



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00303

(22) Data de depozit: 30.04.2015

(41) Data publicării cererii:
30.10.2015 BOPI nr. 10/2015

(71) Solicitant:
• SARA PHARM SOLUTIONS S.R.L.,
CALEA RAHOVEI NR.266-268, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MITRAN RAUL-AUGUSTIN, BD. DECEBAL
NR. 80, BL. 16, AP. 8, ET. 2, SC.1,
CRAIOVA, DJ, RO;
• RĂDULESCU MARIA-CRISTINA,
BD. CEAHLĂUL NR. 15, BL. 75, SC. 1,
AP. 4, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• BUHĂLȚEANU LUCIAN, STR. ISACCEA
NR. 81, BL. U2, SC. B, ET.3, AP. 10,
TULCEA, TL, RO;
• DUMITRESCU DAN GEORGE,
ALEEA POLITEHNICII, BL. 3 BIS, AP. 27,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• MANTA CORINA- MIHAELA,
STR. PRINCIPALĂ NR. 111, SAT ALBEȘTI,
COMUNA ALBEȘTII DE MUȘCEL, AG, RO

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(54) ANOD PENTRU ELECTROOXIDAREA COMPUȘILOR
ORGANICI LICHIZI CU MOLECULĂ MICĂ C₁-C₂ ȘI
PROCEDU PENTRU OBTINEREA ACESTUIA

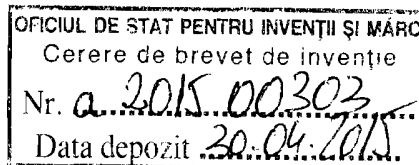
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un anod pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică C₁-C₂, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Anodul conform invenției cuprinde un material nanocompozit Pd(O)-W₂C-C și un liant polimeric într-un raport masic de 1...100:1. Procedeu conform invenției constă în obținerea unei suspensii omogene, conținând materialul compozit și polimerul cu rol de liant, într-un solvent,

dispersarea suspensiei pe colectorul de curent, membrană de curent sau materialul de suport, și uscarea și/sau îndepărtarea solventului, pentru obținerea anodului.

Revendicări: 9
Figuri: 2





ANOD PENTRU ELECTROOXIDAREA COMPUȘILOR ORGANICI LICHIZI CU MOLECULĂ MICĂ $C_1 - C_2$ ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTUIA

[0001] Prezenta invenție se referă la un anod pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică $C_1 - C_2$, ce conține nanocompozit $Pd(0)-W_2C-C$ și liant polimeric, la un procedeu de obținere a acestuia și la o metodă de electrooxidare a compușilor organici cu moleculă mică în care se folosește anodul conform invenției.

Stadiul tehnicii

[0002] Se așteaptă ca cererea de energie la nivel mondial să se dubleze până în anul 2050. Un răspuns posibil pentru rezolvarea acestei probleme îl pot reprezenta celulele electrochimice ce transformă combustibilii direct în electricitate. Aceste dispozitive depășesc limitările motoarelor cu combustie care utilizează ciclul Carnot (eficiență de 40-45%), putând transforma până la 90% din energia combustibililor în energie electrică. Cei mai buni combustibili pentru celule de electrooxidare sunt hidrogenul, gazul metan sau combustibilii organici lichizi cu moleculă mică $C_1 - C_2$ (metanol, etanol, acid formic). Combustibilii lichizi sunt mult mai ușor de transportat, stocat și utilizat decât cei gazoși. Matos, J. și colab. în „Direct formic acid fuel cells on Pd catalysts supported on hybrid TiO_2-C materials” (*Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 163 (0), 167-178) prezintă avantajele folosirii acidului formic față de alți combustibilii organici lichizi cu moleculă mică, cum sunt: o densitate de energie mai mare decât a metanolului, toxicitate mai mică și risc mai scăzut de formare de intermediari toxici (formaldehidă), posibilitatea folosirii unor soluții foarte concentrate de combustibil în celulele electrochimice (60% masic față de 10% în cazul metanolului) și un flux de câteva ori mai redus, în comparație cu alcoolii, către electrodul opus, ceea ce previne scurt-circuitarea celulei.

[0003] Dezavantajele celulelor electrochimice cu combustibili organici lichizi cu moleculă mică $C_1 - C_2$ sunt date de viteza lentă a reacției de oxidare, ceea ce impune

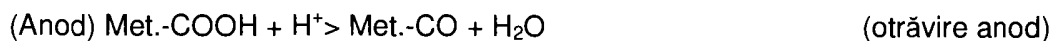
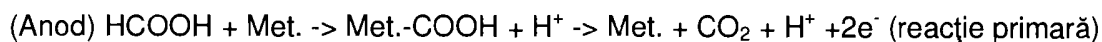
folosirea de anozii și catodii pe bază de metale nobile care sunt rare și scumpe, de exemplu, platină, paladiu, iridiu, ruteniu, osmiu. Anozii și catodii sunt realizați din materiale compozite. Acestea se obțin de obicei prin depunerea nanoparticulelor de metale nobile, de exemplu cu dimensiuni 1-100 nm, singure sau în amestec cu alte materiale, denumite în continuare componenta activă, pe materiale conductive electrice sau semiconductoare, numite în continuare suporti.

Componenta activă are rol în generarea și captarea sarcinii electrice, iar materialul suport - în asigurarea stabilității mecanice, a difuziei reactanților și a transportului sarcinii electrice către un colector. Cele mai folosite materiale suport sunt negru de cărbune poros, grafena, nanotuburi de carbon.

[0004] Uzual, anozii și catodii conțin materiale polimerice cu rol în creșterea adeziunii acestora la colectori de curent. Chiar și în aceste condiții, activitatea electrochimică și implicit curentul generat scad rapid în timp, durata fiind de ordinul a câteva secunde, datorită otrăvirii suprafeței metalice active și a degradării chimice a materialului de suport.

[0005] Celulele electrochimice cu combustibili organici lichizi cu moleculă mică $C_1 - C_2$ sunt alcătuite uzual din anod, unde are loc reacția de electrooxidare a combustibilului, o membrană poroasă polimerică ce permite transportul protonilor (H^+), pe post de electrolit și un catod, unde are loc reducerea oxigenului din atmosferă. Anodul și catodul sunt legate de colectori de curent. Uzual se folosesc electrozi asamblați pe membrană, în care anodul și catodul formează un ansamblu cu membrana polimerică. Există și celule de electrooxidare care nu conțin electrolit poros polimeric.

[0006] Pentru acidul formic, reacțiile care au loc pot fi reprezentate schematic astfel:



unde Met. reprezintă metalul nobil cu rol în generarea sarcinii electrice ca de exemplu, Pt, Pd, Ir, Ru, Os, (componenta activă), și e^- reprezintă electronii.

[0007] Platina a fost inițial folosită ca și componentă activă a anodului pentru electrooxidarea acidului formic. Aceasta prezintă avantajul unei activități electrochimice mari, însă procesul de otrăvire a catalizatorului are loc rapid, pierzând astfel activitatea electrochimică. Pentru rezolvarea acestei probleme, s-a propus folosirea paladiului, care are activitate electrochimică mai mică, dar care nu este otrăvit rapid. Platina și paladiu pot fi regenerați, proces care decurge cu consum de energie electrică, însă acest lucru conduce la celulele de electrooxidare mai complexe și în care curentul electric produs este folosit preponderent pentru regenerarea anodului.

[0008] Au fost încercate diverse strategii de îmbunătățire a anozilor pe bază de paladiu în scopul de a micșora necesitatea regenerării acestora; astfel Du, C. și colab., în „Electrodeposited PdNi₂ alloy with novelly enhanced catalytic activity for electrooxidation of formic acid” (*Electrochemistry Communications* **2010**, 12 (6), 843-846) au descris ca soluție pentru rezolvarea acestei probleme, în special, alierea cu alte metale, ca de exemplu Pt, Co, Sn, Cu, Au. Iordache, C. și colab. propun în cererea de brevet cu titlul „Catalysts Including Metal Oxide For Organic Fuel Cells” (US 2008/0014494 A1), o altă soluție, respectiv crearea unor materiale nanocompozite de tipul metal nobil-oxizi metalici (TiO₂, CeO₂, SnO₂, SbO₂ etc.), dar nu obțin o soluționare satisfăcătoare a problemei.

[0009] Dezavantajele soluțiilor prezentate în stadiul tehnicii se datorează mai multor factori, dintre care se pot menționa:

- posibila dizolvare a materialelor de adaos, cum sunt metale tranziționale sau oxizi metalici, în timpul operării celulei electrochimice;
- degradarea și/sau coroziunea electrochimică a materialelor suport pe bază de carbon, ceea ce provoacă izolarea electrică a nanoparticulelor metalice;
- slaba adsorbție a nanoparticulelor metalice sau a compozitelor pe bază de nanoparticule metalice pe materialul suport, ceea ce conduce la desprinderea parțială a acestora în timpul operării celulelor, slaba adsorbție fiind determinată de metodele de sinteză și depunere a nanoparticulelor în soluție.

[00010] Recent, Wang, X. și colab. în „ Monoatomic-thick graphitic carbon nitride dots on graphene sheets as an efficient catalyst in the oxygen reduction reaction”

(*Nanoscale*, **2015**) prezintă realizarea unor materiale de tipul nitrurilor de carbon grafitizat/grafenă care prezintă valori bune de stabilitate și activitate electrochimică pentru reacția de reducere a oxigenului ce are loc la catod. Astfel impedimentul major în folosirea celulelor de electrooxidare cu acid formic rămâne stabilitatea materialului pentru anod.

[00011] Variația în timp a activității electrochimice la anodul celulelor de electrooxidare a acidului formic se poate măsura prin tehnica cronoamperometriei. În continuare, stabilitatea se definește ca raportul între curentul produs inițial, măsurat la 10 secunde după începerea experimentului, și curentul produs după o oră de la începerea experimentului, la un voltaj de 0,3 V față de electrodul standard de hidrogen.

[00012] Cantitatea de curent produsă se definește în continuare ca intensitatea obținută folosind un anod îmbunătățit, raportată la intensitatea obținută folosind un anod standard cu nanoparticule de paladiu comercial (suprafață specifică 40 – 60 m²g⁻¹, puritate 99,95%) , la un timp suficient de mare de la începerea experimentului. Pentru că intensitatea curentului produs este direct proporțională cu cantitatea de metal nobil folosită, parametrii de mai sus se raportează fie la anodi ce conțin aceeași cantitate de metal nobil, ori mai corect, se folosește termenul de intensitate de curent pe gram metal nobil, denumită în literatura de specialitate și activitate (sau intensitate) specifică sau masică.

[00013] Folosind atât tehnica alierii paladiului cu un alt metal, cum este platina, cât și tehnica producerii de nanocompozite cu oxizi metalici, Rehmar A. și colab. în „WO₃ modification effects on Pt–Pd/WO₃-OMC electrocatalysts for formic acid oxidation” (*Applied Catalysis A: General* **2014**, *482* (0), 309-317) a raportat o creștere de 1,6 ori a curentului la 1400 s față de standardul cu nanoparticule de paladiu comercial, fără a oferi date despre stabilitatea acestuia. În metoda prezentată se elimină dezavantajul dizolvării metalului de adaos în timpul procesului, prin folosirea unui metal nobil. Dar metoda descrisă în stadiul tehnicii menționat nu reușește să rezolve problema slabei adsorpții a nanocompozitului activ pe materialul de suport, respectiv degradarea suportului și implicit a anodului în timp.

[00014] O altă metodă prezentată în stadiul tehnicii care încearcă să rezolve problema dată de degradarea suportului pe parcursul procesului propune înlocuirea suportului de carbon cu alte materiale, în special compuși metalici interstițiali de tipul carburilor sau nitrurilor. Astfel, Yin M. și colab. raportează în lucrarea „Tungsten carbide promoted Pd and Pd–Co electrocatalysts for formic acid electrooxidation” (*Journal of Power Sources* **2012**, 219 (0), 106-111) că prin folosirea de carbură de tungsten (CW), obțin o stabilitate de 6,6% pentru un anod de tipul Pd/CW, ce a putut fi crescută la 7,8 % prin folosirea unui aliaj Pd-Co pe același suport. În aceeași publicație se menționează că aceste rezultate sunt de 3 ori mai mari decât în cazul folosirii negrului de cărbune sau a nanotuburilor de carbon, care sunt încă dificil de sintetizat și purificat chiar și la scară de laborator. Specialistul din domeniu cunoaște faptul că elementul cobalt este un metal care se dizolvă în mediul acid, precum cel prezent în celula de electrooxidare a acidului formic. Pe lângă acest dezavantaj, metoda folosită mai sus nu rezolvă problema slabei adsorbții a nanomaterialelor active (metalice) pe suport.

Prezentarea problemei tehnice

[00015] Noul anod conform prezentei invenții asigură o stabilitate îmbunătățită a componentei active pe materialul suport și o bună activitate electrochimică a anodului în procesul de electrooxidare a compușilor organici lichizi cu moleculă mică, de exemplu acidul formic, față de un anod standard cu Pd. Prezenta invenție propune noi anodi pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică $C_1 - C_2$ ce conține nanocompozit Pd(0)- W_2C -C și liant polimeric, la un procedeu de obținere a acestuia și la o metodă de electrooxidare a compușilor organici cu moleculă mică în care se folosește anodul conform invenției.

Descrierea invenției

[00016] Procesele electrochimice care au loc la electrozi sunt procese de interfață. În cazul electrooxidării acidului formic, este necesară prezența speciei active, de exemplu

paladiu, la interfața solid-lichid pentru a se putea realiza electro-oxidarea. Procesele de sinteză, care au loc la temperatură înaltă produc fenomenul de sinterizare, conducând la mărirea dimensiunii nanoparticulelor și implicit la reducerea suprafeței specifice. Mai mult, ar fi de așteptat, din cauza mecanismului de reacție carbothermală, ca sinteza componentei de semicarbură de tungsten la temperaturi de peste 500 °C să ducă la acoperirea nanoparticulelor de paladiu cu W_2C . Materialul compozit nanostructurat Pd(0)- W_2C -C a fost obținut printr-un procedeu de sinteză carbothermală descris în cererea de brevet de invenție anterioară a aceluiași solicitant, cu numărul a2014 00836. Procedul de sinteză menționat cuprinde realizarea unui material dintr-un amestec solid omogen de săruri de Pd și W depuse pe carbon poros, material care este supus unei pirolize în atmosferă inertă, la o temperatură cuprinsă între 600 și 1500°C, pentru un timp mai mic de 48 de ore.

[00017] Inventatorii au descoperit în mod surprinzător și neașteptat că anumite materiale nanocompozite Pd(0)- W_2C -C au o suprafață îmbogățită în atomi de paladiu și o activitate electrochimică în procesul de electrooxidare a acidului formic, superioară celor cunoscute din stadiul tehnicii. Se cunoaște că semicarbura de tungsten pură are o stabilitate electrochimică mai scăzută decât carbura de tungsten și conform Zellner și Chen („Surface science and electrochemical studies of WC and W_2C PVD films as potential electrocatalysts”, *Catalysis Today* **2005**, *99* (3–4), 299-307), ar fi de așteptat ca această caracteristică să nu fie influențată de depunerea de nanoparticule de metale nobile din soluție pe materialele suport. Cu toate acestea, inventatorii prezentei cereri de brevet de invenție au descoperit în mod surprinzător și neașteptat că anozii pe bază de nanocompozite de tipul Pd(0)- W_2C -C prezintă o stabilitate electrochimică mult îmbunătățită față de anozii pe bază de carbură de tungsten cunoscuți din stadiul anterior al tehnicii.

[00018] Anozii din materiale pe bază de nanocompozite de tipul Pd(0)- W_2C -C prezintă următoarele avantaje în procesul de electrooxidare a acidului formic:

- stabilitate electrochimică îmbunătățită față de stadiul tehnicii, de exemplu o stabilitate la 3600 s de 25% față de 7,8%, în stadiul tehnicii;

- activitate electrochimică semnificativ mai mare față de un anod de referință cu nanoparticule de paladiu comercial, de exemplu de 4,2 ori mai mare;

- un procedeu de obținere simplu care conduce la obținerea de anodi în care componenta activă, nanoparticulele de paladiu din materialul nanocompozit Pd(0)-W₂C-C, are o stabilitate îmbunătățită pe materialul suport din anod, față de soluțiile tehnice cunoscute;

- cost redus de obținere a anozilor, nefiind necesare componente greu de obținut pe scară industrială din clasa nanotuburilor de carbon, grafenelor sau fullerinelor;

- înlăturarea problemelor de slabă adsorbție a nanoparticulelor de metale nobile la suport prin folosirea unei componente active pe bază de materialelor nanocompozite sintetizate la temperaturi de peste 500 °C;

- bună stabilitate mecanică oferită de prezența semicarburii de tungsten.

[00019] Invenția este ilustrată de următoarele figuri:

- Figura 1 prezintă schematic procedeul de obținere a anozilor pentru electrooxidarea acidului formic folosind material nanocompozite Pd(0)-W₂C-C;
- Figura 2 prezintă variația în timp a curentului faradaic generat într-o semicelulă electrochimică ce conține acid formic, de către anozii conform invenției

[00020] Prezenta invenție se referă la un anod pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică care conține un nanocompozit Pd(0)-W₂C-C și un liant polimeric în raport masic între 1:1 și 100:1, de preferat de la 4:1 până la 30:1. Materialul compozit nanostructurat Pd(0)-W₂C-C are un raport atomic inițial al precursorilor W: Pd între 1: 0,01 și 1: 20, de preferat între 1:0,1 și 1: 10, și un raport atomic inițial al precursorilor W:C între 1:3 și 1: 200, de preferat între 1:4 și 1: 75. Concentrația liantului polimeric este cuprinsă între 0,1% și 25 % (masic), de preferat între 2 și 20% masic.

[00021] Prezenta invenție descrie și un procedeu pentru obținerea anozilor din materiale pe bază de nanocompozite Pd(0)-W₂C-C, pentru electrooxidarea acidului formic. Procedeul conform invenției cuprinde următoarele etape:

- obținerea unei suspensii omogene ce conține materialul nanocompozit Pd(0)-W₂C-C și un polimer cu rol de liant, într-un solvent sau amestec de solvenți;
- dispersarea suspensiei pe colectorul de curent, membrana electrolitică sau materialul de suport;
- uscarea și/sau îndepărtarea solventului pentru obținerea anodului.

[00022] Liantul polimeric din etapa de obținere a suspensiei omogene se referă, de preferat, la polimeri sau copolimeri stabili în mediu puternic acid, de exemplu acid perfluorovinileter sulfonic, politetrafluoroetilena, acid poliacrilic, polietilen oxid, polipropilenoxid, polietilena, polipirol, politiofen sau copolimeri ai acestora. Obținerea suspensiei din etapa de obținere a suspensiei omogene se realizează prin metode cunoscute specialistului în domeniu, amestecare directă cu sau fără agitare, tratament la ultrasunete, încălzire, fără a se limita doar la acestea. Se înțelege că domeniul de temperatură pentru obținerea suspensiei este în intervalul în care solventul este lichid - între punctul de topire și fierbere al acestuia. Solventul din etapa de obținere a unei suspensii omogene poate fi, în mod preferat, apă, alcooli alifatici inferiori, N-metil pirolidona, dimetilsulfoxid, dimetilformamidă, cetone alifactice sau amestecuri ale acestora. Concentrația liantului polimeric este de preferat, de maxim 25% masic, mai de preferat între 2% și 20% masic.

[00023] Materialul suport din etapa de dispersare a suspensiei din procedeul conform invenției poate fi ales dintre: hârtie de carbon, carbon poros, grafenă, pânză de carbon, materiale semiconductoare. Suspensia poate fi dispersată prin una din următoarele metode: adăugare directă, pulverizare, aplicare cu pensula, acoperire prin rotire, imprimare, procedeul lamei ductoare etc. De preferat, dispersarea se efectuează în așa fel încât să se obțină o cantitate de nanocompozit Pd(0)-W₂C-C între 1 și 250 g/m², mai preferat între 10 și 100 g/m².

[00024] Metoda pentru realizarea etapei de îndepărtare a solventului din procedeul conform invenției se poate alege dintre: evaporarea solventului la temperatura ambiantă sau ridicată, cu sau fără aplicarea vidului, astfel încât să nu se producă degradarea

liantului polimeric, prin metoda acoperirii prin rotire, presare. De preferat, solventul este îndepărtat prin evaporare, la temperaturi între 10-120°C, la presiune atmosferică sau la presiune redusă, cuprinsă între 10^{-6} – 1 atm.

[00025] Procedul conform invenției, pentru obținerea anozilor din materiale pe bază de nanocompozite Pd(0)-W₂C-C, pentru electrooxidarea acidului formic, poate cuprinde suplimentar față de etapele descrise anterior, și o etapă ulterioară care cuprinde curățarea chimică și/sau electrochimică a anodului obținut. Curățirea chimică se poate efectua de exemplu prin imersarea repetată a anodului în soluții de acizi, baze, oxidanți sau solvenți organici. De preferat, anodul poate fi curățit chimic prin imersarea în soluții apoase de acizi minerali tari (concentrație 1-30% masic), soluții apoase de oxidanți puternici (1-30% masic) și apă ultrapură, de preferat în mod succesiv de minim 3 ori în fiecare. Curățirea electrochimică se poate realiza de exemplu prin varierea potențialului în timpul operării celulei electrochimice, de preferat între potențiale de -0,2 și 1,5 V, versus electrodul standard de hidrogen, de preferat ca potențialul să fie ținut constant pentru 1 - 600 secunde la 1 - 10 valori diferite, utilizând, de preferat, o soluție care nu conține acid formic.

[00026] Invenția este exemplificată prin următoarele exemple de realizare.

Exemple de realizare

[00027] **Exemplul 1.** Obținerea unui anod pe bază de nanocompozite de tipul Pd(0)-W₂C-C, cu un raport inițial al precursorilor W: Pd = 1:0,2 W: C = 1:5

8 mg material nanocompozit Pd(0)-W₂C-C cu raport W: Pd: C=1:0,2:5 a fost mojarat ușor pentru 1-2 minute, iar apoi amestecat cu 0,065 mL 2-propanol și cu 0,065 mL soluție apoasă de rășină perfluorinată Nafion® de concentrație 0,64% masic. Suspensia rezultată a fost omogenizată pentru 10 minute cu ajutorul ultrasunetelor folosind o baie de ultrasonare de laborator. În continuare, suspensia a fost dispersată pe un colector de curent prin aplicare cu o pensulă. Colectorul de curent cu anodul a fost uscat pentru 16 ore la 25 °C și presiune atmosferică, urmată de uscare la 50 °C și presiune de 10 mbar pentru 24 ore. Anodul a fost apoi curățat chimic prin imersare succesivă în soluții

apoase de 10 % acid sulfuric, 5% apă oxigenată și apă distilată, fiind apoi uscat la 50 °C și presiune de 10 mbar pentru 24 ore.

[00028] **Exemplul 2.** Obținerea unui anod pe bază de nanocompozite de tipul Pd(0)-W₂C-C, cu un raport inițial al precursorilor W: Pd = 1:1 W: C = 1:5

6 mg material nanocompozit Pd(0)-W₂C-C cu raport W: Pd: C=1:1:5 a fost mojarat ușor pentru 1-2 minute, iar apoi amestecat cu 0,065 mL apă distilată și cu 0,065 mL soluție apoasă de rășina perfluorinată Nafion® de concentrație 0,64% masic. Suspensia rezultată a fost omogenizată pentru 15 minute cu ajutorul ultrasunetelor folosind o baie de ultrasonare de laborator. În continuare, suspensia a fost dispersată pe un colector de curent prin aplicare cu o pensulă. Colectorul de curent cu anodul a fost uscat pentru 16 ore la 25 °C și presiune atmosferică, urmată de uscare la 50 °C și presiune de 10 mbar pentru 24 ore. Anodul a fost apoi curățat chimic prin imersare succesivă în soluții apoase de 10 % acid sulfuric, 5% apă oxigenată și apă distilată, fiind apoi uscat la 50 °C și presiune de 10 mbar pentru 24 ore.

[00029] **Exemplul 3.** Activitatea electrochimică și stabilitatea îmbunătățite ale anozilor conform invenției

Graficele prezentate în Figura 2 ilustrează variația în timp a curentului faradaic generat într-o semicelulă electrochimică ce conține acid formic de către anozii descriși în exemplele 1 și 2, depuși pe hârtie de carbon Toray® cu rol de colector de curent, precum și a unui anod preparat folosind nanoparticule de paladiu comercial, ca referință.

[00031] Din valorile prezentate grafic se poate observa activitatea electrochimică semnificativ mai mare a anozilor pe bază de nanocompozite Pd(0)-W₂C-C, pentru electrooxidarea acidului formic, conform cu invenția, față de un anod standard obținut cu nanoparticule de paladiu comercial. De exemplu pentru anodul cu raport atomic inițial al precursorilor W: Pd = 1: 0,2 W: C = 1:5, descris în Exemplul 1, activitatea electrochimică este de 4,2 ori mai mare față de un anod standard obținut cu paladiu comercial; pentru anodul cu raport atomic inițial al precursorilor W: Pd = 1:1 W: C = 1:5, descris în Exemplul 2, activitatea electrochimică este de 3,75 ori mai mare față de un anod standard obținut cu paladiu comercial. Valorile obținute de inventatori se

dovedesc mult superioare creșterii de 1,6 ori obținută cu un anod pe bază de Pt/Pd/WO₃-OMC față de același standard, descrisă în stadiul tehnicii.

[00032] Stabilitatea anozilor obținuți în conformitate cu invenția, așa cum se înțelege din graficele prezentate în Figura 2 este de asemenea superioară datelor descrise în stadiul tehnicii, având valori de 10,6% pentru anodul cu W:Pd = 1: 0,2 W:C = 1:5 și de 24,9% pentru anodul cu W:Pd = 1: 1 W:C = 1:5, mult superioare valorii de 7,8% raportată de Zellner, M. B. și Chen, J. G. în „Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts” (*Catalysis Today* **2005**, 99 (3–4), 299-307).

[00033] Invenția așa cum este revendicată, se poate aplica în domeniul realizării de celule electrochimice pentru oxidarea substanțelor organice cu moleculă mică C1 – C2, în special a acidului formic.

Revendicări

1. Anod pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu molecula mică C_1-C_2 , care cuprinde material nanocompozit $Pd(0)-W_2C-C$ și liant polimeric în raport masic de la 1:1 până la 100:1, de preferat de la 4:1 până la 30:1.
2. Anod conform revendicării 1, în care materialul compozit $Pd(0)-W_2C-C$ are un raport atomic inițial al precursorilor $W: Pd$ între 1: 0,01 și 1: 20, de preferat între 1:0,1 și 1: 10, și raport atomic inițial al precursorilor $W:C$ între 1:3 și 1: 200, de preferat între 1:4 și 1: 75.
3. Anod conform revendicării 1, în care concentrația liantului polimeric este cuprinsă între 0,1 și 25% masic, preferabil între 2 și 20% masic.
4. Anod conform revendicărilor 1 și 3, în care liantul polimeric este ales dintre polimeri sau copolimeri stabili în mediu puternic acid, de preferat acid perfluorovinileter sulfonic, politetrafluoroetilena, acid poliacrilic, polietilen oxid, polipropilenoxid, polietilena, polipirol, politiofen sau copolimeri ai acestora.
5. Procedeu pentru obținerea unui anod conform oricăreia dintre revendicările 1-4 care cuprinde următoarele etape:
 - obținerea unei suspensii omogene ce conține materialul nanocompozit $Pd(0)-W_2C-C$ și un polimer cu rol de liant, într-un solvent sau amestec de solvenți;
 - dispersarea suspensiei pe colectorul de curent, membrana electrolitică sau materialul de suport;
 - uscarea și/sau îndepărtarea solventului pentru obținerea anodului.

6. Procedeu conform revendicării 5 în care îndepărtarea solventului se face prin evaporare la temperatură ambiantă sau ridicată, la presiune normală sau sub vid, prin metoda acoperirii prin sau prin presare.
7. Utilizarea unui material nanocompozit de tipul Pd(0)-W₂C-C cu un raport atomic inițial al precursorilor W:Pd între 1: 0,01 și 1: 20, de preferat între 1:0,1 și 1: 10, și un raport atomic inițial al precursorilor W:C între 1:3 și 1: 200, de preferat între 1:4 și 1: 75, în electrooxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică C₁ – C₂.
8. Metodă de electrooxidare a compușilor organici lichizi cu moleculă mică C₁ – C₂ în care se folosește un anod conform revendicărilor 1 – 4.
9. Metodă de electrooxidare în conformitate cu revendicarea 8, în care compusul organic este acidul formic.

Figuri

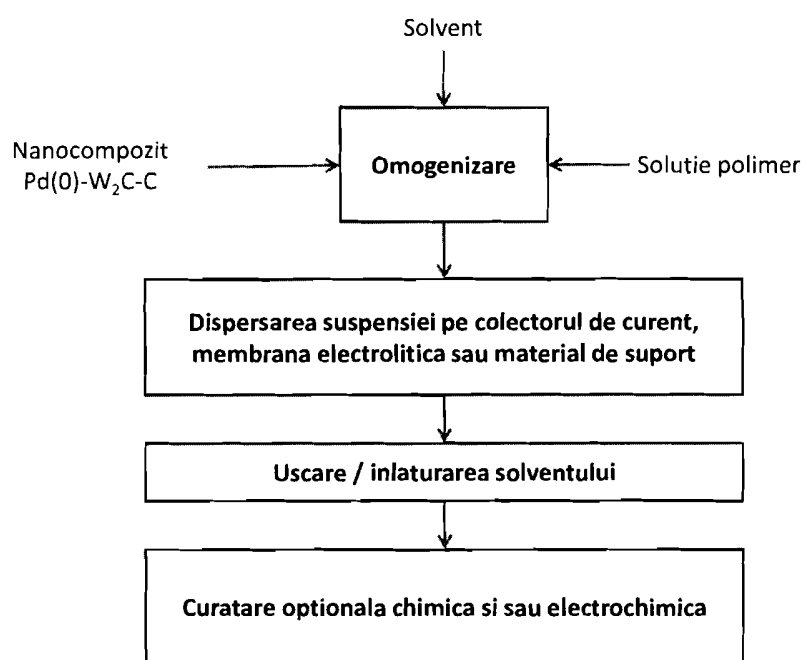


Figura 1. Schema de obținere a anozilor pentru electrooxidarea acidului formic folosind nanocompozite Pd(0)-W₂C-C

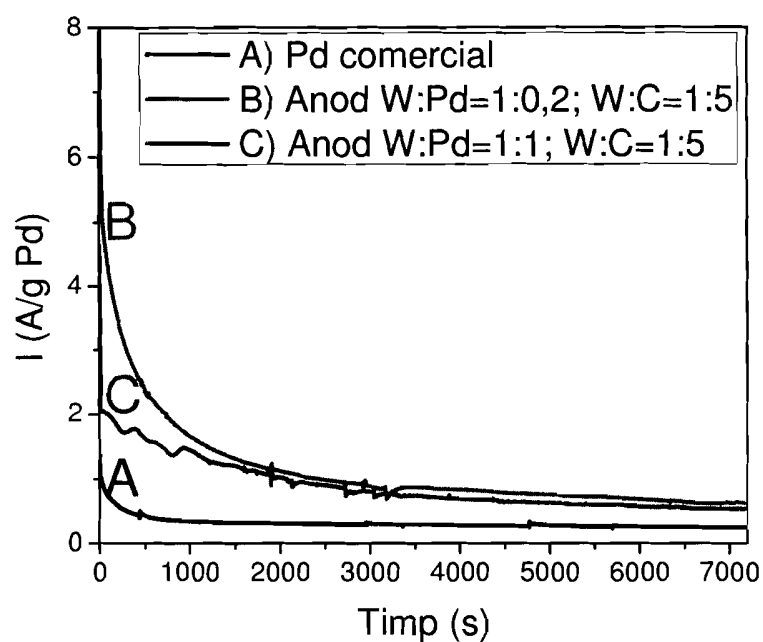


Figura 2. Testare cronoamperometrică a anozilor descriși în exemplul 1 și 2 față de standardul de paladiu comercial în acid formic+acid sulfuric 0,1M la un potențial de 0,1 V față de Ag/AgCl (3M)