



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2005 00971**

(22) Data de depozit: **21.11.2005**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2011** BOPI nr. 9/2011

(41) Data publicării cererii:
28.09.2007 BOPI nr. 9/2007

(73) Titular:

- **STOICOVICIU IOAN CORNEL**,
STR. GEORGE COȘBUC, NR. 5, AP. 54,
BAIA MARE, MM, RO;
- **STOICOVICI DINU IOAN**,
STR. MESTEACĂNULUI NR. 5,
TĂUȚII DE SUS, MM, RO;
- **PAȘCA CORNELIA SERENA**,
BD. BUCUREȘTI NR. 6, AP. 8, BAIA MARE,
MM, RO

(72) Inventatori:

- **STOICOVICIU IOAN CORNEL**,
STR. GEORGE COȘBUC, NR. 5, AP. 54,
BAIA MARE, MM, RO;
- **STOICOVICI DINU IOAN**,
STR. MESTEACĂNULUI NR. 5,
TĂUȚII DE SUS, MM, RO;
- **PAȘCA CORNELIA SERENA**,
BD. BUCUREȘTI NR. 6, AP. 8, BAIA MARE,
MM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

RO 125542 A2; RO 117973 B1;
JP 2004/ 315933 A; US 2005/126924 A1

(54) CELULĂ INTENSIVĂ DE ELECTROLIZĂ A APEI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o celulă intensivă de electroliză a apei, constând într-o placă mediană de grafit poros, mărginită de o parte și alta de o placă de grafit poros, conținând pulbere de cupru, și o placă de grafit poros cu pulbere din fier activ, un contact anodic și un contact catodic cu rol de grilă pentru realizarea unui potențial de încărcare nul, niște plăci de sticlă poroasă cu diametrul orificiului de 90...150 μ și în care este fixat un conductor ionic solid, constituit din Ag_4I_4RbI sau Ag_4I_4KI , o placă anodică din sticlă poroasă având, în interiorul porilor, o depunere Cu_2O și argint aurit, o placă catodică din sticlă poroasă având, în interiorul porilor, o depunere de $Ni-Pd$, niște conductori pentru curent anodic și catodic, un tub de alimentare cu apă, o cameră de colectare a oxigenului, o cameră de colectare a hidrogenului, o cameră de reținere a picăturilor de apă antrenate de oxigen, și o conductă pentru recircularea apei rezultate în procesul de electroliză.

Revendicări: 5
Figuri: 9

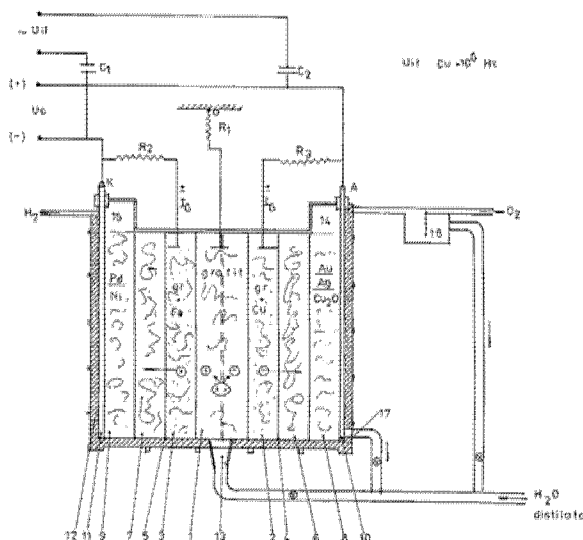


Fig. 9



1 Invenția se referă la o celulă intensivă de electroliză a apei.

2 Se cunosc azi instalații de electroliză a apei cu electroliți acizi (H_2SO_4) sau bazici
3 (NaOH), prin care se obține hidrogenul la catod și oxigenul la anod ca rezultat al unui proces
4 electrochimic redox secundar în care, de fapt, se execută electroliza acidului sulfuric sau a
5 hidroxidului de sodiu sau de potasiu (D. Săndulescu și colectivul, *Manualul inginerului
chimist*, Ed. Tehnică, București 1972, p. 492), cum de asemenea se cunosc instalații de
6 electroliză a apei în electroliți specifici [$Ca(OH)_2$], sau cu celule cu membrană, schimbătoare
7 de ioni. În toate cazurile, sunt conduse procese de electroliză cu randamente de curent
8 reduse (sub 35%) și cu costuri ridicate.

9 Deficiențele semnalate în electroliza apei sunt legate în primul rând de necesitatea
10 corecției permanente a concentrației electrolitului, fapt care introduce necesitatea utilizării
11 unui circuit secundar, care necesită instalație și consum energetic suplimentar, iar în al
12 doilea rând polarizarea manifestată mai intens la catod, mai diminuat la anod, pe seama
13 depunerilor gazoase pe plăcile electrozilor, obligă aplicarea unei diferențe de potențial la
14 curentul electric continuu în plus, condiționând un randament de curent scăzut. În al treilea
15 rând, imperios necesar să se aplice membrane schimbătoare de ioni pentru separarea zonei
16 anodice de cea catodică. Aceste membrane împreună cu electrolitul determină un anumit
17 schimb ionic și o viteză de migrare a ionilor cu viteze constante, influențate în măsură redusă
18 de diferiți parametri capabili să mărească aceste viteze, astfel încât toate acestea
19 influențează volumul celulei de electroliză, energia electrică utilizată și complexitatea
20 instalației care este determinată în plus și de modul, relativ impropriu, de alimentare cu apă
21 în raport cu direcția de desfășurare a procesului de electroliză, astfel încât în multe procese
22 industriale în care hidrogenul este utilizat ca sursă de materie primă, se preferă să se
23 recurgă la alte procese decât cel al electrolizei. Menționăm cerințele impetuoase, crescânde
24 de hidrogen pe plan mondial, în ideea extinderii utilizării lui tot mai frecvente, în calitate de
25 combustibil ideal, cu aport tot mai accentuat în industria automobilistică, dar și în viitoarele
26 centrale termo-electrice de fuziune nucleară, este deci evidentă necesitatea unei soluții de
27 producție majoră a acestui element.

28 Cererea de brevet a **2004 00894** se referă la un procedeu și o instalație de electroliză
29 pentru rafinarea electrolitică a metalelor, depuneri galvanice și acoperiri electrolitice.
30 Instalația de electroliză, dezvoltată în cererea de brevet de invenție, conține o celulă de
31 electroliză prevăzută cu anod și catod, generator de curent continuu, generator de curent
32 alternativ de înaltă frecvență și condensatoare și se caracterizează prin aceea că, între
33 anodul (A) și catodul (K) este dispusă o grilă (G) constituită dintr-o plasă din sârmă de oțel
34 inox cu grosimea de 0,1 mm și cu ochiuri de 3 mm, plasa de sârmă fiind montată pe un cadru
35 rigid tot din oțel inox, având lungimea și înălțimea identice cu cele ale anodului (A) și
36 catodului (K).

37 Din brevetul **RO 117973 B1**, sunt cunoscute un procedeu și o instalație pentru
38 electroliza apei. Instalația pentru electroliza apei conține o celulă de electroliză cu alimentare
39 în curent continuu și curent alternativ furnizat de un generator de înaltă frecvență, legat la
40 electrozii celulei prin două condensatoare, curentul alternativ fiind aplicat între anodi și
41 catodi. Catodul celulei conține nichel, iar anodul bioxid de mangan. Pentru creșterea
42 eficienței procesului de electroliză, electrozii sunt iradiați cu ajutorul unei surse externe de
43 radiații ultraviolete.

44 De asemenea, din cererea de brevet **JP 2004315933 A**, este cunoscută o celulă de
45 electroliză a apei, care este prevăzută cu un conductor de alimentare interpus între o
46 membrană electrolitică solidă și electrodul celulei. Conductorul este adus în contact cu
47 electrodul sub presiune și este prevăzut cu un strat de filament nesinterizat.

Cererea de brevet US 2005126924 se referă la obținerea hidrogenului prin electroliza apei. Celula electrolitică utilizată în invenție este prevăzută cu o celulă catodică și o celulă anodică, legate la o sursă de putere și la un conductor, și aceasta nu conține membrană.	1 3
Problema tehnică, pe care își propune să o rezolve invenția, constă în creșterea vitezei procesului de electroliză, în celule cu volum redus.	5
Celula intensivă de electroliză a apei, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată, prin aceea că este compusă dintr-o placă mediană de grafit poros, mărginită de o parte și alta de o placă de grafit poros, conținând pulbere de cupru și o placă de grafit poros cu pulbere de fier activ, un contact anodic și un contact catodic cu rol de grilă, pentru realizarea unui potențial de încărcare nul, niște plăci de sticlă poroasă cu diametrul orificiului de 90...150 μ și în care este fixat un conductor ionic rapid solid, constituit din $Ag_4I_4 \cdot RbI$ sau $Ag_4I_4 \cdot KI$, o placă anodică din sticlă poroasă având în interiorul porilor o depunere de CU_2O și argint aurit, o placă catodică din sticlă poroasă având în interiorul porilor o depunere de $Ni-Pd$, niște conductori pentru curent anodic și catodic, un tub de alimentare cu apă, o cameră de colectare a oxigenului, o cameră de colectare a hidrogenului, o cameră de reținere a picăturilor de apă antrenate de oxigen și o conductă pentru recircularea apei rezultate în procesul de electroliză.	7 9 11 13 15 17
Plăcile de grafit se prepară dintr-o pastă constituită din 70% grafit, 15% bitum, 10% păcură și 5% soluție apoasă de silicat de sodiu având concentrația de 15% și care după omogenizare se împarte în trei porțiuni, din care prima porțiune este presată la 10 atm, într-o matrită, astfel încât să nu depășească grosimea de 8 mm și este calcinată la 300°C, timp de 1 h, apoi la 500°C, timp de 1/2 h, rezultând prima placă de grafit, a doua porțiune de pastă se amestecă în raport de 9/1 cu pulbere de cupru, iar la amestecul astfel rezultat, se atașează o placă de sârmă de inox, fixată pe un cadru de oțel inox cu grosimea de 0,1...0,2 mm și având ochiuri de 3...4 mm, rezultând cea de-a doua placă de grafit, care este apoi presată și calcinată la fel ca și prima placă, iar cea de-a treia porțiune de pastă este amestecată în raport de 8,5...9/1...15%, cu pulbere de fier activ, iar la amestecul astfel rezultat se atașează o plasă de sârmă identică cu cea atașată plăcii anterioare, rezultând cea de-a treia placă de grafit, care este apoi presată și calcinată la fel ca și prima placă de grafit.	19 21 23 25 27 29
Plăcile de sticlă poroasă, având rolul de conductor ionic rapid solid, sunt scufundate timp de 10 min, într-o soluție conținând 68 g $AgNO_3$ /100 ml H_2O pentru umectarea completă a porilor, se scurge surplusul de soluție și se scufundă timp de 10 min în soluție de 66 g KI /100 ml H_2O , se scurg și se usucă la 80°C, se scufundă din nou timp de 10 min în soluție de iodură de rubidiu conținând 22 g RbI /100 ml apă sau în soluție de iodură de potasiu conținând 16 g KI /100 ml H_2O , se usucă la 120°C timp de 1 h, rezultând plăci de sticlă poroasă în porii cărora se înscrie conductorul ionic rapid solid, care este $Ag_4I_4 \cdot RbI$ sau $Ag_4I_4 \cdot KI$.	31 33 35 37
Placa anodică de sticlă poroasă se scufundă pe rând într-o soluție A conținând 7 g/100 ml H_2O de $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 1$ ml H_2SO_4 , o soluție B conținând 3 g de tartrat de sodiu și potasiu și 10 g $NaOH$ dizolvat în 100 ml H_2O și o soluție concentrată de glucoză aflată la 80°C, apoi se scufundă timp de 10 min în soluție 10% $AgNO_3$ conținând NH_4OH în exces și din nou în soluția de glucoză, se usucă la 80°C, după care se spală și se supune 1 min la electroliză în soluție electrolitică de 0,1 M $AuCl_3$, la 2 V și 1000 A/m ² și se usucă la 120°C.	39 41 43
Placa catodică de sticlă poroasă se scufundă timp de 10 min într-o soluție conținând 44 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ și 0,5 g $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ dizolvate în 100 ml H_2O , se scurge, se scufundă în soluție concentrată de NH_4OH , timp de 10 min, se usucă la 180°C, se supune unui curent de hidrogen 1 h la 300°C și 1/2 h la 500°C.	45 47

1 Celula intensivă de electroliză a apei, conform invenției, elimină deficiențele mai sus
menționate și prezintă următoarele avantaje:

3 - permite distribuția omogenă a apei pe suprafața plană a plăcilor de grafit conținând
pulbere de cupru și pulbere de fier activ și furnizează electroni pentru inițierea reacției de
5 disociere electrolitică a apei, datorită poziționării, caracteristicilor și dimensionării optime a
plăcii mediane de grafit poros;

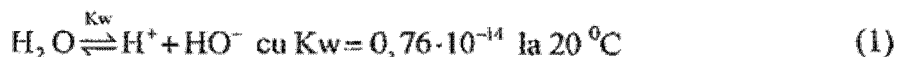
7 - în masa cristalului, a celulei cristaline a conductorului ionic solid, apar anumite
temperaturi, numite temperaturi de tranziție, concentrări de ioni în anumite zone spațiale ale
9 celulei cristaline și goluri în alte zone care înscriu apariția de defecte în cristal, permițând
realizarea unei conducții electrolitice rapide;

11 - asigură viteză foarte mare de deplasare a ionilor în raport cu electroliza în electroliți.
Celula de electroliză, conform invenției, funcționează pe baza unei viziuni total diferite
13 față de actualele celule de electroliză, în care electroliza apei se efectuează, mai întâi, pe
seama descompunerii electrolitice a apei prin efectul potențialului de încărcare nulă (PIN),
15 favorizată de prezența a două metale diferite, cupru pentru radicalul HO^\cdot și fierul activ pentru
 H^+ , ambele încorporate ca pulbere în grafit, situate ca plăci modulate de o parte și de alta a
17 unei plăci poroase, tot din grafit, prin care se alimentează apa distilată, transportul ionilor H^+
și HO^\cdot realizându-se prin conductori ionici solizi rapizi spre cei doi electrozi (catodul și
19 anodul) care sunt alimentați în paralel atât cu curent electric continuu prin intermediul căruia
depunerile de hidrogen (la catod) și de oxigen (la anod) au loc conform legilor lui Faraday,
21 cât și cu curent electric alternativ de foarte înaltă frecvență (10^7 Hz), care paralel cu cataliza
procesului de reducere, respectiv, de oxigenare desfășurat pe seama naturii speciale a
23 electrozilor ca și componente modulate, depunerile se realizează după legi non faradayice,
astfel că prin conlucrarea tuturor celor enumerate mai sus, electroliza apei are loc cu viteze
25 mari în celule de electroliză cu volum redus și la costuri mult mai mici decât electroliza
industrială curentă.

27 În continuare, sunt prezentate implicațiile teoretice și practice privind procesele și
componentele care rezolvă problema tehnică mai sus enunțată.

29 1. Alimentarea și disocierea electrolitică a apei

În vederea alimentării omogene, fie a apei distilate lichide fie a aburului, se utilizează
31 o placă de grafit poros, special produsă, care îndeplinește două funcții: prima funcție fiind
aceea a distribuției omogene pe suprafața plană a plăcilor învecinate dispune de o parte și
33 de alta, a doua funcție fiind aceea a furnizării de electroni pentru inițierea reacției de
disociere electrolitică a apei, conform ecuației (1)



37 iar activitatea ionilor de hidrogen la aceeași temperatură este $a_{\text{H}^+} = 0,83 \cdot 10^{-7}$, ceea ce
39 reprezintă faptul că la aproximativ un milion de molecule, una singură se disociază liber
electrolitic, în apa distilată fiind total insuficient pentru conducția electrică a sistemului
41 precum și pentru realizarea unei electrolize. Deoarece se recurge la electroliză în soluții
acide sau bazice, în cazul de față se inițiază procesul intens de disociație prin alimentare cu
43 electroni de pe orbitalii π disponibili la grafit, întrucât grafitul adoptă structura cristalină HC
(hexagonal compact) (fig. 1), determinând legături δ între atomii de carbon situați în vârfurile
45 hexagonului regulat compact, cu o multitudine de astfel de hexagoane creând un plan al
atomilor de carbon cu legături simple δ (foarte energice) între ei și cu orbitali π care prezintă
47 labilitatea pentru electroni, similară cu cea a electronilor de legătură metalică, astfel că
aceștia pot servi la reacția (1) cu condiția existenței unei absorbții intense la interfața dintre

$H_2O_{(e)}$ sau $H_2O_{(g)}$ și suprafața grafitului, fapt asigurat prin porozitatea mare acordată grafitului care, prin aceasta, la un volum foarte mic realizează o suprafață mare punând în evidență forțe de atracție (față de moleculele de apă) Van der Waals, forțe între câmpurile electrice create la nivelul dipol-dipol, creându-se un strat dublu electric condiționat de capacitatea diferențial-potențial la nivelul suprafeței de adsorbție unde se stabilește pe o anumită distanță limită un plan Helmholtz interior PHI și unul exterior PHE, fig. 2, astfel încât migrând electronii din orbitalii π ai grafitului spre moleculele de apă, se manifestă o creștere a sarcinilor pozitive la grafit, iar ionii apăruți se transformă din PHE în PHI și se absorb specific prin interacțiuni chimice și electrostatice în relația grafit = ion care determină, pe de o parte, creșterea ionilor adsorbiți specific la PHI, cauzând apariția forțelor de respingere între ei, iar pe de altă parte, scăderea concentrației de ioni în PHE facilitează apariția de reacții ce conduc la crearea de ioni, de alți ioni, de astă dată, proveniți din faza sistemului învecinat (în cazul de față apă), densitatea de sarcină a ionilor adsorbiți specific δ_{AS} în PHE este dată de ecuația (2)

$$\sigma_{AS} = \text{const.} \exp[\Delta\sigma_M] \exp[-B\sigma_{AS}^{3/2}] \quad (2)$$

în care

- A și B sunt capacitățile integrale (din ecuațiile lui Devanathan) ca valori ale densității de sarcini în μ coulombi/cm²,
- δ_M densitatea de sarcină a ionilor de pe suprafața metalului, respectiv a grafitului și este dat de ecuația (3)

$$\sigma_M = \int_{\varphi_2}^{\varphi} C dC \quad (3)$$

cu C fiind capacitatea diferențială a stratului dublu electric PHI, în fine C fiind dat de ecuația (4):

$$C = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{T,p,\mu} \quad (4)$$

deci de variația densității sarcinii electrice în raport cu potențialul de electrod al metalului, respectiv al grafitului care condiționează, intrinsec, tocmai echilibrul sistemului electric în condițiile date, respectiv de raportul $d\delta_{AS}/d\delta_M$, care transpus în grafic pe axa C funcție de $d\delta_{AS}/d\delta_M$ prezintă o curbă de inflexiune în zona PHI, fig. 3. Din punctul 1 spre punctul 2, capacitatea scade pe seama forțelor de repulsie din PHI, apoi din punctul 2 spre 3 crește cu mărimea b pe seama reducerii forțelor de repulsie și a intensificării forțelor de atracție în stratul dublu spre limita exterioară a PHI, din punctul 3 spre 4 capacitatea scade pe seama raportului după care rămâne constantă, evoluția curbei capacitate-potențial fiind evoluată față de valoarea C respectiv a potențialului în cele două planuri PHE și PHI. În cazul adsorbției extracapilare la punctul de maxim (fig. 4), s-a constatat în toate cazurile că sarcina este zero la ambele părți ale stratului dublu, potențialul în acest punct fiind numit punctul sarcinii zero sau potențialul încărcăturii nule, având simbolul PIN (Cz). Determinat în cazul metal-soluție, acesta poate fi identic, indiferent de natura și concentrația electrolitului, și se stabilește în referință față de electrodul de hidrogen similar și la stratul dublu electric. La electrozii solizi s-a observat o evoluție a curbei capacitate-potențial, iar dependența potențialului sarcinii nule în funcție de valorile lucrului de extracție electronic ϕ este redată de ecuația (5):

$$C_z = A \cdot \phi - K \quad (5)$$

unde:

A - constantă între 1 și 0,85;

K - constantă calculată în raport cu capilara de mercur.

Trosatti (S. Trosatti, *J. Of Electroanal. Chem.* 33, 535, 1971 și 28.257 1970), sugerând o ecuație pentru calculul lui C_z în funcție și de efectul gradului de orientare a apei (α) față de electrod luând în calcul electronegativitatea metalului (e) cu ecuația (6)

$$\alpha = \frac{2,1-e}{0,6} \quad (6)$$

cu valori de 4,24 pentru fier, 3,88 pentru nichel și -2,938 pentru cupru, valori introduse în ecuația (7)

$$C_z = \phi - 4,62 - 0,4\alpha \quad (7)$$

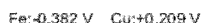
pentru valorile: $\phi_{Fe} = 463,078 \text{ meV}$; $\phi_{Ni} = 462,846 \text{ meV}$; $\phi_{Cu} = 462,381 \text{ meV}$ se obține:

$$C_{ZFe} = 4,63078 - 4,61 - 0,4 \times 4,24 = -0,382 \text{ V} \quad (8)$$

$$C_{ZNi} = 4,62846 - 4,61 - 0,4 \times 3,88 = -0,294 \text{ V} \quad (9)$$

$$C_{ZCa} = 4,62381 - 4,61 - 0,4 \times 2,938 = +0,206 \text{ V} \quad (10)$$

În diagrama din fig. 5 sunt redate valorile potențialului sarcinii nule C_z (pe abscisă) în funcție de lucrul de extracție ϕ în eV (pe ordonată) pentru diferite metale. Plecând de la acest considerent, se manifestă o diferență accentuată între valoarea lui $C_{ZFe} = -0,382$ și $C_{ZCu} = +0,206$, regăsite în alte determinări pentru fier activ în diverși electroliți $C_{ZFea} = -0,4 \text{ V}$, raportat la electrodul de hidrogen normal (EHN) și pentru cupru $C_{ZCu} = +0,147 \text{ V/EHN}$, diferență nesemnificativă fiind între calculul valorilor C_z și valorile lui experimentale, mai ales că pentru cupru divalent în alte prezentări experimentale $C_{ZCu} = +0,38 \text{ V/EHN}$, mai ales acest C_{ZCu} justifică selectarea celor două metale Fe activ și Cu pentru realizarea ecuației de disociere electrolitică a apei pe suport solid în care de o parte a corpului de grafit poros este situat un electrod PIN având componenta grafit cu pulbere de fier activ, iar de cealaltă parte un alt electrod PIN cu compoziția formată din grafit în amestec cu pulbere de cupru. În felul acesta se manifestă ecuația de disociere, dar și migrarea ionilor spre cei doi electrozi, dar care având tensiunea dată de PIN, nu acționează în sensul neutralizării sarcinilor ionilor, se realizează schema:



2. Mecanismul conducției electrolitice la conductori ionici solizi

Conducția electrolitică se poate realiza și prin conductori ionici solizi și are loc pe seama existenței defectelor rețelelor de cristalizare, a efectului de polarizare intensivă în cristal, în special datorită volumelor disproporționate între ionii pozitivi (mult mai mici) și cei negativi (foarte mari), al diferenței între câmpul electrostatic al unui ion față de celălalt, condiționând existența unui dezechilibru între energia ionică de legătură (electrostatică) și stabilitatea respectiv mobilitatea ionilor. Ca urmare, în masa cristalului, respectiv a celulei cristaline, apar anumite temperaturi, numite temperaturi de tranziție, concentrări de ioni în

anumite zone spațiale ale celulei cristaline și goluri în alte zone care înscriu apariția de defecte în cristal, numărul acestor defecte M în unitatea de volum, conform statisticii lui Boltzmann, este dat de ecuația (12)

$$N = N_0 \exp(-E_i / kT) \quad (12)$$

în care:

- N_0 - numărul total de ioni la temperatura T ,
- E_i - energia ionilor la care apar defecte,
- k - constanta lui Boltzmann,

iar probabilitatea migrării ionilor pentru apariția de defecte este dată de ecuația (13)

$$P_d = \nu \exp[-E / kT] \quad (13)$$

în care:

- ν - este frecvența de vibrație a ionului,
- E - energia lui de activare,

de asemenea, în cazul aplicării unui câmp electric, $aeE/2$ cu E - valoarea câmpului electric aplicat, $a/2$ distanța dintre doi ioni și e - sarcina elementară, atunci probabilitatea va crește cu această mărime

$$P_{dE} = \nu \exp[-E / kT] \exp\left[\frac{aeE}{2kT}\right] \quad (14)$$

într-o direcție și

$$P_{dE} = \nu \exp[-E / kT] \exp\left[\frac{-aeE}{2kT}\right] \quad (15)$$

în cealaltă direcție, respectiv

$$P_E = P_{dE} - P_{dE} = P_d \left\{ \exp\left[\frac{aeE}{2kT}\right] - \exp\left[\frac{-aeE}{2kT}\right] \right\}$$

la limite $aeE \ll kT$ din ecuația dezvoltată în serie se ia primul termen și deci probabilitatea va fi

$$P_E = P_d \frac{aeE}{kT} \quad (16)$$

(deci apare o distanță a - fig. 6), ca sarcina elementară e să fie transportată sub imperiul câmpului electric E la temperaturi (de tranziție) T , iar valoarea intensității câmpului electric pe unitatea de suprafață i va fi

$$i = P_E \cdot N \cdot a^2 \cdot e^2 \frac{E}{kT} \quad (17)$$

în timp ce valoarea conductivității χ va fi asigurată de ecuația

$$\chi = P_E \cdot N \cdot a^2 \cdot \frac{e^2}{kT} \quad (18)$$

unde introducând valoarea lui P_E din ecuația (16) a lui N din ecuația (12), precum și valorile lui a în rețeaua AgI și pentru $RbAg_4I_5$ (ales ca exemplu de conductor ionic) se observă pe graficul din fig. 7, o dependență liniară în funcție de $1/T$ și un salt spre valori superioare în

funcție de temperatura de tranziție raportat la un electrolit obișnuit LiF_4 , în fig. 7 fiind marcați compușii chimici trecuți în tabelul de mai jos, împreună cu temperaturile de tranziție:

Nr. curbă	Compusul chimic	Temperatura de tranziție
1	Ag_4RbI_5	-155
2	$\text{Ag} \cdot \text{A}_{11}\text{O}_{17}$	700
3	AgI	147
4	Ag_3SI	235
5	Ag_2HgI_4	50
6	LiF	electrolit obișnuit

considerate ca fiind limite de modificare a conductivității de la una obișnuită (lentă) la una rapidă, ca urmare a transformărilor de fază a stării structurale corespunzătoare mobilității ionilor în cristal, fapt manifestat constant la compusul Ag_4RbI_5 peste -155°C cu o ușoară creștere, curba având o pantă foarte redusă, ceea ce a determinat selectarea acestuia drept compus care să îndeplinească rolul de conductor ionic rapid.

3. Mecanismul conducției la semiconductori. Stratul dublu electric la interfața conductor-electrolit

La interfața conductor-electrolit, sunt acumulări de sarcini la ambele zone ca și în cazul electrozilor metalici, doar că aici zona semiconductorului este repartizată pe volum pe seama densității de electroni (n^0) și de goluri (p^0) care, în faza solidă, densitate care în unitatea de volum este în echilibru modificat doar pe seama contactului cu electrolitul la suprafață, în care densitățile de sarcină se modifică cu distanța x pentru δ_x , modificările respectiv vibrațiile de potențial Ψ_x fiind proporționale cu n^0 și invers proporționale cu temperatura (conform ecuației 19) și cu câmpul electric aplicat E

$$\frac{\partial \Psi_x}{\partial x} = - \left(\frac{8\pi n^0 e^2}{EkT} \right)^{1/2} \quad (19)$$

dar și

$$\Psi_x = -\chi \Psi_x \quad (20)$$

astfel că potențialul golurilor de electroni este condiționat de grosimea zonei sarcinii spațiale X^{-1} cu termenii dependenți (21)

$$\chi = \left(\frac{8\pi n^0 e^2}{kt} \right)^{1/2} \quad (21)$$

zonă ce determină o anumită capacitate diferențială de mărimi μF mult inferioare față de cele ale metalelor $\mu\text{F}_{\text{SC}} \approx 10 \div 100 \mu\text{F}_M$ și se manifestă ca și când ar exista un circuit cu trei capacități puse în serie. Cu toate acestea, semiconductorii acționează prin conducție la electroliză, mai ales în cazul dopării și pe seama adsorbției de ioni, caz în care transportul ionilor se realizează din aproape în aproape prin procesul de adsorbție ion = desorbție ion, pe scama saturării forțelor de atracție SC-I (semiconductor - ion) când un nou ion survenit este cedat SC învecinat, astfel încât apare o valoare limită a câmpului electric pentru care

ionii excedentari nu mai sunt adsorbiți ci conduși spre electrodul de semn contrar sarcinii proprii și în egală măsură sunt supuși mobilității chiar și ionii inițiali adsorbiți. Procesul care la început prezintă o constantă, la limită, se desfășoară în avalanșe electroliza primind caracterul, ce depășește legile normale ale electrolizei, cu atât mai intens cu cât se utilizează o masă poroasă de SC prin care ionul trece similar cu trecerea unui lichid printr-o capilară având viteza U la o rază r sub influența unui câmp (electric) de intensitate 1 V/cm la un potențial electrocinetic ξ când pe de o parte acționează un condensator C cu sarcina efectivă δ_d , aici

$$C = \frac{\sigma_d}{\zeta}$$

la care constanta dielectrică ϵ redă relația

$$r\epsilon = \frac{\sigma_d}{\zeta}$$

cum U este dat de

$$U = \frac{\sigma_d}{4\pi\eta r}$$

și

$$\sigma_d = r\epsilon\zeta$$

avem

$$U = \frac{r\epsilon\zeta}{4\pi\eta r} = \frac{\epsilon\zeta}{4\pi\eta}$$

iar volumul ionilor care trece prin capilară este la E volți/cm

$$V = \pi r^2 U E = \frac{r^2 \epsilon \zeta E}{4\eta} \quad (22)$$

pentru n capilare avem (23) cu lungimea l $S = n\pi r^2 = 150 \cdot 3,14 \cdot 9 \cdot 10^{-4} = 0,43$

$$V = \frac{S\epsilon\zeta E}{4\eta l} \quad (23)$$

la o concentrație de molabilitate 0 (deci numai apă, $\zeta \approx -71,5 \text{ mV}$ numărul porilor $S \approx 150$ cu $\epsilon = 80$, $E = 2,5 \text{ V}$, $\eta = 4 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ și $l = 10^{-3} \text{ cm}$, $V \approx 0,38 \cdot 10^9 \text{ ioni/S} \cdot \text{cm}^2$; aproximativ $4 \cdot 10^8 \text{ ioni} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, aceasta reprezentând valoare relativ mare pentru curgerea ionului prin masa poroasă a semiconductorului, ceea ce îndreptățește selectarea SC ca și conductor în electroliză, având conductivitatea de același ordin de mărime ca și conductorii ionici rapizi, în context potențialul ζ prezintă influență determinată întrucât mărimea acestuia între -200 și $+100 \text{ mV}$ creează câmp electrostatic favorizant în migrarea ionilor, dar dependența curgerii η care se opune (cu forțe puțin studiate) procesului curgerii, astfel că între aceste două, la un anumit nivel al câmpului E , apare un echilibru la care U depinzând de distanța l între electrozi care prezintă câmpul de intensitate E calculat cu ecuația

$$U = \frac{\zeta \epsilon E}{6\pi\eta l} \quad (24)$$

luând pentru $\zeta = 70 \text{ mV}$, $\varepsilon = 80$, $E = 2500 \text{ mV}$, $\eta = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{S}$, $l = 100 \text{ mm}$, rezultă

$$U = \frac{7 \cdot 10^{-2} \cdot 2,5 \cdot 80}{6 \cdot 3,14 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot 10} = 1,48 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$$

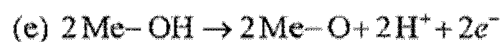
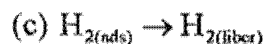
ceea ce reprezintă o viteză foarte mare în raport cu electroliza în electroliți.

4. Mecanismul electrolizei la electrozii poroși

Procesul electrolizei determină, în cazul apei (numai în acest caz) reducerea la catod și oxidarea la anod și trebuie coordonat astfel încât cei doi electrozi să exercite și o reacție catalitică reductivă la catod și oxidantă la anod, astfel ca să se desfășoare în paralel, procesul electrochimic



iar cea catalitică



Ambele procese sunt influențate de o serie de factori astfel:

a) la catod un aport substanțial îl au:

- factorii fizici pe seama apariției supratensiunii hidrogenului η_{H} condiționată în primul rând de intensitatea de curent (27) i

$$\eta_{\text{H}} = a + b \ln i$$
 (27)

a și **b** constante, în care **a** este dat de natura metalului, pentru Ag: **a** = 0,95 V, pentru Cu **a** = 0,8 V; pentru Ni: **a** = 0,64 V; pentru platină **a** = 0,01 V, iar pentru Pd: **a** = 0,008 V, combinarea Ni - Pd conduce la supratensiune redusă, iar **b** depinde de densitatea de curent în sensul că în ecuația (27)

$$\eta_{\text{H}} = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$
 (28)

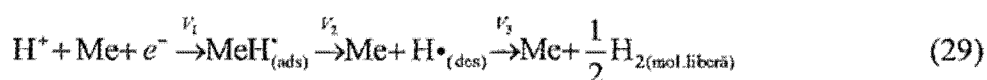
iar

$$\alpha = \frac{RT}{bF}$$

unde majoritatea metalelor au $\alpha = 0,5$, iar prin ecuația (28), supratensiunea este influențată și de temperatură, deoarece ea însumează și cantitatea de căldură consumată la formarea echivalentelor de ion din hidrogen și cea cedată la formarea moleculei de H_2 din cei doi atomi, ori raportul

$$2 \cdot \frac{RT}{F} = 50 \times 2,303 = 116$$

mV, cu constatarea că **b** crește cu temperatura, astfel că pentru diferite metale conduce la o creștere de 2 - 4 mV/grad. Astfel, făcând uz de ecuația (27), se poate stabili intensitatea de curent la care $\eta_n \rightarrow 0$ și operând în condițiile de temperatură apropiată de cea de 25°C spre 35...40°C, procesul la catod decurge la nivel optim, condiționând a doua etapă, procesul de desorbție de pe metal care în cazul metalului utilizat Ni - Pd are loc conform ecuației 26, b, când în primul rând se realizează adsorbția hidrogenului care este cu atât mai intensă cu cât suprafața acestuia (a electrodului) este mai mare, urmează apoi procesul de desorbție care poate avea loc numai în momentul în care s-a produs saturarea, deci când căldura de adsorbție ($\Delta H_{(ads)} \rightarrow 0$) tinde spre zero, moment care este tocmai cu atât mai intens cu cât suprafața de adsorbție este mai mare, electrodul acționând catalitic și echilibrând viteza de combinare a hidrogenilor atomici, deoarece existența $H \cdot$ este de ordinul de mărime a 10^{-6} s, astfel că acțiunea catalitică a electrodului (poros) determină o viteză superioară atât pentru reacția electrochimică de reducere $H^+ \rightarrow H \cdot$ cât și pentru cea de adsorbție, urmată imediat, datorită saturării de desorbție și, în final, formarea moleculei, deci:



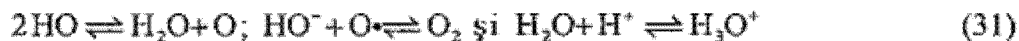
dar deși coeficientul de stabilitate al nichelului acoperit cu paladiu este foarte mare (aproximativ 0,3 vol H la 1 volum Pd), între cele trei viteze de reacție se stabilește un echilibru astfel că $V_1 \approx V_2 \approx V_3$, tocmai pe considerentul că desorbția este cu atât mai mare cu cât este adsorbția mai mare pe de o parte, iar pe de altă parte suprafața mare a catodului condiționează o zonă foarte mare a stratului dublu difuz, fig. 2, cu un număr ridicat de ioni și electroni în acțiune reciprocă, în sfârșit prin suplimentarea la catod a curentului electric alternativ de foarte înaltă frecvență ($V_e = 10^7$ Hz/s) acționează în sensul labilizării procesului de adsorbție, de accentuare a procesului de desorbție și de atenuare a tensiunii superficiale $Me \rightarrow H_2$, eliminându-se intens hidrogenul gazos (molecular) chiar înainte de a acționa în sensul fragilizării corpului metalic care, desigur, nu este distrus și pentru că se sprijină pe scheletul plăcii poroase de sticlă asupra căruia hidrogenul gazos nu exercită nici o influență, iar dacă totuși, în timp, se degradează structura celulară a metalului, fenomenul în sine conduce spre parametri electrocatalitici superiori mărind viteza V_1 după care se vor echilibra și vitezele V_2 și V_3 .

b) La anod reacția globală va fi ca în ecuația (3) în care ionul de hidroxil migrat prin reacția

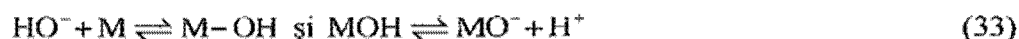


conductorul ionic cedează patru electroni, oxidându-se până la atom de oxigen mai întâi și apoi prin unificarea a doi atomi formează o moleculă ca un proces complex în care potențialul redox al oxigenului de echilibru $C = +1,23$ V mai pozitiv decât ale altor materiale solide, iar în seria potențialelor electrochimice a metalelor, singurul, aurul se apropie de această valoare întrucât toate metalele sunt instabile față de apă având potențialele electrochimice

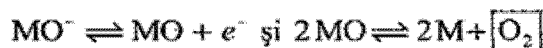
cuprinse între +0,1 și +1,2 V. O ușoară ameliorare apare odată cu creșterea pH-ului spre valori ridicate (pentru oxizi) când C_M crește spre 0,8...0,85 V, semnificativ fiind mai ales viteza de reacție care pentru H_2 se poate ridica utilizând electrod de platină la 10^{-3} A/cm² în timp ce la oxigen la 10^{-10} A/cm² că și curent de schimb întrucât paralel cu reacția de oxidare anodică se instalează o serie de procese secundare care încă nu au fost elucidate și care frânează și stabilesc un proces global anodic lent. Studiile recente au selectat etapele în detaliu al reacției anodice (A. Damjanovici, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. J.OM Bockris, vol.5, Plenum Press, N.Y. 1969, p. 369) prin care ionul HO^- este mai întâi cuplat la suprafața metalului și apoi încep să se desfășoare procesele electrochimice ulterioare, legătura $M \rightarrow OH$ fiind determinantă în privința reducerii probabilității formării apei pe seama



nici una din reacțiile (31), (32) nu sunt oportune, de aceea prezența legăturii $M \rightarrow O$ anulează desfășurarea acestora, în schimb se poate desfășura reacția



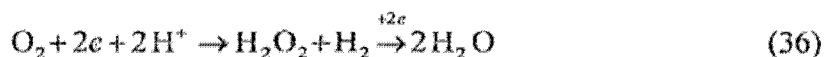
care va avea loc la o densitate de curent inferioară și, în continuare va avea loc reacția



astfel încât natura metalului din care este confecționat anodul, conform ecuațiilor (33) și (34), prezintă un rol determinant atât prin viteza de reacție, el conferind ordinul I al reacției ce se încadrează în tipul de reacție exponențial (Arrhenius), cât și pe seama stabilității, deci a căldurii de deformare ΔH_{MO} , cu cât valoarea lui ΔH_{MO} este mai mare decât -10 kcal/mol cu atât metalul din catod va acționa în favoarea formării oxidului (consumând inutil din energia conferită electrolizei). Pe de altă parte, natura metalului acționează și în direcția desorbției oxigenului, valoarea $\Delta H_{(des)}$ fiind 11...23,5 kcal/mol în timpul electrolizei. Unii autori acordă în mod cert valoarea de 15,5 kcal/mol, ori între ΔH_{MO} și $\Delta H_{(des)}$ imperios trebuie stabilit un echilibru, condiționând la rândul lui supratensiunea η_{O_2} oxigenului pe anod care, desigur, la un ΔH_{MO} mic prezintă valori până la $\eta_{O_2} = 1,6$ V întâlnit la anodul de aur, fig. 8. Ori, din acestea se desprinde concluzia că nu metalul în sine este avantajos în anod ci oxidul sau un complex de oxizi metalici care favorizează reacțiile (33) și (34) conferindu-i o valoare minimă lui ΔH_{MO} , reducând tendința unei reacții de reducere a oxigenului O_2 deja format prin reacția (35)



Uneori fiind posibil să se formeze chiar apa oxigenată ca urmare a unei etape bielectrice (36)



deci existența unui metal în anod care să opereze la valori mici ale densității de curent și care să prezinte valori foarte mari pentru căldura de desorbție $\Delta H_{(des)}$ decât pentru căldura de formare a oxidului său ΔH_{MO} (pentru $\Delta H_{MO} > -10$ kcal/mol formarea oxidului devine certă), să nu catalizeze reducerea oxigenului molecular în schimb să catalizeze reacțiile (33) și (34). În categoria acestor tipuri de metale intră în primul rând aurul, apoi paladiul, rodiul și argintul

întrucât toate acestea au valori pozitive ale potențialului electrochimic redox a oxizilor în raport cu electrodul normal de hidrogen (ENH) astfel: $\text{Au}_2\text{O}_3/\text{AuO}_2 = +2,63 \text{ V}$;	1
$\text{PdO}_2/\text{PdO}_3 = +2,03 \text{ V}$; $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{RhO}_2 = +1,73 \text{ V}$ și $\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}_3 = +1,57 \text{ V}$, fapt ce evidențiază	3
instabilitatea oxidului la 298 K. În plus supratensiunea crește în măsura valorii reduse a lui ΔH_{MO} (fig. 8), indicând în plus faptul că $\Delta H_{(\text{des})} > \Delta H_{\text{MO}}$ că (la Au, Pd, Rh, Ag)	5
$\Delta H_{\text{MO}} < -10 \text{ kcal/mol}$ astfel încât este evidentă selectarea anozilor în ordinea indicată în paranteză. Aceștia elimină complet condițiile formării radicalului HO sau neconsumarea în	7
totalitate a ionului HO, ambele ducând, inevitabil, la consumuri superioare de energie la anod.	9
Invenția definește electroliza apei utilizând atât curent electric continuu, cât și curent electric alternativ de înaltă frecvență, recurgând la potențialul încărcăturii nule (PIN) pentru	11
descompunerea electrolitică a apei, la electroliți solizi rapizi poroși, la electrozi specifici poroși în intensificarea procesului de electroliză.	13
Celula de electroliză este astfel concepută încât fiecare din componentele ei să fie produsă în regim automat continuu, pe benzi de producție profilate, fiecare component având	15
un rol bine definit în procesul teoretic și practic, montarea în unitate modulată creând condițiile unei largi utilizări atât pe seama producției ridicate de H_2 și O_2 pe unitatea modulată	17
cât și funcționarea în regim continuu fără instalații adiacente, la costuri mult inferioare în raport cu instalațiile industriale de electroliză a apei actuale, chiar dacă costurile	19
componentelor sunt relativ ridicate, efectul pozitiv este dat de modulare, de electroliza în condiții teoretice optime.	21
Prezentarea figurilor	
Fig. 1 reprezintă structura grafitului în care în fig. 1a sunt redați orbitalii σ de legătură covalentă dintre atomii de carbon dintr-un plan (strat) cu atomii de C hibridizați S_p^2 și orbitalii p nehibridizați, în fig. 1b sunt prezentați atomii de carbon din stratul 1, 2 și 3 cu legătura δ	23
de 1,42 Å orbitalii π extinși de o parte și de cealaltă a stratului de legătură van der Waals dintre straturi de 3,4 Å, legătura π conferindu-i conductivitatea electrică.	25
Fig. 2 redă modelul stratului dublu electric înscris la suprafața grafitului cu orbitalii π (1), PHI plan Hemholtz intern și extern PHE cu moleculele de apă orientate cu dipolul (+) ⁽²⁾ spre anioni ⁽³⁾ și dipolul (-) ⁽⁴⁾ spre cation ⁽⁵⁾ .	27
Fig. 3 redă curba capacitate-potențial în funcție de raportul $d\delta_{\text{AS}}$ - densitatea adsorbție față de densitatea din metal cu scăderea capacității a din punctul 1 la 2, apoi cu creșterea b dinspre PHE spre PHI de la punctul 2 spre 3 și diluția c din 3 spre 4 cu constantă pe zona d.	29
Fig. 4 redă curba electrocapilară cu potențialul ϕ_z încărcăturii nule PIN în funcție de diferite concentrații de HCl (similar cu FIOH).	31
Fig. 5 redă dependența PIN, C_z , de lucrul de extracție ϕ în eV a electronilor de pe ultimul nivel energetic.	33
Fig. 6 redă curba energetică a conducției în electroliți solizi rapizi în care curba 1 reprezintă starea normată energetică a electrolitului iar în curba 2 linia punctată reprezintă starea diferențial energetică propriu conducției în electrolitic.	35
Fig. 7 redă curba dependenței conductivității conductorilor ionici rapizi solizi în funcție de temperatură raportat la un electrolit normal cu 1 - $(\text{AgI})_4 \cdot \text{RbI}$; 2 - AgAl_4O_7 ; 3 - AgI; 4 - Ag_3SI ; 5 - Ag_2HgI_4 și 6 LiF.	37
Fig. 8 redă celula de electroliză cu 1 placa de grafit poros, 2 placa de grafit poros cu pulbere de cupru, 3 placa de grafit poros cu pulbere de fier activ, 4, 5 contact anod, catod pentru PIN, contact din ciorap metalic, 6, 7 placa poroasă a conductorului ionic solid rapid	39
	41
	43
	45
	47

din zona anodică și catodică, 8 placa poroasă anodică din Cu_2O și argint aurit, 9 placa poroasă catodică din nichel cu paladiu, 1 și 11 curent anodic, catodic, 12 cutia celulei, 13 tub de alimentare cu apă, 14, 15 camerele de colectare a oxigenului respectiv a hidrogenului, 16 cameră de reținere a picăturilor de apă antrenate de oxigen.

Sunt prezentate în continuare două exemple de realizare concretă a celulei intensive de electroliză conform invenției:

Exemplul 1. În prima parte este redat procesul de confecționare a elementelor componente ale celulei de electroliză (fig. 9) pentru placa 1 din grafit poros, placa 2 din grafit poros plus pulbere de cupru; placa 3 din grafit poros cu fier activ; plăcile 6 și 7 din sticlă poroasă conținând conductor ionic solid rapid; placa 8 anodică din sticlă poroasă cu CuO_2 , Ag, Au și placa 9 catodică din sticlă poroasă cu Ni-Pd, după cum urmează:

- placa 1 din grafit poros cu peste 40% goluri formate din pori cu diametrul între 90 și 150 μ , se confecționează dintr-o masă de grafit natural 70%, 15% bitum, 10% păcură și 5% soluție de silicat de sodiu (apă de sticlă) având o concentrație de 15% se amestecă până la consistența unei paste, apoi se presează la peste 10 atm în matrițe cu dimensiunile prescrise astfel încât grosimea plăcii să se situeze în jurul a 8...10 mm, după care se calcinează la 300°C (în lipsa aerului) timp de 1 h apoi la 500°C timp de 1/2 h. Placa de grafit trebuie să rămână poroasă pe seama apei evaporate din soluția de silicat de sodiu și a volatilelor din restul compușilor introduși în amestecul inițial;

- placa 2 din grafit poros cu pulbere de cupru se prepară adăugând la amestecul preparat pentru placa 1, 10% pulbere fină de cupru (90% din granule să prezinte un diametru sub 0,063 mm), se omogenizează, apoi se calcinează la fel ca în cazul plăcii 1;

- placa 3 din grafit poros cu pulbere de fier activ, se prepară adăugând la pasta de la obținerea de la placa 1, 15% pulbere fină (90% sub 0,063 mm d) de fier activ, se omogenizează apoi se calcinează ca și la plăcile 1 și 2;

- plăcile 6 și 7 sunt constituite din sticlă poroasă obținută prin tehnologia fritelor tip Schatt & Gen-Mainz simb.l sau Solidexglas, Sovirel-Paris - simbol 1, având diametrul porilor de minimum 90 μ și maximum 150 μ (D. Săndulescu și colectivul, *Manualul inginerului chimist*, Ed. Tehnică, București 1972, p.492) care prezintă grosimi de 6...8 mm cu dimensiunile $L \times l$ prescrise, se scufundă într-o soluție de 68 g/100 ml apă de AgNO_3 , cinci minute, după care se scoate și se scufundă într-o altă soluție de 66 g/100 ml KI (iodură de potasiu), tot 5 min, apoi se usucă la 80°C, toate operațiile amintite executându-se în întineric, după uscare, se scufundă în apă distilată, pentru îndepărtarea KNO_3 iar apoi se repetă scufundarea în soluție de 16 g/100 ml KI, preferabil iodură de rubidiu, soluție de 22 g/100 ml apoi se usucă la 80°C timp de 1 h și 1/2 h la 160°C, în felul acesta se obține electrolitul solid rapid sau conductorul ionic solid rapid $\text{Ag}_4\text{L};\text{KI}$ respectiv $\text{Ag}_4\text{I}_4\text{Rbl}$ (J. G. Murgulescu și O. M. Radovici, *Introducere în chimia-fizică*, vol. IV, *Electrochimia*, Ed. Academiei RSR, București 1986, pp.130, 138, 195);

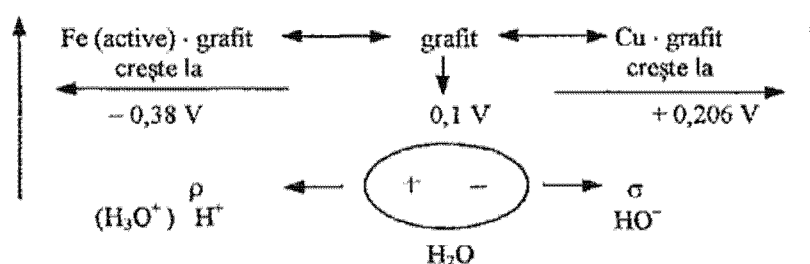
- placa 8 anodică este constituită tot dintr-o placă de sticlă poroasă conform lui plăcilor 6 și 7 și se scufundă 5 min în soluție Fehling A și B (A - la 7 g/100 ml H_2) $\cdot \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ ml } \text{H}_2\text{SO}_4$; B - 3 g/100 ml H_2O Tartrat de Na + K + 10 g NaOH) la care se adaugă glucoză și se fierbe la 100°C timp de 10 min, apoi se scoate, se spală, se usucă la 100°C, după care se scufundă în soluție Talleus (10% $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$) și se adaugă 10 ml soluție de glucoză, obținându-se o peliculă de argint depus atât pe granulele de Cu_2O roșu, cât și pe scheletul de sticlă; apoi se spală și se electrolizează aproximativ 1 min în soluție 0,1 M AuCl_3 (sau în electrolit special), astfel că se formează un strat (peliculă) de 1...2 μ de Au depus pe toată suprafața din masa poroasă a plăcii care devine un anod ideal;

- placa 9 catodică este constituită tot dintr-o masă de sticlă poroasă ca și la cele plăcile 6, 7 și 8; aceasta se scufundă timp de 5 min în soluție ce conține $44 \text{ g/NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ g PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în 100 ml H_2O , se scoate din soluție și se introduce în soluție concentrată de NH_4OH timp de 1 min, după care se scoate și se usucă la 110°C , apoi se spală cu apă, se usucă la 110°C și se trece într-o încăpere la 500°C un curent de hidrogen; astfel se obține o pulbere fină de Ni cu 2% Pd în interiorul porilor, funcționând ca și un catod ideal în electroliza hidrogenilor ionici.

Plăcile astfel confecționate se pun față în față în ordinea din fig. 9, de la dreapta spre stânga, respectiv: 9 - 7 - 3 - 1 - 2 - 4 - 6 - 8; placa 9 este cuplată la polul negativ 11, iar placa 8 la polul pozitiv 10; placa 1 este alimentată cu apă distilată prin conducta 13 și electric la nul, astfel încât diferența de potențial să fie 0,1 V, plăcile 3 și 2 fiind cuplate prin plasele de sârmă 5 și 4 prin intermediul rezistențelor R_2 și R_3 la catod și anod, la un potențial de 0,3 V și 0,2 V ele fiind alimentate concomitent și la curentul de înaltă frecvență $U_{if} > 10^6 \text{ Hz}$, plăcile 3 și 4 exercitând și efectul de grilă și condiționând astfel ca prin PIN (potențialul încărcăturii nule) să se disocieze electrolitic apa, iar H^+ și HO^- să fie imediat dirijați spre 9 și 8.

Structura PIN este:

Schema nr. 1



La plăcile 9 și 8 se desfășoară procesele duble electrochimice reductiv la catod, oxidant la anod, cât și cele de cataliză, concomitent având loc procesul de tip faradaic pe seama U_c și cel nefaradaic pe seama lui U_{if} , astfel că pe aceeași suprafață efectivă, acționează suprafața plăcilor mărind mult capacitatea de producție a H_2 și O_2 pe seama utilizării unei densități de curent catodic $D_K > 500 \text{ A/m}^2$, H_2 fiind acumulat în camera 15 iar oxigenul în camera 14, apoi prin pasajul 16 picăturile de apă antrenate sunt recircuite, întrucât la anod procesul oxidativ pune în libertate la 1 mol O_2 , 2 mol H_2O , (ecuația (30)). Pe acest considerent se montează și la zona inferioară a anodului, conducta 17 pentru recircularea apei rezultată din proces. În fig. 9, se indică și schema conexiunilor la U_c de maximum 2,5 V/celulă și $> 500 \text{ A/m}^2$, precum și U_{if} debitat de un generator de înaltă frecvență la o intensitate redusă de curent dar la frecvență de $10^6 \dots 10^7 \text{ Hz}$, cuplat prin intermediul condensatoarelor C_1 și C_2 la polii 11 și 10.

Exemplul 2 de realizare a invenției se referă la înlocuirea plăcilor 6 și 7 conținând conductorii ionici rapizi solizi cu un strat de semiconductori de siliciu dopat cu indiu în zona anodică, în strat de 0,3 mm grosime, cu semiconductori cu diametrul de 0,15 mm, alt strat de 0,3 mm cu semiconductori de 0,09 mm și al treilea strat cu semiconductori de 0,06 mm diametrul granulei (cum grăunții nu sunt sferici, mărimile indicate se referă la dimensiunea maximă). Aceștia sunt fixați pe placa anodică și catodică printr-o tehnologie curentă, creând condiția ca procesele de transport al sarcinii să se desfășoare în avalanșe care dă posibilitatea unei reacții anodice sau catodice de mare intensitate acordând celulei o productivitate mult mai ridicată față de o celulă obișnuită cu același volum.

1. Celulă intensivă de electroliză a apei, formată dintr-o cutie (12) din fibră de sticlă prevăzută cu electrozi, grilă și conductor ionic solid, **caracterizată prin aceea că** este compusă dintr-o placă mediană (1) de grafit poros, mărginită de o parte și alta de o placă (2) de grafit poros conținând pulbere de cupru și o placă (3) de grafit poros cu pulbere de fier activ, un contact (4) anodic și un contact (5) catodic cu rol de grilă, pentru realizarea unui potențial de încărcare nul, niște plăci (6) și (7) de sticlă poroasă cu diametrul orificiului de 90...150 μ și în care este fixat un conductor ionic rapid solid constituit din $\text{Ag}_4\text{I}_4 \cdot \text{Rbl}$ sau $\text{Ag}_4\text{I}_4 \cdot \text{KI}$, o placă anodică (8) din sticlă poroasă având în interiorul porilor o depunere de Cu_2O și argint aurit, o placă catodică (9) din sticlă poroasă având în interiorul porilor o depunere de Ni-Pd, niște conductori (10 și 11) pentru curent anodic și catodic, un tub (13) de alimentare cu apă, o cameră (14) de colectare a oxigenului, o cameră (15) de colectare a hidrogenului, o cameră (16) de reținere a picăturilor de apă antrenate de oxigen și o conductă (17) pentru recircularea apei rezultate în procesul de electroliză.

2. Celulă intensivă de electroliză a apei, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** plăcile (1, 2 și 3) se prepară dintr-o pastă constituită din 70% grafit, 15% bitum, 10% păcură și 5% soluție apoasă de silicat de sodiu având concentrația de 15% și care după omogenizare se împarte în trei porțiuni din care prima porțiune este presată la 10 atm într-o matriță astfel încât să nu depășească grosimea de 8 mm și este calcinată la 300°C timp de 1 h, apoi la 500°C timp de 1/2 h, rezultând placa (1), a doua porțiune de pastă se amestecă în raport de 9/1 cu pulbere de cupru, iar la amestecul astfel rezultat se atașează o placă de sârmă de inox fixată pe un cadru de oțel inox cu grosimea de 0,1...0,2 mm și având ochiuri de 3...4 mm, rezultând placa (2) care este apoi presată și calcinată la fel ca și placa (1), iar cea de-a treia porțiune de pastă este amestecată în raport de 8,5...9/1...15%, cu pulbere de fier activ, iar la amestecul astfel rezultat, se atașează o plasă de sârmă identică cu cea atașată plăcii (2), rezultând placa (3) care este apoi presată și calcinată la fel ca și placa (1).

3. Celulă intensivă de electroliză a apei, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** plăcile (6 și 7) de sticlă poroasă, având rolul de conductor ionic rapid solid, sunt scufundate timp de 10 min, într-o soluție conținând 68 g AgNO_3 /100 ml H_2O pentru umectarea completă a porilor, se scurge surplusul de soluție și se scufundă timp de 10 min în soluție de 66 g KI /100 ml H_2O , se scurg și se usucă la 80°C, se scufundă din nou timp de 10 min în soluție de iodură de rubidiu conținând 22 g Rbl /100 ml apă sau în soluție de iodură de potasiu conținând 16 g KI /100 ml H_2O , se usucă la 120°C timp de 1 h, rezultând plăci de sticlă poroasă în porii cărora se înscrie conductorul ionic solid rapid care este $\text{Ag}_4\text{I}_4 \cdot \text{Rbl}$ sau $\text{Ag}_4\text{I}_4 \cdot \text{KI}$.

4. Celulă intensivă de electroliză a apei, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** placa (8) de sticlă poroasă se scufundă pe rând într-o soluție A conținând 7 g/100 ml H_2O de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 1$ ml H_2SO_4 , o soluție B conținând 3 g de tartrat de sodiu și potasiu și 10 g NaOH dizolvat în 100 ml H_2O și o soluție concentrată de glucoză aflată la 80°C, apoi se scufundă timp de 10 min în soluție 10% AgNO_3 conținând NH_4OH în exces și din nou în soluția de glucoză, se usucă la 80°C, după care se spală și se supune 1 min la electroliză în soluție electrolitică de 0,1 M AuCl_3 , la 2 V și 1000 A/m² și se usucă la 120°C.

5. Celulă intensivă de electroliză a apei, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** placa (8) de sticlă poroasă se scufundă timp de 10 min într-o soluție conținând 44 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 0,5 g $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dizolvate în 100 ml H_2O , se scurge, se scufundă în soluție concentrată de NH_4OH timp de 10 min, se usucă la 180°C, se supune unui curent de hidrogen 1 h la 300°C și 1/2 h la 500°C.

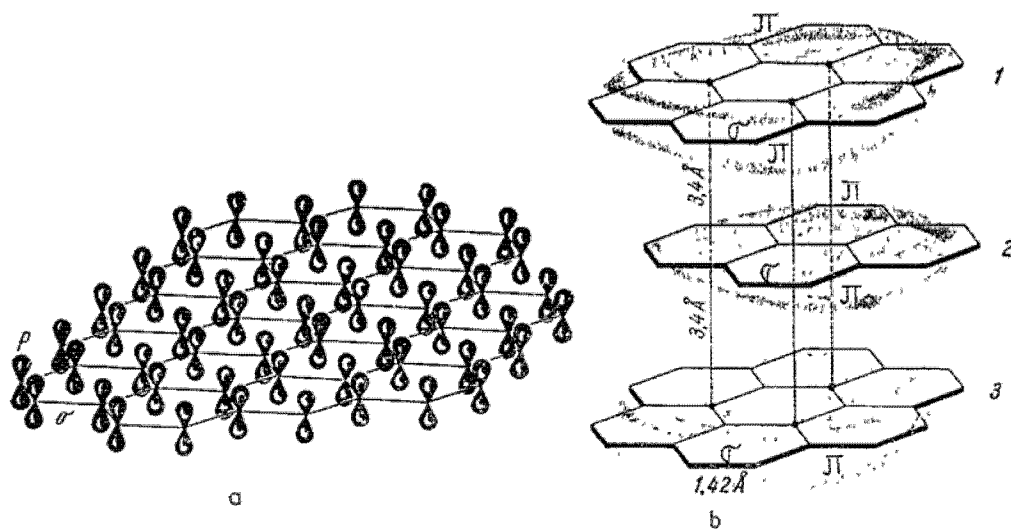


Fig. 1

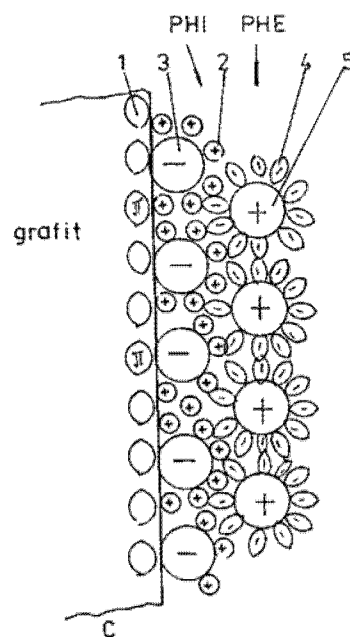


Fig. 2

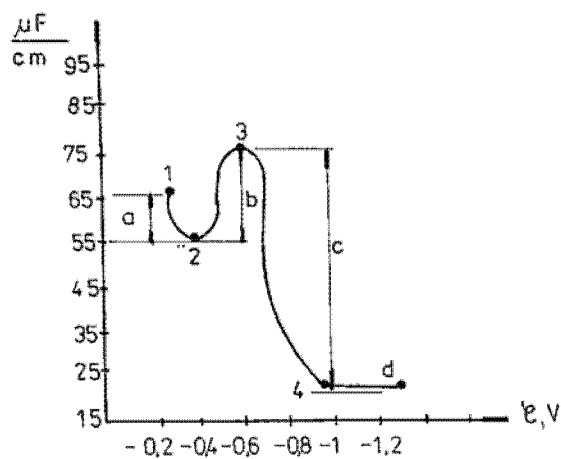


Fig. 3

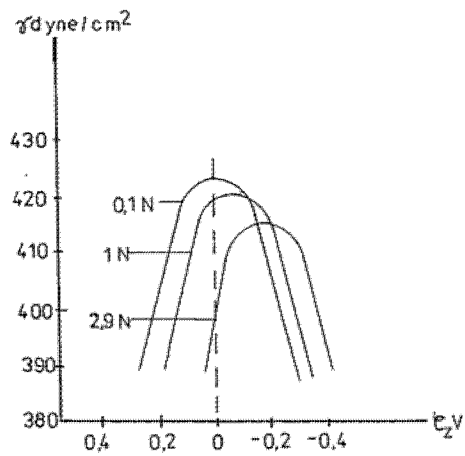


Fig. 4

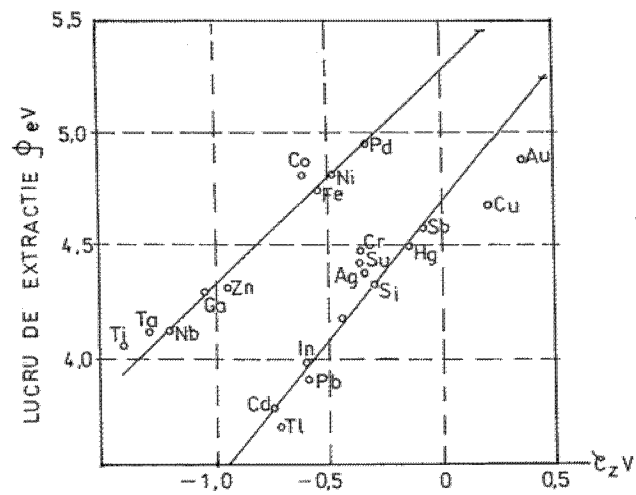


Fig. 5

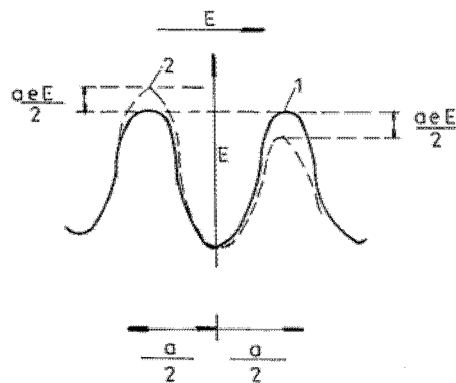


Fig. 6

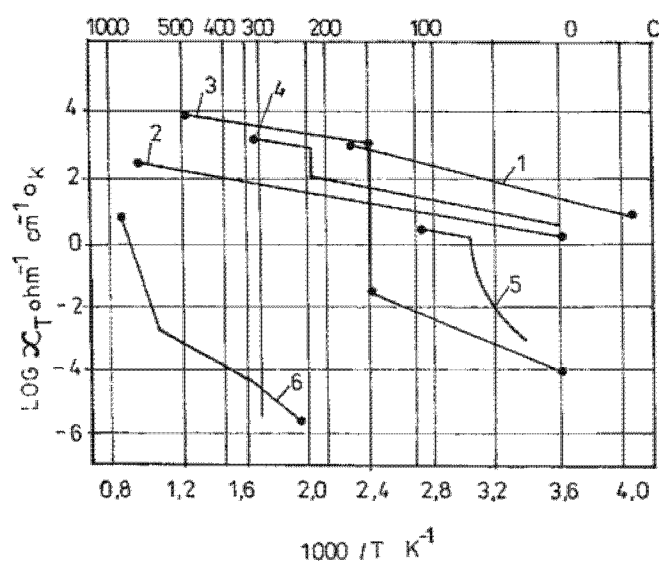


Fig. 7

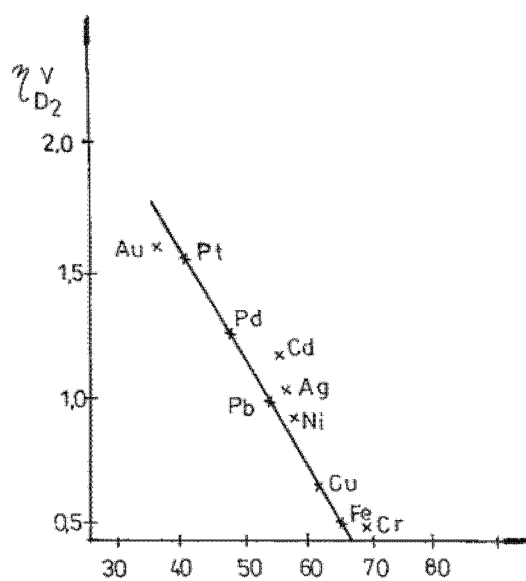


Fig. 8

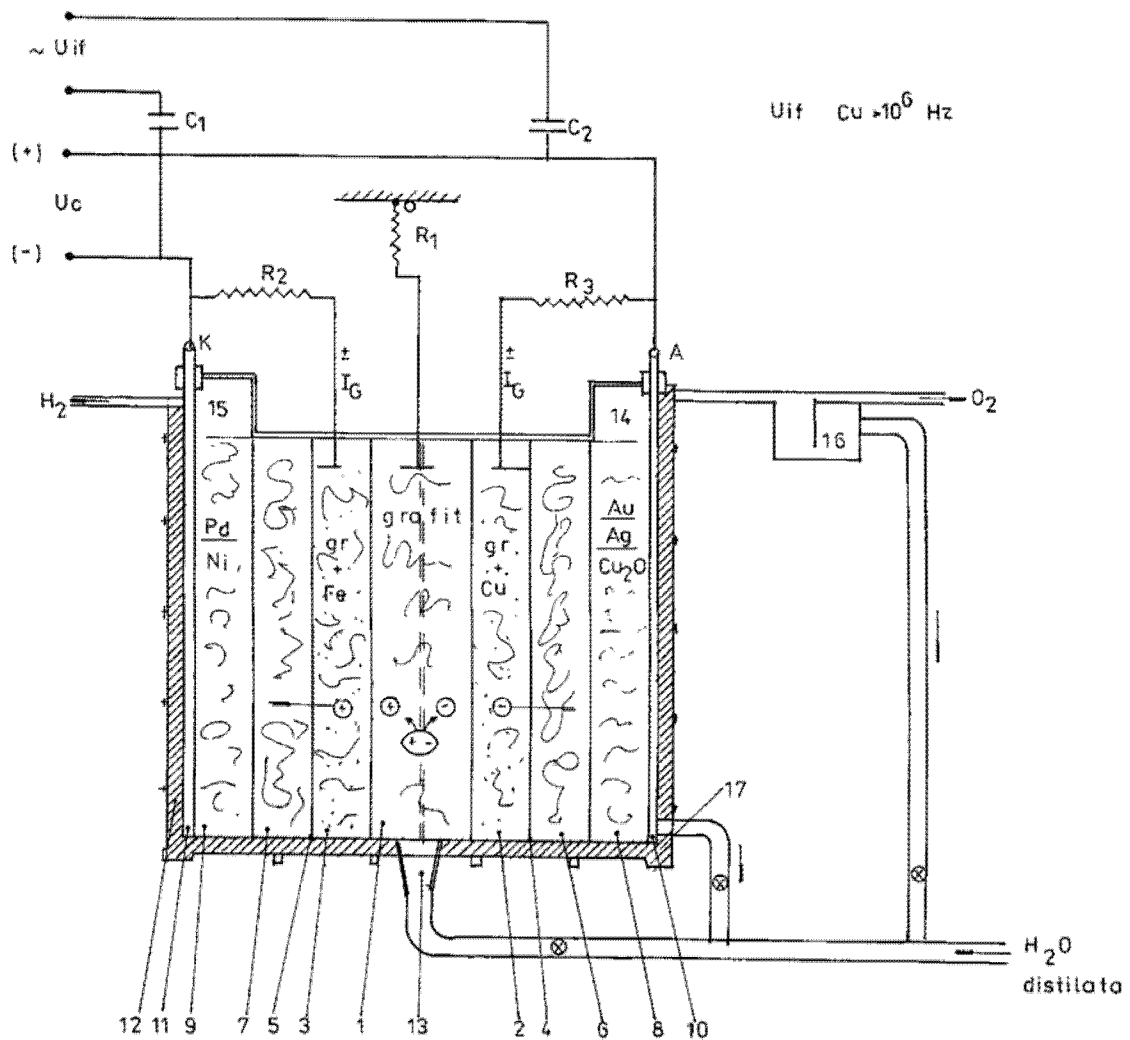


Fig. 9

