

(19)



(10) **LT 3291 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **3291**

(51) Int.Cl.⁵: **C25B 11/00,**
C25B 11/04

(21) Paraiškos numeris: **IP619**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 06 04**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 12 27**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 06 26**

(60) SU duomenys: **SU 4613667, 1989 03 14**

(31,32,33) Prioritetas: **703/88, 1988 03 15, AT**

(72) Išradėjas:
Karl-Heinz Steininger, AT

(73) Patento savininkas:
Karl-Heinz Steininger, Prabachweg 12, A-8301 Lassnitzhohe, AT

(74) Patentinis patikėtinis:
Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Elektrolite poliarizuojamas elektrodas

(57) Referatas:

Elektrolite poliarizuojamas elektrodas, sudarytas iš aukšto elektrinio laidumo laidininko (1), pageidautina iš metalo arba anglies, padengto vidiniu sluoksniu (2) iš laidžios elektros srovei polimerinės medžiagos, pasižyminčios dideliu atsparumu elektrolito poveikiui ir išlaikančios savo uždara struktūrą elektrodo darbo metu ir tuo būdu apsaugančios laidininką nuo elektrocheminio ir cheminio poveikio. Elektrodo vidinį polimerinį sluoksnį (2) juosia išorinis sluoksnis (3) iš laidžios elektros srovei polimerinės medžiagos, kuri elektrocheminių procesų poveikyje netenka savo uždaros struktūros ir išbrinksta. Tuo būdu, didėjant jo poringumui, didėja ir elektrodo aktyvus darbinis paviršius.

Išradimas priskiriamas elektrolite poliarizuojamiems elektrodams, sudarytiems iš aukšto elektrinio laidumo laidininko, pageidautina iš metalo arba anglies, padengto laidžios polimerinės medžiagos sluoksniu.

5

Šio tipo elektrodai yra žinomi ir naudojami, realizuojant įvairius elektrocheminius procesus, pavyzdžiui, junginių sintezę, elektrolizę, energijos kaupimą galvaniniuose elementuose, detektavimą, prieškorozinę apsaugą ir t. t.

10

Paprastai yra keliamas reikalavimas, kad elektrodai elektrolituose per apibrėžtą minimalų elektrodo darbo laiką užtikrintų minimalų srovės tankį, išreikštą mA/cm^2 . Be to, per apibrėžtą minimalų elektrodo darbo laiką turi būti užtikrinta minimali elektros energijos apykaita, išreikšta $\text{mA} \cdot \text{val}/\text{cm}^2$.

15

Tinkamos šių dydžių reikšmės tam tikriems elektrolitams pasiekiamos, parenkant tinkamas medžiagas. Be to, yra svarbu sumažinti šių medžiagų sąnaudas. Siekiant sumažinti sąnaudas, šiuo metu daugelyje sričių naudojami elektrodai, kuriuos sudaro aukšto elektrinio laidumo laidininkai, pageidautina iš metalo arba anglies, padengti polimero sluoksniu, kuris dėl jame esančių papildomų medžiagų yra laidus elektros srovei.

20

25

Kadangi daugeliu atvejų šiems elektrodams būdingas per mažas polimerinio sluoksnio aktyvus paviršius, kas sąlygoja nepakankamą srovės tankį ir mažą elektros energijos apykaitą per apibrėžtą elektrodo darbo laiką, buvo siūloma gerinti polimerinio sluoksnio paviršių, keičiant jo konfiguraciją, pavyzdžiui, jį šiurkštinant, arba dengiant papildomu aktyviu sluoksniu, kuris surišamas nedideliu kiekiu rišančių priemonių ir kuris turi daug laidžių elektros srovei komponentų, t.y. kuriame elektrodo aktyvus paviršius didinamas adhezinių

30

35

savybių sąskaita. Vis dėlto šių, jau žinomų, elektrodų pagalba nepasiekta patenkinamų rezultatų.

Šio išradimo tikslas - sukurti stabilų aukšto aktyvumo
 5 elektrodą elektrocheminiams tikslams, kuris, esant mažoms medžiagų sąnaudoms, per apibrėžtą elektrodo darbo laiką užtikrintų minimalų srovės tankį ir reikiamą elektros energijos apykaitą. Sprendžiant šį
 10 uždavinį, išradime siūloma formuoti elektrodo apvalkalą mažiausiai iš dviejų sluoksnių: vidinio sluoksnio, betarpiškai priglundusio prie aukšto elektrinio laidumo laidininko iš atsparios elektrolito poveikiui polimerinės medžiagos, ir išorinio sluoksnio, betarpiškai
 15 kontaktuojančio su elektrolitu, iš polimerinės medžiagos, keičiančios savo struktūrą elektrolito poveikyje. Pageidautina, kad elektrolite išorinis sluoksnis taptų poringu, didėtų jo tūris ir paviršius. Tokiuose elektroduose vidinis sluoksnis nepatiria struktūros pakitimų elektrocheminių ir cheminių procesų
 20 poveikyje. Tuo būdu šis sluoksnis apsaugo nuo šių poveikių aukšto elektrinio laidumo laidininką. Be to, išlieka kontaktas su išoriniu sluoksniu, kuris keičia savo struktūrą (išbrinksta) elektrocheminių ir cheminių procesų poveikyje. Išbrinkus išoriniam sluoksniui,
 25 didėja efektyvus elektrodo paviršius. Šių procesų pasėkoje elektrode didėja elektrocheminė elektros energijos apykaita.

Tuo būdu, pagal išradimą, elektrodas turi du
 30 sluoksnius: vidinį ir išorinį. Galima taip pat numatyti atvejus, kai tarp šių dviejų sluoksnių yra papildomi sluoksniai iš laidžių elektros srovei medžiagų.

Pagal išradimą sukurtus elektrodus galima taikyti,
 35 pavyzdžiui, elektrocheminiuose ir elektrokinetiniuose methoduose (elektrolizėje, elektroforezėje, elektro-

osmose), be to juos galima naudoti kaip jautrius elementus ir apsaugant metalus nuo korozijos.

5 Elektrodo pagal išradimą gali poliarizuotis įtampos, reikalingos vieno ar kito jo panaudojimo atveju, poveikyje, o taip pat tais atvejais, kai prijungtoji įtampa viršija teorinę elektrolizės įtampą 1,23 V arba yra šios įtampos kartotinis dydis.

10 Pageidautina, kad vidinis sluoksnis būtų gerai prigludęs prie aukšto elektrinio laidumo laidininko. Tokiu būdu laidininkas apsaugomas nuo cheminio ir elektrocheminio poveikio.

15 Pageidautina, kad vidinį sluoksnį sudarytų mažiausiai vienas dažniausiai nepolinis polimeras, į kurį gali būti įmaišoma tam tikra dalis polinio polimero, o išorinį sluoksnį sudarytų mažiausiai vienas, dažniausiai polinis polimeras, į kurį gali būti įmaišoma tam
20 tikra dalis nepolinio polimero. Pageidautina, kad vidinio sluoksnio komponente būtų polietilenas, polipropilenas arba jų mišinys. Pageidautina, kad vidinio sluoksnio komponente būtų etilenvinilacetatas, kietas arba minkštas polivinilchloridas, akrilonitril-
25 butedien-stirol-terpolimeras, halogeniniai elastomerai arba jų mišiniai.

Priedų, kurių pagalba pasiekiamas reikiamas polimerinės medžiagos laidumas, kiekiai parenkami tokiu būdu, kad
30 polimerinis sluoksnis būtų atsparus oksidacijai ir anijonų tarpsluoksninei apykaitai, be to, elektrolizės procese polimerinis sluoksnis turi likti laidus.

Šiais priedais gali būti ir metalo dalelės, tačiau jų
35 naudojimas nepageidautinas jau vien dėl jų brangumo. Dėl to pageidautina, kad į abu polimerinius sluoksnius būtų įmaišoma suodžių, grafito miltelių, anglies

pluošto, grafito pluošto arba šių medžiagų mišinių. Reikiamą elektrinį laidumą galima pasiekti, į abu sluoksnius įmaišant laidžių elektros srovei polimerų.

- 5 Sluoksnių sudėtis, t.y. laidžių komponentų ir nelaidžių arba mažai laidžių elektros srovei komponentų santykis parenkamas taip, kad abiejų sluoksnių santykinė varža būtų 1-1000omų/cm. Tai pasiekama, pagal išradimą, įmaišant į polimerus, sudarančius
10 polimerinius sluoksnius, 5-70 %, pageidautina apie 20 tūrio procentų, laidžių priedų.

- Aukšto elektrinio laidumo laidininkas pagamintas, pageidautina, iš metalo arba anglies, gali turėti
15 skritulio formos skerspjūvį, tačiau jis gali būti ir plokščios formos. Šiuo atveju pageidautina, kad elektrodo laidininkas būtų tinklelis, pageidautina valcuoto metalo tinklelis, arba audeklas. Taip pat svarbu, kad kontaktuojančio paviršiaus plotas būtų
20 maksimalus. Laidininko skerspjūvis turi atitikti elektros srovės reikšmę.

- Elektrodo pagal išradimą gamyba žymiai palengvinama, jeigu aukšto elektrinio laidumo laidininkas dengiamas
25 dviem polimeriniais sluoksniais, naudojant ekstruzijos, liejimo slegiant arba karšto presavimo technologinius procesus. Šiuo atveju elektrodo pagal išradimą gamybai tinka žinoma plastmasių apdorojimo technologinė įranga. Sumaišius plastmasės komponentes ir homogenizavus
30 plastmasę, ją galima granuluoti, o gautas granules naudoti kaip tarpinį produktą arba galima tiesiogiai iš jos formuoti gaminį.

- Optimalūs rezultatai gaunami tuomet, kai abiejų
35 polimerinių sluoksnių storiai yra 0,2-5 mm.

Elektrodai pagal išradimą gali būti gaminami bet kokio ilgio juostos formos. Jie taip pat gali būti plokšti ir bipoliniai.

5 Išradimą schematiškai iliustruoja brėžiniai.

1 pav. vaizduoja erdvinį cilindro formos elektrodo, kurio aukšto elektrinio laidumo laidininko skerspjūvis yra skritulys, vaizdą.

10

2 pav. yra duota elektrodo, pavaizduoto 1 pav., modifikacija, kurios darbinis paviršius yra didesnis.

15

3 pav. vaizduoja plokščios formos elektrodą, kuriame polimeriniai sluoksniai tėra vienoje plokščio aukšto elektrinio laidumo laidininko pusėje.

20

4 pav. duotas plokštės formos elektrodas, kuriame polimeriniai sluoksniai iš visų pusių dengia laidininką.

25

5 pav. duotas tuščiavidurio cilindrinio elektrodo, kuriame aukšto elektrinio laidumo laidininkas iš abiejų pusių yra padengtas polimeriniais sluoksniais, vaizdas.

30

Elektrodą pagal išradimą sudaro aukšto elektrinio laidumo laidininkas 1 iš metalo arba anglies, kuri juosia vidinis sluoksnis 2 iš laidžios polimerinės medžiagos, ir išorinis sluoksnis 3 iš laidžios polimerinės medžiagos, kurios paviršius 4 yra efektyvus elektrodo darbinis paviršius. Polimerinių sluoksnių 2, 3 elektrinis laidumas yra pasiekiamas, įmaišant į juos suodžių, grafito miltelių, anglies arba grafito pluošto, arba šių medžiagų mišinių. Be to, galima įmaišyti ir laidžių elektros srovei polimerų.

35

Vidinis sluoksnis 2, juosiantis aukšto elektrinio laidumo laidininką 1, sudarytas iš daugiausia nepolinės polimerinės medžiagos, kuri elektrocheminių procesų poveikyje išlaiko savo struktūrą ir tankį ir tuo pačiu apsaugo aukšto elektrinio laidumo laidininką 1 nuo elektrocheminio ir cheminio poveikio, kartu elektriškai jungdama laidininką 1 su išoriniu sluoksniu 3.

Skirtingai nuo vidinio sluoksnio, išorinį sluoksnį sudaro daugiausia polinė medžiaga, kuri, veikiant elektrocheminiams procesams paviršiuje 4, keičia savo uždara struktūrą ir plečiasi, tapdama poringa. Tuo būdu didėja efektyvus vidinis ir išorinis paviršiai, kas didina elektrocheminės elektros energijos apykaitą elektrode.

Elektrodas, pavaizduotas 2 pav., skiriasi nuo pavaizduoto 1 pav. tuo, kad jame yra iškilumai 3. Taip padidinamas efektyvus elektrodo darbinis paviršius.

3 pav. pavaizduotas plokštės formos elektrodas, kurį sudaro tinklelio arba audeklo pavidalo aukšto laidumo laidininkas 1, tik iš vienos pusės padengtas sluoksniais 2, 3.

4 pav. pateiktas variantas, kurio atveju plokščias aukšto elektrinio laidumo laidininkas iš abiejų pusių dengiamas sluoksniais 2, 3. Kaip ir 1, 2 pav. pavaizduotais atvejais, visas laidininkas yra polimerų apvalkale.

5 pav. pavaizduotas tuščiavidurio cilindro formos elektrodas. Šiuo atveju cilindro formos aukšto elektrinio laidumo laidininkas 1 iš abiejų pusių apsuptas cilindriniais polimerinių medžiagų sluoksniais 2, 3; tuo būdu jis visas yra polimerų apvalkale.

Elektrolitas šiuo atveju kontaktuoja su išoriniu elektrodo paviršiumi 4'. Be to, užpildydamas vidinį cilindrinio elektrodo turį 6, elektrolitas kontaktuoja ir su vidiniu elektrodo paviršiumi 4''.

5

Žemiau, remiantis pavyzdžiais, palyginami žinomi ir pagal išradimą pagaminti elektrodai. Elektrodo stabilumas buvo tikrinamas elektrolize NaCl (5 %) elektrolite galvanostatinėmis sąlygomis (pastovios srovės tankis 1 mA/cm^2). Po 50 valandų buvo užrašomos srovės ir įtampos reikšmės, atsižvelgus arba neatsižvelgus į ominių įtampos kritimą.

10

Elektrodo pagal išradimą išorinio sluoksnio gamybai skirtas etilvinilacetato kopolimeras ir 25 % suodžių mišinys buvo ekstruderyje plastifikuojamas ir granuliuojamas.

15

Išoriniam sluoksniui skirtas žemo spaudimo polietileno ir suodžių mišinys tap pat buvo granuliuojamas ekstruderyje.

20

Po to varinis aukšto laidumo laidininkas buvo dengiamas, naudojant nepertraukiamą ekstruzijos procesą, vidiniu 1,5 mm storio sluoksniu. Tas pats procesas buvo naudojamas ir sekančiame etape, dengiant vidinį sluoksnį išoriniu 2 mm sluoksniu.

25

Palyginamaisiais elektrodais buvo tos pačios formos viensluoksniai elektrodai. Pirmasis palyginamasis elektrodas buvo pagamintas iš varinio laidininko, dengto vieninteliu polimeriniu sluoksniu iš tos pačios medžiagos, kaip ir sukurto pagal išradimą elektrodo išorinis polimerinis sluoksnis. Antrasis palyginamasis elektrodas buvo gaminamas analogiškai, tačiau laidus polimerinis sluoksnis buvo pagamintas iš tos pačios

30

35

medžiagos, kaip ir sukurto pagal išradimą elektrodo vidinis sluoksnis.

5 Palyginamieji elektrodai buvo nardinami į elektrolitą, po to prie jų buvo prijungiama įtampa. Bandymų duomenys buvo registruojami analogiškai, kaip ir elektrodų pagal išradimą atveju.

Lentelėje pateikti elektrodų bandymų duomenys.

10

Elektrodo pagal išradimą

	Suma mA.val/cm ²	Įtampa etaloninio elektrodo (Ag/AgCl) atžvilgiu, V	R omai	Pastebėjimai
1	0	5,5	600	Vizualiai nesikeičia
2	100	3,8	320	Nedidelis paviršiaus šiurkštėjimas
3	200	3,2	270	Išbrinkimas ir žymus aktyvaus paviršiaus šiurkštėjimas
4	300	3,2	275	Kaip ir 3 pav.
5	460	3,2	280	Dar didesnis išbrinkimas, tūrio padvigubėjimas
6	500	3,3	280	Kaip ir 5 pav.
7	600	3,3	280	Kaip ir 5 pav.
8	700	3,3	290	Kaip ir 5 pav.
9	800	3,5	310	Kaip ir 5 pav.
10	900	4,0	390	Nedidelis vario kiekis tirpale
11	1000	6,2	580	Bandymo nutraukimas, grandinės nutraukimas

Elektrodas pagal išradimą elektrolizės metu buvo anodas. Tos pačios konstrukcijos katodas visų bandymų metu nekeitė nei savo charakteristikų, nei išorinio
5 vaizdo.

Pirmasis palyginamasis elektrodas

	Suma mA.val/cm ²	Įtampa etaloninio elektrodo (Ag/AgCl) atžvilgiu, V	R ohmai	Pastebėjimai
1	0	5,4	590	Vizualiai nesikeičia
2	100	3,9	330	Nedidelis paviršiaus šiurkštėjimas
3	200	3,3	280	Išbrinkimas ir žymus paviršiaus šiurkštėjimas
4	300	3,2	275	Kaip ir 3 pav.
5	400	5,0	490	Nežymus vario kiekis tirpale
6	500	7,9	800	Bandymo nutraukimas, grandinės nutraukimas

10 Antrasis palyginamasis elektrodas

	Suma mA.val/cm ²	Įtampa etaloninio elektrodo (Ag/AgCl) atžvilgiu, V	R ohmai	Pastebėjimai
1	0	5,6	610	Vizualiai nesikeičia
2	100	4,8	430	Nedidelis paviršiaus šiurkštėjimas
3	200	4	450	Kaip ir 2 pav.
4	300	6,2	700	Kaip ir 2 pav.
5	400	18	3200	Bandymas nutraukiamas, paviršius neaktyvus

Palyginamieji elektrodai taip pat buvo anodais.

5 Bandymų metu buvo stebėtas nežymus tos pačios
konstrukcijos katodų ominės varžos ir darbinio
potencialo didėjimas.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Elektrodas, skirtas elektrocheminiams procesams, sudarytas iš didelio elektrinio laidumo laidininko, kurio išorėje yra apvalkalas iš polimerinės medžiagos, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo apvalkalas yra pagamintas iš mažiausiai dviejų sluoksnių: vidinio, prigludusio prie laidininko sluoksnio, padaryto iš stabilaus elektrolito atžvilgiu polimero, ir išorinio sluoksnio, kontaktuojančio su elektrolitu, padaryto iš nestabilaus elektrolito atžvilgiu polimero.
2. Elektrodas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo vidinis sluoksnis glaudžiai apgaubia laidininką.
3. Elektrodas pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo vidinis sluoksnis pagamintas iš nepolinės polimerinės medžiagos.
4. Elektrodas pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo išorinis sluoksnis pagamintas iš polinės polimerinės medžiagos.
5. Elektrodas pagal 1-4 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apvalkalo polimerinėje medžiagoje yra dar ir laisvosios anglies tipo medžiagos.
6. Elektrodas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apvalkalo polimerinėje medžiagoje yra 25% laisvosios anglies tipo medžiagos.
7. Elektrodas pagal 1-6 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad laidininkas yra cilindro formos.

8. Elektrodas pagal 1-6 punktus, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad laidininkas yra plokščias ir padarytas
iš metalinio tinklelio arba audinio.

- 5 9. Elektrodas pagal 1-8 punktus, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad apvalkalo vidinis sluoksnis yra 1-3 mm
storio, o išorinis sluoksnis - 2-4 mm storio.

