



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111206265 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201811391347.8

G25B 11/095 (2021.01)

(22) 申请日 2018.11.21

G25B 1/04 (2021.01)

G25B 1/13 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111206265 A

(43) 申请公布日 2020.05.29

(73) 专利权人 元智大学

地址 中国台湾桃园市

(72) 发明人 钟国滨 余浚玮 李哲宇 甘旻諭

马升佑 赖俊儒

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 黄艳

(56) 对比文件

CN 2591049 Y, 2003.12.10

CN 107510591 A, 2017.12.26

CN 201746592 U, 2011.02.16

CN 101942668 A, 2011.01.12

CN 1435512 A, 2003.08.13

EP 1340841 A1, 2003.09.03

JP 2011214119 A, 2011.10.27

TW 201504476 A, 2015.02.01

审查员 张芳

(51) Int. Cl.

G25B 9/23 (2021.01)

G25B 11/093 (2021.01)

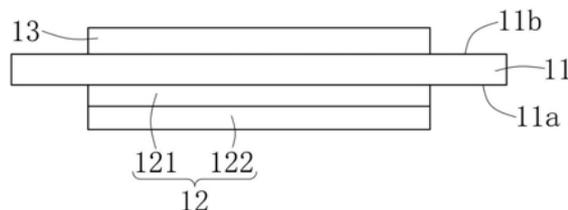
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

气水循环系统及其多功能水电解装置

(57) 摘要

本发明公开一种气水循环系统及其多功能水电解装置。多功能水电解装置包括一质子交换膜、一阳极以及一阴极，阳极包括一形成于质子交换膜的一侧的阳极触媒层，其中阳极触媒层的组成包括二氧化铅以及二氧化铈，阴极包括一形成于质子交换膜的相对另一侧的阴极触媒层。借此，多功能水电解装置可以在不同的操作电压下分别产生臭氧、氧气和氢气。



1. 一种多功能水电解装置,其特征在于,所述多功能水电解装置包括:

一质子交换膜;

一阳极,其包括一形成于所述质子交换膜的一侧的阳极触媒层,其中所述阳极触媒层包括一第一触媒层以及一第二触媒层,所述第一触媒层形成于所述质子交换膜上,且包括一碳载体以及二氧化铅,所述第二触媒层形成于所述第一触媒层上,且包括所述碳载体以及二氧化铈,其中二氧化铅与二氧化铈所占的重量比例为1:9-9:1;以及

一阴极,其包括一形成于所述质子交换膜的相对另一侧的阴极触媒层;

其中,所述阳极能在一第一操作电压下,通过所述阳极触媒层的作用以产生臭氧,所述阴极能在一第二操作电压下,通过所述阳极触媒层的作用以产生氧气,所述第二操作电压低于所述第一操作电压。

2. 如权利要求1所述的多功能水电解装置,其特征在于,所述阴极触媒层形成于所述质子交换膜上,且所述阴极触媒层的组成包括Pt/C。

3. 如权利要求2所述的多功能水电解装置,其特征在于,所述阴极还包括一微孔层以及一承载基材,所述阴极触媒层上形成于所述微孔层上,且所述微孔层形成于所述承载基材上。

4. 一种气水循环系统,其特征在于,所述气水循环系统包括:

一多功能水电解装置,其包括:

一质子交换膜;

一阳极,其包括一形成于所述质子交换膜的一侧的阳极触媒层,其中所述阳极触媒层包括一第一触媒层以及一第二触媒层,所述第一触媒层形成于所述质子交换膜上,且包括一碳载体以及二氧化铅,所述第二触媒层形成于所述第一触媒层上,且包括所述碳载体以及二氧化铈,其中二氧化铅与二氧化铈所占的重量比例为1:9-9:1;以及

一阴极,其包括一形成于所述质子交换膜的相对另一侧的阴极触媒层;

一电源供应器,其电性连接于所述多功能水电解装置;

一控制单元,其电性连接于所述电源供应器,以控制所述电源供应器输出一第一操作电压或一第二操作电压至所述多功能水电解装置,所述第二操作电压低于所述第一操作电压;

其中,所述阳极能在一第一操作电压下,通过所述阳极触媒层的作用以产生臭氧,所述阴极能在一第二操作电压下,通过所述阳极触媒层的作用以产生氧气,所述第二操作电压低于所述第一操作电压。

5. 如权利要求4所述的气水循环系统,其特征在于,所述阴极触媒层形成于所述质子交换膜上,且所述阴极触媒层的组成包括Pt/C。

6. 如权利要求5所述的气水循环系统,其特征在于,所述阴极还包括一微孔层以及一承载基材,所述阴极触媒层上形成于所述微孔层上,且所述微孔层形成于所述承载基材上。

7. 如权利要求4所述的气水循环系统,其特征在于,所述第一操作电压介于3.5V至5V之间,所述第一操作电压介于1.8V至3V之间。

气水循环系统及其多功能水电解装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电解装置,特别是涉及一种质子交换膜型多功能水电解装置及使用其的气水循环系统。

背景技术

[0002] 按臭氧具有强大的杀菌力及无残留污染等特性,目前已被广泛应用于食品保鲜、医疗、水处理等领域。臭氧的生成法主要有PEM(Proton Exchange Membrane)水电解、紫外线法及高压放电法,前者只需要提供直流电压和纯水,就可以获得高浓度的臭氧,而后两者由于所得臭氧的浓度较低,且会一并产生对人体有害的副产物,近来已逐渐被PEM水电解法所取代。

[0003] 另外,氢气是全球公认理想的能源载体(Energy carrier)之一,其能够从再生能源中产生,且使用时几乎无污染。目前已知蒸汽烃或醇的重整法可以被用来大规模生产氢气,尽管如此,开发低成本的氢气生产技术还是迫切需要的。PEM水电解法可以直接将水分解成氢气及氧气,且其所需要的能量可以从再生能源(如太阳能)中获得,因此,有越来越多研究关注在利用PEM水电解法来制备氢气。

[0004] 在现有技术中,针对PEM水电解技术的研究多为膜电极组,膜电极组包括阳极、电解质及阴极,当中又以阳极材料最为关键。就产生臭氧而言,可使用的阳极材料有非常多种,例如锡铈镍合金(NATO)、玻璃碳、二氧化铅、铂钽氧化物、硼掺杂金刚石等,而M.Paidar等人的研究(M.Paidar,V.Fateev,K.Bouzek,“Membrane electrolysis—History,current status and perspective”,Electrochimica Acta,209(2016)737-756)使用二氧化铅为最有效的作法。以电化学反应形成的二氧化铅依晶相可分为 α -PbO₂及 β -PbO₂,何种晶相则取决于电沉积槽内的成分及温度,虽然 α -PbO₂的导电率及电化学活性较低,但相对较稳定,对于臭氧的生成较佳。

[0005] 然而,二氧化铅属于陶瓷类,其质地非常的脆,一旦操作不当,容易造成二氧化铅电极破损,解决的方法是将二氧化铅与底材形成锚固(Anchor),以减少脆性。此外,二氧化铅容易发生老化而造成电化学活性下降,换句话说,二氧化铅的操作寿命不够理想。此外,受限于材料与动力学的影响,二氧化铅需要较高的电压才能产生臭氧,且二氧化铅的导电性不佳,在断电后性能下降难以恢复。此外,虽然二氧化铅在高电压则能产出臭氧,但却无法在低电压的工作环境下运作。

发明内容

[0006] 本发明针对现有技术的不足提供一种多功能水电解装置,以克服基于二氧化铅的阳极在使用上的限制,并且,提供一种使用此多功能水电解装置的气水循环系统。

[0007] 为了解决上述的技术问题,本发明所采用的其中一技术方案是:一种多功能水电解装置,其包括一质子交换膜、一阳极以及一阴极。所述阳极包括一形成于所述质子交换膜的一侧的阳极触媒层,其中所述阳极触媒层的组成包括二氧化铅以及二氧化铈,所述阴极

包括一形成于所述质子交换膜的相对另一侧的阴极触媒层。其中,所述阳极能在一第一操作电压下,通过所述阳极触媒层的作用以产生臭氧,所述阴极能在一第二操作电压下,通过所述阳极触媒层的作用以产生氧气,所述第二操作电压低于所述第一操作电压。

[0008] 为了解决上述的技术问题,本发明所采用的另外一技术方案是:一种气水循环系统,其包括:一多功能水电解装置、一电源供应器以及一控制单元。所述多功能水电解装置包括一质子交换膜、一阳极以及一阴极,所述阳极包括一形成于所述质子交换膜的一侧的阳极触媒层,其中所述阳极触媒层的组成包括二氧化铅以及二氧化铈,所述阴极包括一形成于所述质子交换膜的相对另一侧的阴极触媒层。所述电源供应器电性连接于所述多功能水电解装置。所述控制单元电性连接于所述电源供应器,以控制所述电源供应器输出一第一操作电压或一第二操作电压至所述多功能水电解装置,所述第二操作电压低于所述第一操作电压。其中,所述阳极能在一第一操作电压下,通过所述阳极触媒层的作用以产生臭氧,所述阴极能在一第二操作电压下,通过所述阳极触媒层的作用以产生氧气,所述第二操作电压低于所述第一操作电压。

[0009] 本发明的其中一有益效果在于,本发明所提供的气水循环系统及其多功能水电解装置,其能通过“阳极触媒层的组成包括二氧化铅以及二氧化铈”的技术方案,以在高低电压下分别产生臭氧与大量氢气。

[0010] 更进一步来说,阳极触媒层中的二氧化铈具有高电化学活性,其可以促进阳极触媒层中的二氧化铅的催化能力,以降低水电解产生臭氧所需的电压。

[0011] 为使能更进一步了解本发明的特征及技术内容,请参阅以下有关本发明的详细说明与附图,然而所提供的附图仅用于提供参考与说明,并非用来对本发明加以限制。

附图说明

[0012] 图1为本发明第一实施例的多功能水电解装置的结构示意图。

[0013] 图2为本发明第一实施例的膜电极组的结构示意图。

[0014] 图3为本发明第二实施例的膜电极组的结构示意图。

[0015] 图4为本发明第三实施例的膜电极组的结构示意图。

[0016] 图5为本发明第三实施例的膜电极组的阳极的其中一内部结构示意图。

[0017] 图6为本发明第三实施例的膜电极组的阳极的另外一内部结构示意图。

[0018] 图7为本发明的气水循环系统的架构示意图。

具体实施方式

[0019] 以下是通过特定的具体实施例来说明本发明所公开有关“气水循环系统及其多功能水电解装置”的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所公开的内容了解本发明的优点与效果。本发明可通过其他不同的具体实施例加以施行或应用,本说明书中的各项细节也可基于不同观点与应用,在不悖离本发明的构思下进行各种修改与变更。另外,本发明的附图仅为简单示意说明,并非依实际尺寸的描绘,事先声明。以下的实施方式将进一步详细说明本发明的相关技术内容,但所公开的内容并非用以限制本发明的保护范围。

[0020] 应当可以理解的是,虽然本文中可能会使用到“第一”、“第二”、“第三”等术语来描述各种组件或者信号,但这些组件或者信号不应受这些术语的限制。这些术语主要是用以

区分一组件与另一组件,或者一信号与另一信号。另外,本文中所使用的术语“或”,应视实际情况可能包括相关联的列出项目中的任一个或者多个的组合。

[0021] 第一实施例

[0022] 请参阅图1及图2,图1为本发明第一实施例的多功能水电解装置的结构示意图,图2为本发明第一实施例的膜电极组的结构示意图。多功能水电解装置1为一质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)水电解装置,其主要包括质子交换膜11、阳极12及阴极13,质子交换膜11、阳极12与阴极13构成膜电极组,其中阳极12设置于质子交换膜11的一侧,阴极13设置于质子交换膜11的相对另一侧。

[0023] 质子交换膜11为固态电解质高分子膜(如全氟磺酸膜),质子交换膜11能传送质子(如氢离子H⁺),并阻隔气体与电子。阳极12采用一阳极触媒层,其形成于质子交换膜11的第一表面11a上,其中阳极12的组成主要包括二氧化铅(PbO₂)及二氧化铱(IrO₂)。阴极13主要包括一阴极触媒层131,阴极触媒层131形成于质子交换膜11的第二表面12b上,其中阴极触媒层131的组成主要包括Pt/C(铂触媒负载于碳材上)。

[0024] 进一步来说,阳极12(阳极触媒层)包括一第一触媒层121及一第二触媒层122,第一触媒层121形成于质子交换膜11的第一表面11a上,其中第一触媒层121的组成主要包括一高分子材料、一碳载体及二氧化铅,第二触媒层122形成于第一触媒层121上,其中第二触媒层122的组成主要包括一高分子材料、一碳载体及二氧化铱。在本实施例中,高分子材料可使用全氟磺酸聚合物,碳载体可使用纳米碳管、石墨烯、石墨及碳黑之中的一种或两种以上的组合。然而,本发明不以上述所举的例子为限。

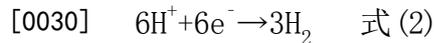
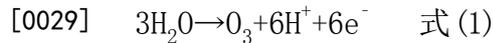
[0025] 阴极13可以是气体扩散电极(GDE),阴极13还包括一微孔层132及一承载基材133,阴极触媒层131形成于微孔层132上,且微孔层132形成于承载基材133上。在本实施例中,微孔层132可为碳粉或碳管所形成,承载基材133可为碳纸或碳布所形成。然而,本发明不以上述所举的例子为限。

[0026] 在本实施例中,第一触媒层121的组成主要包括二氧化铅及全氟磺酸聚合物,第二触媒层122的组成主要包括二氧化铱及全氟磺酸聚合物。进一步来说,第一触媒层121可以是先将二氧化铅粉末、全氟磺酸聚合物溶液(Nafion solution)与至少一添加物,依特定比例均质混合后,在适当温度下烘干成型(如在90℃下烘干50分钟),再通过涂布方式形成于一转印基材上。第二触媒层122可以是先通过超音波震荡,将特定比例的二氧化铱粉末、全氟磺酸聚合物溶液与至少一添加物形成二氧化铱分散液,再将二氧化铱分散液搅拌均匀,然后通过喷涂方式形成于另一转印基材上。其中第一触媒层121中的添加物可以是有助于臭氧产生的催化剂,第二触媒层122中的添加物可以是有助于氧气产生的催化剂,但本发明并不限制于此。

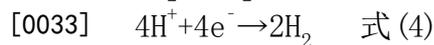
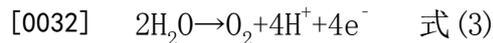
[0027] 最后,第一触媒层121、第二触媒层122、阴极触媒层131、微孔层132与承载基材133可通过热压方式与质子交换膜11结合在一起,热压条件为125℃、2分钟,其中第一触媒层121与第二触媒层122形成于第一表面11a上,阴极触媒层131、微孔层132与承载基材133形成于第二表面12b上。

[0028] 值得注意的是,由于阳极12同时使用了二氧化铅及二氧化铱,其中二氧化铅与二氧化铱在阳极12中所占的重量比例为1:9-9:1,优选为9:1,多功能水电解装置1可以在高低电压下分别产生臭氧与大量氢气。进一步来说,当对多功能水电解装置1施加一第一操作电

压,第一操作电压介于3.5V至5V之间,以使阳极12在含有二氧化铅的第一触媒层121的催化作用下反应产生臭氧,其半反应如式(1)所示,并使阴极13在阴极触媒层131的催化作用下反应产生氢氧,其半反应如式(2)所示。



[0031] 另外,当对多功能水电解装置1施加一第二操作电压,第二操作电压介于1.8V至3V之间,以使阳极12在含有二氧化铈的第二触媒层122的催化作用下反应产生氧气,其半反应如式(3)所示,并使阴极13在阴极触媒层131的催化作用下反应产生氢氧,其半反应也如式(4)所示。



[0034] 需要说明的是,虽然阴极13不论是在第一操作电压还是在第二操作电压下都能反应产生氢气,但由于反应速率与电压成正相关,其在第一操作电压下所产生的氢气量要大于在第二操作电压下所产生的氢气量。

[0035] 再者,第二触媒层122中的二氧化铈具有高电化学活性,其可以促进第一触媒层121中的二氧化铅的活性,因此,可以降低水电解产生臭氧所需的电压(即降低第一操作电压)。此外,在第一触媒层121与第二触媒层122呈内外设置的架构下,第二触媒层122既可以对第一触媒层121起到保护的作用,避免第一触媒层121在操作过程中发生裂解,又可以通过二氧化铈的高抗蚀性来防止第一触媒层121受到腐蚀,还可以有效降低第一触媒层121中的二氧化铅发生氧化的机率。

[0036] 请再参阅图1,除质子交换膜11、阳极12与阴极13所构成的膜电极组外,多功能水电解装置1还包括阳极和阴极集电体(current collector) 14a、14b、阳极和阴极流场板(field flow plate) 15a、15b、阳极和阴极端板16a、16b(end plate)及密封组件17,其中阳极集电体14a、阳极流场板15a和阳极端板16a与阳极12位在同一侧,阴极集电体14b、阴极流场板15b和阴极端板16b与阴极13位在同一侧。密封组件17围绕膜电极组。

[0037] 在本实施例中,阳极和阴极集电体14a、14b可以是带有电催化活性颗粒的透水性金属结构,透水性金属结构可以是多孔金属片、金属网或金属毡,但本发明并不限制于此。阳极和阴极集电体14a、14b可与聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)膜片结合使用,例如将阳极和阴极集电体14a、14b嵌入聚四氟乙烯膜片。

[0038] 阳极和阴极流场板15a、15b具有导电性和气密性,其中阳极流场板15a的材质可以是镀钛不锈钢,阴极流场板15b的材质可以是不锈钢,但本发明并不限制于此。阳极和阴极端板16a、16b设置于装置的最外侧,其具有集水功能,并可以维持装置内部固定且均匀的压力,使内部反应稳定。

[0039] 第二实施例

[0040] 请参阅图3,本实施例提供一种多功能水电解装置1,其主要包括质子交换膜11、阳极12及阴极13,阳极12设置于质子交换膜11的一侧,阴极13设置于质子交换膜11的相对另一侧。本实施例与第一实施例的主要差异在于:阳极12的第一触媒层121与第二触媒层122是并列形成于质子交换膜11上。在此架构下,阳极12也可以在第一操作电压下,通过含有二氧化铅的第一触媒层121的催化作用反应产生臭氧;或者,阳极12也可以在第二操作电压

下,通过含有二氧化铈的第二触媒层122的催化作用反应产生氧气,并且阴极13也可以在第二操作电压下,通过阴极触媒层131的催化作用反应产生大量氢氧。第一触媒层121与第二触媒层122的技术细节可参考前面实施例所述,故于此不再详细赘述。

[0041] 第三实施例

[0042] 请参阅图4至图6,本实施例提供一种多功能水电解装置1,其主要包括质子交换膜11、阳极12以及阴极13,阳极12设置于质子交换膜11的一侧,阴极13设置于质子交换膜11的相对另一侧。本实施例与前述实施例的主要差异在于:阳极12中具有多个均匀分散的触媒单元123,其由碳载体与二氧化铈和二氧化铅所构成。在此架构下,阳极12也可以在第一操作电压下,通过这些触媒单元123上的二氧化铅的催化作用反应产生臭氧;或者,阳极12也可以在第二操作电压下,通过这些触媒单元123上的二氧化铈的催化作用反应产生氧气,并且阴极13也可以在第二操作电压下,通过阴极触媒层131的催化作用反应产生大量氢氧。

[0043] 进一步来说,每一个触媒单元123包括一核心部分1231及一外覆部分1232a、1232b,且外覆部分1232a、1232b可以连续或分散形式负载于核心部分1231上。核心部分1231由碳载体所形成,外覆部分1232a、1232b则由二氧化铈与二氧化铅所形成,换句话说,二氧化铈与二氧化铅是利用化学方式结合到碳载体上。碳载体可使用纳米碳管、石墨烯、石墨及碳黑之中的一种或两种以上的组合,但本发明并不限制于此。

[0044] 第四实施例

[0045] 请参阅图7,本实施例提供一种气水循环系统S,其主要包括一多功能水电解装置1、一电源供应器2及一控制单元3。多功能水电解装置1可采用前述实施例的架构,其主要包括质子交换膜11、阳极12以及阴极13,阳极12设置于质子交换膜11的一侧,阴极13设置于质子交换膜11的相对另一侧。电源供应器2电性连接多功能水电解装置1的阳极12与阴极13,以构成电性回路。控制单元3电性连接电源供应器2,当进行水电解时,控制单元3可以控制电源供应器2输出一第一操作电压或一第二操作电压至多功能水电解装置1,其中第二操作电压低于第一操作电压。

[0046] 气水循环系统S可具有两种操作模式,其中一种操作模式是,电源供应器2输出第一操作电压至多功能水电解装置1,第一操作电压介于3V至5V之间,使多功能水电解装置1的阳极12反应产生臭氧。另外一种操作模式是,电源供应器2输出第二操作电压至多功能水电解装置1,第二操作电压介于1.8V至3V之间,使多功能水电解装置1的阳极12反应产生氧气,同时阴极13反应产生大量氢气。

[0047] 气水循环系统S可再包括第一气液混合装置4、第二气液混合装置5及纯水装置6,第一气液混合装置4与多功能水电解装置1通过第一管路P1相连接,第二气液混合装置5与多功能水电解装置1通过第二管路P2相连接,纯水装置6通过进水管路P3对多功能水电解装置1、第一气液混合装置4与第二气液混合装置5供应纯水,纯水装置6可为离子交换纯水装置,但本发明并不限制于此。

[0048] 当多功能水电解装置1在第一操作电压下进行水电解时,阳极12所产生的臭氧可通过第一管路P1进入第一气液混合装置4,并在适当压力下溶于纯水中而形成臭氧水。当多功能水电解装置1在第二操作电压下进行水电解时,阳极12所产生的氧气可通过第一管路P1进入第一气液混合装置4,并在适当压力下溶于纯水中而形成富氧水,并且阴极13所产生的氢气可通过第二管路P2进入第二气液混合装置5,并在适当压力下溶于纯水中而形成富

氢水。

[0049] 值得注意的是,在气水循环系统S中,第一气液混合装置4可通过循环管路P4以分别与第一管路P1、第二管路P2及进水管路P3相连通。借此,气水循环系统S在使用一段时间后,可利用循环管路P4将第一气液混合装置4内形成的臭氧水回冲至第一管路P1、第二管路P2及进水管路P3进行杀菌消毒。

[0050] 实施例的有益效果

[0051] 本发明的其中一有益效果在于,本发明所提供的气水循环系统及其多功能水电解装置,其能通过“阳极触媒层的组成包括二氧化铅以及二氧化铈”的技术方案,以在高低电压下分别产生臭氧与大量氢气。

[0052] 更进一步来说,阳极触媒层中的二氧化铈具有高电化学活性,其可以促进阳极触媒层中的二氧化铅的催化能力,以降低水电解产生臭氧所需的电压。

[0053] 更进一步来说,阳极触媒层可包括呈内外设置的第一触媒层及第二触媒层,其中第一触媒层中含有二氧化铅且第二触媒层中含有二氧化铈。借此,第二触媒层既可以对第一触媒层起到保护的作用,避免第一触媒层在操作过程中发生破损,又可以通过二氧化铈的高抗蚀性来防止第一触媒层受到腐蚀,还可以有效降低第一触媒层中的二氧化铅发生氧化的机率。

[0054] 以上所公开的内容仅为本发明的优选可行实施例,并非因此局限本发明的权利要求,所以凡是运用本发明说明书及附图内容所做的等效技术变化,均包含于本发明的权利要求内。

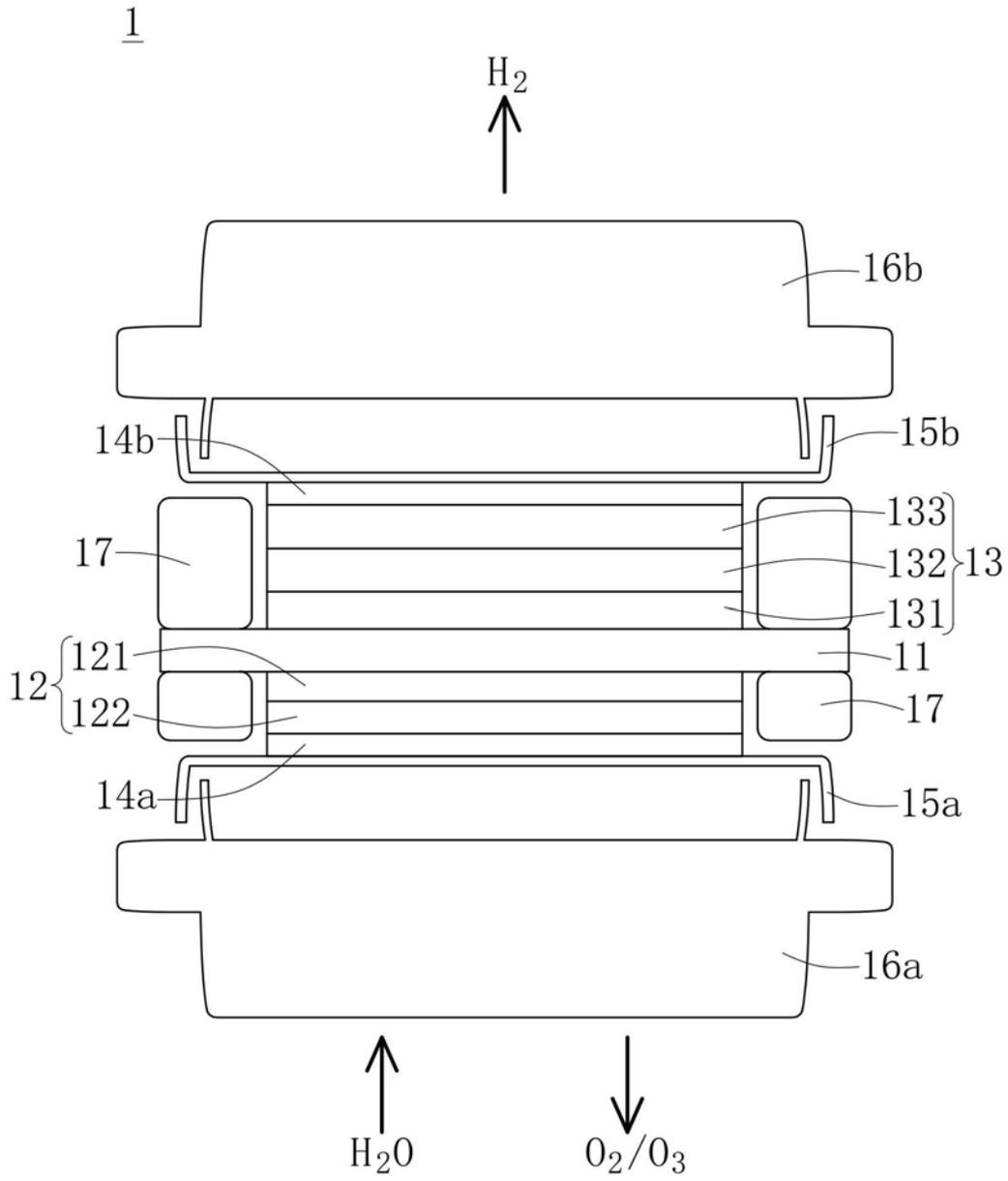


图1

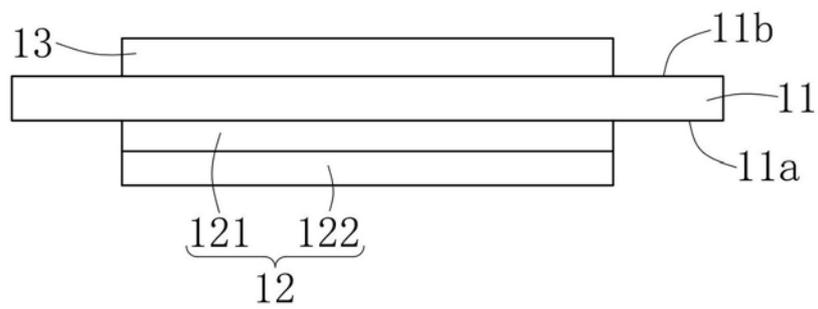


图2

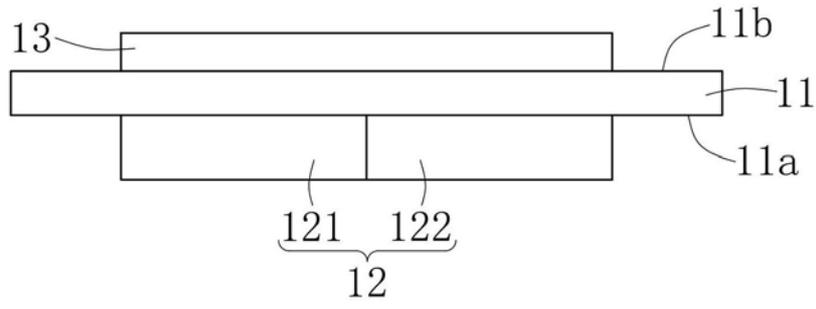


图3

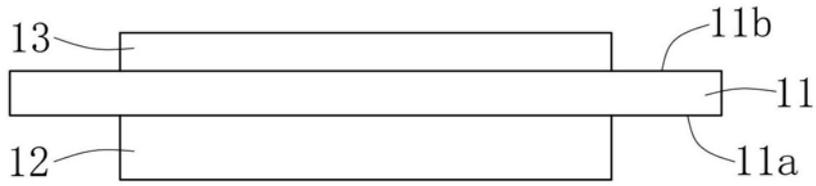


图4

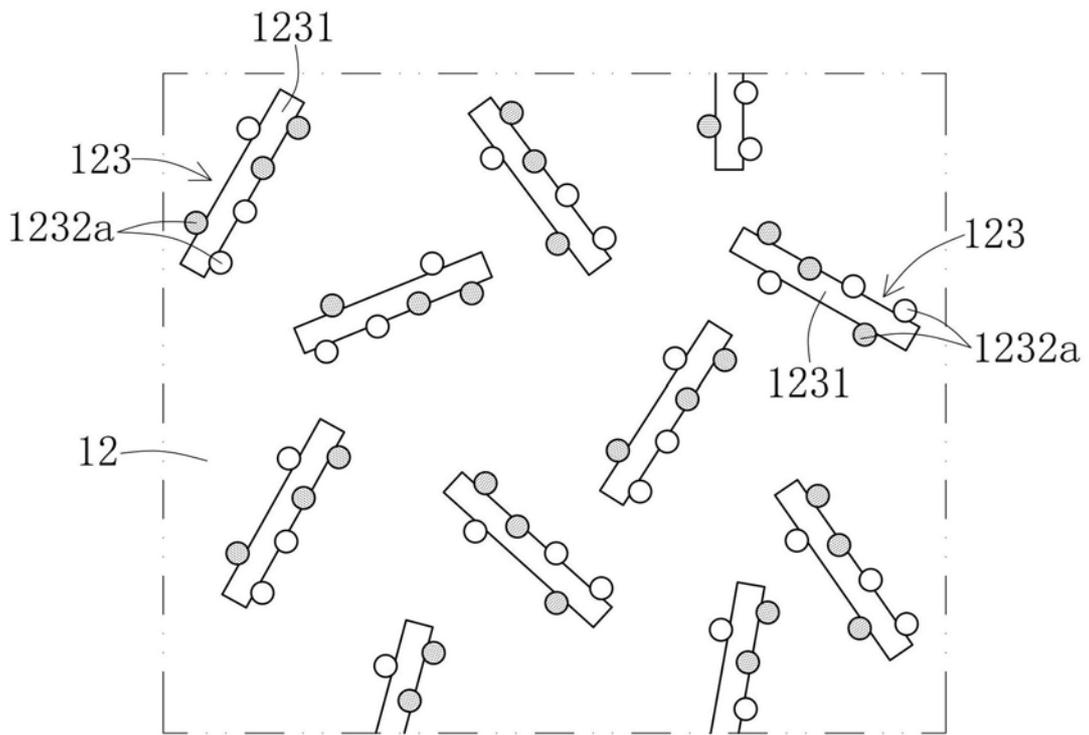


图5

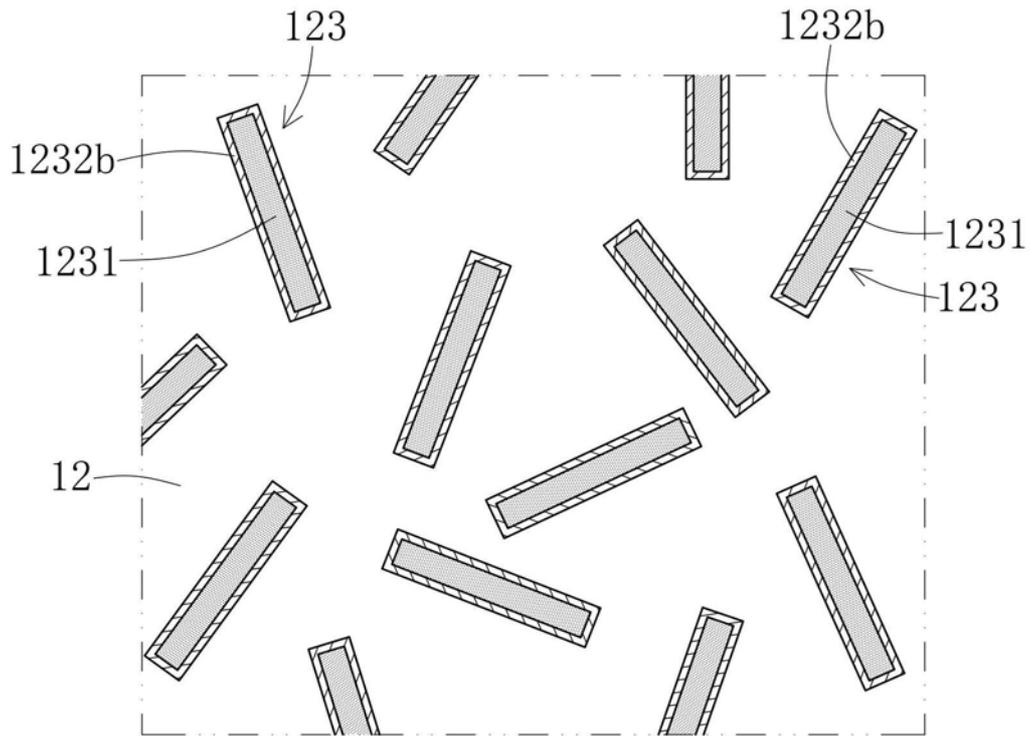


图6

S

