

2816/96

3030

Közzététel

A

62.991/BT

75023

KIVONAT

Modifikált kationcserélő hártya elektrokémiai cellához és eljárás ilyen előállítására

~~A találmány tárgya~~ <sup>F</sup> elektrokémiai cellákban használatos kationcserélő hárták tökéletesítése, különös tekintettel az erősen kationaktív szelektív hártákra, amelyek egyesítik magukban az alacsony elektrolitikus rezisztivitást a nagyon szelektív átteresztőképességgel, valamint eljárás azok előállításához. ~~A találmány~~ <sup>Közzététel</sup> ~~szertint~~ <sup>szertint</sup> ~~hártya~~ <sup>hártya</sup> modifikált polimer kationcserélő hártya elektrokémiai cellákhoz, amely hártában vízben oldhatatlan ionos só van, ami ezüst, wolfram vagy molibdén só vagy azok keveréke a polimer alapanyagon belül lerakódva, amely só nem oldható abban az elektrolitben, amellyel felhasználás közben a membrán valamelyik oldala érintkezik. A találmány magában foglalja a fenti hártya felhasználással készült elektrokémiai cellát, és a hártya előállítását <sup>elő</sup> célzó eljárását is.

Jellemző ábra: 1. ábra

jellemző ábra

hártya

2816/96



# Közzététel

62.991/BT

S.B.G. & K.  
Nemzetközi  
Szabadalmi Iroda  
H-1062 Budapest, Andrásy út 113.  
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

## Modifikált kationcserélő hártya elektrokémiai cellához és eljárás ilyen előállítására

Jelen találmány tárgya elektrokémiai cellákban használatos kationcserélő hártyák tökéletesítése, különös tekintettel az erősen kationaktív szelektív hártyákra, amelyek egyesítik magukban az alacsony elektrolitikus rezisztivitást a nagyon szelektív áteresztőképességgel, valamint eljárás azok előállításához.

Kationcserélő hártyák felhasználását javasolják különféle elektrokémiai alkalmazásokhoz például klór-alkáli cellákban, tüzelőanyag-cellákban, energiatároló és szolgáltató eszközökben. Ezekben az eszközökben a kationcserélő hártya a cellák rekeszeinek elválasztására szolgál, biztosítva ugyanakkor a vezetési útvonalat a kationok számára a cellán keresztül. Bizonyos alkalmazásokhoz, például a klór-alkáli folyamathoz vagy tüzelőanyag-cellákhoz a hártyákon lehetnek azok felületén kialakított fémes katalitikus elektródák is. Ilyen hártya/elektróda kompozitok előállítására tett javaslatok közé tartozik az az eljárás, amit az US Patent No.4959132 terjeszt elő, miáltal egy fémes katalitikus réteg képződik a hártya felületén, a hártyába impregnált, vízben oldódó fém sók redukálásával alakítva ki a fémet.

Az elektrokémiai alkalmazásokban használandó kationcserélő hártyával szemben követelmény a nagy feszültségkihozatal, vagyis az alacsony fajlagos ellenállás. Az alacsony fajlagos ellenállású hártyák víztartalma általában nagy, és nem nagyon szelektívek, vagyis az áramhatásfokuk alacsony. Olyan hártyára van szükség, amelynek a fajlagos ellenállása is alacsony, és a szelektivitása is nagy.

A kationcserélő hárták szelektív átteresztőképességének javítása érdekében, vagyis hogy a hártá képes legyen a kationokat átengedni, miközben az anionokat nem engedi át, különféle megoldásokat alkalmaznak.

Az egyik megoldás kétrétegű hárták készítése, ahol az alacsony fajlagos ellenállású hártá felületén az egyik oldalon alacsonyabb víztartalmú anion visszatartó réteg van. Ennek a kétrétegű hártának a zöme alacsony fajlagos ellenállású, kationosan nagyon szelektív felületi réteggel. Ilyen hártákra példák azok, amelyekben alacsony ioncserélő képességű (nagy egyenértéksúlyú) hártá szolgáltatja az anion visszatartó felületi réteget (DuPont Nafion 300 sorozat), és azok, amelyekben karbonsav hártá szolgáltatja az anion visszatartó felületi réteget (DuPont Nafion 900 sorozat). Ezeknek a kétrétegű hártáknak csak az egyik oldalán van felületi réteg, hogy meghatározott irányban tartsák vissza az anionokat. Az anion visszatartást mindkét esetben (300 és 900) azzal érik el, hogy csökkentik a hártá felületének a víztartalmát.

Egy másik megoldás szilíciumdioxid kicsapatása Nafion szulfonsav hártákra, a hártá víztartalmának csökkentése céljából. (Multiphase polymers: blends and ionomers, 16. fejezet, L.A. Utracki és R.A. Weiss, ACS Symposium series 395, 1988. június 5.-11., pp. 401-417). Ennek a kezelésnek az eredményeként jobb lesz a hártá szelektivitása, mivel csökken a hártá víztartalma, de nagyobb lesz a hártá ellenállása.

Kidolgoztunk most egy eljárást a kationcserélő hártá víztartalmának csökkentésére, miközben azonos marad az ioncserélő képesség, és a szelektív átteresztőképesség. Az így készült kationcserélő hárták elektrolitikus rezisztivitása alacsony, szelektív átteresztőképessége pedig nagy.

Ennek megfelelően jelen találmány szolgáltat egy modifikált polimer kationcserélő hártát elektrokémiai cellákhoz, nevezett hártá polimer alapanyagában vízben oldhatatlan ionos só van lerakódva, ami lehet ezüst, wolfram vagy molibdén só vagy azok keveréke, nevezett só olyan, hogy nem oldódik azokban az elektrolitekben, amelyek használat közben a hártá bármelyik oldalával érintkezésbe kerülnek.

A vízben oldhatatlan ionos só, ami le van rakódva a hártya polimer alapanyagában, előnyösen ezüst, wolfram vagy molibdén bromidja, kloridja, szulfidja vagy hidroxidja, vagy azok keveréke. Tudomásul kell venni, hogy ha úgy tetszik, más vízben oldhatatlan sókat is lehet bejuttatni a membránba, annak bármelyik oldalán.

Egy ilyen hártya, ami modifikálható jelen találmány szerint, gamma-sugárzás útján sztirollal ojtott fluor-szénhidrogén polimerből kialakított kationcserélő hártya, ami azt követően szulfonálunk, hogy szulfonsav függő láncok adódjanak, vagy gamma-sugárzás útján telítetlen karbonsavval, úgy mint akrilsavval vagy metilakrilsavval ojtjuk, hogy karbonsav függő láncok adódjanak. A fluor-szénhidrogén előnyösen politetrafluor-etilén, vagy fluorozott etilén-propilén kopolimer. A hártyát úgy készítjük, hogy gamma sugárzás felhasználásával sztirollal ojtunk rá a fluor-szénhidrogén polimerre, majd az ojtott polimert szulfonáljuk, például klór-szulfonsav felhasználásával, vagy pedig telítetlen karbonsavat ojtunk rá a fluor-szénhidrogén polimerre gamma-sugárzás felhasználásával.

Jelen találmány modifikált hártyája előnyösen 0,005 - 0,0175 cm vastag, előnyösebben 0,0125 cm körüli vastagságú. A modifikálásra kerülő hártyák a kívánt vastagságú politetrafluor-etilén, vagy etilén-propilén kopolimer alapú fóliából készülnek, amire gamma-sugárzás, például egy kobalt-60 sugárforrás útján sztirollal ojtunk rá. A vinil-helyettesítésű monomerek ráójtása politetrafluor-etilén és poliolefin fóliákra radioaktív sugárzással ismert a szakmában, utalunk a US Patent No.4230549 és No.4339473 leírásokra.

A fluor-szénhidrogén polimer gamma besugárzása szabad gyökhelyeket alakít ki, amelyek azután reakcióba léphetnek valamilyen telítetlen monomerrel, amilyen például a sztirol. Az ioncserélő hártya elektrolitikus rezisztivitása összefügg a ráójtott sztirol százalékaival, ha azt követően szulfonáljuk, az elektrolitikus rezisztivitás a ráójtás százalékos növekedésével csökken. A százalékos ráójtás hasznos tartománya általában 10 - 50 százalék, előnyösebben 10 - 20 százalék. A százalékos ráójtás definíciószerűen a tömegnövekedés a ráójtás következtében, osztva a polimer fólia eredeti tömegével és szorozva 100-zal.

Egy másik hártya, ami jelen találmány szerint modifikálható, egy tetrafluoretilén és szulfonált vagy karboxilezett viniléter kopolimerjéből kialakított kationcserélő hártya, amelynek Naflon (DuPont) kereskedelmi néven kaphatók, például Naflon 112, 115 vagy 117, és a Flemion (Asahi Glass).

Egy másik hártya, ami a találmány szerint modifikálható, egy kationcserélő hártya, ami egy polisztirol szulfonát hártya a Tokuyama Soda cégtől, Neosepta CM1, Neosepta CM2, Neosepta CMH néven árulják, és a Selemion (Asahi Glass).

Egyéb hárták, amelyek felhasználhatók jelen találmányban, heterogén hárták, például azok amelyek polisztirol szulfonát ioncserélő gyantákon alapulnak, egyéb polimerrel, például polietilénnel keverve. Egy másik használható hártáfajta egy utósugárással ráójtott hártya. Megint másik hártáfajta, ami felhasználható, egy keresztkötéses aromás poliamid, például Kelvar típusú.

A kationcserélő hárták modifikálhatók egy eljárással, amely az alábbi lépéseket foglalja magában:

- i) érintkezésbe hozzuk a hártát vízben oldható ezüst, wolfram, molibdén só vagy azok keveréke vizes oldatával, és
- ii) az i) lépésből származó vízben oldódó sót vízben oldhatatlan sóvá alakítjuk át.

A hártát a fenti i) lépésben végzett kezelés előtt előnyösen dehidratáljuk. A dehidratálás elősegíti, hogy a hártya egyenletesen abszorbeálja a vízben oldódó só oldatát.

A fent leírt eljáráshoz előnyösen használható vízben oldódó sók a nitrátok, bár egyéb sók is használhatók, úgy mint a perklorátok vagy fluoridok.

A hártába abszorbeálódott vízben oldódó sót általában az oldatból történő kicsapatással alakítjuk át vízben oldhatatlan sóvá a hártya alapanyagában. A vízben oldhatatlan sók előnyösen a nevezett fémek bromidjai, kloridjai, szulfidjai vagy hidroxidjai., amelyeket úgy lehet kicsapatni a hártya polimer alapanyagában, hogy a hártát megfelelő bromid, klorid, szulfid vagy hidroxil iont, úgy mint nátrium- és kálium- bromidot, kloridot, szulfidot és

hidroxidot tartalmazó oldatokkal kezeljük. Más megoldásban a brómot bróm gázból is lehet leválasztani. A bróm gáz valamilyen semleges gáz, mint például nitrogén hozzákeverésével használható.

A jelen találmány szerinti eljárás felhasználásával lehet olyan modifikált kationcserélő hártyát készíteni, amelyben eltérő vízben oldhatatlan sók vannak lerakódva a hártyában annak mindkét oldalán. Ez úgy valósítható meg, hogy a hártyát az i) lépést követően egy reaktor kamrába helyezünk, és az egyik felületét az egyik reagens, a másik felületét pedig másik reagens hatásának vetjük alá, miáltal két különböző, vízben oldhatatlan só csapódik ki a hártya polimer alapanyagában.

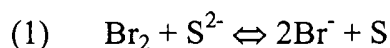
A hártya egyik felülete például bromid tartalmú oldat vagy bróm gáz hatásának lehet kitéve vízben oldhatatlan bromid képződéséhez, a hártya másik felülete pedig szulfid tartalmú oldat hatásának lehet kitéve vízben oldhatatlan szulfid képződése céljából.

Tudni kell, hogy vízben oldhatatlan ionos sóknak vagy sóknak, ami ki van csapatva a hártya polimer alapanyagában, kémiaiailag ellenállónak kell lenni az anolittal vagy katolittal szemben, amivel a használat során érintkezésbe kerül. Így az ionos só nem csupán oldhatatlan az elektrolitekben, de semmilyen egyéb módon sem redukálja, oxidálja vagy modifikálja az elektrolit, aminek használat közben ki van téve. Azzal a lehetőséggel, hogy különböző vízben oldhatatlan sókat lehet képezni a polimer alapanyagban a hártya mindkét oldalán, a hártyát egyedileg lehet az anolithoz és a katolithoz hozzáilleszteni.

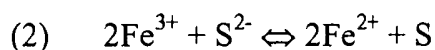
Jelen találmány körébe tartozik egy elektrokémiai eszköz is, ami egyetlen cellából vagy cellák rendszeréből áll, mindegyik cellában van egy pozitív (+<sup>ve</sup>) elektródát és elektrolitot tartalmazó pozitív (+<sup>ve</sup>) kamra, valamint egy negatív (-<sup>ve</sup>) elektródát és elektrolitot tartalmazó negatív (-<sup>ve</sup>) kamra, és nevezett negatív kamrá(ka)t és pozitív kamrá(ka)t modifikált kationcserélő hártyák választják el egymástól

Az elektrokémiai eszköz, amelybe a jelen találmány szerinti modifikált hártya be van építve, energia tárolására és/vagy teljesítmény leadására szolgáló eszköz. Az elektrokémiai eszköz negatív kamrájában az elektrolit a teljesítmény leadása közben előnyösen szulfidot

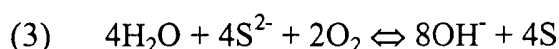
tartalmaz, míg az elektrokémiai eszköz pozitív kamrájában az elektrolit előnyösen brómot, vasat, levegőt vagy oxigént tartalmaz. A kémiai reakciók, amik ebben a három rendszerben fellépnek, a következők:



A fenti reakció tulajdonképpen két külön, de egymással összefüggő bróm és kén reakcióban fordul elő, a bróm reakció a hártya pozitív oldalán, a kén reakció pedig a hártya negatív oldalán megy végbe.



Ez a reakció is valójában két külön, de összefüggő vas és kén reakció, a vas reakció a hártya pozitív oldalán, a kén reakció pedig a hártya negatív oldalán megy végbe.



Valójában ez a reakció is két külön, de összefüggő oxigén és kén reakció, az oxigén reakció a hártya pozitív oldalán, a kén reakció pedig a hártya negatív oldalán megy végbe.

A fent leírt bróm/kén rendszerhez előnyös egy olyan modifikált hártya, ami bifunkciós, a hártyanak a cella bróm oldala felé néző oldalán ezüst, wolfram vagy molibdén bromid, vagy azok keveréke van abban kicsapatva, a hártyanak a cella kén oldala felé néző oldalán pedig ezüst, wolfram vagy molibdén szulfid, vagy azok keveréke van abban kicsapatva.

Jelen találmány leírása a továbbiakban hivatkozik a modifikált membránt magában foglaló elektrokémiai eszközre, amint a mellékelt rajzok szemléltetik, ahol az:

1A. ÁBRA a találmány előnyös megvalósítása szerinti cella alapvető alkotórészeinek vázlatos képe; és az

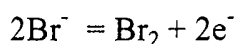
1B. ÁBRA az 1A. ÁBRA szerinti rendszert hasznosító cellarendszer vázlata.

Az alábbi leírásban egy bizonyos, nátriumbromid/nátrium-poliszulfid rendszerre utalunk. Tudomásul kell azonban venni, hogy ezek a sók egyéb alkalmas sókkal helyettesíthetők.

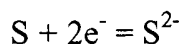
Hivatkozva a rajzokra, az 1A. ÁBRA egy 10 cellát mutat be egy 12 pozitív elektródával és egy 14 negatív elektródával, valamint egy 16 kationcserélő hárttyával, ami fluor-szénhidrogén polimerből, töltéshordozók biztosítása céljából sztirol szulfonsav funkcionális csoportokkal van kialakítva, és úgy van modifikálva, hogy a 22C kamra felé néző oldalon ezüstbromid épült be a polimer alapanyagba, a 24C kamra felé néző oldalon pedig ezüstsulfid épült be a polimer alapanyagba. A 16 hárttya választja el egymástól a 10 cella pozitív és negatív oldalát, és úgy van megválasztva, hogy minimális legyen a bróm vándorlása a pozitív oldalról a negatív oldalra, és minimális legyen az  $S^{2-}$  ionok vándorlása a negatív oldalról a pozitív oldalra. A 12 pozitív elektróda és a 16 hárttya között kialakított 22C kamrában NaBr 22 vizes oldata van, a 14 negatív elektróda és a 16 hárttya között kialakított 24C kamrában pedig 24 vizes  $Na_2S_x$  oldat van.

Amikor a cella kisütött állapotban van, a cella 22C kamrájában 6,0 mólkoncentrációt elérő NaBr oldat van, a cella 24C kamrájában pedig 0,5 - 1,0 mólkoncentrációjú  $Na_2S_5$  oldat van.

A cella töltése közben  $Na^+$  ionok vándorolnak a 16 kationcserélő hárttyán keresztül a cella pozitív oldaláról a cella negatív oldalára, amint ezt az 1A. ÁBRA mutatja. A bromid ionok oxidációja útján szabad bróm keletkezik a pozitív elektródán, és tribromid vagy pentabromid ionként oldódik fel. Kén redukálódik a negatív elektródán, és pentaszulfid ( $Na_2S_5$ ) só végül is monoszulfiddá válik, mire a töltés befejeződik. A pozitív oldalon az alábbi reakció megy végbe:



a negatív oldalon pedig a következő reakció megy végbe:



A hárttya elválasztja egymástól a két elektrolitot, megakadályozza azok keveredését, és visszatartja az  $S^{2-}$  ionok átvándorlását a negatív oldalról, valamint a  $Br^-$  és  $Br_2$  átvándorlását (diffúzióját) a pozitív oldalról a negatív oldalra. Az  $S^{2-}$  diffúziója Coulomb-veszteséget okoz, valamint szuszpendált kicsapódásokat a pozitív elektrolitben. A pozitív oldalon

előforduló  $S^{2-}$  ionokat oxidálni fogja a töltés közben keletkező  $Br_2$ . A kén vízben vagy NaBr oldatban nem oldódik, és finom por formájában kicsapódik.

Hosszú ideig tartó ciklikus igénybevétel során összegyűlhet a kén a cella pozitív oldalán. Ha a ként egy soros szűrővel befogjuk, üzem közben az alkalmas időben vissza lehet juttatni a cella negatív oldalára, hogy újra oldatba menjen.

Amikor teljesítményt szolgáltat, a cella kisül. Ennek során reverzibilis reakciók mennek végbe a két elektródánál. A pozitív oldali 12 elektródánál bróm redukálódik  $Br^-$  ionná, a negatív elektródánál pedig az S-2 ion oxidálódik molekuláris kénné (S). A negatív elektródán keletkező elektronok képezik a terhelésen keresztül folyó villamos áramot. A kémiai reakció a pozitív elektródánál 1,06 - 1,09 Voltot, a negatív elektródánál pedig 0,48 - 0,52 Voltot hoz létre. A kémiai reakciók együttesen cellánként 1,54 - 1,61 Volt üresjárási feszültséget létesítenek.

Az 1B. ÁBRA egy több cellából álló, villamosan sorbakötött, a folyadékot illetően párhuzmos 20 cellarendszert mutat be. A többfunkciós 13 köztes elektródák (mindegyiknek van egy 12A pozitív elektróda oldala és egy 14A negatív elektróda oldala) valamint a 12E (pozitív) és 14E (negatív) vég-elektrodák 16 hártlyákkal, valamint szita- vagy hálószerű 22D, 24D távtartókkal vannak elválasztva egymástól az összes 22C, 24C cella-kamrában (melyek közül kettő 22D, 24D van példaképpen részlegesen ábrázolva), két,  $C_{E1}$  és  $C_{E2}$  záró cellát és egy sor  $n\#$  (jellemzően 10 - 20)  $C_M$  köztes cellát képezve; de jegyezzük meg, hogy ennél sokkal kisebb, és sokkal nagyobb számú cella is alkalmazható. A 16 hártlya olyan típusú, amilyent korábban, az 1A. ÁBRÁRA utalva már ismertettünk. A 12E (pozitív) és 14E (negatív) vég-elektrodákba belső 12F és 14F villamos vezetők (jellemzően vörösréz szita vagy rács) vannak betokozva, és külső 12G, 14G csatlakozókra kivezetve, amelyek a külső terheléssel ( például motor(ok) valamilyen vezérlő áramkörön (CONT) keresztül, amely motor(ok) járművet hajt(anak) meg) vagy energiaforrásokkal (például közüzemi energiaszolgáltató hálózatokkal, terhelés-kiegyenlítő eszközként) összeköthetők.

Jelen találmányt a továbbiakban az alábbi példákra utalva fogjuk ismertetni.

## 1. PÉLDA

Egy politetrafluoretilén fóliát, körülbelül 15% sztirollal besugárzás útján beojtva, és funkcionalizálva úgy, hogy körülbelül 17% szulfonsav csoportot tartalmazzon, a RAI Corporation-tól szereztünk be. A fólia vastagsága 0,0125 cm (0,005 hüvelyk) körül volt.

Ebből a hártýából egy mintát szárító kemencében 40°C-on tíz percig szárítottunk. Szárítás után a szárított hártýát, az eredeti hártýából vett mintával együtt, ami nem lett szárításnak alávetve, ezüstnitrát literenként 20g AgNO<sub>3</sub> tartalmú vizes oldatába merítettük tíz percig. Bemerítés után mindkét hártýa mintát hagytuk 30 másodpercig lecsepegni, mielőtt nátriumszulfid literenként 30,0g Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O tartalmú vizes oldatába merítettük 60°C-on tíz percig. E kezelés után a hártýa mintákat, amelyek feketék voltak, megszáritottuk. Mértük a hártýa fajlagos ellenállását az ezüstszulfidos hártýánál, és egy, a RAI Corporation-tól beszerzett hártýából vett kezeletlen mintán egy kétrekeszes cellában, amelyben az oldatba merített platina elektródák voltak a cella mindkét rekeszében. A vizsgálat tárgyát képező hártýa választotta el egymástól a cella rekeszeit. A platina elektródákat Philips Digital Conductivity Meter PW 9527 típusú vezetőképesség-mérő műszerhez csatlakoztattuk, amellyel 80 és 4000 Hz frekvenciával lehet méréseket végezni. A cellában az oldatok hőmérsékletét 25°C-on tartottuk, a vezetőképesség-mérőt minden mérés elvégzése előtt hitelesítettük, és leolvastuk a vezetőképességet.

A membrán ellenállását a cellában hártýa nélkül és hártýával mért értékek különbségeként határoztuk meg.

Az 1. táblázat a hártýák ionos AC fajlagos ellenállását adja meg, 0,1M NaBr, Na<sub>2</sub>S és Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> oldatokban. A felületi ellenállás, R<sub>A</sub>, Ω/cm<sup>2</sup>.ben, a fajlagos ellenállás, R<sub>S</sub>, Ωcm-ben van megadva. Középértékek vannak megadva. A különféle hártýa minták, amelyeken méréseket végeztünk:

- A - ahogy a RAI leszállította
- B - AgNO<sub>3</sub> adalékolással modifikálva, dehidratálás nélkül
- CI - AgNO<sub>3</sub> adalékolással modifikálva, dehidratálással (első minta)
- CII - AgNO<sub>3</sub> adalékolással modifikálva, dehidratálással (második minta)

1. TÁBLÁZAT

Hártya	Frekvencia	NaBr		Na <sub>2</sub> S		Na <sub>2</sub> S <sub>X</sub>	
		R <sub>A</sub>	R <sub>S</sub>	R <sub>A</sub>	R <sub>S</sub>	R <sub>A</sub>	R <sub>S</sub>
A	80Hz	3,08	175,9	2,30	179,8	1,90	108,8
	4 kHz	2,73	156,2	2,18	170,0	1,89	107,7
B	80Hz	1,57	87,0	1,56	85,4	4,70	255,8
	4 kHz	1,78	98,7	2,16	118,0	4,85	265,0
CI	80Hz	3,39	180,1	4,25	235,8	3,59	190,9
	4 kHz	3,01	159,9	4,16	221,0	3,14	167,2
CII	80Hz	2,98	160,9	3,16	170,7	1,77	95,7
	4 kHz	2,84	153,7	2,93	158,5	1,97	106,2

A hártya egyensúlyi térfogati duzzadását és víztömeg felvételét AgNO<sub>3</sub> dopolással és anélkül, négyzetes alakú (4 x 1 cm méretű) mintákkal mértük. Optikai komparátorral mértük megduzzadt és kiszáritott minták méreteit (hosszúság, szélesség), a tömeget pedig leméréssel határoztuk meg. Az eredményeket az alábbi 2. táblázat mutatja.

2. TÁBLÁZAT

Hártya	<u>Térfogatváltozás</u>			<u>Tömegváltozás</u>		
	Eredeti térfogat			Eredeti tömeg		
	x 100%			x 100%		
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>
A	41,0	46,2	*	22,0	27,0	28,5
CI	18,5	21,6	*	12,2	14,6	17,0
CII	21,6	27,0	*	12,5	15,0	16,2

- D<sub>1</sub> - szárítás, T = 25°C, levegőn
- D<sub>2</sub> - szárítás, T = 25°C, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fölött
- D<sub>3</sub> - szárítás, T = 105°C, 13Pa
- \* - a minták deformálódtak

Látható, hogy a CI és CII dopolt hártya mintáknak mind a térfogati duzzadása, mind a víztömeg felvétele lényegesen kisebb volt, mint az adalék nélküli A hártyaé.

A hártya ioncserélő kapacitása a hártya NaOH-val végzett közvetlen titrálásával az alábbi, 3. táblázatban van megadva.

### 3. TÁBLÁZAT

Hártya	Ioncserélő kapacitás (meq/g száraz hártya)
A	0,943
B	0,936
CI	0,917
CII	0,936
Nafion	1,035

### 2. PÉLDA

Egy Nafion 117 hártját (1,44 fajsúlyú) salétromsav és igen nagy tisztaságú víz 50/50 keverékében 30 percig főzve előkezeltünk. A hártját leöblítettük, majd igen nagy tisztaságú vízben főztük 30 percig. A hártját papírtörülközőkkel leszárítottuk, és szobahőmérsékleten 48 óráig kevergetve 0,1M HCl oldatba merítettük, hogy a hártya hidrogén ( $H^+$ ) formát nyerjen.

A hártját ezüstnitrát vizes oldatába ( $5 \times 10^{-3}$ ) merítettük, folytonosan kevertük, és sötétben tartottuk megközelítően négy hétig.

Az ezüstsóval impregnált hártját igen nagy tisztaságú vízben leöblítettük, papírtörülközőkkel leszárítottuk, és szobahőmérsékleten 24 óráig nátriumsulfid (2,4M) koncentrált oldatába merítettük. A hártját azután igen nagy tisztaságú vízzel többször leöblítettük, és nedvesen tároltuk.

A kezelt Nafion 117 hártya ioncserélő kapacitása 0,95 meq/g volt, összehasonlítva, a kezeletlen Nafion 117 hártya 0,96 meq/g kapacitásával.

Mértük a hártya fajlagos ellenállását az 1. példában leírt módszerrel, kezelt Nafion 117 hártzával és kezeletlen Nafion hártzával, a nátriumbromid különféle koncentrációi mellett. Az összehasonlító eredményeket a mellékelt rajzok 2. ábráján adjuk meg, amiből látható, hogy a kezelt Nafion 117 hártza fajlagos ellenállása nem függ a koncentrációtól, míg a kezeletlen Nafion 117 hártza fajlagos ellenállása a koncentrációval jelentősen növekszik.

### 3. PÉLDA

Egy politetrafluoretilén fóliát, körülbelül 15% sztírollal besugárzás útján beoajtva, és funkcionálzáva úgy, hogy körülbelül 17% szulfonsav csoportot tartalmazzon, a RAI Corporation-tól szereztünk be. A fólia vastagsága 0,0125 cm (0,005 hüvelyk) körül volt.

Ezt a fóliát a 2. példában leírt feltételekkel azonos technológiai folyamatnak vetettük alá, ezüstsóval impregnált, kezelt fólia előállítása céljából.

A kezelt RAI hártza ioncserélő kapacitása 0,74 meq/g volt, míg a kezeletlen RAI hártzáé 0,77 meq/g.

### 4. PÉLDA

Egy Neosepta CM1 hártzát igen nagy tisztaságú vízben mosva előkezeltünk ultrahangos fürdőben, két óráig. A hártzát azután leöblítettük igen nagy tisztaságú vízben. A hártza akkor hidrogén ( $H^+$ ) formában volt.

A hártzát ezüstnitrát ( $5 \times 10^{-3}M$ ) vizes oldatába merítettük, folytonosan kevertük és sötétben tartottuk körülbelül 2 hétig.

Az ezüstsóval impregnált hártzát igen nagy tisztaságú vízben leöblítettük, papírtörülközőkkel leszárítottuk, és szobahőmérsékleten 24 óráig nátriumszulfid (2,4M) koncentrált oldatába merítettük. A hártzát azután igen nagy tisztaságú vízzel többször

leöblítettük, és a felületét tisztára töröltük, hogy a felesleges csapadékot eltávolítsuk. A hártyát azután nedvesen tároltuk.

Az 1. példában leírt módszerrel mértük a hártya fajlagos ellenállását kezelt Neosepta CM1 hártyával és kezeletlen Neosepta CM1 hártyával, különféle nátriumbromid koncentrációknál. Az összehasonlító eredményeket a mellékelt rajzok 3. ábráján adjuk meg, amelyen látható, hogy a kezelt Neosepta CM1 hártya fajlagos ellenállása nem változik jelentősen a koncentrációval.

### 5. PÉLDA

A 4. példa szerinti eljárást ismételtük meg Neosepta CM2 hártyával.

Az 1. példában leírt módszerrel mértük a hártya fajlagos ellenállását kezelt Neosepta CM2 hártyával és kezeletlen Neosepta CM2 hártyával, különféle nátriumbromid koncentrációknál. Az összehasonlító eredményeket a mellékelt rajzok 4. ábráján adjuk meg, amelyen látható, hogy a kezelt és a kezeletlen Neosepta CM2 hártya fajlagos ellenállása nagyon hasonló.

### 6. PÉLDA

Nagyjából az 1. példa szerinti technológiai eljárással készítettünk egy hártyát, amelyben hasonló bromid kicsapódás van a polimer alapanyagában, a nátriumszulfid vizes oldatát azonban nátriumbromid oldattal (10g egy liter oldatban) helyettesítettük. A bemelegítés 10 percig tartott, 60°C-on. E kezelés után a hártyát megszárazítottuk, és megfigyeltük, hogy a hártya világos barna színű, szemben az 1. példa hártyáinak fekete elszíneződésével.

### 7. PÉLDA

Egy Nafion 117 hártyát előkezeltünk a 2. példában leírt eljárás szerint, majd molibdén-triklorid ( $\text{MoCl}_3$ ) 5mM vizes oldatába merítettük, folytonosan kevertük, és sötétben tartottuk 4 napig.

A hártát azután leöblítettük igen nagy tisztaságú vízzel, papírtörülközőkkel leszárítottuk, és 1 óráig nátriumsulfid (2,4M) tömény oldatába merítettük. A hártát azután többször leöblítettük igen nagy tisztaságú vízzel, hogy a felesleges szulfidot eltávolítsuk.

Megfigyeltük, hogy a Nafion hártá  $\text{Na}_2\text{S}$  oldatban áztatva 10 percen belül átlátszóból narancssárga színezetű lett.

### 8. PÉLDA

Neosepta CM1 hártát előkezeltünk a 4. példában leírt eljárás szerint. A hártát azután wolfram-tetraklorid ( $\text{WCl}_4$ ) 5mM vizes oldatába merítettük folytonosan kevertük és sötétben tartottuk 8 napig.

A hártát azután leöblítettük igen nagy tisztaságú vízzel, papírtörülközőkkel leszárítottuk és 1 óráig nátriumsulfid (2,4M) tömény oldatába merítettük. A hártát azután többször leöblítettük igen nagy tisztaságú vízzel, hogy a felesleges szulfidot eltávolítsuk.

Megfigyeltük, hogy a Neosepta CM1 hártá  $\text{Na}_2\text{S}$  oldatba merítve elsötétedett.

### 9. PÉLDA

A 2., 3., 4. és 5. példák kezelt és kezeletlen hártáinak szelektivitását hasonlítottuk össze, mérve a hárták diffúziós együtthatóit. A diffúziós együtthatókat dinamikusan mértük, a mellékelt rajzok 1. ábrájára hivatkozva leírt nátriumbromid/nátrium-poliszulfid rendszerből álló redox cellában.

A hártán keresztül diffundáló szulfidot szulfáttá oxidálja a befogadó nátriumbromid oldat, ami a bromid ionoknak a pozitív elektródán végbemenő oxidációja folytán szabad brómot tartalmaz. Mindegyik esetben  $40\text{kA}\cdot\text{m}^{-2}$  áramsűrűséget alkalmaztunk. Az eredményeket az alábbi 4. táblázat adja meg:

4. TÁBLÁZAT

Hártya	Diffúziós együttható ( $\text{m}^2\text{s}^{-1} \times 10^{12}$ )	
	Normál kezeletlen	AgS dopolt hártya
Nafion 117	4,55	3,19
RAI	9,97	7,71
CM1	7,77	7,79
CM2	4,81	1,33

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Modifikált polimer kationcserélő hártya elektrokémiai cellákhoz, azzal jellemezve, hogy nevezett hártyában vízben oldhatatlan ionos só van, ami ezüst, wolfram vagy molibdén só vagy azok keveréke a polimer alapanyagon belül lerakódva, amely só nem oldható abban az elektrolitben, amellyel felhasználás közben a membrán valamelyik oldala érintkezik.
2. Az 1. igénypont szerinti hártya, azzal jellemezve, hogy a vízben oldhatatlan só szulfid, klorid, bromid vagy hidroxid.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti hártya, azzal jellemezve, hogy gamma besugárzás útján sztírollal ráójtott fluor-szénhidrogén polimerből áll, és szulfonsav vagy karboxilsav csoportokkal van funkcionálizálva.
4. A 3. igénypont szerinti hártya, azzal jellemezve, hogy ráójtott sztírol szulfonsav láncokkal bíró politetrafluoretilén.
5. A 3. igénypont szerinti hártya, azzal jellemezve, hogy ráójtott sztírol szulfonsav láncokkal bíró fluortartalmú etilén-propilén kopolimer.
6. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti hártya, azzal jellemezve, hogy tetrafluoretilén és szulfonált vagy karboxilezett viniléter kopolimerje.
7. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti hártya azzal jellemezve, hogy polisztirol szulfonátból áll.
8. Egyetlen cellából vagy cellák rendszeréből álló elektrokémiai készülék pozitív elektródát és elektrolitet tartalmazó pozitív kamrával valamint negatív elektródát és elektrolitet tartalmazó negatív kamrával, azzal jellemezve, hogy nevezett pozitív és negatív kamrát az előbbi szabadalmi igénypontok egyike szerinti modifikált kationcserélő hártya választja el egymástól.

9. A 8. igénypont szerinti elektrokémiai készülék, azzal jellemezve, hogy a készülék energia tárolására és/vagy teljesítmény leadására szolgál.
10. A 9. igénypont szerinti elektrokémiai készülék, azzal jellemezve, hogy az elektrolit a pozitív kamrában teljesítmény leadása közben brómot tartalmaz, az elektrolit a negatív kamrában pedig teljesítmény leadása közben szulfidot tartalmaz.
11. A 9. igénypont szerinti elektrokémiai készülék, azzal jellemezve, hogy az elektrolit a pozitív kamrában teljesítmény leadása közben levegőt vagy oxigént tartalmaz, az elektrolit a negatív kamrában pedig teljesítmény leadása közben szulfidot tartalmaz.
12. A 9. igénypont szerinti elektrokémiai készülék, azzal jellemezve, hogy az elektrolit a pozitív kamrában teljesítmény leadása közben vasat tartalmaz, az elektrolit a negatív kamrában pedig a teljesítmény leadása közben szulfidot tartalmaz.
13. A 8. igénypont szerinti elektrokémiai készülék, azzal jellemezve, hogy a hártya vastagsága 0,005 és 0,018 cm határok között van.
14. Eljárás modifikált kationcserélő hártya előállításához, azzal jellemezve, hogy magában foglalja az alábbi lépéseket:
- i) egy kationcserélő hártyát vízben oldható ezüst, wolfram, molibdén só vagy azok keveréke vizes oldatával hozunk érintkezésbe, és
  - ii) az (i) lépésből származó vízben oldható sót vízben oldhatatlan sóvá alakítjuk át.
15. A 14. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hártyát az (i) lépés előtt dehidráljuk.
16. A 14. vagy 15. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (i) lépésből származó vízben oldható sót vízben oldhatatlan bromid, klorid, szulfid vagy hidroxid sóvá alakítjuk át.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az átalakítást úgy hajtjuk végre, hogy az (i) lépésből nyert hártát érintkezésbe hozzuk egy oldattal, ami bromid-, klorid-, szulfid- vagy hidroxil-iont tartalmazó oldat.

18. A 16. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a vízben oldhatatlan só bromid, és az átalakítást úgy hajtjuk végre, hogy az (i) lépésből nyert hártát bróm gázzal hozzuk érintkezésbe.

19. A 14.-18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy különböző vízben oldhatatlan sókat képezünk a hártya egyik és másik oldalán.

20. A 19. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a különböző vízben oldhatatlan sókat úgy képezzük, hogy az (i) lépésből nyert hártát egy reaktor kamrába helyezzük, és az egyik felületét az egyik reagens, a másik felületét pedig eltérő reagens hatásának tesszük ki, miáltal kicsapódnak a vízben oldhatatlan sók.

21. A 20. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hártya egyik felületét bromid tartalmú oldat hatásának tesszük ki, hogy vízben oldhatatlan bromid képződjön, a hártya másik felületét pedig szulfidot tartalmazó oldat hatásának tesszük ki, hogy vízben oldhatatlan szulfid képződjön.

22. A 20. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hártya egyik felületét bróm gáz hatásának tesszük ki, hogy vízben oldhatatlan bromid képződjön, a hártya másik felületét pedig szulfid tartalmú oldat hatásának tesszük ki, hogy vízben oldhatatlan szulfid képződjön.

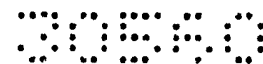
*13 oldal + 4 oldal = 17 oldal*

*Bokor Tamás*

A meghatalmazott

*Bokor Tamás*  
**Dr. Bokor Tamás**  
 szabadalmi ügyvivő  
 az S.B.G. & K. Nemzetközi  
 Szabadalmi Iroda tagja  
 H-1062 Budapest, Andrássy út 113.  
 Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

2816/9



## Közzététel

62.991/BT

### Az alkalmazott hivatkozási jelek jegyzéke

10	cella
12, 12A	pozitív (+ <sup>ve</sup> ) elektróda
12E	pozitív vég-elektroda
12F	villamos vezető
12G	csatlakozó
13	köztes elektróda
14, 14A	negatív (- <sup>ve</sup> ) elektróda
14E	negatív vég-elektroda
14F	villamos vezető
14G	csatlakozó
16	kationcserélő hártya
20	cella-rendszer
22	NaBr vizes oldata
22C	rekesz/kamra
22D	távtartó
24	Na <sub>2</sub> S <sub>x</sub> vizes oldata
24C	rekesz/kamra
24D	távtartó

62

Közzététel

1A  
FIG. 1A.

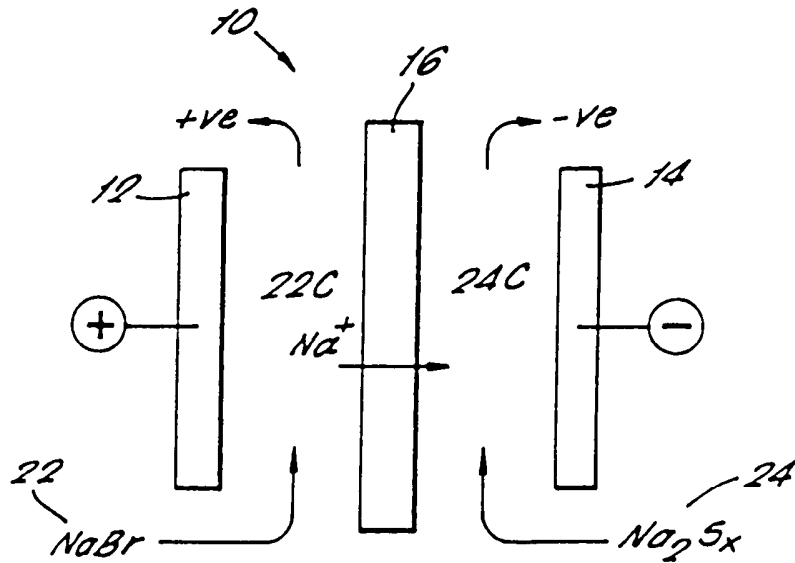
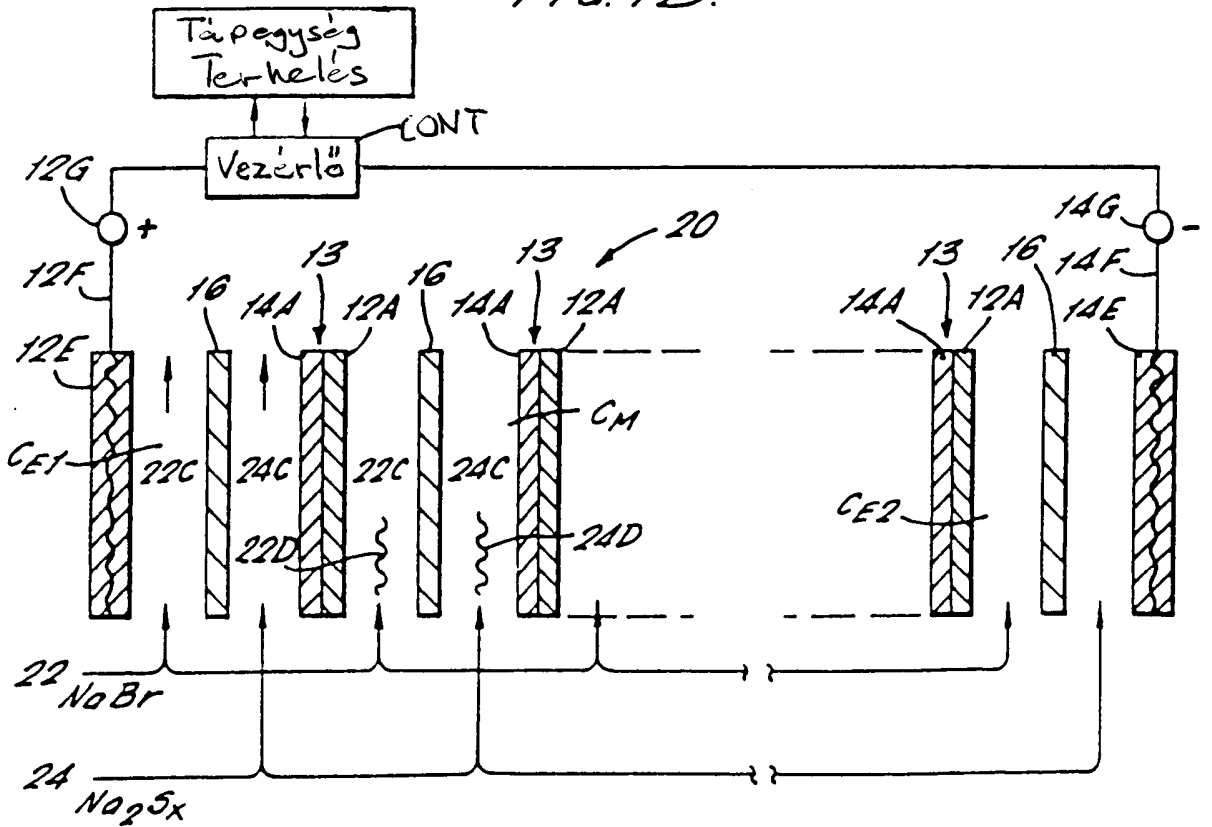
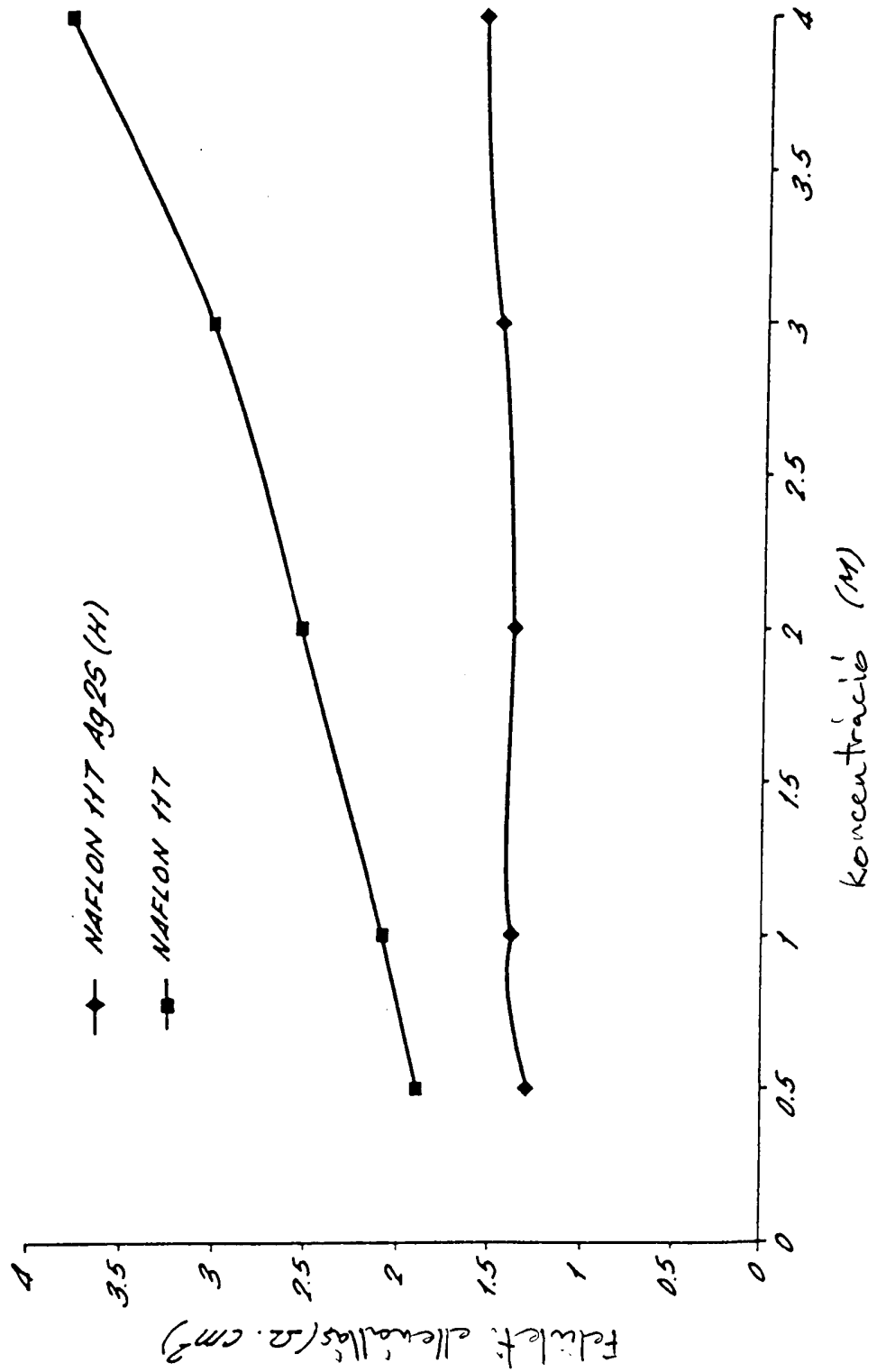


FIG. 1B.



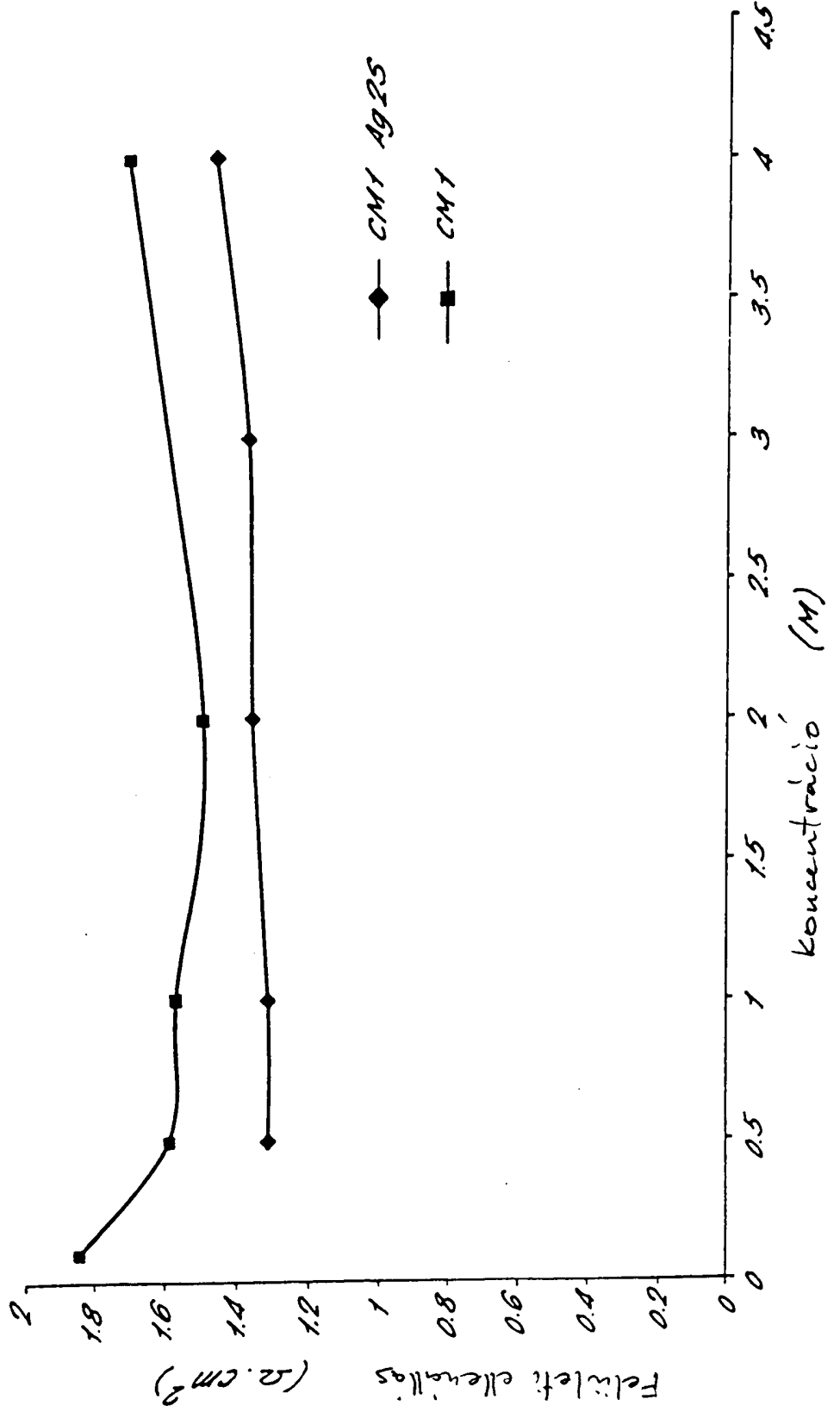
2/4

FIG. 2.



3/4

FIG. 3.



4/4

