



УКРАЇНА

(19) UA (11) 18467 (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) КАТОД ВІДНОВЛЕННЯ КАРБОН ДІОКСИДУ

1

2

(21) u200604590

(22) 25.04.2006

(24) 15.11.2006

(46) 15.11.2006, Бюл. № 11, 2006 р.

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

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) 1. Катод відновлення карбон діоксиду, що складається з шару провідного органічного катализатора, нанесеного на підкладку, який **відрізняється** тим, що як катализатор використовують органічні сполуки з електронною провідністю, нанесені на підкладку хімічно з органічних розчинів.

2. Катод по п. 1, який **відрізняється** тим, що як органічні сполуки використовують іон-радикальні солі, які утворені катіон-радикалом, що містить у структурі нітроген з неподіленою парою електронів, зокрема хінолінієм, піразинієм і їх похідними, N-метилфеназинієм, та аніон-радикалом - сильним акцептором, зокрема 7,7',8,8'-тетраціанохінодиметаном, або їх суміш з модифікаторами селективності відновних процесів, зокрема заміщеними або незаміщеними фталоціанінами перехідних та рідкісноземельних елементів.

3. Катод по п. 1, який **відрізняється** тим, що як металеву підкладку використовують перехідні метали, зокрема мідь, нікель або їх сплави.

Корисна модель стосується електродів для електрокаталітичної утилізації карбон діоксиду в органічних, гідроорганічних та водних середовищах та може бути використана у хімічній промисловості, енергетиці, для контролю за забрудненнями та декарбонізації атмосфери замкнених середовищ.

Відомий катод електрокаталітичного відновлення карбон діоксиду [1], що складається з активного шару фталоціанінових комплексів, використаних під дією води на підкладці з карбону із розчинів інтермедіатів в концентрованій сульфатній кислоті.

Недоліками цього катоду є недостатня адгезія матеріалу катализатора до підкладки і, як наслідок, відшарування та внос його разом з продуктами із зони реакції. Це обмежує ресурс катода.

Відомий катод відновлення карбон діоксиду [2], обраний за прототип, каталітично активний шар якого електрохімічно осаджено з ацетонітрильних розчинів металоорганічних комплексів рутенію, а відновлення карбон діоксиду на ньому проводять в гідроорганічному або водному середовищі при pH=5-12 та потенціалі -1,20В відносно Ag/Ag⁺ електрода.

Недоліками такого катоду є його недостатня каталітична активність, відбитком чого є занадто

високі значення поляризації відновлення карбон діоксиду. Це призводить до підвищення економічних витрат при проведенні процесу. Неможливість використання катоду в органічних середовищах змушує галузь його застосування. Недостатньою є також тривалість працездатності каталітично активного покриття до моменту виникнення деградаційних явищ, з чим пов'язане погіршення ефективності роботи катализатора.

В основу корисної моделі поставлено задачу отримати міцно зчеплений з підкладкою та стійкий до умов проведення процесу каталітично активний матеріал, що дозволить знизити поляризацію електрохімічного відновлення карбон діоксиду.

Поставлена мета досягається тим, що як катализатор використовують органічні сполуки з електронною провідністю, хімічно нанесені на підкладку з органічних розчинів, зокрема з диметилформаміду, ацетонітрилу, диметилсульфоксиду.

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

Як провідний органічний катализатор використовують іон-радикальні солі, які утворені катіон-радикалом, що містить у структурі нітроген з непо-

UA (19) 18467 (11) (13) U

діленою парою електронів, зокрема хінолінієм, піразинієм і їх похідними, N-метилфеназінієм (NMP), та аніон-радикалом з сильними акцепторними властивостями, зокрема 7,7',8,8'-тетраціанохінодіметаном (TCNQ), або їх суміш з модифікаторами селективності відновних процесів, зокрема заміщеними або незаміщеними фталоціанінами перехідних та рідкісноземельних елементів.

Електрокаталітичне відновлення карбон діоксиду на такому катоді здійснюють при потенціалах -0,4--0,8В відносно аргентумхлоридного електрода порівняння (АХЕ) з водного або водноорганічного розчину з електропровідною добавкою, насиченого карбон діоксидом при рН=-10, або з карбонізованих органічних розчинів електропровідних добавок.

Як електропровідну добавку використовують солі, утворені принаймні одним з катіонів Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , та принаймні одним з аніонів CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- , ClO_4^- або їх спільні розчини.

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

Каталітичну активність електрода визначали методом динамічної вольтамперометрії, за критерій активності було обрано величину відгуку струму при катодній поляризації.

Досягнення високих адгезійних властивостей, що зумовлюють збільшення ресурсу катода, реалізується за рахунок використання як підкладки пе-

рехідних металів з високими акцепторними властивостями та здатністю до комплексоутворення. Введення до складу покриття катіон-радикалу, що містить у структурі нітроген з неподіленою парою електронів, забезпечує міцне хімічне зв'язування каталітичного шару з носієм.

Наявність у складі іон-радикальної солі, обраної за основу активного шару електрода, аніон-радикалу з сильними акцепторними властивостями обумовлює значну електронну провідність матеріалу, а введенням до складу покриття модифікаторів та варіюванням природи підкладки досягається селективність процесу. Це істотно зменшує енергетичні витрати на проведення відновлення карбон діоксиду та одночасно дає можливість отримати максимально можливий вихід цільових продуктів реакції. Так, наприклад, при використанні електрода, що складається з шару (NMP)(TCNQ) з додаванням 4,9,16,23-тетраамінофталоціаніну міді (II) (ТАРсCu), нанесеного на нікелеву підкладку, майже повністю усувається конкуруюча реакція виділення водню. На таких каталітично активних електродах реакція каталітичного відновлення карбон діоксиду здійснюється при значно нижчих потенціалах (табл.), а саме при -0,4--0,8В за АХЕ, що обумовлює її економічну доцільність. Для проведення електролізу використовують будь-яку електрохімічну ячейку з розділеним катодним і анодним простором, яка передбачає можливість насичення електроліту карбон діоксидом. Як допоміжні електроди можна використовувати платину, карбон, склокарбон.

Таблиця

| Параметри електрода | Прото-тип | Матеріал катода за винаходом | | |
|---|-----------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | | (NMP)(TCNQ) на міді | (NMP)(TCNQ) + ТАРсCu на міді | (NMP)(TCNQ) + ТАРсCu на нікелі |
| Потенціал, при якому відбувається відновлення, В (за АХЕ) | -1,2 | -0,7 | -0,7 | -0,6 |
| Вихід за струмом, % | 90 | 85 | 90 | 98 |
| Ресурс, год | 250 | 500 | 500 | 450 |

Джерела інформації:

1. N.Furuya, S.Koide, *Electrochimica Acta*, 1991, Vol.36, P.1309.
2. US Patent 5804045 Int.C1 C25B11/00.