



УКРАЇНА

(19) UA (11) 17935 (13) U
(51) МПК (2006)
C25B 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ КАТОДА ВІДНОВЛЕННЯ КАРБОНУ ДІОКСИДУ

1

(21) u200604588

(22) 25.04.2006

(24) 16.10.2006

(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.

(72) Шепеленко Олександр Сергійович, Ведь Марина Віталіївна, Сахненко Микола Дмитрович, Кравченко Андрій Васильович

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб виготовлення катода відновлення карбону діоксиду шляхом формування каталітичного шару на підкладці з розчину органічних сполук,

2

який відрізняється тим, що каталітичний шар хімічно осаджують з розчину іон-радикальної солі, яка утворена катіон-радикалом, що містить у структурі нітроген з неподіленою парою електронів, зокрема хінолінієм, піразинієм та їх похідними, N-метилфеназінієм, та аніон-радикалом з сильними акцепторними властивостями, зокрема 7,7',8,8'-тетраціанохінодіметаном, в органічному розчиннику, або з вказаного розчину з додаванням модифікаторів селективності відновних процесів, зокрема заміщених або незаміщених фталоціанінів перехідних та рідкісноземельних елементів.

Корисна модель належить до способу виготовлення електроду для утилізації карбон діоксиду в органічних, водноорганічних та водних середовищах та може бути використана у хімічній промисловості, енергетиці, для контролю за забрудненнями, препаративному синтезі та декарбонізації атмосфери замкнених середовищ.

Відомий спосіб виготовлення катода для відновлення карбону діоксиду [1], що полягає в кристалізуванні під дією води фталоціанінових комплексів із 10г/дм³ розчину інтермедіата в концентрованій сульфатній кислоті на підкладку з карбону.

Недоліками цього способу є недостатня адгезія матеріалу каталізатора до підкладки і, як наслідок, відшарування та винос його разом з продуктами з зони реакції. Це обмежує ресурс катода.

Відомий спосіб, обраний за прототип, виготовлення катода для проведення на ньому відновлення карбон діоксиду [2], полягає в електрохімічному нанесенні каталітично активного шару з ацетонітрильних розчинів металоорганічних комплексів рутенію на підкладку.

Недоліками цього способу є необхідність використання електрики під час нанесення каталітично активного шару, що збільшує енергоємність процесу, вимагає точного дотримання його параметрів, і, як наслідок, потребує використання складних приладів, залучення кваліфікованого персоналу, що, врешті, істотно здорожує виготов-

лення такого електрода.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спрощений спосіб закріплення на підкладці шару, каталітично активного до відновлення карбон діоксиду, який надасть можливість заощадити енергію під час виготовлення катода.

Поставлена мета досягається тим, що катод для відновлення карбон діоксиду виготовляють шляхом формування каталітичного шару на підкладці з розчину іон-радикальної солі, утвореної катіон-радикалом, що забезпечує адгезію органічного шару до підкладки за рахунок наявності в його структурі атому нітрогену з неподіленою парою електронів, зокрема хінолінієм, піразинієм і їх похідними, N-метилфеназінієм (NMP), та аніон-радикалом сильної акцепторної дії, що обумовлює наявність у сполуки електронної провідності, зокрема 7,7',8,8'-тетраціанохінодіметаном (TCNQ), в органічному розчиннику, або у вказаний розчин з додаванням модифікаторів, що обумовлюють селективність відновних процесів на каталізаторі, зокрема заміщених або незаміщених фталоціанінових солей перехідних та рідкісноземельних елементів.

Як металеву підкладку використовують перехідні метали, які мають високі акцепторні властивості та здатність до комплексоутворення, зокрема мідь, нікель, або їх сплави, що попередньо знежирюються та активуються.

В залежності від складу розчину термін оса-

UA (11) 17935 (13) U

дження каталітично активного шару коливається від декількох годин до трьох-п'яти діб, і триває до появи на підкладці осаду, що контролюється візуально.

Усі вищезазначені процеси здійснюються за нормальних умов, тобто при кімнатній температурі та атмосферному тиску.

Обраний спосіб нанесення органічних провідних солей не потребує енергетичних витрат, бо проводиться без використання електрики та при нормальних температурі та тиску, та відрізняється простотою виконання, що обумовлено можливістю варіювання в широкому діапазоні концентрацій осаджуваних реагентів, відсутністю необхідності використання будь-яких приладів. Для виготовлення катода може використовуватись будь-яка ємність, виготовлена з матеріалу, хімічно стійкого до дії розчину, з якого має здійснюватись осадження активного шару катода.

Запропонований спосіб здійснюють наступним чином.

Приклад

Зразок у вигляді мідної пластинки знежирюють ацетоном, потім проводять хімічне травлення зразка зануренням його на 30-60с в розчин, що містить сульфатну кислоту, нітратну кислоту та натрію хлорид при такому співвідношенні компонентів, г/дм³:

сульфатна кислота	500
нітратна кислота	440
натрію хлорид	7

Наступне нанесення каталітично активного шару проводять впродовж трьох діб зануренням попередньо висушеного зразка в диметилформамідний розчин, що містить (NMP)(TCNQ) та 4,9,16,23-тетраамінофталокіанін міді (II) при такому співвідношенні компонентів, моль/дм³:

(NMP)(TCNQ)	$4 \cdot 10^{-4}$
4,9,16,23-тетраамінофталокіанін міді (II)	$0,5 \cdot 10^{-4}$

Одержаний в такий спосіб електрод являє собою міцно зчеплений з підкладкою шар каталітично активного покриття (табл.), нанесення якого не потребує енерговитрат.

Електрокаталітичне відновлення карбон діоксиду проводять потенціостатично при накладенні потенціалу -0,65 - -0,7 на граничному струмі хвилі відновлення CO₂ у стандартній електрохімічній комірці, що містить робочий водний розчин сульфату натрію з концентрацією 50г/дм³ та pH=5 при постійному насиченні електроліту карбон діоксидом. Регулювання потрібного значення водневого показника досягається введенням у розчин кислоти або лугу, що містять відповідно аніон або катіон електропровідної добавки.

Характеристика	Прототип	Корисна модель
Енерговитрати, Кл/г	560	-
Ступінь відшарування каталізатора за 250 год роботи, %	100	35-40

Наведений приклад, що ілюструє, але не обмежує застосування даної корисної моделі.

Джерела інформації:

1. N.Furuya, K.Matsui, J. electroanal. Chem., 1989, Vol.271, P. 181.
2. US Patent 5804045 Int.Cl. C25B 11/00.