



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 71076

(13) C2

(51) 7 H01M4/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОЗИТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА ХІМІЧНОГО ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

1

2

(21) 2004031713

(22) 09.03.2004

(24) 15.11.2004

(46) 15.11.2004, Бюл. № 11, 2004 р.

(72) Дзензерський Віктор Олександрович, Дзензерський Деніс Вікторович, Підлубний Василь Іванович, Васильєв Сергей Владімірович, RU, Касян Сергій Григорович

(73) Дзензерський Віктор Олександрович, Дзензерський Деніс Вікторович, Підлубний Василь Іванович, Васильєв Сергей Владімірович, RU, Касян Сергій Григорович

(56) Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ.-М.: "Химия", 1989.- С.192-194.

(57) 1. Спосіб виготовлення позитивного електрода хімічного джерела струму, що включає нанесення активної речовини на струмопровідну основу електрода, виготовлення струмознімача і просочення електрода електролітом, який відрізняється тим, що активну речовину наносять на струмопровідну основу електрода електрохімічним способом одночасно з її одержанням, а просочення електрода електролітом здійснюють після промивання та сушіння електрода з нанесенням на його поверхню шаром активної речовини.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що просочення позитивного електрода електролітом здійснюють вакуумним чи вібраційним способом.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що одержання і нанесення активної речовини на струмопровідну основу електрода здійснюють способом анодного окислювання розчинних сполук марганцю типу сульфату марганцю $[(\text{MnSO}_4)]$ чи борфтористого марганцю $[\text{Mn}(\text{BF}_4)_2]$, чи перхлорату марганцю $[\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2]$, чи нітрату марганцю $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$.4. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що одержання і нанесення активної речовини на струмопровідну основу електрода здійснюють способом анодного окислювання розчинних сполук свинцю типу борфтористого свинцю $[\text{Pb}(\text{BF}_4)_2]$ чи кремнефтористого свинцю $[\text{PbSiF}_6]$, чи перхлорату свинцю $[\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2]$, чи нітрату свинцю $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$.5. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що одержання і нанесення активної речовини на струмопровідну основу електрода здійснюють способом анодного окислювання розчинних сполук нікелю типу тетрааміонікельсульфату $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]$.

Винахід відноситься до електротехнічної промисловості, а саме - до області виробництва хімічних джерел струму і може бути використаний при виготовленні свинцевих акумуляторів, нікелевих акумуляторів і марганцево-цинкових елементів.

Відомий спосіб виготовлення позитивних електродів свинцевих акумуляторів, що включає одержання окисного свинцевого порошку в обертових млинах; виготовлення зі свинцевого порошку, сірчаної кислоти та води активної маси; нанесення її на струмопровідну основу електрода; сушіння та електрохімічне формування до одержання діоксиду свинцю $[\text{PbO}_2]$ на електроді (Федотьев Н.П., Алабышев А.Ф., Ротинян А.П., Вячеславов Г.М., Животинский П.Б., Гальнбек А.А. "Прикладная электрохимия". - Л.: Изд-во "Химия", Ленинградское отделение, 1967. - С.500-507).

Недоліком цього способу є наявність в технології трудомісткої й екологічно шкідливої операції - одержання діоксиду свинцю.

Відомий також спосіб виготовлення позитивного електрода з метагідрооксидом нікелю $[\text{NiOOH}]$ в ролі активної речовини для нікелевих акумуляторів, що включає первісне одержання гідроокису нікелю $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ хімічним шляхом за допомогою лужного осадження на пористу основу або у виді осаду в масі; промивання $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від супутніх компонентів осадження; висушування і розмелювання; виготовлення пасти з порошку $\text{Ni}(\text{OH})_2$, луку та води; намазування пасти на нікелеві електродні ґрати і електрохімічне формування до одержання метагідрооксиду нікелю (Федотьев Н.П., Алабышев А.Ф., Ротинян А.П., Вячеславов Г.М., Животинский П.Б., Гальнбек А.А. "Прикладная электрохи-

(13) C2

(11) 71076

(19) UA

мня". - Л.: Изд-во "Химия", Ленинградское отделение, 1967. - С.523-525).

Істотним недоліком даного способу є те, що операції промивання $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від супутніх компонентів, осадження, висушування і розмелювання є екологічно шкідливими, тому що промислова вода і повітря в значній мірі забруднюються нікелем і відповідними йому важкими металами.

Найбільш близьким технічним рішенням, обраним як прототип, є спосіб одержання позитивного електрода для марганцево-цинкового елемента (Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ. - М.: "Химия", 1989. - С.192-194). Спосіб включає одержання діоксида марганцю $[\text{MnO}_2]$ (активної речовини), його здрибнювання і сушіння, змішування з графітом і електролітом, нанесення, наприклад, шляхом намазування на струмопровідну основу електрода, виготовлення струмовідводу і просочення електрода електролітом.

До недоліків способу-прототипа слід віднести те, що технологічний процес виготовлення позитивних електродів марганцево-цинкових елементів, пов'язаний з необхідністю одержання спочатку активної речовини - діоксида марганцю, а це є трудомісткою операцією. Крім того, пил, що утворюється при дробленні і сушінні активної речовини, є дуже токсичним, тому процес розмелу діоксида марганцю екологічно шкідливий.

Таким чином показано, що недоліком усіх способів-аналогів є те, що технологічний процес виготовлення позитивних електродів у всіх випадках пов'язаний з необхідністю одержання спочатку активної речовини - оксидів або гідрооксидів відповідних металів, а це є трудомісткою та екологічно шкідливою операцією.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу виготовлення позитивного електрода хімічного джерела струму, у якому шляхом сполучення операцій одержання активної речовини і нанесення її на електрод забезпечується виключення з технологічного циклу попередньої операції - одержання окремо активної речовини. За рахунок цього зменшується трудомісткість технологічного процесу і поліпшується його екологічність.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі виготовлення позитивного електрода хімічного джерела струму, що включає нанесення активної речовини на струмопровідну основу електрода, виготовлення струмовідводу і просочення електрода електролітом, відповідно до винаходу, активну речовину наносять на струмопровідну основу електрода електрохімічним способом одночасно з її одержанням, а просочення електрода електролітом здійснюють після промивання і сушіння електрода з нанесеною на його поверхню активною речовиною.

Крім того, просочення позитивного електрода електролітом здійснюють вакуумним чи вібраційним способом.

Крім того, одержання і нанесення активної речовини на токопровідну основу електрода здійснюють способом анодного окислювання розчинних з'єднань марганцю типу сульфату марганцю $[\text{MnSO}_4]$, чи борфтористого марганцю $[\text{Mn}(\text{BF}_4)_2]$,

чи перхлорату марганцю $[\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2]$, чи нітрату марганцю $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$.

Крім того, одержання і нанесення активної речовини на струмопровідну основу електрода здійснюють способом анодного окислювання розчинних з'єднань свинцю типу борфтористого свинцю $[\text{Pb}(\text{BF}_4)_2]$, чи кремнефтористого свинцю $[\text{PbSiF}_6]$, чи перхлорату свинцю $[\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2]$, чи нітрату свинцю $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$.

Крім того, одержання і нанесення активної речовини на струмопровідну основу електрода здійснюють способом анодного окислювання розчинних з'єднань нікелю типу тетраамінанікельсульфата $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]$.

Такі істотні відмінні ознаки винаходу, що патентується, від прототипу, як нанесення активної речовини на струмопровідну основу електрода електрохімічним способом одночасно з її одержанням і просоченням електрода електролітом після промивання та сушіння електрода з нанесеним на його поверхню шаром активної речовини є достатніми у всіх випадках, на яких поширюється обсяг правової охорони. Інші відмінні ознаки характеризують винахід в окремих випадках його виконання.

Сполучення процесу одержання активної речовини позитивного електрода та її нанесення на струмопровідну основу електрода в одному загальному електрохімічному процесі, по-перше, виключає екологічно шкідливі операції попереднього одержання використовуваних активних речовин (як це робиться у відомих способах) і, по-друге, електрохімічне осадження активної речовини здійснюється тонким шаром, що значно підвищує коефіцієнт використання активної маси позитивного електрода. Виключення операції попереднього одержання активної речовини спрощує технологію виготовлення позитивного електрода і робить її більш екологічно чистою.

Просочення позитивного електрода електролітом за допомогою вакуумного чи вібраційного впливу дає більш рівномірний розподіл електроліту по об'єму активної речовини у порівнянні з іншими способами, тому що при електрохімічному осадженні активна речовина виходить мілкопористою.

Одержання і нанесення активної речовини на електрод способом анодного окислювання розчинних з'єднань марганцю забезпечує використання в ролі активної речовини діоксида марганцю $[\text{MnO}_2]$. Ця активна речовина використовується для позитивного електрода марганцево-цинкового елемента. При цьому слід зазначити, що марганцево-цинковий елемент при такому способі виготовлення позитивного електрода здобуває здатність перезаряджатися.

Одержання і нанесення активної речовини на електрод способом анодного окислювання розчинних з'єднань свинцю забезпечує використання в ролі активної речовини діоксида свинцю $[\text{PbO}_2]$, що застосовується при виготовленні позитивних електродів свинцевих акумуляторів.

Одержання і нанесення активної речовини на електрод способом анодного окислювання розчинних з'єднань нікелю забезпечує використання в ролі активної речовини метатігроксиду нікелю

[NiOOH], що застосовується при виготовленні позитивних електродів нікелевих акумуляторів.

Слід зазначити, що патентуємий спосіб може бути застосований для виготовлення різних форм та розмірів електродів, що робить його практично універсальним. Крім цього, сполучення процесу одержання активної речовини з нанесенням її тонким шаром на розвиту поверхню струмопровідної основи електрода у всіх випадках підвищує коефіцієнт використання активної маси позитивного електрода і, отже, підвищує струм, що виробляється, збільшує ємність і питому густину енергії хімічного джерела струму.

За наявними в авторів відомостями запропоновані істотні ознаки, що характеризують сутність винаходу, не відомі в даному розділі техніки.

Запропоноване технічне рішення може бути використане на підприємствах з виробництва акумуляторів та акумуляторних батарей.

Сутність винаходу пояснюється кресленнями, де на фіг.1 приведена конструктивна схема позитивного електрода хімічного елемента у виді пластини, а на фіг.2 - переріз К-К на фіг.1.

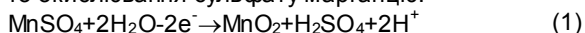
Позитивний електрод (фіг.1) містить струмопровідну, наприклад, графітову пластину 1, що є струмовідводною основою електрода. На пластину 1 нанесена активна речовина 2, а також металізована ділянка 3. Графітова пластина 1 і металізована ділянка 3 є струмовідводом позитивного електрода.

Патентуємий спосіб реалізується наступним чином. Струмопровідну основу електрода, що відповідає розмірам і формі позитивного електрода, наприклад, у виді графітової пластини 1, постачають струмовідводом, який або контактено притискають до цієї основи, або припаюють (чи приварюють) до неї чи до металізованої ділянки 3 її поверхні. Вибір конкретного виконання струмовідводу визначається загальною конструкцією хімічного джерела струму. Струмопровідну основу 1 виготовляють з тонкої струмопровідної плівки товщиною меншою ніж 1,5мм, тому що чим менше товщина цієї плівки, тим більше активної речовини можна розмістити в даному об'ємі і тим більшу ємність буде мати хімічне джерело струму. Матеріалом можуть служити метали і сплави, що мають анодну стійкість при електрохімічному осадженні активної речовини. Для позитивного електрода марганцево-цинкового елемента в ролі матеріалу для основи можуть використовуватися, наприклад, свинець, титан, а для нікелевих акумуляторів, у яких активною речовиною є NiOOH, матеріалом струмопровідної основи може бути нікель. Найбільш доцільно використовувати для струмопровідної основи вуглецеві матеріали. Як такі матеріали можна використовувати спресований чи спечений графітовий пил (або графітові волокна) з великою ефективною поверхнею. Перевагою струмопровідної основи з вуглецевих матеріалів, крім великої ефективною поверхні і малої ваги, є її анодна стійкість при електрохімічному осадженні як MnO₂ для марганцево-цинкового елемента, так і PbO₂ для свинцевого та NiOOH для нікелевого акумуляторів. Після оснащення струмопровідної основи 1 струмовідводом її занурюють у відповідний електроліт, що знаходиться в електролізері, і пропуска-

ють електричний струм від зовнішнього джерела через електроліт, тобто здійснюють нанесення активної речовини на струмопровідну основу електрода електрохімічним шляхом. Підведення струму при осадженні активної речовини здійснюють через металізовану ділянку 3. Осадження активної речовини проводять при частковому зануренні струмопровідної основи в розчин електроліту. При цьому в електроліт занурюють щонайменше поверхню, протилежну негативному електроду. Металізована ділянка 3 струмопровідної основи 1 повинна знаходитися поза межами електроліту. Після осадження активної речовини електрод промивають від залишків використаного при цьому електроліту, а потім просушують. Далі здійснюють просочення електрода робочим електролітом. Просочення електрода електролітом хімічного джерела струму проводять або до зборки хімічного джерела струму, або після зборки разом із сепаратором і негативним електродом у залежності від конструкції хімічного елемента струму. Оскільки при електрохімічному осадженні активна речовина позитивного електрода виходить мілкопористою, то просочення електрода електролітом здійснюють переважно вакуумним чи вібраційним способом, що забезпечує рівномірний розподіл електроліту по об'єму активної речовини.

Процеси електрохімічного осадження активної речовини на струмопровідну основу позитивного електрода для марганцево-цинкових елементів, свинцевих і нікелевих акумуляторів відрізняються складом активної речовини, складом електролітів та технологічними режимами осадження.

Для марганцево-цинкового елемента основою речовиною, що осаджується на струмопровідну основу позитивного електрода, є діоксид марганцю [MnO₂]. Як розчинне з'єднання марганцю використовують, наприклад, сульфат марганцю [MnSO₄]. Осадження на струмопровідній основі електрода MnO₂ відбувається в результаті анодного окислювання сульфату марганцю:



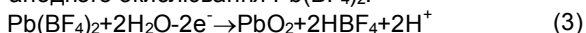
На катоді відбувається виділення водню і сумарна реакція, що протікає в електролізері, описується рівнянням:



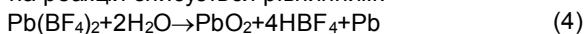
Процес осадження ведуть при параметрах, оптимальних для конкретних умов виробництва. Типовими параметрами процесу є: концентрація MnSO₄ у розчині електроліту, що складає 100кг/м³, концентрація H₂SO₄ - 10кг/м³, анодна густина струму - 0,12кА/м². Аналогічно цьому будуть відбуватися процеси осадження MnO₂ і при використанні інших розчинних з'єднань марганцю, наприклад борфтористого марганцю [Mn(BF₄)₂], чи перхлорату марганцю [Mn(ClO₄)₂], чи нітрату марганцю [Mn(NO₃)₂]. На аноді буде осаджуватися MnO₂, на катоді - виділятися водень, а в електроліті буде регенеруватися кислота, що відповідає аніону зазначених з'єднань марганцю.

Для свинцевих акумуляторів активною речовиною, що осаджується на струмопровідну основу позитивного електрода, є діоксид свинцю [PbO₂]. При осадженні PbO₂ як розчинне з'єднання свинцю використовують, наприклад, борфтористий свинець [Pb(BF₄)₂]. Осадження PbO₂ на струмопровід-

ній основі електрода відбувається в результаті анодного окислювання $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$:

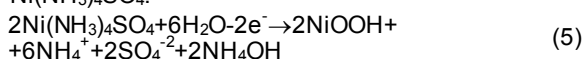
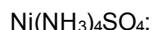


На катоді буде осаджуватися свинець і сумарна реакція описується рівнянням:

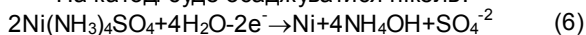


Аналогічно цьому будуть відбуватися процеси осадження PbO_2 і при використанні інших розчинних з'єднань свинцю, наприклад кремнефтористого свинцю $[\text{PbSiF}_6]$, чи перхлорату свинцю $[\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2]$, чи нітрату свинцю $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$. На аноді буде осаджуватися PbO_2 , на катоді - свинець, а в електроліті буде регенеруватися кислота, що відповідає аніону зазначених з'єднань свинцю. При осадженні PbO_2 з розчину $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ найбільш типовими параметрами процесу є: концентрація $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ у розчині електроліту, що дорівнює $150 \div 200 \text{ кг/м}^3$, концентрація HBF_4 - $(10 \div 20) \text{ кг/м}^3$, анодна густина струму - $(0,4 \div 0,5) \text{ кА/м}^2$.

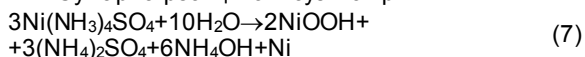
Для нікелевих акумуляторів активною речовиною, що осаджується на струмопровідну основу позитивного електрода, є гідроксид нікелю $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$. При осадженні $\text{Ni}(\text{OH})_2$ як розчинне з'єднання нікелю використовують, наприклад тетраамінонікельсульфат $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]$. Осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на струмопровідній основі електрода відбувається в результаті анодного окислювання



На катоді буде осаджуватися нікель:

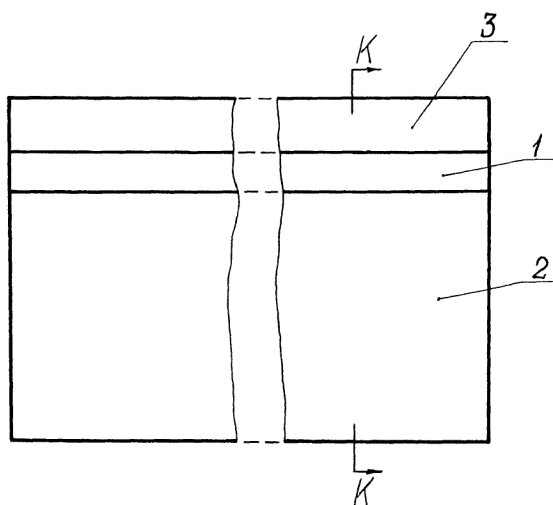


Сумарна реакція описується рівнянням:

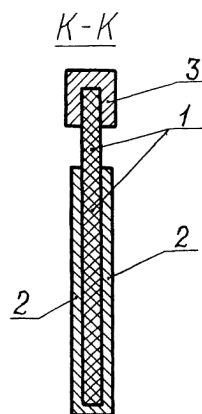


Найбільш характерними параметрами процесу осадження є: концентрація $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ у розчині електроліту, що становить 100 кг/м^3 , концентрація NH_4OH - $(10 \div 20) \text{ кг/м}^3$, анодна густина струму - $0,1 \text{ кА/м}^2$.

Незважаючи на різноманітність форм і розмірів хімічних джерел струму спосіб виготовлення їхніх позитивних електродів однаковий із приведеним вище, як приклад, способом виготовлення позитивного електрода з тонкою плоскою струмопровідною основою. Відмінність буде полягати лише у формі і розмірах струмопровідної основи електродів. Очевидно, що спосіб виготовлення позитивних електродів, відповідно до винаходу, може бути використаний для виготовлення різних форм і розмірів електродів, тобто не обмежується позитивними електродами у виді тонких плівок або пластин і охоплює більшість використовуваних у даний час хімічних джерел струму.



Фіг.1



Фіг.2