



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**  
**CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)   
**1-0022182**

(51)<sup>7</sup> **C25B 11/04, C23C 14/02, 14/16**

(13) **B**

---

(21)	1-2012-00884	(22)	23.09.2010		
(86)	PCT/EP2010/064081	23.09.2010	(87)	WO2011/036225	31.03.2011
(30)	MI2009A001621	23.09.2009	IT		
(45)	25.11.2019	380	(43)	25.04.2013	301
(73)	INDUSTRIE DE NORA S.p.A. (IT) Via Bistolfi 35, I-20134 Milano, Italy				
(72)	URGEGHE, Christian (IT), MORA, Stefania (IT), ANTOZZI, Antonio Lorenzo (IT)				
(74)	Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)				

---

(54) **ĐIỆN CỰC GIẢI PHÓNG HYĐRO VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT ĐIỆN CỰC NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến điện cực dùng cho các quy trình điện phân được phủ bởi lớp phủ xúc tác có nền là các vi tinh thể ruteni có kích thước được kiểm soát chặt chẽ nằm trong khoảng từ 1 đến 10 nm. Lớp phủ này có thể được tạo ra bằng kỹ thuật lắng phủ hơi vật lý ruteni hoặc lớp oxit ruteni. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất điện cực này.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến điện cực dùng cho các quy trình điện phân và phương pháp sản xuất chúng.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Việc sử dụng các điện cực kim loại có các lớp phủ xúc tác trong các ứng dụng điện phân đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này: các điện cực bao gồm nền kim loại (ví dụ được làm bằng titan, zircon hoặc các kim loại van khác, niken, thép không gỉ, đồng hoặc các hợp kim của chúng) được trang bị lớp phủ gốc kim loại quý hoặc các hợp kim của chúng, ví dụ, được sử dụng làm các catốt giải phóng hydro trong các quy trình điện phân nước hoặc clo-kiềm. Trong trường hợp các catốt dùng để giải phóng hydro trong điện phân, đặc biệt thích hợp là các lớp phủ chứa ruteni, là kim loại hoặc thông thường hơn là oxit ruteni, tùy ý được trộn với các oxit kim loại van. Các điện cực loại này, ví dụ, có thể được sản xuất bằng các quy trình nhiệt, thông qua sự phân hủy các dung dịch tiền chất của các kim loại cần được kết tủa bằng các quy trình xử lý nhiệt thích hợp, hoặc ít thông thường hơn bằng phương pháp mạ điện từ các bể điện phân thích hợp.

Các phương pháp chế tạo này có khả năng tạo ra các chất xúc tác ruteni đặc trưng bởi tính biến thiên lớn của các tham số mạng tinh thể, thể hiện hoạt động xúc tác có lợi đối với phản ứng giải phóng hydro, không hoàn toàn tương quan với kích thước vi tinh thể trung bình. Các chất xúc tác tốt nhất được tạo ra bằng phương pháp phân hủy nhiệt các dung dịch tiền chất muối, ví dụ, có thể có kích thước tinh thể trung bình nằm trong khoảng từ 10 đến 40 nm với độ lệch chuẩn nằm trong khoảng từ 2 đến 3 nm, hoạt động xúc tác thích hợp được tăng lên vừa phải đối với các mẫu ở giới hạn dưới của khoảng giá trị này.

Zhitomirsky et al. (Materials Letters 31 (1997) 155-159) và Công bố đơn yêu cầu cấp patent Anh số GB 1 307 956 A đề xuất điện cực chứa chất nền kim loại được phủ bởi lớp phủ xúc tác chứa ruteni ở dạng kim loại hoặc oxit, được sản xuất bằng phương pháp phun xạ. Trong quy trình điện phân công nghiệp, hoạt tính xúc tác của

các điện cực được phản ánh trực tiếp trên điện áp hoạt động của các bình điện phân và do đó ảnh hưởng đến sự tiêu thụ năng lượng; vì nguyên nhân này, mong muốn có được các chất xúc tác có mức hoạt tính tăng đối với các phản ứng giải phóng khí, ví dụ đối với phản ứng giải phóng hydro ở catốt.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Tác giả sáng chế bất ngờ quan sát được rằng phản ứng giải phóng hydro diễn ra với động học được cải thiện hợp lý nếu được thực hiện trên các chất nền kim loại được phủ bởi lớp phủ xúc tác trên bề mặt chứa các vi tinh thể ruteni, dưới dạng kim loại hoặc oxit, có các tham số mạng rất nhỏ và rất hẹp, ví dụ kích thước nằm trong khoảng từ 1 đến 10 nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 nm, với độ lệch chuẩn không lớn hơn 0,5 nm. Các chất xúc tác có các đặc tính này và có các lượng nạp kim loại quý thông thường, ví dụ từ 5 đến 12 g/m<sup>2</sup> ruteni là kim loại, có thể có khả năng làm giảm điện thế khử của hydro trong khoảng từ 20 đến 30 mV so với các chất xúc tác tốt nhất trong giải pháp kỹ thuật đã biết. Theo một phương án, điện cực được phủ bởi lớp phủ xúc tác có kích thước vi tinh thể nằm trong khoảng từ 1 đến 10 nm, tùy ý từ 1 đến 5 nm, với độ lệch chuẩn không lớn hơn 0,5 nm, có thể thu được bằng cách cho chất nền kim loại, ví dụ chất nền niken, trải qua quá trình xử lý lắng phủ hơi hóa học hoặc vật lý của ruteni, trong đó sự lắng phủ này được kiểm soát một cách thích hợp để tạo ra các tham số mạng mong muốn. Kích thước của các vi tinh thể có thể được điều chỉnh, ví dụ, bằng cách tác động lên nhiệt độ của chất nền kim loại, lên độ chân không của quy trình lắng, lên mức năng lượng của thể plasma ion được sử dụng để bắn phá chất nền trong pha lắng phủ hoặc lên một số tham số khác, đặc trưng cho nhiều kỹ thuật khác nhau có thể áp dụng được. Theo một phương án, sự lắng phủ hơi vật lý của ruteni thu được nhờ kỹ thuật IBAD, tạo ra thể plasma ở áp suất trong khoảng từ 10<sup>-6</sup> đến 10<sup>-3</sup> Pa, tách các ion ruteni từ các đích kim loại ruteni được bố trí trong buồng lắng phủ dưới tác dụng của thể plasma được hỗ trợ bởi chùm ion và kết quả là sự bắn phá chất nền được xử lý bằng chùm chứa các ion ruteni với năng lượng trong khoảng từ 1000 đến 2000 eV. Theo một phương án, quy trình lắng phủ IBAD là kiểu kép, mà trước đó là bước làm sạch chất nền bằng cách bắn phá bằng các ion argon được tạo ra tại chỗ ở mức năng lượng thấp hơn (trong khoảng từ 200 đến 500 eV).

Theo một phương án, sự lắng phủ hơi vật lý của ruteni đạt được nhờ kỹ thuật

MPS (Magnetron Plasma Sputtering-MPS), tạo ra thể plasma mật độ cao bằng cách sử dụng kết hợp từ trường và điện trường tần số radiô, hoặc bằng kỹ thuật phun xạ plasma DC, tạo ra plasma mật độ cao bằng cách sử dụng kết hợp từ trường và dòng một chiều được điều biến.

Theo một phương án, sự lắng phủ hơi vật lý của ruteni ở dạng oxit, ví dụ đioxit không theo hệ số tỷ lệ trung bình bởi hoạt tính xúc tác và độ ổn định đặc biệt cao ở các điều kiện điện phân công nghiệp thông thường, đạt được bằng phương pháp lắng phủ hơi vật lý theo một trong các hệ phương pháp nêu trên, được thực hiện khi có mặt khí phản ứng, ví dụ oxy, để tạo ra sự oxy hóa đồng thời của ruteni được lắng phủ. Theo cách khác, có thể làm lắng phủ trực tiếp ruteni từ các đích oxit ruteni.

Tác giả sáng chế quan sát thấy là ảnh hưởng của kích thước và sự đồng đều của các vi tinh thể đối với động học phản ứng là đáng kể, đặc biệt đối với phần ngoài cùng của chất xúc tác mà tiếp xúc trực tiếp với chất điện phân trong quy trình. Do đó, theo một phương án, điện cực giải phóng hydro bao gồm chất nền được phủ bằng lớp phủ xúc tác trung gian chứa đioxit ruteni, có thể được điều chế bằng phương pháp mạ điện hoặc bằng phương pháp phân hủy nhiệt các tiền chất muối, trên đó lớp phủ xúc tác bề mặt được phủ bao gồm các vi tinh thể ruteni, dưới dạng kim loại hoặc oxit, có kích thước nằm trong khoảng từ 1 đến 10 nm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 nm, với độ lệch chuẩn không lớn hơn 0,5 nm, trong đó lớp phủ này có thể được tạo ra bằng cách lắng phủ hơi hóa học hoặc vật lý. Theo một phương án, lớp phủ xúc tác trung gian có lượng nạp riêng nằm trong khoảng từ 5 đến 12 g/m<sup>2</sup> ruteni được thể hiện là kim loại và lớp phủ xúc tác bề mặt có lượng nạp riêng nằm trong khoảng từ 1 đến 5 g/m<sup>2</sup> ruteni được thể hiện là kim loại. Phương án này có thể có ưu điểm là cho phép phủ phần lớn lượng chất xúc tác bằng phương pháp nhanh hơn và rẻ hơn, chỉ sử dụng các kỹ thuật PVD hoặc CVD để làm lắng phủ lớp ngoài cùng mà được tác động nhiều hơn nhờ các lợi ích của việc phân phối kích thước vi tinh thể có kiểm soát.

Các tác giả sáng chế thu được một số kết quả có ý nghĩa nhất được thể hiện trong các ví dụ sau, chúng không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

#### **Ví dụ 1**

Lưới niken dệt 200 có kích thước 1000 mm x 500 mm x 0,89 mm được xử lý phun bằng corundum cho đến khi thu được độ nhám có kiểm soát, có giá trị  $R_z$  bằng 70  $\mu\text{m}$ . Sau đó, lưới được phun này được khắc ăn mòn trong HCl sôi 20% để loại bỏ các lượng dư corundum có thể có.

Lưới được xử lý theo cách này được nạp vào trong thiết bị Phun xạ Plasma Magnetron thuộc loại có trang bị buồng điều hòa hoạt động ở mức chân không thứ nhất (thường là  $10^{-3}$  Pa) và có buồng lắng hoạt động ở chân không cao, được trang bị đích kim loại ruteni; khi đạt đến mức chân không  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa trong buồng lắng, sự tạo thành plasma Ar tinh khiết được kích hoạt giữa lưới và các thành buồng. Khi hoàn thành pha này, nhằm mục đích đạt được hiệu quả làm sạch hoàn toàn bề mặt, sự tạo thành plasma được kích hoạt giữa đích ruteni (99% theo khối lượng, công suất tiêu chuẩn 200 W, công suất phản xạ bằng không) cấp đồng thời 20% oxy trong hỗn hợp khí argon nhờ đó thiết lập chân không động  $10^{-1}$  Pa: việc này gây ra sự bắt đầu lắng phủ phản ứng của lớp  $\text{RuO}_2$ . Trong khi lắng, giá đỡ mẫu chứa lưới được quay để tối ưu hóa sự đồng nhất. Quy trình lắng phủ được lặp lại ở mặt đối diện của lưới, cho đến khi thu được tổng lượng nạp 9  $\text{g/m}^2$  Ru được thể hiện là kim loại. Phép đo bên ngoài kích thước vi tinh thể, được thực hiện gián tiếp theo Scherrer qua bề mặt 4  $\text{cm}^2$ , thể hiện giá trị là 4,0 nm. Bằng cách lặp lại phép đo trên các vùng khác nhau của các mẫu, độ lệch chuẩn thu được là 0,5 nm. Điện thế giải phóng hydro là -930 mV/NHE được phát hiện trong soda kiềm 32% ở nhiệt độ 90°C và ở mật độ dòng 3  $\text{kA/m}^2$ .

#### Ví dụ 2

Lưới niken phẳng 200 có kích thước 1000 mm x 500 mm x 0,89 mm được tiến hành xử lý phun bằng corundum cho đến khi thu được độ nhám có kiểm soát, có giá trị  $R_z$  bằng 70  $\mu\text{m}$ . Sau đó, lưới đã phun được khắc ăn mòn trong HCl sôi 20% để loại bỏ các lượng dư corundum có thể còn lại.

Lưới được xử lý theo cách này được kích hoạt bằng 8  $\text{g/m}^2$  ruteni, được thể hiện là kim loại, bằng phương pháp phân hủy nhiệt dung dịch thủy cồn  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  được axit hóa bằng HCl. Dung dịch được phủ thành bốn lớp phủ bằng cách phun và xử lý nhiệt tiếp trong lò thông hơi ở nhiệt độ 480°C trong 10 phút. Sau lớp phủ cuối cùng, thực hiện bước xử lý nhiệt cuối cùng trong 1 giờ ở cùng nhiệt độ.

Sau đó, lưới đã kích hoạt trước được nạp vào thiết bị Phún xạ Plasma Magnetron tương tự như thiết bị của ví dụ 1. Khi đạt đến mức chân không  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa trong buồng lắng, sự tạo thành plasma Ar tinh khiết được kích hoạt giữa lưới và các thành buồng. Khi hoàn thành pha làm sạch bề mặt này, sự tạo thành plasma được kích hoạt giữa đích ruteni (99% theo khối lượng, công suất tiêu chuẩn 200 W, công suất phản xạ bằng không) cấp đồng thời 20% oxy trong hỗn hợp khí argon nhờ đó thiết lập chân không động  $10^{-1}$  Pa: bước này gây ra sự bắt đầu lắng phủ phản ứng của lớp  $\text{RuO}_2$ . Trong khi lắng, giá đỡ mẫu chứa lưới được quay để tối ưu hóa độ đồng nhất. Quy trình lắng được lặp lại ở mặt đối diện của lưới, cho đến khi thu được tổng lượng nạp  $4 \text{ g/m}^2$  Ru được thể hiện là kim loại. Phép đo bên ngoài của kích thước vi tinh thể nhờ kỹ thuật nhiễu xạ Tia-X góc hẹp thể hiện giá trị là  $4,0 \pm 0,5$  nm. Điện thế giải phóng hydro là  $-930 \text{ mV/NHE}$  được phát hiện trong soda kiềm 32% ở nhiệt độ  $90^\circ\text{C}$  và ở mật độ dòng  $3 \text{ kA/m}^2$ .

#### Ví dụ đối chứng 1

Lưới niken dệt 200 có kích thước  $1000 \text{ mm} \times 500 \text{ mm} \times 0,89 \text{ mm}$  được xử lý phun bằng corundum cho đến khi thu được độ nhám có kiểm soát, có giá trị  $R_z$  bằng  $70 \mu\text{m}$ . Sau đó, lưới đã phun được khắc ăn mòn trong HCl sôi 20% để loại bỏ các lượng dư corundum có thể còn lại.

Lưới được xử lý theo cách này được hoạt hóa bằng  $12 \text{ g/m}^2$  ruteni, được thể hiện là kim loại, bằng phương pháp phân hủy nhiệt dung dịch thủy còn  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  được axit hóa bằng HCl. Dung dịch này được phủ thành năm lớp phủ bằng cách phun và xử lý nhiệt tiếp trong lò thông hơi ở nhiệt độ  $550^\circ\text{C}$  trong 10 phút. Sau lớp phủ cuối cùng, thực hiện bước xử lý nhiệt cuối cùng trong 1 giờ ở cùng nhiệt độ.

Phép đo bên ngoài kích thước vi tinh thể bởi kỹ thuật nhiễu xạ Tia-X góc hẹp thể hiện giá trị là  $20 \pm 2$  nm. Điện thế giải phóng hydro  $-950 \text{ mV/NHE}$  được phát hiện trong soda kiềm 32% ở nhiệt độ  $90^\circ\text{C}$  và ở mật độ dòng  $3 \text{ kA/m}^2$ .

#### Ví dụ đối chứng 2

Lưới niken dệt 200 có kích thước  $1000 \text{ mm} \times 500 \text{ mm} \times 0,89 \text{ mm}$  được xử lý phun bằng corundum cho đến khi thu được độ nhám có kiểm soát, có giá trị  $R_z$  bằng

70  $\mu\text{m}$ . Sau đó, lưới đã phun được khắc ăn mòn trong HCl sôi 20% để loại bỏ các lượng dư corundum có thể còn lại.

Lưới được xử lý theo cách này được hoạt hóa bằng 13 g/m<sup>2</sup> ruteni, được thể hiện là kim loại, bằng phương pháp phân hủy nhiệt dung dịch thủy cộn RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O được axit hóa bằng HCl. Dung dịch này được phủ thành năm lớp phủ bằng cách phun và xử lý nhiệt tiếp trong lò thông hơi ở nhiệt độ 460°C trong 10 phút. Sau lớp phủ cuối cùng, thực hiện bước xử lý nhiệt cuối cùng trong 1 giờ ở cùng nhiệt độ.

Phép đo bên ngoài kích thước vi tinh thể nhờ kỹ thuật nhiễu xạ Tia-X góc hẹp thể hiện giá trị là 16 +/- 2 nm. Điện thế giải phóng hydro -945 mV/NHE được phát hiện trong soda kiềm 32% ở nhiệt độ 90°C và ở mật độ dòng 3 kA/m<sup>2</sup>.

### Ví dụ đối chứng 3

Lưới niken phẳng 200 có kích thước 1000 mm x 500 mm x 0,89 mm được tiến hành xử lý phun bằng corundum cho đến khi thu được độ nhám có kiểm soát, có giá trị R<sub>z</sub> bằng 70  $\mu\text{m}$ . Sau đó, lưới đã phun được khắc ăn mòn trong HCl sôi 20% để loại bỏ các lượng dư corundum có thể còn lại.

Tiếp theo, lưới được xử lý theo cách này được nạp vào trong thiết bị Phún xạ Plasma Magnetron tương tự như thiết bị của ví dụ 1. Trong khi đạt điều kiện chân không 5.10<sup>-5</sup> Pa trong buồng lắng, nhiệt độ của mẫu được nâng lên 450°C nhờ điện trở; sau đó sự tạo thành plasma Ar tinh khiết được kích hoạt giữa lưới và các thành buồng. Khi hoàn thành pha làm sạch bề mặt này, sự tạo thành plasma được kích hoạt giữa đích ruteni (99% theo khối lượng, công suất tiêu chuẩn 200 W, công suất phản xạ bằng không) cấp đồng thời 20% oxy trong hỗn hợp khí argon nhờ đó thiết lập chân không động 10<sup>-1</sup> Pa: bước này gây ra sự bắt đầu lắng phủ phản ứng của lớp RuO<sub>2</sub>. Trong khi lắng, giá đỡ mẫu chứa lưới được quay để tối ưu hóa tính đồng nhất. Bước lắng được lặp lại ở mặt đối diện của lưới, cho đến khi thu được tổng lượng nạp 9 g/m<sup>2</sup> Ru được thể hiện là kim loại. Phép đo bên ngoài của kích thước vi tinh thể, được thực hiện gián tiếp theo Scherrer qua bề mặt 4 cm<sup>2</sup>, thể hiện giá trị là 35 nm. Bằng cách lặp lại phép đo trên các vùng khác nhau của các mẫu, độ lệch chuẩn thu được là 0,5 nm. Điện thế giải phóng hydro -962 mV/NHE được phát hiện trong soda kiềm 32% ở nhiệt độ 90°C và ở mật độ dòng 3 kA/m<sup>2</sup>.

Phần mô tả trên không nhằm giới hạn sáng chế, sáng chế này có thể được sử dụng theo nhiều phương án thực hiện khác mà không vượt ra khỏi phạm vi bảo hộ của sáng chế, và phạm vi của sáng chế chỉ được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Trong toàn bộ phần mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ của sáng chế, thuật ngữ "bao gồm" và các biến thể của nó như "gồm" và "gồm có" không nhằm loại trừ sự có mặt của các yếu tố hoặc thành phần bổ sung khác.

Việc đề cập đến các tài liệu, hoạt động, vật liệu, thiết bị, sản phẩm và dạng tương tự nằm trong bản mô tả này chỉ nhằm mục đích tạo ra ngữ cảnh cho sáng chế. Không được đề xuất hoặc thể hiện là bất kỳ hoặc toàn bộ các đối tượng này tạo thành một phần của cơ sở tình trạng kỹ thuật hoặc là kiến thức chung phổ biến trong lĩnh vực liên quan đến sáng chế trước ngày ưu tiên của sáng chế.



**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Điện cực giải phóng hydro bao gồm chất nền kim loại được phủ bởi lớp phủ xúc tác bề mặt chứa các vi tinh thể ruteni dưới dạng kim loại hoặc oxit, có kích thước từ 1 đến 10 nm với độ lệch chuẩn không lớn hơn 0,5 nm được đo bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X góc hẹp.
2. Điện cực theo điểm 1, trong đó điện cực này bao gồm lớp phủ trung gian chứa RuO<sub>2</sub> được đặt xen giữa chất nền kim loại và lớp phủ xúc tác nêu trên.
3. Điện cực theo điểm 2, trong đó lớp phủ xúc tác có lượng nạp riêng ruteni từ 1 đến 5 g/m<sup>2</sup> và lớp phủ trung gian có lượng nạp riêng ruteni từ 5 đến 12 g/m<sup>2</sup>.
4. Điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó kích thước của các vi tinh thể là từ 1 đến 5 nm.
5. Điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất nền kim loại được làm bằng niken.
6. Điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các vi tinh thể ruteni ở dạng oxit không theo hệ số tỷ lệ.
7. Phương pháp sản xuất điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 bao gồm bước lắng phủ lớp phủ xúc tác bằng kỹ thuật lắng phủ hơi hóa học hoặc vật lý từ đích ruteni.
8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó kỹ thuật lắng phủ hơi vật lý này bao gồm bước oxy hóa đồng thời ruteni bằng khí phản ứng.
9. Phương pháp theo điểm 7 hoặc 8, trong đó bước lắng phủ lớp phủ xúc tác bằng kỹ thuật lắng phủ hơi hóa học hoặc vật lý được thực hiện trước bởi bước lắng phủ lớp phủ trung gian RuO<sub>2</sub> bằng phương pháp phân hủy nhiệt dung dịch nước chứa muối ruteni.
10. Phương pháp theo điểm 7 hoặc 8, trong đó bước lắng phủ lớp phủ xúc tác bằng kỹ thuật lắng phủ hơi hóa học hoặc vật lý được thực hiện trước bằng bước lắng phủ lớp phủ trung gian RuO<sub>2</sub> bằng kỹ thuật mạ điện.