

ÍNDICE

Resumen	vii
1. Introducción	1
1.1. Sinopsis	1
1.2. Contexto y justificación	2
1.2.1. Captura del CO ₂	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
2. Procedimiento experimental	45
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

3.	Objetivos y motivación.....	73
4.	Preparación y caracterización de materiales nanocrystalinos conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema $\text{Ln}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$.....	77
	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
5.	Optimización de materiales conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema $(\text{Nd}_{5/6}\text{Ln}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$.....	99
	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 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 CO_2 y otros gases ácidos.....	140
	5.7. Resumen	144
	5.8. Referencias	148
6.	Optimización de materiales conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{11.25-\delta}$.....	153
	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 CO_2	193
	6.4. Resumen	194
	6.5. Referencias	199
7.	Desarrollo y optimización de materiales basados en el sistema $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$.....	205
	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 pH_2	223
	7.4. Estabilidad en atmósferas con CO_2 y otros gases ácidos.....	225

7.5. Optimización mediante la sustitución parcial.....	227
7.5.1. Sistema $(La_{6-x}/6Ln_x/6)_{5.5}WO_{11.25-\delta}$	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
8. Desarrollo y optimización de materiales conductores mixtos protónicos- electrónicos basados en el sistema $BaZr_{1-x-y}Y_xM_yO_{3-\delta}$.....	251
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
9. Conclusiones	277
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 $BaZr_{1-x-y}Y_xM_yO_{3-\delta}$	284
FIGURAS Y TABLAS	I
CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA.....	XIX