

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 122763

Int. Cl. H 01 m 13/00 Kl. 21k⁹-13/00
H 01 m 27/00 21k⁹-27/00

Patentsøknad nr. 1014/68 Inngitt 15.III 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 17.IX 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 9.VIII 1971

Prioritet begjært fra: 16.III 1967 Storbritannia,
nr. 12442/67

National Research Development Corporation,
Kingsgate House, 66 - 74 Victoria Street, London, S.W. 1, England.

Oppfinnere: John Rayner Backhurst,
Princes Street, Corbridge, Northumberland,
Francis Goodridge,
47 Ridgely Drive, Ponteland, Newcastle-on-Tyne,
Raymond Ernest Plimley,
30 Glenthorn Road, Jesmond, Newcastle-on-Tyne
og
Martin Fleischmann,
21 Velmore Road, Chandlersford, Hampshire, England.

Fullmektig: Dr.ing. K.O.Berg.

Elektrokjemisk halvcelle.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en elektrokjemisk halvcelle for i det minste delvis neddykning i en elektrolytt som del av en gass-depolarisert celle hvilken halvcelle består av en beholder med vegger som i det minste delvis er permable for elektrolytten. Med oppfinnelsen tilsiktes særlig forbedring av driften av anodehalvcellen, dvs. reaksjonen ved anoden, hvilket øker frigjøring av kjemisk energi i en elektrokjemisk celle ved anvendelse av en hensiktsmessig elektrolytt. Halvcellen kan være en del av en celle i hvilken reaksjonskomponentene er gassformige, hvorved således reaksjonskomponenten i anodehalvcellen f.eks. kan være hydrogen og reaksjonskomponenten i katodehalvcellen kan være oksygen eller

et halogen. Reaksjonskomponentene forbrukes imidlertid, og medmindre disse etterfylles, blir halvcellene polarisert slik at reaksjonen avtar, men hvis tilstrekkelig innmatning av reaksjonskomponenter, opprettholdes halvcellene upolarisert, og cellen, en såkalt brennstoffcelle, vil fortsette å funksjonere slik at den leverer elektrisk energi for en ytre krets tilkoblet halvcellene. Ettersom reaksjonskomponentene tilføres begge halvcellene fra ytre kilder og ettersom reaksjonsproduktene og mulige forurensninger vanligvis vil bli fjernet fra cellen, forandres ikke karakteren av halvcellene i brennstoffcellen. Hvis imidlertid den anodiske reaksjonskomponent er et fast stoff, f.eks. et metall som sink, magnesium, bly, kadmium eller jern, som ved såkalte gassdepolariserte celler, omdanner reaksjonen faststoffet in situ slik at anodehalvcellens karakter forandres. Jo mer energi som avledes fra cellen, desto mere omdannes og forbrukes av reaksjonskomponentene inntil eventuelt før eller senere, avhengig av mengden av reaksjonskomponenter som opprinnelig var til stede, cellen vil bli utbrukt slik at ikke mere elektrisk energi kan avledes fra cellen medmindre reaksjonskomponenter blir etterfylt. Vanligvis foregår det ingen forandring i katodehalvcellens karakter fordi den oksyderende depolarisator vanligvis er gassformig og gassen kan tilføres kontinuerlig. Katodehalvcellen medfører ikke det samme problem som anodehalvcellen.

Etterfylling av den anodiske reaksjonskomponent kan oppnås ved å fjerne det utbrukte materiale og erstatte dette med ferske reaksjonskomponenter. Det er også mulig å bringe de anodiske reaksjonskomponenter tilbake til sin opprinnelige tilstand ved å reversere cellen elektrokjemisk. Foranstaltninger for utskiftning av det anodiske materiale medfører komplikasjoner ettersom det må være mulig å demontere og å sette sammen cellen hver gang det er nødvendig å etterfylle materiale, og ettersom det er vanlig å drive ikke kun en enkelt celle, men et batteri av celler, er det åpenbart at det vil oppstå betydelige komplikasjoner. På den annen side har man funnet at det å omdanne reaksjonsproduktet, f.eks. et oksyd eller haloid, til den anodiske reaksjonskomponent ved elektrisk ladning, medfører den vanskelighet at regenerering av reaksjonskomponenten ikke alltid forløper jevnt over overflaten

av anoden. Materialet har en tendens til å regenerere dendrittisk, og det foreligger mulighet for at noen individuelle dentritter faktisk kan danne en bro over elektrolytt-spalten mellom anode- og katode-halvcellen slik at cellen kortsluttes. Det er imidlertid åpenbart at det ville være meget hensiktsmessig hvis man kunne anvende et system med oppladning in situ forutsatt at ovennevnte ulemper ikke vil oppstå.

Et annet faktum vedrørende gassdepolariserte celler for omdannelse av kjemisk energi til elektrisk energi er at det er en grense for den strömstyrke som kan genereres av cellen på grunn av en begrensning av strömtettheten på den aktive overflaten av halvcellene. Den foreliggende oppfinnelse har blant annet til formål å tilveiebringe en ökning av strömtettheten i forhold til cellens störrelse.

Ifölge den foreliggende oppfinnelse kjennetegnes halvcellen ved at beholderen inkluderer en mengde anodisk materiale i partikkel-form, hvilket materiale er elektronisk ledende, og at i det minste et elektronisk ledende element er anordnet for å tilveiebringe elektrisk forbindelse med partiklene, samt midler anordnet for å bringe nevnte partikler til å danne et fluidisert lag.

Beholderen må være anordnet for sirkulasjon av elektrolytten gjennom denne for å bevirke fluidisering av det partikkelformede materiale. Partiklene kan bestå av et fast, skjönt poröst, anodisk materiale, men de består fortrinnsvis av en kjerne som er helt eller delvis belagt med et poröst eller ikke poröst anodisk materiale. I den sistnevnte form kan kjernen velges for å lette bevegeliggjørelsen (f.eks. fluidiseringen) og kan f.eks. omfatte glass eller plastmaterialer som har mindre tetthet enn metallet som danner anoden. Kjernen selv kan være porös. Hvis partiklene i tillegg til fluidiseringen må omrøres, må det gjøres foranstaltninger for tilveiebringelse av hensiktsmessige midler for omröring.

En halvcelle i samsvar med den foreliggende oppfinnelse kan være av enhver hensiktsmessig form, som f.eks. med planparallelle, syl-

indrisk/planparallele eller konsentrisk sylindriske vegger, og den gjennomtrengelige del av veggen kan være en membran av et hensiktsmessig materiale. De elektrisk ledende elementer kan f.eks. bestå av en kabel eller en stav eller flere, eller en kombinasjon av disse, eller en metallduk eller -bånd.

Det vil fremgå at en utbrukt anodehalvcelle i fluidisert form i samsvar med den foreliggende oppfinnelse kan regenereres ved elektrokjemisk reversering uten enhver dannelselse av dendritter. Da materialet imidlertid er partikkelformet, vil det fremgå at det ikke spiller noen rolle om det utbrukte materiale har tilbøyelighet til å regenerere i dendrittisk form ettersom dette ikke vil medføre mulighet for kortslutning av noen celle i hvilken halvcellen anvendes.

En annen fordel som anvendelsen av partikkelformet materiale medfører, er at det anodiske materialets reaktive overflate er mange ganger større enn overflatearealet av bulkmaterialet med det samme volum til tross for det faktum at slikt bulkmateriale kan bestå av sammentrengte partikler. Tilstedeværelsen av dendritter som eventuelt oppstår, kan til og med øke den reaktive overflate av partiklenes volum i den foreliggende sammenheng.

En halvcelle ifølge den foreliggende oppfinnelse beslaglegger et lite volum pr. overflate-enhet av det reaktive materiale, og dette fører til at en høy strømstyrke kan oppnås pr. volumenhet selv om det bibeholdes de fordeler som medfølger en lav strømtetthet pr. overflateenhet av materialet. Dessuten kan det indre effekttap minskes ved en hensiktsmessig konstruksjon.

Et annet trekk ved den foreliggende oppfinnelse er at til forskjell fra kjente halvceller med stort overflateareal hvor fint oppdelt reaktivt materiale anvendes, er det ikke nødvendig med noe støttende gitter for materialet.

Det vil fremgå at en halvcelle ifølge den foreliggende oppfinnelse kan innkobles i et sirkulasjonssystem, hvorved partiklene sirkulerer gjennom halvcellen og også gjennom en ytre krets. Hvis øns-

kes, kan partiklene utsettes for en gjenvinnings- eller ladningsprosess mens de befinner seg utenfor den egentlige halvcelle. Videre er det ikke nødvendig at partiklene kontinuerlig sirkulerer, idet gjenoppladning kan foregå periodevis eller halvcellen kan drives inntil den anvendelige mengde av det anodiske materiale er blitt fullstendig forbrukt i cellen, hvorefter de forbrukte partikler kan fjernes og erstattes med materiale fra en ytre lagringskilde. Det kan selvfølgelig sørges for en kontinuerlig ekstraksjon av forbrukte partikler fra sirkulasjonssystemet i forbindelse med en etterfylling av ferske partikler. Andre alternativer vil være åpenbare for fagmannen.

I den hensikt bedre å forklare oppfinnelsen skal det nå henvises til de vedlagte tegninger på hvilke

Fig. 1 viser skjematisk en utførelsesform av en anodehalvcelle ifølge den foreliggende oppfinnelse og

Fig. 2 og 3 viser, også noe skjematisk, forskjellige former av gassdepolariserte celler og et batteri som anvender anodiske halvceller ifølge fig. 1.

På fig. 1 utgjør en vegg i en beholder 1 en permeabel eller semi-permeabel membran 2 som er permeabel overfor elektrolyttioner. Bunnen av beholderen har et innløp 3 for en elektrolytt, f.eks. 5N kaliumhydroksyd-oppløsning, og et utløp 4 anordnet nær toppen av beholderen, muliggjør sirkulasjon av elektrolytten gjennom beholderen. En viss mengde sinkbelagte glasskuler er fylt inn i beholderen for å danne et partikkelsjikt, og den elektrolyttiske strøm innstilles slik at dette sjikt fluidiseres. Andre materialer, som f.eks. organisk polymer, kan alternativt danne partikkelkjernene.

En metallduk 5 er anordnet nær membranen 2, skjönt ikke så nær at den forstyrrer fluidiseringsprosessen, og dette gir tilveiebringer elektrisk forbindelse med partiklene. Denne forbindelse har en klemme 6 på utsiden av beholderen. En porøs spreder 7 er anordnet i den nedre ende av beholderen, og denne spreder mulig-

gjør en i det vesentlige enhetlig elektrolytt-ström over behold-
erens horisontale tverrsnitt. På denne måte er det mulig å oppnå
en enhetlig fluidisering av partiklene.

Halvcellen ifølge den foreliggende oppfinnelse kan anvendes i for-
bindelse med enhver hensiktsmessig form for katode.

Den foreliggende oppfinnelse er særlig anvendelig i forbindelse
med såkalte metall/luft-batterier i hvilke et anodisk metall, som
f.eks. sink, forbrukes i en enhet med luftdepolariserte celler.
Ved anvendelse av anodehalvcellen ifølge den foreliggende opp-
finnelse og anordning for matning av luft (eller oksygen) til en
katode som er hensiktsmessig elektrisk isolert fra halvcellen,
men ionisk forbundet med denne, kan det tilveiebringes en celle
for et slikt batteri, hvilken celle har alle ovenfor nevnte for-
deler som oppstår på grunn av anvendelsen av det fluidiserte
sjikt av anodisk materiale.

Under henvisning til fig. 2 er et batteri oppbygget av et antall
celle-enheter C1, C2, C3 etc. som er seriekoblet.

Cellene C1, C2, C3 omfatter anodehalvceller i det vesentlige som
vist i fig. 1 og som ovenfor beskrevet, idet det i hver celle er
anordnet to anodekamre 8, 8a i forbindelse med et katodekammer 9
som inneholder en gassdepolarisert katode 9a som tjener som en
som dobbeltkatode for de to anodehalvceller. Dobbeltkatoden 9a er
angitt som bestående av et poröst legeme som kan være av enhver
kjent form, og det rørformede element 10 er ment å indikere til-
retteleggelse for å muliggjøre at en gass, som vanligvis vil være
luft eller oksygen, kan trenge gjennom katoden til dens overflate
for å muliggjøre at den oksyderende reaksjon finner sted. Metall-
duker 11, 11a tilveiebringer elektrisk forbindelse med anodepar-
tiklene idet mateledninger 12, 12a muliggjør elektrisk tilkobling
av metalldukene. Katoden 9a tilkobles elektrisk ved klemmen 13.
En hensiktsmessig elektrolytt innføres i anodekammeret 8, 8a gjen-
nom innløpene 14, 14a og til katodekammeret 9 gjennom innløpet 15.
Katolytten kan være den samme elektrolytt som anolytten, og på
grunn av den relativt høye ledningsevne for elektrolytten, kan det

være nødvendig å tilpasse matekanalene til kamrene for å sikre at disse har en tilstrekkelig høy elektrisk motstand. Dette vil imidlertid være åpenbart for fagmannen. Hensiktsmessige utløp er anordnet på toppen av hvert kammer.

I batteriet ifølge fig. 2 er anodene i hver celle parallellkoblet, og de parallellkoblede par i en celle er forbundet med katoden i den neste osv.

I anordningen som illustrert i fig. 3, fremgår det at katodehalvcellen ikke virker som en dobbeltkatode idet cellene er enkle to-elektrodeceller som er seriekoblet. Detaljene i disse celler vil fremgå av beskrivelsen for fig. 2.

For å omdanne batteriene som ovenfor beskrevet under henvisning til fig. 2 og 3, til et system som kan gjenopplades, kan det være nødvendig å anordne hjelpeelektroder, f.eks. i katodekammeret 9, hvilke elektroder er anordnet mellom hver membran og katoden 9a.

P a t e n t k r a v

1. En elektrokjemisk halvcelle for i det minste delvis neddykning i en elektrolytt som del av en gassdepolarisert celle hvilken halvcelle består av en beholder (1) med vegger (2) som i det minste delvis er permeable for elektrolytten, k a r a k t e r i s e r t v e d at beholderen (1) inkluderer en mengde anodisk materiale i partikkelform, hvilket materiale er elektronisk ledende, og at i det minste et elektronisk ledende element (5) er anordnet for å tilveiebringe elektrisk forbindelse med partiklene, samt midler anordnet for å bringe nevnte partikler til å danne et fluidisert lag.

2. En elektrokjemisk halvcelle som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at i det minste noen av nevnte partikler omfatter en kjerne som i det minste delvis er belagt med et elektrisk ledende materiale.

122763

8

3. En elektrokjemisk halvcelle som angitt i krav 2, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at nevnte kjerne består av et materiale
med mindre tetthet enn nevnte ledende materiale.

4. En elektrokjemisk halvcelle som angitt i krav 3, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at nevnte kjernemateriale er glass.

5. En elektrokjemisk halvcelle som angitt i krav 3, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at nevnte kjernemateriale består av et
plastisk faststoff.

6. En elektrokjemisk halvcelle som angitt i noen av kravene 2 - 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte kjerne er porøs.

Anførte publikasjoner:
Britisk patent nr. 1.083.598
U.S.patent nr. 3.281.275

122763

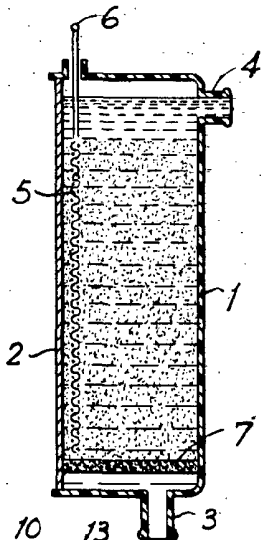


Fig. 1.

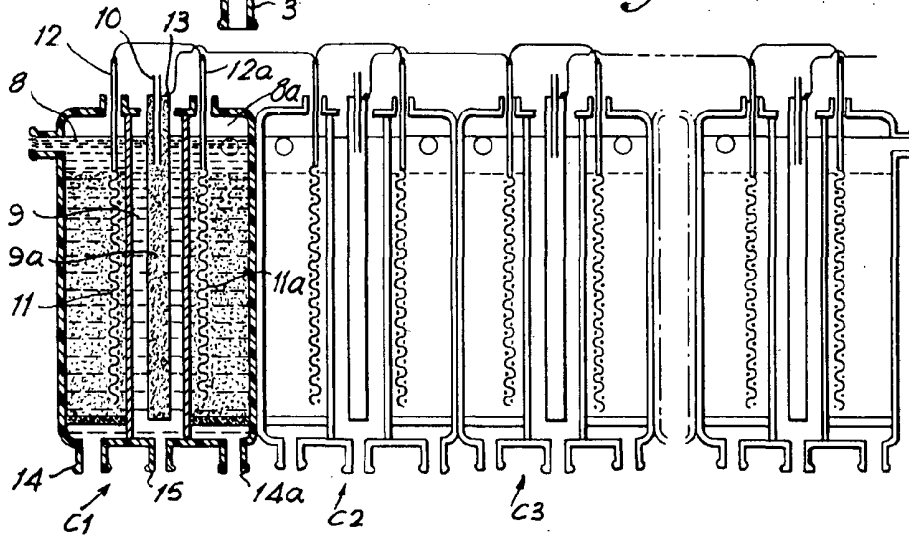


Fig. 2.

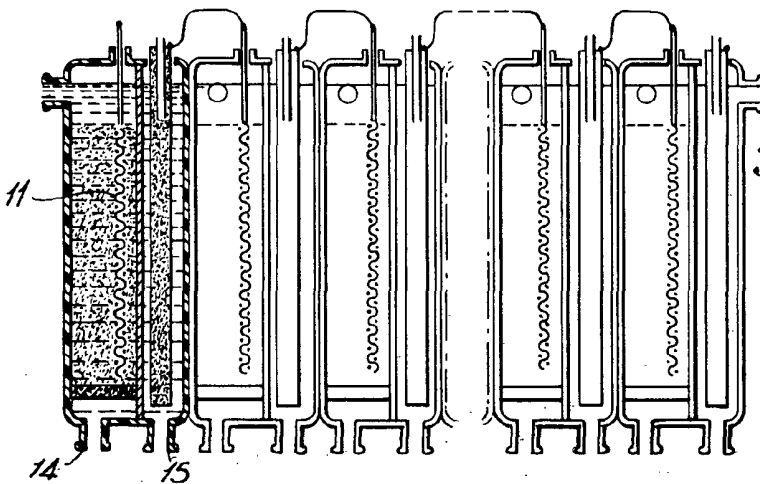


Fig. 3.