

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.02.79 (P. 213562)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl².

H01M 4/86

G01N 27/30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Stanisław Buda, Zofia Zwierzchowska-Nowakowska,
Michalina Bosak, Dunin Kupsz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wojskowa Akademia Techniczna
im. Jarosława Dąbrowskiego,
Warszawa (Polska)

Węglowa dyfuzyjna elektroda tlenowa

Przedmiotem wynalazku jest węglowa dyfuzyjna elektroda tlenowa nadająca się do stosowania w tlenomierzach jak też w ogniach paliwowych, a więc w urządzeniach, w których zachodzi proces elektroredukcji tlenu.

Znane dyfuzyjne węglowe elektrody tlenowe zawierają jako materiał elektrodowy węgiel aktywowany lub sadzę zmieszane z katalizatorem (procesu elektroredukcji tlenu), substancjami wiążącymi i hydrofobizującymi i ewentualnie z środkiem porotwórczym np. z $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Jako katalizatory stosuje się np. metale szlachetne, katalizatory spinelowe lub ftalocyjaninowe, zaś jako substancje wiążące i hydrofobizujące stosuje się np. poliizobutylen, polietylen, politetrafluoroetylen (teflon).

Właściwości dyfuzyjnych elektrod węglowych zależą nie tylko od doboru materiałów elektrodowych, ale również od konstrukcji elektrody.

Znane są np., w zastosowaniu do ogni paliwowych, węglowe elektrody tlenowe dwuwarstwowe z siatką niklową wprasowaną między obydwie warstwy. Warstwa zewnętrzna, od strony zetknięcia z fazą gazową ma zapewnić dopływ tlenu do miejsca reakcji elektrodowej oraz zapobiec wyciekowi roztworu elektrolitu. Warstwa ta musi więc być hydrofobowa i dostatecznie porowata. Warstwa wewnętrzna elektrody, od strony elektrolitu, jest miejscem elektroredukcji tlenu i w tej warstwie umieszcza się katalizator. Warstwa ta powinna wykazywać zadowalające przewodnictwo elektryczne. Siatka niklowa umieszczona między obydwoma warstwami spełnia rolę kolektora naboju elektrycznego, podnosi przewodnictwo elektrody i wyprowadza nabój na zewnątrz.

Według danych przytoczonych np. w Biuletynie Wojskowej Akademii Technicznej nr 8, 1975, str. 70–73 warstwę zewnętrzną elektrody może stanowić materiał węglowy z substancją wiążącą i środkiem porotwórczym, zaś warstwę wewnętrzną węgiel aktywowany, substancja wiążąca i katalizator np. srebrowy lub ftalocyjaninowy.

Znane są również elektrody, w których na siatkę niklową nanosi się jednostronnie materiał elektrodowy pokryty porowatą warstwą hydrofobową. Elektrody takie wytwarza się przez umieszczenie siatki niklowej w matrycy, naniesienie na nią równomiernej warstwy materiału elektrodowego i sprasowanie.

Węglowe dyfuzyjne elektrody tlenowe stosuje się w tlenomierzach, służących do określania stężenia tlenu w powietrzu, jak też w ogniach paliwowych, stanowiących elektrochemiczne źródło prądu. Elektrody te speł-

nią rolę katody, na której zachodzi elektoredukcja tlenu. Od właściwości tych elektrod zależy w dużym stopniu praca całego urządzenia. Wiadomo, np., że układ zastosowany w tlenomierzach winien charakteryzować się stabilnością sygnałów prądowych i/lub napięciowych w czasie, dużą czułością prądową i/lub napięciową, jak też krótkim czasem odpowiedzi, to jest winien reagować w możliwie krótkim czasie na zmiany stężenia tlenu w powietrzu.

W dotychczasowych rozwiązaniach aparaturowych uzyskuje się czas odpowiedzi rzędu co najmniej około 10 minut, a najczęściej kilkunastu minut.

Celem wynalazku było skonstruowanie takiej elektrody węglowej, która umożliwiałaby znaczne skrócenie czasu odpowiedzi tlenomierza. Uzyskanie szybkiej odpowiedzi ma istotne znaczenie przy określaniu stężenia tlenu np. w takich pomieszczeniach jak schrony, łodzie podwodne i im podobne.

Stwierdzono, że przez osadzenie materiału elektrodowego wraz z siatką metalową w pierścieniu metalowym, uzyskuje się elektrodę, która powoduje znaczną poprawę parametrów tlenomierza, w tym również zredukowanie co najmniej o połowę czasu odpowiedzi urządzenia.

Elektroda według wynalazku wykonana jest w postaci podtoczonego pierścienia metalowego, w którym osadzona jest siatka niklowa wraz ze sprasowanym z nią materiałem elektrodowym, pokrytym warstwą hydrofobową. Jako materiał elektrodowy zawiera w warstwie wewnętrznej (aktywnej) sadzę lub węgiel aktywowany z naniesioną ftalocyjaniną kobaltu (FtCo) i teflonem, zaś w zewnętrznej porowatej warstwie hydrofobowej mieszaninę węgla amonu z teflonem lub sam teflon.

Skład warstwy wewnętrznej (aktywnej) dobrany jest tak, że na 50–75% wagowych sadzy lub węgla aktywowanego, zawierającego 2,5–11% wagowych FtCo przypada 50–25% wagowych teflonu. Warstwa zewnętrzna oparta na teflonie zawiera 0–30% wagowych węgla amonowego.

Materiał elektrodowy przygotowuje się przez naniesienie na węgiel aktywowany lub sadzę roztworu ftalocyjaniny kobaltu w kwasie siarkowym i następnie wytrącenie FtCo przez zalanie całości lodowatą wodą, kolejne przemycie do odczynu obojętnego i wysuszenie. Na suchą mieszaninę nanosi się następnie emulsję z teflonu (zemulgowany proszek teflonowy w roztworze wodnobenzenowym) po czym teflon wytrąca się alkoholem.

Jeżeli w materiale elektrodowym wprowadza się do warstwy zewnętrznej środek porotwórczy w postaci węgla amonu, wówczas elektrodę po sprasowaniu należy dodatkowo wygrzewać w temperaturze 80–120°C, aż do rozkładu środka porotwórczego.

W pierścieniu sporządzonym np. z brązu lub miedzi, pokrytym elektrolitycznie warstwą srebra, niklu lub innego metalu odpornego na środowisko reakcji, wytoczone są 2 otwory.

Przed zamontowaniem elektrody w komórce elektrolitycznej w jednym z otworów umocowuje się końcówkę przewodu elektrycznego, a w drugim otworze mocuje się kołek ustalający. Parametry pierścienia dobrane są tak, aby jego średnica zewnętrzna odpowiadała średnicy gniazda w komórce elektrolitycznej. Średnicę wewnętrzną ustala się w zależności od zapotrzebowania wielkości czynnej powierzchni elektrody.

Elektrodę według wynalazku wykonuje się w ten sposób, że do podtoczenia wewnątrz pierścienia przylutowuje się krążek z siatki niklowej. W otworach, uprzednio wytoczonych w pierścieniu umocowuje się z jednej strony kołek ustalający, a z drugiej strony końcówkę przewodu elektrycznego. Tak przygotowaną konstrukcję umieszcza się w odpowiedniej matrycy, po czym na całą powierzchnię siatki nanosi się równomiernie warstwę aktywną elektrody i wstępnie prasuje. Następnie nanosi się warstwę mieszanki teflonowej ewentualnie z środkiem porotwórczym i całość sprasowuje pod naciskiem około 1000 KG/cm².

Elektroda według wynalazku przedstawiona jest w przekroju podłużnym na załączonym rysunku. Na podtoczeniu pierścienia 1 umieszczona jest siatka niklowa 2, na którą nałożona jest warstwa materiału aktywnego 3, przykryta warstwą hydrofobową 4. W pierścieniu 1 wywiercone są dwa otwory, w których umocowana jest końcówka 5 przewodu i kołek ustalający 6.

Elektroda według wynalazku wmontowana w komórkę elektrolityczną tlenomierza umożliwia skrócenie o 50% czasu odpowiedzi urządzenia, to jest czasu potrzebnego do uzyskania 95% wartości ustalonej sygnału po zmianie stężenia tlenu w gazie badanym. Czas odpowiedzi można jeszcze znacznie zredukować przez zwiększenie oporu w obwodzie zewnętrznym, co jednak powoduje spadek czułości.

Niezależnie od powyższego elektroda ta wykazuje wysoką odporność na uszkodzenia mechaniczne (w elektrodach dotychczas stosowanych materiał elektrodowy ulega stosunkowo szybko wykruszeniu). Po zużyciu materiału elektrodowego pierścień metalowy może być ponownie stosowany do wytwarzania następnych elektrod.

Elektroda według wynalazku nadaje się również do stosowania w ogniach paliwowych.

P r z y k ł a d. Na krążek siatki niklowej przylutowanej do podtoczenia pierścienia z miedzi, powleczonego elektrolitycznie warstwą srebra, naniesiono w ilości 0,053 g/cm² mieszankę o składzie: 63% wagowych

węgla aktywowanego Carbol N, 7% wagowych FtCo, 30% wagowych proszku teflonowego. Całość wstępnie sprasowano. Następnie naniesiono proszek teflonowy w ilości $0,053 \text{ g/cm}^2$ i całość sprasowano stosując nacisk 1000 kG/cm^2 .

Analogicznie jak wyżej wytworzono tradycyjną elektrodę węglową przez sprasowanie materiału elektrodowego na siatce niklowej (nie osadzonej w pierścieniu).

Elektrody montowano w komórce elektrolitycznej o schemacie $\text{Zn(Hg)} (\text{KOH aq}) \text{O}_2(\text{C})$ połączonej z komorą powietrzną. Przez komorę powietrzną przepuszczano kolejno powietrze, mieszkankę tlenu i azotu o znanej zawartości tlenu i znów powietrze i mierzono napięcie w obwodzie zewnętrznym. Otrzymano następujące wyniki. (patrz tabela)

T a b e l a

Typ elektrody	Opór zewnętrzny $[\Omega]$	Czułość napięciowa $[\text{mV}/\% \text{ obj.}]$		Czas odpowiedzi $[\text{minuty}]$	
		$\Delta U_{p \rightarrow m}$	$\Delta U_{m \rightarrow p}$	$\Delta \tau_{p \rightarrow m}$	$\Delta \tau_{m \rightarrow p}$
		Δc	Δc		
bez pierścienia	5	12	14	9	15
z pierścieniem	5	13	13	5	4
z pierścieniem	10	8	8	4	2

$\frac{\Delta U_{p \rightarrow m}}{\Delta c} ; \frac{\Delta U_{m \rightarrow p}}{\Delta c}$ – czułość napięciowa – różnica ustalonych wartości napięcia U podczas zmiany stężenia c tlenu w gazie badanym (powietrze (p) $\rightarrow$ mieszanka (m) i mieszanka (m) $\rightarrow$ powietrze (p)) w przeliczeniu na 1% objętościowy O_2 ;

$\Delta \tau_{p \rightarrow m} ; \Delta \tau_{m \rightarrow p}$ – czas odpowiedzi – czas potrzebny do uzyskania 95% wartości ustalonej sygnału po zmianie stężenia tlenu w gazie badanym (powietrze $\rightarrow$ mieszanka i mieszanka $\rightarrow$ powietrze).

Zastrzeżenia patentowe

1. Węglowa dyfuzyjna elektroda tlenowa zbudowana z wprasowanego w siatkę niklową materiału elektrodowego zawierającego jako warstwę aktywną mieszaninę węgla aktywowanego lub sadzy, katalizatora procesu elektroredukcji tlenu i substancji wiążącej a jako warstwę hydrofobową substancję wiążącą ewentualnie z dodatkiem środka porotwórczego, z n a m i e n n a t y m, że wykonana jest w postaci pierścienia metalowego, w którym osadzona jest siatka niklowa z wprasowanym w nią materiałem elektrodowym.

2. Węglowa dyfuzyjna elektroda tlenowa, według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że jako warstwę aktywną zawiera mieszaninę węgla aktywowanego lub sadzy z ftalocyjaniną kobaltu i teflonem, zaś jako warstwę hydrofobową mieszaninę teflonu z węglanem amonowym lub sam teflon.

3. Węglowa dyfuzyjna elektroda tlenowa, według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n a t y m, że jako warstwę aktywną zawiera 50–75% wagowych sadzy lub węgla aktywowanego z dodatkiem 2,5–11% wagowych ftalocyjaniny kobaltu zmieszanych z 50–25% wagowymi teflonu, zaś jako warstwę hydrofobową sproszkowany teflon z dodatkiem 0–30% wagowych węglanu amonowego.

