



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107034484 A

(43)申请公布日 2017.08.11

(21)申请号 201611025606.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2012.02.28

G25B 13/04(2006.01)

(30)优先权数据

G25B 13/02(2006.01)

11156178.3 2011.02.28 EP

G25B 1/12(2006.01)

61/447,145 2011.02.28 US

H01M 8/02(2016.01)

H01M 8/08(2016.01)

(62)分案原申请数据

201280020163.5 2012.02.28

(71)申请人 伟途股份有限公司

地址 比利时莫尔

(72)发明人 W·多伊恩

Y·阿尔瓦雷斯·加莱戈

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 庞东成 张培源

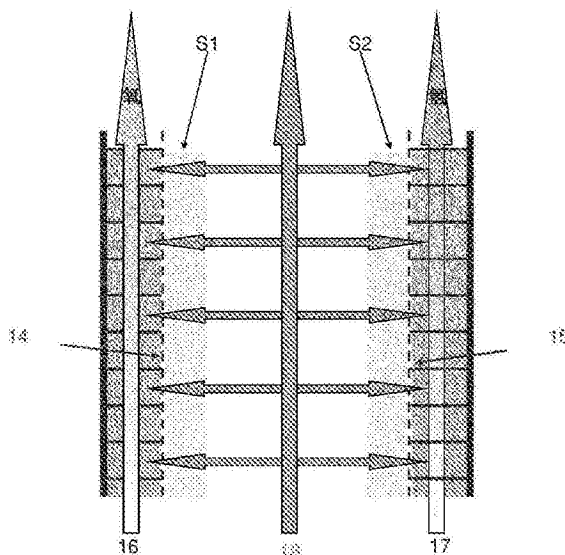
权利要求书1页 说明书25页 附图8页

(54)发明名称

新型隔板、具有该新型隔板的电化学电池及该新型隔板在该电化学电池中的应用

(57)摘要

本发明涉及离子渗透性网增强隔板,所述离子渗透性网增强隔板包括两个通过(可选地结合的)基本上中空的路径通道隔开的隔板元件,其中,所述隔板元件各自包含有粘合剂和分散于其中的金属氧化物或氢氧化物,并且所述隔板元件具有至少1巴的泡点和至少1巴的反冲洗阻力,而且可选的是,所述隔板元件在6M氢氧化钾溶液中的30℃的比电阻为小于4Ω-cm;涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池,所述电化学电池包括所述离子渗透性网增强隔板;以及所述离子渗透性网增强隔板在涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池中的应用。



1. 一种离子渗透性增强隔板,所述离子渗透性增强隔板包括两个隔板元件和与所述隔板元件毗邻的基本上中空的路通道,其中,所述两个隔板元件通过位于两个隔板元件之间的隔离物以不受压力影响的距离间隔开,所述隔板元件包含有粘合剂和分散于其中的金属氧化物或氢氧化物,并且所述隔板元件具有至少1巴的泡点和至少1巴的反冲洗阻力,其中,所述泡点由ASTM E128或ISO 4003确定。

2. 如权利要求1所述的离子渗透性增强隔板,其中,电解质通过所述旁路通道的流动阻力比电解质通过所述隔板元件的流动阻力低至少10倍,优选低20倍,更优选低50倍。

3. 如权利要求1或2所述的离子渗透性增强隔板,其中,电解质通过所述旁路通道的流动阻力比电解质通过所述隔板元件的流动阻力低至多一千倍。

4. 如权利要求1所述的离子渗透性增强隔板,其中,所述增强是利用选自网、网栅、金属丝网和穿孔多层板组成的组的增强单元实现的。

5. 如权利要求4所述的离子渗透性增强隔板,其中,所述穿孔多层板是层压多层板或挤压多层板。

6. 如权利要求1所述的离子渗透性增强隔板,其中,所述离子渗透性增强隔板是网增强隔板。

7. 如权利要求6所述的离子渗透性增强隔板,其中,所述增强隔板是网增强隔板,所述网增强隔板配置为使得所述隔板元件连接在一起并以不受压力影响的距离间隔开。

8. 如权利要求1~5中任一项所述的离子渗透性增强隔板,其中,所述隔板元件在6M氢氧化钾溶液中在30℃时具有小于 $4\ \Omega\text{-cm}$ 的比电阻。

9. 如权利要求1~7中任一项所述的离子渗透性增强隔板,其中,所述隔板元件具有 $0.05\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 的孔径。

10. 如权利要求1所述的离子渗透性增强隔板,其中,所述基本上中空的路通道被整合到所述离子渗透性增强隔板中。

11. 如权利要求1所述的离子渗透性增强隔板,其中,所述隔板为圆筒状。

12. 如权利要求1所述的离子渗透性增强隔板,其中,所述至少一个隔板和所述中空旁路通道不可分离地彼此连接。

13. 权利要求1~12中任一项所述的离子渗透性增强隔板在涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池中的应用。

新型隔板、具有该新型隔板的电化学电池及该新型隔板在该电化学电池中的应用

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的国际申请号为PCT/EP2012/053376,国际申请日为2012年02月28日,中国国家申请号为201280020163.5,进入中国国家阶段的进入日为2013年10月24日,发明名称为“新型隔板、具有该新型隔板的电化学电池及该新型隔板在该电化学电池中的应用”。

技术领域

[0002] 本发明涉及新型隔板和包括所述新型隔板的电化学电池,例如,高压碱性水电解电池和空气燃料电池。

背景技术

[0003] 氢是二氧化碳为零排放的唯一能源。通过电解水可以将风能、太阳能和波浪能所产生的电能转化为氢,生成的氢则可用于在质子交换膜燃料电池(PEMFC's)中产生能量,或者通过燃烧产生能量,而其唯一的副产物就是水。然而,在电解槽中产生氢需要的能量输入为至少 $3.9\text{kWh}/\text{Nm}^3$,随后需要更多的能量以高达800巴的压力提供氢。此外,如果电源的水平发生波动,那么所需的能量输入也会改变。现有技术的碱性水电解电池工作范围极为有限(额定功率的20%~100%),不能提供高压的氢,总是需要昂贵的压缩步骤。在压力达50巴时进行的电解提供的氢和氧通常分别具有99.9mol%和99.5mol%的纯度。如果电解在更高的压力下进行,则氢和氧在电解液中的溶解度会随着压力的增大而增大,这会导致生成的气体的纯度降低,而且,由于氢扩散至氧侧比反过来的情况增加得更为强烈,导致生成的氧的纯度低于氢的纯度。这就导致电解不得不在32巴~50巴的最大压力下进行,因此,尽管室温时氢-氧化合物的爆炸上限(UEL)在大气压力至200个大气压的范围内仅由95.2mol%的氢变为95.1mol%的氢,但爆炸下限(LEL)却由大气压力下的4.0mol%的氢增大至200巴时的5.9mol%的氢。

[0004] US 2,683,116公开了一种电解装置的操作,该装置具有多个耐压电池,每个电池包括将其所关联的电池再分为阳极室和阴极室的单独的隔膜,该装置还具有两个气体收集系统,其中一个用于所有阳极室的气体空间,而另一个则用于所有阴极室的气体空间,该装置的操作启动的方法由以下步骤构成,即,(1)以与至少两个大气压(绝对值)的相等压力的氮填充两个所述收集系统的全部气体空间;和(2)之后接通电流开始电解。

[0005] WO 2004/076721A2公开了使用包括一个或多个电解槽电池的电解槽来电解水,以由此产生加压氢和氧的方法,所述电池各自独立地包括(i)管状构造的阴极,在其中配置有棒状阳极,从而在阴极和阳极之间限定环状的电解室,(ii)在阴极和阳极之间的电解室内配置的管状构造的分隔膜,从而将电解室分为阳极子室和阴极子室,并密封子室以防止其间的气流,所述方法包括以下步骤(a)将电解质的水溶液引至电解室的两个子室中;(b)通过电池各自的阳极和阴极施加直流电压降,从而将水在阴极离解为氢,在阳极离解为氧;和(c)由一个或多个优选还包括压力容器的电解槽电池分别收取氢和氧并在高压下产生氢和

氧,该高压为至少10psig,而且所述方法特别优选包括维持由电池收取的氢和氧之间的压差为不超过约0.25psig.该技术应用于Avalence Hydrofiller 50-6500-50RG系统,不过仍需要驱动力使两种气体渗过电池膜而混合.WO 2004/076721A2公开了分隔膜选择性地允许液体通过,而不许气体通过,并保持氢气和氧气作为通过液体电解质上升的产生的气泡而分离,但没有提及关于执行这些功能的材料。

[0006] US 2010/0187129A公开了电解水的制造方法,所述方法包括:使用结构特征为通过隔膜将电解槽分成阳极室和阴极室的水的电解装置,并在阳极室中布置阳极板,在阴极室中布置阴极板;在阴极室中填充预先添加有电解质的水,从而进行电解;其中,待提供至阴极室的水的流率限制为相对于每1A以下的加载电流为40mL/分钟;其中,提供给阴极室的水预先充分软化,从而防止形成水垢;对于阳极室和/或阴极室中产生的电解水加入用于稀释的非软化水,以使制造电解水所需的软化水的量最少,并且制备具有所需pH范围的电解水源。然而,US 2010/0187129A1未提及关于高压下的氧氢扩散或使用,其公开了非导电性的隔膜材料,但没有公开关于分隔膜的材料。

[0007] US 2010/0276299A1公开了增大高压(340巴~690巴)电解电池(具有限定其间内部部分的阳极和阴极)的效率的方法,所述方法包括:操作高压电解电池时降低阳极处的电流密度,减小阳极处的过电压;操作高压碱性电解电池时减少由阴极室透过电池膜渗到阳极室的氢的量。US 2010/0276299A1特别公开了具有隔板的高压电解电池,所述隔板具有圆筒状的外表面和内表面。

[0008] WO 2008/048103A1公开了一种电解装置,所述装置包括具有外壁的容器,所述容器被垂直分为四个串联的室,在所述室的第一个和最后一个中设置电极,所述室通过半透膜而相互隔开,其中,所述半透膜基本上渗透阳离子,并且所述半透膜优选基本上不渗透多价阳离子,第二室设置有液体入口和液体出口,第三室设置有液体入口和液体出口,最后一个室设置有液体入口和液体出口,所述液体出口和所述液体出入口与多价阳离子去除装置连接。不过,WO 2008/048103A1没有体积关于气体的扩散。

[0009] 该现有技术未提及关于用来避免生成的氢和氧的交叉污染的合适的隔板。供碱性水电解电池所用的隔板应自发地具有自润湿性、离子渗透性、化学稳定性、热稳定性、尺寸稳定性和机械稳定性,并且具有较低的离子阻力,这是因为隔板的阻力占碱性水电解电池的总阻力达到80%。如今,大多数商用电解槽仍使用石棉作为隔板。然而,石棉是高度致癌物。此外,最薄的石棉隔板也有3mm~4mm厚,因此限制了可实现的欧姆电阻,而且石棉不能在高于85℃时使用或者不能与浓度超过30重量%的氢氧化钾水溶液使用,由此导致其不适合未来的应用。代替石棉作为隔板材料的候选物的主要问题在于这些候选物缺乏亲水性、其难以控制的制造工艺及其很高的相关成本。对基于钛酸钾、聚锑酸、聚砷、亲水化聚苯硫醚、聚(偏二氟乙烯)(PVDF)和PTFE的隔板进行了研究工作。这些材料中没有一种被证明适合于涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池的未来应用。

[0010] WO 93/15529A公开了以电解液饱和时具有气密性的对称结构的多孔膜的制造方法,因此,根据该方法,溶液由溶剂中的有机粘合剂制得,通过浸渍在有机非溶剂中借助萃取来除去溶剂,其特征在于在溶液中加入一定量的金属氧化物和/或金属氢氧化物。WO 93/15529A还公开了根据该方法制造的膜和在两个电极之间包含所述膜的电化学电池,优选其特征在于所述电池是碱性电池,并且所述膜由电解液饱和,因而在两个电极之间形成了隔

板。WO 93/15529A例示了不使用增强聚合物支持体的基于聚砷作为粘合剂和氧化锆或氧化锆和氧化锌作为金属氧化物或氢氧化物的隔板。该非增强隔板已经作为ZIRFON®隔板而商业化,并且显示出良好的润湿性、较低的离子阻力和较高的泡点,但具有典型的非对称孔结构(具有指状腔),需要耗费30分钟来制造,这些都是不利的。

[0011] WO 2006/015462A公开了制备离子渗透性网增强的分隔膜的方法,包括以下步骤:提供网和适宜的糊料、将所述网导向为垂直位置、用所述糊料同样地涂覆所述网的两侧以制造糊料涂覆的网,和对所述糊料涂覆的网应用对称的表面孔形成步骤以及对称的凝结步骤,从而制造网增强分隔膜。WO 2006/015462A还公开了一种网增强的分隔膜,其特征在于所述网位于膜的中间,而且所述膜的两侧具有相同的孔径大小特征,并公开了用于提供网增强的分隔膜的装置,该装置包括用于网张力控制的网退卷台、展平辊、以垂直的(定向的)网输送进行自动糊料供给的双面涂覆系统进行双面涂覆的涂布机和加热凝结浴中的导向辊。

[0012] 在2007年11月4日至7日之间于意大利Montecatini Terme举办的World Hydrogen Technologies Convention上由W.Doyen等提呈的海报报道了用于高温碱性水电解的三种厚度(250 μm 、550 μm 和950 μm)两个温度版本(80 $^{\circ}\text{C}$ 和120 $^{\circ}\text{C}$)的先进的隔板(称为“NEW-ZIRFON®”隔板)的发展。“NEW-ZIRFON®”隔板用聚丙烯、ETFE或PEEK织物增强,并且显示出持久的亲水性、在强碱性溶液中的良好的润湿性、较低的离子阻力(对于550 μm 厚的版本,在6M KOH中于70 $^{\circ}\text{C}$ 时为0.13 $\Omega\cdot\text{cm}^2$)、在电流密度高达10kA/m²时操作的能力、没有尺寸的变化、抗张强度为至少25MPa、对称的孔结构、总孔隙率为50%~55%、泡点为高于7巴、并且在两侧具有相同细孔(平均值为0.08 μm)的双表层,由此提供了防止气体混合的双重安全。双表层是指隔板在其两个外表面具有两个更致密的层(细孔的直径为小于0.1 μm),其在隔板的每一侧(一个在上侧,而另一个在底侧)上。在这些层之间存在固体层(大于厚度的80%),所述固体层具有更加畅通的开孔,其直径为几个微米至最大10 μm 。不过,该中间层对于电解液循环/流通不是具有低流体阻力的开放空间通道。其对于流液通道的阻力是如此之高以至于不能用于电解液的“自由的”循环。W.Doyen等也公开了WO 2006/015462A1中所公开的连续的垂直的双侧涂覆过程能够制造50cm宽的隔板。

[0013] WO 2009/147086A1公开了用于制造离子渗透性网增强的隔板的装置,所述装置包括:双联式浸渍器,所述浸渍器包括各自具有上槽面和下槽面的两个狭槽,所述槽面具有竖直取向或偏离竖直不超过10 $^{\circ}$ 的取向,以用于对伸长的多孔网的每一侧同时提供预先计量的量的涂料(dope),两侧表面的所述量相等或可以相差不超过5%;通过所述双联式浸渍器向下输送所述伸长的多孔网的输送工具,所述向下输送具有竖直取向或可以偏离竖直不超过10 $^{\circ}$ 的取向;和其后的相转化台、凝结台及洗涤台,所述相转化台提供所述涂料的相转化,所述凝结台提供凝结,并从所得到的相转化的涂料中洗出溶剂,其中,在所述双联式浸渍器和所述相转化台之间存在空气隙,并且其中,各浸渍器的下表面之间的距离大于各浸渍器的上表面之间的距离。WO 2009/147086A1公开了包括以下步骤的方法:(i)提供伸长的多孔网,所述伸长的多孔网包括两个最外表面;(ii)在两个浸渍头[6]和[6'] (包括两个各自具有上槽面和下槽面的狭槽)之间向下输送所述伸长的多孔网,所述槽面具有竖直取向或偏离竖直不超过10 $^{\circ}$ 的取向,平行于所述伸长的多孔网,对所述伸长的多孔网的两面同时提供计量的量的涂料,两个表面上的所述量相同或可以差别不超过5%,包含至少一种膜聚合物

和用于该聚合物的至少一种溶剂；(iii)由此用所述涂料完全浸透所述伸长的多孔网，并在所述伸长的多孔网的所述最外表面的每一个表面上提供涂料层，层的厚度相等或厚度差不大于5%，所述厚度与所述下槽面中的一个和所述伸长的多孔网的距其最近的一个表面之间的空隙无关；(iv)在涂料浸渍之后立即用至少一种非溶剂对与所述伸长的多孔网结合的所述涂料进行相转化，其中，所述涂料层的所述相转化在所述网的每一个表面上是对称的，由此形成膜；和(v)由所述膜除去用于所述至少一种膜的所述至少一种溶剂的残余物，由此制造离子渗透性网增强的隔板，其特征在于所述涂料为剪切变稀的。实施例1例示了用含有金属氧化物的涂料对3D间隔织物FC 360/50PW进行的双面涂覆，并公开了在织物的连续区域之间的基本上中空的路径通道也填充所述涂料。在电池中，例如，在采用含锂的过渡金属氧化物作为阳极、锂可掺杂的/可去掺杂的碳基材料作为负极和非水性电解液作为电解液的非水性二次电池（锂离子二次电池）中；在燃料电池中；以及在电解或电化学电池中，如在通过电解水产生氢的局部氢发生器中均设想离子渗透性网增强的隔板的应用。

[0014] 基于WO 2009/147084A1和WO 2009/147086A1的技术的隔板（其中，整合的渗透性通道填充涂料）已经由AGFA-GEVAERT N.V. 商品化为用于碱性水解的ZIRFON®PERL隔板，成为替代温石棉和PPS布的材料。此外，在其2009年7月注明的宣传材料中声称，该隔板允许在高电流密度下进行高度有效的电池操作，且具有很高的耐久性。

[0015] EP 1625885A1公开了一种膜，所述膜包括由3D间隔织物构成的渗透性通道，该织物具有通过单丝以预定距离间隔开的织物上表面和织物下表面，所述渗透性通道介于两个膜层之间，其中所述膜层在多个点与所述织物上表面和织物下表面连接。该膜的应用包括MBR、微滤、超滤、膜蒸馏、渗透蒸发、蒸汽渗透、气体分离、支撑液膜和渗透萃取。EP 1625885A1没有提及孔径大小和泡点，而且这些特征不能由公开的内容推定，并且EP 1625885A1的膜不能用作隔板，因为其未公开离子传导层。W. Doyen等在Achema公开了创新的背洗式平片包膜，其具有以下关键元件：使用3D间隔织物作为支撑和渗透排流结构，膜层直接涂覆在其两侧上，在所述面之间具有中空旁路通道以用于渗透收集或作为排流室，参见图1。在涂覆的过程中，使用专门开发的纺织品、足够的涂料粘度和适当的涂覆过程来避免中空的路径通道被填充。

[0016] Kerres等在1996年在Desalination的第104卷的47~57页描述了对高级碱性电解中刚由聚(醚砜) UDEL®、RADEL R®、RADEL A®和VITREX®制造的微孔聚合物膜的评估，并报道了这些膜满足作为隔膜的全部要求，例如低阻力结合足够高的压力稳定性，从而避免电解室中的气体混合，不过，这些电池不具有长期稳定性。此外，Lu等于2007年在Journal of Membrane Science的第300卷的205~210页报道了由聚(醚砜)和聚(乙烯基吡咯烷酮)制成的均匀共混膜在碱性水水解中的应用。

[0017] 尽管在碱性水水解中使用ZIRFON®PERL隔板能够在高电流密度下得到高效的电池操作，具有证实的长期的稳定性、持久的亲水性、小的孔径尺寸、对称的孔结构和由开放网状织物(open mesh fabric) (ETFE、PP等)提供的增强，不过该隔板并没能对于在高压下进行碱性水电解所产生的氢和氧的交叉污染问题提供解决方案。

发明内容

[0018] WO 2009/147086A1公开了通过3D间隔织物的双面涂覆来制备隔板，但是整合的中

空通道被填充,从而提供了50%~55%的总孔隙率、高于7巴的泡点以及在两侧具有相同细孔的双表层(平均值为0.08 μm),由此提供了用于防止气体混合的双重安全。双表层是指隔板在其两个外表面具有两个较致密的层(细孔的直径小于0.1 μm),在隔板的每一侧上有一所述层(一个在上侧,而另一个在底侧),由此减少了所产生的氢和氧的交叉污染。在这些层之间存在隔板材料的固体层(大于厚度的80%),所述固体层具有更加开放的孔,其直径为几个微米至最大10 μm 。

[0019] 令人惊讶的是,已经发现用于相转化层的合适的层组成提供了离子传导,因此EP 1625885A1中公开的具有整合的渗透通道的膜可被用来提供隔板,该隔板与通过上述的双表层方法所实现的隔板相比进一步降低了所产生的气体的交叉污染。将通道整合到隔板中得到了具有至少为1巴的反冲洗阻力的隔板。作为选择,通过提供由两个隔板元件与隔离物构成的构造可以实现隔板,这提供了使电解质流通过隔板元件所必需的至少为1巴的反冲洗阻力。这所谓的“电子旁路隔板(e-by-pass separator)”是三元件隔板复合物,其由配置有隔离物的或连接在一起并同时间隔开的两个相邻的隔板元件构成,从而在两个隔板元件之间提供电解液的旁路通道。如果使用间隔织物,电子旁路隔板不仅提供了具有单丝柱(起到隔离物的作用,其几何形状不随压力的变化而改变)的隔板元件之间的内通道,即,旁路通道在隔板元件的整个表面上总是敞开的,而且隔板元件不会崩塌或爆炸,无需在两个隔板元件之间使用隔离物材料来保持通道敞开。在一个实施方式中,该特殊的隔板结构如下获得:用Zirfon有机矿质涂料来浸透3D间隔织物的两个外层,然后使涂料发生相转化来提供隔板元件,即,定量配给涂料的量以使两个外层之间的体积未被填充,如双表层方法的情况(与WO 2009/147086A1中公开的隔板的情况一样)。所得到的内部电解液通道用于在两个相邻的隔板元件之间产生电解液循环旁路流并使该电解液循环旁路流通过该相邻的隔板元件。在该旁路中,不含有溶解的气体的电解质将被迫使流过两个隔板元件的整个表面。于是,由于压力所致而溶解在阴极电解液隔室中的氢气完全不会扩散到阳极电解液隔室中。这是加压碱性水电解,尤其是在所用的高压下具有很高的气体溶解度的高压电解槽中加压碱性水电解的重大突破。这种操作方法导致气体的纯度与诸如电流密度、压力和温度等操作条件无关。该新型隔板能够用于具有多种电池构造的高压电解电池和燃料电池。

[0020] 本发明的一个目的是提供用于高压电化学电池(例如,高压碱性水电解电池和高压空气燃料电池)的隔板,减少了由其所产生的或其中所消耗的氢和氧的交叉污染。

[0021] 本发明的隔板的另一个优点是在压力改变时其具有稳定的几何形状,即,所述隔板不会崩塌或爆炸。

[0022] 本发明的又一个优点是电解液流过整合的中空旁路通道,从而除去了腐蚀产物,由此维持了电池的离子传导性并能够维持恒定的电池温度。

[0023] 本发明的又一个优点是电解质在电解电池的阳极电解液和阴极电解液中的浓度均衡,这是因为它们在刚离开气体隔板之后并在刚进入第三隔室之前混合,从而因电解质电导率最高而导致电池电压稍低。

[0024] 本发明的又一个优点是隔板元件具有足够的弹性以跟随阴极电解液室和阳极电解液室中的前电极(pre-electrodes)的轮廓,由此避免隔板的表面与各前电极之间的气泡,并降低包括所述隔板的电化学电池的电阻。

[0025] 根据本发明的第一方面,提供一种离子渗透性增强隔板,所述离子渗透性增强隔

板包括至少一个隔板元件和与所述至少一个隔板元件毗邻的基本上中空的旁路通道,其中,所述至少一个隔板元件包含有粘合剂和分散于其中的金属氧化物、氢氧化物、磷酸盐或钛酸盐,并且所述隔板元件具有至少1巴的泡点和至少1巴的反冲洗阻力。

[0026] 根据本发明的第二方面,提供根据本发明第一方面的离子渗透性增强隔板在涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池中,尤其是在高压电化学电池中的应用。

[0027] 根据本发明的第三方面,提供一种电化学电池,所述电化学电池包括本发明第一方面的离子渗透性增强隔板。

[0028] 根据本发明的第四方面,提供一种方法,所述方法包括在电解电池中产生氢,其中,所述电解电池包括本发明第一方面的离子渗透性增强隔板,并且电解质填充并可选地流过位于至少一个毗邻的隔板元件之间并通过该元件的整合的基本上中空的旁路通道,由此有助于气体从阴极电解液室和阳极电解液室排出。

[0029] 根据本发明的第五方面,提供一种方法,所述方法包括在燃料电池中产生电力,其中,所述燃料电池包括本发明第一方面的离子渗透性增强隔板,并且电解质填充并可选地流过与至少一个隔板元件毗邻的整合的基本上中空的旁路通道。

[0030] 根据本发明的第六方面,提供一种离子渗透性网增强隔板,所述离子渗透性网增强隔板包括通过(可选地整合的)基本上中空的(旁路)通道而隔开的两个隔板元件,其中,所述隔板元件各自包含粘合剂和分散于其中的金属氧化物或氢氧化物,并且所述隔板元件具有至少1巴的反冲洗阻力,优选至少5巴的反冲洗阻力,由此产生内部电解质的旁路通道。

[0031] 根据本发明的第七方面,提供本发明第六方面的离子渗透性网增强隔板在涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池中,特别是在高压电化学电池中的应用。

[0032] 根据本发明的第八方面,提供一种电化学电池,所述电化学电池包括本发明第六方面的离子渗透性网增强隔板。

[0033] 根据本发明的第九方面,提供一种方法,所述方法包括在电解电池中产生氢,其中,所述电解电池包括本发明第六方面的离子渗透性网增强隔板,并且电解质填充并可选地流过位于隔板元件之间并通过该元件的整合的基本上中空的(旁路)通道,由此有助于气体从阴极电解液室和阳极电解液室排出。

[0034] 根据本发明的第十方面,提供一种方法,所述方法包括在燃料电池中产生电力,其中,所述燃料电池包括本发明第六方面的离子渗透性网增强隔板,并且电解质填充并可选地流过位于隔板元件之间的整合的基本上中空的(旁路)通道。

[0035] 在所附的独立权利要求和从属权利要求中阐述了本发明的特殊的和优选的方面。从属权利要求的特征在适当的时候可以与独立权利要求的特征结合以及与其他从属权利要求的特征相结合,而不仅仅是权利要求中字面阐述的那样。

[0036] 尽管可以对该领域中的装置进行不断的改进、变化和演变,不过本发明的概念被认为是代表了基本上新的和新颖的改进,包括背离以前的实践,从而提供了更为有效的、稳定的和可靠的该特点的装置。

[0037] 本发明的以上的和其他的特征、特点及优点将通过以下的结合附图的详细描述而变得显而易见,附图以举例的方式描述了本发明的原理。给出该描述仅是为了示例,而非限制本发明的范围。以下引用的附图标记指的是附图。

附图说明

[0038] 图1是离子渗透性3D间隔织物增强的隔板的SEM图像,其中包含复丝的间隔织物的面用于将通过浸渍的涂料的相转化得到的隔板元件固定在3D间隔织物的两侧上,而留下中空的旁路通道,由此在两个隔板元件之间实现用于电解质的通道。

[0039] 图2是现有技术的电解槽的示意图,该电解槽具有单泵(7)系统、分别与阴极电解液和阳极电解液接触的两个隔板元件和阴极电解液室与阳极电解液室之间的隔膜D,其不能防止氢扩散到阳极电解液室和氧扩散到阴极电解液室。

[0040] 图3是现有技术的电解槽的示意图,该电解槽具有双泵(12,13)系统,其具有分别与阴极电解液和阳极电解液接触的两个隔板元件,其中一个泵泵送部分脱气的电解质10进入到阴极电解液中,另一个泵则泵送部分脱气的电解质11进入到阳极电解液中,而且阴极电解液室与阳极电解液室之间存在隔膜D,其不能防止氢扩散到阳极电解液室和氧扩散到阴极电解液室。

[0041] 图4是具有三个电解质循环回路,16(第一个)、17(第二个)和18(第三个)的电化学电池的示意图,其中,各自具有电解质循环的阳极和阴极通过根据本发明的电子旁路隔板19而隔开,其中,电解质流过位于两个隔板元件S1和S2之间的基本上中空的旁路通道,并流过隔板元件S1和S2本身。

[0042] 图5是具有电子旁路隔板19和单电解质泵7的电解槽的示意图,将根据本发明的电子旁路隔板19与分别接触阴极电解液和阳极电解液的两个隔板元件结合在一起,其中,电解质通过单泵7来泵送,通过基本上中空的旁路通道并通过隔板元件,然后通过氢隔板HS和氧隔板OS,以分别提供完全脱气的阴极电解液(1)和阳极电解液(6),其在过滤(8)之后再返回以除去诸如腐蚀产物或催化剂颗粒等颗粒物,之后再次通过基本上中空的旁路通道泵送。

[0043] 图6是具有电子旁路隔板19和两个电解质泵P1和P2的电解槽的示意图,将根据本发明的电子旁路隔板19与分别接触阴极电解液和阳极电解液的两个隔板元件结合在一起,其中,电解质通过一个泵P1来泵送,以通过基本上中空的旁路通道并通过隔板元件,然后通过氢隔板HS和氧隔板OS,以分别提供完全脱气的阴极电解液和阳极电解液,其在过滤(8)之后再返回以除去诸如腐蚀产物或催化剂颗粒等颗粒物,之后再次通过基本上中空的旁路通道以及第二泵P2泵送,以将电解质泵送到阴极电解液室和阳极电解液室。

[0044] 图7是具有两个隔板元件S1和S2的本发明的电子旁路通道圆筒状隔板的示意图,两个隔板元件S1和S分别与阴极电解液和阳极电解液接触,二者之间具有基本上中空的旁路通道。

[0045] 图8是配备有适合的电子旁路隔板19的氯碱电解槽的示意图。 ZrO_2 /PVDF隔板元件S1指向电解槽的阳极侧, ZrO_2 /PSf隔板元件S2指向电解槽的阴极侧。单盐水电解质泵P3用于为阳极室和电子旁路隔板送料。通过控制阀CV来控制盐水通过电子旁路隔板的 ZrO_2 /PSf侧的流动,从而防止羟基离子的反扩散。在阴极侧收集稀释的苛性钠($H_2O/NaOH$)。

[0046] 图9是与板间的隔离物层压在一起以形成三层板的三个多孔板的截面图像,其示出的部分在最上层的多孔板上和最下层的多孔板上涂覆离子渗透性层(白色层),由此形成根据本发明的由夹持两个毗邻的非分离型基本上中空的旁路通道的两个隔板元件构成的

电子旁路隔板。

[0047] 图10显示了比较例中所用的根据WO 2009/147084A1的教导制备的隔板的截面图像。

[0048] 图11显示了编织的间隔织物的截面图像,该织物具有两个编织在一起的面以在所述面之间形成基本上中空的通道,其示出的部分在顶面上和底面上涂覆离子渗透性层(白色层),由此形成根据本发明的由夹持毗邻的非分离型基本上中空的旁路通道的两个隔板元件构成的电子旁路隔板,其用于发明例。

[0049] 在不同的附图中,相同的附图标记指代相同的或类似的元件。

具体实施方式

[0050] 将参考特定的实施方式并参考某些附图来描述本发明,不过本发明并不限于此,而仅由权利要求所限定。描述的附图仅是示意性的,而非限制性的。在附图中,为了描述的目的某些元件的尺寸可能被夸大了,并未按比例绘制。尺寸和相对尺寸并不对应于对本发明的实际的真实缩小。

[0051] 此外,说明书和权利要求中的术语第一、第二和第三等是用于区分类似的元件,不一定是用于描述顺序,可以按照时间或空间排列或者按照任何其他方式排列。应当理解,如此使用的术语在适当的情况下是可以互换的,并且此处所描述的本发明的实施方式能够以除此处所描述的或说明的顺序之外的其他顺序来操作。

[0052] 另外,说明书和权利要求中的术语顶部、底部、之上、之下等用于说明的目的,而不一定用于描述相对位置。应当理解,如此使用的术语在适当的情况下是可以互换的,并且此处所描述的本发明的实施方式能够在除此处所描述的或说明的取向之外的其他取向来操作。

[0053] 应当注意,权利要求中使用的术语“包括”不应当被解释为限于其后所列的单元;该术语不排除其他元件或步骤。因此,应当解释为指定所指代的所述的特征、整数、步骤或元件,但是不排除存在或增加一个或多个其他的特征、整数、步骤或元件或它们的组。因此,表述“包括单元A和B的装置”的范围不应限制为仅由元件A和B构成的装置。其意味着,关于本发明,该装置的唯一相关的元件是A和B。

[0054] 同样,应当注意,也用于权利要求中的术语“连结”不应解释为限于仅仅是直接连接。可以使用术语“连结”和“连接”以及它们的派生词。应当理解,这些术语并不意图作为彼此的同义词。因此,表述“装置A与装置B连结”的范围不应限制为装置A的输出与装置B的输入直接连接的装置或系统。其意味着在A的输出与B的输入之间存在途径,该途径可以是包括其他装置或单元的途径。“连结”可意指两个以上的元件直接物理或电接触,或者两个以上的元件彼此不直接接触,而仍然彼此合作或相互作用。

[0055] 在整个说明书中提及“一个实施方式”或“实施方式”时,指的是结合该实施方式所描述的特定的特点、结构或特征包括在本发明的至少一个实施方式中。因此,在该说明书多处中出现的短语“在一个实施方式中”或“在实施方式中”不一定都指的是同一个实施方式,而可以是不同的实施方式。此外,由本公开的内容,对于本领域的技术人员而言显而易见的是:在一个或多个实施方式中,特定的特点、结构或特征可以按照任何合适的方式组合。

[0056] 同样,应当理解,在本发明的示例性实施方式的描述中,本发明的多个特点有时可

以在其单个实施方式、附图或描述中组合在一起,目的在于简化本公开并帮助理解各种发明方面中的一个或多个方面。不过,本公开的方法不应解释为反映要求保护的发明需要比各权利要求中明确记载的更多的特点的意图。相反,如下列权利要求所反映的,发明性方面在于少于单一前述公开的实施方式的全部特点。因此,详细描述之后的权利要求由此明确地结合到该详细描述中,每个权利要求独立地作为本发明的单独的实施方式。

[0057] 另外,尽管此处描述的一些实施方式包括一些但不是在其他实施方式中包括的其他特点,不同的实施方式的特点的组合可意图涵盖在本发明的范围之内,并形成不同的实施方式,正如将由本领域的技术人员所理解的。例如,在下列权利要求中,任何所要求保护的实施方式均能够以任何组合使用。

[0058] 此外,一些实施方式在此处被描述为方法或方法的各要素的组合,其可通过计算机系统的处理器或通过执行功能的其他单元来实现。因此,具有用于执行该方法或该方法的要素的必要指令的处理器形成了用于执行该方法或该方法的要素的单元。此外,此处描述的装置实施方式的元件是用于实施通过以实施本发明为目的的元件而执行的功能的单元的实例。

[0059] 在此处所提供的描述中,阐述了众多具体的细节。然而,应当理解,本发明的实施方式可以在不具有这些具体的细节的情况下实践。在其他情况下,为了不致使本说明书的理解变得模糊,并未详细显示公知的方法、结构和技术。

[0060] 提供下列术语仅仅是为了帮助理解本发明。

[0061] 定义

[0062] 在本发明公开中使用的术语“网”指的是通过或仿佛通过编织或交织而形成的事物;纺织织物;伸长的多孔织物;伸长的网栅或网状物,例如金属丝网;联想到某种织物的复杂图案或结构;以及薄片、板或带,如塑料或金属等制成的薄片、板或带。

[0063] 在本发明公开中使用的术语“高压碱性电解池”中的术语“高压”指的是高于1巴,优选高于10巴的压力。

[0064] 在本发明公开中使用的术语“基本上中空的旁路通道”是指具有壁的通道,所述壁中的每一个具有相对于所述通道的内侧和相对于所述通道的外侧,其中,相对于所述通道的所述壁的外侧与隔板元件毗邻,或其中,所述通道的所述壁的超过一个,例如两个外侧与隔板元件毗邻,例如形成所述通道任一侧的夹持结构。优选的是,所述通道的所述壁的所述外侧与至少一个隔板元件不可分离地连接。特别优选的是,在本发明公开中使用的术语“基本上中空的(旁路)通道”意指允许电解质不受阻碍地流动的通道,因而可以在通道内维持流动,而且能够使通过通道的流动压力比通过隔板元件的流动压力低至少50毫巴,流动压差优选小于500毫巴,同时避免了通道内的压降。

[0065] 在本发明公开中使用的术语“整合的基本上中空的旁路通道”意味着网增强的隔板元件是3D间隔织物,其自身提供基本上中空的旁路通道。

[0066] 在本发明公开中使用的术语“泡点”是本领域的技术人员公知的,意味着在操作条件下驱动水由多孔膜的孔排出所需的压力。泡点可以通过例如ASTM E128和ISO4003中所述的标准非破坏性的测试程序来测定。“泡点”测试测定由浸没在液体中并由一侧受压的多孔材料的表面释放第一个气泡所需的压力。该泡点测试是用于评估材料的最大孔径大小的工业标准。泡点测试基于达西定律,以将测定的泡点压力值与计算的最大孔径大小相关联。

Rakesh Patel, Devarshi Shah, Bhupendra G. Prajapati 和 Manisha Patel, “Overview of industrial filtration technology and its applications”, Indian Journal of Science and Technology Vol.3No.10 (2010年10月), 1121-1127 在 1126 页描述的泡点测试如下: “泡点是对过滤体中的最大孔的直接度量。首先润湿膜或盒, 使外壳的入口侧排空液体。仍然容纳有液体的出口经管道与容纳润湿液体的容器连接。随后在入口侧施加气压直至所述容器中出现连续的气泡流。发生该现象时的压力则为泡点。最大孔的大小随后经由达西定律与压力相关。泡点将随着孔径大小、润湿液体、过滤介质和温度的改变而改变[参见 V. Choa 等, Geotextiles Geomembranes, 27 卷, 第 152-155 页 (2009)]。”在提及亲水性膜的孔中存在的水时, 总是使用表述“泡点”。本领域的技术人员公知的是, 分隔膜中的孔应当在任何时候都是润湿的, 以使隔板完成其功能。电极上的压差不应该超过 0.3 巴, 或应远地低于 1 巴, 以使孔保持润湿。因此, 泡点应为至少 1 巴的现有隔板的标准指的是, 在正常的操作条件下, 即, 电极上的压差远低于 1 巴时, 孔将保持润湿。低于 1 巴的泡点将意味着由于孔的干燥导致隔板将不能完成其功能。泡点是诸如“Zirfon 隔板”等多孔材料的标准特征, 参见 Ph. Vermeiren 等 “The influence of manufacturing parameters on the properties of macroporous Zirfon® separators”, J. Porous Materials (2008) 15 卷 (3), 259-264。

[0067] 本发明公开中使用的术语“反冲洗阻力”是指隔板整体对于由内部通道至隔板元件表面的液流压力的阻力。反冲洗阻力也是“Zirfon 隔板”等多孔材料的标准特征, 参见 Ph. Vermeiren 等, “The influence of manufacturing parameters on the properties of macroporous Zirfon® separators”, J. Porous Materials (2008) 15 卷 (3), 259-264。

[0068] 本发明公开中使用的术语“高压碱性电解电池”中的术语“高压”是指高于 50 巴的压力, 优选高于 100 巴, 并优选低于 1000 巴。

[0069] 本发明公开中使用的术语“电化学电池”是指将化学能转化为电能的装置, 称为伏打电池或原电池, 或, 作为选择, 指将电能变为化学能的装置, 称为电解电池, 并且该装置涉及以整体氧化-还原反应产生电动势的方式排列的两个电极的组合。由一个或多个相互连接的电池构成的电池组和燃料电池是伏打电池的实例。

[0070] 本发明公开中使用的术语“电解电池”指的是将电能转化为化学能, 例如电解, 的电池。

[0071] 本发明公开中使用的术语“燃料电池”是指例如氢等燃料与诸如空气等氧化剂之间的反应不经燃烧而将燃料的化学能直接转化为电能的装置。

[0072] 本发明公开中使用的术语“涂料”是指在至少一个后续的加工步骤中可以转化为膜的组合物。

[0073] 本发明公开中使用的术语“基本上平”是指不具有宏观弯曲。

[0074] 本发明公开中使用的术语“基本上不含”是指少于 10%。

[0075] 术语狭槽和模口在本发明的上下文中可以互换使用, 并且指的是开孔, 其取决于浸渍过程中由狭槽流出的涂料的粘弹性, 通过使用狭槽或挤压涂覆技术而沉积在伸长的多孔网上。狭槽和挤压涂覆技术属于称为预先计量式涂覆的一类涂覆方法, 其中, 涂覆液体层的厚度原则上由供应至模口的流率、伸长的多孔网的宽度和基板移动过去的速度来设定, 并且与其他过程变量无关。对于与织物的输送方向垂直设置的狭槽, 术语“狭槽的槽缘”意味着与输送方向平行的浸渍头的那些部分, 它们在狭槽的一侧或另一侧上。

[0076] 本发明公开中使用的术语“基本上相同的量”指的是偏差不超过5%。

[0077] 本发明公开中使用的术语“基本上竖直”表示偏离竖直不超过10°。

[0078] 缩写ECFTE表示乙烯与氯三氟乙烯的共聚物,已知其商品名为HALAR®。

[0079] 缩写EFTE表示乙烯与四氟乙烯的共聚物。

[0080] 下面将通过对本发明的几个实施方式的详细描述来描述本发明。显然,根据本领域技术人员知识也可以得出本发明的其他的实施方式,而不会背离本发明的真实精神或技术教导,本发明仅依据所附权利要求各项来限定。

[0081] 应当理解,尽管此处讨论了用于本发明的装置的优选的实施方式、特定的结构和构造以及材料,不过可以进行形式和细节上的各种变化或修饰,而不会背离本发明的范围和精神。例如,以上给出的任何方案都仅是可以使用的过程的代表。可以在本发明的范围内对描述的方法中增加或删除步骤。

[0082] 伸长的多孔网

[0083] 用于本发明的伸长的离子渗透性网增强的隔板的伸长的多孔网包括伸长的多孔织物,例如,纺织或非纺织织物(例如,毡);伸长的网,如金属丝网;伸长的网栅;伸长的多孔薄片;伸长的板;或伸长的带。所述伸长的多孔网可以包括通道,或者伸长的多孔网可以包括通过进一步处理,例如,经由层压(例如,通过形成三层板)而得到的通道,或通过挤压过程以形成例如塑料或金属的多层片、板或带。

[0084] 伸长的多孔网的优选的实施方式是通道或通道前体,即在经进一步处理后使得通道在其至少一侧上具有非传导伸长网的构造。

[0085] 伸长的多孔网的另一个优选的实施方式是3D间隔织物。3D间隔织物是通过编织或编结过程制造的,基本上由两个面或壁(外层包含单丝纤维或复丝纤维)构成,其通过多根单丝间隔丝(在各方向上多达10根/cm)而相互连接,这使得它们成为非常强固且几乎不可分离的中空结构。这些材料由于在表面区域中的单丝中存在的环圈所致而不可分离。因此这些结构包含三个区别性的要素:两个面(各自为约0.5mm厚),和两个面之间的中空的(旁路)通道,其由多根单丝间隔丝形成。在本发明的隔板中,包含单丝或复丝的间隔织物用于隔板的固定,而其间的中空的(旁路)通道用于电解质。实际上,两个面之间的中空的(旁路)通道的高度可以为0.4mm~10mm,其取决于这些间隔丝的长度和对通道上的压降的排除。

[0086] 这些3D间隔织物通常以管状形式编结,能够直接使用或以切割形式使用。如果直接使用,圆筒状隔板则通过整合的基本上中空的(旁路)通道实现。

[0087] 伸长的多孔网优选能够缠卷在卷绕辊上。伸长的多孔网优选具有的厚度为至少500 μm ,特别优选的厚度为至少1250 μm 。伸长的多孔网优选具有的厚度为至多10mm(10000 μm)。

[0088] 隔板用3D间隔织物的材料的选择取决于设想的腐蚀环境(如高碱性电解质)的应用,或者燃料电池需要能够耐受这种环境的3D间隔材料。用于织物的合适的材料包括聚丙烯(PP)、聚酰胺/尼龙(PA)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)、聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、用于低温(<80°C)应用的玄武岩和聚醚醚酮(PEEK)、单氯三氟乙烯(CTFE)、乙烯和氯三氟乙烯的共聚物(ETFE)、乙烯和四氟乙烯的共聚物(ETFE)以及用于高温(<120°C)应用的间-芳香聚酰胺。这样的织物可以为纺织的或非纺织的,不过优选为纺织的。

[0089] 在温度为150°C时,45分钟后ETFE网的平均蠕曲为10%~15%,而聚丙烯网的平均

蠕曲为>30%。温度为230℃时,ETFE网的平均蠕曲为大于30%。

[0090] 伸长的多孔网的开孔面积优选为30%~70%,开孔面积特别优选为40%~60%。

[0091] 孔或网的开孔优选具有的平均直径为100μm~1000μm,平均直径特别优选为300μm~700μm。

[0092] 伸长的多孔网优选是对称的,在所述网的任一侧上具有基本上相同的孔径大小/网格大小。

[0093] 伸长的多孔网优选为纺织织物。伸长的多孔网优选具有的麦克马林数为2~20,特别优选为2~15。麦克马林数是离子渗透性的指标,其是单独的电解质的电导率除以浸渍在支持体中的电解质溶液的电导率而得到的值,即,随着该数的增大离子渗透性增大。

[0094] 涂料

[0095] 用于涂覆3D间隔织物的涂料包含至少一种膜聚合物和至少一种用于该聚合物的有机溶剂,并可选地还包含至少一种孔形成促进材料和可选的至少一种极性有机溶剂。应用于3D间隔织物的两个表面的涂料可以相同或不同。

[0096] 所述涂料优选包含至少一种膜聚合物、至少一种极性溶剂和至少一种稳定剂,例如甘油,并可选地还包含至少一种孔形成促进材料。在相转化过程完成之后但在干燥之前,也可以加入亲水化稳定剂,例如,聚丙二醇、乙二醇、三丙二醇、聚乙二醇(如PEG8000和PEG20000)、甘油、多羟基醇(如,丙三醇)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸双十一烷基酯(DUP)、异壬酸和新癸酸。

[0097] 溶剂混合物的变化往往会导致膜的形态不同,因而导致膜的性能不同。合适的膜聚合物包括聚砜(PSU)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(丙烯腈)(PAN)、聚氧化乙烯(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯或其共聚物,考虑到氧化/还原电阻和成膜性时特别优选PVDF、VDF-共聚物、主要由PVDF构成的有机高分子化合物。其中,偏二氟乙烯(VDF)、六氟丙烯(HFP)和氯三氟乙烯(CTFE)的三元聚合物由于具有优异的膨胀性、耐热性和与电极的粘附性而优选。合适的孔形成促进材料包括聚合物。适宜的亲水聚合物包括聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)、交联的聚乙烯基吡咯烷酮(PVPP)、聚(乙烯醇)、聚(乙酸乙烯酯)、甲基纤维素和聚氧化乙烯。

[0098] 合适的无机材料包括TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、Zr₃(PO₄)₄、BaTiO₃、SiO₂、钙钛矿氧化物材料、SiC和C(Pt/Rh/Ru),优选金属氧化物和氢氧化物,如氧化锆和氧化钛。无机氧化物和氢氧化物具有的额外优势在于增大离子渗透性网增强隔板的离子传导性。适宜的极性有机溶剂包括N-甲基-吡咯烷酮(NMP)、N-乙基-吡咯烷酮(NEP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲酰胺、二甲亚砜(DMSO)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、乙腈及其混合物。将聚砜-NMP溶液浸没在水中形成的膜是多孔的。不过,在将聚砜-NMP-THF溶液浸没在水中时可以获得不同的膜结构。

[0099] 已经发现,离子渗透性网增强隔板的起皱(波纹)和卷曲主要是由于离子渗透性网增强隔板不是完全对称,特别是由于伸长的多孔网没有设置在离子渗透性网增强隔板的中央。设定浸渍头的较低的唇面之间的距离使其大于较高的唇面之间的距离则也有助于使伸长的多孔网处于中央,特别是在伸长的多孔网较薄的情况中。较低的唇面与较高的唇面之间的偏移可以为100μm以上。增大涂料的粘度也改进了伸长的多孔网在离子渗透性网增强隔板上的中央的定位,但是高于临界粘度时,则会对涂料对伸长的多孔网的渗透造成不利的影 响。然而,还发现使用剪切变稀型涂料能够减少离子渗透性网增强隔板的起皱(波纹),而不必使用会对涂料对伸长的多孔网的渗透造成不利影响的粘度。

[0100] 所述涂料优选具有的浸渍温度下切变为 1s^{-1} 时的粘度与切变为 100s^{-1} 时的粘度的比率为至少2.0,更优选为至少2.5,最优选为至少5。另外,粘度比越高,隔板的总厚度与能够接受的没有显著波纹的多孔网的厚度之比则越大。减少起皱能够实现更致密的电解电池。使用无机颜料或聚合物作为增稠剂能够增大粘度比。

[0101] 还发现,离子渗透性网增强隔板的平滑度不由涂料粘度决定,而主要由浸渍头的下唇的平滑度来决定。平滑度提供了均匀的隔板性质,并且避免了气体通过隔板泄漏。

[0102] 离子渗透性增强隔板

[0103] 根据本发明的第一方面,提供一种离子渗透性增强隔板,所述离子渗透性增强隔板包括至少一个隔板元件和与所述至少一个隔板元件毗邻的基本上中空的旁路通道,其中,所述至少一个隔板元件包含有粘合剂和分散于其中的金属氧化物或氢氧化物,并且所述隔板元件具有至少1巴的泡点和至少1巴的反冲洗阻力。

[0104] 根据本发明的第一方面的优选实施方式,所述增强通过选自由网(例如,非纺织物、纺织物或针织物)、网栅、金属丝网和穿孔(例如多层)板组成的组的增强单元实现,其中优选层压的多层板或穿孔多层板。EP 1215037A中公开了无孔层压多层片材的实例,EP 1506249A中公开了无孔挤压多层片材的实例。

[0105] 根据本发明的第一方面的另一个优选实施方式,所述离子渗透性增强隔板是网增强隔板。

[0106] 根据本发明所有方面的另外的优选实施方式,所述隔板包括两个隔板元件。

[0107] 根据本发明所有方面的另外的优选实施方式,所述隔板包括至少两个基本上中空的旁路通道。

[0108] 根据本发明的第一方面的另一个优选实施方式,所述隔板包括两个隔板元件,所述增强隔板是网增强隔板,所述网增强隔板配置为使得所述隔板元件通过位于两个隔板元件之间的隔离物而间隔开和/或所述隔板元件连接在一起并以不受压力影响的距离间隔开。

[0109] 根据本发明的第一方面的另一个优选实施方式,所述隔板元件在6M氢氧化钾溶液中在 30°C 时具有小于 $4\ \Omega\text{-cm}$ 的比电阻。

[0110] 根据本发明的第一方面的另一个优选实施方式,所述隔板元件具有 $0.05\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 的孔径。

[0111] 根据本发明的第一方面的另一个优选实施方式,所述基本上中空的旁路通道被整合到所述离子渗透性增强隔板中。

[0112] 根据本发明的第一方面的另一个优选实施方式,所述隔板为圆筒状。

[0113] 根据本发明的第一方面的另一个优选实施方式,所述至少一个隔板和所述中空旁路通道不可分离地彼此连接。

[0114] 根据本发明所有方面的另外的优选实施方式,至少一个隔板元件的厚度为至少1mm。

[0115] 根据本发明所有方面的另外的优选实施方式,至少一个隔板元件的厚度为至多8mm,优选为至多5mm。

[0116] 根据本发明所有方面的另外的优选实施方式,所述基本上中空的旁路通道的高度为至少0.6mm。

[0117] 根据本发明所有方面的另外的优选实施方式,所述基本上中空的旁路通道的高度为至多8mm,优选为至多5mm。

[0118] 图9显示了与板间的隔离物层压在一起以形成三层板的三个多孔板的截面图像,其示出的部分在最上层的多孔板上和最下层的多孔板上涂覆离子渗透性层(白色层),由此形成根据本发明的由夹持两个毗邻的非分离型基本上中空的旁路通道的两个隔板元件构成的电子旁路隔板。图中的最上层是第一隔板元件,在该隔板元件的下方是两个基本上中空的旁路通道,隔离物与隔板元件的平面垂直,将多孔板层压在一起以形成通道。最底层涂覆在作为第二隔板元件的最下方的多孔板(不可见)上。

[0119] 图11显示了编织的间隔织物的截面图像,该织物具有两个编织在一起的面以在所述面之间形成基本上中空的通道,其示出的部分在顶面上和底面上涂覆离子渗透性层(白色层),由此形成根据本发明的由夹持毗邻的非分离型基本上中空的旁路通道的两个隔板元件构成的电子旁路隔板,其用于发明例。纺织织物的形状清楚可见,多个通道开孔散布配置有防止通道崩塌的单丝纤维。这在图中的底部是可见的,而且通道元件的线是清晰可见的。一个隔板元件涂覆在纺织织物的顶面上,其清晰可见为白色层。另一个隔板元件(不可见)则涂覆在纺织织物的底面上。

[0120] 离子渗透性网增强隔板

[0121] 根据本发明的第一方面的优选的实施方式,提供一种离子渗透性网增强隔板,所述离子渗透性网增强隔板包括至少一个隔板元件和与所述至少一个隔板元件毗邻的基本上中空的(旁路)通道,其中,所述至少一个隔板元件包含有粘合剂和分散于其中的金属氧化物、氢氧化物、磷酸盐或钛酸盐,而且所述隔板元件在6M氢氧化钾水溶液中在30°C时具有小于4 Ω -cm的比电阻。

[0122] 根据本发明的第十一方面,提供一种离子渗透性网增强隔板,所述离子渗透性网增强隔板包括由两个可选地整合的基本上中空的(旁路)通道而隔开的两个隔板元件,其中,所述隔板元件各自包含有粘合剂和分散于其中的金属氧化物、氢氧化物、磷酸盐或钛酸盐,而且所述隔板元件在6M氢氧化钾水溶液中在30°C时具有小于4 Ω -cm的比电阻,并且其反冲洗阻力为至少1巴。两个隔板元件可以为相同或不同,例如,具有不同的组成。例如,一个隔板可以为网增强多孔氧化锆/聚砜,另一个可以为网增强多孔氧化锆/PVDF。需要这种构造的应用是氯碱电池,其中,多孔氧化锆/PVDF隔板元件指向产生氯的电池的阳极侧,而多孔氧化锆/聚砜隔板元件指向电池的阴极侧,其中氢由饱和盐水溶液产生,饱和盐水溶液自内部旁路通道供给并被迫使经电子旁路隔板的氧化锆/聚砜侧的整个表面流向阴极室(使用较小的过压),聚砜类的隔板元件由此不会与氯气接触,PVDF类的隔板元件不会与氢氧化钠溶液接触,如图8中所示。

[0123] 在整合的基本上中空的(旁路)通道的实施方式中,两个隔板元件连接在一起并通过施用了隔板材料的3D间隔织物而间隔开。在两个隔板元件之间,是整合的基本上中空的(旁路)通道,所述通道可填充电解质,并且该电解质可通过该通道流动。用涂料浸透3D间隔织物的两个外层来获得这种特殊的隔板结构,用于两个外层的涂料可以为相同或不同。另外,涂覆至两个外层的涂料中的至少一种矿物可以为相同或不同,涂覆至不同外层的涂料中的至少一种粘合剂可以为相同或不同。例如,ZIRFON®有机矿质隔板材料可以为隔板材料。该内部电解质通道可用于在两个相邻的隔板元件之间产生电解质循环旁路流,并使其

流经两个相邻的隔板元件。在该旁路中,不含溶解气体的电解质将被迫使流过两个隔板元件的整个表面。于是,由于压力所致而溶解在阴极电解液隔室中的氢气完全不会扩散到阳极电解液隔室中。这种操作方法导致气体的纯度与诸如电流密度、压力和温度等操作条件无关。

[0124] 根据本发明第一和第六方面的优选实施方式的离子渗透性网增强隔板(两个隔板元件中的隔板材料不同)的实例如下获得:使例如PPS (Ryton) 3D间隔织物的两个外层中的一个浸透Zirfon(=ZrO₂/PSf/NMP)有机矿质涂料以用于制造ZrO₂/PSf隔板元件,而另一个则浸透ZrO₂/PVDF/NMP有机矿质涂料以用于制造ZrO₂/PVDF隔板元件,然后使两种涂料发生相转化以提供两种不同的隔板元件,即,定量配给涂料的量以使两个外层之间的体积未被填充。所得的内部电解质通道则用于在两个不同的隔板元件之间产生电解质循环旁路流,并使其流经所述隔板元件,如图8中所示。

[0125] 与单个隔板元件的厚度相比电子旁路隔板的厚度较大,而这不会导致欧姆电阻的显著增大,原因是两个隔板元件之间的距离保持为小于1mm,并且隔板元件的孔隙以及它们之间的空间将填充不含气泡和溶解的气体的电解质,例如,纯的碱液。

[0126] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,两个隔板元件的分离不受压力影响。

[0127] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,隔板元件具有至少1巴的泡点。

[0128] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,离子渗透性网增强隔板构造为隔板元件通过位于两个隔板元件之间的隔离物而间隔开和/或所述隔板元件连接在一起并以不受压力影响的距离间隔开。

[0129] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,所述隔板元件在6M氢氧化钾溶液中在30℃时具有小于4Ω-cm的比电阻。

[0130] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,所述隔板元件具有的孔径大小为0.05μm~50μm。

[0131] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,所述基本上中空的(旁路)通道被整合到所述离子渗透性网增强隔板中。

[0132] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,所述网增强是通过聚苯硫醚(PPS) 3D间隔织物提供的。

[0133] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,所述离子渗透性网增强隔板的厚度为0.5mm~7.0mm。

[0134] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,所述隔板元件的厚度为200μm~2000μm。

[0135] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,所述整合的基本上中空的(旁路)通道的高度为400μm~6.5mm,通常为1mm,不过必须足够高以避免通道上的压降,但不可过高而导致显著的电压损失。

[0136] 根据本发明的第一和第六方面的另一个优选实施方式,所述隔板元件的泡点为至少3巴,优选大于5巴,特别优选大于10巴。

[0137] 根据本发明的第一和第六方面的另一个优选实施方式,所述隔板元件在6M氢氧化钾水溶液中在30℃时的比电阻为小于4Ω-cm,通常70℃时为2.5Ω-cm。

[0138] 根据本发明的第一和第六方面的另一个优选实施方式,所述隔板元件在6M氢氧化钾水溶液中在30℃时的表面电阻为小于 $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$,对于500 μm 厚的隔板典型值为 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

[0139] 根据本发明的第一和第六方面的另一个优选实施方式,所述隔板元件的总的孔体积为所述隔板元件的50体积%~80体积%。

[0140] 根据本发明的第一和第六方面的另一个优选实施方式,电解质的渗透率在70℃时为501/h $\text{m}^2\text{巴}$ ~15001/h $\text{m}^2\text{巴}$,由倍增因子(20℃时水的粘度)/(70℃时电解质的粘度)来换算。例如,6M氢氧化钾水溶液在70℃时的粘度基本上等于水在20℃时的粘度,因此电解质在70℃时的渗透率为约501/h $\text{m}^2\text{巴}$ ~约15001/h $\text{m}^2\text{巴}$,而6M氢氧化钠水溶液在70℃时的粘度为约水在20℃时的粘度的两倍,因此电解质的渗透率将为约251/h m^2bar ~约7501/h m^2bar 。

[0141] 根据本发明的第一和第六方面的另一个优选实施方式,隔板元件的电解质渗透率和基本上中空的(旁路)通道的尺寸为能够提供通过基本上中空的(旁路)通道的流率比通过隔板元件的流率高约5倍~约20倍、优选高约10倍的尺寸。

[0142] 根据本发明的第一和第六方面的另一个优选实施方式,隔板元件的电解质渗透率和基本上中空的(旁路)通道的尺寸为能够提供通过基本上中空的(旁路)通道的流动阻力比通过隔板元件的流动阻力低约5倍~约20倍、优选低约10倍的尺寸。

[0143] 水性氢氧化钠和水性氢氧化钾是选择的碱性电解质,其电导率的峰值取决于浓度的增大,在电池的操作温度升高时浓度会移向更高的浓度。例如,在水性氢氧化钠的情况中,18℃时浓度为约12.5重量%时实现最大电导率 $0.36 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$,而在40℃时浓度为24重量%时则升至 $1.25 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$;在水性氢氧化钾的情况中,20℃时浓度为约26重量%时实现最大电导率 $0.57 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$,而在100℃时浓度为34重量%时则升至 $1.71 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

[0144] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,在小于100N/m的张力下离子渗透性网增强隔板在宏观上是平的,所述离子渗透性网增强隔板在100℃保持120分钟后的蜷曲优选小于10%,优选为小于5%。这能够完成在电化学电池中的紧凑堆积。

[0145] 根据本发明的第一和第六方面的优选实施方式,在小于100N/m的张力下离子渗透性网增强隔板在宏观上是平的,而且所述离子渗透性网增强隔板的起皱的幅度至多是伸长多孔网的厚度的十倍。

[0146] 根据本发明的第一和第六方面的另一个优选实施方式,离子渗透性网增强隔板是圆筒状(管状)。在US 2007/0151865A1、US 2010/0276299A1和US 7,510,663中公开了圆筒状隔板的构造,这些构造特此以引用的方式并入本文。在整合的基本上中空的(旁路)通道的实施方式中,管状3D间隔织物用于实现整合的基本上中空的(旁路)通道。这能够使得用于高压电化学电池(如高压碱性水电解电池)或高压空气燃料电池。

[0147] 根据本发明的第一和第六方面的另一个优选实施方式,离子渗透性网增强隔板的总厚度与伸长的多孔网的厚度的比率为小于2.1。

[0148] WO 2009/147084A1和WO 2009/147086A1中公开的制造技术(在耐碱3D间隔织物的两侧适宜地定量配给含有金属氧化物或氢氧化物的涂料)提供了平板状隔板或圆筒状隔板,其中含有复丝的间隔织物的面用于固定由3D间隔织物的两侧上的浸渍的涂料进行相转化而得到的隔板元件,留下中空的(旁路)通道,由此在两个隔板元件之间实现了电解质通

道。该电解质通道能够用于在隔板元件之间输送游离的电解质并使其通过所述隔板元件。这一特点可以用在例如,用于碱性水电解的电解池中,以及用在空气燃料电池中。

[0149] 具有整合的基本上中空的(旁路)通道的隔板的优选实施方式的特殊特点在于:它具有刚性,并且两个隔板元件与3D间隔织物的粘附性优异,致使具有整个隔板上的两个隔板元件之间的空隙的两个隔板元件几乎不可分,由此能够使电解质不受阻碍的流动。

[0150] 在制造过程中,也必须实现合适的孔径(在MF或UF区域中),而且要同时在两个隔板元件处实现。这通过蒸汽诱导相分离(VIPS)和液体诱导相分离(LIPS)的组合来完成。显然,这方面的发展是真正的技术挑战。

[0151] 这样的隔板可用于在溢出气体的电解过程中连续润湿隔板元件;洗出源自催化剂管道材料的由隔板元件沉积的腐蚀产物(通过以过滤脱气的电解质进行反冲洗);用于冷却的目的(特别是用于碱性燃料电池);用于帮助生成的气体由阳极电解液隔室和阴极电解液隔室排出,结果改进了气体品质,由此能够使碱性水电解槽在5%~120%操作,并用于100巴~800巴的极高的压力电解;以及用于阳极电解液浓度和阴极电解液浓度的均衡。该新型的隔板概念能够产生电解质旁路流。这些旁路流隔板可用于涉及产生或消耗至少一种气体,如氢、氧、氨或甲醇蒸汽的许多类型的电化学电池。通过改变隔板元件的组成和所用的3D间隔织物,可以实现根据本发明的隔板,其可用于具有碱性或酸性电解质的燃料电池,和具有碱性和酸性电解质的电解池,其具有不同的电极和催化剂并且也可用在高温下。Zirfon®PERL型的隔板例如由AGFA提供以用于在80°C时操作的电池。

[0152] 离子渗透性增强隔板在涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池中的应用

[0153] 根据本发明的第二方面,提供本发明第一方面的离子渗透性增强隔板在涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池中的应用。

[0154] 根据本发明第二方面的优选实施方式,所述隔板是网增强隔板。

[0155] 根据本发明第二方面的另一个优选实施方式,所述电化学电池是高压电化学电池。

[0156] 根据本发明第二方面的另一个优选实施方式,所述电化学电池是电解池,优选是碱性水电解池。

[0157] 根据本发明第二方面的另一个优选实施方式,所述电化学电池是燃料电池,优选是碱性燃料电池。

[0158] 根据本发明第二方面的另一个优选实施方式,所述电化学电池是燃料电池,所述燃料电池包括阳极室、阴极室和阻隔室。

[0159] 根据本发明第二方面的另一个优选实施方式,电解质通过基本上中空的(旁路)通道的流动阻力比通过隔板元件的流动阻力低至少10倍,优选低20倍,特别优选低50倍。

[0160] 根据本发明第二方面的另一个优选实施方式,电解质通过基本上中空的(旁路)通道的流动阻力比通过隔板元件的流动阻力低至多一千倍。

[0161] 根据本发明第二方面的另一个优选实施方式,控制电解质流过基本上中空的(旁路)通道的压力比控制电解质流过隔板元件的压力低至少50毫巴。

[0162] 离子渗透性网增强隔板在涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池中的应用

[0163] 根据本发明的第七方面,提供本发明第六方面的离子渗透性网增强隔板在涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池,特别是高压电化学电池中的应用。

[0164] 根据本发明第七方面的优选实施方式,所述电化学电池是包括阳极室、阴极室和阻隔室的三室电化学电池。

[0165] 根据本发明第七方面的另一个优选实施方式,所述电化学电池是电解电池,优选是碱性水电解电池。根据本发明第七方面的另一个优选实施方式,所述电化学电池是电解电池,所述电解电池包括阳极室、阴极室和阻隔室。

[0166] 根据本发明第七方面的另一个优选实施方式,所述电化学电池是燃料电池,优选是碱性燃料电池。

[0167] 根据本发明第七方面的另一个优选实施方式,所述电化学电池是燃料电池,所述燃料电池包括阳极室、阴极室和阻隔室。

[0168] 根据本发明第七方面的另一个优选实施方式,电解质通过基本上中空的(旁路)通道的流动阻力比通过隔板元件的流动阻力低至少10倍,优选低20倍,特别优选低50倍。

[0169] 根据本发明第七方面的另一个优选实施方式,电解质通过基本上中空的(旁路)通道的流动阻力比通过隔板元件的流动阻力低至多一千倍。

[0170] 根据本发明第七方面的另一个优选实施方式,控制电解质流过基本上中空的(旁路)通道的压力比控制电解质流过隔板元件的压力低至少50毫巴。

[0171] 电化学电池

[0172] 根据本发明的第三方面,提供一种涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池,所述电化学电池包括本发明第一方面的离子渗透性增强隔板。涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池的实例是通过电催化反应来产生化合物的电化学电池、电解电池和燃料电池。根据本发明的第八方面,提供涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池,所述电化学电池包括本发明第六方面的离子渗透性网增强隔板。涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池的实例是通过电催化反应来产生化合物的电化学电池、电解电池和燃料电池。

[0173] 根据本发明的第三和第八方面的优选方面,所述电化学电池是通过电催化反应来产生至少一种化合物的电化学电池,所述至少一种化合物优选是气体。

[0174] 根据本发明的第三和第八方面的优选方面,所述电化学电池是电解电池,所述电解电池优选是碱性水电解电池。

[0175] 根据本发明的第三和第八方面的优选方面,所述电化学电池是燃料电池,优选是碱性燃料电池。

[0176] 根据本发明第三和第八方面的电化学电池的优选实施方式,所述电化学电池设置有至少一个泵,以用于提供其中电解质的循环,例如通过阳极电解液隔室、阴极电解液隔室和隔板的电解质的循环。

[0177] 根据本发明第三和第八方面的电化学电池的优选实施方式,所述电化学电池设置有两个泵,以用于提供其中电解质的循环,例如通过阳极电解液隔室、阴极电解液隔室和隔板的电解质的循环。

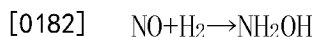
[0178] 根据本发明第三和第八方面的电化学电池的优选实施方式,所述电化学电池设置有三个泵,以用于提供其中电解质的循环,例如通过阳极电解液隔室、阴极电解液隔室和隔板的电解质的循环。

[0179] 用于产生化合物的电化学电池

[0180] 根据本发明第三和第八方面的优选实施方式,所述涉及产生或消耗至少一种气体

的电化学电池是利用电催化反应来产生至少一种化合物的电化学电池。所述至少一种化合物可以是气体、液体或溶液中的固体。在电化学电池中使用电子旁路隔板来代替具有离子传导性/渗透性膜的液体电解质室的常规方法的优势在于：与具有电解质室的电池相比，减小了阳极和阴极之间的距离，由此导致电阻降低且能耗降低；以及用于气体的双重阻隔，电子旁路隔板的整合（一体化）提供了用于气体反应物与来自阳极和阴极的产物之间的阻隔。该构造可用于产生其他化合物的电化学电池，其中：反应物是气体，而产物是液体或可溶于水性电解质中的固体；和，反应物是至少一种液体或可溶于水性电解质中的固体，而产物是气体。

[0181] 根据本发明第三和第八方面的该电化学过程（其中，反应物是气体）的实例是由氢和氧化一氮产生羟胺（HA）。羟胺的工业化生产是通过氮的高氧化态的还原来进行的，例如参见US 5,554,353。通过使用合适的电池构成，可以用H₂氢化NO，并产生羟胺（或其共轭酸的羟铵），并产生副产物电流。在该情况中燃料电池反应如下：



[0183] 电池由阳极和阴极（对其分别供应氢和氧化一氮）构成，阳极和阴极通过游离的电解质液相分隔开，另一方面，US 4,321,313没有构想在阳极和阴极之间使用隔板/膜。在阳极处，氢被氧化以产生质子和电子（阳极半反应： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ）。在阴极处，一氧化氮被还原以生成羟胺（阴极半反应： $2\text{NO} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_2\text{OH}$ ）。液体电解质3M硫酸的存在对该装置中是必须的，因为硫酸具有与生成的羟胺反应从而产生羟铵硫酸盐（HAS）的额外的功能：



[0185] 羟铵硫酸盐比羟胺游离碱更稳定也更容易处理，后者相当容易发生剧烈的分解。为防止反应物和产物的交叉，阳极和阴极之间的电解质中可额外放置质子传导膜。不过，羟基铵产物是离子，离子传导膜对于防止HAS迁移到电极表面不是足够的屏障，在电极表面其会进一步反应而妨碍系统的效率。电子旁路隔板则通过与硫酸的反应而提供了捕集HA产物，并由电极表面的附近移除所得的HAS的单元。

[0186] 根据本发明第三和第八方面的该电化学过程（其中产物是气体）的实例是氯碱电解，其中，氯离子在阳极被氧化以产生氯，而水在阴极分解为氢离子和氢。在传统电池中，隔板或隔膜防止氢氧化钠和氯副产物的反应，而在根据第三和第八方面的电化学电池中，不含气体的电解质流过旁路隔板的位于两个隔板层之间的通道。该构成具有的额外优势在于，电池的电阻更低，亲水性更好，由此提高了电池效率。

[0187] 电解电池

[0188] 根据本发明第三和第八方面的优选实施方式，所述涉及产生或消耗至少一种气体的电化学电池是电解电池，优选是水电解电池，特别优选是碱性水电解电池。

[0189] 酸性水电解电池需要使用昂贵的金属催化剂，而碱性水电解能够使用非贵金属催化剂。不过，碱性水电解槽显示出较低的能量效率，这是因为生成氧的阳极的过电压较高。为了减少激活过电压，已经提出了大量的电催化剂，包括分别对于析氧电极催化剂和析氢电极催化剂最有前途的过渡金属氧化物（具有尖晶石型结构）和过渡金属合金。

[0190] 图2是现有技术的电解槽的示意图，该电解槽具有单泵（7）系统、分别与阴极电解液和阳极电解液接触的两个隔板元件和阴极电解液室与阳极电解液室之间的隔膜D，其不能防止氢扩散到阳极电解液室和氧扩散到阴极电解液室。存在有完全脱气的阴极电解液

(1)和阳极电解液(6)的循环。

[0191] 图3是现有技术的电解槽的示意图,该电解槽具有双泵(12,13)系统,其具有分别与阴极电解液和阳极电解液接触的两个隔板元件,其中一个泵泵送部分脱气的电解质10进入到阴极电解液中,另一个泵则泵送部分脱气的电解质11进入到阳极电解液中,而且阴极电解液室与阳极电解液室之间存在隔膜D,其不能防止氢扩散到阳极电解液室和氧扩散到阴极电解液室。在阴极电解液室和阳极电解液室中存在部分脱气的电解质(10,11)的循环。

[0192] 图4是具有三个电解质循环回路,16(第一个)、17(第二个)和18(第三个)的电化学电池的示意图,其中,各自具有电解质循环的阳极和阴极通过根据本发明的电子旁路隔板而隔开,其中,电解质通过两个隔板元件S1和S2之间的电解质通道而循环。

[0193] 如果该第三电解质回路18以高于阳极电解液回路和阴极电解液回路的压力操作,则其能够使隔板元件的孔由流经它们的独立的电解质流(第三回路)连续润湿,这对于所有情况(即,在低电流密度下和高电流密度下)中的良好功能都是必不可少的。此外,该独立的电解质流不含有任何溶解的气体,并进行置换,因此从而连续地除去分别在渗透到插入的通道两侧的隔板元件中的阳极电解液回路和阴极电解液回路中产生的气体。另外,该独立的电解质流连续地漂洗来自隔板的管道的腐蚀产生的沉积产物(通过对隔板进行反冲洗)。这确保了长期的低隔板阻力。因此,即使在高电流密度下,也能够预期电池电压保持在较低水平。这也适用于高功率电解槽中的较大的电极面积。第三电解质回路18的另一个优点在于,有利于阳极电解液和阴极电解液中的电解质浓度的均衡,因为它们刚刚离开气体隔板之后并在即将进入第三(阻隔)室之前进行了混合,从而因电解质电导率最高而导致电池电压稍有降低。

[0194] 具体而言,在高压电解槽的情况中,相对于传统隔板的电子旁路隔板的另一个优点是产生优异的气体品质(氢和氧)的可能性,这是因为由第三电解质回路导致的对流极大地限制了气体向其他隔室中的扩散。这一改进对于在较宽的电流密度范围(在30巴操作的市售电解槽中,电流密度低于 $3\text{kA}/\text{m}^2$ 时会损害氢的纯度)内操作的高压电解槽是特别必要的。此外,氧气中氢气的污染百分比将会逼近爆炸下限(LEL)。在更高的电解槽压力下,气体在水性氢氧化钾(碱液)中的溶解度增大,气体的混合将会逼近LEL。因此,在较宽的操作范围内于150巴操作电解槽时,必须解决气体纯度的问题。本发明的第一和第六方面提供了对该问题的解决方案。通过使用中部的电解质流并按照使电解质由中部经隔膜向阳极室和阴极室输送的方式施加压差,气体通过电解质的扩散可忽略不计。

[0195] 图5是具有电子旁路隔板19和单电解质泵7的电解槽的示意图,将根据本发明的电子旁路通道19与分别接触阴极电解液和阳极电解液的两个隔板元件S1和S2结合在一起,其中,电解质通过单泵7来泵送,通过基本上中空的旁路通道并通过隔板元件S1和S2,然后通过氢隔板HS和氧隔板OS,以分别提供完全脱气的阴极电解液和阳极电解液,其在过滤(8)之后再返回以除去诸如腐蚀产物或催化剂颗粒等颗粒物,之后再次通过基本上中空的旁路通道泵送。

[0196] 图6是具有电子旁路通道19和两个电解质泵P1和P2的电解槽的示意图,将根据本发明的电子旁路通道19与分别接触阴极电解液和阳极电解液的两个隔板元件S1和S2结合在一起,其中,电解质通过一个泵P1来泵送,以通过基本上中空的旁路通道并通过隔板元件S1和S2,然后通过氢隔板HS和氧隔板OS,以分别提供完全脱气的阴极电解液和阳极电解液,

其在过滤(8)之后再返回以除去诸如腐蚀产物或催化剂颗粒等颗粒物,之后再次通过基本上中空的旁路通道以及第二泵P2泵送,以将电解质泵送到阴极电解液室和阳极电解液室。

[0197] 与单个隔板元件的厚度相比本发明的隔板的厚度较大,而这不会导致欧姆电阻的显著增大,原因是两个隔板元件之间的距离保持为小于1mm,并且隔板元件的孔隙以及它们之间的空间将填充碱液。

[0198] 燃料电池

[0199] 根据本发明的第三和第八方面的另一个优选实施方式,所述电化学电池是燃料电池,优选是碱性燃料电池(AFC)。

[0200] 在燃料电池中,提供空气和氢,产生水和电力。电解质可以是强碱,例如,氢氧化钾的溶液(如AFC中),或者是酸性的(如磷酸燃料电池(PAFC)和PEMFC中)。

[0201] 在碱性燃料电池中,由于空气中的二氧化碳的毒害作用导致碱性燃料电池存在两个主要的变种:具有静态电解质的电池和具有流动电解质的电池。阿波罗宇宙飞船和航天飞机中使用的静态或固定型的电解电池通常使用以氢氧化钾饱和的石棉隔板。通过阳极蒸发来控制水的生成,由此制得可被回收以用于其它用途的纯水。这些燃料电池通常使用铂催化剂以实现最大容积效率和特定效率。流动电解质的设计则使用更加畅通的基质,其允许电解质在电极之间(平行于电极)流动,或者横向流过电极(ASK型或EloFlux燃料电池)。在平行流的电解质的设计中,生成的水保留在电解质中,旧的电解质可以与新鲜的电解质交换。与固定的电解质设计相比,在“平行流”设计的情况中,电极之间需要更大的空间以保证该流动,而这又会增大电池的电阻,降低能率输出。碱性燃料电池的其他变种包括金属氢化物燃料电池和直接硼氢化物燃料电池。碱性液体电解质通常是氢氧化钾溶液,穿过电解质的羟基离子的存在则允许形成回路,并产生电能。用于液体电解质的标准的燃料电池电极由几个基于PTFE的炭黑层构成。典型的集电器由镍构成。用于阳极的催化剂是雷尼镍。不过,贵金属用于阴极(Pt)和阳极(Pd、Pt、Ru、Rh)仍很常见,因为产生的AFC系统的个数较少。

[0202] 在电解电池中产生氢的方法

[0203] 根据本发明的第四方面,提供一种在电解电池中产生氢的方法,其中,所述碱性水电解电池包括本发明第一方面的离子渗透性增强隔板,电解质填充并流经位于所述隔板元件之间的并通过所述隔板元件的所述基本上中空的(旁路)通道。通过基本上中空的(旁路)通道的该流动冷却了所述隔板。

[0204] 根据本发明的第九方面,提供一种在电解电池中产生氢的方法,其中,所述碱性水电解电池包括本发明第六方面的离子渗透性网增强隔板,电解质填充并可选地流经位于所述隔板元件之间的(可选地整合的)基本上中空的(旁路)通道。通过基本上中空的(旁路)通道的该流动冷却了所述隔板。

[0205] 根据本发明第四和第九方面的优选的实施方式,所述电解电池是碱性水电解电池。

[0206] 根据本发明第四和第九方面的优选的实施方式,电解质通过隔板元件的流率为至少 $11/\text{h m}^2$,流率优选为至少 $151/\text{h m}^2$ 。根据本发明第四和第九方面的优选的实施方式,电解质通过隔板元件的流率为至多 $10001/\text{h m}^2$,流率优选为至多 $3001/\text{h m}^2$ 。

[0207] 根据本发明第四和第九方面的优选的实施方式,流过(可选地整合的)基本上中空的(旁路)通道的电解质的速度为至少 1cm/s ,优选为至少 10cm/s 。

[0208] 在燃料电池中产生电力的方法

[0209] 根据本发明的第五方面,提供一种用于在燃料电池中产生电力的方法,其中,所述燃料电池包括本发明第一方面的离子渗透性增强隔板,电解质填充并可选地流经位于所述隔板元件之间的(可选地整合的)基本上中空的(旁路)通道。

[0210] 根据本发明的第十方面,提供一种用于在燃料电池中产生电力的方法,其中,所述燃料电池包括本发明第六方面的离子渗透性网增强隔板,电解质填充并可选地流经位于所述隔板元件之间的(可选地整合的)基本上中空的(旁路)通道。

[0211] 根据本发明第五和第十方面的优选实施方式,所述燃料电池是碱性燃料电池。

[0212] 根据本发明第五和第十方面的优选实施方式,流过(可选地整合的)基本上中空的(旁路)通道的电解质的速度为至少1cm/s,优选为至少10cm/s。

[0213] 工业应用

[0214] 本发明的离子渗透性网增强隔板可用于涉及产生或消耗气体的电化学电池,特别是用于高压电化学电池,并且特别可用于碱性燃料电池和碱性水电解。

[0215] 实施例

[0216] 实施例中使用的织物

[0217] 比较例中使用来自NBC Inc. (Liaison Office Europe, Am Isarkanal 21, D-85464Neufinsing, Germany)的FC 0360/50PW乙烯-四氟乙烯共聚物(EFTE)织物,其为310 μ m厚的织物,网孔为360 μ m,开孔面积为50%,由150 μ m厚的单丝EFTE制成。

[0218] 在发明例中使用来自Vandenstorme Weaving (De Bruwaan, Oudenaarde, Belgium)的V C P0 471PPS织物,其为2.0mm厚的纺织织物,具有两个面(各自的厚度为300 μ m)和其间的中空通道(1.48mm厚),该纺织织物的开孔面积为50%,由单丝(100 μ m厚的PPS)制成。

[0219] 实施例中使用的隔板

[0220] 使用两种类型的隔板:单层550 μ m厚的增强Zirfon®Per1 550HP单层膜隔板,如WO 2009/147084A1中所述如下制造:将来自Udel的含有85重量%的氧化锆(ZrO₂)和15重量的聚砜(PSf)作为固体组分的涂料浇涂在FC 0360/50PW乙烯-四氟乙烯共聚物(EFTE)织物上,随后在有机非溶剂N-乙基吡咯烷酮(NEP)中进行所述涂料的相转化;和,2.0mm厚的电子旁路隔板,其由本发明的两个隔板元件夹持毗邻的非分离型基本上中空的旁路通道而构成,如下制造:用来自Udel的含有85重量%的氧化锆(ZrO₂)和15重量的聚砜(PSf)的涂料涂覆V C P0 471PPS织物的外表面,留下1.48mm高的自由的中央通道,随后在有机非溶剂N-乙基吡咯烷酮(NEP)中进行所述涂料的相转化。

[0221] 实施例中使用的电解质

[0222] 使用的两室电池具有Zirfon®Per1 550HP单层膜隔板,其电极面积为100cm²,如图10所示。图10清晰地显示出单层,四个圆点是间隔织物的被切断的细丝。在电子旁路类型隔板的情况中,使用三室电池,其中,在两片圆形结构环的内部安装电子旁路隔板,以便对电子旁路隔板的内部供应新鲜的脱气的电解质(如图11所示)。使用正排量泵来进行通过电子旁路隔板的1.48mm高的内部通道的流动。

[0223] 正排量泵与离心泵或转子动力泵不同,前者在理论上在给定速度(RPM)下产生相同的流动,与排出压力无关。因此,正排量泵是“恒定流率机”。不过,由于随压力增大内部的泄露会稍有增多,因此不能实现真正恒定的流率。

[0224] 正排量泵不应当紧靠在泵的排出侧的关闭的阀操作,因为其不具有离心泵那样的切断头。紧靠着关闭的排出阀操作的正排量泵将会连续地形成流动,排出管线中的压力将会增大,直至管线爆裂或者泵严重损坏或二者均发生为止。

[0225] 试验

[0226] 在温度为75℃~85℃之间进行试验,在试验过程中,电流密度在1kA/m² (0.1A/cm²) ~10kA/m² (1A/cm²) 之间变化,压力在30巴~250巴之间改变。

[0227] 在分别具有Zirfon®Perl 550HTP隔板和电子旁路隔板的两室电池和三室电池中进行两种类型的试验。第一种类型的试验旨在评估三室电池构造中的电子旁路隔板用于拓宽电解槽的操作范围的能力,第二种类型的试验则用于了解气体的纯度是否由其得到改进。

[0228] 旨在评估用于拓宽电解槽的操作范围的能力的试验

[0229] 在改变电流密度的同时于85℃的固定温度和30巴的固定压力下进行这些试验,使用6M的KOH作为电解质。

[0230] Zirfon Perl 550HTP隔板的结果总结在表1中,电子旁路隔板的结果总结在表2中。表1示出,在两室电池中使用普通的Zirfon Perl 550HTP隔板时,发现电流密度低于2kA/m²时氧中的氢浓度较高,而电流密度为2kA/m²以上时该浓度减少至约0.5体积%。表2示出,在三室电池中使用电子旁路隔板时,电解质通过隔板的内部通道的流率为75L/hm²,在电流密度达到至少10kA/m²时可以制备高品质的氧和氢,其他气体杂质均少于0.05体积%。不过,如果电解质通过隔板的内部通道的流率降至较低的值,其他气体的浓度会增大,表明气体品质降低。根据流率,可以按照需要控制气体的品质。

[0231] 表1

[0232]

试验编号	工作条件			正常操作		
	温度 [°C]	电流密度 [kA/m ²]	压力 [巴]	电解质流率 [L/hm ²]	氧中的 H ₂ [体积%]	氢中的 O ₂ [体积%]
1	85	1	30	0	1.2	0.3
2	85	2	30	0	0.6	0.17
3	85	3	30	0	0.45	0.11
4	85	4	30	0	0.41	0.1
5	85	5	30	0	0.41	0.11
6	85	6	30	0	0.42	0.12
7	85	7	30	0	0.44	0.13
8	85	8	30	0	0.48	0.15
9	85	9	30	0	0.55	0.16
10	85	10	30	0	0.58	0.18

[0233] 表2

[0234]

试验编号	工作条件			采用电子旁路隔板的操作		
	温度 [°C]	电流密度 [kA/m ²]	压力 [巴]	电解质流率 [L/hm ²]	氧中的 H ₂ [体积%]	氢中的 O ₂ [体积%]
11	85	1	30	75	<0.05	<0.05
12	85	2	30	75	<0.05	<0.05
13	85	3	30	75	<0.05	<0.05
14	85	4	30	75	<0.05	<0.05
15	85	5	30	75	<0.05	<0.05
16	85	6	30	75	<0.05	<0.05
17	85	7	30	75	<0.05	<0.05
18	85	8	30	75	<0.05	<0.05
19	85	9	30	75	<0.05	<0.05
20	85	10	30	75	<0.05	<0.05

[0235] 旨在评估在极高压力下改进气体品质的能力的试验

[0236] 在75°C的固定温度和4kA/m²的固定电流密度下同时改变压力的情况下进行这些试验。Zirfon Perl 550HTP隔板的结果总结在表3中,电子旁路隔板的结果总结在表4中。表3显示,在两室电池中使用普通的Zirfon Perl 550HTP隔板时,当压力高于50巴时氧中的氢浓度急剧增大,并在压力达到250巴时该值达到极为不安全的浓度3.5体积%。表4显示,在三室电池构造中使用电子旁路隔板时,250巴的压力结合电解质通过隔板中的内部通道的流率为200L/hm²,可以获得高品质的氧和氢,其他气体的杂质水平平均低于0.05体积%。不过,当电解质通过内部通道的流率降至75L/hm²时,氢中的氧浓度升至1.45体积%。另外,发现在较低的压力下,为了获得可以接受的气体品质必须使电解质通过内部通道的流率降低。

[0237] 表3

[0238]

	工作条件			正常操作		
	温度 [°C]	电流密度 [kA/m ²]	压力 [巴]	电解质流率 [L/hm ²]	氧中的 H ₂ [体积%]	氢中的 O ₂ [体积%]
	75	4	50	0	0.45	0.12
	75	4	100	0	1.5	0.15
	75	4	175	0	2	0.4
	75	4	250	0	3.5	1.5

[0239] 表4

[0240]

	工作条件			采用电子旁路隔板的操作		
	温度 [°C]	电流密度 [kA/m ²]	压力 [巴]	电解质流率 [L/hm ²]	氧中的 H ₂ [体积%]	氢中的 O ₂ [体积%]
	75	4	50	75	<0.05	<0.05
	75	4	50	200	<0.05	<0.05
	75	4	100	75	0.8	<0.05
	75	4	100	200	<0.05	<0.05
	75	4	175	75	1.05	0.11
	75	4	175	200	<0.05	<0.05
	75	4	250	75	1.45	0.15
	75	4	250	200	<0.05	<0.05

[0241] 这些试验证明了本发明的隔板构造在部分抑制或完全抑制阴极处生成的气体与

阳极处生成的气体的交叉污染时的效力。

- [0242] 附图中所用标记的索引
- [0243] 1=完全脱气的阴极电解质
- [0244] 2=阴极端板
- [0245] 3=多孔前电极
- [0246] 4=多孔前电极
- [0247] 5=阳极端板
- [0248] 6=完全脱气的阳极电解液
- [0249] 7=电解质循环泵
- [0250] 8=电解质过滤器
- [0251] 9=水进料泵
- [0252] 10=部分脱气的阴极电解液
- [0253] 11=部分脱气的阳极电解液
- [0254] 12=阳极电解液循环泵
- [0255] 13=阴极电解液循环泵
- [0256] 14=双极板上的多孔前电极(阳极侧)
- [0257] 15=双极板上的多孔前电极(阴极侧)
- [0258] 16=第一电解质循环回路(阳极侧)
- [0259] 17=第二电解质循环回路(阴极侧)
- [0260] 18=第三电解质循环回路(来自隔板的内部)
- [0261] 19=电子旁路隔板
- [0262] A=阳极
- [0263] B=阴极
- [0264] C=盐水流动控制阀
- [0265] D=隔膜
- [0266] HS=氢隔板
- [0267] CI-S=氯隔板
- [0268] MP=阴极电解液与阳极电解液的混合点
- [0269] OS=氧隔板
- [0270] P1=电解质循环泵1
- [0271] P2=电解质循环泵2
- [0272] P3=饱和盐水给料泵
- [0273] S1=隔板元件1
- [0274] S2=隔板元件2

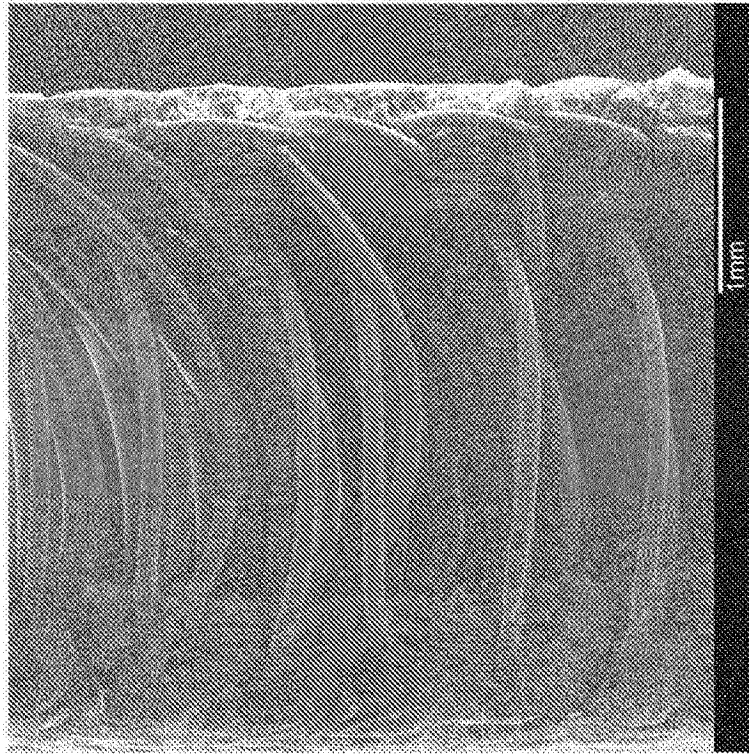


图1

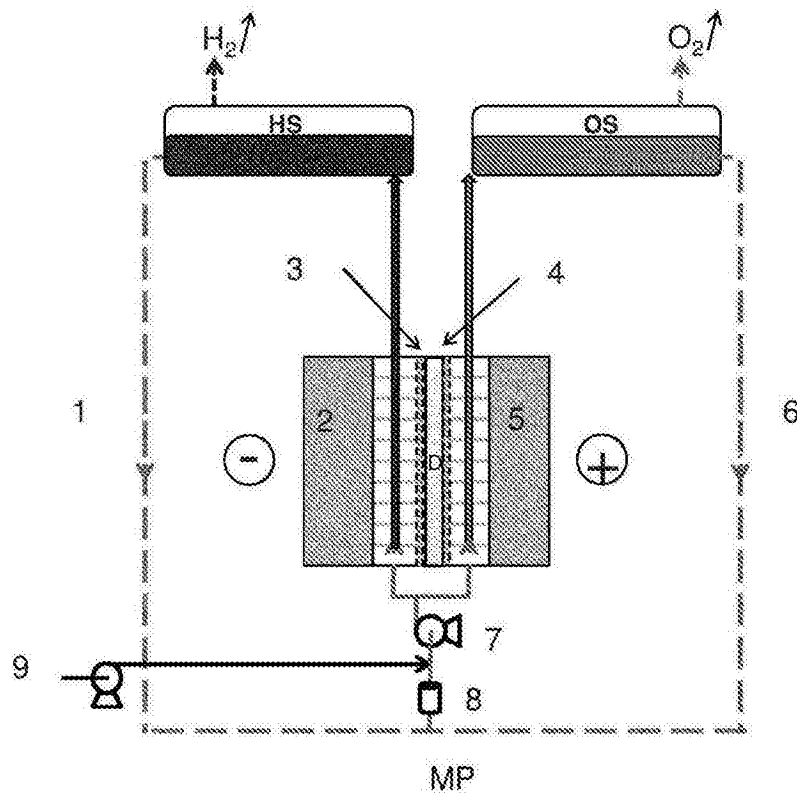


图2

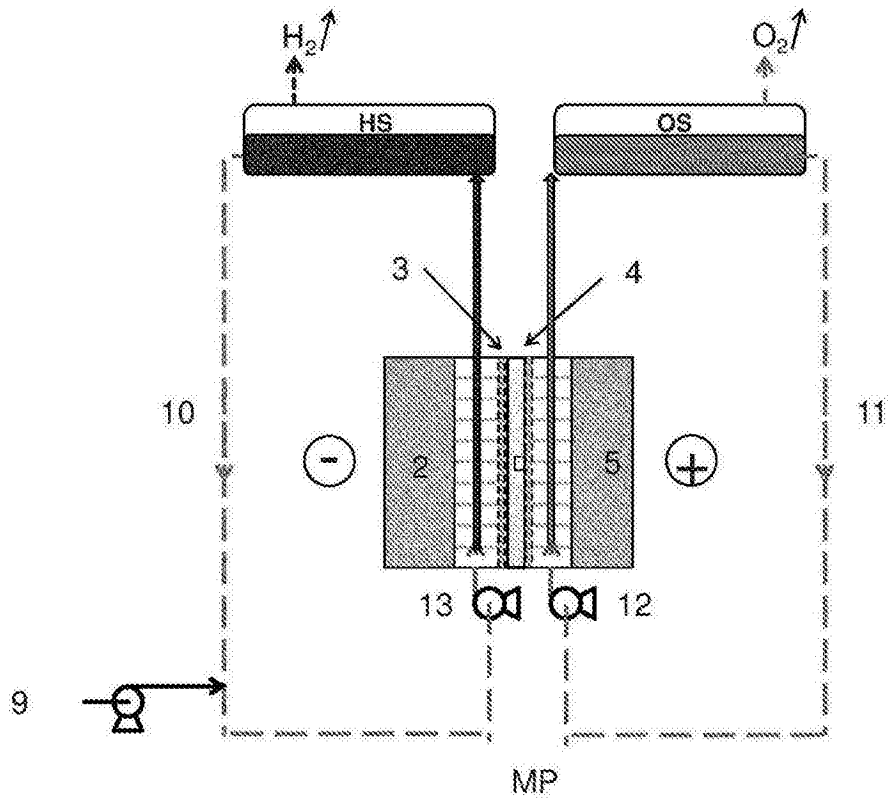


图3

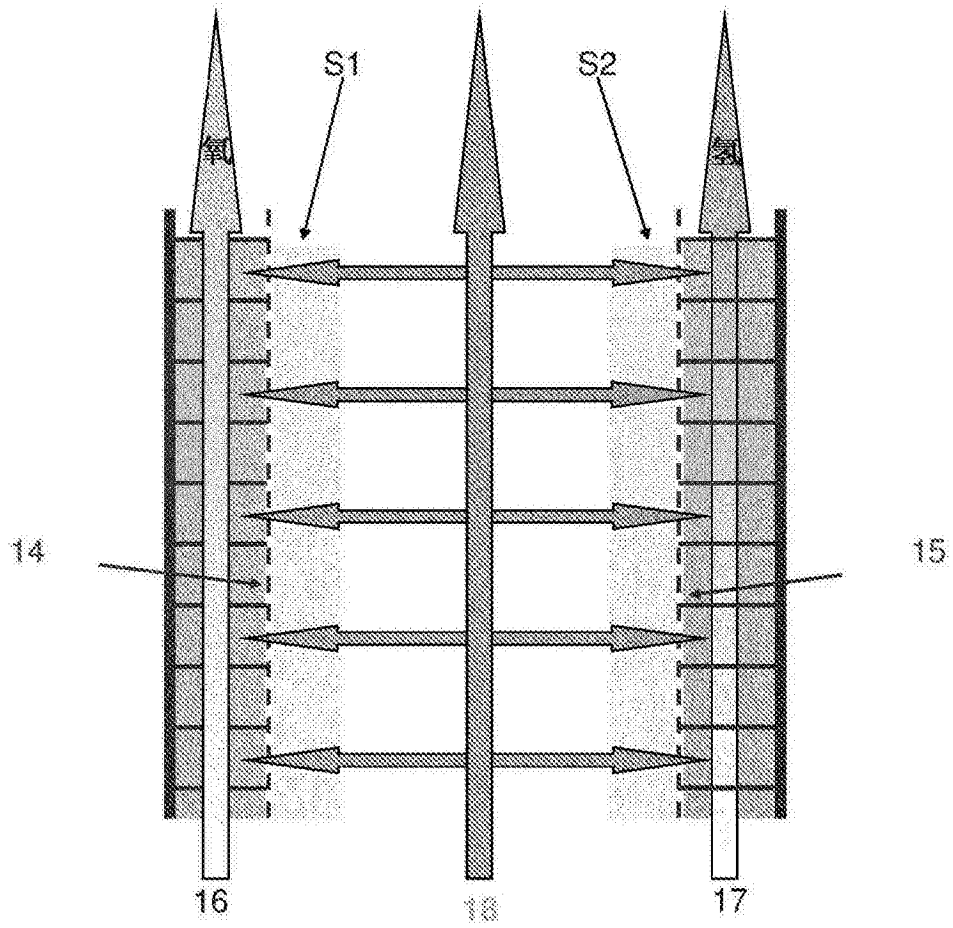


图4

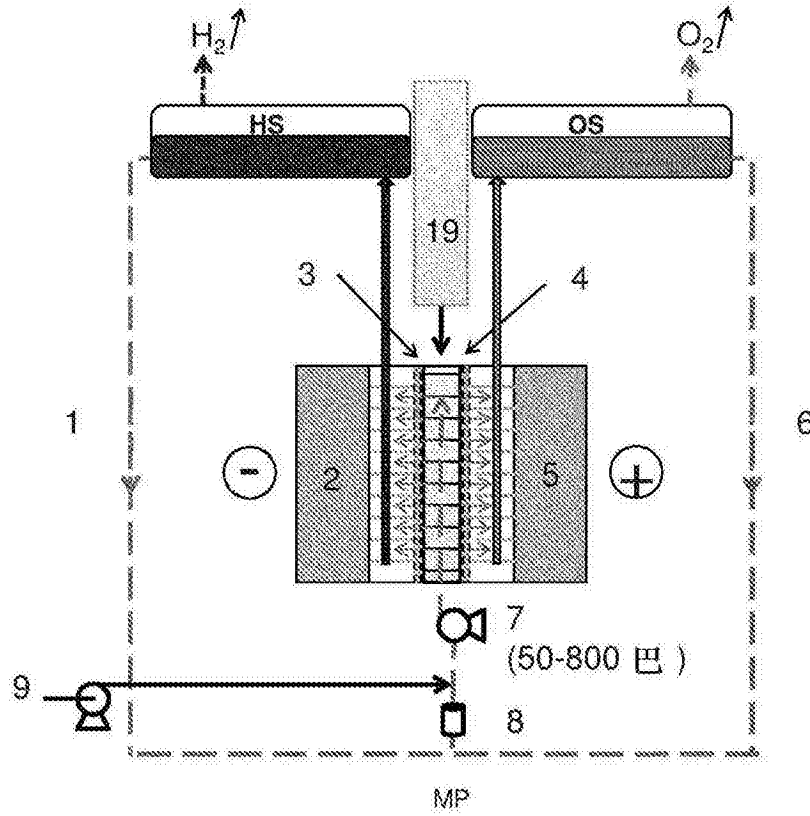


图5

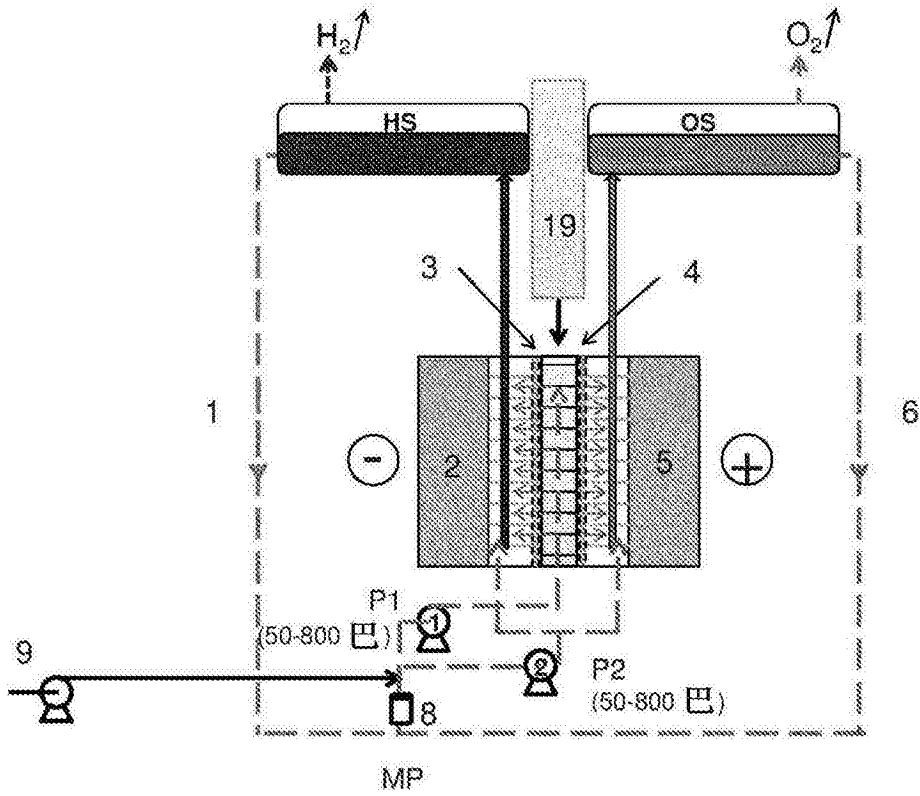


图6

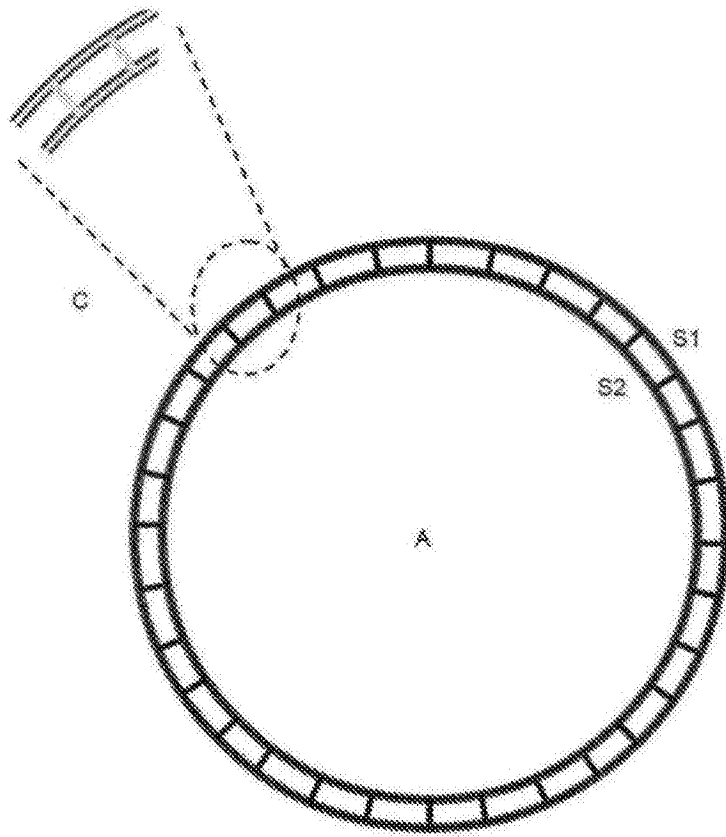


图7

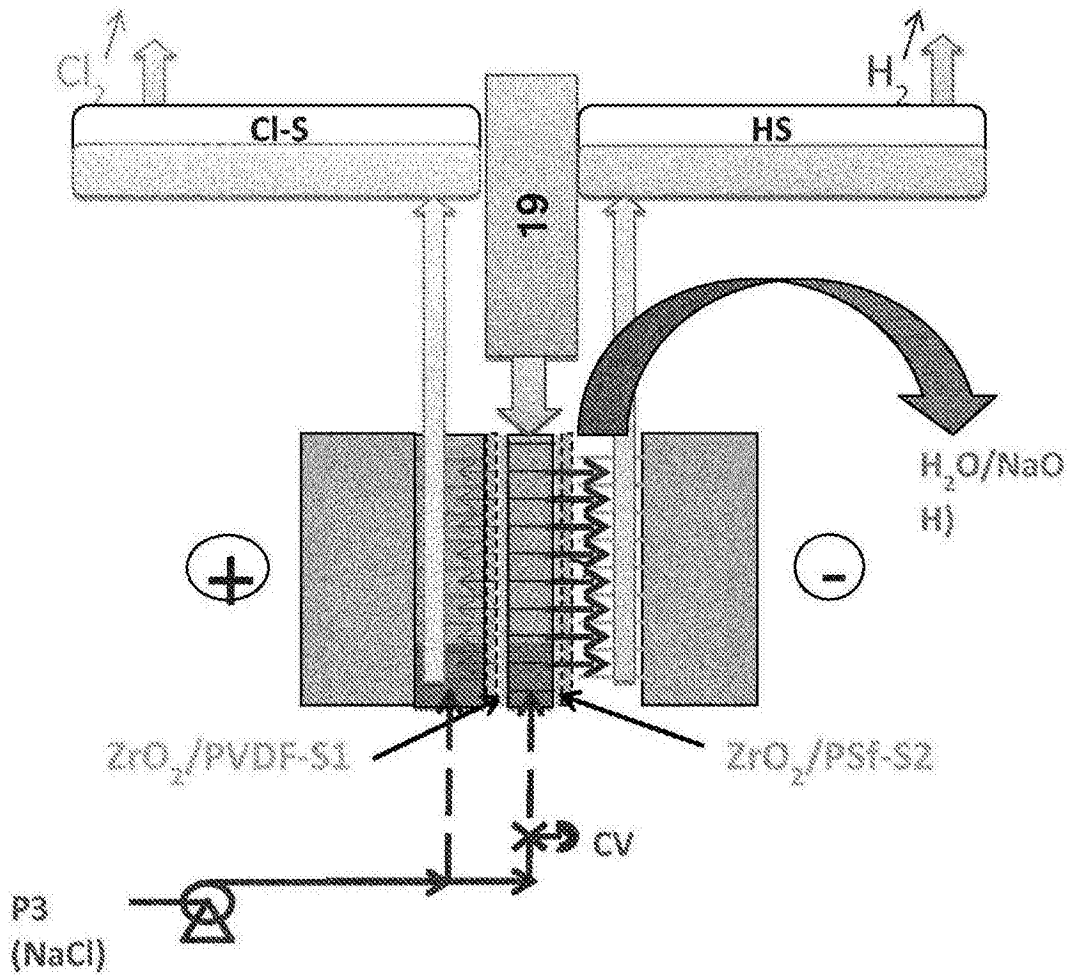


图8

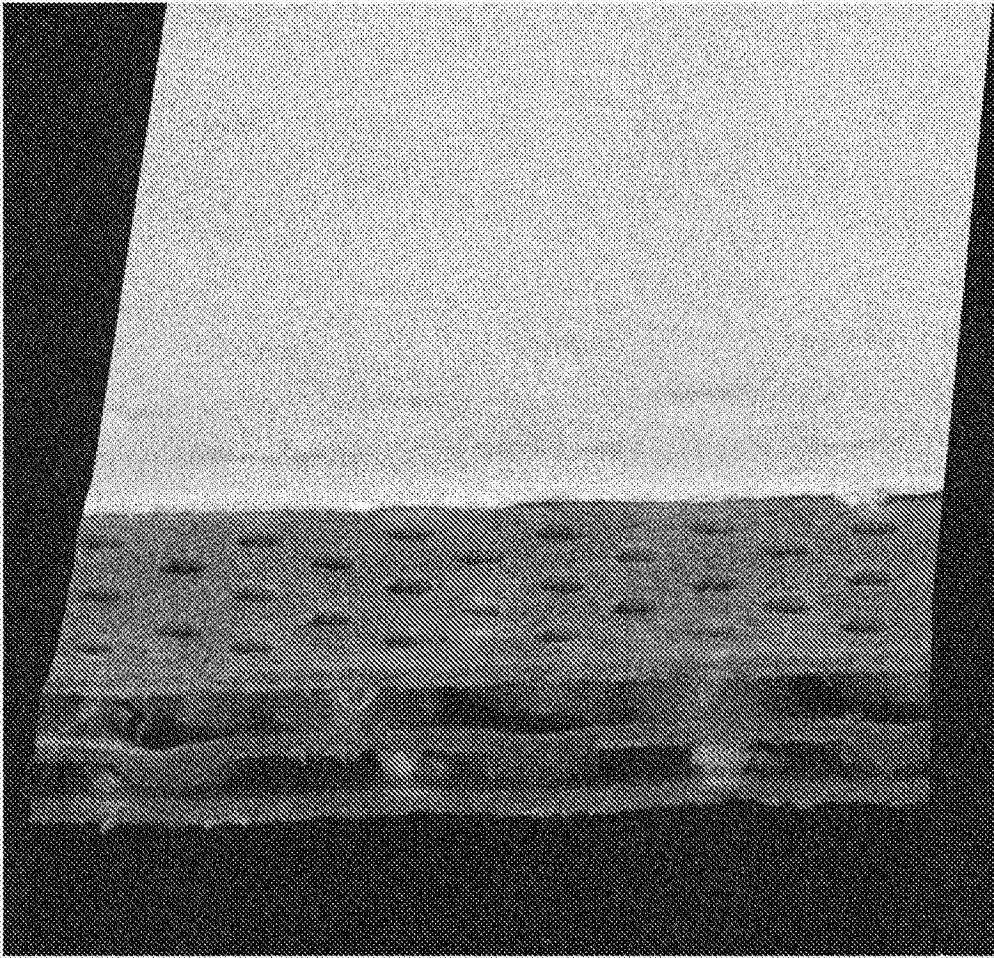


图9

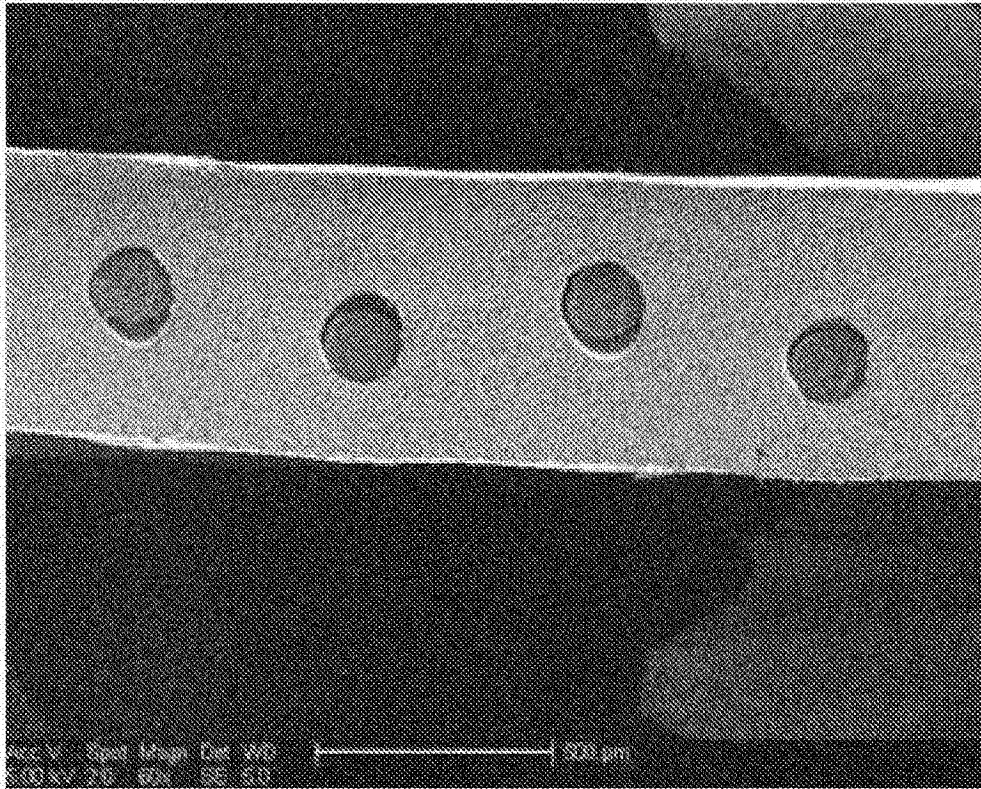


图10

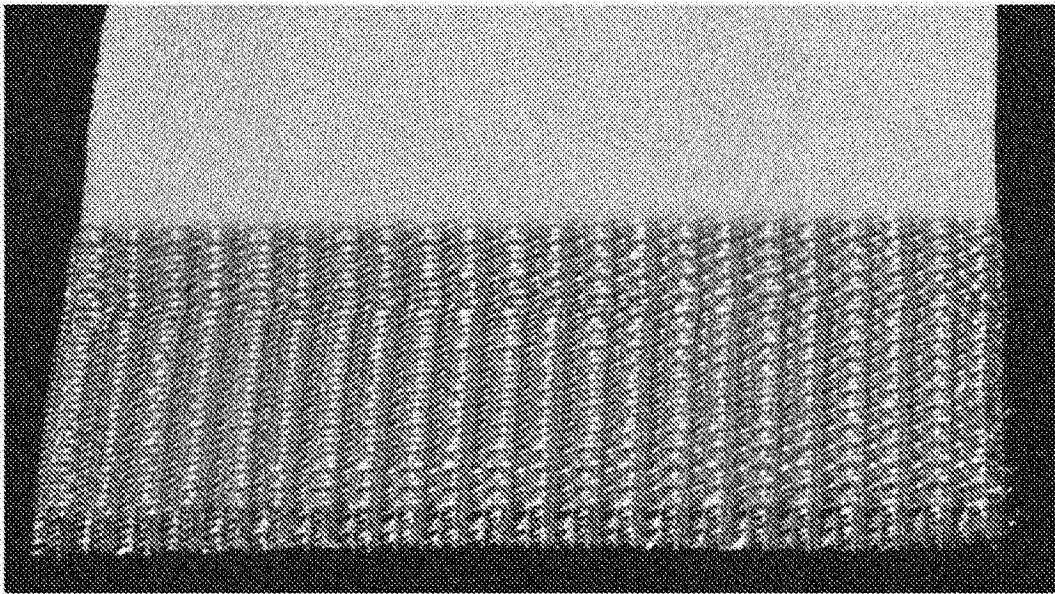


图11