

Concedido el Registro de acuerdo  
 con los datos que figuran en la pro-  
 descripción y según el  
 tenido de la Memoria adjunta.

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
 Registro de la Propiedad Industrial

11	NUMERO	473571	10	A1
22	FECHA DE PRESENTACION	11 SET. 1978		



**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	728.474		30 Septiembre 1976		U.S.A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25B/F24J		462.608

54	TITULO DE LA INVENCION
	"Procedimiento de conversión de energía"

71	SOLICITANTE (S)
	ALLIED CHEMICAL CORPORATION

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Morris Township, Morris County, New Jersey, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	Arthur J. Nozik

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	M. Curell Suffol

U.S. Serial 728.474 - P.D. 7000-1251Sp (division. A)  
 EX-US

P A T E N T E    D E    I N V E N C I O N

---

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ALLIED CHEMICAL CORPORATION,  
de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Morris

5. Township, Morris County, New Jersey, U.S.A., por "Procedimiento de conversión de energía", con prioridad de la solicitud norteamericana 728.474 de fecha 30 Septiembre 1976. -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

10. 1. Campo de la invención

Esta invención se refiere al control de reacciones químicas endoérgicas y exoérgicas por medio de un ente fotoactivo. Más particularmente, la invención se refiere a entes fotoactivos, denominados aquí "diodos fotoquímicos", que son capaces de trabajar bajo la influencia de la radiación solar para estimular (o sea impulsar) reacciones químicas endoérgicas, tales como la fotólisis de  $H_2O$  en  $H_2$  más  $O_2$  y/o  $H_2O_2$  y la fotólisis de  $H_2S$  en  $H_2$  más S de valencia cero, y para controlar reacciones químicas catalíticas exoérgicas. - - -

15.

2. Descripción de la técnica anterior

La fotólisis del agua en  $H_2$  más  $O_2$  utilizando la radiación solar es de primera importancia como potencial nuevo de esquema de energía que implica una fuente de energía renovable y no contaminante. La conversión de la energía solar en energía química tiene la ventaja del fácil almacenamiento de la energía (en forma del combustible fotogenerado), en comparación con la conversión de la energía solar por vía de procesos fotovoltaicos y fototérmicos. Un procedimiento importante para lograr la descomposición del agua en  $H_2$  más  $O_2$  utilizando radiación solar es la fotoelectrólisis, tal como la descrita por A.J. Nozik en el Vol. 257, Nature, página 383 (1975). Sin embargo, si bien el procedimiento de fotoelectrólisis revelado en esta referencia representa un considerable avance en la técnica, el procedimiento, al igual que otros procedimientos de fotoelectrólisis, requiere dos electrodos bidimensionales, de película delgada, distribuidos sobre grandes áreas. A fin de hacer más viable el uso de la energía solar, se requiere una simplificación del sistema y una reducción de tamaño. - - - - -

La fotocatalisis de las reacciones químicas es bien conocida; véase, por ejemplo, Th. Wolkenstein, Vol. 23, Advances in Catalysis, D.D Eley et al. eds., pp 157-208, Academic Press, N.Y. 1974. Sin embargo, no se han descrito dispositivos prácticos. - - - - -

Resumen de la invención

Según la invención, se proveen diodos fotoquímicos que estimulan tanto las reacciones químicas endoérgicas como las exoérgicas con luz, de modo tal que la energía óptica se convierte en energía química. El diodo fotoquímico comprende dos porciones, una primera porción que comprende un material semiconductor apropiadamente adulterado de un tipo dado de conductividad y provisto de un contacto óhmico y una segunda porción que comprende o bien metal (diodo de tipo Schottky) o bien un material semiconductor apropiadamente adulterado de un tipo de conductividad opuesto al de la primera porción y provisto de un contacto óhmico (diodo de tipo p-n). Las dos porciones están íntimamente unidas la una a la otra por medio del o de los contactos óhmicos. - - - - -

15. También según la invención, se provee un procedimiento para convertir energía óptica en energía química para estimular reacciones químicas endoérgicas y exoérgicas, el cual comprende suspender un conjunto de diodos fotoquímicos independientes, es decir discretos, en una matriz de reaccionantes químicos e iluminar los diodos con energía óptica. -

20. Además, según la invención, se provee un procedimiento cíclico para convertir energía solar en energía química y energía térmica. El procedimiento comprende suspender un conjunto de diodos fotoquímicos independientes en una ma

- triz líquida, exponer los diodos fotoquímicos y la matriz líquida a radiación solar concentrada, formar combustible gaseoso y material no reaccionado de la matriz a alta temperatura, convertir el contenido térmico del material de la matriz a alta temperatura en electricidad por medio de un generador térmico de energía, formar simultáneamente material enfriado de la matriz, recuperar el combustible gaseoso del material enfriado de la matriz, añadir nuevo material de matriz al material enfriado de la matriz y reciclar el material de la matriz para su reexposición a la radiación solar concentrada. - - - - -
- 5.
- 10.

- También según la invención, se provee un procedimiento para generar hidrógeno a partir de una porción de una masa acuosa, tal como un lago o un océano, utilizando radiación solar. El procedimiento comprende suspender un conjunto de diodos fotoquímicos independientes en agua de mar, quedando los diodos limitados en un elemento de volumen fijo mediante membranas permeables al agua de mar e impermeables a los diodos. Con la exposición a la radiación solar, los diodos generan hidrógeno, que es recogido en un espacio cerrado de encima del agua de mar. El espacio cerrado está formado convenientemente por una película polimérica transparente.
- 15.
- 20.

- Una ventaja práctica importante de la presente invención es que las reacciones fotoquímicas deseadas pueden lograrse en un sistema tridimensional en que los diodos fo-
- 25.

- toquímicos están simplemente suspendidos en la voluminosa matriz de los reaccionantes químicos constitutivos. Los diodos fotoquímicos de la invención pueden hacerse tan pequeños o tan grandes como se desee y, con la absorción de la luz, los diodos estimulan las reacciones químicas deseadas. Los reaccionantes constituyen una matriz que puede estar formada por fases sólidas, líquidas o gaseosas o sus combinaciones. Los dispositivos que pueden señalarse a título de ejemplo son capaces de estimular reacciones endoérgicas, tales como la fotólisis del agua por radiación solar, o reacciones exoérgicas, tales como las reacciones fotocatalíticas fomentadas.
- 5.
- 10.

Breve descripción de los planos

La Fig. 1 es un diagrama de niveles de energía para diodos fotoquímicos del tipo Schottky; - - - - -

15. La Fig. 2 es un diagrama de niveles de energía para diodos fotoquímicos del tipo p-n; - - - - -

La Fig. 3 es una vista de una porción de un diodo fotoquímico del tipo Schottky de la invención, en sección transversal; - - - - -

20. La Fig. 4 es una vista en perspectiva de un diodo de "lunares" de la invención; - - - - -

la Fig. 5A es una vista de una porción de un diodo

fotoquímico del tipo p-n de la invención, en sección transversal que ilustra una configuración de "cara contra cara"; -

5. La Fig. 5B es una vista de una porción de un diodo fotoquímico del tipo p-n de la invención, en sección transversal, que ilustra una configuración "apilada". - - - - -

10. La Fig. 6 es una vista en sección transversal de un reactor solar del tipo tubo que emplea diodos fotoquímicos de la invención, suspendidos en un fluido circulante, y que combina la conversión fotoquímica y fototérmica de la energía solar; - - - - -

La Fig. 7 es un esquema de bloques de un sistema combinado de conversión fotoquímica y fototérmica de la energía solar; y - - - - -

15. La Fig. 8 es una vista en sección transversal de un sistema de conversión de energía solar para la generación de H<sub>2</sub> a partir de una porción de una masa acuosa, utilizando diodos fotoquímicos de la invención. - - - - -

Descripción detallada de la invención

20. La fotoelectrólisis es un proceso descubierto recientemente para descomponer agua en H<sub>2</sub> más O<sub>2</sub> y que implica procesos fotoelectroquímicos. En el proceso, la luz es absorbida en electrodos semiconductores separados e independen

- dientes en contacto con electrolito. La luz absorbida produce pares de electrones-vacíos electrónicos (es decir, deficiencias electrónicas o "holes") dentro de los electrodos que son subsiguientemente separados por las uniones semiconductor-electrolito. En el cátodo y en el ánodo, los electrones y los vacíos son respectivamente inyectados en el electrolito, por lo que provocan reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. De ahí se logra una reacción fotoquímica general en dos etapas: (1) primero son creados electrones y vacíos electrónicos por fotoexcitación de electrodos semiconductores y (2) los electrones y los vacíos estimulan reacciones químicas en una pila o célula electroquímica. Es de primordial importancia la posibilidad de que esta secuencia pueda estimular reacciones con energía más favorables de lo que puede hacer la fotólisis o la electrólisis directas actuando independientemente. Lo que hace atrayente la fotoelectrólisis como proceso de conversión de energía solar es que la energía solar se convierte en energía química que puede almacenarse más fácilmente que la electricidad o que el calor. Sin embargo, la fotoelectrólisis requiere grandes a la vez electrodos semiconductores planos que se distribuyen sobre grandes áreas y un conjunto de circuitos externos para la interconexión de los electrodos. La presente invención elimina la necesidad tanto de los grandes sistemas de electrodos planos como del conjunto de circuitos externos mediante el uso de un conjunto de entes fotoactivos (denominados diodos fotoquímicos) que, cuando se hallan sim-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

plemente suspendidos en electrolito y al tener lugar absorción de radiación solar, estimulan las deseadas reacciones químicas. - - - - -

- En una célula de fotoelectrólisis convencional
5. del tipo Schottky, el semiconductor/contacto óhmico forma un electrodo mientras que el segundo, o contraelectrodo, es formado por metal, usualmente platino. Los dos electrodos están separados por el electrolito, estando unidos externamente por un circuito eléctrico para proporcionar un camino para la transferencia de vacíos electrónicos y de electrones.
  10. En una célula convencional de fotoelectrólisis del tipo p-n el semiconductor de tipo p/contacto óhmico forma un electrodo mientras que el semiconductor del tipo n/contacto óhmico forma el otro electrodo. También aquí los dos electrodos están separados por el electrolito y están unidos externamente por un circuito eléctrico para proporcionar un camino para la transferencia de electrones y de vacíos electrónicos.
  - 15.

- Sin embargo, contrariamente a las enseñanzas de la técnica anterior y según la invención, se proveen diodos fotoquímicos que comprenden dos porciones. Una primera porción comprende un material semiconductor apropiadamente adulterado de un tipo dado de conductividad y provisto de un contacto óhmico y una segunda porción comprende o bien metal (diodo del tipo Schottky) o un material semiconductor apropiadamente adulterado de un tipo de conductividad opuesto al de la primera porción y provisto de un contacto óhmico. Las dos
- 20.
  - 25.

porciones están íntimamente unidas o pegadas la una a la otra por medio del contacto o de los contactos óhmicos. En algunos casos, el contacto óhmico y la porción de metal del diodo de tipo Schottky son una sola y misma cosa. - - - - -

5. Los diodos fotoquímicos de la invención estimulan reacciones químicas tanto endoérgicas como exoérgicas con luz, de forma tal que la energía óptica, típicamente de una longitud de onda de 3.200 a 25.000 Å, se convierte en energía química. Las reacciones endoérgicas requieren una alimentación de energía para iniciar y mantener la reacción, mientras que las reacciones exoérgicas liberan energía durante el curso de la reacción. - - - - -

15. Al estimular las reacciones químicas endoérgicas y exoérgicas con energía óptica, por lo menos un diodo fotoquímico y, más generalmente, una pluralidad o conjunto de diodos fotoquímicos independientes se suspende en una voluminosa matriz de los reaccionantes químicos. Los diodos fotoquímicos pueden ser tan pequeños o tan grandes como se desee. -

20. Los diodos fotoquímicos, como los otros diodos, pueden clasificarse en dos tipos: los diodos de tipo Schottky y los diodos de tipo p-n. En los primeros, se realiza un contacto óhmico con un semiconductor que tiene un espaciado de bandas ("bandgap") proporcionado con la energética de la reacción fotoquímica deseada y se halla depositada una segunda

- capa metálica en la parte superior del contacto óhmico. El semiconductor es del tipo p o del tipo n según el sistema de reacción y la segunda capa metálica se elige para proporcionar una superficie eficaz y estable de transferencia de cargas a fin de equilibrar el proceso de inyección de electrones (o de vacíos electrónicos) que tiene lugar en la intercara semiconductor/matriz con la iluminación mediante luz.
5. En algunos casos, una sola capa metálica puede servir a la vez de contacto óhmico con el semiconductor y de superficie eficaz y estable de transferencia de cargas. - - - - -
- 10.

- En el diodo fotoquímico del tipo Schottky, compuesto por una estructura semiconductor del tipo n/metal, la iluminación de los diodos fotoquímicos suspendidos en una matriz de reaccionantes (es decir, un líquido) origina la inyección de vacíos electrónicos en la intercara semiconductor/matriz, para producir una reacción de oxidación, y la inyección de electrones en la intercara metal/matriz, para producir una reacción de reducción. En un diodo fotoquímico de Schottky del tipo p tiene lugar la inyección de electrones en la intercara semiconductor del tipo p/matriz y la inyección de vacíos electrónicos en la intercara metal/matriz. - - - - -
- 15.
- 20.

- En el tipo p-n de diodo fotoquímico, se realizan contactos óhmicos con semiconductores del tipo p y de tipo n que tienen espaciados de bandas proporcionados con las reacciones fotoquímicas deseadas. Los dos semiconductores son en
- 25.

tonces unidos conjuntamente entre sí a través de los contac  
tos óhmicos. En general, la composición de los contactos óh  
micos de los semiconductores del tipo p y del tipo n es di-  
ferente debido a que la relación requerida entre las funcio  
nes de trabajo del semiconductor y el contacto óhmico metá-  
lico son diferentes para los semiconductores del tipo p y  
del tipo n. Esto es, para el contacto óhmico entre el semi  
conductor de tipo p y el metal, la función de trabajo para  
el metal debe ser mayor que la del semiconductor, mientras  
que para el contacto óhmico entre el semiconductor del tipo  
n y el metal, la función de trabajo del metal debe ser menor  
que la del semiconductor, como es bien conocido. - - -

En el diodo fotoquímico p-n suspendido en una ma-  
triz de reaccionantes, la absorción de luz por ambas mitades  
del diodo origina la inyección de vacíos electrónicos (y,  
por lo tanto, oxidación) en la intercara semiconductor del  
tipo n/matriz y la inyección de electrones (y, por lo tanto,  
reducción) en la intercara semiconductor del tipo p/matriz.-

Una característica importante del presente disposi  
tivo es la presencia de contactos óhmicos entre las regiones  
semiconductor/metal del diodo de tipo Schottky y entre las  
regiones semiconductoras del tipo p y del tipo n del diodo  
p-n. - - -

En los diodos del tipo Schottky, el contacto óhmi

5. mico permite la inyección de portadoras mayoritarias fotogeneradas desde el semiconductor al metal y luego a la matriz de reaccionantes, mientras que las portadoras minoritarias son inyectadas directamente desde el semiconductor a la matriz de reaccionantes. - - - - -

10. En diodos p-n, el contacto óhmico permite la recombinación, en las respectivas regiones del diodo, de las portadoras mayoritarias fotogeneradas y permite por ello que las portadoras minoritarias sean inyectadas en la matriz para completar el camino de la corriente. Esto es, los fotones absorbidos en cada porción del diodo fotoquímico p-n crean pares de electrones-vacíos electrónicos; los vacíos electrónicos minoritarios (procedentes de la porción del tipo n) y los electrones minoritarios (procedentes de la porción del tipo p) se inyectan en la matriz. Los electrones y los vacíos electrónicos mayoritarios deben recombinarse para que exista continuidad de corriente y esto sólo puede suceder si se hallan emparejados contactos óhmicos entre las porciones semiconductoras del tipo p y del tipo n del diodo. - -

20. Por lo tanto, los diodos fotoquímicos de la invención son básicamente diferentes de los diodos convencionales de estado sólido puesto que las portadoras minoritarias son inyectadas en el medio (es decir, en la voluminosa matriz) por el exterior del diodo fotoquímico. La inyección de las portadoras minoritarias permite la adición de energías de espaciado de bandas de los semiconductores del tipo

25.

p y del tipo n en los diodos fotoquímicos p-n de la invención. Esto es contrario a lo que sucede con los diodos convencionales en los que las portadoras mayoritarias son inyectadas en el medio por el exterior del diodo, por ejemplo en conductores que salen de una célula solar fotovoltaica p-n. Además, la inyección de las portadoras mayoritarias no permite la adición de energías de espaciado de bandas. - - - -

El diodo fotoquímico p-n puede comprender ya sea una estructura homotípica o heterotípica. En los diodos homotípicos, los semiconductores del tipo p del tipo n son idénticos excepto que contiene diferentes adulterantes para producir conductividad del tipo p y del tipo n. Por ejemplo, el diodo puede estar compuesto por GaAs adulterado con zinc para producir conductividad del tipo p y GaAs adulterado con silicio para producir conductividad del tipo n. En los diodos heterotípicos, los semiconductores del tipo p y del tipo n son materiales completamente diferentes. Por ejemplo, el diodo puede estar compuesto por GaP adulterado con zinc para producir conductividad del tipo p y  $TiO_2$  adulterado con un exceso de titanio (defecto de  $TiO_2$ ) para producir conductividad del tipo n. - - - - -

Los semiconductores del tipo p y del tipo n que constituyen un diodo Schottky o un diodo p-n se eligen para optimizar la eficacia del diodo para la reacción química deseada. Por ejemplo, para la descomposición fotolítica endoérgica del agua en  $H_2$  más  $O_2$  y/o  $H_2O_2$  utilizando diodos foto

- químicos del tipo Schottky, el espaciado de las bandas oscila entre unos 1,3 y 3,0 eV y, para los diodos fotoquímicos p-n, la suma de los espaciados de las bandas para los electrodos semiconductores oscila entre unos 1,3 y 6,0 eV.
5. Para la descomposición fotolítica endoérgica de  $H_2S$  en  $H_2$  más S, utilizando diodos fotoquímicos del tipo Schottky, el espaciado de las bandas de los semiconductores oscila entre unos 0,5 y 3 eV, para diodos fotoquímicos, la suma de los espaciados de las bandas para ambos electrodos semiconductores oscila entre unos 0,5 y 6 eV. - - - - -
- 10.

- El tamaño de partícula de los diodos fotoquímicos puede variar en una amplia gama. Si el tamaño medio de partícula de los diodos oscila entre unos 0,01 a 0,25  $\mu m$ , los diodos pueden suspenderse naturalmente en la matriz de reaccionantes por movimiento browniano. Para tamaños medios de partícula de unos 0,25  $\mu m$  a 1 mm, los diodos pueden suspenderse en la matriz de reaccionantes por agitación, tal como agitación mecánica o burbujeo de gas. El desprendimiento gaseoso de los diodos que generan, por ejemplo, hidrógeno a partir de agua, ayuda también a mantener su suspensión en el líquido. Para tamaños medios de partícula mayores de unos 1 mm, los diodos pueden suspenderse mecánicamente en la matriz de reaccionantes, por ejemplo mediante soportes. - - - - -
- 15.
- 20.

- Para tamaños medios de partícula inferiores a unos 0,01  $\mu m$  ( $100 \text{ \AA}$ ), se está cerca de las dimensiones moleculares
- 25.



tamaño de partícula del diodo. Se estima que, como límite superior, las anchuras de las cargas espaciales pueden ser de unas 5 a unas 10 veces el tamaño de partícula; en condiciones óptimas, la anchura total de las cargas espaciales debería ser aproximadamente igual al tamaño de partícula del diodo. Cuando el tamaño de partícula del diodo se reduce la densidad  $N$  de las portadoras puede ajustarse por medio de técnicas bien conocidas, para mantener la adecuada anchura de las cargas espaciales, descrita anteriormente. - - - -

10. La forma y la estructura geométrica de los diodos fotoquímicos está determinada por la necesidad de limitar la longitud del camino desde la región en que se crean los pares de electrones-vacíos electrónicos hasta el contacto óhmico. Ello es necesario para reducir la recombinación electrón-vacío electrónico y para mantener un alto rendimiento de conversión. Para diodos del tipo Schottky, esto se logra minimizando la distancia entre el contacto óhmico y la superficie frontal del diodo, sobre la que incide la luz. El contacto óhmico debe formar una superficie que es nominalmente paralela a la superficie del diodo, expuesta a la luz, y la distancia entre estas dos superficies debe minimizarse dentro de los límites de mantener una suficiente absorción óptica. - - - -

25. Para el diodo fotoquímico p-n, pueden considerarse dos casos generales. En el primer caso, las regiones del tipo p y del tipo n son iluminadas simultáneamente desde una

- dirección; esto se designa como configuración "cara contra cara". En el segundo caso, las regiones del tipo p y del tipo n son iluminadas simultáneamente desde direcciones opuestas; esto se designa como configuración "apilada". En ambos casos se minimizan las distancias entre los contactos óhmicos y las regiones en que se forman los pares de electrón-vacío electrónico. Idealmente, los contactos óhmicos forman superficies que son nominalmente paralelas a las superficies iluminadas de las regiones del tipo p y del tipo n del diodo,
5. y las distancias entre los contactos óhmicos y las superficies frontales iluminadas se minimizan dentro de los límites del mantener suficiente absorción óptica. Para el máximo rendimiento o eficacia de conversión, en diodos fotoquímicos p-n las áreas superficiales relativas de las regiones del tipo p y del tipo n deben ajustarse de modo tal que se generen caudales iguales de pares de electrones-vacíos electrónicos en cada región. Si los coeficientes de absorción de las regiones del tipo p y del tipo n son idénticos, pueden utilizarse áreas iguales. En caso contrario, las áreas relativas
10. deberán ajustarse según los coeficientes reales de absorción que existan en cada región. - - - - -
- 15.
- 20.

Los diodos fotoquímicos pueden construirse a partir de semiconductores compuestos por cristales simples ("monocristalinos"), materiales policristalinos o materiales

25. amorfos. - - - - -

Las propiedades de la matriz de reacciones depen-

- den de la reacción deseada. Para la descomposición fotolítica del agua, la disolución acuosa puede ser ácida, neutra o básica y debe tener una conductividad de por lo menos  $10^{-4}$   $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . La reacción anódica es controlada por control del
5. pH del electrolito. En disoluciones neutras y básicas, la reacción anódica primaria es el desprendimiento de  $\text{O}_2$  por oxidación del ión hidroxilo. En disoluciones ácidas, tiene lugar la formación de peróxido de hidrógeno en el ánodo por oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$ . Las disoluciones de bajo pH (pH inferior
10. a 5) favorecen la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  respecto al desprendimiento de  $\text{O}_2$ . En un sistema práctico para la regeneración de hidrógeno por descomposición de  $\text{H}_2\text{O}$  es deseable mantener separados el  $\text{H}_2$  y el  $\text{O}_2$  desprendidos, de modo que no se halle presente en el sistema una peligrosa mezcla explosiva.
15. Esta separación puede lograrse convenientemente formando  $\text{H}_2\text{O}_2$  en vez de  $\text{O}_2$  en el ánodo del diodo fotoquímico. Entonces puede recuperarse el oxígeno de la disolución por descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con calor o con una base. Alternativamente, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede separarse y recuperarse por medios convencio-
20. nales para el uso como valioso agente oxidante para otras reacciones químicas. Pueden también emplearse métodos mecánicos convencionales, que utilizan membranas, para separar el  $\text{H}_2$  y el  $\text{O}_2$  tan pronto como se forman en el sistema. Este proceso es difícil con los diodos de pequeño tamaño de particula, pero es conveniente para los diodos mayores de unos
25. 1 cm. - - - - -

Para la descomposición fotolítica de H<sub>2</sub>S, la matriz de reaccionantes está compuesta por iones sulfuro estabilizados en disolución. El contenido de azufre libre de la disolución debe mantenerse bajo, de modo que no compita con los iones H<sup>+</sup> en el cátodo para la reacción de reducción. Esto se hace por extracción continua de la disolución de reaccionantes desde la célula y por adición de disolución nueva para mantener una concentración constante de iones sulfuro. El H<sub>2</sub>S gaseoso se alimenta directamente a la célula que, por ejemplo, puede contener base, para formar iones sulfuro según la reacción



La etapa fotolítica real es:



que origina la reacción neta:



El azufre de valencia cero de este ejemplo existe realmente como ión polisulfuro en disolución.

Además de estimular las reacciones químicas endoérgicas, tales como la descomposición de agua y de sulfuro de hidrógeno en sus elementos, los diodos fotoquímicos pueden catalizar reacciones exoérgicas. En este caso, los diodos fotoquímicos actúan como fotocatalizador. Por ejemplo,

puede formarse hidrógeno más etilenglicol a partir de una matriz de reacción en dos fases, de agua más etileno, por acción catalítica de los diodos fotoquímicos al ser expuestos a la radiación solar. - - - - -

5. Las composiciones preferidas para el uso en los diodos fotoquímicos de la invención se indican en la siguiente Tabla: - - - - -

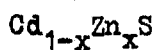
<u>TABLA</u>	
<u>Tipo n</u>	<u>Tipo p</u>
Miscelánea	
TiO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O
MTiO <sub>3</sub> , en donde M es un elemento metálico de transición o un elemento metálico de tierra rara.	Cu <sub>2</sub> S Si, Ge, SiC
TiO <sub>2</sub> fuertemente adulterado con pares compensados dadores-aceptadores, tales como Ni <sup>2+</sup> -Sb <sup>5+</sup> , Co <sup>2+</sup> -Sb <sup>5+</sup> , etc.	
Si, Te, SiC	
Compuestos II-IV	
CdS	CdTe
CdSe	ZnTe
CdTe	
ZnSe	
Compuestos III-V	
GaP	GaP
GaAs	GaAs

TABLA (continuación)

InP	InAs
AlAs	AlAs
AlSb	AlSb
GaSb	GaSb
	InP

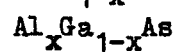
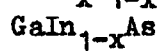
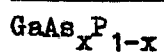
Cristales mixtos de compuestos II-VI

---



Cristales mixtos de compuestos III-V

---

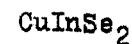
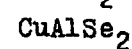
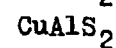
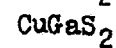
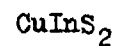
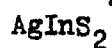
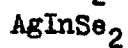
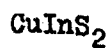


Calcopiritas

Calcopiritas

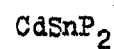
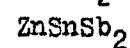
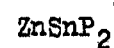
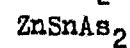
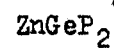
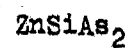
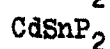
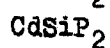
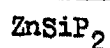
Compuestos I-III-V<sub>2</sub>

---



Compuestos II-IV-V<sub>2</sub>

---



Como es bien conocido, la apropiada selección de elementos adulterantes añadidos a las composiciones indicadas en la anterior Tabla dicta el tipo real de conductividad. - - -

De las composiciones indicadas en la anterior Tabla, varias son fotoquímicamente estables en disolución y/o tienen espaciados de bandas que oscilan entre unos 1,2 y 2,4 eV. Tales composiciones son especialmente preferidas. Para materiales del tipo p, estas composiciones preferidas incluyen Si, GaP, GaAs, InP, CuInS<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>O adulterados p. Para materiales de tipo n, estas composiciones preferidas incluyen Si, CdS, TiO<sub>2</sub>, GaP, GaAs, CdSe, InP y CuInS<sub>2</sub>, adulterados n. - - - - -

10. El mecanismo del trabajo del diodo fotoquímico puede entenderse haciendo referencia a las Figs. 1 y 2. En la Fig. 1 se ilustra un esquema de niveles de energía para un diodo fotoquímico del tipo Schottky suspendido en una matriz 10 de reaccionantes. La absorción de la luz 11 por el semiconductor 12 del tipo n con una energía  $h\nu$  mayor que el espacio  $E_g$  13 de las bandas origina, la generación de un par electrón ( $e^-$ )-vacío electrónico ( $h^+$ ). Los electrones 14 y los vacíos electrónicos 15 se separan bajo la influencia del potencial de unión creado en la intercara 16 semiconductor/matriz. Los vacíos electrónicos son inyectados en la intercara semiconductor/matriz para estimular una reacción de oxidación ( $B^- + h^+ \rightarrow B$ ) en la matriz de reaccionantes, mientras que los electrones se mueven a través del contacto óhmico 17 y de la capa metálica 18 del diodo para ser inyectados en la intercara 19 metal/matriz y estimulan una reacción de reducción ( $A^+ + e^- \rightarrow A$ ) en la matriz de reaccionantes. El
- 15.
- 20.
- 25.

empleo de semiconductor del tipo p originaría la inversión de las circulaciones de carga. La línea de puntos indica el nivel de Fermi. - - - - -

En la Fig. 2, se ilustra un diagrama de energías para un diodo fotoquímico del tipo p-n suspendido en una matriz 20 de reaccionantes. La luz 21, de energía  $h\nu$ , es absorbida en ambas mitades del diodo, creando pares de electrones-vacíos electrónicos en el semiconductor 22 del tipo p y en el semiconductor 23 del tipo n. Los electrones y los vacíos electrónicos se separan en cada tipo de semiconductor bajo la influencia de los potenciales de unión creados en la intercara 24 semiconductor del tipo p/matriz y la intercara 25 semiconductor de tipo n/matriz. Así, los electrones minoritarios 26 son inyectados en la matriz de reaccionantes desde el semiconductor del tipo p y se inyectan vacíos electrónicos minoritarios 27 en la matriz de reaccionantes desde el semiconductor del tipo n. Estos procesos producen reacciones de reducción ( $A^+ + e^- \rightarrow A$ ) en la intercara 24 semiconductor del tipo p/matriz y reacciones de oxidación ( $B^- + h^- \rightarrow B$ ) en la intercara 25 semiconductor del tipo n/matriz. Los electrones mayoritarios 28 creados en semiconductor del tipo n y los vacíos electrónicos mayoritarios 29 creados en el semiconductor del tipo p se recombinan en las capas 30 y 31 de los contactos óhmicos de entre las dos capas semiconductoras. También aquí, la línea de puntos indica el nivel de Fermi. - - - - -

La energética de los diodos fotoquímicos puede comprenderse realizando un balance de energías para los dos tipos de diodos. Para el diodo del tipo Schottky, puede escribirse la siguiente ecuación de balance de energías. - - -

5. 
$$E_g - V_B - (E_c - E_f) = \frac{\Delta G}{nF} + \eta_a + \eta_c + iR + V_H \quad (1)$$

en que  $E_g$  es el espaciado de las bandas del electrodo semiconductor,  $V_B$  es la curvatura de la banda ("band bending") en la unión semiconductor/matriz,  $E_c$  es la energía de las bandas de conducción,  $E_f$  es el nivel de Fermi,  $\Delta G/nF$  es la energía libre por electrón para toda la reacción química (1,23 eV para la descomposición de  $H_2O$ ),  $\eta_a$  y  $\eta_c$  son los respectivos sobrepotenciales en las mitades del ánodo y del cátodo del diodo,  $iR$  es la pérdida óhmica y  $V_H$  es la caída de potencial a través de las capas de Helmholtz de la matriz; véase A.J. Nozik, Vol. 29, Applied Physics Letters, pp. 150-153 (1976). - - - - -

La suma de los términos de la izquierda de la Ecuación (1) representa la energía neta de los fotones (como par electrón-vacío electrónico) disponible para realizar el trabajo electroquímico indicado por los términos de la derecha de la Ecuación (1). - - - - -

El rendimiento o eficacia del diodo fotoquímico del tipo Schottky con respecto a la luz del sol (longitud de onda de unos 3.200 a 25.000 Å) está limitado por el mínimo es-

5. espaciado de las bandas requerido para satisfacer el balance de energías de la Ecuación (1). Sin embargo, pueden lograrse rendimientos mucho mejores en un diodo fotoquímico del tipo p-n. Las mitades del tipo p y del tipo n del diodo pueden ser del mismo semiconductor (diodo homotípico) o de diferentes semiconductores (diodo heterotípico), como se ha indicado anteriormente. - - - - -

10. El efecto general en el diodo fotoquímico p-n de la invención es por lo menos una adición parcial y, en algunos casos, una adición completa de las dos energías de los espaciados de las bandas, de modo tal que resultan disponibles mayores energías fotónicas netas para realizar el trabajo electroquímico reversible e irreversible, en comparación con un diodo de tipo Schottky. Este efecto es una consecuencia de la inyección de portadoras minoritarias en la matriz de reaccionantes. Para una reacción química dada, esto conduce a rendimientos de conversión superiores con respecto a la luz del sol, dado que pueden utilizarse así conductores de espaciados de bandas menores. Como es bien conocido, 15. los conductores de espaciados de bandas menores absorben más luz y por lo tanto proporcionan mayor rendimiento de conversión. La energía fotónica disponible específica depende de los detalles de la configuración p-n y de las propiedades de los semiconductores. Para el caso general de un diodo fotoquímico p-n heterotípico: 20. 25. - - - - -

$$E_g(p) + E_g(n) - [U_{fb}(p) - U_{fb}(n)] + E_F(p) - \Delta E_F(n) =$$

$$= \frac{\Delta G}{nF} + \eta_c(p) + \eta_a(n) + iR + V_H \quad (2)$$

5. en que (p) y (n) designan los semiconductores del tipo p y del tipo n, respectivamente,  $\Delta E_F$  es la diferencia de energías entre el borde de la banda para las portadoras mayoritarias y el nivel de Fermi y  $U_{fb}$  es el potencial de banda plana ("flat-band") de los semiconductores. Este último es el potencial de los semiconductores (con respecto al electrodo standard de calomelanos) al cual la curvatura  $V_B$  de la banda es igual a cero; véase la anterior referencia a Applied Physics Letters.

10. -----

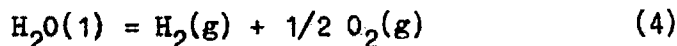
15. Para el diodo fotoquímico p-n heterotípico, la minimización de la diferencia entre los potenciales de banda plana de los semiconductores del tipo p y del tipo n conduce a la maximización de la energía fotónica disponible neta. En el límite superior, cuando esta diferencia es cero y  $\Delta E_F$  es negligible para ambos semiconductores, la energía disponible neta es igual a la suma de las energías de espaciado de las bandas de los semiconductores del tipo p y del tipo n. - - -

20. Para el diodo fotoquímico p-n homotípico, las afinidades electrónicas de los semiconductores del tipo p y del tipo n son aproximadamente iguales. Esto conduce a: - - -

$$E_g = \frac{\Delta G}{nF} + \eta_c(p) + \eta_a(n) + iR + V_H \quad (3)$$

Así, la energía neta es en este caso igual al espaciado de las bandas. - - - - -

Para la descomposición de H<sub>2</sub>O: - - - - -



- 5. en que  $\Delta H$  (cambio de entalpía de la reacción) = +68,32 kcal/mol = 2,96 eV
- $\Delta G = +56,69$  kcal/mol = 2,46 eV y
- $\Delta G/nF = 2,46/2 = 1,23$  eV.

- 10. Así, dos pares de electrones-vacíos electrónicos, cada uno con una energía de 1,23 eV, pueden satisfacer las necesidades de energía libre de la Ecuación (4). Esto significa que por lo menos dos fotones pueden participar en la descomposición de una molécula de agua. El funcionamiento de un diodo p-n conduce a una participación efectiva de más de 2 fotones. Por lo tanto, los diodos fotoquímicos actúan como dispositivos convertidor-elevador de energía y permiten la descomposición del agua por medio del uso de luz visible; normalmente, se requiere luz ultravioleta (2.430 Å) para fotolizar agua en un sistema homogéneo. - - - - -
- 15.

A. Configuraciones de los diodos fotoquímicos

- 20. 1. Diodos fotoquímicos del tipo Schottky

El diodo fotoquímico del tipo Schottky de la invención comprende un semiconductor apropiadamente adultera-

- do (del tipo n o del tipo p), un contacto óhmico con el semiconductor y un contacto metálico con el contacto óhmico, teniendo el contacto metálico un alto rendimiento para la transferencia de carga (electrón o vacío electrónico) a la matriz de reaccionantes. Opcionalmente, puede colocarse un bordón aislante en la superficie del diodo entre el semiconductor y el metal para mejorar adicionalmente el rendimiento. El espaciado de banda del semiconductor debe estar proporcionado con el balance de energías indicado en la Ecuación (1).
5. El espaciado mínimo de banda es igual al cambio de energía libre por electrón,  $\Delta G/nF$ , para la reacción química deseada. Para la descomposición de  $H_2O$ ,  $\Delta G/nF = 1,23$  eV, la gama de espaciados de bandas es por ello de unos 1,3 a 3 eV. El último representa el límite superior para la absorberencia solar significativa. - - - - -
- 10.
- 15.

Una representación esquemática de una porción de un diodo fotoquímico 32 del tipo Schottky (que no está a escala), suspendido en una matriz 33 de reaccionantes, se ilustra en la Fig. 3. Una capa semiconductor 34 apropiadamente adulterada está provista de un contacto óhmico 35 en una cara de la capa semiconductor. Una capa metálica 36 está formada sobre el contacto óhmico. La distancia entre el contacto óhmico y la superficie frontal 37 del diodo se hace lo menor posible, pero proporcionada con el lograr suficiente absorción óptica en la capa semiconductor. El semiconductor puede fabricarse a partir de un solo cristal, a partir de ma

20.

25.

- terial policristalino o a partir de material amorfo y puede ser de conductividad del tipo p o del tipo n. La absorción de la luz 38 en la capa semiconductor crea electrones y va cíos electrónicos (no ilustrados). Para los semiconductores del tipo n, los electrones se mueven a través del contacto 5. óhmico hacia la capa metálica donde son inyectados, a través de la intercara 39 metal/matriz, en la matriz de reaccionantes para producir una reacción de reducción (tal como desprendimiento de  $H_2$ ). Los vacíos electrónicos son inyectables, a 10. través de la intercara 37 semiconductor/matriz, la matriz de reaccionantes para producir una reacción de oxidación (tal como formación de  $O_2$  o  $H_2O_2$ ). Las circulaciones de car ga se invierten para semiconductores del tipo p. En los casos en que el contacto óhmico cataliza el desprendimiento de 15. hidrógeno, el contacto óhmico y la capa metálica son materia les idénticos. El indio metálico sobre CdS es un ejemplo de tal material. En la práctica, se suspende un conjunto de los diodos fotoquímicos en la matriz de reaccionantes. - - - -

- En la Fig. 4 se ilustra otra variación del diodo 20. fotoquímico del tipo Schottky. El dispositivo 41 trabaja cuando es iluminado por la luz 42 desde cualquier dirección. El dispositivo comprende un cuerpo con un núcleo interno 43, substancialmente esférico, de material semiconductor, sobre el que están formadas porciones regulares o irregulares 44, 25. aisladas las unas de las otras. Las porciones 44 comprenden una capa 45 en contacto óhmico con el semiconductor 43 y so

bre esta capa está depositada una capa metálica 46. En casos especiales, el contacto óhmico y la capa metálica son de materiales idénticos, como se ha expuesto anteriormente. Esta configuración puede también invertirse, de modo que el núcleo interno contenga un metal sobre el que están depositadas porciones aisladas que comprenden una capa semiconductora depositada sobre una capa de contacto óhmico. Las áreas relativas de las porciones semiconductoras y metálicas del dispositivo están optimizadas para producir la absorción óptica máxima en la porción semiconductora y la resistencia mínima al desprendimiento de  $H_2$  en la porción metálica. - - - - -

2. Diodos fotoquímicos de tipo p-n

El diodo fotoquímico del tipo p-n de la invención comprende un semiconductor del tipo p apropiadamente adulterado, con un contacto óhmico, y un semiconductor del tipo n apropiadamente adulterado, con un contacto óhmico, que están íntimamente unidos o pegados uno a otro por medio de los respectivos contactos óhmicos. Opcionalmente, puede colocarse un bordón aislante en la superficie del diodo entre los semiconductores del tipo p y del tipo n para mejorar adicionalmente el rendimiento del diodo. Los semiconductores del tipo p y del tipo n pueden ser del mismo material, excepto por lo que se refiere a las diferencias de las impurezas que los adulteran para producir los diferentes tipos de conductividad (diodo fotoquímico p-n homotípico). Alternativamente, los semiconductores del tipo p y del tipo n pueden ser de ma

teriales diferentes (diodo fotoquímico p-n heterotípico). - -

5. Los espaciados de bandas de los dos semiconductores deben estar proporcionados con los requisitos del balance de energías indicados en la Ecuación (2). El requisito mínimo de espaciado de bandas es que la suma de los espaciados de las bandas de ambos semiconductores sea igual al cambio de energía libre por electrón,  $\Delta G/nF$ , para la reacción química deseada. Para la descomposición de  $H_2O$ ,  $\Delta G/nF = 1,23$  eV. Por lo tanto, la suma de los espaciados de las bandas oscila entre unos 1,3 y 6,0 eV. - - - - -

10. En las Figs. 5A y 5B se ilustran, en sección transversal, porciones de dos tipos de diodos fotoquímicos p-n (no están a escala). En la Fig. 5A, se ilustra una configuración "cara contra cara" de diodo 50, en que la luz 51 incide sobre el diodo desde una dirección. En la Fig. 5B, se ilustra una configuración "apilada" de diodo 58, en que la luz 51 incide sobre el diodo desde direcciones opuestas. En ambos casos, el diodo está suspendido en una matriz 52 de reaccionantes. Se provee un semiconductor 53 del tipo p con un contacto óhmico 54 y se provee un semiconductor 55 del tipo n con un contacto óhmico 56. Los dos contactos óhmicos están opcionalmente conectados a través de un contacto metálico 57 que sirve de soporte para la configuración cara contra cara. La distancia entre los contactos óhmicos 54 y 56 y las superficies frontales iluminadas de los semiconductores 53 y 55 se hacen lo menores posible, pero proporcionadas con la suficien

15.

20.

25.

- re absorción óptica en las capas semiconductoras. La configuración apilada representada en la Fig. 5B deriva de la configuración de cada contra cara representada en la Fig. 5A por transformaciones topológicas que conservan los requisitos de iluminación simultánea de las regiones del tipo p y del tipo n del diodo y la distancia mínima entre las superficies de los contactos óhmicos y las superficies frontales iluminadas de los semiconductores del tipo p y del tipo n. -
- 5.

- Puede constituirse también un diodo substancialmente esférico, como diodo fotoquímico p-n, de forma tal que el dispositivo trabaje cuando sea iluminado desde cualquier dirección. Con referencia a la Fig. 4, el núcleo interno 43 puede comprender un semiconductor del tipo p (o n) mientras que las porciones 44 pueden comprender semiconductores del tipo n (o p) que están conectadas al núcleo interno a través de dos capas de contactos óhmicos (no ilustrados), realizando cada capa contacto óhmico con cada uno de los dos tipos de semiconductores. Puede utilizarse una capa metálica (no ilustrada) para conectar los contactos óhmicos. - - - -
- 10.
- 15.

20.                   B. Naturaleza de la matriz de reaccionantes

La matriz de reaccionantes en la que están suspendidos los diodos fotoquímicos determina las reacciones fotoquímicas resultantes cuando los diodos fotoquímicos se iluminan con luz. Las reacciones pueden ser endoérgicas, tales

- como la descomposición fotolítica del agua en  $H_2$  más  $O_2$  y la descomposición fotolítica del sulfuro de hidrógeno en  $H_2$  más sulfuro de valencia cero, o pueden ser exoérgicas, tales como la reacción catalítica de agua más etileno para dar  $H_2$  más etilenglicol. La matriz de reaccionantes puede ser una sola fase de reaccionantes sólidos, líquidos o gaseosos, o un sistema multifase que contenga dos o más fases. La conductividad de la matriz de reaccionantes debe ser mayor de unos  $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a fin de proveer una baja pérdida óhmica en la matriz y un alto rendimiento de conversión. - - - - -
- 5.
- 10.

- Otro requisito importante de la matriz de reaccionantes es que los reaccionantes de la matriz tengan niveles de energía eficaces que queden entre los espaciados de las bandas del semiconductor (tipo Schotkky) o los semiconductores (tipo p-n) del diodo fotoquímico. Esto es necesario para que el electrón fotogenerado pueda ser transferido desde la parte semiconductor p (o metálica) del diodo hacia la matriz de reaccionantes y para que el vacío electrónico fotogenerado pueda ser transferido desde la parte semiconductor n del diodo hacia la matriz de reaccionantes, quedando atrapados los electrones y los vacíos electrónicos en los correspondientes niveles de reducción y de oxidación de los reaccionantes químicos constituyentes de la matriz. - - - - -
- 15.
- 20.

C. Sistemas reactores basados en diodos fotoquímicos

25. La Fig. 6 es una vista en sección transversal de

un reactor 61 del tipo tubo que emplea diodos fotoquímicos para la descomposición de agua en  $H_2$  más  $H_2O_2$  utilizando radiación solar en combinación con concentradores solares. Un tubo transparente 62 está situado en el foco de una cuba co lectora 63 de concentración. Por el tubo circula un electro lito 64 que contiene un conjunto de diodos fotoquímicos sus pendidos 65. La luz 66 del sol, recogida y concentrada sc bre el tubo por el concentrador, y también la que choca di réctamente sobre el tubo, es absorbida por los diodos fotoquímicos. En el tubo se producen tanto  $H_2$  como  $H_2O_2$  y se se paran por métodos convencionales después de que salgan de la sección de irradiación solar. Los diodos fotoquímicos quedan impedidos de salir del reactor de tubo por membranas (no ilustradas) que permiten el paso de los líquidos y los gases pero no el de los diodos fotoquímicos. Se añade electrolito nuevo cuando es necesario para rellenar el electrolito consu mido. - - - - -

El reactor de tipo tubo con concentradores solares del tipo cuba puede ser substituido por un reactor esférico situado en la parte superior de una torre situada en el foco de una serie de helioestatos que están ubicados en el suelo que rodea a la torre. Este tipo general de sistema de energía solar ha sido descrito previamente por A.F. Hildebrandt y L.L. Vant-Hull en el Vol. 18, Solar Energy, pp. 31-41 (1976) y se utiliza para generar calor en un fluido de traba jo. La adición de diodos fotoquímicos al fluido de trabajo

origina así la generación de hidrógeno, además de calor. - -

- Los dos sistemas descritos anteriormente, en que se añaden diodos fotoquímicos al fluido de trabajo ya sea de un colector solar del tipo tubo o de un colector solar del tipo torre, representan un esquema de conversión de energía solar híbrido y cíclico en el que la radiación solar es convertida en energía química y térmica. Tal sistema híbrido tiene la ventaja de un alto rendimiento de conversión y de un almacenaje interno de energía. Un esquema de bloques de tal siste
5. ma híbrido, que emplea por ejemplo un fluido acuoso de tre-
10. bajo, se utiliza para generar tanto combustible gaseoso (hidrógeno) como electricidad (a partir de fluidos calientes). Un reactor solar 70 sirve para recoger y concentrar la radiación solar 71 en un fluido de trabajo, por ejemplo agua, que contiene los diodos fotoquímicos (no ilustrados). El reactor
15. solar puede ser de varios diseños, incluyendo el tipo de torre de energía o el colector de tipo cuba. La corriente 73 de salida del reactor solar contiene  $H_2O$  y/o vapor de agua,  $H_2$  caliente y  $H_2O_2$  caliente, que se ha establecido por me-
20. dios convencionales. Esta corriente a alta temperatura se hace pasar a través de un generador térmico 74 de energía, tal como por ejemplo una turbina de vapor, para generar elec
25. tricidad (flecha inferior del bloque 74). La corriente 75 de salida del generador térmico de energía contiene  $H_2O$ ,  $H_2$  y  $H_2O_2$  enfriados. El  $H_2$  y el  $O_2$  se recuperan y se separan de esta corriente por métodos convencionales en el separador

76 de  $H_2$  y en el conversor y separador 77 de  $O_2$ , respectivamente. La corriente 78 de salida de los separadores de gas contiene fluido de trabajo frío, que se combina con fluido nuevo 79 de relleno, y se realimenta al reactor solar 70.

5. Si se desea, se recupera también todo el  $H_2O_2$  que se genere, por medios convencionales (no ilustrados). - - - - -

10. Un proceso alternativo para hacer trabajar el sistema híbrido de conversión de energía fotoquímica-fototérmica es formar y separar inmediatamente  $H_2$  y  $O_2$  en el reactor solar por medios convencionales, por ejemplo utilizando membranas selectivas. Así, en la Fig. 7, el  $O_2$  se sacaría del reactor solar y la corriente 73 de salida contendría sólo  $H_2O$  caliente y/o vapor de agua y  $H_2$  caliente y no sería necesario el conversor y separador 77 de  $O_2$ . - - - - -

15. La Fig. 8 ilustra una vista en sección transversal de un sistema de conversión de energía solar para la generación de  $H_2$  a partir de una porción de una gran masa de agua, tal como un lago o un océano, utilizando diodos fotoquímicos. Una membrana 80, permeable al agua e impermeable a los diodos, sirve para confinar un conjunto de diodos fotoquímicos 81 en un delgado elemento 82 de volumen de la superficie de la masa 83 de agua. Una película transparente y polimérica 84 cubre el elemento de volumen y define un espacio 85 en el que se recoge  $H_2$ . La radiación solar 86 atraviesa la película polimérica y es absorbida en los diodos fotoquímicos. El  $H_2$  producido se separa por medios convencionales (no
- 20.
- 25.

ilustrados) y se recoge y almacena bajo la cubierta polimérica. La membrana mantiene los diodos fotoquímicos dentro del elemento de volumen y permite el paso continuo de agua nueva hacia el interior del volumen y la salida de todo  $H_2O_2$  producido del elemento de volumen para mantener un estado de equilibrio. - - - - -

Ejemplos

10. El principio del diodo fotoquímico se describe para tres sistemas: n-GaP/Pt en 0,2M  $H_2SO_4$  0,2N, n- $TiO_2$ /P-Gap en  $H_2SO_4$  0,2N y n-Cds/Pt en NaOH/S<sup>-</sup> 1N. Los dos primeros sistemas demuestran el funcionamiento de diodos del tipo Schotkky y del tipo p-n para descomponer  $H_2O$ ; el tercer sistema demuestra la descomposición de  $H_2S$  por medio de un diodo del tipo Schotkky. - - - - -

15. Los diodos del tipo Schottky se construyeron evaporando primero contactos metálicos (óhmicos) sobre los cristales, a lo que siguió la aplicación de una capa de Pt por medio de chisporroteo o pegado (mediante cemento de plata-epóxido). La inmersión del diodo en el respectivo electrolito y la exposición de la cara del semiconductor a la luz del sol o a luz del sol simulada por una lámpara de xenón originó un vigoroso desprendimiento de  $H_2$  desde la superficie de Pt. El desprendimiento de  $H_2$  podía también obtenerse con sólo el contacto óhmico, pero el caudal de desprendimiento no era tan rápido como con Pt. - - - - -

El diodo p-n se construyó a partir de monocristales de n-TiO<sub>2</sub> y p-GaP pegados conjuntamente a través de contactos óhmicos con cemento de plata-epóxido. La iluminación de ambas caras de la estructura de emparedado originó la formación de H<sub>2</sub> y una combinación de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en los cristales del tipo p y del tipo n, respectivamente. Sin embargo, el caudal de formación de gas en este sistema fué muy lento, debido al bajo rendimiento de conversión de este sistema particular de diodo. - - - - -

10. A. Diodos fotoquímicos en reacciones fotolíticas endoérgicas

Ejemplo 1.- Se construyó un diodo fotoquímico del tipo Schotkky para el desprendimiento de hidrógeno, a partir de GaP del tipo n y de platino metálico. Una laminilla monocristalina de GaP, orientada en la dirección (111), adulterada con azufre para producir una conductividad del tipo n de 10 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> y que tenía un espesor de 1 mm y un área en sección transversal de 0,6 cm<sup>2</sup>, se pulió con 0,3 μm de abrasivo a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y entonces se mordentó durante 5 min a 60°C en una disolución compuesta por 1 parte de H<sub>2</sub>O, 1 parte de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 3 partes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se formó un contacto óhmico en la cara de Ga por depósito con evaporación de 3.000 Å de una aleación de 2% de Si-98% de Au y luego por tratamiento térmico del cristal de GaP en H<sub>2</sub> a 600°C durante 10 minutos. Se depositó sobre el contacto óhmico una película de Pt, de un espesor de 4.000 Å, mediante chisporroteo con corriente continua a partir de un blanco de Pt. Cuando este

5. diodo fotoquímico se suspendió en  $H_2SO_4$  0,2N y la cara del GaP se iluminó con luz de sol simulada o natural, se desprendió vigorosamente  $H_2$  gaseoso procedente de la cara de Pt. El rendimiento de conversión de energía del desprendimiento de  $H_2$  era la conversión de aproximadamente 10% de la radiación solar incidente. - - - - -

10. Ejemplo 2.- Se construyó un diodo fotoquímico del tipo Schottky como en el Ejemplo 1, excepto que se formó un bordón aislante de epóxido alrededor del borde exterior del diodo entre las caras de GaP y de Pt. Esto originó un mayor caudal de desprendimiento de  $H_2$ . - - - - -

15. Ejemplo 3.- Se construyó un diodo fotoquímico del tipo Schottky como en el Ejemplo 2, excepto que una hoja de Pt de un espesor de una milésima de pulgada (aprox., 0,025 mm) se pegó al contacto óhmico para formar el diodo. El rendimiento del desprendimiento de  $H_2$  fué substancialmente igual que en el Ejemplo 2. - - - - -

20. Ejemplo 4.- Se construyó un diodo fotoquímico del tipo Schottky como en el Ejemplo 2, excepto que no se formó capa de Pt sobre la capa de Si-Au. Por lo tanto, el contacto óhmico servía también como cara de desprendimiento de  $H_2$ . El caudal de desprendimiento de  $H_2$  fué, en este caso, inferior. -

Ejemplo 5.- Se construyó un diodo fotoquímico del tipo p-n, para la descomposición de agua en  $H_2$  y  $O_2$ , a partir de  $TiO_2$

de tipo n y GaP de tipo p. Una pastilla monocristalina de rutilo  $\text{TiO}_2$  de tipo n, con el eje c en el plano de la pastilla y que tenía un espesor de 1 mm y un área en sección transversal de  $0,5 \text{ cm}^2$ , se redujo en 1 atm de  $\text{H}_2$  a  $800^\circ\text{C}$  durante 5 min para producir una conductividad de  $0,3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . El cristal se mordentó en agua regia a  $60^\circ\text{C}$  durante 3 min y se depositó entonces por evaporación una capa de indio de un espesor de  $3.000 \text{ \AA}$  sobre una cara del cristal de  $\text{TiO}_2$  para formar un contacto óhmico. - - - - -

10. Una pastilla monocristalina de GaP del tipo p, orientada en la dirección (110), adulterada con Zn para producir una conductividad del tipo p de  $3,0 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , y que tenía un espesor de 0,8 mm y un área en sección transversal de  $0,5 \text{ cm}^2$ , se pulió con abrasivo a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $0,3 \mu\text{m}$  y luego se mordentó durante 5 min a  $60^\circ\text{C}$  en una disolución compuesta por 1 parte de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 parte de  $\text{H}_2\text{O}$  y 3 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se formó entonces un contacto óhmico sobre una cara por evaporación de  $3000 \text{ \AA}$  de una aleación de 1% de Zn-99 de Au, recubriéndose esta capa con  $1 \mu\text{m}$  de oro y tratándose entonces térmicamente el cristal de GaP en  $\text{H}_2$  a  $600^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. - - - - -

Entonces el cristal de  $\text{TiO}_2$  n y el cristal de GaP p se pegaron conjuntamente con plata-epóxido para formar un diodo fotoquímico del tipo p-n que tenía un espesor total de unos 2 mm y un área en sección transversal de unos  $0,5 \text{ cm}^2$ .

25.

Se colocó un bordón aislante de adhesivo epóxido alrededor del borde exterior del diodo en la unión entre las secciones de los cristales GaP y  $TiO_2$  n. - - - - -

5. Cuando este diodo se suspendió en  $H_2SO_4$  0,2N y ambos lados del diodo se iluminaron con luz del sol simulada, se desprendió  $H_2$  gaseoso de la cara de GaP p y se desprendió una mezcla de  $O_2$  y  $H_2O_2$  de la cara de  $TiO_2$  n. El rendimiento del desprendimiento de  $H_2$  fué de unos 0,3%. - - - -

- Ejemplo 6.- Se construyó un diodo fotoquímico del tipo Schottky para la descomposición de  $H_2S$  en  $H_2$  y S a partir de CdS del tipo n y Pt metálico. Una laminilla monocristalina de CdS que tenía una conductividad de  $2\text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , un espesor de 1 mm y un área en sección transversal de  $0,5\text{ cm}^2$ , se mordentó en HCl concentrado y frío durante 1 min; se formó entonces un contacto óhmico en una cara de la laminilla por evaporación de  $3.000\text{ \AA}$  de indio y tratamiento térmico del cristal en  $H_2$  a  $200^\circ\text{C}$  durante 5 min. Se depositó una película de Pt con un espesor de  $4.000\text{ \AA}$  sobre el contacto óhmico por chisporroteo con corriente continua a partir de un blanco de Pt. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Cuando este diodo se suspendió en una disolución que contenía NaOH 1M y  $Na_2S$  1M y se iluminó con luz del sol natural o simulada, se desprendió vigorosamente  $H_2$  gaseoso de la cara de Pt. Se formó un tipo de azufre de valencia cero en la cara de CdS, en forma de ión polisulfuro. Esto lo

demostró el cambio gradual de color de la disolución que pasó de incolora a amarilla a medida que aumentaba el contenido de azufre de valencia cero. El  $\text{Na}_2\text{S}$  se formó por paso de  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso a la disolución de  $\text{NaOH}$ . El rendimiento del desprendimiento de  $\text{H}_2$  fué de unos 7%. - - - - -

5.

Ejemplo 7.- Se construyó un diodo fotoquímico del tipo Schottky como en el Ejemplo 6, excepto que una hoja de 1 milésima de pulgada (aprox. 0,025 mm) de Pt se pegó a un contacto óhmico de indio para formar la estructura del diodo. El rendimiento del desprendimiento de  $\text{H}_2$  fué de unos 7%. - - - - -

10.

Ejemplo 8.- Se construyó un diodo fotoquímico del tipo Schottky como en el Ejemplo 6, excepto que se formó un bordón aislante de adhesivo epóxico alrededor del borde del diodo entre las secciones de CdS y de Pt. Esto originó un mayor volumen de desprendimiento de  $\text{H}_2$ . - - - - -

15.

Ejemplo 9.- Se construyó un diodo fotoquímico del tipo Schottky por deposición de una delgada película policristalina de CdS, que tenía un espesor de 30  $\mu\text{m}$  y una conductividad de unos  $10^{-2} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , sobre una película de  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  conductor. Se depositó también una película de Pt sobre la película de  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  contigua a la película de CdS. La iluminación de la película de CdS con luz de sol natural o simulada originó el desprendimiento de  $\text{H}_2$  desde la película de Pt y la formación de polisulfuro en la película de CdS. - - - - -

20.

5. Ejemplo 10.- Un conjunto de diodos fotoquímicos del tipo Schottky, que comprendían un cuerpo semiconductor apropiadamente adulterado de GaP de tipo n y una capa de platino metálico íntimamente unida al mismo, se suspendió en un electrolito que tenía una conductividad de por lo menos unos  $10^{-1} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Con la exposición del conjunto suspendido de diodos fotoquímicos a la radiación solar se desarrolló  $\text{H}_2$ .

10. Ejemplo 11.- Se suspende un conjunto de diodos fotoquímicos del tipo p-n en un electrolito que tiene una conductividad de unos  $10^{-4} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Los diodos comprenden un cuerpo semiconductor apropiadamente adulterado de  $\text{TiO}_2$  del tipo n provisto de un contacto óhmico de indio metálico y un cuerpo semiconductor apropiadamente adulterado de GaP del tipo p provisto de un contacto óhmico de una aleación de Zn-Au. Los  
15. contactos óhmicos están íntimamente unidos entre sí. Con la exposición del conjunto suspendido de diodos químicos a la radiación solar se desprende  $\text{H}_2$ . - - - - -

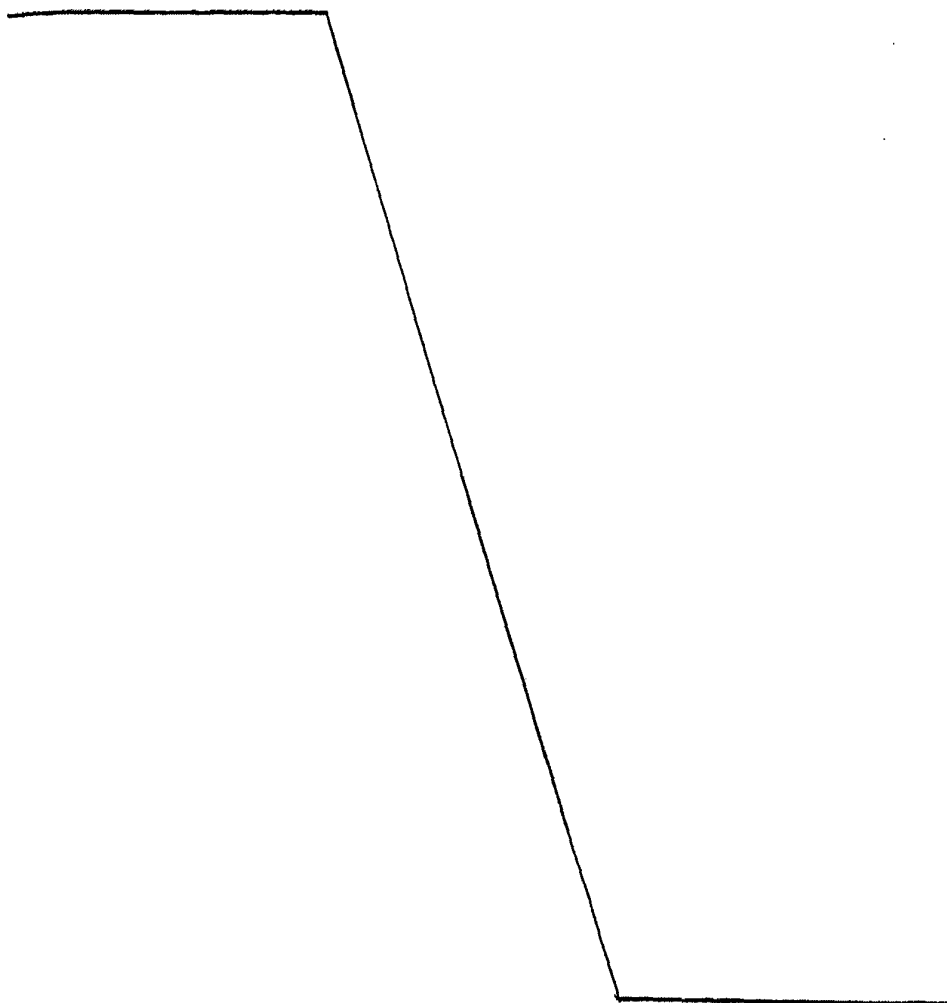
B. Diodos fotoquímicos en reacciones fotocatalíticas exoérgicas

20. Ejemplo 12.- Se construye un diodo fotoquímico del tipo p-n como en el Ejemplo 5. Entonces el diodo fotoquímico se suspende en un sistema de dos fases compuesto por agua y etileno. La iluminación de ambas caras del diodo con luz del sol origina el desprendimiento de  $\text{H}_2$  desde la cara de GaP p y la formación de etilenglicol en la cara de  $\text{TiO}_2$  n. - - - - -

Ejemplo 13.- Se construye un diodo fotoquímico del tipo p-n como en el Ejemplo 5, excepto que el diodo se suspende en una mezcla de dos fases de disolución de HCl y etileno. Se producen hidrógeno y dicloruro de etileno con la exposición del diodo a la luz del sol. - - - - -

5.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de conversión de energía, para convertir energía óptica en energía química, con objeto de estimular una reacción química en una matriz de reaccionantes químicos, caracterizado porque comprende suspender un conjunto de diodos fotoquímicos independientes en la matriz de reaccionantes e iluminar los diodos con energía óptica, comprendiendo cada uno de los diodos dos porciones, una primera porción que comprende por lo menos un material semiconductor apropiadamente adulterado de un tipo dado de conductividad y provisto de un contacto óhmico y una segunda porción que comprende o bien metal que está unido a dicha primera porción a través de dicho contacto óhmico o bien por lo menos un material semiconductor apropiadamente adulterado de un tipo de conductividad opuesto al de dicha primera porción, provisto de un contacto óhmico y unido a dicha primera porción a través de ambos de dichos contactos óhmicos. - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, particularmente procedimiento cíclico para convertir energía solar en energía química y energía térmica, caracterizado por que comprende, - - - - -
- 20.

suspender un conjunto de diodos fotoquímicos independientes en una matriz líquida, comprendiendo los diodos fotoquímicos dos porciones, una primera porción que compren

de por lo menos un material semiconductor apropiadamente adulterado de un tipo dado de conductividad y provisto de un contacto óhmico y una segunda porción que comprende o bien metal que está unido a dicha primera porción a través de dicho contacto óhmico o bien por lo menos un material semiconductor apropiadamente adulterado de un tipo de conductividad opuesto al de dicha primera porción, provisto de un contacto óhmico y unido a dicha primera porción a través de ambos de dichos contactos óhmicos, - - - - -

10. exponer los diodos fotoquímicos y una matriz líquida a radiación solar concentrada, - - - - -

formar combustible gaseoso a partir de la matriz líquida y material de matriz no reaccionado a alta temperatura, - - - - -

15. convertir el contenido térmico del material de matriz a alta temperatura en electricidad por medio de un generador térmico de energía y producir material de matriz enfriado, - - - - -

20. recuperar el combustible gaseoso del material de matriz enfriado, - - - - -

añadir matriz líquida nueva al material de matriz enfriado y - - - - -

reciclar el material de matriz para la reexposi-

ción a la radiación solar concentrada. - - - - -

3.- "PROCEDIMIENTO DE CONVERSION DE ENERGIA". - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de ocho figuras que la ilustran.

5.

BARCELONA, 1 SET. 1978  
P. A. M. CURELL SUÑOL




FIG. 1

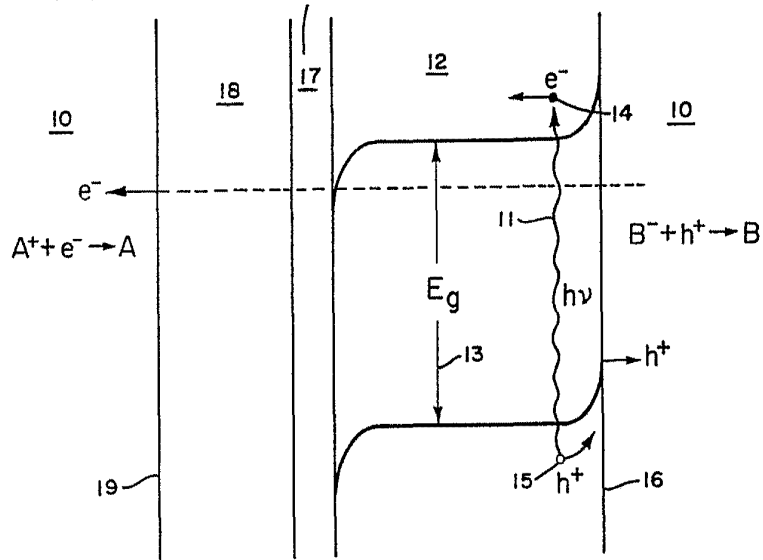
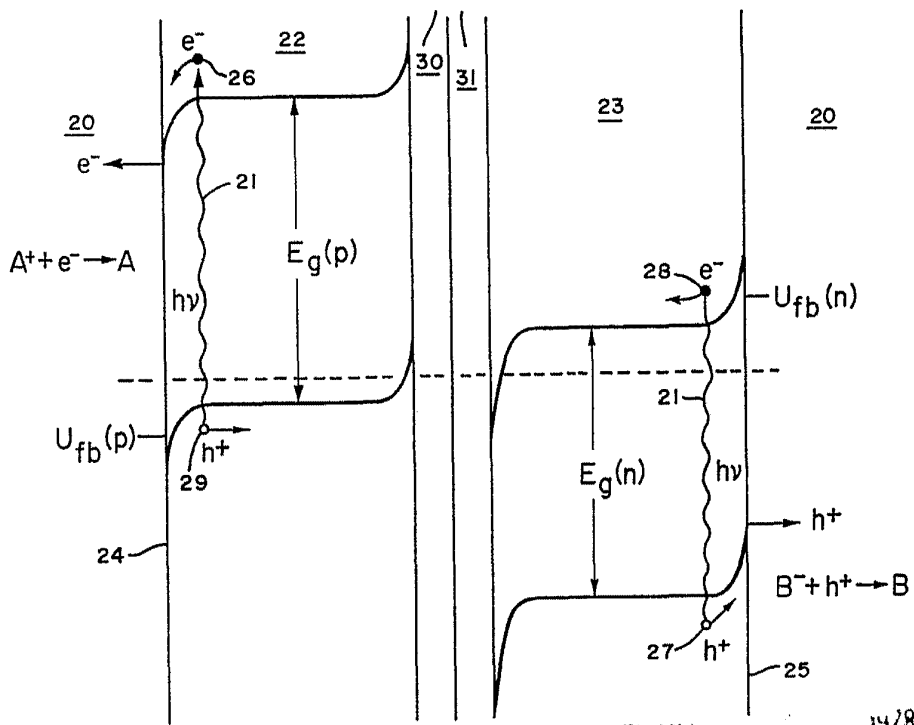


FIG. 2



B. SCFLONA, 1978  
 P. A. M. CURELL SUÑOL

*[Handwritten signature]*

FIG. 3

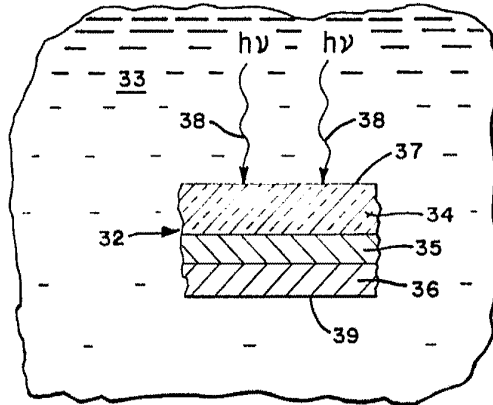


FIG. 4

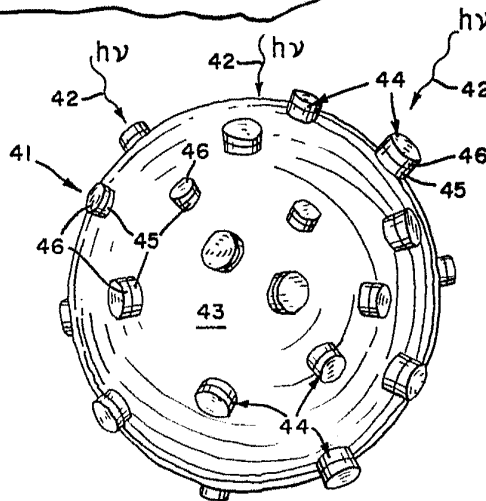
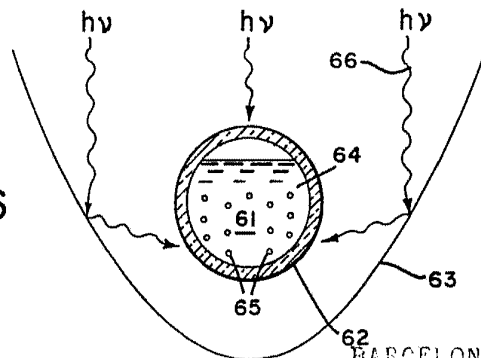


FIG. 6



BARCELONA, 1 1978  
P. A. M. CURELL SUÑOL

FIG. 5A

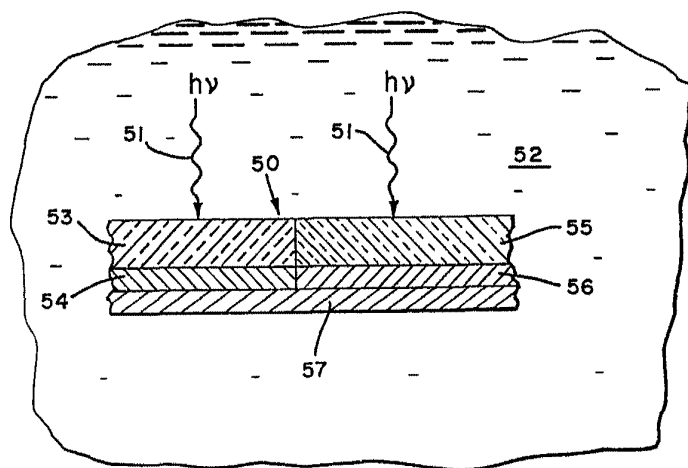
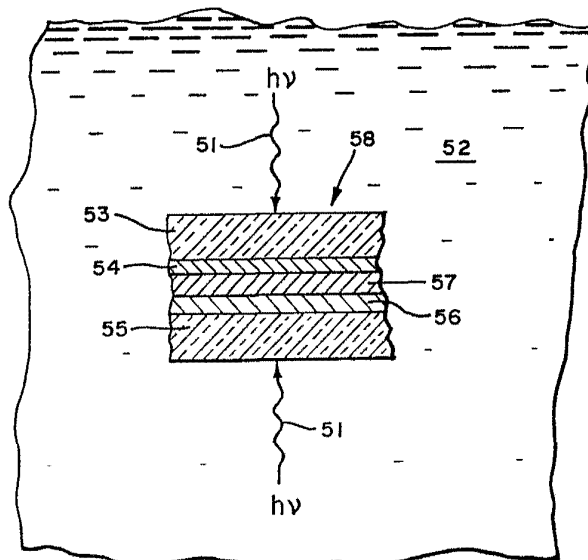


FIG. 5B



CELONA, 1 SEPT. 1978  
P. A. M. CURELL SUÑOL

FIG. 7

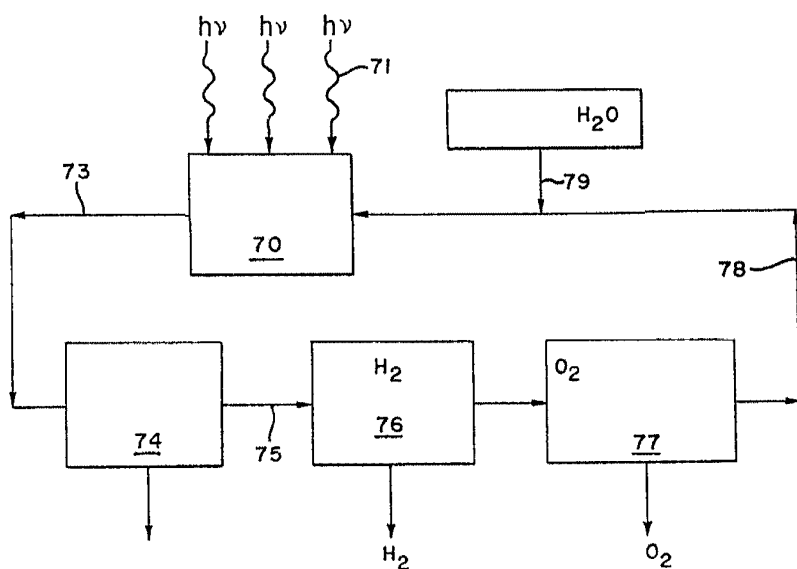
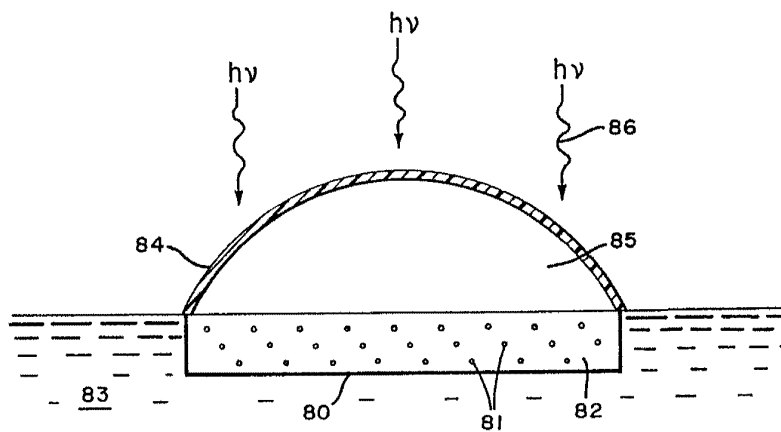


FIG. 8



BARCELONA, 1 JULI. 1978  
 P. A. M. CURELL SUÑOL

*Curell*