

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51 363

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40 c, 5/00

Zgłoszono: 15.VI.1965 (P 109 569)

MKP C 22 d

Pierwszeństwo: _____

UKD

Opublikowano: 14.IV.1966

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Jan Przyluski, mgr inż. Kazimierz
Juszczyk

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania stopów nikiel-cynk w postaci proszku o wysokim stopniu dyspersji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania stopów nikiel-cynk w postaci proszku o wysokim stopniu dyspersji. Proszki stopów nikiel-cynk o wysokim stopniu dyspersji stosowane są w szeregu gałęziach przemysłu chemicznego jako katalizatory oraz jako tworzywo konstrukcyjne do wyrobu wysoko aktywnych elektrod stosowanych w ogniwach paliwowych i akumulatorach.

Dotychczas stopy tego typu otrzymywane są na drodze termicznej przez bezpośrednie stapianie niklu z cynkiem w wymaganych proporcjach. Następnie stopy takie poddaje się rozdrobnieniu dowolnymi metodami najczęściej metodami mechanicznymi lub przy pomocy ultradźwięków. Stosowane dotychczas metody powodują często zanieczyszczenie otrzymywanych proszków, są pracochłonne i wymagają skomplikowanych i kosztownych urządzeń.

Sposób według wynalazku polega na elektrolitycznym wydzielaniu proszków będących mieszaniną proszku niklu i cynku oraz stopu nikiel-cynk z wodnych roztworów soli prostych i kompleksowych tych metali w obecności substancji powierzchniowo-czynnych jak i bez nich.

Najkorzystniej poddawać elektrolizie mieszaniny zawierające tlenek cynku, chlorek cynku lub siarczan cynku w ilości od 0,1 do 0,5 mola, chlorek niklu lub siarczan niklu w ilości od 0,1 do 0,5 mola, glicynę w ilości od 0,25 do 1 mola, chlorek lub siarczan amonu, potasu lub sodu w ilościach od 1 do 4 moli.

2

Całość mieszaniny dopełnia się wodą do objętości 1 litra. Jest to roztwór katodowy. Jako roztwór anodowy stosuje się dwumolowe roztwory odpowiednio chlorku lub siarczanu amonu, potasu lub sodu. Elektrolizę prowadzi się w naczyniu wykonanym z materiału, który nie reaguje ani z substratami reakcji ani z otrzymanymi w jej wyniku produktami, najkorzystniej w naczyniu szklanym. Przestrzeń katodową od anodowej oddziela się przegrodą półprzepuszczalną najkorzystniej z materiałów ceramicznych. Katodę wykonuje się w kształcie walca, kuli lub prostopadłościanu ze stali kwasoodpornej, z niklu lub z cynku, a anodę z prętów grafitowych.

Elektrolizę najkorzystniej prowadzi się w temperaturze 20—40°C prądem stałym o gęstości katodowej od 10 do 50 A/dcm². W wyniku prowadzonego procesu otrzymuje się proszek metaliczny o składzie od 16 do 45% wagowych niklu a resztę do 100% stanowi cynk. Granulacja proszku uzyskiwanego tą metodą mieści się w zakresie od 1 do 100 mikronów, stopień dyspersji oraz zawartość niklu w proszku można zwiększyć stosując dodatki organiczne takie jak pirydyna, jodek czterowartościowy w ilości od 0,001 do 0,1 mola na litr roztworu poddawanego elektrolizie powinno zawierać się w granicach od 3,5 do 8 jednostek pH.

Sposób otrzymywania proszków metodą według wynalazku wyjaśniono na podanych niżej przykładach:

Przykład I. Do naczynia reakcyjnego o pojemności 3 litry z rozdzieloną przestrzenią anodo-

wą od katodowej przy pomocy półprzepuszczalnej przegrody ceramicznej w kształcie walca o pojemności około 1,5 litra załadowano 0,0625 mola chlorku cynku, 0,250 mola chlorku niklu, 3,5 moli chlorku potasowego, 1 mola glicyny, całość dopełniono wodą destylowaną do objętości 1 litra. Roztwór służy jako katolit. Anolitem był dwumolowy roztwór chlorku potasowego. Elektrolizę prowadzono prądem stałym o gęstości katodowej 30 A/dcm² w temperaturze 20–25°C przy pH roztworu od 5 do 5,9. Jako katodę stosowano pręt wykonany ze stali kwasoodpornej, anodę stanowiło 10 prętów grafitowych symetrycznie rozmieszczonych w stosunku do katody. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano proszek metaliczny o składzie 41,05% wagowych niklu i 58,90% wagowych cynku z wydajnością prądową 30%. Elektrode pokrytą proszkiem wielokrotnie przemywano wodą, alkoholem i eterem oraz suszono w temperaturze około 100°C, następnie proszek usuwano mechanicznie.

Przykład II. Do naczynia reakcyjnego o pojemności 3 litry z rozdzieloną przestrzenią anodową od katodowej przy pomocy przegrody ceramicznej w kształcie walca o pojemności około 1,5 litra załadowano 0,0625 mola chlorku cynku, 0,250 mola chlorku niklu, 2 mole chlorku potasowego, 0,875 mola glicyny oraz 0,1 mola pirydyny, całość dopełniono wodą destylowaną do objętości 1 litra. Roztwór ten służył jako katolit. Anolitem był wodny roztwór dwumolowego chlorku potasowego. Elektrolizę prowadzono prądem stałym o gęstości katodowej 20 A/dcm² w temperaturze 20–25°C przy pH roztworu od 5,1 do 6,2 jednostek pH. Jako katodę stosowano pręt ze stali kwasoodpornej, anodę stanowiło 10 prętów grafitowych symetrycznie rozmieszczonych w stosunku do katody. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano proszek metaliczny o składzie 36,5% wagowych niklu i 63,5% wagowych cynku z wydajnością prądową około 30%. Elektrode pokrytą proszkiem wielokrotnie przemywano wodą, alkoholem i eterem oraz suszono w temperaturze około 100°C. Proszek usuwano mechanicznie.

Przykład III. Do naczynia reakcyjnego o pojemności 3 litrów z rozdzieloną przestrzenią anodową od katodowej przy pomocy przegrody ceramicznej w kształcie walca o pojemności około 1,5 litra załadowano 0,0625 mola chlorku cynku, 0,250 mola chlorku niklu, 2 mole chlorku sodowego, 1 mol glicyny całość dopełniono wodą destylowaną do objętości 1 litra. Roztwór ten służył jako katolit. Anolitem był wodny roztwór dwumolowy chlorku sodowego. Elektrolizę prowadzono prądem stałym o gęstości katodowej 30 A/dcm² w temperaturze 20–25°C przy pH roztworu od 4,2 do 5,5. Jako katodę stosowano pręt ze stali nierdzewnej, anodę stanowiło 10 prętów grafitowych symetrycznie rozmieszczonych w stosunku do katody. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano proszek metaliczny o składzie 40% wagowych niklu, 60% wagowych cynku z wydajnością prądową około 40%. Elektrode pokrytą proszkiem wielokrotnie przemywano wodą, alkoholem i eterem oraz suszono w temperaturze około 100°C, a następnie mechanicznie usuwano proszek.

Przykład IV. Do naczynia reakcyjnego o pojemności około 3 litry z rozdzieloną przestrzenią anodową od katodowej przy pomocy przegrody ceramicznej w kształcie walca o pojemności około 1,5 litra załadowano 0,0625 mola siarczanu cynku, 0,250 mola siarczanu niklu, 1 mol siarczanu potasu, 1 mol glicyny. Całość dopełniono wodą destylowaną do objętości 1 litra. Roztwór ten służył jako katolit. Anolitem był 1 molowy roztwór siarczanu potasowego. Elektrolizę prowadzono prądem stałym o gęstości katodowej 30 A/dcm² w temperaturze 25–30°C przy pH roztworu od 4,1 do 5. Jako katodę stosowano pręt wykonany ze stali kwasoodpornej. Anodę stanowiło 10 prętów grafitowych symetrycznie rozmieszczonych w stosunku do katody. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano proszek metaliczny o składzie 23% wagowe niklu i 77% wagowych cynku z wydajnością prądową około 50%. Elektrode pokrytą proszkiem, który częściowo samorzutnie odpadał od elektrody, wielokrotnie przemywano wodą, alkoholem i eterem oraz suszono w temperaturze 100°C a następnie proszek usuwano mechanicznie.

Gęstość katodową w każdym z podanych przykładów obliczano w stosunku do geometrycznej powierzchni katody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania stopu nikiel-cynk w postaci proszku o wysokim stopniu dyspersji, **znamienny tym**, że w naczyniu wykonanym z materiału który nie wchodzi w reakcję chemiczną ani z substratami ani z produktami procesu, najkorzystniej w naczyniu szklanym z przestrzeniami anodową i katodową rozdzielonymi przy pomocy przegrody półprzepuszczalnej najkorzystniej ceramicznej poddaje się elektrolizie prądem stałym o gęstości katodowej od 10–50 A/dcm² liczonej w stosunku do geometrycznej powierzchni katody, mieszaninę soli prostych lub kompleksowych chlorku lub siarczanu niklu i cynku oraz chlorku lub siarczanu amonu potasu lub sodu i glicyny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces elektrolizy prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, najkorzystniej od 20 do 35°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces elektrolizy prowadzi się przy ustalonym pH roztworu, najkorzystniej przy pH od 3,5 do 8.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do procesu elektrolizy stosuje się wodne roztwory soli niklu i soli cynku z dodatkiem substancji organicznych o własnościach buforujących, jak aminokwasy, najkorzystniej glicyny w ilości od 0,25 do 1 mola na litr oraz substancji powierzchniowo czynnych najkorzystniej pirydyny lub jodku czterometyloamoniowego w ilości od 0,001 do 0,1 mola na litr.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katodę wykonaną ze stali kwasoodpornej, z niklu lub z cynku w kształcie walca, kuli lub prostopadłościanu a anody wykonane z prętów grafitowych i najkorzystniej rozmieszczone symetrycznie w stosunku do katody.