



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208688

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 28 03 72
(21) (PV 2071-72)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 29 03 71
(17 175) Bulharská lidová republika
(40) Zveřejněno 30 01 81
(45) Vydáno 15 03 84

(51) Int. Cl.³
H 01 M 4/88

(72) (73)

Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

BUDEVSKI EVGUENI BOGDANOV, ILIEV ILIYA DIMITROV, KAISHEVA ANASTASIYA
ROSTISLAVOVA, GAMBURTZEV SERGEI SERGEEV a VAKANOVA ELENA BORISOVA ing.,
SOFIA (BLR)

(54) Způsob výroby práškového materiálu impregnovaného proti vlhkosti
určeného pro výrobu elektrod s difundujícím plynem

1

Vynález se týká způsobu výroby práškového materiálu impregnovaného proti vlhkosti, určeného pro výrobu elektrod s difundujícím plynem, z elektricky vodivého prášku a impregnačních látek proti vlhkosti.

Použití sazí a jiných katalyticky aktivních látek spolu s látkami impregnujícími proti vlhkosti, jako jsou polytetrafluorethylen, polyethylen, polypropylen, elastomery apod., pro výrobu elektrod s difundujícím plynem je již známo.

Charakteristickým znakem dosavadních způsobů výroby takových elektrod je okolnost, že katalyticky aktivní látky, jako platínová čern, stříbro, aktivní uhlík apod., se impregnují proti vlhkosti a tato impregnace probíhá během zpracování elektrod a také po jeho skončení (US pat. spisy č. 3, 348.974, č. 3, 386.859, č. 3,405.010, č. 3, 423.247, franc. pat. spis č. 1, 529.016 a NDR pat. spis č. 56.837).

Tyto způsoby však mají četné nedostatky. Velká část aktivní plochy katalyzátoru se při nanášení impregnační látky na elektrodu zablokuje a tím se vyřadí z činnosti při elektrochemické reakci; následkem toho klesá účinnost elektrody. Pro každý druh katalyticky aktivního materiálu se musí volit speciální postup a podmínky k impregnování proti vlhkosti a také vhodné impregnační látky.

Difúze pracovního plynu závisí u tohoto druhu elektrod především na struktuře katalyticky aktivního materiálu. Plynopropustná vrstva známých elektrod s difúzí plynu se vyrábí z pórovité polytetrafluorethylenové fólie s velikostí pórů od 0,1 do 0,5 μm . Při provozu kyslíkové elektrody se vzdušným kyslíkem se v pórech shromažďují elektrochemicky netečné neaktivní plyny, jako je dusík, které značně zhoršují funkci elektrody.

208688

Úkolem vynálezu je vypracovat účinný způsob výroby práškového materiálu impregnovaného proti vlhkosti, určeného pro výrobu elektrod s difúzí plynu. Práškový materiál musí být vysoce a stejnoměrně hydrofobní, jeho struktura musí zajišťovat dobré elektrochemické charakteristiky, elektroda vyrobená z takového práškového materiálu musí mít dlouhou životnost, aktivní plochy katalyzátoru musí být maximálně využity a musí být postaráno o nerušený průchod plynu.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se 65 až 70 hmot. % elektricky vodivého prášku prostého mikropórů, například sazí, smísí ve formě vodné suspenze nebo přímo s 30 až 35 hmot. % polymerní impregnační látky, dispergované ve vodné suspenzi nebo rozpustné v organickém rozpouštědle v množství 10 až 60 hmot. %, načež se směs homogenizuje, disperzní prostředí se odstraní a impregnovaný materiál v tuhé fázi se suší, mele a po odstranění stabilizátorů se přemílá.

Vodná suspenze obsahuje 3 až 5 hmot. % elektricky vodivého prášku. Jako impregnačních látek proti vlhkosti se použije buď samostatně, nebo v kombinaci hydrofobních polymerů, jako např. polytetrafluorethylenu, polyethyleny, polypropylenu a přírodního nebo syntetického latexu.

Obsah impregnační látky ve vodných disperzích nebo v organických roztocích se volí účelně 30 hmot. %. Použije-li se organických roztoků impregnačních látek, zavádí se do nich elektricky vodivý prášek při teplotě blízké bodu varu organického rozpouštědla. Stabilizátory vodných disperzí polymerů se odstraňují z impregnovaného materiálu při zahřátí na teplotu 250 až 350 °C po dobu 30 až 90 min, nebo se odstraní praním a následujícím ohřátím na teplotu 100 až 140 °C.

Označením "částice prosté mikropórů" jsou míněny částice, které nejsou prostoupeny mikropóry, přičemž jejich povrch může být i drsný. "Suspenzí elektricky vodivého prášku" je míněna soustava dvou hrubě rozptýlených fází, tj. tuhé fáze a kapaliny. V tom případě je kapalina disperzním prostředím a tuhá fáze je dispergovanou fází.

"Impregnačními látkami proti vlhkosti" jsou látky se smáčecím úhlem větším než 90°, převážně organické vysokomolekulární sloučeniny. Použije se jich ve formě organických roztoků, jemných prášků nebo vodných disperzí. Aby se zabránilo sedimentaci vodných disperzí, vpravují se do nich obvykle kapilární aktivní látky, tak zvané stabilizátory.

Práškové materiály připravené způsobem podle vynálezu umožňují vyrobit vzduchové elektrody s dlouhou životností. Póry difúzní vrstvy z těchto práškových materiálů mají o celý řád menší velikost než u známých elektrod a difúze pracovního plynu - kyslíku - nezávisí na přítomnosti elektrochemicky neaktivních plynů. Materiál má stejnoměrně hydrofobní vlastnosti, což zajišťuje stabilní pracovní charakteristiky vyrobených elektrod.

Vynález je blíže objasněn na příkladech provádění způsobu, které neomezují jeho rozsah.

P ř í k l a d 1

7 g sazí se suspenduje ve 350 cm³ vody. Do suspenze se přidá 150 cm³ vodné disperze polytetrafluorethylenu s obsahem sušiny např. 3 hmot. % při teplotě 15 až 45 °C.

Po zhomogenizování směsi se odstraní disperzní prostředí filtrací a vysušením sraženiny. Suchý materiál se mele a zahřívá 30 až 90 minut při teplotě 250 až 350 °C, načež se znovu mele. Získaného práškového materiálu, obsahujícího například 70 hmot. % sazí polytetrafluorethylenu, se použije pro výrobu elektrod s difundujícím plynem, zejména vzdušným kyslíkem, pro zdroje typu kov-vzduch energetických a palivových článků.

Příklad 2

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, až na to, že se jako impregnační látky proti vlhkosti použije odpovídajícího množství přírodního kaučuku ve formě vodné disperze (latexu) s obsahem sušiny 5 hmot. %. Z koncového produktu se odstraní stabilizátory vypráním horkou vodou a následujícím sušením při teplotě 100 až 140 °C.

Příklad 3

Postupuje se stejně jako v příkladu 2, až na to, že se jako impregnující látky proti vlhkosti použije butadienstyrenového kaučuku ve formě vodné disperze neboli latexu.

Příklad 4

2 g vysokotlakého polyethylenu se rozpustí ve 200 cm³ toluenu při zahřátí na 100 až 140 °C. Do získaného roztoku se vpraví 8 g sazí a přidá se 300 cm³ toluenu. Po ochlazení suspenze se organické rozpouštědlo odfiltruje a sraženina se suší a mele. Získaného práškového materiálu impregnovaného proti vlhkosti se použije k výrobě elektrod s difundujícím plynem, zejména vzdušným kyslíkem.

Příklad 5

Postupuje se stejně jako v příkladu 4, až na to, že se jako impregnační látky proti vlhkosti použije polyisobutylenu.

Příklad 6

Postupuje se stejně jako v příkladu 4, až na to, že se jako impregnační látky proti vlhkosti použije polypropylenu.

Práškové materiály impregnované proti vlhkosti postupy podle příkladů 1 až 6 mají veškeré potřebné vlastnosti pro vytvoření hydrofobní porézní struktury elektrod s difundujícím plynem. Fyzikální vlastnosti hydrofobních práškových materiálů při použití různých látek impregnujících proti vlhkosti jsou sestaveny v následující porovnávací tabulce.

Tabulka

Impregnační látky proti vlhkosti	Pórovitost %	Měrný povrch (BET metoda) m ² .g ⁻¹	Součinitel prostupnosti plynu cm ² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹	Měrný elektrický odpor Ω.cm
Polytetrafluor- ethylen	54,7	21,8	3,76.10 ⁻⁷	0,63
Polyethylen vysokotlaký	64,0	22,5	4,50.10 ⁻⁷	0,56
Polyisobutylem	63,0	25,2	5,25.10 ⁻⁷	0,68
Obsah impregnační látky			P=20 MPa proti vlhkosti-neměnný	

Tyto hydrofobní práškové materiály se mohou uskláňovat ve velkých množstvích po dlouhou dobu, aniž by se změnila jakost. V důsledku toho jsou vhodným materiálem pro hromadnou výrobu elektrod s difundujícím plynem.

S použitím práškových materiálů impregnovaných proti vlhkosti, získaných způsobem podle vynálezu, lze vyrábět elektrody s difundujícím plynem s různými katalyzátory, schopné pracovat v různých soustavách např. v soustavě kov-vzduch nebo v palivových člancích s plyným nebo kapalným palivem při použití kyselých nebo alkalických elektrolytů.

Elektrody s difúzí vzdušného kyslíku, vyrobené z uvedených práškových materiálů s použitím aktivního uhlíku jako katalyzátoru bez přísady vzácných kovů, umožňují při polarizaci 200 mV vzhledem k referenční elektrodě Hg/HgO a při teplotě místnosti získat proudovou hustotu 150 mA.cm^{-2} , přičemž provozním plynem je kyslík.

Životnost uvedených elektrod při kontinuálním chodu se mění a závisí jednak na druhu impregnující látky proti vlhkosti, jednak na hustotě provozního proudu.

Tak například životnost elektrody pracující se vzduchem jako provozním plynem a s impregnační pojídlou látkou tvořenou polyethylenem při proudové hustotě 50 mA.cm^{-2} je 2 000 hodin.

Obsahuje-li difúzní elektroda jako impregnační a pojídlou látku polyisobutylen, má při proudové hustotě 50 mA.cm^{-2} životnost dvojnásobnou, tj. 4 000 hodin.

Nejlepších výsledků se dosáhne, použije-li se jako impregnační látky a pojiva polytetrafluorethylenu. Při proudové hustotě 50 mA.cm^{-2} je životnost elektrody 10 000 hodin a při proudové hustotě 30 mA.cm^{-2} je životnost 15 000 hodin.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby práškového materiálu impregnovaného proti vlhkosti, určeného pro výrobu elektrod s difundujícím plynem, z elektricky vodivého prášku a impregnačních látek proti vlhkosti, vyznačený tím, že se 65 až 70 hmot. % elektricky vodivého prášku prostého mikropórů, například sazí, smísí ve formě vodné suspenze nebo přímo s 30 až 35 hmot. % polymerní nebo impregnační látky, dispergované ve vodné suspenzi nebo rozpuštěné v organickém rozpouštědle v množství 10 až 60 hmot. %, načež se směs homogenizuje, disperzní prostředí se odstraní a impregnovaný materiál v tuhé fázi se suší, mele a po odstranění stabilizátorů se přemílá.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vodná suspenze obsahuje 3 až 5 hmot. % elektricky vodivého prášku.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že polymerní látkou impregnující proti vlhkosti je polytetrafluorethylen a/nebo polyethylen a/nebo polyisobutylen a/nebo propylen a/nebo přírodní a/nebo syntetický latex.

4. Způsob podle bodů 1 a 3, vyznačený tím, že vodná disperze nebo organický roztok obsahuje 30 hmot. % impregnační látky proti vlhkosti.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se elektricky vodivý prášek a impregnační látka proti vlhkosti mísí a homogenizují při teplotě místnosti nebo při teplotě blízké bodu varu organického rozpouštědla, načež se vzniklá směs chladí.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se z impregnovaného materiálu odstraní stabilizátory zahřátím na teplotu 250 až 350 °C po dobu 30 až 90 minut.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se stabilizátory odstraní z materiálu impregnovaného proti vlhkosti praním a následujícím ohřátím na teplotu 100 až 140 °C.