermetes.

^{xxv}De hecho una de las ventajas de los electrolizadores y pilas de combustible es la posibilidad de usar catalizadores de mucho menor precio como el Ni (13.9 dólares/kg) frente a los costosos Pt (27800 dólares/kg), Ru (10400 dólares /kg) etc que se usan en los dispositivos de baja temperatura. Valores extraídos del informe *Preismonitor* de 2020 del *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe* (BGR) (Instituto nacional de geociencias y recursos naturales de Alemania)

Una original estrategia desarrollada en la última década para mejorar la actividad catalítica de óxidos para su uso como electrodos de combustible es recurrir a procesos de *exsolución* de nanopartículas^{31,32}. En condiciones reductoras, como las del electrodo de combustible, los elementos en el sitio B de una perovskita deficiente en el sitio A pueden emerger a la superficie del material en forma de nanopartículas metálicas, aumentando notablemente su actividad catalítica. El resultado del proceso de *exsolución* es una matriz formada por el óxido y decorada con partículas metálicas uniformemente distribuidas por su superficie, con densidades en el rango de $10^9 - 10^{10} \text{cm}^{-2}$ y ancladas íntimamente al sustrato, de forma que presentan gran resistencia frente a procesos de degradación por aglomeración de las mismas. La funcionalidad del material resultante depende básicamente del control de la química de los defectos del óxido soporte (las deficiencias de aniones y cationes en el óxido ayudan a la formación de las nanopartículas, y además las vacantes de oxígeno en las superficies de los óxidos pueden servir como sitios de nucleación preferenciales), y por eso la estructura perovskita, con su flexibilidad composicional y de albergar defectos, es una magnífica candidata para material de partida³³. Otras vías exploradas recientemente incluyen el uso de estímulos externos, como pueden ser tensiones (*lattice strain*) o polarización eléctrica o química, para el control de la morfología y densidad de nanopartículas³⁴. Los campos de aplicación de estos materiales incluyen electrodos de celdas SOC para su uso como pilas de combustible o electrolizadores (incluyendo la aplicación de generación de gas de síntesis por co-electrólisis de CO_2 y agua aparte de la generación de hidrógeno), diversos dispositivos catalíticos o fotocatalíticos para la utilización de dióxido de carbono, el reformado de metano o el *chemical looping*. En el campo de la electrólisis, este proceso de *exsolución* se ha demostrado entre otros para el Ni en $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{3-d}$ o $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$ ³⁵, Ce y Ni en $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{3-d}$ ³⁶, aleaciones de Ni-Fe $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-d}$, Fe en $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ³⁷, Co en $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ³⁸ etc y el número de trabajos en este campo crece a un ritmo vertiginoso, con sesiones enteras dedicadas a esta técnica de diseño de materiales en los congresos especializados.

2.2 Limitaciones en la implantación de electrolizadores SOEC

La economía del hidrógeno se enfrenta a varios desafíos técnicos clave, como son sus costes, durabilidad, seguridad y rendimiento, y tiene que sobreponerse a una inicial falta de infraestructuras. En el caso de los dispositivos SOEC, su eficiencia está ampliamente de-

mostrada y, aunque en la actualidad el nivel de desarrollo tecnológico de los SOEC es bastante alto, las investigaciones se centran en mejorar dos de sus limitaciones para una amplia implantación en el mercado: su coste y su durabilidad.

Hay que tener en cuenta que para que las tecnologías de hidrógeno puedan competir y finalmente reemplazar a las actuales basadas en combustibles fósiles, muy maduras y de relativo bajo coste económico (obviando el coste medioambiental), deben reducirse sus costes de producción, distribución y almacenamiento. Los dos últimos, distribución y almacenamiento, se ven fuertemente penalizados por la baja densidad de energía volumétrica del hidrógeno e implican la necesidad de introducir procesos de presurización y/o enfriamiento^{xxvi}. En cuanto a la producción, en términos económicos la tecnología de menor coste y mayor implantación en el mercado actualmente es el reformado con vapor de hidrocarburos, principalmente gas natural, en el que el metano se hace reaccionar con vapor de agua para dar hidrógeno y CO, que vuelve a reaccionar con el vapor de agua para producir más hidrógeno junto con CO₂, que debería ser capturado con tecnologías auxiliares que también promuevan su posterior uso. Como se puede ver, aunque sea posible la producción de hidrógeno por menos de 2 USD/kg, estas tecnologías de producción de hidrógeno por una parte sigue necesitando combustibles fósiles y por otra no evita la generación de emisiones de CO₂, por lo que no deberían considerarse como opción de futuro si no es como una solución intermedia a corto plazo^{xxvii}. Aunque la producción del hidrógeno por medio de la electrólisis no puede competir actualmente en términos económicos con otras tecnologías que sí conllevan generación de CO₂, se espera que su coste se reduzca considerablemente en esta década, debido principalmente al escalado en la producción de los dispositivos y en la bajada de los precios de la electricidad proveniente de fuentes renovables, con estimaciones que lo sitúan en 1.3-4.5 USD/kg para el año 2030. Para permitir esta implantación y la apertura a nuevos mercados como la industria siderúrgica o de producción de amoníaco, existen diversas iniciativas como la “1 1 1” de Estados Unidos, que consiste en conseguir

^{xxvi}La densidad energética gravimétrica del hidrógeno es muy alta (120 MJ/kg, que en términos eléctricos equivalen a 33.6 kWh por kg, es decir, casi tres veces más que la de la gasolina). Sin embargo su densidad energética por Volumen en condiciones estándar de presión y temperatura es muy baja, tan solo 0.003 kWh/l.

^{xxvii}Una posibilidad de generación de hidrógeno más sostenible es el uso de biomasa como precursor de gas para el reformado, sometiéndola a procesos de pirolisis y gasificación previos. Sin embargo este proceso es mucho más costoso que el uso de gas natural de origen fósil. Otros usos de la biomasa es la producción de hidrógeno por rutas biológicas que implican procesos de fermentación o de digestión anaeróbica y procesamiento metabólico, si bien no se consideran viables para producción a gran escala.

bajar el precio del hidrógeno a 1 dólar por 1 kg en 1 década, lo que supone una reducción del precio del 80 % respecto al coste actual^{xxviii}. Respecto a la durabilidad de los dispositivos, de acuerdo con los valores de los indicadores clave de rendimiento (KPI) de la EERA (Alianza Europea para la Investigación Energética)^{xxix} existe un objetivo de vida útil comercial de al menos 80 000 h para el año 2050, frente a las actuales 20 000 h de vida. Este ambicioso objetivo se traduce en que es necesario limitar la tasa de degradación de los sistemas por debajo de ~ 1 %/kh para la comercialización de pilas SOEC para electrólisis a alta temperatura. En este sentido, los mayores retos concretos se encuentran en evitar la delaminación del electrodo de oxígeno cuando se trabaja a altas densidades de corriente, la inestabilidad microestructural de los electrodos de hidrógeno y la segregación de especies³⁹. A continuación se explican estos mecanismos de degradación y algunas vías de estudio de los mismos.

2.2.1 MECANISMO DE DEGRADACIÓN 1: SOBREPOTENCIALES DE OXÍGENO EN LA INTERFASE ELECTROLITO-ELECTRODO DE OXÍGENO

Uno de los mecanismos de degradación y fallo de los SOEC más comunes en la literatura es la delaminación de los electrodos de oxígeno cuando se trabaja con altas tasas de producción de hidrógeno^{40–44}. Dicha delaminación es consecuencia de la formación de sobrepotenciales químicos en regiones cercanas a la unión entre capas donde se tiene que dar lugar al transporte de cargas iónicas y electrónicas. Por tanto, es de gran interés desarrollar técnicas que permitan el estudio de la actividad del oxígeno dentro de la capa de electrolito, situado en un alto gradiente de presión parcial de oxígeno (1 bar en el lado del electrodo de oxígeno y 10^{-21} bar en el lado del combustible).

Según la teoría desarrollada por Virkar⁴⁵, la relación entre la presión parcial de oxígeno dentro del electrolito en la interfaz con el electrodo de oxígeno ($p_{\text{O}_2}^{\text{int}}$) y en el lado del electrodo cerca de la interfaz ($p_{\text{O}_2}^{\text{el}}$), está dada por

$$p_{\text{O}_2}^{\text{int}} = p_{\text{O}_2}^{\text{el}} \exp \left[\frac{-4F}{RT} \left\{ \frac{E_A r_e^{\text{int}}}{R_e} - \frac{(E_A - E_N) r_i^{\text{int}}}{R_i} \right\} \right] \quad (11)$$

^{xxviii}“U.S. Department of Energy’s (DOE’s) Energy Earthshots Initiative”. Puede consultarse en <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-shot>

^{xxix}EERA (2020) *Key performance indicators (KPIs) for FCH research and innovation, 2020–2030*. Puede consultarse en <https://www.eera-fch.eu>

donde E_A y E_N son los voltajes aplicado y de Nernst respectivamente, R_e y R_i las resistencias específicas electrónica e iónica, y r_e^{int} y r_i^{int} las transferencias directas de carga electrónica e iónica (polarización). Cuando $E_A < E_N$, la celda está trabajando en modo SOFC y las corrientes iónicas y electrónicas fluyen en direcciones opuestas, mientras que cuando $E_A > E_N$, la celda está en modo electrólisis y ambas corrientes fluyen en la misma dirección, pudiéndose desarrollar sobrepresiones en la interfaz electrodo/electrolito de oxígeno. Atendiendo a (11), se ve como la diferencia entre ambas presiones parciales a ambos lados de la interfaz puede ser de hasta varios órdenes de magnitud, creándose una sobrepresión en el lado del electrolito que en ocasiones lleva a la acumulación de defectos en la interfase y la posterior delaminación de la unión. Minimizar este mecanismo de degradación del dispositivo es de gran importancia si se aspira a trabajar con altas tasas de producción de hidrógeno, y por tanto es objeto de estudio de numerosos grupos de investigación. Cabe decir que los modelos de Virkar, si bien siguen siendo desarrollados por otros autores⁴⁶, no son los únicos en la literatura. Mogensen proporciona una solución analítica a las ecuaciones de transporte para membranas conductoras de iones óxido usando los potenciales de Volta y Galvani en lugar de solo el potencial electromotriz^{47,48}. A diferencia de Virkar, Mogensen tiene en cuenta la dependencia de las conductividades electrónicas n y p con la presión parcial de oxígeno. La mayor discrepancia entre ambos métodos reside en el beneficio (Virkar) o no (Mogensen) de aumentar la conductividad electrónica dentro del electrolito para evitar los sobrepotenciales.

Una vía de estudio de los sobrepotenciales de oxígeno a lo largo del electrolito de YSZ consiste en la determinación de la concentración de equilibrio en diferentes estados de oxidación de dopantes de dicha YSZ. La presión parcial de oxígeno a la que la concentración de las especies oxidada y reducida es la misma fija la posición del nivel de Fermi dentro del *band gap* de la YSZ dopada, adquiriendo esta pO_2 valores desde 10^{-21} bar en el caso del par Ti^{3+}/Ti^{4+} hasta $3 \cdot 10^{-2}$ bar para Mn^{2+}/Mn^{3+} . El valor particular de pO_2 de equilibrio determinará el rango de actividad del oxígeno que un determinado dopante redox puede monitorizar. Una forma de llevar a cabo el estudio es mediante la monitorización de la absorción óptica del cristal a través de experimentos de relajación óptica, o rastreo de las señales EPR específicas de un determinado estado de oxidación de los iones dopantes, lo que permite establecer relaciones entre la concentración de especies oxidadas o reducidas en función de la presión parcial de oxígeno.⁴⁹ Sin embargo, el estudio de estos pares redox para

rastrear la actividad de oxígeno con resolución espacial, a alta temperatura y en materiales policristalinos aumenta notablemente la complejidad del mismo, derivando las técnicas experimentales hacia el uso de espectroscopia de señales retrodispersadas que puedan ser detectadas con objetivos de microscopio. Distintos trabajos de la literatura avalan que las señales de Raman y luminiscencia son apropiadas para estos fines⁵⁰⁻⁶⁰.

La por lo general mayor intensidad de las bandas de luminiscencia comparada con la de las señales Raman apoya el uso de sondas luminiscentes de iones de tierras raras con electrones de valencia $4f$ que conllevan emisiones de desexcitación radiactiva. Además, hay estudios de termometría óptica en la literatura donde estudian la señal luminiscente de algunos lantánidos en matrices de óxido hasta altas temperaturas, otro de los requerimientos para la caracterización de los electrolitos en las condiciones más cercanas a las reales de operación^{61,62}. Para minimizar la desactivación térmica de la señal luminiscente se escogen iones con niveles emisores muy alejados del siguiente nivel inferior, como es el caso del Praseodimio y Terbio. En un estudio de nuestro grupo de investigación se demostró cómo es posible atribuir los cambios en la señal óptica retrodispersada tras diversos tratamientos redox a la existencia de estados de oxidación Tb^{3+} y Tb^{4+} (Figura 6, Izq), pudiéndose llegar a realizar un análisis cuantitativo.⁶³ La absorbancia de Tb^{4+} es proporcional a $(pO_2)^{(1/4)}$, como se esperaba para un modelo basado en el atrapamiento de electrones, y es posible encontrar una relación entre la intensidad de luminiscencia de Tb^{3+} y la presión parcial de oxígeno que resultó de aplicación en el rango alto de pO_2 ($10^{-4} - 100$ bar) que se pueden encontrar en la interfaz con el electrodo de oxígeno. Llevando a cabo diferentes correcciones de borde, saturación etc se ha conseguido la calibración aproximada de la señal espectroscópica en electrolitos reales en función del nivel de dopado y de la actividad de oxígeno en el mismo con resolución espacial (Figura 6, Dcha). Con dicho estudio se observa claramente el efecto sobre los gradientes de presión que conlleva el aumento del voltaje de operación a valores superiores al ETN y explica la esperable mayor degradación de las celdas trabajando en dichas condiciones.

Teniendo en cuenta que el trabajo a altas densidades de corriente (en algunos casos hasta $> 3A/cm^2$)⁶⁴ es preferido desde el punto de vista práctico para conseguir menores costes del sistema y mayores eficiencias globales, se han propuesto diferentes estrategias para evitar o mitigar la degradación por sobrepotenciales de oxígeno en las interfases. Una es el uso de materiales de electrolito MIEC con cierta conductividad electrónica, que influye

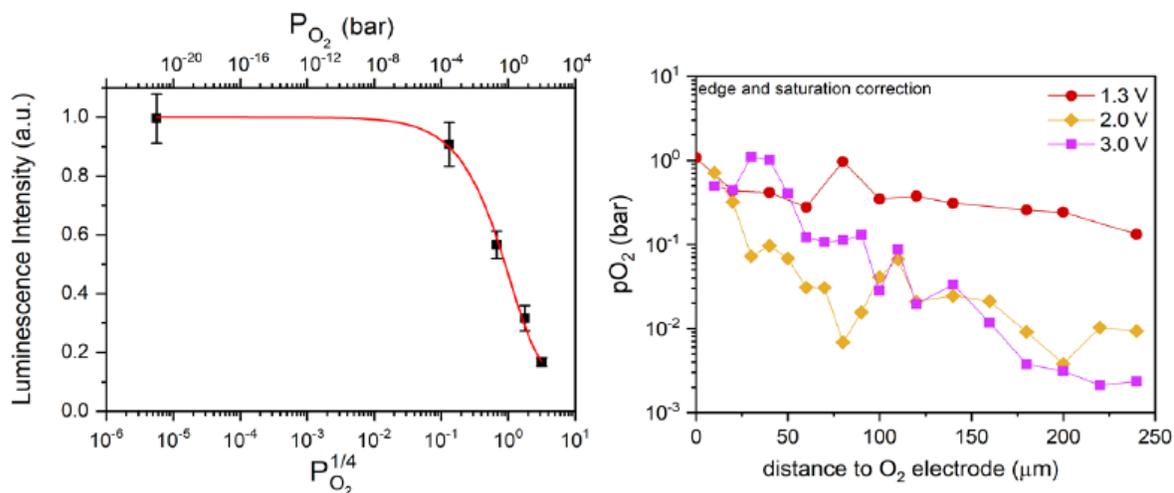


Figura 6: Izq: Señal de luminiscencia normalizada para la emisión $5D4 \rightarrow 7F5$ del Tb^{3+} en matriz de YSZ frente a la presión parcial de oxígeno del tratamiento redox. Dcha: Presión parcial de oxígeno, extraída a partir de la señal espectroscópica, dentro del electrolito a distintas distancias del electrodo de oxígeno. Figuras extraídas de la tesis doctoral de A. Robles-Fernández.

significativamente en la distribución espacial del potencial químico del oxígeno dentro del electrolito. Como se ha explicado, si la conductividad electrónica es muy baja (como en la YSZ pura) y las polarizaciones de los electrodos son grandes, pueden ocurrir grandes variaciones en el potencial químico del oxígeno en la interfaz electrodo/electrolito de oxígeno, lo que lleva a la delaminación del electrodo, mientras que si la conductividad electrónica es relativamente alta, siendo aún dominante la conductividad iónica (por ejemplo materiales con números de transporte iónico en torno a 0.9), se evita dicho efecto y las celdas pueden funcionar de manera estable⁶⁵. Una manera de conseguir comportamiento de conductor mixto es añadiendo por ejemplo una cantidad de Cerio a la YSZ.

Otra estrategia para aumentar la durabilidad es la alternancia entre modos de operación SOFC-SOEC, haciendo uso de la excelente reversibilidad de estos dispositivos. La operación alternativa SOFC-SOEC permite la reversibilidad de los efectos de degradación por trabajo a altas densidades de corriente, ya que mientras en la operación en modo SOEC los sobrepotenciales anódicos del electrodo de oxígeno conducen a la formación de burbujas o cavidades de oxígeno en los límites de grano del electrolito cerca del electrodo de oxígeno, cuando se opera en modo SOFC, este oxígeno puede liberarse y recuperarse la microestructura^{66,67}. Este método de reversión del daño producido en la microestructura ha permitido la operación en continuo por encima de las 9000h.

La infiltración de nanocatalizadores en el electrodo de oxígeno es también una forma eficaz de reducir el sobrepotencial de activación, mediante el aumento de los sitios de reacción de electrodo (TPBs), y por tanto de mejorar la durabilidad del sistema. Este método de modificación de las propiedades de electrodo ha sido ampliamente usado en la tecnología de las pilas de combustible y proporciona microestructuras únicas en términos de tamaño y dispersión de partículas, pudiéndose elegir una distribución de partículas aisladas o interconectadas entre sí, además de permitir la introducción de catalizadores a baja temperatura que no soportarían las altas temperaturas de preparación de las matrices del electrodo ($> 1000^{\circ}\text{C}$) (Figura 7). Además, debido a la optimización de la electroquímica de electrodo, las celdas infiltradas pueden funcionar a temperaturas mucho más bajas, mejorando la estabilidad de otros componentes de la misma a largo plazo. En aplicaciones de electrólisis se ha demostrado la efectividad de diferentes porcentajes en peso de nanopartículas de entre otros RuO_2 ⁶⁸, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN)⁶⁹, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ⁷⁰, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ⁷¹. Recientemente nuestro grupo de investigación ha demostrado que la infiltración de nanopartículas de óxido de Ce, Pr o Mn aumenta significativamente el rendimiento de las celdas microtubulares SOC con electrodos de oxígeno estándar LSM/YSZ. En particular, se encontró que en operación en modo SOFC la infiltración con PrOx fue la más efectiva, obteniéndose resistencias de polarización de $0,068\Omega\text{cm}^2$ y $0,018\Omega\text{cm}^2$ a 700°C y 850°C , siendo las más bajas para cualquier electrodo de oxígeno basado en LSM/YSZ reportado en la literatura. Esta disminución de la resistencia específica de electrodo, que es la mayor contribución de pérdidas del sistema, significa que es posible obtener la misma potencia a una temperatura 100°C menor, con los evidentes beneficios en cuanto a durabilidad del dispositivo que implica esta menor temperatura de trabajo. Además, se demostró que la infiltración con óxido de manganeso supone una mejora muy notable en el modo de electrólisis, donde se obtuvieron densidades de corriente superiores a 1 A cm^{-2} a 800°C al voltaje termoneutro ($1,3\text{ V}$), superando los valores reportados hasta la fecha en celdas SOEC microtubulares⁷². Los ensayos de espectroscopia de impedancia compleja (EIS) combinados con análisis DRT de distribución de tiempos de relajación permite un análisis en profundidad del efecto concreto que tiene la adición de estas nanopartículas a la matriz de LSM-YSZ en relación a su respuesta electroquímica. Se pudo observar como la presencia de estos catalizadores afectan de manera positiva tanto a las componentes resistivas de transferencia de carga como a las de activación, ambas relativas al electrodo de oxígeno, ver (7).

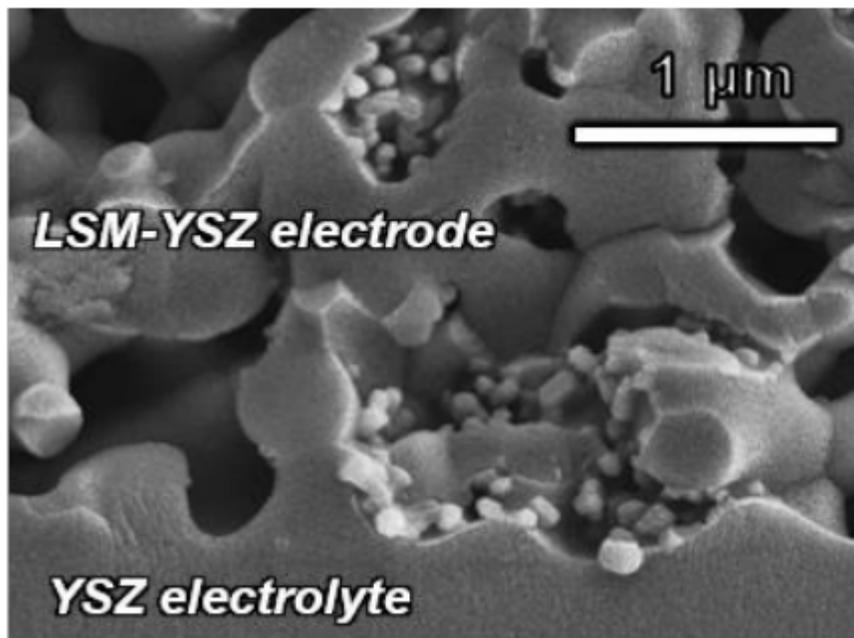


Figura 7: Morfología de un electrodo poroso de LSM-YSZ infiltrado con nanopartículas de MnO_x ⁷²

2.2.2 MECANISMO DE DEGRADACIÓN 2: INESTABILIDAD COMPOSICIONAL Y MICROESTRUCTURAL DEL ELECTRODO DE COMBUSTIBLE

Si bien la degradación en el electrodo de oxígeno por sobrepotenciales de oxígeno ocurre principalmente a altas densidades de corriente como se ha visto en el apartado anterior, el electrodo de combustible puede sufrir mecanismos de degradación incluso a bajas densidades cuando la temperatura de operación es alta en condiciones de alta humedad. Las causas principales de degradación en el electrodo de combustible son la alta movilidad del Ni a temperaturas por encima de los 650°C y el gradiente de presiones parciales de oxígeno que se establece a lo largo del espesor del electrodo. El aumento en la pO_2 que experimenta el electrodo cuando están presentes altos ratios H_2O/H_2 conlleva la formación de $Ni(OH)_2$ gaseoso, lo cual se traduce en la evaporación del Ni de sus sitios iniciales. Este hidróxido puede migrar y sufrir una posterior reducción en la zona del electrodo en contacto con el electrolito, donde la pO_2 es menor por estar produciéndose H_2 . La reducción de este Ni segregado implica el engrosamiento de las partículas de Ni en la zona cercana al electrolito, tal como se observa en la Figura 8, disminuyendo la densidad de TPBs, su eficiencia electroquímica y su estabilidad termoquímica.

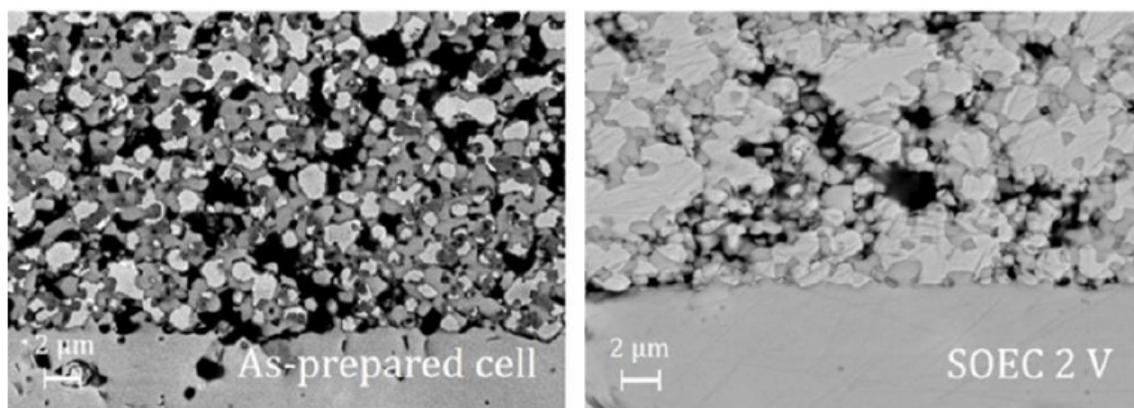


Figura 8: Micrografías de microscopía electrónica de barrido SEM de la interfase electrolito-electrodo de combustible de una celda sin operar (izq) y una celda sometida a un proceso de degradación tras 40h en modo SOEC con un voltaje de polarización de 2V

No obstante, la formación y migración de especies secundarias de Ni depende fuertemente de las condiciones de operación como son temperatura, densidad de corriente, sobrepotenciales y porcentaje de humedad. Si la concentración de H_2O frente a H_2 es lo suficientemente alta se puede llegar a la oxidación superficial de las partículas de Ni, disminuyendo drásticamente la conductividad electrónica del electrodo y conllevando cambios de volumen que pueden poner en peligro la integridad estructural de la capa. Por otra parte, se ha observado como en función de las condiciones de operación el Ni puede migrar desde el área de presión parcial de oxígeno muy baja a las partes exteriores del electrodo, que tiene la presión parcial de oxígeno más alta, provocando un agotamiento de Ni en la zona cercana al electrolito, siendo esta una de las principales fuentes de degradación en la operación en modo SOEC. En general, los estudios más recientes apuntan hacia una migración del Ni por difusión superficial de $Ni(OH)_x$ a temperaturas por debajo $800^\circ C$ y por especies en fase gaseosa por encima de $900^\circ C$ ⁷³.

Una de las maneras de evitar la migración de Ni a lo largo del electrodo es su infiltración con partículas de un conductor mixto como puede ser la ceria dopada, que reduzca la resistencia de polarización en los TPBs y por tanto los sobrepotenciales de electrodo⁷⁴. Otra alternativa será el “anclado” de las partículas de Ni mediante la modificación de la mojabilidad y la energía superficial de la fase metálica sobre el óxido mediante la introducción de pequeñas fracciones de fases como Al_2TiO_5 con métodos de infiltración⁷⁵.

2.2.3 MECANISMO DE DEGRADACIÓN 3: INTERDIFUSIÓN DE ESPECIES Y FORMACIÓN DE FASES AISLANTES

El trabajo a alta temperatura es también causante de otros fenómenos de degradación por difusión de distintos elementos. Un ejemplo es la interdifusión de cationes entre electrodo y electrolito, impulsada por el gradiente de potencial químico y que puede dar lugar a la formación de soluciones sólidas, segregación de fases o reacciones en las interfases. El grado de difusión del catión y el resultado de la misma está determinado por

- 1) la naturaleza de las especies migratorias,
- 2) la solubilidad de la especie migrante en la matriz receptora y
- 3) la reactividad del catión con el electrodo/electrolito.

En ocasiones la interdifusión de cationes puede dar lugar a efectos secundarios perniciosos. Por ejemplo, la segregación de Manganeso proveniente de un electrodo de oxígeno de LSM en la matriz de la YSZ puede tener poco efecto en sus propiedades funcionales como electrolito, pero produce cierta descomposición de la manganita del electrodo que da lugar a la formación de especies aislantes tipo circonato de Lantano o de Estroncio en la interfase, bloqueando efectivamente el transporte de carga en el dispositivo. Este problema se agrava aún más con el uso de electrodos MIEC como el LSCF, con el que es necesario introducir capas barreras difusionales de ceria para evitar la formación del circonato de estroncio aislante.

Otros ejemplos de difusión de especies ajenas al conjunto electrodos-electrolito son la contaminación con Si⁷⁶ o B provenientes principalmente de los materiales de sellado^{xxx}, la incorporación de Cr en los electrodos^{xxxi} proveniente de los interconectores metálicos (principalmente aleaciones de acero inoxidable ferríticas)⁷⁷, la contaminación con S presente en los gases de combustible (en modo SOFC) o la acumulación de contaminantes

^{xxx}Los sellos usados principalmente en estas aplicaciones para separar las cámaras con atmósferas oxidantes y reductoras son sellos vítreos de sílice o sellos compresivos basados en mica. Ambas opciones introducen Si en el sistema, de forma que en condiciones de alta humedad se crea Si(OH)₄ volátil que migra dentro de los electrodos y se transforma en SiO₂, principalmente en el electrodo de combustible. Entonces, si la polarización catódica es alta, el Si puede disolverse dentro de las partículas de Ni metálico

^{xxxi}Aparte de una pura difusión en estado sólido del Cr en los óxidos de los electrodos, el óxido de Cr presente en los aceros inoxidables puede dar lugar a especies gaseosas con Cr⁶⁺ tipo óxido o oxihidróxido, que migran dentro de los electrodos de oxígeno y son reducidas en los TPBs a Cr₂O₃, aumentando notablemente la resistencia de polarización.

de los óxidos a partir de los cuales se han fabricado las celdas. Las altas temperaturas de fabricación (sinterizado) y operación favorecen la difusión de especies que puede implicar la acumulación de elementos que se encuentran en trazas en los materiales de partida, como puede ser Si, Na, Al, Mg, Mn... Esta acumulación tiene lugar en los TPBs del material, desactivándolos de cara a las reacciones electroquímicas de electrodo. Por ejemplo se ha demostrado la formación sobre las interfaces Ni/YSZ de fases vítreas de silicatos de sodio, muy móviles y reactivos por su baja viscosidad y favorecidas por las altas concentraciones de agua. Si bien a nivel de laboratorio de investigación es relativamente fácil el control de estos contaminantes y el uso de óxidos de gran pureza, si se quiere aspirar a una fabricación a gran escala la degradación de los dispositivos por contaminantes presentes en óxidos y gases reactivos es un factor a tener muy en cuenta.

3 Conclusiones

El ser humano se enfrenta al gran reto de tener que cambiar drásticamente su sistema energético para no tener que cambiar su estilo de vida y capacidad de desarrollo. Esto se traduce en un futuro próximo en la cooperación de diferentes tecnologías y agentes para satisfacer los requerimientos de este nuevo paradigma, entre los que destaca la necesidad de descarbonización de la generación y uso de la energía, entre otros: dispositivos cada vez más eficientes que impliquen menor consumo, aumento de la proporción de energía proveniente de renovables o uso de nuevos vectores no contaminantes como el hidrógeno.

La ansiada producción de hidrógeno verde ha supuesto el auge de tecnologías de electrólisis acoplada a energías renovables que aporten la electricidad necesaria para llevar a cabo el proceso de disociación del agua. Las ventajas, por razones termodinámicas, que tiene el llevar a cabo dicha electrólisis a alta temperatura ha conllevado el desarrollo de numerosos materiales cerámicos que conformen los distintos componentes de los dispositivos SOEC de óxido sólido. Al comprender y manipular los defectos cristalinos de estas cerámicas, los científicos e ingenieros pueden diseñar materiales con propiedades electroquímicas personalizadas. Sin embargo, la alta temperatura de trabajo, si bien es una aliada a la hora de aumentar la eficiencia eléctrica de la electrólisis, permitir el transporte de especies iónicas en conductores sólidos y disminuir resistencias de polarización de electrodo, se convierte

en el principal adversario a la hora de asegurar estabilidad y baja degradación a medio y largo plazo. En este trabajo se recogen diferentes alternativas en cuanto a materiales para aplicaciones SOEC, exponiendo sus limitaciones y buscando alternativas de optimización.

Lo que parece claro es que por fin ha comenzado la transición hacia un nuevo modelo y esta vez no va a haber vuelta atrás: la economía del hidrógeno va a ser una realidad. Al fin y al cabo, el futuro será verde o no será.

Referencias

- [1] X.Wu, *Science*, 2012, 336(6089):1696–700
- [2] W. Nernst (1901). U.S. Patent No. 685,730
- [3] K. Szyborski, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1984, 14 (2): 317–355.
- [4] K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2013, 14 043502
- [5] N.M. Sammes, R. Bove, J. Pusz (2006). *Solid Oxide Fuel Cells*. In: Sammes, N. (Eds) *Fuel Cell Technology. Engineering Materials and Processes*. Springer, London.
- [6] H.H. Möbius, *J Solid State Electrochem* (1997) 1: 2–16
- [7] K. Mizushima *et al*, *Mater. Res. Bull.*, 1980, 15, 783
- [8] A. Hauch *et al*, *J. Mater. Chem.*, 2008,18, 2331–2340
- [9] M.B. Mogensen (2020). Thermodynamics of high temperature H₂O and CO₂ electrolysis. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.12652322.v1>
- [10] A. Roy *et al*, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1964–1979
- [11] L. Mingyi *et al*, *J. Power Sources*, 2008, 177(2), 493–499
- [12] B.C.H. Steele. *Solid State Ionics*, 2000, 129:95–110
- [13] C Lenser. *J Power Sources*, 2022, 541:231505
- [14] M Li M. *Electrochimica Acta*, 2022, 426:140771
- [15] E.D. Wachsman, *Science*, 2011, 334 (6058)

- [16] M. Feng, J.B. Goodenough. *Eur J Solid State Inorg Chem*, 1994, 31:663–672
- [17] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita. *J Am Chem Soc*, 1994, 116:3801–3803
- [18] A. Robles-Fernández, A. Orera, R.I. Merino, P.R. Slater. *Dalton Trans.*, 2020,49, 14280–14289
- [19] M.García-Fernández *et al*, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 78 (2008) 054424
- [20] P.G. Radaelli and S.-W.Cheong, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 66 (2002)094408.
- [21] S.P. Jiang, *Solid State Ionics*, 2002, 146(1) 1
- [22] S.B. Adler *et al*, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3554
- [23] M.A. Morales-Zapata *et al*, *Electrochimica Acta*, 2023, 444, 141970
- [24] A. Tarancón, M. Burriel *et al*, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(19) , 3799
- [25] J. Song *et al*, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020), pp. 22206–22221
- [26] A. Perrichon, A. Piovano, *et al*, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 1557–1564
- [27] A. Chronos, D. Parfitt, J.A. Kilner and R.W. Grimes, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 266–270.
- [28] M. Trini *et al*, *J Power Sources*, 2020, 450:227599
- [29] M-J. Lee *et al*, *J Nanosci Nanotechnol*, 2021, 21:3842–3846
- [30] C. Neofytidis *et al*, *Int J Energy Res*, 2020, 44:10982–10995
- [31] D. Neagu *et al*, *Nature Commun*, 2015, 6
- [32] D. Neagu *et al*, 2023 *J. Phys. Energy* 5 031501
- [33] O Kwon *et al*, *Nat. Commun.*, 2017, 8 15967
- [34] A.K. Opitz *et al*, *Nat. Commun.*, 2020, 11 4801
- [35] V. Kyriakou *et al*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258, 117950
- [36] S. He *et al*, *Appl Catal B: Environ*, 2021, 298
- [37] S. Hou *et al*, *Electrochimica Acta*, 2019, 301, 63–68
- [38] Y. Yang *et al*, *Journal of Power Sources* , 2020, 478, 229082

- [39] Y Wang Y *et al*, 2020, J Mater Sci Technol 55:35–55
- [40] Y. Matus, L.C. De Jonghe, X.-F. Zhang, S.J. Visco and C.P. Jacobson, Proc. Electrochem. Soc., 2003, 2003–7, 209–213.
- [41] C. Graves, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, S.B. Simonsen and M.B. Mogensen, Nat. Mater., 2015, 14, 239–244
- [42] R. Knibbe, M.L. Traulsen, A. Hauch, S.D. Ebbesen and M.B. Mogensen, J. Electrochem. Soc., 2010, 157, B1209–B1217.
- [43] B.-K. Park, Q. Zhang, P.W. Voorhees and S. A. Barnett, Energy Environ. Sci., 2019, 12, 3053–3062
- [44] M.A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner and V.M. Orera, J. Power Sources, 2011, 196, 8942–8947.
- [45] A.V. Virkar, G. Tao (2015). Int J Hydrogen Energy 40(16):5561–5577; A.V. Virkar (2010). Int J Hydrogen Energy 35(18):9527–9543; A.V. Virkar (2007). ECS Trans 7(1):443–454
- [46] L. Zhang, L. Zhu and A.V. Virkar, J. Electrochem. Soc., 2019, 166, F1275–F1283.
- [47] T. Jacobsen and M.B. Mogensen, ECS Trans., 2008, 13, 259–273.
- [48] T. Jacobsen, C. Chatzichristodoulou and M.B. Mogensen, ECS Trans., 2014, 61, 203–214.
- [49] K. Sasaki and J. Maier, Solid State Ionics, 2000, 134, 303–321
- [50] M.A. Laguna-Bercero and V.M. Orera, Int. J. Hydrogen Energy, 2011, 36, 13051–13058.
- [51] A. Mineshige, T. Taji, Y. Muroi, M. Kobune, S. Fujii, N. Nishi, M. Inaba and Z. Ogumi, Solid State Ionics, 2000, 135, 481–485.
- [52] M.B. Pomfret, J.C. Owrutsky and R.A. Walker, J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 17305–17308.
- [53] E. Brightman, R. Maher, G. J. Offer, V. Duboviks, C. Heck, L. F. Cohen and N. P. Brandon, Rev. Sci. Instrum., 2012, 83, 1–7.
- [54] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin and V.V. Kveder, ECS Trans., 2015, 68, 2093–2103.

- [55] T. Matsui, K. Eguchi, T. Furukawa, T. Okanishi, H. Muroyama and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163, F1146–F1150.
- [56] F. Iguchi, S. Onuki, M. Shimizu, T. Kawada and H. Yugami, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2017, 125, 213–217.
- [57] M.J. Dejneka, A. Streltsov, S. Pal, A.G. Frutos, C.L. Powell, K. Yost, P.K. Yuen, U. Müller and J. Lahiri, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2003, 100, 389–393.
- [58] D.H. Prasad, S.Y. Park, H.-I. Ji, H.-R. Kim, J.-W. Son, B.-K. Kim, H.-W. Lee and J.-H. Lee, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 3467–3476.
- [59] M.D. Chambers and D.R. Clarke, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2009, 39, 325–359.
- [60] X. Zhou, S. Jiang, G. Xiang, X. Tang, X. Luo, L. Li and X. Zhou, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101, 3076–3085
- [61] X. Zhou, S. Jiang, G. Xiang, X. Tang, X. Luo, L. Li and X. Zhou, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101, 3076–3085.
- [62] M.D. Chambers and D.R. Clarke, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2009, 39, 325–359.
- [63] A. Robles-Fernández. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169 (4), 044503
- [64] R. Petri, E. Tang, T. Wood, C. Brown, M. Casteel, M. Pastula, M. Richards, 2016 Annual Progress Report II, B 5 (2017) 1–3
- [65] A.V. Virkar, G. Tao, *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40:5561–5577
- [66] C. Graves, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, S.B. Simonsen and M.B. Mogensen, *Nat. Mater.*, 2015, 14, 239–244.
- [67] G.A. Hughes, K. Yakal-Kremiski and S.A. Barnett, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 17257–17262
- [68] Y. Song, X. Zhang, Y. Zhou, Q. Jiang, F. Guan, H. Lv, G. Wang, X. Bao, *Energy Storage Mater.* 13 (2018) 207–214
- [69] H. Zheng, Y. Tian, L. Zhang, B. Chi, J. Pu, L. Jian, *J. Power Sources* 383 (2018) 93–101
- [70] S. Shahrokhi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(52, 27), 23091–23100

- [71] M.A. Laguna-Bercero, A.R. Hanifi, H. Monzón, J. Cunningham, T.H. Etsell, P. Sarkar, J Mater Chem A, 2014, 2:9764–9770
- [72] A. Orera, J. Mater. Chem. A, 2022,10, 2541–2549
- [73] M.B. Mogensen, Fuell CElls, 2021, 21 (5), 415–429
- [74] S. Ovtar *et al*, Nanoscale, 2019, 11, 4394
- [75] C. Hunt *et al*, International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43 (32), 15531–15536
- [76] C. Chatzichristodoulou *et al*, Electrochimica Acta,2016, 189, 265–282,
- [77] S.B. Yu, Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 1427.