



MD 3151 G2 2006.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3151** (13) **G2**
(51) Int. Cl.: **C25B 11/03** (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
C25B 11/10 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2005 0357 (22) Data depozit: 2005.12.05	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.09.30, BOPI nr. 9/2006
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; IVANOV Mihail, RU; COVALIOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Electrod și procedeu de obținere a acestuia pentru electroliza soluției apoase alcaline**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la obținerea electrozilor și poate fi utilizată în electrochimie, în electroliza industrială a soluțiilor alcaline, în galvanotehnică, în procedeele de epurare a apelor reziduale.

Esența invenției constă în aceea că electrodul conține un substrat metalic din titan și aliajele acestuia și un strat activ depus pe el în formă de aliaj poros de cobalt-nichel-bor, cu includerea în compoziția lui a Mo și/sau W și/sau Re.

Procedeul de obținere a electrodului constă în depunerea pe substratul metalic din titan și aliajele acestuia, tratat în prealabil cu hidruri, a unui strat activ în formă de aliaj poros de cobalt-nichel-bor din soluțiile, care conțin sulfați de cobalt și nichel, sarea Seignette, săruri de Mo^{7+} și/sau W^{7+} și/sau Re^{7+} , nitrat de talu(I) și dimetilaminoboran, în următorul raport al componentelor, g/l:

sulfat de nichel 5...10
sulfat de cobalt 10...20
sare Seignette 30...40

2
săruri de Mo^{7+} și/sau
 W^{7+} și/sau Re^{7+} 15...20
5 dimetilaminoboran 1...3
nitrat de talu(I) 0,001...0,002,
depunerea se efectuează la temperatura de 50...70°C și pH 6,5...10,0, la un raport dintre suprafața electrodului și volumul soluției de 1 : (2...3), cu solubilizare ulterioară a borului din depunerea formată prin tratamentul anodic la o densitate a curentului de 1...2 A/dm² timp de 10...15 min, în soluție de NaOH cu pH 10...12, în prezența oxidantului, totodată în calitate de oxidant se utilizează peroxid de hidrogen și permanganat de potasiu în următorul raport al componentelor, g/l:
15 hidroxid de sodiu 50...100
peroxid de hidrogen de 33%, ml 30...50
permanganat de potasiu 5...10.
Revendicări: 3

MD 3151 G2 2006.09.30

MD 3151 G2 2006.09.30

3

Descriere:

Invenția se referă la obținerea electrozilor și poate fi utilizată în electrochimie, în electroliza industrială a soluțiilor alcaline, în galvanotehnică, în procedeele de epurare a apelor reziduale.

Se cunoaște electrodul pentru soluții alcaline apoase, ce constă din substrat metalic și stratul activ 5 depus pe suprafața substratului sub formă de oxid al metalului polivalent – dioxid de magneziu [1]. Procedul de depunere include prelucrarea termică a sării de Ag pe suprafața de titan, ca rezultat are loc descompunerea sării și formarea de oxid al metalului. Însă acest electrod posedă o adeziune insuficientă la substrat, ceea ce îl face instabil la utilizare.

Cea mai apropiată soluție este electrodul pentru soluții alcaline, care constă din substrat metalic și 10 stratul activ din aliaj de nichel-cobalt, și procedul de depunere a acestuia prin metoda regenerării chimice cu alcalinizarea ulterioară a suprafeței [2]. În calitate de element nemetalic acest aliaj include fosfor, care regenerează concomitent cu componentele metalice ale aliajului la depunerea din soluție, ce conțin hipofosfit de natriu. Anterior alcalinizării se efectuează alitizarea în topitură de aluminiu. Însă acest proces este anevoios, iar electrodul obținut posedă proprietăți și parametri electrochimici instabili.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în ridicarea siguranței de utilizare a electrodului, 15 simplificarea procesului de obținere și îmbunătățirea parametrilor electrochimici pentru electroliza în industrie a soluțiilor alcaline apoase.

Invenția se referă la obținerea electrozilor și poate fi utilizată în electrochimie, în electroliza industrială a soluțiilor alcaline, în galvanotehnică, în procedeele de epurare a apelor reziduale.

Esența invenției constă în aceea că electrodul conține un substrat metalic din titan și aliajele acestuia 20 și un strat activ depus pe el în formă de aliaj poros de cobalt-nichel-bor, cu includerea în compoziția lui a Mo și/sau W și/sau Re.

Procedul de obținere a electrodului constă în depunerea pe substratul metalic din titan și aliajele 25 acestuia, tratat în prealabil cu hidruri, a unui strat activ în formă de aliaj poros de cobalt-nichel-bor din soluțiile, care conțin sulfați de cobalt și nichel, sarea Seignette, săruri de Mo^{7+} și/sau W^{7+} și/sau Re^{7+} , nitrat de talu(I) și dimetilaminoboran, în următorul raport al componentelor, g/l:

sulfat de nichel	5...10
sulfat de cobalt	10...20
sare Seignette	30...40
săruri de Mo^{7+} și/sau W^{7+} și/sau Re^{7+}	15...20
dimetilaminoboran	1...3
nitrat de talu(I)	0,001...0,002,

depunerea se efectuează la temperatura de 50...70°C și pH 6,5...10,0, la un raport dintre suprafața 35 electrodului și volumul soluției de 1 : (2...3), cu solubilizare ulterioară a borului din depunerea formată prin tratamentul anodic la o densitate a curentului de 1...2 A/dm² timp de 10...15 min, în soluție de NaOH cu pH 10...12, în prezența oxidantului, totodată în calitate de oxidant se utilizează peroxid de hidrogen și permanganat de potasiu în următorul raport al componentelor, g/l:

hidroxid de sodiu	50...100
peroxid de hidrogen de 33%, ml	30...50
permanganat de potasiu	5...10.

Rezultatul constă în majorarea siguranței de exploatare a electrodului în mediu alcalin prin 40 îmbunătățirea adeziunii acoperirii cu substrat din titan, precum și datorită stabilității electrochimice înalte a aliajului Ni-Co legat cu metalele polivalente – Mo, W, Re obținute în condiții extreme de exploatare. Simplificarea procesului de obținere a electrodului se datorează faptului că se exclude alitizarea acoperirii înainte de alcalinizare, deoarece include în compoziția sa și bor, care se solubilizează în mediu acid la 45 prelucrarea anodică, iar pe suprafața astfel prelucrată acoperirile formează un strat acid dens dintr-un aliaj cu multe componente, care suplimentar la solubilizare anodică se leagă cu magneziu. Suprafața îmbunătățită a electrodului posedă proprietăți semiconductoare atât în condiții catodice, cât și în condiții anodice de exploatare industrială.

Procesul de depunere a aliajelor metalice (Ni, Co, Mo, W sau Re) din soluție cu ajutorul dimetil- 50 aminoboranului este de natură autocatalitică, ca rezultat depunerile catalizează continuu reacția de regenerare a metalelor, asigurând astfel obținerea unor acoperiri cu grosimea sporită la 20...30 μm și mai mult. În calitate de substrat metalic se utilizează titanul în prealabil prelucrat.

Cantitatea totală a metalelor legate în aliajul depus (Mo, W și Re) variază în limitele 20...28% mas. 55 (810% at.), restul – nichel și Co. De rând cu metalele, în componența aliajului este inclus și B în cantitate de 2...2,2% mas. (10...12% at.).

MD 3151 G2 2006.09.30

4

Prezența ionilor de talii stabilizează soluția, preîntâmpinând autodescompunerea și concomitent asigurând structurii un caracter poros în coloană. Acoperirile formate se află în stare pseudomorfă. La încălzirea suprafeței lui la temperatura de 180...250°C timp de 0,5...1 ore, borul din componența acoperirilor este supus difuziei și oxidării, până la B₂O₃. Capacitatea de oxidare a borului în acoperiri crește datorită prezenței în compoziție a metalelor polivalente.

La solubilizarea electrochimică a acoperirilor prin prelucrarea anodică în soluție alcalină a oxidanților – perhidrolul și permanganatul de kalii la pH=10...12 și densitatea anodică a curentului de 1...2 A/dm² timp de 10...15 min are loc dizolvarea compușilor borului, creșterea porozității acoperirii și oxidarea compușilor metalici ai aliajului. Un factor suplimentar este faptul că la o astfel de prelucrare are loc formarea unei pelicule oxidate stabile, în componența căreia intră și Mg în formă de dioxid (MgO₂), care este cunoscut drept componentă activă a materialelor anodice. Astfel se formează un strat cu proprietăți semiconductoare îmbunătățite pentru utilizarea în calitate de electrod în procesele electrochimice.

Exemplu

Electrozii confecționați conform procedurii propus au fost testați în soluție de hidroxid de sodiu în cantitate de 100 g/l la densitatea curentului de 1 A/dm² la temperatura electrolitului de 70°C. Activitatea electrochimică a fost apreciată conform valorilor tensiunii de degajare a hidrogenului și oxigenului pe electrozii obținuți și aceste valori au fost comparate cu ale aliajului relativ activat Ni-Co-P, obținut conform celei mai apropiate soluții. Rezultatele sunt prezentate în tabel.

Aliajele depuse chimic (după alcalinizare)		Valorile tensiunii, Nt	
		Degajarea hidrogenului	Degajarea oxigenului
Conform condițiilor propuse	(Ni-Co-Mo)	0,34	0,39
	(Ni-Co-W)	0,33	0,38
	(Ni-Co-Re)	0,36	0,42
Conform celei mai apropiate soluții	(Ni-Co)	0,31	0,37

În condiții similare diminuarea valorilor tensiunii pentru degajarea hidrogenului și pentru degajarea oxigenului pentru electrodul cunoscut sunt de 0,31 și 0,37 V, iar pentru electrodul conform invenției propuse sunt respectiv de 0,34...0,36 și 0,38...0,42 V.

Astfel, electrozii obținuți conform condițiilor invenției se caracterizează prin valori joase ale tensiunii de degajare a oxigenului și hidrogenului și pot fi utilizați în electroliza industrială a soluțiilor alcaline apoase.

MD 3151 G2 2006.09.30

5

(57) Revendicări:

- 5 1. Electrode pentru electroliza soluției apoase alcaline care conține un substrat metalic din titan și aliajele acestuia și un strat activ depus pe el în formă de aliaj poros de cobalt-nichel-bor, cu includerea în compoziția lui a Mo și/sau W și/sau Re.
- 10 2. Procedeu de obținere a electrodului pentru electroliza soluției apoase alcaline care constă în depunerea pe substratul metalic din titan și aliajele acestuia, tratat în prealabil cu hidruri, a unui strat activ în formă de aliaj poros de cobalt-nichel-bor din soluțiile, care conțin sulfați de cobalt și nichel, sarea Seignette, săruri de Mo^{7+} și/sau W^{7+} și/sau Re^{7+} , nitrat de talu(I) și dimetilaminoboran, în următorul raport al componentelor, g/l:
- | | |
|---|----------------|
| sulfat de nichel | 5...10 |
| sulfat de cobalt | 10...20 |
| sare Seignette | 30...40 |
| săruri de Mo^{7+} și/sau W^{7+} și/sau Re^{7+} | 15...20 |
| dimetilaminoboran | 1...3 |
| nitrat de talu(I) | 0,001...0,002, |
- 15 depunerea se efectuează la temperatura de 50...70°C și pH = 6,5...10,0, la un raport dintre suprafața electrodului și volumul soluției de 1 : (2...3), cu solubilizare ulterioară a borului din depunerea formată prin tratament anodic la o densitate a curentului de 1...2 A/dm² timp de 10...15 min, în soluție de NaOH cu pH 10...12 în prezența oxidantului.
3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** în calitate de oxidant se utilizează peroxid de hidrogen și permanganat de potasiu în următorul raport al componentelor, g/l:
- | | |
|--------------------------------|----------|
| hidroxid de sodiu | 50...100 |
| peroxid de hidrogen de 33%, ml | 30...50 |
| permanganat de potasiu | 5...10. |

20

(56) Referințe bibliografice:

1. Слипченко А.В., Максименко В.В., Кульский Л.А. Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водоподготовки. Химия и технология воды. Т.15, № 3, 1993, с. 180-231
2. SU 537125 A 1976.11.30

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2005 0357		
(22) Data depozit: 2005.12.05		
(51) : Int.Cl: C25B 11/03 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01) C25B 11/10 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Electrode și procedeu de obținere a acestuia pentru electroliza soluției apoase alcaline (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : Electrode și procedeu de obținere a acestuia pentru electroliza soluției apoase alcaline Электрод и способ его получения для электролиза водных растворов щелочей		
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
MD baza de date 1994-2005		
EA buletine oficial 1995-2005		
SU colecția de certificate de autor, inclusiv și colecția „nepublică”)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Слипенко А.В., Максименко В.В., Кульский Л.А. Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водоподготовки, Химия и технология воды. Т.15, № 3, 1993, с. 180-231	1,2
A	2. SU 537125 A 1976.11.30	1,2
☐ 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 când 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		2006.07.20
Examinatorul		EGOROVA Tamara