(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 487 365**

(51) Int. CI.:

***C25B 9/10*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2005 E 05729668 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 1730327**

(54) Título: **Electrólisis de vapor**

(30) Prioridad:

**26.03.2004 GB 0406818**
**14.12.2004 GB 0427329**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**20.08.2014**

(73) Titular/es:

**THE UNIVERSITY COURT OF THE UNIVERSITY OF ST. ANDREWS (100.0%)**
**NORTH HAUGH**
**ST. ANDREWS, FIFE KY16 9SR, GB**

(72) Inventor/es:

**IRVINE, JOHN THOMAS SIRR;**
**KRUTH, ANGELA;**
**SAVANIU, CRISTIAN DANIEL y**
**TAO, SHANWEN**

(74) Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Electrólisis de vapor

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la producción de hidrógeno, y más particularmente a la producción de hidrógeno por medio de electrólisis de vapor de alta temperatura con eficacia mejorada y coste reducido.

Hidrógeno se está convirtiendo en un combustible cada vez más importante. Se han desarrollado varios procesos para la producción del mismo que incluyen, entre otros, el reformado de vapor de gas natural y por medio de gasificación de carbón, y la electrólisis de agua. No obstante, los procesos existentes, poseen varias desventajas que incluyen la eficacia relativamente reducida y costes de producción elevados.

Iwahara y col. en Solid State Ionics, Vol. 77 (1995) páginas 289 a 298 muestran una célula usada para la electrólisis de vapor para la producción de hidrógeno que comprende un electrolito formado a partir de un tubo cerámico de $SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\alpha}$ que tiene un espesor de entre 1 y 1,5 mm. Se cuece platino poroso o níquel sobre una superficie interna del tubo para que funcione como un cátodo y se proporciona paladio poroso sobre la superficie externa del tubo para que funcione como un ánodo. Se monta el electrolito poroso por medio de un envase de vidrio en un tubo cerámico, que alberga la célula y actúa como conducto para la canalización de hidrógeno y oxígeno fuera de la célula.

Es un objetivo de la presente invención evitar o minimizar una o más de las desventajas anteriormente mencionadas.

Ahora se ha descubierto que por medio del uso de una membrana de electrolito conductora de protones, que es sustancialmente no permeable frente a iones de óxido y gas molecular, y es estable a temperaturas elevadas, es posible disociar agua para dar lugar a hidrógeno y oxígeno y al mismo tiempo separar el hidrógeno del oxígeno.

Varios aspectos de la presente invención se definen en las reivindicaciones independientes. Dichas características preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

Se describe un método en la presente memoria para producir hidrógeno que comprende: proporcionar un vapor de alimentación, poner en contacto dicha corriente de alimentación de vapor con una membrana conductora de protones sobre un soporte de un sustrato estable redox poroso, a través de dicho sustrato, siendo dicha membrana sustancialmente no permeable frente a gas molecular y frente a iones de óxido, aplicar un voltaje CC a través de un ánodo acoplado al lado del sustrato de dicha membrana y un cátodo acoplado al otro lado de dicha membrana, para disociar al menos parte de dicha corriente de alimentación de vapor entre las mismas, para dar lugar a hidrógeno y oxígeno en dicho ánodo, permitir que dicho hidrógeno protónico pase a través de dicha membrana y forme hidrógeno molecular en dicho cátodo, y recoger dicho hidrógeno molecular.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo de electrólisis de vapor para producir hidrógeno, que comprende: una membrana densa conductora de protones sustancialmente no porosa frente a gas molecular, estando dicha membrana soportada sobre un sustrato electrónicamente conductor, mecánica y químicamente estable y permeable frente a gas, estando acoplada dicha membrana: en el lado sobre soporte de sustrato a un ánodo para la recogida de un voltaje positivo, y a una entrada de vapor y una salida de oxígeno para alimentar una corriente de alimentación de vapor en el interior de dicho sustrato y expulsar gas de oxígeno liberado a partir del mismo; y en su otro lado a un cátodo para la conexión a un voltaje negativo y una salida de gas de hidrógeno para la expulsión de gas de hidrógeno liberado en dicho cátodo.

Debería apreciarse que en el caso más simple el ánodo puede simplemente formar parte del sustrato que se une a la membrana en la que se emplea un sustrato apropiado, es decir, en la que el material de sustrato es electroquímicamente activo. Alternativamente, el ánodo puede comprender una capa fina de un material diferente interpuesto entre la membrana y el soporte de sustrato.

Con la presente invención, el proceso de producción de hidrógeno se simplifica de forma sustancial, mientras que se dispone de una eficacia relativamente elevada, y usa un aparato de construcción relativamente rentable. El proceso proporciona gas de hidrógeno que se encuentra libre de oxígeno, vapor y otros gases, evitando de este modo la necesidad de cualquier separación de gases aguas abajo. También la electrólisis y la separación de gas de hidrógeno se puede conseguir sin necesidad de cualquier catalizador de metal precioso costoso o similar.

Se conocen varios materiales conductores de protones en la técnica que son estables, en mayor o menor medida, a temperaturas elevadas. En general, la electrólisis de vapor se lleva a cabo a temperaturas de alrededor de 900 a 1000 ºC. Una ventaja particular de la presente invención es, no obstante, que la electrólisis de vapor se puede llevar a cabo a temperaturas significativamente más bajas, por ejemplo, de 500 a 700 ºC, de manera que los materiales y la construcción usados se pueden simplificar significativamente y se puede reducir el coste. En general, los

materiales conductores de protones apropiados comprenden un material que permite la disociación reversible de agua para dar lugar a su estructura reticular con el fin de formar vehículos protónicos en la misma. Con frecuencia, dichos materiales son pervosquitas deficientes en oxígeno de fórmula $ABO_{3-d}$ en la que A y B representan elementos metálicos que ocupan los sitios A y B de la estructura reticular de perovsquita y $\delta$ representa el grado de deficiencia de oxígeno.

Los materiales preferidos particulares que se pueden mencionar incluyen "$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ (BCY10), $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ (BZY) y miembros de la solución de sólidos, $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{2,95}$ (BCZY) o los análogos de las fases anteriormente mencionadas con lantánidos tales como Gd, Nd o Yb en lugar de Y y tales fases con grados más altos de sustitución tales como $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,95}$ (BCY20), $Sr_3CaZr_{0,5}Ta_{1,5}O_{8,75}$ (SCTZO) y $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$ (BCN18) así como materiales compuestos de dichos materiales. De este modo, por ejemplo, se puede usar una membrana que comprende una capa de BCY10 que tiene un rendimiento electroquímico relativamente elevado (en términos de conducción de protones) en contacto con el sustrato sobre el lado de hidrógeno, con una capa protectora externa de SCZTO que tiene una mejor estabilidad- especialmente frente a la degradación química por medio de $CO_2$ de la atmósfera. Similarmente, sobre un electrolito sobre soporte del lado oxidante, $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ (BCY10) se puede proteger frente a la atmósfera de alto contenido de vapor por medio de una capa de material tal como SCZTO o BZY.

Como se ha indicado anteriormente, también es importante que la membrana debería ser sustancialmente impermeable frente a gas molecular. Por consiguiente, el material de la membrana también necesita estar en forma no porosa sustancialmente densa. La membrana también es sustancialmente impermeable frente a iones de óxido.

Con el fin de maximizar la eficacia del dispositivo de electrólisis, la resistividad de la membrana debería mantenerse en el valor más bajo posible. De manera deseable, por tanto, la membrana debería ser tan fina como resulte razonablemente practicable. Preferentemente, el espesor de membrana no es mayor de 25 $\mu$m, de manera ventajosa de 1 a 25 $\mu$m, del modo más preferido de 3 a 15 $\mu$m.

También es importante que la membrana debe permanecer unida de forma estable al soporte de sustrato en las condiciones de operación de alta temperatura del dispositivo de electrólisis. Se conocen varios métodos en la técnica para formar películas finas sobre sustratos que incluyen, entre otros: técnicas de sol-gel en las cuales se aplica una suspensión líquida a un sustrato, secado y posteriormente curado; colada en cinta en la cual se proporciona el material de membrana en forma de polvo intercalado en el interior de una cinta polimérica que se coloca sobre la superficie del sustrato y se trata térmicamente para formar una película sustancialmente continua de material de membrana; deposición de vacío en la cual se proporciona el material de membrana en forma de polvo suspendido en un vehículo líquido y se coloca sobre la superficie del sustrato y se extrae al interior de su superficie por medio de vacío aplicado en un lugar separado del sustrato poroso, y posteriormente se trata térmicamente para formar una película sustancialmente continua de material de membrana en la superficie del sustrato, etc. Se aprecia, con relación a dichos procesos, que, de acuerdo con la práctica normal, el tamaño de partícula del material de membrana aplicado a la superficie del sustrato poroso no debe ser significativamente menor que el tamaño de poro del sustrato, con el fin de minimizar la penetración de las partículas en el interior del sustrato. Usando dichas técnicas, los inventores han obtenido de manera satisfactoria películas de membrana conductora de protones ($Sr_3CaZr_{0,5}Ta_{1,5}O_{8,75}$) sobre sustratos conductores porosos (Ni:YSZ y LSM, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$) con espesores de película dentro del intervalo de 3 a 100 micrómetros, dependiendo del número de capas depositadas.

Se prefieren especialmente las membranas de materiales basados en $BaZrO_3$ ya que estos son estables y exhiben una elevada conductividad de protones. Estos materiales tienen, no obstante, que sinterizarse a una temperatura por encima de 1600 ºC lo que dificulta mucho el hallazgo de materiales de electrodo apropiados que tengan un punto de fusión tan elevado sin experimentar reacciones químicas significativas con el electrolito basado en $BaZrO_3$. No obstante, por medio del uso de un coadyuvante de sinterización tal como ZnO, es posible reducir sustancialmente la temperatura de sinterización, al tiempo que se obtiene todavía un producto de elevada densidad y se mantienen sustancialmente las propiedades deseadas de elevada conductividad de protones y estabilidad. Más particularmente, los inventores han descubierto que por medio del uso de una cantidad relativamente pequeña de ZnO - normalmente aproximadamente un 1 % en peso/peso, es posible reducir la temperatura de sinterización de $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-x/2}$ desde aproximadamente 1700 ºC hasta aproximadamente 1300 ºC, aunque de manera deseable se debe usar normalmente una temperatura de sinterización de al menos 1350 ºC, y obtener un material de elevada densidad con una densidad relativa del orden de un 96 %.

En general, los coadyuvantes de sinterización apropiados comprenden $Al_2O_3$, $Bi_2O_3$ y ciertos óxidos de elementos de la primera fila de transición tales como $TiO_2$, $Fe_2O_3$, CoO, CuO, etc, que se usan comúnmente como coadyuvantes de sinterización para obtener materiales conductores iónicos densos tales como circonia estabilizado con itria (YSC) y ceria dopado con gadolinia (CGO).

Con el fin de disponer de un efecto significativo de reducción de la temperatura de sinterización, generalmente, resulta necesario usar una cantidad mínima de coadyuvante de sinterización. Esto se puede determinar fácilmente por medio de ensayo y error y es normalmente del orden de 0,1 a 0,5 % en peso/peso. Con el fin de evitar la distorsión significativa de la estructura del material de membrana y los efectos adversos sobre sus propiedades de

estabilidad y conducción de protones, generalmente resulta deseable minimizar la cantidad de coadyuvante de sinterización - al tiempo que se mantiene una reducción útil de la temperatura de sinterización. De manera deseable, se debería usar no más de un 5 % en peso/peso, preferentemente no más de un 2 % en peso/peso, de coadyuvante de sinterización.

Normalmente, el mecanismo de sinterización se debe a la formación de fases de bajo punto de fusión entre el coadyuvante de sinterización y los óxidos constitutivos, que rebajan la temperatura de sinterización. Alternativamente, el coadyuvante de sinterización penetra en la estructura reticular de óxido y produce una fase de bajo punto de fusión que experimenta sinterización de manera más sencilla. En cualquier mecanismo, se puede perder el coadyuvante de sinterización durante la sinterización. Sin pretender en modo alguno restringir el alcance de la presente invención, se piensa que en este caso parece que el coadyuvante de sinterización actúa como agente de impurificación que esencialmente sustituye parte de los iones de sitio-B y se forma la solución de solidos $BaZr_{1-1x-z}Y_xM_zO_{3-z-x/2}$ en la que M representa un metal de impurificación y Z representa el nivel sustitución de ión del sitio-B y está normalmente dentro del intervalo de 0,05 a 0,25, preferentemente de al menos 0,1. Agentes de impurificación apropiados incluyen uno o más óxidos de M = Al, Ti, Bi, B, Mn, Mg, Zn, Co, Ni, Fe, Cu, especialmente Zn. Se pueden añadir los elementos mencionados a materiales en forma de óxido, carbonato, nitrato, cloruro, carburo, nitruro, etc, y, por medio de cualquier método tal como reacción en estado sólido, proceso de sol-gel o cualquier forma y tecnología conocida en la materia. Se aprecia que determinados coadyuvantes de sinterización son más eficaces que otros y que ciertos coadyuvantes de sinterización requieren sus concentraciones más elevadas. En esta conexión, los óxidos dopados con Zn son coadyuvantes de sinterización de baja temperatura particularmente buenos. Preferentemente, se usa ZnO sustancialmente puro. En general, la cantidad de agente de impurificación usado puede ser de un 0,1 a un 5 % en peso/peso, preferentemente de un 0,5 a un 3 % en peso/peso. En el caso de Zno, se usa convenientemente aproximadamente un 1 % en peso/peso de ZnO.

Similarmente, el uso de dicho coadyuvantes de sinterización resulta beneficioso con otro material de membrana tal como Cerato de Bario e Ytrio y especialmente Zirconato y Cerato de Bario y Ytrio que combina rendimiento de estabilidad y conductividad.

Varios materiales eléctricamente conductores y porosos que son estables a temperaturas elevadas usados en los dispositivos de electrólisis de vapor ya se conocen en la materia, y se pueden usar para el soporte de sustrato en la presente invención. Generalmente, materiales apropiados comprenden materiales cerámicos metalizados o un óxido conductor mixto que tiene una conductividad eléctrica no menor de 10 $Scm^{-1}$, preferentemente no menor de 100 $Scm^{-1}$, a la temperatura de operación de la electrólisis de vapor. Materiales de sustrato apropiados particulares que se pueden mencionar incluyen materiales cerámicos metalizados tales como $CuAl_2O_3$ u óxidos conductores mixtos tales como $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM), LSM dopado con cromo (es decir, $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,5}O_3$) o $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-d}$ (LSCF).

Como se ha indicado anteriormente, generalmente el soporte de sustrato requiere ser suficientemente poroso para facilitar la penetración de las moléculas de vapor en la membrana y para facilitar la expulsión de las moléculas de oxígeno que abandonan la membrana. En general, por tanto, el tamaño de poro no debería ser menor de 0,5 μm, y de manera conveniente de 0,5 a 10 μm. De manera deseable, la porosidad es de un 30 a un 60 %, preferentemente de un 40 a un 50 %. Cuando se proporciona un ánodo discreto entre la membrana y el sustrato, se aprecia que en tales casos la membrana se encuentra soportada indirectamente por el sustrato. Generalmente, en tales casos se deposita la capa de ánodo sobre el sustrato, y posteriormente se deposita la capa de membrana sobre la capa de ánodo. Se conocen varias técnicas en la materia, incluyendo las descritas en alguna parte de la presente memoria, para producir capas de películas finas sobre sustratos de varios tipos.

Como se ha comentado anteriormente, una capa fina (generalmente de 10 a 100 μm, preferentemente de 30 a 50 μm) del propio soporte del sustrato puede funcionar de manera apropiada como el ánodo del aparato electrolítico, (en el que el material de sustrato es electroquímicamente activo), y se conecta al suministro de voltaje por medio de un colector de corriente de metal poroso de manera generalmente conocida. Generalmente, se requiere que el cátodo sea suficientemente poroso para facilitar la salida de las moléculas de hidrógeno a partir de la membrana. En general, por tanto, el tamaño de poro no debería ser menor de 0,5 μm, y de manera conveniente de 0,5 a 10 μm. De manera deseable, la porosidad es de un 30 a un 60 %, preferentemente de un 40 a un 50 %. Se puede proporcionar el cátodo sobre la superficie del electrolito de membrana por medio de pintura, serigrafía o revestimiento de sol-gel, y se conecta al suministro de voltaje por medio de un colector de corriente de metal poroso de manera generalmente conocida. Los cátodos apropiados son, de manera conveniente, de un metal de transición tal como platino o paladio de corriente de metal poroso, o un oxido metálico sinterizado de Ni de un metal de transición y un electrolito conductor de protones. Se conocen en la materia varios óxidos conductores mixtos que se pueden usar, incluyendo materiales de óxido de perovsquita tales como los divulgados en el documento WO 2004/013925.

Uno de los beneficios de la invención es que las bajas temperaturas de trabajo permiten el uso de metales colectores de corriente menos costosos tales como acero que, si se desea, puede dotarse de revestimientos de película protectora eléctricamente conductora, por ejemplo, cromo, (así como también evitar el uso de catalizadores costosos de metal precioso, etc.).

El conjunto de membrana sobre soporte de sustrato, electrodo, y colector de corriente se puede aislar eléctricamente del suministro de gas y de las tuberías de salida y cualquier alojamiento externo, que generalmente están formados por un metal, por ejemplo, acero, por medio de un material cerámico y vidrio de alta temperatura tal como silicato de bario o un cemento de alta temperatura.

Como se ha indicado anteriormente, se puede llevar a cabo la electrólisis de vapor en un intervalo de temperaturas diferentes. También se comprende que las temperaturas elevadas tienen la ventaja de reducir la entrada necesaria de energía eléctrica directa. No obstante, es una característica clave de la presente invención que permite el uso de temperaturas más bajas que las que se han usado hasta el momento en la electrólisis de vapor, lo que a su vez permite el uso de materiales y formas de construcción significativamente más económicos. También es importante evitar el uso de temperaturas elevadas ya que estas pueden dar como resultado el desarrollo de conductividad de ión de óxido en la membrana e incluso la permeabilidad frente a moléculas de agua. Preferentemente, se usa una temperatura de operación de 400 a 800 ºC, del modo más preferido de 500 a 700 ºC.

En general, resulta conveniente usar un suministro de vapor a una temperatura sustancialmente igual a la temperatura de operación deseada en al membrana. También es posible, suministrar vapor a una temperatura baja y calentar la membrana sobre soporte de sustrato, por ejemplo, usando un horno de gas combustible o eléctrico externo (de manera conveniente hidrógeno).

Se comprenderá también que el voltaje requerido para aplicar a través de la membrana para un flujo de hidrógeno dado depende de la resistencia eléctrica de la membrana, y de cualquier sustrato de soporte empleado. A su vez, la resistencia eléctrica depende de los materiales particulares usados, así como también de su espesor, y la temperatura de operación usada. Por consiguiente, resulta deseable que la membrana debe ser tan fina como resulte razonablemente practicable, es decir, mientras que mantenga la estanqueidad frente a gases y la integridad estructural en las condiciones de operación usadas. Normalmente, los inventores han descubierto que los niveles/tasas útiles de electrólisis se pueden obtener con un voltaje aplicado del orden de 1,1 a 1,2 V cuando se usa una membrana conductora de protones ($BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$, $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$, etc) que tiene un espesor de aproximadamente 25 μm.

Se puede proporcionar la corriente de alimentación al aparato de electrólisis a presión ambiental. Generalmente, los generadores de vapor, proporcionan vapor a presiones super-atmosféricas y el uso de dichas presiones elevadas - normalmente de hasta 10 bar o incluso 100 bar - tiene la ventaja de aumentar la eficacia.

Generalmente, la corriente de alimentación de vapor se suministra al módulo por medio de una tubería conectada con el módulo de manera que se hace pasar la corriente de alimentación a través de la superficie del sustrato y posteriormente se produce el transporte del vapor no disociado junto con el oxígeno producido. En el lado del cátodo, generalmente también se expulsa el gas de hidrógeno producido por medio de una tubería apropiada. La tubería (y de manera conveniente también cualquier soporte externo tal como un colector de distribución o alojamiento, para la membrana con soporte de sustrato) puede estar formada de cualquier material conocido en la materia, pero de manera conveniente puede ser de acero o alúmina, o similar.

Generalmente, la corriente de alimentación de vapor se pone en contacto con el soporte de sustrato, haciendo pasar su flujo a través de su superficie expuesta.

Las características adicionales preferidas y las ventajas de la presente invención aparecerán a partir de la siguiente descripción detallada proporcionada a modo de ejemplo de algunas realizaciones preferidas descritas con referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

La Figura 1 es una sección esquemática a través de un módulo de dispositivo de electrólisis de vapor de la invención; y
La Figura 2 es una vista en perspectiva de un interconector de colector de distribución para un dispositivo de electrólisis de módulos múltiples.

La Figura 1 es un módulo 1 de dispositivo de electrólisis de vapor de la invención montado en un colector de distribución 2 y acoplado a tuberías 3, 4 de flujo de gas en sus lados 5, 6 de ánodo y cátodo, respectivamente. Con más detalle, el módulo 1 comprende una membrana 7 conductora de protones no porosa, densa y gruesa de BCY10 o BCN18 depositado sobre un sustrato 8 de LSM grueso de 2 mm que tienen un 40 % de porosidad y generalmente un tamaño de poro dentro del intervalo de 0,5 a 10 μm.

Sobre la cara externa 9 de la membrana 7 (lejos del soporte de sustrato 8) se proporciona un cátodo de platino metálico poroso o un electrodo de hidrógeno 10, en cuya parte superior se proporciona un colector 11 de corriente de malla metálica de acero conectado 12 al polo negativo 13 de un suministro 14 de voltaje CC. En la cara externa 6 del lado del ánodo del sustrato 8 se proporciona un colector 15 de corriente de malla metálica de acero conectado 16 al polo positivo 17 del suministro 14 de voltaje CC, de forma que se aplica un voltaje positivo a una capa fina (espesor de 30 μm) del sustrato 8 adyacente a la membrana 7, que funciona como un ánodo o un electrodo de vapor. El módulo 1 se aísla eléctricamente del colector 2 de distribución de acero y las tuberías 3, 4 por medio de un

precinto 19 cerámico y de vidrio de silicato de bario de alta temperatura.

La tubería 4 de lado de ánodo tiene un ramal de entrada 4a a través del cual se alimenta la corriente 20 de alta temperatura y se hace pasar a través de la cara 6 externa expuesta de lado de ánodo del sustrato 8. Cualquier vapor no disociado 21, junto con el oxígeno 22 producido por medio de disociación electrolítica de la corriente de alimentación de vapor, se expulsan por medio de un ramal de salida 4b de la tubería 4 de lado de ánodo. Se usa la tubería 3 de lado de cátodo para expulsar el gas de hidrógeno 23 liberado en el cátodo 10.

Durante el uso del módulo anterior, tiene lugar el siguiente proceso:

en el ánodo $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$
en el cátodo $4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2$

La Figura 2 muestra una parte del dispositivo de electrólisis de vapor a gran escala que comprende un interconector 24 de colector de distribución que monta módulos múltiples 1 tal como los de la Figura 1.

Ejemplo 1 - Preparación del Material de Membrana Conductora de Protones.

Se preparó un polvo concreto de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ por medio de un método de reacción en estado sólido. Por ejemplo, se secaron 9,8675 g de $BaCO_3$, 4,9288 g de $ZrO_2$ y 1,1281 g de $Y_2O_3$ a 500-700 ºC antes de mezclarlos y de la molienda en molino de bolas en un recipiente de circonia con bolas de circonia. Se sometió la mezcla a combustión a 1400 ºC durante 10 horas.

Se mezcló la cantidad requerida de coadyuvante de sinterización junto con el polvo tal y como se había sometido a combustión, se molió en molino de bolas durante 15 minutos dos veces, posteriormente se comprimió para dar lugar a microgránulos que tenían un diámetro de 13 mm, antes de someterlo a combustión a 1350 ºC. Se usó ZnO puro como coadyuvantes de sinterización y se obtuvo un microgránulo de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ denso. Para minimizar el efecto de adición de ZnO sobre las propiedades tales como su conductividad, se mantuvo la cantidad de ZnO añadido en un valor mínimo. No obstante, menos de un 1 % en peso de ZnO, requiere una temperatura elevada con el fin de sinterizar de manera eficaz los microgránulos de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$.

Con la adición de únicamente un 1 % en peso/peso de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ se pueden sinterizar fácilmente los microgránulos a una temperatura tan baja como 1350 ºC. Se obtuvo una densidad relativa de un 96 % tras la combustión de los microgránulos de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ a 1350 ºC durante 10 horas con la adición de un 1% en peso de ZnO. Con fines de comparación, también se sometieron a combustión microgránulos comprimidos desde 1400 ºC/ 10 h de polvo de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ sin nada de ZnO, a 1350 ºC durante 10 horas junto con los microgránulos con un 1 % en peso de coadyuvante de sinterización de ZnO. Se descubrió que el último tenía una densidad relativa mucho más baja de únicamente aproximadamente un 68 % y se fisuró para dar lugar a polvos tras la exposición al aire juntos durante unos pocos días.

Ejemplo 2 - Preparación del Material de Membrana usando una reacción directa en estado sólido para incorporar cinc en el interior de la estructura reticular.

Se preparó $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,16}Zn_{0,04}O_{2,88}$ usando 9,8675 g de $BaCO_3$, 4,3030 g de $CeO_2$, 1,8483 g de $ZrO_2$, 0,9032 g de $Y_2O_3$ y 0,1627 g de ZnO, que se mezclaron juntos y se sometieron a molienda de bolas a velocidad elevada en un recipiente de circonia que contenía bolas de circonia durante 15 minutos dos veces con adición de acetona. Se secó la mezcla para retirar la acetona, posteriormente se sometió a pre-combustión a 1100 ºC durante 2 horas. Se comprimieron los polvos recién sometidos a combustión para dar lugar a microgránulos de 13 mm de diámetro o se sometieron a combustión a 1300 ºC durante 10 horas. Se obtuvieron microgránulos densos con densidad relativa mayor de un 96 % por medio del presente proceso. Este ejemplo muestra que $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,16}Zn_{0,04}O_{2,88}$ experimentó sinterización completa a 1300 ºC por medio de la introducción de una pequeña cantidad de cinc en el sitio-B y que ZnO es un coadyuvante de sinterización eficaz para la sinterización a baja temperatura de perovsquitas basadas en $BaCeO_3$ y $BaCe(Zr)O_3$.

Ejemplo 3 - Propiedades del Metal de Membrana.

Se midió la conductividad del material obtenido en el Ejemplo 2 por medio de espectroscopia de impedancia y se comprobó que la conductividad total era comparable de manera favorable con los datos anteriores que se muestran en la Figura 3. Se investigó un microgránulo de material (espesor de 1,453 mm) en una célula de concentración con electrodos de platino entre hidrógeno y oxígeno haciéndolo pasar a través de agua a temperatura ambiente.

Ejemplo 4 - Fabricación de una membrana de película fina conductora de protones y densa sobre un sustrato poroso.

Se prepararon sustratos $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM) porosos por medio de colada en cinta. La mezcla líquida usada para la colada en cinta consiste en polvo de LSM de tamaño sub-micrónico comercial (Praxair), polvo de grafito usado

como sustancia formadora de poros, una mezcla (3:1) de etil metil cetona y etanol como disolvente; polietilen glicol y ftalato de di-n-butilo como dispersante y plastificante, respectivamente y aglutinante de resina de polivinil butiral (comercialmente disponible como Butvar® B-98). Se molió con bolas la mezcla que comprendía polvo, disolvente (mezcla 1:1 con respecto al polvo) y la sustancia formadora de poros (un 40 % en peso) durante la noche sobre un molino de bolas con rodillos usando bolas de circonia para romper los conglomerados y reducir el tamaño de partícula. Posteriormente, se añadieron los aditivos orgánicos (dispersante, plastificante y aglutinante, también en un 40 % en peso con respecto a LSM) y se mezcló la suspensión en un agitador eléctrico durante media hora. Se supone que los aditivos orgánicos aumentan la viscosidad de la suspensión y añaden resistencia y flexibilidad a la cinta verde. Se lleva a cabo una molienda de bolas posterior durante 4 horas para la homogeneización de la suspensión. A continuación, se usó la suspensión para la deposición de la cinta verde usando una máquina de colada en cinta y se cortaron las cintas secas resultantes, se superpusieron y se cortaron discos de 2,5 cm de diámetro. Posteriormente, se sometieron los discos a combustión con una tasa de rampa lenta de 0,5 ºC a 1000 ºC para la combustión de los residuos orgánicos, se mantuvieron durante 5 horas y posteriormente se sometieron a combustión a 1300 ºC para sinterizar y aumentar la resistencia mecánica. Los discos de LSM porosos de 2 cm de diámetro presentan alrededor de un 50 % de porosidad y una distribución bastante uniforme de poros de tamaño micrónico dentro de la estructura. En la mayoría de los casos, se depositó una capa fina de $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,5}O_{3-x}$ (LSCM) como capa de amortiguamiento por medio de revestimiento por pulverización para evitar la reacción entre el sustrato de LSM y el electrolito de $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,16}Zn_{0,04}O_{3-\delta}$ (BCZZY). Se preparó la suspensión usada para la pulverización de manera similar a como se hizo anteriormente, aumentando la cantidad de disolvente usado. Se colocan los sustratos así preparados sobre una placa caliente y se mantuvieron a aproximadamente 300-350 ºC mientras se pulverizaron aproximadamente 10 ml de suspensión de electrolito (2 g de BCZZY ultrasónicamente dispersado en una mezcla que contenía 35 ml de etanol) sobre el sustrato usando un cepillo de aire. Durante la deposición, se debe garantizar que la suspensión golpea la superficie del sustrato mientras se encuentra húmeda, lo que permite que el disolvente restante se disipe al interior del sustrato poroso antes de la evaporación y evitando la agrupación de la solución. Posteriormente, se sinteriza la bicapa verde hasta 1325-1350 ºC durante 5 horas usando un disco de alúmina colocado sobre la parte superior del electrolito con el fin de garantizar la planicidad del conjunto. La estructura resultante fue un sustrato de LSM poroso depositado con una capa muy fina, menos porosa de LSCM y una película densa de BCZZY de aproximadamente 10-40 micrómetros de espesor. La figura 5 muestra una microfotografía de barrido electrónico de un corte transversal a través de una muestra de la estructura.

Ejemplo 5 - Ensayo de laboratorio de un conjunto de dispositivo de electrólisis de vapor con una membrana BCZZY

Generalmente, se preparó un conjunto de sustrato LSM-BCZZY-membrana similar al que se muestra en la Figura 1 por medio de colada en cinta (sustrato) y revestimiento por pulverización (membrana) como se describe en el Ejemplo 4 anterior. La membrana-BCZZY fue de aproximadamente 40 μm de espesor y estaba provista de un cátodo de paladio. En el cátodo se proporcionó un colector de corriente/ánodo de malla metálica de platino. La corriente de alimentación de vapor (al cátodo) usó un suministro de oxígeno puro como vehículo para el vapor con el fin de evitar la posible contaminación de los componentes celulares.

La presión parcial de vapor de la corriente de alimentación de vapor se controló por medio de borboteo del gas a través de un baño de agua que se mantuvo a temperatura ambiente en este caso, logrando una presión parcial de vapor de 0,022 bar y proporcionando una composición de gas de un 2,2 % en volumen de $H_2O$ y un 97,8 % en volumen de $O_2$ al ánodo. Similarmente, se borboteó una mezcla de gas que comprendía hidrógeno y argón a través de agua ambiente para suministrar un gas que tenía una composición de un 2,2 % en volumen de $H_2O$, un 0,5 % en volumen de $H_2$ y un 92,8 % en volumen de Ar al cátodo. Normalmente, cada uno de los flujos de gas se ajustó a 200 $ml/cm^3$.

Se determinó la cantidad de hidrógeno producido a partir del potencial sobre un sensor de oxígeno y circonia usando la ecuación de Nerst y la constante de equilibrio de disociación de agua como se detalla a continuación en las ecuaciones (1) y (2). Se colocó el sensor de oxígeno y circonia en el flujo de gas de salida y se mantuvo a una T = 766 ºC. A una corriente aplicada de cero y una temperatura de célula de electrólisis de 605 ºC, las presiones parciales de gas en la mezcla de gas fueron $pO_2$ = 1,125 x $10^{-20}$ bar, $pH_2O$ = 0,0223 bar y $pH_2$ = 0,0496 bar (a 766 ºC). Cuando se aplicó una corriente constante de 15 mA a la célula de electrolisis, el cambio de potencial, E, de la célula se muestra en la Figura 6. A partir del rendimiento de voltaje, EMF, del sensor de circonia, y usando las ecuaciones (1) y (2) siguientes, se calculó que $pO_2$ disminuyó hasta 9,840 x $10^{-21}$ bar, lo que correspondió a un aumento de $pH_2$ hasta 0,0531 bar y una conversión de aproximadamente un 16 % del vapor que se encontraba presente en la mezcla de gas suministrada al ánodo, para el gas de hidrógeno liberado en el cátodo.

$$EMF = (RT/4F)\log_e(P_1(O_2)/P_2(O_2)) \qquad (1)$$

$$K_f = p(H_2O)/(p(H_2)\cdot(p(O_2))^{1/2}) \qquad (2)$$

en la que E, R, T y F representan el voltaje celular, la constantes de Gas, la temperatura y la constante de Faraday,

respectivamente y $K_f$ es la constante de equilibrio termodinámico para la disociación de agua en hidrógeno y oxígeno, $H_2O$ $H_2 + O_2$.

Referencias (para la Figura 3).

[1] Kreuer KD, Aspectos of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of pervoskite-type oxides SOLID STATE IONICS 125 (1-4): 285-302 OCT 1999.
[2] STEELE BCH, OXYGEN CONDUCTORS AND THEIR TECHNOLOGICAL APPLICATIONS MAT SCI ENG B-SOLID 13(2): 79-87 MAR 30 1992
[3] ISHIHARA T, MATSUDA H, TAKITA Y, DOPED LAGA03 PEROVSKITE-TYPE OXIDE AS A NEW OXIDE IONIC CONDUCTOR, J AM CHEM SOC 116 (9): 3801-3803 MAY 4 1994.
[4] Katahira K, Matsumoto H, Iwahara H, Koide K, A solid electrolyte steam sensor with an electrochemically supplied hidrogen standard using proton-conducting oxides, SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL, 67 (1-2): 189-193 AGO 10 2000.
[5] Bohn HG, Schober T, Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor BaZr0,9U0,1O2,95 J AM CERAM SOC 83(4): 768-772 ABR 2000.
[6] Snijkers FMM, Buekenhoudt A, Cooymans J, Luyten JJ, Proton conductivity and phase composition in BaZr0,9Y0,1O3-delta, SRIPTA MATERIALIA, 50 (5): 655-659 MAR 2004.
[7] Ryu KH, Haile SM, Chemical stability and proton conductivity of doped BaCe03-BaZrO3 solid solutions SOLID STATE IONICS 125 (1-4): 355-367 OCT 1999.
[8] Scheller T, Schnober T, Chemical solution deposition prepared dense proton conducting Y-doped BaZr03 thin films for SOFC and sensor devices SOLID STATE IONICS 164 (3-4): 131-136 NOV 2003.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para producir hidrógeno que comprende: proporcionar una corriente de alimentación de vapor en un lado de un sustrato estable redox poroso, poner en contacto dicha corriente de alimentación de vapor con una membrana conductora de protones que se encuentra soportada sobre el otro lado de dicho sustrato estable redox poroso, a través de dicho sustrato, siendo dicha membrana sustancialmente no permeable frente a gas molecular y iones de óxido, aplicar un voltaje CC a través de un ánodo acoplado al lado del sustrato de dicha membrana y un cátodo acoplado al otro lado de dicha membrana para disociar al menos parte de dicha corriente de alimentación de vapor entre las mismas, para dar lugar a hidrógeno y oxígeno en dicho ánodo, permitir que dicho hidrógeno protónico pase a través de dicha membrana y forme hidrógeno molecular en dicho cátodo y recoger dicho hidrógeno molecular, en donde la membrana comprende un material preparado con el uso de un coadyuvante de sinterización que comprende al menos un óxido dopado con Zn, $Al_2O_3$, $Bi_2O_3$ y/o un óxido de un elemento de transición de la primera fila; y la membrana conductora de protones comprende una perovsquita deficiente en oxígeno de fórmula $ABO_{3-\delta}$ en la que A y B representan elementos metálicos que ocupan los sitios A y B de la estructura reticular de la perovsquita y $\delta$ representa el grado de deficiencia de oxígeno.

2. Un método como el de la reivindicación 1, en el que la electrólisis de vapor se lleva a cabo a una temperatura de 400-800 ºC.

3. Un aparato de dispositivo de electrólisis de vapor para producir hidrógeno, que comprende: una membrana conductora de protones densa sustancialmente no porosa frente a un gas molecular, estando dicha membrana soportada sobre un sustrato electrónicamente conductor, mecánica y químicamente estable, permeable frente a gas, estando dicha membrana acoplada: en el lado soportado sobre el sustrato a un ánodo para la conexión a un voltaje positivo, y a una entrada de vapor y una salida de oxígeno para alimentar una corriente de alimentación de vapor en el interior de dicho sustrato y expulsar el gas de oxígeno liberado a partir de la misma; y en su otro lado a un cátodo para la conexión a un voltaje negativo y una salida de gas de hidrógeno para la expulsión del gas de hidrógeno liberado en dicho cátodo, en donde la membrana comprende un material preparado con el uso de un coadyuvante de sinterización que comprende al menos un óxido dopado con Zn, $Al_2O_3$, $Bi_2O_3$ y/o un óxido de un elemento de transición de la primera fila; y la membrana conductora de protones comprende una perovsquita deficiente en oxígeno de fórmula $ABO_{3-\delta}$ en la que A y B representan elementos metálicos que ocupan los sitios A y B de la estructura reticular de perovsquita y $\delta$ representa el grado de deficiencia de oxígeno.

4. Un aparato como el de la reivindicación 3, en el que el material de sustrato es electroquímicamente activo y el ánodo constituye parte del sustrato que se une a la membrana.

5. Un aparato como el de la reivindicación 3, en el que el ánodo comprende una capa fina de un material diferente interpuesto entre la membrana y el soporte de sustrato.

6. Aparato como el de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que dicho material de membrana está seleccionado entre $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ (BCY10), $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ (BZY) y miembros de la solución de sólidos, $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{2,95}$ (BCZY), o los análogos de las fases anteriormente mencionadas con lantánidos tales como Gd, Nd o Yb en lugar de Y y tales fases con grados más altos de sustitución tales como materiales compuestos de $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,95}$ (BCY20), $Sr_3CaZr_{0,5}Ta_{1,5}O_{8,75}$ (SCZTO) y $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$ (BCN18) de tales materiales.

7. Aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que la membrana está provista de una capa protectora externa.

8. Aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que el espesor de membrana no es mayor de 25 $\mu$m.

9. Aparato de la reivindicación 8, en el que el espesor de membrana es de 3 a 15 $\mu$m.

10. Aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en el que la membrana comprende un material basado en $BaZrO_3$.

11. Aparato de la reivindicación 10, en el que el material basado en $BaZrO_3$ se prepara con el uso de un coadyuvante de sinterización.

12. Aparato de la reivindicación 11, en el que la membrana es $BaZr_{1-x}LnxO_{3-x/2}$, en la que X tiene un valor dentro del intervalo de (0,02) a (0,25) y Ln es un ión de lantánido o La, Y, Sc, y en el que dicha membrana se produce con el uso de aproximadamente un 1 % en peso/peso de coadyuvante de sinterización de ZnO.

13. Aparato de la reivindicación 11, en el que la membrana es de $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,16}Zn_{0,04}O_{2,88}$.

14. Aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 13, en el que el soporte de sustrato es de un material que comprende una cerámica metalizada o un óxido conductor mixto, que tiene una conductividad eléctrica no menor de 10 $Scm^{-1}$ a la temperatura de operación de la electrólisis de vapor.

15. Aparato de la reivindicación 14, en el que dicho material de sustrato está seleccionado entre Cu:$Al_2O_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM), LSM dopado con cromo (es decir, $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$) y $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-d}$ (LSCF).

16. Aparato como el de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 15, en el que el tamaño de poro del soporte de sustrato no es menor de 0,5 μm.

17. Aparato como el de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 16, en el que la porosidad del sustrato es de un 30 a un 60 %.

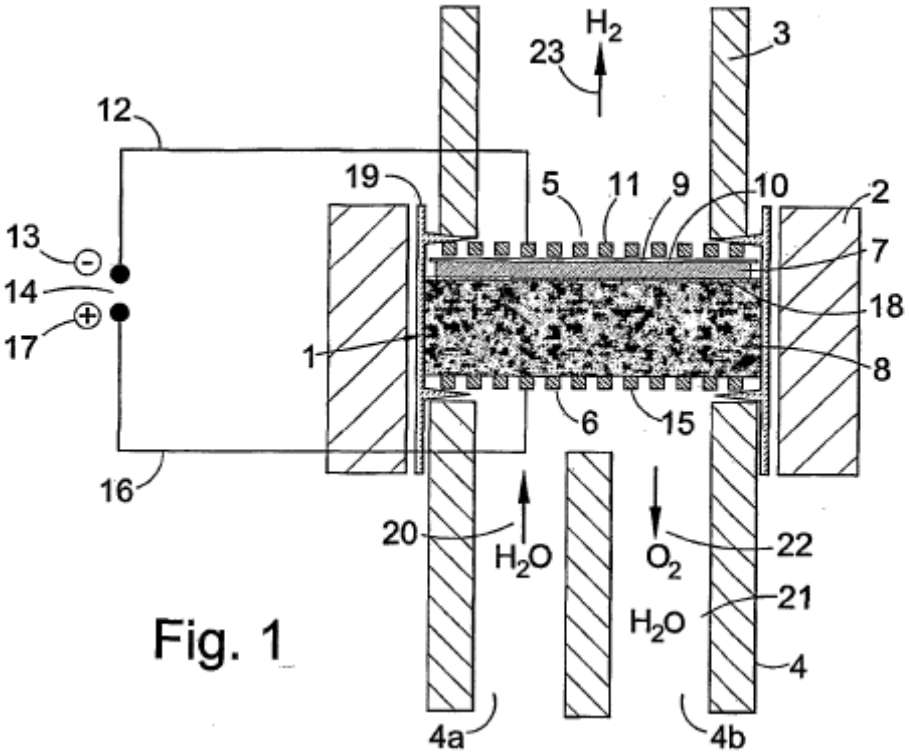

$H_2$
23
3
12
19
5
11
9
10
2
13
7
14
18
17
1
8
6
15
16
20
$H_2O$
$O_2$
22
21
$H_2O$
4
4a
4b

Fig. 1

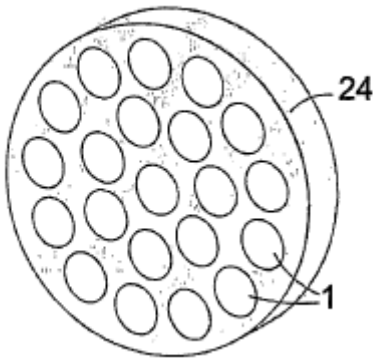
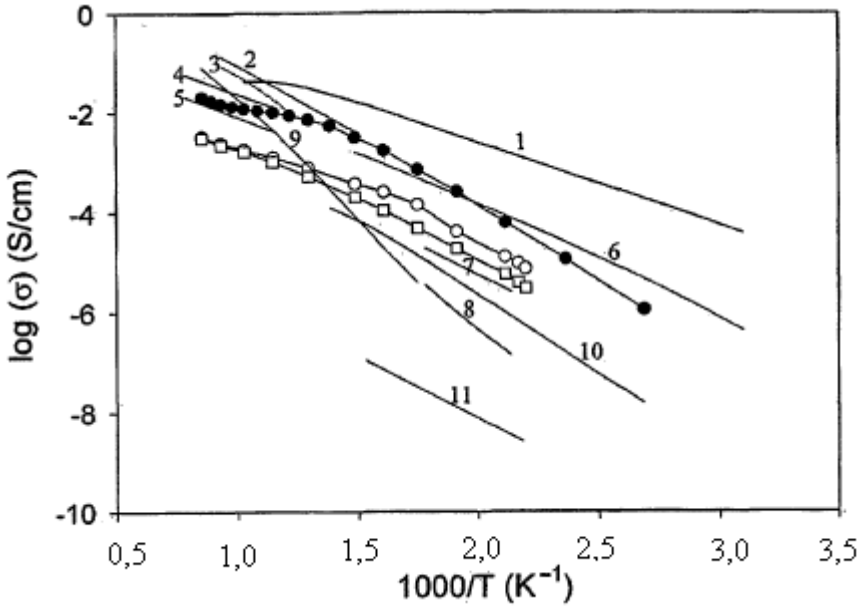

24
1

Fig. 2




**Clave**:

**(1)** $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ **masa (deducido) [1];**
**(2)** $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$**[2] ;** $a_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,95}$ **[3]**
**(4)** $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ **[4]; (5)** $BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{2,95}$ **[4];**
**(6)** $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ **total [5]; (7)** $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ **masa [6];**
**(8)** $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ **total [6]; (9)** $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{2-\delta}$ **(YSZ) [2];**
**(10)** $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Nd_{0,1}O_{3-\delta}$ **[7]; (11)** $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ **total de película [8];**
O $Ba_{0,97}Zr_{0,77}Y_{0,19}Zn_{0,04}O_{3-\delta}$ **masa en 5 % de** $H_2$ **húmedo;**
□ $Ba_{0,97}Zr_{0,77}Y_{0,19}Zn_{0,04}O_{3-\delta}$ **total en 5 % de** $H_2$ **húmedo;**
● $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,16}Zn_{0,04}O_{3-\delta}$ **total en 5 % de** $H_2$ **húmedo**.

Fig 3.

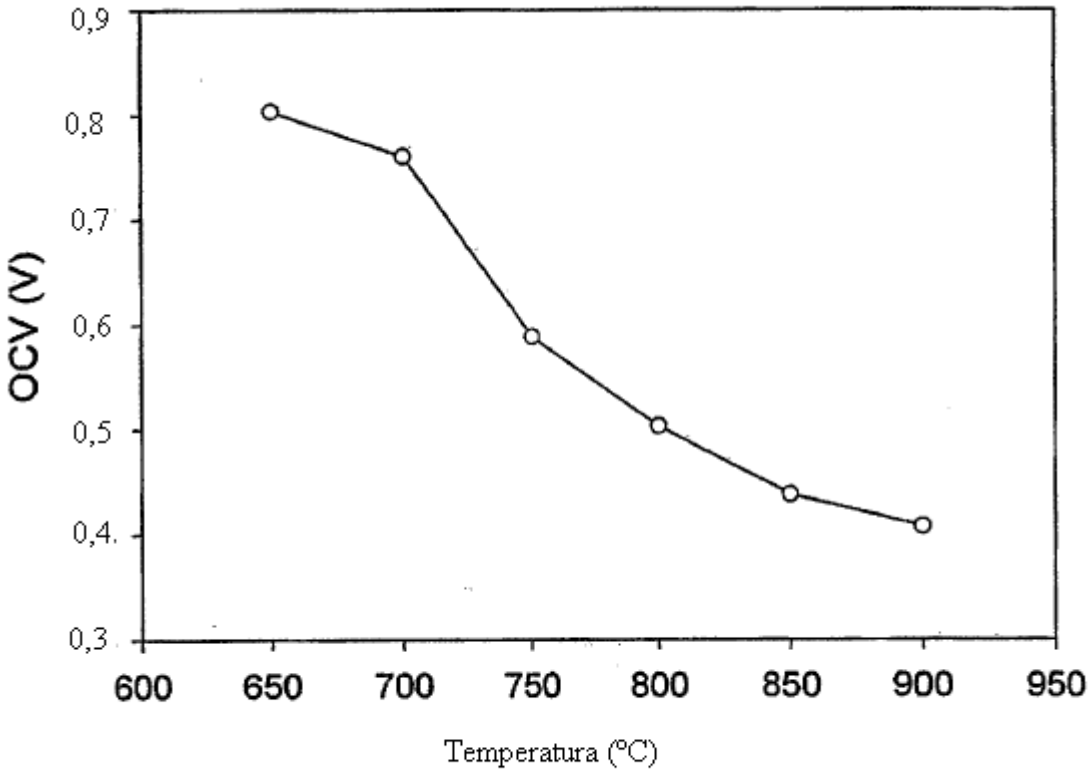

0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
OCV (V)
600
650
700
750
800
850
900
950
Temperatura (°C)

Fig. 4

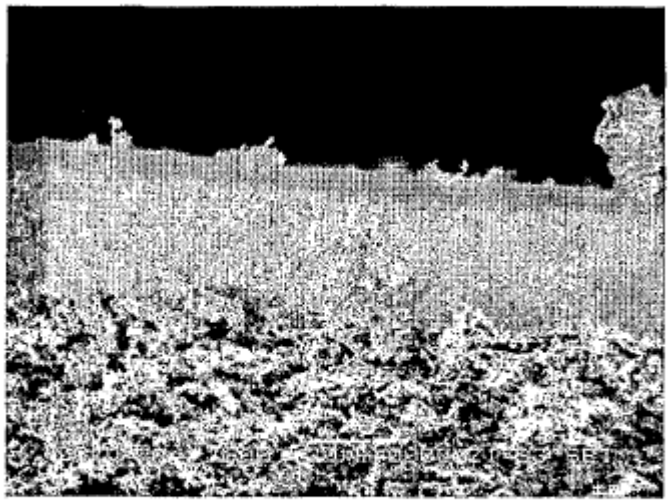


Fig. 5

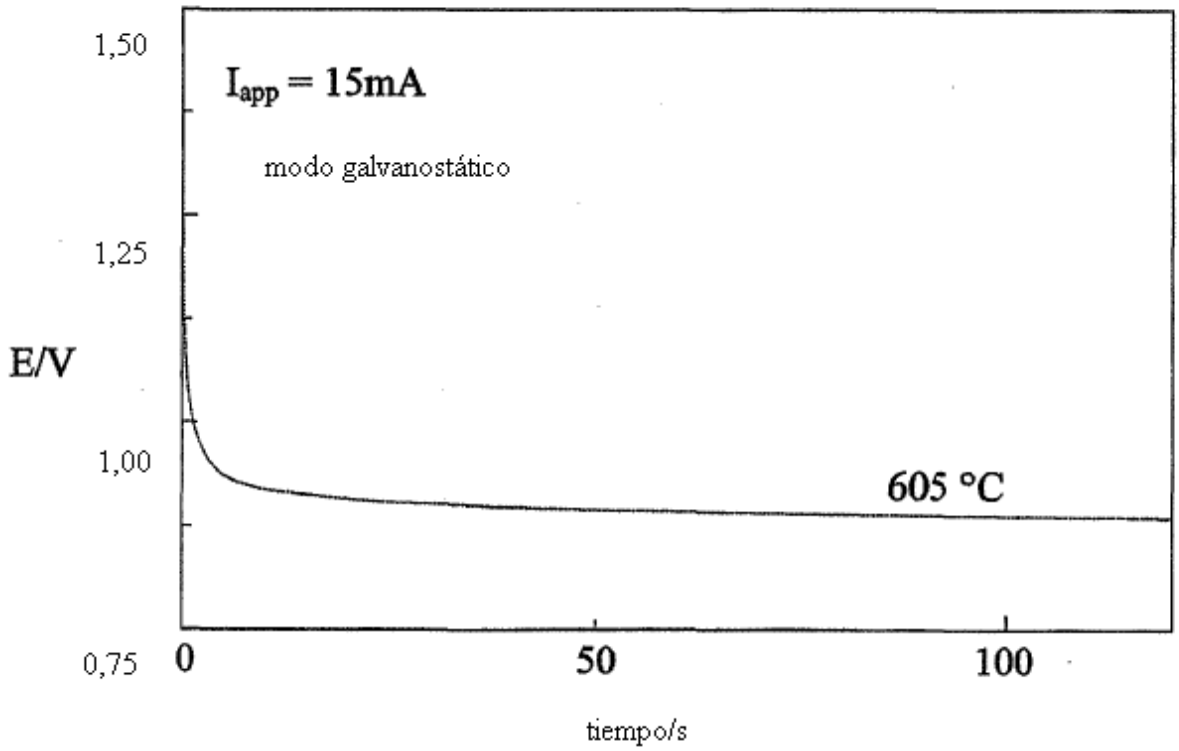

1,50
1,25
1,00
0,75
E/V
$I_{app}$ = 15mA
modo galvanostático
605 °C
0
50
100
tiempo/s

Fig. 6