



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005105932/03, 25.07.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.07.2003(30) Конвенционный приоритет:
30.07.2002 FR 0209644

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2005

(45) Опубликовано: 10.10.2008 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 1024545 A1, 02.08.2000. RU 2126193 C1, 10.02.1999. JP 63116359 A, 20.05.1988. US 4041221 A, 09.08.1977. CHAE HO SHIN et al. Preparation and characterization of titanium oxynitride with high specific surface areas, Journal of Solid State Chemistry, 1991, v.95, p.145-155.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
28.02.2005(86) Заявка РСТ:
EP 03/50334 (25.07.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/013064 (12.02.2004)Адрес для переписки:
101000, Москва, Центр, а/я 732, Агентство
ТРИА РОБИТ, пат.п.в. Г.М.Вашиной, рег.№ 139

(72) Автор(ы):

БЮГНЕ Бернар (FR),
ДОНЬЯ Дени (FR),
РУЖЕ Робер (FR)

(73) Патентообладатель(и):

С.К.П.С. Сосьете де Консей э де Проспектив
Съентифик С.А. (FR)

RU 2335482 C2

RU 2335482 C2

(54) ЦИНКОВЫЙ АНОД

(57) Реферат:

Предлагаемое изобретение относится к созданию активной массы цинкового анода для щелочного вторичного электрохимического генератора. Добавка к указанной массе цинкового анода представляет собой электропроводный высокодисперсный керамический порошок нитрида титана (TiN), предварительно подвернутый до введения в состав активной массы цинкового анода

обработке оксидированием в среде воздуха или чистого кислорода при температуре от 150 до 800°C в течение периода времени от 5 минут до 15 часов. Технический результат изобретения существенное увеличение измеряемого в количестве циклов заряд-разряд срока службы щелочного вторичного электрохимического генератора (аккумуляторной батареи). 7 з.п. ф-лы.



(51) Int. Cl.
C04B 35/58 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2005105932/03, 25.07.2003

(24) Effective date for property rights: 25.07.2003

(30) Priority:
30.07.2002 FR 0209644

(43) Application published: 10.09.2005

(45) Date of publication: 10.10.2008 Bull. 28

(85) Commencement of national phase: 28.02.2005

(86) PCT application:
EP 03/50334 (25.07.2003)

(87) PCT publication:
WO 2004/013064 (12.02.2004)

Mail address:

101000, Moskva, Tsentr, a/ja 732, Agentstvo
TRIA ROBIT, pat.pov. G.M.Vashinoj, reg.№ 139

(72) Inventor(s):
BJuGNE Bernar (FR),
DON'Ja Deni (FR),
RUZhE Rober (FR)

(73) Proprietor(s):
S.K.P.S. Sos'ete de Konsej eh de Prospektiv
S'entifik S.A. (FR)

R
U
2
3
3
5
4
8
2

C
2

(54) PRE-OXIDISED CERAMICS FOR ZINC ANODE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: additive to claimed zinc anode mass is an electroconductive fine ceramic powder of titanium nitride (TiN), oxidised in air or pure oxygen medium at 150 to 800°C for a period from 5

minutes to 15 hours before introduction to composition of active zinc anode mass.

EFFECT: significant increase in life span measured in charge-discharge cycle for secondary alkaline electrochemical generator.

8 cl

C
2
2
8
4
8
2
3
3
5
4
2
R
U

Предлагаемое изобретение в целом относится к области электрохимических генераторов, а в частности - к электрохимическим генераторам на основе воздушно-металлических аккумуляторных батарей и систем.

Конкретно предлагаемое изобретение относится к электрохимическим генераторам с

- 5 цинковым анодом и предназначено для обеспечения повышенного уровня регенерации, т.е. для увеличения количества циклов регенерации цинкового электрода.

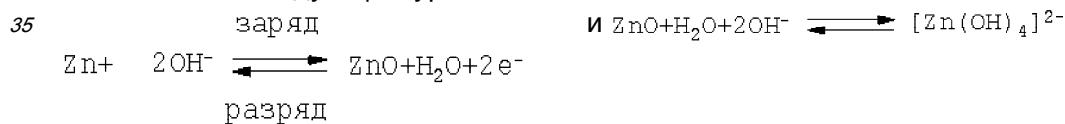
Цинковые электроды хорошо известны специалистам в данной отрасли благодаря высокому уровню их рабочих характеристик. Они могут использоваться в различных вторичных электрохимических системах: таких как щелочные воздушно-цинковые, никель-
10 цинковые и серебряно-цинковые электрохимические генераторы или бром-цинковые и хлор-цинковые электрохимические генераторы с соляными электролитами.

Цинк является привлекательным материалом для анодов, он имеет сильный отрицательный окислительно-восстановительный потенциал, составляющий -1,25 В (в пересчете на стандартный водородный электрод) - для пары цинк - гидроксид цинка
15 ($Zn/Zn(OH)_2$). Теоретическая удельная (на единицу массы) емкость, обеспечиваемая цинковым электродом, составляет 820 ампер-часов на килограмм. Соответственно, при этом может быть достигнута теоретическая удельная (на единицу массы) энергия 334 ватт-часа на килограмм для никель-цинковой пары ($NiZn$) и 1.320 ватт-часа на килограмм для кислород-цинковой пары. Для никель-цинковой аккумуляторной батареи фактическая
20 удельная (на единицу массы) энергия может находиться в диапазоне от приблизительно 50 ватт-часов на килограмм до приблизительно 100 ватт-часов на килограмм, при этом напряжение на элементе составляет 1,65 В - по сравнению с 1,2 В у других щелочных электрохимических систем.

Еще одним преимуществом цинка, которое следует отметить, является то, что, с одной
25 стороны, цинк не токсичен и не отравляет окружающую среду при производстве, использовании и утилизации аккумуляторных батарей с цинковым анодом, а с другой стороны, цинк недорог, его стоимость гораздо меньше, чем стоимость других анодных материалов для щелочных аккумуляторных батарей (cadmий и гидриды металлов) или литиевых аккумуляторных батарей.

30 Однако промышленное развитие допускающих повторную зарядку электрохимических систем, в которых используются цинковые электроды, столкнулось с таким большим препятствием, как недостаточная долговечность при циклическом нагружении.

Химические реакции, протекающие на аноде щелочной аккумуляторной батареи, описываются следующим уравнением:



В результате циклов повторной зарядки цинкового электрода из оксидов и гидроксидов цинка и из цинкатов на практике происходит образование отложений, структура которых 40 изменяется относительно первоначальной, при этом указанные отложения часто характеризуются как дендритные, губкообразные или порошкообразные. Плотность таких отложений варьируется в широком диапазоне.

В результате последовательных циклов повторной зарядки происходит быстрый 45 хаотический рост дендритных отложений и прорастание металлического цинка сквозь сепараторы, что приводит к коротким замыканиям электродов противоположной полярности.

Что касается порошкообразных и губкообразных отложений, то они препятствуют восстановлению способности электродов к удовлетворительной или продолжительной 50 работе из-за неадекватного связывания активного материала.

Кроме того, восстановление на аноде в течение цикла повторной зарядки оксидов цинка, гидроксидов цинка и цинкатов до металлического цинка также характеризуется морфологическими изменениями в самом электроде. В зависимости от режима работы аккумуляторной батареи наблюдаются различные виды изменений формы анода, причиной

которых является неравномерность перераспределения металлического цинка во время его восстановления. Результатом этого может быть, в частности, аномальное уплотнение активной анодной массы на поверхности электрода, чаще всего - в его центральной части. В то же время уменьшается пористость электрода, что способствует ускорению

5 желательного образования металлического цинка на его поверхности.

Эти основные недостатки, не позволяющие продлить долговечность электрохимического генератора при циклическом нагружении до более чем нескольких дюжин циклов (этого недостаточно для того, чтобы использование такой вторичной системы было экономически целесообразным), побудили специалистов к широкому спектру исследований,

10 направленных на усовершенствование характеристик отложения металлического цинка в процессе цикла повторной зарядки, - с целью увеличения количества циклов заряд-разряд, которые может выдержать электрохимический генератор.

В попытках минимизировать или как можно более оттянуть во времени образование вышеупомянутых неблагоприятных отложений металлического цинка было опробовано

15 много различных подходов, из которых, в частности, можно упомянуть следующие:

- "механические" способы, направленные на уменьшение хаотического прорастания цинковых дендритных образований или на исключение образования порошкообразных отложений металлического цинка, - это циркуляция электролита и/или цинкового электрода в дисперсной форме; вибрации, прилагаемые к электродам; использование 20 сепараторов, резистентных к прорастанию сквозь них дендритных образований, часто такие сепараторы выполняются многослойными и даже снабжаются ионообменными мембранными - для предотвращения миграции цинкатов;

- "электрические" способы, направленные на постановку под контроль условий, в которых происходит отложение металлического цинка, - это контроль над параметрами

25 зарядки (глубина, напряжение и т.д.); использование пульсирующего зарядного напряжения, в том числе с изменением его знака - в стремлении обеспечить растворение дендритных образований во время их образования;

- "химические" и "электрохимические" способы - это использование добавок, вводимых в состав электролита (фториды, карбонаты и т.д.) и/или активного материала анода

30 (кальций, барий и т.д.), а также разбавление электролита, в частности - для ограничения растворимости цинкатов и образования оксида цинка и нерастворимых соединений цинка.

Вышеназванные способы могут применяться как в отдельности, так и в комбинациях друг с другом.

35 Как бы то ни было, но эти способы имеют только ограниченный положительный эффект, недостаточный для того, чтобы использование электрохимических генераторов с цинковым анодом, в частности, несмотря ни на что весьма перспективных с теоретической точки зрения никель-цинковых ($NiZn$) электрохимических генераторов, стало экономически целесообразным; все, что достигается при использовании этих способов - это увеличение 40 количества циклов до сотни или немного более сотни, при значительной глубине разряда.

Кроме того, некоторые из этих способов оказывают вредное действие, в частности, приводят к следующим нежелательным явлениям:

- увеличение внутреннего сопротивления аккумуляторной батареи (из-за использования определенных добавок или из-за разбавления электролита),

45 - уменьшение срока службы никелевого катода (из-за использования определенных добавок),

- механическая сложность системы (в случае использования циркуляции),

- увеличение объема и массы системы (из-за ухудшения удельных характеристик - энергоемкости на единицу массы и на единицу объема),

50 - увеличение стоимости (потеря экономического преимущества).

Главная инновация в этой области была предложена и описана в патентной заявке Франции №9900859, эта технология обеспечивает возможность повышения долговечности электрохимической системы при циклическом нагружении до нескольких сотен циклов в

широком диапазоне условий эксплуатации и значительного увеличения глубины разряда - благодаря применению средств, направленных на увеличение эффективности использования активного материала путем улучшения условий просачивания зарядов сквозь среду этого активного материала.

- 5 Предлагаемое изобретение основывается на полученных путем наблюдения данных о том, что недостаточный отвод электрических зарядов в среде активного материала способствует образованию, во время повторной зарядки, отложений металлического цинка на участках, которые представляют только ограниченную часть активной массы. Этот рост отложений металлического цинка, явление, которое приводит к хаотическим отложениям,
- 10 может привести к прорастанию дендритных образований сквозь сепараторы или к уплотнению отложений, и начинается с участков с ограниченной общей площадью, составляющей малую часть от всей площади поверхности анодного материала. Способ, описанный в вышеуказанном источнике, как утверждается, обеспечивает значительное подавление этого процесса, если, при увеличении количества участков образования
- 15 отложений, обеспечить для того же самого количества металлического цинка возможность отложения на намного большей площади по всей поверхности электрода.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления предлагаемого изобретения этот способ имеет своим результатом использование в среде цинкового анода двух или трех уровней отвода электрических зарядов, а именно:

- 20 - посредством главной сети отвода электрических зарядов, которой является опорная конструкция электродов, выполненная по типу "металлической пены" (сетчатая сотовидная структура),
- посредством вторичной сети отвода электрических зарядов, полученной путем диспергирования электропроводных и химически инертных керамических частиц в среде
- 25 аккумуляторной батареи,
- посредством возможной дополнительной третичной сети отвода электрических зарядов, полученной путем диспергирования висмута в среде анодной активной массы.

Существенный вклад в улучшение эксплуатационных характеристик никель-цинковых аккумуляторных батарей может внести также вводимая в среду цинкового анода при производстве таких аккумуляторных батарей "противополярная масса", которая может состоять из гидроксида никеля.

- 30 Целью предлагаемого изобретения является повышение долговечности цинкового электрода при циклическом нагружении путем предварительной обработки электропроводной керамики перед введением ее в качестве добавки в активную массу цинкового электрода, при этом целью указанной предварительной обработки является придание этому керамическому порошку дополнительной функции, состоящей в связывании цинкатов, которые образуются при разряде цинкового анода.

В публикации Си.Эф.Уиндиш и др. (C.F.Windish et al.) в источнике "Journal of the Electrochemical Society" ("Журнал электрохимического общества"), том 145, №4, страница 1211, 1988 год, описаны изменения, происходящие в полированных дисках нитрида титана (TiN), которые на 136 дней погружались в концентрированный раствор гидроксида калия.

- 45 На поверхности указанного материала имело место отложение соединений, идентифицированных как титанаты калия с небольшой степенью кристаллизации.
- 45 Как подчеркивается в патенте США №6106799, выданном на имя Джей. Лехто (J.Lehto), не всегда просто отличить титанаты от гидратированных оксидов титана, поскольку гидратированные оксиды титана можно считать аморфными или полукристаллическими формами титанатов.

Этим же автором отмечается, что титанаты и гидратированные оксиды титана обладают ионообменными свойствами, которые находят применение для обработки жидких промышленных отходов, содержащих радиоактивные ионы.

Кроме того, нитриды титана, особенно в виде порошков, не являются инертными по отношению к атмосферному кислороду - даже при комнатной температуре.

На поверхности зерен формируются некристаллизованные или слабо кристаллизованные оксинитриды титана и оксиды титана, которые могут быть идентифицированы путем анализа с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии XPS (аббревиатура от X-ray photoelectron spectroscopy - рентгеновская 5 fotoэлектронная спектроскопия).

С помощью рентгенографического анализа порошков нитрида титана (TiN) не всегда удается выявить присутствие оксида титана, но может наблюдаться модификация параметров нитридной решетки, соответствующая соединениям, субстехиометрическим по азоту.

10 Имеющиеся в продаже порошки нитрида титана (TiN) получены главным образом путем азотирования титана. Они всегда имеют дефицит азота в диапазоне от 0,5% до 2% относительно стехиометрического количества, которое составляет 22,62% по массе. Этот дефицит азота может быть еще больше - в тех случаях, когда порошки приготовлены такими способами, как азотирование диоксида титана с помощью аммиака, или синтез с 15 использованием самораспространяющейся термической реакции из оксида титана, галидов титана и т.д.

Оксинитриды титана имеют общую химическую формулу TiN_xO_y , где значения x и y варьируются от 0,01 до 0,99.

При низких содержаниях кислорода кристаллическая структура (которая является 20 кубической гранецентрированной) и соответствующие параметры оксинитридов титана фактически идентичны кристаллической структуре и параметрам нитрида титана, что затрудняет идентификацию этих соединений с помощью рентгенографического анализа. Оксинитриды титана имеют черный цвет, и, если нитрид титана (TiN) имеет золотистый цвет, то последующее окисление нитрида титана (TiN) приводит к изменению цвета от 25 бронзового к коричневому, а затем к черному.

Это свойство нитрида титана (TiN) используется для получения черных красителей взамен порошков угля, оксида железа, или диоксида марганца.

В литературе описаны различные способы получения оксинитридов титана, например:

- частичное восстановление диоксида титана с помощью аммиака,
- 30 - частичное окисление очень тонкого порошка нитрида титана (TiN),
- получение нитрида титана (TiN) с помощью плазменного разряда из тетрахлорида титана.

Процесс окисления порошков нитрида титана (TiN) сопровождается увеличением массы, и температура этого процесса сильно зависит от природы образцов. Тонкие порошки с 35 размерами частиц приблизительно 5 μm начинают окисляться при температуре около 350°C, в то время как более грубые порошки с размерами частиц приблизительно 50 μm начинают окисляться при температуре около 500°C (см. публикацию Пи. Лефорт и др. (P.Lefort et al.) в источнике "Journal of Less Common Metals" ("Журнал редких металлов"), №60, страница 11, 1978 год).

40 Продолжительная высокотемпературная обработка порошка нитрида титана (TiN) приводит к образованию оксида титана рутилового типа.

Основываясь на этой информации, авторы предлагаемого изобретения установили, что предварительная окислительная обработка порошков нитрида титана (TiN), использование которых в цинковом электроде описано в патентной заявке Франции №9900859, 45 способствует повышению долговечности такого электрода при циклическом нагружении - благодаря возросшей реакционной способности такого керамического порошка по отношению к электролиту, что способствует образованию гидратированных оксидов титана, которые могут самопроизвольно превращаться в частично кристаллизованные титанаты.

Таким образом, обеспечивается возможность придания керамическому порошку, 50 диспергированному в среде анодной массы, двух функций, которые имеют существенное значение для надлежащего функционирования цинкового электрода, а именно:

- функции электронной проводимости, которая способствует получению более однородного распределения образования металлического цинка в среде активной массы в

процессе последовательных операций зарядки аккумуляторной батареи, и

- функции связывания цинката, получающихся при окислении цинка при разряде аккумуляторной батареи благодаря образованию адсорбирующих соединений, полученных при предварительной обработке, которой был подвергнут порошок нитрида титана (TiN).

5 В результате такой предварительной обработки, которой подвергаются порошки нитрида титана (TiN), которые сами получены разными способами, обеспечивается возможность значительного ускорения процесса образования участков, связывающих цинката, появление которых обусловлено модификацией поверхности нитрида титана (TiN) в результате процесса, описанного в упоминавшейся выше публикации Уиндиш и др. Таким 10 образом, в результате такой предварительной обработки обеспечивается возможность получения, начиная прямо с первых циклов формирования цинкового электрода, однородного отложения металлического цинка - благодаря описанной выше второй функции, приданной керамическим порошкам. Получение максимально возможного однородного отложения металлического цинка в среде анода непосредственно от первых 15 циклов повторной зарядки имеет существенное значение для получения значительного увеличения долговечности электрохимических генераторов с цинковым анодом.

Согласно предлагаемому изобретению предварительная обработка керамического порошка оксидированием должна выполняться с недопущением образования значительного слоя оксида титана, который мог бы привести к излишнему понижению 20 электронной проводимости зерен, а кроме того, был бы абсолютно инертным по отношению к щелочной среде. Рабочие параметры этой предварительной обработки оксидированием зависят от природы и размера частиц используемого порошка нитрида титана (TiN). Чем меньше размер частиц, тем выше реакционная способность нитрида титана (TiN) по отношению к кислороду. В качестве добавки к активной массе цинковых 25 анодов предпочтительно использование порошков нитрида титана (TiN) с размером частиц существенно меньшим 10 μm .

Легче всего такую предварительную обработку керамического порошка оксидированием проводить в среде воздуха. Однако можно использовать также и среду чистого кислорода или среду смеси инертного газа и кислорода. В качестве инертного газа может быть 30 использован азот, гелий, или аргон. Содержание кислорода в такой смеси может составлять от 1% до 99%.

Давление газовой среды, в которой осуществляется предварительная обработка керамического порошка оксидированием, не имеет большого значения, и такая предварительная обработка может проводиться, например, при нормальном давлении (при 35 давлении окружающей среды) в случае, если этой средой является воздух, или же при слегка повышенном давлении в случае, если этой средой является кислород или газовые смеси, при этом упомянутое повышенное давление может составлять от 0,1 кПа до 5 кПа.

Продолжительность такой предварительной обработки керамического порошка оксидированием зависит главным образом от состава газовой среды, в которой она 40 выполняется (в частности, от содержания кислорода), температуры и размеров зерен.

Если такая предварительная обработка керамического порошка оксидированием выполняется в присутствии кислорода, например, в среде воздуха, при атмосферном давлении, то температура обработки находится в диапазоне от приблизительно 150°C до приблизительно 800°C, а продолжительность этой обработки составляет от 5 минут до 15 45 часов. При обработке тонких порошков нитрида титана (TiN) следует обеспечить такой режим, чтобы повышение температуры происходило постепенно - во избежание резкого окисления порошка из-за его возгорания.

Порошок нитрида титана (TiN), модифицированный в соответствии с технологией, предусматриваемой предлагаемым изобретением, то есть, полученный после 50 предварительной обработки оксидированием, не требует какого-либо особого обращения кроме того, которое рекомендуется в отношении порошков нитрида титана (TiN), получаемых разными способами, о которых говорилось выше.

В предпочтительных вариантах осуществления предлагаемого изобретения цинковый

анод изготовлен согласно технологии, описанной в патентных заявках Франции №9900859 и 0110488.

Следует заметить, что на этой стадии, согласно патентной заявке Франции №9900859, анод имеет две или даже три указываемых ниже сети отвода электрических зарядов, что проявляется в виде совокупностей участков потенциального кристаллообразования металлического цинка во время повторной зарядки (из этих сетей первая по значимости образована электропроводным керамическим порошком):

- сеть отвода электрических зарядов, обеспечиваемая опорной конструкцией электродов и в предпочтительных вариантах осуществления предлагаемого изобретения выполненная в виде сетчатой структуры типа металлической пены,
- сеть отвода электрических зарядов, образуемая электропроводными керамическими частицами, диспергированными в среде анодной массы,
- факультативная сеть отвода электрических зарядов, образуемая частицами висмута, диспергированными в среде анодной массы.

Кроме предварительно обработанных оксидированием частиц нитрида титана (TiN), которые здесь являются основой для создания электропроводной керамики и образуют главные электропроводные участки связывания цинкаторов, может быть также с пользой применено, как это описано в патентной заявке Франции №0110488, введение в анодную массу таких добавок, как титанаты щелочных или щелочноземельных металлов, а также смесей электропроводной керамики и титанатов, или же к активной массе, при этом количество добавки, в составе которой имеется по меньшей мере одно соединение алюминия, и/или кальция, и/или количество добавки, в составе которой имеется по меньшей мере одно соединение, которое при контакте с щелочным электролитом образует растворимые соединения алюминия, находится в диапазоне от приблизительно 1% до приблизительно 5% по массе относительно оксида цинка.

Добавки, содержащие в своем составе по меньшей мере одно растворимое соединение алюминия и/или кальция, могут вводиться также в электролит - в количестве от приблизительно 1% до приблизительно 5% по массе относительно оксида цинка.

Авторы предлагаемого изобретения установили, что емкость ионного обмена керамических частиц, подвергнутых предварительной обработке по предлагаемому изобретению, повышается при введении алюминийсодержащих или кальцийсодержащих добавок в различных формах в анодную активную массу или в электролит.

Представляет преимущество использование цинкового анода намазного или пластифицированного типа, который может быть изготовлен путем намазывания, нанесения покрытия или наполнения с помощью любых средств, в жидкой или твердой фазе, с использованием высокопористой трехмерной опорной конструкции, выполненной по типу "металлической пены" (сетчатая сотовидная структура), с применением намазки, содержащей, в частности, порошок нитрида титана (TiN), находящиеся в диспергированном состоянии керамические частицы, пластификатор и, факультативно, суспендирующий агент.

Ниже в качестве иллюстрации рассматривается один из предпочтительных вариантов осуществления предлагаемого изобретения, не налагающий ограничений на его объем, который позволяет оценить ценность предлагаемого изобретения.

Никель-цинковые аккумуляторные батареи изготавливаются с намазными или пластифицированными никелевыми катодами, располагаемыми внутри опорной конструкции из пенообразного никеля. Цинковые аноды изготавливаются путем намазки активной массы на опорную конструкцию из пенообразной меди, на которую с помощью электролитического осаждения нанесено свинцовое покрытие, пористость составляет 45 пор на дюйм или 18 пор на сантиметр. Плотность опорной конструкции составляет 450 г/м².

Для приготовления намазываемой активной массы для цинковых электродов используются следующие компоненты:

оксид цинка,

нитрид титана⁽¹⁾

15%(²)

титанат кальция	2,5%
оксид висмута	5% ⁽³⁾
гидроксид никеля	5% ⁽³⁾
пластификатор	политетрафторэтилен ⁽⁴⁾ PTFE (аббревиатура от poly tetrafluoroethylene - политетрафторэтилен),
сuspендирующий агент	вода.

5

Примечания:(1) средний размер частиц - приблизительно 1 μm ;

(2) по массе относительно активной массы;

(3) по массе относительно оксида цинка;

10 (4) этот компонент введен в виде 60%-ной водной суспензии, при этом концентрация политетрафторэтилена такова, что его содержание составляет 4% по массе относительно оксида цинка.

Порошок нитрида титана (TiN), использованный для электродов типа А, представляет собой коммерческий продукт. Для электродов типа В был взят порошок нитрида титана (TiN), идентичный порошку, использованному для электродов типа А, который был дополнительно подвергнут предварительной обработке оксидированием по предлагаемому изобретению, продолжительность этой обработки составляла 30 минут, температура 250°C.

20 Твердые частицы, составляющие активную массу для всех изготавляемых анодов, перед добавлением к воде подвергались полному перемешиванию - для обеспечения по возможности более однородной смеси.

В качестве электролита использовался раствор гидроксида калия (KOH) в концентрации 5 Н. Он насыщен цинкатами и содержит гидроксид лития (LiOH) в концентрации 10 г/л.

25 После введения в полости металлической опорной конструкции, первоначальная толщина которой составляет 2 мм, активная масса высушивалась, а получившийся цинковый анод подвергался прессованию с помощью уплотнительного пресса под давлением 80 кГ/см². В результате прессования толщина электрода уменьшилась до 0,8 мм.

30 В качестве электролита использовался раствор гидроксида калия (KOH) в концентрации 5 Н. Он насыщен цинкатами и содержит гидроксид лития (LiOH) в концентрации 10 г/л.

Открытые узлы никель-цинковой аккумуляторной батареи получались соединением двух никелевых катодов с одним цинковым анодом, таким образом что последний определяет емкость аккумуляторной батареи, и ее характеристики могут быть проверены тестированием.

35 Между электродами противоположной полярности используются два сепаратора. Один из сепараторов представляет собой микропористую мембрану, такую как выпускаемая на рынок под товарным знаком "Celgard" компанией "Хоэшт Селанез" (Hoeschst Celanese). Другой сепаратор выполнен из нетканого полиамида или полипропилена, например, такого как выпускаемый на рынок под товарным знаком "FS 2115" компанией "Карл Фрайденберг" (Carl Freudenberg).

40 Изготовленные таким образом аккумуляторные батареи подвергались длительным испытаниям в режиме циклической нагрузки в соответствии с методикой, установленной соответствующими стандартами. Характеристики испытательного цикла заряд-разряд, при фиксированном токе, следующие: режим C/4 (заряд и разряд по четыре часа, ток соответствует одной четвертой номинальной емкости элемента) с глубиной разряда приблизительно 80%; при этом через каждые десять циклов выполняется один цикл с полным разрядом (100%).

45 Электроды типа А удерживали более 80% их номинальной емкости в течение количества циклов от 300 до 400, в зависимости от конкретного электрода, после чего их емкость начинает уменьшаться очень быстро.

50 Электроды типа В удерживали более 80% их номинальной емкости в течение количества циклов более 1000, при этом достигнут результат, когда их емкость остается выше 70% от номинальной в течение более чем 1500 циклов. Циклические испытания электродов

этого типа прекращались после 2000 циклов, при этом не наблюдалось резкого уменьшения их емкости.

Таким образом, было показано, что для целей предлагаемого изобретения высокие уровни эксплуатационных характеристик, достигаемые при введении в состав анодной 5 массы в качестве добавок электропроводных керамических порошков, в значительной степени повышаются, если частицы нитрида титана (TIN) подвергаются предварительной обработке оксидированием, при этом указанная предварительная обработка выполняется при повышенной температуре в присутствии кислорода и имеет своим результатом образование на поверхности керамических частиц оксидов титана и оксинитридов титана.

10 При контакте со щелочным электролитом электрохимического генератора с цинковым анодом вышеупомянутые оксиды титана и оксинитриды титана могут, в свою очередь, претерпеть преобразование в частично кристаллизованные титанаты с образованием, таким образом, участков, связывающих цинкаты, и приданием керамическим частицам их второй функции - связывания цинкатов в месте их образования (при окислении 15 металлического цинка при разряде).

Эта функция керамических частиц является дополнительной к их первичной функции как проводников электронов, которая способствует восстановлению цинкатов на месте до металлического цинка при зарядке электрохимического генератора.

20 Такая двойная функция керамических частиц, подвергнутых предварительной обработке оксидированием по предлагаемому изобретению, позволяет на долгое время предотвратить возникновение на цинковом аноде морфологических изменений, которые обычно наблюдаются у известных аккумуляторных батарей и приводят к сокращению срока их службы.

25 Предлагаемое изобретение, без ограничения его объема, может быть осуществлено в отношении некоторых или всех добавок или режимов зарядки, описанных в литературе и применяемых к аккумуляторным батареям, в которых используются цинковые электроды.

30 Разумеется, как должно быть очевидно из вышеизложенного, предлагаемое изобретение не ограничено конкретными вариантами осуществления, которые описаны выше в качестве примера. Предлагаемое изобретение не ограничено примерами его осуществления, а включает все возможные варианты его осуществления.

Формула изобретения

1. Цинковый анод для щелочного вторичного электрохимического генератора, содержащий в своей активной массе добавку, представляющую собой электропроводный 35 керамический порошок с высокодисперсными частицами нитрида титана, отличающийся тем, что электропроводный керамический порошок с высокодисперсными частицами нитрида титана подвергают перед введением в активную массу указанного электрода предварительной обработке оксидированием при температуре от 150 до 800°C.

2. Цинковый анод по п.1, отличающийся тем, что размер частиц нитрида титана 40 существенно меньше 10 мкм.

3. Цинковый анод по п.1 или 2, отличающийся тем, что предварительная обработка оксидированием проведена в присутствии чистого кислорода.

4. Цинковый анод по п.1 или 2, отличающийся тем, что предварительная обработка оксидированием проведена в среде воздуха.

5. Цинковый анод по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что предварительная обработка оксидированием проведена в течение периода времени от 5 мин до 15 ч.

6. Цинковый анод по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что нитрид титана получен азотированием титана.

7. Цинковый анод для щелочного вторичного электрохимического генератора по любому 50 из пп.1-5, отличающийся тем, что нитрид титана получен азотированием диоксида титана.

8. Цинковый анод по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что нитрид титана получен с использованием самораспространяющейся термической реакции из оксида титана или галидов титана.

Приоритет пп.1-8 от 30.07.2002 установлен по заявке FR № 0209644.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50