



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107400** (13) **U**
(51) МПК

C25B 1/04 (2006.01)

C25D 9/04 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 13/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2015 09555</p> <p>(22) Дата подання заявки: 05.10.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.06.2016</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.06.2016, Бюл.№ 11</p>	<p>(72) Винахідник(и): Байрачний Борис Іванович (UA), Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Тульський Геннадій Георгійович (UA), Желавська Юлія Анатоліївна (UA), Вороніна Олена Володимирівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	---

(54) ЕЛЕКТРОЛІЗЕР ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ З ВОДИ

(57) Реферат:

Електролізер для одержання водню з води містить тверду полімерну мембрану та пористі електроди з електрокаталітичним покриттям з включенням рідкісноземельних металів. Використовують аноди з ванадійвмісної сталі та катоди зі сплаву титану ВТ-6 з електрокаталітичним покриттям електродів та мембрани з включенням сполук La^{3+} та Ce^{3+} .

UA 107400 U

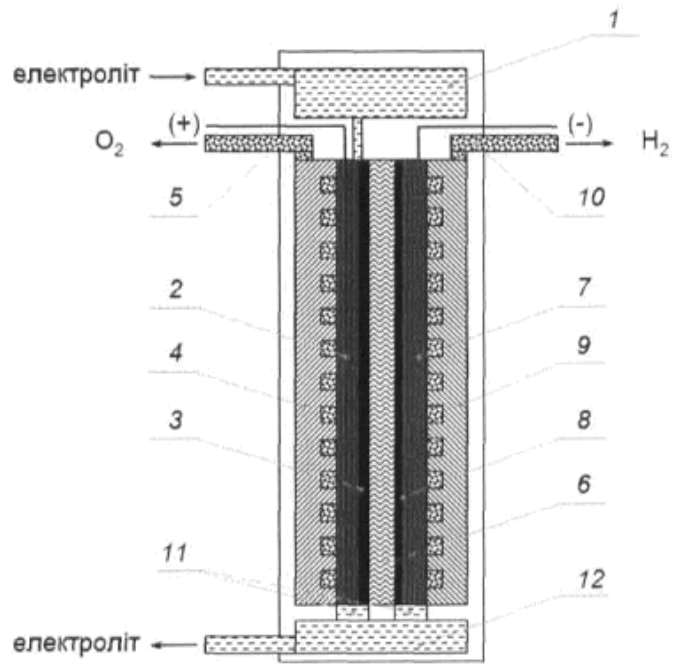


Схема електролізера для одержання водню з води

Корисна модель належить до області водневої енергетики, зокрема до електролізерів для одержання водню з води, які можуть бути застосовані у системах на основі відновлювальних джерел енергії - сонця, вітру, хвилі, приливів.

5 Функціонування електролізера для одержання водню з води базується на закономірностях виділення водню і кисню на електродах та відрізняється чистотою одержуваних продуктів і екологічністю процесу [1].

Відомі водно-лужні електролізери для одержання водню, в яких як електроліт використовується 40 % розчин гідроксиду натрію або калію, а на катоді вода розкладається з утворенням водню і OH^- групи, яка переноситься через розділову діафрагму в анодний простір, де на аноді окислюється з утворенням кисню. Такі електролізери працюють з високою продуктивністю (60 кг/год. водню), однак через складність відстеження навантаження вони не можуть працювати при низькій густині струму, що необхідно в системах на основі відновлюваних джерел енергії [2].

15 Відомі електролізери з твердою полімерною мембраною для отримання водню, в яких два електроди притиснуті до протон-провідної полімерної мембрани, а електролітом є дистильована вода. Вода подається на анод, де вона розкладається з утворенням кисню та протонів, які переносяться через полімерну протон-провідну мембрану в катодний простір і відновлюються до газоподібного водню. Зменшення напруги на електролізері досягається нанесенням електрокаталізаторів на поверхню електродів і мембрани. Як катодні каталізатори зазвичай застосовуються високодисперсні метали платинової групи, нанесені на вуглецевий носій, а як анодні каталізатори - композиції на основі оксидів іридію і рутенію. Такі електролізери можуть працювати в широкому діапазоні густини струму з отриманням продуктів високої чистоти. Однак застосування дорогих матеріалів - електродних каталізаторів і мембран призводить до істотного збільшення вартості електролізера [2].

25 Найбільш близьким до запропонованої корисної моделі по технічній суті та результату, що досягається, є електрохімічний пристрій [3], що містить корпус, пористі титанові електроди з поверхневим каталітичним шаром із суміші оксидів на основі празеодиму, стронцію та кобальту в співвідношенні 0,05:0,45:0,5, твердий полімерний електроліт, на поверхню якого додатково нанесена суміш оксидів на основі празеодиму, стронцію та кобальту в співвідношенні 0,05:0,45:0,5. Такий електролізер дозволяє знизити контактний опір "електрод-електроліт", зменшує витрати на електроліз. Одночасно знижується швидкість корозії, підвищується надійність, стабільність і термін служби пристрою.

Недоліком електролізера є використання пористого титану, поверхня якого покривається оксидною плівкою при нанесенні каталітичного покриття термічним або електрохімічним способом, а також при пошкодженні покриття в процесі експлуатації анода, що збільшує витрати електроенергії за рахунок збільшення напруги на електролізері та зменшує термін експлуатації анода. Крім цього, у складі каталізатора використовується дорогий рідкісноземельний метал празеодим.

40 Задачею, що вирішується даною корисною моделлю, є зменшення енергетичних витрат за рахунок зменшення напруги на електролізері, а також збільшення терміну експлуатації електролізера та зниження його вартості.

В основу корисної моделі поставлена задача створення електролізера для одержання водню з води, що містить тверду полімерну мембрану та пористі електроди з електрокаталітичним покриттям з включенням рідкісноземельних металів.

45 Для вирішення поставленої задачі запропонований електролізер, у якому використовують аноди з ванадійвмісної сталі та катоди зі сплаву титану ВТ-6 з електрокаталітичним покриттям електродів та мембрани з включенням сполук La^{3+} та Ce^{3+} .

Електролізер функціонує наступним чином.

50 Електроліз води з утворенням водню проводять у двокамерному електролізері (креслення). Дистильована вода з бака 1 подається у анодну камеру та через пори газорідного анода 2 з ванадійвмісної сталі, наприклад $12 \times 1\text{МФ}$ та $20 \times 3\text{МВФ}$, з електрокаталітично-активним покриттям 3, що містить сполуки (оксиди) La та Ce , надходить до межі розділу "електрод-мембрана". Мембрана МФ-4СК 6 покрита протонпровідним полівініловим спиртом, модифікованим альдегідом та сполуками La^{3+} та Ce^{3+} . На аноді, який кріпиться на газозбірній рамці 4, вода розкладається під дією постійного електричного струму з утворенням кисню та протонів. Кисень проходить через пори анода та видаляється з електролізера через газовідвід 5. Гідратовані протони переносяться через протон-провідну тверду мембрану 6 в катодний простір та відновлюються на пористому газорідному катоді 7 з ванадійвмісного сплаву титану ВТ-6 з каталітично-активним покриттям 8, з додаванням сполук La^{3+} та Ce^{3+} , до водню, який 60 проникає через пори електрода та через канали газодифузійної рамки 9 надходить по

газовідводу 10 у газозбірну камеру. Надлишок електроліту з анодної та катодної камер через патрубки 11 надходить в бак збору електроліту 12.

При використанні сукупності зазначених складових електролізера експериментально виявлено, що напруга на електролізері при розкладанні води з утворенням водню зменшується на 0,4-0,5 В (див. приклади), збільшується стабільність роботи анода, та на 8-10 % зменшується вартість електролізера, за рахунок більш дешевих матеріалів.

До складу серійних ванадійвмісних сталей 12ХШФ та 20 × 3МВФ входить 0,15-0,3 % та 0,6-0,85 % ванадію відповідно, завдяки чому зменшується перенапруга розкладання води на аноді.

До складу ванадійвмісного сплаву титану ВТ-6 окрім 86,5-91,2 % титану, входить 3,5-5,3 % ванадію, що призводить до того, що зменшується перенапруга відновлення протонів до водню. Крім цього, при анодній поляризації на його поверхні не утворюється шар оксидів з високим опором. Тому при осадженні елетрокаталітичного анодного покриття не утворюється малопровідний шар між основою і покриттям.

Електрохімічно сформовані оксидні плівки з додаванням сполук La^{3+} та Ce^{3+} на поверхні анода та катода проявляють каталітичні властивості по відношенню до реакції розкладання води з утворенням кисню і протонів та реакції відновлення протонів до водню, що знижує загальну напругу на електролізері. Нанесення на поверхню мембрани шару, що містить каталітично-активні сполуки La^{3+} та Ce^{3+} в полімерній протон-провідній матриці полівінілового спирту, модифікованого альдегідами, знижує контактний опір "електрод-електроліт". Сполуки La^{3+} та Ce^{3+} для формування каталітично активних шарів на електродах та мембрані отримують розчиненням сплаву рідкісноземельних елементів - мішметалу.

У технічному плані відмінною рисою пропонованої корисної моделі є те, що як анод використовують ванадійвмісні сталі, наприклад марки 12 × 1МФ або 20 × 3МВФ, а не пористий титан. Як катод використовують ванадійвмісний сплав титану марки ВТ-6, а не сплав титану марки ВТ-0. Як каталітичне покриття на електродах використовується оксид титану з добавкою сполук La^{3+} та Ce^{3+} , а на мембрані - полівініловий спирт з добавкою сполук La^{3+} та Ce^{3+} , а не каталітично активна суміш оксидів на основі празеодиму, стронцію та кобальту.

Відомо, що електролізер з твердою полімерною мембраною є високоефективним в широкому діапазоні густини струму, оскільки конструкція з "нульовим зазором" забезпечує мінімальні омичні втрати, а також відсутній тонкий шар бульбашок газу на поверхні електродів. Відомо, що рідкісноземельні метали та їх сполуки знижують перенапругу виділення кисню та водню, внаслідок чого зменшуються енергетичні витрати. Однак, невідомий спосіб електролізу води в двокамерному електролізері з пористими електродами та твердою полімерною мембраною з електрокаталітичними покриттями електродів та мембрани, що містить рідкісноземельні метали, у якому використовують аноди з ванадійвмісної сталі та катода зі сплаву титану ВТ-6 з електрокаталітичним оксидним покриттям електродів та мембрани, що містить домішки сполук La^{3+} та Ce^{3+} .

А саме використання цього електролізера дозволяє зменшити напругу на електролізері при розкладанні води з утворенням водню на 0,4-0,5 В, збільшити стабільність роботи анода, та на 8-10 % знизити вартість електролізера.

Таким чином, підтримка виявлених експериментально характеристик складових електролізера є істотною необхідною для ефективного проведення електролізу води з одержанням водню, а порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом та іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність пристрою, що заявляється, критеріям "новизна" й "істотні відмінності".

ПРИКЛАД 1. Електролізер працює наступним чином: дистильована вода подається у анодний простір електролізера, проникає через пори анода, що представляє собою активований сумішшю оксидів $\text{Pr}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{CoO}_3$ у співвідношенні 0,05:0,45:0,5 пористий титановий електрод, до межі розділу "електрод - твердий полімерний електроліт". Відбувається електроокислення води із кисню $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Кисень видаляють з реакційної зони через пори електрода. Гідратовані протони рухаються через мембрану - полімерний електроліт марки МФ-4СК, на поверхню якого додатково нанесена суміш оксидів $\text{Pr}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{CoO}_3$ у співвідношенні 0,05:0,45:0,5, до катода, що вироблений за тією ж технологією, що і анод, де відбувається їх відновлення з виділенням газоподібного водню за реакцією $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Активація поверхні пористих електродів сумішшю оксидів проводиться співосадженням азотнокислих солей, що взяті у стехіометричному співвідношенні (Танганов Б.Б. Химические методы анализа. - Улан-Удэ: изд. ВСГТУ, 2005,).

Живлення електролізера здійснюють за допомогою джерела постійного струму. Величина напруги на електролізері при густині струму 1 А/дм² складає 2,2 В, при 3 А/дм²-3,25 В, при 5 А/дм²-3,7 В.

ПРИКЛАД 2. Електролізер працює наступним чином: дистильована вода подається у анодний простір електролізера, проникає через пори газорідного анода, що представляє собою ванадійвмісну сталь 12 × 1МФ з покриттям оксидною плівкою з додаванням сполук La^{3+} та Ce^{3+} , до межі розділу "електрод-твердий полімерний електроліт". Відбувається електроокислення води із кисню з реакції $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Кисень видаляють з реакційної зони через пори електрода. Гідратовані протони рухаються через мембрану - полімерний електроліт марки МФ-4СК, на поверхню якого нанесена плівка полівінілового спирту, модифікованого альдегідами та сполуками La^{3+} і Ce^{3+} , до катода, який представляє собою сплав титану ВТ-6 з оксидним покриттям, що містить сполуки La^{3+} і Ce^{3+} , де відбувається їх відновлення з виділенням газоподібного водню по реакції $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Пористі газорідні електроди готують шляхом пресування та спікання порошків сплавів з розбігом пор 5-10 мкм. Товщина електродів становить 1-3 мм. Покриття, що містить 4-5 % сполук La^{3+} і Ce^{3+} (у перерахунку на метал), готують анодною обробкою основи в електроліті з додаванням розчиненого мішметалу.

Живлення електролізера здійснюють за допомогою джерела постійного струму. Величина напруги на електролізері при густині струму 1 А/дм² складає 1,8 В, при 3 А/дм²-2,8 В, при 5 А/дм²-3,25 В.

Таким чином, зіставлення даних, наведення у прикладах, показує, що запропонований електролізер для одержання водню з води забезпечує зменшення напруги на електролізері, збільшення терміну експлуатації електролізера та зменшення його вартості. Економічна доцільність використання пропонованого електролізера обумовлена заміною електрокаталітичного шару з суміші оксидів на основі празеодиму, стронцію та кобальту на електродах та мембрані на покриття, що містить сполуки La^{3+} та Ce^{3+} , отримані розчиненням сплаву рідкісноземельних елементів (мішметалу) - сировини для одержання чистих рідкісноземельних елементів), заміною анода з титану на анод з ванадійвмісної сталі, заміною катода з титану марки ВТ-0 на катод з ванадійвмісного сплаву титану ВТ-6.

Джерела інформації:

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. - К.: Наукова думка, 2002. - 336 с.
2. Григорьев С.А., Ванярхо В.Г. Учебное пособие "Электролиз" по курсу химии ФГБОУВПО "МГТУРРЭА". - М., 2014. - 48 с.
3. Зорина Н.Г. Пат. 93804 РФ, МПК С25В 11/10, С25В 1/04. Электрохимическая ячейка для получения водорода / Н.Г. Зорина; патентообладатель Учреждение Российской академии наук Государственный научный центр Российской Федерации - Институт медико-биологических проблем. - № 2009146448/22; заяв. 14.12.2009; опубл. 10.05.2010.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Електролізер для одержання водню з води, що містить тверду полімерну мембрану та пористі електроди з електрокаталітичним покриттям з включенням рідкісноземельних металів, який **відрізняється** тим, що використовують аноди з ванадійвмісної сталі та катода зі сплаву титану ВТ-6 з електрокаталітичним покриттям електродів та мембрани з включенням сполук La^{3+} та Ce^{3+} .

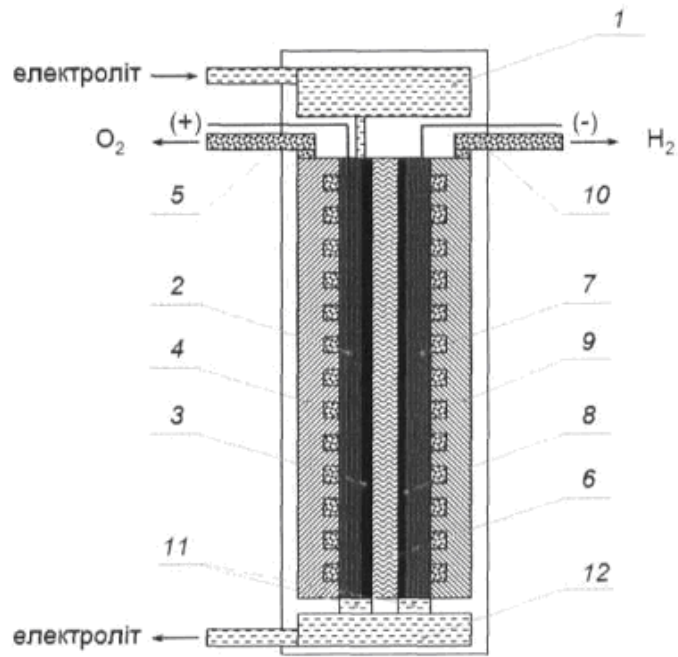


Схема електролізера для одержання водню з води

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601