



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

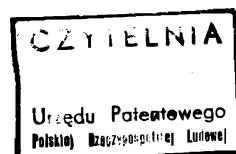
Zgłoszono: 16.01.75 (P. 177367)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978

Int. Cl.² G01N 27/50



Twórcy wynalazku: Maria Cyrankowska, Tadeusz Grzęda, Halina Karpińska

Uprawniony z patentu: Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, Poznań (Polska)

Sposób elektrochemicznej kontroli katalitycznej aktywności materiałów elektrochemicznie czynnych oraz naczynie do realizacji tego sposobu i do przeprowadzania oznaczeń potencjokinetycznych i innych elektrochemicznych

Dziedzina techniki. Wynalazek dotyczy sposobu elektrochemicznej kontroli katalitycznej aktywności materiałów elektrochemicznie czynnych zwłaszcza do dyfuzyjnych elektrod węglowych, tlenowych chemicznego źródła prądu, oraz naczynia do realizacji tego sposobu i do przeprowadzania oznaczeń potencjokinetycznych i innych elektrochemicznych.

Stan techniki. Znany sposób gazometryczny podany przez J. Mrkę (Collection Czechoslow. Chem. Comm., 31, 715, 1966 r.) oraz J. Goularda i J. P. Harivela (Sixth International Power Source Symposium, Brighton, Sussex, 1968 r. p 303) najczęściej stosowany do oceny własności katalitycznych węgla aktywnych polega na badaniu w specjalnej aparaturze szybkości rozkładu 3% roztworu nadtlenu wodoru dodanego do kolby reakcyjnej zawierającej kontrolowany sproszkowany katalizator i roztwór elektrolitu. Aktywność katalityczna wyraża się objętością tlenu wydzielonego w określonym czasie. Jednakże zróżnicowanie własności katalitycznych węgla aktywnych wykazywane metodą gazometryczną nie znajduje potwierdzenia w wynikach badań elektrycznych gotowych już elektrod tlenowych.

Inny znany sposób kontroli katalitycznej aktywności materiałów elektrochemicznie czynnych np węgla podany przez M. Březinę (Nature, nr 5059, 15 X 1966 r. str. 283) polega na formowaniu elektrody litej z mieszaniny sproszkowanego grafitu, ba-

danego węgla aktywnego oraz oleju parafinowego. Elektrode umieszcza się w elektrolicie 0,1 n KOH nasyconym tlenem w zestawie polarograficznym w miejsce rtęciowej elektrody kroplowej. Mierzy się przebieg redukcji tlenu na elektrodzie węglowej jako zapis polarograficzny. Przesunięcie potencjału półfali pików redukcji tlenu świadczy o ewentualnych różnicach we właściwościach badanych węgli.

Wymieniony sposób formowania elektrody do tych badań polarograficznych zmienia własności fizyko-chemiczne katalizatora nie zawsze dające wiążące wyniki kontroli materiałów katalitycznie czynnych. Wynika to z tego, że badanie węglowych materiałów metodą wymienioną, jak też badanie materiałów węglowych metodą gazometryczną odzwierciedla zdolność materiałów aktywnych do katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru w warunkach statycznych poza ogniwem, co nie jest równoznaczne z katalityczną redukcją tlenu i rozkładem powstającego nadtlenu wodoru w procesie elektrochemicznym. Stąd w praktyce znalezienie odpowiedniego katalizatora elektrochemicznego opiera się jeszcze w większości na doświadczeniu, głównie na ocenie własności elektrycznych gotowych wyrobów, które są jednak wynikiem całego zespołu własności fizykochemicznych.

Istota wynalazku. Celem wynalazku jest uniknięcie wymienionych niedogodności i wyodrębnienie z zespołu własności elektrochemicznych elek-

trody tlenowej własności charakterystycznej tylko dla katalizatora elektroredukcji tlenu, to jest jego zdolności rozkładu nadtlenu wodoru. Cel ten osiągnięto przez opracowanie sposobu elektrochemicznej kontroli katalitycznej aktywności materiałów elektrochemicznie czynnych zwłaszcza dla dyfuzyjnych elektrod węglowych, tlenowych.

W elektrodzie tlenowej dyfuzyjnej (tj. czerpiącej tlen z otaczającego powietrza) tlen ulega w procesie prądotwórczym redukcji z utworzeniem jonów OH^- lub OH^- i OH_2^- . Od rodzaju katalizatora i gęstości przepływającego prądu zależy m.in. ilość wytwarzanego jonu nadtlenkowego, szkodliwego dla dalszej pracy ogniwa.

Obecność pośredniego procesu, w którym pojawia się jon nadtlenkowy w mechanizmie elektrochemicznej redukcji tlenu wykazali technikę izotopową Davies i współautorzy (J. Electrochem. Soc., 106, 56, 1959). Wykonane przez nas badania ustaliły, że jon HO_2^- można wytwarzać na elektrodzie tlenowej w ilościach analitycznie oznaczalnych i że mogą być one miarą i wskazówką co do przebiegu procesu wewnątrz elektrody, jak również jakości tej elektrody, a zatem przydatności materiału elektrodowego w chemicznym źródle prądu. Ustalenie tych faktów było podstawą opracowania elektrochemicznej metody według wynalazku oceny własności katalitycznych węgla i gotowych elektrod tlenowych.

Istotą wynalazku jest więc sposób elektrochemicznej kontroli katalitycznej aktywności materiałów elektrodowych dla elektrod zwłaszcza węglowych, tlenowych poprzez badanie ich w półogniwie w postaci elektrod tlenowych, poddawanych działaniu prądu polaryzującego w celu wytworzenia i oznaczenia zawartości nadtlenu wodoru. Ilość powstającego w reakcji prądotwórczej nadtlenu wodoru przenikającego z elektrody do elektrolitu jest miarą dobrych lub złych własności zastosowanego katalizatora i całej elektrody. Stężenie nadtlenu wodoru w elektrolicie oznacza się jedną ze znanych metod na przykład polarograficzną lub miareczkową.

Według wynalazku kontrolowany materiał elektrochemicznie czynny (katalizator elektroredukcji tlenu) o stosowanej granulacji formuje się w postaci mikroporowatej dyfuzyjnej wypraski z mieszaniny zawierającej plastyczne, hydrofobowe lepiszcze korzystnie policzterofluoroetylen, którą umocowuje się jako dyfuzyjną elektrodę tlenową (katodę) w naczyniu elektrochemicznym do realizacji sposobu w układzie półogniwa: elektroda tlenowa (elektrolit zasadowy) elektroda pomocnicza, i którą z kolei polaryzuje się prądem elektrycznym o dobranej dużej gęstości w celu wytworzenia w niej i oznaczenia zawartości nadtlenu wodoru dyfundującego następnie do elektrolitu, w ilości zależnej od aktywności katalitycznej katalizatorów elektroredukcji tlenu zawartych w kontrolowanej elektrodzie i stanowiącego o przydatności tego materiału w chemicznym źródle prądu. Powstały nadtlenek wodoru zawarty w elektrolicie przestrzeni katodowej zestawu elektrochemicznego oznacza się w końcu przy pomocy znanych metod (operacji) na przykład metodą polarograficzną.

Układ półogniwa realizuje się w naczyniu według wynalazku wyposażonym w przeponę z dwu lub więcej warstw celulozy regenerowanej umocowanej szczególnie w tulei, zamocowanej w dwu ściankach oddzielających od siebie komory przy pomocy uszczeltek, lub nakrętek celem uniemożliwienia przedostawania się tlenu z przestrzeni anodowej do katodowej, oraz jest wyposażone w wyodrążone pokrętko dociskające od zewnątrz elektrodę tlenową umożliwiając przenikanie tlenu z zewnątrz naczynia do wnętrza katody poprzez odsłoniętą w potrzebnej wielkości część zewnętrznej powierzchni katody. Rozdzielenie przestrzeni katodowej od anodowej w naczyniu reakcyjnym jest konieczne między innymi dlatego aby tlen wydzielający się w przestrzeni anodowej nie przeszkadzał przy pomiarze zawartości nadtlenu wodoru. Naczynie przy tym połączone jest ewentualnie z polarografem poprzez kąpiącą elektrodę rtęciową i klucz elektrolityczny elektrody kalomelowej Hg/HgO . Dzięki możliwości bezpośredniego oznaczania składnika szkodliwego w ogniwie, to jest nadtlenu wodoru (nadtlenek wodoru obniża potencjał i trwałość elektrod, powodując wydzielanie gazów w ogniwie) sposobem według wynalazku uzyskuje się powiązanie własności katalitycznych materiałów elektrochemicznie czynnych z ogólnymi własnościami elektrochemicznymi i eksploatacyjnymi dyfuzyjnych elektrod tlenowych.

Sposób według wynalazku umożliwia zatem kontrolę lub porównawczą ocenę właściwości katalitycznych materiałów elektrochemicznie czynnych elektrod tlenowych, ustalenie ich wpływu na funkcjonowanie elektrody, wyodrębnienie wpływu katalizatora z zespołu oddziałujących parametrów, jak też ustalenie stopnia zaniku właściwości materiałów aktywnych wywołanych preparatyką i obróbką elektrod. Tym samym sposób wg wynalazku umożliwia śledzenie i kierowanie procesem technologicznym w kierunku opracowania jak najmniej polaryzowalnej elektrody tlenowej (powierzchni). Sposób według wynalazku nie jest skomplikowany, stosunkowo szybki, a przy ocenie prac technologicznych opiera się na tych samych próbach (elektrodach), które są przygotowane do innych badań fizyko-chemicznych układu elektrochemicznego.

Naczynie według wynalazku cechuje się funkcjonalną konstrukcją, dzięki której uzyskano możliwość realizacji sposobu według wynalazku, gdyż uniemożliwia ona przenikanie tlenu z przestrzeni anodowej do katodowej, a tym samym zafałszowanie wyników kontroli, jak również konstrukcja pozwala na dobór ilości tlenu (powietrza) dopływającego do elektrody tlenowej. Urządzenie według wynalazku można ponadto stosować do przeprowadzania innych oznaczeń elektrochemicznych na przykład potencjokinetycznych.

Objaśnienie rysunku. Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony na rysunku, który przedstawia naczynie w ujęciu schematycznym.

Opis przykładów wykonania wynalazku. Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie przykładów wykonania, oraz na podstawie rysunku, na którym fig. 1 i 2 stanowią przekroje

poprzeczne, a fig. 3 i 4 przekroje podłużne naczy-
nia. Naczynie jest wykonane z płyt polimetakry-
lanu metylu o grubości 7 mm, zlepionych klejem
poliakrylowym. Nakrętki zewnętrzne 1, 1' i wew-
nętrzne 3, 2 są wytoczone z pręta o średnicy 25 mm
i posiadają otwory o jednakowej średnicy. Naczy-
nie ma dwie komory większe 4, 5 połączone ze so-
bą tuleją 7, są to komory anodowe 5, katodowa 4,
ponadto ma małą komorę 6 do umocowania kon-
trolowanej elektrody tlenowej. W środkowej ścia-
nie odgraniczającej komorę anodową 5 od komory
katodowej 4 zamocowana jest tuleja 7 z dwiema
nakrętkami 3, 2. Nakrętki 3, 2 przeznaczone są do
umocowania dwóch przepon z tomofoanu. Dla za-
bezpieczenia przepony, przed deformacją w czasie
montażu, stosuje się uszczelkę 8 z tworzywa lu-
goodpornego plexi o grubości 1 mm o dokładnie
równej powierzchni. Uszczelki 8 mają kształt pier-
ścieni o wymiarach dostosowanych do tulei 7.
Średnica wewnętrzna tulei 7 jest zgodna z średni-
cą otworu w ścianie zewnętrznej 9. Tuleja 7 ma
otwór 10 do nalewania elektrolitu zasadowego.
Otwór ten 10 w końcowym stadium montażu łączy
się z otworem w ścianie środkowej 11. Nagwinto-
wanie zewnętrznej powierzchni tulei 7 umożliwia
umocowanie jej oraz nakrętek 2, 3 utrzymujących
przepony. Podczas montażu tuleję 7 z umocowaną
już z jednej strony przeponą wkręca się poprzez
ścianki środkowe 12. Na drugi koniec tulei 7 na-
kłada się przeponę, uszczelkę 8 i pozostałą nakrę-
tkę 2, 3, a następnie przez obracanie tulei 7 ko-
ryguje się położenie jej otworu z otworem w ścia-
nie. Dodatkowa komora zewnętrzna 6 ma grubość
4 mm w przypadku kontroli elektrod o grubości
mniejszej niż 2 mm. Komora ma otwór w ścianie
zewnętrznej, oraz otwór w ścianie stykającej się
z elektrolitem. Elektrody do oznaczania mocuje się
przy pomocy przycisku śrubowego 1, 1'. Przycisk
śrubowy 1 i 1' ma wydrążenie zapewniające dostęp
powietrza i jest zakończony poszerzonym otworem.
Tuleję 7 wewnątrz naczynia napełnia się tym sa-
mym elektrolitem zasadowym jakim napełnia się
większe komory. Naczynie według wynalazku sta-
nowi zatem zestaw pomiarowy do badań elektro-
chemicznych. Może być podłączone do polarografu
poprzez kapiącą elektrodę rtęciową i elektrodę
Hg/HgO.

Przykład I. Badany węgiel aktywny o gra-
nulacji $< 75 \mu$ formuje się w postaci wypraski z
mieszanki sporządzonej z dodatkiem 40% hydrofo-
bowego plastycznego lepiszcza np. proszku poli-
ceterofluoroetyleny. Ilość dodanego węgla oblicza
się w stosunku do suchej masy węgla. Badaną
mieszanke w ilości 0,08 g/cm² powierzchni wypra-
ski sprasowuje się między dwoma siatkami nikło-
wymi o grubości 0,15 mm i wielkości oczek ca-
1 mm pod ciśnieniem 300 kG/cm². Siatka od stro-
ny elektrolitu musi mieć przyspawane odprowa-
dzenie prądowe. Za pomocą zewnętrznego pokrę-
tła z otworem o powierzchni np. 5 cm² umocowuje się
badaną wypraskę węglową (katodę) w naczynku
pomiarowym z podwójną szczelną separacją zabez-
pieczającą przed przedostawaniem się tlenu z prze-
strzeni anodowej do katodowej. Pokrętko umożli-

wia docięnięcie badanej elektrody nie blokując do-
stępu powietrza.

Jako elektrodę przeciwną stosuje się blachę ni-
klową. Umieszcza się ją w przestrzeni anodowej,
napełnionej podobnie jak przestrzeń katodowa
5 N wodorotlenkiem potasowym. W przestrzeni ka-
todowej umieszcza się kapiącą elektrodę rtęciową
podłączoną do polarografu. Przeciwelektrodą w ob-
wodzie polarografu jest elektroda rtęciowa Hg/HgO,
połączona z naczynkiem pomiarowym za pomocą
klucza elektrolitycznego. Przed włączeniem w ob-
wód prądu rejestruje się polarogram roztworu
KOH (tzw. ślepa próba) w zakresie potencjałów
od 0—1,5 V. Następnie przez ogniwo złożone z ba-
danej elektrody węglowej i przeciwelektrody (Ni)
przepuszcza się prąd stały przy pomocy stabiliza-
tora prądu, polaryzując elektrodę węglową kato-
dowo prądem o gęstości 40 mA/cm² w ciągu 30
minut. Po tym czasie przerywa się obwód, miesza
elektrolit w przestrzeni katodowej i rejestruje na
polarografie krzywą, natężenia napięcia w zakresie
potencjałów 0—1,5 V. Stężenie nadtlenu wodoru
w elektrolicie odczytuje się w oparciu o krzywą
wzorcową z wysokości fali redukcji HO_2^- , po u-
względnieniu wysokości tej fali w ślepej próbie.
Pomiarów dokonuje się w temperaturze pokojowej.

Przykład II. W oparciu o stosowaną aktual-
nie technologię formuje się warstwy aktywne elek-
trod tlenowych (doprasowując siatkę z odprowa-
dzeniem prądowym). Zmienia się kolejno proporcje
składników lub warunki preparatyki wg zamierzo-
nych zmian. Otrzymane wypraski warstw elektro-
chemicznie czynnych lub elektrody bada się w
sposób opisany wyżej, dobierając czas elektrolizo-
wania i gęstości prądu zależnie od potrzeb. Na
podstawie otrzymanych wyników zawartość H_2O_2
ustala się optymalne warunki preparatyki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób elektrochemicznej kontroli katalitycz-
nej aktywności materiałów elektrochemicznie czyn-
nych zwłaszcza dla dyfuzyjnych elektrod tleno-
wych, węglowych do chemicznego źródła prądu,
polegający na uformowaniu elektrody z kontrolo-
wanego materiału elektrochemicznie czynnego, da-
lej na umieszczeniu tej elektrody w naczyniu re-
akcyjnym i na przeprowadzeniu pomiarów, **zna-
mienny tym**, że kontrolowany materiał elektroche-
micznie czynny (katalizator elektroredukcji tlenu)
o stosowanej granulacji formuje się w postaci mi-
kroporowatej dyfuzyjnej wypraski z dodatkiem
hydrofobowego plastycznego lepiszcza, korzystnie
policeterofluoroetyleny, którą umocowuje się jako
dyfuzyjną elektrodę tlenową (katodę) w naczyniu
elektrochemicznym w układzie półogniwa: elektro-
da tlenowa (elektrolit zasadowy) elektroda pomoc-
nicza, i którą z kolei polaryzuje się prądem elek-
trycznym o dobranej gęstości w celu wytworzenia
w niej i oznaczenia zawartości nadtlenu wodoru,
będącego miarą aktywności katalitycznej kataliza-
torów elektroredukcji tlenu zawartych w kontrolo-
wanej elektrodzie i stanowiącego o przydatności
tego materiału w chemicznym źródle prądu i w
końcu oznacza się zawartość nadtlenu wodoru w

7
elektrolizie przestrzeni katodowej zestawu elektrochemicznego przy pomocy znanych operacji.

2. Naczynie do realizacji sposobu elektrochemicznej kontroli katalitycznej aktywności materiałów elektrochemicznie czynnych oraz do przeprowadzania oznaczeń potencjokinetycznych i innych elektrochemicznych, z oddzielnymi przestrzeniami elektrodowymi w postaci komór, **znamiennie tym**, że wyposażone jest w przeponę (7) złożoną z dwu lub więcej warstw celulozy regenerowanej umocowanej szczelnie w tulei zamocowanej w dwu ścian-

8
kach oddzielających od siebie komory przy pomocy uszczelek (8) i nakrętek (2, 3) celem uniemożliwienia przedostawania się tlenu z przestrzeni anodowej do katodowej, oraz jest wyposażone w wy-
5 drażone pokrętko (1) dociskające od zewnątrz elektrodę tlenową umożliwiając przenikanie tlenu z zewnątrz naczynia do wnętrza katody poprzez od-
słoniętą w potrzebnej wielkości część zewnętrznej powierzchni katody, przy czym naczynie ewentual-
10 nie połączone jest z polarografem poprzez kapiącą elektrodę rtęciową i elektrodę Hg/HgO.

