



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1816649 B

(45) 授权公告日 2010.12.15

(21) 申请号 200480019039.2

(22) 申请日 2004.06.21

(30) 优先权数据

10330232.8 2003.07.04 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.01.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/006667 2004.06.21

(87) PCT申请的公布数据

W02005/003410 DE 2005.01.13

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

专利权人 德诺拉德国有限责任公司

(72) 发明人 A·布兰 F·格斯特尔曼

P·法比安

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 卢新华 李连涛

(51) Int. Cl.

C25B 9/04 (2006.01)

C25B 11/03 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5547551 A, 1996.08.20, 实施例 10.

CN 1266109 A, 2000.09.13, 说明书第 4 页第
9 行 - 第 6 页第 4 行, 图 2、3.

审查员 曹东方

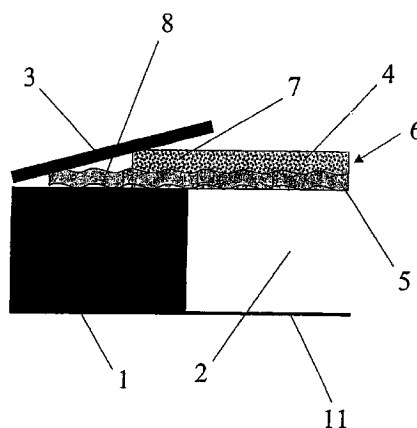
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

电化学半电池

(57) 摘要

本发明涉及一种电化学半电池,其至少由气体室 (2)、电解液室和作为阴极或阳极的将气体室 (2) 和电解液室分开的气体扩散电极 (6) 组成,该气体扩散电极至少包括导电基材 (5) 和电化学活性涂层 (4),其中所述气体扩散电极 (6) 具有非经涂覆的边沿区域 (8) 并与支撑结构 (1) 相连接,其特征在于,所述气体扩散电极 (6) 在不含涂层的边沿区域 (8) 借助导电板 (3) 与支撑结构 (1) 相连接,其至少覆盖了不含涂层的边沿区域 (8) 和电化学活性涂层 (4) 的边沿区域 (7)。



1. 电化学半电池,其至少由气体室(2)、电解液室和作为阴极或阳极的将气体室(2)和电解液室分开的气体扩散电极(6)组成,该气体扩散电极至少包括导电基材(5)和电化学活性涂层(4),其中所述气体扩散电极(6)具有不含涂层的边沿区域(8)并与支撑结构(1)相连接,其特征在于,所述气体扩散电极(6)在不含涂层的边沿区域(8)借助导电板(3)与支撑结构(1)相连接,该导电板至少覆盖了不含涂层的边沿区域(8)和电化学活性涂层(4)的边沿区域(7),并且其中气体扩散电极与支撑结构间的连接是在支撑结构的不含涂层的边沿区域,导电板既导电接触和覆盖不含涂层的边沿区域(8)中的导电基材(5),又导电接触和覆盖电化学活性涂层(4)的边沿区域(7),并且所述电化学活性涂层(4)在边沿区域(7)中覆盖支撑结构(1)。

2. 权利要求1的电化学半电池,其特征在于,所述不含涂层的边沿区域(8)为2-10mm。

3. 权利要求1或2的电化学半电池,其特征在于,由导电板(3)覆盖的电化学活性涂层(4)的边沿区域(7)为2-8mm。

4. 权利要求1或2的电化学半电池,其特征在于,气体扩散电极(6)与支撑结构(1)经导电板(3)借助焊接进行连接。

5. 权利要求1或2的电化学半电池,其特征在于,所述导电板具有0.0.5-2mm的厚度。

6. 权利要求1或2的电化学半电池,其特征在于,所述导电板由金属构成。

7. 权利要求1或2的电化学半电池,其特征在于,在支撑结构(1)上气体扩散电极(6)的支承面区域配备有密封件(9)。

8. 权利要求1或2的电化学半电池,其特征在于,在涂层(4)的边沿区域(7)施加含表面活性剂的溶液。

电化学半电池

[0001] 本发明涉及一种电化学半电池,尤其是用于电解碱金属氯化物水溶液的电化学半电池。

[0002] 由 DE-A-44 44 114 已知一种用于电解碱金属氯化物水溶液的电化学半电池,其具有多个相互叠置的气体袋,其中在每个气体袋和电解液室之间均存在气体扩散电极(GDE)。气体扩散电极借助支撑元件固定和密封到半电池的结构元件上,该支撑元件例如被设计为夹板。夹具连接的一个重要缺陷在于其不能长时间确保气体室和电解液室间足够的密封性。对于工业实现来说要求超过三年的使用寿命,因为否则就得不到经济的利用。此外在电解池中还会发生轻微的压力增大,这可以使 GDE 的夹具连接变松。由此损害了该连接的密封性,使得气体从气体袋漏到电解液室或者电解液流到气体袋中。

[0003] EP-A-1 029 946 中记载了一种气体扩散电极,其由活性层、气体扩散层和收集板(例如银网)构成。涂层未完全覆盖收集板,而是让不含涂层的边沿凸出。将薄的框形金属板(优选由银制成)施加到所述气体扩散电极上,使得金属框覆盖电化学活性涂层的尽可能小的表面。在气体扩散电极上凸出的框的作用在于例如借助焊接连接气体扩散电极和半电池外壳。这种连接方法是复杂的并且覆盖了 GDE 表面的一部分,由此自由 GDE 表面的局部电流密度上升且电解池的性能由于较高的电解电压而下降。此外复杂的结构还意味着电解池的高制造成本。

[0004] EP-A-1 041 176 同样记载了具有不含涂层的边沿的气体扩散电极,其中该气体扩散电极在不含涂层的边沿区域借助焊接与阴极半电池的电流收集框相连。处于两个相邻气体扩散电极之间的空腔借助耐碱材料密封。这种构造方法的缺点在于为了足够的密封性需要密封材料。密封效果在电解池的操作期间下降,使得从经济的角度来看使用寿命不够长。

[0005] 由于必须将气体扩散电极和电解池相连接,尤其在工业实施时注重低电阻连接。即使最低的结电阻也会在工业电解池导致已经过于明显的经济缺点。如在 DE-A-44 44 114 中所述,低电阻连接通常可以通过短的电流路径来产生。当两种金属通过焊缝或者焊接进行连接时,低电阻连接尤其是通过金属-金属接触得到。由此所述 GDE 的基材最好和电解池的支撑结构借助焊接或者焊缝低电阻连接。其还必须起到密封作用。

[0006] 本发明的任务在于在电化学半电池中低电阻地(即以尽可能低的欧姆电阻)安装气体扩散电极并同时提供气体室和电解液室之间的密封作用。气体扩散电极的安装必须设计为可以既不使气体从气体袋中进入到电解液室中也不使电解液从电解液室中进入到气体袋中。同时应当通过所述安装仅损失尽可能低的气体扩散电极的电化学活性表面。此外这种安装在工业上应尽可能简单地进行。

[0007] 本发明的主题在于一种电化学半电池,其至少由气体室、电解液室和作为阴极或阳极的将气体室和电解液室分开的气体扩散电极组成,该气体扩散电极至少包括一个导电基材和一个电化学活性涂层,其中所述气体扩散电极具有不含涂层的边沿区域并与支撑结构相连接,其特征在于,所述气体扩散电极在不含涂层的边沿区域借助导电板与支撑结构相连接,该导电板至少覆盖了不含涂层的边沿区域和电化学活性涂层的边沿区域。

[0008] 本发明的电化学半电池至少由气体室构成,该气体室被分隔为多个相互叠置的气

体袋。每个气体袋通过气体扩散电极与电解液室分离。所述半电池尤其作为阴极半电池用于碱金属氯化物水溶液的电解。电解液室用电解液例如碱金属氢氧化物水溶液填充。在此气体扩散电极用作耗氧阴极。所述气体袋用气体例如空气或氧气流过,其中所述气体通入到最下面的气体袋并由此以串联方式流过置于其上的气体袋。过量气体从最上面的气体袋流出。具有气体扩散电极的电解电池的按照压力补偿原理进行的运行方式例如记载在 DE-A-4444114 中。

[0009] 所述气体扩散电极至少由导电基材和电化学活性涂层构成。该导电基材优选是金属、尤其是由镍、银或者镀银的镍构成的网、织物、编织物、针织物、无纺布或者泡沫材料。电化学活性涂层优选至少由催化剂例如银(I)氧化物和粘合剂例如聚四氟乙烯(PTFE)构成。电化学活性涂层可以由一层或者多层涂层构成。此外可以向基材施加气体扩散涂层(例如由碳和聚四氟乙烯的混合物形成)。

[0010] 一种用于制备这种气体扩散电极的方法例如由 DE-A-37 10 168 已知。在施加所述涂层时,涂层组合物渗入基材的空腔并覆盖在该基材上。

[0011] 本发明的电化学半电池的气体扩散电极沿着其四条边具有不含涂层的边沿区域。不含涂层的边沿区域优选为 2-10mm,尤其优选为 4-8mm。为了制备不含涂层的边沿区域,从边沿区域除去电化学活性涂层和如果存在的其他涂层。

[0012] 为了在半电池中安装气体扩散电极,将气体扩散电极放置到支撑结构上。该支撑结构优选由用来制备电解半电池半壳的相同材料构成,在碱金属氯化物电解的情况下尤其由镍构成。由 DE-A-44 44 114 已知,该支撑结构为框形并与气体扩散电极和气体袋的后壁一起构成气体袋的空间限定。

[0013] 气体扩散电极的导电性基材位于支撑结构上,并且使得所述基材不仅在不含涂层的边沿区域中,而且在涂层的边沿区域内均覆盖在支撑结构上。气体扩散电极优选直到 2-8mm,尤其优选 2-5mm 的涂层边沿区域位于支撑结构上。由此气体扩散电极的基材优选总共有 4-18mm,尤其优选 2-13mm 的区域位于支撑结构上。

[0014] 为了将气体扩散电极和支撑结构连接到一起,将优选由金属、尤其优选由镍构成的导电板置于不含涂层的边沿区域(即不含涂层的导电基材)和涂层的边沿区域上。用导电板覆盖的涂层的边沿区域优选为 1-10mm。此外所述板可视需要在最高 5mm,优选最高 3mm 的区域从气体扩散电极的基材凸出。由此该板可以与支撑结构接触。因而导电板的宽度优选为 3-21mm。将该板紧密地压制在气体扩散电极和支撑结构上,因为由于密封性和流通性必须确保气体扩散电极和支撑结构充分接触。

[0015] 所述气体扩散电极通过板优选借助焊接和支撑结构进行连接。该焊接在气体扩散电极的不含涂层的区域进行。优选使用激光焊接或者超声焊接。在此一方面要考虑板的密度和板与基材间的距离的比率。尤其是在激光焊接时该比率优选小于 0.5,尤其优选小于 0.2。如果板和基材之间的距离较大,例如在基材上具有较厚涂层的情况下,那么其可以通过较厚的板补偿。另一方面需要考虑的是施加到导电基材的涂层厚度。如果位于基材上的涂层部分大于 0.5mm,以及如果板和基材之间的距离不能通过压制板来降低到优选小于 1mm,尤其优选小于 0.5mm,那么有利的是在板和基材间插入楔形隔垫。可替换地,也可以使用较厚的板而不使用隔垫。

[0016] 导电板优选具有 0.05-2mm 的厚度。

[0017] 所述板优选以框形围绕气体扩散电极延伸。可替换地,也可以插入多个条状板,这些条状板例如在其末端叠置或者对接或斜接。通过这种方式它们同样围绕气体扩散电极形成完整的框架以密封。

[0018] 在一个优选实施方式中在导电基材上气体扩散电极的支承面区域或者支撑结构的位置设有密封。所述密封处于支撑结构和基材之间。

[0019] 在另一个优选实施方式中额外或者可替换地为了进行密封而对所述板覆盖的边缘区域的涂层进行亲水化,以产生气密性连接。所述亲水化作用例如通过向涂层表面施加含有表面活性剂的溶液而进行,由此使电解液渗入到涂层中和通过毛细作用起到密封作用。

[0020] 本发明的半电池的优点在于,借助导电板导电地连接气体扩散电极和支撑结构,并同时实现气体室对电解液室的密封,使得电介质不能进入气体室和气体不能进入电解液室。由此通过所述安装损失尽可能小的气体扩散电极的电化学活性表面。电化学活性表面的过大损失会导致阳极面积和气体扩散电极的面积差异过大,因而尤其在 GDE 操作的膜装置改型的情况下必须以提高的电流密度和由此以提高的电压操作电解电池,如果生产能力不相应降低的话。

[0021] 下面参照附图进行详细说明。

[0022] 图 1 为本发明的半电池的第一实施方式的示意图。

[0023] 图 2 为具有密封件的第二实施方式的示意图。

[0024] 图 3 具有楔形隔垫的第三实施方式的示意图。

[0025] 图 1 示出了在气体室 2 边沿具有支撑结构 1 的电化学半电池的气体室 2。气体扩散电极 6 (由导电基材 5 和电化学活性层 4 构成) 位于支撑结构 1 上。支撑结构 1、气体扩散电极 6 和后壁 11 以气体袋形式构成气体室 2。

[0026] 气体扩散电极 6 具有不含涂层的边沿区域 8,在此去掉涂层并露出基材 5。涂层 4 渗透通过基材 5 并位于其上。气体扩散电极 6 的不含涂层的边沿区域 8 和涂层 4 的边沿区域 7 位于支撑结构 1 上。导电板 3 位于气体扩散电极 6 上,从而覆盖不含涂层的边沿区域 8 和涂层 4 的边沿区域 7。此外,该导电板凸出于不含涂层的边沿 8 之外,使得其位于支撑结构 1 上。在不含涂层的边沿区域 8 的范围内,所述导电板 3 和气体扩散电极 6 以及支撑结构 1 优选借助焊接连接。

[0027] 在图 2 中提供了另一实施方式,其中相同或者相似的构件具有相同的标识数。该实施方式与图 1 中提出的实施方式的区别在于,在支撑结构 1 和气体扩散电极 6 之间配备有密封件 9。

[0028] 图 3 中的第三实施方式中相同或者相似的构件同样具有相同的标识数。与图 1 中示出的实施方式相比,区别在于在导电板 3 和不含涂层的边沿区域 8 之间插入了楔形隔垫 10。当气体扩散电极 6 的涂层 4 的厚度使得导电板 3 和基材 5 之间的距离过大时为了产生导电板 3 和气体扩散电极 6 以及支撑结构 1 的连接,配备了隔垫 10。

[0029] 实施例

[0030] 实施例 1: 同质的气体扩散电极

[0031] 使用了由导电基材和电化学活性层构成的气体扩散电极,其中电化学活性层由银(I) 氧化物和 PTFE 的混合物构成。气体扩散电极的基材由镍网构成,其线厚度为 0.14mm 而

网眼宽度为 0.5mm。气体扩散电极在 4mm 的边沿区域露出含银 (I) 氧化物 /PTFE 的层。在支撑结构和气体扩散电极之间插入 PTFE 密封件。放置具有 1mm 厚度和 8mm 宽度的镍金属条,使得完全覆盖不含涂层的边沿区域和覆盖 4mm 的气体扩散电极的边沿区域。随后将所述镍条压制到支撑结构上并借助激光焊接与基材和支撑结构连接。

[0032] 实施例 2:双层设计的气体扩散电极

[0033] 使用了具有两个层的气体扩散电极,两层为由 PTFE 和碳构成的气体扩散层,和由 PTFE、碳和银构成的电化学反应层。气体扩散电极的导电基材由镀银镍网构成,其线厚度为 0.16mm 而网眼宽度为 0.46mm,该气体扩散电极在 4mm 边沿区域内除去由气体扩散层和电化学反应层组成的涂层。在支撑结构和气体扩散电极之间插入 PTFE 密封件。在气体扩散电极的涂层的边沿区域亲水化该涂层。为此用含表面活性剂 (Triton[®]-X-100 溶液,Merck 公司) 的溶液涂覆。放置具有 1mm 厚度和 8mm 宽度的镍金属条,使得完全覆盖不含涂层的边沿和覆盖 4mm 的气体扩散电极的边沿区域。随后将所述镍条压制到支撑结构上并借助激光焊接与基材和支撑结构连接。

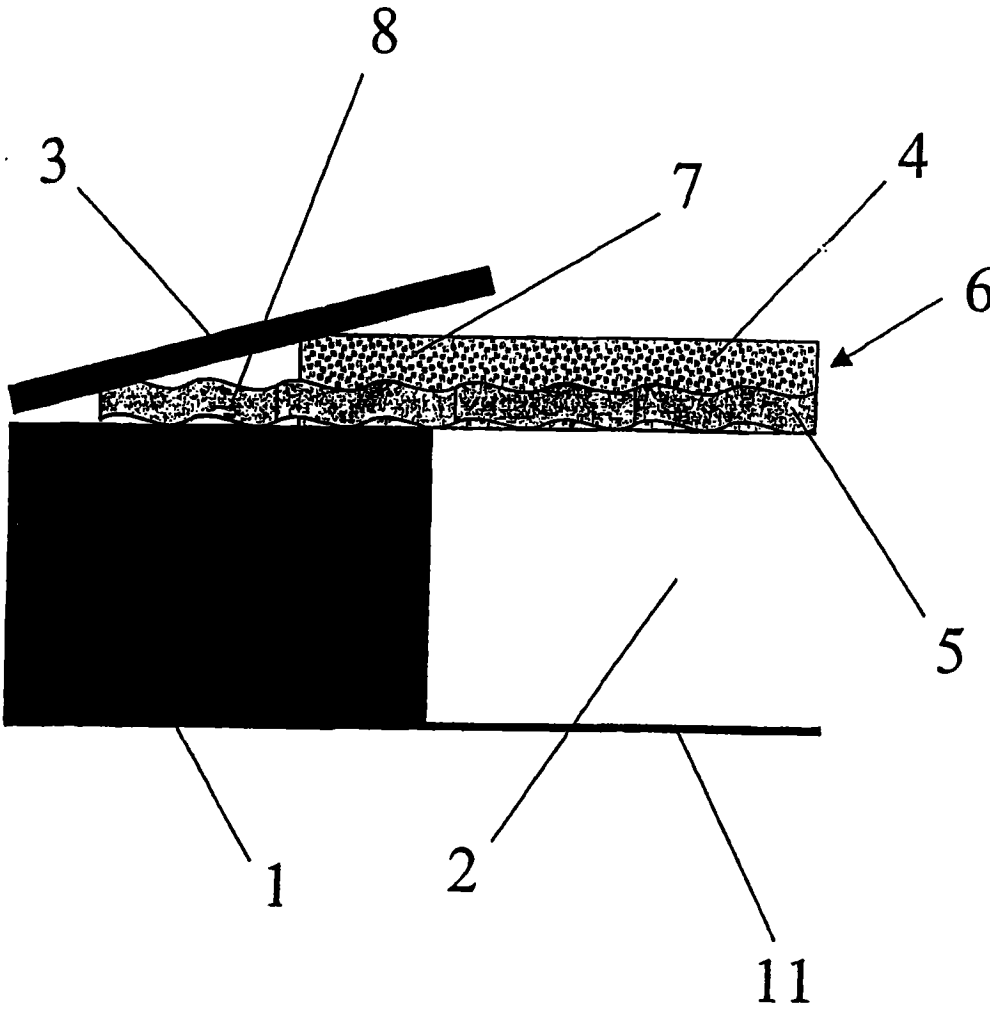


图 1

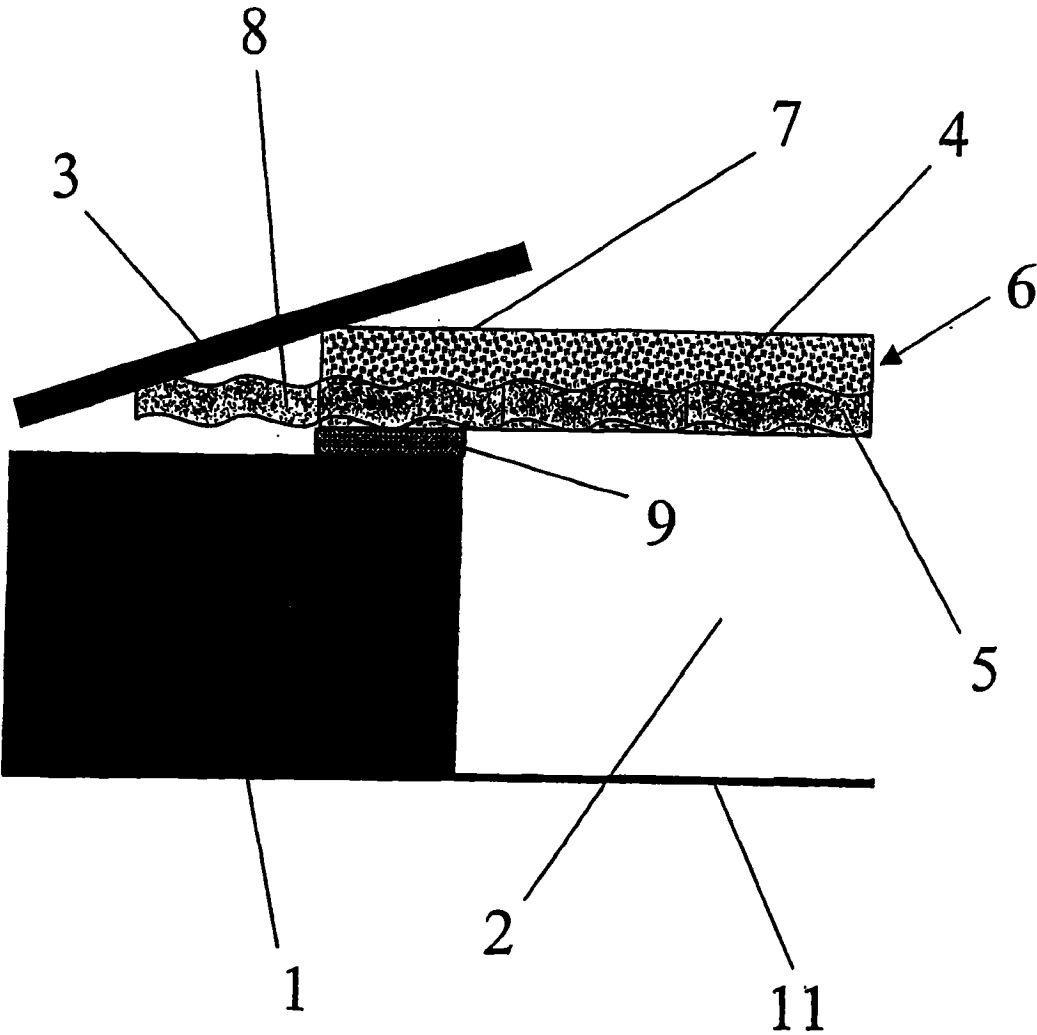


图 2

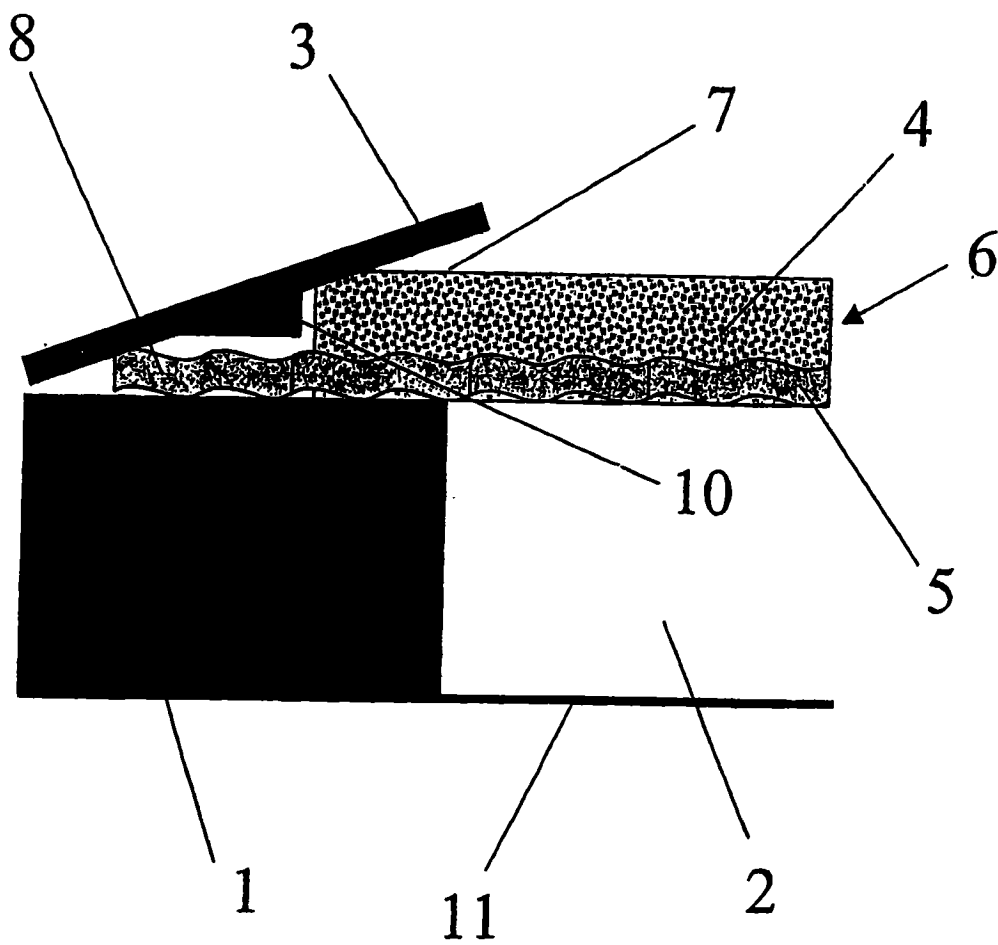


图 3