



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00623**

(22) Data de depozit: **17.11.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.06.2013** BOPI nr. **6/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.06.2010 BOPI nr. **6/2010**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TRANSILVANIA DIN
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,
BV, RO**

(72) Inventatori:
• **VIȘA ION, STR.CLOȘCA NR.48, BRAȘOV,
BV, RO;**
• **DUȚĂ-CAPRĂ ANCA, STR.HĂRMANULUI
NR.15 A, BL.211, SC.C, ET.3, AP.8,
BRAȘOV, BV, RO;**
• **JALIU CODRUȚA, BD.VICTORIEI NR.10,
BL.43, SC.D, AP.13, BRAȘOV, BV, RO;**

• **ENEȘCA IOAN-ALEXANDRU,
STR.IASOMIEI NR.27, BL.26, SC.B, AP.5,
BRAȘOV, BV, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**WO 80/00353 A1; MD 3454 F1; A. ENESCA,
L. ANDRONIC, A. DUȚĂ, S. MANOLACHE,
"OPTICAL PROPERTIES AND CHEMICAL
STABILITY OF WO₃ AND TiO₂ THIN FILMS
PHOTOCATALYSTS", ROMANIAN
JOURNAL OF INFORMATION SCIENCE
AND TECHNOLOGY, VOL. 10, NR. 3,
PP. 269-277, 2007; EP 1609886 B1**

(54) **DISPOZITIV PENTRU PRODUCEREA HIDROGENULUI PRIN
FOTOELECTROLIZĂ**



RO 125540 B1

1 Inventția se referă la un dispozitiv pentru producerea hidrogenului din soluții apoase
prin procesul de fotoelectroliză, utilizând, ca unică sursă de energie, radiația luminoasă.
3 Dispozitivul poate fi folosit în industria energetică și chimică.

5 Sunt cunoscute metode de producere a hidrogenului prin disocierea apei sub acțiunea
5 unor factori biologici sau a unei diferențe de potențial electric.

7 Obținerea hidrogenului prin metode fotobiologice utilizează sisteme de fermentare
cu o eficiență situată la aproximativ 25%. Această metodă utilizează energia luminoasă și
7 microbi sintetizați prin metode fotobiologice. În anumite condiții, pigmentii și algele pot
9 absorbi energia luminoasă, iar enzimele acționează catalitic asupra descompunerii moleculelor
9 de apă.

11 Dezavantajul acestei metode este reprezentat de costurile ridicate, necesare sintetizării
microorganismelor, și a condițiilor speciale de obținere a hidrogenului. Un alt dezavantaj
13 este reprezentat de prezența unor produși secundari cu potențial toxic, cum ar fi sulfurile.

15 Electroliza este o altă metodă, prin care diferența de potențial dintre doi electrozii
introduși în electrolit (soluție apoasă) asigură aportul energetic necesar eliberării hidrogenului
17 din electrolit. Această metodă și dispozitivul aferent acesteia prezintă câteva dezavantaje,
printre care: este dependentă de o sursă de energie electrică, externă, rețea electrică sau
19 acumulator electric, are randament energetic redus, are aplicabilitate limitată, este posibilă
impurificarea hidrogenului, în funcție de compoziția electrolitului și a electrozilor.

21 Un alt dezavantaj al acestei metode și al dispozitivului aferent acesteia îl constituie
faptul că hidrogenul obținut trebuie stocat, pentru a fi pus la dispoziția unor utilizatori, care
23 nu pot fi „legați” ca locație de o sursă de energie electrică.

25 O altă metodă cunoscută de producere a hidrogenului este fotoelectroliza și se
produce într-un dispozitiv numit fotoelectrolizor, compus dintr-o incintă cu electrolit, incintă
prevăzută cu un fotoelectrod și un contraelectrod, realizați dintr-un material semiconductor,
27 material care poate fi activat sub acțiunea energiei luminoase. Aceste dispozitive utilizează,
ca fotoelectrozi, materiale semiconductoare din grupele III - V ale sistemului periodic, de tipul
29 GaAs, GaP.

31 Din cererea de brevet de invenție **WO 80/00353 A1**, este cunoscut un dispozitiv
fotogalvanoelectrolitic, pentru transformarea energiei radiației electromagnetice în energie
chimică, sub forma producției de hidrogen și oxigen, prin descompunerea apei și/sau
33 producției de energie electrică. Dispozitivul cuprinde o incintă prevăzută cu o fereastră
transparentă, divizată, în două compartimente, de o membrană schimbătoare de ioni de
35 hidrogen, într-un compartiment umplut cu un electrolit apos, fiind amplasat un electrod fotosenzitiv,
semiconductor, iar în celălalt compartiment, umplut cu un al doilea electrolit apos,
37 fiind amplasat un contraelectrod. Iradierea primului compartiment cu energie radiantă
electromagnetică generează hidrogen gazos în acest compartiment și oxigen gazos în celălalt
39 compartiment, atunci când electrozii sunt în scurtcircuit, sau generează energie electrică,
atunci când electrozii sunt conectați la o sursă externă, hidrogenul fiind apoi recirculat.

41 De asemenea, din brevetul de invenție **MD 3454 F1**, este cunoscută o instalație
solară, pentru descompunerea apei în hidrogen și oxigen, care include două celule fotoelectrochimice,
43 înseriate în tandem, prima celulă conține o incintă de oxidare a electrolitului apos,
cu fereastră de intrare din sticlă transparentă la lumina solară și un anod transparent, ce
45 include, pe partea de contact cu electrolitul, un strat de oxid semiconductor, mezoporos, o
sticlă electroconductoare și un strat electroconductiv între acestea, iar a doua celulă conține,
47 amplasate consecutiv, un electrod transparent ce include un alt strat electroconductiv pe

RO 125540 B1

suprafața opusă a sticlei, un strat de sensibilizator fotovoltaic, un film mezoporos de TiO_2 ,	1
un strat de electrolit solid, un contraelectrod metalic, o incintă de reducere, care este sepa-	
rată de incinta de oxidare printr-o membrană schimbătoare de ioni, în incinta de reducere,	3
este amplasat un catod acoperit cu straturi mezoporoase din catalizator și un perete izolator	
extern, catodul fiind legat galvanic, prin circuit extern, cu electrodul transparent, iar con-	5
traelectrodul este legat galvanic cu stratul electroconductiv al anodului transparent.	
Dezavantajul acestor dispozitive constă în faptul că nu există un sistem etanș de	7
delimitare a celor două spații între ele, precum și a fiecărui spațiu față de mediul exterior,	
astfel încât gazele obținute devin impure. De asemenea, un alt dezavantaj este reprezentat	9
de faptul că materialul folosit pentru construcția dispozitivului, cât și cel pentru fotoelectrozi,	
prezintă instabilitate chimică în electroliti și rezistență redusă la fotodegradare, ceea ce face	11
posibilă impurificarea electrolitului și apariția unor elemente reziduale, pe bază de Ga, As,	
P, C.	13
Este cunoscută, de asemenea, posibilitatea utilizării în construcția unei celule foto-	
electrochimice, ca dispozitiv pentru obținerea hidrogenului prin fotoelectroliză, a materialelor	15
semiconductoare, pe bază de straturi mixte de TiO_2/WO_3 , depuse pe un substrat compus din	
oxid de staniu dopat cu fluor și sticlă, prin tehnica de pulverizare pirolitică (A. Enesca, L.	17
Andronic, A. Duță, S. Manolache, "Optical properties and chemical stability of WO_3 și TiO_2	
thin films photocatalysts", <i>Romanian Journal of Information Science and Technology</i> , volume	19
10, number 3, pp. 269...277, 2007). Problema tehnică, pe care își propune să o rezolve pre-	
zenta invenției, constă în realizarea unui sistem de fotoelectroliză etanș, folosind, ca unică	21
sursă de energie, radiația luminoasă, capabil să îmbunătățească eficiența procesului de	
producere a hidrogenului și de a reduce gradul de impurificare a gazelor obținute, hidrogen	23
și, respectiv, oxigen, precum și a soluției de electrolit.	
Dispozitivul pentru producerea hidrogenului, prin fotoelectroliză, din soluții apoase,	25
conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus, prin aceea că este alcătuit din două	
incinte de formă și volume egale, o incintă anodică ce conține un fotoanod cu structură	27
poroasă, realizat din materiale fotosenzitive, pe bază de TiO_2 și WO_3 , fixat într-un suport și	
dispus frontal față de o fereastră din cuarț, prin care pătrunde radiația luminoasă, și o incintă	29
catodică, ce conține un catod din platină, conectat la fotoanod printr-un fir din platină, și	
fixat într-un suport catodic, incintele fiind legate între ele printr-o punte de legătură, pre-	31
văzută cu o fantă, în care este introdusă o membrană semipermeabilă, puntea fiind fixată,	
prin înșurubare, de corpul incintei anodice și, respectiv, de corpul incintei catodice, incintele	33
fiind etanșe și prevăzute cu niște racorduri, pentru conectare la senzori și la dispozitivele de	
monitorizare a procesului de fotoelectroliză, și cu niște racorduri, pentru colectarea separată	35
a oxigenului și, respectiv, a hidrogenului.	
Dispozitivul conform invenției, având corpul anodic și, respectiv, corpul catodic pre-	37
văzute cu câte un capac, precum și puntea de legătură, sunt realizate din material inert	
chimic, termostabil și electroizolant.	39
Fereastră din cuarț permite iluminarea fotoanodului, care comunică cu catodul din	
incinta opusă atât prin conducție electrică, datorită racordurilor situate în capace, cât și prin	41
conducție ionică, datorită punții de legătură.	
Membrana semipermeabilă, amplasată în puntea de legătură, are diferite grosimi,	43
indiferent de compoziția chimică a acesteia.	
Dispozitivul conform invenției are prevăzut un fotoanod cu morfologie poroasă, for-	45
mat dintr-un strat mixt de WO_3 și TiO_2 , depus pe un substrat compus din oxid de staniu	
dopat cu fluor și sticlă.	47

RO 125540 B1

1 Inventția prezintă următoarele avantaje:

3 - utilizează radiația solară, ca unică sursă de energie, spre deosebire de dispozitivele
de electroliză, care utilizează cantități mari de energie electrică;

5 - membrana semipermeabilă poate fi amplasată într-o punte de legătură dintre
incinte, existând astfel posibilitatea de a schimba membrana în funcție de necesități;

7 - permite etanșarea incintelor și a racordurilor, împiedicând impurificarea gazelor și
a electrolitului;

9 - geamul din cuarț permite pătrunderea radiației cu lungimea de undă situată între
200 și 900 nm, astfel încât nu se realizează filtrarea prealabilă a luminii, așa cum se întâmplă
în cazul utilizării sticlei obișnuite;

11 - permite monitorizarea procesului de fotoelectroliză, alimentarea continuă cu elec-
trolit și colectarea, în flux continuu, a hidrogenului și oxigenului care se obțin în urma foto-
13 electrolizei, fără deschiderea sistemului care ar induce modificări în conținutul electrolitului
și al gazelor.

15 Dispozitivul conform invenției este compus din două incinte, una anodică și una
catodică, legate între ele, cu ajutorul unei punți de legătură ce asigură mobilitatea ionilor din
17 electrolit în volumul întregului dispozitiv. Cele două incinte sunt prevăzute cu suporturi pentru
electrozi, precum și cu diferite conexiuni la senzori (pH, temperatură, conductivitate ionică
19 etc.) și aparate de monitorizare (potențiostat-galvanostat, monocromator etc.). Incinta ano-
dică mai cuprinde și o fereastră din cuarț, ce permite pătrunderea radiației luminoase până
21 pe suprafața fotoelectrodului dispus în interior. Puntea de legătură dintre cele două incinte
este prevăzută cu o fantă, ce permite montarea unor membrane ion-selective, de diferite
23 grosimi, și compoziții, fără a compromite rigiditatea sistemului. Fotoelectrodul situat în incinta
anodică și contraelectrodul situat în incinta catodică sunt conectați între ei cu ajutorul unor
25 fire din platină, racordate la un sistem de monitorizare multiparametru.

Pentru obținerea hidrogenului prin descompunerea apei, este necesar ca materialul
27 fotoelectrozilor să fie capabil să asigure energia necesară ruperii legăturilor de hidrogen din
moleculele de apă, adică 1,23 eV.

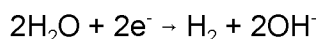
29 Principalele materiale, care corespund cerinței de funcționare a fotoelectrozilor
(denumiți și fotoanodi), sunt semiconductori cu proprietăți optoelectrice speciale (materiale
31 fotosenzitive). O parte din radiația luminoasă incidentă, cea cu energie mai mare decât banda
de energie interzisă a semiconductoarelor, va fi absorbită de material, iar electronii vor fi promo-
33 vați, din banda de valență, în banda de conducție. Liniile spectrului solar au un maximum
energetic în domeniul vizibil (1,4...3 eV), astfel încât banda interzisă a semiconductoarelor
35 optoelectronice trebuie să fie suficient de largă, pentru a depăși acest interval. Astfel, mate-
rialele utilizate ca fotoelectrozi, în acest dispozitiv, pot fi oxizii metalici, de tipul dioxidului de
37 titan (TiO₂), trioxidului de wolfram (WO₃), dioxidului de staniu (SnO₂) sau a oxidului de zinc
(ZnO), depuși sub formă de straturi (plăci). În urma iradierii semiconductorului cu energie
39 luminoasă, obținută de la o sursă cum ar fi radiația solară concentrată și dirijată spre
fotoanod:



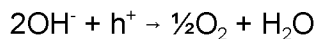
Electronii formați în urma iradierii vor migra spre contraelectrod (denumit și catod), prin
43 firul din platină ce unește cei doi electrozi, în timp ce golurile (sarcinile pozitive) vor migra spre
suprafața fotoelectrodului (fotoanodului). Catozii sunt formați din platină, argint sau grafit,
45 dispuși sub formă de fire sau plăci. Alegerea materialului depinde de tipul de electrolit utilizat
în sistem, astfel încât trebuie evitată utilizarea unui catod ce poate reacționa chimic cu
47 compușii din electrolit, în lipsa unui potențial electric. Catodul preia electronii produși de

RO 125540 B1

fotoanod în urma iradierii și este caracterizat de un exces de sarcini negative, care vor reacționa cu moleculele de apă, conform următoarei ecuații de reacție, din care rezultă gazul de hidrogen și grupări hidroxid: 1
3



Grupările hidroxid vor migra spre fotoanod, care are suprafața încărcată pozitiv, ca urmare a formării golurilor în urma iradierii, și conform ecuației de reacție de mai jos, are loc formarea gazului de oxigen, precum și a altor molecule de apă: 5
7



Electrolitul este format din soluție apoasă de clorură de sodiu foarte diluată, având o concentrație maximă de 0,001 M, deoarece prezența NaCl are, ca unic rol, creșterea conductivității ionice, fiind evitată formarea clorului în sistem. 9
11

Membrana care este montată în puntea ce separă cele două spații, este semipermeabilă și permite un schimb selectiv de ioni, așa cum este nafionul descris de G. Halpert în brevetul **US 5773162**. Rolul acesteia este bine delimitat și nu permite amestecul de ioni, ce ar putea conduce la prezența, în concentrații mari, a unor specii chimice nedorite (cum ar fi ionul de sodiu), în spațiul destinat formării hidrogenului. 13
15

Alegerea membranei de nafion a fost făcută ținând seama de dimensiunea ionilor din sistem, astfel încât restricțiile ce se referă la clorura de sodiu să nu aibă consecințe negative și asupra ionilor formați prin disocierea moleculelor de apă. 17
19

Materialul folosit în construcția dispozitivului este teflonul, un polimer care nu permite niciun tip de interacțiune chimică cu materialele de electrozi, electrolitul sau gazele de oxigen și hidrogen. Cele două incinte, anodică și catodică, sunt identice ca dimensiuni și construcție, diferența fiind dată de prezența unei ferestre din cuarț, montată etanș în spațiul anodic, ce permite iradierea fotoelectrodului cu o radiație situată între 200 și 900 nm. Cele două incinte sunt unite de o punte formată, de asemenea, din teflon și în care se poate introduce membrana semipermeabilă, descrisă mai sus. Toate cele trei componente (două incinte și puntea) au formă tubulară, ceea ce facilitează mobilitatea ionică în întregul volum de electrolit, având consecințe directe asupra creșterii eficienței procesului de fotoelectroliză. În plus, forma tubulară permite distribuția uniformă a radiației luminoase pe întreaga suprafață a fotoelectrodului, situat în spațiul anodic. 21
23
25
27
29

Racordurile celor două incinte cu dispozitivele de monitorizare permit evaluarea în timp real a parametrilor funcționali - presiune, temperatură, conducție ionică, potențial electric, astfel încât orice dezechilibru detectat poate fi eliminat într-un interval cât mai scurt. Racordul de colectare a gazelor este situat în partea centrală a fiecărei incinte, sub forma unui sistem pâlnie, astfel încât crește semnificativ eficiența colectării gazelor. 31
33
35

O altă caracteristică a invenției constă în faptul că, deși există elemente metalice în structura dispozitivului, acestea nu ajung niciodată în contact cu electrolitul, electrozii sau gazele formate în sistem. Elementele metalice, prezente în zonele cele mai susceptibile de a fi expuse unui eventual contact cu partea interioară (cum ar fi racordurile), sunt protejate de un strat din cauciuc inert chimic. 37
39

Pentru construcția dispozitivului, se utilizează un material care nu interacționează cu electrolitul sau cu gazele formate în sistem, cum ar fi teflonul®, descris de DuPont, în brevetul **US 4399264**. 41
43

Invenția este explicată, mai detaliat, cu ajutorul fig. 1...5, care reprezintă:

- fig. 1, ansamblul dispozitivului de producere a hidrogenului prin fotoelectroliză, cu incinte distincte; 45

- fig. 2, secțiune cu un plan vertical prin dispozitivul de producere a hidrogenului prin fotoelectroliză, cu incinte distincte; 47

RO 125540 B1

1 - fig. 3, ansamblul dispozitivului de producere a hidrogenului prin fotoelectroliză, cu
incinte corp comun;

3 - fig. 4, vedere frontală incinta anodică cu fereastră din cuarț;

- fig. 5, secțiune cu un plan vertical prin stratul de fotoanod.

5 Dispozitivul de producere a hidrogenului prin fotoelectroliză, fig. 1, se compune dintr-o
incintă anodică **A**, o incintă catodică **B** și o punte de legătură **C**, între incinta anodică **A** și
7 incinta catodică **B**, toate realizate dintr-un material inert chimic, termostabil,
electroizolant și cu rezistență mecanică ridicată, cum ar fi teflonul sau orice alt material care
9 are aceste caracteristici.

11 Incinta anodică **A** și incinta catodică **B** au forme geometrice și capacități volumetrice
identice (1700 cm^3), și comunică, în partea inferioară, prin puntea de legătură **C**, întregul dis-
13 pozitiv fiind o construcție etanșă, rezistentă la presiuni interioare de până la 5 bari, care nu
permite un schimb de gaze sau lichide cu exteriorul.

15 Incinta anodică **A**, fig. 2 și 4, are o formă tubulară, cu o capacitate maximă de
1700 cm^3 , fiind prevăzută cu un capac anodic, superior **1**, montat etanș pe corpul **3** al incintei
anodice. Capacul superior **1** este prevăzută cu racorduri de conectare **4**, etanșe, care permit
17 conectarea la diverse instrumente de măsurare și monitorizare ale parametrilor proceselor,
cum ar fi potențostat, multimetre, manometre, senzori pentru achiziții date și cu un racord **5**
19 de colectare (având forma unei pâlnii) a oxigenului rezultat prin procesul de fotoelectroliză.

21 Partea inferioară a incintei anodice **A** este prevăzută cu racorduri de conectare **6**
etanșe, care permit conectarea la senzori de achiziții date sau alimentarea incintei cu elec-
trolit, respectiv, eliminarea electrolitului, după caz, și cu un suport anodic **7**, pe care este fixat
23 fotoanodul **8**.

25 Corpul **3** al incintei anodice **A** este prevăzută, în partea inferioară, cu un racord la
puntea de legătură **C**, iar în partea diametral opusă, la jumătatea înălțimii, se află un geam
din cuarț **9**, amplasat în dreptul fotoanodului **8**, într-o montură etanșă în peretele corpului **3**
27 al incintei anodice **A**.

29 Incinta catodică **B**, fig. 2, are o formă tubulară cu o capacitate de 1700 cm^3 și este pre-
văzută cu un capac catodic, superior **10**, montat pe corpul **11** al incintei catodice. Capacul
catodic superior **10** este prevăzută cu racorduri de conectare **12** etanșe, pentru conectarea la
31 instrumentele de măsură și monitorizare ale parametrilor procesului fotoelectrochimic sau/și
la un sistem de achiziție de date și cu un racord **13** de colectare a hidrogenului rezultat prin
33 procesul de fotoelectroliză.

35 Partea inferioară a incintei catodice **B** este prevăzută cu racorduri de conectare **14** la
instrumentele de măsură - control - monitorizare ale parametrilor procesului de fotoelectroliză
și cu un suport catodic **15**, pe care este fixat catodul **16**.

37 Corpul **11** al incintei catodice **B** este prevăzută, în partea inferioară, cu un racord etanș
la puntea de legătură **C**.

39 Puntea de legătură **C**, fig. 1 și 2, realizează comunicarea dintre incintele **A** și **B** prin
racorduri etanșe, reprezentând calea de transfer ionic dintre incintele anodică **A** și catodică
41 **B**. Puntea mai este prevăzută constructiv cu facilitatea intercalării unei membrane semiper-
meabile **17**, specifică proceselor de transfer ionic în electroliti, realizată din materiale
43 ceramice sau polimerice.

45 Forma constructivă a racordurilor de conectare **4**, **5**, **6**, **12**, **13** și **14** permite fie monta-
rea directă și etanșarea unor instrumente de măsurare directă a parametrilor fizico-chimici
(presiune, temperatură, pH), fie montarea etanșă a unor senzori racordați la un sistem de
47 achiziție de date.

RO 125540 B1

Fotoanodul, fig. 5, este format dintr-un strat mixt **21**, de WO_3 și TiO_2 , depus pe un substrat compus din oxid de staniu, dopat cu fluor **22** și sticlă **23**, prin tehnica de pulverizare pirolitică. 1
3

Stratul mixt de WO_3 și TiO_2 nu are o grosime mai mare de $1 \mu m$ și poate fi dens sau poros, în funcție de aplicațiile ulterioare. În cazul dispozitivului de fotoelectroliză, descris în această invenție, se utilizează numai electrozi cu o morfologie poroasă, pentru a maximiza aria interfeței dintre fotoanod și electrolit. Dimensiunea fotoelectrodului este limitată de dimensiunea suportului aflat în incinta anodică, și anume, $6 cm^2$, dar care nu corespunde cu interfața totală dintre electrolit și fotoanod, în cazul în care morfologia este poroasă. Existența porilor are un rol triplu: de a mări interfața electrolit-strat, de a mări numărul centrilor activi, datorită prezenței zonelor cu tensiune superficială mare și de a crește cantitatea de energie luminoasă, absorbită ca urmare a reflexiilor multiple din interiorul porilor. Toate aceste aspecte vor conduce, în final, la creșterea eficienței procesului de fotoelectroliză. 5
7
9
11
13

Substratul de oxid de staniu, dopat cu fluor, ce acoperă în totalitate suprafața sticlei, a fost ales având în vedere că prezintă o bună conductivitate electrică (rezistența electrică este de aproximativ 10 ohm) și este transparent, ceea ce permite, în cazurile în care există mai multe surse de lumină, iradierea simultană atât din față (frontal), cât și din spatele (dorsal) stratului mixt. Conductivitatea substratului este o condiție esențială, deoarece, în timpul iluminării, electronii produși de stratul mixt TiO_2-WO_3 vor fi preluați de substrat și transmiși către contraelectrod, printr-un fir din platină. 15
17
19

Sursa de lumină este reprezentată de radiația solară, care poate să cadă perpendicular pe suprafața geamului din cuarț sau poate fi direcționată printr-un concentrator optic. Disponibilitatea acesteia este frontală față de fereastra din cuarț, distanța dintre cele două obiective fiind de 12 cm. De asemenea, distanța dintre fereastra din cuarț și fotoanodul (orientat frontal față de fereastră) situat în interiorul incintei anodice este de 3 cm. Fotoanodul este dispus în suportul de fotoanod ce se află la în centrul incintei anodice și este fixat prin înșurubare. 21
23
25
27

Catodul este format dintr-un fir din platină (se poate utiliza și o placă din platină), dispus în interiorul incintei **B** și este poziționat exact în centrul acesteia, pentru a facilita colectarea gazului de hidrogen. Catodul este conectat la fotoanod, cu ajutorul unui alt fir din platină, care nu ajunge niciodată în contact cu electrolitul, dar care a fost în prealabil izolat, pentru cazurile limită (accidental), în care are loc acest contact. 29
31

Firele de conexiune din platină sunt racordate la un sistem de monitorizare de tip potențostat-galvanostat cu variator de frecvență, ce realizează citirile în timp real, cu ajutorul unei sistem computerizat (interfață electronică). Acest sistem determină valorile fotocurentului debitat de fotoanod în timpul iradierii, dar și timpul de răspuns fotosenzitiv, respectiv, stabilitatea acestuia. 33
35
37

Toate conexiunile se realizează prin cele două capace ale incintelor **A** și **B**, fiind identice din punct de vedere constructiv. Capacele dispun de patru conectori, care pot fi legați la orice dispozitiv de monitorizare, ai căror senzori nu depășesc $1,5 cm$ în diametru și $10 cm$ în lungime, sau care pot fi blocați ermetic, atunci când nu sunt utilizați. În timpul utilizării conectorilor, închiderea este de asemenea etanșă, datorită sistemului de supape folosit la prinderea senzorilor. În interior, capacul are forma de pâlnie, cu un orificiu central utilizat pentru colectarea gazului format în sistem. De la acel orificiu, gazul poate fi preluat de un sistem de distribuție format din conducte ceramice (nu face obiectul invenției). Fixarea capacelor se realizează cu ajutorul a șase prezoane și garniturile corespunzătoare, ceea ce asigură etanșeitarea dispozitivului. 39
41
43
45
47

RO 12540 B1

1 Puntea de legătură este prinsă de cele două incinte prin înșurubare, iar în mijloc,
există o fantă în care se introduce membrana din nafion (care poate avea diferite grosimi),
3 fixată între două garnituri din cauciuc inert chimic. Fanta este închisă ermetic, cu ajutorul a
patru șuruburi cu garnituri și piulițe.

5 După ce au fost fixați electrozii (fotoanodul de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ și contraelectrodul din
platină), senzorii sistemului de monitorizare (potențiostat-galvanostat, multimetru, pH-metru)
7 și membrana semipermeabilă de nafion, se introduce soluția de 0,001 M NaCl și se închide
ermetic sistemul. Sursa de lumină este dispusă așa cum a fost descris mai sus, iar în urma
9 atingerii unor valori maxime de 1 eV, ca urmare a fotoconversiei, după aproximativ 500 h, se
obțin $5 \cdot 10^{-3}$ moli H_2 .

11 Datorită materialului din care este format, a detaliilor de proiectare și a caracteristicilor
tehnice, acest dispozitiv are o flexibilitate remarcabilă și permite optimizări ale procedurii
13 de fotoelectroliză, prin: utilizarea unui electrolit foarte acid/bazic (teflonul este inert chimic),
montarea unor noi ferestre din cuarț sau lărgirea celei deja existente, fără a compromite
15 etanșeitarea sistemului (forma tubulară permite inserția de ferestre în orice zonă a celor două
incinte), lărgirea suportului de fotoanod, astfel încât să dispunem de o arie mai mare, sau prin
17 modificări aduse materialului de fotoelectrod.

RO 125540 B1

Revendicări

1. Dispozitiv pentru producerea hidrogenului prin fotoelectroliză din soluții apoase, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit din două incinte, o incintă anodică (**A**) ce conține un fotoanod (**8**) cu structură poroasă, realizat din materiale fotosenzitive pe bază de TiO_2 și WO_3 , fixat într-un suport (**7**) și dispus frontal față de o fereastră din cuarț (**9**) prin care pătrunde radiația luminoasă și o incintă catodică (**B**) ce conține un catod (**16**) din platină, conectat la fotoanod (**8**) printr-un fir din platină și fixat într-un suport catodic (**15**), incintele (**A** și **B**) fiind legate între ele printr-o punte de legătură (**C**), prevăzută cu o fantă, în care este introdusă o membrană (**17**) semipermeabilă, puntea (**C**) fiind fixată prin înșurubare de corpul (**3**) incintei anodice (**A**) și, respectiv, de corpul (**11**) incintei catodice (**B**), incintele (**A** și **B**) fiind etanșe și prevăzute cu niște racorduri (**4**, **6**, **12** și **14**) pentru conectare la senzori și la dispozitivele de monitorizare ale procesului de fotoelectroliză, și cu niște racorduri (**5** și **13**) pentru colectarea separată a oxigenului și, respectiv, a hidrogenului.
2. Dispozitiv conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, respectiv, corpul anodic (**3**) și, respectiv, corpul catodic (**11**), prevăzute cu un câte un capac (**1**) și, respectiv, (**10**), precum și puntea de legătură (**C**), sunt realizate din material inert chimic, termostabil și electroizolant.
3. Dispozitiv conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fereastra din cuarț (**9**) permite iluminarea fotoanodului (**8**), care comunică cu catodul (**16**) din incinta opusă atât prin conducție electrică, datorită racordurilor situate în capacele (**1**) și, respectiv, (**10**), cât și prin conducție ionică, datorită punții de legătură (**C**).
4. Dispozitiv conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** membrana (**17**) semi-permeabilă, amplasată în puntea de legătură (**C**), are diferite grosimi, indiferent de compoziția chimică a acesteia.
5. Dispozitiv conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fotoanodul (**8**) are morfologie poroasă și este format dintr-un strat mixt (**21**) de WO_3 și TiO_2 , depus pe un substrat compus din oxid de staniu dopat cu fluor (**22**) și sticlă (**23**).

(51) Int.Cl.

C25B 9/00^(2006.01),

C25B 1/02^(2006.01),

H01M 14/00^(2006.01),

H01G 9/20^(2006.01)

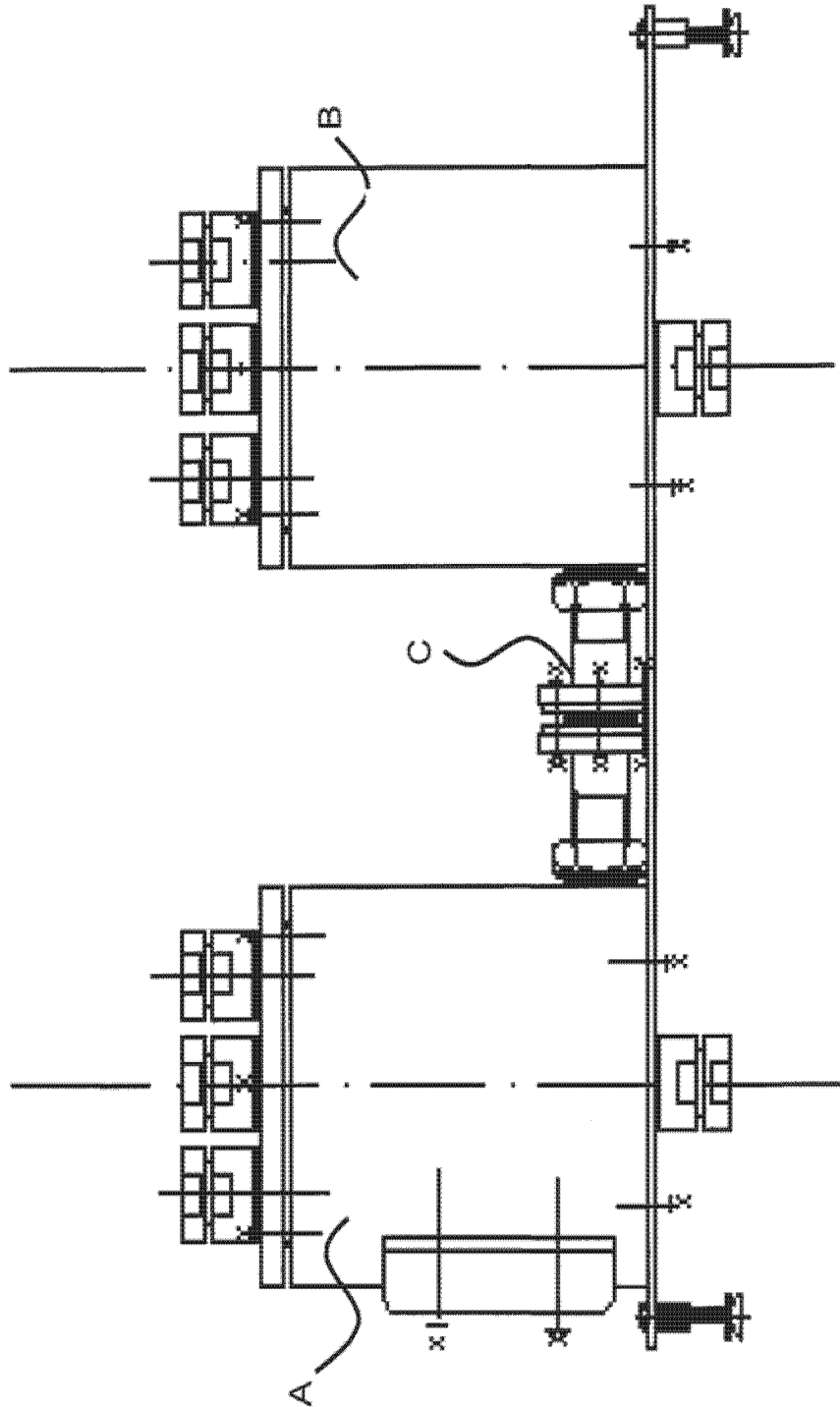


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C25B 9/00^(2006.01);

C25B 1/02^(2006.01);

H01M 14/00^(2006.01);

H01G 9/20^(2006.01)

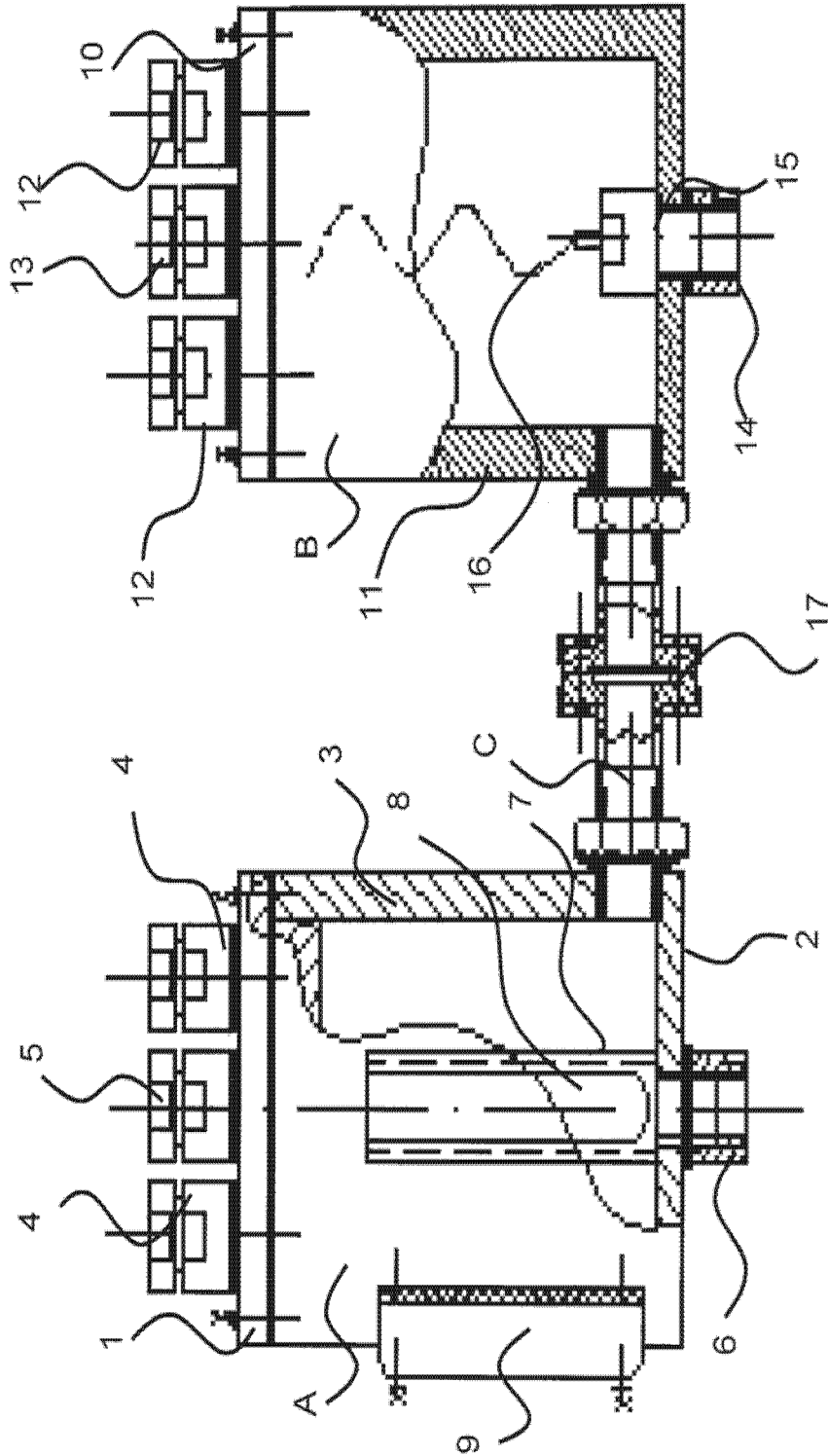


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C25B 9/00^(2006.01);

C25B 1/02^(2006.01);

H01M 14/00^(2006.01);

H01G 9/20^(2006.01)

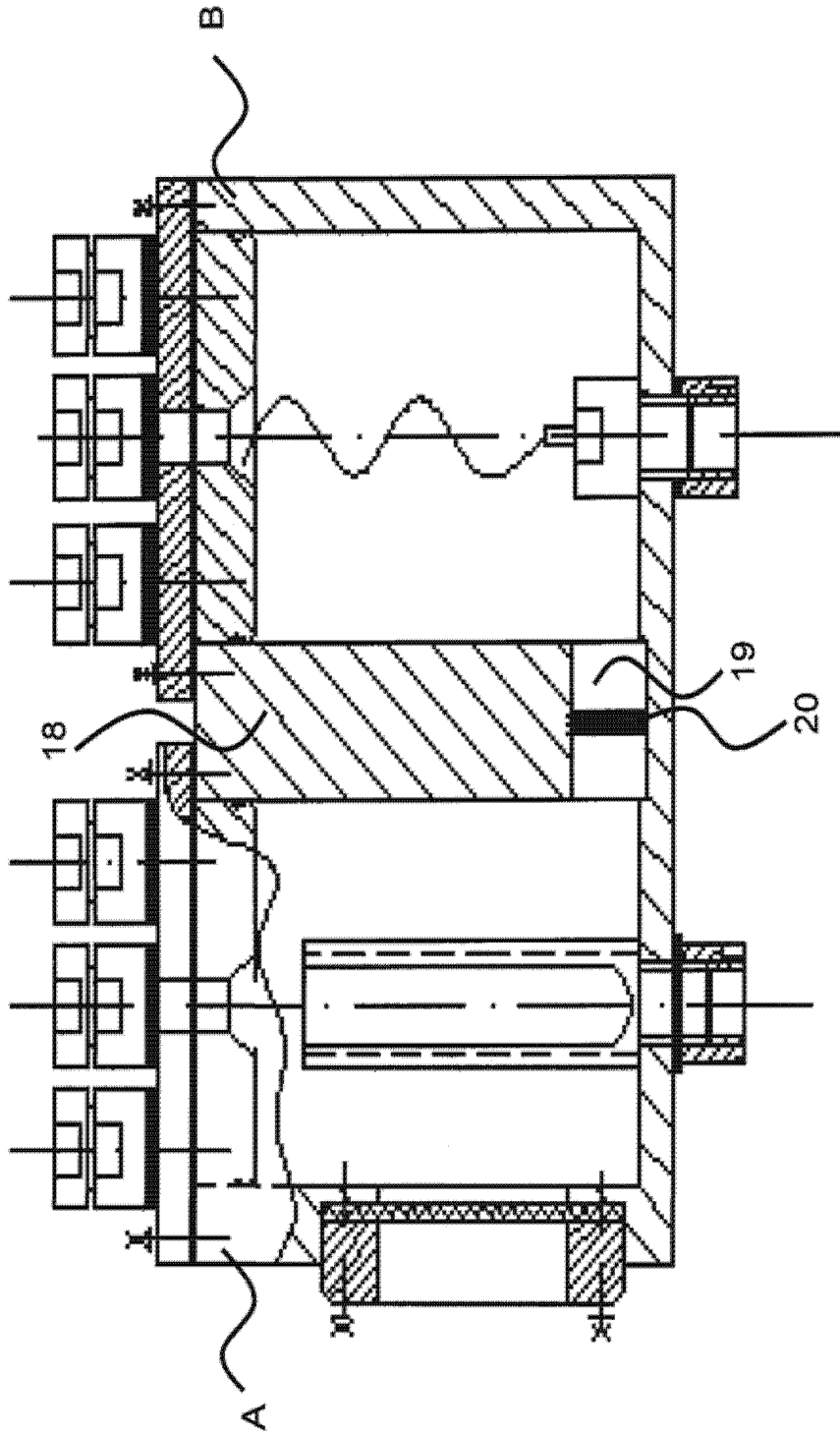


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C25B 9/00^(2006.01);

C25B 1/02^(2006.01);

H01M 14/00^(2006.01);

H01G 9/20^(2006.01)

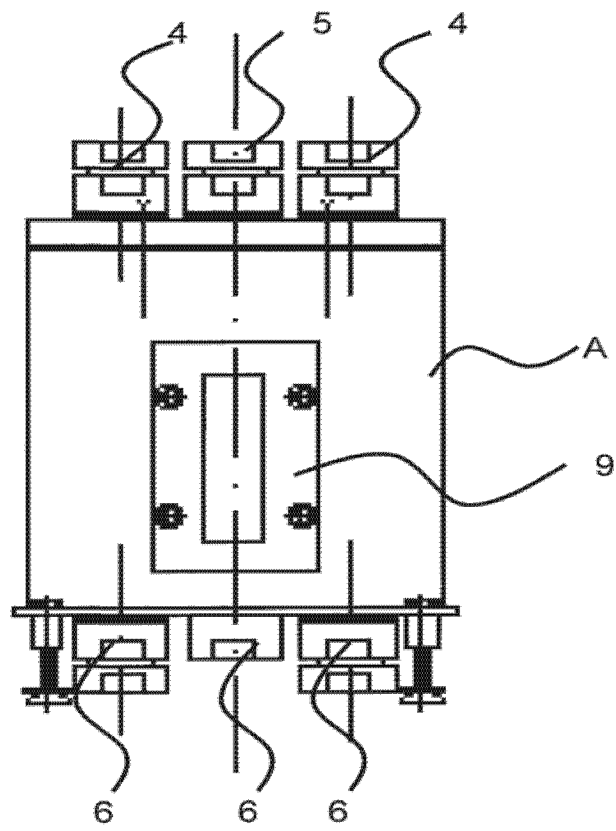


Fig. 4

(51) Int.Cl.

C25B 9/00^(2006.01);

C25B 1/02^(2006.01);

H01M 14/00^(2006.01);

H01G 9/20^(2006.01)

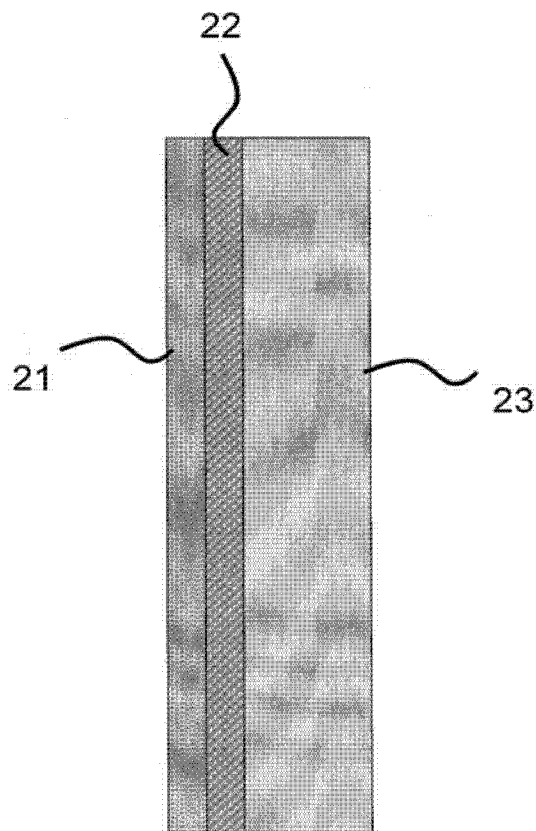


Fig. 5

