

(19)



(11)

EP 1 577 423 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.12.2008 Patentblatt 2008/50

(51) Int Cl.:
C25B 1/00 (2006.01) B65D 83/14 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05003729.0**

(22) Anmeldetag: **22.02.2005**

(54) **Elektrolytische Zelle zur Gaserzeugung**

Electrolytic cell for the production of gas

Electrolyseur pour la production d'un gaz

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DK EE ES FI FR GB GR HU
IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **19.03.2004 DE 102004013593**
03.07.2004 DE 102004032260

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.2005 Patentblatt 2005/38

(73) Patentinhaber: **Perma-Tec GmbH & Co. KG**
97717 Euerdorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Graf, Walter, Dipl.-Ing.**
97717 Euerdorf (DE)

- **Weigand, Michael, Dipl.-Ing.**
97725 Elfershausen (DE)
- **Glier, Robert**
97520 Röthlein (DE)
- **Glier, Renate**
97520 Röthlein (DE)

(74) Vertreter: **Albrecht, Rainer Harald et al**
Andrejewski - Honke
Patent- und Rechtsanwälte
P.O. Box 10 02 54
45002 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 5 423 454 US-A1- 2003 146 104
US-A1- 2004 031 695

EP 1 577 423 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

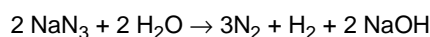
Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zelle zur Gaserzeugung, insbesondere für den Betrieb eines Schmierstoffspenders, mit

zwei Elektroden zum Anschluss an einen eine Stromquelle enthaltenden Stromkreis und einer zwischen den beiden Elektroden befindlichen, ein Azid der Formel XN_3 enthaltenden, wässrigen Elektrolytflüssigkeit zur elektrochemischen Erzeugung eines Stickstoff (N_2) enthaltenden Gases.

[0002] In der Praxis ist es bekannt, die von einem Schmierstoffspender abgegebene Schmierstoffmenge mittels einer ein Gas erzeugenden Zelle zu dosieren, wobei der mit Hilfe des Gases erzeugte Druck einen entsprechenden Austritt von Schmierstoff aus dem Spender verursacht. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise die Erzeugung von Wasserstoff oder Sauerstoff an den Elektroden einer galvanischen Zelle bekannt (DE 35 32 335 C2). Die Zelle kann ggf. mit einer Zinkanode zur Erzeugung von Wasserstoff oder mit einer Mangandioxidkathode zur Erzeugung von Sauerstoff selbst eine ausreichend große Spannung liefern, um über einen äußeren regelbaren Widerstand den zwischen den Elektroden fließenden Elektrolysestrom einzustellen. Zusätzlich kann auch eine Batterie vorgesehen sein, welche eine bessere Regelung der Stromstärke ermöglicht.

[0003] Aus der Druckschrift DE 692 26 770 T2 ist eine Gaszelle bekannt, bei der durch Elektrolyse aus einer Natriumazidlösung Stickstoff gebildet wird. Bei der Elektrolyse einer wässrigen Natriumazidlösung fällt die Gaserzeugungsrate mit zunehmender Stickstoffbildung schnell ab, da die bei der Reaktion entstehenden Hydroxid-Ionen zu einem starken Anstieg des pH-Wertes in der Lösung führen, wie die nachfolgende Reaktionsgleichung zeigt:



[0004] Bei hohen pH-Werten unterbleibt die Bildung von freiem Stickstoff, und es wird lediglich Wasser zersetzt. Übliche Puffersubstanzen, z. B. Phosphate sind zur Lösung dieses Problems ungeeignet, da deren Pufferkapazität zu klein ist.

[0005] Eine Verbesserung ist möglich, durch Zusatz von Kaliumjodid und Kaliumthiocyanat, jedoch handelt es sich hierbei um Substanzen, die sich gegenüber Metallen aggressiv verhalten, so dass entsprechend edle Metalle oder Graphitelektroden eingesetzt werden müssen.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine Zelle mit den eingangs beschriebenen Merkmalen anzugeben, die sich durch eine gute Gaserzeugungsrate auszeichnet.

[0007] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass die Elektrolytflüssigkeit ein Magnesiumsalz als Zusatz zur chemischen Bindung von bei der elektrochemischen Reaktion entstehenden Hydroxid-Ionen enthält. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass das aus dem Magnesiumsalz und den Hydroxid-Ionen gebildete Magnesiumhydroxid lediglich ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt aufweist und entsprechend dem Reaktionsgleichgewicht in der Elektrolytflüssigkeit entzogen wird. Zudem ist Magnesium in seinen Verbindungen elektrochemisch indifferent und auch das ausgefallene wasserhaltige Hydroxidgel beeinflusst die Ionenwanderung in der Elektrolytflüssigkeit nicht merklich. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Lehre ist es möglich, den pH-Wert der Elektrolytflüssigkeit auch mit zunehmender Stickstoffbildung in einem engen Bereich konstant zu halten. Da die aus dem Azid zunächst gebildete Stickstoffwasserstoffsäure eine schwache und gleichzeitig leicht flüchtige Säure darstellt, ist die Lösung von Anfang an schwach alkalisch eingestellt. Die Elektrolytflüssigkeit kann einen pH-Wert zwischen 8 und 10 aufweisen. Vorzugsweise beträgt der pH-Wert 8 - 9,5. Während das Azid zweckmäßigerweise aus Natriumazid besteht, wird als Magnesiumsalz vorzugsweise Magnesiumsulfat oder Magnesiumperchlorat verwendet. Um einen ausreichenden Entzug der entstehenden Hydroxid-Ionen aus der Elektrolytflüssigkeit zu gewährleisten, ist das Magnesiumsalz im Verhältnis zur Azidmenge stöchiometrisch oder im Überschuss zugesetzt.

[0008] Der Elektrolytflüssigkeit kann ein Frostschutzmittel zugesetzt sein, welches vorzugsweise aus Ethylenglykol und/oder Dimethylsulfoxid besteht. Hierdurch ist auch bei tiefen Temperaturen ein ordnungsgemäßer Betrieb der Gaszelle gewährleistet. Zur Vermeidung einer Wasserstoffüberspannung der die Kathode bildenden Elektrode kann die Elektrolytflüssigkeit Nickelsulfat als Zusatz enthalten. Bei der erfindungsgemäßen Lehre ist die direkte Oxidation von Azid nicht nur an Edelmetallelektroden möglich, sondern ebenso gut auch an Elektroden aus Stahl, vorzugsweise Chrom-Nickel-Stahl oder Graphit. Alternativ können die Elektroden auch aus Kunststoff mit eingebettetem Graphitpulver bestehen.

[0009] Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung ausführlich erläutert. Es zeigen schematisch:

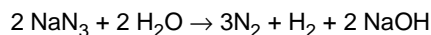
Fig. 1 die Gasentwicklung aus einer reinen Natriumazid-Lösung in Abhängigkeit vom Gehalt an freier Natronlauge,

Fig. 2 den Aufbau einer erfindungsgemäßen Zelle zur Gaserzeugung,

Fig. 3 den Einfluss von Nickel auf die Zellspannung und

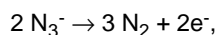
Fig. 4 die Zellspannung in Abhängigkeit vom Zellstrom bei unterschiedlichen Temperaturen.

5 **[0010]** In der Fig. 1 ist ein Diagramm dargestellt, welches die Gasentwicklung aus einer reinen Natriumazid-Lösung gemäß dem Stand der Technik in Abhängigkeit vom Gehalt an freier Natronlauge darstellt. Die bei dem Zerfall des Azids gemäß der Gleichung

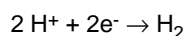


10 entstehende Natronlauge verursacht bereits in geringen Konzentrationen einen deutlichen Abfall der Gaserzeugungsrate, so dass mit zunehmender Gasproduktion die Wirksamkeit der Zelle sehr schnell nachlässt.

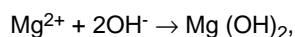
15 **[0011]** Die Fig. 2 zeigt schematisch den Aufbau einer erfindungsgemäßen Zelle zur Gaserzeugung, die insbesondere für den Betrieb eines Schmierstoffspenders geeignet ist. Die Zelle weist zwei Elektroden 1, 1' zum Anschluss an einen Stromquelle 2 enthaltenden Stromkreis 3 auf. Die Stromquelle 2 kann beispielsweise aus einer handelsüblichen Batterieknopfzelle bestehen. Zwischen den beiden Elektroden 1, 1' befindet sich eine Natriumazid (NaN_3) enthaltende, wässrige Elektrolytflüssigkeit 4, die zur elektrochemischen Erzeugung eines Stickstoff (N_2) enthaltenden Gases dient. Zur Aufnahme der Elektrolytflüssigkeit 4 ist ein geeigneter Aufnahmekörper 5 vorgesehen, z. B. in Form eines porösen Körpers oder eines mit Bohrungen versehenen Behälters, wobei in dem Behälter auch ein Schwamm, Vlies oder ähnliches Speichermedium angeordnet sein kann. Durch die angelegte Spannung wird an der Anode 1 die folgende Reaktion hervorgerufen:



25 während an der Kathode 1' eine entsprechende Reduktion von Wasserstoffionen erfolgt:



30 **[0012]** Da bei der Reaktion gemäß der für die Kathode 1' geltenden Reaktionsgleichung Wasserstoffionen verbraucht werden, steigt die Konzentration der Hydroxid-Ionen während der Stickstoffherzeugung deutlich an. Um einen damit einhergehenden Anstieg des pH-Wertes in der Elektrolytflüssigkeit 4 zu vermeiden, ist der Elektrolytflüssigkeit 4 ein Magnesiumsalz zur chemischen Bindung der bei der elektrochemischen Reaktion entstehenden Hydroxid-Ionen zugesetzt. Magnesiumhydroxid besitzt ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt, so dass das aus dem Magnesiumsalz und den Hydroxid-Ionen gebildete Magnesiumhydroxid entsprechend der Gleichung



40 welches an der Kathode 1' gebildet wird, aus der Elektrolytflüssigkeit 4 ausfällt. Die erfindungsgemäße Elektrolytflüssigkeit erlaubt es, dass für die Elektroden 1, 1' herkömmliche Materialien, wie z. B. Stahl, vorzugsweise Chrom-Nickel-Stahl, oder Graphit verwendet werden können. Alternativ können die Elektroden 1, 1' auch aus Kunststoff mit eingebettetem Graphitpulver bestehen.

Beispiel:

45 **[0013]** Es wurden die folgenden Elektrolytflüssigkeiten hergestellt:

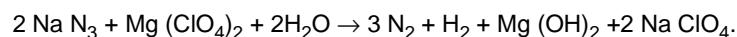
a) 15,0 g Natriumazid
31,0 g Magnesiumperchlorat, Gehalt 83 Gew.-%, wasserhaltig 100 ml Wasser.

50 b) Zusammensetzung wie unter a), jedoch mit Zusatz von 0,25 g Nickelsulfat * 6 H_2O .

[0014] Das Magnesiumperchlorat bindet die bei der Reaktion entstehende Natronlauge durch Bildung von schwer löslichem Magnesiumhydroxid. Dieses fällt als Niederschlag aus und wird dadurch dem Reaktionsgleichgewicht entzogen.

55 **[0015]** Die Verwendung von Magnesiumperchlorat besitzt den Vorteil, dass die Elektrolytflüssigkeit bis unter - 20 °C dünnflüssig bleibt, so dass ein Zusatz von Frostschutzmitteln nicht erforderlich ist und die Elektrolytflüssigkeit leicht in einem Schwamm aufgenommen werden kann. Hierdurch ist im praktischen Betrieb eine einfache von der Lage unabhängige Trennung von Gas und Elektrolytflüssigkeit gegeben. Die Entsorgung einer die Elektrolytflüssigkeit enthaltenden

Zelle (s. Fig. 2) kann durch Verbrennung erfolgen. Das Magnesiumperchlorat ist im Wasser leicht löslich, so dass das Elektrolytvolumen klein gehalten werden kann. Auch bei Temperaturen von -20 °C weist die Flüssigkeit eine ausreichende Leitfähigkeit auf. Perchlorsäure ist ferner eine stabile Verbindung, die sich unter den gegebenen Bedingungen inert verhält. Die Bildung von elementarem Stickstoff erfolgt gemäß der folgenden Reaktionsgleichung:



[0016] Die Lösung ist schwach alkalisch, hygroskopisch, geruchlos, nicht aggressiv und unzersetzt haltbar. 1 ml dieser Lösung kann je nach Versuchsbedingungen 75 bis 100 ml Gas (N₂ und H₂) liefern.

[0017] Die Fig. 3 veranschaulicht die Wirkung eines Zusatzes von Nickelsulfat gemäß Beispiel b) auf die gesamte Zellspannung in Abhängigkeit von der Elektrolysestromstärke. Hierbei wurden Graphitelektroden 10 x 10 mm verwendet. Aus der Fig. 3 ist ersichtlich, dass durch den Zusatz von Nickelsulfat die Wasserstoffüberspannung der die Kathode bildenden Elektrode reduziert werden kann und sich bei gleichem Zellstrom im Vergleich zur Lösung a) eine entsprechend niedrigere Zellspannung einstellt.

[0018] Die Fig. 4 veranschaulicht den Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromstärke bei +20 °C und -20 °C. Es ist erkennbar, dass die Absenkung der Temperatur bei gleichem Zellstrom eine höhere Zellspannung erfordert. Das in Fig. 4 dargestellte Diagramm wurde für die Elektrolytflüssigkeit gemäß dem Beispiel b) erstellt, welche auch bei -20 °C noch ausreichend große Zellströme gewährleistet, die einen Einsatz der erfindungsgemäßen Zelle ermöglichen.

Patentansprüche

1. Zelle zur Gaserzeugung, insbesondere für den Betrieb eines Schmierstoffspenders, mit zwei Elektroden (1, 1') zum Anschluss an einen Stromquelle (2) enthaltenden Stromkreis (3) und einer zwischen den beiden Elektroden (1, 1') befindlichen, ein Azid der Formel XN₃ enthaltenden, wässrigen Elektrolytflüssigkeit (4) zur elektrochemischen Erzeugung eines Stickstoff (N₂) enthaltenden Gases, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytflüssigkeit (4) ein Magnesiumsalz als Zusatz zur chemischen Bindung von bei der elektrochemischen Reaktion entstehenden Hydroxid-Ionen enthält.
2. Zelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Azid aus Natriumazid besteht.
3. Zelle nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Magnesiumsalz aus Magnesiumsulfat besteht.
4. Zelle nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Magnesiumsalz aus Magnesiumperchlorat besteht.
5. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Magnesiumsalz im Verhältnis zur Azidmenge stöchiometrisch oder im Überschuss zugesetzt ist.
6. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolytflüssigkeit (4) ein Frostschutzmittel zugesetzt ist.
7. Zelle nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Frostschutzmittel aus Ethylenglykol und/oder Dimethylsulfoxid besteht.
8. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytflüssigkeit (4) Nickelsulfat als Zusatz zur Vermeidung einer Wasserstoffüberspannung der die Kathode bildenden Elektrode (1') enthält.
9. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektroden (1, 1') aus Stahl, vorzugsweise Chrom-Nickel-Stahl, Graphit oder aus Kunststoff mit eingebettetem Graphitpulver bestehen.

Claims

1. A cell for generating gas, in particular for operation of a lubricant dispenser, having two electrodes (1, 1') for connection to an electric current circuit (3) containing a current source (2) and an aqueous electrolyte liquid (4) containing an azide of the formula XN₃ situated between the two electrodes (1, 1') for electrochemical production of a gas containing nitrogen (N₂),

characterized in that

the electrolyte liquid (4) contains a magnesium salt as an additive for chemical bonding of hydroxide ions formed in the electrochemical reaction.

2. The cell according to Claim 1,
characterized in that
the azide consists of sodium azide.

3. The cell according to Claim 1 or 2,
characterized in that
the magnesium salt consists of magnesium sulfate.

4. The cell according to Claim 1 or 2,
characterized in that
the magnesium salt consists of magnesium perchlorate.

5. The cell according to any one of Claims 1 to 4,
characterized in that
the magnesium salt is added in stoichiometric ratio to or in excess of the amount of azide.

6. The cell according to any one of Claims 1 to 5,
characterized in that
an antifreeze is added to the electrolyte liquid (4).

7. The cell according to Claim 6,
characterized in that
the antifreeze consists of ethylene glycol and/or dimethyl sulfoxide.

8. The cell according to any one of Claims 1 to 7,
characterized in that
the electrolyte liquid (4) contains nickel as an additive to prevent a hydrogen overvoltage of the electrode (1') forming the cathode.

9. The cell according to any one of Claims 1 to 8,
characterized in that
the electrodes (1, 1') are made of steel, preferably chromium nickel steel, graphite or plastic containing embedded graphite powder.

Revendications

1. Cellule destinée à la génération de gaz, notamment pour faire fonctionner un distributeur de lubrifiant, ladite cellule étant pourvue de deux électrodes (1, 1') destinées à être connectées à un circuit électrique (3) contenant une source de courant (2), et d'un électrolyte liquide (4) aqueux destiné à produire de façon électrochimique un gaz contenant de l'azote (N_2), ledit électrolyte étant disposé entre les deux électrodes (1, 1') et contenant un azoture de formule XN_3 ,
caractérisée en ce que
l'électrolyte liquide (4) contient comme additif un sel de magnésium destiné à fixer par liaison chimique les ions hydroxyde libérés lors de la réaction électrochimique.

2. Cellule selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** ledit azoture est constitué d'azoture de sodium.

3. Cellule selon les revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** ledit sel de magnésium est constitué de sulfate de magnésium.

4. Cellule selon les revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le sel de magnésium est constitué de perchlorate de magnésium.

EP 1 577 423 B1

5. Cellule selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que**, par rapport à la quantité d'azoture, on ajoute le sel de magnésium dans une quantité stoechiométrique ou excédentaire.
- 5 6. Cellule selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce qu'**on ajouté un produit antigel à l'électrolyte liquide (4).
7. Cellule selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** ledit produit antigel est constitué d'éthylène glycol et/ou de diméthylsulfoxyde.
- 10 8. Cellule selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** l'électrolyte liquide (4) contient du sulfate de nickel en tant qu'additif destiné à empêcher une surtension d'hydrogène à l'électrode (1') constituant la cathode.
- 15 9. Cellule selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** les électrodes (1, 1') sont constituées d'acier, préférentiellement d'acier au nickel-chrome, de graphite ou d'une matière plastique avec de la poudre de graphite incorporée.

20

25

30

35

40

45

50

55

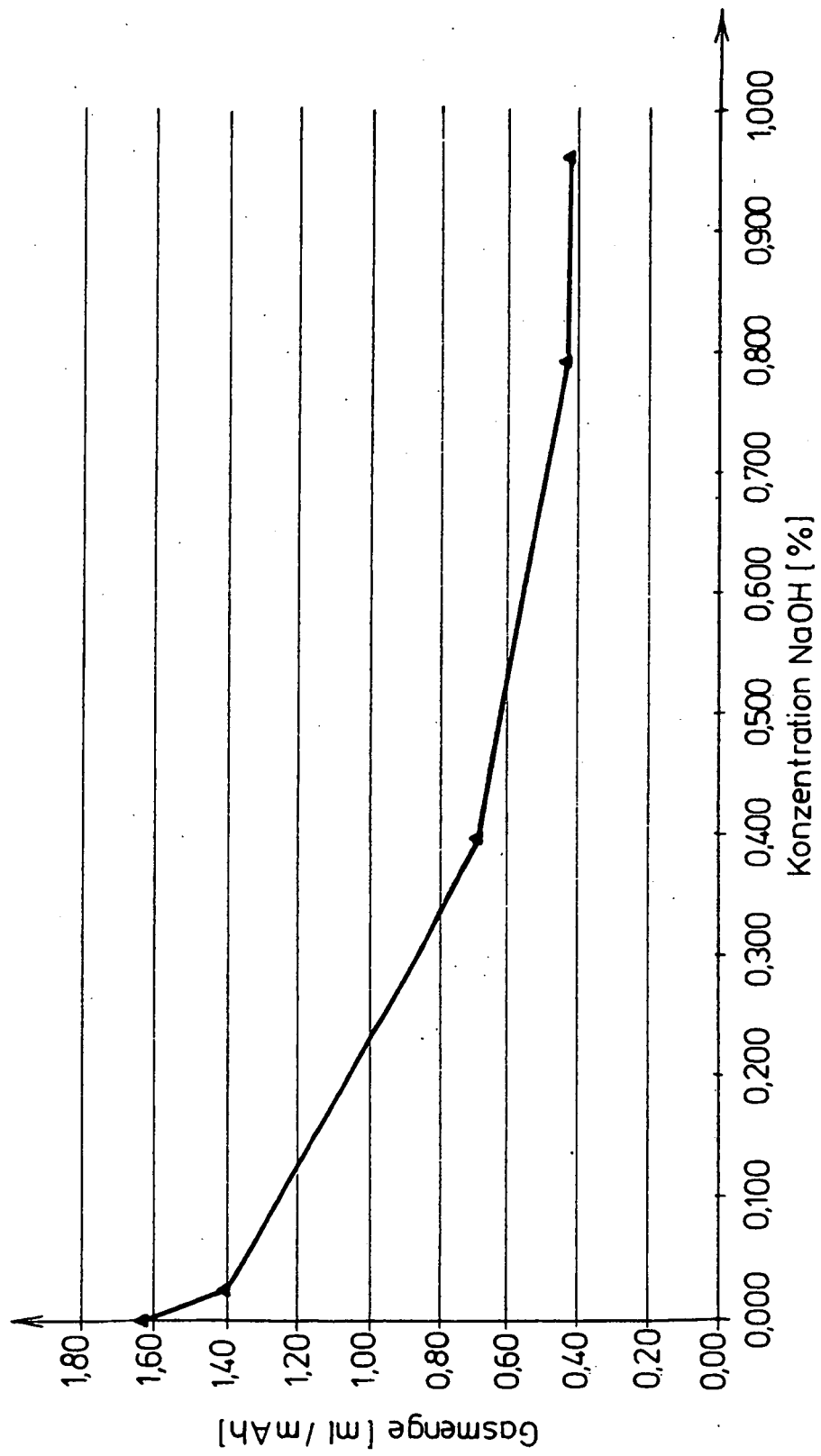
Fig. 1

Fig. 2

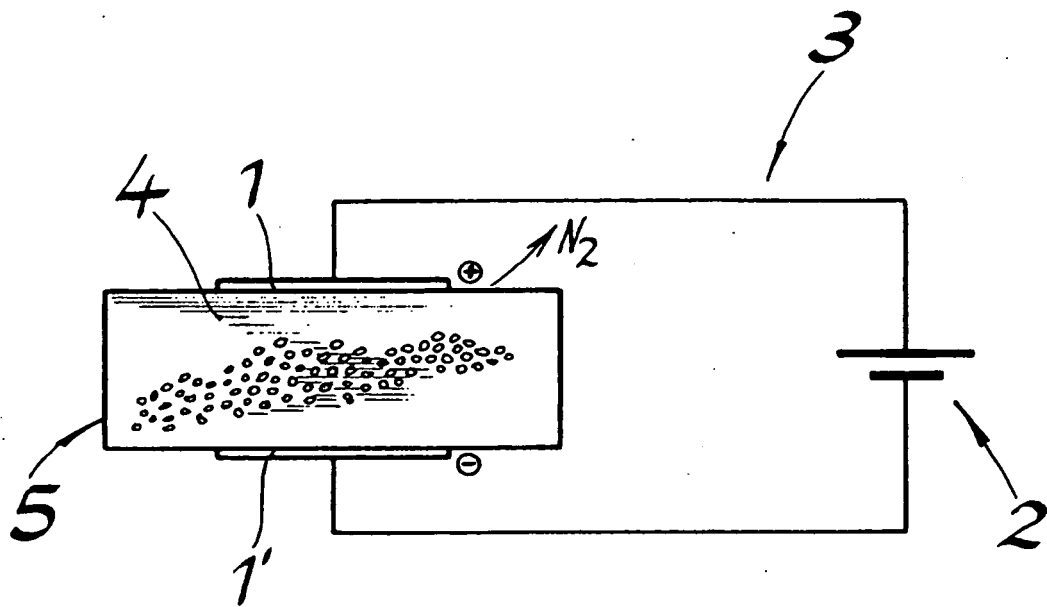
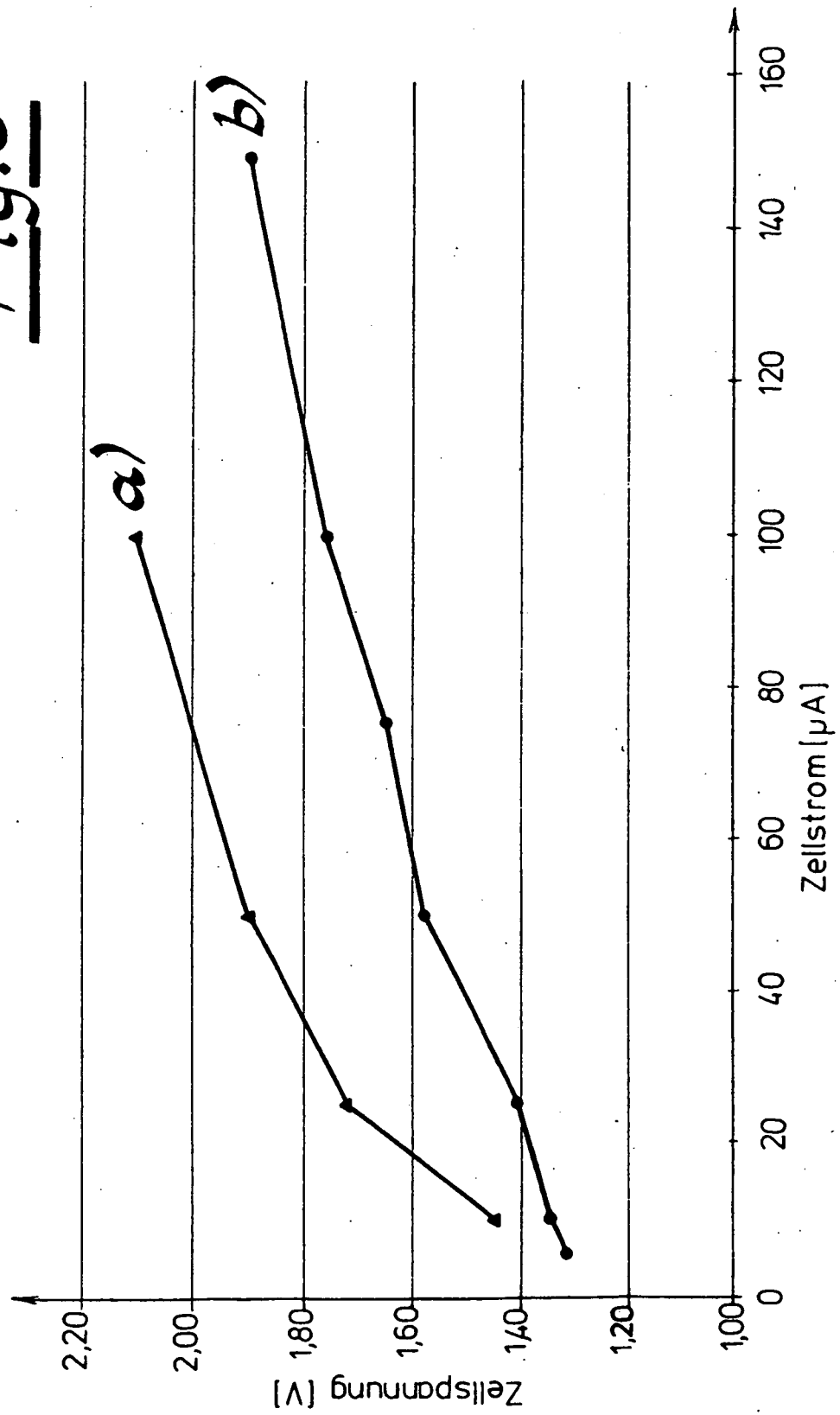
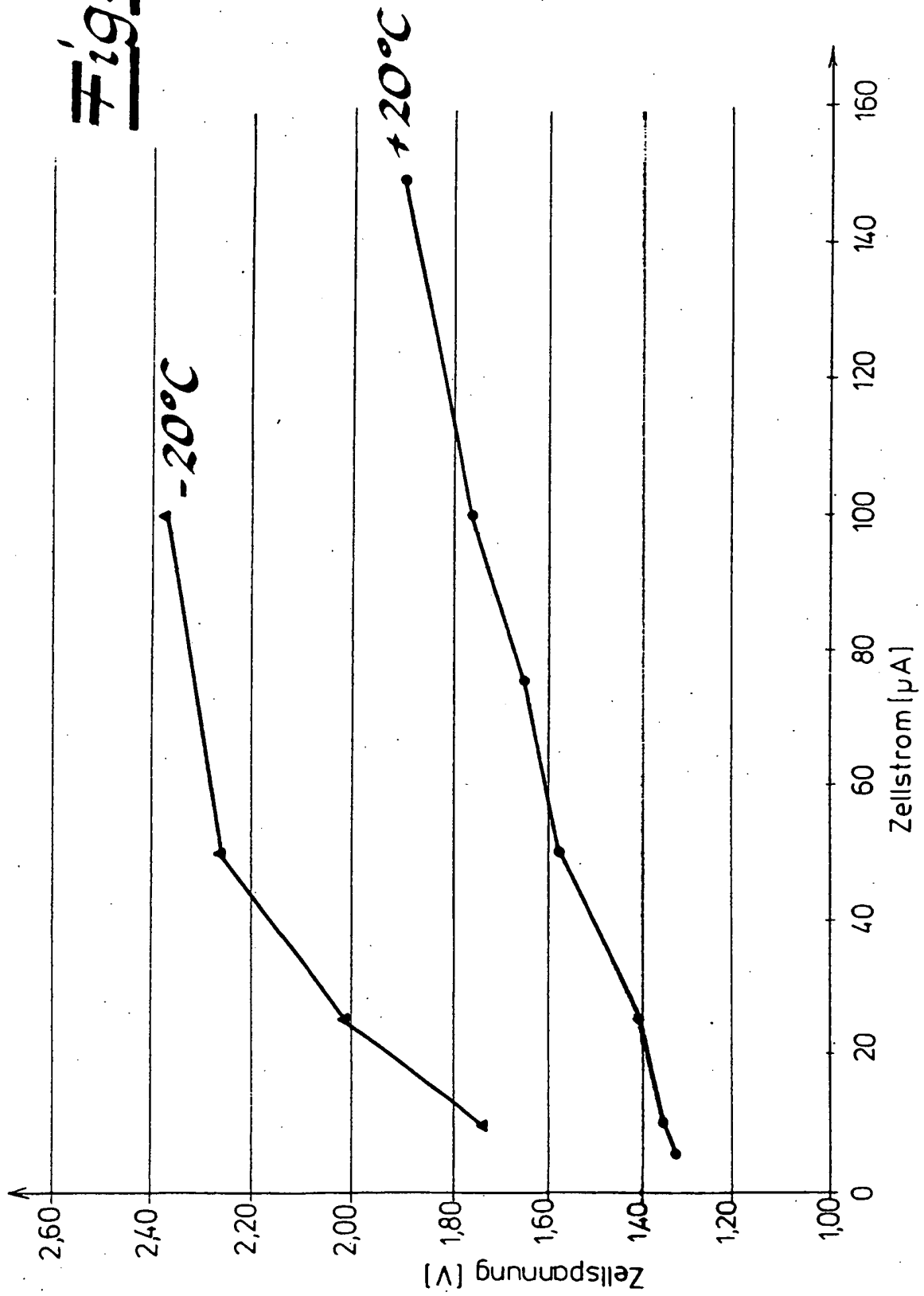


Fig. 3



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3532335 C2 [0002]
- DE 69226770 T2 [0003]