



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

213400
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
H 01 M 8/00

(22) Přihlášeno 01 11 79

(21) {PV 7442-79}

(32) (31) (33) Právo přednosti od 01 11 78
(VI-1214) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

{72}
Autor vynálezu

KULCSÁR SÁNDOR, LUKÁCS JÓZSEF dr., HORVÁTH PÁL a ÁGH JÁNOS,
BUDAPEŠT {MLR}

{73}
Majitel patentu

VILLAMOSIPARI KUTATÓ INTÉZET, BUDAPEŠT {MLR}

(54) Způsob výroby kovového a vzduchového proudového zdroje

1

Vynález se týká způsobu výroby zdroje proudu pracujícího s nepřímou vzduchovou (kyslíkovou) katodou.

V průběhu procesu nepoužívá nepřímá katoda podle vynálezu kyslík obsažený ve vzduchu bezprostředně, katoda je zcela ponořena v elektrolytu, přičemž proces probíhá s kyslíkem rozpuštěným v elektrolytu. Vzhledem k tomu je použit elektrolyt, jehož rozpouštěcí schopnost kyslíku činí nejméně 0,05 ml kyslíku na 1 ml elektrolytu.

2

Vynález se týká způsobu výroby zdroje proudu s nepřímou vzduchovou (kyslíkovou) katodou.

V posledních dvaceti letech se značně rozvinula výzkumná činnost s cílem vytvoření vzduchových, popřípadě kyslíkových elektrod pro elementy kov — vzduch. Během výzkumů v této oblasti byly vytvořeny dva typy těchto elektrod:

a) hydrofilní typ, jehož vytvoření je popsáno například v patentových spisech Velké Británie č. 1 113 043, 1 212 853, 1 167 178 a 1 178 053 a v patentových spisech USA č. 3 318 736 a 3 573 992. Společná nevýhoda těchto elektrod spočívá v tom, že k jejich provozu je nezbytný uzavřený prostor a stálý přetlak;

b) hydrofobní typ, jenž se rozšířil zejména v poslední době a jehož vytvoření je popsáno v patentových spisech USA číslo 3 348 975 a 3 753 788; dále v maďarském patentovém spise č. 159 822 a v patentových spisech Velké Británie č. 1 159 344, 1 158 580, 1 272 109, 1 138 469 a 1 120 591; v těchto patentových spisech jsou uvedeny elektrody hydrofobované a fixované teflonem. Jiná řešení tohoto druhu, u nichž jsou elektrody vyrobeny z aktivního uhlí, jsou popsána v patentových spisech Velké Británie číslo 1 158 580 a 1 246 830 a v patentových spisech USA číslo 3 335 034 a 3 562 841.

Společný znak hydrofobních katod spočívá v tom, že ke svému provozu nepotřebují ani přívod pomocné energie, ani přetlak.

U obou typů elektrod existuje třífázová reakční zóna (plyn, kapalina, pevná látka), v níž postupuje redukce kyslíku obsaženého ve vzduchu.

V závislosti na době provozu a zatížení se posouvá zmíněná zóna ve směru vzduchové strany elektrody, mění se její vlastnosti, čímž se zhoršují elektrické parametry elektrody.

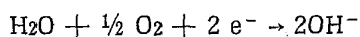
Další společný nedostatek uvedených vzduchových katod spočívá v prosakování elektrolytu, ke kterému dochází částečně v pórech elektrod, částečně ve stykových místech.

Byly již podniknuty četné pokusy k eliminování těchto nepříznivých jevů, jako například nanášení izolační polytetrafluorethylenové vrstvy, jak je uvedeno v patentových spisech USA č. 3 348 975 a 3 370 508, jakož i v patentových spisech Velké Británie číslo 1 272 109 a č. 1 138 469, avšak přesto se dodnes nepodařilo vyrobit zcela neprosakující elektrodu.

U navrhovaného řešení podle vynálezu se způsob práce vzduchové (kyslíkové) katody podstatně odchyluje od shora popsaných řešení, přičemž je současně dána možnost vytvoření neprosakujících baterií s časově stabilním výkonem.

Způsob práce dosud užívaných vzduchových katod za použití alkalických elektrolytů může být schematicky znázorněn následujícím způsobem. Kyslík difundující izolační

vrstvou katody reaguje v třífázové zóně katalyzátoru s elektrolytem



Ionty OH^- vznikající na katodě vstupují do další reakce s pozitivními ionty vznikajícími na anodě v průběhu nabíjení (iontová asociace; například s iontem H^+ na vodu).

Podle toho probíhá katodová reakce pouze v třífázové, krajně tenké styčné vrstvě, popřípadě v závislosti na nízké rozpouštěcí schopnosti kyslíku v elektrolytu ve vrstvě pokryté elektrolytovým filmem, jejíž aktivity a hydrofobity časem zbývá, čímž se reakční zóna stále posouvá a její životnost je omezena.

Nepřímá katoda podle vynálezu nepoužívá kyslík ze vzduchu bezprostředně, nýbrž pracuje s kyslíkem předem v elektrolytu rozpuštěným, takže namísto třífázové zóny (plyn, kapalina, pevná látka) zde existuje pouze dvoufázová zóna (kapalina, pevná látka).

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se kyslíková nebo vzduchová katoda elektrického článku úplně ponoří do elektrolytu, který má při pokojové teplotě a tlaku kyslíku 0,128 MPa rozpouštěcí schopnost kyslíku nejméně 0,05 ml kyslíku na 1 ml elektrolytu a kyslík potřebný k provozu se do elektrolytu dává z fyzikálně popřípadě fyzikálně-chemicky rozpuštěného a během provozu plynule nahrazovaného kyslíku, popřípadě ze vzduchu.

Tím se sníží koroze katody, přičemž je dána možnost vytvořit proudový zdroj o životnosti několika desítek tisíc hodin, který i tehdy, zůstane-li mimo provoz, neutrpí žádnou škodu.

Způsob podle vynálezu bude blíže vysvětlen s pomocí výkresu, který znázorňuje způsob výroby kovového a vzduchového proudového zdroje podle vynálezu.

Anoda 1 a katoda 2, které jsou vzájemně odděleně ponořeny do elektrolytu 3, jsou uspořádány v tělese 5.

Dýzou 4 je přiváděn do elektrolytu vzduch, který je v tomto elektrolytu fyzikální nebo fyzikálně-chemickou cestou rozpouštěn. Když se elektrolyt nasycený kyslíkem dostane ke katodě 2, vstupuje rozpuštěný kyslík na elektrodě do elektrochemické reakce, vznikají hydroxoniové ionty, načež elektrodové reakce postupují obvyklým způsobem.

Tento reakční pochod nemůže v žádném případě probíhat v obvyklém elektrolytu v důsledku krajně pomalého průběhu, neboť jeho rozpouštěcí schopnost kyslíku (asi 0,0005 ml O_2 /ml lázně) je oproti požadované hodnotě (0,05 až 0,5 ml O_2 /ml lázně) nepoměrně nižší.

Proto je použit elektrolyt, v němž je rozpustnost kyslíku nejméně o jeden řád větší, než v běžně používaných alkalických elektrolytech.

Sloučeniny, rozpouštějící poměrně vysoké množství kyslíku, jsou například perfluor-sloučeniny, například perfluor-2-butyl-tetrahydrofuran, ethery, jako například dibutyl-ether, oxosloučeniny, například methyl-, ethyl-keton a alkoholy, například etanol, metanol a rovněž organické kyseliny, například kyselina mravenčí. Rozpouštěcí schopnost α kyslíku může být vyčíslena pomocí

$$\alpha = \frac{\text{ml rozpuštěného kyslíku}}{\text{ml elektrolytu}} \approx 0,4 \text{ až } 0,5.$$

kterážto hodnota odpovídá zhruba rozpouštěcí schopnosti kyslíku hemoglobinu v krvi a je asi dvacetkrát vyšší, než u vody a asi stokrát vyšší, než rozpouštěcí schopnost 30% lázně hydroxidu draselného KOH.

Při výrobě elektrolytu jsou tato polární, popřípadě nepolární rozpouštědla elektricky zvodivěna o sobě známým způsobem rozpouštěním organických nebo anorganických disociačních substancí. Elektrolyty schopné rozpouštět kyslík se mohou použít nesmíšené, popřípadě vzájemně odpovídajícím způsobem smíšené, přičemž jejich podíl může činit 1 až 99 % celkového objemu. Jako katalyzátorů se může použít sloučenin stříbra, stříbra a rtuti, popřípadě organických sloučenin železa a kobaltu, například ftalokyanidů, které se používají při výrobě kyslíkových (vzduchových) elektrod.

Výhody použitého řešení jsou následující:

1. Vzhledem k tomu, že zde není zapotřebí zvláštní oddělený plynový prostor, mohou být anody a katody uspořádány ve společném tělese s pevnou stěnou, čímž je odstraněno nebezpečí prosakování.

2. Elektrolyt nasycený kyslíkem přichází do styku s celým povrchem elektrody, čímž není redukce kyslíku omezena pouze na tenkou třífázovou vrstvu a nevzniká nutnost vytvoření vysoké místní proudové hustoty, způsobující korozi elektrod. Tak nedochází ani k posouvání reakční zóny, ani k časovému nebo principiálnímu omezení funkce elektrody.

3. Není zapotřebí seřizovat přetlak a používat vzduchotěsný uzávěr. K větrání všech článků postačí jednotlivý ventilátor s nízkým výkonem.

4. Jako anoda může být použita kovová elektroda (například zinková, kadmiová) jakožto kovový, vzduchový a proudový zdroj; u plynové nebo kapalně elektrody (například voda, metanol) musí být zabudován topný element.

Příklad 1

Bylo smícháno 50 g stříbrného prášku (velikost zrna menší než 40 μm), 8 g prášku PVC (velikost zrna menší než 20 μm) a 10 mililitrů destilované vody. Směs byla rozetřena na niklové síto s šířkou ok 10 μm , až obsah stříbra ve vrstvě na sítu činil 5 mg/cm². Síto bylo usušeno při pokojové teplotě a potom bylo po dobu 15 minut podrobeno tepelnému působení při teplotě 250 °C. Elektrolytová směs byla vyrobena tak, že v 50 ml perfluor-2-butyltetrahydrofuranu bylo rozpuštěno 10 g lithiumpchlorátu. Vyrobená elektroda byla ponořena do lázně, jako anoda byla použita zinková elektroda vyrobená o sobě známým způsobem. Mezi anodu a katodu se vložil separátor z polyamidu o tloušťce 8 $\times 10^{-4}$ m, k oddělení kyslíku. Po zavedení vzduchu popřípadě kyslíku do lázně je baterie k dispozici, přičemž hodnota proudové hustoty na katodě překračuje 15 mA/cm².

Tyto zkoušky byly prováděny ve 100 cyklech, tj. po dobu 500 vybíjecích a 1000 nabíjecích hodin, svorkové napětí bylo 1V, na katodě nebyly žádné škodlivé usazeniny.

Příklad 2

50 g kobaltftalokyanidu se smíchalo s 20 gramy polyethylenového prášku a 30 ml vody, načež se směs rozetřela na niklové síto (síla vláken 60 μm délka ok 120 μm tak, že na elektrodové ploše byl katalyzátor v množství 50 mg/cm². Směs byla usušena a podrobená tepelnému působení při teplotě 230 °C do dobu 20 minut. Vyrobená elektroda byla ponořena do elektrolytu popsáno v příkladě 1 a byla zkoušena za podmínek, rovněž uvedených v příkladech 1.

Získaná proudová hustota obnášela 8 mA/cm², při svorkovém napětí 1 V.