

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 131878

СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ КИСНЕВОГО ЕЛЕКТРОДА
ПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТА

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **11.02.2019.**

Заступник Міністра економічного розвитку і торгівлі України

Ю.П. Бровченко





МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131878** (13) **U**
(51) МПК
B29B 17/02 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|--|--|
| (21) Номер заявки: u 2018 05901 | (72) Винахідник(и): Васильєва Марина Георгіївна (UA), Гриб Катерина Олександрівна (UA), Калинчак Валерій Володимирович (UA), Софронков Олександр Наумович (UA), Черненко Олександр Сергійович (UA) |
| (22) Дата подання заявки: 29.05.2018 | (73) Власник(и): ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016 (UA) |
| (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.02.2019 | (74) Представник: Діброва Михайло Вітольдович |
| (46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.02.2019, Бюл.№ 3 | |

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ КИСНЕВОГО ЕЛЕКТРОДА ПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТА

(57) Реферат:

Спосіб виготовлення кисневого електрода паливного елемента на основі вуглецевого носія (нанотрубок), при якому вуглецевий носій (нанотрубки) піддають попереми́нній дії сильним окисником (азотною кислотою) і сильним відновником (боргідридод натрію), витримуючи вуглецевий носій (нанотрубки) попереми́нно в окиснику та відновнику протягом 15-20 хвилин; повторюючи операції n раз (де n=4-5).

UA 131878 U

Корисна модель належить до каталізу, біоелектрокаталізу та технології отримання кисневого електрода біопаливного елемента, де використовується пресований вуглецевий електрод з нанесеним каталізатором.

5 Отримані таким чином електроди мають велику активність у м'яких умовах (pH - 7; T=298 K) та не потребують підвищених температур при експлуатації.

Відомі способи активації вуглецевих електродів нанесенням іммобілізованих каталізаторів (ферментів) для різних процесів у промисловості, які полягають:

1) у просоченні вуглецевих носіїв каталізаторами (ферментами);

2) включенням каталізаторів (ферментів) у гелі [1, 2].

10 Недоліком першого способу є швидке зменшення активності каталізатора за рахунок вимивання його з вуглецевого носія, а другого - достатньо складний технологічний процес та погане відтворення результатів, що позначається на швидкості розкладання пероксида водню (H₂O₂) на кислотному електроді і, як наслідок, зниження потужності біопаливного елемента.

15 Як перший, так й другий способи характеризуються низькою стабільністю властивостей при тривалому зберіганні [3-5].

Найбільш близьким з відомих методів є метод, описаний у [5], який полягає у просоченні вуглецевого носія каталізатором.

20 З метою усунення вказаних недоліків (збільшення активності електрода та спрощення технології отримання) пропонується вуглецевий носій піддавати періодичному впливу сильного окисника (наприклад, нітратною кислотою – HNO₃), а потім сильного відновника (наприклад, боргідридами натрію - NaBH₄). Вплив продовжується поперемінно, протягом 15-20 хвилин у кількості 4-5 раз.

25 В разі таких процесів, що чергуються, відбувається розпушення поверхні та утворення нових активних центрів, які сприяють збільшенню швидкості розкладу пероксиду гідрогену H₂O₂ та міцній адсорбції біокаталізатора на поверхні вуглецевого наноносія.

30 Поставлена задача вирішується тим, що спосіб виготовлення кисневого електрода паливного елемента на основі вуглецевого носія (нанотрубок), при якому вуглецевий носій (нанотрубки) піддають поперемінній дії сильним окисником (азотною кислотою) і сильним відновником (боргідридом натрію), витримуючи вуглецевий носій (нанотрубки) поперемінно в окиснику та відновнику протягом 15-20 хвилин; повторюючи операції n раз (де n=4-5).

Спосіб здійснюють таким чином: беруть навішування 100 г вуглецевого наноносія (нанотрубки), поміщають у посудину, заливають концентрованою нітратною кислотою та витримують протягом 15 хвилин, періодично струшуючи або перемішуючи тим чи іншим способом через кожні 3-5 хвилин.

35 Потім зливають нітратну кислоту, дають висохнути вуглецевому носію (нанотрубкам) на повітрі та заливають посудину лужним розчином боргідриду натрію, струшують або перемішують з інтервалом 3-5 хвилин протягом 15 хвилин. Дані дії повторюють 4-5 раз.

40 Спосіб здійснюють таким же чином з витримкою 20 хвилин у концентрованій нітратній кислоті та в лужному розчині боргідриду натрію, повторюючи процеси окислення та відновлення 4-5 раз.

Оброблений таким чином носій висушують, пресують із в'язучою речовиною та просочують будь-яким способом (наприклад, розчином карбоксилази). Отримують вуглецевий електрод з біокаталізатором для використання у каталізі та біоелектрокаталізі, який має більшу активність в реакції розкладу пероксиду гідрогену (H₂O₂).

45 Аналогічним способом здійснюють активацію вуглецевого носія (нанотрубок) при іншому (20 хвилин) часі впливу.

50 Випробування активності вуглецевого електрода виконували за відомою методикою [6] у модельній реакції розкладу пероксиду гідрогену H₂O₂ у спеціальній електрохімічній комірці, яка дозволяє одночасно контролювати швидкість розкладу H₂O₂ та потенціал електрода. Визначали швидкість розкладу пероксиду гідрогену у залежності від числа циклів окислення та відновлення, та часу активації. Результати випробувань приведені у таблиці.

Таблиця

Значення константи швидкості розкладу пероксиду гідрогену H_2O_2 у залежності від кількості циклів обробки вуглецевого носія біокатализатором окисником – HNO_3 та відновником – $NaBH_4$ та терміном обробки

| 4 цикли обробки вуглецевого носія; витримка у HNO_3 , хв | 5 циклів обробки вуглецевого носія; витримка у $NaBH_4$, хв | Значення константи швидкості розкладу H_2O_2 , $K \cdot 10^{-3}$, сек ⁻¹ |
|--|--|--|
| 5 | 5 | 0,20 |
| 10 | 5 | 0,20 |
| 15 | 5 | 0,23 |
| 20 | 5 | 0,23 |
| 25 | 5 | 0,23 |
| 5 | 10 | 0,18 |
| 10 | 10 | 0,19 |
| 15 | 10 | 0,20 |
| 20 | 10 | 0,25 |
| 25 | 10 | 0,20 |
| 5 | 15 | 0,23 |
| 10 | 15 | 0,28 |
| 15 | 15 | 0,37 |
| 20 | 15 | 0,53 |
| 25 | 15 | 0,52 |
| 5 | 20 | 0,23 |
| 10 | 20 | 0,23 |
| 15 | 20 | 0,52 |
| 20 | 20 | 0,52 |
| 25 | 20 | 0,49 |

При триразовому просочуванні вуглецевого наноносія (нанотрубок) константа швидкості реакції складає $(0,08-0,10) \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹, що значно нижче запропонованого способу обробки вуглецевого наноносія (нанотрубок). Шести- та семиразова обробка не підвищує швидкість розкладу пероксиду гідрогену H_2O_2 ($K=0,49 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹), що пов'язано з максимальною кількістю утворення активних центрів при п'ятиразовій активації.

Електроди на основі вуглецевого носія необроблені за запропонованою методикою, мали малу активність в реакції розкладу пероксиду гідрогену (H_2O_2) і, отже, значно меншу потужність паливного елемента. Константа розкладу пероксиду гідрогену (H_2O_2) в необроблених електродах дорівнювала $K=0,05 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹.

Джерела інформації:

1. K. J. Laidler, P. S. Buuting. The Chemical Kinetics of Enzyme Action / Clarendon Press. Oxford. 1973. 383 p.

2. И. В. Березин, К. Мартинек. Основы физической химии ферментативного катализа. / М.: Высшая школа. 1977. 280с.

3. J. M. Thomas, W. J. Thomas. Heterogeneous Catalysis / VCH, Weinheim, New-York, Basel, Tokyo. 1997. P. 63-64.

4. И. В. Березин. Перспективы применения иммобилизованных ферментов / Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. Т. XXII, В. 5. 1977. С. 538-544.

5. S. V. Morozov, E. E. Koryakina, N.A. Zorin, S. D. Varfolomeyev. Bioelectrocatalysts-immobilized enzymes activity. / Bioelektrochemistry. 2002. V. 55. P. 159-161.

6. Практикум по физической химии (Под редакцией СВ. Горбачева). / М.: Высшая школа, 1974, 496 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб виготовлення кисневого електрода паливного елемента на основі вуглецевого носія (нанотрубок), при якому вуглецевий носій (нанотрубки) піддають поперемінній дії сильним окисником (азотною кислотою) і сильним відновником (боргідридом натрію), витримуючи

вуглецевий носій (нанотрубки) поперемінно в окиснику та відновнику протягом 15-20 хвилин; повторюючи операції n раз (де $n=4-5$).

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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