

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 449**

51 Int. Cl.:

C25B 13/04	(2006.01)
C25B 9/10	(2006.01)
C25B 1/10	(2006.01)
C25B 3/04	(2006.01)
C25B 11/03	(2006.01)
C25B 1/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2015 PCT/EP2015/000719**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15149948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2015 E 15723424 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3126546**

54 Título: **Celda electroquímica para la electrolisis de agua líquida o vapor, procedimiento de fabricación y usos**

30 Prioridad:
02.04.2014 EP 14001226

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2018

73 Titular/es:
**SALA, BEATRICE (100.0%)
142 mail des Hauts de St Gely
34980 Saint Gely du Fesc, FR**

72 Inventor/es:
SALA, BEATRICE

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 689 449 T3

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

DESCRIPCIÓN

Celda electroquímica para la electrolisis de agua líquida o vapor, procedimiento de fabricación y usos

La invención se refiere principalmente a una celda electroquímica para la electrolisis del agua líquida o vapor. La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de dicha celda así como a posibles aplicaciones de esta celda.

Las celdas electroquímicas utilizadas especialmente para los electrolizadores o las pilas de combustible a temperaturas medias y altas comprenden generalmente un electrolito sólido intercalado entre un ánodo y un cátodo.

Los electrolitos sólidos conocidos se realizan a base de óxidos o de hidróxidos que, a la temperatura de utilización del electrolizador, se presentan bajo la forma de una cerámica constituida por granos constituidos a su vez por una red cristalina más o menos cristalizada, capaz de facilitar la migración de cargas bajo el efecto de un campo eléctrico, cuyas cargas son muy a menudo lagunas o iones como los protones. Para hacer esto, los electrolitos pueden estar más o menos dopados.

Se conocen cuatro tipos de electrolizadores: los electrolizadores que usan un electrolito líquido (potasa) que funcionan entre 80 y 160 °C, los electrolizadores con electrolito sólido polimérico de conducción protónica que funcionan entre 80 y 100 °C, los electrolizadores con electrolito sólido cerámico de conducción aniónica cuyo electrolito es a menudo óxido de circonio estabilizado con itrio y que funcionan entre 700 y 900 °C y los electrolizadores con electrolito sólido cerámico de perovskita de conducción protónica que funcionan entre 500 y 650 °C.

Es sabido que la electrolisis del agua permite la producción de hidrógeno que puede asegurar la reducción de compuestos oxidados tales como el dióxido de carbono.

La síntesis de hidrógeno se puede realizar mediante un electrolizador que comprende medios de introducción del vapor de agua a presión en el lado del ánodo y medios de introducción a presión del gas en el lado del cátodo.

A este efecto, la publicación FR2931168 describe una celda electroquímica cuyo electrolito está hecho de una membrana de cerámica conductora de protones, especialmente en material de perovskita dopado.

La utilización de tal membrana necesita una adaptación particular de los materiales que constituyen los electrodos. En efecto, la utilización de cerámicas puede generar una fragilidad mecánica de la celda debido a las diferencias de coeficiente de dilatación térmica entre la cerámica y los electrodos.

Es por eso por lo que los electrodos de la publicación FR 2931168 están hechos de cermets, una mezcla de cerámica y metal, o de cerámica conductora electrónica. Pero la configuración del conjunto electrodo/electrolito/electrodo es difícil debido a la necesidad de ajustar la cantidad de metal con respecto al polvo de cerámica manteniendo al mismo tiempo una conductividad superficial suficiente. Además, las diferencias de coeficiente de dilatación provocan la formación de fisuras después de la sinterización. Además, estos conjuntos necesitan ser soldados sobre el cuerpo del electrolizador para separar los compartimentos anódicos y catódicos, siendo esta soldadura difícil y costosa. Finalmente, la configuración de la celda de la publicación FR2931168 no puede ser más que plana, lo que excluye la utilización de esta celda para aplicaciones que necesitan una adaptación geométrica particular.

Los documentos US 2008/0261098 A1 y US 2013/0288150 A1 describen celdas electroquímicas en las que los electrolitos comprenden aluminosilicatos.

En este contexto, la presente invención tiene como objetivo una celda electroquímica para la reducción especialmente de dióxido de carbono, que disminuye los inconvenientes mencionados antes.

La presente invención tiene también como objetivo una celda electroquímica de configuración geométrica modulable.

Finalmente, la presente invención tiene como objetivo un procedimiento de fabricación de dicha celda que sea simple y poco costoso.

A este efecto, la invención se refiere a la celda electroquímica de la reivindicación 1.

La celda electroquímica de la invención puede incluir también las siguientes características opcionales consideradas de forma aislada o según todas las combinaciones técnicas posibles:

- el ánodo metálico poroso es una frita de aleación inoxidable que comprende al menos 18 % en peso de cromo.
- la frita de aleación inoxidable comprende níquel y/o cobalto y/o hierro.

- el cátodo conductor electrónico poroso está realizado a base de metales de transición o de metales seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB y IB, IIB o sus aleaciones.
 - el cátodo conductor electrónico poroso comprende paladio.
 - 5 - el cátodo conductor electrónico poroso está realizado a base de compuestos carbonados tales como grafeno, nanotubos de carbono o de una combinación de compuestos carbonados con al menos metales de transición o metales seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, y IB, IIB o sus aleaciones.
 - los aluminosilicatos están en forma de filosilicatos, tales como la dickita del grupo de la caolinita y/o el clinocloro del grupo de la clorita, y/o de zeolitas.
 - la celda es de configuración tubular.
 - 10 La invención se refiere también al procedimiento de fabricación de la reivindicación 9.
- El procedimiento de la invención también puede incluir las siguientes características opcionales consideradas de forma aislada o según todas las combinaciones técnicas posibles:
- la etapa de fabricación del electrolito y de depósito de dicho electrolito sobre el ánodo se realiza en un autoclave a presión de 1 a 100 bares y comprende las etapas de:
 - 15 - mezcla de polvos que comprende al menos sílice y alúmina,
 - introducción en el autoclave de una solución acuosa, cuya solución tiene un carácter básico cuyo pH está comprendido entre 8 y 10 por adición de una base tal como amoníaco, etanolamina o morfolina,
 - introducción en el autoclave, del ánodo de una frita de aleación inoxidable,
 - introducción de un cátodo de metal noble,
 - 20 - aumento de la temperatura del autoclave,
 - polarización del ánodo y del cátodo de metal noble, lo que da como resultado una disolución de los polvos y el depósito de estos polvos sobre el ánodo acelerado por la polarización.
 - los aditivos seleccionados entre sales alcalinas y/o compuestos alcalinotérreos se añaden a la mezcla de sílice y de alúmina, así como compuestos oxicarbonados tales como formaldehído, etanol y/o ácidos carboxílicos.
 - 25 - el aumento de la temperatura del autoclave se lleva a cabo hasta una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C que se mantiene durante un tiempo comprendido entre 1 y 5000 horas.
 - el depósito del cátodo poroso conductor electrónico se realiza sobre el electrolito previamente depositado sobre el ánodo, por vía física, por proyección o recubrimiento de una pulverización, por electrodeposición y/o por depósito químico:
 - 30 - de metales de transición o de metales seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, y IB, MB o sus aleaciones, seguido de un depósito electrolítico o químico de cobre.
 - de compuestos carbonados tales como el grafeno, por ejemplo, por recubrimiento de óxido de grafeno posteriormente reducido por vía química, electroquímica o física, los nanotubos de carbono, o un acoplamiento de compuestos carbonados con al menos una aleación de metales de transición o de metales
 - 35 seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, VIIIB y IB, IIB o sus aleaciones.
- La invención se refiere también a una utilización de la celda previamente descrita para la reducción de compuestos oxidados, tales como los compuestos oxidados como, por ejemplo, dióxido de carbono por las especies químicas reactivas formadas por electrolisis del agua, cuya reducción se realiza en el compartimento catódico entre 100 y 400 °C, para la producción de hidrógeno en el compartimento catódico y/o para la oxidación de compuestos reducidos en el compartimento anódico.
- 40 La invención se refiere también a una utilización de la celda previamente descrita para la reducción de compuestos oxidados, tales como los compuestos oxidados como, por ejemplo, dióxido de carbono por las especies químicas reactivas formadas por electrolisis del agua, cuya reducción se realiza en el compartimento catódico entre 100 y 400 °C, para la producción de hidrógeno en el compartimento catódico y/o para la oxidación de compuestos reducidos en el compartimento anódico.
- Otras características y ventajas de la invención surgirán claramente de la descripción que se da a continuación, a título indicativo y en absoluto limitativo, con referencia a las figuras adjuntas en las que:
- la figura 1 es una representación esquemática en sección de la celda electroquímica de la invención,
 - la figura 2 es una fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido del electrolito de aluminosilicatos después del depósito sobre el ánodo sinterizado, y
 - 45

- la figura 3 es una fotografía en sección tomada con el microscopio electrónico de barrido del electrolito de aluminosilicatos depositado sobre el ánodo sinterizado,
 - la figura 4 es una fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido que ilustra la formación de roseta de sílice sobre un ánodo en un medio silicatado, y
- 5 - la figura 5 es una fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido del depósito electrolítico del cátodo de níquel sobre el electrolito de aluminosilicatos.

La celda electroquímica de la invención comprende un electrolito mineral a base de aluminosilicatos que se fabrica y se deposita por vía hidrotermal sobre un ánodo hecho de una frita metálica. El cátodo hecho de un material poroso conductor electrónico se deposita a continuación sobre el electrolito.

- 10 Con referencia a la figura 1, el electrolizador 1 de la invención comprende un ánodo 2, un electrolito de aluminosilicato 3, un cátodo 4 y un generador 5 que genera una corriente con una diferencia de potencial entre el ánodo 2 y el cátodo 4.

- 15 El electrolizador 1 comprende también medios 6 para la introducción de compuestos oxidados gaseosos a presión en el compartimento catódico 4 y medios 7 para la introducción del vapor o del agua líquida a presión en el compartimento anódico 2.

El agua se oxida al nivel del ánodo 2 liberando electrones, liberando oxígeno y formando iones H^+ que migran a través del electrolito 3 hasta la superficie del cátodo 4 donde son reducidos a adátomos H^0 que reaccionan con los compuestos oxidados gaseosos formando compuestos de tipo hidrocarburo tales como metano y los alcoholes ROH. Estos adátomos H^0 también pueden llevar a la formación de hidrógeno emparejándose en el lado catódico 4.

- 20 Como se ilustra en la figura 1, el electrolizador 1 de la invención puede presentar una forma tubular. Esta configuración tubular es ventajosa por las grandes superficies de intercambio que genera con los compuestos oxidados gaseosos en el lado del cátodo y con el agua a presión en el lado del ánodo. En el marco de la configuración tubular, se puede prever un conjunto de celdas electroquímicas tubulares en serie o en paralelo sobre una virola comparable a la geometría de los intercambiadores térmicos.

- 25 El electrolizador 1 también puede ser plano o presentar cualquier otra configuración adaptada a su aplicación,

La utilización de aluminosilicatos para realizar el electrolito 3 tiene muchas ventajas.

En primer lugar, el electrolizador 1 resultante funciona a temperaturas comprendidas entre 100 y 400 °C. Estas temperaturas medias permiten limitar la corrosión de los electrodos.

- 30 Además, los aluminosilicatos tienen buenas propiedades de adherencia sobre el metal, lo que da como resultado la posibilidad de utilizar un ánodo de metal no noble.

Por otra parte, y como se detallará a continuación, el aluminosilicato puede ser objeto de un depósito sobre el ánodo, lo que da como resultado la posibilidad de utilizar todo tipo de configuración geométrica para el conjunto de ánodo/electrolito/cátodo, es decir, el corazón del electrolizador, y por lo tanto una adaptación general de la configuración geométrica del electrolizador a la aplicación a que se destina.

- 35 Más específicamente, el aluminosilicato que constituye el electrolito es un aluminosilicato de tipo filosilicato y/o zeolita.

Estas dos estructuras tienen la ventaja de presentar una conductividad que evoluciona en función del contenido de agua.

- 40 Más concretamente, los filosilicatos están hechos de láminas superpuestas constituidas por capas de tetraedros de SiO_4 y capas de octaedros de $Al(OH)_6$ unidas por átomos de oxígeno y iones OH^- que están agrupados. La presencia de iones Al^{3+} en lugar de iones Si^{4+} induce una carga negativa en la red. Esta carga negativa de cada lámina se compensa por la carga de cationes separadores tales como Fe^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} o Ni^{2+} que están hidroxilados, incluso los protones H^+ , participando así el conjunto en la movilidad de los protones.

- 45 Se forman preferiblemente dos filosilicatos particulares, se trata de la dickita que pertenece al grupo de las caolinitas y el clinocloro que pertenece al grupo de las cloritas.

Como alternativa, el aluminosilicato puede ser una zeolita que presenta igualmente una estructura en forma de jaula compuesta de iones Si^{4+} y de iones Al^{3+} que están unidos por átomos de O y iones OH^- que están agrupados.

El ánodo 2 está constituido por una frita de aleación inoxidable que está compuesta de al menos un 18 % de cromo así como de hierro, níquel y/o cobalto.

5 La utilización de tales materiales para realizar el ánodo es ventajosa tanto en términos de corrosión puesto que estas aleaciones se corroen muy superficialmente, como también para asegurar una buena adhesión del depósito de aluminosilicato como se detallará más adelante.

10 El cátodo 4 está constituido por un depósito poroso que puede estar realizado a base de metales de transición o metales seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, VIIIIB o IB, IIB o sus aleaciones. Se preferirá la utilización de aleaciones de metales de transición tal como níquel y sus aleaciones, cobalto y sus aleaciones o las aleaciones de cobre. Ventajosamente, el depósito poroso comprende también paladio asociado con cobre que es un buen catalizador para las reacciones de reducción de dióxido de carbono.

Como alternativa, el cátodo 4 está constituido por compuestos carbonados tales como nanotubos de carbono o grafeno, o un acoplamiento de compuestos carbonados con al menos una aleación de metales de transición o de metales seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, VIIIIB y IB, IIB o sus aleaciones.

15 Se describe a continuación un ejemplo no limitativo de procedimiento de fabricación del electrolizador de la invención.

La fabricación y el depósito del electrolito de aluminosilicato sobre el ánodo hecho de frita metálica se llevan a cabo por vía hidrotermal. Se entiende por vía hidrotermal un medio acuoso que puede estar bajo presión.

20 La primera etapa consiste en mezclar los polvos en un autoclave desaireado. La mezcla de polvos comprende al menos sílice y alúmina. Se pueden añadir aditivos que permitan estabilizar los polvos y neutralizar la superficie de la sílice. Estos aditivos se seleccionan entre las sales alcalinas (Na, K, Li, NH₄⁺) y las alcalinotérreas (Mg, Sr, Ca, Ba).

Se introduce en el autoclave una solución acuosa alcalina de pH comprendido entre 8 y 10. Esta solución básica se realiza mediante la adición de una base tal como amoníaco, etanolamina o morfolina. El carácter alcalino de la solución permite facilitar la disolución de la sílice y de la alúmina.

25 También se introducen en el autoclave compuestos oxicarbonados complejantes tales como formaldehído o ácidos carboxílicos. Las bases precedentes etanol amina y morfolina también tienen un carácter complejante. Estos elementos favorecen la complejación de los elementos metálicos que constituyen el ánodo metálico, o incluso su disolución superficial, y de este modo generan la formación de aluminosilicatos de estos elementos metálicos, lo que permite obtener una buena adherencia de los aluminosilicatos sobre el ánodo. Se observa entonces sobre la celda 1 la presencia de una capa de difusión de los elementos metálicos que constituye el ánodo metálico poroso 2 en el aluminosilicato.

30 Se introduce también en el autoclave el ánodo constituido por una frita de aleación inoxidable tal como se ha descrito anteriormente. El ánodo podrá estar recubierto con una capa de hierro para favorecer la adherencia del electrolito y para aumentar el espesor del depósito del electrolito por sustitución del aluminio en el aluminosilicato.

35 Se coloca en el fondo del autoclave un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl para medir y después controlar el potencial del ánodo.

La atmósfera del autoclave se calienta a continuación hasta aproximadamente 300 °C y la presión se ajusta entre 1 y 100 bares. Los polvos se disuelven hasta 250 °C y después precipitan alrededor de 300 °C. Durante la disolución, el aluminio sustituirá al silicio creando una red cristalina de carga negativa en la que se van a insertar los protones.

40 Se puede mejorar la densificación de los aluminosilicatos de los elementos metálicos del ánodo y acelerar la fabricación y el depósito de los aluminosilicatos sobre el ánodo por vía electroquímica.

Para hacer esto, se coloca también en el autoclave un cátodo en forma de una rejilla de platino. Los electrodos se polarizan entonces en la zona de estabilidad del agua entre -600 y +800 mV/electrodo de hidrógeno, con una diferencia de potencial de 600 mV entre el ánodo y el cátodo.

45 De esta forma, aumenta la densificación de los aluminosilicatos del ánodo. Se busca alcanzar una densificación del 90 %. El espesor de esta capa densificada se optimiza en función de la caída óhmica deseada durante la utilización del electrolizador bajo presión de vapor de agua o de agua líquida.

Cabe señalar que si el ánodo desempeña el papel de electrodo, a la vez durante la fabricación del electrolizador y durante su utilización, el cátodo colocado en el autoclave no desempeña el papel de electrodo más que en el marco del depósito del aluminosilicato sobre el ánodo.

El tiempo durante el cual la atmósfera del autoclave se mantiene a 300 °C varía entre 1 y 5000 horas. Cuando se utiliza la vía electroquímica que se acaba de describir, el tiempo de mantenimiento de la atmósfera del autoclave a 300 °C se reducirá en gran medida. Por el contrario, sin utilizar la vía electroquímica, el tiempo de mantenimiento a 300 °C puede ser desde varios cientos de horas hasta 5000 horas.

- 5 Como alternativa, el ánodo se puede sumergir previamente en un sol-gel antes de que se proceda al depósito de los polvos por la vía hidrotermal descrita precedentemente.

10 La fotografía de la figura 2 muestra el depósito del electrolito de aluminosilicatos injertado sobre el ánodo. Este depósito ha sido obtenido por una mezcla de sílice y de alúmina a la que se han añadido aditivos en forma de fosfatos de calcio y carbonatos de calcio para estabilizar los polvos, así como aminas, acetatos y formiatos para mejorar la adherencia de los aluminosilicatos sobre el ánodo.

El depósito de los polvos sobre el ánodo se realiza a un potencial libre durante varios cientos de horas a una temperatura de 250 °C.

Se observa sobre esta figura el aspecto alveolar del electrolito de aluminosilicato.

15 La figura 3 muestra el electrolito de aluminosilicato 3 en sección que consta de una parte densa 10 de aproximadamente 0,868 nanómetros de espesor en contacto con el ánodo 2, y una parte alveolar 11 de potencial libre.

20 La aceleración de la velocidad del depósito se puede obtener por polarización galvanostática y/o potencioestática del ánodo a partir de la temperatura ordinaria como se muestra en la figura 4 con la formación de roseta de sílice sobre un ánodo en un medio silicatado y por aplicación de una diferencia de potencial de 2 voltios entre el ánodo y el cátodo.

Una vez realizado el depósito del electrolito 3 sobre el ánodo 2, se retira el conjunto del autoclave y se procede al depósito del cátodo 4 descrito precedentemente sobre el electrolito 3.

Se han probado cuatro vías de depósitos sobre el cátodo:

- 25 - un depósito químico de níquel con una solución de Brenner ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 30 g/l, NH_4Cl a 50 g/l y $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ a 65 g/l) seguido de un depósito electrolítico de cobre o de un depósito químico de cobre con una solución compuesta de SnCl_2 , CuSO_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, citrato de sodio y formaldehído a pH 3,
- 30 - un depósito electrolítico de níquel en medio sulfamato ($(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ni}$ a 300 g/l y H_3BO_3 a 40 g/l a pH 7 y una temperatura de 60 °C) en modo galvanostático entre 0,05 y 100 mA/cm². Este depósito puede ir seguido de un depósito electrolítico de cobre en medio sulfato de cobre. La figura 5 ilustra a este efecto el depósito de níquel poroso obtenido por esta vía electrolítica sobre la capa de aluminosilicato. El análisis de energía dispersiva (EDX) presentado sobre esta misma figura caracteriza la presencia de níquel sobre la capa de aluminosilicato que contiene hierro procedente del soporte,
- 35 - depósito al vacío por medio de un cañón de electrones,
- depósito de grafeno por recubrimiento con óxido de grafeno posteriormente reducido por vía química, electroquímica o física.

Como se ha mencionado anteriormente, el electrolizador de la invención se utiliza ventajosamente a temperaturas de funcionamiento comprendidas entre 100 y 400 °C. El electrolizador permite producir hidrógeno o reducir, mediante hidrogenación, compuestos oxidados tales como el dióxido de carbono en el compartimento catódico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Celda electroquímica para la electrolisis de agua líquida o de vapor, caracterizada por que comprende un electrolito mineral de conducción protónica (3) constituido por aluminosilicatos, intercalado entre un ánodo metálico poroso (2) y un cátodo poroso conductor electrónico (4), y por que el ánodo metálico poroso (2) es una frita metálica, y por que dicha celda comprende una capa de difusión de los elementos metálicos que constituyen el ánodo (2) en el electrolito de aluminosilicatos (3), estando formada esta capa de difusión de aluminosilicatos de estos elementos metálicos.
- 10 2. Celda electroquímica según la reivindicación 1, caracterizada por que el ánodo metálico poroso (2) es una frita de aleación inoxidable que comprende al menos un 18 % en peso de cromo.
3. Celda electroquímica según la reivindicación 2, caracterizada por que la frita de aleación inoxidable comprende níquel y/o cobalto y/o hierro.
- 15 4. Célula electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el cátodo conductor electrónico poroso (4) está hecho a base de metales de transición o de metales seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB. VIIB, VIIIB y IB, MB o sus aleaciones.
5. Celda electroquímica según la reivindicación 4, caracterizada por que el cátodo conductor electrónico poroso (4) comprende paladio.
- 20 6. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el cátodo conductor electrónico poroso (4) está hecho a base de compuestos carbonados tales como grafeno, nanotubos de carbono o un acoplamiento de compuestos carbonados con al menos metales de transición o metales seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB. VIIB, VIIIB y IB, MB o sus aleaciones.
7. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que los aluminosilicatos están en forma de filosilicatos tales como la dickita del grupo de la caolinita, y/o el clinocloro del grupo de la clorita, y/o de zeolitas.
- 25 8. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que es de configuración tubular.
9. Procedimiento de fabricación de una celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende al menos las etapas de
- 30 - fabricación del electrolito de conducción protónica constituido por aluminosilicatos (3) y depósito de dicho electrolito (3) sobre el ánodo metálico poroso (2) hecho de una frita metálica, siendo realizadas dicha fabricación y dicho depósito por vía hidrotermal, y
- depósito del cátodo poroso conductor eléctrico (4) sobre el electrolito (3) para formar la celda electroquímica (1).
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la etapa de fabricación del electrolito (3) y de depósito de dicho electrolito (3) sobre el ánodo (2) se realiza en un autoclave a presión de 1 a 100 bares y comprende las etapas de:
- 40 - mezcla de polvos que comprende al menos sílice y alúmina,
- introducción de una solución acuosa en el autoclave, cuya solución tiene un carácter básico cuyo pH está comprendido entre 8 y 10 por adición de una base tal como amoníaco, etanolamina o morfolina,
- introducción del ánodo (2) de frita de aleación inoxidable en el autoclave,
- 40 - introducción de un cátodo de metal noble,
- aumento de la temperatura del autoclave,
- polarización del ánodo (2) y del cátodo de metal noble, lo que da como resultado una disolución de los polvos y el depósito de estos polvos sobre el ánodo (2) acelerado por la polarización.
- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que los aditivos seleccionados entre sales alcalinas y/o compuestos alcalinotérreos se añaden a la mezcla de sílice y de alúmina, así como compuestos oxicarbonados tales como formaldehído, etanol y/o los ácidos carboxílicos.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado por que el aumento de la temperatura del autoclave se lleva a cabo hasta una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C que se mantiene durante un tiempo comprendido entre 1 y 5000 horas.
- 5 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que el depósito del cátodo poroso conductor electrónico (4) se realiza sobre el electrolito (3) previamente depositado sobre el ánodo (2), por vía física, por proyección o recubrimiento de una pulverización, por electrodeposición y/o por depósito químico:
- de metales de transición o de metales seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB y IB, MB o sus aleaciones, seguido de un depósito electrolítico o químico de cobre.
 - de compuestos carbonados tales como grafeno, por ejemplo, por recubrimiento de óxido de grafeno posteriormente reducido por vía química, electroquímica o física, nanotubos de carbono, o un acoplamiento de compuestos carbonados con al menos una aleación de metales de transición o de metales seleccionados entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB y IB, IIB o sus aleaciones.
- 10
14. Utilización de la celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la reducción de compuestos oxidados, tales como los compuestos oxidados que comprenden, por ejemplo, dióxido de carbono, por las especies químicas reactivas formadas por electrolisis del agua, cuya reducción se lleva a cabo en el compartimiento catódico entre 100 y 400 °C, para la producción de hidrógeno en el compartimiento catódico y/o para la oxidación de compuestos reducidos en el compartimiento anódico.
- 15

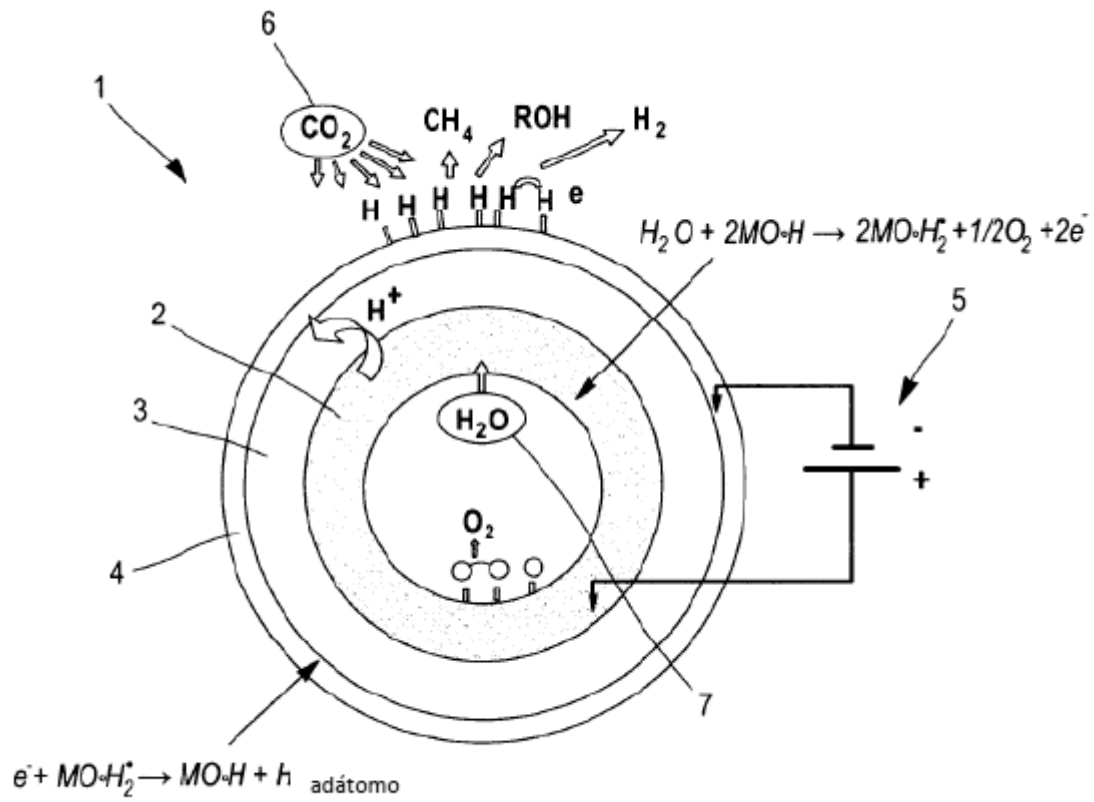


FIG. 1

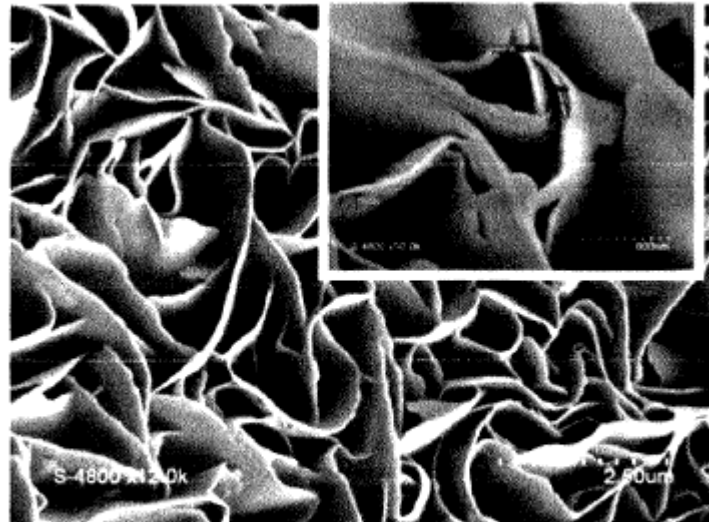


FIG. 2

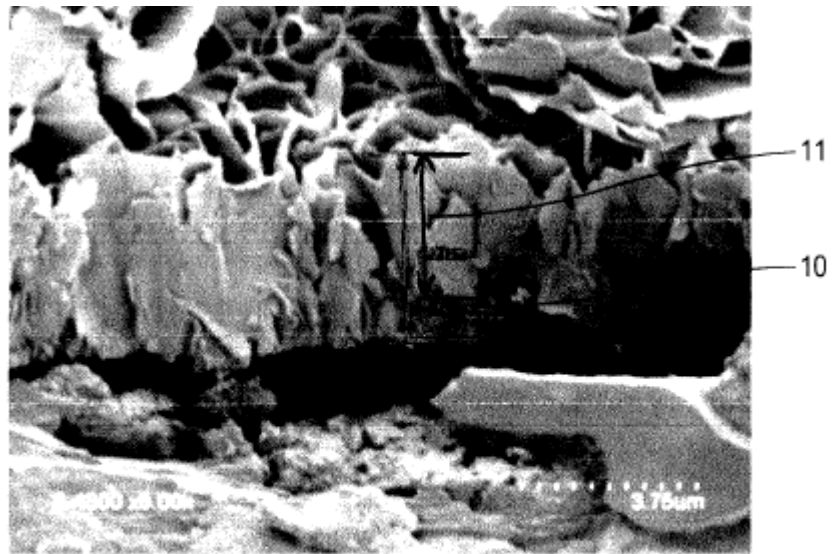


FIG. 3

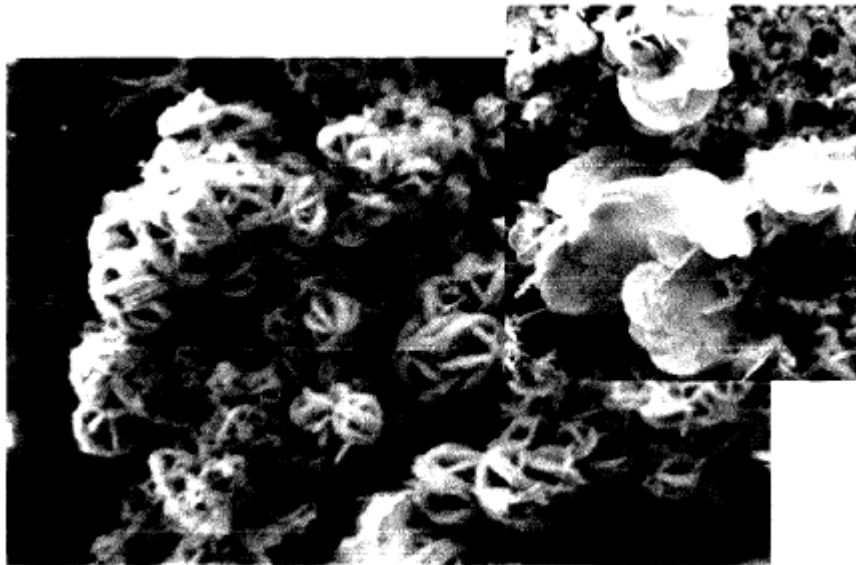


FIG. 4

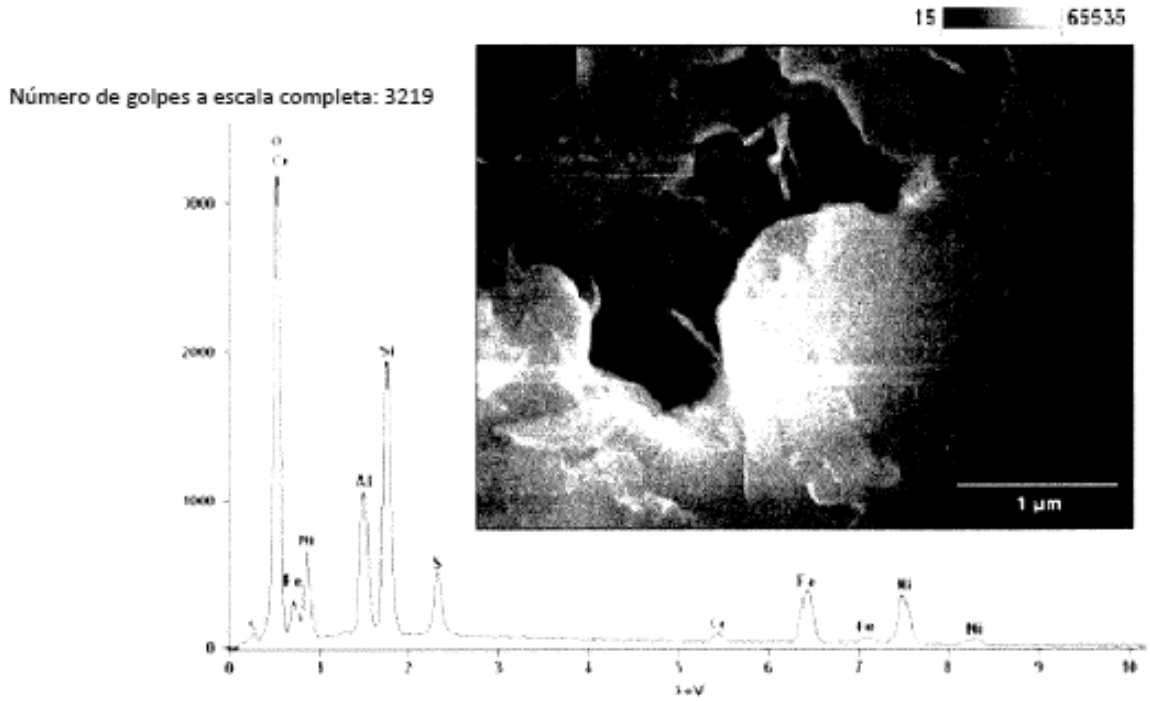


FIG. 5