



О П И С А Н И Е | (11) 819222
И З О Б Р Е Т Е Н И Я

К А В Т О Р С К О М У С В И Д Е Т Е Л С Т В У

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 18.12.78 (21) 2697553/23-26

(51) М. Кл.³
С 25В 11/03

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

(43) Опубликовано 07.04.81. Бюллетень № 13

(53) УДК 621.3.035.
.224(088.8)

(45) Дата опубликования описания 07.04.81

(72) Авторы
изобретения Д. И. Медведев, В. Б. Дроздович, Г. И. Новиков, В. Н. Яглов,
И. М. Жарский и Н. П. Матвеенко

(71) Заявитель Белорусский ордена Трудового Красного Знамени политехнический
институт им. С. М. Кирова

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА

1

Изобретение относится к химической технологии изготовления электродов и может быть использовано в электрохимической промышленности, а именно в производстве электролитического водорода.

Известен способ изготовления электродов для получения водорода путем прессования титанового порошка с последующей термической обработкой в атмосфере азота или аммиака при 1100—1200°C в течение 5—10 ч [1]. Перенапряжение выделения водорода в 7 М растворе соляной кислоты на нитриде титана, полученным таким образом, составляет 0,45 В при рабочей плотности тока 100 МА/см² и температуре 20°C.

Недостатками известного способа изготовления водородного электрода являются многостадийность, сложность в изготовлении электрода, связанная с образованием примесных кислородных соединений титана (типа оксинитридов), что приводит к снижению каталитической активности электрода в целом. Кроме того, азотирование при высоких температурах приводит к значительному уменьшению (до 0,2—0,3 м²/г) работающей поверхности электрода.

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ изгото-

2

ления водородного электрода путем спекания нитридов титана в присутствии активированного угля [2]. Титановый порошок с добавками активированного угля прессуют с последующей термической обработкой при температурах выше 1100°C в течение нескольких часов. Термообработка при более низких температурах приводит к получению механически непрочных смесей твердых растворов азота в титане с углем.

Перенапряжение выделения водорода в солянокислых растворах электролитов при температуре 20°C и рабочей плотности тока 100 МА/см² составляет 0,48—0,5 В.

Недостатками такого способа являются многостадийность и сложность в изготовлении электродов, связанная с применением исходных реагентов высокой степени чистоты, неравномерным распределением каталитически активного материала, а также низкой степенью превращения титанового порошка в нитрид титана. Все это приводит к высокому перенапряжению выделения водорода и сложности в изготовлении электрода. Кроме того, высокотемпературная обработка ограничивает возможность получения электродов с высокоразвитой поверхностью (удельная поверхность таких электродов не превышает 0,3 м²/г),

что приводит к снижению плотности тока на единицу видимой поверхности.

Целью изобретения является упрощение процесса изготовления и повышение электрохимической активности электрода.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве углеродного материала используют графитовый порошок, на смешение дополнительно подают алюмофосфатное связующее при следующем соотношении компонентов, вес. %:

Нитрид титана	25—50
Графитовый порошок	10—25
Алюмофосфатное связующее	35—50

и после формования смесь нагревают со скоростью 20—40°C/ч до температуры 200—300°C, при которой и ведут термообработку.

Технология изготовления электрода заключается в следующем.

Сухие порошки нитрида титана (фракции 0,05—1,0 мкм) и графитовый порошок (фракция 5,0 мкм) тщательно перемешивают и добавляют порциями в алюмофосфатное связующее при непрерывном перемешивании до образования однородной массы. Полученную массу помещают во фторопластовую форму и выдерживают до естественного отверждения (1—3 суток).

Повышение температуры формования от 20 до 80°C приводит к сокращению времени отверждения композиции до 5 ч. Дальнейшее повышение температуры формования вызывает резкое снижение механической прочности электрода.

Сформованные электроды обрабатывают при 200—300°C со скоростью повышения температуры 20—40°C/ч. С увеличением температуры термообработки до 300°C возрастает коррозионная устойчивость электродов при сохранении их рабочей поверхности. Скорость повышения температуры должна быть строго регламентированной, так как при скорости 40°C/ч вследствие резкого удаления воды возрастает пористость электрода, что приводит к увеличению его сопротивления и снижению механической прочности. При скорости 20°C/ч качество электрода не изменяется, однако время его изготовления резко возрастает.

После охлаждения электрод помещают в ячейку, заполненную соляной кислотой, и испытывают на выделение водорода.

Пример 1. Смешивают 10 г (36,4 вес. %) дисперсного нитрида титана (фракции 0,05—0,1 мкм) с 5 г (18,2 вес. %) графитового порошка (фракция 5 мкм). После тщательного перемешивания смесь сухих порошков (2—3 г) добавляют при непрерывном перемешивании в алюмофосфатное связующее 70%-ной нейтрализации, расход которого составляет 2,5 г (45,4 вес. %). Полученную массу с соотношением (по весу)

нитрид титана : графитовый порошок : алюмофосфатное связующее, равным 1:0,5:1,25, помещают во фторопластовую форму и выдерживают в течение 3 суток при 20°C. 5 Сформованный электрод обрабатывают при 200°C со скоростью повышения температуры 20°C/ч. После охлаждения электрод помещают в ячейку, заполненную соляной кислотой, и испытывают на катодное восстановление водорода при температуре 25°C и перемешивании.

Сопротивление электрода составляет 5,3 Ом, перенапряжение выделения водорода при рабочей плотности тока 100 МА/см² составляет 0,35 В.

Пример 2. Технология приготовления электрода такая, как в примере 1. Исходное соотношение дисперсный нитрид титана (10 г, 44,4 вес. %): графитовый порошок (2,5 г, 11,2 вес. %) : алюмофосфатное связующее (10 г, 44,4 вес. %) составляет 1,0 : 0,25 : 1,0, время естественного отверждения при 80°C 5 ч, температура термообработки 300°C. Сопротивление электрода, полученного таким образом, равно 3,25 Ом, перенапряжение выделения водорода при рабочей плотности тока 100 МА/см² составляет 0,35 В.

Пример 3. Технология изготовления электрода, как в примере 1. Исходное соотношение нитрид титана (12,5 г, 50 вес. %) : графитовый порошок (2,5—10 вес. %) : алюмофосфатное связующее (10 г, 40 вес. %) составляет 1,25:0,25:1,0, время естественного отверждения при 40°C 18 ч, температура последующей обработки 250°C. Сопротивление электрода 1,1 Ом, перенапряжение выделения водорода при рабочей плотности тока 100 МА/см² составляет 0,22 В.

Таким образом, использование в качестве электрохимически активного материала исходного дисперсного нитрида титана с удельной поверхностью 25—30 м²/г позволяет сформировать электрод с развитой поверхностью (от 1 до 5 м²/г) при температуре 20—80°C и атмосферном давлении.

Применение порошкообразного графита позволяет устранить усадочные явления при отверждении композиции, изготовить электрод заданной пористости. Кроме того, использование исходного высокодисперсного нитрида титана с добавками графитового порошка приводит к снижению расхода дорогостоящего титанового порошка или нитрида титана.

Применение алюмофосфатного связующего дает возможность провести формование электрода при атмосферном давлении и снизить температуру термообработки до 200—300°C, что позволяет изготовить электрод с развитой поверхностью, упростить технологию изготовления и сократить энергетические затраты. В таблице приведены сравнительные данные известного [2] и предлагаемого способов.

Условия изготовления электрода	Способ	
	известный [2]	предлагаемый
Давление прессования при формировании, кг/см ²	600—1200	Атмосферное
Температура термообработки, °С	1200—1500	200—300
Расход титанового порошка или нитрида титана на единицу площади электрода, вес. %	90—100	25—50
Расход графитового порошка или угля, вес. %	0—10	10—25
Расход алюмофосфатного связующего, вес. %	0	35—50

Перенапряжение выделения водорода при рабочей плотности тока 100 МА/см² составляет при известном [2] способе изготовления электрода 0,5—0,48 В, а при предлагаемом — 0,35—0,22 В.

Формула изобретения

Способ изготовления электрода, содержащего нитрид титана и углеродный материал, включающий смешение компонентов, формование и термообработку, отличающиеся тем, что, с целью упрощения процесса изготовления и повышения электрохимической активности электрода, в качестве углеродного материала используют графитовый порошок, на смешение дополнительно подают алюмофосфатное связующее при следующем соотношении компонентов, вес. %:

Нитрид титана 25—50
Графитовый порошок 10—25
Алюмофосфатное связующее 35—50
и после формования смесь нагревают со скоростью 20—40°C/ч до температуры 200—300°C, при которой и ведут термообработку.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Горбачев А. К. и др. «Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология», 1976, т. 19, № 2, с. 275—277.
 2. Василенко И. И., Нечипоренко Н. Н. Труды Белгородского технологического института строительных материалов, 1972, вып. 1, с. 6--10 (прототип).

Составитель Т. Барабаш

Редактор З. Бородкина

Техред И. Заболотнова

Корректоры: Р. Беркович
и В. Нам

Заказ 643/13 Изд. № 274 Тираж 712 Подписанное
НПО «Поиск» Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2