



MD 3753 F1 2008.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3753** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: *C25B 11/06* (2006.01)
C25B 11/03 (2006.01)
C25B 11/12 (2006.01)
C25B 1/02 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2007 0010 (22) Data depozit: 2007.01.17	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.11.30, BOPI nr. 11/2008
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Electrod pentru obținerea electrolică a hidrogenului și procedeu de
confecționare a acestuia**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la electrochimia tehnică, și
anume la electrodul pentru obținerea electrolică a
hidrogenului și la procedeu de confecționare a
acestuia.

Electrodul, conform invenției, constă dintr-un
suport conducător de curent din material fibro-
carbonic poros și dintr-un strat activ din aliaj poros
de cobalt-nichel-bor-paladiu.

Procedeu de confecționare a electrodului
include depunerea pe suportul conducător de curent
a aliajului poros de cobalt-nichel dintr-o soluție,
care conține săruri de cobalt, de nichel și dimetil-
aminoboran, cu dizolvarea ulterioară a componen-
tului nemetalic. Se efectuează activarea catalitică cu
paladiu a suprafeței poroase a materialului fibro-
carbonic și depunerea chimico-catalitică a aliajului
de cobalt-nichel-paladiu-bor din soluție, care supli-
mentar conține sare de paladiu, pirofosfat de
potasiu, trietanolamină și 2-mercaptobenzotiazol, în
următorul raport al componentelor, g/L:

2	clorură de nichel	30...35
	sulfat de cobalt	15...20
	clorură de paladiu	3...5
5	pirofosfat de potasiu	60...80
	soluție apoasă de 25% de trietanolamină, mL	60...100
	dimetilaminoboran	1...3
	2-mercaptobenzotiazol	0,01...0,02.
10	Depunerea aliajului se efectuează la temperatura de 50...70 C și pH 6,5...10,0, iar dizolvarea se efectuează prin prelucrarea în fluxul unei soluții încălzite până la 40...50°C, timp de 3...5 min, soluția având următorul raport al componentelor, g/L:	
15	persulfat de amoniu	20...50
	acid sulfuric, densitatea 1,84	10...15
	apă	restul.
	Revendicări: 2	

MD 3753 F1 2008.11.30

MD 3753 F1 2008.11.30

3

Descriere:

Invenția se referă la electrochimia tehnică, și anume la electrodul pentru obținerea electrolitică a hidrogenului și la procedeul de confecționare a acestuia.

5 Este cunoscut electrodul pentru obținerea electrolitică a hidrogenului, confecționat din tablă de oțel, la suprafața căruia preliminar se depune electrochimic un strat de nichel cu conținut de sulf [1]. Acest strat de nichel asigură diminuarea supratensionării degajării hidrogenului, însă folosirea acestui material este nerațională din cauza suprafeței specifice joase, iar micșorarea supratensionării stratului este insuficientă pentru decurgerea efectivă a procesului de descompunere a apei.

10 Cea mai apropiată soluție este electrodul pentru obținerea electrolitică a hidrogenului, care include regenerarea chimică a aliajului pe bază de nichel pe un substrat cu alcalinizarea ulterioară a suprafeței [2]. Procedeul de confecționare a electrodului include utilizarea substratului metalic cu depunerea chimică a stratului activ de cobalt-nichel-fosfor, care apoi este supus alitării în aliaj de aluminiu cu alcalinizarea ulterioară a acestuia. Însă acest electrod nu asigură o eficacitate, productivitate suficientă a procesului de electroliză a apei la obținerea electrolitică a hidrogenului,

15 este energointensiv din cauza emisiei joase de hidrogen în raport cu curentul aplicat.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea productivității și eficacității procesului de electroliză a apei pentru obținerea hidrogenului și diminuarea cheltuielilor energetice din contul micșorării supratensionării la electrozi la degajarea hidrogenului.

20 Electrodul pentru obținerea electrolitică a hidrogenului constă dintr-un suport conducător de curent și dintr-un strat activ poros depus pe suprafața acestuia în formă de aliaj ce conține cobalt și nichel. În calitate de suport conducător de curent se utilizează un material fibrocarbonic poros, iar stratul activ poros conține suplimentar bor și paladiu.

Procedeul de confecționare a electrodului pentru obținerea electrolitică a hidrogenului include depunerea pe suportul conducător de curent a aliajului poros ce conține cobalt și nichel, prin 25 reducerea chimică dintr-o soluție care conține săruri de cobalt și de nichel și un reagent-reducător cu dizolvarea ulterioară a unui component. În calitate de reagent-reducător se utilizează dimetilamino-boran, se efectuează activarea catalitică cu paladiu a suprafeței poroase a materialului fibrocarbonic și depunerea chimico-catalitică a aliajului de cobalt-nichel-paladiu-bor din soluție, care suplimentar conține sare de paladiu, pirofosfat de potasiu, trietanolamină și 2-mercaptobenzotiazol, în următorul

30 raport al componentelor, g/L:

clorură de nichel	30...35
sulfat de cobalt	15...20
clorură de paladiu	3...5
pirofosfat de potasiu	60...80
soluție apoasă de 25% de trietanolamină, mL	60...100
dimetilaminoboran	1...3
2-mercaptobenzotiazol	0,01...0,02.

Depunerea aliajului se efectuează la temperatura de 50...70°C și pH 6,5...10,0, iar dizolvarea se efectuează prin prelucrarea în fluxul unei soluții încălzite până la 40...50°C, timp de 3...5 min, având următorul raport al componentelor, g/L:

persulfat de amoniu	20...50
acid sulfuric, densitatea 1,84	10...15
apă	restul.

35 Rezultatul invenției constă în majorarea productivității și eficacității procesului de electroliză a apei pentru obținerea hidrogenului și diminuarea cheltuielilor energetice din contul micșorării supratensionării la electrozi la degajarea hidrogenului.

Acest rezultat este condiționat de utilizarea electrozilor poroși, confecționați din materiale carbonice fibroase, care posedă suprafață specifică activă mare, ce depășește cu 1...2 ordine suprafața plană a electrozilor din tablă, ceea ce permite majorarea densității de lucru a curentului cu mărirea 40 suprafeței vizibile a lor și desfășurarea procesului de electroliză în fluxul de electrolit prin structura poroasă a acestui electrod. Datorită porozității materialului catodic este posibilă desfășurarea procesului de electroliză în flux, ceea ce majorează eficacitatea acestui proces datorită schimbului și transferului de masă, care micșorează polarizarea de concentrație și majorează emisia hidrogenului raportată la curentul aplicat. Concomitent, electrodul propus se caracterizează prin valori mici ale 45 supratensionării degajării hidrogenului, asigurând emisia hidrogenului raportată la curentul aplicat la cheltuieli energetice mai mici și poate fi utilizată electroliza industrială a soluțiilor apoase de electrolit pentru obținerea electrolitică a hidrogenului.

Materialele electrodice carbonice fibroase sunt produse la scară industrială și reprezintă produsul carbonizării materialelor fibroase, realizată prin încălzire în atmosferă neutră. Procesul obținerii

MD 3753 F1 2008.11.30

4

acestora include două etape: carbonizarea, realizată la temperaturi de 900...1500°C și grafitizarea la temperaturi de 2600...2800°C. Ca rezultat se obține scheletul carbonic ce conține 99% carbon și repetă forma materialului inițial - fire de pânză. Din această cauză ele posedă o electroconductibilitate înaltă, valori mari ale suprafeței specifice, porozitate și un schimb și transfer de masă intensiv în condiții de flux al lichidului.

Pentru aplicarea acestora în calitate de electrozi și asigurarea contactului electric cu conductorul electric ele sunt utilizate în stare presată de 2...3 ori. Aceste materiale au o electroconductibilitate destul de înaltă, din care cauză ele se utilizează în calitate de electrozi poroși, fiind unul dintre tipurile de electrozi tridimensionali. Mărimea admisibilă a suprafeței specifice a electrozilor carbonici fibroși este determinată de distribuția polarizării în grosimea lor. Polarizarea maximă a acestor electrozi este atinsă pe părțile frontală și din spate, micșorându-se în centrul lor. Grosimea optimă a stratului de material electrodic carbonic fibros care ar asigura funcționarea lor la valoarea limită a curentului de difuziune pentru obținerea hidrogenului este de 3...6 mm, deoarece majorarea grosimii lor mai mult decât valoarea admisibilă conduce la deplasarea polarizării în interiorul electrozilor în partea negativă, înrăutățind funcționarea lor.

În aceste scopuri pot fi utilizate materiale electrodice carbonice fibroase de tipul BHH-50-2, BИHH-250, HTM-200, BBИ-66-95, KHM, care posedă, conform datelor din îndrumare, următoarele caracteristici: raza monofibre - 4,5...6 μm, suprafața de reacție specifică - 1900...3000 cm²/g, electroconductibilitatea în stare liberă - 0,1...1,3 Cm/cm, iar în stare presată de 2 ori - de la 0,4 până la 2,6 Cm/cm, iar porozitatea lor este în limitele 0,92...0,98. În calitate de materiale electrodice carbonice fibroase în formă de pânză pot fi utilizate cele de tipul TBIII, TTH cu mărimea monofibre de 4,3...4,6 μm, adunate în funii cu diametrul 0,04...0,06 mm. Suprafața reactivă specifică este de cca 2900...3100 cm²/g, electroconductibilitatea de 0,13...0,4 Cm/cm, iar porozitatea de 0,83...0,91.

Modificarea suprafeței poroase a materialelor carbonice fibroase conform condițiilor invenției asigură acoperirea firelor și fibrelor carbonice cu grosimea de 10...20 μm. De rând cu nichelul are loc regenerarea componentelor nemetalice - a borului în cantitate situată în limitele 2...7% de volum, care se concentrează pe muchiile rețelei metalice cristaline.

Activarea preliminară cu paladiu a suprafeței materialelor carbonice poroase pentru inițierea ulterioară a depunerii chimico-catalitice a straturilor de cobalt-nichel-paladiu-bor conform tehnologiei standard de depunere prin prelucrarea primară de scurtă durată în soluție acidă de staniu bivalent cu prelucrarea secundară ulterioară în soluție slab acidă de clorură de paladiu. Ca rezultat al procesului de oxido-reducere are loc oxidarea ionilor de staniu de la starea bivalentă până la stare cu valența IV cu regenerarea corespunzătoare a ionilor de paladiu, care sub formă de strat omogen se depune pe suprafața nemetalică prelucrată ca niște particule mici în formă coloidală cu adeziune satisfăcătoare cu substratul.

Soluția pentru depunerea aliajului cobalt-nichel-paladiu-bor se pregătește astfel. În apă distilată fierbinte preliminar se dizolvă pirofosfatul de potasiu și trietanolamina și separat sărurile de cobalt, nichel și paladiu, după care sunt amestecate, agitând soluția până la dispariția turbulenței cu filtrarea ulterioară a soluției. Apoi, separat se dizolvă 2-mercaptobenzotiazol și dimetilaminoboranol și consecutiv se introduce în soluția de bază înainte de depunerea stratului, aducând volumul soluției până la valoarea necesară.

Procesul de depunere chimică a straturilor metalice este de natură autocatalitică. De aceea particulele regenerate astfel inițiază depunerea chimico-catalitică a stratului metalic compact din cobalt-nichel-paladiu-bor, care în flux se depune omogen atât pe suprafața materialului carbonic fibros, cât și în volumul porilor cu grosimea de 10...15 μm. În compoziția stratului depus astfel se conțin 40...60% de nichel metalic, până la 27...35% de cobalt, 5...7% de paladiu și 6,2...6,6% bor.

În timpul alcalinizării în soluție de persulfat de amoniu în mediu de acid sulfuric are loc dizolvarea selectivă a borului din stratul depus, în timp ce componentele metalice ale aliajului se acoperă cu o peliculă oxidă pasivă care nu este supusă dizolvării. Ca rezultat se formează un strat oxido-metalic poros pe suprafața fibroasă a materialului carbonic fibros în formă de strat activ cu proprietăți electrocatalitice înalte și conductibilitate electrică semiconductoare, asigurând caracteristicile ameliorate pentru utilizarea în calitate de electrozi în procesele electrochimice de obținere a hidrogenului.

Electrozii propuși pentru obținerea electrolică a hidrogenului diminuează valoarea supratensionării datorită micșorării densității curentului raportată la o unitate de suprafață a catodului și totodată majorării puterii curentului la electrod datorită porozității volumice a acestuia care posedă suprafață specifică activă mare, ce depășește cu 1...2 ordine suprafața plană a electrozilor din tablă, utilizați conform celei mai apropiate soluții. De aceea diminuarea densității curentului în acest caz nu numai că nu conduce la micșorarea productivității procesului de electroliză a apei, dar și mărește eficacitatea lui. Mai mult decât atât, doi factori, cum ar fi prezența paladiului în compoziția aliajului depus chimic, precum și formarea unei suprafețe poroase datorită alcalinizării selective, care

MD 3753 F1 2008.11.30

5

majorează și mai mult suprafața specifică a electrodului, asigură micșorarea supratensionării la degajarea hidrogenului, ceea ce permite a diminua cheltuielile energetice ale procesului.

Exemplu de realizare a invenției

5 Electrocul, care constă din suport conducător de curent și din strat activ poros depus pe suprafața acestuia în formă de aliaj ce conține cobalt-nichel-bor-paladiu pentru obținerea electrocatalitică a hidrogenului, a fost confecționat prin depunerea chimică din soluție a aliajului poros de cobalt-nichel-bor, soluția conținând săruri de cobalt și de nichel și dimetilaminoboran cu dizolvarea ulterioară a componentei nemetalice. Se efectuează activarea catalitică a aliajului de cobalt-nichel-paladiu-bor din soluție, care suplimentar conține sare de paladiu, pirofosfat de potasiu, trietanolamină și 2-mercaptobenzotiazol, în următorul raport al componentelor, g/L:

10 clorură de nichel 30
sulfat de cobalt 18
clorură de paladiu 4
pirofosfat de potasiu 70
soluție apoasă de 25% de trietanolamină, mL 80
dimetilaminoboran 2
2-mercaptobenzotiazol 0,02.

Depunerea aliajului se efectuează la temperatura de 60°C și pH=8,0.

Dizolvarea se efectuează prin prelucrarea în fluxul unei soluții încălzite până la 50°C, timp de 3...5 min, având următorul raport al componentelor, g/L:

persulfat de amoniu 40
acid sulfuric, densitatea 1,84 15
apă restul.

15 Electrozi, confecționați conform condițiilor invenției, au fost testați în soluție ce conține 160 g/L de hidroxid de sodiu la densitatea de gabarit a curentului de 30 A/dm², raportată la suprafața vizibilă a electrodului și temperatura electrolitului de 70°C. Activitatea electrochimică a fost apreciată conform valorilor supratensionării la degajarea hidrogenului la electrozii confecționați, care este determinată de diferența dintre valoarea teoretică și cea de facto a tensiunii.

20 Productivitatea procesului a fost apreciată după cantitatea de hidrogen degajată prin metoda de măsurare a volumului la o unitate de timp. Eficacitatea procesului a fost determinată după cheltuielile energetice specifice în funcție de consumul de energie electrică raportată la o unitate de volum de hidrogen degajat.

Compararea rezultatelor obținute s-a efectuat cu referință la aliajul activat de cobalt-nichel-fosfor utilizat în cazul celei mai apropiate soluții. Rezultatele experimentelor sunt date în tabel.

25

Tabel

Aliajele depuse chimic (după prelucrarea prin alcalinizare)	Componenta acoperirii, % mas.			Supratensionarea la degajarea hidrogenului, V	Tensiunea de facto la electrozi, V	Productivitatea procesului (raportată la suprafața de gabarit a catodului de 1 dm ²), cm ³ H ₂ /h	Consumul specific de energie la degajarea 1 m ³ H ₂ , W·h
	Ni	Co	Pd				
Conform cond. invenției (electrodul poros)	69,5	25,8	4,7	0,30	2,10	12,54	3,98
Conform condițiilor celei mai apropiate soluții (electrodul plan)	74,0	26,0	-	0,31	2,90	0,42	4,60

MD 3753 F1 2008.11.30

6

În condiții comparabile diminuarea supratensionării la degajarea hidrogenului și oxigenului pentru electrodul propus comparativ cu cel cunoscut constituie diferența de 0,1 V, iar tensiunea de facto este micșorată cu 0,8 V. Datorită suprafeței active dezvoltate a electrodului, productivitatea procesului crește de aproape 30 de ori, iar consumul specific de curent electric se micșorează cu 15%. Astfel, se asigură majorarea productivității și eficacității procesului de electroliză a apei pentru obținerea hidrogenului și diminuarea consumului de energie din contul diminuării supratensionării la degajarea pe electrozi.

10

(57) Revendicări:

1. Electrod pentru obținerea electrolitică a hidrogenului, care constă din suport conducător de curent și din strat activ poros depus pe suprafața acestuia în formă de aliaj ce conține cobalt și nichel, **caracterizat prin aceea că** în calitate de suport conducător de curent se utilizează un material fibro-carbonic poros, iar stratul activ poros conține suplimentar bor și paladiu.

2. Procedeu de confecționare a electrodului pentru obținerea electrolitică a hidrogenului, care include depunerea pe suportul conducător de curent a aliajului poros ce conține cobalt și nichel, prin reducerea chimică dintr-o soluție care conține săruri de cobalt și de nichel și un reagent-reducător cu dizolvarea ulterioară a unui component, **caracterizat prin aceea că** în calitate de reagent-reducător se utilizează dimetilaminoboran, se efectuează activarea catalitică cu paladiu a suprafeței poroase a materialului fibro- carbonic și depunerea chimico-catalitică a aliajului de cobalt-nichel-paladiu-bor din soluție, care suplimentar conține sare de paladiu, pirofosfat de potasiu, trietanolamină și 2-mercaptobenzotiazol, în următorul raport al componentelor, g/L:

25	clorură de nichel	30...35
	sulfat de cobalt	15...20
	clorură de paladiu	3...5
	pirofosfat de potasiu	60...80
30	soluție apoasă	
	de 25% de trietanolamină, mL	60...100
	dimetilaminoboran	1...3
	2- mercaptobenzotiazol	0,01...0,02,

totodată depunerea aliajului se efectuează la temperatura de 50...70°C și pH 6,5...10,0, iar dizolvarea se efectuează prin prelucrarea în fluxul unei soluții încălzite până la 40...50°C, timp de 3...5 min, având următorul raport al componentelor, g/L:

35	persulfat de amoniu	20...50
	acid sulfuric, densitatea 1,84	10...15
40	apă	restul.

(56) Referințe bibliografice:

1. Прикладная электрохимия. Под ред. Томилова А.П. Москва, Химия, 1984, с. 126
2. SU 537125 1976.11.30

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

BAZARENCO Tatiana

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2007 0010		
(22) Data depozit: 2007.01.17		
(51) : Int.Cl: <i>C25B 11/00</i> (2006.01) <i>C25B 11/06</i> (2006.01) <i>C25B 11/03</i> (2006.01) <i>C25B 11/12</i> (2006.01) <i>C25B 1/06</i> (2006.01) Titlul : Electrode pentru obținerea electrolică a hidrogenului și procedeu de confecționare a acestuia (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : electrod, obținerea hidrogenului, material carbonic poros, fibros, aluajul de nichel-cobalt-bor-paladiu		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
(MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nepublică”)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 3151 G2 2006.09.30	1
A	MD 3383 G2 2007.08.31	1
A	MD 3488 G2 2008.01.31	1
A	Прикладная электрохимия. Под ред Томилова А.П.. Москва, Химия, 1984, с. 126	
A	SU 537125 1976-11-30	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2008.09.17
Examinatorul		Bazarenco Tatiana

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4