



POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 284

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 07 78
(21) PV 4466 - 78

(51) Int. Cl.¹ H 01 M 6/04

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(40) Zveřejněno 29 02 80
(45) Vydáno 01 03 83

(75)
Autor vynálezu VAŇÁČEK JOSEF ing., ŠLAPANICE U BRNA, ŠANDERA JOSEF ing. CSc.,
SPOUSTA EDUARD ing. CSc., KOUŘIL OLDŘICH ing. CSc., CALÁBEK MILAN
prom. chem. a CENEK MIROSLAV RNDr., BRNO

(54) Elektrochemické zdroje elektrického proudu

Vynález se týká elektrochemických zdrojů elektrického proudu tvořených kladnou kyslíkovou elektrodou a zápornou elektrodou, kterou může být elektroda vodíková nebo kovová, ponořených do alkalického elektrolytu. Podle vynálezu tvoří kyslíkovou elektrodu katalyticky aktivní polymer-ní hmota vzniklá termickou redukcí termicky dissociovatelných kyslíkatých sloučenin stříbra na polyfenylenoxidových řetězcích. Zdroj dosahuje vysoký měrný výkon 10^2 až 10^3 kW na 1 m^2 plochy elektrod a může pracovat v širokém tepelném rozmezí.

Vynález se týká elektrochemických zdrojů elektrického proudu, ve kterých elektrický proud vzniká oxidací kovu nebo vodíku kyslíkem, probíhající na elektrodách.

Tyto zdroje elektrického proudu jsou známy a široce využívány. Jejich využití ve větším měřítku brání zejména to, že se prozatím nepodařilo uspokojivě vyřešit hlavní nedostatky těchto zdrojů - především nízkou proudovou hustotu a malou stabilitu, kterou lze zatížit známé kyslíkové elektrody, u nichž velmi rychle vzniká vysoké polarizační napětí, které snižuje účinnost elektrochemického zdroje.

Nyní bylo zjištěno, že elektrochemické zdroje elektrického proudu s vyšším měrným výkonem než dosavadní vzniknou, použije-li se jako kyslíková elektroda, plynová difúzní elektroda, jejíž příprava je popsána v čs. autorských osvědčeních č. 175580 a 175936.

Předmětem vynálezu jsou elektrochemické zdroje elektrického proudu, tvořené kladnou kyslíkovou elektrodou a zápornou elektrodou, kterou může být elektroda vodíková nebo kovová jako zinková, kadmiová, železná, sodíková, obě elektrody ponořené v alkalickém elektrolytu, přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že kyslíkovou elektrodu tvoří katalyticky aktivní polymerní organokovová hmota vzniklá termickou redukcí termicky dissociovatelných kyslíkatých sloučenin stříbra na polyfenylenoxidových řetězcích.

Největší předností elektrochemických zdrojů elektrického proudu je vysoký měrný výkon. Lze s nimi dosáhnout výkonu 10^2 až 10^3 kW na 1 m^2 plochy elektrod při dlouhodobém trvalém provozu. Tyto zdroje proudu mohou pracovat ve velmi širokém tepelném rozmezí, za mrazu i při teplotách přes $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy však již nastává částečná degradace organokovové polymerní hmoty, tvořící kyslíkovou elektrodu. Výkon je omezen schopností odvádět teplo z pracujícího zdroje proudu.

Elektrochemický zdroj elektrického proudu podle vynálezu tvoří článek, jehož jednu elektrodu tvoří vodíková plynová difúzní elektroda, realizovaná například promýváním vodíku pórovitou hmotou na bázi niklu nebo kovová elektroda, tvořená kovy a jejich slitinami. Jako materiál pro kovové elektrody jsou vhodné především kovy se záporným elektrickým potenciálem vůči kyslíkové elektrodě, například zinek, kadmium, železo, sodík.

Druhou elektrodu tvoří katalyticky aktivní organokovová polymerní hmota, vzniklá reakcí termicky dissociovatelných kyslíkatých sloučenin stříbra s polyfenylenoxidem. Příprava těchto elektrod a jejich vlastností jsou popsány v čs. autorských osvědčeních č. 175580 a 175936.

Elektrolyt tvoří alkalické roztoky, zejména koncentrované roztoky hydroxidu draselného a sodného. Uspořádání elektrochemických zdrojů podle vynálezu je provedeno známými způsoby.

201 284

K syčení kyslíkové elektrody kyslíkem lze použít čistého kyslíku nebo jeho směsí s jinými plyny, například vzduchu. Zdroj proudu je jen málo citlivý na nečistoty, které mohou snižovat katalytickou účinnost kladné elektrody. Optimální pracovní tlak závisí na způsobu přípravy elektrodové hmoty a konstrukci článku, zpravidla nemusí být vyšší než $5 \cdot 10^5$ Pa.

Vynález blíže osvětlí následující příklady.

Příklad 1

Do 7N KOH elektrolytu byla vložena kyslíková plynová difúzní elektroda vyrobená způsobem popsaným v čs. autorském osvědčení 175580. Pracovní tlak kyslíku na elektrodě byl $3 \cdot 10^5$ Pa. Jako protielektroda byla použita třívrstvá vodíková plynová difúzní elektroda, vyrobená ze směsi Raneyova niklu práškového niklu, šťovanu amonného a karbonylovém niklu. Elektroda pracovala při tlaku vodíku $1 \cdot 10^5$ Pa. Systém elektrod tvořící elektrochemický článek elektrického proudu pracoval při teplotě 338 K. Elektrický potenciál elektrod φ , napětí U a výkon P článku jsou uvedeny v tabulce 1. Potenciály elektrod byly měřeny proti Hg/HgO elektrodě, která byla použita jako referentní.

Elektrická proudová hustota a měrný výkon jsou uváděny vzhledem ke geometrické ploše kyslíkové elektrody, která byla $P=6 \text{ cm}^2$. (Geometrická plocha vodíkové elektrody byla 10 cm^2 .) Pokles svorkového napětí článku je převážně ovlivňován změnou elektrodového potenciálu vodíkové elektrody, jak je patrné z tabulky.

Příklad 2

Do 7N KOH elektrolytu byla vložena kyslíková plynová difúzní elektroda vyrobená způsobem popsaným v čs. autorském osvědčení č. 175580 obdobně jako v příkladě 1. Pracovní tlak kyslíku elektrody byl $3 \cdot 10^5$ Pa. Geometrická plocha kyslíkové elektrody byla 6 cm^2 . Jako protielektroda byla použita zinková elektroda ze zinkového plechu elektrolytické čistoty. Tento systém elektrod tvořící elektrochemický článek elektrického proudu pracoval při teplotě 338 K. Aby změna svorkového napětí byla dána převážně změnou elektrického potenciálu kyslíkové elektrody, byla zinková elektroda větší než 78 cm^2 . Z tohoto důvodu byla zinková elektroda zatěžována proudovou hustotou maximálně 30 mA/cm^2 . Rovněž byl vyměňován po určité době elektrolyt. Kyslíková elektroda byla zatěžována maximální elektrickou proudovou hustotou cca 400 mA/cm^2 . Elektrolytické potenciály elektrod byly měřeny proti niklové elektrodě, která byla použita jako referentní. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 3

Byl sestaven elektrochemický systém elektrod kyslík-zinek obdobně jako je uvedeno v příkladu 2. Pracovní teplota elektrolytu 7N KOH však byla volena 298 K. Elektrické potenciály elektrod byly rovněž měřeny proti niklové síťce jako referentní elektrodě. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.

201 284

Tabulka 1. Elektrický potenciál elektrod φ , svorkové napětí U a výkon P elektrochemického článku elektrického proudu vodík-kyslík, T = 338 K.

elektrický potenciál elektrod (φ) proti elektrodě Hg/HgO mV		napětí článku (U) mV		proud		výkon článku	
Kyslíková	vodíková	vypočtené z potenciálů elektrod	naměřené	celkový I mA	měrný i A/m ²	celkový P mW	měrný P W/m ²
+ 120	- 1113	1233	1240	0	0	0	0
+ 90	- 1088	1178	1165	120	200	139,80	233
+ 65	- 1048	1113	1080	300	500	324,00	540
+ 45	- 938	983	940	600	1000	564,00	940
-	- 873	-	-	720	1200	-	-
-	-	-	830	900	1500	747,00	1245

Tabulka 2. Elektrický potenciál φ , napětí U a výkon P elektrochemického článku elektrického proudu kyslík-zinek, T = 338 K.

elektrický potenciál elektrod (φ) proti elektrodě Ni mV		napětí článku (U) mV		proud		výkon článku	
kyslíková	zinková	vypočtené z potenciálů elektrod	naměřené	celkový I mA	měrný i A/m ²	celkový P mW	měrný P W/m ²
- 330	- 1870	1540	1530	0	0	0	0
- 530	- 1830	1300	1320	240	400	316,80	528
- 590	- 1820	1230	1230	360	600	442,80	738
- 630	- 1810	1180	1170	480	800	561,60	936
- 670	- 1790	1120	1170	600	1000	702,00	1170
- 710	- 1780	1070	1070	720	1200	770,40	1284
- 780	- 1780	1000	1020	840	1400	856,80	1428
- 790	- 1780	990	1000	960	1600	960,00	1600
- 820	- 1770	950	950	1080	1800	1026,00	1710
- 870	- 1770	900	910	1200	2000	1092,00	1820

- 1000	- 1760	760	790	1500	2500	1185,00	1975
- 1050	- 1740	690	690	1800	3000	1242,00	2070
- 1300	- 1730	430	450	2502	4170	1125,90	1876

Tabulka 3. Elektrický potenciál elektrod ϕ , napětí U a výkon P
elektrochemického článku elektrického proudu kyslík-zinek, $T = 298 \text{ K}$.

elektrický potenciál elektrod (ϕ) proti elektrodě Ni		napětí článku (U)		proud		výkon článku	
mV		mV					
kyslíková	zinková	vypočtené z potenciálů elektrod	naměřené	celkový I mA	měrný i A/m ²	celkový P mW	měrný P W/m ²
- 410	- 1870	1460	1440	0	0	0	0
- 740	- 1840	1100	1100	240	400	264,00	440
- 860	- 1820	960	980	360	600	352,80	588
- 985	- 1820	835	860	480	800	412,80	688
- 1030	- 1800	770	750	600	1000	450,00	750
- 1140	- 1800	660	650	720	1200	468,00	780
- 1220	- 1790	570	570	840	1400	478,80	798
- 1310	- 1780	470	460	960	1600	441,60	736
- 1400	- 1780	380	321	1080	1800	346,68	578
- 1450	- 1775	325	310	1200	2000	372,00	620

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Elektrochemické zdroje elektrického proudu tvořené kladnou kyslíkovou elektrodou a zápornou elektrodou, kterou může být elektroda vodíková nebo kovová jako zinková, kadmiová, železná, sodíková s oběma elektrodami ponořenými v alkalickém elektrolytu, vyznačené tím, že kyslíkovou elektrodu tvoří katalyticky aktivní polymerní organokovová hmota vzniklá termickou redukcí termicky dissociovatelných kyslíkatých sloučenin stříbra na polyfenylenoxidových řetězcích.