



УКРАЇНА

(19) UA (11) 26465 (13) C1

(51)6 H 01 M 8/18, H 01 M 8/20, H 01 M 12/00

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДМОВСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ПРИСТРІЙ ДЛЯ АКУМУЛЮВАННЯ І ПОДАВАННЯ ЕНЕРГІЇ

1

2

(21) 95038267
(22) 13.10.93
(24) 30 08 99
(31) 07/961009
(32) 14 10.92
(33) US
(86) PCT/GB93/02108 (13.10.93)
(46) 30.08.99. Бюл. № 5
(56) Патент Великобритании GB 1210693, 28.10.1970.
(72) ЗІТО Ральф (US)
(73) НЕШНЛ ПАУЕР ПЛК (GB)
(57) 1. Электрохимическое устройство для аккумулярования и подачи энергии, состоящее из набора электрохимических ячеек и содержащее концевой положительный электрод и концевой отрицательный электрод, разделенные одним или более биполярными промежуточными электродами, каждый из которых имеет положительную сторону и отрицательную сторону, каждая из которых обращена к соответствующим камерам анолита и католита, причем положительная сторона каждого биполярного электрода содержит электропроводную основу, а биполярные электроды отделены друг от друга полупроницаемыми мембранами, средства создания однородной смеси воздуха или кислорода с электролитом для получения дисперсии пузырьков в электролите, средства осуществления циркуляции полученной смеси воздуха или кислорода с электролитом через камеры анолита набора ячеек, и другой электролит, циркулирующий через камеры католита набора ячеек в процессе получения энергии, отличающееся тем, что электропроводная основа имеет пористый проводящий поверхностный слой, полуп-

роницаемые мембраны выполнены в виде катионообменных мембран, а электролит, циркулирующий через камеры католита набора ячеек в процессе получения энергии, представляет собой сульфит, соль ванадия (V^{2+}) или соль хрома (Cr^{2+}).

2. Электрохимическое устройство по п.1, отличающееся тем, что пористый проводящий поверхностный слой на каждой из положительных сторон биполярных электродов выбран из группы, состоящей из частиц углерода, углеродных волокон и полых углеродных стержней, находящихся в тесном контакте друг с другом и с поверхностью основы.

3. Электрохимическое устройство по пп. 1 - 2, отличающееся тем, что средства создания однородной смеси воздуха или кислорода с электролитом расположены снаружи по отношению к камерам анолита ячейки.

4. Электрохимическое устройство по пп. 1 - 2, отличающееся тем, что средства создания однородной смеси воздуха или кислорода с электролитом расположены внутри каждой камеры анолита ячейки.

5. Электрохимическое устройство по пп. 1 - 4, отличающееся тем, что электролит, циркулирующий в камерах анолита, представляет собой разбавленный раствор щелочи.

6. Электрохимическое устройство по п.5, отличающееся тем, что электролит представляет собой гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид лития и гидроксид аммония.

7. Электрохимическое устройство по пп. 1 - 4, отличающееся тем,

(19) UA (11) 26465 (13) C1

что электролит, циркулирующий в камерах анолита, представляет собой разбавленный раствор кислоты.

8. Электрохимическое устройство по п.7, отличающееся тем, что электролит представляет собой соляную или серную кислоту.

9. Электрохимическое устройство по пп. 1 - 8, отличающееся тем, что устройство выполнено с возможностью электрического восстановления или химического восполнения.

10. Электрохимическое устройство по пп. 1 - 9, отличающееся тем, что процесс электрического восстановления включает использование средств изменения полярности на положительном и отрицательном электродах и средств подачи напряжения, достаточного для проведения химических реакций в обратном направлении.

Изобретение относится к области новых электрохимических устройств для электрохимического накопления энергии и к системам, генерирующим электроэнергию, в которых компенсирующие электрохимические реакции протекают на противоположащихся положительном и отрицательном электродах, и энергия аккумулируется в электролите при зарядном цикле и извлекается из него при разрядном цикле.

Наиболее близким решением, принятым за прототип, является предложенная в патенте Великобритании [1] батарея топливных элементов, представляющая собой последовательность наборов, каждый из которых содержит полупроницаемые мембраны в виде пластин, электродные пластины с пористыми или сетчатыми центральными частями и промежуточные рамки, вставленные между пластинами. Элементы набора скреплены сжатием по периметру, вдоль которого имеются отверстия, ориентированные так, что они образуют каналы для жидких реагентов, направленные перпендикулярно плоскостям пластин и обеспечивающие приток и отток электролита. Некоторые из промежуточных рамок имеют канавки, соединенные с этими отверстиями, по которым параллельно плоскостям электродов может протекать жидкий реагент, омывая их [1].

11. Электрохимическое устройство по пп. 1 - 10, отличающееся тем, что процесс химического восполнения включает использование средств осуществления циркуляции одного или обоих электролитов из камер анолита и/или камер католита, для получения энергии в течение более продолжительного периода времени, чем может позволить объем лишь камер анолита и/или камер католита.

12. Электрохимическое устройство по пп. 1 - 11, отличающееся тем, что электрохимические ячейки соединены последовательно в электрическом отношении.

13. Электрохимическое устройство по пп. 1 - 12, отличающееся тем, что пористый проводящий поверхностный слой на положительной стороне биполярного электрода имеет толщину, по меньшей мере, 2,5 мм.

В основу изобретения положена задача создания электрохимического устройства для аккумулирования и подачи энергии, в котором путем увеличения рабочей поверхности электрически перезаряжаемого биполярного электрода, обладающего гидрофобными свойствами, и прокачиванием сквозь поры гетерогенного электролита, содержащего жидкую и газообразную (кислород или воздух) составляющие, достигается экономичное производство энергии и увеличение значения удельной энергии на единицу объема.

Поставленная задача решена тем, что в настоящем изобретении предложено электрохимическое устройство для аккумулирования и подачи энергии, состоящее из ряда электрохимических ячеек и содержащее концевой положительный электрод и концевой отрицательный электрод, разделенные одним или более биполярными промежуточными электродами, каждый из которых имеет положительную сторону и отрицательную сторону, каждая из которых обращена к соответствующим камерам анолита и католита, причем положительная сторона каждого биполярного электрода содержит электропроводную основу, а биполярные электроды отделены друг от друга полупроницаемыми мемб-

ранами, средства создания однородной смеси воздуха или кислорода с электролитом для получения дисперсии пузырьков в электролите, средства осуществления циркуляции полученной смеси электролита с воздухом или кислородом через камеры анолита набора ячеек, и другой электролит, циркулирующий через камеры католита набора ячеек в процессе получения энергии, причем в данном изобретении электропроводная основа имеет пористый проводящий поверхностный слой, полупроницаемые мембраны выполнены в виде катионообменных мембран, а электролит, циркулирующий через камеры католита набора ячеек в процессе получения энергии, представляет собой сульфид, соль ванадия (V^{2+}) или соль хрома (Cr^{2+}), которые способны к обратимым реакциям окисления-восстановления на электроде, что делает его электрически перезаряжаемым.

Первым дополнительным отличием является то, что пористый проводящий поверхностный слой на каждой из положительных сторон биполярных электродов выбран из группы, состоящей из частиц углерода, углеродных волокон и полых углеродных стержней, находящихся в тесном контакте друг с другом и с поверхностью основы, а выполнение электрода биполярным уменьшает стоимость набора ячеек и увеличивает значение удельной энергии на единицу объема.

Вторым дополнительным отличием является то, что средства создания однородной смеси воздуха или кислорода с электролитом расположены снаружи по отношению к камерам анолита ячейки.

Третьим дополнительным отличием является то, что средства создания однородной смеси воздуха или кислорода с электролитом расположены внутри каждой камеры анолита ячейки.

Четвертым дополнительным отличием является то, что электролит, циркулирующий в камерах анолита ячейки, представляет собой разбавленный раствор щелочи.

Пятым дополнительным отличием является то, что электролит представляет собой гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид лития и гидроксид аммония.

Шестым дополнительным отличием является то, что электролит, циркулирующий в камерах анолита, представляет собой разбавленный раствор кислоты.

Седьмым дополнительным отличием является то, что электролит представляет собой соляную или серную кислоту.

Восьмым дополнительным отличием является то, что в электрохимическом устройстве предусмотрена возможность электрического восстановления или химического восполнения.

Девятым дополнительным отличием является то, что процесс электрического восстановления в электрохимическом устройстве включает использование средств изменения полярности на положительных и отрицательных электродах и средств подачи напряжения, достаточного для проведения химических реакций в обратном направлении.

Десятым дополнительным отличием является то, что процесс химического восполнения в электрохимическом устройстве включает использование средств осуществления циркуляции одного или обоих электролитов из камер анолита и/или камер католита в емкость для хранения электролита, вмещающую объем электролита, больший, чем объем соответствующих камер анолита и/или камер католита, для получения энергии в течение более продолжительного промежутка времени, чем может позволить объем лишь камер анолита и/или камер католита.

Одиннадцатым дополнительным отличием является то, что электрохимические ячейки соединены последовательно в электрическом отношении.

Двенадцатым дополнительным отличием является то, что пористый проводящий поверхностный слой на положительной стороне биполярного электрода имеет толщину по меньшей мере 2,5 мм.

В данном изобретении благодаря увеличению рабочей поверхности электрода, достигнутого увеличением пористости электрода и прокачиванием сквозь поры гетерогенного электролита, содержащего жидкую и газообразную (кислород или воздух) составляющие, обеспечивается экономичное производство энергии, увеличение значения удельной энергии на единицу объема и уменьшение проблем, связанных с потерей воды, которые имеют место в известных системах.

В настоящем изобретении предложено электрохимическое устройство для аккумулялирования и подачи энергии, состоящее из ряда электрохимических ячеек и содержащее концевой положительный электрод и концевой отрицательный электрод, разделенные одним или более биполярными промежуточными электродами, каждый из которых имеет положительную сторону и отрицательную сторону, каждая из которых обращена к соответствующим

камерам анолита и католита, причем положительная сторона каждого биполярного электрода содержит электропроводную основу, а биполярные электроды отделены друг от друга полупроницаемыми мембранами, средства создания однородной смеси воздуха или кислорода с электролитом для получения дисперсии пузырьков в электролите, средства осуществления циркуляции полученной смеси электролита с воздухом или кислородом через камеры анолита набора ячеек, и другой электролит, циркулирующий через камеры католита набора ячеек в процессе получения энергии, отличающийся тем, что электропроводная основа имеет пористый проводящий слой, полупроницаемые мембраны выполнены в виде катионообменных мембран, а электролит, циркулирующий через камеры католита набора ячеек в процессе получения энергии, представляет собой сульфид, соль ванадия (V^{2+}) или соль хрома (Cr^{2+}).

Средства создания однородной смеси воздуха или кислорода с электролитом могут находиться снаружи или внутри камер анолита ячейки. Скорость потока воздуха или кислорода устанавливают предпочтительно так, чтобы реализовать напряжение на ячейке, близкое к оптимальному, при любом данном токе разряда. Если поток газа слишком велик, электролит будет вытесняться, создавая более высокое внутреннее сопротивление в ячейке; в то же время, если поток газа слишком мал, положительный электрод будет испытывать недостаток окислителя. Типичная скорость потока для использования в данном изобретении составляет от 0,70 до 5 л/мин для кислорода и около 3 л/мин для воздуха. В качестве электролита, циркулирующего через камеры анолита ячейки, можно использовать разбавленный раствор щелочи, например, гидроксид натрия, калия или лития или разбавленный раствор кислоты, например соляной или серной. При работе с использованием кислого электролита, циркулирующего через камеру анолита, обычно достигается более высокое напряжение. Электрохимические реакции O_2 в кислой и основной средах качественно различаются. В кислом растворе происходит реакция:

Уравнение 2a: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$, которая дает электродный потенциал относительно стандартного водородного электрода 1,229 В.

В основном растворе идет реакция:

Уравнение 2b: $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$,

которая дает электродный потенциал, составляющий около 0,401 В.

Первое химическое уравнение показывает общую реакцию в положительном отделении ячейки в присутствии серной кислоты и при миграции ионов натрия через мембрану с отрицательной стороны к положительной во время разряда.

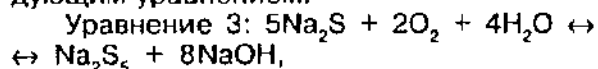
Биполярные электроды отделяются друг от друга и от концевых электродов катионообменной мембраной.

Пористая проводящая поверхность на электропроводном субстрате может быть образована, например, частицами углерода, волокнами углерода или полыми углеродными стержнями, находящимися в тесном контакте с субстратом и друг с другом. Эта пористая проводящая поверхность на электроде улавливает кислород из содержащей пузырьки дисперсии воздух/электролит или кислород/электролит, что делает ее пригодной для электрического разряда. Частицы углерода, волокна или полые стержни можно механически спрессовать для достижения их тесного контакта друг с другом и с электропроводной подложкой, или же соединить их, например, с использованием полимерного материала, который обеспечивает хорошую химическую стойкость, например, такого как Купар (зарегистрированный товарный знак). Предпочтительно между пористой проводящей поверхностью положительной стороны биполярного электрода и ионообменной мембраной может быть размещен экран, например, из нетканого полипропилена (Pellon cloth). Этот экран служит как для механической поддержки проводящего поверхностного материала, так и для защиты мембраны от разрушения.

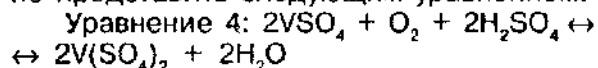
Пористая проводящая поверхность предпочтительно имеет толщину в интервале от 2,5 до 25 мм, более предпочтительно в интервале от 5 до 15 мм. Пористость этой пористой проводящей поверхности на электроде предпочтительно находится в интервале от 0,7 до 0,85. Для поверхности, которая образована проводящими частицами, пористость будет зависеть не только от размера частиц и объема пор частиц, но также и от плотности упаковки частиц.

Электролит циркулирует через камеры католита набора ячеек, которые содержат отрицательный электрод. В системах, которые могут быть как заряжены, так и разряжены, основной химический процесс, протекающий в электрохимических ячейках, характеризуется химическим

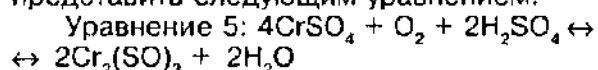
уравнением, в котором реакция протекает в одном направлении при зарядке системы и в противоположном - при отдаче системой энергии. Электролитом, циркулирующим через камеры католита электрохимического устройства согласно изобретению, является сульфид, соль ванадия (V^{2+}) или соль хрома (Cr^{2+}). Примерами таких систем являются пара кислород/сера, которую можно представить следующим уравнением:



система кислород/ванадий, которую можно представить следующим уравнением:



и система кислород/хром, которую можно представить следующим уравнением:



Электрохимические реакции этих уравнений в действительности протекают в виде отдельных, но зависимых друг от друга реакций; реакция с участием кислорода протекает на положительной стороне мембран, а другая реакция - на отрицательной стороне мембран.

При заряде (накоплении энергии) эти реакции идут справа налево, а при разряде (подаче энергии на нагрузку) они идут слева направо.

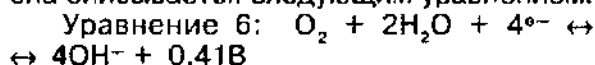
Набор электрохимических ячеек данного изобретения можно использовать в первичном устройстве, которое не является удовлетворительно перезаряжаемым с электрической точки зрения. В таких устройствах отрицательная сторона каждого биполярного электрода содержит металл, например цинк, алюминий, магний или железо.

Работа набора ячеек в соответствии с данным изобретением более конкретно описана ниже на примере пары кислород/сера (см. уравнение 3 выше). В соответствии с этим описанием все приведенные реакции с участием ионов Na^+ могут протекать с использованием ионов калия, лития или аммония. Как упомянуто ранее, во время заряда процесс, описываемый уравнением 3, идет справа налево, а при разряде - слева направо.

При разряде происходит перенос ионов Na^+ через мембраны с отрицательной стороны на положительную сторону с выделением необходимого количества Na и превращением Na_2S в Na_2S_5 . На положительных сторонах образуется $NaOH$ в результате окисления O_2 и воды. При полном заряде у каждой положительной сто-

роны находится очень разбавленный раствор $NaOH$, а у каждой отрицательной стороны - концентрированный раствор Na_2S . При достаточно полном разряде у каждой положительной стороны находится концентрированный раствор $NaOH$, а у каждой отрицательной стороны - низкий по молярности, но концентрированный раствор Na_2S_5 . Молекулярная сера на отрицательных сторонах остается в растворе, так как присутствие сульфида натрия вызывает растворение или солибилизацию молекулярной серы, образованной при разряде, в форме пентасульфида.

Во время заряда происходит перенос ионов Na^+ через мембраны с положительных сторон к отрицательным сторонам с компенсированием заряда и превращением Na_2S_5 в Na_2S . Сера, которая присутствует в виде полисульфид-иона с зарядом $2(S^{2-}-S_x)$ (где x может быть до 4), восстанавливается сначала до $S^{2-}-S_{x-1}$, а окончательно до S^{2-} . Реакция, которая протекает на положительных электродах при разряде, не вполне ясна, но, возможно, она описывается следующим уравнением:



На обеих сторонах мембран создается поток электролитов, при этом предпочтительно использовать рециркуляцию, а не разовый сквозной поток. Электролит, циркулирующий через положительные камеры во время разряда, содержит как воздух, так и кислород в смеси с водой, или же смесь воздух/разбавленный $NaOH$. Тонкодисперсную смесь воздуха или кислорода с водой или разбавленным раствором $NaOH$ можно получить путем барботирования потока воздуха или кислорода в воду или разбавленный $NaOH$ для образования содержащей пузырьки дисперсии снаружи или внутри ячейки. Вода или разбавленный $NaOH$ могут храниться в отдельном контейнере. Подобным образом электролит, циркулирующий через камеры католита во время разряда, содержит Na_2S , который может храниться в отдельном контейнере.

Когда электролит циркулирует у отрицательных сторон, S^{2-} поглощается из раствора поверхностью отрицательных электродов и/или порами этой поверхности. Это обеспечивает качественную пористую структуру, где раствор S^{2-} может находиться в высоких концентрациях (то есть быть реально достижимым). Наличие пористой структуры обеспечивает большую площадь поверхности, что приводит к повышению эффективности разряда. Кро-

ме того, поверхность отрицательных электродов предпочтительно покрыта активным ингредиентом, предпочтительно активированным углем, который ускоряет кинетику реакции, быстро поставляя ионы S^{2-} для дальнейшего протекания разряда и обеспечивая таким образом полную мощность до достижения значительной степени разряда. Во время этого разряда выходное напряжение ячейки является почти постоянным с небольшими поляризационными потерями.

Когда ячейка заряжена, ионы Na^+ перемещаются через катионообменные мембраны от положительных сторон к отрицательным сторонам ячейки. Эти ионы Na^+ преобразуют Na_2S_x в Na_2S , и в этом процессе S восстанавливается до S^{2-} . На положительных сторонах образуется свободный кислород (на положительных поверхностях электрода) и удаляется через клапан в атмосферу по мере циркуляции электролита. Наоборот, электролиты могут быть перезаряжены электрически вне ячейки в отдельной системе для того, чтобы избежать любых вредных эффектов получения кислорода на положительных электродах во время заряда на самих электродных материалах.

Если на положительных сторонах ячейки в процессе разряда образуются карбонаты (что может произойти, если на положительные стороны подается воздух, а не кислород), они будут превращаться на положительных электродах в ходе заряда ячейки в диоксид углерода, который будет удаляться вместе с кислородом, образующимся при заряде.

Кроме того, так как кислород является слабым окисляющим агентом, любая частица S , которая пересекает мембрану, остается в растворе и не образует осадков. Таким образом, нет необходимости включать в систему циркуляции потока электролита какие-либо фильтры.

Фильтр, тем не менее, можно с успехом использовать для фильтрации воздуха перед смешением его с разбавленным $NaOH$; такой фильтр удаляет постороннюю пыль и другие частицы из воздуха.

Ионообменные мембраны, используемые в данном изобретении, являются предпочтительно мембранами катионного типа (через них будут проникать положительные ионы, такие как Na^+ и K^+ , что также обеспечивает эффективную преграду миграции S^{2-} через мембрану.

В других предпочтительных вариантах натрий в одном (или обоих) растворах гидроксида и сульфида заменен на ка-

лий, литий, аммоний или другие подходящие ионы.

Остальные задачи, отличительные признаки и преимущества изобретения станут очевидны из следующего подробного описания предпочтительных вариантов со ссылками на чертежи, где на фиг.1 схематически изображен набор ячеек согласно предпочтительному воплощению изобретения; на фиг.2 - блок-схема системы в целом с использованием ячейки фиг.1; на фиг.3 - график разрядных характеристик ячейки примера 1; на фиг. 4 - график разрядных характеристик ячейки примера 2.

Далее приведено описание электрохимической ячейки или набора ячеек данного изобретения с использованием конкретной системы воздух/гидроксид натрия и сульфид натрия. Следует понимать, однако, что упомянутые гидроксид натрия и сульфид натрия можно заменить на другие соли.

Следует понимать также, что в то время как воздушный электрод, используемый в данном изобретении, рассматривается в электрохимическом процессе с использованием пары кислород/сера, общее рассмотрение и описание, приведенное ниже, относится к воздушному электроду данного изобретения и при использовании его в других химических реакциях.

На фиг.1 изображен набор 1 ячеек, соединенных последовательно в электрическом отношении и параллельно в отношении потока. Концевой положительный 2 и отрицательный 3 электроды и ряд промежуточных электродов 4 (каждый из которых имеет положительную электродную часть 5 и отрицательную электродную часть 6) отделены друг от друга катионообменными мембранами 7 с образованием концевых ячеек C_{E1} и C_{E2} и набора из n промежуточных ячеек C_M (обычно 10-20; следует отметить, что возможно значительно меньшее и значительно большее число ячеек). Катионообменные мембраны 7 выбраны для того, чтобы свести к минимуму миграцию кислорода от положительной стороны к отрицательной стороне и чтобы свести к минимуму миграцию ионов S^{2-} от отрицательной стороны к положительной стороне. Концевые электроды 2 (положительный) и 3 (отрицательный) имеют внутренние проводники 8 и 9 (обычно медные сетки), заключенные внутри них и ведущие к внешним выводам 10, 11, которые соединены с внешним источником питания или нагрузкой 12 (на-

пример, с двигателем через устройство 13 управления; при этом двигатель приводит в движение транспортное средство) или с источником тока (например, с энергетической системой при использовании в качестве буферного устройства для нивелирования уровня нагрузки). В каждой внутренней ячейке электрод 4 работает как биполярный электрод, то есть этот электрод образует отрицательную сторону 6 одной ячейки и одновременно положительную сторону 5 последующей ячейки.

Концевой положительный электрод 2 и положительная электродная часть 5 биполярных электродов 4 имеют пористую проводящую поверхность, содержащую частицы 14 активированного угля, например марки G-212 (North American Carbon Co.) или марки UU (Barnebey Cheney Co.). Частицы активированного угля запрессованы в поверхность электродов для создания тесного контакта с ней или соединены с ней с помощью связующего. Частицы 14 угля удерживаются экранами 15 из нетканого материала, например нетканого полипропилена (Pellon cloth), и отделяются ими от мембран 16, таким образом предохраняя мембраны от повреждения.

Концевой отрицательный электрод 3 и отрицательная электродная часть 6 биполярных электродов 4 в этом варианте также показаны с пористой проводящей поверхностью, образованной частицами 16 активированного угля, которые могут быть такими же или отличаться от частиц 14 активированного угля, которые покрывают поверхность положительных электродов. Частицы 16 угля удерживаются неткаными экранами 17, которые могут быть такими же или отличаться от экранов 15.

Пенообразная смесь 18 воздух/разбавленный NaOH, полученная снаружи набора ячеек, входит через дно положительной камеры 19 каждой ячейки. Раствор 20 Na_2S входит через дно отрицательной камеры 19 каждой ячейки.

Когда набор ячеек находится в состоянии, близком к полностью заряженному, в камерах 19 ячейки находится раствор NaOH с концентрацией примерно 0,5 - 1,0 М; в камерах 19 ячейки находится раствор Na_2S примерно 3 - 4 М.

В режиме работы на нагрузку ячейка разряжается и реакции на электродах идут в обратном направлении. Ионы натрия Na^+ переносятся через мембрану 7 с отрицательной стороны к положительной стороне ячейки. На положительном электроде

22 молекулы кислорода восстанавливаются, образуя ионы OH^- . На отрицательном электроде сульфид-ионы S^{2-} окисляются до молекулярной серы (которая переводится в раствор сульфидом натрия). Свободные электроны, образующиеся на отрицательном электроде, образуют ток через нагрузку. Химические реакции на электродах дают от 0,60 до 0,70 В на ячейку.

Фиг.2 представляет блок-схему системы в целом, использующей ячейку 1 Фиг.1. К положительной стороне электрода подается разбавленный раствор NaOH (около 1,0 М) из емкости 23, из которой он проходит в смеситель 24, где смешивается с воздухом, который поступает по линии 25. Смесь воздух/разбавленный NaOH в виде пены проходит затем через дно камер 19 ячейки 20. Пенообразная смесь контактирует с пористыми проводящими поверхностями 14 электродов 22 во время ее прохождения через камеры 22. Гидроксид натрия возвращается в емкость 23 насосом 26.

К отрицательному электроду поступает раствор сульфида натрия Na_2S из емкости 27, из которой он проходит через дно камер 21 ячейки 20. Раствор Na_2S снова возвращается в емкость 27 насосом 28. Содержимое емкостей 23 и 27 может быть заменено свежим электролитом путем замены израсходованных емкостей на новые и/или путем заполнения старых емкостей из источника электролита.

Изготовление электродов

Концевые электроды отличаются от промежуточных электродов, так как они должны иметь внедренный в их структуру по всей площади электрода металлический проводник. Это необходимо, поскольку сопротивление материала основы, из которого они сделаны, слишком высоко, чтобы обеспечить соответствующую электрическую связь с внешней электрической сетью. Например, материал основы площадью 25 x 25 см² (10" x 10") толщиной 0,25 см (0,10") будет иметь сопротивление около 10 Ом, в то время как соответствующая ячейка имеет внутреннее сопротивление около 0,01 Ом. Лист меди толщиной 0,025 см (0,01") приблизительно той же площади, внедренный в электрод, снизит эффективное сопротивление примерно до 100 мкОм. Концевые электроды являются униполярными, в то время как промежуточные электроды биполярны. Проводящий лист представляет собой тонкую сетку, внедренную по длине концевых электродов, что обеспечивает меха-

нически хороший контакт на пути прохождения тока.

Биполярные промежуточные электроды изготавливают следующим образом. Основу получают из хлопьев графита, смешанных со связующим из пластика или другим подходящим связующим, обычно в массовом соотношении компонентов 1:1. Смесь высушивают путем нагревания и/или выдерживания в эксикаторе, формуют в виде листов и прессуют горячим методом при температурах и давлениях, соответствующих используемым материалам.

На поверхность основы, которая должна образовать положительный электрод, затем наносят пористый проводящий поверхностный слой, например из частиц активированного угля, или механически припрессовывают проводящий поверхностный материал для достижения тесного контакта с поверхностью электрода или наносят проводящий поверхностный материал на поверхность электрода с помощью связующего. В первом методе толстый (более 2,5 мм) слой несвязанных рыхлых частиц угля механически удерживается в контакте с поверхностью основы; обычно основу сначала покрывают тонким слоем частиц угля меньшего размера. Этот промежуточный поверхностный слой обеспечивает контакт с достаточно низким сопротивлением с рыхлым слоем частиц угля для взаимодействия с насыщенным кислородом электролитом.

Во втором методе рыхлый слой частиц угля соединяют с поверхностью основы посредством подходящего полимерного материала, который устойчив к химической коррозии, например, используя в качестве связующего агента порошкообразный Купар в количестве от 15 до 20 мас. %.

На проводящем поверхностном материале предпочтительно размещают экран, например, из нетканого полипропилена (например, Pellon cloth), для того чтобы удерживать проводящий поверхностный материал. В предпочтительном варианте выполнения данного изобретения поверхность основы, которая должна образовывать отрицательный электрод, покрыта пористым проводящим материалом по способу, описанному выше.

Концевые электроды получают путем изготовления основы смешением хлопьев графита и связующего из пластика тем же общим способом, который описан для процесса изготовления биполярных промежуточных электродов. Две основы образуют сэндвич с помещенной между ни-

ми проводящей сеткой, например, медной. Эта сборка подвергается горячему прессованию с образованием электрода, который затем покрывают (как это описано выше для промежуточных электродов) проводящим поверхностным материалом с образованием положительного концевого электрода. Такую же поверхностную обработку применяют и при изготовлении отрицательных концевых электродов в предпочтительном воплощении изобретения.

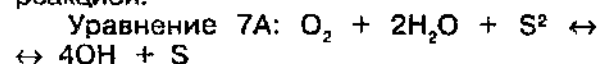
Мембраны

Предпочтительными катионообменными мембранами для использования в данном изобретении являются гетерогенные структуры, изготавливаемые Sybron Chemical Co., называемые IONAC MC 3470, или NAFLON, изготавливаемые Du Pont de Nemours. IONAC является катионообменной мембраной, содержащей сульфированные смолы в качестве функциональных материалов, связанные с помощью Купар. Этот материал нанесен на лист волокнистой подложки из стеклоткани или полимерного волокна. Характеристики этой мембраны: толщина 0,40 см (0,016"); селективная проницаемость 96%; 5 Ом/см² в 1N NaCl (IONAC, NAFLON и KYNAR являются зарегистрированными товарными знаками).

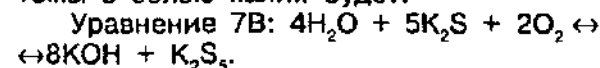
Можно использовать и другие катионообменные мембраны.

Удельная энергия

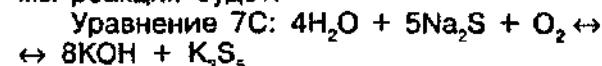
В предпочтительном варианте выполнения с использованием электрохимического устройства данного изобретения процесс аккумуляции энергии по реакции в соответствии с данным изобретением описывается следующей основной реакцией:



Вышеприведенная химическая реакция включает только те вещества, которые непосредственно и необходимо участвуют в процессе. Однако для того, чтобы этот процесс происходил в практическом смысле, следует учитывать катионы и избыток воды, и действительная реакция для системы с солью калия будет:



В то время как для натриевой системы реакция будет:



На основе реакции, описываемой выше уравнением 7B, максимально достижимая удельная энергия в случае проте-

кания реакции до конца и в отсутствие потерь за счет поляризации или омических эффектов рассчитывается с использованием общей массы реагентов в уравнении 7В и электронного обмена:



Предполагая, что среднее значение потенциала разомкнутой цепи этой реакции равно 1В, получаем 686 г реагента на энергию 208 Вт.ч, что дает удельную энергию 303 Вт.ч/кг.

Однако процесс, используемый в настоящем изобретении, является системой, "дышащей воздухом", и если система полностью заряжена, переноса кислорода внутри системы не происходит. Таким образом, удельная энергия системы в начале разряда представляет собой энергию, деленную на массу реагентов, за исключением кислорода, то есть 334 Вт.ч/кг.

В практической системе максимальная растворимость K_2S в воде составляет около 5М. Реальным сочетанием для набора ячеек могло бы быть около 1л 0,5 М КОН в качестве исходного окисляющего агента (положительного электролита) на 1л 5М раствора K_2S в качестве восстанавливающего агента (отрицательный электролит). При разряде растворы могут представлять собой приблизительно 0,5М КОН и 1М K_2S соответственно.

Удельная энергия этой системы, в предположении, что реакция протекает полностью без потерь, могла бы составить 85 Вт.ч/кг. Для 5М K_2S общий весовой процент серы, используемой в отрицательном электролите, будет около 17,5%.

Данное изобретение далее будет описано (что не ограничивает область изобретения) с помощью следующих примеров, в которых в электрохимическом процессе на основе пары кислород/сера используется набор электрохимических ячеек в соответствии с данным изобретением.

Пример 1.

А. Изготовление концевых электродов

Две основы были получены путем смешения графитовых хлопьев (графитовые хлопья № 4012, Asbury Carbon Co.) со связующим - поливинилиденфторидом, PVDF (Penwalt, № 461), в соотношении 1 : 1 по массе. Эту смесь нагревали для удаления влаги, формовали в листы и прессовали горячим методом при температуре 177°C (350 F) и давлении 1723 кПа (250 фунт/дюйм²) в течение 10 мин, а затем охлаждали при том же давлении

между охлаждаемыми водой пластинами.

Затем собирали пакет из алюминиевой пластины, тефлонового листа, одной основы, медной сетки (толщиной 0,025 см), другой основы, тефлонового листа, листа из высокотемпературной резины и, наконец, второй алюминиевой пластины. Эту сборку затем прессовали при 1034 кПа (150 фунт/дюйм²) при 177°C (350 F) в течение 10 мин, а затем охлаждали при том же давлении между охлаждаемыми водой пластинами.

Для того чтобы нанести на основу поверхностный слой, ее кромки изолировали лентой, затем помещали на алюминиевую пластину, покрытую тефлоновым листом, и на поверхность напыляли смесь 80% графита и 20% KYNAR. На поверхность основы затем напыляли слой частиц активированного угля, например G 212 (North American Carbon Co.) или UU (Barnebey-Cheney Co.).

Частицы активированного угля имеют следующие характеристики:

G 212

Насыпная плотность 0,38 - 0,44 (ASTM 2854)

Твердость 92 (ASTM D2862)

Размер частиц 90% проходят через сито 8 x 16 меш.

Объем пор

(внутри частиц) -

мл H₂O на грамм 0,90 - 1,00

UU:

Объемная плотность 0,45 - 0,55 (ASTM 2854)

Размер частиц 90% проходят через сито 50 x 200 меш.

Объем пор

(внутри частиц) -

мл H₂O на грамм 0,85 - 0,95

Поверх основы с нанесенным покрытием помещали лист высокотемпературной резины, затем лист тефлона и алюминиевую пластину. Затем эту сборку прессовали при 517 кПа (75 фунт/дюйм²) при 177°C (350 F) в течение 10 мин, а затем охлаждали при том же давлении между охлаждаемыми водой пластинами.

Затем ленту удаляли с кромок напыленной стороны и на верхнюю часть очищенной кромки помещали резиновую рамку. Электрод размещали напыленной стороной вверх на алюминиевую пластину, покрытую листом тефлона, и обращенную вверх поверхность этой структуры покрывали листом тефлона и алюминиевой пластиной. Кромки сборки прессовали при

2413 кПа (350 фунт/дюйм²) в течение 210 мин, а затем охлаждали при том же давлении между охлаждаемыми водой пластинами. На этой стадии происходила герметизация пластины основы по краям для того, чтобы медная сетка была полностью заключена внутри электрода во избежание коррозии под действием электролита.

В. Изготовление биполярных электродов

Основы для биполярных электродов были получены таким же образом, как это описано в пункте А выше.

Одна поверхность основы затем была покрыта частицами активированного угля G212 (North American Co.). На покрытую поверхность основы поместили лист высокотемпературной резины, затем лист тефлона и алюминиевую пластину. Эту структуру затем прессовали при 517 кПа (75 фунт/дюйм²) при 177°C (350 F) в течение 10 мин, а затем охлаждали при том же давлении между охлаждаемыми водой пластинами. Эта поверхность образует положительную сторону биполярного электрода.

Затем другую поверхность основы покрывали частицами активированного угля UU (Barnebey-Cheney Co.), прессовали в горячем состоянии и охлаждали таким же образом, как для формирования положительной стороны биполярного электрода. Покрытая UU сторона образует отрицательную сторону биполярного электрода.

С. Изготовление ячейки

Ячейка изготавливается из концевых положительного электрода, покрытого активированным углем G212, биполярного электрода, описанного выше, и концевых отрицательного электрода, покрытого активированным углем UU. Концевые электроды были отделены от биполярного электрода для образования камер анолита посредством мембраны Nafion с защитным слоем из ткани Pellon. Эффективная площадь каждого электрода составляла 25 см² (10 дюймов²).

Отрицательная сторона: расстояние до мембраны 0,50 см (0,20 дюйма); объем электролита 250 см³ (2M Na₂S). Раствор моносulfиды использовали для того, чтобы быть уверенным, что отрицательный электролит полностью заряжен и что он не лимитирует работу ячейки за счет поляризационных эффектов.

Положительная сторона: расстояние до мембраны 0,50 см (0,20 дюйма); объем электролита 250 см³ (1M NaOH). Кислород вводили в анолит непосредственно перед вводом электролита через дно положительной камеры ячейки. Скорость подачи кислорода была 2 л/мин. Вспененный электролит циркулировал через отрицательные камеры ячейки со скоростью 0,6 л/мин. Во время эксперимента кислород замещали воздухом через 30 минут.

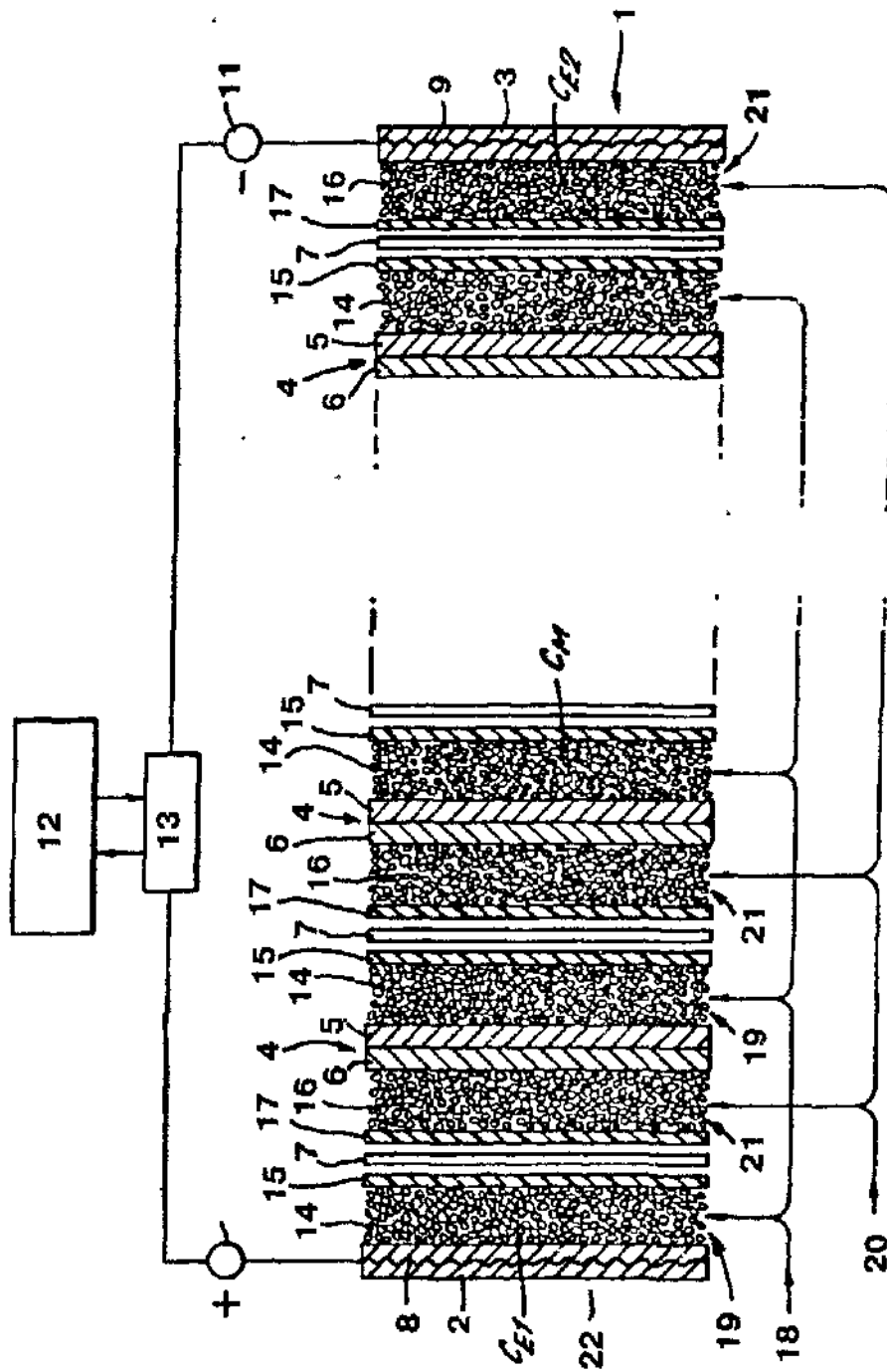
Д. Работа ячейки

Данная ячейка разряжалась при 1 А в течение 30 мин с использованием кислорода для получения вспененного электролита, а затем в течение последующих 25 мин с использованием сжатого воздуха.

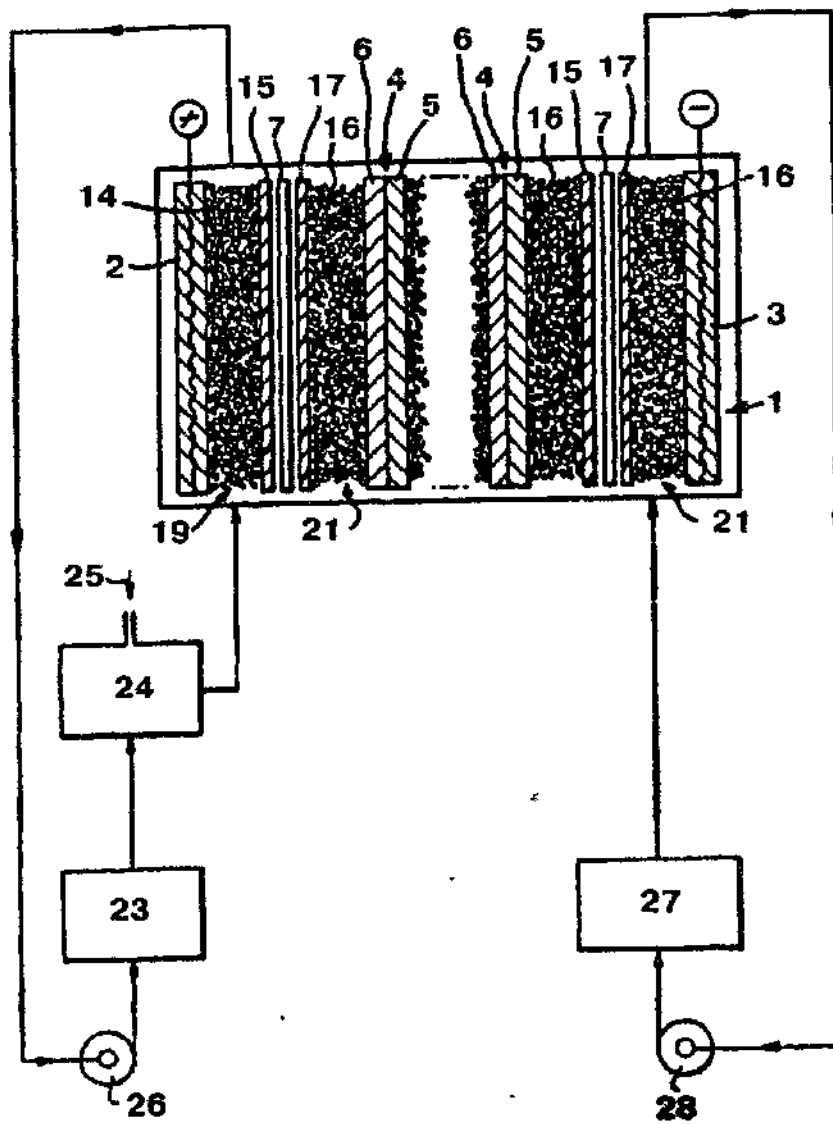
Фиг.3 дает зависимость напряжения от времени во время работы ячейки.

Пример 2. В этом примере ячейка, описанная в примере 1, работала с использованием электролита 1M H₂SO₄ в положительных камерах ячейки. Кислород вводили в положительный электролит непосредственно перед вводом его через дно положительных камер ячейки. Расход кислорода составлял 1,5 л/мин. Католит циркулировал через отрицательные камеры ячейки со скоростью 0,6 л/мин.

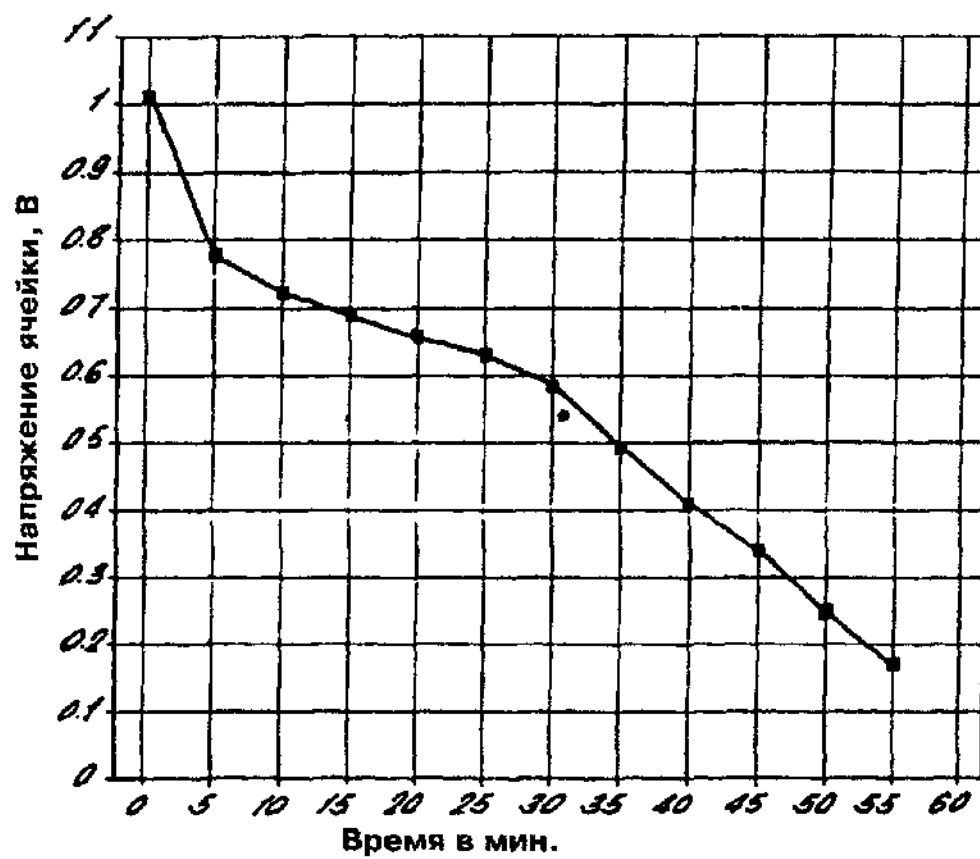
Ячейку разряжали при 1,8 А и периодически размыкали цепь. Фиг.4 показывает полученные данные по изменению напряжения во времени. Следует отметить, что на ячейке с использованием кислото электролита, циркулирующего через камеры анолита (фиг.4), были получены более высокие значения напряжения по сравнению с ячейкой, использующей щелочной электролит, циркулирующий через положительные камеры (фиг.3).



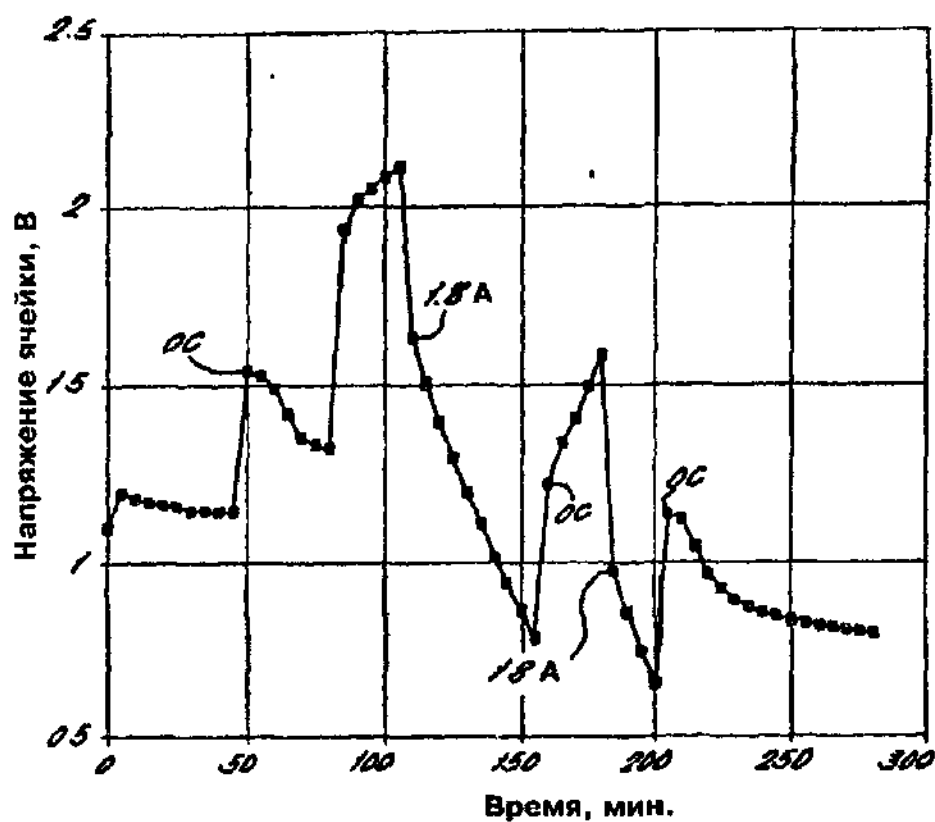
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



OC = Разомкнутая цепь

Фиг. 4

Упорядник Техред М. Келемеш Коректор А. Маковська

Замовлення 509 Тираж Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101