

## Resum

Els materials conductors mixts d'electrons i ions (oxigen o protons) són capaços de separar oxigen o hidrogen dels gasos de combustió o de corrents de reformat a alta temperatura. La selectivitat d'aquest procés és del 100%. Aquests materials, òxids sòlids densos, poden usar-se en la producció d'electricitat a partir de combustibles fòssils, així com formar part dels processos que formen part del sistema de captura i emmagatzematge de CO<sub>2</sub>. Les membranes de transport d'oxigen (MTO) es poden utilitzar en les plantes energètiques amb processos de oxidació, així com en reactors catalítics de membrana (RCM), mentre que les membranes de transport d'hidrogen (MTH) s'apliquen en processos de precombustió. A més, aquests materials troben aplicació en components de sistemes energètics, com a elèctrodes o electròlits de piles de combustible d'òxid sòlid, d'ambdues classes iòniques i protòniques (SOFC i PC-SOFC).

Els processos esmentats impliquen condicions d'operació molt severes, com ara altes temperatures i grans gradients de pressió parcial d'oxigen ( $pO_2$ ), probablement combinades amb la presència de CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>. Els materials que major rendiment de separació presenten i són més àmpliament investigats en aquest camp són inestables en aquestes condicions. Per tant, existeix la necessitat de trobar nous materials inorgànics estables que proporcionen alta conductivitat electrònica i iònica.

La present tesi proposa una cerca sistemàtica de nous conductors iònics-electrònics mixts (MIEC, de l'anglès) amb diferent estructura cristal·lina i/o diferent composició, variant la naturalesa dels elements i l'estequiometria del cristall. La recerca ha donat lloc a materials capaços de transportar ions oxigen, protons o càrregues electròniques i que són estables en les condicions d'operació.

La caracterització d'una àmplia sèrie de cerias ( $\text{CeO}_2$ ) dopades amb lantànids proporciona una comprensió general de les propietats estructurals i de transport, així com la relació entre elles. A més, s'estudia l'efecte de l'addició de cobalt a aquest sistema. S'ha completat l'anàlisi amb l'optimització de les propietats de transport a partir de la microestructura. Tot açò permet fer una classificació inicial dels materials basada en el comportament de transport principal i permet adequar l'estructura i les condicions d'operació per a obtenir les propietats desitjades per a cada aplicació.

Alguns dels materials extrets d'aquest estudi van aconseguir les expectatives. Les famílies de materials basades en  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-\delta}$  i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-\delta} + 2 \text{ mol\% Co}$  proporcionen fluxos d'oxigen baixos però competitius, ja que són estables en atmosferes amb  $\text{CO}_2$ . A més, la inclusió d'aquests materials en membranes de dues fases augmenta el flux d'oxigen. La combinació amb una espinela lliure de cobalt i de metalls alcalinoterris com és el  $\text{Fe}_2\text{NiO}_4$ , ha donat lloc a un material prometedor quant a flux d'oxigen i estabilitat en  $\text{CO}_2$  i en  $\text{SO}_2$ , que podria ser integrat en el procés de oxicombustió.

D'altra banda, s'ha afegit metalls com codopants en el sistema  $\text{Ce}_{0.9-x}\text{M}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ . Aquests materials, en combinació amb la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  usada comunament com a càtode de SOFC, han sigut capaços de disminuir la resistència de polarització del càtode. La millora és conseqüència de la introducció de conductivitat iònica per part de la ceria.

Les perovskites dopades basades en  $\text{CaTiO}_3$  formen el segon grup de materials investigats. La dificultat d'obtenir perovskites estables i que presenten conducció mixta iònica i electrònica s'ha fet evident. D'entre els dopants utilitzats, el ferro i la combinació ferro-magnesi han sigut els millors candidats. Tots dos materials presenten conductivitat principalment iònica a alta

temperatura, mentre que a baixa predomina la conductivitat electrònica tipus *p*.  $\text{CaTi}_{0.73}\text{Fe}_{0.18}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{3-\delta}$  s'ha mostrat com un material competent en la fabricació de membranes d'oxigen, que proporciona fluxos adequats a l'una que estabilitat en  $\text{CO}_2$ .

Finalment, la perovskita  $\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CrO}_3$  (LSC) ha sigut dopada amb l'objectiu d'augmentar la conductivitat mixta protònica electrònica. Aquest estudi ha portat al desenvolupament d'una nova generació d'ànodes per a PC-SOFC basades en electròlits de LWO. Les perovskites dopades amb Ce en el lloc del La (LSCCe) i amb Ni en el lloc del Cr (LSCN) són estables en condicions d'operació reductores, així com en contacte amb l'electròlit. L'ús de tots dos materials com a ànode disminueix la resistència de polarització pel que fa al LSC. El LSCCe està limitat pels processos que succeeixen a baixa freqüència (BF), relacionats amb els processos superficials, i que són atenuats en el cas del LSCN a causa de la formació de nanopartícules de Ni metàl·lic en la superfície. La infiltració posterior amb nanopartícules de Ni permet disminuir la resistència a BF, el que suggereix que la reacció superficial d'oxidació de l' $\text{H}_2$  està sent catalitzada. La infiltració més concentrada en Ni (5Ni) elimina completament la resistència a BF en tots dos ànodes, de manera que els processos que ocorren a altes freqüències són ara limitants. L'ànode constituït per LSCNi20+5Ni va donar una resistència de polarització de  $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $750^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$  humit.