(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116377551 A
(43)申请公布日 2023.07.04

(21)申请号 202310464554.6

(22)申请日 2023.04.27

(71)申请人 同济大学
地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72)发明人 张存满 邓凌澳 金黎明 耿振 吕洪

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225
专利代理师 陈天宝

(51)Int.Cl.
C25D 17/12(2006.01)

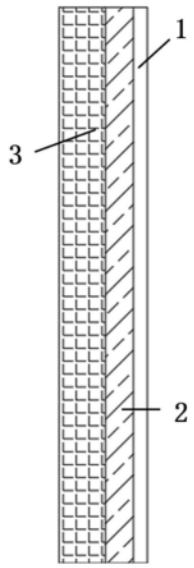
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

用于碱性电解槽的一体化电极、电极的制备方法及电解槽

(57)摘要

本发明涉及一种用于碱性电解槽的一体化电极、电极的制备方法及电解槽，其中制备方法包括以下步骤：A)将镍毡、镍网电极、镍网流场依次排列，利用激光焊接技术进行一体化集成；B)在两电极体系中，采用镍铁金属盐的水溶液作为电镀液，以步骤A)中焊接的集成电极作为工作电极、铂片作为对电极，在焊接的集成电极表面电沉积一层镍铁氢氧化物沉积层，得到用于碱性电解槽的一体化电极。与现有技术相比，本发明中一体化集成采用的激光焊接等技术和依附催化剂的电沉积技术的相关工艺工业化前景好，可以通过自动化加工方式制造，通过使用该电极可以优化电解槽装配结构，缩小尺寸还保持较高的电极反应活性，经济效益较好，实用价值较高。



CN 116377551 A

1.一种用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

A)将镍毡、镍网电极、镍网流场依次排列,利用激光焊接技术进行一体化集成;

B)在两电极体系中,采用镍铁金属盐的水溶液作为电镀液,以步骤A)中焊接的集成电极作为工作电极、铂片作为对电极,在焊接的集成电极表面电沉积一层镍铁氢氧化物沉积层,得到用于碱性电解槽的一体化电极。

2.根据权利要求1所述的一种用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法,其特征在于,所述镍毡的厚度为0.5-2mm;

所述镍网电极的镍丝直径为20-2000um,所述镍网电极的目数为50-600目。

3.根据权利要求1所述的一种用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法,其特征在于,所述镍网流场为的镍丝直径为20-2000um,所述镍网流场的目数为50-600目。

4.根据权利要求1所述的一种用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法,其特征在于,所述镍毡、镍网电极、镍网流场均为预处理后的材料,所述预处理的过程为:在稀盐酸中超声处理去除表面的氧化物,再在无水乙醇中超声处理去除表面的盐酸和有机物,最后在去离子水中超声处理去除表面的其他残留杂质。

5.根据权利要求4所述的一种用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法,其特征在于,所述稀盐酸的浓度为0.5～1.2mol/L,所述超声处理的时间为15min。

6.根据权利要求1所述的一种用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法,其特征在于,步骤B)中所述电镀液中,氯化镍的浓度为0.8～1.2mol/L,氯化亚铁的浓度为0.4～0.6mol/L。

7.根据权利要求1所述的一种用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法,其特征在于,步骤B)中,所述电沉积在沉积槽中进行,所述电沉积的时间为10min,电流密度在10min内均匀的由1A/cm^2增加为3A/cm^2,温度为20～30℃。

8.根据权利要求1所述的一种用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法,其特征在于,步骤B)中,所述电沉积后,还包括:洗涤和干燥,具体的包括:将电沉积后的复合材料用去离子水冲洗,然后用无水乙醇冲洗,再自然干燥。

9.一种如权利要求1至8中任意一项所述方法制备得到的一体化电极,其特征在于,包括依次激光焊接的:

镍毡:设置于电极和隔膜之间,在物料上起到缓冲作用,避免隔膜受冲击或摩擦损坏,并通过镍毡的高比表面积促进电解效率的作用;

镍网电极:电解水并在电极表面产生氧气或氢气;

镍网流场:促进电解反应,同时与另一侧主极板构成电解小室的流场区域;

还包括复合在所述一体化电极表面的镍铁氢氧化物沉积层。

10.一种电解槽,其特征在于,包括如权利要求9中所述的一体化电极。

用于碱性电解槽的一体化电极、电极的制备方法及电解槽

技术领域

[0001] 本发明涉及电解制氢技术领域，尤其是涉及一种用于碱性电解槽的一体化电极、电极的制备方法及电解槽。

背景技术

[0002] 氢作为一种优秀的能源载体，会在未来的世界能源体系中发挥重要作用。氢气的优势在于它的理论燃烧产物只有水，这意味着没有一氧化碳、二氧化碳等对环境有害的物质，也不会产生酸雨，不会耗用臭氧或产生有害排放。因此氢属于清洁燃料，同时氢能还可以使用可再生能源(如风能、太阳能、水力发电等)来生产，这使得氢能成为了目前能源领域关注的核心之一。

[0003] 大范围的氢气推广需要大规模的氢气生产，一般通过电解水来实现清洁氢气的生产。碱性电解制氢是应用最广的电解水技术，它又称为碱性水溶液电解制氢技术，是以强碱为电解质、以多孔隔膜为特征。该技术是最早被发现和应用的电解水技术，其获得工业应用已有超过100多年的历史。但在传统的碱水电解槽中，电极与隔膜之间存在距离，在电解过程中电极上产生的氢气和氧气会以气泡的形式存在并在该间距中积累。气泡的积累可能导致电极表面的活性位点被覆盖、电解质的实际电阻上升，进而表现为电解槽的性能下降。

[0004] 因此，目前提出了“零间隙电解槽的概念”，在该电解槽中由于弹性元件的压紧作用，阴极和阳极紧贴着隔膜进行装配，这种设计可以降低电解槽电阻，显著地提高效率。然而目前工业上的电解槽电极结构粗糙，隔膜机械性能较差，相互接触挤压容易造成隔膜破裂导致短路，风险较高。目前零间隙电解槽的相关专利主要集中在氯碱电解槽。中国发明CN201980038703.4披露了一种具有弹性保持元件的零间隙电解槽，其中阳极、离子交换膜和阴极直接接触，设有柔性弹性保持元件布置在阳极和/或阴极的另一侧。该专利主要针对氯碱电解或盐酸电解，装置利用保持元件将电极和离子交换膜压在一起，环形的保持元件通过控制压紧力方向避免隔膜出现横向位移，但目前研究尚未关注隔膜和电极之间的内部挤压可能造成的隔膜损坏风险。

[0005] 因此针对现存电解槽中电极和隔膜装配时存在的问题，急需设计一种新型零间隙主极板-电极-隔膜设计，在优化其电解槽装配结构的同时，还保持较高的电极反应活性。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种用于碱性电解槽的一体化电极，通过使用该电极可以优化电解槽装配结构，缩小尺寸还保持较高的电极反应活性，经济效益较好，实用价值较高。

[0007] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：

[0008] 本发明第一方面提供一种用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法，包括以下步骤：

[0009] A)将镍毡、镍网电极、镍网流场依次排列，利用激光焊接技术进行一体化集成；

[0010] B)在两电极体系中,采用镍铁金属盐的水溶液作为电镀液,以步骤A)中焊接的集成电极作为工作电极、铂片作为对电极,在焊接的集成电极表面电沉积一层镍铁氢氧化物沉积层,得到用于碱性电解槽的一体化电极。

[0011] 进一步地,所述镍毡的厚度为0.5-2mm;

[0012] 所述镍网电极的镍丝直径为20-2000um,所述镍网电极的目数为50-600目。

[0013] 进一步地,所述镍网流场为的镍丝直径为20-2000um,所述镍网流场的目数为50-600目。

[0014] 进一步地,所述镍毡、镍网电极、镍网流场均为预处理后的材料,所述预处理的过程为:在稀盐酸中超声处理去除表面的氧化物,再在无水乙醇中超声处理去除表面的盐酸和有机物,最后在去离子水中超声处理去除表面的其他残留杂质。

[0015] 进一步地,所述稀盐酸的浓度为0.5～1.2mol/L,所述超声处理的时间为15min。

[0016] 进一步地,步骤B)中所述电镀液中,氯化镍的浓度为0.8～1.2mol/L,氯化亚铁的浓度为0.4～0.6mol/L。

[0017] 进一步地,步骤B)中,所述电沉积在沉积槽中进行,所述电沉积的时间为10min,电流密度在10min内均匀的由1A/cm^2增加为3A/cm^2,温度为20～30℃。

[0018] 进一步地,步骤B)中,所述电沉积后,还包括:洗涤和干燥,具体的包括:将电沉积后的复合材料用去离子水冲洗,然后用无水乙醇冲洗,再自然干燥。

[0019] 本发明第二方面提供一种如上述方法制备得到的一体化电极,包括依次激光焊接的:

[0020] 镍毡:设置于电极和隔膜之间,在物料上起到缓冲作用,避免隔膜受冲击或摩擦损坏,并通过镍毡的高比表面积促进电解效率的作用;

[0021] 镍网电极:电解水并在电极表面产生氧气或氢气;

[0022] 镍网流场:促进电解反应,同时与另一侧主极板构成电解小室的流场区域。

[0023] 还包括复合在所述一体化电极表面的镍铁氢氧化物沉积层。

[0024] 本发明第三方面提供一种电解槽,包括如上述的一体化电极。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下技术优势:

[0026] (1)结构紧凑性,本发明利用激光焊接技术对镍毡、镍网电极、镍网流场进行一体化焊接,得到了零间隙结构的“镍毡-镍网电极-镍网流场”一体化集成电极,极大的减小了电极的欧姆阻抗,此外这种零间隙电极也为后续制造零间隙碱水制氢电解槽提供了基础。

[0027] (2)高催化活性,本发明的一体化电极中,镍毡、镍网电极、镍网流场等结构都具有较大的反应表面积,在一体化电极表面均匀覆盖的镍铁氢氧化物沉积层又具有良好的碱性电解水催化活性,从而使整个电极实现了较高的电解水催化性能。

[0028] (3)整体上,本发明提出的一种用于碱性电解槽的一体化电极非常适合用于工业电解水,无论是从制备简易性、经济性方面还是从催化性能、结构特征方面,均远远优于现有的碱性电解槽电极制备技术在工业电解水中的使用,极大提高了工业电解水的经济效益。

附图说明

[0029] 图1为本发明中一体化电极的结构示意图;

[0030] 图2为本发明实施例中电解槽设备的整体结构示意图。

[0031] 图中，1为镍毡，2为电极，3为镍网流场，4为隔膜，5为阳极接线柱，6为氧气出口，7为阳极侧镍毡，8为阳极电极，9为阳极侧镍网极板，10为弹性元件，11为出液口，12为进液口，13为槽体，14为阴极侧镍网极板，15为阴极电极，16为阴极侧镍毡，17为氢气出口，18为阴极接线柱。

具体实施方式

[0032] 本发明特征在于将镍毡、电极以及镍网流场复合为一体化电极。本发明的目的是克服传统的碱水电解槽中存在的电极与隔膜之间距离过大导致气泡的积累，进而表现为电解槽的性能下降的问题；以及由于工业电解槽电极结构粗糙、隔膜机械性能较差，采用零间隙装配时电极与隔膜相互接触挤压，进而造成隔膜破裂导致短路等问题。

[0033] 本发明中，经过激光焊接得到的“镍毡-镍网电极-镍网流场”激光焊接一体化集成电极中，当受到外力如弹性元件的压紧力时，内部镍毡的柔软结构可以将受力均匀的分散到隔膜上去，从而避免对隔膜产生强烈冲击，进而防止隔膜损坏。同时镍毡还避免了电极与隔膜的直接接触，防止粗糙的电极表面与隔膜之间的摩擦，减少了隔膜撕裂的可能性。此外在实际工作中，镍毡本身较薄的厚度并不会破坏零间隙配置，镍毡本身的高比表面积还会进一步促进电解反应的进行，从而可以在不造成隔膜破裂的同时实现零间隙装配。因此可以有效缓解传统的碱水电解槽中，电极与隔膜之间存在距离导致气泡的积累，进而导致电解槽的性能下降的问题。此外，一体化焊接减小了电极的欧姆内阻。

[0034] 经过电镀使得一体化电极的表面均匀附着了超薄的镍铁氢氧化物沉积层，超薄的沉积层不仅不会影响到电子传输和电极装配，还表现出了优异的电解水催化活性。因此，本发明提供的一种用于碱性电解槽的一体化电极，具有一体化集成的结构、较小的欧姆阻抗以及较好的催化活性。

[0035] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。本技术方案中如未明确说明的部件型号、材料名称、连接结构、控制方法、算法等特征，均视为现有技术中公开的常见技术特征。

[0036] 为了进一步说明本发明，以下结合实施例对本发明提供的用于碱性电解槽的一体化电极、其制备方法及应用进行详细描述，但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0037] 本实施方案中用于碱性电解槽的一体化电极的制备方法，包括以下步骤：

[0038] A)将镍毡、镍网电极、镍网流场依次排列，利用激光焊接技术进行一体化集成；

[0039] B)在两电极体系中，采用镍铁金属盐电镀液，以步骤A)中焊接的集成电极作为工作电极、铂片作为对电极，在焊接的集成电极表面电沉积一层镍铁氢氧化物沉积层，从而得到一种用于碱性电解槽的一体化电极

[0040] 在该实施例中，步骤A)所述镍毡为预处理后的镍毡，所述镍毡的厚度为0.5mm。

[0041] 在该实施例中，步骤A)所述镍网电极为预处理后的镍网电极；所述镍网电极的镍丝直径为200um，所述镍网电极的目数为100目。

[0042] 上述具体参数可以基于具体实施过程进行适当调整。

[0043] 在本发明的某些实施例中，所述镍网为预处理后的镍网。所述预处理后的镍网按照以下方法制备：

[0044] 将镍网在稀盐酸中超声处理去除表面的氧化物，再在无水乙醇中超声处理去除表面的盐酸和有机物，最后在去离子水中超声处理去除表面的其他残留杂质。

[0045] 在本发明的某些实施例中，所述稀盐酸的浓度为0.5～1.2mol/L；具体的可以为1mol/L。实施时最优温所述超声处理的时间为15min。将镍毡、镍网电极、镍网流场分别先在稀盐酸中超声处理，然后在无水乙醇中超声处理，再在去离子水中超声处理，最后自然干燥。

[0046] 在该实施例中，步骤B)中所述镍铁金属盐电镀液中，氯化镍的浓度为0.8～1.2mol/L，氯化亚铁的浓度为0.4～0.6mol/L。

[0047] 在该实施例中，步骤B)中所述电沉积在沉积槽中进行。所述电沉积的时间为10min，电流密度在10min内均匀的由1A/cm^2增加为3A/cm^2，温度为20～30℃；具体的，实施时最优温度可以为25℃。

[0048] 在该实施例中，步骤B)中所述电沉积后，还包括：洗涤和干燥；具体的包括：将所述电沉积后的复合材料用去离子水冲洗，然后用无水乙醇冲洗，再自然干燥。所述冲洗次数可以为3～5次；具体的，可以为3次。每次冲洗时间为10～30s；具体的，可以为20s。冲洗的水流速度应该温和，不能对电沉积的结构造成破坏。

[0049] 本发明一体化电极中各主要部件的作用：

[0050] 镍毡：设置于电极和隔膜之间，起到缓冲作用，避免隔膜受冲击或摩擦损坏，同时镍毡的高比表面积起到促进电解效率的作用。

[0051] 电极：电解中发生氧化还原反应的电极，电解水并在电极表面产生氧气或氢气。

[0052] 镍网流场：主极板的一部分，本身较高的比表面积可以促进电解反应，同时与另一侧主极板构成电解小室的流场区域。

[0053] 图2是用于本发明第1实施例的说明性示意图，展示了采用一体化电极的碱性水电解槽剖视图。在使用该电解槽进行电解时，采用质量分数25%-35%的氢氧化钾或者氢氧化钠作为电解液。电解液通过进液口12进入电解槽体13，通过出液口11离开槽体13。外接电源通过阳极接线柱5朝阳极电极8输入电流，经过电解质、阳极侧镍毡7、隔膜3后再经过阴极侧镍毡16以及阴极电极15后再通过阴极接线柱18输出，进行电解过程。电解过程产生的氢气通过氢气通道17排出，产生的氧气通过氧气通道6排出。

[0054] 如图2所示，本发明设计的电解槽装置包括端壳板、阳极侧镍网9、阴极侧镍网14、阳极电极8、阴极电极15、镍毡1和隔膜4，隔膜4设置在阳极电极8和阴极电极15之间，镍毡1设置在阳极电极8/阴极电极15和隔膜4之间，分别与阳极电极8/阴极电极15以及阳极侧镍网9/阴极侧镍网15构成一体化电极。其中端壳板包括阳极端壳板和阴极端壳板，集成在槽体13的两端。在阴极端壳板和阴极电极之间以及阳极端壳板和阳极电极之间设置有弹性保持元件10。所述弹性保持元件10起到了螺旋弹簧的作用，一方面固定在端壳板上与槽体13紧固，另一方面在朝向阳极电极2/阴极电极4的方向对阳极电极2/阴极电极4施加轴向方向的压力，即在垂直电极方向延伸。具体安装时，优先将镍毡1与阳极电极8/阴极电极15和阳极侧镍网9/阴极侧镍网15焊接成一体化阳极/阴极电极，再按照阴极端壳板、一体化阴极电极、隔膜4、一体化阳极电极和阳极端壳版的顺序依次组装，最终集成在槽体13上。

[0055] 上述电解槽的特征在于，具体实施时，由固定在槽体13上的弹性元件10将一体化阳极电极、隔膜3、一体化阴极电极压在一起构成零间隙配置。在一体化电极中，靠近隔膜一

侧设置了一层光滑镍毡，电解槽能有效的将隔膜收纳于两侧的镍毡之间以提高隔膜工作稳定性。在实际安装时通过设置尺寸比隔膜尺寸略大的镍毡来保证隔膜安装的容易性以及隔膜完整地被镍毡收纳。因此隔膜收纳在镍毡中不外露，不受局部冲击与摩擦。当受到外力如弹性元件的压紧力时，镍毡内部的柔软结构可以将受力均匀的分散到隔膜上去，从而避免对隔膜产生强烈冲击，进而防止隔膜损坏。由于采用了尺寸较隔膜尺寸略大的镍毡，电极将无法直接接触到隔膜表面，粗糙的电极表面将只与缓冲结构接触。在实际工作中，通过设置厚度≤0.5mm的镍毡，较薄的厚度并不会破坏电解槽零间隙配置，同时使用镍毡本身的高比表面积进一步促进电解反应的进行。同时一体化电极表面的镍铁氢氧化物沉积层还可以有效地催化反应，提高制氢效率。

[0056] 在第2实施例中使用的碱水电解槽中，所述槽体13为方形钣金结构，槽体13上方的左右两边分别设置了氢气通道17和氧气通道6，槽体外部的中间部位左右两侧安装有阴极接线柱18和阳极接线柱5，接线柱外侧设有绝缘套，两组接线柱均与槽体13贯穿，顶部分别通过导线与脉冲电压发生器连接，槽体外左侧面的下部设置有进液口12，槽体外右侧面的下部设置有出液口11。其中阴极接线柱18和阳极接线柱5的顶部可通过导线与脉冲电压发生器连接；进液口12可与水泵、电解液储存箱相连，输入电解液为氢氧化钾或氢氧化钠溶液；出液口11可与废液收集箱连接；氢气通道17和氧气通道6可再连接气体纯化干燥等装置。

[0057] 在第2实施例中使用的碱水电解槽中，所述阴极15/阳极8由导电性电极材料构成，使用镍复合电极如镀镍铁板以及镍合金等；所述隔膜4可以为聚砜类、聚醚类、PTFE、PPS和复合型无机隔膜等多种隔膜类型；所述弹性保持元件10为细织镍线编制成的弹性波纹网；所述镍毡由镍丝纤维铺制而成，厚度≤0.5mm，丝径粗细与具体选用的孔隙尺寸相关，整体孔隙率在50％-90％之间，表面光滑无毛刺，同时任何满足上述要求的现有市售的型号镍毡均可以用于本实施例；所述镍网流场可以为镍丝编织网、镍板(或镍箔)拉伸网、镍箔冲孔网以及镍丝针织网等现有市售的镍网。

[0058] 具体实施时，本发明设计的一体化电极在加压系统中也能应用。

[0059] 具体实施时，本发明设计的一体化电极不仅能用于单级式电解槽，也能应用于多级式电解槽。

[0060] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改，并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于上述实施例，本领域技术人员根据本发明的揭示，不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

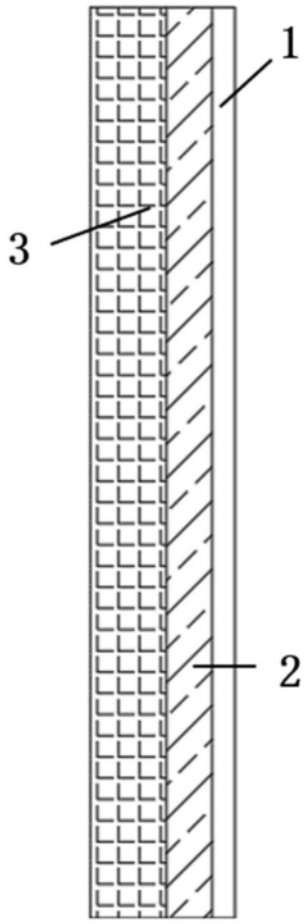


图1

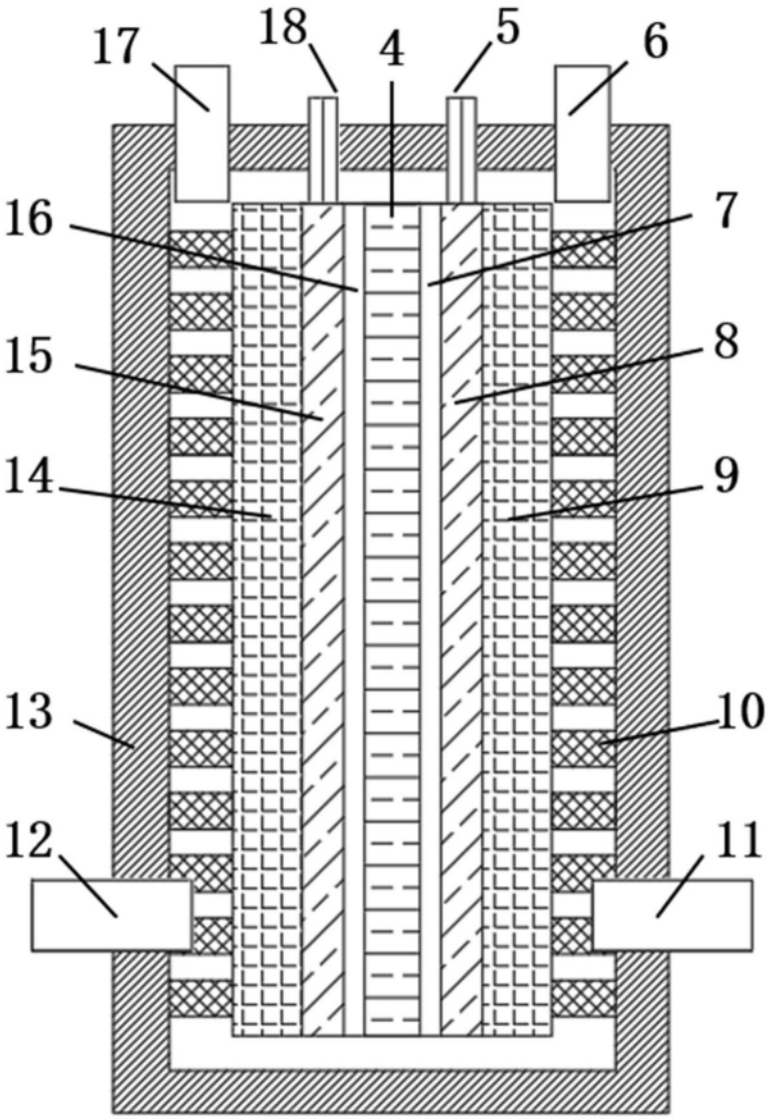


图2