

Сатаев М.С., Есимова А.М., Қошқарбаева Ш.Т., Рысбаева С., Тасбалтаева А.Б.

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті

ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШ МЫС ФОСФОР ҚАБЫҚШАСЫН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ СІЛТІЛІ
АККУМУЛЯТОРЛАРДЫҢ ОКСИДТІ - НИКЕЛЬДІ
ЭЛЕКТРОДТАРЫН АЛУ

Андатпа

Біздің ұсынып отырған әдісіміз органикалық құрылымды электрөткізгіш қабатпен қаптау, электрохимиялық немесе химиялық никельдеу және активті массаны енгізу арқылы оксидті-никельді электродты дайындау болып табылады. Оң электродтар негіздері ретінде капронды мата, мипор, полистирол қолданылды, ал органикалық құрылымда электроөткізуші қабат алу үшін мыс сульфатының ерітіндісінде сіңдіріп, бөлме температурасында фосфинкұрамды газбен өңделді.

Кілт сөздер: Полимерлі материалдар, мата, мипор, мыс-фосфор, никель, темір, кобальт, алюминий, палладий.

Кіріспе

Қазіргі таңда техниканың әртүрлі салаларында ламельсіз электродты аккумуляторлар кең қолданылады. Процесте жоғары дисперсті никель ұнтағының қолданылуы және технологиялық процестің күрделілігі ламельсіз оксидті никельді электродтарын алудың белгілі әдістерінің кемшіліктері болып табылады. Ламельсіз сілтілі аккумуляторлар электродтары көлеміне активті масса ендірілген, кеуектілігі 10 мкм-ден кем емес (кеуектілігі – 70%-ға дейін) кеуектілігі жоғары никель пластинасынан тұрады. Пластинаны никель карбонилінің ұнтағын кеуек түзгішпен қоспасын 900°C температурада сутек атмосферасында күйдіру әдісімен дайындайды. Бұл электродтардың артықшылықтары ішкі кедергісі төмен, негіздердің кеуектіліктері жоғары, электролитпен активті массаны үлкен көлемді байланыспен қамтамасыздандыруы, активті массаның электролитпен байланысының жоғарылығы, жоғары ток тығыздығымен разрядталу мүмкіндігі, төмен температурада жақсы жұмыс істей алатындығы, қолдану кезінде оң пластиналардың ісінбеуі. Ламельсіз электродтардың кемшіліктері келесідей: ламельсіз металлкерамикалық және фольгалы электродтарды дайындау үшін никель тек қана оң активті массаны алуға емес, сонымен қатар кеуекті негізді алу үшін де жұмсалады [1].

Беттік аудандары металмен толық немесе жартылай жабылған металданған диэлектрлі материалдар жоғары қасиетке ие және көп аймақтарда кең қолданылады. Осы мақсатқа таңдалынып алынған диэлектрлі материалдар металдандыру ерітіндісінде қажетті химиялық тұрақтылыққа ие болуы, сонымен қатар сілтілі орталарда тұрақты болуы қажет.

Диэлектрлерде электр өткізгіш қабат алу үшін олардың беттерін алдын-ала осы реакцияны жылдамдататын металдармен активтендіреді. Мұндай катализаторларға: темір, никель, кобальт, алюминий, палладий жатады. Полимерлі материалдар үшін активтендіру палладий тұзының ерітіндісінде оны екі валентті қалайының гидрототығы ионымен тотықсыздандыру арқылы өңдеу жүргізіледі. Бұл кезде металды каллоидты бөлшектер аудан бетінде катализ орталықтарын түзе отырып өңделетін ауданды жабады, оларда химиялық никельдеу процесі жүреді. Сұйық ерітінділерде өңдегенде активті қабаттың түзілуі жүретін болғандықтан, кеуектердің ішінде тегіс қабат алу мүмкіндігі қиын.

Зерттеу әдістері мен нәтижелері

Біздің жұмысымызда беттік аудандары мыс-фосфор қоспасымен активтендірілген металл және бейметалл материалдарға химиялық никельдеу процесі зерттелді. Активтендіргіш қабықша арнайы камерада мыс тұзының ерітіндісімен өңдеп, ары қарай фосфинқұрамды газбен тотықсыздандырып үйлестіріп өңдеу арқылы алынды. Мыс фосфидін алу процесі газды ортада бөлме температурасында жүретін болғандықтан және сұйық ерітінділермен салыстырғанда реакциядағы газдың ену қабілеті жоғары болуына байланысты кеуектің ішінде тегіс активті қабықша қабатын алу мүмкіндігі бар [2].

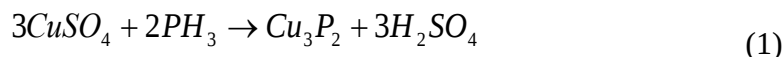
Химиялық никельдеу процесі келесі ерітінділер құрамында жүргізілді, (г/л):

1. Никель сульфаты - 30;	2. Никель сульфаты - 28,1;
Натрий гипофосфиді - 10;	Натрий гипофосфиді - 24,8;
Натрий ацетаты - 10;	Аммоний хлориді - 35;
pH= 5.	Аммиак- pH 8,2 дейін;
	pH = 8,2.

Процестегі тұндырудың орташа жылдамдығы 5 сағатта сілтілі ортада 85°C температурада қалыңдығы 8-10 мкм сағатына, ал 25°C температурада сілті ерітіндісінде 2-3 мкм сағатына құрайды.

Біздің зерттеулердің көрсетуі бойынша мыс фосфиді қабықшасының мыстан ерекшелігі химиялық никельдеу процесін жақсы катализдейді. Осыған байланысты қаптама түзілетін бетке тұну жылдамдығы практика жүзінде негіздің материалына – мыс, никель, мипор, капрон матаға байланысты емес екендігі анықталды.

Мыстың құрамына енетін фосфордың активтілігі өте жоғары болуы ықтимал және никельдің контакті бөлінуіне әрекет жасайды немесе мыс фосфиді химиялық никельдеу процесін активтендіреді. Оксидті – никельді оң электродты алу үшін бізде негіз ретінде капронды мата және қорғасын аккумуляторында сепаратор ретінде қолданылатын мипор пластинасы қолданылды. Екі жағдайда да металл емес материалдар пластиналарын мыс сульфатының (200г/л) сулы ерітіндісіне сіңдіру үшін салып өңдейміз. Сіңдіріп өңдеу процесі пластиналар толық суланғанша жүргізілді. Содан соң, кепкеннен кейін пластиналарды газды камераға мыс фосфидін алу үшін орналастырамыз. Ол үшін, фосфорқұрамды газ алынатын сыйымдылыққа есептелген мөлшердегі мырыш фосфидін саламыз және бюретка арқылы 10% күкірт қышқылының ерітіндісін құямыз, содан кейін қондырғыны герметизациялаймыз. 1 реакцияның жүруі нәтижесінде фосфорқұрамды газ бөлме температурасында мыс сульфатымен әрекеттесіп (0,3-0,5 мкм) сұр түсті мыс фосфиді алынады [3]:



Содан соң, пластиналарды түзілетін күкірт қышқылының қалдығынан дистилденген сумен жуып, ауада кептіреміз. Ары қарай тоқөткізгіш мыс фосфидті қабатымен капронды матадан жасалынған пластиналарға келесі электролиттің құрамында электрохимиялық никельдеу процесін жүргіземіз, г/л:

Никель сульфаты - 200;
Натрий сульфаты – 60;
Бор қышқылы – 30;
Натрий хлориді – 5;
Тұндыру режимі:
Температурасы, °C - 20;
Электролиттің pH 5,2-5,5;
Катодтық ток тығыздығы, А/дм ² - 0,5.

Тұндыру процесі никель қаптамасының қалыңдығы 10-15 мкм болғанға дейін жүргізіледі. Электролиттік тұнба алып болғаннан кейін металданған негіздерді ағынды сумен жуып және ауада кептіреміз.

Осыдан кейін негіздерге ұнтақты активті массаны келесі құрамда енгіземіз (мас.%):

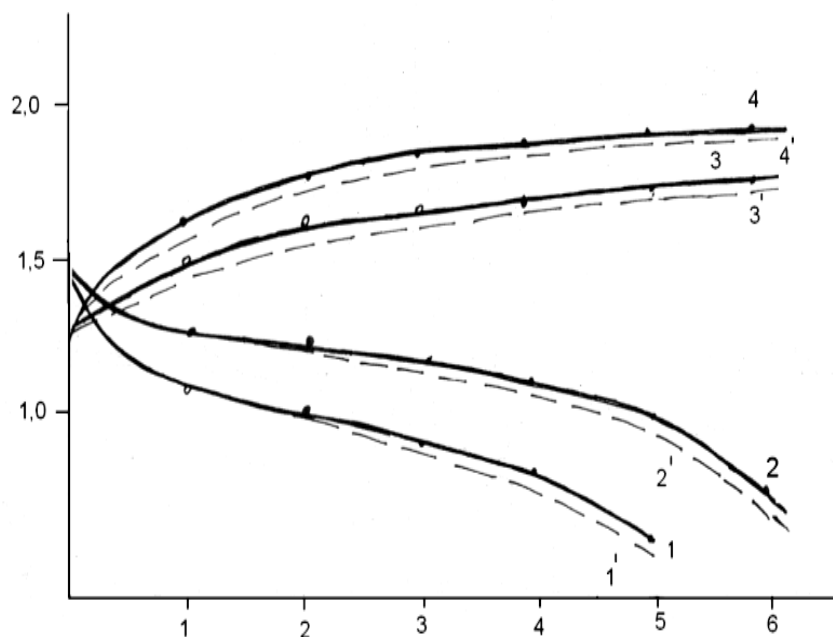
Никель гидрототығын барий қосылысынсыз тұндыру	- 1,7;
Графит	- 26,0÷26,5;
Барий гидроксиді	- 3,4÷3,8;
Күйдіргіш калий ерітіндісі ($\rho=1,19$ г/см ³)	- 30÷32.

Оң активті массаны жақсылап араластырып, негізге жағамыз және бетіне тегістеп жаямыз. Содан кейін НМ-10 майлы насоспен ПСУ-50 гидравликалық пресімен электродты престейміз. Электродтың престелетін қысымы 17-18 тоннаны құрады. Ары қарай белгілі әдіс бойынша формирлеу процесін жүргіземіз [4].

Ток өткізгіш мыс фосфиді қабаты қондырылған мипор негіздеріне химиялық никельдеуді келесі ерітінді құрамында жүргіземіз, (г/л):

Никель сульфаты	- 30;
Натрий гипофосфиті	- 20;
Янтар қышқылы	- 15;
Тұндыру режимі:	
Температурасы, °С	- 80-90;
Электролиттің рН	- 5-6.

Тұндыру қаптаманың қалыңдығы 5-6 мкм-ге жеткенше жүргізілді. Никель тұндырып болғаннан кейін негізді ағызынды сумен жуып және бөлме температурасында кептіреміз. Кептіріп болғаннан кейін үлгілерге активті массаны енгізу үшін никельдің азот қышқылды ерітіндісінде ($\rho=1,2$ г/см³) және күйдіргіш калийдің ($\rho=1,7$ г/см³) ерітіндісінде өңдеп сіңдіреміз. Барлығы екі цикл сіңдіру процесі жүргізілді. Алдымен 2 сағат никельдің азот қышқылды ерітіндісінде 70-80°C температурада сіңдіріледі. Сіңдіріп болғаннан кейін үлгілерді ваннадан шығарып, ерітіндісі ағып болғаннан кейін оларды кристаллизаторға 30 минутқа саламыз. Содан кейін екі сағат күйдіргіш калий ерітіндісімен 60-90°C температурада сіңдіріп өңдеу процесін жүргіземіз. Сілті ерітіндісінде өңделген үлгілерді дистилденген сумен жуамыз. Сілтіден жуылып тазаланғанын жуылған суды фенолфталеинмен анықтаймыз. Осы өңдеу нәтижесінде үлгілердің кеуектерінде никель оксидінің гидраттары түзіледі. Үлгілерді екінші өңдеу циклынан кейін қайтадан кептіреміз, өлшейміз және қосқан салмағын анықтаймыз. Орташа қосқан салмағы 1,2 г болғанда негіздерді формирлеуге жарамды деп есептеуге болады [5]. Ары қарай металданған негіздерді формирлеу процесі белгілі әдіс бойынша жүргізілді. Өлшемдері 80x35 мм болатын металданған кеуекті құрылымды органикалық материалдар негізді пластиналардың салмақтары 11 г құрайды, бұл дисперстілігі жоғары никельденген ұнтақтар негізіндегі пластиналармен салыстырғанда 2,5 г аз екендігін көрсетеді. Яғни, электродтың меншікті сыйымдылығының жоғарылауы 20%-ды құрайды. Осылай жиналған аккумуляторға екі-үш формирлеу (зарядтау-разрядтау) циклын жүргіземіз. Аккумулятордың жұмысқа жарамдығын 1-суретте көрсетілгендей заряд-разряд қисықтарын түсіру арқылы анықтаймыз. Салыстыру арқылы анықталған қисықтар өндірістегі аккумуляторлардың зарядтау және разрядтау қисықтарынан айырмашылықтары жоқ екендігін көрсетеді.



Сурет 1. Абцисса осі – заряд және разрядтың ұзақтығы (сағ), ордината осі – зарядтық және разрядтық кернеуі (Вольт). Алынған сипаттамалары: 1 – 0,6А; 2 – 0,3А; 3 – 0,6А; 4 – 10,2А. Электродтың беті: $S_0 = 0,56 \text{ дм}^2$. Өндірістік аккумулятордың сипаттамалары штрихталған сызықтармен көрсетілген.

Никель оксидті электродтың басқа түріне, электрөткізгіш қабықшаны жағып престеу арқылы алу талап етілетін, торлы немесе перфорирленген болатқа активті массаны 35-60 МПа қысыммен престеу әдісі арқылы алынатын электродтар жатады. Активті масса никель гидроксидінен, графиттен және байланыстырғыш заттардан тұрады. Бұл электродтардағы ұнтақ түріндегі графит (жалпы массаның 16% құрайды), никельгидроксиді ұнтақтарымен ток өткізетін тор арасындағы байланысты қамтамасыз ететін электрөткізгіштік қоспа қызметін атқарады. Зарядтау-разрядтау көп циклында графит тотығады, бұл байланыстың бұзылуына және бос орындардың пайда болуына әкеліп соғады. Біздің әдісіміз ұнтақ бөлшекті аудандарға да мыс-фосфор қабықшаларын тұндыруға мүмкіндік береді. Бұл кезде ұнтақтарды металдандырудың технологиялық сызбасы принципіалды түрде мипорды металлизациялаудан ешқандай ерекшеленбейді. Мыс-фосфор қабықшасының қалыңдығы есептеу бойынша шамамен 0,1 мкм, ал никель-фосфор қаптамасының қалыңдығы 0,3 мкм құрады. Бұл электродтардың электрлі сипаттамаларын зерттеу нәтижесі бойынша, разрядтаудың интенсивті режимінде (графит ұнтақтары енгізілген қаптамасы жоқ пластиналармен салыстырғанда) олардың жұмыс қабілеттілігі жоғары екендігін көрсетті. 0,3С тогында разрядтағанда (С-пластинаның жалпы сыйымдылығы) токтың берілуі 8-10%, ал 0,4 С токпен разрядтағанда 12-13% жоғары болды.

Қорытынды

Осылайша, ұсынылып отырған электродтарды дайындау әдісі технологиялық процестің арзандауына және оңайлауына алып келеді, себебі процесс бөлме температурасында жүреді (күйдіру және біріктіру операциялары қолданылмайды), ток өткізетін қабат алу үшін қымбат тұратын металдардың тұздарын қолдануды қажет етпейді, сонымен қатар аккумуляторлардың электрлі сипаттамалары жақсарады.

1. Химические источники тока./Под ред. В.Н.Варыпбаева. -М.: Высшая школа, 1990. 238 с.
2. Сатаев М.С., Дауренбекова Л.М. Решение о выдаче предварительного патента по заявке № 932064. 1. Способ нанесения токопроводящего слоя на диэлектрические материалы.
3. Дж. Ван Везер. Фосфор и его соединения. -ПЛМ., 1962.
4. Производство электрических аккумуляторов./Под ред. М.А.Дасояна. -М.: Высшая школа, 1970.
5. Сатаев М.С., Дауренбекова Л.М. Решение о выдаче предварительного патента по заявке № 940833.1. Способ изготовления оксидно-никелевого электрода.

М.С. Сатаев, А.М. Есимова, Ш.Т. Қошқарбаева, Г.С. Рысбаева, А.Б. Тасбалтаева

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕДЬФОСФОРНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК

В данной статье приведены результаты исследований получения оксидно-никелевых электродов щелочных безламельных аккумуляторов на основе металлизированных неметаллических материалов.

M.S. Satayev, A.M. Yesimova, Sh.T. Koshkarbayeva, G.S. Rysbaeva, A.B. Tasbaltaeva

PRODUCTION OF OXIDE-NICKEL ELECTRODES OF ALKALINE ACCUMULATORS WITH THE USING COPPER-PHOSPHORUS ELECTRO-CONDUCTING FILMS

The given article contains the research results of the production of oxide-nickel electrodes of alkaline tubular-plate accumulators on the basis of metallized non-metallic material.

УДК 621.577+697.1

Ш.К. Сыдыков, Р.А. Омаров

Казахский национальный аграрный университет

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОНАСОСНОЙ СИСТЕМЫ АВТОНОМНОГО ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ

Аннотация

В работе описана математическая модель теплонасосной системы автономного теплоснабжения. Приведены расчеты потребной площади теплоприемника воздушного солнечного коллектора, температуры в теплоаккумулирующем устройстве.

Ключевые слова: теплонасосная система теплоснабжения, низкопотенциальные источники теплоты, теплонасосная установка, воздушный солнечный коллектор, теплоаккумулятор.