



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00303**

(22) Data de depozit: **30/04/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2021** BOPI nr. **9/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2015 BOPI nr. **10/2015**

(73) Titular:
• **SARA PHARM SOLUTIONS S.R.L.**,
CALEA RAHOVEI NR.266-268, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **MITRAN RAUL-AUGUSTIN**, BD. DECEBAL
NR. 80, BL. 16, AP. 8, ET. 2, SC.1,
CRAIOVA, DJ, RO;
• **RĂDULESCU MARIA-CRISTINA**,
BD. CEHLĂUL NR. 15, BL. 75, SC. 1,
AP. 4, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **BUHĂLȚEANU LUCIAN**, STR. ISACCEA
NR. 81, BL. U2, SC. B, ET.3, AP. 10,
TULCEA, TL, RO;
• **DUMITRESCU DAN GEORGE**,
ALEEA POLITEHNICII, BL. 3 BIS, AP. 27,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• **MANTA CORINA-MIHAELA**,
STR. PRINCIPALĂ NR. 111, SAT ALBEȘTI,
COMUNA ALBEȘTII DE MUȘCEL, AG, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
MICHAEL B. ZELLNER, JINGGUANG G. CHEN, "SURFACE SCIENCE AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF WC AND W,C PVD FILMS AS POTENTIAL ELECTROCATALYSTS", CATALYSIS TODAY, ISSUES 3-4, VOL. 99, PP. 299-307, 2005; **MIN YIN, QINGFENG LI, JENS OLUF JENSEN, YUNJIE HUANG, LARS N. CLEEMANN, NIELS J. BJERRUM, WEI XING**, "TUNGSTEN CARBIDE PROMOTED Pd AND Pd-Co ELECTROCATALYSTS FOR FORMIC ACID ELECTROOXIDATION", JOURNAL OF POWER SOURCES, VOL. 219, PP. 106-111, 2012; **US 2008/0014494 A1; US 2014162169 (A1)**

(54) **ANOD PENTRU ELECTROOXIDAREA COMPUȘILOR ORGANICI LICHIZI CU MOLECULĂ MICĂ C₁-C₂ ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTUIA**



1 Invenția se referă la un anod pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu
moleculă mică C_1-C_2 , ce conține nanocompozit Pd(0)- W_2C-C și liant polimeric, la un proce-
3 deu de obținere a acestuia și la o metodă de electrooxidare a compușilor organici cu
moleculă mică în care se folosește anodul obținut.

5 Este cunoscut din articolul "**Surface science and electrochemical studies of WC
and W2C PVD films as potential electrocatalysts**" - Michael B. Zellner, Jingguang G.
7 Chen - **Catalysis Today, Volume 99, Issues 3-4, 30 January 2005, Pages 299-307** faptul
că semicarbura de tungsten pură are o stabilitate electrochimică mai scăzută decât carbura
9 de tungsten și această caracteristică este influențată de depunerea de nanoparticule de
metale nobile din soluție pe materialele suport, filmul W_2C nu este stabil în mediul electro-
11 chimic, oxidându-se imediat pentru a forma specii de suprafață $WxOy$, în schimb, pelicula
WC este stabilă la potențialul anodic sub 0,6 V, demonstrând potențialul de a fi utilizat ca
13 electrocatalizator.

15 De asemenea este cunoscut din articolul "**Tungsten carbide promoted Pd and Pd-
Co electrocatalysts for formic acid electrooxidation**" - Min Yin , Qingfeng Li, Jens Oluf
17 Jensen Yunjie Huang Lars N. Cleemann Niels J. Bjerruma Wei Xing faptul că prin
folosirea de carbură de tungsten (CW), se obține o stabilitate de 6,6% pentru un anod de
tipul Pd/CW, ce a putut fi crescută la 7,8 % prin folosirea unui aliaj Pd-Co pe același suport,
19 menționând că aceste rezultate sunt de 3 ori mai mari decât în cazul folosirii negrului de
cărbune sau a nanotuburilor de carbon, care sunt încă dificil de sintetizat și purificat chiar și
21 la scară de laborator.

23 Este cunoscut din cererea de brevet **US 2008/0014494 (A1)** un catalizator pentru o
celulă de combustibil organic, de exemplu o celulă de combustibil cu acid formic, include un
oxid de metal și un metal nobile depus pe un oxid de metal.

25 De asemenea din cererea de brevet este cunoscut **US 2014162169 (A1)** un cataliza-
tor de electrod cu celulă de combustibil care include un complex activ cu o legatura ceriu
27 (Ce) - azot (N) și care are o activitate de reducere a oxigenului de cel puțin 1 mA / cm^2 la
0,5 volți față de un electrod de hidrogen reversibil.

29 Se așteaptă ca cererea de energie la nivel mondial să se dubleze până în anul 2050.
Un răspuns posibil pentru rezolvarea acestei probleme îl pot reprezenta celulele electro-
31 chimice ce transformă combustibilii direct în electricitate. Aceste dispozitive depășesc limi-
tările motoarelor cu combustie care utilizează ciclul Carnot (eficiență de 40-45%), putând
33 transforma până la 90% din energia combustibililor în energie electrică. Cei mai buni com-
bustibili pentru celule de electrooxidare sunt hidrogenul, gazul metan sau combustibilii
35 organici lichizi cu moleculă mică C_1-C_2 (metanol, etanol, acid formic). Combustibilii lichizi sunt
mult mai ușor de transportat, stocat și utilizat decât cei gazoși. **Matos, J. și colab. în „Direct
37 formic acid fuel cells on Pd catalysts supported on hybrid TiO_2-C materials" (Applied
Catalysis B: Environmental 2015, 163 (0), 167-178)** prezintă avantajele folosirii acidului
39 formic față de alți combustibilii organici lichizi cu moleculă mică, cum sunt: o densitate de
energie mai mare decât a metanolului, toxicitate mai mică și risc mai scăzut de formare de
41 intermediari toxici (formaldehidă), posibilitatea folosirii unor soluții foarte concentrate de com-
bustibil în celulele electrochimice (60% masic față de 10% în cazul metanolului) și un flux de
43 câteva ori mai redus, în comparație cu alcoolii, către electrodul opus, ceea ce previne scurt-
circuitarea celulei.

45 Dezavantajele celulelor electrochimice cu combustibili organici lichizi cu moleculă
mică C_1-C_2 sunt date de viteza lentă a reacției de oxidare, ceea ce impune folosirea de anodi
47 și catozi pe bază de metale nobile care sunt rare și scumpe, de exemplu, platină, paladiu,

RO 130632 B1

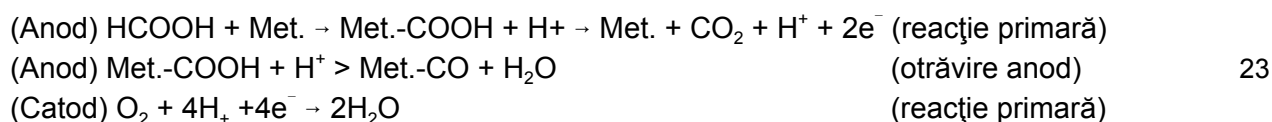
iridiu, ruteniu, osmiu. Anozii și catozii sunt realizați din materiale compozite. Acestea se obțin de obicei prin depunerea nanoparticulelor de metale nobile, de exemplu cu dimensiuni 1-100 nm, singure sau în amestec cu alte materiale, denumite în continuare componenta activă, pe materiale conductive electric sau semiconductoare, numite în continuare suport.

Componenta activă are rol în generarea și captarea sarcinii electrice, iar materialul suport - în asigurarea stabilității mecanice, a difuziei reactanților și a transportului sarcinii electrice către un colector. Cele mai folosite materiale suport sunt negru de cărbune poros, grafena, nanotuburi de carbon.

Uzual, anozii și catozii conțin materiale polimerice cu rol în creșterea adeziunii acestora la colectori de curent. Chiar și în aceste condiții, activitatea electrochimică și implicit curentul generat scad rapid în timp, durata fiind de ordinul a câteva secunde, datorită otrăvirii suprafeței metalice active și a degradării chimice a materialului de suport.

Celulele electrochimice cu combustibili organici lichizi cu moleculă mică C₁-C₂ sunt alcătuite uzual din anod, unde are loc reacția de electrooxidare a combustibilului, o membrană poroasă polimerică ce permite transportul protonilor (H⁺), pe post de electrolit și un catod, unde are loc reducerea oxigenului din atmosferă. Anodul și catodul sunt legate de colectori de curent. Uzual se folosesc electrozi asamblați pe membrană, în care anodul și catodul formează un ansamblu cu membrana polimerică. Există și celule de electrooxidare care nu conțin electrolit poros polimeric.

Pentru acidul formic, reacțiile care au loc pot fi reprezentate schematic astfel:



unde Met. reprezintă metalul nobil cu rol în generarea sarcinii electrice ca de exemplu, Pt, Pd, Ir, Ru, Os, (componenta activă), și e⁻ reprezintă electronii.

Platina a fost inițial folosită ca și componentă activă a anodului pentru electrooxidarea acidului formic. Aceasta prezintă avantajul unei activități electrochimice mari, însă procesul de otrăvire a catalizatorului are loc rapid, pierzând astfel activitatea electrochimică. Pentru rezolvarea acestei probleme, s-a propus folosirea paladiului, care are activitate electrochimică mai mică, dar care nu este otrăvit rapid. Platina și paladiu pot fi regenerați, proces care decurge cu consum de energie electrică, însă acest lucru conduce la celulele de electrooxidare mai complexe și în care curentul electric produs este folosit preponderent pentru regenerarea anodului.

Au fost încercate diverse strategii de îmbunătățire a anozilor pe bază de paladiu în scopul de a micșora necesitatea regenerării acestora; astfel Du, C. și colab., în „**Electrodeposited PdNi₂ alloy with novelty enhanced catalytic activity for electrooxidation of formic acid**” (**Electrochemistry Communications 2010, 12 (6), 843-846**) au descris ca soluție pentru rezolvarea acestei probleme, în special, alierea cu alte metale, ca de exemplu Pt, Co, Sn, Cu, Au.

Dezavantajele soluțiilor prezentate în stadiul tehnicii se datorează mai multor factori, dintre care se pot menționa:

- posibila dizolvare a materialelor de adaos, cum sunt metale tranziționale sau oxizi metalici, în timpul operării celulei electrochimice;

- degradarea și/sau coroziunea electrochimică a materialelor suport pe bază de carbon, ceea ce provoacă izolarea electrică a nanoparticulelor metalice;

RO 130632 B1

1 - slaba adsorbție a nanoparticulelor metalice sau a compozitelor pe bază de nano-
particule metalice pe materialul suport, ceea ce conduce la desprinderea parțială a acestora
3 în timpul operării celulelor, slaba adsorbție fiind determinată de metodele de sinteză și
depunere a nanoparticulelor în soluție.

5 Recent, **Wang, X. și colab. în „ Monoatomic-thick graphitic carbon nitride dots
on graphene sheets as an efficient catalyst in the oxygen reduction
7 reaction”(Nanoscale, 2015)** prezintă realizarea unor materiale de tipul nitruilor de carbon
grafitizat/grafenă care prezintă valori bune de stabilitate și activitate electrochimică pentru
9 reacția de reducere a oxigenului ce are loc la catod. Astfel impedimentul major în folosirea
celulelor de electrooxidare cu acid formic rămâne stabilitatea materialului pentru anod.

11 Variația în timp a activității electrochimice la anodul celulelor de electrooxidare a
acidului formic se poate măsura prin tehnica cronoamperometriei. În continuare, stabilitatea
13 se definește ca raportul între curentul produs inițial, măsurat la 10 sec după începerea
experimentului, și curentul produs după o oră de la începerea experimentului, la un voltaj de
15 0,3 V față de electrodul standard de hidrogen.

17 Cantitatea de curent produsă se definește în continuare ca intensitatea obținută
folosind un anod îmbunătățit, raportată la intensitatea obținută folosind un anod standard cu
nanoparticule de paladiu comercial (suprafață specifică $40-60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, puritate 99,95%), la un
19 timp suficient de mare de la începerea experimentului. Pentru că intensitatea curentului
produs este direct proporțională cu cantitatea de metal nobil folosită, parametrii de mai sus
21 se raportează fie la anodi ce conțin aceiași cantitate de metal nobil, ori mai corect, se folo-
sește termenul de intensitate de curent pe gram metal nobil, denumită în literatura de
23 specialitate și activitate (sau intensitate) specifică sau masică.

25 Folosind atât tehnica alierii paladiului cu un alt metal, cum este platina, cât și tehnica
producerii de nanocompozite cu oxizi metalici, **Rehmar A. și colab. în „WO₃ modification
effects on Pt-Pd/WO₃-OMC electrocatalysts for formic acid oxidation" (Applied
27 Catalysis A: General 2014, 482 (0), 309-317)** a raportat o creștere de 1,6 ori a curentului
la 1400 s față de standardul cu nanoparticule de paladiu comercial, fără a oferi date despre
29 stabilitatea acestuia. În metoda prezentată se elimină dezavantajul dizolvării metalului de
adaos în timpul procesului, prin folosirea unui metal nobil. Dar metoda descrisă în stadiul
31 tehnicii menționat nu reușește să rezolve problema slabei adsorpției a nanocompozitului activ
pe materialul de suport, respectiv degradarea suportului și implicit a anodului în timp.

33 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui anod cu o sta-
bilitate îmbunătățită a componentei active pe materialul suport și o bună activitate electrochi-
35 mică a anodului în procesul de electrooxidare a compușilor organici lichizi cu moleculă mică.

37 Anodul conform invenției asigură o stabilitate îmbunătățită a componentei active pe
materialul suport și o bună activitate electrochimică a anodului în procesul de electrooxidare
a compușilor organici lichizi cu moleculă mică, de exemplu acidul formic, față de un anod
39 standard cu Pd.

41 Procesele electrochimice care au loc la electrozi sunt procese de interfață. În cazul
electrooxidării acidului formic, este necesară prezența speciei active, de exemplu paladiu,
la interfața solid-lichid pentru a se putea realiza electro-oxidarea. Procesele de sinteză, care
43 au loc la temperatură înaltă produc fenomenul de sinterizare, conducând la mărirea dimen-
siunii nanoparticulelor și implicit la reducerea suprafeței specifice. Mai mult, ar fi de așteptat,
45 din cauza mecanismului de reacție carbothermală, ca sinteza componentei de semicarbură
de tungsten la temperaturi de peste 500°C să ducă la acoperirea nanoparticulelor de paladiu
47 cu W_2C . Materialul compozit nanostructurat Pd(0)- W_2C -C a fost obținut printr-un procedeu
de sinteză carbothermală descris în cererea de brevet de invenție anterioară a aceluiași

RO 130632 B1

solicitant, cu numărul a 2014 00836. Procedul de sinteză menționat cuprinde realizarea unui material dintr-un amestec solid omogen de săruri de Pd și W depuse pe carbon poros, material care este supus unei pirolize în atmosferă inertă, la o temperatură cuprinsă între 600 și 1500°C, pentru un timp mai mic de 48 h.	1
Anozii pe bază de nanocompozite de tipul Pd(0)-W ₂ C-C, conform invenției prezintă o stabilitate electrochimică mult îmbunătățită față de anozii pe bază de carbură de tungsten cunoscuți din stadiul anterior al tehnicii.	3
Anozii din materiale pe bază de nanocompozite de tipul Pd(0)-W ₂ C-C prezintă următoarele avantaje în procesul de electrooxidare a acidului formic:	5
- stabilitate electrochimică îmbunătățită față de stadiul tehnicii, de exemplu o stabilitate la 3600 s de 25% față de 7,8%, în stadiul tehnicii;	7
- activitate electrochimică semnificativ mai mare față de un anod de referință cu nanoparticule de paladiu comercial, de exemplu de 4,2 ori mai mare;	9
- un procedeu de obținere simplu care conduce la obținerea de anozii în care componenta activă, nanoparticulele de paladiu din materialul nanocompozit Pd(0)-W ₂ C-C, are o stabilitate îmbunătățită pe materialul suport din anod, față de soluțiile tehnice cunoscute;	11
- cost redus de obținere a anozilor, nefiind necesare componente greu de obținut pe scară industrială din clasa nanotuburilor de carbon, grafenelor sau fulleranelor;	13
- înlăturarea problemelor de slabă adsorbție a nanoparticulelor de metale nobile la suport prin folosirea unei componente active pe bază de materialelor nanocompozite sintetizate la temperaturi de peste 500°C;	15
- bună stabilitate mecanică oferită de prezența semicarburii de tungsten.	17
Invenția este ilustrată de următoarele figuri:	19
- fig. 1, prezintă schematic procedul de obținere a anozilor pentru electrooxidarea acidului formic folosind material nanocompozite Pd(0)-W ₂ C-C;	21
- fig. 2, prezintă variația în timp a curentului faradaic generat într-o semicelulă electrochimică ce conține acid formic, de către anozii conform invenției.	23
Prezența invenției se referă la un anod pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică care conține un nanocompozit Pd(0)-W ₂ C-C și un liant polimeric în raport masic între 1:1 și 100:1, de preferat de la 4:1 până la 30:1. Materialul compozit nanostructurat Pd(0)-W ₂ C-C are un raport atomic inițial al precursorilor W:Pd între 1:0,01 și 1:20, de preferat între 1:0,1 și 1:10, și un raport atomic inițial al precursorilor W:C între 1:3 și 1:200, de preferat între 1:4 și 1:75. Concentrația liantului polimeric este cuprinsă între 0,1% și 25% (masic), de preferat între 2 și 20% masic.	25
Procedul conform invenției se referă la obținerea anozilor din materiale pe bază de nanocompozite Pd(0)-W ₂ C-C, pentru electrooxidarea acidului formic.	27
Procedul conform invenției cuprinde următoarele etape:	29
- obținerea unei suspensii omogene ce conține materialul nanocompozit Pd(0)-W ₂ C-C și un polimer cu rol de liant, într-un solvent sau amestec de solvenți;	31
- dispersarea suspensiei pe colectorul de curent, membrana electrolitică sau materialul de suport;	33
- uscarea și/sau îndepărtarea solventului pentru obținerea anodului.	35
Liantul polimeric din etapa de obținere a suspensiei omogene se referă, de preferat, la polimeri sau copolimeri stabili în mediu puternic acid, de exemplu acid perfluorovinilic sulfonic, politetrafluoroetilena, acid poli-acrilic, polietilen oxid, polipropilenoxid, polietilena, polipirol, poliofen sau copolimeri ai acestora. Obținerea suspensiei din etapa de obținere a suspensiei omogene se realizează prin metode cunoscute specialistului în domeniu, amestecare directă cu sau fără agitare, tratament la ultrasunete, încălzire, fără a se limita doar la	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 130632 B1

1 aceste. Se înțelege că domeniul de temperatură pentru obținerea suspensiei este în
intervalul în care solventul este lichid între punctul de topire și fierbere al acestuia. Solventul
3 din etapa de obținere a unei suspensii omogene poate fi, în mod preferat, apă, alcooli alifatici
inferiori, N-metil pirolidona, dimetilsulfoxid, dimetilformamidă, cetone alifactice sau amestecuri
5 ale acestora. Concentrația liantului polimeric este de preferat de maximum 25% masic, mai
de preferat între 2% și 20% masic.

7 Materialul suport din etapa de dispersare a suspensiei din procedeul conform inven-
ției poate fi ales dintre: hârtie de carbon, carbon poros, grafenă, pânză de carbon, materiale
9 semiconductoare. Suspensia poate fi dispersată prin una din următoarele metode: adăugare
directă, pulverizare, aplicare cu pensula, acoperire prin rotire, imprimare, procedeul lamei
11 ductoare etc. De preferat, dispersarea se efectuează în așa fel încât să se obțină o cantitate
de nanocompozit Pd(0)-W₂C-C între 1 și 250 g/m², mai preferat între 10 și 100 g/m².

13 Metoda pentru realizarea etapei de îndepărtare a solventului din procedeul conform
invenției se poate alege dintre: evaporarea solventului la temperatura ambiantă sau ridicată,
15 cu sau fără aplicarea vidului, astfel încât să nu se producă degradarea liantului polimeric,
prin metoda acoperirii prin rotire, presare. De preferat, solventul este îndepărtat prin evapo-
17 rare, la temperaturi între 10-120°C, la presiune atmosferică sau la presiune redusă, cuprinsă
între 106-1 atm.

19 Procedeul conform invenției, pentru obținerea anozilor din materiale pe bază de
nanocompozite Pd(0)-W₂C-C, pentru electrooxidarea acidului formic, poate cuprinde supli-
21 mentar față de etapele descrise anterior, și o etapă ulterioară care cuprinde curățarea
chimică și/sau electrochimică a anodului obținut. Curățirea chimică se poate efectua de
23 exemplu prin imersarea repetată a anodului în soluții de acizi, baze, oxidanți sau solvenți
organici. De preferat, anodul poate fi curățit chimic prin imersarea în soluții apoase de acizi
25 minerali tari (concentrație 1-30% masic), soluții apoase de oxidanți puternici (1-30% masic)
și apă ultrapură, de preferat în mod succesiv de minim 3 ori în fiecare. Curățirea electro-
27 chimică se poate realiza de exemplu prin varierea potențialului în timpul operării celulei
electrochimice, de preferat între potențiale de - 0,2 și 1,5 V, versus electrodul standard de
29 hidrogen, de preferat ca potențialul să fie ținut constant pentru 1-600 sec la 1-10 valori
diferite, utilizând, de preferat, o soluție care nu conține acid formic.

31 Invenția este exemplificată prin următoarele exemple de realizare.

Exemple de realizare

33 Exemplul 1

Obținerea unui anod pe bază de nanocompozite de tipul Pd(0)-W₂C-C, cu un raport
35 inițial al precursorilor W: Pd = 1:0,2 W:C = 1:5 8 mg material nanocompozit Pd(0)-W₂C-C cu
raport W: Pd:C = 1:0,2:5 a fost mojarat ușor pentru 1-2 min, iar apoi amestecat cu 0,065 mL
37 2-propanol și cu 0,065 mL soluție apoasă de rășină perfluorinată Nafion® de concentrație
0,64% masic. Suspensia rezultată a fost omogenizată pentru 10 min cu ajutorul ultra-
39 sunetelor folosind o baie de ultrasonare de laborator. În continuare, suspensia a fost disper-
sată pe un colector de curent prin aplicare cu o pensulă. Colectorul de curent cu anodul a
41 fost uscat pentru 16 h la 25°C și presiune atmosferică, urmată de uscare la 50°C și presiune
de 10 mbar pentru 24 h. Anodul a fost apoi curățat chimic prin imersare succesivă în soluții
43 apoase de 10% acid sulfuric, 5% apă oxigenată și apă distilată, fiind apoi uscat la 50°C și
presiune de 10 mbar pentru 24 h.

45 Exemplul 2

Obținerea unui anod pe bază de nanocompozite de tipul Pd(0)-W₂C-C, cu un raport
47 inițial al precursorilor W: Pd = 1:1 W:C = 1:5 6 mg material nanocompozit Pd(0)-W₂C-C cu
raport W: Pd:C=1:1:5 a fost mojarat ușor pentru 1-2 min, iar apoi amestecat cu 0,065 mL apă

RO 130632 B1

distilată și cu 0,065 mL soluție apoasă de rășină perfluorinată Nafion® de concentrație 0,64% masic. Suspensia rezultată a fost omogenizată pentru 15 min cu ajutorul ultrasunetelor folosind o baie de ultrasonare de laborator. În continuare, suspensia a fost dispersată pe un colector de curent prin aplicare cu o pensulă. Colectorul de curent cu anodul a fost uscat pentru 16 h la 25°C și presiune atmosferică, urmată de uscare la 50°C și presiune de 10 mbar pentru 24 h. Anodul a fost apoi curățat chimic prin imersare succesivă în soluții apoase de 10% acid sulfuric, 5% apă oxigenată și apă distilată, fiind apoi uscat la 50°C și presiune de 10 mbar pentru 24 h.

Exemplul 3

Activitatea electrochimică și stabilitatea îmbunătățite ale anozilor conform invenției.

Graficele prezentate în fig. 2 ilustrează variația în timp a curentului faradaic generat într-o semicelulă electrochimică ce conține acid formic de către anozii descriși în exemplele 1 și 2, depuși pe hârtie de carbon Toray® cu rol de colector de curent, precum și a unui anod preparat folosind nanoparticule de paladiu comercial, ca referință.

Din valorile prezentate grafic se poate observa activitatea electrochimică semnificativ mai mare a anozilor pe bază de nanocompozite Pd(0)-W₂C-C, pentru electrooxidarea acidului formic, conform cu invenția, față de un anod standard obținut cu nanoparticule de paladiu comercial. De exemplu pentru anodul cu raport atomic inițial al precursorilor W: Pd = 1:0,2 W:C = 1:5, descris în exemplul 1, activitatea electrochimică este de 4,2 ori mai mare față de un anod standard obținut cu paladiu comercial; pentru anodul cu raport atomic inițial al precursorilor W: Pd = 1:1 W:C = 1:5, descris în exemplul 2, activitatea electrochimică este de 3,75 ori mai mare față de un anod standard obținut cu paladiu comercial. Valorile obținute de inventatori se dovedesc mult superioare creșterii de 1,6 ori obținută cu un anod pe bază de Pt/Pd/WO₃-OMC față de același standard, descrisă în stadiul tehnicii.

Stabilitatea anozilor obținuți în conformitate cu invenția, așa cum se înțelege din graficele prezentate în fig. 2 este de asemenea superioară datelor descrise în stadiul tehnicii, având valori de 10,6% pentru anodul cu W: Pd = 1: 0,2 W:C = 1:5 și de 24,9% pentru anodul cu W: Pd = 1:1 W:C = 1:5.

Invenția se poate aplica în domeniul realizării de celule electrochimice pentru oxidarea substanțelor organice cu moleculă mică C₁-C₂, în special a acidului formic.

RO 130632 B1

Revendicări

1

3

1. Anod pe bază de nanocompozite de tipul Pd(0)-W₂C-C pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică C₁-C₂, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde un material nanocompozit Pd(0)-W₂C-C și liant polimeric în raport masic de la 1:1 până la 100:1, de preferat de la 4:1 până la 30:1.

7

2. Anod conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, materialul compozit Pd(0)-W₂C-C are un raport atomic inițial al precursorilor W:Pd între 1:0,01 și 1:20, de preferat între 1:0,1 și 1:10, și raport atomic inițial al precursorilor W:C între 1:3 și 1:200, de preferat între 1:4 și 1:75.

11

3. Anod conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, concentrația liantului polimeric este cuprinsă între 0,1 și 25% masic, preferabil între 2 și 20% masic.

13

4. Anod conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, liantul polimeric este ales dintre polimerii sau copolimerii stabili în mediu puternic acid, de preferat acid perfluorovinileter sulfonic, politetrafluoroetilena, acid poliacrilic, polietilen oxid, polipropilenoxid, polietilena, polipirol, politiofen sau copolimeri ai acestora.

17

5. Procedeu pentru obținerea unui anod conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

19

- obținerea unei suspensii omogene ce conține materialul nanocompozit Pd(0)-W₂C-C și un polimer cu rol de liant, într-un solvent sau amestec de solvenți;

21

- dispersarea suspensiei pe colectorul de curent, membrana electrolitică sau materialul de suport;

23

- uscarea și/sau îndepărtarea solventului pentru obținerea anodului.

25

6. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că**, îndepărtarea solventului se face prin evaporare la temperatură ambiantă sau ridicată, la presiune normală sau sub vid, prin metoda acoperirii prin sau prin presare.

27

7. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că**, utilizează un material nanocompozit de tipul Pd(0)-W₂C-C cu un raport atomic inițial al precursorilor W:Pd între 1:0,01 și 1:20, de preferat între 1:0,1 și 1:10, și un raport atomic inițial al precursorilor W:C între 1:3 și 1:200, de preferat între 1:4 și 1:75, în electrooxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică C₁-C₂.

31

8. Metodă de electrooxidare a compușilor organici lichizi cu moleculă mică C₁-C₂, **caracterizată prin aceea că**, folosește un anod obținut conform revendicării 5.

33

9. Metodă de electrooxidare conform revendicării 8, **caracterizată prin aceea că**, compusul organic este acidul formic.

35

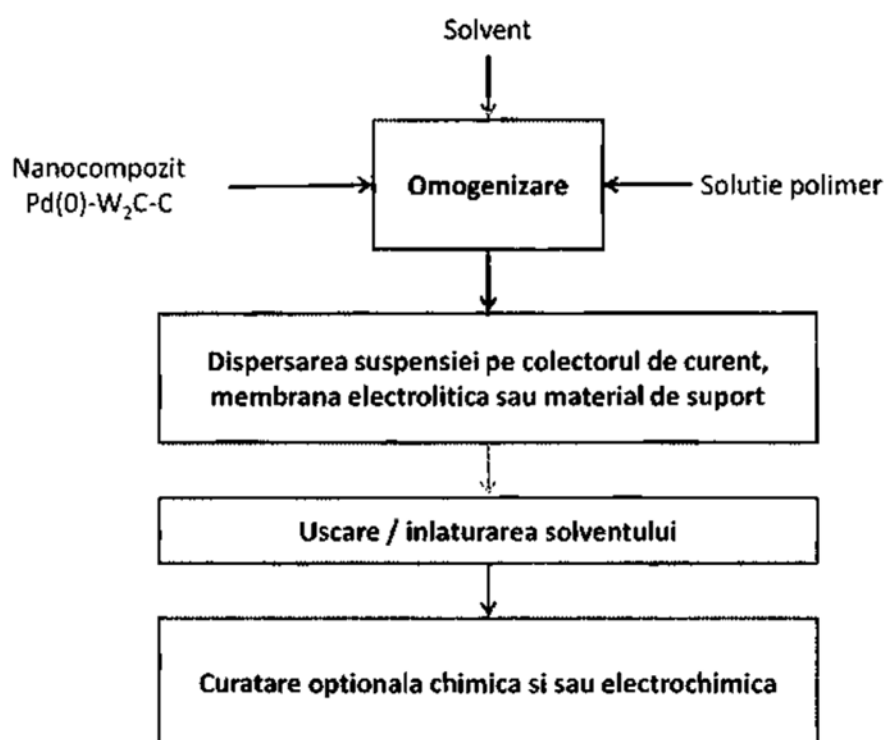


Fig. 1

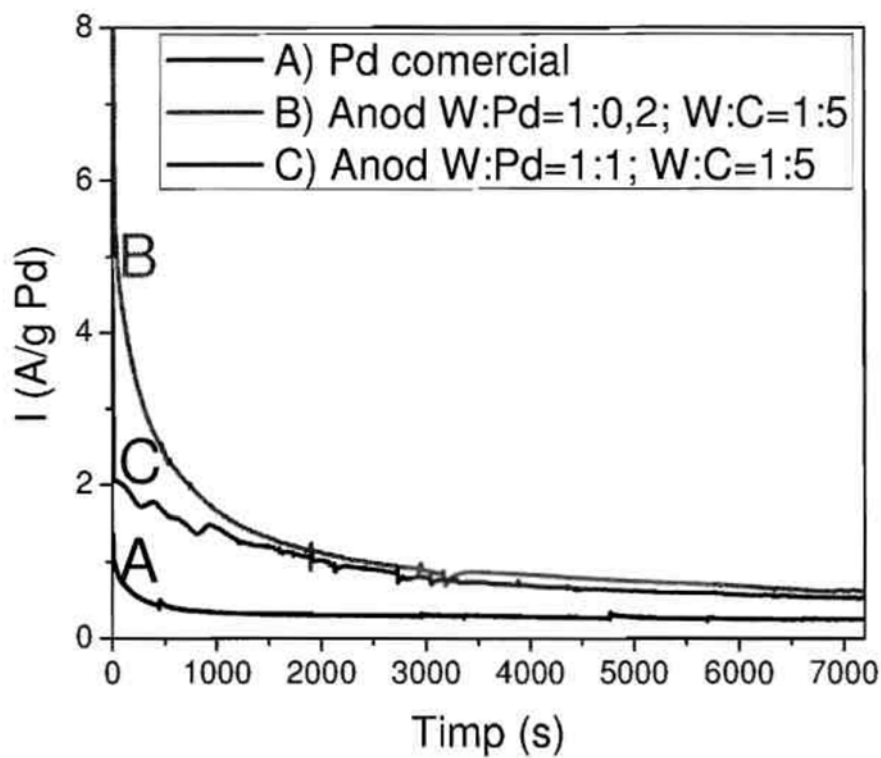


Fig. 2

