



MD 244 Y 2010.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **244** ⁽¹³⁾ **Y**

(51) Int. Cl.: *C25B 11/03* (2006.01)
C25B 11/10 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01)
C25B 1/02 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2009 0161 (22) Data depozit: 2009.09.04	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.07.31, BOPI nr. 7/2010
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; IVANOV Mihail, RU (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 electrochimie, și anume la un electrod pentru obținerea electrolică a hidrogenului și la un procedeu de confecționare a acestuia.

Electrodul, conform invenției, constă dintr-un suport conductor de curent executat din aliaj spumant de cupru cu un coeficient de porozitate 0,05...0,1 și dintr-un strat activ din aliaj nichel-reniu.

Procedeu de confecționare a electrodului include depunerea pe suportul conductor de curent a unui strat activ, care conține sulfat de nichel, perenat de potasiu, pirofosfat de potasiu, nitrat de

2

5 talii și dimetilaminoboran, cu leșierea ulterioară a borului, totodată depunerea acoperirii se efectuează la o viteză a fluxului soluției de 1...3 cm/min, la temperatura de 70...80°C și pH = 10...11, cu un raport dintre aria suprafeței la volumul soluției de 0,8...1,2 dm²/L, iar leșierea borului se efectuează prin prelucrarea într-o soluție de hidroxid de sodiu și fosfat de sodiu la temperatura de 130...145 °C timp de 1...3 min.

Revendicări: 2

15

MD 244 Y 2010.07.31

Descriere:

Invenția se referă la electrochimie, și anume la un electrod pentru obținerea electrolică a hidrogenului și la un procedeu de confecționare a acestuia.

5 Este cunoscut un electrod pentru obținerea electrolică a hidrogenului, pe suprafața căruia este depus preliminar un strat de aliaj pe bază de nichel ce conține și fosfor [1]. Procedeu de confecționare a electrodului include utilizarea substratului metalic cu depunerea chimică a stratului activ de nichel-fosfor, care apoi a fost supus alierii în aliaj de aluminiu cu alcalinizarea ulterioară a componentei nemetale a aliajului. Înșă acest electrod nu asigură eficacitate și productivitate suficientă procesului de electroliză a apei la obținerea electrolică a hidrogenului, este energointensiv din cauza emisiei joase de hidrogen în raport cu curentul aplicat. Stratul activ de nichel asigură diminuarea supratensiunii la degajarea hidrogenului, însă utilizarea acestui material este neproductivă din cauza suprafeței specifice mici, iar micșorarea supratensiunii acestui strat la electroliză este insuficientă pentru desfășurarea eficientă a procesului de disociere electrolică a apei.

10 Cea mai apropiată soluție este un electrod pentru obținerea electrolică a hidrogenului, care constă dintr-un substrat conductibil din material carbonic fibros cu pori și dintr-un strat activ depus pe suprafața substratului în formă de aliaj de nichel-cobalt cu introducerea în componența aliajului a borului în calitate de componentă nemetalică. Procedeu de confecționare a electrodului include regenerarea chimică pe substratul conductibil a stratului de nichel-cobalt din soluții ce conțin săruri ale nichelului, pirofosfat de potasiu și dimetilaminoboran în calitate de reagent-reducător cu alcalinizarea ulterioară a componentei nemetale a stratului [2]. În calitate de substrat conductibil este utilizat un material carbonic fibros cu pori, iar în calitate de strat activ se utilizează aliajul poros de nichel-bor cu introducerea suplimentară în componența sa a paladiului. Procesul de depunere a stratului se efectuează prin activarea preliminară cu paladiu a suprafeței poroase a materialului carbonic fibros, iar alcalinizarea selectivă a componentei nemetale – borul din stratul format se efectuează prin prelucrarea în fluxul de soluție ce conține persulfat de amoniu și acid sulfuric.

15 Înșă utilizarea materialului carbonic fibros nu asigură o stabilitate înaltă a electrodului pentru obținerea hidrogenului, care la etapa inițială de degajare electrochimică în vecinătatea catodului în formă atomică (H) se infiltrează în structura carbonică și pe măsura molizării protonilor cu formarea moleculelor de H₂, care au un volum mult mai mare decât forma protonică, făcând fragile și distrugând treptat fibrele carbonice ale acestor materiale.

20 În afară de aceasta, procedeu de obținere a acestor electrozi nu este suficient de eficient pentru obținerea hidrogenului din cauza supratensiunii scăzute și degajarea lui la suprafața lor, ceea ce se răsfrânge asupra diminuării emisiei hidrogenului, raportată la curentul aplicat, ceea ce, la rândul său, majorează cheltuielile pentru procesul de obținere a hidrogenului.

25 Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea productivității și eficacității procesului de electroliză a apei pentru obținerea hidrogenului și diminuarea cheltuielilor energetice, precum și majorarea productivității procesului în condiții de flux al electrolizei, prin modificarea suprafeței electrodului și diminuarea supratensionării pentru obținerea hidrogenului.

30 Electrodul pentru obținerea electrolică a hidrogenului constă dintr-un suport conductor de curent executat din aliaj spumant de cupru cu un coeficient de porozitate 0,05...0,1 și dintr-un strat activ din aliaj nichel-reniu.

35 Procedeu de confecționare a unui electrod pentru obținerea electrolică a hidrogenului include depunerea pe suportul conductor de curent a unui strat activ, care conține sulfat de nichel, perenat de potasiu, pirofosfat de potasiu, nitrat de talii și dimetilaminoboran, în următorul raport al componentelor, g/L:

sulfat de nichel	30...35
perenat de potasiu	5...6
pirofosfat de potasiu	90...100
dimetilaminoboran	1...3
nitrat de talii	0,001...0,002,
cu leșierea ulterioară a borului, totodată, depunerea acoperirii se efectuează la o viteză a fluxului soluției de 1...3 cm/min, la temperatura de 70...80°C și pH = 10...11, cu un raport dintre aria suprafeței la volumul soluției de 0,8...1,2 dm ² /L, iar leșierea borului se efectuează prin prelucrarea într-o soluție de hidroxid de sodiu și fosfat de sodiu în următorul raport al componentelor, g/L:	
hidroxid de sodiu	300...400
fosfat de sodiu	10...15,

40 la temperatura de 130...145°C timp de 1...3 min.

50 Rezultatul tehnic al prezentei invenții constă în majorarea productivității și eficacității procesului de electroliză a apei pentru obținerea hidrogenului și diminuarea cheltuielilor energetice, precum și în majorarea productivității procesului în condiții de flux al electrolizei, prin modificarea suprafeței electrodului și diminuarea supratensionării pentru obținerea hidrogenului.

Acest rezultat este condiționat de utilizarea electrozilor poroși, confecționați din materiale volumice poroase de cupru, care posedă o suprafață specifică activă mare, care depășește cu 1...2 ordine suprafața plană a electrozilor din tablă, ceea ce permite majorarea densității de lucru a curentului cu mărirea suprafeței vizibile a acestora și asigură desfășurarea procesului de electroliză în fluxul de electrolit prin structura poroasă a acestui electrod. Datorită structurii fagure a materialului propus în calitate de electrozi pentru obținerea electrochimică a hidrogenului, ce posedă coeficient de porozitate 0,05...1,1 asigură posibilitatea desfășurării electrolizei în flux, ceea ce majorează eficacitatea acestui proces datorită sporirii schimbului și transferului de masă și care micșorează polarizarea de concentrație și majorează emisia hidrogenului raportată la curentul aplicat.

Totodată, electrodul propus, datorită introducerii reniului în componența stratului polimetalic activ se caracterizează prin valori mici ale 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 electrochimică a hidrogenului.

Introducerea în compoziția soluției pentru depunerea chimico-catalitică a stratului polimetalic a nitrului de taliiu cu concentrație joasă, care nu doar preîntâmpină autodizolvarea soluției și stabilizează condițiile de depunere a stratului, dar posedă și proprietăți de dinamizare, care conduc la majorarea vitezei de depunere a stratului și de rând cu nichelul și reniul are loc și depunerea borului în compoziția stratului în cantitate de 0,5...4,3% atm. Odată cu creșterea concentrației perenatului de potasiu în soluție, cantitatea reniului în aliaj crește de la 4 până la 40% at., iar cantitatea borului în stratul depus scade. În procesul chimico-catalitic de depunere a stratului polimetalic, datorită introducerii în compoziție a soluției de nitrat de taliiu în acest proces se formează nanostructura pseudoamorfă a aliajului de nichel-reniu cu mărirea minimă a granulelor mai mică de 20 nm.

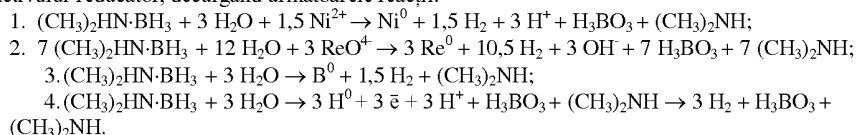
Metalele spumate, în particular, cuprul, sunt produse de industria metalurgică prin procedeul împingării gazelor inerte în metalul topit, sau prin stimularea formării locale a gazelor la introducerea reactivului care formează gaze (de exemplu TiH_2), datorită cărui fapt se formează structura celulară cu pori deschiși.

O astfel de tehnologie chimico-catalitică de depunere a acoperirilor asigură un grad înalt de omogenitate a stratului modificat de sediment de nichel-reniu-bor în volumul intern al porilor din structura celulară a aliajului poros de cupru, care asigură proprietăți electrocatalitice suprafeței.

În procesul de alcalinizare, efectuat în soluție alcalină concentrată la temperaturi ridicate de 130...145°C, borul din porii acoperirii se dizolvă și se spală, formând astfel o structură microporoasă analogică scheletului din nichel, care posedă activitate electrocatalitică înaltă datorită apariției efectului sinergic. Ca rezultat, caracterul riguros al microstructurii pe suprafața poroasă a structurii, prezența reniului în componența aliajului de nichel facilitează diminuarea supratensionării condiționate de degajarea hidrogenului în procesul de electroliză a soluțiilor apoase la obținerea lui industrială, conducând la majorarea cantității de hidrogen la electroliză, la micșorarea cheltuielilor energetice pentru acest proces, precum și la majorarea productivității procesului de electroliză în condiții de flux.

Soluția pentru depunerea aliajului nichel-reniu-bor se pregătește astfel. Preliminar se dizolvă în apă distilată fierbinte pirofosfatul de potasiu și separat sărurile de nichel și reniu, după care se amestecă. Apoi separat se dizolvă dimetilaminboranul și nitrul de taliiu și se introduce treptat în soluția de bază înainte de începutul depunerii acoperirii, aducând volumul soluției până la cel fixat.

Procesul de depunere chimico-catalitică a acoperirilor de nichel-reniu-bor poartă un caracter autocatalitic, straturile depuse catalizând continuu, până la consumarea integrală a soluției cu ajutorul reactivului-reducător, decurgând următoarele reacții:



La alcalinizare în soluția fierbinte de hidroxid de sodiu și trifosfat de sodiu în mediu alcalin are loc dizolvarea selectivă a borului din stratul depus, pe când componentele metalice ale aliajului se acoperă cu o peliculă pasivă subțire și nu se supun dizolvării. Ca rezultat, se formează o acoperire microporoasă oxido-metalică pe suprafața substratului conductibil din material carbonic fibros în formă de strat activ cu proprietăți electrocatalitice înalte și conductibilitate electrică, asigurând proprietăți favorabile pentru utilizarea în calitate de electrod în procesele electrochimice pentru obținerea electrochimică a hidrogenului.

Exemplu de realizare a invenției.

În scopul executării electrozilor pentru obținerea hidrogenului a fost utilizată o structură celulară din aliaj spumat poros de cupru, obținut în condiții industriale cu un coeficient de porozitate 0,05...0,1. Modificarea suprafeței cu aliajul de nichel-reniu-bor a fost efectuată într-o soluție cu următoarele componente, g/L:

sulfat de nichel	30
perenat de caliu	6
pirofosfat de potasiu	100

MD 244 Y 2010.07.31

5

dimetilaminboran 3
nitrat de talu 0,002,

iar procesul de depunere a stratului a fost efectuat la viteza fluxului soluției 1...3 cm/min la temperatura de 70...80°C și pH = 10...11, la raportul dintre suprafață și volumul soluției de 0,8...1,2 dm²/L.

5 Leșierea selectivă a borului din compoziția startului format a fost efectuată la temperatura 140°C timp de 2 minute în soluție de hidroxid de sodiu și fosfat de sodiu în următoarea componență, g/L:

hidroxid de sodiu 300...400
fosfat de sodiu 10...15.

10 Electrozii confecționați astfel au fost testați într-un flux de soluție ce conținea acid sulfuric la densitatea de gabarit de 30 A/dm², atribuită suprafeței vizibile a electrodului. Suprafața specifică de reacție reală a electrodului ($S_{sp.}$) era 1500 cm²/g. La o grosime a electrodului de 10 mm și mărimea de 1 cm² greutatea lui era de 5,3 g. Respectiv, densitatea reală a curentului, luând în calcul suprafața de lucru în volum a electrodului, era de 0,86 A/dm².

15 Pentru determinarea activității electrochimice au fost scoase curbele de polarizare staționare, degajarea hidrogenului a fost estimată conform valorilor supratensiunii reacției de degajare a hidrogenului la electrozii obținuți, iar pentru comparație a fost utilizat un electrod standard. Valorile obținute ale tensiunii au fost recalculate conform valorilor unui electrod de hidrogen obișnuit.

20 Productivitatea procesului a fost apreciată conform cantității de hidrogen degajat prin metoda volumetrică într-o unitate de timp. Eficacitatea procesului a fost determinată conform cheltuielilor specifice de curent în dependență de cheltuielile energetice la o unitate de hidrogen degajat.

Compararea rezultatelor obținute a fost efectuată în raport cu aliajul nichel-paladiu, obținut prin regenerarea chimico-catalitică conform celei mai apropiate soluții.

Rezultatele sunt prezentate în tab. 1.

Tabelul 1

Aliaje depuse chimic (după prelucrarea prin leșiere) pe suprafața substratului conductibil din material carbonic fibros		Supratensiunea la degajarea hidrogenului, V	Tensiunea reală la electrozi, V	Productivitatea procesului (suprafața de gabarit 1dm ²) в cm ³ H ₂ /H.	Cheltuieli specifice de energie la degajarea 1 m ³ H ₂ , в kW·h
Conform condițiilor invenției	Ni-Re-(B)	-0,1	1,8	15,74	3,15
Conform condițiilor celei mai apropiate soluții	Ni-Pd-(B)	-0,3	2,1	12,5	3,98

25

După cum urmează din datele obținute, alierea acoperirilor de nichel cu reniu diminuează considerabil supratensiunea la degajarea hidrogenului cu 150...200 mV. Odată cu majorarea cantității de reniu în aliaj de la 4 la 40% at. Potențialul electrodului se micșorează, recalculat pe electrodul de hidrogen standard de la 830 până la 690 mV.

30 În condiții comparabile, micșorarea supratensiunii la degajarea hidrogenului pentru electrodul propus în comparație cu cel din cea mai apropiată soluție, diferența este de 0,2 V, iar supratensiunea reală la electrozi este micșorată cu 0,3 V. Datorită suprafeței active de reacție, obținută din contul aliajului de nichel-reniu depus prin metoda regenerării chimico-catalitice, productivitatea procesului a crescut până la 25%, iar cheltuielile specifice de curent sunt diminuate cu aproape 20%.

35 Astfel, aplicarea invenției o conduce la majorarea productivității și a eficacității procesului de electroliză a apei pentru obținerea hidrogenului și la diminuarea cheltuielilor energetice.

MD 244 Y 2010.07.31

6

(57) Revendicări:

5 1. Electrode pentru obținerea electrochimică a hidrogenului, care constă dintr-un suport conductor de curent executat din aliaj spumant de cupru cu un coeficient de porozitate 0,05...0,1 și dintr-un strat activ din aliaj nichel-reniu.

10 2. Procedeu de confecționare a unui electrod pentru obținerea electrochimică a hidrogenului, care include depunerea pe suportul conductor de curent a unui strat activ, care conține sulfat de nichel, perenat de potasiu, pirofosfat de potasiu, nitrat de talu și dimetilaminoboran, în următorul raport al componentelor, g/L:

sulfat de nichel	30...35
perenat de potasiu	5...6
pirofosfat de potasiu	90...100
dimetilaminoboran	1...3
nitrat de talu	0,001...0,002,

cu leșierea ulterioară a borului, totodată depunerea acoperirii se efectuează la o viteză a fluxului soluției de 1...3 cm/min, la temperatura de 70...80°C și pH = 10...11, cu un raport dintre aria suprafeței la volumul soluției de 0,8...1,2 dm²/L, iar leșierea borului se efectuează prin prelucrarea într-o soluție de hidroxid de sodiu și fosfat de sodiu în următorul raport al componentelor, g/L:

hidroxid de sodiu	300...400
fosfat de sodiu	10...15,

15 la temperatura de 130...145°C timp de 1...3 min.

20

(56) Referințe bibliografice:

1. SU 537125 A 1976.11.30
2. MD 3753 G2 2008.11.30

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

UNGUREANU Mihail

RAPORT DE DOCUMENTARE

pentru cerere de brevet de invenție de scurtă durată conform art.52(2) a Legii nr. 50/2008

(21) Nr. depozit: s 2009 0161		
(22) Data depozit: 2009.09.04		
(51) IPC: Int. Cl.: C25B 11/03 (2006.01) C25B 11/10 (2006.01) C22C 19/03 (2006.01) C25B 1/02 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul: Electrode pentru obținerea electrolitică a hidrogenului și procedeu de confecționare a acestuia (71) Solicitantul: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
I. Condiția de unitate a invenției ☒ satisface ☐ nu satisface. Notă:		
II. Minimul de documente consultate: MD 1994-2009, EA 1995-2009		
III. Domeniul de documentare: Indicii IPC (ultima redacție): Int. Cl.: C25B 1/02, 11/03, 11/10 (2006.01) a) Termeni caracteristici, cuvinte-cheie, sinonime: electrod, obținerea electrolitică, hidrogen b) Электрод, электролитическое получение, водород		
IV. Documente considerate a fi relevante		
Categoria	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Relevant față de revendicarea nr.
A	MD 3151 G2 2006.09.30	1,2
A	MD 3383 G2 2007.08.31	1,2
A	MD3488 G2 2008.01.31	1,2
A	EA 010554 B1 2008.10.30	1,2
A	WO 2004/018733 2004.03.04	1,2
A,D	SU 537125 A 1976.11.30	1,2
A,D	MD 3753 G2 2008.11.30	1,2
Categorii de documente citate		
A - document care definește stadiul anterior în general		O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.
X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
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		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată		D - Document menționat în descrierea cererii de brevet
Data finalizării documentării		2010.05.20
Examinatorul		EGOROVA Tamara