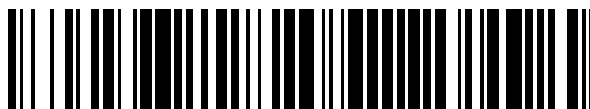


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 877**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 11/12 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2014** **PCT/BE2014/000036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015** **WO15013776**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2014** **E 14772266 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019** **EP 3027788**

54 Título: **Dispositivo para la producción de hidrógeno y electricidad**

30 Prioridad:

30.07.2013 US 201361860139 P

01.08.2013 US 201361861279 P

28.03.2014 GB 201405671

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2020

73 Titular/es:

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN (100.0%)
KU Leuven Research & Development, Waaistraat
6 - bus 5105
3000 Leuven, BE

72 Inventor/es:

MARTENS, JOHAN;
RONGE, JAN y
BOSSEREZ, TOM

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 744 877 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

Dispositivo para la producción de hidrógeno y electricidad

Antecedentes y compendio

Antecedentes de la invención

5 A. Campo de la invención

La presente invención se refiere generalmente a la producción de hidrógeno de luz (por ejemplo, luz solar) de neutralidad hídrica en estado líquido utilizando moléculas de agua recogidas del aire ambiental y a un aparato para llevar a cabo dicho proceso, por ejemplo, un dispositivo de energía o un aparato impulsado por luz para producir hidrógeno a partir de vapor de agua y luz solar y transformar el hidrógeno generado en producción de electricidad y, más particularmente, a un sistema y método para producir hidrógeno y electricidad a partir de la humedad del aire ambiental. Este dispositivo de energía puede ser liviano.

Se citan varios documentos a lo largo del texto de la presente memoria descriptiva; sin embargo, no se admite que ningún documento citado sea en realidad una técnica anterior de la presente invención.

B. Descripción de la técnica relacionada

15 La presión ambiental sobre los combustibles a base de carbono estimula un gran interés en el hidrógeno como vector energético secundario, siempre que se produzca a partir de fuentes de energía alternativas (Edwards, P. P. et al. Phil. Trans. A 365, 1043-1056 (2007)). La descomposición de agua fotoelectroquímica impulsada por luz solar es una de estas alternativas atractivas para producir hidrógeno. Desde la demostración de la descomposición de agua fotocatalítica por Fujishima y Honda en 1972 (Fujishima, A. & Honda, K. Nature 238, 37-38 (1972)) la perspectiva de una fuente de energía química sostenible ha estimulado un progreso constante hacia las células fotoelectroquímicas (PEC) prácticas.

La eficacia de los fotoelectrodos más avanzados ha alcanzado el intervalo³ del 5%, y la durabilidad de los electrodos se ha mejorado sustancialmente (Paracchino, A. et al. Nature Mater. 10, 456-461 (2011))

25 Las PEC prometen dispositivos asequibles de generación de hidrógeno solar hechos de metales abundantes en la tierra (Pinaud, B. et al. Energy Environ. Sci. 6, 1983-2002 (2013)). Se han dado a conocer varias configuraciones fotoelectroquímicas que realizan la descomposición de agua solar sin productos químicos de sacrificio o polarización eléctrica (Reece, SY et al. Science 334, 645-648 (2011) y Maeda, K. et al. J. Am. Chem. Soc. 132, 5858-5868 (2010)) y se han demostrado pequeños sistemas de producción de hidrógeno solar denominados "hojas artificiales" para aplicación práctica Pinaud, B. et al. Energy Environ. Sci. 6, 1983-2002 (2013), Haussener, S. et al. Energy Environ. Sci. 5, 9922-9935 (2012) and Zhai, P. et al. Energy Environ. Sci. 6, 2380-2389 (2013))

35 Las células fotoelectroquímicas más dadas a conocer son sistemas húmedos. La necesidad de agua en estado líquido para su operación en una posible aplicación a gran escala podría ser un obstáculo en regiones con un suministro limitado de agua, y preocupa la competencia con el sector agrícola donde la escasez de agua tiene una gran relevancia. En este sentido, la idea de utilizar aire ambiental como fuente de agua resulta atractiva. En aplicaciones donde el peso es importante, el llenado de una célula fotoelectroquímica con aire en lugar de agua o electrolito líquido presentará un beneficio significativo.

A 20°C, el aire al 100% de humedad relativa contiene 1,5% de agua. Incluso un desierto como el Sahara tiene una humedad relativa promedio del 25% y son raros los lugares en la Tierra donde la humedad relativa en el momento más caluroso del día cae por debajo del 5%.

40 El uso de aire conlleva el problema adicional de la alta concentración de oxígeno molecular que estimula la reacción inversa. Además, las moléculas de oxígeno son mediadores para la recombinación de pares electrón-hueco generados por la iluminación de un semiconductor, tal como anatasa TiO₂, y deteriorar de esta forma la fotoeficiencia.

Se han propuesto algunos conceptos para aliviar este problema de oxígeno. Se ha demostrado que la aplicación de una cubierta de óxido de cromo previene la fotorreducción de oxígeno y la reacción inversa en partículas de catalizador de metal noble (Maeda, K. et al. Angew. Chem. 122, 4190-4193 (2010)). Las especies de carbonato superficial en anatasa pueden asumir una función similar (Sayama, K. & Arakawa, H. J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 93, 1647-1654 (1997)).

50 La aplicación de una polarización eléctrica o química es otro medio para contrarrestar los efectos negativos de las moléculas de oxígeno, pero complica la configuración y reduce el uso práctico. En una célula fotoelectroquímica de dos compartimentos, la reacción inversa se puede impedir mediante la separación espacial de gases de hidrógeno y oxígeno (Haussener, S. et al. Energy Environ. Sci. 5, 9922-9935 (2012)), pero la fotorreducción de oxígeno y la recombinación de carga mediada por oxígeno necesitan una solución.

El documento WO2012135862A1 muestra una célula electrolítica que utiliza vapor de agua como materia prima e

incluye un catalizador de reducción (IrRuOx). Sin embargo, el problema de la deshidratación de la célula persiste debido a la exposición al sol.

De este modo, existe la necesidad en la técnica de un dispositivo operativo que, bajo la luz solar, genere hidrógeno a partir de la humedad del aire ambiental.

5 La presente invención proporciona dicha solución, sin ningún cocatalizador de oxidación de agua (por ejemplo, IrRuOx), con un dispositivo generador de hidrógeno que comprende al menos un fotoánodo semiconductor que sorprendentemente realiza la oxidación del agua sin reacción inversa y sin fotoeficiencia deteriorada. Tales sistemas de energía sostenible con neutralidad hídrica en estado líquido eliminan la necesidad de alimentarlo mediante el suministro de agua en estado líquido.

10 La eliminación de la necesidad de suministro de agua líquida allana el camino hacia sistemas de energía sostenibles de neutralidad hídrica.

El uso de aire como alimentación en el aparato de la presente invención es una forma de reducir la complejidad y el coste. No se necesita protección contra heladas. La gestión del suministro de agua puede ser muy simple, ya que el suministro de aire se logra por convección natural. Con una eficacia solar-a-hidrógeno del 10%, dicha instalación consumirá agua a una velocidad de aprox. $20 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para generar aprox. $2 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ de hidrógeno, o un equivalente energético de $240 \text{ kJ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. El volumen de aire mínimo necesario a 20°C , 1013 hPa y 60% de humedad relativa es entonces $\sim 2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Incluso en el desierto del Sahel, a una humedad relativa promedio de aproximadamente 20% y temperaturas de 29°C (ref. 21), un metro cúbico de aire contiene 6 g de agua. Todas estas ventajas de células PEC a base de aire son argumentos para un cambio de paradigma para el desarrollo de células PEC. Debido a su simplicidad y cero consumo de agua, la tecnología PEC a base de aire resulta atractiva. Además de neutralidad de carbono, idealmente, la producción de energía renovable también debe tener neutralidad hídrica, para evitar poner en riesgo los suministros locales de agua dulce. La producción con neutralidad de carbono y neutralidad hídrica de combustible solar se desvincula de manera única del cambio climático, de la escasez de agua y producción de energía y podría proporcionar soluciones para el nexo agua-energía-alimentos.

25 **Compendio de la invención**

De este modo, existe la necesidad en la técnica de un dispositivo operativo que, bajo la luz solar, genere hidrógeno a partir de la humedad del aire ambiental. La presente invención proporciona dicha solución, sin ningún cocatalizador de oxidación de agua (por ejemplo, IrRuOx), con un dispositivo generador de hidrógeno que comprende al menos un fotoánodo semiconductor que sorprendentemente realiza la oxidación del agua sin reacción inversa y sin fotoeficiencia deteriorada.

Las moléculas de oxígeno son mediadores para la recombinación, pueden provocar una reacción inversa y deterioran la fotoeficiencia. La presente invención en una realización particular se refiere a un aparato para producir hidrógeno a partir de la humedad del aire ambiental y la luz y para transformar el hidrógeno generado en electricidad, que comprende: al menos un fotoánodo semiconductor que comprende un material conductor de electricidad macroscópico recubierto al menos en parte por material conductor de electricidad nanoscópico, y caracterizado por que el material conductor de electricidad nanoscópico del fotoánodo está completamente recubierto o cubierto con una capa semiconductor (por ejemplo, el conductor de electricidad nanoscópico está completamente cubierto por TiO_2). Esto impide que la alta concentración de oxígeno molecular estimule una reacción inversa o que las moléculas de oxígeno en el aire funcionen como mediadores para la recombinación de pares electrón-hueco generados por la iluminación y deterioren así la fotoeficiencia.

El fotoánodo se posiciona de ese modo para recibir luz y recibir aire ambiental. El aparato comprende un material autohidratante o captador de agua del grupo que consiste en materiales microporosos captadores de agua y membrana monolítica autohidratante. Asimismo, este aparato comprende al menos un cátodo que comprende material conductor de electricidad macroscópico recubierto al menos en parte por material de conducción nanoscópico. El fotoánodo y el cátodo están interconectados conductivamente para el flujo de electrones y están separados además del flujo molecular por una membrana de intercambio de protones o un conjunto de membrana-electrodo (MEA) que comprende dicha membrana de intercambio de protones para el flujo de protones a través del cátodo. De manera óptima, el cátodo está bajo un gas inerte. Por ejemplo, el cátodo puede estar en un entorno restringido o cámara en donde el H_2 que produce se libera y se transporta desde una salida o un orificio. Este aparato puede producir hidrógeno a partir de aire de baja humedad (aire ambiental) y bajo una condición de exposición al oxígeno molecular (por ejemplo, 21% presente en el aire ambiental).

Este dispositivo para mejorar la eficacia en condiciones ambientales de aire y luz solar comprende además un controlador de iluminación, siendo un conmutador (conmutación entre iluminación/no iluminación) para que se sucedan períodos sucesivos de iluminación del al menos un fotoánodo semiconductor con períodos de no iluminación (oscuridad) del al menos un fotoánodo semiconductor. Es más, el conjunto membrana-electrodo (MEA) comprende incorporar sílice higroscópica. Al introducir oscuridad, los períodos se conmutan con períodos de iluminación, por ejemplo, se retienen aprox. 200-1000 s de fotocorrientes de alta iluminación. El dispositivo generador de hidrógeno de fotoánodo semiconductor de la presente invención, sin cocatalizador de oxidación de agua puede combinar cualquiera de los controladores de iluminación con la sílice higroscópica comprendida en el MEA.

La presente invención proporciona dicha solución, sin ningún cocatalizador de oxidación de agua (por ejemplo, IrRuOx), con un dispositivo generador de hidrógeno que comprende al menos un fotoánodo semiconductor que sorprendentemente realiza la oxidación del agua sin reacción inversa y sin fotoeficiencia deteriorada. Tales sistemas de energía sostenible con neutralidad hídrica en estado líquido eliminan la necesidad de alimentarlo mediante el suministro de agua en estado líquido. La eliminación de la necesidad de suministro de agua líquida allana el camino hacia sistemas de energía sostenibles de neutralidad hídrica.

En un aspecto de la invención, el gas hidrógeno se produce en el lado del cátodo de una célula fotoelectroquímica de dos compartimentos alimentada con aire ambiental e iluminada en el fotoánodo.

Otro aspecto es que el dispositivo fotoelectroquímico de la presente invención no necesita la combinación de los dos cocatalizadores, catalizador de oxidación de agua y catalizadores de reducción de protones, para la producción de gas hidrógeno a partir de la humedad del aire ambiental.

El dispositivo tiene una arquitectura de electrodo, que puede ser robusta. Esta arquitectura del electrodo comprende una membrana de intercambio de protones y un material macroestructurado conductor de electricidad sobre el cual se monta el material nanoestructurado conductor de electricidad o que está recubierto con material nanoestructurado conductor de electricidad.

En el fotoánodo, el material conductor nanoestructurado comprende un nanorevestimiento continuo de óxidos semiconductores que es fotoactivo y también protege el sustrato conductor para que no se oxide.

En el cátodo, el material nanoconductor comprende gas hidrógeno de reducción de protones que genera nanopartículas de electrocatalizador.

Se implantan portamuestras de adsorción compuestos por agregados de nanopartículas inorgánicas de adsorción de agua y condensación de agua en la membrana de intercambio de protones para mantener la hidratación.

Otro aspecto de la invención es el dispositivo de producción de hidrógeno compuesto por materiales livianos y que no requiere otra entrada que el aire ambiental y la luz solar. La operación del dispositivo con aire en lugar de, por ejemplo, agua en estado líquido presenta otro aumento de peso. Es especialmente adecuada para aplicaciones automotrices y para aeronaves y aplicaciones aeroespaciales. La célula puede funcionar en modo inverso en la oscuridad para producir electricidad a partir del hidrógeno almacenado.

En una realización particular, este dispositivo para mejorar la eficacia en condiciones ambientales de aire y luz solar comprende un controlador de iluminación, dicho controlador puede ser 1) un controlador de intensidad de iluminación, 2) un filtro para filtrar la luz visible para reducir la deshidratación o el calentamiento y/o 3) un conmutador (conmutación entre iluminación/no iluminación) para que se sucedan períodos sucesivos de iluminación del al menos un fotoánodo semiconductor con períodos de no iluminación (oscuridad) del al menos un fotoánodo semiconductor. En otra realización más, el conjunto de membrana-electrodo (MEA) comprende incorporar material higroscópico. Al introducir períodos de oscuridad conmutados con períodos de iluminación, por ejemplo, de aprox. 200-1000 s de iluminación, se mantienen fotocorrientes altas. El dispositivo generador de hidrógeno de la presente invención, con fotoánodo semiconductor sin cocatalizador de oxidación de agua, puede combinar cualquiera de los controladores de iluminación con el material higroscópico comprendido en el MEA. Todavía no se ha demostrado dicho dispositivo operativo que genera hidrógeno en un compartimento catódico y en el que un semiconductor realiza la oxidación del vapor de agua en el aire en un compartimento anódico separado.

De acuerdo con el propósito de la invención, tal como se incorpora y se describe ampliamente en esta memoria, La invención se basa ampliamente en una arquitectura de membrana-electrodo en un dispositivo fotoelectroquímico para la producción de gas hidrógeno a partir del vapor de agua contenido en el aire, por ejemplo, el aire ambiental u otra mezcla de gases que utiliza una fuente de luz como la luz solar. Dicho dispositivo fotoelectroquímico puede construirse como un aparato liviano. El aparato es particularmente adecuado para utilizar la humedad del aire ambiental como suministro de materia prima para alimentar el proceso de producción de hidrógeno.

Mientras funciona en un aparato de dos compartimentos de la presente invención, el ánodo iluminado se alimenta con aire ambiental que produce hidrógeno puro en el compartimento catódico. Mientras el ánodo se deja abierto al aire ambiental, Se produce gas hidrógeno puro en el lado del cátodo del aparato de doble compartimento durante un experimento al aire libre durante todo el día bajo iluminación solar. Proporcionar agua a través del aire en lugar de gas portador inerte conlleva el desafío adicional de exponer el fotoánodo a una atmósfera que contiene oxígeno. Las moléculas de oxígeno son mediadores para la recombinación, pueden provocar una reacción inversa y deterioran la fotoeficiencia.

Una realización para optimizar la operación e impedir o reducir la capacidad de los electrodos se proporciona en una realización de la presente invención mediante electrodos autohidratantes. Esto se puede obtener, por ejemplo, con electrodos que comprenden al menos una membrana monolítica autohidratante, por ejemplo, una membrana monolítica autohidratante que comprende zeolita captadora de agua, por ejemplo, portamuestras de zeolita captadora de agua. Las zeolitas típicas que actúan como materiales microporosos captadores de agua pueden tener varios grupos estructurales (clasificación de Nickel-Strunz) tal y como se describe^{22,23}. Dicha arquitectura de electrodo-

membrana monolítica autohidratante, en consecuencia, está bien equipada para captar agua en el aire de humedad limitada. Un fotoánodo adecuado para dicho aparato o conjunto de la presente invención comprende o consiste en una película semiconductora de dióxido de titanio ultrafina, recubierta de manera conformada sobre nanotubos de carbono de pared múltiple para favorecer la separación de carga y tolerar el oxígeno atmosférico.

Un objeto de la invención es proporcionar un dispositivo de energía que produzca gas hidrógeno a partir de una mezcla de gases que contiene vapor de agua utilizando luz solar. En dicho dispositivo de energía, el vapor de agua proporciona los átomos de H para la producción de gas hidrógeno que están contenidos en una mezcla de gases que comprende oxígeno molecular. Este vapor de agua que proporciona los átomos de H para la producción de gas hidrógeno puede, por ejemplo, estar contenido en el aire ambiental. La invención es ventajosa porque dicho dispositivo de energía es compacto y capaz de ser más fácil de utilizar por los usuarios en la práctica.

Preferiblemente, el aparato que produce gas hidrógeno a partir de una mezcla de gases que contiene vapor de agua utilizando luz solar está dispuesto para comprender una membrana de intercambio de protones, material de electrodo conductor de electricidad macroscópico y material conductor de electricidad nanoscópico caracterizado por que el material conductor de electricidad nanoscópico del fotoánodo está completamente recubierto con nanocapa semiconductora.

El dispositivo de energía que produce gas hidrógeno a partir de una mezcla de gases que contiene vapor de agua utilizando luz solar también puede disponerse para comprender una membrana de intercambio de protones, material de electrodo conductor de electricidad macroscópico y material conductor de electricidad nanoscópico caracterizado por que el material conductor de electricidad nanoscópico del fotoánodo está completamente recubierto con una capa de dióxido de titanio.

Preferiblemente, en el dispositivo de energía que produce gas hidrógeno a partir de una mezcla de gases que contiene vapor de agua utilizando luz solar, se dispone para comprender una membrana de intercambio de protones, material de electrodo conductor de electricidad macroscópico y material conductor de electricidad nanoscópico caracterizado por que el material conductor de electricidad nanoscópico del fotoánodo está completamente recubierto con una capa de óxido semiconductor con un espesor de más de 3 nm y menos de 15 nm.

El dispositivo de energía que produce gas hidrógeno a partir de una mezcla de gases que contiene vapor de agua utilizando luz solar según una realización de la presente invención también puede disponerse para comprender una membrana de intercambio de protones, material de electrodo conductor de electricidad macroscópico y material conductor de electricidad nanoscópico caracterizado por que el material conductor de electricidad nanoscópico del cátodo está soportando partículas de platino de tamaño nanométrico o está soportando Pt, Pd, Ni o aleaciones que comprenden estos que contienen esas partículas de platino de tamaño nanométrico.

Dicho dispositivo de energía multifuncional según las realizaciones descritas anteriormente se prepara en una realización particular de la presente utilizando técnicas de deposición de capa atómica y de deposición de capa atómica mejorada con plasma.

El alcance adicional de aplicabilidad de la presente invención se hará evidente a partir de la descripción detallada dada a continuación.

Descripción detallada

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

La siguiente descripción detallada de la invención hace referencia a los dibujos adjuntos. Los números de referencia iguales en diferentes dibujos identifican elementos iguales o elementos similares. También, la siguiente descripción detallada no limita la invención. En su lugar, el alcance de la invención está definido por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares y con referencia a determinados dibujos, pero la invención no está limitada a los mismos, sino solo por las reivindicaciones. Los dibujos descritos son solo esquemáticos y no limitativos. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede ser exagerado y no estar dibujado a escala con fines ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas no corresponden a reducciones reales para la práctica de la invención.

Asimismo, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones, se utilizan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Debe entenderse que los términos así utilizados son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en esta memoria pueden funcionar en otras secuencias distintas a las descritas o ilustradas en esta memoria.

Además, los términos superior, inferior, encima, debajo y similares en la descripción y las reivindicaciones se utilizan con fines descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Debe entenderse que los términos así utilizados son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en esta memoria pueden funcionar en otras orientaciones distintas a las descritas o ilustradas en esta memoria.

Debe apreciarse que no se debe interpretar que la expresión "que comprende", utilizada en las reivindicaciones, restringe los medios enumerados a continuación; no excluye otros elementos o etapas. De este modo, debe interpretarse que especifica la presencia de los rasgos distintivos indicados, elementos integrantes, etapas o componentes a los que se hace referencia, pero no excluye la presencia o adición de uno o más rasgos distintivos adicionales, elementos integrantes, etapas o componentes, o grupos de los mismos. De este modo, el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende medios A y B" no debe limitarse a los dispositivos que consisten únicamente en los componentes A y B. Significa que con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B.

La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a "una realización" significa que un rasgo distintivo particular, una estructura o característica descrita en conexión con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. De este modo, el hecho de que aparezcan la locución "en una realización" en varios lugares a lo largo de esta memoria descriptiva no hace referencia necesariamente a la misma realización, pero puede hacerlo. Asimismo, los rasgos distintivos particulares, las estructuras o características pueden combinarse de cualquier manera adecuada, tal y como le resultaría evidente a un experto en la técnica a partir de esta descripción, en una o más realizaciones.

De manera similar, debe apreciarse que en la descripción de realizaciones ejemplares de la invención, a veces se agrupan varios rasgos distintivos de la invención en una sola realización, figura o descripción de la misma con el fin de agilizar la descripción y ayudar a la comprensión de uno o más de los diversos aspectos inventivos. Sin embargo, no debe interpretarse que este método de descripción es un reflejo de la intención de que la invención reivindicada requiera más rasgos distintivos de los que se mencionan expresamente en cada reivindicación. Más bien, tal y como reflejan las siguientes reivindicaciones, los aspectos inventivos se encuentran en menos de todos los rasgos distintivos de una sola realización descrita anteriormente. De este modo, las reivindicaciones que siguen a la descripción detallada se incorporan expresamente en esta descripción detallada, siendo independiente cada reivindicación por sí misma como una realización separada de esta invención.

Asimismo, mientras que algunas realizaciones descritas en esta memoria incluyen algunos pero no otros rasgos distintivos incluidos en otras realizaciones, las combinaciones de rasgos distintivos de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la invención y forman diferentes realizaciones, tal y como entenderían los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas puede utilizarse en cualquier combinación.

En la descripción proporcionada en esta memoria, se exponen numerosos detalles específicos. Sin embargo, se entiende que las realizaciones de la invención se pueden practicar sin estos detalles específicos. En otros casos, los métodos, estructuras y técnicas sobradamente conocidos no se han mostrado en detalle con el fin de no oscurecer la comprensión de esta descripción.

Otras realizaciones de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la memoria descriptiva y la práctica de la invención descrita en esta memoria.

Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren solo a modo de ejemplo.

Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan a la memoria descriptiva como una realización de la presente invención. De este modo, las reivindicaciones forman parte de la descripción y son una descripción adicional y son adicionales a las realizaciones preferidas de la presente invención.

Cada una de las reivindicaciones expone una realización particular de la invención.

Los siguientes términos se proporcionan únicamente para ayudar a comprender la invención.

El objeto de la presente invención es proporcionar un método para generar hidrógeno a partir de la humedad del aire ambiental y la luz como fuente de energía. Descubrimos una arquitectura de electrodos tal que puede operarse utilizando aire ambiental hidratado, e incluso aire ambiental como fuente de agua.

Un conjunto de una realización se refiere a una arquitectura monolítica de membrana-electrodo con un fotoánodo hecho de nanotubos de carbono de pared múltiple injertados en un electrodo de fibra de carbono con recubrimiento de película fina conformada de anatasa TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$), membrana de intercambio de protones (PEM) Nafion® y MWCNT decorados con platino (Pt/MWCNT) en el cátodo que produce gas hidrógeno utilizando los electrones y protones de la oxidación del agua. Las superficies de los electrodos están provistas de portamuestras de zeolita de adsorción de agua. Comprende fibra de carbono con MWCNT injertados y recubrimiento de TiO_2 de película fina sobre MWCNT en el ánodo y un cátodo de MWCNT con nanopartículas de Pt y portamuestras de zeolita hidratante. Un fotoánodo de $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ después de 15 h de iluminación UV no mostró signos de degradación. En una realización más, la malla de fibra de carbono estaba recubierta con MWCNTS y comprendía bosques densos de los CNT presentes en todos los lados de la fibra de carbono, había nanotubos de carbono de pared múltiple en la parte superior de una fibra de carbono con un recubrimiento conformado continuo de TiO_2 . Los diámetros de los MWCNT podrían ser 20 nm y el espesor de la película de TiO_2 , -7-10 nm. En una realización particular más, el recubrimiento de Nafion® tenía un recubrimiento de Nafion® de 2,5 μm de espesor.

Según una realización, esta arquitectura eficaz comprende una membrana de intercambio de protones, tal como Nafion, flanqueada con material macroscópico conductor de electricidad, tal como papel carbón. En el material conductor macroscópico se une el material de conducción nanoscópico, tales como nanotubos de carbono de pared múltiple injertados en papel carbón. Estos elementos conductores adyacentes a la membrana de intercambio de protones son el fotoánodo o el cátodo. Los nanotubos de carbono en el fotoánodo están recubiertos con una capa continua de semiconductor, como óxidos (por ejemplo, TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , NaTaO_3 , WO_3 , BiVO_4 , SrTiO_3 , Cu_2O), sulfuros (por ejemplo, CdS , ZnS), nitruros (por ejemplo, GaN , TaON) o sus combinaciones. Opcionalmente, las nanopartículas plasmónicas de la capa semiconductor continua del fotoánodo pueden ser un método para aumentar la eficacia de las células solares al obligar a que se absorba más luz. Las nanopartículas de aleación de plata y oro son un ejemplo típico. En el cátodo, los nanotubos de carbono de pared múltiple conductores de electricidad están recubiertos con nanopartículas de platino. El conjunto de membrana-electrodo está montado en células fotoelectroquímicas de dos compartimentos. El compartimento catódico puede cerrarse para acumular el hidrógeno producido, o dejarse abierto, o purgarse con gas inerte para transportar y recoger el hidrógeno producido.

Esta realización comprende ventajosamente que cuando el ánodo se alimenta con una corriente de gas hidratado, tal como aire hidratado, o simplemente aire ambiental sin ninguna operación de hidratación y el fotoánodo se ilumina, se produce hidrógeno.

Esta realización de la invención comprende ventajosamente que cuando se necesita electricidad, la iluminación se interrumpe y la célula convierte el hidrógeno solar producido anteriormente en electricidad como una célula de combustible.

Algunas de las técnicas descritas anteriormente pueden incorporarse como un aparato según la invención que, cuando esté operativo, realiza tres tareas que de otro modo serían realizadas por tres dispositivos distinguidos: (i) un dispositivo fotovoltaico para producir electricidad a partir de la luz solar, (ii) un electrolizador para electrolizar agua para producir hidrógeno, y (iii) una célula de combustible para convertir el hidrógeno solar almacenado en electricidad cuando sea necesario. Esta realización de la invención comprende ventajosamente que la integración de funciones minimice el requisito de espacio, lo cual es ventajoso para aplicaciones tales como en el sector automotriz y especialmente automóviles, camiones, trenes, autobuses, aeronaves, naves espaciales, vehículos todoterreno y dispositivos de energía. Una ventaja adicional del funcionamiento del aparato de la presente invención con aire en lugar de agua en estado líquido según los sistemas actuales representa un importante ahorro de peso. Una ventaja adicional del dispositivo según la invención para una aplicación a pequeña escala, doméstica y automotriz es que el hidrógeno se puede producir a baja concentración en un gas inerte, tal como por debajo del 4% en nitrógeno. Dentro y alrededor del dispositivo, es poco probable que se alcance el límite inferior de explosión de aproximadamente 4% en volumen de hidrógeno en el aire, lo que elimina el riesgo de explosión. Los sistemas a gran escala según la invención podrían equiparse con una unidad de concentración y presurización de hidrógeno y combinarse con sistemas de mitigación de CO_2 . Las mezclas de hidrógeno solar y dióxido de carbono podrían convertirse entonces en combustibles gaseosos o líquidos tales como metano, monóxido de carbono, ácido fórmico, metanol, formaldehído, o moléculas con más de 1 átomo de carbono y mezclas líquidas adecuadas para la sustitución de fuentes de carbono fósil.

Ejemplo 1: Demostración del problema del oxígeno utilizando electrodos estándar

El dispositivo fotoelectroquímico comprendía una placa de campo de flujo de grafito en el compartimento catódico y una placa de sílice fundida en el lado del ánodo. Tanto la placa de sílice fundida como la placa de grafito contienen flujos de serpentina que proporcionan un contacto óptimo con la superficie del electrodo¹³. En este experimento de referencia, el flujo de aire a través del compartimento anódico es de 12,5 ml/min. En el lado del cátodo, o no hay flujo, o se aplica un flujo de nitrógeno a 25 ml/min. El aire fue hidratado borboteando a través de un depósito de agua a temperatura ambiente. El dispositivo se iluminó por medio de una lámpara de xenón (66984, Oriel, Newport, 200 ran $< \lambda < 1000 \text{ nm}$) ajustada de modo que la intensidad incidente fuese igual a 100 mW/cm^2 . Las fotocorrientes se registraron utilizando un apotenciostato (Versastat 4) (Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee) y el *software* de análisis electroquímico Versastudio. La salida del compartimento catódico se analizó con un analizador cuantitativo de gases (QGA) (Hiden Analytical, Warrington, Reino Unido). Los electrodos consistían en papel Toray conductor y químicamente inerte. El cátodo se preparó depositando platino sobre papel Toray mediante deposición gota a gota de una suspensión de Pt/CB y monómero de Nafion en etanol sobre papel Toray, seguido de secado al aire a 60°C . La carga de Pt fue de $0,03 \text{ mg/cm}^2$ y el recubrimiento de Nafion, de $0,01 \text{ mg/cm}^2$. El ánodo se obtuvo por deposición electroforética de TiO_2 P25 comercial en papel Toray según el método de Boccaccini, A. et al. (J. Mater. Sci. 39, 851-859 (2004)). Se usó una célula de electroforesis casera que comprendía láminas de Inox (AISI321) mantenidas a 1,0 cm de distancia por un soporte de Teflon®. Un orificio circular en la máscara de Teflon® con un diámetro de 1 cm garantizaba que un área de $0,78 \text{ cm}^2$ del papel Toray estuviese recubierta. El potencial fue controlado por un potenciostato (Versastat 4, Princeton Research Systems). Se aplicó un campo eléctrico de 10 V/cm durante 60 s. Después de la deposición, los electrodos se secaron al aire durante 24 h y, posteriormente, se hibridizaron en aire durante 2 h a 450°C , consiguiéndose a una tasa de incremento de 10°C/min . La cantidad depositada de TiO_2 fue de $0,5 \text{ mg/cm}^2$.

Las membranas de Nafion® se preconditionaron según un procedimiento establecido. La membrana de Nafion® se hirvió en peróxido de hidrógeno al 5% durante 1 hora y luego se trató en baños alternos de ebullición $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y

agua hirviendo durante 2 y 3 h, respectivamente. Después del último tratamiento en agua hirviendo, la membrana se mantuvo en agua MilliQ en la oscuridad a temperatura ambiente. Antes de utilizar una membrana, se sacó del agua, se secó con papel de filtro rápidamente para eliminar el agua en exceso y luego se mantuvo en un soporte de secado de Inox a temperatura ambiente durante 24 h. Los conjuntos de membrana-electrodo se prepararon fijando las láminas de ánodo y cátodo en lados opuestos de la membrana de Nafion® pretratada, y presionando en caliente entre los revestimientos de Teflon® a 5 MPa y 130°C durante 2,5 min. Después del prensado en caliente, el conjunto se retiró cuidadosamente de entre los revestimientos y se dejó enfriar en un soporte de Inox.

El oxígeno molecular del aire alimentado en el fotoánodo tiene un impacto dramático en la fotocorriente obtenida utilizando el conjunto de membrana-electrodo de referencia. La fotocorriente que utiliza aire es sistemáticamente más baja que con gas portador de nitrógeno. La alimentación del compartimento anódico con gas inerte hidratado en lugar de aire dio como resultado una fotocorriente que se estabilizaba alrededor de 35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este experimento confirma el impacto dramático del oxígeno molecular contenido en el aire.

Ejemplo 2: Superación del problema del oxígeno utilizando un conjunto de membrana-electrodo

Se preparó un conjunto de membrana-electrodo injertando bosques de nanotubos de carbono de pared múltiple en el papel carbón y recubriéndolos con una capa continua de TiO_2 con un espesor de al menos 3 nm, y preferentemente al menos 5 nm y menos de 15 nm para el fotoánodo. Dicha capa continua de TiO_2 se puede lograr mediante Deposición de capa atómica. La Deposición de capa atómica de TiO_2 en los nanotubos de carbono injertados se realizó a 100°C. Tetrakis(dimetilamido)titanio (TDMAT) (99,999% Sigma-Aldrich) y O_3 generado por un generador de ozono (Yanco Industries LTD) se emitió a pulsos alternativamente en la cámara de ALD (Deposición de capa atómica, por sus siglas en inglés) a presiones de 0,3 y 0,5 mbar, respectivamente. La concentración de ozono en el flujo era de 145 $\mu\text{g}/\text{ml}$. El pulso (20 s) y el tiempo de bombeo (40 s) fueron optimizados para permitir un recubrimiento uniforme de TiO_2 a lo largo de toda la longitud de los MWCNT y para impedir la aparición de reacciones de tipo de deposición química de vapor. Para lograr un recubrimiento de 7 nm de espesor, se aplicaron 200 ciclos. El TiO_2 amorfo se cristalizó en anatasa calentándose a 450°C. El fotocátodo se preparó aplicando Deposición de capa atómica mejorada con plasma de platino en bosques de CNT soportados utilizando precursor (metilciclopentadienil)-trimetilplatino (MeCpPtMe_3) (Longrie, D. et al. ECS J. Solid State Sci. Technol 1, 123-129 (2012)).

El fotoánodo y el cátodo se montaron en la membrana de Nafion, tal y como se explica en el Ejemplo 1. Las imágenes SEM se obtuvieron con un Nova NanoSEM450 (FEI). Las muestras se montaron en portamuestras de aluminio.

Se realizó un experimento fotoelectroquímico utilizando este conjunto de membrana-electrodo (Figura 1). El uso de aire en lugar de gas nitrógeno inerte para introducir vapor de agua en el ánodo no deterioró la fotocorriente, lo que demuestra el logro de un conjunto de membrana-electrodo tolerante al oxígeno.

Ejemplo 3: Remedio al problema de deshidratación de la membrana bajo iluminación

Mantener hidratada la membrana de intercambio de protones del dispositivo es un problema crucial. La humedad relativa del aire determina el contenido de humedad de la membrana y la conductividad de protones desde el compartimento anódico al catódico. Bajo iluminación, la temperatura en el compartimento anódico es más alta que en una condición oscura de referencia (Figura 2), por lo que la humedad relativa cae y el agua se evapora de la membrana. Como consecuencia, la fotocorriente que es representativa de la velocidad de formación de hidrógeno cae con el tiempo (Figura 4).

Para impedir la deshidratación de la membrana, el flujo de aire en el compartimento anódico puede interrumpirse para contrarrestar la deshidratación (Figura 5).

En diferentes realizaciones de la presente invención, se pueden utilizar cuatro enfoques para mitigar el problema de deshidratación de la membrana:

1. Disminuir la intensidad de la iluminación

Bajo intensidad de iluminación reducida, la membrana se calienta menos y la deshidratación es menos problemática.

2. Filtrar las longitudes de onda ineficaces de la fuente de luz

El semiconductor de TiO_2 absorbe poca luz visible y esta contribuye poco a la formación de hidrógeno, pero produce calor. Se puede filtrar para reducir el calentamiento (Figuras 3, 6, 7).

3. Modificar el conjunto de membrana-electrodo incorporando partículas de sílice higroscópicas

Las partículas higroscópicas dispersas en la membrana de intercambio de protones captan la humedad del aire y mantienen la membrana hidratada. Se añadió Nafion con partículas higroscópicas como una capa superior a ambos lados de la membrana de Nafion.

Muchos materiales inorgánicos tienen propiedades de absorción de agua, tales como geles de alúmina y sílice, zeolitas, arcillas. La condensación capilar del agua se puede lograr en poros con dimensiones nanométricas, y

especialmente en poros con diámetros de 2 a 100 nm. Dichos poros pueden estar presentes dentro de partículas individuales, o pueden ser creados por los huecos intersticiales de las nanopartículas agregadas.

Se descubrió que el nanopolvo de zeolita de silicalita introducido en la membrana de intercambio de protones era un medio de adsorción de agua del aire alimentado al compartimento anódico. El nanopolvo introducido se encontró concentrado en portamuestras superficiales (Figura 8). Las superficies hidroxiladas del nanopolvo de zeolita favorecen la adsorción de agua y la condensación capilar en los huecos intersticiales y la concentración de agua en la membrana a una humedad relativa reducida. En la Figura 9 se muestra la operación de una célula con una membrana de intercambio de protones equipada con portamuestras de adsorción de agua al 100% y 40% de humedad relativa.

4. Conmutar entre iluminación y regeneración de oscuridad

En la oscuridad, la humedad relativa aumenta en el compartimento anódico a medida que la temperatura cae de vuelta a la temperatura ambiente y los niveles de humedad en la membrana se restablecen (Figuras 7, 9). Mediante la introducción de cortos períodos de oscuridad después de aprox. 200-1000 s de iluminación, se puede restablecer una fotocorriente alta inicial.

Cualquiera de estos enfoques se puede combinar en diferentes realizaciones de la presente invención.

La célula según la presente invención tiene una alta eficiencia de Faraday. Dentro del error experimental, la eficiencia de Faraday es cercana al 100%. La Figura 10 muestra la cuantificación de la producción de hidrógeno utilizando un conjunto de membrana-electrodo modificado con nanopolvo higroscópico.

Ejemplo 4: Operación de la célula en modo inverso para la producción de electricidad

La célula fotoelectroquímica de dos compartimentos según esta invención se puede operar en la oscuridad en modo inverso para producir electricidad a partir de hidrógeno con aire como oxidante. Los potenciales de circuito abierto son relativamente altos para dicho sistema en condiciones ambientales, incluso a bajas concentraciones de hidrógeno (Figura 11). La corriente de cortocircuito es relativamente baja (Figura 12). Esta corriente puede aumentarse agregando nanopartículas de catalizador de metal noble a la superficie del ánodo, que en el modo de producción de hidrógeno de la célula puede servir para las antenas plasmónicas.

El aparato puede comprender además un elemento para conmutar la operación de la producción de gas hidrógeno a partir de vapor de agua en la humedad del aire ambiental a convertir hidrógeno en electricidad.

Ejemplo 5: Paladio como catalizador alternativo para la producción de hidrógeno

Un conjunto de membrana-electrodo según la invención. El cátodo se preparó depositando paladio sobre carbón activado (AC) mediante deposición gota a gota de una suspensión de Pd/AC y monómero Nafion® en etanol sobre papel Toray, seguido de secado al aire a 60°C. La carga de Pd era de 0,05 mg/cm² y el recubrimiento de Nafion, de 0,26 mg/cm².

El ánodo se obtuvo por deposición electroforética de TiO₂ P25 comercial en papel Toray según el método de Boccaccini, A. et al. (J. Mater. Sci. 39, 851-859 (2004)). Se usó una célula de electroforesis casera que comprendía láminas de Inox (AISI321) mantenidas a 1,0 cm de distancia por un soporte de Teflon®. Un orificio cuadrado en la máscara de Teflon® con dimensiones de 2,5 x 2,5 cm garantizaba que un área de 6,25 cm² del papel Toray estuviese recubierta. El potencial fue controlado por un potencióstato (Versastat 4, Princeton Research Systems). Se aplicó un campo eléctrico de 10 V/cm durante 45 s. Después de la deposición, los electrodos se secaron al aire durante 24 h y, posteriormente, se hibridizaron en aire durante 2 h a 450°C, consiguiéndose a una tasa de incremento de 10°C/min. La cantidad depositada de TiO₂ fue de 0,672 mg/cm².

Las membranas de Nafion 117® se preacondicionaron según un procedimiento establecido. La membrana de Nafion® se hirvió en peróxido de hidrógeno al 5% durante 1 hora y luego se trató en baños alternos de ebullición 1 M H₂SO₄ y agua hirviendo durante 2 y 3 h, respectivamente. Después del último tratamiento en agua hirviendo, la membrana se mantuvo en agua MilliQ en la oscuridad a temperatura ambiente. Antes de utilizar una membrana, se sacó del agua, se secó con papel de filtro rápidamente para eliminar el agua en exceso y luego se mantuvo en un soporte de secado de Inox a temperatura ambiente durante 24 h. Los conjuntos de membrana-electrodo se prepararon fijando las láminas de ánodo y cátodo en lados opuestos de la membrana de Nafion® pretratada, colocando una capa de intercalación de Nafion® sobre el ánodo, y presionando en caliente el conjunto entre los revestimientos de Teflon® a 5 MPa y 130°C durante 2,5 min. Después del prensado en caliente, el conjunto se retiró cuidadosamente de entre los revestimientos y se dejó enfriar en un soporte de Inox.

La Figura 13 muestra el resultado de un experimento fotoelectroquímico que se realizó utilizando este conjunto de membrana-electrodo según la invención, y utilizando un gas de nitrógeno inerte para introducir vapor de agua en el ánodo. Los electrones transferidos y el hidrógeno producido se muestran en función del tiempo transcurrido. Está claro que la producción de hidrógeno sigue a la transferencia de electrones. La fotocorriente en este experimento mostró un sobrepulso de 192 µA/cm² y después de 1 h se observó una fotocorriente de 28,8 µA/cm².

Ejemplo 6: Diseño del conjunto de membrana-electrodo.

Se presenta un diseño del conjunto monolítico de membrana-electrodo de una realización de la presente invención para realizar la producción de hidrógeno solar a partir de moléculas de agua en el aire. Las membranas conductoras de protones, como Nafion®, eran convenientes para separar los dos compartimentos de electrodos y para recoger el gas hidrógeno producido por separado. Al fijar los electrodos directamente a cada lado de dicha membrana, la distancia de transporte de protones de ánodo a cátodo se hace muy corta y eficaz. Nuestra estrategia para minimizar el impacto perjudicial del oxígeno consistió en utilizar soportes de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) en un electrodo de fibra de carbono como núcleos conductores de electricidad, y aplicar una cubierta de TiO₂ semiconductor ultrafina para mantener al mínimo las distancias de transporte de huecos y electrones. Los bosques de MWCNT extraen eficazmente los electrones fotogenerados y los transportan al acoplamiento de reacción de fibra de carbono. La calidad del cristal de la película fina de TiO₂ y el contacto eléctrico con los MWCNT son de fundamental importancia. La presencia de múltiples bordes de grano en el semiconductor de TiO₂ es perjudicial para el transporte de carga porque los portadores fotogenerados están dispersos o atrapados, lo que conduce a la recombinación (Tschemich, Rudy W. (1992). *Zeolites of the World*. Geoscience Press, pág. 563). La Deposición de capa atómica (ALD) es el método de elección para preparar películas finas de TiO₂ uniformes de gran calidad (First, E. L.; Gounaris, C. E.; Wei, J.; Floudas, C. A. (2011). "Computational characterization of zeolite porous networks: An automated approach". *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (38): 17339-17358). La ALD se caracteriza por la exposición alternativa de la superficie a un precursor químico con reacciones superficiales autolimitadas seguidas de hidrólisis y oxidación, produciendo películas con control de espesor preciso, excelente conformalidad y uniformidad en grandes áreas. El recubrimiento de TiO₂ amorfo conformado de aproximadamente 10 nm de espesor depositado sin tratamiento posterior sobre los MWCNT se cristalizó en anatasa calentándose a 550°C durante 3 h bajo aire. El análisis termogravimétrico, la espectroscopía de Raman y la microscopía electrónica con barrido de alta resolución revelaron que los MWCNT se conservaron dentro de los nanotubos de anatasa TiO₂ (Figura 13). Para el cátodo, se depositó una nanofase de platino bien dispersada en los MWCNT utilizando ALD. El tamaño pequeño y la monodispersidad de las nanopartículas de platino depositadas garantizaron una alta disponibilidad de superficie catalítica para la producción de hidrógeno, a pesar de una baja carga de Pt de 13 µg cm⁻².

La funcionalidad de la arquitectura de membrana-electrodo se mejoró aún más cubriendo los electrodos de MWCNT/fibra de carbono con una capa superficial adicional de Nafion® (Figura 14). Esta capa proporciona conductividad de protones y elimina la necesidad de un electrolito líquido. Nafion® requiere un alto grado de hidratación para la conductividad de protones, lo que puede ser problemático en el aire ambiental con humedad relativa (RH) limitada. Las zeolitas son conocidas por sus excelentes propiedades de adsorción de agua (Auerbach, S. M., Carrado, K. A. & Dutta, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. CRC Press (2003)). Se seleccionó una zeolita desprovista de cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos para evitar el intercambio de cationes con Nafion®. Se incrustó nanopulvo de silicalita²⁵ en las capas superficiales de Nafion® del conjunto de membrana-electrodo. La zeolita se encontró concentrada como portamuestras superficiales. La efectividad de la adición de zeolita se demostró mediante un experimento de absorción de agua a temperatura controlada (Figura 15). Los electrodos cubiertos con Nafion® con o sin zeolita se secaron a 120°C bajo flujo de nitrógeno. La posterior exposición al gas nitrógeno humedecido (humedad absoluta 24 gm⁻³) a 120°C (HR = 1,5%) dio lugar a una rápida captación de agua. Al enfriarse, el contenido de agua del electrodo aumentó aún más. A 50°C (HR = 25%), la presencia de 2% de porcentaje en peso de zeolita conduce a una captación de agua 120% mayor. Aunque en esta fase se desconoce el mecanismo de la transferencia de agua de la zeolita a Nafion®, la zeolita garantiza la humectación del conjunto de membrana-electrodo en una operación a humedad reducida.

Nuestro conjunto con recubrimiento de anatasa TiO₂ conformada en contacto directo con los MWCNT mostró poca sensibilidad a la concentración de oxígeno. El compartimento anódico se dejó abierto al aire exterior humedecido. El compartimento catódico se llenó con gas nitrógeno seco y se selló. Se obtuvo una fotocorriente estable bajo iluminación UV. Se logró un rendimiento constante durante varios periodos de iluminación. La producción de hidrógeno se cuantificó para cada período. La eficiencia de Faraday, definida como el porcentaje de electrones transferidos de ánodo a cátodo que dan lugar a la formación de hidrógeno, estuvo cerca del 100% en cada una de las mediciones.

La sustitución del ánodo de TiO₂/MWCNT con un ánodo donde se depositan electroforéticamente nanopartículas de TiO₂ reveló un efecto perjudicial del oxígeno atmosférico sobre el rendimiento. En presencia de aire, la fotocorriente mostró una fuerte descomposición en minutos. La naturaleza discontinua de partículas agrupadas de TiO₂ de ~20 nm con múltiples bordes de grano en este caso se considera responsable de la desactivación de los fotoelectrones por oxígeno molecular.

Ejemplo 7: Estudios de marcado isotópico de ¹⁸O.

Para confirmar la descomposición total del agua, un flujo de gas de N₂ fue humedecido con H₂¹⁸O y se alimentó al compartimento fotoanódico. se detectó la formación de ³⁶O₂ bajo iluminación, confirmando que se produjo la oxidación del agua. La formación de ³⁴O₂ también se detectó, ya que la membrana contenía H₂¹⁶O residual. también era probable que se produjese la formación de ³²O₂ a partir de H₂¹⁶O, pero no se pudo cuantificar debido a la señal de fondo. La eficiencia de Faraday para ³⁶O₂ fue del 53%. Al añadir la contribución de ³⁴O₂, la eficiencia de Faraday fue aproximadamente del 85%, y probablemente podría haber sido aún mejor si se hubiera tenido en cuenta la formación de ³²O₂. La eficiencia de Faraday cercana al 100% para el oxígeno y el hidrógeno confirma la naturaleza fotoelectroquímica de la descomposición total del agua en nuestra célula PEC.

Además de las cantidades cuantitativas de oxígeno, en el fotoánodo se midió también una mayor concentración de CO₂ bajo iluminación, siendo de esperar dicha formación de CO₂ no fotoelectroquímica en presencia del semiconductor de TiO₂, que es un fotocatalizador muy eficaz para la oxidación de compuestos orgánicos. El flujo de nitrógeno contiene un máximo de 0,5 ppm de impurezas orgánicas, que no puede explicar esta formación de CO₂. Presumiblemente, el sustrato del electrodo de fibra de carbono se oxida, ya que los MWCNT están protegidos frente a la oxidación por la cubierta de TiO₂, y el rendimiento de la célula no muestra degradación después de un uso prolongado. La estabilidad de los MWCNT también se indica en las investigaciones de HR-SEM de un fotoánodo utilizado, que no muestra signos aparentes de degradación. La distribución de masa de CO₂ muestra una formación predominante de ⁴⁸CO₂ en presencia de H₂¹⁸O, entonces está claro que el agua es la fuente de los átomos de oxígeno. Cuando se opera en presencia de aire, los rastros de contaminantes orgánicos volátiles también están sujetos a procesos de oxidación.

Ejemplo 8: Operación bajo iluminación solar.

Se investigó la estabilidad del rendimiento de la célula PEC dejando el compartimento anódico abierto al aire ambiental (60% de humedad relativa a 25°C) e iluminándolo con luz solar simulada durante 24 h. Antes del experimento, el compartimento catódico se enjuagó con gas nitrógeno seco y se selló. La fotocorriente aumentó gradualmente y alcanzó unos constantes 5,5 µA cm⁻². La interrupción de la iluminación provocó que la corriente volviera a valores muy bajos (< 50 nA cm⁻²) confirmando la naturaleza fotoelectroquímica del proceso.

Colocamos la célula en el techo de nuestro laboratorio en un día soleado como prueba de concepto para la producción de hidrógeno en exteriores con una atmósfera y condiciones de luz realistas. La célula se orientó manualmente hacia el sol bajo un ángulo de inclinación de 30°. Se dejó fuera durante períodos de una hora y se llevó de vuelta al laboratorio para analizar el contenido de hidrógeno del compartimento catódico. Aquel día, la temperatura exterior aumentó de 26 a 31°C durante las mediciones y la humedad relativa cayó del 55% a las 8 h al 28% a las 15 h. Las dos primeras horas, la producción de hidrógeno fue de aproximadamente 85 nmol h⁻¹ cm⁻², justo después del mediodía solar alcanzó un máximo de 148 nmol h⁻¹ cm⁻². Luego, la producción de hidrógeno cayó a 62 nmol h⁻¹ cm⁻². Nuestra célula PEC de prueba de concepto alcanzó una eficiencia de solar a hidrógeno de aprox. 0,01%.

Nuestra célula PEC es robusta y produce de manera fiable gas hidrógeno sin la necesidad de preacondicionamiento. El mismo conjunto se utilizó para más de veinte experimentos en un período de dos meses. Se almacenó entre experimentos sin medidas especiales. La célula se monta y desmonta sin ningún deterioro del rendimiento, tanto en condiciones de laboratorio bien controladas como en exteriores.

Ejemplo 9: Métodos

9a Materiales. Se usó agua MilliQ con una resistividad de 18,2 MΩ.cm. El gas nitrógeno (99,999%) era de Air Liquide (Bruselas, Bélgica). Una corriente de N₂ se hizo borbotear a través de un recipiente con agua MilliQ a 20°C para generar una corriente de gas saturado de agua. Se obtuvo peróxido de hidrógeno (50% de porcentaje en peso) y ortosilicato de tetraetilo (TEOS; 98%) por parte de Acros Organics (Geel, Bélgica). Se obtuvo ácido sulfúrico (95-97%), ¹⁸O de agua (porcentaje atómico del 97%), tetrakis-dimetilamido titanio (TDMAT; 99,999%) y metilciclopentadienil trimetilplatino (MeCpPtMe₃) por parte de Sigma Aldrich (St. Louis, Misuri), se obtuvo hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) por parte de Alfa (Karlsruhe, Alemania). El material del electrodo de fibra de carbono Toray 030 (espesor 110 µm) se obtuvo por parte de Fuel Cell Earth (Stoneham, Massachusetts). La solución de Nafion® (5% en etanol) y la membrana de intercambio de protones Nafion® XL se obtuvieron por parte de Quintech (Göppingen, Alemania); Los nanotubos de carbono de pared múltiple (NC7000) son de Nanocyl (Sambreville, Bélgica).

9b Microscopía electrónica con barrido de alta resolución. Las imágenes HR-SEM se obtuvieron con un Nova NanoSEM 450 (FEI, Hillsboro, Oregón). Las muestras se montaron en portamuestras de aluminio con cinta de carbono y se observaron. Para STEM, la muestra se preparó machacando el electrodo en un mortero y suspendiendo el material obtenido en isopropanol, seguido de ultrasonidos durante 30 minutos. Después de la sedimentación de partículas grandes, se depositaron gota a gota unas pocas gotas de sobrenadante sobre una malla de carbono de encaje y se observó.

9c Análisis termogravimétrico. El TGA (análisis termogravimétrico, por sus siglas en inglés) se realizó en un Q500 (TA Instruments, New Castle, Delaware). Se cortó un disco de 8 mm de diámetro del electrodo y se analizó bajo una corriente de oxígeno puro a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para experimentos de absorción de agua, los electrodos se secaron primero durante 1 h a 60°C en aire, seguido de equilibrado en condiciones ambientales durante la noche. Posteriormente, se cortó un disco de 8 mm de diámetro del electrodo y se midió bajo un flujo de nitrógeno que estaba seco o saturado por borboteo a través de un baño de agua que contenía agua MilliQ a 25°C.

9d Difracción de rayos X. La caracterización de XRD (difracción de rayos X, por sus siglas en inglés) del electrodo de TiO₂/MWCNT/fibra de carbono se llevó a cabo en un sistema de difracción Bruker D8 con fuente de rayos X Cu Kα.

9e Fluorescencia de rayos X. La caracterización de XRF (fluorescencia de rayos X, por sus siglas en inglés) del electrodo de Pt/MWCNT/fibra de carbono se llevó a cabo utilizando la herramienta Artax en un sistema Bruker D8. El espesor equivalente de Pt en el electrodo de Pt/MWCNT/fibra de carbono se estimó comparando las intensidades de señal de XRF del electrodo con una capa de Pt de 100 nm de espesor pulverizada en una oblea de silicio plana.

9f Espectroscopía de Raman. Las mediciones de Raman se realizaron en un microscopio Raman casero (Nikon Eclipse Ti-U) equipado con un láser de estado sólido bombeado por diodo de onda continua de 532 nm (Cobolt Samba). La potencia del láser en la muestra se ajustó a 13 mW y las señales de Raman se recogieron en retrodirección a través del mismo objetivo de aire Jens (Nikon 60X 0,95NA APO) y se dirigieron al CCD multiplicador de electrones (Modelo Newton 920, Andor) a través de un espectrógrafo (iHR320, Horiba) con 1200 surcos mm^{-1} . El haz de excitación retrodispersado se bloqueó con un filtro de paso bajo (540LP, Croma). La calibración de la configuración de Raman se realizó mediante la recogida de espectros de tolueno puro.

9g Síntesis de zeolita. El polvo de zeolita se preparó según un procedimiento establecido se hidrolizaron 37,32 g de TEOS en 32,13 g de solución acuosa de TPAOH (40% de porcentaje en peso) con agitación. La emulsión formada de este modo bajo agitación vigorosa se transformó gradualmente en un sol transparente a medida que se hidrolizó el TEOS. Luego se añadieron 30,55 g de agua y la destilación continuó durante otras 24 h. El sol precursor transparente se refluó a 95°C durante tres días. Después de un tiempo de enfriarse a temperatura ambiente, las partículas de zeolita coloidales se separaron por centrifugación (15.000 rpm, 15 min) y se dispersaron en agua. La zeolita se lavó hasta que el pH del sobrenadante fuese inferior a pH 9. El material en polvo seco se calcinó a 550°C. El tamaño de partícula era de aproximadamente 150 nm.

9h Deposición de MWCNT. Los electrodos de fibra de carbono se decoraron con bosques de MWCNT mediante recubrimiento por inmersión en una suspensión de MWCNT que contenía MWCNT de un 0,3% de porcentaje en peso. La carga final de MWCNT, determinada por TGA, fue aproximadamente de un 15% de porcentaje en peso (0,49 mg cm^{-2}).

9i Deposición de capa atómica de TiO_2 y Pt. El electrodo de fibra de carbono decorado con MWCNT se cargó en un sistema ALD casero con una presión base inferior a 10^{-4} Pa. La muestra se calentó a 100°C y se expuso a un pulso TDMAT a una presión de 50 Pa. Después de un tiempo de pulsos de 20 s, la cámara fue evacuada durante 20 s. Un pulso de ozono suministrado por un generador de ozono (Yanco industries, Burton, Canadá) se introdujo en la cámara durante otros 20 s. La concentración y la presión de pulso del ozono fueron de 145 $\mu\text{g ml}^{-1}$ y 50 Pa, respectivamente. Después del pulso de ozono, se utilizó un bombeo de 20 s para evacuar el ozono residual y los subproductos nuevamente. La carga de TiO_2 determinada por TGA en atmósfera oxidativa ascendió a $\sim 98 \mu\text{g cm}^{-2}$.

Para el proceso de Pt de ALD, Se utilizaron MeCpPtMe3 y ozono. El tiempo de pulso y el tiempo de evacuación fueron los mismos que en el proceso de TiO_2 ALD. Las presiones de pulso del MeCpPtMe3 y el ozono fueron de 80 Pa y 70 Pa, respectivamente, y la temperatura de la muestra para la deposición fue de 200°C. Se determinó que el contenido de Pt del cátodo utilizado en nuestros experimentos era $\leq 16 \mu\text{g/cm}^2$ utilizando análisis TGA en atmósfera de oxígeno hasta 1000°C. El análisis XRF del electrodo tratado con Pt ALD reveló un PT de espesor de superficie plana equivalente de 7,8 nm. Asumiendo una densidad de Pt de 21,45 g cm^{-3} , se calculó una carga de Pt de $13.1 \pm 1.3 \mu\text{g cm}^{-2}$, de acuerdo con los datos de TGA.

9j Procesamiento de electrodos. El TiO_2 amorfo depositado sin tratamiento posterior en los MWCNT se cristalizó en anatasa calentándose durante 3 h a 550°C bajo atmósfera de aire. Unas pocas gotas de zeolita suspendidas en solución de Nafion® (1 g L^{-1}) se depositaron gota a gota en ambos electrodos y el exceso de material se secó con papel de filtro sobre un tejido sin polvo. Los electrodos se dejaron secar a temperatura ambiente durante 30 minutos antes del procesamiento adicional.

9k Preparación del conjunto de membrana-electrodo. La membrana de Nafion® se preconditionó hirviendo en un baño de H_2O_2 de un 5% de porcentaje en peso durante 1 h y luego en baños alternos de agua MilliQ y 1 M H_2SO_4 durante 3 h y 2 h, respectivamente. El Nafion® tratado se secó con papel de filtro y se fijó en un soporte de aluminio para deposición por medio de rotación. A ambos lados de la membrana, se depositaron unas pocas gotas de solución de zeolita/Nafion® mientras se hacía girar durante 1 minuto a 800 rpm en un Specialty Coating Systems 6800 (Indianápolis, Indiana). Los conjuntos de membrana-electrodo se prepararon posicionado los electrodos de fibra de carbono del ánodo y el cátodo en lados opuestos de la membrana de Nafion® pretratada, y presionando en caliente entre los revestimientos de Teflon a una presión de 5 MPa y a 130°C durante 3 min. Entre experimentos, los conjuntos se almacenaron en condiciones ambientales entre un paño sin polvo.

9l Experimentos fotoelectroquímicos. El conjunto membrana-electrodo se fijó en la célula PEC. Una máscara que cubría el fotoánodo con una abertura circular de 10 mm de diámetro garantizaba un área superficial iluminada de 0,785 cm^2 . El área superficial catódica total también era de 0,785 cm^2 . La entrada y la salida del ánodo se dejaron abiertas al aire, o se contactaron con una corriente de gas a 12,5 ml min^{-1} . El cátodo se enjuagó con nitrógeno seco durante 30 minutos antes de un experimento y se selló. La iluminación se realizó mediante una lámpara de xenón con filtro IR (Oriel 66984, Newport, Irvine, California) ajustado de modo que la intensidad incidente fuese igual a 50 mW cm^{-2} o 100 mW cm^{-2} y la lámpara estaba equipada con un filtro de paso de banda UV o un filtro de simulación solar Air Mass 1.5 (Newport, Irvine, California). Las corrientes se registraron en cortocircuito (voltaje aplicado cero) en una medición de dos electrodos utilizando un potencióstato (Versastat 4, Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee) y el software de análisis electroquímico Versastudio. Los productos se analizaron con un analizador cuantitativo de gases (Hiden Analytical, Warrington, Reino Unido). Se realizó una corrección para la interferencia por fragmentos de agua y se usó la señal de nitrógeno como patrón interno.

Descripción de los dibujos

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá más fácilmente a partir de la descripción detallada dada a continuación en esta memoria y los dibujos adjuntos que se dan solo a modo de ilustración, y que de este modo no son limitativos de la presente invención, y en donde:

La Figura 1 es un gráfico acerca de la fotocorriente en un experimento que utiliza un conjunto de membrana-electrodo de referencia convencional montado en un dispositivo fotoelectroquímico de dos compartimentos iluminado con luz UV de 5 a 125 s. El compartimento anódico se alimentó con aire ambiental hidratado (trazado de ánodo de aire) o con N₂ hidratado (trazado de ánodo de N₂). La corriente más baja que utiliza aire demuestra la influencia perjudicial del oxígeno molecular en el rendimiento.

La Figura 2 es un gráfico acerca de la fotocorriente en un experimento que utiliza un conjunto de membrana-electrodo según la invención montado en un dispositivo fotoelectroquímico de dos compartimentos iluminado con luz UV de 5 a 65 s. El compartimento fotoanódico se alimentó con aire ambiental hidratado (trazado de ánodo de aire) o N₂ hidratado (trazado de ánodo de N₂). Intensidad de iluminación: 50 mW/cm².

La Figura 3 es un gráfico acerca de la temperatura interna del compartimento anódico de una célula bajo dos intensidades de iluminación diferentes (50 mW/cm² y 100 mW/cm²) y utilizando filtros para intervalos espectrales específicos.

Figura 4: es un gráfico de la corriente cuando la célula se iluminó con una lámpara de xenón de amplio espectro a 50 mW/cm². La corriente cae con el tiempo debido a la deshidratación de la membrana de Nafion.

La Figura 5 es un gráfico que muestra la corriente cuando la célula se iluminó con una lámpara de xenón de amplio espectro a 50 mW/cm². Se indican los caudales de aire del ánodo (humedecido), en ml/min. Cuando no hay flujo en el compartimento anódico (0 ml/min), la fotocorriente es mayor que en presencia de flujo. Cuanto mayor sea el caudal, menor será la fotocorriente.

Figura 6: es un gráfico que representa la corriente en una célula que se iluminó con una lámpara de xenón de amplio espectro a 50 mW/cm². Cuando se agrega un filtro de paso de banda UV delante de la fuente de luz, la luz visible ineficaz se filtra y la temperatura de la célula cae (Figura 4). Como consecuencia, la fotocorriente es más estable con el tiempo.

Figura 7: es un gráfico que representa la corriente en una célula que se iluminó con una lámpara de xenón de amplio espectro a 100 mW/cm², equipado con un filtro simulador solar AM 1.5. La deshidratación de la membrana de intercambio de protones es menos pronunciada bajo tal iluminación reducida, y la deshidratación se puede impedir aún más mediante el uso de filtros adicionales o la interrupción de períodos de luz por períodos de oscuridad. Los períodos de oscuridad estaban presentes en el experimento de solar simulada (100 mW/cm²) a 600 s, 1250 s y 1950 s. La intensidad de la luz filtrada fue de solo 60 mW/cm², lo que explica la corriente más baja en este caso.

La Figura 8 proporciona imágenes SEM de partículas de agregado de nanopolvo de zeolita introducidas como portamuestras de adsorción de agua en la membrana conductora de protones (Nafion) del conjunto de membrana-electrodo.

La Figura 9 demuestra la corriente en una célula que se iluminó con una lámpara de xenón de amplio espectro a 50 mW/cm² equipada con portamuestras de adsorción de agua. Los períodos de oscuridad intermitentes ayudan a regenerar el contenido de humedad de la membrana y se mantienen altas fotocorrientes. En el experimento de "aire sin tratar", el fotoánodo se alimentó con aire ambiental a una humedad relativa del 40% a 27°C. Incluso utilizando aire con una humedad relativa tan baja, se obtiene una fotocorriente alta y estable.

La Figura 10 ilustra la producción de hidrógeno medida por espectrometría de masas y estimada a partir de la fotocorriente integrada suponiendo una eficiencia de Faraday del 100%. La célula se iluminó con una lámpara de xenón de amplio espectro a 50 mW/cm² durante los tiempos indicados. Durante la iluminación, el ánodo y el cátodo fueron sellados. El ánodo se llenó con aire humedecido y el cátodo se llenó con nitrógeno seco. Después del período de iluminación, la fuente de luz se apagó y el compartimento catódico se muestreó inmediatamente mediante un espectrómetro de masa.

La Figura 11 ilustra el funcionamiento del dispositivo de energía en modo de producción de electricidad. La célula se enjuagó con aire humedecido de 12,5 ml/min en el ánodo y una mezcla de nitrógeno/hidrógeno seco de 25 ml/min (controlado con controladores de flujo de masa) en el cátodo. La concentración de hidrógeno se supervisó con la espectrometría de masa y se midió el potencial de circuito abierto.

La Figura 12 ilustra el dispositivo de energía que funciona en modo de producción de electricidad. La célula se cortocircuitó con un flujo de hidrógeno en nitrógeno al 97% de 25 ml/min en el cátodo y 12,5 ml/min de aire humedecido en el ánodo.

La figura 13 es una representación gráfica de electrones transferidos y de hidrógeno producido que se muestra en función del tiempo transcurrido. Se refiere al resultado de un experimento fotoelectroquímico del ejemplo 4 de esta solicitud.

- 5 Figura 14 Análisis termogravimétrico de electrodo de carbono jerárquico con (trazado rojo = símbolo de punto) y sin (trazado azul = línea solamente) sobrecapa de dióxido de titanio. El cambio en la degradación térmica de 500°C a > 650°C indica una mejora de la estabilidad por sobrecapa de dióxido de titanio depositada con capa atómica.

- 10 La Figura 15 representa la captación de agua del compuesto de Nafion®/zeolita. Captación de agua de electrodos cubiertos con Nafion® o compuesto de Nafion®/zeolita. Los electrodos, secados a 120°C bajo flujo de N₂, fueron expuestos a N₂ humedecido con un contenido de agua de 24 g m⁻³. La temperatura de la cámara se redujo de 120°C a 50°C.

La Figura 16 demuestra el rendimiento de un conjunto mejorado. Perfil de fotocorriente obtenido cuando la célula PEC con conjunto mejorado se iluminó con luz UV a 50 mW cm⁻². El cátodo se llenó con nitrógeno seco y luego se selló. El ánodo se pretrató con un flujo de aire exterior humedecido. Durante la iluminación, el flujo fue interrumpido. Después de alcanzar la operación en estado constante, se midió una fotocorriente bastante estable de 25 µA cm⁻².

- 15 La Figura 17 demuestra el rendimiento del conjunto no optimizado. Perfiles de fotocorriente obtenidos con un conjunto de membrana-electrodo con fotoánodo con nanopartículas de TiO₂ depositadas electroforéticamente. La célula se iluminó con luz UV (50 mW cm⁻²). El compartimento catódico se llenó con nitrógeno seco y el compartimento anódico se alimentó con nitrógeno humedecido (trazado rojo = con símbolo de punto) o aire humedecido (trazado azul = línea solamente). En ambos casos, la fotocorriente decayó fuertemente durante el experimento de 120 s. Cuando se utiliza
20 aire humedecido como alimentación, la fotocorriente es más baja y el decaimiento, más pronunciado debido a la presencia de oxígeno molecular.

Figura 18 Producción de oxígeno en el ánodo. Producción de 36O₂ y 34O₂ y transferencia de electrones durante un experimento de descomposición de H₂18O bajo iluminación UV (100 mW cm⁻²) en atmósfera de N₂. La iluminación se apagó después de 500 s. El sistema contenía H₂16O residual, que provoca la formación simultánea de 34O₂.

- 25 La Figura 19 es una representación gráfica que demuestra la eficiencia de Faraday para el hidrógeno. Producción de hidrógeno y transferencia de electrodos de ánodo a cátodo durante tres períodos de iluminación UV (50 mW cm⁻²). El cátodo se selló durante cada medición para permitir la acumulación de hidrógeno. El ánodo se dejó abierto al aire exterior humedecido. La correspondencia entre la transferencia de electrones y la formación del producto (dos electrones para cada molécula de hidrógeno) revela una eficiencia de Faraday cercana al 100%.

- 30 La Figura 20 es una representación gráfica de un experimento de descomposición de vapor de agua de 24 h. Experimento de laboratorio de descomposición de agua con la célula PEC en aire ambiental utilizando luz solar simulada (Air-Mass 1.5; 100 mW cm⁻²). La fotocorriente se registró durante 24 horas de iluminación continua.

- 35 La Figura 21 es una representación gráfica de un experimento en condiciones ambientales. Producción de hidrógeno a partir del aire exterior y la luz solar natural en diferentes momentos del día en la célula PEC instalada en una mesa en el tejado del edificio del laboratorio.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato para producir hidrógeno a partir de la humedad del aire ambiental y la luz y para transformar el hidrógeno generado en electricidad, que comprende: al menos un fotoánodo semiconductor que comprende material macroscópico conductor de electricidad recubierto al menos en parte por material nanoscópico conductor de electricidad, en el que el material nanoscópico conductor de electricidad del fotoánodo está completamente recubierto con una capa semiconductor y en el que el fotoánodo está posicionado para recibir luz y recibir aire ambiental, comprendiendo además al menos un cátodo que comprende material macroscópico conductor de electricidad recubierto al menos en parte por material nanoscópico de conducción, en donde el fotoánodo y el cátodo están interconectados conductivamente para el flujo de electrones y además están separados por una membrana de intercambio de protones, formando un conjunto de membrana-electrodo (MEA) que comprende dicha membrana de intercambio de protones para el flujo de protones a su través hacia el cátodo y en el que el conjunto de membrana-electrodo comprende un material autohidratante o captador de agua del grupo que consiste en material microporoso captador de agua y membrana monolítica autohidratante, estando el aparato caracterizado por que comprende además un controlador de iluminación, en donde el controlador es un conmutador configurado para que se sucedan períodos sucesivos de iluminación del al menos un fotoánodo semiconductor con períodos de no iluminación del al menos un fotoánodo semiconductor.
2. El aparato según la reivindicación 1, en el que la capa semiconductor es una capa semiconductor de óxido o una nanocapa semiconductor.
3. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el conjunto de membrana-electrodo comprende agregados de nanopartículas higroscópicas.
4. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el al menos un cátodo está en una cámara, compartimento o entorno restringido que comprende una salida para liberar o extraer H_2 producido en dicho cátodo.
5. El aparato según la reivindicación 2, caracterizado por que la capa semiconductor de óxido comprende dióxido de titanio.
6. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones, en el que la capa semiconductor es una nanocapa semiconductor y esta nanocapa de recubrimiento tiene un espesor de más de 3 nm y de menos de 15 nm.
7. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material nanoscópico conductor de electricidad comprende nanotubos de carbono recubiertos además con una capa continua de semiconductores del grupo de los óxidos que consisten en TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , $NaTaO_3$, WO_3 , $BiVO_4$, $SrTiO_3$, Cu_2O o del grupo de sulfuros que consisten en CdS y ZnS) o del grupo de nitruros que consiste en GaN y $TaON$ o de sus combinaciones.
8. El aparato según la reivindicación 7, caracterizado por que las nanopartículas plasmónicas y en particular las nanopartículas de aleación de plata-oro se depositan en la capa continua de semiconductores en el fotoánodo.
9. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas catalíticas de platino de tamaño nanométrico se depositan sobre el material nanoscópico conductor de electricidad del cátodo.
10. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que no tiene ningún cocatalizador de oxidación de agua, tal como $IrRuOx$.
11. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el conjunto de membrana-electrodo está montado en una célula fotoelectroquímica de dos compartimentos.
12. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compartimento catódico está cerrado para acumular el hidrógeno producido.
13. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cátodo es un fotocátodo.
14. Un método para operar el aparato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13 mediante la introducción de períodos de fotoánodo de no iluminación (períodos de oscuridad) conmutados con períodos de iluminación de fotoánodos para obtener velocidades de producción de hidrógeno mejoradas.
15. El método según la reivindicación 14, en el que el aparato produce gas hidrógeno a partir de una mezcla de gases que contiene vapor de agua utilizando energía solar durante los períodos de iluminación del fotoánodo y que convierte el hidrógeno en electricidad durante los períodos de oscuridad según necesidad.

Fig. 1

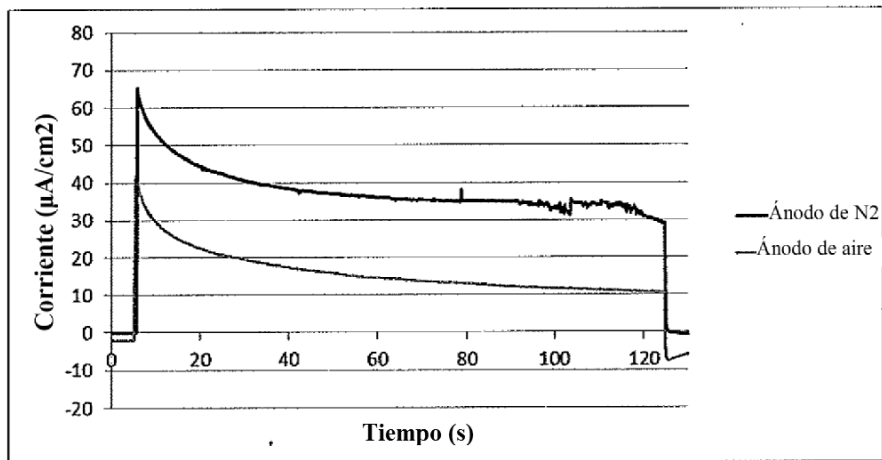


Fig 2

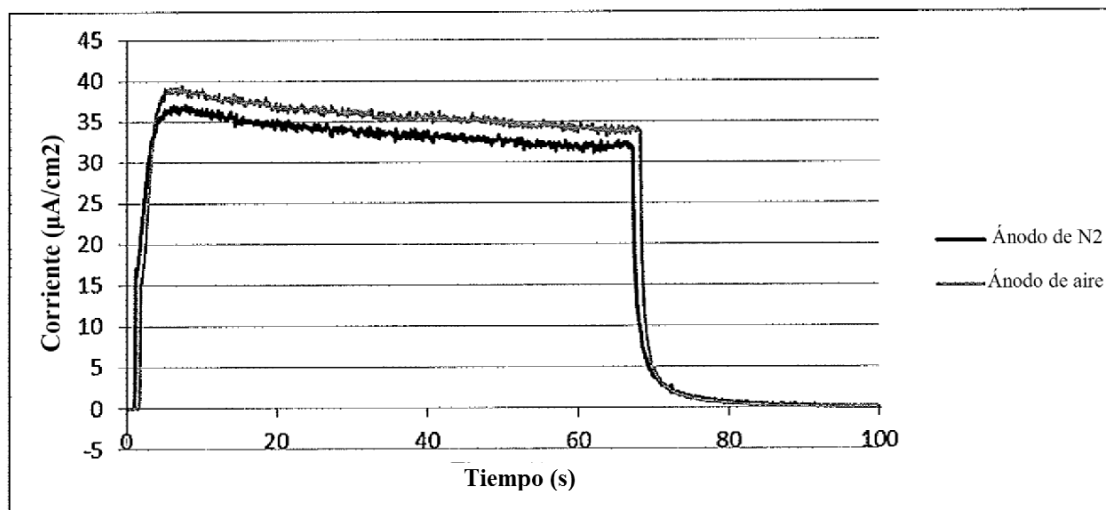


Fig 3

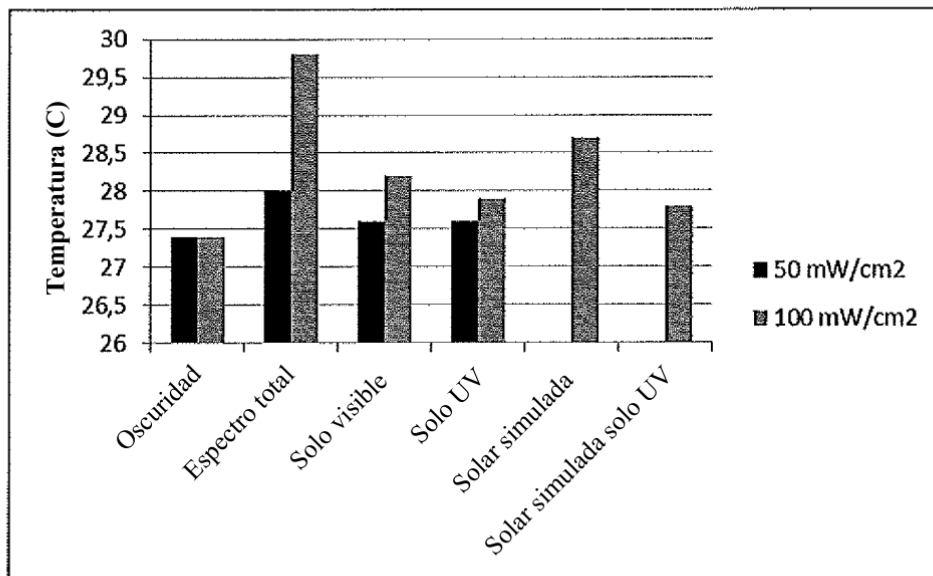


Fig 4

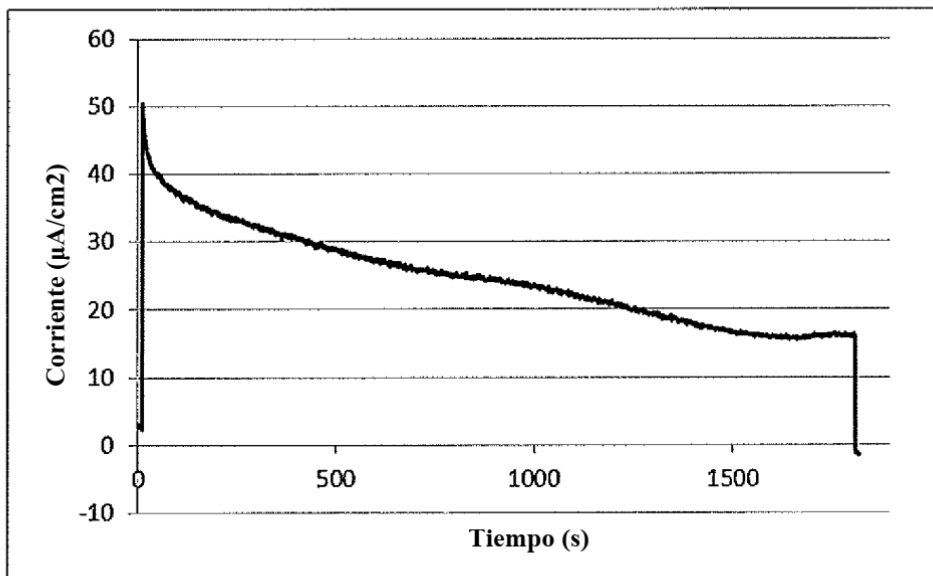


Fig. 5

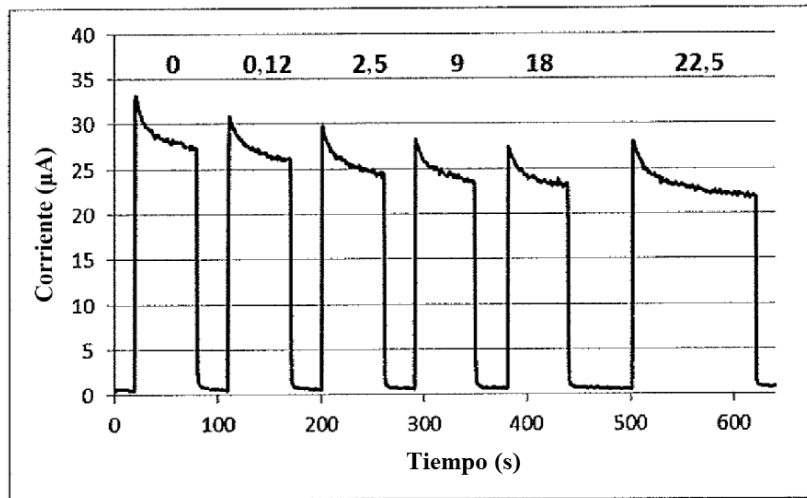


Fig. 6

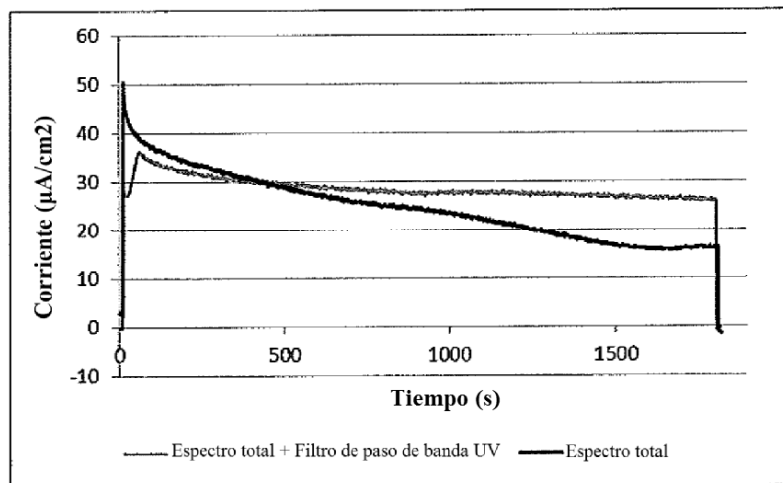


Fig. 7

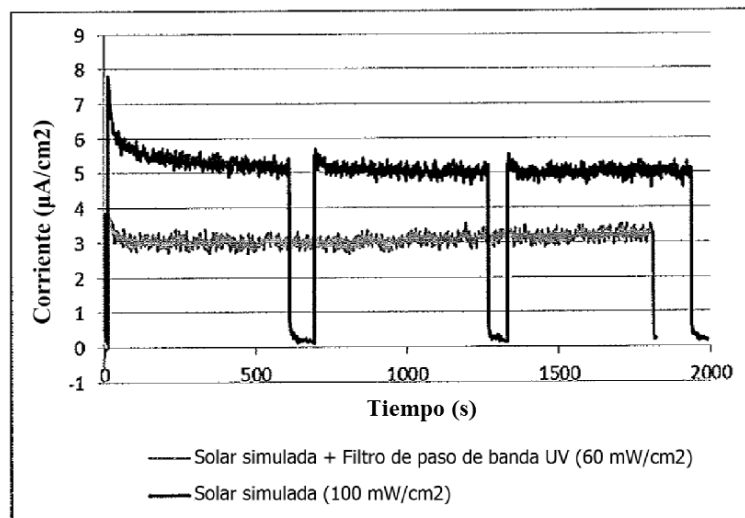


Fig. 8

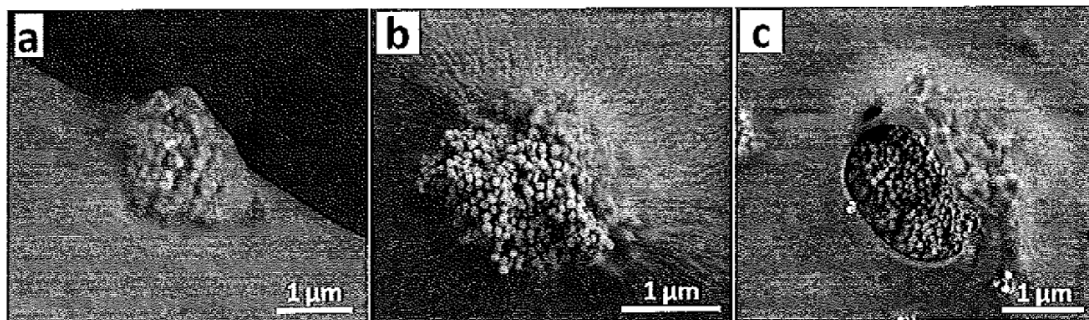


Fig. 9

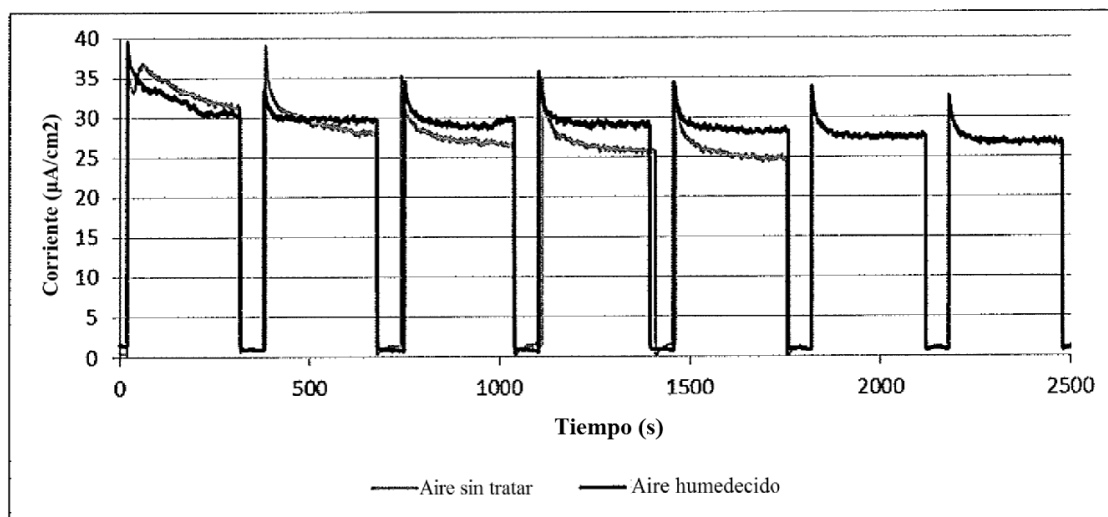


Fig. 10

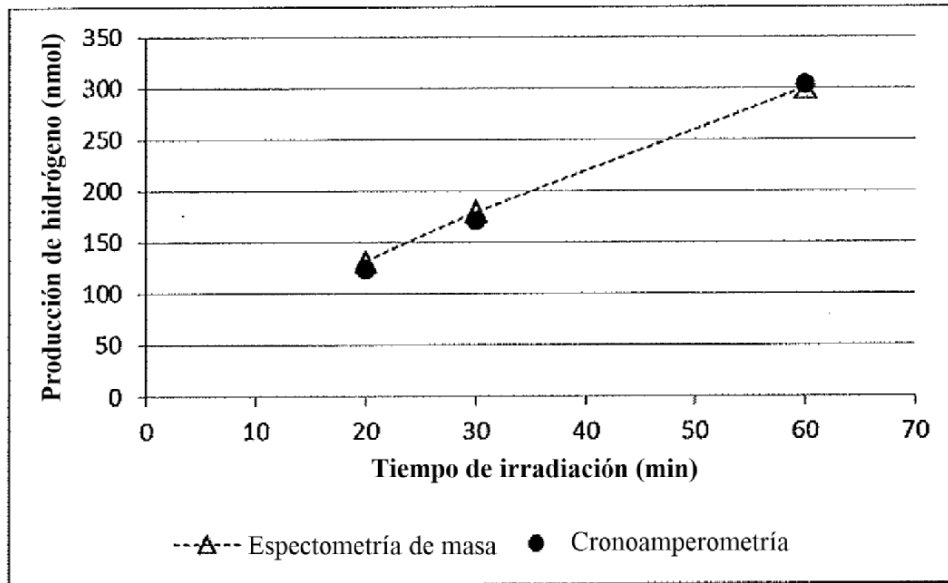


Fig. 11

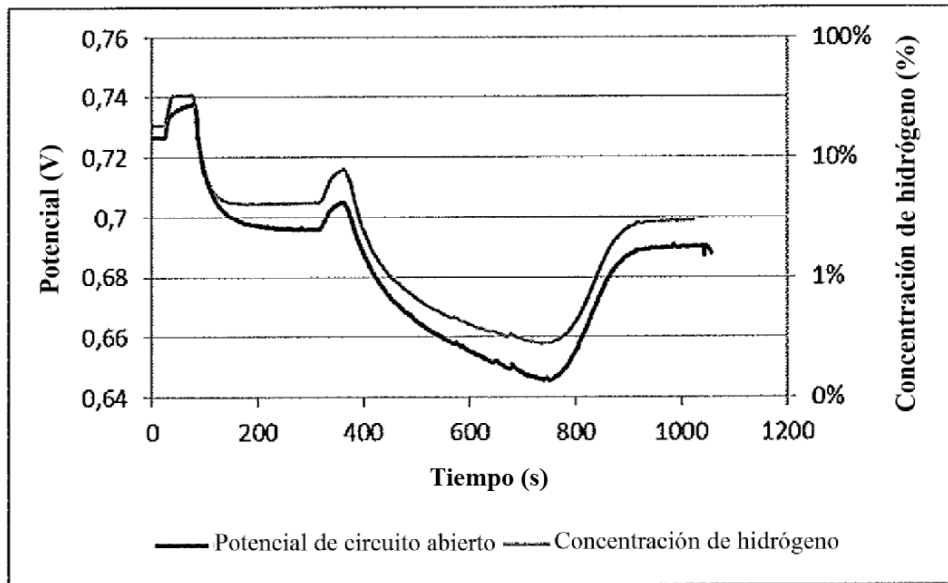


Fig. 12

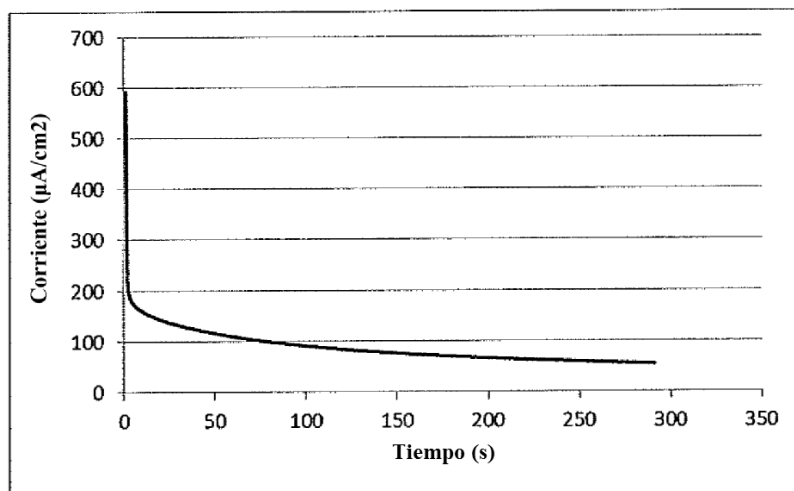


Fig. 13

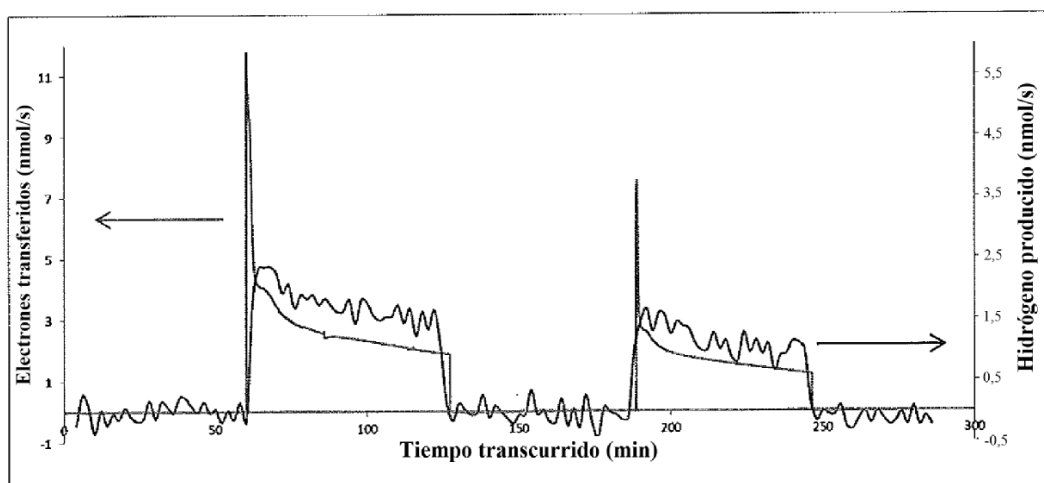


Figura 14

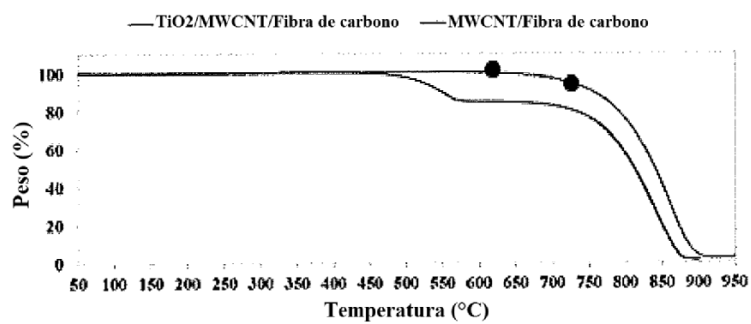


Figura 15

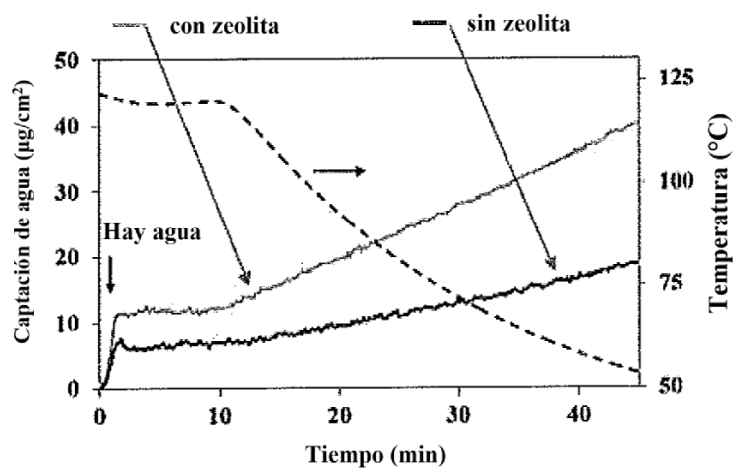


Figura 16

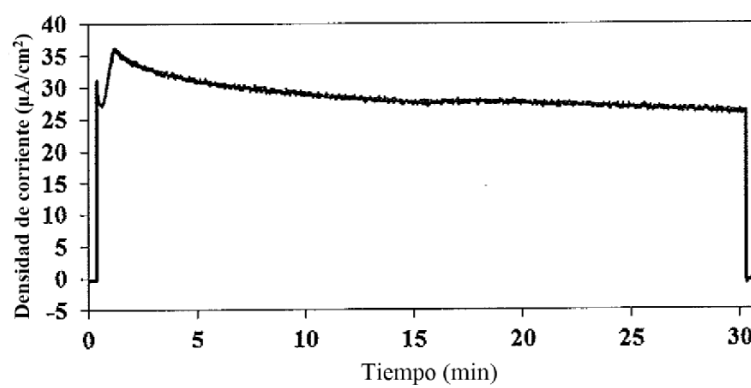


Figura 17

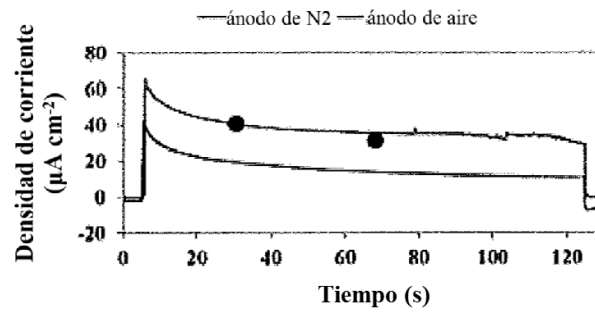


Figura 18

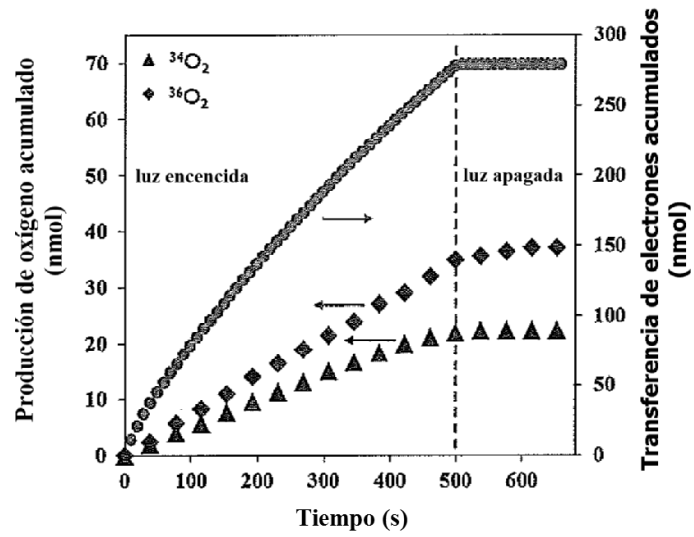


Figura 19

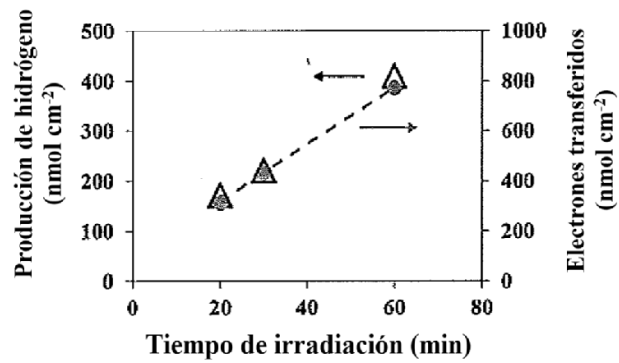


Figura 20

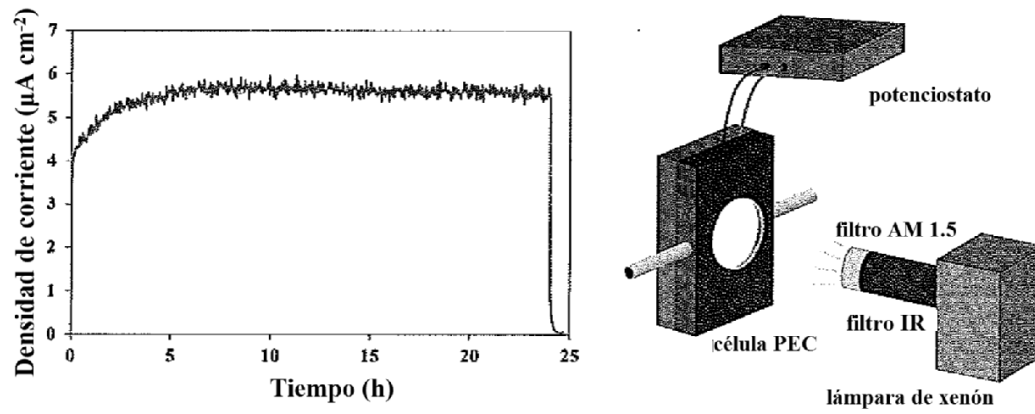


Figura 21

