

## Resumen

Los materiales conductores mixtos de electrones e iones (oxígeno o protones) son capaces de separar oxígeno o hidrógeno de los gases de combustión o de corrientes de reformado a alta temperatura. La selectividad de este proceso es del 100%. Estos materiales, óxidos sólidos densos, pueden usarse en la producción de electricidad a partir de combustibles fósiles, así como formar parte de los procesos que forman parte del sistema de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Las membranas de transporte de oxígeno (MTO) se pueden utilizar en las plantas energéticas con procesos de oxidación, así como en reactores catalíticos de membrana (RCM), mientras que las membranas de transporte de hidrógeno (MTH) se aplican en procesos de precombustión. Además, estos materiales encuentran aplicación en componentes de sistemas energéticos, como electrodos o electrolitos de pilas de combustible de óxido sólido, de ambas clases iónicas y protónicas (SOFC y PC-SOFC).

Los procesos mencionados implican condiciones de operación muy severas, como altas temperaturas y grandes gradientes de presión parcial de oxígeno ( $pO_2$ ), probablemente combinadas con la presencia de CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. Los materiales más que mayor rendimiento de separación presentan y más ampliamente investigados en este campo son inestables en estas condiciones. Por tanto, existe la necesidad de encontrar nuevos materiales inorgánicos estables que proporcionen alta conductividad electrónica e iónica.

La presente tesis propone una búsqueda sistemática de nuevos conductores iónicos-electrónicos mixtos (MIEC, del inglés) con diferente estructura cristalina y/o diferente composición, variando la naturaleza de los elementos y la estequiometría del cristal. La investigación ha dado lugar a

materiales capaces de transportar iones oxígeno, protones o cargas electrónicas y que son estables en las condiciones de operación.

La caracterización de una amplia serie de cerias ( $\text{CeO}_2$ ) dopadas con lantánidos proporciona una comprensión general de las propiedades estructurales y de transporte, así como la relación entre ellas. Además, se estudia el efecto de la adición de cobalto a dicho sistema. Se ha completado el análisis con la optimización de las propiedades de transporte a partir de la microestructura. Todo esto permite hacer una clasificación inicial de los materiales basada en el comportamiento de transporte principal y permite adecuar la estructura y las condiciones de operación para obtener las propiedades deseadas para cada aplicación.

Algunos de los materiales extraídos de este estudio alcanzaron las expectativas. Las familias de materiales basadas en  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-\delta}$  y  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-\delta} + 2 \text{ mol\% Co}$  proporcionan flujos de oxígeno bajos pero competitivos, ya que son estables en atmósferas con  $\text{CO}_2$ . Además, la inclusión de estos materiales en membranas de dos fases aumenta el flujo de oxígeno. La combinación con una espinela libre de cobalto y de metales alcalinotérreos como es el  $\text{Fe}_2\text{NiO}_4$ , ha dado lugar a un material prometedor en cuanto a flujo de oxígeno y estabilidad en  $\text{CO}_2$  y en  $\text{SO}_2$ , que podría ser integrado en el proceso de oxidación.

Por otra parte, se ha añadido metales como codopantes en el sistema  $\text{Ce}_{0.9-x}\text{M}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ . Estos materiales, en combinación con la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  usada comúnmente como cátodo de SOFC, han sido capaces de disminuir la resistencia de polarización del cátodo. La mejora es consecuencia de la introducción de conductividad iónica por parte de la ceria.

Las perovskitas dopadas basadas en  $\text{CaTiO}_3$  forman el segundo grupo de materiales investigados. La dificultad de obtener perovskitas estables y que

presenten conducción mixta iónica y electrónica se ha hecho evidente. De entre los dopantes utilizados, el hierro y la combinación hierro-magnesio han sido los mejores candidatos. Ambos materiales presentan conductividad principalmente iónica a alta temperatura, mientras que a baja predomina la conductividad electrónica tipo *p*.  $\text{CaTi}_{0.73}\text{Fe}_{0.18}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{3-\delta}$  se ha mostrado como un material competente en la fabricación de membranas de oxígeno, que proporciona flujos adecuados a la par que estabilidad en  $\text{CO}_2$ .

Finalmente, la perovskita  $\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CrO}_3$  (LSC) ha sido dopada con el objetivo de aumentar la conductividad mixta protónica electrónica. Este estudio ha llevado al desarrollo de una nueva generación de ánodos para PC-SOFC basadas en electrolitos de LWO. Las perovskitas dopadas con Ce en el sitio del La (LSCCe) y con Ni en el sitio del Cr (LSCN) son estables en condiciones de operación reductoras, así como en contacto con el electrolito. El uso de ambos materiales como ánodo disminuye la resistencia de polarización con respecto al LSC. El LSCCe está limitado por los procesos que ocurren a baja frecuencia (BF), relacionados con los procesos superficiales, y que son atenuados en el caso del LSCN debido a la formación de nanopartículas de Ni metálico en la superficie. La infiltración posterior con nanopartículas de Ni permite disminuir la resistencia a BF lo que sugiere que la reacción superficial de oxidación del  $\text{H}_2$  está siendo catalizada. La infiltración más concentrada en Ni (5Ni) elimina completamente la resistencia a BF en ambos ánodos, de forma que los procesos que ocurren a altas frecuencias son ahora limitantes. El ánodo constituido por LSCNi20+5Ni dio una resistencia de polarización de  $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$  húmedo.