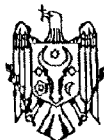




MD 4207 B1 2013.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4207** ⁽¹³⁾ **B1**
(51) Int.Cl: *C25B 11/03* (2006.01)
C25B 11/10 (2006.01)
C25B 11/12 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)
C22C 19/03 (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 2011 0085 (22) Data depozit: 2011.10.10	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.02.28, BOPI nr. 2/2013
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; IVANOV Mihail, RU; DROVOSEKOV Andrei, RU (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de confecționare a electrodului combinat volumic poros
penetrabil și procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului**

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la electrochimie, și anume la un procedeu de confecționare a electrodului combinat volumic poros penetrabil și la un procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului.

Procedeul de confecționare a electrodului combinat volumic poros penetrabil, conform invenției, constă în aceea că se îmbină etanș un electrod volumic poros penetrabil comprimat din material carbonic fibros cu un electrod volumic poros penetrabil din nichel spumat, cu suprafața modificată cu o acoperire din aliaje de nichel-reniu sau nichel-wolfram, sau nichel-molibden. Totodată, se utilizează un electrod volumic poros penetrabil din nichel spumat cu suprafața modificată cu o acoperire obținută

2

prin depunere chimico-catalitică a aliajelor de nichel pe suprafața poroasă a electrodului din soluții.

Procedeul de obținere electrolitică a hidrogenului, conform invenției, include electroliza soluției apoase de electrolit în flux prin electrozii combinați volumici poroși penetrabili, care se amplasează în electrolizor între electrozii de bază, care se conectează la o sursă de curent continuu conform schemei bipolare de electroliză. În calitate de electrolit se utilizează o soluție apoasă ce conține nitrat de potasiu, bicromat de potasiu și un umectant. Iar în calitate de umectant se utilizează laurilsulfat de sodiu sau 2-etilhexanol-sulfat de sodiu.

Revendicări: 5

MD 4207 B1 2013.02.28

(54) Process for manufacturing a combined volume-porous flow-through electrode and process for electrolytic production of hydrogen

(57) Abstract:

1
The invention relates to electrochemistry, namely to a process for manufacturing a combined volume-porous flow-through electrode and a process for electrolytic production of hydrogen.

The process for manufacturing a combined volume-porous flow-through electrode, according to the invention, consists in that it is tightly combined a compressed volume-porous flow-through electrode of carbon-fibrous material with a volume-porous flow-through electrode of foam nickel, with the surface modified with a coating of nickel-rhenium or nickel-tungsten, or nickel-molybdenum alloys. At the same time, it is used a volume-flow-through porous electrode of foam nickel with the surface modified with a coating obtained

2
by chemical-catalytic deposition of nickel alloys to the electrode porous surface from solutions.

The process for electrolytic production of hydrogen, according to the invention, includes the electrolysis of electrolyte circulating aqueous solution through the combined volume-porous flow-through electrodes, which are placed in the electrolyzer between the main electrodes, which are connected to a constant-current source according to the electrolysis bipolar circuit. As electrolyte is used an aqueous solution containing potassium nitrate, potassium bichromate and a wetting agent. And as wetting agent is used sodium lauryl sulphate or 2-ethylhexanol-sodium sulphate.

Claims: 5

(54) Способ изготовления комбинированного объемно-пористого проточного электрода и способ электролитического получения водорода

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к электрохимии, а именно к способу изготовления комбинированного объемно-пористого проточного электрода и к способу электролитического получения водорода.

Способ изготовления комбинированного объемно-пористого проточного электрода, согласно изобретению, состоит в том что плотно комбинируют сжатый объемно-пористый проточный электрод из углеродно-волокнистого материала с объемно-пористым проточным электродом из пеноникеля с поверхностью модифицированной покрытием из сплавов никель-рений или никель-вольфрам, или никель-молибден. При этом, используют объемно-пористый проточный электрод из пеноникеля с поверхностью модифицированной покрытием полученным путем химико-

2
каталитического осаждения сплавов никеля на пористую поверхность электрода из растворов.

Способ электролитического получения водорода, согласно изобретению, включает электролиз циркулирующего водного раствора электролита через комбинированные объемно-пористые проточные электроды, которые размещают в электролизере между основными электродами, которые подключают к источнику постоянного тока по биполярной схеме электролиза. В качестве электролита используют водный раствор содержащий нитрат калия, бихромат калия и смачиватель. А в качестве смачивателя используют лаурилсульфат натрия или натриевую соль сернокислого эфира 2-этилгексанола.

П. формулы: 5

Descriere:

Invenția se referă la electrochimie, și anume la un procedeu de confecționare a electrodului combinat volumic poros penetrabil și la un procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului.

5 Este cunoscut un procedeu electrolitic de obținere a hidrogenului, care include electroliza soluției alcaline de hidroxid de sodiu la aplicarea curentului electric continuu pe catod, suprafața căruia este acoperită electrochimic cu un strat de nichel cu incluziuni nemetalice, separat de anod prin diafragmă. În calitate de material pentru confecționarea catodilor se utilizează oțelul obișnuit, iar stratul de nichel conține sulf pentru diminuarea supratensiunii pentru degajarea hidrogenului la suprafața catodului [1].

10 Dezavantajele acestui procedeu constau în faptul că el are o productivitate redusă din cauza valorii scăzute a reactivității specifice a suprafeței catodului și a rezistenței electrice mari din sistem din contul adeziunii bulelor de hidrogen la suprafața electrodică și suprasaturării cu gaze a electrolitului, condiționată de insuficiența schimbului și transferului de masă în volumul electrolitului.

15 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul de confecționare a electrodului volumic poros penetrabil cu suprafața poroasă modificată și procedeul de obținere electrolitică a hidrogenului. Electrocul constă din material carbonic fibros, coeficientul de porozitate al căruia este de 0,95...0,97, iar grosimea stratului de 5...6 mm, suprafața lui poroasă este modificată cu un strat de nichel-bor prin depunere în flux, dintr-o soluție ce conține clorură de nichel, etilendiamină, hidroxid de sodiu, borohidru de sodiu, acetat de taliiu, la temperatura de
20 85...90°C timp de 20...30 min. Procedeul de obținere a hidrogenului se efectuează prin electroliza unei soluții alcaline în flux de electrolit cu viteza volumetrică de 5...7 L/dm²-oră la densitatea de gabarit a curentului catodic de 50...100 A/dm² și aplicarea concomitentă a ultrasunetului în regim precavitațional cu intensitatea de 2...3 W/cm², iar în calitate de soluție
25 alcalină se utilizează soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu de 15...30% în prezența a 1,5...2,5 g/L de bicromat de potasiu [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că în timpul procesului se consumă multă energie din cauza rezistenței ohmice majorate a diaframelor utilizate și a desfășurării electrolizei la anod cu degajare de oxigen. Totodată, el are o productivitate scăzută din cauza
30 supratensiunii ridicate de degajare a hidrogenului la electroliză, iar din cauza utilizării soluției alcaline de hidroxid de sodiu în concentrații mari procedeul nu asigură inofensivitatea.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în diminuarea cheltuielilor energetice, majorarea productivității procesului de obținere electrolitică a hidrogenului și îmbunătățirea siguranței tehnice și ecologice.

35 Problema se rezolvă prin aceea că în conformitate cu procedeul propus se îmbină etanș un electrod volumic poros penetrabil comprimat din material carbonic fibros cu un electrod volumic poros penetrabil din nichel spumat cu suprafața modificată cu o acoperire din aliaje de nichel-reniu sau nichel-wolfram, sau nichel-molibden. Totodată, se utilizează un electrod volumic poros penetrabil din nichel spumat cu suprafața modificată cu o acoperire obținută
40 prin depunere chimico-catalitică a aliajelor de nichel pe suprafața poroasă a electrodului, din soluțiile ce conțin, g/L: sulfat de nichel NiSO₄·7H₂O – 10...15, pirofosfat de potasiu K₄P₂O₇ – 80...100, dimetilaminoboran (CH₃)₂HNBH₃ – 1...3, benzotiazol – 0,0005...0,001 și, după caz, perrenat de potasiu KReO₄ – 3...5 sau wolfram de potasiu K₂WO₄ – 5...7, sau molibdat de potasiu K₂MoO₄ – 5...7. Depunerea se efectuează la pH=10,0...10,5, temperatura de
45 70...80°C, în flux de soluție prin porii electrodului la raportul suprafeței specifice a acestuia la volumul soluției de 0,8...1,2 dm²/L, la balansarea verticală lentă și uniformă în soluția de lucru cu leșierea ulterioară a borului. Grosimea electrodului volumic poros penetrabil din nichel spumat cu suprafața modificată constituie 6...8 mm, iar raportul suprafeței volumice specifice a acestuia la suprafața volumică specifică a electrodului volumic poros penetrabil din material
50 carbonic fibros este de 1:(2...3).

Problema se mai rezolvă prin aceea că procedeul de obținere electrolitică a hidrogenului include electroliza soluției apoase de electrolit în flux prin electrozii combinați volumici poroși penetrabili, care se amplasează în electrolizor între electrozii de bază, care se conectează la
sursa de curent continuu conform schemei bipolare de electroliză, unde în calitate de electrolit
55 se utilizează o soluție apoasă ce conține nitrat de potasiu, bicromat de potasiu și umectant, în următorul raport al componentelor, g/L:

nitrat de potasiu, KNO₃

100...120

bicromat de potasiu, $K_2Cr_2O_7$
umectant

2...3
0,001...0,005,

totodată procesul de electroliză se efectuează la $pH=6...8$, la viteza specifică a fluxului de electrolit de $0,5...0,7 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{oră}$ și densitatea de gabarit a curentului catodic de $4...5 \text{ A/dm}^2$. Iar în calitate de umectant pentru îmbunătățirea ruperii bulelor de hidrogen de la electrod se utilizează laurilsulfat de sodiu sau 2-etilhexanol-sulfat de sodiu – compuși din clasa substanțelor superficial active cu formula $ROSO_3Na$, unde R – radical cu 8...18 atomi de carbon.

În calitate de electrozi poroși poate fi utilizat nichel spumat cu suprafața modificată cu o acoperire din aliaje de nichel-reniu sau nichel-wolfram, sau nichel-molibden. Nichelul spumat este produs în industria metalurgică prin injectarea gazelor inerte în topitura de metal sau prin stimularea formării locale a gazelor prin introducerea reactivului pentru degajarea gazelor (de exemplu TiH_2), datorită cărui fapt se formează o structura celulară cu pori deschiși. Referitor la proprietățile materialelor pentru confecționarea electrozilor volumici poroși penetrabili acestea au densitatea de $0,35...0,70 \text{ g/cm}^3$, valoare înaltă a porozității de 80...97%, care se caracterizează prin lipsa canalelor optic deschise, care asigură un schimb intens de masă și căldură cu mediul care trece prin material și o permeabilitate la gaze ridicată. Alegerea grosimii acestor electrozi poroși se efectuează în dependență de dimensiunea porilor, asigurând astfel funcționarea acestora la curentul limită de difuzie, în medie aceasta trebuie să fie de 6...10 mm.

Utilizarea electrodului volumic poros, care are un caracter tridimensional, cu o suprafață specifică dezvoltată, care depășește de 2...3 ori suprafața electrodului plat utilizat în aceste scopuri, permite majorarea productivității procesului de electroliză, astfel se majorează și randamentul specific de obținere a hidrogenului la o unitate de suprafață de gabarit a electrodului. Aceasta, la rândul său, permite elaborarea instalațiilor de dimensiuni mici.

Materialele electrodice carbonice fibroase sunt produse pe scară industrială și reprezintă produsul carbonizării materialelor fibroase prin încălzire în atmosferă neutră. Procesul obținerii 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% de carbon și repetă forma materialului inițial – fire de pânză, care posedă o electroconductibilitate înaltă, valori mari ale suprafeței specifice, porozitate înaltă și asigură un schimb și un transfer de masă intensiv în condiții de flux al lichidului.

În aceste scopuri pot fi utilizate materiale electrodice carbonice fibroase de tipul BHF-50-2, ВИНН-250, HTM-200, BBП-66-95, KHM, care posedă, conform datelor din îndrumare, următoarele caracteristici: raza monofibrei – 4,5...6,0 μm , suprafața de reacție specifică – 1900...3000 cm^2/g , electroconductibilitatea în stare liberă – 0,1...1,3 S/cm, iar în stare presată de 2 ori mai mare – de la 0,4 până la 2,6 S/cm, porozitatea lor este în limitele de 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 monofibrei de 4,3...4,6 μm , adunate în funii cu diametrul de 0,04...0,06 mm. Suprafața reactivă specifică este de 2900...3100 cm^2/g , electroconductibilitatea de 0,13...0,40 S/cm, iar porozitatea de 0,83...0,91.

Avantajele tehnice în urma realizării invenției

1. La amplasarea bipolară a electrozilor în electrolizor curentul electric continuu de la sursa externă de curent se aplică la doi electrozi marginali – catod și anod, pe când electrozii interni nu sunt conectați la sursa externă de curent, iar suprafața lor se polarizează cu semn invers în raport cu contraelectrodul, iar procesele electrochimice anodice și catodice au loc la curentul limită de difuzie conform unor mecanisme speciale. Partea poroasă a electrodului combinat – nichelul spumat se polarizează catodic, pe suprafața căruia are loc degajarea hidrogenului, fiind limitată de grosimea acestui electrod. Totodată, de la partea exterioară a nichelului spumat în adâncimea porilor valoarea potențialului negativ se micșorează și pe măsura atingerii curentului limită de difuzie trece la valori pozitive ale potențialelor, unde începe lucrul în domeniul anodic al electrodului carbonic fibros. Un rol important în procesul de distribuire a potențialului la suprafața de contact dintre nichelul spumat și materialul carbonic fibros îl joacă dezvoltarea procesului de electroliză internă, datorită diferenței de potențial destul de mari între materialele electrodice, care se află în contact și constituie mai mult de 1 V. Ca rezultat, se asigură o polarizare catodică omogenă pe toată adâncimea electrodului volumic poros din nichel spumat, ceea ce creează condiții mai bune pentru degajarea hidrogenului.

Prezența electrozilor combinați volumici poroși penetrabili din nichel spumat și material carbonic fibros asigură micșorarea cheltuielilor energetice la generarea electrochimică a

hidrogenului atât datorită amplasării bipolare, cât și datorită dezvoltării electrolizei interne la interfața dintre nichelul spumat și materialul carbonic fibros. Este important faptul că condițiile propuse pentru electroliză, în care este asigurată degajarea hidrogenului și încetinirea procesului de degajare a oxigenului, exclud utilizarea diafragmei, ceea ce provoacă diminuarea rezistenței ohmice a sistemului electrochimic. În consecință se diminuează tensiunea la electrozi și, respectiv, consumul total al energiei electrice pentru electroliză.

2. Utilizarea electrodului din nichel spumat cu suprafața modificată cu acoperire obținută prin depunere chimico-catalitică a aliajelor de nichel-reniu, nichel-wolfram, nichel-molibden pe suprafața poroasă a electrodului duce la diminuarea esențială a supratensiunii pentru degajarea hidrogenului de la -0,6 V până la -0,15...-0,20 V, ceea ce facilitează majorarea eficacității procesului electrochimic de degajare a hidrogenului.

3. Pentru electrodul carbonic fibros este caracteristică supratensiunea înaltă de degajare a oxigenului, pe care la anumite valori ale densității curentului procesul anodic decurge în zona potențialelor de pasivare a lui și a potențialului Flade, neatingând limitele acestui potențial, care se caracterizează prin descărcarea oxigenului. Analogic, la electrozii din material carbonic fibros la valori mici ale densității curentului nu se atinge un potențial pentru descărcarea oxigenului, ceea ce frânează degajarea lui la electroliză. Micșorarea densității curentului anodic se datorează faptului că suprafața specifică a materialului carbonic fibros este mare, are loc distribuirea curentului aplicat la acest tip de electrod cu o densitate mai mică a curentului decât la electrodul de nichel, ceea ce și mai mult încetinește degajarea oxigenului și asigură preponderent degajarea hidrogenului.

4. Introducerea în compoziția electrolitului a umectantului diminuează tensiunea superficială dintre bulele de hidrogen formate și suprafața electrodului, ceea ce mărește eficacitatea procesului de rupere a acestora de la suprafața electrodică și asigură îndepărtarea lor de la suprafața poroasă a electrodului și distribuirea în volumul electrolitului.

5. Procesul de electroliză a apei în condiții de flux mărește schimbul și transferul de masă la suprafața catodului poros în timpul descărcării hidrogenului, ceea ce, la rândul său, micșorează polarizarea de concentrație în regiunea stratului dublu electric la suprafața electrodului și favorizează majorarea randamentului de curent al produsului – hidrogenului în stare gazoasă. În afară de aceasta, fluxul intensiv al soluției apoase de săruri mărește viteza de înlăturare a bulelor de hidrogen de la suprafața de descărcare a apei, diminuând astfel rezistența electrică în sistem și supratensiunea de degajare a hidrogenului la electrozi. Înlocuirea soluției alcaline concentrate de hidroxid de sodiu cu soluție apoasă de săruri (nitrat de potasiu și bicromat de potasiu) duce la majorarea siguranței tehnice și ecologice.

Pentru prepararea electrolitului se utilizează apa, conductibilitatea electrică a căreia este de la 10^{-6} până la $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, care trebuie să conțină cel mult 7...10 mg/L de reziduu uscat. Utilizarea sărurilor inerte – a nitrului de potasiu și bicromatului de potasiu, pe de o parte, asigură o conductibilitate electrică suficientă a electrolitului, iar pe de altă parte facilitează ajustarea pH-ului neutru, majorând astfel stabilitatea electrozilor în acest mediu, totodată crește stabilitatea electrozilor la distrugere în timpul electrolizei.

Procesul de reducere a hidrogenului la electrod este legat de disocierea moleculei de apă: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$ și descărcarea ionilor de hidrogen, care are loc printr-un șir de reacții concurente: $\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$, care în continuare prin reacția de recombinare formează molecule de hidrogen: $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$, sau prin desorbția electrochimică conform reacției lui Heyrovsky $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_{\text{ads}} + \bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Teoretic, la degajarea a 1 m³ de hidrogen trebuie să se consume 805 de grame de apă, dar din cauza antrenării vaporilor de apă consumul acesteia poate crește cu 5...10%. În aceste condiții, consumul de energie electrică, practic, depinde numai de pierderile provocate de rezistența electrică din sistem.

Astfel, invenția revendicată asigură micșorarea cheltuielilor energetice și majorarea productivității procesului de obținere electrolitică a hidrogenului și a siguranței tehnice și ecologice.

Exemplu de realizare a invenției

Pentru confecționarea electrodului combinat volumic poros penetrabil s-a utilizat electrodul din nichel spumat cu grosimea de 6 mm, cu suprafața modificată cu o acoperire din aliaj de nichel-reniu. Acoperirea a fost obținută prin depunere chimico-catalitică a aliajului de nichel pe suprafața poroasă a electrodului, din soluția cu următorul conținut, g/L: sulfat de nichel – 15, pirofosfat de potasiu – 100, dimetilaminoboran – 3, benzotiazol – 0,001 și perrenat de potasiu – 5. Procesul de depunere s-a efectuat la pH=10,5, temperatura de 75°C, în flux de soluție prin

porii electrodului la raportul suprafeței specifice a acestuia la volumul soluției de 0,8...1,2 dm²/L, la balansarea verticală lentă și uniformă în soluția de lucru. Leșierea selectivă a borului din compoziția stratului format a fost efectuată la temperatura de 140°C timp de 3 min în soluția cu următorul conținut, g/L: hidroxid de sodiu (NaOH) – 300 și fosfat de sodiu (Na₃PO₄) – 15.

În calitate de electrod volumic poros penetrabil din material carbonic fibros care se îmbină cu electrodul din nichel spumat cu acoperire din aliaj de nichel-reniu, a fost utilizat materialul carbonic fibros de tipul KHM cu coeficientul de porozitate de 0,95...0,97 și grosimea stratului de 5...6 mm cu dimensiunile de gabarit de 1 dm², asigurându-se raportul dintre suprafața volumică specifică a spumei metalice la suprafața volumică specifică a electrodului din material carbonic fibros de 1:2.

Pentru obținerea electrolitică a hidrogenului electrozii combinați volumici poroși penetrabili au fost amplasați în electrolizor între electrozii de bază, care se conectează la sursa de curent continuu conform schemei bipolare de electroliză. În calitate de electrolit s-a utilizat soluția apoasă cu următorul conținut, g/L: nitrat de potasiu – 100, bicromat de potasiu – 2 și laurilsulfat de sodiu – 0,001. Procesul de electroliză s-a efectuat la pH=7, viteza specifică a fluxului de electrolit de 0,5...0,7 m³/m²·oră și densitatea de gabarit a curentului catodic de 4 A/dm².

Consumul specific de energie electrică (W) pentru procesul de obținere a hidrogenului a fost calculat după tensiunea la electrozi (V) și cantitatea de electricitate (U), necesară pentru degajarea 1 m³ de hidrogen, conform formulei: $W=V \cdot U$. Productivitatea procesului a fost evaluată după viteza de degajare a cantității specifice de hidrogen (1 m³/oră), obținută în condiții normale (20°C și 760 mm a coloanei de mercur), raportată la 1 dm² de suprafață de gabarit a catodului.

Rezultatele obținute conform invenției revendicate au fost comparate cu rezultatele obținute conform condițiilor celei mai apropiate soluții.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabel.

Tabel

Condițiile de efectuare a procesului		Parametrii procesului		Rezultatele experimentale	
		Viteza fluxului, m ³ /m ² ·oră	Densitatea de gabarit a curentului catodic, A/dm ²	Productivitatea procesului, cm ³ /dm ² ·oră	Consumul specific de energie (W), kW·oră
Conform invenției	Electrod combinat Electrolit – soluție apoasă de săruri	0,5	50	12,5	4,2
		0,6	100	14,2	4,1
		0,7	75	13,7	3,9
Conform celei mai apropiate soluții	Electrod carbonic fibros Electrolit – soluție de hidroxid de sodiu	0,5	50	11,2	4,8

Rezultatele obținute demonstrează că productivitatea procesului de electroliză la obținerea hidrogenului conform condițiilor prezentei invenții cu utilizarea electrodului combinat volumic poros penetrabil este mai mare decât conform celei mai apropiate soluții, iar cheltuielile energetice s-au micșorat cu 10...20% în comparație cu cea mai apropiată soluție, ceea ce atestă eficacitatea invenției propuse.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Томилина А. Прикладная электрохимия. Москва, Химия, 1984, с. 135-140
2. MD 3488 F1 2008.01.31

(57) Revendicări:

1. Procedeu de confecționare a electrodului combinat volumic poros penetrabil, care constă în aceea că se îmbină etanș un electrod volumic poros penetrabil comprimat din material carbonic fibros cu un electrod volumic poros penetrabil din nichel spumat cu suprafața modificată cu o acoperire din aliaje de nichel-reniu sau nichel-wolfram, sau nichel-molibden.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează un electrod volumic poros penetrabil din nichel spumat cu suprafața modificată cu o acoperire obținută prin depunere chimico-catalitică a aliajelor de nichel pe suprafața poroasă a electrodului, din soluțiile ce conțin, g/L: sulfat de nichel $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 10...15, pirofosfat de potasiu $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 80...100, dimetilaminoboran $(\text{CH}_3)_2\text{HNBH}_3$ – 1...3, benzotiazol – 0,0005...0,001 și, după caz, perrenat de potasiu KReO_4 – 3...5 sau wolframat de potasiu K_2WO_4 – 5...7, sau molibdat de potasiu K_2MoO_4 – 5...7, totodată depunerea se efectuează la $\text{pH}=10,0\ldots10,5$, temperatura de $70\ldots80^\circ\text{C}$, în flux de soluție prin porii electrodului la raportul suprafeței specifice a acestuia la volumul soluției de $0,8\ldots1,2 \text{ dm}^2/\text{L}$, la balansarea verticală lentă și uniformă în soluția de lucru cu leșierea ulterioară a borului.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** grosimea electrodului volumic poros penetrabil din nichel spumat cu suprafața modificată constituie 6...8 mm, iar raportul suprafeței volumice specifice a acestuia la suprafața volumică specifică a electrodului volumic poros penetrabil din material carbonic fibros este de 1:(2...3).

4. Procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului, care include electroliza soluției apoase de electrolit în flux prin electrozii combinați volumici poroși penetrabili, obținuți prin procedeul definit în revendicarea 1, care se amplasează în electrolizor între electrozii de bază, care se conectează la sursa de curent continuu conform schemei bipolare de electroliză, unde în calitate de electrolit se utilizează o soluție apoasă ce conține nitrat de potasiu, bicromat de potasiu și umectant, în următorul raport al componentelor, g/L:

nitrat de potasiu, KNO_3	100...120
bicromat de potasiu, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2...3
umectant	0,001...0,005,

totodată procesul de electroliză se efectuează la $\text{pH}=6\ldots8$, la viteza specifică a fluxului de electrolit de $0,5\ldots0,7 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{oră}$ și densitatea de gabarit a curentului catodic de $4\ldots5 \text{ A/dm}^2$.

5. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** în calitate de umectant pentru îmbunătățirea ruperii bulelor de hidrogen de la electrod se utilizează laurilsulfat de sodiu sau 2-etilhexanol-sulfat de sodiu – compuși din clasa substanțelor superficial active cu formula ROSO_3Na , unde R – radical cu 8...18 atomi de carbon.

Șef Secție:	IUSTIN Viorel
Examinator:	LEVÎTCHI Svetlana
Redactor:	LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: a 2011 0085 (32) Data de prioritate recunoscută:
 (22) Data depozit: 2011.10.10 Raport de documentare internațională: ☐ da
 (71) Solicitant: **UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD**
 (54) **Titlul: Procedeu de confecționare a electrodului combinat volumic poros penetrabil și procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** *C25B 11/03* (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
C25B 11/10 (2006.01) *C23C 22/05* (2006.01)
C25B 11/12 (2006.01) *C22C 19/03* (2006.01)

III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta):

a) *C25B 11 C25B 1 C23C 22/05 C22C 19/03*

b) termeni caracteristici în limba română: „electrod combinat”, „volumic poros”, penetrabil, „nichel spumat”, „carbonic fibros”, bipolar, „aliaj de nichel”, hidrogen, laurilsulfat de sodiu, octil-sulfat de sodiu

"Worldwide" (Espacenet):

a) *C25B 11 C25B 1 C23C 22/05 C22C 19/03*

b) termeni caracteristici în limba engleză: „combined electrode”, „nickel foam”, „volume porous”, „flow through”, „carbone fiber”, bipolar, „nickel alloy”, hydrogen, „sodium lauryl sulfate”

EA, CIS (Eapatis), FIPS (RU), SU:

a) *C25B 11 C25B 1 C23C 22/05 C22C 19/03*

b) termeni caracteristici în limba rusă: «комбинированный электрод», «объемно-пористый», проточный, пеноникель, «углеродно-волокнистый», биполярный, «сплав никеля», водород, «лаурилсульфат натрия», «сернокислый эфир 2-этилгексанола»

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

Томилина А. Прикладная электрохимия. Москва, Химия, 1984, с. 135-140

V. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 244 Z 2010.07.31	1, 2
A	MD 375 Z 2011.05.31	1, 2
A	MD 3753 F1 2008.11.30	1, 2
A	MD 3151 F1 2006.09.30	1, 2
A	JP 6033284 A 1994.02.08	1
A	JP 11071691 A 1999.03.16	1, 3
A	JP 2000178778 A 2000.06.27	1
A, D	Томилина А. Прикладная электрохимия. Москва, Химия, 1984, с. 135-140	1, 3
A, D, C	MD 3488 F1 2008.01.31	1, 2
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general		T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fu considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur		E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fu considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie		D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare		C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
		& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate		L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării		2012.12.20
Examinator		LEVIȚCHI Svetlana