



A1

P0201563.

K I V O N A T

**ELJÁRÁS A KOLLOIDKÉPZŐDÉS MEGINDULÁSÁNAK DETEKTÁLÁSÁRA
KÜLÖNÖSEN KÉNTARTALMÚ CSAPADÉKBAN**

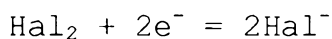
A találmány tárgya energiatárolásra és/vagy energialeadásra szolgáló elektrokémiai eljárás, melynek során elektrolit-áramlásokat tartanak fenn egy teljesen folyékony rendszerben, amelyben az aktív komponensek teljesen oldott állapotban vannak egy elemben vagy ismétlődő elemek rendszerében; minden elemben van egy cella (pozitív cella), amely közömbös pozitív elektródot tartalmaz, és egy cella (negatív cella), amely közömbös negatív elektródot tartalmaz; a cellákat ioncserélő membrán választja el egymástól; az egyes elemek negatív cellájában energialeadáskor keringő elektrolit szulfidot tartalmaz, a pozitív cellában energialeadáskor keringő elektrolit brómot tartalmaz oxidálószerként. A pozitív és negatív cellák elektrolitjait helyreállítják vagy kiegészítik úgy, hogy az egyes cellákból az elektrolitot olyan tárolóeszközökbe keringetik, amelyek az elem-térfogatnál több elektrolitot tartalmaznak, hogy hosszabb ideig adjanak le energiát hosszabb kisütési ciklusban, mint amekkorát az elemtérfogat önmagában lehetővé tenne. A kolloidképződés megindulását az áramló elektrolitban például úgy detektálják, hogy oszcilláló elektromos teret alkalmaznak az oldatra, és mérik a keletkező akusztikus jel amplitúdóját. A kolloidképződés megindulását a keletkező akusztikus jel hirtelen változása jelzi.

jellemző és : ϕ
P0201563

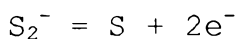
**ELJÁRÁS A KOLLOIDKÉPZŐDÉS MEGINDULÁSÁNAK DETEKTÁLÁSÁRA
KÜLÖNÖSEN KÉNTARTALMÚ CSAPADÉKBAN**

A jelen találmány tárgya eljárás kolloid részecskék képződésének detektálására oldatokban. A jelen találmány tárgya különösen eljárás kéntartalmú kolloid részecskék képződésének detektálására vizes oldatban, amely poliszulfidionokat tartalmaz, és szulfidionokat és/vagy hidroxidionokat és/vagy ként is tartalmazhat.

Az US-A-4485154 számú szabadalom elektromosan újratölthető, anionosan aktív, redukciós-oxidációs, elektromos energiát tároló/szolgáltató rendszert és eljárást ír le, amely szulfid/poliszulfid anolit reakciót alkalmaz az egyik elektródon, és halogenid/halogén katolit reakciót a másik elektródon. A katolit reakció a következő:



A rendszer kisütésekor a reakció balról jobbra játszódik le, a rendszer töltésekor jobbról balra. Az anolit reakció a következő:



A rendszer kisütésekor a reakció balról jobbra játszódik le, a rendszer töltésekor jobbról balra.

Ha a rendszer teljesen fel van töltve, az anolitban a kén szulfidionok formájában van jelen. A rendszer kisülése közben elemi kén keletkezik, amely az anolit oldatban a szulfidionokkal kombinálódva poliszulfid részecskék, például S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} és S_5^{2-} képződése közben feloldódik. A kisülési ciklus egy bizonyos

2002 MAJ. 24

Pósm.



pontján azonban már nem lesz jelen elég szulfidion, hogy az elemi kén poliszulfid formájában szolubilizálja, ezért az elemi kén kicsapódik az oldatból. A Na_2S oldatban ez várhatóan akkor következik be, ha a S/Na arány meghaladja a kb. 2,5 értéket. Ha az arány egyenlő 2,5-del, az elemi kén Na_2S_5 formájában szolubilizálódik, de ha az arány meghaladja a 2,5-et az elemi kén nem szolubilizálódhat poliszulfidként, így kicsapódik az oldatból. Meg kell azonban jegyezni, hogy a kén és a vizes poliszulfidok közötti egyensúly nagymértékben függ az oldat lúgosságától. A lúgos oldatban hosszabb poliszulfid láncok képződhetnek, ami késlelteti a kicsapódás megindulását, amíg nagyobb S/Na arány nem következik be.

A kén csapadék képződése nem kívánatos az anolitban, mert rá rakódhat az elektródra, ami csökkenti a vezetőképességét és rontja a rendszer működését. Ezért kívánatos egy olyan eljárás kidolgozása, amely detektálja a kén kicsapódásának megindulását az anolitból, hogy a rendszert átkapcsolhassuk a töltési ciklusba, mielőtt a kén kicsapódik az anolitban.

Ismeretes, hogy a kén közvetlenül a csapadékképződés előtt kolloid részecskéket képez. A kén kolloid részecskék jellemzőit R. Steudel, T. Gobel és G. Holdt írja le (*Z. Naturforsch.* 43b, 203-218 (1987) és *Z. Naturforsch.* 44b, 526-530 (1989)). Ismert, hogy a kén kolloidnak töltéssel rendelkező "micellyszerű" szerkezete van. Ha a kolloid részecskék képződését detektálni tudjuk, ez figyelmeztethetne arra, hogy a kén kicsapódása küszöbön áll, és a rendszert át kell kapcsolni a töltési ciklusra, hogy megakadályozzuk a kicsapódást.



Az is ismert, hogy a töltött részecskéket, például a kolloid kén töltött "micellaserű" szerkezeteit akusztóforézises eljárással detektálhatjuk. Az eljárás elve a következő. Ha elektromos teret alkalmazunk töltéssel rendelkező kolloid részecskére, a részecske elmozdul a térben. Oszcilláló elektromos térben a részecske mozgása arányos lesz a tér nagyságával és frekvenciájával. Ha nagyfrekvenciás teret alkalmazunk, és a részecske erre reagál, nagyfrekvenciás mozgás lép fel. Akusztóforéziskor az alkalmazott frekvencia tipikusan 10^6 Hz. Ezen a frekvencián a részecskemozgás mechanikai nyomáshullámot hoz létre, amelynek nagysága jellemző a részecske mozgékonyására, koncentrációjára és a részecskét tartalmazó kompozíció egészének sűrűségére. Ez olyan akusztikus hullám, amely hangsebességgel terjed a közegben. A jel amplitúdóját elektrokinetikai szonikus amplitúdónak (electrokinetic sonic amplitude, ESA) nevezik. Az ESA-jelet a kompozíció egészének változása során követhetjük; az ESA-jel hirtelen változása jelezheti, hogy a kompozícióban új, töltéssel rendelkező részecskék keletkeztek. Az elektroakusztikus jelenségeket Babchin és munkatársai tekintették át (Babchin, A.J.; Chow, R.S.; Sawatzky, R.P.; *Electrokinetic Measurements by Electroacoustical Methods*, Advances in Colloid and Interface Science, 1989, 30. kötet, 1-2. szám, 111-151. o.).

Ennek megfelelően a jelen találmány tárgya eljárás kolloidképződés megindulásának detektálására olyan oldatban, amelynek összetétele a változás állapotában van, és az eljárás az alábbi változatok egyike szerint zajlik:

i) oszcilláló elektromos teret adunk az oldatra és mérjük a ke-

- letkező akusztikus jel amplitúdóját; a kolloidképződés megindulását a keletkező akusztikus jel amplitúdójának változásával detektáljuk; vagy
- ii) oszcilláló akusztikus jelet adunk az oldatra és mérjük a keletkező oszcilláló elektromos teret; a kolloidképződés megindulását a keletkező oszcilláló elektromos tér amplitúdójának változásával detektáljuk; vagy
- iii) oszcilláló elektromos teret adunk az oldatra és mérjük a keletkező oszcilláló elektromos teret; a kolloidképződés megindulását a keletkező oszcilláló elektromos tér amplitúdójának változásával detektáljuk.

A lehetséges fenti három változat közül előnyösen az i)-t alkalmazzuk.

A jelen találmányt a továbbiakban az ábrákra hivatkozva írjuk le.

Az 1. ábra a jelen találmány használatához alkalmas érzékelő vázlatos rajza.

A 2.A és 2.B ábra az ESA-jel változását mutatja, amikor ként adunk telített Na_2S oldathoz.

A 3.A és 3.B ábra az ESA-jel változását mutatja, amikor ként adunk 1,61 M, illetve 0,76 M Na_2S oldathoz.

Az ESA-jelet például a Matec ESA Probe érzékelő alkalmazásával mérhetjük. A Matec ESA Probe vázlatos rajza az 1. ábrán látható. Az érzékelő tartalmaz egy hengeres csőházat (1), amelynek egyik végén két koaxiális toldalék van; innen jut, illetve ide érkezik jel a (2) jelátalakítóból. A jelátalakító piezoelektromos eszköz, amely az érzékelő egyik végére van felszerelve. Ez



egyrészt egy késleltetővonalhoz (3), másrészt egy szilárd, arany laminált elektródhoz (4) van kapcsolva. Az elektródot egy keresztدارab (6) szigeteli elektromosan az aranysapkától (5), amely az elektród-együttes másik részét képezi. A keresztدارab az aranyelektród síkjával párhuzamosan helyezkedik el. A sapka és a próba fő teste közötti rés ($\lambda/2$) fél akusztikus hullámhosszynyi elektródtávolságot hoz létre a rendszerben. Az akusztikus késleltetővonalnak egyszerűen az a célja, hogy a nagy energiájú rádiófrekvenciás (RF) impulzust időben elválassza az ESA-jeltől. Az érzékelő feje (7) a vizsgálandó oldatba merül, és az ESA-méréseket elvégezzük. Ez két lépést igényel. Először az érzékelőt kalibrálni kell. Ehhez végigpásztázunk egy frekvenciatartományt, és megnézzük, hogy milyen körülmények között kapunk maximális amplitúdójú jelet. Az optimális frekvencia a detektálandó részecskék tulajdonságaitól függ. A mérés optimális frekvenciájának megkeresése után ezen a frekvencián végezhetjük az ESA-méréseket. A frekvencia előnyösen a 0,8-1,2 MHz tartományba esik. A frekvencia előnyösebben 1,0 MHz.

Úgy foghatjuk fel, hogy az ESA látszólagos rugalmassági modulusz, amely egy adott elektromos tér hatására lép fel. Dimenziója pascal/volt $\cdot$ méter, vagyis $\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$. A tipikus kolloid rendszerekben a kapott ESA a $\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ tartományba esik.

Bár az általánosan használt eljárás oszcilláló elektromos térrel hat az anyagokra, és a keletkező akusztikus jelet méri, a szakemberek számára világos, hogy az eljárás úgy is kivitelezhető, hogy akusztikus jelet alkalmazunk, és a keletkező oszcilláló elektromos tér amplitúdóját mérjük, vagy oszcilláló elektromos

teret alkalmazunk, és a keletkező oszcilláló elektromos tér amplitúdóját mérjük.

A jelen találmány egy előnyös megvalósításában az eljárást kéntartalmú kolloidok képződésének detektálására alkalmazzuk poliszulfid ionokat tartalmazó oldatban. Az oldat tartalmazhat szulfidionokat és/vagy hidroxidionokat és/vagy halogenidionokat és/vagy ként is. Az oldat előnyösebben egy vagy több alkálifém kationt tartalmaz a fent felsorolt anionok ellenionjaiként. A legelőnyösebben az alkálifém nátrium.

A jelen találmány szerinti eljárást előnyösen energiatárolásra és/vagy -leadásra szolgáló elektrokémiai folyamatban alkalmazzuk a következő lépésekben:

- i) elektrolitáramlásokat tartunk fenn és keringetünk egy teljesen folyékony rendszerben, amelyben az aktív komponensek teljesen oldott állapotban vannak egy elemben vagy ismétlődő elemek rendszerében; minden elemben van egy cella (pozitív cella), amely közömbös pozitív elektródot tartalmaz, és egy cella (negatív cella), amely közömbös negatív elektródot tartalmaz; a cellákat ioncserélő membrán választja el egymástól; az egyes elemek negatív cellájában energialeadáskor keringő elektrolit szulfidot tartalmaz, a pozitív cellában energialeadáskor keringő elektrolit brómot tartalmaz oxidálószerként,
- ii) a pozitív és negatív cellák elektrolitjait helyreállítjuk vagy kiegészítjük úgy, hogy az egyes cellákból az elektrolitot olyan tárolóeszközökbe keringetjük, amelyek a elem-térfogatnál több elektrolitot tartalmaznak, hogy hosszabb

ideig adjunk le energiát hosszabb kisütési ciklusban, mint amekkorát az elemtérfogat önmagában lehetővé tenne,

iii) a fent leírt eljárásnak megfelelően vizsgáljuk az áramló elektrolitot, amely szulfidot tartalmaz redukálószerként, hogy detektáljuk a kolloidképződés megindulását az áramló elektrolitban.

A jelen találmányt az alábbiakban a következő példákkal ismertetjük, amelyek szándékaink szerint a találmányt csak illusztrálják, de nem korlátozzák a tárgykörét.

1. példa

Telített (2,3 M), vizes nátrium-szulfid oldatot készítettünk. A ként pasztillák formájában adagoltuk periodikusan a Na_2S oldathoz, és az ESA-jelet ($\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ egységben) mértük minden beadagolás után egy Matec ESA Probe érzékelővel, amíg az S/Na arány a keverékben kb. 2,5 nem lett. Az eredményeket az alábbi táblázat közli:

S/Na arány	A kén tömeg-törtje, f_s	ESA-jel, $\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$
0,50000	0,00000	0,05350
0,58004	0,00988	0,06700
1,03635	0,06270	0,07000
1,42193	0,10312	0,08600
1,68744	0,12899	0,09125
2,00069	0,15766	0,09325
2,19880	0,17483	0,10700



2,28364	0,18197	0,11350
2,42700	0,19376	0,12475

Az ESA-jelet a kén tömegtörtje, illetve az S/Na arány függvényében a 2.A, illetve 2.B ábra mutatja. A 2.B ábra meredekségének hirtelen változása akkor következett be, amikor az S/Na arány kb. 2 volt, ami azt jelzi, hogy a kolloidképződés ennél a pontnál indult meg.

2. példa

Két telítetlen, vizes nátrium-szulfid oldatot (1,61 M és 0,76 M) készítettünk. A ként pasztillák formájában adagoltuk periodikusan a Na_2S oldatokhoz, és az ESA-jelet ($\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ egységben) mértük minden beadagolás után egy Matec ESA Probe érzékelővel, amíg az S/Na arány a keverékben kb. 2,5 nem lett. Az eredményeket az alábbi táblázatok közlik:

1,61 M oldat

S/Na arány	ESA-jel, $\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$
0,862500	0,14650
1,218040	0,15950
1,574297	0,16800
1,767007	0,14433
1,976514	0,16250
2,148604	0,16850
2,433799	0,18850
2,500219	0,19100



0,76 M oldat

S/Na arány	ESA-jel, $\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$
0,86115	0,1465
1,26380	0,1465
1,57880	0,1430
1,80470	0,1410
1,96170	0,1420
2,14230	0,1490
2,37920	0,1710
2,55360	0,1970

Az ESA-jelet az S/Na arány függvényében 1.61 M, illetve 0,76 M oldat esetén a 3.A, illetve 3.B ábra mutatja. A görbék meredekségének hirtelen változása akkor következett be, amikor az S/Na arány kb. 2 volt, ami azt jelzi, hogy a kolloidképződés ennél a pontnál indult meg.



SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Energiatárolásra és/vagy energialeadásra szolgáló elektrokémiai eljárás, *azzal jellemezve, hogy:*

- i) elektrolitáramlásokat tartunk fenn és keringetünk egy teljesen folyékony rendszerben, amelyben az aktív komponensek teljesen oldott állapotban vannak egy elemben vagy ismétlődő elemek rendszerében; minden elemben van egy cella (pozitív cella), amely közömbös pozitív elektródot tartalmaz, és egy cella (negatív cella), amely közömbös negatív elektródot tartalmaz; a cellákat ioncserélő membrán választja el egymástól; az egyes elemek negatív cellájában energialeadáskor keringő elektrolit szulfidot tartalmaz, a pozitív cellában energialeadáskor keringő elektrolit brómot tartalmaz oxidálószerként,
- ii) a pozitív és negatív cellák elektrolitjait helyreállítjuk vagy kiegészítjük úgy, hogy az egyes cellákból az elektrolitot olyan tárolóeszközökbe keringetjük, amelyek az elemtérfogatnál több elektrolitot tartalmaznak, hogy hosszabb ideig adjunk le energiát hosszabb kisütési ciklusban, mint amekkorát az elemtérfogat önmagában lehetővé tenne,
- iii) vizsgáljuk az áramló elektrolitot, amely szulfidot tartalmaz redukálószerként, hogy a kolloidképződés megindulását az említett áramló elektrolitban detektáljuk; a detektáló eljárás oszcilláló elektromos teret alkalmaz az oldatra, méri a keletkező akusztikus jel amplitúdóját, és a kolloidképződés megindulását a keletkező akusztikus jel hirtelen változásával



detektálja.

2. Energiatárolásra és/vagy energialeadásra szolgáló elektrokémiai eljárás, *azzal jellemezve, hogy:*

- i) elektrolitáramlásokat tartunk fenn és keringetünk egy teljesen folyékony rendszerben, amelyben az aktív komponensek teljesen oldott állapotban vannak egy elemben vagy ismétlődő elemek rendszerében; minden elemben van egy cella (pozitív cella), amely közömbös pozitív elektródot tartalmaz, és egy cella (negatív cella), amely közömbös negatív elektródot tartalmaz; a cellákat ioncserélő membrán választja el egymástól; az egyes elemek negatív cellájában energialeadáskor keringő elektrolit szulfidot tartalmaz, a pozitív cellában energialeadáskor keringő elektrolit brómot tartalmaz oxidálószerként,
- ii) a pozitív és negatív cellák elektrolitjait helyreállítjuk vagy kiegészítjük úgy, hogy az egyes cellákból az elektrolitot olyan tárolóeszközökbe keringetjük, amelyek az elemtérfogatnál több elektrolitot tartalmaznak, hogy hosszabb ideig adjunk le energiát hosszabb kisütési ciklusban, mint amekkorát az elemtérfogat önmagában lehetővé tenne,
- iii) vizsgáljuk az áramló elektrolitot, amely szulfidot tartalmaz redukálószerként, hogy a kolloidképződés megindulását az említett áramló elektrolitban detektáljuk; a detektáló eljárás oszcilláló akusztikus jelet alkalmaz az oldatra, méri a keletkező oszcilláló elektromos teret, és a kolloidképződés megindulását a keletkező oszcilláló elektromos tér amplitúdójának hirtelen változásával detektálja.



3. Energiatárolásra és/vagy energialeadásra szolgáló elektrokémiai eljárás, *azzal jellemezve, hogy:*

- i) elektrolitáramlásokat tartunk fenn és keringetünk egy teljesen folyékony rendszerben, amelyben az aktív komponensek teljesen oldott állapotban vannak egy elemben vagy ismétlődő elemek rendszerében; minden elemben van egy cella (pozitív cella), amely közömbös pozitív elektródot tartalmaz, és egy cella (negatív cella), amely közömbös negatív elektródot tartalmaz; a cellákat ioncserélő membrán választja el egymástól; az egyes elemek negatív cellájában energialeadáskor keringő elektrolit szulfidot tartalmaz, és a pozitív cellában energialeadáskor keringő elektrolit brómot tartalmaz oxidálószerként,
- ii) a pozitív és negatív cellák elektrolitjait helyreállítjuk vagy kiegészítjük úgy, hogy az egyes cellákból az elektrolitot olyan tárolóeszközökbe keringetjük, amelyek az elemtérfogatnál több elektrolitot tartalmaznak, hogy hosszabb ideig adjunk le energiát hosszabb kisütési ciklusban, mint amekkorát az elemtérfogat önmagában lehetővé tenne,
- iii) vizsgáljuk az áramló elektrolitot, amely szulfidot tartalmaz redukálószerként, hogy a kolloidképződés megindulását az említett áramló elektrolitban detektáljuk; a detektáló eljárás oszcilláló elektromos teret alkalmaz az oldatra, méri a keletkező oszcilláló elektromos teret, és a kolloidképződés megindulását a keletkező oszcilláló elektromos tér amplitúdójának hirtelen változásával detektálja.

4. Az 1. vagy 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemez-*



ve, hogy az alkalmazott oszcilláló elektromos tér frekvenciája a 0,8-1,2 MHz tartományba esik.

5. Az 1. vagy 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkalmazott oszcilláló elektromos tér frekvenciája kb. 1,0 MHz.

6. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az oldat egy vagy több alkálifémiont tartalmaz ellenionként.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkélifém nátrium.

+ 3 oldal óra
Tómy.

2002 MÁJ. 24

A meghatalmazott:

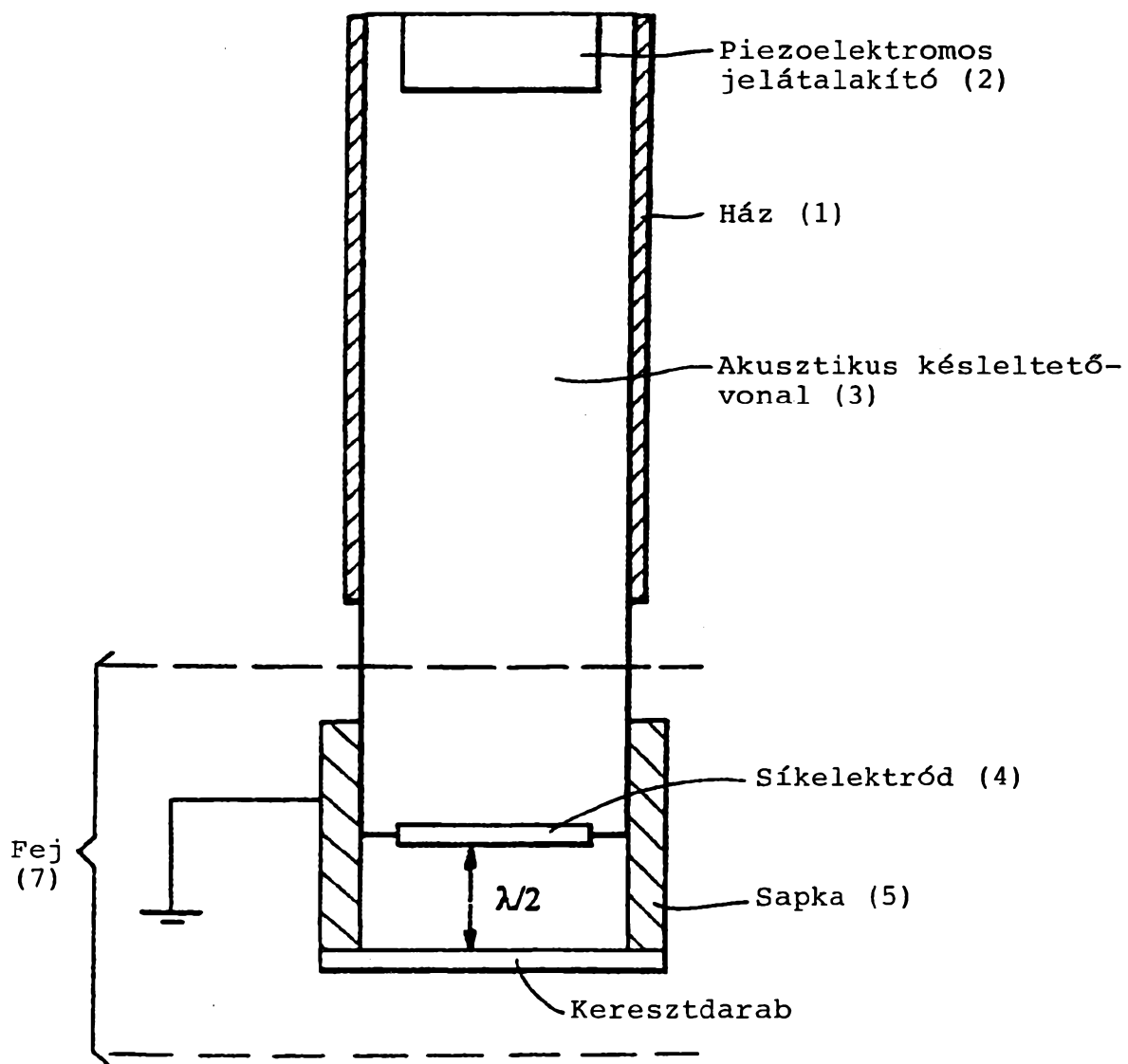
P0201563.1

1 / 3

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

41

00001563.1

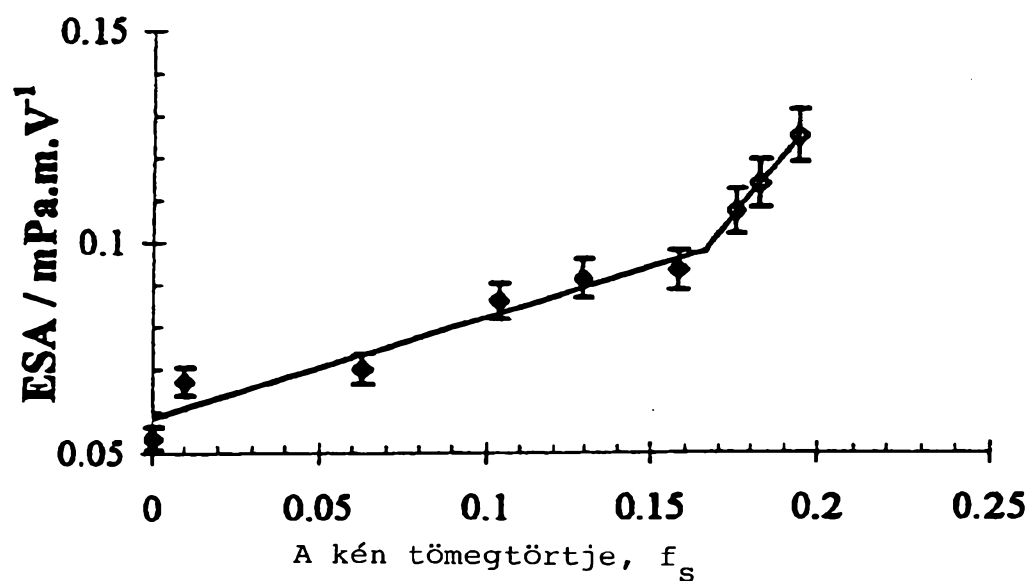


1. ábra

2002 MAJ. 24

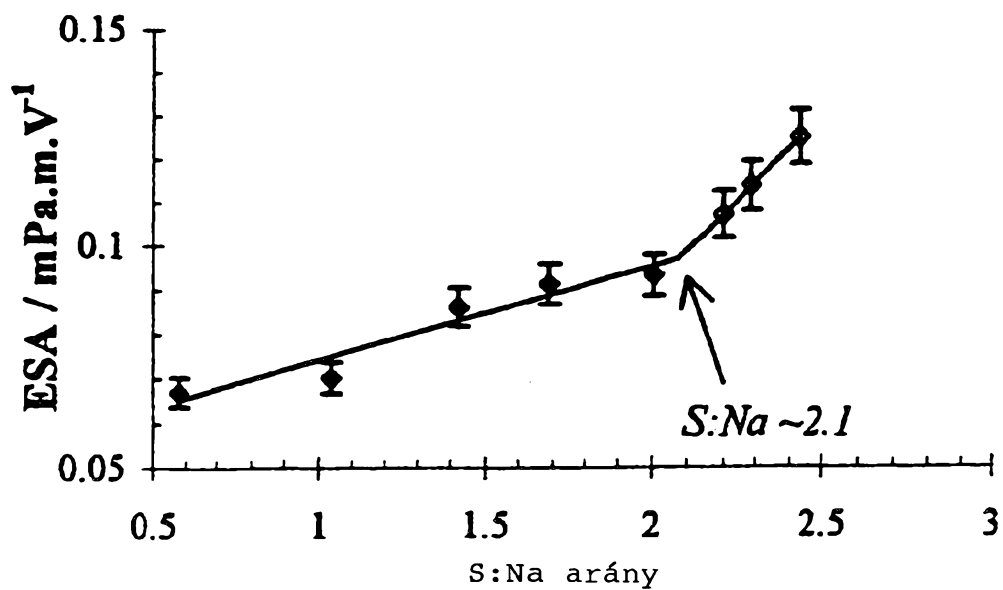
nép

Az ESA-jel változása S határára telített Na_2S oldatban



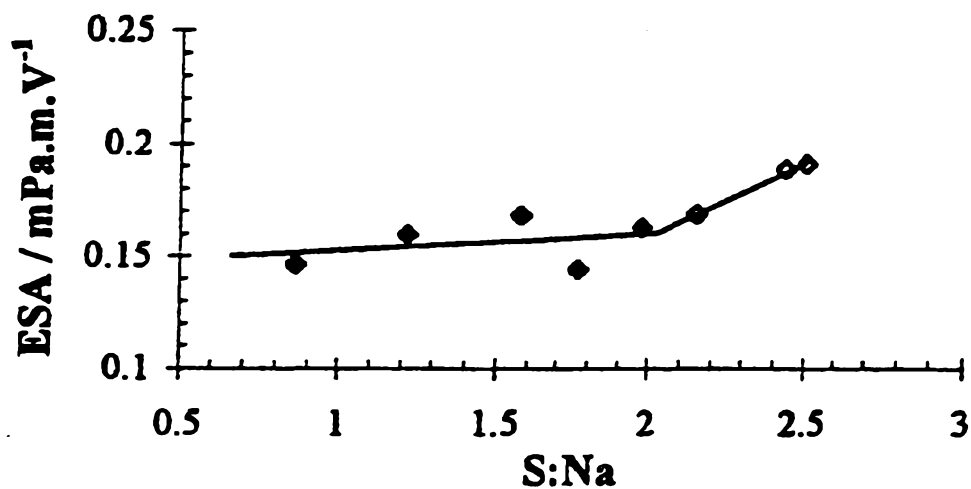
2A. ábra

Az ESA-jel változása S határára telített Na_2S oldatban



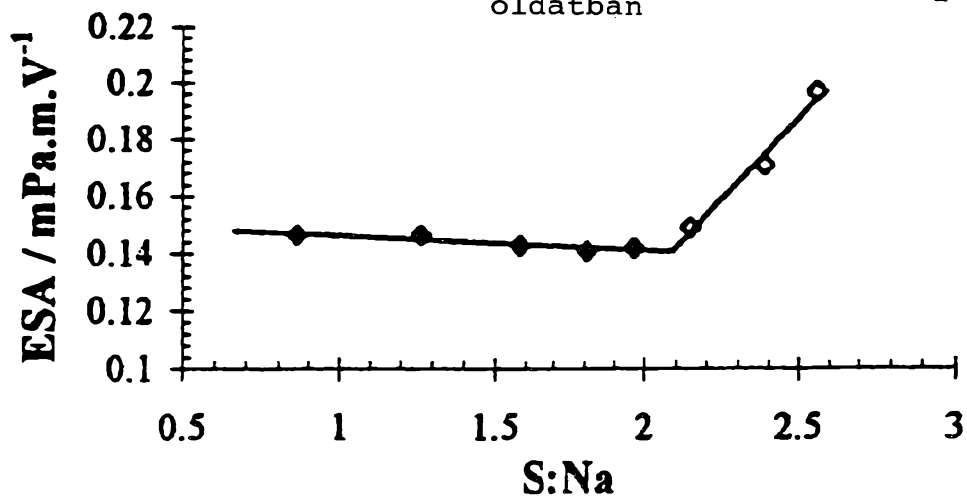
2B. ábra

Az ESA-jel változása S hatására 1,61 M Na_2S oldatban



3A. ábra

Az ESA-jel változása S hatására 0,76 M Na_2S oldatban



3B. ábra