



- (21)申請案號：097149825 (22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 19 日
- (51)Int. Cl. : C25B1/00 (2006.01) C25B9/08 (2006.01)
C01G28/00 (2006.01)
- (30)優先權：2007/12/20 美國 11/961,396
- (71)申請人：氣體產品及化學品股份公司(美國) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (US)
美國
- (72)發明人：馬查多 雷那多 馬利歐 MACHADO, REINALDO MARIO (US)；濟魯基斯 亞瑟奈索斯 喬治歐斯 TSIRUKIS, ATHANASIOS GEORGIOS (US)；哈特茲 克里斯多夫 L HARTZ, CHRISTOPHER L. (US)；李休特斯 詹姆士 羅伯特 LEENHOUTS, JAMES ROBERT (US)；舒季 威廉 F SCHULZE, WILLIAM F. (US)
- (74)代理人：陳展俊；林聖富
- (56)參考文獻：
- | | |
|------------|------------|
| US 3755128 | US 4178224 |
| US 4374014 | US 6080297 |
- 審查人員：葉猷全
- 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：10 共 47 頁

(54)名稱

分隔的電化學電池及低成本高純度氫化物氣體生產方法

DIVIDED ELECTROCHEMICAL CELL AND LOW COST HIGH PURITY HYDRIDE GAS PRODUCTION PROCESS

(57)摘要

本發明為在分隔的電化學電池中連續產生實質上不含氧氣的金屬 M_1 的氫化物氣體的裝置和方法。可使用不可滲透間壁或不可滲透間壁與多孔隔膜的組合分隔電化學電池。分隔的電化學電池具有陽極室和陰極室，其中陰極室具有包含金屬 M_1 的陰極，陽極室具有能產生氧氣的陽極，電解質水溶液包含金屬氫氧化物 M_2 OH，並部分充充分隔的電化學電池。通過獨立的出口除去在陰極室中產生的氫化物氣體和在陽極室中產生的氧氣。

This invention is an apparatus and a method for continuously generating a hydride gas of metal M_1 which is substantially free of oxygen in a divided electrochemical cell. An impermeable partition or a combination of an impermeable partition and a porous diaphragm can be used to divide the electrochemical cell. The divided electrochemical cell has an anode chamber and a cathode chamber, wherein the cathode chamber has a cathode comprising metal M_1 , the anode chamber has an anode capable of generating oxygen, an aqueous electrolyte solution comprising a metal hydroxide M_2 OH partially filling the divided electrochemical cell. Hydride gas generated in the cathode chamber and oxygen generated in the anode chamber are removed through independent outlets.

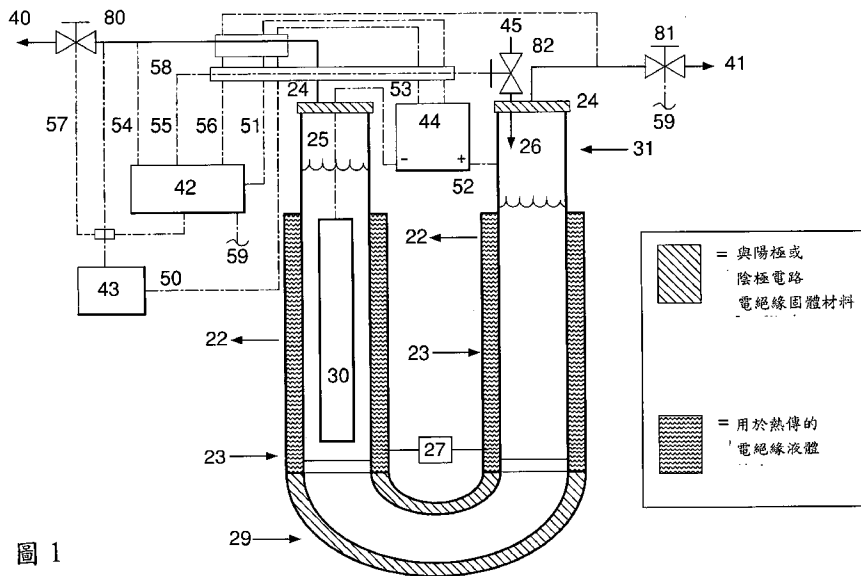


圖 1

- 22 . . . 分隔的電化學電池夾套的冷卻流體出口
- 23 . . . 分隔的電化學電池夾套的冷卻流體入口
- 24 . . . 具有陽極和陰極氣體開孔的實心蓋，它與陽極和陰極電路電絕緣
- 25 . . . 陰極室
- 26 . . . 陽極室
- 27 . . . 熱傳夾套(不導電流體)
- 29 . . . 連接陽極室和陰極室並與陽極室和陰極室電絕緣的底部液體管道
- 30 . . . 矽電極，實心棒或顆粒材料的固定床
- 31 . . . 還用作陽極的分隔的電化學電池外殼，典型構造為鎳
- 40 . . . 陰極室的陰極氣體出口
- 41 . . . 陽極室的陽極氣體出口
- 42 . . . 壓差轉換器/控制器
- 43 . . . 高壓轉換器/開關
- 44 . . . 電源
- 45 . . . 供入水口
- 50 . . . 電源高壓報警信號
- 51 . . . 電源壓差控制信號
- 52 . . . 陽極電力連接

- 53 . . . 陰極電力連接
- 54 . . . 高壓輸入
- 55 . . . 陰極室的壓差輸入
- 56 . . . 陽極室的壓差輸入
- 57 . . . 陰極氣體控制閥的控制信號
- 58 . . . 水控制閥的控制信號
- 59 . . . 陽極氣體控制閥的控制信號
- 80 . . . 陰極氣體控制/計量閥
- 82 . . . 水控制/計量閥

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97149825

※申請日：97.12.19

※IPC 分類：(5B 1/00 (2006.01)
(5B 9/08 (2006.01)
(01G 28/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

分隔的電化學電池及低成本高純度氫化物氣體生產方法

Divided Electrochemical Cell and Low Cost High Purity Hydride Gas

Production Process

二、中文發明摘要：

本發明為在分隔的電化學電池中連續產生實質上不含氧氣的金屬 M_1 的氫化物氣體的裝置和方法。可使用不可滲透間壁或不可滲透間壁與多孔隔膜的組合分隔電化學電池。分隔的電化學電池具有陽極室和陰極室，其中陰極室具有包含金屬 M_1 的陰極，陽極室具有能產生氧氣的陽極，電解質水溶液包含金屬氫氧化物 M_2OH ，並部分填充分隔的電化學電池。通過獨立的出口除去在陰極室中產生的氫化物氣體和在陽極室中產生的氧氣。

三、英文發明摘要：

This invention is an apparatus and a method for continuously generating a hydride gas of metal M_1 which is substantially free of oxygen in a divided electrochemical cell. An impermeable partition or a combination of an impermeable partition and a porous diaphragm can be used to divide the electrochemical cell. The divided electrochemical cell has an anode chamber and a cathode chamber, wherein the cathode chamber has a cathode comprising

metal M_1 , the anode chamber has an anode capable of generating oxygen, an aqueous electrolyte solution comprising a metal hydroxide M_2OH partially filling the divided electrochemical cell. Hydride gas generated in the cathode chamber and oxygen generated in the anode chamber are removed through independent outlets.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

22=分隔的電化學電池夾套的冷卻流體出口

23=分隔的電化學電池夾套的冷卻流體入口

24=具有陽極和陰極氣體開孔的實心蓋，它與陽極和陰極電路電絕緣

25=陰極室

26=陽極室

27=熱傳夾套（不導電流體）

29=連接陽極室和陰極室並與陽極室和陰極室電絕緣的底部液體管道

30=砷電極，實心棒或顆粒材料的固定床

31=還用作陽極的分隔的電化學電池外殼，典型構造為鎳

40=陰極室的陰極氣體出口

41=陽極室的陽極氣體出口

42=壓差轉換器/控制器

43=高壓轉換器/開關

44=電源

45=供入水口

50=電源高壓報警信號

51=電源壓差控制信號

52=陽極電力連接

- 53=陰極電力連接
- 54=高壓輸入
- 55=陰極室的壓差輸入
- 56=陽極室的壓差輸入
- 57=陰極氣體控制閥的控制信號
- 58=水控制閥的控制信號
- 59=陽極氣體控制閥的控制信號
- 80=陰極氣體控制/計量閥
- 82=水控制/計量閥

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明屬於電化學方法和裝置領域。更具體地，本發明涉及第 IV 和 V 族揮發性氫化物的分隔的電化學電池合成和生產，同時對應產生氧氣，和進行該合成的反應器。該合成及反應器被設計成更有效地產生實質上不含氧氣的高純度氫化物。

先前技術

半導體製造和摻雜要求高純度氣體。通常這些氣體危險有毒。商業壓縮集氣筒在幾千磅/平方英寸壓力下儲存氣體並包含 1 到 10 磅氣體。因此，這些材料的集中生產、運輸和存放對與它們在一起工作的人們存在危害。

為了避免這些危害，已開發了一種裝置只在需要這些危險氣體的時候產生它們；如在半導體製造廠中的化學氣相沉積反應器處。例如，W. M. Ayers 在美國專利 5158656 和 6080297 中描述了供應適當壓力的揮發性氫化物用於引入到化學氣相沉積反應器內的電化學裝置和方法。這類方法通過在非分隔的電化學電池中使用犧牲陽極（即腐蝕成氧化物的電極）和氫氧化物基電解質由相應的金屬陰極產生金屬氫化物氣體和氫氣。但是，由於犧牲陽極金屬如鉬和鎢的高成本，這類方法對於大規模生產在經濟上沒有吸引力。

Porter 在美國專利 4178224 中公開了一種合成肫氣的電

化學方法，其在具有氧氣析出陽極的酸性電解質中利用溶解的砷鹽。但是，對於這種方法，砷濃度限制到小於 25%。Porter 方法的另一限制在於需要在電化學電池分開的陽極和陰極區平衡壓力和液位。這需要惰性氣體供應到電化學過程中。

Bouard 在美國專利 5425857 中公開了一種利用包含砷鹽的電解質和酸的電化學方法，其在分開式電化學電池中運行，在陰極室中產生砷和氫氣，在陽極室中產生氧氣。該方法因需要使用輔助氣體分離槽和多個泵而有負擔。另外，需要同時計量和添加酸和砷鹽兩者來維持過程。

美國專利 5427659 和 5474659 公開了用電解質水溶液在避免氧氣形成的條件下電化學產生氫化物氣體。氫化物產量遠遠低於所需要的。

因此，儘管不斷努力提供用於生產和輸送氫化物氣體的有效裝置，本領域中仍然需要提高被輸送氫化物氣體的品質和數量，尤其是實質上不含氧氣產物流的氫化物的品質和數量。

發明內容

本發明的第一種實施方案包括用於產生金屬 M_1 的氫化物氣體的裝置，該裝置包括：

分隔的電化學電池，其包括：

(a) 管狀外殼，其中管狀外殼的至少一部分包含金屬 M_2 ；

(b) 電絕緣體底部；

(c) 包括陰極氣體出口、陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋；

(d) 將分隔的電化學電池分隔成陰極室和陽極室的分隔器，其中所述分隔器與陽極和陰極電路電絕緣；

(e) 包括陰極和陰極氣體出口的陰極室，其中所述陰極選自金屬 M_1 的實心棒和金屬 M_1 顆粒的固定床；

(f) 包括陽極、陽極氣體出口和入水口的陽極室，其中所述陽極為所述包含金屬 M_2 的至少部分管狀外殼；

部分填充陰極室和陽極室的包含金屬氫氧化物 M_3OH 的電解質水溶液；

與陰極氣體出口相連的第一控制閥；

與陽極氣體出口相連的第二控制閥；和

與入水口相連的第三控制閥；

其中陰極和陽極被至少部分浸沒在電解質水溶液中。

本發明的另一種實施方案包括在分隔的電化學電池中產生金屬 M_1 的氫化物氣體的方法，其中所述分隔的電化學電池包括 (a) 管狀外殼，其中管狀外殼至少部分包含金屬 M_2 ；(b) 電絕緣體底部；(c) 包括陰極氣體出口、陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋；(d) 將分隔的電化學電池分隔成陰極室和陽極室的分隔器，其中分隔器與陽極和陰極電路電絕緣；(e) 包括陰極和陰極氣體出口的陰極室，其中陰極選自金屬 M_1 的實心棒和金屬 M_1 顆粒的固定床；和 (f) 包括陽極、陽極氣體出口和入水口的陽極室，其中

陽極為所述包含金屬 M_2 的至少部分管狀外殼；所述方法包括步驟：

在陰極室和陽極室中提供包含金屬氫氧化物 M_3OH 的電解質液體水溶液；其中陰極和陽極被至少部分浸沒在電解質水溶液中；

供應電力到分隔的電化學電池；

通過使用連接到陰極氣體出口和陽極氣體出口的控制閥控制壓差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 為陰極室中的壓力，以及 P_a 為陽極室中的壓力；

使壓差 ΔP 增加；

通過陰極氣體出口釋放在陰極室中作為氫化物氣體產生的氣體；

通過陽極氣體出口釋放在陽極室中產生的氣體；並關閉控制閥。

本發明的又一種實施方案包括產生砷金屬的氫化物氣體的裝置，該裝置包括：

分隔的電化學電池，其包括：

(a) 管狀外殼，其中管狀外殼的至少一部分包含金屬鎳；

(b) 電絕緣體底部；

(c) 包括陰極氣體出口、陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋；

(d) 將分隔的電化學電池分隔成陰極室和陽極室的分隔器，其中分隔器與陽極和陰極電路電絕緣；

(e) 包括陰極和陰極氣體出口的陰極室，其中陰極選自 As 的實心棒和金屬 As 顆粒的固定床；

(f) 包括陽極、陽極氣體出口和入水口的陽極室，其中陽極為所述包含金屬鎳的至少部分管狀外殼；

部分填充陰極室和陽極室的包含金屬氫氧化物 M_3OH 的電解質水溶液；

與陰極氣體出口相連的第一控制閥；

與陽極氣體出口相連的第二控制閥；

與入水口相連的第三控制閥；和

其中陰極和陽極被至少部分浸沒在電解質水溶液中。

本發明的又一種實施方案包括在分隔的電化學電池中產生砷金屬的氫化物氣體的方法，其中分隔的電化學電池包括 (a) 管狀外殼，其中管狀外殼的至少一部分包含金屬鎳；(b) 電絕緣體底部；(c) 包括陰極氣體出口、陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋；(d) 將分隔的電化學電池分隔成陰極室和陽極室的分隔器，其中分隔器與陽極和陰極電路電絕緣；(e) 包括陰極和陰極氣體出口的陰極室，其中陰極選自 As 的實心棒和金屬 As 顆粒的固定床；和 (f) 包括陽極、陽極氣體出口和入水口的陽極室，其中陽極為所述包含金屬鎳的至少部分管狀外殼；該方法包括步驟：

在陰極室和陽極室中提供包含金屬氫氧化物 M_3OH 的電解質液體水溶液；其中陰極和陽極被至少部分浸沒在電解質水溶液中；

供應電力到分隔的電化學電池；

通過使用連接到陰極氣體出口和陽極氣體出口的控制閥控制壓差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 為陰極室中的壓力，以及 P_a 為陽極室中的壓力；

使壓差 ΔP 增加；

通過陰極氣體出口釋放在陰極室中作為氫化物氣體產生的氣體；

通過陽極氣體出口釋放在陽極室中產生的氣體；並關閉控制閥。

本發明的又一種實施方案包括產生砷金屬的氫化物氣體的裝置，該裝置包括：

分隔的電化學電池，其包括：

(a) 至少部分包含金屬 M_2 的 U 形管狀外殼；

其中

U 形管狀外殼的一側形成陰極室；

U 形管狀外殼的另一側形成陽極室；和

U 形管狀外殼的底部部分包括連接陰極室和陽極室同時防止陰極氣體與陽極氣體混合的電絕緣體；

(b) 陰極室包括陰極和包含陰極氣體出口的电絕緣體頂蓋，其中陰極選自金屬 M_1 的實心棒和金屬 M_1 顆粒的固定床；

(c) 陽極室包括陽極和包括陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋，所述陽極為包含金屬 M_2 的 U 形管狀外殼的另一側；

部分填充陰極室和陽極室的包含金屬氫氧化物 M_3OH

的電解質水溶液；

與陰極氣體出口相連的第一控制閥；

與陽極氣體出口相連的第二控制閥；

與入水口相連的第三控制閥；和

其中陰極和陽極被浸沒在電解質水溶液中。

本發明的又一種實施方案包括在分隔的電化學電池中產生金屬 M_1 的氫化物氣體的方法，其中分隔的電化學電池包括 (a) 至少部分包含金屬 M_2 的 U 形管狀外殼；其中 U 形管狀外殼的一側形成陰極室；U 形管狀外殼的另一側形成陽極室；和 U 形管狀外殼的底部部分包括連接陰極室和陽極室同時防止陰極氣體與陽極氣體混合的電絕緣體；(b) 陰極室包括陰極和包括陰極氣體出口的電絕緣體頂蓋，其中陰極選自金屬 M_1 的實心棒和金屬 M_1 顆粒的固定床；(c) 陽極室包括陽極和包括陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋，所述陽極為包含金屬 M_2 的 U 形管狀外殼的另一側；該方法包括步驟：

在陰極室和陽極室中提供包含金屬氫氧化物 M_3OH 的電解質液體水溶液；其中陰極和陽極被至少部分浸沒在電解質水溶液中；

供應電力到分隔的電化學電池；

通過使用連接到陰極氣體出口和陽極氣體出口的控制閥控制壓差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 為陰極室中的壓力，且 P_a 為陽極室中的壓力；

使壓差 ΔP 增加；

通過陰極氣體出口釋放在陰極室中作為氫化物氣體產生的氣體；

通過陽極氣體出口釋放在陽極室中產生的氣體；並關閉控制閥。

在上面實施方案中， M_1 為選自 Sb、As、Se、P、Si、Ge、Pb、Cd 和其組合中的金屬或金屬合金； M_2 為適合陽極氧氣產生的金屬或金屬合金，包括鎳、銅、不銹鋼和鋁以及它們的組合； M_3 選自鹼金屬和鹼土金屬；並且電解質水溶液中的 M_3OH 為 2wt% 到 45wt%；另外， M_3OH 選自 NaOH、KOH、LiOH、CsOH、 NH_4OH 和它們的組合。

另外，分隔的電化學電池在以下條件下操作：約 100 到約 15,000 A/m^2 的電流密度下；或恒定電壓 V 為約 2 到約 15 伏；溫度為約 15°C 到約 100°C； P_c 和 P_a 為約 50,000 到約 500,000 Pa；和 ΔP 為約 1 到約 10,000 Pa；並且水被連續或間歇加入到陽極室中。

分隔器為部分延伸到電解質水溶液中以防止陽極氣體與陰極氣體混合的實心不可滲透間壁。

或者，分隔器為實心不可滲透間壁和多孔可滲透隔膜的組合，其中多孔可滲透隔膜中的孔尺寸小於陽極室和陰極室中產生的氣泡以防止氣泡的混合；並且分隔器至少部分延伸到電解質水溶液內以防止陽極氣體與陰極氣體混合。

上面的實施方案還包括覆蓋分隔的電化學電池管狀外殼的熱傳夾套，其包括用於循環冷卻流體的入口和出口，以控制分隔的電化學電池的溫度。

實施方式

本發明公開了連續生產用在電子和太陽能電池材料製造中的實質上不含氧氣的高品質和低成本氫化物氣體的裝置和方法。

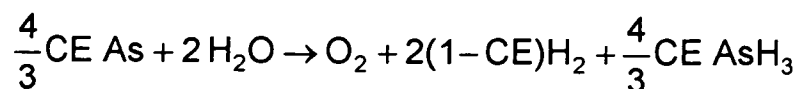
目前，氫化物氣體可在散裝高壓瓶中得到或被吸附在固體載體上。氫化物氣體極其有毒，大批儲存它們的替代方案是通過電化學產生提供氫化物氣體的原位生產。本發明考慮減少即時氫化物氣體總量到任何散裝儲存系統中要存在的數量的微小部分。另外，在使用氫化物氣體的設施中存在突發安全問題情況下，可通過關閉電流立即切斷分隔的電化學電池提供的氫化物生產。預先裝備有金屬陰極的分隔的電化學電池可被運輸（電池中沒有氫化物氣體）並存放在現場操作位置，不用擔心氫化物氣體洩漏。

另外，在目前的肅生產方法中，使砷化鋅與硫酸反應產生粗肅氣流和被砷污染的殘餘硫酸鋅固體廢物流。這種廢物流必須在特定的有害廢物填埋場中被處置。如果使用產生最少固體廢物的本發明，則可避免經濟/環境處罰。利用單獨添加補充水，電解質實質上穩定，並允許電解質被重複使用。

目前的砷化鋅生產方法產生包含硫雜質的粗氣體。它們必須被除去。本發明避免了這些雜質。但是，新方法必須以避免氧氣污染肅氣體的方式操作。

開發了由氫化物的相應金屬陰極進行氫化物的原位電

化學生產。在這些方法中，陽極為犧牲金屬，如鉬、鎳或鎢，它們昂貴並產生鹽廢物。在本發明中，只消耗水和金屬陰極，避免了昂貴的犧牲陽極。下面顯示了我們方法中的總化學過程，其中 $CE(0-1)$ 為電化學過程的庫倫效率。我們方法的典型值為 $CE=0.80-0.95$ 。



裝置包括分隔的電化學電池，其中實心砷棒用作陰極，鎳管用作陽極。電解質為任何氫氧化物水溶液，例如 20-25% 氫氧化鉀水溶液。

將電化學電池分隔成陽極室和陰極室，從而氧氣和氫氣體不會混合。氣體經由獨立的出口在它們各自室的氣相中離開。存在兩種可選方案將電化學電池分隔並阻止氣體混合。一種可選方案使用實心間壁，另一種可選方案使用實心間壁結合多孔隔膜。

任選的圓柱形分隔的電化學電池設計允許過程在高於大氣壓的壓力下有效運行，有利於除去雜質如水並供給到處理氫化物氣體的輔助設備。操作方法包括步驟：保持液位以確保金屬氫化物氣體和氧氣不會混合；從陰極室連續除去氫化物氣體和從陽極室連續除去氧氣；當水消耗時持續替換水；控制液位以確保保持液封；控制供應到分隔的電化學電池的電流以確保容器不會加壓；控制氫化物流純度使得它實質上不含氧氣。

圖 1-6 圖示了具有分開的陽極室和陰極室的分隔的電

化學電池設計的變體。

圖 1 和 2 顯示了設計有 U 形管狀外殼構造的分隔的電化學電池，其中電絕緣管道底部部分 29 連接陽極室 26 和陰極室 25。管道位置充分低使得它用於分隔在陽極室和陰極室處析出的氣體不會混合而是通過浮力上升到它們各自室的氣體“頂部空間”區域（室 26 和 25 的頂部部分）。使氣體通過氣體出口 40 和 41 離開這些“頂部空間”區域。可通過進口 45 連續或間歇加入補充水。陽極室和陰極室之間的連續液體連通是必需的，以允許室之間的離子流動，但是，應提供允許這種連通的開口使得上升的氧氣和氫氣泡不會再結合。

在圖 3-6 中，以“套管”構造形式佈置陽極室和陰極室，其中陽極室為圍繞中心管狀陰極室的環形幾何空間。具體設計受制於材料可用性或不同尺寸分隔的電化學電池的製造偏好。

圖 3 和 4 顯示了具有設計有實心間壁的“套管”結構的分隔的電化學電池：實心不可滲透間壁 20 將電化學電池分隔成陽極室 26 和陰極室 25。間壁 20 充分延伸到電解質水溶液內使得在陽極室和陰極室處析出的氣體不會混合而是通過浮力上升到它們各自室的氣體“頂部空間”區域（室 26 和 25 的頂部部分）。使氣體通過氣體出口 40 和 41 離開這些“頂部空間”區域。可通過進口 45 連續或間歇加入補充水。陽極室和陰極室之間的連續液體連通是必需的，以允許室之間的離子流動，但是，應提供允許這種連通的開

口使得上升的氧氣和氫氣泡不會再結合。

圖 5 和 6 顯示了具有設計有組合的實心間壁 20 和多孔/可滲透隔膜 21 的“套管”結構的分隔的電化學電池：組合的間壁 20 和 21 將電化學電池分隔成陽極室 26 和陰極室 25。間壁 20 延伸到電解質水溶液內它與多孔/液體可滲透隔膜 21 相鄰處。隔膜中的孔充分小到氧氣和氫氣泡不能通過隔膜。這個隔膜可延續到分隔的電化學電池的底部，從而陽極和陰極室之間的液體連通只通過隔膜中的孔進行。在陽極和陰極處析出的氣體不會混合而是通過浮力上升到它們各自室的氣體“頂部空間”區域（室 26 和 25 的頂部部分）。使氣體通過氣體出口 40 和 41 離開這些“頂部空間”區域。可通過進口 45 連續或間歇加入補充水。陽極室和陰極室（26 和 25）之間通過隔膜 21 的連續液體連通是必需的，以允許室之間的離子流動。在圖 3 中，在允許液體流動但阻止氣泡通過的“套管”設計中，實心間壁 20 部分地被多孔隔膜 21 代替。

大量用於程序控制的構造都是可能的。

1. 可設計差示轉換器/控制器 42 以在達到由陽極室和陰極室 55 和 56 的壓差輸入信號之間測量的唯一已設計壓差設定點時使用控制信號 51 關閉來自電源 44 的電流。

2. 如果由壓力輸入 54 到高壓轉換器/控制器 43 測量的總壓力超過預設計的壓力，則緊急關閉也是可以的。來自 43 的信號經過控制信號 50 到電源 44 以切斷電力。

3. 如果 55 和 56 之間的壓差超過控制設定點，則替代

的控制方案控制陰極和/或陽極控制閥 80 和 81。

通過使用經由入口 23 的傳統冷卻流體（不導電流體）源利用分隔的電化學電池周圍的夾套 27 可以實現分隔的電化學電池的溫度控制，其中冷卻流體經由出口 22 離開夾套。

對於具有“套管”結構的分隔的電化學電池（圖 3-6 中所示），當陽極 31 還為分隔的電化學電池外殼 31 的一部分時是尤其有利的。當使用鹼金屬氫氧化物電解質水溶液時，鎳是 31 的構造的可接受的材料。具有薄鎳電極的塑膠如高密度聚乙烯的複合分隔的電化學電池也是可接受的。

工作實施例

提供下面的實施例用於進一步說明本發明，但決不用於限制本發明。

實施例 1

按照圖 1 構造分隔的電化學電池，為“U 形”管構造。垂直陽極室 26 由 24.5 mm ID 鎳管組成，而垂直陰極室 25 由 24.5 mm ID 316 不銹鋼管組成。兩個室在底部通過 24.5 mm ID 鐵氟龍管連接。陰極為 99% 純度砷棒，21 mm 直徑和 486 mm 長度，重 940 g。用塑膠隔片將它定位在不銹鋼管中以確保砷棒不接觸不銹鋼外殼。陽極室和陰極室填充 250 ml 25 wt% KOH 水溶液。分隔的電化學電池沒有夾套，利用風扇實現環境外部冷卻。陽極室通大氣，使在陽極處

產生的氧氣與氫氣吹掃氣體共混。

在 3.0 安培的恒定電流下或 8700 A/m^2 的電流密度下運行分隔的電化學電池，同時分隔的電化學電池電壓在 10 和 12 伏之間波動。電流密度被定義為陽極處的總電流除以潤濕（浸在 KOH 水溶液中）的陽極幾何表面面積。用陰極室上的控制閥保持陰極室和陽極室之間的壓差在 250 和 1000 Pa 之間。超過 1000 Pa 的壓差時，陰極氣體從分隔的電化學電池釋放到氣體分析儀和收集室中，直到壓差達到 250 Pa，此時控制閥被關閉。這種效果導致分隔的電化學電池中的液位在恒定電流操作過程中振盪。氣體組份實質上由 82%-86% (mol%) 的砷組成，補充部分由 18%-14% 的氫氣組成。保持分隔的電化學電池溫度在 58°C 和 70°C 之間。

結果圖示在圖 7、8、9 和 10 中。

圖 7 顯示了 AsH_3/O_2 分隔的電化學電池的典型工作曲線。指示的為利用四極質譜 QMS 分析陽極和陰極氣體處的点。結果顯示在圖 9 和 10 中。

圖 8 顯示表現出分析器中殘餘物種類的於氫氣中的背景四極質譜。

圖 9 顯示表現出實質上純砷而只有微量氫氣的陰極氣體的四極質譜。注意，殘餘氧氣處於與圖 8 中背景相同的水準。因此，陰極室中產生的砷氣體未與陽極室中產生的氧氣混合。

由通過實心間壁分隔成陽極室和陰極室的分隔的電化學電池（如圖 1 至 6）中產生的砷實質上不含氧氣。

圖 10 顯示了表現為實質上純氧氣且用氫氣稀釋的陽極氣體的四極質譜。

實施例 2

在這個實施例中，分隔的電化學電池完全按實施例 1 中操作，但是，用 99% 純度、平均粒度為 3 mm 的砷顆粒的固定床代替砷棒。砷顆粒床 1" 高，並與不銹鋼管狀外殼電接觸。將電源負極連接到不銹鋼陰極外殼的外壁上，並電連接到砷床上。砷氣體為大約 85%，餘量由氫氣組成，並實質上不含氧氣，氧氣 < 100 ppm。

實施例 3

在這個實施例中，分隔的電化學電池完全按實施例 1 中操作，但是，收集 32 克砷樣品，通過氣相層析進行分析，結果匯總在表 1 中。氧氣水準保持在 14.1 ppm。除了氫氣和背景氫氣外，沒有觀察到關鍵性雜質，尤其是鍍烷和磷。

表 1

物種	名稱	數量
AsH ₃	胂	>90%
H ₂	氫氣	24514 ppmv
CO ₂	二氧化碳	2.32 ppmv
CO	一氧化碳	<30 ppbv
C ₂ H ₆ & CH ₄	乙烷及甲烷	20 ppbv
GeH ₄	鍺烷	<30 ppbv
N ₂	氮氣	4544 ppmv
O ₂	氧氣	14.1 ppmv
PH ₃	磷	30 ppbv
SiH ₄	矽烷	<30 ppbv
C ₂ H ₄	乙烯	<30 ppbv

實施例 4

按照圖 5 構造分隔的電化學電池。分隔的電化學電池的外壁殼 31 由鎳-200 構成，並具有 152 mm 的內徑。這形成外陽極室 26。內隔膜 21 具有 76 mm 的內徑並由平均孔尺寸為 0.100 mm 的多孔聚乙烯構造成。陰極室 25 中的砷棒 30 直徑為大約 51 mm，長 305 mm 和重 3000 g，並具有 99% 的純度。分開陽極和陰極室（26 和 25）的實心間壁 20 與分隔的電化學電池的蓋 24 成一體，並由不銹鋼製成。使用鐵氟龍墊圈使蓋 24 和間壁 20 與陽極和陰極電極電絕緣。分隔的電化學電池總高度為大約 610 mm 高，並填充有 8

公升的 25% 氫氧化鉀。

使用外部冷卻夾套 27 控制分隔的電化學電池中的溫度到 20 和 25°C 之間。施加 30 安培的恒定電流或 610 A/m² 的電流密度到分隔的電化學電池，同時使用陽極氣體閥 (81) 保持陽極室和陰極室 (26 和 25) 之間的壓差在 ±50Pa 之間。

通過質譜和氣相層析法連續監測陽極氣體的氣體組成。對肼氣進行微量氣體分析，總的氣體組成顯示在表 2 中。陰極氣體組成是穩定的，主要氣體物種為肼，在 95 和 97% 之間，餘量為氫氣。

表 2

物種	名稱	數量
AsH ₃	肼	95-97%
H ₂	氫氣	5-3%
CO ₂	二氧化碳	<10 ppbv
CO	一氧化碳	<10 ppbv
C ₂ H ₆ & CH ₄	乙烷 & 甲烷	<10 ppbv
GeH ₄	鍺烷	<10 ppbv
N ₂	氮氣	24 ppmv
O ₂	氧氣	105 ppbv
PH ₃	磷	<10 ppbv
SiH ₄	矽烷	<10 ppbv
C ₂ H ₄	乙烯	<10 ppbv

由通過使用實心間壁聯合多孔隔膜分隔成陽極室和陰極室的分隔的電化學電池，如圖 5 中所設計的分隔的電化學電池產生的腫實質上不含氧氣。

上述實施例和優選實施方案的描述應被視為說明而不是限制由申請專利範圍所限定的本發明。容易認識到，只要不脫離如申請專利範圍中所述的本發明，可利用上述特徵的大量變化和組合。這種變化不被認為是對本發明精神和範圍的背離，並且所有這種變化都打算包括在下面申請專利範圍內。

圖式簡單說明

圖 1：具有“U 形”構造的分隔的電化學電池。陰極由氫化物金屬製成的實心金屬棒組成。

圖 2：具有“U 形”構造的分隔的電化學電池。陰極由氫化物金屬製成的金屬顆粒的固定床組成。

圖 3：具有“套管”構造的分隔的電化學電池。實心間壁分隔電化學電池。陰極由氫化物金屬製成的實心金屬棒組成。

圖 4：具有“套管”構造的分隔的電化學電池。實心間壁分隔電化學電池。陰極由氫化物金屬製成的金屬顆粒的固定床組成。

圖 5：具有“套管”構造的分隔的電化學電池。實心間壁聯接多孔隔膜分隔電化學電池。陰極由氫化物金屬製成的實心金屬棒組成。

圖 6：具有“套管”構造的分隔的電化學電池。實心間壁連接多孔隔膜分隔電化學電池。陰極由氫化物金屬製成的金屬顆粒的固定床組成。

圖 7：AsH₃/O₂ 分隔的電化學電池的典型工作曲線。

圖 8：顯示分析器中殘餘物種類的氬氣中背景四極質譜。

圖 9：陰極氣體的四極質譜。

圖 10：用氬氣稀釋的陽極氣體的四極質譜。

主要元件之符號說明

20=分開陽極室和陰極室的實心間壁，其與陽極或陰極電路電絕緣。它可由絕緣材料如高密度聚乙烯或金屬如不銹鋼製成，只要它與陽極和陰極電路絕緣即可

21=不導電可滲透隔膜

22=分隔的電化學電池夾套的冷卻流體出口

23=分隔的電化學電池夾套的冷卻流體入口

24=具有陽極和陰極氣體開孔的實心蓋，它與陽極和陰極電路電絕緣

25=陰極室

26=陽極室

27=熱傳夾套（不導電流體）

28=在分隔的電化學電池底部上抑制分隔的電化學電池底部氧氣形成的電絕緣體

29=連接陽極室和陰極室並與陽極室和陰極室電絕緣的

底部液體管道

30=砷電極，實心棒或顆粒材料的固定床

31=還用作陽極的分隔的電化學電池外殼，典型構造為
鎳

33=與砷床電接觸的金屬棒

40=陰極室的陰極氣體出口

41=陽極室的陽極氣體出口

42=壓差轉換器/控制器

43=高壓轉換器/開關

44=電源

45=供入水口

50=電源高壓報警信號

51=電源壓差控制信號

52=陽極電力連接

53=陰極電力連接

54=高壓輸入

55=陰極室的壓差輸入

56=陽極室的壓差輸入

57=陰極氣體控制閥的控制信號

58=水控制閥的控制信號

59=陽極氣體控制閥的控制信號

80=陰極氣體控制/計量閥

81=陽極氣體控制/計量閥

82=水控制/計量閥

公告本

七、申請專利範圍：

1. 一種用於產生 M_1 的氫化物氣體的裝置，其包括：
分隔的電化學電池，該電池包括：
 - (a) 管狀外殼，其中所述管狀外殼的至少一部分包含金屬 M_2 ；
 - (b) 電絕緣體底部；
 - (c) 包括陰極氣體出口、陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋；
 - (d) 將分隔的電化學電池分隔成陰極室和陽極室的分隔器，其中該分隔器與陽極和陰極電路電絕緣；
 - (e) 包括陰極和陰極氣體出口的陰極室，其中所述陰極選自 M_1 的實心棒和 M_1 顆粒的固定床；
 - (f) 包括陽極、陽極氣體出口和入水口的陽極室，其中陽極為所述包含 M_2 的至少部分管狀外殼；部分填充陰極室和陽極室的包含金屬氫氧化物 M_3OH 的電解質水溶液；
與陰極氣體出口相連的第一控制閥；
與陽極氣體出口相連的第二控制閥；和
與入水口相連的第三控制閥；
其中陰極和陽極被至少部分浸沒在電解質水溶液中；
 M_1 選自硒 Se、磷 P、和矽 Si 所組成的群組或 M_1 是選自銻 Sb、砷 As、鍺 Ge、鉛 Pb、鎘 Cd 和其組合所組成的群組的一種金屬或金屬合金；及 M_2 是適合陽極氧氣產生的金屬或金屬合金，其選自鎳、銅、不銹鋼、鋁以及它們的組合所

組成的群組。

2. 如申請專利範圍第 1 項的裝置，其中所述分隔器為至少部分延伸到電解質水溶液中以防止陽極氣體與陰極氣體混合的實心不可滲透間壁。

3. 如申請專利範圍第 1 項的裝置，其中所述分隔器為實心不可滲透間壁和多孔可滲透隔膜的組合，其中多孔可滲透隔膜中的孔尺寸小於陽極室和陰極室中產生的氣泡以防止氣泡的混合；並且分隔器至少部分延伸到電解質水溶液內以防止陽極氣體與陰極氣體混合。

4. 如申請專利範圍第 1 項的裝置，其中 M_3 為選自鹼金屬和鹼土金屬的金屬；並且電解質水溶液中的 M_3OH 為約 2 wt% 到約 45 wt%。

5. 如申請專利範圍第 4 項的裝置，其中 M_3OH 選自 $NaOH$ 、 KOH 、 $LiOH$ 、 $CsOH$ 和它們的組合。

6. 如申請專利範圍第 1 項的裝置，其還包括覆蓋分隔的電化學電池管狀外殼的熱傳夾套；其中所述熱傳夾套包括用於循環冷卻流體的入口和出口。

7. 一種在分隔的電化學電池中產生 M_1 的氫化物氣體

的方法，其中所述分隔的電化學電池包括 (a) 管狀外殼，其中管狀外殼的至少一部分包含 M_2 ；(b) 電絕緣體底部；(c) 包括陰極氣體出口、陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋；(d) 將分隔的電化學電池分隔成陰極室和陽極室的分隔器，其中分隔器與陽極和陰極電路電絕緣；(e) 包括陰極和陰極氣體出口的陰極室，其中陰極選自 M_1 的實心棒和 M_1 顆粒的固定床；和 (f) 包括陽極、陽極氣體出口和入水口的陽極室，其中陽極為所述包含 M_2 的至少部分管狀外殼；所述方法包括步驟：

在陰極室和陽極室中提供包含金屬氫氧化物 M_3OH 的電解質液體水溶液；其中陰極和陽極被至少部分浸沒在電解質水溶液中；

供應電力到分隔的電化學電池；

通過使用連接到陰極氣體出口和陽極氣體出口的控制閥控制壓差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 為陰極室中的壓力，而 P_a 為陽極室中的壓力；

使壓差 ΔP 增加；

通過陰極氣體出口釋放在陰極室中作為氫化物氣體產生的氣體；

通過陽極氣體出口釋放在陽極室中產生的氣體；和

關閉控制閥；

其中 M_1 選自硒 Se、磷 P、和矽 Si 所組成的群組或 M_1 是選自銻 Sb、砷 As、鍺 Ge、鉛 Pb、鎘 Cd 和其組合所組成的群組的一種金屬或金屬合金；及 M_2 是適合陽極氧氣產

生的金屬或金屬合金，其選自鎳、銅、不銹鋼、鋁以及它們的組合所組成的群組。

8. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中所述分隔器至少部分延伸到電解質水溶液中以防止陽極氣體與陰極氣體混合；所述分隔器選自 (a) 實心不可滲透間壁和 (b) 實心不可滲透間壁和多孔可滲透隔膜的組合；其中多孔可滲透隔膜中的孔尺寸小於陽極室和陰極室中產生的氣泡以防止氣泡的混合。

9. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中 M_3 為選自鹼金屬和鹼土金屬的金屬；而電解質水溶液中的 M_3OH 為約 2wt% 到約 45wt%。

10. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中通過約 100 到約 15,000 A/m^2 的恒定電流密度或約 2 到約 15 伏的恒定電壓 V 供應電力； P_c 和 P_a 為約 50,000 到約 500,000 Pa； ΔP 為約 1 到約 10,000 Pa；分隔的電化學電池在約 15°C 到約 100°C 的溫度下工作；並且水被連續或間歇加入到陽極室中。

11. 一種在分隔的電化學電池中產生砷金屬的氫化物氣體的方法，其中所述分隔的電化學電池包括 (a) 管狀外殼，其中管狀外殼的至少一部分包含金屬鎳；(b) 電絕緣體底

部；(c) 包括陰極氣體出口、陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋；(d) 將分隔的電化學電池分隔成陰極室和陽極室的分隔器，其中分隔器與陽極和陰極電路電絕緣；(e) 包括陰極和陰極氣體出口的陰極室，其中陰極選自 As 的實心棒和金屬 As 顆粒的固定床；和 (f) 包括陽極、陽極氣體出口和入水口的陽極室，其中陽極為所述包含金屬鎳的至少部分管狀外殼；所述方法包括步驟：

在陰極室和陽極室中提供包含金屬氫氧化物 M_3OH 的電解質液體水溶液；其中陰極和陽極被至少部分浸沒在電解質水溶液中；

供應電力到分隔的電化學電池；

通過使用連接到陰極氣體出口和陽極氣體出口的控制閥控制壓差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 為陰極室中的壓力，而 P_a 為陽極室中的壓力；

使壓差 ΔP 增加；

通過陰極氣體出口釋放在陰極室中作為氫化物氣體產生的氣體；

通過陽極氣體出口釋放在陽極室中產生的氣體；和

關閉控制閥。

12. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中所述分隔器至少部分延伸到電解質水溶液中以防止陽極氣體與陰極氣體混合；所述分隔器選自 (a) 實心不可滲透間壁和 (b) 實心不可滲透間壁和多孔可滲透隔膜的組合；其中多孔可

滲透隔膜中的孔尺寸小於陽極室和陰極室中產生的氣泡以防止氣泡的混合。

13. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中電解質水溶液中的 M_3OH 為約 2 wt% 到約 45 wt%。

14. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中 M_3OH 選自 $NaOH$ 、 KOH 、 $LiOH$ 、 $CsOH$ 和它們的組合。

15. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中通過約 100 到約 15,000 A/m^2 的恒定電流密度或約 2 到約 15 伏的恒定電壓 V 供應電力； P_c 和 P_a 為約 50,000 到約 500,000 Pa； ΔP 為約 1 到約 10,000 Pa；分隔的電化學電池在約 15°C 到約 100°C 的溫度下工作；並且水被連續或間歇加入到陽極室中。

16. 一種產生 M_1 的氫化物氣體的裝置，其包括：

分隔的電化學電池，其包括：

(a) 至少部分包含 M_2 的 U 形管狀外殼；

其中

U 形管狀外殼的一側形成陰極室；

U 形管狀外殼的另一側形成陽極室；和

U 形管狀外殼的底部部分包括連接陰極室和陽極室同時防止陰極氣體與陽極氣體混合的電絕緣體；

(b) 陰極室包括陰極和包括陰極氣體出口的電絕緣體頂蓋，其中陰極選自 M_1 的實心棒和 M_1 顆粒的固定床；

(c) 陽極室包括陽極和包括陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋，所述陽極為包含 M_2 的 U 形管狀外殼的另一側；

部分填充陰極室和陽極室的包含金屬氫氧化物 M_3OH 的電解質水溶液；

與陰極氣體出口相連的第一控制閥；

與陽極氣體出口相連的第二控制閥；

與入水口相連的第三控制閥；和

其中陰極和陽極被浸沒在電解質水溶液中； M_1 選自硒 Se、磷 P、和矽 Si 所組成的群組或 M_1 是選自銻 Sb、砷 As、鍺 Ge、鉛 Pb、鎘 Cd 和其組合所組成的群組的一種金屬或金屬合金；及 M_2 是適合陽極氧氣產生的金屬或金屬合金，其選自鎳、銅、不銹鋼、鋁以及它們的組合所組成的群組。

17. 如申請專利範圍第 16 項的裝置，其中所述分隔器為至少部分延伸到電解質水溶液中以防止陽極氣體與陰極氣體混合的實心不可滲透間壁。

18. 如申請專利範圍第 16 項的裝置，其中所述分隔器為實心不可滲透間壁和多孔可滲透隔膜的組合，其中多孔可滲透隔膜中的孔尺寸小於陽極室和陰極室中產生的氣泡以防止氣泡的混合；並且分隔器至少部分延伸到電解質水

溶液內以防止陽極氣體與陰極氣體混合。

19. 如申請專利範圍第 16 項的裝置，其還包括覆蓋分隔的電化學電池管狀外殼的熱傳夾套；其中所述熱傳夾套包括用於循環冷卻流體的入口和出口。

20. 如申請專利範圍第 16 項的裝置，其中 M_3 為選自鹼金屬和鹼土金屬的金屬；而電解質水溶液中的 M_3OH 為約 2 wt% 到約 45 wt%。

21. 如申請專利範圍第 20 項的裝置，其中 M_3OH 選自 $NaOH$ 、 KOH 、 $LiOH$ 、 $CsOH$ 和它們的組合。

22. 一種在分隔的電化學電池中產生 M_1 的氫化物氣體的方法，其中所述分隔的電化學電池包括 (a) 至少部分包含 M_2 的 U 形管狀外殼；其中 U 形管狀外殼的一側形成陰極室；U 形管狀外殼的另一側形成陽極室；和 U 形管狀外殼的底部部分包括連接陰極室和陽極室同時防止陰極氣體與陽極氣體混合的電絕緣體；(b) 陰極室包括陰極和包括陰極氣體出口的电絕緣體頂蓋，其中陰極選自 M_1 的實心棒和 M_1 顆粒的固定床；(c) 陽極室包括陽極和包括陽極氣體出口和入水口的電絕緣體頂蓋，所述陽極為包含 M_2 的 U 形管狀外殼的另一側；所述方法包括步驟：

在陰極室和陽極室中提供包含金屬氫氧化物 M_3OH 的

電解質液體水溶液；其中陰極和陽極被至少部分浸沒在電解質水溶液中；

供應電力到分隔的電化學電池；

通過使用連接到陰極氣體出口和陽極氣體出口的控制閥控制壓差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 為陰極室中的壓力，而 P_a 為陽極室中的壓力；

使壓差 ΔP 增加；

通過陰極氣體出口釋放在陰極室中作為氫化物氣體產生的氣體；

通過陽極氣體出口釋放在陽極室中產生的氣體；和
關閉控制閥；

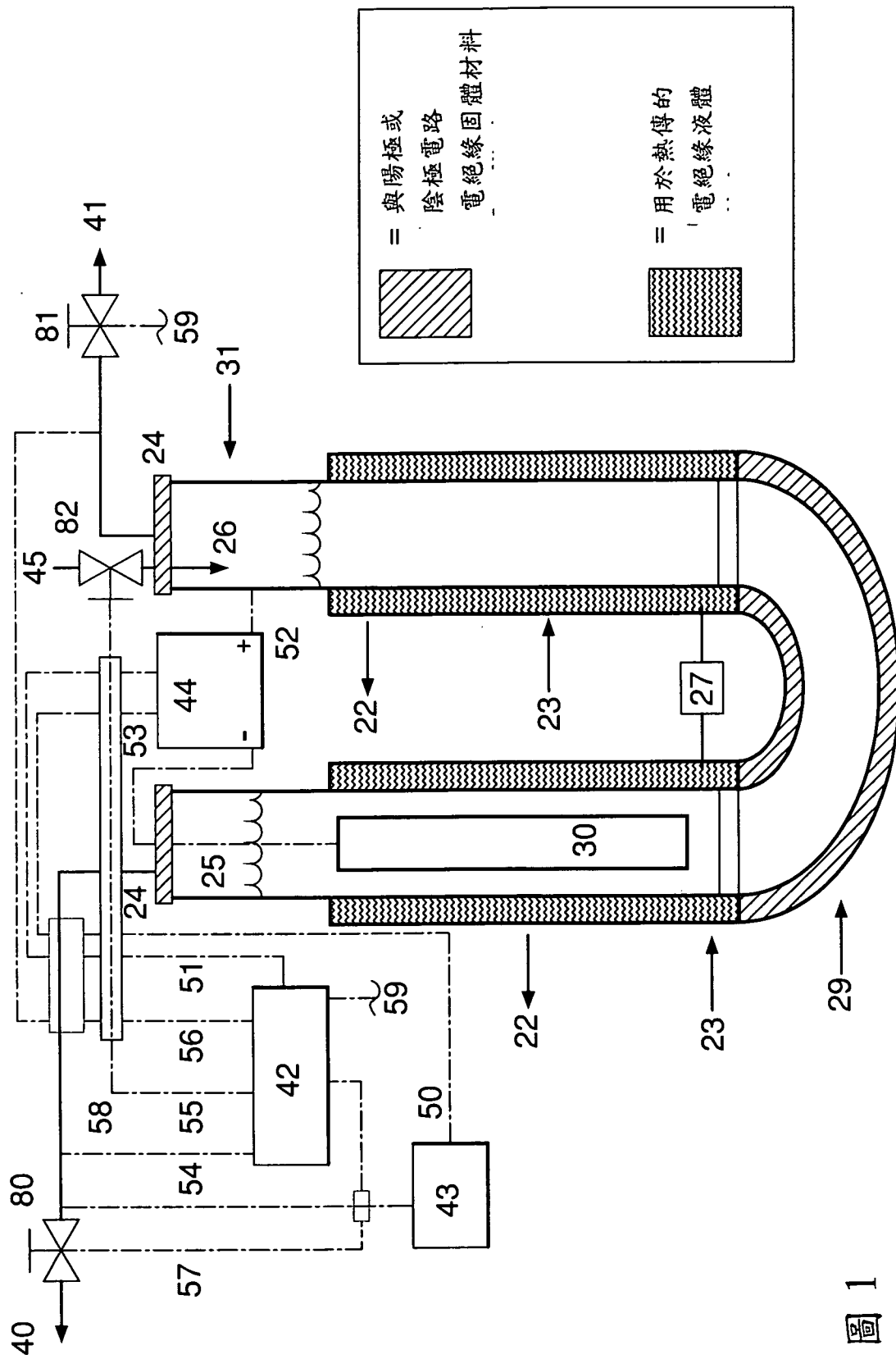
其中 M_1 選自硒 Se、磷 P、和矽 Si 所組成的群組或 M_1 是選自銻 Sb、砷 As、鍺 Ge、鉛 Pb、鎘 Cd 和其組合所組成的群組的一種金屬或金屬合金；及 M_2 是適合陽極氧氣產生的金屬或金屬合金，其選自鎳、銅、不銹鋼、鋁以及它們的組合所組成的群組。

23. 如申請專利範圍第 22 項的方法，其中所述分隔器至少部分延伸到電解質水溶液中以防止陽極氣體與陰極氣體混合；所述分隔器選自 (a) 實心不可滲透間壁和 (b) 實心不可滲透間壁和多孔可滲透隔膜的組合；其中多孔可滲透隔膜中的孔尺寸小於陽極室和陰極室中產生的氣泡以防止氣泡的混合。

24. 如申請專利範圍第 22 項的方法，其中 M_3 為選自鹼金屬和鹼土金屬的金屬；而電解質水溶液中的金屬氫氧化物 M_3OH 為約 2 wt% 到約 45 wt%。

25. 如申請專利範圍第 22 項的方法，其中通過約 100 到約 15,000 A/m^2 的恒定電流密度或約 2 到約 15 伏的恒定電壓 V 供應電力； P_c 和 P_a 為約 50,000 到約 500,000 Pa； ΔP 為約 1 到約 10,000 Pa；分隔的電化學電池在約 15°C 到約 100°C 的溫度下工作；並且水被連續或間歇加入到陽極室中。

公告本



= 與陽極或陰極電路電絕緣固體材料
 = 用於熱傳的電絕緣液體

圖 1

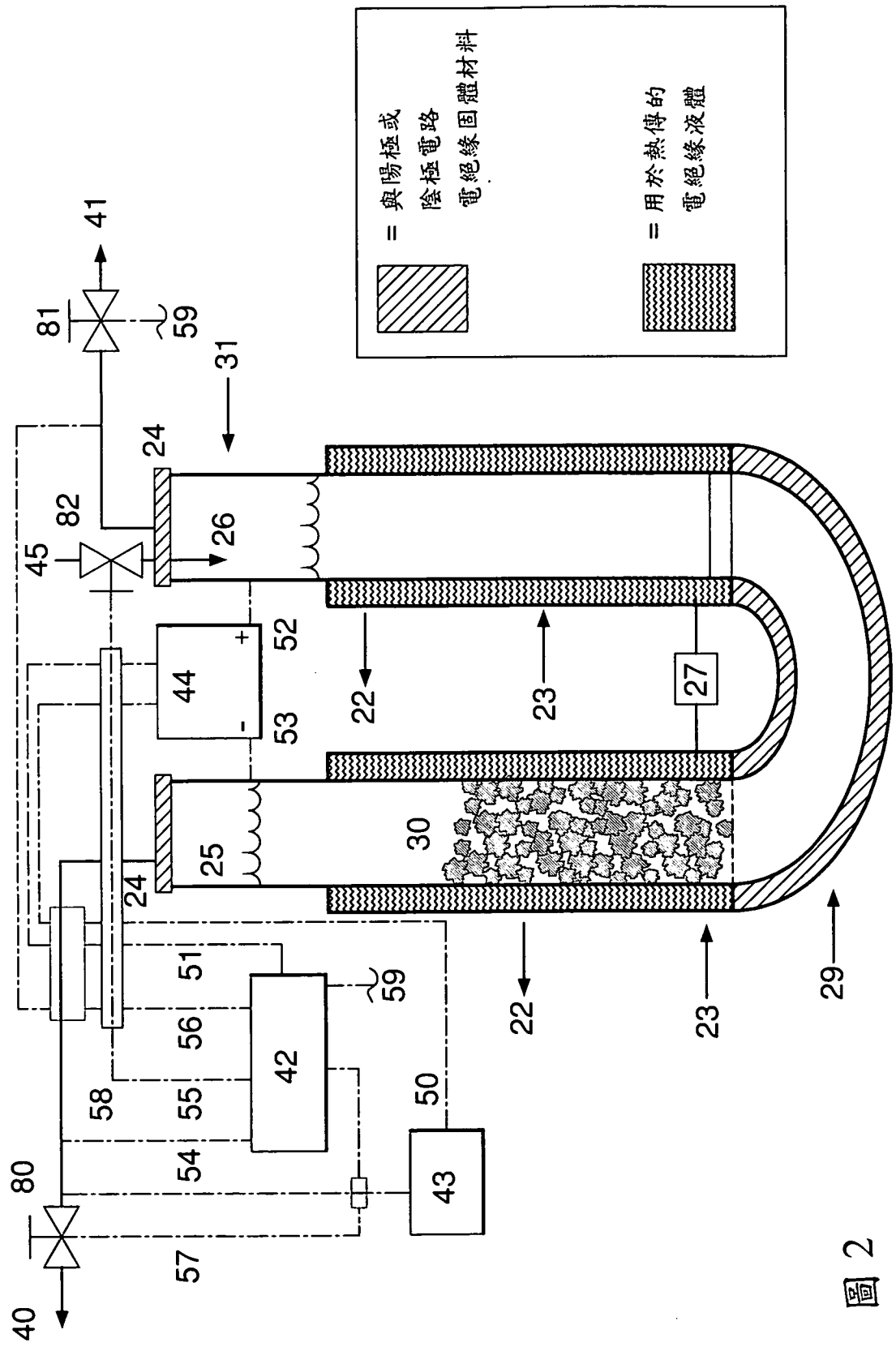


圖 2

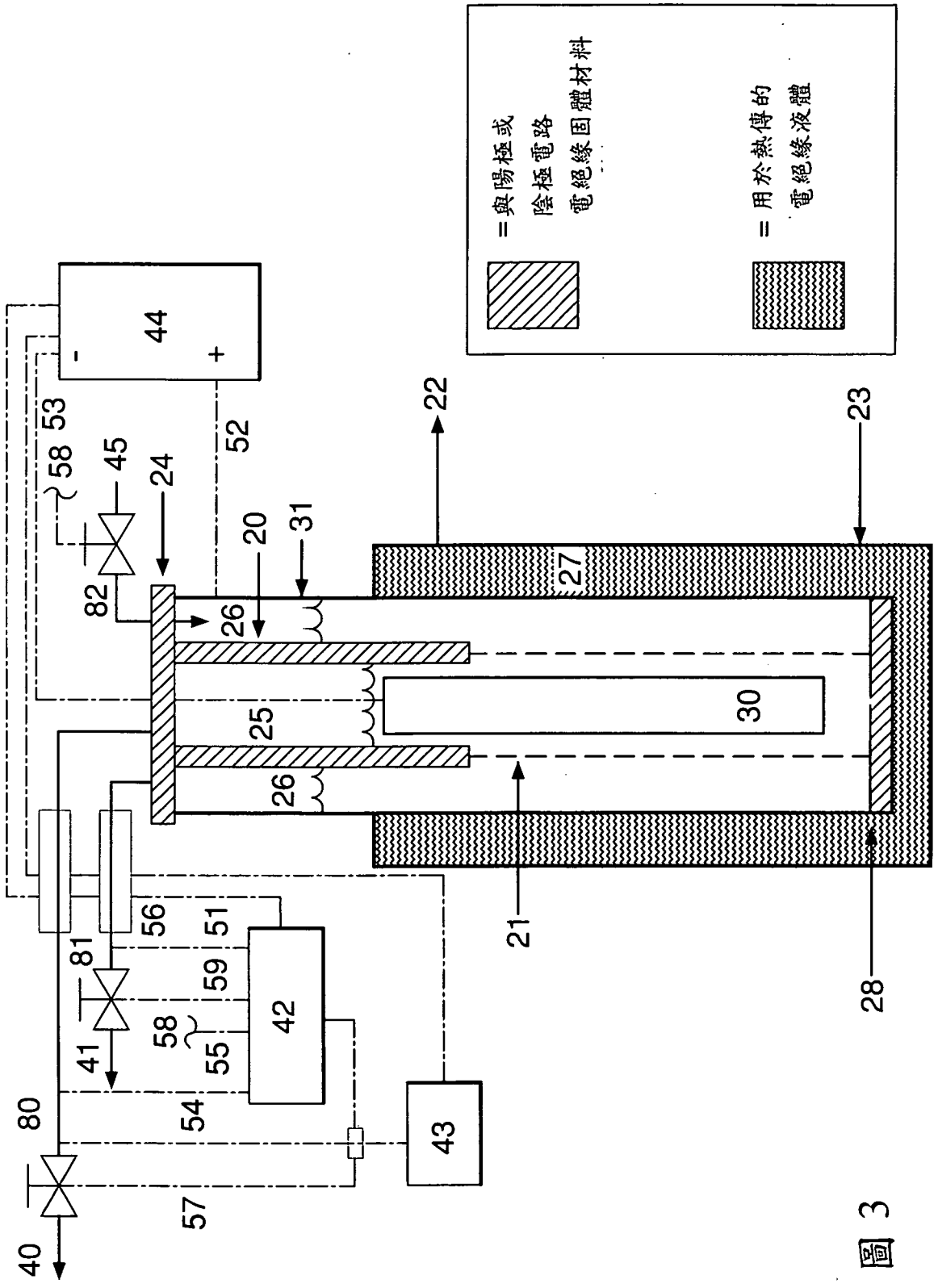


圖 3

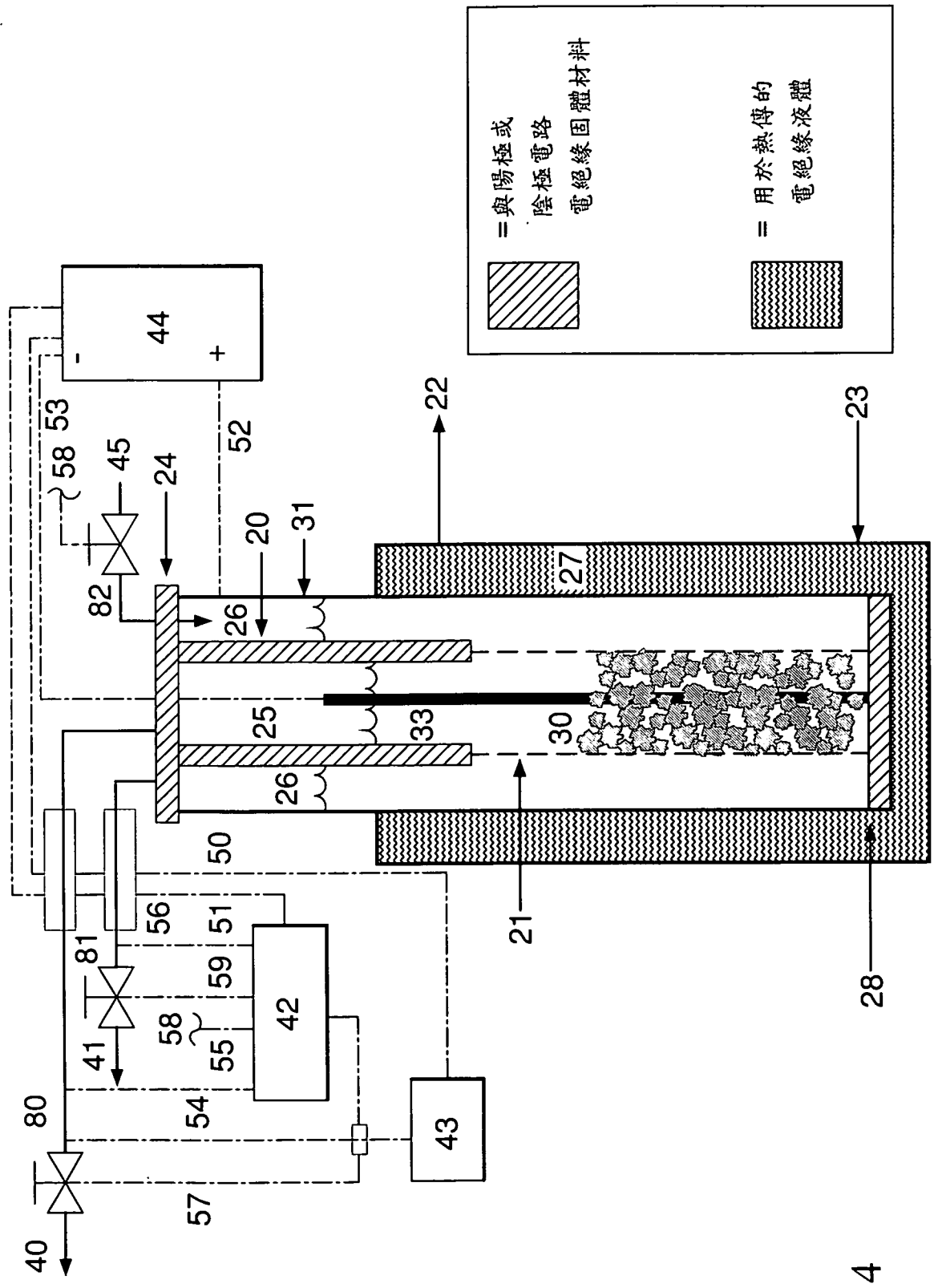
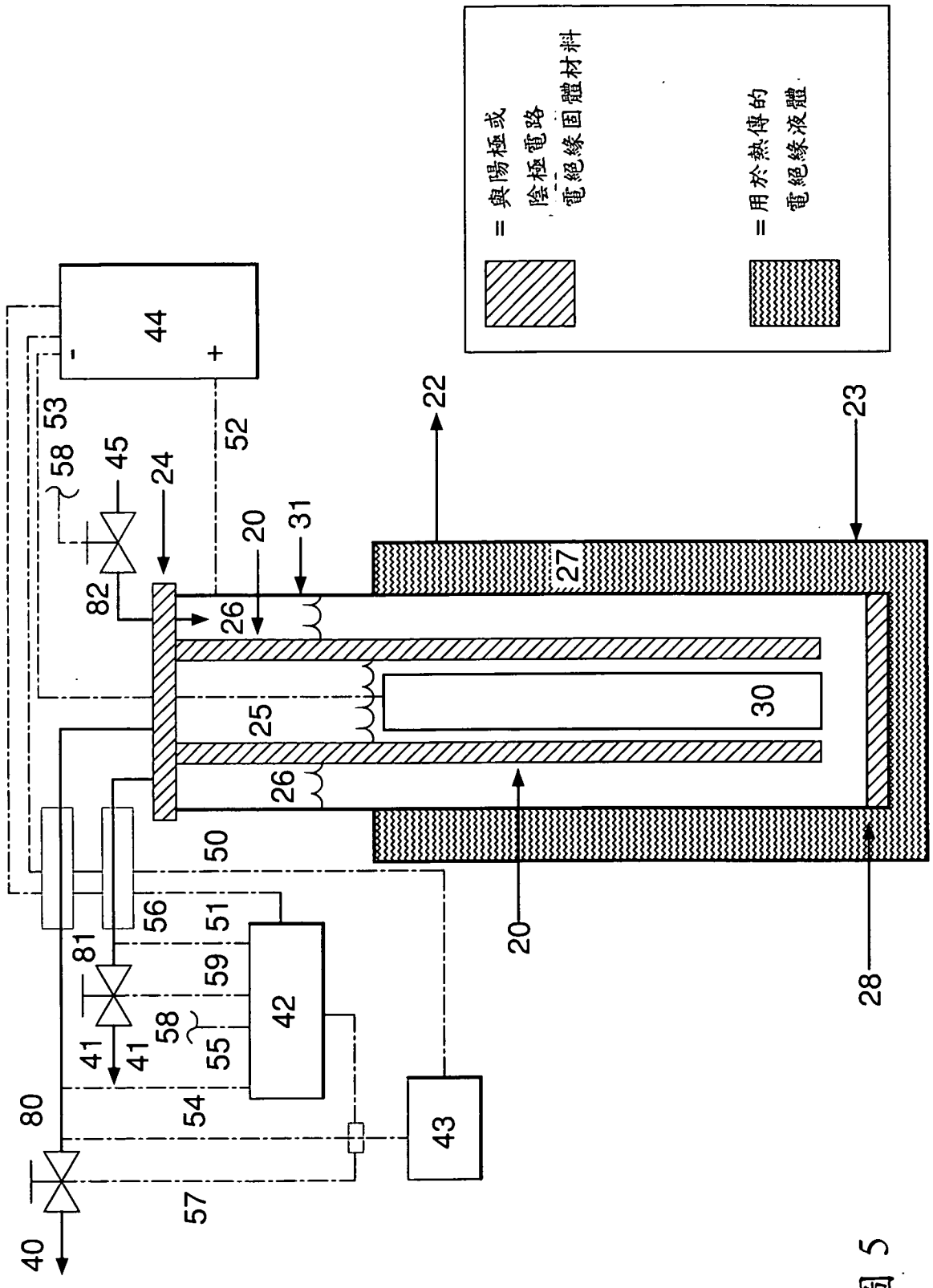


圖 4



= 與陽極或陰極電路電絕緣固體材料
 = 用於熱傳的電絕緣液體

圖 5

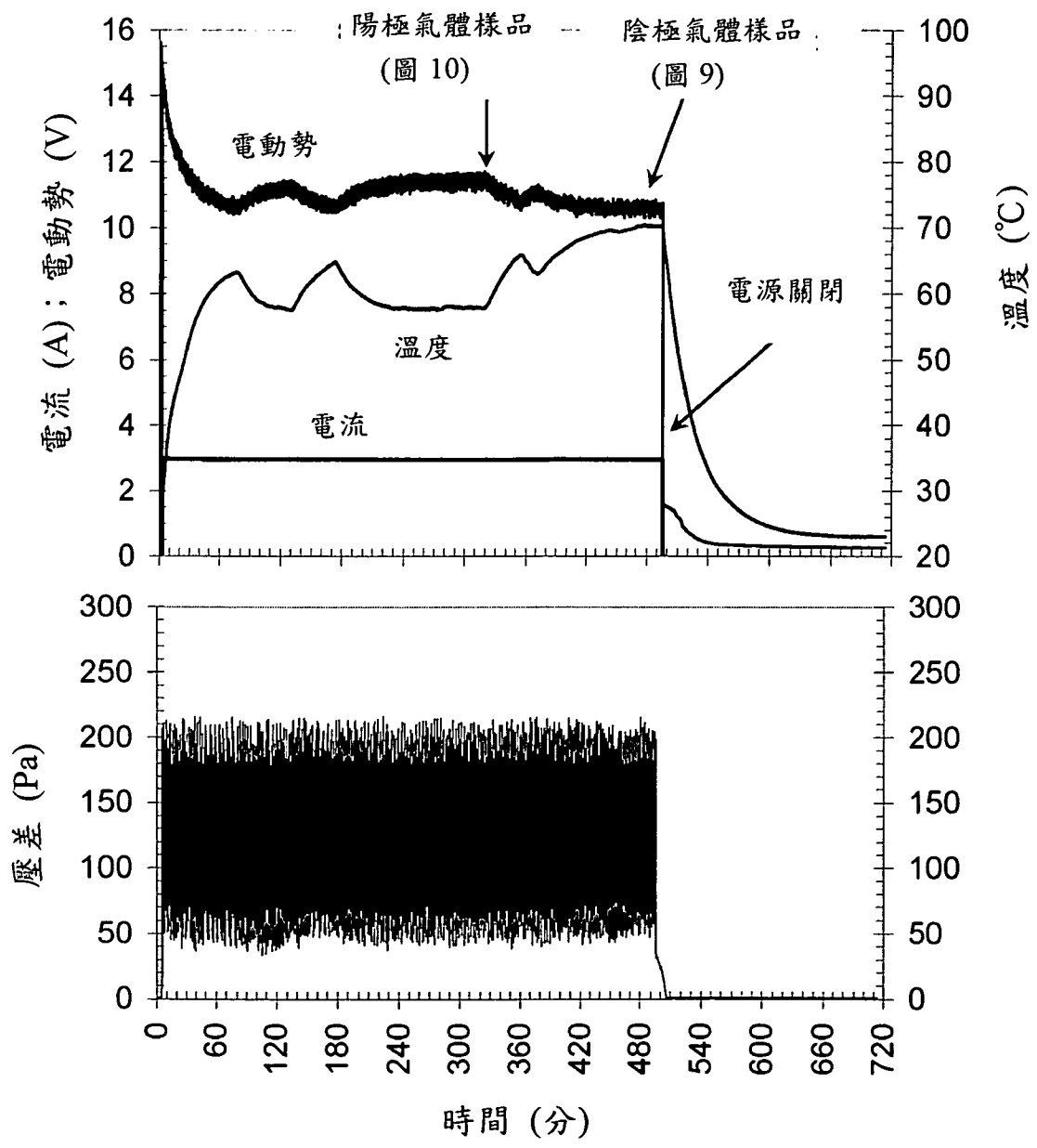


圖 7

陰極氣體的四極質譜分析

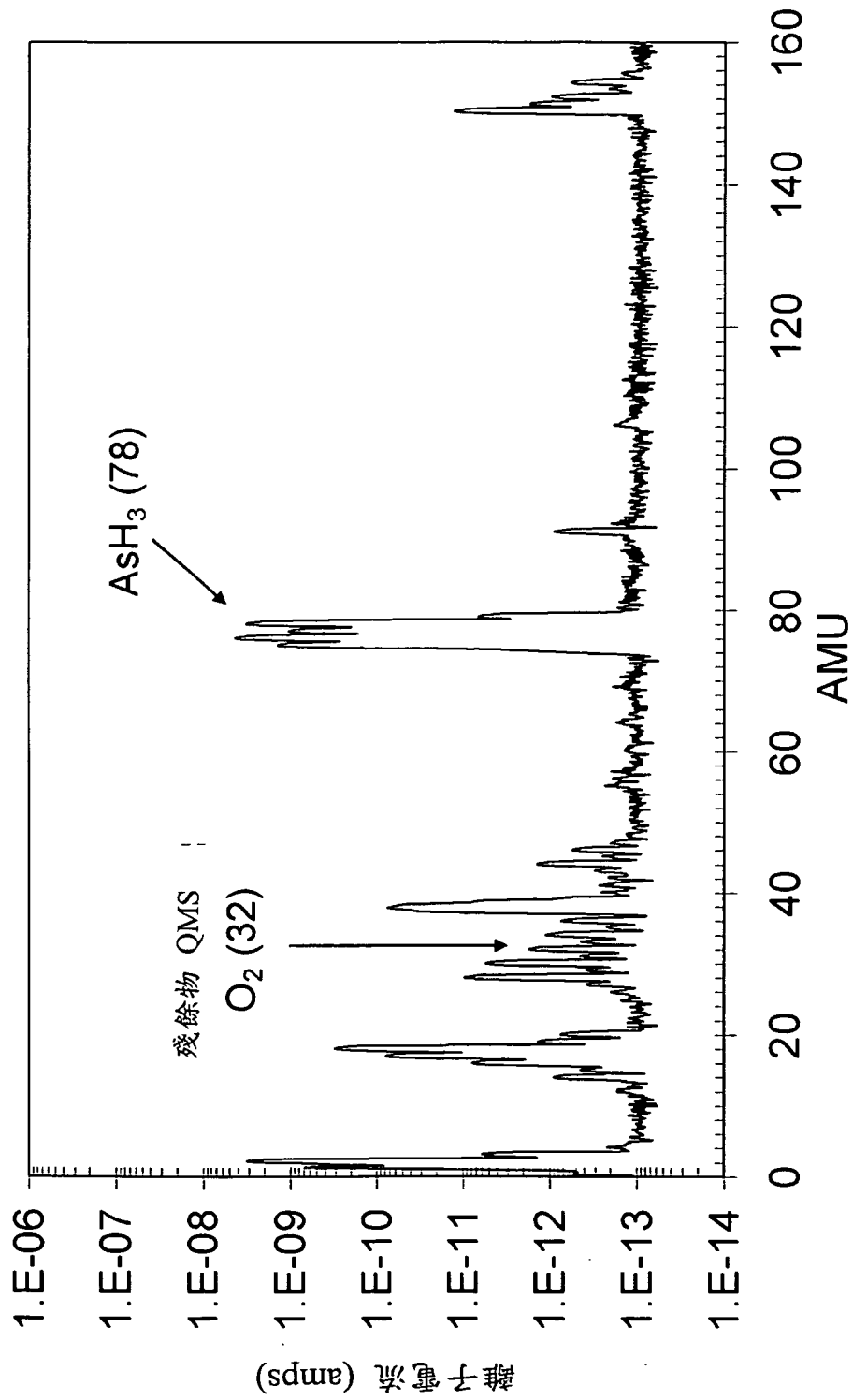


圖 8

陽極氣體的四極質譜分析

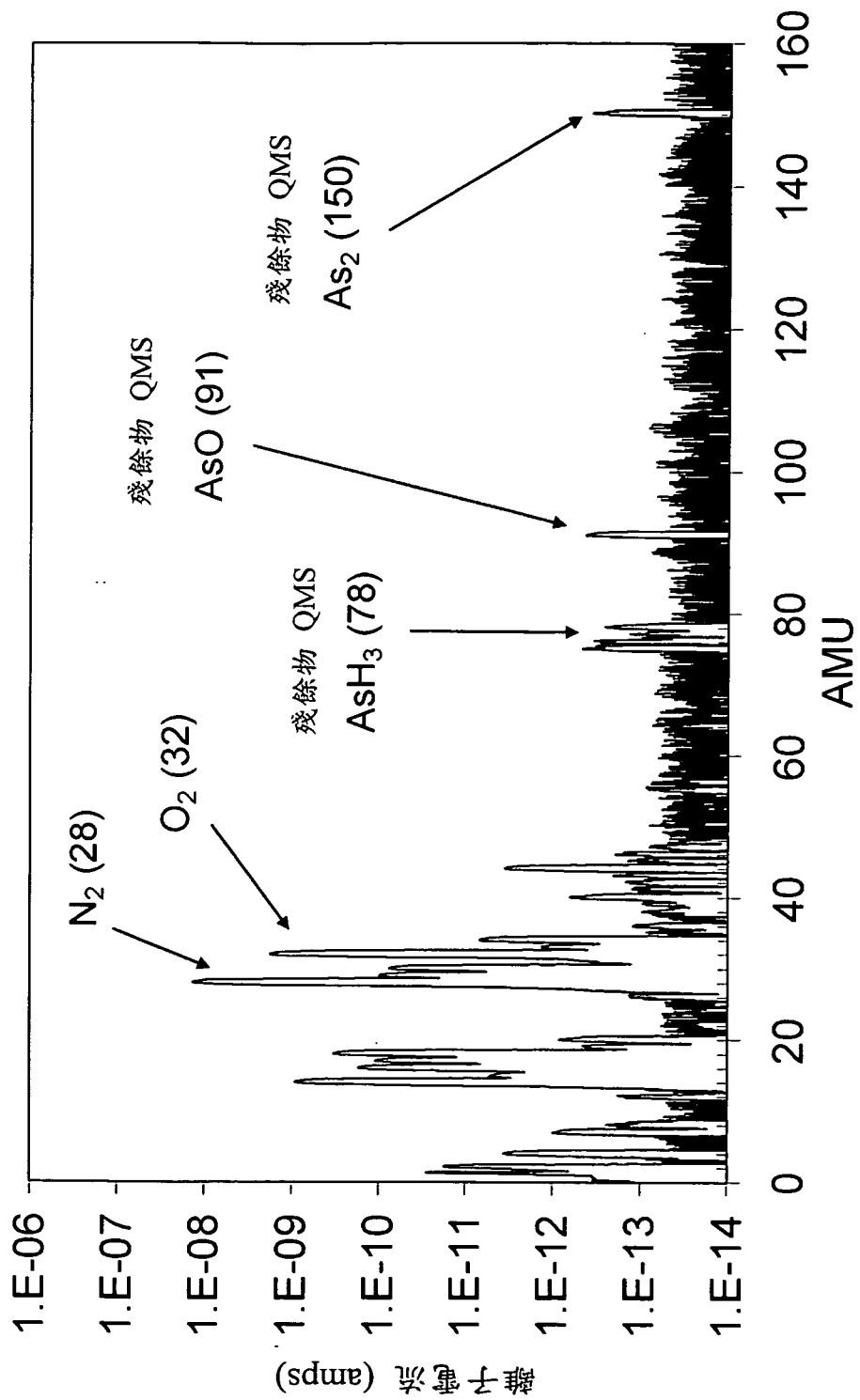


圖 9

氦沖洗氣的四極質譜分析以鑑定殘餘物種類

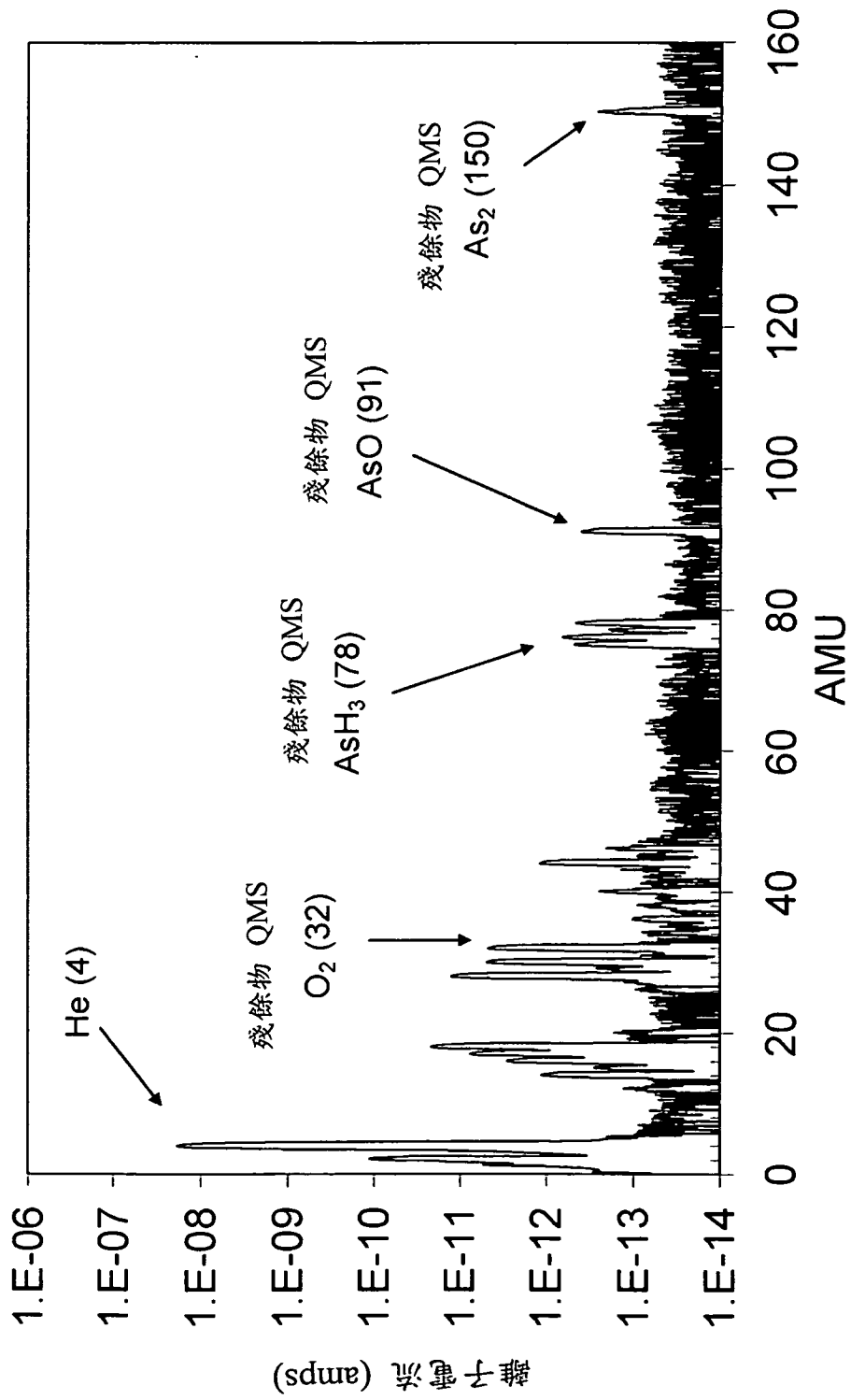


圖 10