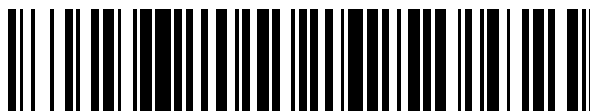


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 004**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/00** (2006.01)

**C25B 9/10** (2006.01)

**B01D 53/32** (2006.01)

**B01J 35/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2011 E 11779080 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2625315**

54 Título: **Celda fotoelectroquímica y procedimiento para descomponer por acción de energía solar un material de partida**

30 Prioridad:

**04.10.2010 AT 16552010**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**01.02.2016**

73 Titular/es:

**NOVAPECC GMBH (100.0%)  
Opernring 19  
1010 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**FLEIG, JÜRGEN;  
AHRENS, MARTIN;  
PONWEISER, KARL;  
HAIDER, MARKUS y  
BRUNAUER, GEORG**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 558 004 T3

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**

Celda fotoelectroquímica y procedimiento para descomponer por acción de energía solar un material de partida

La invención se refiere a una celda fotoelectroquímica para descomponer por acción de energía solar un material de partida, en particular agua o dióxido de carbono, en un gas producto fijado en el mismo, en particular respectivamente hidrógeno o monóxido de carbono, con un conducto de aportación para el material de partida y un conducto de evacuación para el gas producto obtenido, con un primer electrodo a base de un material fotoeléctricamente activo, expuesto a una radiación solar durante el funcionamiento y un segundo electrodo, estando los electrodos conectados entre sí en un circuito de corriente cerrado a través de un conductor de electrones para transportar electrones excitados por la radiación solar en el primer electrodo y un conductor de iones para transportar iones originados en la descomposición del material de partida.

La invención se refiere además a un procedimiento para descomponer por acción de energía solar un material de partida, en particular agua o dióxido de carbono, en un gas producto fijado en el mismo, en particular respectivamente hidrógeno o monóxido de carbono, excitándose por medio de radiación solar, en un primer electrodo fotoeléctricamente activo, portadores de carga en forma de pares electrón-hueco, conduciéndose los electrones excitados a un segundo electrodo y aportándose a uno de los electrodos el material de partida, que se descompone por medio de los portadores de carga excitados, produciéndose iones que son transportados en un circuito de corriente cerrado al respectivo otro electrodo, siendo evacuado el gas producto obtenido.

La energía solar representa una de las fuentes renovables de energía primaria más importantes, que supera varias veces las necesidades mundiales de energía. Sin embargo, el aprovechamiento eficaz de la energía solar resulta difícil, ya que la densidad de energía de la radiación solar es baja en comparación con los portadores de energía fósiles. Otro problema lo constituye la cambiante disponibilidad de la energía solar. Por lo tanto, se presenta un gran reto en la conversión de la energía solar, de la manera más eficaz posible, en un portador almacenable y transportable de energía secundaria. Ya se han realizado grandes esfuerzos para convertir la energía solar en energía químicamente fijada. En los últimos años, el hidrógeno adquiere una importancia cada vez mayor como portador de energía secundaria. Además, a la vista de las graves consecuencias de los gases de efecto invernadero en el clima mundial se han buscado soluciones para convertir eficazmente dióxido de carbono en monóxido de carbono.

Para descomponer agua en hidrógeno molecular (y oxígeno que aparece como subproducto) se han desarrollado en el estado de la técnica celdas fotoelectroquímicas (PEC, siglas de la expresión inglesa "Photoelectrochemical Cell"). Se describe una de estas celdas, por ejemplo, en el documento US 2008/0131762 A1.

Las celdas fotoelectroquímicas constan por lo general de un fotoánodo a base de un material semiconductor, que se expone a la radiación solar para generar pares electrón-hueco, y al menos un contraelectrodo que forma un cátodo. Los electrodos están sumergidos en una solución electrolítica. Para cerrar el circuito de corriente, se provee además una conexión eléctricamente conductora entre los electrodos. La corriente generada por la energía solar en el fotoánodo fluye hacia el cátodo opuesto para reaccionar con iones  $H^+$ , dando hidrógeno molecular. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico interno, en donde los componentes de onda corta de la radiación, que pueden excitar pares electrón-hueco en el semiconductor, se convierten en hidrógeno molecular - y por lo tanto en energía química.

La conversión de la energía solar en energía química es poco eficaz en las celdas fotoelectroquímicas conocidas, porque sólo pueden aprovecharse los componentes de onda corta de la radiación, cuya energía es suficiente para excitar los pares electrón-hueco. Los componentes de onda larga de la radiación, cuya energía fotónica es menor que la separación entre bandas del fotoelectrodo semiconductor representan una energía térmica no aprovechable para la transformación del material de partida. En los PEC conocidos, la aportación de calor por la radiación solar es incluso indeseada, ya que los electrolitos líquidos utilizados pueden ser químicamente inestables a temperaturas más altas. En concreto, un inconveniente esencial de las celdas fotoelectroquímicas (PEC) conocidas consiste en que en el fotoelectrodo puede producirse fotocorrosión, entendiéndose por ello la desintegración del fotoelectrodo, alojado en el electrolito acuoso, bajo la influencia de la radiación solar. Al producirse fotocorrosión se oxida el electrodo fotoeléctricamente activo, disolviéndose el material de electrodo. A pesar de un intensa investigación no se ha logrado hasta la fecha asegurar de una manera satisfactoria la estabilidad del material de electrodo fotoactivo en el electrolito líquido, bajo radiación.

Además, para obtener hidrógeno se ha desarrollado en el estado de la técnica la electrólisis a alta temperatura, en la cual se transforma vapor de agua, a temperaturas de aproximadamente 800 - 1.000°C, en hidrógeno y oxígeno. En este caso se aplica una tensión eléctrica a electrodos conectados de forma conductora de corriente, entre los cuales está dispuesto un electrolito sólido conductor de iones (por ejemplo, óxido de calcio-itrio-zirconio o una perovskita). La transformación del vapor de agua a temperatura elevada tiene un grado de eficacia comparativamente alto. Sin embargo, la electrólisis del agua presenta básicamente el inconveniente de que se debe suministrar corriente desde una fuente de alimentación externa. Esta corriente puede generarse ciertamente con una instalación fotovoltaica, pero esta, de manera análoga a las celdas fotoelectroquímicas, solo aprovecha para la generación de corriente los componentes de onda corta de la radiación; la energía térmica de los componentes de onda larga de la radiación se pierde o bien no está disponible para la electrólisis. Además, son inevitables pérdidas

por transmisión cuando se conduce corriente obtenida fotovoltaicamente al aparato de electrólisis a alta temperatura.

A partir del documento DE 693 25 817 T2 se conocen diversas realizaciones de un dispositivo para producir hidrógeno por medio de electrólisis en una celda electrolítica. El dispositivo comprende un instrumento concentrador para enfocar radiación solar concentrada sobre una disposición de células solares. La electricidad producida en las células solares se utiliza para hacer funcionar la celda electrolítica. Además, se puede aprovechar el calor residual térmico, aportando la radiación solar de onda larga a un receptor para generar energía térmica. El receptor en forma de un intercambiador de calor o similar está conectado a una corriente de aportación de agua a la celda de electrólisis, al objeto de producir vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 1.000°C, lo que permite un funcionamiento eficiente de la celda electrolítica. Según la realización de las Figuras 5, 6, tanto la celda electrolítica como la célula solar están situadas en el punto focal de un disco concentrador. La celda electrolítica está rodeada por un escudo térmico o distribuidor de forma tubular. La celda electrolítica comprende un tubo de zirconio estabilizado con itrio, que está revestido por dentro y por fuera con electrodos de platino. En consecuencia, la radiación solar se divide en componentes de onda larga y de onda corta, que se aprovechan de manera independiente entre sí y de manera espacialmente separada para obtener energía térmica destinada al funcionamiento de la celda electrolítica, o bien para producir electricidad en las células solares.

A partir del documento US 4.170.534 se conoce una celda galvánica con electrólito sólido. También se describen celdas similares en el documento US 4.090.933A.

En el documento US 4.511.450 se describe un dispositivo para producir hidrógeno en el cual los componentes de onda larga de la radiación solar calientan agua para mantener la circulación del agua en el aparato; los componentes de onda corta se aprovechan en una capa fotoactiva para escindir el agua por electrólisis.

Contrariamente a ello, el objeto de la presente invención es proporcionar un dispositivo y un procedimiento del tipo indicado al principio, que permita o permitan un aprovechamiento eficaz de la energía solar para producir gases productos. Además, deben evitarse o reducirse los inconvenientes que surgen en el caso de celdas fotoelectroquímicas conocidas o en los procedimientos correspondientes.

Este objeto se consigue mediante una celda fotoelectroquímica con las características de la parte caracterizante de la reivindicación 1 y un procedimiento con las características de la parte caracterizante de la reivindicación 11. En las reivindicaciones dependientes se exponen realizaciones preferidas de las invenciones.

Por consiguiente, se dispone entre los electrodos un material sólido resistente al calor, que establece una conexión conductora de iones entre los electrodos. El uso del electrólito sólido resistente al calor permite realizar los procesos que transcurren en la celda fotoelectroquímica, es decir, al menos la excitación del fotoelectrodo, la descomposición del material de partida y el transporte de iones a través del electrólito, a una temperatura de funcionamiento sustancialmente elevada en comparación con la temperatura ambiente, convenientemente superior a 300°C. De este modo se puede lograr un considerable aumento de eficacia en la producción del gas producto, como se explica a continuación. La radiación solar tiene componentes de radiación de onda corta cuya energía fotónica es mayor que la separación de bandas entre la banda de valencia y la banda de conducción del material semiconductor del primer electrodo. La radiación de onda corta excita pares electrón-hueco en el primer electrodo fotoactivo por medio del efecto fotoeléctrico interno; los electrones excitados en el primer electrodo son conducidos a través del conductor de corriente al segundo electrodo opuesto, para descomponer el material de partida en el gas producto. La radiación solar tiene además componentes de radiación de onda larga que no superan la separación entre bandas del primer electrodo fotoactivo y por lo tanto no pueden excitar electrones. Por tanto, estos componentes actúan - lo mismo que la energía de los componentes de onda corta que excede de la separación entre bandas - como energía térmica, que ha quedado desaprovechada en las celdas fotoelectroquímicas conocidas o bien se ha evitado en lo posible como efecto secundario no deseado. Por el contrario, en la técnica según la invención la energía térmica se convierte en energía interna de la celda fotoelectroquímica, para aumentar la temperatura de funcionamiento. El electrólito sólido resistente al calor soporta las temperaturas de funcionamiento elevadas debidas a la aportación de calor por los componentes de onda larga de la radiación. Además, de esta manera se evita la fotocorrosión que se produce con frecuencia en el caso de electrolitos acuosos. La temperatura de funcionamiento aumentada tiene, por un lado, la ventaja de que se reduce la separación entre bandas del material semiconductor del primer electrodo fotoactivo. Esta relación entre temperatura y separación entre bandas es conocida en el estado de la técnica como la ecuación modelo de Varshni. Al aumentar la temperatura de funcionamiento se ensancha hacia la zona de onda larga el espectro de la radiación solar aprovechable para la excitación de electrones en el primer electrodo fotoeléctricamente activo, de modo que se incrementa sustancialmente la densidad de portadores de carga generados en el primer electrodo fotoactivo. En consecuencia, se puede incrementar la corriente conducida al segundo electrodo opuesto, para mejorar la conversión del material de partida. Una temperatura de funcionamiento incrementada, que sólo es posible gracias al empleo como electrólito de materiales sólidos resistentes al calor, tiene además la ventaja de que se reduce la tensión de descomposición termodinámica (también denominada potencial químico o energía de Gibbs) del material de partida, entendiéndose por ello la diferencia mínima requerida entre los potenciales de electrodo. Para la descomposición del agua, el potencial de tensión estándar a temperatura ambiente (298,15 Kelvin) y una presión ambiente de 1 bar es aproximadamente 1,23 V, lo que corresponde en este caso a un potencial químico o respectivamente energía libre de Gibbs de 1,23 eV. Al aumentar la temperatura de funcionamiento hasta, preferiblemente, 500° a 900°C (773-1175 Kelvin), el potencial de tensión del agua desciende

a 0,9 - 1 V. La celda fotoelectroquímica está adaptada para conservar a nivel elevado la temperatura de funcionamiento, mediante la energía térmica de la radiación solar, a fin de aprovechar las ventajas de una tensión de descomposición más baja para el material de partida y la densidad de electrones incrementada en el primer electrodo fotoactivo. Por lo tanto, se puede conseguir una conversión particularmente eficaz de la energía solar, aprovechándose para calentar la celda fotoelectroquímica los componentes de radiación que no participan en la excitación de pares electrón-hueco. Por otro lado, mediante el uso del electrólito sólido se evita de manera fiable una fotocorrosión del primer electrodo fotoeléctricamente activo, como consecuencia de la radiación solar, incluso en el caso de una temperatura de funcionamiento elevada. Con esto se proporciona una técnica de electrólisis que obtiene la corriente necesaria para descomponer el material de partida de la excitación solar del primer electrodo fotoactivo, en donde, en vista de las temperaturas de funcionamiento incrementadas, se provee como conductor iónico un electrólito sólido. De este modo se puede incrementar considerablemente la eficacia en comparación con celdas fotoelectroquímicas conocidas, que pueden aprovechar solamente un estrecho ancho de banda del espectro de radiación. Por otro lado, se consigue un aumento de la eficacia en comparación con aparatos de electrólisis que tienen una fuente de alimentación externa para el mantenimiento de la diferencia de potencial entre los electrodos. Por lo tanto, se proporcionan una celda fotoeléctrico-termoquímica y respectivamente un procedimiento fotoeléctrico-termoquímico asociado, que combinan la conocida generación fotoeléctrica de portadores de carga de las celdas fotoelectroquímicas convencionales, con una descomposición química térmicamente asistida del material de partida - que se hace posible por el uso del electrólito sólido resistente al calor.

Para asegurar la estabilidad térmica de la celda fotoelectroquímica en un amplio intervalo de temperaturas, en especial para temperaturas de funcionamiento superiores a 300°C, resulta ventajoso que el electrólito consista en un material de óxido sólido, en particular dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ) o un óxido mixto de lantano, preferiblemente circonato de lantano ( $LaZrO_3$ ) o cerato de lantano ( $LaCeO_3$ ). Estos materiales permiten hacer funcionar la celda fotoelectroquímica a temperaturas de funcionamiento al menos superiores a 300°C, para aprovechar una reducción significativa del potencial químico para la descomposición del material de partida y un rendimiento incrementado de electrones en el material fotoactivo del primer electrodo. El material de óxido sólido utilizado para el conductor de iones depende del tipo de iones transportados; para el transporte de iones  $O^{2-}$  se prevé convenientemente  $ZrO_2$  como electrólito sólido, ya que permite un funcionamiento de la celda fotoelectroquímica a temperaturas de funcionamiento de preferiblemente 700 - 1.000°C. Para un transporte de iones  $H^+$  se prefiere un electrólito a base de un óxido mixto de lantano, en particular circonato de lantano o cerato de lantano, que permite el uso de la celda en un intervalo de temperatura preferido de 300 - 700°C. Si se utiliza la celda fotoelectroquímica para la reducción del dióxido de carbono, sólo es posible la conducción de iones  $O^{2-}$ , que se hace posible con el material de óxido sólido correspondiente; en la descomposición del agua se pueden transportar, dependiendo de la realización, iones  $H^+$  o iones  $O^{2-}$ , para lo cual se prevé, a elección, un material de óxido sólido que conduzca iones  $H^+$  o uno que conduzca iones  $O^{2-}$ .

Para mejorar las propiedades conductoras de iones del material de óxido sólido, resulta ventajoso que el material de óxido sólido esté dopado con un metal de tierra rara, en particular con itrio.

Para conseguir un fotoelectrodo térmicamente estable con alto rendimiento de electrones bajo la radiación solar, es conveniente utilizar como material fotoeléctricamente activo del primer electrodo un óxido metálico mixto, preferiblemente con estructura de perovskita, en particular titanato de estroncio ( $SrTiO_3$ ) o tantalato de potasio ( $KTaO_3$ ). La estructura de perovskita se puede caracterizar por la fórmula empírica  $ABO_3$ . En este caso, en un retículo perfecto se sitúa en la posición A un catión divalente, tal como  $Sr^{2+}$ . En la posición B está dispuesto un catión con una carga positiva tetravalente, por ejemplo  $Ti^{4+}$ , de modo que en conjunto se satisface el requisito de neutralidad.

Para configurar el primer electrodo como semiconductor de tipo p, resulta ventajoso que el óxido metálico mixto de perovskita del primer electrodo esté dopado con una sustancia aceptora, en particular hierro. Como sustancia aceptora se utiliza un catión preferiblemente trivalente, en particular  $Fe^{3+}$ , mediante dopado en la posición B del retículo de perovskita, de modo que se origina una carga relativa positiva. Por cada dos cationes trivalentes (por ejemplo  $Fe^{3+}$ ) la carga relativa, referida a la carga ideal en la posición B del retículo de perovskita, es doblemente positiva. Gracias a ello se hace posible la conducción de  $O^{2-}$  por el material fotoactivo del primer electrodo; además, se puede conseguir una incorporación de moléculas de  $O_2$ , por ejemplo como componente del  $H_2O$ . El dopado del material del electrodo tiene además la ventaja de que se puede reducir la separación entre bandas del electrodo fotoeléctricamente activo, con lo cual se incrementa correspondientemente la proporción del espectro aprovechable de la luz solar. En el caso del titanato de estroncio dopado con Fe ( $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ ), la separación entre bandas que asciende aproximadamente a 3,2 eV (sin dopado con Fe,  $x=0$ ) se puede reducir mediante el dopado con Fe, con  $x=0,5$ , a aproximadamente 2,4 eV. En este caso, el contenido de Fe en el cristal es, preferiblemente, no mayor de 50% ( $x=0,5$ ) porque de lo contrario podrían surgir fases mixtas que afectarían a la estabilidad de la estructura cristalina de  $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ . En las investigaciones llevadas a cabo, dopajes con Fe entre  $x=0,3$  y  $x=0,5$  han demostrado ser convenientes para la síntesis material del óxido mixto de perovskita.

Como alternativa, el primer electrodo puede estar fabricado de un óxido de metal de transición ( $MeO_x$ ), preferiblemente  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $Cu_2O$ ,  $NiO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$  o  $ZnO$ .

Para la descomposición eficaz del material de partida, es conveniente que el segundo electrodo esté fabricado de un

material catalíticamente activo, en particular RuO<sub>2</sub>, LaSrMnO<sub>3</sub>, Pt, una mezcla de metal-cerámica, preferiblemente Ni-YSZ, o Ni.

5 En este caso, el primer electrodo fotoeléctricamente activo está configurado preferiblemente como cátodo y el segundo electrodo como ánodo; dependiendo de la realización de la celda fotoelectroquímica se puede proveer, como alternativa, una disposición inversa de cátodo y ánodo.

10 Los aparatos de electrólisis convencionales necesitan ineludiblemente una fuente externa de alimentación para generar una diferencia de potencial entre los electrodos. Por el contrario, los portadores de carga del dispositivo según la invención son excitados por la irradiación del primer electrodo fotoactivo. Con todo, para disminuir la recombinación electrón-hueco en el primer electrodo puede ser ventajoso que el conductor de electrones tenga una fuente de tensión o de corriente para ayudar al transporte de los electrones excitados por la radiación solar.

En la excitación del primer electrodo fotoactivo se generan pares electrón-hueco. Los portadores de carga pueden recombinarse con los iones producidos en la conversión del material de partida, para dar un subproducto. Por tanto, convenientemente se prevé que uno de los electrodos esté conectado a una evacuación para un subproducto gaseoso originado por la descomposición del material de partida, en particular oxígeno.

15 Para mejorar el transporte de iones, resulta ventajoso que entre uno de los electrodos y el electrolito esté dispuesta una capa de catalizador, o bien conductora de electrones, en particular a base de Ag, Au, Pt, RuO<sub>2</sub>, Ni, Ni-YSZ, LaSrMnO<sub>3</sub> o LaSrCoO<sub>3</sub>. YSZ representa aquí una abreviatura de "circonia estabilizada con itrio", entendiéndose por ello un material cerámico basado en óxido de circonio. El material para la capa de catalizador o bien conductora de electrones puede seleccionarse, en función del tipo de los iones transportados, es decir, en particular iones O<sup>2-</sup> o iones H<sup>+</sup>, de manera que se consiga el efecto catalítico deseado. Además, se puede mejorar el transporte de electrones.

25 Para aumentar el rendimiento de electrones en la excitación del primer electrodo fotoactivo, es conveniente que al primer electrodo esté asociado un dispositivo para concentrar la radiación solar incidente, que esté adaptado para incrementar en al menos 30 veces, preferiblemente en al menos 50 veces, la intensidad de una radiación concentrada sobre el primer electrodo, con respecto a la radiación solar incidente. La radiación solar concentrada permite aumentar el aporte de calor a la celda fotoelectroquímica, con el fin de mantener la temperatura de funcionamiento en un nivel sustancialmente elevado respecto a la temperatura ambiente, en particular más de 300°C. Por lo tanto, se aprovecha deliberadamente la energía térmica de la radiación solar - que se había dejado de lado en las celdas convencionales de este tipo. El dispositivo para concentrar los rayos de sol incidentes está adaptado, en particular, para mantener automáticamente la temperatura de funcionamiento elevada de la celda fotoelectroquímica. Además, mediante la radiación solar enfocada se puede incrementar considerablemente la densidad de carga en el material fotoactivo del primer electrodo. Preferiblemente se prevé un dispositivo de enfoque plano para concentrar la radiación solar, lo que incluye, por ejemplo, centrales de energía de torre solar, que tienen un heliostato y un receptor. Como alternativa, se puede disponer un dispositivo de enfoque lineal, convenientemente una instalación colectora de canal parabólico o una instalación colectora de Fresnel.

40 En una realización preferida de la invención se prevé que los electrodos y el electrolito estén alojados en una carcasa plana para componer un panel que tiene una ventana de entrada traspasable por la luz, en particular una placa de vidrio, que cubre el primer electrodo. El primer electrodo fotoeléctricamente activo está realizado preferiblemente como una placa plana de gran tamaño que se puede orientar en la dirección de la radiación solar incidente. Análogamente a un sistema fotovoltaico, el panel representa una disposición compacta mecánicamente estable que se puede construir fácil y rápidamente. En una realización preferida alternativa de la invención se prevé que al menos el primer electrodo fotoactivo que está orientado hacia la radiación solar sea curvo. Preferiblemente, la celda fotoelectroquímica tiene una forma sustancialmente cilíndrica, estando la ventana de entrada, el primer electrodo, el electrolito y el segundo electrodo, formados por respectivas capas cilíndricas huecas.

45 Para mantener una temperatura de funcionamiento elevada, es conveniente que la carcasa está envuelta por un cuerpo aislante que tenga un hueco correspondiente a la ventana de entrada. Así, en la celda se puede convertir la energía térmica de la radiación solar en energía interna con alta eficacia, para aumentar la temperatura de funcionamiento de la celda.

50 Con el procedimiento según la invención se obtienen las mismas ventajas que con el dispositivo según la invención, de modo que para evitar repeticiones se puede remitir a las realizaciones precedentes.

55 La excitación del primer electrodo, el transporte de iones entre los electrodos y la descomposición del material de partida tienen lugar preferiblemente a una temperatura de funcionamiento superior a 300°C, preferiblemente superior a 500°C. Estas temperaturas de funcionamiento hacen posible, por un lado, disminuir considerablemente la separación entre bandas del material semiconductor del primer electrodo fotoactivo, de manera que se amplían, en la dirección de la radiación de onda larga, los componentes de radiación de la radiación solar aprovechables para la excitación de pares electrón-hueco. Además, el potencial químico de la descomposición del material de partida desciende, de modo que se hace posible una conversión más eficaz del material de partida en el gas producto.

Si se irradia el primer electrodo con radiación solar concentrada cuya intensidad se haya incrementado en al menos

30 veces, preferiblemente en al menos 50 veces, con respecto a la intensidad de la radiación solar incidente, en el primer electrodo se elevan a la banda de conducción un número incrementado de electrones que son conducidos, a través del conductor de electrones, al segundo electrodo para descomponer el material de partida en el gas producto y los iones correspondientes. Además, el enfocar la radiación solar presenta la ventaja de que se puede mantener la temperatura de funcionamiento dentro del intervalo deseado.

En una realización preferida, se prevé que la temperatura de funcionamiento se alcance en un proceso de calentamiento por medio de una fuente de calor externa, en particular una instalación solar. En consecuencia, primeramente se precalienta a la temperatura de funcionamiento la celda fotoelectroquímica; después preferiblemente se desacopla de la celda la fuente de calor externa. La aportación de calor necesaria para mantener la temperatura de funcionamiento se efectúa durante el funcionamiento, en particular, mediante radiación solar concentrada.

Una primera variante de realización preferida de la invención prevé que, para la descomposición del agua, se aporte como material de partida vapor de agua sobrecalentado, a una temperatura de al menos 300°, preferiblemente superior a 500°. A las temperaturas de funcionamiento indicadas, el potencial químico para la descomposición del vapor de agua es mucho menor que a temperaturas ambientes, en donde el agua se presenta en el estado de agregación líquido.

Otra realización preferida prevé que, para la descomposición del dióxido de carbono, se aporte como material de partida dióxido de carbono a una temperatura de al menos 600°, preferiblemente superior a 700°. En consecuencia, en el segundo electrodo, es decir el cátodo, se reduce el dióxido de carbono a monóxido de carbono.

Según una realización preferida adicional, el material de partida es una mezcla gaseosa, en particular aire, de la cual se separa como gas producto un componente gaseoso, en particular oxígeno. En el electrodo conectado al suministro de la mezcla gaseosa se convierte así el componente gaseoso, por medio de los portadores de carga excitados, en los iones correspondientes, que son conducidos por el electrólito al electrodo opuesto respectivo para reaccionar allí dando el gas producto molecular. Este principio se puede aprovechar ventajosamente para proporcionar una bomba de oxígeno impulsada por fotones.

Para un aprovechamiento óptimo de la energía solar resulta ventajoso que, en un circuito de recuperación de energía térmica, se extraiga la energía térmica del gas producto obtenido en el segundo electrodo o bien un subproducto gaseoso originado en el primer electrodo, con el fin de calentar el material de partida. En consecuencia, la energía térmica del gas producto o de cualesquiera subproductos no se pierde, sino que se recupera para calentar el material de partida con vistas a la temperatura de funcionamiento deseada. La recuperación de la energía térmica se efectúa preferiblemente por medio de intercambiadores de calor, que son conocidos en el estado la técnica en numerosas realizaciones.

Para mantener la temperatura de funcionamiento lo más constante posible incluso bajo condiciones cambiantes, resulta ventajoso que se mida la temperatura de funcionamiento y se regule a un valor establecido. Por consiguiente, se dispone un elemento de medida, por ejemplo en el segundo electrodo, que mide la temperatura de funcionamiento en cada momento y la transmite como un magnitud de entrada a un bucle de regulación que regula la temperatura de funcionamiento al valor establecido. Para ello, el bucle de regulación puede estar acoplado a un control de seguimiento de la celda electroquímica, que pueda alterar el ángulo de inclinación del primer electrodo con respecto a la radiación solar incidente. Además, el bucle de regulación puede estar acoplado a la fuente de calor externa, con el fin de proporcionar una aportación adicional de calor a la celda fotoelectroquímica, en caso necesario.

A continuación se explica con más detalle la invención por medio de los ejemplos de realización representados en los dibujos, a los que, sin embargo, no debe limitarse.

En particular, en los dibujos:

la Figura 1 muestra una vista esquemática de una celda fotoelectroquímica que está configurada según una primera realización de la invención a la manera de un panel, estando provistos dos electrodos en forma de placa, entre los cuales está dispuesto un electrólito conductor de iones a base de un material sólido resistente al calor;

la Figura 2a muestra esquemáticamente el principio de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno que, según una primera variante de realización, tiene un electrólito de óxido sólido que conduce iones  $O^{2-}$ ;

la Figura 2b muestra el principio de funcionamiento de la celda fotoelectroquímica según la Figura 2a, en donde el electrodo fotoeléctricamente activo está configurado como cátodo;

la Figura 2c muestra un diagrama con la curva característica de corriente-tensión de la celda fotoelectroquímica representada en la Figura 2b;

la Figura 3 muestra esquemáticamente el principio de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno, en donde, según una segunda variante de realización, está provisto un electrólito de óxido sólido que conduce iones  $H^+$ ;

la Figura 4 muestra esquemáticamente el principio de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica para la

- reducción del dióxido de carbono a monóxido de carbono;
- la Figura 5 muestra un diagrama de bloques de una instalación para la producción de hidrógeno con una celda fotoelectroquímica según la Figura 2;
- la Figura 6a muestra una vista en corte transversal de una celda fotoelectroquímica que está configurada cilíndricamente según otra realización de la invención;
- la Figura 6b muestra un corte longitudinal de la celda fotoelectroquímica representada en la Figura 6a; y
- la Figura 7 muestra esquemáticamente el principio de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica configurada según otra realización de la invención, que está adaptada para separar un componente gaseoso de una mezcla gaseosa.
- La Figura 1 muestra esquemáticamente una celda fotoelectroquímica 1 para descomponer un material de partida, por acción de energía solar, en un gas producto fijado en el mismo. El gas producto obtenido es, en particular, un portador de energía gaseoso tal como hidrógeno (molecular) o monóxido de carbono. La celda 1 tiene un primer electrodo 2 fotoeléctricamente activo que durante el funcionamiento está expuesto a la radiación solar 3' del sol 3 (dibujado esquemáticamente en la Figura 1). La radiación solar 3' excita pares electrón-hueco en el primer electrodo 2, que está constituido por un material semiconductor; así, bajo la irradiación solar aumenta la densidad de portadores de carga en el primer electrodo 2. La excitación del primer electrodo 2 se debe al efecto fotoeléctrico interno, entendiéndose por ello el incremento de la conductividad del material de electrodo causado por la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Para ello, la energía de la radiación excitadora debe ser mayor que la separación entre bandas del material semiconductor del primer electrodo 2. Los electrones excitados son conducidos por un conductor 4 de electrones a un segundo electrodo 5. Para cerrar el circuito de corriente se prevé un conductor 6 de iones que está adaptado para el transporte de iones entre el primer electrodo 2 y el segundo electrodo 5. En la realización mostrada en la Figura 1, el segundo electrodo 5 está conectado a un conducto 7 de aportación, a través del cual se aporta el material de partida en la dirección de la flecha 8. El material de partida se descompone por medio de los portadores de carga, que están presentes en el primer electrodo 2 en forma de pares electrón-hueco, con lo que el gas producto obtenido abandona la celda fotoelectroquímica 1 a través de un conducto 9 de evacuación en la dirección de la flecha 10. En la descomposición del material de partida se originan iones, que son transportados entre los electrodos 2, 5 a través del conductor 6 de iones. En la región del primer electrodo 2 se representan además, de forma esquemática, evacuaciones 11 para un subproducto, que sale de la celda fotoelectroquímica 1 en la dirección de la flecha 11'. La disposición del conducto 7 de aportación o del conducto 9 de evacuación depende de las reacciones que tengan lugar, y puede ser diferente de la realización mostrada en la Figura 1, como se puede ver en la Figura 3. Las reacciones que tienen lugar en la celda fotoelectroquímica 1 se explican con mayor detalle más adelante en relación con realizaciones preferidas; la descomposición del agua en hidrógeno molecular se describe por medio de las Figuras 2 y 3, y la reducción del dióxido de carbono a monóxido de carbono por medio de la Figura 4.
- Las celdas conocidas de este tipo presentan, para el transporte de iones, una solución de electrolito que baña los electrodos. Sin embargo, la solución de electrolito tiene el inconveniente de que puede producirse fotocorrosión en el fotoelectrodo irradiado, con lo que se disuelve material de los electrodos. Esto puede causar un daño irreparable a la celda. Además, de manera desventajosa en las celdas conocidas solamente se aprovecha un estrecho ancho de banda de la radiación solar, en concreto aquellos componentes de radiación de onda corta cuya energía fotónica (ilustrada en la Figura 1 con "hv") es mayor que la separación entre bandas del material semiconductor del fotoelectrodo. Las propiedades de la radiación solar 3' como radiación térmica (ilustrada en la Figura 1 con "T<sup>4</sup>σ") que, de acuerdo con la ley de Stefan-Boltzmann de la radiación, da lugar a una aportación de calor a la celda 1, se han dejado de lado, sin embargo, como un efecto secundario indeseado.
- Por el contrario, en el caso de la celda fotoelectroquímica 1 representada en los dibujos, se prevé que como conductor 6 de iones se provea un electrolito dispuesto entre los electrodos 2, 5, a base de un material sólido resistente al calor. Como electrolito sólido se provee, en particular, un material de óxido sólido, que es térmicamente estable en un amplio abanico de temperaturas. De este modo, por una parte se puede impedir la fotocorrosión del electrodo 2 que ocurre a menudo en soluciones líquidas de electrolito. Además, se puede aumentar la eficacia de la celda fotoelectroquímica 1, ya que esencialmente todo el espectro de la radiación solar 3' contribuye, directa o indirectamente, a descomponer el material de partida. Al igual que en el caso de las celdas fotoelectroquímicas 1 convencionales, con los componentes de onda corta de la radiación se excitan fotoelectrones en el material fotoactivo del primer electrodo 2. Los componentes de radiación con una energía fotónica menor que la separación entre bandas del material semiconductor del primer electrodo 2 originan una aportación de calor a la celda fotoelectroquímica 1. Lo mismo se aplica, análogamente, a la energía en exceso de los componentes de onda corta de la radiación, es decir, a la diferencia de energía entre el margen de energía más alta de la separación entre bandas y la energía del fotón. La aportación de calor por la radiación solar 3' se convierte en energía interna de la celda fotoelectroquímica 1, con el fin de aumentar la temperatura de funcionamiento de la celda fotoelectroquímica 1 con respecto a la temperatura ambiente, lo que se evitaba o bien no era deseable en las celdas conocidas. Gracias a la utilización de materiales resistentes al calor, en particular el electrolito sólido para el conductor 6 de iones, la celda fotoelectroquímica 1 puede soportar la temperatura de funcionamiento elevada. El incremento de la temperatura de funcionamiento tiene, en primer lugar, el efecto positivo de que disminuye la tensión de descomposición requerida para descomponer la materia prima en el gas producto. Además, los materiales semiconductores utilizados para el primer electrodo 2 fotoactivo tienen una separación entre bandas dependiente de

la temperatura, que se reduce al elevarse la temperatura. Por lo tanto, se puede incrementar el rendimiento de electrones en el primer electrodo 2 fotoactivo, de modo que se conduce una corriente mayor al segundo electrodo 5, lo que aumenta la conversión del material de partida al gas producto. Debido al aprovechamiento de las propiedades de radiación térmica, la celda 1 según la invención está configurada por lo tanto como celda fotoeléctrico-  
5 termoquímica, para la que se propone la abreviatura PETC (siglas de la expresión inglesa "Photoelectrical-Thermochemical Cell").

Como se puede deducir adicionalmente de la Figura 1, la celda fotoelectroquímica 1 está configurada como panel plano 12, que está integrado en la carcasa 13. Los electrodos 2, 5 forman, junto con el electrolito sólido dispuesto entre ambos, una estructura de capa delgada, estando realizados los electrodos 2, 5 y el electrolito sólido como  
10 planchas de gran superficie. Con ello se provee una disposición plana de la celda fotoelectroquímica 1. En el lado orientado hacia la radiación solar 3', la carcasa 13 presenta una ventana 14 de entrada que es traspasable por la radiación solar incidente. Para ello, la ventana 14 de entrada puede estar fabricada de vidrio de cuarzo. Con ello se realiza una celda fotoelectroquímica 1 compacta, que se puede utilizar a la manera de un panel solar.

Tal como se indica esquemáticamente además en la Figura 1, el conductor 4 de electrones puede tener opcionalmente una fuente 15 de tensión o de corriente (señalada en la Figura 1 con  $W_{el}$ ), que ayuda al transporte de los electrones excitados en el primer electrodo 2 por la radiación solar 3', al segundo electrodo 5. Sin embargo, a diferencia de los aparatos de electrólisis conocidos, de un tipo diferente, no se prevé ineludiblemente una fuente  
15 externa 15 de tensión o de corriente, ya que la mayoría de la corriente de la celda fotoelectroquímica 1 se autogenera con el sol. El conductor 4 de electrones tiene una resistencia señalada esquemáticamente en el dibujo con "R"; la diferencia de potencial entre los electrodos 2, 5 se señala con "V".

La Figura 2a o la Figura 2b, y la Figura 3, muestran respectivamente, de forma esquemática, el uso de la celda fotoelectroquímica 1 mostrada en la Figura 1 para descomponer el agua en hidrógeno molecular y oxígeno.

El hidrógeno se ha utilizado hasta la fecha principalmente en la industria química y metalúrgica. El hidrógeno sirve en estos casos para producir compuestos intermedios tales como amoníaco y metanol, o bien como agente reductor  
25 químico. Otra aplicación la constituye la elaboración del petróleo y la producción de combustibles y lubricantes sintéticos. En la actualidad, el hidrógeno se produce sobre todo a partir de portadores fósiles de energía. De esto se desprende que la necesidad de hidrógeno aumentará. Por un lado es de esperar que la industria química incremente la demanda, por ejemplo, para la producción de fertilizantes. Además, el hidrógeno está adquiriendo cada vez mayor importancia como combustible para generación de electricidad y de calor por medio de células de combustible.  
30 El hidrógeno puede contribuir, por tanto, a reducir el uso de combustibles fósiles. Sin embargo, la producción de hidrógeno como combustible sólo tiene sentido desde el punto de vista energético y ecológico si se pueden utilizar para ello energías predominantemente renovables.

Por lo tanto, existe una gran necesidad de aprovechar eficazmente energías renovables para producir hidrógeno, lo que se puede conseguir con la celda fotoelectroquímica 1 representada en la Figura 2 y en la Figura 3.

La Figura 2a y la Figura 2b muestran, respectivamente, una primera realización de la disociación fotoelectroquímica del agua, que se basa en un material de óxido sólido conductor de iones  $O^{2-}$  como electrolito.

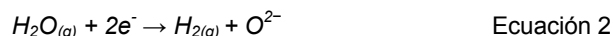
Conforme a la Figura 2a, se utiliza como material fotoactivo para el primer electrodo 2 un óxido metálico resistente al calor, ventajosamente  $TiO_2$  o  $Cu_2O$ , con una estructura porosa y propiedades semiconductoras. El primer electrodo 2 está expuesto por una cara a la radiación solar 3'. En la cara opuesta al sol 3 del primer electrodo 2 está dispuesto el  
40 conductor 6 de iones, que está formado por un electrolito sólido resistente a altas temperaturas, en particular un electrolito de óxido sólido (por ejemplo dióxido de circonio dopado con itrio, abreviado YSZ, por sus siglas en inglés). Al irradiar el primer electrodo 2 se generan pares electrón-hueco en el material semiconductor del primer electrodo 2 (Ecuación 1).



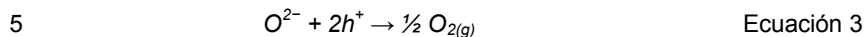
Los electrones  $e^-$  se mueven hacia la cara irradiada del primer electrodo 2. Los huecos  $h^+$  migran, contrariamente al flujo de electrones, hacia la superficie lindante con el conductor 6 de iones. Los electrones  $e^-$  son conducidos, través de un circuito de corriente externo, es decir, a través del conductor 4 de electrones, al electrodo opuesto 5 que, en la realización de la Figura 2a, forma el cátodo. Los electrodos 2, 5 encierran el electrolito de óxido sólido en forma de una membrana delgada. Por el flujo de electrones, la cara del material semiconductor del primer electrodo 2  
50 orientada hacia el conductor 6 de iones resulta, en la realización de la Figura 2a, el ánodo. Para mantener baja la recombinación electrón-hueco en el primer electrodo 2, el flujo de electrones producido por el sol a través del conductor 4 es apoyado por la fuente externa 15 de tensión, que refuerza el campo eléctrico generado fotoeléctricamente. Por medio de la fuente 15 de tensión, los electrones  $e^-$  generados son "succionados", con lo que se reduce considerablemente la recombinación electrón-hueco.

Al segundo electrodo 5 que forma el cátodo se le aporta, a una temperatura superior a 300°C, en particular superior a 500°C, vapor de agua  $H_2O_{(g)}$  sobrecalentado que constituye el material de partida para la producción de hidrógeno. Los electrones  $e^-$  que llegan al segundo electrodo 5 a través del conductor 4 de electrones, dan lugar a que el vapor de agua  $H_2O_{(g)}$  se reduzca a hidrógeno molecular  $H_2$  e iones oxígeno  $O^{2-}$  (Ecuación 2).

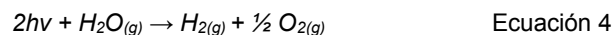




Los iones  $O^{2-}$  llegan, a través del electrólito sólido del conductor 6 de iones en forma de membrana, a la capa limitante con el ánodo del primer electrodo 2 semiconductor. Ahí los iones  $O^{2-}$  se recombinan con los huecos  $h^+$  que han migrado hasta allí desde la otra cara, dando oxígeno molecular  $O_2$  (Ecuación 3).



Por difusión a través de poros, el oxígeno molecular  $O_2$  cruza el material semiconductor del primer electrodo 2, sale por la cara irradiada y es evacuado como un subproducto. La reacción global (Ecuación 4) de la descomposición fotoelectro-termoquímica del agua es la suma de los pasos de reacción individuales de las Ecuaciones 1 - 3.



El procedimiento para descomponer el agua transcurre a temperaturas de funcionamiento superiores a  $300^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $500^\circ$  y  $900^\circ\text{C}$ , generándose la temperatura de funcionamiento aumentada, al menos en parte, por la aportación de calor de la radiación solar 3'. Con temperaturas de  $500 - 900^\circ\text{C}$ , o respectivamente  $773,15 - 1.173,15$  K, se reduce el potencial de tensión termodinámicamente requerido (tensión de descomposición), desde  $1,23$  V a la temperatura ambiente ( $298,15$  K) y una presión ambiente de  $1$  bar, hasta aproximadamente  $1 - 0,9$  V. Para incrementar la aportación de calor a la celda fotoelectroquímica 1, preferiblemente se utiliza radiación solar 3' concentrada, como se explica con mayor detalle en relación con la Figura 5.

La Figura 2b muestra una variante de la celda fotoelectroquímica 1 según la Figura 2a, en la que como material fotoeléctricamente activo del primer electrodo 2 se provee un óxido metálico mixto con estructura de perovskita, preferiblemente titanato de estroncio, que está dopado con una sustancia aceptora, preferiblemente hierro. El uso de titanato de estroncio dopado con Fe, con la fórmula empírica  $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ , permite una reducción significativa de la separación entre bandas del primer electrodo 2, de modo que puede aprovecharse para descomponer el material de partida una proporción comparativamente mayor de la luz solar. El dopaje x con Fe del material de electrodo preferido  $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$  asciende preferiblemente a menos de  $0,5$  con el fin evitar la formación de fases mixtas.

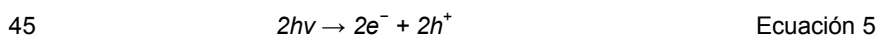
Tal como se desprende además de la Figura 2b, en este caso el primer electrodo 2 está configurado como cátodo y el segundo electrodo 5 está configurado como ánodo, de modo que los electrones excitados fluyen desde el segundo electrodo 5 al primer electrodo 2. En esta realización, se aporta el material de partida al primer electrodo 2. En este caso el oxígeno molecular  $O_2$  se obtiene en el segundo electrodo 5, mientras que el hidrógeno molecular  $H_2$  se origina en el primer electrodo 2.

El diagrama de la Figura 2c muestra, para el ejemplo de la celda fotoelectroquímica 1 representada en la Figura 2b, la corriente I entre los electrodos 2, 5 en función de la tensión externa U de la fuente 15 de alimentación. En la Figura 2c se ha trazado una curva característica 1' de corriente-tensión (curva característica superior en la Figura 2c) para el caso sin radiación solar, y una curva característica 1'' de corriente-tensión (curva inferior en la Figura 2c) para el funcionamiento de la celda fotoelectroquímica 1 bajo irradiación solar. En consecuencia, sin activación fotoeléctrica se consigue entre los electrodos 2, 5 una corriente I distinta de cero sólo para los valores de tensión negativa más altos. Por el contrario, la irradiación del primer electrodo 2 (véase la curva característica 1'' de corriente-tensión), hace que incluso sin tensión externa U fluya una corriente I entre los electrodos 2, 5. Mediante la aplicación de una tensión externa (negativa) U, se incrementa correspondientemente el flujo de corriente.

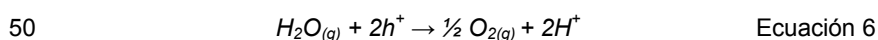
La Figura 3 muestra una realización alternativa de la descomposición fotoelectroquímica del agua en hidrógeno molecular y oxígeno molecular, que prevé como electrólito un material de óxido sólido conductor de iones  $H^+$  (protones). Para el transporte de los iones  $H^+$  es adecuado, en particular, un óxido mixto de lantano.

Los procesos que tienen lugar en la celda fotoelectroquímica 1 según la Figura 3 se caracterizan por las Ecuaciones 5-9 abajo indicadas.

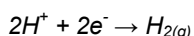
En el primer electrodo 2, según la Figura 2a, se lleva a cabo la generación por energía solar de pares electrón-hueco (Ecuación 5):



En esta realización, se conduce el vapor de agua  $H_2O_{(g)}$  al primer electrodo 2, que convenientemente está fabricado de  $Cu_2O$ . Los huecos  $h^+$  fotoeléctricamente generados producen en el primer electrodo 2 una oxidación anódica del vapor de agua  $H_2O_{(g)}$ , originándose oxígeno molecular  $O_2$  e iones hidrógeno  $H^+$ , que migran en dirección a la capa limitante con el conductor 6 de iones (Ecuación 6):

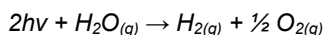


El oxígeno  $O_2$  se evacúa como subproducto de la obtención de hidrógeno. Los iones hidrógeno  $H^+$  pasan a través del conductor 6 de iones al segundo electrodo 5, es decir, al cátodo, que convenientemente está fabricado de platino. En el segundo electrodo 5 los iones  $H^+$  se combinan con los electrones  $e^-$  suministrados, para dar hidrógeno molecular  $H_2$ , que se evacúa como gas producto (Ecuación 7):



Ecuación 7

Por tanto, la reacción fotoelectroquímica global reza como sigue (Ecuación 8):



Ecuación 8

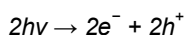
5 Dependiendo de la realización de la celda fotoelectroquímica 1 según la Figura 3, el flujo de electrones entre los electrodos 2, 5 puede realizarse también contrariamente a la dirección que se representa (en la Figura 2b se muestra una disposición semejante de los electrodos 2, 5 para la celda 1 allí representada); en este caso, en la celda 1 según la Figura 3 se aporta el agua al segundo electrodo 5 configurado como ánodo y se evacúa del mismo el oxígeno molecular  $O_2$ , mientras que en el primer electrodo 2 configurado como cátodo 2 se genera el hidrógeno molecular  $H_2$ .

10 Como se puede apreciar además esquemáticamente en la Figura 2 y la Figura 3, entre el electrolito sólido y el primer electrodo 2 está dispuesta en cada caso una capa 16 de catalizador o bien conductora de electrones. El material para esta capa 16 de catalizador o bien conductora de electrones depende de los iones que son transportados a través del electrolito. Para favorecer el desprendimiento de hidrógeno, en el caso de la conducción de iones  $H^+$  puede proveerse ventajosamente una capa delgada de platino; el desprendimiento de oxígeno en el caso de la conducción de iones  $O^{2-}$  puede catalizarse con una capa 16 de catalizador o bien conductora de electrones, a base de óxido de rutenio ( $RuO_2$ ).

En particular, cuando se utiliza un óxido metálico mixto de perovskita (por ejemplo, titanato de estroncio) para el primer electrodo 2 fotoactivo, la disposición de la capa 16 conductora de electrones tiene también el efecto particularmente ventajoso de que con ella se puede reducir la resistencia eléctrica superficial o lateral del material del cátodo, que en el caso del titanato de estroncio asciende a aproximadamente  $10^3 \Omega cm^{-2}$ . La capa 16 conductora de electrones debe afectar aquí lo mínimo posible al transporte de iones (por ejemplo de iones  $O^{2-}$ ) entre los electrodos 2, 5. Para ello es conveniente que la capa 16 conductora de electrones tenga una estructura en forma de red, de franjas o de meandros que favorezca el flujo de iones. Como materiales buenos conductores para la capa 16 conductora de electrones han demostrado ser ventajosos platino (Pt), plata (Ag), oro (Au) y también óxidos metálicos mixtos eléctricamente conductores tales como cobaltato de lantano y estroncio ( $LaSrCoO_3$ , abreviado LSC) o manganato de lantano y estroncio ( $LaSrMnO_3$ , abreviado LSM).

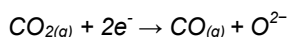
La Figura 4 muestra esquemáticamente una celda fotoelectroquímica 1 que, según otra realización de la invención, está adaptada para la reducción del dióxido de carbono  $CO_2$  a monóxido de carbono CO. En cuanto a los materiales para el conductor 6 de iones, la capa 16 de catalizador o conductora de electrones, y los electrodos 2, 5, se puede remitir a la celda fotoelectroquímica 1, con material de óxido sólido conductor de iones  $O^{2-}$  como electrolito, explicada en relación con la Figura 3.

La Ecuación 9 muestra la generación de pares electrón-hueco que tiene lugar en el primer electrodo 2:



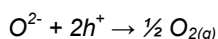
Ecuación 9

35 Se aporta el dióxido de carbono  $CO_2$  al segundo electrodo 5, para reaccionar con los electrones  $e^-$  conducidos dando monóxido de carbono CO e iones oxígeno  $O^{2-}$  (Ecuación 10):



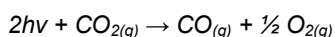
Ecuación 10

Los iones  $O^{2-}$  migran a través del conductor 6 de iones, para recombinarse con los huecos  $h^+$  fotogenerados, con formación de oxígeno molecular (Ecuación 11):



Ecuación 11

40 Por tanto, la reacción fotoelectroquímica global reza:



Ecuación 12

La reacción del dióxido de carbono se lleva a cabo a una temperatura de al menos  $600^\circ C$ , preferiblemente superior a  $700^\circ C$ , con el fin de aprovechar las ventajas de la separación disminuida entre bandas del material semiconductor del primer electrodo 2 o la inferior tensión de descomposición, explicadas en relación con la descomposición del agua. Como ya se ha mencionado, la disposición de los electrodos 2, 5 también puede invertirse, de manera que el primer electrodo 2 esté configurado como cátodo y el segundo electrodo 5 esté configurado como ánodo. En este caso, al primer electrodo 2 configurado como cátodo se le aporta el dióxido de carbono  $CO_2$ , y se evacúa del mismo el monóxido de carbono CO resultante. Del segundo electrodo 5, configurado como ánodo, se evacúa el oxígeno molecular.

50 La Figura 5 muestra, en un diagrama de bloques esquemático, una disposición 17 para la producción de hidrógeno con una celda fotoelectroquímica 1 según la Figura 2a; por supuesto, la disposición 17 puede estar equipada, como alternativa, con la celda electroquímica 1 que se muestra en la Figura 2b, la Figura 3 o la Figura 4, para permitir una realización alternativa de la descomposición del agua (según la Figura 2b o la Figura 3) o bien la reducción del

dióxido de carbono (según la Figura 4).

Como se puede apreciar en la Figura 5, la celda fotoelectroquímica 1 está envuelta con un cuerpo aislante 18 que protege a la celda fotoelectroquímica 1 contra la pérdida de calor por radiación, a fin de mantener la temperatura de funcionamiento elevada deseada (señalada con  $T_B$  en la Figura 5). El cuerpo aislante 18 presenta un hueco 19, abierto en la dirección de la radiación solar incidente 3', que aloja la celda fotoelectroquímica 1. La radiación solar 3' es canalizada, a través de la ventana 14 de entrada, a la celda fotoelectroquímica 1.

Para aumentar la aportación de calor a la celda fotoelectroquímica 1, entre la fuente de radiación 3 y la celda fotoelectroquímica 1 se dispone un dispositivo 19 para concentrar la radiación solar incidente 3'. La intensidad de la radiación solar incidente 3" concentrada que cae sobre el primer electrodo 2 se incrementa por medio del dispositivo 19, preferiblemente en un factor de al menos 30, y en particular en un factor de al menos 50, con respecto a la intensidad de la radiación solar 3' incidente. El enfoque de la radiación solar se puede lograr con dispositivos de enfoque que son conocidos desde hace tiempo en el estado de la técnica; en el caso del panel 12 representado en la Figura 1 y en la Figura 5, con electrodo 2 sustancialmente plano, se provee convenientemente un dispositivo 19 de enfoque plano, por ejemplo un heliostato conocido de centrales de energía de torre solar. La aportación de calor por la radiación solar concentrada 3" permite mantener la temperatura  $T_B$  de funcionamiento de la celda 1 en un nivel significativamente elevado en comparación con la temperatura ambiente. Como se ha descrito con anterioridad, la temperatura  $T_B$  de funcionamiento incrementada resulta ventajosa con vistas a la eficacia de los procesos que transcurren en la celda fotoelectroquímica 1. En la Figura 5 se ilustra esquemáticamente, además, una unidad óptica 21 que está adaptada para, por medio del dispositivo 19, proyectar de manera adecuada la radiación solar concentrada 3" sobre el primer electrodo 2 fotoactivo. En la Figura 5 se puede apreciar además, esquemáticamente, la fuente 15 externa de corriente o de tensión, que opcionalmente está conectada al conductor 4 de electrones, para ayudar al flujo de corriente entre los electrodos 2, 5.

La disposición 17 está adaptada para mantener automáticamente la temperatura  $T_B$  de funcionamiento incrementada, por medio de la radiación solar 3', 3" canalizada. Para alcanzar la temperatura  $T_B$  de funcionamiento en un proceso de calentamiento, se provee una fuente de calor externa 22 que está adaptada para transmitir un flujo de calor  $Q_1$  a la celda fotoelectroquímica 1. La fuente de calor externa 22 puede servir también para amortiguar fluctuaciones de la radiación solar 3' que se produzcan durante el funcionamiento. Con este fin, la fuente de calor 22 está adaptada para, según se requiera, transferir a la celda fotoelectroquímica 1 un flujo de calor  $Q_1$  variable o bien recibir de la celda fotoelectroquímica 1 un flujo de calor  $Q_2$  variable. La fuente de calor 22 está alimentada, por ejemplo, por una instalación de energía solar; naturalmente, también es concebible una fuente de calor 22 a base de energía eléctrica o química.

La disposición 17 comprende una aportación 23 para el material de partida, es decir, agua  $H_2O$ , que se conduce a un sobrecalentador 24 que produce vapor de agua  $H_2O_{(g)}$  sobrecalentado, a una temperatura de preferiblemente al menos 300°. Se aporta el vapor de agua  $H_2O_{(g)}$  sobrecalentado al segundo electrodo 5 de la celda fotoelectroquímica 1, en donde tienen lugar los procesos para descomponer el vapor de agua  $H_2O_{(g)}$  en oxígeno molecular  $O_2$  e hidrógeno molecular  $H_2$ , descritos en relación con la Figura 2. En el segundo electrodo 5 se origina una mezcla de hidrógeno molecular  $H_2$  y vapor de agua  $H_2O_{(g)}$ , que contiene una cierta cantidad  $Q$  de calor. La mezcla de hidrógeno molecular  $H_2$  y vapor de agua  $H_2O_{(g)}$  se envía a un separador 25, que separa el gas  $H_2$  producto del vapor de agua  $H_2O_{(g)}$  remanente. El separador 25 está adaptado además, como dispositivo de recuperación de energía térmica, para transferir un flujo de calor  $Q_3$  de la mezcla gaseosa  $H_2/H_2O_{(g)}$  al sobrecalentador 24. En consecuencia, se extrae la energía térmica del gas producto (o del material de partida remanente) para calentar, en un circuito de recuperación de energía térmica, el material de partida. Para ello se puede utilizar un intercambiador de calor, de los que se conocen en el estado de la técnica numerosas realizaciones. El separador 25 está conectado a un depósito 26, que recibe el gas producto  $H_2$  enfriado. Se envía el agua  $H_2O$  enfriada a un depósito 27 separado, que puede estar conectado a través de una conducción 28 de retorno con la aportación 23, con el fin obtener un ciclo cerrado de agua. En la descomposición del agua en la celda fotoelectroquímica 1, en el primer electrodo 2 (en el segundo electrodo 5 según la realización que se muestra en la Figura 3) se origina oxígeno molecular  $O_2$ , que es conducido a través de la evacuación 11 a otro dispositivo 29 de recuperación de energía térmica, que transfiere un flujo de calor  $Q_4$  al sobrecalentador 24 con el fin de aprovechar la energía térmica del subproducto para calentar el material de partida. El subproducto  $O_2$  enfriado se envía a un depósito 30.

Para poder compensar fluctuaciones de la temperatura  $T_B$  de funcionamiento, se provee un bucle 31 de regulación que regula la temperatura  $T_B$  de funcionamiento a un valor establecido. El bucle 31 de regulación comprende un elemento 32 de medida para medir la temperatura  $T_B$  de funcionamiento, que puede estar dispuesto, por ejemplo, en el segundo electrodo 5. El elemento 32 de medida transmite la temperatura  $T_B$  de funcionamiento a un regulador 33, que determina para la temperatura  $T_B$  de funcionamiento la desviación de regulación con respecto a un valor fijo. Para ajustar la temperatura  $T_B$  de funcionamiento, el controlador 33 está conectado a la fuente de calor externa 22 con el fin de aumentar o disminuir la aportación de calor a la celda fotoelectroquímica 1 conforme a la desviación de regulación. De manera alternativa o adicional, el regulador 33 puede estar conectado a un sistema 34 de seguimiento que puede alterar el ángulo de inclinación entre la radiación solar 3' (o 3") y la celda fotoelectroquímica 1, específicamente el primer electrodo 2.

En las Figuras 6a y 6b se muestra una realización de la invención que es alternativa a la configuración a manera de panel de la celda fotoelectroquímica 1 según las Figuras 1, 5, y que prevé una construcción en forma de varilla o cilíndrica.

5 Conforme a las Figuras 6a, 6b, la ventana 14 de entrada, el primer electrodo 2, el electrolito 6 y el segundo electrodo 5 están configurados, de fuera hacia dentro, como capas cilíndricas huecas contiguas entre sí. Como alternativa, también sería concebible una estructura con capas que estén curvadas de forma diferente, por ejemplo curvadas de manera esférica. Además, se puede apreciar un cuerpo aislante 18 en forma de media caña, que envuelve la mitad de la celda fotoelectroquímica 1 orientada de espaldas a la fuente 3 de radiación.

10 Además, en la Figura 6b se ilustra esquemáticamente, en el segundo electrodo 5, el conducto de aportación del material de partida en la dirección de la flecha 7 y el conducto de evacuación del gas producto en la dirección de la flecha 10. El subproducto gaseoso formado durante la descomposición de la materia prima es retirado a través de un conducto 11 de evacuación en la dirección de la flecha 11'.

15 En la realización de la celda fotoelectroquímica 1 mostrada en las Figuras 6a, 6b, puede estar provisto un dispositivo 19 de enfoque lineal para concentrar la radiación solar incidente 3', el cual puede estar formado, por ejemplo, por un concentrador de canal parabólico o de Fresnel.

La realización de la celda fotoelectroquímica 1 representada en las Figuras 6a, 6b puede hacerse funcionar de acuerdo con las variantes de realización explicadas en relación con las Figuras 1 a 5, por lo que para ello - y especialmente también en lo que se refiere a los materiales utilizados, condiciones de funcionamiento preferidas e intervalos de temperatura - se puede remitir a las explicaciones precedentes.

20 La Figura 7 muestra esquemáticamente el principio de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica 1 configurada según otra realización de la invención, que está adaptada para separar un componente gaseoso de una mezcla gaseosa. En la realización mostrada, se lleva al primer electrodo 2 una mezcla de gases, que en la realización mostrada es aire. La corriente de aire contiene, como es sabido, nitrógeno molecular  $N_2$  y oxígeno molecular  $O_2$ . Tal como se ha descrito más arriba, por acción de la radiación solar se forman en el primer electrodo 2 portadores de carga, que reaccionan con la mezcla gaseosa aportada. De este modo se forman iones  $O^{2-}$ , que son conducidos a través del electrolito 6 hasta el segundo electrodo 5, en donde se forma el oxígeno molecular  $O_2$ . Con ello se proporciona una bomba de aire asistida por fotones.

25

## REIVINDICACIONES

1. Celda fotoelectroquímica (1) para descomponer por acción de energía solar un material de partida, en particular agua o dióxido de carbono, en un gas producto fijado en el mismo, en particular respectivamente hidrógeno o monóxido de carbono, con un conducto (7) de aportación para el material de partida y un conducto (9) de evacuación para el gas producto obtenido, con un primer electrodo (2) a base de un material fotoeléctricamente activo, expuesto a una radiación solar (3', 3'') durante el funcionamiento y un segundo electrodo (5), estando los electrodos (2, 5) conectados entre sí en un circuito de corriente cerrado a través de un conductor (4) de electrones para transportar electrones excitados por la radiación solar (3', 3'') en el primer electrodo (2) y un conductor (6) de iones para transportar iones originados en la descomposición del material de partida, caracterizado porque se provee como conductor (6) de iones un material sólido, dispuesto entre los electrodos (2, 5), resistente al calor a una temperatura de funcionamiento ( $T_B$ )  $\geq 300^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $\geq 500^\circ\text{C}$ .
2. Celda fotoelectroquímica (1) según la reivindicación 1, caracterizada porque el electrolito consiste en un material de óxido sólido, en particular dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) o un óxido mixto de lantano, preferiblemente circonato de lantano ( $\text{LaZrO}_3$ ) o cerato de lantano ( $\text{LaCeO}_3$ ), estando preferiblemente dopado el material de óxido sólido con un metal de tierra rara, en particular con itrio.
3. Celda fotoelectroquímica (1) según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque se provee como material fotoeléctricamente activo del primer electrodo (2) un óxido metálico mixto, preferiblemente con estructura de perovskita, en particular titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) o tantalato de potasio ( $\text{KTaO}_3$ ), estando preferiblemente dopado el óxido metálico mixto de perovskita del primer electrodo (2) con una sustancia aceptora, en particular hierro.
4. Celda fotoelectroquímica (1) según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el primer electrodo está fabricado de un óxido de metal de transición ( $\text{MeO}_x$ ), preferiblemente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  o  $\text{ZnO}$  y/o el segundo electrodo (5) está fabricado de un material catalíticamente activo, en particular  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{LaSrMnO}_3$ ,  $\text{Pt}$ , una mezcla de metal-cerámica, preferiblemente Ni-YSZ, o Ni.
5. Celda fotoelectroquímica (1) según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el conductor (4) de electrones tiene una fuente (15) de tensión o de corriente para ayudar al transporte de los electrones excitados por la radiación solar (3', 3'').
6. Celda fotoelectroquímica (1) según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque uno de los electrodos (2, 5) está conectado a una evacuación (11) para un subproducto gaseoso originado por la descomposición del material de partida, en particular oxígeno.
7. Celda fotoelectroquímica (1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque entre uno de los electrodos (2, 5) y el electrolito está dispuesta una capa (16) de catalizador, o bien conductora de electrones, en particular a base de  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ni-YSZ}$  o  $\text{LaSrMnO}_3$  o  $\text{LaSrCoO}_3$ .
8. Celda fotoelectroquímica (1) según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque al primer electrodo (2) está asociado un dispositivo (19) para concentrar la radiación solar incidente (3') que está adaptado para incrementar en al menos 30 veces, preferiblemente en al menos 50 veces, la intensidad de una radiación solar (3'') concentrada sobre el primer electrodo (2), con respecto a la radiación solar incidente (3').
9. Celda fotoelectroquímica (1) según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque los electrodos (2, 5) y el electrolito están alojados en una carcasa plana (13) para conseguir un panel (12) que tiene una ventana (14) de entrada traspasable por la luz que cubre el primer electrodo (2), en particular una placa de vidrio.
10. Celda fotoelectroquímica (1) según la reivindicación 9, caracterizada porque la carcasa (13) está envuelta por un cuerpo aislante (18) que tiene un hueco correspondiente a la ventana (14) de entrada.
11. Procedimiento para descomponer por acción de energía solar un material de partida, en particular agua o dióxido de carbono, en un gas producto fijado en mismo, en particular respectivamente hidrógeno o monóxido de carbono, excitándose por medio de radiación solar (3', 3''), en un primer electrodo (2) fotoeléctricamente activo, portadores de carga en forma de pares electrón-hueco, que son conducidos a un segundo electrodo (5), aportándose a uno de los electrodos (2, 5) el material de partida, que se descompone por medio de los portadores de carga excitados, produciéndose iones que son transportados en un circuito de corriente cerrado al respectivo otro electrodo (2, 5), siendo evacuado el gas producto obtenido, caracterizado porque el transporte de iones entre los electrodos (2, 5) se realiza a través de un electrolito a base de un material sólido resistente al calor a una temperatura de funcionamiento ( $T_B$ )  $\geq 300^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $\geq 500^\circ\text{C}$ , en particular un material de óxido sólido.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se irradia el primer electrodo (2) con radiación solar concentrada (3'') cuya intensidad se ha incrementado en al menos 30 veces, preferiblemente en al menos 50 veces, con respecto a la intensidad de la radiación solar incidente (3'), alcanzándose preferiblemente la temperatura de funcionamiento ( $T_B$ ) en un proceso de calentamiento por medio de una fuente de calor externa, en particular una instalación solar.

13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, caracterizado porque para descomponer el agua se aporta como material de partida vapor de agua sobrecalentado, a una temperatura de al menos 300°C, preferiblemente superior a 500°C, aportándose preferiblemente para descomponer el dióxido de carbono como material de partida dióxido de carbono a una temperatura de al menos 600°C, preferiblemente superior a 700°C.
- 5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el material de partida es una mezcla gaseosa, en particular aire, de la cual se separa como gas producto un componente gaseoso, en particular oxígeno, extrayéndose preferiblemente la energía térmica del gas producto obtenido en el segundo electrodo (5) o de un subproducto gaseoso originado en el primer electrodo (2), en un circuito de recuperación de energía térmica, para calentar el material de partida.
- 10 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque se mide la temperatura ( $T_B$ ) de funcionamiento y se regula a un valor establecido.

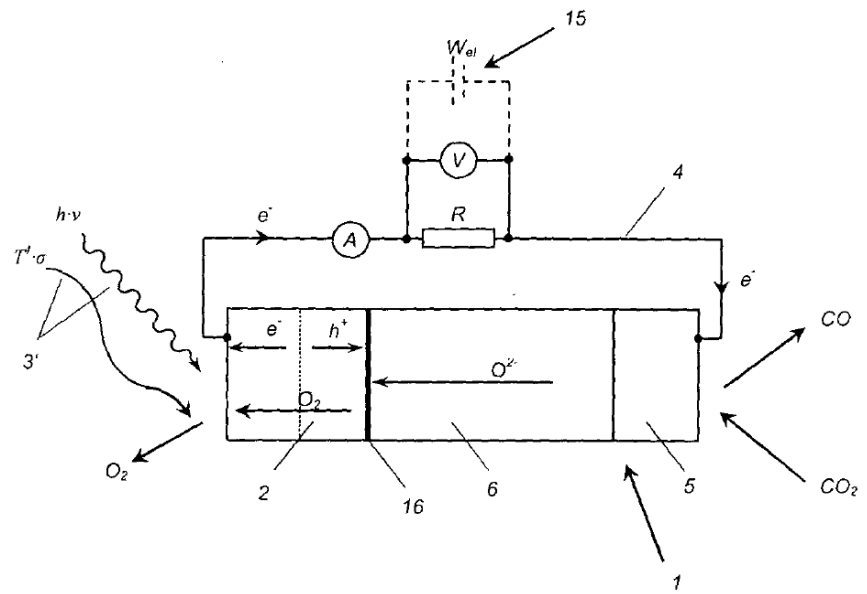


Fig 4

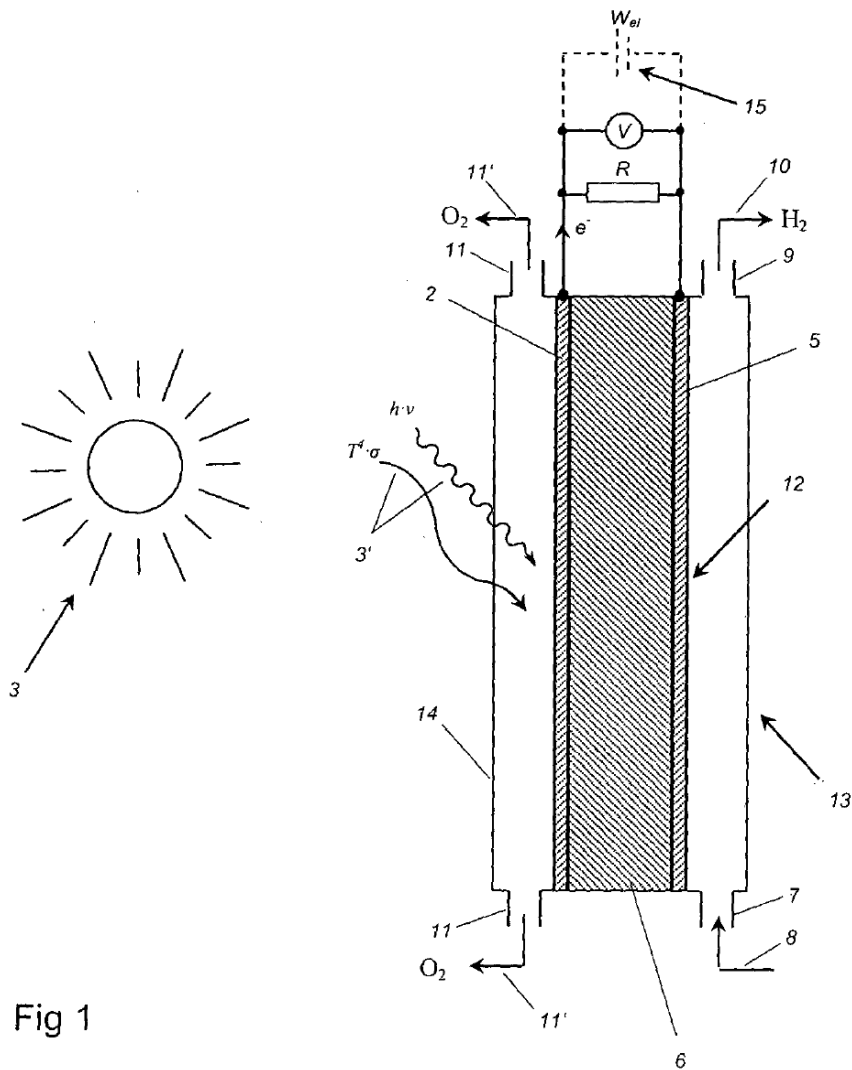


Fig 1

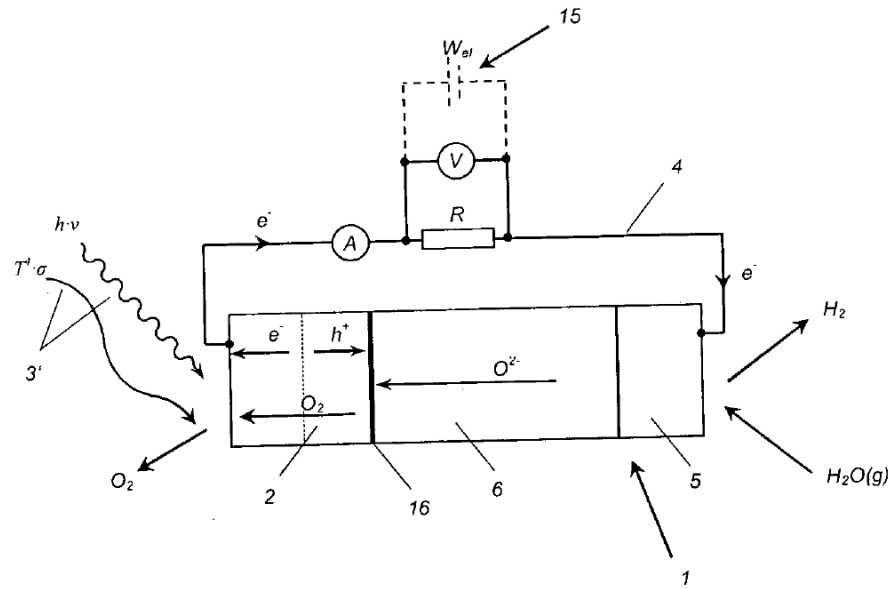


Fig 2a

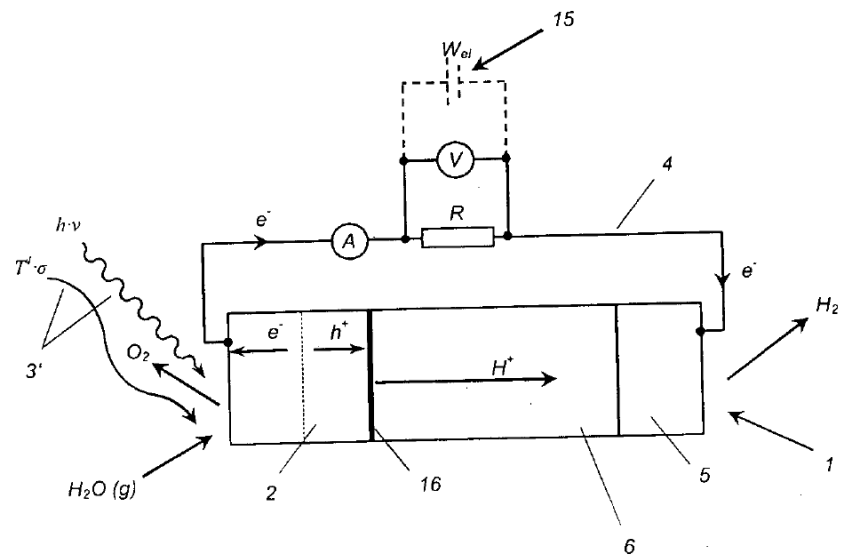


Fig 3



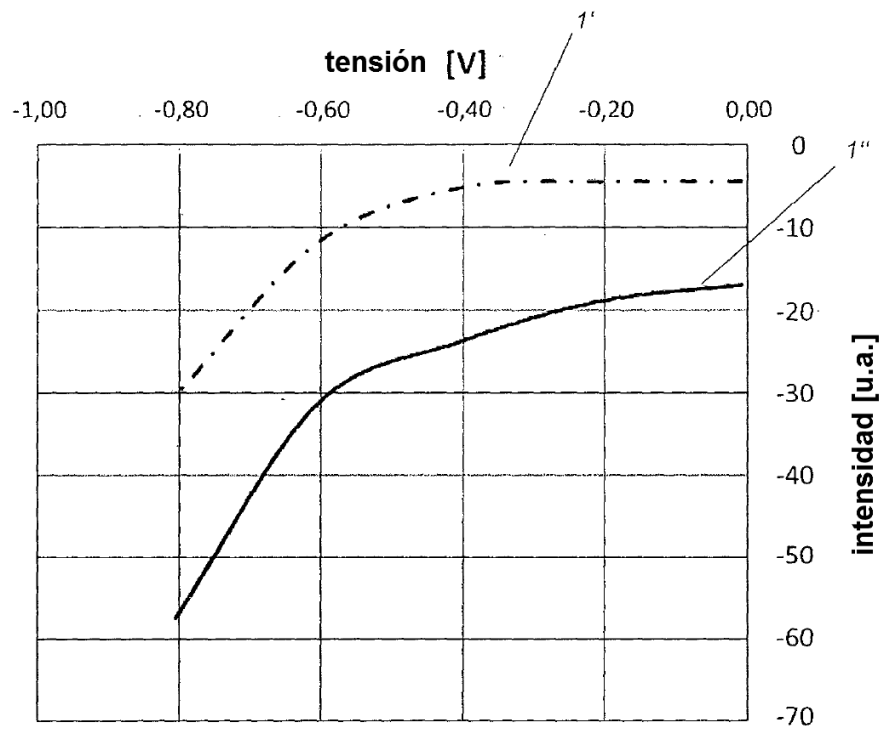


Fig 2c

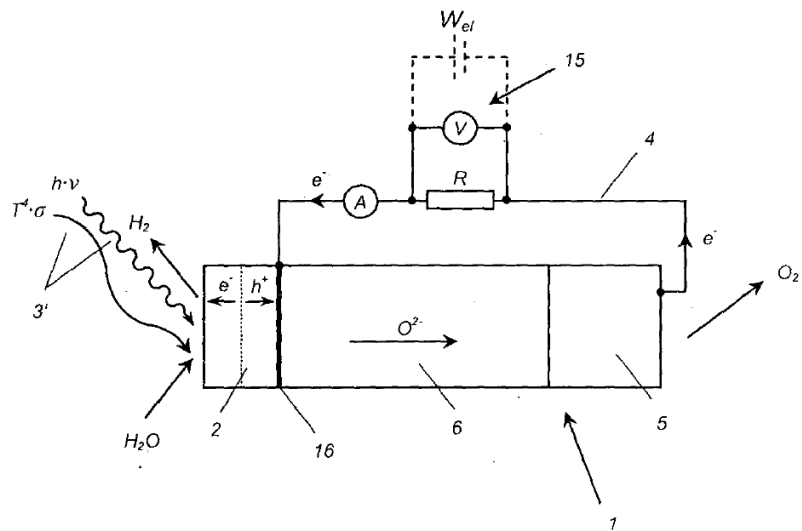


Fig 2b

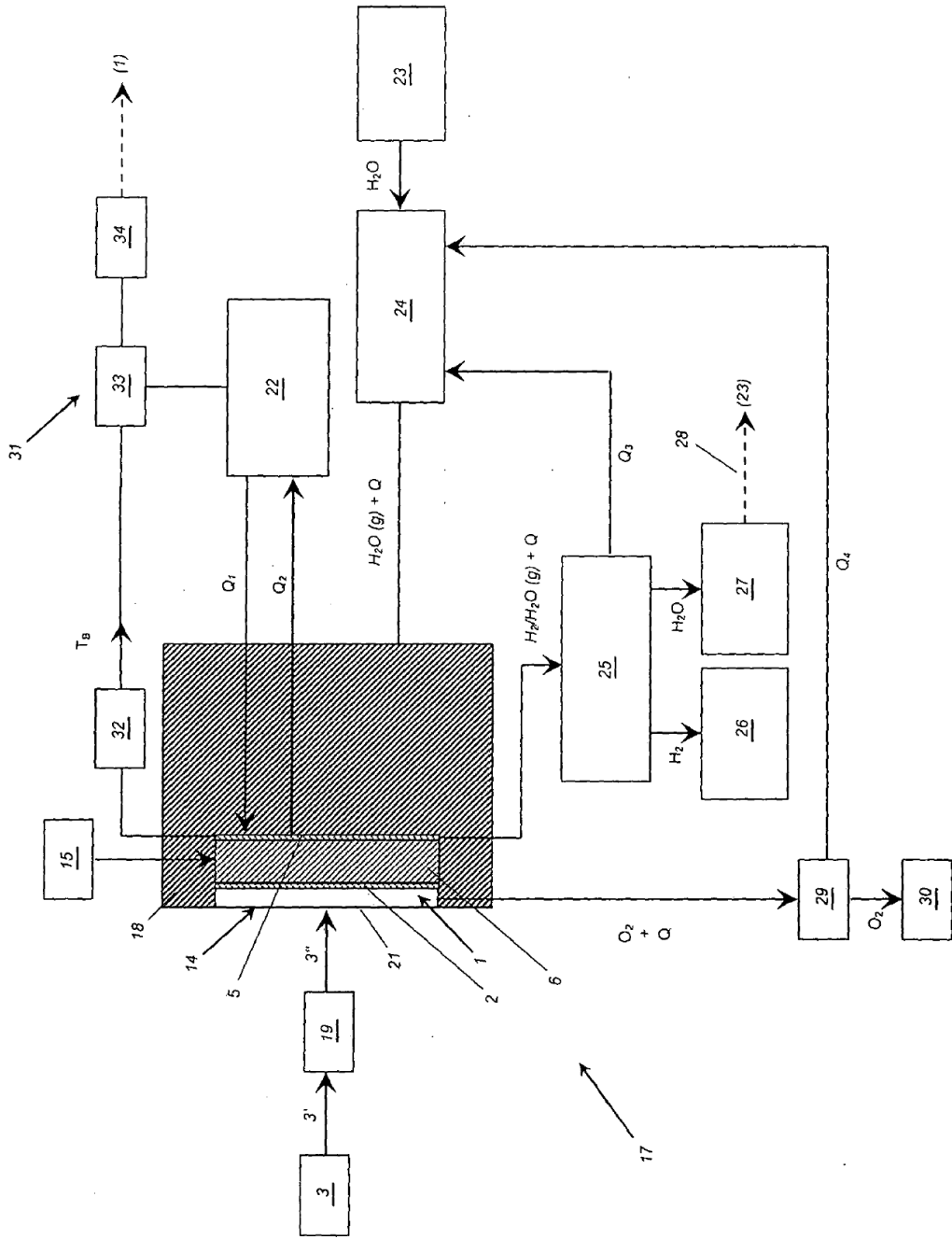
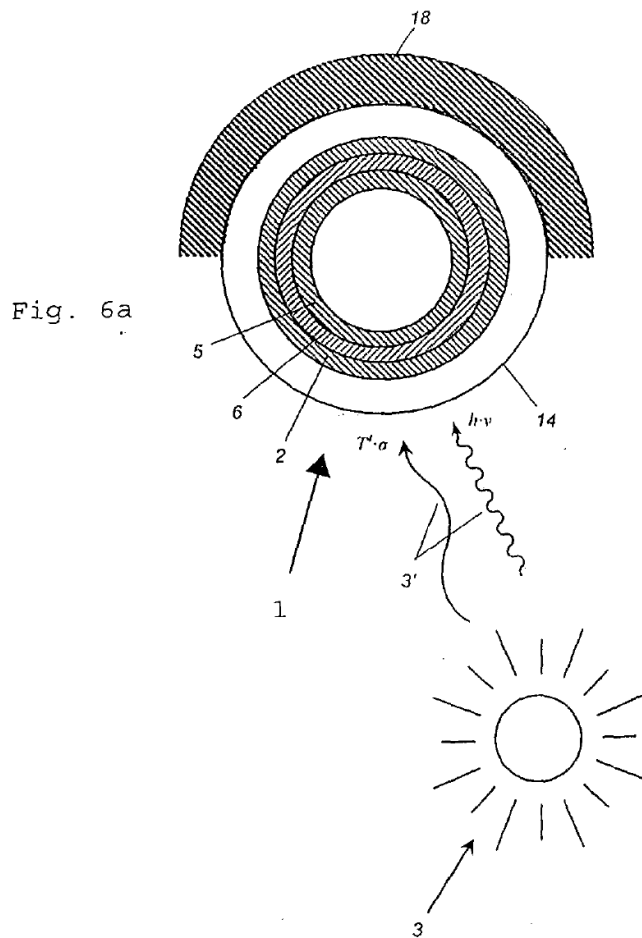
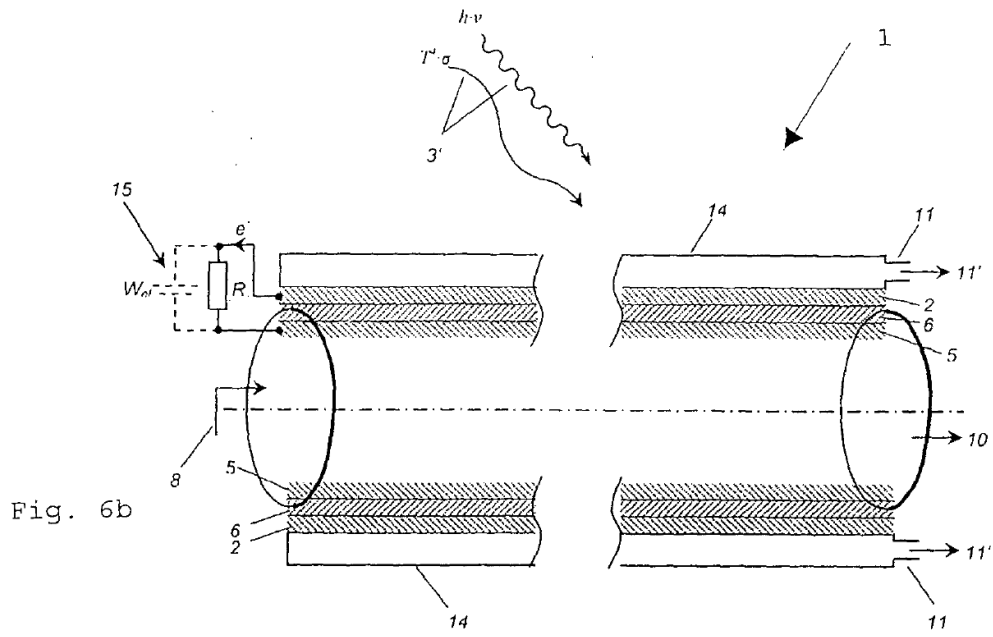


Fig 5



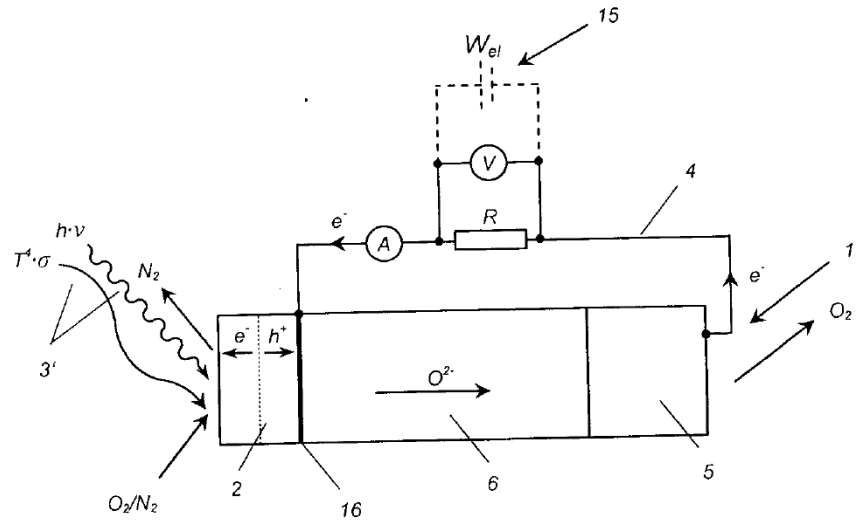


Fig 7