

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) **BG**

(11) **62334 B1**

6(51) C 08 J 7/12

H 01 M 2/02

//C 08 L 23:02



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 100893
(22) Заявено на 08.10.96
(24) Начало на действие
на патента от: 24.03.95

Приоритетни данни

(31) 9407048 (32) 08.04.94 (33) GB

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 12 на 30.12.97
(45) Отпечатано на 31.08.99
(46) Публикувано в бюлетин № 8
на 31.08.99
(56) Информационни източници:
US 4485154

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
NATIONAL POWER P.L.C.,
SWINDON, WILTSHIRE (GB)

(72) Изобретател(и):
Graham Edward Cooley
Faringdon, Oxon
Kevin John Nix
Marlborough, Wiltshire (GB)

(74) Представител по индустриална
собственост:
Фани Владимирова Божинова,
1000 София, п.к. 728

(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/GB95/00667, 24.03.95

(87) № и дата на PCT публикация:
WO95/27751, 19.10.95

(54) МЕТОД ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ЕЛЕКТРОХИМИЧЕСКА КЛЕТКА

(57) Методът се прилага в производството на електрохимична клетка с продължителна термична химична стабилност спрямо анодни и катодни разтвори при рН, по-малко от 2 и по-високо от 12. Методът включва следните етапи. Термично се обработва чрез термично разтопяване полимерен материал, способен да се превърне в стъкло, за да се образуват структурата на клетката или компоненти от структурата ѝ. В следващия етап повърхностите на структурата на клетката или компоненти от структурата на клетката, които при използване са в контакт с анодни и катодни разтвори, се подчиняват на процеса на халогениране, чрез което полимерният материал, образуващ посочените повърхности, претърпява халогенно заместване, за да се образува химично стабилен, модифициран с халоген полимерен материал.

4 претенции, 5 фигури

BG 62334 B1

(54) МЕТОД ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ЕЛЕКТРОХИМИЧЕСКА КЛЕТКА

соко така и при ниско рН, от термично обработваем полимерен материал.

Област на техниката

5

Изобретението се отнася до метод за производство на електрохимическа клетка, и поспециално до метод за производство на електрохимическа клетка, която е с продължителна термична химическа устойчивост и стабилност спрямо анодни и катодни разтвори с рН по-малко от 1 и/или по-голямо от 12 при температури от тази на околната среда до 60°C и, която може да бъде формована от термично обработени материали чрез конвенционални технологии.

Предшестващо състояние на техниката

В US-A-4485154 се описва повторно електрическо аниоактивно редуциционно окисляване на акумулиращо-подаваща електрическа енергия система, като се използва сулфид/полисулфидна реакция в едната половина на клетката и йодна/полийодидна, хлорна/хлоридна или бромна/бромидна реакция в другата половина на клетката. Според US-A-4485154 клетката може да работи с анодна течност и с катодна течност като се поддържа слабо алкално, почти неутрално рН. Открито е, че когато системата работи с бром/бромидна двойка, много ниско рН уврежда бромната страна на клетката и много високо рН уврежда сярната страна на клетката.

Политетрафлуоретиленът (PTFE) е високоустойчив на действието на химикали, включително силни киселини и силни основи. Обаче, той не е термично обработен материал.

Поливинилиденфлуоридът (PVDF) е термопластичен флуоровъглероден полимер, който може да бъде обработен по конвенционални технологии, такива като формоване чрез пресоване, инжекционно формоване, екструдирание, вакуумно формоване, валцоване и запояване. PVDF е достатъчно устойчив спрямо силни киселини, но не е стабилен в силни основи.

Сега е налице усъвършенстван метод за производство на електрохимическа клетка, притежаваща химическа устойчивост и продължителна термична стабилност, както при ви-

Техническа същност на изобретението

10

Настоящото изобретение се отнася до метод за производство на електрохимическа клетка, която притежава продължителна термична химическа стабилност спрямо анодни и катодни разтвори при рН по-малко от 2, за предпочитане по-малко от 1, и по-високо от 12, който метод включва етапите:

15

i/ термично обработване на полимерен материал, способен да се превърне в стъкло и/или превръщане чрез термично разтопяване, за да се образува структурата на клетката или компоненти от структурата на клетка, и

20

ii/ подлагане на въздействие повърхностите на структурата на клетката или компоненти от структурата ѝ, които при използване ще бъдат в контакт с анодни и катодни разтвори, спрямо обявения процес на халогениране, чрез което полимерния материал образуващ споменатите повърхности, претърпява халогено заместване, за да се образува химично стабилен модифициран с халоген полимерен материал.

30

Полимерният материал, който се използва в етап (1) от настоящото изобретение може да бъде всеки материал, който /а/ е термично обработваем и е способен да се превърне в стъкло и/или разтопявайки се да претърпи термично превръщане. Предпочита се полимерният материал да има Нютонов вискозитет на стопилката при 150°C и 400 Pascals по-малко вместо 1000 Pascal seconds, повече се предпочита по-малко от 600 Pascal seconds и /в/ когато е с халогениран и форми на химически стабилен модифициран полимерен материал по неговата повърхност. Примери за подходящи полимери са полиетилен, полипропилен или етилен-пропиленови кополимери с висока и ниска плътност.

45

Полимерният материал може да бъде направен в желаната структура на клетката или компоненти от структурата на клетката, по всяка от добре известните технологии, такава като механично обработване за придаване формата на листове или пластини, инжекционно формоване, трансферно формоване или формоване чрез пресоване.

50

Предпочита се халогениращият процес

да бъде флуориращ, въпреки че може също да бъде използван бромиращ или хлориращ процес. При флуорирането е за предпочитане да се въздейства чрез излагане на флуорен газ на повърхностите, които при използване ще бъдат в контакт с анодни и катодни разтвори. Предпочита се обработването с флуорен газ да се осъществи чрез контактуване на повърхностите на газа при температури под 50°C. Флуориращият процес при производство на флуориран полиетиленов филм и флуорирани полиетиленови съдове е описан в US-A-2811468 и подобен процес може да бъде използван в настоящото изобретение.

Флуорирането може да бъде осъществено като се използва атмосфера, съдържаща 100 % флуор, или флуора може да бъде разреден с инертен газ като азот.

Когато халогениращият процес е бромиращ, може да се въздейства чрез излагане на повърхностите на действието на разтвор, съдържащ бром. Например, ако клетката се използва като електрохимична клетка, в която едната половина се използва за бром/бромидна реакция, повърхностите на клетката могат ефективно да бъдат обработени чрез излагането им на въздействието на разтвор съдържащ бром, преди клетката да се въведе в действие.

Би трябвало да се разбира, че само тези части от структурата на клетката, които при използване са в контакт с анодна или катодна течност, имат нужда от халогениращ процес. Така, ако е произведена сложната структура на клетката, е възможно да се постави нейната халогенирана структура в сектори, осигуряващи всички тези площи на структурите, които се изисква да бъдат свързани заедно, или за да се образува крайната структура на клетката спрямо всички други нейни елементи не се прилага халогениращия процес. Например, известни площи на структурата на клетката, такива като ръбовете, могат да бъдат прикрити по време на този процес. Алтернативно, известни площи от структурата на клетката, такива като ръбовете, могат да имат прави или протекторни израстъци образувани върху такава повърхност, която може да бъде машинно обработена, за да останат изложени нехалогенирани повърхности, които бързо да бъдат свързани с други нехалогенирани повърхности чрез запояване или по други по-

добни начини. компоненти от структурата на клетката по този начин могат да бъдат свързани към други елементи на клетката, такива като електроди на клетката или клетъчна мембрана

5 /s/.
Алтернативно или в допълнение, всички елементи на структурата на клетката, които са чувствителни спрямо халогениране, могат да бъдат прикрити преди халогенирането и по този начин да бъдат отделени след него. Например, електродите могат да бъдат вградени в подходящи сектори на структурата на клетката преди халогениране и прикрити по време на самия процес. След това електродите

10 няма да бъдат повредени от халогениращия процес и секторите на структурата на клетката могат да бъдат свързани заедно или с други елементи на клетката, като прикриването се отстранява.
20 Настоящото изобретение се отнася и до метод за получаване на електрохимична клетка, като повърхностите от структурата ѝ, които при използване ще бъдат в контакт с анодни и катодни разтвори се подлагат на обработване

25 с халоген, за да се образува химически стабилен модифициран с халоген полимерен материал.
По-нататък изобретението се описва със следните примери.

30
Примери за изпълнение на изобретението

Пример 1.

35 Парчета с дебелина 1 mm от полиетилен с висока плътност, флуориран полиетилен с висока плътност, полиетилен с висока плътност напълнен с титанов диоксид и флуориран полиетилен с висока плътност, напълнен с титанов диоксид, се потапят в разтвор на 1,5 M $\text{Br}_2/3\text{M NaBr}$ и с течение на времето се измерват процентните изменения на масата и размерите.

40 Резултатите са дадени на фигури 1 до 4. Фигури 1 и 2 илюстрират процентните изменения на размера и масата, съответно за нефлуорирания полиетилен с висока плътност. От тези фигури е видно, че първоначално полиетиленът се изменя значително по отношение на размери и маса като повърхността на полиетилена се бромира с бромсъдържащия разтвор. След това полиетиленът с висока плътност става относително стабилен в разтвора. Фигури 3

и 4 илюстрират процентите изменения на размерите и масата, съответно, както за напълнените флуорирани, така и за ненапълнените флуорирани мостри от полиетилен с висока плътност. Фигура 4 показва, че както напълнените флуорирани, така и ненапълнените флуорирани полиетиленови мостри с висока плътност са стабилни в Br_2/NaBr разтвор след начално изменение на масата при потапяне в разтвора.

Пример 2.

Проницаемостта спрямо брома на полиетилен с висока плътност (HDPE) с и без повърхностно флуорно обработване се изследва като се използва метод, който е вариант на метода за изследване ASTM D2684.

Полиетиленови контейнери с капацитет от 250 ml частично се напълват с 200 ml воден разтвор на 1,5 M бром в 4 M натриев бромид и контейнерите се запечатват с флуороеластомерни запушалки. След това всеки от контейнерите се потапя в стъклен буркан, съдържащ 100 ml 0,1 M воден разтвор на натриев хидроксид, който също се запечатва. От началото до края, всички изследвани съдове се държат при една от двете температури 21°C или 58°C чрез потапяне в термостатично контролирана водна баня. На определени интервали разтворите от натриев хидроксид се заменят и количеството бром, което е изразходвано от всеки контейнер и, което е уловено чрез разтворите от натриев хидроксид, се определя като се използва йонна хроматография.

Този метод позволява да се направи директно сравнение на изпуснатия бром от контейнерите, които са еднакви, с изключение на тези с повърхностна флуорна обработка.

Резултатите са показани на фиг. 5, от която се вижда че изпускането на бром от необработените HDPE контейнери започва почти незабавно и протича доста бързо, докато при флуорирани FL-HDPE контейнери изпускането на бром е значително забавено и след това протича много бавно.

Пример 3.

Клетка съгласно настоящото изобретение се конструира по следния метод.

Листове от полиетилен с висока плътност се обработват машинно по такъв начин, че да се получат от повърхността или повърхностите на всеки лист желаните профили, во-

дещи до желаната конструкция на клетката. Така, листата машинно се обработват, за да се получат поток разпределителни апарати за електролити, поток разпределителни канали и подходящи дупки за електроди. След това електродите се запояват в предвидените дупки на машинно обработените листа, маскират се, и листата се подлагат на флуорно обработване като се използва флуорен газ, смесен с азот в съответствие с изложеното в US 2811468.

След това маскировката се отделя от електродите. Флуорирани листа се разделят едно от друго с катион обменни мембрани и множеството от разделени листа чрез мембраните се закрепва с болтове, за да се образува многосекционна клетка.

Патентни претенции

1. Метод за производство на електрохимична клетка, която притежава продължителна термична химическа стабилност спрямо анодни и катодни разтвори при рН по-малко от 2 и по-високо от 12, който включва етапите:

i) термично обработване на полимерен материал, способен да се превърне в стъкло и/или превръщане чрез термично разтопяване, за да се образува структурата на клетката или компоненти от структурата на клетката, и

ii) подлагане на въздействие повърхностите на структурата на клетката или компоненти от структурата на клетката, които при използване ще бъдат в контакт с анодни и катодни разтвори, спрямо обявения процес на халогениране, чрез което полимерния материал, образуващ споменатите повърхности, претърпява халогенно заместване, за да се образува химично стабилен модифициран с халоген полимерен материал.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че полимерният материал има Нютонов вискозитет на стопилката при 150°C и 400 Pascals по-малко вместо 1000 Pascal seconds.

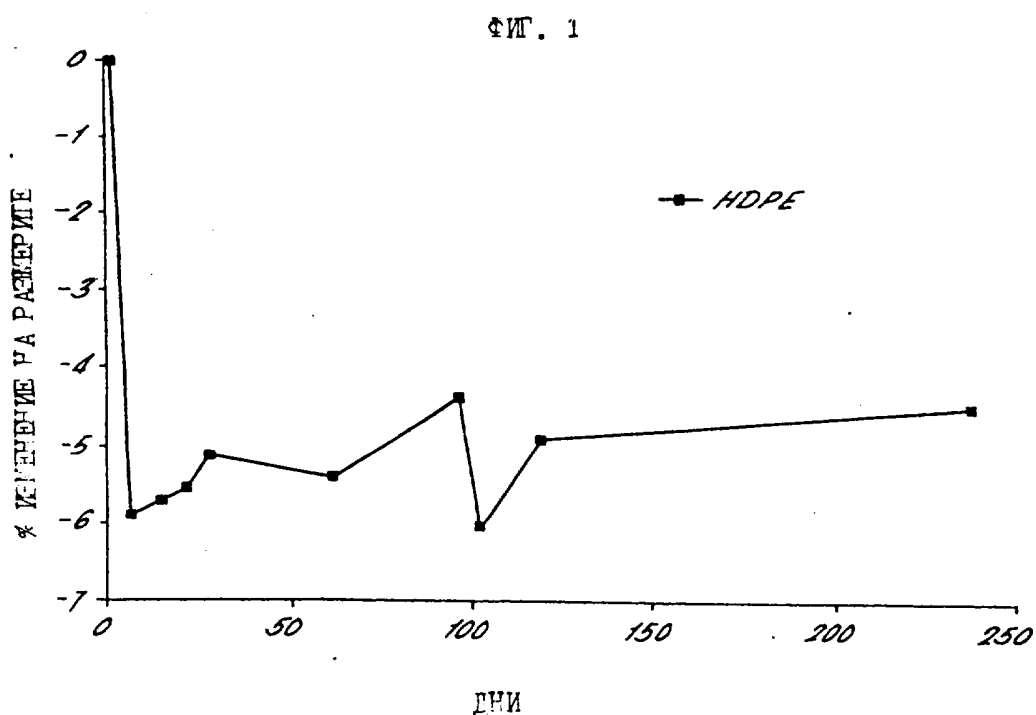
3. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че полимерният материал използван в етап (i) е с ниска или висока плътност полиетилен, полипропилен или етилен-пропиленов кополимер.

4. Метод съгласно всяка една от 1 до 3

претенции, характеризиращ се с това, че структурата на клетката или компоненти от структурата на клетката се образуват чрез механично обработване за придаване формата на листа или пластини, инжекционно формоване, 5

трансферно формоване или формоване чрез пресоване.

Приложение: 5 фигури



Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Б.Шикаланова

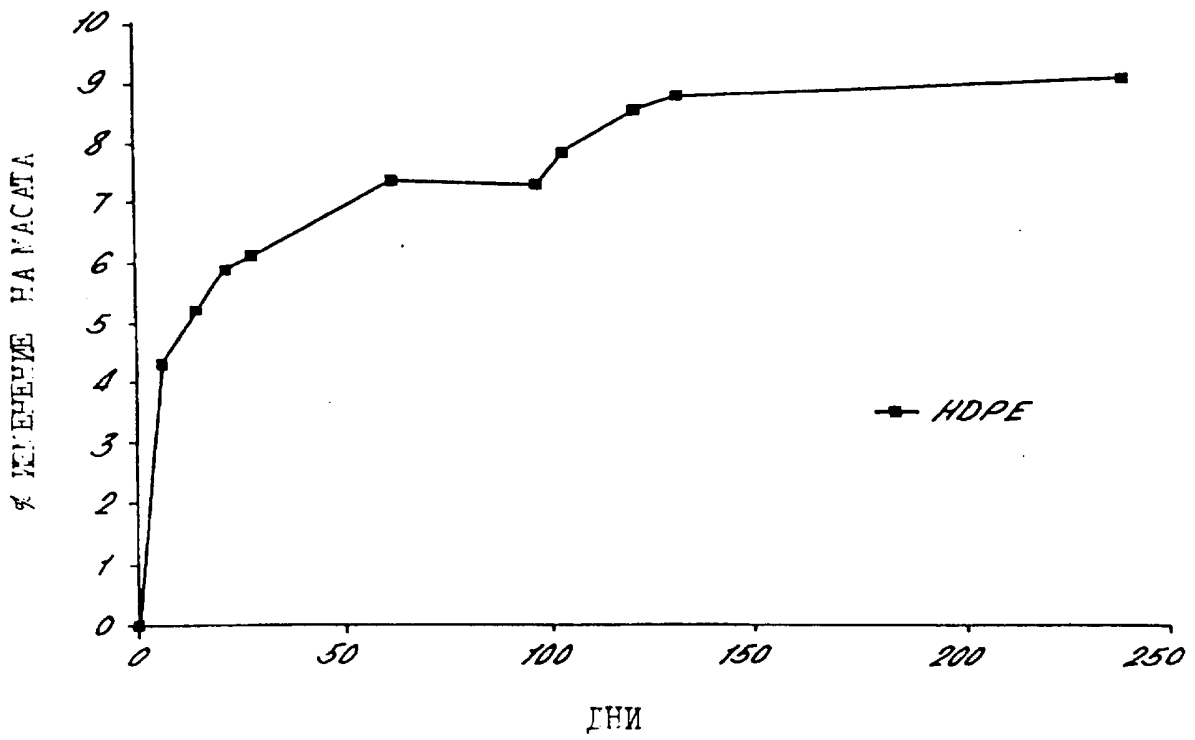
Редактор: Т.Панчева

Пор. 39665

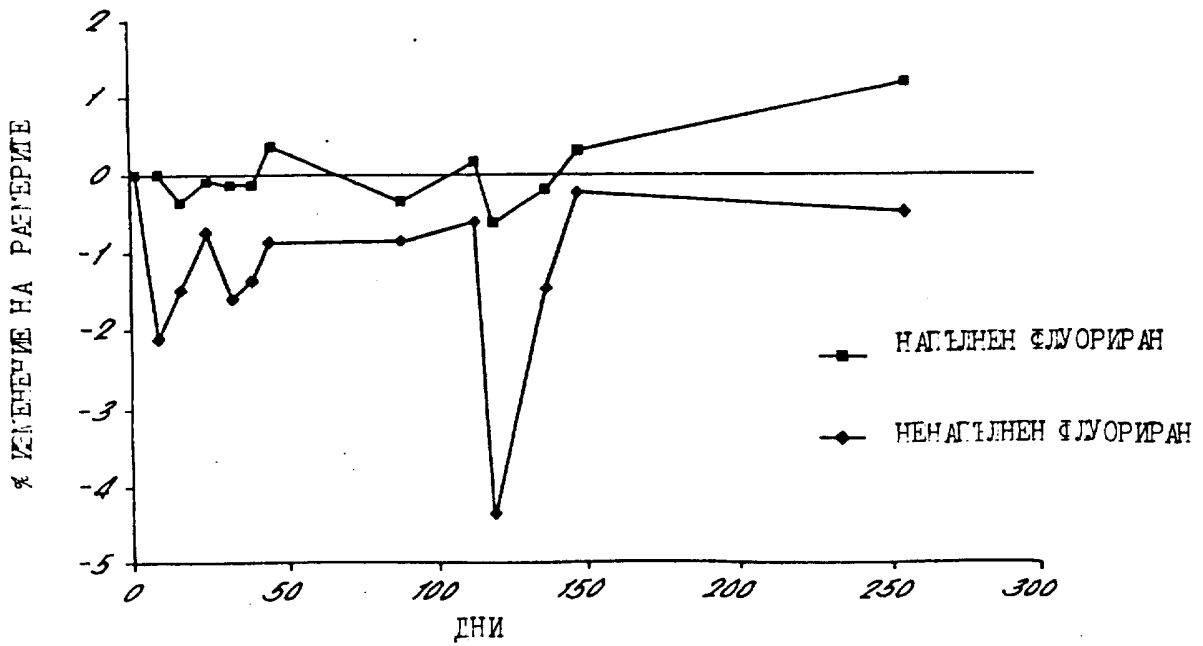
Тираж: 40 СР

62334

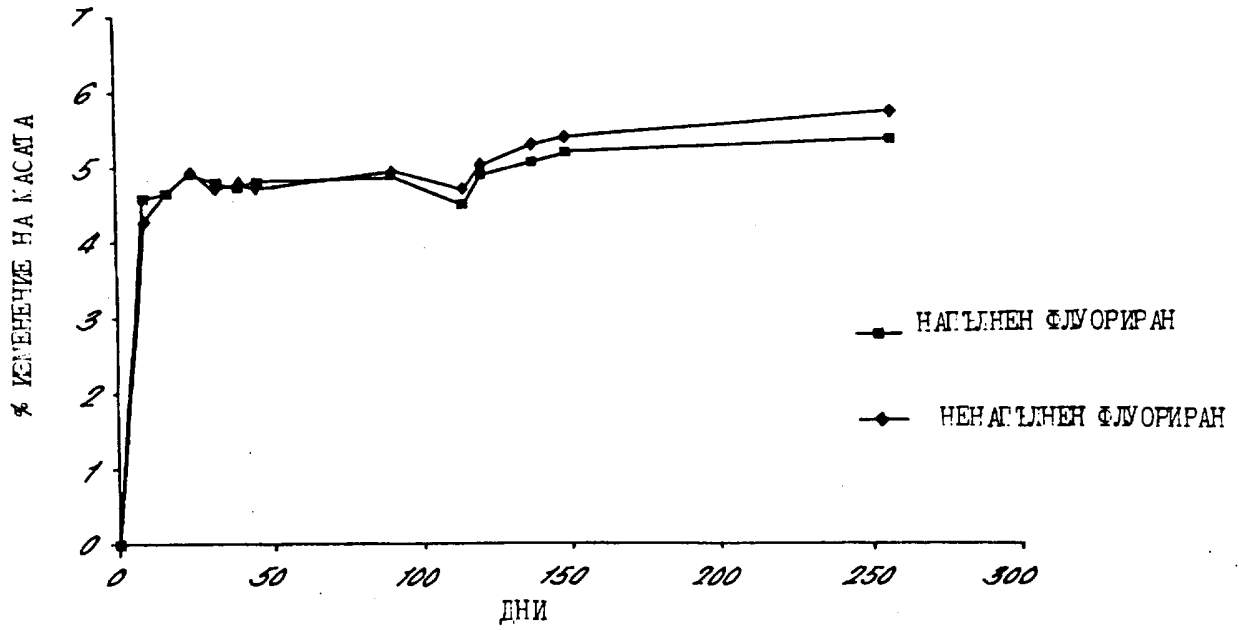
ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5

