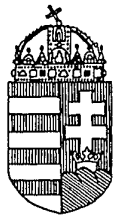


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

207 612 B

(21) A bejelentés száma: 273/89
(22) A bejelentés napja: 1988. 10. 25.
(30) Elsőbbségi adatok:
550 336 1987. 10. 27. CA
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 88/03811
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 89/04067

(51) Int. Cl.⁵

H 01 M 6/04

(40) A közzététel napja: 1991. 04. 29.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 04. 28. SZKV 93/04

(72) Feltalálók:

Kordes, Karl V., Lakewood, Ohio (US)
Tomantschger, Klaus, Mississauga, Ontario (CA)

(73) Szabadalmaz:

Battery Technologies Inc., Mississauga, Ontario
(CA)

(74) Képvisező:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

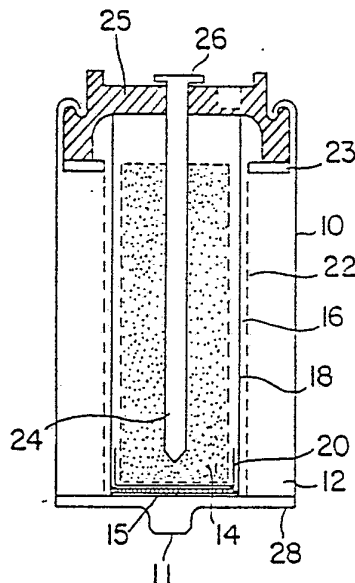
(54)

Primer vagy újratölthető zárt elektrokémiai cella

(57) KIVONAT

A találmány tárgya primer vagy újratölthető elektrokémiai cella, amelynek mangán-dioxid katódja, cink anódja, az anóddal, valamint a katóddal érintkező vi-
zes alkáli elektrolitja van, amelyben az üzemelés során hidrogén fejlődhet, és a cellában kisegítő katódanyag van. A találmány szerinti kisegítő katódanyagának porózus hordozója és az elektrolit jelenlétében hidrogént nyomás alatt abszorbeáló katalizátora van, és a kisegítő katódanyagot az elektrolit részben nedvesíti, és a kisegítő katódanyag és a katód egymással közvetlenül érintkezik. A hordozó állhat szénből, grafitból vagy fémből és a katalizátor lehet katalitikusan aktív nemesfém, valamint ólom, nikkel, titán, lantán, króm, tantál és ezek ötvözetének sója vagy oxidja, illetve szénnek a nemesfém-oxidokkal vagy -sókkal alkotott keveréke.

A tömítetten lezárt cellának mangán-dioxid katódja (12), cink anódja (14) van, és a kisegítő katódanyag összekeverhető a katód anyagával vagy kialakítható elkülönült kisegítő katódként (28).



1. ábra

HU 207 612 B

A találmány tárgya primer vagy újratölthető zárt elektrokémiai cella, például alkáli cink-mangán-dioxid cella, amelynek katódja, cink anódja és az anóddal, valamint a katóddal érintkező vizes alkáli elektrolitja van, amelyben az üzemelés során hidrogén fejlődhet. Közle-

lebből meghatározva, a találmány olyan porózus elektródokra vonatkozik, amelyek tüzelőanyag cellák katódjában használhatók, és amelyben a hidrogén ismételt abszorbeálása céljából porózus, villamosan vezető hordozóval együtt egy katalizátor helyezkedik el. Évek óta sokan foglalkoznak a vizes elektrolitot használó galván cellákban bekövetkező vízvesztés csökkentésének vagy teljes elkerülésének problémájával, hogy ennek révén a tömítetten lezárt cellában a túlzottan magas gáznyomás kialakulását megakadályozzák. A töltés vagy a készenlét során számos elektródanyag, például alumínium, magnézium, cink, vas, ólom stb. alkalmazását hidrogéngáz fejlődése kíséri. Az elektródok általában nem alkalmasak a keletkező hidrogén rekombinálására, ezért a gázt eltávolítják, amely vízvesztéssel jár, illetve a hermetikusan zárt cellák esetében a belső nyomás megnövekszik. A zárt kiképzésű celláknál a gázfejlődés sebességétől és a hidrogén mennyiségétől függően olyan magas gáznyomás is kialakulhat, amely átsza-

kíthatja a biztonsági szelepet és ekkor elektrolitvesztés keletkezik, amely a cella meghibásodását, de legalábbis az elektrolit szivárgását eredményezi. Azt már korábban tapasztaltuk, hogy porózus mangán-dioxid katóddal rendelkező cellák képesek hidrogén rekombinálására, amennyiben a katód-

elektródhoz katalitikusan aktív anyagokat adagolunk. A probléma leküzdésére irányuló kísérleteknél főleg kétfajta megközelítéssel találkozhatunk, amelyek a következők:

1. A hidrogént és az oxigént és akkumulátoron belül vagy azon kívül katalitikusan rekombinálják. Az utóbbi esetben gondoskodnak arról, hogy az eredményül kapott vizet az elektrolit térbe visszavezessék. Ilyen megoldásokat ismerhetünk meg a 3 630 778 (1971), 3 598 653 (1971), 3 622 398 (1971) és a 3 701 691 (1972) lajstromszámú USA szabadalmakból.

2. Kisegítő (harmadik) elektródot használnak töltési rekombinációs reaktor gyanánt, amint azt P. Ruetschi és J. B. Ockerman ismerteti az *Electrochem. Technol.* 4, 383 (1966) irodalmi helyen. Kordesch és társai a 4 224 384 lajstromszámú USA szabadalmukban ismertetik a platina, palládium, ruténium, ródium, arzén és ólom sóival vagy oxidjaival katalizált száraz mangán dioxid por kiváló hidrogéngáz abszorpció tulajdonságait is. Ezeknek az anyagoknak a hidrogénlekötési sebessége azonban nedvesített mangán dioxid mátrixban való használat során és közel légköri nyomáson nem jelentős.

A 2 104 973 lajstromszámú USA szabadalom szerint a fő elektród és a kisegítő elektród közé kifejezetten egy ellenállás soros beiktatása szükséges. A 3 893 470 lajstromszámú USA szabadalom egy hidrogén abszorbeáló sajtolt anyag használatát írja elő, amely az elektrolit számára átjárhatatlan, a hidrogén

számára azonban átjárható membránban helyezkedik el. Más szavakkal kifejezve a kisegítő katód anyagát az alkáli elektrolit nem képes még csak részlegesen sem nedvesíteni. Az 1 226 220 számú brit szabadalom a 2 104 973 lajstromszámú USA szabadalomhoz hasonlóan a fő elektród és bármely kisegítő elektród között ellenállás közbeiktatását igényli. Az ilyen ellenállás-elemek még nem-lineáris jelleggörbe esetén is soros impedanciát képeznek, és a kisegítő katód működését kedvezőtlenül befolyásolják. Végül pedig az 53-24 539 számú japán közrebocsátási irat kimondottan cink-ezüst-oxid elektrolitikus cellákra vonatkozik, ezzel szemben a jelen találmány módosított mangán-dioxid-cink cellákra irányul. Az ezüst-oxid-cink cellák működése a mangán-dioxid-cink cellákétól eltér, a különbség az alacsonyabb cellafeszültségben és az eltérő elektrokémiai folyamatban van.

A találmány célja a tárolás, a töltés és a használat során keletkező hidrogénnek az elektrolit aktív tömegével való rekombinálása. Ez lehetővé teszi a vízvesztés elkerülését és a cellában a túlzott nyomásnövekedés veszélyének a csökkentését.

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy számos, elektrokémiai cellákban már használt anyagnak hidrogénrekombinációs tulajdonsága van, amennyiben a gáznyomást megnöveljük (például 35 000-105 000 Pa tartományba) és potenciálját az aktív mangán-dioxid hatóanyag potenciáljára állítjuk be.

A fentiek alapján a találmány szerint primer vagy újratölthető zárt elektrokémiai cellát hoztunk létre, amelynek mangán-dioxid katódja, cink anódja és az anóddal, valamint a katóddal érintkező vizes alkálifém-hidroxid elektrolitja van, amelyben az üzemelés során hidrogén fejlődik.

A katód fémoxidot és kisegítő katódanyagot tartalmaz, mely utóbbiak porózus hordozója és az elektrolitban nyomás alatt jelen lévő hidrogént abszorbeáló katalizátora van. A kisegítő katódanyagot az elhelyezés következtében az elektrolit legalább részben nedvesíti.

A hordozó lehet szén, grafit vagy fém, és a katalizátor lehet katalitikusan aktív nemesfém, valamint ólom, nikkel, titán, lantán, króm, tantál vagy ezek ötvözetinek sója vagy oxidja, illetve nemesfém vagy szénnek a nemesfémek sóival vagy oxidjaival alkotott keveréke. A nemesfémek közé sorolható például a platina, palládium, ruténium, ródium vagy az ezüst.

A kisegítő katódanyagot vagy a fémoxid katódhoz való hozzákeverés révén, előnyösen 30:70 arányban használhatjuk, illetve létesíthetünk elkülönült kisegítő elektródot, amely villamosan vezető érintkezésben áll a fémoxid katóddal.

Ha a kisegítő katódanyagot külön segédelektrod formájában alakítjuk ki, és a fémoxid katód hengeresen körülvesz egy belső anód magot, akkor a kisegítő elektród célszerűen gyűrű vagy tárcsa alakú, melynek mérete igazodik a fémoxid elektródéhoz, és azzal az anód egyik végénél érintkezik.

A találmánnyal a galván cellákban lévő hidrogén eltávolítására gazdaságos és hatékony megoldást hoztunk létre. A nemesfémek, úgymint a platina, a palládium, a

ródium, az irídium, a ruténium és az ozmium a hidrogén oxidálása vonatkozásában nagyfokú katalitikus hatással rendelkeznek. Alkáli elektrolitokban a nikkelt és a nikkelnek más fémekkel (pl. titánnal és lantánnal) alkotott ötvözeit aktív katalizátornak találtuk. A találmány szerinti megoldáshoz használhatók gázdiffúziós elektródok is. Az ilyen elektródok használata főleg nagyobb rekombinációs áramsűrűségek esetében előnyös.

A találmányt a továbbiakban kiviteli példák kapcsán, a rajz alapján ismertetjük részletesebben. A rajzon az:

1. ábra a találmány első kiviteli alakjának függőleges metszete, a
2. ábra a találmány másik kiviteli alakjának függőleges metszete, a
3. ábra az ismert és a találmány szerinti cellák üzemi jellemzőit a 2. példa alapján összehasonlító diagram, a
4. és 5. ábrák az ismert és a találmány szerinti cellák üzemi jellemzőit a 3. példa alapján összehasonlító diagramok.

Az 1. és 2. ábrákon a találmány szerinti cella két különböző kiviteli alakja látható. Mindkét esetben a cella házat acélból készített (10) serleg képezi, és ennek belsejében hagyományos kiképzésű fémoxid (12) katód helyezkedik el. A (10) serleg alján kialakított (11) dudor a (14) anódot hengeresen körülvevő katódot érintkezteti. A (12) katód finom eloszlású mangán-dioxidot és grafitot tartalmaz, amelyet a cinkport tartalmazó (14) anódtól az elektrolit számára permeábilis (16) szeparátor választ el. Az elektrolit, amely célszerűen kálium-hidroxid vizes oldata, a (16) szeparátoron keresztül behatol a (14) anódban lévő cinkporba és a (12) katódba.

A rajzon vázolt módon a (14) anód (18) kosárban helyezkedik el, és a (18) kosár például „Chicopee Rayon” kereskedelmi elnevezésű polivinil-acetátból készíthető. A (18) kosarat adott esetben oxigént újraabszorbeáló katalizátor elhelyezésére is felhasználhatjuk. A (18) kosarat például sárgarézből készített (20) zárósapka zárja le, amelyet a (10) serleg aljától szigetelőanyagú (15) tárcsa szigetelten elkülönít. A (12) katódot (22) háló és műanyagból készült (23) zárógyűrű hengeres alakban tartja.

A (14) anódba (25) fedélen keresztül áramkivezető (24) csap nyúlik be, amelynek (26) fejrésze a (25) fedélen kívül van és ez képezi az anód kivezetését. A (10) serleget a (25) fedél tömítetten lezárja, mivel vége peremezéssel ráhajlik.

Az 1. ábrán láthatunk egy katalitikusan aktív szénből kiképzett, elkülönített kisegítő (28) katódtárcsát, amely a szigetelő (15) tárcsa alatt, a (10) serleg alján helyezkedik el.

A kisegítő (28) katódtárcsa és a (12) katód között fizikai és villamos érintkezés alakul ki, és a (28) katódtárcsa anyagát is a (10) serlegben lévő elektrolit nedvesíti.

A 2. ábrán vázolt kiviteli alak abban különbözik az 1. ábrán vázolttól, hogy a kisegítő (28) katódtárcsa helyett a műanyagból készített (23) zárógyűrű alatt kisegítő (30) katódgyűrű helyezkedik el. A kisegítő (30) katódgyűrű például ezüst-oxidot tartalmazhat és közte, valamint a (12) katód között fizikai és villamos

érintkezés van, továbbá a (10) serlegben lévő elektrolit a (30) katódgyűrűt is nedvesíti.

- 5 Az 1. és 2. ábrákon vázolt kiviteli alakok mindegyikére igaz, hogy elkülönülten kialakított kisegítő katódjuk van. Ha a kisegítő katód anyagát a fémoxid katóddal összekeverjük, akkor a találmány szerinti cella kiképzése az 1. vagy 2. ábrán vázolttal lesz azonos, de ekkor nem találhatjuk meg sem a (28) katódtárcsát, sem pedig a (30) katódgyűrűt, hiszen a (12) katód már tartalmazza a kisegítő anyagot is.

1. példa

- 15 A 4384029 lajstromszámú egyesült államokbeli szabadalomban ismertetett hagyományos, újratölthető mangán-dioxid-cink cellát készítettünk, és a katód aktív tömegének a befogadására fémből készített ketrecet használtunk. A katódkeveréket formáltuk, gyűrűbe préseltük, majd három ilyen gyűrűt fémburkolattal rendelkező, D-típusú celláknak megfelelő méretű serlegbe helyeztünk, középre pedig szeparátor kosarakat helyeztünk (melyek anyaga az említett típusú polivinil-acetát volt).

Katód összetétel:

- 25 90,0 rész 84,1 t% EMD TRONA „D”
9,5 rész 8,9 t% Lonza KS-44 grafit
7,0 rész 6,5 t% 9 N kálium-hidroxid
0,5 rész 0,5 t% acetilénkorom

Össztömeg: 87,5 g

- 30 Ezen ismert cellát a találmány szerint úgy módosítottuk, hogy katalitikusan aktív katódkeveréket készítettünk úgy, hogy az EMD (mangán-dioxid) anyag tömegének 3, 12, 20 és 30 százalékát ezüst-oxidral helyettesítettük, majd D-méretű cellákat gyártottunk, és a cella csúcstartományában a katódanyag 4 g ezüst-oxidral volt dúsítva.

- 35 A középtartományba gélesített cink anódot extrudáltunk, majd a cellát polietilén tárcsával fedtük, amelyen sárgaréz csapból készített áramkivezető vezetett keresztül, majd a lezáráshoz a serleget a tárcsára permeteztük.

Anód összetétel:

- 40 61,4 t% 3% higanyt tartalmazó New Jersey 1205 típusú cink
2,0 t% cink-oxid (ZnO)
1,0 t% magnézium-oxid (MgO)
45 0,8 t% 70/30 CMC/940
34,8 t% 9 N KOH és 8% ZnO

Össztömeg: 21 g

- 50 A találmány hidrogén-rekombinációs tulajdonságainak a szemléltetése céljából a 3, 12, 20 és 30% helyettesített EMD-t tartalmazó D cellák sorozatán 65 °C hőmérsékleten tárolási vizsgálatot végeztünk. A magas hőmérséklet miatt érezhető gázképződés indult meg, amely a cellákban hidrogén túlnyomást okozott. A vizsgálati eredményeket az alábbi táblázat tartalmazza:

	3% Ag ₂ O	12% Ag ₂ O	20% Ag ₂ O	30% Ag ₂ O
1. hét 65 °C	6/6 jó	6/6 jó	6/6 jó	6/6 jó
2. hét 65 °C	3/4 jó	2/4 jó	3/4 jó	4/4 jó
60 3. hét 65 °C	1/1 jó	0	1/1 jó	2/2 jó

A 0% Ag_2O -t tartalmazó tipikus cellák hibaaránya 65 °C-on 2 hét után 50%-os (ebben az esetben a hiba cellaszivárgást jelent), ehhez képest az összes helyettesített cella javult, és a 30%-ban helyettesített celláknál hiba egyáltalán nem volt.

2. példa

Primer alkáli vagy újratölthető alkáli mangán-dioxid-cink cellákban használt hagyományos, porózus mangán-dioxid katódot állítottunk elő, gyűrűbe préseltük, majd ebből hármat-hármat fémburkolatú, C-cella méretű serlegekbe helyeztünk, és a C-cella közepébe a 2. ábra kapcsán ismertetett anyagú szeparátor kosarat vezettünk be.

Katód összetétel:

84,1 t% EMD TRONA „D”
8,9 t% Lonza KS-44 grafit
6,5 t% 9 N kálium-hidroxid
0,5 t% acetilénkorom

Össztömeg: 37,5 g

Ezen ismert cellát a találmány szerint úgy módosítottuk, hogy katalitikusan aktív katódkeveréket készítettünk oly módon, hogy az EMD (mangán-dioxid) anyag tömegének 0 és 30 százalékát ezüstoxiddal helyettesítettük, majd C-méretű cellákat gyártottunk, és a cella nyitott végéhez 4 g ezüst-oxiddal dúsított katódgyűrűt helyeztünk.

A találmány szerinti cella hidrogén-rekombinációs tulajdonságainak szemléltetése céljából a C-méretű cellából két-két félcellát készítettünk, az egyiket a katalitikusan aktív katódgyűrűvel, a másikat pedig nélküle. Mindkét nyitott cellát függőlegesen egy csőbe helyeztük, a negatív elektród a polietilén távtartó magasságáig 9 n kálium-hidroxiddal volt megtöltve, és az elektrolitba egy spirál alakban tekercselt nikkel huzalt merítettünk. A cellákat galvanosztatikusan kisütöttük (50 mA árammal, 20 órán át), amivel a pozitív elektródból 1 Aó tárolt energiát kivettünk (a teljes kapacitás kb. 8 Aó). A cellákat megfelelő fedéllel lefedtük, majd tömített csőcsatlakozások és hajlékony csövek segítségével a cellák terét vízzel töltött U-alakú csövekhez vezettük. Peremezés után a cellák gáztömören lezártakká váltak, és minden nyomásváltozást a manométerekkel észleltünk.

Mindkét cellát 10 és 25 mA árammal galvanosztatikusan feltöltöttünk, ameddig a nyomás 300 vízoszlopmm-t (3000 Pa) elért. Normál légköri nyomás mellett egyik cellánál sem tapasztaltunk észlelhető hidrogén-rekombinációt.

Ezt követően az U-alakú csöveket precíziós manométerrel helyettesítettük (melynek teljes gáztere normál hőmérsékleten és nyomáson 2,0 ml volt), és mindkét cellát szobahőmérsékleten, 50 mA árammal addig töltöttük, ameddig a cellában uralkodó nyomás 210 000 Pa értéket el nem ért. A pozitív elektród reakció tartalmazza a $\text{MnO}(\text{OH})_2$ -nak MnO_2 -vé való átalakulását, az ellenoldali reakció során pedig a negatív elektród üregébe helyezett nikkel spirál huzal felületén hidrogén fejlődik. A hidrogéngáz fejlődése 50 mA áram esetén 20 ml/ó sebességgel következett be. Az eredményeket a 3. ábrán foglaltuk össze.

A 3. ábra a hidrogénfejlődés időfüggvényét mutatja, és azt tükrözi, hogy a hagyományos cellában (A diagram) a nyomás gyorsabban alakul ki, mint az Ag_2O anyagot tartalmazóban. Ebből az is látható, hogy a katalitikusan aktív tárcsát tartalmazó cellában lényeges mértékű hidrogén rekombináció következik be. Miután az áramtáplálást már kikapcsoltuk, az aktív katalizátort tartalmazó cellában a nyomás lényegesen gyorsabban csökkent, mint a referenciában.

3. példa

Primer alkáli vagy újratölthető alkáli mangán-dioxid-cink cellákban használt hagyományos, porózus mangán-dioxid katódot állítottunk elő, gyűrűbe préseltük, majd ebből hármat-hármat fémburkolatú, C-cella méretű serlegekbe helyeztünk, és a C-cella közepébe a 2. ábra kapcsán ismertetett anyagú szeparátor kosarat vezettünk be.

Katód összetétel:

84,1 t% EMD TRONA „D”
8,9 t% Lonza KS-44 grafit
6,5 t% 9 N kálium-hidroxid
0,5 t% acetilénkorom

Össztömeg: 37,5 g

Gázdifúziós elektródot készítettünk a találmány szerint, amelyben hidrogén reabszorbeáló katalizátorként Pd/Rh keverékét használtuk, és ebből 400 mikronos keverék réteget állítottunk elő úgy, hogy összekevertük „Black Pearls 2000” kereskedelmi megnevezésű szénkeverékkel és poli(tetrafluor-etilén)-nel, hogy ebből fóliát kapjunk. További lehetőségként a 70% szenet és 30% poli(tetrafluor-etilén)-t tartalmazó szén/poli(tetrafluor-etilén) fólia egyik oldalához szeparátor lapot (Dexter C1235 típusból), másik oldalához pedig nikkelhálót nyomtunk. A fóliából 25 mm külső átmérőjű és 14 mm belső átmérőjű gyűrűt vágunk ki, és ezt a széngyűrűt a katód tetejére helyeztük, hogy a szeparátoros oldala nézzen a katód felé. A perforált polietilén gyűrű elhelyezése után a szerkezetet a katódperselybe nyomtuk.

A szeparátortárcsa feladata az elektrolit felszívása, amely elősegíti a széngyűrű részleges nedvesedését és ionos érintkezést teremt a hidrogén és a mangán-dioxid elektród között. A széngyűrű elektromosan érintkezik a fémpersellyel és a fémetreccel, és ennek révén „hidrogén-mangán-dioxid rövidzár elem”-nek is tekinthető.

A hidrogén újra-abszorbeálásának szemléltetése céljából két C-méretű cellát készítettünk, és egyiket elláttuk a katalitikus széngyűrűvel, a másikat pedig nem. Mindkét nyitott cellát függőlegesen egy csőbe helyeztük, a katódtér a polietilén távtartó magasságáig 9 n kálium-hidroxiddal volt megtöltve, és az elektrolitba ellenelektrodként egy spirál alakban tekercselt nikkel huzalt merítettünk. A cellákat galvanosztatikusan kisütöttük (50 mA árammal, 20 órán át), amivel a pozitív elektródból 1 Aó tárolt energiát kivettünk (a teljes kapacitás kb. 8 Aó). A cellák fedéséhez használt elembe tömített csőcsatlakozásokat szereltünk és azokat manométerhez csatlakoztattuk (ezek gáztere 2 ml volt).

Mindkét cellát szobahőmérsékleten, 50 mA árammal galvanosztatikusan töltöttük. A pozitív elektród reakció tartalmazza a $\text{MnO}(\text{OH})_2$ -nak MnO_2 -vé való oxidálódását. Az ellenoldali reakció során pedig a negatív elektród üregébe helyezett nikkel spirál huzal felületén hidrogén fejlődik. A hidrogéngáz fejlődése 50 mA áram esetén 20 ml/ó sebességgel következett be. Az eredményül kapott nyomásgörbék a 4. ábrán láthatók.

A fentiekben ismertetett katalitikusan aktív gyűrűt tartalmazó cella a keletkező hidrogént rekombinálta, és ezzel a cellában kb. négy órán keresztül 28 000 Pa nyomást tartott (D görbe). Az 50 mA-es árammal 4 órán keresztül túltöltés során a $3,5 \text{ cm}^2$ felületű tárcsa több mint 80 ml (normál hőmérsékletű és nyomású) hidrogént rekombinált, hiszen a nyomást állandó szinten tartotta.

A cellán 12 mA-es áramot vezettünk keresztül 12 órán át, majd az áramot 12 órás időközökben 25, 50 és 100 mA-re növeltük. Az 5. ábrán látható, hogy 48 órás időtartam során, amelyen belül több mint 900 ml hidrogén keletkezett, a rekombináció miatt a cella belső nyomása 75 000 Pa alatt maradt.

A hidrogéngáz maximális rekombinációs sebessége 145 ml hidrogén/óra felett volt (a $3,5 \text{ cm}^2$ felületű gyűrűelektróddal), és ez 100 mA-es hidrogénfejlesztő áram hatásával egyenértékű. Az alkalmazott C-típusú cella esetében ez az érték lényegesen nagyobb annál az értéknél, mint ami „reális felhasználási viszonyok” mellett előfordulhat.

Az elektród hosszú idejű viselkedésének vizsgálata céljából a fentiekben ismertetett elektródot egy fél cellába helyeztük, majd 1000 órát meghaladó ideig 50 mA/cm^2 áramsűrűség mellett folyamatosan működtettük. A vizsgálatot akkor fejeztük be, amikor a teljes hidrogénfogyasztás meghaladta a 20 litert (normál hőmérsékletre és nyomásra vonatkoztatva). Az alábbi táblázat tartalmazza a működésre jellemző adatokat, amikor az elektrolitot 6 n kálium-hidroxid képezte, és a reakciós gáz szobahőmérsékletű hidrogén volt.

Idő (óra)	Hidrogén fogyasztás (l)	Áramsűrűség (mA/cm^2)	Rb mentes potenciál (mV a Zn-hez képest)
0	0	50	22
163	3,4	50	10
307	6,4	50	25
475	9,9	50	30
691	14,3	50	46
859	17,8	50	47
1003	20,8	50	49

A belső ellenállás (Rb) mentes potenciált laboratóriumi módszerrel, szabványos módon mértük, és a reverzibilis hidrogén elektródhoz képest mV-ban fejeztük ki.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Primer vagy újratölthető zárt elektrokémiai cella, amelynek mangán-dioxid katódja, cink anódja, az anóddal, valamint a katóddal érintkező vizes alkáli elektrolitja van, amelyben az üzemelés során hidrogén fejlődhet, és a cellában kisegítő katódanyag van, *azzal jellemezve*, hogy a kisegítő katódanyagnak porózus hordozója és az elektrolit jelenlétében hidrogént nyomás alatt abszorbeáló katalizátora van, és a kisegítő katódanyagot az elektrolit legalább részben nedvesíti, és a kisegítő katódanyag és a katód egymással közvetlenül érintkezik.

2. Az 1. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogént abszorbeáló katalizátornak az abszorbeálásra vonatkozó aktív nyomástartomány 35 000–105 000 Pa.

3. A 2. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a kisegítő katód hordozója szenet, grafitot vagy fémeket tartalmaz, és a katalizátor pedig szenet, katalitikusan aktív fémeket, vagy ólom, nikkel, titán, lantán, króm, tantál vagy ezek ötvözei sóit vagy oxidjait, illetve ezen katalitikusan aktív fémeket, vagy szénnek és ezen fémeknek, sóknak vagy oxidjainak a keverékét tartalmazza.

4. A 3. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a katalitikusan aktív fém nemesfém.

5. A 4. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a nemesfém platina, palládium, ruténium, ródium, irídium, ozmium vagy ezüst.

6. A 3. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a katalitikusan aktív fém nikkel vagy nikkelnek lantánnal vagy titánnal alkotott ötvöze.

7. A 3. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a kisegítő katód anyaga a mangán-dioxid katóddal van összekeverve.

8. A 4. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a katódban a nemesfém oxidnak a mangán-dioxidhoz viszonyított mennyisége lényegében 30:70 arányú.

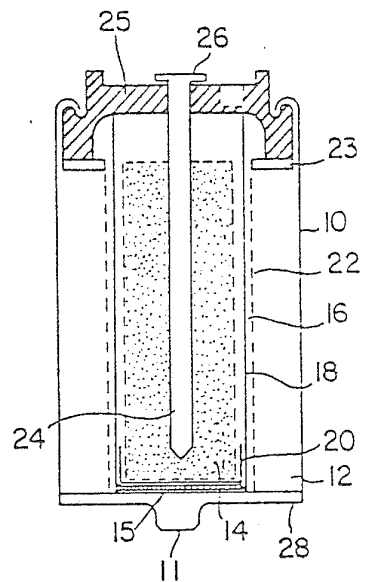
9. A 3. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a kisegítő katódanyag különálló elektródként van kiképezve, és közötté, valamint a fémoxid katód között villamos érintkezés van.

10. A 9. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a kisegítő hatóanyagot szénnek palládiummal és ródiummal alkotott keverékből készített gyűrű képezi, amely a fémoxid tetején helyezkedik el.

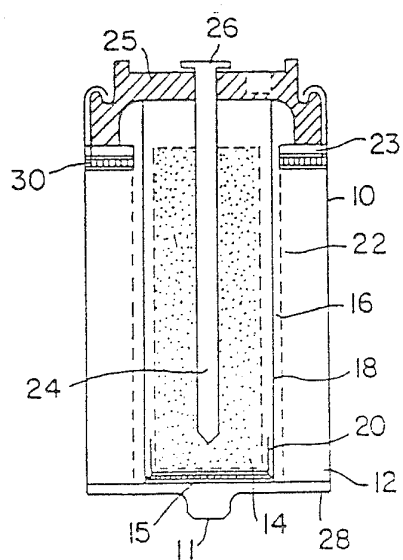
11. Az 1. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy a mangán-dioxid katód 5–20 t% grafit hordozóanyaggal van összekeverve.

12. Az 1. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy az anód az elektrolittal alkotott gélben megkötött cinkport tartalmaz.

13. Az 1. igénypont szerinti primer vagy újratölthető cella, *azzal jellemezve*, hogy az anódot cinkporból álló paszta képezi.

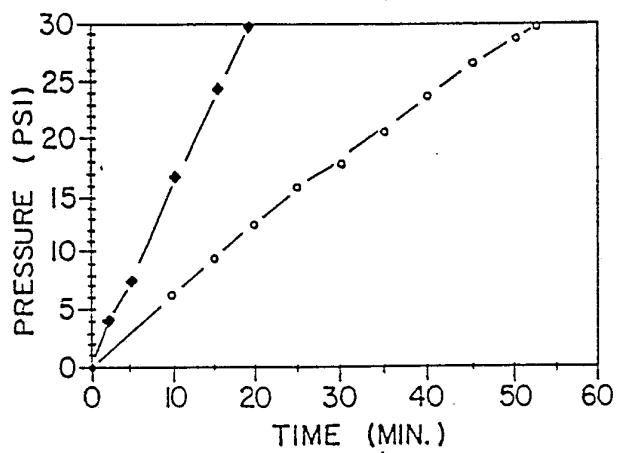


1. ábra

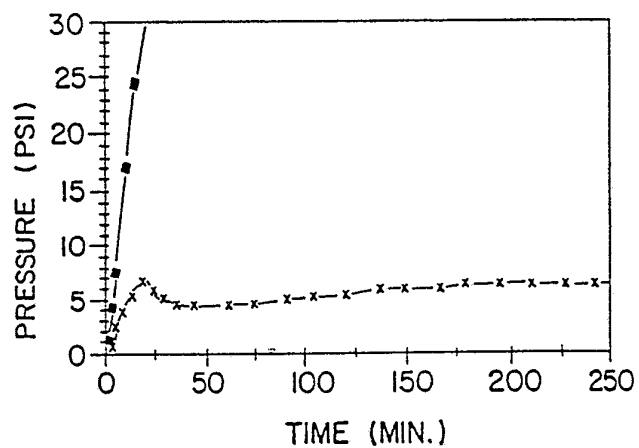


2. ábra

3. ábra



4. ábra



5. ábra

