

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)**



**MEMBRANAS DE SEPARACIÓN DE GASES  
BASADAS EN CONDUCTORES IÓNICOS  
MIXTOS Y SUS APLICACIONES EN CATÁLISIS**

Memoria presentada por  
**SONIA ESCOLÁSTICO ROZALÉN**  
para optar al grado de Doctora en el programa de Química de la UPV

Tesis Doctoral dirigida por  
**Dr. JOSÉ MANUEL SERRA ALFARO**

Valencia, Diciembre 2012



A mis padres

A mis hermanos

A Ximo



“Creo que hay

15.747.724.136.275.002.577.605.653.961.181.555.468.044.717.914.527.116.709.366.2  
31.025.076.185.631.031.296 protones en el Universo, y el mismo número de  
electrones”.

Arthur Stanley Eddington

"Caminando en línea recta no puede uno llegar muy lejos."

Antoine de Saint-Exupéry. El Principito (1943)



## Resumen

Los conductores mixtos protónicos-electrónicos son capaces de conducir simultáneamente protones y electrones a través de su estructura. Sus principales aplicaciones son las membranas de separación de hidrógeno y los reactores catalíticos de membrana. La separación de hidrógeno a alta temperatura es un factor clave en la aplicación de estrategias de pre-combustión en plantas térmicas. Por ejemplo, en sistemas de ciclo combinado el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> pueden separarse después del proceso de gasificación, consiguiendo una corriente final de CO<sub>2</sub> húmedo que puede ser licuado y almacenado. Otra aplicación importante de estos materiales es la integración de los reactores de membrana en reactores catalíticos para llevar a cabo reacciones como el acoplamiento no oxidativo de metano y su aromatización, el reformado de hidrocarburos y la reacción *water gas shift*. Estos reactores permiten la extracción controlada y continua de hidrógeno produciendo un desplazamiento del equilibrio termodinámico, obteniendo de ese modo mayores rendimientos de reacción al evitar el contacto directo entre reactantes. La ventaja de las membranas densas conductoras protónicas es que la separación de hidrógeno no requiere la aplicación de un campo o corriente eléctrica externa. El hidrógeno permea a través de la membrana cuando existe un gradiente químico de hidrógeno, debido a la difusión ambipolar de los protones y electrones. Para que un óxido sea conductor de protones debe poseer las siguientes propiedades: tener una estructura deficiente en oxígeno, absorber agua en su estructura y permitir el rápido transporte de los protones una vez se han incorporado en la estructura. Dentro de este tipo de materiales, la tesis se ha centrado en el desarrollo y caracterización de compuestos basados en la familia de los zirconatos (BaZrO<sub>3</sub>) y más ampliamente en la familia de los wolframatos (Ln<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>).

Los objetivos marcados en el estudio de los compuestos pertenecientes a la familia de los zirconatos fueron: la mejora de la conductividad protónica y electrónica de los materiales, la disminución de la resistencia del borde de grano (que limita la conductividad en este tipo de compuestos) y la mejora de la estabilidad en atmósferas con CO<sub>2</sub>. Esta mejora se llevó a cabo mediante la sustitución parcial de la posición B (Zr) del compuesto de referencia seleccionado, BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>, con elementos de transición interna y externa y mediante el aumento de Y en la muestra. Los elementos empleados en la sustitución fueron Mn, Fe y Pr.

En el caso de los materiales basados en la familia de los wolframatos, la optimización de las propiedades electroquímicas y de estabilidad se realizó siguiendo diferentes estrategias:

(a) Síntesis y desarrollo de los compuestos basados en el sistema  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , donde Ln: La, Er, Eu y Nd, obteniéndose la fase pura a temperaturas inferiores a 1000 °C con tamaños de partícula en el rango nanométrico. La obtención de estos materiales en la escala nanométrica permite reducir la temperatura de sinterización para la obtención de membranas densas, reduciendo costes en la fabricación y evitando la posible evaporación de algunos elementos que desemboca en el deterioro de las propiedades de los materiales.

(b) Selección y estudio de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y posterior optimización de éstos mediante la sustitución parcial tanto del lantánido como del wolframio. Los lantánidos empleados para la sustitución de la posición A fueron: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Yb, mientras que en la posición B se empleó Mo, Re y U.

Para todos los compuestos descritos se realizó un estudio exhaustivo de la estructura cristalina en función de la temperatura de sinterización y de los elementos sustituyentes empleados. Las propiedades electroquímicas se analizaron sistemáticamente mediante medidas de conductividad total en diferentes atmósferas y temperaturas con el objetivo de discernir las especies portadoras predominantes, ya que estos materiales presentan conducción de iones oxígeno, protones y conducción electrónica (electrones y huecos electrónicos) dependiendo de la temperatura, la  $p\text{O}_2$  y la  $p\text{H}_2\text{O}$ . También se estudió la incorporación de  $\text{H}^+/\text{D}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  en la estructura. Para los materiales más prometedores se realizaron medidas de permeación de hidrógeno. En estas medidas se estudiaron diferentes factores que influyen en el flujo de hidrógeno obtenido: (a) la influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación, (b) el grado de humidificación y (c) la temperatura de operación. Por último se evaluó la estabilidad de estos compuestos en atmósferas con  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , resultando todos ellos estables en las condiciones estudiadas.

Mediante la sustitución parcial de los compuestos se consiguió mejorar el flujo de hidrógeno obtenido para los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . De hecho, mediante la sustitución parcial del  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se obtuvieron flujos de hidrógeno de  $0.095 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 700 °C, valor cinco veces superior al obtenido con el compuesto sin sustituir y uno de los más altos descritos en bibliografía hasta el momento.

## Resum

Els conductors mixts protònics-electrònics són capaços de conduir simultàniament a través de la seua estructura protons i electrons. Les seues principals aplicacions són les membranes de separació d'hidrogen i els reactors catalítics de membrana. La separació d'hidrogen a alta temperatura és un factor clau en l'aplicació d'estratègies de pre-combustió en plantes tèrmiques. Per exemple, en sistemes de cicle combinat el CO<sub>2</sub> i l'H<sub>2</sub> poden separar-se després del procés de gasificació, aconseguint un corrent final de CO<sub>2</sub> humit que pot ser liquat i emmagatzemat. Una altra aplicació important d'aquests materials és la integració dels reactors de membrana en reactors catalítics, per dur a terme reaccions com l'acoblament no oxidatiu de metà i la seua aromatització, el reformat d'hidrocarburs i la reacció *water gas shift*. Aquests reactors permeten l'extracció controlada i contínua d'hidrogen produint un desplaçament de l'equilibri termodinàmic, obtenint d'aquesta manera majors rendiments de reacció en evitar el contacte directe entre reactants. L'avantatge de les membranes denses conductores protòniques és que la separació d'hidrogen no requereix l'aplicació d'un camp o corrent elèctric extern. L'hidrogen és transportat a través de la membrana quan existeix un gradient químic d'hidrogen, a causa de la difusió ambipolar dels protons i electrons. Perquè un òxid sigui conductor de protons ha de posseir les següents propietats: tenir una estructura deficient en oxigen, absorbir aigua en la seua estructura i permetre el ràpid transport dels protons una vegada s'han incorporat en l'estructura.

Dins d'aquest tipus de materials, la tesi s'ha basat en el desenvolupament i caracterització de compostos basats en la família dels *zirconatos* (BaZrO<sub>3</sub>) i més àmpliament en la família dels *wolframatos* (Ln<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>).

Els objectius fixats en l'estudi dels compostos pertanyents a la família dels *zirconatos* van ser: la millora de la conductivitat protònica i electrònica dels materials, la disminució de la resistència de la vora de gra (que limita la conductivitat en aquest tipus de compostos) i la millora de l'estabilitat en atmòsferes amb CO<sub>2</sub>. Aquesta millora es va dur a terme mitjançant la substitució parcial de la posició B (Zr) del compost de referència seleccionat, BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>, amb elements de transició interna i externa i mitjançant l'augment de Y en la mostra. Els elements emprats en la substitució van ser Mn, Fe i Pr.

En el cas dels materials basats en la família dels *wolframatos*, l'optimització de les propietats electroquímiques i d'estabilitat es va realitzar seguint diferents estratègies:

(a) Síntesi i desenvolupament dels compostos basats en el sistema  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , on Ln: La, Er, Eu i Nd, obtenint-se la fase pura a temperatures inferiors a 1000 °C amb grandàries de partícula en el rang nanomètric. L'obtenció d'aquests materials en l'escala nanomètrica permet reduir la temperatura de sinterització per a l'obtenció de membranes denses, reduint costos en la fabricació i evitant la possible evaporació d'alguns elements que pot produir la pèrdua de les propietats dels materials.

(b) Selecció i estudi dels compostos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  i  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  i posterior optimització d'aquests mitjançant la substitució parcial tant del lantànid com del wolframi. Els lantànids emprats per a la substitució de la posició A van ser: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb i Yb, mentre que en la posició B es va emprar Mo, Re i U.

Per a tots els compostos descrits es va realitzar un estudi exhaustiu de l'estructura cristal·lina en funció de la temperatura de sinterització i dels elements substituents emprats. Les propietats electroquímiques es van analitzar sistemàticament mitjançant mesures de conductivitat total en diferents atmòsferes i temperatures amb l'objectiu de reconèixer les espècies portadores predominants, perquè aquests materials presenten conducció d'ions oxigen, protons i conducció electrònica (electrons i forats electrònics) dependent de la temperatura, la  $p\text{O}_2$  i la  $p\text{H}_2\text{O}$ . També s'ha estudiat la incorporació de  $\text{H}^+/\text{D}^+$  i  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  en l'estructura. Per als materials més prometedors es van realitzar mesures de permeació d'hidrogen. En aquestes mesures es van estudiar diferents factors que influeixen en el flux d'hidrogen obtingut: (a) la influència de la concentració d'hidrogen en l'alimentació, (b) el grau d'humidificació i (c) la temperatura d'operació. Finalment es va avaluar l'estabilitat d'aquests compostos en atmòsferes amb  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ , resultant tots ells estables en les condicions estudiades.

Mitjançant la substitució parcial dels compostos es va aconseguir millorar el flux d'hidrogen obtingut per als compostos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  i  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . De fet, mitjançant la substitució parcial del  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  es van obtenir fluxos d'hidrogen de  $0.095 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 700 °C, valor cinc vegades superior a l'obtingut amb el compost sense substituir i un dels més alts descrits en bibliografia fins al moment.

## Summary

Mixed protonic-electronic conductors can simultaneously transport protons and electrons through their structure and they can be applied as hydrogen separation membranes and catalytic membrane reactors. Hydrogen separation at high temperature is a key step in power plants applying pre-combustion strategies, e.g. integrated gasification combined cycle (IGCC), where CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> are separated after fuel gasification and shift, resulting in a final exhaust stream consisting of humid CO<sub>2</sub>, which can readily be liquefied and stored. Another challenging use of hydrogen-permeable membranes is the integration in new catalytic reactors, e.g. non-oxidative coupling of methane and aromatization, hydrocarbon reforming and water gas shift reaction. These membrane reactors allow the continuous and controlled hydrogen removal or feeding and consequently enable to surpass equilibrium conversion or increase product selectivity by avoiding the direct contact between reactants.

Hydrogen separation does not require the application of any electrical field or external current, main advantage of dense proton conducting membranes. When a hydrogen chemical potential gradient exists, hydrogen permeation occurs due to the ambipolar diffusion of protons and electrons. The proton conductor oxide requirements are: to have a deficient oxygen structure, to incorporate water in their structure and to allow the fast transport of protons when they are incorporated in the structure. Specifically, the present thesis is based in the development and characterization of compounds based on zirconates (BaZrO<sub>3</sub>) and more widely on tungstates (Ln<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>).

The aim of the study about zirconate based compounds was: the improvement of the protonic and electronic conductivity, the reduction of grain boundary resistance (that limit the conductivity in this kind of compounds) and the improvement of the stability in CO<sub>2</sub> containing gases. The improvement of the total conductivity was achieved by the partial substitution in the B-position (Zr) in the selected reference compound, BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>, with internal and external transition elements and by the increase of the Y quantity in the sample. The used elements were: Mn, Fe and Pr.

In the case of tungstates based compounds, the optimization of electrochemical properties and stability was achieved by following different strategies:

(a) Synthesis and development of compounds based on the system  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  for Ln: La, Er, Eu and Nd obtaining a pure phase at temperatures lower than 1000 °C with crystal size in the nanometer range. Nanometer range materials allow to reduce production cost and to avoid the possible evaporation of some elements that can produce the degradation of the materials.

(b) Selection and study of the compounds  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  and  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  and later optimization by partial substitution of both, lanthanide and W. Lanthanides used for the A position substitution were: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb and Yb and Mo, Re and U were used in the B position.

An exhaustive study of the crystalline structure as a function of the sintering temperature and the effect of the dopants was performed for all described compounds. Due to the multi-species transport (oxygen ion, protons, electrons and electron holes) that these compounds present depending on temperature,  $p\text{O}_2$  and  $p\text{H}_2\text{O}$ , electrochemical properties were analysed systematically by total conductivity measurements in different atmospheres and temperatures in order to discern the predominant charge carrier species. The incorporation of  $\text{H}^+/\text{D}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  in the structure was also studied. For the most promising materials, hydrogen permeation measurements were performed and the influence of the different factors was studied: (a) hydrogen concentration in the feed, (b) humidification degree and (c) operation temperature. Finally, it was evaluated the stability of these compounds in  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  containing atmospheres. All the analysed compounds were stable in the studied conditions.

$\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  and  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  hydrogen flow was improved by partial substitution of Ln and W. In fact, by partial substitution of  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  compound, a hydrogen flow of  $0.095 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  was reached at 700 °C, value five times higher than the obtained with the undoped compound and one of the highest reported nowadays in bulk membranes.

## ÍNDICE

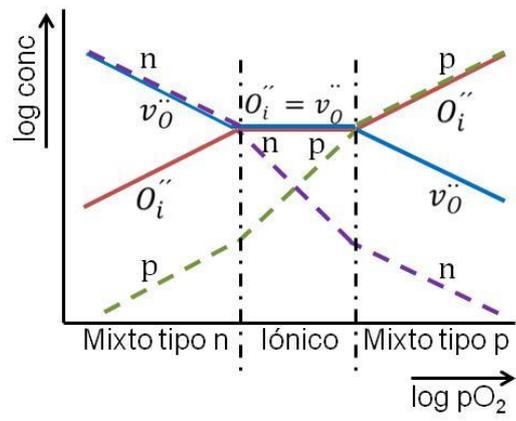
<b>Resumen</b>	<b>vii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Sinopsis	1
1.2. Contexto y justificación	2
1.2.1. Captura del CO <sub>2</sub>	3
1.2.2. Intensificación de procesos	8
1.3. Membranas inorgánicas para la separación de gases y su aplicación	9
1.3.1. Tipos de membranas inorgánicas	9
1.3.2. Aplicaciones de los reactores de membrana	13
1.4. Conductores mixtos iónicos y electrónicos	18
1.4.1. Fundamentos de los materiales iónicos	18
1.5. Conductores protónicos	26
1.5.1. Formación de defectos protónicos	26
1.5.2. Mecanismo de transporte	27
1.5.3. Efecto isotópico	30
1.6. Materiales	32
1.6.1. Materiales tipo perovskita	32
1.6.2. Materiales tipo fluorita	35
1.7. Referencias	38
<b>2. Procedimiento experimental</b>	<b>45</b>
2.1. Síntesis	45
2.1.1. Reacción en estado sólido	45
2.1.2. Método sol-gel	46
2.2. Procesado de materiales	49
2.2.1. Acondicionamiento del tamaño de partícula	49
2.2.2. Fabricación de lingotes	51
2.2.3. Fabricación de membranas	51
2.3. Caracterización estructural	53
2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	53
2.3.2. Espectrometría Raman	55
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido	56
2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión	57
2.4. Métodos termométricos	59
2.4.1. Análisis termogravimétrico (TG)	59
2.4.2. Reducción a temperatura programada (TPR)	59
2.5. Caracterización electroquímica	60
2.5.1. Conductividad total	60
2.5.2. Conductividad parcial o números de transporte	62
2.6. Permeación de hidrógeno	64
2.6.1. Reactor de membrana	64
2.6.2. Medidas de permeación	65
2.6.3. Análisis de productos y cálculo del flujo de hidrógeno	66
2.6.4. Control del reactor	67
2.7. Referencias	68

<b>3.</b>	<b>Objetivos y motivación.....</b>	<b>73</b>
<b>4.</b>	<b>Preparación y caracterización de materiales nanocrystalinos conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema <math>\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}</math> ....</b>	<b>77</b>
	4.1. Caracterización estructural .....	77
	4.2. Caracterización electroquímica .....	85
	4.3. Estabilidad y compatibilidad química .....	90
	4.4. Resumen .....	93
	4.5. Referencias .....	95
<b>5.</b>	<b>Optimización de materiales conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema <math>(\text{Nd}_{5/6}\text{Ln}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}</math>.....</b>	<b>99</b>
	5.1. Caracterización estructural .....	100
	5.2. Caracterización electroquímica .....	107
	5.3. Estudio de la incorporación de protones en la estructura .....	118
	5.4. Permeación de hidrógeno .....	121
	5.4.1. Efecto del grado de hidratación de la membrana .....	121
	5.4.2. Efecto de la $\text{pH}_2$ .....	126
	5.4.3. Efecto del dopante .....	127
	5.5. Números de transporte del compuesto $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ .....	135
	5.6. Estabilidad en atmósferas con $\text{CO}_2$ y otros gases ácidos.....	140
	5.7. Resumen .....	144
	5.8. Referencias .....	148
<b>6.</b>	<b>Optimización de materiales conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema <math>\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{11.25-\delta}</math> .....</b>	<b>153</b>
	6.1. Estudio del sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ .....	154
	6.1.1. Caracterización estructural.....	154
	6.1.2. Caracterización electroquímica .....	156
	6.2. Estudio del sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ .....	163
	6.2.1. Caracterización estructural.....	163
	6.2.2. Caracterización electroquímica .....	165
	6.2.3. Permeación de hidrógeno .....	173
	6.3. Estudio del sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ .....	175
	6.3.1. Caracterización estructural.....	175
	6.3.2. Caracterización electroquímica .....	178
	6.3.3. Estudio del $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ .....	184
	6.3.4. Estabilidad en atmósferas con $\text{CO}_2$ .....	193
	6.4. Resumen .....	194
	6.5. Referencias .....	199
<b>7.</b>	<b>Desarrollo y optimización de materiales basados en el sistema <math>\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}</math> .....</b>	<b>205</b>
	7.1. Caracterización estructural .....	205
	7.2. Caracterización electroquímica .....	208
	7.2.1. Estudio de la conductividad total en función de la atmósfera.....	208
	7.2.2. Estudio de la cinética de hidratación y oxidación mediante medidas de relajación de la conductividad.....	211
	7.3. Permeación de hidrógeno .....	218
	7.3.1. Influencia del grado de humidificación .....	218
	7.3.2. Influencia de la $\text{pH}_2$ .....	223
	7.4. Estabilidad en atmósferas con $\text{CO}_2$ y otros gases ácidos.....	225

7.5. Optimización mediante la sustitución parcial.....	227
7.5.1. Sistema $(La_{6-x}Ln_x)_5.5WO_{11.25-\delta}$ .....	227
7.5.2. Sistema $La_{5.5}W_{0.8}B_{0.2}O_{11.25-\delta}$ .....	233
7.6. Resumen .....	243
7.7. Referencias .....	246
<b>8. Desarrollo y optimización de materiales conductores mixtos protónicos - electrónicos basados en el sistema <math>BaZr_{1-x}Y_xM_yO_{3-\delta}</math>.....</b>	<b>251</b>
8.1. Caracterización estructural .....	251
8.2. Caracterización electroquímica .....	252
8.3. Permeación de hidrógeno .....	260
8.3.1. Influencia del grado de humidificación .....	261
8.3.2. Influencia de la temperatura y de la $pH_2$ .....	264
8.4. Estabilidad en atmósferas reductoras y con $CO_2$ .....	267
8.5. Resumen .....	270
8.6. Referencias .....	272
<b>9. Conclusiones .....</b>	<b>277</b>
9.1. Materiales basados en el sistema $Ln_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ .....	277
9.2. Materiales basados en el sistema $(Nd_{5/6}Ln_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ .....	278
9.3. Materiales basados en el sistema $Nd_{5.5}W_{1-x}B_xO_{11.25-\delta}$ .....	280
9.4. Materiales basados en el sistema $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ .....	283
9.5. Materiales basados en el sistema $BaZr_{1-x}Y_xM_yO_{3-\delta}$ .....	284
<b>FIGURAS Y TABLAS .....</b>	<b>I</b>
<b>CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA.....</b>	<b>XIX</b>



1



# INTRODUCCIÓN



## **1. Introducción**

### **1.1. Sinopsis**

En la presente tesis se pretende desarrollar y caracterizar compuestos conductores mixtos protónicos-electrónicos que puedan ser de aplicación en la separación de hidrógeno a alta temperatura. Por tanto, en esta introducción se pretende contextualizar el ámbito de aplicación de este tipo de materiales y explicar los fundamentos de su funcionamiento.

A continuación se realiza una breve sinopsis de la introducción para facilitar la comprensión de ésta. En primer lugar se tratará la problemática de la emisión de CO<sub>2</sub> y los métodos de separación que se plantean actualmente para su posterior almacenamiento. También se explicará el concepto de intensificación de procesos que se fundamenta en la mejora de los procesos químicos, evitando etapas de separación y subproductos.

En ambas aplicaciones, la implantación de las membranas de separación de gases a alta temperatura y reactores catalíticos de membrana pueden ser claves en su desarrollo. Existen diversos tipos de membranas inorgánicas que pueden aplicarse en dichos procesos, de las que se detallarán las ventajas e inconvenientes que poseen cada una de ellas. Debido a sus características y la temperatura de operación necesaria se consideran las membranas basadas en conductores mixtos como las más apropiadas para su integración en las estrategias de captura de CO<sub>2</sub> y en la intensificación de procesos. Debido a que esta tesis se basa en el estudio de membranas densas fabricadas con conductores mixtos protónicos-electrónicos, se tratarán en detalle las reacciones en las que éstas son de aplicación. En los siguientes apartados se profundizará en los fundamentos de los conductores mixtos iónicos electrónicos, para finalmente detallar las propiedades de los conductores protónicos, así como los materiales más relevantes desarrollados hasta el momento.

## 1.2. Contexto y justificación

Según los datos de la Administración de Información Energética de los Estados Unidos de América (*U.S. Energy Information Administration-EIA*) el consumo energético en el año 2035 será un 60% superior al correspondiente al año 2005 (véase Figura 1.1a) [1]. De este aumento en el consumo de energía, se estima que un 80% provendrá de la energía producida a partir de combustibles fósiles, provocando un aumento significativo de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera como se observa en la Figura 1.1b, que puede contribuir de forma negativa al calentamiento global.

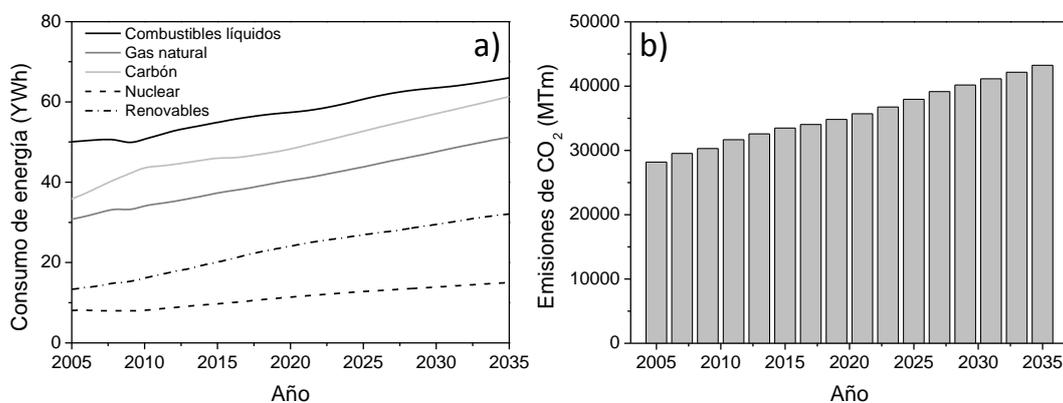


Figura 1.1: Evolución y previsión del consumo de energía clasificada según la fuente en YWh ( $10^{21}$  kWh) (a) y de las emisiones de CO<sub>2</sub> (b).

Las emisiones de CO<sub>2</sub> debidas a la producción de energía eléctrica podrían reducirse mediante la integración de estrategias de captura en grandes plantas térmicas. Los métodos mediante los cuales sería factible esta captura en plantas térmicas se pueden dividir en tres grupos [2,3,4,5,6]: captura post-combustión, oxidación y pre-combustión (captura de CO<sub>2</sub> anterior a la combustión).

Por otro lado, las industrias químicas y petroquímicas ocupan una importante posición en la economía mundial y son unos de los principales sectores consumidores de energía, a la vez que representan una de las mayores fuentes de contaminación industrial. Las industrias químicas y petroquímicas se basan en la reacción química y los procesos de separación, por lo que las mejoras en la eficiencia del consumo de las reacciones son factores clave para reducir el gasto energético, las fuentes y los problemas medioambientales asociados con los procesos industriales. La aplicación de la intensificación de procesos tiene en cuenta todos estos factores y mediante su

implantación se pretende conseguir plantas químicas más compactas, seguras, eficientes energéticamente y con procesos medioambientalmente sostenibles.

Tanto la captura de  $\text{CO}_2$  como la intensificación de procesos se presentan como dos herramientas que permitirían reducir las emisiones perjudiciales para el medio ambiente y disponer de procesos energéticamente más eficientes. En los siguientes apartados se van a detallar las principales características de ambos y la posible aplicación de las membranas de separación de gases a alta temperatura en ambas técnicas, específicamente, en la separación de hidrógeno.

### 1.2.1. Captura del $\text{CO}_2$

Actualmente se plantean tres técnicas para capturar el  $\text{CO}_2$  en las plantas térmicas: post-combustión, oxicomustión y pre-combustión. En la Figura 1.2 se han representado las etapas más relevantes que componen estas técnicas.

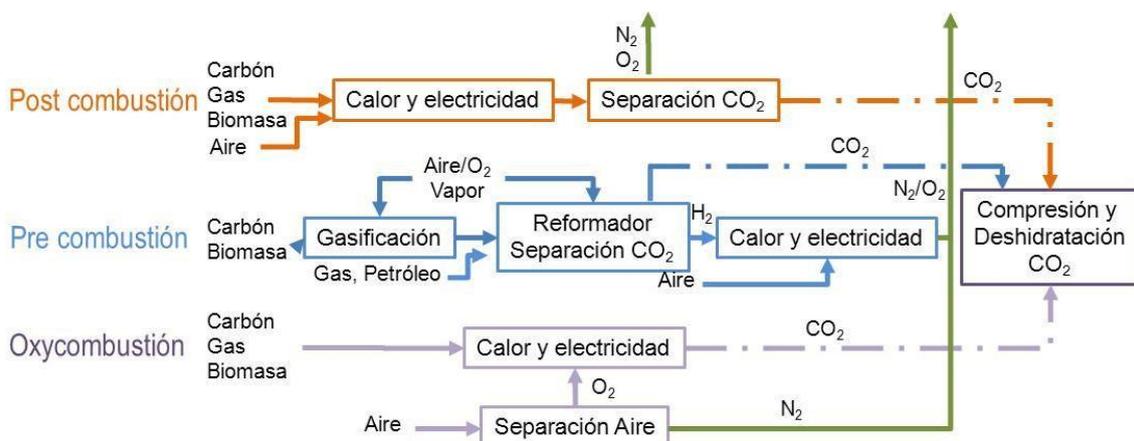


Figura 1.2: Esquema de la captura de  $\text{CO}_2$  en los procesos de post-combustión, pre-combustión y oxicomustión.

#### 1. Captura post-combustión.

En este método el  $\text{CO}_2$  proveniente de los gases de combustión, tanto en una planta de ciclo combinado como en una central térmica de carbón se separa mediante el uso de solventes químicos o físicos. Esta tecnología, ya desarrollada y utilizada en diversos procesos de la industria química, permite la separación de  $\text{CO}_2$  a temperaturas relativamente bajas y con bajas concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa final. Los procesos de absorción química constituyen el método más utilizado industrialmente para la separación de  $\text{CO}_2$  de un flujo de gases, siendo una tecnología madura en el

campo de la purificación de gas natural y la producción de CO<sub>2</sub> para usos comerciales. Los reactivos comúnmente utilizados en los procesos de absorción química están basados en disoluciones acuosas de alcanolaminas, como la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) y metildietanolamina (MDEA).

Las ventajas de esta tecnología son la disponibilidad comercial, una mínima modificación de las centrales existentes para su implementación y la posibilidad de utilizar varios sistemas en serie de forma que se optimice el proceso. Sin embargo, si se aplica en una central térmica de carbón se debe de tratar un mayor volumen de gases respecto a las llamadas tecnologías de separación de CO<sub>2</sub> de pre-combustión. Además, la presencia de impurezas (SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>) afecta al sistema de captura, siendo necesaria la adición de una etapa de compresión posterior y el uso de nuevas materias primas, muchas de ellas tóxicas además de la generación de residuos como el sulfuro amónico, altamente tóxico. Esta técnica requiere de un equipamiento de grandes dimensiones, tanto para la eliminación del CO<sub>2</sub> como para el manejo de los productos químicos. Por otro lado, consume energía del proceso que produce pérdidas adicionales de presión en la corriente gaseosa final, dando lugar a una reducción de la eficiencia energética, además de un alto consumo energético en la regeneración del absorbente.

## 2. Oxicombustión

Las tecnologías de oxicombustión están basadas en la combustión directa del combustible fósil con oxígeno en ausencia de nitrógeno. El uso del término combustión *oxy-fuel* a menudo se refiere a la combustión del gas natural o carbón con CO<sub>2</sub> reciclado de la corriente gaseosa final como gas inerte, para mantener las temperaturas de combustión a un nivel permisible (este proceso suele denominarse como combustión O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>). Normalmente, se asume que el oxígeno para la combustión proviene de una unidad de separación de destilación criogénica de aire. Al utilizar oxígeno puro como comburente, los gases de combustión van a ser fundamentalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Por tanto, una de las ventajas de la oxicombustión es que el CO<sub>2</sub> se obtiene con elevada pureza de modo que puede ser separado del agua con relativa facilidad en un condensador.

Las ventajas de la oxicombustión son: (a) la tecnología básica está actualmente desarrollada y los costes de inversión para aplicarla son razonables, así como el coste de

la tonelada de CO<sub>2</sub> capturada; (b) la reducción del caudal de gases al suprimir el nitrógeno implica una reducción de los volúmenes del hogar y de las calderas, con las consiguientes sinergías económicas y reducción de costes; (c) la generación de una corriente rica en CO<sub>2</sub> (90 a 95%) y pobre en NO<sub>x</sub>; (d) la mejora de la transferencia de calor especialmente debido a los mayores contenidos en CO<sub>2</sub> (debido a que la transferencia de calor por radiación a las paredes será más intensa) y elevada temperatura.

El mayor inconveniente de esta tecnología viene dado por el alto consumo energético de la unidad auxiliar de separación de aire (ASU), que suele ser la destilación criogénica. La destilación criogénica es una técnica que permite separar el O<sub>2</sub> del aire que consta de diversas etapas, entre ellas la compresión y purificación del aire, posterior enfriamiento del aire mediante un intercambiador criogénico y por último la separación del O<sub>2</sub> en una columna de destilación. Esta técnica lleva asociado un elevado consumo de auxiliares. Sin embargo, este alto consumo en la obtención del O<sub>2</sub> puro podría disminuirse significativamente con la aplicación de membranas cerámicas para la separación de oxígeno a alta temperatura.

### 3. Pre-combustión (captura de CO<sub>2</sub> anterior a la combustión)

Las tecnologías de pre-combustión pretenden eliminar la molécula de carbono existente en el gas de síntesis proveniente de la gasificación/reformado del carbón o gas natural, previamente a su combustión en una turbina de gas en ciclo combinado (*IGCC*-siglas en inglés del término Gasificación Integrada en Ciclo Combinado). De esa manera se consigue un combustible cuyos principales componentes son hidrógeno y agua. Para ello, el CO<sub>2</sub> presente en los gases ha de ser separado para su posterior compresión y almacenamiento. La principal ventaja de estos procesos es la mayor concentración de CO<sub>2</sub> en los gases y la baja cantidad de impurezas, lo que permite emplear un sistema de absorción química o física del CO<sub>2</sub> en condiciones muy favorables.

Por tanto, con la pre-combustión se conseguiría una producción de H<sub>2</sub> puro y se realizaría principalmente en plantas IGCC. En todos los casos la idea es producir un gas

de síntesis ( $H_2$  y  $CO$ ) que mediante la reacción de desplazamiento de agua-gas (*Water gas shift*-en inglés)<sup>1</sup> convierte el  $CO$  en  $CO_2$ .

El gas de síntesis generado en un sistema IGCC, y que alimenta a la turbina de gas, es fundamentalmente  $CO$  e  $H_2$ . La eliminación del carbono en este proceso se consigue mediante la combinación de los siguientes pasos: (a) eliminación del  $H_2S$  y los mercaptanos (azufre orgánico) del gas de síntesis hasta niveles muy bajos; (b) conversión del  $CO$  en  $CO_2$ ; (c) captura de  $CO_2$  mediante un proceso de absorción química o física quedando en los gases tratados únicamente  $H_2$  diluido con  $N_2$ .

Para las tres técnicas, en la etapa final del proceso se debe producir el licuado del  $CO_2$ , el transporte y finalmente, el almacenamiento.

Para llevar a cabo el transporte del  $CO_2$  licuado se puede aplicar la experiencia en transporte a gran escala de gas natural. Sin embargo, antes de poder aplicar esta tecnología sería preciso analizar los problemas de corrosión, así como de fugas y su control.

Entre las opciones de almacenamiento de  $CO_2$  se ha planteado la inyección en océanos, pero existen tratados y legislaciones que regulan la experimentación en este campo. Otra opción es la carbonatación mineral que consiste en una reacción entre el  $CO_2$  y silicatos cálcicos o magnésicos que darían lugar a la formación de carbonatos cálcicos y a sílice. El gran inconveniente de esta tecnología es su elevado coste económico, así como un gran coste ambiental que daría lugar a una minería a gran escala con sus problemas asociados. Así que, como primera opción se maneja el almacenamiento geológico del  $CO_2$ . Esta solución presenta como inconveniente la falta de conocimiento del potencial y la localización geográfica, es decir, el almacén se halla en un lugar concreto y es preciso transportar el  $CO_2$  desde la central hasta dicho almacén. Entre las ventajas de esta tecnología se encuentra que es aplicable directamente debido a la experiencia existente en el campo de exploración y producción de petróleo, gas y carbón, así como en inyección de residuos y protección de aguas subterráneas. Existen tres posibles líneas en el almacenamiento geológico: (a) depósitos

---

<sup>1</sup> La reacción de desplazamiento de agua-gas, en inglés conocida como Water Gas Shift, se indicará con las siglas WGS durante toda la tesis.

de hidrocarburos (gas o petróleo), (b) capas de carbón no explotable y, (c) las llamadas formaciones salinas profundas, formaciones permeables con agua salada.

Dentro de los depósitos de hidrocarburos se pueden encontrar los que todavía contienen hidrocarburos y en los que las reservas ya se han agotado. En los depósitos de hidrocarburos aún en explotación, el CO<sub>2</sub> podría ser utilizado como un apoyo para la producción, dando lugar a una producción terciaria de petróleo, uso para el que el CO<sub>2</sub> se ha venido empleando desde hace décadas. Si bien en esta nueva tecnología la inyección se haría de forma que el CO<sub>2</sub> no saliera a la superficie junto con el petróleo sino que se quedara almacenado en el subsuelo. La opción de las capas de carbón no explotables es especialmente interesante cuando contienen gas natural, componente del conocido grisú<sup>2</sup>, de modo que la inyección de CO<sub>2</sub> aporta también un beneficio.

Los tres sistemas explicados para la captura de CO<sub>2</sub> producen una reducción significativa de la eficiencia térmica con respecto a las plantas existentes de generación de energía sin captura de CO<sub>2</sub> y requieren equipamiento o diseños de nuevos componentes. Lo que significa que tanto la construcción como la operación de una planta térmica basada en alguno de los tres sistemas tendrían un coste elevado. Por este motivo, es de vital importancia identificar mejoras en los procesos, con el objetivo de mejorar la eficiencia energética y reducir el coste de la captura de CO<sub>2</sub>. En las tres posibilidades explicadas, el fundamento es la separación de especies gaseosas. El agua puede ser fácilmente separada por condensación, pero para otras especies, las cuales se encuentran en fase gaseosa en las condiciones de operación de las plantas térmicas, la separación es muy complicada. Para realizar esta separación de gases a alta temperatura encontramos diferentes opciones, y entre ellas, las membranas inorgánicas se presentan como candidatas prometedoras para esta aplicación. Las separaciones más relevantes estarían integradas en los procesos de separación de oxígeno del aire, la separación de hidrógeno de CO<sub>2</sub>/CO/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O o la separación de CO<sub>2</sub> de la mezcla H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CO/CH<sub>4</sub>.

---

<sup>2</sup> El grisú está formado principalmente por metano. Según los yacimientos, aparecen otros gases, principalmente etano, dióxido de carbono, nitrógeno y, en menor proporción, argón, helio e hidrógeno

### 1.2.2. Intensificación de procesos

La Intensificación de Procesos (IP) es una disciplina emergente dentro de la Ingeniería Química. La IP se basa en el desarrollo de tecnologías de menor tamaño, con menor número de operaciones básicas del proceso y más eficientes energéticamente [7]. Este concepto también se emplea respecto de la reducción en la generación de residuos y productos secundarios. Por tanto, con la implantación de la IP se pretende obtener un beneficio desde el punto de vista ambiental, económico o social. La primera definición de intensificación de procesos fue dada por Ramshaw [8], que la describió exclusivamente en términos de reducción de los tamaños de planta y equipamiento. Actualmente, esta definición se ha ampliado y la IP se puede dividir en dos grandes áreas:

1. Intensificación de procesos a nivel de equipos: uso de reactores multifuncionales como, por ejemplo, reactores de membrana, la miniaturización mediante el empleo de micro-reactores y/o mejorando la transferencia de masa y calor, etc.

2. Intensificación de procesos a nivel de métodos: integración en un mismo equipo (reactor multifuncional) varias operaciones tales como reacción/separación, destilación/reacción, etc., también se incluye en este apartado el empleo de fuentes de energía alternativas (luz, ultrasonidos, etc.).

Puede existir superposición en algunos aspectos entre ambos campos de aplicación; dado que, por ejemplo, el empleo de nuevas metodologías puede requerir también el desarrollo de nuevos equipos y viceversa.

En este ámbito, las membranas inorgánicas también presentan considerables ventajas si se implementan como reactores catalíticos de membrana. Estos reactores permitirían un menor consumo de energía, menor contaminación y una mejora de la separación, selectividad y rendimiento de los procesos [9,10]. Los diferentes tipos de membranas disponibles serán tratados en detalle en el siguiente apartado, así como los diferentes procesos en los que las membranas pueden ser aplicadas.

### 1.3. Membranas inorgánicas para la separación de gases y su aplicación

#### 1.3.1. Tipos de membranas inorgánicas

Existen diversos tipos de membranas inorgánicas que permiten la separación de  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO_2$ . Las membranas pueden ser divididas en dos categorías de acuerdo a sus características estructurales, las cuales pueden tener un impacto significativo en su rendimiento como separadores y/o como reactores: membranas densas y membranas porosas. Al contrario que en las membranas porosas, las membranas densas no presentan poros o huecos.

La forma de los poros está fuertemente influenciada por el método de preparación y se pueden presentar como poros rectos a través del espesor de la membrana o poros interconectados con elevada tortuosidad. Ambos tipos de membranas, porosas y densas, pueden depositarse sobre sustratos porosos, cuya función es aumentar la resistencia mecánica de la membrana permitiendo reducir su espesor. Cuando la capa de separación y el soporte diseñado no son distinguibles y presentan una estructura y composición homogénea en la dirección del espesor de la membrana, toman el nombre de membranas simétricas (también toman este nombre cuando son autosuportadas, es decir, no existe soporte poroso). Por otro lado, cuando la capa de la membrana y la estructura del soporte se distinguen fácilmente y tienen diferente microestructura y/o composición se habla de membranas asimétricas.

Dentro de las membranas inorgánicas que permiten la separación de gases se va a proceder a detallar las siguientes: membranas microporosas para la separación de hidrógeno o separación de dióxido de carbono, membranas densas metálicas para la separación de hidrógeno y membranas densas basadas en conductores mixtos. A continuación se detallan las principales características de estos tipos de membrana [2,11,12,13]:

*-Membranas microporosas para la separación de hidrógeno o separación de dióxido de carbono.*

Dentro de este tipo de membranas se engloban: (a) membranas mesoporosas (25 nm > radio de poro > 2 nm), que presentan separación tipo Knudsen a alta temperatura y que es proporcional a  $(M_1/M_2)^{0.5}$ , siendo  $M_1$  y  $M_2$  los pesos moleculares de las especies

a separar; y (2) membranas microporosas (radio de poro  $<1$  nm), donde la separación depende del tamaño y la forma de poro, de la interacción entre las moléculas y la superficie del poro. En este último caso, la permeación de hidrógeno varía significativamente con las condiciones de operación en el ámbito de la separación de gases.

Las membranas microporosas se han estudiado principalmente en la separación de hidrógeno y pueden encontrarse diversos tipos. Dependiendo del tipo de membranas las temperaturas de operación varían entre 200 y 700 °C.

Las membranas basadas en zeolita son capas finas policristalinas soportadas en sustratos porosos rígidos, como son las cerámicas macroporosas y mesoporosas o el acero inoxidable. Las zeolitas, por definición, son aluminosilicatos microporosos cristalinos compuestos de  $TO_4$  siendo  $T = Si, Al$  con unidades primarias tetraédricas con átomos de oxígeno conectando los tetraedros vecinos. Se puede presentar una amplia variedad de composiciones con alguno de los átomos de silicio reemplazado por iones bivalentes tales como Be, por iones trivalentes como son Al, Ba, Ga o Fe, por iones tetravalentes, tales como Ti o Ge, o por una combinación de los anteriormente citados. Las membranas basadas en zeolitas son capaces de separar una gran variedad de gases. Sin embargo, suelen presentar una baja selectividad a  $H_2$  y/o baja permeación debido a sus imperfecciones microestructurales y a la dificultad de reducir su espesor. De hecho, las membranas tipo zeolita microporosas presentan un flujo y una selectividad menor que las membranas de sílice, que se desarrollan a continuación [14].

El cristal amorfo (sílice) contiene poros irregulares definidos principalmente por seis tetraedros  $SiO_2$  conectados con un tamaño medio de aproximadamente 3 Å. Estas membranas son permselectivas a moléculas pequeñas tales como hidrógeno y helio. El cristal tiene una permeabilidad típica de  $6.7 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  a 500 °C [15]. La permeabilidad de los materiales microporosos vítreos es muy baja pero puede ser mejorada sustancialmente mediante la realización de capas finas sobre soportes porosos. Estas membranas permiten obtener alta selectividad a  $H_2$ , con el inconveniente de presentar serios problemas de estabilidad bajo condiciones húmedas a temperaturas mayores de 400 °C [16].

Las membranas basadas en carbono representan otra opción para la separación de gases, sin embargo presentan fuertes efectos de adsorción e inestabilidad a altas temperaturas [17].

*-Membranas densas metálicas para la separación de hidrógeno*

Muchos metales tienen una alta permeabilidad de hidrógeno, particularmente los metales de transición de los grupos IV, V y el Pd.

Desde que en 1866, Graham [18] observó la gran cantidad de hidrógeno absorbido por el Pd, las membranas basadas en este metal han sido investigadas exhaustivamente.

El transporte de hidrógeno a través de las membranas de Pd puede dividirse en diferentes etapas: (1) difusión de hidrógeno a la superficie metálica de la membrana en el lado de la alimentación; (2) adsorción de hidrógeno en la superficie; (3) disociación de las moléculas de hidrógeno e incorporación en el metal; (4) difusión de los protones en la estructura y de los electrones en las bandas electrónicas; (5) regeneración de las moléculas de hidrógeno en el lado permeado; (6) desorción de la molécula de hidrógeno; (7) difusión de la molécula de hidrógeno desde la superficie, asumiendo un soporte poroso.

El flujo de hidrógeno está limitado, entre otros factores, por el espesor de la membrana. Por ello, una de las principales líneas de investigación en este tipo de membranas se basa en el desarrollo de la deposición de capas finas de Pd (y sus aleaciones) sobre un soporte poroso, reduciendo de ese modo el espesor de la membrana que permite obtener un aumento de la selectividad y la permeabilidad. Adicionalmente, con el soporte se le confiere a la membrana mejores propiedades mecánicas y al reducir el espesor, consecuentemente se reduce el coste.

El desarrollo de las aleaciones de Pd es otra de las principales líneas de investigación en este tipo de membranas. Éstas pueden presentar mayor permeación de hidrógeno y evitar la fragilización de las membranas después de ciclos repetidos de absorción y desorción de hidrógeno debido a la transición de fase que experimenta el Pd, además de reducir el coste de las membranas. Algunos de los materiales utilizados en las aleaciones son Ru, Rh, Ni, Cu y Ag. Dependiendo de la aleación utilizada y la

diferencia de presión aplicada los flujos de hidrógeno obtenidos con este tipo de membranas varía ampliamente. Por ejemplo, utilizando una membrana de Pd puro [19] se obtuvo un flujo de  $8.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  a 300 °C, mientras que con una aleación Pd/Ni soportada sobre acero inoxidable se obtuvieron flujos de  $1.97 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  a 550 °C [20]. La principal ventaja que presentan estas membranas es la alta selectividad y la alta permeación que puede llegar a obtenerse. Sin embargo presentan diferentes inconvenientes que limitan su aplicación. Los principales problemas que presentan son: la temperatura de operación está limitada a temperaturas comprendidas en el rango 300-600 °C; las membranas basadas en Pd tienen un alto coste; presentan baja estabilidad relacionada con las transiciones de fase y segregación superficial; y presentan una baja estabilidad química, ya que sufren fragilización debida al H<sub>2</sub> y no son estables en atmósferas con H<sub>2</sub>O, CO [21] y H<sub>2</sub>S (formación de sulfuros estables termodinámicamente) que producen una reducción dramática de la permeación. Para otros metales refractarios como el Nb, V o Ta, se produce la oxidación en contacto con el aire a temperaturas moderadas y se necesita utilizar Pd para activar superficialmente el hidrógeno en el rango de temperaturas de aplicación de estas membranas.

#### *-Membranas densas basadas en conductores mixtos*

Este tipo de membranas están basadas en conductores mixtos iónicos, que son capaces de transportar simultáneamente electrones e iones a través de su estructura. Dentro de los materiales conductores mixtos podemos encontrar: (1) conductores iónicos de oxígeno: conducen iones oxígeno compensados por el transporte en sentido inverso de los electrones y, (2) conductores protónicos: que son capaces de transportar protones a través de su estructura y la electroneutralidad se consigue mediante la conducción de electrones y, en algunos casos, de iones oxígeno. La ventaja que presentan este tipo de membranas frente a las anteriores es que tienen permselectividad infinita.

La presente tesis se basa en el estudio de este tipo de membranas, específicamente en el estudio de membranas basadas en conductores mixtos protónicos-electrónicos para la separación de hidrógeno a alta temperatura, cuyo funcionamiento y características se explicarán en los apartados 1.4 y 1.5. A continuación se detallarán los procesos donde estas membranas pueden ser aplicadas en los llamados reactores catalíticos de membrana.

### 1.3.2. Aplicaciones de los reactores de membrana

Un reactor de membrana se define como un dispositivo para llevar a cabo simultáneamente una reacción química y una separación dentro de un mismo sistema basado en la tecnología de membranas. A menudo, se necesitará del uso de un catalizador, por lo que frecuentemente se utiliza el término reactores catalíticos de membrana.

En los últimos años, los reactores catalíticos de membrana han atraído la atención de científicos e ingenieros en Ingeniería Química y Bioquímica. Si no sólo se combina una unidad de separación formado por una membrana con un reactor químico, sino que también se integran ambos, entonces se crea una sinergia entre ambas unidades. Este concepto técnico resultaría en una química más sostenible, medioambientalmente más limpia y con un menor consumo energético, una menor contaminación y se mejoraría la separación, selectividad y rendimiento de la reacción. Además, el concepto de obtener un producto purificado (mediante el uso de una membrana que produce una separación selectiva) aumenta su valor y disminuye el número de operaciones unitarias necesarias en el proceso (intensificación de procesos).

Las funciones básicas de las membranas cerámicas en los reactores de membrana pueden ser divididas en diferentes categorías [22,23]:

1. Distribución del reactante: la membrana sirve como distribuidor de uno de los reactantes. Este tipo de reactor de membrana podría ser empleado para reacciones consecutivas y paralelas, ejemplos típicos son la oxidación parcial, el acoplamiento oxidativo y la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos, en los que controlando la adición de oxidante a través de la membrana, se disminuye la presión parcial dentro del reactor y produce mayores rendimientos de los productos intermedios de oxidación. Generalmente, en este tipo de reacciones donde se alimenta el oxígeno se emplean membranas basadas en conductores mixtos iónicos-electrónicos.

2. Eliminación preferencial de una especie: la aplicación más común de los reactores de membrana se basa en el desplazamiento de la reacción química aumentando la conversión de la reacción mediante la selectiva permeación de uno de los productos a través de la membrana. El principal objetivo es la mejora de la conversión limitada por

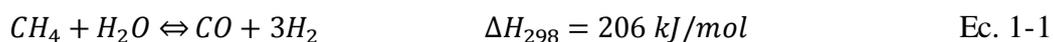
el equilibrio termodinámico. Un ejemplo de esta aplicación sería la deshidrogenación del metano no oxidativa, donde el hidrógeno permea a través de la membrana desde el lado de la alimentación de hidrocarburos, generando una corriente de hidrógeno puro en el lado permeado. La eliminación selectiva de productos podría ser también utilizada para mejorar la selectividad hacia un producto intermedio deseable.

3. Acoplamiento de reacciones mediante la combinación de los dos procesos anteriores. Un caso típico del acoplamiento de reacciones es la descomposición de compuestos con oxígeno ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) con la reacción de oxidación parcial de metano (POM-siglas en inglés de *partial oxidation of methane*) utilizando un reactor de membrana compuesto por una membrana densa conductora mixta iónica-electrónica. La reacción de descomposición toma lugar en un lado de la membrana, y la reacción POM tiene lugar simultáneamente en el otro lado de la membrana mediante la reacción del metano con el oxígeno que permea a través de la membrana produciendo  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ .

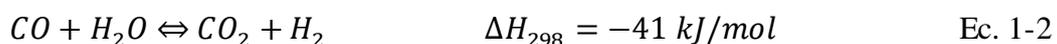
4. Nuevos mecanismos de reacción. El uso de los reactores catalíticos de membrana puede producir un cambio en el mecanismo de reacción. Por ejemplo, en el caso de la deshidrogenación oxidativa de etano utilizando membranas conductoras mixtas iónicas-electrónicas, la reacción no se produce directamente con  $\text{O}_2$  molecular sino que ésta se produce al reaccionar con  $\text{O}_2^-$  que permea desde el lado de la alimentación del aire al lado de la alimentación de hidrocarburos, lo que produce un cambio en el mecanismo de reacción y minimiza la formación de  $\text{CO}_x$ . Otra ventaja añadida de este proceso es que se evita el uso de mezclas explosivas.

Las principales reacciones químicas de interés donde los reactores de membrana basados en conductores mixtos protónicos-electrónicos pueden ser de aplicación son las siguientes:

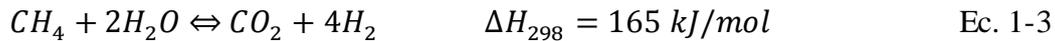
-Reformado de metano con vapor



-WGS



Las ecuaciones anteriores pueden resumirse como una única reacción:



Las membranas protónicas tienen su mayor aplicación en la pre-combustión, que como se explicó implica que el poder calorífico del combustible se transfiere al hidrógeno desde el carbón o los hidrocarburos. En los procesos energéticos de turbina de gas, la pre-combustión resulta en que la combustión de  $H_2$  tendrá lugar con aire como medio oxidante, y con el gas de arrastre del reactor de membrana presente como gas inerte. A continuación se detallan algunos de los ejemplos de aplicación de las membranas protónicas en reactores de membrana.

### ***Reacción WGS con separación de $H_2$***

En la Figura 1.3 se ha esquematizado el reactor de membrana para llevar a cabo la reacción WGS expresada en la Ec. 1-2 mientras se produce la separación de  $H_2$  simultáneamente. Esta reacción es exotérmica, lo que significa que no es necesario aplicar una fuente de calor externa al reactor. Este reactor puede operar a temperaturas más bajas que el reformador, típicamente entre 200-500 °C, y beneficiarse del incremento de la presión de operación.

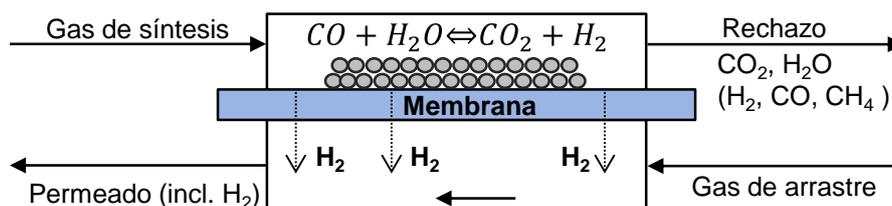


Figura 1.3: Esquema del principio de funcionamiento de un reactor de membrana para la realización de la reacción WGS.

### ***Reformado de metano con vapor a temperatura intermedia***

En este tipo de reactor de membrana tienen lugar las reacciones Ec. 1-1, Ec. 1-2 y Ec. 1-3 mientras que el  $H_2$  es constantemente separado, lo que produce un desplazamiento del equilibrio termodinámico que da lugar a un aumento del

rendimiento de la reacción permitiendo disminuir la temperatura del reactor. Como la reacción Ec. 1-3 es endotérmica, este reactor requiere un aporte externo de calor que puede ser proveído por los gases de la corriente gaseosa final de la turbina, suponiendo que la temperatura y el flujo de estos gases sea suficiente. Típicamente, los gases de arrastre que son de interés en temperaturas intermedias son vapor de agua y nitrógeno. En la Figura 1.4 se ha esquematizado el principio de funcionamiento de un reformador de membrana.

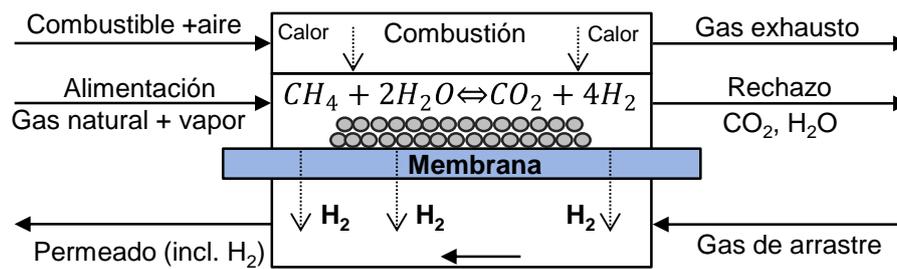


Figura 1.4: Esquema del principio de funcionamiento de un reformador de membrana protónica [24].

Una aplicación específica a partir de la explicada es el reformador de metano con vapor con combustión interna a alta temperatura. Esta aplicación está registrada en una patente de NorskHydro [25] y se basa en la aplicación de una membrana protónica y la incorporación del aire en la entrada del lado permeado como gas de arrastre en vez de un gas inerte. Esto significa que el  $H_2$  que permea a través de la membrana protónica se oxida, generando el calor necesario para que se produzcan las reacciones de reformado y WGS (Ec. 1-1, Ec. 1-2, Ec. 1-3). Si el flujo de aire se ajusta para que no haya un exceso de oxígeno y se consuma totalmente con el  $H_2$  producido de la reacción de reformado y WGS, es posible obtener en el lado permeado una mezcla constituida únicamente por  $N_2$  y  $H_2O$ . Este gas inerte puede usarse en un segundo reactor de membrana sin necesidad de aplicar una fuente de calor externa debido a la alta temperatura del gas de entrada. El esquema de este sistema se muestra en la Figura 1.5.

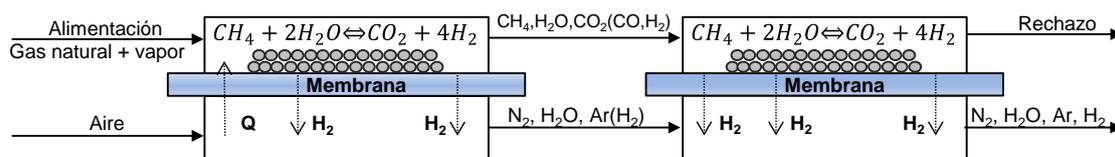


Figura 1.5: Esquema del principio de funcionamiento de un reformador de membrana protónica con combustión interna.

### Acoplamiento no oxidativo de metano

La reacción de acoplamiento no oxidativo de metano es una aplicación muy interesante en las que pueden aplicarse los reactores catalíticos de membrana con separación de hidrógeno, ya que al retirar constantemente hidrógeno del compartimento donde se produce la reacción, se consigue un desplazamiento de la reacción, limitada termodinámicamente, obteniendo una mejora en el rendimiento de  $C_2$ . En la Figura 1.6 se ha representado el esquema del reactor catalítico de membrana para la producción del acoplamiento no oxidativo de metano. Esta reacción fue estudiada por Tan *et al.* en una membrana con configuración de fibra hueca (*hollow fiber*) compuesta de  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ , con la que se consiguió un rendimiento máximo a  $C_2$  de 13.4% [26] a 950 °C.

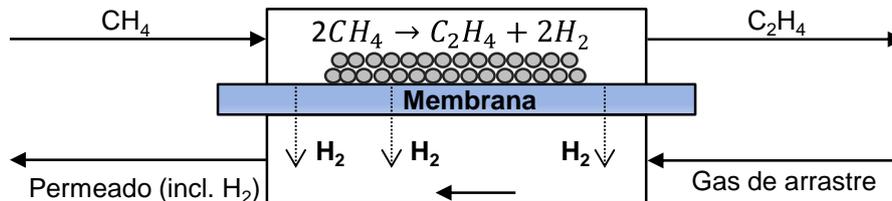


Figura 1.6: Esquema del reactor catalítico de membrana con acoplamiento no oxidativo de metano.

Otra opción interesante, es la deshidroaromatización de metano (MDA- siglas del término inglés *methane dehydroaromatization*) para obtener benceno, reacción que también está limitada termodinámicamente. Los mejores resultados para esta reacción se han obtenido empleando catalizadores Mo/HZSM-5 en lecho fijo. Si esta reacción se realiza en un reactor catalítico con extracción continua de  $H_2$  se podría aumentar el rendimiento de la reacción mediante el desplazamiento del equilibrio termodinámico. Diferentes grupos de investigadores han utilizado membranas cerámicas conductoras de protones para intentar extraer parte del hidrógeno producido en la reacción de deshidroaromatización de metano sobre catalizadores Mo/HZSM-5, oxidando el hidrógeno al otro lado de la membrana. En la Figura 1.7 se muestra un esquema de la conversión de metano en un reactor de membrana catalítico. Por un lado de la membrana se alimenta metano y por el otro lado un gas de arrastre. En el lado del metano se encuentra el lecho catalítico de Mo/HZSM-5 y es en el que tiene lugar la reacción de MDA. El hidrógeno que se forma migra a través de la membrana y si como gas de arrastre se emplea aire, el hidrógeno permeado reacciona con el  $O_2$  formando

agua. Esta última reacción proporciona la entalpía necesaria para la reacción global y establece el gradiente de potencial químico requerido para el transporte de hidrógeno a través de la membrana [27].

Liu *et al.* utilizaron una membrana de  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  empleando como catalizador 4% Mo/HZSM-5 (Si/Al=15). A 677 °C se extrajeron fracciones muy pequeñas de hidrógeno, obteniéndose selectividades a hidrocarburos muy similares a las de un reactor convencional. Sin embargo, a 720 °C la fracción de hidrógeno separada aumentó provocando modestos incrementos en la conversión de  $\text{CH}_4$  respecto al reactor convencional, sin embargo también se produjo un aumento en la formación de hidrocarburos  $\text{C}_{12+}$  (véase en la Figura 1.7 los pasos de reacción consecutivos en la conversión de metano) que favorecieron la desactivación más rápida del catalizador [28]. Por tanto, la clave para que el empleo de reactores catalíticos de membrana sea eficiente en la reacción MDA reside en el desarrollo de materiales con mayor flujo de hidrógeno así como en catalizadores que eviten la formación de poliaromáticos y coque.

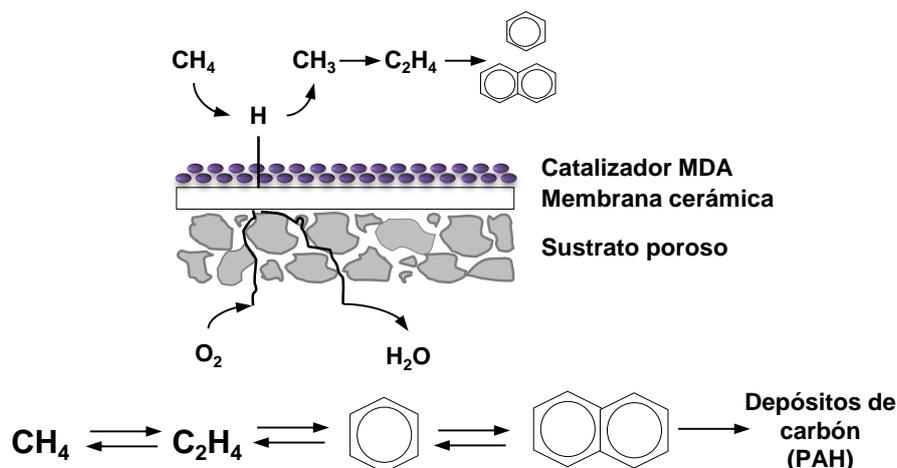


Figura 1.7: Esquema de reacción (zona superior). Pasos de reacción consecutivos en la conversión de metano (zona inferior) [28,29].

## 1.4. Conductores mixtos iónicos y electrónicos

### 1.4.1. Fundamentos de los materiales iónicos

Los materiales iónicos son semiconductores en los cuales la conducción ocurre mediante el movimiento difusivo de iones entre posiciones vacantes a altas

temperaturas. Los semiconductores tienen una banda prohibida mucho más estrecha que los aislantes, permitiendo que mediante la excitación térmica se generen portadores de carga con el salto de electrones a la banda de conducción dejando huecos en la banda de valencia.

En el caso de los semiconductores con una baja movilidad de portadores (estados localizados), la interacción de los electrones con la red es fuerte (traduciéndose en un aumento de la masa efectiva de los electrones) y las cargas (electrones o huecos) se mueven, por lo tanto, por saltos activados térmicamente. En los cristales iónicos, una carga induce una deformación en la red que la rodea, generando una polarización eléctrica que atrapa la carga en su campo electrostático (*self-trapping*).

La conducción iónica necesita de imperfecciones y vacantes en la estructura para que se produzca la difusión. Todos los compuestos cristalinos presentan defectos por encima de 0 K y estos defectos pueden clasificarse en: defectos puntuales, defectos lineales y defectos en el plano.

Los defectos más importantes en los materiales que se van a estudiar son los defectos puntuales. Estos defectos se definen como una posición estructural que contiene un átomo, un ión o una molécula que no debería estar presente en esa posición en un material perfectamente estequiométrico. Los defectos puntuales pueden ser vacantes en posiciones estructurales, iones ocupando posiciones que deberían estar vacías (iones intersticiales), iones extraños presentes como impurezas o introducidos intencionadamente (dopantes) e iones con cargas diferentes de las esperadas por la estequiometría. Los defectos electrónicos se pueden presentar en forma de iones con carga desviando a los iones de la estructura, como también como consecuencia de la transición de electrones de los niveles de energía llenos, normalmente la banda de valencia, a niveles de energía normalmente vacíos, la banda de conducción. En estos casos donde un electrón se pierde, es decir, cuando hay deficiencia electrónica, se le llama hueco electrónico (*electron hole*).

En las estructuras iónicas en ausencia de campos eléctricos macroscópicos, se requiere que haya neutralidad electrónica. Esta neutralidad de carga requiere que un defecto cargado sea compensado por un número de defectos, junto a tener una carga complementaria de signo opuesto. Las cargas efectivas consideradas se indican como

superíndices utilizando los siguientes símbolos: ( $\cdot$ ) si son positivas y por ( $\prime$ ) si son negativas y si la carga efectiva es cero se representa con (x). La notación que se utiliza para describir los defectos en los materiales iónicos es la conocida como notación Kröger-Vink [30] y ésta se ha esquematizado a continuación.

$$A \overset{C}{S}$$

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

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

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

En la Tabla 1.1 se han enumerado los defectos puntuales más relevantes y empleados en el desarrollo de esta tesis.

Tipo de defecto	Símbolo
Vacante de oxígeno	$v_o^{\prime\prime}$
Oxígeno intersticial	$O_i^{\prime\prime}$
Ytrio en la posición del Zr	$Y_{Zr}^{\prime}$
Oxígeno en su posición estructural	$O_o^x$
Protón asociado a un oxígeno en su posición estructural	$OH_o^{\prime}$
Electrón	$e^{\prime}$
Hueco electrónico	$h^{\prime}$

Tabla 1.1: Defectos puntuales en materiales iónicos y su símbolo en notación de Kröger-Vink.

Hay dos tipos comunes de desorden en sólidos iónicos, los defectos Schottky y los Frenkel. En composiciones estequiométricas, el desorden Schottky supone concentraciones equivalentes de vacantes catiónicas y aniónicas. En la estructura con defectos Frenkel, existe la misma concentración de vacantes metálicas que de iones intersticiales. Sin embargo, en compuestos no estequiométricos, la neutralidad eléctrica se conserva mediante la formación de defectos puntuales y por defectos electrónicos que compensan la carga.

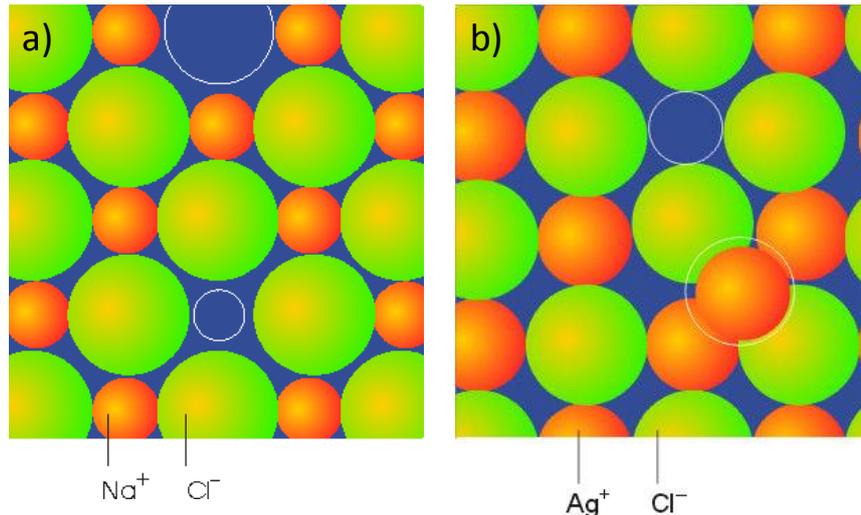


Figura 1.8: Esquema del desorden Schottky en la estructura del NaCl (a) y del desorden Frenkel en la estructura del AgCl [31].

Mientras la generación de portadores por sustitución alotrópica de un determinado catión (dopaje) es un proceso bien conocido, la correspondiente generación de portadores por la reacción de un compuesto semiconductor con los constituyentes de una fase gaseosa necesita ser explicada con mayor detalle. La extensión de la no-estequiometría<sup>3</sup> de oxígeno y de la concentración de defectos en sólidos depende de la temperatura y de la presión parcial de sus componentes químicos. Por este motivo se resumen brevemente los principios de la química de defectos<sup>4</sup> para un óxido deficiente en oxígeno debido a los cambios en la  $pO_2$  de la atmósfera que rodea el material [32,33,34]. Todos los materiales estudiados en esta tesis presentan sub-estequiometría de oxígeno, es decir, son deficientes en oxígeno [35].

Si un compuesto óxido de composición MO, donde M es el catión, se expone a condiciones reductoras, éste perderá oxígeno siguiendo la Ec. 1-4.



<sup>3</sup> El término no estequiometría se refiere al cambio de la composición de un compuesto formado por la introducción de dopantes o impurezas. Los defectos cristalinos formados pueden ser vacantes catiónicas, aniones intersticiales, vacantes de oxígeno y huecos electrónicos.

<sup>4</sup> La química de defectos es la ciencia que estudia las desviaciones de las estructuras ideales que se producen en todos los compuestos cristalinos, de forma natural o de forma intencionada. Estas desviaciones son llamadas defectos cristalinos. Mediante el empleo de la química de defectos se pretende realizar una completa descripción de los defectos puntuales y electrónicos en un compuesto y sus concentraciones en función de las presiones parciales de los constituyentes y la temperatura.

La reacción anterior se puede escribir en términos de los defectos atómicos creados durante el proceso de reducción con la siguiente expresión:



Siendo  $v_o^{\cdot\cdot}$  una vacante de oxígeno doblemente ionizada tipo donador<sup>5</sup>. La relación de acción de masas en el equilibrio correspondiente viene dada por:

$$K(T) = [v_o^{\cdot\cdot}] \cdot n^2 \cdot pO_2^{1/2} \quad \text{Ec. 1-6}$$

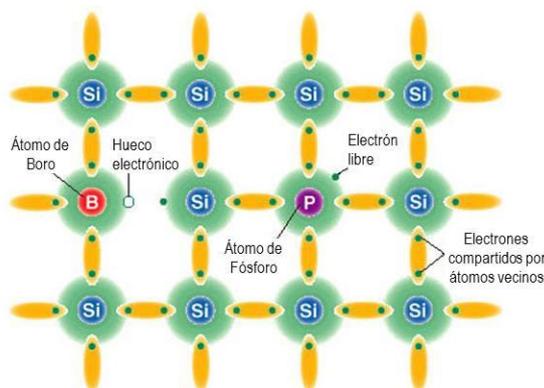
donde  $[v_o^{\cdot\cdot}]$  y  $n$  son las concentraciones de vacantes y electrones,  $pO_2$  es la presión parcial de oxígeno y  $K(T)$  la constante de equilibrio redox.

La condición de electroneutralidad en un material iónico no dopado intencionadamente vendría dada por:

$$n + [A'] = p + 2[v_o^{\cdot\cdot}] \quad \text{Ec. 1-7}$$

donde  $[A']$  es la concentración de impurezas tipo aceptoras. Si consideramos un conductor iónico mixto como el  $SrTiO_{3-x}$  dopado con Fe,  $[A']$  correspondería principalmente a  $[Fe^{3+}]$  susceptible de reducirse a  $[Fe^{2+}]$  captando electrones.

<sup>5</sup> Se denomina dopante donador a aquel con mayor número de electrones en la banda de valencia que el elemento que sustituye. Estos electrones pueden pasar a formar parte de la banda de conducción. De forma análoga, se denomina dopante aceptor a aquel con menos electrones en la banda de valencia que el elemento que sustituye. Debido a la menor carga electrónica se produce en la banda de valencia un hueco electrónico. Por ejemplo, en un semiconductor de silicón pueden introducirse dopantes donadores y aceptores. Si en una silicón, el Si se sustituye por B se habla de un dopante aceptor ( $B_{Si}^{\cdot}$ ) y si se realiza la sustitución por P, se habla de un dopante donador ( $P_{Si}^{\cdot}$ ). A continuación se esquematiza el efecto producido por estos dos dopantes en una silicón (extraído de <http://acre.murdoch.edu.au/refiles/pv/text.html>).



En condiciones reductoras se deben distinguir dos regiones importantes:

(1) Bajo condiciones suficientemente reductoras predomina la reacción Ec. 1-6 ( $n \gg [A']$ ,  $p$ ), y la ecuación Ec. 1-7 puede simplificarse como:  $n = 2[v_{O''}]$ , es decir, que la generación de electrones se compensa básicamente con la formación de vacantes de oxígeno doblemente ionizadas. Sustituyendo en Ec. 1-7 da lugar a:

$$n = 2[v_{O''}] = [2K(T)]^{1/3} pO_2^{-1/6} \quad \text{Ec. 1-8}$$

(2) Bajo condiciones menos reductoras los electrones producidos en la formación de  $O_2$  se invierten básicamente en la reducción de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , de modo que las vacantes se compensan con las aceptoras  $[A'] = 2[v_{O''}]$  con lo que la densidad de electrones se convierte en:

$$n = \left[ \frac{2K(T)}{[A']} \right]^{1/2} pO_2^{-1/4} \quad \text{Ec. 1-9}$$

Si este mismo óxido (deficiente en oxígeno) es expuesto a condiciones oxidantes, también se pueden distinguir dos regiones:

(1) Bajo condiciones oxidantes, si las variaciones de carga se compensan por la oxidación de  $A'$ , por ejemplo de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , la concentración de huecos se puede expresar como:

$$p = \left[ \frac{[A']K(T)}{2} \right]^{1/2} pO_2^{1/4} \quad \text{Ec. 1-10}$$

(2) Bajo condiciones extremadamente oxidantes, algunos compuestos son capaces de oxidarse incorporando oxígenos intersticiales en la estructura siguiendo la Ec. 1-11:



La relación de acción de masas correspondiente viene dada por la Ecuación 1-12 y la Ecuación 1-13 expresa la condición de electroneutralidad.

$$K_o(T) = [O_i''] \cdot p^2 \cdot pO_2^{-1/2} \quad \text{Ec. 1-12}$$

$$n + [A'] + 2[O_i''] = p + 2[v_o''] \quad \text{Ec. 1-13}$$

Si se cumple  $p \gg [A']$ ,  $n$ ,  $[v_o'']$ , la ecuación Ec. 1-13 puede simplificarse como:  $p = 2[O_i'']$  y sustituyendo en Ec.1.12 da lugar a:

$$p = 2[O_i''] = [2K_o(T)]^{1/3} pO_2^{1/6} \quad \text{Ec. 1-14}$$

Por otro lado, en el caso de que exista una región donde las vacantes de oxígeno sean los portadores mayoritarios ( $[v_o''] \gg p$ ,  $n$ ), éstos deberían estar en equilibrio con  $[A']$ , por lo tanto su concentración permanece constante con los cambios de  $pO_2$ . Este hecho implica que la conductividad es independiente de la  $pO_2$ .

Gracias a este simple modelo es posible determinar el equilibrio de defectos correspondiente a un determinado material a través de las dependencias con la  $pO_2$  observadas en su conductividad. Para el cálculo de la conductividad, será suficiente multiplicar la concentración de iones, portadores tipo  $p$  y tipo  $n$ , por su carga y movilidad, respectivamente. La expresión general para la conductividad así obtenida para un rango intermedio de  $pO_2$ , teniendo en cuenta la Ec. 1.9 y la Ec. 1.10, será:

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_n + \sigma_p = 2e[v_o'']\mu_{v_o''} + en\mu_n + ep\mu_p \quad \text{Ec. 1-15}$$

$$\sigma_T = \sigma_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) + \sigma_n^0 (pO_2)^{-\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{-\Delta H_{red}}{2kT}\right) + \sigma_p^0 (pO_2)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{-\Delta H_{ox}}{2kT}\right) \quad \text{Ec. 1-16}$$

donde  $\mu$  es la movilidad del ión, electrón ( $n$ ) y del hueco ( $p$ ) y  $\sigma$  la conductividad ( $t =$  total,  $i =$  iónica,  $e =$  electrónica y  $p =$  huecos electrónicos).

Por combinación de las tres regiones estudiadas, la dependencia funcional de las concentraciones de defecto sobre un amplio rango de presiones parciales de oxígeno se puede representar en el diagrama Brouwer o Kröger Vink, como puede observarse en la Figura 1.9.

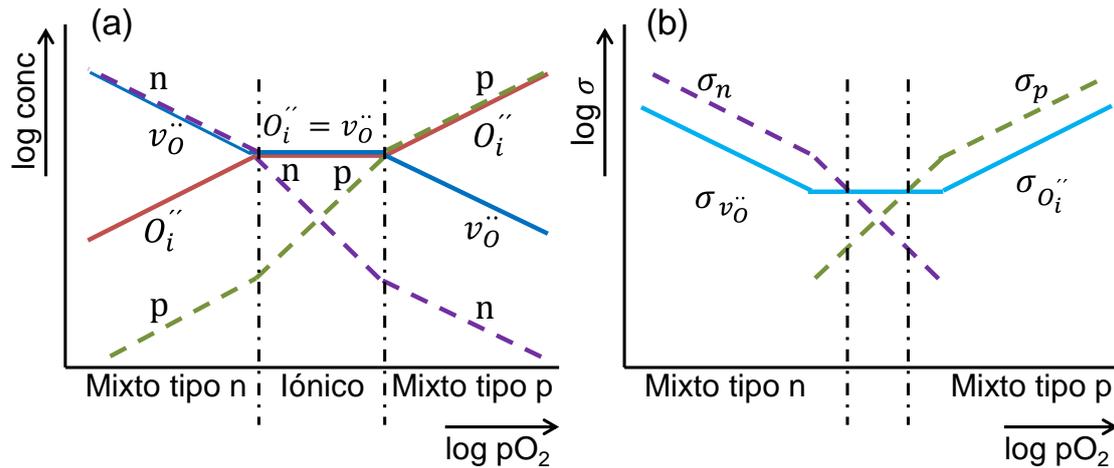


Figura 1.9: Diagrama del equilibrio de defectos para  $\text{MO}_2$  sin dopar con desorden anti-Frenkel (a). Efecto de la  $p\text{O}_2$  en la conductividad parcial para  $\text{MO}_2$  sin dopar con desorden Frenkel (b) [33].

De este modo, en un conductor mixto, según la dependencia de la conductividad total con la  $p\text{O}_2$  pueden distinguirse las componentes electrónica e iónica. Teniendo en cuenta que la movilidad de los iones es muy inferior a la que presentan los portadores electrónicos, la conductividad iónica sólo será observable en los conductores mixtos cuando la concentración de portadores electrónicos sea mínima, es decir, en valores de  $p\text{O}_2$  cercanos al punto en el que  $p = n$ . Si en este rango el valor de la conductividad iónica es superior a la electrónica ésta se pondrá de manifiesto, ya que la conductividad total será independiente de la  $p\text{O}_2$ .

En la Figura 1.10 aparece representado un caso experimental en el que es posible observar dependiendo de la  $p\text{O}_2$  y de la temperatura las diferentes regiones explicadas: zona intermedia donde predomina la conductividad iónica, independiente de la  $p\text{O}_2$  y zonas extremas donde predominan las contribuciones electrónicas tipo  $n$  o tipo  $p$ , con dependencias  $\sigma \propto p\text{O}_2^{-1/4}$  y  $p\text{O}_2^{+1/4}$ , respectivamente [36]. A altas  $p\text{O}_2$  ( $p\text{O}_2 > 10^{-2}$  Pa) las conductividades de todos los compuestos aumentan con la  $p\text{O}_2$  siguiendo una pendiente de  $1/4$ . Antes de alcanzar la zona iónica, la pendiente con la que aumenta la conductividad disminuye, siendo menor que  $1/4$ , hecho que indica una zona de transición entre la zona predominantemente tipo  $p$  y la zona iónica. Respecto al comportamiento iónico de estos compuestos, dependiendo de los elementos constituyentes, esta zona está comprendida entre  $10^{-2} > p\text{O}_2 > 10^{-6}$  y en otros, dependiendo de la temperatura de medida la conductividad iónica es predominante hasta  $p\text{O}_2 = 10^{-14}$  atm. A bajas  $p\text{O}_2$ , se observa que, por ejemplo en el compuesto  $\text{SrTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3-y}$ , la conductividad aumenta al

disminuir la  $p_{O_2}$  con una pendiente de  $-1/4$ , indicando este hecho su carácter predominante electrónico tipo n.

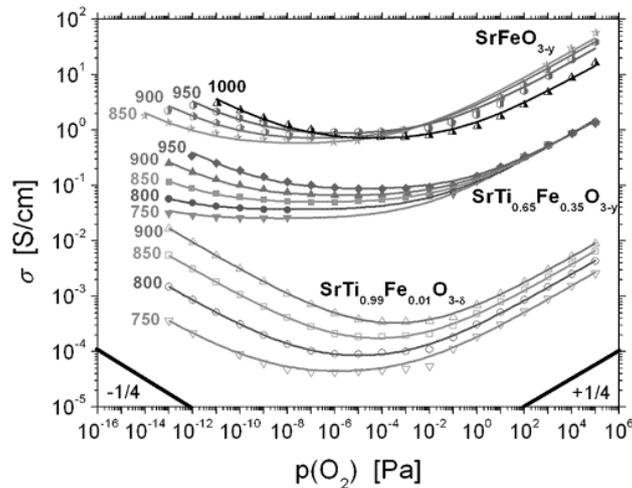


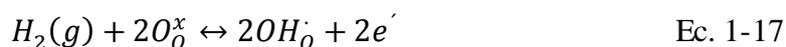
Figura 1.10: Conductividad eléctrica en función de la  $p_{O_2}$  a diferentes temperaturas (750-1000 °C) para los compuestos  $SrFeO_{3-y}$ ,  $SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-y}$  y  $SrTi_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-y}$  [36].

## 1.5. Conductores protónicos

Como se ha mencionado anteriormente, los conductores mixtos protónicos-electrónicos poseen la capacidad de transportar simultáneamente protones y electrones a través de su estructura. A continuación se va a proceder a detallar el mecanismo de formación de defectos protónicos, el transporte en los conductores mixtos protónicos electrónicos y los diferentes materiales protónicos que se hallan en estudio.

### 1.5.1. Formación de defectos protónicos

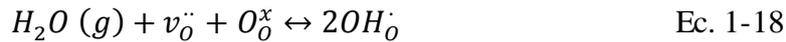
Los protones pueden incorporarse en la estructura del material proviniendo de una corriente de  $H_2$  gas o de vapor de  $H_2O$ . En el caso en que la incorporación se produce directamente del  $H_2$  gas, se tiene la siguiente reacción que explica los defectos creados en el material:



Sin embargo, la reacción más importante para la formación de defectos protónicos es la absorción disociativa del agua, el cual requiere de la presencia de vacantes de oxígeno,  $v_O^{\bullet\bullet}$ . Las vacantes, como se explicó en el apartado anterior, pueden

ser formadas intrínsecamente mediante la variación del radio de los principales constituyentes o formarse extrínsecamente para compensar un dopante aceptor.

Para formar defectos protónicos, el agua de la fase gas se disocia en un ión hidróxido y un protón, el ión hidróxido se incorpora en una vacante de oxígeno, mientras que el protón forma un enlace covalente con la estructura de oxígeno. En la notación Kröger-Vink, esta reacción se expresa del siguiente modo:



Mediante la incorporación del agua en la estructura se forman dos defectos protónicos cargados positivamente ( $OH_{\text{O}}^{\cdot}$ ). Estos defectos pueden difundir a través de la estructura del óxido cuando se produce también la difusión de vacantes de oxígeno ( $v_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ ) [37]. Esto implica que estos óxidos presentan conductividad del ión oxígeno en condiciones secas y tienen afinidad para que se produzca la difusión química del agua (difusión ambipolar de  $v_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$  y  $OH_{\text{O}}^{\cdot}$ ) [38].

La reacción de hidratación es exotérmica, por lo que está favorecida por las bajas temperaturas.

### 1.5.2. Mecanismo de transporte

Hay dos mecanismos principales para describir el transporte protónico: el mecanismo del vehículo y el mecanismo Grotthuss [39,40,41]. Para el mecanismo del vehículo, el protón se mueve como pasajero unido a un ión mayor ( $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $OH^-$ , ...) que actúa como vehículo. Sin embargo, en el mecanismo Grotthuss es el protón el que se mueve desplazándose de ión a ión, como se ha esquematizado en la Figura 1.11.

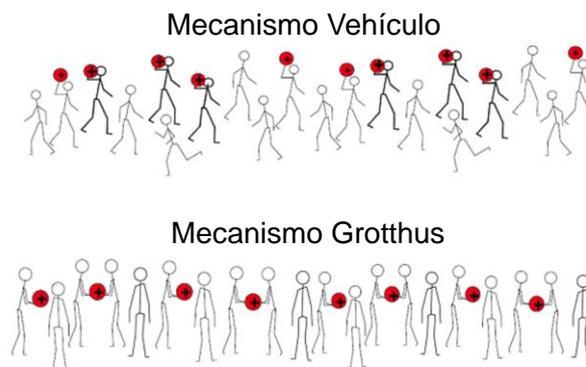


Figura 1.11: Esquema del mecanismo vehículo y mecanismo Grotthuss [42].

En los materiales conductores mixtos protónicos-electrónicos se ha descrito que el transporte del protón ocurre mediante el mecanismo Grotthuss.

El mecanismo Grotthuss explica que el protón, que reside en un ión óxido exhibe una rotación térmica y vibraciones de estiramiento. La principal característica del proceso de difusión protónica es la difusión rotacional del protón para crear los enlaces de hidrógeno OH-O entre los dos iones óxido, con esto disminuye su distancia, y el protón se puede transferir hacia el ión oxígeno adyacente vía vibraciones de estiramiento. El movimiento rotacional del protón en el grupo O-H es rápido, lo que permite la reorientación de los protones hacia el siguiente ión oxígeno antes del proceso de transferencia. En materiales basados en la estructura perovskita (véase apartado 1.6.1) se ha calculado que el proceso de transferencia del protón es el paso limitante en el transporte de hidrógeno. En la Figura 1.12 se representa el mecanismo de difusión protónica explicado, resuelto a partir de simulaciones de dinámica cuántica molecular [43].

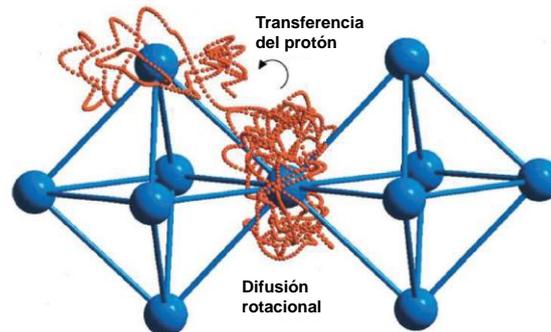


Figura 1.12: Traza del protón en una perovskita, presentando los dos principales movimientos del transporte del protón: difusión rotacional y transferencia del protón [43].

El flujo de hidrógeno que permea a través de una membrana protónica puede ser calculado mediante la teoría del transporte de Wagner [44]. En esta teoría, una fuerza, expresada como un gradiente negativo en un potencial  $P_i$ , actuando en las especies  $i$ , da lugar a un flujo de densidad neta,  $j_i$ , (en moles por unidad de área por segundo) de esas especies, la cual es proporcional a su movilidad mecánica,  $B_i$ . Siendo el potencial, un potencial electroquímico,  $\eta_i$ , se puede obtener el caso unidimensional (Ec. 1-19):

$$j_i = B_i c_i \frac{-dP_i}{dx} = B_i c_i \frac{-d\eta_i}{dx} = -B_i c_i \left[ \frac{-d\mu_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right] \quad \text{Ec. 1-19}$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones<sup>6</sup> que definen la conductividad (Ec. 1-20), la densidad de corriente (Ec. 1-21) y que su valor neto es cero en una membrana y la definición del gradiente de potencial eléctrico (Ec. 1-22), se obtiene la expresión de la ecuación Ec. 1-23.

$$\sigma_i = z_i F c_i u_i = (z_i F)^2 c_i B_i = \frac{(z_i F)^2 c_i D_i}{RT} \quad \text{Ec. 1-20}$$

$$i_i = z_i F j_i \quad \text{Ec. 1-21}$$

$$\frac{d\phi}{dx} = - \sum_k \frac{t_k}{z_k F} \frac{d\mu_k}{dx} \quad \text{Ec. 1-22}$$

$$j_i = \frac{-\sigma_i}{(z_i F)^2} \left[ \frac{d\mu_k}{dx} - z_i \sum_k \frac{t_k}{z_k} \frac{d\mu_k}{dx} \right] \quad \text{Ec. 1-23}$$

Aplicando la definición de potencial químico en condiciones isoterma considerando gases ideales ( $d\mu_k = RT d \ln a_k = RT d \ln p_k$  siendo  $a$ : actividad y  $p$ : presión parcial) e integrando la ecuación Ec. 1-23 se obtiene la expresión del flujo de hidrógeno obtenido en una membrana que presenta transporte de protones, de iones oxígeno y de electrones (Ec. 1-24):

$$j_{H^+} = \frac{-RT}{4F^2 L} \int_I^{II} \sigma_{H^+} \left[ 2(t_{O^{2-}} + t_{e^-}) d \ln p_{H_2} + t_{O^{2-}} d \ln p_{O_2} \right] \quad \text{Ec. 1-24}$$

donde el signo menos indica que los protones se mueven en la dirección en la que disminuye  $p_{H_2}$ ,  $F$  es la constante de Faraday,  $L$  es el espesor de la membrana,  $I$  y  $II$  denotan los dos lados de la membrana,  $\sigma_{H^+}$  es la conductividad protónica y  $t_i$  es el número de transporte de especies  $i$ , definido como  $t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_T}$ , siendo  $\sigma_i$  la conductividad de la especie  $i$  y  $\sigma_T$  la conductividad total.

Si se asume que el transporte de hidrógeno ocurre siguiendo el mecanismo de difusión ambipolar, es posible expresar el flujo de hidrógeno mediante la siguiente ecuación [45]:

---

<sup>6</sup> Siendo  $D$  el coeficiente de difusión,  $F$  la constante de Faraday,  $u_i$  la movilidad de carga y el número de transporte  $t_k = \sigma_k / \sigma_{total}$  y  $\mu_i$  el potencial químico.

$$J_{H_2} = \frac{RT}{4FL^2} \sigma_{amb} \ln \frac{p_{H_2}(\text{alimentación})}{p_{H_2}(\text{permeado})} \quad \text{Ec. 1-25}$$

$$\text{Siendo la conductividad ambipolar: } \sigma_{amb} = \frac{(\sigma_{H^+} + \sigma_{O^{2-}})(\sigma_{e^-} + \sigma_h)}{\sigma_T}$$

### 1.5.3. Efecto isotópico

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

La teoría clásica se adoptó en primer lugar y describe el efecto isotópico debido a la influencia del término pre-exponencial de la conductividad. Para un conductor iónico, la conductividad tiene un comportamiento tipo Arrhenius descrito por:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Ec. 1-26}$$

Donde T es la temperatura absoluta, k es la constante de Boltzmann,  $E_a$  es la energía de activación y A es el término pre-exponencial que se describe como:

$$A = \frac{zq^2\lambda^2\omega_0c_0}{6Vk} \quad \text{Ec. 1-27}$$

Donde z es el número de direcciones en las que el salto puede ocurrir, q es la carga del ión móvil,  $\lambda$  es la distancia de salto,  $c_0$  es la carga del ión móvil, V es el volumen de la unidad de celda, k es la constante de Boltzmann y  $\omega_0$  es el factor de frecuencia descrito por:

$$\omega_0 = v_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \quad \text{Ec. 1-28}$$

siendo  $\Delta S$  la entropía vibracional,  $v_0$  la frecuencia que, para un átomo ligero, implica una masa efectiva que es próxima a la masa del átomo móvil. En el caso donde  $v_0$  representa la frecuencia de estiramiento del OH, éste puede expresarse como

$v_0 \propto 1/\sqrt{m}$  siguiendo el modelo de oscilador armónico y siendo  $m$  la masa efectiva.

Entonces, la conductividad puede expresarse como:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Ec. 1-29}$$

Por tanto, en la teoría clásica, la energía de activación es independiente del isótopo y la masa efectiva es el único parámetro que afecta a la conductividad. La masa más pesada del deuterón comparado con el hidrógeno produce una conductividad menor, con lo que puede observarse el efecto isotópico. Sin embargo, experimentalmente, la energía de activación es en la mayoría de los casos diferente para el hidrógeno y el deuterio con  $E_D > E_H$  como se observa en la Figura 1.13, donde se ha representado la barrera potencial para la transferencia de un protón y de un deuterón. Esta mayor energía de activación se debe a la diferencia de energía del punto cero<sup>7</sup> en ambos iones y sugiere que la energía de activación,  $E_a$ , contribuye en el efecto isotópico.

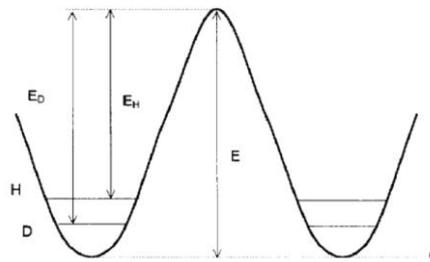


Figura 1.13: Diagrama esquemático de la barrera potencial para la transferencia de un protón (o deuterón) [46].

La teoría semi-clásica asume esta diferencia de energía del punto cero. Si el estado activado es independiente de la masa isotópica, se puede esperar una diferencia para las energías de activación:

$$E_D - E_H = \frac{1}{2} h(v_H - v_D) \quad \text{Ec. 1-30}$$

---

<sup>7</sup>La energía del punto cero es, en física, la energía más baja que un sistema físico mecano-cuántico puede poseer, y es la energía del estado fundamental del sistema.

En los óxidos tipo perovskita la frecuencia de estiramiento del ión OH,  $\nu_H$ , es aproximadamente  $10^{14} \text{s}^{-1}$  [47], y siendo  $\frac{\nu_D}{\nu_H} = \frac{1}{\sqrt{2}}$  se obtiene  $E_D - E_H = 0.055 \text{ eV}$ .

Si el protón es el portador de carga dominante, el efecto isotópico será visible tanto en los valores de conductividad como en los valores de la energía de activación.

## 1.6. Materiales

Para que un material pueda ser aplicado en membranas de separación de hidrógeno o en reactores catalíticos de membrana con separación de hidrógeno debe cumplir las siguientes condiciones:

- Poseer conductividad mixta, protónica y electrónica.
- Ser capaz de incorporar agua en la estructura.
- Permitir un transporte rápido de los protones a través de la estructura.
- Ser estable en atmósferas con  $\text{CO}_2$  y eventualmente con  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ , estable a reacciones redox y con baja difusión catiónica.

Existe una amplia variedad de materiales que presentan conductividad mixta protónica y electrónica. A continuación se van a detallar algunos de los materiales más importantes en este campo. Nótese que la presente tesis está basada en el desarrollo de materiales tipo fluorita de la familia de los wolframatos y en menor extensión, en materiales tipo perovskita pertenecientes a la familia de los zirconatos.

### 1.6.1. Materiales tipo perovskita

Los óxidos tipo perovskita han sido ampliamente estudiados en los últimos años, desde que en 1981 Iwahara y colaboradores descubrieron la relativamente alta conductividad protónica que poseía el  $\text{SrCeO}_3$  dopado a altas temperaturas en presencia de hidrógeno y vapor de agua [48]. Este descubrimiento dio lugar al inicio de una amplia investigación en el campo de las cerámicas conductoras de protones a alta temperatura.

Los óxidos tipo perovskita tienen comúnmente la fórmula general  $A^{+2}B^{+4}O_3$  donde A puede ser un elemento del grupo II o un metal de transición en el estado de oxidación +2, y B es un metal de transición, Ce, Zr, Sn, Ti en el estado de oxidación +4. La estructura tipo perovskita se describe en la Figura 1.14 y consiste en una celda unidad cúbica con átomos de un metal del grupo II o un lantánido en las esquinas (posición A), átomos de oxígeno en el centro de las caras y el metal de transición en el centro geométrico del cubo (posición B).

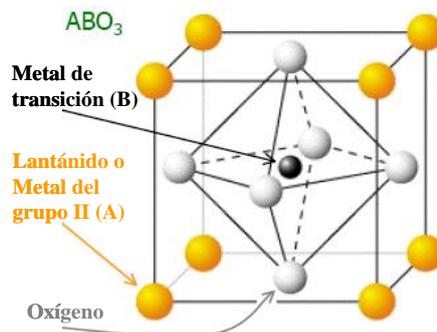


Figura 1.14: Esquema de la estructura perovskita.

Las conductividades protónicas que se han descrito en este tipo de materiales se encuentran en el rango  $0.01-1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La movilidad de los protones depende de la versatilidad de la estructura y está favorecida por átomos grandes en la posición A, como es el Ba. Algunos óxidos perovskita tienen una reacción exotérmica con el agua, la entalpía para esta reacción oscila entre  $-50$  y  $-250 \text{ kJ/mol}$ . Esto implica que a baja temperatura la conductividad protónica será predominante mientras que a altas temperaturas se producirá la disminución de protones dando paso a una conductividad mayoritariamente de iones oxígeno, además de la posible activación de la conductividad electrónica (tipo p o tipo n). Los materiales más importantes y más estudiados en los últimos años con estructura perovskita son las familias de los llamados ceratos y zirconatos.

### **Ceratos**

Los compuestos basados en la familia de los ceratos son los compuestos que presentan una de las más altas conductividades protónicas en atmósferas con hidrógeno. Por ejemplo, el compuesto  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  alcanza valores de  $0.7\cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$  puro, mientras que el compuesto  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  presenta una conductividad de  $2.2\cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en las mismas condiciones [49].  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  es esencialmente

un no conductor del ión oxígeno comparado con el  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , el cual presenta una conductividad del ión oxígeno del mismo orden de magnitud que su conductividad protónica a temperaturas mayores de 800 °C. La conductividad mixta (iónica y electrónica) de los ceratos, puede ser mejorada mediante el dopaje aliovalente en la posición B ( $\text{Ce}^{+3}$ ), y también mediante la adición de una fase metálica para conseguir un composite cerámica-metal (cermet) [50]. Wachsmann *et al.* estudiaron la sustitución parcial del Ce por Eu y Sm en el compuesto  $\text{BaCeO}_3$ , y como resultado consiguieron mejorar la conductividad ambipolar y la permeación del compuesto [51,52,53]. Otros trabajos importantes han estudiado el dopaje en el sistema  $(\text{Ba,Sr})\text{CeO}_3$  utilizando Tb [54], Tm [55], Yb [56] y Nd [57]. En los últimos años han proliferado las medidas de estos compuestos como membranas de separación de hidrógeno. Por ejemplo, para una membrana de  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  con un espesor de 0.7 mm se obtuvo un flujo de hidrógeno de  $0.026 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 925 °C alimentando con  $p_{\text{H}_2}=0.8 \text{ atm}$  y  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.15 \text{ atm}$  [58].

A pesar de que los compuestos basados en  $\text{BaCeO}_3$  presentan la conductividad más alta de entre los materiales protónicos estudiados hasta el momento [59], no son los más adecuados para la aplicación en membranas de separación debido a su inestabilidad química, sobretudo en atmósferas con  $\text{CO}_2$ . La exposición a  $\text{CO}_2$  produce una rápida degradación en el material debido a la formación de carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ) y óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) [40] favorecida termodinámicamente como se observa en la Figura 1.15.

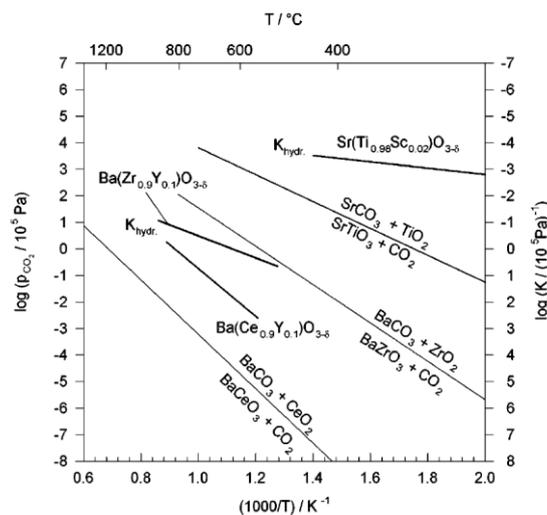


Figura 1.15: Constante de equilibrio de la reacción de hidratación para los compuestos Y:BaCeO<sub>3</sub>, Y:BaZrO<sub>3</sub> y Sc:SrTiO<sub>3</sub> comparados con las actividades de equilibrio del CO<sub>2</sub> a las cuales los compuestos de referencia BaCeO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub> se descomponen para formar carbonatos [37].

## **Zirconatos**

Los compuestos basados en  $\text{BaZrO}_3$  presentan una mayor estabilidad química que los ceratos, sin embargo, su conductividad es menor debido a las limitaciones de transporte debidas a la elevada resistencia del borde de grano<sup>8</sup> [60,61]. Además, la preparación de membranas basadas en  $\text{BaZrO}_3$  requiere de una alta temperatura de sinterización para conseguir la densidad y la impermeabilidad adecuadas para la aplicación como membranas. Por este motivo, parte de la investigación que se refiere a estos compuestos está basada en la disminución de la temperatura de síntesis y de sinterización [61,62,63]. Por otro lado, para el uso de estos compuestos como membranas de separación de hidrógeno, se debe aumentar la conductividad mixta ( $\text{H}^+/\text{e}^-$ ) de estos compuestos. Con este fin, en los últimos años se han seguido dos estrategias: (1) fabricación de composites mediante la mezcla de un conductor protónico y otro material puramente electrónico [64] y, (2) mejora de la conductividad eléctrica mediante la sustitución parcial del Zr con cationes multivalentes, por ejemplo Cr, Mn, Ru, Eu...[65, 66]. Recientemente se han realizado estudios sistemáticos con zirconato de bario que han ilustrado el alto potencial de estos materiales para la aplicación práctica como membranas de separación de hidrógeno [67,68,69].

Otra línea de investigación abierta es la del desarrollo de soluciones sólidas de  $\text{BaCeO}_3$  y  $\text{BaZrO}_3$  [70,71], con las que se pretende conseguir un compromiso entre la alta conductividad protónica de los ceratos y la estabilidad química de los zirconatos. De hecho, en un estudio reciente con una membrana fina soportada de 20  $\mu\text{m}$  compuesta por una solución sólida  $\text{Sr}(\text{Zr,Ce})\text{O}_3$  se obtuvo un flujo superior a  $0.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  [72].

### **1.6.2. Materiales tipo fluorita**

Los wolframatos, formulados comúnmente como  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ , siendo Ln: lantánido, son materiales conductores protónicos que presentan una conductividad mixta (protónica y electrónica) considerable [73,74,75], de hecho la conductividad protónica del compuesto  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$  presenta valores de  $0.005 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  en

---

<sup>8</sup> El borde de grano se define como la superficie que separa los granos individuales de diferentes orientaciones cristalográficas en materiales policristalinos.

hidrógeno húmedo [75]. Estos valores de conductividad unidos a la elevada estabilidad en atmósferas húmedas ricas en  $\text{CO}_2$  que presentan estos compuestos (como se comprobará posteriormente en esta tesis) hacen de estos materiales unos candidatos potencialmente adecuados para su uso en membranas iónicas para la separación de hidrógeno a altas temperaturas.

Los wolframatos presentan una estructura defectiva fluorita y pueden ser formulados como  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}\square_2$  o  $\text{A}_4\text{O}_{6.85}\square_{1.15}$  ( $\square = v_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ ) para una formulación fluorita. La simetría de estos óxidos depende del lantánido de la posición A [76,77]: tienen simetría cúbica desde el La al Pr, tetragonal desde Nd a Gd, y romboédrica desde el Tb al Lu y para Y, Sc e In. En otras palabras, la simetría estructural de estos compuestos cambia gradualmente en función del radio iónico del catión trivalente del lantánido como se ha representado en la Figura 1.16.



Figura 1.16: Simetría del wolframato en función del lantánido en la posición A.

La estructura cristalina puede ser descrita como [78] siete cubos de bordes compartidos, donde el cubo central está ocupado por un catión W hexavalente y con dos vacantes de oxígeno localizados en vértices opuestos. Los seis cubos vecinos al cubo central están ocupados por cationes de Ln trivalentes y tienen únicamente una vacante de oxígeno. Además, los cationes W, están en coordinación 6, mientras que los cationes Ln están en coordinación 7. Compuestos isoestructurales con la simetría romboédrica son por ejemplo  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  [77] y  $\text{Y}_6\text{UO}_{12}$  [79].

Todavía se desconoce la implicación de la simetría estructural en la conducción protónica en esta clase de materiales. Es decir, no está bien establecido si el hecho de que la celda unidad en la simetría romboédrica sea más pequeña y distorsionada favorece o dificulta la hidratación del sólido y, por tanto, la solubilidad del protón en la estructura. Por ejemplo, el compuesto  $\text{La}_6\text{WO}_{12}\square_2$  se hidrata a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  en contacto con gas húmedo (2.5% vol. agua) para formar el óxido hidratado  $\text{La}_6\text{WO}_{11.95}(\text{OH})_{0.1}\square_{1.95}$  como se ha podido observar por termogravimetría [80]. Por otro lado, la estructura

cúbica, más ordenada y con un volumen de celda unidad mayor, promueve la movilidad del protón, es decir, se promueve la rotación de difusión alrededor de la estructura de oxígeno y el consiguiente salto del protón a un átomo de oxígeno estructural vecino. Uno podría esperar que existiera un compuesto basado en  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$  que tuviera una adecuada simetría cristalina y composición que permitieran combinar la solubilidad y la movilidad protónica maximizando su conducción. En este campo, Haugrud *et al.* [73,75] han estudiado la naturaleza del lantánido (La, Nd, Gd, y Er) y del dopaje con elementos aceptores ( $\text{Ca}^{+2}$ ) en  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$  preparados por reacción en estado sólido, permitiendo entender las propiedades de transporte, es decir, la conducción protónica y electrónica, mientras que Shimura *et al.* [74] estudió la influencia de la sustitución parcial del lantánido, La por Nd y Zr.

La preparación convencional de esta clase de materiales conductores protónicos típicamente implica sucesivos pasos de sinterización a altas temperaturas en el rango de 1500-1600 °C y la preparación de pellets de alta densidad para su uso en permeación o en caracterización electroquímica requiere temperaturas de sinterización aún más altas. Estas altas temperaturas son perjudiciales para la obtención de estos compuestos debido a la alta volatilidad de las especies  $\text{WO}_x$  en condiciones oxidantes, dando lugar a cambios en la estequiometría del óxido mixto y una pérdida de homogeneidad de la muestra. Para conseguir el flujo de hidrógeno mínimo para que estas membranas se puedan aplicar industrialmente, se podrían preparar capas finas soportadas de estos materiales. Sin embargo, la baja actividad de sinterización y las temperaturas tan altas de fabricación, hacen difícil la elección de un sustrato estable con un coeficiente de encogimiento suficiente para obtener capas finas densas. Una de las posibles soluciones es la preparación de  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$  obteniendo tamaños de partícula por debajo de 50 nm, que ofrecerán a su vez una mayor actividad de sinterización. Además, estos materiales nanocristalinos podrían usarse como capas catalíticas para la oxidación/reducción de hidrógeno encima del electrolito denso. Esta capa podría contener  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$  impregnado o mezclado con una baja cantidad de metal, por ejemplo Ni o Pt. De hecho, una membrana realizada con el compuesto  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$  de espesor 10  $\mu\text{m}$  debería permitir obtener un flujo de hidrógeno permeado de 4  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 900 °C para una diferencia de presión parcial de hidrógeno equivalente a 10 atm [81].

## 1.7. Referencias

- 1 <http://205.254.135.7/totalenergy/>
- 2 R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, *Chemical Engineering and Processing* **43**, 1129 (2004).
- 3 J. C. Ballesteros, C. Dopazo, S. Sabugal, F. García, R. Martínez. *Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>*. Biblioteca Comillas. Publicaciones de la Universidad Pontificia Comillas. Amábar S.L. (2007).
- 4 J.W. Dijkstra, G. Raju, G. Peppink, D. Jansen, *Energy Procedia* **4**, 723 (2011).
- 5 X. Dong, W. Jin, N. Xu, K. Li, *Chem. Commun.* **47**, 10886 (2011).
- 6 M. L. Fontaine, Y. Larring, T. Norby, T. Grande, R. Bredesen, *Annales Chim. Sci. Mat.* **32**(2), 197 (2007).
- 7 A. Stankiewicz, J. A. Molulijn, *Chemical Engineering Progress*, 22 (2000).
- 8 C. Ramshaw. *Proceedings 1st Intl. Conf. Proc. Intensif. For Chem. Ind.* 18. BHR Group, London, 1 (1995).
- 9 G. Sanchez, T.T. Tsostsis. *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2002.
- 10 A.G. Dixon, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **R6**, 1, (2003).
- 11 W.A. Meulenber, M. Ivanova, T. van Gestel, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver, J.M. Serra. *State of the art of ceramic membranes for hydrogen separation*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 12 K. Jordal, R. Bredesen, H. M. Kvamsdal, O. Bolland. *Energy* **29**, 1269 (2004).
- 13 H.P. Hsieh. *Inorganic membranes for separation and reaction*. Membrane Science and Technology Series, 3. Elsevier. 1996.
- 14 J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, Schäfer, *Micro Meso Mater* 38, **3** (2000).
- 15 J. Dong, Y. S. Lin, M. Kanezashi, Z. Tang, *J. Appl. Phys.* **104**, 121301 (2008).
- 16 M. Tspatsis, G. Gavaleas, *J. Membr. Sci.*, **87** (3), 281 (1994).
- 17 G. Marigliano, G. Barbieri, E. Drioli, *Chem Eng Process* **42**(3), 231 (2003).
- 18 T. Graham, *Phil. Trans. Roy Soc.* **156**, 399 (1866).
- 19 T.S.Moss, N.M. Peachey, R.C. Snow, R.C. Dye, *Hydrogen Energy* **23**, 99 (1998).
- 20 S. E.Nam, S. H. Lee, K. H. Lee, *J. Membr. Sci.* **153**, 113 (1999).
- 21 A.Liang, W.Li, R.Hughes, *J. Membr. Sci* **165**, 135 (2000).
- 22 X. Dong, W. Jin, N. Xu, K. Li, *Chem. Commun.* **47**, 10886 (2011).

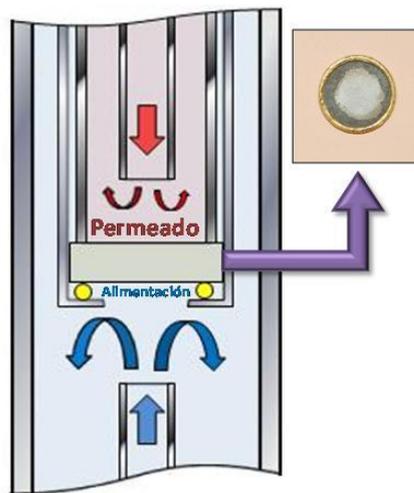
- 23 New trends on membrane science. A. M. Mendes, F.D. Magalhaes, C. A.V. Costa.
- 24 J.W. Kijkstra, G. Raju, G. Peppink, D. Jansen, Energy Procedia **4**, 723 (2011).
- 25 K.I. Åsen, H.S. Andersen. International Patent Application no.WO 02/072470 A1, 2002.
- 26 Y. T. Liu, X.Y. Tan, K. Li, Ind. Eng. Chem. Res., **45**, 3782 (2006).
- 27 L. Li, R. W. Borry, E. Iglesia, Chem. Eng. Sci., **56**, 1869 (2001).
- 28 Z. Liu, L. Li, E. Iglesia, Catalysis Letters **82** (3-4), 175 (2002).
- 29 L. Li, R. W. Borry, E. Iglesia, Chem. Eng. Sci, **57**, 4595 (2002).
- 30 F.A.Kröger, H.J. Vink, Solid State Phys. **3**, 307 (1956).
- 31 D. F. Shriver, P. W. Atkins, Inorganic Chemistry; 3rd Edition, ISBN: 0-19-850331-8.
- 32 P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, Catalysis Today, **12**, 1 (1992).
- 33 W. Gao, N. M. Sammes. An Introduction to Electronic and Ionic Materials. World Scientific Publishing, Singapore (1999).
- 34 J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. Diniz da Costa. Journal of Membrane Science **320**, 13 (2008).
- 35 R. Haugrud, Solid State Ionics **178**, 555 (2007).
- 36 A. Rothschild, W. Menesklou, H. L. Tuller, E. Ivers-Tiffée, Chem. Mater. **18**, 3651 (2006).
- 37 K.D. Kreuer, Solid State Ionics **125**, 285 (1999).
- 38 K.D. Kreuer, E. Schönherr, J. Maier, Solid State Ionics **70**, 278 (1994).
- 39 N. Bonanos, Solid State Ionics **53**, 967 (1992).
- 40 K. D. Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res., **33**, 333 (2003).
- 41 K. D. Kreuer, Chem. Mater. **8**, 610 (1996).
- 42 K.D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, Angewandte Chemie **21**(3), 208 (1982).
- 43 W. Munch, G. Seifert, K. D. Kreuer, J. Maier, Solid State Ionics, **86**, 647 (1996).
- 44 T. Norby, R. Haugrud. Nonporous Inorganic Membranes. Edited by A. F. Sammells and M. V. Mundschau. Wiley-VCH (2006)
- 45 H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. J. Kaimai, Alloys Compounds, **408**, 456 (2006).
- 46 A.S.Nowick, A. V. Vaysleyb, Solid State Ionics **97**, 17 (1997).
- 47 A. S. Nowick, Y. Du, Solid State Ionics **77**, 137 (1995).

- 48 H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **3**, 359 (1981).
- 49 H. Iwahara, *Solid State Ionics* **86**, 9 (1996).
- 50 S. Cheng, V. Gupta, Y.S. Lin, *Solid State Ionics*, **176**, 22653 (2005).
- 51 S.-J. Song, E. D. Wachsman, J. Rhodes, H.-S.Yoon, K. H. Lee, G. Zhang, S. E. Dorris, U. Balachandran, *J. Mater. Sci.* **40**, 4061 (2005).
- 52 H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, H. Tanaka, K. Katahira, T. Otake, T. Kudo, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusakia, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A488 (2005).
- 53 H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, K. Katahira, US Pat. US2006/0157674 A1 to Nagoya University.
- 54 X. Wei, J. Kniep, Y. S. Lin, *J. Membrane Sci.* **345**, 201 (2009).
- 55 J. Kniep, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 2768 (2010).
- 56 G. C. Mather, D. Poulidi, A. Thursfield, M. J. Pascual, J. R. Jurado, I. S. Metcalfe, *Solid State Ionics* **181**, 230 (2010).
- 57 M. Y. Cai, H. X. Luo, Z. Li, A. Feldhoff, J. Caro, H. H. Wang, *Chinese Chem. Let.* **19**, 1256 (2008).
- 58 M. Cai, S. Liu, K. Efimov, J. Caro, A. Feldhoff, H. Wang, *J. Membr. Sci.* **343**, 90 (2009).
- 59 H. Iwahara, *Solid State Ionics* **77**, 289 (1995).
- 60 K. H. Ryu, S. M. Haile, *Solid State Ionics* **125**, 355 (1999).
- 61 P. Babilo, S. M. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2362 (2005).
- 62 J. M. Serra, W. A. Meulenber, *J. Amer. Ceram. Soc.* **90**, 2082 (2007).
- 63 W. A. Meulenber, J. M. Serra, T. Schober, *Solid State Ionics* **177**, 2851 (2006).
- 64 S.J. Song, T. H. Lee, L. Cheng, S. E. Dorries, U. Balachandran, US Pat. US2010/0031822 A1 to U Chicago Argonne, LLC.
- 65 J. Tong, D. Clark, L. Bernau, A. A. Subramaniyan, R. O'Hayre, *Solid State Ionics* **181**, 496 (2010).
- 66 H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara and K. Katahira, US Pat. US2006/0157674 A1 to Nagoya University.
- 67 Z. Sun, E. Fabbri, L. Bi, E. Traversa, *PCCP* **13**, 7692 (2010).
- 68 M. Shirpour, R. Merkle, J. Maier, *Solid State Ionics*, in press doi: 10.1016/j.ssi.2011.09.006.

- 69 D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Efifanio, E. Di Bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, S. Licoccia, G. Balestrino, E. Traversa, *Nature Mat.* **9**, 846 (2010).
- 70 S. Ricote, G. Caboche, O. Heintz, *J. Appl. Electrochem.* **39**, 553 (2009).
- 71 J. Tong, D. Clark, L. Bernau, A. A. Subramaniyan, R. O'Hayre, *Solid State Ionics* **181**, 496 (2010).
- 72 T. Oh, H. Yoon, J. Li, E.D. Wachsman, *J. Membrane Sci.* **345**, 1 (2009).
- 73 R. Haugrud, *Solid State Ionics* **178**, 555 (2007).
- 74 T. Shimura, S. Fujimoto, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **143** (1), 117 (2001).
- 75 R. Hausgrud, H. Fjeld, K. R. Haug, T. Norby, *J. Electrochem. Soc.* **154** (1), B77 (2007).
- 76 N. Diot, P. Bernard-Rocherullé, R. Marchand, *Powder Diffraction* **15** (4), 220 (2000).
- 77 G. J. McCarthy, R. D. Fisher, G. G. Johnson, C. E. Gooden. *Proceedings of the 5th Materials Research Symposium, Solid State Chemistry; National Institute of Standards, Washington, D.C., 1972; p.397*
- 78 S. P. Ray, D. E. Coix, *J. Solid State Chem.* **15**, 333 (1975).
- 79 S. F. Bartram, *Inorg. Chem.* **5** (5), 749 (1966).
- 80 R. Haugrud, C. Kjøseth, *J. Phys. Chem. Sol.* **69**, 1758 (2008).
- 81 T. Norby, R. Hausrud. *FZJ Workshop. Oslo.* (2007)



2



## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



## **2. Procedimiento experimental**

En la presente tesis se ha realizado el desarrollo y la síntesis de materiales cerámicos que poseen conductividad mixta protónica-electrónica. Los materiales se han caracterizado estructural y electroquímicamente. Con los materiales desarrollados se han fabricado membranas y se ha procedido a medir la permeación de hidrógeno. Finalmente, se ha analizado la estabilidad que presentan estos compuestos en diferentes atmósferas, factor clave para su futura aplicación industrial.

En este capítulo se detallan las características de las técnicas y procesos empleados para el desarrollo de esta tesis.

### **2.1. Síntesis**

#### **2.1.1. Reacción en estado sólido**

La reacción en estado sólido es uno de los procesos convencionales de síntesis de materiales cerámicos más utilizados. Para la reacción se emplean la mezcla de óxidos, carbonatos, hidróxidos o sales que se tratan térmicamente a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo [1]. Este método de síntesis presenta diferentes inconvenientes, entre ellos, los debidos a su mecanismo de reacción. Este mecanismo consiste en la difusión de los iones A y B en sentido opuesto y la difusión a través de la interfase creada entre los dos sólidos de partida como se ha representado en la Figura 2.1. La interfase aumenta a medida que transcurre la reacción con el consiguiente aumento de las distancias de migración de los iones que provoca la disminución de la velocidad de reacción. En la mayoría de las síntesis en estado sólido a alta temperatura la reacción procede desde el exterior de las partículas reactantes al interior y está drásticamente limitada por la lenta velocidad de difusión presente en el estado sólido. Además, la formación del producto resultante actúa como interfase separadora entre los reactantes en el interior de la partícula y en el exterior.

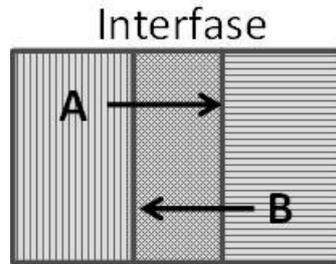


Figura 2.1: Esquema de la reacción en estado sólido.

El tamaño de las partículas obtenidas con este método de síntesis se controla mediante el mezclado mecánico y procesos de molienda de los materiales precursores. La homogeneidad y pureza de los polvos obtenidos mediante este método no se considera de alta calidad, así como la distribución del tamaño de partícula [2]. Otro problema asociado a este proceso es la posible evaporación de alguno de los elementos debido a la elevada temperatura y largos periodos de sinterización [1], además de la gran cantidad de energía que consume. Pese a los inconvenientes que presenta este método de síntesis, se utiliza ampliamente en la síntesis de compuestos basados en la estructura fluorita y perovskita debido a su simplicidad [3,4,5].

Para evitar los inconvenientes generados por este método, se han desarrollado métodos alternativos que proporcionan una fase pura en compuestos tipo perovskita y fluorita a menores temperaturas de sinterización, tales como los métodos de coprecipitación [6], liofilización y sol-gel (que será explicado en detalle a continuación), entre otros.

### 2.1.2. Método sol-gel

Mediante el método conocido como sol-gel, una disolución concentrada o suspensión coloidal estable (“sol”) de los reactivos iniciales, se concentra mediante evaporación térmica hasta obtener un “gel”. Este gel se trata a mayor temperatura en aire, para eliminar el disolvente y los aniones (nitratos, carbonatos,...) y formar el óxido, reordenar la estructura del sólido y permitir la cristalización del mismo [7,8,9]. Sin embargo, la formación de “soles” requiere la obtención de los reactivos adecuados, previamente a introducirlos en el disolvente; además es necesario garantizar que la disolución sigue siendo estable tras la adición de varios de estos reactivos.

### Método Pechini

Dentro del método sol-gel, existe una variante en la que los reactivos precursores se forman en el seno de una disolución donde se utiliza un agente quelante para estabilizar las sales de metales de los reactivos iniciales. La posterior adición de un dialcohol permite, por una parte, estabilizar los complejos formados y, por otra, reaccionar con el agente quelante, polimerizando y formando una red tridimensional en la que los cationes quelados quedan atrapados, a escala atómica. En la Figura 2.2 se pueden observar los pasos de reacción de este método de formación de complejos y polimerización [7] para la obtención de una perovskita genérica  $ABO_3$ , a partir de las sales de los compuestos A y B. Ácido cítrico y etilenglicol se usan como los aditivos de la disolución de sales solubles de los metales reactivos [7].

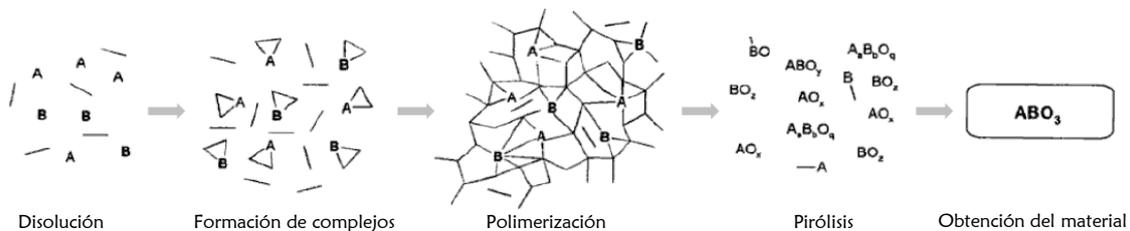


Figura 2.2: Esquema de reacción de formación de un óxido multimetálico perovskita  $ABO_3$  a partir de una disolución de los cationes A y B mediante el método Pechini.

El proceso de síntesis por el método Pechini consiste en la obtención de disoluciones acuosas de nitratos u otras sales solubles utilizando ácido cítrico, en una relación 1:4 molar respecto a los metales totales en disolución. Las cantidades estequiométricas de los reactivos y la correspondiente de ácido cítrico se mezclan en agua destilada para formar una disolución estable que contenga los metales que al final van a formar el óxido producto. Se añade etilenglicol en relación 1:2 molar respecto al total de moles de metales introducidos, y se concentra la disolución calentando bajo agitación a 100 °C. Una vez que la temperatura y la concentración son adecuadas tiene lugar el proceso exotérmico de polimerización que genera óxidos de nitrógeno unidos al vapor de agua. La exotermicidad de la reacción de polimerización requiere de un adecuado control de la temperatura, para evitar que la reacción pueda llegar a estar fuera de control. Tras la evaporación y polimerización, el gel formado se trata a elevada temperatura en aire para eliminar la parte orgánica del poliéster, que contiene los metales en posiciones muy cercanas, y obtener el óxido cristalino final. La temperatura de calcinación es muy inferior a la necesaria para obtener la misma fase por el método

cerámico tradicional (reacción en estado sólido), y los tamaños de partícula están en el orden de los nanómetros dependiendo de la temperatura final de calcinación, que oscila entre 800 y 1000 °C.

### ***Método sol-gel modificado***

Este método de síntesis sol-gel modificado se ha empleado principalmente en esta tesis en la fabricación de los compuestos de la familia de los wolframatos. El método de preparación está basado en la ruta modificada de la formación de complejos con citrato para estabilizar los iones W (u otros metales, en el caso de compuestos sustituidos) y Ln en la solución y ha sido adaptado de los procedimientos experimentales publicados con anterioridad [10,11]. Los óxidos de los diferentes lantánidos se disuelven en ácido nítrico concentrado (65% vol.) en proporciones estequiométricas y el nitrato resultante se compleja empleando ácido cítrico en una proporción molar 1:2 carga de catión a ácido cítrico. Otra solución se prepara utilizando wolframato amónico (o la forma amónica del metal empleado en la posición del W) y complejando con ácido cítrico en las mismas proporciones que en la disolución anterior. La complejación del metal en ambas soluciones se promueve mediante calentamiento a 120 °C durante 1 hora. Ambas soluciones se neutralizan mediante adición controlada de amoniaco (32% en peso) y se mezclan a temperatura ambiente. La solución resultante se concentra gradualmente calentando y agitando a 150 °C, hasta que reacciona formando una espuma. Durante la concentración y formación de esta espuma hay que tener precaución ante la posible descomposición del nitrato de forma violenta. La espuma resultante se calcina en aire para eliminar la materia orgánica remanente y favorecer la cristalización del óxido sólido. La temperatura mínima requerida para obtener la fase pura mediante este método es 700 °C. Los materiales sufren una calcinación posterior, cuya temperatura y duración depende de la aplicación final del compuesto.

Los hornos de calcinación utilizados fueron de la marca Naberthem, pudiendo alcanzar con ellos una temperatura máxima de 1500 °C. Para tratamientos por encima de 1500 °C y hasta 1800 °C se utilizó el horno de alta temperatura de la marca Hobersal.

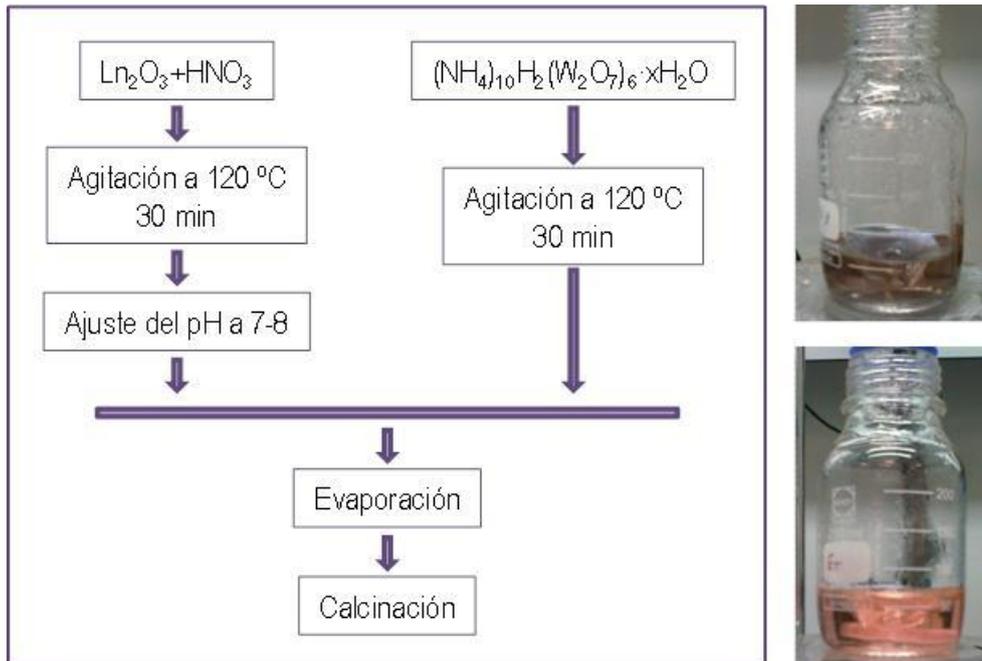


Figura 2.3: Esquema del método de síntesis sol-gel modificado. En las fotografías puede observarse dos compuestos en la fase de evaporación.

## 2.2. Procesado de materiales

La obtención de los materiales de estudio, en forma de polvo, a la temperatura necesaria para su pureza y fase deseadas, es el inicio del proceso experimental. Según su posterior aplicación, estos materiales deber ser tratados para adecuar su morfología, textura, acabado, etc.

### 2.2.1. Acondicionamiento del tamaño de partícula

El tamaño de partícula y su distribución en un material en forma de polvo variarán dependiendo del método seleccionado para la obtención del mismo. Así, mediante el método de reacción de estado sólido (síntesis cerámica tradicional), el tamaño de partícula de los productos será relativamente grande y su distribución poco uniforme debido a las elevadas temperaturas, ya que se parte de reactivos iniciales con grandes tamaños de partícula (óxidos y carbonatos).

Empleando los métodos sol-gel, el tamaño de partícula y su distribución se optimizan, pero el paso final de calcinación a temperaturas superiores a los 800 °C puede favorecer no sólo la síntesis de la fase deseada, sino el crecimiento de los granos

de polvo en forma de grandes aglomerados de partículas pequeñas, haciendo que la distribución de tamaños de partícula empeore.

Por estos motivos, es necesario una homogeneización y reducción del tamaño de las partículas de los materiales tras su sinterizado. El proceso más efectivo es la molienda, ya sea manual o mecánica. Los morteros de ágata son más duros que los de porcelana, por lo que se prefieren a la hora de moler manualmente. Además, la posible contaminación con los elementos del mortero de porcelana (Si, Al, Na,...) debida a la fragilidad de la porcelana y su porosidad, podrían perjudicar la pureza y las características finales de los materiales obtenidos. La molienda de los polvos, obtenidos tras el proceso de calcinación, se puede realizar en seco o utilizando un disolvente en el cual el material obtenido sea inerte, como acetona, etanol o agua.

No obstante, la correcta homogeneización del tamaño de partícula se consigue por el impacto repetido de bolas de gran dureza. Las bolas de alúmina son el material más comúnmente utilizado en la industria cerámica, pero debido a la relativa fragilidad de este material, en el desarrollo de la tesis se han utilizado bolas de óxido de zirconio estabilizadas con un 3% molar de óxido de itrio (3YSZ), cuya dureza es superior a la mayoría de los materiales que se deben moler. El diámetro de las mismas fue de 3 mm, adquiridas de la compañía japonesa Tosoh.

El proceso de molienda mediante bolas consistió en mezclar en un recipiente de polipropileno los materiales de los que se desea homogeneizar el tamaño de partícula, bolas de 3YSZ y un medio líquido, que debe ser un disolvente inerte como acetona, etanol o agua, en una relación másica 1:5:5 (óxido:bolas:disolvente). El recipiente se hace girar sobre su eje longitudinal entre 10 y 24 horas, dependiendo del grado de molienda deseado, al depositarlo sobre unos rodillos rotatorios (Orto-Arlesa).

Tras el proceso de molienda se separan las bolas de la suspensión polvo-disolvente y se evapora el disolvente, para obtener así el polvo fino listo para ser utilizado en los procesos de fabricación.

Posteriormente, para adecuar el rango de tamaños se emplean tamices de acero (CISA) en los que se puede fraccionar el material según la luz de cada malla tras su

secado, ya que la distribución puede no ser la deseada por la formación de aglomerados de partículas.

### **2.2.2. Fabricación de lingotes**

Los materiales obtenidos en las fases previas (síntesis y acondicionamiento del tamaño de partícula) deben ser caracterizados electroquímicamente (conductividad total y relajación de la conductividad). Para ello es necesario conformar los materiales en forma de prisma (lingotes). Estos prismas deben ser totalmente densos.

El procedimiento de obtención de los prismas densos consiste en pesar la cantidad necesaria de polvo e introducirlo en el troquel previamente lubricado (lubricante alimentario). Tras cerrar el troquel por completo se somete a la presión deseada durante un tiempo estipulado.

Seguidamente se desmonta el troquel y se extrae la muestra, para después colocarla en el soporte adecuado (placas densas de alúmina) para su calcinación a elevada temperatura. La geometría de las muestras previa a la sinterización es de 40 x 5 x 4 mm<sup>3</sup>.

En el caso de los compuestos obtenidos por el método sol-gel modificado se parte de los compuestos calcinados a 900 °C. A continuación se aplica una presión de 100 MPa durante 3 minutos, y posteriormente los prismas obtenidos se calcinan a 1150, 1350, 1500 y 1550 °C durante 4 horas, dependiendo del estudio que se desee realizar.

En los compuestos obtenidos mediante el método de reacción en estado sólido, la presión aplicada en el prensado es de 100 MPa y la calcinación se realiza a 1500 °C durante 12 horas en el caso de los materiales de la familia de los wolfratos y a 1700 °C durante 30 horas en los materiales de la familia de los zirconatos.

### **2.2.3. Fabricación de membranas**

La fabricación de membranas densas es muy similar al proceso empleado en la obtención de los lingotes que se emplearán en las medidas de conductividad. Primero se procede a pesar la cantidad necesaria de polvo e introducirlo en el troquel de membrana previamente lubricado (lubricante alimentario). Tras cerrar el troquel por completo se

somete a la muestra a una presión de 72 MPa durante 3 minutos. Seguidamente se desmonta el troquel y se extrae la muestra. El diámetro de las muestras antes de la calcinación es de 23 mm.

A continuación, se procede a la calcinación de las muestras. Los materiales obtenidos a partir del método sol-gel modificado se calcinan a 1550 °C durante 10 horas; mientras que los materiales obtenidos mediante la reacción de estado sólido se calcinaron a 1700 °C durante 30 horas, partiendo del polvo calcinado previamente a 1400 °C.

Después de la calcinación se ha de comprobar que las membranas son totalmente densas, es decir, deben ser totalmente impermeables a gases. Esta comprobación se realiza en el montaje de la Figura 2.4, donde se coloca la membrana y se presuriza el lado inferior a 1.5 bares con He. Durante 10 minutos se controla la pérdida de presión, si transcurridos 10 minutos esta presión no varía, la muestra se considera densa y es apta para la realización de experimentos de permeación y medidas de números de transporte.

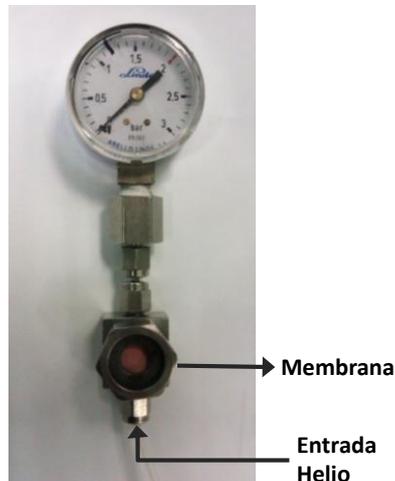


Figura 2.4: Dispositivo para la comprobación de la impermeabilidad de las membranas.

El siguiente paso en la fabricación de las membranas es la deposición mediante serigrafía de una capa de pasta de platino (Mateck, Germany) con un espesor de 20  $\mu\text{m}$  en ambos lados de la membrana para mejorar el comportamiento catalítico superficial.

## 2.3. Caracterización estructural

### 2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinicos que configuran la estructura y del ángulo de difracción  $\theta$ . La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinicos difractados en función del ángulo  $2\theta$ . Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg, expresada por la Ec. 2-1 donde se indica la relación entre el espaciado interplanar ( $d_{hkl}$ ), la longitud de onda ( $\lambda$ ) y el ángulo del haz de rayos X difractado ( $\theta$ ). En la Figura 2.5 se observa la representación esquemática del proceso de difracción.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \text{ siendo } n \text{ un número entero.} \quad \text{Ec. 2-1}$$

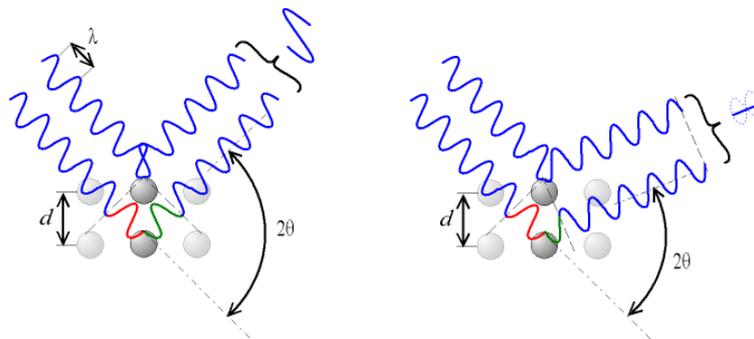


Figura 2.5: Esquema de difracción del haz de rayos X [12] sobre un material cristalino cuando se obtiene señal difractada (izquierda) y cuando el ángulo incidente no la produce (derecha).

Debido a la naturaleza de las muestras, se ha utilizado la difracción de polvo cristalino utilizando un difractómetro configurado según la geometría de Bragg-Brentano. La información que se ha obtenido a partir de los difractogramas ha sido:

#### 1. Identificación cualitativa de los compuestos cristalinos y de su simetría

Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En estas

fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados interplanares, índices de Miller de los planos, simetría, etc. así como otras características del material y las condiciones en que se realizó la difracción.

En este trabajo, la difracción de rayos X también se ha aplicado para estudiar la estabilidad de los compuestos en CO<sub>2</sub> y gases ácidos mediante el análisis de la descomposición de las fases cristalinas y/o de la aparición de nuevas fases (carbonatos, óxidos,...).

## 2. Dimensiones de la celda unidad

Los parámetros de red de los compuestos pueden calcularse a partir de los espaciados interplanares y de los índices de Miller, ya que existen fórmulas que relacionan estos parámetros. A continuación, en la Tabla 2.1 se indican las relaciones entre los parámetros de celda (las tres aristas y los tres ángulos que se forman entre ellas) en compuestos con simetría cúbica, tetragonal y romboédrica (*rhombohedral*- en inglés) así como las fórmulas para el cálculo del espaciado reticular.

Sistema cristalino	Parámetros de celda	Espaciados interplanares
Cúbico	a=b=c α=β=γ= 90°	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2}$
Tetragonal	a=b≠c α=β=γ= 90°	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ h^2 + k^2 + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$
Romboédrico	a=b≠c α=β=90° γ=120°	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$

Tabla 2.1: Parámetros de celda y espaciados interplanares para diferentes sistemas cristalinos.

## 3. Determinación del tamaño de partícula (o de cristal).

El tamaño de partícula del polvo analizado puede estimarse debido a que la anchura de los picos de difracción a su altura media (FWHM) disminuye al aumentar la cristalinidad. El tamaño de partícula se calcula aplicando la ecuación de Scherrer [13]:

$$dp = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad \text{Ec. 2-2}$$

Donde  $d_p$  es el diámetro de la partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $k$  es la constante de Scherrer, que para partículas esféricas toma un valor medio de 0,89 y  $B$  es la anchura del pico a altura media (FWHM)

expresada en radianes, que es la diferencia entre la anchura del estándar utilizado ( $LaB_6$ ) y la de la muestra a analizar.

$$B = B_{obs} - B_{std} \quad \text{Ec. 2-3}$$

El difractor usado en el análisis de los compuestos es el PANalytical CubiX FAST con radiación monocromática  $K\alpha$ . Los difractogramas se analizaron utilizando el programa X'Pert Highscore Plus (PANalytical).

### 2.3.2. Espectrometría Raman

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica empleada en química que estudia los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias  $+\nu_r$  y  $-\nu_r$  son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. En la Figura 2.6 se muestra un esquema de las diferentes posibilidades de una luz dispersada: dispersión de Rayleigh (sin efecto Raman), la dispersión Stokes (la molécula absorbe energía) y la dispersión anti-Stokes (la molécula pierde energía).

En este trabajo, el análisis Raman se llevó a cabo con un espectrómetro Raman equipado con un microscopio Leica DMLM para la visualización de la muestra, un láser de Argón como fuente de excitación con longitud de onda de emisión de 514 nm y un CCD (*charge coupled device*) encargado de detectar la señal difractada por el monocromador y capturar el espectro dispersado completo.

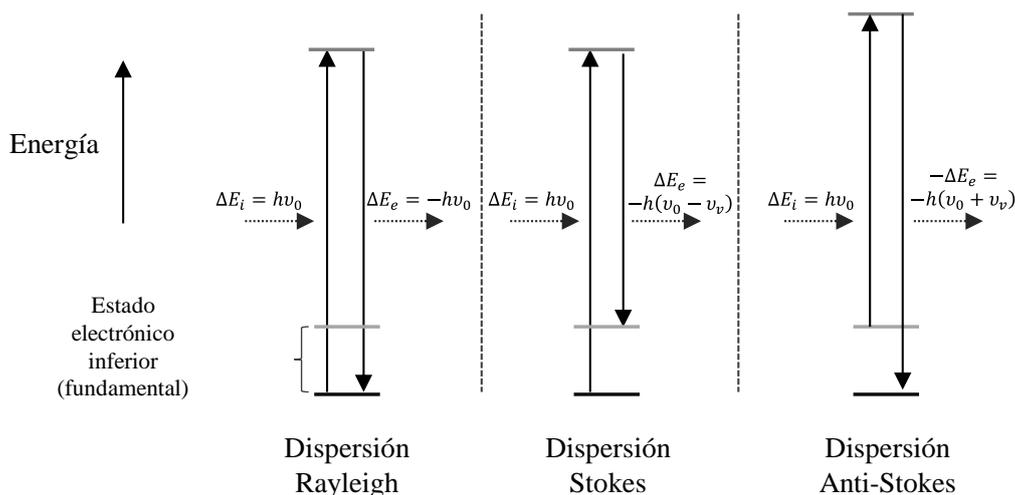


Figura 2.6: Esquema de las diferentes posibilidades de una luz dispersada: dispersión de Rayleigh, la dispersión Stokes y la dispersión anti-Stokes.

La espectrometría Raman se ha utilizado en esta tesis para la detección de fases secundarias (carbonatos, sulfatos,...) o modificación de la estructura cristalina después de los diferentes tratamientos de estabilidad y de las medidas de permeación. También se ha utilizado para verificar las diferentes simetrías estructurales en los compuestos, por ejemplo, observar las diferencias entre la simetría cúbica y tetragonal en un compuesto con estructura fluorita, que en DRX son, en ocasiones, difíciles de detectar.

### 2.3.3. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (*SEM-Scanning Electron Microscopy*) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en la realización de un barrido con un haz de electrones sobre un área del tamaño deseado (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que se haya seleccionado en función de los detectores empleados. Los equipos SEM empleados en el desarrollo de esta tesis están equipados con los siguientes detectores:

-Detector de electrones secundarios (*SEI-Secondary Electron Image*): ofrece información sobre la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

-Detector de electrones retrodispersados (*BSE-Backscattered Electron Image*): ofrece una imagen de superficie aunque de menor resolución que la obtenida con el

detector SEI. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie del material.

-Detector de rayos X (*EDS-Energy Dispersive Spectrometer*): es el detector que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, se puede obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de la superficie.

-Detector de rayos X (*WDS-Wavelength-dispersive spectrometers*): similar al anterior, pero en vez de recibir y procesar la energía de todos los rayos X a la vez, únicamente se mide la señal que genera un solo elemento. Esto hace que esta técnica, aunque más lenta, sea mucho más sensible y precisa que la de EDS. Realmente son complementarias, pues el EDS ofrece una buena información de todos los elementos presentes en la superficie de la muestra y el WDS es capaz de resolver los picos de elementos cuyas energías de emisión están muy cercanas, así como detectar concentraciones mucho más pequeñas de cualquier elemento y, sobre todo, de los elementos ligeros.

Las muestras que han de ser medidas mediante SEM han de cumplir dos condiciones: deben estar secas y ser conductoras. Por tanto, es necesario secar la muestra y recubrirla con un material que la haga conductora y permita su observación en el microscopio. Para ello se realizan dos tipos de recubrimientos en bajo vacío: deposición por pulverización catódica (*sputtering*) de oro para obtener las mejores condiciones de imagen y, si se requiere microanálisis por rayos X, el recubrimiento por hilo de carbono.

En la realización de esta tesis se utilizaron dos microscopios electrónicos de barrido: el microscopio JEOL (modelo JSM6300) y el microscopio Zeiss Ultra 55 (medidas realizadas en el instituto Ernst Ruska Centre, Jülich).

#### **2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión**

El microscopio electrónico de transmisión (*TEM-transmission electron microscopy*) es un instrumento que ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si es amorfa o cristalina. Su funcionamiento se basa en hacer colisionar un haz de

electrones suficientemente acelerado con una muestra delgada convenientemente preparada o con polvo disgregado. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Además, si la muestra es cristalina, puede obtenerse un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes.

Como la imagen que se forma en el TEM depende de que los electrones puedan atravesar la muestra, ésta ha de ser suficientemente delgada para permitirlo y para ello hay que reducir previamente el espesor de la muestra. Por otro lado, en la preparación de las muestras en polvo hay que diluir una cantidad muy pequeña de muestra en un disolvente orgánico que no la afecte, habitualmente dicloroetano o acetona. A continuación, se dispersa la muestra en un baño de ultrasonidos y ésta se deposita una gota sobre una rejilla filmada con carbono al alcanzar una dispersión adecuada.

Los análisis de microscopía electrónica de transmisión realizados en esta tesis se llevaron a cabo con dos microscopios:

- En los análisis realizados en el instituto Ernst Ruska Centre (Jülich) se empleó el microscopio FEI Tecnai F20 (con un voltaje de aceleración de 200 kV). El acondicionamiento y reducción del espesor de las muestras compactas se realizó utilizando un FIB (*Focused-Ion Beam*), modelo FEI Helios Nanolab 400s y un *Ion Beam Milling* modelo AL-TEC RES-120.

-En los análisis realizados en la Universidad Politécnica de Valencia se empleó el microscopio PHILIPS (modelo CM10).

## **2.4. Métodos termométricos**

### **2.4.1. Análisis termogravimétrico (TG)**

Esta técnica se basa en la variación de peso de una muestra cuando es sometida a un aumento lineal de la temperatura [14] en una atmósfera seleccionada ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ).

Mediante la representación de la variación de peso en función de la temperatura se puede determinar la pérdida de material en forma de gas tras un proceso de desorción, descomposición, un cambio de fase o una no-estequiometría.

La medida de la variación de masa en la muestra, va unida al análisis térmico diferencial (DTA) que permite identificar si los procesos que se producen son exotérmicos o endotérmicos, aportando más información al proceso estudiado en función de la temperatura.

El equipo utilizado para la realización de estas medidas fue una termobalanza Metler-Toledo StarE.

En los óxidos mixtos que se han estudiado, la termogravimetría se ha utilizado para estudiar, en primer lugar, los procesos que se dan en la sinterización del compuesto en la síntesis sol-gel modificada. Este método también se ha empleado en el estudio de la hidratación de los compuestos y la estabilidad en atmósferas que contienen  $CO_2$ .

### **2.4.2. Reducción a temperatura programada (TPR)**

La reducción a temperatura programada es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos y óxidos metálicos dispersados en un soporte. El método TPR da una información cuantitativa de la reducibilidad de la superficie del óxido. El método se basa en hacer pasar una mezcla de gas reductor (10%  $H_2$  en Ar) a través de la muestra mientras la temperatura aumenta de forma lineal. Un detector de conductividad térmica (TCD) se usa para medir los cambios en la conductividad térmica de la corriente de gas. La señal TCD se convierte entonces en concentración del gas activo usando un calibrado previo con óxido de cobre. Mediante la integración del área de la señal obtenida se obtiene el consumo de gas total.

En este trabajo se utilizaron los equipos Micromeritics Autochem 2910 y el espectrómetro de masas Balzers Thermostars. Esta técnica se ha empleado en el estudio de la reducibilidad de los compuestos sustituidos con elementos multivalentes, mediante la cual se puede explicar el aumento o disminución de los diferentes portadores de carga en el material en condiciones reductoras.

## 2.5. Caracterización electroquímica

### 2.5.1. Conductividad total

Las propiedades de transporte en los compuestos fueron estudiadas mediante medidas de conductividad de corriente continua (*DC –direct current*) empleando la configuración de cuatro puntos. Las medidas se llevaron a cabo en lingotes rectangulares ( $40 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ ) con alta densidad relativa ( $>98\%$ ), aplicando cuatro contactos eléctricos realizados con hilo de plata (véase Figura 2.7). La superficie de alrededor de los contactos se pintó con pintura de plata para asegurar un buen contacto entre la muestra y los contactos

A la muestra se le aplica una rampa de corriente continua (desde  $-20 \mu\text{A}$  hasta  $20 \mu\text{A}$ , cada  $4.5 \mu\text{A}$ ) alimentada por una fuente de corriente programable (Keithley 2601) entre sus contactos más externos, mientras que la diferencia de potencial generada entre los contactos internos se detecta con un multímetro Keithley 3706. Para eliminar el efecto térmico y evitar respuestas no-ohmicas, el voltaje se midió aplicando la corriente en ambas direcciones.

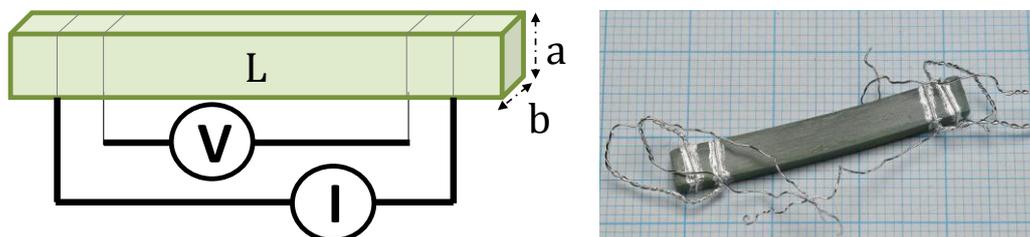


Figura 2.7: Descripción de la configuración en cuatro puntos para la medida de la conductividad y fotografía de una muestra densa preparada para ser medida.

La resistencia de los materiales se calcula aplicando la ley de Ohm ( $V=I \cdot R$ ), es decir, la pendiente obtenida en el tramo lineal entre los valores de potencial obtenidos y los correspondientes valores de intensidad aplicados en la muestra (véase Figura 2.8).

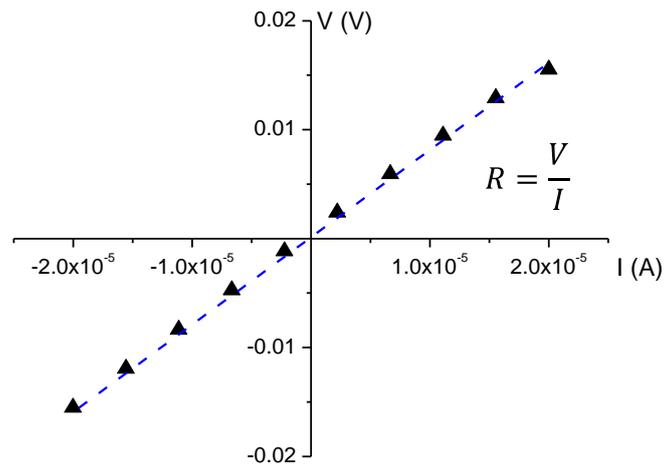


Figura 2.8: Valores de potencial obtenidos en función de los correspondientes valores de intensidad aplicados en la muestra.

La conductividad total se define como la inversa de la resistencia corregida por la sección transversal y la longitud entre los contactos de voltaje de la muestra (véase Figura 2.7), como está expresado en la Ec. 2-4:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{a \cdot b} \quad \text{Ec. 2-4}$$

Hay que tener en cuenta que con esta técnica no se puede diferenciar entre las contribuciones a la resistencia, debidas al borde de grano y al material en sí, que presentan los materiales policristalinos [15].

Las medidas de conductividad se llevaron a cabo en el rango de temperaturas entre 350 y 800 °C. Antes de proceder a la toma de datos de conductividad, la muestra se mantuvo a 800 °C en la atmósfera de medida un mínimo de 2 horas. La conductividad empezó a medirse a esta temperatura. Transcurridas las 2 horas y habiendo comprobado la estabilización de la medida de conductividad se procedió a disminuir la temperatura siguiendo una rampa de 2 °C/min mientras la toma de datos se realizó cada 3 minutos.

Las medidas de conductividad se llevaron a cabo en diferentes atmósferas para vislumbrar de este modo las especies que son transportadas (iones oxígeno, protones, electrones y huecos electrónicos) dependiendo de las condiciones de medida.

La medida de la conductividad total también se empleó en el estudio de las cinéticas de oxidación e hidratación de los compuestos mediante la técnica de relajación

de la conductividad total. En este caso, se realizaron cambios súbitos en la presión parcial de oxígeno o del vapor de agua mientras se monitorizaba la conductividad total.

### 2.5.2. Conductividad parcial o números de transporte

Los números de transporte, es decir, las conductividades parciales electrónica, del ión oxígeno y protónica se midieron siguiendo el método EMF (*Electro-Motive Force*) [16,17,18]. El método EMF está basado en la medida del voltaje en circuito abierto (OCV, Open Circuit Voltage) en una muestra sometida a un gradiente de potencial químico. Si se usan gradientes pequeños, se puede asumir una media en el número de transporte. El voltaje medido sobre la muestra será entonces igual a:

$$E_{EMF} = -\frac{RT}{nF} t_i \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad \text{Ec. 2-5}$$

Donde R, T, n y F son la constante universal de los gases, la temperatura, el número de electrones transferidos y el número de Faraday;  $t_i$  es la media del número de transporte del portador de carga  $i$  y  $p^I$  y  $p^{II}$  son las presiones parciales de las especies activas en cada lado de la muestra. Si se compara este voltaje con el voltaje teórico calculado mediante la ecuación de Nerst (Ec. 2-6):

$$E_{Nerst} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{p^{II}}{p^I} \quad \text{Ec. 2-6}$$

se tiene que el número de transporte medio puede ser calculado dividiendo el voltaje medido entre el voltaje calculado (Ec. 2-7):

$$t_{medio} = \frac{E_{EMF}}{E_{Nerst}} \quad \text{Ec. 2-7}$$

Para los sistemas donde se espera conductividad iónica y protónica, el equilibrio entre hidrógeno, oxígeno y vapor de agua se ha de tener en cuenta, y el voltaje total sobre la muestra puede ser calculado como:

$$E = \frac{RT}{4F} (t_O + t_H) \ln \frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^I} - \frac{RT}{2F} (t_H) \ln \frac{p_{H_2O}^{II}}{p_{H_2O}^I} \quad \text{Ec. 2-8}$$

$$E = \frac{RT}{2F} (t_O) \ln \frac{p_{H_2O}^I}{p_{H_2O}^{II}} - \frac{RT}{2F} (t_O + t_H) \ln \frac{p_{H_2}^I}{p_{H_2}^{II}} \quad \text{Ec. 2-9}$$

Para la realización de las medidas se emplearon discos densos de 15 mm de diámetro (fabricación detallada en el apartado 2.2.3). En ambos lados de la membrana se colocaron electrodos circulares de platino, utilizando una red de platino y pasta de platino para permitir su adhesión a la muestra. La conductividad eléctrica de las diferentes muestras se midió en una celda de medida Probostat (Norecs, Norway) mediante conductividad de corriente alterna (*altern current-AC*) manteniendo la frecuencia constante (10 kHz) y empleando la configuración de dos puntos. La celda Probostat consiste en un reactor de doble cámara de alúmina, con una entrada de gases en cada cámara (véase esquema de la celda en la Figura 2.9). El sellado de la membrana se realizó con una junta de oro a la que se le aplica una fuerza, realizada con un muelle, para facilitar el sellado.

Téngase en cuenta que las medidas de conductividad total empleando la configuración de dos puntos con corriente alterna a una frecuencia constante (10 kHz) son comparables con las medidas de conductividad mediante la configuración de cuatro puntos con corriente continua, como se ha comprobado con diversos materiales estudiados y como se verá más adelante en los resultados obtenidos mediante ambos métodos.

Los números de transporte se determinaron a partir del OCV variando las concentraciones de  $p_{H_2}$ ,  $p_{H_2O}$  y  $p_{O_2}$  en la celda. Los diferentes  $p_{O_2}$  y  $p_{H_2O}$  usados durante las medidas fueron realizadas mediante mezclas de argón, oxígeno y vapor de agua, bajo condiciones oxidantes y mediante mezclas de hidrógeno, vapor de agua y argón bajo condiciones reductoras. Las variaciones de  $p_{H_2O}$  fueron obtenidas mediante la mezcla de los gases secados en  $P_2O_5$  y humidificados al burbujear en agua con una solución de KBr [16,17].

Previamente a la medida de los números de transporte, se procedió a la medida de la conductividad total en el rango de temperaturas 400-1100 °C en función de la presión parcial de oxígeno ( $p_{O_2}$ ) y el vapor de agua ( $p_{H_2O}$ ) en los materiales objeto de estudio.

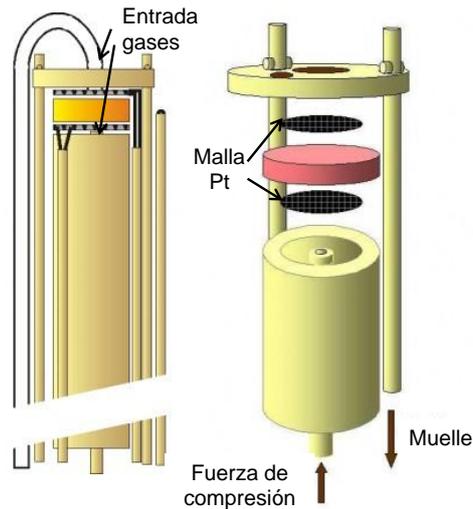


Figura 2.9: Esquema de la celda Probostat utilizado en las medidas de las conductividades parciales [19].

## 2.6. Permeación de hidrógeno

### 2.6.1. Reactor de membrana

Las medidas de permeación se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de doble cámara como se muestra en la Figura 2.10. En el interior del tubo de cuarzo, de 16 mm de diámetro interior con fondo plano y perforado en su centro, se colocan las membranas para su análisis. La correcta posición de la muestra se garantiza mediante otro tubo de cuarzo concéntrico y un muelle de compresión. Para sellar las dos cámaras se utilizaron juntas de oro y el sellado se realizó a temperaturas superiores a 1000 °C, temperaturas a las cuales la junta se reblandece y mediante la presión ejercida por el muelle de compresión se consigue un perfecto sellado. Las medidas de permeación se llevaron a cabo en discos densos de 15 mm sinterizados como mínimo a 1550 °C. En ambos lados del disco se depositó una capa de pasta de Pt (Mateck, Germany) mediante serigrafía con un espesor de 20  $\mu\text{m}$ , para mejorar el comportamiento catalítico de la superficie de la membrana.

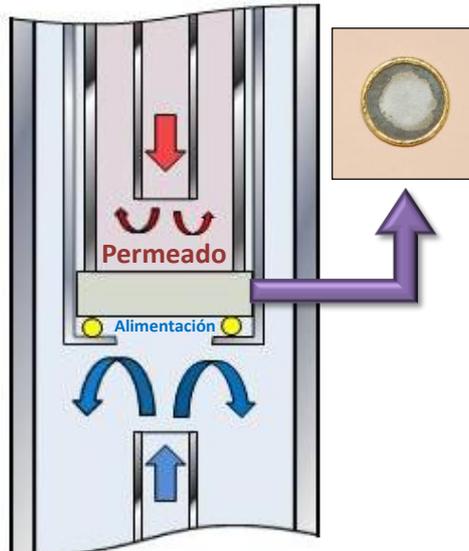


Figura 2.10: Esquema del reactor de membrana y fotografía de una membrana después de las medidas de permeación.

### 2.6.2. Medidas de permeación

El hidrógeno se separó de una mezcla compuesta de  $H_2$ -He (seca o saturada en agua a 25 °C) usando como gas de arrastre Ar (seco o saturado en agua a 25 °C). El Ar fue alimentado por la zona superior del reactor (llamada también zona del permeado) mientras que la mezcla  $H_2$ -He fue alimentada por la zona inferior (alimentación) (véase Figura 2.10). Los flujos utilizados fueron  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  en la alimentación y  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  en el gas de arrastre.

En todos los materiales, se estudiaron tres parámetros diferentes en la permeación de hidrógeno:

- Temperatura:** las medidas se realizaron en el rango de temperaturas de 500-1000 °C.
- $pH_2$ :** se seleccionaron diferentes concentraciones de hidrógeno en la corriente de alimentación, variando la mezcla hidrógeno-helio.
- Grado de hidratación de la membrana:** se seleccionaron cuatro configuraciones diferentes para el estudio del efecto de la hidratación de la muestra que se han representado en la Figura 2.11:

- *Configuración 1*: atmósfera seca en ambos lados de la membrana (alimentación y permeado).
- *Configuración 2*: lado de la alimentación humidificado ( $p_{H_2O}=0.025$  atm) y lado del permeado seco.
- *Configuración 3*: ambos lados de la membrana humidificados ( $p_{H_2O}=0.025$  atm).
- *Configuración 4*: lado de la alimentación seco y lado del permeado humidificado ( $p_{H_2O}=0.025$  atm).

La humidificación de ambos lados de la membrana se llevó a cabo por saturación a 20 °C usando agua Milli-Q.

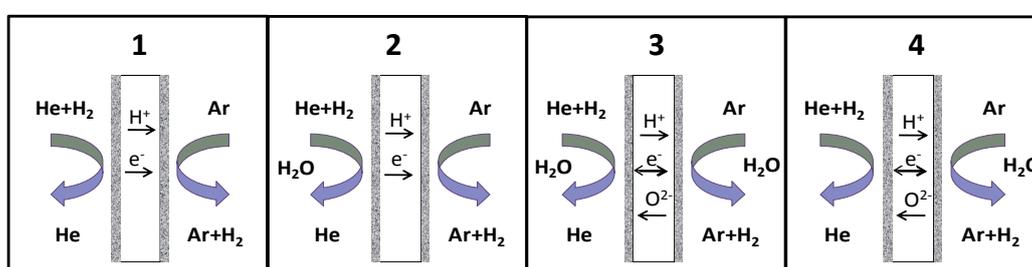


Figura 2.11: Configuraciones del grado de hidratación de las medidas de permeación: (1) ambos lados secos (alimentación y lado permeado), (2) lado de la alimentación humidificado ( $p_{H_2O}=0.025$  atm), (3) ambos lados de la membrana humidificados y (4) lado del permeado humidificado ( $p_{H_2O}=0.025$  atm).

### 2.6.3. Análisis de productos y cálculo del flujo de hidrógeno

El contenido de hidrógeno en el lado del permeado fue analizado usando un cromatógrafo de gases modelo micro-GC Varian CP-4900 equipado con los siguientes módulos: tamiz molecular 5A, PoraPlot-Q y CP-Sil.

El helio y el hidrógeno se detectan en el módulo del tamiz molecular 5A. La concentración de hidrógeno se calcula a partir del área de la señal de hidrógeno y su factor de respuesta, previamente calculado realizando un calibrado. La permeación total de hidrógeno se obtiene al multiplicar la concentración de hidrógeno medida en el lado del permeado por el flujo de Ar, asumiendo la ley de los gases ideales. Los flujos de permeación ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) se calculan dividiendo el flujo de hidrógeno obtenido por el área superficial efectiva de las membranas (Ec. 2-10).

$$J_{H_2} = \frac{\%H_2_{\text{permeado}} \cdot Q_{Ar}}{A_{\text{efectiva}}} (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad \text{Ec. 2-10}$$

La concentración de agua se analiza cualitativamente en el canal PoraPlot-Q.

El correcto sellado se confirmó midiendo la concentración de helio en la corriente de permeado. Se considera un sellado óptimo cuando la concentración de He en el permeado es inferior o igual al 5% de hidrógeno en el permeado, a 1000 °C alimentando una concentración del 50% de hidrógeno y con ambos lados de la membrana humidificados. Los datos que se presentan en esta tesis se obtuvieron en el estado estacionario después de 30 minutos de estabilización y cada análisis se repitió tres veces para minimizar el error analítico, obteniendo una desviación estándar media de  $10^{-4}$ .

#### 2.6.4. Control del reactor

El reactor de membrana está integrado en el sistema llamado Reactor PH3 representado en la Figura 2.12. Este sistema dispone de 5 controladores másicos que permiten regular los flujos de todos los gases con una gran precisión. En la entrada de uno de los controladores másicos se ha dispuesto una válvula multipuerto motorizada de 7 vías (VALCO) que permite cambiar los gases de entrada de forma automatizada. El sistema dispone de otras electroválvulas de 4 vías que permiten permutar el flujo a analizar en el cromatógrafo, siendo posible analizar ambos lados de la membrana (alimentación y permeado) automáticamente. Las líneas del sistema, tanto de entrada como de salida del reactor de cuarzo, son de acero y pueden ser calefactadas.

El sistema dispone de dos saturadores de agua, que mediante válvulas de 3 vías, a la entrada y la salida del saturador, permiten trabajar en condiciones secas o húmedas en ambos lados de la membrana, permeado y alimentación. Estos saturadores también están calefactados, lo que permite variar el  $p_{H_2O}$  experimental.

Mediante dos manómetros se monitoriza que la presión del sistema no exceda la presión máxima estipulada (2.5 bares). La presión de salida del permeado se mantiene a una presión constante de 3 psi mediante una válvula BPR (*back pressure regulation*).

El horno empleado tiene una temperatura máxima de trabajo de 1100 °C.

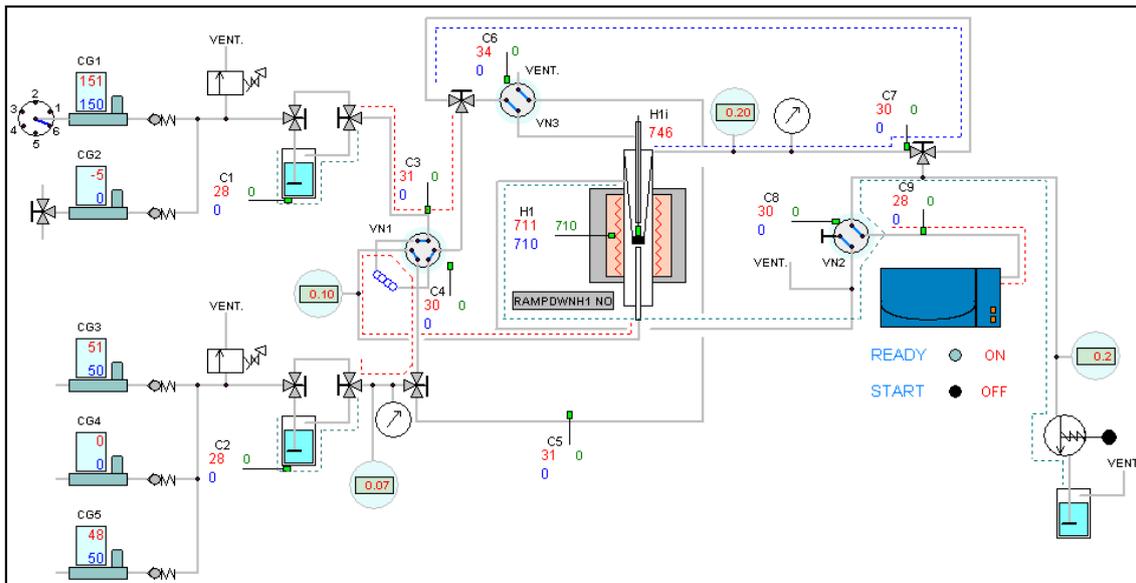


Figura 2.12: Esquema del Reactor PH3 en el que se observa la disposición de los hornos, controladores másicos, válvulas y micro-GC empleados en las medidas de permeación de hidrógeno.

## 2.7. Referencias

- 1 A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Mater. Res. Innovat.* **4**, 3 (2000).
- 2 P. Cousin, R.A. Ross, *Mater. Sci. Eng. A* **130**, 119 (1990).
- 3 K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **104** (6), 379 (1957).
- 4 E. Capoen, M.C. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Pirovano, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, J.C. Boivin, G. Mairesse, R.N. Vannier, *Solid State Ionics* **177**, 483 (2006).
- 5 Y. Nigara, J. Mizusaki, M. Ishigame, *Solid State Ionics* **79**, 208 (1995).
- 6 M. Balaguer, C. Solís, J. M. Serra, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7975 (2012).
- 7 S. Sakka, “Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications. Volume I: Sol-gel Processing”, Kluwer Academic Pub. Group (2005).
- 8 T. A. Ring, “Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis”, Elsevier (1996).
- 9 R.C. Ropp, “Solid State Chemistry”, Elsevier (2003).
- 10 F. Tessier, R. Marchand, *J. Solid State Chem.* **171**, 143 (2003).
- 11 M. Yoshimura, J. Ma, M. Kakohana, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (10), 2721 (1998).
- 12 Autor: Christophe Dang Ngoc Chan.

- 13 P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, **2**, 96 (1918).
- 14 C. M. Earnest, "Compositional Analysis by Thermogravimetry", American Society for Testing and Materials (ASTM) International (1988).
- 15 W. Gao, N. M. Sammes, "An Introduction to Electronic and Ionic Materials", World Scientific (1999).
- 16 T. Norby. Solid State Ionics, **28**, 1586 (1988).
- 17 D.P. Sutija, T. Norby, P. Björnbon, Solid State Ionics, **77**, 167 (1995).
- 18 H. K. Bentzer, N. Bonanos, J. W. Phair, Solid State Ionics **181**, 249 (2010).
- 19 [www.norecs.com](http://www.norecs.com)



3

## **OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN**



### 3. Objetivos y motivación

La presente tesis se ha basado en el desarrollo y caracterización de materiales conductores mixtos protónicos-electrónicos. Estos materiales podrían permitir la separación de hidrógeno a alta temperatura y ser aplicados en procesos catalíticos de membrana que integren la captación de CO<sub>2</sub> o ciertas reacciones químicas que permitan llevar a cabo la intensificación de procesos. De entre los materiales existentes que poseen conductividad mixta protónica-electrónica se seleccionaron los materiales basados en la familia wolframato y en la familia zirconato, realizándose un estudio mucho más exhaustivo de los primeros.

Los principales objetivos de la presente tesis son:

1. Desarrollo de un método de síntesis adecuado para obtener los materiales basados en la familia de los wolframatos con estructura fluorita pura, así como la obtención de los materiales con tamaño de partícula en la escala nanométrica para favorecer la fabricación de membranas densas a temperaturas relativamente bajas ( $T < 1600$  °C).

2. Modificación de la estructura cristalina y estudio de la influencia que ésta ejerce en las propiedades de conducción del material y mejora de las propiedades electroquímicas y de la permeación de hidrógeno del compuesto seleccionado, Nd<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, mediante la sustitución parcial de la posición A con otros lantánidos y de la posición B con elementos hexavalentes.

3. Estudio de los mecanismos de transporte del compuesto de referencia La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> y posterior sustitución parcial de la posición A con diferentes lantánidos y de la posición B con elementos hexavalentes. Estudio de los efectos que la sustitución parcial del La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> produce en la estructura cristalina, en las propiedades electroquímicas y en la permeación de hidrógeno.

4. Estudio de la influencia de la estructura cristalina en las propiedades de conducción del material y mejora de las propiedades electroquímicas y permeación de

hidrógeno del compuesto de referencia  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  mediante la sustitución parcial del Zr y el aumento del Y en la muestra.

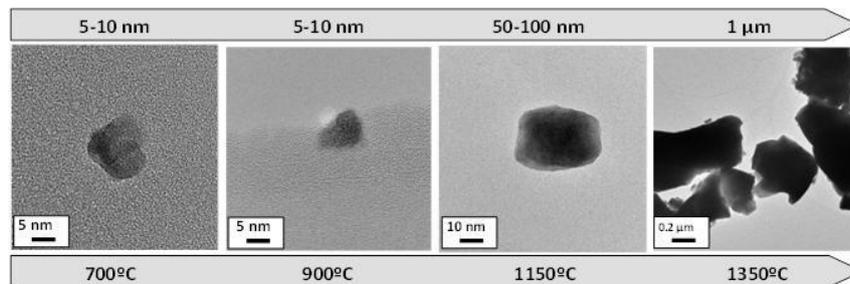
Para la consecución de los objetivos mencionados ha sido necesario el desarrollo de ciertas técnicas y el montaje de diferentes dispositivos de medida:

1. Diseño y puesta a punto del equipo experimental para la medida de conductividad total, así como del sistema de gases que permita un amplio estudio de los compuestos aplicando diferentes  $p\text{O}_2$  y  $p\text{H}_2\text{O}$ .

2. Desarrollo del método de obtención de membranas densas con los materiales seleccionados.

3. Diseño y puesta a punto del dispositivo experimental para la medida de permeación en membranas densas. Este montaje debe permitir el cambio automático de las condiciones de operación: temperatura, concentración de hidrógeno y cambio en la humidificación en ambos lados de la membrana, así como permitir trabajar a temperaturas elevadas (temperatura máxima 1100 °C).

# 4



**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES  
NANOCRISTALINOS CONDUCTORES MIXTOS  
PROTÓNICOS-ELECTRÓNICOS BASADOS EN EL SISTEMA  
 $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$**



#### **4. Preparación y caracterización de materiales nanocristalinos conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$**

Como se ha explicado en la introducción, los wolfratos son materiales conductores protónicos que presentan una conductividad electrónica considerable y, por tanto, son potencialmente adecuados para su aplicación en membranas iónicas para la separación de hidrógeno a altas temperaturas. Este capítulo presenta la preparación, usando el método de síntesis de complejación sol-gel, y caracterización de tres composiciones diferentes:  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ ,  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  y  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ .

En los tres compuestos se realizó un amplio estudio sobre la evolución de la estructura cristalina y el tamaño de cristal en función de la temperatura de sinterizado. Las propiedades electroquímicas fueron estudiadas en diferentes atmósferas y a diferentes temperaturas de sinterización para tratar de entender el transporte iónico y electrónico en estos compuestos.

##### **4.1. Caracterización estructural**

Los materiales estudiados en este capítulo fueron sintetizados mediante el método sol-gel modificado explicado en el capítulo 2 [1]. En trabajos anteriores se ha descrito que la fase fluorita pura sólo puede ser obtenida cuando el ratio nominal La/W está comprendido entre 5.3 y 5.7, fuera de este rango se producen segregaciones de  $\text{La}_2\text{O}_3$  si  $\text{La}/\text{W} \geq 5.8$  o  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  si  $\text{La}/\text{W} \leq 5.2$  [2]. Por tanto, se decidió utilizar en la síntesis de los compuestos un exceso molar de W del 10% para lograr obtener una estructura fluorita pura sin fases secundarias, siendo la estequiometría final de los compuestos  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ .

Para la realización de la síntesis se empleó  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Er}_2\text{O}_3$  como compuestos precursores. Estos óxidos fueron disueltos en ácido nítrico (65% vol.) en proporciones estequiométricas y el nitrato resultante fue complejado usando ácido cítrico con una proporción molar catión:ácido cítrico, 1:2. Por otro lado, el wolfrato amónico fue complejado con ácido cítrico con las mismas proporciones que los óxidos. La complejación fue favorecida mediante el calentamiento a 120 °C durante 1 hora.

Ambas soluciones fueron neutralizadas con  $\text{NH}_3$  y mezcladas a temperatura ambiente. El tratamiento mínimo de calcinación para obtener los compuestos fue de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  con una duración de 10 h. Este método de preparación involucra la formación de un poliéster donde el lantánido quelado y los cationes wolframio están homogéneamente distribuidos en la estructura orgánica. Este gel orgánico-inorgánico se trató a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 h en aire, seguido de una calcinación en aire a la temperatura final deseada, comprendida entre  $900$  y  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ .

El seguimiento de la formación del compuesto se realizó mediante un análisis termogravimétrico (TG) en aire. Para ello se realizó el seguimiento de la pérdida de masa y del flujo calorífico mediante termogravimetría en función de la temperatura de la muestra de  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  previamente tratada a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Las curvas TG-DTA obtenidas se han representado en la Figura 4.1. A bajas temperaturas, hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa una continua pérdida de masa que se asocia a la gradual descomposición del polímero y a su oxidación parcial. Entre  $450$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$  se produce la mayor pérdida de masa, que representa la pérdida del 30% de la masa inicial de la muestra. Esta pérdida de masa puede atribuirse a la combustión de la mayor parte del polímero y está asociado a un pico exotérmico muy pronunciado. A temperaturas más elevadas, aproximadamente a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa otra pérdida de masa también asociada a un pico exotérmico que indica el fin de la calcinación de la matriz inorgánica. A estas temperaturas ( $600$ - $650\text{ }^\circ\text{C}$ ), el producto inorgánico obtenido es mayoritariamente amorfo, como se estableció mediante DRX.

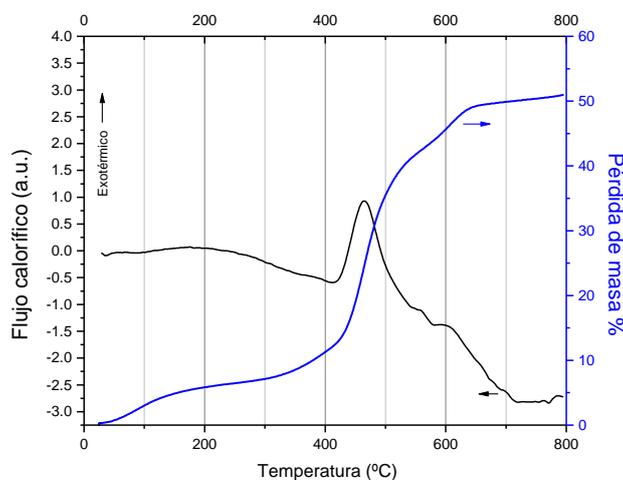


Figura 4.1: Curvas TG-DTA del material intermedio  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  obtenido después de la gelación y la pirólisis a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Sin embargo, como se puede observar en la Figura 4.2, los picos de difracción correspondientes a la estructura fluorita en los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se detectan a partir de una temperatura de sinterización superior a 700 °C [3,4], aunque en las curvas TG-DTA no se observa un flujo calorífico atribuible a la cristalización del material debido a la mayor magnitud térmica de los procesos de combustión. Los picos de difracción a esta temperatura de sinterización son anchos, indicando que el tamaño de las partículas de los materiales está en el rango nanométrico (véase Figura 4.6, donde se ha representado el tamaño de partícula en función de la temperatura de sinterización), hecho que se confirmó mediante microscopía TEM (véase Figura 4.7).

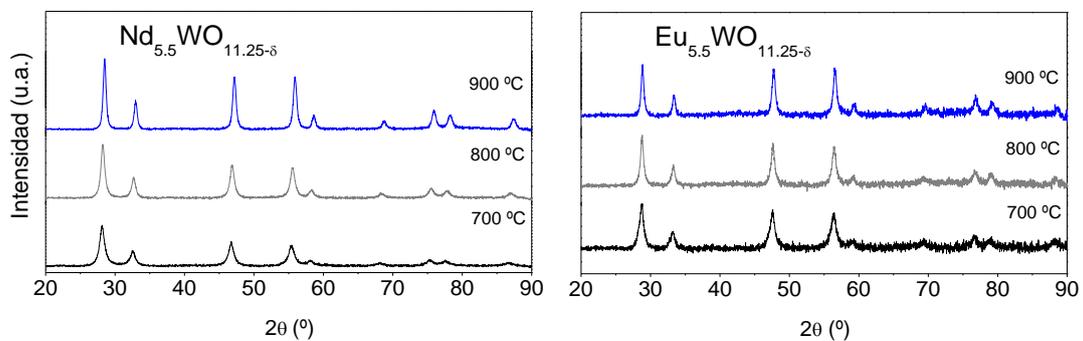


Figura 4.2: Caracterización estructural de  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ : difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos.

A pesar de que la primera indicación de cristalización se observa a 700 °C mediante DRX, parte de la matriz inorgánica todavía permanece amorfa hasta temperaturas superiores de sinterización. En la Figura 4.3 se presentan las micrografías TEM del  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  (a) y del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  (b) calcinados a 900 °C. En estas micrografías pueden observarse las partículas cristalinas (en el caso del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se observa un conglomerado de partículas) rodeadas por una zona de material amorfo. En estas micrografías se observa que el tamaño medio de las partículas de  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  tratadas a 900 °C es de 5 y 15 nm, respectivamente.

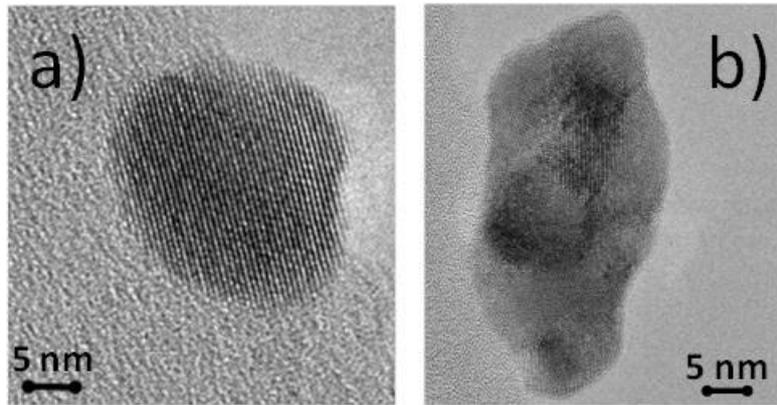


Figura 4.3: Micrografía TEM de  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  (a) y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  calcinados a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (b).

A continuación se procedió a estudiar la evolución estructural de los compuestos en función de la temperatura. Para ello, el polvo calcinado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  se calcinó sucesivamente hasta  $1480\text{ }^\circ\text{C}$ , realizando el análisis de DRX de todos los compuestos después de cada tratamiento de sinterización.

En la Figura 4.4 se han representado los diferentes difractogramas de los 3 compuestos sometidos a distintas temperaturas finales de sinterización desde  $900\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $1480\text{ }^\circ\text{C}$ . Los tres compuestos presentan simetría cúbica en las primeras etapas de cristalización cuando existen como nanocristales (los tamaños de partícula calculados a partir de los difractogramas se han representado en la Figura 4.6), y por este motivo, los picos de difracción presentan una gran anchura. Sin embargo, cada wolframato presenta un desarrollo diferente de la simetría cristalina dependiendo del elemento lantánido.

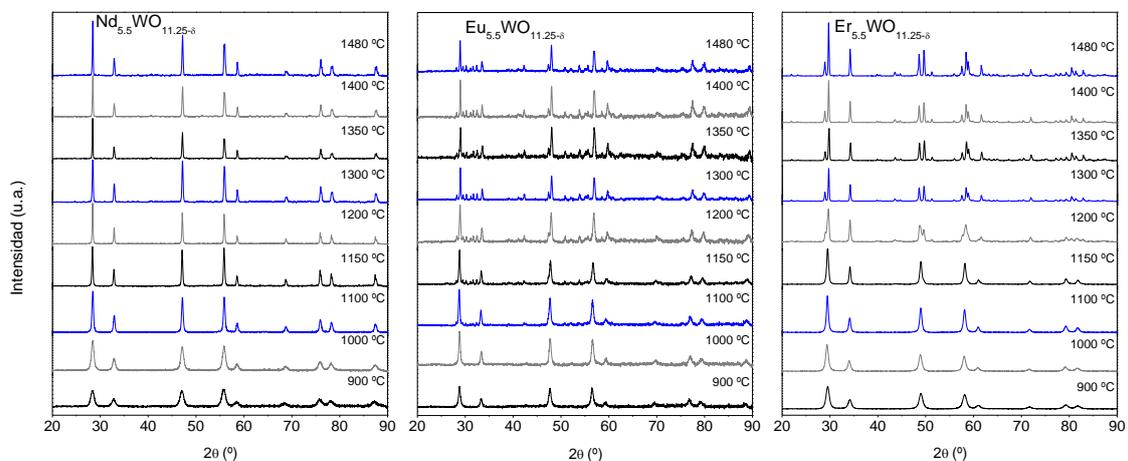


Figura 4.4: Caracterización estructural de  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ : Diagramas DRX en función de la temperatura de sinterización de los compuestos.

El compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  presenta simetría cúbica cuando se sinteriza a temperaturas comprendidas entre 700 y 1200 °C, mientras que a temperaturas mayores se detectan débiles picos de difracción correspondientes a la simetría tetragonal. De este modo, cuando se calcina el material a temperaturas comprendidas entre 1300 y 1480 °C se observa una mezcla de simetría tetragonal y cúbica, pareciendo esta última la mayoritaria. Los picos de difracción que pueden asignarse a la simetría tetragonal o pseudo-tetragonal son  $2\theta=24.5^\circ$  y el aparente desdoblamiento de los picos en  $2\theta=47^\circ$ ,  $56^\circ$  y  $69^\circ$  [4,5]. Para este tipo de compuestos la transición de simetría sólo produce un ligero cambio en el parámetro de celda  $c$ , de 5.481 Å para la simetría cúbica a 5.467 Å en el caso de la simetría tetragonal. Esta simetría final, simetría tetragonal, se corresponde con la que se obtiene al sintetizar este tipo de compuestos por métodos convencionales, como es la reacción en estado sólido.

El compuesto basado en Er presenta, al igual que en el caso del Nd, una simetría cúbica a bajas temperaturas de sinterización (de 900 a 1100 °C). A temperaturas mayores, la simetría varía gradualmente a romboédrica, mientras que el compuesto presenta únicamente simetría romboédrica a temperaturas superiores a 1350 °C. Este cambio de simetría a altas temperaturas puede atribuirse a la ordenación de los cationes (Er y W) y de los aniones (iones oxígeno y vacantes de oxígeno) estructurales alcanzando un estado termodinámico más estable. Este comportamiento coincide con el observado por Yoshimura *et al.* [6] para el compuesto  $\text{Y}_6\text{WO}_{12}$ . Este proceso de reordenación puede tener una gran influencia en la hidratación del compuesto y en la localización de las vacantes estructurales, factores que juegan un papel muy importante en la conducción protónica en este tipo de óxidos cristalinos.

Por último, en el caso del compuesto  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , la evolución estructural se encuentra en un estado intermedio entre los dos anteriores (véase la Figura 4.5). La simetría cúbica se observa a bajas temperaturas y evoluciona a una mezcla entre las simetrías romboédrica y tetragonal, incluso después de la sinterización a altas temperaturas (1480 °C). Este comportamiento puede estar relacionado con el hecho de la multivalencia del Eu ( $\text{Eu}^{+2}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$ ). Esta multivalencia puede dar lugar al incremento de la media del radio iónico al coexistir ambos cationes y a la generación de nuevas vacantes de oxígeno en el material con la presencia del Eu divalente. Esta combinación, aumento del radio iónico y aumento de las vacantes de oxígeno, podría provocar

cambios estructurales en el material. En la Tabla 4.1 se puede observar el tamaño del radio iónico de Shannon para ambos cationes de Eu en coordinación 7 y 8. Sin embargo, cuando el compuesto previamente calcinado a 900 °C, se prensa en lingotes o membranas y se sinteriza a 1150 y 1350 °C para realizar las medidas de conductividad total, la simetría que se observa es la simetría tetragonal con trazas de la simetría romboédrica para las muestras sinterizadas a 1350 °C. Este comportamiento podría deberse a la posibilidad de reducción/oxidación de los cationes Eu, afectados por la presión aplicada y la menor accesibilidad del aire al interior de la muestra prensada durante la calcinación.

Elemento	Peso atómico	Valencia	Radio iónico Shanon		Simetría de la fluorita [4]
			Coord.		
			7	8	
La	138.91	3	1.100	1.160	Cúbica
Ce	140.12	3	1.070	1.143	Cúbica
		4	0.920*	0.970	
Pr	140.907	3	1.058*	1.126	Cúbica
		4	0.905*	0.960	
Nd	144.24	3	1.046*	1.109	Tetragonal
Sm	150.35	2	1.220	1.270	Tetragonal/ Cúbica
		3	1.020	1.079	
Eu	151.96	2	1.200	1.250	Tetragonal/ Cúbica
		3	1.010	1.066	
Gd	157.25	3	1.000	1.053	Tetragonal
Tb	158.924	3	0.980	1.040	Romboédrica
		4	0.820*	0.880	
Dy	162.50	3	0.970	1.027	Romboédrica
Y	88.905	3	0.960	1.019	Romboédrica
Ho	164.93	3	0.958*	1.015	Romboédrica
Er	167.26	3	0.945	1.004	Romboédrica
Tm	168.934	3	0.937*	0.994	Romboédrica
Yb	173.04	2	1.080	1.140	Romboédrica
		3	0.925	0.985	
Lu	174.97	3	0.919*	0.977	Romboédrica
Sc	44.956	3	0.808*	0.870	Romboédrica

\* interpolado de datos tabulados.

Tabla 4.1: Radio iónico Shannon para cationes en coordinación 7 y 8 [7] y la correspondiente simetría estructural para las estructuras  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ . Los átomos están ordenados por tamaño decreciente del radio iónico para los cationes trivalentes.

En la Figura 4.5 se ha esquematizado la evolución de la simetría cristalina en función de la temperatura de sinterización para facilitar la comprensión de la evolución estructural en función de la temperatura para cada compuesto.

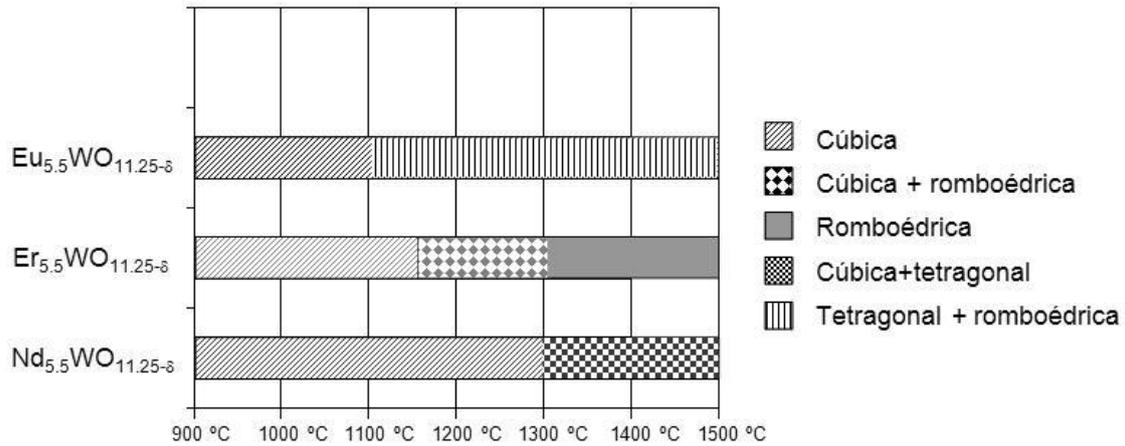


Figura 4.5: Diagrama de transición de simetría en función de la temperatura de sinterización.

La evolución del tamaño de partícula en función de la temperatura de sinterización se estudió en los tres materiales. El tamaño de partícula se calculó a partir de los diagramas DRX aplicando la ecuación de Scherrer [8]. Los picos de difracción utilizados en los cálculos fueron los comprendidos entre  $28-30^\circ$  y  $56-67^\circ$  y como patrón se utilizó el compuesto  $\text{LaB}_6$ . En la Figura 4.6 se ha representado esta evolución, donde también se ha indicado la evolución estructural de cada compuesto. Las muestras calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  presentan un tamaño de partícula muy pequeño, que depende de la naturaleza del lantánido.

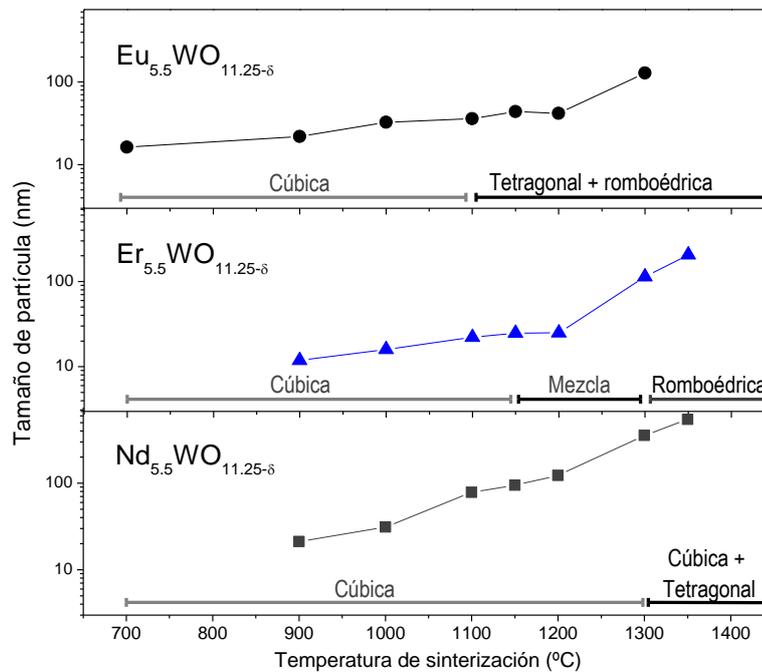


Figura 4.6: Evolución del tamaño de partícula de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura de sinterización.

Los tamaños de partícula más pequeños se obtuvieron para el compuesto  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  con valores de 12 nm a 900 °C. Los compuestos de Eu y Nd presentaron tamaños de partícula muy similares en el rango de temperaturas de 900 a 1000 °C. Sin embargo, su comportamiento diverge cuando la simetría varía. El tamaño de partícula aumenta al hacerlo la temperatura siguiendo un modelo exponencial (nótese la escala logarítmica en el eje y de la Figura 4.6). A altas temperaturas, 1300 °C, los tamaños de partícula obtenidos son relativamente grandes, siendo de 356 nm para el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  y de 114 nm para el compuesto  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ .

La evolución del tamaño de partícula en el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  también se estudió mediante TEM de alta resolución (TEM-HR) para verificar los resultados obtenidos mediante DRX. En las micrografías de la Figura 4.7 puede observarse cómo el tamaño de partícula del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  varía de entre 5-10 nm cuando el polvo está sinterizado a 700 °C hasta alcanzar tamaños mayores de 1  $\mu\text{m}$  al calcinarlo a 1350 °C.

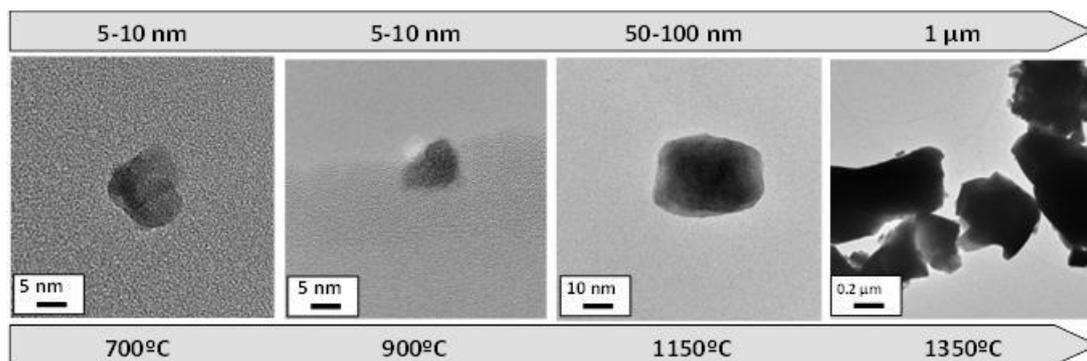


Figura 4.7: Micrografías TEM-HR de la evolución del tamaño de partícula del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  en función de la temperatura de sinterización.

Un factor importante en la fabricación de membranas a partir de estos compuestos es la contracción que sufren las muestras policristalinas compactadas con la temperatura de sinterización, tanto para la aplicación de estos compuestos en membranas simétricas como en membranas soportadas. Para la fabricación de membranas simétricas es importante que el grado de contracción sufrido por los compuestos sea elevado, ya que una alta temperatura de sinterización ( $T > 1600$  °C) podría provocar la evaporación parcial del W que podría acarrear la pérdida de propiedades de los materiales, tanto estructurales como electroquímicas. Para el estudio de la contracción se fabricaron discos (*pellets*) de 13 mm de diámetro prensados uniaxialmente a 300 MPa partiendo del polvo calcinado a 900 °C. En la Figura 4.8 se ha

representado la contracción sufrida por estos discos en función de la temperatura de sinterización. El compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  presenta una contracción mayor que los compuestos basados en Er y Eu, contrayendo aproximadamente un 20% de su diámetro inicial a 1350 °C. Por tanto, el compuesto basado en Nd se presenta como un buen candidato para la fabricación de membranas, ya que su alta contracción permite la obtención de discos muy densos a temperaturas relativamente bajas. Los compuestos basados en Er y Eu presentan una actividad de sinterización mucho menor y requieren mayores temperaturas para obtener el mismo grado de densificación que el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , aproximadamente 200 °C más altas.

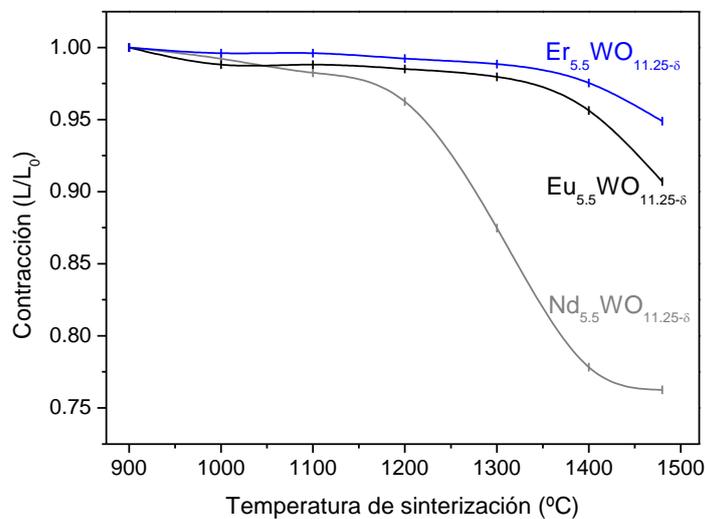


Figura 4.8: Contracción de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura de sinterización.

## 4.2. Caracterización electroquímica

La conductividad total de los tres compuestos se midió en función de diversos factores:

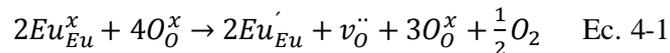
1. Temperatura de sinterización de la muestra.
2. Atmósfera: se realizaron las medidas en  $\text{H}_2$  saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) y Ar saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

En la Figura 4.9 y en la Figura 4.10 se ha representado la conductividad total de los tres compuestos sinterizados a 1150 y 1350 °C medidos en atmósferas compuestas

por H<sub>2</sub> y Ar, respectivamente, ambas saturadas en H<sub>2</sub>O a 25 °C. Estas medidas se realizaron con lingotes fabricados mediante prensado uniaxial de los materiales en forma de polvo calcinados a 900 °C (véase apartado 2.2.2) y sinterizados posteriormente a 1150 y 1350 °C. Eu<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> es el compuesto que presenta la mayor conductividad en atmósferas reductoras (Figura 4.9) a ambas temperaturas de sinterización. La muestra de Eu<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> sinterizada a 1350 °C presenta una mayor conductividad total a temperaturas menores de 850 °C que la muestra sinterizada a 1150 °C, siendo a esta temperatura la conductividad de la muestra sinterizada a 1150 °C mayor. Este hecho es debido a que la muestra calcinada a 1150 °C presenta una mayor activación térmica, es decir, su energía de activación aparente es mayor (1.10 eV, ver Tabla 4.2) que la correspondiente a la muestra sinterizada a 1350 °C (0.85 eV). Ambos valores son constantes en todo el rango de temperaturas, lo que da lugar a una conductividad total más alta a temperaturas superiores de 800 °C para la muestra calcinada a 1150 °C. Por ejemplo, a 900 °C la conductividad para la muestra calcinada a 1150 °C correspondería a 0.014 S·cm<sup>-1</sup>, mientras que para la muestra tratada a mayor temperatura sería 0.01 S·cm<sup>-1</sup>, en ambos casos la conductividad es superior a la del La<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> [9]. El motivo del cambio en el comportamiento de conducción entre ambas muestras es muy complejo y está influenciado por diversos factores. Al sinterizar la muestra a mayor temperatura se han modificado tres propiedades de la muestra: (1) el tamaño de cristal, éste ha aumentado de 44 nm a 100 nm, (2) la simetría del compuesto, que pasa de presentar una mezcla entre simetría romboédrica y tetragonal a presentar prácticamente simetría tetragonal pura (véase Figura 4.11), es decir, el tratamiento a alta temperatura ha promovido el ordenamiento de cationes y aniones (iones oxígeno y vacantes) en la estructura cristalina; y (3) la densidad de la muestra, que ha aumentado debido a su mayor contracción. Estas diferencias estructurales entre ambas muestras hacen complicado establecer el motivo de sus diferencias electroquímicas. Por ejemplo, en la muestra nanoparticulada calcinada a 1150 °C se esperaría una mayor contribución de la resistencia del borde de grano (al haber una mayor área de borde de grano). Sin embargo, que las partículas tengan un tamaño en el rango nanométrico podría influir en las propiedades electrónicas del cristal y en la ordenación local de la estructura, que podrían mejorar la incorporación de agua en la estructura (hidratación de la muestra) y la movilidad protónica. Por tanto, se puede concluir que el Eu<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> nanoparticulado puede ser un buen candidato para aplicarlo en la fabricación de

membranas de separación de hidrógeno a alta temperatura, debido a su elevada conductividad total y energía de activación.

Por otro lado, la conductividad total del  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  medida en una atmósfera compuesta por Ar saturado en  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente es tres órdenes de magnitud menor que la correspondiente en atmósferas reductoras ( $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ ), como puede observarse en la Figura 4.10. Esta disminución de la conductividad en atmósferas más oxidantes puede indicar que el  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  se reduce parcialmente en presencia de  $\text{H}_2$ , de  $\text{Eu}^{+3}$  a  $\text{Eu}^{+2}$ . El material reducido tendría una conductividad electrónica mayor (tipo n) debido a una mayor concentración de electrones y probablemente, una mayor conductividad iónica debido a la generación de nuevas vacantes de oxígeno. Esta generación de vacantes fue descrito con anterioridad en varios compuestos de la familia de los wolfratos al sustituir parcialmente con aceptores como el  $\text{Ca}^{+2}$  [9,10]. La reducción del Eu y la formación de vacantes en el material puede expresarse siguiendo la notación de Kröger-Vink:



El compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  presenta una conductividad aproximadamente un orden de magnitud menor que la correspondiente al  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  en atmósferas reductoras. Las dos muestras de  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  calcinadas a diferente temperatura presentan una conductividad muy similar a altas temperaturas, mientras que su comportamiento difiere a temperaturas inferiores a 600 °C. A esta temperatura se observa un cambio en la energía de activación aparente, de 1.2 a 0.5 eV, en la muestra calcinada a 1350 °C. Por lo que respecta a la conductividad en Ar húmedo, ésta es un orden de magnitud mayor que en el  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ . Esta alta conductividad puede ser atribuido al marcado comportamiento semiconductor tipo p que presenta el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  en atmósferas oxidantes, al igual que en el compuesto  $\text{Nd}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{WO}_{12}$ , que fue descrito por Haugsrud como un conductor predominantemente electrónico tipo p a 800 °C [10].

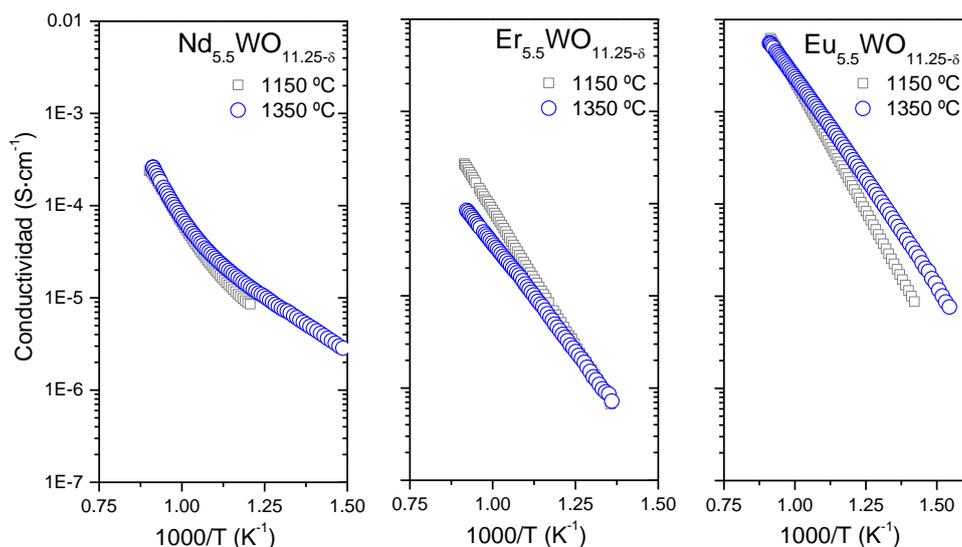


Figura 4.9: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  sinterizados a 1150 y 1350 °C bajo una atmósfera de  $\text{H}_2+2.5\% \text{H}_2\text{O}$ .

Por último, en el compuesto  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se observa una clara influencia de la simetría en las propiedades de conducción en atmósferas reductoras. La muestra calcinada a 1150 °C tiene simetría cúbica mientras que la calcinada a 1350 °C tiene simetría romboédrica (Figura 4.11). La muestra con simetría cúbica tiene una conductividad total mayor en atmósfera reductora que la muestra romboédrica prácticamente en todo el rango de temperaturas, además de una energía de activación mayor (1.22eV, Tabla 4.2). De este resultado se podría pensar que la simetría cúbica favorece el transporte iónico y/o electrónico en el  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . En el caso de la conductividad en Ar, la diferencia entre las dos muestras es prácticamente despreciable y el valor es casi dos órdenes de magnitud menor que en el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ .

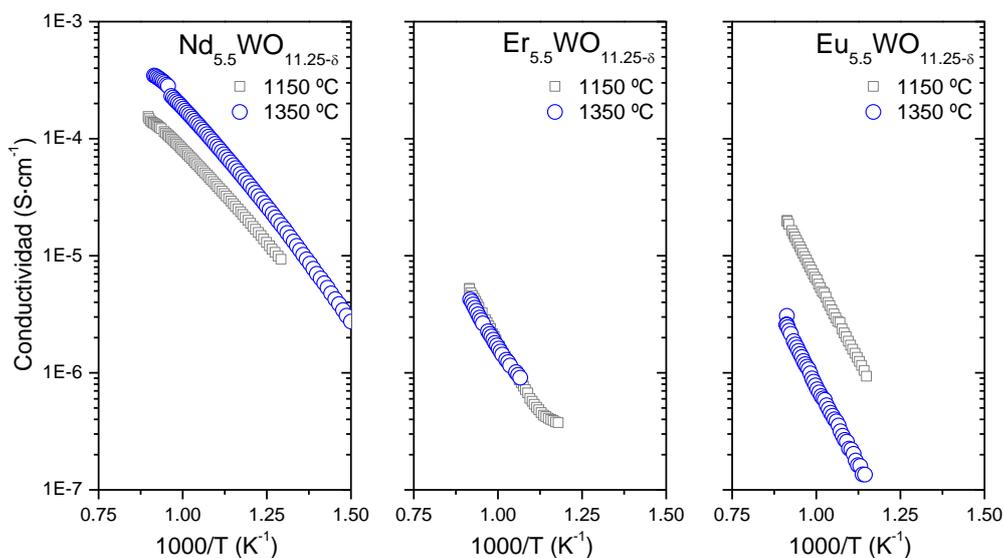


Figura 4.10: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  sinterizados a 1150 y 1350 °C bajo una atmósfera de  $\text{Ar}+2.5\% \text{H}_2\text{O}$ .

Hay que destacar que con este tipo de medidas electroquímicas no se puede distinguir ni cuantificar la contribución de las diferentes especies a la conductividad total. Únicamente se puede afirmar que los compuestos de la familia de los wolfratos parecen ser prometedores para su aplicación como membranas de separación de hidrógeno a alta temperatura, sobretodo el compuesto basado en Nd, debido a sus propiedades electroquímicas como a la contracción que sufre con los tratamientos térmicos.

Por este motivo, en el siguiente capítulo se realizará un estudio mucho más exhaustivo de la conductividad total, realizándose medidas de conductividad total en función de la  $p\text{O}_2$  y de la temperatura en condiciones oxidantes y reductoras. Asimismo, se estudiará el efecto isotópico y de hidratación de estos compuestos, ya que mediante estos dos efectos se puede determinar si los materiales presentan un comportamiento predominantemente protónico, hecho que no ha sido posible con los experimentos realizados en este capítulo.

Composición	$T_{\text{ sint}}(^{\circ}\text{C})$	Atmósfera	$\sigma_{800}$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{900}^*$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$E_A^{**}$ (eV)	$R^2$
Nd	1150	Ar	$1.25\cdot 10^{-4}$	$2.08\cdot 10^{-4}$	0.55	0.998
		H <sub>2</sub>	$1.73\cdot 10^{-4}$	$5.18\cdot 10^{-4}$	1.19	0.999
	1350	Ar	$2.90\cdot 10^{-4}$	$5.04\cdot 10^{-4}$	0.60	0.997
		H <sub>2</sub>	$2.00\cdot 10^{-4}$	$6.05\cdot 10^{-4}$	1.20	0.998
Er	1150	Ar	$4.33\cdot 10^{-6}$	$1.14\cdot 10^{-5}$	1.05	0.999
		H <sub>2</sub>	$2.65\cdot 10^{-4}$	$8.16\cdot 10^{-4}$	1.22	1.000
	1350	Ar	$3.60\cdot 10^{-6}$	$8.56\cdot 10^{-6}$	0.94	0.997
		H <sub>2</sub>	$1.05\cdot 10^{-4}$	$3.35\cdot 10^{-6}$	0.87	0.999
Eu	1150	Ar	$1.60\cdot 10^{-5}$	$4.45\cdot 10^{-5}$	1.11	1.000
		H <sub>2</sub>	$5.10\cdot 10^{-3}$	$1.41\cdot 10^{-2}$	1.10	1.000
	1350	Ar	$1.90\cdot 10^{-6}$	$5.34\cdot 10^{-6}$	1.12	0.997
		H <sub>2</sub>	$4.60\cdot 10^{-3}$	$1.01\cdot 10^{-2}$	0.85	1.000

\*Extrapolado de los datos experimentales a 850 °C. \*\*Calculado en el rango 850-600 °C

Tabla 4.2: Conductividad total y energía de activación aparente de los compuestos

$\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ .

En conclusión, con las diferentes condiciones especificadas para realizar las medidas de conductividad total se pretende obtener un conocimiento mucho más amplio de las propiedades del transporte electrónico, iónico y protónico.

Las muestras utilizadas en las medidas de la conductividad se analizaron mediante DRX. En la Figura 4.11 se han representado los difractogramas de las seis muestras medidas. Las muestras se midieron tanto antes como después de la medida de

la conductividad y no se detectó ningún cambio en su estructura o la aparición de alguna fase secundaria. De estos resultados cabe destacar que el lingote sinterizado a 1350 °C de Eu sólo presenta cantidades mínimas de la simetría romboédrica, en contraste con la muestra de polvo sinterizado a esa temperatura (Figura 4.5), que presenta una mezcla de simetría romboédrica y tetragonal.

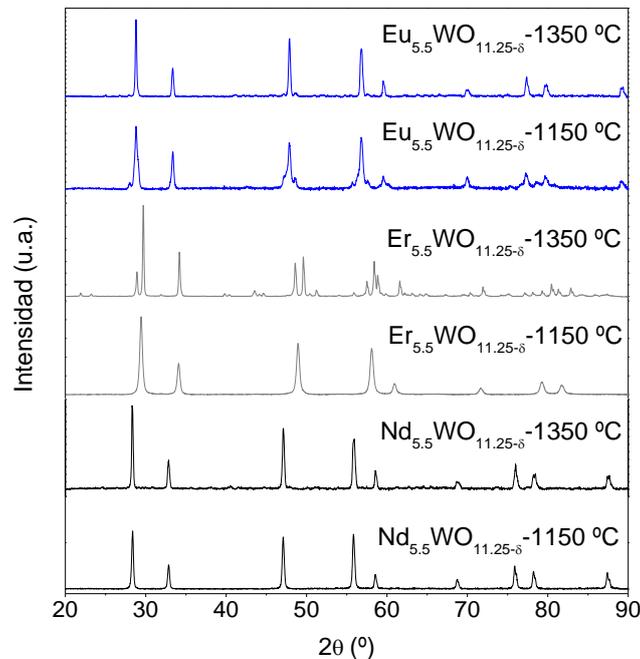


Figura 4.11: DRX de las muestras empleadas en las medidas de conductividad.

### 4.3. Estabilidad y compatibilidad química

Un factor clave para la aplicación industrial de este tipo de compuestos es su estabilidad en atmósferas reductoras y en atmósferas que contengan  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Por este motivo, todos los compuestos estudiados fueron tratados a 700 y 800 °C bajo una corriente continua compuesta por 10%  $\text{CO}_2$  y 90%  $\text{CH}_4$  seca y saturada con  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente. Estas condiciones fueron elegidas para conseguir unas condiciones húmedas reductoras y un medio rico en  $\text{CO}_2$  teniendo una temperatura lo suficientemente alta que permita la evolución de la carbonatación pero por debajo del límite de descomposición de los carbonatos [11]. Después del tratamiento, se procedió a analizar todos los compuestos mediante DRX. En la Figura 4.12 pueden observarse los difractogramas de los tres compuestos sinterizados a 1150 °C tratados en 10%  $\text{CO}_2$  y 90%  $\text{CH}_4$  en condiciones secas y con la corriente saturada en  $\text{H}_2\text{O}$ . En ningún

compuesto se observó la aparición de fases secundarias o cambios de simetría con el tratamiento, independientemente de si el tratamiento fue en condiciones secas o húmedas.

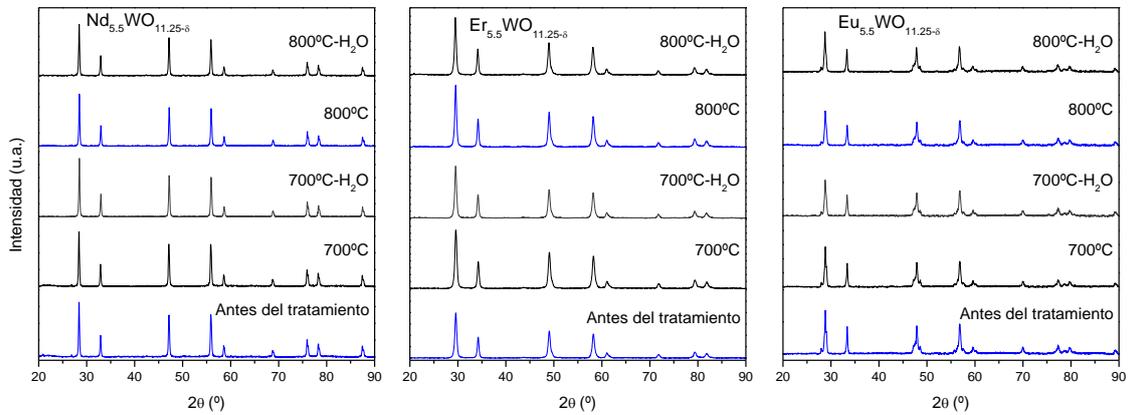


Figura 4.12: DRX de los 3 compuestos antes y después de los tratamientos en 10%  $\text{CO}_2$  y 90%  $\text{CH}_4$  (atmósfera seca y saturada en  $\text{H}_2\text{O}$ ) a 700 °C y 800 °C.

Por último, muestras en forma de polvo de  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  sinterizadas a diferentes temperaturas (900, 1150 y 1350 °C) se mantuvieron a 800 °C bajo una corriente continua compuesta por 10%  $\text{CO}_2$  y 90%  $\text{CH}_4$  humidificada a temperatura ambiente. En este caso, tampoco se observó ninguna evidencia de degradación o de cambio de simetría debido a estas condiciones de operación, como se concluye a partir de los difractogramas de la Figura 4.13.

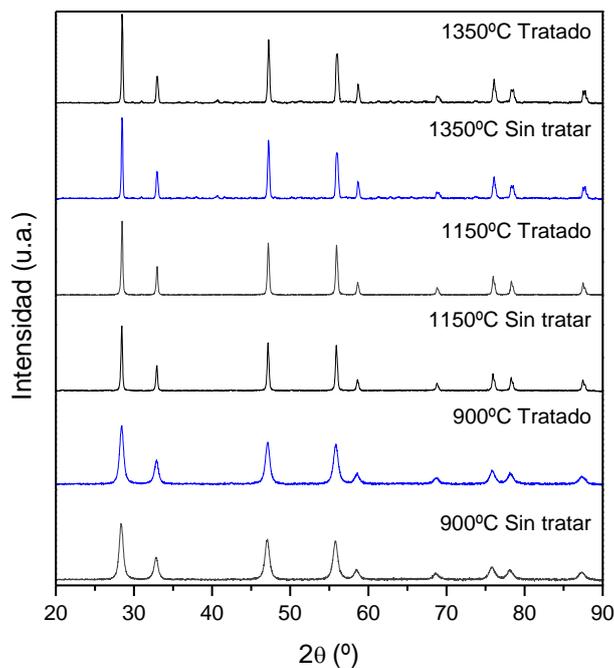


Figura 4.13: DRX de tres muestras de  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  sinterizadas a diferentes temperaturas (900, 1150 y 1350 °C).

Una vez comprobado que los materiales pertenecientes a la familia de los wolframatos son estables en atmósferas reductoras, ricas en  $\text{CO}_2$  y con  $\text{H}_2\text{O}$  y que, por tanto, son candidatos para la separación de  $\text{H}_2$  a alta temperatura, se procedió a estudiar la compatibilidad de estos compuestos con sustratos utilizados en este tipo de aplicaciones para obtener membranas finas soportadas, y así mejorar el flujo de  $\text{H}_2$ . El coeficiente de expansión térmica del  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$  es  $12.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , que es muy próximo al correspondiente al 8YSZ, ampliamente utilizado en la fabricación de pilas de combustible SOFC. Por tanto, se decidió estudiar la compatibilidad entre el 8YSZ y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ , comprobando mediante DRX si ambos compuestos reaccionan formando otro tipo de compuestos y/o fases secundarias que puedan disminuir la conductividad protónica y/o electrónica de los compuestos. Para realizar este estudio se usó una mezcla de  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  sinterizado a  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  y polvo nanoparticulado comercial de 8YSZ (Aldrich) con una proporción en masa 50:50, con la que posteriormente se prepararon discos. Los discos se sinterizaron a  $1200$ ,  $1400$  y  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas en aire, imitando las condiciones de fabricación de membranas asimétricas (capas soportadas sobre sustratos porosos). En la Figura 4.14 se han representado los difractogramas de DRX de los materiales tratados a distintas temperaturas que ilustran la evolución de la reacción entre los dos compuestos.  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  y 8YSZ reaccionan rápidamente a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  formando una fase de solución sólida (SSP-1), con un alto contenido molar de Nd, y otra fase de solución sólida con un contenido más alto de Zr en menor cantidad (SSP-2). De hecho, a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  no se observa la fase fluorita correspondiente al  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ , indicando la conversión total de esta fase en dos soluciones sólidas: (1) la fase SSP-1 enriquecida en Nd, la cual es el principal componente a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; y (2) una solución sólida Nd-Zr (SSP-2). Sin embargo, la fase 8YSZ todavía está presente en bajas cantidades. A  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , la fase SSP-1 enriquecida en Nd reacciona con 8YSZ produciendo una mayor cantidad de solución SSP-2. La cristalinidad de la solución sólida SSP-2 aumenta mientras SSP-1 y 8YSZ disminuyen gradualmente, aunque todavía son detectables. A  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , la cristalinidad de la fase SSP-2 aumenta considerablemente y sólo pueden detectarse cantidades muy pequeñas de la fase SSP-1. La nueva fase tiene una estructura fluorita de composición nominal  $\text{Nd}_{2.6}\text{Y}_{0.6}\text{Zr}_{3.4}\text{W}_{0.4}\text{O}_{12.8}$ . El tamaño de celda se calculó aplicando el Método de Indexación Treor. Se obtuvo que el sistema cristalino es tetragonal y los parámetros de celda son los siguientes:  $a=b=5.2044 \text{ \AA}$ ,  $c=2.9579 \text{ \AA}$  y

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , con un volumen de celda igual a  $80.0170 \text{ \AA}^3$ . El sistema cristalino del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  es tetragonal, y sus parámetros son  $a=b=5.467 \text{ \AA}$  y  $c=5.446 \text{ \AA}$ , y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  de acuerdo con las bases de datos [3], mientras que el sistema cristalino de  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$  (JCPDS card 82-1246) es cúbico ( $a=5.1390 \text{ \AA}$ ).

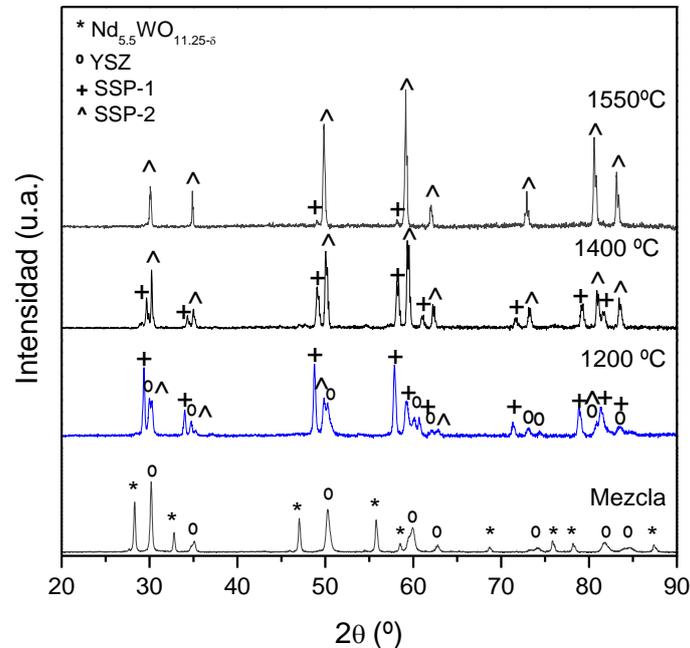


Figura 4.14: Evolución térmica de la reacción entre  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y 8YSZ, llevada a cabo a 1200, 1400 y 1550 °C.

#### 4.4. Resumen

En este capítulo se ha desarrollado un método de síntesis basado en el procedimiento sol-gel y la pirólisis controlada que ha permitido la obtención de materiales nanocristalinos basados en la familia tipo fluorita  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , siendo  $\text{Ln}=\text{Nd}$ ,  $\text{Eu}$  y  $\text{Er}$ . La evolución estructural de los tres compuestos en función de la temperatura de sinterización se ha estudiado, obteniendo a bajas temperaturas de sinterización una simetría cúbica para todos los compuestos. Esta simetría inicial evoluciona con la temperatura hacia una simetría más estable termodinámicamente, la cual puede ser tetragonal o romboédrica, dependiendo del lantánido. En el caso del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  la simetría evoluciona a una mezcla de simetría tetragonal y cúbica, el compuesto  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se transforma adoptando simetría romboédrica por encima de los 1200 °C, mientras que el  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se comporta de un modo intermedio, ya que dependiendo de la temperatura de sinterización y de la fabricación su simetría final es tetragonal, romboédrica o una mezcla de ambas. Se ha observado que el

coeficiente de contracción depende del lantánido y que el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  presenta la actividad de sinterización más alta de entre los compuestos estudiados, mientras que los compuestos de Eu y Er presentan actividades menores, siendo la actividad del compuesto con Eu mayor que la del compuesto con Er. La conductividad total se ha estudiado teniendo en cuenta las siguientes variables: (1) la naturaleza del lantánido (Nd, Eu, Er), (2) la temperatura de sinterización (1150 y 1350 °C) y (3) la atmósfera (argón e  $\text{H}_2$  saturados con  $\text{H}_2\text{O}$ ). La conductividad más alta se obtiene para el  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ , alcanzando valores de  $0.009 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 850 °C en  $\text{H}_2$  húmedo. Para este compuesto, la energía de activación permanece constante en todo el rango de temperaturas, sin embargo, depende de la temperatura de sinterización y la atmósfera de medida. El compuesto  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  sinterizado a 1150 °C con simetría cúbica presenta una conductividad total más alta y una energía de activación del mismo orden que el compuesto sinterizado a 1350 °C con simetría pura romboédrica. Al igual que en los otros compuestos, la muestra sinterizada a 1150 °C presenta una energía de activación más alta.

La estabilidad en atmósferas ricas con  $\text{CO}_2$  se ha estudiado para los tres compuestos sinterizados a 900, 1150 y 1350 °C. Todos los materiales son estables después del tratamiento de tres días a 700 y 800 °C. Además, se ha estudiado la compatibilidad del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  con 8YSZ para ver la viabilidad de la fabricación de membranas asimétricas basadas en  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  sobre el sustrato poroso 8YSZ. Sin embargo, el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  reacciona con 8YSZ formando una solución sólida con estructura fluorita y de composición nominal  $\text{Nd}_{2.6}\text{Y}_{0.6}\text{Zr}_{3.4}\text{W}_{0.4}\text{O}_{12.8}$ .

### *Summary*

A preparation method based on sol-gel and controlled pyrolysis has been developed, making possible the preparation of nanocrystalline mixed electronic-protonic conducting materials with nominal compositions  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ ,  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  and  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  with cubic fluorite symmetry. The structural evolution of these three fluorite compounds has been studied as a function of the sintering temperature. Nd-based compound transformed into the tetragonal symmetry at temperatures above 1200 °C, while Er-based compound transformed into rhombohedral symmetry above 1200 °C. Eu-based compound is an intermediate case, in where the

final symmetry tetragonal or rhombohedral depends on the exact thermal and manufacturing treatment. The shrinking behavior is very dependent on the fluorite composition and  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  shows a very high sintering activity, while Eu and Er compounds show a significantly lower sintering activity (in decreasing order  $\text{Eu} > \text{Er}$ ).

The total conductivity has been studied taking into account the variables: (i) lanthanide nature (Nd, Eu, Er); (ii) sintering temperature (1150 and 1350 °C); and (iii) gas environment (moist hydrogen and argon). The highest conductivity values is obtained for  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , achieving values of  $0.009 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  at 850 °C in humid hydrogen. For this compound, the activation energy remains constant, albeit it is dependent on the sintering temperature and gas environment. Er sintered at 1150 °C with cubic symmetry presents a higher total conductivity and activation energy than the same compound sintered at 1350 °C with pure rhombohedral symmetry. As for the other compounds, the sample sintered at lower temperature exhibits higher activation energy.

The stability in humid  $\text{CO}_2$ -rich reducing environment has been studied for the three compounds sintered at 900, 1150 and 1350 °C. The whole set of materials remained stable after treatment for three days at 700 °C and 800 °C. Furthermore, the chemical compatibility of  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  with 8YSZ has been studied in order to decide the feasibility of the  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  thin films manufacture using 8YSZ as porous substrate. However,  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  reacts very fast with 8YSZ to form a solid state solution with the same fluorite structure.

#### 4.5. Referencias

- 1 F. Tessier, R. Marchand, J. Solid State Chem. **171**, 143 (2003).
- 2 A. Magrasó, C. Frontera, D. Marrero-López, P. Nuñez, Dalton Trans. 1073 (2009).
- 3 G.J. McCarthy. Mat. Res. Bull. **6**, 31 (1971).
- 4 G.J. McCarthy, Journal of Solid State Chemistry. National Bureau of Standards Special Publication **364**, 397 (1972).
- 5 V.K. Trunov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, **13**(4), 491 (1998).
- 6 M. Yoshimura, J. Ma, M. Kakohana, J. Am. Ceram. Soc. **81**(10), 2721(1998).

- 7 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
- 8 P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **2**, 96 (1918).
- 9 R. Haugrud, C. Kjølsest, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1758 (2008).
- 10 R. Haugrud, *Solid State Ionics* **178**, 555 (2007).
- 11 P. Jeevanadam, Y. Koltypin, O. Palchik, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **11**, 869 (2001).

# 5



**OPTIMIZACIÓN DE MATERIALES CONDUCTORES  
MIXTOS PROTÓNICOS-ELECTRÓNICOS BASADOS EN EL  
SISTEMA  $(\text{Nd}_{5/6}\text{Ln}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$**



## **5. Optimización de materiales conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema $(\text{Nd}_{5/6}\text{Ln}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$**

A partir del estudio de las propiedades estructurales, las propiedades electroquímicas y la estabilidad en atmósferas ricas en  $\text{CO}_2$  para los compuestos  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se ha determinado que el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  es un buen candidato para ser aplicado en la fabricación de membranas de separación de hidrógeno a alta temperatura. Pese a las prometedoras características que presenta este compuesto, su conductividad total no es demasiado alta. El flujo de hidrógeno que permea a través de un compuesto protónico está relacionado directamente con el valor de la conductividad ambipolar. Así pues, es necesario aumentar el valor de la conductividad total y ambipolar del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  para obtener un flujo de hidrógeno lo suficientemente alto que haga plausible su aplicación industrial como membrana de separación de hidrógeno a alta temperatura.

Con el objetivo de mejorar las propiedades electroquímicas, y por tanto, la permeación de hidrógeno del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se ha procedido a sustituir parcialmente con diferentes lantánidos la posición A del compuesto, estudiando la estequiometría  $(\text{Nd}_{5/6}\text{Ln}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  siendo Ln: La, Ce, Eu, Pr, Sm, Gd, Tb e Yb.

Todos los materiales han sido fabricados mediante el método de síntesis de complejación sol-gel explicado en el capítulo anterior y se ha llevado a cabo un estudio sistemático de las propiedades estructurales de los compuestos en función de la temperatura de sinterización y del lantánido dopante. Las propiedades estudiadas han sido: (1) simetría de la estructura cristalina, (2) tamaño de partícula, (3) tamaño de cristal, y (4) contracción.

Como se comentó en el capítulo anterior, es necesario un estudio más exhaustivo de las propiedades electroquímicas de estos materiales para poder dilucidar la contribución de las diferentes especies (protones, iones oxígeno, electrones y huecos electrónicos) en el mecanismo de transporte. Por este motivo, la conductividad de los compuestos se ha estudiado en función de la temperatura en diferentes atmósferas, centrándose el estudio en el efecto isotópico y el efecto de hidratación característicos de los compuestos protónicos. Complementando estos estudios fundamentales de la conducción en los materiales sustituidos también se han realizado medidas de

permeación de hidrógeno. Finalmente, debido a las características que poseen los procesos donde se pretende aplicar la separación de hidrógeno se ha evaluado la estabilidad de los materiales a diferentes temperaturas en atmósferas ricas en CO<sub>2</sub> y que contienen gases ácidos como el ácido sulfhídrico.

### 5.1. Caracterización estructural

Como se ha expuesto en la introducción del capítulo, en este estudio se pretende mejorar las propiedades electroquímicas y de transporte protónico del Nd<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>. Para mejorar las propiedades del Nd<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> se decidió sustituir con diferentes lantánidos la posición A, siguiendo la siguiente estequiometría: (Nd<sub>5/6</sub>Ln<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> siendo Ln: La, Ce, Eu, Pr, Sm, Gd, Tb e Yb. Como se analizó en el capítulo anterior, al sintetizar Nd<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, Er<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> y Eu<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> mediante el método sol-gel modificado se obtuvieron compuestos nano-particulados con simetría cúbica a bajas temperaturas (a partir de 700 °C). Al aumentar la temperatura de sinterización, la simetría evolucionó hacia una simetría termodinámicamente más estable dependiendo del lantánido utilizado. Por este motivo, se ha llevado a cabo el estudio de la evolución estructural de los siguientes compuestos: (Nd<sub>5/6</sub>La<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, (Nd<sub>5/6</sub>Ce<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, (Nd<sub>5/6</sub>Eu<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, (Nd<sub>5/6</sub>Pr<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, (Nd<sub>5/6</sub>Sm<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, (Nd<sub>5/6</sub>Gd<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, (Nd<sub>5/6</sub>Tb<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> y (Nd<sub>5/6</sub>Yb<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> en función de la temperatura de sinterización mediante DRX. Por simplicidad, se empleará la nomenclatura indicada en la Tabla 5.1 para referirse a los compuestos:

Compuesto	Nomenclatura
$Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NWO
$(Nd_{5/6}Ln_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NLnW
$(Nd_{5/6}La_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NLaW
$(Nd_{5/6}Ce_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NCeW
$(Nd_{5/6}Eu_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NEuW
$(Nd_{5/6}Pr_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NPrW
$(Nd_{5/6}Sm_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NSmW
$(Nd_{5/6}Gd_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NGdW
$(Nd_{5/6}Tb_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NTbW
$(Nd_{5/6}Yb_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	NYbW

Tabla 5.1: Nomenclatura de los compuestos basados en el sistema  $(Nd_{5/6}Ln_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ .

Los difractogramas de los ocho compuestos en forma de polvo sinterizados a diferentes temperaturas comprendidas entre 900 °C y 1480 °C se han representado en las siguientes figuras: Figura 5.1, Figura 5.2, Figura 5.3 y Figura 5.4. A bajas temperaturas todos los compuestos analizados presentan simetría cúbica o pseudo-cúbica mientras que a temperaturas mayores de 1350 °C algunos de los compuestos evolucionan hacia una simetría diferente o una mezcla de simetrías. Los compuestos sustituidos con La, Ce y Eu presentan simetría cúbica a temperaturas de sinterización superiores a 1350 °C, mientras que el resto de compuestos evolucionan hacia la simetría tetragonal con la temperatura de sinterización. A continuación, se detalla la evolución estructural de cada uno de los compuestos.

En la Figura 5.1 puede observarse la evolución estructural del NLaW y NCeW. En el compuesto NLaW, a bajas temperaturas sólo es posible observar los picos de difracción asignados a la simetría cúbica [1], no obstante, a 1300 °C son detectables picos de difracción (24.5, y el aparente desdoblamiento de los picos en 47°, 56° y 69°, indicados en los difractogramas con el símbolo \*) que pueden asignarse a la distorsión de la estructura, es decir, la simetría evoluciona hacia tetragonal o pseudo-tetragonal, como se refieren a ella en bibliografía [2,3]. Sin embargo, la intensidad de estos picos disminuye a mayores temperaturas de sinterización hasta ser prácticamente indetectables a 1480 °C, donde sólo se observan picos de difracción correspondientes a la simetría cúbica. La transformación de fase puede deberse a la ordenación de los cationes (La, Nd y W) y de los aniones (iones oxígeno y vacantes) estructurales en el estado termodinámicamente más estable. Nótese también la aparición de  $La_2O_3$  a partir de los 1100 °C (en la figura se ha indicado con el símbolo + el pico 30.8°

correspondiente a este óxido) que desaparece al sinterizar el compuesto a temperaturas superiores a 1400 °C.

El compuesto sustituido parcialmente con Ce (Figura 5.1) es un caso muy particular, ya que al sinterizarlo a 1150 °C, la muestra presenta picos de difracción que corresponden a diferentes especies:  $\text{Ce}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Ce}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_{1.75}$  y  $\text{Nd}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ . Sin embargo, después de la sinterización a 1350 °C, las diferentes fases se redisuelven para formar una estructura pura fluorita cúbica.

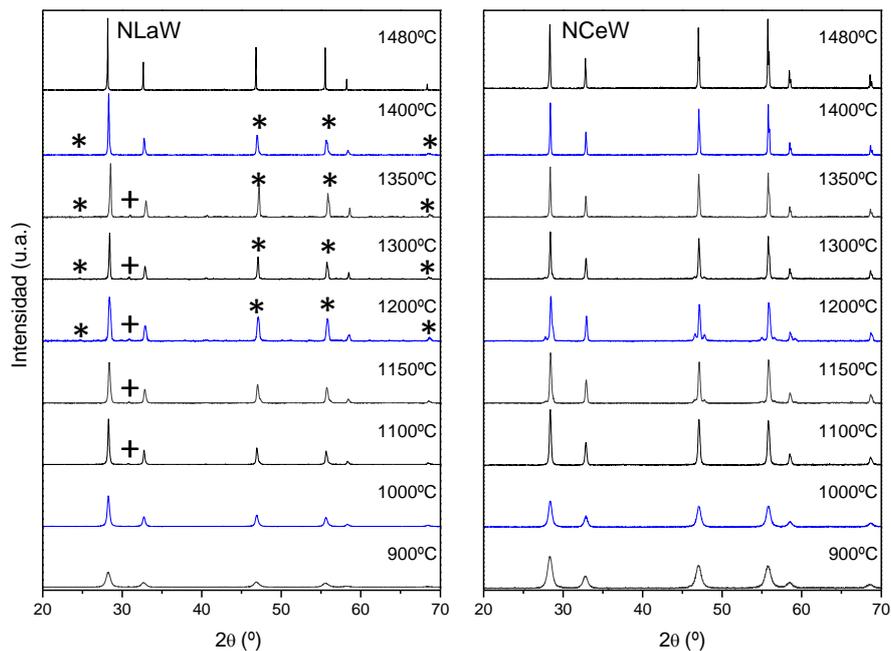


Figura 5.1: Caracterización estructural de los compuestos NLaW y NCeW: difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos.

El compuesto NEuW se comporta de un modo muy similar al sustituido con La, ya que a 1350 °C presenta picos de difracción correspondientes a la simetría tetragonal que desaparecen al sinterizar el material a temperaturas superiores (Figura 5.2).

Como ya se ha indicado, los compuestos sustituidos con Pr, Sm, Gd, Tb e Yb presentan simetría cúbica cuando las muestras están sinterizadas en el rango de 900 a 1200-1350 °C dependiendo del lantánido, mientras que a temperaturas superiores se detectan picos muy débiles que pueden asignarse a la simetría tetragonal [2, 3].

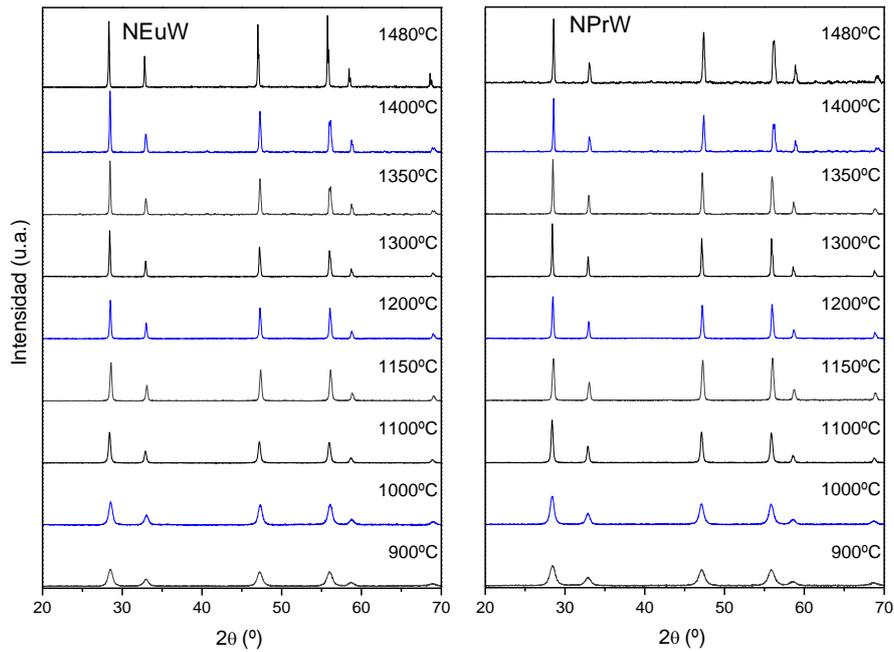


Figura 5.2: Caracterización estructural de los compuestos NEuW y NPrW: difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos.

Cabe destacar, como se indicó en la introducción, que los elementos  $Ln^{+3}$  con un radio iónico mayor que el correspondiente al  $Nd^{+3}$  (La, Ce, Pr) presentan simetría cúbica en el sistema  $Ln_6WO_{12}$ [2].

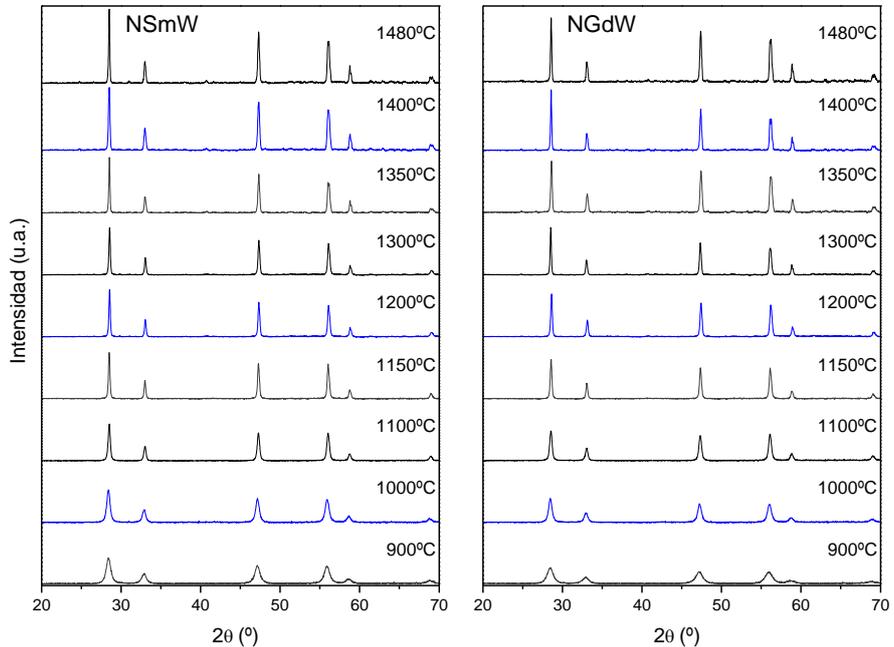


Figura 5.3: Caracterización estructural de los compuestos NSmW y NGdW: difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos.

En este caso, los elementos empleados como dopantes tienen un radio iónico similar o más pequeño que el Nd (ver Tabla 4.1). Por este motivo, estos compuestos tienden a evolucionar hacia la simetría tetragonal como puede observarse en la Figura

5.2 para el caso del Pr, en la Figura 5.3 para los compuestos sustituidos parcialmente con Sm y Gd y en la Figura 5.4 están representados los difractogramas de los compuestos sustituidos con Tb e Yb. Sin embargo, el compuesto sustituido con Pr presenta una mezcla de simetría cúbica y tetragonal, lo que puede indicar que su simetría más estable termodinámicamente es la tetragonal. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que el Pr puede presentarse como  $\text{Pr}^{+4}$ , que tiene un radio iónico menor que el correspondiente al estado de oxidación +3. Por el contrario, el Eu puede presentarse como  $\text{Eu}^{+2}$ , que presenta un radio iónico mayor que el correspondiente al  $\text{Eu}^{+3}$ . En este caso, no se espera que el Eu se presente en estado reducido ( $\text{Eu}^{+2}$ ), pero como se expuso en el Capítulo 4, la simetría de los compuestos con Eu varía dependiendo de diversos factores: temperatura, método de síntesis...

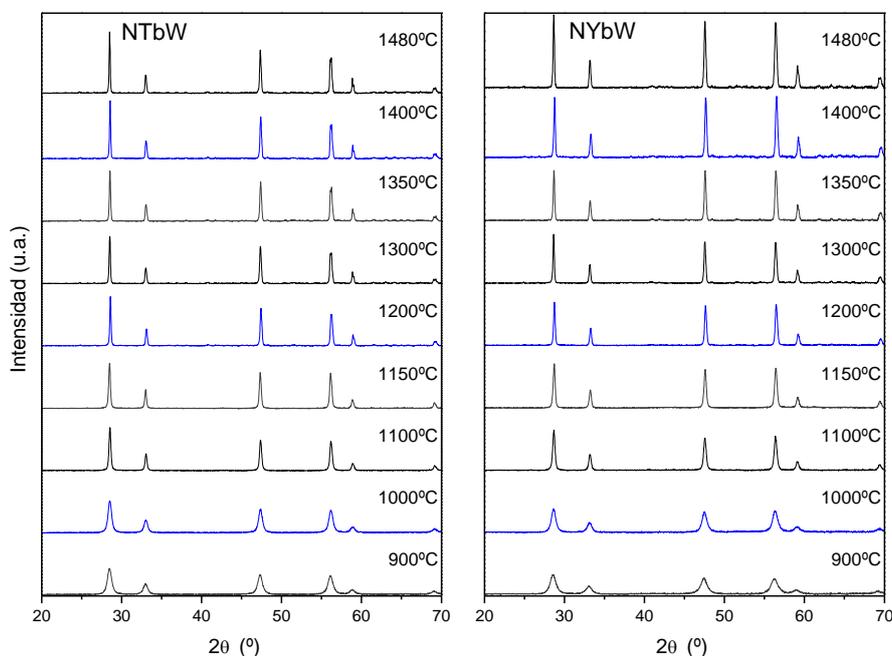


Figura 5.4: Caracterización estructural de los compuestos NTbW y NYbW: difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos.

A partir de los resultados de DRX, se ha calculado el parámetro de red de todos los compuestos sinterizados a 1480 °C. Este cálculo se ha realizado suponiendo que la simetría de todos los compuestos a esta temperatura es cúbica. Esta simplificación en el cálculo se ha realizado teniendo en cuenta que a 1480 °C, aunque la simetría tetragonal está presente, la simetría cúbica es predominante en todos los compuestos como se deduce de la intensidad de los picos correspondientes a cada una de las simetrías. Además, los parámetros  $a_0$  y  $c_0$  descritos en bibliografía para la simetría tetragonal del compuesto  $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$  son muy similares entre ellos, 5.467 Å y 5.446 Å, respectivamente [2]. El parámetro de celda de los compuestos puede relacionarse con el radio iónico de

los lantánidos dopantes de una forma lineal (Figura 5.5), lo que permite estimar la valencia con la que se presentan los diferentes elementos con multivalencia en el compuesto. A partir de esta relación lineal, se puede concluir que el Pr y el Ce existen como una mezcla de valencias +3 y +4, presentándose mayoritariamente en su valencia +3. Por lo que respecta al resto de dopantes con más de una valencia, se puede observar que Yb, Tb y Eu existen mayoritariamente como cationes +3 ya que, en general, la estructura fuerza a los cationes a estar en su estado de oxidación +3.

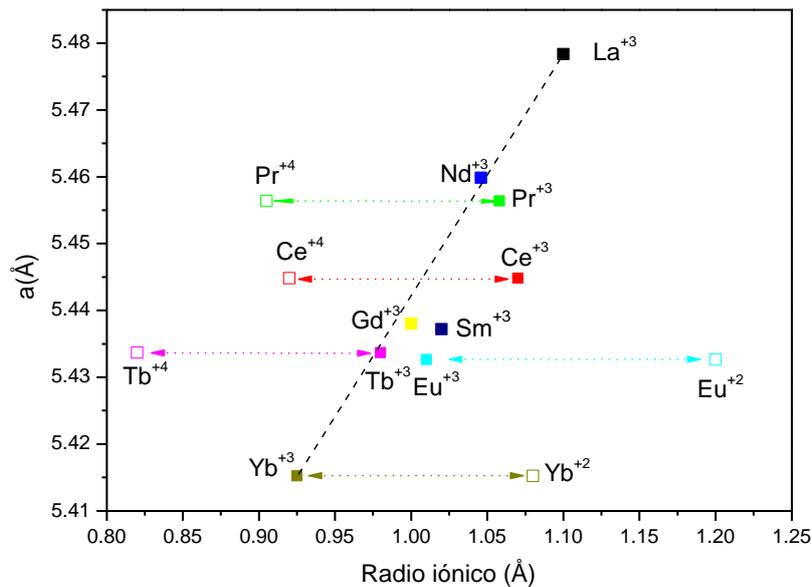


Figura 5.5: Parámetro de red de los compuestos NWO y NLnW sinterizados a 1480 °C en función del radio iónico Shannon del lantánido sustituido en coordinación 7.

El tamaño de partícula de los compuestos estudiados a diferentes temperaturas de sinterización se calculó aplicando la ecuación de Scherrer [4]. A bajas temperaturas todos los compuestos tienen tamaños de partícula comprendidos entre 10-25 nm, siendo NGdW el compuesto con menor tamaño de partícula a 900 °C, 10 nm. Al aumentar la temperatura de sinterización, se produce un aumento del tamaño de partícula, observándose para los compuestos dopados con Ce y Pr el mayor incremento. El compuesto NPrW alcanza un tamaño de partícula de 1050 nm a 1300 °C, mientras que en el caso del NCeW no es posible aplicar la fórmula de Scherrer a temperaturas superiores a 1200 °C debido al gran tamaño de partícula que alcanza.

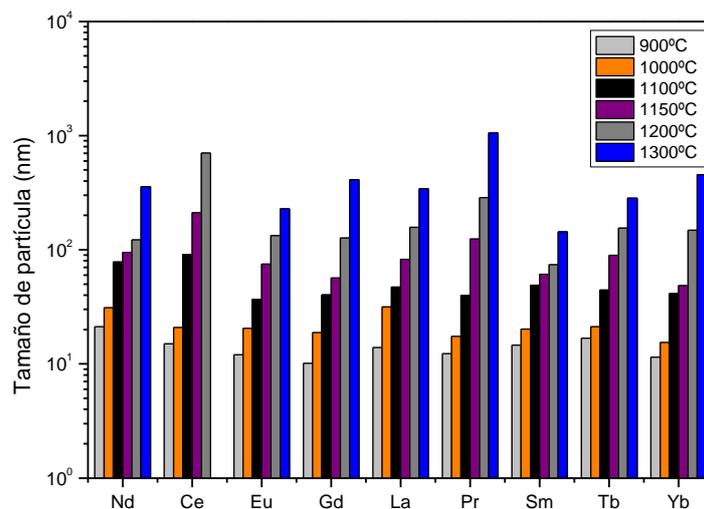


Figura 5.6: Tamaño de partícula de los compuestos NWO y NLnW en función de la temperatura de sinterización.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la preparación de este tipo de materiales requiere altas temperaturas de sinterización, en el rango de 1500-1600 °C, para la obtención de la fase cristalina. Por lo tanto, para la obtención de membranas densas se necesitan temperaturas superiores a 1600 °C que producen un gran coste energético en el proceso de fabricación. Otro problema añadido a estas altas temperaturas de sinterización está relacionado con la alta volatilidad de las especies  $WO_x$ , que puede producir cambios en la estequiometría final del compuesto. Por tanto, el hecho de obtener los materiales basados en el sistema NLnW con tamaños de partícula menores de 50 nm a 900 °C (Figura 5.6) podría evitar estos problemas de fabricación, ya que las membranas densas se podrían obtener a menores temperaturas. Para comprobar este hecho, se ha estudiado la contracción de todos los compuestos sustituidos en función de la temperatura de sinterización. Para medir esta contracción se prepararon discos de 13 mm de diámetro mediante un prensado uniaxial a 301 MPa durante 1 minuto a partir del polvo sinterizado a 900 °C. Los compuestos dopados con La e Yb presentan la mayor contracción a 1480 °C, alcanzando valores de 37 y 36% de contracción, respectivamente, como se puede observar en la tabla de la Figura 5.7. Todos los compuestos presentan una contracción bastante elevada y mayor que la del compuesto de referencia, NWO, con lo que será posible obtener membranas densas a temperaturas relativamente bajas. En la Figura 5.7 se ha representado  $L/L_0$  para los materiales NWO, NLaW y NEuW en función de la temperatura de sinterización. El compuesto con Eu presenta una mayor contracción a 1480 °C que el material de referencia, sin embargo su contracción es menor en el intervalo de temperaturas 1250-

1400 °C. El compuesto con La presenta una contracción mayor que el material de referencia en todo el rango de temperaturas, así como el resto de compuestos estudiados (que no han sido representados para facilitar la lectura del gráfico).

Dopante	$\frac{L_0 - L}{L_0}$
Nd	0.236
La	0.374
Ce	0.296
Pr	0.296
Sm	0.327
Eu	0.273
Gd	0.331
Tb	0.314
Yb	0.362

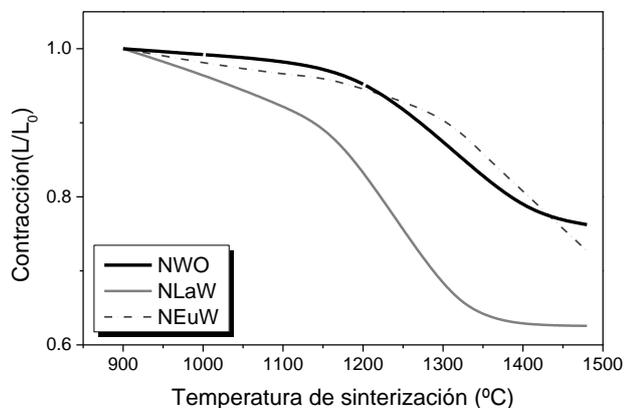


Figura 5.7: Contracción de los compuestos NWO y NLnW sinterizados a 1480 °C y curvas de contracción de los compuestos NWO, NLaW y NEuW en función de la temperatura de sinterización.

## 5.2. Caracterización electroquímica

La conductividad total de todos los compuestos se midió en función de la temperatura de sinterización y en diferentes atmósferas. Las temperaturas de sinterización seleccionadas fueron 1150 °C y 1350 °C y, en un primer estudio, con el propósito de seleccionar los compuestos más prometedores se midió la conductividad total en H<sub>2</sub> húmedo saturado con H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente. Todas las medidas de conductividad se realizaron en muestras con forma de prisma fabricadas a partir del polvo sinterizado a 900 °C mediante prensado uniaxial (véase apartado 2.2.2) y posterior calcinación a la temperatura deseada.

En la Figura 5.8 se ha representado la conductividad total de los compuestos sinterizados a 1150 °C y 1350 °C en función de la temperatura en una atmósfera compuesta por H<sub>2</sub> húmedo. En todos los compuestos se produce un aumento de la conductividad cuando se sinterizan a mayor temperatura (1350 °C), excepto en el caso del NEuW que presenta la misma conductividad en ambos casos.

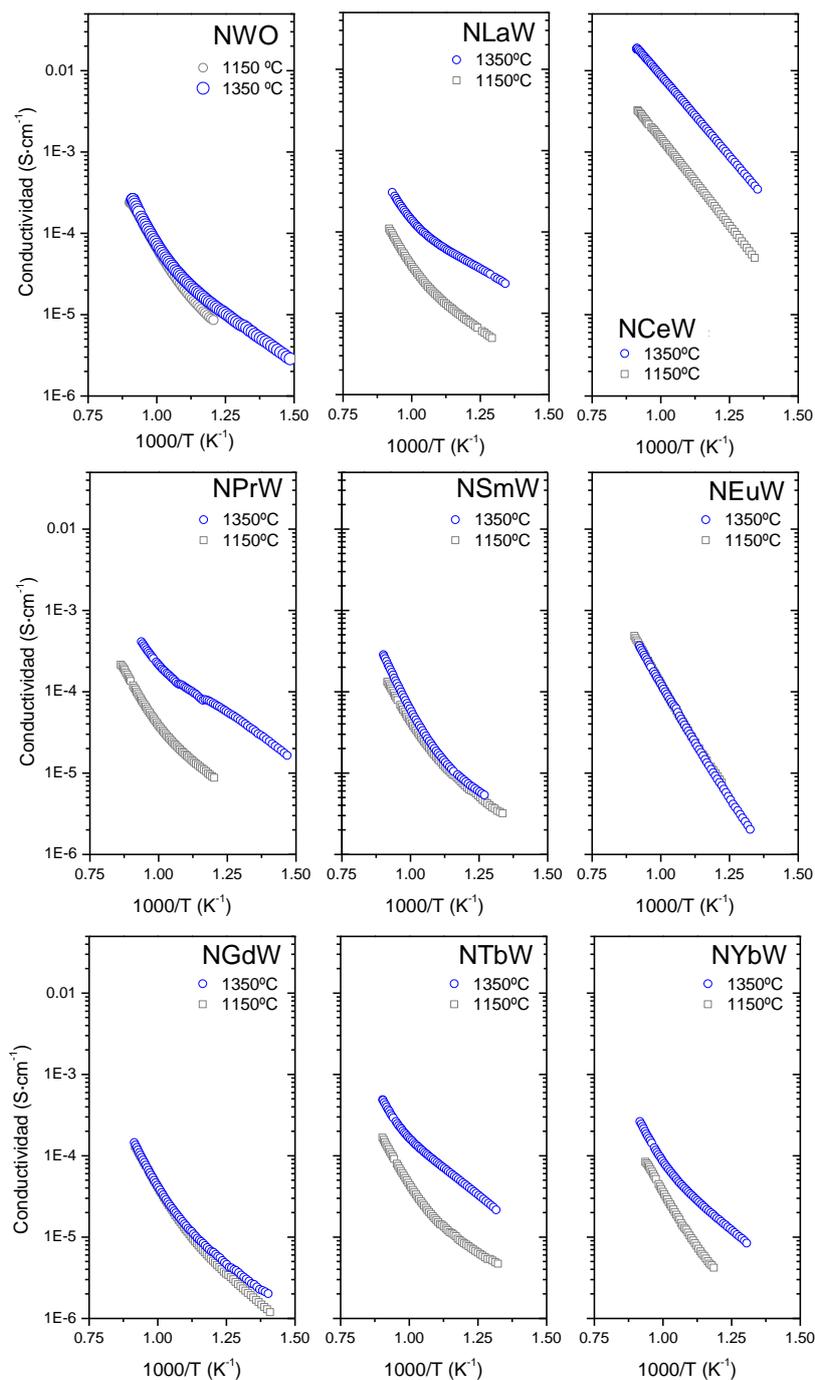


Figura 5.8: Conductividad total de los compuestos NWO y NLaW sinterizados a 1150 y 1350 °C en función de la inversa de la temperatura en  $H_2$  saturado con  $H_2O$  (2.5% vol.).

La conductividad de los compuestos NLaW, NTbW, NCeW y NPrW aumenta significativamente al sinterizarlos a mayor temperatura, llegando a aumentar un orden de magnitud en algunos casos. Este incremento de la conductividad se asocia al aumento del tamaño de partícula, la mayor densidad de la muestra y la re-ordenación catiónica debida a la temperatura. Sin embargo, en los compuestos NWO, NSmW y NGdW este aumento de conductividad es muy pequeño, siendo prácticamente despreciable a altas temperaturas de medida ( $T > 700$  °C). A partir de los resultados

obtenidos en condiciones reductoras expuestos en la Figura 5.8 se seleccionaron los cinco compuestos que se consideraron más prometedores (NLaW, NCeW, NPrW, NEuW y NTbW). La conductividad total para este grupo de compuestos se midió en diferentes atmósferas para realizar un estudio exhaustivo de las propiedades electroquímicas y la influencia de la sustitución de Nd por otros lantánidos. Las medidas realizadas fueron las siguientes:

1. Conductividad total en función de la  $pO_2$  en atmósferas oxidantes y reductoras

-Condiciones oxidantes: variación de la  $pO_2$  mediante mezclas  $O_2$ -Ar en condiciones secas.

-Condiciones reductoras: variación de la  $pO_2$  en mezclas compuestas por 5%  $H_2$ -95% He, 5%  $D_2$ -95% He y 100%  $H_2$ . Todas las atmósferas saturadas a 25 °C con  $H_2O$  o  $D_2O$ .

2. Estudio del efecto de la hidratación y del efecto isotópico en atmósferas oxidantes y reductoras:

-Oxidantes: atmósferas de  $O_2$  seco,  $O_2$  saturado con  $H_2O$  (2.5%) y  $O_2$  saturado con  $D_2O$  (2.5%).

-Reductoras: atmósferas compuestas por 5%  $H_2$  en He (atmósfera seca), 5%  $H_2$  en He saturado en  $H_2O$  (2.5%), 5%  $D_2$  en He (atmósfera seca) y 5%  $D_2$  en He saturado en  $D_2O$  (2.5%).

En la Figura 5.9 se ha representado la conductividad total en función de la  $pO_2$  a 600, 700 y 800 °C en condiciones oxidantes secas. La conductividad del NWO aumenta con la  $pO_2$  siguiendo una pendiente de  $1/4$  ( $\sigma \propto pO_2^{1/4}$ ) en el rango  $1-10^{-3}$  atm. Sin embargo, a menores  $pO_2$ , la pendiente es inferior y su valor se aproxima a  $1/6$ . Este cambio en la pendiente suele ser una indicación de la transición entre dos estados de defectos limitantes, es decir, la transición entre el régimen predominantemente electrónico tipo p ( $\sigma \propto pO_2^{1/4}$ ) y el régimen predominantemente iónico (que es independiente de la  $pO_2$ ), lo que produce una disminución en la dependencia de la conductividad con la  $pO_2$ . El cambio de la pendiente en esta zona de transición (electrónico tipo p-iónico) puede deberse tanto a la reducción de la conductividad electrónica como al aumento de la concentración de vacantes de oxígeno. La conductividad asociada a la concentración de vacantes disminuye al aumentar la  $pO_2$ :

$\sigma_{v_o} \propto pO_2^{-1/4}$ . La conductividad del NLaW tiene un comportamiento muy similar al del compuesto sin sustituir. La conductividad aumenta con la  $pO_2$  siguiendo una pendiente de  $1/4$  ( $\sigma \propto pO_2^{1/4}$ ) en el rango  $1-10^{-3}$  atm y al disminuir la  $pO_2$ , la pendiente con la que disminuye es inferior a  $1/4$ , aproximadamente  $1/6$ , indicando la transición entre el rango de  $pO_2$  donde el material es predominantemente electrónico tipo p y el rango en el que predomina la conductividad iónica. De hecho, a  $600$  °C y  $pO_2 < 10^{-3}$  atm, la conductividad es prácticamente constante indicando su comportamiento predominantemente iónico. La conductividad de los compuestos sustituidos con Ce, Eu y Pr presenta una dependencia con la  $pO_2$  de  $1/6$  a altas  $pO_2$  (en el rango  $1-10^{-3}$  atm), hecho relacionado con la transición entre los dos estados de defectos limitantes, como se ha explicado para los compuestos NWO y NLaW. En el caso de los compuestos sustituidos con Ce y Pr, esta disminución de la dependencia puede estar adscrito a un aumento en la concentración de vacantes de oxígeno respecto a su estado más oxidado debido a una reducción parcial del  $Ce^{+4}$  y  $Pr^{+4}$ . A presiones menores de  $10^{-3}$  atm, estos dos compuestos son prácticamente iónicos, como se deduce de la no dependencia de la conductividad con la  $pO_2$ . Por último, cabe mencionar que el compuesto sustituido con Tb es predominantemente iónico en todo el rango de presiones estudiado (condiciones oxidantes secas).

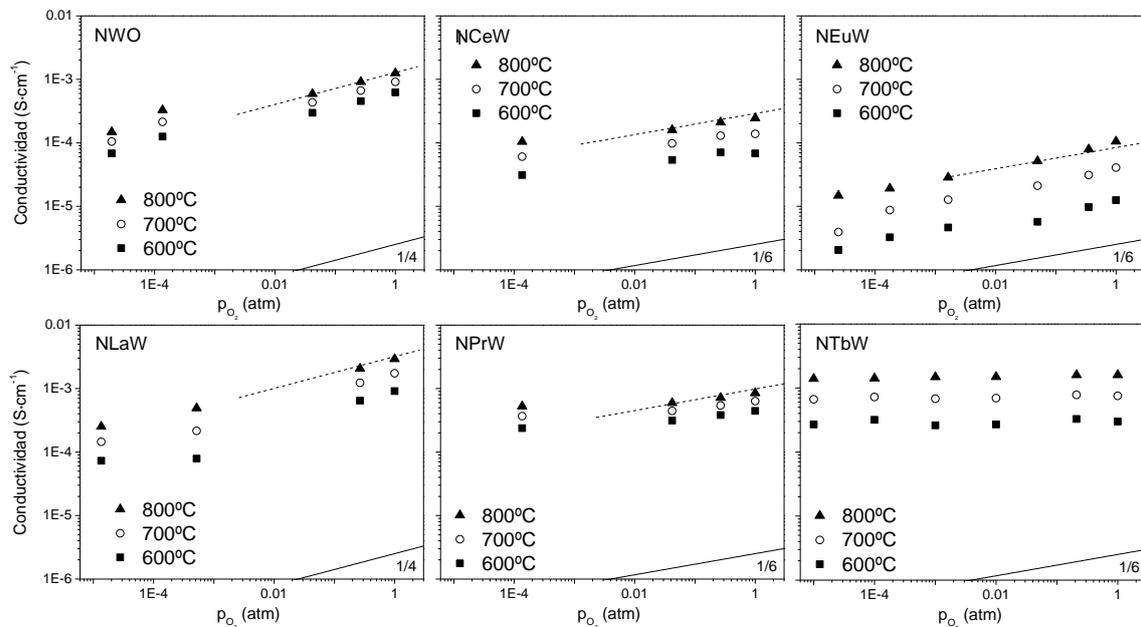


Figura 5.9: Conductividad total de los compuestos NWO y NLnW en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en condiciones oxidantes secas.

A continuación se midió la conductividad total de los compuestos en función de la  $pO_2$  en condiciones reductoras húmedas, empleando las siguientes atmósferas: 5%  $H_2$  en He, 100  $H_2$  y 5%  $D_2$  en He saturadas con  $H_2O$  y  $D_2O$ , respectivamente. La  $pO_2$  en condiciones reductoras se ha calculado aplicando la constante de equilibrio de formación del agua dada por la siguiente expresión:

$$K = \frac{p_{H_2O}}{p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}} \quad \text{Ec. 5-1}$$

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

$$\ln K_T = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + \ln K_{298} \quad \text{Ec. 5-2}$$

Siendo  $K_T$  la constante de equilibrio a una temperatura dada,  $\Delta H^\circ$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), entalpía de formación del agua a 25 °C (298 K), R la constante universal de los gases, T temperatura a la que se quiere obtener la constante de equilibrio y  $K_{298}$  la constante de equilibrio a 25 °C (298 K).

En la Figura 5.10 se ha representado la conductividad total de los cinco compuestos seleccionados y del NWO en función de la presión parcial de oxígeno en condiciones reductoras. El compuesto NWO es predominantemente electrónico tipo n en estas condiciones a 800 °C, como se deduce del aumento de la conductividad con la disminución de la  $pO_2$ . Sin embargo se cumple la relación  $\sigma \propto pO_2^{-1/6}$  que indica una zona de transición entre conductividad predominantemente iónica y conductividad electrónica tipo n, de modo análogo a la transición observada en condiciones oxidantes. A 600 °C, la dependencia de la conductividad con la  $pO_2$  es menor y se puede afirmar, debido al efecto isotópico que se observa (conductividad en  $D_2$  menor que en  $H_2$ ), que la conductividad protónica tiene una contribución importante a bajas temperaturas.

Los compuestos sustituidos con La, Pr y Tb presentan un comportamiento muy similar al del NWO. A altas temperaturas (800 °C) son predominantemente conductores tipo n y se cumple  $\sigma \propto pO_2^{-1/6}$ , mientras que a bajas temperaturas (600 °C) se observa el efecto isotópico y la no dependencia con la  $pO_2$ , lo que indica un comportamiento predominantemente protónico. Por otro lado, los compuestos sustituidos con Ce y Eu presentan una dependencia con la presión parcial de oxígeno de  $\sigma \propto pO_2^{-1/6}$  a ambas

temperaturas de medida, lo que indica que predomina la conducción electrónica tipo n junto a una importante contribución de la conducción del ión oxígeno.

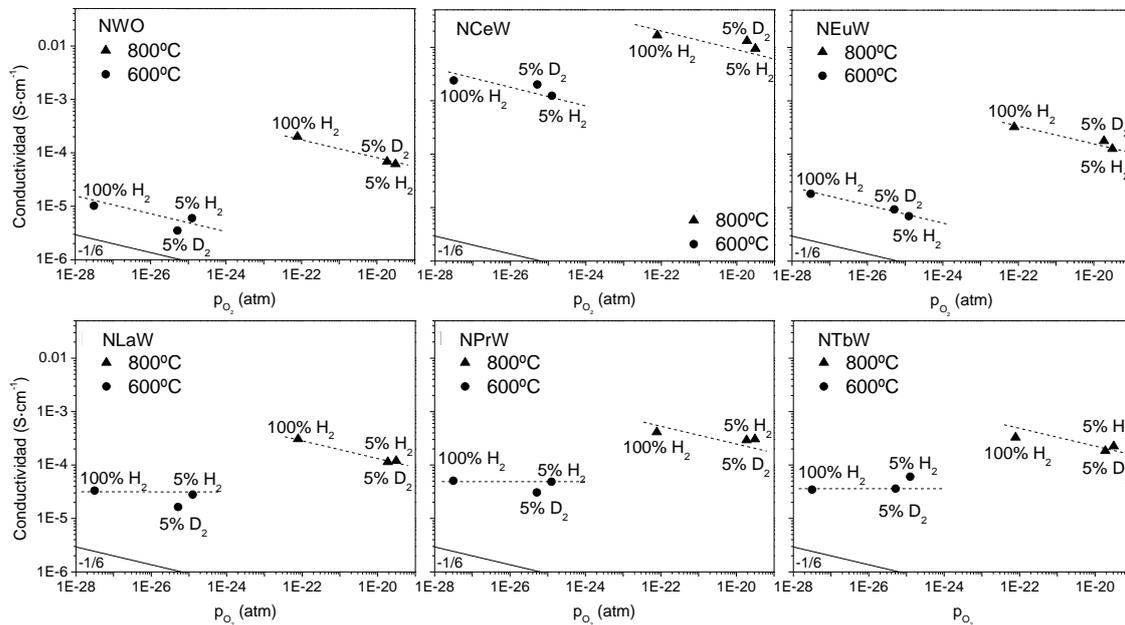


Figura 5.10: Conductividad total de los compuestos NWO y NLaW en función de la presión parcial de oxígeno (atm). Las medidas se realizaron en 5% H<sub>2</sub> en He, 5% D<sub>2</sub> en He y 100% H<sub>2</sub>. En todas las condiciones se saturó en H<sub>2</sub>O o D<sub>2</sub>O a temperatura ambiente.

A continuación, se estudió el efecto de la hidratación y el efecto isotópico en condiciones oxidantes y reductoras. En la Figura 5.11 se ha representado la conductividad total en función de la inversa de la temperatura en diferentes atmósferas oxidantes: O<sub>2</sub> seco, O<sub>2</sub> saturado en H<sub>2</sub>O (2.5% vol.) y O<sub>2</sub> saturado en D<sub>2</sub>O (2.5% vol.) para los seis compuestos estudiados. En los compuestos NWO y NLaW no se observa el efecto isotópico típico de los materiales protónicos, por el contrario se cumple  $\sigma_{O_2} > \sigma_{O_2+D_2O} \sim \sigma_{O_2+H_2O}$ . A partir de la Figura 5.9 se estableció que en atmósferas oxidantes comprendidas entre 10<sup>-3</sup>-1 atm, estos dos compuestos se comportan como conductores predominantemente electrónicos tipo p. La incorporación de agua (o agua deuterada) en la estructura del óxido consume vacantes (Ec. 5-3), lo que produce la disminución de la conductividad tipo p debido a la menor concentración de vacantes disponibles para que se produzca la formación de huecos electrónicos (la producción de huecos electrónicos viene definida por la Ec. 5-4).



En el resto de compuestos se observa que las conductividades en las tres atmósferas presentan valores prácticamente iguales. Este hecho puede estar relacionado con la menor contribución de la conductividad tipo p observada en estos compuestos. Cuando el agua se incorpora en la estructura, la conductividad tipo p disminuye ligeramente, y esta disminución es inferior a la que se produce en los compuestos NWO y NLaW, además se produce un aumento de la conductividad protónica equivalente a la disminución de la conductividad tipo p observada, dando lugar a valores de conductividad similares.

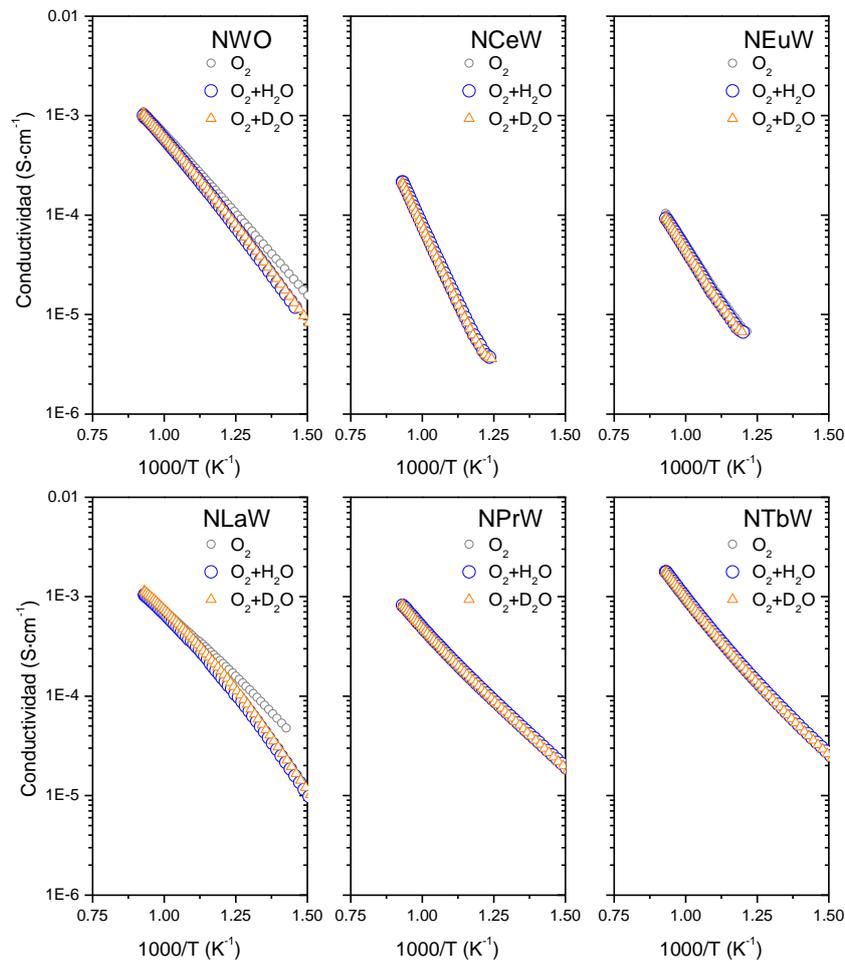


Figura 5.11: Conductividad total de los compuestos NWO, NLaW, NCeW, NPrW, NEuW, NTbW medida en las siguientes atmósferas:  $O_2$ ,  $O_2+H_2O$  y  $O_2+D_2O$ .

A continuación se analizó el efecto de la hidratación y del efecto isotópico mediante la medida de la conductividad total en  $H_2$  y  $D_2$  secos y saturados en  $H_2O$  y  $D_2O$ , respectivamente. A partir de los resultados de la Figura 5.12, donde se representa la conductividad total en función de la temperatura en las atmósferas mencionadas

anteriormente, se pueden diferenciar dos tipos de comportamiento en función del lantánido empleado en la sustitución parcial.

En primer lugar, los compuestos NCeW y NEuW presentan una conductividad predominantemente electrónica en todo el rango de medida, como se puede deducir de una mayor conductividad en atmósfera seca (más reductora) que en atmósfera húmeda, es decir,  $\sigma_{H_2+H_2O} < \sigma_{H_2}$  y  $\sigma_{D_2+D_2O} < \sigma_{D_2}$  y mayor conductividad en deuterio (más reductor que el hidrógeno) que en hidrógeno,  $\sigma_{H_2+H_2O} < \sigma_{D_2+D_2O}$ . Este comportamiento electrónico en el rango de temperaturas estudiado concuerda con el observado en la Figura 5.10, donde la conductividad total aumenta al disminuir la  $pO_2$ .

En el resto de compuestos, a temperaturas inferiores a 700 °C, predomina la conductividad protónica como se deduce del efecto de la hidratación ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{H_2}$  y  $\sigma_{D_2+D_2O} > \sigma_{D_2}$ ) y del efecto isotópico ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{D_2+D_2O}$ ) observados. A temperaturas mayores ( $T > 700$  °C), el efecto isotópico disminuye hasta ser prácticamente nulo, lo que indica una minoritaria contribución de la conducción protónica y una mayor aportación de la conductividad electrónica tipo n y/o iónica de oxígeno. Este hecho concuerda con el aumento de la energía de activación en condiciones húmedas a altas temperaturas (ver Tabla 5.2). El aumento de la energía de activación está asociado a la conducción tipo n y a la conducción iónica de oxígeno, que prevalecen con respecto a la conductividad protónica debido a la deshidratación de estos compuestos a altas temperaturas. Hay que destacar que la conductividad en atmósferas secas es superior a la conductividad en atmósferas húmedas en el mismo rango en el que se produce el cambio en la pendiente, es decir, en la energía de activación (véase Ec. 5-5). El comportamiento de los materiales estudiados concuerda con los números de transporte para los protones, electrones e iones de oxígeno publicados por Haugrud para el material  $Nd_{5.94}Ca_{0.06}WO_{12}$  [5]. En dicho trabajo se midieron las conductividades parciales bajo una atmósfera de  $H_2$  húmedo mediante la técnica EMF y se describió que a altas temperaturas predomina la conducción electrónica y de iones oxígeno, mientras que a menores temperaturas predomina la conductividad protónica.

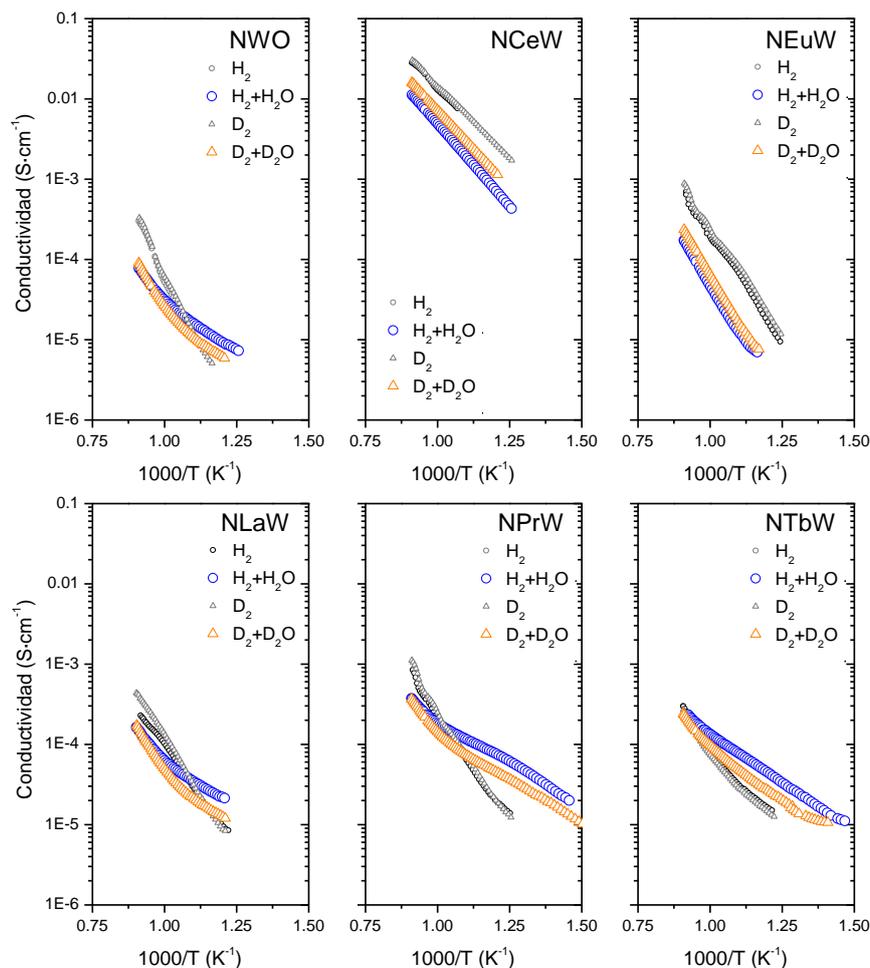


Figura 5.12: Conductividad total de los compuestos NWO, NLaW, NCeW, NPrW, NEuW, NTbW medida en las siguientes atmósferas:  $H_2$ ,  $H_2+H_2O$ ,  $D_2$  y  $D_2+D_2O$ .

Por lo que respecta al incremento de la conductividad total debido al lantánido utilizado en la sustitución parcial, puede observarse que en condiciones reductoras húmedas, en todos los casos se ha conseguido un aumento de ésta respecto a la del NWO (Tabla 5.2). En el caso del material sustituido con La, la conductividad en  $H_2+H_2O$  es 2 veces superior a la del NWO. Este aumento puede estar relacionado con el mayor parámetro de red del compuesto NLaW que permite un transporte más rápido del ión oxígeno y posiblemente una mayor incorporación de agua en la estructura. Al sustituir con Ce, la conductividad aumenta dos órdenes de magnitud en todas las condiciones reductoras. Como se dedujo de la Figura 5.5, el Ce se encuentra como una mezcla de sus estados de oxidación +3/+4 en condiciones oxidantes. Sin embargo, en condiciones reductoras es capaz de reducirse, como se observa en las curvas TPR representadas en la Figura 5.13, aumentando de ese modo la conductividad electrónica tipo n y/o la conducción del ión oxígeno del compuesto. Este efecto se ha estudiado

ampliamente en conductores iónicos como las cerias y otros compuestos protónicos dopados [6]. Los compuestos sustituidos con Pr y Tb presentan una conductividad 3 veces superior a la del NWO en condiciones húmedas a 800 °C (Tabla 5.2). El incremento de la conductividad en estos dos compuestos puede estar relacionado también con la reducibilidad de los elementos Pr y Tb, que se reducen en presencia de hidrógeno (Figura 5.13). En el caso de la sustitución parcial con Eu, en la curva TPR no se observa la reducción de éste y no se dispone de resultados adicionales para justificar la alta conductividad iónica de oxígeno y/o la electrónica tipo n del NEuW con respecto al material sin sustituir.

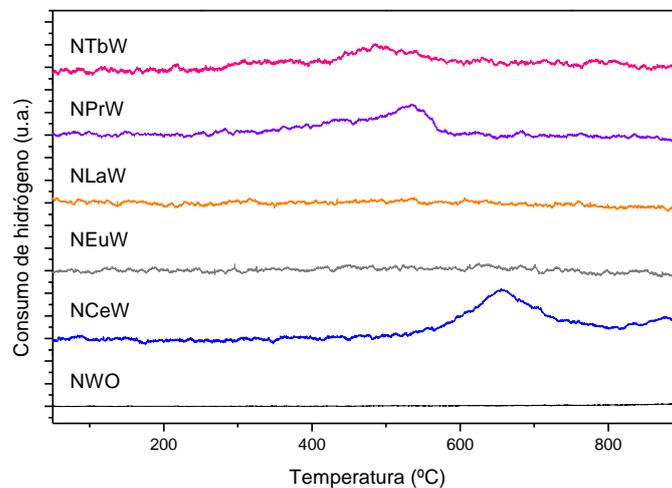


Figura 5.13: Reducción a temperatura programada en H<sub>2</sub> seco (10% en Ar) para los compuestos NWO y NLnW sinterizados a 1350 °C.

La Tabla 5.2 presenta un resumen de las conductividades de todos los compuestos a 800 °C, las energías de activación y los coeficientes pre-exponenciales a altas y bajas temperatura. Los rangos de temperatura descritos en la tabla como alta y baja temperatura varían dependiendo del compuesto ya que se refieren a las temperaturas donde predomina la conductividad del ión oxígeno y/o la electrónica tipo n (alta temperatura) y la temperatura donde predomina la conductividad protónica (baja temperatura). La energía de activación de migración,  $E_A$ , y el coeficiente pre-exponencial,  $A$ , fueron calculados utilizando la expresión de Arrhenius:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad \text{Ec. 5.5}$$

Las energías de activación de los compuestos sustituidos parcialmente con Ce y Eu presentan valores constantes en el rango de temperaturas analizado. Este hecho

unido a los altos valores que presentan, próximos o superiores a 1 eV, permite afirmar que NCeW y NEuW presentan un transporte predominante de electrones y/o de iones oxígeno en las condiciones reductoras estudiadas (véase Figura 5.12). Nótese que con este tipo de medidas no es posible cuantificar la contribución de cada una de las conductividades parciales ( $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  y  $\sigma_{e^-}$ ).

En el resto de compuestos se puede observar que la energía de activación en condiciones secas no varía con la temperatura y en todos los compuestos es superior a 1 eV, hecho que confirma que el transporte electrónico y del ión oxígeno son predominantes en todo el rango de temperaturas en condiciones secas. Sin embargo, en condiciones húmedas, se produce una disminución de la energía de activación a bajas temperaturas (por debajo de 700 °C, dependiendo de cada compuesto). El valor de la energía de activación es aproximadamente 0.5 eV, valor que indica que la conductividad protónica predomina a bajas temperaturas.

El hecho de que el cociente entre las conductividades medidas en  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  y en  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  a bajas temperaturas (rango donde la conductividad protónica es mayoritaria), sea, en algunos casos, mayor que el valor  $\sqrt{2}$  y que haya una diferencia en la energía de activación en estas dos atmósferas indica un comportamiento no-clásico del proceso del salto protónico (*protonic hopping*). Resultados similares fueron observados por Scherban *et al.* [7] en el material protónico  $\text{SrCeO}_3$  sustituido con Yb, como también se observó en el compuesto protónico  $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$  [8]. La diferencia existente entre las energías de activación en  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  observadas ( $E_D - E_H \sim 0.01-0.06$  eV) es atribuida por la teoría semiclásica del transporte protónico a la menor energía de punto cero (*zero point energy*) para el ión deuterio que para el protón [7,9]. Esta diferencia en las energías de activación ha sido observado recientemente en el compuesto protónico  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  en un estudio realizado por Ricote *et al.* [10]. Por lo que respecta a los factores pre-exponenciales, se cumple que  $A_H/A_D < 1$  lo que representa otra evidencia de que la teoría clásica sobre el salto protónico no explica totalmente el transporte protónico observado, ya que ésta predice  $A_H/A_D = \sqrt{2}$  [7]. En los compuestos sustituidos con Ce y Eu, no se cumple  $A_H/A_D < 1$  debido a que el transporte protónico es minoritario, y por tanto las energías de activación y los coeficientes pre-exponenciales no están relacionados con el transporte protónico. Por otro lado, en el compuesto NPrW

tampoco se cumple esta relación a pesar de que a bajas temperaturas es un material predominantemente protónico.

Ln	Atmósfera	$\sigma_{800\text{ °C}}$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Alta temperatura		Baja temperatura	
			$E_A(\text{eV})$	$A(\text{S}\cdot\text{K}\cdot\text{cm}^{-1})$	$E_A(\text{eV})$	$A(\text{S}\cdot\text{K}\cdot\text{cm}^{-1})$
Nd	H <sub>2</sub>	$2.28\cdot 10^{-4}$	1.68	$1.76\cdot 10^7$	1.68	$1.76\cdot 10^7$
	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$6.14\cdot 10^{-5}$	1.04	$5.29\cdot 10^3$	0.49	6.80
	D <sub>2</sub>	$2.45\cdot 10^{-4}$	1.58	$6.25\cdot 10^0$	1.58	$6.25\cdot 10^0$
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	$6.83\cdot 10^{-5}$	1.28	$7.08\cdot 10^4$	0.52	7.12
La	H <sub>2</sub>	$1.95\cdot 10^{-4}$	1.07	$2.29\cdot 10^4$	1.07	$2.29\cdot 10^4$
	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$1.19\cdot 10^{-4}$	0.91	$2.37\cdot 10^3$	0.44	7.95
	D <sub>2</sub>	$3.18\cdot 10^{-4}$	1.25	$2.59\cdot 10^3$	1.25	$2.59\cdot 10^3$
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	$1.14\cdot 10^{-4}$	1.25	$9.73\cdot 10^4$	0.49	9.25
Ce	H <sub>2</sub>	$2.52\cdot 10^{-2}$	0.84	$2.28\cdot 10^3$	0.84	$2.28\cdot 10^3$
	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$9.40\cdot 10^{-3}$	0.90	$1.63\cdot 10^3$	0.90	$1.63\cdot 10^3$
	D <sub>2</sub>	$2.65\cdot 10^{-2}$	0.80	$1.53\cdot 10^3$	0.80	$1.53\cdot 10^3$
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	$1.35\cdot 10^{-2}$	0.85	$1.36\cdot 10^3$	0.85	$1.36\cdot 10^3$
Pr	H <sub>2</sub>	$5.75\cdot 10^{-4}$	1.19	$2.12\cdot 10^3$	1.19	$2.12\cdot 10^3$
	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$3.04\cdot 10^{-4}$	0.82	$2.43\cdot 10^3$	0.48	54.33
	D <sub>2</sub>	$7.59\cdot 10^{-4}$	1.17	$2.01\cdot 10^3$	1.17	$2.01\cdot 10^3$
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	$2.92\cdot 10^{-4}$	0.99	$1.38\cdot 10^4$	0.49	36.13
Eu	H <sub>2</sub>	$4.84\cdot 10^{-4}$	1.15	$1.27\cdot 10^3$	1.15	$1.27\cdot 10^3$
	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$1.26\cdot 10^{-4}$	1.31	$1.84\cdot 10^3$	1.31	$1.84\cdot 10^3$
	D <sub>2</sub>	$6.28\cdot 10^{-4}$	1.13	$1.27\cdot 10^3$	1.13	$1.27\cdot 10^3$
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	$1.77\cdot 10^{-4}$	1.28	$1.83\cdot 10^3$	1.28	$1.83\cdot 10^3$
Tb	H <sub>2</sub>	$2.06\cdot 10^{-4}$	1.16	$6.01\cdot 10^4$	1.16	$6.01\cdot 10^4$
	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$2.24\cdot 10^{-4}$	0.76	$8.58\cdot 10^2$	0.56	77.70
	D <sub>2</sub>	$1.90\cdot 10^{-4}$	1.12	$3.50\cdot 10^4$	1.12	$3.50\cdot 10^4$
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	$1.83\cdot 10^{-4}$	1.05	$1.64\cdot 10^4$	0.62	120.10

Tabla 5.2: Conductividad total, energía de activación y pre-exponencial de los compuestos medidos en atmósferas reductoras: NWO, NLaW, NCeW, NPrW, NEuW y NTbW.

### 5.3. Estudio de la incorporación de protones en la estructura

Como se describió en la introducción, para que se produzca el transporte protónico, los materiales deben ser capaces de incorporar protones en su estructura. Los protones pueden incorporarse en el material desde el vapor de agua o desde un gas que contenga hidrógeno [11,12] y esta incorporación está expresada en las ecuaciones 5-3 y Ec. 5-6 (de acuerdo a la notación Kröger-Vink):



Téngase en cuenta que la reacción de hidratación (Ec. 5-3) también puede ocurrir con una vacante intersticial [13].

Para comprobar y cuantificar la incorporación de protones en la estructura de los compuestos, se realizaron medidas de termogravimetría (TG) y difracción de rayos X (DRX). Las muestras (en forma de polvo y sinterizadas a 1350 °C) se mantuvieron a 450 °C durante 72 horas bajo un flujo de 100 mL·min<sup>-1</sup> compuesto por 5% H<sub>2</sub>-95% He saturado en H<sub>2</sub>O para hidratarla, y se enfrió rápidamente en dicha atmósfera. A continuación, se cuantificó el agua desorbida mediante termogravimetría desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en una atmósfera de N<sub>2</sub> seco siguiendo una rampa de calentamiento de 10 K·min<sup>-1</sup>.

En la Figura 5.14 se ha representado % mol H<sub>2</sub>O desorbidos por mol de W en la muestra para los seis compuestos estudiados en función de la inversa de la temperatura. De estos resultados se puede extraer la conclusión de que los materiales incorporan mayor cantidad de agua en la estructura cuanto mayor es su radio iónico en valencia +3 (Tabla 4.1). A esta regla existen dos excepciones: Ce y Tb. El Ce<sup>+3</sup> posee un radio iónico mayor que el Nd<sup>+3</sup> y absorbe menos agua, y por el contrario, el Tb<sup>+3</sup> es el catión con menor radio iónico y por detrás del La es el que más agua incorpora en su estructura. En diversos trabajos se ha descrito que la entalpía de la reacción de hidratación tiende a ser más exotérmica al disminuir la electronegatividad de los cationes que interactúan con los oxígenos estructurales [12], sin embargo, en estos compuestos no se ha observado ninguna dependencia de la absorción de agua con la electronegatividad de los cationes.

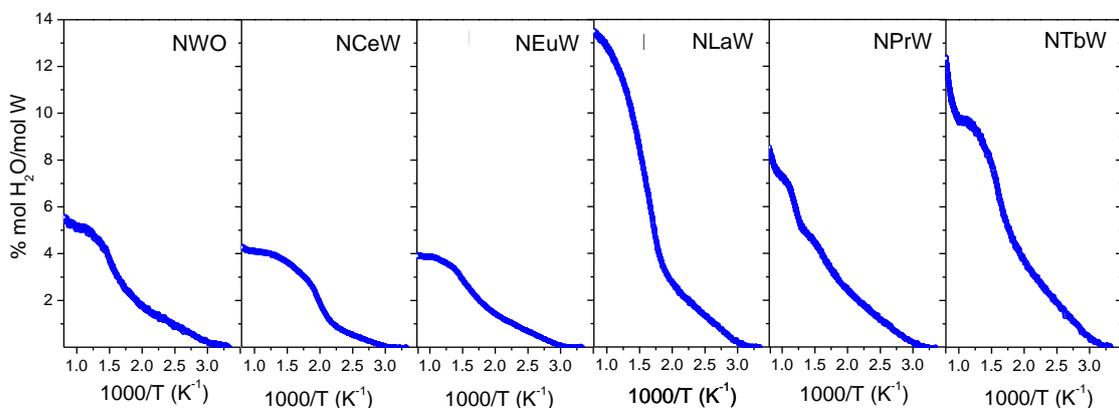


Figura 5.14: % mol H<sub>2</sub>O/mol W cuantificado mediante TG después de tratar las muestras NWO y NLnW a 450 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O.

Parte de la muestra tratada en  $H_2$  saturado en  $H_2O$  se analizó mediante DRX. En la Figura 5.15a se observa el desplazamiento hacia la izquierda de los picos de difracción del NWO tratado respecto de los picos de difracción del material sin tratar. Este desplazamiento indica el aumento del parámetro de red del compuesto y, por tanto, es una evidencia de la incorporación de agua en la estructura cristalina, ya que el compuesto no se reduce en estas condiciones, lo que podría dar lugar a un incremento del parámetro de red. De la relación lineal entre el parámetro de celda de las muestras hidratadas y el radio iónico de Shannon en valencia +3 (coordinación 7) representado en la Figura 5.15b se puede deducir que, en estas condiciones reductoras húmedas, el aumento del parámetro de red de todos los compuestos se produce debido a la hidratación y a la reducción de algunos dopantes (Pr y Ce), que se encuentran mayoritariamente en su estado de oxidación +3. Según las curvas TPR de los compuestos NCeW y NPrW (Figura 5.13), la reducción del Pr y el Ce a su estado de oxidación +3 se produce a temperaturas superiores a 450 °C. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las medidas TPR son medidas dinámicas, lo que puede originar que la reducción observada en estos análisis se produzca a mayores temperaturas que en tratamientos similares a los realizados para la hidratación de los compuestos (donde la temperatura permanece estable durante horas).

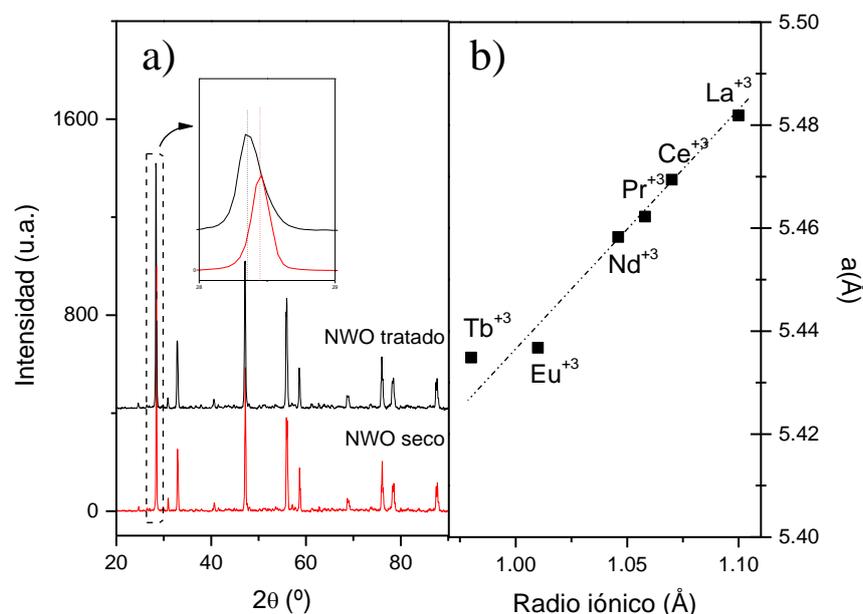


Figura 5.15: DRX del compuesto NWO sin tratar y tratado en  $H_2$  humidificado (2.5%  $H_2O$ ) (a). Parámetro de celda de los compuestos NWO y NLnW tratados en  $H_2$  humidificado (2.5%  $H_2O$ ) en función del radio iónico Shannon en su valencia +3 (coordinación 7) (b).

## 5.4. Permeación de hidrógeno

Las membranas empleadas en los estudios de permeación de hidrógeno se prepararon a partir de los materiales NLnW calcinados a 900 °C durante 10 horas y se prensaron uniaxialmente a 30 kN. El diámetro de las muestras sin sinterizar fue de 23 mm. Finalmente, se calcinaron a 1550 °C durante 10 horas y el diámetro final de las membranas medidas fue de 15 mm.

El procedimiento seguido para la medida de estas membranas se encuentra detallado en el apartado 2.6. La permeación de hidrógeno se estudió en función de diversos factores que influyen en la conducción de las membranas:

1. Hidratación de la membrana
2. Concentración de la alimentación:  $p_{\text{H}_2}$
3. Influencia del lantánido dopante

### 5.4.1. Efecto del grado de hidratación de la membrana

La permeación de hidrógeno en estas membranas se estudió en función del grado de humidificación y para ello se seleccionaron tres condiciones, esquematizadas en la Figura 5.16:

1. Configuración 1: Atmósfera seca en ambos lados de la membrana (alimentación y gas de arrastre).
2. Configuración 2: Lado de la alimentación humidificado ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.025$  atm).
3. Configuración 3: Ambos lados de la membrana humidificados ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.025$  atm).

Por simplicidad, en primer lugar se va a proceder al análisis de los resultados obtenidos en el material NWO variando las condiciones de hidratación de la membrana y la concentración de hidrógeno en la alimentación y posteriormente se estudiará el efecto de la sustitución parcial del Nd.

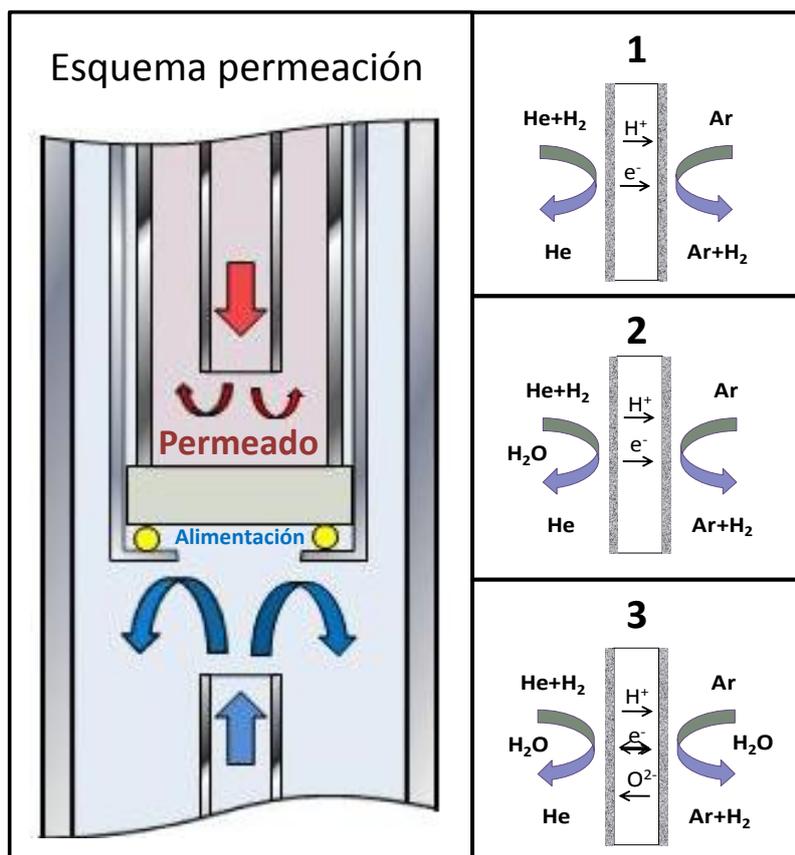


Figura 5.16: Esquema del montaje de permeación y de las tres configuraciones utilizadas en el estudio.

El flujo de hidrógeno obtenido se ha representado en la Figura 5.17 para las tres configuraciones indicadas en función de la temperatura, alimentando en los tres casos una mezcla 50% H<sub>2</sub>-50% He.

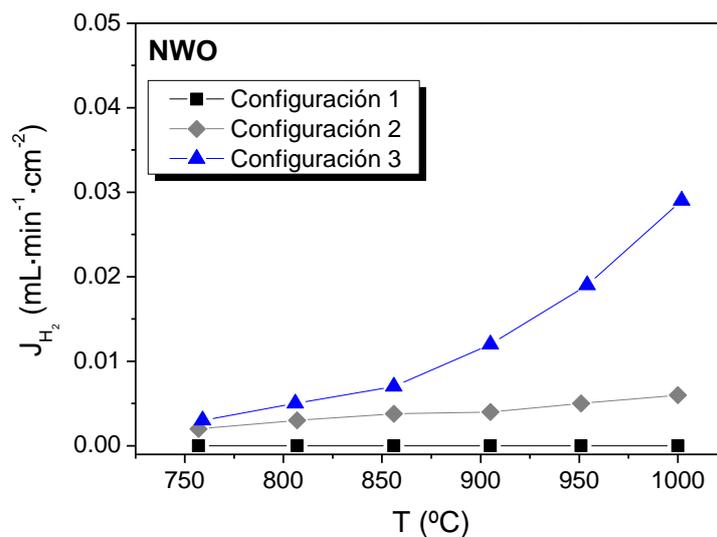


Figura 5.17: Flujo de hidrógeno obtenido con el compuesto NWO en las tres configuraciones de hidratación estudiadas en función de la temperatura. Alimentación: 50% H<sub>2</sub>-50% He.

Cuando ambos lados de la membrana están secos (Configuración 1), la membrana presenta un flujo prácticamente nulo (al menos, por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases). De estos resultados se puede deducir que en este compuesto es necesaria la presencia de agua para permitir el transporte protónico debido a la concentración deficiente de protones en condiciones secas.

Cuando el lado de la alimentación de hidrógeno se humidifica (Configuración 2) se observa un pequeño flujo de hidrógeno en el permeado. Este flujo de hidrógeno obtenido es la consecuencia de la hidratación del óxido que produce la formación de dos átomos protonados de oxígeno (estructural u oxígeno intersticial) [13] que junto a los electrones son los principales portadores de carga implicados en el transporte de hidrógeno. El grado de hidratación del óxido depende de la temperatura y de la presión parcial de agua a cada lado de la membrana. En la Tabla 5.3 se presentan las presiones parciales de oxígeno calculadas para estas condiciones de operación y para las tres configuraciones representadas en la Figura 5.16. Considerando en el permeado  $p_{H_2O}=2 \cdot 10^{-5}$  atm, bajo estas condiciones de operación, la diferencia de la presión parcial de oxígeno entre ambos lados de la membrana es de dos órdenes de magnitud. Sin embargo, si la atmósfera se encontrara más seca, la  $p_{O_2}$  en el permeado disminuiría, llegando incluso a presiones parciales de oxígeno inferiores a la de la alimentación. Si esto se produce, se podría esperar la difusión de iones oxígeno hacia el permeado, los cuales reaccionarían con el hidrógeno que permea a través de la membrana, provocando una disminución de la permeación de hidrógeno. Este fenómeno se conoce como permeación de vapor. Cabe destacar que no se detectó formación de agua en el lado del permeado mediante el análisis cromatográfico, en todo caso, si se produce agua, su concentración está por debajo del límite de detección del GC. En cambio, bajo diferentes condiciones de operación, la difusión del ión oxígeno y la consecuente formación de agua ha sido detectada [14] en el lado del permeado provocando la reducción del flujo final de hidrógeno en la corriente final del permeado.

Cuando ambos lados de la membrana se humidifican (Configuración 3), la permeación de hidrógeno aumenta significativamente siendo aproximadamente cuatro veces mayor que en las condiciones previas (Configuración 2). Este incremento puede ser explicado considerando dos fenómenos que pueden ocurrir simultáneamente. En primer lugar, la hidratación de la membrana mejora debido a la mayor concentración de

agua en el lado del permeado. Por el contrario, en la configuración 2 (lado permeado en condiciones secas), se espera un gradiente en el grado de hidratación de la membrana. En segundo lugar, la presencia de una importante concentración de agua en el permeado hace posible la producción de hidrógeno a partir de la reacción de disociación del agua (*water splitting reaction*). En este caso, los protones difunden desde el lado con mayor  $p_{H_2}$  hacia el permeado, mientras que los iones óxido (disociados del agua en el lado del permeado) difunden en dirección opuesta, desde el lado con mayor  $p_{O_2}$  (permeado- $p_{O_2}^{II}$ ) al lado con menor  $p_{O_2}$  (alimentación de hidrógeno- $p_{O_2}^I$ ) con la consiguiente recombinación con el hidrógeno para producir agua en el lado de la alimentación (ver Tabla 5.3). Estos dos flujos opuestos de protones e iones oxígeno están compensados por un flujo de electrones. El flujo iónico total está limitado por la conductividad ambipolar. Como resultado, es complejo (a altas temperaturas) cuantificar la aportación de hidrógeno debido a la permeación de protones a través de la membrana y la aportación del hidrógeno producido por la disociación del agua debido al transporte de iones oxígeno en el flujo total de hidrógeno medido. Este incremento de la permeación de hidrógeno cuando el lado permeado se humidifica también fue descrito en el conductor protónico  $BaCe_{0.95}Nd_{0.05}O_3$  [15].

Temperatura (°C)	Configuración 1		Configuración 2		Configuración 3	
	$p_{O_2}^I$ (atm)	$p_{O_2}^{II}$ (atm)	$p_{O_2}^I$ (atm)	$p_{O_2}^{II}$ (atm)	$p_{O_2}^I$ (atm)	$p_{O_2}^{II}$ (atm)
1000	$1.07 \cdot 10^{-24}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-18}$	$6.48 \cdot 10^{-16}$	$1.67 \cdot 10^{-18}$	$4.34 \cdot 10^{-11}$
950	$1.87 \cdot 10^{-25}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2.92 \cdot 10^{-19}$	$1.93 \cdot 10^{-16}$	$2.81 \cdot 10^{-19}$	$1.71 \cdot 10^{-11}$
900	$2.50 \cdot 10^{-26}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3.91 \cdot 10^{-20}$	$3.52 \cdot 10^{-17}$	$3.91 \cdot 10^{-20}$	$6.11 \cdot 10^{-12}$
850	$2.93 \cdot 10^{-27}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4.58 \cdot 10^{-21}$	$2.80 \cdot 10^{-18}$	$4.58 \cdot 10^{-21}$	$2.03 \cdot 10^{-12}$
800	$2.83 \cdot 10^{-28}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4.43 \cdot 10^{-22}$	$6.18 \cdot 10^{-19}$	$4.21 \cdot 10^{-22}$	$4.60 \cdot 10^{-13}$
750	$2.07 \cdot 10^{-29}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3.24 \cdot 10^{-23}$	$8.30 \cdot 10^{-19}$	$3.61 \cdot 10^{-23}$	$1.08 \cdot 10^{-13}$

Tabla 5.3: Presiones parciales formales de oxígeno en las tres configuraciones de hidratación en las medidas de permeación, calculadas teniendo en cuenta la  $p_{H_2}$  experimental (permeado) y asumiendo que  $p_{H_2}$  (alimentación)=0.5 atm,  $p_{H_2O}$  (húmedo)=0.025 atm y  $p_{H_2O}$  (seco)= $2 \cdot 10^{-5}$  atm.

El proceso transitorio producido al cambiar las condiciones húmedas en el permeado y pasar a condiciones secas (cambio de configuración 3 a configuración 2) se muestra en la Figura 5.18, donde se ha representado el flujo de hidrógeno respecto del tiempo. El flujo de hidrógeno disminuye cuando el lado permeado cambia de atmósfera húmeda a seca. Dos fenómenos pueden tener lugar durante este transitorio, la deshidratación del material y el cese de la reacción de disociación del agua. De hecho,

en la Figura 5.18 se pueden diferenciar dos regímenes: en primer lugar, el flujo de hidrógeno disminuye lentamente durante 120 minutos y, en segundo lugar, se produce un fuerte descenso en 15 minutos hasta alcanzar valores de flujo estable. La estabilidad del flujo permeado (cuando sólo la alimentación está humidificada) también se demuestra en este experimento. El primer descenso de la permeación puede relacionarse con el proceso de deshidratación debido a su lenta velocidad, ya que se espera que el cese de la disociación del agua sea un proceso rápido. Por tanto, una posible explicación para los dos pasos observados en la disminución del flujo de hidrógeno al cambiar la configuración es: (1) durante el primer paso lento se produce la desorción de agua hasta el equilibrio de la concentración de protones en el óxido, sin embargo, la disociación del agua desorbida permite mantener un flujo relativamente alto de hidrógeno<sup>9</sup>; (2) en el paso rápido se produce el fin de la reacción de disociación del agua, ya que no se alimenta agua y la desorción ha terminado. Asumiendo este mecanismo, se puede realizar una estimación aproximada de la contribución de ambos efectos al flujo total de hidrógeno y puede deducirse que la contribución de la disociación del agua es aproximadamente 3 veces mayor que la contribución debida a una mayor hidratación de la membrana.

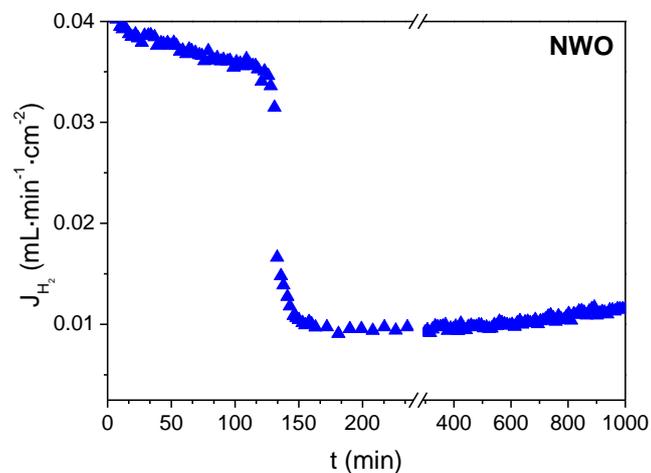


Figura 5.18: Variación del flujo de hidrógeno producido por el cambio de ambos lados húmedos (Configuración 3) a sólo la alimentación humidificada (Configuración 2), a 1000 °C y 50% H<sub>2</sub> en la alimentación.

Hay que destacar que el flujo de hidrógeno en la Figura 5.18 es mayor que el observado en la Figura 5.17 para las mismas condiciones. De hecho, existe un

<sup>9</sup> El balance de masa concuerda con esta posible explicación, ya que la cantidad estimada del agua de hidratación es del mismo orden de magnitud que la masa supuestamente producida por disociación del agua.

incremento progresivo del flujo de  $H_2$  permeado durante varios días de continuas medidas. Este hecho se observa en la Figura 5.18, cuando el agua ha sido desorbida el flujo de hidrógeno continúa aumentando lentamente con el tiempo. El mismo comportamiento ocurre en diferentes condiciones, es decir, a diferentes temperaturas y concentraciones de la alimentación. Este incremento lento del flujo iónico puede estar relacionado con el proceso progresivo de hidratación y la naturaleza de las vacantes de oxígeno en esta clase de materiales, de los cuales no se tiene un completo conocimiento, y que se ha observado en otras membranas protónicas. De hecho, en el cermet Ni-BZCY, del cual se ha descrito su permeación, se observa un pequeño incremento con el tiempo del flujo de hidrógeno al alimentarlo con un flujo formado por 10%  $CO_2$  e  $H_2$  humidificado, después de un pequeño descenso al variar la atmósfera de medida de la alimentación [16].

#### 5.4.2. Efecto de la $pH_2$

El efecto que causa la concentración de hidrógeno en la alimentación, es decir, la influencia del gradiente químico a través de la membrana se estudió a continuación. Para ello, se seleccionaron tres composiciones en la alimentación ( $pH_2$ ): 0.05, 0.2 y 0.5 atm, y las medidas se realizaron con ambos lados de la membrana humidificados ( $pH_2O=0.025$  atm). En la Figura 5.19, donde se ha representado el flujo de hidrógeno en función de la temperatura, se observa que el flujo de hidrógeno aumenta con el incremento de  $pH_2$  en la corriente de alimentación y con el incremento de la temperatura como postula la ecuación de Wagner [17].

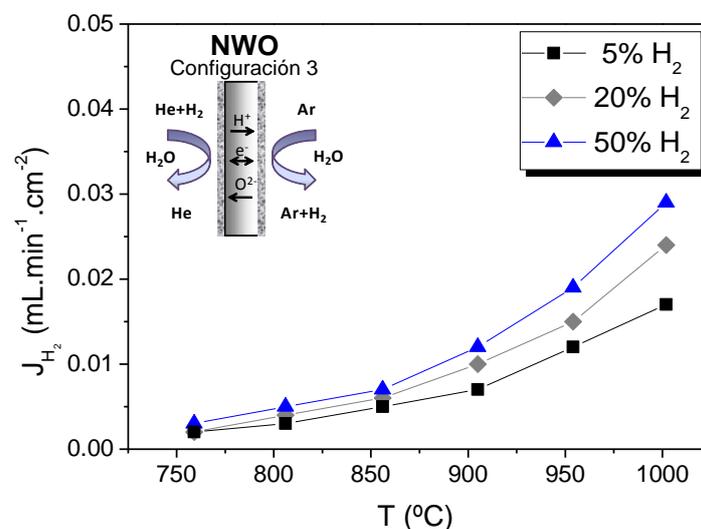


Figura 5.19: Flujo de hidrógeno del compuesto NWO en función de la temperatura alimentando diferentes concentraciones de hidrógeno ( $pH_2$ ). Ambos lados de la membrana humidificados.

### 5.4.3. Efecto del dopante

Una vez realizado el estudio sobre la permeación del NWO se procedió a estudiar la permeación de hidrógeno en el resto de compuestos dopados. En todos los compuestos se estudió el efecto de la concentración de hidrógeno en la alimentación y el efecto del grado de hidratación. Estos estudios son esenciales para ampliar el conocimiento sobre el multi-transporte de especies iónicas y electrónicas [18], ya que este tipo de compuestos poseen conductividad electrónica, protónica y del ión oxígeno simultáneamente dependiendo de la temperatura, la  $p\text{O}_2$  y la  $p\text{H}_2\text{O}$ . Por tanto, conocer las especies portadoras de carga mayoritarias en las diferentes condiciones de operación es de vital importancia para una posterior aplicación industrial de este tipo de compuestos.

En la Figura 5.20 se ha representado el flujo de hidrógeno en función de la inversa de la temperatura de las membranas fabricadas con NWO y NLnW en las condiciones de humidificación de la Configuración 3 y alimentando una mezcla de 50%  $\text{H}_2$ -50% He. En todos los compuestos se observa un cambio en las energías de activación alrededor de los 850 °C, excepto en el compuesto sustituido con Ce que permanece constante en todo el rango de temperaturas y posee un valor elevado, 1.82 eV. La energía de activación del NWO es de 1.20 eV (116 kJ/mol) a altas temperaturas mientras que a bajas temperaturas (por debajo de 850 °C) es de 0.98 eV (95 kJ/mol). Las energías de activación del resto de compuestos también cambian dependiendo de la temperatura y presentan valores similares a las del compuesto sin sustituir (Tabla 5.4). A altas temperaturas, la energía de activación se encuentra comprendida en el rango 1.2-1.8 eV, mientras que a bajas temperaturas se encuentran en el rango de 0.9-1 eV, excepto en el caso del NEuW que presenta una energía de activación de 1.19 eV. Este cambio en la energía de activación con la temperatura sugiere una modificación en el mecanismo del transporte limitante (véase Tabla 5.4 donde se han plasmado los valores de las energías de activación para los compuestos estudiados).

Como ya se ha argumentado en las medidas de la conductividad total, el transporte protónico es mayoritario a temperaturas inferiores a 700 °C en atmósferas reductoras húmedas mientras que el transporte de electrones e iones oxígeno es predominante a altas temperaturas. Por tanto, de los cambios producidos en las energías de activación y de sus valores en las medidas de permeación y considerando las

conclusiones extraídas de las medidas de conductividad, se puede deducir que a altas temperaturas predomina la formación de hidrógeno a partir de la disociación del agua, mientras que a bajas temperaturas la formación de hidrógeno se debe mayoritariamente a la permeación de hidrógeno.

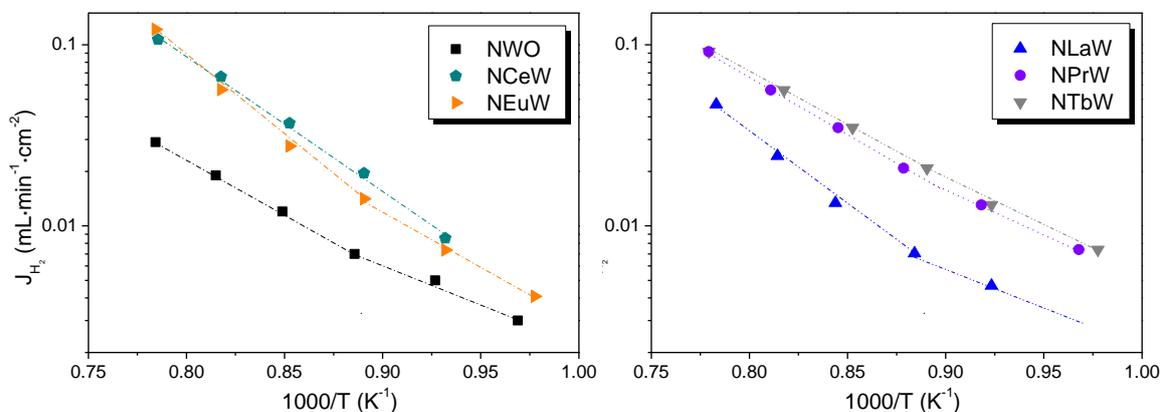


Figura 5.20: Dependencia del flujo de hidrógeno con la inversa de la temperatura de las membranas de NWO y NLaW con ambos lados de las membranas humidificados. Composición de la alimentación: 50% H<sub>2</sub>- 50% He.

Nótese que la temperatura donde se observa el cambio en la energía de activación en las medidas de conductividad y en las de permeación no coincide. Esta diferencia de temperaturas puede estar relacionada con las diferentes condiciones de medida empleadas en los experimentos de conductividad y de permeación. De hecho, en las medidas de conductividad la muestra se encuentra expuesta a la misma atmósfera en toda la superficie mientras que en las medidas de permeación existe un gradiente de p<sub>H<sub>2</sub></sub> y p<sub>O<sub>2</sub></sub>. Por tanto, en ambas medidas se pueden distinguir cualitativamente las contribuciones de los diferentes portadores de carga, pero las condiciones de medida difieren y las energías de activación obtenidas por los dos métodos no pueden ser comparadas directamente.

Compuesto	E <sub>A</sub> (eV)	
	Alta temperatura	Baja temperatura
NWO	1.20	0.98
NCeW	1.82	1.82
NEuW	1.75	1.19
NLaW	1.78	0.90
NPrW	1.28	0.92
NTbW	1.22	0.94

Tabla 5.4: Energías de activación obtenidas de las medidas de permeación de las membranas medidas en la Configuración 3.

La influencia del grado de hidratación se estudió en todas las membranas midiendo la permeación de hidrógeno en las tres configuraciones representadas en la Figura 5.16. En la Figura 5.21 se ha representado el flujo de hidrógeno obtenido con los seis compuestos en función de la temperatura en las tres configuraciones de humidificación, alimentando una mezcla compuesta por 50%  $H_2$ -50% He. En líneas generales, todos los compuestos tienen un comportamiento similar: (1) en la configuración 1 presentan una permeación de hidrógeno muy pequeña o nula, (2) al humidificar el lado de la alimentación (configuración 2) la permeación aumenta y (3) cuando ambos lados están humidificados (configuración 3) se produce un aumento considerable del flujo de hidrógeno obtenido.

En la configuración 1 no se detecta permeación de hidrógeno en las membranas sustituidas con Ce, La y Pr, mientras que en las dopadas con Eu y Tb se observan flujos de  $0.004$  y  $0.005 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Este hecho puede estar adscrito a una mayor incorporación de protones en la estructura de los compuestos NEuW y NTbW en condiciones secas, aunque no se dispone de datos que ayuden a explicar el motivo por el cual podrían ser capaces de incorporar más protones en condiciones secas.

Cuando se hidrata el lado de la alimentación (Configuración 2) en todas las membranas se detecta permeación de hidrógeno, excepto en la membrana compuesta por NCeW. De hecho, con los materiales sustituidos con Tb, Eu y Pr se obtienen valores de  $0.024$ ,  $0.022$  y  $0.019 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente, que triplican y cuadriplican la permeación observada en el material sin sustituir.

Por último, cuando ambos lados de la membrana son humidificados, se produce un gran aumento del flujo de hidrógeno, especialmente a altas temperaturas, donde se alcanzan valores del orden de  $0.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  para los materiales sustituidos con Ce, Eu, Pr y Tb. Estos flujos son cuatro veces mayores que el obtenido para el compuesto sin sustituir.

En los compuestos sustituidos, al igual que en la membrana fabricada con NWO, el flujo total de hidrógeno en la Configuración 3 se produce por la aportación de dos efectos simultáneos: (1) una mayor hidratación de la muestra, que permite un mayor transporte protónico y (2) la disociación del agua en el lado del permeado debido al

transporte de iones oxígeno del lado permeado a la alimentación, debido al gradiente de  $pO_2$  existente entre ambos lados de la membrana. Cabe destacar que a temperaturas menores de 850 °C la diferencia en el flujo de hidrógeno obtenido en la configuración 2 y 3 es menor que a 1000 °C debido a la disminución de la conductividad parcial del ión oxígeno al disminuir la temperatura. En la Tabla 5.5 se pueden observar los valores del flujo de hidrógeno obtenido en las tres configuraciones estudiadas a dos temperaturas dadas (850 y 1000 °C).

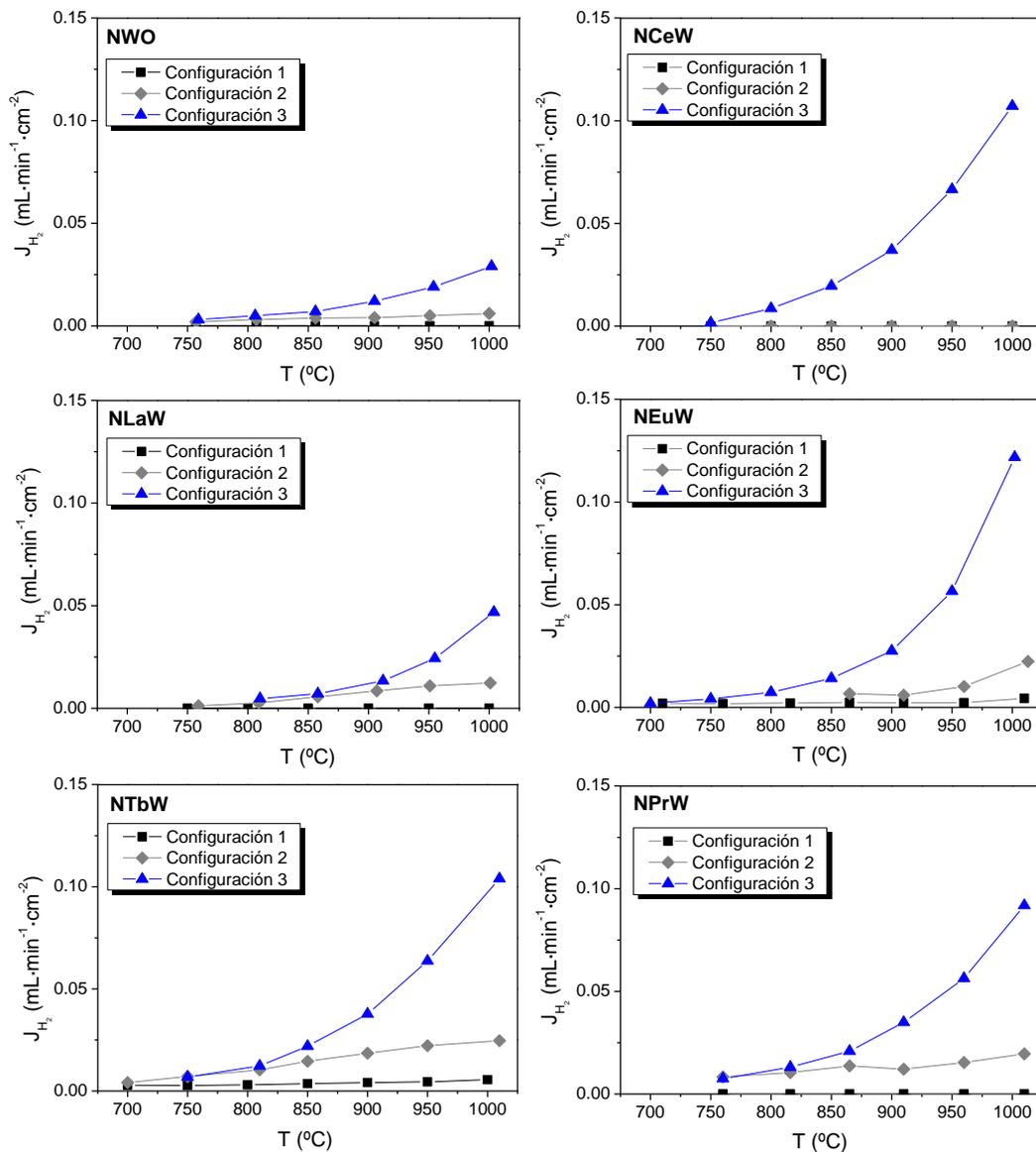


Figura 5.21: Flujo de hidrógeno obtenido con los compuestos NWO y NLaW en las tres configuraciones de hidratación estudiadas, alimentando una mezcla de 50%  $H_2$ -50% He.

En el caso del NCeW no se obtiene flujo ni en la configuración 1 ni en la 2. Por el contrario, en la configuración 3 se obtienen flujos muy altos. De estos resultados se puede deducir que en todo el rango de temperaturas estudiado el compuesto es

mayoritariamente conductor del ión oxígeno y que el flujo de hidrógeno obtenido en la configuración 3 se debe en su gran mayoría a la disociación del agua (si hay permeación de hidrógeno, ésta es despreciable frente a la disociación de agua). Esto concuerda con el hecho de que la energía de activación en la configuración 3 sea constante en todo el rango de temperaturas y tenga un alto valor (1.82 eV), indicando que el transporte iónico es en su amplia mayoría debido al ión oxígeno, junto a una importante conductividad electrónica. Por otro lado, esta alta conducción del ión oxígeno puede provocar que en la configuración 2 se produzca transporte de iones oxígeno desde la alimentación al permeado, reaccionando con el hidrógeno permeado y dando, como resultado, un flujo de hidrógeno nulo.

El aumento tan significativo de los flujos de hidrógeno cuando se sustituye el material puede asociarse al incremento de la conductividad ambipolar. En todas las configuraciones estudiadas se ha obtenido una mejora del flujo de hidrógeno (véase Tabla 5.5), de lo que se puede deducir que mediante la sustitución parcial en la posición A del NWO se mejoran las propiedades de transporte, aunque con las medidas realizadas no se puede afirmar cuantitativamente qué tipo de contribución (electrónica, protónica o del ión oxígeno) se ha logrado mejorar.

Elemento	$JH_2$ ( $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ ) a 1000 °C			$JH_2$ ( $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ ) a 850 °C		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
Nd	0	0.006	0.029	0	0.004	0.007
Ce	0	0	0.107	0	0	0.019
Eu	0.004	0.022	0.122	0.002	0.007	0.014
La	0	0.012	0.047	0	0.005	0.007
Pr	0	0.019	0.092	0	0.013	0.020
Tb	0.005	0.024	0.100	0.004	0.014	0.021

Tabla 5.5: Resumen de los flujos de hidrógeno obtenidos con las membranas basadas en el sistema  $NLnW$  a 1000 °C y 850 °C en las 3 configuraciones medidas.

En la Figura 5.22 se puede observar el efecto que tiene la  $pH_2$  de la alimentación en el flujo de hidrógeno obtenido (medidas realizadas en las condiciones de la configuración 3). Como predice la ecuación de Wagner y como se comprobó en el compuesto NWO, el flujo de hidrógeno aumenta con la temperatura y con la  $pH_2$  en la alimentación. De hecho, si se aplica la ecuación de Wagner y se asumen las siguientes condiciones: el transporte de hidrógeno ocurre siguiendo el mecanismo de difusión ambipolar, no existe gradiente en la presión de agua ( $pH_2O$ ) entre ambos lados de la membrana y las conductividades parciales son constantes en el rango de  $pO_2$

considerado, es posible expresar el flujo de hidrógeno mediante la siguiente expresión [17]:

$$J_{H_2} = \frac{RT}{4F^2L} \frac{(\sigma_{H^+} + \sigma_{O^{2-}})(\sigma_{e^-} + \sigma_h)}{\sigma_T} \ln \frac{p_{H_2}(\text{alimentación})}{p_{H_2}(\text{permeado})} \quad \text{Ec. 5.7}$$

Donde  $\sigma_j$  y  $\sigma_T$  son las conductividades parciales de las especies  $j$  y la conductividad total, respectivamente, y  $L$  es el espesor de la membrana. A partir de esta ecuación es posible calcular la conductividad ambipolar si se representa el flujo de hidrógeno obtenido en función del término  $\ln \frac{p_{H_2}(\text{alimentación})}{p_{H_2}(\text{permeado})}$ .

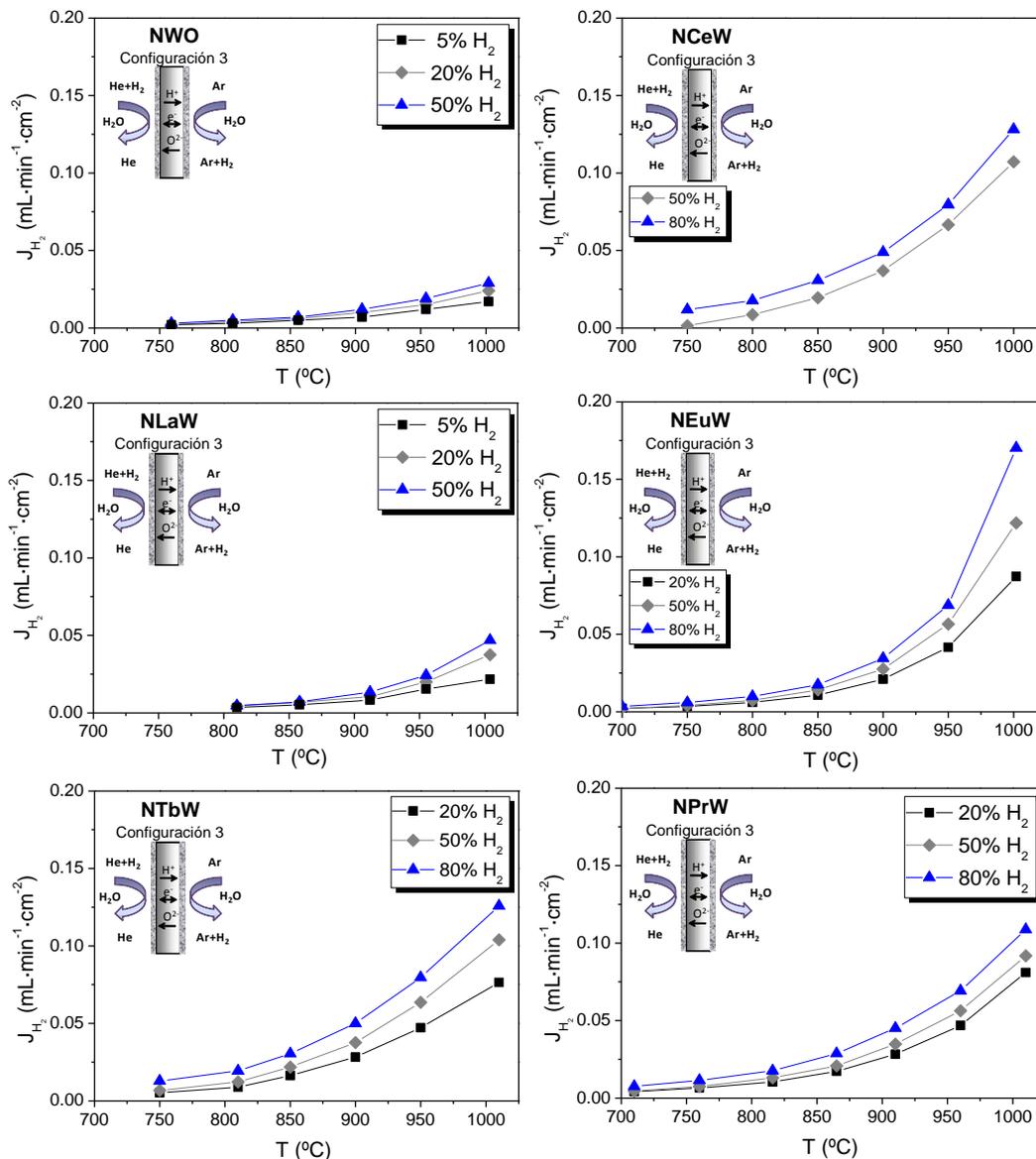


Figura 5.22: Flujo de hidrógeno obtenido con los compuestos NWO y NLnW en función de la temperatura y a tres  $p_{H_2}$  diferentes en la alimentación. Ambos lados de la membrana humidificados (configuración 3).

En la Figura 5.23 se ha representado el flujo de hidrógeno obtenido a 1000 °C en la configuración 3 en función del término  $\ln \frac{p_{\text{H}_2(\text{alimentación})}}{p_{\text{H}_2(\text{permeado})}}$ . Los datos siguen una tendencia lineal corroborando la hipótesis inicial de que el transporte de hidrógeno sigue el mecanismo de difusión ambipolar. Sin embargo, estas rectas no pasan por el origen para ningún compuesto. La explicación más plausible para esta desviación es el hecho de la variación de las conductividades parciales con la  $p_{\text{O}_2}$  en el rango estudiado, mientras que la Ec. 5-7 supone la conductividad ambipolar constante. En las condiciones de medida, la  $p_{\text{O}_2}$  del lado permeado respecto de la alimentación difiere al menos en siete órdenes de magnitud, como se refleja en la Tabla 5.3. Por tanto, al considerar la conductividad ambipolar constante se está cometiendo un error de integración que da lugar a que las rectas representadas no pasen por el origen.

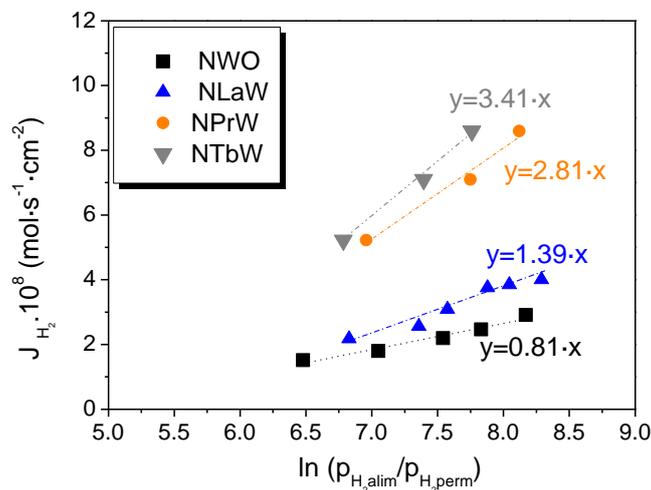


Figura 5.23: Flujo de hidrógeno obtenido a 1000 °C frente al término  $\ln \frac{p_{\text{H}_2(\text{alimentación})}}{p_{\text{H}_2(\text{permeado})}}$  en los compuestos NWO, NLaW, NPrW y NTbW.

Al finalizar las medidas de permeación se comprobó la integridad de las membranas. Para ello, las membranas se analizaron mediante DRX y SEM antes y después de las medidas de permeación, con la intención de detectar posibles cambios microestructurales o de fase producidos por el tratamiento en atmósferas reductoras. En la parte superior de la Figura 5.24 se han representado los difractogramas de las membranas compuestas por NWO y NLaW. En estos difractogramas no se aprecia la aparición de impurezas o de fases secundarias, así como tampoco se detectó por SEM (parte inferior de la Figura 5.24) ningún cambio morfológico o degradación de las muestras después de las medidas de permeación. Con estos análisis se demuestra la estabilidad de las membranas en atmósferas reductoras durante largos periodos de

tiempo. Nótese que la duración mínima de las medidas de permeación fue de 1 semana, llegando en algunos casos a tener una duración de 3 semanas.

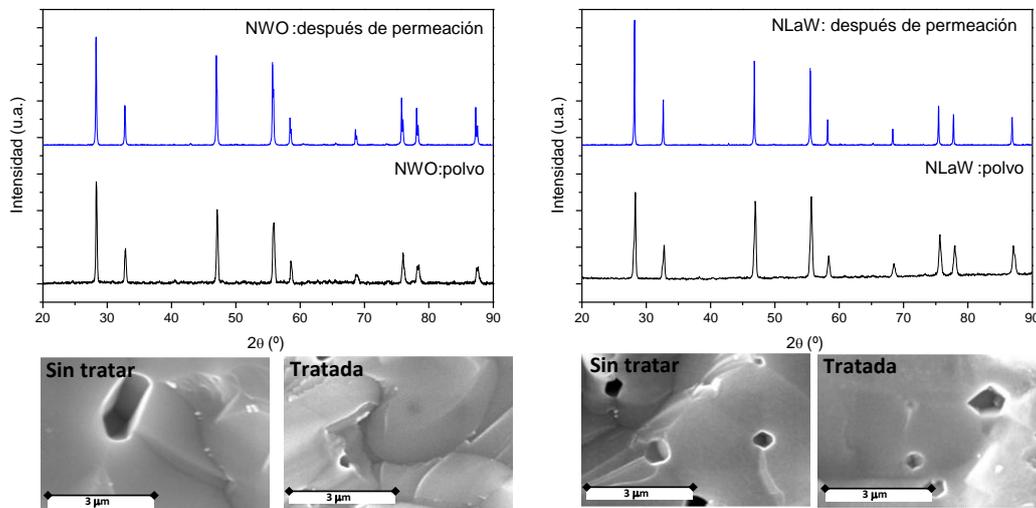


Figura 5.24: Estabilidad a atmósferas reductoras a largo plazo de las membranas compuestas por NWO y NLaW. Análisis de DRX de las membranas después de los experimentos de permeación comparados con los materiales sinterizados a 1350 °C (parte superior) y micrografías SEM de la sección de fractura antes y después de las medidas de permeación (aproximadamente 2 semanas de tratamiento) (parte inferior).

En los últimos años se ha estudiado la permeación de diferentes compuestos protónicos, como son los ceratos, zirconatos y las soluciones sólidas cerato-zirconato. La permeación de hidrógeno en membranas compuestas por  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  con un espesor de 0.7 mm fue estudiada por Cai *et al.* y se obtuvieron flujos de hidrógeno de  $0.02 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 925 °C [15]. Para la misma familia de compuestos, en membranas compuestas por  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_3$  con un espesor de 1.6 mm y  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  con un espesor de 1 mm se alcanzaron valores de  $0.04 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  y  $0.015 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 900 °C, respectivamente [19,20]. Las membranas estudiadas en este capítulo presentan flujos de hidrógeno similares a las anteriores, con la ventaja de ser estables en atmósferas con  $\text{CO}_2$ , como se detalla más adelante. Por otro lado, también se han llevado a cabo estudios de permeación de hidrógeno en capas finas soportadas compuestas por soluciones sólidas cerato-zirconato. De entre ellas cabe destacar los resultados obtenidos con una membrana de  $\text{SrZr}_{0.2}\text{Ce}_{0.7}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$  con un espesor de 17 μm donde se alcanzó un flujo de  $0.35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 900 °C [14] y con la membrana tubular compuesta por  $\text{SrCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$  con un espesor de 33 μm donde se obtuvieron flujos máximos de  $0.23 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 900 °C [21]. Si se tiene en cuenta que las membranas medidas en este capítulo tienen un espesor de 900 μm, se podrían obtener

flujos muy superiores a los publicados para las soluciones sólidas si se redujera el espesor al rango de los 20-30  $\mu\text{m}$ .

### 5.5. Números de transporte del compuesto $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$

Como se ha comentado con anterioridad, con las medidas de conductividad total no es posible cuantificar las contribuciones de la conductividad electrónica, protónica y de iones oxígeno. Para determinar las conductividades parciales, es decir, los números de transporte en el compuesto NWO, se aplicó la técnica EMF (véase apartado 2.5.2).

Los números de transporte se midieron en una atmósfera humidificada a temperatura ambiente compuesta por hidrógeno. Antes de realizar la medida de los números de transporte, la conductividad se midió en función de la  $p\text{O}_2$  y de la  $p\text{H}_2\text{O}$  en un mayor número de condiciones que las representadas en el apartado 5.2 a diferentes temperaturas. Todas las medidas descritas a continuación se realizaron en la celda de medida ProboStat (Norecs, Norway) y la conductividad se midió empleando la configuración de dos puntos aplicando corriente alterna y manteniendo la frecuencia constante (10 kHz). La muestra utilizada fue una membrana de NWO sinterizada a 1550  $^{\circ}\text{C}$  con un espesor de 580  $\mu\text{m}$ .

En la Figura 5.25 se ha representado la conductividad total respecto de la presión parcial de oxígeno (las atmósferas estuvieron en todo momento humidificadas al 2.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ). A altas presiones parciales de oxígeno ( $p\text{O}_2=10^{-5}$ -1 atm), la conductividad del NWO aumenta en función de la  $p\text{O}_2$  y se cumple  $\sigma \propto (p\text{O}_2)^{1/6}$ . Como se argumentó en apartados anteriores, esta dependencia puede indicar la transición entre dos estados de defectos limitantes, régimen predominantemente electrónico tipo p ( $\sigma \propto p\text{O}_2^{1/4}$ ) y régimen predominantemente iónico (que es independiente de la  $p\text{O}_2$ ). Esta disminución de la dependencia de la conductividad con la  $p\text{O}_2$  al humidificar la atmósfera está en concordancia con la disminución de la conductividad electrónica tipo p observada en el estudio del efecto isotópico y de la hidratación en condiciones oxidantes, donde se observó una disminución de la conductividad total al humidificar el compuesto (Figura 5.11). En condiciones reductoras húmedas se observan diferentes comportamientos dependiendo de la temperatura: (1) a alta temperatura (800-1000  $^{\circ}\text{C}$ ) se cumple

$\sigma \propto (pO_2)^{-1/6}$  indicando una zona de transición entre los dos estados de defectos limitantes, electrónico tipo n y régimen iónico; (2) a bajas temperaturas (600 °C), la dependencia de la conductividad con la  $pO_2$  disminuye indicando que la conductividad iónica se convierte en mayoritaria al disminuir la temperatura, esta dependencia junto al efecto isotópico observado en la Figura 5.12 permiten concluir que a temperaturas inferiores de 600 °C predomina la conductividad protónica. El comportamiento descrito está en concordancia con los resultados publicados por Haugrud para el compuesto  $Nd_{0.99}Ca_{0.01}W_{1.6}O_2$  [5].

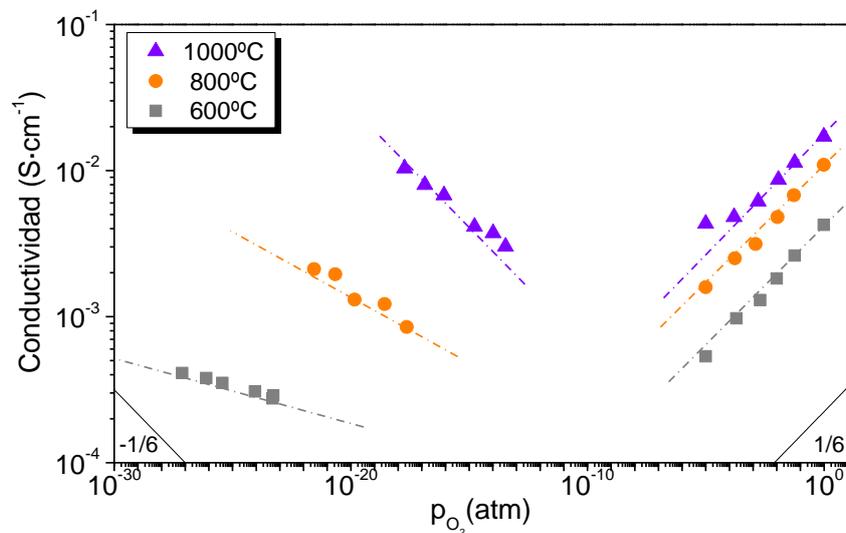
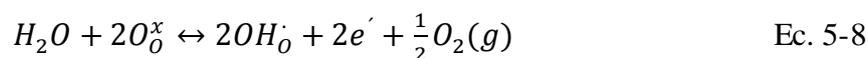


Figura 5.25: Conductividad total del compuesto NWO medido en función de la presión parcial de oxígeno a diferentes temperaturas en condiciones húmedas.

En la Figura 5.26 se ha representado el efecto de la presión de agua en la conductividad total en condiciones reductoras. La presión parcial de oxígeno se puede considerar constante a cada temperatura, sin embargo, ésta varía con la temperatura. A 600 °C la conductividad aumenta al hacerlo la concentración de agua siendo  $\sigma \propto (pH_2O)^{1/4}$ . Esta dependencia indica que los protones y los electrones son los defectos mayoritarios en estas condiciones y se cumple la condición de electroneutralidad  $n = [OH_o^-]$ . Esta dependencia se puede deducir de la expresión que define la incorporación de agua en el material (Ec. 5-8).



A partir de esta expresión se obtiene la constante de equilibrio de la hidratación del óxido:

$$K'_H = \frac{[OH_O']^2 n^2 p_{O_2}^{1/2}}{[O_O^x]^2 p_{H_2O}^{1/2}} \quad \text{Ec. 5-9}$$

Si en estas condiciones se supone  $n = [OH_O']$ , sustituyendo en la Ec. 5-9 obtenemos:

$$n = K'_H \cdot p_{H_2O}^{1/4} \cdot p_{O_2}^{-1/8} \quad \text{Ec. 5-10}$$

Este hecho concuerda con los valores de la conductividad electrónica y protónica representados en la Figura 5.27, que a 600 °C tienen un valor similar, siendo la conductividad protónica ligeramente superior,  $\sigma_H = 2.16 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y  $\sigma_e = 1.36 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, esta dependencia disminuye con el aumento de la temperatura, siendo la conductividad a 800 °C prácticamente independiente de  $p(H_2O)$ . Este hecho es una evidencia más de que a bajas temperaturas predomina la conductividad protónica, mientras que debido a la naturaleza exotérmica de la hidratación, la concentración protónica disminuye a altas temperaturas (1000 °C).

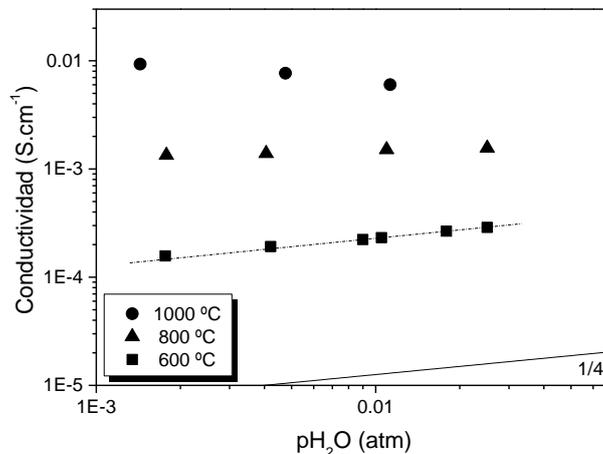


Figura 5.26: Conductividad total del compuesto NWO medido frente a la presión parcial de  $H_2O$  a diferentes temperaturas, usando una alimentación de  $H_2$ .

En la Figura 5.27 se han representado las conductividades parciales en función de la inversa de la temperatura obtenidas para el compuesto NWO en una atmósfera de  $H_2$  humidificada. Por lo que respecta a la conductividad electrónica, ésta predomina sobre la conductividad iónica (protónica e ión oxígeno) a temperaturas superiores a 700 °C. A la temperatura de 700 °C la conductividad electrónica se iguala en valor a la protónica y a temperaturas inferiores disminuye siendo inferior a la conductividad protónica. La conductividad del ión oxígeno es inferior a la electrónica en todo el rango

de medida, mientras que es superior a la conductividad protónica a temperaturas mayores de 800 °C. Por último, la conductividad protónica tiene una contribución minoritaria a temperaturas superiores a 700 °C. A esta temperatura se observa un máximo y se convierte en la conductividad predominante a temperaturas inferiores. Estos resultados concuerdan con el comportamiento de los flujos de hidrógeno obtenidos en las configuraciones 2 y 3. El máximo incremento del flujo de hidrógeno en la configuración 3 se produce a altas temperaturas, por encima de 800 °C, debido a la aportación que la disociación del agua tiene en el flujo total de hidrógeno obtenido, ya que la conductividad del ión oxígeno es muy superior a la conductividad protónica en este rango de temperaturas. Sin embargo, a partir de los 800 °C, la diferencia es mínima debido a la mayor conductividad protónica y a la disminución de la conductividad del ión oxígeno. También concuerda con estos resultados el cambio de la energía de activación aparente en las medidas de permeación. Este cambio se produce entorno a los 850 °C y en la Figura 5.27 se observa que a 800 °C ambas conductividades son iguales (protónica y del ión oxígeno), con lo que se puede afirmar que el cambio de energía de activación observado corresponde al cambio del mecanismo de transporte predominante.

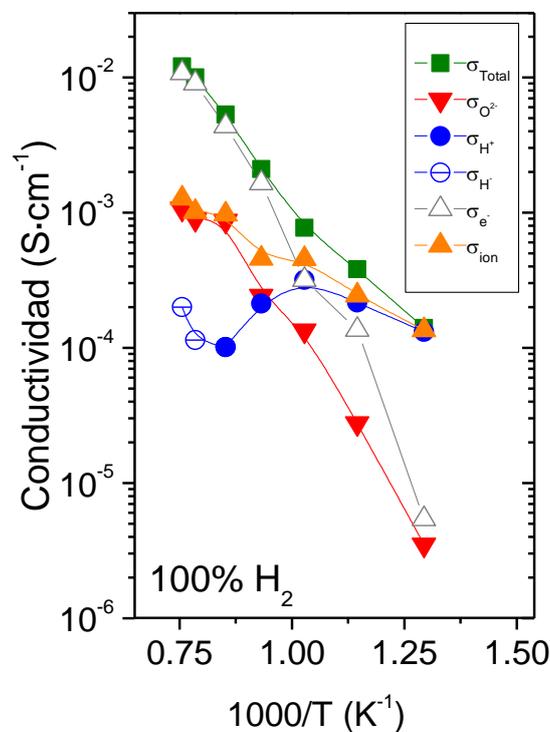
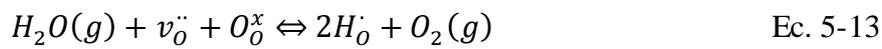
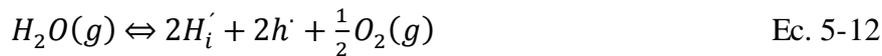
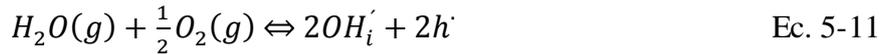


Figura 5.27: Conductividades parciales de NWO medidas en una atmósfera al 100% de H<sub>2</sub> mediante el método EMF.

Cabe destacar que a temperaturas superiores a 900 °C, la conductividad protónica presenta signo negativo, significando que el transporte de hidrógeno puede estar produciéndose debido a especies cargadas negativamente, es decir,  $OH^-$  o  $H^-$ . La posible formación de especies de hidrógeno cargadas negativamente, hidróxido intersticial, hidruro intersticial e hidruro sustitucional puede describirse mediante las siguientes reacciones [22]:



Este comportamiento ha sido observado con anterioridad en otros compuestos protónicos [22,23,24,25,26] y este signo negativo en el transporte protónico ha sido adjudicado en algunos estudios al transporte de iones hidruros [22] y, por el contrario, en otros estudios al transporte de hidróxidos vía las vacantes de oxígeno [26]. Por último, también se ha observado que esta conductividad aparente del ión hidruro puede ser el resultado de un efecto de polarización [23] debido a un mal sellado o debido a la poca densificación de la membrana. Cualquiera de estos dos hechos podría dar lugar a una medida errónea debido a la generación de un gradiente de oxígeno. Si esto se produce, el cambio de signo correspondería al transporte de iones oxígeno combinado con la difusión de hidrógeno. Esta hipótesis se descartó mediante la realización de medidas de espectroscopia de impedancia donde no se observó polarización en la muestra y mediante microscopía SEM, donde se corroboró que la muestra era totalmente densa después de realizar las medidas. Sin embargo, no se dispone de datos suficientes para afirmar si el cambio de signo se debe al transporte de iones hidruros o de hidróxidos.

A partir de las conductividades parciales se puede predecir el flujo de hidrógeno esperado en la membrana de NWO y cuantificar la contribución al flujo total de hidrógeno debida a la permeación de hidrógeno y la contribución de la disociación del agua producida por la permeación del ión oxígeno. Si se asume que el transporte de hidrógeno ocurre siguiendo el mecanismo de difusión ambipolar, es posible expresar el flujo de hidrógeno mediante la Ec. 5-7. Como se explicó con anterioridad, esta ecuación

supone la misma presión de agua en ambos lados de la membrana, por lo que sólo sería aplicable a los resultados de permeación obtenidos en la configuración 3 (apartado 5.4.1). Además hay que tener en cuenta que se asume que las conductividades parciales son constantes en el rango de  $pO_2$  considerado y, como se ha observado, éstas varían significativamente con la  $pO_2$ , con lo que los resultados obtenidos pueden no coincidir totalmente con los valores experimentales de permeación. Por tanto, si aplicamos los valores de las conductividades parciales en la Ec. 5-7, se obtiene un flujo de hidrógeno de  $0.033 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , valor próximo al obtenido en los experimentos de permeación. Además, se calculó que el hidrógeno producido por la disociación de agua es siete veces mayor que el hidrógeno que permea a través de la membrana a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (valor dos veces superior al deducido a partir de la permeación). A partir de estos resultados se confirma que a temperaturas mayores de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  la contribución al flujo de hidrógeno de la disociación del agua y consiguiente transporte del ión oxígeno es mayor que la contribución de la permeación de protones a alta temperatura. Mientras que a temperaturas por debajo de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  el flujo de hidrógeno se produce predominantemente debido a la permeación protónica.

## 5.6. Estabilidad en atmósferas con $\text{CO}_2$ y otros gases ácidos

Para finalizar el estudio de estos materiales, se evaluó la estabilidad de éstos en atmósferas con  $\text{CO}_2$  y otros gases ácidos, ya que éste es un factor clave en la aplicación de los compuestos industrialmente.

Los diferentes tratamientos de estabilidad que se llevaron a cabo se detallan a continuación:

1. Tratamiento en un flujo de gas continuo compuesto por 10%  $\text{CO}_2$  y 90%  $\text{CH}_4$ , en atmósfera seca y húmeda (2.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) a  $700$  y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 72 horas.
2. Tratamiento en un flujo de gas continuo compuesto por 115 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , 4.43%  $\text{CO}_2$ , 2.12%  $\text{CO}$  y 92.09%  $\text{H}_2$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y 30 bares durante 40 h.

Los materiales en forma de polvo sinterizados a  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  fueron analizados mediante DRX antes y después de los tratamientos mencionados. En la Figura 5.28 se

presentan los difractogramas de los compuestos NWO, NCeW y NEuW antes y después del tratamiento 1 y se observa que los materiales no experimentaron ningún cambio aparente en la composición y/o formación de impurezas. Las condiciones de este tratamiento fueron seleccionadas debido a que la reacción de carbonatación puede producirse a estas temperaturas (700- 800 °C) y sin embargo la temperatura es menor que la correspondiente para que se produzca la descomposición de los carbonatos producidos [27]. Sin embargo, si se somete al compuesto protónico BaCeO<sub>3</sub> dopado con Eu al mismo tratamiento, éste se descompone formando carbonatos de bario como se observa en la Figura 5.30b, donde se han representado los difractogramas antes y después de exponer el compuesto a la atmósfera rica en CO<sub>2</sub>.

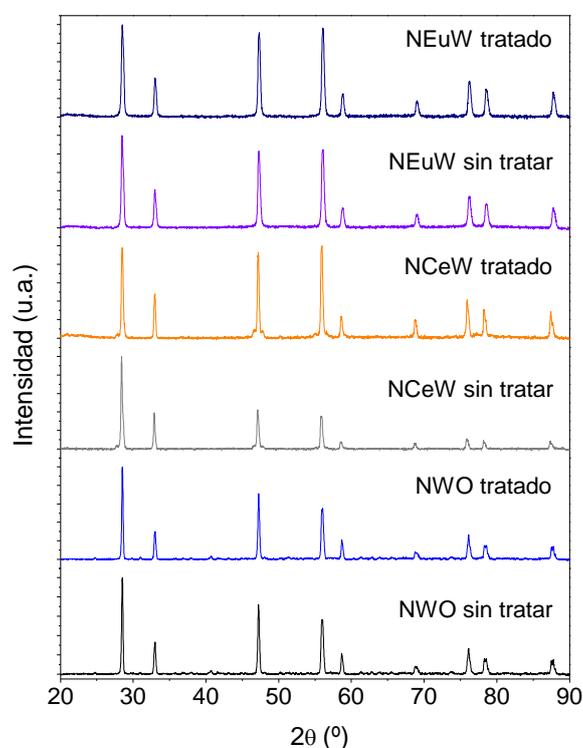


Figura 5.28: DRX de los compuestos NWO, NCeW y NEuW antes y después de ser tratados en una atmósfera de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (1/9) a 800 °C durante 72 h. Materiales sinterizados a 1350 °C.

Mediante la técnica SEM se estudió la microestructura del compuesto NWO antes y después del tratamiento y no se observó degradación en las muestras ni ningún cambio significativo en la morfología del compuesto (Figura 5.29).

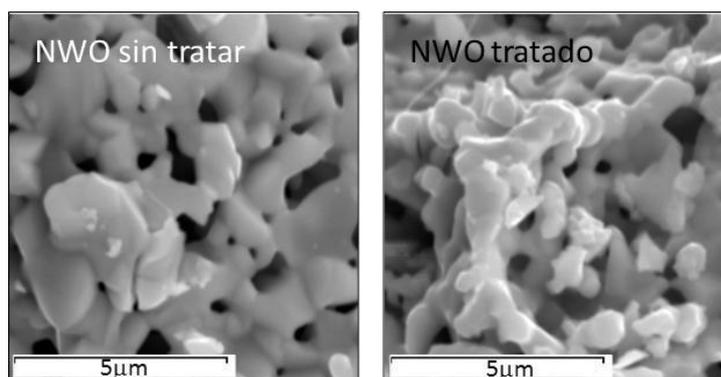


Figura 5.29: Micrografía SEM del compuesto NWO antes y después del tratamiento en una atmósfera de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (1/9) a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 72 h (tratamiento 1).

En la Figura 5.30a se han representado los difractogramas del NWO en polvo calcinado a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  antes y después del tratamiento 2. De los difractogramas se puede deducir que los materiales no sufren ningún cambio o formación de sulfatos, al menos, dentro del límite de detección del difractómetro. Sin embargo, el compuesto  $\text{BaCeO}_3$  dopado con Eu se descompone formando carbonatos de bario y sulfatos de cerio cuando se le somete al mismo tratamiento (Figura 5.30b).

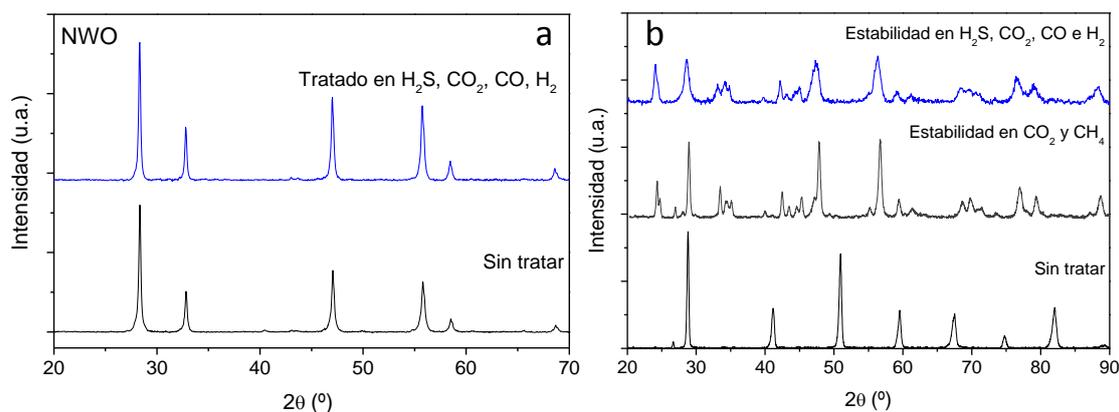


Figura 5.30: DRX del compuesto NWO antes y después de tratarlo en una atmósfera de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  (a). DRX del compuesto  $\text{BaCeO}_3$  dopado con Eu antes y después de tratarlo en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  y después de tratarlo en una atmósfera compuesta por  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  (b).

La estabilidad del NWO se procedió a estudiar in situ bajo una atmósfera de  $\text{CO}_2$  mediante espectroscopia Raman. Esta medida se realizó complementariamente para corroborar la no formación de carbonatos, incluso descartar pequeñas cantidades de carbonatos amorfos que podrían depositarse sobre la superficie del material. Para ello se utilizó una estación Raman CCR1000 Linkan. El polvo de NWO se calentó hasta  $850\text{ }^\circ\text{C}$  en oxígeno, una vez estabilizado a esa temperatura se procedió a cambiar la atmósfera de oxígeno por un flujo compuesto por 15%  $\text{CO}_2$  diluido en Ar. Tras ser

expuesto a la atmósfera de  $\text{CO}_2$  a  $850^\circ\text{C}$  durante 3 horas, el material se enfrió manteniendo la atmósfera. En la Figura 5.31 se ha representado el espectro Raman de la muestra de NWO sin tratar y después del tratamiento en un flujo continuo de 15%  $\text{CO}_2$  en Ar a  $850^\circ\text{C}$  durante 3 h. A partir de los resultados obtenidos se puede afirmar que no se produjo formación de carbonatos durante el tratamiento en  $\text{CO}_2$  y que sólo pueden observarse los picos estructurales del material. El pico a  $807\text{-}823\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de tensión del enlace  $\nu(\text{O-W-O})$ , el pico entre  $320\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  a la banda más intensa del Ln-O [28] y el pico a  $\sim 192\text{ cm}^{-1}$  posiblemente corresponde a la vibración de flexión  $A_{1g}$  de la interacción Nd-O,  $\delta(\text{Nd-O})$  [29]. El conductor protónico  $\text{BaCeO}_3$  dopado con Yb fue sometido al mismo tratamiento en  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, en este compuesto se observa la aparición de las bandas Raman correspondientes al  $\text{BaCO}_3$  que evidencia su descomposición mediante carbonatación (el espectro Raman del  $\text{BaCO}_3$  se ha incluido en la Figura 5.31).

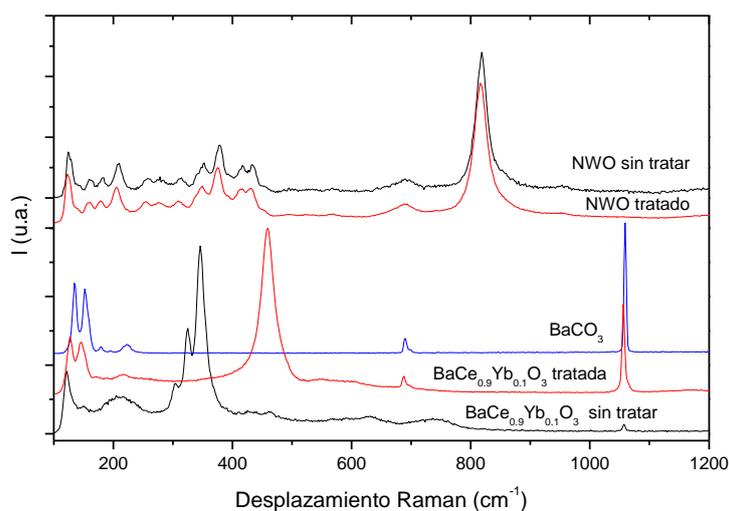


Figura 5.31: Análisis de espectroscopia Raman del compuesto NWO sin tratar y después del tratamiento de  $\text{CO}_2$  (arriba) y del compuesto  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$  sin tratar y después de ser tratado con  $\text{CO}_2$ .  $\text{BaCO}_3$  se ha representado por comparación.

## 5.7. Resumen

El compuesto NWO se sustituyó parcialmente en la posición A (Nd) con el propósito de mejorar sus propiedades electroquímicas y así obtener un mayor flujo de H<sub>2</sub> permeado. La estequiometría elegida para realizar este estudio fue (Nd<sub>5/6</sub>Ln<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> donde Ln corresponde a La, Ce, Eu, Pr, Sm, Gd, Tb e Yb. Todos los materiales se fabricaron mediante el método de síntesis de complejación sol-gel. Las propiedades estructurales de los compuestos se estudiaron sistemáticamente en función de la temperatura de sinterización y del lantánido dopante. Los compuestos sustituidos con La, Ce y Eu presentaron una simetría cúbica a altas temperaturas, mientras que el resto de compuestos evolucionaron hacia la simetría tetragonal. Todos los compuestos se obtuvieron como polvo nanoparticulado, estando comprendido el tamaño de partícula entre 10-25 nm a 900 °C. A continuación se realizó el estudio de la sinterabilidad de los compuestos, observándose que todos ellos presentan una contracción elevada, del orden del 30% mayor que la del compuesto sin sustituir.

De entre todos los compuestos estudiados, se seleccionaron seis de ellos por presentar propiedades aparentemente más prometedoras. Los materiales seleccionados fueron los sustituidos con La, Ce, Eu, Pr y Tb. Para estos compuestos se estudió la conductividad en función de la pO<sub>2</sub> en condiciones oxidantes y reductoras y, posteriormente, se estudió el efecto isotópico y de la hidratación en ambas condiciones (oxidantes y reductoras). Al estudiar el efecto isotópico en condiciones reductoras, se observó que a altas temperaturas, en el NWO y en los compuestos sustituidos parcialmente con La, Pr y Tb predomina la conductividad electrónica y/o la iónica de oxígeno mientras que a bajas temperaturas es mayoritario el transporte protónico, como indica el efecto isotópico y el efecto de la hidratación observado. Sin embargo, para los compuestos sustituidos con Ce y Eu predomina la conductividad electrónica y del ión oxígeno en todo el rango de temperaturas. La conductividad total en condiciones reductoras aumentó en todos los compuestos respecto al compuesto sin sustituir, obteniendo para el compuesto NCeW la mayor conductividad en H<sub>2</sub> húmedo a 800 °C, siendo su valor  $9.4 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . A continuación, se estudió la incorporación de protones en la estructura mediante TG y DRX. En estas medidas se observó que los compuestos dopados con La, Pr y Tb presentan un grado de hidratación mayor que el compuesto sin

dopar, y que en las condiciones reductoras del tratamiento llevado a cabo, Ce y Pr se reducen totalmente a  $\text{Ce}^{+3}$  y  $\text{Pr}^{+3}$ .

La permeación de hidrógeno se analizó para los seis compuestos y se estudió el efecto del grado de humidificación de la membrana, la concentración de hidrógeno en la alimentación y la temperatura en el flujo total de hidrógeno obtenido. En líneas generales, todos los compuestos tienen un comportamiento similar: (1) en la configuración 1 (ambos lados de la membrana secos) presentan una permeación de hidrógeno muy pequeña o nula, (2) al humidificar el lado de la alimentación (configuración 2) la permeación aumenta debido al incremento de portadores de carga protónicos al incorporarse el agua en la estructura de los compuestos y (3) cuando ambos lados están humidificados (configuración 3) se produce un aumento considerable del flujo de hidrógeno obtenido. Este aumento en el flujo total de hidrógeno en la Configuración 3 se produce por la aportación de dos efectos simultáneos: (a) una mayor hidratación de la muestra, que permite un mayor transporte protónico y (b) la disociación del agua en el lado del permeado debido al transporte de iones oxígeno del lado permeado a la alimentación, debido al gradiente de  $p\text{O}_2$  existente entre ambos lados de la membrana. Bajo las condiciones de la Configuración 3 se obtuvieron valores de hidrógeno próximos a  $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  para los compuestos sustituidos con Ce, Eu, Pr y Tb a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , valores que cuadriplican la permeación obtenida con el compuesto NWO.

Posteriormente se procedió a estudiar los números de transporte en el compuesto NWO. Con estas medidas se ratificó que en condiciones reductoras la conductividad electrónica predomina sobre las conductividades iónicas (protónica e ión oxígeno) a temperaturas superiores a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por lo que respecta a las conductividades iónicas, la correspondiente al ión oxígeno predomina sobre la protónica a temperaturas superiores a los  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , siendo esta última mayoritaria a temperaturas menores. Estos resultados concuerdan con la hipótesis de que en las medidas de permeación, cuando se trabaja en las condiciones de la Configuración 3, la mayor proporción de hidrógeno observado se produce mediante la disociación del agua debida al transporte de iones oxígeno del lado permeado al lado de la alimentación de hidrógeno (con menor  $p\text{O}_2$ ) a altas temperaturas.

Por último, se estudió la estabilidad de estos compuestos en atmósferas con  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . Los materiales no sufrieron ningún cambio estructural o aparición de

fases secundarias, como se demostró mediante los análisis realizados por DRX, SEM y espectroscopia Raman.

### *Summary*

NWO compound was partially substituted in the A position (Nd) with the aim of improve its electrochemical properties and subsequently obtain a higher hydrogen flow. The selected stoichiometry was  $(\text{Nd}_{5/6}\text{Ln}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  where Ln corresponds to La, Ce, Eu, Pr, Sm, Gd, Tb and Yb. All the compounds were synthesized following the complexing sol-gel method. The structural properties were systematically studied as a function of the sintering temperature and the dopant lanthanide. The La, Ce and Eu-doped compounds present a cubic symmetry at high temperatures, whilst the other compounds evolve to the tetragonal symmetry. All the compounds were obtained in the nanometer range and the corresponding crystalline size at 900 °C is around 10-25 nm. Shrinkage behavior was studied and the doped compounds present higher shrinkage than the undoped compound (30 % higher).

Among the studied compounds, six of them were selected due to their promising electrochemical properties. The selected materials were La, Ce, Eu, Pr and Tb doped compounds and total conductivity was studied as a function of the  $p\text{O}_2$  in oxidizing and reducing conditions and later, isotopic effect and hydration effect were also studied in both conditions (oxidizing and reducing conditions). In reducing conditions, NWO and La, Pr and Tb-doped compounds are mainly electronic and/or oxygen ionic conductors at high temperatures as it was deduced from the isotopic and hydration effect study, whilst the protonic transport prevails at low temperatures. However, Ce and Eu compounds present predominant n-type electronic conductivity and oxygen ionic conductivity in the whole range of studied temperatures. Total conductivity in reducing atmospheres was increased in all the compounds, obtaining for NCeW the highest conductivity in wet  $\text{H}_2$  at 800 °C,  $9.4 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Afterwards, proton incorporation in the structure was studied by TG and XRD. La, Pr and Tb-doped compounds present a higher hydration degree than the undoped compound and Ce and Pr doped compounds are totally reduced to their +3 oxidation state ( $\text{Ce}^{+3}$  and  $\text{Pr}^{+3}$ ).

Hydrogen permeation was analyzed for the six compounds and the influence of the humidification degree on the membrane, the hydrogen concentration in the feed

stream and the temperature in the total obtained hydrogen flow was studied. In general remarks, all the compounds present a similar behavior: (1) materials present negligible or very low hydrogen flow in the configuration 1; (2) when feed side is humidified (configuration 2) the hydrogen flow increases due to the increase of protonic charge carriers when water is incorporated in the compounds structure and (3) hydrogen flow increases notably when both sides of the membrane are humidified (configuration 3). Hydrogen separation in the sweep side can occur by two different processes: (a) transport of protons through the membrane from the higher  $p\text{H}_2$  (hydrogen feed) to the lower  $p\text{H}_2$  side (Ar sweep) (same protonic transport as in configuration 1 and 2 but improved by the higher hydration of the membrane) and (b) hydrogen production by water splitting in the sweep side. In the Configuration 3 conditions, hydrogen flows around  $0.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  at  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  were reached for the compounds doped with Ce, Eu, Pr and Tb, values 4 times higher than the obtained with NWO.

Transport numbers of NWO compound were measured. The obtained partial conductivities are in agreement with the hypothesis extracted from total conductivity. In reducing atmospheres, n-type electronic conductivity is higher than ionic conductivity (oxygen ion and protonic conductivity) at temperatures above  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Regarding the ionic conductivities, oxygen ion conductivity prevails at temperatures above  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , whilst protonic conductivity is predominant at lower temperatures. These results are in agreement with higher hydrogen production by the water splitting reaction in the sweep side at high temperatures in the configuration 3.

Finally, the stability of these compounds was studied in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$  containing atmospheres. The materials do not suffer any structural changes or secondary phases formation, as it was demonstrated by XRD, SEM and Raman spectroscopy.

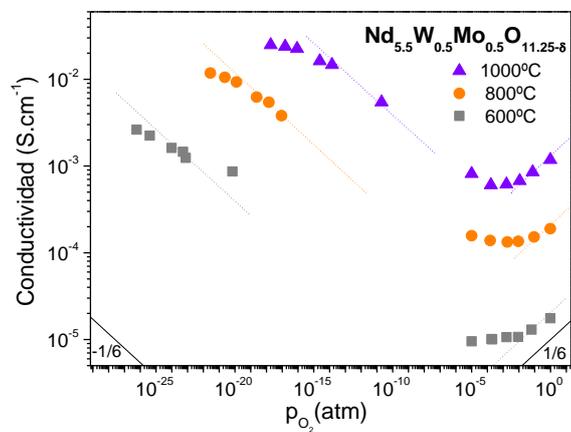
## 5.8. Referencias

- 1 L. L. Y. Chang, B. Phillips. *Inorg. Chem.* **3**, 1792 (1964).
- 2 G. J. McCarthy, *Journal of Solid State Chemistry. National Bureau of Standards Special Publication* **364**, 397 (1972).
- 3 V. K. Trunov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **13**(4), 491 (1968).
- 4 P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **2**, 96 (1918).
- 5 R. Haugrud, *Solid State Ionics* **178**, 555 (2007).
- 6 C. Solís, J. M. Serra, *Solid State Ionics* **190**, 38 (2011).
- 7 T. Scherban, A. S. Nowick, *Solid State Ionics* **35**, 189 (1989).
- 8 R. Haugrud, H. Fjeld, K. Haug, T. Norby, *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (1), B77 (2007).
- 9 A.S. Nowick, Y. Du, *Solid State Ionics* **97**, 17 (1997).
- 10 S. Ricote, N. Bonanos, H. J. Wang, B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* **213**, 36 (2012).
- 11 N. Bonanos, *Solid State Ionics* **145**, 265 (2001).
- 12 K. D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 333 (2003).
- 13 R. Haugrud, C. Kjøseth, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1758 (2008).
- 14 T. Oh, H. Yoon, J. Li, E. D. Wachsman, *J. Membrane Sci.* **345**, 1 (2009).
- 15 M. Cai, S. Liu, K. Efimov, J. Caro, A. Feldhoff, H. Wang, *J. Membrane Sci.* **393**, 90 (2009).
- 16 C. Zuo, "Doping and defect structure of mixed-conducting ceramics for gas separation", Tesis doctoral, Georgia Institute of Technology, EEUU (2006).
- 17 H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, *J. Alloys Compounds* **408**, 456 (2006).
- 18 M. Sanders, R. O'Hayre, *Journal of Membrane Science* **376**, 96 (2011).
- 19 J. Kniep, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 2768 (2010).
- 20 X. Wei, J. Kniep, Y. S. Lin, *Journal of Membrane Science* **345**, 201 (2009).
- 21 J. Li, H. Yoon, E. D. Wachsman, *Journal of Membrane Science*, 126 (2011).
- 22 S. Steinsvik, Y. Larring, T. Norby. *Solid State Ionics* **143**, 103 (2001).
- 23 M. Wideroe, R. Waser, T. Norby, *Solid State Ionics* **177**, 1469 (2006).

- 24 M. Wideroe, Dalton Trans., 3147 (2003).
- 25 M. Wideroe, W. Münch, Y. Larring, T. Norby. Solid State Ionics **154**, 669 (2002).
- 26 V. P. Gorelov, V. B. Balakireva, N. V. Sharova, Russ. J. Electrochem. **35**, 400 (1999).
- 27 P. Jeevanadam, Y. Koltypin, O. Palchik, A. Gedanken, J. Mater. Chem. **11**, 869 (2001).
- 28 N. Dilawar, S. Mehrotra, D. Varandani, B. Kumaraswamy, S. K. Haldar, Mat. Characterization **59**, 462 (2008).
- 29 S. Jandl, J. P. Rheault, M. Poirier, A. Ait-Ouali, A. M. Lejus, D. Vivien, Phys. Rev. **B 56**, 11600 (1997).



# 6



**OPTIMIZACIÓN DE MATERIALES CONDUCTORES  
MIXTOS PROTÓNICOS-ELECTRÓNICOS BASADOS EN EL  
SISTEMA Nd<sub>5.5</sub>W<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>11.25-δ</sub>**



## **6. Optimización de materiales conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{11.25-\delta}$**

Como se estudió en el capítulo anterior, las propiedades electroquímicas y de permeación del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se pueden mejorar mediante la sustitución parcial del Nd por otros lantánidos. El objetivo de este capítulo es la mejora de las propiedades electroquímicas y de permeación de hidrógeno del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  mediante la sustitución parcial del W.

Para realizar esta sustitución parcial se han seleccionado los elementos U, Re y Mo. El W tiene un radio iónico de 0.6 Å cuando se encuentra en su estado de oxidación +6 y con un índice de coordinación 6 (estado en el que se encuentra en los compuestos  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ). Los radios iónicos del U, Re y Mo son 0.73 Å, 0.55 Å y 0.59 Å [1], respectivamente. Los tres elementos presentan un radio iónico similar al del W, este hecho sumado a los resultados obtenidos en diversos estudios donde se han conseguido sinterizar compuestos de las familias  $\text{Ln}_6\text{UO}_{12}$  [2,3,4],  $\text{Ln}_6\text{ReO}_{12}$  y  $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$  [3,5], hace pensar que podrá obtenerse la fase fluorita pura al sustituir parcialmente el W por estos elementos. Adicionalmente, los tres elementos pueden presentarse en diferentes estados de oxidación (entre ellos +6 y +4) lo que podría permitir una mejora en la conductividad electrónica en el compuesto y/o un incremento de las vacantes de oxígeno que permitiría incrementar la conductividad iónica.

El sistema seleccionado para el desarrollo y caracterización de estos compuestos ha sido  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo B: U, Re y Mo donde  $x= 0.1, 0.5$  y 1. En todos los compuestos se ha estudiado el efecto que la sustitución parcial en la posición B tiene en las propiedades estructurales y electroquímicas de los compuestos sustituidos, así como su estabilidad en atmósferas con  $\text{CO}_2$ .

## 6.1. Estudio del sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$

Los materiales estudiados en este capítulo han sido sintetizados por el método sol-gel descrito en los capítulos anteriores.

El primer sistema estudiado en este capítulo es el  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0.1, 0.5$  y  $1$ . Para estos tres compuestos se ha analizado la estructura cristalina mediante DRX, así como la actividad de sinterización de los compuestos en función de la temperatura de calcinación. A continuación se ha realizado un amplio estudio del transporte iónico-electrónico que poseen mediante medidas de conductividad total, tanto en atmósferas oxidantes como en reductoras.

### 6.1.1. Caracterización estructural

La estructura cristalina que presentan estos materiales en función de la temperatura de sinterización y de la cantidad de W sustituido por U ha sido analizada mediante DRX a partir de los materiales en forma de polvo. Como se describió en los capítulos anteriores, el compuesto sin sustituir presenta simetría cúbica a temperaturas de sinterización inferiores de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  mientras que a temperaturas superiores evoluciona hacia simetría tetragonal. Por otro lado, el compuesto  $\text{Nd}_6\text{UO}_{12}$  fue descrito por Jena *et al.* [2] y presenta simetría romboédrica siendo isoestructural con  $\text{Ln}_6\text{UO}_{12}$ , donde Ln: La, Sm, Eu, Gd, Pr... [2,3,4].

En la Figura 6.1 se han representado los difractogramas de los tres compuestos estudiados en forma de polvo sinterizados a  $1150$  y  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando el W se sustituye por U en pequeñas cantidades,  $x=0.1$ , el compuesto presenta simetría cúbica independientemente de la temperatura de sinterización. Al introducir mayor cantidad de U en el material,  $x=0.5$ , el compuesto tiene simetría cúbica a una temperatura de sinterización de  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  mientras que, a mayor temperatura,  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa la aparición de picos correspondientes a la simetría romboédrica. Al sustituir el W totalmente por U,  $\text{Nd}_{5.5}\text{UO}_{11.25-\delta}$ , el compuesto presenta simetría romboédrica a ambas temperaturas de sinterización en concordancia con los estudios previamente publicados [2,3,4].

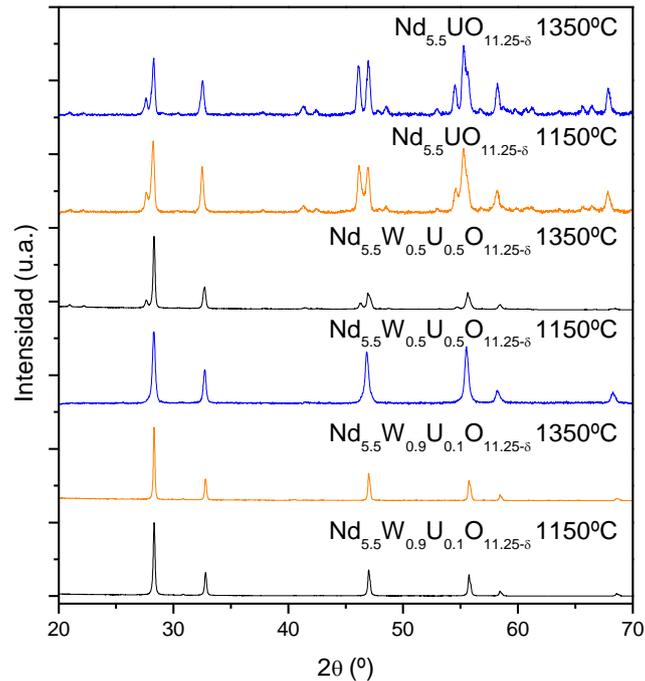


Figura 6.1: DRX de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0.1, 0.5$  y  $1$  sinterizados a  $1150\text{ °C}$  y  $1350\text{ °C}$ .

La contracción sufrida por los compuestos durante el tratamiento térmico fue estudiada en función de la temperatura de sinterización. Este estudio se realizó mediante la fabricación de discos con un diámetro de 13 mm mediante un prensado uniaxial a 301 MPa durante 1 minuto a partir del polvo sinterizado a  $900\text{ °C}$  y su posterior sinterización a diferentes temperaturas. Las muestras fueron calcinadas conjuntamente para evitar posibles desviaciones de temperatura en el sinterizado. En la Figura 6.2 se ha representado la contracción de los tres compuestos sustituidos y del compuesto sin sustituir en función de la temperatura. Cuando se sustituye con  $x=0.1$  U, el comportamiento de sinterización es muy similar a la del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  a temperaturas inferiores a  $1400\text{ °C}$ , mientras que a temperaturas superiores sufre una contracción mayor. Al sustituir con mayores cantidades de U, la contracción de los compuestos es menor que en el compuesto sin sustituir entre  $900\text{ °C}$  y  $1400\text{ °C}$ , contrayendo prácticamente lo mismo a  $1480\text{ °C}$  en el caso del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ . Para el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{UO}_{11.25-\delta}$  sólo se dispone de valores de contracción hasta una temperatura de sinterización de  $1200\text{ °C}$  debido a la rotura de la muestra. Sin embargo, en las muestras fabricadas posteriormente para realizar las medidas de conductividad total (prismas), la contracción que sufrieron las muestras tras el sinterizado a  $1350\text{ °C}$  fue significativamente menor que la del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . Por tanto, se puede afirmar que la contracción sufrida por estos compuestos disminuye al aumentar la

cantidad de U en la muestra. Esta menor contracción puede acarrear la necesidad de aumentar la temperatura de sinterización en la fabricación de membranas densas, lo que podría originar la evaporación de parte del W o del U y la consiguiente pérdida de propiedades del material.

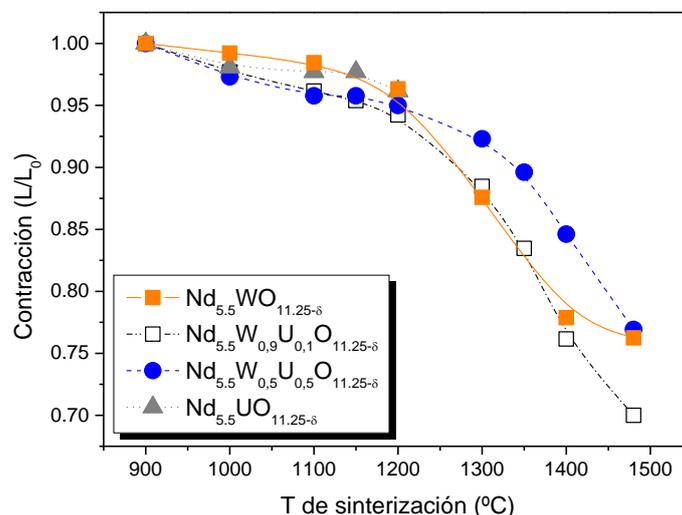


Figura 6.2: Contracción de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura de sinterización.

### 6.1.2. Caracterización electroquímica

La conductividad total para este grupo de compuestos se midió en diferentes atmósferas para realizar un estudio exhaustivo de las propiedades electroquímicas y la influencia de la sustitución de W por U. Para ello se emplearon muestras con forma de prisma (véase apartado 2.2.2) sinterizadas a 1350 °C.

Las medidas realizadas fueron las siguientes:

#### 1. Conductividad total en función de la $p\text{O}_2$ en atmósferas oxidantes y reductoras:

-Condiciones oxidantes: variación de la  $p\text{O}_2$  mediante mezclas  $\text{O}_2$ -Ar en condiciones secas.

-Condiciones reductoras: variación de la  $p\text{O}_2$  en mezclas compuestas por 5%  $\text{H}_2$ -95% He, 5%  $\text{D}_2$ -95% He y 100%  $\text{H}_2$ . Todas las atmósferas saturadas a temperatura ambiente con  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{D}_2\text{O}$ .

#### 2. Estudio del efecto de la hidratación y del efecto isotópico en atmósferas oxidantes y reductoras:

-Oxidantes: atmósferas de  $\text{O}_2$  seco,  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5%) y  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{D}_2\text{O}$  (2.5%).

-Reductoras: atmósferas compuestas por 5%  $\text{H}_2$  en He (atmósfera seca), 5%  $\text{H}_2$  en He saturado en  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5%), 5%  $\text{D}_2$  en He (atmósfera seca) y 5%  $\text{D}_2$  en He saturado en  $\text{D}_2\text{O}$  (2.5%).

En la Figura 6.3 se ha representado la conductividad total en función de la  $p\text{O}_2$  a diferentes temperaturas (600, 700 y 800 °C) de los tres compuestos sustituidos y, por comparación, del compuesto sin sustituir en atmósferas oxidantes secas. Al igual que en el caso del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , cuando se sustituye parcialmente con  $x=0.1$  U la conductividad es predominantemente electrónica tipo p, como se deduce del aumento de la conductividad con la  $p\text{O}_2$  siguiendo una pendiente de  $1/4$ . La conductividad total aumenta probablemente debido al aumento de la conductividad electrónica, ya que si se produjera un aumento de la conductividad iónica importante se observaría un cambio en la pendiente debido al aumento de la conductividad relativa a las vacantes de oxígeno (que varía con la  $p\text{O}_2$  siguiendo una pendiente de  $-1/4$ :  $\sigma_{v_o} \propto p\text{O}_2^{-1/4}$ ). Cuando el compuesto es sustituido con más cantidad de U,  $x=0.5$ , en el gráfico  $\sigma$  vs  $p\text{O}_2$  se pueden distinguir tres regiones: (1) a altas  $p\text{O}_2$  ( $10^{-2}$ -1 atm) predomina la conductividad electrónica, pero con una dependencia menor a  $1/4$ ,  $\sigma \propto p\text{O}_2^{1/6}$ . Esta disminución de la dependencia puede estar relacionada con la generación de vacantes; (2) en el rango  $0.01$ - $10^{-4}$  atm, la conductividad se mantiene prácticamente constante, lo que puede indicar el carácter predominantemente iónico de la conductividad y (3) la conductividad aumenta a  $p\text{O}_2 < 10^{-4}$  atm. Este aumento puede estar adscrito al aumento de la conductividad electrónica tipo n y/o al aumento de la conductividad iónica producido por la generación de vacantes de oxígeno.

Al sustituir el W totalmente por U, el compuesto presenta una conductividad prácticamente independiente de la  $p\text{O}_2$  en el rango  $1$ - $10^{-3}$  atm, mientras que la conductividad aumenta a menores  $p\text{O}_2$ . Como en el caso del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ , el aumento puede estar relacionado con el aumento de la conductividad electrónica tipo n y/o al aumento de la conductividad iónica producido por la generación de vacantes de oxígeno.

Los valores de conductividad total obtenidos con los compuestos donde  $x=0.5$  y  $1$  disminuyen en todo el rango de  $p_{O_2}$  con respecto al compuesto  $Nd_{5.5}W_{0.9}U_{0.1}O_{11.25-\delta}$ . Este fenómeno podría explicarse por la disminución de portadores de carga electrónicos tipo p debido a la generación de vacantes de oxígeno expresado por la siguiente ecuación:

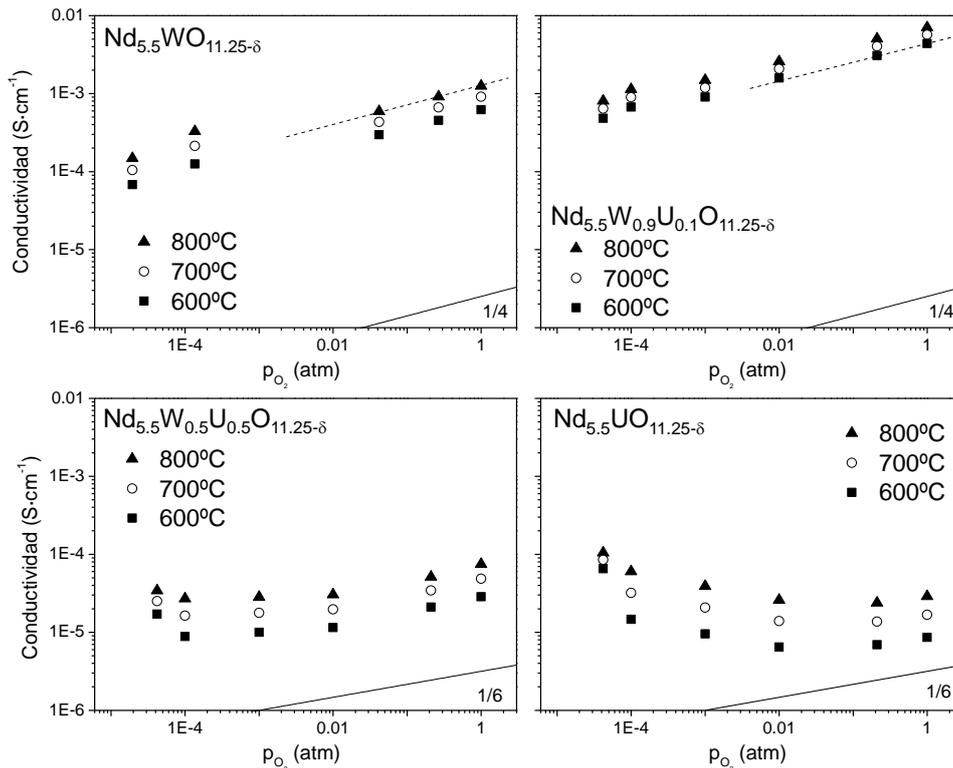


Figura 6.3: Conductividad total de los compuestos  $Nd_{5.5}W_{1-x}U_xO_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0, 0.1, 0.5$  y  $1$  en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en condiciones oxidantes secas.

A continuación se procedió al estudio de la influencia de la  $p_{O_2}$  en la conductividad en condiciones reductoras húmedas y los valores obtenidos se han representado en la Figura 6.4. Para los tres compuestos sustituidos se observa que la conductividad es predominantemente iónica en el rango de temperaturas y de  $p_{O_2}$  estudiado, lo que se deduce del valor constante de ésta con la  $p_{O_2}$ . De hecho, se puede observar que la conductividad obtenida en la atmósfera compuesta por 5%  $D_2+D_2O$  es ligeramente inferior al valor alcanzado en las atmósferas 5%  $H_2+H_2O$  y 100%  $H_2+H_2O$ . Esta disminución de la conductividad en  $D_2$  se debe al efecto isotópico asociado a la mayor masa del ión deuterio respecto del protón y es una prueba inequívoca del carácter protónico de los compuestos en este rango de temperaturas. Al introducir  $x=0.1$  U la

conductividad aumenta significativamente con respecto al material sin sustituir. Sin embargo, al introducir más cantidad de U el valor de la conductividad total no sufre apenas variaciones. Para visualizar de una forma más clara la influencia del U se ha representado en la Figura 6.5 la conductividad total en función de la cantidad de U a 600 y 800 °C en las atmósferas 5%  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  y 5%  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$ .

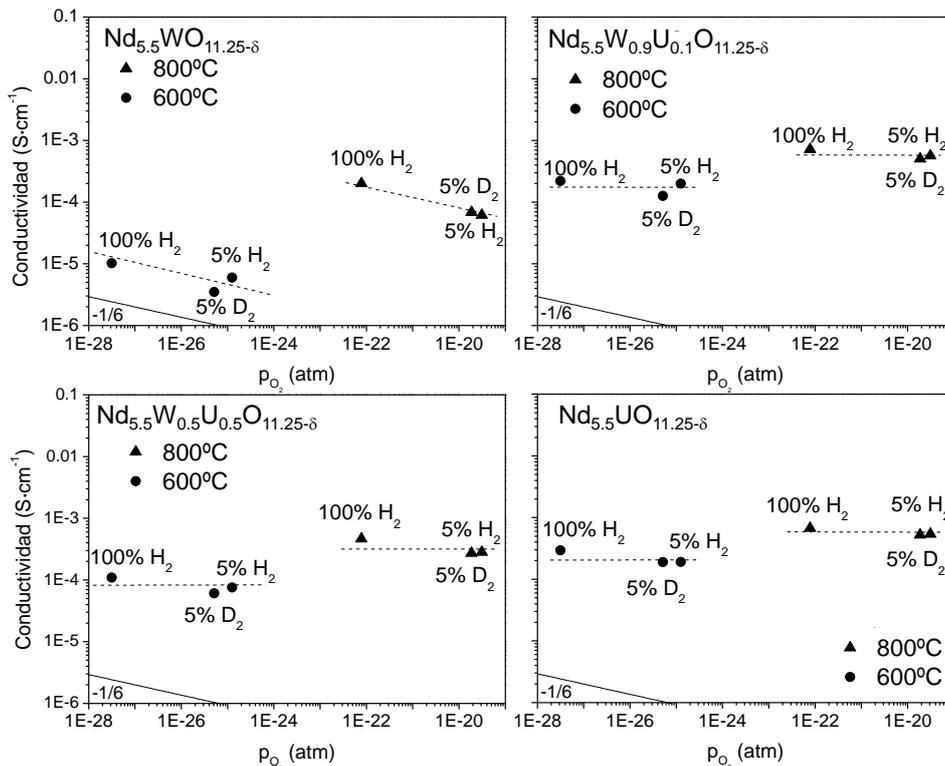


Figura 6.4: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0, 0.1, 0.5$  y  $1$  en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en atmósferas reductoras húmedas.

Al introducir U en la estructura aumenta significativamente la conductividad total con respecto al material sin sustituir, como se observa en la Figura 6.5. Sin embargo, al aumentar la cantidad de U disminuye la magnitud del efecto isotópico y la conductividad total tiene un valor similar independientemente de la cantidad de uranio que contenga la muestra. Este efecto podría indicar que mediante la sustitución de pequeñas concentraciones de U se aumenta la conductividad iónica mientras que, al sobrepasar un cierto valor umbral la cantidad de vacantes generadas debidas a la reducción del U es tan alta que puede producirse una asociación de vacantes que dificultaría la conductividad iónica. De hecho, al aumentar la cantidad de U el efecto isotópico disminuye, este hecho unido a la predominante conductividad iónica observada en la Figura 6.4 podría ser una indicación de una predominante conducción

de iones oxígeno junto a una importante contribución protónica que disminuye al incrementar la cantidad de U en la muestra.

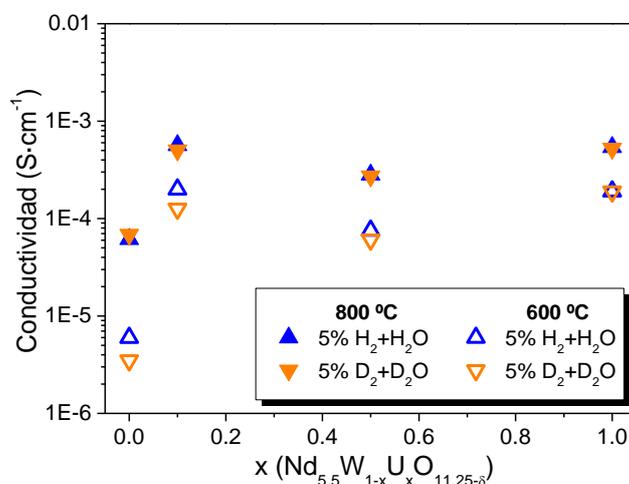


Figura 6.5: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la cantidad de U sustituido en la muestra a 600 y 800 °C bajo atmósferas reductoras húmedas.

La generación de vacantes puede producirse mediante la reducción del U, representada por la siguiente ecuación:



Para comprobar que el U se reduce en las condiciones indicadas se realizó un estudio de reducción a temperatura programada (TPR). En la Figura 6.6 se han representado las curvas TPR en función de la temperatura para los tres compuestos sinterizados a 1350 °C y la del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  por comparación. En los tres compuestos se observa un pico de reducción de gran intensidad alrededor de los 400 °C, en contraste con el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  donde no se observa reducción. En el caso de la reducción del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{U}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$ , el pico de reducción se produce a los 421 °C y corresponde a la reducción de todo el U de la muestra a su estado de oxidación +4. El pico de reducción del  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  se encuentra desplazado hacia la derecha y su máximo se produce a una temperatura de 483.8 °C. A pesar de este desplazamiento, el inicio de la reducción se produce aproximadamente a la misma temperatura que en el compuesto con  $x=0.1$  y corresponde al 32% de U presente en la muestra. Por último, el pico de reducción del  $\text{Nd}_{5.5}\text{UO}_{11.25-\delta}$  se produce a una temperatura de 401.6 °C y corresponde a la reducción del 7% del U presente en la muestra de su estado de oxidación +6 a su estado +4. En los dos compuestos con mayor cantidad de U se

observa que a partir de 600 °C se produce una reducción progresiva de alguna de las especies. En la literatura consultada aparece descrito que en catalizadores de U soportados, la reducción del  $\text{UO}_3$  se produce en el rango de temperaturas comprendidas entre 400 y 700 °C, dependiendo del método de síntesis, la temperatura de sinterización del catalizador, la naturaleza del soporte, la dispersión del U, etc. [6,7].

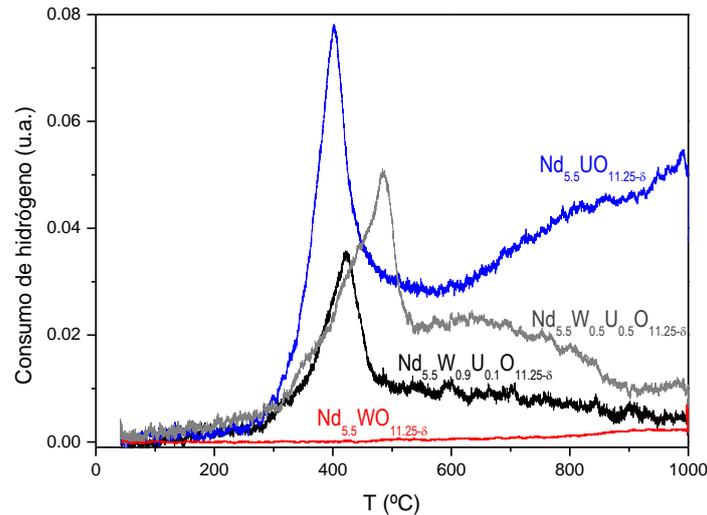


Figura 6.6: Reducción a temperatura programada en  $\text{H}_2$  seco (10% en Ar) para los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  sinterizados a 1350 °C.

A continuación, el efecto de la hidratación y el efecto isotópico fueron estudiados en condiciones oxidantes y reductoras. En la Figura 6.7 se ha representado la conductividad total en función de la inversa de la temperatura en diferentes atmósferas oxidantes:  $\text{O}_2$  seco,  $\text{O}_2$  saturado en  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente y  $\text{O}_2$  saturado en  $\text{D}_2\text{O}$  a temperatura ambiente, para los tres compuestos sustituidos y el compuesto sin sustituir. En los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{U}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  no se observa el efecto isotópico y además se cumple que  $\sigma_{\text{O}_2} > \sigma_{\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}} \sim \sigma_{\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}}$ . Esta disminución de la conductividad al hidratarse la muestra se debe a que la incorporación de agua (o agua deuterada) en la estructura del óxido consume vacantes mediante la reacción de hidratación (Ec. 6-3):



y de ese modo disminuye la cantidad de vacantes de oxígeno disponibles para que se produzca la reacción expresada por la ecuación Ec. 6-1, lo que se traduce en la disminución de la conductividad tipo p. Sin embargo, en el caso del  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{UO}_{11.25-\delta}$  las conductividades en las tres atmósferas son muy

similares. Como se ha sugerido anteriormente a partir de los resultados representados en la Figura 6.3, la conductividad iónica parece tener una importante contribución en estos dos compuestos en oxígeno seco, por lo que, al incorporar agua en la estructura se produce una competencia entre el aumento de la conductividad protónica y la disminución de la electrónica que provoca que la conductividad total sea muy similar en las tres atmósferas. Es decir, hay dos diferencias básicas entre estos dos compuestos y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{U}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  que dan lugar a un comportamiento diferente: (a) la contribución de la conductividad tipo p es menor y no se ve tan influenciada por la hidratación, y (b) se dispone de una concentración mayor de vacantes que pueden consumirse tanto por la reacción expresada en la Ec. 6-1 (generación de huecos electrónicos) y en la Ec. 6-3 (reacción de hidratación).

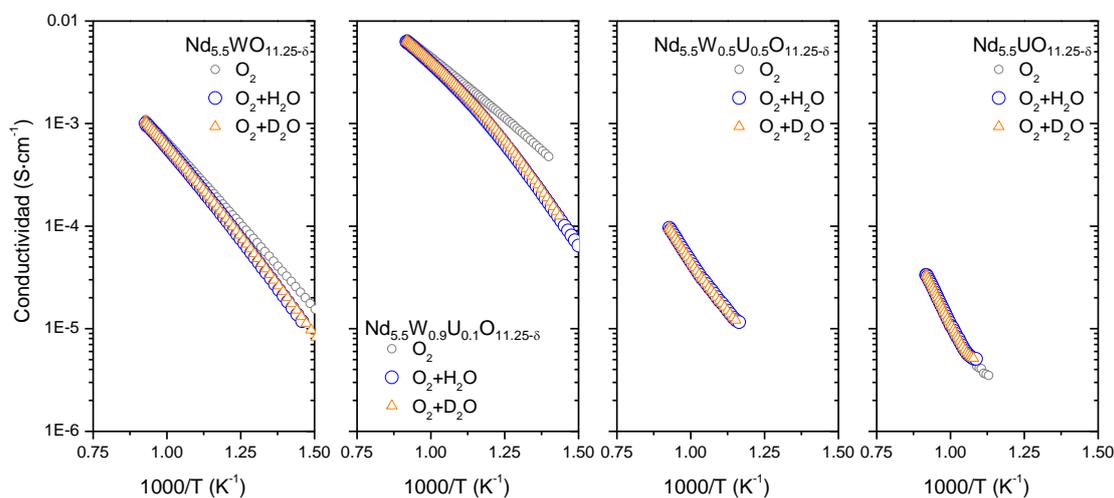


Figura 6.7: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x = 0, 0.1, 0.5$  y  $1$  en función de la inversa de la temperatura en  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$  (saturado a  $25^\circ\text{C}$ ).

Los valores de conductividad obtenidos en 5%  $\text{H}_2$  en He, 5%  $\text{D}_2$  en He, 5%  $\text{H}_2$  en He saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  y 5%  $\text{D}_2$  en He saturado con  $\text{D}_2\text{O}$  en función de la inversa de la temperatura se han representado en la Figura 6.8. En el compuesto sin sustituir (como se explicó en el capítulo 4) y el compuesto sustituido con  $x=0.1$  U predomina la conductividad protónica en atmósferas húmedas a temperaturas inferiores a  $700^\circ\text{C}$ , como se confirma a partir del efecto de la hidratación ( $\sigma_{\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{H}_2}$  y  $\sigma_{\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}} > \sigma_{\text{D}_2}$ ) y del efecto isotópico ( $\sigma_{\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}}$ ) observados. A temperaturas superiores, el efecto isotópico es despreciable, fenómeno relacionado con una mayor conductividad electrónica y/o del ión oxígeno debido a la deshidratación del óxido a altas temperaturas. Sin embargo, cuando los compuestos se sustituyen con mayor cantidad de U el efecto isotópico disminuye, llegando a ser prácticamente nulo en el caso del

compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{UO}_{11.25-\delta}$ . Como se ha argumentado (Figura 6.4 y Figura 6.5), este hecho puede deberse a que el aumento de U en la muestra produce un incremento en la concentración de vacantes que, al asociarse, dificultan la conductividad iónica (tanto del ión oxígeno como la protónica). Sin embargo, todo parece indicar que la conductividad de iones oxígeno es predominante incluso a temperaturas moderadas en el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{UO}_{11.25-\delta}$ .

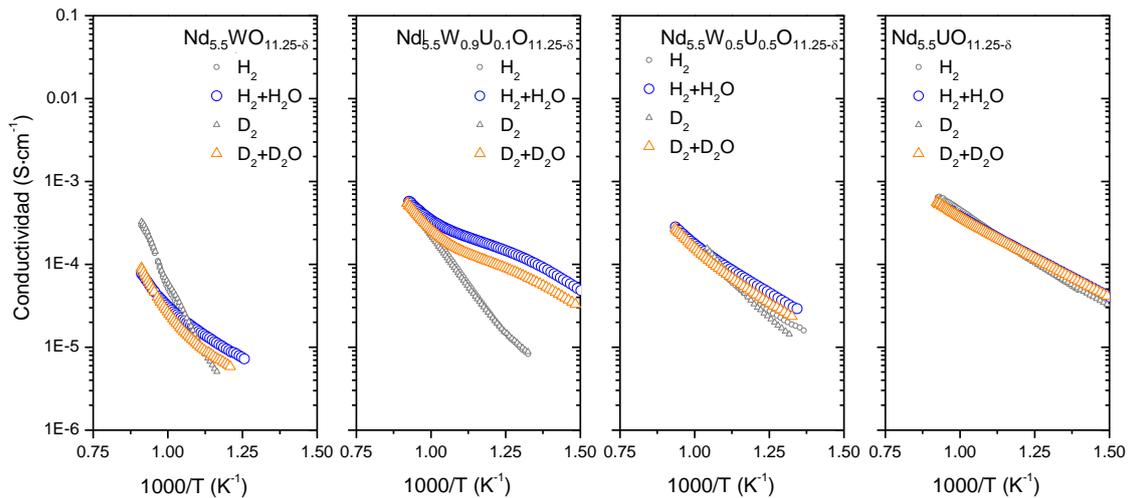


Figura 6.8: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x = 0, 0.1, 0.5$  y  $1$  en función de la inversa de la temperatura en  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  (saturado a  $25^\circ\text{C}$ ).

## 6.2. Estudio del sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$

A continuación se realizó el estudio del sistema  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x = 0.1, 0.5$  y  $1$ . Como en el caso anterior, la estructura se analizó mediante DRX para los tres compuestos y se estudió la contracción sufrida en función de la temperatura de sinterización. Las propiedades electroquímicas se estudiaron realizando medidas de conductividad en las mismas condiciones que en los compuestos sustituidos con uranio. Por último, se realizaron medidas de permeación de hidrógeno con el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ .

### 6.2.1. Caracterización estructural

La evolución estructural de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura de sinterización y de la cantidad de Re empleada en la sustitución del W se ha representado en la Figura 6.9. En los difractogramas se observa que todos los

compuestos presentan estructura fluorita con simetría cúbica o pseudo-cúbica independientemente de la temperatura de sinterización ya que, dentro del límite de detección del difractómetro, no se observan picos de difracción correspondientes a la simetría tetragonal y/o romboédrica. Los compuestos de la familia  $\text{Ln}_6\text{ReO}_{12}$ , siendo  $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  y  $\text{Lu}$  fueron estudiados por Hartmann *et al.* [8]. En este estudio se observó que todos los compuestos presentaban una estructura fluorita con simetría romboédrica y que ésta era estable y sólo se formaba si la relación entre el radio iónico de los iones del metal hexavalente y los iones de la tierra rara trivalente era, al menos, 0.605.

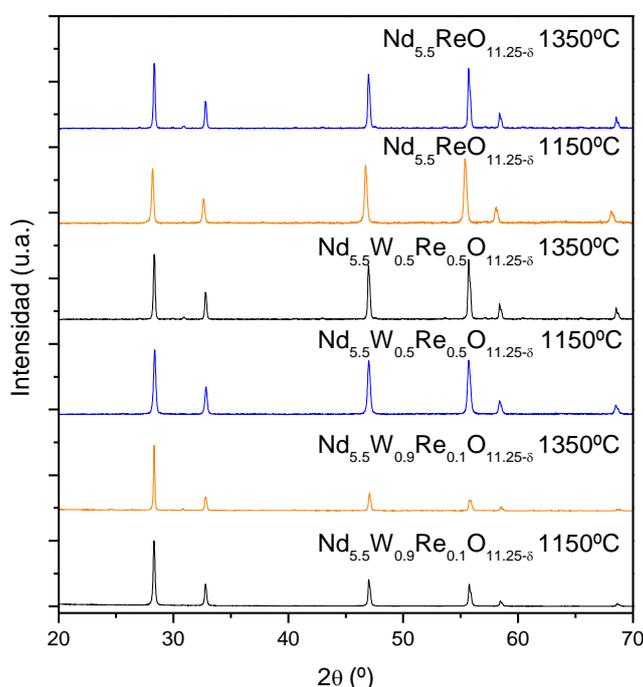


Figura 6.9: DRX de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0.1, 0.5$  y  $1$ , sinterizados a  $1150\text{ °C}$  y  $1350\text{ °C}$ .

El comportamiento de sinterización de los compuestos se estudió mediante la fabricación de pellets con un diámetro de 13 mm. Estos pellets fueron fabricados mediante prensado uniaxial a 301 MPa durante 1 minuto a partir del polvo sinterizado a  $900\text{ °C}$  y se procedió a su posterior calcinación a diferentes temperaturas, tomando las medidas del diámetro de la muestra después de los tratamientos térmicos. Todas las muestras fueron calcinadas simultáneamente. A partir de estos datos se obtuvieron las curvas de contracción representadas en la Figura 6.10. Los compuestos parcialmente sustituidos con Re tienen aproximadamente la misma actividad de sinterización a alta temperatura que el compuesto sin dopar. Sin embargo, cuando el W está totalmente

sustituido por Re, el material sufre una contracción mayor que el resto de compuestos en el rango de temperaturas en el que fue posible estudiarlo. Por tanto, por lo que respecta a la sinterización, los compuestos sustituidos parcialmente con Re son aptos para la fabricación de membranas densas de separación de hidrógeno a alta temperatura sin que en su fabricación se produzca la evaporación de alguno de los elementos que lo componen con la consecuente pérdida de propiedades.

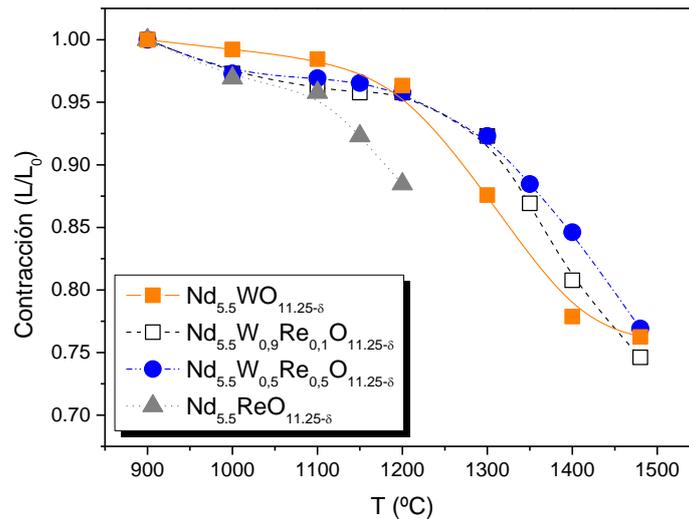


Figura 6.10: Contracción de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura de sinterización.

### 6.2.2. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los materiales consistió en la medida de la conductividad total utilizando muestras con forma de prisma sinterizadas a 1350 °C en las siguientes condiciones:

1. Estudio de la influencia de la  $p\text{O}_2$  en atmósferas oxidantes secas y condiciones reductoras húmedas.
2. Estudio del efecto de la hidratación y del efecto isotópico en condiciones oxidantes y reductoras.

En la Figura 6.11 se ha representado la conductividad total en función de la  $p\text{O}_2$  a 600, 700 y 800 °C en condiciones oxidantes secas. Cuando el W se sustituye con  $x=0.1$  Re, la dependencia de la conductividad con la  $p\text{O}_2$  es menor que  $1/4$ . Al igual que en el caso de los compuestos sustituidos con U, esta disminución de la pendiente puede estar asociada al aumento de la concentración de vacantes de oxígeno en el material

(conductividad que disminuye al aumentar la  $pO_2$ :  $\sigma_{v_o} \propto pO_2^{-1/4}$ ). Por otro lado, la disminución de la conductividad total puede estar asociada a la disminución de portadores de carga electrónicos tipo p debido a la generación de vacantes siguiendo el mecanismo descrito por la Ec. 6-1. Cuando se sustituye con una mayor cantidad de Re,  $x=0.5$ , la conductividad tiene diferentes comportamientos dependiendo de la temperatura de medida y de la  $pO_2$ . A 800 °C se observan 3 regiones: (1) en el rango 0.21-1 atm, se cumple la relación  $\sigma \propto pO_2^{1/6}$  indicando que la conductividad electrónica predomina y que la contribución de la conductividad iónica es importante (zona de transición), (2)  $\sigma \propto pO_2^0$  en el rango  $0.21 \cdot 10^{-4}$  atm indicando un comportamiento predominantemente iónico y (3)  $\sigma \propto pO_2^{-1/6}$  en el rango  $10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-5}$  atm. Este aumento de la conductividad al disminuir la  $pO_2$  puede estar asociado al aumento de la conductividad electrónica tipo n y/o al aumento de la contribución iónica debido a la formación de vacantes. A 700 °C se observa que la zona predominantemente iónica se extiende desde  $pO_2=1$  atm a  $pO_2=10^{-4}$  atm, produciéndose a menores  $pO_2$  un aumento de la conductividad. Por último, a 600 °C se observan tres zonas diferentes, en la primera se produce un descenso de la conductividad con la  $pO_2$  que puede estar relacionado con la baja conductividad electrónica tipo p y una generación insuficiente de vacantes debido a la baja temperatura y alta  $pO_2$ . En el rango  $pO_2=0.21 \cdot 10^{-4}$  atm la conductividad se mantiene constante, indicando un comportamiento predominantemente iónico, al igual que a temperaturas mayores. Por último, a bajas  $pO_2$ ,  $pO_2 < 10^{-4}$  atm, la conductividad aumenta al disminuir la  $pO_2$ , hecho que como se ha sugerido puede estar asociado al aumento de la conductividad electrónica tipo n o a una elevada generación de vacantes. Con este tipo de medidas no se puede discernir a qué es debido el aumento de la conductividad, si al aporte mayoritario electrónico (tipo n) o al iónico. Para resolver este tipo de cuestiones se deberían realizar medidas de conductividad parcial mediante el método EMF.

A pesar de que en un primer momento se obtuvo el compuesto  $Nd_{5.5}ReO_{11.25-\delta}$  con fase pura fluorita, éste sufrió una degradación progresiva durante las medidas de conductividad hasta que la muestra se destruyó totalmente y quedó en forma de polvo. Este polvo se analizó mediante DRX y se observó que la fase fluorita del  $Nd_{5.5}ReO_{11.25-\delta}$  era minoritaria y que se había descompuesto en diferentes óxidos. Esta baja estabilidad del compuesto puede deberse a que no cumple el criterio de estabilidad definido por

Hartmann *et al.* [8], en el que se describe que la estructura es estable si se cumple que la relación entre el radio iónico de los iones del metal hexavalente y los iones de la tierra rara trivalente es, al menos, 0.605. Debido a esta paulatina degradación del compuesto no se muestran los resultados de conductividad obtenidos con este material. Hay que destacar que en los materiales con menor cantidad de Re no se observó ningún tipo de degradación ni con el tiempo ni con las condiciones de medida (atmósferas oxidantes y reductoras).

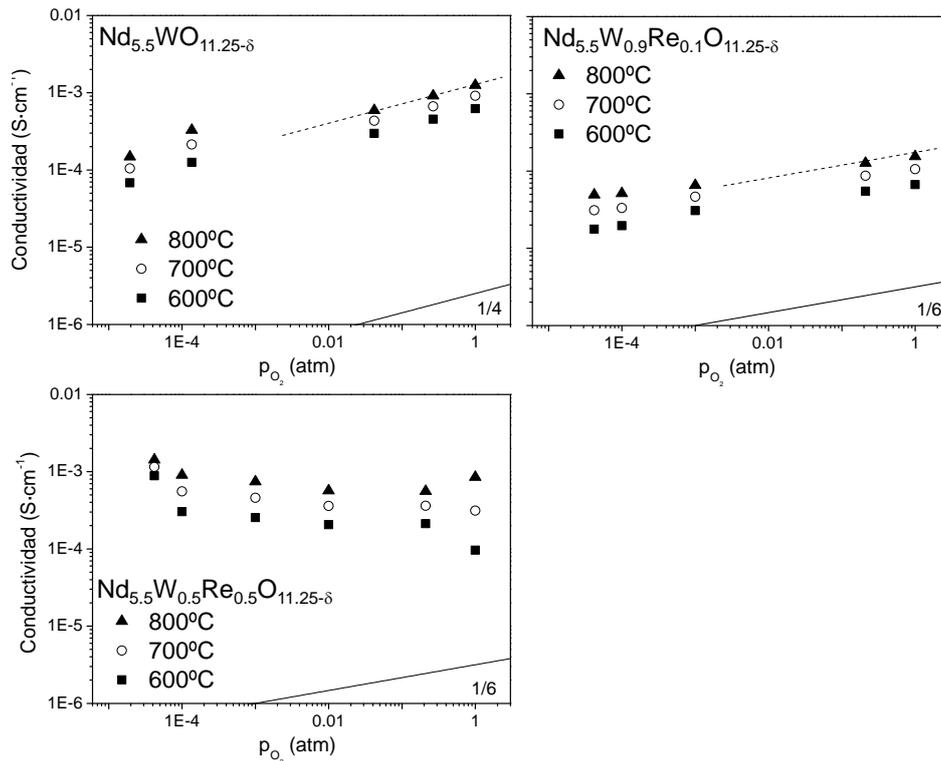


Figura 6.11: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0, 0.1$  y  $0.5$  en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en condiciones oxidantes secas.

En la Figura 6.12 se ha representado la conductividad total de los compuestos en condiciones reductoras húmedas en función de la  $p\text{O}_2$ . A altas temperaturas, 800 °C, predomina la conductividad electrónica tipo n sobre la protónica en todos los compuestos con Re, al igual que en el compuesto sin sustituir, como se deduce de la disminución de la conductividad al aumentar la  $p\text{O}_2$  y del inapreciable efecto isotópico. Téngase en cuenta que  $\sigma \propto p\text{O}_2^{-1/6}$ , lo que indica que aunque la conductividad electrónica predomina, la conductividad iónica tiene una contribución importante en la conductividad total. Debido a que no se observa el efecto isotópico, se asume que esta conductividad iónica corresponde al ión oxígeno. A 600 °C, la conductividad de los

compuestos sustituidos con Re presentan mayor dependencia con la  $p_{O_2}$  que el compuesto sin sustituir, lo que indica una mayor contribución de la conductividad electrónica tipo n. Este hecho también puede deducirse a partir de la disminución de la magnitud del efecto isotópico, que es inapreciable en el compuesto  $Nd_{5.5}W_{0.5}Re_{0.5}O_{11.25-\delta}$  a ambas temperaturas de medida. Por lo que respecta al valor de la conductividad total, éste aumenta con el contenido de Re en la muestra.

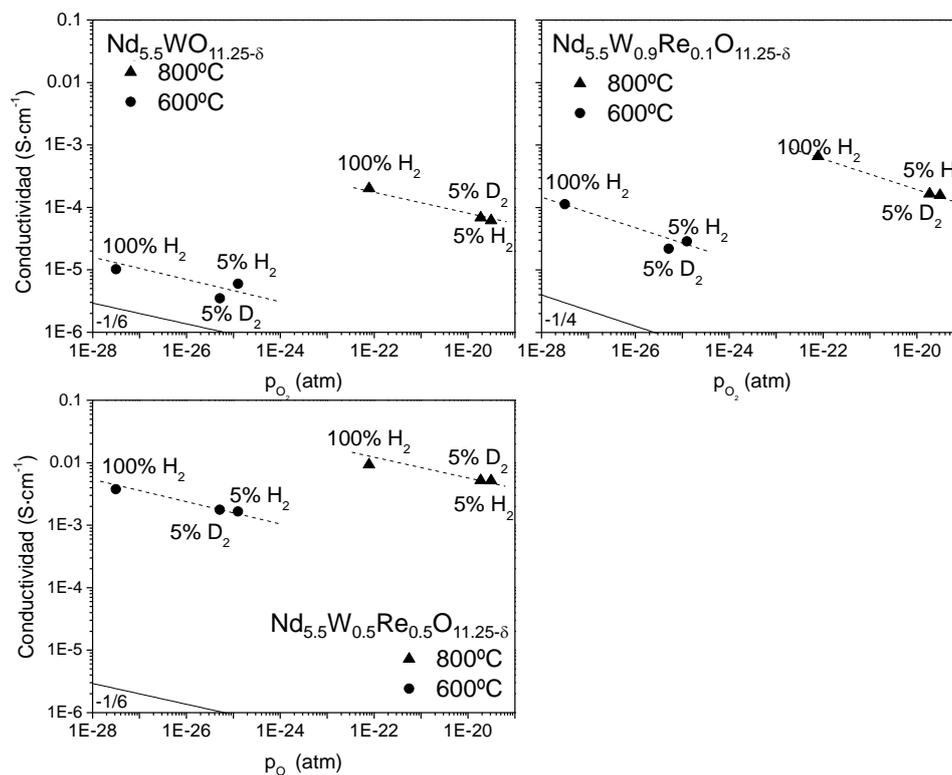


Figura 6.12: Conductividad total de los compuestos  $Nd_{5.5}W_{1-x}Re_xO_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0, 0.1$  y  $0.5$  en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en atmósferas reductoras húmedas.

Para visualizar con mayor claridad el efecto que produce el Re al introducirlo en la estructura se ha procedido a representar en la Figura 6.13 la conductividad total de los compuestos en función de la cantidad de Re sustituido a 600 y 800 °C en atmósferas compuestas por 5%  $H_2$  y 5%  $D_2$  en He humidificadas (2.5%  $H_2O$ ). La conductividad total de los compuestos aumenta significativamente al sustituir el W por Re, produciéndose un aumento de dos órdenes de magnitud cuando  $x=0.5$  a ambas temperaturas estudiadas. Por el contrario, el efecto isotópico disminuye con la cantidad de Re introducida, de lo que se deduce que probablemente el Re provoque un aumento de la conductividad electrónica debido a su reducción.

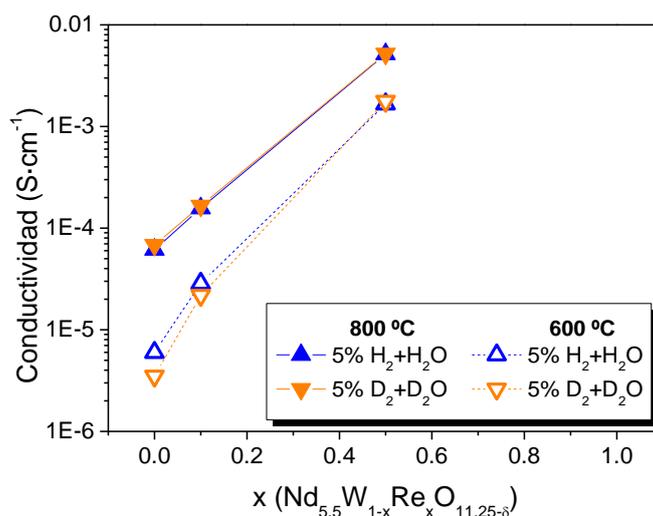


Figura 6.13: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la cantidad de Re sustituido en la muestra a 600 y 800 °C bajo atmósferas reductoras húmedas.

Para corroborar la hipótesis de un aumento de la conductividad electrónica en los compuestos debido a la reducción del Re se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada para los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ . En la Figura 6.14, donde se han representado las curvas de reducción de los compuestos, se observa que entre 400 y 500 °C se produce un importante pico de reducción. Este pico está asociado a la reducción del Re (véase también en el gráfico la curva de reducción del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  donde no se observa reducción alguna), que según diversos trabajos publicados se produce en el rango de temperaturas comprendidas entre 200 y 400 °C, teniendo una gran influencia el material sobre el cual está soportado el Re [9,10]. En este rango de temperaturas se produce la reducción del  $\text{Re}^{+6}$  ( $\text{Re}^{+6} \rightarrow \text{Re}^{+4}$ ) y del  $\text{Re}^{+4}$  ( $\text{Re}^{+4} \rightarrow \text{Re}^0$ ). Por lo que respecta al pico de reducción presente a 950 °C en el compuesto con  $x=0.5$ , éste podría corresponder a la reducción del W, cuya reducción en partículas de  $\text{WO}_3$  ocurre alrededor de los 800 °C [11]. Sin embargo, en el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  no se produce ninguna reducción, lo podría significar que el Re activa la reducción del W, de forma análoga a la adición de pequeñas cantidades de Re en catalizadores basados en Co (aplicados principalmente en la reacción Fischer-Tropsch) con la que se promueve la reducción del Co, disminuyendo la temperatura de reducción del óxido de cobalto [12,13,14]. Para comprobar si este pico pertenece a la reducción del W se procedió a analizar el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{ReO}_{11.25-\delta}$  mediante la misma técnica, observándose también el pico de reducción a alta temperatura, lo que indica que este segundo pico está asociado con la reducción del Re. Por tanto, el pico de reducción comprendido entre 300 y 500 °C podría estar relacionado

con la reducción del  $\text{Re}^{+6}$  ( $\text{Re}^{+6} \rightarrow \text{Re}^{+4}$ ) y el pico comprendido entre 800 y 1000 °C estaría relacionado con la reducción del  $\text{Re}^{+4}$  ( $\text{Re}^{+4} \rightarrow \text{Re}^0$ ). Considerando estas dos reducciones, la totalidad del Re en el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  estaría presente como  $\text{Re}^{+4}$  en condiciones reductoras a temperaturas mayores de 400 °C, mientras que en el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  el 75% del Re se reduciría a su estado de oxidación +4 y un 20% de Re podría presentarse en su estado metálico ( $\text{Re}^0$ ).

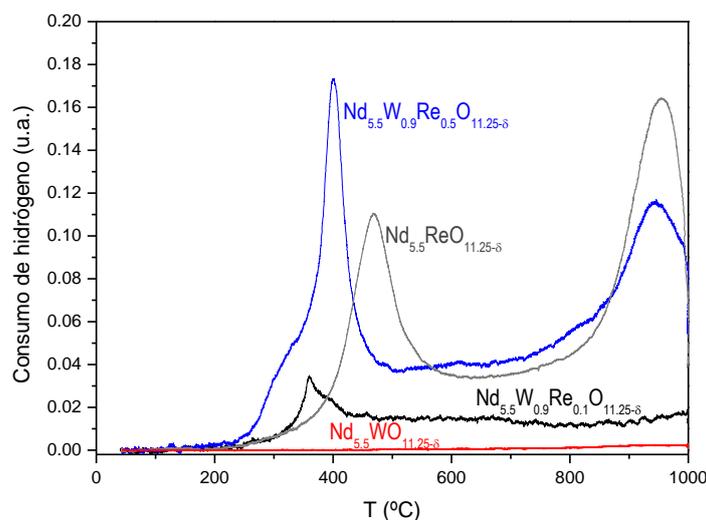


Figura 6.14: Reducción a temperatura programada en  $\text{H}_2$  seco (10% en Ar) para los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en forma de polvo sinterizados a 1350 °C.

A continuación se procedió a tratar el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en forma de polvo sinterizado a 1350 °C en una atmósfera de 5%  $\text{H}_2$  diluido en He durante 12 horas a 800 °C. La muestra previamente reducida se estudió mediante análisis TEM. En la micrografía TEM de la Figura 6.15a se observan pequeñas nanopartículas de Re alrededor de las partículas de  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ , lo que representa una evidencia de la reducción a Re metálico que se produce. Adicionalmente se procedió a realizar la reducción de una muestra densa sinterizada a 1550 °C durante 8 horas en una atmósfera compuesta por 100%  $\text{H}_2$  a una temperatura de 800 °C. La muestra se analizó mediante DRX antes y después del tratamiento y no se observó ningún indicio de reducción en la muestra ( $\text{Re}^0$ ) (Figura 6.15b). El hecho de que no se observe mediante DRX ningún indicio de la reducción del Re puede deberse a que la cantidad de Re reducido a  $\text{Re}^0$  es muy pequeña y está por debajo del límite de detección del difractómetro, o por el contrario, el hecho de que se trate de una muestra densificada (prensada y sinterizada) limita de algún modo la reducción total de Re y su segregación como partículas metálicas.

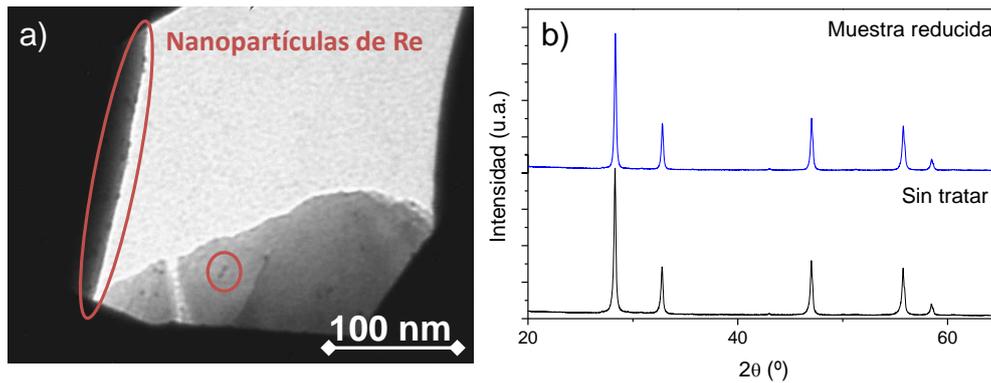


Figura 6.15: Micrografía TEM del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  reducido a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera de 5%  $\text{H}_2$  diluido en He durante 12 horas (a). DRX de una muestra densa de  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  sinterizada a  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  antes y después de someterla a un tratamiento de reducción durante 8 horas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera compuesta por 100%  $\text{H}_2$  (b).

En la Figura 6.16 se ha representado la conductividad en  $\text{O}_2$  seco, en  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  y en  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{D}_2\text{O}$  en función de la inversa de la temperatura. A diferencia del compuesto sin sustituir, en los compuestos sustituidos con Re la conductividad no varía al humidificar la atmósfera y consecuentemente no se aprecia el efecto isotópico. Este hecho parece estar relacionado con la mayor contribución de la conductividad iónica (iones oxígeno) en estos materiales en condiciones oxidantes secas que en el compuesto sin sustituir. Debido a esta mayor contribución de la conductividad iónica y, por tanto, una mayor concentración de vacantes de oxígeno, la disminución de la conductividad electrónica tipo p al incorporar agua en la estructura se ve compensada por el aumento de la conductividad protónica, lo que produce que la conductividad total sea muy similar en las tres atmósferas. Este efecto fue observado previamente en los compuestos sustituidos con U (Figura 6.7).

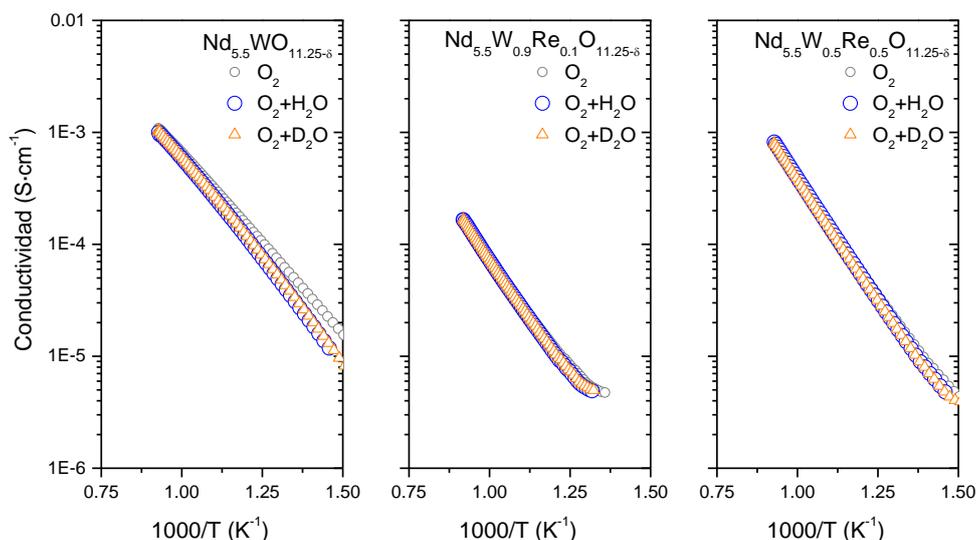


Figura 6.16: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0, 0.1$  y  $0.5$  en función de la inversa de la temperatura en  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$  (saturado a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

La conductividad total en diferentes condiciones reductoras (5% H<sub>2</sub> seco, 5% H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, 5% D<sub>2</sub> seco y 5% D<sub>2</sub>+D<sub>2</sub>O) en función de la inversa de la temperatura se ha representado en la Figura 6.17. Cuando se sustituye con x= 0.1 Re, el comportamiento de la conductividad frente a la temperatura es muy similar al del compuesto sin sustituir. A temperaturas inferiores a 700 °C en atmósferas húmedas predomina la conductividad protónica como se confirma con el efecto de la hidratación ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{H_2}$  y  $\sigma_{D_2+D_2O} > \sigma_{D_2}$ ) y el efecto isotópico ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{D_2+D_2O}$ ), mientras que a temperaturas superiores predomina la conductividad electrónica, lo que se deduce del inapreciable efecto isotópico y el hecho de que la conductividad en condiciones secas es superior a la obtenida en condiciones húmedas ( $pO_2(H_2+H_2O) > pO_2(H_2)$ ). Por tanto al sustituir x=0.1 Re, el material tiene un comportamiento muy similar al del compuesto sin sustituir, pero con esta sustitución se consigue aumentar la conductividad total. Cuando se sustituye con una mayor cantidad de Re, se observa un aumento de la conductividad electrónica y/o del ión oxígeno (nulo efecto isotópico y ausencia del efecto de la hidratación) debido probablemente a la reducibilidad del Re (ver Figura 6.14), lo que otorga a la muestra un mayor carácter electrónico. Probablemente la conductividad iónica de oxígeno también aumenta considerablemente con la cantidad de Re en el compuesto. Nótese que las conductividades del compuesto Nd<sub>5.5</sub>W<sub>0.5</sub>Re<sub>0.5</sub>O<sub>11.25-δ</sub> en las cuatro atmósferas analizadas son muy similares. La conductividad total aumenta con el contenido de Re en la muestra, aumentando casi dos órdenes de magnitud cuando se intercambia el 50% de W por Re.

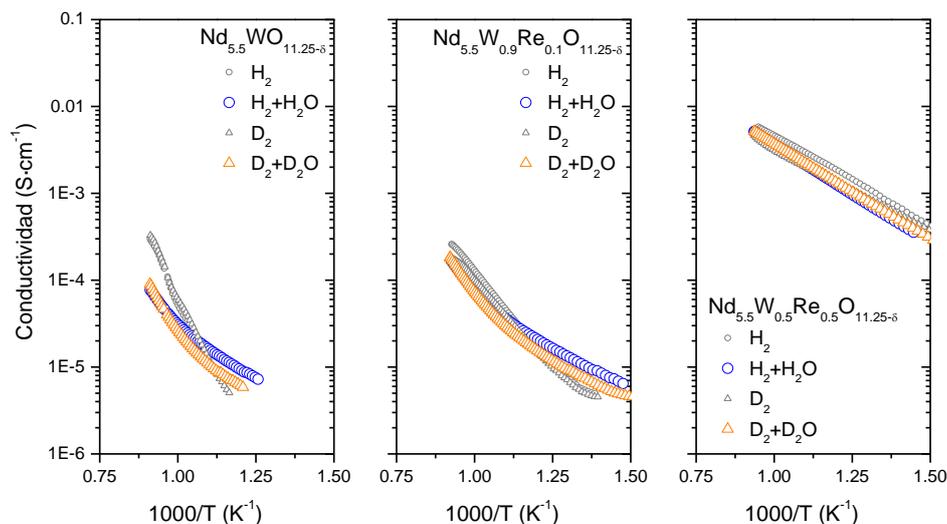


Figura 6.17: Conductividad total de los compuestos Nd<sub>5.5</sub>W<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>O<sub>11.25-δ</sub> siendo x=0, 0.1 y 0.5 en función de la inversa de la temperatura en 5% H<sub>2</sub>, 5% D<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O y 5% D<sub>2</sub>+D<sub>2</sub>O (saturados a 25 °C).

### 6.2.3. Permeación de hidrógeno

A continuación se procedió a medir la permeación de hidrógeno en una membrana fabricada con el material  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ . Este material fue seleccionado debido a su alta conductividad total en condiciones reductoras. La membrana consistió en un disco de diámetro 15 mm y espesor 0.9 mm sinterizado a 1550 °C totalmente denso. En ambos lados de la membrana se depositó una capa de Pt con un espesor de 20  $\mu\text{m}$  mediante serigrafía.

La permeación de hidrógeno se midió variando la concentración de  $\text{H}_2$  en la alimentación en las condiciones de la configuración 3 (ambos lados de la membrana humidificados) y los flujos de hidrógeno obtenidos se han representado en la Figura 6.18a. Como predice la ecuación de Wagner, el flujo de hidrógeno aumenta con la temperatura de operación y con la concentración de hidrógeno en la alimentación, alcanzándose un flujo de hidrógeno de  $0.08 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 1000 °C con ambos lados de la membrana humidificados. El flujo de hidrógeno obtenido es tres veces superior al flujo alcanzado con el compuesto sin sustituir y se encuentra en el rango de los flujos obtenidos para los compuestos sustituidos con Ce, Eu, Pr y Tb a 1000 °C. Sin embargo, a 850 °C presenta el flujo de hidrógeno más alto obtenido hasta el momento mediante la sustitución parcial de  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , más de  $0.03 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En la Figura 6.18b se ha representado el flujo de hidrógeno obtenido con las membranas fabricadas con  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en las condiciones de la configuración 3 y  $p_{\text{H}_2}=0.5 \text{ atm}$ . En este gráfico se observa el importante aumento en el flujo de hidrógeno producido por la sustitución del W por Re. La energía de activación aparente de la membrana sustituida con Re es de 0.99 eV y no varía en todo el rango de temperaturas estudiado, lo que indica que el mecanismo de transporte se mantiene, independientemente de la temperatura. Nótese que el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  presentaba una energía de activación de 1.2 eV a altas temperaturas, que se atribuyó a la mayoritaria formación de hidrógeno debido a la disociación del agua y consecuente transporte de iones oxígeno a través la membrana, y de 0.98 eV a bajas temperaturas, valor adscrito al transporte de hidrógeno a través de la membrana. De las medidas de conductividad del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en atmósferas reductoras se dedujo que la conductividad protónica es minoritaria, por lo que la mayoría del hidrógeno observado en el permeado debe estar producido por la disociación del agua debido al transporte de

iones oxígeno desde el lado del permeado al lado de la alimentación. Este bajo valor de la energía de activación aparente puede estar relacionado con la alta reducibilidad del Re, que proporciona una gran cantidad de vacantes en el rango de temperaturas analizado que permite el transporte de iones oxígeno con poca variación entre temperaturas. Esta baja energía de activación aparente también se observa en las medidas de conductividad (Figura 6.17).

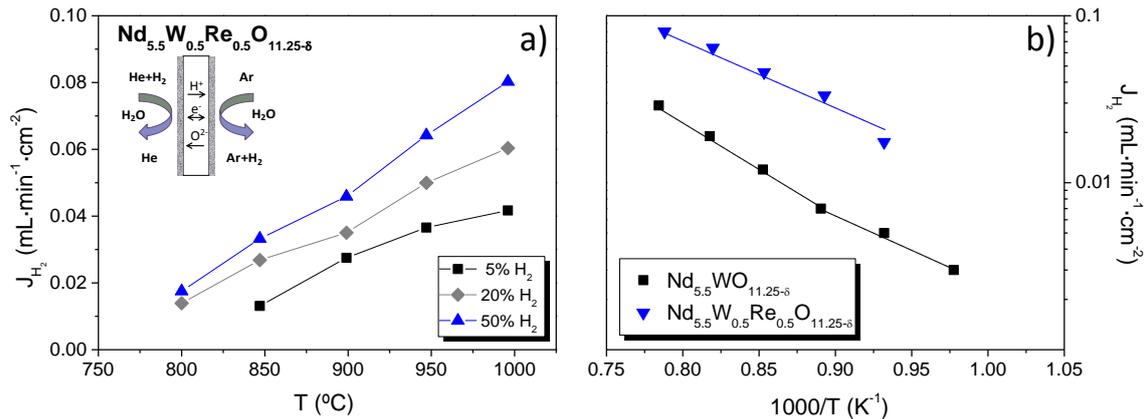


Figura 6.18: Flujo de hidrógeno obtenido con la membrana  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura y tres  $\text{pH}_2$  seleccionados en la alimentación. Ambos lados de la membrana humidificados (a). Flujo de hidrógeno obtenido en función de la inversa de la temperatura con los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  alimentando 50%  $\text{H}_2$  en las condiciones de la configuración 3 (b).

Con el propósito de comprobar la estabilidad del compuesto en atmósferas con  $\text{CO}_2$ , se midió la permeación de hidrógeno utilizando como gas de arrastre una mezcla compuesta por 85% Ar y 15%  $\text{CO}_2$ , manteniendo ambos lados de la membrana humidificados. El flujo obtenido en estas condiciones es ligeramente inferior al obtenido usando 100% Ar como gas de arrastre (Figura 6.19a) debido a la adsorción competitiva  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  en la superficie de la membrana. El hecho de que el flujo apenas varíe al utilizar una atmósfera con  $\text{CO}_2$  indica la estabilidad del compuesto en este gas. Como medida concluyente, se midió la permeación de  $\text{H}_2$  a  $850^{\circ}\text{C}$  utilizando como gas de arrastre la misma mezcla de  $\text{CO}_2$  durante más de 15 horas. Los resultados de este experimento están representados en la Figura 6.19b, donde se observa un ligero incremento del flujo de hidrógeno con el tiempo de exposición, atribuible a una mayor hidratación de la muestra. Con estos dos experimentos queda demostrada la estabilidad del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en atmósferas ricas en  $\text{CO}_2$ .

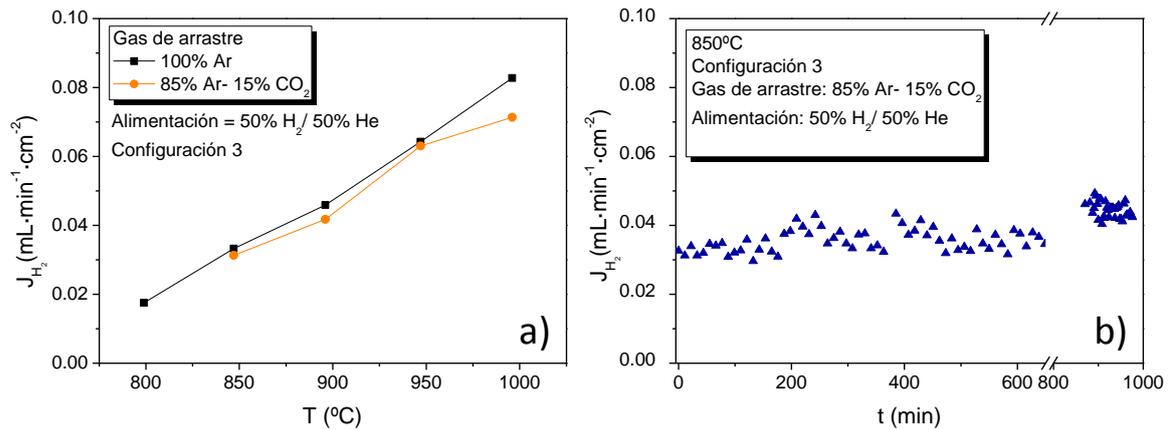


Figura 6.19: Flujo de hidrógeno obtenido con la membrana  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura usando como gas de arrastre: (1) 100% Ar, (2) 85% Ar-15%  $\text{CO}_2$  (a). Flujo de hidrógeno obtenido con la membrana  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función del tiempo de medida usando como gas de arrastre una mezcla de 85% Ar-15%  $\text{CO}_2$  (b).

### 6.3. Estudio del sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$

El último sistema estudiado en este capítulo es  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ , siendo  $x=0.1, 0.5$  y 1. Al igual que en los compuestos sustituidos con Re y U, se ha realizado el estudio de la evolución estructural y la caracterización electroquímica en función de la temperatura de sinterización de los compuestos y de la cantidad de Mo empleada para sustituir el W. Finalmente, se ha estudiado con más detalle el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  realizando medidas de las conductividades parciales y de permeación de hidrógeno.

#### 6.3.1. Caracterización estructural

La evolución de la simetría de los compuestos se ha estudiado en función de la cantidad de W sustituido por Mo y de la temperatura de sinterización. Como se ha detallado en los capítulos anteriores, el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  presenta simetría cúbica, tetragonal o una mezcla de ambas dependiendo de la temperatura de sinterización y del método de síntesis del compuesto [15,16]. Su parámetro de celda unidad es de 5.459 Å cuando se sinteriza a 1350  $^{\circ}\text{C}$ , como se indicó en el apartado 4.1. Cuando el W se sustituye por Mo en pequeñas cantidades,  $x=0.1$ , el compuesto presenta simetría cúbica a ambas temperaturas como reflejan los difractogramas de la Figura 6.20. Sin embargo, cuando las cantidades de Mo son mayores o iguales a  $x=0.5$ , la simetría del compuesto evoluciona hacia simetría romboédrica, teniendo una gran influencia en esta evolución

la temperatura de sinterización. De hecho, el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  presenta simetría cúbica cuando se sinteriza a 1150 °C mientras que al aumentar la temperatura de sinterización a 1350 °C aparecen picos correspondientes a la simetría romboédrica, coexistiendo con la simetría cúbica, todavía mayoritaria en estas condiciones. Cuando el W se sustituye totalmente por Mo,  $\text{Nd}_{5.5}\text{MoO}_{11.25-\delta}$ , éste presenta simetría romboédrica [17] a ambas temperaturas de sinterización.

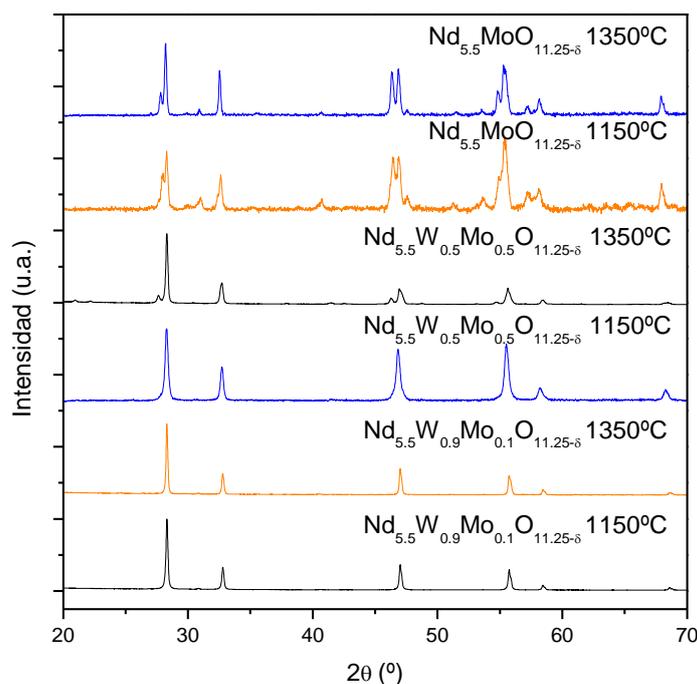


Figura 6.20: Difractogramas de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0.1, 0.5$  y  $1$ , sinterizados a 1150 °C y 1350 °C.

Como puede verse en la Tabla 6.1, los parámetros de celda unidad calculados para el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{MoO}_{11.25-\delta}$  concuerdan con los publicados (para el compuesto  $\text{Nd}_6\text{MoO}_{12}$ ) [17], donde  $a=10.246(6)$  Å y  $c=9.672(5)$  Å con  $V = 879$  Å<sup>3</sup>. El valor experimental  $c/a=0.9421$  es muy similar al valor de 0.9458 calculado para la celda romboédrica “ideal” [18]. Este compuesto,  $\text{Nd}_{5.5}\text{MoO}_{11.25-\delta}$ , es isoestructural con  $\text{Y}_6\text{MoO}_{12}$  [19],  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  [20] y  $\text{Pr}_6\text{MoO}_{12}$  [21]. El volumen de celda aumenta con la temperatura de sinterización y con la cantidad de Mo (véase Tabla 6.1) debido a que el Mo produce una distorsión en la estructura hasta su evolución a simetría romboédrica. En anteriores estudios se ha observado que la simetría de los molibdatos depende del lantánido. Los compuestos de la familia  $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$  presentan simetría romboédrica si Ln corresponde a elementos comprendidos entre el La y el Nd, entonces varía a cúbica si el lantánido está comprendido entre el Sm y el Ho, para volver a ser romboédrica desde el Er al Lu [17]. Hay que recordar que para los wolframatos,  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ , la simetría

también varía dependiendo del tamaño del elemento  $\text{Ln}^{+3}$  [22], como se ha analizado en los capítulos anteriores. Por tanto, la simetría de este tipo de compuestos ( $\text{Ln}_6\text{MO}_{12}$  siendo Ln: lantánido y M: metal hexavalente) depende fuertemente tanto del lantánido como del metal hexavalente.

Compuesto	$T_{\text{sinterización}}$ (°C)	Simetría	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$	1150	Cúbica	5.464	-	163.14
$\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$	1350	Cúbica	5.465	-	163.24
$\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$	1150	Cúbica	5.485	-	165.04
$\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$	1350	Mezcla: Pseudo-cúbica	5.469	-	163.65
		Romboédrica	10.235	9.688	879.10
$\text{Nd}_{5.5}\text{MoO}_{11.25-\delta}$	1150	Romboédrica	10.241	9.643	875.89
$\text{Nd}_{5.5}\text{MoO}_{11.25-\delta}$	1350	Romboédrica	10.246	9.654	877.84

Tabla 6.1: Parámetros de celda unidad calculados para los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  sinterizados a 1150 °C y 1350 °C.

La contracción sufrida por los compuestos se estudió en función de la temperatura de sinterización. Como se observa en la Figura 6.21, la sinterabilidad de los compuestos aumenta con la cantidad de Mo en la muestra, presentando todos los compuestos mayor contracción que el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . Esta alta sinterabilidad puede ser debida al menor radio iónico del Mo en comparación con el W [1] y puede permitir la obtención de membranas totalmente densas a menores temperaturas de sinterización.

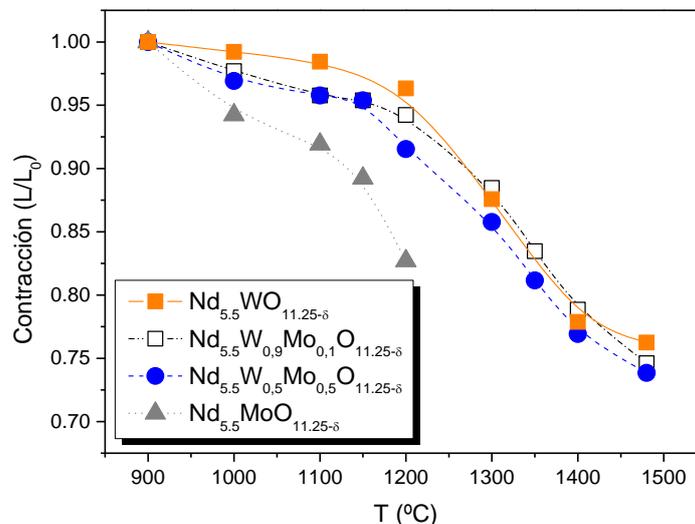


Figura 6.21: Contracción de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura de sinterización.

### 6.3.2. Caracterización electroquímica

Las medidas de conductividad total se llevaron a cabo en las mismas condiciones que las realizadas con los compuestos sustituidos con U y con Re: (1) conductividad total en función de la  $pO_2$  en atmósferas oxidantes secas y reductoras húmedas y (2) estudio de la hidratación y del efecto isotópico en condiciones oxidantes y reductoras. Como en los casos anteriores, las medidas de conductividad total se realizaron utilizando una muestra con forma de prisma sinterizada a 1350 °C.

En la Figura 6.22 se ha representado la conductividad total en función de la  $pO_2$  en condiciones oxidantes secas. Cuando el W se sustituye parcialmente por Mo en pequeñas concentraciones,  $x=0.1$ , el compuesto tiene el mismo comportamiento que  $Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ , es decir, presenta un carácter predominantemente electrónico tipo p ( $\sigma \propto pO_2^{1/4}$ ) en el rango  $pO_2=0.01-1$  atm. A menores  $pO_2$  esta dependencia disminuye ligeramente, lo que puede indicar una transición entre el rango en el cual el compuesto es mayoritariamente electrónico ( $\sigma \propto pO_2^{1/4}$ ) y en el que predomina la conductividad iónica ( $\sigma \propto pO_2^0$ ). En el compuesto con  $x=0.5$  Mo, se pueden diferenciar dos regiones: en el rango  $pO_2=10^{-4}-1$  atm, el compuesto parece ser predominantemente electrónico ( $\sigma \propto pO_2^{1/4}$ ) al igual que en los dos casos anteriores y cuando  $pO_2 < 10^{-4}$  atm el compuesto parece comportarse como un conductor predominantemente iónico. Al sustituir totalmente el W por Mo, en el rango comprendido entre  $10^{-4}-1$  atm la dependencia de la conductividad con la  $pO_2$  es menor que en el resto de compuestos ( $\sigma \propto pO_2^{1/6}$ ). Esta disminución puede estar relacionada con el aumento de vacantes de oxígeno promovido por la incorporación de Mo. En el rango de medida con  $pO_2 < 10^{-4}$  atm la conductividad parece tener un carácter predominantemente iónico (ión oxígeno). Por lo que respecta a la conductividad total, al introducir  $x=0.1$  Mo se produce un aumento de la conductividad respecto al compuesto sin sustituir que puede deberse a un aumento de la conductividad electrónica tipo p del compuesto, ya que éste presenta el mismo comportamiento que el  $Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ . Sin embargo, al introducir mayor cantidad de Mo ( $x=0.5$ ) la conductividad total disminuye, hecho que puede estar adscrito a la disminución de la conductividad electrónica tipo p debido a la generación de vacantes de oxígeno. El aumento de conductividad que sufre el compuesto al sustituirse

totalmente el W (respecto al compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ ) puede ser causa de una mayor generación de vacantes debido a la mayor cantidad de Mo en el compuesto.

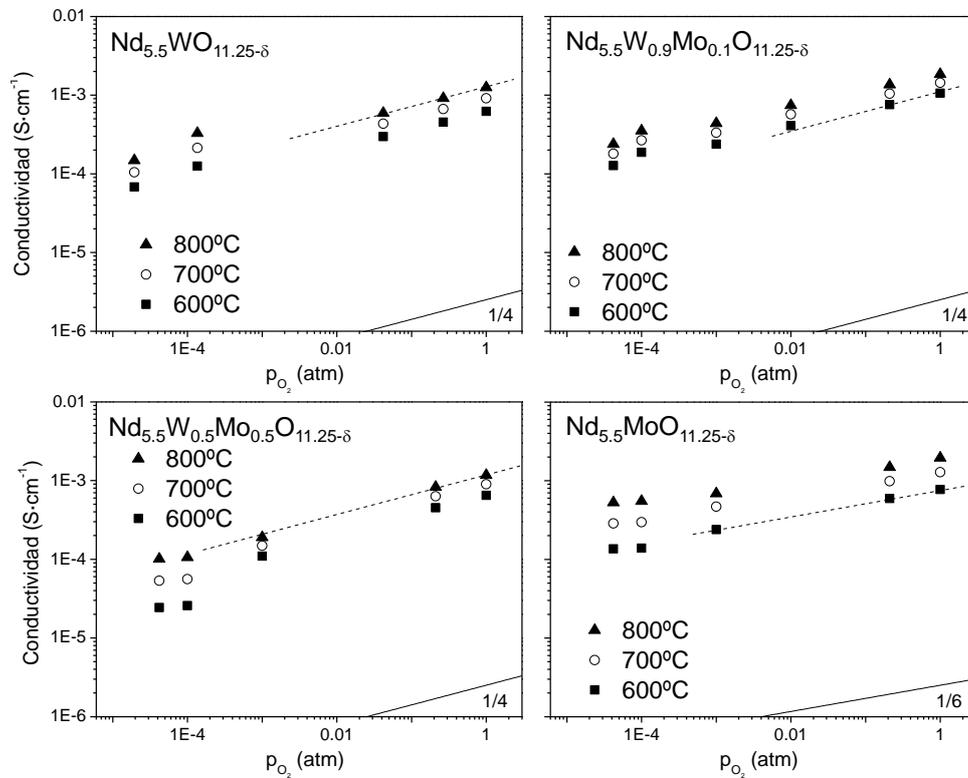


Figura 6.22: Conductividad total de  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0, 0.1, 0.5$  y  $1$  en función de la presión parcial de oxígeno (atm).

La dependencia de la conductividad con la  $p\text{O}_2$  también se ha estudiado en atmósferas reductoras húmedas, ya que éstas van a ser las condiciones de operación en la aplicación final (separación de hidrógeno a alta temperatura). Como se observa en la Figura 6.23, el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  presenta el mismo comportamiento eléctrico que el compuesto sin sustituir en cuanto a conductividad total se refiere. A  $800^\circ\text{C}$  presenta conductividad predominantemente electrónica tipo n, pero con una aportación importante de la conductividad iónica (ión oxígeno) que se deduce de la relación  $\sigma \propto p\text{O}_2^{-1/6}$  típica de la región límite entre la conductividad predominantemente electrónica y la predominantemente iónica. A  $600^\circ\text{C}$  la dependencia con la  $p\text{O}_2$  es menor y se puede observar el efecto isotópico característico de la conductividad protónica (la conductividad en  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  es menor que la conductividad en  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ , debido al efecto de la mayor masa del  $\text{D}^+$  con respecto del  $\text{H}^+$ ). Al aumentar la cantidad de Mo ( $x=0.5, 1$ ) el efecto isotópico se hace inapreciable a ambas temperaturas de

medida y  $\sigma \propto p_{O_2}^{-1/6}$  indicando el carácter predominantemente electrónico tipo n junto a una importante contribución de la conducción de iones oxígeno en ambos compuestos.

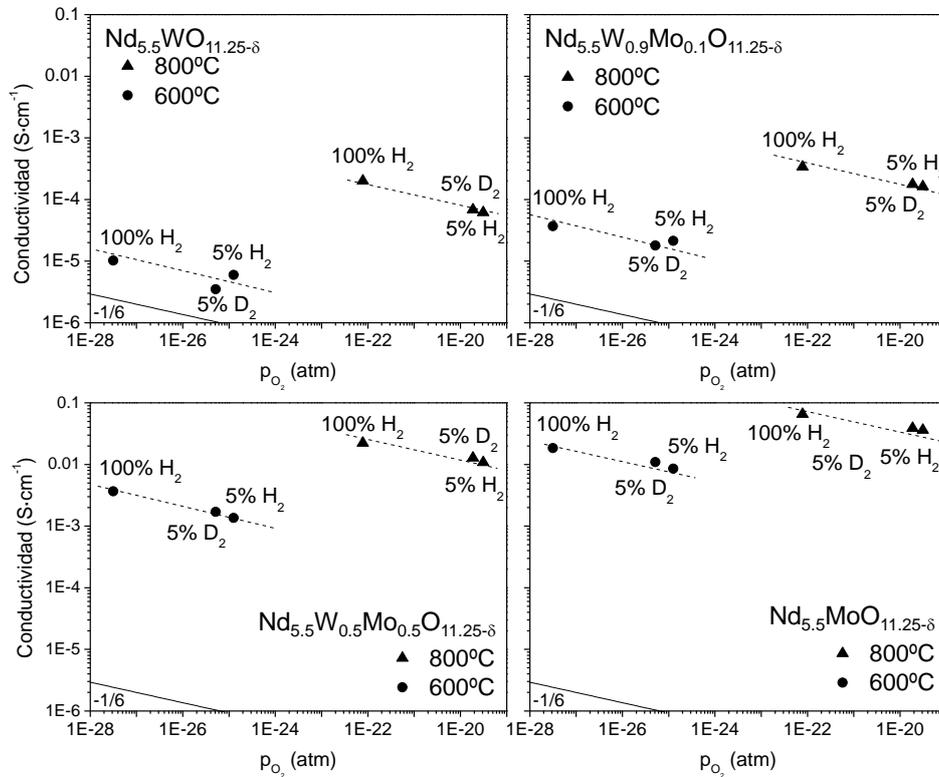


Figura 6.23: Conductividad total de los compuestos  $Nd_{5.5}W_{1-x}Mo_xO_{11.25-\delta}$  siendo  $x = 0, 0.1, 0.5$  y 1 en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en atmósferas reductoras húmedas.

En resumen, con la adición de Mo se consigue un aumento significativo en la conductividad total de los compuestos. En la Figura 6.24 se ha representado la conductividad total de los compuestos  $Nd_{5.5}W_{1-x}Mo_xO_{11.25-\delta}$  en función de la cantidad de Mo sustituido en la muestra a 600 y 800 °C bajo atmósferas reductoras húmedas (5% H₂ en He y 5% D₂ en He, ambas atmósferas humidificadas a temperatura ambiente). El incremento de Mo en la muestra también produce una disminución en el efecto isotópico observado, llegando a ser nulo cuando  $x = 0.5$  y 1. De este nulo efecto isotópico puede deducirse que la introducción de Mo promueve el comportamiento electrónico tipo n y/o la conductividad del ión oxígeno debido a la reducibilidad del Mo, que se estudiará más adelante (Figura 6.27).

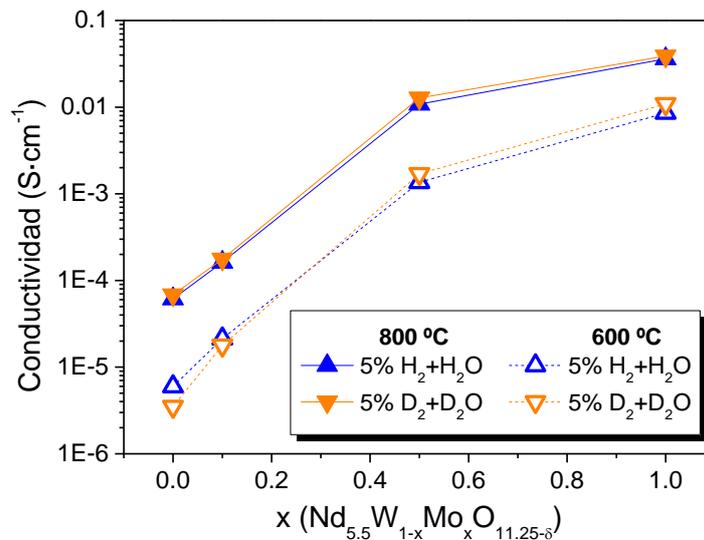


Figura 6.24: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la cantidad de Mo sustituido en la muestra a 600 y 800 °C bajo atmósferas reductoras húmedas.

El efecto isotópico y el efecto de la hidratación en la conductividad se estudiaron tanto en condiciones oxidantes como reductoras. En la Figura 6.25 se ha representado la conductividad en  $\text{O}_2$  seco, en  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  y en  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{D}_2\text{O}$  en función de la inversa de la temperatura y se observa que los compuestos sustituidos presentan el mismo comportamiento que el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . A temperaturas inferiores a 700 °C se observa que las conductividades varían de la siguiente forma:  $\sigma_{\text{O}_2} > \sigma_{\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}} \sim \sigma_{\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}}$ . Este comportamiento se debe a que la incorporación de agua (o agua deuterada) en la estructura del óxido consume vacantes mediante la reacción expresada por la Ec. 6-3 y de ese modo se produce la disminución de la conductividad tipo p de las muestras cuando se hidratan (Ec. 6-1). Sin embargo, a alta temperatura (superior a 700 °C) la conductividad es independiente de la  $\text{pH}_2\text{O}$  debido a la deshidratación del óxido. El compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{MoO}_{11.25-\delta}$  presenta un comportamiento singular al presentar la misma conductividad en  $\text{O}_2$  seco que en  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{D}_2\text{O}$  y una conductividad inferior a éstas en  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  que puede ser debido a algún problema en la medida (incorrecta saturación del  $\text{D}_2\text{O}$ , atmósfera no homogénea,...).

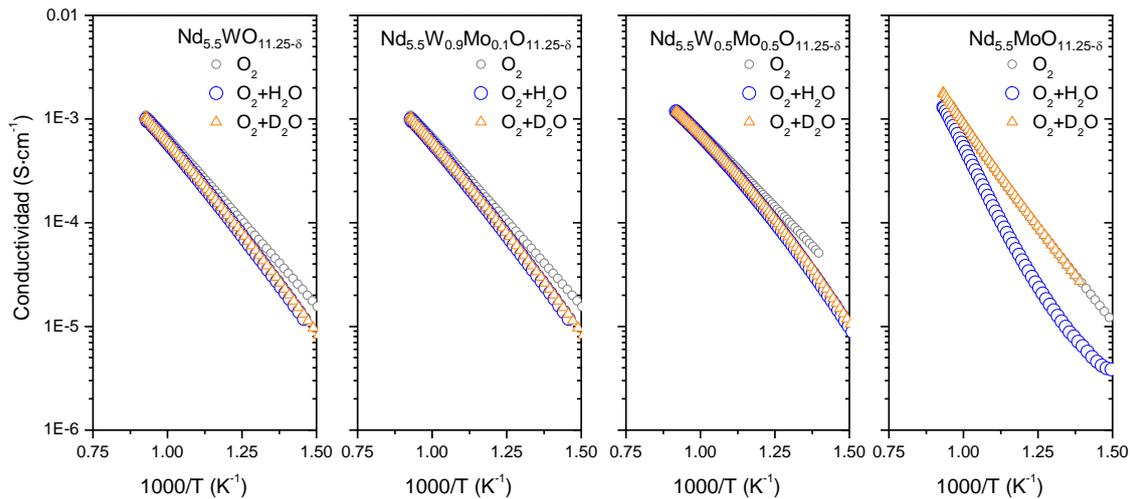


Figura 6.25: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x = 0, 0.1, 0.5$  y  $1$  en función de la inversa de la temperatura en  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$  (saturado a  $25^\circ\text{C}$ ).

La conductividad total en 5%  $\text{H}_2$ , 5%  $\text{D}_2$ , 5%  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  y 5%  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  en función de la inversa de la temperatura se ha representado en la Figura 6.26. En el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  predomina la conductividad protónica a temperaturas inferiores a  $700^\circ\text{C}$ , como se confirma a partir del efecto de la hidratación ( $\sigma_{\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{H}_2}$  y  $\sigma_{\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}} > \sigma_{\text{D}_2}$ ) y el efecto isotópico ( $\sigma_{\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}}$ ) observados. Sin embargo, a temperaturas más elevadas, el efecto isotópico es despreciable, apreciándose una conductividad mayor en condiciones secas que en húmedas, hecho asociado a la predominante conducción tipo n y/o a la conducción iónica de oxígeno. A una temperatura aproximada de  $600^\circ\text{C}$  se observa un cambio en la pendiente, es decir, de la energía de activación aparente. La pendiente a altas temperaturas ( $T > 600^\circ\text{C}$ ) es mayor que a bajas temperaturas ( $T < 600^\circ\text{C}$ ), lo que confirma el cambio de mecanismo de conductividad predominantemente electrónica y/o de iones oxígeno (altas temperaturas) a un transporte predominantemente protónico (bajas temperaturas). De hecho, la energía de activación aparente observada a altas temperaturas en condiciones húmedas es muy similar a la energía de activación correspondiente a las medidas en condiciones secas, condiciones en las que predomina en todo el rango la conductividad electrónica y de iones oxígeno. Cuando se sustituye parcialmente con mayor cantidad de Mo ( $x=0.5$  y  $1$ ) predomina la conducción electrónica tipo n y/o la conducción iónica de oxígeno en todo el rango de temperaturas estudiadas, como se concluye del nulo efecto isotópico y la ausencia del efecto de hidratación, siendo la conductividad en atmósferas secas mayor que en condiciones húmedas. Por lo que respecta a la conductividad total, ésta aumenta

con el contenido de Mo en la muestra, que produce un aumento en la conductividad electrónica debido a la mayor reducibilidad del Mo.

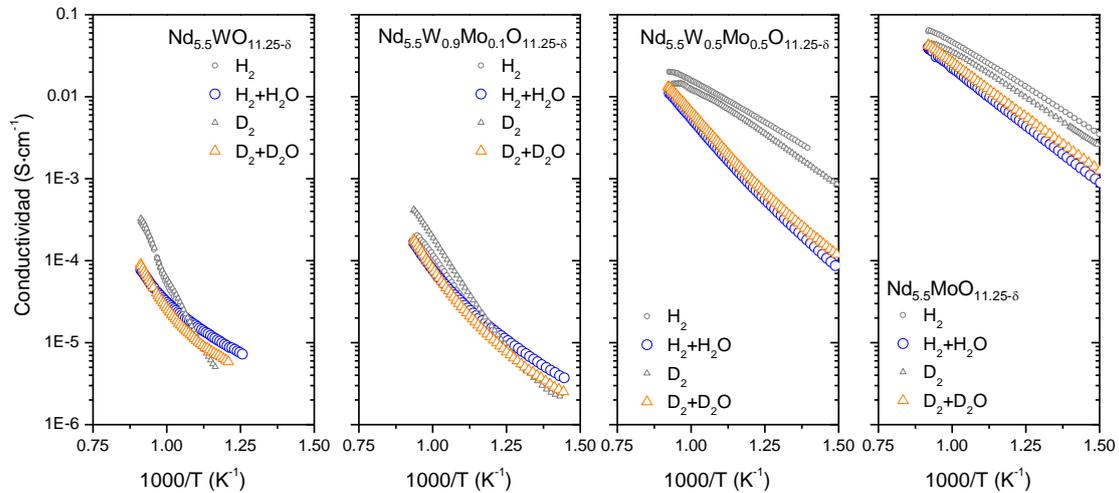


Figura 6.26: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x = 0, 0.1, 0.5$  y  $1$  en función de la inversa de la temperatura en  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  (saturado a  $25^\circ\text{C}$ ).

La reducibilidad del Mo se ha estudiado mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). En la Figura 6.27 se ha representado el consumo de hidrógeno de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura. El compuesto sustituido con menor cantidad de Mo apenas se reduce, mientras que el sustituido con  $x=0.5$  Mo presenta un importante pico de reducción en el intervalo de temperaturas de  $600$  a  $800^\circ\text{C}$ , hecho que explica el aumento de la conductividad electrónica al emplear Mo como elemento dopante en el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . Como se ha descrito en trabajos anteriores [23], el  $\text{MoO}_3$  presenta dos picos mayoritarios de reducción, a  $767^\circ\text{C}$  y  $997^\circ\text{C}$  y un pico minoritario a  $797^\circ\text{C}$ . El pico a  $767^\circ\text{C}$  corresponde a la reducción del  $\text{Mo}^{+6}$  ( $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+4}$ ) y el pico a  $997^\circ\text{C}$  está asociado con la reducción del  $\text{Mo}^{+4}$  ( $\text{Mo}^{+4} \rightarrow \text{Mo}$ ). El pico minoritario corresponde al  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  formado por la reducción del  $\text{MoO}_3$ . De estos datos se puede deducir que el pico mayoritario observado para el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  corresponde a la reducción del  $\text{Mo}^{+6}$  a  $\text{Mo}^{+4}$  y que la cantidad reducida a  $\text{Mo}^{+4}$  corresponde al 63% de Mo en la muestra (considerando que todo el Mo se encuentra inicialmente en la muestra como  $\text{Mo}^{+6}$ ).

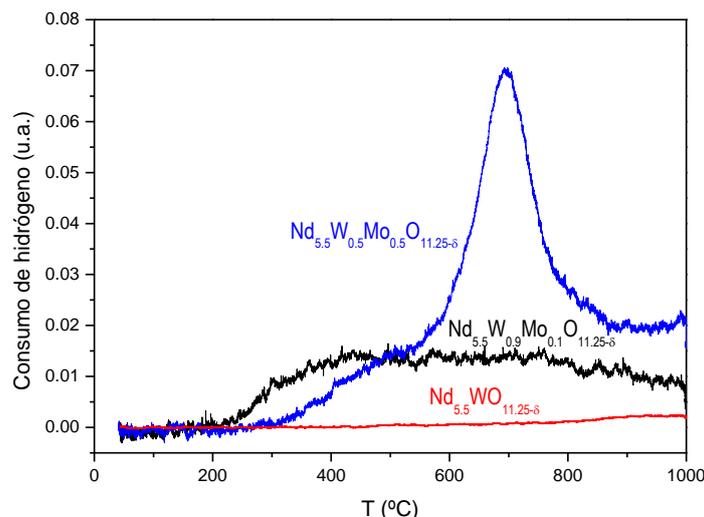


Figura 6.27: Reducción a temperatura programada en  $H_2$  seco (10% en Ar) para los compuestos  $Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ ,  $Nd_{5.5}W_{0.9}Mo_{0.1}O_{11.25-\delta}$  y  $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$  sinterizados a 1350 °C.

### 6.3.3. Estudio del $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$

Debido al significativo aumento de la conductividad total en el compuesto  $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$ , éste fue seleccionado para realizar un estudio más exhaustivo de sus propiedades electroquímicas. La conductividad se midió para un mayor número de condiciones, tanto de  $pO_2$  como de  $pH_2O$ . A continuación, se realizaron las medidas de los números de transporte mediante el método EMF y, finalmente se realizaron las medidas de permeación de hidrógeno. Todas estas medidas se realizaron utilizando un disco denso (membrana) sinterizado a 1550 °C de 15 mm de diámetro. La celda de medida ProboStat se empleó en las medidas de conductividad y EMF.

#### *Conductividad vs $pO_2$*

La conductividad en función de la  $pO_2$  se ha representado en la Figura 6.28 para tres temperaturas de medida en atmósfera húmeda (2.5%  $H_2O$ ) y en ella se pueden diferenciar tres regiones donde el comportamiento del material difiere.

(1) En el rango  $pO_2 = 10^{-2}$ -1 atm, el material se comporta predominantemente como conductor electrónico tipo p y se cumple  $\sigma \propto pO_2^{1/6}$ , debido a esta dependencia menor a  $1/4$  se puede suponer que la conductividad iónica empieza a tener una contribución relevante en la conductividad total. De hecho, este compuesto en

condiciones oxidantes secas tiene un carácter electrónico tipo p mayor que en condiciones húmedas, lo que se dedujo de la relación  $\sigma \propto p\text{O}_2^{1/4}$  (Figura 6.22).

(2) En el rango  $p\text{O}_2=10^{-2}$ - $10^{-5}$  atm, se comporta como un conductor predominantemente iónico puro, lo que se deduce de la relación  $\sigma \propto p\text{O}_2^0$ .

(3) En atmósferas más reductoras ( $p\text{O}_2 < 10^{-10}$  atm) el material es conductor electrónico tipo n principalmente, como se deduce del aumento de la conductividad al disminuir la  $p\text{O}_2$ , aunque esta relación es menor que la correspondiente a los conductores puramente electrónicos tipo n ( $\sigma \propto p\text{O}_2^{-1/4}$ ). Cabe destacar que en atmósferas muy reductoras ( $p\text{O}_2 < 10^{-17}$  atm), la dependencia de la conductividad con la  $p\text{O}_2$  disminuye, llegando a ser el valor de la conductividad prácticamente constante a 1000 °C. Este comportamiento puede estar asociado a la reducción del Mo, de  $\text{Mo}^{+6}$  a  $\text{Mo}^{+4}$ . Es decir, a ciertas condiciones de temperatura y  $p\text{O}_2$  se produce la reducción de todo el Mo susceptible de sufrirla, con lo que al disminuir la  $p\text{O}_2$  no se genera más conductividad tipo n, porque no es posible reducir más cantidad de Mo.

Como se comentó a partir de la Figura 6.27, el 64% del Mo está reducido a 800 °C. Hay que tener en cuenta que el experimento de reducción a temperatura programada es una medida dinámica, en cambio en las medidas de conductividad los datos se toman en el estado estacionario, donde la reducción del  $\text{Mo}^{+6}$  a  $\text{Mo}^{+4}$  puede darse a temperaturas menores.

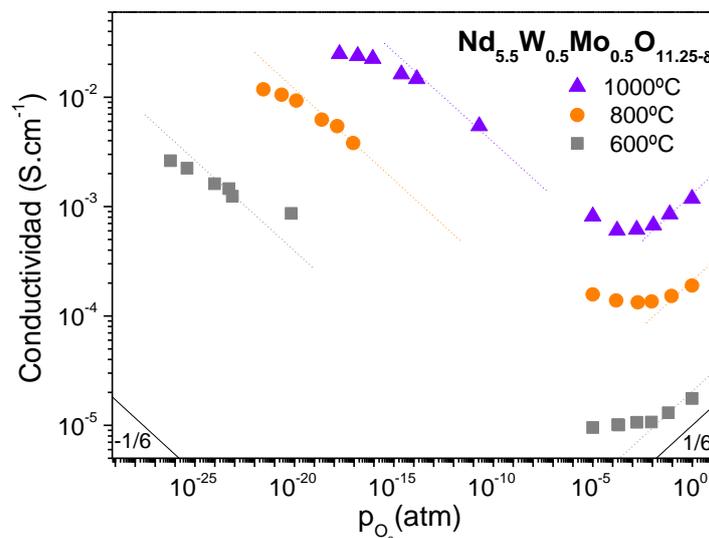


Figura 6.28: Conductividad total del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  para tres temperaturas diferentes en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en condiciones húmedas.

### *Influencia de la $p_{H_2O}$*

Como se ha explicado previamente, los materiales protónicos son capaces de incorporar agua en su estructura, lo que les proporciona una alta conductividad protónica. Por este motivo se estudió la influencia que tiene la concentración de agua ( $p_{H_2O}$ ) en la conductividad total en condiciones reductoras y los resultados obtenidos se han representado en la Figura 6.29. La presión parcial de oxígeno se puede considerar constante a cada temperatura, sin embargo, ésta varía con la temperatura. A 800 °C la conductividad total es independiente de la  $p_{H_2O}$  debido al carácter predominantemente electrónico tipo n del material a estas temperaturas y al carácter exotérmico de la hidratación. Sin embargo, a menores temperaturas, 600 °C, se observa un pequeño incremento de la conductividad al aumentar la concentración de agua. Esta mínima influencia de la hidratación en la conductividad está en concordancia con los resultados obtenidos previamente, donde no se observa ni el efecto de la hidratación ni el efecto isotópico, indicando que la contribución protónica en el compuesto es minoritaria si se compara con la conductividad electrónica y la conductividad del ión oxígeno.

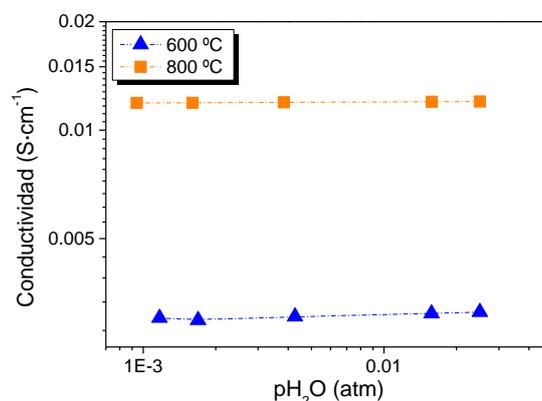


Figura 6.29: Conductividad total del compuesto  $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$  medido frente a la presión parcial de  $H_2O$  a diferentes temperaturas, usando una alimentación de  $H_2$ .

Para confirmar la incorporación de agua en la estructura del material se estudió mediante TG la hidratación de la muestra, reacción que puede describirse mediante la Ec. 6-3. Las medidas de TG se llevaron a cabo desde los 1050 °C a los 350 °C en una atmósfera compuesta por 5%  $H_2$ -95% Ar saturada en agua a 25 °C. En la Figura 6.30 se ha representado el ratio entre el número de moles de agua disuelta y moles de compuesto ( $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$ ) en función de la inversa de la temperatura. La incorporación de agua en el compuesto sustituido con Mo es nueve veces menor que la cantidad de agua absorbida por el compuesto  $La_6WO_{12}$  [24].

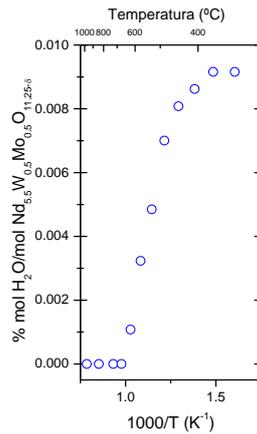


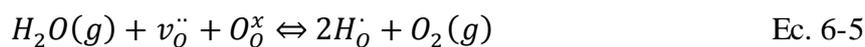
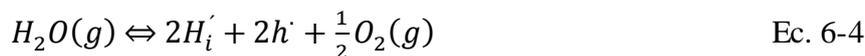
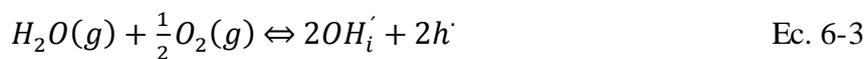
Figura 6.30: Ratio entre el número de moles de agua disuelta y moles de compuesto ( $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ ) en función de la inversa de la temperatura determinado mediante medidas de termogravimetría del peso relativo bajo 5%  $\text{H}_2$ -95% Ar saturado en agua a 25 °C.

### Números de transporte

A continuación se procedió a medir los números de transporte del material con el fin de cuantificar la contribución de la conductividad electrónica, la conductividad protónica y la del ión oxígeno a la conductividad total en función de la temperatura. Las medidas de las conductividades parciales se realizaron en condiciones reductoras y en condiciones oxidantes, específicamente, en una atmósfera compuesta por el 100%  $\text{H}_2$  y una atmósfera formada por una mezcla  $\text{O}_2$ -Ar con una  $p\text{O}_2$  correspondiente a  $10^{-3}$  atm., ambas saturadas en agua a temperatura ambiente. En la Figura 6.31a se han representado los valores de las conductividades parciales y total obtenidos en función de la inversa de la temperatura en una atmósfera compuesta por el 100%  $\text{H}_2$  humidificada. La conductividad electrónica predomina en todo el rango de temperaturas, como ya se dedujo de la Figura 6.28 en atmósferas reductoras húmedas. Con respecto a la conductividad iónica, la conductividad del ión oxígeno predomina sobre la conducción protónica a temperaturas mayores de 700 °C (temperatura a la cual presentan prácticamente el mismo valor), mientras que la conductividad protónica es mayor que la del ión oxígeno a temperaturas inferiores. La conductividad protónica presenta valores negativos a altas temperaturas (1050-900 °C), al igual que el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  (apartado 5.5). Los motivos que pueden dar lugar a este cambio de signo se discutieron en el citado apartado, y como en el caso del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se comprobó que el sellado era correcto y que la muestra era totalmente densa después de las medidas, descartando de este modo que el valor observado se deba al transporte del protón asociado al

transporte del ión oxígeno, lo que podría producir un cambio de signo en la conductividad.

En los materiales estudiados mediante esta técnica en los que se ha observado un cambio de signo en la conductividad protónica [25,26,27], éste sólo se produce en atmósferas reductoras a alta temperatura. Por este motivo, las conductividades parciales se midieron adicionalmente en una atmósfera humedecida formada por O<sub>2</sub> y Ar con una pO<sub>2</sub> constante de 10<sup>-3</sup> atm (Figura 6.31b). En condiciones oxidantes la conductividad electrónica predomina sobre la iónica en todo el rango de temperaturas estudiado como ya se dedujo de los resultados representados en la Figura 6.22 y Figura 6.25. En cuanto a la conductividad iónica, la conductividad de oxígeno predomina a altas temperaturas, mientras que a temperaturas inferiores a 800 °C, la conductividad protónica es ligeramente superior a la del ión oxígeno. En condiciones oxidantes también se produce un cambio de signo en la conductividad protónica a altas temperaturas comprendidas entre 900 y 1050 °C. Como se explicó en el apartado 5.5, este signo se puede deber a la formación de especies de hidrógeno cargadas negativamente, como son el hidróxido intersticial, hidruro intersticial e hidruro sustitucional, cuya generación se describe en las siguientes ecuaciones [28]:



Si se consideran los resultados obtenidos en la Figura 6.25, donde se observa una disminución de la conductividad total al hidratar la muestra debido a la reducción de la conductividad tipo p, se puede descartar la formación de hidróxido e hidruro intersticial. La formación de estas especies daría lugar al aumento de la conductividad total en condiciones húmedas debido al aumento de la conductividad protónica y un incremento asociado de la conductividad electrónica tipo p. Por tanto, parece que la formación de hidruro sustitucional es la explicación más plausible para este cambio de signo, aunque este fenómeno debe ser estudiado más detalladamente mediante otras técnicas de caracterización.

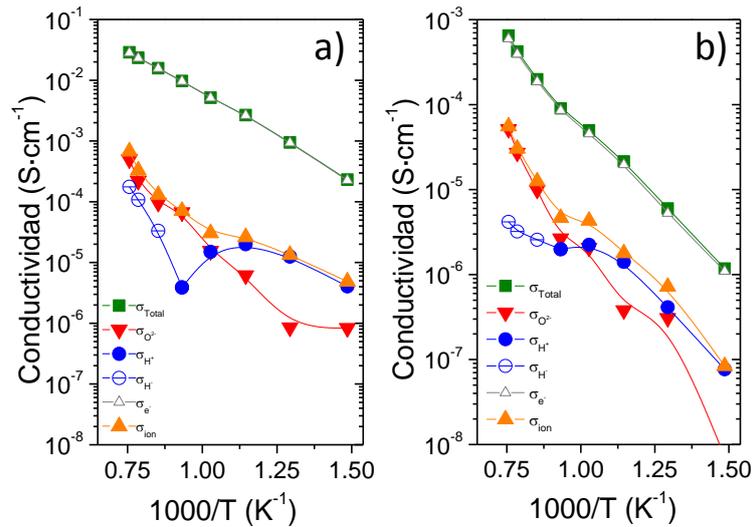


Figura 6.31: Conductividades parciales del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la inversa de la temperatura medidas en: (a) una atmósfera al 100% de  $\text{H}_2$  y (b) en una atmósfera con  $p_{\text{O}_2}=10^{-3}$  atm mediante el método EMF.

### Permeación de hidrógeno

A continuación se procedió a medir la permeación de hidrógeno para este material. La membrana consistió en un disco de espesor 0.9 mm totalmente denso. En primer lugar se midió el flujo de hidrógeno en función de la temperatura, manteniendo ambos lados de la membrana humidificados (configuración 3, véase apartado 2.6.2) y con una alimentación compuesta por 50%  $\text{H}_2$ -50% He. Las medidas de permeación fueron repetidas pasadas las 24 horas y las 48 horas de la medida inicial, como se ha representado en la Figura 6.32.

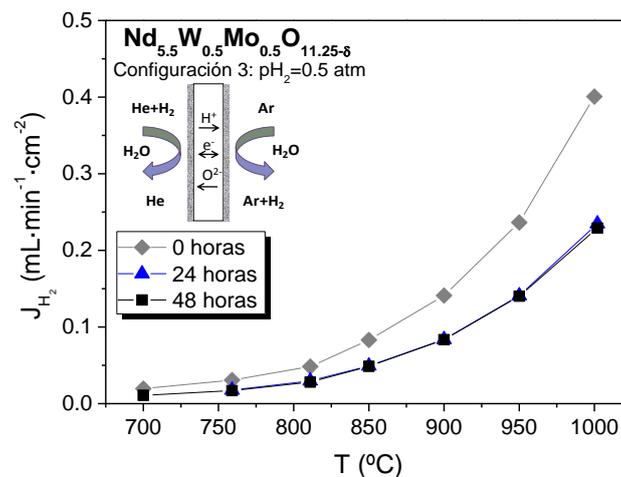


Figura 6.32: Flujo de hidrógeno de la membrana compuesta por  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura a tiempo 0, pasadas 24 horas y a las 48 horas. Ambos lados de la membrana humidificados y con una alimentación compuesta por 50%  $\text{H}_2$ -50% He.

El flujo alcanzado a tiempo 0 fue de  $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  y éste disminuyó hasta  $0.235 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  24 horas más tarde. Al realizar la tercera medida, a las 48 horas, el flujo de hidrógeno se había estabilizado, coincidiendo su valor con el obtenido 24 horas antes. Este hecho puede ser debido a diversos factores: la reducción del Mo, una lenta hidratación de la muestra,..., que provoca lentos cambios en el material hasta estabilizarse pasadas un mínimo de 24 horas.

Una vez estabilizada la permeación, se procedió a medir en las condiciones anteriores variando la concentración en la alimentación (Figura 6.33a). El flujo de hidrógeno aumenta con la temperatura siguiendo un comportamiento tipo Arrhenius y aumenta con la concentración de hidrógeno en la alimentación como predice la ecuación de Wagner. En la Figura 6.33b se han comparado los flujos obtenidos para el compuesto sustituido con Mo y el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  en función de la temperatura con ambos lados de la membrana humidificados y aplicando una alimentación compuesta por 50%  $\text{H}_2$ -50% He. Con el compuesto sustituido se obtienen flujos 7 veces superiores a los obtenidos con el compuesto sin sustituir. En la Figura 6.33b se puede observar un cambio de la energía de activación en la membrana  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-8}$  similar a la que se produce en el compuesto sin sustituir. De hecho, el material presenta una energía de activación a altas temperaturas (800-1000 °C) de 1.30 eV, valor análogo al observado en el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  y a bajas temperaturas (700-800 °C) tiene un valor de 0.78 eV, valor ligeramente inferior a los obtenidos con el material sin sustituir y con los materiales sustituidos en la posición A. De estos valores de la energía de activación aparente se puede deducir que a altas temperaturas la mayor cantidad de  $\text{H}_2$  se produce mediante la disociación del agua en el lado permeado con el consecuente transporte de iones oxígeno a temperaturas por encima de los 800 °C, mientras que a temperaturas inferiores se produce un cambio en el mecanismo de transporte y predomina la generación de  $\text{H}_2$  debido a la permeación de protones a través de la membrana desde la alimentación al lado permeado.

A partir de las conductividades parciales obtenidas y aplicando la Ec. 6-6 se calculó el flujo teórico que se debería obtener con este compuesto. El resultado fue un orden de magnitud menor que el observado experimentalmente.

$$J_{\text{H}_2} = \frac{RT}{4F^2L} \frac{(\sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{O}^{2-}})(\sigma_{\text{e}^-} + \sigma_{\text{h}})}{\sigma_{\text{T}}} \ln \frac{p_{\text{H}_2}(\text{alimentación})}{p_{\text{H}_2}(\text{permeado})} \quad \text{Ec. 6-6}$$

Téngase en cuenta que los números de transporte se midieron en 100%  $\text{H}_2$ , condiciones diferentes a las de las medidas de permeación, y en las que la conductividad electrónica es predominante. Así que la significativa diferencia entre el flujo de hidrógeno obtenido y el calculado puede deberse al diferente comportamiento del material en las condiciones de medida de permeación. Por ejemplo, a 1000 °C, en las condiciones de permeación se tiene que  $p\text{O}_2$  (permeado) =  $10^{-12}$  atm y  $p\text{O}_2$  (alimentación) =  $10^{-18}$  atm y puede que en este rango de presiones el compuesto posea una conductividad iónica significativamente más alta que en las condiciones en las que se realizaron las medidas de los números de transporte.

Por último hay que remarcar que con este compuesto se alcanzan flujos de hidrógeno de  $0.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 1000 °C, valor que duplica el mejor flujo obtenido mediante la sustitución parcial del lantánido en la posición A en el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y mayores que los flujos obtenidos hasta el momento en membranas no soportadas fabricadas con otros compuestos conductores mixtos protónicos-electrónicos [29,30,31].

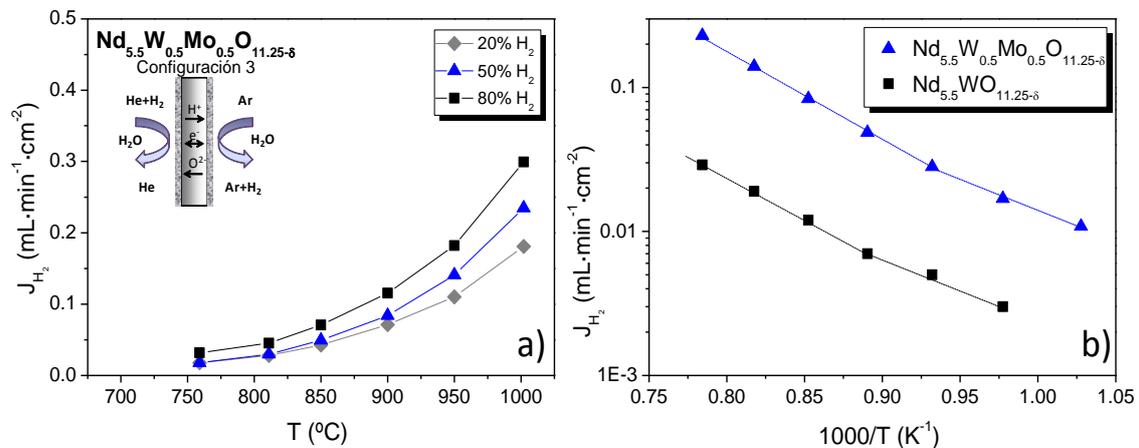


Figura 6.33: Flujo de hidrógeno del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura a tres  $p\text{H}_2$  diferentes en la alimentación. Ambos lados de la membrana humidificados (a). Flujo de hidrógeno obtenido en función de la inversa de la temperatura con los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  alimentando 50%  $\text{H}_2$  en las condiciones de la configuración 3 (b).

Después de las medidas de permeación se analizó la muestra mediante SEM con la intención de comprobar si el material sufrió algún cambio morfológico en atmósferas reductoras durante largos periodos. A partir de las micrografías de la Figura 6.34 se puede afirmar que el compuesto no sufre aparentemente ninguna degradación al estar expuesta a atmósferas reductoras. Además del análisis mediante SEM, se realizó DRX de la membrana antes y después de los experimentos de permeación. En los

difractogramas de la Figura 6.34 no se aprecia la formación de impurezas o fases secundarias después de los análisis de permeación, con lo que se deduce que la muestra es estable bajo las condiciones de medida. Nótese que la membrana posee simetría cristalina cúbica, a pesar de que en el análisis estructural se vio que el material  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  sinterizado a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  se presentaba como una mezcla de simetría cúbica y romboédrica. Esto significa que en la simetría cristalina de este tipo de compuestos, además de la temperatura de sinterización, también influye el proceso de fabricación de las muestras, en este caso la presión a la que se realizó la membrana. Este efecto fue ya observado en el  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  (Capítulo 4).

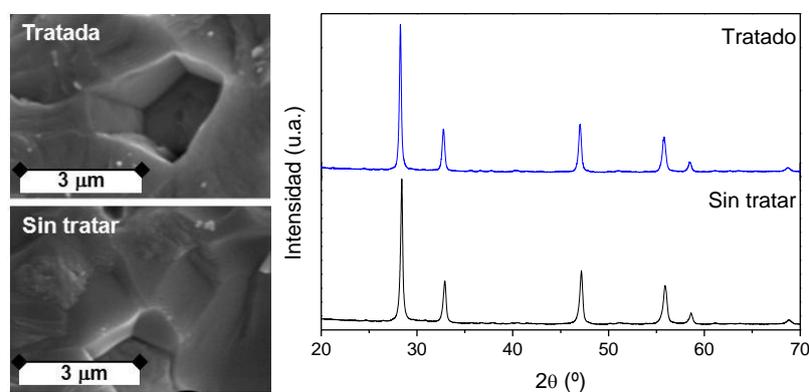


Figura 6.34: Micrografía SEM de la sección de fractura y difractogramas de la membrana  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  antes y después de las medidas de permeación (aproximadamente 1.5 semanas de tratamiento) de la membrana.

A pesar de que mediante el análisis SEM y DRX no se aprecia una degradación de la muestra, hay que descartar alguna posible degradación que sufra el compuesto en las condiciones de operación durante las medidas de permeación que den lugar a la disminución del flujo de hidrógeno obtenido en las primeras 24 horas. Para ello se procedió al corte de la membrana para obtener una muestra con forma de prisma y realizar medidas de conductividad total en una atmósfera de  $\text{H}_2$  puro humidificada a temperatura ambiente. En la Figura 6.35 se observa que la conductividad en el material se mantiene estable durante 24 horas y que el valor alcanzado es similar al obtenido en las medidas previas de conductividad, de lo que se deduce que el material es estable y que la disminución inicial de permeación es debido a la estabilización o *equilibrado* del compuesto en las condiciones de medida.

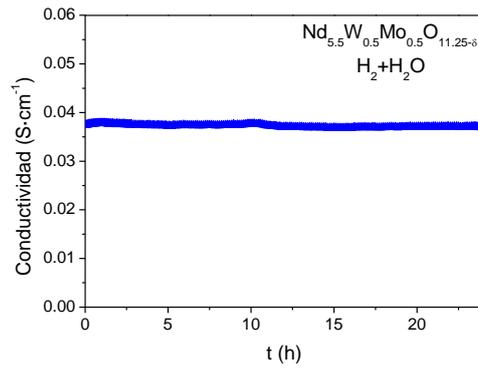


Figura 6.35: Conductividad total del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función del tiempo a una temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera compuesta por  $\text{H}_2$  saturado en agua a temperatura ambiente.

#### 6.3.4. Estabilidad en atmósferas con $\text{CO}_2$

La estabilidad en atmósferas que contienen  $\text{CO}_2$  de los compuestos sustituidos parcialmente con Mo fue evaluada mediante el tratamiento de los materiales en forma de polvo calcinados a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  en un flujo de gas continuo de 10%  $\text{CO}_2$  y 90%  $\text{CH}_4$ , en atmósfera húmeda (2.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 72 horas. Como se ha explicado en capítulos anteriores, estas condiciones fueron seleccionadas debido a que la temperatura es lo suficientemente elevada para que se produzca la formación de carbonatos pero es inferior a la temperatura de descomposición de éstos [32]. De los difractogramas representados en la Figura 6.36, donde no se detectan picos de difracción correspondientes a carbonatos ni a fases secundarias de los óxidos mixtos, se puede concluir que los materiales son estables en atmósferas reductoras con  $\text{CO}_2$ . Esta estabilidad unida a la alta permeación que poseen, los convierte en candidatos para ser aplicados en la fabricación de membranas de separación de hidrógeno.

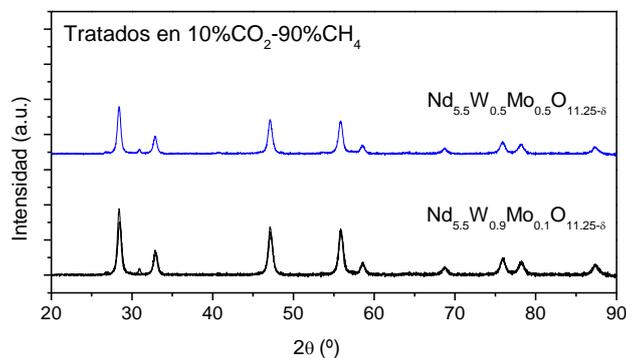


Figura 6.36: DRX de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  después de ser tratados en una atmósfera de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (1/9) a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 72 h. Materiales sinterizados a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Como medida complementaria a la difracción de rayos X, la muestra se midió por termogravimetría para ratificar la estabilidad en atmósferas ricas en  $\text{CO}_2$ . Para ello se empleó el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en forma de polvo sinterizado a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ . Las curvas TG se obtuvieron midiendo en una atmósfera compuesta por una mezcla 5%  $\text{CO}_2$  en Ar y calentando hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . En las curvas TG representadas en la Figura 6.37 puede observarse una pequeña disminución de la masa del compuesto atribuible a la deshidratación de la muestra y a la pérdida de oxígeno del material desde los  $200\text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, a mayores temperaturas no se produce ningún aumento de la masa asociada a la formación de carbonatos, con lo que se puede deducir que el compuesto es estable en estas condiciones. Por comparación, se ha representado también la curva TG obtenida para el material protónico  $\text{BaCeO}_3$ , donde se observa un aumento gradual de la masa a partir de los  $600\text{ }^\circ\text{C}$  que puede relacionarse con la formación de carbonatos [33,34]. A temperaturas mayores de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  se observa una pérdida de masa que está asociada a la reacción de descomposición de los carbonatos.

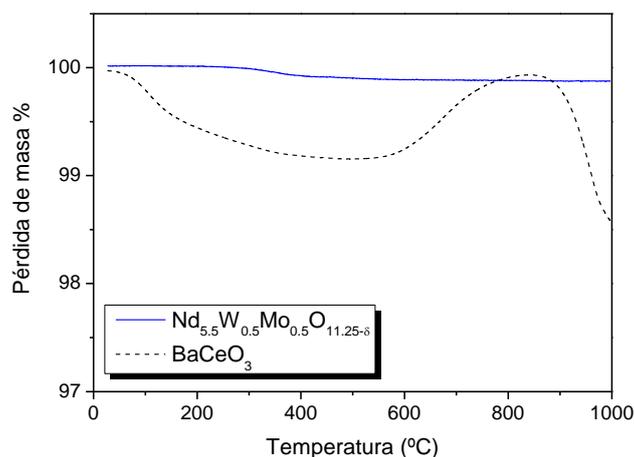


Figura 6.37: Curvas TG de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{BaCeO}_3$  en una atmósfera compuesta por 5%  $\text{CO}_2$  en Ar.

#### 6.4. Resumen

En el presente capítulo se han sintetizado los compuestos basados en el sistema  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ , siendo  $\text{B}=\text{U}$ ,  $\text{Re}$  y  $\text{Mo}$  y  $x=0.1$ ,  $0.5$  y  $1$ , con el fin de mejorar las propiedades y la permeación de hidrógeno del compuesto de referencia  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . Las propiedades estructurales y de transporte de todos los compuestos se han estudiado sistemáticamente.

### 1. Sustitución con U

La evolución estructural de los compuestos sustituidos con U depende de la temperatura de sinterización y de la cantidad de U introducida en el compuesto. Cuando la cantidad de U en el compuesto es de  $x=0.1$  el compuesto presenta simetría cúbica independientemente de la temperatura de sinterización mientras que al introducir mayores cantidades de U la simetría evoluciona hacia romboédrica.

La conductividad total de los compuestos se estudió en atmósferas oxidantes y reductoras. En atmósferas reductoras, interesantes por la aplicación final del compuesto, se observa que al introducir U en la estructura aumenta significativamente la conductividad total con respecto al material sin sustituir, pero disminuye la magnitud del efecto isotópico y la conductividad total tiene un valor similar independientemente de la cantidad de uranio que contenga la muestra. Este comportamiento puede estar relacionado con una predominante conducción de iones oxígeno junto a una importante contribución protónica que disminuye al incrementar la cantidad de U en la muestra.

### 2. Sustitución con Re

Cuando el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se sustituye con Re, los compuestos resultantes presentan una estructura cristalina fluorita con simetría cúbica, independientemente de la cantidad de Re y de la temperatura de sinterización.

En condiciones reductoras húmedas, la conductividad total aumenta significativamente con la introducción de Re debido al aumento de la conductividad electrónica y del ión oxígeno producido por la reducibilidad del Re. Sin embargo, con el aumento de la cantidad de Re en la muestra se produce la disminución de la contribución protónica en la conductividad total.

### 3. Sustitución con Mo

En el estudio de la estructura cristalina mediante DRX en los compuestos sustituidos con Mo, se observa que ésta evoluciona desde simetría cúbica, cuando la cantidad de Mo es pequeña y las temperaturas de sinterización bajas (1150 °C) a simetría romboédrica, cuando aumenta la cantidad de Mo en las muestras ( $x=0.5-1$ ).

Por lo que respecta al comportamiento eléctrico de los compuestos en atmósferas reductoras se concluye que la sustitución del W por Mo produce el aumento de la conductividad electrónica de los compuestos debido a la reducibilidad del Mo. Este comportamiento se ratificó con las medidas, mediante la técnica EMF, de las conductividades parciales donde se observa que la conductividad electrónica predomina en todo el rango de temperaturas analizado en condiciones oxidantes ( $p_{O_2}=10^{-3}$  atm) y reductoras (100%  $H_2$ ) (conductividad tipo p y tipo n, respectivamente).

Los compuestos que se han considerado más prometedores para su aplicación como membranas de separación de hidrógeno a alta temperatura debido a sus propiedades electroquímicas son  $Nd_{5.5}W_{0.5}Re_{0.5}O_{11.25-\delta}$  y  $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$ . En estos dos compuestos se han realizado estudios de permeación en función de diferentes factores: temperatura y  $p_{H_2}$  en la alimentación manteniendo ambos lados de la membrana humidificados. El flujo de hidrógeno obtenido con la membrana de  $Nd_{5.5}W_{0.5}Re_{0.5}O_{11.25-\delta}$  es muy similar a los obtenidos con la sustitución por diferentes lantánidos en la posición A del compuesto  $Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  a alta temperatura. Sin embargo, el flujo a 850 °C es mayor que el obtenido con los anteriores compuestos. Además, se demostró la estabilidad en operación de la membrana en atmósferas ricas en  $CO_2$ . El flujo obtenido para la membrana fabricada con  $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$  es el mayor obtenido hasta el momento,  $0.235 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , con este tipo de compuestos y presenta un flujo mayor que los obtenidos con materiales protónicos como los ceratos [35,36] y las soluciones sólidas de ceratos y zirconatos [30]. Además, se ha comprobado que el material es estable en atmósferas con  $CO_2$ . A modo de resumen, en la Figura 6.38 se ha representado el flujo de hidrógeno obtenido en función de la inversa de la temperatura alimentando 50%  $H_2$  en las condiciones de la configuración 3 en los compuestos  $Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ ,  $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$  y  $Nd_{5.5}W_{0.5}Re_{0.5}O_{11.25-\delta}$ .

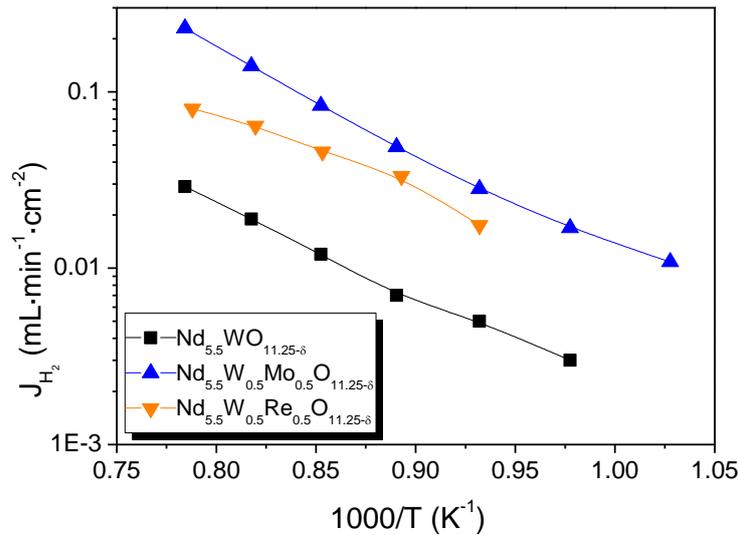


Figura 6.38: Flujo de hidrógeno obtenido en función de la inversa de la temperatura con los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  alimentando 50%  $\text{H}_2$  en las condiciones de la configuración 3.

### Summary

In this chapter,  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  based compounds where  $\text{B}=\text{U}$ ,  $\text{Re}$  and  $\text{Mo}$  and  $x=0.1$ ,  $0.5$  and  $1$  have been synthesized aiming to improve the properties and the hydrogen permeation of the  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  compound. The structural and transport properties have been systematically studied.

#### 1. U doping

Structural evolution of the U-doped compounds depends on the sintering temperature and the U quantity in the sample. When the quantity of U in the compound is  $x=0.1$  the compound presents cubic symmetry regardless of the sintering temperature whilst the symmetry evolves to rhombohedral symmetry with higher U concentrations.

Total conductivity was studied in oxidizing and reducing atmospheres. In reducing atmospheres, total conductivity increases but the isotopic effect decreases when U is introduced in the sample. However, total conductivity values remain stable when higher quantity of U is used. This behavior can be related with the predominant oxygen ion conduction together an important protonic contribution that decreases when U quantity increases.

#### 2. Re doping

When Re is used as dopant, the resulting compounds present a cubic symmetry regardless of the Re quantity and the sintering temperature.

In wet reducing conditions, the total conductivity increases with the Re concentration due to the electronic conductivity and oxygen ionic conductivity enhancement ascribed to the Re reducibility. However, protonic contribution decreases when Re amount is increased.

### 3. Mo doping

When NWO is doped with Mo, the crystalline symmetry evolves from cubic, when the Mo quantity is  $x=0.1$  and low sintering temperatures (1150 °C), to rhombohedral symmetry when the Mo concentration in the sample is higher ( $x=0.5-1$ ).

The Mo doping produces an increase of the electronic conductivity in reducing conditions due to the reducibility of the Mo. This behavior was checked by partial conductivity measurements by the EMF method. In these measurements it was observed electronic conductivity prevails in the analyzed temperature range in oxidizing ( $pO_2=10^{-3}$  atm) and reducing (100%  $H_2$ ) conditions (p-type and n-type, respectively).

$Nd_{5.5}W_{0.5}Re_{0.5}O_{11.25-\delta}$  and  $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$  were considered the most promising compounds from the studied compounds as hydrogen separation membranes due to their electrochemical properties. Hydrogen permeation measurements were performed using these two compounds as a function of different factors: temperature and  $pH_2$  in the feed stream with both sides of the membrane humidified. Hydrogen flow obtained using  $Nd_{5.5}W_{0.5}Re_{0.5}O_{11.25-\delta}$  membrane is very similar to those obtained with the A position substituted compounds at high temperature. However, the flow obtained at 850 °C is higher than those obtained with the later compounds. Furthermore, the stability in operation using  $CO_2$  as sweep gas is demonstrated. The hydrogen flow obtained with the  $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$  membrane is the highest obtained with this kind of compounds,  $0.235 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , and higher flow than those obtained with other protonic materials as cerates and solid solutions of cerates and zirconates. Furthermore,  $CO_2$  stability has been demonstrated.

Hydrogen flow obtained in configuration 3 for  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  and  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  membranes are plotted in Figura 6.38 (feeding 50%  $\text{H}_2$ ).

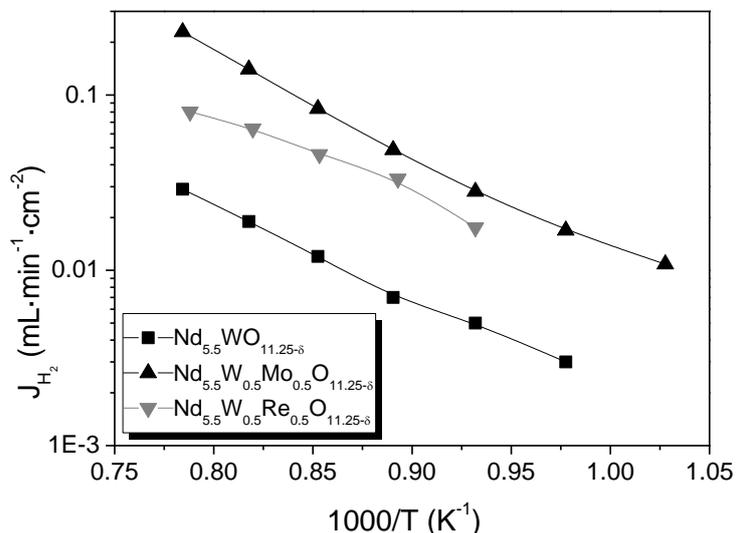


Figura 6.39: Hydrogen flow as a function of the reciprocal temperature for the compounds  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  and  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  feeding 50%  $\text{H}_2$  and conditions of the configuration 3.

## 6.5. Referencias

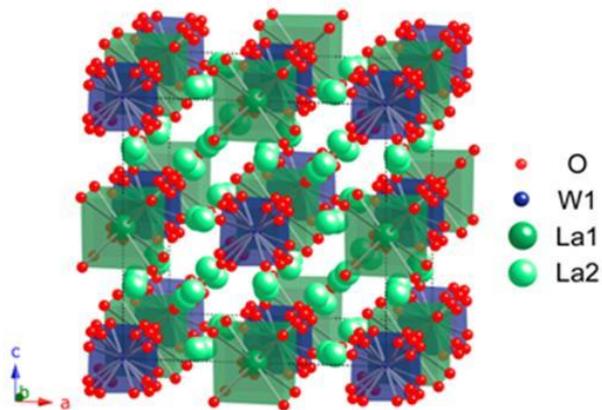
- 1 R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **32**, 751 (1976).
- 2 H. Jena, R. Asuvathraman, K. V. Govindan, Journal of Nuclear Materials **280**, 312 (2000).
- 3 E. A. Aiken, S. F. Bartram, E. F. Juenke, Inorg. Chem. **3**, 949 (1964).
- 4 R. V. Krishnan, H. Jena, K. V. Govindan, K. Nagarajan, J. Therm. Anal. Calorim **101**, 371 (2010).
- 5 E. A. Tkachendo, P. P. Fedorov, Inorganic Materials **39**, S25 (2003).
- 6 Z. R. Ismagilov, S. V. Kuntsevich, N. V. Shikina, V. V. Kuznetsov, M. A. Kerzhentsev, V. A. Ushakov, V. A. Rogov, A. I. Boronin, V. I. Zaikovsky, Catalysis Today **157**, 217(2010).
- 7 S. H. Taylor, G. J. Hutchings, M. L. Palacios, D. F. Lee, Catalysis Today **81**, 171 (2003).

- 8 Hartmann, H. Ehrenberg, G. Miehe, G. Wltschek, H. Fuess, *Journal of Solid State Chemistry* **148**, 220 (1999).
- 9 Y. Yuan, Y. Iwasawa. *J. Phys. Chem. B* **106**, 4441 (2002).
- 10 B. Mitra, X. Gao, I. E. Wachs, A. M. Hirt, G. Deo, *PhysChemChemPhys* **3**, 1144 (2001).
- 11 M. I. Zaki, N. E. Fouad, S. A. A. Mansour, A. I. Muftah, *Thermochimica Acta* **523**, 90 (2011).
- 12 T. K. Das, G. Jacobs, P. M. Patterson, W. A. Conner, J. Li, B. H. Davis, *Fuel* **82**, 805 (2003).
- 13 A. M. Hilmen, D. Schanke, A. Holmen, *Catalysis Letters* **38**, 143 (1996).
- 14 A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, *Journal of Catalysis* **220**, 486 (2003).
- 15 G. J. McCarthy, *Journal of Solid State Chemistry. National Bureau of Standards Special Publication* **364**, 397 (1972).
- 16 V. K. Trunov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **13**(4), 491 (1968).
- 17 H. Czeskleba-Kerner, B. Cros, G. Tourne, *Journal of Solid State Chemistry* **37**, 294 (1981).
- 18 D. Michel, A. Kahn, M. Perez y Jorba, *Mater. Res. Bull.* **11**, 857 (1976).
- 19 S. F. Bartram, *Inorg. Chem.*, **5**, 749 (1966).
- 20 B. Cros, H. Kerner-Czeskleba, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 521 (1978).
- 21 H. Kerner-Czeskleba, *Third International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Ann Arbor, August 19-23 (1979).
- 22 G. J. McCarthy, R. D. Fisher, G. G. Johnson, C. E. Gooden, *5th Material Research Symposium on Solid State Chemistry*, Washington, D.C., October 1971.
- 23 T. Bhaskar, K. R. Reddy, C. P. Kumar, M. R. V. S. Murthy, K. V. R. Chary, *Applied Catalysis A: General* **211**, 189 (2001).
- 24 R. Haugrud, *Solid State Ionics* **178**, 555 (2007).
- 25 S. Steinsvik, Y. Larring, T. Norby, *Solid State Ionics* **143**, 103 (2001).
- 26 M. Wideroe, R. Waser, T. Norby, *Solid State Ionics* **177**, 1469 (2006).
- 27 M. Wideroe, T. Norby, *Dalton Trans.*, 3147 (2004).
- 28 S. Steinsvik, Y. Larring, T. Norby, *Solid State Ionics* **143**, 103 (2001).
- 29 M. Cai, S. Liu, K. Efimov, J. Caro, A. Feldhoff, H. Wang, *J. Membrane Sci.* **343**, 90 (2009).

- 30 J. Kniep, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 2768 (2010).
- 31 X. Wei, J. Kniep, Y.S. Lin, *Journal of Membrane Science* **345**, 201 (2009).
- 32 P. Jeevanadam, Y. Kolytyn, O. Palchik, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **11**, 869 (2001).
- 33 K. H. Ryu, S. M. Haile, *Solid State Ionics* **125**, 355 (1999).
- 34 M. J. Scholten, J. Schoonman, J. C. Vanmiltenburg, H. A. J Oonk, *Solid State Ionics* **61**, 83 (1993).
- 35 X. Wei, J. Kniep, Y. S. Lin, *J. Membrane Sci.* **345**, 201 (2009).
- 36 S. J. Song, E. D. Wachsman, J. Rhodes, S. E. Dorris, U. Balachandran, *Solid State Ionics* **167**, 99 (2004).



7



**DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE MATERIALES  
BASADOS EN EL SISTEMA  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$**



## **7. Desarrollo y optimización de materiales basados en el sistema $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$**

Como se mencionó en la introducción, el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  presenta una alta conductividad protónica, que unida a su conductividad electrónica en condiciones reductoras lo convierten en un excelente candidato para ser aplicado en la fabricación de membranas de separación de hidrógeno a alta temperatura. El presente capítulo se ha basado en el estudio de las propiedades estructurales y electroquímicas del  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . Las propiedades estructurales han sido analizadas mediante DRX y las propiedades de transporte mediante medidas de conductividad total en diferentes atmósferas. A continuación, se ha realizado un estudio sobre la cinética de oxidación y de hidratación mediante la técnica de relajación de la conductividad. El siguiente paso ha sido la medida del flujo de hidrógeno en una membrana compuesta por este material, estudiando los diferentes factores que influyen en el transporte del hidrógeno, así como la verificación de su estabilidad en atmósferas con  $\text{CO}_2$  y otros gases ácidos. Por último, se ha intentado optimizar las propiedades de transporte mediante la sustitución parcial del La y del W.

### **7.1. Caracterización estructural**

El material  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se sintetizó mediante dos rutas diferentes:

- Las muestras para realizar las medidas de conductividad y los experimentos de relajación de la conductividad se sintetizaron mediante el método sol-gel, empleado para la síntesis de todos los compuestos estudiados hasta el momento.

- Las muestras para la realización de los experimentos de permeación se prepararon mediante el método de reacción en estado sólido. Este método consistió en el pesado de proporciones estequiométricas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{WO}_3$ , la mezcla y molienda de ellas con acetona durante 10 minutos en un mortero de ágata, y finalmente, la posterior calcinación a  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ .

La elección de la estequiometría  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en ambas síntesis se basó en estudios previos para evitar la aparición de fases secundarias en el compuesto, ya que el

material existe como fase pura en el rango  $La/W=5.2-5.7$ , mientras que a valores inferiores y superiores se detectan diferentes impurezas [1].

El compuesto  $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  presenta una estructura fluorita cúbica, como ha sido descrita por Scherb *et al.* [2] y como puede observarse en la Figura 7.1, donde se ha representado el difractograma del material sintetizado mediante el método sol-gel calcinado a 1550 °C. Mediante los dos métodos de síntesis se obtuvo la misma estructura cristalina fluorita con simetría cúbica.

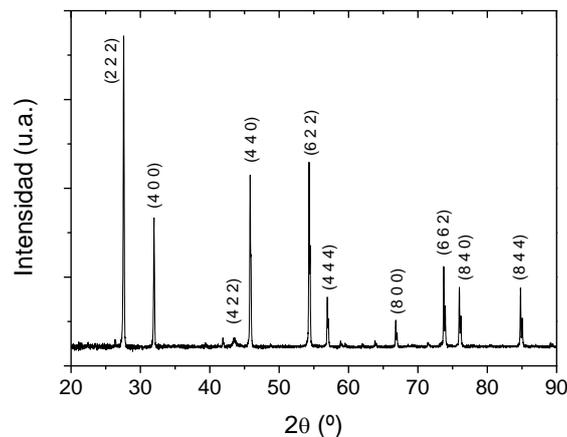


Figura 7.1: Difractograma del  $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  en forma de polvo sinterizado a 1550 °C.

De hecho, como revela un estudio reciente de Scherb *et al.* [3], la estructura del compuesto  $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  puede ser descrita como una estructura fluorita deficiente con un parámetro estructural duplicado debido a la ordenación catiónica. El W forma una red cúbica centrada en las caras (fcc) y los primeros vecinos del W son las posiciones llamadas La2 que se encuentran parcialmente ocupadas. Una cierta cantidad de W tiene que sustituir al La en la posición La2 para estabilizar la fase  $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ . La subestructura de oxígeno para la estructura cristalina media está altamente desordenada, especialmente alrededor de las posiciones W. Los 24 posibles vecinos oxígeno están agrupados alrededor del vértice de un cubo y tienen una ocupación del 25% que da lugar a una coordinación octaédrica del W. En la Figura 7.2 se ha representado la estructura cristalina promedio y la estructura local.

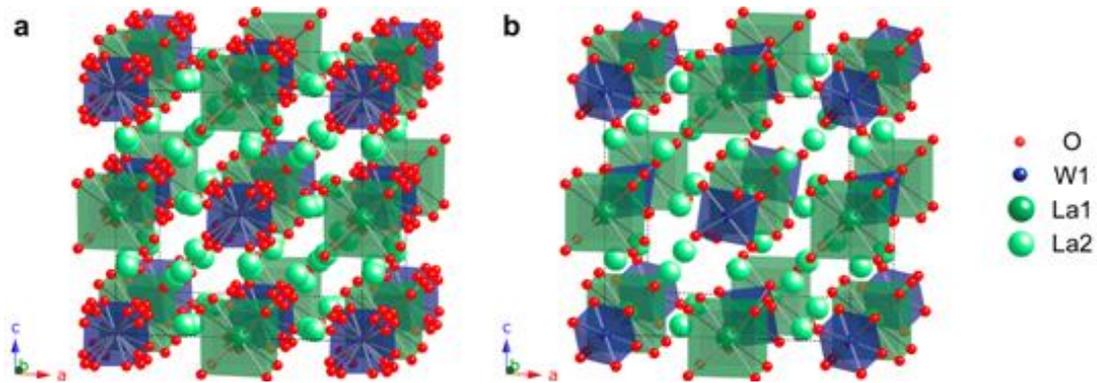


Figura 7.2: Estructura cristalina promedio para el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  con las posibles posiciones del oxígeno y del La con grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (a) y estructura cristalina local con grupo espacial  $Pa\bar{3}$  con octaedros regulares de W (b).

Los valores del coeficiente de expansión química se obtuvieron mediante el análisis DRX a alta temperatura. Los difractogramas se realizaron en diferentes atmósferas en condiciones secas: 25%  $\text{O}_2$  en He, 100% He y 20%  $\text{H}_2$  en He en el rango de temperaturas desde 50 a 750 °C. Estas medidas se llevaron a cabo en una cámara de reacción Anton Paar XRK-900 acoplada al difractómetro (en este caso, un difractómetro PANalytical X'Pert PRO, empleando radiación monocromática  $K_\alpha$  y un detector X'Celerator con geometría Bragg-Brentano). La expansión relativa del parámetro de red en función de la temperatura en las tres atmósferas mencionadas con anterioridad se ha representado en la Figura 7.3. La pendiente corresponde al coeficiente medio de expansión térmica y su valor es  $11.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  independientemente de la atmósfera a la que se expone.

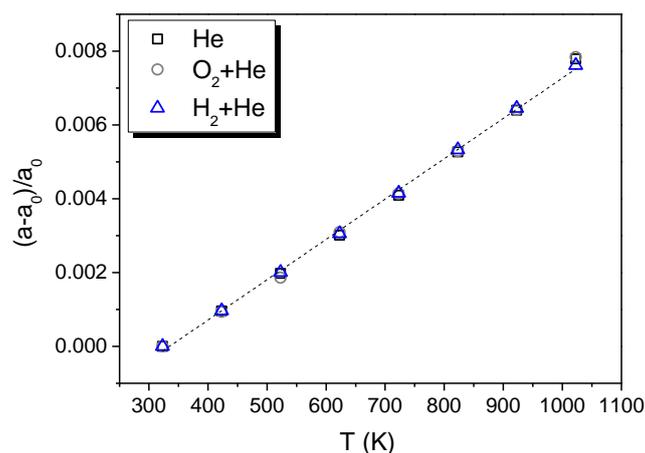


Figura 7.3: Expansión relativa del parámetro de red en función de la temperatura calculado a partir de los DRX a alta temperatura en diferentes atmósferas secas: He,  $\text{O}_2$ +He y  $\text{H}_2$ +He.

## 7.2. Caracterización electroquímica

### 7.2.1. Estudio de la conductividad total en función de la atmósfera

La conductividad total del compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se midió en diferentes atmósferas para realizar un estudio exhaustivo de sus propiedades electroquímicas en diferentes atmósferas y presiones parciales de oxígeno ( $p\text{O}_2$ ). Las muestras empleadas en estas medidas fueron prismas calcinadas a  $1550\text{ °C}$  durante 4 horas. Las medidas realizadas se detallan a continuación:

1. Conductividad total en función de la  $p\text{O}_2$  en atmósferas oxidantes: variación de la  $p\text{O}_2$  mediante mezclas  $\text{O}_2$ -Ar en condiciones secas y húmedas.

2. Estudio del efecto isotópico (H/D) y del efecto de la hidratación sobre la conductividad total en atmósferas oxidantes y reductoras:

-Atmósferas de  $\text{O}_2$  seco,  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5%) y  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{D}_2\text{O}$  (2.5%).

-Atmósferas de He seco, He saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5%) y He saturado con  $\text{D}_2\text{O}$  (2.5%).

-Atmósferas compuestas por 5%  $\text{H}_2$  en He (atmósfera seca), 5%  $\text{H}_2$  en He saturado en  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5%), 5%  $\text{D}_2$  en He (atmósfera seca) y 5%  $\text{D}_2$  en He saturado en  $\text{D}_2\text{O}$  (2.5%).

El efecto de la  $p\text{O}_2$  en la conductividad eléctrica se midió para clarificar la influencia de la conductividad tipo p a altas temperaturas. En la Figura 7.4 se ha representado la conductividad total en función de la  $p\text{O}_2$  en escala doble logarítmica en atmósferas oxidantes en condiciones secas y húmedas. Como se observa en la figura, a bajas temperaturas la conductividad es independiente de la  $p\text{O}_2$  y, por tanto, predomina la conductividad iónica. Cuando la temperatura aumenta, la conductividad aumenta ligeramente con el aumento de la  $p\text{O}_2$  en condiciones secas (Figura 7.4a) reflejando que los huecos electrónicos empiezan a contribuir en la conductividad total. Sin embargo, este efecto no se observa bajo condiciones húmedas (Figura 7.4b). Este fenómeno se debe al aumento de la conductividad iónica (protónica) en condiciones húmedas y a la posible disminución de la conductividad tipo p debido a la hidratación del compuesto.

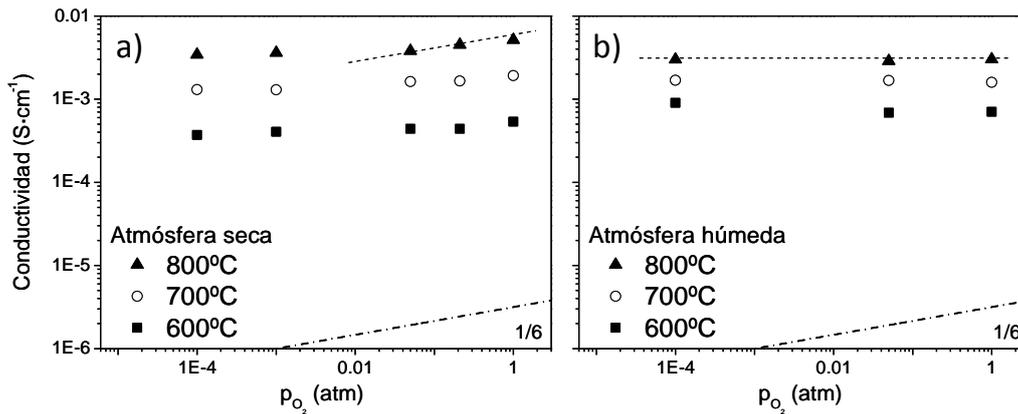


Figura 7.4: Conductividad total del compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en función de la  $p\text{O}_2$  en atmósferas oxidantes secas (a) y húmedas (b).

En la Figura 7.5 se ha representado la conductividad total en función de la temperatura en diferentes atmósferas:  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$ ; He, He+ $\text{H}_2\text{O}$ , He + $\text{D}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2$  y  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  (diluido en 95% He). De esta figura se pueden destacar dos efectos: (1) efecto de la hidratación: la conductividad total es considerablemente más alta en atmósferas húmedas que en atmósferas secas por debajo de 750 °C y, (2) se observa un claro efecto isotópico cuando se comparan los valores obtenidos cuando se humidifica con  $\text{H}_2\text{O}$  y con  $\text{D}_2\text{O}$  en este mismo rango de temperaturas. Estos efectos son una clara indicación de que la conducción protónica predomina en el material en condiciones húmedas a temperaturas inferiores a 750 °C, independientemente de la presión parcial de oxígeno, como fue descrito en trabajos anteriores [4]. Por encima de 750 °C, el material empieza a comportarse como un conductor mixto, donde la contribución relativa de los diferentes portadores de carga ( $e^-$ ,  $h^+$ ,  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{H}^+$ ) depende de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura.

Por otro lado, por encima de 800 °C, la conductividad se hace independiente de la presión parcial de agua. Este hecho se atribuye a la naturaleza exotérmica de la hidratación del óxido, es decir, la concentración de protones disminuye al aumentar la temperatura. Así la influencia relativa de los portadores de carga protónicos disminuye a altas temperaturas. Hay que tener en cuenta que, además de los protones, en todo el rango de temperaturas coexisten otros portadores de carga (como son el ión oxígeno, los electrones y/o los huecos electrónicos).

Bajo condiciones secas, la conductividad es mayor en atmósferas reductoras que en atmósferas oxidantes. Este comportamiento está relacionado con la conductividad tipo n en  $\text{H}_2/\text{D}_2$ . A temperaturas por encima de 800 °C, la conductividad electrónica

parece dominar, aunque el pequeño efecto isotópico que se observa revela que la conductividad protónica contribuye significativamente a la conductividad total. El pequeño efecto isotópico observado entre la conductividad del H<sub>2</sub> seco y del D<sub>2</sub> seco puede deberse a la humedad residual (~30 ppm). El comportamiento observado en la conductividad concuerda con el publicado en otros trabajos [4,5], aunque la composición de la muestra y las condiciones de procesado difieren sustancialmente.

Un cambio gradual en la energía de activación aparente se observa alrededor de 530-730 °C en atmósferas húmedas (H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>, He y O<sub>2</sub>), en contraposición con las medidas en seco, donde no varía la energía de activación en todo el rango de temperaturas. Este cambio en condiciones húmedas refleja diferentes procesos: (1) la gradual disminución de la concentración de protones en el óxido y la consecuente reducción de la conductividad protónica y, (2) el hecho de que la conductividad del ión oxígeno y la electrónica tipo n (a bajas pO<sub>2</sub>) están térmicamente más activadas que la conductividad protónica y son los procesos con mayor conducción a altas temperaturas. El hecho de que la energía de activación aparente sea muy similar en condiciones secas y húmedas a altas temperaturas, es decir, 800 °C, soporta la hipótesis de que a altas temperaturas la conductividad del ión oxígeno y la electrónica tipo n son predominantes.

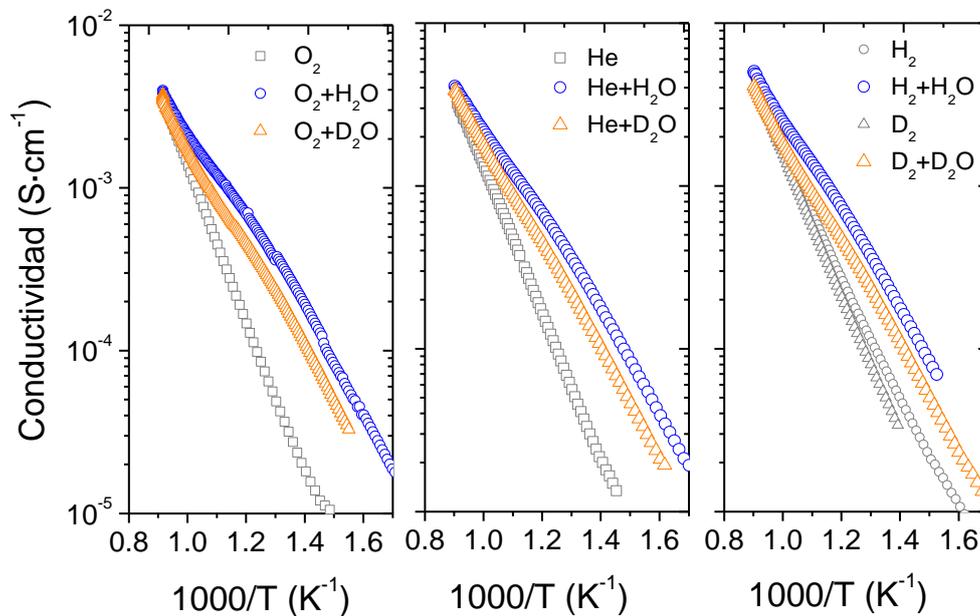


Figura 7.5: Conductividad total del compuesto La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> en función de la inversa de la temperatura medida en diferentes atmósferas.

Para evaluar la estabilidad del La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> en condiciones reductoras, la conductividad se midió durante 15 días a 800 °C bajo una atmósfera de H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (2.5%

vol.). La conductividad permaneció estable durante, al menos, 15 días, como se observa en la Figura 7.6, donde se ha representado la conductividad total en función del tiempo. En la medida se pueden apreciar oscilaciones, que son debidas a pequeñas variaciones en la temperatura (día/noche) del reactor ( $\pm 3$  °C) y presión atmosférica durante la medida.

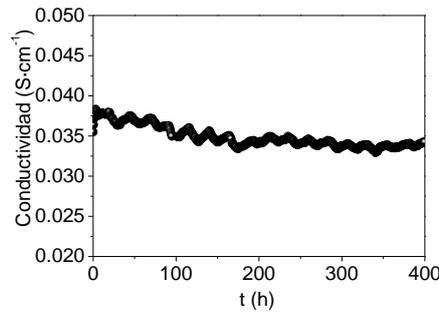


Figura 7.6: Conductividad total del compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en función del tiempo en una atmósfera de  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (2.5% vol.) a 800 °C durante 400 h.

### 7.2.2. Estudio de la cinética de hidratación y oxidación mediante medidas de relajación de la conductividad

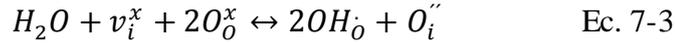
Las cinéticas de oxidación e hidratación en el compuesto se estudiaron mediante la técnica de relajación de la conductividad realizando cambios súbitos en la presión parcial de oxígeno o del vapor de agua. Estas medidas han sido realizadas para diferentes conductores protónicos como son  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$  [6],  $\text{SrZrO}_3$  dopado [7] y  $\text{BaTiO}_3$  dopado [8]. La difusividad de los defectos protónicos consiste en la transferencia de protones entre iones oxígeno vecinos (mecanismo tipo Grotthuss) y los protones se incorporan en el óxido a través de la hidratación de las vacantes de oxígeno, siguiendo la Ec. 7-1 expresada mediante la notación Kröger-Vink [9], mencionada en los capítulos anteriores:



Si se asume [4] que en este material los iones oxígeno estructurales pueden intercambiarse con posiciones intersticiales disponibles en el octaedro alrededor del W, generando desorden anti-Frenkel (intrínseco), tenemos:



Por lo que, la reacción completa de hidratación quedaría:



Kreuer *et al.* [10] concluyeron, a partir de los experimentos de relajación de masa, que la difusión química del agua en un conductor meramente iónico está determinada por la difusión ambipolar de protones e iones oxígeno y la hidratación está determinada por el proceso de difusión del agua. Recientemente, Yoo *et al.* [8] describieron que hay tres posibles tipos de relajación de la conductividad: (1) relajación monocorde simple<sup>10</sup>, (2) monocorde doble y (3) relajación no monocorde doble, donde relajación doble significa que dos procesos de difusión independientes con diferentes tiempos de relajación ocurren simultáneamente. Más específicamente, el comportamiento de la relajación depende de la participación de los portadores de carga ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ , electrones o huecos electrónicos) y del cambio dado entre la actividad de agua u oxígeno. En el trabajo de Yoo y Maier [11], se observa un comportamiento doble cuando la conductividad electrónica es suficiente para permitir la difusión de protones y vacantes de oxígeno. Típicamente, la difusión de protones en óxidos es dos órdenes de magnitud más rápida que la difusión de oxígeno [12]. Para investigar las cinéticas de hidratación y oxidación, se llevaron a cabo diferentes medidas de relajación de la conductividad en una muestra de  $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  cambiando súbitamente la  $pO_2$  y la  $pH_2O/pD_2O$  en condiciones de elevada  $pO_2$ . Asumiendo que la difusividad química es constante dentro del rango de  $pO_2$  y  $pH_2O$  en el que se realiza la medida, la solución general para la media de la concentración espacial de especies puede ser calculada empleando soluciones analíticas establecidas para la segunda ley de Fick. Para una muestra rectangular ( $2l_x \times 2l_y \times 2l_z$ ), la solución del problema de difusión tridimensional puede ser descrito con la siguiente ecuación [13,14]:

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L_x^2}{\beta_{n,x}^2 (\beta_{n,x}^2 + L_x^2 + L_x)} \exp\left(\frac{-\beta_{n,x}^2 Dt}{l_x^2}\right) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2L_y^2}{\beta_{m,y}^2 (\beta_{m,y}^2 + L_y^2 + L_y)} \exp\left(\frac{-\beta_{m,y}^2 Dt}{l_y^2}\right) \sum_{z=1}^{\infty} \frac{2L_z^2}{\beta_{m,z}^2 (\beta_{m,z}^2 + L_z^2 + L_z)} \exp\left(\frac{-\beta_{m,z}^2 Dt}{l_z^2}\right) \right]$$

siendo  $L_x = \beta_{n,x} \tan \beta_{n,x} \equiv \frac{l_x k}{D}$  Ec. 7-4

$D$  es el coeficiente de difusión,  $k$  es la constante de reacción de intercambio superficial y  $2l_x$ ,  $2l_y$ ,  $2l_z$  son las dimensiones de la muestra. Hay que destacar que  $k$  y  $D$

<sup>10</sup> Los términos anglosajones utilizados por Yoo *et al.* son los siguientes: (1) single-fold monotonic relaxation, (2) two-fold monotonic and (3) two-fold non-monotonic relaxation.

se calcularon simultáneamente a partir del ajuste de la Ec. 7-4. Las dimensiones de la muestra fueron seleccionadas para poder obtener valores de  $k$  y  $D$  con precisión, es decir, que ni el intercambio/reacción superficial ni la difusión iónica en el óxido limiten el proceso de relajación. Sin embargo, para evitar un posible error debido al acoplamiento de los valores de  $k$  y  $D$ , el ajuste de la ecuación se inicializó con un valor de  $D$  obtenido del caso en el que la difusión es limitante (muestra gruesa con  $L > L_c$ <sup>11</sup>), y posteriormente,  $k$  y  $D$  fueron ajustadas.

Antes de realizar las medidas de relajación de la conductividad se monitorizó el tiempo de evacuación del reactor mediante espectrometría de masas. Este experimento se llevó a cabo para comprobar la correcta homogeneización de los gases en el reactor y así descartar posibles acumulaciones de gases que podrían generar falsos resultados en las medidas de relajación. Para ello se alimentó una corriente de  $\text{O}_2$  puro en el reactor y una vez la señal en el espectrómetro de masas fue constante se procedió a realizar el cambio súbito de atmósfera, alimentando Ar. En la Figura 7.7 se ha representado la concentración (intensidad) del  $\text{O}_2$  y del Ar en función del tiempo y se observa que el tiempo de evacuación (o desplazamiento) de los gases en el reactor es de  $\sim 5$  s, valor despreciable frente al tiempo de respuesta de las medidas de relajación de la conductividad dentro del rango de temperaturas estudiado.

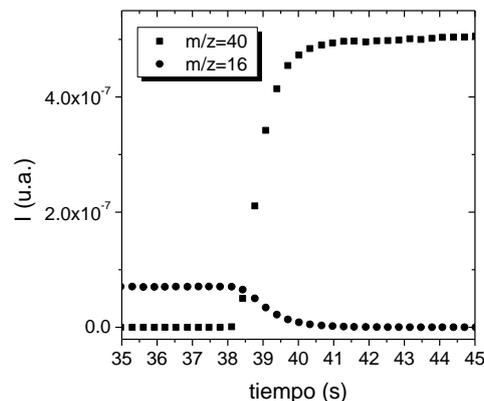


Figura 7.7: Cambio en las concentraciones en la salida del reactor monitorizado por un espectrómetro de masas para el  $\text{O}_2$  y el Ar.

<sup>11</sup> $L_c$ , espesor característico, se define como el valor del espesor de la muestra en el cual el transporte está igualmente determinado por el coeficiente de difusión como por la constante de reacción de intercambio superficial.

### Estudio de la cinética de oxidación-reducción

Las medidas de relajación sobre la oxidación y reducción fueron llevadas a cabo a alta  $pO_2$  ( $O_2 \leftrightarrow$  aire) donde los cambios de conductividad en función de la  $pO_2$  son debidos a la pequeña contribución de los huecos electrónicos (Figura 7.4 y [4]). La Figura 7.8 presenta la forma típica de la relajación de la conductividad en oxidación (cuadrados negros) y reducción (círculos naranjas) usando aire y  $O_2$ , en (a) 750 °C en atmósfera seca y en (b) a 740 °C en atmósfera húmeda, donde se observa que la relajación de la conductividad en ambos casos sigue un comportamiento sencillo monocorde. Las curvas incluidas representan el mejor ajuste de los datos con la Ec. 7-4 y la  $k$  y la  $D$  extraídas de estos ajustes están representadas en la Figura 7.9, en función de la inversa de la temperatura.

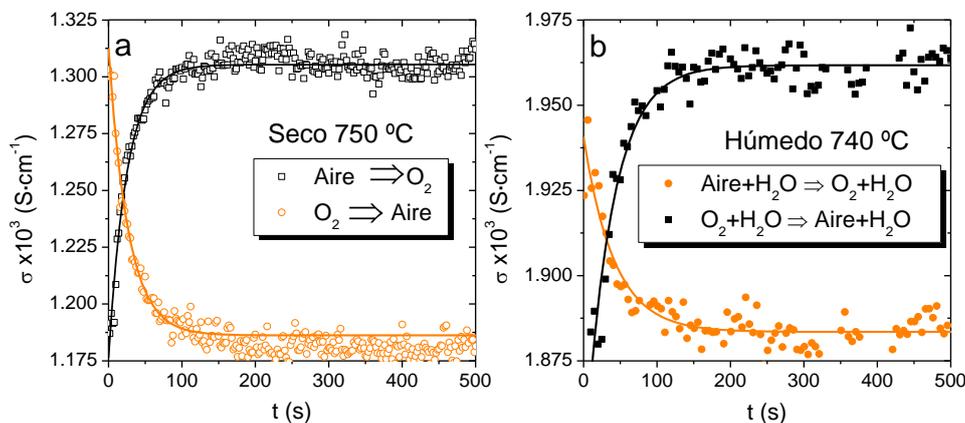


Figura 7.8: Medidas de relajación de la conductividad a 750 °C desde  $O_2$  a aire y viceversa (a) y desde  $O_2$  húmedo a aire húmedo y viceversa (b). Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas al modelo de difusión ajustado.

Ambas,  $k_{ox,red}$  y  $D_{ox,red}$ , son similares en atmósferas secas y húmedas. Esto indica que la incorporación de oxígeno y la difusión no están influenciadas de un modo significativo por la presencia de protones /agua en la estructura y que la difusión de protones es mucho más rápida que la difusión de vacantes de oxígeno, aunque el movimiento del protón no interfiere en la difusión de oxígeno. Además, la cantidad de agua incorporada a 700 °C en una atmósfera humidificada con 0.025 atm de  $H_2O$  es aproximadamente 0.024 mol  $H_2O$  por mol de  $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ , lo que corresponde a que sólo el 1.2% de la cantidad total de vacantes estructurales de oxígeno han sido ocupados por OH. Las energías de activación para el intercambio superficial y la difusión son  $1.3 \pm 0.2$  eV y  $1.1 \pm 0.2$  eV, respectivamente. La energía de activación para el coeficiente de difusión está en concordancia con la observada para la conductividad (1.2 eV) en condiciones secas, previamente relacionada con la conducción del ión oxígeno. Hay que

destacar que estos valores son más altos que los descritos para la difusión de vacantes del ión oxígeno en conductores protónicos basados en la estructura perovskita, por ejemplo, 0.8 eV para el  $\text{BaCeO}_3$  [10,15].

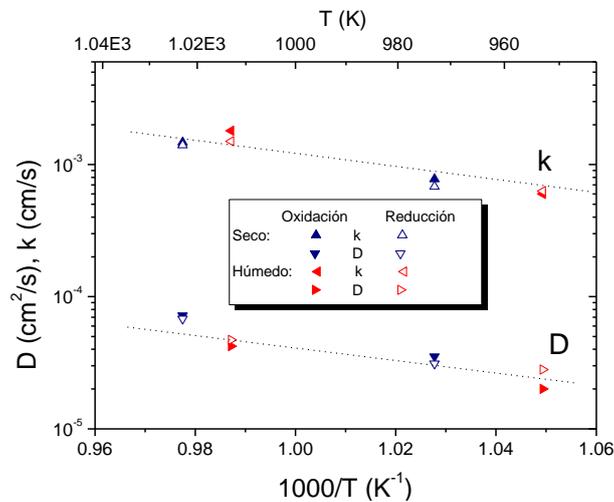


Figura 7.9: Coeficientes de difusión (D) e intercambio (k) en función de la temperatura de la oxidación (símbolos rellenos) y de la reducción (símbolos vacíos).

En la Figura 7.10, se ha representado el efecto en la conductividad cuando la atmósfera se cambió rápidamente desde  $\text{O}_2$  a  $\text{O}_2+2.5\% \text{H}_2\text{O}$ . El cambio en la conductividad es reproducible, como se demuestra en la Figura 7.10, donde el proceso transitorio de seco a húmedo se observa dos veces. La relajación sigue un comportamiento monocorde simple, con sólo un coeficiente de difusión. Como se vio en la Figura 7.4 y Figura 7.5, la conductividad en  $\text{O}_2$  húmedo es mayor que en  $\text{O}_2$  seco debido a la contribución de la conductividad protónica bajo atmósferas húmedas. Este comportamiento difiere del observado en los conductores protónicos estudiados hasta el momento mediante medidas de relajación de la conductividad [6,8], donde un incremento en la presión parcial de agua provoca una disminución de la conductividad total debido a la reducción de la concentración de huecos electrónicos.

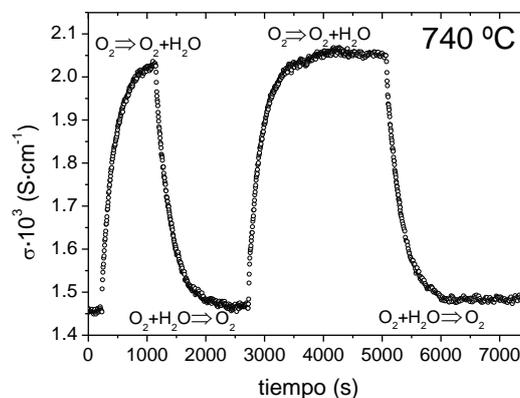


Figura 7.10: Variaciones en la conductividad cuando la atmósfera se cambia de oxígeno seco a oxígeno húmedo y viceversa, dos veces.

En la Figura 7.11 se ha representado la relajación de la conductividad en el proceso de hidratación (símbolos cuadrados negros) y de deshidratación (símbolos redondos naranjas) a 745 °C y 629 °C utilizando O<sub>2</sub> seco y O<sub>2</sub>+2.5% H<sub>2</sub>O (Figura 7.13 a-b) y de modo similar a 754 °C y 640 °C con O<sub>2</sub> seco y O<sub>2</sub>+2.5% D<sub>2</sub>O (Figura 7.13 c-d). La relajación de la conductividad presenta un comportamiento monocorde simple y las líneas continuas en el gráfico representan el mejor ajuste a la Ec. 7-4. El hecho de que la conductividad protónica sea mayoritaria también se observa en la proporción de 1.5 ( $\sim\sqrt{2}$ ) que hay entre las conductividades en H<sub>2</sub>O y D<sub>2</sub>O.

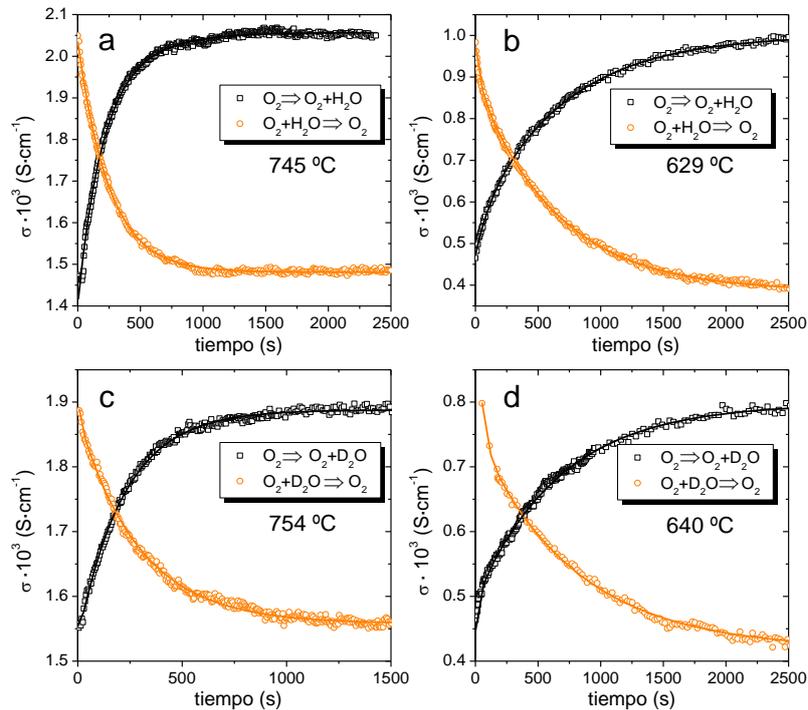


Figura 7.11: Medidas de relajación de la conductividad a 750 y 640 °C cambiando de O<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O y viceversa (a-b) y desde O<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>+D<sub>2</sub>O y viceversa (c-d). Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas al ajuste.

Los coeficientes de intercambio superficial ( $k$ ) y los coeficientes de difusión ( $D$ ) obtenidos del ajuste de los procesos transitorios de la hidratación-deshidratación ( $k_{\text{hid}}$ ,  $k_{\text{dhid}}$  y  $D_{\text{hid}}$ ,  $D_{\text{dhid}}$  respectivamente) a diferentes temperaturas se han representado en la Figura 7.12 en función de la inversa de la temperatura (a) y comparados con los coeficientes derivados de los transitorios de la oxidación-reducción ( $k_{\text{ox}}$ ,  $k_{\text{red}}$  y  $D_{\text{ox}}$ ,  $D_{\text{red}}$  respectivamente) (b). Puede observarse que los coeficientes de difusión en (a) están en el rango  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s desde 640-750 °C, que es una magnitud similar a los resultados publicados para otros conductores protónicos [8]. Las energías de activación de los coeficientes de intercambio superficial y de difusión son  $0.57\pm 0.1$  eV y  $0.58\pm 0.2$  eV

respectivamente, valores muy similares a los publicados para los defectos protónicos en perovskitas conductoras de protones (0.54 eV para D) [15].

Comparando los coeficientes de difusión en la Figura 7.12a obtenidos con  $\text{H}_2\text{O}$  y con  $\text{D}_2\text{O}$  no se puede observar un efecto isotópico. De ahí se desprende que estos coeficientes de difusión representan la migración de portadores de carga no relacionados con los protones/deuterones, es decir, vacantes de oxígeno/iones oxígeno a través del óxido policristalino.

En la Figura 7.12b puede observarse que el coeficiente de intercambio superficial en los experimentos de hidratación–deshidratación es un orden de magnitud menor que los determinados en los experimentos de oxidación–reducción. El cambio en la  $p\text{H}_2\text{O}$  no implica ningún cambio sustancial en la  $p\text{O}_2$  y por ello, el cambio en la conductividad de los materiales es debido exclusivamente a la incorporación del agua en el óxido (proceso de hidratación). En consecuencia, el coeficiente de intercambio debe describir la velocidad del paso limitante de la adsorción, disociación e incorporación de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  (o alternativamente  $\text{O}^{-2}$  y  $2\text{H}^+$ ) en la estructura del óxido para ocupar vacantes de oxígeno estructurales ( $\text{OH}_i^-$ ) y la protonación de átomos de oxígeno estructurales ( $\text{OH}_o^-$  y  $\text{H}_i^+$ ). Sin embargo, el coeficiente de intercambio calculado a partir de la relajación de oxidación–reducción, el cual corresponde al intercambio de oxígeno, engloba la adsorción disociativa de oxígeno, reducción e incorporación del ión oxígeno.

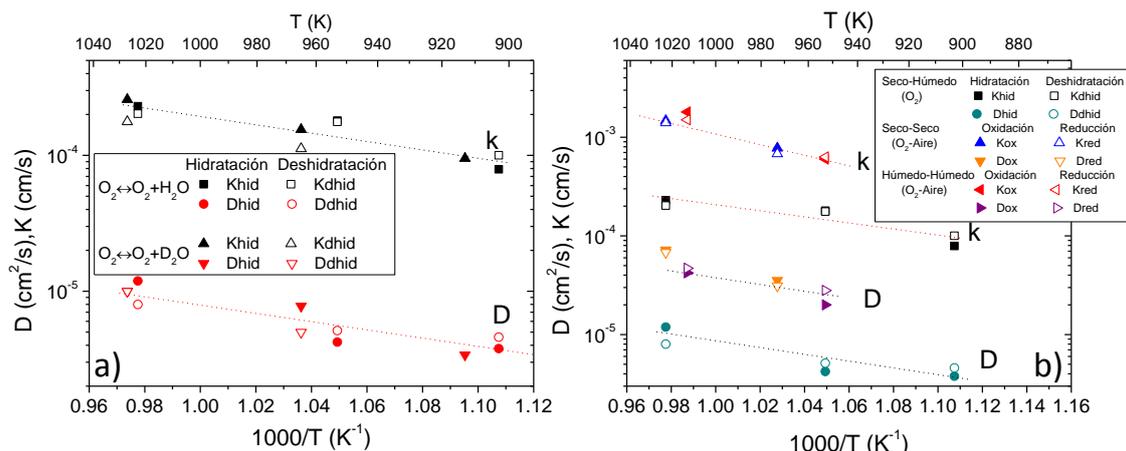


Figura 7.12: Coeficientes de difusión e intercambio en función de la temperatura para la hidratación (símbolos rellenos) y deshidratación (símbolos vacíos) (a), y todos los coeficientes calculados para la hidratación-deshidratación y la reducción-oxidación (b).

Además, los coeficientes de difusión de los experimentos de hidratación–deshidratación son también un orden de magnitud menor que los de oxidación–

reducción. Ya que los coeficientes de difusión de ambos procesos difieren sustancialmente, no puede considerarse que el proceso de difusión durante el proceso de hidratación esté limitado simplemente por la difusión de las vacantes de oxígeno, especialmente con la conclusión previa de que la hidratación no interfiere de un modo significativo con la difusión de oxígeno (Figura 7.9). Además, la relajación está descrita por un modelo monocorde simple y, por ello, sólo un proceso global de difusión tiene lugar. Este proceso global puede ser considerado como la difusión ambipolar del agua, es decir, la difusión de protones y vacantes de oxígeno a través del óxido, como ha sido previamente publicado para conductores protónicos [16]. En vista del hecho de que el material es prácticamente un conductor iónico puro (iónico de oxígeno y protónico) bajo las condiciones dadas ( $pO_2=0.21-1$  atm y  $650-750$  °C), la rápida difusión protónica está dificultada por la baja concentración de huecos electrónicos y por este motivo, el equilibrio local de carga durante el proceso de difusión requiere la difusión simultánea de ambos portadores de carga. Por el contrario, cuando un material tiene suficiente conductividad electrónica tipo p, como por ejemplo  $SrCeO_3$  dopado con Yb o  $Nd_6WO_{12}$ , los protones difunden rápidamente por la posibilidad de la siguiente reacción  $H + h^+ (+O_O^x) \rightarrow H_i$  y por tanto la difusión ambipolar de H y OH se desacopla. Este hecho concuerda con la proporción de portadores de carga publicados para el  $La_6WO_{12}$  y  $SrCeO_3$  o  $Nd_6WO_{12}$  [17,18].

### 7.3. Permeación de hidrógeno

El estudio de la permeación de hidrógeno se realizó en una membrana compuesta de  $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ , analizando la influencia del grado de humidificación de la membrana, la temperatura y la concentración de hidrógeno en la alimentación, siguiendo el método descrito en capítulos anteriores.

#### 7.3.1. Influencia del grado de humidificación

La permeación de hidrógeno se estudió en función del grado de humidificación para estudiar el transporte simultáneo de protones, iones oxígeno y electrones, dependiendo de los gradientes de  $pH_2O$  y de  $pO_2$  entre ambos lados de la membrana.

En este estudio se han seleccionado cuatro condiciones diferentes: (1) atmósfera seca en ambos lados (alimentación y permeado), (2) alimentación humidificada ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.025$  atm), (3) ambos lados de la membrana humidificados y (4) lado del permeado humidificado ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.025$  atm) como se ha esquematizado en el apartado 2.6. En la Figura 7.13 se ha representado el flujo de hidrógeno obtenido en función de la temperatura en las cuatro configuraciones descritas, alimentando una mezcla de 50%  $\text{H}_2$  en He. El espesor de la membrana medida fue de aproximadamente 900  $\mu\text{m}$ .

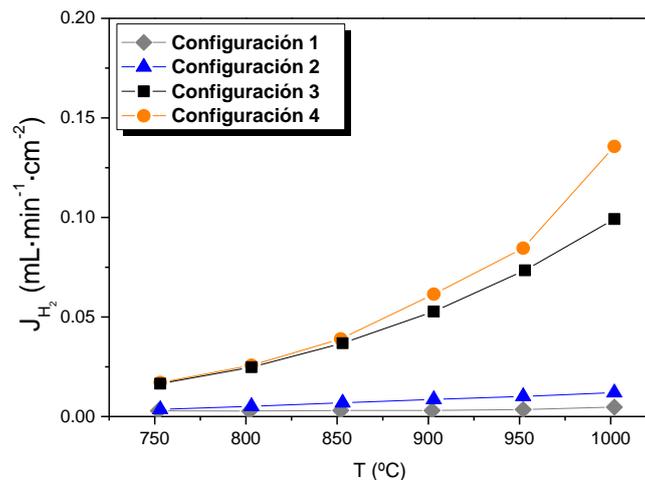


Figura 7.13: Flujo de hidrógeno en las cuatro configuraciones de hidratación: (1) atmósfera seca en ambos lados, (2) alimentación humidificada, (3) ambos lados humidificados y (4) lado permeado humidificado. Alimentación: 50%  $\text{H}_2$  en He.

Cuando la permeación de hidrógeno se realiza en las condiciones de la configuración 1, es decir, ambos lados de la membrana secos, el máximo valor de hidrógeno obtenido es de  $0.005 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Sin embargo, cuando la alimentación se humidifica (configuración 2), el flujo de hidrógeno aumenta hasta  $0.012 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este aumento en el flujo de hidrógeno obtenido se relaciona con la hidratación de la membrana, que permite la formación de dos átomos de oxígeno hidratados (estructurales o intersticiales) [19].

Cuando ambos lados de la membrana se humidifican (configuración 3), el flujo de hidrógeno aumenta notablemente, aproximadamente ocho veces con respecto a las condiciones anteriores a 1000 °C (configuración 2). Debido a las condiciones de  $p_{\text{O}_2}$  y  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  en esta configuración (ver Tabla 7.1), la producción de hidrógeno en el lado del permeado puede ocurrir mediante dos procesos simultáneos: (1) transporte de protones a través de la membrana, desde el lado con  $p_{\text{H}_2}$  más alto (lado de la alimentación) al lado con menor  $p_{\text{H}_2}$  (mismo transporte protónico que en la configuración 1 y 2 pero

incrementada por la mayor hidratación de la membrana) y (2) disociación del agua en el lado del permeado debido al transporte del ión oxígeno. La reacción de disociación del agua se debe a la difusión de oxígeno desde el lado con mayor  $pO_2$  (permeado- $p_{O_2}^{II}$ ) al de menor  $pO_2$  (alimentación- $p_{O_2}^I$ ), que está favorecida por el transporte mayoritario del ión oxígeno a alta temperatura observado en la Figura 7.5.

T (°C)	Configuración 1		Configuración 2		Configuración 3		Configuración 4	
	$p_{O_2}^I$ (atm)	$p_{O_2}^{II}$ (atm)						
<b>1000</b>	$1.21 \cdot 10^{-24}$	$1.31 \cdot 10^{-15}$	$1.89 \cdot 10^{-18}$	$2.08 \cdot 10^{-16}$	$1.89 \cdot 10^{-18}$	$4.95 \cdot 10^{-12}$	$1.21 \cdot 10^{-24}$	$2.53 \cdot 10^{-12}$
<b>950</b>	$1.96 \cdot 10^{-25}$	$3.97 \cdot 10^{-16}$	$3.06 \cdot 10^{-19}$	$4.72 \cdot 10^{-17}$	$3.06 \cdot 10^{-19}$	$1.48 \cdot 10^{-12}$	$1.96 \cdot 10^{-25}$	$1.05 \cdot 10^{-12}$
<b>900</b>	$2.60 \cdot 10^{-26}$	$7.05 \cdot 10^{-17}$	$4.06 \cdot 10^{-20}$	$8.63 \cdot 10^{-18}$	$4.05 \cdot 10^{-20}$	$3.89 \cdot 10^{-13}$	$2.60 \cdot 10^{-26}$	$2.65 \cdot 10^{-13}$
<b>850</b>	$2.89 \cdot 10^{-27}$	$7.80 \cdot 10^{-18}$	$4.52 \cdot 10^{-21}$	$1.50 \cdot 10^{-18}$	$4.52 \cdot 10^{-21}$	$9.17 \cdot 10^{-14}$	$2.89 \cdot 10^{-27}$	$7.33 \cdot 10^{-14}$
<b>800</b>	$2.62 \cdot 10^{-28}$	$8.53 \cdot 10^{-19}$	$4.10 \cdot 10^{-22}$	$2.42 \cdot 10^{-19}$	$4.09 \cdot 10^{-22}$	$1.95 \cdot 10^{-14}$	$2.62 \cdot 10^{-28}$	$1.52 \cdot 10^{-14}$
<b>750</b>	$1.88 \cdot 10^{-29}$	$5.76 \cdot 10^{-20}$	$2.94 \cdot 10^{-23}$	$3.63 \cdot 10^{-20}$	$2.94 \cdot 10^{-23}$	$3.52 \cdot 10^{-15}$	$1.88 \cdot 10^{-29}$	$2.49 \cdot 10^{-15}$

Tabla 7.1: Presiones parciales de oxígeno para las cuatro configuraciones de hidratación en las medidas de permeación de hidrógeno, calculadas teniendo en cuenta el  $pH_2$  experimental (permeado) y  $pH_2$  (alimentación)=0.5 atm,  $pH_2O$  (húmedo)=0.025 atm y  $pH_2O$  (seco)= $2 \cdot 10^{-5}$  atm.

Al producirse el transporte de protones e iones oxígeno simultáneamente, es muy difícil discernir cuál es la aportación de cada proceso al flujo total de hidrógeno obtenido. En la configuración 3, el flujo de hidrógeno permeado puede ser calculado mediante la Ec. 7-5, asumiendo que el transporte de hidrógeno ocurre en concordancia con el mecanismo de difusión ambipolar [20]:

$$J_{H_2} = \frac{RT}{4F^2L} \frac{(\sigma_{H^+} + \sigma_{O^{2-}})(\sigma_{e^-} + \sigma_h)}{\sigma_T} \ln \frac{p_{H_2}(\text{alimentación})}{p_{H_2}(\text{permeado})} \quad \text{Ec. 7-5}$$

Si se reescribe la Ec. 7-5, puede observarse que el primer término en la Ec. 7-6 corresponde al flujo de hidrógeno permeado y el segundo corresponde al hidrógeno producido mediante la disociación de agua en el lado permeado debido al transporte de iones oxígeno desde el lado permeado a la alimentación.

$$J_{H_2} = \frac{RT}{4F^2L} \frac{(\sigma_{H^+} + \sigma_{e^-})}{\sigma_T} \ln \frac{p_{H_2}(\text{alimentación})}{p_{H_2}(\text{permeado})} + \frac{RT}{4F^2L} \frac{(\sigma_{e^-} - \sigma_{O^{2-}})}{\sigma_T} \ln \frac{p_{H_2}(\text{alimentación})}{p_{H_2}(\text{permeado})} \quad \text{Ec. 7-6}$$

En la Figura 7.14 se ha representado el flujo de hidrógeno obtenido experimentalmente en las condiciones de la configuración 3 en función de la temperatura (cuadrados rellenos) comparado con el flujo total teórico (cuadrados huecos), el flujo de hidrógeno permeado teórico desde la alimentación al permeado (círculos huecos) y el flujo de hidrógeno teórico producido por la disociación del agua

en el lado permeado (triángulos huecos). Los flujos teóricos se calcularon aplicando la Ec. 7-6, las conductividades parciales del  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$  medidas por Haugrud *et al.* [19] en atmósfera reductora húmeda y resultados experimentales (presiones parciales de hidrógeno, espesor y temperatura).

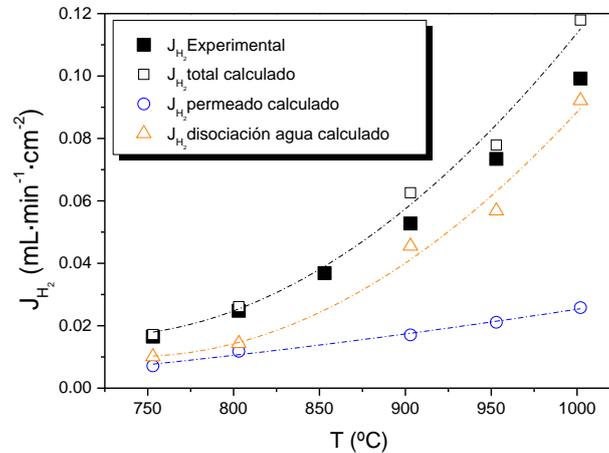


Figura 7.14: Flujo de hidrógeno obtenido experimentalmente (■) comparado con el flujo total calculado (□), el flujo de hidrógeno permeado calculado (○) y el flujo de hidrógeno producido por la disociación de agua calculado (△) en función de la temperatura. Alimentación: 50%  $\text{H}_2$  en He.

En la Figura 7.14 puede observarse que la principal contribución a la producción total de hidrógeno (desde 850 °C hasta 1000 °C) se debe a la disociación del agua en el lado permeado cuando ambos lados de la membrana están humidificadas. Este hecho concuerda con la conductividad predominante de iones oxígeno observada en la Figura 7.5 a temperaturas mayores de 800 °C. Sin embargo, a partir de 800 °C y temperaturas inferiores, la contribución de los dos procesos es muy similar. Como medida complementaria para discernir entre los dos procesos que aportan hidrógeno (permeación y disociación del agua), se procedió a medir la variación del flujo de hidrógeno en el proceso transitorio producido al cambiar de condiciones húmedas a condiciones secas en el permeado (cambio desde la configuración 3 a la configuración 2) a 1000 °C alimentando con 50%  $\text{H}_2$ . En este proceso, representado en la Figura 7.15a, el flujo de hidrógeno disminuye cuando las condiciones del permeado cambian de húmedo a seco y se pueden distinguir dos fenómenos: deshidratación del óxido y finalización de la reacción de disociación del agua. En un primer paso, el flujo disminuye lentamente durante 30 minutos hasta alcanzar un valor de  $0.077 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este primer paso puede ser atribuido a la deshidratación de la membrana y la consiguiente reducción de la conductividad protónica y el transporte de protones a través de la membrana. En el segundo paso, puede observarse una brusca

disminución del flujo hasta estabilizarse en un valor de  $0.0125 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  en 30 minutos. Este segundo paso se atribuye a la finalización de la disociación del agua debido a la velocidad del proceso (este proceso debería ser muy rápido). El valor teórico de hidrógeno generado mediante la disociación del agua a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  es de  $0.09 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mientras que el flujo observado en el proceso transitorio asignado a este proceso es de  $0.065 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Hay que tener en cuenta que durante este segundo paso la deshidratación sigue produciéndose y, además, se espera una desviación en el cálculo teórico, ya que se han considerado constantes las conductividades parciales en la Ec. 7-6 y la conductividad del  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  varía con la  $p_{\text{O}_2}$ . Por último, cuando las condiciones de humidificación se cambiaron de la configuración 3 a la configuración 4, el flujo de hidrógeno aumentó 1.4 veces a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este hecho puede también observarse en el proceso transitorio representado en la Figura 7.15b. En este caso (lado permeado húmedo y alimentación seca), se espera un incremento de hidrógeno producido por la disociación del agua en el lado del permeado debido al mayor gradiente de  $p_{\text{O}_2}$  entre el lado permeado ( $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ ) y la alimentación ( $p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$ ), como está indicado en la Tabla 7.1. Por otro lado, el flujo de hidrógeno debido al transporte protónico debería disminuir debido a la menor hidratación de la membrana y al gradiente de hidratación que se produce en la estructura que provoca una menor incorporación de  $\text{H}_2$  en la estructura (mismo caso que en la configuración 2). Por estos motivos se puede afirmar que la principal contribución en el flujo de hidrógeno obtenido en esta configuración es debido a la difusión de iones oxígeno desde el lado de mayor  $p_{\text{O}_2}$  (lado permeado- $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ ) al lado con menor  $p_{\text{O}_2}$  (alimentación de hidrógeno- $p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$ ) y la consiguiente disociación de agua en el permeado.

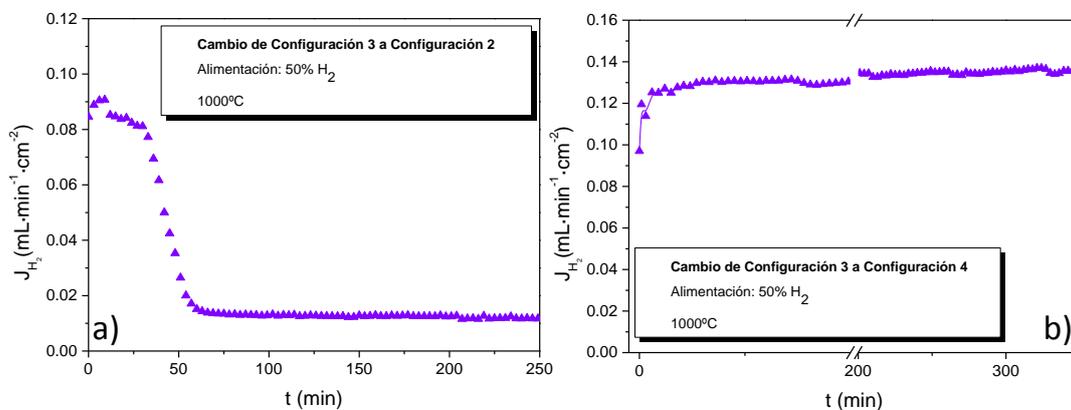


Figura 7.15: Variación del flujo de hidrógeno producido en  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  al cambiar las condiciones de la configuración 3 a la configuración 2 (a) y de la configuración 3 a la configuración 4 (b) a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  y alimentando una mezcla al 50%  $\text{H}_2$  en He.

### 7.3.2. Influencia de la $\text{pH}_2$

Después del estudio de la influencia del grado de hidratación en el flujo de hidrógeno se procedió a estudiar la influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación en las diferentes configuraciones mencionadas anteriormente. En el caso de la configuración 2 y 3, se seleccionaron tres composiciones ( $\text{pH}_2$ ) en la alimentación: 0.05, 0.2 y 0.5 atm; mientras que en la configuración 4 se midió el flujo de hidrógeno empleando  $\text{pH}_2=0.05, 0.1, 0.2, 0.4$  y 0.5 atm. En la Figura 7.16 se ha representado la permeación de hidrógeno en función de la temperatura para las diferentes  $\text{pH}_2$  seleccionadas en las tres configuraciones y se corrobora que el flujo de hidrógeno aumenta con la  $\text{pH}_2$  en la alimentación, tal y como predice la ecuación de Wagner [20].

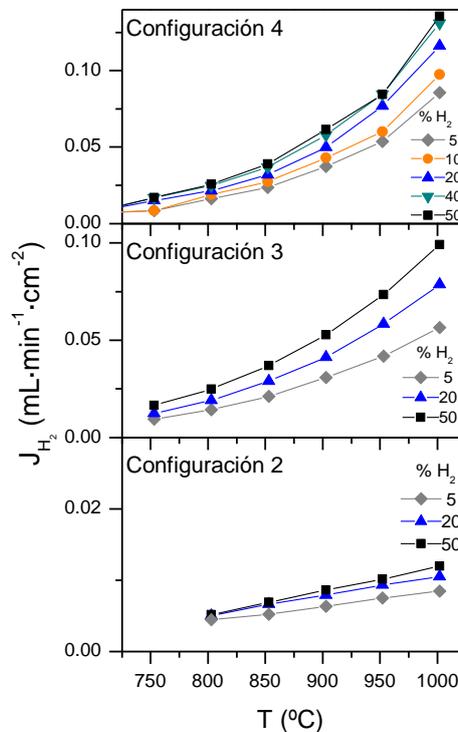


Figura 7.16: Flujo de hidrógeno en función de la temperatura medido en las configuraciones 2, 3 y 4, alimentando diferentes concentraciones de hidrógeno.

Después de las medidas de permeación de hidrógeno, se comprobó la integridad de la membrana mediante XRD (Figura 7.17), SEM (Figura 7.18) y espectroscopia Raman (Figura 7.19). Como se observa en los difractogramas de la membrana, antes y después de las medidas de permeación (Figura 7.17), la membrana no sufre ningún cambio de fase o aparición de fases secundarias. Las diferencias observadas en los difractogramas pueden deberse a la colocación de la membrana en el porta-muestras en el difractómetro, variaciones en el tamaño de grano y/o una orientación preferencial.

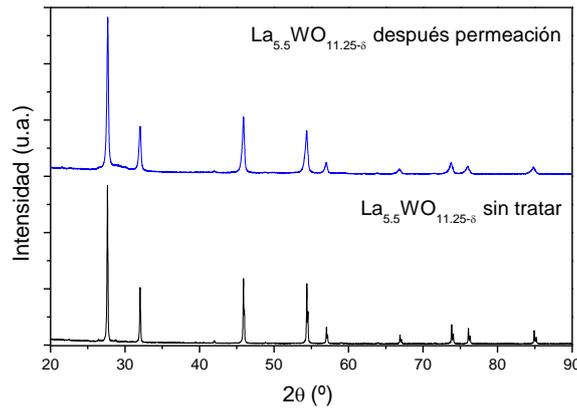


Figura 7.17: Difractogramas de la membrana  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  antes y después de las medidas de permeación.

El estudio SEM se realizó para poder detectar posibles cambios entre la superficie de la membrana expuesta a condiciones más reductoras (alimentación), la superficie expuesta a condiciones menos reductoras (permeado) y el interior de la membrana. En la Figura 7.18, donde se han representado las micrografías SEM antes y después de las medidas de permeación, no se observa ninguna diferencia o degradación en la muestra, independientemente de las condiciones de  $\text{pO}_2$  a las que estuvieron expuestas.

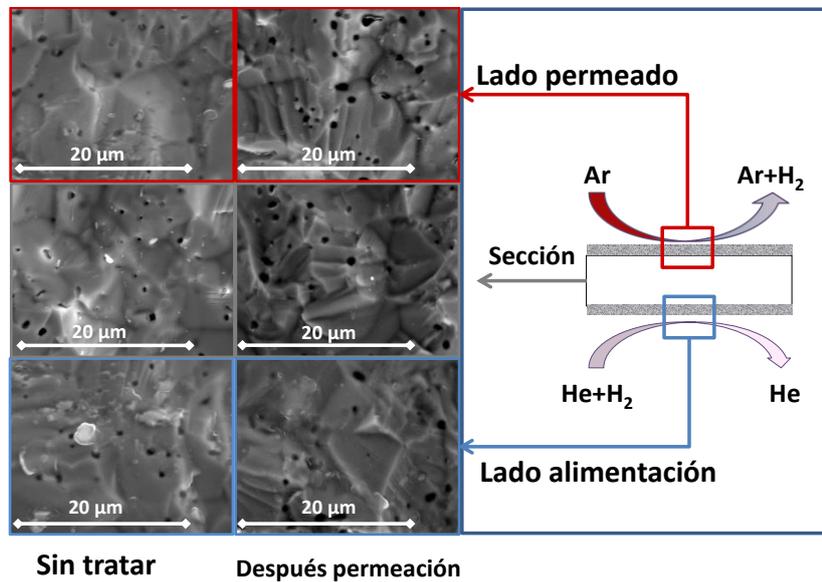


Figura 7.18: Micrografías SEM de la muestra  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  antes y después de las medidas de permeación en el lado del permeado, en el lado de la alimentación y en la sección transversal de la membrana.

Por último, se evaluó la estabilidad de la muestra mediante espectroscopia Raman. En la Figura 7.19, se ha representado el espectro Raman de la membrana

$\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$  antes y después de las medidas de permeación, en el interior de la muestra y en ambas caras (permeado y alimentación) a temperatura ambiente.

De este experimento se puede deducir que, durante las medidas de permeación de hidrógeno, no se produce la formación de ninguna fase secundaria y que solo se detectan picos estructurales mediante espectroscopia Raman. Específicamente, el pico Raman a  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace  $\nu(\text{O-W-O})$  y el pico que aparece entre  $350\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  es debido a la banda más intensa del La-O [21]. Por lo que respecta a posibles variaciones en el compuesto, en los espectros Raman no se detecta ningún desplazamiento en los picos o la modificación de su anchura independientemente de la atmósfera a la que hayan estado expuestos, hecho que corresponde a un parámetro de celda constante.

Por tanto, y a la vista de los resultados expuestos, se puede concluir que el  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  es totalmente estable en condiciones de operación.

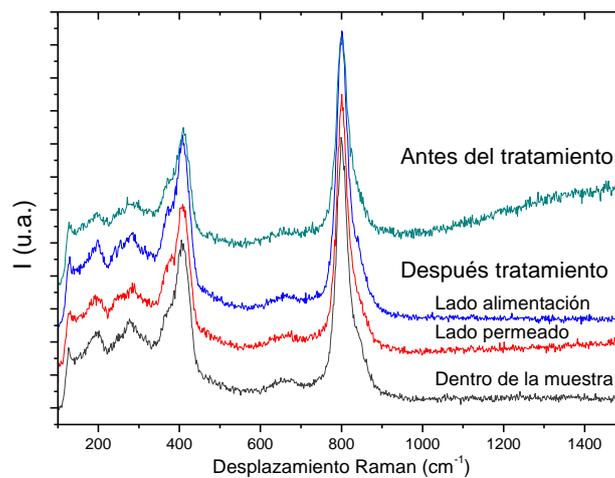


Figura 7.19: Análisis de espectroscopia Raman de la membrana  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  antes y después de las medidas de permeación de hidrógeno.

#### 7.4. Estabilidad en atmósferas con $\text{CO}_2$ y otros gases ácidos

Para evaluar la estabilidad de la membrana  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  bajo una atmósfera que contenga  $\text{CO}_2$ , se realizaron medidas de permeación de hidrógeno utilizando como gas de arrastre una mezcla compuesta por 15%  $\text{CO}_2$  en Ar. Las medidas se llevaron a

cabo a 800 °C durante 3 días, empleando como alimentación una mezcla de 50% H<sub>2</sub> en He y ambos lados de la membrana humidificados (configuración 3).

En la Figura 7.20 se ha representado el flujo de hidrógeno bajo las condiciones arriba indicadas en función del tiempo, y puede observarse que la permeación de hidrógeno es estable en atmósferas que contienen CO<sub>2</sub>. El valor del flujo de hidrógeno es menor que el obtenido cuando se emplea Ar puro como gas de arrastre, debido probablemente a la adsorción competitiva CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en la superficie de la membrana a esta temperatura.

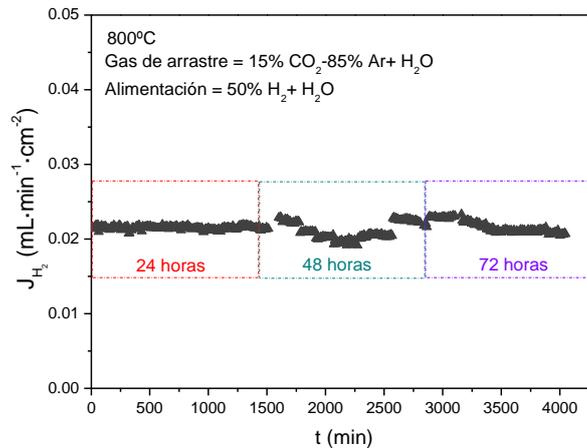


Figura 7.20: Flujo de hidrógeno en función del tiempo alimentando como gas de arrastre una mezcla compuesta por 15% CO<sub>2</sub>-85% Ar y en la alimentación 50% He-50% H<sub>2</sub> a 800 °C. Ambos lados de la membrana humidificados.

Adicionalmente, se realizaron dos tratamientos diferentes sobre el La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, tratado previamente a 1550 °C en aire, para ver la estabilidad del compuesto en atmósferas con gases ácidos:

-Tratamiento 1: Flujo continuo compuesto por 115 ppm H<sub>2</sub>S, 4.43% CO<sub>2</sub>, 2.12% CO y 92.09% H<sub>2</sub> a 500 °C y 30 bares de presión durante 40 horas, empleando el material en forma de polvo.

-Tratamiento 2: Flujo continuo compuesto por 1000 ppm COS, 100 ppm HCN, 4% CO<sub>2</sub>, 46% CO, 46% H<sub>2</sub> y 4% H<sub>2</sub>O a 35 bares de presión y con el siguiente tratamiento térmico: 24 horas a 160 °C, 24 horas a 200 °C, disminución de la temperatura a 160 °C durante 24 horas y, finalmente, 24 horas a 400 °C, empleando el material en forma de membrana.

A partir de los difractogramas representados en la Figura 7.21, se puede deducir que el material no sufre ningún cambio, ni formación de carbonatos o sulfatos en ninguno de los dos tratamientos, al menos, por encima del límite de detección del difractómetro. Sin embargo, en los difractogramas del material sometido al tratamiento 2 se observan diferencias en las intensidades relativas de los picos. Este efecto puede estar relacionado con la preparación de la muestra para el análisis DRX: molido insuficiente, mala colocación del polvo en el portamuestras, variaciones en el tamaño de grano y/o una orientación preferencial.

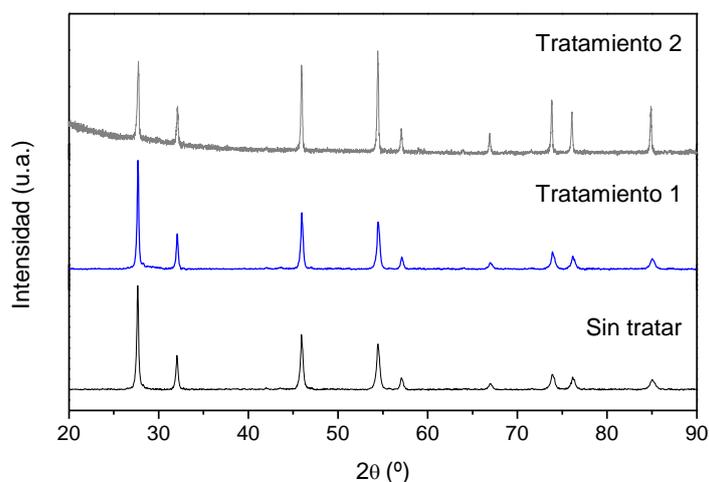


Figura 7.21: Difractogramas del polvo  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  antes y después de ser sometido a los tratamientos 1 y 2.

## 7.5. Optimización mediante la sustitución parcial

A continuación se procedió a la optimización de las propiedades de transporte del  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , siguiendo la misma estrategia que la empleada en el estudio del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , es decir, en primer lugar sustituyendo parcialmente la posición A y a continuación mediante la sustitución en la posición B del compuesto.

### 7.5.1. Sistema $(\text{La}_{6-x}/6\text{Ln}_{x/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$

En esta parte del estudio se sustituyó parcialmente el La con elementos del grupo de los lantánidos. El sistema seleccionado para la realización del estudio fue el  $(\text{La}_{6-x}/6\text{Ln}_{x/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , siendo Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb y Ho y x: 1,3. En todos los compuestos se realizaron medidas de conductividad eléctrica en diversas atmósferas:

He e H<sub>2</sub> (seco y humidificado). De entre todos los compuestos estudiados, la Tabla 7.2 muestra los resultados más representativos obtenidos a 800 °C en 5% H<sub>2</sub> en He humidificado y 5% D<sub>2</sub> en He humidificado. Todas las conductividades obtenidas fueron inferiores a las del La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, excepto cuando se sustituyó con Ce, con el que se consiguió una conductividad 7 veces mayor que la del compuesto sin sustituir.

Composición	Atmósfera	$\sigma_{800^{\circ}\text{C}}$ (S·cm <sup>-1</sup> )
La <sub>5.5</sub> WO <sub>11.25-δ</sub>	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	4.04·10 <sup>-3</sup>
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	3.19·10 <sup>-3</sup>
(La <sub>5.5/6</sub> Nd <sub>0.5/6</sub> ) <sub>5.5</sub> WO <sub>11.25-δ</sub>	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1.47·10 <sup>-3</sup>
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	1.33·10 <sup>-3</sup>
(La <sub>5/6</sub> Nd <sub>1/6</sub> ) <sub>5.5</sub> WO <sub>11.25-δ</sub>	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	2.14·10 <sup>-3</sup>
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	1.93·10 <sup>-3</sup>
(La <sub>3/6</sub> Nd <sub>3/6</sub> ) <sub>5.5</sub> WO <sub>11.25-δ</sub>	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	2.59·10 <sup>-3</sup>
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	2.58·10 <sup>-3</sup>
(La <sub>5/6</sub> Gd <sub>1/6</sub> ) <sub>5.5</sub> WO <sub>11.25-δ</sub>	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1.91·10 <sup>-3</sup>
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	1.60·10 <sup>-3</sup>
(La <sub>3/6</sub> Tb <sub>3/6</sub> ) <sub>5.5</sub> WO <sub>11.25-δ</sub>	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1.20·10 <sup>-3</sup>
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	1.11·10 <sup>-3</sup>
(La <sub>3/6</sub> Ce <sub>3/6</sub> ) <sub>5.5</sub> WO <sub>11.25-δ</sub>	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1.35·10 <sup>-2</sup>
	D <sub>2</sub> +D <sub>2</sub> O	2.93·10 <sup>-2</sup>

Tabla 7.2: Conductividades totales a 800 °C para los compuestos La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> y (La<sub>6-x/6</sub>Ln<sub>x/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> en 5% H<sub>2</sub> en He humidificado y 5% D<sub>2</sub> en He humidificado.

Después de este estudio preliminar, se optó por realizar un estudio más exhaustivo, tanto estructural como electroquímico, del compuesto (La<sub>5/6</sub>Nd<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> que presenta una conductividad mayor que los compuestos sustituidos con Gd y Tb. Además, los resultados obtenidos se compararán con los ya analizados para el Nd<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>. A pesar de que la muestra con Ce posee la conductividad más alta de las estudiadas, se desestimó realizar un estudio más profundo debido a los problemas de sinterización que presenta, motivo por el cual fue imposible obtener una membrana densa con este material.

Los difractogramas del (La<sub>5/6</sub>Nd<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> sinterizado a 1550 °C se han representado en la Figura 7.22 a junto a los difractogramas del La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> y Nd<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>. Los tres compuestos presentan una estructura fluorita [22], mientras que sólo los compuestos (La<sub>5/6</sub>Nd<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> y La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> presentan una simetría cúbica como ha sido descrito en trabajos anteriores [23]. En la Figura 7.22b se ha representado el espectro Raman de (La<sub>5/6</sub>Nd<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> y Nd<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> a temperatura ambiente. El pico principal a 801-819 cm<sup>-1</sup> corresponde a

las vibraciones de estiramiento del poliedro W-O [24, 25, 26], y un continuo desplazamiento a más bajas frecuencias puede observarse al aumentar el parámetro de celda de los compuestos, debido a que las distancias W-O son mayores, como puede observarse en la Figura 7.22c (el parámetro de celda para el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se ha calculado asumiendo que presenta la misma estructura cúbica que el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  para poder compararlos). Los picos que aparecen a frecuencias más bajas corresponden a la estructura y por ello el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , tetragonal, presenta más bandas Raman que los compuestos cúbicos  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  debido a su menor simetría. En la Figura 7.22c también se ha representado la anchura a media altura de la banda (*FWHM*-siglas en inglés de *Full Width at Half Maximum*) W-O en función del parámetro de celda, que está directamente relacionado con el crecimiento del tamaño de grano de los diferentes compuestos.

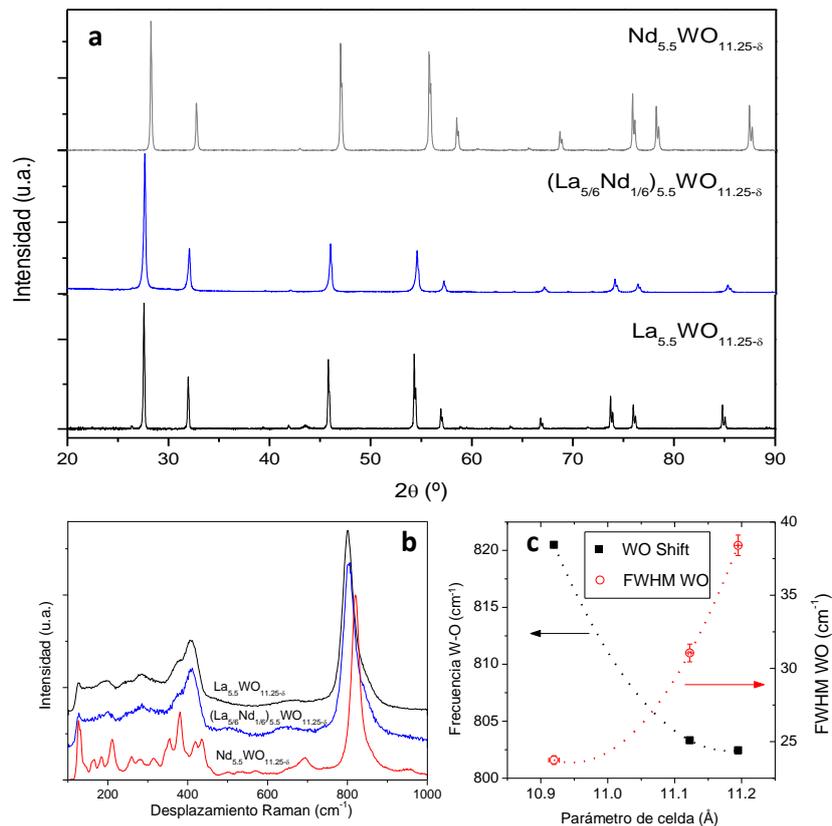


Figura 7.22: Difractogramas de la muestra de  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  empleada en las medidas de conductividad sinterizadas a  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 10 h junto con  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  (a) Raman (b) y frecuencia W-O y FWHM W-O en función del parámetro de celda de los compuestos estudiados (c).

En la Figura 7.23 se ha representado la conductividad total del  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en función de la inversa de la temperatura en atmósferas de

$\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  (5% de  $\text{H}_2$  y  $\text{D}_2$  en He donde la  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $p_{\text{D}_2\text{O}}$  son 0.025 atm). Hasta 800 °C se observa un claro efecto isotópico ( $\sigma_{\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}}$ ), indicando que la conducción protónica es predominante en este material en condiciones húmedas reductoras a temperaturas inferiores a 800 °C. A altas temperaturas, el efecto isotópico disminuye y las conductividades en ambas condiciones alcanzan el mismo valor, comportamiento característico de la conducción tipo n e iónica de oxígeno. Además, alrededor de 650 °C se observa un cambio progresivo en la energía de activación relacionado con el incremento relativo de la conductividad iónica de oxígeno y de la electrónica tipo n a temperaturas superiores. Como se observa, el comportamiento del compuesto es muy similar al  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ .

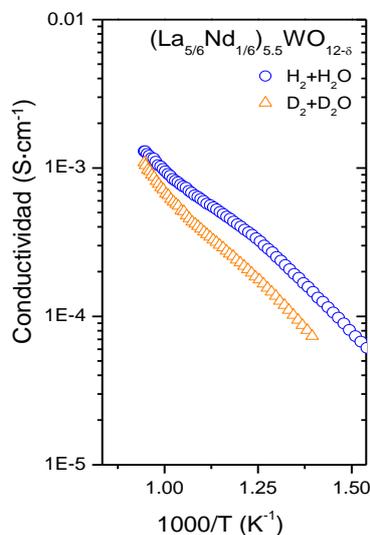


Figura 7.23: Conductividad total del compuesto  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura en dos atmósferas reductoras:  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (2.5% vol.) y  $\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O}$  (2.5% vol.).

### Permeación de hidrógeno

Al igual que en el compuesto sin sustituir, el flujo de hidrógeno obtenido en una membrana de  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se estudió en función de la concentración de hidrógeno en la alimentación, el grado de hidratación de la membrana y la temperatura. La membrana utilizada en las medidas de permeación se fabricó mediante prensado uniaxial de los polvos calcinados a 900 °C. A continuación la muestra se sinterizó a 1550 °C y el espesor final fue aproximadamente 900  $\mu\text{m}$ .

La permeación de hidrógeno se estudió en las cuatro condiciones de humidificación descritas para el compuesto sin sustituir con una alimentación compuesta por 50%  $\text{H}_2$ -50% He. El flujo de hidrógeno obtenido en las diferentes

configuraciones se ha representado en la Figura 7.24 en función de la temperatura y las conclusiones extraídas a partir de los resultados se enumeran a continuación:

- (1) Configuración 1: los valores del flujo de hidrógeno obtenidos son despreciables en condiciones secas debido a la baja concentración de portadores de carga protónicos.
- (2) Configuración 2: cuando el lado de la alimentación se humidifica, el flujo aumenta hasta alcanzar valores de  $0.017 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $p\text{H}_2=0.5 \text{ atm}$ . El flujo de hidrógeno aumenta debido a la hidratación de la membrana que permite la incorporación de un mayor número de protones en el óxido.
- (3) Configuración 3: al humidificar ambos lados de la membrana, el flujo de hidrógeno aumenta 1.9 veces respecto a la condición previa. Este aumento es debido a (a) la mejora de la hidratación de la membrana y (b) la reacción de disociación del agua que ocurre en el lado del permeado. De hecho, el mayor aumento respecto a la configuración anterior tiene lugar a temperaturas mayores de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  debido a la mayor contribución de la difusión de iones oxígeno [19].
- (4) Configuración 4: cuando sólo se humidifica el lado del permeado, el flujo de hidrógeno es el doble que en las condiciones previas a la máxima temperatura de medida. Este incremento está asociado al mayor flujo de iones oxígeno entre el lado permeado y la alimentación, ya que el gradiente de  $p\text{O}_2$  en esta configuración es mayor que en la anterior, produciendo mayor cantidad de  $\text{H}_2$  mediante la disociación del  $\text{H}_2\text{O}$ .

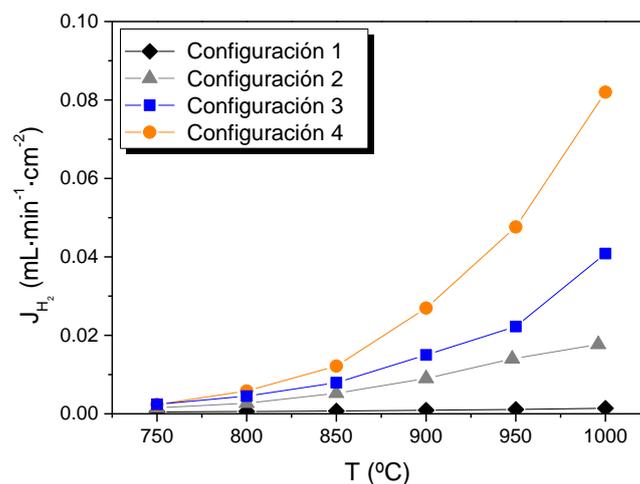


Figura 7.24: Flujo de hidrógeno para la membrana  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  en diferentes configuraciones de hidratación. 50%  $\text{H}_2$  en el flujo de alimentación.

Para estudiar el efecto de la concentración en la alimentación se seleccionaron tres composiciones diferentes ( $p\text{H}_2$ ): 0.2, 0.5 y 0.8 atm, mientras ambos lados de la membrana fueron humidificados ( $p\text{H}_2\text{O}=0.025 \text{ atm}$ ). En la Figura 7.25 se ilustra el

comportamiento del flujo de hidrógeno en función de la temperatura a diferentes  $p_{H_2}$ . El flujo de hidrógeno obtenido es mayor al aumentar la  $p_{H_2}$  en la corriente de alimentación, como se postula en la ecuación de Wagner [20] y al incrementar la temperatura. Los flujos alcanzados son dos veces menores que los obtenidos para el compuesto  $La_{5.5}WO_{11.25-δ}$ , como podía preverse de la menor conductividad total que posee el compuesto sustituido. Si se comparan estos resultados de permeación con los flujos obtenidos con el compuesto  $Nd_{5.5}WO_{11.25-δ}$ , éstos son 1.4 veces superiores a 1000 °C. Sin embargo son prácticamente iguales a los obtenidos con el material  $(Nd_{5/6}La_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-δ}$  a pesar de la alta conductividad del  $(La_{5/6}Nd_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-δ}$  (al menos un orden de magnitud mayor que  $Nd_{5.5}WO_{11.25-δ}$  y  $(Nd_{5/6}La_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-δ}$ ). Este hecho puede estar adscrito a la disminución de la conductividad ambipolar producida por la introducción del Nd en el compuesto respecto del compuesto sin sustituir, y por tanto, unos valores de permeación muy similares a los obtenidos con  $(Nd_{5/6}La_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-δ}$ .

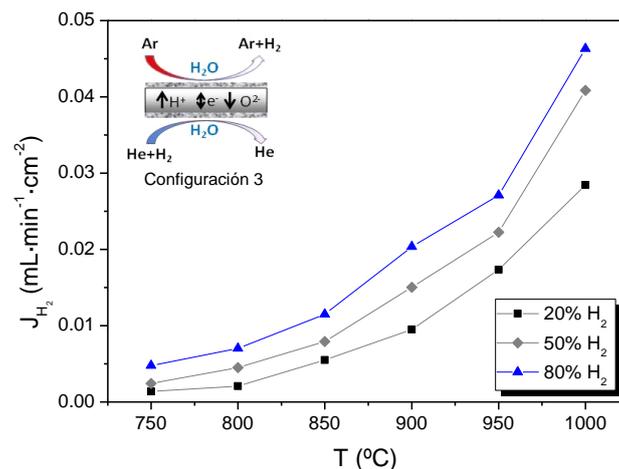


Figura 7.25: Flujo de hidrógeno en función de la temperatura para la membrana  $(La_{5/6}Nd_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-δ}$  a tres  $p_{H_2}$  diferentes en la alimentación. Configuración 3.

Después de los experimentos de permeación, se analizó la membrana mediante SEM. En la Figura 7.26 se presentan las micrografías SEM de la sección transversal de la membrana  $(La_{5/6}Nd_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-δ}$  antes y después de los experimentos de permeación, y no se detecta ningún cambio en la morfología de la membrana o disgregación de fases secundarias.

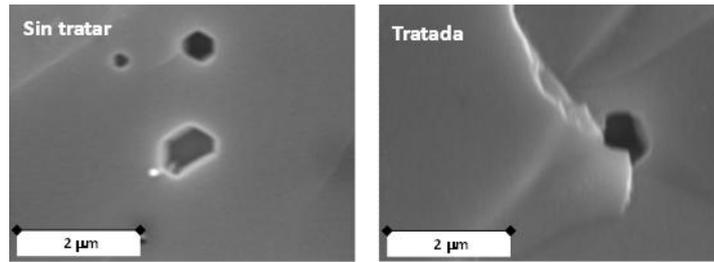


Figura 7.26: Micrográficas SEM de la sección transversal de la membrana  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  antes y después de las medidas de permeación.

Con anterioridad se ha demostrado que los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  son estables en atmósferas ricas en  $\text{CO}_2$ , por lo que se prevee que el compuesto que se está estudiando también lo sea. De todos modos, se procedió a comprobar que bajo los mismos tratamientos dados a los compuestos de referencia, éste es estable. Para ello, la muestra estuvo expuesta durante 72 horas a  $800\text{ °C}$  bajo un flujo compuesto por 15%  $\text{CO}_2$  y 85% Ar humidificado (2.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ). En la Figura 7.27 se han representado los difractogramas de la muestra antes y después del tratamiento y no se detecta ningún cambio estructural o formación de carbonatos, lo que demuestra la estabilidad de la muestra en atmósferas con  $\text{CO}_2$ .

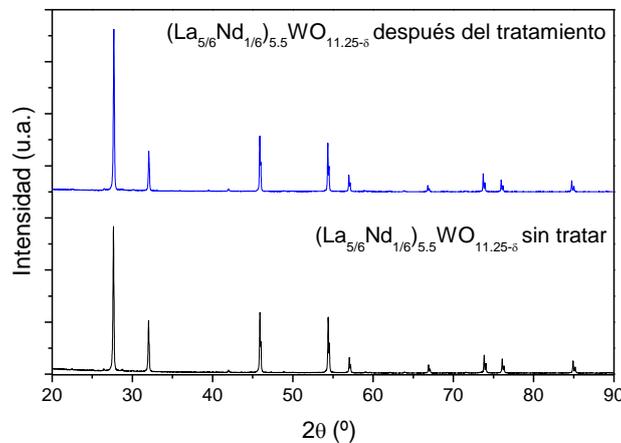


Figura 7.27: Difractogramas de la membrana  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  antes y después del tratamiento en un flujo continuo compuesto por 15%  $\text{CO}_2$  y 85% Ar humidificado (2.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) a  $800\text{ °C}$  durante 72 horas.

### 7.5.2. Sistema $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$

En este apartado se ha estudiado la sustitución parcial del W en el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  por Mo y Re que, como se vio en el capítulo anterior, producen una mejora importante en la permeación de hidrógeno en el caso del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . Los compuestos seleccionados para realizar el estudio fueron  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ .

Los compuestos fueron sintetizados mediante el método Pechini. Los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  presentan una estructura fluorita cúbica, al igual que el compuesto sin sustituir, como se puede observar en los difractogramas de la Figura 7.28. Las muestras analizadas mediante DRX corresponden a las membranas realizadas a partir del polvo calcinado a 900 °C y posteriormente sinterizadas a 1500 °C durante 12 horas tras el prensado uniaxial. Hay que destacar que el compuesto sustituido con Re presenta algunas impurezas, entre ellas  $\text{La}_2\text{O}_3$ . El compuesto  $\text{La}_2\text{O}_3$  es higroscópico y puede producir la degradación del compuesto, sin embargo no se observó mediante ninguna de las técnicas empleadas en el estudio del material deterioro alguno. Además no se espera que la pequeña cantidad de  $\text{La}_2\text{O}_3$  presente en la muestra interfiera en las propiedades de transporte del material.

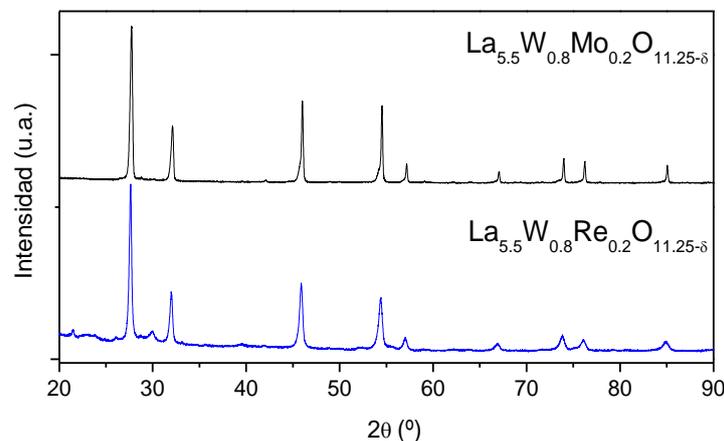


Figura 7.28: Difractogramas de los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  a temperatura ambiente.

A continuación se procedió al estudio de las propiedades electroquímicas de los dos compuestos estudiando la influencia de la  $p\text{O}_2$ , el efecto isotópico y el efecto de la hidratación mediante medidas de conductividad total en atmósferas reductoras.

En la Figura 7.29 se ha representado la conductividad total de los dos compuestos en función de la  $p\text{O}_2$  en condiciones reductoras (5%  $\text{H}_2$  en He, 5%  $\text{D}_2$  en He y 100%  $\text{H}_2$ , los tres humidificados a temperatura ambiente). En el caso del compuesto sustituido con Mo, a 800 °C se observa un aumento de la conductividad al disminuir la  $p\text{O}_2$  con una pendiente próxima a  $-1/6$ , lo que indica que a altas temperaturas y en este rango de  $p\text{O}_2$ , el compuesto es predominantemente electrónico tipo n y la conductividad del ión oxígeno tiene una contribución importante. A 600 °C la conductividad es prácticamente independiente de la  $p\text{O}_2$  y se observa un ligero efecto isotópico, de lo que

se deduce que la conductividad iónica es predominante y que la conductividad protónica contribuye de forma importante. En el caso del compuesto sustituido con Re, a ambas temperaturas predomina la conductividad iónica, lo que se deduce de la independencia de la conductividad de la  $p\text{O}_2$ . De hecho, el efecto isotópico es visible a altas temperaturas, indicando una aportación importante de la conductividad protónica, que aumenta al disminuir la temperatura.

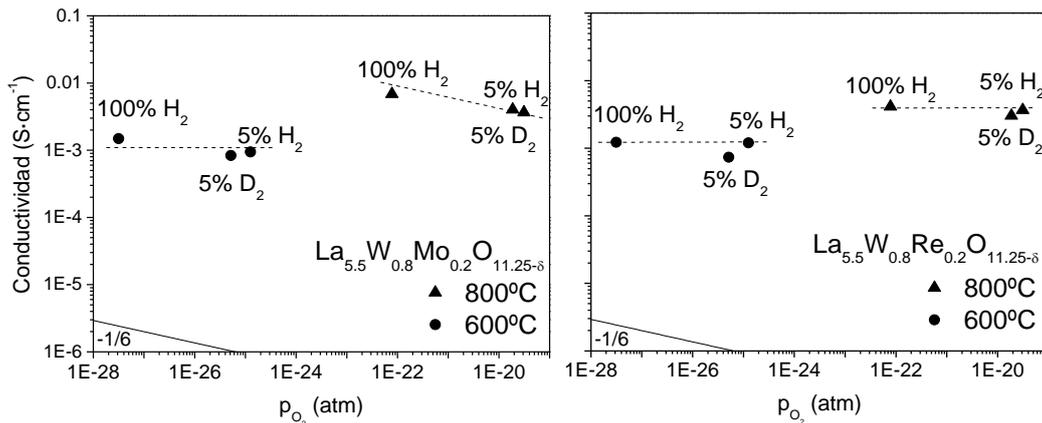


Figura 7.29: Conductividad total de los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la  $p\text{O}_2$  en atmósferas reductoras húmedas.

Para corroborar las conclusiones extraídas de las medidas anteriores, se procedió a la medida de la conductividad en función de la temperatura en las siguientes atmósferas: 5%  $\text{H}_2$  en He (atmósfera seca), 5%  $\text{H}_2$  en He saturado en  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5%), 5%  $\text{D}_2$  en He (atmósfera seca) y 5%  $\text{D}_2$  en He saturado en  $\text{D}_2\text{O}$  (2.5%). En el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  se diferencian dos comportamientos en función de la temperatura. A temperaturas inferiores a los 600 °C se observa un ligero efecto isotópico, como se observó en la Figura 7.29; sin embargo, este efecto es despreciable a temperaturas superiores y la conductividad en atmósferas secas es significativamente mayor que en atmósferas húmedas, indicando una mayor contribución de la conductividad electrónica y de iones oxígeno respecto a la conductividad protónica. El compuesto sustituido con Re presenta un comportamiento muy similar al del compuesto sin sustituir. Por debajo de 800 °C se observa el efecto isotópico y el efecto de la hidratación adscrito a su predominante conductividad protónica. Por otro lado, por encima de 800 °C, la conductividad se hace independiente de la presión parcial de agua debido a la naturaleza exotérmica de la hidratación del óxido, es decir, la concentración de protones disminuye al aumentar la temperatura.

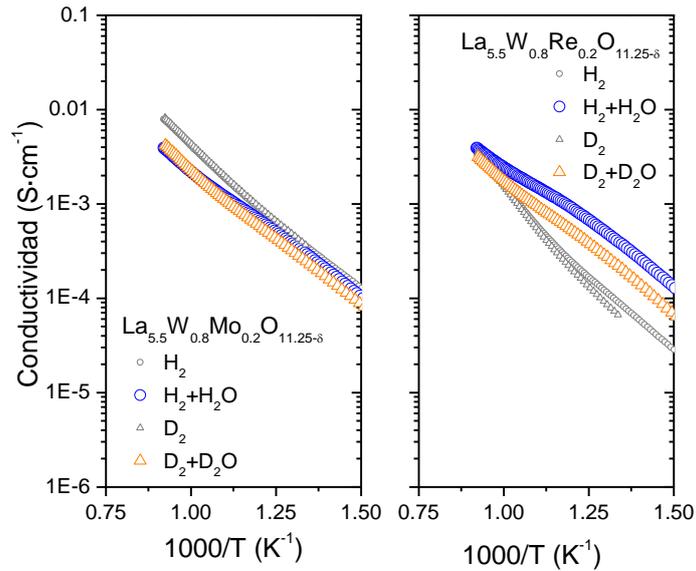


Figura 7.30: Conductividad total de los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la inversa de la temperatura medida en diferentes atmósferas.

Por lo que respecta a la conductividad total, mediante la sustitución con Re se ha conseguido aumentar la conductividad total del  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  a temperaturas inferiores a 700 °C, mientras que con la sustitución con Mo, este incremento se ha conseguido a temperaturas inferiores a 520 °C como puede observarse en la Figura 7.31 donde se ha representado la conductividad de los tres compuestos en 5%  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  en función de la temperatura.

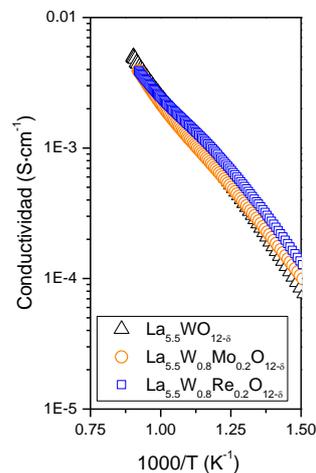


Figura 7.31: Conductividad total de los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$ ,  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{12-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{12-\delta}$  en función de la inversa de la temperatura en una atmósfera compuesta por 5%  $\text{H}_2$  en He humidificada (2.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

La estabilidad de los dos compuestos fue evaluada en condiciones reductoras mediante la medida de la conductividad durante 26 horas a 800 °C en una atmósfera humidificada (2.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) compuesta por 5%  $\text{H}_2$  en He. Los resultados obtenidos se han

representado en la Figura 7.32 donde puede observarse que ambos compuestos son estables en condiciones reductoras, al menos, durante 26 horas.

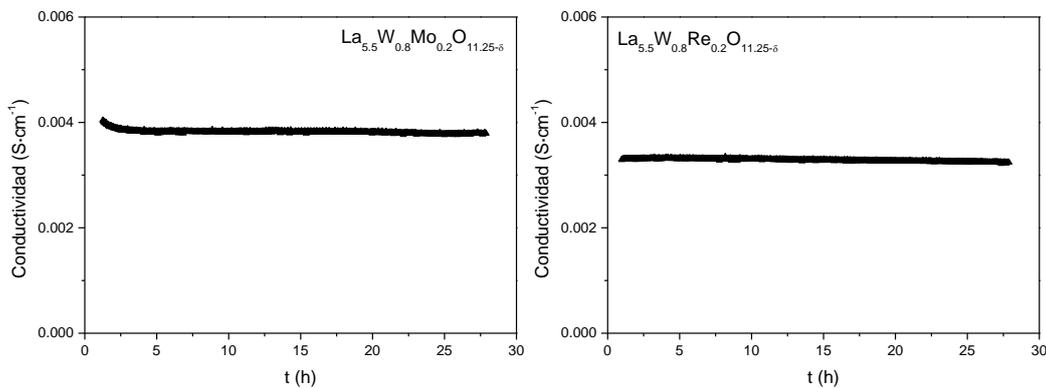


Figura 7.32: Conductividad total de los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función del tiempo en una atmósfera de 5%  $\text{H}_2$  diluido en  $\text{He} + \text{H}_2\text{O}$  (2.5% vol.) a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 26 h.

### Permeación de hidrógeno

Para ambos compuestos se realizaron experimentos de permeación, analizando la variación del flujo de hidrógeno obtenido en función de la temperatura, de la concentración de hidrógeno en la alimentación y de la configuración de hidratación de la membrana. En este caso la permeación de hidrógeno se realizó en el rango de temperaturas comprendido entre  $500$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , para realizar las medidas en el rango en el cual los compuestos presentan una mayor contribución de la conductividad protónica. El espesor de las membranas de  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  fue de  $850\text{ }\mu\text{m}$  y  $760\text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente.

En primer lugar, se estudió la influencia del grado de hidratación de la membrana. En la Figura 7.33 se ha representado el flujo obtenido en función de la temperatura para las membranas fabricadas a partir de  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  en diferentes configuraciones. La concentración de hidrógeno en la alimentación fue del 50% en todas las configuraciones y temperaturas.

En el caso del compuesto sustituido con Mo, se midió el flujo de hidrógeno en la configuración 2, 3 y 4. Cuando el lado de la alimentación se humidifica (configuración 2), el flujo de hidrógeno alcanza valores de  $0.02\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . El flujo de hidrógeno está limitado por la baja concentración de portadores de carga protónicos debido al gradiente de agua existente entre el lado del permeado ( $\text{pH}_2\text{O} = 0\text{ atm}$ ) y el

lado de la alimentación ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.025 \text{ atm}$ ). Cuando ambos lados se humidifican (configuración 3), el flujo de hidrógeno a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  es el doble que en las condiciones anteriores (configuración 2). En esta configuración, la producción de hidrógeno en el lado del permeado puede producirse debido a la contribución de dos procesos diferentes: (1) transporte de protones a través de la membrana desde el lado de la alimentación (mayor  $p_{\text{H}_2}$ ) al lado del permeado (menor  $p_{\text{H}_2}$ ) y (2) reacción de disociación de agua en el lado permeado debido a la difusión de iones oxígeno desde el permeado a la alimentación. Este último proceso está favorecido debido a la predominante conducción del ión oxígeno observada en la Figura 7.30 en todo el rango de temperaturas estudiado. Cuando se aplican las condiciones de la configuración 4 el flujo de hidrógeno se duplica a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , alcanzando valores de  $0.06 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En este caso, se espera un aumento de la producción de hidrógeno mediante la disociación del agua debido al mayor gradiente de  $p_{\text{O}_2}$  entre ambos lados de la membrana. Por otro lado, el flujo de hidrógeno debido al transporte de protones debería disminuir debido a la menor hidratación de la muestra, la cual inhibe la incorporación de hidrógeno en la estructura del óxido (mismo caso que en la configuración 2). Nótese que el flujo obtenido con la membrana  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  a temperaturas inferiores a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  es prácticamente igual en la configuración 3 y 4, y este comportamiento está adscrito a la menor contribución del transporte de iones oxígeno en este rango de temperaturas. Sin embargo, el flujo de hidrógeno es mayor en la configuración 4 cuando se emplea el compuesto sustituido, efecto atribuido al aumento de la conducción de oxígeno al introducir Mo en la estructura.

El compuesto sustituido con Re se ha medido en las condiciones de la configuración 3 y 4. Cuando ambos lados de la membrana se humidifican, el flujo de hidrógeno alcanza valores de  $0.078 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Al cambiar las condiciones de hidratación a la configuración 4 se produce un aumento del flujo de hidrógeno, llegando a alcanzar valores de  $0.095 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . El incremento del flujo de hidrógeno cuando se varían las condiciones de la configuración 3 a la 4 es inferior que el observado en el compuesto con Mo y a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  el flujo de hidrógeno obtenido es prácticamente el mismo en ambas configuraciones. Nótese que la tendencia que sigue el flujo de hidrógeno parece indicar que a temperaturas inferiores a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  el flujo de hidrógeno en la configuración 4 será inferior que el obtenido en la configuración 3. Este hecho está adscrito a la predominante conductividad protónica del  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  a temperaturas inferiores a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , como se dedujo de la Figura 7.30.

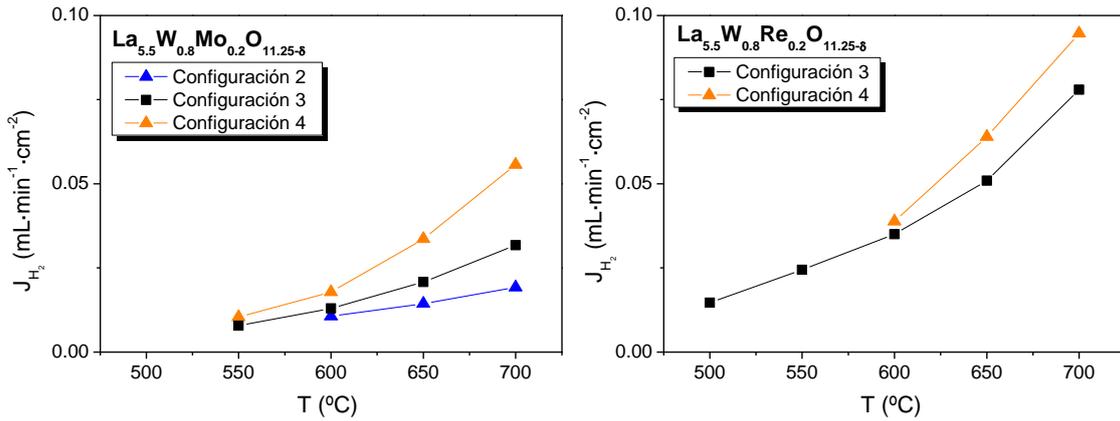


Figura 7.33: Flujo de hidrógeno en los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  en diferentes configuraciones de hidratación: (2) alimentación humidificada, (3) ambos lados humidificados y (4) lado permeado humidificado. Alimentación: 50%  $\text{H}_2$  en He.

A continuación se realizaron diferentes medidas variando la concentración de la alimentación en las configuraciones 3 y 4 en ambos compuestos. Como se observa en la Figura 7.34, el flujo de hidrógeno obtenido aumenta con la concentración de hidrógeno en la alimentación y con la temperatura, como ya se ha visto y comentado en los compuestos estudiados hasta el momento.

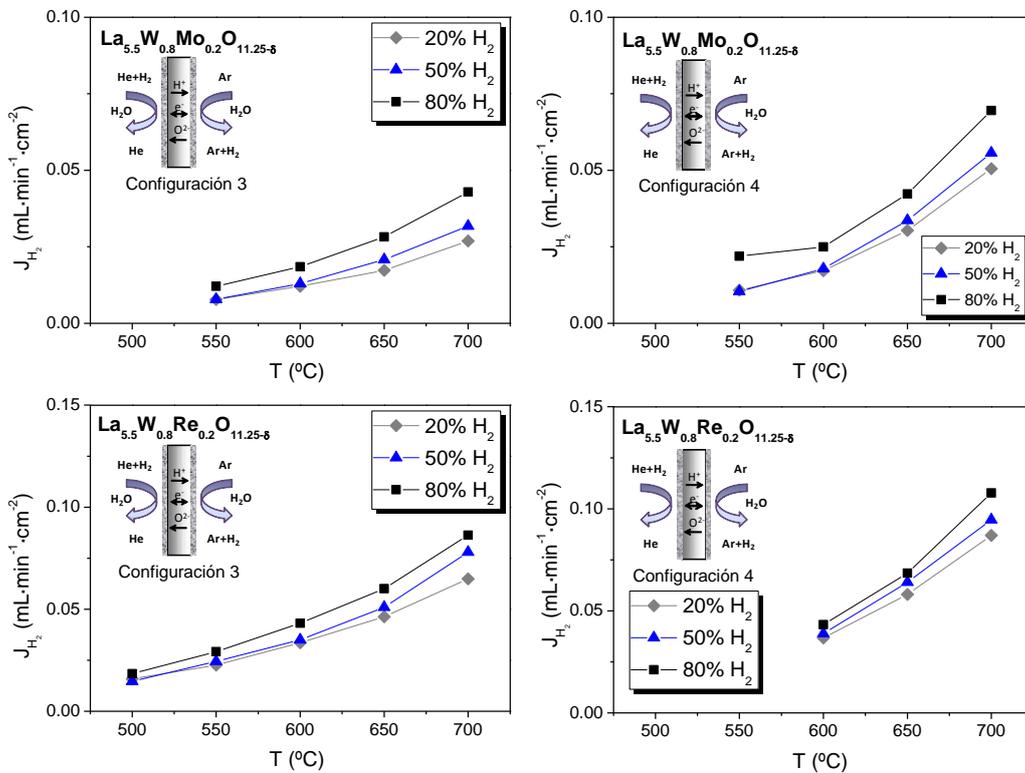


Figura 7.34: Flujo de hidrógeno de los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura medido en las configuraciones 3 y 4, alimentando diferentes concentraciones de hidrógeno.

En la Figura 7.35 se han representado los flujos de hidrógeno obtenidos en la configuración 3 con el  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y los compuestos sustituidos en la posición B alimentando una concentración del 50% de hidrógeno. Los flujos de hidrógeno se han normalizado, representándose el flujo expresado en  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , y de este modo se ha corregido el factor del espesor. A pesar del similar valor de conductividad del  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , el compuesto sustituido con Mo presenta valores de conductividad que llegan a triplicar los obtenidos con el compuesto sin dopar, dependiendo de las condiciones de medida. Estos resultados se mejoran mediante la sustitución con Re, compuesto con el cual se obtienen flujos 5 veces superiores a los obtenidos con la membrana de  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . En el rango de temperaturas estudiado (700-500 °C), el transporte protónico en el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  está limitado por la conducción electrónica y del ión oxígeno, con la consecuente disminución de la conductividad ambipolar. En conclusión, la mejora obtenida en el flujo de hidrógeno con los compuestos sustituidos con Re y Mo se debe a la mejora de la conductividad electrónica y del ión oxígeno a baja temperatura ( $T < 700$  °C). Además, con los compuestos sustituidos con Mo y Re, se ha obtenido el mayor flujo descrito hasta el momento en la literatura abierta para óxidos protónicos, tanto si lo comparamos con la familia de los wolframatos, como con los ceratos [27,28] y las soluciones sólidas de ceratos y zirconatos [29]. De hecho, se obtiene prácticamente el mismo flujo de hidrógeno que con una membrana asimétrica compuesta de  $\text{Ni-Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_3$  con un espesor de 30  $\mu\text{m}$  [30]. Esto indica que si se fabricaran membranas soportadas con un espesor de 30  $\mu\text{m}$  con estos materiales, se calcula mediante extrapolación que se podrían obtener flujos de  $2\cdot\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 700 °C. Estos flujos son suficientes para hacer viable la aplicación industrial de estas membranas en distintos procesos.

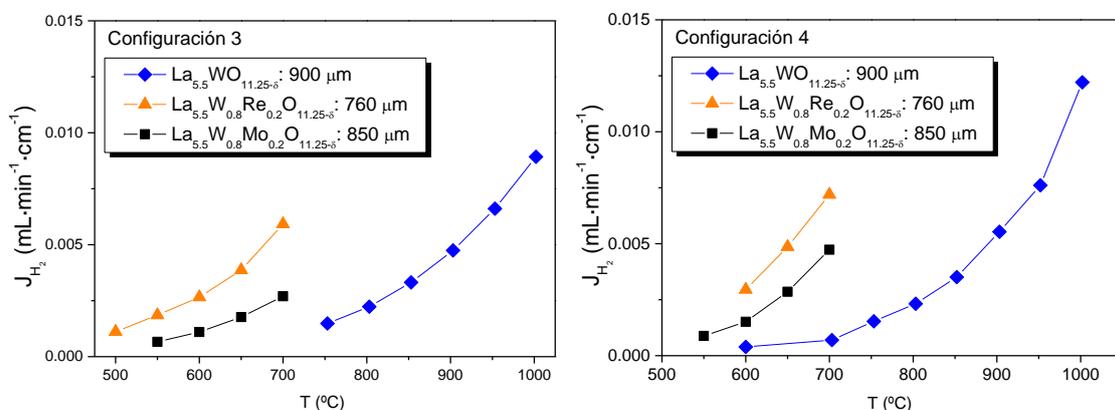


Figura 7.35: Flujo de hidrógeno normalizado en los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  en la configuración 3 y 4, alimentando el 50%  $\text{H}_2$ .

Al finalizar los experimentos de permeación se analizó la integridad de las membranas después de haber estado expuestas a condiciones reductoras. Para ello se analizaron mediante DRX y como se observa en la Figura 7.36, donde se han representado los difractogramas de las dos membranas antes y después de los experimentos de permeación, los materiales permanecen inalterables, sin ningún cambio de fase o aparición de fases secundarias.

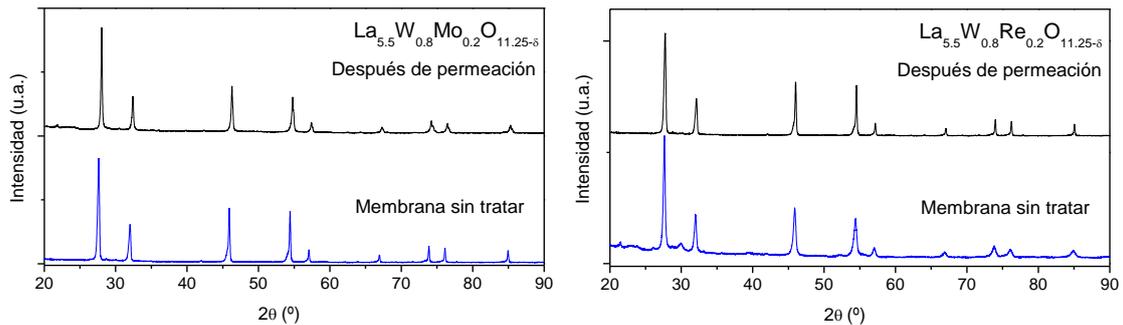


Figura 7.36: Difractogramas de las membranas  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  antes y después de las medidas de permeación.

También se procedió a analizar las membranas mediante SEM. En la Figura 7.37 se observan las micrografías antes y después de las medidas de permeación de hidrógeno, en las cuales no se aprecia ningún cambio significativo en la morfología de las membranas. Nótese que en la membrana  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  tratada se observa porosidad ocluida que no era observable en la muestra sin tratar. Este hecho se asocia a la zona analizada de la muestra, en ningún caso la membrana presentó porosidad después de las medidas de permeación, como se comprobó mediante el test de He.

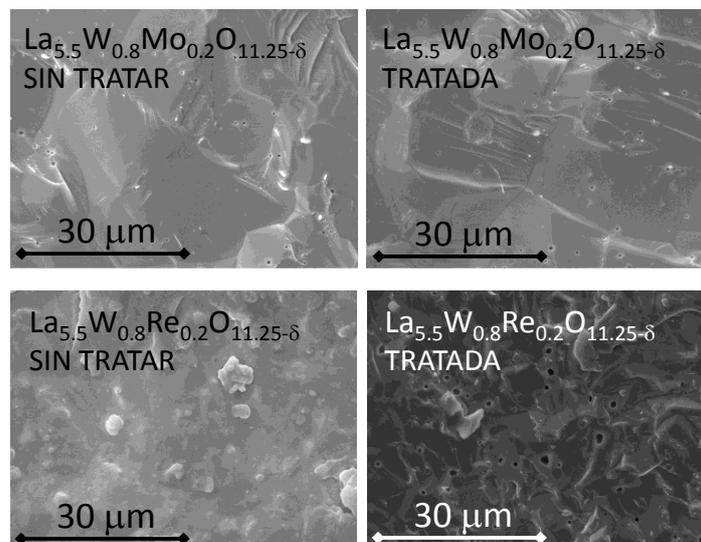


Figura 7.37: Micrografías SEM de la sección transversal de las membranas  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  antes y después de las medidas de permeación.

A continuación se procedió a evaluar la estabilidad de estos compuestos en atmósferas con  $\text{CO}_2$ , realizando un estudio por la técnica de termogravimetría (TG) empleando un flujo compuesto por 5%  $\text{CO}_2$  mientras la temperatura aumenta progresivamente hasta 1000 °C. Las curvas TG obtenidas para los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  se han representado en la Figura 7.38. Este estudio se llevó a cabo empleando especímenes extraídos de las membranas medidas. En la muestra  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  (en forma de polvo) puede observarse una pequeña disminución de peso al aumentar la temperatura hasta 500 °C, atribuible a la deshidratación de la muestra y a la pérdida de oxígeno. Sin embargo, a 600 °C se produce un aumento de la masa, indicando la formación de carbonatos [31,32]. A mayor temperatura, 900 °C, se produce una pérdida de peso debido a la posible reacción inversa y pérdida de  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, en las muestras  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  se produce una pérdida progresiva de masa con el aumento de la temperatura. Esta importante pérdida de masa debe ser atribuida a la deshidratación de las muestras (las muestras fueron empleadas en las medidas de permeación y pueden contener agua) y a una ligera pérdida de oxígeno. En este caso, no se observó ningún tipo de reacción con el  $\text{CO}_2$  para ninguno de los compuestos.

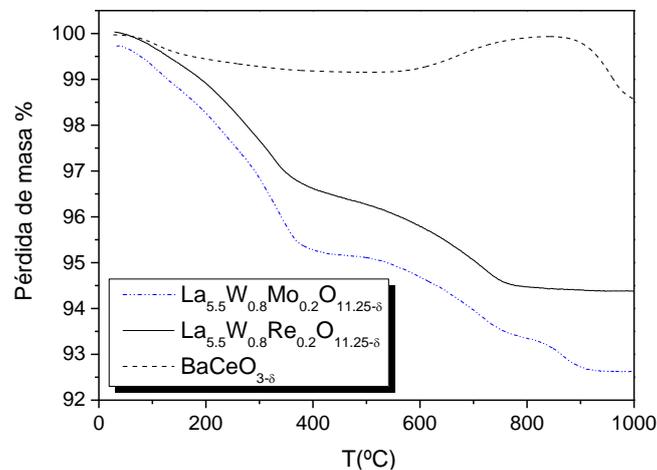


Figura 7.38: Medidas TG de los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  en una atmósfera compuesta por 5%  $\text{CO}_2$  en Ar.

Para finalizar el estudio de estos dos compuestos se procedió a evaluar la estabilidad en atmósferas con  $\text{CO}_2$  y otros gases húmedos. Los dos compuestos fueron tratados bajo un flujo continuo compuesto por 1000 ppm COS, 100 ppm HCN, 4%  $\text{CO}_2$ , 46% CO, 46%  $\text{H}_2$  y 4%  $\text{H}_2\text{O}$  a 35 bares de presión y con el siguiente tratamiento térmico: 24 horas a 160 °C, 24 horas a 200 °C, disminución de la temperatura a 160 °C durante 24 horas y, finalmente, 24 horas a 400 °C. Para la realización de este

tratamiento se utilizaron fragmentos de las membranas empleadas en los experimentos de permeación. En la Figura 7.39 se han representado los difractogramas de los dos compuestos después de estar expuestos a la atmósfera antes indicada y en ellos no se observan cambios de simetría ni aparición de fases secundarias. Nótese que el eje de ordenadas se ha representado en escala logarítmica para poder visualizar correctamente ciertos picos de difracción correspondientes al porta-muestras (indicados con \*). En el compuesto sustituido con Re, se sigue observando la misma impureza de  $\text{La}_2\text{O}_3$  que aparecía en el compuesto sinterizado sin haber sido tratado.

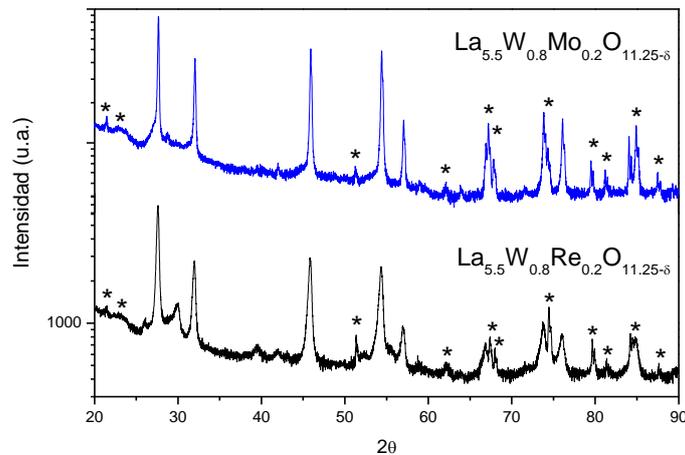


Figura 7.39: Difractogramas de los compuestos  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  después de ser tratados en una atmósfera con  $\text{COS}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 7.6. Resumen

En este capítulo se han estudiado exhaustivamente las propiedades estructurales y electroquímicas del  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . El material se sintetizó mediante dos métodos de síntesis: reacción en estado sólido y sol-gel modificado. Con ambos métodos se obtuvo el material puro con estructura fluorita cúbica.

La conductividad total del material se midió en diferentes atmósferas. En todas las atmósferas humidificadas, la conductividad es predominantemente protónica a temperaturas inferiores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , como se deduce del efecto isotópico y del efecto de la hidratación. A mayores temperaturas, el material es predominantemente electrónico y conductor de iones oxígeno.

El transporte iónico del material se estudió en profundidad mediante el método de relajación de la conductividad. Los coeficientes de intercambio y de difusión se obtuvieron tanto en (1) los procesos de oxidación-reducción en una atmósfera seca y húmeda de oxígeno, y (2) hidratación-deshidratación saturando una atmósfera de oxígeno tanto en H<sub>2</sub>O como en D<sub>2</sub>O. Los coeficientes para la difusión de los iones oxígeno/vacantes de oxígeno (en estado seco e hidratado) y para la difusión ambipolar del agua fueron determinados. La difusión de los iones oxígeno/vacantes de oxígeno no está afectado por la presencia de defectos protónicos en el rango de pH<sub>2</sub>O, pO<sub>2</sub> y temperatura estudiado. El coeficiente de la difusión ambipolar del agua fue significativamente más pequeño que el de difusión del ión oxígeno, y la razón para este hecho se desconoce.

La permeación de hidrógeno se midió en La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> y se estudió la influencia de la concentración en la alimentación, el grado de humidificación y la temperatura en el flujo de hidrógeno obtenido. Los flujos de hidrógeno obtenidos a 1000 °C se encuentran entre 0.005 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> y 0.136 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> (dependiendo de la composición de la alimentación, es decir, % H<sub>2</sub> y % H<sub>2</sub>O). La permeación de hidrógeno se midió también empleando como gas de arrastre 15% CO<sub>2</sub> en Ar y el flujo de hidrógeno obtenido permaneció estable. Después de los ensayos de permeación se confirmó mediante SEM y espectroscopia Raman la integridad de la muestra. Además, se evaluó la estabilidad química del compuesto en atmósferas con CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO e H<sub>2</sub> y mediante DRX se concluyó que era estable.

A continuación, se procedió a la sustitución parcial del compuesto para mejorar sus propiedades electroquímicas.

De entre los materiales estudiados pertenecientes al sistema (La<sub>6-x/6</sub>Ln<sub>x/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> sólo se consiguió aumentar la conductividad total respecto del compuesto sin sustituir con el compuesto (La<sub>3/6</sub>Ce<sub>3/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>. Sin embargo, los problemas de sinterabilidad que presenta descartaron un estudio más exhaustivo de sus propiedades. Finalmente se seleccionó el compuesto (La<sub>5/6</sub>Nd<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, para el cual se estudió el efecto isotópico y de la hidratación en la conductividad y se realizaron medidas de permeación de hidrógeno, no obteniéndose una mejora respecto al material de referencia.

Al sustituir en la posición B del compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  con Mo y Re ( $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ ) se consiguió aumentar ligeramente la conductividad total en atmósferas reductoras y se obtuvieron flujos de hidrógeno de hasta  $0.095 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , mejora adscrita al aumento de la conductividad electrónica tipo n y del ión oxígeno a bajas temperaturas. Los flujos de hidrógeno obtenidos con el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ , corresponden al mayor valor descrito hasta el momento, en la literatura abierta, mediante el uso de conductores mixtos protónicos-electrónicos.

### *Summary*

In this chapter, the structural and electrochemical properties of  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  have been studied exhaustively. Material was synthesized by solid state reaction and sol-gel modified method and a pure phase cubic fluorite was obtained.

Total conductivity was studied in different atmospheres.  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  presented mainly protonic conductivity up to  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  in humidified atmospheres as can be ascribed from the isotopic and hydration effects. At higher temperatures, conductivity becomes predominantly electronic and oxygen ion conductor.

The kinetics of the proton conductor  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$  were studied by conductivity relaxation. Exchange and diffusion coefficients have been obtained from (1) oxidation-reduction experiments in both dry and wet oxygen; and (2) hydration-dehydration experiments in both  $\text{H}_2\text{O}$  saturated and  $\text{D}_2\text{O}$  saturated oxygen. Coefficients for oxygen-vacancy /oxygen-ion (in dry and hydrated state) diffusion and for ambipolar water diffusion were, moreover, determined. Oxygen-vacancy/oxygen-ion diffusion is not affected by the presence of protonic defects within the studied  $\text{pH}_2\text{O}$ ,  $\text{pO}_2$  and temperature range. The ambipolar water diffusion coefficient is significantly smaller than the oxygen-ion diffusion and the reason for this fact remains unanswered.

The hydrogen permeability was measured in  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  membrane and the influence of the feed stream concentration, humidification degree and temperature on the hydrogen separation flow was systematically studied.  $\text{H}_2$  flow values for  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  measured at  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  range from  $0.005 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  up to  $0.136 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  (depending on the feed composition, i.e.,  $\text{H}_2$  % and  $\text{H}_2\text{O}$  %). Integrity of

the sample after the hydrogen permeation measurements was confirmed by SEM and Raman spectroscopy analysis. Hydrogen permeation was also measured using 15% CO<sub>2</sub> in Ar as sweep gas and the hydrogen flow remains stable. Furthermore, chemical stability against CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO and H<sub>2</sub> atmospheres was evaluated and the material remains stable as concluded by XRD.

Finally, La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> was partially substituted in order to improve its electrochemical properties.

Among the (La<sub>6-x/6</sub>Ln<sub>x/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> studied compounds, total conductivity was improved by Ce doping, (La<sub>3/6</sub>Ce<sub>3/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>. However, this compound presented sintering problems and the hydrogen permeation study was not possible. Finally, hydrogen permeation was studied using (La<sub>5/6</sub>Nd<sub>1/6</sub>)<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> membrane obtaining lower hydrogen flow than the obtained with the undoped compound.

Total conductivity was improved in reducing conditions when La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> was partially substituted with Mo and Re (La<sub>5.5</sub>W<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>11.25-δ</sub> and La<sub>5.5</sub>W<sub>0.8</sub>Re<sub>0.2</sub>O<sub>11.25-δ</sub>). Hydrogen flow values around 0.095 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> at 700 °C were obtained with these compounds, and this improvement is ascribed to the higher n-type electronic and oxygen ionic conductivity at low temperatures. These values are the highest hydrogen flows reported nowadays in bulk mixed protonic electronic membranes.

## 7.7. Referencias

- 1 A. Magrasó, C. Frontera, D. Marrero-López, P. Nuñez, Dalton Trans. **46**, 1073 (2009).
- 2 T. Scherb. Strukturelle Charakterisierung von Wasserstoff trennenden Gasseparationsmembranen auf Lantanoid-Wolframat-Basis. Tesis doctoral (2011).
- 3 T. Scherb, C. Stephan, S. A. J. Kimber, G. Schumacher, S. Escolastico, J M. Serra, P. F. Henry, J. Ollivier, A. H. Hill, J. Seeger and J. Banhart. Submitted, 2012.
- 4 R. Haugrud, C. Kjølseth, J. Phys. Chem. Solids **69**,1758 (2008).

- 5 N. Diot, P. Bernard-Rocherullé, R. Marchand, Powder Diffraction **15** (4), 220 (2000).
- 6 H. I. Yoo, J. Y. Yoon, J. S. Ha, C. E. Lee, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 974 (2008).
- 7 T. Kudo, K. Yashiro, H. I. Matsumoto, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki, Solid State Ionics **179** (21-26), 541 (2009).
- 8 H. I. Yoo, C. E. Lee, J. Phys. Chem. Solids **69**, 1758 (2008).
- 9 F. A. Kröger, H. J. Vink, Solid State Physics **3**, 307 (1956).
- 10 K. D. Kreuer, E. Schönherr, J. Maier, Solid State Ionics **70**, 278 (1994).
- 11 J. H. Yu, J. S. Lee, J. Maier, Solid State Ionics **181**, 154 (2010).
- 12 T. Schober, W. G. Coors, Solid State Ionics **176**, 357 (2005).
- 13 C. R. Song, H. I. Yoo, Solid State Ionics **124**, 289 (1999).
- 14 M. Sjøgaard, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, J Solid State Chem **180**, 1489 (2007).
- 15 K. D. Kreuer, Th. Dippel, Y. M. Baikov, J. Maier, Solid State Ionics **86**, 613 (1996).
- 16 K. D. Kreuer, W. Munch, U. Traub, J. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys. **102**(3), 552 (1998).
- 17 P. I. Dahl, R. Haugrud, H. L. Lein, T. Grande, T. Norby, M. A. Einarsrud, J. European Ceram. Soc. **27**, 4461 (2007).
- 18 R. Haugrud, Solid State Ionics **178**, 555 (2007).
- 19 R. Haugrud, C. Kjøseth, J. Phys. Chem. Sol. **69**, 1758 (2008).
- 20 H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, J. Alloys Compounds **408**, 456 (2006).
- 21 N. Dilawar, S. Mehrotra, D. Varandani, B. Kumaraswamy, S. K. Haldar, Mat. Characterization **59**, 462 (2008).
- 22 G. J. McCarthy, R. D. Fisher, G. G. Hohnson, C. E. Gooden, Journal of Solid State Chemistry. National Bureau of Standards Special Publication **364**, 397 (1972).
- 23 C. Solís, S. Escolástico, R. Haugrud, J. M. Serra, J. Phys. Chem. C **115**, 11124 (2011).
- 24 V. I. Tsaryuk, V. F. Zolin, Spectrochimica Acta Part A **57**, 355 (2001).
- 25 M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, Journal of Solid State Chemistry **67**, 235 (1987).
- 26 U. Opara-Krašovec, R. Ješe, B. Oreš, J. Grdadolnik, G. Dražič, Monatshefte für Chemie **133**, 1115 (2002).
- 27 X. Wei, J. Kniep, Y. S. Lin, Journal of Membrane Science **345**, 201 (2009).

28 S. J. Song, E. D. Wachsman, J. Rhodes, S. E. Dorris, U. Balachandran, *Solid State Ionics* **167**, 99 (2004).

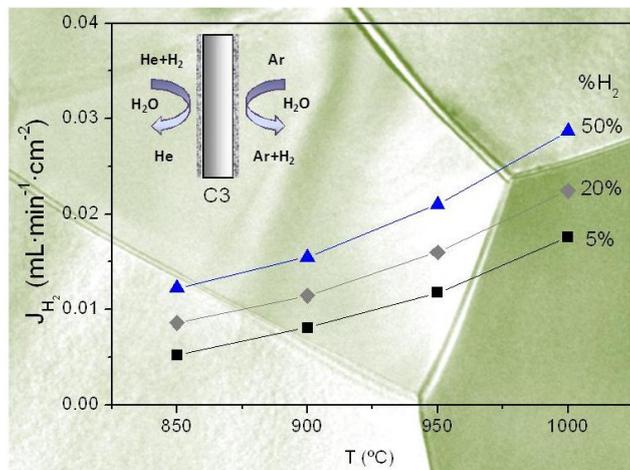
29 J. Kniep, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 2768 (2010).

30 Z. Zhu, W. Sun, L. Yan, W. Liu, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 6337 (2011).

31 K. H. Ryu, S. M. Haile, *Solid State Ionics* **125**, 355 (1999).

32 M. J. Scholten, J. Schoonman, J. C. Vanmiltenburg, H. A. J. Oonk, *Solid State Ionics* **61**, 83 (1993).

# 8



## DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE MATERIALES CONDUCTORES MIXTOS PROTÓNICOS-ELECTRÓNICOS BASADOS EN EL SISTEMA $BaZr_{1-x-y}Y_xM_yO_{3-\delta}$



## 8. Desarrollo y optimización de materiales conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$

Los zirconatos son materiales que presentan una importante conductividad protónica [1,2] como se ha mencionado en la introducción. Sin embargo, en muestras policristalinas, esta conductividad disminuye debido a la resistencia del borde de grano. En este capítulo, se pretende mejorar las propiedades electroquímicas del compuesto con estructura perovskita  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , seleccionado como material de referencia. Debido a que la aplicación final de estos compuestos es la separación de hidrógeno a alta temperatura, se requiere que los materiales posean conductividad mixta, tanto protónica como electrónica. Con el objetivo de mejorar la conductividad electrónica del  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , se va a sustituir parcialmente el Zr por diferentes cationes que poseen estados de oxidación variables (Fe, Mn y Pr). Además, la incorporación de estos elementos también podría reducir la resistencia del borde de grano. Por otro lado, se va a aumentar la cantidad de Y en el compuesto para intentar mejorar la conductividad protónica. En resumen, las composiciones seleccionadas para el estudio electroquímico y de transporte han sido:  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ .

### 8.1. Caracterización estructural

Para el estudio de la simetría y la pureza de la fase cristalina, todos los compuestos fueron analizados mediante DRX. Los difractogramas de las muestras en forma de polvo seleccionadas después de la sinterización a 1400 °C están representados en la Figura 8.1. Puede observarse que todos los compuestos presentan una estructura cristalina tipo perovskita cúbica, al igual que el compuesto sin sustituir  $\text{BaZrO}_3$  [3].

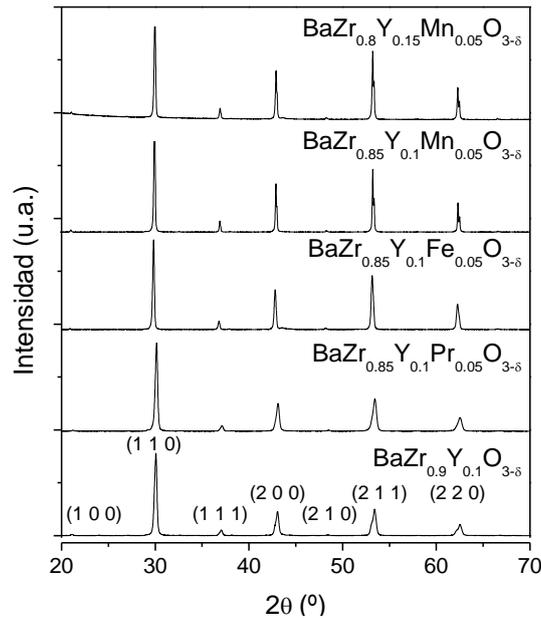


Figura 8.1: Difractogramas de los compuestos  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  sinterizados a 1400 °C.

Los parámetros de celda unidad calculados están resumidos en la Tabla 8.1 y se puede observar una variación dependiendo del elemento sustituyente empleado. Estos pequeños cambios en el parámetro de celda pueden influir en las propiedades de transporte, especialmente los relacionados con el transporte del ión oxígeno, que generalmente está favorecido al aumentar el volumen de celda unidad.

Compuesto	Parámetro de celda (Å)
$\text{BaZrO}_3$ [3]	4.1913
$\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	4.1968
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	4.1993
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	4.2162
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	4.2048
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	4.2185

Tabla 8.1: Valores de los parámetros de red obtenidos a partir del análisis de DRX después de la sinterización a 1400 °C de los compuestos de la serie  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  y del compuesto sin sustituir,  $\text{BaZrO}_3$ .

## 8.2. Caracterización electroquímica

A continuación se procedió al estudio de la conductividad en diferentes atmósferas para vislumbrar el efecto que tiene la sustitución parcial dependiendo del catión utilizado. Las medidas realizadas fueron las siguientes:

1. Conductividad total en función de la pO<sub>2</sub> en atmósferas oxidantes mediante mezclas O<sub>2</sub>-Ar en condiciones secas.

2. Estudio del efecto isotópico y de la hidratación en atmósferas oxidantes y reductoras:

-Oxidantes: atmósferas de O<sub>2</sub> seco, O<sub>2</sub> saturado con H<sub>2</sub>O (2.5%) y O<sub>2</sub> saturado con D<sub>2</sub>O (2.5%) y atmósferas de He seco, He saturado con H<sub>2</sub>O (2.5%) y He saturado con D<sub>2</sub>O (2.5%).

-Reductoras: atmósferas compuestas por 5% H<sub>2</sub> en He (atmósfera seca), 5% H<sub>2</sub> en He saturado en H<sub>2</sub>O (2.5%), 5% D<sub>2</sub> en He (atmósfera seca) y 5% D<sub>2</sub> en He saturado en D<sub>2</sub>O (2.5%).

### Conductividad en función de la pO<sub>2</sub>

La influencia de la variación de la presión parcial de oxígeno (pO<sub>2</sub>) en la conductividad total ha sido estudiada (Figura 8.2) en el rango de 2·10<sup>-5</sup> a 1 atm para los cinco compuestos seleccionados a tres temperaturas fijas (600, 700 y 800 °C). De la Figura 8.2 se puede deducir que los compuestos exhiben predominantemente conductividad electrónica tipo p dentro del rango de pO<sub>2</sub> analizado experimentalmente, ya que la conductividad total de las muestras aumenta con el incremento de la pO<sub>2</sub>. El incremento de la conductividad observado para las muestras BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> y BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.1</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> es más dependiente de la pO<sub>2</sub> que para las muestras dopadas con Fe y Mn. La pendiente de (1/4) está en concordancia con el comportamiento tipo p descrito para compuestos similares [4]. Para las muestras BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> y BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, la dependencia de la conductividad con la pO<sub>2</sub> presenta pendientes menores. Esta dependencia con la pO<sub>2</sub> puede ser explicado teniendo en cuenta las ecuaciones básicas de la química de defectos, las cuales están esquematizadas en la Tabla 8.2 siguiendo la nomenclatura de Kröger-Vink.

Ecuaciones de química de defectos		
$O_O^x \rightarrow v_O^{\cdot\cdot} + O_i^{\prime\prime}$	$K_F(T) = [v_O^{\cdot\cdot}] \cdot [O_i^{\prime\prime}]$	Ec. 8-1
$nil \rightarrow e^{\prime} + h^{\cdot}$	$K_e(T) = n \cdot p$	Ec. 8-2
$O_O^x \rightarrow 1/2 O_2(g) + v_O^{\cdot\cdot} + 2e^{\prime}$	$K_R(T) = [v_O^{\cdot\cdot}] \cdot n^2 \cdot pO_2^{1/2}$	Ec. 8-3

Tabla 8.2: Ecuaciones de química de defectos

Para empezar a explicar el modelo de defectos, se va a considerar el compuesto BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>, llamado compuesto de referencia en este estudio. Cuando el Zr es

reemplazado parcialmente por un catión trivalente, como lo es  $Y^{+3}$ , se generan vacantes de oxígeno para compensar la carga negativa introducida por la incorporación del  $Y^{+3}$  en la posición del  $Zr^{+4}$ , como viene expresado por la ecuación Ec. 8-4:



La condición de electroneutralidad puede ser expresada mediante la ecuación Ec. 8-5:

$$[Y'_{Zr}] + 2[O_i''] + n = 2[v_{O}''] + p \quad \text{Ec. 8-5}$$

Sustituyendo en la ecuación de defectos (Ec. 8-5), en el rango de alta  $pO_2$ , se obtiene que la concentración de huecos electrónicos es proporcional a la  $pO_2$  con una pendiente de (1/4), es decir,  $p \propto pO_2^{1/4}$ .

Por lo que respecta a la incorporación de dopantes multivalentes, tales como el Pr, donde el estado de oxidación puede variar ( $Pr^{+3}$  y  $Pr^{+4}$ ) dependiendo de la  $pO_2$  y de la temperatura, se podrían distinguir dos casos: (1) cuando Pr se encuentra como  $Pr^{+4}$  (condiciones oxidantes extremas), no se contribuye a la formación de nuevos defectos en el compuesto de referencia  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ , (2) cuando Pr está presente como  $Pr^{+3}$ , se generan vacantes de oxígeno siguiendo la misma química de defectos que en el caso del  $BaZrO_3$  dopado con Y. En este caso, la concentración total de defectos generados para compensar la carga es mayor que cuando el compuesto sólo se ha sustituido parcialmente con el dopante aceptor, Y (material de referencia). Debido a la reversibilidad del estado de oxidación de estos cationes bajo las condiciones ambientales dadas, la compensación de carga puede dar lugar también a la generación o aniquilación de electrones o de huecos electrónicos, los cuales resultan en cambios sustanciales en la conductividad electrónica. Como consecuencia, la condición de electroneutralidad debería ser formulada mediante la ecuación Ec. 8-6:

$$[Y'_{Zr}] + 2[O_i''] + [Pr'_{Zr}] + n = 2[v_{O}''] + p \quad \text{Ec. 8-6}$$

Del mismo modo que en el compuesto de referencia  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ , se obtiene que la concentración de huecos electrónicos es proporcional a  $pO_2$  con una pendiente de  $1/4$ ,  $p \propto pO_2^{1/4}$ .

Hay que tener en cuenta, que al usar más de un dopante o concentraciones elevadas de un mismo dopante, se puede producir una asociación de defectos que produce una disminución en la conductividad total del compuesto. En este caso se está utilizando un dopante aceptor (Y) y dopante dador (Pr) y los efectos de ambos podrían compensarse, dependiendo de las concentraciones de los dopantes y las condiciones ambientales.

En el caso de los cationes Fe y Mn usados como dopantes en el compuesto de referencia  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ , se puede considerar una situación ligeramente diferente en la química de defectos, debido a que estos cationes pueden presentarse con estado de oxidación +2, además de en estado +3 y +4, discutido para los otros dopantes. En este caso, la condición de electroneutralidad viene dado por las ecuaciones Ec. 8-7 y Ec. 8-8, para el Fe y el Mn, respectivamente.

$$[Y'_{Zr}] + 2[O''_i] + [Fe'_{Zr}] + 2[Fe''_{Zr}] + n = 2[v\ddot{o}] + p \quad \text{Ec. 8-7}$$

$$[Y'_{Zr}] + 2[O''_i] + [Mn'_{Zr}] + 2[Mn''_{Zr}] + n = 2[v\ddot{o}] + p \quad \text{Ec. 8-8}$$

Como se ha mencionado anteriormente, la conductividad de los compuestos dopados con Fe y Mn presenta una dependencia menor con la  $pO_2$  que la que presenta el material de referencia y el dopado con Pr, que presentaba una pendiente de  $(1/4)$  (Figura 8.2). El hecho de que la dependencia sea menor, puede ser debido a la transición entre dos estados de defecto limitantes, régimen predominantemente electrónico tipo-p (con una dependencia  $pO_2^{1/4}$ ) y el régimen predominantemente iónico (independiente de la  $pO_2$ ).

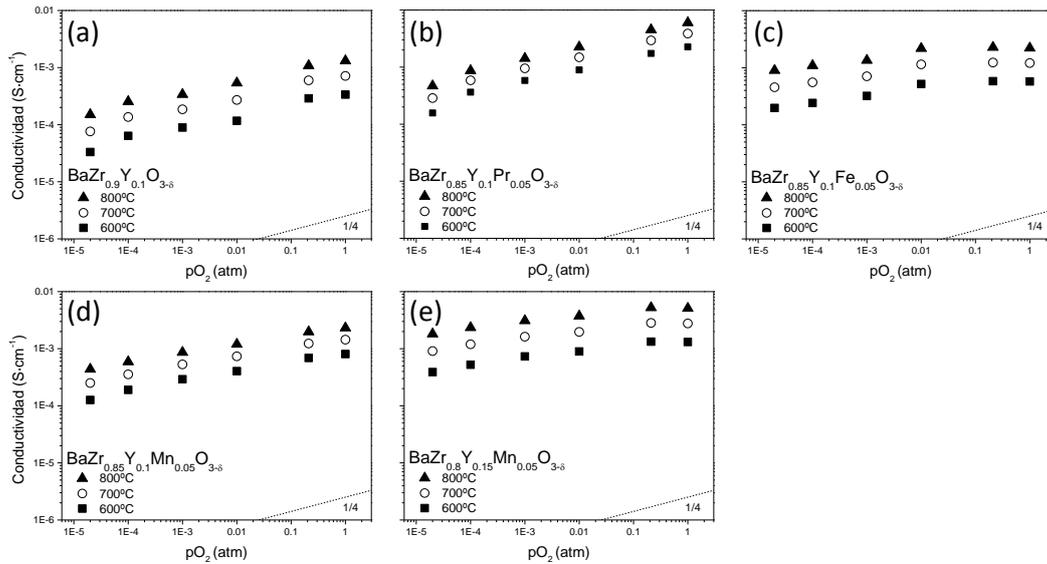


Figura 8.2: Conductividad total en función de la pO<sub>2</sub> medida para los cinco compuestos bajo condiciones secas: a) BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>, b) BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.1</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, c) BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, d) BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> y e) BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>.

### Efecto isotópico y efecto de la hidratación en atmósferas oxidantes y reductoras

A continuación, se realizó el estudio de la conductividad en función de la temperatura en atmósferas secas y húmedas (2.5% H<sub>2</sub>O o 2.5% D<sub>2</sub>O) con el fin de determinar la hidratación y el efecto isotópico en atmósferas oxidantes (O<sub>2</sub>, He) y en atmósferas reductoras (5% H<sub>2</sub>-95% He y 5% D<sub>2</sub>-95% He).

En la Figura 8.3 está representada la conductividad total frente a la inversa de la temperatura en O<sub>2</sub> seco, O<sub>2</sub> + 2.5% H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> + 2.5% D<sub>2</sub>O para los cinco compuestos estudiados. El comportamiento de los compuestos presenta dos tendencias diferentes dependiendo del rango de temperaturas:

1. Conductividad predominantemente protónica a bajas temperaturas: el efecto de la hidratación  $\sigma_{O_2+H_2O} > \sigma_{O_2}$  y el efecto isotópico  $\sigma_{O_2+H_2O} > \sigma_{O_2+D_2O}$  son evidentes para todos los compuestos por debajo de 600 °C.
2. Conductividad predominantemente electrónica tipo-p y conducción del ión oxígeno, a altas temperaturas. En estas condiciones la hidratación y el efecto isotópico son nulos. Este comportamiento empieza a producirse a temperaturas por encima de los 600 °C, debido a la deshidratación de los óxidos.

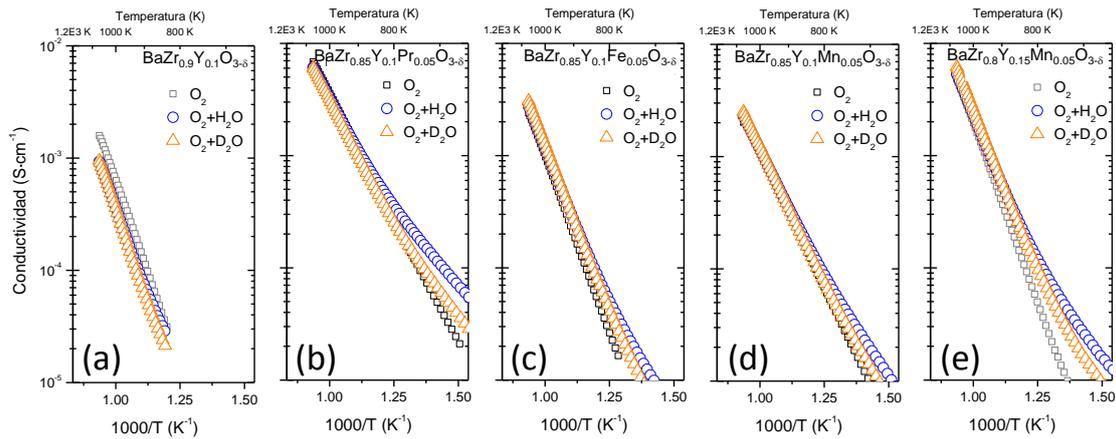


Figura 8.3: Conductividad total en función de la inversa de la temperatura medida en  $\text{O}_2$  seco,  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  saturado con  $\text{D}_2\text{O}$ , para los cinco compuestos: a)  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , b)  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , c)  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , d)  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  y e)  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . La saturación se llevó a cabo con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2\text{O}$  a temperatura ambiente.

El mismo comportamiento se observa en las medidas realizadas en  $\text{He}$  seco y húmedo como se observa en la Figura 8.4.

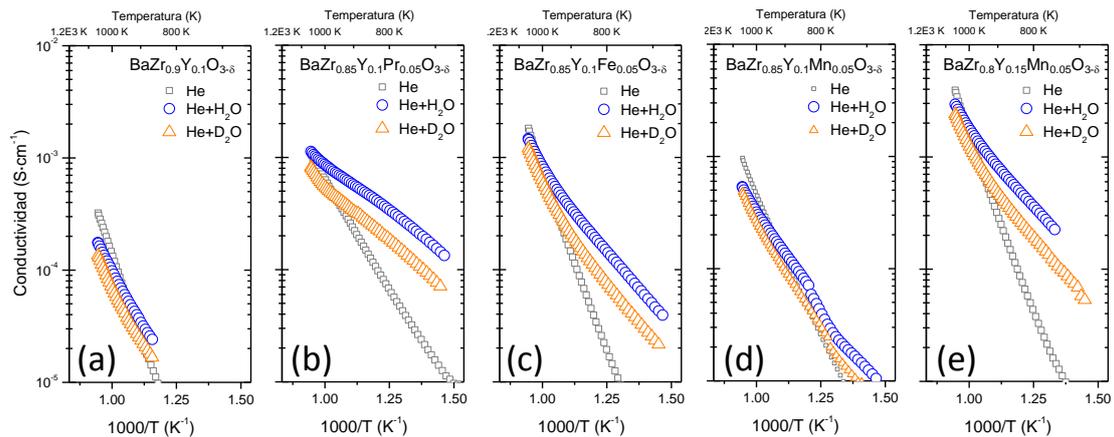


Figura 8.4: Conductividad total en función de la inversa de la temperatura medida en  $\text{He}$  seco,  $\text{He}$  saturado con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{He}$  saturado con  $\text{D}_2\text{O}$ , para los cinco compuestos: a)  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , b)  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , c)  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , d)  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  y e)  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . La saturación se llevó a cabo con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2\text{O}$  a temperatura ambiente.

A continuación, también se midió la conductividad en atmósferas reductoras secas ( $5\% \text{H}_2$  y  $5\% \text{D}_2$ ) y en atmósferas reductoras húmedas ( $5\% \text{H}_2 + 2.5\% \text{H}_2\text{O}$  y  $5\% \text{D}_2 + 2.5\% \text{D}_2\text{O}$ ) en función de la temperatura y los resultados están representados en la Figura 8.5. Estas condiciones son las más relevantes para la aplicación práctica en membranas permeables a  $\text{H}_2$  a alta temperatura. En todos los compuestos estudiados, la conducción protónica prevalece en todo el rango de temperaturas estudiado. Este

comportamiento se deduce del efecto de la hidratación ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{H_2}$ ) y del efecto isotópico ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{D_2+D_2O}$ ) observado en todos los compuestos.

A altas temperaturas, se observa un cambio en la energía de activación que puede estar relacionado con la disminución de protones en el óxido y, como consecuencia, la contribución de la conductividad electrónica y de los iones oxígeno se hace más relevante con el incremento de las temperaturas. Por ese motivo, la energía de activación para la difusión de protones y deuterones puede ser determinada a partir de los datos de conductividad a bajas temperaturas (por debajo de 600 °C), donde predomina la conductividad protónica.

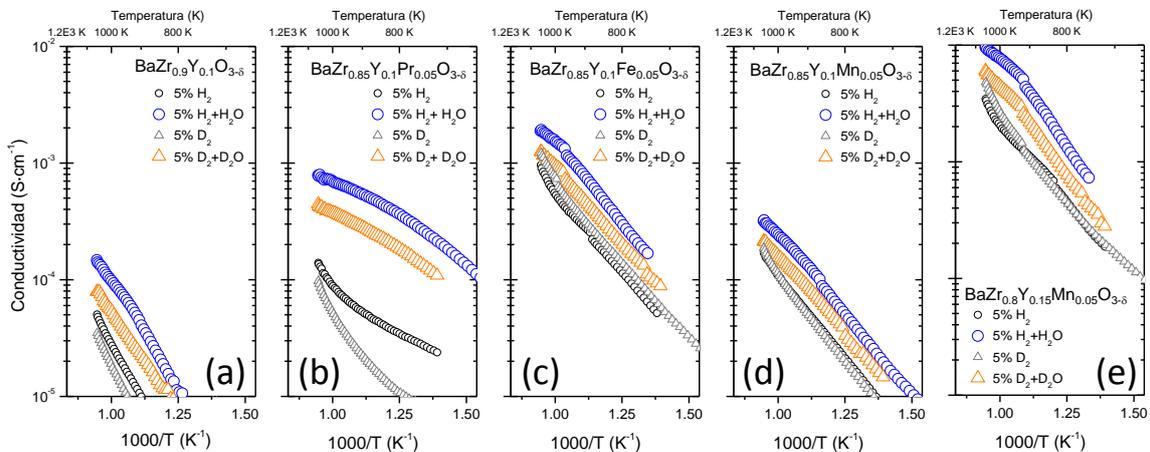


Figura 8.5: Conductividad total en función de la inversa de la temperatura medida en  $H_2$ ,  $H_2+H_2O$ ,  $D_2$  y  $D_2+D_2O$ , para los cinco compuestos: a)  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ , b)  $BaZr_{0.85}Y_{0.1}Pr_{0.05}O_{3-\delta}$ , c)  $BaZr_{0.85}Y_{0.1}Fe_{0.05}O_{3-\delta}$ , d)  $BaZr_{0.85}Y_{0.1}Mn_{0.05}O_{3-\delta}$  y e)  $BaZr_{0.8}Y_{0.15}Mn_{0.05}O_{3-\delta}$ . La saturación se llevó a cabo con  $H_2O$  y  $D_2O$  a temperatura ambiente.

En la Tabla 8.3 se resumen los valores de las energías de activación calculados a partir de los valores de conductividad en condiciones oxidantes ( $O_2$ ). Los altos valores de las energías de activación pueden estar relacionados con la resistencia del borde de grano en este tipo de compuestos que limita el transporte protónico, como se deduce de los estudios de impedancia publicados [5,6,7]. Además, la energía de activación de la difusión del deuterio es aproximadamente, 0.04-0.08 eV más alta que la correspondiente a los protones (excepto para el compuesto dopado con Pr, que presenta una diferencia mayor). Esta diferencia es la esperada debido a la menor energía del punto cero en el caso del ión deuterio que en el protón que tiene en cuenta la teoría semiclásica [8].

Compuesto	$\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ $E_a$ (eV)	$\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$ $E_a$ (eV)
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1.35	1.44
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	0.79	1.02
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	0.68	0.75
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	0.92	1.01
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	0.92	0.97

Tabla 8.3: Energías de activación del protón y del deuterón, calculadas a partir de los gráficos Arrhenius de los compuestos representados en la Figura 8.3 a temperaturas menores de 700 °C.

Primero, hay que señalar, que el compuesto de referencia,  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , presenta valores de conductividad menores que los descritos en la bibliografía [5, 6, 7]. Este valor puede ser debido a diferentes fenómenos que pueden ocurrir en el material: (i) evaporación del bario, (ii) no-estequiometría, (iii) efectos de carga espacial, etc... [6]. Sin embargo, el mejor material obtenido en este capítulo ( $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ) presenta una conductividad de dos órdenes de magnitud mayor que el material de referencia utilizado ( $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ). Además, se ha observado que la conductividad protónica se mejora al aumentar la cantidad de Y, como se puede deducir de la mayor magnitud del efecto isotópico en el compuesto  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  que en el  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . Este hecho está en concordancia con estudios previos [9] y puede estar asociado a la mayor densidad de vacantes de oxígeno creadas por la sustitución del Zr por Y, (indispensable para la incorporación de protones). Además, se ha descrito que la sustitución parcial con Y con niveles de dopante menores al 20% Y no influye en la movilidad protónica y la termodinámica de hidratación del compuesto, de hecho se ha observado que a mayor concentración de Y se produce un aumento de la hidratación del compuesto [10]. La conductividad protónica en estas muestras policristalinas está principalmente limitada por la resistencia del borde de grano [5, 6, 7] por lo que parte de la mejora observada en la conductividad a partir de la variación de la composición podría ser consecuencia de un mejor transporte en el borde de grano tanto de iones como de portadores de carga electrónicos.

Con el objetivo de entender la evolución de los estados de oxidación del Mn en el compuesto  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  bajo condiciones reductoras, se realizó una medida de reducción a temperatura programada (TPR) en hidrógeno seco. En la Figura 8.6 se representa el consumo de hidrógeno para  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . La muestra de referencia presenta una línea base (*background*) de reducción en el rango de temperaturas comprendido entre 450 °C y 900 °C, que

puede estar relacionado con la pérdida de oxígeno que sufre el material al aumentar la temperatura. En el caso del  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , se observan dos picos adicionales de reducción. El pico que aparece a la temperatura más baja, 415 °C, puede estar relacionado con la reducción del Mn, de  $\text{Mn}^{+4}$  a  $\text{Mn}^{+3}$  y la consiguiente formación de vacantes de oxígeno, que concuerda con estudios previos realizados en la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [11, 12]. El proceso de reducción que tiene lugar a 788 °C está relacionado con la reducción de  $\text{Mn}^{+3}$  a  $\text{Mn}^{+2}$  y consume una mayor cantidad de hidrógeno que el correspondiente a la reducción a baja temperatura. De estos valores de consumo de hidrógeno, puede deducirse que los iones  $\text{Mn}^{+2}$  son las especies mayoritarias a temperaturas por encima de los 900 °C en hidrógeno seco, mientras que los iones  $\text{Mn}^{+4}$  representan alrededor del 30% del Mn estructural a temperaturas por debajo de 350 °C. Bajo las condiciones de operación usuales de las membranas (750-1000 °C), los cationes Mn pueden ser fácilmente reducidos u oxidados, dependiendo de la temperatura específica,  $p\text{H}_2$  y  $p\text{H}_2\text{O}$ , que puede promover tanto la conducción electrónica tipo n como la catálisis tipo redox en la superficie de la membrana.

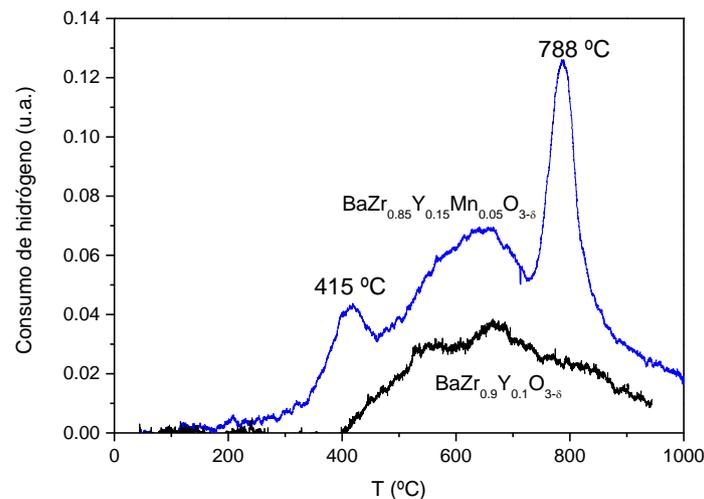


Figura 8.6: Curvas de reducción a temperatura programada en  $\text{H}_2$  seco (10% en Ar) para los compuestos  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ .

### 8.3. Permeación de hidrógeno

El flujo de hidrógeno a través de la membrana compuesta por  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  se estudió en función de diferentes parámetros: el grado de hidratación de la membrana, la concentración en la alimentación y la temperatura.

### 8.3.1. Influencia del grado de humidificación

Para estudiar el efecto que la hidratación produce en el flujo de hidrógeno permeado a través de la membrana y la posible contribución de la disociación del agua en el lado del permeado, se varió el grado de humidificación. Para ello, se seleccionaron dos configuraciones diferentes: configuración 2 (C2): sólo el lado de la alimentación se humidifica y configuración 3 (C3) ambos lados de la membrana se humidifican simultáneamente ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.025$  atm). Los experimentos se realizaron empleando una mezcla compuesta por 50%  $\text{H}_2$  en He como alimentación. En la Figura 8.7 se presentan los flujos de hidrógeno obtenidos en los experimentos de permeación en las dos configuraciones seleccionadas en función de la temperatura. Cuando los dos lados de la membrana se humidifican, se produce una mejora en el flujo permeado, debido a (1) una mejor hidratación de la membrana, la cual produce una mayor concentración de protones en el interior de la membrana, especialmente en la región próxima al permeado; y (2) la contribución positiva del transporte del ión oxígeno en dirección a la alimentación, la cual produce la formación de hidrógeno en el lado del permeado mediante la disociación del agua. De hecho, el gradiente de  $p_{\text{O}_2}$  a través de la membrana y la dirección del transporte del ión oxígeno asociados son opuestos cuando el lado permeado se humidifica. Además, cuando el lado permeado está seco (Configuración 2), parte de los protones que han difundido al lado permeado pueden recombinarse con iones oxígeno presentes en el lado del permeado produciendo agua y, por tanto, provocando una disminución en el flujo neto de hidrógeno.

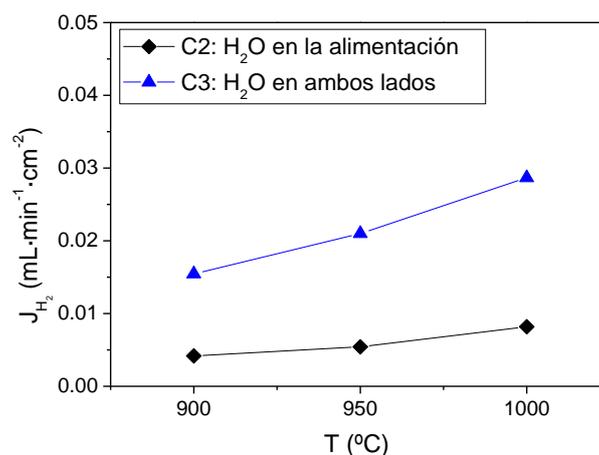


Figura 8.7: Flujo de hidrógeno obtenido en la membrana  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  en las configuraciones 2 y 3. Las medidas se llevaron a cabo alimentando una mezcla al 50%  $\text{H}_2$  en He.

En la Figura 8.8 se ha representado el proceso transitorio cuando se pasa de trabajar en las condiciones de la configuración 3 a la configuración 2, a 1000 °C. En la configuración inicial con la parte correspondiente al permeado en condiciones secas (C2), el flujo de hidrógeno es menor de  $0.01 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  y cuando se humidifica la corriente del permeado (C3) el flujo de hidrógeno aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor de  $0.8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Sin embargo, el flujo disminuye drásticamente con el tiempo y después de  $\sim 100\text{-}150 \text{ min}$ , estabiliza en un valor próximo a  $0.03 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . El aumento puntual del flujo de hidrógeno cuando se pasa de una configuración de medida a otra, no puede atribuirse únicamente al aumento del grado de hidratación de la membrana y a la contribución de la disociación del agua en el lado permeado. Una posible explicación del aumento puntual y transitorio de flujo puede ser la posible oxidación parcial del material de la membrana cuando la  $p\text{O}_2$  se aumenta en el permeado, como consecuencia de la adición de agua. Debido a la actividad redox de los cationes Mn en este rango de temperaturas se puede producir la oxidación del  $\text{Mn}^{+2}$  a  $\text{Mn}^{+3}$ . Por tanto, este incremento inicial del flujo de  $\text{H}_2$  hasta alcanzar  $\sim 0.8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  puede deberse a la disociación del agua acoplada a la oxidación de  $\text{Mn}^{+2}$  en la membrana. Por lo tanto, el proceso transitorio podría estar relacionado con la reoxidación (reversible) de Mn y con la difusión del ión oxígeno en la membrana. Además, en el estado estacionario (C3), se esperaría un gradiente de concentración de  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+3}$  a través del espesor de la membrana dependiendo del gradiente de  $p\text{O}_2$  aplicado. Finalmente, este mecanismo sugiere que la humidificación del lado permeado de la membrana induce algunos cambios en el material, que altera el grado de hidratación de la membrana, la concentración de vacantes de oxígeno y la concentración de portadores de carga electrónica (n).

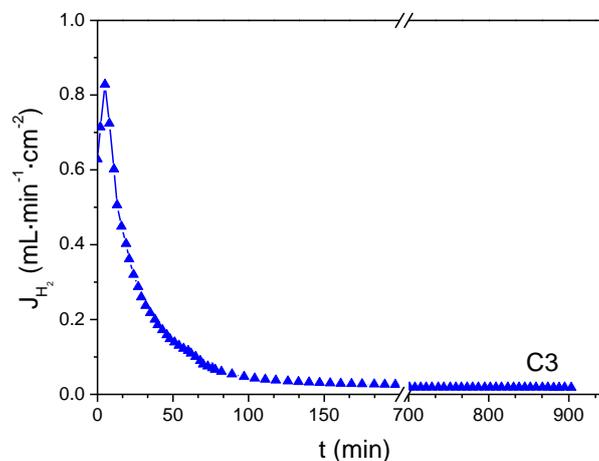


Figura 8.8: Tiempo de estabilización del flujo de hidrógeno a 1000 °C cuando el lado permeado cambia de estado seco a húmedo.

El estudio de la evolución del flujo a 1000 °C cuando la configuración de la hidratación se cambia sucesivamente ( $\text{C2} \leftrightarrow \text{C3}$ ) se ha representado (en escala logarítmica) en la Figura 8.9. En esta figura se han representado tres pasos: (1) cuando se pasa de humidificar sólo la alimentación a humidificar ambos lados ( $\text{C2} \leftrightarrow \text{C3}$ ), el flujo de hidrógeno pasa por un máximo y después se estabiliza con el tiempo en un flujo de aproximadamente  $0.03 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (2) cuando se pasa a condiciones secas en el lado del permeado ( $\text{C3} \rightarrow \text{C2}$ ), el flujo disminuye drásticamente y después aumenta lentamente hasta alcanzar valores menores a  $0.01 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  y finalmente, (3) cuando el lado de permeado se vuelve a humidificar ( $\text{C2} \rightarrow \text{C3}$ ), el flujo de hidrógeno aumenta rápidamente alcanzando un máximo y entonces el flujo se estabiliza en el mismo valor que en el primer paso, alrededor de  $0.03 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

El abrupto descenso que sufre el flujo de hidrógeno es consistente con el mecanismo transitorio propuesto y es en este cambio cuando la membrana se reduce otra vez, de  $\text{Mn}^{+3}$  a  $\text{Mn}^{+2}$ , consumiendo parte del hidrógeno permeado durante este proceso temporal. Además, la posible interpretación del drástico descenso observado del flujo de hidrógeno debido a los eventuales efectos de degradación bajo las condiciones de medida se puede descartar, pues al repetir sucesivamente los cambios de configuración éstos resultaron ser reversibles.

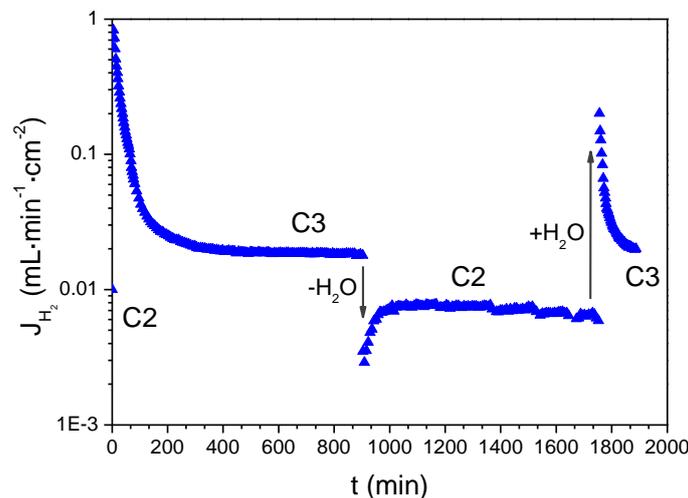


Figura 8.9: Flujo de hidrógeno a 1000 °C en función del tiempo con algunas transiciones del lado permeado húmedo a seco y viceversa. (Las etapas donde el agua fue añadida o eliminada están señaladas por flechas).

Además, los resultados de los estudios llevados a cabo por SEM y TEM ratifican que la membrana no sufre cambios estructurales durante las medidas de permeación y permiten desechar la hipótesis de una posible degradación del material para explicar la

disminución del flujo de hidrógeno (ver imágenes SEM y TEM en la Figura 8.11 y la Figura 8.12, respectivamente).

### 8.3.2. Influencia de la temperatura y de la $p_{H_2}$

Una vez que el flujo de hidrógeno se estabilizó a 1000 °C, la permeación se midió en función de la temperatura, estudiando el efecto de la concentración de hidrógeno en la alimentación, es decir, la presión parcial de hidrógeno ( $p_{H_2}$ ). Para realizar este estudio, se seleccionaron 3 composiciones diferentes: 0.05, 0.2 y 0.5 atm de hidrógeno, mientras que ambos lados de la membrana fueron humidificados ( $p_{H_2O}=0.025$  atm).

En la Figura 8.10 se ilustra la dependencia del flujo de hidrógeno con la temperatura alimentando tres concentraciones de hidrógeno diferentes. Como puede verse, el flujo de hidrógeno aumenta con el aumento de la  $p_{H_2}$  y de la temperatura, como postula la teoría de Wagner [13]. Específicamente, el flujo de hidrógeno a 1000 °C parece seguir una dependencia lineal cuando se representa de función de  $p_{H_2,alim}^{0.5} - p_{H_2,perm}^{0.5}$  (ver el gráfico insertado en la Figura 8.10) hecho que sugiere que los portadores de carga son mayoritariamente protones, y que los electrones limitan la conductividad ambipolar<sup>12</sup>, como se dedujo previamente de las medidas de conductividad en condiciones reductoras (Figura 8.5).

A partir de las medidas de permeación realizadas en este trabajo y considerando la teoría de Wagner, si se fabricara una membrana compuesta por  $BaZr_{0.8}Y_{0.15}M_{0.05}O_{3-\delta}$  y con un espesor de 20  $\mu m$ , a 900 °C se esperaría un flujo de hidrógeno de  $0.7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Los valores predichos para el compuesto  $BaZr_{0.8}Y_{0.15}M_{0.05}O_{3-\delta}$  parecen ser muy prometedores si se compara este flujo de  $H_2$  con el estado del arte de diferentes materiales protónicos. Por ejemplo, para una membrana de  $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$  de un espesor de 50  $\mu m$  se obtuvo un flujo de hidrógeno de  $0.102 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 950 °C (alimentando 80%  $H_2/He$  y Ar como gas de arrastre) [14, 15] o  $13.44 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  para una membrana de  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$  con un espesor de 2  $\mu m$  a 677 °C ( $H_2$  en la alimentación y He como gas de arrastre) [16]. Por tanto, el compuesto

---

<sup>12</sup>  $j_{H^+} = \frac{RT}{2F^2L} \frac{\sigma_H \sigma_e}{\sigma_{tot}} [p_{H_2,alim}^{0.5} - p_{H_2,perm}^{0.5}] + \frac{RT}{2F^2L} \frac{\sigma_e \sigma_{ox}}{\sigma_{tot}} [p_{H_2,alim}^{0.5} - p_{H_2,perm}^{0.5}]$

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  parece ser un material muy atractivo para la aplicación industrial como material de membranas para la separación de  $\text{H}_2$ .

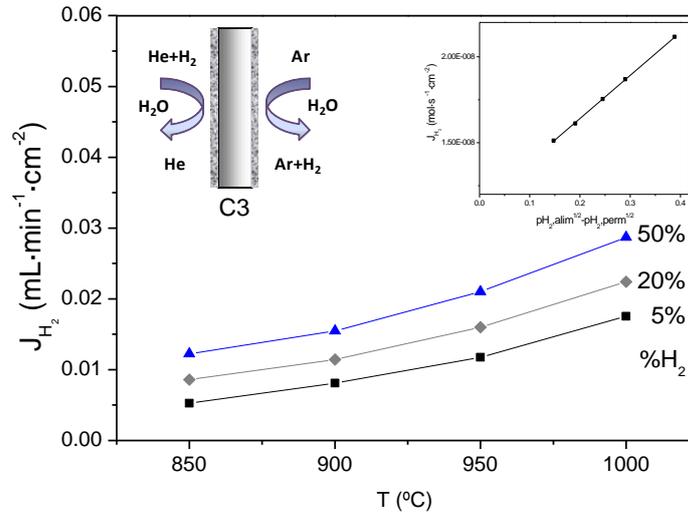


Figura 8.10: Flujo de hidrógeno en la membrana de  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  en función de la temperatura y la presión parcial de hidrógeno cuando ambos lados de la membrana están humidificados.

Después de las medidas de permeación de hidrógeno, la muestra se analizó mediante microscopía SEM, para comprobar la estabilidad de estos compuestos en condiciones reductoras humidificadas. En la Figura 8.11 se pueden observar las imágenes SEM de la sección pulida de la membrana de  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  después de las medidas de permeación y no se detecta ningún tipo de degradación o aparición de fases secundarias.

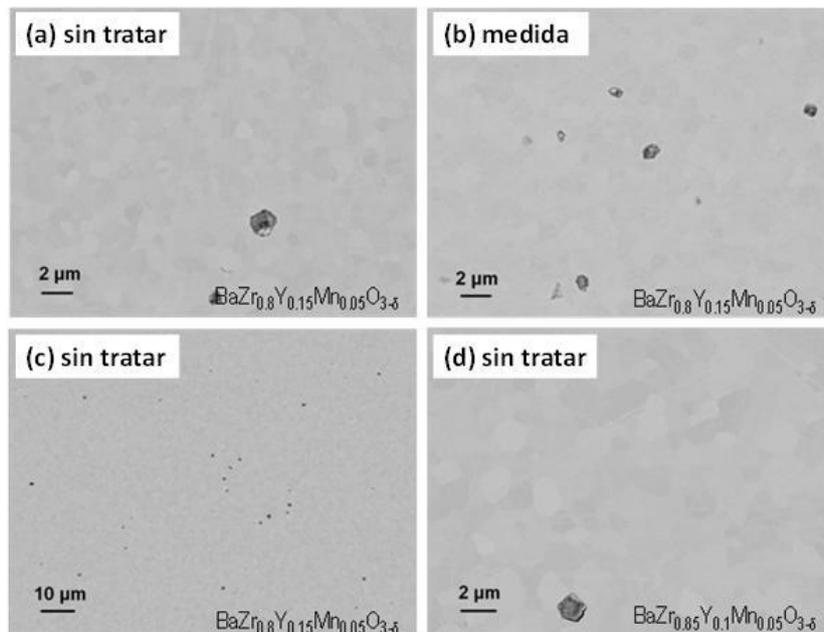


Figura 8.11: Imágenes SEM de la sección pulida de la membrana  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  antes y después de los experimentos de permeación (a, b, c) y de la membrana  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  sin medir (d).

El tamaño medio de grano es de alrededor de  $1\ \mu\text{m}$  para la muestra sin medir y las muestras tratadas, mientras que el tamaño de grano para el compuesto  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (Figura 8.11d) es un poco mayor, alrededor de  $2\ \mu\text{m}$ . Todas las muestras utilizadas presentan una gran densidad y una buena unión entre los granos, de hecho, sólo puede detectarse una escasa porosidad ocluida en la muestra.

En la Figura 8.12 (a,b) se presenta el estudio de microscopía de transmisión electrónica (TEM) de la región de la membrana próxima a la superficie expuesta al lado del permeado durante los experimentos de permeación. La Figura 8.12c presenta una micrografía de la sección transversal de la muestra. Los granos que componen la muestra presentan un diámetro comprendido entre  $400\ \text{nm}$  y  $2\ \mu\text{m}$ . En la Figura 8.12a, se puede visualizar una porción de la membrana a mayor magnificación que se encuentra aproximadamente a  $2\ \mu\text{m}$  por debajo de la superficie de la muestra. No se observan fases secundarias ni precipitados dentro de los granos o en los bordes de grano, lo cual confirma la total solución de los dopantes Y y Mn, como se sugirió en el análisis DRX previo. En la Figura 8.12b se observa la superficie de la muestra. La capa no homogénea que se observa en la imagen corresponde a los residuos de la capa de Pt, que fue depositada sobre la muestra durante el procedimiento preparativo para el análisis por TEM. Entre esta capa y la muestra, puede observarse una capa fina de carbón (con un espesor de  $10\text{-}20\ \text{nm}$ ) que se hace visible con un brillante contraste. Además, se observa un aumento de la rugosidad de la superficie, que puede ser generado durante las medidas de permeación. Relacionado con esta observación, en la Figura 8.12d se presenta una imagen SEM de la parte superior de la membrana. Los bordes de grano no pueden distinguirse debido a la rugosidad de la superficie y a la capa de carbón. Ocasionalmente, se observan partículas encima de la superficie de la membrana, que pueden estar originadas por la deposición de polvo o partículas de las conducciones y de los componentes del equipo.

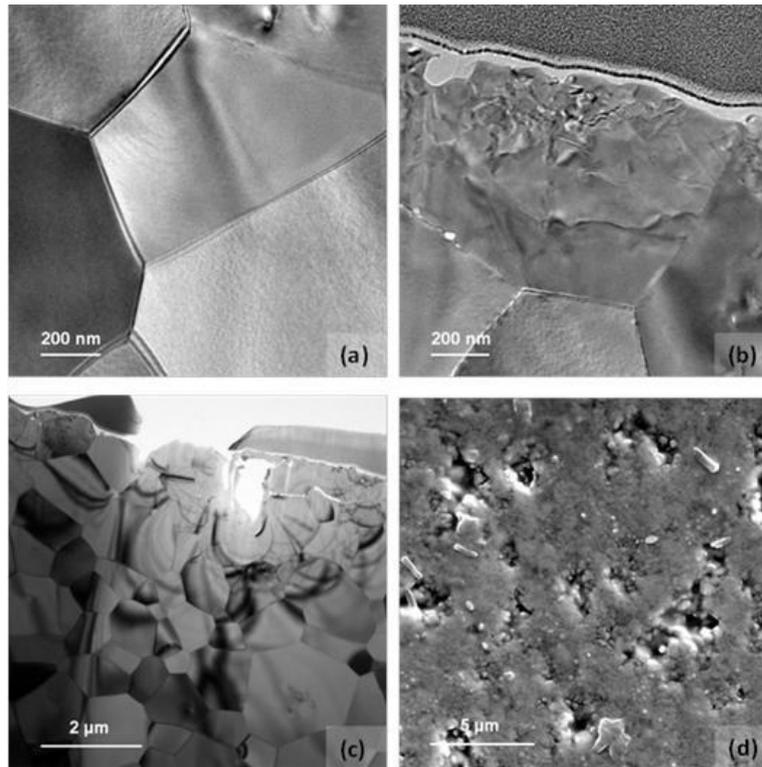


Figura 8.12: (a, b, c) Estudio TEM de la membrana  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  después de las medidas de permeación y (d) análisis SEM de la superficie de la membrana expuesta al lado permeado durante las medidas de permeación.

#### 8.4. Estabilidad en atmósferas reductoras y con $\text{CO}_2$

La estabilidad química de los compuestos  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  en forma de polvo calcinados a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 horas fue evaluada en diferentes atmósferas reductoras y con  $\text{CO}_2$ . Para ello se realizaron dos experimentos en diferentes condiciones:

- (1) Tratamiento en un flujo continuo compuesto por 10%  $\text{CO}_2$  y 90%  $\text{CH}_4$ , en condiciones secas y húmedas (2.5% de agua) a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 72 horas.
- (2) Tratamiento en un flujo continuo compuesto por 115 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , 4.43%  $\text{CO}_2$ , 2.12%  $\text{CO}$  y 92.09%  $\text{H}_2$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y 30 bares durante 40 horas.

La estabilidad se controló mediante análisis de DRX antes y después de los tratamientos, para así poder observar cualquier cambio estructural o de fase en los materiales, como resultado de los tratamientos realizados.

En la Figura 8.13 se presentan los difractogramas de los materiales desarrollados en este estudio y del compuesto protónico  $\text{BaCeO}_3$  sustituido con Eu antes y después del tratamiento con  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ . En los difractogramas se observa que los materiales

desarrollados en este capítulo no sufren ningún deterioro o cambio después del tratamiento con  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , mientras que el  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  se descompone debido a la formación de carbonatos de bario. Hay que destacar que la temperatura seleccionada,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , es lo suficientemente alta para que se produzca la formación de carbonatos pero lo suficientemente baja para limitar la descomposición de ellos.

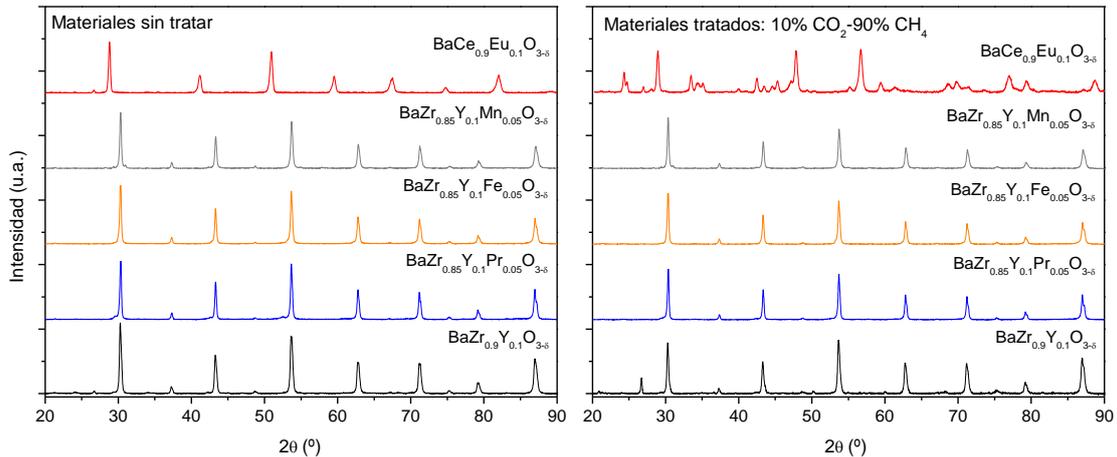


Figura 8.13: Difractogramas de los compuestos  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  antes y después del tratamiento de estabilidad en una atmósfera compuesta por 10%  $\text{CO}_2$  y 90%  $\text{CH}_4$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 72h. El difractograma del compuesto  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ha sido añadido por comparación.

Los difractogramas de  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  antes y después de ser sometidos al segundo tratamiento están representados en la Figura 8.14. Como en el caso anterior, no se observan fases secundarias para los compuestos del sistema  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ , y sin embargo, el material  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  se descompone formando carbonato de bario y sulfato de cerio.

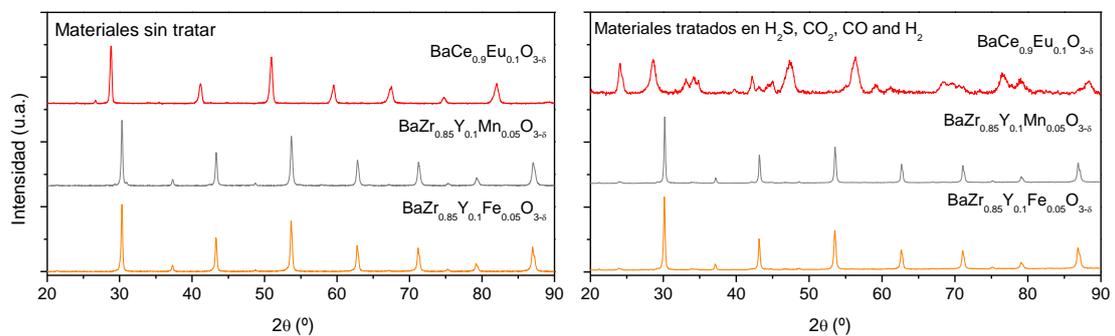


Figura 8.14: Difractogramas de los compuestos  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  antes y después del tratamiento de estabilidad en una atmósfera compuesta por 115ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , 4.43%  $\text{CO}_2$ , 2.12%  $\text{CO}$  y 92.09%  $\text{H}_2$  durante 40 horas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y 30 bares. El difractograma del compuesto  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ha sido añadido por comparación.

Para confirmar la estabilidad de los zirconatos en atmósferas con  $\text{CO}_2$ , los diferentes materiales fueron estudiados por termogravimetría (TG). Las curvas TG (Figura 8.15) se realizaron para los compuestos  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  bajo un flujo continuo formado por 5%  $\text{CO}_2$  en Ar aumentando la temperatura hasta 1000 °C. Para todas las muestras estudiadas, se observa una pequeña pérdida de peso al aumentar la temperatura hasta alcanzar los 500 °C, que puede ser atribuida a la deshidratación de la muestra y a la pequeña pérdida de oxígeno. Sin embargo, el compuesto  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  presenta un gradual aumento de peso por encima de los 600 °C que está asociada a la formación de carbonatos [17,18]. Al aumentar la temperatura, se produce una pérdida de masa, entorno a los 900 °C, que implica que la reacción inversa se produce, dando lugar a la liberación de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, ninguna reacción con  $\text{CO}_2$  se observó en las curvas TG de los compuestos  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ .

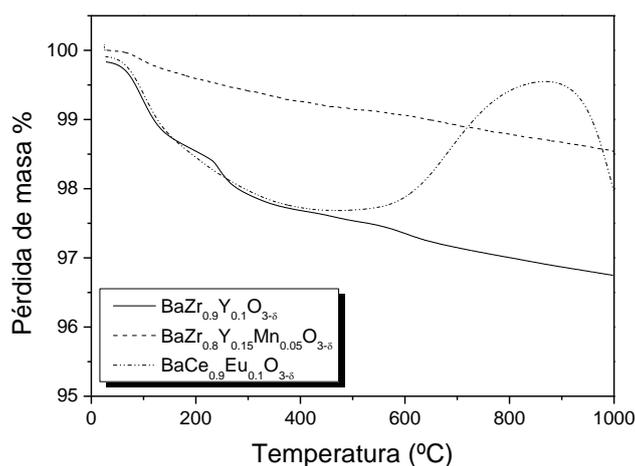


Figura 8.15: Medidas TG de los compuestos  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  en una atmósfera de 5%  $\text{CO}_2$  en Ar. Las curvas TG del compuesto  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  han sido añadidas por comparación.

Por último, se utilizó la espectroscopia Raman como técnica concluyente para confirmar la estabilidad de los compuestos desarrollados en  $\text{CO}_2$ . Esta técnica se utilizó para descartar posibles cambios en los materiales que no son detectados con los otros métodos de caracterización (DRX y TG), como sería la formación de carbonatos en la superficie de la perovskita, que es difícilmente detectable por DRX. El espectro Raman de los compuestos se midió en una atmósfera compuesta por 15%  $\text{CO}_2$  en Ar a temperatura ambiente después de realizar el siguiente tratamiento: los materiales se calentaron hasta 850 °C en una atmósfera de oxígeno, entonces se alimentó un flujo compuesto por 15%  $\text{CO}_2$  en Ar y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas,

enfriando entonces hasta 25 °C en la misma atmósfera. En la Figura 8.16 se presentan los resultados para la muestra  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  sin tratar y después del tratamiento detallado. A modo aclaratorio, se ha representado la señal Raman del  $\text{BaCO}_3$  en el gráfico. A partir de estos resultados, se puede asegurar que no hubo formación de carbonatos en el compuesto y que los picos Raman observados corresponden a picos estructurales del compuesto. Sin embargo, la formación de  $\text{BaCO}_3$  se observó cuando el compuesto protónico  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  se expuso al mismo tratamiento de carbonatación (véase Figura 5.31).

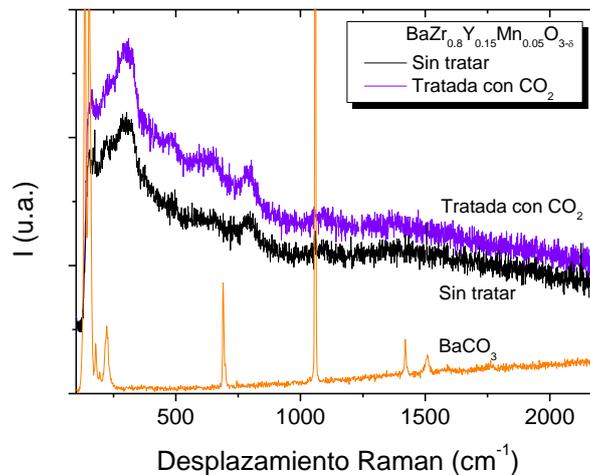


Figura 8.16: Análisis de espectroscopia Raman para el compuesto  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  antes de ser tratada y después de estar expuesta a un flujo continuo de 15%  $\text{CO}_2$  en Ar a 850 °C durante 3 h.

## 8.5. Resumen

En el presente capítulo se han estudiado las propiedades estructurales y de transporte de los compuestos basados en el sistema  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  siendo M: Pr, Fe y Mn. Mediante la sustitución parcial en la posición B del compuesto de referencia  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  se ha conseguido aumentar la conductividad total en más de un orden de magnitud, dependiendo de las condiciones de medida. El compuesto más prometedor para su aplicación como membrana de separación de hidrógeno a alta temperatura debido a sus propiedades electroquímicas es  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . Este compuesto presenta la mayor conductividad total y conductividad protónica a altas temperaturas en atmósferas reductoras de entre los compuestos estudiados, además de presentar un curioso comportamiento redox relacionado con las especies Mn bajo estas condiciones.

Por este motivo, se ha llevado a cabo un estudio de la permeación de hidrógeno en este compuesto en función del grado de humidificación de la membrana, de la temperatura y de la  $\text{pH}_2$  en la alimentación. El flujo de hidrógeno obtenido con la membrana de  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  es mayor que los descritos en bibliografía para los ceratos [19,20] y es comparable con el obtenido para otros compuestos, como son las soluciones sólidas de ceratos y zirconatos [21]. Además, se ha estudiado la estabilidad del  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  en diferentes atmósferas, resultando el compuesto altamente estable en atmósferas con  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Finalmente, hay que destacar que el compuesto  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  es un candidato prometedor para la aplicación industrial de diferentes aplicaciones basadas en el hidrógeno, ya que se podrían obtener flujos de  $0.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  con el desarrollo de membranas de  $20 \text{ }\mu\text{m}$  de espesor.

### *Summary*

The present chapter shows the study of structural and transport properties of Pr-, Fe-, Mn-doped  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  compounds. By doping  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  in the B position, total conductivity has been improved; obtaining values one order of magnitude higher than in the reference compound. Once demonstrated that the Mn-dopant leads to significant improvement of the total conductivity of the parent compound,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  was selected for carrying out the hydrogen permeation measurements. This compound exhibited the highest total and protonic conductivities at elevated temperatures under reducing atmospheres and a particular redox behavior related to Mn species is observed under these conditions. The hydrogen permeation flow obtained through  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  membrane was higher than the previously reported for the cerates [19,20] and also comparable to other compounds, as for example solid solutions of cerates and zirconates [21]. In addition, the stability of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  under operation-relevant atmospheres was studied through several techniques and the results showed unambiguously that this material has a high stability in both  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$ -containing operation environments. Finally, it can be pointed out that from the developed materials in the series  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  is a promising candidate for industrial hydrogen-oriented applications and competitive hydrogen flows around  $0.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  at  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  could be achieved using  $20 \text{ }\mu\text{m}$ -thick membranes.

## 8.6. Referencias

- 1 H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* 3–4, 359 (1981).
- 2 T. Norby, Y. Larring, *Solid State Ionics*, **77**, 147 (1995).
- 3 I. Levin, T. G. Amos, S. M. Bell, L. Farber, T. A. Vanderah, R. S. Roth, B. H. Toby, *Journal of Solid State Chemistry* **175**, 170 (2003).
- 4 W. Wang, A. V. Virka. *J. Power Sources*, **142**, 1 (2005).
- 5 H. G. Bohn, T. Schober, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 768 (2000).
- 6 S. Ricote, N. Bonanos, H. J. Wang, B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* **213**,36 (2012).
- 7 S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, W.G. Coors, *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 7954 (2012).
- 8 A. S. Nowik, Y. Du, *Solid State Ionics* **97**, 17 (1997).
- 9 K. D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Solid State Ionics* **145**, 295 (2001).
- 10 K. D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 333 (2003).
- 11 W. P. Stege, L. E. Cadus, B. P. Barbero, *Catal. Today* **172**, 53 (2011).
- 12 S. Ponce, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B* **24**, 193 (2000).
- 13 H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, *J. Alloys Compounds* **408**, 456 (2006).
- 14 W. A. Meulenber, M. Ivanova, S. Roitsch, J. M. Serra, “Proton-conducting ceramic membranes for solid oxide fuel cells and hydrogen (H<sub>2</sub>) processing”, Chapter 17 in “Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications”, Part IV Membranes for alternative energy applications: batteries, fuel cells and hydrogen (H<sub>2</sub>) production, Woodhead Publishing Series in Energy N°25, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK; Editors: Angelo Basile, Suzana Pereira Nuñez, ISBN 978-1-84569-969-7, pp.541-567 (2011).
- 15 S. Zhan, X. Zhu, B. Ji, W. Wang, X. Zhang, J. Wang, W. Yang, L. Lin, *J. Membrane Sci.* **340**, 241 (2009).
- 16 S. Hamakawa, L. Li, A. Li, E. Iglesia, *Solid State Ionics* **148**, 71 (2002).
- 17 K. H. Ryu, S.M. Haile, *Solid State Ionics* **125**, 355 (1999)
- 18 M. J. Scholten, J. Schoonman, J. C. Vanmiltburg, H.A.J. Oonk, *Solid State Ionics* **61**, 83 (1993).
- 19 X. Wei, J. Kniep, Y. S. Lin, *J. Membrane Sci.* **345**, 201 (2009).

20 S. J. Song, E. D. Wachsman, J. Rhodes, S. E. Dorris, U. Balachandran, *Solid State Ionics* **167**, 99 (2004).

21 J. Kniep, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 2768 (2010).



9

**CONCLUSIONES**



## 9. Conclusiones

A continuación se enumeran los principales resultados obtenidos en esta memoria divididos por capítulos.

### 9.1. Materiales basados en el sistema $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$

1. Se ha desarrollado un método de síntesis basado en el procedimiento sol-gel y la pirólisis controlada que ha permitido la obtención de materiales nanocristalinos basados en la familia tipo fluorita  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  siendo  $\text{Ln}=\text{Nd}$ ,  $\text{Eu}$  y  $\text{Er}$ .

2. La simetría que presentan estos compuestos evoluciona con la temperatura hacia la simetría más estable termodinámicamente, presentando todos los compuestos simetría cúbica a bajas temperaturas. A altas temperaturas la simetría depende del lantánido: en el caso del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  la simetría evoluciona a una mezcla de simetría tetragonal y cúbica, el compuesto  $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  se transformó adoptando simetría romboédrica por encima de los 1200 °C, mientras que en el caso del  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  se encontró un caso intermedio, ya que dependiendo de la temperatura de sinterización y de la fabricación su simetría final fue tetragonal, romboédrica o una mezcla de ambas.

3. El coeficiente de contracción depende del lantánido, siendo el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  el que presenta la actividad de sinterización más alta de entre los compuestos estudiados.

4. La conductividad total se ha estudiado en función de la naturaleza del lantánido ( $\text{Nd}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Er}$ ), la temperatura de sinterización (1150 y 1350 °C) y la atmósfera (argón e  $\text{H}_2$  saturados con  $\text{H}_2\text{O}$ ). La conductividad más alta se ha obtenido para el compuesto  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$ , alcanzando valores de  $0.009 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 850 °C en  $\text{H}_2$  húmedo.

5. Se ha estudiado la estabilidad de los materiales, resultando ser estables en atmósferas ricas con  $\text{CO}_2$ .

6. El material más prometedor ha sido el  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  debido a su elevada contracción y significativa conductividad total. El compuesto  $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-8}$  presenta una

conductividad mayor pero se ha descartado hacer un estudio más exhaustivo debido a su menor contracción y variación de la estructura dependiendo del método de fabricación.

## 9.2. Materiales basados en el sistema $(Nd_{5/6}Ln_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$

1. Se han obtenido compuestos con estructura cristalina fluorita basados en el sistema  $(Nd_{5/6}Ln_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  y con tamaños de partícula nanométricos a bajas temperaturas.
2. A bajas temperaturas todos los compuestos presentan una simetría cristalina cúbica mientras que a altas temperaturas ésta evoluciona dependiendo del lantánido empleado en la sustitución. Los compuestos dopados con La, Ce y Eu presentan simetría cúbica a altas temperaturas (1480 °C fue la máxima temperatura a la que se realizó el estudio), mientras que el resto de compuestos evolucionan hacia simetría tetragonal.
3. La sinterabilidad de todos los compuestos sustituidos se estudió en función de la temperatura y en todos los compuestos ésta es mayor que la del compuesto sin sustituir.
4. Mediante las medidas de conductividad total se estudió la influencia de la  $pO_2$ , el efecto isotópico y el efecto de la hidratación en condiciones oxidantes y reductoras.
5. En los compuestos  $Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  y  $(Nd_{5/6}La_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  se observa una disminución de la conductividad cuando se hidratan en condiciones oxidantes. Este comportamiento puede estar adscrito a la predominante conductividad electrónica tipo p que presentan en condiciones oxidantes y que disminuye al hidratarse el compuesto. En el resto de compuestos no se observa variación al ser expuestos a condiciones húmedas, hecho que puede estar relacionado a la menor contribución de la conductividad tipo p en condiciones oxidantes en estos compuestos.
6. En condiciones reductoras húmedas se distinguen dos comportamientos en función del lantánido empleado en la sustitución parcial del  $Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ :

-En los compuestos sustituidos con Ce y Eu la conductividad es predominantemente electrónica en todo el rango de medida, como se deduce del aumento de ésta con la disminución de la  $pO_2$ , de hecho se observa  $\sigma_{H_2+H_2O} < \sigma_{H_2}$ ,  $\sigma_{D_2+D_2O} < \sigma_{D_2}$  y  $\sigma_{H_2+H_2O} < \sigma_{D_2+D_2O}$ .

-En el resto de compuestos, a temperaturas inferiores a 700 °C, predomina la conductividad protónica como se deduce del efecto de la hidratación ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{H_2}$  y  $\sigma_{D_2+D_2O} > \sigma_{D_2}$ ) y del efecto isotópico ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{D_2+D_2O}$ ) observados. Mientras que a temperaturas mayores ( $T > 700$  °C), el efecto isotópico disminuye hasta ser prácticamente nulo, lo que indica una minoritaria contribución de la conducción protónica y una mayor aportación de la conductividad electrónica tipo n y/o iónica de oxígeno.

5. La conductividad total en condiciones reductoras se ha aumentado en todos los casos, obteniéndose para el compuesto sustituido con Ce una conductividad en H<sub>2</sub> húmedo a 800 °C de  $9.4 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

6. La incorporación de protones en la estructura de los compuestos se ha demostrado mediante TG y DRX.

7. La permeación de hidrógeno se ha analizado para el compuesto Nd<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-8</sub> y los compuestos sustituidos con La, Ce, Eu, Pr y Tb. En todos los casos se ha estudiado el efecto del grado de humidificación de la membrana, la concentración de hidrógeno en la alimentación y la temperatura en el flujo total de hidrógeno obtenido. La permeación de hidrógeno se ha estudiado en tres condiciones de humidificación diferentes observándose el siguiente comportamiento para todos los compuestos:

-Configuración 1 (ambos lados de la membrana secos): el flujo de hidrógeno observado es muy bajo o nulo, debido a la deficiencia de portadores de carga protónicos en estas condiciones.

-Configuración 2 (lado de la alimentación humidificada): el flujo de hidrógeno obtenido aumenta debido a la hidratación de la membrana, excepto en el compuesto sustituido con Ce, donde el flujo de hidrógeno fue nulo.

-Configuración 3 (ambos lados de la membrana humidificados): el flujo de hidrógeno aumenta significativamente y este hecho puede estar adscrito a dos fenómenos que ocurren simultáneamente: (a) una mayor hidratación de la muestra, que permite un mayor transporte protónico y (b) la disociación del agua en el lado del permeado debido

al transporte de iones oxígeno del lado permeado a la alimentación, debido al gradiente de  $pO_2$  existente entre ambos lados de la membrana.

8. Mediante la sustitución parcial del Nd se ha conseguido aumentar el flujo de hidrógeno obtenido respecto del compuesto sin sustituir, alcanzando valores de  $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  en condiciones de hidratación de la configuración 3 para los compuestos sustituidos con Ce, Eu, Pr y Tb, valores que cuaduplican la permeación del  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ .

9. Las conductividades parciales del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  se midieron mediante el método emf. Mediante estas medidas se observó el siguiente comportamiento eléctrico del compuesto:

-La conductividad electrónica predomina sobre la conductividad iónica (protónica e ión oxígeno) a temperaturas superiores a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . A la temperatura de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  la conductividad electrónica se iguala en valor a la protónica y a temperaturas inferiores disminuye siendo menor.

-La conductividad del ión oxígeno es inferior a la electrónica en todo el rango de medida, mientras que es superior a la conductividad protónica a temperaturas mayores a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

-La conductividad protónica tiene una contribución minoritaria a temperaturas superiores a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . A esta temperatura se observa un máximo y se convierte en la conductividad predominante a temperaturas inferiores.

10. Mediante análisis realizados por DRX, SEM y espectroscopia Raman se ha demostrado la estabilidad de los compuestos en atmósferas con  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ .

### 9.3. Materiales basados en el sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{11.25-\delta}$

1. Se han obtenido compuestos con estructura cristalina fluorita basados en el sistema  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $\text{B}=\text{U}$ ,  $\text{Re}$  y  $\text{Mo}$  y  $x=0.1$ ,  $0.5$  y  $1$ .

2. La simetría de los compuestos depende, además del lantánido, del metal hexavalente empleado en la sustitución. Los compuestos sustituidos con  $\text{U}$  y  $\text{Mo}$  evolucionan hacia

simetría romboédrica, mientras que los compuestos sustituidos con Re presentan simetría cúbica independientemente de la temperatura de sinterización.

3. Los mecanismos de transporte predominantes en los compuestos dependen fuertemente de los metales hexavalentes empleados en la sustitución y de su grado de sustitución (x), así como de las atmósferas de análisis como se ha estudiado mediante las medidas de conductividad total.

#### 4. Sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$

-Al medir la conductividad total en función de la  $p\text{O}_2$  en atmósferas oxidantes secas se observa que la introducción de U en el compuesto produce una disminución de la conductividad electrónica tipo p (con respecto al material sin sustituir) cuando x es igual o superior a 0.5. Esta disminución de la conductividad electrónica puede estar relacionada con la generación de vacantes. En el caso del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{UO}_{11.25-\delta}$  se produce un aumento de la conductividad cuando  $p\text{O}_2 < 10^{-4}$  atm. Este aumento puede estar adscrito al aumento de la conductividad electrónica tipo n y/o al aumento de la conductividad iónica producido por la generación de vacantes de oxígeno.

-Cuando se analiza la conductividad total en función de la  $p\text{O}_2$  en atmósferas reductoras húmedas se observa un incremento de ésta con la sustitución de W por U. Sin embargo, al aumentar la cantidad de U ( $x=0.5, 1$ ) la conductividad total tiene un valor similar independientemente de la cantidad de uranio que contenga la muestra y disminuye la magnitud del efecto isotópico indicando que la contribución protónica disminuye al incrementar la cantidad de U en la muestra.

#### 5. Sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$

-Mediante el análisis de la conductividad total en función de la  $p\text{O}_2$  en condiciones oxidantes secas, se observó que los compuestos sustituidos con Re presentan una dependencia con la  $p\text{O}_2$  menor que la del compuesto sin sustituir. Esta disminución de la pendiente puede estar asociada al aumento de la concentración de vacantes de oxígeno en el material. La disminución de la conductividad total puede estar asociada a la disminución de portadores de carga electrónicos tipo p debido a la generación de vacantes.

-La conductividad en condiciones reductoras húmedas aumenta significativamente con la introducción de Re en la estructura, aumentando casi dos órdenes de magnitud cuando se intercambia el 50% de W por Re. Por el contrario, el efecto isotópico disminuye con la cantidad de Re introducida, de lo que se deduce que probablemente el Re provoque un aumento de la conductividad electrónica y/o de la conductividad iónica de oxígeno debido a su reducción.

-La permeación de hidrógeno se analizó en una membrana compuesta por  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ . El flujo de hidrógeno obtenido con la membrana es muy similar a los obtenidos con la sustitución en la posición A del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  a alta temperatura. Sin embargo, se ha conseguido aumentar el flujo a bajas temperaturas, siendo mayor que el obtenido con los anteriores compuestos. Además, se ha demostrado la estabilidad en operación de la membrana en atmósferas ricas en  $\text{CO}_2$ .

#### 6. Sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$

-La conductividad total aumenta con la introducción de Mo en condiciones oxidantes secas. La dependencia de la conductividad con la  $p\text{O}_2$  disminuye al aumentar la cantidad de Mo, hecho que puede estar adscrito a la disminución de la conductividad electrónica tipo p debido a la generación de vacantes de oxígeno.

-En condiciones reductoras húmedas, la adición de Mo produce un aumento significativo en la conductividad total de los compuestos. El incremento de Mo en la muestra también produce una disminución en el efecto isotópico observado, de lo que se deduce que la introducción de Mo promueve el comportamiento electrónico tipo n y/o la conductividad del ión oxígeno debido a la reducibilidad del Mo.

-Para el compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  se han medido los números de transporte, comprobándose que el compuesto presenta un carácter predominantemente electrónico en todo el rango de temperaturas estudiado en una atmósfera compuesta por 100 % hidrógeno humidificado y con una atmósfera de Ar- $\text{O}_2$  humidificado ( $p\text{O}_2=10^{-3}$  atm).

-La permeación de hidrógeno se midió para la membrana fabricada con  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y el flujo de hidrógeno alcanzado es el mayor obtenido hasta el momento,  $0.235 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , con este tipo de compuestos y presenta un

flujo mayor que los obtenidos con materiales protónicos como los ceratos. Además, se ha comprobado que el material es estable en atmósferas ricas en CO<sub>2</sub>.

#### 9.4. Materiales basados en el sistema La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>

1. Se han obtenido compuestos con estructura cristalina fluorita basados en el sistema La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> mediante la sustitución parcial tanto en la posición A como en la B.

2. La conductividad total del La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub> se estudió en condiciones oxidantes y reductoras. En todas las atmósferas analizadas (humidificadas) y a temperaturas inferiores a 750 °C, el compuesto presenta una conductividad predominantemente protónica como se deduce del efecto de la hidratación y del efecto isotópico observado. A mayores temperaturas, predominan las contribuciones de la conducción electrónica y del ión oxígeno.

3. Las cinéticas del material mediante el método de relajación de la conductividad se midieron, obteniéndose los coeficientes de intercambio y de difusión de los iones oxígeno/vacantes de oxígeno (en estado seco e hidratado) y de la difusión ambipolar del agua. La difusión de los iones oxígeno/vacantes de oxígeno no está afectado por la presencia de defectos protónicos en el rango de p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, p<sub>O<sub>2</sub></sub> y temperatura estudiado. Sin embargo, se desconoce el motivo del bajo valor que presenta el coeficiente de la difusión ambipolar del agua.

4. Se ha realizado un estudio exhaustivo de la permeación de hidrógeno en la membrana compuesta de La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25-δ</sub>, estudiándose la influencia de la concentración en la alimentación, el grado de humidificación y la temperatura en el flujo de hidrógeno obtenido. Los flujos de hidrógeno obtenidos a 1000 °C se encuentran entre 0.005 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> hasta 0.136 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> (dependiendo de la composición de la alimentación, es decir, %H<sub>2</sub> y %H<sub>2</sub>O).

5. Se ha demostrado la estabilidad del compuesto y de la permeación de hidrógeno en atmósferas ricas en CO<sub>2</sub>. Esta estabilidad también ha sido confirmada mediante SEM y espectroscopia Raman. Además, se ha evaluado la estabilidad química del compuesto en atmósferas con CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO e H<sub>2</sub>, y mediante DRX se ha determinado que el material es estable.

6. Con la sustitución parcial en la posición A no se ha conseguido aumentar el flujo de hidrógeno obtenido con el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . De hecho, se ha medido la permeación de hidrógeno en el compuesto  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  y los flujos alcanzados son dos veces menores que los obtenidos para el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ .

7. Mediante la sustitución en la posición B con Mo y Re se ha conseguido aumentar la conductividad total a temperaturas inferiores a 700 °C. El compuesto sustituido con Mo presenta conductividad predominantemente electrónica y del ión oxígeno, mientras que en el compuesto sustituido con Re, el comportamiento eléctrico es muy similar al del  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , predominando la conductividad protónica a temperaturas inferiores a 750 °C. Con el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$  se han alcanzado flujos de hidrógeno de hasta  $0.095 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 700 °C, que corresponde al valor más alto obtenido hasta el momento, lo que se atribuye al aumento de la conductividad ambipolar del compuesto a temperaturas menores de 750 °C. Además, se ha demostrado la estabilidad de estos compuestos en atmósferas que contienen COS, HCN,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 9.5. Materiales basados en el sistema $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$

1. Se han obtenido compuestos con estructura cristalina perovskita basados en el sistema  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  siendo M: Pr, Fe y Mn.

2. Los compuestos presentan predominantemente conductividad electrónica tipo p dentro del rango de  $p\text{O}_2$  analizado experimentalmente ( $10^{-5}$ -1 atm), ya que la conductividad total de las muestras aumenta con el incremento de la  $p\text{O}_2$ . El incremento de la conductividad observado para las muestras  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  es más dependiente de la  $p\text{O}_2$  que para las muestras dopadas con Fe y Mn.

3. Los compuestos presentan en atmósferas oxidantes húmedas ( $\text{O}_2$  y He) conductividad predominantemente protónica a bajas temperaturas (por debajo de 600 °C) como se deduce del efecto de la hidratación  $\sigma_{\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{O}_2}$  y el efecto isotópico  $\sigma_{\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}}$  observados. Sin embargo, la conductividad es predominantemente electrónica tipo-p e iónica (ión oxígeno) a altas temperaturas. En estas condiciones, la hidratación y el efecto isotópico son nulos.

3. En condiciones reductoras húmedas, todos los compuestos estudiados presentan una mayoritaria conducción protónica en todo el rango de temperaturas estudiado, hecho deducido del efecto de la hidratación ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{H_2}$ ) y del efecto isotópico ( $\sigma_{H_2+H_2O} > \sigma_{D_2+D_2O}$ ).
4. La conductividad total obtenida con los compuestos sustituidos fue mayor que en el material de referencia en todas las condiciones estudiadas.
5. El compuesto  $BaZr_{0.8}Y_{0.15}Mn_{0.05}O_{3-\delta}$  presenta la mayor conductividad total y conductividad protónica a altas temperaturas en atmósferas reductoras de entre los compuestos estudiados, además de presentar un curioso comportamiento redox relacionado con las especies Mn bajo estas condiciones.
6. La permeación de hidrógeno se ha estudiado en el compuesto  $BaZr_{0.8}Y_{0.15}Mn_{0.05}O_{3-\delta}$  en función del grado de humidificación de la membrana, de la temperatura y de la  $pH_2$  en la alimentación, obteniéndose valores superiores a los descritos en bibliografía para los ceratos.
4. Se ha comprobado la estabilidad en diferentes atmósferas del  $BaZr_{0.8}Y_{0.15}Mn_{0.05}O_{3-\delta}$ , resultando el compuesto altamente estable en atmósferas con  $CO_2$  y  $H_2S$ .



## **FIGURAS Y TABLAS**



## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolución y previsión del consumo de energía clasificada según la fuente en YWh ( $10^{21}$ kWh) (a) y de las emisiones de CO <sub>2</sub> (b).....	2
Figura 1.2: Esquema de la captura de CO <sub>2</sub> en los procesos de post-combustión, pre-combustión y oxidación.....	3
Figura 1.3: Esquema del principio de funcionamiento de un reactor de membrana para la realización de la reacción WGS.....	15
Figura 1.4: Esquema del principio de funcionamiento de un reformador de membrana protónica . .....	16
Figura 1.5: Esquema del principio de funcionamiento de un reformador de membrana protónica con combustión interna.....	16
Figura 1.6: Esquema del reactor catalítico de membrana con acoplamiento no oxidativo de metano.....	17
Figura 1.7: Esquema de reacción (zona superior). Pasos de reacción consecutivos en la conversión de metano (zona inferior). .....	18
Figura 1.8: Esquema del desorden Schottky en la estructura del NaCl (a) y del desorden Frenkel en la estructura del AgCl . .....	21
Figura 1.9: Diagrama del equilibrio de defectos para MO <sub>2</sub> sin dopar con desorden anti-Frenkel (a). Efecto de la pO <sub>2</sub> en la conductividad parcial para MO <sub>2</sub> sin dopar con desorden Frenkel (b) . .....	25
Figura 1.10: Conductividad eléctrica en función de la pO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas (750-1000 °C) para los compuestos SrFeO <sub>3-y</sub> , SrTi <sub>0.65</sub> Fe <sub>0.35</sub> O <sub>3-y</sub> y SrTi <sub>0.99</sub> Fe <sub>0.01</sub> O <sub>3-y</sub> ....	26
Figura 1.11: Esquema del mecanismo vehículo y mecanismo Grotthus. ....	27
Figura 1.12: Traza del protón en una perovskita, presentando los dos principales movimientos del transporte del protón: difusión rotacional y transferencia del protón. ....	28
Figura 1.13: Diagrama esquemático de la barrera potencial para la transferencia de un protón (o deuterón) .....	31
Figura 1.14: Esquema de la estructura perovskita. ....	33

Figura 1.15: Constante de equilibrio de la reacción de hidratación para los compuestos Y:BaCeO <sub>3</sub> , Y:BaZrO <sub>3</sub> y Sc:SrTiO <sub>3</sub> comparados con las actividades de equilibrio del CO <sub>2</sub> a las cuales los compuestos de referencia BaCeO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> y SrTiO <sub>3</sub> descomponen para formar carbonatos. ....	34
Figura 1.16: Simetría del wolframato en función del lantánido en la posición A. ....	36
Figura 2.1: Esquema de la reacción en estado sólido. ....	46
Figura 2.2: Esquema de reacción de formación de un óxido multimetálico perovskita ABO <sub>3</sub> a partir de una disolución de los cationes A y B mediante el método Pechini. ...	47
Figura 2.3: Esquema del método de síntesis sol-gel modificado. En las fotografías puede observarse dos compuestos en la fase de evaporación. ....	49
Figura 2.4: Dispositivo para la comprobación de la impermeabilidad de las membranas. ....	52
Figura 2.5: Esquema de difracción del haz de rayos X sobre un material cristalino cuando se obtiene señal difractada (izquierda) y cuando el ángulo incidente no la produce (derecha). ....	53
Figura 2.6: Esquema de las diferentes posibilidades de una luz dispersada: dispersión de Rayleigh, la dispersión Stokes y la dispersión anti-Stokes.....	56
Figura 2.7: Descripción de la configuración en cuatro puntos para la medida de la conductividad y fotografía de una muestra densa preparada para ser medida. ....	60
Figura 2.8: Valores de potencial obtenidos en función de los correspondientes valores de intensidad aplicados en la muestra.....	61
Figura 2.9: Esquema de la celda Probostat utilizado en las medidas de las conductividades parciales. ....	64
Figura 2.10: Esquema del reactor de membrana y fotografía de una membrana después de las medidas de permeación. ....	65
Figura 2.11: Configuraciones del grado de hidratación de las medidas de permeación: (1) ambos lados secos (alimentación y lado permeado), (2) lado de la alimentación humidificada (pH <sub>2</sub> O=0.025 atm), (3) ambos lados de la membrana humidificados y (4) lado del permeado humidificado (pH <sub>2</sub> O=0.025 atm). ....	66

Figura 2.12: Esquema del Reactor PH3 en el que se observa la disposición de los hornos, controladores máxicos, válvulas y micro-GC empleados en las medidas de permeación de hidrógeno.....	68
Figura 4.1: Curvas TG-DTA del material intermedio $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ obtenido después de la gelación y la pirólisis a 250 °C. ....	78
Figura 4.2: Caracterización estructural de $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ y $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ : difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos. ....	79
Figura 4.3: Micrografía TEM de $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ (a) y $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ calcinados a 900 °C (b).....	80
Figura 4.4: Caracterización estructural de $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ y $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ : Diagramas DRX en función de la temperatura de sinterización de los compuestos. ...	80
Figura 4.5: Diagrama de transición de simetría en función de la temperatura de sinterización. ....	83
Figura 4.6: Evolución del tamaño de partícula de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ y $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ en función de la temperatura de sinterización. ....	83
Figura 4.7: Micrografías TEM-HR de la evolución del tamaño de partícula del $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ en función de la temperatura de sinterización. ....	84
Figura 4.8: Contracción de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ y $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ en función de la temperatura de sinterización.....	85
Figura 4.9: Conductividad total de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ y $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ sinterizados a 1150 y 1350 °C bajo una atmósfera de $\text{H}_2+2.5\% \text{H}_2\text{O}$ .....	88
Figura 4.10: Conductividad total de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ sinterizados a 1150 y 1350 °C bajo una atmósfera de $\text{Ar}+2.5\% \text{H}_2\text{O}$ .....	88
Figura 4.11: DRX de las muestras empleadas en las medidas de conductividad. ....	90
Figura 4.12: DRX de los 3 compuestos antes y después de los tratamientos en 10% $\text{CO}_2$ y 90% $\text{CH}_4$ (atmósfera seca y saturada en $\text{H}_2\text{O}$ ) a 700 °C y 800 °C. ....	91
Figura 4.13: DRX de tres muestras de $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ sinterizadas a diferentes temperaturas (900, 1150 y 1350 °C). ....	91

---

Figura 4.14: Evolución térmica de la reacción entre $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ y 8YSZ, llevada a cabo a 1200, 1400 y 1550 °C. ....	93
Figura 5.1: Caracterización estructural de los compuestos NLaW y NCeW: difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos. ....	102
Figura 5.2: Caracterización estructural de los compuestos NEuW y NPrW: difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos. ....	103
Figura 5.3: Caracterización estructural de los compuestos NSmW y NGdW: difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos. ....	103
Figura 5.4: Caracterización estructural de los compuestos NTbW y NYbW: difractogramas en función de la temperatura de sinterización de los compuestos. ....	104
Figura 5.5: Parámetro de red de los compuestos NWO y NLnW sinterizados a 1480 °C en función del radio iónico Shannon del lantánido sustituido en coordinación 7. ....	105
Figura 5.6: Tamaño de partícula de los compuestos NWO y NLnW en función de la temperatura de sinterización. ....	106
Figura 5.7: Contracción de los compuestos NWO y NLnW sinterizados a 1480 °C y curvas de contracción de los compuestos NWO, NLaW y NEuW en función de la temperatura de sinterización. ....	107
Figura 5.8: Conductividad total de los compuestos NWO y NLnW sinterizados a 1150 y 1350 °C en función de la inversa de la temperatura en $\text{H}_2$ saturado con $\text{H}_2\text{O}$ (2.5% vol.). ....	108
Figura 5.9: Conductividad total de los compuestos NWO y NLnW en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en condiciones oxidantes secas. ....	110
Figura 5.10: Conductividad total de los compuestos NWO y NLnW en función de la presión parcial de oxígeno (atm). Las medidas se realizaron en 5% $\text{H}_2$ en He, 5% $\text{D}_2$ en He y 100% $\text{H}_2$ . En todas las condiciones se saturó en $\text{H}_2\text{O}$ o $\text{D}_2\text{O}$ a temperatura ambiente. ....	112
Figura 5.11: Conductividad total de los compuestos NWO, NLaW, NCeW, NPrW, NEuW, NTbW medida en las siguientes atmósferas: $\text{O}_2$ , $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ y $\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$ . ....	113
Figura 5.12: Conductividad total de los compuestos NWO, NLaW, NCeW, NPrW, NEuW, NTbW medida en las siguientes atmósferas: $\text{H}_2$ , $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ , $\text{D}_2$ y $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$ . ....	115

Figura 5.13: Reducción a temperatura programada en H <sub>2</sub> seco (10% en Ar) para los compuestos NWO y NLnW sinterizados a 1350 °C. ....	116
Figura 5.14: % mol H <sub>2</sub> O/mol W cuantificado mediante TG después de tratar las muestras NWO y NLnW a 450 °C en una atmósfera de H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O. ....	119
Figura 5.15: DRX del compuesto NWO sin tratar y tratado en H <sub>2</sub> humidificado (2.5% H <sub>2</sub> O) (a). Parámetro de celda de los compuestos NWO y NLnW tratados en H <sub>2</sub> humidificado (2.5% H <sub>2</sub> O) en función del radio iónico Shannon en su valencia +3 (coordinación 7) (b). ....	120
Figura 5.16: Esquema del montaje de permeación y de las tres configuraciones utilizadas en el estudio. ....	122
Figura 5.17: Flujo de hidrógeno obtenido con el compuesto NWO en las tres configuraciones de hidratación estudiadas en función de la temperatura. Alimentación: 50% H <sub>2</sub> -50% He. ....	122
Figura 5.18: Variación del flujo de hidrógeno producido por el cambio de ambos lados húmedos (Configuración 3) a sólo la alimentación humidificada (Configuración 2), a 1000 °C y 50% H <sub>2</sub> en la alimentación. ....	125
Figura 5.19: Flujo de hidrógeno del compuesto NWO en función de la temperatura alimentando diferentes concentraciones de hidrógeno (pH <sub>2</sub> ). Ambos lados de la membrana humidificados. ....	126
Figura 5.20: Dependencia del flujo de hidrógeno con la inversa de la temperatura de las membranas de NWO y NLnW con ambos lados de las membranas humidificados. Composición de la alimentación: 50% H <sub>2</sub> - 50% He. ....	128
Figura 5.21: Flujo de hidrógeno obtenido con los compuestos NWO y NLnW en las tres configuraciones de hidratación estudiadas, alimentando una mezcla de 50% H <sub>2</sub> -50% He. ....	130
Figura 5.22: Flujo de hidrógeno obtenido con los compuestos NWO y NLnW en función de la temperatura y a tres pH <sub>2</sub> diferentes en la alimentación. Ambos lados de la membrana humidificados (configuración 3). ....	132
Figura 5.23: Flujo de hidrógeno obtenido a 1000 °C frente al término $\ln p_{H_2}(\text{alimentación})/p_{H_2}(\text{permeado})$ en los compuestos NWO, NLaW, NPrW y NTbW. ....	133

---

Figura 5.24: Estabilidad a atmósferas reductoras a largo plazo de las membranas compuestas por NWO y NLaW. Análisis de DRX de las membranas después de los experimentos de permeación comparados con los materiales sinterizados a 1350 °C (parte superior) y micrografías SEM de la sección de fractura antes y después de las medidas de permeación (aproximadamente 2 semanas de tratamiento) (parte inferior). .....	134
Figura 5.25: Conductividad total del compuesto NWO medido en función de la presión parcial de oxígeno a diferentes temperaturas en condiciones húmedas. ....	136
Figura 5.26: Conductividad total del compuesto NWO medido frente a la presión parcial de H <sub>2</sub> O a diferentes temperaturas, usando una alimentación de H <sub>2</sub> . ....	137
Figura 5.27: Conductividades parciales de NWO medidas en una atmósfera al 100% de H <sub>2</sub> mediante el método EMF. ....	138
Figura 5.28: DRX de los compuestos NWO, NCeW y NEuW antes y después de ser tratados en una atmósfera de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (1/9) a 800 °C durante 72 h. Materiales sinterizados a 1350 °C.....	141
Figura 5.29: Micrografía SEM del compuesto NWO antes y después del tratamiento en una atmósfera de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (1/9) a 800 °C durante 72 h (tratamiento 1). ....	142
Figura 5.30: DRX del compuesto NWO antes y después de tratarlo en una atmósfera de H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , CO e H <sub>2</sub> (a). DRX del compuesto BaCeO <sub>3</sub> dopado con Eu antes y después de tratarlo en una atmósfera de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> a 800 °C y después de tratarlo en una atmósfera compuesta por H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , CO e H <sub>2</sub> (b). ....	142
Figura 5.31: Análisis de espectroscopia Raman del compuesto NWO sin tratar y después del tratamiento de CO <sub>2</sub> (arriba) y del compuesto BaCe <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> sin tratar y después de ser tratado con CO <sub>2</sub> . BaCO <sub>3</sub> se ha representado por comparación. ....	143
Figura 6.1: DRX de los compuestos Nd <sub>5.5</sub> W <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> O <sub>11.25-δ</sub> siendo x=0.1, 0.5 y 1 sinterizados a 1150 °C y 1350 °C.....	155
Figura 6.2: Contracción de los compuestos Nd <sub>5.5</sub> W <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> O <sub>11.25-δ</sub> en función de la temperatura de sinterización. ....	156
Figura 6.3: Conductividad total de los compuestos Nd <sub>5.5</sub> W <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> O <sub>11.25-δ</sub> siendo x=0, 0.1, 0.5 y 1 en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en condiciones oxidantes secas. ....	158

Figura 6.4: Conductividad total de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ siendo $x=0, 0.1, 0.5$ y $1$ en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en atmósferas reductoras húmedas. ....	159
Figura 6.5: Conductividad total de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ en función de la cantidad de U sustituido en la muestra a $600$ y $800$ °C bajo atmósferas reductoras húmedas. ....	160
Figura 6.6: Reducción a temperatura programada en $\text{H}_2$ seco (10% en Ar) para los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ sinterizados a $1350$ °C.....	161
Figura 6.7: Conductividad total de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ siendo $x=0, 0.1, 0.5$ y $1$ en función de la inversa de la temperatura en $\text{O}_2, \text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ y $\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$ (saturado a $25$ °C).....	162
Figura 6.8: Conductividad total de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ siendo $x=0, 0.1, 0.5$ y $1$ en función de la inversa de la temperatura en $\text{H}_2, \text{D}_2, \text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ y $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$ (saturado a $25$ °C). ....	163
Figura 6.9: DRX de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ siendo $x=0.1, 0.5$ y $1$ , sinterizados a $1150$ °C y $1350$ °C.....	164
Figura 6.10: Contracción de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ en función de la temperatura de sinterización. ....	165
Figura 6.11: Conductividad total de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ siendo $x=0, 0.1$ y $0.5$ en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en condiciones oxidantes secas. ....	167
Figura 6.12: Conductividad total de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ siendo $x=0, 0.1$ y $0.5$ en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en atmósferas reductoras húmedas. ....	168
Figura 6.13: Conductividad total de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ en función de la cantidad de Re sustituido en la muestra a $600$ y $800$ °C bajo atmósferas reductoras húmedas. ....	169
Figura 6.14: Reducción a temperatura programada en $\text{H}_2$ seco (10% en Ar) para los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ en forma de polvo sinterizados a $1350$ °C. ....	170

- Figura 6.15: Micrografía TEM del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  reducido a 800 °C en una atmósfera de 5%  $\text{H}_2$  diluido en He durante 12 horas (a). DRX de una muestra densa de  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  sinterizada a 1550 °C antes y después de someterla a un tratamiento de reducción durante 8 horas a 800 °C en una atmósfera compuesta por 100%  $\text{H}_2$  (b). ..... 171
- Figura 6.16: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0, 0.1$  y  $0.5$  en función de la inversa de la temperatura en  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$  (saturado a 25 °C). ..... 171
- Figura 6.17: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0, 0.1$  y  $0.5$  en función de la inversa de la temperatura en 5%  $\text{H}_2$ , 5%  $\text{D}_2$ , 5%  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  y 5%  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  (saturados a 25 °C). ..... 172
- Figura 6.18: Flujo de hidrógeno obtenido con la membrana  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura y tres  $p\text{H}_2$  seleccionados en la alimentación. Ambos lados de la membrana humidificados (a). Flujo de hidrógeno obtenido en función de la inversa de la temperatura con los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  alimentando 50%  $\text{H}_2$  en las condiciones de la configuración 3 (b). ..... 174
- Figura 6.19: Flujo de hidrógeno obtenido con la membrana  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura usando como gas de arrastre: (1) 100% Ar, (2) 85% Ar-15%  $\text{CO}_2$  (a). Flujo de hidrógeno obtenido con la membrana  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función del tiempo de medida usando como gas de arrastre una mezcla de 85% Ar-15%  $\text{CO}_2$  (b). ..... 175
- Figura 6.20: Difractogramas de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x=0.1, 0.5$  y  $1$ , sinterizados a 1150 °C y 1350 °C. .... 176
- Figura 6.21: Contracción de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura de sinterización. .... 177
- Figura 6.22: Conductividad total de  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x= 0, 0.1, 0.5$  y  $1$  en función de la presión parcial de oxígeno (atm). .... 179
- Figura 6.23: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x= 0, 0.1, 0.5$  y  $1$  en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en atmósferas reductoras húmedas. .... 180

- Figura 6.24: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la cantidad de Mo sustituido en la muestra a 600 y 800 °C bajo atmósferas reductoras húmedas. .... 181
- Figura 6.25: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x= 0, 0.1, 0.5$  y 1 en función de la inversa de la temperatura en  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$  (saturado a 25 °C). .... 182
- Figura 6.26: Conductividad total de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$  siendo  $x= 0, 0.1, 0.5$  y 1 en función de la inversa de la temperatura en  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$  (saturado a 25 °C). .... 183
- Figura 6.27: Reducción a temperatura programada en  $\text{H}_2$  seco (10% en Ar) para los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  sinterizados a 1350 °C..... 184
- Figura 6.28: Conductividad total del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  para tres temperaturas diferentes en función de la presión parcial de oxígeno (atm) en condiciones húmedas. .... 185
- Figura 6.29: Conductividad total del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  medido frente a la presión parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  a diferentes temperaturas, usando una alimentación de  $\text{H}_2$ . 186
- Figura 6.30: Ratio entre el número de moles de agua disuelta y moles de compuesto ( $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ ) en función de la inversa de la temperatura determinado mediante medidas de termogravimetría del peso relativo bajo 5%  $\text{H}_2$ -95% Ar saturado en agua a 25 °C. .... 187
- Figura 6.31: Conductividades parciales del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la inversa de la temperatura medidas en: (a) una atmósfera al 100% de  $\text{H}_2$  y (b) en una atmósfera con  $p\text{O}_2=10^{-3}$  atm mediante el método EMF..... 189
- Figura 6.32: Flujo de hidrógeno de la membrana compuesta por  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura a tiempo 0, pasadas 24 horas y a las 48 horas. Ambos lados de la membrana humidificados y con una alimentación compuesta por 50%  $\text{H}_2$ -50% He. .... 189
- Figura 6.33: Flujo de hidrógeno del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función de la temperatura a tres  $p\text{H}_2$  diferentes en la alimentación. Ambos lados de la membrana

- humidificados (a). Flujo de hidrógeno obtenido en función de la inversa de la temperatura con los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  alimentando 50%  $\text{H}_2$  en las condiciones de la configuración 3 (b). ..... 191
- Figura 6.34: Micrografía SEM de la sección de fractura y difractogramas de la membrana  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  antes y después de las medidas de permeación (aproximadamente 1.5 semanas de tratamiento) de la membrana. .... 192
- Figura 6.35: Conductividad total del compuesto  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  en función del tiempo a una temperatura de 800 °C en una atmósfera compuesta por  $\text{H}_2$  saturado en agua a temperatura ambiente. .... 193
- Figura 6.36: DRX de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  después de ser tratados en una atmósfera de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (1/9) a 800 °C durante 72 h. Materiales sinterizados a 900 °C. .... 193
- Figura 6.37: Curvas TG de los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{BaCeO}_3$  en una atmósfera compuesta por 5%  $\text{CO}_2$  en Ar. .... 194
- Figura 6.38: Flujo de hidrógeno obtenido en función de la inversa de la temperatura con los compuestos  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  y  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  alimentando 50%  $\text{H}_2$  en las condiciones de la configuración 3. .... 197
- Figura 6.39: Hydrogen flow as a function of the reciprocal temperature for the compounds  $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ,  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  and  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$  feeding 50%  $\text{H}_2$  and conditions of the configuration 3. .... 199
- Figura 7.1: Difractograma del  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en forma de polvo sinterizado a 1550 °C. .... 206
- Figura 7.2: Estructura cristalina promedio para el compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  con las posibles posiciones del oxígeno y del La con grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (a) y estructura cristalina local con grupo espacial  $\text{Pa}\bar{3}$  con octaedros regulares de W (b). .... 207
- Figura 7.3: Expansión relativa del parámetro de red en función de la temperatura calculado a partir de los DRX a alta temperatura en diferentes atmósferas secas: He,  $\text{O}_2+\text{He}$  y  $\text{H}_2+\text{He}$ . .... 207
- Figura 7.4: Conductividad total del compuesto  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  en función de la  $p\text{O}_2$  en atmósferas oxidantes secas (a) y húmedas (b). .... 209

Figura 7.5: Conductividad total del compuesto $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ en función de la inversa de la temperatura medida en diferentes atmósferas.....	210
Figura 7.6: Conductividad total del compuesto $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ en función del tiempo en una atmósfera de $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (2.5% vol.) a 800 °C durante 400 h.....	211
Figura 7.7: Cambio en las concentraciones en la salida del reactor monitorizado por un espectrómetro de masas para el $\text{O}_2$ y el Ar. ....	213
Figura 7.8: Medidas de relajación de la conductividad a 750 °C desde $\text{O}_2$ a aire y viceversa (a) y desde $\text{O}_2$ húmedo a aire húmedo y viceversa (b). Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas al modelo de difusión ajustado. ....	214
Figura 7.9: Coeficientes de difusión (D) e intercambio (k) en función de la temperatura de la oxidación (símbolos rellenos) y de la reducción (símbolos vacíos). ....	215
Figura 7.10: Variaciones en la conductividad cuando la atmósfera se cambia de oxígeno seco a oxígeno húmedo y viceversa, dos veces. ....	215
Figura 7.11: Medidas de relajación de la conductividad a 750 y 640 °C cambiando de $\text{O}_2$ a $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ y viceversa (a-b) y desde $\text{O}_2$ a $\text{O}_2+\text{D}_2\text{O}$ y viceversa (c-d). Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas al ajuste.....	216
Figura 7.12: Coeficientes de difusión e intercambio en función de la temperatura para la hidratación (símbolos rellenos) y deshidratación (símbolos vacíos) (a), y todos los coeficientes calculados para la hidratación-deshidratación y la reducción-oxidación (b). ....	217
Figura 7.13: Flujo de hidrógeno en las cuatro configuraciones de hidratación: (1) atmósfera seca en ambos lados, (2) alimentación humidificada, (3) ambos lados humidificados y (4) lado permeado humidificado. Alimentación: 50% $\text{H}_2$ en He.....	219
Figura 7.14: Flujo de hidrógeno obtenido experimentalmente comparado con el flujo total calculado, el flujo de hidrógeno permeado calculado y el flujo de hidrógeno producido por la disociación de agua calculado en función de la temperatura. Alimentación: 50% $\text{H}_2$ en He. ....	221
Figura 7.15: Variación del flujo de hidrógeno producido en $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ al cambiar las condiciones de la configuración 3 a la configuración 2 (a) y de la configuración 3 a la configuración 4 (b) a 1000 °C y alimentando una mezcla al 50% $\text{H}_2$ en He. ....	222

---

Figura 7.16: Flujo de hidrógeno en función de la temperatura medido en las configuraciones 2, 3 y 4, alimentando diferentes concentraciones de hidrógeno. ....	223
Figura 7.17: Difractogramas de la membrana $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ antes y después de las medidas de permeación. ....	224
Figura 7.18: Micrografías SEM de la muestra $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ antes y después de las medidas de permeación en el lado del permeado, en el lado de la alimentación y en la sección transversal de la membrana. ....	224
Figura 7.19: Análisis de espectroscopia Raman de la membrana $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ antes y después de las medidas de permeación de hidrógeno. ....	225
Figura 7.20: Flujo de hidrógeno en función del tiempo alimentando como gas de arrastre una mezcla compuesta por 15% $\text{CO}_2$ -85% Ar y en la alimentación 50% He-50% $\text{H}_2$ a 800 °C. Ambos lados de la membrana humidificados. ....	226
Figura 7.21: Difractogramas del polvo $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ antes y después de ser sometido a los tratamientos 1 y 2. ....	227
Figura 7.22: Difractogramas de la muestra de $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ empleada en las medidas de conductividad sinterizadas a 1550 °C durante 10 h junto con $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ y $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ (a) Raman (b) y frecuencia W-O y FWHM W-O en función del parámetro de celda de los compuestos estudiados (c). ....	229
Figura 7.23: Conductividad total del compuesto $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ en función de la temperatura en dos atmósferas reductoras: $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (2.5% vol.) y $\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O}$ (2.5% vol.). ....	230
Figura 7.24: Flujo de hidrógeno para la membrana $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ en diferentes configuraciones de hidratación. 50% $\text{H}_2$ en el flujo de alimentación. ....	231
Figura 7.25: Flujo de hidrógeno en función de la temperatura para la membrana $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ a tres $p_{\text{H}_2}$ diferentes en la alimentación. Configuración 3. ....	232
Figura 7.26: Micrografías SEM de la sección transversal de la membrana $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ antes y después de las medidas de permeación. ....	233
Figura 7.27: Difractogramas de la membrana $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ antes y después del tratamiento en un flujo continuo compuesto por 15% $\text{CO}_2$ y 85% Ar humidificado (2.5% $\text{H}_2\text{O}$ ) a 800 °C durante 72 horas. ....	233

Figura 7.28: Difractogramas de los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ a temperatura ambiente. ....	234
Figura 7.29: Conductividad total de los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ en función de la $p\text{O}_2$ en atmósferas reductoras húmedas. ....	235
Figura 7.30: Conductividad total de los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ en función de la inversa de la temperatura medida en diferentes atmósferas. ....	236
Figura 7.31: Conductividad total de los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ en función de la inversa de la temperatura en una atmósfera compuesta por 5% $\text{H}_2$ en He humidificada (2.5% $\text{H}_2\text{O}$ ). ....	236
Figura 7.32: Conductividad total de los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ en función del tiempo en una atmósfera de 5% $\text{H}_2$ diluido en He + $\text{H}_2\text{O}$ (2.5% vol.) a 800 °C durante 26 h. ....	237
Figura 7.33: Flujo de hidrógeno en los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ en diferentes configuraciones de hidratación: (2) alimentación humidificada, (3) ambos lados humidificados y (4) lado permeado humidificado. Alimentación: 50% $\text{H}_2$ en He. ....	239
Figura 7.34: Flujo de hidrógeno de los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ en función de la temperatura medido en las configuraciones 3 y 4, alimentando diferentes concentraciones de hidrógeno. ....	239
Figura 7.35: Flujo de hidrógeno normalizado en los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ en la configuración 3 y 4, alimentando el 50% $\text{H}_2$ . ....	240
Figura 7.36: Difractogramas de las membranas $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ antes y después de las medidas de permeación. ....	241
Figura 7.37: Micrografías SEM de la sección transversal de las membranas $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ antes y después de las medidas de permeación. ....	241
Figura 7.38: Medidas TG de los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ , $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ en una atmósfera compuesta por 5% $\text{CO}_2$ en Ar. ....	242

Figura 7.39: Difractogramas de los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ y $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ después de ser tratados en una atmósfera con COS, HCN, $\text{CO}_2$ , CO, $\text{H}_2$ y $\text{H}_2\text{O}$ .	243
Figura 8.1: Difractogramas de los compuestos $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ sinterizados a 1400 °C.	252
Figura 8.2: Conductividad total en función de la $p\text{O}_2$ medida para los cinco compuestos bajo condiciones secas: a) $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , b) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , c) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , d) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ y e) $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ .	256
Figura 8.3: Conductividad total en función de la inversa de la temperatura medida en $\text{O}_2$ seco, $\text{O}_2$ saturado con $\text{H}_2\text{O}$ y $\text{O}_2$ saturado con $\text{D}_2\text{O}$ , para los cinco compuestos: a) $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , b) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , c) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , d) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ y e) $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . La saturación se llevó a cabo con $\text{H}_2\text{O}$ y $\text{D}_2\text{O}$ a temperatura ambiente.	257
Figura 8.4: Conductividad total en función de la inversa de la temperatura medida en He seco, He saturado con $\text{H}_2\text{O}$ y He saturado con $\text{D}_2\text{O}$ , para los cinco compuestos: a) $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , b) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , c) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , d) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ y e) $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . La saturación se llevó a cabo con $\text{H}_2\text{O}$ y $\text{D}_2\text{O}$ a temperatura ambiente.	257
Figura 8.5: Conductividad total en función de la inversa de la temperatura medida en $\text{H}_2$ , $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ , $\text{D}_2$ y $\text{D}_2+\text{D}_2\text{O}$ , para los cinco compuestos: a) $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , b) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , c) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , d) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ y e) $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . La saturación se llevó a cabo con $\text{H}_2\text{O}$ y $\text{D}_2\text{O}$ a temperatura ambiente.	258
Figura 8.6: Curvas de reducción a temperatura programada en $\text{H}_2$ seco (10% en Ar) para los compuestos $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ .	260
Figura 8.7: Flujo de hidrógeno obtenido en la membrana $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ en las configuraciones 2 y 3. Las medidas se llevaron a cabo alimentando una mezcla al 50% $\text{H}_2$ en He.	261
Figura 8.8: Tiempo de estabilización del flujo de hidrógeno a 1000 °C cuando el lado permeado cambia de estado seco a húmedo.	262

- Figura 8.9: Flujo de hidrógeno a 1000 °C en función del tiempo con algunas transiciones del lado permeado húmedo a seco y viceversa. (Las etapas donde el agua fue añadida o eliminada están señaladas por flechas). ..... 263
- Figura 8.10: Flujo de hidrógeno en la membrana de  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  en función de la temperatura y la presión parcial de hidrógeno cuando ambos lados de la membrana están humidificados. .... 265
- Figura 8.11: Imágenes SEM de la sección pulida de la membrana  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  antes y después de los experimentos de permeación (a, b, c) y de la membrana  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  sin medir (d). .... 265
- Figura 8.12: (a, b, c) Estudio TEM de la membrana  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  después de las medidas de permeación y (d) análisis SEM de la superficie de la membrana expuesta al lado permeado durante las medidas de permeación. .... 267
- Figura 8.13: Difractogramas de los compuestos  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  antes y después del tratamiento de estabilidad en una atmósfera compuesta por 10%  $\text{CO}_2$  y 90%  $\text{CH}_4$  a 800 °C durante 72h. El difractograma del compuesto  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ha sido añadido por comparación. .... 268
- Figura 8.14: Difractogramas de los compuestos  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  antes y después del tratamiento de estabilidad en una atmósfera compuesta por 115ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , 4.43%  $\text{CO}_2$ , 2.12%  $\text{CO}$  y 92.09%  $\text{H}_2$  durante 40 horas a 500 °C y 30 bares. El difractograma del compuesto  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ha sido añadido por comparación. .... 268
- Figura 8.15: Medidas TG de los compuestos  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  en una atmósfera de 5%  $\text{CO}_2$  en Ar. Las curvas TG del compuesto  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  han sido añadidas por comparación. .... 269
- Figura 8.16: Análisis de espectroscopia Raman para el compuesto  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  antes de ser tratada y después de estar expuesta a un flujo continuo de 15%  $\text{CO}_2$  en Ar a 850 °C durante 3 h. .... 270

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1: Defectos puntuales en materiales iónicos y su símbolo en notación de Kröger-Vink.....	20
Tabla 2.1: Parámetros de celda y espaciados interplanares para diferentes sistemas cristalinos.....	54
Tabla 4.1: Radio iónico Shannon para cationes en coordinación 7 y 8 y la correspondiente simetría estructural para las estructuras $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ . Los átomos están ordenados por tamaño decreciente del radio iónico para los cationes trivalentes. ....	82
Tabla 4.2: Conductividad total y energía de activación aparente de los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ , $\text{Er}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ y $\text{Eu}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ .....	89
Tabla 5.1: Nomenclatura de los compuestos basados en el sistema $(\text{Nd}_{5/6}\text{Ln}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ . ....	101
Tabla 5.2: Conductividad total, energía de activación y pre-exponencial de los compuestos medidos en atmósferas reductoras: NWO, NLaW, NCeW, NPrW, NEuW y NTbW. ....	118
Tabla 5.3: Presiones parciales formales de oxígeno en las tres configuraciones de hidratación en las medidas de permeación, calculadas teniendo en cuenta la $p_{\text{H}_2}$ experimental (permeado) y asumiendo que $p_{\text{H}_2}$ (alimentación)=0.5 atm, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (húmedo)=0.025 atm y $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (seco)= $2 \cdot 10^{-5}$ atm. ....	124
Tabla 5.4: Energías de activación obtenidas de las medidas de permeación de las membranas medidas en la Configuración 3. ....	128
Tabla 5.5: Resumen de los flujos de hidrógeno obtenidos con las membranas basadas en el sistema $\text{NLnW}$ a 1000 °C y 850 °C en las 3 configuraciones medidas.....	131
Tabla 6.1: Parámetros de celda unidad calculados para los compuestos $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ sinterizados a 1150 °C y 1350 °C. ....	177
Tabla 7.1: Presiones parciales de oxígeno para las cuatro configuraciones de hidratación en las medidas de permeación de hidrógeno, calculadas teniendo en cuenta el $p_{\text{H}_2}$ experimental (permeado) y $p_{\text{H}_2}$ (alimentación)=0.5 atm, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (húmedo)=0.025 atm y $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (seco)= $2 \cdot 10^{-5}$ atm.....	220

Tabla 7.2: Conductividades totales a 800 °C para los compuestos $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ y $(\text{La}_{6-x/6}\text{Ln}_{x/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ en 5% $\text{H}_2$ en He humidificado y 5% $\text{D}_2$ en He humidificado. ....	228
Tabla 8.1: Valores de los parámetros de red obtenidos a partir del análisis de DRX después de la sinterización a 1400 °C de los compuestos de la serie $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ y del compuesto sin sustituir, $\text{BaZrO}_3$ . ....	252
Tabla 8.2: Ecuaciones de química de defectos .....	253
Tabla 8.3: Energías de activación del protón y del deuterón, calculadas a partir de los gráficos Arrhenius de los compuestos representados en la Figura 8.3 a temperaturas menores de 700 °C. ....	259



# **CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA**



## ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS CIENTÍFICAS

1. S. Escolástico, C. Solís, T. Scherb, G. Schumacher, J. M. Serra. "Hydrogen separation in  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$  membranes". *Energy and Environmental Science* (2012). [enviado]
2. S. Escolástico, J. Seeger, S. Roitsch, W. A. Meulenber, J. M. Serra. "Improvement of hydrogen permeation of mixed proton-electron conducting oxides on the system  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ ". [enviado]
3. S. Escolástico, C. Solís, J. M. Serra. "Optimization of the Mixed Proton-Electronic Conducting Materials based on the  $(\text{Nd}_{5/6}\text{Ln}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ ". [en proceso]
4. S. Escolástico, J. M. Serra. "Improvement of the electrochemical properties of  $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$  by doping in B-position". [en proceso]
5. S. Escolástico, J. M. Serra. "Development of ceramic hydrogen permeable membranes based on the system  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ ". [en proceso]
6. S. Escolástico, J. M. Serra. "Preparation and characterization of mixed proton-electronic conducting materials based on the system  $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ ". [en proceso]
7. C. Solís; V. B. Vert, M. Balaguer, S. Escolástico, S. Roitsch, J. M. Serra, "Mixed proton-electronic chromite electrocatalysts as anode material for  $\text{La}_{5.6}\text{WO}_{12-\delta}$  based protonic conducting SOFC". *ChemSusChem* **5**, 2155 (2012).
8. M. P. Lobera, S. Escolástico, J. García-Fayos, J. M. Serra, "Ethylene production by ODHE in catalytically modified  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\gamma}$  membrane reactors". *ChemSusChem* **5**, 1587 (2012).
9. S. Escolástico, M. Ivanova, C. Solís, S. Roitsch, W. A. Meulenber, J.M. Serra, "Improvement of transport properties and hydrogen permeation of chemically stable proton-conducting oxides based on the system  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-d}$ ". *RSC Advances* **2** 4932 (2012).

10. S. Escolástico, C. Solís, J.M. Serra, "Study of hydrogen permeation in  $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$  membranes". *Solid State Ionics* **216**, 31 (2012).
11. S. Escolástico, C. Solís, J.M. Serra, "Hydrogen separation and stability study of ceramic membranes based on the system  $\text{Nd}_5\text{LnWO}_{12}$ ". *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 11946 (2011).
12. M. P. Lobera, S. Valero, J. M. Serra, S. Escolástico, E. Argente, V. Botti, "Optimization of ODHE membrane reactor based on mixed ionic electronic conductor using soft computing techniques". *Chemical Engineering Science* **66**, 6308 (2011).
13. M. P. Lobera, S. Escolástico, J. M. Serra, "High ethylene production through ODHE membrane reactors based on fast oxygen-ion conductors". *ChemCatChem* **3**, 1503 (2011).
14. J. M. Gozálvez-Zafrilla; A. Santafe-Moros; S. Escolástico; J. M. Serra, "Fluid dynamic modeling of oxygen permeation through mixed ionic-electronic conducting membranes". *Journal of Membrane Science*, **378**, 290 (2011).
15. C. Solís, S. Escolástico, R. Haugrud ; J. M. Serra, " $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$  Characterization of Transport Properties under Oxidizing Conditions: A Conductivity Relaxation Study". *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 11124 (2011).
16. S. Baumann, J. M. Serra, M. P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W. A. Meulenberg, "Ultrahigh oxygen permeation flux through supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes". *Journal of Membrane Science* **377**, 198 (2011).
17. S. Escolástico, V.B. Vert, J. M. Serra, "Preparation and Characterization of Nanocrystalline Mixed Proton-Electronic Conducting Materials based on the System  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ". *Chemistry of Materials* **21**, 3079 (2009).

## CONTRIBUCIONES EN CONGRESOS

1. S. Escolástico, J. M. Serra, J. Seeger, C. Solís, S. Jiménez, M. Ivanova. "Hydrogen permeation and transport mechanism study of  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$  based membranes". *12<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes*, 2012, Enschede (Holanda). Presentación oral.
2. J. M. Gozávez-Zafrilla, A. Santafé-Moros, S. Escolástico, J. M. Serra. "Parametric study of the oxygen transport in a MIEC membrane using a coupled model including kinetic surface resistance and fluid dynamics". *12<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes*, 2012, Enschede (Holanda). Póster.
3. M. Balaguer, S. Escolástico, J. M. Serra. "Oxygen permeation and transport properties of  $\text{CaTi}_{0.73}\text{Fe}_{0.18}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{3-\delta}$ ". *12<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes*, 2012, Enschede (Holanda). Póster.
4. J. M. Serra, J. Garcia-Fayos, S. Escolástico, M. P. Lobera. "Catalytic membrane reactors for ODHE based on oxygen transport membranes". *12<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes*, 2012, Enschede (Holanda). Póster.
5. W. A. Meulenbergh, S. Baumann, S. Escolástico, M. P. Lobera, F. Schulze-Küppers, J. M. Serra. "Thin film mixed ionic electronic conducting membranes for oxygen separation". *10<sup>th</sup> CMCEE. International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, 2012, Dresden (Alemania). Presentación oral.
6. J. M. Serra, S. Escolástico, M. Ivanova, W. A. Meulenbergh, J. Seeger, C. Solís. "Hydrogen permeation through  $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{12}$  membranes". *10<sup>th</sup> CMCEE. International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, 2012, Dresden (Alemania). Presentación oral.
7. C. Solís, S. Escolástico, M. Ivanova, W. A. Meulenbergh, J. M. Serra. "Manufacturing and transport properties of supported proton conducting perovskite films". *10<sup>th</sup> CMCEE. International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, 2012, Dresden (Alemania). Presentación oral.

8. J. M. Serra, M. Balaguer, S. Escolástico, L. Navarrete, C. Solís, V. B. Vert. "Ln-doped ceria (Ln= Gd, La, Tb, Pr, Eu, Er, Yb) materials and its applicability as SOFC cathodes and oxygen permeation membranes". *10 th CMCEE. International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, 2012, Dresden (Alemania). Póster.
9. S. Escolástico, C. Solís, J. M. Serra. "Study of hydrogen permeation in  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$  membranes". *Symposium X: "Fuel cells energy conversion". E-MRS/ICAM/IUMRS 2011 Spring Meeting*, 2011, Niza (Francia). Presentación oral.
10. J. M. Gozávez-Zafrilla, J. M. Serra, A. Santafé-Moros, S. Escolástico, M. P. Lobera. "Study of Geometric Factor in the  $\text{O}_2$  Permeation Fluid through Mixed Ionic-Electronic Conducting Membranes by Dynamic Modeling". *International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM-2011)*, 2011, Amsterdam (Holanda). Póster.
11. M. Balaguer, C. Solís, S. Escolástico, J. M. Serra, M. P. Lobera. "Characterization and performance of oxygen membranes based on multivalence lanthanide (Tb and Pr) doped ceria". *International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM-2011)*, 2011, Amsterdam (Holanda). Póster.
12. S. Escolástico, M. P. Lobera, S. Baumann, W. A. Meulenber, J. M. Serra. "Improvement of oxygen permeation flux through  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSFC) membranes by surface modification". *Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM-2011)*, 2011, Amsterdam (Holanda). Póster.
13. S. Escolástico, C. Solís, J. M. Serra. "Synthesis and electrochemical properties of  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ". *12th Conference of the European Ceramic Society (ECerSXII)*, 2011, Estocolmo (Suecia). Póster.
14. S. Escolástico, C. Solís, J. M. Serra. "Hydrogen permeation through  $\text{Nd}_5\text{LnWO}_{12}$  membranes". *12th Conference of the European Ceramic Society (ECerSXII)*, 2011, Estocolmo (Suecia). Presentación oral.

- 
15. S. Escolástico, M. P. Lobera, J. M. Serra. "Catalytic surface layers for the activation of the perovskite membrane for selective oxygen separation". *12th Conference of the European Ceramic Society (ECerSXII)*, 2011, Estocolmo (Suecia). Póster.
16. C. Solis, S. Escolastico, R. Haugsrud, J. M. Serra. "Conductivity relaxation study of  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ". *International Conference on Solid State Ionics (SSI 18th)*, 2011, Varsovia (Polonia). Póster.
17. J. M. Serra, M. P. Lobera, S. Escolastico, S. Baumann, W. A. Meulenberg. "Optimization of oxygen permeation flux on BSCF supported membranes". *International Conference on Solid State Ionics (SSI 18th)*, 2011, Varsovia (Polonia). Póster.
18. S. Escolástico, C. Solis, J. M. Serra, J. Seeger, M. Ivanova, W. A. Meulenberg. " $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$  based protonic conductor: development of hydrogen permeable membranes". *International Conference on Solid State Ionics (SSI 18th)*, 2011, Varsovia (Polonia). Póster.
19. S. Escolástico, C. Solís, V. B. Vert, J. M. Serra. Estudio del sistema  $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$ : "Desarrollo de membranas para la separación de hidrógeno". *Congreso Nacional de Ingeniería Química*, 2010, Madrid (España). Póster.
20. S. Roitsch, J. Barthel, J. Mayer, M. Ivanova, S. Escolástico, J.M. Serra. "Structural investigations of the proton-conducting materials  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$  and  $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$  by high-resolution transmission electron microscopy". *9th Liege Conference : Materials for Advanced Power Engineering 2010*, 2010, Liege (Bélgica). Póster.
21. S. Escolástico, C. Solís, J.M. Serra. " $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$  system: development of stable hydrogen permeable membranes". *Ceramic Membranes for Green Chemical Production and Clean Power Generation Summer School*, 2010, Valencia (España). Póster.
22. S. Escolástico, M.P. Lobera, J.M. Serra. "Alkane activation in a MIEC catalytic membrane reactor". *Ceramic Membranes for Green Chemical Production and Clean Power Generation Summer School*, 2010, Valencia (España). Póster.

23. S. Escolástico, M.P. Lobera, S. Baumann, W.A. Meulenber T. Markus, J.M. Serra. "Surface catalytic modification of BSFC and LSFC oxygen transport membranes". *Ceramic Membranes for Green Chemical Production and Clean Power Generation Summer School*, 2010, Valencia (España). Póster.
24. M. Balaguer, C. Solís, S. Escolástico, J.M. Serra. "Oxygen permeation membranes based on  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\square}$ ". *Ceramic Membranes for Green Chemical Production and Clean Power Generation Summer School*, 2010, Valencia (España). Póster.
25. J. Seeger, M. Ivanova, W. Meulenber, S. Escolástico, J. M. Serra, S. Roitsch, Y. Larring. "Development of mixed electron proton conducting materials based on  $La_6WO_{12}$  for hydrogen separation from gas mixture". *Ceramic Membranes for Green Chemical Production and Clean Power Generation Summer School*, 2010, Valencia (España). Póster.
26. S. Escolástico, M.P. Lobera, J.M. Serra. "Reactores catalíticos de membrana basados en conductores iónicos-mixtos". *XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis (XXII CICAT)*, 2010, Viña del Mar (Chile). Póster.
27. M. Balaguer, C. Solís, S. Escolástico, J. M. Serra. "Structural transport properties relationships on  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$  system and effect of Co addition". *International Conference on Inorganic Membranes (NAMS/ICIM 2010)*, 2010, Washington D.C. (USA). Póster.
28. J. M. Serra, S. Escolástico, C. Solís. "Development of ceramic hydrogen permeable membranes based on the system  $Ln_6WO_{12}$ ". *International Conference on Inorganic Membranes (NAMS/ICIM 2010)*, 2010, Washington D.C. (USA). Presentación oral.
29. S. Escolástico, M.P. Lobera, S. Baumann, W.A. Meulenber, T. Markus, J.M. Serra. "Catalytic surface activation of ceramic oxygen transport membranes based on BSFC and LSFC". *International Conference on Inorganic Membranes (NAMS/ICIM 2010)*, 2010, Washington D.C. (USA). Póster
30. S. Escolástico, M.P. Lobera, J.M. Serra. "Catalytic Membrane Reactors based on Mixed Ionic-Electronic Conductors". *International Conference on Inorganic Membranes (NAMS/ICIM 2010)*, 2010, Washington D.C. (USA). Póster.

31. S. Escolástico, C. Solís, J.M. Serra. “Síntesis y caracterización de materiales cerámicos conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema  $\text{Nd}_5\text{LnWO}_{12}$ : aplicación en membranas”. *Congreso Nacional de Pilas de Combustible (Conappice 2010)*, 2010, Sevilla (España). Póster.
32. S. Escolástico, J. Seeger, C. Solís, T. Scherb, M. Ivanova, W.A. Meulenberg, M. Schumacher, J.M. Serra. “Advances in ceramic hydrogen-permeable membranes based on the system  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ”. *Norferm-2010, 2<sup>nd</sup> Nordic Seminar on Functional Energy Related Materials*, 2010, Kongsberg (Noruega). Presentación oral.
33. J.M. Serra, S. Escolástico. “Selective hydrocarbon conversion on ceramic oxygen membranes”. *9th Novel Gas Conversion Symposium (NGCS 9)*, 2010, Lyon (Francia). Presentación oral.
34. T. Scherb, G. Schumacher, S. Escolastico, J. M. Serra , W. A. Meulenberg, J. Banhart. “Structural investigations on proton conducting tungstates”. *E-MRS Spring Meeting 2010*, 2010, Strasbourg (Francia). Póster.
35. S. Escolastico; J. M. Serra; V. B. Vert. “Selective Hydrocarbon Conversion Ceramic Oxygen Membranes”. *2009 E-MRS Fall Meeting*, 2009, Warsaw (Polland). Póster.
36. J. M. Serra; Sonia Escolastico; Maria Balaguer. Ceramic Hydrogen-Permeable “Membranes made of Mixed Proton-Electronic Conducting Materials based on the system  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ”. *2009 E-MRS Fall Meeting*, 2009, Warsaw (Polland). Presentación oral.
37. S .Escolástico; J. M. Serra; L. A. Baumes. “Automated structural analysis of a library of ionic conductors based on the system  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ”. *European Conference on Combinatorial Catalysis (EUROCOMBICAT 2009)*, 2009, Gandía (España). Póster.
38. M. Ivanova, W.A. Meulenberg, S. Gibson, J. M. Serra, S. Escolástico. “Manufacturing and Characterization of Proton Conducting Membranes by Solid State Reaction 1”. *1st Nordic School and Symposium on Functional Energy Related Materials NorFERM-2008*, 2008, Gol (Noruega). Presentación oral.

39. J. M. Serra, S. Escolástico, V. B. Vert, M. Ivanova, W.A. Meulenber. "Manufacturing and Characterization of Proton Conducting Membranes by Solid State Reaction 2". *1st Nordic School and Symposium on Functional Energy Related Materials NorFERM-2008*, 2008, GoI (Noruega). Presentación oral.

40. J. M. Serra, S. Escolástico. "Desarrollo de Óxidos Protónicos con Conductividad Mixta para la Separación de Hidrógeno a Alta Temperatura". *III Congreso Nacional de pilas de combustible CONAPPICE2008*, 2008, Zaragoza (España). Presentación oral.

41. J.M. Serra, W. A. Meulenber, S. Escolástico. "Improving the conduction properties of supported protonic thin-films produced trough solid state reaction". *International Congress on Inorganic Membranes ICIM2008*, 2008, Tokyo (Japón). Póster.

**PATENTES**

1. J. M. Serra, S. Escolástico, W. A. Meulenber, M. Ivanova, H.-P. Buchkremer, D. Stöver. "CO<sub>2</sub> tolerantes, gemischt leitendes Oxid und dessen Anwendung für die Wasserstoffabtrennung" (Conductor mixto tolerante al CO<sub>2</sub> para la separación de hidrógeno). Número de patente: DE102010027645-A1; WO2012010386-A1, UPV-CSIC and Forschungszentrum Juelich GmbH.

2. J. M. Serra, V. B. Vert, S. Escolástico, "Catalytic Layer for Oxygen Activation on Ionic Solid Electrolytes at High Temperature", EP20090769392 20090625 (ES 2331828, EP 2306565, WO 2009156546), UPV-CSIC, PCT (Mundial), 27-06-2008.

**PREMIO**

El trabajo "Study of hydrogen permeation in Ln<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> membranes" presentado en el congreso E-MRS/ICAM/IUMRS 2011 Spring Meeting en Niza fue premiado con el "Graduate Student Award".

## AGRADECIMIENTOS

Llegados a este punto, parece mentira que estos años hayan pasado tan rápido y que por fin, después de tanto esfuerzo todo el trabajo haya dado lugar a esta tesis.

Antes de enumerar a toda la gente a la que quiero agradecer su ayuda y amistad, debo dar las gracias al CSIC por concederme la beca JAE-Pre (08-0058) con la que he podido realizar esta tesis doctoral y con la financiación de la cual pude completar mis resultados experimentales en la Universidad de Oslo durante tres meses.

En primer lugar, quiero agradecerle a José Manuel Serra la oportunidad que me dio de trabajar en el ITQ y toda la ayuda que me ha prestado durante todos estos años, para que esta tesis sea lo que es. Aunque, como diría él, tampoco ha sido para tanto, “Esto se hace con la minga...”.

Todo el trabajo y las horas pasadas en el ITQ no hubieran sido lo mismo sin la maravillosa gente que me ha rodeado y me rodea en el laboratorio de Energías Renovables (Pilas). Empezaré por Viz, el culpable de todo esto, que me engañó para que dejara la azulejera y me viniera a hacer membranas cerámicas. “Tenemos jornada intensiva en verano”, creo que lo entendí mal, ¿intensiva o extensiva? Cómo nos hemos reído y asustado alguna vez... y cómo se te echa de menos...

No había pasado ni un año desde que teníamos el laboratorio y llegó Sandra (la Pauli), con su tono de móvil, su colonia de violetas y sus frases célebres: “Nunca digas de este agua no beberé, ...” todos conocemos lo que sigue. Gracias por toda tu ayuda.

Entonces llegó María B., con su segunda tesis, hablando con superlativos y en verso. Ya nos conocíamos, pero ha sido un placer trabajar (y disfrutar) con la novia del sobrinísimo. Al final no van a hacer falta cuatro años más...aunque las dos lo dudábamos...

La siguiente incorporación fue la Dra Solís (la premiada), que nos ganó a todos cuando nos dijo: “¿Dónde está vuestro despacho?”. Si necesitas ayuda ahí está siempre ella, dispuesta a echarte una mano y a calcularte  $K_\alpha$  en un minuto. Lo que le gusta la escala logarítmica... Hemos compartido de todo un poco, hasta 43 horas de autobús Oslo-Sagunto con sus calcetines amarillos.

Como Jose no paraba de pedir proyectos, pues necesitábamos otra incorporación más, María F, la otra villarica. Qué haría yo sin tus charlas y sin tu compañía: “María, que es la 1, ¿bajamos o no?”.

En los últimos dos años, las incorporaciones en el laboratorio han ido aumentando. Laura (la porteña-sarrionera con la que hemos descubierto la trufa) y prácticamente al mismo tiempo se unieron Julio, Raquel y Cyril. Y Francis, que ha sido uno más de Pilas. Por último, cómo olvidar al chico Coca-Cola, si es que “así no se puede escribir una tesis!!”.

Además de todas las personas que han pasado por Pilas, no puedo dejar de nombrar a tres grandes personas: Aroa, Laura T. y Esther. Da igual lo que necesites, ayuda con un cromatograma, con un masaje, Aroa te lo soluciona todo. Eso sí, al principio da un poco de miedo: “Si has terminado, limpia los troqueles!!!” y para no limpiarlos, temblaba cada vez que la veía... Laurita, que me acogió nada más llegar y Esther, la bióloga con más química que he conocido. Además de todas las personas nombradas, el listado no acabaría si tuviera que mencionar a todos los que me han ayudado y me han dado su amistad en estos años.

Y cómo no, qué habría sido de este trabajo sin la gente de taller, que tanto me han ayudado con los PH, la gente de caracterización, de administración y Vicent (el hombre del tiempo y la economía).

En el año 2010 realicé una estancia de 3 meses en la Universidad de Oslo, meses maravillosos pese al frío invierno. Allí aprendí química de defectos, a ir en bicicleta sobre la nieve y a beber Aquavit, conocimientos sin los cuales esta tesis no sería lo mismo... Gracias a todos por esos tres meses inolvidables. También he de agradecer a la gente del centro de investigación alemán Forschungszentrum Jülich y al Ernst Ruska por su colaboración en este trabajo.

Dejo para el final a las personas más importantes en mi vida, mi familia. Gracias a todos ellos, a los que están y a los que no. Todo esto no hubiera sido posible sin su apoyo y comprensión. Gracias por haber estado siempre ahí, ayudándome y dándome ánimos. Y sobretodo, gracias a mis padres, por su esfuerzo y dedicación. Aún recuerdo

la primera vez que les enseñé una membrana, y lo que se rieron: ¿para hacer esto trabajas tantas horas? Lo que yo diga, siempre maravillosos y comprensivos.

Y por último, Ximo. Siempre ahí, y digo siempre porque ya son más años los que llevas a mi lado que los que no. Gracias por entenderme y ayudarme, y por hacer que todos los días tenga ganas de sonreír. No te puedes imaginar todo el amor que me has dado.