

En la presente tesis doctoral se han desarrollado materiales para su uso en celdas electroquímicas. Las celdas electroquímicas estudiadas, se podrían separar en dos grandes grupos; materiales de óxido sólido y sales ácidas.

En el primer grupo, se optimizaron materiales para su uso como electrodos en pilas de combustible y electrolizadores, basados en electrolitos con conducción puramente iónica. Dentro de este grupo, se comprobó la influencia de dopar la perovskita  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , con un 3% de Y, Zr y Sc en la posición B ( $\text{ABO}_3$ ). Esta optimización llevó a la reducción de la resistencia de polarización así como a una mejora de la estabilidad con el tiempo. Así mismo, se determinaron los mecanismos limitantes en la reacción de reducción de oxígeno, y se comprobó la influencia de la presencia de  $\text{CO}_2$  en condiciones de operación.

El  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  perteneciente a la serie de Ruddlesden-Popper, es un conductor mixto de iones oxígeno y electrones. Éste, fue dopado tanto en la posición del La (con Nd y Pr) como en la posición del Ni (con Co). Los dopantes introducidos además de producir cambios estructurales, provocaron mejoras en el rendimiento de la celda, reduciendo para alguno de ellos, como el  $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ , en casi un orden de magnitud la resistencia de polarización del electrodo de referencia ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ).

De la misma manera, se optimizaron las propiedades del electrodo basado en el conductor electrónico puro  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM). La adición de una segunda fase, con conductividad iónica, permitió aumentar los puntos triples (TPB) en los que la reacción de reducción de oxígeno tiene lugar y reducir la resistencia de polarización. Con el fin de mejorar la reacción de reducción de oxígeno, se estudió la adición de nanocatalizadores mediante la técnica de infiltración. Los diferentes óxidos infiltrados produjeron el cambio de las propiedades electroquímicas del electrodo, siendo el óxido de praseodimio el catalizador que consiguió disminuir en dos órdenes de magnitud la resistencia de polarización del composite no infiltrado. De la misma manera, la mejora de la eficiencia del electrodo infiltrado con Pr, mejoró los resultados de la celda electroquímica trabajando como pila (mayores densidades de potencia) y como electrolizador (menores voltajes).

En lo que respecta a los materiales seleccionados para su uso como electrodos en electrolitos con conductividad protónica, se optimizó la eficiencia del cátodo basado en LSM, mediante el uso de una segunda fase conductora protónica ( $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$ ) y variando la temperatura de sinterización del electrodo. Finalmente, se mejoró la actividad catalítica mediante la infiltración de nanopartículas de ceria dopada con samario, produciendo mayores densidades de corriente de la pila de combustible.

Los materiales pertenecientes a la serie de Ruddlesden-Popper y usados para cátodos en pilas iónicas, fueron empleados también para cátodos en pilas protónicas. Después de comprobar que el material electrolítico (LWO) era compatible con los compuestos de la serie de Ruddlesden-Popper, se estudió la influencia de la temperatura de sinterización de los electrodos en el rendimiento, así como de la composición de la atmosfera de aire (seca,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Finalmente, se diseñó y optimizó las celdas electroquímicas basadas en sales ácidas ( $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ). En este sentido, se estudiaron diferentes configuraciones de celda, que permitieran obtener un electrolito denso con el menor espesor posible y unos electrodos activos a la reacción de reducción/oxidación de hidrógeno. Se consiguió reducir el espesor del electrolito soportando la celda en discos de acero y níquel porosos. Se añadió una resina tipo epoxi al material electrolítico para aumentar sus propiedades mecánicas. De la misma manera, se cambió la

configuración de los electrodos pasando por conductores electrónicos puros a electrodos compuestos por conductores protónicos y electrónicos. Así mismo, se demostró el uso de cobre como catalizador en la celda electroquímica, en lugar del platino, para presiones de operación elevadas. Las celdas desarrolladas fueron capaces de trabajar con altas presiones en modo pila de combustible y electrolizador con altos contenidos de vapor de agua.