



TESIS DOCTORAL

Desarrollo de materiales basados en óxidos no estequiométricos para la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos

Autor

Alejandro Pérez Domínguez

Directores

Juan Ángel Botas Echevarría
Raúl Molina Gil

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales, Química,
Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

2024

©2024 Alejandro Pérez Domínguez
Algunos derechos reservados
Este documento se distribuye bajo la licencia
“Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional” de Creative Commons,
disponible en <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

D. Juan Ángel Botas Echevarría, Catedrático de Universidad del área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos

y

D. Raúl Molina Gil, Profesor Titular de Universidad del área de Mecánica de Fluidos del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación, titulado: “Desarrollo de materiales basados en óxidos no estequiométricos para la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos”, constituye la memoria que presenta el Ingeniero Químico D. Alejandro Pérez Domínguez para optar al grado de Doctor con Mención Internacional en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica, y de los Materiales por la Universidad Rey Juan Carlos y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmamos el presente certificado en Móstoles a 29 de mayo de 2024.

Fdo. Juan Ángel Botas Echevarría

Fdo. Raúl Molina Gil

Agradecimientos

Todo lo que empieza en la vida acaba y después de casi cinco años de esfuerzo y dedicación a esta etapa de mi vida le tendré muy buenos y bonitos recuerdos. Me gustaría agradecer a todas las personas que me han acompañado y apoyado, y es que me siento afortunado porque he tenido la gran suerte de contar con personas extraordinarias durante este largo camino.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de la Tesis Doctoral, D. Juan Ángel Botas Echevarría y D. Raúl Gil Molina por los consejos, supervisión y guía a lo largo del desarrollo de este trabajo. También me gustaría agradecer a D. Ángel Javier Marugán Aguado, D. Raúl Sanz Martín y D^a. María Linares Serrano por todo el apoyo recibido tanto profesional como personal. Pero en especial me gustaría agradecer a D^a. María Orfila del Hoyo, creo que no tengo calificativos para poder describir tu apoyo laboral y sobre todo personal, tanto en las buenas como en las malas.

Especial agradecimiento a D. Martin Roeb y todo su grupo por brindarme la oportunidad de realizar mi estancia predoctoral en su grupo de investigación en el DLR en Colonia (Alemania), y por su gran recibimiento.

A mi hermana y mis padres, porque sin ellos y su apoyo no hubiera sido posible llegar hasta aquí, a pesar de estar lejos y vernos muy poco, siempre los he sentido muy cerca de mí.

A Irene, porque eres y serás lo mejor que me ha dado la ciencia, esta etapa y la vida, no tengo palabras para agradecer todo lo que has hecho y haces por mí día a día, tu apoyo y un largo etcétera.

A mi amigo José, aunque para mí es mi hermano, por estar siempre ahí aun estando a más de 11.000 km de distancia, te he sentido cerca.

A Ceci y Ángel, porque me han apoyado en los todos los momentos, haciéndome fácil lo difícil.

A mis compañeros de piso Emi y María, porque me he sentido siempre como en casa a pesar de estar lejos de ella.

A mi grupo de los cafés de resurrección Pedro, David Alique y David Martínez, por todas las conversaciones, consejos y enseñanzas que me aportáis con momentos únicos.

A Isa, por ser tan especial, y que junto a María es uno de mis principales pilares, por su ayuda, comprensión y consejos.

A mi director de TFG D. Antonio Vera Castellano, siempre te he dicho que gracias por enseñarme tanto para poder recorrer este largo y duro camino.

A Flavio, Norberto, Ale, Raúl, Arturo, David Castro, Mac y Thibo, grandes personas que siempre me han apoyado durante toda esta etapa.

A mi equipo campeón de la liga interna 2023/24 de fútbol sala de la URJC, Steaua del Grifo, creo que hemos formado una familia, en especial con el capi Alvarito, Pablito y Felipe.

Especial agradecimiento a Inés y Elisa por toda la ayuda profesional y personal recibida en el tiempo en el que compartimos investigación.

A mis compañeros de despacho: Igor, Luis, Plácido, Nora, Jorge y Elena, porque teniendo más o menos confianza hemos compartido momentos especiales en este tiempo juntos.

A Almudena por su infinita paciencia y siempre “echarme” de la universidad a altas horas con una sonrisa en su cara.

A los técnicos David y Luismi por su siempre disposición y ayuda a resolver todos los problemas en el laboratorio.

GRACIAS.

ÍNDICE / INDEX

ÍNDICE / INDEX

RESUMEN

Resumen	1
---------------	---

SUMMARY

Summary	13
---------------	----

I. Introduction	13
-----------------------	----

I.1. European and Spanish Hydrogen Roadmap: current context and future perspectives	13
---	----

I.2. State of the art of renewable H ₂ production by solar thermochemical water splitting	14
--	----

II. Objectives	19
----------------------	----

II.1. Starting hypothesis	19
---------------------------------	----

II.2. Objectives of the Doctoral Thesis	19
---	----

III. Methodology	21
------------------------	----

III.1. Thermodynamic theoretical analysis	21
---	----

III.2. Synthesis methods	22
--------------------------------	----

III.3. Shaping of the powder materials in macroscopic structures	24
--	----

III.4. Physicochemical characterization	26
---	----

III.5. H ₂ production by thermochemical water splitting	26
--	----

IV. Results and Discussion	27
----------------------------------	----

IV.1. Thermodynamic theoretical analysis and feasibility of reactions	27
---	----

IV.2. Perovskites type La _{0.8} A' _{0.2} BO _{3±δ} (A' = Al and Ca; B = Co, Ni, Fe and Cu)	29
--	----

IV.3. Evaluation of Ce _{0.9} B _{0.1} O _{2±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) prepared by reactive grinding	45
---	----

IV.4. Shaping of the most active materials into macroscopic structures	51
--	----

IV.5. Analysis of a solar plant for H ₂ production by thermochemical water splitting	59
---	----

IV.5.1. Theoretical analysis of a solar plant for H ₂ production by thermochemical water splitting	60
---	----

IV.5.2. Evaluation of the solar to fuel energy conversion efficiency and exergetic in a solar plant	63
---	----

VII. References	66
-----------------------	----

1. INTRODUCCIÓN

1. Introducción	77
1.1. Situación energética actual	77
1.2. El hidrógeno como vector energético	81
1.2.1. Tecnologías actuales para la producción de H ₂	84
1.2.2. Hidrógeno negro.....	86
1.2.3. Hidrógeno gris	87
1.2.4. Hidrógeno azul	87
1.2.5. Hidrógeno amarillo	88
1.2.6. Hidrógeno rosa	88
1.2.7. Hidrógeno verde.....	88
1.3. Producción de H ₂ verde con energía solar	89
1.3.1. Procesos fotoquímicos.....	91
1.3.2. Procesos electroquímicos.....	92
1.3.3. Procesos termoquímicos	93
1.3.4. Ciclos termoquímicos para la producción de H ₂	95
1.3.5. Ciclos termoquímicos de dos etapas.....	99
1.4. Tipos de óxidos metálicos propuestos para la producción de H ₂ en ciclos termoquímicos de dos etapas.....	101
1.4.1. Óxidos volátiles.....	102
1.4.2. Óxidos no volátiles	103
1.5. Reactores solares para ciclos termoquímicos de producción de H ₂ de dos etapas	111

2. OBJETIVOS

2. Objetivos	119
--------------------	-----

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. Procedimiento Experimental	123
3.1. Estudios teóricos termodinámicos	123
3.2. Reactivos y productos químicos	126
3.3. Síntesis de perovskitas y óxidos modificado de cerio no estequiométricos	128
3.3.1. Síntesis sol-gel en fase húmeda (Pechini).....	128
3.3.2. Síntesis en fase sólida por molienda reactiva	131
3.4. Técnicas de caracterización materiales en forma de polvo.....	133
3.4.1 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)	134
3.4.2. Propiedades texturales.....	135
3.4.3. Difracción de rayos X (DRX)	136
3.4.4. Microscopía electrónica de barrido o SEM	138
3.5. Conformado de los materiales en estructuras macroscópicas	139

3.5.1. Conformado en espumas cerámicas porosas RPC (Reticulated Porous Ceramic structures).....	139
3.5.2. Recubrimiento sobre monolitos cerámicos de canales ordenados	141
3.6. Técnicas de caracterización de los materiales conformados en estructuras macroscópicas	142
3.6.1. Porosimetría de mercurio (Hg).....	142
3.6.2. Resistencia mecánica.....	143
3.7. Instalaciones experimentales de reacción y análisis de productos	144
3.7.1. Horno tubular de alta temperatura.....	144
3.7.2. Sistema de análisis de gases acoplado al horno tubular de alta temperatura.....	145
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
BLOQUE I. PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE CICLOS TERMOQUÍMICOS BASADOS EN PEROVSKITAS TIPO La_{0,8}A'_{0,2}BO_{3±δ} (A' = Al y Ca; B = Co, Ni, Fe y Cu) SINTETIZADAS POR PECHINI	
4. Discusión de Resultados.....	153
Bloque I. Producción de H ₂ mediante ciclos termoquímicos basados en perovskitas tipo La _{0,8} A' _{0,2} BO _{3±δ} (A' = Al y Ca; B = Co, Ni, Fe y Cu) sintetizadas por Pechini.....	153
4.I.1. Estudio de ciclos termoquímicos basados en perovskitas La _{0,8} Al _{0,2} BO _{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu)	154
4.I.1.1. Estudio termodinámico de los materiales tipo perovskita La _{0,8} Al _{0,2} BO _{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu)	154
4.I.1.2. Síntesis y caracterización de las perovskitas tipo La _{0,8} Al _{0,2} BO _{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) por Pechini a pH ácido y básico	158
4.I.1.2.1. Análisis elemental	159
4.I.1.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	160
4.I.1.2.3. Difracción de rayos X	161
4.I.1.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	164
4.I.1.3. Evaluación de la producción de H ₂ de las perovskitas La _{0,8} Al _{0,2} BO _{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) en un horno tubular de alta temperatura.....	167
4.I.2. Ciclos termoquímicos basados en perovskitas tipo La _{0,8} Ca _{0,2} BO _{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu).....	178
4.I.2.1. Estudio teórico termodinámico de los materiales tipo perovskita La _{0,8} Ca _{0,2} BO _{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu)	178
4.I.2.2. Síntesis y caracterización de las perovskitas La _{0,8} Ca _{0,2} BO _{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) por Pechini a pH básico.....	180

4.I.2.2.1. Análisis elemental	180
4.I.2.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	181
4.I.2.2.3. Difracción de rayos X.....	182
4.I.2.3. Evaluación de la producción de H ₂ en horno tubular de alta temperatura	185

BLOQUE II. PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE CICLOS TERMOQUÍMICOS BASADOS EN PEROVSKITAS TIPO La_{0,8}A'_{0,2}NiO_{3±δ} (A' = Al y Ca) SINTETIZADAS POR MOLIEDA REACTIVA

Bloque II. Producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos basados en perovskitas tipo La_{0,8}A'_{0,2}NiO_{3±δ} (A' = Al y Ca) sintetizadas por molienda reactiva

195	
4.II.1. Optimización de la síntesis de la perovskita La _{0,8} Al _{0,2} NiO _{3±δ} por molienda reactiva	196
4.II.2. Caracterización de la perovskita La _{0,8} Al _{0,2} NiO _{3±δ} sintetizada por molienda reactiva	198
4.II.3. Producción de H ₂ con la perovskita LANi82M en horno tubular de alta temperatura.....	200
4.II.4. Evaluación de la estabilidad de la perovskita LANi82M a largo plazo en ciclos termoquímicos para la producción de H ₂ a 800 °C en isoterma	202
4.II.5. Síntesis y caracterización de la perovskita La _{0,8} Ca _{0,2} NiO _{3±δ} por molienda reactiva	206
4.II.6. Producción de H ₂ en horno tubular de alta temperatura	208
4.II.7. Evaluación de la producción de H ₂ y la ciclabilidad de la perovskita LCNi82M en ciclos termoquímicos a 800 °C.....	210

BLOQUE III. PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE CICLOS TERMOQUÍMICOS BASADOS EN ÓXIDO DE CERIO MODIFICADO TIPO Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu)

Bloque III. Producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos basados en óxido de cerio modificado tipo Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu)

219	
4.III.1. Estudio teórico termodinámico de los óxidos de cerio modificado tipo Ce _{0,9} B _{0,1} O _{2±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu)	220
4.III.2. Optimización de la síntesis por molienda reactiva de los óxidos de cerio modificado tipo Ce _{0,9} B _{0,1} O _{2±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu)	224
4.II.3. Caracterización de los óxidos de cerio modificado sintetizados tipo Ce _{0,9} B _{0,1} O _{2±δ} por molienda reactiva	227
4.III.3.1. Análisis elemental.....	227
4.III.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	227
4.III.3.3. Difracción de rayos X.....	228

4.III.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	229
4.III.5. Evaluación de la producción de H ₂ y la ciclabilidad de los óxidos de cerio modificado un horno tubular de alta temperatura.....	230
4.III.5. Evaluación de la actividad y estabilidad del CeNi91 en múltiples ciclos termoquímicos para la producción de H ₂	234
BLOQUE IV. CONFORMADO MACROSCÓPICO DE LOS MATERIALES LANi82, LCNi82 y CeNi91, Y ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD EN PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE CICLOS TERMOQUÍMICOS	
Bloque IV. Conformado macroscópico de los materiales LANi82, LCNi82 y CeNi91, y estudio de su actividad en producción de H ₂ mediante ciclos termoquímicos	241
4.IV.1. Conformado de los óxidos no estequiométricos en espumas cerámicas porosas RPC.....	242
4.IV.1.1. Estudio de la etapa de calcinación.....	243
4.IV.1.2. Estudio de la etapa de preparación de la suspensión inicial y el número de impregnaciones totales de la espuma PUS.....	247
4.IV.2.3. Evaluación de la producción de H ₂ y la ciclabilidad de las estructuras LANi82-RPC en un horno tubular de alta temperatura....	252
4.IV.3. Conformado de los materiales LCNi82 y CeNi91 en estructuras cerámicas macroporosas RPC.....	255
4.IV.3.1. Caracterización de los conformados RPC preparados con LCNi82 y CeNi91.....	256
4.IV.3.2. Evaluación de la producción de H ₂ y ciclabilidad de las estructuras LCNi82-RPC y CeNi91-RPC en un horno tubular de alta temperatura	258
4.IV.4. Recubrimiento de perovskitas y óxidos de cerio modificados sobre monolitos cerámicos con canales ordenados.....	260
4.IV.4.1. Caracterización de los monolitos con recubrimientos de perovskitas y óxido de cerio modificado	262
4.IV.4.2. Evaluación de la producción de H ₂ y ciclabilidad de los materiales soportados en monolitos cerámicos de canales ordenados en un horno tubular de alta temperatura.....	264
BLOQUE V. ANÁLISIS DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE CICLOS TERMOQUÍMICOS EMPLEANDO ENERGÍA TERMOSOLAR	
Bloque IV. Análisis de una planta de producción de H ₂ mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar	273
4.V.1. Selección del material óptimo para la planta solar de producción de H ₂	274

4.V.2. Análisis de una planta solar para la producción de H ₂ mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar.....	278
4.V.3. Evaluación energética y exergética de la planta solar	282
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
5. Conclusiones y Recomendaciones.....	291
CONCLUSIONS AND FUTURE WORK	
Conclusions and Future Work.....	297
6. BIBLIOGRAFÍA	
6. Bibliografía.....	301
7. PUBLICACIONES	
7.Publicaciones	319
APÉNDICE	
Apéndice	325
A. Tablas de datos termodinámicos.....	325
B. Cálculo de la cantidad total de H ₂ e O ₂ de un ciclo termoquímico ..	331

RESUMEN

Resumen

La presente Tesis Doctoral se enmarca en el Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales y ha sido desarrollada en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. La investigación realizada ha estado recogida dentro de las actividades planteadas en diferentes proyectos: *“Energía solar térmica de concentración en el sector del transporte y en la producción de calor y electricidad”* (ACES 2030, S2018/EMT-4319) financiado por la Comunidad de Madrid (01/01/2019-30/04/2023), *“Desarrollo de materiales conformados para la conversión de CO₂ y H₂O en combustibles solares empleando energía solar térmica de concentración”* (SOLTOCOMB, M-2174) financiado por la Comunidad de Madrid y la Universidad Rey Juan Carlos (01/01/2020-30/06/2022), *“Desarrollo de óxidos metálicos no estequiométricos y su conformado macroscópico para la producción termoquímica de hidrógeno libre de CO₂”* (ONEHYDRO, M-2733) financiado por la Comunidad de Madrid y la Universidad Rey Juan Carlos (15/06/2022-31/10/2024) y *“Producción de hidrógeno renovable por disociación de agua mediante ciclos termoquímicos solares de baja temperatura”* (RHYDROGENALTES, TED2021-132540B-I00) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y la Agencia Estatal de Investigación (01/12/2022-30/11/2024).

En la actualidad la sociedad se encuentra ante una situación energética límite, debido principalmente al crecimiento exponencial de la demanda energética, el cual está asociado tanto al desarrollo y avances industriales, como al aumento demográfico mundial. Esta demanda energética está cubierta principalmente con combustibles de origen fósil, lo cual deriva en emisiones de diferente índole entre las que cabe destacar los gases de efecto invernadero, principales responsables del cambio climático. Por esta razón, el mundo tiene el principal reto y objetivo en este siglo de buscar una transición energética hacia una sociedad que se fundamente en una economía neutra en carbono. Parece claro que la solución pasa por aumentar el consumo de energías renovables, tanto para la generación de electricidad, como en el sector del transporte y para aplicaciones térmicas, tal y como se recoge en el acuerdo alcanzado por el Consejo y Parlamento

Europeo, para que al menos el 45 % de la energía final consumida sea de origen renovable en el año 2030, lo que implica casi duplicar el uso actual de energías renovables por parte de los países de la Unión Europea (UE).

El principal problema es que hay ámbitos en los que la implementación de la actual tecnología para el aprovechamiento de los recursos renovables no es técnicamente posible a corto o medio plazo, como el sector del transporte o las aplicaciones térmicas. En estos casos, es necesaria la búsqueda de alternativas técnica y económicamente viables. Entre estas alternativas se encuentra el hidrógeno (H_2) ya que se trata de un vector energético cuyo uso no tiene ningún tipo de impacto en el medio ambiente, como tampoco lo tiene su producción si la materia prima y la energía necesaria para producirlo procede de fuentes totalmente renovables (lo que se conoce como H_2 verde). El H_2 verde puede obtenerse por electrólisis del H_2O , utilizando energías renovables como fuente de electricidad, y con emisiones nulas de CO_2 . Sin embargo, también puede obtenerse a partir del H_2O mediante procesos termoquímicos y fotoquímicos, los cuales son procesos menos desarrollados que la electrólisis pero que también garantizan la obtención de H_2 a partir del H_2O utilizando energía renovable.

La producción termoquímica de H_2 a partir del H_2O implica una serie de reacciones químicas que convierten el H_2O en cantidades estequiométricas de H_2 y O_2 utilizando el calor como única fuente de energía. No obstante, los requerimientos energéticos de estos procesos son inferiores a los requeridos por la termólisis directa del H_2O , con temperaturas próximas a $2.500\text{ }^\circ\text{C}$ para conversiones de 20-25 %, y hasta $4.000\text{ }^\circ\text{C}$ para una conversión completa.

Una de las alternativas dentro de estos procesos son los sistemas solares de producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos. Estos ciclos se basan principalmente en procesos de dos etapas a alta temperatura que implican la reducción térmica de un óxido metálico, liberando O_2 , y su posterior oxidación con H_2O , generando H_2 y regenerando el óxido metálico de partida. La reducción térmica es una reacción endotérmica que suele requerir temperaturas superiores a $1.500\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la oxidación con H_2O es una reacción exotérmica que requiere temperaturas inferiores a

1.000 °C. En bibliografía se han reportado un gran número de materiales como pares redox para estos ciclos, atendiendo a distintos criterios como son el coste, el riesgo medioambiental o la eficiencia energética. Sin embargo, los óxidos metálicos con mejores resultados, como el óxido de cerio (CeO_2) que es el material de referencia para el proceso desde hace más de una década, siguen requiriendo altas temperaturas de reducción térmica (> 1.300 °C) implicando varios problemas como la estabilidad de los materiales de construcción del reactor solar a alta temperatura, problemas de sinterización de los óxidos metálicos que conducen a la falta de estabilidad a largo plazo, o la integración del proceso con las tecnologías de concentración solar comercializadas actualmente, cuya temperatura máxima de operación se encuentra en el límite o por debajo de la temperatura necesaria para la reducción térmica requerida. En la búsqueda de materiales alternativos con menores requerimientos energéticos, sobre todo para la etapa de reducción térmica, se han propuesto los óxidos no estequiométricos, con notables propiedades redox debido a la formación de vacantes de oxígeno, que mejoran la movilidad de éste a través de la estructura del material. Por ello, se están desarrollando y evaluando diferentes óxidos no estequiométricos como alternativa para la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos por descomposición de H_2O , con el objetivo de disminuir la temperatura de reducción térmica hasta valores compatibles con los alcanzados con las tecnologías de concentración solar desarrolladas (alrededor de 1.000 °C).

En la presente Tesis Doctoral, se evaluaron perovskitas tipo $\text{A}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$, donde $\text{A} = \text{La}$, $\text{A}' = \text{Al}$ y Ca ; $\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe y Cu y óxidos de cerio modificado tipo $\text{Ce}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$, donde $\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe y Cu para la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos. La sustitución parcial de algunos cationes en dichos materiales por otros con diferente radio iónico, y/o valencia favorecerá la formación de una serie de defectos reticulares como vacantes de oxígeno para mantener la electroneutralidad del material. La presencia de estos defectos favorece la liberación de oxígeno de los materiales a menores temperaturas durante la etapa de reducción térmica, lo que contribuye a aumentar la producción de H_2 durante la etapa de oxidación con H_2O en comparación con la del óxido metálico sin esos sustituyentes.

▪ **Evaluación de los óxidos no estequiométricos**

En primer lugar, se ha realizado un estudio termodinámico de los materiales para evaluar de forma teórica los rangos de temperatura necesarios para que se produzcan las etapas de reducción térmica y oxidación con H₂O en cada uno de ellos. A continuación, una vez establecidos teóricamente los rangos de temperaturas de operación, se ha optimizado y evaluado diferentes métodos de síntesis para la obtención de estos materiales. En concreto, un método de síntesis tipo sol-gel en fase húmeda (Pechini) y un método de síntesis en una sola etapa en fase sólida (molienda reactiva). Los materiales obtenidos se han caracterizado con diferentes técnicas de análisis pudiendo determinar las fases cristalinas, propiedades texturales y sus morfologías. Por último, se ha evaluado la actividad y estabilidad de los materiales en la producción de H₂ en ciclos termoquímicos consecutivos con diferentes temperaturas de reducción térmica en un horno tubular de alta temperatura acoplado a un analizador de gases para cuantificar el H₂ y O₂ producidos en cada etapa del proceso (todos los ciclos consecutivos fueron llevados a cabo a la misma temperatura en la etapa de oxidación con H₂O de 800 °C).

En primer lugar, se estudiaron perovskitas tipo La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) preparadas por Pechini. En este método de síntesis, el pH de la etapa de poliesterificación es crítica para obtener perovskitas estables en los ciclos de reducción térmica y oxidación con H₂O necesarios para la producción de H₂. Las perovskitas preparadas a pH ácido mostraron cambios irreversibles en su estructura durante las reacciones de reducción térmica y oxidación con H₂O a temperaturas de reducción térmica entre 800-1.400 °C, mientras que las preparadas a pH básico mostraron un comportamiento estable durante los ciclos evaluados a temperaturas de operación en condiciones isoterma de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C con una producción de H₂ notable, especialmente para el material con Ni en la posición B, La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3±δ} (LANi82B) con una producción de H₂ de 4,40 ± 0,04 cm³STP·g_{material}⁻¹·ciclo⁻¹ de forma estable en ciclos consecutivos.

Para el caso de las perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) la síntesis por Pechini se realizó directamente a pH básico, en base a los resultados obtenidos con las perovskitas previamente evaluadas. Estos materiales demostraron buena actividad y estabilidad en un rango de temperaturas de reducción térmica de 800 a 1.000 °C con unas producciones de H_2 de $10,83 \pm 0,02$ y $5,02 \pm 0,05 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, para las perovskitas $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ (LCCo82B) y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ (LCNi82B), respectivamente.

Las perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ (LANi82) y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ (LCNi82), que fueron las que presentaron las mayores producciones de H_2 por ciclo en condiciones isotermas de etapa de reducción térmica y oxidación con H_2O a 800 °C, se sintetizaron también mediante molienda reactiva (LANi82M y LCNi82M) para evaluar si este método que no requiere disolventes o dispersantes y se realiza en una sola etapa antes de la calcinación del material (teniendo un rendimiento cercano al 100 %), resulta apropiado para la preparación de perovskitas con las mismas propiedades y estabilidad en ciclos termoquímicos de producción de H_2 . Se optimizó tanto el tiempo de síntesis como la velocidad de giro del molino de bolas tipo planetario empleado, obteniendo que en una sola etapa de 60 minutos, con la posterior calcinación final del material, pueden sintetizarse perovskitas con características similares a las obtenidas por Pechini a pH básico. Además del ahorro de reactivos necesarios, el rendimiento de síntesis pasa del 43 % por Pechini al 98 % con el método de molienda reactiva, siendo este último método además de más eficiente, más limpio. Las producciones de H_2 con estos materiales sintetizados mediante molienda reactiva fueron estables y similares a las de los materiales sintetizados por Pechini tras quince ciclos consecutivos en condiciones de reducción térmica y oxidación con H_2O isotermas a 800 °C, con producciones de H_2 de $4,80 \pm 0,05$ y $5,30 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ para las perovskitas LANi82M y LCNi82M, respectivamente.

En el caso de los óxidos de cerio modificado tipo $\text{Ce}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) estos fueron sintetizados directamente por el método de molienda reactiva, para posteriormente evaluar su producción de H_2 en condiciones isotermas de reducción térmica y oxidación con H_2O a 800 °C. Realizando

al igual que para el caso de las perovskitas con éste método de síntesis, una optimización de las condiciones de síntesis (tiempo de síntesis y velocidad de giro del molino de bolas de tipo planetario). Los materiales sintetizados demostraron producciones estables de H₂ en ciclos consecutivos, destacando el óxido de cerio modificado con Ni, Ce_{0,9}Ni_{0,1}O_{2±δ} (CeNi91) con una producción de H₂ de $7,69 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{ciclo}^{-1}$, manteniéndose estable durante un mayor número de ciclos (quince ciclos) en las mismas condiciones de operación isoterma de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C.

▪ **Conformado de materiales en estructuras macroscópicas**

De los diversos reactores solarizados reportados en bibliografía para el proceso de producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos, el de mayor simplicidad es el reactor de cavidad, que permite que la irradiación solar penetre en un espacio de reacción aislado, realizando las etapas de reducción térmica y oxidación con H₂O en una única cámara mediante el cambio de la atmósfera en el interior (inerte o inerte saturada en H₂O). Los mejores materiales de los evaluados previamente y sintetizados mediante molienda reactiva, las perovskitas LANi82M y LCNi82M, y el óxido de cerio modificado CeNi91 se conformaron en diferentes estructuras macroporosas con posibilidad de ser depositadas en forma de relleno en la cavidad del reactor solar. Las estructuras evaluadas fueron espumas cerámicas porosas RPC (de las siglas en inglés Reticulated Porous Ceramic), y el soporte de una película de óxidos no estequiométricos sobre monolitos cerámicos con canales regulares y ordenados de sección circular o cuadrada, tipo circular panal de abeja, MC y MHC, respectivamente.

El conformado se realizó por inmersión de un molde de sacrificio (en el caso de la espuma cerámica porosa RPC) o del monolito cerámico con canales ordenados a recubrir en una suspensión del óxido no estequiométrico en H₂O, con diferentes formulaciones de defloculante y aglutinante con el fin de dar consistencia y fluidez a la suspensión. La etapa final es una calcinación para eliminar el molde de sacrificio en el caso de la espuma cerámica porosa RPC y poder generar unas paredes resistentes y porosas o una película de material activo cohesionada. Tanto la formulación de la

suspensión inicial como la etapa de calcinación se optimizaron para obtener macroestructuras resistentes y activas con los tres materiales seleccionados. Todas ellas se probaron en la misma instalación experimental que los materiales en polvo en condiciones isoterma de reducción térmica y oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo producciones de H_2 2-3 veces mayores que las obtenidas con los mismos materiales, debido fundamentalmente a que la macroporosidad de la estructura facilita la transmisión de calor y la difusión de reactivos y productos con respecto a la disposición del material en polvo, incrementando la producción de H_2 . Las estructuras preparadas con materiales depositados en forma de película sobre el monolito tipo panal de abeja fueron los más activos, debido a la mayor densidad de canales por unidad de sección ($43\text{ canales}\cdot\text{cm}^{-2}$) con respecto al monolito con canales circulares ($34\text{ canales}\cdot\text{cm}^{-2}$), y a que en estos casos la estructura es de canales abiertos, sin bloqueos ni canales ciegos como ocurre con la estructura RPC. En concreto, el monolito cerámico ordenado con canales cuadrados tipo panal de abeja recubierto con CeNi91 fue el que presentó la mayor producción de H_2 ($18,97 \pm 0,03\text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$), estable a lo largo de los ciclos probados experimentalmente en condiciones isoterma de reducción térmica y oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

▪ **Análisis de una planta solar para la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar**

Para finalizar, se ha realizado un análisis teórico simplificado de una planta solar de producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar, teniendo como punto de partida los datos experimentales del mejor de los materiales desarrollados en esta Tesis Doctoral en base al valor de la velocidad específica de producción de H₂. Para ello se ha optado por una configuración de una planta que opera con dos reactores solares dispuestos en paralelo, es decir, cuando uno de los reactores se encuentra en la etapa de reducción térmica el otro se encuentra en la etapa de oxidación con H₂O y viceversa. Todo ello con el objetivo de optimizar el tiempo total de operación para maximizar la producción de H₂.

Un aspecto fundamental para llevar a cabo el análisis de la planta solar fue la elección del material activo (óxido no estequiométrico), y es que la producción total de H₂ ($\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$) no es un factor clave y determinante ya que entran en juego otros parámetros, entre los que se encuentra la velocidad específica de producción ($\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Mediante la evaluación de la velocidad específica de producción de H₂, se tiene en cuenta no sólo la máxima producción de H₂, sino también la duración total del ciclo (etapa de reducción térmica y oxidación con H₂O), mostrando que la perovskita tipo La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3±δ} (LANi82), conformada en las diferentes estructuras macroscópicas, es la que mayor velocidad específica de producción de H₂ tiene, con valores de $0,0930 \pm 0,0007$, $0,1160 \pm 0,0006$ y $0,1390 \pm 0,0002$ $\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ para un valor de 100 % de la extensión total de la reacción con las estructuras tipo RPC, MC y MHC, respectivamente, en ciclos termoquímicos con etapa de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C.

Además, un estudio pormenorizado de la velocidad específica de producción y la duración de cada etapa revela que la estrategia de llevar la extensión de la etapa de reducción térmica hasta un 80 % de su extensión máxima, aumenta esta velocidad específica de la perovskita LANi82, alcanzando valores de $0,1080 \pm 0,0004$, $0,1460 \pm 0,0009$ y $0,1810 \pm 0,0003$ $\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ para las estructuras tipo RPC, MC y MHC

respectivamente, en ciclos termoquímicos isoterms con etapa de reducción térmica y oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo que para el análisis de la planta solar se fijó como base de cálculo una producción de $1\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ de H_2 con la perovskita LANi82-MHC , con unas condiciones de concentración solar de 2.500 soles (obtenidas a través de un campo de heliostatos) y usando relaciones molares $\text{N}_2:\text{O}_2 = 3$, $\text{N}_2:\text{H}_2 = 3$ y $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2 = 4$.

Con estas premisas, se ha realizado un estudio teórico con el fin de evaluar la eficiencia, tanto energética como exergética, de la conversión de energía solar a combustible de los ciclos termoquímicos con la perovskita seleccionada LANi82-MHC . Se observa que se consigue una considerable conversión de energía solar en combustible, con un rendimiento del 41 % y una eficiencia exergética del 29 %, estando en valores similares a las de otros óxidos metálicos empleados en ciclos termoquímicos reportados en bibliografía, pero con la ventaja de poder trabajar en este caso de forma isoterma con etapa de reducción térmica y oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

SUMMARY

Summary

I. Introduction

I.1. European and Spanish Hydrogen Roadmap: current context and future perspectives

The current energy situation is marked by an increasing demand at exponential rate (Dincer, 2023), accompanied by concerns about problems such as the depletion of fossil fuels, global warming, and atmospheric pollution (Bilgen & Sarıkaya, 2018). These problems, beside others related to political and social issues of the location of traditional energy sources as well as their increasing price, have sparked interest in finding new energy sources that can meet the energy needs of today's society, but decreasing the release of pollutants to the environment specially carbon dioxide and other potential greenhouse gases (Joo et al., 2020; International Energy Agency, 2023).

The potential solution lies in increasing the consumption of renewable energies, not only for electricity generation, but also including the transport sector demand and thermal applications. The European Commission (EC), the European Parliament and the Member States reached an agreement (on June 14th, 2018) for which at least 32 % of the final energy consumed should be of renewable origin by 2030 (European Parliament & European Council), accompanied with a reduction of greenhouse gases emission of greenhouse gas emission of at least 50 % compared with 1990 levels, leading to a climate neutrality scenario by 2050 (European Commission, 2019a). Those objectives imply doubling the current use of renewable energies by EU countries. However renewable electrification is not technically possible in the short to medium term in for example the transport sector or thermal applications. Consequently, it is necessary to find alternatives that must be technically and economically viable. Among these alternatives, the most promising one is the use of hydrogen (H₂), as it is an energy vector whose use has no impact on the environment, nor does its production if required energy comes from fully renewable sources (Nikolaidis & Poullikkas, 2017). The European H₂ Strategy sets renewable H₂ as an essential element to support the EU's commitment to achieve carbon neutrality by 2050 and the

global effort to implement the Paris Agreement (European Commission, 2020).

Europe currently uses 339 TWh (low heating value, LHV) of H₂ calculated for year (European Commission, 2019a). The share of H₂ in Europe's energy mix is expected to grow from the current, less than 2 %, to more than 23 % in 2050 for energy uses (European Commission, 2019b). Moreover, H₂ is an energy vector, and consequently it can be used as an instrument for energy storage, playing a critical role for a 100 % renewable electric energy system (European Commission, 2019). In Spain, the National Integrated Energy and Climate Plan 2021-2030 (PNIEC) includes renewable H₂ in terms of the resource used and the energy used in the production process (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2020). Likewise, the Climate Change and Energy Transition Law (2020) provides for the promotion of the penetration of renewable gases, including renewable H₂, to reduce specific emissions in the in the aviation, maritime and heavy road transport sectors. Finally, the Long-Term Strategy for a Modern, Competitive and Climate Neutral Spanish Economy in 2050 also establishes the role of renewable H₂ to reach the goal of climate neutrality, in alignment with EU policies previously mentioned. However, nowadays most of the H₂ consumed in Spain is produced by natural gas steam reforming, with net CO₂ generation (Zhang et al., 2016). Besides that, the role of H₂ as energy vector is minimum, due to a lack of technological development for final use applications as well as the difference of the most common renewable H₂ cost (coming from electrolysis) as compared to fossil fuels.

I.2. State of the art of renewable H₂ production by solar thermochemical water splitting

H₂ can be obtained by breaking the chemical bonds of coal, natural gas, and light hydrocarbon compounds through processes such as steam reforming, partial oxidation, autothermal reforming or gasification, obtaining the so called black and grey H₂, or blue H₂ if carbon capture and storage techniques are applied for capturing the CO₂ produced in those processes. H₂ can also be obtained by electrolysis of H₂O, mediated by nuclear energy (pink H₂), a mix of energy sources (including solar energy, renewable

energy, or fossil fuels, yellow H₂) or using only renewable energy as a source of electricity with zero CO₂ emissions (green H₂). Green H₂ is also applied to H₂ obtained from biogas reforming or biochemical conversion of biomass if sustainability requirements are met during the production process (Zhang et al., 2016; da Silva Veras et al., 2017; Safari & Dincer, 2020). However, H₂ can also be obtained from water through thermochemical and photochemical processes, which are less developed than electrolysis, but they also ensure obtaining green H₂ using water as raw material and solar light as renewable energy, with zero CO₂ emissions.

Thermochemical production of H₂ from water involves a series of chemical reactions that convert water into stoichiometric amounts of H₂ and O₂ using heat as the only energy source. In those processes, the temperature required is considerably lower than that necessary for direct water thermolysis (close to 4,000 °C), not available with existing concentrated solar power technology, beside other problems such as the development of reactor materials and equipment capable of withstanding such high temperature (Yadav & Banerjee, 2016a; Roeb et al., 2012; Budama et al., 2023).

Among all the thermochemical processes, thermochemical cycles are a promising technology which have attracted the interest of researchers. Many thermochemical cycles for water splitting have been proposed in literature and can be usually grouped into two categories: high-temperature two-steps processes and low-temperature multi-steps processes (Kodama & Gokon, 2007; Rao & Dey, 2017). Low-temperature multi-steps processes, typically with the highest operating temperature below 1,000 °C, allow the use of a broader spectrum of heat sources, such as heat from nuclear power plants, and hence have attracted considerable attention. There has been a good deal of research in the past decades in this area and the performance of a few cycles such as the S-I or Cu-Cl cycles is noteworthy, producing H₂ steadily. These cycles suffer from environmental issues associated with the separation of acid mixtures, decomposition of acids, heavy-metal processing, and production of toxic or corrosive intermediates (Russ et al., 2012; Singh et al., 2022). On the other hand, two-steps solar thermochemical H₂ production systems are based on processes at high-temperature ($\geq 1,000$ °C) involving the thermal reduction of a metal

oxide and its following reoxidation with water, resulting in the dissociation of water in its constituent elements (H_2 and O_2) (Charvin et al., 2009; Xiao et al., 2012; Yilmaz et al., 2016). Two-steps thermochemical cycles can be divided into two groups, volatile oxides cycles and non-volatile oxides cycles (Mao et al., 2020). Regarding the volatile oxide cycles, the most studied materials are ZnO/Zn and SnO/Sn redox pairs. In this case, the degree of reduction achieved by the metal oxides is higher than the one obtained with other materials; however, the metal oxide goes to gas phase during thermal reduction step which implies that the volatile product must be quenched to avoid recombination with O_2 , decreasing the energy efficiency of the process (Chambon et al., 2010). Regarding the non-volatile oxide cycles, Fe_3O_4/FeO and CeO_2/Ce_2O_3 are the most studied redox pairs (Bhosale et al., 2019; Nakamura, 1977). However, these materials require high reduction temperature ($\sim 2,000$ °C) and low oxidation temperatures (~ 600 °C) which implies low energy efficiency of the complete process (Abanades, 2019). Additionally, due to the high operational temperatures required for the reduction steps, there are several problems related to solar reactor construction materials, or sintering problems of the metal oxides which means a lack of long-term stability (Steinfeld et al., 1999). CeO_2 is considered the reference material for H_2 production by thermochemical water splitting. This metal oxide can be partially reduced to $CeO_{2\pm\delta}$ at elevated temperature ($\sim 2,000$ °C), followed by a quick oxidation step at lower operational temperatures (400-600 °C) (Abanades & Flamant, 2006). In addition, the presence of different non-stoichiometric states (δ) during the reaction leads to the formation of oxygen vacancies that improve the mobility of oxygen atoms through the material. Despite the advantages presented by the non-stoichiometric cerium oxide, the temperature required for the reduction step is still very high. Fe_3O_4 has been modified with other metals (Ni, Co, Mn) to form mixed metal oxides that can be reduced at lower temperatures (1,300-1,500 °C) without significantly affecting H_2 production. However, the energy requirements are still high for a future large-scale application.

Considering the above-mentioned problems, it is mandatory to find new materials than can be thermally reduced at lower temperatures without

decreasing the H₂ production. In this context non-stoichiometric oxides have been proposed as potential materials for this application as they show a large degree of reduction at moderate temperatures, rapid oxidation and reduction kinetics, favorable oxidation thermodynamics and stability at high temperatures (Furler et al., 2012a). Particularly perovskites (Şanlı & Pişkin, 2022) and non-stoichiometric modified cerium oxides (Bhosale et al., 2019) have been proposed as potential materials for this application. It is well known that the redox properties of CeO₂ can be modified by replacing some of the cerium cations in the fluorite type structure with other metals (Naghavi et al., 2020). Particularly, it has been reported that the addition of ions (Meⁿ⁺) that have the same valence but lower ionic radius than cerium, such as Zr⁴⁺, can improve the reducibility (Le Gal & Abanades, 2011; Naghavi et al., 2020). Consequently, it should increase the overall efficiency of the thermochemical cycle since the reduction of CeO₂ is an energy intensive step (Hao et al., 2014). In case of doping with metal ions with chemical valence lower than that of the Ce⁴⁺ ions, such as Fe, Mn, or Co (Gokon et al., 2015), the Me-doped cerium oxide material will form several lattice defects as oxygen vacancies in order to keep the electro neutrality of the material. The presence of these defects enhances the release of O₂ from the cerium oxide during the thermal reduction step, which could contribute to increase the production of H₂ during the oxidation step in comparison with the modified cerium oxide values (Orfila et al., 2021). On the other hand, the redox properties of perovskites, based on their structure, have been demonstrated good activity in multiple applications such as solid fuel cells electrocatalysts or as heterogeneous catalyst. Perovskites are oxides with ABO₃ or A₂BO₄ type structure (A: large cation such as La or Sr; B: smaller cation, such as Mn, Fe, Co, Ni or Cu) that allows the introduction of different metal ions into its structural framework. Moreover, the cation at both A and B site could be partially substituted by a foreign one (A' or B') without destroying the matrix, allowing the creation of oxygen vacancies or the controlled alteration of the oxidation state of cations to keep the electroneutral state. These changes improve the redox activity of the perovskites due to the presence of oxygen vacancies and the multiple oxidation states of metal in B-position (Haeussler et al., 2022; Orfila et al., 2016; Qian et al., 2021).

However, despite of the lower temperatures required for the thermal reduction of non-stoichiometric oxides (1,000-1,300 °C) they are different from the oxidation one (600-800 °C), which decreases the overall thermal efficiency of the global process (Jin et al., 2021; Orfila et al., 2020).

In addition, integration of thermochemical cycles with CSP (Concentrated Solar Power) systems requires, not only finding new materials that can be thermally reduced at lower temperatures, but also the development of reactors capable of performing the process using concentrated solar energy as a renewable energy source. The reactor concept for this application is usually based on monoliths or particle beds running under temperature swing between reduction and oxidation levels during the cycle, and consequently, the conformation of the reactive materials into those porous structures is one of the main current challenges in this research field (Abanades & Haeussler, 2021). Different alternatives have been tested in literature for shaping the active redox material, such as pellets in packed bed reactors, three-dimensionally ordered microporous structures (3DOM) (Rudisill et al., 2013), fibres (Haeussler et al., 2020; Abanades & Haeussler, 2021), or porous structures prepared by different methods (Furler et al., 2012b).

Therefore, there are still numerous challenges to be faced before bringing H₂ production by thermochemical water splitting to the market. A recent study of the European Commission (European Commission, 2020) of the thermochemical water splitting system as technology for H₂ production, revealed that the main technological issues would be related with materials suitable for high-temperature durability, H₂ yield, and reduction of required temperatures and production costs. This study also proposes a developed technological roadmap with the identification of suitable materials, achieving demonstration at technology readiness level (TRL) 6, by 2025, improvement of competitiveness and demonstration at TRL 7 by 2030 and full-scale demonstration around 2035, with commercial deployment in years up to 2050. However, the reality is that, considering the best available technology nowadays, satisfactory results are not yet obtained in terms of H₂ production over a sufficiently long operation times, and TRL is still in values of 2-4, that is “research to prove feasibility” stage

(Boretti, 2021). Consequently, it is necessary the identification of materials formulations with outstanding redox activity and long-term stability over extended cyclic operation under concentrated solar irradiation conditions, with a proper integration in concentrated solar devices.

II. Objectives

II.1. Starting hypothesis

Currently, perovskites and modified cerium oxides are the most promising materials to achieve decrease the temperature required for H₂ production by two steps thermochemical water splitting cycles. Great advances have been done related to mixed oxides cycles containing cerium oxides, targeting a significant decrease of the reduction temperature of Ce (IV) into Ce (III) species, while taking advantage of the high reactivity of Ce (III) species with water. Studies have obtained relevant O₂ release yields and H₂ production at temperatures of 1,300 °C (CeO₂-MO_x, where M = Zr, Mn, Fe and Ni) (Call et al., 2015; Kaneko et al., 2007), being possible partial reduction at lower temperatures with a proper material formulation. At the same time, the influence of the composition in the temperature required for the thermal reduction of the perovskites is well-known in the field, with perovskites AA'BO₃ able to be reduced at temperatures as low as 400 °C, although with their reoxidation capacity in the presence of water not explored yet. Considering that CSP technology is now progressing towards higher temperatures (around 700-800 °C), the development of materials able to produce H₂ by thermochemical water splitting at temperatures in this range opens a competitive opportunity. The advance in the design of new mixed oxides based on perovskites and modified cerium oxides makes possible to reach these low temperature values.

II.2. Objectives of the Doctoral Thesis

It has been clearly established in previous section that the major limitation for the use of metal oxides in thermochemical cycles to produce CO₂ emission-free H₂ from H₂O is the high temperature required for the oxide thermal reduction step and its long-term stability at high operating temperatures. For this reason, it is necessary to find metal oxides that require lower temperatures to increase the efficiency of the thermochemical

cycle and that have high stability to be able to operate for many consecutive cycles while maintaining constant H₂ production. At the same time, a future industrial application of the process involves the macroscopic shaping of these materials for use in different types of reactors such as porous cross-linked sponges and monolithic honeycomb structures, reducing the constraints associated with mass and energy transfer phenomena.

Thus, the **overall objective of this Doctoral Thesis** is to obtain non-stoichiometric metal oxides based on cerium oxides and perovskites suitable for H₂ production from H₂O by thermochemical cycles at lower temperatures, 700-800 °C, the design of macroscopic structures with these materials for their use in solarised reactors, and the theoretical analysis of a solar H₂ production plant based on the above designs (Figure i).

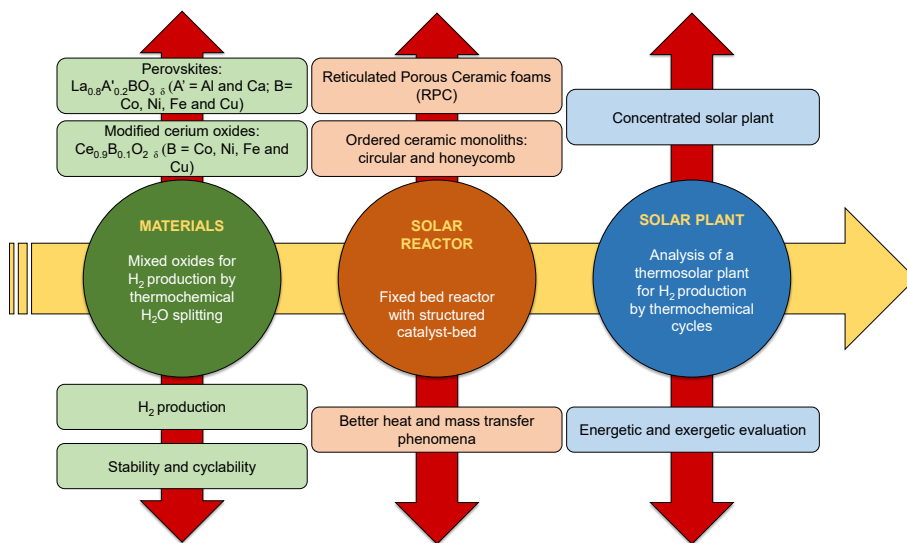


Figure i. Main objectives in the development of this Doctoral Thesis.

In order to achieve that main objective, the following specific objectives have been proposed:

- Theoretical evaluation of the range of temperatures necessary for the thermal reduction and water oxidation of the perovskites type $\text{La}_{0.8}\text{A}'_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A}' = \text{Al}$ and Ca ; $\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe and Cu), and modified cerium oxides type $\text{Ce}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe and Cu).
- Selection and optimization of the best synthesis method to obtain the $\text{La}_{0.8}\text{A}'_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ and modified cerium oxides materials, among two possibilities: a sol-gel route (Pechini) and reactive mechanical grinding.
- Evaluation and selection of the best materials for H_2 production by thermochemical water splitting, based on their activity and stability at different temperatures over a considerable number of consecutive cycles.
- Study of the macroscopic shaping of the best materials in different structures (reticulated porous ceramic structures, RPC, and as supported layers covering the surface of ceramic monoliths with ordered channels of different geometry).
- Thermodynamic analysis of the overall thermochemical system and calculation of efficiency indicators (energy and exergy efficiencies).

III. Methodology

III.1. Thermodynamic theoretical analysis

Theoretical temperatures required for each reaction of the cycle were calculated from the corresponding Gibbs free energy (ΔG_r^T), using a classic equilibrium approach for determination of the composition of a mixture as a function of temperature. ΔG_r^T was determined from the standard formation enthalpies and entropies (ΔH_f^0 and ΔS_f^0) and the temperature dependence of the specific heat ($C_p(T)$) according to the following equations (Marugán et al., 2012):

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=\text{products}} \sigma_i (\Delta H_f^0)_i + \sum_{j=\text{reactives}} \sigma_j (\Delta H_f^0)_j \quad \text{Eq.I}$$

$$\Delta S_r^0 = \sum_{i=\text{products}} \sigma_i (\Delta S_f^0)_i + \sum_{j=\text{reactives}} \sigma_j (\Delta S_f^0)_j \quad \text{Eq.II}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \quad \text{Eq.III}$$

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad \text{Eq.IV}$$

$$\Delta S_r^T = \Delta S_r^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} (T) dT \quad \text{Eq.V}$$

$$\Delta C_p(T) = \sum_{i=products} \sigma_i (C_p(T))_i + \sum_{j=reactives} \sigma_j (C_p(T))_j \quad \text{Eq.VI}$$

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad \text{Eq.VII}$$

where σ_i represents the stoichiometric coefficients according to the reactions of the thermochemical cycle ($\sigma_i > 0$ for the products and $\sigma_i < 0$ for the reactants). The temperature dependence equation of specific heat at constant pressure (C_p) and the values for the standard enthalpies of formation (ΔH_f^0), standard entropies of formation (ΔS_f^0), and the derived standard Gibbs energies of formation (ΔG_f^0) of O₂, H₂ and H₂O were obtained from the HSC Chemistry 6.0 software from *OUTOTEC RESEARCH OY*®, whereas data for the mixed oxides were determined using the Neumann-Kopp Rule (NKR) for mixed oxides, following the procedure for complex mixed oxides described elsewhere (Marugán et al., 2014), and the data of pure La, Al, Ca, Ce, Co, Ni, Fe and Cu oxides, obtained also from the HSC Chemistry 6.0 software (Bayón et al., 2013; Leitner et al., 2002).

III.2. Synthesis methods

Two different methods were evaluated and optimized for the preparation of the mixed metallic oxides:

a) Sol-gel Pechini route

Pechini method uses nitrates as metal sources. In a first step, the metal nitrates were mixed in different proportions according to the desired metal composition of each perovskite and incorporated into a citric acid solution in a molar ratio citric acid: metal of 1.5:1. The mixture was stirred at 70 °C for 10 min, acting the citric acid as a chelating agent for metal ions. Then, ethylene glycol was added in a molar ratio citric acid: ethylene glycol of 1:1 to promote the polymerization reaction to transform the chelate obtained with the citric acid into a polymer with a homogeneous distribution of cations. The obtained solution was stirred at 90 °C during 2 h. During this step, ammonium hydroxide can be added to modify the initial pH of the solution (pH < 3) until the pH was 8–9, as a basic pH improves the cation distribution (Danks et al., 2016). This allows obtaining materials prepared

by Pechini at acid conditions or Pechini at basic conditions. After this time, the solution was heated at 130 °C during 4 h, obtaining a viscous gel that was finally washed with water, filtered, and dried at 120 °C for 12 h. The obtained resin was milled into a powder form and calcined at 1,000 °C for 6 h under static air (Figure iia).



Figure ii. Scheme of the synthesis methods evaluated in this Doctoral Thesis: a) Sol-gel (Pechini) and b) Reactive grinding.

b) Reactive mechanical grinding

The synthesis by dry reactive grinding was performed in a planetary ball mill (model PM 100, from Retsch GmbH), where the different metal oxides were milled together in the desired proportion. The process was performed

under uncontrolled temperature, optimizing time and rotational speed to obtain a final mixed oxide with the structure characteristic of the pure CeO₂ or the reference perovskite ABO₃. After that, the powder from the ball mill was calcined at 1,000 °C for 6 h under static air, obtaining the final materials (Figure iib).

Table i shows the main nomenclature for the designation of the different perovskites and ceria based mixed oxides prepared in this Doctoral Thesis. The synthesis method will be distinguished by adding a -A or -B term (for Pechini at acid or basic pH) or an -M term (for the reactive grinding) after the name.

Table i. Denomination of the perovskites and modified cerium oxides with different metals synthesized in this Doctoral Thesis.

Material	Denomination
Perovskites	
La _{0.8} Al _{0.2} CoO _{3±δ}	LACo82
La _{0.8} Al _{0.2} NiO _{3±δ}	LANi82
La _{0.8} Al _{0.2} FeO _{3±δ}	LAFe82
La _{0.8} Al _{0.2} CuO _{3±δ}	LACu82
La _{0.8} Ca _{0.2} CoO _{3±δ}	LCCo82
La _{0.8} Ca _{0.2} NiO _{3±δ}	LCNi82
La _{0.8} Ca _{0.2} FeO _{3±δ}	LCFe82
La _{0.8} Ca _{0.2} CuO _{3±δ}	LCCu82
Modified cerium oxides	
Ce _{0.9} Co _{0.1} O _{2±δ}	CeCo91
Ce _{0.9} Ni _{0.1} O _{2±δ}	CeNi91
Ce _{0.9} Fe _{0.1} O _{2±δ}	CeFe91
Ce _{0.9} Cu _{0.1} O _{2±δ}	CeCu91

III.3. Shaping of the powder materials in macroscopic structures

a) Reticulated porous ceramic (RPC) structures

RPC structures were prepared by optimising a method described in detail in literature for the preparation of Ce/Fe mixed oxides RPCs and pure ceria RPCs (Ackermann et al., 2017; Haeussler, Abanades, Julbe, et al., 2020; Orfila et al., 2021), which is based on the replica method used for

manufacturing ceramic sponge. First, a slurry of the metal oxide in powder was prepared by its dispersion in water (1:3 mass ratio) at 85 °C, in the presence of several drops of Contraspum KWE as non-ionic anti-foaming reagent, a deflocculating agent (Dolapix CE 64) and an organic binder (Optapix PA 4G) in the desired proportions. After that, a polyurethane foam (PUS) of 40 ppi (pores per linear inch), used as a scaffold, was shaped as a cylinder of $\varnothing = 3$ cm and $L = 3$ cm, and submerged in the slurry, promoting the impregnation of the walls. The foam structure was taken out after 10 min, the excess slurry covering the surfaces was removed, and the wet PUS was dried for 24 h at room temperature. The coating process was repeated several times to get a porous and thick material that ensured an RPC with optimal mechanical properties and density. Finally, the scaffold was removed by calcination between 700 °C and 1,000 °C for 6 h, obtaining the final RPC structure made entirely of the metal oxide. In this step, the PUS is completely removed, and the inorganic walls are sintered, gaining mechanical resistance and strength.

b) Coated monoliths

A magnesium aluminium silicate monolith and a cordierite honeycomb monolith with the same dimensions as the PUS described previously were coated by a thin layer of the metal oxides perovskites and modified ceria oxides, following a similar procedure to that described for RPC. In this case, the scaffold was substituted by the monoliths with straight cylindrical channels (34 holes per square centimetre) or square channels (in case of the cordierite honeycomb, 43 holes per square centimetre), homogeneously distributed in the structure. The average diameter of the channels was 1.39 ± 0.06 mm (1.2×1.2 mm length for the honeycomb), whereas the wall thickness was 0.59 ± 0.09 mm (0.15 ± 0.05 for the honeycomb) with $\varnothing = 3$ cm and $L = 2$ cm.

The monoliths were submerged into the slurry 2-3 times before cleaning the excess of the dispersion from the walls with compressed air, and dry at room temperature. This process was repeated 3 times, and after that, it was calcined at 1,000 °C. In this last step, the monoliths remain as support of the mixed oxide layer, as the purpose of the final calcination step is the

sintering of the mixed oxide layer over the surface, instead of the removal of an organic scaffold (as in the RPC preparation).

III.4. Physicochemical characterization

Composition of the powder materials was determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-OES), collected in a Varian Vista AX, estimating the O₂ content from the mass balance for each material. The crystalline structure was determined by X-Ray diffractometry (XRD), using a PW3040/00 X'Pert MPD/MRD equipment using CuK α radiation. Morphology was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), with a Hitachi TM-1000 apparatus (accelerating voltage of 15 kV and magnification of 20~10,000x). Both XRD and SEM techniques were performed before and after the thermochemical cycles. The specific surface area of the samples were measured by N₂ adsorption-desorption at 77 K using a TRISTAR 3000 equipment from MICROMERITICS[®]. The samples were previous degassed at 150 °C for 8 h and the surface area was calculated using the B.E.T. equation.

Regarding the RPC and coated monoliths, the crystalline structure of the walls or coated layer was determined by X-Ray diffractometry (XRD), as it was done for the powders. The pore size distribution and porosity of the structures were analysed by an AutoPore 210 IV 9500 series equipment with a maximum pressure of 60,000 psi (MICROMERITICS[®]), using the Washburn equation (Giesche, 2006). Finally, the mechanical strength of the structures was evaluated with a Digital Dynamometer model DSF II Digital Force Gauge Chatillon from AMETEK[®].

III.5. H₂ production by thermochemical water splitting

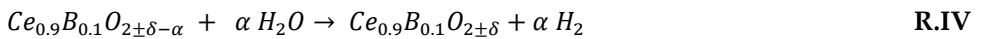
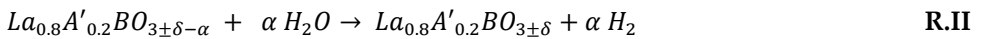
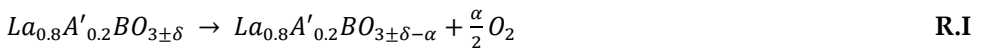
The thermochemical cycles were carried out on a high temperature tubular furnace coupled to a gas analyser to measure the amount of O₂ and H₂ released during the reduction and oxidation steps. For the reduction step, temperatures ranging from 1,400 to 800 °C were evaluated, maintaining a heating rate of 10 °C·min⁻¹. A N₂ flow of 50 NL·h⁻¹ was used as an inert gas carrier to remove the O₂ released from the reaction. For the second step of the cycle, the materials were cooled down to 800 °C and the N₂ was saturated in water at 80 °C before feeding the furnace. In both steps, the gas

coming from the furnace passed through a cooler and a moisture trap, reaching a paramagnetic and a thermal conductivity detector in series (Emerson Xstream analyser) to analyse the O₂ and the H₂ in the gas stream, respectively. The analyser was previously calibrated using nitrogen as zero gas and 0.5 % O₂/N₂ and 0.5 % H₂/N₂ as span, respectively. The O₂ and H₂ for each cycle were quantified from the integration of the gas produced curve during the cycle duration, determined from the outlet gas composition by the online gas analyser. In all cases, the first cycle was discarded, considering it as an activation step of each material. For the tests performed with the materials in powder, 1 g of the powder material was placed into the tubular furnace inside a Pt/Rh crucible. In the case of the RPC and the monoliths, the macroscopic structures are located inside the tubular furnace forming a packed bed of 15 g, passing the gas flow (N₂ or N₂ saturated in water) through it.

IV. Results and Discussion

IV.1. Thermodynamic theoretical analysis and feasibility of reactions

The evaluation of novel redox materials, such as those proposed in this Doctoral Thesis, for H₂ production by thermochemical water splitting, requires the theoretical analysis of each reaction (thermal reduction and oxidation with H₂O) in order to ensure the feasibility of the process and the range of theoretical temperatures require for each reaction. For perovskites both reactions can be formulated according to equations R.I and R.II, whereas modified cerium oxide reaction follow equations R.III and R.IV (where A' = Al and Ca; B = Co, Ni, Fe and Cu).



The variation with the temperature of the theoretical Gibbs energies for the reduction and oxidation of all the materials are shown in Figure iii and *Table ii*. Summarizing the results, theoretical reduction temperatures in the range of 1,300 to 600 °C, and oxidation with H₂O temperatures from 500 to

1,100 °C were obtained for the materials. It should be pointed out that these results have been obtained from equilibrium calculations, and they are limited to close systems under static conditions, without inlet or outlet mass flows nor kinetic constrains. Consequently, the ranges of temperature should be considered as a reference, to establish the limits (minimum reduction temperature and maximum oxidation temperature) for the materials.

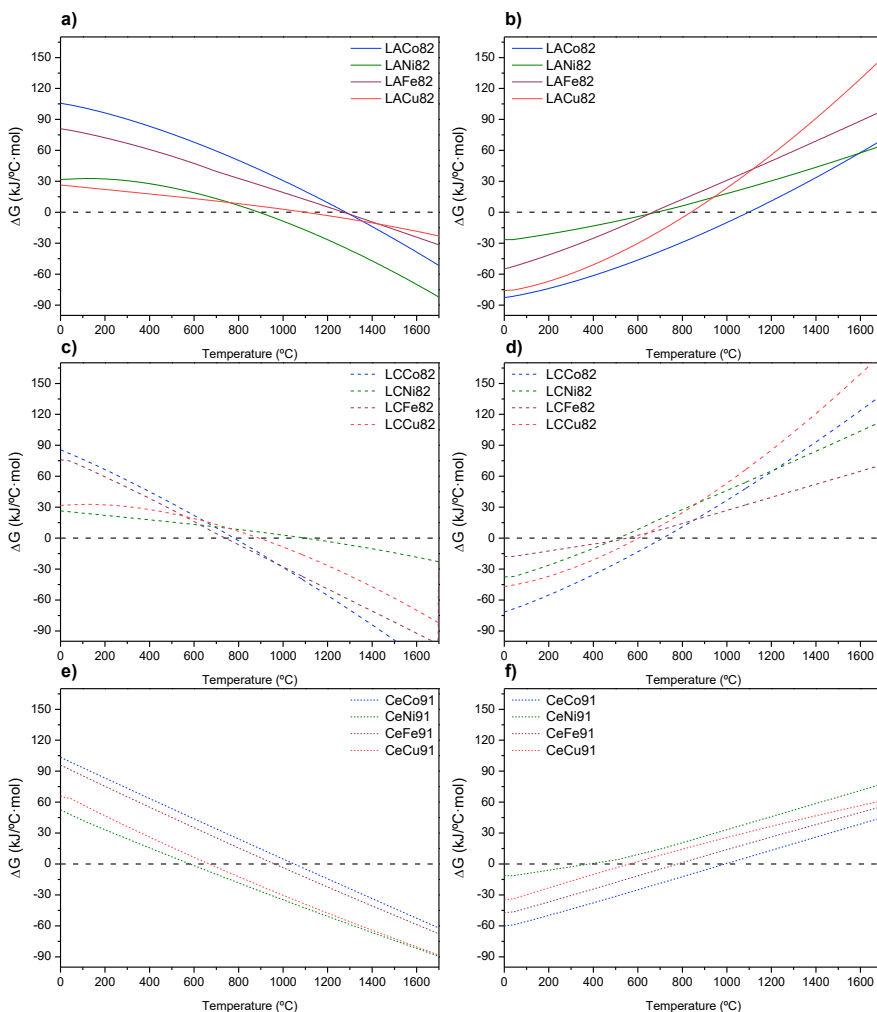


Figure iii. Variation of the Gibbs free energy ΔG with temperature for: Thermal reduction and oxidation with H_2O of perovskites type $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$, (a and b), perovskites type $La_{0.8}Ca_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ (c and d) and modified cerium oxides type $Ce_{0.9}B_{0.1}O_{2\pm\delta}$ (e and f), where $B = Co, Ni, Fe$ and Cu .

Table ii. Summary of theoretical minimum thermal reduction and maximum oxidation with H₂O temperatures of La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3±δ}, La_{0.8}Ca_{0.2}BO_{3±δ} and Ce_{0.9}B_{0.1}O_{2±δ}, where B = Co, Ni, Fe and Cu.

Material	Thermal reduction	Oxidation with H ₂ O
	T (°C) (ΔG = 0)	T (°C) (ΔG = 0)
Perovskites type La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu)		
La _{0.8} Al _{0.2} CoO _{3±δ} (LCo82)	1,282	1,098
La _{0.8} Al _{0.2} NiO _{3±δ} (LNi82)	892	683
La _{0.8} Al _{0.2} FeO _{3±δ} (LFe82)	1,272	668
La _{0.8} Al _{0.2} CuO _{3±δ} (LCu82)	1,099	840
Perovskites type La_{0.8}Ca_{0.2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu)		
La _{0.8} Ca _{0.2} CoO _{3±δ} (LCCo82)	780	712
La _{0.8} Ca _{0.2} NiO _{3±δ} (LCNi82)	1,097	511
La _{0.8} Ca _{0.2} FeO _{3±δ} (LCFe82)	745	552
La _{0.8} Ca _{0.2} CuO _{3±δ} (LCCu82)	891	603
Modified cerium oxides type Ce_{0.9}B_{0.1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu)		
Ce _{0.9} Co _{0.1} O _{2±δ} (CeCo91)	1,051	994
Ce _{0.9} Ni _{0.1} O _{2±δ} (CeNi91)	580	405
Ce _{0.9} Fe _{0.1} O _{2±δ} (CeFe91)	961	781
Ce _{0.9} Cu _{0.1} O _{2±δ} (CeCu91)	667	563

IV.2. Perovskites type La_{0.8}A'_{0.2}BO_{3±δ} (A' = Al and Ca; B = Co, Ni, Fe and Cu)

IV.2.1. Evaluation of perovskites La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) prepared by the Pechini synthesis route

La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) were prepared following the sol-gel Pechini method at acid and basic pH. In both cases, the atomic ratio (La/Al/B) determined by ICP-OES shows a composition close to the theoretical one (Table iii), whereas the mass balance between total mass used for the ICP-OES analysis and quantity of each metal presented in the sample allows calculating the oxygen composition and the non-stoichiometry excess or defect, δ. All the materials exhibited a specific surface area lower than 10 m²·g⁻¹, with type II isotherms according to the IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classification.

For each formulation, the higher value was obtained with the material prepared at basic pH.

Table iii. Composition of synthesized perovskites type $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ and Cu) by Pechini at acid and basic pH determined by ICP-OES.

Material	La	Al	B = Co/Ni/Fe/Cu	O	δ (+/-)
LACo82A	0.830 ± 0.026	0.180 ± 0.012	1 ± 0.08	3.02	+0.02
LANi82A	0.840 ± 0.019	0.230 ± 0.011	1 ± 0.09	3.09	+0.09
LAFe82A	0.780 ± 0.021	0.170 ± 0.022	1 ± 0.05	2.93	-0.07
LACu82A	0.810 ± 0.016	0.210 ± 0.017	1 ± 0.01	3.04	+0.04
LACo82B	0.790 ± 0.032	0.190 ± 0.008	1 ± 0.03	2.96	-0.04
LANi82B	0.840 ± 0.024	0.210 ± 0.016	1 ± 0.06	2.93	-0.07
LAFe82B	0.820 ± 0.016	0.210 ± 0.021	1 ± 0.04	3.01	+0.01
LACu82B	0.810 ± 0.021	0.180 ± 0.015	1 ± 0.07	3.02	+0.02

The XRD diffractograms (Figure iv) showed a single perovskite phase for all the materials obtained with an orthorhombic structure (space group Pnma-62), except for LACo82 (A), which shows a cubic structure (space group Pm3m-221) and LACu82 (A) with a tetragonal structure (space group P4/mmm-123). However, the materials synthesized at acid pH showed additional signals from other crystalline phases or impurities: Al_2O_3 in LACo82(A) (signal at 39.5°); La_2O_3 in LACo82(A) (signals at 55 and 75°); Co_3O_4 in LACo82(A) (signals at 27.9 , 36.6 and 65.1°); Fe_3O_2 in LAFe82(A) (signal at 27.9°); and CuO in LACu82(A) (signal at 31.2°). The change in the B cation and the partial substitution of La by Al produces a shift to a higher angle for Co, Ni and Cu based materials, less remarkable for samples prepared at basic pH (with more stable structures) (Thomas et al., 2021). It also promotes distortions in the crystal structure of the perovskite and the lattice parameters, which are reflected in changes in the Goldschmidt tolerance factor (t). The ideal cubic structure of the ABO_3 perovskite has a t factor of 1, calculated following Eq.VIII, where r_A and r_B are the ionic radii of the cations placed in positions A and B, respectively, and r_0 is the ionic radio of the O_2 . Partial substitution of A by A' (Al), and the different ionic radii of the metals in B position, promotes a decrease in the t factor towards values $0.8 < t < 1$, maintaining the perovskite structure but with different crystal order and structural parameters, calculated according to the

Rietveld analysis (Table iv). In that case r_A should be calculated as ($r_A = 0.8 \cdot r_{La} + 0.2 \cdot r_{Al}$) in equation Eq. VIII.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad \text{Eq.VIII}$$

Values of $t < 0.97$ can be characteristic of materials with monoclinic (P21/n) or orthorhombic structures, as compared to values of t closer to one, in which the material retains the ideal cubic structure of ABO_3 perovskites.

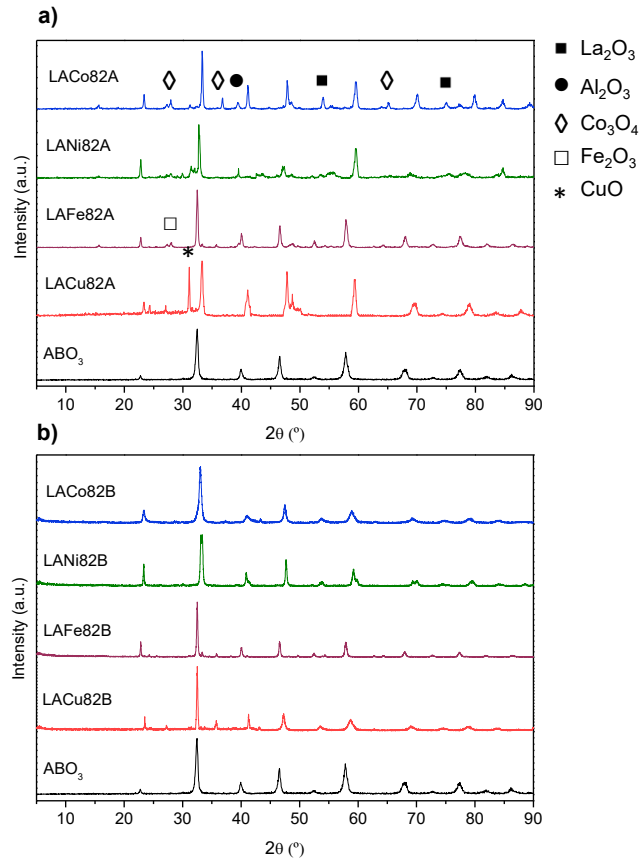


Figure iv. XRD diffractograms of the synthesized perovskites type $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ and Cu) by Pechini at a) acid and b) basic pH and cubic perovskite (ABO_3). Patterns of pure metal oxides patterns: ■ La_2O_3 , ● Al_2O_3 , ◇ Co_3O_4 , □ Fe_2O_3 and * CuO .

Table iv. Cell parameters and Goldschmidt factor of the synthesized perovskites type $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ and Cu) by Pechini at acid and basic pH and cell parameters of different references crystalline structures.

Material	t	Crystalline structure	Cell parameters (Å)		
			a	b	c
Reference (Pm3m-221)		Cubic	3.903	3.903	3.903
Reference (P4/mmm-123)		Tetragonal	3.786	3.786	11.386
Reference (Pm3m-62)		Orthorhombic	5.564	7.855	5.556
LACo82A	0.904	Cubic	3.901	3.901	3.901
LACo82B	0.904	Orthorhombic	5.594	7.629	5.546
LANi82A	0.842	Orthorhombic	5.607	7.715	5.524
LANi82B	0.842	Orthorhombic	5.491	8.020	5.425
LAFe82A	0.899	Orthorhombic	5.503	7.798	5.542
LAFe82B	0.899	Orthorhombic	5.556	7.823	5.519
LACu82A	0.878	Tetragonal	3.803	3.803	11.392
LACu82B	0.878	Orthorhombic	5.605	7.795	5.510

The capacity of H_2 production was evaluated at different temperatures for the thermal reduction step, from 1,400 to 800 °C, according to the theoretical temperatures obtained in the thermodynamic analysis. Oxidation step with H_2O was performed at 800 °C in all the cases. Six cycles were done consecutively in each condition, although the first cycle is considered a pre-treatment of the material for activation and stabilization at high temperature and consequently was discarded from the results shown in this Doctoral Thesis (Orfila et al., 2016), the results are shown in Figure v.

All the materials can be reduced at lower temperature than those calculated by the theoretical thermodynamic analysis. This can be attributed to the continuous removal of the O_2 released during thermal reduction in the tubular furnace, whose effect is neglected in the equilibrium calculations, which assume a close system (Herradón et al., 2019). However, all the samples exhibit low cyclability when the thermal reduction is performed at 1,400 to 1,000 °C (Figure va to Figure vb), with a progressive decrease in the

H₂ production in each consecutive cycle. This behavior is especially remarkable in the perovskites synthesized at acid pH. It is also accompanied by a drastic decrease in the H₂/O₂ molar ratio obtained in each cycle, from values close to 2 in the first cycle (theoretical value for the splitting of the water molecule into O₂ and H₂) to values of 1.76 or even lower, indicating only a partially re-oxidation of the perovskite in each cycle, leading to under stoichiometric productions of H₂ with respect to the O₂ released during the thermal reduction.

However, a reduction temperature of 800 °C allowed a remarkable stability of the H₂ production over the consecutive cycles, especially in the case of the perovskites prepared at basic pH (Figure vd). These later perovskites show a constant H₂ production during the five consecutive cycles, with a H₂/O₂ molar ratio of 2 ± 0.02 in all the cycles, perfectly matching the ideal theoretical stoichiometry. The maximum H₂ production was obtained with the LANi82B, $4.4 \text{ H}_2 \text{ cm}^3 \text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1}$.

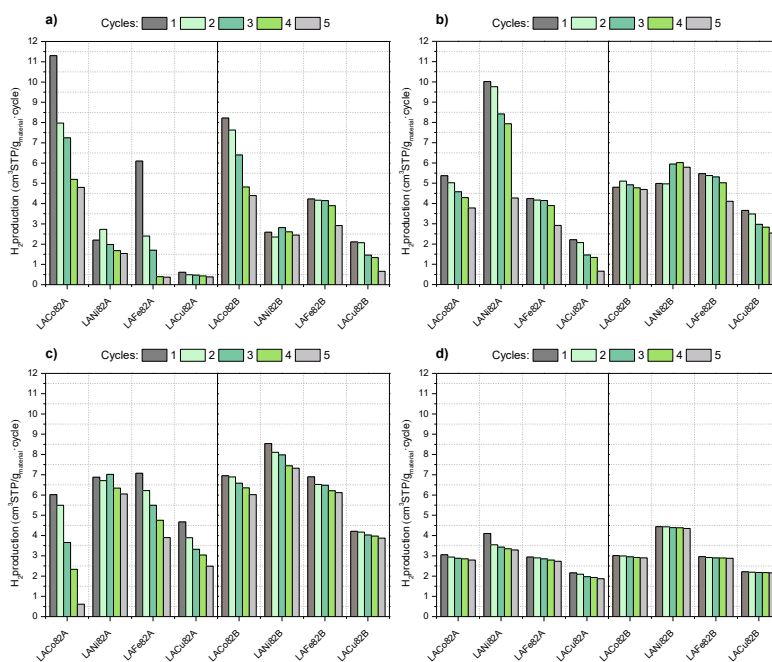


Figure v. H₂ production during five consecutive cycles tested in oxidation step with H₂O with the synthesized perovskites type La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) by Pechini at acid and basic pH with thermal reduction: a) 1,400 °C, b) 1,200 °C, c) 1,000 °C and d) 800 °C, oxidation with H₂O at 800 °C in all cases.

XRD and Rietveld analysis of the materials after the cycles revealed several distortions and changes in their crystalline structures when thermal reduction was higher than 800 °C, or even at that temperature in the case of the perovskites prepared at acid pH. However, the materials prepared at basic pH retains their initial phases at that temperature (Figure vi).

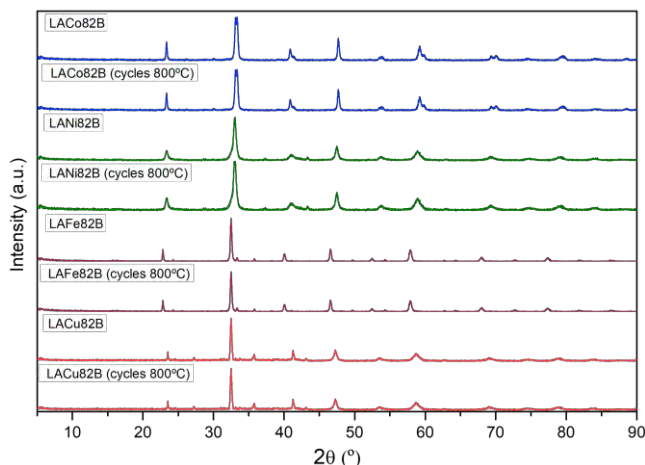


Figure vi. XRD diffractograms of the synthesized perovskites type $\text{La}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ and Cu) by Pechini at basic pH after five consecutive cycles in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H_2O at 800 °C.

IV.2.2. Evaluation of perovskites $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ and Cu) prepared by the Pechini synthesis route at basic pH.

According to the previous results, perovskites $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ and Cu) were prepared following the sol-gel Pechini synthesis method, but with the modification of the pH to values of 8-9 (basic pH), aiming to obtain more stable materials in the thermochemical cycles for water splitting. All the materials show a metallic composition close to the theoretical one (Table v), confirming that the synthesis was successful. All the materials present a degree of non-stoichiometry (excess or defect), with values ranging from -0.04 to +0.02 for the mean compositions.

Table v. Composition of synthesized perovskites type $La_{0.8}Ca_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ and Cu) by Pechini at basic pH determined by ICP-OES.

Material	La	Al	B = Co/Ni/Fe/Cu	O	δ (+/-)
LCCo82B	0.830 ± 0.037	0.190 ± 0.015	1 ± 0.09	2.96	-0.04
LCNi82B	0.840 ± 0.013	0.230 ± 0.008	1 ± 0.07	2.98	-0.02
LCFe82B	0.810 ± 0.026	0.210 ± 0.017	1 ± 0.01	3.02	+0.02
LCCu82B	0.790 ± 0.020	0.180 ± 0.019	1 ± 0.01	2.99	-0.01

XRD diffractions (Figure vii) showed a single perovskite phase for all the materials with small contributions of other crystal phases in the case of Cu perovskite, assigned to CuO (35 °) and Fe₂O₃ (26.8 and 53.2 °) for the perovskite with Fe (Ethiraj & Kang, 2012).

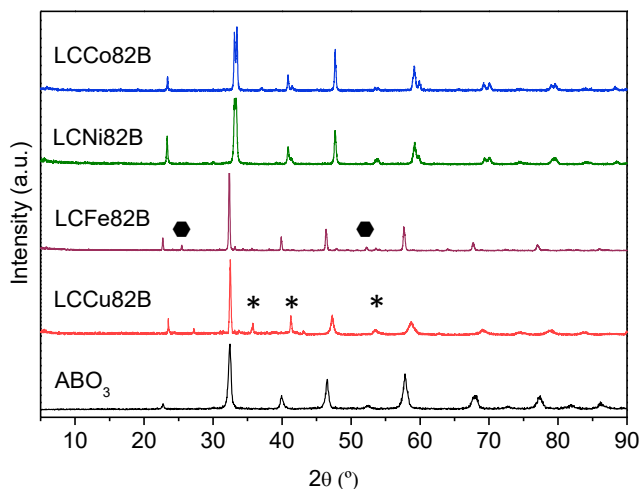


Figure vii. XRD diffractograms of the synthesized perovskites type $La_{0.8}Ca_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ and Cu) by Pechini at acid and basic pH and cubic perovskite (ABO_3). Patterns of pure metal oxides patterns: ● Fe_3O_4 and * CuO .

Table vi shows the lattice parameters obtained from Rietveld refinement, demonstrating that Co, Ni and Fe perovskites showed a cubic structure (Pm3m-221) while Cu perovskite presented a tetragonal one (P4/mmm-123). The shift of the signals to a higher angle for Co and Ni based materials indicates the insertion of a smaller B atom into the crystal lattice. The effect is less remarkable in the case of Cu, due to the basic pH during the synthesis (as it has been shown for the $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ perovskites). The different

structure of LCCu82B as compared to the other perovskites can be due to the different oxidation states of the metals in B position, leading those with charge 3+ or 4+ (Co, Fe, Ni) to lower distortions in the structure than that with 2+ charge (Cu).

The specific surface area (BET) of the synthesized materials was analysed by N₂ adsorption-desorption, obtaining values lower than 10 m²·g⁻¹, as in the case of the perovskites with the Al in A' position.

Table vi. Cell parameters and Goldschmidt factor of the synthesized perovskites type $La_{0.8}Ca_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ (B = Co, Ni, Fe and Cu) by Pechini at basic pH and cell parameters of different references crystalline structures.

Material	t	Crystalline structure	Cell parameters (Å)		
			a	b	c
Reference (Pm3m-221)		Cubic	3.903	3.903	3.903
Reference (P4/mmm-123)		Tetragonal	3.786	3.786	11.386
Reference (Pm3m-62)		Orthorhombic	5.564	7.855	5.556
LCCo82B	0.899	Cubic	3.826	3.826	3.826
LCNi82B	0.914	Cubic	3.824	3.824	3.824
LCFe82B	0.838	Cubic	3.907	3.907	3.907
LCCu82B	0.805	Tetragonal	3.806	3.806	11.510

Figure viii shows the H₂ production after five consecutive cycles (Figure viiia) and the XRD diffractions (Figure viiib) of all the materials before and after the cycles, using a reduction temperature of 1,200 °C. LCNi82B and LCFe82B show stable production of 11 and 9.4 H₂ cm³STP·g_{material}⁻¹·cycle⁻¹ in each consecutive cycle, respectively. LCCo82B and LCCu82B show a slight decrease in the activity after each cycle, higher in the case of the LCCo82B. In all cases, the obtained H₂/O₂ molar ratio was 1.97 ± 0.02, close to the theoretical value of 2 for water splitting to H₂ and O₂.

There are several differences between XRD spectra of materials after activity cycles and the corresponding to the starting materials (except for the LCFe82B), mainly due to changes in the perovskite crystal structure and

the appearance of new crystal phases (NiO_x , Co_3O_4 and CoO or CuO , depending on the perovskite). In the case of LCCu82B , it retains its tetragonal structure, but the signals attributed to segregation of CuO become more relevant, evidencing the poor stability of the material, although that obtained after each cycle also seems active. The lower stability of this material could be explained by the different oxidation states of this metal, as Cu^{2+} is reduced to Cu^+ during thermal reduction, simplifying higher difficulty for maintaining global electroneutrality (Bekru et al., 2021). It should be remarked that those changes in the materials could affect the activity of the perovskites in the long-time, even though the activity is not affected after only five cycles (case of LCNi82B and LCFe82B), hindering the application of the materials at least under the proposed thermal reduction conditions.

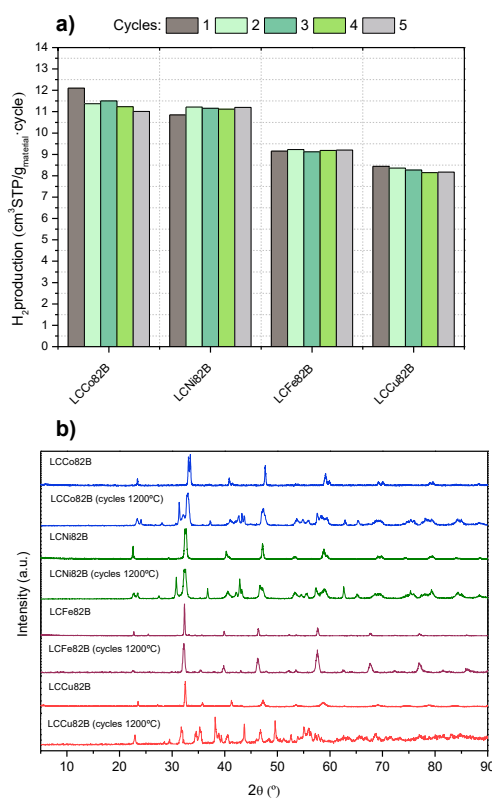


Figure viii. a) H_2 production during five consecutive cycles tested in oxidation step with H_2O with the synthesized perovskites type $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ and Cu) by Pechini at basic pH and b) XRD diffractograms of the synthesized perovskites type

La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) by Pechini at basic pH after five consecutive cycles, with thermal reduction at 1,200 °C and oxidation with H₂O at 800 °C.

The decrease of the reduction temperature from 1,200 °C to 1,000 °C also produces a decrease in H₂ production in all cases (Figure ix), although it is stable during the cycles. The H₂/O₂ molar ratio was also 2.02 ± 0.02, corresponding to the complete water splitting. However, the distortion in the crystalline structures is still noticeable except for the Fe-based material (Figure ix).

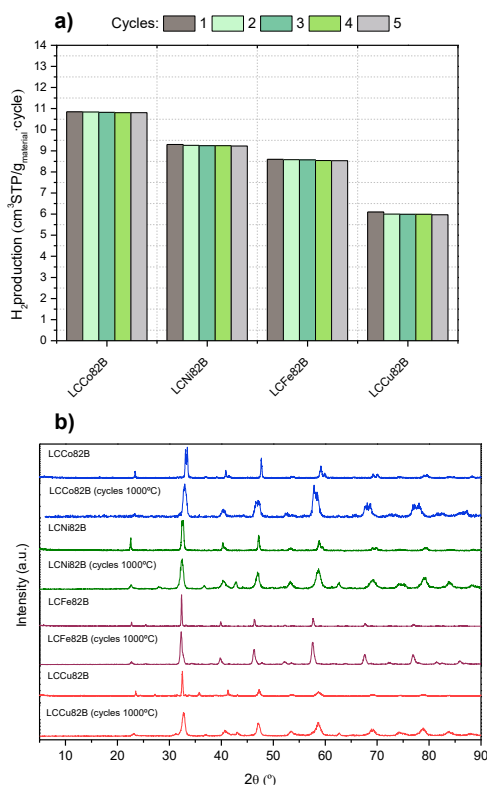


Figure ix. a) H₂ production during five consecutive cycles tested in oxidation step with H₂O with the synthesized perovskites type La_{0.8}Ca_{0.2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) by Pechini at basic pH and b) XRD diffractograms of the synthesized perovskites type La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) by Pechini at basic pH after five consecutive cycles, with thermal reduction at 1,000 °C and oxidation with H₂O at 800 °C.

Finally, performing the thermochemical water splitting under isothermal conditions at 800 °C implies a decrease in H₂ production, although materials maintain their structure completely after the cycles (Figure x). LCNi82B

exhibited the highest H₂ production ($5.02 \text{ H}_2 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{cycle}^{-1}$), although in all cases, the H₂/O₂ molar ratio was 2.00 ± 0.07 , corresponding to the theoretical stoichiometry of water splitting to H₂ and O₂. Cyclic operation under isothermal conditions at higher temperatures (for example 1,000 °C) could be a possibility to increase the reduction extent, and consequently the further H₂ production during the subsequent oxidation with H₂O (hydrolysis) at the same temperature. The theoretical evaluation of the evolution of the Gibbs free energy of the oxidation with water performed previously shows that 800 °C is in the limit to obtain a $\Delta G = 0$, and higher temperatures clearly make positive that reaction parameter, making difficult the spontaneity of the reaction. To check this hypothesis, the isothermal water splitting with the LCNi82B perovskite was performed at 1,000 °C obtaining hardly $5.99 \pm 0.08 \text{ H}_2 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{cycle}^{-1}$, as compared to the results obtained with a swift of temperatures between 1,000 and 800 °C ($9.25 \pm 0.03 \text{ H}_2 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{cycle}^{-1}$, Figure ix) or even under isothermal conditions at 800 °C ($5.02 \pm 0.07 \text{ H}_2 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{cycle}^{-1}$), Figure x but reducing 200 °C the maximum temperature required for the process. Considering all the previous results, isothermal conditions at 800 °C seem a good option to obtain a remarkable activity maintaining the structure of the materials over the cycles.

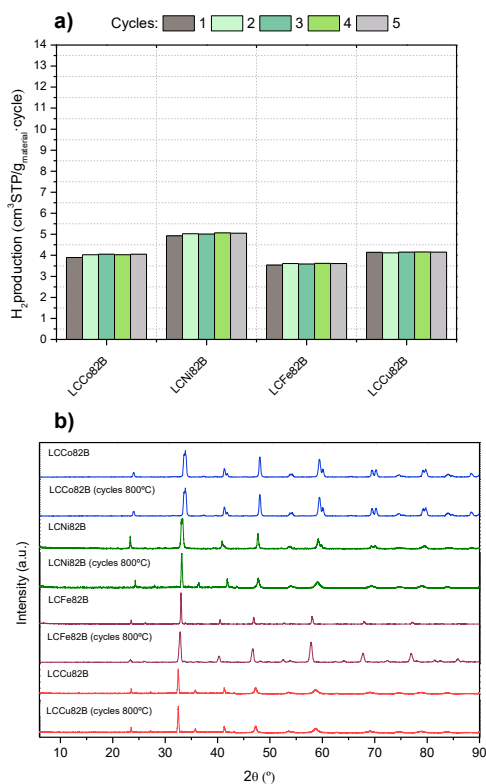


Figure x. a) H_2 production during five consecutive cycles tested in oxidation step with H_2O with the synthesized perovskites type $La_{0.8}Ca_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ and Cu) by Pechini at basic pH and b) XRD diffractograms of the synthesized perovskites type $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ and Cu) by Pechini at basic pH after five consecutive cycles, in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H_2O at 800 °C.

IV.2.3. Evaluation of reactive grinding as suitable synthesis method for perovskites LANi82 and LCNi82

The synthesis of perovskites following the Pechini method is time-demanding, requiring many reagents (precursor, chelating, gelling and basifying agents) and steps (filtering, washing, etc) to remove the compounds remaining as impurities in the final material. Additionally, the reaction yield is below 50 %, meaning the obtention of high proportion of unreacted reagents at the end of the process. Alternatively, the reactive grinding method avoids the use of liquid dispersants and chelating or polymerising agents, being a one-step synthesis that also increases the yield of the reaction towards the final perovskite. Thus, in this Doctoral Thesis,

the synthesis of perovskites by reactive grinding has been optimised taking as reference material the perovskites LANi82B and LCNi82B, which showed the highest stable H₂ production in the consecutive isothermal cycles at 800 °C.

Grinding time (20-60 min) and agitation speed in the planetary ball mill (100-400 rpm) were optimized for the synthesis of LANi82 perovskite, using the preparation of a perovskite with the XRD characteristics of the ABO₃ and with orthorhombic phase according to Rietveld analysis, the objective variable. This objective was selected according to the results obtained with the LANi82B previously obtained by the Pechini method. The experimental design with the combinations of variables studied is shown in Table vii.

Table vii. Experimental design for the optimization of the synthesis of the perovskite type $La_{0.8}Al_{0.2}NiO_{3\pm\delta}$ (LANi82) by reactive grinding.

Synthesis	Material	Variables	
		Time (min)	Speed (rpm)
1	LANi82M-1	20	100
2	LANi82M-2	40	100
3	LANi82M-3	60	100
4	LANi82M-4	20	200
5	LANi82M-5	40	200
6	LANi82M-6	60	200
7	LANi82M-7	20	300
8	LANi82M-8	40	300
9	LANi82M-9	60	300
10	LANi82M-10	20	400
11	LANi82M-11	40	400
12	LANi82-M12	60	400

Results in Figure xi clearly shows that the rotation speed seems to be the most critical variable during the synthesis. Thus, at low speeds (100 and 200 rpm), independently of the grinding time, the final sample is a mixture of the initial metal oxides used as precursors, being necessary 300 rpm to detect some signals attributed to the perovskite phase. The optimum

conditions were 400 rpm and 60 min (LANi82M-12), obtaining a material with a crystalline phase characteristic of ABO_3 perovskite with an orthorhombic type of structure (Pm3m-62), as that obtained by the Pechini method at basic pH. Composition by ICP-AES was also similar than that obtained previously.

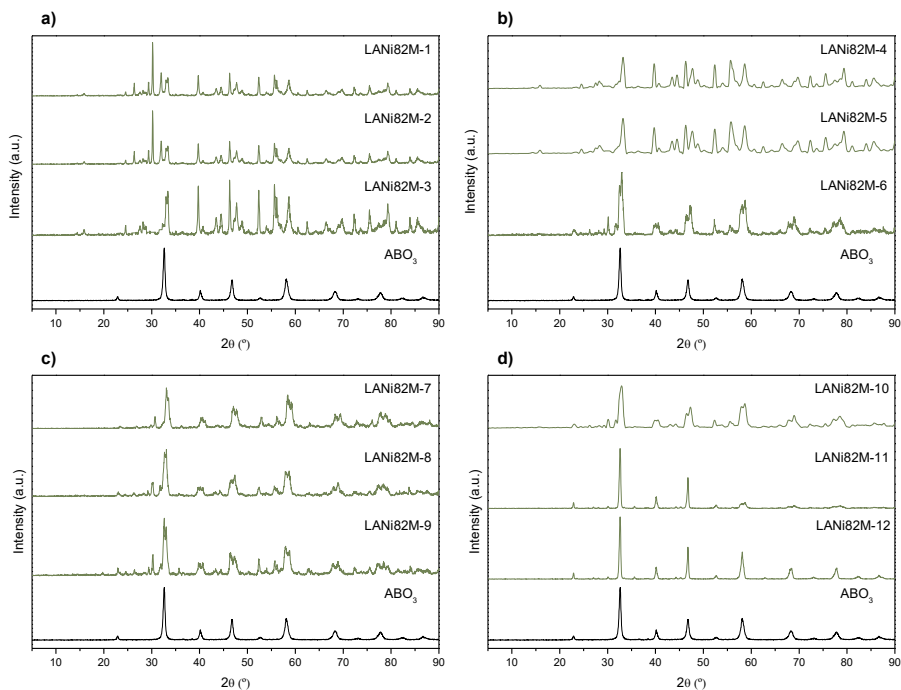


Figure xi. XRD diffractograms of the perovskite synthesized type $La_{0.8}Al_{0.2}NiO_{3\pm\delta}$ (LANi82) by reactive grinding at different times (20, 40 and 60 min) and rotation speed: a) 100 rpm, b) 200 rpm, c) 300 rpm and d) 400 rpm.

In this case, lower particle sized were obtained ($< 50 \mu\text{m}$, as compared to $75\text{-}100 \mu\text{m}$) something attributed to the synthesis by reactive grinding, in which the dry metallic oxide precursors are put together with metallic balls inside the mill and subjected to high speeds to promote the solid-state reaction (Ghasdi & Alamdari, 2010).

The LCNi82 was also synthesised by reactive grinding using the best conditions obtained for the LANi82 perovskite (400 rpm and 60 min conditions). The obtained material (LCNi82M) exhibited the expected metallic composition, although the non-stoichiometry parameter (δ) was

different than that shown by the perovskite prepared using the Pechini method (-0.09 vs. -0.02). XRD (Figure xii) shows that the LANi82M and LCNi82M perovskites present the characteristic ABO_3 crystalline phase, whereas a cubic-type structure (Pm3m-221) the Rietveld analysis obtained with similar cell parameters than those of the material prepared by Pechini. With both perovskites, the reactive grinding took only one hour, one step (before calcination), obtaining a synthesis yield higher than 95 %, demonstrating the advantages of this method as compared to sol-gel by Pechini.

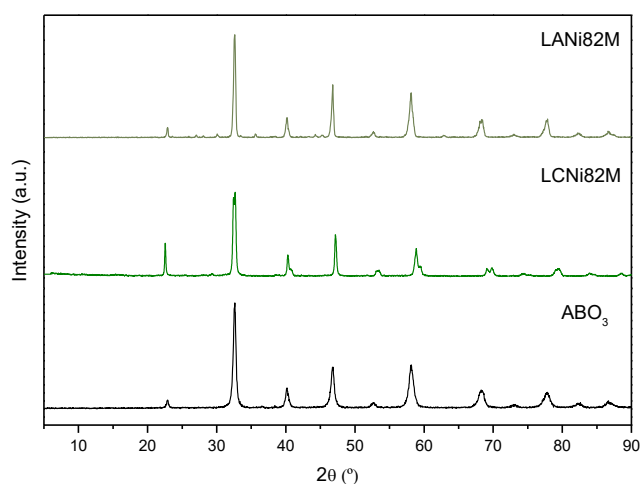


Figure xii. XRD diffractograms of the synthesized perovskites type $La_{0.8}Al_{0.2}NiO_{3\pm\delta}$ (LANi82M) and $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_{3\pm\delta}$ (LCNi82M) by reactive grinding and cubic perovskite (ABO_3).

Both materials (LANi82M and LCNi82M) were evaluated in the production of H_2 by thermochemical water splitting in up to fifteen consecutive cycles (Figure xiii). Results showed a stable H_2 production in both cases, similar than that obtained with the perovskites prepared by Pechini at basic pH, and molar ratios H_2/O_2 of 1.99 ± 0.02 , corresponding to the theoretical value of 2 for the complete splitting of one mol of water into H_2 and O_2 .

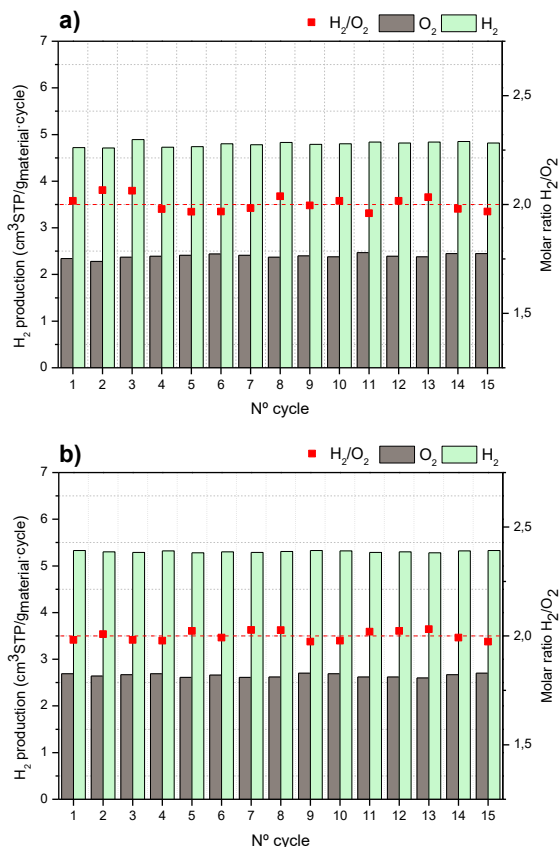


Figure xiii. H₂ and O₂ production during fifteen consecutive cycles tested in oxidation step with H₂O with the synthesized perovskite: a) type La_{0.8}Al_{0.2}NiO_{3±δ} (LANi82M) and b) La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_{3±δ} (LCNi82M) by reactive grinding in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H₂O at 800 °C.

Characterization of the perovskites after the cycles (Figure xiv), confirmed the stability of the materials throughout the process, maintaining in both cases the crystalline structure and without traces of phase segregation nor sintering of the particles.

Both materials are potential candidates for application in H₂ production systems by means of thermochemical cycles using solar thermal energy, at only 800 °C, a temperature compatible with the commercial solar concentration systems in operation, or even other waste heat sources from other industrial processes, which are usually associated with

thermochemical cycles of three or more steps, or hybrids with electrical energy.

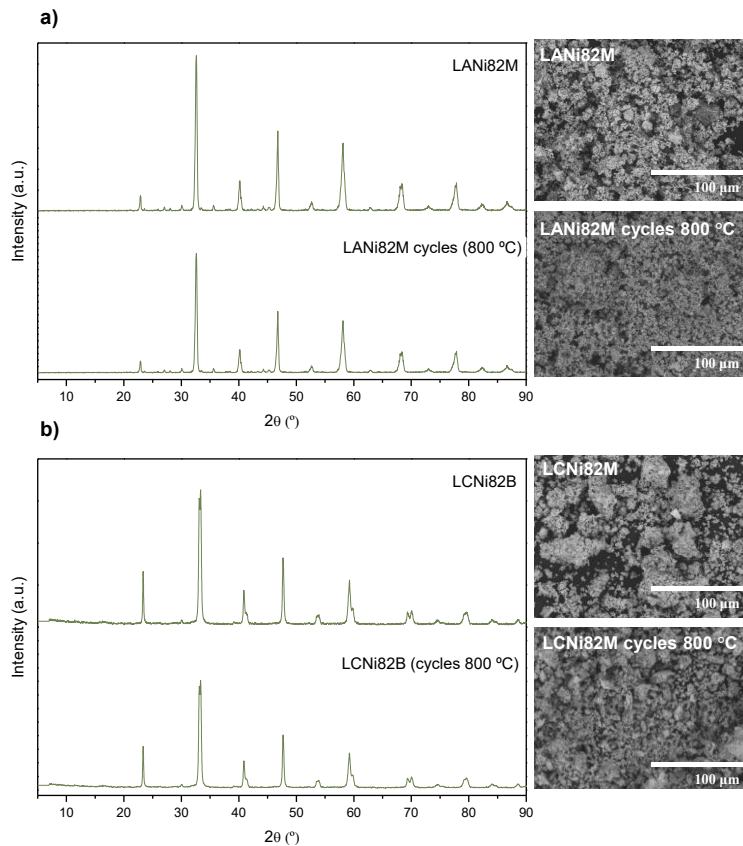


Figure xiv. XRD diffractograms of the synthesized perovskite: a) type $\text{La}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ (LANi82M) and b) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ (LCNi82M) by reactive grinding after fifteen consecutive cycles, in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H_2O at 800 °C.

IV.3. Evaluation of $\text{Ce}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$ (B = Co, Ni, Fe and Cu) prepared by reactive grinding

Due to the advantages of the synthesis of materials by reactive grinding (lower synthesis time, only one step and high synthesis yield), materials $\text{Ce}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$ (B = Co, Ni, Fe and Cu) were prepared following this method. It was firstly optimised in terms of rotational speed (100-400 rpm) and time grinding (20-30 min) in the planetary ball mill as operation variable, taking the structure of the obtained material as the target variable. Thus, as the

formulation (Ce:B = 0.9:0.1, molar ratio) allows considering the desired materials as doped ceria, the typical fluorite structure for pure CeO₂ must be obtained under optimal conditions. The study was first performed for the Ce_{0.9}V_{0.1}O_{2±δ} material and then extended for the rest of the materials. Vanadium dopant was selected for study the optimal condition for its similar ionic radii of Co, Ni, Fe and Cu and its good behavior modified with CeO₂ in terms of H₂ production (Riaz et al., 2021). The Ce_{0.9}B_{0.1}O_{2±δ} chemical composition of the materials was also confirmed by ICP-AES (Table viii). Additionally, > 98 % of synthesis yield was obtained, being the difference to 100 % due to mass losses when discharging and manipulating the metal oxide from the planetary ball mill.

Table viii. Composition of synthesized modified cerium oxides type Ce_{0.9}B_{0.1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) by reactive grinding determined by ICP-OES.

Material	Ce	B = Co/Ni/Fe/Cu	O	δ (+/-)
CeCo91	0.880 ± 0.016	0.080 ± 0.008	1.98	-0.02
CeNi91	0.860 ± 0.014	0.090 ± 0.007	1.97	-0.03
CeFe91	0.870 ± 0.024	0.090 ± 0.009	2.02	+0.02
CeCu91	0.870 ± 0.030	0.090 ± 0.014	2.01	+0.01

Figure xva shows the XRD diffraction pattern for the materials obtained at different rotational speed and time, and that obtained for commercial CeO₂ as a reference. Rotational speed seems to be the most critical variable in the synthesis, as at low speed (100 rpm), signals corresponding to the V₂O₅ are detected (Govindarajan et al., 2019). In contrast, rotational speed of 300 rpm or higher promotes the segregation and disappearance of the fluorite structure of the CeO₂, which is obtained at 200 rpm, regardless the reaction time (20 or 30 min).

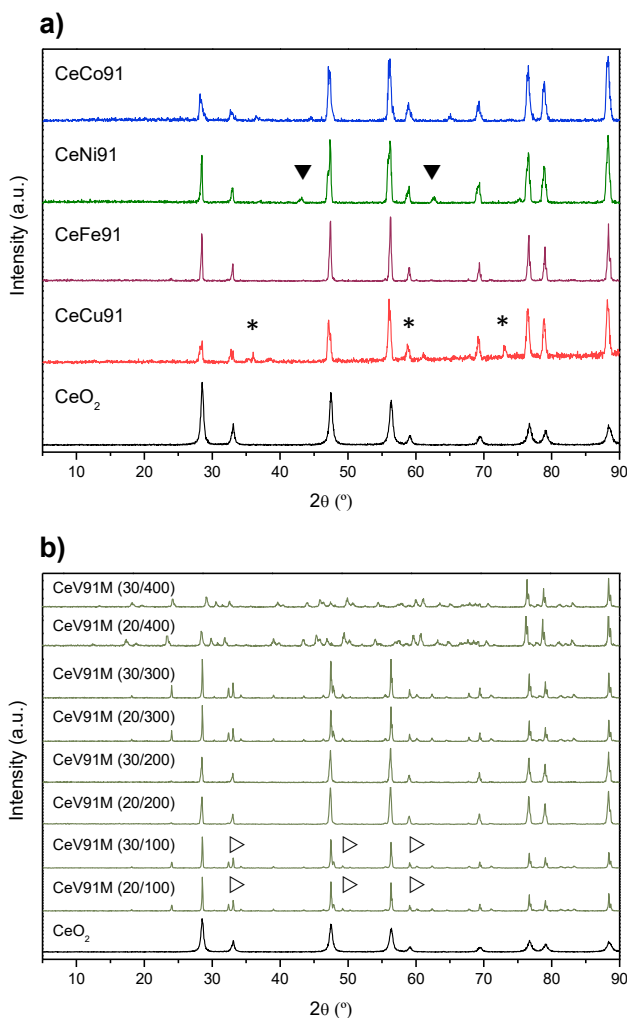


Figure xv. a) XRD diffractograms of modified cerium oxide synthesized type $Ce_{0.9}V_{0.1}O_{2\pm\delta}$ with different rotational speed (rpm) and grinding time (min) b) XRD diffractograms of the synthesized modified cerium oxides type $Ce_{0.9}B_{0.1}O_{2\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ and Cu) by reactive grinding and pure cerium oxide (CeO_2). Patterns of pure metal oxides patterns: ▼ NiO , * CuO and ▷ V_2O_5 .

Thus, the rotational speed is the main key factor in this synthesis, as at low speeds, lower kinetic energy is acting, but at too high speeds negative factors appears, such as balls inside the containers could keep rolling and do not fall down impacting and providing the kinetic energy converted to chemical energy necessary for the reaction. The high temperature reached at higher speeds, usually favorable to promote the solid-state reactions necessary for the synthesis of the metallic mixed oxides, can also accelerate

the decomposition processes of supersaturated solids or metastable phases already formed (Venkataraman & Narayanan, 1998). According to those results, 200 rpm and 20 min were selected as optimum variables for the synthesis, and applied to all the materials, obtaining mixed oxides with the dopant incorporated in the CeO₂ fluorite structure (Figure xvb), although small signals corresponding to the non-ceria metal oxide still remains in some cases, such as NiO (Venkataraman & Narayanan, 1998), and CuO (Chinthakuntla & Venkateswara Rao, 2014). In any case, the structure of the synthesized materials also corresponds to the cubic Fm-3m fluorite, with Ce⁴⁺ bonded to eight oxygen atoms in a body centered cubic geometry (Table ix), although with slight differences in the volume and lattice parameters due to the different sizes of the dopants and Ce.

The specific surface area (BET) of the synthesized materials obtained values below 9 m²·g⁻¹, these values are in the range of values obtained for CeO₂ shown in literature (9.5 m²·g⁻¹) (Adithya & Sivasankari, 2019).

Table ix. Cell parameters and Goldschmidt factor of the synthesized modified cerium oxides type Ce_{0.9}B_{0.1}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) by reactive grinding and cell parameters of different references crystalline structures.

Material	Crystalline structure	Cell parameters (Å)		
		a	b	c
Reference-CeO ₂ (Fm-3m)	Cubic	5.411	5.411	5.411
CeCo91	Cubic	5.426	5.426	5.426
CeNi91	Cubic	5.425	5.425	5.425
CeFe91	Cubic	5.429	5.429	5.429
CeCu91	Cubic	5.426	5.426	5.426

H₂ production by thermochemical cycles was evaluated directly under isothermal conditions at 800 °C (Figure xvi). Non-stoichiometric CeO_{2±δ}, the state of the art material for H₂ production by thermochemical water splitting, allow an H₂ production of 8.6-11 H₂ cm³STP·g_{material}⁻¹·cycle⁻¹ at reduction temperatures of 1,500-1,600 °C and reoxidation with water at 800 °C (Abanades, 2019). The best results in terms of total H₂ production was obtained by the Ce_{0.9}Ni_{0.1}O_{2±δ} (CeNi91, 7.69 H₂ cm³STP·g_{material}⁻¹·cycle⁻¹)

similar than those reported in the literature with other cerium metal oxides but working at lower temperatures and isothermally, implying a higher thermal efficiency of the global process, and supporting the possibility of performing two-step thermochemical cycles at temperatures in the range of those usually associated with low temperature multistep thermochemical cycles.

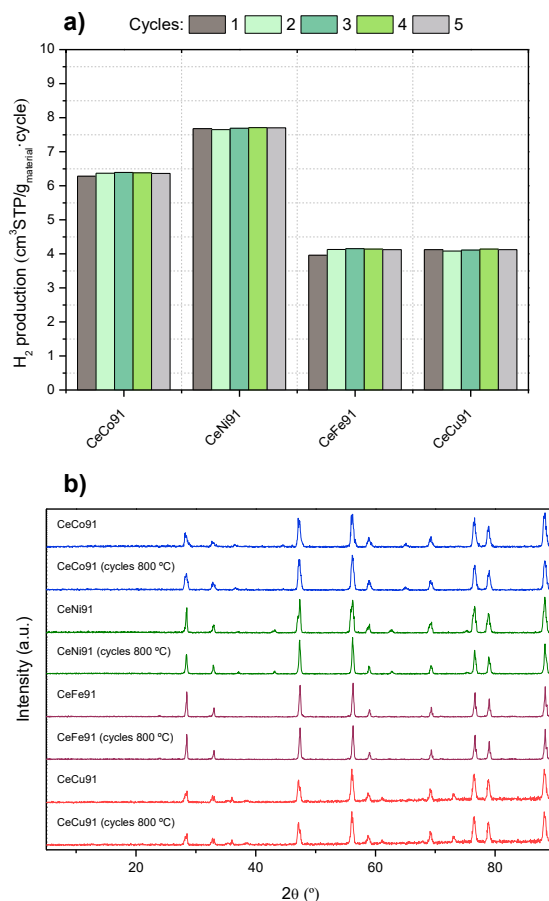


Figure xvi. a) H₂ production during five consecutive cycles tested in oxidation step with H₂O of the synthesized modified cerium oxides type Ce_{0.9}B_{0.1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) by reactive grinding and b) XRD diffractograms of the synthesized modified cerium oxides type Ce_{0.9}B_{0.1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) by reactive grinding after five consecutive cycles, in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H₂O at 800 °C.

CeNi91 was tested in fifteen consecutive cycles to assess both, H₂ production and material stability for future applications on large scale.

Figure xvii shows the H₂ productions and H₂/O₂ molar ratios obtained after the fifteen consecutive cycles. The materials showed high cyclability and stable H₂ production over the consecutive cycles. In all cases, the molar ratio of H₂ and O₂ is around 2 (2.02 ± 0.02). XRD and SEM characterization after the cycles confirm the stability of the material throughout the process (Figure xviii).

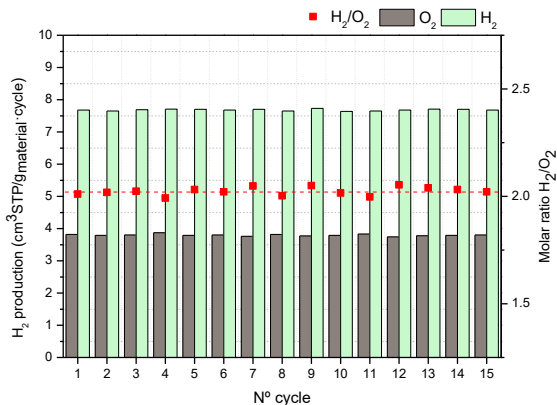


Figure xvii. H₂ and O₂ production during fifteen consecutive cycles tested in oxidation step with H₂O with the synthesized modified cerium oxide type Ce_{0.9}B_{0.1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe and Cu) by reactive grinding in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H₂O at 800 °C.

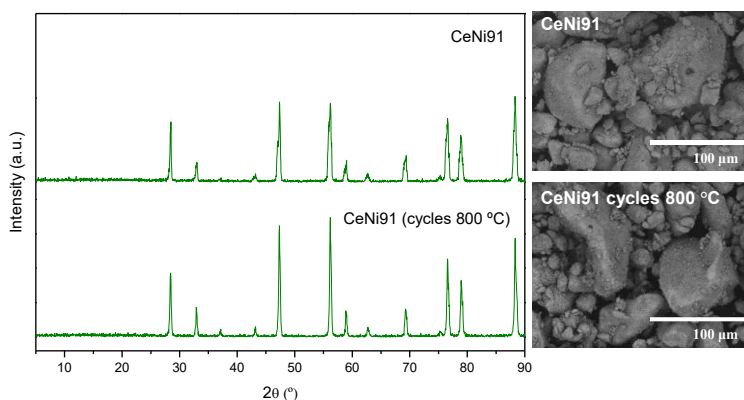


Figure xviii. XRD diffractograms of the synthesized modified cerium oxide type Ce_{0.9}Ni_{0.1}O_{2±δ} (CeNi91) by reactive grinding after fifteen consecutive cycles, in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H₂O at 800 °C.

IV.4. Shaping of the most active materials into macroscopic structures

The powder materials were shaped into macroscopic structures following two different strategies: RPC structures and monoliths with regular channel size coated with the active materials. RPCs are self-supported porous structures, entirely made of active material. RPC combines the advantages of being made completely of the redox material, high surface area and efficient volumetric radiative absorption (Haeussler et al., 2020). The monoliths are multi-channel ceramic porous supports, chemically inert to the reactions involved in the thermochemical process and coated by a thin layer of the active material. This configuration shares similar advantages with the RPCs, but also enhances gas–solid contact, mass transfer and low pressure drop. Coated monoliths with different geometries and channel sizes have been tested in the past for this application, but mainly used as support for ferrite-based oxide materials (Gokon et al., 2011; Roeb et al., 2006).

IV.4.1. Reticulated Porous Ceramics Foams (RPCs)

LANi82 was selected as material for optimization of the replica method used for manufacturing ceramic sponges and to prepare pure CeO₂ and doped CeO₂ RPC structures in literature. La_{0.8}Al_{0.2}NiO_{3±δ} particles were dispersed in water (1:3 mass ratio) using Dolapix CE 64 as deflocculating agent to prevent agglomeration of the smaller particles during the process. The suspension was stirred at 85 °C for 15 min, before the addition of Optapix PA 4G as organic binder agent. After that, the slurry was stirred for 30 more minutes, adding several drops of Contraspum KWE as non-ionic anti-foaming reagent. The proportions of the reactants and precursors were optimised, with the formation of a stable RPC structure (shaped structure) at the end of the overall process as response variable. The polyurethane foam (PUS) was shaped as a cylinder of Ø = 3 cm and L = 3 cm and submerged in the slurry, covering the surface of its walls with the slurry. The PUS was maintained in the slurry for 10 min, and then the excess of slurry was removed from surfaces and the cylinder dried at ambient temperature. The coating procedure was repeated twice, obtaining an appropriate density and thickness of the coated film to ensure the

mechanical stability of the final RPC after the removal of the PUS. The polyurethane foam acted as sacrificing organic scaffold, being calcined, and burned out from the final structure. At the same time, the inorganic walls were sintered during this final calcination step. The heating rate and the final temperature are critical variables in the final porosity and mechanical strength of the RPC, and consequently, both were optimised by evaluating different calcination programs. The goal was the formation of an RPC structure without partial collapsing of walls or complete destruction at the end of the process. According to that variable, the calcination method was finally optimised as described in Table x.

Table x. Conditions of the programs for optimized RPC structures in calcination step.

Step	Heating ramp (°C·min ⁻¹)	Isothermal stage	Temperature (°C)
1	0.5	-	25-100
2	1.5	-	100-250
3	2.5	-	250-750
4	-	60 min	750
5	5	-	750-1,000
6	-	400 min	1,000

However, the mechanical strength, porosity, and wall thickness, are critical variables for a further application of the RPCs and are also influenced by the slurry prepared in the first step of the process (Kodama et al., 2009). All those properties will affect the performance of the LANi82-RPC during the thermochemical cycles and the lifetime of the RPC when placed in a potential solar cavity reactor. Consequently, the influence of the composition of the slurry on the properties of the final RPC structure was also analyzed by varying the proportion of Dolapix (deflocculating agent) and Optapix (organic binder) during the slurry preparation. Dolapix improves the dispersion of the perovskite particles in the slurry, promoting a more compact washcoat product. Thus, porosity increases from LANi82-RPC-1 to LANi82-RPC-2 (Table xi).

Table xi. Results of the mercury (Hg) porosimetry for different tests.

Material	Dolapix /Octapix (wt %)*	Total intrusion volume (mL·g ⁻¹)	Porosity (%)	Total pore area (m ² ·g ⁻¹)
LANi82-RPC-1	1.67 / 0.10	0.23	48.31	1.14
LANi82-RPC-2	0.83 / 0.10	0.36	59.61	1.65
LANi82-RPC-3	1.67 / 0.20	0.39	65.39	1.70
LANi82-RPC-4	0.83 / 0.10	0.35	63.42	1.67

**(wt %) respect LANi82 powder in the mixture*

At the same time, Optapix is necessary to cover the PUS walls completely with the slurry, obtaining appropriate wall thickness and avoiding the collapse of the RPC. Thus, LANi82-RPC-3 and LANi82-RPC-4, with a higher amount of Optapix in the slurry composition, allow a higher porosity, even when increasing the Dolapix in LANi82-RPC-3. Lower amounts of Dolapix or Octapix than 1.67 and 0.10 wt % provokes a deficient coating of the sponge leading to a collapse of the structure during calcination. Another important value regarding the RPC structures is their mechanical strength. The mechanical strength was evaluated with the breaking strength of the different RPC materials obtaining that RPC structures with higher breaking strength were the LANi82-RPC-3 and LANi82-RPC-4 with values around 43-50 N. This implies that a joint modification of the amounts of Dolapix and Optapix, apart from improving the porosity, contributes to giving more mechanical strength to the final RPC structures.

The results obtained with the four RPCs in Table xi for H₂ production in five consecutive cycles are collected in Figure xix. All the structures showed stable behavior during the five consecutive cycles, accompanied by remarkable values of H₂ production. However, it is important to note that the LANi82-RPC with the highest H₂ production (8.30 ± 0.03 H₂ cm³STP·g_{material}⁻¹·cycle⁻¹) was the LANi82-RPC-3 followed closely by LANi82-RPC-4 with a value near to 7.90 ± 0.13 H₂ cm³STP·g_{material}⁻¹·cycle⁻¹. The better performance of these two structures could be due to their better properties in terms of porosity (65.39 and 63.42 %, respectively). Both

LANi82-RPC-2 and LANi82-RPC-4 were prepared with higher binder proportion (Optapix) than the other, ensuring a better cohesion within the particles of perovskite in the RPC walls. Consequently, the materials with lower porosity showed the lowest H₂ production, with 7.10 ± 0.04 and 6.70 ± 0.27 H₂ cm³STP·g_{material}⁻¹·cycle⁻¹ for LANi82-RPC-1 and LANi82-RPC-2, respectively.

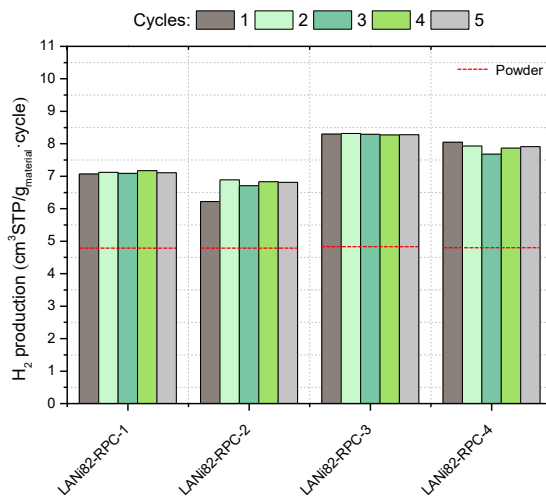


Figure xix. H₂ production during five consecutive cycles tested in oxidation step with H₂O with the synthesized perovskite type LANi82 by reactive grinding shaped in RPC structures, tested in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H₂O at 800 °C.

One important fact is that the RPC structures outperformed the H₂ production of the powder perovskite by a factor of up to 1.5-2. A clear reason for this enhanced activity is due to the wide macroporosity of the RPCs, improving the better contact and the diffusion of reactants and products as well as the heat transmission phenomena inside the tubular reactor. Additionally, all the materials showed H₂/O₂ ratios close to 2, the theoretical stoichiometric one for water splitting.

The analysis of the materials by XRD after five consecutive cycles at 800 °C (Figure xx) showed that the perovskite materials do not present any structural modifications or segregation phenomena maintaining their initial phases. These results reinforce the favorable prospects for large-scale

H₂ production by thermochemical cycles using the LANi82-RPC-3 at low temperatures (800 °C).

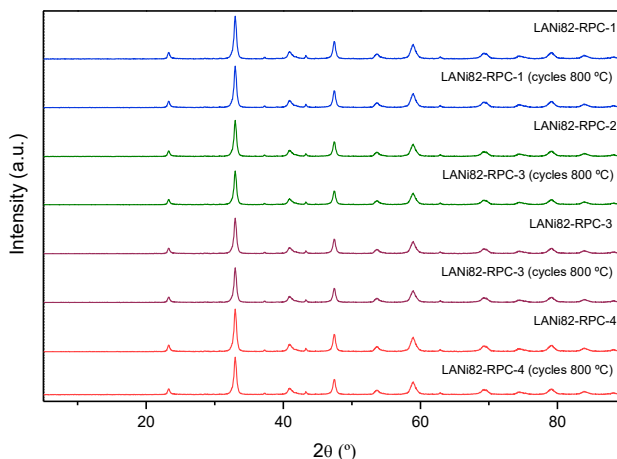


Figure xx. XRD diffractograms of the synthesized perovskite type LANi82 by reactive grinding after five consecutive cycles shaped in RPC structures, tested in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H₂O at 800 °C.

Formulation of LANi82-RPC-3 was also used for the shaped of the LCNi82 perovskite into RPC macroporous structure. In case of CeNi91, the replica method follows that reported by our research group for iron-doped ceria, with Dolapix and Octapix proportions of 0.83 % and 0.1 %, respectively (Orfila et al., 2021). RPC structures LCNi82-RPC and CeNi91-RPC showed a porosity of 58.38 and 46.35 %, respectively, mechanical strength corresponding to 40.8 and 32.1 N, respectively.

Regarding the application of these RPCs for thermochemical water splitting (Figure xxi), LCNi82-RPC and CeNi91-RPC showed remarkable H₂ productions of 11.18 ± 0.04 and 13.98 ± 0.04 H₂ cm³STP·g_{material}⁻¹·cycle⁻¹, respectively. In both cases those values almost double those obtained with the same materials in powder. Both structures showed H₂/O₂ ratios close to 2 in all the cycles, the theoretical stoichiometric one for water splitting, and their characterization before and after the cycles were quite similar, confirming the stability of the materials.

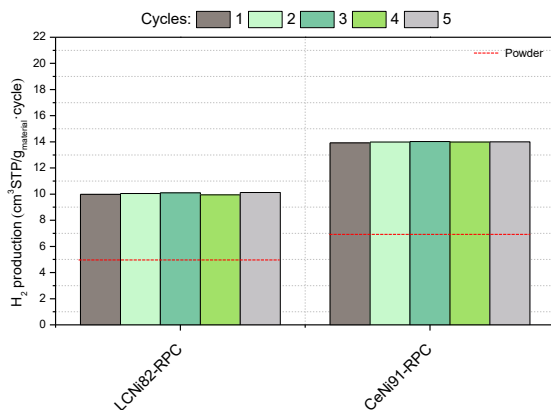


Figure xxi. H₂ during five consecutive cycles tested in oxidation step with H₂O with the synthesized perovskite type LCNi82 and modified cerium oxide type CeNi91 by reactive grinding shaped in RPC structures, tested in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H₂O at 800 °C.

IV.4.2. Ordered ceramic monoliths

The RPC structures prepared in the previous section consist entirely of the active material. However, their open structure is formed by channels of irregular size and shape, closed or blocked channels can contribute to porosity, but not necessarily to the enhancement of activity in the reactor. Thus, in this Doctoral Thesis an alternative was evaluated, consisting of coating of a thin layer of the active material on the surface of monoliths with regular channel distribution. Monoliths with parallel channels of different geometry and size were selected (Figure xxii): a) magnesium aluminium silicate monoliths with straight cylindrical channels and b) cordierite monoliths with straight square channels and honeycomb structure.

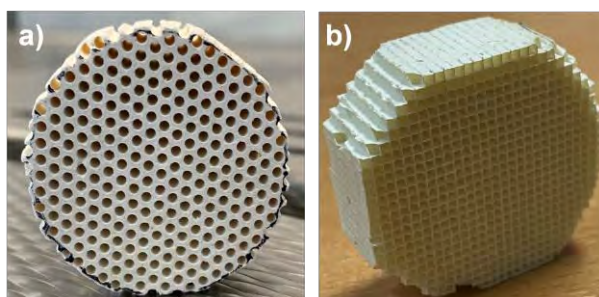


Figure xxii. a) Monolith with circular channels and b) honeycomb monolith with square channels.

The coating process was done by immersion as in the case of the RPCs using Dolapix and Octapix proportions of 0.83 and 0.05 wt.% for the monolith with circular channels and 0.41 and 0.05 wt.% for the honeycomb, with smaller opening square channels. These proportions allow successive controlled impregnations of the walls to increase the thickness of the layer without clogging the channels. In the case of the monoliths, as for the porous ceramic foams of the RPC type, the optimum number of impregnations was three impregnations, leaving a total quantity of material on the surface of 5-6 g. Images of the final materials are shown in Figure xxiii.

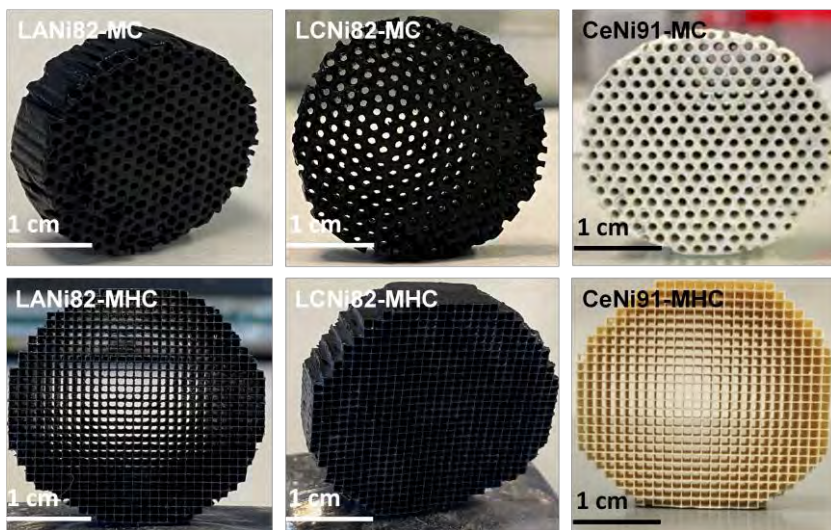


Figure xxiii. Images of the coated monoliths. MC corresponds to monoliths with circular channels and MHC corresponds to honeycomb monoliths.

The initial unimpregnated monoliths presented porosities of 44 and 49 % for the circular and honeycomb monoliths, respectively, and these values decrease when the materials are coating their surfaces. Thus, the circular geometry monoliths presented porosities between 27-30 %, while the square geometry monoliths of the honeycomb presented higher values, being between 34-35 %. The mechanical strength was > 200 N in all cases, which is the upper limit of the technique, being these results influenced by the mechanical strength of the initial structures.

All the coated monoliths were tested in five consecutive thermochemical cycles for water splitting (Figure xxiii). Coated MHC structures allow an outstanding H_2 production as compared to the materials in powder or even shaped as RPC with values between 16 and 19 $H_2 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{cycle}^{-1}$ of active material supported on the monolith.

One important thing to consider when comparing the results obtained with the RPCs and the monoliths is the different proportions of active mixed metal oxide in each structure (100 % for RPC and 17 to 31 % for the monoliths). Consequently, although the specific activity shown by the monoliths in Figure xxiv is slightly higher than that of the RPCs, the total mass structure necessary for an equivalent production is ca. 4 to 8 times higher, and consequently, a similar increase in the reactor size would be expected when choosing monoliths over RPCs for its application.

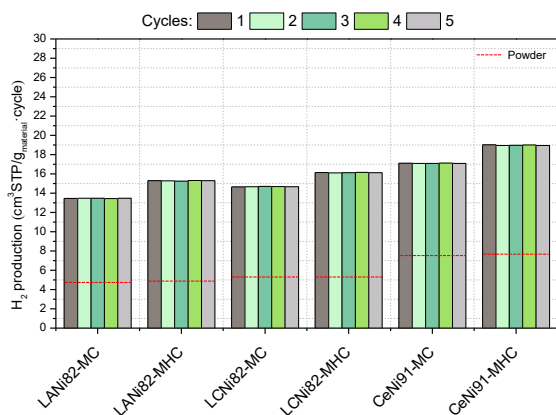


Figure xxiv. H_2 during five consecutive cycles tested in oxidation step with H_2O with the synthesized perovskites type LANi82, LCNi82 and modified cerium oxide type CeNi91 by reactive grinding shaped in monolith structures type MC and MHC, tested in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H_2O at 800 °C.

Considering a future scaling up and industrial application of these systems, the potential loss of mechanical strength and increasing fragility of the macroporous structures due to the thermochemical process at 800 °C in the presence of water was evaluated before the cycles using the Chatillon apparatus. The results were equivalent to those shown by the macroporous structures before the cycles, also no fractures in the coated layers of the

monoliths were also observed. Thus, besides the cyclability in terms of H₂ production, these results confirm the stability of the structures along the cycling thermochemical process.

It is worth highlighting that these results have been obtained at 800 °C, which is a thermal reduction temperature considerably lower than those usually reported for two steps thermochemical cycles. This temperature allows a change of concept regarding the solar reactor for the two-step thermochemical water splitting. For example, the direct heated solar reactor necessary to achieve temperatures higher than 1,000-1,300 °C can be substituted by thermal solar reactors with indirect heating, decoupling the chemical reactor and the solar receiver. Both systems would be linked by a solar-heated transfer fluid, indirectly heated by systems such as a moving particle bed or molten salts (Yuan et al., 2015). This change of concept to achieve the temperature necessary for thermal reduction would be possible when working at 800 °C, simplifying the H₂ production concept for the near future commercialization of this technology. Moreover, that temperature makes possible the combination of the two-step thermochemical cycles with alternative heat sources, such as nuclear waste heat from the future fourth generation of nuclear reactors (Safari & Dincer, 2020).

IV.5. Analysis of a solar plant for H₂ production by thermochemical water splitting

In this Doctoral Thesis, different non-stoichiometric metal oxides (perovskites and modified cerium oxides) have been studied and evaluated for H₂ production by thermochemical cycles in different types of structures. In this part, a simplified theoretical analysis of a solar plant for H₂ production by thermochemical cycles using thermosolar energy will be taken out. Also, an energetic and exergetic evaluation will be carried out, comparing it with other values reported in the literature (Marugán et al., 2012; Yadav & Banerjee, 2016; Orfila et al., 2020) through parameters such as solar energy to fuel conversion efficiency or exergetic efficiency.

IV.5.1. Theoretical analysis of a solar plant for H₂ production by thermochemical water splitting

The selection of a metal oxide for industrial scale application in a H₂ production plant by thermochemical cycles is not only based on the total amount H₂ production ($\text{H}_2 \text{ cm}^3 \text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1}$) for a total reaction extent of 100 %, other parameters such as the H₂ production rates per unit time ($\text{cm}^3 \text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), which will be referred to as V_{specific} , of the different materials have to be taken into account to maximize the annual production of the plant.

In this case LANi82, LCNi82 and CeNi91 in different shaped form (RPC, MC, and MHC) were evaluated. The specific H₂ production rate is calculated from equation Eq.IX, considering the time needed for a complete cycle with each material (considering the thermal reduction and oxidation with H₂O steps, which are carried out consecutively).

$$V_{\text{specific}} (\text{H}_2 \text{ cm}^3 \text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{\text{Total production} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1})}{\text{Total time} (\text{min} \cdot \text{cycle}^{-1})} \quad \text{Eq.IX}$$

For the calculation of this rates, the total production and cycle times have been used, but this rates has also been evaluated assuming a production corresponding to 80 % and 90 % of this total, given that due to the shape of the H₂ production curves (Figure xxv), operating with a lower reaction extent than the total can lead to a considerable decrease in the time required for each cycle, increasing the overall specific H₂ production speed. The perovskite LANi82, despite not having the highest H₂ production, is the one with the highest specific rate at the different total conversions evaluated (100, 90 and 80 %). The material LANi82-MHC showed the highest production rate with a reaction extent of 80 % with a value of $0.1880 \pm 0.0003 \text{ cm}^3 \text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ in 68 min (total time of thermal reduction and oxidation with H₂O) and $12.23 \text{ H}_2 \text{ cm}^3 \text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1}$.

The total number of cycles per day that could be obtained using this LANi82-MHC material with 80 % reaction extent, and taking into account that the plant will operate about 8 hour per day, in a period of 360 days, the number of cycles is 7 (Eq.X), which means a total of 2,520 cycles per year.

$$N^{\circ} \text{ cycles}_{\text{day}} = \frac{480 \text{ (min)}}{\text{Total cycle time (min)}}$$

Ec.X

Based on this number of daily cycles, the specific production of a plant operating with the LANi82-MHC material at 80 % reaction extent, giving a daily H₂ production value of 85.61 cm³STP·g_{material}⁻¹, and consequently an annual H₂ production of 30,819.6 cm³STP·g_{material}⁻¹ and total H₂ of 20,760 kg.

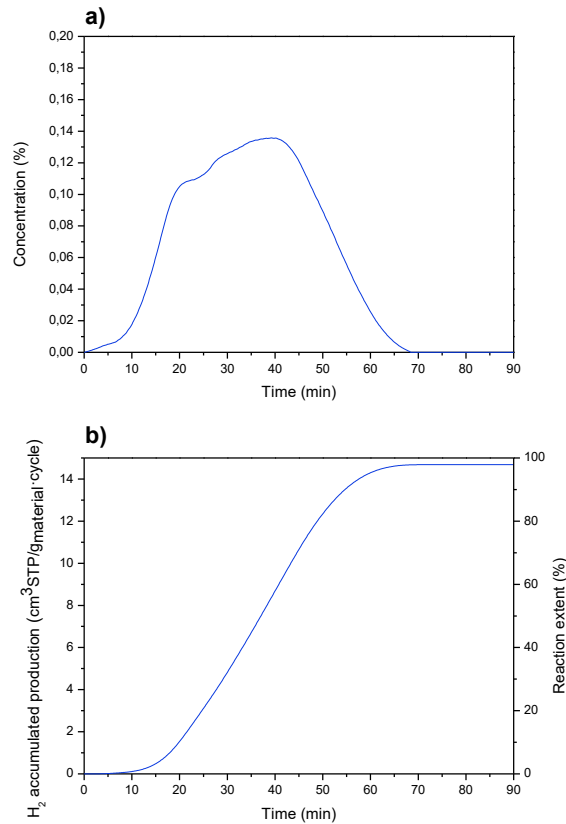


Figure xxv. H₂ production curves versus time: a) H₂ accumulated production concentration curve in a thermochemical and b) H₂ accumulated production curve with the synthesized perovskite type LCNi82 by reactive grinding shaped in monolith structures MC, tested in isothermal conditions with thermal reduction and oxidation with H₂O at 800 °C.

For that reason, the solar plant for H₂ production by thermochemical cycles to be designed will have as a starting point a production of H₂ = 1 mol·s⁻¹ using a perovskite type La_{0.8}Al_{0.2}NiO_{3±δ} shaped in honeycomb monolith (LANi82-MHC), operating under isothermal conditions for both the

thermal reduction and oxidation step with H_2O at $800\text{ }^\circ\text{C}$. The selected carrier gas and H_2O vapor stream molar ratios are $\text{N}_2:\text{H}_2 = 3$, $\text{N}_2:\text{O}_2 = 3$ and $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2 = 4$. Additionally, it is necessary a heliostat field to reach a solar concentration (C) of 2,500 suns, which is the usual concentration used in this application (Zoller et al., 2022).

Figure xxvii show the complete theoretical diagram of the solar plant with the two steps for H_2 production using solar thermal energy, thermal reduction, and oxidation with H_2O , as well as the composition of each stream involved in the process. For the analysis of the solar plant and in order to optimize the process, it is proposed to use two beds of active material in parallel, in which while in one the reduction step is taking place, in the other the oxidation step is taking place and vice versa. This is possible because the thermal reduction and oxidation steps with H_2O have approximately the same duration in time.

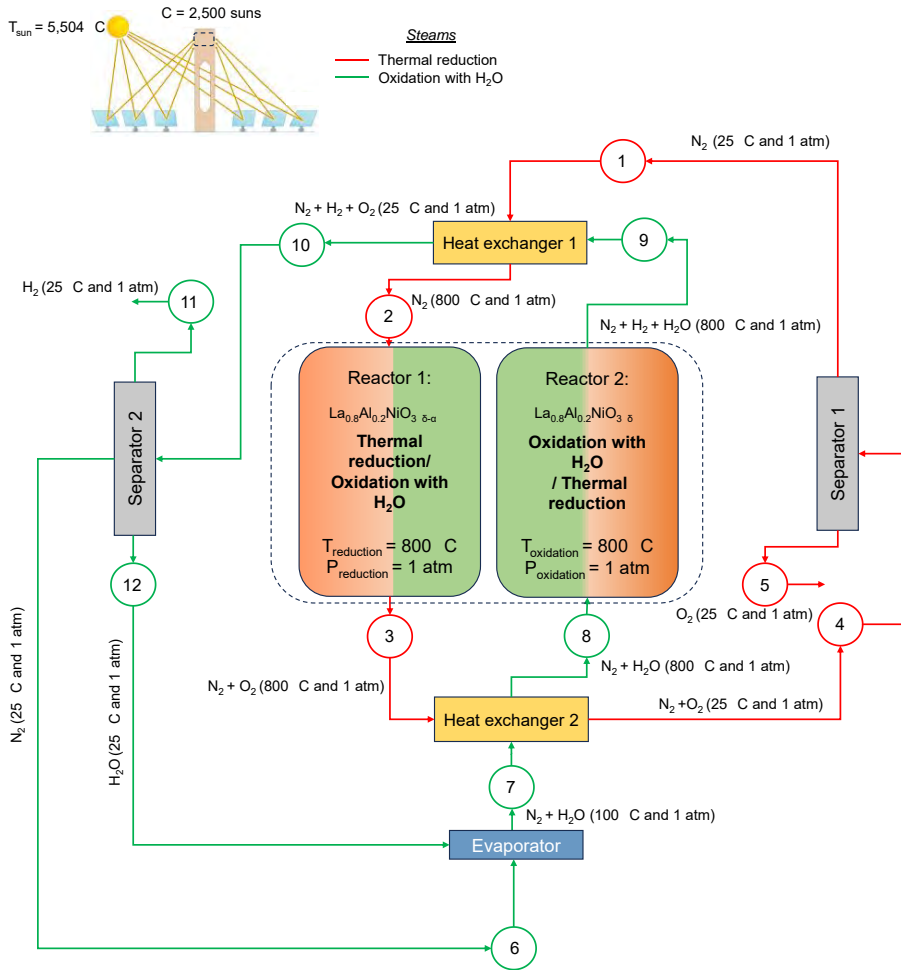


Figure xxvi. Process flow diagram for H₂ production by thermochemical water splitting using thermosolar energy, operating Reactor 1 in thermal reduction and Reactor 2 in oxidation with H₂O.

IV.5.2. Evaluation of the solar to fuel energy conversion efficiency and exergetic in a solar plant

The energetic and exergetic study of the cycles will be carried out taking into account that they operate in a stationary state, where neither the energy losses caused by friction of the fluid flow nor kinetic aspects of the process will be considered, and assuming an ideal behavior of the gases in order to simplify the calculations to be carried out. The thermodynamic properties were obtained using the HSC Chemistry 6.1 program of the company *OUTOTEC RESEARCH OY*[®], the cycles being normalized to a production of 1 mol·s⁻¹ of H₂.

The solar reactor where the thermal reduction takes place will be assumed as a perfectly insulated black body, so the solar radiation absorption efficiency is defined according to equation Eq.XI (Weinstein et al., 2015).

$$\eta_{abs} = \frac{Q_{reactor}}{Q_{solar}} = 1 - \frac{\sigma \cdot T_{reactor}^4}{I \cdot C} \quad \text{Eq.XI}$$

Where Q_{solar} is the total heat input to the cycle (kW); $Q_{reactor}$ is the heat required for thermal reduction to take place (kW); σ is the Stefan-Boltzmann constant ($5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$); $T_{reactor}$ is the temperature of the solar reactor as its the limiting step (K); I is the direct normal solar irradiation with a value of $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ and C is the concentration ratio in "suns", which relates the received energy to the concentrated energy taking into consideration the optical losses of the system. Taking these values into account, the solar absorption performance is $\eta_{abs} = 0.970$. The energy and exergetic evaluation were calculated following the equations (Fletcher & Noring, 1983; Petela, 2003):

$$Q_{reactor} = Q_{reduction} + Q_{heatingN_2} \quad \text{Eq.XII}$$

$$Q_{reduction} = n_{H_2} \cdot T_{reduction} \cdot \Delta S|_{reactants@T_0P_0 \rightarrow products@T_{reduction}P_0} \quad \text{Eq.XIII}$$

$$Q_{heatingN_2} = n_{H_2} \cdot \Delta H|_{N_2@T_0 \rightarrow T_{reduction}} \quad \text{Eq.XIV}$$

$$Q_{steam.gen} = n_{H_2O} \cdot (\Delta H|_{H_2O@T_0 \rightarrow T_{steam.gen}} + \lambda_{vapor} + \Delta H|_{H_2O@T_{steam.gen} \rightarrow T_{oxidation}}) + n_{N_2} \cdot \Delta H|_{N_2@T_0 \rightarrow T_{oxidation}} \quad \text{Eq.XV}$$

$$Q_{solar} = \frac{Q_{reactor}}{\eta_{abs}} = \frac{Q_{reduction} + Q_{heatingN_2} + Q_{steam.gen}}{\eta_{abs}} \quad \text{Eq.XVI}$$

$$Q_{cooling} = n_{O_2} \cdot \Delta H|_{O_2@T_{reduction} \rightarrow T_0} + n_{N_2} \cdot \Delta H|_{N_2@T_{reduction} \rightarrow T_0} \quad \text{Eq.XVII}$$

$$Q_{condenser} = n_{H_2} \cdot \Delta H|_{H_2@T_{oxidation} \rightarrow T_0} + n_{H_2O} \cdot (\Delta H|_{H_2O@T_{oxidation} \rightarrow T_{cond.}} + \lambda_{cond.} + \Delta H|_{H_2O@T_{cond.} \rightarrow T_0}) + n_{N_2} \cdot \Delta H|_{N_2@T_{oxidation} \rightarrow T_0} \quad \text{Eq.XVIII}$$

Finally, assuming an efficiency of 75 % for the heat recovery systems in the system, Q_{solar} is recalculated according to Eq.XIX (Diver et al., 2008):

$$Q'_{solar} = Q_{solar} - 0.75 \cdot (Q_{condenser} + Q_{cooling}) \quad \text{Eq.XIX}$$

Where the upper calorific value of H_2 is $HHV_{H_2} = 286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Giaconia, 2014), the efficiency is calculated according to equation Eq.XX:

$$\eta_{sun\ to\ fuel} = \frac{n_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{Q_{solar} + Q_{steam.gen}} \quad \text{Eq. XX}$$

Afterwards the ε_{exergy} is calculated following the equations Eq. XXI and Eq. XXII, where Ψ_{solar} is the exergy associated to the heat input by solar ε_{exergy} . And $T_{sun} = 5.777$ K since this is considered the effective temperature of the sun (Parrott, 1993). Ψ_{ch,H_2} is defined as the chemical exergy of H_2 , with a value of $235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Schieber et al., 2017).

$$\Psi_{solar} = Q'_{solar} \cdot \left(1 - \frac{4}{3} \cdot \frac{T_0}{T_{sol}} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{T_0}{T_{sol}} \right)^4 \right) \quad \text{Eq. XXI}$$

$$\varepsilon_{exergy} = \frac{0,65 \cdot n_{H_2} \cdot \Psi_{ch,H_2}}{\Psi_{solar}} \quad \text{Eq. XXII}$$

In Figure xxvii solar to fuel efficiency ($\eta_{sun\ to\ fuel}$), as well as exergy efficiencies of the studied perovskite (LANi82) are compared with other cycles found in the literature (Marugán et al., 2012; Yadav & Banerjee, 2016; Orfila et al., 2020). The solar to fuel energy efficiency obtained with perovskite LANi82-MHC reaches a value for the studied conditions of 0.41 and an exergy efficiency value of 0.29, all at an isothermal operating temperature of $800 \text{ }^\circ\text{C}$. These values are quite considerable, being above other materials with higher operating temperatures. The main problem that makes the comparison difficult is the different experimental conditions of each material, which makes it difficult to thermodynamically relate these cycles to each other. However, it is shown that working isothermally at a temperature of $800 \text{ }^\circ\text{C}$ allows an overall reduction in terms of heat requirements, which makes this perovskite a potentially promising material for H_2 production.

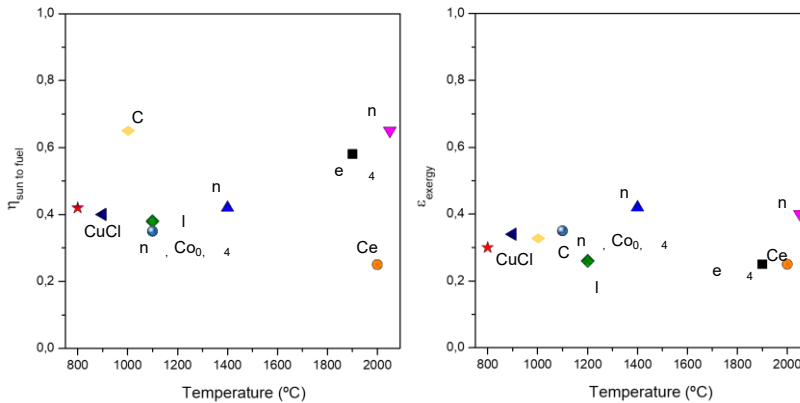


Figure xxvii. a) Solar to fuel conversion efficiencies ($\eta_{sun\ to\ fuel}$) and b) exergetic efficiency (ϵ_{exergy}) for different materials in thermochemical cycles, being the material studied marked with red star (★) and the studied perovskite type LANi82-MHC (conditions: $1\ mol \cdot s^{-1}$ of H_2 , $N_2:H_2 = 3$, $N_2:O_2 = 3$, $H_2O:H_2 = 4$ y $C = 2,500\ suns$).

VII. References

- Abanades, S., Flamant, G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, 80 (12), 1611–1623, 2006.
- Abanades, S. Metal oxides applied to thermochemical water-splitting for hydrogen production using concentrated solar energy. *ChemEngineering*, 3 (3), 1-28, 2019.
- Abanades, S., Haeussler, A. Two-step thermochemical cycles using fibrous ceria pellets for H_2 production and CO_2 reduction in packed-bed solar reactors. *Sustainable Materials and Technologies*, 29, e00328, 2021.
- Ackermann, S., Takacs, M., Scheffe, J., Steinfeld, A. Reticulated porous ceria undergoing thermochemical reduction with high-flux irradiation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 107, 439–449, 2017.
- Adithya G.T., Sivasankari C. Stable and microcrystalline Ce-Fe Bi-metal oxide nano particles: Synthesis, characterization and fluoride adsorption performance in drinking water. *Indian Journal of Chemical Technology*, 26, 122–130, 2019.

- Bayón, A., De La Peña O'Shea, V. A., Serrano, D. P., Coronado, J. M. Influence of structural and morphological characteristics on the hydrogen production and sodium recovery in the NaOH-MnO thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (30), 13143–13152, 2013.
- Bekru, A. G., Zelekew, O. A., Andoshe, D. M., Sabir, F. K., Eswaramoorthy, R. Microwave-assisted synthesis of CuO nanoparticles using cordia africana Lam. leaf extract for 4-nitrophenol reduction. *Journal of Nanotechnology*, 2021, 1-12, 2021.
- Bhosale, R. R., Takalkar, G., Sutar, P., Kumar, A., AlMomani, F., Khraisheh, M. A decade of ceria based solar thermochemical H₂O/CO₂ splitting cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (1), 34–60, 2019.
- Bilgen, S., Sarıkaya, İ. Energy conservation policy and environment for a clean and sustainable energy future. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy*, 13 (3), 183–189, 2018.
- Boretti, A. (2021). Technology Readiness Level of Solar Thermochemical Splitting Cycles. *ACS Energy Letters*, 6 (4), 1170–1174, 2021.
- Call, F., Roeb, M., Schmücker, M., Sattler, C., Pitz Paal, R. Ceria doped with zirconium and lanthanide oxides to enhance solar thermochemical production of fuels. *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (13), 6929–6938, 2015.
- Chambon, M., Abanades, S., & Flamant, G. Solar thermal reduction of ZnO and SnO₂: Characterization of the recombination reaction with O₂. *Chemical Engineering Science*, 65 (11), 3671–3680, 2010.
- Charvin, P., Abanades, S., Beche, E., Lemont, F., Flamant, G. Hydrogen production from mixed cerium oxides via three-step water-splitting cycles. *Solid State Ionics*, 180 (14–16), 1003–1010, 2009.
- Chinthakuntla, A., Venkateswara Rao, K. Structural analysis of CuO nanomaterials prepared by novel microwave assisted method, *Journal of Atoms and Molecules*, 4 (5), 803-806, 2014.
- da Silva Veras, T., Mozer, T. S., da Costa Rubim Messeder dos Santos, D., & da Silva César, A. (2017). Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (4), 2018–2033, 2017.
- Danks, A. E., Hall, S. R., Schnepf, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3 (2), 91–112, 2016.

- Dincer, I. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2), 1954–1971, 2012.
- Diver R.B., Miller J.E., Allendorf M.D., Siegel N.P., Hogan R.E. Solar Thermochemical Water-Splitting Ferrite-Cycle Heat Engines. *Journal of Solar Energy Engineering*. 130 (4), 41001-41009, 2008.
- European Commission. Consumption of hydrogen and share in final energy in EU decarbonisation scenarios in 2050, *Official Journal of the European Union*, 2019a.
- European Commission. The European Green Deal, *Official Journal of the European Union*, 2019b.
- European Commission. A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe, *Communication from the Commission to the European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and The Committee of the Regions*, 2020a.
- European Commission. Study on “Solar Fuels Research & Invest: Defining and developing the global solar fuel value chain: techno-economic analysis and pathways for sustainable pathways for sustainable implementation”, *Official Journal of the European Union*, 2020b.
- European Parliament., European Council, *Official Journal of the European Union*, Directive (EU) 2018/2001, 2018.
- Ethiraj, A. S., Kang, D. J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method, *Nano Express*, 7 (1), 70, 2012.
- Fletcher, E. A. Solarthermal and solar quasi-electrolytic processing and separations: Zinc from zinc oxide as an example. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (6), 1999.
- Furler, P., Scheffe, J. R., Steinfeld, A. Syngas production by simultaneous splitting of H₂O and CO₂ via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor. *Energy and Environmental Science*, 5 (3), 6098–6103, 2012.
- Furler, P., Scheffe, J., Marxer, D., Gorbar, M., Bonk, A., Vogt, U., Steinfeld, A. Thermochemical CO₂ splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dual-scale porosities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (22), 10503–10511, 2014.
- Ghasdi, M., Alamdari, H. CO sensitive nanocrystalline LaCoO₃ perovskite sensor prepared by high energy ball milling. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 148 (2), 478–485, 2010.

- Giaconia, A. Thermochemical production of hydrogen. *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, 263–280, 2014.
- Giesche, H. Mercury porosimetry: A general (practical) overview. *Particle and Particle Systems Characterization*, 23 (1), 9–19, 2006.
- Gokon, N., Takahashi, S., Yamamoto, H., Kodama, T. Thermochemical two-step water-splitting reactor with internally circulating fluidized bed for thermal reduction of ferrite particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (9), 2189–2199, 2008.
- Gokon, N., Suda, T., Kodama, T. Oxygen and hydrogen productivities and repeatable reactivity of 30-mol % Fe-, Co-, Ni-, Mn-doped CeO_{2-δ} for thermochemical two-step water-splitting cycle. *Energy*, 90, 1280–1289, 2015.
- Govindarajan, D., Uma Shankar, V., Gopalakrishnan, R. Supercapacitor behavior and characterization of RGO anchored V₂O₅ nanorods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (17), 16142–16155, 2019.
- Haeussler, A., Abanades, S., Costa Oliveira, F. A., Barreiros, M. A., Caetano, A. P. F., Novais, R. M., Pullar, R. C. Solar Redox Cycling of Ceria Structures Based on Fiber Boards, Foams, and Biomimetic Cork-Derived Ecoceramics for Two-Step Thermochemical H₂O and CO₂ Splitting. *Energy and Fuels*, 34 (7), 9037–9049, 2020.
- Haeussler, A., Abanades, S., Julbe, A., Jouannaux, J., Cartoixa, B. Two-step CO₂ and H₂O splitting using perovskite coated ceria foam for enhanced green fuel production in a porous volumetric solar reactor. *Journal of CO₂ Utilization*, 41, 101257, 2020.
- Haeussler, A., Julbe, A., Abanades, S. Investigation of reactive perovskite materials for solar fuel production via two-step redox cycles: Thermochemical activity, thermodynamic properties and reduction kinetics. *Materials Chemistry and Physics*, 276 (15), 125358, 2022.
- Hao, Y., Yang, C. K., & Haile, S. M. Ceria-zirconia solid solutions (Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}, x ≤ 0.2) for solar thermochemical water splitting: A thermodynamic study. *Chemistry of Materials*, 26 (20), 6073–6082, 2014.
- Herradón, C., Molina, R., Marugán, J., Botas, J. A. Experimental assessment of the cyclability of the Mn₂O₃/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (1), 91–100, 2019.

- International Energy Institute. In partnership with Statistical Review of World Energy 2023, *Statistical Review of World Energy*, 72nd edition, 2023.
- Jin, J., Fu, M., Wang, L., Ma, T., Li, X., Jin, F., Lu, Y. Water-splitting mechanism analysis of Sr/Ca doped LaFeO₃ towards commercial efficiency of solar thermochemical H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2), 1634–1641, 2021.
- Joo, K., Suh, J. H., Lee, D., Ahn, K. Impact of the global financial crisis on the crude oil market. *Energy Strategy Reviews*, 30, 100516, 2020.
- Kaneko, H., Miura, T., Ishihara, H., Taku, S., Yokoyama, T., Nakajima, H., Tamaura, Y. Reactive ceramics of CeO₂-MO_x (M = Mn, Fe, Ni, Cu) for H₂ generation by two-step water splitting using concentrated solar thermal energy. *Energy*, 32 (5), 656–663, 2007.
- Kodama, T., Gokon, N. Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production. *Chemical Reviews*, 107 (10), 4048–4077, 2007.
- Kodama, T., Hasegawa, T., Nagasaki, A., Gokon, N. A reactive Fe-YSZ coated foam device for solar two-step water splitting. *Journal of Solar Energy Engineering*, 131 (2), 0210081–0210087, 2009.
- Le Gal, A., Abanades, S. Catalytic investigation of ceria-zirconia solid solutions for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (8), 4739–4748, 2011.
- Leitner I., J., Chuchvalec, P., Sedmidubsky Ā, D., Ī Strejc, A., Abrman, P. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides, *Thermochimica Acta*, 395 (1-2), 27-46, 2002.
- Mao, Y., Gao, Y., Dong, W., Wu, H., Song, Z., Zhao, X., Sun, J., Wang, W. Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide – A review. *Applied Energy*, 267, 114860, 2020.
- Marugán, J., Botas, J. A., Martín, M., Molina, R., Herradón, C. Study of the first step of the Mn₂O₃/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (8), 7017–7025, 2012.
- Marugán, J., Botas, J. A., Molina, R., Herradón, C. Study of the hydrogen production step of the Mn₂O₃/MnO thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (10), 5274–5282, 2014.
- Naghavi, S. S., He, J., Wolverton, C. CeTi₂O₆ - A Promising Oxide for Solar Thermochemical Hydrogen Production. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12 (19), 21521–21527, 2020.

- Nakamura, T. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures, *Solar Energy*, 19 (5), 467-475, 1977.
- Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611, 2017.
- Orfila, M., Linares, M., Molina, R., Botas, J. A., Sanz, R., Marugán, J. Perovskite materials for hydrogen production by thermochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (42), 19329–19338, 2016.
- Orfila, M., Linares, M., Molina, R., Marugán, J., Botas, J. A., Sanz, R. (2020). Hydrogen production by water splitting with $Mn_{3-x}Co_xO_4$ mixed oxides thermochemical cycles: A thermodynamic analysis. *Energy Conversion and Management*, 216, 112945, 2020.
- Orfila, M., Sanz, D., Linares, M., Molina, R., Sanz, R., Marugán, J., & Botas, J. A. H_2 production by thermochemical water splitting with reticulated porous structures of ceria-based mixed oxide materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (33), 17458–17471, 2021.
- Orfila, M., Linares, M., Pérez, A., Barras-García, I., Molina, R., Marugán, J., Botas, J. A., Sanz, R. Experimental evaluation, and energy analysis of a two-step water splitting thermochemical cycle for solar hydrogen production based on $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$ perovskite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (97), 41209–41222, 2022.
- Parrott, J. E. Choice of an equivalent black body solar temperature. *Solar Energy*, 5 (3), 195, 1993.
- Petela, R. Exergy of undiluted thermal radiation. *Solar Energy*, 74 (6), 469–488, 2003.
- Qian, X., He, J., Mastronardo, E., Baldassarri, B., Yuan, W., Wolverton, C., Haile, S. M. Outstanding Properties and Performance of $CaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ for Solar-Driven Thermochemical Hydrogen Production. *Matter*, 4 (2), 688–708, 2021.
- Rao, C. N. R., Dey, S. Solar thermochemical splitting of water to generate hydrogen, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114 (51), 13385–13393, 2017.

- Riaz, A., Kremer, F., Kim, T., Sattayaporn, S., Tsuzuki, T., Lipiński, W., Lowe, A. Experimental demonstration of vanadium-doped nanostructured ceria for enhanced solar thermochemical syngas production. *Nano Energy*, 81, 105639, 2021.
- Riaz, A., Lipiński, W., & Lowe, A. Cyclic oxygen exchange capacity of Ce-doped V_2O_5 materials for syngas production: Via high-temperature thermochemical-looping reforming of methane. *RSC Advances*, 11 (37), 23095, 2021.
- Roeb, M., Sattler, C., Klüser, R., Monnerie, N., De Oliveira, L., Konstandopoulos, A. G., Agrafiotis, C., Zaspalis, V. T., Nalbandian, L., Steele, A., Stobbe, P. Solar hydrogen production by a two-step cycle based on mixed iron oxides. *Journal of Solar Energy Engineering*, 128 (2), 125–133, 2006.
- Roeb, M., Neises, M., Monnerie, N., Call, F., Simon, H., Sattler, C., Schmücker, M., Pitz-Paal, R. Materials-related aspects of thermochemical water and carbon dioxide splitting: A review. *Materials*, 5 (11), 2015–2054, 2012.
- Rudisill, S. G., Venstrom, L. J., Petkovich, N. D., Quan, T., Hein, N., Boman, D. B., Davidson, J. H., Stein, A. Enhanced oxidation kinetics in thermochemical cycling of CeO_2 through templated porosity. *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (4), 1692–1700, 2013.
- Russ, B., Buckingham, R., Brown, L., Moore, R., Helie, M. A. X., Carle, P., Pons, N., Denis, O. D. E., Duhamet, J., & Leybros, J. Summary of the sulfur-iodine process integrated laboratory-scale experiment. *Nuclear Technology*, 178 (1), 94–110, 2012.
- Safari, F., Dincer, I. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, 205, 112182, 2020.
- Şanlı, S. B., & Pişkin, B. Effect of B-site Al substitution on hydrogen production of $La_{0.4}Sr_{0.6}Mn_{1-x}Al_x$ ($x = 0.4, 0.5$ and 0.6) perovskite oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (45), 19411–19421, 2022.
- Schieber, G. L., Stechel, E. B., Ambrosini, A., Miller, J. E., Loutzenhiser, P. G. H_2O splitting via a two-step solar thermoelectrolytic cycle based on non-stoichiometric ceria redox reactions: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (30), 18785–18793, 2017.

- Singh, R. V., Pai, M. R., Banerjee, A. M., Nayak, C., Phapale, S., Bhattacharyya, D., & Tripathi, A. K. Cu–Cl Thermochemical Water Splitting Cycle: Probing Temperature-Dependent CuCl_2 Hydrolysis and Thermolysis Reaction Using In Situ XAS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147 (12), 7063–7076, 2022.
- Steinfeld, A., Sanders, S., & Palumbo, R. Design aspects of solar thermochemical engineering-A case study: two-step water splitting cycle using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ redox system, *Solar Energy*, 65 (1), 43-53, 1999.
- Thomas, J., P.K, Anitha., Thomas, T., Thomas, N. The influence of B-site cation in LaBO_3 (B = Fe, Co, Ni) perovskites on the nanomolar sensing of neurotransmitters. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 332, 129362, 2021.
- Venkataraman, K. S., Narayanan, K. S. Energetics of collision between grinding media in ball mills and mechanochemical effects. *Powder Technology*, 96 (3), 190-201, 1998.
- Weinstein, L. A., Loomis, J., Bhatia, B., Bierman, D. M., Wang, E. N., Chen, G. Concentrating Solar Power. *Chemical Reviews*, 115 (23), 12797–12838, 2015.
- Xiao, L., Wu, S. Y., & Li, Y. R. Advances in solar hydrogen production via two-step water-splitting thermochemical cycles based on metal redox reactions. *Renewable Energy*, 41, 1–12, 2012.
- Yadav, D., Banerjee, R. A review of solar thermochemical processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 497–532, 2016.
- Yilmaz, F., Balta, M. T., Selbaş, R. A review of solar based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 171–178, 2016.
- Yuan, C., Jarrett, C., Chueh, W., Kawajiri, Y., & Henry, A. A new solar fuels reactor concept based on a liquid metal heat transfer fluid: Reactor design and efficiency estimation. *Solar Energy*, 122, 547–561, 2015.
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., & Maddy, J. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (33), 14535–14552, 2016.
- Zoller, S., Koepf, E., Nizamian, D., Stephan, M., Patané, A., Haueter, P., Romero, M., González-Aguilar, J., Lieftink, D., de Wit, E., Brendelberger, S., Sizmann, A., Steinfeld, A. A solar tower fuel plant for the thermochemical production of kerosene from H_2O and CO_2 . *Joule*, 6 (7), 1606–1616, 202

1. INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1. Situación energética actual

En la actualidad, el continuo crecimiento demográfico de la población mundial, junto al desarrollo tecnológico y la industrialización, ha provocado un enorme incremento de la demanda energética, que constituye una de las grandes problemáticas que se presenta en la sociedad tanto a medio, como a largo plazo. Este incremento de la demanda de energía se está produciendo de forma acelerada y exponencial (Figura 1.1), haciendo que se estén alcanzando valores de consumo de energía nunca vistos con anterioridad (Dincer, 2023).

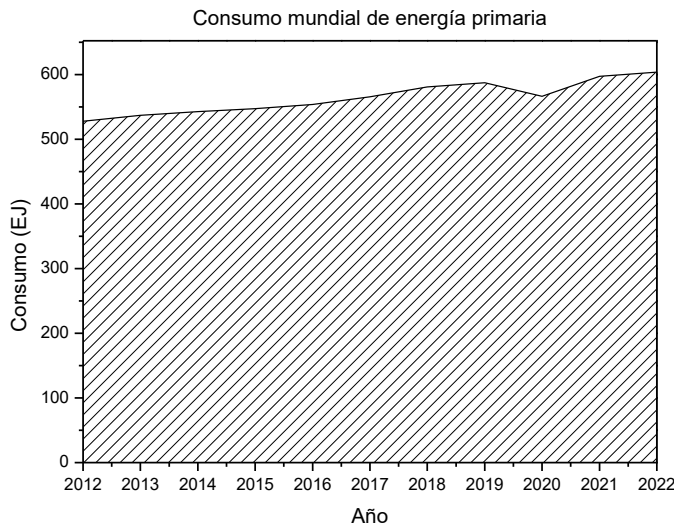


Figura 1.1. Consumo mundial de energía primaria en el periodo de los años 2012-2022.

Fuente: Energy Institute, 2023.

Para cubrir esta demanda, las fuentes de energía mayoritariamente utilizadas son las derivadas de orígenes fósiles. En el año 2022, el consumo mundial de energía primaria proveniente de fuentes de tipo origen fósil estuvo por encima del 80 % del total. En este aspecto, Europa se sitúa como una de las zonas geográficas con mayor consumo de energía proveniente de estas fuentes, estando entorno a un 70 %, además España estuvo bajo el mismo porcentaje de consumo (Energy Institute, 2023).

1. Introducción

Este uso mayoritario de fuentes de energía de origen fósil genera un grave impacto y deterioro sobre el medio ambiente (alteración de condiciones climáticas, inestabilidad de ecosistemas naturales o afectando incluso en el sector agrícola) como consecuencia de los gases contaminantes emitidos con el uso de estos. En particular, se destacan aquellos que se conocen como gases de efectos invernadero, siendo el CO₂ el principal representante. En la Figura 1.2 se muestra la evolución de las emisiones de CO₂ a nivel mundial en el periodo de los años 2012-2022, donde se observa cómo se ha mantenido un crecimiento continuo en las emisiones hasta llegar a valores cercanos a los $3,40 \cdot 10^{10}$ T en 2019 (International Energy Agency, 2023). El leve descenso en los últimos años (2020 y 2021) ha sido consecuencia de la crítica situación vivida a nivel mundial a raíz de la pandemia por el virus SARS-CoV-2 (COVID-19), lo cual generó una paralización de todos los sectores de la economía, en particular del sector industrial, aunque con su reactivación se ha recuperado la tendencia creciente que tenía la evolución de la curva de emisiones de CO₂, teniendo el valor histórico más alto de emisiones de CO₂ nunca antes registrado en el año 2022, con $3,43 \cdot 10^{10}$ T. Dentro de la Unión Europea (con un 2,0 % de descenso de emisiones de CO₂), España supera por casi el doble el incremento de emisiones en 2022 (7,1 %), lo que la sitúa como el tercer país en el ranking europeo con mayor incremento en emisiones, por detrás de Bulgaria (10,8 %) y Macedonia del Norte (7,4 %), y en la posición novena a nivel mundial.

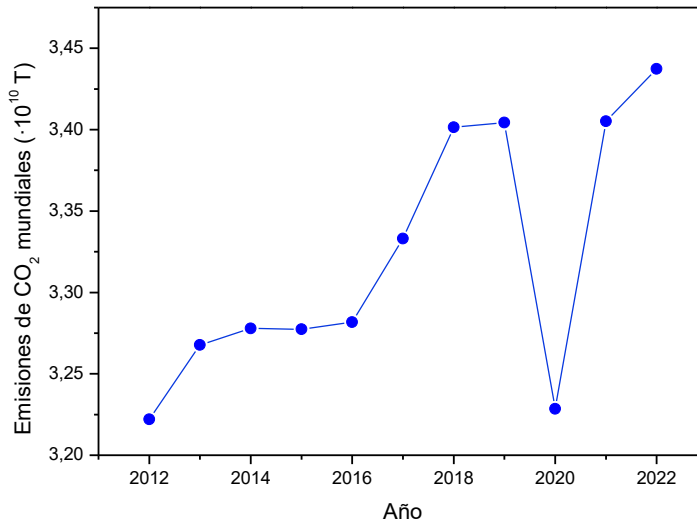


Figura 1.2. Evolución de las emisiones de CO₂ en el periodo de los años 2012-2022.
Fuente: Energy Institute, 2023.

A la problemática asociada a las emisiones de gases de efecto invernadero, se une que las fuentes de energía de origen fósil no son inagotables, por lo que al ritmo de consumo derivado de la demanda energética mundial actual se producirá una disminución considerable de las actuales reservas mundiales. En la actualidad no se puede estimar con precisión la cantidad de petróleo y otros combustibles fósiles que se encuentran en las reservas o cuanta cantidad puede ser extraída en el futuro. No obstante, la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), constituida por los países poseedores de las principales reservas de petróleo, con los datos de consumo energético a nivel mundial, estima que hay reservas de petróleo que podrían cubrir los próximos 42 años, para el gas natural 65 años y en el caso del carbón 150 años (Noussan et al., 2021). A la escasez de estos recursos, se une que la mayoría de las principales reservas de combustibles fósiles actuales provienen de países con una situación inestable tanto política como social. Esto genera que se produzca una situación continua de conflictos de intereses y alta incertidumbre donde no se garantiza un abastecimiento seguro, provocando una gran volatilidad de precios, como ya se vio principalmente en las crisis del petróleo de 1973 y 1979 entre otras, así como también en las fluctuaciones del precio de barril de petróleo producidas en los últimos años. Como consecuencia de esto, el

1. Introducción

precio medio del barril de petróleo ha ascendido de 69,66 €·año⁻¹ en el año 2018 a 92,64 €·año⁻¹ en el año 2022 (Joo et al., 2020; Belloumi et al., 2023).

Ante esta alarmante situación, multitud de países se están movilizando para poner una solución. Entre las medidas con mayor impacto, destacan el protocolo de Kioto del año 1997 (dando comienzo en el año 2005) y el acuerdo de París del año 2015, donde la Asamblea General de las Naciones Unidas estableció una serie de objetivos principales para su agenda 2030, a los que denominó: Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) recogidos en la Figura 1.3. Con todos estos acuerdos de políticas tanto de niveles nacionales como internacionales, lo que se busca como objetivo principal es una importante reducción de estos gases contaminantes. Se estima que es necesario disminuir alrededor de un 60 % de las emisiones de CO₂ para de este modo limitar el aumento total de la temperatura global a menos de 2 °C (Organización de las Naciones Unidas, 2015).



Figura 1.3. Objetivos de Desarrollo Sostenible ODS propuesto por la ONU.

Fuente: ONU, 2015.

Es bastante evidente que la solución para resolver estos problemas pasa por aumentar el consumo de energías renovables, tanto en lo que se refiere a la generación de electricidad, como al sector transporte y aplicaciones térmicas. En este sentido, la Comisión Europea (CE), el Parlamento Europeo y los Estados miembros, alcanzaron un acuerdo histórico el 14 de junio del

año 2018, aprobando que al menos el 32 % de la energía final consumida en 2030 tenga su procedencia de origen renovable (European Parliament & European Council, 2018). No obstante, este valor quedó modificado en el año 2021, pasando a un objetivo más ambicioso y fijando una mayor cantidad total de energía final consumida provenientes de fuentes de origen renovable de 45 % para el año 2030 (European Parliament & European Council, 2023).

Esto implica duplicar el consumo actual de energías renovables por parte de los países miembros de la Unión Europea (UE). La UE propuso también en el año 2019 aumentar el objetivo de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero para el año 2030 en al menos un 50 %, y alrededor de un 55 % en comparación con los niveles del año 1990 de forma responsable, para de este modo poder alcanzar la neutralidad climática para el año 2050 (European Parliament & European Council, 2019). El principal problema es que hay sectores donde la electrificación renovable no es posible técnicamente a corto o medio plazo, como en el del transporte o en las aplicaciones térmicas. En estos casos, la alternativa técnica y económicamente viable más prometedora es el hidrógeno (H_2), el cual se trata de un vector energético cuyo uso no tiene ningún impacto sobre el medio ambiente, como tampoco lo tiene su producción si la energía generada procede de fuentes totalmente de tipo renovable (Nikolaidis & Poullikkas, 2017; Dincer, 2023). La Estrategia Europea del Hidrógeno establece el H_2 como un elemento esencial para apoyar el compromiso de la UE de alcanzar la neutralidad en carbono para el año 2050 (European Commission, 2020).

1.2. El hidrógeno como vector energético

El H_2 de origen renovable es una solución clave para la descarbonización de la economía y la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles, adquiriendo especial importancia en el sector del transporte (por carretera, marítimo, ferroviario o aéreo), así como materia prima en la industria química o en el sector de la calefacción tanto industrial como residencial.

El H_2 es un gas incoloro, inodoro y que no presenta ningún tipo de toxicidad, además posee un alto contenido energético de $120,7 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Este

1. Introducción

compuesto lidera la tabla periódica, siendo el elemento más ligero y abundante del planeta (Santos et al., 2013; Dincer, 2023). A pesar de esto, el H_2 no se encuentra en estado libre en la Tierra, pero su obtención puede localizarse en cualquier parte del mundo independientemente de la zona geográfica, por tanto, resolvería esa incertidumbre ocasionada por las continuas especulaciones generadas por los propietarios y los países de las mayores reservas petróleo. Una de las principales características del H_2 es la de actuar como vector energético, es decir, puede ser almacenado y transportado por otros tipos de energía primaria, llevándolo hasta el destino donde se requiera su demanda final. Un reciente estudio del Consejo del Hidrógeno ha destacado que el H_2 puede cubrir el 8 % de la demanda energética global (cerca de 78 EJ) de aquí al año 2050 (Hydrogen Council, 2023). Sin embargo, alrededor del 96 % del H_2 producido en la actualidad proviene de fuentes de origen fósil, estando por debajo de un 4 % el H_2 producido por energías renovables, mayoritariamente proveniente de la electrólisis del H_2O (International Energy Agency, 2023). Por lo que para poder utilizar el H_2 como vector energético en la reducción de emisiones de CO_2 , su producción debe desvincularse del empleo de los combustibles fósiles.

La CE reconoce el potencial del H_2 renovable en la descarbonización del sector industrial y en la gestión del sistema eléctrico, siendo un factor clave en el instrumento de recuperación de la UE Next Generation (European Commission, 2020). Actualmente, Europa utiliza $339 \text{ TWh}\cdot\text{año}^{-1}$ de poder calorífico inferior, LHV (de las siglas en inglés Low Heating Value) de H_2 al año (Mayyas & Mann, 2019; European Commission, 2020). Se prevé que, con las políticas e incentivos apropiados, la contribución del H_2 en el mix energético europeo aumente del apenas 2 % actual a más del 23 % en el año 2050 para usos energéticos (European Commission, 2019). A su vez, el H_2 al ser un vector energético y, por consiguiente, poder utilizarse como instrumento para el almacenamiento de energía, desempeña un papel fundamental para llegar a un sistema de energía eléctrica 100 % de tipo renovable (European Commission, 2020). En este sentido, los Estados Miembros desarrollan diferentes estrategias sobre el H_2 a nivel nacional,

dentro del marco europeo y teniendo en consideración los objetivos planteados previamente.

Bajo este contexto, España ha decidido fomentar y apostar por el desarrollo del H₂ producido a partir de fuentes de energía tipo renovable, al presentar a finales del año 2020 la Hoja de Ruta del Hidrógeno a través del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO). En ella, se establecen una serie de medidas destinadas al impulso del desarrollo del H₂ renovable en España, planteando una producción de H₂ dentro de la Unión Europea (UE) para el año 2030 de 10 millones de T (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2020). En la Figura 1.4 se muestran zonas geográficas de España que están asociadas a industrias manufactureras desarrolladas y que son susceptibles de participar en el fomento del H₂ renovable en España hasta el día de hoy. Además, el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030 (PNIEC) incluye el H₂ en la acción 1.8, dedicada a la promoción de los gases renovables (en particular el H₂ de tipo renovable en términos del recurso utilizado y la energía empleada en el proceso de producción). También se menciona el papel del H₂ en la gestión de la contribución renovable al sistema eléctrico en la acción 1.2. Por último, en la acción 2.4 se habla sobre la promoción de los vehículos eléctricos, incluyendo a los vehículos de pila de combustible en esta categoría (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2020). Asimismo, a través del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico mediante la Ley de Cambio Climático y Transición Energética se prevé el fomento de la inclusión de los gases renovables, incluido el H₂ renovable, para de este modo reducir las emisiones específicas en los sectores de la aviación, el transporte marítimo y el transporte pesado por carretera. A largo plazo, y en línea con las políticas de la UE, la Estrategia a Largo Plazo para una Economía Española Moderna, Competitiva y Neutral Climáticamente para el año 2050 también establece el importante papel del H₂ renovable para alcanzar el objetivo de neutralidad climática en el año 2050 (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2021). No obstante, a pesar de las grandes expectativas generadas alrededor del H₂ como factor clave para la transición hacia un escenario de neutralidad climática, hoy en día la mayor

1. Introducción

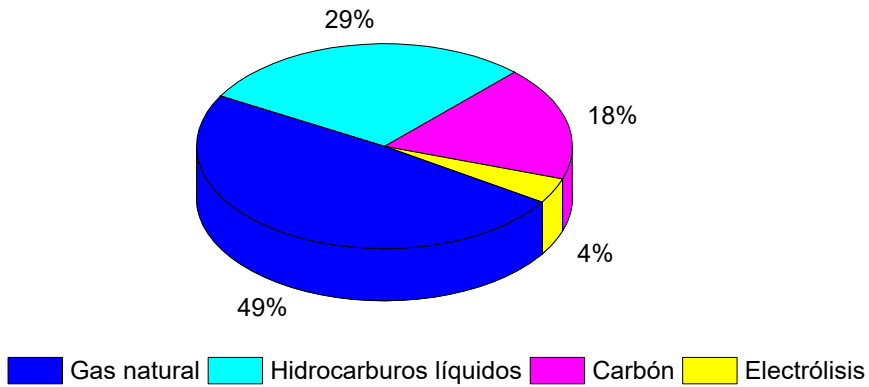
parte del H₂ consumido en España (cerca de 500.000 T·año⁻¹) se produce principalmente mediante reformado con vapor obteniendo generación neta de CO₂. Además, el papel del H₂ como vector energético es mínimo, debido a la falta de desarrollo tecnológico para aplicaciones de uso final, así como la diferencia de su coste con respecto a otros combustibles (es decir 1,5-3,6 €·kg⁻¹ de combustibles fósiles frente a los 3,4-12 €·kg⁻¹ del H₂ renovable procedente de la electrólisis del H₂O con electricidad renovable (International Energy Agency, 2023). Otro de los inconvenientes fundamentales su almacenamiento, transporte y distribución.



Figura 1.4. Zonas geográficas con proyectos desarrollados susceptibles en la promoción del H₂ renovable (verde oscuro) en España. Fuente: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2021.

1.2.1. Tecnologías actuales para la producción de H₂

En la actualidad, cerca de un 96 % del H₂ se produce a partir de fuentes de origen fósil, como el gas natural (49 %), hidrocarburos líquidos (29 %) o carbón (18 %), mientras que apenas un 4 % se obtiene a partir de fuentes renovables, principalmente a partir de la electrólisis del H₂O (Figura 1.5) (International Energy Agency, 2023).



*Figura 1.5. Distribución actual de la producción de H₂ en función de la fuente de origen.
Fuente: Energy Institute, 2023.*

Las diferentes formas de producción de H₂ se han catalogado en una escala de colores, determinada por las tecnologías (materias primas y fuentes de energía) utilizadas para la obtención del H₂, tal y como se muestra en la Figura 1.6. Atendiendo a esta clasificación, podemos distinguir diferentes tipos de H₂, tal y como se detalla a continuación (Newborough & Cooley, 2020; Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico, 2020).

1. Introducción

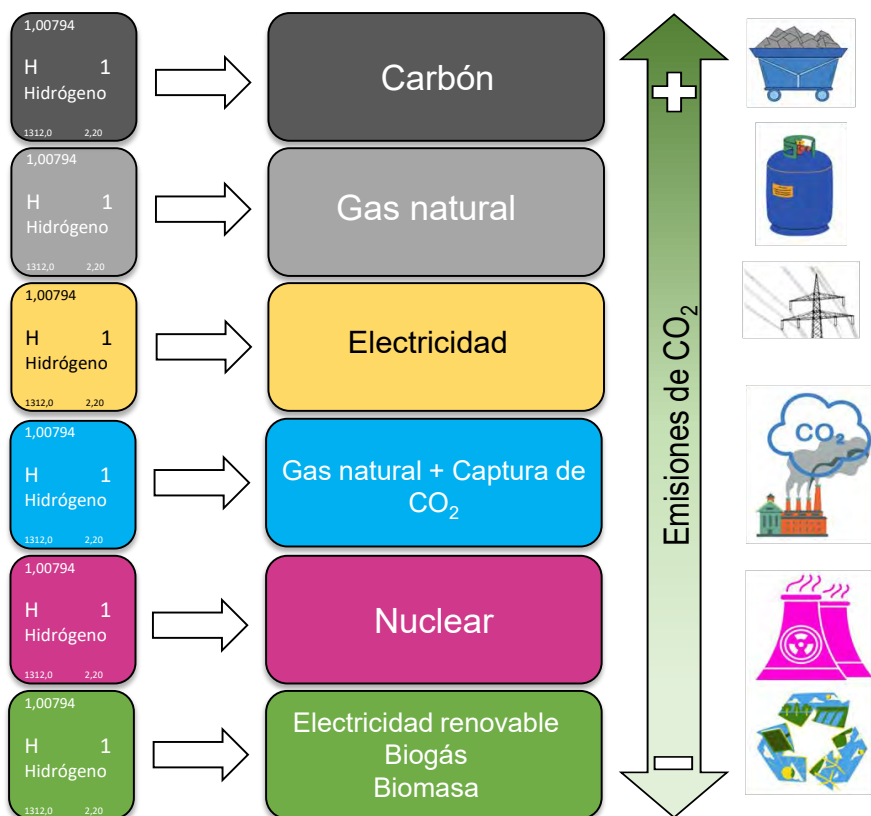
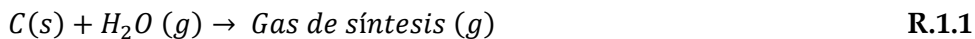


Figura 1.6. Clasificación del H₂ según sus fuentes de orígenes y emisiones de CO₂ asociadas. Fuente: Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico.

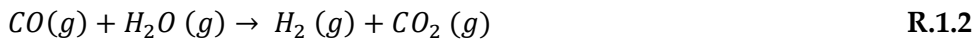
1.2.2. Hidrógeno negro

El hidrógeno negro es aquel que se obtiene a partir de la gasificación de carbón bituminoso a alta temperatura para una mezcla en la que predomina el H₂ y el monóxido de carbono (CO), lo que se denomina gas de síntesis, reacción (R.1.1).



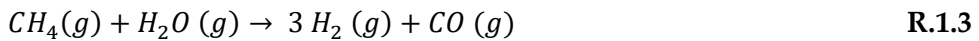
Esta reacción se realiza calentando carbón a elevadas temperaturas (800-1.300 °C), dejando pasar vapor de agua (H₂O) a través de un lecho. Con el fin de que tenga lugar un proceso de combustión que permite alcanzar esas elevadas temperaturas de operación, además se le incorpora una cierta cantidad de O₂ al reactor (alrededor de un 20-30 % adicional). Por otro lado, para reducir la presencia de CO y de este modo poder enriquecer la

cantidad de H_2 en el gas resultante, se emplea una reacción (R.1.2) para desplazar el gas de vapor de H_2O (conocida en inglés como *water-gas shift*), llegando a reducir la concentración de CO hasta por debajo de un 1 % (Chen & Chen, 2020). La eficiencia global del proceso está alrededor del 55 %, pero tiene como gran inconveniente que emite una gran cantidad de CO_2 a la atmósfera (Al-Qahtani et al., 2021), que se ve incrementada si tenemos en cuenta la energía necesaria para la extracción del H_2 de la mezcla de gases resultante, por ejemplo, mediante el método de adsorción por cambios de presiones o PSA (de las siglas en inglés Pressure Swing Adsorption).

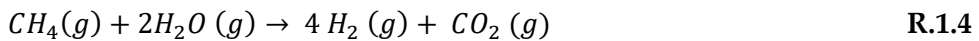


1.2.3. Hidrógeno gris

Se trata del H_2 que se obtiene mediante el proceso de reformado de metano (CH_4) con vapor de H_2O . Es la tecnología de producción de H_2 con mayor desarrollo hasta el momento, por lo que es económicamente más rentable (Ajanovic et al., 2022). A altas temperaturas y presiones, se produce la reacción (R.1.3), en la que el CH_4 reacciona con el H_2O para dar como productos H_2 y CO .



La mezcla resultante, puede someterse al proceso *water-gas shift* descrito previamente en la reacción R.1.2, incrementando la producción de H_2 , y dando como resultado global del proceso la reacción (R.1.4).



La eficiencia del proceso alcanza en este caso un 76 %, pero su punto débil desde el punto de vista medioambiental es de nuevo la gran emisión de CO_2 a la atmósfera tras el proceso, considerando además la separación del H_2 como en el caso anterior (Al-Qahtani et al., 2021).

1.2.4. Hidrógeno azul

Este H_2 se genera mediante el mismo proceso que el hidrógeno gris, es decir, a través del reformado de metano (CH_4) con vapor, no obstante, se incorpora como parte del proceso un sistema de captura y almacenamiento

1. Introducción

del CO₂ en lo que se denomina sistemas de captura, uso y almacenamiento de carbono o CCUS (de las siglas en inglés Carbon Capture, Utilization and Storage) (Royal Society, 2018). El proceso de captura de CO₂ hace que se requiera una mayor cantidad de energía que en el proceso de producción de hidrógeno gris, y su eficiencia baja hasta valores alrededor de un 68 %.

1.2.5. Hidrógeno amarillo

El hidrógeno amarillo es el que se obtiene mediante electricidad procedente de la red primaria, en la que la molécula de H₂O se descompone en H₂ y O₂ por acción de una corriente eléctrica (R.1.6).



En función de la tecnología de electrólisis empleada, pueden distinguirse: electrolizadores alcalinos, poliméricos o PEM (de las siglas en inglés Polymer Electrolyte Membrane), electrolizadores tipo AEM (de las siglas en inglés Anion Exchange Membrane), o electrolizadores de óxido sólido SOEC (de las siglas en inglés Solid Oxide Electrolysis Cells). La eficiencia del proceso varía en un rango comprendido entre el 70-80 % (Parkinson et al., 2019), aunque de cara al año 2030 se espera que esta eficiencia alcance un 85 %.

1.2.6. Hidrógeno rosa

Al igual que el hidrógeno amarillo, el hidrógeno rosa es producto de la disociación de la molécula del H₂O mediante electrólisis, pero en este caso la electricidad necesaria tiene como origen la energía nuclear (Parkinson et al., 2019). Las emisiones de CO₂ son prácticamente nulas en este tipo de proceso, sin embargo, existen emisiones indirectas debido a la cadena de suministro y de transporte, además de la necesidad de hacer frente al tratamiento de residuos radiactivos propio de la energía nuclear.

1.2.7. Hidrógeno verde

El hidrógeno verde se obtiene mediante el uso de materias primas y energías renovables, por lo que se posiciona sin lugar a duda como el tipo de H₂ más prometedor de cara a la sociedad debido a sus evidentes ventajas medioambientales, y a contribuir la ansiada y necesaria transición

energética (Ajanovic et al., 2022). Cuando se habla de H₂ verde o renovable, normalmente se hace referencia a aquel producido mediante la electrólisis de H₂O impulsada por electricidad de fuentes renovables, mayoritariamente de la energía eólica y solar (Armijo & Philibert, 2020), aunque también se puede incluir la hidroeléctrica, mareomotriz o undimotriz (Parkinson et al., 2019; Noussan et al., 2021). Pero el H₂ verde puede producirse mediante electricidad (nuevamente electrólisis con H₂O), reformado de biogás o conversión bioquímica de la biomasa siempre y cuando todos ellos cumplan los requisitos de sostenibilidad establecidos y sean de tipo renovables. Estos dos últimos procesos son similares a los descritos para la obtención de H₂ a partir de carbón, pero a partir de una materia prima renovable y siempre que se utilicen fuentes de energía renovables para aportar el calor necesario en cada proceso (Agyekum et al., 2022). De este modo, aunque estos dos últimos procesos implican la emisión de CO₂ durante la obtención del H₂, si se considera el ciclo completo del biogás y de la biomasa, se trata de un ciclo cerrado en el que las emisiones se compensan con la captación previa de CO₂ por la biomasa residual que se gasifica o se somete a digestión anaerobia para producir el biogás (Ajanovic et al., 2022).

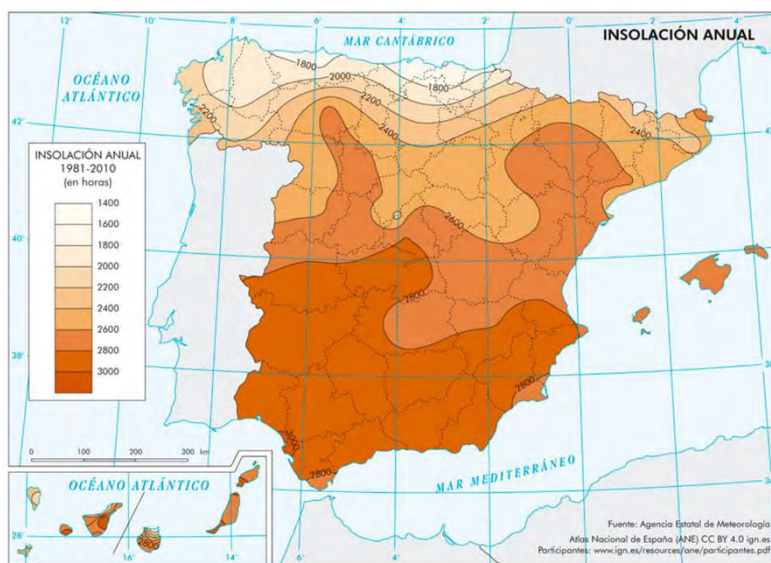
1.3. Producción de H₂ verde con energía solar

La energía solar es la energía renovable más abundante de todas en nuestro planeta, teniendo valores de incidencia de energía solar sobre la Tierra de $> 4,3 \cdot 10^{20} \text{ J} \cdot \text{h}^{-1}$ (Lewis & Nocera, 2006). Además, la energía solar cuenta con la ventaja de ser una energía que se puede aprovechar su radiación incidente mediante diferentes tipos de procesos.

España es uno de los países con mayor cantidad de horas de sol disponibles, alrededor de 2.500 horas disponibles a lo largo del año (Figura 1.7). Un claro ejemplo de esto es que, en 2022, cerca del 34 % eléctrica del total de la energía producida mediante fuentes renovables en España provino de la energía solar (Energy Institute, 2023). A pesar de todas estas ventajas, el uso de la energía solar presenta limitaciones que deben ser abordadas para poder avanzar. Y es que, la radiación que incide y alcanza nuestra superficie se encuentra de forma muy diluida ($1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$), siendo además intermitente

1. Introducción

puesto que solo puede aprovecharse durante el día y encontrando un gran problema en cuanto a su distribución sobre la Tierra. Al mismo tiempo, la necesidad de combustibles con elevadas densidades energéticas para el sector del transporte, calefacción y usos industriales, que pueden constituir entorno al 70 % de la demanda energética primaria, no se verían cubiertos con esta única aplicación de la energía solar. Por lo que la energía solar debe resolver principalmente dos retos: por un lado, la necesidad de sistemas de almacenamiento de la energía eléctrica solar fotovoltaica para paliar la intermitencia de ésta, y, por otro lado, la producción de combustibles que sean una alternativa para las aplicaciones no cubiertas por la energía solar fotovoltaica.



*Figura 1.7. Distribución de la insolación anual para el periodo de 1981-2010 en España.
Fuente: Agencia Estatal de Meteorología, 2023.*

Una alternativa es la de usar la radiación solar para la producción de combustibles que se pueden almacenar, transportar y distribuir (Kannan & Vakeesan, 2016). En los últimos diez años, la producción de combustibles solares a gran escala ha supuesto un área de especial interés, por lo que las investigaciones han aumentado su intensidad, y, como consecuencia, ha despertado el interés comercial. En este sentido la producción de H₂ empleando energía solar ha obtenido grandes avances y

desarrollos (Drela, 2021). Los procesos que permiten el aprovechamiento y el uso de la energía solar para la producción de H_2 utilizan H_2O o biomasa como materia prima y pueden agruparse en tres grandes bloques: fotoquímicos, electroquímicos y termoquímicos (Song et al., 2022), aunque también existen opciones que están basadas en las combinaciones de varios de estos procesos (Figura 1.8).

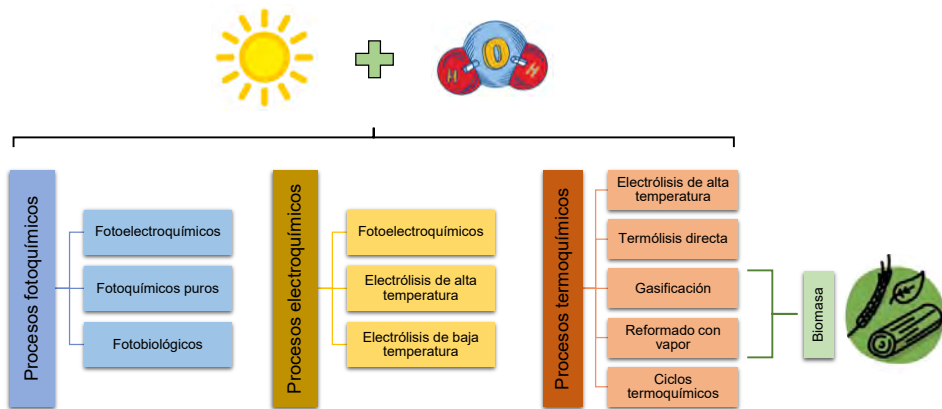


Figura 1.8. Procesos de producción de H_2 mediante energía solar en función de la materia prima. Fuente: Steinfeld, 2005; Abbasi & Abbasi, 2011; Dincer, 2012; Ngho & Njomo, 2012; Yilmaz et al., 2016.

1.3.1. Procesos fotoquímicos

Los procesos fotoquímicos para la producción de H_2 están basados en la utilización de la energía aportada por los fotones de luz, para conseguir la disociación del H_2O en H_2 y O_2 , presentando cierta similitud con el proceso de la fotosíntesis natural. Se clasifican en procesos fotoquímicos puros, fotobiológicos y fotoelectroquímicos (Tong et al., 2012; Chen et al., 2017; Wang et al., 2018).

▪ Procesos fotoquímicos puros

Los procesos fotoquímicos puros combinan la radiación solar y un fotocatalizador para facilitar la reacción de descomposición del H_2O en H_2 y O_2 . La energía lumínica es usada para excitar los electrones que se encuentran en las bandas de valencia de los fotocatalizadores y de este modo transferirlos a la banda de conducción, dando lugar a pares electrón hueco en los cuales se produce la descomposición del H_2O en H_2 y O_2 ,

1. Introducción

respectivamente. No obstante, la viabilidad de este tipo de tecnología es muy baja, debido a que su eficiencia se encuentra por debajo del 10 %. Aunque, con el uso de catalizadores semiconductores de TiO_2 se ha podido llegar a mejorar algo estos bajos resultados, la eficiencia para que este proceso sea rentable está muy lejos de poder ser competitiva (Wang et al., 2019).

▪ Procesos fotobiológicos

Otra de las alternativas para la producción de H_2 son los sistemas fotobiológicos, en los que éste se genera como subproducto de sus procesos metabólicos. Por un lado, la biofotólisis consiste en la ruptura de la molécula de H_2O por parte de microorganismos para producir H_2 y O_2 en estado gas empleando luz solar como energía, y materia orgánica o CO_2 como sustrato para el crecimiento celular. Por otro lado, la fotofermentación es un proceso tanto fotobiológico como fermentativo, en el cual los microorganismos transforman materia orgánica (principalmente ácidos grasos) en H_2 catalizados por luz solar (Yu et al., 2007; Vargas, et al., 2018a; Vargas, et al., 2018b; Show et al., 2019; Khosravitar, 2020;). Al igual que para los procesos fotoquímicos el rango de eficacia de este tipo de procesos es muy bajo, estando en entorno al 1-5 % (Azwar et al., 2014; Sharma & Arya, 2017).

▪ Procesos fotoelectroquímicos

Los procesos fotoelectroquímicos se basan en el desarrollo de fotoelectrodos mediante la combinación de un material semiconductor y un material conductor, que convierten la luz solar en electricidad para la electrólisis del H_2O . La transferencia de carga se da en la interfase de ambos materiales, bajo condiciones de iluminación solar (Rai et al., 2017). A pesar de mejorar la eficiencia en comparación con los procesos fotoquímicos y fotobiológicos, sigue en valores por debajo del 16 % (Wang et al., 2012).

1.3.2. Procesos electroquímicos

Los procesos electroquímicos de producción de H_2 basados en energía solar se basan en la disociación del H_2O mediante electricidad obtenida a partir de energía solar fotovoltaica (Jiang et al., 2017).

La obtención de energía solar fotovoltaica tiene un rendimiento elevado del 50-80 %, pero teniendo en cuenta la obtención final de H₂, el rendimiento global del proceso disminuye considerablemente, estando en un 10-15 %. De hecho, si ese H₂ se emplea para producir electricidad mediante una pila de combustible con un rendimiento inferior al 60 % el resultado es un bajo rendimiento en términos de electricidad (Malik et al., 2023). A pesar de esto, los electrolizadores para disociación de H₂O se encuentran en una fase de desarrollo muy elevada, siendo considerados como uno de los procesos con mayor futuro para la obtención de H₂ verde a partir de fuentes renovables (Kumar & Lim, 2022).

▪ **Procesos electroquímicos de alta temperatura**

Una manera de conseguir reducir la energía eléctrica requerida durante el proceso llevar a cabo la electrólisis a alta temperatura, es a través de procesos que se denominan termoelectroquímicos. A temperaturas superiores a 700 °C, se reduce la entalpía de la reacción de electrólisis del H₂O y por tanto el voltaje y el consumo eléctrico requerido. Trabajar a esas temperaturas implica utilizar el H₂O en fase vapor, y aportar calor al sistema, lo que puede teóricamente hacerse aprovechando el calor de la energía solar térmica de concentración. Este proceso se encuentra todavía en etapas tempranas de desarrollo, pero se estima que puede tener un rendimiento global superior al de la electrólisis a baja temperatura, estando por encima del 15 %, y llegando a estar por encima del 30 % según diversos estudios y proyecciones para el año 2050 (Lin et al., 2021).

1.3.3. Procesos termoquímicos

Los procesos termoquímicos para la producción de H₂ se fundamentan en el aprovechamiento de la energía solar térmica de concentración para alcanzar las elevadas temperaturas necesarias para promover diferentes reacciones químicas que tienen como resultado final la producción de H₂ a partir de materias primas renovables, como la gasificación de biomasa, reformado de biogás o bioalcoholes, o la termólisis del H₂O (Ihara, 1980; Fletcher, 1999). Además, hay que tener en consideración que las tecnologías que hacen uso de biomasa para la producción de H₂, se encuentran en un alto grado de desarrollo, debido a que son tecnologías que llevan

1. Introducción

utilizándose durante hace muchos años, aunque haciendo uso de fuentes de origen no renovable.

▪ Gasificación

La gasificación es la tecnología de transformación de biomasa en un gas combustible que contiene CO e H₂ principalmente, a una temperatura superior a 700 °C, en presencia de cantidades controladas de O₂ o vapor de H₂O. La alta temperatura requerida puede obtenerse a partir de la energía solar térmica de concentración, obteniendo un rendimiento de energía solar a gas superior al 27 %, con unas necesidades energéticas globales inferiores a las de la electrólisis (Ngho & Njomo, 2012; Milani et al., 2017). Además, a altas temperaturas (1.300 °C) se puede mejorar la selectividad del proceso para la producción de H₂, así como también de CO, reduciendo la producción de CO₂ (Milani et al., 2017). A pesar de ello, su gran punto débil es la generación de compuestos alquitranados como subproductos residuales.

▪ Reformado de biogás o bioalcoholes con vapor de H₂O

En lo que al reformado de biogás o bioalcoholes con vapor de H₂O se refiere, se hace reaccionar el biogás o bioalcohol con vapor de H₂O, para de esta forma producir H₂ y CO₂, todo ello con temperaturas comprendidas entre 300-1.000 °C, que se alcanzarían con aporte de energía termosolar. Al tratarse de una tecnología bastante desarrollada, las eficiencias alcanzadas están por encima del 80 % (Rosa & Mazzotti, 2022).

▪ Termólisis de H₂O y procesos termoquímicos de disociación de moléculas con H₂

La termólisis de H₂O sigue el mismo principio que la electrólisis, pero utilizando calor en lugar de electricidad para producir la reacción de descomposición del H₂O en H₂ y O₂ (R.1.7) (Yadav & Banerjee, 2016; Budama et al., 2023).



Al igual que con la electrólisis, los únicos productos generados son H₂ y O₂. Sin embargo, a pesar de la aparente simplicidad de la reacción, para que

esta ruptura se produzca se necesitan valores de temperatura por encima de 2.500 °C, llegando a los 4.000 °C para una conversión completa. Estas temperaturas son inalcanzables para cualquier tecnología de concentración solar desarrollada (Roeb et al., 2012; Carrillo et al., 2019), con la problemática añadida del desarrollo de materiales para el reactor y equipamiento auxiliar capaces de aguantar esas temperaturas tan elevadas de operación. Además, a esto se le suman las elevadas pérdidas de energía por radiación de una hipotética tecnología de concentración solar trabajando a esas temperaturas (Steinfeld & Palumbo, 2001) y la posibilidad de recombinación explosiva del H₂ y el O₂ producido de forma simultánea en esas condiciones (Yilmaz et al., 2016).

Por todo ello las investigaciones se han dirigido hacia ciclos de múltiples etapas cuyo resultado neto es el mismo, la disociación del H₂O en sus elementos constituyentes, H₂ y O₂, de forma separada. No obstante, se puede recuperar el material inicial, lo cual produce una considerable disminución de la temperatura de operación respecto a la termólisis directa de la molécula de H₂O (Abanades, 2019).

1.3.4. Ciclos termoquímicos para la producción de H₂

Los ciclos termoquímicos son uno de los procesos con mayor potencial y que ha generado mayor interés en las últimas décadas para la producción de combustibles solares limpios (gas de síntesis y H₂) (Budama et al., 2023). Estos ciclos se fundamentan en aprovechar un foco de calor de alta temperatura para activar diferentes reacciones químicas endo y exotérmicas consecutivas, obteniendo como resultado total del proceso la disociación del H₂O en H₂ y O₂, pero de forma indirecta. La principal característica de este proceso y que no solo lo diferencia, sino que lo aventaja con respecto a los otros procesos de producción de H₂, es que la obtención de éste y del O₂ se realiza en etapas diferentes (Boretti, 2021; Cheng et al., 2021), evitando de esta manera tener que emplear procesos de separación del H₂ y O₂ para evitar la recombinación de ambos y evitar el riesgo de obtener mezclas explosivas dependiendo de las condiciones en las que se generen. Asimismo, tras llevarse a cabo la última de las etapas de los ciclos, se recupera el estado de los materiales empleados en el proceso,

1. Introducción

quedando disponibles para ser usados nuevamente de manera consecutiva (Orfila et al., 2016).

La aparición de los ciclos termoquímicos como alternativa para la producción de H_2 , al menos de forma teórica, se remonta al año 1966 (Funk & Reinstrom, 1966). Sin embargo, el gran interés por estos ciclos no se produce hasta los años 70 y 80, todo ello desencadenado por la crisis del petróleo del año 1973. En ese periodo se propusieron un gran número de ciclos termoquímicos con el objetivo de producir H_2 , utilizando el calor residual de la producción de electricidad en centrales nucleares como principal fuente de calor, como por ejemplo los 24 ciclos Mark del propio JRC (de sus siglas en inglés Joint Research Center), y otros muchos propuestos en EE. UU., Japón y otros centros de investigación europeos (Sattler & Roeb, 2009; Abanades, 2019).

Se han propuesto y reportado en bibliografía más de 300 ciclos termoquímicos para la disociación de la molécula de H_2O (Safari & Dincer, 2020). No obstante, el número de estos ciclos estudiados en profundidad o probados a nivel experimental se reduce considerablemente, ya que los principales problemas que se presentan son las condiciones termodinámicas y temperaturas necesarias para los procesos, el bajo rendimiento energético y los altos costes de operación asociados a los mismos (Song et al., 2022). Esto hace que, a pesar de la longevidad de estos ciclos termoquímicos, los niveles de desarrollo tecnológico (TLR) son muy bajos en comparación con su principal alternativa en la producción de H_2 verde: la electrólisis del H_2O .

Los ciclos termoquímicos implican un número de etapas variable, siendo por lo general menor la temperatura requerida cuanto mayor es el número de etapas o reacciones involucradas. Además, existen también ciclos híbridos en los que además de calor se emplea energía eléctrica en alguna de las etapas. La viabilidad de los ciclos termoquímicos en una futura aplicación industrial depende de diversos factores, resumidos en la Figura 1.9.

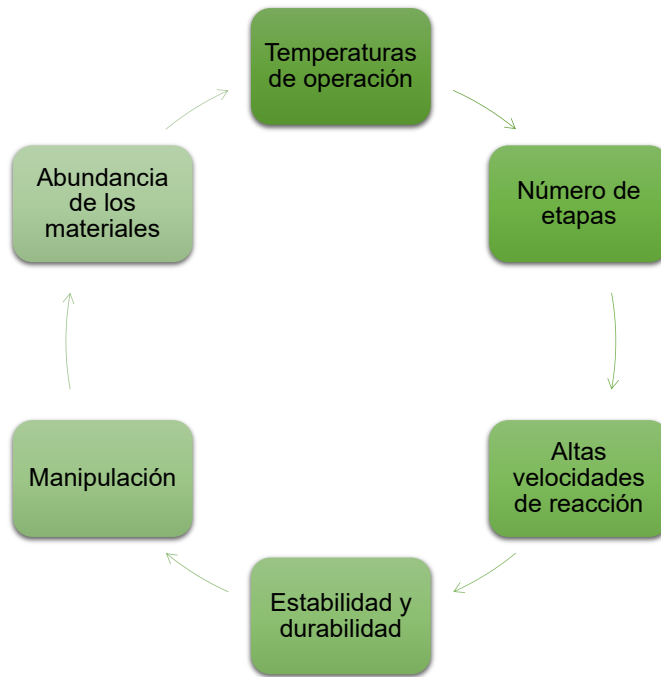


Figura 1.9. Principales características que deben poseer los ciclos termoquímicos para su viabilidad. Fuente: Marugán et al., 2012.

Los ciclos tienen que operar en un rango de temperaturas para que se produzcan sus reacciones que puedan ser alcanzables y asumibles por la tecnología actual desarrollada. El número de etapas del ciclo es también un factor clave, ya que, a mayor número de etapas, menor eficiencia y costes de operación más elevados. Además del número de etapas, las velocidades de reacción también juegan un importante papel dado que cada reacción necesaria para llevar a cabo el ciclo debe de ser rápida, permitiendo de esta forma una obtención rápida de H_2 . Con que una sola etapa sea comparativamente más lenta que el resto se reduce la velocidad global del proceso, incrementando el tiempo total necesario para el ciclo y los costes económicos. Los materiales que soportan las reacciones deben tener elevada estabilidad y durabilidad sin que se den procesos habituales a alta temperatura como la sinterización, o segregación de las fases, maximizando el número de ciclos posibles. Esto afecta también a los materiales de construcción de los reactores o sistemas auxiliares sometidos a alta temperatura. Otro de los aspectos para tener en cuenta es la manipulación, ya que los productos intermedios que aparecen deben de ser de fácil

manejo. Por último, los materiales empleados para estos ciclos deben de ser abundantes y accesibles, minimizando los costes sobre todo pensando en un escalado a nivel industrial. Además, han de ser materiales no perjudiciales ni para el medio ambiente ni para la salud (Marugán et al., 2012). Todos estos factores son cruciales para que los ciclos termoquímicos sean no solo viables, sino también competitivos e implantables a nivel comercial a corto o medio plazo.

Desde un punto de vista más tecnológico, los ciclos termoquímicos pueden clasificarse en dos grandes grupos: ciclos multietapas de baja temperatura y ciclos de dos etapas de alta temperatura. Los primeros involucran usualmente un número de etapas igual o superior a tres, donde la temperatura máxima de operación está por debajo de los 1.000 °C, mientras que los ciclos de dos etapas implican la reducción térmica de óxidos metálicos, con requerimientos de temperatura usualmente por encima de 1.000 °C seguida de su reoxidación con H₂O para producir H₂ (Rao & Dey, 2017). Ambos grupos se detallan a continuación.

1.3.4.1. Ciclos termoquímicos multietapas

Los ciclos termoquímicos multietapas (de tres o más etapas) requieren temperaturas en el rango de 400-800 °C, o la combinación de temperatura con otras fuentes de energía como la electricidad para reducir los requerimientos energéticos globales del proceso. Este rango de temperaturas permite el uso de fuentes de calor residual de diferentes orígenes, siendo el más propuesto el calor procedente de reactores nucleares de IV Generación, que pueden suministrar calor a temperaturas cercanas a los 900 °C (Şahin & Şahin, 2021).

Entre los ciclos más destacados se encuentran los ciclos S-I y S-Br, así como también los ciclos basados en Fe-Cl, Hg-Br y Cu-Cl. A pesar del rango de temperaturas tan favorable, estos ciclos tienen asociados problemas derivados de la producción de compuestos intermedios de carácter tóxico o corrosivo, el empleo, descomposición y necesidad de separación posterior de mezclas ácidas, o la producción y procesado de metales pesados, entre otros, que limita su aplicación a escala comercial (Beghi, 1986; Yalccin, 1989; Kodama & Gokon, 2007; Meredig & Wolverton, 2009).

1.3.5. Ciclos termoquímicos de dos etapas

En los ciclos termoquímicos de dos etapas, un óxido metálico puede mediante una reducción térmica a alta temperatura, liberar O_2 en una reacción fuertemente endotérmica (R.1.8). A continuación, el óxido reducido o incluso el metal formado (si la reducción se ha dado con un óxido de baja valencia inicial), reacciona con H_2O , reoxidándose y liberando H_2 de forma estequiométrica con la reducción térmica previa (R.1.9), en una etapa exotérmica y con requisitos térmicos menores que ésta (Agrafiotis et al., 2015).



En la Figura 1.10 se muestra un esquema general del funcionamiento de estos ciclos termoquímicos de dos etapas basados en óxidos metálicos para la producción de H_2 mediante energía termosolar.

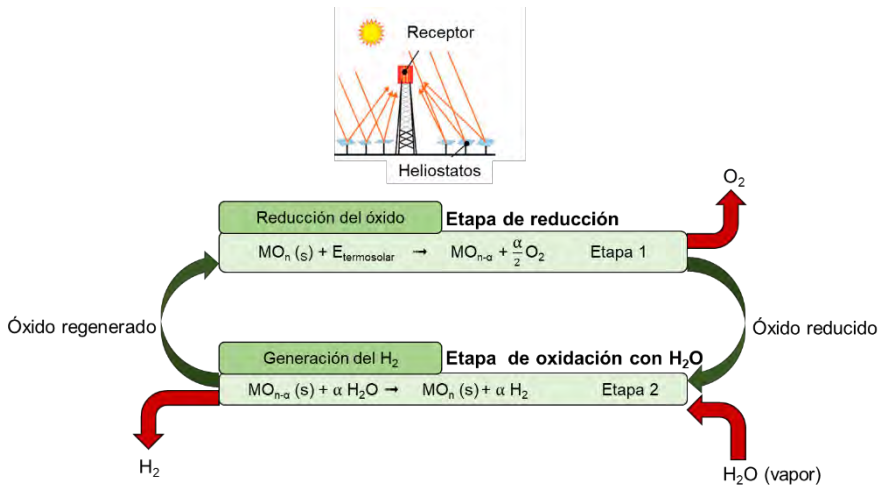


Figura 1.10. Esquema general de un ciclo termoquímico de dos etapas para la producción de H_2 empleando energía termosolar.

La etapa de reducción térmica necesita temperaturas normalmente superiores a los $1.300\text{ }^\circ\text{C}$, pero presenta como ventajas la simplicidad de un proceso en dos únicas etapas, con el H_2 y el O_2 como productos únicos de cada una de ellas y sin producción de intermedios problemáticos (Yadav & Banerjee, 2016; Mehrpooya & Habibi, 2020). En las últimas

1. Introducción

décadas el interés científico por estos ciclos termoquímicos de dos etapas para la producción de H_2 ha aumentado considerablemente, como se ve en la Figura 1.11 en una búsqueda de documentos científicos bajo la temática de “ciclos termoquímicos de dos etapas para la producción de hidrógeno” en el periodo de los años 1974-2024 (Scopus, 2024).

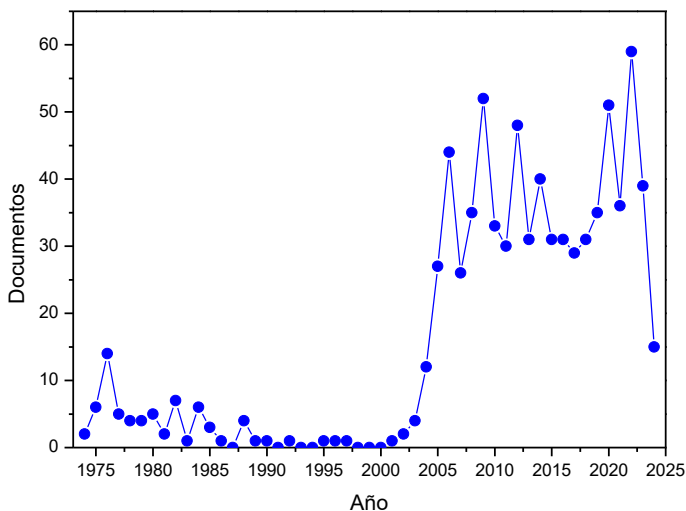


Figura 1.11. Documentos científicos por año basados en la temática “ciclos termoquímicos de dos etapas para la producción de hidrógeno” en el periodo de los años 1974-2024. Fuente: Scopus, 2024.

Se han propuesto diferentes óxidos metálicos, tanto estequiométricos como no estequiométricos, como pares redox susceptibles de promover estas dos etapas que constituyen el ciclo termoquímico de producción de H_2 a partir de H_2O (Abanades, 2019). Sin embargo, la búsqueda de más óxidos metálicos capaces de producir estas reacciones, que combinen todas las propiedades necesarias para que su uso sea viable (condiciones de operación, temperaturas y presiones, cinéticas de la reacción y sobre todo la estabilidad tanto química como física del material tras cada ciclo) es un campo de investigación que continua en expansión (Kubicek et al., 2017).

Las temperaturas requeridas para estos sistemas varían en función de los materiales empleados y el número de etapas. No obstante, están teniendo una notable evolución en sus temperaturas de operación, aunque lo normal es operar en un rango de temperatura máxima requerida de 1.000-1.600 °C

(Budama et al., 2023). En la Figura 1.12, se muestra la compatibilidad de estas temperaturas con las fuentes de calor potenciales que se podría utilizar.

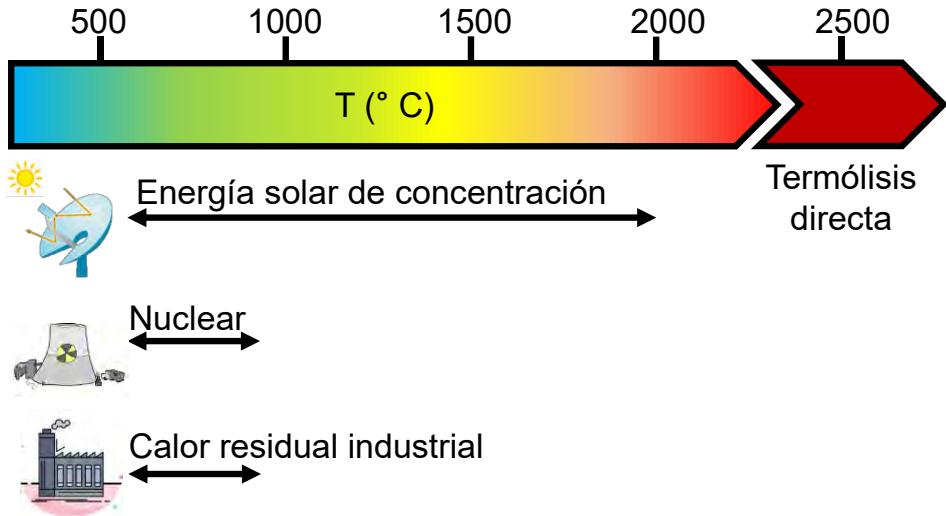


Figura 1.12. Compatibilidad de las temperaturas requeridas por los ciclos termoquímicos con diferentes fuentes potenciales de calor.

1.4. Tipos de óxidos metálicos propuestos para la producción de H_2 en ciclos termoquímicos de dos etapas

El primer ciclo termoquímico de dos etapas basado en óxidos metálicos fue propuesto por Nakamura en base al análisis termodinámico del par redox Fe_3O_4/FeO , obteniendo temperaturas de reducción térmica y oxidación con H_2O teóricas de 2.230 y 1.230 °C, respectivamente (Nakamura, 1977). A partir de este trabajo inicial, se han estudiado otros ciclos basados en óxidos de hierro o en óxidos modificado de hierro con otros cationes (ferritas), y nuevos pares redox de óxidos metálicos destinados fundamentalmente a bajar las temperaturas requeridas para la etapa de reducción (Abanades et al., 2006; Mehrpooya & Habibi, 2020).

Estos óxidos metálicos pueden clasificarse de forma general en dos grandes grupos (Figura 1.13): los óxidos volátiles y los no volátiles (Mao et al., 2020).

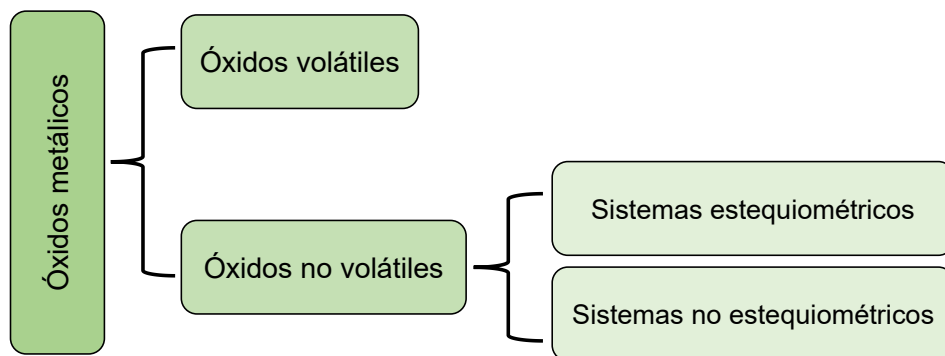
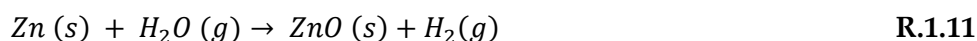


Figura 1.13. Clasificación de los óxidos metálicos para la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos de dos etapas. Fuente: Mao et al., 2020.

1.4.1. Óxidos volátiles

En los ciclos termoquímicos con óxidos volátiles, el óxido metálico de partida se encuentra en estado sólido, para tras su reducción el metal pasar a estado gaseoso. Esta transición se ve favorecida termodinámicamente por el aumento de la entropía asociada. La obtención de un metal en fase gaseosa provoca la necesidad de enfriar de forma rápida para que se pueda llevar a cabo la separación y por consiguiente la recuperación del metal usado para someterlo después al proceso de reoxidación con vapor de H₂O, lo que incrementa los costes del proceso, afectando también a la eficiencia global del ciclo (Abanades, 2019).

Dentro de estos ciclos termoquímicos con óxidos volátiles, destacan los sistemas basados en óxido de zinc (ZnO/Zn). El Zn cuenta con la ventaja de que es un metal que se encuentra en grandes cantidades en nuestro planeta, contando además con una alta densidad energética. En un ciclo termoquímico, la primera etapa sería la reducción térmica del ZnO (R.1.10), reacción de carácter endotérmico, donde el óxido de Zn pasaría a Zn metálico en estado gaseoso y O₂, siendo necesarias temperaturas muy elevadas, cercanas a los 2.020 °C. La etapa de oxidación con H₂O (R.1.11) donde se obtiene el H₂, se trata de una reacción exotérmica con un requerimiento de temperatura de unos 450 °C.



La principal desventaja de este ciclo no es solamente la elevada temperatura requerida para la reducción térmica, si no que el Zn metálico en estado gaseoso se puede recombinar con el O₂ liberado durante el proceso.

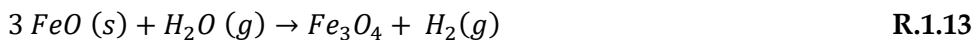
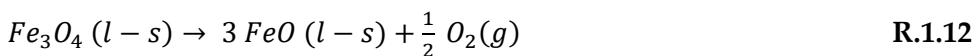
Por otro lado, también existen otros sistemas para la producción de H₂ destacables como los sistemas basados en SnO₂/SnO, sin embargo, vuelve a aparecer la problemática de que las temperaturas de reducción siguen siendo muy altas (> 1.600 °C) (Abanades, 2019).

1.4.2. Óxidos no volátiles

En los ciclos con óxidos no volátiles, los materiales resultantes de las reacciones de reducción térmica y oxidación con H₂O que tienen lugar en el ciclo termoquímico de descomposición de H₂O mantienen su estado sólido (Miller et al., 2014). Fe₃O₄/FeO y CeO₂/Ce₂O₃ son los pares redox más estudiados dentro de este grupo de óxidos no volátiles. Otros óxidos metálicos no volátiles evaluados, como los pares redox MoO₂/Mo, SnO₂/Sn, TiO₂/TiO_{2-x}, MgO/Mg, o CaO/Ca requieren temperaturas de reducción térmica superiores a los 2.200 °C, mientras que pares redox como el Co₃O₄/CoO, que se reduce térmicamente a una temperatura comparativamente inferior de 902 °C, no es capaz de reoxidarse con vapor de H₂O, por lo que se han descartado como alternativas para la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos (Lundberg, 1993; Kodama, 2003; Abanades, 2019).

▪ Sistema Fe₃O₄/FeO

Como ya se ha mencionado, este par redox fue propuesto inicialmente por Nakamura en 1977, y consta de las siguientes etapas de reducción y oxidación (R.1.12 y R.1.13):



La reducción térmica ocurre a una temperatura entre 1.600 y 2.000 °C, lo que implica la fusión parcial de la magnetita inicial, mientras que la oxidación con H₂O requiere temperaturas inferiores a los 800 °C, de acuerdo

1. Introducción

con la evolución de la energía libre de Gibbs con la temperatura (Abanades, 2019).

Con el fin de disminuir las altas temperaturas de reducción térmica, se ha evaluado también las ferritas, una familia de materiales derivados de la magnetita en la que en la estructura espinela del óxido de hierro se incorporan otros cationes metálicos como el Ni, Mn, Co, Zn, o Al, entre otros (Leitner et al., 2002; Agrafiotis et al., 2015; Abanades, 2019). De esta forma, la temperatura de reducción térmica disminuye considerablemente, mientras que la fase reducida es todavía capaz de oxidarse con vapor de H₂O, generando H₂ (Mao et al., 2020). Otra posibilidad en esa línea es dopar las ferritas con óxido de aluminio, conocido también como alúmina (Al₂O₃), dando lugar a los materiales conocidos como hernicitas (Scheffe et al., 2010; Arifin et al., 2012).

Las altas temperaturas necesarias todavía para la etapa de reducción térmica hacen que estos materiales puedan sufrir procesos de sinterización de sus partículas en cada ciclo, perdiendo rápidamente actividad con el tiempo. Esto puede mitigarse mediante el uso de cerámicas refractarias como soporte de estos materiales, como por ejemplo zirconia tetragonal (t-PSZ) y zirconia cúbica estabilizada con itria (c-YSZ), evitando incluso la fusión parcial del óxido de hierro que se produce a la temperatura de reducción (Gokon et al., 2008; Ishihara et al., 2008).

▪ Óxido de cerio (CeO₂/Ce₂O₃)

En la actualidad, el óxido de cerio (CeO₂) es el material de referencia en la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos de dos etapas empleando energía termosolar. El ciclo basado en el par redox CeO₂/Ce₂O₃ fue desarrollado en el año 2006 por Abanades y Flamant (Abanades et al., 2006; Allendorf et al., 2008; Mao et al., 2020) y consta de las siguientes etapas de reducción y oxidación (R.1.14 y R.1.15):



En la primera etapa de reducción térmica del material (R.1.14), se pasa de tener el óxido de cerio (IV), CeO₂, a conseguir el óxido de cerio (III), Ce₂O₃,

en un proceso muy endotérmico que requiere alrededor de los 2.000 °C. A continuación, en la oxidación (R.1.15) se pone en contacto el Ce_2O_3 con el H_2O , para de este modo obtener el H_2 y recuperar el material inicial, y todo ello a una temperatura por debajo de 500-600 °C, en este caso la reacción es de carácter exotérmico. Se puede observar un esquema de este proceso en la Figura 1.14.

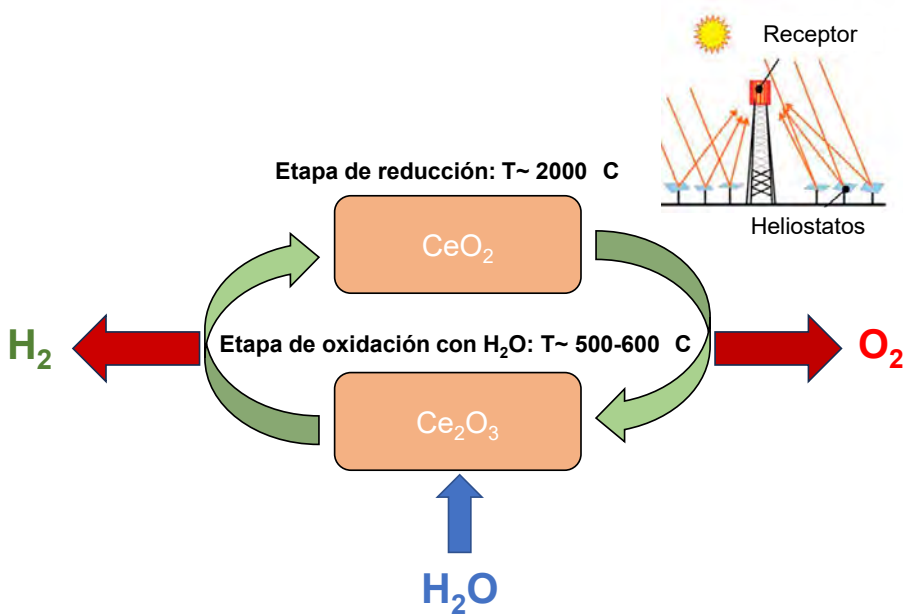


Figura 1.14. Esquema general de un ciclo termoquímico basado en $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$.
Fuente: Abanades et al., 2006.

A pesar de los grandes resultados que se consiguen con este material, del mismo modo que ocurrió con las ferritas, las investigaciones se focalizaron en disminuir la elevada temperatura de reducción.

En este sentido, se ha demostrado que la reducción parcial no estequiométrica a $\text{CeO}_{2+\delta}$, puede realizarse a temperaturas de 1.400-1.500 °C (R.1.16) (Furler et al., 2012a), mientras que la oxidación con H_2O de este óxido parcialmente reducido (R.1.17) puede realizarse a temperaturas por debajo de los 1.000 °C, disminuyendo la variación de temperatura entre ambas etapas y aumentando la eficiencia global del ciclo. A esto se le añade que durante la reacción pueden aparecer diferentes estados de oxidación

1. Introducción

(δ), lo que hace posible la formación de diferentes vacantes de oxígeno en la estructura tipo fluorita del CeO_2 , incrementando la movilidad del oxígeno dentro de la estructura del material y favoreciendo las reacciones de reducción térmica y oxidación con H_2O (Furler et al., 2012a).



Además, estos materiales parcialmente reducidos que mantienen la estructura tipo fluorita del CeO_2 puro son estables en multitud de ciclos consecutivos (Gokon et al., 2015).

En cualquier caso, tanto el CeO_2 como las ferritas requieren temperaturas de reducción térmicas muy elevadas (superiores a los 1.500 °C) y bajas temperaturas de oxidación con H_2O (600-800 °C), lo que implica una baja eficiencia energética global de todo el proceso (Abanades, 2019). Además, debido a las altas temperaturas requeridas para las etapas de reducción, existen varios problemas relacionados con los materiales de construcción de los reactores solares, o problemas de sinterización de los óxidos metálicos que suponen una falta de estabilidad a largo plazo.

▪ **Sistemas basados en óxidos no estequiométricos**

Teniendo en cuenta los problemas mencionados, es preciso encontrar nuevos materiales que puedan reducirse térmicamente a temperaturas más bajas sin disminuir la producción de H_2 . En este contexto, los óxidos no estequiométricos se han propuesto como materiales potenciales para esta aplicación, ya que muestran un alto grado de reducción a temperaturas moderadas, cinéticas de oxidación y reducción rápidas, una termodinámica de oxidación favorable y estabilidad a altas temperaturas (Furler et al., 2012b). En particular, las perovskitas (Şanlı & Pişkin, 2022) y el CeO_2 no estequiométrico (Bhosale et al., 2019) se han propuesto como materiales potenciales para esta aplicación.

▪ Óxido de cerio ($\text{CeO}_{2+\delta}$) no estequiométrico

En la última década, se han obtenido resultados muy prometedores en términos del material estado del arte, el CeO_2 . Por lo que, las investigaciones se han centrado y han puesto su foco en modificar este material de CeO_2 con diferentes metales, consiguiendo disminuir las temperaturas de operación y con producciones de H_2 bastante prometedoras (Muhich & Steinfeld, 2017). Y es que, debido a las propiedades del CeO_2 hacen posible modificar los cationes del Ce por otros metales con valencias iguales y menores que, +4, +3 y +2, por lo que en la última década se ha estudiado el modificar el CeO_2 con metales tales como el Zr^{+4} , Hf^{+4} , Y^{+3} , La^{+3} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Sr^{+2} entre otros. El CeO_2 modificado con el metal tendrá defectos en su estructura en forma de vacantes de oxígeno que facilitan que el O_2 se libere en la etapa de reducción térmica, por lo que, como consecuencia de esto, aumenta considerablemente la producción de H_2 , consiguiendo alcanzar producciones de H_2 en el rango de $7\text{-}12 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ (Kaneko et al., 2007a; Meng et al., 2011; Le Gal & Abanades, 2012; Haeussler et al., 2018) y reduciendo considerablemente la temperaturas de reducción térmica del CeO_2 .

▪ Sistemas basados en perovskitas tipo ABO_3 o A_2BO_4

Las perovskitas son un tipo de óxido metálico no estequiométrico que han suscitado un gran interés en los últimos años por sus propiedades redox para aplicación en células solares (Jiang, 2008; Azcondo, 2017; Kumar & Naidu, 2021) o en catálisis heterogénea para aplicaciones medioambientales (Zhu & Thomas, 2009a; Cruz del Álamo et al., 2021). Las perovskitas son materiales que conforman una gran familia de óxidos que pueden presentar dos tipos de estructuras (Figura 1.15), pudiendo ser de tipo cúbica (ABO_3) o tetragonal (A_2BO_4). En donde A es el catión grande, siendo normalmente un metal de tipo lantánido o actínido (La, Sr, Ca, Ba), y, por otro lado, en lo que respecta a la posición B, éste es el catión pequeño comúnmente está compuesto por materiales de transición (Co, Fe, Mn, Ni) (Scheffe et al., 2013; Azcondo et al., 2019). Los cationes en posición A y B pueden sustituirse parcialmente por otros cationes metálicos (A' , B') de diferente valencia o radio iónico. En el primer caso, esto provoca defectos o excesos de oxígeno

1. Introducción

respecto al estequiométrico, δ , para mantener la electroneutralidad del material (Orfila et al., 2016; Kwak et al., 2017). En el segundo caso, provoca defectos en la estructura que, aun manteniéndose, facilita la movilidad del oxígeno en procesos de reducción térmica y oxidación con H_2O (Kubicek et al., 2017). Estas buenas propiedades redox basadas en los cambios de los estados de oxidación producidos en el catión de la posición B (Zhu & Thomas, 2009b; Misono, 2013) hacen que se vean como materiales con buenas perspectivas para su aplicación en ciclos termoquímicos de dos etapas para la producción de H_2 . Las perovskitas además cuentan con la gran ventaja de ser materiales de bajo coste de producción, además de ser estables en altas temperaturas (Orfila et al., 2016).

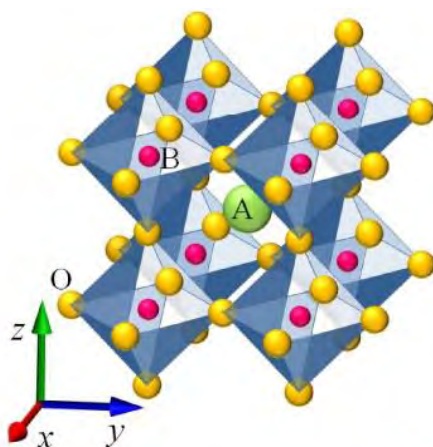


Figura 1.15. Estructuras de una perovskita ideal tipo cúbica ABO_3 , donde A es el catión grande (●), B el catión pequeño (●) y oxígeno O (●). Fuente: Okamoto & Xiao, 2018).

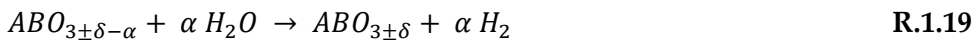
El número de cationes que se puede utilizar en las posiciones A, A' y B, B', para la formación de materiales tipo perovskitas ofrece un gran abanico de posibilidades, aunque los materiales finales deben cumplir con unos valores determinados de lo que se conoce como factor de tolerancia (t) o factor de Goldschmidt, calculado a partir de la ecuación Ec.1.1.:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ec.1.1}$$

En donde, r_A es el radio iónico del elemento que se encuentra localizado en la posición A de la perovskita, r_O el radio iónico del oxígeno y por último, r_B el radio iónico del elemento de la posición B de la estructura. Tanto r_A

como r_B se calcularían teniendo en cuenta la proporción de A, A' y B, B' en el caso de tener perovskitas con diferentes cationes en cada posición. La estructura cúbica ideal de la perovskita ABO_3 tiene un factor de tolerancia igual a la unidad. A partir de ahí, y en función de los cationes involucrados, la estructura de tipo perovskita es estable con diferentes mezclas de cationes siempre que el factor de tolerancia esté comprendido entre $0,8 < t < 1$ (Goldschmidt, 1926; Tejuca et al., 1989; Peña & Fierro, 2001; Tanaka & Misono, 2001).

Para una perovskita con estructura general $ABO_{3\pm\delta}$, donde δ indica el grado de defecto o exceso de oxígeno no estequiométrico, la etapas de reducción térmica y oxidación con H_2O en el ciclo termoquímico de producción de H_2 seguirían las reacciones R.1.18 y R.1.19, donde α representa el grado de reducción del material en cada etapa.



La reducción térmica suele requerir valores de temperatura de 1.000-1.400 °C (Demont & Abanades, 2014; Miller et al., 2014; Rezlescu et al., 2014; Sastre et al., 2017; Haeussler et al., 2018), o incluso inferiores con un buen diseño de los materiales (Azcondo et al., 2019), mientras que la etapa de oxidación con H_2O requiere valores de temperatura de entre 800-1.000 °C (Demont & Abanades, 2014). En la Figura 1.16 se puede observar un esquema del ciclo con la aplicación de estos materiales tipos perovskita.

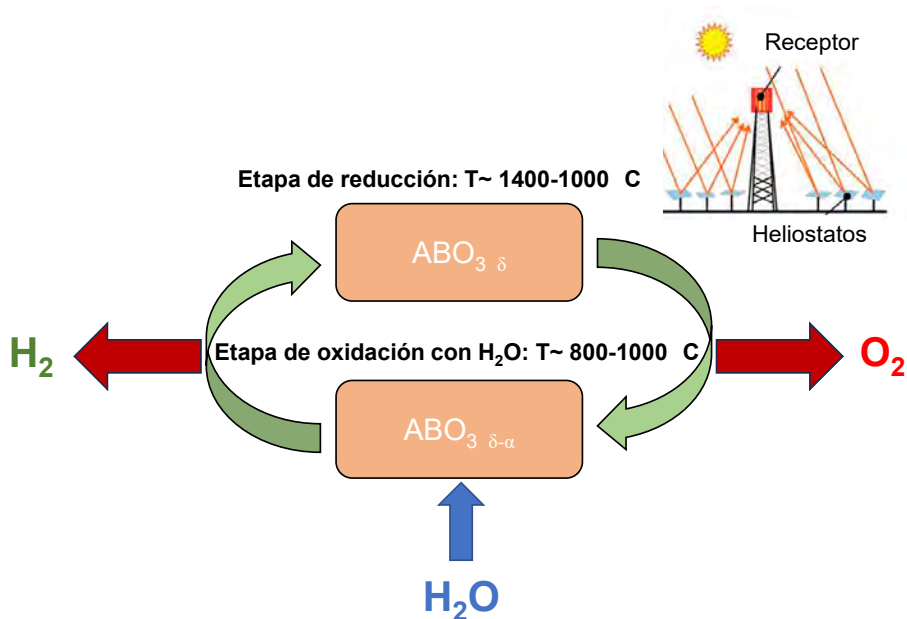


Figura 1.16. Esquema general de un ciclo termoquímico basado en una perovskita tipo $ABO_{3+\delta}$. Fuente: Orfila et al., 2016.

Existen numerosas formulaciones de perovskitas sintetizadas y sustituidas con diferentes metales que han aparecido reportadas en bibliografía en los últimos años aplicadas a la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos de dos etapas. Y es que, como se ha venido destacando, una de las principales características de las perovskitas es su gran versatilidad en cuanto a la variedad de cationes metálicos que admiten en las posiciones A y B de su estructura. En perovskitas de tipo $La_{1-x}Ca_xMn_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ (donde $x = 0,4$ y $0,6$) y $CaTi_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$, se han conseguido alcanzar producciones de H_2 en el rango de $9-11 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, con una temperatura de reducción térmica y oxidación con H_2O de $1.400 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. En función de las composiciones de las perovskitas, los valores de la temperatura de reducción térmica pueden llegar a alcanzar valores de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$, para una perovskita $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$, o incluso en condiciones isoterma de reducción térmica y oxidación con H_2O a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, para el material $Sr_2CoNb_{0,3}Ti_{0,7}O_{6-\delta}$ (Orfila et al., 2022).

Normalmente, los ciclos termoquímicos de descomposición de H_2O se realizan a temperaturas de reducción térmica y oxidación con H_2O

diferentes. Esto es debido a que, de acuerdo con la termodinámica del proceso, y suponiendo que este ocurre en un sistema completamente cerrado (en el que no hay transferencia de materia con el exterior), el proceso solo sería posible si hay una diferencia de temperatura mínima entre las dos etapas, marcando ese valor la entalpía y entropía de cada etapa con cada material (Muhich et al., 2013; Mao et al., 2020). Sin embargo, cuando se modeliza el sistema como un sistema abierto, con intercambio de energía y de materia con el exterior, es posible trabajar de forma isoterma si el O_2 , el H_2O sin reaccionar y el H_2 se extraen continuamente del sistema. La fuerza impulsora de cada reacción requiere asegurar una alta presión parcial del H_2O durante la reacción de oxidación con H_2O y una baja presión parcial de O_2 en la reducción térmica del material, de forma que la energía libre de Gibbs de los reactantes supere la energía libre de Gibbs de los productos (Muhich et al., 2013; Al-Shankiti et al., 2017). Así pues, el H_2 y O_2 deben retirarse continuamente del sistema junto con el H_2O sin reaccionar para conducir las reacciones hacia los productos y obtener un rendimiento razonable de H_2 (Oudejans et al., 2022; Muhich et al., 2013). Por lo tanto, se podría operar el ciclo de manera isoterma siempre que la temperatura de trabajo fuera superior a la mínima necesaria para la reducción térmica del óxido metálico inicial, siendo el reto entonces encontrar materiales o pares redox capaces de reducirse a baja temperatura, o a temperaturas compatibles con las alcanzables con las tecnologías de concentración solar actuales desarrolladas. En cualquier caso, el rendimiento esperado de la operación isoterma es inferior al obtenido con diferencia de temperaturas, dado que la reacción de reducción térmica no operaría en condiciones óptimas, además de necesitar añadir vapor de H_2O en exceso para promover la elevada presión parcial necesaria en el proceso isoterma (Felinks et al., 2014).

1.5. Reactores solares para ciclos termoquímicos de producción de H_2 de dos etapas

Al mismo tiempo que la investigación en este campo busca materiales con propiedades redox para la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos de dos etapas, debe abordarse el desarrollo de reactores que sean capaces de llevar a cabo el ciclo termoquímico empleando energía

1. Introducción

termosolar como fuente de energía renovable. En la actualidad, son varios los conceptos de reactores solares desarrollados capaces de alcanzar las altas temperaturas que requiere sobre todo la etapa de reducción térmica, basados principalmente en la irradiación directa con radiación solar concentrada de un receptor solar con cavidad giratoria o de estructura estacionaria, reactores con cúpulas de vidrio, reactores con flujo en aerosol o reactores de lecho fluidizado (Abanades & Flamant, 2006; Kaneko et al., 2007b; Takahashi, et al., 2008; Gokon et al., 2009; Furler et al., 2014). No en vano, el reactor de cavidad solar es la configuración más sencilla que permite que la irradiación solar penetre en un espacio de reacción aislado, realizando las etapas de reducción térmica y oxidación con H₂O en una única cámara mediante el cambio de la atmósfera en la misma (gas inerte para extracción de O₂, o inerte con vapor de H₂O para producción de H₂ y arrastre de éste fuera del reactor). Por este motivo es importante priorizar una parte de la investigación no solo en la búsqueda de nuevos pares redox activos a menores temperaturas, si no el conformado de esos materiales activos en diferentes tipos de estructuras macroscópicas que puedan acoplarse con los reactores solares desarrollados. En este sentido, las morfologías más estudiadas van desde estructuras macroporosas con ordenamiento en tres dimensiones (Rudisill et al., 2013), hasta fibras (Haeussler et al., 2020) o pellets (Abanades & Haeussler, 2021; Bulfin et al., 2013; Karatza et al., 2021), formando lechos. En cualquier caso, de entre todas ellas, destacan dos tipos. Por un lado, las estructuras macroporosas tipo monolito, recubiertas de óxidos metálicos permiten una mejor penetración y absorción volumétrica de la radiación solar, debido a presentar canales abiertos de geometría regular, pudiendo ofrecer un contacto más eficiente con la fase gaseosa. Sin embargo, sufren problemas asociados a las bajas cargas de material activo o a una resistencia mecánica inadecuada (Brendelberger et al., 2020; Puttkamer et al., 2013). Por otro lado, investigadores del ETH (Zúrich) han desarrollado y demostrado una cavidad receptora solar que contiene una estructura de espuma cerámica porosa reticulada o RPC (de las siglas en inglés Reticulated Porous Ceramic) hecha de CeO₂ puro para ciclos termoquímicos con energía solar (Furler et al., 2012a). Esta configuración permite alcanzar la temperatura necesaria para la descomposición termoquímica del H₂O (1.400-1.600 °C).

Además, la estructura RPC fabricada con el óxido metálico es completamente activa y, en consecuencia, combina las ventajas de una mejor absorción de radiación volumétrica, altas velocidades de reacción y una elevada carga másica de material activo (100 % en peso). A modo resumen, en la Figura 1.17 se presentan las principales estructuras de conformados macroscópicos.

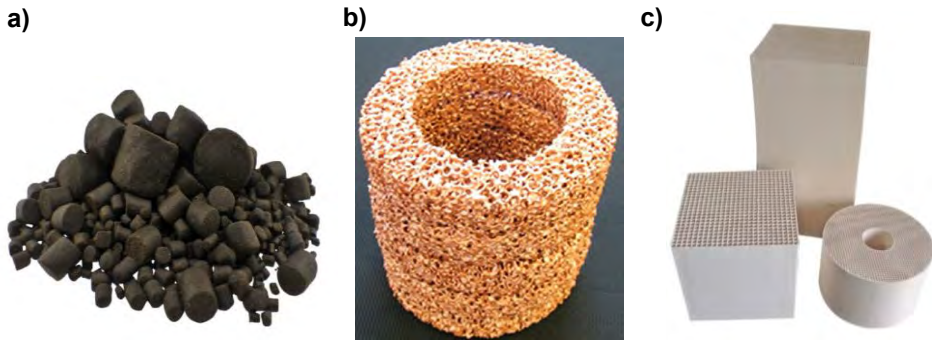


Figura 1.17. Diferentes tipos de configuraciones para los reactores solares tipo: a) pellets, b) espumas cerámicas porosas RPC y c) monolitos cerámicos. Fuente: Furler et al., 2014; Agrafiotis et al., 2015; Haeussler et al., 2021.

Un reciente estudio de la CE sugiere que la tecnología solar para ciclos termoquímicos puede ser dividida en: sistemas de concentración solar, los cuales tienen un alto grado de madurez, valor en la escala de madurez tecnológica o TRL de 7-9 (de las siglas en inglés Technological Readiness Level) y el reactor solar para las reacciones termoquímicas (incluyendo los materiales redox y los reactores propiamente dichos) los cuales están desarrollados mayormente a escala de planta piloto (TRL 5-7) (European Commission, 2020). Por esta razón, uno de los principales retos en cuestiones tecnológicas en este campo está relacionado con el desarrollo de materiales capaces de operar a las temperaturas requeridas en este tipo de procesos, la durabilidad de los materiales, la producción de H_2 , la reducción de las altas temperaturas requeridas y los costes de producción. Asimismo, este estudio también propone una hoja de ruta de desarrollo de la tecnología en la que la identificación y selección de los materiales redox deberían alcanzar una escala de madurez demostrativa, con un TRL de 6 para el año 2025, mejorando el sistema y su competitividad para alcanzar el

1. Introducción

nivel de planta piloto (TRL 7) para el año 2030, el nivel de planta demostrativa para el año 2035, y con salida comercial completa de la tecnología para el año 2050. En la actualidad se considera como la mejor tecnología y la más desarrollada hoy en día la planta de demostración disponible en la actualidad en el ETH de Zúrich, que emplea espumas porosas reticuladas de CeO₂ puro como se ha mencionado previamente (Furler et al., 2012b), los resultados obtenidos en cuanto a producción de H₂ y operación en continuo animan a seguir estudiando estos sistemas.

Teniendo en cuenta todas estas premisas, en la presente Tesis Doctoral se han desarrollado óxidos no estequiométricos tipo perovskitas La_{1-x}A_xBO_{3±δ} donde A' = Al y Ca; B = Co, Ni, Fe y Cu; x = 0,2. En bibliografía se ha reportado el potencial que tiene dopar con La en la posición A una perovskita, aportándole notables propiedades redox y generando vacantes de oxígeno que favorecen su aplicación en ciclos termoquímicos para la producción de H₂. Además, la sustitución parcial A' por Al y Ca también ha demostrado proporcionar notables resultados en perovskitas mediante ciclos termoquímicos (Wang et al., 2017, Qian et al., 2020). Las proporciones planteadas de un 80 % de La y un 20 % de Al o Ca se debe a que intentar introducir una mayor cantidad de ambos metales puede provocar demasiadas distorsiones en la estructura cristalina tipo perovskita, no pudiéndose formar su estructura porque no se cumple el factor de Goldschmidt, ya que el Al (0,5 Å) y Ca (0,99 Å) son elementos de menor radio iónico que el La (2,74 Å). En lo referido a los óxidos de cerio modificado tipo Ce_{1-x}B_xO_{2±δ} donde B = Co, Ni, Fe y Cu; x = 0,1, se ha seleccionado el modificar el óxido de cerio con 10 % de diferentes metales sustituyentes ya que se ha estudiado que es la cantidad óptima a partir del cual no se distorsiona la estructura tipo fluorita del CeO₂, permitiendo tener un material estable en ciclos termoquímicos para la producción de H₂ (Orfila, 2018). Los metales sustituyentes en ambos tipos de materiales: Co, Ni, Fe y Cu, al ser metales de transición (con múltiples estados de oxidación y valencias), contribuyen a que los materiales finales tengan unas mejores propiedades redox y movilidad del oxígeno en la estructura.

Los ciclos termoquímicos de dos etapas para la producción de H₂ empleando energía termosolar aún no son lo suficientemente competitivos en costes en comparación de los métodos convencionales. Además, hace falta una mejora en la integración de las tecnologías solares de concentración actuales desarrolladas (materiales de altos costes). Por esta razón, es necesaria la búsqueda de formulaciones de diferentes materiales que presenten una notable actividad redox, así como también sean estables a largo plazo durante su funcionamiento en ciclos termoquímicos. Del mismo modo, se debe abordar el desarrollo de métodos para el conformado macroscópico de estructuras porosas 3D a partir de estos materiales, y que sean capaces de absorber la radiación solar concentrada al tiempo que ofrezcan la suficiente superficie disponible para las reacciones sólido/gas. Estas estructuras deben tener la capacidad de poder integrarse en los reactores solares con mayor eficiencia y escalabilidad para su posterior aplicación industrial. Es por esta razón por lo que los retos científicos y técnicos actuales se enfocan en el desarrollo de procesos limpios y eficientes basados en la producción de H₂ en ciclos innovadores de dos etapas, estando dentro de diferentes áreas de investigación que involucran la ciencia y química de los materiales, reactores solares e ingeniería de procesos.

2. OBJETIVOS

2. Objetivos

La presente Tesis Doctoral se enmarca en el Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales y ha sido desarrollada en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. La investigación realizada ha estado recogida dentro de las actividades planteadas en diferentes proyectos: *“Energía solar térmica de concentración en el sector del transporte y en la producción de calor y electricidad”* (ACES 2030, S2018/EMT-4319) financiado por la Comunidad de Madrid (01/01/2019-30/04/2023), *“Desarrollo de materiales conformados para la conversión de CO₂ y H₂O en combustibles solares empleando energía solar térmica de concentración”* (SOLTOCOMB, M-2174) financiado por la Comunidad de Madrid y la Universidad Rey Juan Carlos (01/01/2020-30/06/2022), *“Desarrollo de óxidos metálicos no estequiométricos y su conformado macroscópico para la producción termoquímica de hidrógeno libre de CO₂”* (ONEHYDRO, M-2733) financiado por la Comunidad de Madrid y la Universidad Rey Juan Carlos (15/06/2022-31/10/2024) y *“Producción de hidrógeno renovable por disociación de agua mediante ciclos termoquímicos solares de baja temperatura”* (RHYDROGENALTES, TED2021-132540B-I00) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y la Agencia Estatal de Investigación (01/12/2022-30/11/2024).

Como ya se ha visto en la Introducción, el avance de la tecnología para la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos de dos etapas utilizando energía termosolar requiere del desarrollo de materiales activos y estables en las condiciones del proceso, así como el diseño de configuraciones de reactores solares compatibles con las tecnologías de concentración solar desarrolladas actualmente. Por este motivo, **el objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el desarrollo de nuevos materiales basados en óxidos no estequiométricos para la producción de H₂ a partir de H₂O, mediante ciclos termoquímicos a temperaturas inferiores a 1.400 °C, promovidos por energía termosolar.** En base al estado del arte actual, la Tesis Doctoral se va a centrar en dos grupos específicos de óxidos no estequiométricos: las perovskitas tipo A_{0,8}A'_{0,2}BO_{3±δ} y los óxidos de cerio modificado tipo CeBO_{2±δ}, con diferentes formulaciones y sustituyentes. El estudio abarca desde la

2. Objetivos

síntesis de los materiales a escala de laboratorio hasta su conformado en diferentes estructuras para el aprovechamiento de la energía solar en sistemas escalables para una futura aplicación real de la tecnología.

Para la consecución de este objetivo principal se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

- Estudio teórico de perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A}' = \text{Al}$ y Ca ; $\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe y Cu), y de óxidos de cerio modificado tipo $\text{Ce}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe y Cu). El objetivo es determinar de forma teórica el rango de temperaturas necesario para producir la reducción térmica y posterior oxidación con H_2O de estos materiales.
- Optimización de la síntesis de perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A}' = \text{Al}$ y Ca ; $\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe y Cu), y de óxidos modificado de cerio tipo $\text{Ce}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe y Cu), siguiendo diferentes métodos de síntesis: sol-gel en fase húmeda (Pechini) o molienda reactiva en fase seca.
- Evaluación y selección de los mejores materiales en base a su actividad en ciclos consecutivos de reducción térmica y oxidación con H_2O para la producción de H_2 en horno tubular evaluando las temperaturas de reducción térmica.
- Evaluación de la ciclabilidad y estabilidad térmica de los mejores materiales para la producción de H_2 en múltiples ciclos consecutivos.
- Estudio del conformado macroscópico de los mejores materiales en diferentes estructuras: espumas cerámicas porosas RPC y recubrimiento de monolitos cerámicos con canales ordenados.
- Análisis teórico simplificado de una planta de producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos impulsados por energía termosolar, utilizando los datos de actividad del mejor material de producción de H_2 desarrollado.
- Evaluación energética y exergética de la planta solar analizada para la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos impulsados por energía solar.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. Procedimiento Experimental

3.1. Estudios teóricos termodinámicos

Los ciclos termoquímicos basados en los óxidos no estequiométricos seleccionados constan de dos etapas de reacción (reducción térmica y oxidación con H₂O) que son de carácter endotérmica y exotérmica, respectivamente. La temperatura de la primera etapa de reducción térmica es crítica, dado que es la máxima temperatura que será necesaria para el proceso. Por otro lado, la temperatura de la etapa de oxidación con H₂O es importante, dado que se necesita que sea suficiente para que la cinética sea apropiada, pero sin limitar la reacción exotérmica. Por este motivo, se realizó una evaluación preliminar de la temperatura teórica necesaria para cada etapa con cada uno de los materiales preparados en esta Tesis Doctoral, mediante la evaluación de la variación de la energía libre de Gibbs de cada reacción en función de la temperatura.

Se ha empleado una metodología de cálculo basado en métodos termodinámicos estándar con el objetivo de poder evaluar para cada etapa del ciclo termoquímico la temperatura límite a partir de la cual la variación de la energía libre de Gibbs es menor o igual a cero (Marugán et al., 2012). La energía libre de Gibbs de una reacción química puede calcularse a partir de la ecuación Ec.3.1.

$$G = H - T \cdot S \quad \text{Ec.3.1}$$

Donde H es la entalpía de reacción, T la temperatura de operación y S la entropía de reacción. La entalpía puede a su vez obtenerse a partir de la ecuación Ec.3.2.

$$H = U + P \cdot V \quad \text{Ec.3.2}$$

Donde U es la energía interna del sistema, P la presión, y V el volumen. La variación de ecuación Ec.3.2. (ΔH_r^0) permite determinar si la reacción sucede de forma espontánea en unas condiciones concretas de presión y temperatura, mientras que la variación de la segunda permite calcular el calor que desprende o requiere la reacción química estudiada.

A presión y temperatura constantes (tomando como valor de referencia 1 atm y 25 °C), el calor de reacción se puede definir como el calor

3. Procedimiento Experimental

intercambiado con el entorno durante la transformación completa de los reactivos en productos, según se recoge en la ecuación Ec.3.3 (Leitner et al., 2002):

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i = \text{productos}} \sigma_i (\Delta H_f^0)_i + \sum_{j = \text{reactivos}} \sigma_j (\Delta H_f^0)_j \quad \text{Ec.3.3}$$

Donde $\sigma_{i,j}$ son los coeficientes estequiométricos de las sustancias que intervienen en la reacción (para el caso de los productos positivos y para el caso de los reactivos negativos) y $(\Delta H_f^0)_{i,j}$ es la entalpía de formación de cada uno de ellos. La ecuación Ec.3.3 se puede aplicar siempre y cuando los reactivos y productos no sufran ningún cambio de fase durante el intervalo de temperatura estudiado. En caso de no ser así, es necesario tener en cuenta la entalpía de cambio de fase.

Para el cálculo de la entropía de reacción (ΔS_r^0) se parte de las entropías de los reactivos y productos, tal y como se muestra en la ecuación Ec.3.4:

$$\Delta S_r^0 = \sum_{i = \text{productos}} \sigma_i (\Delta S_f^0)_i + \sum_{j = \text{reactivos}} \sigma_j (\Delta S_f^0)_j \quad \text{Ec.3.4}$$

A través de ambas variables termodinámicas, entalpía y entropía, se puede calcular la espontaneidad de una reacción mediante el cálculo de la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG_r^0) ecuación Ec.3.5, siendo espontánea para un valor cero o inferior a cero.

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \quad \text{Ec.3.5}$$

A partir de este valor estándar a 25 °C, puede calcularse la variación de la energía libre de Gibbs a otras temperaturas, teniendo en cuenta que se puede calcular la variación de la entalpía con la temperatura a través del calor específico a presión constante (C_p), siempre que no haya cambios de presión significativos durante la reacción (Ec.3.6).

$$C_p = \left[\frac{\partial H_r^0}{\partial T} \right]_P \quad \text{Ec.3.6}$$

A partir de la ecuación anterior, para el caso de una variación infinitesimal de la temperatura (dT), se obtendría:

$$dH = C_p \cdot dT \quad \text{Ec.3.7}$$

En el caso de que se quiera calcular la variación de la entalpía de reacción a diferentes temperaturas puede partirse de la variación de la entalpía en el

estado de referencia (ΔH_r^0), y calcular el cambio de entalpía con la temperatura (ΔH_r^T), teniendo en cuenta la ecuación Ec.3.7, tal y como se muestra en la ecuación Ec.3.8.

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad \text{Ec.3.8}$$

En esta ecuación Ec.3.8, se tiene en cuenta que, para cambios grandes de temperatura, el calor específico a presión constante puede cambiar con la temperatura. El cálculo de este parámetro se puede hacer siguiendo las ecuaciones Ec.3.9 y Ec.3.10 (Marugán et al., 2012):

$$\Delta C_p(T) = \sum_{i = \text{productos}} \sigma_i (C_p(T))_i + \sum_{j = \text{reactivos}} \sigma_j (C_p(T))_j \quad \text{Ec.3.9}$$

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad \text{Ec.3.10}$$

Donde los parámetros A, B, C y D son unas constantes asociadas a cada componente para el cálculo del calor específico a presión constante en función de la temperatura.

De la misma forma que para el caso de la entalpía, la entropía también cambia con la temperatura (ΔS_r^T), pudiendo integrarse para el cálculo de la variación de entropía a partir del valor de entropía de formación estándar a 25 °C (ΔS_r^0), no obstante, esta entropía no tiene un valor de cero, ya que el cero de entropía está asociado al cero absoluto de temperatura, las entropías absolutas puede calcularse siguiendo la ecuación Ec.3.11, además la variación de la entropía con la temperatura se determina mediante cambios finitos de la ecuación Ec.3.11 quedando la ecuación Ec.3.12.

$$\left[\frac{\partial S_r^T}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\Delta C_p^T}{T} \right]_P \quad \text{Ec.3.11}$$

$$\Delta S_r^T = \Delta S_r^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} (T) dT \quad \text{Ec.3.12}$$

Sustituyendo en la ecuación Ec.3.5 los valores de entalpía y entropía en función de la temperatura (Ec.3.8 y Ec.3.12), se puede calcular la variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura (ΔG_r^T). Los datos de los óxidos metálicos se determinaron utilizando la regla de Neumann-Kopp (NKR) para óxidos mixtos, siguiendo el procedimiento para óxidos mixtos complejos descrito en bibliografía (Marugán et al., 2014) y los datos de los óxidos puros de La, Al, Ca, Ce, Co, Ni, Fe y Cu, obtenidos también a partir

3. Procedimiento Experimental

del software HSC Chemistry 6.0 (Bayón et al., 2013; Leitner et al., 2002). Todos los datos de las propiedades termodinámicas de los diferentes compuestos estudiados se recogen en el Apartado A del Apéndice.

3.2. Reactivos y productos químicos

En este apartado, se recogen y detallan los diferentes materiales, reactivos y gases empleados para poder desarrollar la parte experimental de la presente Tesis Doctoral.

Gases

- Nitrógeno comprimido (N_2): Praxair, pureza 99,99999 %
- Oxígeno + Nitrógeno comprimido ($O_2 + N_2$): Praxair, pureza 0,5 % O_2 y 99,50 % N_2
- Hidrógeno comprimido ($H_2 + N_2$): Praxair, pureza 0,5 % H_2 y 99,50 % N_2

Líquidos

- Agua desionizada (mili-Q): Resistencia eléctrica $< 18 \text{ m}\Omega$ y conductividad $0,06 \mu\text{S}$
- Hidróxido de amonio (NH_4OH): Sigma Aldrich, pureza 28-30 % en base de NH_3
- Dolapix CE 64: Zschimmer & Schwarz España S.A
- Contraspum KWE: Zschimmer & Schwarz España S.A
- Etilenglicol: Sigma Aldrich, pureza 99,8 %

Sólidos

- Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$): Sigma Aldrich, pureza 99,50 %
- Nitrato de lantano (III) hexahidratado ($La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$): Honeywell, pureza 99,90 %
- Nitrato de aluminio (III) nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$): Panreac, pureza 99,90 %
- Nitrato de calcio (II) tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$): Sigma Aldrich, pureza 99,90 %
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$): Fluka, pureza 98,99 %
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$): Fluka, pureza 97,99 %

- Nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$): Sigma Aldrich, pureza 98,99 %
- Nitrato de cobre (II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$): Fluka, pureza 99,00 %
- Óxido de cerio (IV) (CeO_2): Merck, pureza 99,00 %
- Óxido de cobalto (II) (CoO): Merck, pureza 99,00 %
- Óxido de níquel (II) (NiO): Merck, pureza 99,00 %
- Óxido de hierro (III) (Fe_2O_3): Merck, pureza 99,00 %
- Óxido de cobre (II) (CuO): Merck, pureza 99,00 %
- Óxido de aluminio (III) (Al_2O_3): Merck, pureza 99,00 %
- Óxido de vanadio (V) (V_2O_5): Merck, pureza 99,00 %
- Octapix PA 4G: Zschimmer & Schwarz España S.A

3.3. Síntesis de perovskitas y óxidos modificados de cerio no estequiométricos

Durante la Tesis Doctoral se prepararon y estudiaron diferentes materiales dentro de la familia de perovskitas y óxido de cerio modificado. Para facilitar la identificación de cada material, las denominaciones que se emplearon se encuentran recogidas en la

Tabla 3.1. A modo de ejemplo, la perovskita con La, Al y Co, con composición $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ se denomina como LACo82, mientras que el óxido de cerio modificado con Co con composición $\text{Ce}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ se denomina CeCo91.

Tabla 3.1. Denominación de los diferentes materiales de estudio en la Tesis Doctoral.

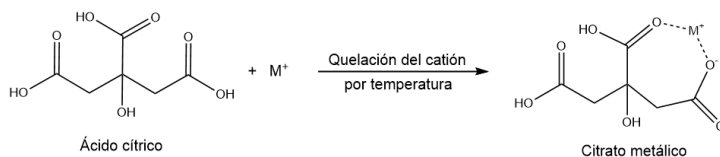
Material	Denominación
Perovskitas	
$\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$	LACo82
$\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$	LANi82
$\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	LAFe82
$\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{CuO}_{3\pm\delta}$	LACu82
Óxidos de cerio modificado	
$\text{Ce}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$	CeCo91
$\text{Ce}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$	CeNi91
$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$	CeFe91
$\text{Ce}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$	CeCu91

3.3.1. Síntesis sol-gel en fase húmeda (Pechini)

El método por Pechini consiste en una síntesis tipo sol-gel de los diferentes precursores metálicos de los materiales deseados (Pechini, 1967). Con este método, se consigue distribuir los cationes metálicos procedentes de nitratos metálicos a través de una estructura polimérica, utilizando ácido cítrico como agente quelante para formar un citrato metálico y un

polialcohol que actúe como agente poliesterificante. El esquema de las diferentes etapas del proceso se recoge en la Figura 3.1.

a) Etapa 1: Quelación del catión (complejante)



b) Etapa 2: Poliesterificación del citrato metálico con etilenglicol

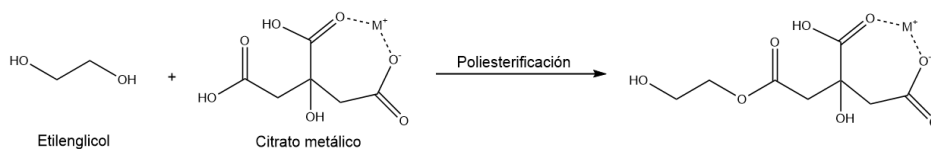


Figura 3.1. Esquema de las etapas del mecanismo de síntesis sol-gel en fase húmeda (Pechini).

En la primera etapa (Figura 3.1a), tiene lugar la formación de un compuesto de coordinación (quelato/citrato metálico) entre los cationes metálicos y un ácido hidroxicarboxílico, ácido cítrico, utilizado en este caso como agente quelante. La reacción requiere una temperatura entre 70-130 °C y se realiza en una disolución acuosa de H₂O desionizada, dando lugar al citrato metálico. Consecutivamente, en la segunda etapa (Figura 3.1b), una vez formado el quelato, se adiciona el alcohol polihidroxiado (etilenglicol) para dar lugar a la esterificación de los grupos carboxilato no ligados, formándose un quelato que, al ser sometido a altas temperaturas, da lugar a la formación de una resina. Tras esto y cuando se ha obtenido la resina resultante, se procede a eliminar la parte orgánica mediante una calcinación en atmósfera de aire, obteniendo el óxido final deseado.

Las perovskitas sintetizadas por este método fueron los materiales con la composición La_{0,8}A'_{0,2}BO_{3±δ} (A' = Al y Ca; B = Co, Ni, Fe y Cu), teniendo un 80 % en composición química de lantano y un 20 % del metal sustituido en la posición A'. El esquema de los pasos a seguir en la síntesis se recoge en la Figura 3.2. En primer lugar, se pesaron las cantidades de los diferentes nitratos metálicos a emplear en las proporciones adecuadas a las composiciones químicas teóricas de las perovskitas finales deseadas. A

3. Procedimiento Experimental

continuación, se incorporó el ácido cítrico (CA) y los nitratos metálicos en un volumen de 150 mL de H₂O desionizada con una relación molar CA: nitratos metálicos de 1,5:1, manteniendo la disolución a 70 °C durante 10 minutos con una agitación a una velocidad de 150 rpm, dando lugar a la formación del citrato metálico. Seguidamente, se aumentó la temperatura hasta 90 °C, añadiendo el etilenglicol (EG) en una relación molar EG:CA de 1:1, y dejándolo nuevamente con la misma velocidad de agitación de 150 rpm durante 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se incrementó la temperatura hasta 130 °C dejándolo durante un periodo de 4 horas más, pero en este caso sin agitación, para obtener el poliéster metálico, el cual presenta un aspecto de tipo resina. Cabe destacar que, siguiendo esta ruta de síntesis el pH de la mezcla líquida es de carácter ácido (pH 2-3). También se probó una pequeña modificación del método de síntesis para preparar los mismos materiales, pero cambiando a medio básico el pH de la etapa de polimerización del material. Este cambio de pH puede cambiar las propiedades de estabilidad química y térmica en las perovskitas finales sintetizadas (Danks et al., 2016). Para ello, se realizó un ajuste del pH del medio de síntesis con hidróxido de amonio (NH₄OH) antes de realizar la etapa de polimerización a 130 °C, pasando a realizarse a un pH comprendido entre 8-9.

La resina final obtenida, tanto a pH ácido como básico, se somete a un proceso de lavado con H₂O desionizada, filtrado y secado durante 12 horas a una temperatura de 120 °C, obtenida con una rampa de calentamiento de 1,5 °C·min⁻¹, para eliminar todo el H₂O presente en el material. Por último, la resina fue pulverizada en un mortero de ágata dejando el material en forma de polvo homogéneo, para posteriormente calcinar ese material a 1.000 °C en un crisol de alúmina con una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ en atmósfera de aire y manteniéndolo en una etapa isoterma durante 6 horas. Todo ello, con el fin de eliminar toda la materia orgánica presente, obteniendo finalmente la perovskita deseada.



*Figura 3.2. Esquema general de los pasos a seguir para la síntesis de las perovskitas sintetizadas por Pechini a diferentes pH (*adición de NH_4OH para el caso de la síntesis a pH básico) a partir de diferentes nitratos metálicos.*

3.3.2. Síntesis en fase sólida por molienda reactiva

La molienda reactiva es un método de síntesis de materiales en el que los reactivos en fase sólida se someten a la acción de energía mecánica, que se disipa en forma de calor, aportando energía suficiente para iniciar las reacciones (Suryanarayana, 2001). En este tipo de síntesis, se utilizan equipos como el molino de bolas de tipo planetario, en el que se coloca un tarro de molienda con los reactivos y bolas (que pueden ser de diferentes diámetros) en su interior (los materiales, tanto del tarro como de las bolas, pueden ser desde acero inoxidable hasta de zirconio) en un disco giratorio, de tal forma que tanto el disco como el tarro giran a alta velocidad de manera simultánea. A modo de ejemplo en la Figura 3.2 se puede ver una representación esquemática del interior de un molino de bolas de tipo planetario con la disposición del tarro y las bolas en el disco giratorio. La alta velocidad de rotación del tarro y del disco provocan que las bolas se muevan a gran velocidad, produciéndose fricción e impacto entre las bolas, los reactivos, y las paredes del tarro de molienda. Toda esta energía hace que se produzca la reacción entre los diferentes reactivos, dando lugar a la formación de los compuestos deseados. La energía obtenida dentro del tarro varía en función de diferentes parámetros, pero sobre todo juegan un

3. Procedimiento Experimental

papel fundamental la velocidad de giro del tarro, la dirección con respecto al giro del disco que soporta el tarro y los tiempos tanto de molienda total como los periodos de reposo durante la molienda (Mio et al., 2002).

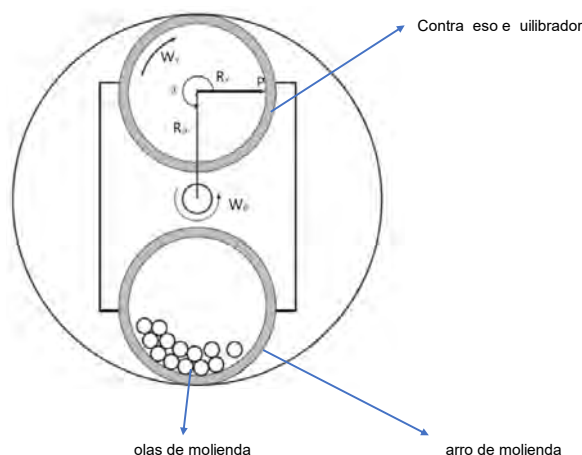


Figura 3.3. Esquema general de un molino de bolas tipo planetario.

En esta Tesis Doctoral, se ha utilizado un molino de bolas tipo planetario modelo PM 100 de la marca *RETSCH*®, en donde, tanto la velocidad de giro (rpm) como los tiempos de operación (min) fueron diferentes en función del material sintetizado. El tarro de molienda empleado fue de 125 mL de capacidad y las bolas de diámetro $\varnothing = 7$ mm, todo ello de acero inoxidable. Los materiales preparados mediante este método fueron las perovskitas con composición $\text{La}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A}' = \text{Al}$ y Ca), teniendo un 80 % de composición química de La y un 20 % del metal en la posición A' (Al y Ca) y los óxidos de cerio modificados con composición $\text{Ce}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe y Cu), teniendo un 90 % de composición química de Ce y un 10 % del metal incorporado en la posición B. En el tarro de molienda se dispusieron en cada caso los diferentes óxidos metálicos necesarios para obtener las composiciones teóricas finales de los materiales deseados (perovskitas y óxidos de cerio modificados). Además, para la molienda reactiva se empleó unas relaciones con respecto al volumen total del tarro de molienda de: 1:3 de los óxidos metálicos, 1:3 de bolas (25 bolas) y 1:3 de aire.

Para cada familia de material, se realizó la optimización de la velocidad de giro y el tiempo total de reacción necesario para obtener las perovskitas y

los óxidos de cerio modificados con sus estructuras características (ABO_3 y CaF_2 , respectivamente). En todos los casos, se hicieron pausas cada 90 segundos durante todo el tiempo de reacción, con una duración de parada de 30 segundos, y cambiando además la dirección de giro del tarro, con el objetivo de asegurar una molienda más homogénea. Finalmente, el polvo resultante fue extraído del tarro y se calcinó a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ en un crisol de alúmina con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en aire con una etapa isoterma durante 6 horas. En la Figura 3.4 se puede ver un esquema de los diferentes pasos que se siguen durante la síntesis por molienda reactiva.



Figura 3.4. Esquema general de los pasos a seguir para la síntesis de los materiales mediante molienda reactiva con un molino de bolas tipo planetario a partir de diferentes óxidos metálicos.

3.4. Técnicas de caracterización materiales en forma de polvo

En este apartado se describen las técnicas de caracterización y análisis empleadas para evaluar las propiedades físico-químicas de los materiales preparados por los métodos de síntesis descritos previamente.

3.4.1 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

La técnica de caracterización de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) permite determinar la composición elemental de los diferentes materiales sintetizados. De forma indirecta, por diferencia entre el peso total de la muestra analizada y la composición metálica detectada puede también determinarse el contenido en oxígeno de esa misma muestra, y la desviación con respecto a la formulación ideal estequiométrica (δ).

El funcionamiento de esta técnica se basa en la radiación que emite un átomo excitado por absorción de energía de una fuente caliente cuando vuelve a su estado fundamental, que es proporcional a la de la cantidad de átomos del elemento en la muestra analizada. Para la medida, la muestra se atomiza con un plasma de argón (Ar), constituido por una mezcla conductora de Ar, electrones y los cationes de la muestra a analizar, con una temperatura de 10.000 K. Cuando el átomo vuelve a su estado fundamental emite radiación en una longitud de onda característica, en donde la intensidad es proporcional a la cantidad del elemento que se encuentra presente en el material a estudiar. Antes del análisis, las muestras se someten a un proceso de digestión para disolver todos los metales antes de nebulizarlos y atomizarlos con el sistema antes mencionado. Para los materiales preparados, la digestión se realizó tomando una cantidad de sólido de 0,03 g, y disolviéndolo en 100 mL de una mezcla de ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl), con una relación 1:3 en volumen en presencia de una fuente de calor (placa calefactora).

El equipo utilizado fue un aparato de la marca *VARIAN*®, modelo Vista AX Pro, con un rango de medida de longitudes de onda emitidas de entre 167 y 758 nm, y con una cámara de nebulización ultrasónica modelo U5000AT+.

3.4.2. Propiedades texturales

3.4.2.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (N₂) es una técnica de análisis de propiedades texturales basada en la fisisorción de un gas adsorbato, en este caso N₂ a 77 K sobre la muestra sólida que se quiere caracterizar. Las isothermas de adsorción y desorción obtenidas son una serie de curvas que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido en función de las condiciones de presión, y en función de ellas pueden obtenerse diversas propiedades como la superficie específica, volumen de poros y tamaños de poro. La IUPAC (de las siglas en inglés International Union of Pure and Applied Chemistry) ha clasificado en ocho categorías diferentes las isothermas de adsorción en función de su naturaleza, tal y como se muestra en la Figura 3.5 (Thommes et al., 2015; Rahman et al., 2019, 2021). Para el caso de la superficie específica, es decir, el desarrollo superficial del sólido por unidad de masa, en esta tesis se utiliza la curva obtenida en el rango intermedio de presiones relativas ($P \cdot P_0^{-1}$) = 0,05-0,20, utilizando el modelo de ajuste matemático BET (de las siglas en inglés Brunauer-Emmett-Teller) (George & Stephen Brunauer, 1938) para obtener lo que puede denominarse superficie BET (S_{BET}) que se expresa en m²·g⁻¹. La distribución de tamaños de poro se determinó mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH).

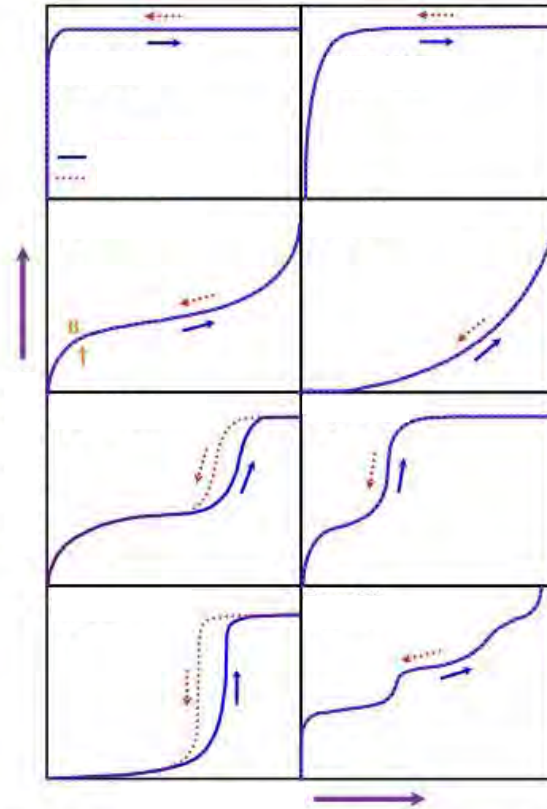


Figura 3.5. Tipos de isothermas de adsorción-desorción según la IUPAC.

Fuente: Rahman et al., 2019; Thommes et al., 2015.

El equipo empleado para la medición fue un porosímetro modelo *TRISTAR 3000* de la casa *MICROMERITICS*®, empleando como gas adsorbato N_2 a 77 K. Las muestras fueron desgasificadas previamente al análisis a 150 °C durante 8 horas en un equipo *SmartPrep*, basado en el calentamiento controlado de las muestras en una corriente de N_2 . Para la interpretación y realización de los cálculos se empleó el programa *3030 TriStar II Plus*®.

3.4.3. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se emplea para la identificación y caracterización de las fases cristalinas presentes en una muestra en polvo. Los rayos X tienen longitudes de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que

dependen de esas distancias interatómicas (Figura 3.6), de modo que los diagramas de difracción se obtienen mediante la medida de los ángulos en los que un haz de rayos X de longitud de onda λ es difractado por la muestra. La posición, intensidad, forma y anchura de las líneas o picos de difracción proporcionan información importante sobre la muestra, como es la identificación de fases cristalinas, cuantificación de éstas, determinación de la estructura atómica de sólidos cristalinos e incluso la determinación del ordenamiento atómico en sólidos amorfos o con un grado de cristalinidad muy bajo. El espaciado entre dos planos (hkl), que es la base de la caracterización de fases y ordenamiento de un material, está relacionado con el ángulo de difracción 2θ mediante la ley de Bragg, donde el espaciado viene determinado por la letra d (Ec.3.13):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{Ec.3.13}$$

Por comparación de estas distancias interplanares entre planos (hkl) se puede determinar la fase existente, tomando como referencia las correspondientes a los compuestos puros.

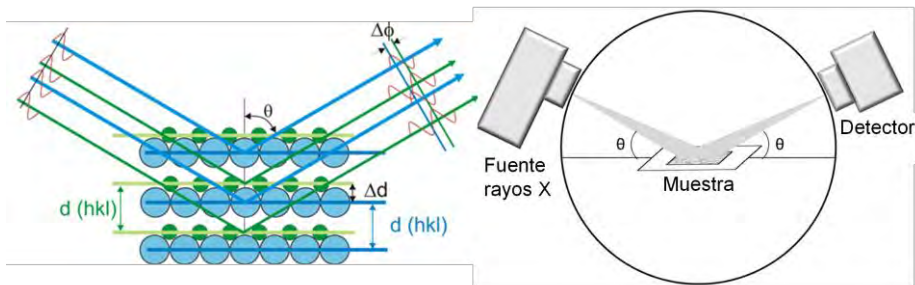


Figura 3.6. Representación del funcionamiento del fenómeno de rayos X.

El equipo empleado fue un difractómetro de polvo fue un PW3050/00 X'Pert MPD/MRD de la marca PHILIPS®, utilizando la radiación que se corresponde a la línea $K\alpha$ del Cu (1,5414 Å). El intervalo de ángulos en el que se realizaron las medidas fue de 5-90 °, con un tamaño de paso de 0,05 °, y un tiempo por paso de 4 segundos. Las contribuciones procedentes de la fluorescencia de los rayos X se eliminaron utilizando un monocromador secundario.

Aparte de la comparativa de los difractogramas con los de óxidos metálicos puros, éstos se trataron mediante el método de Rietveld, una técnica de refinamiento que permite determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados (Feret, 2008). De este modo, se pueden obtener con precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaños de cristales, microdeformaciones, así como cuantificar las fases cristalinas presentes en una muestra a pesar de que existan superposiciones de picos de difracción. El programa empleado para el análisis y refinamiento mediante el método de Rietveld fue el *TOPAS 5.0*®, de Coelho Software.

3.4.4. Microscopía electrónica de barrido o SEM

La técnica de microscopía electrónica de barrido o SEM (de las siglas en inglés Scanning Electron Microscope) permite la caracterización morfológica, estructural y de composición puntual de superficies sólidas de los materiales preparados, mediante imágenes con alto grado de resolución generadas por la incidencia de un haz de electrones acelerados sobre la superficie de una muestra (Figura 3.7). Debido a la interacción entre el haz y los electrones de la banda de conducción del sólido, se emite un nuevo haz de electrones (denominado como haz de electrones secundarios), que son captados por un detector, haciéndolos incidir sobre un material de tipo luminescente para de este modo poder producir más electrones de tipo secundarios y amplificar la señal eléctrica. Finalmente, los electrones secundarios son conducidos hacia un tubo de aspecto similar a un osciloscopio de rayos catódicos, en donde, sobre su pantalla se genera la imagen. Acoplado con un detector de rayos X (EDX) se pueden realizar microanálisis puntuales de los elementos mayoritarios en las muestras analizadas.

Los equipos utilizados para la obtención de las imágenes fueron un microscopio modelo *TM-100* de la marca *HITACHI*® con un voltaje constante de 15 kV, y un microscopio Philips Scanning Electron Microscope modelo *XL30 FEG ESEM* de la marca *PHILIPS*® que opera a un voltaje constante de 5,00 kV, este último equipo permitió utilizar la herramienta de análisis de

EDX (de las siglas en inglés Energy Dispersive X-ray). En los análisis se emplearon portamuestras de cinta de carbono para la dispersión homogénea de las muestras de los óxidos analizados.

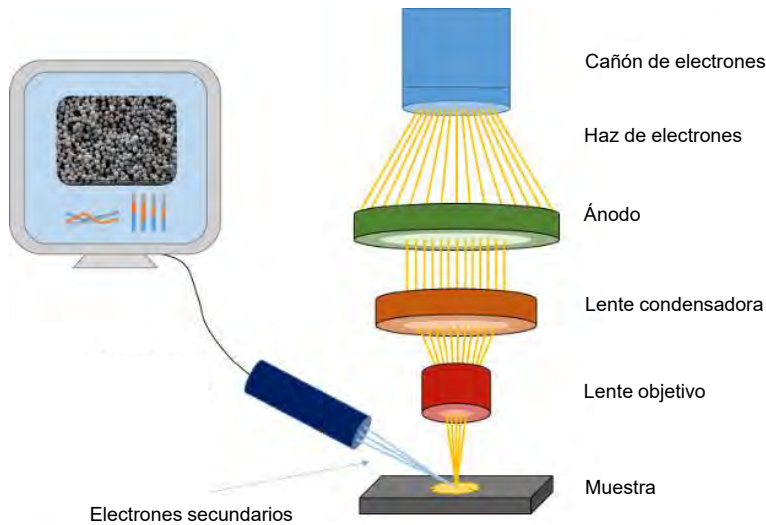


Figura 3.7. Esquema de la técnica de microscopía electrónica de barrido.

3.5. Conformado de los materiales en estructuras macroscópicas

Los materiales en forma de polvo con mejores resultados en cuanto a producciones de H_2 se conformaron en estructuras macroscópicas para su disposición en reactores solares en forma de lecho fijo.

3.5.1. Conformado en espumas cerámicas porosas RPC (Reticulated Porous Ceramic structures)

Las estructuras en forma de espumas cerámicas macroporosas RPC (de las siglas en inglés Reticulated Porous Ceramic Structures) se prepararon siguiendo los pasos del método de preparación descrito en bibliografía para la preparación de espumas cerámicas porosas RPC para el material CeO_2 , modificándolo ligeramente para los materiales preparados en esta tesis (Furler et al., 2012a). Este método está basado en el método de réplica empleado habitualmente en la fabricación de espumas metálicas de TiO_2 y otras espumas cerámicas (Schwartzwalder & Somers, 1963; Haugen et al., 2004; Neumann et al., 2013; Shao et al., 2019).

3. Procedimiento Experimental

En la Figura 3.8 se muestran las distintas etapas necesarias para conformar los materiales seleccionados en estas estructuras (Orfila et al., 2021). En primer lugar, se prepara y se mantiene en agitación una suspensión del material en forma de polvo en H₂O (con una proporción en masa 1:3 de sólido a H₂O) y en presencia de un agente defloculante (Dolapix CE 64, en un 0,83 % en peso). De forma paralela se calienta con agitación y se dispersa a una temperatura de 85 °C un agente aglutinante orgánico (Octapix PA 4G, en un 0,1 % en peso). Posteriormente, se mezcla todo y se añaden 3 - 4 gotas de un reactivo antiespumante (Contraspum KWE). El objetivo con la adición del defloculante, el aglutinante y el antiespumante es la de conseguir una suspensión con una densidad y viscosidad apropiada, homogénea, sin aglomeraciones de partículas y sin espuma superficial. A continuación, se sumerge en la suspensión una espuma de poliuretano de 40 ppi (de las siglas en inglés pores per linear inch), en forma de cilindro con las dimensiones deseadas, que en este caso fue un cilindro con $\varnothing = 3,5$ cm y L = 3 cm, que se utiliza como molde de la macroestructura final. Este proceso se repite varias veces hasta conseguir que se deposite sobre la espuma la mayor cantidad de la suspensión posible en forma de película, sin taponar la macroporosidad y los canales de ésta. Una vez hecho esto, se deja secar el material durante 24 horas y se repite el proceso hasta conseguir impregnar por completo de material las paredes de la espuma, no quedando libre ninguna parte de su superficie. Finalmente, y con el objetivo de eliminar tanto el molde de poliuretano como los agentes orgánicos utilizados para formar la suspensión, se calcina en una mufla en atmósfera de aire con diferentes rampas de calentamiento hasta alcanzar una temperatura final de 1.000 °C, sinterizando las partículas que forman las paredes para obtener una estructura macroporosa final con suficiente resistencia mecánica. Durante la presente Tesis Doctoral en vista de la relevancia sobre el conformado final, se estudió tanto la etapa de calcinación, como la cantidad de agente defloculante y aglutinante de la solución donde se impregna la espuma RPC.

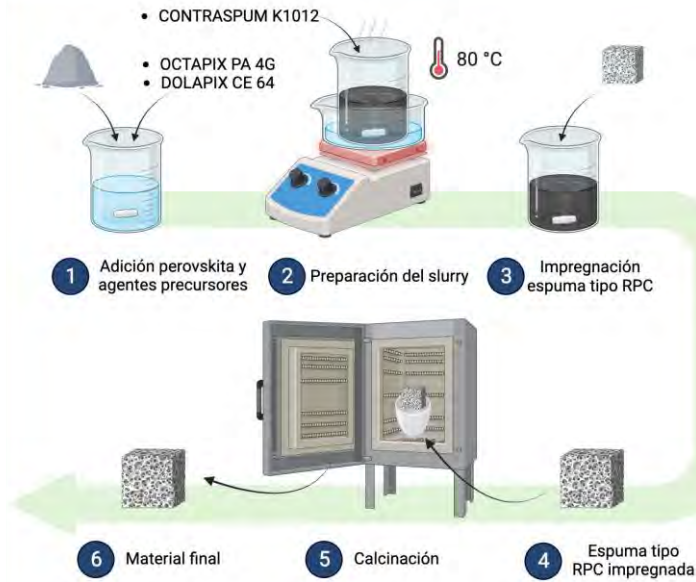


Figura 3.8. Esquema de los pasos a seguir para el conformado de los materiales sintetizados en polvo en espumas cerámicas porosas RPC.

3.5.2. Recubrimiento sobre monolitos cerámicos de canales ordenados

Una alternativa para el conformado de los materiales es generar una película que recubra la superficie de un soporte de elevada resistencia mecánica y térmica. En esta Tesis Doctoral, se han evaluado como soportes dos tipos de monolitos con canales paralelos de diferente geometría con una dimensión $\varnothing = 3,5\text{ cm}$ y $L = 2\text{ cm}$: monolito de aluminosilicato de magnesio con canales paralelos de sección transversal circular de diámetro $\varnothing = 0,139\text{ cm}$ y espesor de pared $0,570\text{ cm}$, con $34\text{ canales}\cdot\text{cm}^{-2}$ y un monolito tipo HoneyComb (panal de abeja) de cordierita, con canales paralelos de sección transversal cuadrada de $0,12 \times 0,12\text{ cm}$, espesor de pared $0,15\text{ cm}$ y $43\text{ canales}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para generar una película estable de material sobre el monolito, se sigue un proceso como el que se recoge en la Figura 3.9. Primero, se prepara una suspensión del material en polvo con las mismas características que la preparada para la preparación de espumas RPC descrita anteriormente. A continuación, se sumerge en la disolución el monolito cerámico cortado de forma cilíndrica en las dimensiones deseadas. Este proceso se repite varias veces hasta conseguir que se genere una capa de material continua sobre las paredes de los canales sin

3. Procedimiento Experimental

taponarlos. En caso de taponamiento en esta etapa del método, se pasa aire a presión por los canales para destaponarlos. Una vez hecho esto, se deja secar el material durante 24 horas y se repite el proceso hasta conseguir impregnar y generar una película homogénea en la superficie del material. Finalmente, con el objetivo de eliminar los agentes orgánicos precursores y dejar la película del material adherida al monolito, se calcinó en una mufla con diferentes rampas de calentamiento hasta una temperatura final de 1.000 °C.



Figura 3.9. Esquema general de los pasos a seguir para el conformado de los materiales sintetizados en polvo en monolitos cerámicos con canales ordenados.

3.6. Técnicas de caracterización de los materiales conformados en estructuras macroscópicas

En este apartado se describen las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales conformados en las diferentes estructuras a estudiar.

3.6.1. Porosimetría de mercurio (Hg)

La porosimetría de mercurio (Hg) es una técnica de caracterización que permite analizar la macroporosidad de un material y la distribución de tamaños de macro y mesoporos (hasta 6 nm). Mediante la aplicación de

presión (llegando hasta 60.000 psi), se fuerza la entrada de Hg en los poros del sólido a estudiar. Las porosimetrías de Hg presentadas en esta Tesis Doctoral se realizaron en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), con un equipo *Autopore IV 9500* de la casa comercial *MICROMERITICS*®.

En cuanto al análisis de los resultados, mediante el valor del volumen de Hg introducido en el material, y de presión necesaria, se puede calcular el área superficial macroporosa, la distribución de tamaños de los poros en un rango de 4-360 μm , el porcentaje de porosidad y densidades real y aparente del material, usando la ecuación de Washburn (Giesche, 2006).

3.6.2. Resistencia mecánica

La resistencia mecánica de las estructuras macroporosas (RPC o monolitos recubiertos) se ha evaluado a través de un ensayo de compresión con un dinamómetro digital modelo *DSF II Chatillon* de la marca *AMETEK*® (Figura 3.10). En este ensayo se coloca una probeta cilíndrica de dimensiones $\varnothing = 10 \text{ cm}$ y $L = 0,5 \text{ cm}$ el material, para posteriormente someterle a compresión creciente y controlada hasta su rotura, obteniendo la fuerza necesaria para ello.



Figura 3.10. Equipo de análisis de resistencia mecánica por compresión (dinamómetro digital).

3.7. Instalaciones experimentales de reacción y análisis de productos

3.7.1. Horno tubular de alta temperatura

Los diferentes óxidos no estequiométricos se probaron en la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos de dos etapas de descomposición de H_2O en un horno tubular eléctrico de alta temperatura modelo *Serie 2009* de la marca *NABERTHERM*®. El horno tubular de alta temperatura empleado cuenta con un tubo de sílice y alúmina, capaz de soportar temperaturas máximas de $1.700\text{ }^\circ\text{C}$. A través de un controlador de temperatura se pueden programar diferentes rampas de calentamiento y etapas isotermas. En la salida del horno tubular se encuentra acoplado un sistema de acondicionamiento del gas de salida, para eliminar humedad y ajustar el caudal de entrada al sistema de análisis, y un analizador de gases modelo *Xstream* de la marca *EMERSON*®, con dos unidades para cuantificación del O_2 (paramagnetismo) y el H_2 (conductividad térmica) liberados durante las etapas de reducción y oxidación, respectivamente. En la Figura 3.11 se puede observar una imagen de la instalación experimental empleada para la realización de los ciclos termoquímicos.

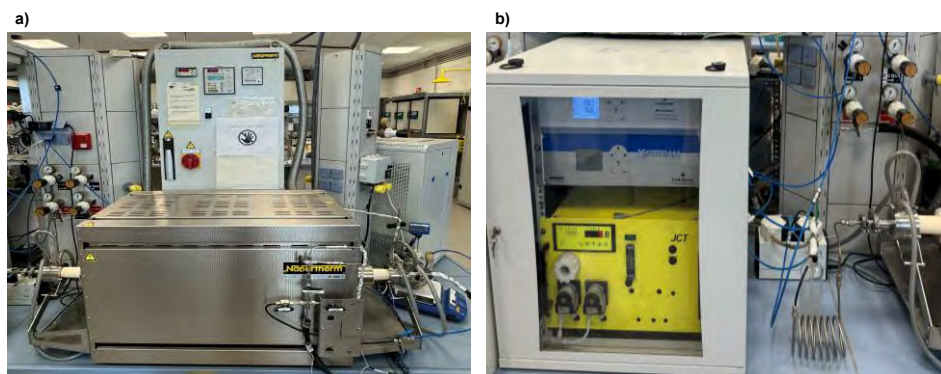


Figura 3.11. Instalación experimental para evaluación de los materiales sintetizados en la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos: a) horno tubular eléctrico de alta temperatura, b) sistema de acondicionamiento de productos y análisis.

3.7.1.1. Etapas de reducción térmica y oxidación con H₂O

Al inicio del proceso, las muestras sólidas en forma de polvo son introducidas en el reactor mediante un crisol de 90/10 de platino (Pt) y rodio (Rh), el cual es capaz de resistir a las altas temperaturas para realizar los ensayos. Para el caso de los materiales conformados en espumas macroscópicas reticuladas (RPC) y los monolitos cerámicos, el tamaño final hace que se forme un lecho cilíndrico de sección transversal apropiado para introducirlo y sacarlo directamente del horno. Las cantidades de material que se han probado fueron de 1,15 g para el caso del material en forma de polvo y 10-15 g para los materiales conformados. En la etapa de reducción térmica, se hace pasar una corriente de N₂ como gas inerte con un caudal de 50 L·h⁻¹, medidos en condiciones normales, y regulado por un controlador de flujo másico modelo *El-Flow High Tech* de la casa *BRONKHORST*®. Para la reducción térmica, el horno se calienta hasta una temperatura de entre 800 y 1.400 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹. A continuación, la corriente de N₂ con el mismo caudal que en la reducción térmica se satura en H₂O mediante burbujeo en un matraz de fondo redondo de un volumen de 500 mL lleno con H₂O a 80 °C, antes de su entrada al horno tubular. La temperatura de la etapa de oxidación con H₂O se mantiene a 800 °C en todos los ensayos. En ambos casos, el gas de salida del horno pasa por dos trampas de H₂O puestas en serie, y un sistema donde se ajusta el caudal de entrada al analizador (40 L·h⁻¹), venteándose el resto al exterior del laboratorio.

3.7.2. Sistema de análisis de gases acoplado al horno tubular de alta temperatura

El sistema de análisis de gases empleado para la cuantificación de la producción tanto de O₂ como de H₂ en los ciclos termoquímicos está basado en un equipo modular modelo Xstream de la marca *EMERSON*®. El sistema de análisis se encuentra situado a la salida del horno tubular de alta temperatura, justo detrás del acondicionamiento de muestra y está formado por una unidad de oxígeno paramagnético y otra de determinación de H₂ por conductividad térmica, ambos dispuestos en serie.

3. Procedimiento Experimental

▪ Analizador de O₂

La medida del O₂ se basa en las propiedades paramagnéticas de las moléculas de este gas. El sistema está formado por dos esferas de cuarzo (SiO₂) rellenas con N₂ (no paramagnético) que se disponen en forma de pesa articulada con un alambre de Pt en el interior de la celda de medida. Unido al alambre hay un pequeño espejo que refleja el haz de luz incidente hacia un fotodetector. La celda se encuentra en el interior de un campo magnético generado por un imán permanente. Al pasar un gas con O₂, estas moléculas son desviadas hacia la zona con la fuerza de campo más elevada. Esto genera diferentes fuerzas entre ambas esferas y el par resultante desplaza la pesa y el espejo, dando lugar a una señal en el fotodetector. Esta señal inicia el paso de una corriente de compensación para devolver la pesa a su posición inicial, que es proporcional a la concentración de O₂ en la muestra analizada. El detector cuenta con un sensor de temperatura, y un elemento de calefacción para mantener una temperatura constante de 55 °C durante la medida. El rango de medida más bajo se encuentra comprendido entre un intervalo de 0-1 %, en donde el límite de detección es ≤ 1 % del fondo de escala y con un flujo de gas requerido de 0,2-1 L·min⁻¹ (para esta Tesis Doctoral fue de 0,67 L·min⁻¹ = 40 L·h⁻¹). Los diferentes elementos que componen el analizador del O₂ se recogen en la Figura 3.12.

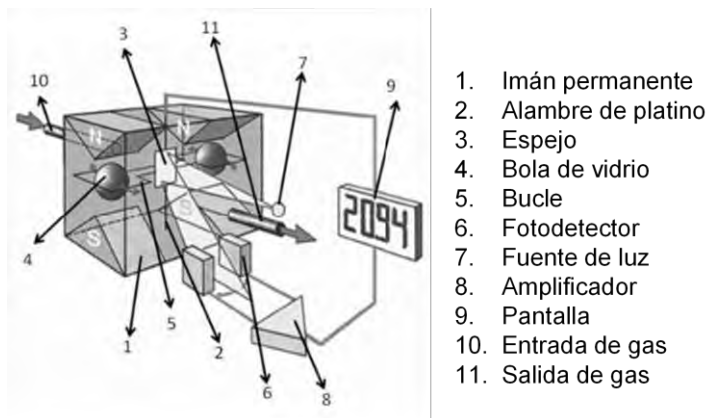


Figura 3.12. Esquema del sistema de análisis de O₂ mediante propiedades paramagnéticas. Fuente: Emerson, 2010.

El analizador se calibra periódicamente utilizando una corriente de N_2 puro (0 % de contenido de O_2) y una botella de gas de calibración de N_2 con un contenido en O_2 de 0,5 % en volumen.

▪ **Analizador de H_2**

El análisis del H_2 está basado en la medida de la conductividad térmica, la cual es una propiedad característica de cada sustancia e indica su capacidad de conducir calor. El principio de medida se basa en un puente de *Wheatstone* (Figura 3.13), el cual presenta cuatro resistencias con sensibilidad a la temperatura (sensores de tipo *PT 1000*).

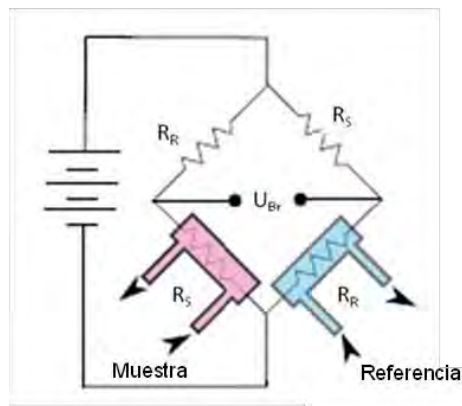


Figura 3.13. Esquema del puente de Wheatstone para análisis de H_2 mediante conductividad térmica. Fuente: Emerson, 2010.

El puente Wheatstone se encuentra rodeado de gas, teniendo que, cada par de resistencias se encuentra en contacto con la corriente de gas a analizar y una corriente de gas de referencia. Las cuatro resistencias están conectadas electrónicamente en un circuito de puente y se hace pasar una corriente constante a través del puente para calentarlos. Si cada elemento está rodeado por el mismo gas, la temperatura y, por tanto, la resistencia de cada elemento será similar y el circuito del puente estará equilibrado. Cuando se introduce la corriente de gas de muestra, las dos resistencias solidarias se enfriarán en mayor medida que los dos elementos del gas de referencia. El circuito del puente estará desequilibrado, produciendo una señal de tensión relacionada con la composición del gas de muestra. El H_2 tiene una conductividad térmica que es aproximadamente siete veces mayor que la

3. Procedimiento Experimental

del N₂, por lo que los pequeños cambios en la composición del gas de salida del horno se detectan fácilmente.

Los sensores están empaquetados en vidrio y protegidos de este modo de gases de carácter agresivo. Además, se encuentran en el interior de un bloque termostatzado a 55 °C y aislado de acero inoxidable, con el fin de evitar las variaciones de temperaturas. El rango de medición está comprendido entre un intervalo de 0-1 %, en donde el límite de detección es ≤ 1 % del fondo de escala y con un flujo de gas requerido de 0,2-1 L·min⁻¹ (para esta Tesis Doctoral fue de 0,67 L·min⁻¹ = 40 L·h⁻¹).

El equipo proporciona los resultados como curvas de producción de O₂ y de H₂ a lo largo del tiempo en tanto por ciento (%) en volumen, en el que cada valor porcentual equivale a 10.000 partes por millón (ppm). Estos datos son transformados a cm³ en condiciones estándar (STP) para cada tiempo, mediante el procedimiento de cálculo para el O₂ y H₂ descrito a en el Apartado B del Apéndice.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

**BLOQUE I. PRODUCCIÓN DE H₂
MEDIANTE CICLOS
TERMOQUÍMICOS BASADOS EN
PEROVSKITAS TIPO La_{0,8}A'_{0,2}BO_{3±δ}
(A' = Al y Ca; B = Co, Ni, Fe y Cu)
SINTETIZADAS POR PECHINI**

4. Discusión de Resultados

Bloque I. Producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos basados en perovskitas tipo La_{0,8}A'_{0,2}BO_{3±δ} (A' = Al y Ca; B = Co, Ni, Fe y Cu) sintetizadas por Pechini

Como se describió en la Introducción, las perovskitas son materiales con una estructura general tipo ABO₃ (pudiendo tener a su vez estructuras menos comunes tipo A₂BO₄), donde A y B son cationes de diferente radio iónico. Estos materiales permiten la sustitución parcial de los cationes A y B de su estructura por distintos metales de diferente carga y radio iónico, obteniendo materiales de estructura general A_{1-x}A'_xB_yB'_yO_{3±δ}, promoviendo la formación de vacantes de oxígeno para mantener la electroneutralidad y provocando distorsiones de esas estructuras por la combinación de cationes AA' y/o BB' de tamaño diferente. Todo esto hace que se mejore la movilidad del oxígeno en la estructura de la perovskita, modificando sus propiedades redox. Por esta razón, las perovskitas se presentan como unos materiales prometedores para su aplicación en la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos, que consisten de forma básica en dos reacciones, reducción térmica y oxidación con H₂O, donde la pérdida y ganancia de oxígeno por parte de la estructura del material es la clave del proceso (Evdou et al., 2008; Villaseca et al., 2012; Orfila et al., 2016)

En este Bloque I se recogen y discuten los resultados de los estudios teóricos termodinámicos de las perovskitas A_{0,8}A'_{0,2}BO_{3±δ}, donde A = La, A' = Al y Ca, y B = Co, Ni, Fe y Cu, las caracterizaciones de los materiales tras la síntesis, y, por último, su evaluación en la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos en un horno tubular de alta temperatura acoplado a un analizador de gases. A modo resumen, en la Figura 4.1 se recogen esquemáticamente los puntos que se seguirán a lo largo del presente Bloque I.

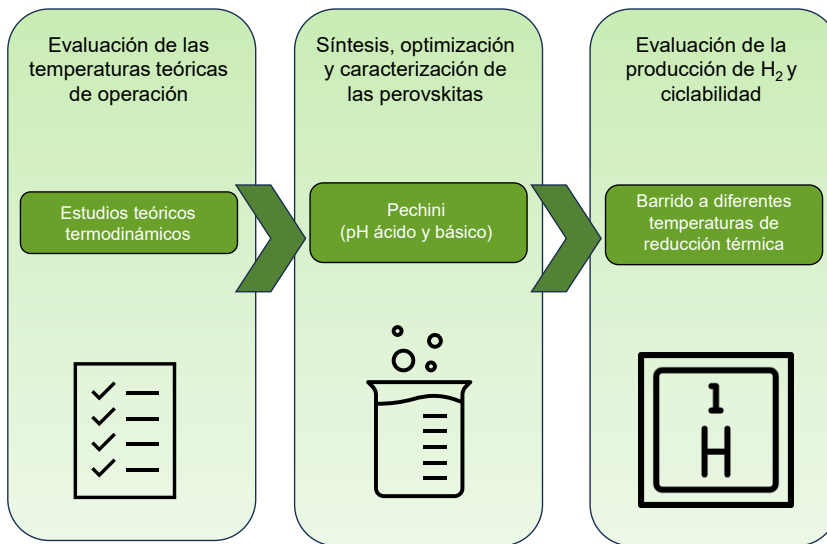


Figura 4.1. Esquema general de los contenidos del Bloque I.

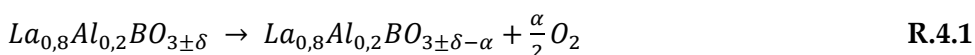
4.I.1. Estudio de ciclos termoquímicos basados en perovskitas $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ (B = Co, Ni, Fe y Cu)

4.I.1.1. Estudio termodinámico de los materiales tipo perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ (B = Co, Ni, Fe y Cu)

Previamente a la síntesis, evaluación experimental de la actividad y ciclabilidad de las perovskitas sintetizadas en cuanto a producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos se refiere, un aspecto importante es conocer el rango de temperaturas teóricas necesarias para su reducción térmica y oxidación posterior con vapor de H₂O. Por ello, se realizó un análisis termodinámico para obtener la evolución de la variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura (ΔG) de cada una de las reacciones para las diferentes perovskitas, con objetivo de conocer estas temperaturas teóricas de operación.

▪ Etapa de reducción térmica

La reducción térmica de las perovskitas se representa con la reacción R.4.1:



En donde δ representa el grado de oxígeno no estequiométrico en la perovskita, α el grado de extensión de la reacción y B los metales sustituidos (Co, Ni, Fe o Cu).

En estos estudios, se optó por considerar el valor α como el grado de extensión teórico ideal, por lo que se ha tomado un valor de $\alpha = 1$, asumiendo que se produce la reducción teórica completa de las perovskitas.

Una vez se tiene el grado de extensión de la reacción, se calcula la evolución de la variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura, siguiendo el procedimiento de cálculo descrito en el Apartado 3.1 del Procedimiento Experimental. Los resultados se muestran en la Figura 4.2 al ser una reacción endotérmica, al incrementarse la temperatura disminuye ΔG . Las temperaturas a partir de las cuales $\Delta G \leq 0$, haciendo la reacción de reducción térmica espontánea, se recogen en la Tabla 4.1 para cada perovskita. El rango de temperaturas mínimas de reducción térmicas teóricas para estas perovskitas va desde 1.282 °C y 1.272 °C, para la perovskita con Co y Fe, respectivamente en la posición B ($\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ y $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{FeO}_{3\pm\delta}$), hasta 890 °C para la perovskita con Cu en la posición B de la estructura ($\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{CuO}_{3\pm\delta}$). Estos resultados se obtienen para un sistema cerrado, por lo que nos da una idea del valor teórico para lograr la extensión completa de la reacción, sin tener en cuenta procesos que se pueden dar en sistemas abiertos como la retirada continua de productos por arrastre con una corriente inerte.

4. Resultados y Discusión. Bloque I

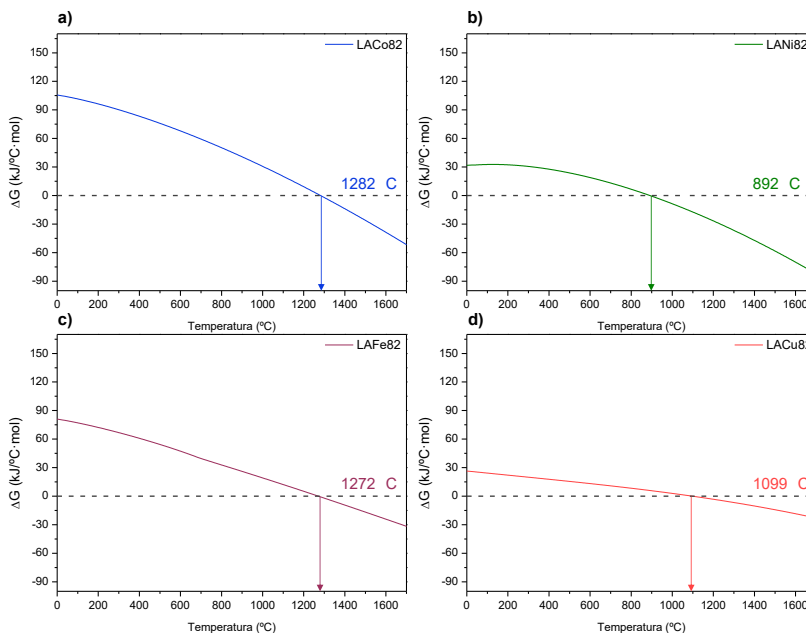


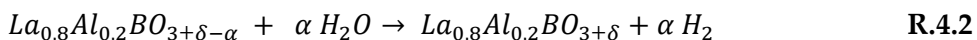
Figura 4.2. Variación de la energía de libre de Gibbs ΔG con la temperatura para la reacción de reducción térmica de las perovskitas estudiadas tipo $La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu): a) LACo82, b) LANi82, c) LAFe82 y d) LACu82.

Tabla 4.1. Resumen de las temperaturas mínimas teóricas de reducción térmica de las perovskitas estudiadas tipo $La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu).

Material	T (°C) ($\Delta G = 0$)
$La_{0,8}Al_{0,2}CoO_{3\pm\delta}$ (LACo82)	1.282
$La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3\pm\delta}$ (LANi82)	892
$La_{0,8}Al_{0,2}FeO_{3\pm\delta}$ (LAFe82)	1.272
$La_{0,8}Al_{0,2}CuO_{3\pm\delta}$ (LACu82)	1.099

▪ Etapa de oxidación con H₂O

La segunda etapa del ciclo termoquímico es la correspondiente a la oxidación con H₂O para la producción de H₂ a partir de la descomposición de la molécula de H₂O (R.4.2):



En este caso, al ser una reacción exotérmica, la variación de la energía libre de Gibbs se incrementa con la temperatura (Figura 4.3). Por ello, las

temperaturas máximas teóricas a las que la etapa de oxidación con H₂O es espontánea oscilan entre 668 °C para la perovskita con Fe (La_{0,8}Al_{0,2}FeO_{3±δ}) y 1.099 °C para la perovskita con Co (La_{0,8}Al_{0,2}CoO_{3±δ}), como se muestra en la Tabla 4.2. De nuevo, estos resultados teóricos se obtienen asumiendo un sistema cerrado con extensión completa de la reacción donde no se tienen en cuenta entradas continuas de reactivo (H₂O) ni retiradas continuas del producto (H₂) por acción del paso de un gas inerte por el reactor donde tiene lugar la reacción.

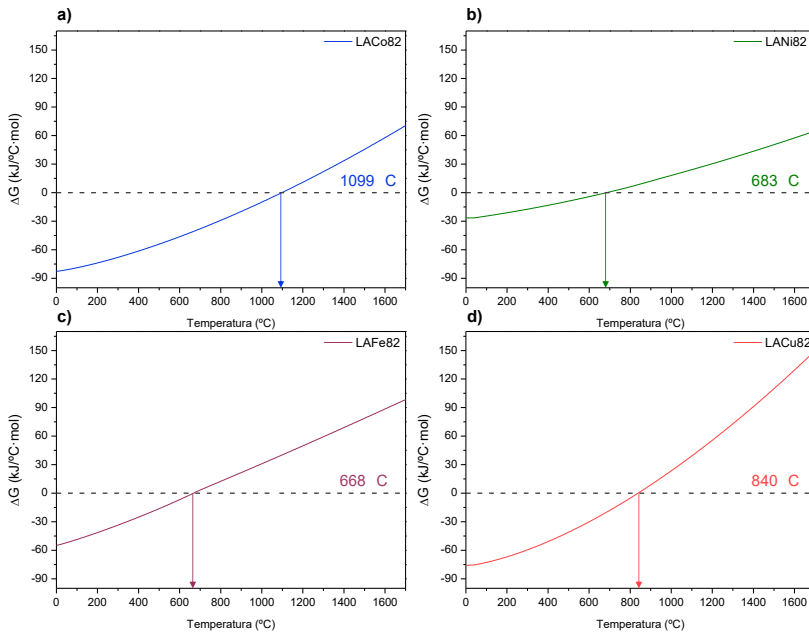


Figura 4.3. Variación de la energía de libre de Gibbs ΔG con la temperatura para la reacción de oxidación con H₂O de las perovskitas estudiadas tipo La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu): a) LACo82, b) LANi82, c) LAFe82 y d) LACu82.

Tabla 4.2. Resumen de las temperaturas máximas teóricas de oxidación con H₂O de las perovskitas estudiadas tipo La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu).

Material	T (°C) ($\Delta G = 0$)
La _{0,8} Al _{0,2} CoO _{3±δ} (LACo82)	1.099
La _{0,8} Al _{0,2} NiO _{3±δ} (LANi82)	683
La _{0,8} Al _{0,2} FeO _{3±δ} (LAFe82)	668
La _{0,8} Al _{0,2} CuO _{3±δ} (LACu82)	840

4. Resultados y Discusión. Bloque I

En la Tabla 4.3, se recoge un resumen de las temperaturas teóricas de operación (etapa de reducción térmica y oxidación con H₂O) para cada perovskita estudiada.

Tabla 4.3. Resumen de las temperaturas teóricas mínimas de reducción térmica y máximas de oxidación con H₂O de las perovskitas estudiadas tipo La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu).

Material	Reducción térmica	Oxidación con H ₂ O
	T (°C) ($\Delta G = 0$)	T (°C) ($\Delta G = 0$)
La _{0,8} Al _{0,2} CoO _{3±δ} (LACo82)	1.282	1.098
La _{0,8} Al _{0,2} NiO _{3±δ} (LANi82)	892	683
La _{0,8} Al _{0,2} FeO _{3±δ} (LAFe82)	1.272	668
La _{0,8} Al _{0,2} CuO _{3±δ} (LACu82)	1.099	840

Estos estudios teóricos termodinámicos además de estar restringidos a sistemas cerrados sin flujos de entrada de reactivos ni retirada de productos, en condiciones estáticas, tampoco se consideran limitaciones cinéticas, al considerarse condiciones para que las reacciones procedan hasta el equilibrio. Por consiguiente, estos valores deben considerarse como unas referencias y no como temperaturas óptimas y exactas para el proceso.

4.I.1.2. Síntesis y caracterización de las perovskitas tipo La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) por Pechini a pH ácido y básico

Las perovskitas tipo La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) fueron sintetizadas en primer lugar por Pechini, descrito en detalle en el Apartado 3.3.1 del Procedimiento Experimental. Dentro de este método, se probaron dos pH diferentes (ácido y básico) con el fin de poder evaluar su efecto en las características de las perovskitas y en concreto en su capacidad para la producción de H₂ y su estabilidad durante varios ciclos termoquímicos consecutivos. La nomenclatura empleada para distinguir las perovskitas preparadas a cada pH se recoge en la Tabla 4.4. A modo de ejemplo, la perovskita sintetizada a pH ácido con Co tipo La_{0,8}Al_{0,2}CoO_{3±δ} se denomina: LACo82A, mientras que, la misma perovskita a pH básico se denota como LACo82B.

Tabla 4.4. Denominación empleada para las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) preparadas por Pechini a diferente pH.

Material	Variabes	Denominación
$La_{0,8}Al_{0,2}CoO_{3\pm\delta}$	pH ácido 2-3	LACo82A
$La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3\pm\delta}$		LANi82A
$La_{0,8}Al_{0,2}FeO_{3\pm\delta}$		LAFe82A
$La_{0,8}Al_{0,2}CuO_{3\pm\delta}$		LACu82A
$La_{0,8}Al_{0,2}CoO_{3\pm\delta}$	pH básico 8-9	LACo82B
$La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3\pm\delta}$		LANi82B
$La_{0,8}Al_{0,2}FeO_{3\pm\delta}$		LAFe82B
$La_{0,8}Al_{0,2}CuO_{3\pm\delta}$		LACu82B

4.I.1.2.1. Análisis elemental

La composición química de las perovskitas sintetizadas fue analizada mediante ICP-AES, obteniéndose el contenido en oxígeno por diferencia de masa de los componentes metálicos analizados con respecto a la masa total de muestra de perovskita empleada. Los resultados se muestran en la Tabla 4.5. Se observa que las composiciones de los materiales sintetizados a los diferentes pH (ácido y básico) no difieren sustancialmente de las teóricas, lo cual indica que las síntesis se realizaron de manera exitosa, obteniendo rendimientos de síntesis de alrededor del 43 %. Además, se comprueba que el oxígeno se encuentra de forma no estequiométrica en los materiales, con valores de δ comprendidos entre $-0,07$ y $+0,09$.

Tabla 4.5. Composición de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co$, por Pechini a pH ácido y básico determinadas por ICP-AES).

Material	La	Al	B = Co/Ni/Fe/Cu	O	δ (+/-)
LACo82A	$0,830 \pm 0,026$	$0,180 \pm 0,012$	$1 \pm 0,08$	3,02	+0,02
LANi82A	$0,840 \pm 0,019$	$0,230 \pm 0,011$	$1 \pm 0,09$	3,09	+0,09
LAFe82A	$0,780 \pm 0,021$	$0,170 \pm 0,022$	$1 \pm 0,05$	2,93	-0,07
LACu82A	$0,810 \pm 0,016$	$0,210 \pm 0,017$	$1 \pm 0,01$	3,04	+0,04
LACo82B	$0,790 \pm 0,032$	$0,190 \pm 0,008$	$1 \pm 0,03$	2,96	-0,04
LANi82B	$0,840 \pm 0,024$	$0,210 \pm 0,016$	$1 \pm 0,06$	2,93	-0,07
LAFe82B	$0,820 \pm 0,016$	$0,210 \pm 0,021$	$1 \pm 0,04$	3,01	+0,01
LACu82B	$0,810 \pm 0,021$	$0,180 \pm 0,015$	$1 \pm 0,07$	3,02	+0,02

4.I.1.2.2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂

No suele ser común caracterizar este tipo de materiales mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ ya que, durante el proceso de síntesis de estos materiales son sometidos a temperaturas muy elevadas (> 1.000 °C) para conseguir su fase perovskita final (con estructuras cúbicas tetragonales u ortorrómbicas), obtienen partículas de muy baja porosidad, con tamaños grandes de cristales y superficies específicas muy pequeñas, por debajo de 15 m²·g⁻¹ (Sastre et al., 2017). A través del método BET se obtuvieron mediante los datos experimentales las estimaciones de la superficie específica de los diferentes materiales, que se recogen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Superficies específicas de las perovskitas sintetizadas tipo La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) por Pechini a pH ácido y básico calculadas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K.

Material	S_{BET} (m²·g⁻¹)
LACo82A	3,63
LANi82A	4,14
LAFe82A	2,89
LACu82A	3,08
LACo82B	7,79
LANi82B	8,84
LAFe82B	3,82
LACu82B	4,81

Tal y como se esperaba, las superficies específicas de todos los materiales fueron inferiores a 10 m²·g⁻¹, y las isothermas obtenidas se corresponden con un tipo II según la clasificación IUPAC. En la Figura 4.4, se muestra la isoterma de la perovskita con Ni sintetizada por Pechini a pH básico (LANi82B) a modo de ejemplo.

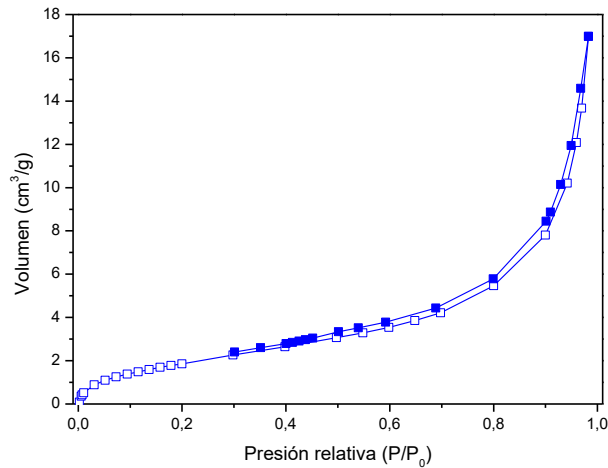


Figura 4.4. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la perovskita sintetizada tipo $La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3\pm\delta}$ por Pechini a pH básico (LANi82B).

Además, se observa una clara influencia del pH de síntesis, ya que, para cada material, tienen una mayor superficie específica aquellos sintetizados a pH básico. La perovskita con Ni a pH básico (LANi82B) es el material que presenta la mayor superficie específica con $8,84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mientras que el material con menor superficie específica es la perovskita con Fe sintetizada a pH ácido (LAFe82A), con $2,89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

4.I.1.2.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) permite estudiar la estructura cristalina de las perovskitas sintetizadas y detectar la aparición de fases segregadas de los diferentes metales empleados (tales como óxidos simples y carbonatos, entre otros). Las perovskitas ABO_3 comúnmente presentan una estructura tipo cúbica (S. Rahman et al., 2023). No obstante, las incorporaciones de los diferentes metales con sustituciones parciales generan que las redes cristalinas sufran modificaciones en sus estructuras. Entre las diferentes estructuras de fases cristalinas que pueden presentar las perovskitas destacan, además de la cúbica, la tetragonal y la ortorrómbica (Liu et al., 2018).

En la Figura 4.5 se recogen los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X de las perovskitas sintetizadas a diferentes pH (ácido y básico), así como la estructura típica de una perovskita tipo cúbica (ABO_3).

El análisis mediante el método Rietveld de los parámetros de celda (Tabla 4.7) confirma que, prácticamente todos los materiales muestran una única fase cristalina con estructura tipo ortorrómbica (Pnma-62), a excepción de la perovskita LACo82A, la cual muestra una estructura de tipo cúbica (Pm3m-221) y la perovskita LACu82A con una estructura tetragonal (P4/mmm-123). Además, los materiales sintetizados a pH ácido muestran señales adicionales atribuidas a otras fases cristalinas o impurezas: Al₂O₃ (con la señal en 39,5 °); La₂O₃ (con la señal en 55 y 75 °); Co₃O₄ (con la señal en 27,9, 36,6 y 65,1 °) para la perovskita LACo82A; Fe₂O₃ (con la señal en 27,9 °) para la perovskita LAFe82A; y CuO (con la señal en 31,2 °) para la perovskita LACu82A. En las perovskitas sintetizadas a pH ácido las señales características de la estructura ABO₃ también aparecen ligeramente distorsionadas, sin ser claras y definidas. Por otra parte, es importante destacar que el desplazamiento de las señales características a ángulos mayores para las perovskitas con Co, Ni y Cu indica la inserción de un átomo B más pequeño en la red cristalina de la perovskita. Sin embargo, este efecto es menos apreciable en los materiales sintetizados a pH básico (Thomas et al., 2021). Por otro lado, es importante destacar que estas fases adicionales presentadas para los materiales sintetizados a pH ácido no se observan en los difractogramas de los materiales sintetizados a pH básico.

El cambio producido en la posición B y la sustitución parcial de La por Al también provocan cambios en el factor de tolerancia Goldschmidt (t), lo que genera distorsiones en la estructura cristalina de los materiales.

Como se mencionó en la introducción (Ec.1.1), este parámetro debe estar entre $0,8 < t < 1$. Pero para el cálculo de este factor en perovskitas parcialmente sustituidas en A, donde tanto La como Al ocupan dicha posición, r_A debe ser calculado como $r_A = 0,8 \cdot r_{A1} + 0,2 \cdot r_{A2}$, siendo r_{A1} y r_{A2} el radio iónico de La y Al respectivamente. A su vez, la combinación de La y Al en la estructura implica un ajuste de la misma para mantener la estabilidad de la perovskita. Los valores del factor t calculado para cada material se recogen en la Tabla 4.7.

En bibliografía se ha reportado que los valores de $t < 0,97$ suelen ser característicos de los materiales con estructuras monoclinicas (P21/n) u

ortorrómbicas ($Pm3m-62$), a diferencia de los materiales con valores de 1, que son característicos de los materiales con estructuras cúbicas ideales ($Pm3m-221$) de las perovskitas tipo ABO_3 (Correa et al., 2010). En este caso, los materiales con t inferior a 0,9 tiene estructura ortorrómbica o tetragonal, aunque la perovskita $LaCo82B$ también tiene estructura ortorrómbica incluso con un parámetro t superior a 0,9.

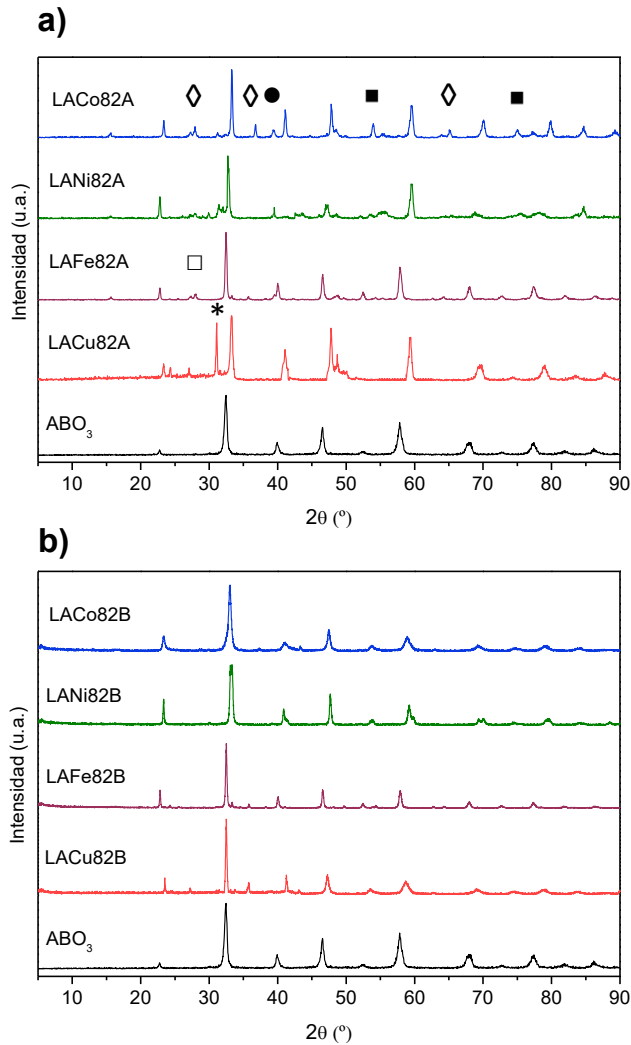


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por Pechini a pH ácido y básico y perovskita con estructura cúbica (ABO_3). Patrones de óxidos metálicos puros: ■ La_2O_3 , ● Al_2O_3 , ◇ Co_3O_4 , □ Fe_2O_3 y * CuO .

4. Resultados y Discusión. Bloque I

Tabla 4.7. Parámetros de celda y factor de Goldschmidt de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por Pechini a pH ácido y básico y parámetros de celda de diferentes estructuras cristalinas de referencia.

Material	t	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
			a	b	c
Referencia (Pm3m-221)		Cúbica	3,903	3,903	3,903
Referencia (P4/mmm-123)		Tetragonal	3,786	3,786	11,386
Referencia (Pm3m-62)		Ortorrómbica	5,564	7,855	5,556
LACo82A	0,904	Cúbica	3,901	3,901	3,901
LACo82B		Ortorrómbica	5,594	7,629	5,546
LANi82A	0,842	Ortorrómbica	5,607	7,715	5,524
LANi82B		Ortorrómbica	5,491	8,020	5,425
LAFe82A	0,899	Ortorrómbica	5,503	7,798	5,542
LAFe82B		Ortorrómbica	5,556	7,823	5,519
LACu82A	0,878	Tetragonal	3,803	3,803	11,392
LACu82B		Ortorrómbica	5,605	7,795	5,510

4.I.1.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener información acerca de las morfologías y tamaños de partícula de los diferentes materiales sintetizados. En la Figura 4.6 se pueden ver las diferentes imágenes de microscopía electrónica de barrido de las perovskitas sintetizadas. Las imágenes muestran una gran influencia del pH en la morfología final de las perovskitas. Por un lado, las perovskitas sintetizadas a pH ácido tienen una morfología heterogénea con diferentes tamaños de partícula, siendo la perovskita con Fe (LAFe82A) la que presenta unos mayores tamaños de partícula (cerca de las 200 μm), seguidos de las perovskitas con Co y Cu (LACo82A y LACu82A), con tamaños de partícula comprendidos entre 100-150 μm , y finalmente, la perovskita con Ni (LANi82A), la cual posee los menores tamaños de partícula (\sim 75-100 μm). De las imágenes, cabe destacar que las diferentes fases de los óxidos metálicos como Al_2O_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 o CuO , observadas en los

difractogramas de rayos X (DRX), no se pueden identificar de manera clara y evidente mediante las mismas.

Por otro lado, de las imágenes de los materiales sintetizados a pH básico, se evidencia que existen notables diferencias con respecto a los materiales sintetizados a pH ácido. Para este caso, los materiales presentan una rugosidad superficial dependiendo del metal que esté sustituido en la posición B. Las perovskitas con Ni y Cu (LANi82B y LACu82B) presentan los menores tamaños de partículas, inferiores a 100 μm . Las perovskitas con Co y Fe (LACo82B y LAFe82B) tienen los mayores tamaños de partículas, superiores a 100 y 200 μm . Todos los cambios que se han venido observando en los difractogramas de DRX e imágenes SEM se deben a las condiciones a las que fueron sometidas las muestras durante el método de síntesis por Pechini (condiciones a pH ácido o básico). Esto se debe a que, en el método de síntesis, la homogeneidad y estabilidad de las soluciones de los citratos metálicos dependen en gran medida del pH del medio. Un pH alto (básico) provoca una mejor protonación del citrato. Por tanto, ajustar el pH a valores básicos optimiza la formación de las especies estables del citrato metálico, evitando la precipitación de hidróxidos individuales y controlando la homogeneidad y el tamaño de partícula de las muestras finales sintetizadas (Xu et al., 2006).

En lo referido a las rugosidades superficiales, o aparentes partículas depositadas mostradas en algunos de los materiales estas fueron analizadas mediante EDX, observando que son parte de los materiales quedan tras el proceso de síntesis y calcinación con esa morfología.

4. Resultados y Discusión. Bloque I

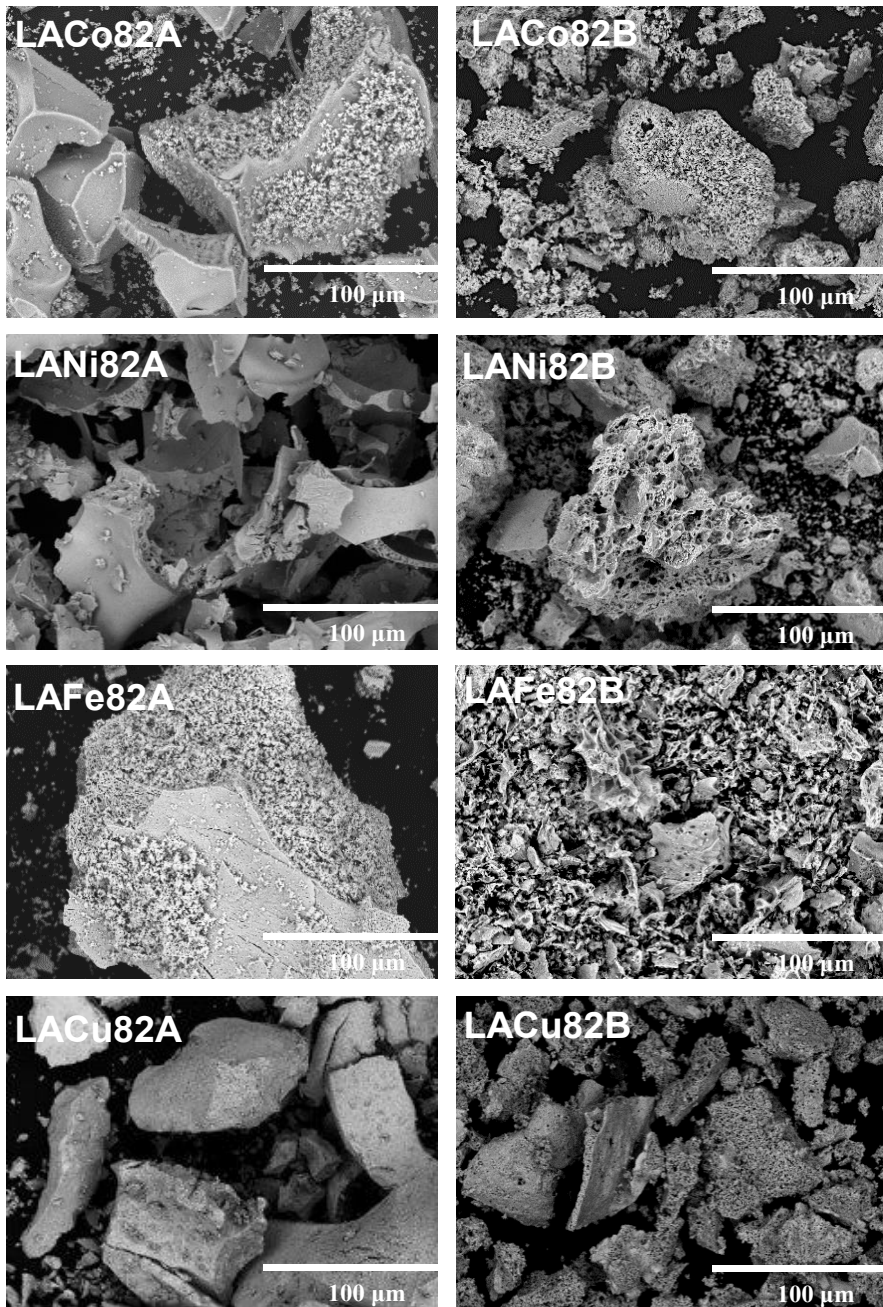


Figura 4.6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por Pechini, parte izquierda materiales sintetizados a pH ácido y parte derecha materiales sintetizados a pH básico.

4.I.1.3. Evaluación de la producción de H₂ de las perovskitas La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) en un horno tubular de alta temperatura

Las perovskitas, fueron evaluadas a diferentes temperaturas de reducción térmica, desde 800 a 1.400 °C, seleccionada de acuerdo al rango de temperatura teórica de reducción térmica de cada material obtenido previamente. Se realizaron seis ciclos termoquímicos consecutivos con cada material en cada una de las condiciones de reducción y oxidación seleccionadas para evaluar la estabilidad de la producción de H₂ en ciclos consecutivos. El primer ciclo se descarta, ya que suele considerarse una etapa de activación y estabilización del material en las condiciones de reacción (Orfila et al., 2016), y en esta Tesis Doctoral se considera un pretratamiento del material antes de su aplicación en el ciclo termoquímico.

Las producciones de H₂ durante cinco ciclos consecutivos de las perovskitas sintetizadas se muestran en la Figura 4.7. En todos los casos, la temperatura de oxidación con H₂O fue de 800 °C. Los materiales fueron capaces de reducirse a temperaturas inferiores a las que se mostraron en el estudio termodinámico. Esto se puede explicar debido a que se produce una eliminación continua del O₂ liberado durante la etapa de reducción térmica en el horno tubular de alta temperatura, desplazado por la continua retirada del producto, efecto que no se tiene en cuenta durante los estudios teóricos, cuyas condiciones son de equilibrio en sistema cerrado (Herradón et al., 2019). Se observa, que, en todos los materiales, a temperaturas de reducción térmica desde 1.000 a 1.400 °C (Figura 4.7a, b y c) la producción de H₂ disminuye de manera progresiva tras cada ciclo. Este comportamiento se evidenció sobre todo en los materiales sintetizados a pH ácido. No obstante, cuando la temperatura de reducción térmica fue de 800 °C, se observó una gran estabilidad de los materiales sintetizados a pH básico. Es de destacar que, en estas condiciones, el ciclo termoquímico es isoterma, con temperatura de operación de 800 °C.

Los ciclos termoquímicos se han estudiado normalmente como un sistema cerrado. En esas condiciones, el análisis termodinámico nos indica que se requiere una diferencia de temperatura mínima entre las etapas de

reducción térmica y oxidación con H₂O para impulsar el proceso (Oudejans et al., 2022). Sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que estos ciclos pueden funcionar también de forma isoterma, utilizando una diferencia de presión (alta presión parcial del H₂O durante la reacción de oxidación y baja presión parcial de O₂ durante la reducción térmica) en lugar de una diferencia de temperatura (Muhich et al., 2013; Ganzoury et al., 2016). Al modelar el ciclo como un sistema abierto, y tener en cuenta los flujos de entrada y salida de materia en el reactor, el O₂ y el H₂ pueden eliminarse continuamente del sistema junto con el H₂O sin reaccionar para impulsar las reacciones (Muhich et al., 2013; Al-Shankiti et al., 2017) sin cambio de temperatura entre las etapas. El único requisito térmico es que la temperatura de operación sea suficiente para permitir la reducción térmica del material (Oudejans et al., 2022).

En condiciones isotermas de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C, las perovskitas sintetizadas a pH básico presentaron una producción estable de H₂ en los cinco ciclos consecutivos, con valores de producción de $4,4 \pm 0,04 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ para la perovskita con Ni (LANi82B), $2,95 \pm 0,05$ y $2,91 \pm 0,03 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ para la perovskita con Co y Fe, respectivamente (LACo82B y LAFe82B) y $2,19 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ para el caso de la perovskita con Cu (LACu82B) (Figura 4.7d).

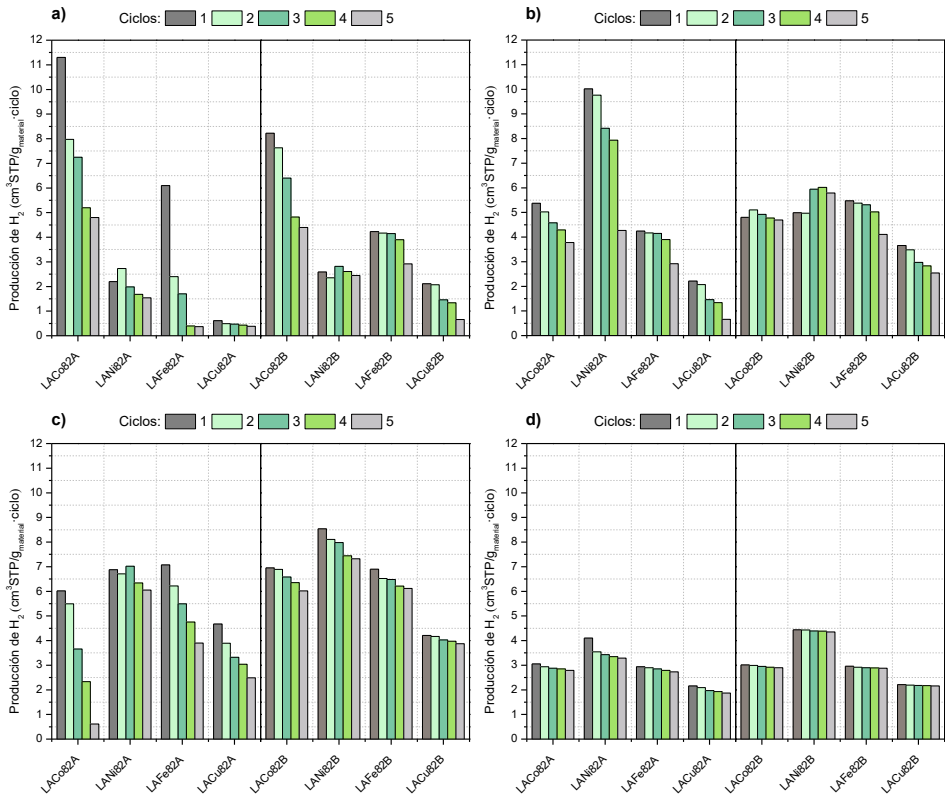


Figura 4.7. H₂ producido durante cinco ciclos consecutivos en la etapa de oxidación con H₂O de las perovskitas sintetizadas tipo La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) por Pechini a pH ácido y básico con etapa reducción térmica: a) 1.400 °C, b) 1.200 °C, c) 1.000 °C y d) 800 °C, en todos los casos con etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Otro aspecto importante que se debe considerar cuando se evalúa la actividad y ciclabilidad de estos materiales es la relación molar entre el H₂ y O₂ obtenidos en cada etapa del ciclo, H₂/O₂. Dado que el proceso global debe tener como resultado final la descomposición de la molécula del H₂O en H₂ y O₂, el valor teórico de esa relación es 2, de acuerdo con la reacción R.1.7 de la introducción que se recuerda a continuación:



Los cálculos de esta relación molar para los ciclos con los diferentes materiales en las diferentes condiciones de temperatura de la etapa de reducción térmica se encuentran recogidos en la Tabla 4.8.

4. Resultados y Discusión. Bloque I

Tabla 4.8. Relación molar H_2/O_2 durante los cinco ciclos consecutivos de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por Pechini a pH ácido y básico con etapa de reducción térmica a 1.400, 1.200, 1.000 y 800 °C, en todos los casos con etapa oxidación con H_2O a 800 °C.

Relación molar H_2/O_2					
Ciclos con reducción térmica a 1.400 °C					
Material	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
LACo82A	2,14	2,32	1,96	1,43	1,26
LANi82A	2,2	2,05	1,98	1,76	1,34
LAFe82A	1,81	1,94	1,37	1,28	1,26
LACu82A	2,11	2,04	1,95	1,76	1,72
LACo82B	1,98	2,12	2,08	1,89	1,78
LANi82B	1,99	2,14	2,09	2,02	1,93
LAFe82B	1,89	2,03	1,88	1,79	1,43
LACu82B	1,92	1,98	2,02	1,96	1,77
Ciclos con reducción térmica a 1.200 °C					
LACo82A	1,95	1,88	1,76	1,77	1,58
LANi82A	1,83	2,19	2,10	1,98	1,78
LAFe82A	1,92	2,04	1,99	1,90	1,79
LACu82A	1,96	2,06	1,98	1,87	1,65
LACo82B	2,03	2,16	2,07	1,95	1,91
LANi82B	1,96	2,11	2,08	2,02	1,92
LAFe82B	2,08	2,12	2,05	1,95	1,88
LACu82B	1,98	2,01	1,87	1,84	1,74
Ciclos con reducción térmica a 1.000 °C					
LACo82A	1,89	1,93	1,83	1,63	1,32
LANi82A	1,98	2,04	2,02	2,01	1,97
LAFe82A	1,97	1,89	1,87	1,84	1,78
LACu82A	2,06	2,02	1,97	1,93	1,91
LACo82B	2,17	2,12	2,07	1,97	1,89
LANi82B	2,07	2,14	2,02	1,97	1,96
LAFe82B	1,98	2,09	2,01	1,97	1,92
LACu82B	1,96	2,07	2,04	1,97	1,91
Ciclos con reducción térmica a 800 °C					
LACo82A	2,15	2,09	1,97	1,91	1,86
LANi82A	2,08	1,98	1,93	1,88	1,84
LAFe82A	1,99	1,93	1,89	1,86	1,82
LACu82A	2,13	2,01	1,98	1,92	1,87
LACo82B	1,98	2,04	2,04	1,99	1,99
LANi82B	2,01	2,08	2,05	2,05	2,02
LAFe82B	1,96	2,01	2,07	2,07	2,02
LACu82B	2,05	2,09	2,09	1,99	1,98

Las perovskitas sintetizadas a pH ácido, las cuales presentan una disminución en la producción de H_2 con cada ciclo consecutivo, también presentan unas drásticas disminuciones de la relación molar H_2/O_2 obtenida para cada ciclo. Esto indica que las perovskitas reducidas térmicamente no pueden oxidarse completamente durante la etapa de oxidación, y en consecuencia, esto provoca que se tenga una producción de H_2 inferior a la estequiométrica con respecto al O_2 liberado durante la etapa de reducción térmica en cada ciclo consecutivo. Esta disminución de la relación molar H_2/O_2 también se evidencia en las perovskitas sintetizadas a pH básico y con temperaturas de reducción de 1.000 a 1.400 °C, sin embargo, con una disminución no tan brusca. Como ya se ha comentado, las perovskitas sintetizadas a pH básico presentan una mayor estabilidad, por lo que su sinterización o segregación de fases a alta temperatura se ve menos favorecida que en el caso de las perovskitas sintetizadas a pH ácido. A una temperatura de reducción térmica de 800 °C, se obtuvieron relaciones molares H_2/O_2 de $2,03 \pm 0,01$ en los ciclos consecutivos, ajustándose perfectamente a la relación molar teórica de descomposición de H_2O .

Las perovskitas se caracterizaron después de los cinco ciclos consecutivos mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Estos resultados se muestran en la Figura 4.8 y en la Figura 4.9.

Los materiales sintetizados a pH ácido (Figura 4.8), tras los cinco ciclos consecutivos con temperatura de la etapa de reducción térmica de 1.400 y 1.200 °C, evidencian en los difractogramas de DRX unas claras distorsiones de las señales características de las perovskitas de partida, apareciendo nuevas fases, de forma muy remarcable en las perovskitas con Co, Ni y Cu (LACo82A, LANi82A y LACu82A). Del ajuste Rietveld Tabla 4.9 de las señales de las muestras tras los ciclos consecutivos, tan sólo la perovskita con Fe (LAFe82A) mantuvo su estructura inicial tipo ortorrómbica ($Pm\bar{3}m-62$), mientras que la LACo82A mostró la aparición de una mezcla de las estructuras cristalinas de tipo tetragonal ($I4/mmm-139$) y hexagonal ($P63/mmc-194$), pasando finalmente a una estructura tipo tetragonal ($P4/mmm-123$). Para la perovskita con Ni (LANi82A) los resultados se ajustan a un tipo de estructura tetragonal ($P4/m-83$) en los ciclos probados a una temperatura de reducción térmica de 1.400 °C. La perovskita con Cu

(LACu82A) muestra también la aparición de una nueva fase que se corresponde a LaAlO_3 de tipo cúbica (Pm3m-221).

A su vez, en las imágenes SEM se observan segregaciones para las perovskitas con Co y Ni (LACo82A y LANi82A). Es importante destacar que no en todos los casos, las segregaciones de las especies metálicas se observan en las imágenes SEM. No obstante, sí se observan evidentes efectos de sinterización en las perovskitas a estas elevadas temperaturas de reducción térmica de 1.400 y 1.200 °C, justificando ambos efectos la pérdida de actividad y ciclabilidad durante los ciclos consecutivos evaluados.

Los ciclos con menores temperaturas de reducción térmica evaluados también mostraron la aparición de nuevas fases cristalinas para las perovskitas sintetizadas a pH ácido (a excepción nuevamente de la perovskita LAFe82A) tras los ciclos a 1.000 °C e incluso 800 °C. Para el caso de la temperatura de reducción térmica a 1.000 °C la perovskita con Co (LACo82A) presenta señales son de una perovskita cristalina de tipo tetragonal (P4/mmm123), observándose la misma fase para la perovskita de Ni (LANi82A) junto a señales de la perovskita LaAlO_3 . En la perovskita con Cu (LACu82A) se observan señales de una perovskita tetragonal (I4/mmm 139) a ambas temperaturas de reducción térmica.

A partir del ajuste Rietveld de las señales de las perovskitas sintetizadas a pH básico (Tabla 4.10), reducidas térmicamente a temperaturas iguales o superiores a 1.200 °C, también sufrieron cambios, pasando las perovskitas con Co, Ni y Fe, (LACo82B, LANi82B y LAFe82B) respectivamente, de tener una estructura cristalina inicial de tipo ortorrómbica (Pm3m-62) a una estructura tipo tetragonal (P4/mmm-123). En lo referido a la perovskita con Cu (LACu82B) al igual que ocurrió a pH ácido, se muestra la aparición de una nueva fase que se corresponde a LaAlO_3 de tipo cúbica (Pm3m-221). Por el contrario, estas perovskitas mostraron una mayor estabilidad durante los ciclos termoquímicos con temperaturas de reducción térmica inferiores a 1.200 °C (Figura 4.9). Las perovskitas con Co y Fe (LACo82B y LAFe82B) conservan su estructura cristalina inicial de tipo ortorrómbica (Pm3m-62). La perovskita con Ni (LANi82B) mostró una fase cristalina cúbica (Pm3m-221), y tras los ciclos con la etapa de reducción térmica a

1.000 y 800 °C aparecen pequeñas señales que se atribuyen a la segregación de LaAlO_3 o Al_2O_3 . En lo referido a la perovskita con Cu (LACu82B) se observa una mezcla de fase cristalina cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ -221) y tetragonal ($\text{I4}/\text{mmm}$ -139) a 1.000 °C, pero conservando su estructura ortorrómbica a 800 °C ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ -221).

4. Resultados y Discusión. Bloque I

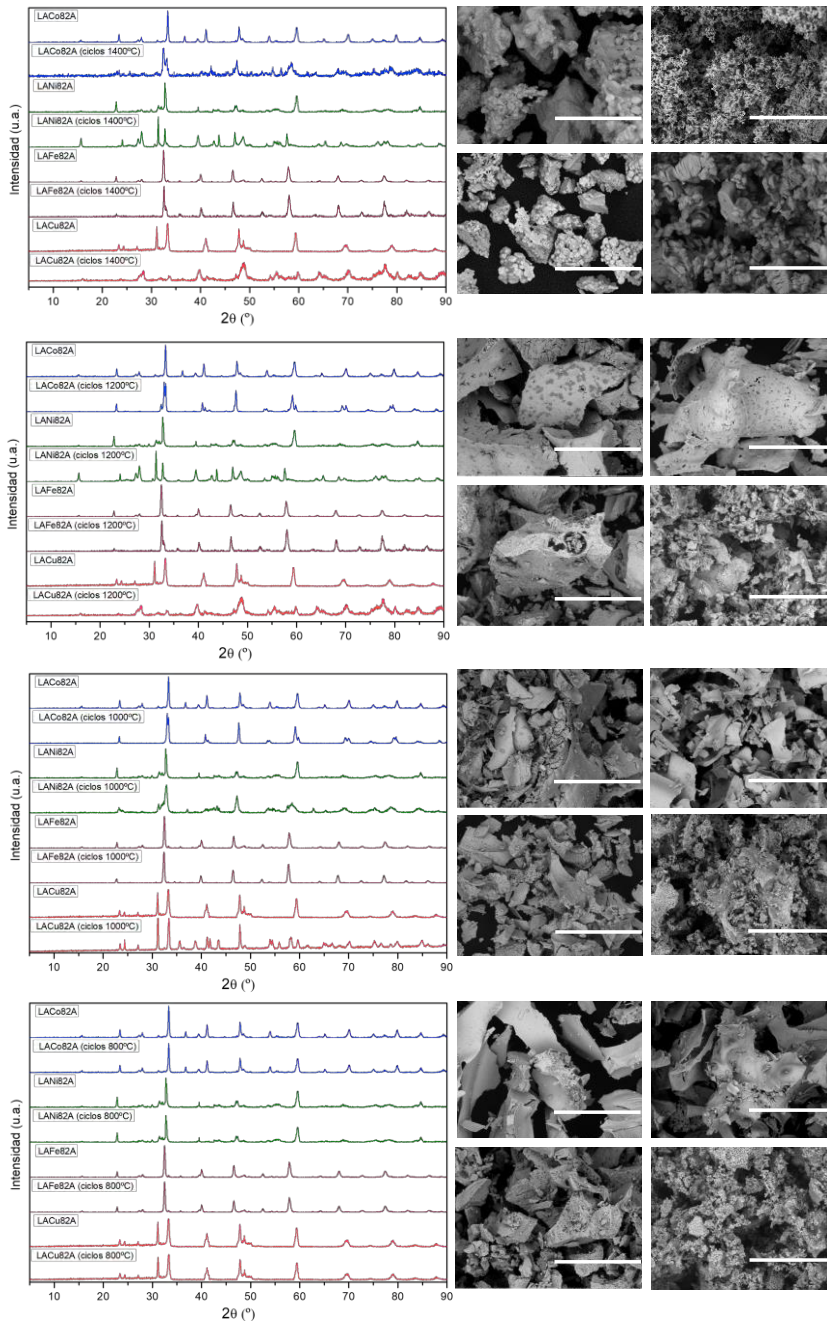


Figura 4.8. Difractogramas de rayos X e imágenes de microscopía SEM tras cinco ciclos consecutivos de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) a pH ácido por Pechini tras cinco ciclos consecutivos a diferentes temperaturas de reducción térmica: a) 1.400, b) 1.200, c) 1.000 y d) 800 °C, en todos los casos con oxidación con H_2O a 800 °C.

Tabla 4.9. *Parámetros de celda tras cinco ciclos consecutivos de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) a pH ácido tras cinco ciclos probados a diferentes temperaturas de reducción térmica (1.400, 1.200, 1.000 y 800 °C), en todos los casos con oxidación con H_2O a 800 °C.*

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
Ciclos con reducción térmica a 1.400 °C pH ácido				
LACo82A	Tetragonal	3,933	3,933	12,929
LANi82A	Tetragonal	9,214	9,214	3,908
LAFe82A	Ortorrómbica	5,724	8,157	5,818
LACu82A	Cúbica	7,711	7,711	7,711
Ciclos con reducción térmica a 1.200 °C pH ácido				
LACo82A	Tetragonal	3,859	3,859	12,689
LANi82A	Tetragonal	8,574	8,574	3,874
LAFe82A	Ortorrómbica	5,541	5,541	5,511
LACu82A	Tetragonal	3,789	3,789	11,428
Ciclos con reducción térmica a 1.000 °C pH ácido				
LACo82A	Tetragonal	3,852	3,852	11,396
LANi82A	Tetragonal	3,833	3,833	11,455
LAFe82A	Ortorrómbica	5,521	7,805	5,547
LACu82A	Tetragonal	3,801	3,801	13,158
Ciclos con reducción térmica a 800 °C pH ácido				
LACo82A	Cúbica	3,824	3,824	3,824
LANi82A	Cúbica	3,826	3,826	3,826
LAFe82A	Ortorrómbica	5,528	7,832	5,514
LACu82A	Tetragonal	3,806	3,806	13,177

4. Resultados y Discusión. Bloque I

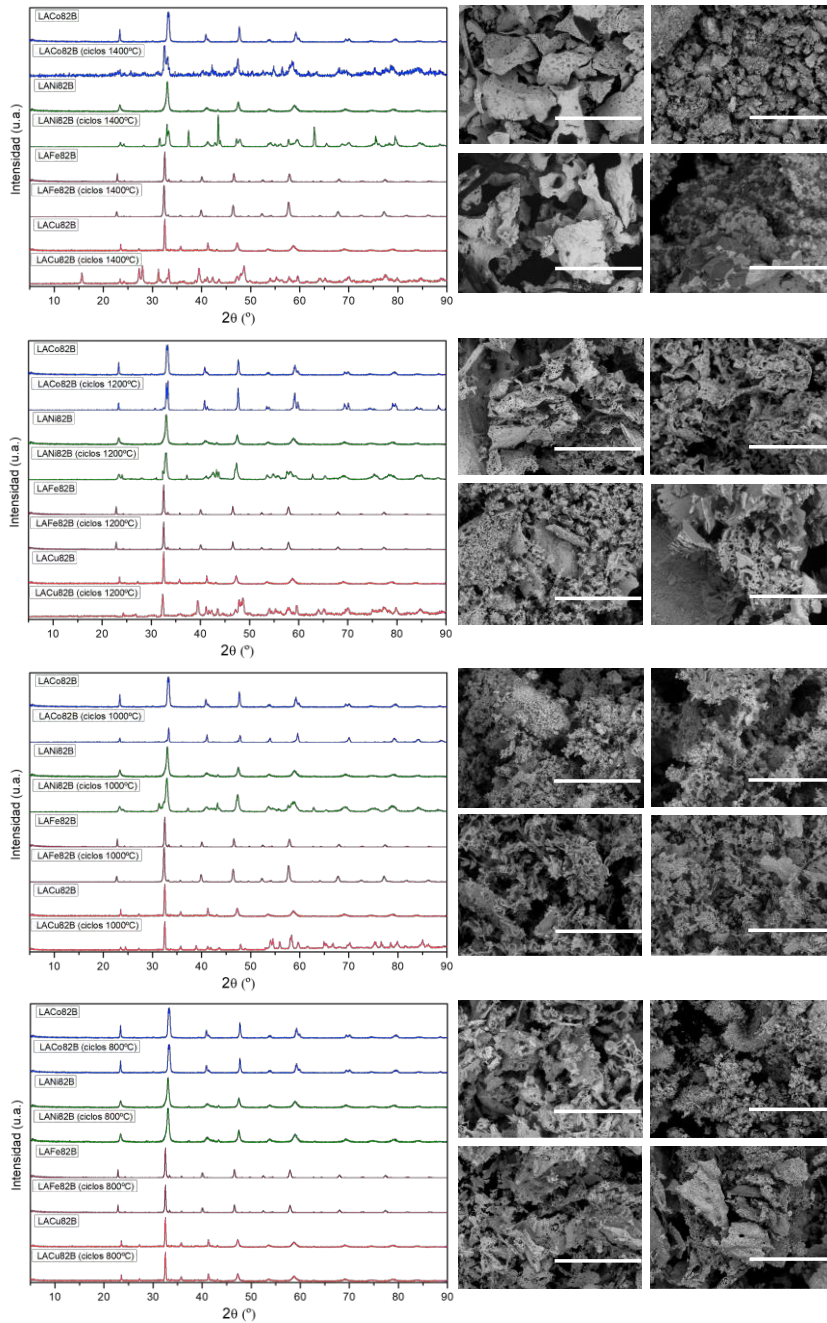


Figura 4.9. Difractogramas de rayos X e imágenes de microscopía SEM tras cinco ciclos consecutivos de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0.8}Al_{0.2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) a pH básico por Pechini tras cinco ciclos consecutivos de reducción a diferentes temperaturas de reducción térmica: a) 1.400, b) 1.200, c) 1.000 y d) 800 °C, en todos los casos con oxidación con H_2O a 800 °C.

Tabla 4.10. *Parámetros de celda tras cinco ciclos consecutivos de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) a pH básico tras cinco ciclos probados a diferentes temperaturas de reducción térmica (1.400, 1.200, 1.000 y 800 °C), en todos los casos con oxidación con H_2O a 800 °C.*

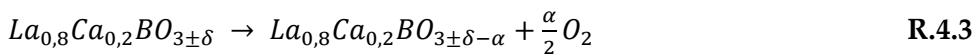
Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
Ciclos con reducción térmica a 1.400 °C pH básico				
LACo82B	Tetragonal	3,908	3,908	12,728
LANi82B	Tetragonal	3,915	3,915	13,019
LAFe82B	Tetragonal	3,903	3,903	12,356
LACu82B	Cúbica	7,708	7,708	7,708
Ciclos con reducción térmica a 1.200 °C pH básico				
LACo82B	Tetragonal	3,903	3,903	12,346
LANi82B	Tetragonal	3,907	3,907	12,819
LAFe82B	Tetragonal	3,901	3,901	12,128
LACu82B	Cúbica	7,747	7,747	7,747
Ciclos con reducción térmica a 1.000 °C pH básico				
LACo82B	Ortorrómbica	3,852	5,463	11,396
LANi82B	Cúbica	3,833	3,911	11,455
LAFe82B	Ortorrómbica	5,521	5,514	3,824
LACu82B	Tetragonal	3,801	3,799	5,547
Ciclos con reducción térmica a 800 °C pH básico				
LACo82B	Ortorrómbica	5,366	5,415	7,623
LANi82B	Ortorrómbica	5,399	5,445	7,635
LAFe82B	Ortorrómbica	5,369	5,535	7,638
LACu82B	Ortorrómbica	5,378	5,483	7,618

4.I.2. Ciclos termoquímicos basados en perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ (B = Co, Ni, Fe y Cu)

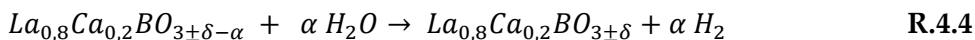
4.I.2.1. Estudio teórico termodinámico de los materiales tipo perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ (B = Co, Ni, Fe y Cu)

De la misma forma que se hizo con las perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ (B = Co, Ni, Fe y Cu), se va a evaluar el rango teórico de temperaturas de reducción térmica y oxidación con H_2O para las perovskitas con Ca en lugar de Al en la estructura, $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ y sustituyentes B = Co, Ni, Fe y Cu. Las reacciones R.4.3 y R.4.4, muestran las correspondientes etapas de reducción térmica y oxidación con H_2O de estas perovskitas, en las que el valor de extensión de la reacción se ha tomado de nuevo como $\alpha = 1$.

▪ **Etapas de reducción térmica**



▪ **Etapas de oxidación con H_2O**



En la Figura 4.10 se muestra la evolución de la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) de la etapa de reducción térmica, con la temperatura. Nuevamente, al tratarse de una reacción endotérmica, cuando la temperatura de la etapa de reducción térmica aumenta, la variación de la energía libre de Gibbs va disminuyendo. El rango de temperaturas teóricas mínimas para esta reacción oscila entre 745 °C y 1.097 °C (para $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_{3\pm\delta}$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$, respectivamente, Tabla 4.11). En el caso de la etapa de oxidación con H_2O (Figura 4.11), se observa que las temperaturas teóricas máximas oscilan entre 511 °C y 712 °C (para $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$, respectivamente, Tabla 4.11). De nuevo, es necesario destacar que estas temperaturas se han obtenido asumiendo un sistema completamente cerrado y en equilibrio, donde no se tienen en cuenta flujos de entrada ni salida de reactivos y productos, que van a afectar a los resultados obtenidos.

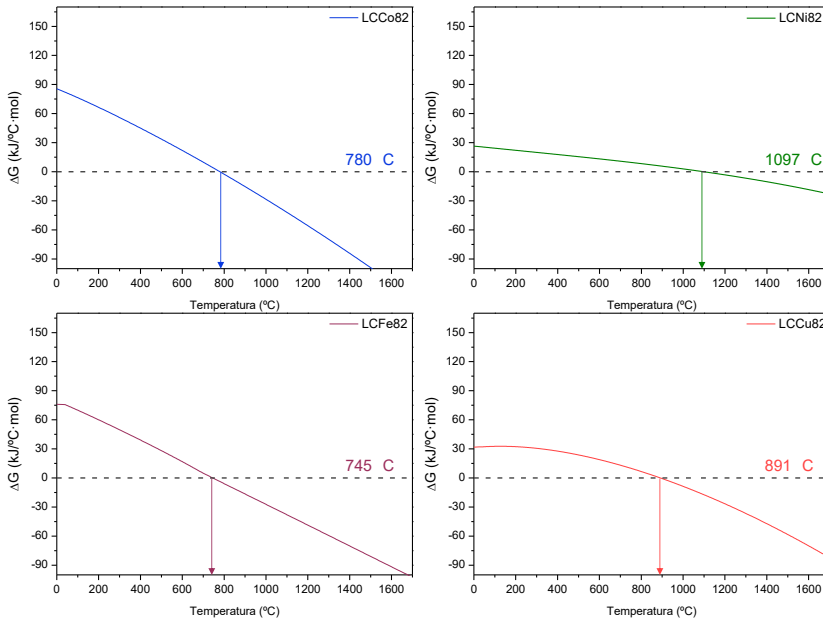


Figura 4.10. Variación de la energía de libre de Gibbs ΔG con la temperatura para la reacción de reducción térmica de las perovskitas estudiadas tipo $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu): a) LCCo82, b) LCNi82, c) LCFe82 y d) LCCu82.

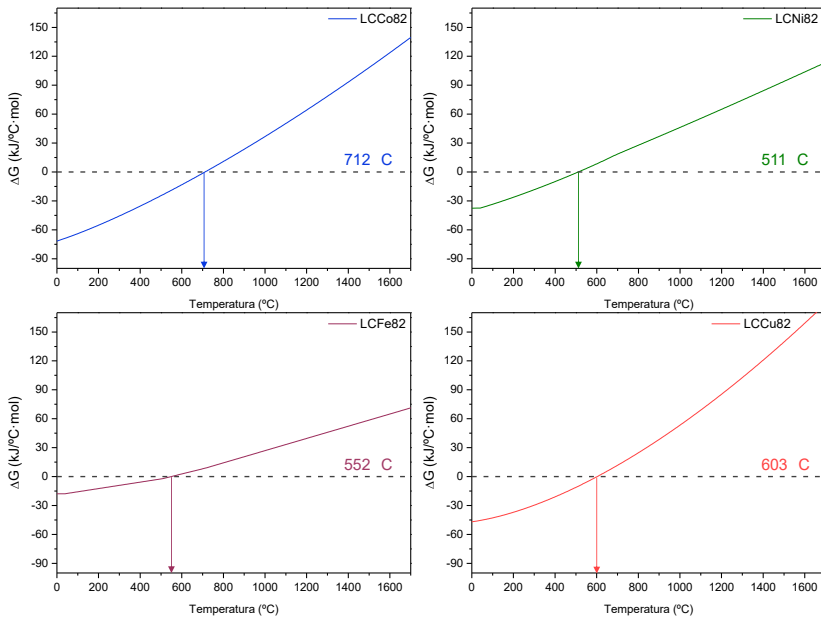


Figura 4.11. Variación de la energía de libre de Gibbs ΔG con la temperatura para la reacción de oxidación con H_2O de las perovskitas estudiadas tipo $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu): a) LCCo82, b) LCNi82, c) LCFe82 y d) LCCu82.

4. Resultados y Discusión. Bloque I

Tabla 4.11. Resumen de las temperaturas teóricas mínimas de reducción térmica y máximas de oxidación con H₂O de las perovskitas estudiadas tipo La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu).

Material	Reducción térmica	Oxidación con H ₂ O
	T (°C) (ΔG = 0)	T (°C) (ΔG = 0)
La _{0,8} Ca _{0,2} CoO _{3±δ} (LCCo82)	780	712
La _{0,8} Ca _{0,2} NiO _{3±δ} (LCNi82)	1.097	511
La _{0,8} Ca _{0,2} FeO _{3±δ} (LCFe82)	745	552
La _{0,8} Ca _{0,2} CuO _{3±δ} (LCCu82)	891	603

4.I.2.2. Síntesis y caracterización de las perovskitas La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) por Pechini a pH básico

Tras el estudio realizado con anterioridad sobre el método de preparación de perovskitas por Pechini, las perovskitas tipo La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) se sintetizaron con el ajuste de la etapa final del proceso a pH básico, lo que permite obtener materiales de mayor estabilidad en el proceso de producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos. La denominación de estos materiales sintetizados queda recogida en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Denominación empleada para las perovskitas sintetizadas tipo La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) sintetizadas por Pechini a pH básico.

Material	Variables	Denominación
La _{0,8} Ca _{0,2} CoO _{3±δ}		LCCo82B
La _{0,8} Ca _{0,2} NiO _{3±δ}	pH básico 8-9	LCNi82B
La _{0,8} Ca _{0,2} FeO _{3±δ}		LCFe82B
La _{0,8} Ca _{0,2} CuO _{3±δ}		LCCu82B

4.I.2.2.1. Análisis elemental

Las composiciones de las perovskitas fueron nuevamente calculadas a través de la técnica de ICP-AES (Tabla 4.13), obteniendo que la composición de las perovskitas se corresponde con los valores teóricos de partida. En todos los materiales sintetizados se observa oxígeno en proporción no estequiométrica (con exceso o defecto), teniendo valores de δ comprendidos

entre -0,04 y +0,02. Esta falta de estequiometría del oxígeno se debe a la sustitución parcial del La por Ca. Cuando algunos de los cationes La^{3+} se sustituyen por Ca^{2+} , el mismo número de átomos de $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$ se oxida a $\text{Me}^{4+}/\text{Me}^{3+}$ para mantener la electroneutralidad de los materiales sintetizados. Estos nuevos cationes no son suficientemente estables y tienden a reducirse parcialmente. Estos procesos en el interior de la red de la perovskita mejoran la formación del oxígeno no estequiométrico (Aguadero et al., 2011; Li & Irvine, 2021).

Tabla 4.13. Composición de las perovskitas sintetizadas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) por Pechini a pH básico determinadas por ICP-AES.

Material	La	Al	B = Co/Ni/Fe/Cu	O	δ (+/-)
LCCo82B	$0,830 \pm 0,037$	$0,190 \pm 0,015$	$1 \pm 0,09$	2,96	-0,04
LCNi82B	$0,840 \pm 0,013$	$0,230 \pm 0,008$	$1 \pm 0,07$	2,98	-0,02
LCFe82B	$0,810 \pm 0,026$	$0,210 \pm 0,017$	$1 \pm 0,01$	3,02	+0,02
LCCu82B	$0,790 \pm 0,020$	$0,180 \pm 0,019$	$1 \pm 0,01$	2,99	-0,01

4.I.2.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Las superficies específicas recogidas en la Tabla 4.14 muestran valores en todos los casos inferiores a $10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. En concreto, oscilaron entre $3,45 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para la perovskita con Fe (LCFe82B) y $8,89 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para la perovskita con Co (LCCo82B). En comparación con las perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ los valores de superficies específicas son bastante similares.

Tabla 4.14. Superficies específicas de las perovskitas sintetizadas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) por Pechini a pH básico calculadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
LCCo82B	8,89
LCNi82B	7,67
LCFe82B	3,45
LCCu82B	4,38

4.I.2.2.3. Difracción de rayos X

La Figura 4.12 muestra los difractogramas de rayos X de todas las perovskitas tras su síntesis, comparadas con el patrón de referencia de una perovskita de tipo ABO_3 . Los resultados mostraron una única fase perovskita para todos los materiales. Asimismo, en la Tabla 4.15 se muestran los parámetros de celda obtenidos del ajuste de las señales con Rietveld, de los que se obtiene que las perovskitas con Co, Ni y Fe (LCCo82B, LCNi82B y LCFE82B, respectivamente) mostraron una estructura cúbica ($Pm3m-221$) mientras que la perovskita con Cu (LCCu82) presenta una estructura tetragonal ($P4/mmm-123$). El desplazamiento hacia un ángulo más alto en el caso de los materiales basados con Co y Ni (LCCo82B y LCNi82B) es debido a la pequeña distorsión producida en la red cristalina al insertar un catión B más pequeño en la red cristalina. Este efecto es distinto y menos notable en el caso del Cu (LCCu82B), debido al medio del pH (básico) durante la síntesis. La diferente estructura de la perovskita con Cu (LCCu82B) en comparación con las otras perovskitas puede deberse a los diferentes estados de oxidación de los metales en posición B, llevando a aquellos con carga +3 o +4 (Co, Ni y Fe) a menores distorsiones en la estructura que aquellos con carga +2 (Cu). En algunos de los materiales sintetizados a pH básico muestran señales adicionales atribuidas a otras fases cristalinas o impurezas: Fe_2O_3 (con la señal en 26,8 y 53,2 °) para la perovskita con Fe (LCFe82B); y CuO (con la señal en 35, 42,7 y 54,6 °) para la perovskita con Cu (LCCu82B). En la Tabla 4.15, se muestra también el factor de tolerancia de Goldschmidt (t). En este caso, todos los materiales menos la perovskita con Ni (LCNi82B), presentan $t < 0,9$ característico de los materiales que tienen estructura cúbica, aunque la perovskita con Co (LCCo82B) también tiene estructura ortorrómbica incluso con un parámetro t superior a 0,9 ($t = 0,914$).

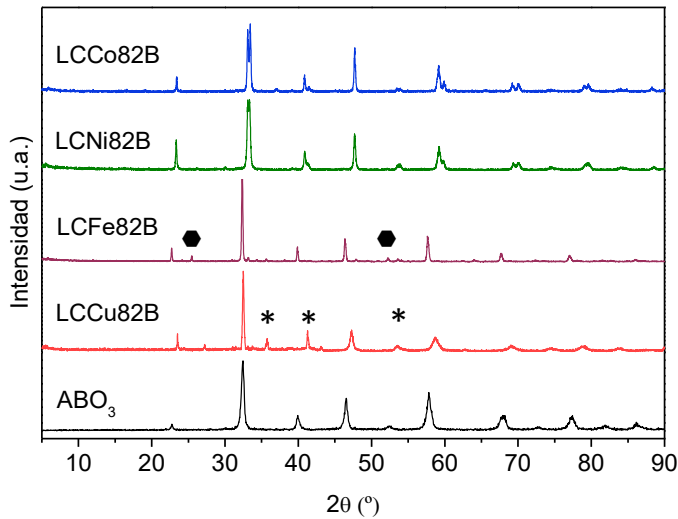


Figura 4.12. Difractogramas de rayos X de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por Pechini a pH básico y perovskita con estructura cúbica (ABO_3). Patrones de óxidos metálicos puros: ● Fe_2O_3 y * CuO .

Tabla 4.15. Parámetros de celda y factor de Goldschmidt de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por Pechini a pH básico y parámetros de celda de diferentes estructuras cristalinas de referencia.

Material	t	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
			a	b	c
Referencia (Pm3m-221)		Cúbica	3,903	3,903	3,903
Referencia (P4/mmm-123)		Tetragonal	3,786	3,786	11,386
Referencia (Pm3m-62)		Ortorrómbica	5,564	7,855	5,556
LCCo82B	0,899	Cúbica	3,826	3,826	3,826
LCNi82B	0,914	Cúbica	3,824	3,824	3,824
LCFe82B	0,838	Cúbica	3,907	3,907	3,907
LCCu82B	0,805	Tetragonal	3,806	3,806	11,51

4.I.2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Figura 4.13) muestran que las perovskitas poseen diferentes tamaños de partícula en función del metal sustituido en la posición B, sin embargo, no se evidencia presencia de

4. Resultados y Discusión. Bloque I

fenómenos de segregación de fases. Además, se destaca la homogeneidad en cuanto a las morfologías se refiere. Para el caso del material con Co (LCCo82B), la morfología es similar a la recogida en bibliografía para este mismo material, pero con diferentes proporciones estequiométricas (Wang et al., 2018). Entre todos los materiales, los que poseen los menores tamaños de partículas son las perovskitas con Fe y Cu (LCFe82B y LCCu82B), con tamaños comprendidos entre 75-100 μm . Sin embargo, las perovskitas con Co y Ni (LCCo82B y LCNi82B), tienen mayores tamaños alrededor de 150-200 μm , respectivamente. Por lo tanto, se puede concluir comparando con las perovskitas con sustituyente de Al en lugar de Ca que el metal sustituido en la posición B no tiene una influencia que resulte de carácter crítico en este tipo de síntesis para determinar el tamaño de partícula del material final.

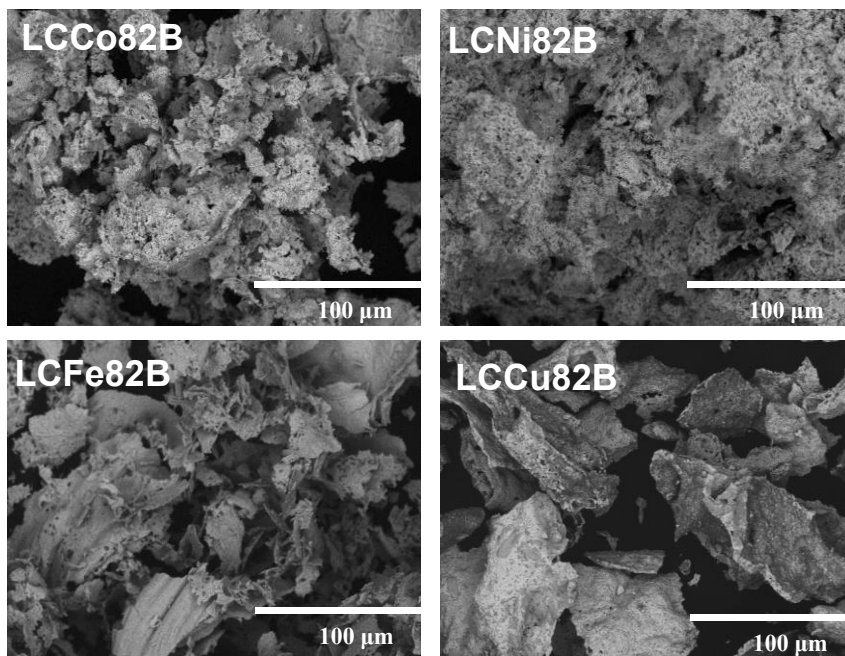


Figura 4.13. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de las perovskitas sintetizadas tipo $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) por Pechini a pH básico.

4.I.2.3. Evaluación de la producción de H₂ en horno tubular de alta temperatura

La producción de H₂ con las perovskitas tipo La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu) en ciclos termoquímicos de descomposición de H₂O fue evaluada en un horno tubular de alta temperatura acoplado a un analizador de gases. Como en el caso de las perovskitas preparadas mediante sustitución parcial de La por Al, se realizaron seis ciclos consecutivos, descartando el primero al considerarlo una etapa de acondicionamiento del material para el proceso. De acuerdo con el estudio termodinámico inicial, la etapa de reducción térmica se estudió entre 800 y 1.200 °C, mientras que la etapa de oxidación con H₂O se mantuvo en todos los casos a 800 °C.

Las producciones de H₂ de cada material durante cinco ciclos consecutivos a las diferentes temperaturas de reducción térmica se muestran en la Figura 4.14, Con una temperatura de reducción térmica de 1.200 °C (Figura 4.14a), las perovskitas con Ni y Fe (LCNi82B y LCFE82B) muestran una notable y estable producción de H₂ con $11,11 \pm 0,15$ y $9,18 \pm 0,04$ cm³STP·g_{material}⁻¹·ciclo⁻¹, respectivamente. No obstante, las perovskitas con Co y Cu (LCCo82B y LCCu82B) muestran una pequeña disminución de la actividad tras cada ciclo, siendo mayor esta pérdida de actividad para la perovskita LCCo82B. En cualquier caso, la relación molar de H₂/O₂ fue cercana al valor teórico de 2, para todos los ciclos y materiales (Tabla 4.16).

Por otra parte, las perovskitas muestran una disminución en su actividad cuando la temperatura de reducción térmica disminuye hasta 1000 °C (Figura 4.14b), aunque la producción de H₂ se mantiene estable en todos los casos, con una relación molar H₂/O₂ de $2,02 \pm 0,02$ (Tabla 4.16). Las perovskitas que presentaron una mayor actividad fueron la perovskita con Co y Ni (LCCo82B y LCNi82B), con unas producciones de H₂ de $10,83 \pm 0,02$ y $8,57 \pm 0,02$ cm³STP·g_{material}⁻¹·ciclo⁻¹ respectivamente.

En el caso de trabajar el ciclo completo a una temperatura isoterma de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C las producciones de H₂ se ven reducidas en comparación con las otras temperaturas de reducción probadas, debido a que el material se reduce solo parcialmente en cada ciclo, disminuyendo la producción de H₂. Los resultados de la Figura 4.14c

4. Resultados y Discusión. Bloque I

muestran que en este caso la perovskita con mayor actividad no es la perovskita con Co (LCCo82B) con una producción de H_2 de $4,01 \pm 0,06 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, sino que lo es la perovskita con Ni (LCNi82B) con una producción notable de $5,02 \pm 0,05 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$. En todos los casos se observa en la Tabla 4.16 que la relación molar H_2/O_2 es cercana a la teórica de 2.

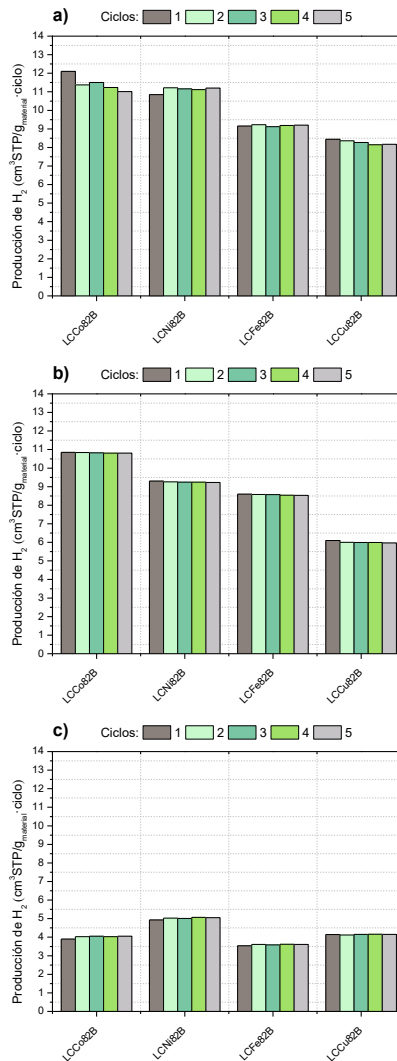


Figura 4.14. H_2 producido durante cinco ciclos consecutivos en la etapa de oxidación con H_2O de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) por Pechini a pH básico con etapa reducción térmica: a) 1.200 °C, b) 1.000 °C, c) 800 °C, en todos los casos con etapa oxidación con H_2O a 800 °C.

Tabla 4.16. Relación molar H_2/O_2 durante los cinco ciclos consecutivos de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por Pechini a pH básico con etapa de reducción térmica a 1.200, 1.000 y 800 °C, en todos los casos con etapa oxidación con H_2O a 800 °C.

Relación molar H_2/O_2					
Ciclos con reducción térmica a 1.200 °C					
Material	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
LCCo82B	1,97	1,95	1,99	1,98	2,01
LCNi82B	2,02	2,03	1,98	1,99	2,04
LCFe82B	1,98	2,02	1,99	1,96	2,03
LCCu82B	1,92	1,87	1,89	1,86	1,91
Ciclos con reducción térmica a 1.000 °C					
LCCo82B	2,01	2,01	1,99	1,98	1,98
LCNi82B	2,05	2,03	2,01	1,99	1,99
LCFe82B	2,07	2,05	2,05	2,02	1,97
LCCu82B	2,06	2,06	2,02	2,01	1,98
Ciclos con reducción térmica a 800 °C					
LCCo82B	2,02	2,04	1,99	1,98	2,01
LCNi82B	2,03	2,01	2,04	1,99	2,03
LCFe82B	1,98	2,02	2,01	1,97	1,99
LCCu82B	2,01	1,99	1,98	2,02	1,97

Las perovskitas se caracterizaron después de los ciclos termoquímicos mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 4.15). En el caso de los ciclos con una temperatura de la etapa de reducción térmica de 1.200 °C, la perovskita con Co (LCCo82B) cambia su estructura de cúbica (Pm3m-221) a tetragonal (P4/mmm-123) tal y como se ve tras el ajuste Rietveld mostrado en la Tabla 4.17, con señales atribuidas a fases segregadas de los óxidos metálicos Co_3O_4 y CoO . De la misma forma que ocurre con la perovskita con Ni (LCNi82B), pero en este caso la perovskita presenta tras los ciclos consecutivos segregaciones de NiO_x . Para el caso de la perovskita con Cu (LCCu82B), esta perovskita conserva su estructura de tipo tetragonal (P4/mmm-123), pero se evidencian señales atribuidas a la segregación de CuO , lo que indica que el material a esta temperatura no presenta una gran estabilidad, provocando como consecuencia una pérdida de la actividad en la producción de H_2 . Esta

menor estabilidad podría explicarse por los diferentes estados de oxidación de este metal. Y es que parte de los iones de La^{3+} han sido sustituidos por los iones de Ca^{2+} , por lo que el metal de la posición B debería tener un mayor estado de oxidación necesario para mantener la electroneutralidad. Por esta razón, el Cu^{2+} se reduce a Cu^+ durante la etapa de reducción térmica, lo que implica una menor estabilidad del material debido a la dificultad para mantener la electroneutralidad de la estructura (Bekru et al., 2021). Además, las imágenes de microscopía electrónica (SEM) confirman la presencia de las fases segregadas en las perovskitas tras los ciclos consecutivos probados a una temperatura de reducción térmica de $1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A pesar de estos cambios de estructura y segregación de fases, la actividad no varió entre ciclos para las perovskitas con Ni y Fe (LCNi82B y LCFe82B), aunque es previsible que un mayor número de ciclos puedan afectar negativamente a la ciclabilidad de ambos sistemas.

Por otro lado, tras los ciclos a una temperatura de reducción térmica de $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.15b y Tabla 4.17) se observan nuevamente distorsiones en las estructuras de las perovskitas, a excepción de la perovskita con Fe (LCFe82B). La perovskita con Co (LCCo82B) muestra pequeños cambios en los difractogramas de rayos X, y esto se debe a la presencia de la fase cristalina de perovskita de tipo ortorrómbica (Pnma-61) tras los ciclos consecutivos. En lo referido a la perovskita con Ni (LCNi82B), aparecen nuevas señales atribuidas a la presencia de NiO_x , aunque la perovskita sigue manteniendo su estructura cúbica inicial (Pm3m-221). La perovskita con Cu (LCCu82B) sigue presentando su fase tetragonal (P4/mmm-123), con una presencia en menor medida de CuO tras los ciclos consecutivos.

Por último, es importante destacar que los materiales probados en condiciones isoterma de reducción térmica y oxidación con H_2O a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.15c y Tabla 4.17) no sufrieron ningún tipo de modificación en sus estructuras, conservando la estructura de partida inicial tras los ciclos consecutivos.

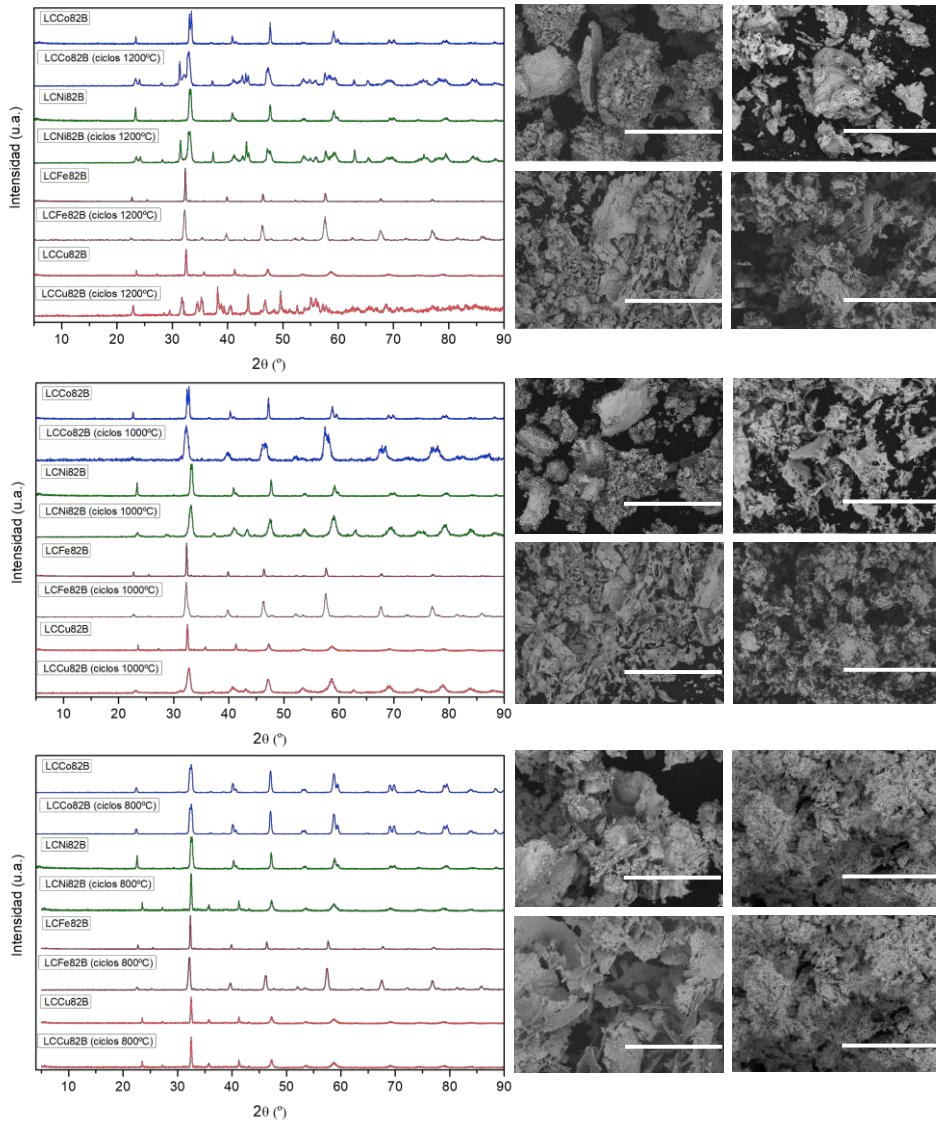


Figura 4.15. Difractogramas de rayos X e imágenes de microscopía SEM tras cinco ciclos consecutivos de las perovskitas sintetizadas tipo $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) a pH básico por Pechini tras cinco ciclos consecutivos a diferentes temperaturas de reducción térmica: a) 1.200, b) 1.000 y c) 800 °C, en todos los casos con oxidación con H_2O a 800 °C.

4. Resultados y Discusión. Bloque I

Tabla 4.17. *Parámetros de celda tras cinco ciclos consecutivos de las perovskitas sintetizadas tipo $La_{0,8}Ca_{0,2}BO_{3\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) a pH básico tras cinco ciclos probados a diferentes temperaturas de reducción térmica (1.200, 1.000 y 800 °C), en todos los casos con oxidación con H_2O a 800 °C.*

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
Ciclos con reducción térmica a 1.200 °C				
LCCo82B	Tetragonal	3,777	3,777	11,413
LCNi82B	Tetragonal	3,820	3,820	11,311
LCFe82B	Cúbica	3,916	3,916	3,916
LCCu82B	Tetragonal	3,796	3,796	11,503
Ciclos con reducción térmica a 1.000 °C				
LCCo82B	Ortorrónica	5,479	7,864	5,548
LCNi82B	Cúbica	3,822	3,822	3,822
LCFe82B	Cúbica	3,918	3,918	3,918
LCCu82B	Tetragonal	3,856	3,856	11,101
Ciclos con reducción térmica a 800 °C				
LCCo82B	Cúbica	3,826	3,826	3,826
LCNi82B	Cúbica	3,825	3,825	3,825
LCFe82B	Cúbica	3,926	3,926	3,926
LCCu82B	Ortorrónica	3,808	3,808	11,521

Las perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) han demostrado ser materiales potenciales para su aplicación en la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos por descomposición termoquímica del H_2O . En este proceso, el efecto del pH durante la síntesis en fase húmeda por Pechini para la obtención de las perovskitas tiene una influencia significativa en la estructura final de la fase cristalina, así como también en la capacidad redox de los materiales. Las perovskitas preparadas a pH ácido mostraron cambios irreversibles durante las reacciones de reducción y oxidación implicadas en los ciclos termoquímicos, a temperaturas de reducciones térmicas en el rango 800-1.400 °C, reduciendo la ciclabilidad, y en consecuencia la producción de H_2 en los ciclos consecutivos probados. Resultados similares fueron obtenidos para las perovskitas sintetizadas a pH básico, las cuales mostraron cambios irreversibles a temperaturas de reducción entre 1.000-1.400 °C, quedando demostrado que operar por encima de 1.000 °C en la etapa de reducción térmica no resulta viable para los materiales con esta formulación. Por el contrario, estos efectos irreversibles se evitan por completo a 800 °C, siendo la perovskita con Ni a pH básico (LANi82B) el material más prometedor con producciones de H_2 de $4,40 \pm 0,04 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$.

La sustitución parcial de iones La^{3+} por iones Ca^{2+} en las perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) también permite obtener materiales con notables propiedades redox para ser utilizados en la producción de H_2 en ciclos termoquímicos. Las perovskitas $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ pueden reducirse térmicamente en un rango de temperaturas de 1.000 a 800 °C, manteniendo una notable producción de H_2 . En condiciones de ciclos isoterms, llevando a cabo ambas etapas (reducción térmica y oxidación con H_2O) a 800 °C, las estructuras de los materiales permanecen inalteradas sin que se vea afectada su actividad en los ciclos consecutivos. En particular, la perovskita con Ni (LCNi82B) sintetizada por Pechini a pH básico ha mostrado un comportamiento estable y una notable producción de H_2 con un valor $5,02 \pm 0,05 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$.

**BLOQUE II. PRODUCCIÓN DE H₂
MEDIANTE CICLOS
TERMOQUÍMICOS BASADOS EN
PEROVSKITAS TIPO
La_{0,8}A'_{0,2}NiO_{3±δ} (A' = Al y Ca)
SINTETIZADAS POR MOLIENDA
REACTIVA**

Bloque II. Producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos basados en perovskitas tipo La_{0,8}A'_{0,2}NiO_{3±δ} (A' = Al y Ca) sintetizadas por molienda reactiva

El método de síntesis en fase húmeda por Pechini requiere un considerable número de etapas con presencia de agentes quelantes, gelificantes, basificantes, así como también filtrado, lavado y posterior calcinación, con el objetivo de eliminar los compuestos que hayan quedado como impurezas en el material. Además, el rendimiento final obtenido con esta síntesis es bajo, del 43 %. Como alternativa, el método en fase seca de molienda reactiva evita el uso de dispersantes líquidos y agentes quelantes o polimerizantes, siendo una síntesis en una única etapa que además aumenta el rendimiento de la reacción hacia el material final.

En esta Tesis Doctoral se ha optimizado la síntesis de perovskitas por molienda reactiva tomando como material de referencia las perovskitas con Ni (LANi82 y LCNi82), que presentaron las mayores producciones de H₂ de forma estable en los ciclos consecutivos evaluados en condiciones isotermas de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C (Figura 4.16).

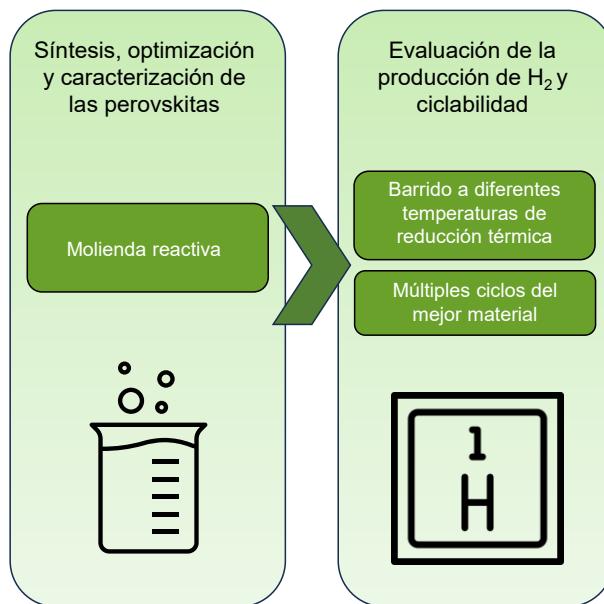


Figura 4.16. Esquema general de los contenidos del Bloque II.

4.II.1. Optimización de la síntesis de la perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ por molienda reactiva

A la hora de realizar la síntesis de perovskitas mediante molienda reactiva tal y como se describió en detalle en el Apartado 3.3.2 del Procedimiento Experimental, se deben tener en cuenta gran cantidad de variables que pueden influir, lo cual hace necesaria una optimización de dichas variables para obtener el material final deseado (Kaliaguine et al., 2001; Levasseur & Kaliaguine, 2008).

Al estar fijado el molino de bolas tipo planetario, y el tamaño de bolas, por las características de la instalación experimental disponible en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental donde se ha desarrollado la Tesis Doctoral, las variables estudiadas para obtener la perovskita LANi82 han sido el tiempo de molienda (entre 20 y 60 min) y la velocidad de giro de la mezcla de óxidos metálicos precursores y bolas en el interior del molino (entre 100 y 400 rpm). El diseño experimental con las combinaciones de variables estudiadas se muestra en la Tabla 4.18, utilizando como variable respuesta la obtención de la estructura ABO_3 de una perovskita, similar a la obtenida con Ni (LANi82B) por Pechini a pH básico.

Tabla 4.18. Condiciones de estudio de diferentes velocidades (rpm) y tiempos (min) para la síntesis por molienda reactiva de la perovskita LANi82M.

Nº síntesis	Material	Variables	
		Tiempo (min)	Velocidad (rpm)
1	LANi82M-1	20	100
2	LANi82M-2	40	100
3	LANi82M-3	60	100
4	LANi82M-4	20	200
5	LANi82M-5	40	200
6	LANi82M-6	60	200
7	LANi82M-7	20	300
8	LANi82M-8	40	300
9	LANi82M-9	60	300
10	LANi82M-10	20	400
11	LANi82M-11	40	400
12	LANi82-M12	60	400

En la Figura 4.17, se pueden observar los diferentes difractogramas de rayos X obtenidos en las diferentes condiciones de velocidad (100, 200, 300 y 400 rpm) y tiempo de molienda (20, 40 y 60 min). La velocidad de giro parece ser la variable más crítica durante la síntesis, en donde, a bajas velocidades (100 y 200 rpm), independientemente del tiempo de molienda, se evidencia la aparición de los diferentes óxidos metálicos empleados como precursores sin detectarse la fase perovskita ABO_3 . No obstante, a velocidades de giro más elevadas (300 y 400 rpm), se empieza a observar la aparición de esta fase distorsionada, siendo necesarias unas condiciones de velocidad y tiempo total de síntesis de 400 rpm y 60 min (LANi82M-12) para obtener la perovskita final deseada.

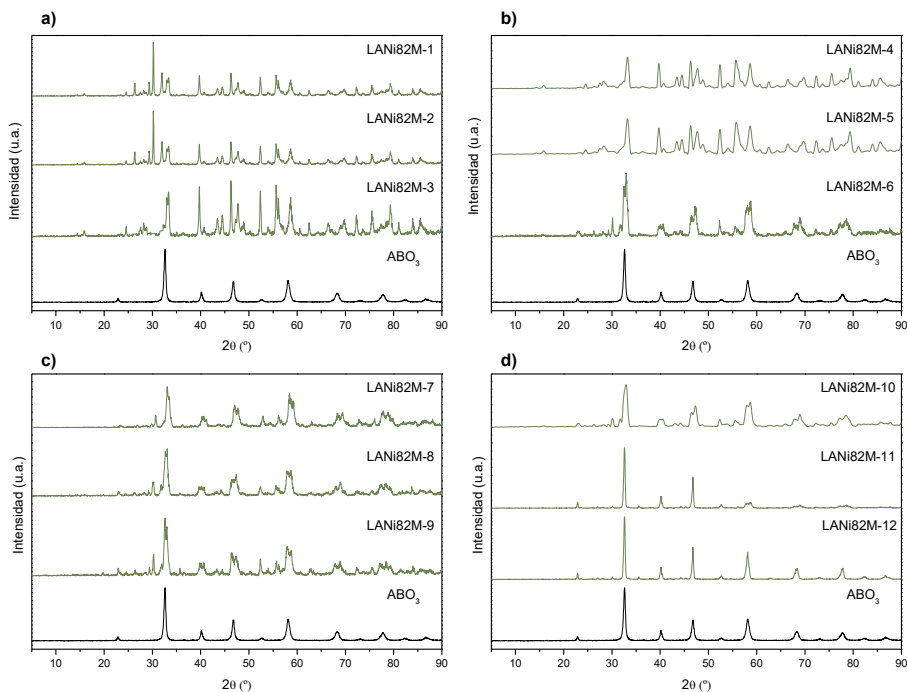


Figura 4.17. Difractogramas de rayos X de la perovskita sintetizada tipo $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ (LANi82M) por molienda reactiva en diferentes condiciones para su optimización, diferentes tiempos de 20, 40 y 60 min y velocidades de giro: a) 100 rpm, b) 200 rpm, c) 300 rpm y d) 400 rpm y perovskita tipo ABO_3 .

4.II.2. Caracterización de la perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{NiO}_{3\pm\delta}$ sintetizada por molienda reactiva

La técnica de ICP-AES se empleó de nuevo para comprobar si la perovskita con Ni (LANi82M) sintetizada posee las proporciones teóricas planteadas. Los resultados fueron una proporción de La, Al y Ni de $0,790 \pm 0,016$, $0,190 \pm 0,007$ y $1 \pm 0,04$, respectivamente, con un contenido en oxígeno de 2,92, y un defecto de oxígeno respecto al estequiométrico de $\delta = -0,08$, comparable al valor no estequiométrico de -0,07 obtenido por Pechini en medio básico de la misma perovskita con Ni (LANi82B).

La superficie específica BET se determinó siguiendo la metodología indicada anteriormente. De nuevo, el material obtenido tiene un valor de superficie específica muy baja ($4,27 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) siendo prácticamente la mitad que la del material sintetizado por Pechini a pH básico ($8,84 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), y en cualquier caso inferior a $10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ como es de esperar para este tipo de

materiales. Los resultados de los difractogramas de rayos X, comparados con los obtenidos con la perovskita preparada por Pechini a pH básico (Figura 4.18) y los parámetros de celda (Tabla 4.19) confirman que ambas perovskitas tienen la misma fase cristalina ortorrómbica (Pm3m-62) (Rezlescu et al., 2014).

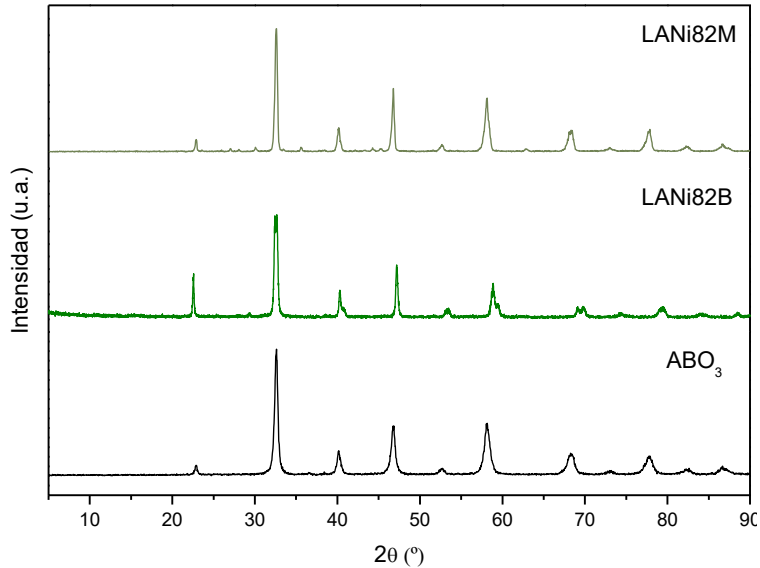


Figura 4.18. Difractogramas de rayos X de las perovskitas sintetizadas por Pechini a pH básico tipo LANi82B y molienda reactiva tipo LANi82M, y perovskita tipo ABO_3 .

Tabla 4.19. Parámetros de celda de las perovskitas sintetizadas por Pechini a pH básico tipo LANi82B y molienda reactiva tipo LANi82M, y perovskita tipo ABO_3 , y parámetros de celda de diferentes estructuras cristalinas de referencia.

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
Referencia (Pm3m-221)	Cúbica	3,903	3,903	3,903
Referencia (P4/mmm-123)	Tetragonal	3,786	3,786	11,386
Referencia (Pm3m-62)	Ortorrómbica	5,564	7,855	5,556
LANi82B	Ortorrómbica	5,491	8,020	5,425
LANi82M	Ortorrómbica	5,505	7,917	5,532

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) recogidas en la Figura 4.19 permiten observar una clara diferencia en cuanto a la morfología y tamaño de partícula entre las perovskitas preparadas con los dos tipos de síntesis (Pechini y molienda reactiva). Para el caso de la perovskita con Ni sintetizada por Pechini a pH básico (LANi82B), los tamaños de partícula son superiores (alrededor de 75-100 μm) a los obtenidos con la perovskita sintetizada mediante molienda reactiva (LANi82M) con valores $< 50 \mu\text{m}$. Estos tamaños de partículas están dentro del rango de los obtenidos para estos materiales de tipo perovskita empleando el mismo método de síntesis de molienda reactiva, no obstante, varían notablemente en función de las condiciones de molienda empleadas (Ghasdi & Alamdari, 2010; Xu et al., 2023).

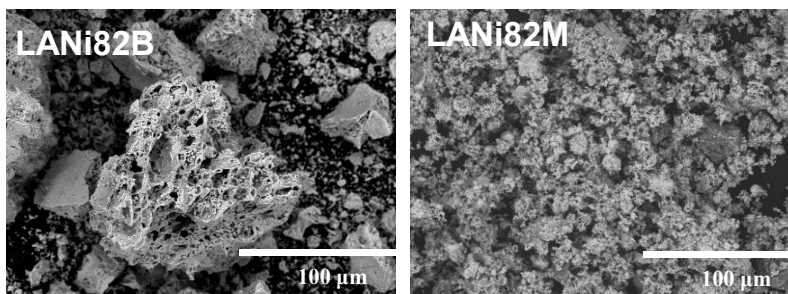


Figura 4.19. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de las perovskitas sintetizadas por Pechini a pH básico tipo LANi82B y molienda reactiva tipo LANi82M, y perovskita tipo ABO_3 .

4.II.3. Producción de H_2 con la perovskita LANi82M en horno tubular de alta temperatura

La actividad y estabilidad del material LANi82M en la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos se analizó siguiendo la metodología indicada anteriormente para las perovskitas preparadas por Pechini. Los resultados de las producciones de H_2 y O_2 (etapas de reducción térmica y oxidación con H_2O en condiciones isothermas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$) y de la relación molar H_2/O_2 se recogen en la Figura 4.20. La producción de H_2 de la perovskita LANi82M se mantiene estable durante los cinco ciclos consecutivos con un valor de $4,80 \pm 0,05 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$. Por otro lado, la relación molar H_2/O_2 se corresponde con el valor teórico ideal de 2 para una

descomposición completa de H_2O en H_2 y O_2 , lo que indica una reoxidación completa al finalizar el ciclo completo.

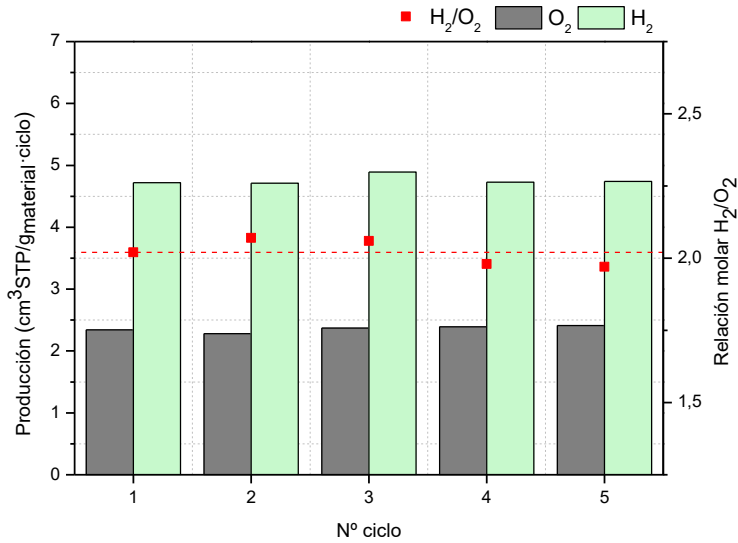


Figura 4.20. H_2 y O_2 producido con relación molar H_2/O_2 (valor medio línea roja discontinua) durante cinco ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada por molienda reactiva tipo LANi82M en condiciones isothermas con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a 800°C .

En la Figura 4.21 y Tabla 4.20 se recoge la caracterización mediante DRX y SEM de la perovskita LANi82M después de los cinco ciclos consecutivos. Como se puede observar, en el difractograma de rayos X no aparecen señales referidas a nuevas fases, así como tampoco se presenta ningún tipo de fenómeno asociado a sinterizaciones o segregaciones en las imágenes SEM, manteniendo la estructura inicial cristalina de tipo ortorrómbica.

4. Resultados y Discusión. Bloque II

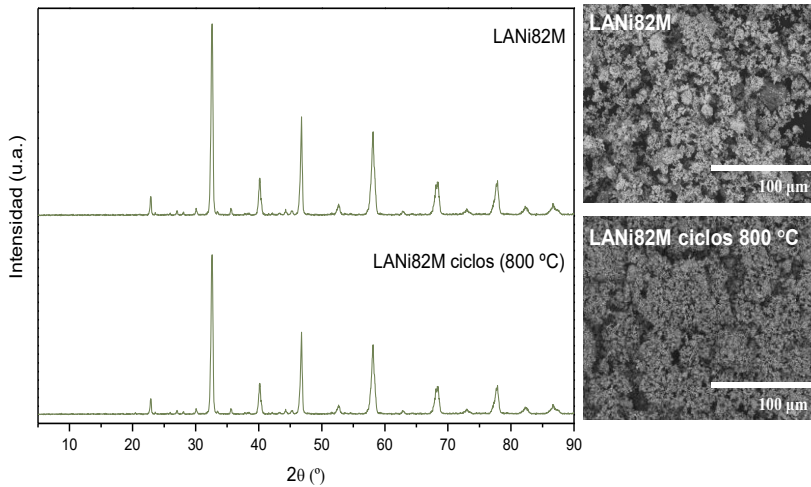


Figura 4.21. Difractogramas de rayos X e imágenes de microscopía electrónica barrido SEM antes y tras cinco ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada tipo LANi82M por molienda reactiva en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4.20. Parámetros de celda de la perovskita antes y tras cinco ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada tipo LANi82M por reactiva en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
LANi82M	Ortorrómbica	5,505	7,917	5,532
Ciclos con reducción térmica a $800\text{ }^\circ\text{C}$				
LANi82M	Ortorrómbica	5,384	7,623	5,434

4.II.4. Evaluación de la estabilidad de la perovskita LANi82M a largo plazo en ciclos termoquímicos para la producción de H_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ en isoterma

Una de las más importantes y principales características que deben poseer los materiales a emplear en ciclos termoquímicos es tener una elevada estabilidad con el tiempo de operación, es decir ante un gran número de ciclos consecutivos, antes de desactivarse. Esto garantizaría una producción de H_2 estable y sostenida en el tiempo en una futura aplicación a escala real del proceso, necesario para que la aplicación de los ciclos termoquímicos de obtención de H_2 sean rentables y competitivos con respecto al resto de

alternativas desarrolladas en el mismo campo (Safari & Dincer, 2020). Además, el poder operar a una temperatura isoterma en la etapa de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C permite un acoplamiento a las tecnologías de concentración solar desarrolladas en la actualidad, lo cual también es favorable para la economía global del proceso.

Por ello, y a la vista de los resultados obtenidos, se probó la perovskita sintetizada mediante molienda reactiva, LANi82M, durante quince ciclos consecutivos en condiciones de operación isotermas de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C. En la Figura 4.22 se pueden observar los resultados de producción de H₂ en los que la perovskita LANi82M presenta nuevamente una gran estabilidad en la producción de H₂ con una producción de H₂ de $4,81 \pm 0,04 \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{ciclo}^{-1}$. Por otro lado, los valores de las relaciones molares de H₂/O₂ recogidos corroboran la que las reacciones de reducción térmica y oxidación con H₂O en cada ciclo se realizan de forma completa, obteniendo valores de $1,99 \pm 0,02$, que se corresponde con la relación molar teórica de la descomposición de la molécula de H₂O en H₂ y O₂.

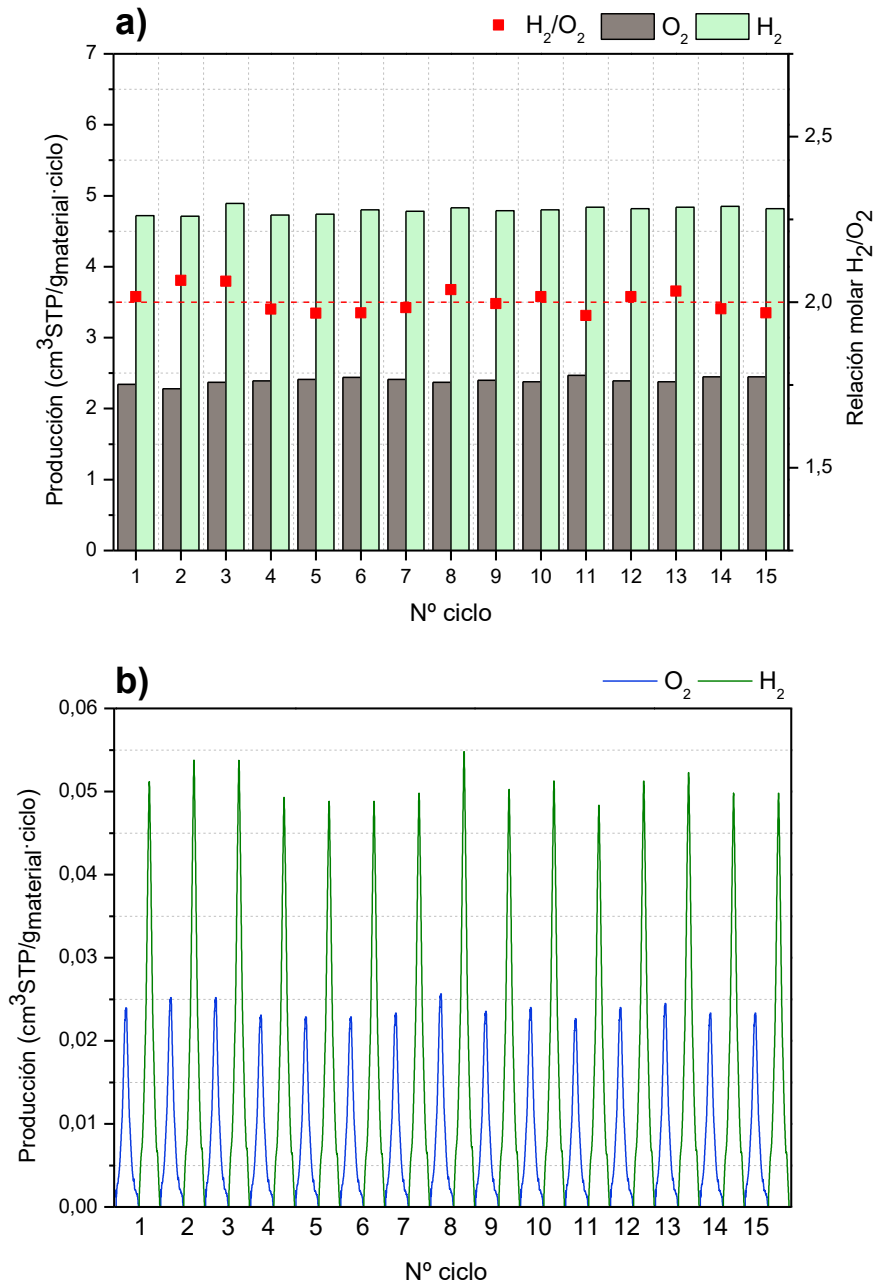


Figura 4.22. a) H_2 y O_2 producido con relación molar H_2/O_2 (valor medio línea roja discontinua) y b) curvas de producción de H_2 y O_2 en función del tiempo durante quince ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada por molienda reactiva tipo LANi82M en condiciones isothermas con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

La caracterización de la perovskita LANi82M antes y después de los quince ciclos (Figura 4.23 y Tabla 4.21) confirma la estabilidad del material a lo largo del proceso. La baja temperatura de reducción térmica usada hace que no se produzca segregación de fases ni sinterización de las partículas de material, que además mantiene su estructura ortorrómbica inicial. Por ello, se confirma que nos encontramos ante un candidato potencial para su aplicación en sistemas de producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos a tan solo una temperatura isoterma de 800 °C, temperatura compatible con los sistemas de concentración solar, por lo que tendría un fácil acoplamiento a la tecnología solar desarrollada y comercializada. Entre la tecnología de concentración solar desarrollada que pueden alcanzar estas temperaturas de operación ≥ 800 °C, destacan con un TRL de 4-6 los receptores volumétricos, lechos fluidizados (tipo ventana y tubular), receptor de vórtice solar con y sin expansión, entre otros (Alami et al., 2023; Nathan et al., 2023).

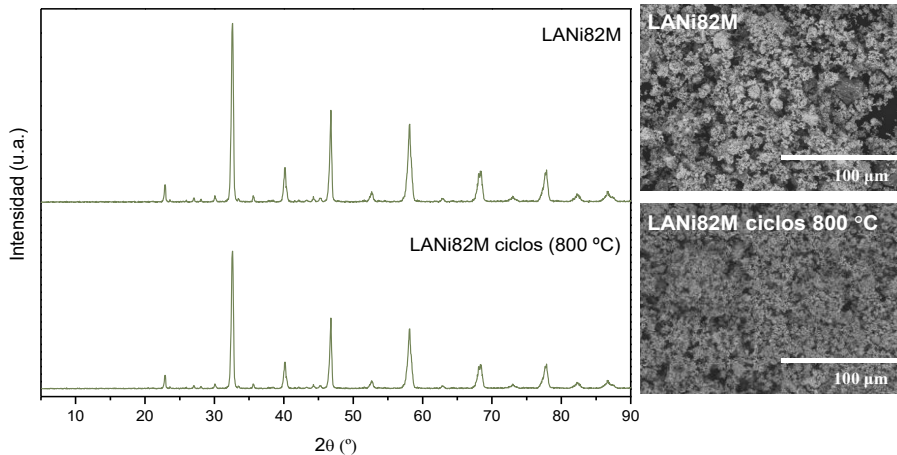


Figura 4.23. Difractogramas de rayos X e imágenes de microscopía electrónica barrido SEM antes y tras quince ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada tipo LANi82M por molienda reactiva en condiciones isotermas con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a 800 °C.

Tabla 4.21. *Parámetros de celda tras quince ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada tipo LANi82M por molienda reactiva en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.*

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
LANi82M	Ortorrómbica	5,505	7,917	5,532
Ciclos con reducción térmica a 800 °C				
LANi82M	Ortorrómbica	5,392	7,521	5,381

4.II.5. Síntesis y caracterización de la perovskita La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_{3±δ} por molienda reactiva

El material LCNi82B se sintetizó también mediante el método de molienda reactiva usando para ello las mejores condiciones de la optimización de la perovskita de LANi82 (400 rpm y 60 min).

La técnica de ICP-AES se empleó de nuevo para comprobar si el material sintetizado LCNi82M tiene la formulación deseada. Los resultados fueron una proporción de La, Ca y Ni de $0,840 \pm 0,011$, $0,210 \pm 0,008$ y $1 \pm 0,01$, respectivamente, con un contenido en oxígeno de 2,91, y un defecto de oxígeno respecto al estequiométrico de $\delta = -0,09$, valor que difiere un poco con el valor no estequiométrico de $-0,02$ obtenido por Pechini en medio básico.

En cuanto a la superficie específica, el material obtenido tiene una vez más un valor de superficie específica muy baja ($5,62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), más bajo que la del material sintetizado por Pechini a pH básico ($7,67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Los resultados de los difractogramas de rayos X (Figura 4.24) y parámetros de celda (Tabla 4.22) muestran que la perovskita sintetizada por molienda reactiva tiene una fase cristalina característica de las perovskitas ABO₃, con una estructura tipo cúbica (Pm3m-221) al igual que la perovskita sintetizada por Pechini a pH básico (LCNi82B).

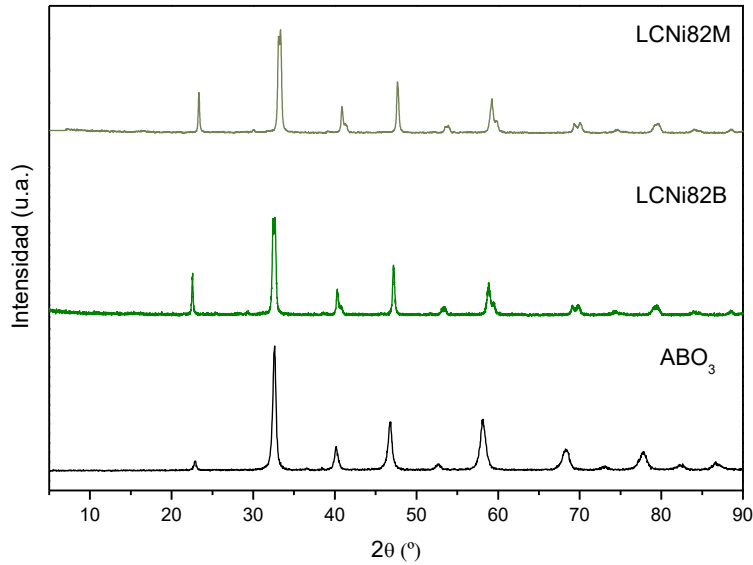


Figura 4.24. Difractogramas de rayos X de las perovskitas sintetizadas por Pechini a pH básico tipo LCNi82B y molienda reactiva tipo LCNi82M, y perovskita tipo ABO_3 .

Tabla 4.22. Parámetros de celda de las perovskitas sintetizadas por Pechini a pH básico tipo LCNi82B y molienda reactiva tipo LCNi82M, y perovskita tipo ABO_3 , y parámetros de celda de diferentes estructuras cristalinas de referencia.

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
Referencia (Pm3m-221)	Cúbica	3,903	3,903	3,903
Referencia (P4/mmm-123)	Tetragonal	3,786	3,786	11,386
Referencia (Pm3m-62)	Ortorrómbica	5,564	7,855	5,556
LCNi82B	Cúbica	3,824	3,824	3,824
LCNi82M	Cúbica	3,808	3,808	3,808

La microscopía electrónica de barrido (Figura 4.25) muestra que la morfología y los tamaños de partícula de estas perovskitas son homogéneos, teniendo tamaños de partículas $< 50 \mu\text{m}$, inferiores a los del mismo material, pero sintetizado por Pechini con tamaños $> 150 \mu\text{m}$ (LCNi82B). Esta disminución del tamaño de partícula también se observó

al comparar el material LANi82M y LANi82B, y parece característico de este método de síntesis por molienda reactiva.

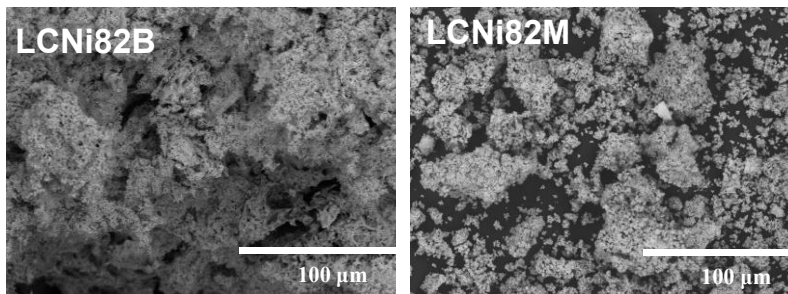


Figura 4.25. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de las perovskitas sintetizadas por Pechini a pH básico tipo LCNi82B y molienda reactiva tipo LCNi82M, y perovskita tipo ABO_3 .

4.II.6. Producción de H_2 en horno tubular de alta temperatura

En la Figura 4.26 se pueden observar los resultados de producciones de H_2 y O_2 durante cinco ciclos consecutivos en condiciones isoterma de reducción térmica y oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$. La perovskita sintetizada LCNi82M presenta una actividad estable en los cinco ciclos, con una producción de H_2 de $5,30 \pm 0,02\text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, similar a la perovskita sintetizada por Pechini básico (LCNi82B) de $5,02 \pm 0,05\text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}$. La relación molar H_2/O_2 fue cercana a la teórica, con un valor de $1,99 \pm 0,02$.

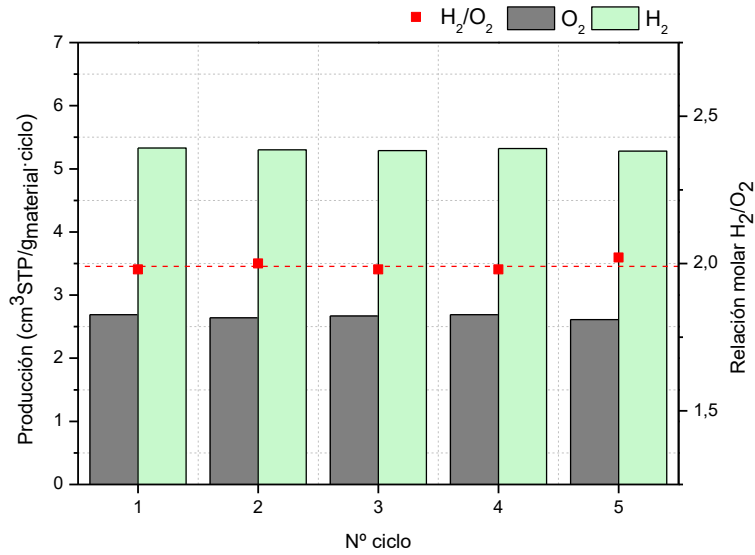


Figura 4.26. H₂ y O₂ producido con relación molar H₂/O₂ (valor medio línea roja discontinua) durante cinco ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada por molienda reactiva tipo LCNi82M en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

La perovskita LCNi82M se caracterizó después de los cinco ciclos consecutivos mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 4.27 y Tabla 4.23). La perovskita sintetizada mediante molienda reactiva LCNi82M mantiene su estructura después del proceso, sin mostrar ningún fenómeno de segregación/sinterización.

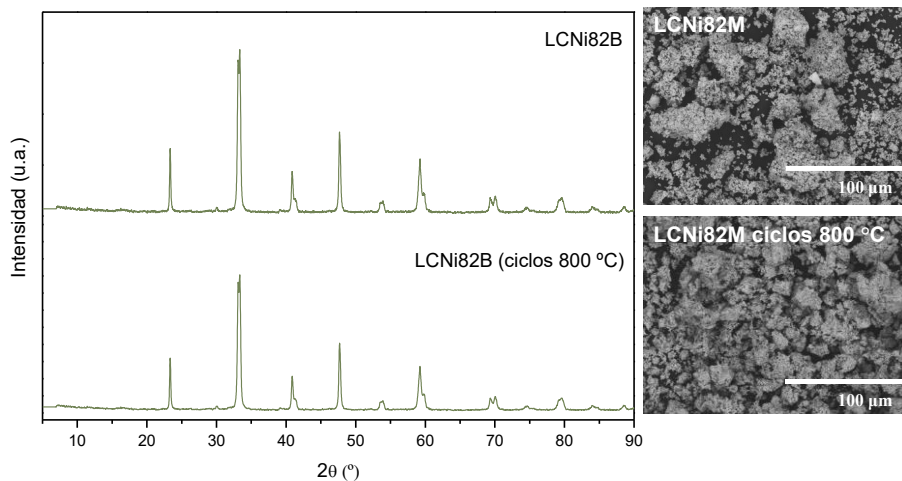


Figura 4.27. Difractogramas de rayos X e imágenes de microscopía electrónica barrido SEM antes y tras cinco ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada tipo LCNi82M por molienda reactiva en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Tabla 4.23. Parámetros de celda de la perovskita antes y tras cinco ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada tipo LCNi82M por molienda reactiva en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
LCNi82M	Cúbica	3,808	3,808	3,808
Ciclos con reducción térmica a 800 °C				
LCNi82M	Cúbica	3,798	3,798	3,798

4.II.7. Evaluación de la producción de H₂ y la ciclabilidad de la perovskita LCNi82M en ciclos termoquímicos a 800 °C

Al igual que la perovskita LANi82M, la perovskita con Ca y Ni preparada por molienda reactiva (LCNi82M) se utilizó para la producción de H₂ en quince ciclos termoquímicos consecutivos en condiciones de operación isoterma de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C, con el objetivo de evaluar su actividad y ciclabilidad a más largo plazo, con vistas a su posible implementación en una futura aplicación a escala industrial. En la Figura 4.28 se pueden observar los resultados de producción de H₂ en los que la perovskita LCNi82M presenta nuevamente una gran estabilidad

en la producción de H₂ ($5,30 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$) durante los quince ciclos consecutivos. Por otro lado, las relaciones molares de H₂/O₂ obtenidas corroboran que el material reducido térmicamente se reoxida con H₂O completamente después de cada ciclo, obteniendo valores que se corresponde con la relación molar teórica de la descomposición de la molécula de H₂O en H₂ y O₂.

4. Resultados y Discusión. Bloque II

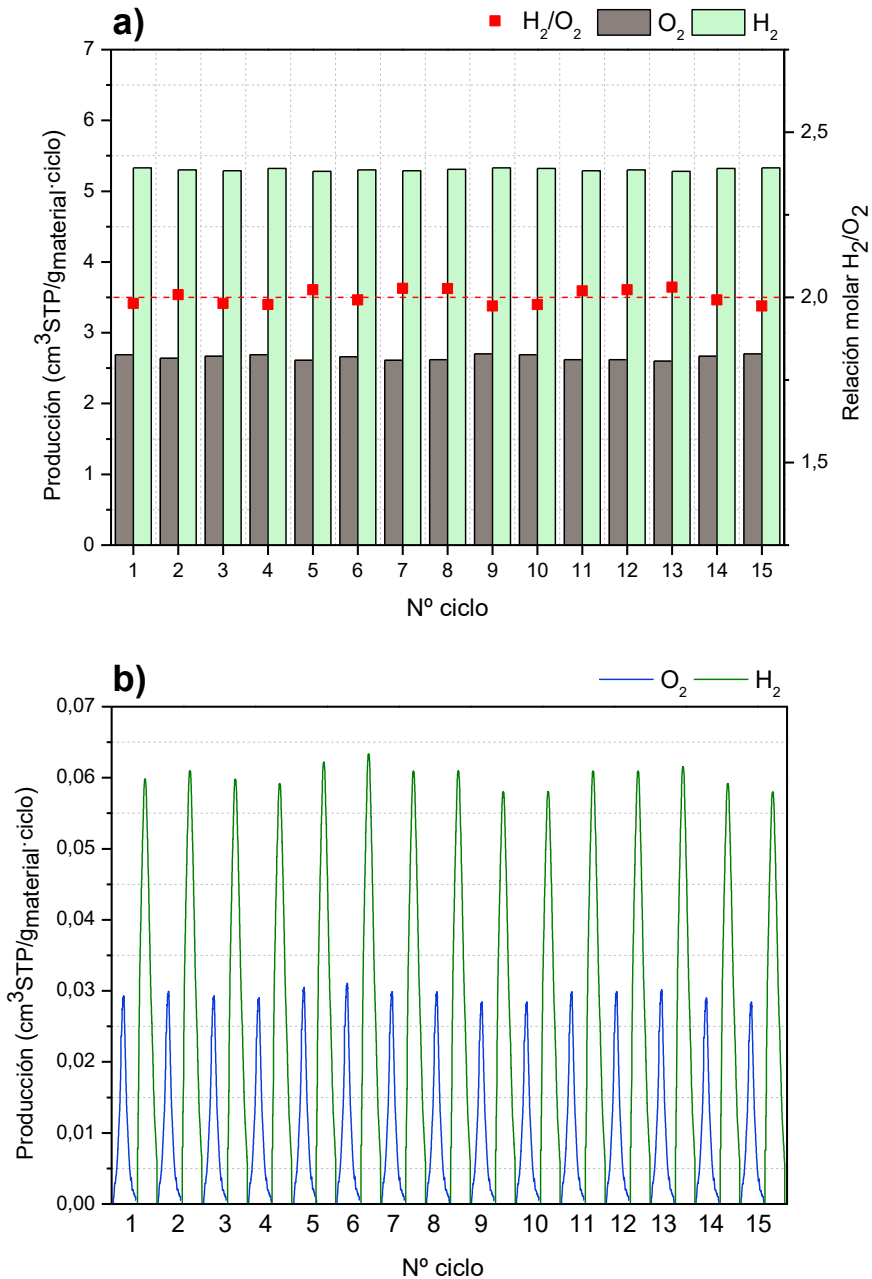


Figura 4.28. a) H_2 y O_2 producido con relación molar H_2/O_2 (valor medio línea roja discontinua) y b) curvas de producción de H_2 y O_2 en función del tiempo durante quince ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada por molienda reactiva tipo LCNi82M en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

La perovskita LCNi82M fue caracterizada después de los quince ciclos consecutivos mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 4.29 y Tabla 4.24) confirmando la estabilidad del material a lo largo del proceso. La baja temperatura de reducción térmica a 800 °C hace que no se produzca segregación de fases ni sinterización de las partículas del material, que además mantiene su estructura cúbica inicial. Por ello, al igual que ocurre con la perovskita LANi82M, nuevamente estamos ante un potencial material candidato para su aplicación en sistemas de producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos usando energía termosolar, a tan solo 800 °C, temperatura compatible con los sistemas de concentración solar actuales, por lo que tendría un fácil acoplamiento a la tecnología solar desarrollada y comercializada.

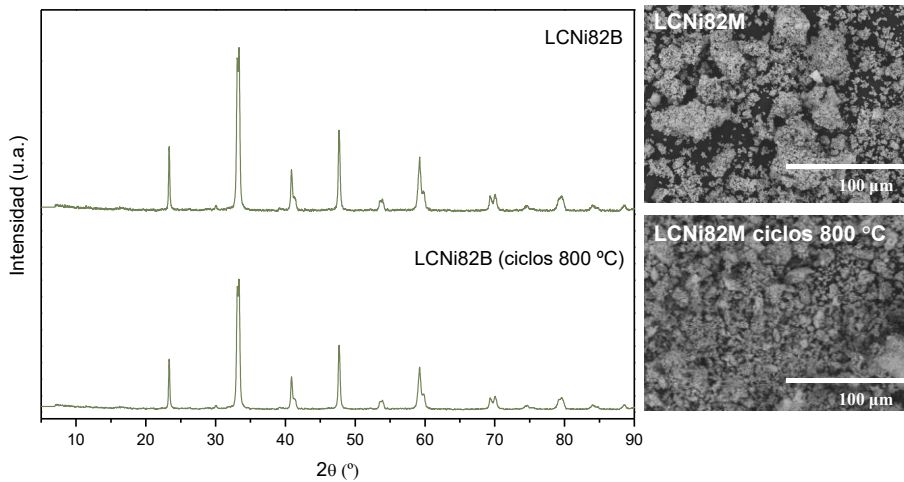


Figura 4.29. Difractogramas de rayos X e imágenes de microscopía electrónica barrido SEM antes y tras quince ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada tipo LCNi82M por molienda reactiva en condiciones isotermas con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

4. Resultados y Discusión. Bloque II

Tabla 4.24. Parámetros de celda de la perovskita antes y tras quince ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada tipo LCNi82M por molienda reactiva en condiciones isotermas con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
LCNi82M	Cúbica	3,824	3,824	3,824
Ciclos con reducción térmica a 800 °C				
LCNi82M	Cúbica	3,818	3,818	3,818

En contraste con Pechini, la síntesis de perovskita por molienda reactiva, que utiliza como precursores los óxidos metálicos sin otros reactivos o dispersantes, reduce el tiempo de síntesis a tan solo una etapa de 60 minutos de duración (antes del tratamiento térmico), obteniendo un material de propiedades redox muy similares o incluso superiores a las obtenidas por Pechini, que implica el uso de agentes quelantes, gelificantes, basificantes y mayores tiempos de síntesis. Además, tiene un mayor rendimiento de síntesis, ya que a través del método por Pechini se obtiene un rendimiento de 43 %, mientras que con la molienda reactiva asciende a 98 %.

El ciclo termoquímico de descomposición de H_2O en condiciones isotermas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ tanto para la reducción térmica como para la oxidación con H_2O conduce a una producción estable de H_2 ($4,80 \pm 0,05\text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ o $5,30 \pm 0,02\text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, para las perovskitas LANi82M y LCNi82M, respectivamente) durante quince ciclos consecutivos, comparables a los reportados en la bibliografía para otras perovskitas basadas en La (tipo ABO_3) pero a una temperatura considerablemente más baja, y compatible con las tecnologías de concentración solar actuales o incluso otras fuentes de calor residual procedentes de otros procesos industriales, que usualmente se asociaban a ciclos termoquímicos de tres o más etapas, o ciclos híbridos con energía eléctrica.

**BLOQUE III. PRODUCCIÓN DE
H₂ MEDIANTE CICLOS
TERMOQUÍMICOS BASADOS EN
ÓXIDO DE CERIO MODIFICADO
TIPO $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2+\delta}$
(B = Co, Ni, Fe y Cu)**

Bloque III. Producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos basados en óxido de cerio modificado tipo Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu)

En la Introducción se mostró que el CeO₂ puro se ha considerado durante la última década el material de referencia para producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos de dos etapas de descomposición de H₂O. Sin embargo, la temperatura de reducción térmica requerida es muy elevada, incluso cuando se trabaja en ciclos de reducción parcial, siendo 1.500 °C la temperatura de reducción más habitual (Abanades & Haeussler, 2021). Por ello, las últimas investigaciones en este tipo de material han derivado al óxido de cerio modificado tipo Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2±δ} con diferentes metales (B). La inclusión de otros cationes en la estructura del CeO₂, sustituyendo parcialmente al Ce, permite disminuir la temperatura de reducción térmica, dando como resultado una gran variedad de materiales con notables resultados en cuanto a producción de H₂ en ciclos termoquímicos se refiere (Haeussler et al., 2020). No obstante, las temperaturas de reducción térmica probadas hasta el momento siguen siendo elevadas (> 1.200 °C) (Haeussler et al., 2019; Orfila et al., 2021), presentándose nuevamente esto como una de las principales desventajas para su futuro acoplamiento a las tecnologías solares desarrolladas en la actualidad.

En este Bloque III, se presenta primero un estudio teórico termodinámico de óxidos de cerio modificado con diferentes metales sustituyentes en la posición B tipo Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe, Cu) con el objeto de evaluar la temperatura teórica de operación en el ciclo termoquímico de dos etapas. A continuación, estos materiales se sintetizaron mediante el método en fase seca de molienda reactiva, obteniendo así diferentes óxidos de cerio modificado. Este método es sencillo y permite obtener los óxidos de cerio en poco tiempo, con un 98 % de rendimiento, sin utilizar dispersantes ni disolventes, tal y como se demostró previamente en el Bloque II de las perovskitas. Para la síntesis, se volvieron a optimizar las diferentes variables (tiempo de molienda y velocidad de giro), con el fin obtener una correcta incorporación de los diferentes metales a estudiar sin modificar la fase original del cerio (CeO₂). Finalmente, se evaluaron estos materiales en la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos en condiciones

isotermas con reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C. En la Figura 4.30. se muestra a modo resumen los puntos que se van a abordar y discutir a lo largo de este Bloque III.

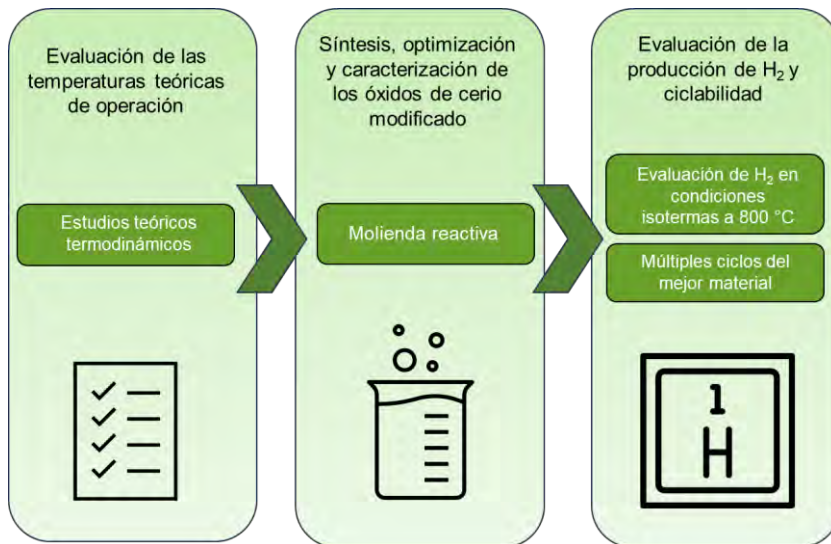


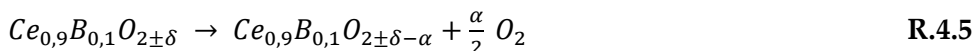
Figura 4.30. Esquema general de los contenidos del Bloque III.

4.III.1. Estudio teórico termodinámico de los óxidos de cerio modificado tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2+\delta}$ (B = Co, Ni, Fe y Cu)

En primer lugar, se realizaron los estudios teóricos termodinámicos para conocer el rango de temperatura teórica preciso en las etapas tanto de reducción térmica, como de oxidación con H₂O de los diferentes óxidos de cerio modificado tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2+\delta}$ (B = Co, Ni, Fe y Cu).

▪ Etapa de reducción térmica

La primera de las etapas, que es la correspondiente a la reducción térmica de los óxidos de cerio modificado, se recoge en la reacción R.4.5:



En donde δ se presenta como la cantidad de oxígeno no estequiométrico, α como la de extensión de la reacción y B los metales sustituyentes (B = Co, Ni, Fe y Cu). De nuevo para este estudio se ha supuesto un valor de extensión de la reacción teórico de 1.

En la Figura 4.31 se puede observar la evolución de la variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura durante la etapa de reducción térmica para los diferentes óxidos de cerio modificado y en la Tabla 4.25 se recogen las temperaturas de reducción térmica teóricas que hacen $\Delta G = 0$.

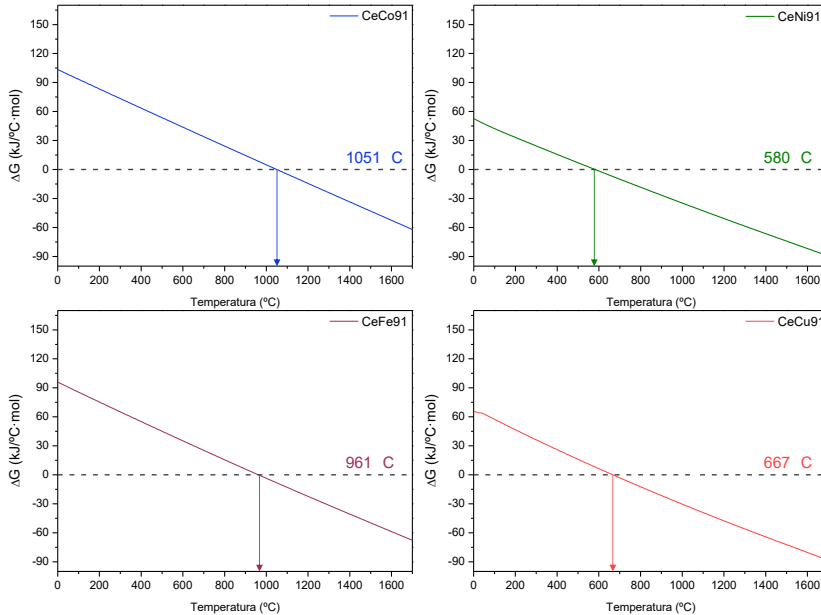


Figura 4.31. Variación de la energía de libre de Gibbs ΔG con la temperatura para la reacción de reducción térmica de los óxidos de cerio modificado tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu): a) $CeCo91$, b) $CeNi91$, c) $CeFe91$ y d) $CeCu91$.

Teniendo en cuenta estos resultados, se observa que al modificar con diferentes metales el CeO_2 las temperaturas teóricas de reducción térmica varían entre 580 °C para el óxido de cerio modificado con Ni ($CeNi91$), seguido de cerca por el óxido de cerio modificado con Cu ($CeCu91$) hasta 1.185 °C, correspondiente al óxido de cerio modificado con Co ($CeCo91$). En todos los casos son inferiores a los 2.348 °C requeridos para el CeO_2 puro (Figura 4.32).

4. Resultados y Discusión. Bloque III

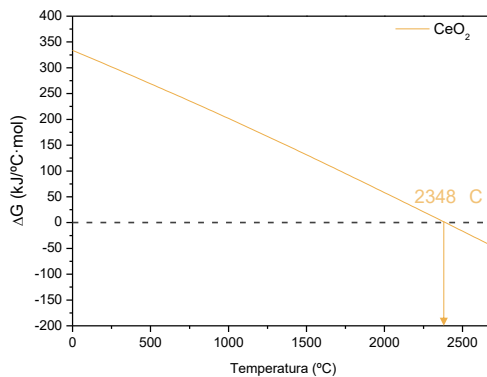
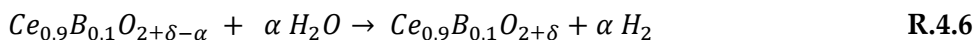


Figura 4.32. Variación de la energía de libre de Gibbs ΔG con la temperatura para la reacción de reducción térmica del óxido de cerio puro (CeO_2).

En cualquier caso, hay que recordar que estos valores son teóricos, de equilibrio, para un sistema completamente cerrado y nos dan únicamente una idea del rango mínimo de las temperaturas mínimas de reducción térmica para estos materiales.

▪ Etapa de oxidación con H_2O

La etapa de oxidación con H_2O del material reducido térmicamente para la producción de H_2 se muestra en la reacción R.4.6:



Para la etapa de oxidación con H_2O , los materiales con Ni, Fe y Cu (CeNi91, CeFe91 y CeCu91) tienen temperaturas teóricas máximas que oscilan entre 405-781 °C, mientras que el material con Co (CeCo91) tiene una temperatura de oxidación de 994 °C, todo esto se muestra en la Figura 4.33 y Tabla 4.25.

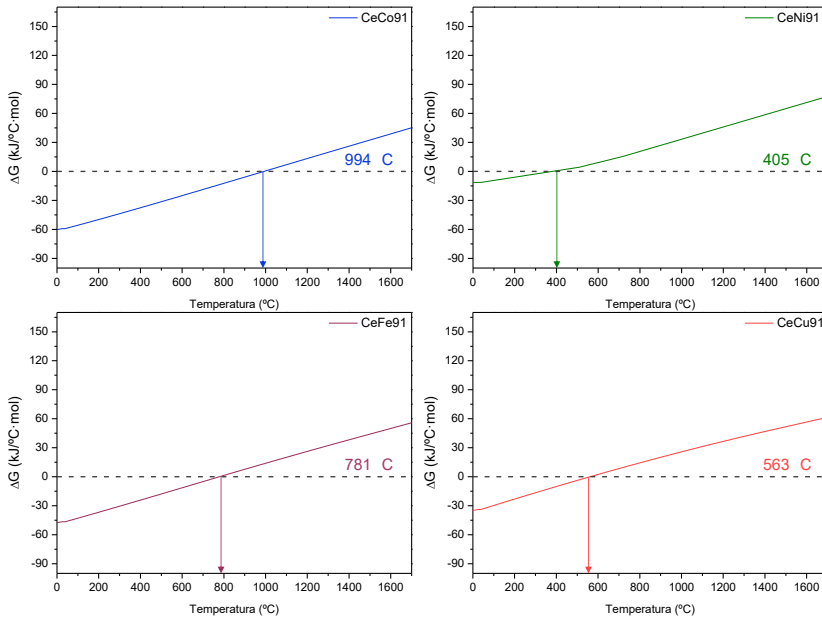


Figura 4.33. Variación de la energía de libre de Gibbs ΔG con la temperatura para la reacción de oxidación con H_2O de los óxidos de cerio modificado tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu): a) $CeCo91$, b) $CeNi91$, c) $CeFe91$ y d) $CeCu91$.

Tabla 4.25. Resumen de las temperaturas teóricas mínimas de reducción térmica y máximas de oxidación con H_2O de los óxidos de cerio modificado tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu).

Material	Reducción térmica	Oxidación con H_2O
	T (°C) ($\Delta G = 0$)	T (°C) ($\Delta G = 0$)
$Ce_{0,9}Co_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($CeCo91$)	1.051	994
$Ce_{0,9}Ni_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($CeNi91$)	580	405
$Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($CeFe91$)	961	781
$Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($CeCu91$)	667	563

Los estudios teóricos termodinámicos han permitido saber que los óxidos de cerio modificado estudiados tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe, Cu$) requieren temperaturas teóricas en un rango de 580-1.051 °C para la etapa de reducción térmica, y, por otro lado, temperaturas alrededor de 405-994 °C para la etapa correspondiente a la oxidación con H_2O . Al igual que ocurría para la etapa de reducción térmica, todos los materiales están

por debajo de la temperatura de oxidación con H₂O del óxido de cerio puro (CeO₂), con una temperatura de 1.289 °C (Figura 4.34).

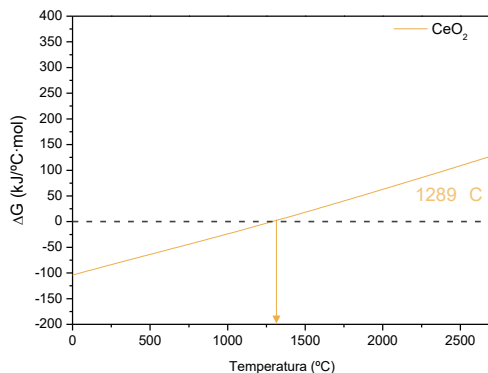


Figura 4.34. Variación de la energía de libre de Gibbs ΔG con la temperatura para la reacción de oxidación con H₂O del óxido de cerio puro (CeO₂).

4.III.2. Optimización de la síntesis por molienda reactiva de los óxidos de cerio modificado tipo Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2±δ} (B = Co, Ni, Fe y Cu)

El método de síntesis mediante molienda reactiva, tal y como se mostró en el Bloque II, involucra una gran cantidad de variables, las cuales pueden influir en el material final obtenido, siendo necesario optimizar el proceso de síntesis para obtener un material con las propiedades y estructura requeridas. En este caso, el objetivo es sustituir parcialmente el Ce por otros cationes, en la estructura del CeO₂, distorsionándola ligeramente, pero sin destruirla. Las variables que se estudiaron para optimizar la síntesis de estos óxidos fueron de nuevo la velocidad de giro del molino (rpm), así como el tiempo de molienda total (min). El rango de valores para cada variable, y la denominación del material obtenido en cada caso, se recogen en la Tabla 4.26. Para el estudio de optimización de variables se utilizó el óxido de cerio modificado con vanadio (V) con composición Ce_{0,9}V_{0,1}O_{2±δ} (CeV91), ya que el V es un metal que tiene un radio iónico (0,74 Å) que se encuentra dentro del rango del radio iónico de los metales a estudiar para la modificación del óxido de cerio puro con 0,65, 0,78, 0,69 y 0,64 Å para el Co, Ni, Fe y Cu, respectivamente. Además, este material ha presentado notables resultados de producción de H₂ en procesos termoquímicos con oxidación con CH₄ (Riaz et al., 2021).

Tabla 4.26. Denominación empleada y variables para el óxido de cerio modificado sintetizado tipo $Ce_{0,9}V_{0,1}O_{2+\delta}$ mediante molienda reactiva.

Material	Variables	
	Tiempo (min)	Velocidad (rpm)
CeV91 (20/100)	20	100
CeV91 (30/100)	30	100
CeV91 (20/200)	20	200
CeV91 (30/200)	30	200
CeV91 (20/300)	20	300
CeV91 (30/300)	30	300
CeV91 (20/400)	20	400
CeV91 (30/400)	30	400

La caracterización de la estructura mediante difracción de rayos X fue la variable respuesta empleada para seleccionar las condiciones óptimas de síntesis. La Figura 4.35 muestra los patrones de difracción de rayos X de los materiales obtenidos de los materiales sintetizados a diferentes velocidades y tiempos de molienda, así como también el del material de cerio (CeO_2) puro comercial usado como referencia. Se observa que la velocidad de giro parece ser la variable más crítica durante la síntesis, ya que a baja velocidad (100 rpm), se detectan señales correspondientes al óxido de vanadio (V_2O_5) en ángulos 33, 48 y 64° junto con los de la estructura característica del CeO_2 (Govindarajan et al., 2019). Por otro lado, una velocidad de giro de 300 rpm o superior durante el tiempo estudiado provoca la desaparición de la estructura fluorita del CeO_2 . Esta estructura se mantiene a 200 rpm, independientemente del tiempo de molienda estudiado (20 o 30 min), lo que permite afirmar que en esas condiciones el catión de vanadio se incorpora en la estructura del óxido de cerio sustituyendo parcialmente cationes de cerio. A bajas velocidades de molienda el balance entre la energía mecánica y el calor disipado no es suficiente para aportar la energía necesaria para la reacción en fase sólida, mientras que a elevadas velocidades de giro la energía mecánica puesta en juego es suficiente para producir otras reacciones que llevan a la destrucción o modificación de la

4. Resultados y Discusión. Bloque III

estructura del CeO_2 , por descomposición de los sólidos sobresaturados y de las fases metaestables formadas (Venkataraman & Narayanan, 1998).

Se seleccionaron las condiciones de velocidad de 200 rpm y tiempo de molienda de 20 min para la síntesis del resto de óxidos de cerio modificados con los diferentes cationes metálicos $\text{Ce}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) como sustituyentes parciales del Ce. La nomenclatura para identificar a los materiales sintetizados queda recogida en la Tabla 4.27.

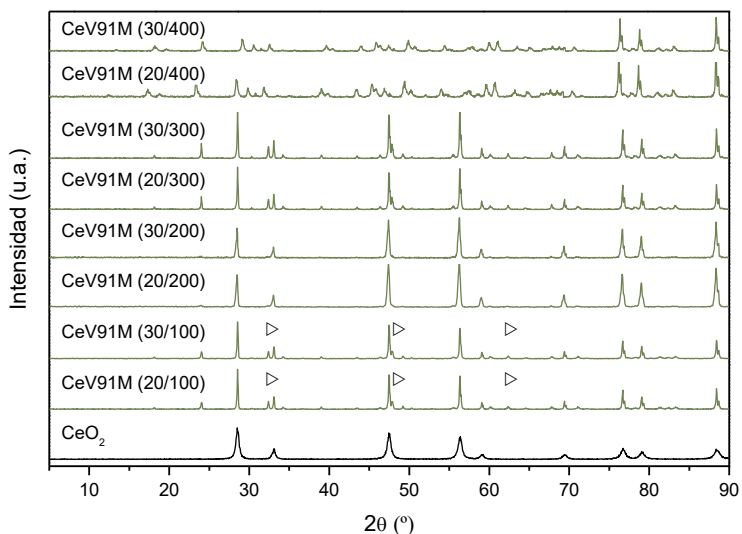


Figura 4.35. Difractogramas de rayos X del óxido de cerio modificado sintetizado tipo $\text{Ce}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ mediante molienda reactiva en diferentes condiciones para su optimización y óxido de cerio puro (CeO_2). Patrón del óxido metálico puro: ▷ V_2O_5 .

Tabla 4.27. Denominación empleada para los óxidos de cerio modificado sintetizados tipo $\text{Ce}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) preparados por molienda reactiva.

Material	Variables	Denominación
Óxidos de cerio modificado		
$\text{Ce}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$	200 rpm y 20 min	CeCo91
$\text{Ce}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$		CeNi91
$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$		CeFe91
$\text{Ce}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$		CeCu91

4.II.3. Caracterización de los óxidos de cerio modificado sintetizados tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2\pm\delta}$ por molienda reactiva

4.III.3.1. Análisis elemental

La composición de los óxidos de cerio modificados se determinó mediante ICP-AES, y los resultados se muestran en la Tabla 4.28. En todos los casos la composición coincide con los valores teóricos planteados con los que se adicionaron los precursores al molino al inicio de las síntesis.

Tabla 4.28. Composición de los óxidos de cerio modificado sintetizados tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) mediante molienda reactiva determinadas por ICP-AES.

Material	Ce	B = Co/Ni/Fe/Cu	O	δ (+/-)
CeCo91	$0,880 \pm 0,016$	$0,080 \pm 0,008$	1,98	-0,02
CeNi91	$0,860 \pm 0,014$	$0,090 \pm 0,007$	1,97	-0,03
CeFe91	$0,870 \pm 0,024$	$0,090 \pm 0,009$	2,02	+0,02
CeCu91	$0,870 \pm 0,030$	$0,090 \pm 0,014$	2,01	+0,01

4.III.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Las superficies específicas recogidas en la Tabla 4.29 muestran valores en todos los casos inferiores a $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, estando en el rango del valor reportado en bibliografía para el CeO_2 con $9,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Adithya & Sivasankari, 2019).

Tabla 4.29. Superficies específicas de los óxidos de cerio modificado sintetizados tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) mediante molienda reactiva calculadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CeCo91	7,82
CeNi91	8,21
CeFe91	7,65
CeCu91	7,78

4.III.3.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X permite evaluar si los materiales preparados según las condiciones de la Tabla 4.30 tienen la estructura fluorita característica del óxido de cerio (CeO_2). Los resultados (Figura 4.36), muestran que los diferentes materiales sintetizados en el molino de bolas tienen esa estructura fluorita, aunque en algunos casos se observa la aparición de pequeñas señales correspondientes a impurezas de óxidos de NiO y CuO (Wei et al., 2009; Chinthakuntla & Venkateswara Rao, 2014; Kumar Trivedi et al., 2015). En cualquier caso, la intensidad relativa de las señales de esos óxidos es muy pequeña, y no se ha considerado un ajuste adicional de las variables de reacción de manera individual para cada una de las formulaciones. Además, las características de las estructuras de los materiales sintetizados corresponden a los grupos espaciales de la fluorita tipo cúbica Fm-3m , con Ce^{4+} unido a ocho O^{2-} en una geometría cúbica centrada en el cuerpo (Tabla 4.30), aunque existen ligeras diferencias en los valores de los parámetros de celda debido a los diferentes tamaños de los metales incorporados en el CeO_2 .

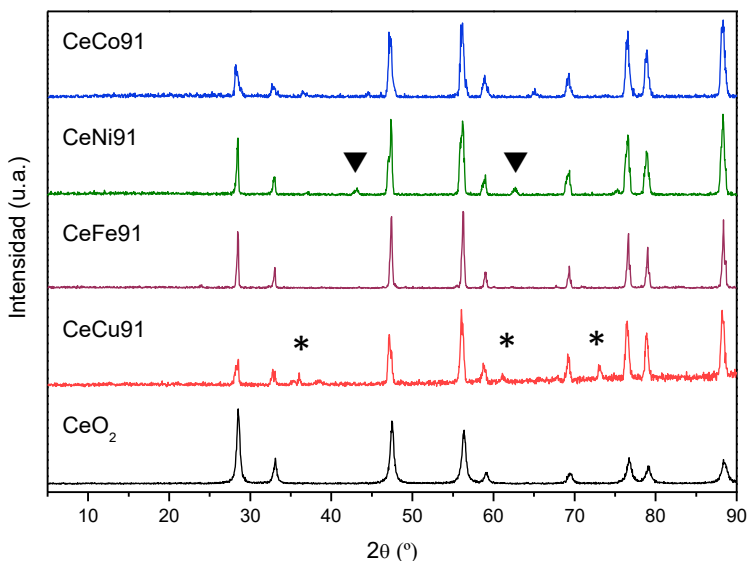


Figura 4.36. Difractogramas de rayos X de los óxidos de cerio modificado sintetizados tipo $\text{Ce}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{2+\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) por molienda reactiva y del cerio puro (CeO_2). Patrones de óxidos metálicos puros: ▼ Fe_3O_4 and * CuO .

Tabla 4.30. *Parámetros de celda de los óxidos de cerio modificado tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2+\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por molienda reactiva y parámetros de celda de diferentes estructuras cristalinas de referencia.*

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
Referencia-CeO ₂ (Fm-3m)	Cúbica	5,411	5,411	5,411
CeCo91	Cúbica	5,426	5,426	5,426
CeNi91	Cúbica	5,425	5,425	5,425
CeFe91	Cúbica	5,429	5,429	5,429
CeCu91	Cúbica	5,426	5,426	5,426

4.III.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los resultados de la Figura 4.37 correspondientes a la microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran una disparidad en la distribución de tamaños de partícula, en función del catión incorporado a la estructura. En el caso de los óxidos de cerio modificado con Ni y Cu (CeNi91 y CeCu91), los tamaños de partícula oscilan en el rango de 90-120 μm , mientras que, para el óxido de cerio modificado con Co (CeCo91), el tamaño de la partícula es superior, en el rango de 150-200 μm . En el caso del óxido de cerio modificado con Fe (CeFe91), el tamaño es el mínimo de todos, < 80 μm . En cualquier caso, existe una amplia distribución del tamaño de partícula y una gran disparidad en función de cada óxido de cerio modificado sintetizado.

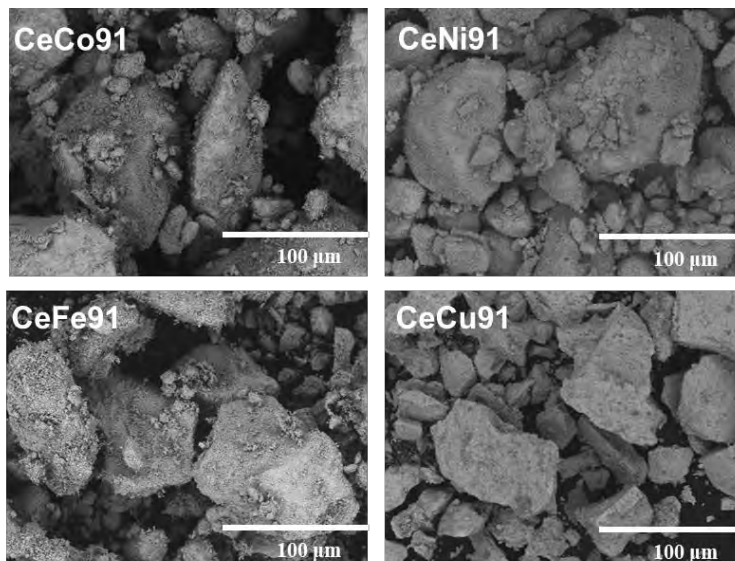


Figura 4.37. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de los óxidos de cerio modificado sintetizados tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2+\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por molienda reactiva.

4.III.5. Evaluación de la producción de H₂ y la ciclabilidad de los óxidos de cerio modificado un horno tubular de alta temperatura

Una vez sintetizados y caracterizados los óxidos de cerio modificado, se evaluó de forma experimental su capacidad de producción de H₂ en ciclos termoquímicos de descomposición de H₂O, así como la producción en ciclos consecutivos y la estabilidad de los materiales sintetizados después del proceso. Se utilizó de nuevo un horno tubular de alta temperatura acoplado a un analizador de gases para de esta forma poder medir el H₂ y O₂ liberado durante las etapas de reducción térmica y oxidación con H₂O. Con estos materiales, ambas etapas se llevaron a cabo a la misma temperatura, en ciclos isoterms con etapa de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.38. La producción de H₂ se mantiene estable en cinco ciclos consecutivos con todos los óxidos de cerio modificado sintetizados. Los mejores resultados corresponden a los materiales con Co y Ni en la estructura, CeCo91 y CeNi91, siendo este último con el que se alcanza una mayor producción de H₂ ($7,69 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, frente a $6,36 \pm 0,04 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ para el CeCo91). Estas producciones son similares a las reportadas en bibliografía, teniendo producciones de H₂ en

el rango de $8,6-11 \text{ STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, con temperaturas de reducciones térmicas de $1.400-1.600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Chueh & Haile, 2010). No obstante, en este caso los materiales estudiados requieren temperaturas más bajas, implicando una mayor eficiencia térmica del proceso global. En la Tabla 4.31 se puede observar que, en todos los casos, las relaciones molares H_2/O_2 están cercanas al valor teórico de 2 correspondiente a la disociación de la molécula de H_2O .

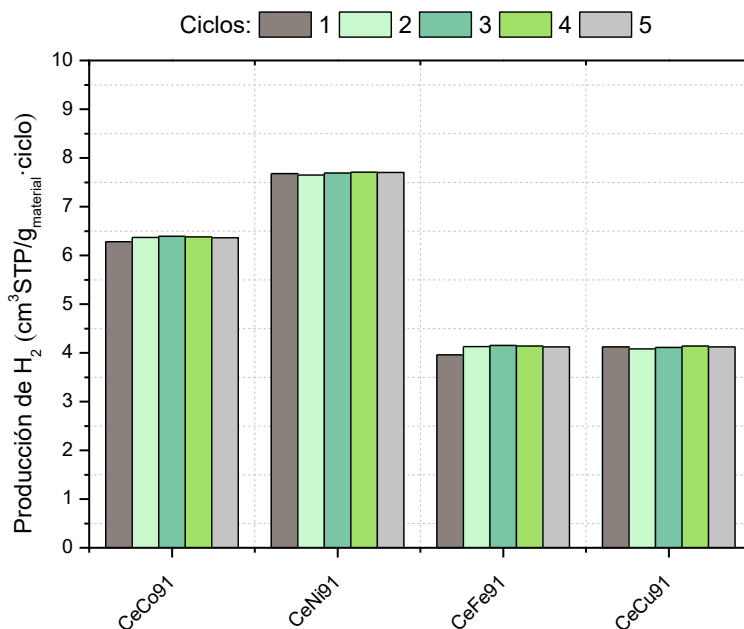


Figura 4.38. H_2 producido durante cinco ciclos consecutivos en la etapa de oxidación con H_2O de los óxidos modificado de cerio sintetizados tipo $\text{Ce}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) por molienda reactiva en condiciones isotermas con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Resultados y Discusión. Bloque III

Tabla 4.31. Relación molar H_2/O_2 durante los cinco ciclos consecutivos de los óxidos modificado de cerio sintetizados tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) por molienda reactiva en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Relación molar H_2/O_2					
Ciclos con reducción térmica a $800\text{ }^\circ\text{C}$					
Material	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
CeCo91	1,99	2,02	2,01	2,02	1,99
CeNi91	2,01	2,02	1,98	1,99	2,03
CeFe91	1,97	2,01	1,99	2,03	2,00
CeCu91	1,98	2,01	1,99	1,96	2,02

Los óxidos de cerio modificado se caracterizaron después de los cinco ciclos consecutivos mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objetivo de detectar posibles cambios en la estructura, aparición de nuevas fases o efectos de segregación/sinterización debidos al proceso térmico e hidrotérmico al que se les somete durante los ciclos termoquímicos de producción de H_2 . Los resultados de la Figura 4.39 confirman que la estructura de tipo fluorita de los óxidos de cerio modificado se mantiene intacta tras los cinco ciclos consecutivos. El ajuste de Rietveld de los difractogramas de rayos X, recogido en la Tabla 4.32, confirma que los materiales mantienen la misma estructura inicial de tipo cúbica, con parámetros de celda muy similares a los iniciales antes de los ciclos (Tabla 4.30).

A su vez, mediante las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la Figura 4.39 se muestra cómo se mantiene una morfología heterogénea de las partículas y una distribución de tamaños similares a las de los materiales iniciales, confirmando la buena estabilidad de los materiales en los ciclos termoquímicos isoterma a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

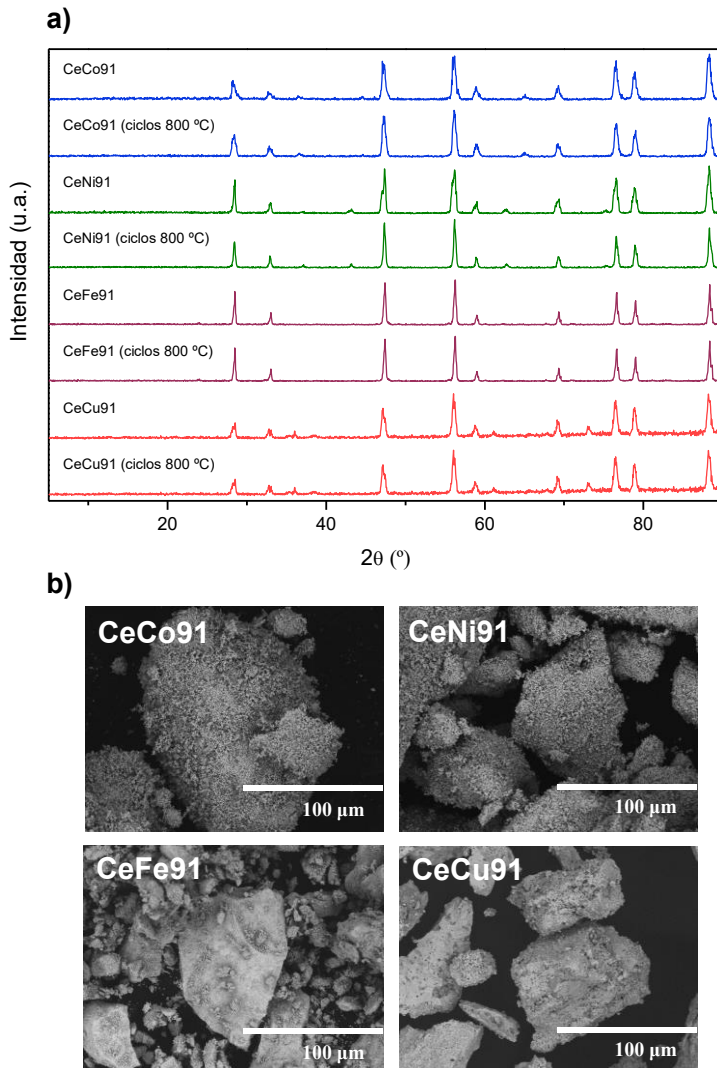


Figura 4.39. Difractogramas de rayos X e imágenes de microscopía SEM tras los cinco ciclos consecutivos de los óxidos modificados de cerio sintetizados tipo $\text{Ce}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) por molienda reactiva en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a 800 °C.

4. Resultados y Discusión. Bloque III

Tabla 4.32. *Parámetros de celda tras cinco ciclos consecutivos de los óxidos de cerio modificado sintetizados tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}BO_{2\pm\delta}$ ($B = Co, Ni, Fe$ y Cu) mediante molienda reactiva tras cinco ciclos probados en condiciones isoterma de reducción térmica y oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ C$.*

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (\AA)		
		a	b	c
CeCo91	Cúbica	5,426	5,426	5,426
CeNi91		5,425	5,425	5,425
CeFe91		5,429	5,429	5,429
CeCu91		5,426	5,426	5,426
Ciclos con reducción térmica a $800\text{ }^\circ C$				
CeCo91	Cúbica	5,431	5,431	5,431
CeNi91		5,429	5,429	5,429
CeFe91		5,434	5,434	5,434
CeCu91		5,428	5,428	5,428

4.III.5. Evaluación de la actividad y estabilidad del CeNi91 en múltiples ciclos termoquímicos para la producción de H_2

A la vista de los resultados observados en el apartado anterior en condiciones de operación isoterma (tanto reducción térmica como oxidación con H_2O) a $800\text{ }^\circ C$, se probó el material con mayor actividad (CeNi91, con una producción de H_2 de $7,69 \pm 0,03\text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$) durante quince los ciclos consecutivos, con el fin de evaluar la estabilidad de la producción de H_2 y del propio material con vistas a una futura aplicación a mayor escala.

En la Figura 4.40 se recogen las producciones H_2 y las relaciones molares H_2/O_2 obtenidas durante los quince ciclos consecutivos. En estos resultados, se puede ver que el material presenta una gran ciclabilidad, manteniendo estable la producción de H_2 observada en los experimentos con un menor número de ciclos. En todos los casos la relación molar H_2/O_2 está alrededor de 2 ($2,02 \pm 0,02$, correspondiente a la descomposición de un mol de H_2O en medio de O_2 y uno de H_2).

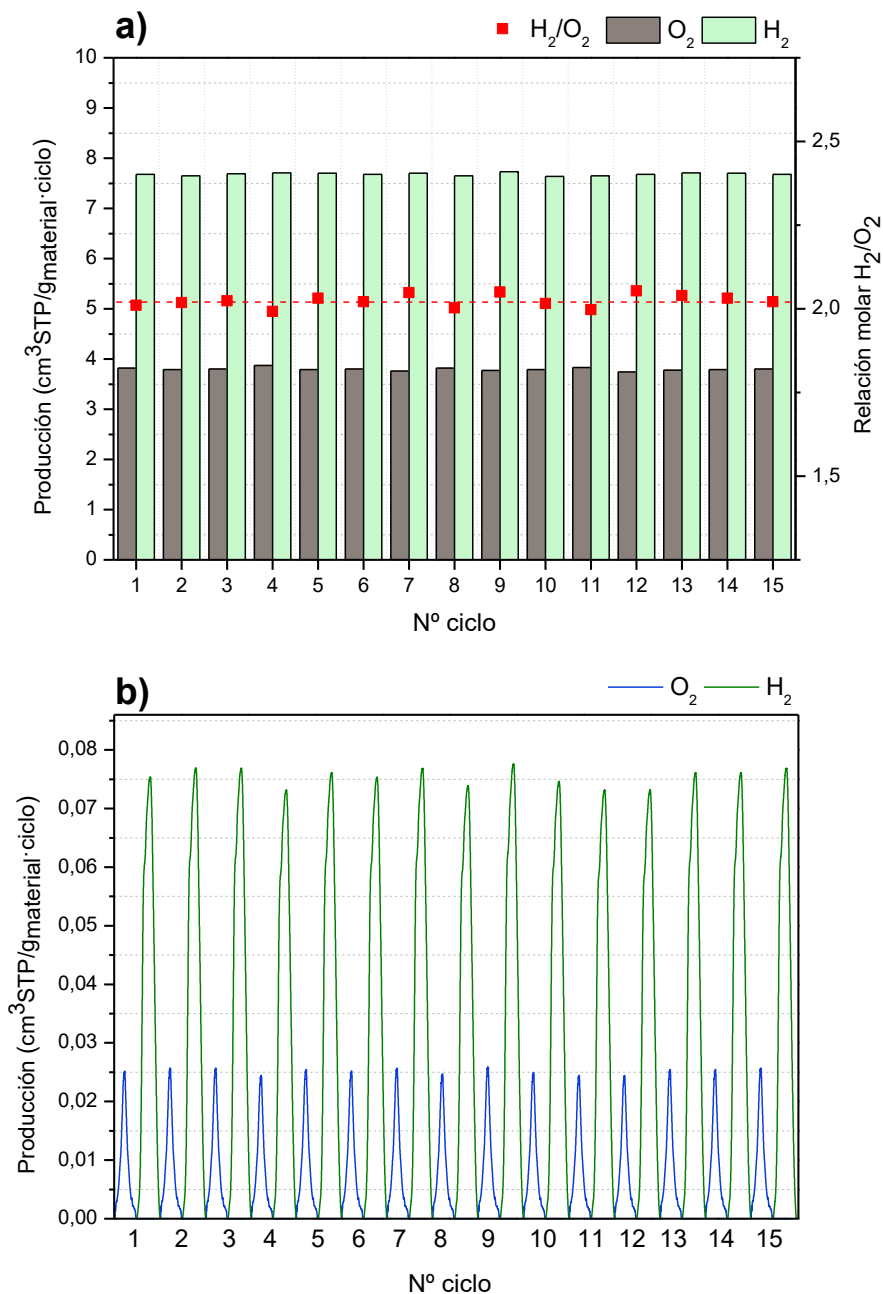


Figura 4.40. a) H_2 y O_2 producido con relación molar H_2/O_2 (valor medio línea roja discontinua) y b) curvas de producción de H_2 y O_2 en función del tiempo durante quince ciclos consecutivos de la perovskita sintetizada por molienda reactiva tipo CeNi91 en condiciones isoterms con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a $800^\circ C$.

4. Resultados y Discusión. Bloque III

Por otro lado, la caracterización mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido tras los ciclos confirma la estabilidad del material en todo el proceso (Figura 4.41 y Tabla 4.33).

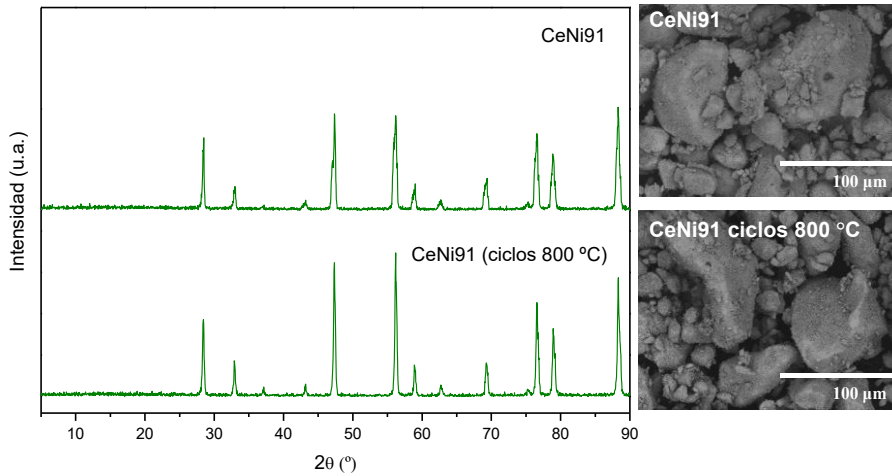


Figura 4.41. Difractogramas de rayos X e imágenes de microscopía electrónica barrido SEM antes y tras quince ciclos consecutivos del óxido de cerio modificado sintetizado tipo CeNi91 por molienda reactiva en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Tabla 4.33. Parámetros de celda tras cinco ciclos consecutivos del óxido de cerio modificado sintetizado tipo CeNi91 por molienda reactiva en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
CeNi91	Cúbica	5,425	5,425	5,425
Ciclos con reducción térmica a 800 °C				
CeNi91	Cúbica	5,433	5,433	5,433

En este Bloque III, se han optimizado las condiciones de síntesis por molienda reactiva para la obtención de óxidos de cerio modificado tipo $Ce_{0,9}B_{0,1}O_{2+\delta}$ con diferentes metales (B = Co, Ni, Fe y Cu). Los materiales presentaron notables producciones de H_2 , estables tras cinco ciclos consecutivos en condiciones isoterma con etapa de reducción térmica y oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ C$. Los materiales que mejores resultados y ciclabilidad mostraron fueron los óxidos de cerio con Co y Ni (CeCo91 y CeNi91), con unas producciones de H_2 de $6,36 \pm 0,04\text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ y $7,69 \pm 0,02\text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, respectivamente.

El óxido CeNi91 se probó en quince ciclos consecutivos, manteniendo una producción de H_2 estable en todo momento $7,69 \pm 0,03\text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$. Por todo ello, estos resultados demuestran el potencial de estos materiales para la producción H_2 en condiciones isoterma a una temperatura de $800\text{ }^\circ C$ siendo posible combinar este sistema con las actuales instalaciones termosolares basadas en tecnologías de concentración solar como las plantas con receptor central.

**BLOQUE IV. CONFORMADO
MACROSCÓPICO DE LOS
MATERIALES LANi82, LCNi82 y
CeNi91, Y ESTUDIO DE SU
ACTIVIDAD EN PRODUCCIÓN
DE H₂ MEDIANTE CICLOS
TERMOQUÍMICOS**

Bloque IV. Conformado macroscópico de los materiales LANi82, LCNi82 y CeNi91, y estudio de su actividad en producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos

Uno de los principales retos de los ciclos termoquímicos para la producción de H₂ empleando energía termosolar, consiste en conformar los materiales obtenidos en polvo en estructuras que sean compatibles con reactores solares para su aplicación a gran escala. En este trabajo, se va a optar por la preparación de estructuras macroporosas que puedan colocarse en forma de relleno en la cavidad del reactor y que faciliten la difusión de calor y compuestos gaseosos a su través, minimizando al mismo tiempo la pérdida de carga del flujo de gas en el reactor. En este Bloque IV se mostrará el estudio y optimización del proceso de diferentes tipos de estructuras (espumas cerámicas porosas RPC y recubrimientos de monolitos cerámicos con canales ordenados), donde el óxido metálico activo se encuentra formando parte estructural del conformado (como en el caso de las espumas RPC) o se encuentra depositado como una fina capa recubriendo las paredes interiores de la estructura cerámica, que hace de soporte (como en el caso de los monolitos). El objetivo es obtener estructuras activas y estables en el proceso de producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos (Figura 4.42).

A la vista de los resultados obtenidos anteriormente con todos los materiales preparados en polvo, para este apartado se han seleccionado las perovskitas y óxidos de cerio que mostraron los resultados más notables en cuanto a producción de H₂ y ciclabilidad a lo largo de los ciclos: las perovskitas con Ca y Al como sustituyentes parciales del La y Ni en la posición B de su estructura, preparadas por el método de molienda reactiva (LANi82, LCNi82), y el óxido de cerio modificado con Ni (CeNi91), obtenido también por molienda reactiva.

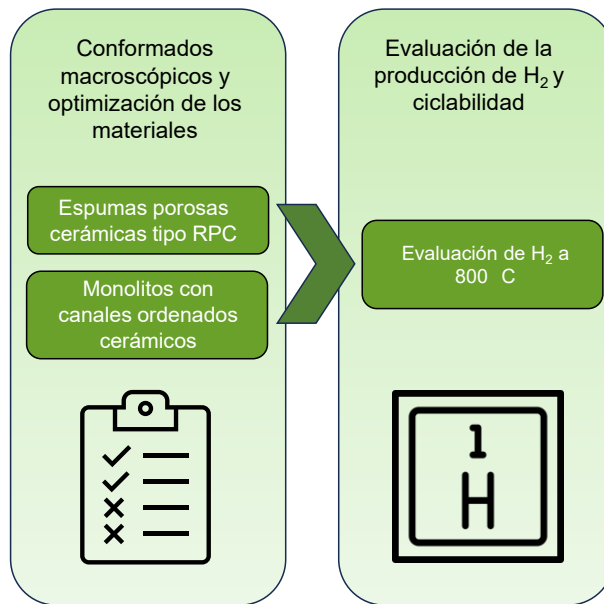


Figura 4.42. Esquema general de los contenidos del Bloque IV.

4.IV.1. Conformado de los óxidos no estequiométricos en espumas cerámicas porosas RPC

La metodología empleada para la preparación de espumas cerámicas RPC de óxidos de cerio modificado está basada en la publicada en bibliografía para óxido de cerio modificado con Fe (Orfila et al., 2021). El método consiste en la preparación de una disolución homogénea, sin aglomeraciones de partículas y sin espuma superficial, compuesta del agente defloculante (Dolapix), el aglutinante (Octapix), el antiespumante (Contraspum) y el óxido metálico que se quiera conformar. Posteriormente, se sumerge en la suspensión preparada una espuma de poliuretano de 40 ppi (de las siglas en inglés pores per linear inch), en forma de cilindro con las dimensiones deseadas, que en este caso fue un cilindro con $\varnothing = 3,5$ cm y $L = 3$ cm. Finalmente, se elimina tanto el molde de poliuretano como los agentes orgánicos utilizados para formar la suspensión, calcinándolo en una mufla en atmósfera de aire con diferentes rampas de calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 1.000 °C sinterizando las partículas que forman las paredes para obtener una estructura macroporosa final con suficiente resistencia mecánica.

El método de preparación publicado no sirve tal cual, dado que las primeras pruebas con los materiales de perovskita produjeron estructuras que colapsan completamente al final de la última etapa de calcinación para la eliminación del molde de poliuretano (espuma PUS) utilizado para generar la macroestructura. Por este motivo, se decidió optimizar el método de conformado utilizando para ello esta perovskita como material de referencia, y estudiando el efecto de la etapa de calcinación, así como también las variables del agente defloculante y aglutinante, por considerarse como las variables más críticas para la obtención de los conformados.

4.IV.1.1. Estudio de la etapa de calcinación

La etapa de calcinación en atmósfera de aire es fundamental para eliminar la espuma PUS, los agentes orgánicos utilizados como aglomerantes y consolidar las paredes de la estructura, que finalmente estará constituida únicamente por el óxido (perovskita u óxido de cerio modificado) correspondiente. Por este motivo, se estudió esta etapa en primer lugar dado que sin ella la obtención de la estructura final no sería posible. Se determinó por termogravimetría la temperatura de descomposición térmica de la espuma de poliuretano (Figura 4.43), requiriendo un valor de al menos 600 °C para garantizar su completa eliminación del RPC final. A esa temperatura también se elimina completamente el resto de los compuestos orgánicos empleados, dado que la temperatura de evaporación del Octapix y Dolapix utilizados como agente defloculante y aglutinante es de 250 y 200 °C, respectivamente (Orfila et al., 2021). Para que el material final mantenga su estructura una vez eliminada la espuma de poliuretano, es necesario producir una sinterización parcial de las partículas, por lo que es necesario aumentar la temperatura hasta al menos 1.000 °C. Al mismo tiempo, es necesario calentar el material de forma gradual para no producir una liberación brusca de gases que haga desmoronarse la estructura antes de que se produzca su consolidación.

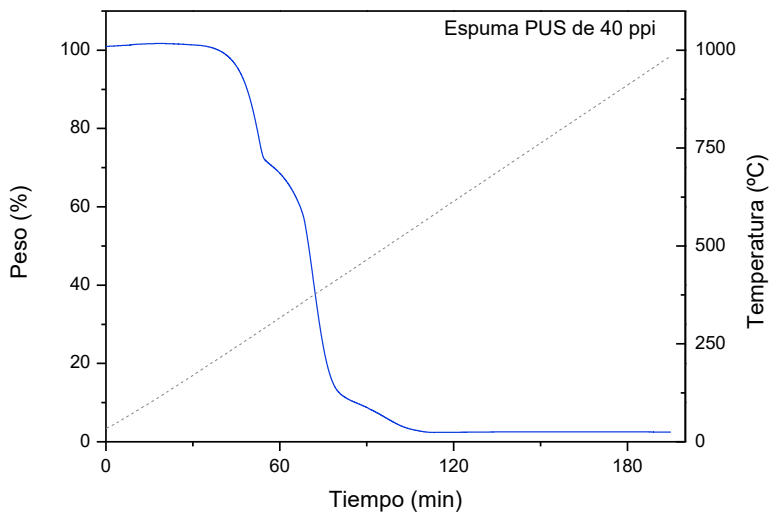


Figura 4.43. Análisis de termogravimetría en atmósfera de aire de la espuma de poliuretano PUS sin impregnar de 40 ppi.

En base a esto, se realizó un estudio de la etapa de calcinación utilizando como base la preparación de una espuma RPC a partir de la perovskita LANi82. Las primeras etapas de preparación de la dispersión inicial e impregnación de la espuma PUS no se modificaron respecto al método original publicado, pero se probaron cuatro métodos diferentes de calcinación variando las rampas de calentamiento, los intervalos de temperatura alcanzados en cada rampa, y la incorporación de etapas isoterma antes de alcanzar la temperatura final de 1.000 °C. Los detalles de cada programa se recogen en la Tabla 4.34 y la Figura 4.44.

La variable respuesta que se intenta conseguir con todo este estudio es lograr un material conformado que posea la suficiente resistencia mecánica para que pueda ser manipulado y a su vez conserve la suficiente porosidad para que sea efectivo en su uso en el ciclo termoquímico.

Tabla 4.34. Estudio del programa de calentamiento durante la etapa de calcinación en atmósfera de aire.

Etapa	Rampa de calentamiento (°C · min ⁻¹)	Etapa isoterma	Temperatura (°C)
Programa 1			
1	0,5	No	25-100
2	1,5	No	100-250
3	2,5	No	250-750
4	5	No	750-1.000
5	5	Sí	1.000
Programa 2			
1	1,5	No	25-100
2	1,5	No	100-250
3	5	No	250-750
4	5	No	750-1.000
5	5	Sí	1.000
Programa 3			
1	0,5	No	25-100
2	1,5	No	100-250
3	2,5	No	250-750
4	2,5	Sí	750
5	5	No	750-1.000
6	5	Sí	1.000
Programa 4			
1	0,5	No	25-100
2	1,5	No	100-250
3	2,5	No	250-750
4	5	Sí	750-1.000
5	5	Sí	1.000

4. Resultados y Discusión. Bloque IV

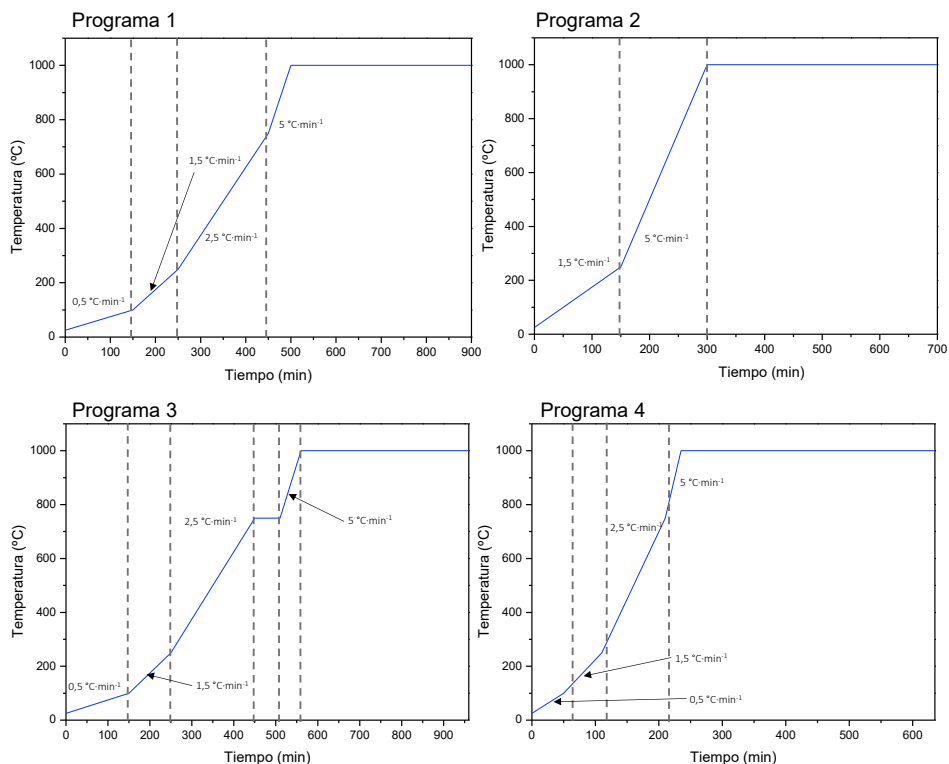


Figura 4.44. Programas de calentamiento estudiados para la etapa de calcinación en atmósfera de aire en el conformado de los materiales en espumas cerámicas porosas RPC.

Mediante el estudio de los programas de calcinación se pudo comprobar que el mejor programa es el Programa 3. La razón principal es que para el conformado de los materiales en este tipo de espumas se necesita en primer lugar calentamientos lentos hasta llegar a 750 °C, temperatura a partir la cual favorecen las etapas en isoterma para proporcionar consistencia a las paredes de la espuma, consiguiendo que no se produzca un desmoronamiento interno, y proporcionando la suficiente resistencia mecánica (Figura 4.45).

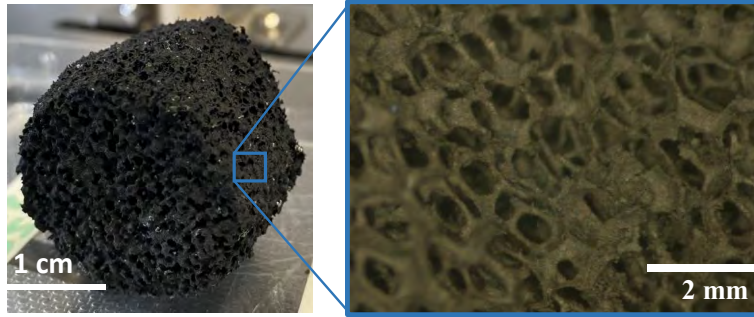


Figura 4.45. Imágenes a diferentes aumentos de una espuma RPC tras calcinación en atmósfera de aire con el Programa 3.

4.IV.1.2. Estudio de la etapa de preparación de la suspensión inicial y el número de impregnaciones totales de la espuma PUS

La primera etapa del conformado en RPC de los materiales es la preparación de una suspensión de los óxidos, seguida de la impregnación de las paredes de la espuma de poliuretano mediante su inmersión controlada en la suspensión indicada. En esta etapa, las propiedades de la suspensión son críticas para obtener una película uniforme sobre las paredes de la espuma, controlar el espesor de dicha película depositada y regular tanto la cantidad final de material depositado por unidad de volumen de espuma (porosidad final) como la resistencia mecánica de la estructura. Debido a esto, se evaluó la influencia de las proporciones de defloculante y aglutinante en la suspensión inicial, tanto en la porosidad como en la resistencia de la estructura RPC, manteniendo el método de calcinación seleccionado previamente.

En la Tabla 4.35 se muestran las diferentes proporciones probadas de cada agente (defloculante o aglutinante), tomando como referencia la composición utilizada en la publicación de Orfila et al., 2021, que se corresponde con la muestra LANi82-RPC-1 de la tabla (que ha sido la utilizada para evaluar la etapa de calcinación mostrada anteriormente). Es importante destacar que proporciones muy inferiores a las de esta muestra dan como resultado estructuras inestables, que no mantienen la forma y colapsan durante la etapa de calcinación (LANi82-RPC-5 y LANi82-RPC-6). Por esta razón, estos materiales no fueron considerados ni para la caracterización, ni para una posterior evaluación en la producción de H_2 . El

4. Resultados y Discusión. Bloque IV

número de impregnaciones totales se fijó en tres, para asegurar un recubrimiento completo de todas las oquedades de la espuma de poliuretano, quedando finalmente una cantidad total de los óxidos depositados sobre la superficie de la espuma PUS en torno a 13-15 g.

Tabla 4.35. Estudio de los agentes precursores de la suspensión de perovskita LANi82 para el conformado de las espumas porosas cerámicas RPC.

Material	Dolapix (% peso)	Octapix (% peso)	Conformado
LANi82-RPC-1	1,67	0,1	Sí
LANi82-RPC-2	0,83	0,1	Sí
LANi82-RPC-3	1,67	0,2	Sí
LANi82-RPC-4	0,83	0,2	Sí
LANi82-RPC-5	0,41	0,1	No
LANi82-RPC-6	0,83	0,05	No

Los conformados que mantienen su estructura fueron analizados por difracción de rayos X y analizados por el método de Rietveld (Figura 4.46 y Tabla 4.36), comprobando que, en todos los casos se mantiene la estructura cristalina de la perovskita en polvo después de la etapa de calcinación.

Tabla 4.36. Parámetros de celda de la perovskita conformada tipo LANi82 en espumas RPC en diferentes condiciones y de estructuras cristalinas de referencia.

Material	Estructura cristalina	Parámetros de celda (Å)		
		a	b	c
Referencia (Pm3m-221)	Cúbica	3,903	3,903	3,903
Referencia (P4/mmm-123)	Tetragonal	3,786	3,786	11,386
Referencia (Pm3m-62)	Ortorrónica	5,564	7,855	5,556
LANi82-RPC-1	Ortorrónica	5,491	8,020	5,425
LANi82-RPC-2		5,488	8,015	5,419
LANi82-RPC-3		5,494	8,025	5,423
LANi82-RPC-4		5,487	8,017	5,422

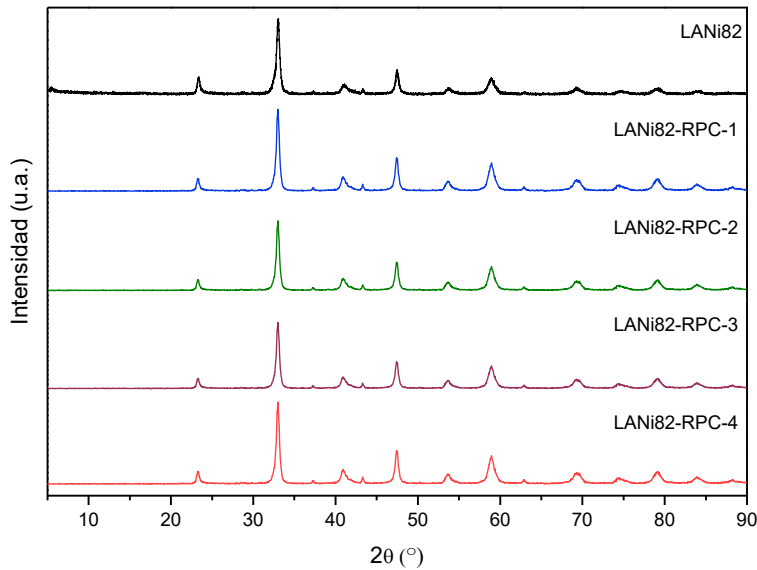


Figura 4.46. Difractogramas de rayos X de la perovskita conformada tipo LANi82 en espumas RPC en diferentes condiciones.

En cuanto a las estructuras macroporosas RPC en sí, las dos propiedades más importantes son su porosidad y la resistencia mecánica. La primera resulta crítica para favorecer la transmisión de calor y de materia por el interior de la estructura, favorecer la liberación de O₂ y su transporte junto

con el gas inerte, además de facilitar el contacto entre el sólido reducido y el vapor de H₂O para generar H₂ durante su reoxidación con H₂O. La segunda, es necesaria para asegurar la integridad de la estructura mecánica en el reactor solar durante su vida útil.

La porosidad de las estructuras RPC se midió mediante porosimetría de mercurio (Hg), y los resultados se muestran en la Tabla 4.37. Estos resultados muestran una importante influencia de las proporciones de los agentes precursores durante el método de preparación de las espumas en la porosidad final de los materiales. Las proporciones del defloculante y aglutinante en la mezcla inicial desempeñan un papel fundamental en las estructuras de las espumas cerámicas porosas RPC.

Tabla 4.37. Caracterización textural de la perovskita conformada tipo LANi82 en espumas RPC en diferentes condiciones (porosimetría de Hg).

Material	Volumen total de Hg (mL·g⁻¹)	Porosidad (%)	Área total de poro (m²·g⁻¹)
LANi82-RPC-1	0,23	48,31	1,14
LANi82-RPC-2	0,36	59,61	1,65
LANi82-RPC-3	0,39	65,39	1,70
LANi82-RPC-4	0,35	63,42	1,67

Por un lado, el agente defloculante tiene como función evitar la formación de aglomerados de partículas en la suspensión facilitando que la deposición sobre las paredes de la espuma se realice en una capa fina y de espesor homogéneo. Sin embargo, también afecta a la formación de la porosidad interna y canales entre las paredes en la espuma final, de ahí que la porosidad aumente al disminuir su proporción en la mezcla final (LANi82-RPC-2 respecto a LANi82-RPC-1), aunque si su contenido disminuye demasiado, como se ha indicado, dificulta la formación de una pared final estable (LANi82-RPC-5).

El agente aglutinante es el encargado de dar cohesión a la película de la suspensión de partículas de perovskita sobre la superficie de la espuma PUS, y que la deposición de esa película sea homogénea en cada

impregnación para dar lugar a una pared final de grosor suficiente para mantener la estructura, pero también dejando huecos suficientes para garantizar una buena porosidad del conformado final. El aumento de la proporción del aglutinante provoca una mejora en la porosidad, incluso cuando se compara con la reducción del defloculante. Sin embargo, la combinación de ambos factores no tiene un efecto sinérgico, reduciendo la porosidad del material. Reducir la proporción de aglutinante da lugar a materiales con paredes débiles, posiblemente demasiado delgadas, que colapsan y no mantienen la estructura (LANi82-RPC-6). De este modo, la mayor porosidad y el mayor volumen de poro se obtienen para la espuma LANi82-RPC-3, preparada con 1,67 y 0,2 % de defloculante y aglutinante, respectivamente.

En cuanto a la resistencia mecánica de la espuma, en la Tabla 4.38 se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de resistencia mecánica. Las espumas con una mayor resistencia mecánica fueron la espuma LANi82B-RPC-3 y LANi82B-RPC-4, con valores en torno a 43-50 N. Estas muestras son las que mayor porosidad tienen por lo que puede afirmarse que una modificación conjunta de los agentes defloculantes y aglutinantes (Dolapix y Octapix), además de mejorar la porosidad, contribuye a otorgar a los materiales conformados una mayor resistencia mecánica final relacionada con un mayor espesor de las paredes de la estructura.

Tabla 4.38. Resistencia mecánica de la perovskita conformada tipo LANi82 en espumas RPC en diferentes condiciones.

Material	Resistencia mecánica (N)
LANi82-RPC-1	37,2
LANi82-RPC-2	38,8
LANi82-RPC-3	43,5
LANi82-RPC-4	50,4

Finalmente, en la Figura 4.47 y a modo de ejemplo puede observarse el aspecto final, tras la última etapa de calcinación, que presentan estos materiales tipo perovskitas conformados para una de las condiciones estudiadas (LANi82-RPC-3).

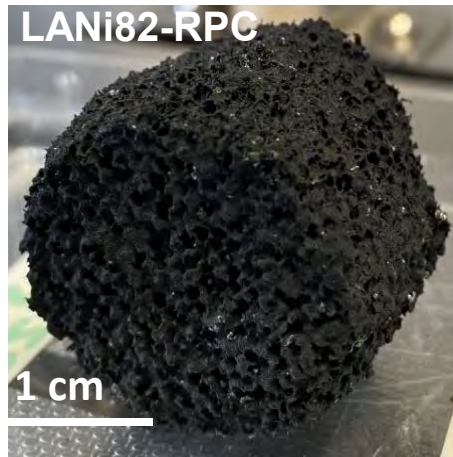


Figura 4.47. Perovskita tipo LANi82-RPC-3 conformada en espuma cerámica porosa RPC.

4.IV.2.3. Evaluación de la producción de H₂ y la ciclabilidad de las estructuras LANi82-RPC en un horno tubular de alta temperatura

Las estructuras RPC 1-4 se probaron en cinco ciclos consecutivos de producción de H₂ en un horno tubular a temperatura isoterma de 800 °C. Para ello, las estructuras RPC preparadas se ajustaron a un tamaño apropiado para poder introducir las en el horno tubular en forma de lecho. En la Figura 4.48 se muestra la disposición del material finalmente conformado en una espuma cerámica porosa RPC en el interior del horno tubular de alta temperatura, para su posterior evaluación en los ciclos termoquímicos.



Figura 4.48. Material conformado en estructura cerámica porosa de RPC en el interior del horno tubular de alta temperatura.

Los resultados obtenidos (Figura 4.49) muestran una buena actividad y estabilidad de todas las estructuras RPC en los ciclos termoquímicos probados, aunque aquella que obtuvo una mayor producción de H_2 fue la LANi82-RPC-3 con $8,29 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$) seguida de LANi82-RPC-4 ($7,89 \pm 0,13 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$). Estos resultados pueden ser debidos a la mayor porosidad de los conformados LANi82-RPC-3 y 4. Es importante destacar que las producciones de H_2 obtenidas con los materiales conformados en espumas cerámicas porosas de RPC superaron a las obtenidas con la perovskita en forma de polvo ($4,80 \pm 0,05 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$). Esto se debe a la macroporosidad abierta que presenta este tipo de estructuras, permitiendo una mejor difusión de los reactivos y productos, así como una mayor transmisión de calor en la estructura dentro del horno tubular, en comparación con la disposición del material en forma de una película fina sobre un crisol que se utiliza en los estudios con el óxido en polvo.

4. Resultados y Discusión. Bloque IV

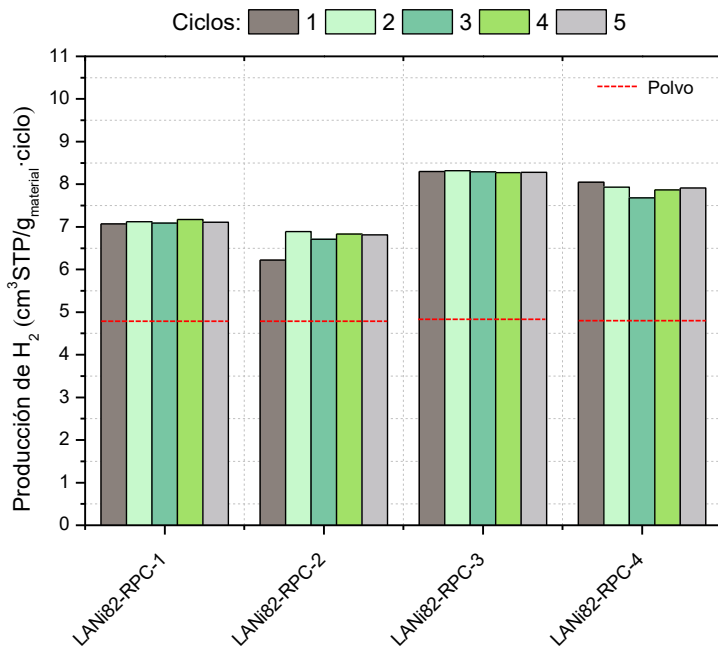


Figura 4.49. H₂ producido durante cinco ciclos consecutivos durante la etapa de oxidación con H₂O de la perovskita conformada LANi82-RPC en diferentes condiciones, ciclos en isoterms con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Además, la relación molar H₂/O₂ obtenida con los diferentes materiales conformados (Tabla 4.39), toma valores cercanos a 2 en todos los casos, el cual corresponde al valor teórico estequiométrico para la división de la molécula de H₂O.

Tabla 4.39. Relación molar H₂/O₂ de la perovskita conformada LANi82-RPC en condiciones isoterms con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Material	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
Ciclos con reducción térmica a 800 °C					
LANi8-RPC-1	2,02	1,98	2,01	2,02	1,98
LANi82-RPC-2	1,98	1,99	2,01	2,03	1,96
LANi82-RPC-3	1,95	1,94	1,96	1,94	1,95
LANi82-RPC-4	2,04	1,97	2,03	2,02	1,98

Una vez evaluadas la ciclabilidad y la actividad de los diferentes materiales conformados en forma de espumas cerámicas porosas RPC, estas fueron

caracterizadas mediante difracción de rayos X tras los cinco ciclos consecutivos (Figura 4.50), en donde se confirma la ciclabilidad mostrada. No se aprecia ninguna modificación en las estructuras o la aparición de nuevas fases metálicas.

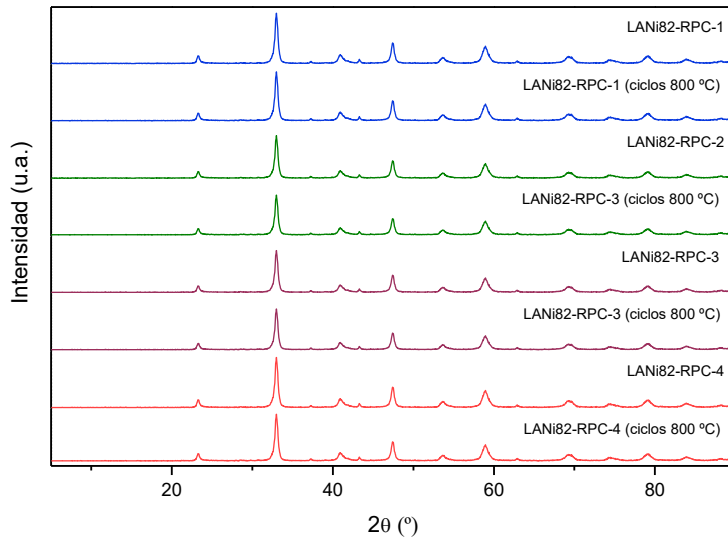


Figura 4.50. Difractogramas de rayos X antes y tras cinco ciclos consecutivos de la perovskita conformada en espumas RPC (LNi82-RPC) en diferentes condiciones, ciclos en isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Por todo ello, a la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que la espuma tipo LNi82-RPC-3 resulta ser el material conformado en este tipo de estructuras macroporosas con las mejores propiedades tanto texturales como mecánicas, y es el que mayor producción de H₂ ha logrado tras los ciclos consecutivos probados.

4.IV.3. Conformado de los materiales LNi82 y CeNi91 en estructuras cerámicas macroporosas RPC

Tras estudiar las condiciones óptimas para el conformado la perovskita LNi82, se emplearon las mismas condiciones para conformar la perovskita LNi82. Para conformar el óxido de cerio modificado CeNi91 se mantuvo la metodología descrita en bibliografía para materiales de óxido de cerio modificado con Fe, tanto en la proporción de agentes precursores como en la etapa de calcinación (Orfila et al., 2021). Las cantidades de los

agentes precursores empleados en el caso de la perovskita fueron de 1,67 % y 0,2 % de defloculante y aglutinante respectivamente sobre la cantidad de perovskita, mientras que para el óxido de cerio modificado fueron 0,83 % y 0,1 % de defloculante y aglutinante respectivamente sobre la cantidad del óxido de cerio modificado. Las condiciones del óxido de cerio modificado fueron las descritas en bibliografía para el óxido de cerio modificado con Fe, siendo de un programa de calcinación en atmósfera de aire con una primera rampa de calentamiento de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, para posteriormente subir hasta los $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, manteniendo esta última etapa en condiciones isotermas durante 3 horas (Orfila et al., 2021).

4.IV.3.1. Caracterización de los conformados RPC preparados con LcNi82 y CeNi91

Los difractogramas de rayos X de las dos estructuras RPC se muestran en la Figura 4.51, junto con los correspondientes a los materiales en polvo iniciales. Como puede observarse, los RPC mantienen las estructuras cristalinas que presentaron los materiales en polvo, y no se ven afectados por el tratamiento térmico utilizado como etapa final del proceso de conformado.

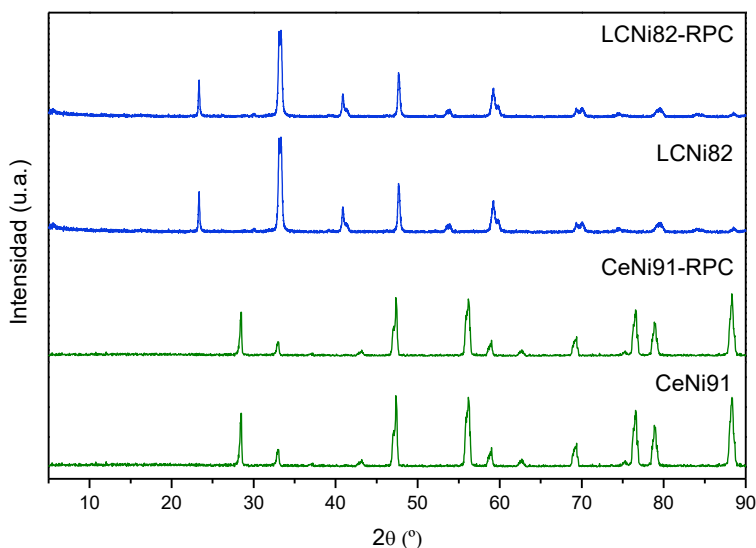


Figura 4.51. Difractogramas de rayos X de la perovskita tipo LcNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en espumas RPC.

En la Tabla 4.40 se muestran los resultados obtenidos mediante porosimetría de Hg, obteniendo que la estructura RPC con mayor porosidad fue la perovskita LCNi82-RPC, con un valor de 58,38 %, seguido por el óxido de cerio modificado con Ni (CeNi91-RPC), con una porosidad de 46,35 %.

Tabla 4.40. Caracterización textural de la perovskita tipo LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en espumas RPC (porosimetría de Hg).

Material	Volumen total de Hg (mL·g ⁻¹)	Porosidad (%)	Área total de poro (m ² ·g ⁻¹)
LCNi82-RPC	0,35	58,38	1,15
CeNi91-RPC	0,22	46,35	0,46

En lo que respecta a la resistencia mecánica de las estructuras cerámicas porosas, los valores se muestran en la Tabla 4.41. Los dos conformados de perovskita tienen resistencias similares, en torno a 41-44 N. Sin embargo, el conformado de óxido de cerio con Ni tiene una resistencia mecánica notablemente inferior de 32,1 %. Las diferentes resistencias mecánicas y porosidades entre los óxidos pueden deberse a las diferentes proporciones de defloculante y aglutinante utilizadas en el método de conformado, que vienen a su vez marcadas por aquellas necesarias para obtener estructuras estables, sin que colapsen, tras la calcinación.

Tabla 4.41. Resistencias mecánicas de la perovskita tipo LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en espumas RPC.

Material	Resistencia mecánica (N)
LCNi82-RPC	40,8
CeNi91-RPC	32,1

En la Figura 4.52 puede observarse el aspecto final, tras la última etapa de calcinación, que presentan el material tipo perovskita LCNi82 conformado y el óxido de cerio modificado CeNi91.

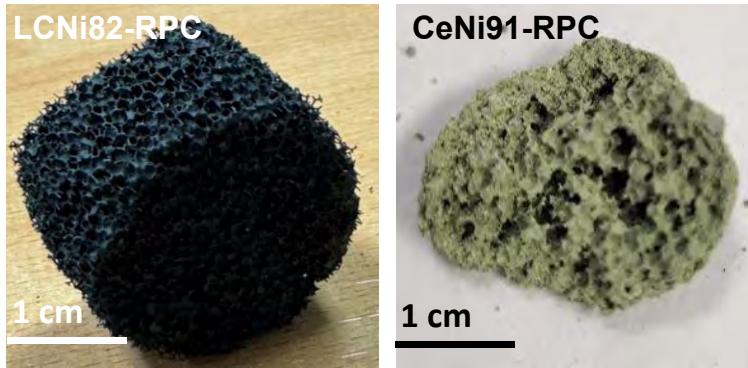


Figura 4.52. Perovskita tipo LCNi82 y óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en espumas RPC.

4.IV.3.2. Evaluación de la producción de H₂ y ciclabilidad de las estructuras LCNi82-RPC y CeNi91-RPC en un horno tubular de alta temperatura

Las estructuras RPC de LCNi82 y CeNi91 se probaron en ciclos termoquímicos de producción de H₂ a 800 °C. En la Figura 4.53 se pueden observar las producciones de O₂ e H₂ obtenidas durante los cinco ciclos consecutivos comprobándose que ambos materiales mantienen una producción de H₂ estable en todo el proceso. La perovskita con Ca y Ni (LCNi82) presentó una mejora de producción de H₂ en comparación con el mismo material en polvo, alcanzando $11,18 \pm 0,04 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ ($5,30 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ para el material en polvo). En el caso del conformado de óxido de cerio modificado CeNi91 la producción de H₂ alcanzó $13,98 \pm 0,04 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, en comparación con los $7,69 \pm 0,03 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ del material en polvo.

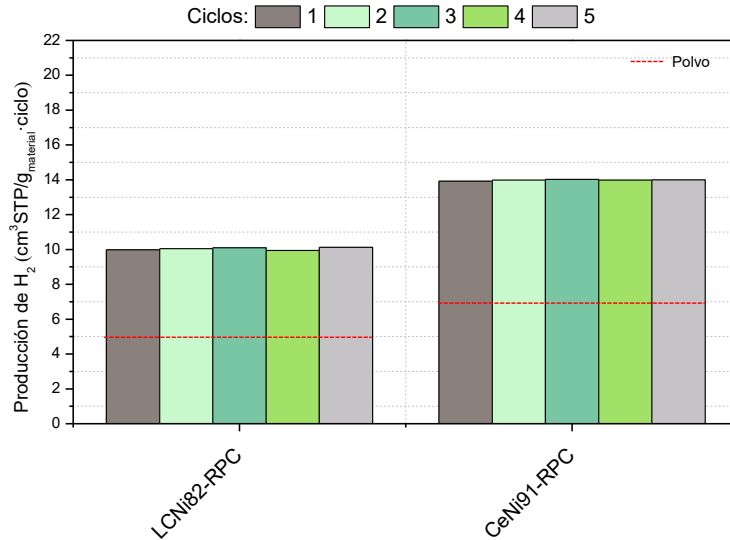


Figura 4.53. H₂ producido durante cinco ciclos consecutivos durante la etapa de oxidación con H₂O de la perovskita tipo LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en espumas RPC en condiciones isoterms con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

En lo que respecta a la relación molar H₂/O₂ (Tabla 4.42) obtenida con materiales conformados, estos mostraron nuevamente valores cercanos a 2, lo que corresponde al valor teórico estequiométrico para la disociación de la molécula de H₂O (2 ± 0,02 para la perovskita LCNi82-RPC y 1,99 ± 0,03 para el óxido de cerio modificado CeNi91-RPC).

Tabla 4.42. Relación molar H₂/O₂ de la perovskita tipo LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en espumas RPC en condiciones isoterms con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Ciclos con reducción térmica a 800 °C					
Material	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
LCNi82-RPC	1,95	1,97	2,03	2,01	1,95
CeNi91-RPC	1,98	1,99	2,01	2,03	1,96

La caracterización de los RPC después de los ciclos no muestra cambios de la estructura cristalina, manteniendo una elevada estabilidad como en el caso de los mismos materiales en polvo (Figura 4.54).

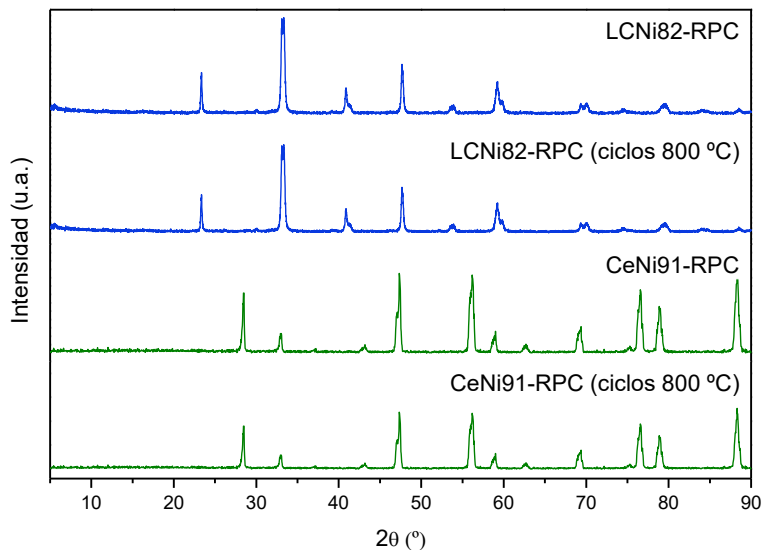


Figura 4.54. Difractogramas de rayos X antes y tras cinco ciclos consecutivos de la perovskita tipo LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en espumas RPC en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a 800 °C.

4.IV.4. Recubrimiento de perovskitas y óxidos de cerio modificados sobre monolitos cerámicos con canales ordenados

Las estructuras RPC preparadas en el apartado anterior están formadas enteramente por el material activo. Sin embargo, su estructura abierta está formada por canales de tamaño y forma irregular, donde no se puede controlar la existencia de canales internos bloqueados o material activo inaccesible para la fase gaseosa que no mejoran necesariamente la actividad en el reactor. Por este motivo, y como alternativa, se decidió utilizar macroestructuras cerámicas regulares con canales paralelos ordenados de estructura y geometría conocida como soporte para el recubrimiento de su superficie con las perovskitas y el óxido de cerio modificado. En particular se seleccionaron monolitos con canales paralelos de diferente geometría con una dimensión $\varnothing = 3,5$ cm y $L = 2$ cm:

- Monolito de aluminosilicato de magnesio con canales paralelos de sección transversal circular de diámetro $\varnothing = 0,139$ cm y espesor de pared 0,570 cm, con 34 canales·cm⁻².

- Monolito tipo HoneyComb (panal de abeja) de cordierita, con canales paralelos de sección transversal cuadrada de 0,12 x 0,12 cm, espesor de pared 0,15 cm y 43 canales·cm⁻².

Las perovskitas y el óxido de cerio modificados seleccionados fueron los materiales LANi82, LCNi82 y CeNi91. El método utilizado fue el de la impregnación por inmersión, seguido de una etapa de calcinación, como en el caso de las estructuras RPC, para dotar de resistencia a la película de óxido metálico formada sobre la superficie interna de los canales de los monolitos cerámicos. La etapa final de calcinación se mantuvo con respecto a la del conformado en estructuras RPC.

La metodología seguida para la impregnación de los dos tipos de monolitos fue similar a la de las estructuras RPC, pero con modificaciones en las proporciones de defloculante y aglutinante. En este caso, el objetivo final no es formar una pared gruesa y resistente del material al final de la etapa de calcinación, si no generar una película sobre la superficie de los canales del monolito, de forma que no tapone los canales, y que la suspensión tenga suficiente fluidez para moverse por dentro de dichos canales durante la impregnación. Por ello, al igual que en el caso de las espumas se realizó un estudio de las cantidades de los agentes defloculante y aglutinante (Dolapix y Octapix) a emplear con el fin de conseguir una suspensión con la densidad y viscosidad apropiadas. El material que se utilizó para optimizar estas variables, al igual que en el caso de las espumas cerámicas porosas RPC, fue la perovskita LANi82, y las mejores condiciones seleccionadas se aplicaron al resto de materiales. Del estudio de la variación de la cantidad de los agentes defloculante y aglutinante, se concluyó que, para ambos tipos de monolitos, proporciones de defloculante y aglutinante superior al 0,83 % y 0,1 %, respectivamente, producen un taponamiento total o parcial de la sección de los canales (Figura 4.55). Por ello, finalmente se seleccionó una proporción de 0,83 % de aglutinante y 0,05 % en peso de defloculante para el recubrimiento del monolito con canales circulares y de 0,41 % y 0,05 % en peso de defloculante y aglutinante, respectivamente, para el monolito tipo panal de abeja con canales cuadrados. Estas proporciones permiten realizar impregnaciones sucesivas controladas sobre las paredes de los canales de los monolitos, aumentando el espesor de la lámina de óxido

depositada sin llegar a taponarlos. El número de impregnaciones óptimo fue tres impregnaciones, quedando para este caso una cantidad total de los óxidos sobre la superficie de en torno a 5-6 g, para un monolito cilíndrico de sección transversal circular de $\varnothing = 3,5$ cm y $L = 2$ cm, que son las dimensiones precisas para utilizarlos como lecho dentro del reactor tubular.

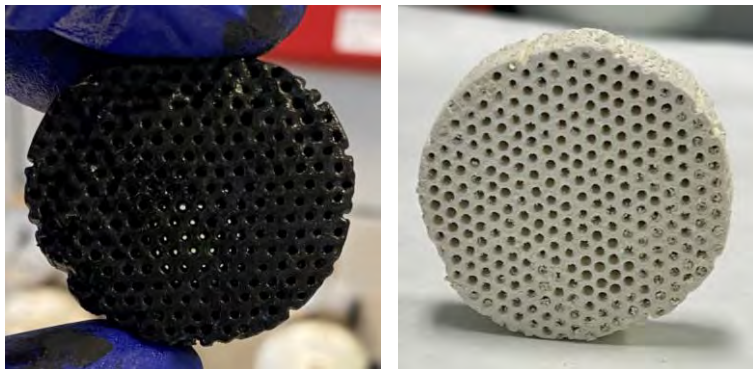


Figura 4.55. Monolitos cerámicos con canales ordenados tipo MC parcialmente taponados tras impregnación.

4.IV.4.1. Caracterización de los monolitos con recubrimientos de perovskitas y óxido de cerio modificado

Los monolitos recubiertos se caracterizaron mediante porosimetría de Hg (Tabla 4.43) obteniendo diferentes resultados en función del tipo de monolito y óxido empleado, y de acuerdo con la densidad de canales (mayor en el caso del MHC con canales de geometría cuadrada). Los monolitos iniciales sin impregnar presentaron porosidades de 43,99 y 61 % para MC y MHC, respectivamente, disminuyendo al depositar la fina capa de los óxidos sobre sus superficies. Así, los monolitos con canales de geometría circular presentaron porosidades comprendidas entre 27-30 %, mientras que los monolitos con canales de geometría cuadrada presentaron valores superiores, estando entre 34-35 %.

Tabla 4.43. Caracterización textural de las perovskitas tipo LANi82, LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en monolitos cerámicos con canales ordenados tipo MC y MHC. (porosimetría de Hg).

Material	Volumen total de Hg (mL·g ⁻¹)	Porosidad (%)	Área total de poro (m ² ·g ⁻¹)
Monolito MC	0,41	43,99	0,32
Monolito MHC	0,18	61,16	0,16
LANi82-MC	0,29	28,22	0,34
LANi82-MHC	0,36	35,13	0,65
LCNi82-MC	0,31	29,02	0,39
LCNi82-MHC	0,39	34,89	0,67
CeNi91-MC	0,27	26,39	0,33
CeNi91-MHC	0,37	34,68	0,59

En lo referido a la resistencia mecánica, en todos los casos se superan los 200 N (límite del equipo utilizado), debida a la dureza original del monolito cerámico empleado como soporte, que no se fragiliza durante el tratamiento térmico ni en ninguna de las etapas del proceso de recubrimiento. En la Figura 4.56 puede observarse el aspecto final que presentan tras la última etapa de calcinación los materiales conformados en este tipo de estructuras de monolitos cerámicos con canales ordenados.

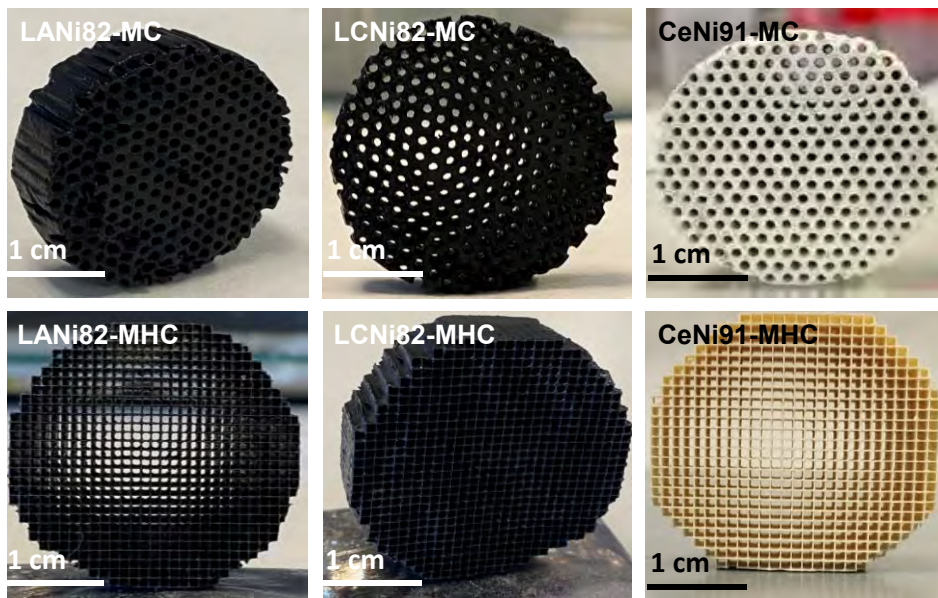


Figura 4.56. Materiales conformados: parte superior monolitos cerámicos con canales ordenados de sección circular (MC) y parte inferior monolitos cerámicos con canales ordenados de sección cuadrada (MHC).

4.IV.4.2. Evaluación de la producción de H₂ y ciclabilidad de los materiales soportados en monolitos cerámicos de canales ordenados en un horno tubular de alta temperatura

Los monolitos con el recubrimiento de LANi82, LCNi82 y CeCo91 fueron probados en un horno tubular de alta temperatura, con el fin de evaluar su potencial en cuanto a la producción de H₂ en ciclos termoquímicos en condiciones isotermas de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C. En la Figura 4.57, se puede observar a modo de ejemplo uno monolitos cerámicos ordenados de tipo circular (MC), recubiertos con LANi82, dentro del horno tubular de alta temperatura previo a su uso en los ciclos termoquímicos.

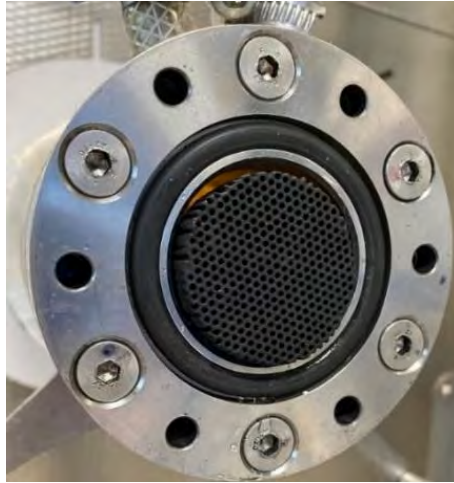


Figura 4.57. Monolito cerámico ordenado tipo circular en el interior del horno tubular de alta temperatura.

En la Figura 4.58 se muestran los resultados de la producción de H_2 durante cinco ciclos consecutivos con los monolitos cerámicos recubiertos con los óxidos activos. Los monolitos recubiertos con LANi82 muestran una producción de H_2 muy superior a la obtenida con el material dispuesto en polvo en el reactor, sobre todo el monolito tipo LANi82-MHC con una producción de $15,28 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$. Estos monolitos presentaron una producción de H_2 entre 3-3,5 veces mayor que el polvo y 1,7-1,9 veces más que el mismo material conformado en estructura RPC. En cuanto a los monolitos con LCNi82, la máxima producción se obtuvo con el recubrimiento sobre MHC (LCNi82-MHC) teniendo valores de producción de $16,13 \pm 0,01 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$. Con este material, el recubrimiento sobre los monolitos produce 3,2-2,9 veces más H_2 que el material en polvo y 1,6-1,5 veces más que el material conformado como espuma RPC. Por último, en lo referido al óxido de cerio modificado CeNi91, nuevamente el monolito tipo CeNi91-MHC obtuvo los mejores resultados con una producción de H_2 de $18,97 \pm 0,03 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, lo que supone 2,2-2,5 veces o 1,21-1,36 veces superior al mismo material en polvo o conformado en estructura RPC.

4. Resultados y Discusión. Bloque IV

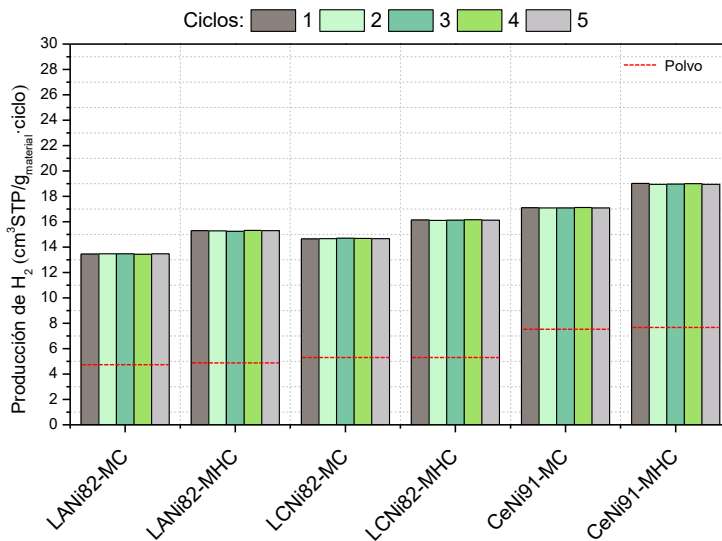


Figura 4.58. H₂ producido durante cinco ciclos consecutivos durante la etapa de oxidación con H₂O de las perovskitas tipo LANi82, LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en monolitos cerámicos con canales ordenados tipo MC y MHC en condiciones isoterms con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

La relación H₂/O₂ (Tabla 4.44) obtenida con los materiales conformados sobre monolitos cerámicos mostraron valores próximos a 2 lo que confirma la reoxidación completa del material previamente reducido en cada ciclo.

Tabla 4.44. Relación molar H₂/O₂ durante cinco ciclos consecutivos de las perovskitas tipo LANi82, LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en monolitos cerámicos con canales ordenados tipo MC y MHC en condiciones isoterms con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

Material	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
Ciclos con reducción térmica a 800 °C					
LANi82-MC	1,96	1,98	2,03	1,93	2,05
LANi82-MHC	2,01	1,98	1,97	2,04	1,95
LCNi82-MC	1,99	2,02	1,96	1,97	1,99
LCNi82-MHC	2,04	2,03	1,98	1,97	1,98
CeNi91-MC	1,93	1,95	2,03	2,01	1,98
CeNi91-MHC	1,99	2,01	2,03	1,98	1,99

Tras los ciclos, los materiales fueron sometidos nuevamente a caracterización mediante de difracción de rayos X (Figura 4.59 y Figura 4.60) de resistencia mecánica con el fin de detectar posibles apariciones de nuevas fases o fenómenos de fragilización tras los ciclos termoquímicos evaluados. No obstante, no se observaron nuevas fases y la resistencia mecánica se mantuvo en todos los casos por encima de 200 N (límite de cuantificación del equipo) al igual que con los materiales antes de los ciclos.

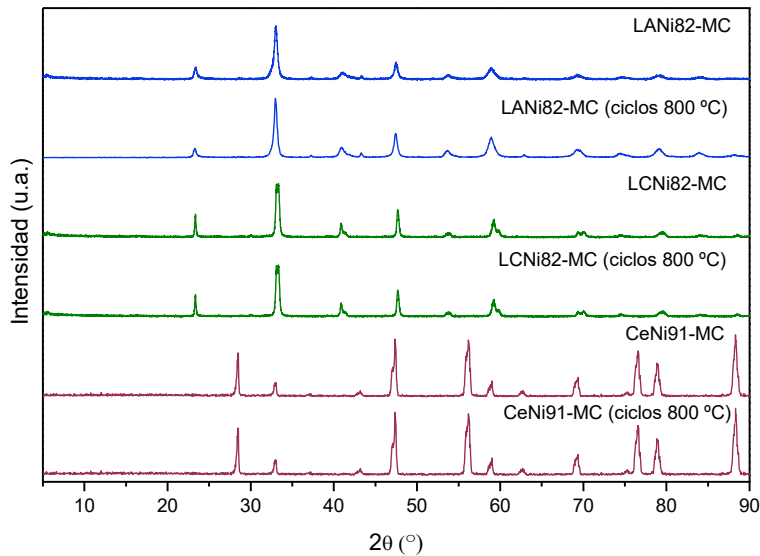


Figura 4.59. Difractogramas de rayos X antes y tras cinco ciclos consecutivos de las perovskitas tipo LANI82, LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en monolitos cerámicos con canales ordenados tipo MC en condiciones isothermas con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

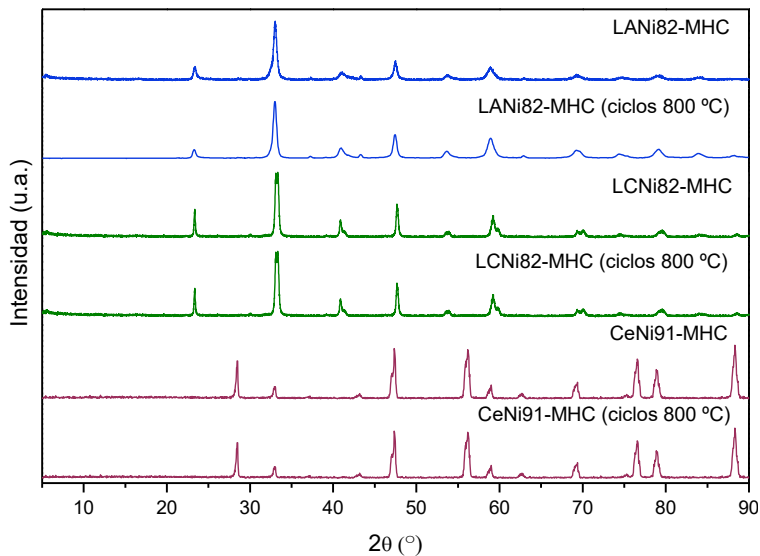


Figura 4.60. Difractogramas de rayos X antes y tras cinco ciclos consecutivos de las perovskitas tipo LANi82, LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 conformados en monolitos cerámicos con canales ordenados tipo MHC en condiciones isoterma con etapa reducción térmica y etapa oxidación con H_2O a 800 °C.

Finalmente, en la Figura 4.61 se recoge a modo resumen las producciones medias de H_2 de los tres materiales que han presentado una mayor actividad a lo largo de la presente Tesis Doctoral en condiciones isoterma de reducción térmica y oxidación con H_2O , tanto en forma de polvo como en los tres diferentes conformados macroscópicos que se han estudiado (espumas RPC y monolitos cerámicos con canales ordenados tipo MC y MHC), observando que el material más prometedor para la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos es el óxido de cerio modificado con Ni conformado en la estructura de monolito cerámico con canales cuadrados ordenados (CeNi91-MHC), seguido de cerca por la perovskita con de Ca con Ni en ese mismo tipo de conformado macroscópico (LCNi82-MHC).

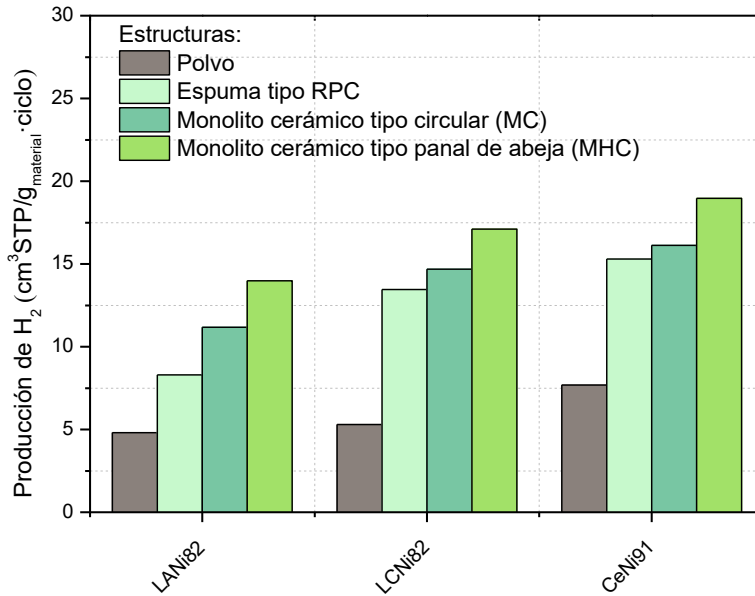


Figura 4.61. H₂ producido con las perovskitas conformadas tipo LANi82, LCNi82 y el óxido de cerio modificado tipo CeNi91 en las diferentes estructuras macroscópicas conformadas y evaluadas durante la presente Tesis Doctoral, con condiciones isotermas de etapa reducción térmica y etapa oxidación con H₂O a 800 °C.

En el Bloque IV, se han seleccionado los materiales que mejores producciones de H₂ en polvo presentaron LANi82, LCNi82 y CeNi91 sintetizados por molienda reactiva, para su conformado en diferentes tipos de estructuras: espumas cerámicas porosas RPC y recubrimiento de monolitos cerámicos con canales ordenados de diferente geometría (circular y cuadrada) con diferente densidad de celdas.

Una vez preparados los conformados RPC de las perovskitas LANi82 y LCNi82, y del óxido de cerio modificado CeNi91, las producciones de H₂ obtenidas fueron prácticamente el doble de las obtenidas en el mismo sistema de reacción con los óxidos en polvo, con $10,04 \pm 0,08 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, $11,18 \pm 0,04 \text{ cm}^3 \text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ y $13,98 \pm 0,04 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, respectivamente, debido a la mejora en la transferencia de materia y energía asociada a la estructura macroporosa generada.

Los mismos óxidos se prepararon en forma de recubrimiento de la superficie interna de canales rectos de monolitos cerámicos ordenados. En este caso, las producciones de H₂ fueron entre 2 y 3,5 veces superiores a las obtenidas en polvo en el mismo reactor, siendo el monolito tipo panel de abeja con recubrimiento de CeNi91 el de mayor actividad con una producción de H₂ de $18,97 \pm 0,03 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$. Al mismo tiempo, las producciones de H₂ fueron entre 1,5 y 1,85 veces mayores que las obtenidas con los materiales conformados en forma de RPC.

Estos monolitos cerámicos, tienen una estructura de canales rectos ordenados, de pequeña sección de paso y elevada superficie expuesta al contacto con la fase gaseosa, con todos los canales completamente abiertos y accesibles, algo que no puede asegurarse con las estructuras RPC donde los canales están desordenados y pueden encontrarse cerrados por uno de los extremos, no contribuyendo de forma tan efectiva a la reacción por parte del óxido activo.

Por todo ello, ha quedado demostrado el potencial de estos materiales conformados en diferentes estructuras macroscópicas para su empleo en futuros ciclos termoquímicos de producción de H₂ promovidos con energía solar concentrada, aprovechando la tecnología desarrollada en la actualidad por ejemplo en centrales termosolares.

**BLOQUE V. ANÁLISIS DE UNA
PLANTA DE PRODUCCIÓN DE
H₂ MEDIANTE CICLOS
TERMOQUÍMICOS EMPLEANDO
ENERGÍA TERMOSOLAR**

Bloque IV. Análisis de una planta de producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar

Durante la presente Tesis Doctoral se ha estudiado y evaluado diferentes óxidos no estequiométricos (perovskitas y óxidos de cerio modificado con diferentes metales) para la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos. Los mejores materiales (LANi82, LCNi82 y CeNi91) además han sido conformados en diferentes tipos de estructuras macroporosas. En este Bloque V se abordará el análisis de una planta solar para la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar con los datos experimentales obtenidos en el Bloque IV con uno de los materiales desarrollados en esta Tesis Doctoral (Figura 4.62), para posteriormente, realizar una evaluación desde un punto de vista energético y exergético. Se obtendrán así indicadores de eficiencia del proceso, como la eficiencia de conversión de energía solar a combustible (en forma de H₂) o la eficiencia exergética, que permiten compararlo con otros óxidos metálicos estudiados en bibliografía (Marugán et al., 2012; Yadav & Banerjee, 2016; Orfila et al., 2020).

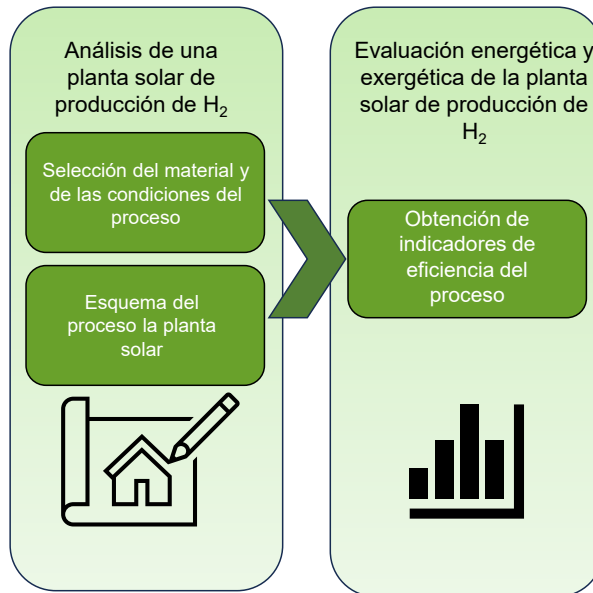


Figura 4.62. Esquema general de los contenidos del Bloque V.

4.V.1. Selección del material óptimo para la planta solar de producción de H₂

La selección de un óxido metálico para su aplicación a escala industrial en una planta de producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos no sólo se basa en la producción total de H₂ del material ($\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$), sino que han de tenerse en cuenta otros parámetros como la velocidad de producción de H₂ ($\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), que se denominada como $V_{\text{específica}}$ en esta Tesis Doctoral, que permite maximizar la producción de la planta. La velocidad específica de producción de H₂ se calcula a partir de la ecuación Ec.4.1, teniendo en cuenta el tiempo necesario para llevar a cabo un ciclo completo con cada material (considerando las etapas de reducción y de oxidación, que se realizan de forma consecutiva).

$$V_{\text{específica}} (\text{cm}^3\text{STP de H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{\text{Producción total } (\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{ciclo}^{-1})}{\text{Tiempo total } (\text{min} \cdot \text{ciclo}^{-1})} \quad \text{Ec.4.1}$$

Teniendo en cuenta la curva de producción de H₂ obtenida durante la etapa de oxidación con H₂O en un ciclo termoquímico (Figura 4.62), es posible obtener mayores velocidades específicas considerando extensiones de la reacción inferiores al 100 % dado que la parte final de la etapa acumula una producción efectiva de H₂ muy pequeña. Por este motivo, se ha evaluado la velocidad específica de producción de H₂ con valores de la extensión de la reacción entre 100 % y 80 %, lo que reduce el tiempo necesario de las etapas de oxidación y reducción.

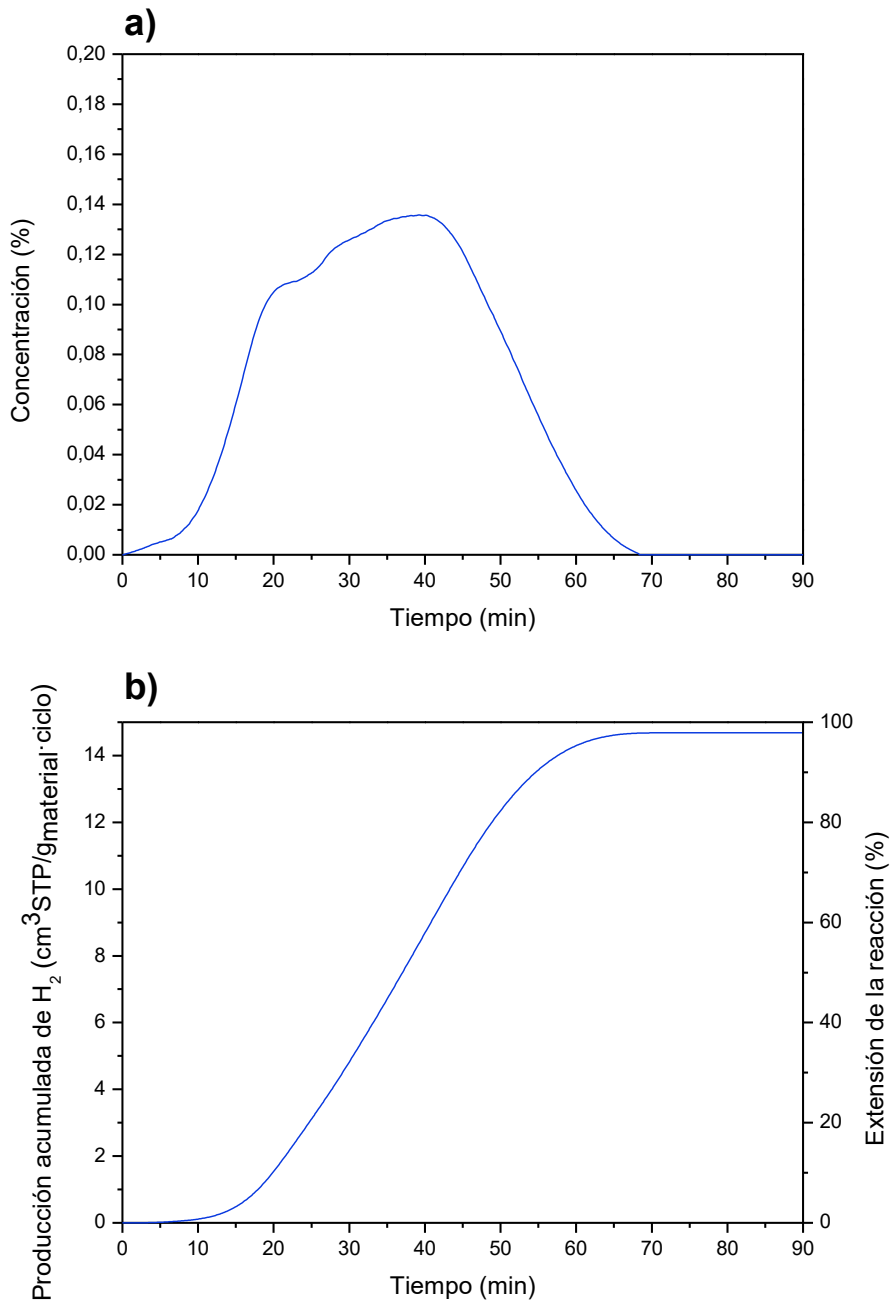


Figura 4.63. Curvas de producción de H₂ en un ciclo termoquímico con la perovskita conformada en un monolito cerámico con canales ordenados tipo circular LCNi82-MC: a) Curva de producción de H₂ frente al tiempo y b) Curva de producción de H₂ acumulada frente al tiempo, en condiciones isoterma de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C.

4. Resultados y Discusión. Bloque V

En la Tabla 4.45 se muestran los resultados de velocidad específica obtenidos con los tres óxidos no estequiométricos conformados para un 100 % de extensión de la reacción de oxidación con H₂O. A pesar de que las producciones de H₂ por gramo de material activo siguen un orden diferente, como se ha resaltado en la Figura 4.61 del Bloque IV, el tiempo requerido por cada ciclo para alcanzar esa producción determina que la perovskita LANi82, en cualquiera de los conformados, sea la que mayor velocidad específica presenta, con valores de $0,0930 \pm 0,0007$, $0,1160 \pm 0,0006$ y $0,1390 \pm 0,0002$ cm³STP·g_{material}⁻¹·min⁻¹ para las estructuras RPC, MC y MHC, respectivamente. En la Tabla 4.45 se muestran los valores de producción de H₂ y velocidad específica calculados para una extensión de la reacción del 100 %.

Tabla 4.45. Producción y velocidad específica de producción de H₂ de los diferentes materiales conformados estudiados en condiciones isotermas para la reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C para una extensión del 100 %.

Material	Producción de H ₂ (cm ³ STP·g _{material} ⁻¹ ·ciclo ⁻¹)	V _{específica} (cm ³ STP·g _{material} ⁻¹ ·min ⁻¹)
LANi82-RPC	8,29 ± 0,02	0,0930 ± 0,0007
LCNi82-RPC	11,18 ± 0,02	0,0880 ± 0,0004
CeNi91-RPC	13,98 ± 0,04	0,0850 ± 0,0003
LANi82-MC	13,46 ± 0,02	0,1160 ± 0,0006
LCNi82-MC	14,68 ± 0,02	0,1120 ± 0,0009
CeNi91-MC	17,10 ± 0,01	0,1100 ± 0,0008
LANi82-MHC	15,29 ± 0,02	0,1390 ± 0,0002
LCNi82-MHC	16,13 ± 0,01	0,1370 ± 0,0004
CeNi91-MHC	18,97 ± 0,03	0,1280 ± 0,0005

La velocidad específica obtenida para valores de extensión de la reacción de 90 y el 80 % se muestra en la Tabla 4.46 y Tabla 4.47. Puede observarse una tendencia similar entre materiales y estructuras, aunque se obtienen mayores valores absolutos a medida que aumenta la pendiente de la curva de producción acumulada, comparados con los correspondiente al 100 %. Entre los valores considerados (100, 90 y 80 %), la mayor velocidad se da para una extensión del 80 %, debido a que la parte final de la reacción

requiere de un mayor tiempo para aumentar la producción (tal y como se observó en la Figura 4.63). Además, se observa que al igual que sucedía en el caso de un 100 % de extensión de la reacción, la perovskita LANi82 es la que presenta la mayor velocidad específica de producción de H₂.

Tabla 4.46. Producción y velocidad específica de producción de H₂ de los diferentes materiales conformados estudiados en condiciones isoterma para la reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C para una extensión del 90 %.

Material	Producción de H ₂	
	(cm ³ STP·g _{material} ⁻¹ ·ciclo ⁻¹)	V _{específica} (cm ³ STP·g _{material} ⁻¹ ·min ⁻¹)
LANi82-RPC	7,46 ± 0,05	0,0980 ± 0,0002
LCNi82-RPC	10,16 ± 0,08	0,0950 ± 0,0004
CeNi91-RPC	12,58 ± 0,11	0,0910 ± 0,0005
LANi82-MC	12,11 ± 0,16	0,1370 ± 0,0008
LCNi82-MC	13,21 ± 0,08	0,1330 ± 0,0006
CeNi91-MC	15,39 ± 0,09	0,1280 ± 0,0009
LANi82-MHC	14,03 ± 0,08	0,1590 ± 0,0004
LCNi82-MHC	13,76 ± 0,05	0,1560 ± 0,0005
CeNi91-MHC	17,07 ± 0,11	0,1470 ± 0,0007

Tabla 4.47. Producción y velocidad específica de producción de H₂ de los diferentes materiales conformados estudiados en condiciones isoterma para la reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C para una extensión del 80 %.

Material	Producción de H ₂	
	(cm ³ STP·g _{material} ⁻¹ ·ciclo ⁻¹)	V _{específica} (cm ³ STP·g _{material} ⁻¹ ·min ⁻¹)
LANi82-RPC	6,63 ± 0,05	0,1080 ± 0,0004
LCNi82-RPC	9,03 ± 0,07	0,1050 ± 0,0007
CeNi91-RPC	11,18 ± 0,06	0,1010 ± 0,0008
LANi82-MC	10,77 ± 0,04	0,1460 ± 0,0009
LCNi82-MC	11,74 ± 0,03	0,1420 ± 0,0005
CeNi91-MC	13,68 ± 0,05	0,1370 ± 0,0004
LANi82-MHC	12,23 ± 0,04	0,1810 ± 0,0003
LCNi82-MHC	12,90 ± 0,05	0,1780 ± 0,0004
CeNi91-MHC	15,18 ± 0,06	0,1740 ± 0,0008

Tras analizar los diferentes valores de extensión de la reacción evaluados para los diferentes materiales conformados, la perovskita LANi82 conformada en un monolito cerámico de canales ordenados tipo panal de abeja (LANi82-MHC) es el material que tiene la mayor velocidad específica de producción de H₂ con $0,1810 \pm 0,0003 \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, por tanto se ha seleccionado para realizar el análisis de la planta solar para producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar.

El tiempo necesario para un ciclo completo considerando una extensión de la reacción las etapas de reducción térmica y oxidación con H₂O del 80 % es 68 min. Teniendo en cuenta este tiempo para un ciclo, el número total de ciclos al día que se podrían obtener empleando el material LANi82-MHC con un 80 % de extensión de la reacción, y teniendo en cuenta que la planta solar de producción de H₂ operará en un marco ideal de 8 h diarias, en un periodo de 360 días (contando con días destinados a paradas técnicas), sería de 7 (Ec.4.2), lo que supone un total de 2.520 ciclos anuales.

$$N^{\circ} \text{ ciclos}_{\text{día}} = \frac{480 \text{ (min)}}{\text{Tiempo total ciclo (min)}} \quad \text{Ec.4.2}$$

En base a este número de ciclos diarios, puede calcularse la producción específica de una planta operando con el material LANi82-MHC con una extensión de la reacción del 80 %, según la ecuación Ec.4.3, obteniendo un valor de producción de H₂ diario de $85,61 \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1}$, y, por consecuencia, una producción anual de H₂ de $30.819,6 \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1}$.

$$\text{Producción}_{\text{H}_2 \text{ día}} = N^{\circ} \text{ ciclos}_{\text{día}} \cdot \text{Producción}_{\text{total}} \left(\text{cm}^3\text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{ciclo}^{-1} \right) \quad \text{Ec.4.3}$$

4.V.2. Análisis de una planta solar para la producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar

La planta solar de producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos que se ha analizado tiene como base de partida una producción de H₂ = 1 mol·s⁻¹ siendo éste un valor de referencia con el de otros materiales reportados en bibliografía (Marugán et al., 2012; Yadav & Banerjee, 2016; Orfila et al., 2020). Se ha empleado una perovskita tipo La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3±δ} (LANi82), conformada en forma de película soportada sobre las paredes de los canales de un monolito tipo panal de abeja (LANi82-MHC), y operando

en condiciones isotermas tanto para la etapa de reducción térmica como la de oxidación con H_2O a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y con una extensión de la reacción del 80 % en las dos etapas.

En la Figura 4.64 se muestra el esquema de la planta solar y la temperatura y componentes de cada corriente. Con el fin de optimizar el proceso, se propone el uso de dos lechos de material activo operando en paralelo, de forma que mientras uno está en la etapa de reducción térmica, el otro esté en la etapa de oxidación con H_2O y viceversa. Esto es posible porque las etapas de reducción térmica y oxidación con H_2O tienen aproximadamente la misma duración en el tiempo. Además, la corriente de salida de la etapa de reducción térmica se emplea para precalentar la corriente de entrada a la etapa de oxidación con H_2O , y viceversa, con el fin de lograr un mejor aprovechamiento energético en el proceso.

Se ha de tener en cuenta, para describir el proceso de la planta solar de la Figura 4.64, que el Reactor 1 se encuentra en la etapa de reducción térmica y el Reactor 2 en la etapa de oxidación con H_2O ambos a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

En primer lugar, en la etapa de reducción térmica se calienta la perovskita (LANi82-MHC) mediante la incidencia de radiación solar concentrada (proveniente de un campo de heliostatos) en el reactor (Reactor 1), liberando oxígeno y quedando el material térmicamente reducido. Este oxígeno es extraído del reactor gracias al gas portador (N_2) que se introduce en esta etapa a la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de reducción térmica ($800\text{ }^\circ\text{C}$), esta corriente se precalienta en un intercambiador de calor (Intercambiador 1). La corriente de salida de la etapa de reducción térmica compuesta por N_2 y O_2 se introduce en un separador, recirculando el N_2 nuevamente al proceso.

La corriente de entrada al otro reactor configurado para la etapa de producción de H_2 mediante oxidación con H_2O (Reactor 2) está compuesta por N_2 y H_2O y se obtiene al pasar N_2 por un evaporador para acondicionar la corriente hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación, se hace pasar la corriente por un intercambiador de calor para alcanzar la temperatura de oxidación con H_2O de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Intercambiador 2) antes de pasar al reactor configurado para la etapa de producción de H_2 (Reactor 2). Durante la etapa de oxidación el H_2O

4. Resultados y Discusión. Bloque V

actúa como agente oxidante en la reacción con la perovskita reducida. La perovskita recupera el oxígeno que liberó en la etapa de reducción térmica y como consecuencia se produce la disociación del H_2O en H_2 y O_2 . La corriente de salida tras esta reacción está compuesta por el gas portador N_2 , el H_2 producido y el H_2O que no ha reaccionado. Nuevamente esta corriente se hace pasar por otro separador para obtener el H_2 que es el producto de interés del proceso y recircular tanto el N_2 , como el H_2O nuevamente.

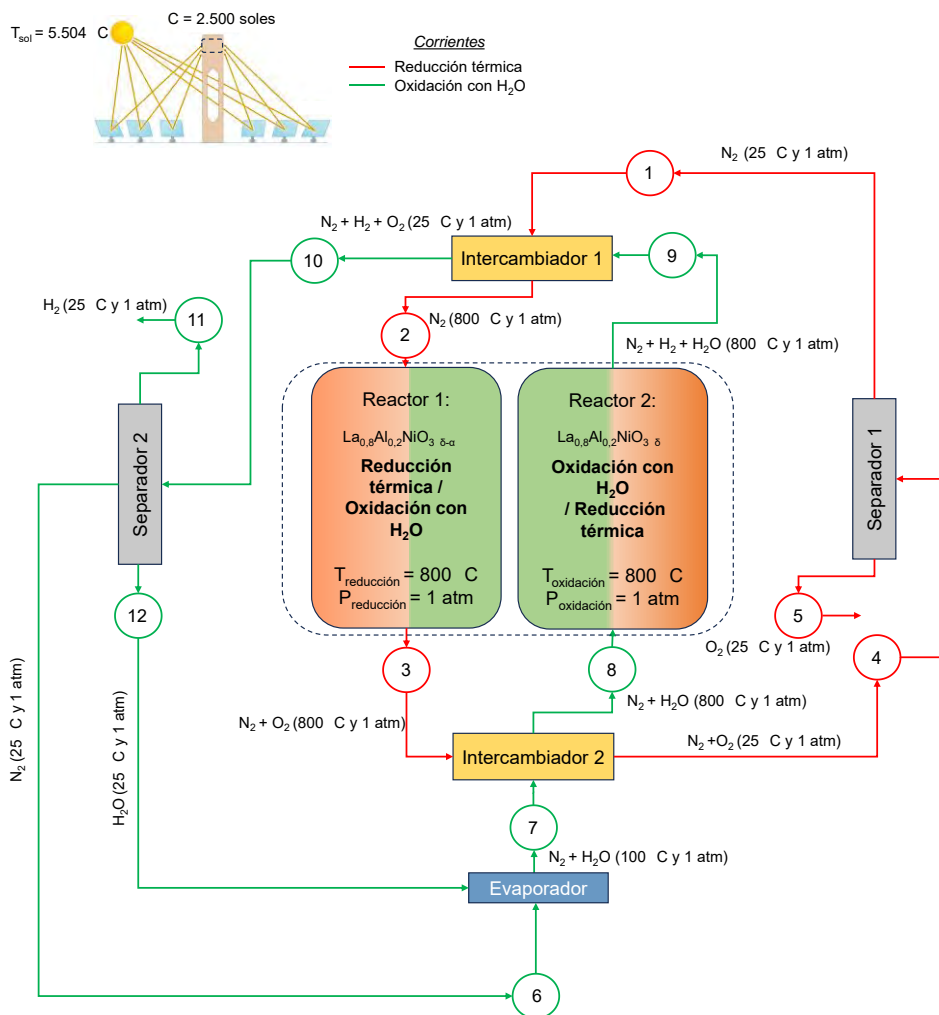


Figura 4.64. Diagrama de flujo del proceso de un ciclo termoquímico para producción de H_2 mediante energía termosolar, operando Reactor 1 en reducción térmica y Reactor 2 en oxidación con H_2O .

Las relaciones molares de gas portador y de vapor de H₂O seleccionadas son N₂:H₂ = 3, N₂:O₂ = 3 y H₂O:H₂ = 4 para mantener condiciones que permitan el trabajo en condiciones isotermas de reducción térmica y oxidación con H₂O.

Para el cálculo de las composiciones de las corrientes del proceso se ha utilizado la base de cálculo propuesta de H₂ de 1 mol·s⁻¹. En base a esta producción, los cálculos del balance de materia se describen a continuación:

▪ **Etapas de reducción térmica**

El caudal de O₂ (n_{O_2}) tiene un valor de 0,5 mol·s⁻¹ debido a la estequiometría de la reacción, teniendo en cuenta la base de cálculo de producción de H₂ y una relación molar H₂/O₂ = 2.

$$n_{O_2} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0,5 \text{ mol } O_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{32 \text{ g}}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,0016 \text{ kg } O_2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Teniendo en cuenta relación molar N₂:O₂ = 3:

$$n_{N_2} = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1,5 \text{ mol } N_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{28 \text{ g}}{1 \text{ mol } N_2} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,042 \text{ kg } N_2 \cdot \text{s}^{-1}$$

▪ **Etapas de oxidación con H₂O**

Por otro lado, el caudal de H₂ se ha fijado como base de cálculo en un valor de 1 mol·s⁻¹ teniendo esto en cuenta $n_{H_2} = 1 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

$$n_{H_2} = 1 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1 \text{ mol } H_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{2 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,002 \text{ kg } H_2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Conociendo la producción de H₂ obtenida y la relación molar N₂:H₂ = 3

$$n_{N_2} = 3 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$3 \text{ mol } N_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{28 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,084 \text{ kg } H_2 \cdot \text{s}^{-1}$$

En último lugar, se obtiene la cantidad de H₂O, sabiendo que la relación H₂O:H₂ = 4:

4. Resultados y Discusión. Bloque V

$$n_{H_2O} = 4 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$4 \text{ mol } H_2O \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,072 \text{ kg } H_2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Donde la cantidad de H₂O que sale del reactor por no haber reaccionado sería:

$$n_{H_2O} = 3 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$3 \text{ mol } H_2O \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,054 \text{ kg } H_2 \cdot \text{s}^{-1}$$

A modo de resumen en la Tabla 4.48 se muestra la composición de cada una de las corrientes del proceso. Teniendo en cuenta la base de cálculo establecida de 1 mol·s⁻¹ de H₂ para una extensión de la reacción del 80 %, con una producción de 12,23 cm³STP·g_{material}⁻¹·ciclo⁻¹ y un total de 14 ciclos al día (considerando la configuración propuesta de dos reactores solares trabajando en paralelo), la producción anual de H₂ en la planta sería de 10,37·10⁶ moles o lo que es lo mismo 20.736 kg de H₂. Por tanto, la masa total de perovskita necesaria para el proceso planteado sería de 3.767 kg por lo que se repartirá de manera equitativa en los dos reactores solares, quedando una cantidad de 1.883,5 kg por reactor.

Tabla 4.48. Resumen balance de materia de las corrientes del proceso para una producción de 1 mol·s⁻¹ de H₂.

Corrientes (mol·s ⁻¹)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
N ₂	1,5	1,5	1,5	1,5	-	3	3	3	3	3	-	-
H ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-
O ₂	-	-	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	4	4	3	3	-	3

4.V.3. Evaluación energética y exergética de la planta solar

El estudio energético y exergético del proceso se ha realizado teniendo en cuenta que éste sucede en estado estacionario, donde además no se considerarán las pérdidas de energía ocasionadas por rozamiento del flujo de fluidos, suponiendo un comportamiento ideal de los gases con el fin de simplificar los cálculos. Las propiedades termodinámicas fueron obtenidas

mediante el programa *HSC Chemistry 6.1* de la compañía *OUTOTEC RESEARCH OY*®, estando los ciclos normalizados a una producción de $1 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ de H_2 , como se ha indicado.

El reactor solar donde tiene lugar la reducción térmica se supone como un cuerpo negro perfectamente aislado, por lo que la eficiencia de absorción de la radiación solar queda definida de acuerdo con la ecuación Ec.4.4 (Weinstein et al., 2015):

$$\eta_{abs} = \frac{Q_{reactor}}{Q_{solar}} = 1 - \frac{\sigma \cdot T_{reactor}^4}{I \cdot C} \quad \text{Ec.4.4}$$

Donde Q_{solar} es la cantidad de calor total que es preciso aportar al ciclo termoquímico (kW); $Q_{reactor}$ (kW) es el calor que se necesita para que tenga lugar la reducción térmica del óxido metálico; σ es la constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$); $T_{reactor}$ es la temperatura del reactor solar (K); I es la irradiación solar normal directa con un valor de $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y C es la relación de concentración en “soles” (2.500 en este caso) (Zoller et al., 2022), que relaciona la energía recibida con respecto a la concentrada considerando las pérdidas ópticas del sistema. Teniendo en cuenta estos valores se obtiene un rendimiento de absorción solar de $\eta_{abs} = 0,970$.

La perovskita ubicada en uno de los reactores en paralelo se reduce en presencia de una corriente de gas portador (N_2) a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 1 atm, retirándose el O_2 continuamente. Para calcular el $Q_{reactor}$ (Ec.4.5) hay que tener en cuenta el calor necesario para la etapa de reducción térmica ($Q_{reducción}$) y el calor necesario para calentar la corriente del gas portador ($Q_{calentamientoN_2}$), recogidos en las ecuaciones Ec.4.6 y Ec.4.7.

$$Q_{reactor} = Q_{reducción} + Q_{calentamientoN_2} \quad \text{Ec.4.5}$$

En cuanto al calor que se necesita aportar al reactor para la reducción térmica del material, $Q_{reducción}$, se calcula mediante la Ec.4.5 (Fletcher & Noring, 1983):

$$Q_{reducción} = n_{H_2} \cdot T_{reducción} \cdot \Delta S|_{\text{reactivos}@T_0P_0 \rightarrow \text{productos}@T_{reducción}P_0} \quad \text{Ec.4.6}$$

Donde, “reactivos” se refiere a la perovskita inicial en su mayor estado de oxidación; “productos” a la perovskita reducida térmicamente, en una

4. Resultados y Discusión. Bloque V

extensión del 80 % como se ha indicado previamente; T_0 es la temperatura ambiente (25 °C) y P_0 la presión atmosférica (1 atm). Por otra parte, la energía necesaria para precalentar el N_2 a la temperatura de reducción se calcula siguiendo la Ec.4.6:

$$Q_{calentamientoN_2} = n_{H_2} \cdot \Delta H|_{N_2@T_0 \rightarrow T_{reducción}} \quad \text{Ec.4.7}$$

En lo que respecta a la etapa de oxidación, es necesario introducir el vapor de H_2O al reactor de oxidación junto al gas portador. El calor necesario para generar el vapor de H_2O y calentarlo junto al gas portador se calcula mediante la ecuación Ec.4.8:

$$Q_{gen.vapor} = n_{H_2O} \cdot (\Delta H|_{H_2O@T_0 \rightarrow T_{gen.vapor}} + \lambda_{vapor} + \Delta H|_{H_2O@T_{gen.vapor} \rightarrow T_{oxidación}}) + n_{N_2} \cdot \Delta H|_{N_2@T_0 \rightarrow T_{oxidación}} \quad \text{Ec.4.8}$$

La reacción de oxidación con H_2O es exotérmica por lo que libera energía, no siendo necesario un aporte adicional como en el caso de la reacción de reducción térmica. La corriente de salida del lecho durante la oxidación sufre un incremento de temperatura debido al carácter exotérmico de la oxidación con H_2O , pero se descarta en esta aproximación al balance energético del proceso.

Con la combinación de las ecuaciones Ec.4.5 y Ec.4.8, se obtendría Q_{solar} (Ec.4.9):

$$Q_{solar} = \frac{Q_{reactor}}{\eta_{abs}} = \frac{Q_{reducción} + Q_{calentamientoN_2} + Q_{gen.vapor}}{\eta_{abs}} \quad \text{Ec.4.9}$$

Durante la etapa de reducción térmica, el O_2 liberado es extraído de forma continua por medio del gas portador y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. Este calor se calcula mediante la ecuación Ec.4.10:

$$Q_{enfriamiento} = n_{O_2} \cdot \Delta H|_{O_2@T_{reducción} \rightarrow T_0} + n_{N_2} \cdot \Delta H|_{N_2@T_{reducción} \rightarrow T_0} \quad \text{Ec.4.10}$$

La mezcla de gases procedente del reactor de oxidación se introduce en un condensador para enfriar el H_2 y el N_2 , condensar el H_2O que no ha reaccionado. El calor retirado durante el proceso de condensación y enfriamiento de esta corriente se calcula mediante la ecuación Ec.4.11:

$$Q_{condensador} = n_{H_2} \cdot \Delta H|_{H_2@T_{oxidación} \rightarrow T_0} + n_{H_2O} \cdot (\Delta H|_{H_2O@T_{oxidación} \rightarrow T_{cond.}} + \lambda_{cond.} + \Delta H|_{H_2O@T_{cond.} \rightarrow T_0}) + n_{N_2} \cdot \Delta H|_{N_2@T_{oxidación} \rightarrow T_0} \quad \text{Ec.4.11}$$

La energía del condensador y el enfriador se emplea para precalentar las corrientes de entrada a los lechos de perovskita, reduciendo las necesidades energéticas totales del proceso. Asumiendo una eficiencia del 75 % en los sistemas de recuperación de calor, Q_{solar} se recalcula siguiendo la ecuación Ec.4.12 (Diver et al., 2008):

$$Q'_{solar} = Q_{solar} - 0,75 \cdot (Q_{condensador} + Q_{enfriamiento}) \quad \text{Ec.4.12}$$

A partir de este estudio, se pueden obtener dos indicadores energéticos del proceso. Por un lado, el rendimiento de la conversión de energía solar a combustible (Ec.4.13), que permite calcular el porcentaje de energía solar que se almacena en forma de H₂. Se utiliza para ello los requerimientos energéticos calculados previamente y la energía asociada al H₂ obtenido, considerando su poder calorífico superior, HHV_{H_2} , con un valor de 286 kJ·mol⁻¹ (Giaconia, 2014).

$$\eta_{sol a comb} = \frac{n_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{Q'_{solar}} \quad \text{Ec.4.13}$$

Por otro lado, se puede calcular la exergía asociada a la radiación solar térmica, calculándose a partir de la ecuación Ec.4.14 (Petela, 2003), donde $T_{sol} = 5.777$ K, ya que se considera la temperatura efectiva del sol (Parrott, 1993):

$$\Psi_{solar} = Q'_{solar} \cdot \left(1 - \frac{4}{3} \cdot \frac{T_0}{T_{sol}} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{T_0}{T_{sol}}\right)^4\right) \quad \text{Ec.4.14}$$

Este término de exergía hace referencia a la cantidad de energía útil que podría obtenerse de la radiación solar necesaria para el ciclo termoquímico. Este valor puede, a su vez, relacionarse con la exergía química del H₂, Ψ_{ch,H_2} (235 kJ·mol⁻¹), que es la energía útil asociada al mismo por ejemplo cuando se emplea para producir electricidad en una pila de combustible (Schieber et al., 2017). El resultado final es la eficiencia exergética, calculada mediante la Ec.4.15, donde se estima que la pila de combustible tiene un rendimiento del 65 % (Yadav & Banerjee, 2016).

$$\varepsilon_{exergía} = \frac{0,65 \cdot \eta_{H_2} \cdot \Psi_{ch,H_2}}{\Psi_{solar}} \quad \text{Ec.4.15}$$

En la Figura 4.65 se comparan los valores calculados de rendimiento de conversión de energía solar a combustible ($\eta_{sol a comb}$) y de eficiencia exergética ($\varepsilon_{exergía}$) de la perovskita estudiada (LANi82-MHC) con los valores correspondientes a otros ciclos documentados en bibliografía (Marugán et al., 2012; Yadav & Banerjee, 2016; Orfila et al., 2020). El rendimiento de conversión de energía a solar a combustible obtenido con la perovskita $La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3\pm\delta}$ (LANi82-MHC) alcanza un valor de 0,41 para las condiciones estudiadas y la eficiencia exergética de 0,29, todo ello con una temperatura de operación isoterma en la etapa de reducción térmica y oxidación con H_2O a 800 °C. Estos valores son similares e incluso superiores en algunos casos a los encontrados en bibliografía para otros óxidos metálicos comúnmente analizados. No obstante, hay que tener en cuenta que las diferentes condiciones experimentales empleadas con cada material dificultan la comparación, lo cual hace que sea complicado poder relacionar termodinámicamente estos ciclos entre sí. Sin embargo, se demuestra que la operación isoterma a una temperatura de reducción térmica y oxidación con H_2O a 800 °C permite una reducción global en términos de requerimientos de energía, lo cual hace que esta perovskita sea un material prometedor en la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos a nivel comercial.

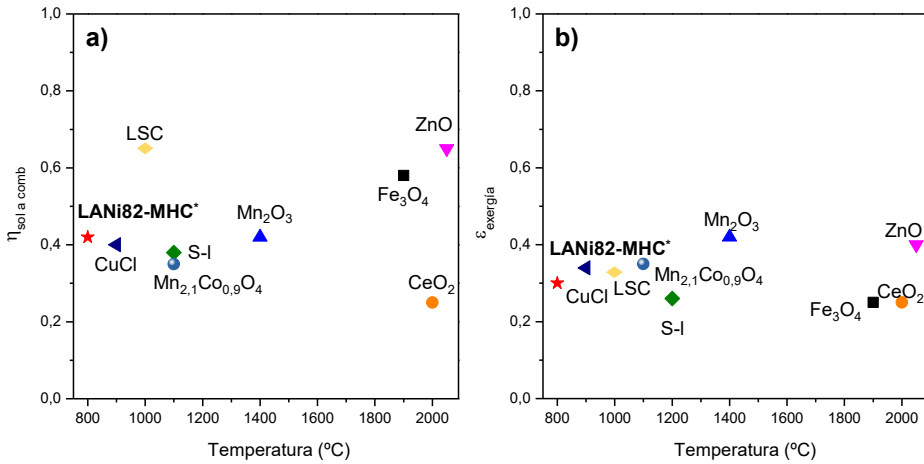


Figura 4.65. a) Rendimiento de conversión de energía solar a combustible ($\eta_{sol a comb}$) y b) Eficiencia exergética ($\epsilon_{exergía}$) para diferentes ciclos termoquímicos, siendo el material marcado con estrella roja (★) y la perovskita estudiada tipo LANi82-MHC (condiciones $1 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ de H_2 , $N_2:H_2 = 3$, $N_2:O_2 = 3$, $H_2O:H_2 = 4$ y $C = 2.500$ soles).

En cualquier caso, este es un estudio teórico simplificado, donde no se han considerado aspectos técnicos como el tamaño de los lechos (que para la producción requerida es de 1.883,5 kg cada uno, de acuerdo con los cálculos previos de velocidad específica de producción de H_2), sistemas de impulsión, etc.

Una de las últimas etapas en el proceso de escalado de un material en la producción de H₂ empleando energía termosolar es el análisis de su potencial utilización en una planta solar. Por ello, en este Bloque V se ha analizado de forma simplificada una planta termosolar con dos reactores solares trabajando de forma paralela con el objetivo de maximizar los tiempos de operaciones y la producción de H₂. Para la selección del material, se evaluó la velocidad específica de producción de H₂, quedando demostrado que la perovskita La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3±δ} (LANi82), conformada macroscópicamente en sus diferentes estructuras, es la que mayor velocidad específica de producción de H₂ presenta. Además, la máxima velocidad específica de producción se obtuvo para un valor de extensión de la reacción del 80 %, alcanzando valores de $0,1080 \pm 0,0004$, $0,1470 \pm 0,0009$ y $0,1810 \pm 0,0003$ cm³STP·g_{material}⁻¹·min⁻¹ para las estructuras tipo RPC, MC y MHC, respectivamente, en ciclos termoquímicos isoterms con etapa de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C.

El análisis de la planta fue realizado en base a esta perovskita LANi82-MHC fijando como base de cálculo una producción de 1 mol·s⁻¹ de H₂, una relación de concentración de 2.500 soles y relaciones molares N₂:O₂ = 3, N₂:H₂ = 3 y H₂O:H₂ = 4. Mediante una evaluación energética y exergética se observa que se consigue un rendimiento de conversión de energía solar a combustible de 0,41 y una eficiencia exergética de 0,29, valores elevados teniendo en cuenta la baja temperatura de operación isoterma en la etapa de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C utilizada.

En conclusión, tras la evaluación de todos los materiales sintetizados y probados a lo largo de la presente Tesis Doctoral, se puede afirmar que la perovskita LANi82-MHC es un material prometedor para la producción de H₂ a partir de H₂O mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. Conclusiones y Recomendaciones

De los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) sintetizadas mediante un método sol-gel en fase húmeda (Pechini) a diferentes pH, ácido y básico, sufren cambios irreversibles durante los ciclos termoquímicos a temperaturas de reducción térmica comprendidas entre $1.200 - 1.400$ °C con etapa de oxidación con H_2O a 800 °C. En el caso de las perovskitas sintetizadas a pH básico a 800 °C, destaca la perovskita con Ni (LANi82B) mostrándose como material más prometedor con una producción de H_2 de $4,40 \pm 0,04 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$.
- En el caso de las perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) sintetizadas por Pechini a pH básico, se observan también pérdidas de actividad en ciclos con temperaturas de reducción térmica superiores a 1.200 °C con etapa de oxidación con H_2O a 800 °C. Por otro lado, también se obtiene una notable producción de H_2 en condiciones isotermales en la etapa de reducción térmica y oxidación con H_2O a 800 °C con la perovskita con Ni (LCNi82B), con un valor de $5,02 \pm 0,05 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$.
- Las perovskitas tipo LANi82 y LCNi82 sintetizadas por el método de molienda reactiva logran un aumento considerable en el rendimiento de síntesis, con un 98 % (el rendimiento por Pechini es del 43 %). Manteniendo las mismas propiedades redox en los materiales sintetizados por molienda reactiva se logra un aumento de la producción de H_2 , con $4,80 \pm 0,05 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ y $5,30 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ para LANi82M y LCNi82M respectivamente, y presentan gran estabilidad a lo largo del número de ciclos consecutivos evaluados.
- Los óxidos de cerio modificado tipo $\text{Ce}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ y Cu) sintetizados por el método de molienda reactiva mostraron producciones de H_2 estables tras los ciclos consecutivos en condiciones isotermales de reducción térmica y oxidación con H_2O a 800 °C, destacando el material con Ni con una producción de H_2 de $7,69 \pm 0,02 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{ciclo}^{-1}$, manteniéndose de forma estable durante los quince ciclos consecutivos evaluados.

5. Conclusiones y Recomendaciones

- Los materiales que mayores producciones de H₂ han obtenido son las perovskitas LANi82 y LCNi82 y el óxido de cerio modificado CeNi91 sintetizados por molienda reactiva. Los tres materiales fueron conformados en estructuras macroscópicas tipo espumas cerámicas porosas RPC y monolitos cerámicos con canales paralelos ordenados (tipo circular y panel de abeja) de forma exitosa tras un estudio de las condiciones de impregnación y conformado. Con los conformados se han obtenido producciones de H₂ 2-3 veces mayores a las obtenidas con estos materiales en forma de polvo, gracias al mejor contacto que ofrecen estas estructuras entre el material sólido activo y la fase gaseosa.

- Para realizar el análisis teórico de una planta de producción de H₂ mediante ciclos termoquímicos empleando energía termosolar se seleccionó la perovskita conformada LANi82-MHC por presentar la mayor velocidad específica de producción de H₂ a una conversión total del 80 %, con $0,1810 \pm 0,0003 \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{g}_{\text{material}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

- El análisis energético y exergetico con los datos experimentales de producción de H₂ muestran un considerable rendimiento de conversión de energía solar a combustible (41 %) y de eficiencia energética del ciclo (29 %), estando estos valores a la par o muy cerca de los correspondientes a otros óxidos metálicos reportados en bibliografía, con la ventaja en este caso de la baja temperatura de operación de los ciclos termoquímicos con los materiales desarrollados (isoterma de la etapa de reducción térmica y oxidación con H₂O a 800 °C).

En base a estas conclusiones, se indican a continuación unas recomendaciones para trabajos futuros en esta línea de investigación.

- Estudio y desarrollo de nuevas formulaciones de materiales tipo óxidos no estequiométricos (perovskitas u óxidos de cerio modificado) capaces de operar a temperaturas de reducción térmica inferiores a 1.000 °C, que presenten a su vez una producción de H₂ similar o superior a la de los materiales estudiados en la presente Tesis Doctoral, así como buena ciclabilidad y estabilidad a largo plazo.

- A la vista de las mejores propiedades de las estructuras macroscópicas con canales abiertos ordenados en comparación con las espumas cerámicas porosas RPC, se plantea profundizar en el estudio del proceso de

deposición de la película de sólido activo y de nuevas geometrías en busca de una mayor producción de H₂.

- En lo referido a las espumas cerámicas porosas RPC, sería interesante estudiar su síntesis empleando plantillas orgánicas con sistemas ordenados de poros/canales.
- Realización de ensayos a mayor escala en instalaciones solares o simuladores experimentales con un mayor acercamiento a la realidad, y por tanto con un mayor TRL, para estudiar el comportamiento de los materiales desarrollados en estas nuevas condiciones.

CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

Conclusions and Future Work

- $\text{La}_{0.8}\text{A}'_{0.2}\text{BO}_{3\pm\delta}$ perovskites ($\text{A}' = \text{Al}$ and Ca ; $\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe and Cu) synthesized by a Pechini sol-gel synthesis method at different pH, showed a stable behavior at basic pH at 800 °C. Perovskite based in Ni (LANi82 and LCNi82) obtained the most promising production with 4.40 ± 0.04 and $5.02 \pm 0.07 \text{ H}_2 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{cycle}^{-1}$, respectively.
- Both perovskites (LANi82 and LCNi82) were synthesized successfully by reactive grinding route, after an optimization of milling conditions. These perovskites were evaluated in the production of H_2 by thermochemical water splitting in up to fifteen consecutive cycles. The results showed a stable H_2 production in both cases, similar than that obtained with the perovskites prepared by Pechini at basic pH.
- $\text{Ce}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{B} = \text{Co}$, Ni , Fe and Cu) modified cerium oxides were synthesized by reactive grinding route, in this case, again the material doped with Ni (CeNi91) exhibited the higher production with $7.69 \pm 0.02 \text{ H}_2 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{cycle}^{-1}$ in isothermal conditions at 800 °C. This production maintains after tested the material in fifteen consecutive cycles.
- The materials with the highest H_2 production, LANi82, LCNi82 and CeNi91 synthesized by reactive grinding, were shaped into macroscopic structures such as Reticulated Porous Ceramic foams (RPC) and ordered ceramic monoliths (circulars and squares channels). After a study of the impregnation and shaping conditions, the selected materials were successfully shaped. Finally, H_2 productions 2-3 times higher than those obtained with these materials in powder form were obtained, mainly due to the larger contact surface offered by these structures.
- The material selected for the analysis of the solar plant with two reactors operating in parallel in view of the production rates at different total conversions (in the different shaped structures) was LANi82-MHC. Notably, with a total reaction extent of 80 % showed the higher production H_2 rates with $0.18 \pm 0.0003 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}\cdot\text{cycle}^{-1}$ for the MHC type structure. Achieving an annual production of 30,819.6 $\text{H}_2 \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{g}_{\text{material}}^{-1}$ and a total H_2 of 20,760 kg (operating 8 hour per day and 360 days per year).
- The sun to fuel energy conversion efficiency obtained with perovskite LANi82-MHC reaches a value for the studied conditions of 41 % and an

energy efficiency value of 29 %, all at an isothermal operating temperature of 800 °C. These values are quite considerable, being above other materials with higher operating temperatures.

Based on these findings, recommendations for future work in this line of research are set out below.

- Study and development of new formulations of non-stoichiometric type materials (perovskites or modified cerium oxides) capable of operation at thermal reduction temperatures below 1,000 °C, which in turn present a H₂ production similar or higher than that of the materials studied in this Doctoral Thesis, as well as good cyclability and long-term stability.
- In view of the improved properties of the macroscopic structures with ordered open channels compared to RPC porous ceramic foams. Further study of the deposition process of the active solid film and of new geometries in search of higher H₂ production is proposed.
- Regarding RPC foams, it would be interesting to study their synthesis using organic templates with ordered pore/channel systems.
- Carrying out larger scale test in solar installations or experimental simulator with a closer approach to reality, and therefore with a higher TRL, to study the behavior of the materials developed under these new conditions.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. Bibliografía

- Abanades, S., Charvin, P., Flamant, G., Neveu, P. Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy*, 31 (14), 2805–2822, 2006.
- Abanades, S., Flamant, G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, 80 (12), 1611–1623, 2006.
- Abanades, S. Metal oxides applied to thermochemical water-splitting for hydrogen production using concentrated solar energy. *ChemEngineering*, 3 (3), 1-28, 2019.
- Abanades, S., Haeussler, A. Two-step thermochemical cycles using fibrous ceria pellets for H₂ production and CO₂ reduction in packed-bed solar reactors. *Sustainable Materials and Technologies*, 29, e00328, 2021.
- Abbasi, T., Abbasi, S. A. “Renewable” hydrogen: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (6), 3034–3040, 2011.
- Adithya G.T., Sivasankari C. Stable and microcrystalline Ce-Fe Bi-metal oxide nano particles: Synthesis, characterization and fluoride adsorption performance in drinking water. *Indian Journal of Chemical Technology*, 26, 122–130, 2019.
- Agrafiotis, C., Roeb, M., Sattler, C. A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 42, 254–285, 2015.
- Aguadero, A., Falcon, H., Campos-Martin, J. M., Al-Zahrani, S. M., Fierro, J. L. G., Alonso, J. A. An oxygen-deficient perovskite as selective catalyst in the oxidation of alkyl benzenes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50 (29), 6557–6561, 2011.
- Agyekum, E. B., Nutakor, C., Agwa, A. M., Kamel, S. (2022). A Critical Review of Renewable Hydrogen Production Methods: Factors Affecting Their Scale-Up and Its Role in Future Energy Generation. *Membranes*, 12 (2), 2022.
- Ajanovic, A., Sayer, M., Haas, R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (57), 24136–24154, 2022.
- Alami, A. H., Olabi, A. G., Mdallal, A., Rezk, A., Radwan, A., Rahman, S. M. A., Shah, S. K., Abdelkareem, M. A. Concentrating solar power (CSP) technologies: Status and analysis. *International Journal of Thermofluids*, 18, 100340, 2023.

- Allendorf, M. D., Diver, R. B., Siegel, N. P., Miller, J. E. Two-step water splitting using mixed-metal ferrites: Thermodynamic analysis and characterization of synthesized materials. *Energy and Fuels*, 22 (6), 4115–4124, 2008.
- Al-Qahtani, A., Parkinson, B., Hellgardt, K., Shah, N., Guillen-Gosalbez, G. Uncovering the true cost of hydrogen production routes using life cycle monetisation. *Applied Energy*, 281, 115958, 2021.
- Al-Shankiti, I., Ehrhart, B. D., Weimer, A. W. Isothermal redox for H₂O and CO₂ splitting – A review and perspective. *Solar Energy*, 156, 21–29, 2017.
- Arifin, D., Aston, V. J., Liang, X., McDaniel, A. H., Weimer, A. W. (2012). CoFe₂O₄ on a porous Al₂O₃ nanostructure for solar thermochemical CO₂ splitting. *Energy and Environmental Science*, 5 (11), 9438–9443, 2012.
- Armijo, J., Philibert, C. Flexible production of green hydrogen and ammonia from variable solar and wind energy: Case study of Chile and Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (3), 1541–1558, 2020.
- Azcondo, M. T., Yuste, M., Pérez-Flores, J. C., Muñoz-Gil, D., García-Martín, S., Muñoz-Noval, A., Orench, I. P., García-Alvarado, F., Amador, U. Defect Chemistry, Electrical Properties, and Evaluation of New Oxides Sr₂CoNb_{1-x}Ti_xO_{6-δ} (0 ≤ x ≤ 1) as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *ChemSusChem*, 10 (14), 2978–2989, 2017.
- Azcondo, M. T., Orfila, M., Marugán, J., Sanz, R., Muñoz-Noval, A., Salas-Colera, E., Ritter, C., García-Alvarado, F., Amador, U. (2019). Novel Perovskite Materials for Thermal Water Splitting at Moderate Temperature. *ChemSusChem*, 12 (17), 4029–4037, 2019.
- Azwar, M. Y., Hussain, M. A., Abdul-Wahab, A. K. Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 158–173, 2014.
- Bayón, A., De La Peña O’Shea, V. A., Serrano, D. P., Coronado, J. M. Influence of structural and morphological characteristics on the hydrogen production and sodium recovery in the NaOH-MnO thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (30), 13143–13152, 2013.
- Beghi, G. E. A decade of research on thermochemical hydrogen at the Joint Research Centre Ispra. *Int. J. Hydrogen Energy*, 11 (12), 761–771, 1986.
- Bekru, A. G., Zelekew, O. A., Andoshe, D. M., Sabir, F. K., Eswaramoorthy, R. Microwave-assisted synthesis of CuO nanoparticles using cordia africana Lam. leaf extract for 4-nitrophenol reduction. *Journal of Nanotechnology*, 2021, 1–12, 2021.

- Belloumi, M., Aljazea, A., Alshehry, A. Study of the impact of crude oil prices on economic output and inflation in Saudi Arabia. *Resources Policy*, 86 (Part A), 104179, 2023.
- Bhosale, R. R., Takalkar, G., Sutar, P., Kumar, A., AlMomani, F., Khraisheh, M. A decade of ceria based solar thermochemical H₂O/CO₂ splitting cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (1), 34–60, 2019.
- Boretti, A. (2021). Technology Readiness Level of Solar Thermochemical Splitting Cycles. *ACS Energy Letters*, 6 (4), 1170–1174, 2021.
- Brendelberger, S., Rosenstiel, A., Lopez-Roman, A., Prieto, C., Sattler, C. Performance analysis of operational strategies for monolithic receiver-reactor arrays in solar thermochemical hydrogen production plants. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (49), 26104–26116, 2020.
- Budama, V. K., Rincon Duarte, J. P., Roeb, M., Sattler, C. Potential of solar thermochemical water-splitting cycles: A review. *Solar Energy*, 249, 353–366, 2023.
- Bulfin, B., Lowe, A. J., Keogh, K. A., Murphy, B. E., Lübben, O., Krasnikov, S. A., Shvets, I. V. Analytical model of CeO₂ oxidation and reduction. *Journal of Physical Chemistry*, 117 (46), 24129–24137, 2013.
- Chen, S., Takata, T., Domen, K. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nature Reviews Materials*, 2 (10), 17050, 2017.
- Chen, W. H., Chen, C. Y. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review. *Applied Energy*, 258, 114078, 2020.
- Cheng, W. H., De La Calle, A., Atwater, H. A., Stechel, E. B., Xiang, C. Hydrogen from Sunlight and Water: A Side-by-Side Comparison between Photoelectrochemical and Solar Thermochemical Water-Splitting. *ACS Energy Letters*, 6 (9), 3096–3113, 2021.
- Chinthakuntla, A., Venkateswara Rao, K. Structural analysis of CuO nanomaterials prepared by novel microwave assisted method, *Journal of Atoms and Molecules*, 4 (5), 803-806, 2014.
- Chueh, W. C., Haile, S. M. A thermochemical study of ceria: Exploiting an old material for new modes of energy conversion and CO₂ mitigation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368 (1923), 3269–3294, 2010.
- Correa H.P.S., Cavalcante J.P., Souza D.O., S. E. Z., Orlando M.T.D., Belich H., Silva F.J., Medeiro E.F., Pires J.M., Passamai J.L., Martinez L.G., Rossi J.L. Synthesis and structural characterization of the Ca₂MnReO₆ double perovskite, *Ceramica*, 56, 193–200, 2010.

- Cruz del Álamo, A., Zou, R., Pariente, M. I., Molina, R., Martínez, F., Zhang, Y. Catalytic activity of $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite at circumneutral/basic pH conditions in electro-Fenton processes. *Catalysis Today*, 361, 159–164, 2021.
- Danks, A. E., Hall, S. R., Schnepf, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3 (2), 91–112, 2016.
- Demont, A., Abanades, S. High redox activity of Sr-substituted lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical dissociation of CO_2 . *RSC Advances*, 4 (97), 54885–54891, 2014.
- Dincer, I. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2), 1954–1971, 2012.
- Dincer, I. Hydrogen 1.0: A new age. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (43), 16143–16147, 2023.
- Diver R.B., Miller J.E., Allendorf M.D., Siegel N.P., Hogan R.E. Solar Thermochemical Water-Splitting Ferrite-Cycle Heat Engines. *Journal of Solar Energy Engineering*. 130 (4), 41001-41009, 2008.
- Dreha, K. Harnessing solar energy and green hydrogen - The energy transition. *Procedia Computer Science*, 192, 4942–4951, 2021.
- Emerson Process Management GmbH & Co. OHG. *Manual Emerson Xstream*, 2010.
- European Commission. Consumption of hydrogen and share in final energy in EU decarbonisation scenarios in 2050, *Official Journal of the European Union*, 2019a.
- European Commission. The European Green Deal, *Official Journal of the European Union*, 2019b.
- European Commission. A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe, *Communication from the Commission to the European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and The Committee of the Regions*, 2020a.
- European Commission. Study on “Solar Fuels Research & Invest: Defining and developing the global solar fuel value chain: techno-economic analysis and pathways for sustainable pathways for sustainable implementation”, *Official Journal of the European Union*, 2020b.
- European Parliament., European Council, *Official Journal of the European Union*, Directive (EU) 2018/2001, 2018.
- Evdou, A., Zaspalis, V., Nalbandian, L. $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ perovskites as redox materials for the production of high purity hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (20), 5554–5562, 2008.

- Felinks, J., Brendelberger, S., Roeb, M., Sattler, C., Pitz-Paal, R. Heat recovery concept for thermochemical processes using a solid heat transfer medium. *Applied Thermal Engineering*, 73 (1), 1006–1013, 2014.
- Feret, F.R. Breakthrough in Analysis of Electrolytic Bath Using Rietveld-XRD Method, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2008.
- Fletcher, E. A. Solarthermal and solar quasi-electrolytic processing and separations: Zinc from zinc oxide as an example. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (6), 1999.
- Fresno, F., Fernández-Saavedra, R., Belén Gómez-Mancebo, M., Vidal, A., Sánchez, M., Isabel Rucandio, M., Quejido, A. J., Romero, M. Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles: Evaluation of the activity of commercial ferrites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (7), 2918–2924, 2009.
- Funk J.E., Reinstrom R.M. Energy requirements in the production of hydrogen from water. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Developments*, 5 (3), 336–342, 1966.
- Furler, P., Scheffe, J., Gorbar, M., Moes, L., Vogt, U., Steinfeld, A. Solar thermochemical CO₂ splitting utilizing a reticulated porous ceria redox system. *Energy and Fuels*, 26 (11), 7051–7059, 2012a.
- Furler, P., Scheffe, J. R., Steinfeld, A. Syngas production by simultaneous splitting of H₂O and CO₂ via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor. *Energy and Environmental Science*, 5 (3), 6098–6103, 2012b.
- Furler, P., Scheffe, J., Marxer, D., Gorbar, M., Bonk, A., Vogt, U., Steinfeld, A. Thermochemical CO₂ splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dual-scale porosities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (22), 10503–10511, 2014.
- Ganzoury, M. A., Fateen, S. E. K., El Sheltawy, S. T., Radwan, A. M., Allam, N. K. Thermodynamic and efficiency analysis of solar thermochemical water splitting using Ce-Zr mixtures. *Solar Energy*, 135, 154–162, 2016.
- George, A., Stephen Brunauer, B. Adsorption of gases in multimolecular layer, *Contribution from the Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University*, 60, 309-319, 1938.
- Ghasdi, M., Alamdari, H. CO sensitive nanocrystalline LaCoO₃ perovskite sensor prepared by high energy ball milling. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 148 (2), 478–485, 2010.
- Giaconia, A. Thermochemical production of hydrogen. *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, 263–280, 2014.
- Giesche, H. Mercury porosimetry: A general (practical) overview. *Particle and Particle Systems Characterization*, 23 (1), 9–19, 2006.

- Gokon, N., Hasegawa, T., Takahashi, S., Kodama, T. Thermochemical two-step water-splitting for hydrogen production using Fe-YSZ particles and a ceramic foam device. *Energy*, 33 (9), 1407–1416, 2008.
- Gokon, N., Murayama, H., Umeda, J., Hatamachi, T., Kodama, T. Monoclinic zirconia-supported Fe₃O₄ for the two-step water-splitting thermochemical cycle at high thermal reduction temperatures of 1400-1600 °C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (3), 1208–1217, 2009.
- Gokon, N., Suda, T., Kodama, T. Oxygen and hydrogen productivities and repeatable reactivity of 30-mol % Fe-, Co-, Ni-, Mn-doped CeO_{2-δ} for thermochemical two-step water-splitting cycle. *Energy*, 90, 1280–1289, 2015.
- Goldschmidt, V.M. *Naturwissenschaften*, 14, 477-485, 1926.
- Govindarajan, D., Uma Shankar, V., Gopalakrishnan, R. Supercapacitor behavior and characterization of RGO anchored V₂O₅ nanorods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (17), 16142–16155, 2019.
- Haeussler, A., Abanades, S., Jouannaux, J., Julbe, A. Non-stoichiometric redox active perovskite materials for solar thermochemical fuel production: A review. *Catalysts*, 8 (12), 2018.
- Haeussler, A., Abanades, S., Jouannaux, J., Drobek, M., Ayral, A., Julbe, A. Recent progress on ceria doping and shaping strategies for solar thermochemical water and CO₂ splitting cycles. *AIMS Materials Science*, 6 (5), 657–684, 2019.
- Haeussler, A., Abanades, S., Costa Oliveira, F. A., Barreiros, M. A., Caetano, A. P. F., Novais, R. M., Pullar, R. C. Solar Redox Cycling of Ceria Structures Based on Fiber Boards, Foams, and Biomimetic Cork-Derived Ecoceramics for Two-Step Thermochemical H₂O and CO₂ Splitting. *Energy and Fuels*, 34 (7), 9037–9049, 2020.
- Haeussler, A., Abanades, S., Julbe, A., Jouannaux, J., Cartoixa, B. Two-step CO₂ and H₂O splitting using perovskite coated ceria foam for enhanced green fuel production in a porous volumetric solar reactor. *Journal of CO₂ Utilization*, 41, 101257, 2020.
- Han, S. B., Kang, T. B., Joo, O. S., Jung, K. D. Water splitting for hydrogen production with ferrites. *Solar Energy*, 81 (5), 623–628, 2007.
- Haugen, H., Will, J., Köhler, A., Hopfner, U., Aigner, J., Wintermantel, E. Ceramic TiO₂ foams: Characterisation of a potential scaffold. *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (4), 661–668, 2004.
- Herradón, C., Molina, R., Marugán, J., Botas, J. A. Experimental assessment of the cyclability of the Mn₂O₃/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (1), 91–100, 2019.

- Hydrogen Council. A sustainable pathway for the global energy transition, 2023.
- Ihara, S. On the study of hydrogen production from water using solar thermal energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 5 (5), 527-534, 1980.
- International Energy Institute. In partnership with Statistical Review of World Energy 2023, *Statistical Review of World Energy*, 72nd edition, 2023.
- Ishihara, H., Kaneko, H., Hasegawa, N., Tamaura, Y. Two-step water-splitting at 1273-1623 K using yttria-stabilized zirconia-iron oxide solid solution via co-precipitation and solid-state reaction. *Energy*, 33 (12), 1788–1793, 2008.
- Jiang, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Materials Science*, 43 (21), 6799–6833, 2008.
- Jiang, C., Moniz, S. J. A., Wang, A., Zhang, T., Tang, J. Photoelectrochemical devices for solar water splitting-materials and challenges. *Chemical Society Reviews*, 46 (15), 4645–4660, 2017.
- Joo, K., Suh, J. H., Lee, D., Ahn, K. Impact of the global financial crisis on the crude oil market. *Energy Strategy Reviews*, 30, 100516, 2020.
- Kaliaguine, S., Van Neste, A., Szabo, V., Gallot, J. E., Bassir, M., Muzychuk, R. Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding Part I. Preparation and characterization. *Applied Catalysis A: General*, 209 (1-2), 345-358, 2001.
- Kaneko, H., Miura, T., Ishihara, H., Taku, S., Yokoyama, T., Nakajima, H., Tamaura, Y. Reactive ceramics of CeO₂-MO_x (M = Mn, Fe, Ni, Cu) for H₂ generation by two-step water splitting using concentrated solar thermal energy. *Energy*, 32 (5), 656–663, 2007.
- Kannan, N., & Vakeesan, D. Solar energy for future world: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1092–1105, 2016.
- Karatza, D., Konstantopoulos, C., Chianese, S., Diplas, S., Svec, P., Hristoforou, E., & Musmarra, D. Hydrogen production through water splitting at low temperature over Fe₃O₄ pellet: Effects of electric power, magnetic field, and temperature. *Fuel Processing Technology*, 211, 106606, 2021.
- Khosravitar, F. Microalgal biohydrogen photoproduction: scaling up challenges and the ways forward. *Journal of Applied Phycology*, 32 (1), 277–289, 2020.
- Kodama, T. High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29 (6), 567–597, 2003.

- Kodama, T., Nakamuro, Y., Mizuno, T. A two-step thermochemical water splitting by iron-oxide on stabilized zirconia. *Journal of Solar Energy Engineering*, 128 (1), 3–7, 2006.
- Kodama, T., Gokon, N. Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production. *Chemical Reviews*, 107 (10), 4048–4077, 2007.
- Ngoh K., S., Njomo, D. An overview of hydrogen gas production from solar energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (9), 6782–6792, 2012.
- Kubicek, M., Bork, A. H., Rupp, J. L. M. Perovskite oxides a review on a versatile material class for solar to fuel conversion processes. *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (24), 11983–12000, 2017.
- Kumar Trivedi, M., Tallapragada, R. M., & Branton, A. Influence of Biofield Treatment on Physical and Structural Characteristics of Barium Oxide and Zinc Sulfide. *Journal of Lasers, Optics & Photonics*, 2 (2), 2015.
- Kumar, S., Lim, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports*, 8, 13793–13813, 2022.
- Kwak, B. S., Do, J. Y., Park, N. K., Kang, M. Surface modification of layered perovskite Sr₂TiO₄ for improved CO₂ photoreduction with H₂O to CH₄. *Scientific Reports*, 7 (1), 16370 2017.
- Le Gal, A., Abanades, S. Catalytic investigation of ceria-zirconia solid solutions for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (8), 4739–4748, 2011.
- Le Gal, A., Abanades, S. Dopant incorporation in ceria for enhanced water-splitting activity during solar thermochemical hydrogen generation. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (25), 13516–13523, 2012.
- Levasseur, B., Kaliaguine, S. Methanol oxidation on LaBO₃ (B = Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding. *Applied Catalysis A: General*, 343 (1–2), 29–38, 2008.
- Lewis, N. S., & Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 03 (43), 15729–15735, 2006.
- Li, S., Irvine, J. T. S. Non-stoichiometry, structure, and properties of proton-conducting perovskite oxides. *Solid State Ionics*, 361, 11557, 2021.
- Lin, H., Li, S., Yang, G., Zhang, K., Tang, D., Su, Y., Li, Y., Luo, S., Chang, K., Ye, J. In Situ Assembly of MoS_x Thin-Film through Self-Reduction on p-Si for Drastic Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Evolution. *Advanced Functional Materials*, 31 (3), 2007071, 2021.
- Leitner I., J., Chuchvalec, P., Sedmidubsky, D., Štrejc, A., Abrman, P. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides, *Thermochimica Acta*, 395 (1-2), 27-46, 2002.

- Liu, Y., Yang, Z., Liu, S. F. Recent Progress in Single-Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications. *Advanced Science*, 5 (1), 1700471, 2018.
- Lundberg, M. Model calculations on some feasible two-step water splitting processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 18 (5), 369-376, 1993.
- Malik R., F., Yuan, H. B., Moran, J. C., Tippayawong, N. Overview of hydrogen production technologies for fuel cell utilization. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 43 (88), 101452, 2023.
- Mao, Y., Gao, Y., Dong, W., Wu, H., Song, Z., Zhao, X., Sun, J., Wang, W. Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide – A review. *Applied Energy*, 267, 114860, 2020.
- Marugán, J., Botas, J. A., Molina, R., Herradón, C. Study of the hydrogen production step of the Mn₂O₃/MnO thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (10), 5274–5282, 2014.
- Marugán, J., Botas, J. A., Martín, M., Molina, R., Herradón, C. Study of the first step of the Mn₂O₃/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (8), 7017–7025, 2012.
- Mayyas, A., Mann, M. Manufacturing competitiveness analysis for hydrogen refueling stations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (18), 9121–9142, 2019.
- Mehrpooya, M., Habibi, R. A review on hydrogen production thermochemical water-splitting cycles. *Journal of Cleaner Production*, 275 (28), 123836, 2020.
- Meng, Q. L., Lee, C. Il, Ishihara, T., Kaneko, H., Tamaura, Y. Reactivity of CeO₂-based ceramics for solar hydrogen production via a two-step water-splitting cycle with concentrated solar energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (21), 13435–13441, 2011.
- Meredig, B., Wolverton, C. First-principles thermodynamic framework for the evaluation of thermochemical H₂O -or CO₂-splitting materials. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80 (24), 245119, 2009.
- Milani, R., Szklo, A., & Hoffmann, B. S. Hybridization of concentrated solar power with biomass gasification in Brazil's semiarid region. *Energy Conversion and Management*, 143, 522–537, 2017.
- Miller, J. E., McDaniel, A. H., Allendorf, M. D. Considerations in the design of materials for solar-driven fuel production using metal-oxide thermochemical cycles. *Advanced Energy Materials*, 4 (2), 1300469, 2014.

- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Hoja de Ruta del Hidrógeno: Una apuesta por el hidrógeno renovable, *Planes, estrategias y hojas de ruta de España*, 2020.
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Ley de cambio climático y transición energética, *Boletín Oficial Del Estado de España*, Ley 7/2021, 2021.
- Mio, H., Kano, J., Saito, F., Kaneko, K. Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. *Materials Science and Engineering*, 332 (1-2), 75-80, 2002.
- Misono, M. Catalysis of perovskite and related mixed oxides. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 176, 67–95, 2013.
- Muhich, C. L., Evanko, B. W., Weston, K. C., Lichty, P., Liang, X., Martinek, J., Musgrave, C. B., Weimer, A. W. Efficient generation of H₂ by splitting water with an isothermal redox cycle. *Science*, 341 6145, 540–542, 2013.
- Muhich, C., Steinfeld, A. Principles of doping ceria for the solar thermochemical redox splitting of H₂O and CO₂. *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (30), 15578–15590, 2017.
- Nakamura, T. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures, *Solar Energy*, 19 (5), 467-475, 1977.
- Nathan, G. J., Lee, L., Ingenhoven, P., Tian, Z., Sun, Z., Chinnici, A., Jafarian, M., Ashman, P., Potter, D., Saw, W. Pathways to the use of concentrated solar heat for high temperature industrial processes. *Solar Compass*, 5, 100036, 2023.
- Neumann, B., Elkins, T., Dreher, W., Hagelin-Weaver, H., Nino, J. C., Bäumer, M. Enhanced Catalytic Methane Coupling using Novel Ceramic Foams with Bimodal Porosity, *Catalysis Science & Technology*, 3 (1), 89-93, 2013.
- Newborough, M., & Cooley, G. Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours. *Fuel Cells Bulletin*, 2020 (11), 16–22, (2020).
- Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611, 2017.
- Ngoh K., S., Njomo, D. An overview of hydrogen gas production from solar energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (9), 6782–6792, 2012.
- Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R., Hafner, M. The role of green and blue hydrogen in the energy transition—a technological and geopolitical perspective. *Sustainability*, 13 (1), 1–26, 2021.

- Okamoto S., Xiao D., Transition-Metal Oxide (111) Bilayers. *Journal of the Physical Society of Japan*, 87 (4), 41006–41016, 2018.
- Organización de las Naciones Unidas, Objetivos de Desarrollo Sostenibles, 2015.
- Orfila, M., Linares, M., Molina, R., Botas, J. A., Sanz, R., Marugán, J. Perovskite materials for hydrogen production by thermochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (42), 19329–19338, 2016.
- Orfila, M., Producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos, *Tesis Doctoral*, Universidad Rey Juan Carlos, 2018.
- Orfila, M., Linares, M., Molina, R., Marugán, J., Botas, J. A., Sanz, R. (2020). Hydrogen production by water splitting with $Mn_{3-x}Co_xO_4$ mixed oxides thermochemical cycles: A thermodynamic analysis. *Energy Conversion and Management*, 216, 112945, 2020.
- Orfila, M., Sanz, D., Linares, M., Molina, R., Sanz, R., Marugán, J., & Botas, J. A. H_2 production by thermochemical water splitting with reticulated porous structures of ceria-based mixed oxide materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (33), 17458–17471, 2021.
- Orfila, M., Linares, M., Pérez, A., Barras-García, I., Molina, R., Marugán, J., Botas, J. A., Sanz, R. Experimental evaluation, and energy analysis of a two-step water splitting thermochemical cycle for solar hydrogen production based on $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$ perovskite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (97), 41209–41222, 2022.
- Oudejans, D., Offidani, M., Constantinou, A., Albonetti, S., Dimitratos, N., Bansode, A. Comprehensive Review on Two-Step Thermochemical Water Splitting for Hydrogen Production in a Redox Cycle. *Energies*, 15 (9), 3044, 2022.
- Parkinson, B., Balcombe, P., Speirs, J. F., Hawkes, A. D., Hellgardt, K. Levelized cost of CO_2 mitigation from hydrogen production routes. *Energy and Environmental Science*, 12 (1), 19–40, 2019.
- Parrott, J. E. Choice of an equivalent black body solar temperature. *Solar Energy*, 5 (3), 195, 1993.
- Pechini M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same, *Patent US3330697A*, 1967.
- Peña, M. A., Fierro, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*, 101 (7), 1981–2017, 2001.
- Petela, R. Exergy of undiluted thermal radiation. *Solar Energy*, 74 (6), 469–488, 2003.

- Puttkamer, M. N. von, Simon, H., Schmücker, M., Roeb, M., Sattler, C., Pitz-Paal, R. Material analysis of coated siliconized silicon carbide (SiC) honeycomb structures for thermochemical hydrogen production. *Materials*, 6 (2), 421–436, 2013.
- Qian, X., He, J., Mastronardo, E., Baldassarri, B., Yuan, W., Wolverton, C., Haile, S. M. Outstanding Properties and Performance of $\text{CaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ for Solar-Driven Thermochemical Hydrogen Production. *Matter*, 4 (2), 688–708, 2021.
- Rahman, M. M., Muttakin, M., Pal, A., Shafiullah, A. Z., Saha, B. B. A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms. *Energies*, 12 (23), 4565, 2019.
- Rahman, S., Hussain, A., Noreen, S., Bibi, N., Arshad, S., Rehman, J. U., & Tahir, M. B. Structural, electronic, optical and mechanical properties of oxide-based perovskite ABO_3 (A = Cu, Nd and B = Sn, Sc): A DFT study. *Journal of Solid State Chemistry*, 317 (Part A), 123650, 2023.
- Rai, S., Ikram, A., Sahai, S., Dass, S., Shrivastav, R., Satsangi, V. R. CNT based photoelectrodes for PEC generation of hydrogen: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (7), 3994–4006, 2017.
- Rao, C. N. R., Dey, S. Solar thermochemical splitting of water to generate hydrogen, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114 (51), 13385–13393, 2017.
- Rezlescu, N., Rezlescu, E., Popa, P. D., Doroftei, C., Ignat, M. Characterization and catalytic properties of some perovskites. *Composites Part B: Engineering*, 60, 515–522, 2014.
- Riaz, A., Kremer, F., Kim, T., Sattayaporn, S., Tsuzuki, T., Lipiński, W., Lowe, A. Experimental demonstration of vanadium-doped nanostructured ceria for enhanced solar thermochemical syngas production. *Nano Energy*, 81, 105639, 2021.
- Roeb, M., Neises, M., Monnerie, N., Call, F., Simon, H., Sattler, C., Schmücker, M., Pitz-Paal, R. Materials-related aspects of thermochemical water and carbon dioxide splitting: A review. *Materials*, 5 (11), 2015–2054, 2012.
- Rosa, L., Mazzotti, M. Potential for hydrogen production from sustainable biomass with carbon capture and storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157, 112123, 2022.
- Rudisill, S. G., Venstrom, L. J., Petkovich, N. D., Quan, T., Hein, N., Boman, D. B., Davidson, J. H., Stein, A. Enhanced oxidation kinetics in thermochemical cycling of CeO_2 through templated porosity. *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (4), 1692–1700, 2013.

- Safari, F., Dincer, I. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, 205, 112182, 2020.
- Şahin, S., & Şahin, H. M. Generation-IV reactors and nuclear hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (57), 28936–28948, 2021.
- Şanlı, S. B., & Pişkin, B. Effect of B-site Al substitution on hydrogen production of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.4, 0.5$ and 0.6) perovskite oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (45), 19411–19421, 2022.
- Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C., Figueiredo, J. L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quim. Nova*, 36 (8), 1176–1193, 2013.
- Sastre, D., Carrillo, A. J., Serrano, D. P., Pizarro, P., Coronado, J. M. Exploring the Redox Behavior of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ Perovskites for CO_2 Splitting in Thermochemical Cycles. *Topics in Catalysis*, 60 (15–16), 1108–1118, 2017.
- Scheffe, J. R., Li, J., Weimer, A. W. A spinel ferrite/hercynite water-splitting redox cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (8), 3333–3340, 2010.
- Scheffe, J. R., McDaniel, A. H., Allendorf, M. D., Weimer, A. W. Kinetics and mechanism of solar-thermochemical H_2 production by oxidation of a cobalt ferrite-zirconia composite. *Energy and Environmental Science*, 6 (3), 963–973, 2013.
- Scheffe, J. R., Weibel, D., Steinfeld, A. Lanthanum-strontium-manganese perovskites as redox materials for solar thermochemical splitting of H_2O and CO_2 . *Energy and Fuels*, 27 (8), 4250–4257, 2013.
- Schieber, G. L., Stechel, E. B., Ambrosini, A., Miller, J. E., Loutzenhiser, P. G. H_2O splitting via a two-step solar thermoelectrolytic cycle based on non-stoichiometric ceria redox reactions: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (30), 18785–18793, 2017.
- Schwartzwalder, K., Somers, A. W, *Patent US3090094A*, 1963.
- Shao, J., Lin, F., Li, Y., Tang, H., Wang, Z., Liu, P., Chen, G. Co-precipitation synthesized $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxides for no oxidation and enhanced resistance to low concentration of SO_2 by metal addition. *Catalysts*, 9 (6), 516, 2019.
- Sharma, A., Arya, S. K. Hydrogen from algal biomass: A review of production process. *Biotechnology Reports*, 15,66–69, 2017.
- Show, K. Y., Yan, Y. G., Lee, D. J. Biohydrogen production: Status and perspectives. *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, 289, 693–713, 2019.

- Song, H., Luo, S., Huang, H., Deng, B., Ye, J. Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives. *ACS Energy Letters*, 7 (3), 1043–1065, 2022.
- Steinfeld, A., Palumbo, R. Solar Thermochemical Process Technology, *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, 2003, 237-256, 2001.
- Steinfeld, A. Solar thermochemical production of hydrogen - A review. *Solar Energy*, 78 (5), 603–615, 2005.
- Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46 (1-2), 1-184, 2001.
- Tanaka, Misono. Advances in designing perovskite catalysts. *Solid State & Materials Science*, 5 (5), 381–387, (2001).
- Tejuca, L. G., Luis, J., Fierro, G., Tascón, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides, *Advances in Catalysis*, 36, 1989, 237-328, 1989.
- Thomas, J., P.K, Anitha., Thomas, T., Thomas, N. The influence of B-site cation in LaBO₃ (B = Fe, Co, Ni) perovskites on the nanomolar sensing of neurotransmitters. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 332, 129362, 2021.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87 (9–10), 1051–1069, 2015.
- Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M., & Ye, J. Nanophotocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Advanced Materials*, 24 (2), 229–251, 2012.
- Vargas, S. R., dos Santos, P. V., Giraldo, L. A., Zaiat, M., do Carmo M. Anaerobic phototrophic processes of hydrogen production by different strains of microalgae *Chlamydomonas* sp. *FEMS Microbiology Letters*, 365 (9), 2018a.
- Vargas, S. R., dos Santos, P. V, Zaiat, M., do Carmo M. Optimization of biomass and hydrogen production by *Anabaena* sp. (UTEX 1448) in nitrogen-deprived cultures. *Biomass and Bioenergy*, 111 (9), 70–76, 2018b.
- Venkataraman, K. S., Narayanan, K. S. Energetics of collision between grinding media in ball mills and mechanochemical effects. *Powder Technology*, 96 (3), 190-201, 1998.
- Villaseca, L., Moreno, B., & Chinarro, E. Perovskites based on La (Sr)-Mn-O system as electrocatalyst in PEM fuel cell of high temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (8), 7161–7170, 2012.
- Wang, Z., Roberts, R. R., Naterer, G. F., Gabriel, K. S. Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to

hydrogen production technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (21), 16287–16301, 2012.

- Wang, L., Al-Mamun, M., Liu, P., Wang, Y., Yang, H. G., Zhao, H. Notable hydrogen production on $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_3$ perovskites via two-step thermochemical water splitting. *Journal of Materials Science*, 53 (9), 6796–6806, 2018.
- Wang, Y., Suzuki, H., Xie, J., Tomita, O., Martin, D. J., Higashi, M., Kong, D., Abe, R., Tang, J. Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H_2 Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems. *Chemical Reviews*, 118 (10), 5201–5241, 2018.
- Wang, Z., Li, C., Domen, K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. *Chemical Society Reviews*, 48 (7), 2109–2125, 2019.
- Wei, Z., Qiao, H., Yang, H., Zhang, C., Yan, X. Characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (1–2), 855–858, 2009.
- Weinstein, L. A., Loomis, J., Bhatia, B., Bierman, D. M., Wang, E. N., Chen, G. Concentrating Solar Power. *Chemical Reviews*, 115 (23), 12797–12838, 2015.
- Xu, G., Ma, H., Zhong, M., Zhou, J., Yue, Y., He, Z. Influence of pH on characteristics of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by sol-gel auto-combustion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301 (2), 383–388, 2006.
- Xu, J., Chen, G., Yang, T., Wu, H., Li, L., Ma, C., Zhu, C., Wu, Y., Liu, B., Hu, A., Qiu, X., Zhong, L., Shen, J., Huang, A., Guo, Y., Gao, H. Ball milling synthesis and optical properties of Na and Bi ions Co-doped double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$. *Journal of Luminescence*, 255, 119606, 2023.
- Yadav, D., Banerjee, R. A review of solar thermochemical processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 497–532, 2016.
- Yalccin S. A review of nuclear hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 14 (8), 551–561, 1989.
- Yilmaz, F., Balta, M. T., Selbaş, R. A review of solar based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 171–178, 2016.
- Zhu, J., Thomas, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (3–4), 225–233, 2009.
- Zoller, S., Koepf, E., Nizamian, D., Stephan, M., Patané, A., Haueter, P., Romero, M., González-Aguilar, J., Lieftink, D., de Wit, E., Brendelberger, S., Sizmann, A., Steinfeld, A. A solar tower fuel plant for the thermochemical production of kerosene from H_2O and CO_2 . *Joule*, 6 (7), 1606–1616, 2022.

7. PUBLICACIONES Y CONGRESOS

7. Publicaciones

2024

- Pérez A., Orfila M., Linares M., Sanz R., Marugán J., Molina R., Botas J.A., Hydrogen production by isothermal cycles using $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MeO}_{3-\delta}$ (Me = Co, Ni, Fe and Cu). *International Journal of Hydrogen Energy*, 52 (Part A), 1101-1112, 2024.

2022

- Pérez A., Orfila M., Linares M., Sanz R., Marugán J., Molina R., Botas J.A., Hydrogen production by thermochemical water splitting with $\text{La}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{MeO}_{3-\delta}$ (Me = Fe, Co, Ni and Cu) perovskites prepared under controlled pH, *Catalysis Today*, 390–391, 22-33, 2022.

APÉNDICE

Apéndice

A. Tablas de datos termodinámicos

Todos los cálculos descritos se realizarán a partir de los valores de $C_p(T)$, ΔH_f^0 y ΔS_f^0 procedentes de la base de datos facilitada por el programa *HSC Chemistry 6.1* de la compañía *OUTOTEC RESEARCH OY*®. A continuación, se mostrarán los datos en tablas de los diferentes compuestos empleados para los estudios termodinámicos:

Tabla A.1. Propiedades termodinámicas del O₂ en estado gaseoso (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

O ₂ (g)			
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	0,0		
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	205,1		
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-61,2		
T ₁ – T ₂ (K)	298-700	700-1.200	1.200-2.500
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	22,1	29,8	34,9
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	20,9	7,9	1,3
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	1,6	-6,2	-14,1
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-8,2	-2,2	0,2

Tabla A.2. Propiedades termodinámicas del H₂ en estado gaseoso (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

H ₂ (g)	
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	0,0
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	130,7
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-38,9
T ₁ – T ₂ (K)	298-5.000
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	25,9
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	4,8
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	1,6
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-0,4

Tabla A.3. Propiedades termodinámicas del H₂O en estado gaseoso (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

H ₂ O (g)		
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-241,8	
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	188,8	
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-56,5	
T ₁ – T ₂ (K)	298-1.000	1.100-2.800
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	28,4	31,4
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	12,5	14,1
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	1,3	-25,0
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,4	-1,8

Tabla A.4. Propiedades termodinámicas del LaCoO₃ en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

LaCoO ₃ (s)			
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	0,0		
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	111,3		
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-33,2		
T ₁ – T ₂ (K)	200-400	400-500	500-1.000
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	123,6	-2.339,1	-25,6
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-85,9	7.223,1	261,1
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-12,5	796,9	195,1
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	264,5	-5.777,3	-109,3

Tabla A.5. Propiedades termodinámicas del LaFeO₃ en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

LaFeO ₃ (s)			
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-1.393,3		
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	110,6		
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-34,4		
T ₁ – T ₂ (K)	200-400	400-700	700-900
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	63,5	241,5	4.277,8
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	236,4	-289,8	-6.989,4
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-6,4	-67,9	-4.190,0
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-203,9	239,2	3.290,0

Tabla A.6. Propiedades termodinámicas del CeO₂ en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

CeO ₂ (s)		
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-1090,4	
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	62,3	
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-19,7	
T₁ – T₂ (K)	298-2.753	2.573-5.000
A (J·mol⁻¹·K⁻¹)	70,5	120,0
B (J·mol⁻¹·K⁻¹)	9,5	0,0
C (J·mol⁻¹·K⁻¹)	-10,4	0,0
D (J·mol⁻¹·K⁻¹)	0,0	0,0

Tabla A.7. Propiedades termodinámicas del La₂O₃ en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

La ₂ O ₃ (s)	
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-1.795,5
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	127,3
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-39,7
T₁ – T₂ (K)	298-2.300
A (J·mol⁻¹·K⁻¹)	119,6
B (J·mol⁻¹·K⁻¹)	14,5
C (J·mol⁻¹·K⁻¹)	-13,5
D (J·mol⁻¹·K⁻¹)	0,0

Tabla A.8. Propiedades termodinámicas del Al₂O₃ en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

Al ₂ O ₃ (s)		
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-1.675,7	
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	50,9	
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-16,8	
T₁ – T₂ (K)	100-800	800-2.330
A (J·mol⁻¹·K⁻¹)	9,8	115,9
B (J·mol⁻¹·K⁻¹)	294,7	15,6
C (J·mol⁻¹·K⁻¹)	-2,5	-44,3
D (J·mol⁻¹·K⁻¹)	-198,17	-2,4

Tabla A.9. Propiedades termodinámicas del Co_3O_4 en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

Co₃O₄ (s)	
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-910,0
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	114,4
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-35,0
T₁ – T₂ (K)	298-1.226
A (J·mol⁻¹·K⁻¹)	131,7
B (J·mol⁻¹·K⁻¹)	66,0
C (J·mol⁻¹·K⁻¹)	-24,8
D (J·mol⁻¹·K⁻¹)	0,0

Tabla A.10. Propiedades termodinámicas del CoO en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

CoO (s)	
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-237,9
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	53,0
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-16,1
T₁ – T₂ (K)	298-2.078
A (J·mol⁻¹·K⁻¹)	51,3
B (J·mol⁻¹·K⁻¹)	0,3
C (J·mol⁻¹·K⁻¹)	2,8
D (J·mol⁻¹·K⁻¹)	4,3

Tabla A.11. Propiedades termodinámicas del NiO en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

NiO (s)							
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	0,0						
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	15,5						
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-4,6						
T₁ – T₂ (K)	100-298	298-450	450-631	631-700	700-1.200	1.200-1.728	1.728-6.000
A (J·mol⁻¹·K⁻¹)	15,5	16,3	1.042,7	-132,0	12,6	21,0	43,1
B (J·mol⁻¹·K⁻¹)	53,4	36,8	-2.642,2	361,4	22,0	8,8	0,0
C (J·mol⁻¹·K⁻¹)	-0,7	0,2	-442,4	200,0	25,4	18,8	0,0
D (J·mol⁻¹·K⁻¹)	-52,8	-16,2	1.947,0	-267,5	-4,9	0,6	0,0

Tabla A.12. Propiedades termodinámicas del Ni en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

Ni (s)							
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	0,0						
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	15,5						
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-4,6						
T ₁ – T ₂ (K)	100-298	298-450	450-631	631-700	700-1.200	1.200-1.728	1.728-6.000
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	15,5	16,3	1.042,7	-132,0	12,6	21,0	43,1
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	53,4	36,8	-2.642,1	361,4	22,0	8,8	0,0
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-0,7	0,2	-442,4	200,0	25,5	18,8	0,0
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-52,8	-16,2	1.947,0	-267,4	-4,9	0,6	0,0

Tabla A.13. Propiedades termodinámicas del Fe₃O₄ en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

Fe ₃ O ₄ (s)		
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-1.115,5	
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	146,1	
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-44,7	
T ₁ – T ₂ (K)	298-850	850-1.870
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	475,2	49,8
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-873,3	72,5
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-120,5	855,5
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	800,7	0,0

Tabla A.14. Propiedades termodinámicas del FeO en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

FeO (s)					
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-267,3				
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	57,6				
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-17,43				
T ₁ – T ₂ (K)	298-600	600-900	900-1.300	1.300-1.650	1.650-5.000
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	50,3	30,8	90,4	153,7	68,2
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	3,7	46,2	-38,0	-82,1	0,0
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-1,9	11,7	-83,8	-374,8	0,0
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	8,2	-19,3	15,4	22,0	0,0

Tabla A.15. Propiedades termodinámicas del Cu₂O en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

Cu ₂ O (s)		
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-41,0	
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	22,1	
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-6,6	
T ₁ – T ₂ (K)	298-1.517	1-517-4.000
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	64,5	99,9
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	17,6	0,0
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-6,4	0,0
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,0	0,0

Tabla A.16. Propiedades termodinámicas del CuO en estado sólido (HSC Chemistry 6.1 de la compañía OUTOTEC RESEARCH OY®).

CuO (s)		
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-155,8	
ΔS_f^0 (J·mol ⁻¹)	42,7	
ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	-168,5	
T ₁ – T ₂ (K)	298-1.500	1-500-3.000
A (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	48,6	67,0
B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	7,2	0,9
C (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	-7,5	0,0
D (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,0	0,0

B. Cálculo de la cantidad total de H₂ e O₂ de un ciclo termoquímico

$$\frac{\text{Área pico (ppm}\cdot\text{min)}}{1\cdot 10^6} = \text{fracción gas} \cdot \text{min} \quad \text{Ec.B.1}$$

$$\frac{\text{Fracción gas}\cdot\text{min}}{\text{Anchura pico (min)}} = \text{fracción gas} \quad \text{Ec.B.2}$$

El volumen de gas inerte sabiendo el caudal que se emplea del mismo:

$$\text{Volumen inerte (L)} = \text{Caudal gas inerte (L}\cdot\text{min}^{-1}) \cdot \text{anchura pico (min)} \quad \text{Ec.B.3}$$

Una vez se tiene el volumen de gas inerte se puede calcular el volumen total de gas, ya que se conoce la fracción de gas inerte, quedando:

$$\text{Fracción inerte} = 1 - \text{Fracción O}_2 \text{ o H}_2 \quad \text{Ec.B.4}$$

$$\text{Volumen total gas (L)} = \frac{\text{Volumen gas inerte (L)}}{\text{Fracción gas inerte}} \quad \text{Ec.B.5}$$

Se obtiene el volumen de O₂ liberado conociendo el volumen total de gas y la fracción de O₂:

$$\text{Volumen O}_2 \text{ o H}_2 \text{ (L)} = \text{Volumen total gas inerte (L)} \cdot \text{Fracción O}_2 \text{ o H}_2 \quad \text{Ec.B.6}$$

Con el volumen de O₂ o H₂, se puede calcular la cantidad de O₂ o H₂ aplicando la ecuación de los gases ideales.