

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00332

(22) Data de depozit: 11/06/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/12/2022 BOPI nr. 12/2022

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE  
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,  
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU  
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:  
• BĂNICĂ RADU NICOLAE, STR.HOREA,  
NR.180, DEVA, HD, RO;  
• MARGHIȚAȘ MIHAI-PETRU, NR.513,  
LIEBLING, TM, RO;  
• LADAȘIU CIOLACU FLAVIU CĂLIN,  
ALEEA HIPOCRAT NR. 2, BL. B1-3, SC. C,  
ET. 10, AP. 43, ARAD, AR, RO;  
• URSU DANIEL HORAȚIU,  
STR.ISTVAN ANDREI, NR.27, BL.93, SC.B,  
AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) CELULĂ ELECTROCHIMICĂ DE FLUX PENTRU LUCRUL  
CU ELECTROZI IMPRIMAȚI ÎN CONDIȚII NON-AMBIENTALE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o celulă electrochimică de flux pentru lucrul cu electrozi imprimați în condiții non-ambientale. Celula, conform invenției, este compusă dintr-un corp inferior (1) și un corp superior (6), fabricate din materiale având conductivitate termică diferită și separate parțial printr-o punte de aer, corpul superior (6) având o fereastră (8) pentru transmisia radiației electromagnetice și o punte de sare (7) integrată, iar corpul inferior (1) fiind în contact intim cu un electrod imprimat (2), ceea ce permite variația cu viteză mare a temperaturii suprafeței electroactive și efectuarea experimentelor electrochimice cu electrozi imprimați de tip DRP XXX, până la temperaturi de 250°C sub iluminare cu lumină mono- sau policromatică.

Revendicări: 1  
Figuri: 2

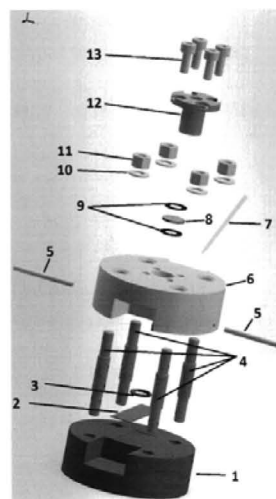


Fig. 1



# 1. DESCRIERE

|  |             |
|--|-------------|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI |             |
| Cerere de brevet de invenție             |             |
| Nr. ....                                 | a 2021 0332 |
| Data depozit .....                       | 11-06-2021  |

## A) TITLUL INVENȚIEI

**CELULĂ ELECTROCHIMICĂ DE FLUX PENTRU LUCRUL CU ELECTROZI  
IMPRIMAȚI ÎN CONDIȚII NON-AMBIENTALE**

## B) STADIUL TEHNICII

Invenția se referă la o celulă electrochimică de flux pentru determinări electrochimice capabilă să lucreze cu electrozi imprimați în felurite medii chimice, la presiune diferită de cea ambientală, cu posibilitatea observării electrodului de lucru cu ajutorul microscopului în timpul polarizării sau a iluminării acestuia cu lumină vizibilă sau ultravioletă.

Sunt cunoscute asemenea celule de flux pentru diverse determinări electrochimice (Patente: **US20030228517A1**; **JP2017134043A**; **JPH03162662A**; **US2014102916A1**; **JPH06109687A**; **CN109374702A**; **US3151052A**; **DE19745423A1**; **WO1998032008A1**; **CN101957338A**; **US2007102293A1**; MM RAMAN ECFC 3.5 CM2, 4.5 ML, BACK-MICROSCOPY EFC, 1.75 ML, 1 CM2 produse de redox.me; celulă radială de flux, celulă de flux spectro-electrochimică, produse de ALS Co.ltd; celulă electrochimică de flux, produsă de Reichert Technologies; QSHE-014; celulă electrochimică de flux pentru sisteme QCM-I/QCM-D produsă de QCM Sensors; micro-celulă electrochimică de flux produsă de EC Electro Cell; celule de flux produse de Metrohm DropSens).

Aceste celule de flux prezentate prezintă o serie de avantaje și dezavantaje conform exemplilor de mai jos. În brevetul **US20030228517A1** se prezintă un ansamblu de doi electrozi, care se constituie într-un element electrochimic. Electrozii pot fi miniaturizați, încapsulați împreună într-o folie polimerică și separați printr-o membrană electroconductoare. Unul dintre electrozi poate fi imprimat și ansamblul se poate constitui într-un senzor electrochimic ieftin. Ansamblul are avantajul prețului scăzut și se pretează automatizării însă are dezavantajul că pe suprafața electrodului de lucru substanțele sintetizate electrochimic nu pot fi supuse iluminării cu lumină ultravioletă sau cu lumina LASER datorită absorbției în ultraviolet a polimerului de încapsulare, împrăștierei luminii, induse de membrana separatoare, contra-electrodului care poate fi opac, sau degradării componentelor structurilor de către lumina având mare intensitate. Transferul termic în interiorul structurii este redus, ceea ce conduce la supraîncălzirea ansamblului.

Compania **Metrohm DropSens** produce câteva celule de flux care pot fi utilizate cu electrozii imprimați de tip DRP. Exemple de celule de acest fel sunt: **FLWCL**, **FLWCL-TEF**, **FLWCL-PEEK**, **FLWCL-P**, **HPLCELL**. Principala deosebire dintre aceste celule de flux este materialul din care sunt fabricate. **FLWCL** este

fabricată din polimetacrilat de metil și are avantajul transparenței astfel încât se pot observa vizual modificările macroscopice de la electrod în timpul reacției electrochimice. **FLWCL-TEF** poate lucra cu o gamă foarte variată de solvenți fiind constituită din teflon, **FLWCL-PEEK** poate lucra cu o gamă variată de solvenți și are rezistență mecanică superioară la temperaturi înalte, datorită polimerului cristalin polieter eter cetonă (PEEK), **FLWCL-P** este fabricată din polipropilenă și are un preț mai scăzut, **HPLCEEL** poate lucra la presiuni ridicate dar nu permite accesul luminii sau utilizarea unui alt electrod de referință, **TLFCL-FLOWFITTING** permite accesul luminii și vizualizarea electrodului dar nu permite utilizarea presiunilor înalte, a iluminării suprafeței electroactive cu lumină UVC și a utilizării unui electrod de referință extern.

Majoritatea acestor celule de flux lucrează la o presiune scăzută a solventului, care intră în celulă la un unghi de circa 30 grade față de axa perpendiculară și iese de-a lungul unei axe perpendiculare care trece prin centrul electrodului de lucru. Astfel aceste sisteme vândute de către firma Metrohm DropSens prezintă următoarele dezavantaje:

- Cele mai multe nu pot lucra la înaltă presiune, pentru că închiderea celulelor de flux se bazează pe magneți permanenți.
- Temperatura reală la nivelul electrodului imprimat este greu de estimat și de controlat datorită conductivității termice scăzute a materialului din care e fabricată celula.
- Nu sunt ecranate electromagnetic.
- Nu se poate vizualiza suprafața electrodului de lucru în cursul procesului electrochimic desfășurat la temperatură ridicată.
- Nu se poate bombarda cu radiație LASER, ultravioletă sau chiar policromatică suprafața electrodului de lucru în timpul procesului electrochimic din cauza construcției canalului de evacuare al lichidului, care este perpendicular pe suprafața acestuia și din cauza materialelor opace din care sunt construite cele mai multe celule.
- Nu pot utiliza alți electrozi de referință în afară de cei imprimați, ceea ce face imposibilă utilizarea în lumină puternică verde, albastră sau ultravioletă, unde AgCl folosită în construcția electrodului de referință se descompune sau în celule conținând hidrogen sulfurat sau liganzi puternici ai ionilor de argint, ionii sulfură sau alți ioni reacționând cu AgCl.

Compania **redox.me** produce celula de flux **MM RAMAN ECFC 3.5 CM2, 4.5 ML** prevăzută cu sensor QCM, locașuri pentru electrodul de referință și contra electrod. Este de asemenea prevăzută cu o fereastră de cuarț pentru a permite iradierea cu laserul de excitație pentru emisia radiației RAMAN a suprafeței electrodului de lucru. Este construită din materiale inerte (sticlă și PEEK). Construcția este etanșă. Principalele dezavantaje ale acestei celule de flux sunt:

- Nu permite lucrul la presiuni și temperaturi mari.
- Nu permite variații rapide de temperatură din cauza construcției din materiale care au coeficient redus de transfer termic prin conducție.

Compania **ALS Co.ltd.** produce o celulă de flux spectroelectrochimică prevăzută cu porturi de intrare și ieșire a lichidului (la baza și deasupra celulei), locașuri pentru electrodul de lucru (ITO) și electrodul de referință. Lumina vizibilă sau UV poate fi introdusă prin fibră optică (de la sursa de lumină), iar lumina absorbită este transmisă

detectorului (CCD) tot prin fibră optică putându-se astfel ridica spectrul UV-VIS la suprafața electrodului. Principalele dezavantaje ale acestei celule de flux sunt:

- Nu se poate bombarda suprafața electrodului de lucru în timpul procesului cu radiație LASER, ultravioletă sau chiar policromatică.
- Celula nu permite lucrul la presiuni și temperaturi mari.
- Nu permite variații rapide de temperatură din cauza construcției din materiale care au coeficient redus de transfer termic prin conducție.

### C) PROBLEMA TEHNICĂ

Problemele tehnice pe care le soluționează invenția sunt:

- Lucrul la presiune non-ambientală cu electrozi imprimați;
- Vizualizarea în timp real a electrodului de lucru cu ajutorul microscopului;
- Alegerea unui electrod de referință imprimat sau neimprimat;
- Iradierea electrodului de lucru în timpul funcționării cu lumină în domeniu larg de lungimi de undă, de la 190 la peste 2000 nm;
- Funcționarea electrodului de lucru până la temperaturi de 250°C;
- Variația cu mare viteză a temperaturii electrodului de lucru;
- Gradienti mici de temperatura pe electrodul de lucru chiar la iluminare cu lumina LASER;

### D) EXPUNEREA INVENȚIEI

Exemplul de realizare a invenției este se raportează la figurile 1 și 2 și reprezintă:

Celulă de flux conform invenției ce se compune din: corp inferior din aliaj de aluminiu - 1, electrod imprimat - 2, garnitură etanșare din politetrafluoroetilena (PTFE) expandată - 3, bare de ghidare - 4, furtunuri de alimentare și evacuare a electrolitului din PTFE - 5, corp superior din PTFE - 6, punte de sare - 7, fereastră din sticlă de cuarț - 8; garnituri de etanșare - 9, șaibe -10, piulițe de strângere - 11, flanșa de strângere - 12, șuruburi de strângere a flanșei - 13.

Celula electrochimică de flux are porturile de intrare și respectiv de ieșire a lichidului la unghiuri cuprinse între de 90 și 30° față de perpendiculara pe electrodul de lucru, lumina putând cădea perpendicular pe suprafața electrodului. Celula este prevăzută cu o fereastră din sticlă de cuarț care este transparentă într-un domeniu larg de lungimi de undă, care include tot domeniul ultraviolet (UV), vizibil (VIZ) și infraroșu apropiat (NIR) și care poate fi înlocuită dacă se dorește îngustarea benzii de radiație electromagnetică incidentă sau folosită împreună cu filtre optice.

Celula electrochimică de flux permite amplasarea unei sonde cu fibră optică sau inspectarea electrodului de lucru cu ajutorul microscopului și ridicarea spectrului UV-VIS-NIR a substanței electrosintetizate în timpul reacției electrochimice. Celula

este compusă din două materiale diferite: aliaj de aluminiu (corp inferior) în contact intim cu electrodul imprimat și PTFE (corp superior), separate printr-o punte termoizolatoare de aer, pentru diminuarea transferului termic între cele două corpuri. Astfel acest sistem permite atât încălzirea electrodului cu viteză mare cât și determinarea cu mare acuratețe a temperaturii, simultan cu utilizarea unei game foarte variate de electroliți.

Electrodul din alumina sinterizată este strâns cu ajutorul unor piulițe între cele două corpuri, inferior și respectiv superior care alunecă pe cele patru bare de ghidare. Strângerea fermă a electrodului din alumina, coeficientul înalt de transfer termic prin conducție al aluminiului și al aluminei sinterizate dar și existența pastei termoconductoare dintre electrod și corpul de aluminiu garantează un bun transfer termic și gradienti de temperatura reduși. Electrodul poate fi legat electric cu ajutorul unei mufe standard livrată de compania ce produce acest tip de electrozi, dacă temperatura corpului inferior nu depășește 110°C. În cazul în care temperatura depășește această valoare, pentru legarea electrică este recomandabilă o mufă construită din materiale termorezistente.

Singurele materiale care intră în contact cu soluția de electrolit sunt: materialele din construcția electrodului imprimat adică alumina sinterizată, platină, aur, carbon sau alt material care constituie electrodul de lucru, Ag/AgCl, care constituie electrodul de referință imprimat, politetrafluoroetilena (PTFE), sticla borosilicatică și sticla de cuarț. Celula de flux este prevăzută cu o punte de sare care permite utilizarea unor electrozi de referință externi, extinzând gama de substanțe cu care se poate lucra și în domeniul substanțelor incompatibile cu argintul și clorura de argint. Celula de flux permite lucrul la o presiune de peste 1 MPa și temperaturi de până la 250°C, în funcție de pompele utilizate și de dimensionarea elementelor constructive.

## E) EXEMPLU DE FUNCȚIONARE A CELULEI DE FLUX

- Se plasează o cantitate redusă (circa 10-20 microlitri) de pastă termoconductoare cu vascozitate redusă în centrul corpului inferior aluminiu 1 (vezi figura 1).
- Se plasează electrodul imprimat de tip DRP 5XX sau echivalent în locașul corespunzător apăsând ușor pe acesta pentru întinderea pastei termoconductoare.
- Se plasează garnitura 3 pe suprafața electrodului imprimat.
- Se închide dispozitivul prin plasarea deasupra garniturii a corpului celulei 6 și prin strângerea piulițelor.
- Ținând vertical orificiul de evacuare al electrolitului se pornește pompa peristaltică conectată la furtunul de alimentare al celulei și aceasta se umple cu electrolit.
- Se plasează celula pe o sursă de încălzire.
- Se conectează puntea de sare la un electrod de referință extern, în cazul în care nu se utilizează electrodul de referință dedicat al electrodului imprimat.
- Se conectează evacuarea celulei la o incintă care conține electrodul de referință, presurizată la o presiune egală cu cea a lichidului la ieșirea din celulă. Aceasta

- operatiune se face doar în cazul în care presiunea de vapori a electrolitului la temperatura de lucru este mai mare decât presiunea atmosferică.
- Se reglează debitul de electrolit la o valoare nu mai mare de 500 microlitri/minut, pentru a permite electrolitului încălzirea la temperatura de lucru în timpul curgerii sale. Dacă se dorește utilizarea unui debit mai mare este necesară preîncalzirea lichidului mai ales dacă diferența dintre temperatura de intrare a lichidului în celulă și cea de lucru este mare.
  - Se prescrie temperatura de lucru și se așteaptă stabilizarea acesteia.
  - Se pornesc experimentele electrochimice în prezența sau în absența luminii.

## F) REFERINTE BIBLIOGRAFICE

### Patente:

Konrad Holl et al. (2003). *Electrochemical element with thin electrodes* (US20030228517A1)

Ito Yoshitaka et al. (2013). *Electrochemical flow cell* (JP2017134043A)

Muramatsu Hiroshi et al. (1991). *Electrochemical flow cell* (JPH03162662A)

Brouwer Hendrik-Jan et al. (2014). *Electrochemical flow cell* (US2014102916A1)

Hashizume Yoshio et al. (1994). *Flow cell for electrochemical measurement* (JPH06109687A)

Li Ying et al. (2019). *Wall-jet type electrochemical flow cell device and application method thereof* (CN109374702A)

Arthur Edwin P. et al. (1964). *Electrochemical flow cell* (US3151052A)

Bilitewski Ursula et al. (1999). *Electrochemical flow cell* (DE19745423A1)

Bilitewski Ursula et al. (1998). *Electrochemical flow cell* (WO1998032008A1)

Jianmin Xu et al. (2011). *General electrochemical flow cell device* (CN101957338A)

Tai Yu-Chong et al. (2007). *Electrochemical flow cell, an assembly of and a method of fabrication of the same* (US2007102293A1)

### Alte referințe:

Tobias Binniger et al. Flow-Cell Setup for In Situ X-ray Investigations I. Cell for SAXS and XAS at Synchrotron Facilities *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (10) H906-H912 (2016)

**Redox.me**, MM RAMAN ECFC 3.5 CM2, 4.5 ML, BACK-MICROSCOPY EFC, 1.75 ML, 1 CM2 (<https://redox.me>)

**ALS Co.ltd**, celulă radială de flux, celulă de flux spectro-electrochimică  
(<https://www.als-japan.com>)

**Reichert Technologies**, celulă electrochimică de flux

**QCM Sensors**, celulă electrochimică de flux, QSHE-014 (<https://qcm-sensors.com>)

**EC Electro Cell**, micro celulă electrochimică de flux (<https://www.electrocell.com>)

**Metrohm DropSens**, celulă de flux (<https://www.dropsens.com>)

## 2. REVENDICĂRI

1. Celulă electrochimică de flux **caracterizată prin aceea** că porturile de intrare și respectiv de ieșire a electrolitului se află la unghiuri cuprinse între de 90 și respectiv 30° față de normala pe suprafața electrodului de lucru, este concepută utilizând o fereastră din sticlă de cuarț, este compusă din două corpuri separate ce strâng electrodul imprimat, construite din materiale având conductivitate termică diferită, una din aliaj de aluminiu în contact intim cu electrodul imprimat și secunda din PTFE, separate parțial printr-o punte termică de aer, corpul superior fiind prevăzut cu o punte de sare care permite și utilizarea unor electrozi de referință externi și lucrul la presiuni de peste 1 MPa și temperaturi de până la 250°C.



## 3. DESENE

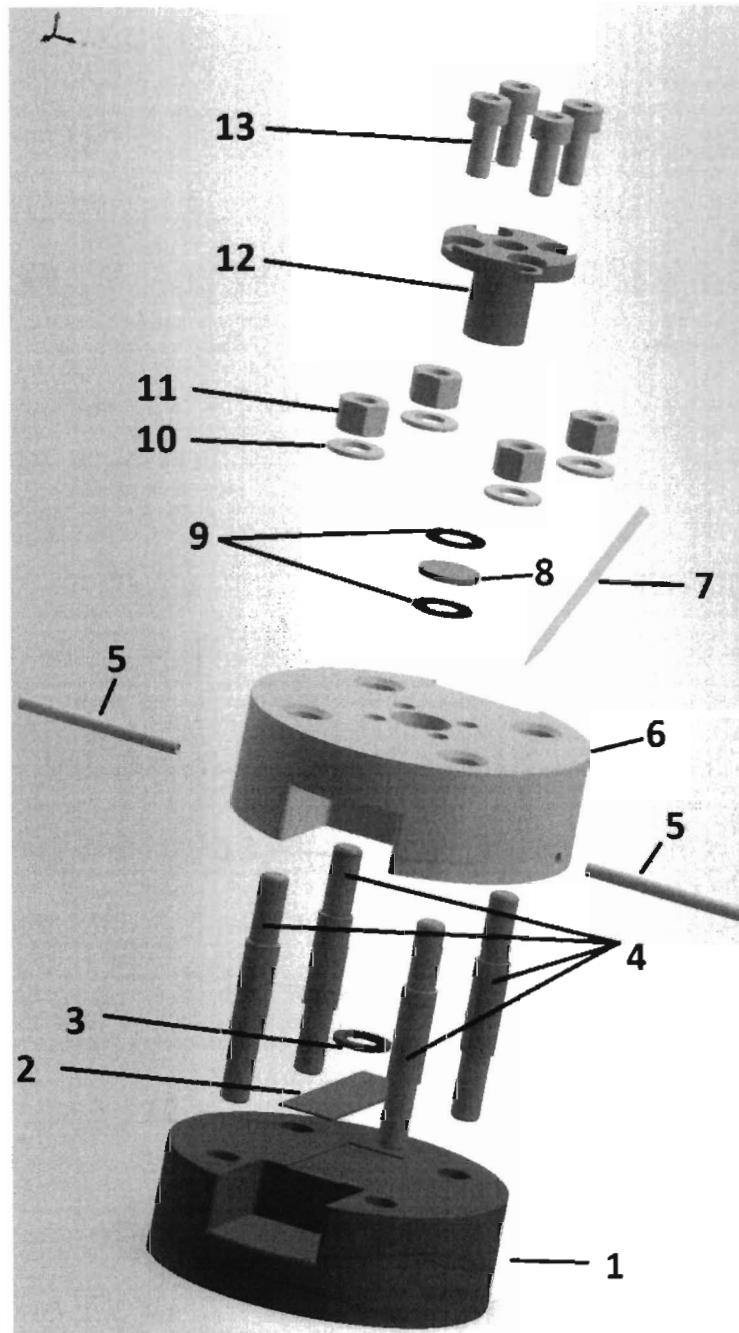
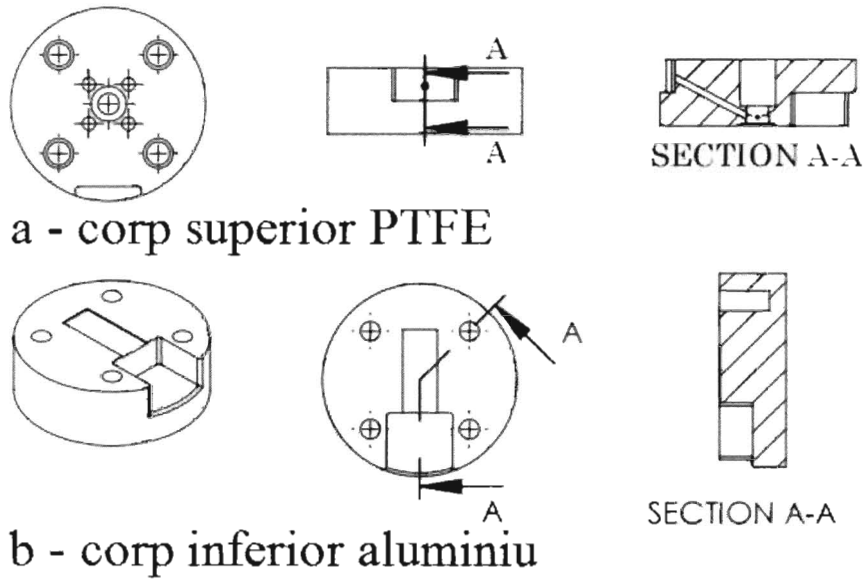


Figura 1. Schița de asamblare a celulei electrochimice de flux.



**Figura 2.** Vederi de sus și în secțiune ale celor două corpuri principale ale celulei electrochimice de flux.