

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 016 458**

51 Int. Cl.:

C25B 1/042 (2011.01)
C25B 1/23 (2011.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/04007 (2006.01)
H01M 8/0637 (2006.01)
H01M 8/1253 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2022** **PCT/US2022/073481**
87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2023** **WO23288174**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2022** **E 22751967 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024** **EP 4347924**

54 Título: **Células electrolíticas de óxido sólido usando carbono en plantilla de zeolita (ZTC) como electrocatalizado**

30 Prioridad:

14.07.2021 GR 20210100471
08.10.2021 US 202117450406

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2025

73 Titular/es:

SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (100.00%)
1 Eastern Avenue
Dhahran 31311, SA

72 Inventor/es:

HAMMAD, AHMAD D.;
AMR, ISSAM T.;
WANG, YUGUO;
LITHOXOOS, GEORGIOS y
OTHMAN, RASHID M.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 016 458 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

Células electrolíticas de óxido sólido usando carbono en plantilla de zeolita (ZTC) como electrocatalizador

- 5 Esta patente reivindica prioridad de la solicitud griega n.º 20210100471, presentada el 14 de julio de 2021, y la solicitud de Estados Unidos n.º 17/450.406, presentada el 8 de octubre de 2021.

Campo técnico

- 10 La presente divulgación se refiere a la potenciación del rendimiento de células electrolíticas de óxido sólido usando carbono en plantilla de zeolita (ZTC) como electrocatalizador.

Antecedentes

- 15 Las células electrolíticas son una tecnología de energía alternativa que genera hidrógeno a partir de agua para el almacenamiento de energía. Las células electrolíticas pueden usarse energía de fuentes renovables, tales como turbinas eólicas, células solares o energía hidroeléctrica. Como alternativa, las células electrolíticas pueden usar energía de reactores nucleares o energía generada de energía residual en instalaciones de procesamiento químico o refinerías. Cada célula electrolítica individual contiene tres componentes principales: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrólito conductor.

- 20 La célula electrolítica de óxido sólido (SOEC) es un tipo de electrolizador que puede usarse para electrolizar vapor para formar hidrógeno y oxígeno. Además, una SOEC puede usarse para secuestrar CO₂ mientras se generan otros productos. Por ejemplo, una SOEC puede captar una corriente de alimentación de CO₂ y H₂O.

- 25 El documento WO 2016/096806 describe un proceso para producir hidrógeno en una célula electrolítica que comprende una membrana de electrólito polimérico, comprendiendo el proceso poner en contacto protones con un cátodo que comprende un catalizador de producción de hidrógeno que comprende Co₃O₄ y un material de carbono, en donde el material de carbono es conductor o semiconductor, y el proceso se realiza aplicando un potencial igual a o mayor de 1,8 V entre el cátodo y el ánodo.

- 30 Yang *et al.* (Micropor. Mesopor. Mat. 152, pág. 148-156 (2012) describe el efecto de la funcionalización de tamiz molecular de carbono sintetizado usando plantilla de zeolita sobre la incorporación de nanopartículas de Pt y el rendimiento de los electrodos en las células de combustible de electrólito polimérico.

- 35 Sumario

- Una realización descrita en este documento proporciona un método para preparar un ensamblaje de célula electrolítica de óxido sólido (SOEC). La SOEC incluye formar un carbono en plantilla de zeolita funcionalizado (ZTC). El ZTC funcionalizado se forma formando una zeolita CaX, depositando carbono en la zeolita CaX usando un proceso de depósito químico de vapor (CVD) para formar un material compuesto de carbono/zeolita, tratando el material compuesto de carbono/zeolita con una solución que incluye ácido fluorhídrico para formar un ZTC, y tratando el ZTC para añadir sitios de catalizador. En el método, el ZTC funcionalizado se incorpora en los electrodos formando una mezcla del ZTC funcionalizado con un electrólito de óxido sólido calcinado, y calcinando la mezcla. El método incluye formar un ensamblaje de electrodo, formando el ensamblaje de célula electrolítica de SO, y acoplando el ensamblaje de célula electrolítica de SO a una fuente de calor.

- Otra realización proporciona una célula de electrólisis de óxido sólido (SOEC). La SOEC incluye un ensamblaje de electrodo (EA). El EA incluye un ánodo, un electrólito de óxido sólido, y un cátodo, en donde el ánodo, el cátodo o ambos incluyen carbono en plantilla de zeolita funcionalizado (ZTC). La SOEC incluye una carcasa que incluye una entrada para una mezcla de vapor y dióxido de carbono, una salida para una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, una salida para el oxígeno, y un sistema de calentamiento para proporcionar calor a la SOEC. La SOEC incluye un cable eléctrico acoplado al cátodo para proporcionar corriente a la célula electrolítica de SO desde una fuente de energía externa y un cable de retorno desde el ánodo acoplado a la fuente de energía externa.

- 55 Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 es un dibujo esquemático de una célula electrolítica de SO que usa catalizador en soporte ZTC en las superficies de contacto entre el ánodo y el SO y entre el SO y el cátodo.

- 60 La figura 2 es un diagrama de flujo del proceso de un método para preparar un ensamblaje de célula electrolítica de membrana de electrodo polimérico.

- La figura 3 es un gráfico que compara perfiles de TPD (desorción programada por temperatura) de NH₃ de CaX y NaX comercial.

65

La figura 4 es un diagrama esquemático de la síntesis del carbono en plantilla de zeolita (ZTC).

La figura 5 es un gráfico de XRD de los resultados para los diferentes ZTC formados.

5 La figura 6A es un gráfico de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 para los tres diferentes ZTC.

La figura 6B es un gráfico de la distribución de tamaños de poro de los ZTC usando un algoritmo NLDFT.

10 La figura 7 es un gráfico de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de material compuesto de zeolita-carbono (sin eliminación de la plantilla de zeolita) recopiladas en las diferentes etapas del proceso de síntesis.

Las figuras 8A a 8C muestran las isotermas de adsorción de N_2 y los patrones de XRD para las muestras representativas en la tabla 3.

15 La figura 9 es un dibujo de un ZTC impregnado con partículas de catalizador que forman un ZTC funcionalizado.

La figura 10 es un dibujo esquemático de un ensamblaje de electrodo con el ZTC funcionalizado incorporado en las superficies de contacto entre el SO y el ánodo y el cátodo.

20 Descripción detallada

25 Las células de electrólisis de óxido sólido (SOEC) en general se hacen funcionar a altas temperaturas, por ejemplo, aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1100 °C. La electrólisis de CO_2 a alta temperatura proporciona técnicas para el almacenamiento de CO_2 . Además, la formación de una corriente de gas de síntesis proporciona una corriente de alimentación para la producción de otros materiales, tales como combustibles de hidrocarburos sintéticos. Sin embargo, las altas temperaturas son problemáticas ya que pueden provocar degradación de materiales y altas tasas de corrosión. Además, como el proceso electrolítico es endotérmico, temperaturas más altas requieren más energía para mantenerlas.

30 En diversas realizaciones, las técnicas descritas en este documento proporcionan electrodos de ánodo y cátodo formados como materiales compuestos de carbono-cerámicos con estructura escalonada que incluyen un carbono en plantilla de zeolita (ZTC) como electrocatalizador. Los materiales funcionalmente escalonados (FGM) pueden caracterizarse por la variación en la composición y la estructura gradualmente sobre el volumen, provocando cambios correspondientes en las propiedades del material. Los materiales pueden diseñarse para función y aplicaciones específicas. Se usan diversas estrategias basadas en masa (procesamiento en partículas), procesamiento en preformas, procesamiento en capas y procesamiento en estado fundido para fabricar los materiales funcionalmente escalonados. Hay muchas áreas de aplicación para FGM. El concepto es fabricar un material compuesto variando la microestructura desde un material a otro material con un gradiente específico. El electrocatalizador reduce una especie en el lado de cátodo y oxida la especie en el ánodo. En células electrolíticas de SO, un ion de oxígeno O^{2-} se difunde hasta el lado de ánodo de este proceso por un electrólito sólido, como se describe en este documento, usando de materiales de cátodo alternativos tales como materiales compuestos hechos de un carbono en plantilla de zeolita (ZTC) con un electrólito sólido, por ejemplo, que se comporta eficazmente como conductores mixtos a escala macroscópica y el uso de ZTC que contienen metal y óxido metálico. Estos materiales presentan alta conductividad iónica y eléctrica, lo que aumenta el área disponible para la reducción de CO_2 y en altos coeficientes de intercambio superficial de oxígeno.

Una reducción de la temperatura operativa de las células de electrólisis de óxido sólido hasta aproximadamente 600 °C, o menos, es deseable para la estabilidad del material y la estabilidad operativa a largo plazo. Requiere el desarrollo de una nueva generación de electrodos de cátodo con alta actividad electrocatalítica para la reducción de CO_2 .

Un electrocatalizador puede participar en la reacción de transferencia de electrones y aumenta la velocidad de reacción y, por tanto, la corriente a un potencial lo más cercano posible al potencial en equilibrio. El electrocatalizador ZTC descrito en este documento puede facilitar la transferencia de electrones y aumentar la eficacia de la cinética que puede disminuir la temperatura operativa. Las SOEC pueden usarse para la electrólisis de vapor y para electrolizar dióxido de carbono en monóxido de carbono y oxígeno ($CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2} O_2$). La electrólisis de una mezcla de CO_2/H_2O se describe con respecto a la figura 1.

La figura 1 es un dibujo esquemático de una célula electrolítica de óxido sólido (SOEC) 100 usando catalizador en soporte ZTC en las superficies de contacto 102 entre el ánodo 104 y el electrólito de SO 106 y entre el electrólito de SO 106 y el cátodo 108. En diversas realizaciones, el electrólito de SO es circonia estabilizada con itria (YSZ), CeO_2 u otros tipos de conductores de iones de oxígeno. En contraste con las células de combustible de membrana de intercambio de protones que conducen iones de hidrógeno positivos (protones) a través de un electrólito polimérico desde el ánodo hasta el cátodo, la SOEC usa un electrólito de óxido sólido (SO) para conducir iones de oxígeno negativos desde el cátodo hasta el ánodo. Como se usa en este documento, el ánodo 104, el electrólito de SO 106 y el cátodo 108, con las capas de catalizador en soporte ZTC, forman un ensamblaje de electrodo (EA) 110, que se

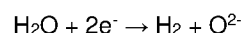
mantiene es una carcasa 112.

La semirreacción en el ánodo 104 se muestra a continuación.



El oxígeno 114 formado en el ánodo 104 sale de la carcasa 112 a través de una salida. En algunas realizaciones, una corriente de gas de arrastre 116 se usa para arrastrar el oxígeno 114 desde la carcasa 112.

10 Otra entrada en la carcasa 112 se usa para proporcionar dióxido de carbono 118 y vapor 120 al cátodo 108. Las semirreacciones en el cátodo 108 se muestran a continuación:

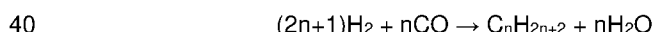


El hidrógeno 122 y el monóxido de carbono 124 formados en el cátodo 108 salen de la carcasa 112 a través de una salida. Los electrones se proporcionan por una fuente de energía externa 126. Los iones de oxígeno formados en el cátodo por la reducción del dióxido de carbono 118 o el vapor 120 se transportan a través de la membrana hasta el ánodo, y forman el oxígeno 114.

Aunque el vapor 120 puede usarse para mantener la SOEC 100 en la temperatura operativa, en algunas realizaciones, la carcasa incluye un sistema de calentamiento 128 para añadir calor, tales como serpentines de vapor, alimentación de gas caliente y similares. Aunque no se muestra, en algunas realizaciones, el sistema de calentamiento 128 incluye líneas o serpentines en contacto con el EA 110 para proporcionar calor. Si la SOEC 100 se usa en funcionamiento reversible como una célula de combustible de SO (SOFC), el calor generado durante el funcionamiento como una SOFC puede almacenarse para su uso durante la electrólisis. Por ejemplo, en una realización, el calor generado durante el funcionamiento como una célula de combustible se almacena en un depósito como una sal fundida, que se bombea a través de la SOEC 100 para proporcionar calor durante la electrólisis.

El catalizador en soporte ZTC funcionalizado ubicado en las superficies de contacto 102, disminuye la energía de activación de las semirreacciones de la célula. Como el ZTC tiene un área superficial muy alta, el catalizador puede aumentar la eficacia, disminuyendo la temperatura operativa.

35 Además de generar hidrógeno, la SOEC 100 puede usarse para proporcionar combustibles de hidrocarburo sintético de CO_2 neutro y sustancias valiosas. El CO resultante del SOE, en combinación con hidrógeno, puede convertirse catalíticamente, a través de reacciones de Fischer Tropsch o reacciones de metanación, en combustibles sintéticos tales como metanol, metano y éter dimetílico (DME), por ejemplo, en la reacción a continuación.



La electrólisis a alta temperatura tiene las ventajas de alta eficacia de conversión, que puede estar por encima de un 90 %. El uso de fuentes externas de calor, tal como calor residual de producción industrial o de fuentes naturales, puede usarse para aumentar la eficacia.

La figura 2 es un diagrama de flujo del proceso de un método para 200 preparar una célula electrolítica de membrana de electrodo polimérico. El método 200 empieza en el bloque 202 con el intercambio de iones de una zeolita NaX con iones Ca^{2+} para formar una zeolita CaX. Aunque la zeolita X se describe en detalle en este documento, pueden usarse otras zeolitas en las realizaciones, incluyendo, por ejemplo, zeolita Y, o zeolita BAU, entre otras. La selección de la zeolita, y cualquier tratamiento usado, tal como intercambio de iones, puede basarse en la estabilidad de la temperatura y el tamaño de poro de la zeolita.

En el bloque 204, se deposita carbono en la zeolita para formar un material compuesto de carbono/zeolita. En diversas realizaciones, un proceso de depósito químico de vapor (CVD) para depositar carbono en la zeolita al exponer la zeolita a un gas precursor orgánico a una temperatura elevada, que deposita carbono en los poros de la zeolita. Después del depósito, la zeolita que contiene el carbono depositado se calienta para carbonizar el carbono depositado, formando un material compuesto de carbono/zeolita. En realizaciones descritas en este documento, se deposita carbono en zeolita CaX al exponer la zeolita CaX a propileno, etanol o acetileno en mezclas con helio. En diversas realizaciones, las temperaturas para el depósito y el tratamiento térmico varían entre aproximadamente 820 K y 1125 K. En algunas realizaciones, las temperaturas de depósito están entre aproximadamente 820 K y aproximadamente 975 K. En una realización, la temperatura de depósito es aproximadamente 823 K. En otra realización, la temperatura de depósito es aproximadamente 873 K.

65 En el bloque 206, el material compuesto de carbono/zeolita se trata con una solución ácida acuosa que incluye HF para retirar la plantilla de CaX que forma en carbono en plantilla de zeolita (ZTC). En diversas realizaciones, la solución

ácida acuosa incluye HF y HCl, en cantidades aproximadamente iguales. En diversas realizaciones, la solución ácida acuosa incluye aproximadamente un 2 % en peso de cada uno de HF y HCl, aproximadamente un 3 % en peso de cada uno de HF y HCl, o aproximadamente un 4 % en peso de cada uno de HF y HCl.

En el bloque 208, el ZTC se trata para añadir sitios de catalizador, formando ZTC funcionalizado. Para que sirva como electrodo o electrocatalizador, se añade un óxido, un metal o un óxido metálico al ZTC. Esto puede realizarse por varias técnicas conocidas en la técnica, incluyendo impregnación en húmedo, atomización, depósito con atomización, dopado, funcionalización química, recubrimiento térmico o recubrimiento electroquímico, entre otras. En algunas realizaciones, esto se realiza mediante una técnica de humedad incipiente.

La impregnación de humedad incipiente (IW o IWI), también denominada impregnación capilar o impregnación en seco, es una técnica normalmente usada para la síntesis de catalizadores heterogéneos. Típicamente, el precursor de metal activo se disuelve en una solución acuosa u orgánica. Entonces, la solución que contiene metal se añade a un soporte de catalizador que contiene el mismo volumen de poros que el volumen de la solución que se añadió. La acción capilar atrae la solución a los poros. La solución añadida en exceso del volumen de poros del soporte provoca que el transporte de la solución cambie de un proceso de acción capilar a un proceso de difusión, que es mucho más lento. El catalizador entonces se seca y se calcina para eliminar los componentes volátiles dentro de la solución, depositando el metal sobre la superficie del catalizador. La carga máxima está limitada por la solubilidad del precursor en la solución. El perfil de concentración del compuesto impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa dentro de los poros durante la impregnación y el secado.

En el bloque 210, el ZTC funcionalizado se incorpora a los electrodos. Esto puede realizarse por impregnación, impregnación por succión, reticulación química o mezcla seguida de calcinación. Por ejemplo, en una realización, el ZTC funcionalizado se mezcla con un electrólito sólido calcinado, entonces los dos se calcinan juntos.

En otras realizaciones, puede prepararse un electrodo que incluye un ánodo metálico y de óxido metálico por atomización metálica. El ZTC funcionalizado puede introducirse en la cámara de atomización. En primer lugar, puede depositarse por atomización una delgada película metálica, y una segunda capa de óxido metálico que incluye el ZTC funcionalizado puede depositarse sobre la película metálica. En diversas realizaciones, se usa un sistema de atomización con magnetron para los depósitos. Puede usarse argón y oxígeno de alta pureza como gas de atomización y reactivo, respectivamente.

En el bloque 212, se forma un ensamblaje de electrodo. Esto puede realizarse quemando una estructura multicapa que comprende el ánodo, el óxido sólido y el cátodo formando un solo bloque cerámico. El ZTC funcionalizado puede incorporarse en capas cerámicas entre el ánodo y el óxido sólido, entre el óxido sólido y el cátodo o en los propios electrodos. En algunas realizaciones, se forman colectores de corriente en el bloque con los electrodos y el SO.

En el bloque 214, se forma un ensamblaje de célula electrolítica de SO. En diversas realizaciones, esto se realiza montando el ensamblaje de electrodo (EA) en una carcasa, que tiene una entrada para una mezcla de vapor y CO₂ y salidas para oxígeno y una mezcla de CO y H₂ (gas de síntesis). En algunas realizaciones, la carcasa tiene serpentines para el calentamiento, por ejemplo, por vapor, calor residual desde otros procesos, calor solar y similares. El EA se sella a la carcasa, por ejemplo, usando un adhesivo cerámico, seguido de quemado de la parte. Esto evita que los gases del lado de hidrógeno entren en contacto con el lado de oxígeno. En algunas realizaciones, se apilan varias unidades de carcasa para aumentar la productividad de hidrógeno. En diversas realizaciones, un sistema de calentamiento se acopla a una fuente de calor para mantener la temperatura de la célula electrolítica en la temperatura operativa.

Ejemplos

Etapas de preparación de electrodo

Síntesis de carbono en plantilla de zeolita (ZTC) sobre el electrólito (conductores iónicos).

Replicación en carbono de zeolita CaX

Se preparó zeolita CaX por intercambio de iones de NaX (zeolita comercial, no cristal ultragrande) con Ca²⁺ agitando 10 g de muestra en 200 ml de solución de Ca(NO₃)₂ 0,32 M durante 4 h. El intercambio de iones Ca²⁺ puede generar sitios ácidos en la zeolita que catalizan el depósito de carbono dentro de los microporos de zeolita y también aumenta la estabilidad térmica de la plantilla de zeolita durante las condiciones usadas para CVD.

La figura 3 es un gráfico 300 que compara perfiles de TPD (desorción programada por temperatura) de NH₃ de CaX 302 y NaX comercial 304. El gráfico 300 muestra que el intercambio de iones de una zeolita NaX con Ca²⁺ puede generar acidez. Esto ayuda con el depósito selectivo de carbono en microporos y potencia la estabilidad térmica de la plantilla de zeolita.

En el gráfico 300, el CaX 302 muestra dos picos de desorción, en 473 y 653 K, que indican la presencia de dos tipos

de sitios ácidos. En contraste, la herramienta NaX no muestra ningún perfil de desorción, lo que indica ausencia de acidez.

- 5 Como se muestra en la tabla 1, la zeolita CaX también tiene una mayor estabilidad térmica que NaX, en donde la cristalinidad no cambia a temperaturas hasta 973 K. La estabilidad térmica es útil, ya que la condición de depósito de carbono usa un depósito químico de vapor (CVD) a temperaturas de 873-973 K.

Tabla 1. Termoestabilidad de zeolitas NaX, CaX

Muestra	$A_z^{[1]}$	$T_{\text{inic}}^{[2]} \text{ (K)}$	$T_{0.5}^{[3]} \text{ (K)}$
NaX	1	933	1043
CaX	0,93	983	1153

^[1] Fracción equivalente de catión de intercambio en zeolita.

^[2] Temperatura a la que se observa por primer vez degradación estructural a partir del patrón de polvo de rayos X, en K.

^[3] Temperatura a la que la estructura está un 50 % descompuesta, en K.

10 Depósito de carbono en zeolitas

El depósito de carbono en las zeolitas X se realizó en un reactivo convencional de flujo de pistón. Típicamente, se puso 1 g de muestra de NaX o CaX en el reactor de flujo de pistón y la temperatura se aumentó hasta una temperatura especificada en flujo de He. Por ejemplo, un intervalo de temperatura de aproximadamente 823 K a aproximadamente 973 K es adecuado para depositar selectivamente carbono en microporos de zeolita. En algunas realizaciones que usan NaX y propileno, la temperatura es 973 K. Después de dejar que la temperatura se estabilice durante 30 min, el gas se cambia a un gas precursor orgánico. Se usaron tres gases precursores orgánicos diferentes para el depósito de carbono. Los gases precursores orgánicos fueron propileno, etanol y acetileno con diámetros cinéticos respectivos de 0,45, 0,45 y 0,33 nm. Estos se añadieron en mezclas, con el propileno añadido como una mezcla al 2 % de propileno/He (200 ml/min-g). El etanol se añadió como un flujo de gas helio (200 ml/min-g) que se saturó con etanol a temperatura ambiente, usando un borboteador, 6 kPa. El acetileno se añadió como una mezcla al 2 % en volumen de acetileno/gas He (200 ml/min-g). Después de que fluyera el gas precursor orgánico durante el tiempo especificado, el gas se cambió a He y el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente. La incorporación del gas precursor orgánico en la zeolita produjo un material compuesto de zeolita/carbono.

25 Retirada de la plantilla de zeolita

Para retirar la plantilla de zeolita y dar formato al carbono microporoso, el material compuesto de zeolita/carbono se trató con una solución acuosa de HCl y HF (3,4 % en peso de HCl/3,3 % en peso de HF) a temperatura ambiente dos veces durante 1 hora cada vez. Esto formó el carbono microporoso. Los materiales resultantes de carbono sin plantilla se filtraron de la solución, se lavaron minuciosamente con agua desionizada y se secaron a 373 K durante una noche.

La figura 4 es un diagrama esquemático de la síntesis del carbono en plantilla de zeolita (ZTC). Como se usa en este documento, el ZTC puede denominarse también carbono microporoso. La zeolita 402 puede tratarse, por ejemplo, con intercambio de iones, para formar CaX. Como se muestra en la figura 4, la zeolita 402 tiene carbono depositado en los poros de la zeolita a través de infiltración de carbono y carbonización. Esto forma un nanomaterial compuesto de carbono/zeolita 404. El nanomaterial compuesto de carbono/zeolita 404 se expone a una lixiviación ácida usando HCl/HF para formar el ZTC 406.

40 Optimización de precursor orgánico para replicación en carbono de CaX

La figura 5 es un gráfico de difracción de polvo de rayos X (XRD) 500 de los resultados para diferentes ZTC formados. Como se usa en este documento, se usa XRD para la identificación de fases de un material cristalino y puede proporcionar información sobre las dimensiones de celda unitaria. El material a analizar se muele finamente, se homogeneiza y se determina la composición promedio volumétrica. Se usa XRD para caracterizar la estructura. Para optimizar las condiciones de CVD para el depósito de carbono en CaX, se depositaron dos precursores diferentes de carbono, propileno y etanol, a diferentes temperaturas. En la figura 5, y la descripción en este documento, los ZTC resultantes se denominarán CaX-tttNx donde CaX indica la plantilla de zeolita, ttt indica la temperatura del CVD en kelvinios (K), N representa el gas precursor orgánico, por ejemplo, P para propileno, E para etanol o A para acetileno. El término x indica el tiempo de reacción de CVD en horas. Por consiguiente, CaX-973P5-C 502 es un ZTC formado usando CaX como plantilla a una temperatura de depósito CVD de 973 K, usando propileno como gas precursor orgánico durante un tiempo de reacción de CVD de 5 horas. Además, si se ha retirado la plantilla, esto se indica mediante la adición de -C al final de la denominación. Otros ZTC mostrados en la figura 4 incluyen CaX-973E6-C 504 y CaX-1073E6-C 506. Como se describe con respecto a la nomenclatura anterior, los dos últimos se formaron ambos usando etanol como gas precursor orgánico a una temperatura de 973 K y 1073 K, respectivamente.

Como se muestra en el gráfico de XRD 500, los ZTC formados usando CaX como plantilla tienen un pico ancho aproximadamente a 2θ de aproximadamente 5° a aproximadamente 6° que indica la presencia de orden estructural en la disposición de los microporos. El CaX-973P5-C 502 mostró el pico más resuelto a 2θ de aproximadamente 5° a

aproximadamente 6°, lo que indica la replicación más fiel de la estructura de zeolita. Como se usa en este documento, los números de referencia en el gráfico de XRD 500, por ejemplo, 502, 504 y 506, se refieren a estructuras particulares, y se usan para indicar las mismas estructuras en los siguientes gráficos.

La figura 6A es un gráfico de las isothermas de adsorción/desorción de N₂ para los tres diferentes ZTC. En cada uno de estos gráficos, y los siguientes gráficos, los círculos rellenos representan valores recopilados durante el proceso de aumento de la presión, y los círculos vacíos representan valores durante el proceso de disminución de la presión. Cada grupo de un círculo relleno y un círculo vacío representa un ciclo de adsorción y desorción. La figura 6B es un gráfico de la distribución de tamaños de poro de los ZTC usando un algoritmo de teoría funcional de densidad no local (NLDFT). Como se conoce en la técnica, la teoría funcional de densidad (DFT) es un proceso de modelado mecánico cuántico usado para determinar rasgos característicos estructurales para cálculos mecánicos cuánticos. Gráficos numerados parecidos usan los mismos números de referencia para referirse a materiales como en la figura 5.

Como se muestra en las isothermas de adsorción/desorción de N₂ de la figura 6A (tabla 2), los materiales de carbono mostraron porosidad doble, con microporos de aproximadamente 1,5 nm a aproximadamente 2 nm de diámetro, y mesoporosidad, con poros de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 5 nm. Como la CaX inicial contenía solamente estructura microporosa, la presencia de mesoporos, por ejemplo, menos de aproximadamente 0,40 cm³g⁻¹, indica una mala replicación de la estructura microporosa de la zeolita. La presencia de los mesoporos en las réplicas de carbono puede atribuirse a llenado incompleto de los microporos de zeolita con carbono.

El precursor orgánico puede no difundir en los microporos de zeolita por encima de un determinado nivel de llenado de carbono, debido a efectos estéricos. Por tanto, el mejor llenado de carbono, que da lugar a mayor área superficial y volumen de microporos, puede conseguirse usando un precursor de carbono más pequeño tal como acetileno. En la tabla 2, puede apreciarse que la muestra CaX-1023A2-C presentaba área superficial mucho mayor (2567 m²g⁻¹) que las muestras preparadas con propileno (1900 m²g⁻¹) y etanol (1792 m²g⁻¹). Además, CaX-1023A2-C mostró el volumen de microporos más alto (1,09 cm³g⁻¹).

Tabla 2. Área superficial de BET y volúmenes de poro de réplicas de carbono.

Muestra	S _{BET} ^[1] (m ² g ⁻¹)	V _{micro} ^[2] (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^[2] (cm ³ g ⁻¹)	V _{total} ^[2] (cm ³ g ⁻¹)
CaX-973P5-C	1915	0,75	0,34	1,09
CaX-973E6-C	1596	0,58	0,48	1,06
CaX-1073E6-C	1826	0,65	0,66	1,31
CaX-1023A2-C	2567	0,95	0,42	1,37

^[1] Área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^[2] Volumen de microporos (V_{micro}) calculado usando la ecuación DR.

Optimización de las condiciones de CVD para la incorporación de acetileno en zeolitas CaX

Los resultados en la tabla 2 indican que el acetileno es el más adecuado para la replicación en carbono fiel de zeolita. Esto se debe probablemente a que el acetileno tiene el diámetro cinético más pequeño (0,33 nm) y la relación de C/H más alta. La réplica en carbono sintetizada por CVD usando acetileno a 1023 K durante 2 h mostró un área superficial de BET relativamente alta (2567 m²g⁻¹) y un gran volumen de microporos (>1,00 cm³g⁻¹). Dichos resultados de síntesis, sin embargo, fueron difíciles de reproducir especialmente cuando se usa una cantidad más grande de plantilla de zeolita (>1 g) para CVD de carbono. Las limitaciones en la reproducibilidad y aumentos de escala han sido los principales obstáculos para la aplicación práctica de los materiales de carbono en plantilla de zeolita.

Propiedades de ZTC replicadas a partir de CaX de grano grande (LCaX)

Las técnicas descritas anteriormente se usaron para sintetizar ZTC a partir de CaX que tiene un tamaño de grano grande, por ejemplo, entre aproximadamente 10 μm y aproximadamente 20 μm. La propia zeolita se denomina LCaX 702 en los datos y gráficos de este documento. Las propiedades estructurales resultantes se muestran en la tabla 3. A partir de ahora en este documento, las muestras sintetizadas usando CaX que tiene granos pequeños (aproximadamente 2 μm o menos). Por tanto, las muestras se indicarán con la nomenclatura de "plantilla de zeolita-temperatura de CVD-tiempo de CVD-tratamiento térmico-plantilla". Por ejemplo, LCaX-873-4H-C indica una muestra de carbono microporosa sintetizada por CVD con acetileno a 873 K durante 4 h y tratada térmicamente, seguido de retirada de la plantilla de zeolita. La muestra LCaX-873-4H4H-C se sintetiza de forma similar repitiendo el ciclo de 4 h de CVD con acetileno/tratamiento térmico dos veces.

Tabla 3. Propiedades estructurales de los poros de los carbonos replicados a partir de una CaX de cristal más grande

Entrada	Muestra	S _{BET} ^[1] (m ² g ⁻¹)	V _{micro} ^[2] (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^[2] (cm ³ g ⁻¹)	V _{total} ^[2] (cm ³ g ⁻¹)	N.º de ref. en los gráficos
1	LCaX-1023-2-C ^[3]	2567	0,95	0,42	1,37	802 ^[5]
2	LCaX-1023-2-C ^[4]	2156	0,83	0,43	1,26	
3	LCaX-973-3-C ^[3]	2381	0,93	0,31	1,24	

4	LCaX-873-4-C ^[3]	841	0,33	0,12	0,45	704 ^[5]
5	LCaX-873-4H-C ^[3]	3049	1,12	0,45	1,57	706 ^[5]
6	LCaX-873-4H4H-C ^[3]	2830	1,10	0,23	1,33	708 ^[5]
7	LCaX-873-4H4H-C ^[4]	2840	1,12	0,21	1,33	
9	LCaX-823-9H4H-C ^[4]	2950	1,17	0,18	1,35	

^[1] Área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^[2] Volumen de microporos (V_{micro}) calculado usando la ecuación DR .

^[3] Se usa 1 g de zeolita para CVD con acetileno.

^[4] Se usa 5 g de zeolita para CVD con acetileno.

^[5] Los gráficos de las figuras 7 son sin retirada de la plantilla de zeolita, los gráficos de las figuras 8A, 8B y 8C son después de la retirada de la plantilla de zeolita.

Los resultados de las entradas 1, 3 y 4 mostraron que una mayor temperatura de CVD es útil para obtener mayor área superficial y volumen de microporos. El carbono sintetizado a temperatura relativamente baja (873 K, entrada 4) mostró área superficial significativamente menor que otras muestras, lo que indica que la estructura de carbono no está suficientemente grafitizada (o rígida) a 873 K y, por tanto, se hunde después de la retirada de la plantilla de zeolita. El resultado también muestra que solamente la estructura de carbono altamente grafitizada puede conservar la estructura altamente microporosa. Desafortunadamente, dicho CVD con acetileno a alta temperatura es muy sensible a la cantidad de partida de la plantilla de zeolita, por ejemplo, el grosor del lecho en el reactor de lecho fijo. Si la cantidad de zeolita se aumenta de 1 a 5 g, como se muestra por la comparación de las entradas 1 y 2, para CVD usando acetileno, el área superficial de BET y la porosidad del carbono resultante disminuyen significativamente.

Para superar este problema, se describe en este documento un procedimiento de síntesis de carbono secuencial, que está compuesto por CVD con acetileno a baja temperatura (<873 K) y tratamiento térmico a alta temperatura (1123 K) en atmósfera de gas noble (He). A baja temperatura de CVD (<873 K), el depósito de carbono se produce muy uniformemente sobre el lecho de zeolita. Después de que los microporos de la zeolita se llenen completamente con carbono no grafitizado, la corriente de gas se cambia a He y la temperatura se aumenta hasta 1123 K para la grafitización (densificación) de la estructura de carbono. Dichas etapas consecutivas permiten el depósito uniforme y selectivo de carbonos muy grafitizados dentro de los microporos de zeolita. Como resultado, LCaX-873-4H-C (entrada 5) muestra un área superficial muy alta de 3049 m² g⁻¹ y un volumen de microporos de 1,12 cm³ g⁻¹, incluso sobrepasa los de la muestra LCaX-1023-2-C 802 (entrada 1, figuras 8A-8C).

La figura 7 es un gráfico 700 de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de material compuesto de zeolita-carbono (sin eliminación de la plantilla de zeolita) recopiladas en las diferentes etapas del proceso de síntesis. Todas las mediciones son en comparación con la microporosidad de LCaX 702. Después del CVD con acetileno a 873 K durante 4 h (LCaX-873-4 704), permanece microporosidad insignificante dentro de la plantilla de zeolita. Esto indica que los microporos de zeolita están completamente llenos con el almacén de carbono no grafitizado. Después del tratamiento térmico a 1123 K durante 4 h en He (LCaX-873-4H 706), aprox. un 25 % del volumen de microporos de la zeolita se regenera. El resultado revela que el tratamiento térmico dio lugar a la densificación y, por tanto, la contracción del volumen del almacén de carbono dentro de los microporos de zeolita. Debido a la considerable fracción de microporos de zeolita que se regeneran después del tratamiento térmico, puede realizarse un ciclo secundario de CVD/tratamiento térmico usando acetileno para llenar los microporos restantes. Después de repetir el ciclo de CVD-tratamiento térmico dos veces (LCaX-873-4H4H 708), los microporos de la plantilla de zeolita están casi completamente llenos con el almacén de carbono grafitizado. Después de la retirada de la plantilla de zeolita, los ciclos repetidos de CVD/tratamiento térmico reducen significativamente el volumen de mesoporos de carbono mientras se conserva el área superficial del BET: LCaX-873-4H4H-C 708 (0,23 cm³ g⁻¹) mostró un volumen de mesoporos significativamente reducido que LCaX-873-4H 706 (0,45 cm³ g⁻¹), como se observar al comparar las entradas 5 y 6 de la tabla 3.

El resultado indica que el llenado incompleto de los microporos de zeolita da lugar a la formación de mesoporos en la estructura de carbono replicada. Puede apreciarse que el procedimiento de síntesis de carbono secuencial permite una alta reproducibilidad de la estructura de carbono independientemente de la cantidad de zeolita (grosor del lecho) usada para la síntesis de carbono (compárense las entradas 6 y 7).

Disminuyendo la temperatura inicial de CVD con acetileno de aproximadamente 873 K a aproximadamente 823 K, el carbono puede sintetizarse (entrada 9) con un área superficial de BET y un volumen de microporos ligeramente potenciados. En función de estos resultados, un intervalo óptimo de temperatura para CVD con acetileno inicial es entre aproximadamente 823 K y aproximadamente 873 K. A temperaturas de CVD menores de 773 K, el depósito de carbono era demasiado lento para aplicación práctica.

Las figuras 8A a 8C muestran las isothermas de adsorción de N₂ y los patrones de XRD para las muestras representativas en la tabla 3. Es destacable que la estructura de carbono replicada más fielmente (LCaX-873-4H4H-C 708) muestra una isoterma de tipo I con una pequeña cantidad de adsorción de N₂ en un régimen de alta presión

($P/P_0 > 0,1$). La muestra LCaX-873-4H-C 706 sintetizada por un solo ciclo de CVD con acetileno/tratamiento térmico mostró un volumen de poros total incluso mayor que la muestra de LCaX-873-4H4H-C 708, pero la potenciación se debe solamente a la presencia de mesoporosidad secundaria, como se indica por la adsorción más pronunciada a $P/P_0 > 0,1$. Las muestras sintetizadas por un posterior ciclo de CVD con acetileno-tratamiento térmico, LCaX-873-4H-C 706 y LCaX-873-4H4H-C 708, mostraron una distribución de tamaños de poro mucho más estrecha y más intensa en el régimen de microporos ($W < 2$ nm). Puede apreciarse que el carbono replicado (LCaX-873-4H4H-C 708) mostró un pico muy marcado en $2\theta = 6,3^\circ$ en XRD. Esto indica que el carbono replicado tiene estructura microporosa ordenada como zeolita. Por lo tanto, la presencia de un pico marcado de XRD a $2\theta = 6,3^\circ$ puede usarse como indicador para evaluar la replicación de la estructura de zeolita, por ejemplo, la eficacia del depósito de carbono.

Funcionalización de ZTC.

La figura 9 es un dibujo de un ZTC 902 impregnado con partículas de catalizador 904 que forman un ZTC funcionalizado 906. En el ejemplo descrito en este documento, puede usarse impregnación en húmedo para cargar un metal noble, tal como platino, en un soporte ZTC 902 para que funcione como catalizador. Por ejemplo, para impregnar Pt, puede prepararse una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2$ usando la cantidad deseada. En diversas realizaciones, la cantidad puede variar de un 0,1 % en peso a un 5 % en peso. En algunas realizaciones, se usa un 3 % en peso, se añade un volumen de solución equivalente al volumen de poros del ZTC 902 usado para humedecer el ZTC 902. El ZTC impregnado se seca en horno a 80°C durante una noche. El Pt/ZTC seco se calcina entonces en un flujo de N_2 a un caudal de 50 ml/min. Esto puede realizarse a 500°C durante 12 horas para descomponer los nitratos metálicos. Después de la descomposición de los nitratos metálicos, el Pt/ZTC puede reducirse en hidrógeno que fluye, por ejemplo, a un caudal de 50 ml/min durante 2 horas a 500°C , para producir partículas dispersadas de Pt o catalizador 904 sobre el ZTC 902, en este documento denominado ZTC funcionalizado 906.

En algunas realizaciones, se usa un método de adsorción electrostática fuerte (SEA). En este método, la impregnación se controla ajustando el pH de la suspensión de carbono/agua/precursor al valor adecuado para aumentar las interacciones electrostáticas entre el precursor metálico y el soporte.

Incorporación de ZTC funcionalizado al electrodo

Después de la impregnación de las partículas de catalizador, el ZTC funcionalizado se añade a los electrodos. En una realización, el ZTC funcionalizado se añade a la superficie del ánodo o el cátodo, o el electrolito de óxido sólido antes de la calcinación.

En diversas realizaciones, un polvo de YSZ calcinado, u otro electrolito de óxido sólido, se muele en húmedo en un disolvente adecuado, tal como propanol, durante un periodo de tiempo, tal como de 2 a 3 horas. El ZTC funcionalizado entonces se mezcla con la YSZ molida, y se calcina en un proceso de dos etapas. Una primera calcinación se realiza a aproximadamente 900°C hasta aproximadamente 1000°C durante aproximadamente 12 horas, seguido de molienda en húmedo, y después una segunda calcinación a aproximadamente 1000°C hasta aproximadamente 1100°C durante aproximadamente 10 horas.

En algunas realizaciones, el electrodo se impregna con el ZTC funcionalizado por atomización. Por ejemplo, el ZTC funcionalizado puede introducirse en el gas en una cámara de atomización.

Preparación de ensamblaje de electrodo (EA)

La figura 10 es un dibujo esquemático de un EA 110 con el ZTC funcionalizado incorporado en las superficies de contacto entre el SO y el ánodo y el cátodo. Artículos numerados parecidos son como se describen con respecto a la figura 1. En algunas realizaciones, se forman las capas individuales, se ensamblan en un apilamiento, y después se queman para formar el EA final.

Ensamblaje de célula electrolítica de SO

El ensamblaje de SOEC final 100, mostrado en la figura 1, se fabrica montando el EA 110 (figuras 1 y 9) en una carcasa 112.

Como se describe en este documento, en diversas realizaciones, se acoplan sistemas de calentamiento 128 en el EA 110 a fuentes de calor. Estos se usan para añadir calor al EA 110 para mantener la temperatura en el intervalo de temperatura operativa durante la electrólisis. En algunas realizaciones, se proporciona agua como vapor 120, que proporciona suficiente calor a la célula electrolítica de SO para las operaciones. En estas realizaciones, el sistema de calentamiento puede no estar presente, o puede usarse solamente para el inicio.

Realizaciones

Una realización descrita en este documento proporciona un método para preparar un ensamblaje de célula electrolítica de óxido sólido (SOEC). La SOEC incluye formar un carbono en plantilla de zeolita funcionalizado (ZTC). El ZTC

funcionalizado se forma formando una zeolita CaX, depositando carbono en la zeolita CaX usando un proceso de depósito químico de vapor (CVD) para formar un material compuesto de carbono/zeolita, tratando el material compuesto de carbono/zeolita con una solución que incluye ácido fluorhídrico para formar un ZTC, y tratando el ZTC para añadir sitios de catalizador. En el método, el ZTC funcionalizado se incorpora en los electrodos formando una mezcla del ZTC funcionalizado con un electrólito de óxido sólido calcinado, y calcinando la mezcla. El método incluye formar un ensamblaje de electrodo, formando el ensamblaje de célula electrolítica de SO, y acoplado el ensamblaje de célula electrolítica de SO a una fuente de calor.

En un aspecto, la zeolita CaX se forma por intercambio iónico de una zeolita NaX con iones de calcio. En un aspecto, el proceso de CVD usa propileno, etanol o acetileno, o cualquier combinación de los mismos, como gas precursor orgánico. En un aspecto, el proceso de CVD usa acetileno como gas precursor orgánico. En un aspecto, el acetileno se añade como una solución al 2 % en volumen en helio. En un aspecto, el proceso de CVD se realiza a una temperatura entre 823 K y 1123 K.

En un aspecto, el proceso de CVD incluye depositar carbono en una matriz de la zeolita CaX a una primera temperatura usando una corriente de gas que incluye acetileno, cambiar la corriente de gas a una corriente de helio y aumentar la temperatura hasta una segunda temperatura. En un aspecto, la primera temperatura es menos de 875 K. En un aspecto, la primera temperatura es aproximadamente 823 K. En un aspecto, la segunda temperatura es mayor de 1120 K. En un aspecto, la segunda temperatura es aproximadamente 1123 K.

En un aspecto, el proceso de CVD se repite volviendo a enfriar hasta la primera temperatura, cambiando la corriente de gas de nuevo a la corriente de gas que incluye acetileno, depositando carbono en la matriz de la zeolita CaX a la primera temperatura, cambiando la corriente de gas a la corriente de helio y aumentando la temperatura hasta la segunda temperatura. En un aspecto, la formación del ZTC funcionalizado usa una técnica de humedad incipiente.

En un aspecto, el método incluye disolver un precursor de metal activo para formar una solución acuosa, añadir una cantidad de la solución acuosa al ZTC correspondiente hasta un volumen de poros del ZTC formando un material compuesto de metal/ZTC, secar el material compuesto de metal/ZTC y sinterizar el material compuesto de metal/ZTC para formar el ZTC funcionalizado. En un aspecto, el método incluye incorporar el ZTC funcionalizado en un ánodo, un cátodo o ambos por atomización.

En un aspecto, el método incluye formar el ensamblaje de electrodo quemando el ánodo con el ZTC funcionalizado incorporado para formar un ánodo cerámico, quemando el electrólito de óxido sólido (SOE) para formar SOE cerámico, quemando el cátodo con el ZTC funcionalizado incorporado para formar un cátodo cerámico, ensamblando el ánodo cerámico, el SOE cerámico y el cátodo cerámico en un ensamblaje, y quemando el ensamblaje para formar un ensamblaje de electrodo.

Otra realización proporciona una célula de electrólisis de óxido sólido (SOEC). La SOEC incluye un ensamblaje de electrodo (EA). El EA incluye un ánodo, un electrólito de óxido sólido, y un cátodo, en donde el ánodo, el cátodo o ambos incluyen carbono en plantilla de zeolita funcionalizado (ZTC). La SOEC incluye una carcasa que incluye una entrada para una mezcla de vapor y dióxido de carbono, una salida para una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, una salida para el oxígeno, y un sistema de calentamiento para proporcionar calor a la SOEC. La SOEC incluye un cable eléctrico acoplado al cátodo para proporcionar corriente a la célula electrolítica de SO desde una fuente de energía externa y un cable de retorno desde el ánodo acoplado a la fuente de energía externa.

En un aspecto, la SOEC incluye una capa de carbono en plantilla de zeolita funcionalizado dispuesto en la superficie de contacto entre el ánodo y el SO, la superficie de contacto entre el cátodo y el SO, o ambos. En un aspecto, el electrólito de óxido sólido incluye circonia estabilizada con itria (YSZ).

Otras implementaciones también están dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método (200) para fabricar un ensamblaje de célula electrolítica de óxido sólido (110), que comprende:
 - 5 formar un carbono en plantilla de zeolita funcionalizado, que comprende
formar una zeolita CaX,
depositar (204) carbono en la zeolita CaX (402) usando un proceso de depósito químico de vapor para formar un material compuesto de carbono/zeolita (404), - 10 tratar (206) el material compuesto de carbono/zeolita (404) con una solución que comprende ácido fluorhídrico para formar un carbono en plantilla de zeolita (406), y
tratar (208) el carbono en plantilla de zeolita para añadir sitios de catalizador, formando el carbono en plantilla de zeolita funcionalizado; - 15 incorporar (210) el carbono en plantilla de zeolita funcionalizado (406) en electrodos, que comprende
formar una mezcla del carbono en plantilla de zeolita funcionalizado con un electrólito de óxido sólido calcinado, y calcinar la mezcla; - 20 formar (212) un ensamblaje de electrodo;
formar (214) el ensamblaje de célula electrolítica de óxido sólido; y
acoplar el ensamblaje de célula electrolítica de óxido sólido a una fuente de calor.
- 25 2. El método de la reivindicación 1, en donde la zeolita CaX (402) se forman por intercambio iónico de una zeolita NaX con iones de calcio.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el proceso de depósito químico de vapor usa propileno, etanol o acetileno, o cualquier combinación de los mismos, como gas precursor orgánico.
- 30 4. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el proceso de depósito químico de vapor usa acetileno como gas precursor orgánico, en donde el acetileno se añade como una solución al 2 % en volumen en helio.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el proceso de depósito químico de vapor se realiza a una temperatura entre 823 K y 1123 K.
- 35 6. El método de la reivindicación 1, en donde el proceso de depósito químico de vapor comprende:
depositar carbono en una matriz de la zeolita CaX a una primera temperatura usando una corriente de gas que comprende acetileno;- 40 cambiar la corriente de gas a una corriente de helio; y
aumentar la temperatura hasta una segunda temperatura.
- 7. El método de la reivindicación 6, en donde la primera temperatura es menos de 875 K, opcionalmente, en donde la primera temperatura es 823 K.
- 45 8. El método de la reivindicación 6, en donde la segunda temperatura es mayor de 1120 K, opcionalmente, en donde la segunda temperatura es 1123 K.
- 9. El método de la reivindicación 6, que comprende repetir el proceso de depósito químico de vapor al:- 50 enfriar de nuevo hasta la primera temperatura;
cambiar la corriente de gas de nuevo a la corriente de gas que comprende acetileno;
depositar carbono en la matriz de la zeolita CaX a la primera temperatura;
cambiar la corriente de gas a la corriente de helio; y
55 aumentar la temperatura hasta la segunda temperatura.
- 10. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende formar el carbono en plantilla de zeolita funcionalizado usando una técnica de humedad incipiente.
- 60 11. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende:
disolver un precursor de metal activo para formar una solución acuosa;
añadir una cantidad de la solución acuosa al carbono en plantilla de zeolita correspondiente hasta un volumen de poros del carbono en plantilla de zeolita formando un material compuesto de metal/carbono en plantilla de zeolita;- 65 secar el material compuesto de metal/carbono en plantilla de zeolita; y
sinterizar el material compuesto de metal/carbono en plantilla de zeolita para formar el carbono en plantilla de zeolita

funcionalizado.

12. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende incorporar el carbono en plantilla de zeolita funcionalizado en un ánodo (104), un cátodo (108) o ambos por atomización.

13. El método de la reivindicación 12, que comprende formar el ensamblaje de electrodo al:

quemar el ánodo (104) con el carbono en plantilla de zeolita funcionalizado incorporado para formar un ánodo cerámico;

quemar el electrolito de óxido sólido (106) para formar un electrolito de óxido sólido cerámico;

quemar el cátodo (108) con el carbono en plantilla de zeolita funcionalizado incorporado para formar un cátodo cerámico;

ensamblar el ánodo cerámico, el electrolito de óxido sólido cerámico y el cátodo cerámico en un ensamblaje; y

quemar el ensamblaje para formar el ensamblaje de electrodo (110).

14. Una célula de electrólisis de óxido sólido (100) que comprende:

un ensamblaje de electrodo (110), que comprende

un ánodo (104),

un electrolito de óxido sólido (106), y

un cátodo (108), en donde el ánodo, el cátodo o ambos comprenden carbono en plantilla de zeolita funcionalizado;

una carcasa (112) que comprende

una entrada para una mezcla de vapor (120) y dióxido de carbono (118);

una salida para una mezcla de hidrógeno (122) y monóxido de carbono (124);

una salida para oxígeno (114); y

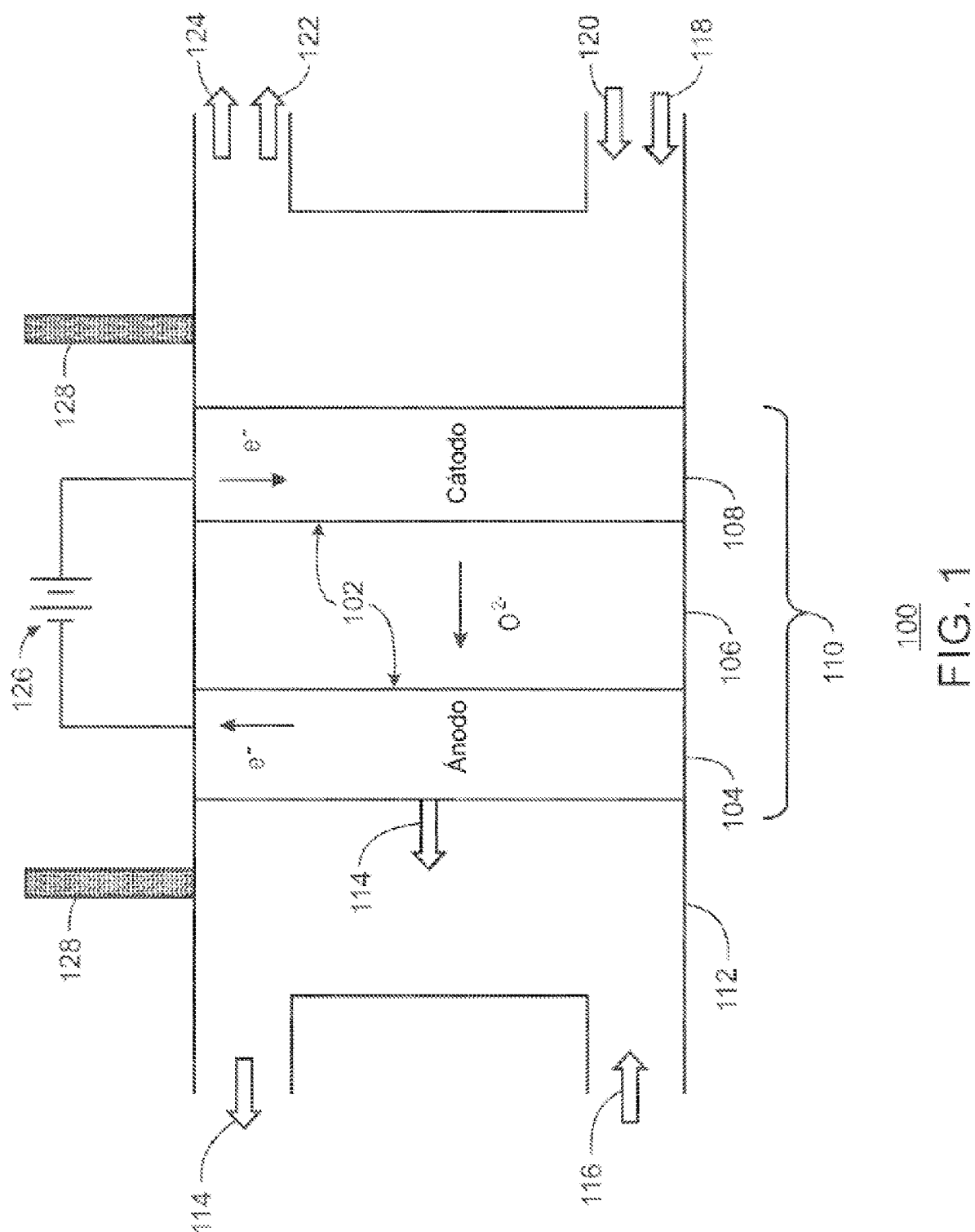
un sistema de calentamiento para proporcionar calor a la célula de electrólisis de óxido sólido;

un cable eléctrico acoplado al cátodo para proporcionar corriente a la célula electrolítica de óxido sólido desde una fuente de energía externa (126); y

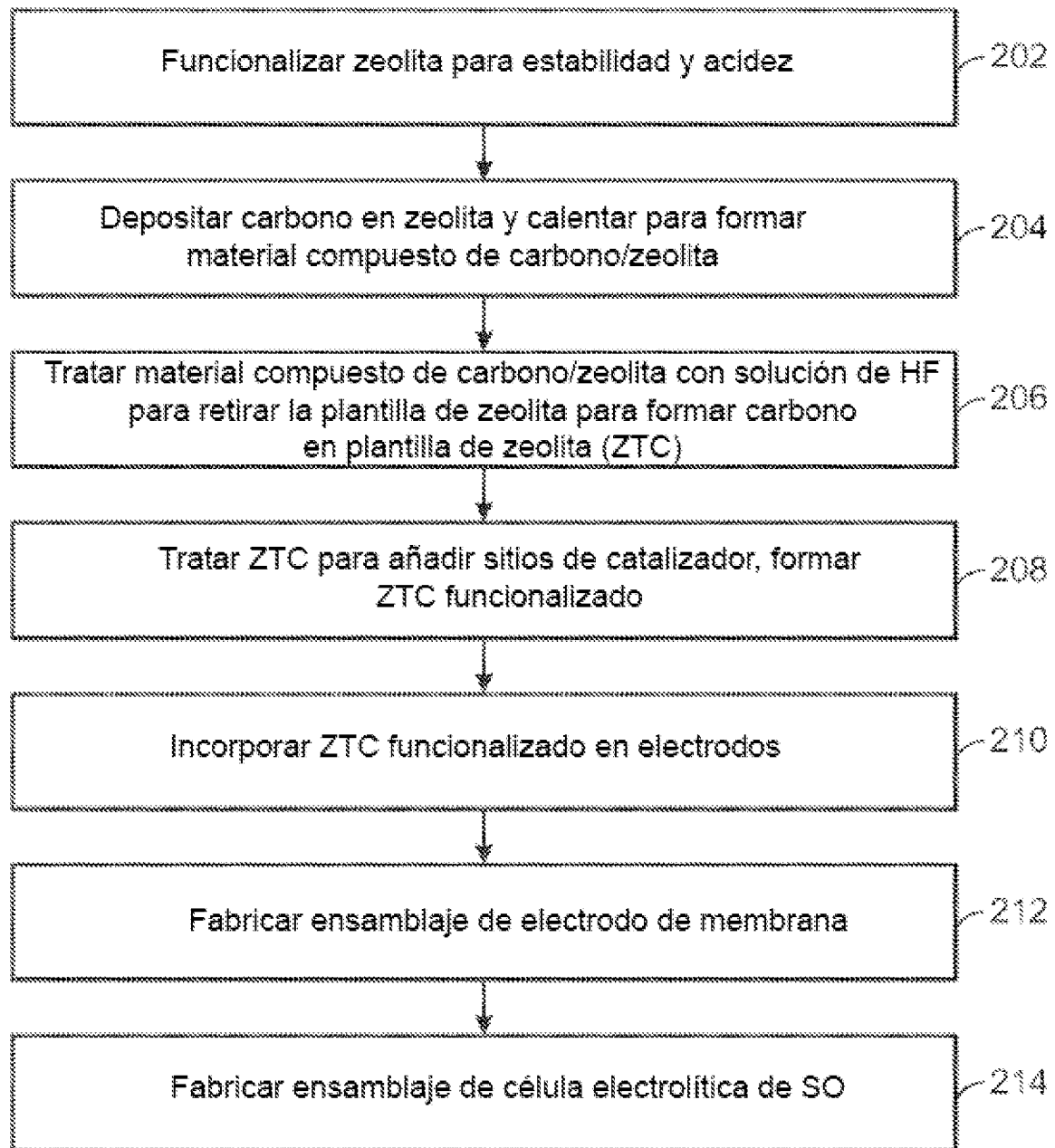
un cable de retorno desde el ánodo acoplado a la fuente de energía externa.

15. La célula de electrólisis de óxido sólido de la reivindicación 14, que comprende una capa de carbono en plantilla de zeolita funcionalizado dispuesto en la superficie de contacto (102) entre el ánodo (104) y el electrolito de óxido sólido (106), la superficie de contacto (102) entre el cátodo (108) y el electrolito de óxido sólido (106), o ambas.

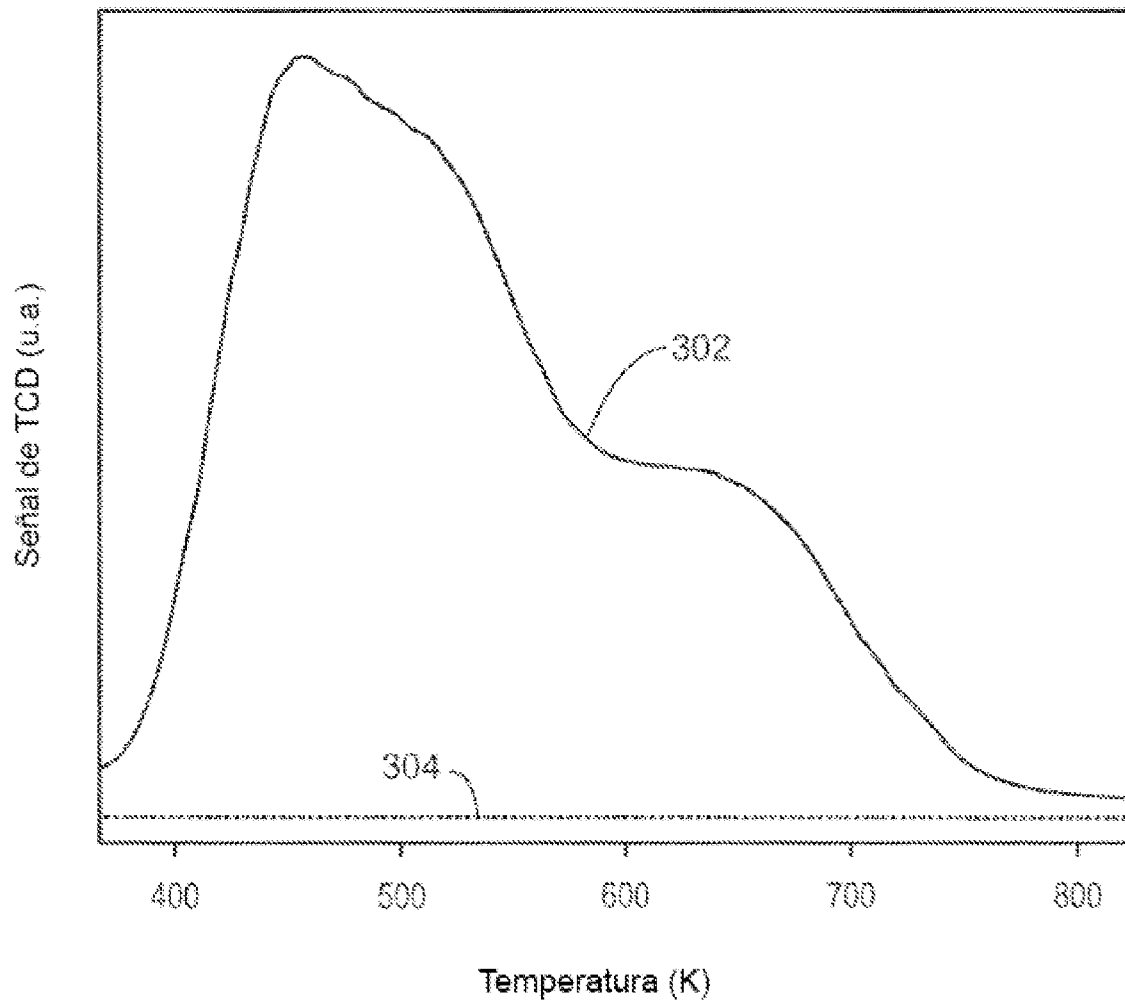
16. La célula de electrólisis de óxido sólido de la reivindicación 14 o 15, en donde el electrolito de óxido sólido (106) comprende circonia estabilizada con itria.



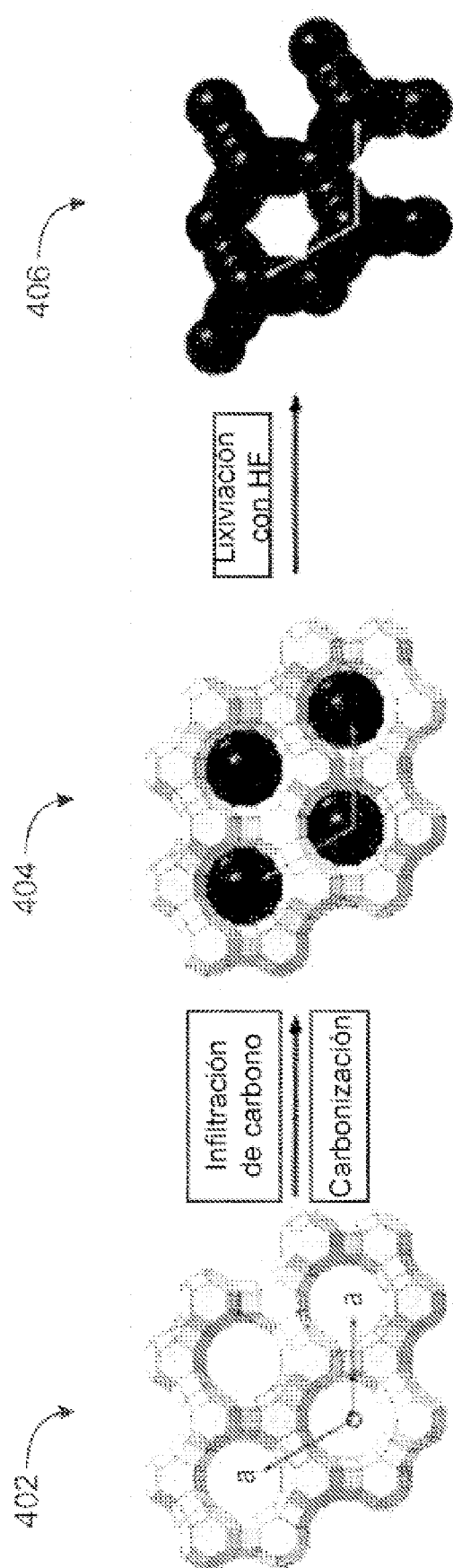
100
FIG. 1



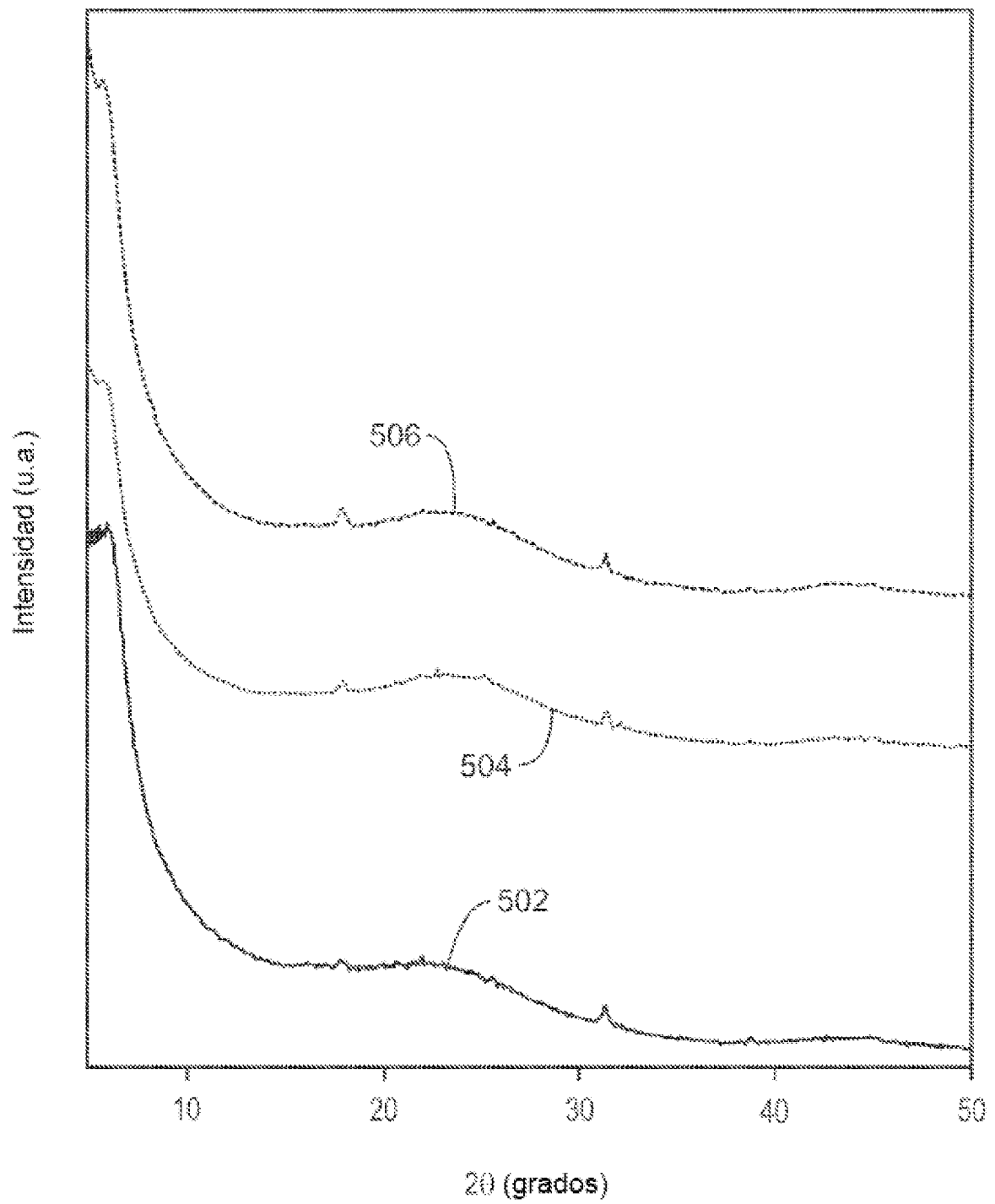
200
FIG. 2



300
FIG. 3



400
FIG. 4



500
FIG. 5

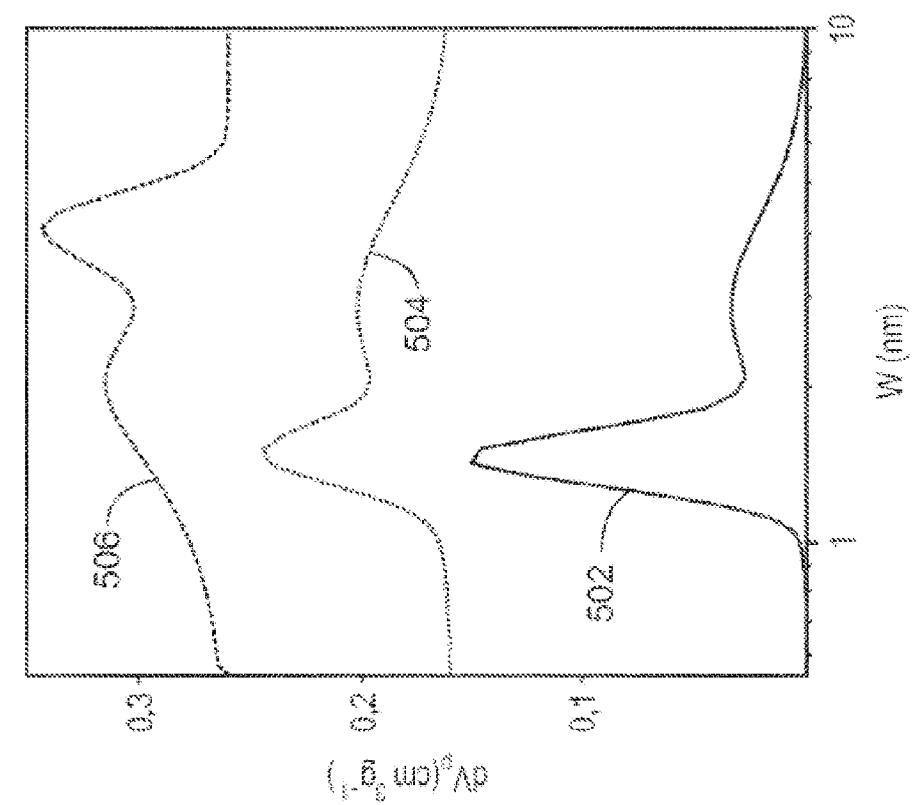


FIG. 6B

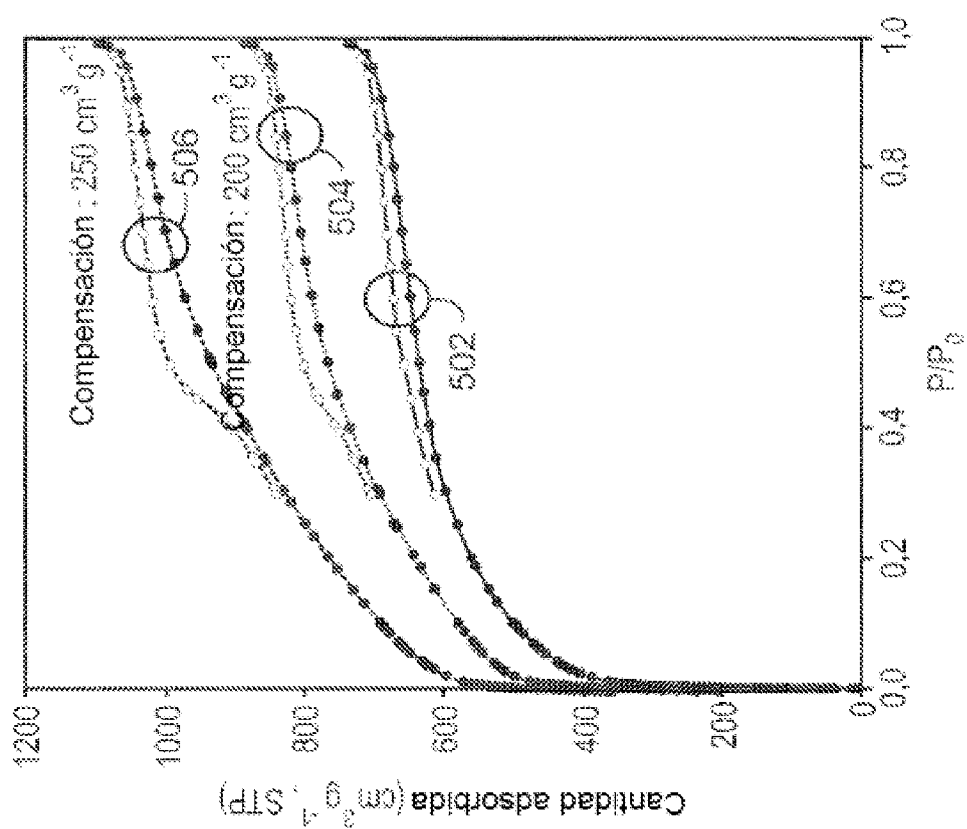
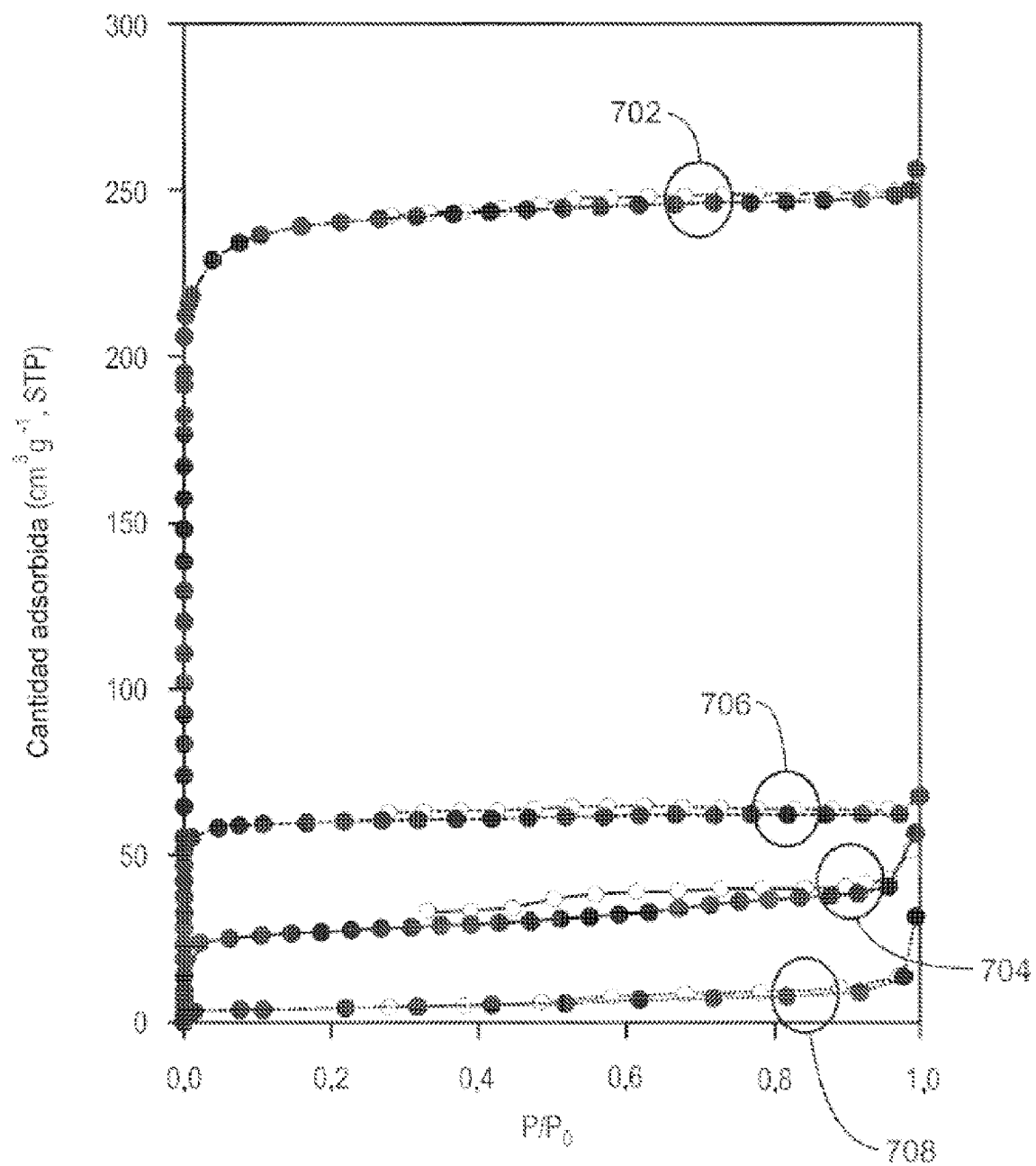


FIG. 6A



700
FIG. 7

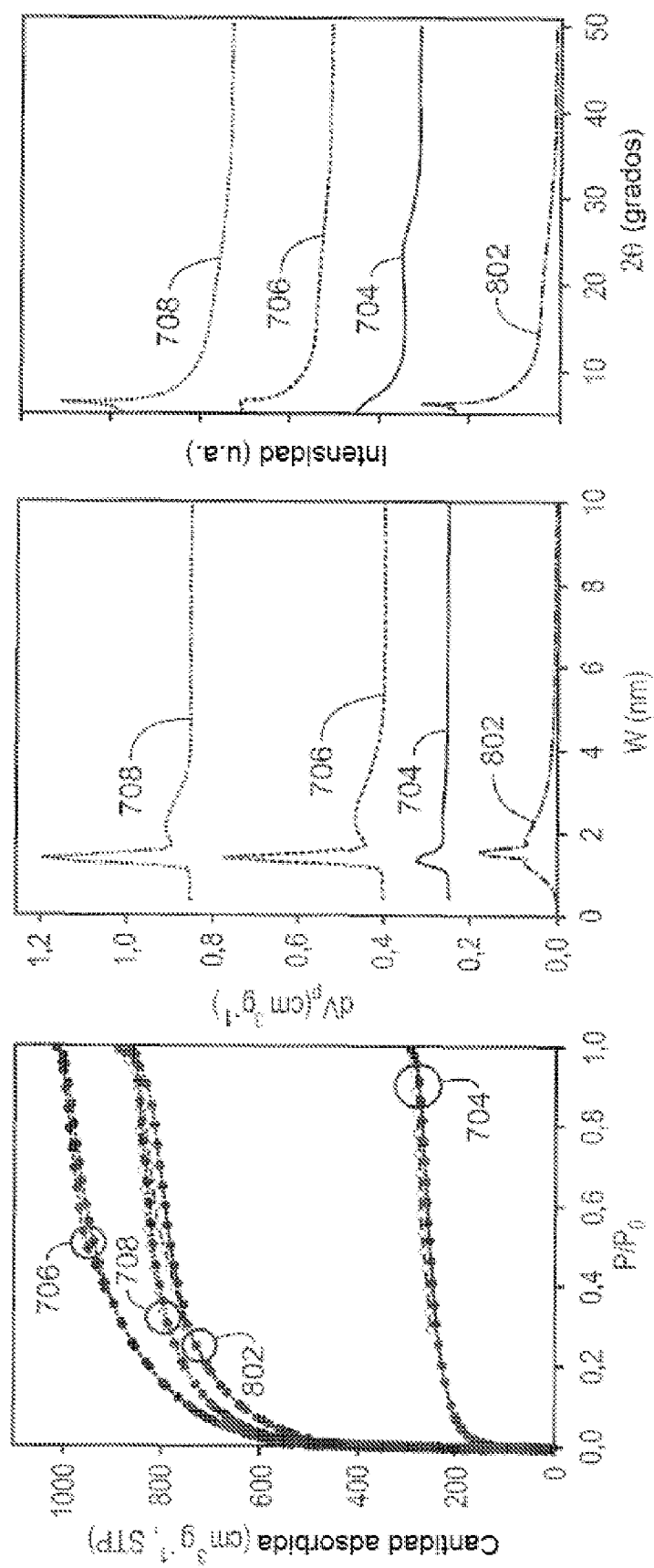


FIG. 8A

FIG. 8B

FIG. 8C

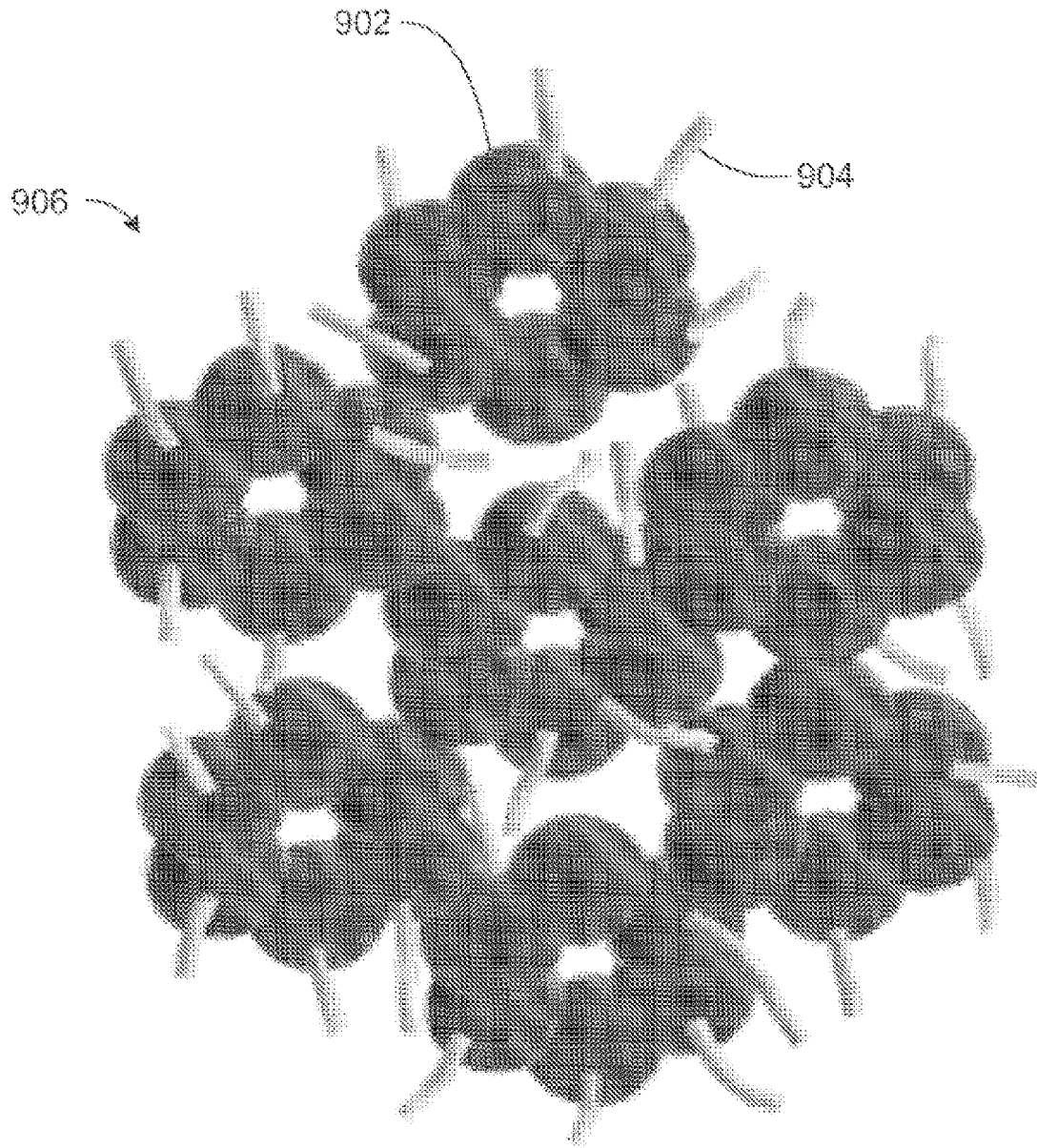


FIG. 9

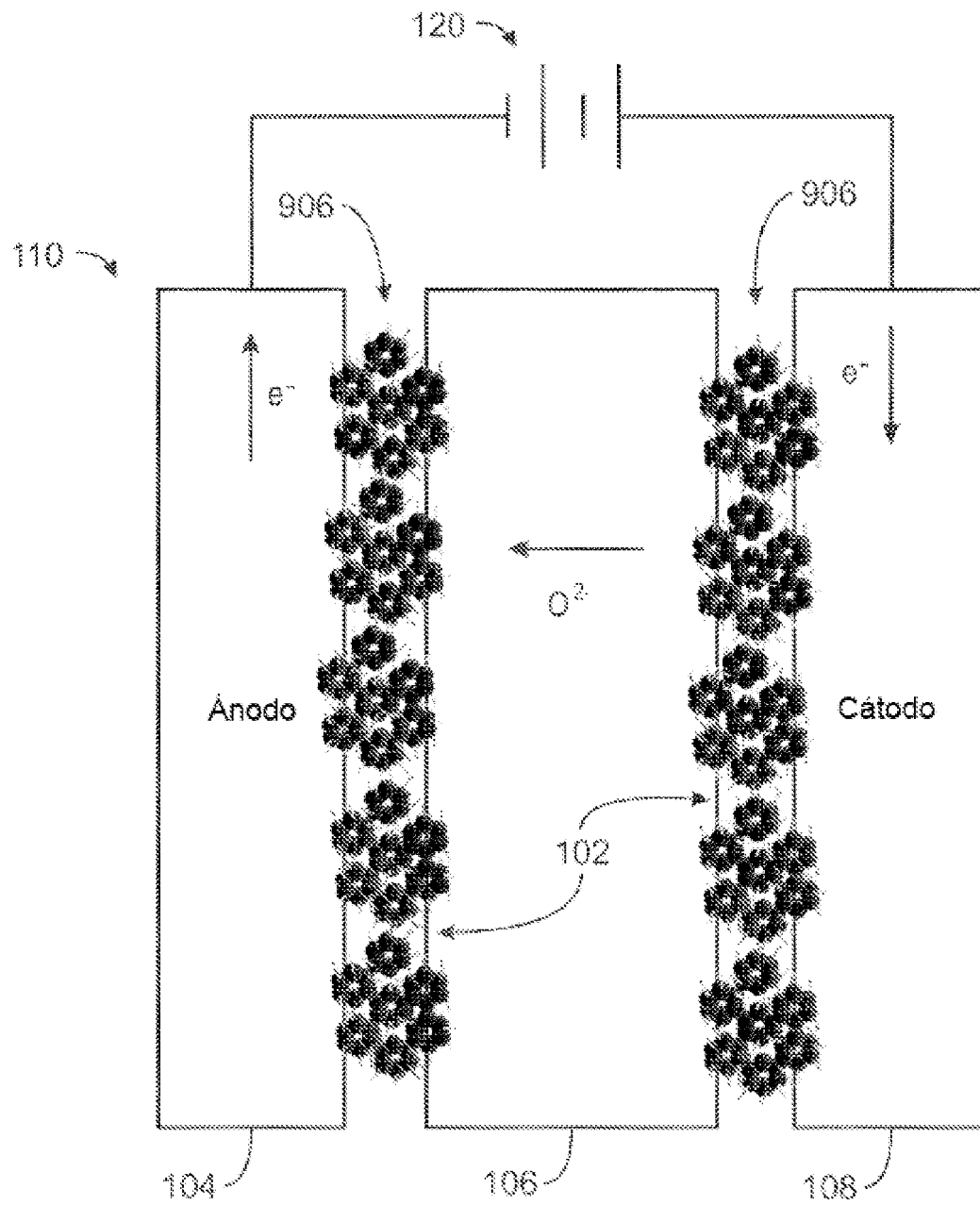


FIG. 10