



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **107116**

(13) **U**

(51) МПК

**C01B 3/50** (2006.01)

**C01B 3/54** (2006.01)

**C25B 11/04** (2006.01)

**C25B 11/06** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2015 10789**

(22) Дата подання заявки: **05.11.2015**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **25.05.2016**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **25.05.2016, Бюл.№ 10**

(72) Винахідник(и):

**Герцик Оксана МIRONІВНА (UA),  
Бойчишин ЛІДІЯ Михайлівна (UA),  
Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA),  
Носенко Віктор Костянтинович (UA),  
Переверзєва Тетяна Георгіївна (UA)**

(73) Власник(и):

**ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА,  
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000  
(UA)**

## (54) СПОСІБ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ

(57) Реферат:

Спосіб інтенсифікації реакції електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів, що включає реакцію, яка відбувається на електроді з аморфного сплаву. Як електродний матеріал використовують аморфний сплав  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ , який додатково термообробляють.

UA 107116 U



Корисна модель належить до хімічної галузі, зокрема електрокаталітичного одержання водню, що може бути використано в органічному синтезі, а також водневій енергетиці.

Відомий спосіб електрокаталітичного виділення водню з 6 % розчину NaOH з використанням базової Fe-P та модифікованих композицій Fe-P-Pt, Fe-P-Ce. Найвища густина виділення водню у випадку використання електрода із сплаву  $\text{Fe}_{94}\text{P}_4\text{Ce}_2$   $i_a=41 \text{ mA/cm}^2$ , сплаву  $\text{Fe}_{94}\text{P}_4\text{Pt}_2$  -  $20 \text{ mA/cm}^2$ , а  $\text{Fe}_{94}\text{P}_6$   $4\text{--}5 \text{ mA/cm}^2$  [Sequeira C.A.C., Santos D.M.F., Brito P.S.D. Electrocatalysis activity of simple and modified Fe-P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media, Energy. 36(2011) 847-853].

Недоліком композиції є зниження антикорозійної тривкості електродів під час тривалого експерименту у 6 % лужному розчині.

Відомий спосіб електрокаталітичного виділення водню на поверхні наноструктурованого  $\text{MoS}_2$ , який може замінити платинові електроди. Синтез каталізатора двоступеневий. Синтез монокристалічних наносмужок  $\text{MoS}_2$  передбачає високу активність вкритої ними поверхні, що веде до високого електрокаталітичного ефекту виділення водню при 170 mB та густині струму  $20 \text{ mA/cm}^2$  [Single-Crystal Atomic-Layered Molybdenum Disulfide Nanobelts with high Surface Activity/ Lei Yang, Hao Hong, Qi Fu, Yuefei Huang, Jingya Zhang, Xudong Cui et al. //ACS Nano, 2015, 9 (6), PP. 6478-6483].

Недоліком цього способу є складне формування активної поверхні, що, практично, не знижує перенапруги виділення водню у порівнянні з простішими молібдендисульфідними електродами.

Відомий спосіб електрокаталітичного виділення водню на електродах на основі Ni або Co різного композиційного складу: Co-Mo, Ni-Mo, Co-Mo-P-S, Ni-Mo-P-S [Богомазова Н.В., Мирончак Е.В., Корский И.М. Исследование гальванических электрокаталитических покрытий на основе никеля или кобальта // Химия и технология неорганических материалов и веществ. Труды БГТУ. - 2011. - № 3. - С. 15-19]. Добавки P і S у складі покриття електродної поверхні підвищує їх електрокаталітичну активність, особливо Co-Mo-P-S.

Недоліком цього способу є довготривале виготовлення електродів, технологія якого вимагає уточнення умов одержання покриттів з метою покращення морфології поверхні.

Відомий спосіб для лужних електролізерів води, за яким застосовують електроди з пористим нікелевим покриттям, яке отримують нанесенням нікелевого порошку з гальванічної ванни з додатками низькомолекулярних спиртів на поверхню нікелевої сітки [Кулашев В.Н., Кулеков Н.В., Удрис Е.Я. Способ изготовления электродов с пористым никелевым покрытием для щелочных электролизеров воды /Патент Ru 253/2534014]. Такі електроди є достатньо каталітично активні в процесах виділення водню.

Недоліком цього способу є неможливість отримати поверхню з відтворюваними морфологічними параметрами, що забезпечували б відтворюваність результатів роботи електролізера.

Найближчим аналогом є спосіб електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів з використанням аморфних нанокристалізованих сплавів Fe-Nb-B-(P3M), де P3M=Dy, Tb із вмістом 2 % ат. [Бойчишин Л.М., Герцик О.М., Ковбиз М.О., Котур Б.Я., Переверзєва Т.Г. Спосіб підвищення електрокаталітичної активності Fe-Nb-B-(P3M) у процесі виділення водню з лужних розчинів /Патент № 96878. Опубл. 25.02.2015. Бюл. № 4.]. У випадку нанокристалізованого легованого диспрозієм зразка простежується зниження катодного значення перенапруги і, відповідно, підвищення густини струму виділення водню в 4,4 разу, а у легованого тербієм – при незмінній перенапрузі густина струму виділення водню збільшилася у 3 рази. Після односторонньої термообробки зразків сплавів при  $T=(825\pm 5)\text{K}$  на дифрактограмах, окрім гало, з'являються піки, що відповідають формуванню нанокристалів  $\alpha\text{-Fe}$  розміром 15-20 нм, з дифузійними шарами атомів ніобію.

Проте вищеописані електроди є ефективними у електрокаталітичних реакціях виділення водню у висококонцентрованих лужних розчинах (4,0-5,0)М.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалити спосіб інтенсифікації реакції електрокаталітичного виділення водню із лужних розчинів шляхом використання нанокристалічного електрода  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ , що дасть змогу збільшити об'єм одержаного газу та знизити концентрацію водного розчину KOH, з якого виділяють водень, що призведе до зменшення витрат вихідної речовини.

Поставлена задача вирішується так, що у способі інтенсифікації реакції електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів застосовують термічно нанокристалізований легований гадолінієм (2 ат.%) вихідний матеріал  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ , який витримують упродовж 30 хв при  $T=823\text{K}$ , з наступним охолодженням в атмосфері повітря до кімнатної температури.

Суттєвими відмінностями корисної моделі є:

- заміна 2 ат.% РЗЕ: Dy чи Tb на Gd;
- зменшення тривалості термообробки при 823 К до 30 хв; - зниження концентрації водного розчину від 5,0 М до 1,0 М.

Аморфні металеві сплави після попередньої температурної обробки можуть набувати нових властивостей, що розширює сферу їх застосування. При температурах першої стадії кристалізації в аморфній матриці виникають перші нанокристалічні угруповання та збільшується питома поверхня активних центрів з вищою локальною енергією, тобто реакційною здатністю. Крім цього, при нагріванні до температури першої стадії кристалізації можуть виникати інтерметалічні сполуки, що підсилюють каталітичну активність поверхні в різних процесах.

Фіг. 1. Мікрофотографія вихідного зразка  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ .

Фіг. 2. Мікрофотографія зразка  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  після 24 годинного витримання в 4,0 М водному розчині КОН.

Фіг. 3. Мікрофотографія вихідного зразка  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ .

Фіг. 4. Мікрофотографія зразка  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$  після 24 годинного витримання в 4,0 М КОН.

Фіг. 5. Залежність об'єму водню, виділеного на електродах  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  (1) та  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$  (2) з 1,0 М водного розчину КОН від тривалості витримки електрода при  $T=823\text{K}$ .

Для підтвердження одержаного технічного результату проведено попереднє порівняльне тестування антикорозійної тривкості базового і легованого гадолінієм аморфного сплаву у лужних розчинах різної концентрації, а також до і після термообробки.

Корисна модель пояснюється наступними прикладами.

Приклад 1.

Для тестування вихідних та попередньо окиснених зразків сплавів хронопотенціометрично фіксують початкове значення потенціалів в момент контакту електрода із лужним середовищем ( $E_0$ ) та значення потенціалів після 200 с ( $E_{200}$ ) і 600 с ( $E_{600}$ ) самочинного окиснювального процесу ювенільних зразків, а також попередньо витриманих 24 години у цих же лужних розчинах.

Таблица 1

Результати хронопотенціометрії зразків електродів вихідних та попередньо витриманих 24 год. у водних розчинах КОН,  $T=298\text{K}$

| С <sub>кон</sub> , М | Зразок | $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ |               |               | $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ |               |               |
|----------------------|--------|--|---------------|---------------|---|---------------|---------------|
|                      |        | $E_0$ , В                                | $E_{200}$ , В | $E_{600}$ , В | $E_0$ , В   | $E_{200}$ , В | $E_{600}$ , В |
| 0,5                  | в      | 0,036                                    | 0,038         | 0,018         | 0,193   | 0,205         | 0,200         |
|                      | 24 год | -0,091                                   | -0,026        | -0,042        | 0,198   | 0,204         | 0,200         |
| 1,0                  | в      | 0,038                                    | 0,044         | -0,087        | 0,192   | 0,166         | 0,185         |
|                      | 24 год | -0,133                                   | -0,060        | -0,112        | 0,202   | 0,181         | 0,187         |
| 2,0                  | в      | -0,046                                   | -0,263        | -0,382        | 0,045   | 0,099         | 0,109         |
|                      | 24 год | -0,555                                   | -0,537        | -0,378        | -0,095  | -0,188        | -0,187        |
| 3,0                  | в      | -0,091                                   | -0,554        | -0,584        | 0,101   | 0,027         | -0,046        |
|                      | 24 год | -0,624                                   | -0,598        | -0,589        | -0,444  | -0,593        | -0,584        |
| 5,0                  | в      | -0,212                                   | -0,563        | -0,580        | -0,125  | -0,259        | -0,337        |
|                      | 24 год | -0,622                                   | -0,587        | -0,591        | -0,338  | -0,629        | -0,630        |

де в - вихідний зразок; 24 год. - дослідний зразок, витриманий 24 год. у КОН.

Значення вільного потенціалу як вихідних зразків  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ , так і попередньо витриманих 24 год. у лугах у 0,5 та 1,0 М розчинах КОН незалежно від тривалості; поверхневої реакції є додатними, що вказує на їх високу антикорозійну тривкість. Практично, тільки у 5,0 М розчині КОН поверхня легованого аморфного сплаву піддається окисненню.

Приклад 2.

За циклічною вольтамперометрією із скануванням потенціалу в межах (-1,5 - +1,4) В визначають електрохімічні характеристики антикорозійної тривкості  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  та  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$  в умовах повторних окисдно-відновних процесів. Дослідження проводять з використанням вихідних зразків, а також після їх 24-годинної витримки, в 0,5-5,0 М розчинах КОН.

Таблиця 2

Параметри корозії вихідних та попередньо витриманих 24 год. у розчинах (0,5-5,0) М КОН зразків електродів  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  і  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ ,  $T=298\text{K}$

| $C_{\text{кон}}, \text{М}$ | Зразок  | $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ |  | $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ |  |
|----------------------------|---------|--|--|---|--|
|                            |         | $E_{\text{кор}}, \text{В}$               | $I_{\text{кор}} \cdot 10^5, \text{А/см}^2$ | $E_{\text{кор}}, \text{В}$                          | $I_{\text{кор}} \cdot 10^5, \text{А/см}^2$ |
| 0,5                        | в       | -0,58                                    | 1,6  | -0,61   | 0,54                                       |
|                            | 24 год. | -0,79                                    | 0,8  | -0,60   | 0,54                                       |
| 1,0                        | в       | -0,58                                    | 1,9  | -0,60   | 0,51                                       |
|                            | 24 год. | -0,75                                    | 0,6  | -0,80   | 0,62                                       |
| 2,0                        | в       | -0,55                                    | 0,2  | -0,62   | 0,22                                       |
|                            | 24 год. | -0,79                                    | 1,1  | -0,79   | 0,60                                       |
| 3,0                        | в       | -0,70                                    | 0,1  | -0,70   | 0,30                                       |
|                            | 24 год. | -0,82                                    | 0,6  | -0,85   | 0,50                                       |
| 4,0                        | в       | -0,81                                    | 0,2  | -0,71   | 0,90                                       |
|                            | 24 год. | -0,69                                    | 1,8  | -0,84   | 0,32                                       |
| 5,0                        | в       | -0,72                                    | 0,9  | -0,69   | 0,10                                       |
|                            | 24 год. | -0,99                                    | 0,6  | -0,85   | 0,40                                       |

де в - вихідний зразок; 24 год. - дослідний зразок, витриманий 24 год. у КОН. Заміна основного елемента Fe у складі аморфного сплаву  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  на 2 % ат. гадолінію призводить до суттєвого зменшення струмів корозії, що свідчить про вищу антикорозійну тривкість легованого зразка. Попереднє 24-годинне вигримування легованого зразка електроду у лужних розчинах не викликає помітних змін параметрів корозії.

Приклад 3.

Скануючою електронною мікроскопією вихідних та попередньо витриманих 24 години в 4,0 М лужному розчині зразків електродів виявляють різницю морфології поверхонь базового  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  та легованого  $\text{Gd-Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$  сплавів (рис. 1 а, б, рис. 2 а, б).

Однорідна сіра поверхня сплаву  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  покрита щільним поверхневим шаром, на якому після витримування в 4 М розчині викристалізуються КОН та інші гідроксополуки, що підтверджують дані таблиці 3. При наявності Gd на поверхні сплаву формуються багат шарові дрібнозернисті оксидні покриття неоднорідного рельєфу (рис. 2 а, б). При цьому на поверхні сплаву суттєво зростає вміст Gd (табл. 3), що запобігає корозії цих електродів за рахунок формування нерозчинних захисних шарів кисневмісних сполук Gd.

Таблиця 3

Компонентний склад (% ат.) вихідних та витриманих 24 години у 4,0 М КОН зразків сплавів

| Сплав   | Вихідний зразок |      |      |      | Після 24 год. витримування в лузі |      |      |       |       |
|---|-----------------|------|------|------|-----------------------------------|------|------|-------|-------|
|   | Fe              | Nb   | B    | Gd   | Fe                                | Nb   | K    | B     | PЗМ   |
| $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$            | 79,21           | 6,70 | 14,0 | -    | 67,98                             | 6,72 | 4,03 | 21,27 | -     |
| $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ | 72,61           | 6,69 | 14,0 | 6,70 | 73,22                             | 8,31 | 1,29 | 5,17  | 12,01 |

Приклад 4.

Вольтамперометрично встановлюють значення потенціалів електрокаталітичного виділення водню з лужних 1,0-5,0 М розчинів в межах -1,1- (-1,0) В. Проводять у цих межах у потенціостатичному режимі довготривалі 2 год кінетичні дослідження електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів.

Таблиця 4

Об'єм водню, виділений на  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  і  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$  електродах з водних розчинів різної концентрації  $T=298\text{K}$

|   | $V_{\text{H}_2}, \text{мл/см}^2$ |       |       |       |       |
|---|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|   | 1,0 М                            | 2,0 М | 3,0 М | 4,0 М | 5,0 М |
| $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$            | 0,96                             | 1,06  | 1,16  | 6,07  | 7,10  |
| $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ | 13,82                            | 0,9   | 2,1   | 50,61 | 9,34  |

Враховуючи високу антикорозійну тривкість сплаву  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$  у розчинах КОН середньої концентрації, дальше дослідження інтенсифікації виділення водню проводять з 1,0 М розчину.

5 Приклад 5.

Для підвищення електрокаталітичної активності електродів  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  та  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$  їх різотривало наноструктурують при  $T=823\text{K}$ , що відповідає першій стадії кристалізації.

10 На Фіг. 5 наведена залежність об'єму виділення водню від тривалості термообробки зразків. Електрод  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  активується після 40-50 хвилинної витримки при 823 К, а легований гадолінієм в цих же умовах максимально інтенсифікує процес виділення водню з 1,0 М водного розчину КОН. Об'єм  $\text{H}_2$  коливається в межах 55-65 мл на  $\text{см}^2$  геометричної поверхні електрода упродовж 30 хв. Високий вихід водню пов'язаний з морфологією поверхневих шарів, що формуються на поверхні електродів у вигляді глобул розміром до 50 нм. Під час електролізу

15 поверхня  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$  електрода збагачується гадолінієм, що визначає активність і довготривалість його електрокаталітичної дії.

Вищенаведені приклади доводять, що:

- легування аморфного сплаву  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  2 ат. % гадолінію суттєво підвищує антикорозійну тривкість сплаву у широкому діапазоні 0,5-5,0 М концентрації КОН;
- введення в сплав  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  2 ат. % гадолінію зумовлює зміну морфології поверхні, яка
- 20 вкривається дрібнозернистими шарами із збільшеним вмістом гадолінію, що підвищує її каталітичну активність;
- відпалений при  $T=823\text{K}$  - 1 стадія нанокристалізації - сплав  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$  електрокаталітично інтенсифікує процес виділення молекулярного водню із п'ятикратно розведеного лужного розчину, тобто 1,0 М водного розчину КОН.

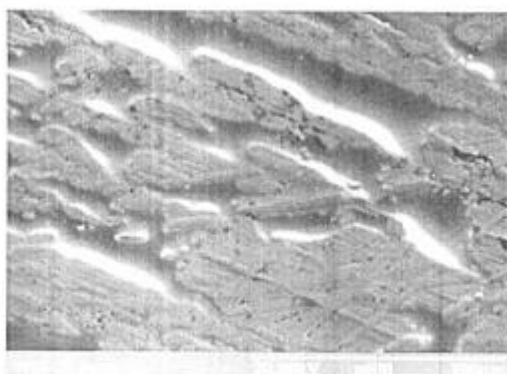
25

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

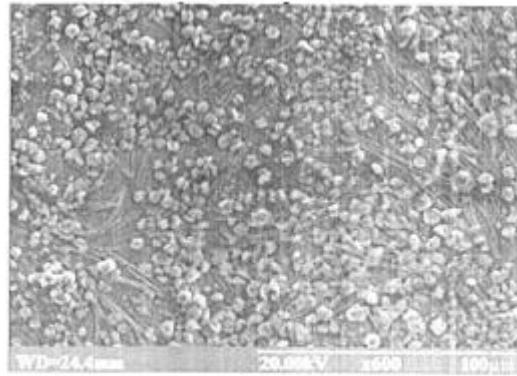
Спосіб інтенсифікації реакції електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів, за яким реакція відбувається на електроді з аморфного сплаву, який **відрізняється** тим, що як

30

електродний матеріал використовують аморфний сплав  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$ , який додатково термообробляють при температурі першого ступеня кристалізації  $T=823\text{K}$  упродовж 30 хвилин.



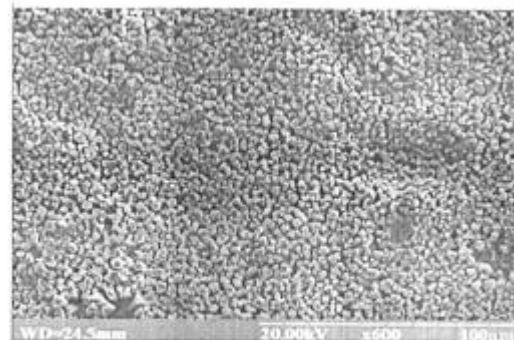
Фіг. 1



**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**

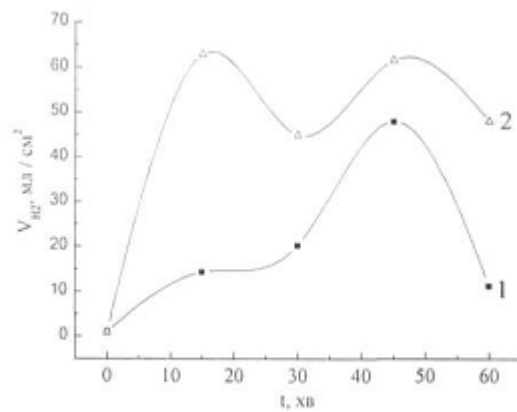


Fig. 5

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

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