



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809204 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200880108331. X

(22) 申请日 2008. 09. 23

(30) 优先权数据

0757821 2007. 09. 25 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/062649 2008. 09. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02009/040334 FR 2009. 04. 02

(73) 专利权人 法国原子能委员会

地址 法国巴黎

(72) 发明人 帕特里克·勒加洛

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 吴贵明 张英

(51) Int. Cl.

C25B 1/08 (2006. 01)

C25B 9/20 (2006. 01)

C25B 15/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 7-243077 A, 1995. 09. 19, 全文 .

US 5795450 A, 1998. 08. 18, 全文 .

JP 特许 3201854 B2, 2001. 06. 22, 全文 .

审查员 李珊珊

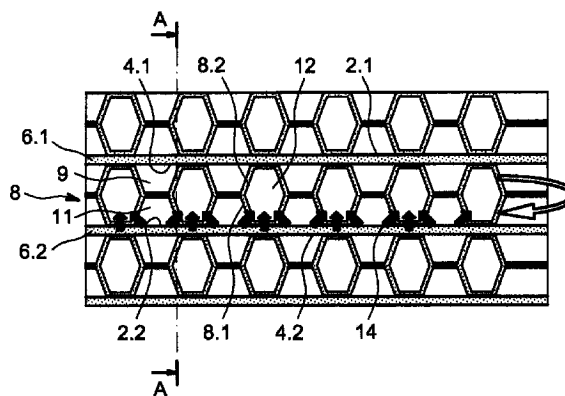
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

带有氢气回收装置的高温电解槽

(57) 摘要

用于产生氢气的电解槽包括多个基本的电解  
电池 (C1、C2), 其由阴极 (2. 1、2. 2)、阳极 (4. 1、  
4. 2) 以及提供在阴极 (2. 1、2. 2) 和阳极 (4. 1、  
4. 2) 之间的电解质 (6. 1、6. 2) 形成, 互连板 (8)  
置于基本电池 (C1) 的阳极 (4. 1) 和接着的基本电  
池 (C2) 的阴极 (2. 2) 之间, 与阳极和阴极电接触,  
每个电池还包括分别用于将流体循环到阴极和阳  
极的阴极室、阳极室, 以及用于收集在阴极 (2. 2)  
产生的气体的室 (12), 其分别通过第一 (8. 1) 壁  
和第二 (8. 2) 壁与阴极室 (4) 和阳极室 (9) 分开,  
所述第一壁 (8. 1) 至少具有一定厚度, 其允许气  
体通过所述第一壁 (8. 1) 从阴极室 (11) 扩散到室  
(12)。



1. 一种电化学反应器,其中所述电化学反应器是用于通过电解水来产生氢气的电解槽,所述电化学反应器包括堆叠的多个基本的电解电池(C1、C2),每个电池(C1、C2)由阴极(2.1、2.2)、阳极(4.1、4.2)以及提供在所述阴极(2.1、2.2)和所述阳极(4.1、4.2)之间的电解质(6.1、6.2)形成,互连板(8)被置于基本电池(C1)的每个阳极(4.1)和接着的基本电池(C2)的阴极(2.2)之间,所述互连板(8)与所述阳极(4.1)和所述阴极(2.2)电接触,并且所述互连板包括至少一个阴极室和至少一个阳极室,分别用于流体循环到所述阴极和所述阳极,其特征在于,所述互连板(8)进一步包括至少一个室(12),用于收集至少一种在所述阴极(2.2)产生的气体,其中所述室分别通过第一(8.1)和第二(8.2)壁与所述阴极室(4)和所述阳极室(9)分开,所述第一壁(8.1)至少具有一厚度,以允许所述气体通过所述第一壁(8.1)从所述阴极室(11)扩散到所述室(12),水蒸汽在所述阴极(2.2)中循环,扩散通过所述第一壁(8.1)的气体是氢气。

2. 根据权利要求1所述的电化学反应器,其中,所述第一壁(8.1)具有小于200 $\mu\text{m}$ 的厚度。

3. 根据权利要求1所述的电化学反应器,其中,所述室(12)在输入端连接于水蒸汽源并在输出端连接于与所述第一壁(8.1)接触的所述阴极室(11)。

4. 根据权利要求1所述的电化学反应器,其中,所述室(12)在输入端连接于非氧化性排出气体源,以及在输出端连接于用来收集所述排出气体和氢气的装置。

5. 根据权利要求1或2所述的电化学反应器,其中,所述第二壁对于气态氢是密封的。

6. 根据权利要求1或2所述的电化学反应器,其中,所述阴极(2.1、2.2)和阳极(4.1、4.2)由多孔材料制成并且所述电解质(6.1、6.2)是固体。

7. 根据权利要求4所述的电化学反应器,其中,非氧化性排出气体是氢气。

8. 根据权利要求1或2所述的电化学反应器,用来在高于700 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下进行操作。

## 带有氢气回收装置的高温电解槽

### 技术领域

[0001] 本发明涉及提供有氢气回收装置的电化学反应器,尤其是电解槽或燃料电池,并且更尤其涉及高温电解槽。

### 背景技术

[0002] 电化学反应器包括多个基本电池 (cell, 单元), 其由电解质隔开的阴极和阳极形成, 借助于置于基本电池的阳极和接着的 (following, 随后的) 基本电池的阴极之间的互连板, 基本电池被串联电连接。互连板是例如由金属板形成的导电部件。此外这些金属板确保阴极流体和阳极流体在分开的室中进行循环。

[0003] 阳极和阴极由其中气体可以流动的多孔材料制成。

[0004] 例如, 在电解水以产生氢气的情况下, 水蒸汽在阴极循环, 其中以气体形式产生氢气, 以及排出气体在阳极循环并收集以气体形式在阳极产生的氧气。

[0005] 在高温电解槽中, 引入的气体混合物对于由例如 CermetNi/ZrO<sub>2</sub> 制成的阴极非常具有攻击性; 因此, 为了限制气体混合物的攻击性水平, 在水蒸汽引入电解槽以前将气体形式的氢气引入水蒸汽, 以将阴极保持在还原介质中。这种技术是相对有效的, 然而它不适用于工业水平, 因为它尤其需要另外的氢气源。我们寻求在输出端获得一种混合物, 其包含 5% 至 10% 的氢气。

[0006] 因此, 本发明的目的是提供一种适合于工业应用的电化学反应器, 其中降低了对阴极环境的攻击性水平。

### 发明内容

[0007] 上述目的的实现是通过一种电化学反应器, 其包括适合于回收一部分在电化学反应器的阴极产生的氢气的装置, 以充实在所述阴极循环的水蒸汽, 从而降低围绕阴极的介质的攻击性水平。

[0008] 更具体地说, 回收通过互连板自然迁移至邻接阴极的阳极的氢气。从而可以减少外部氢气的输入。

[0009] 换句话说, 在互连板中安置室以回收在阴极 (接触于收集板) 产生的一部分氢气并将它送到阴极的输入端以减小阴极位于其中的介质的攻击性。因此互连板还是氢气收集板。

[0010] 此氢气是通过渗漏自然损失的氢气, 因此它的收集并不减少在电解槽的输出端回收的氢气量。

[0011] 为此, 电化学反应器使用互连板, 其包括通过壁与阴极室和阳极室分开的内室, 按照借助于浓度差通过材料的渗透原理, 氢气将迁移通过在室中的阴极侧上的壁。因此位于室中的氢气然后被收集以与气态水蒸汽混合。

[0012] 根据另一种实施方式, 水蒸汽在互连板中循环, 因而同时被充实有在室中收集的氢气。然后将此水蒸汽直接引入与互连板接触的阴极室。于是减小了回路的尺寸以及其复

杂性。

[0013] 还可以使氦型非氧化性气体在互连板中循环以排空氢气,其中与水蒸汽的混合发生在互连板的外侧。

[0014] 本发明的主要目的是一种电化学反应器,其包括堆叠的多个基本电解池(也称“电解池”),每个电解池由阴极、阳极以及提供在阴极和阳极之间的电解质形成,置于基本电池的每个阳极和接着的基本电池的阴极之间的互连板,所述互连板与阳极和阴极电接触,以及包括至少一个阴极室和至少一个阳极室,分别用于在阴极和阳极循环流体,特征在于,互连板进一步包括至少一个室,用于收集在阴极产生的至少一种气体,其中阴极分别通过第一和第二壁与阴极室和阳极室隔开,所述第一壁至少具有一定厚度以允许气体通过所述第一壁从阴极室扩散到上述室。

[0015] 第一壁有利地具有小于 200  $\mu\text{m}$  的厚度,以确保气体通过壁的良好扩散。

[0016] 根据本发明的电化学反应器特别适合于通过电解水来产生氢气,然后水蒸汽在阴极中循环,扩散通过第一壁的气体是氢气。

[0017] 在一种特别有利的实施例中,室在输入端连接于水蒸汽源以及在输出端连接于与第一壁接触的阴极室,从而在收集氢气的同时充实水蒸汽。

[0018] 在另一个实施例中,室在输入端连接于非氧化性气体(例如氦气)源,并在输出端连接于用于收集排出气体和氢气的装置。

[0019] 还可以以有利的方式提供,第二壁对于气态氢是密封的以避免氢气从收集室渗漏到阳极室。

[0020] 阴极和阳极有利地由多孔材料制成并且电解质是固体。

[0021] 根据本发明的电化学反应器特别适合于在高于 700 $^{\circ}\text{C}$  的高温下进行运作。

## 附图说明

[0022] 通过阅读以下描述并参附图,将可以更好地理解本发明,其中:

[0023] 图 1 是根据本发明的电解槽的实施方式的一个实施例的侧视图,

[0024] 图 2 是图 1 所示电解槽的沿平面 A-A 的剖面图,

[0025] 图 3 是根据本发明的电解槽的实施方式的另一个实施例的正视图。

## 具体实施方式

[0026] 在以下描述中,现将通过举例的方式来描述用于产生氢气的水的电解槽。然而,本发明适用于任何其它电化学反应器如燃料电池。

[0027] 在图 1 中,可以看到根据本发明的电解槽的实施方式的一个实施例,其包括多个堆叠的基本电化学反应池 C1、C2 等。

[0028] 每个基本电化学反应池包括提供在阴极和阳极之间的电解质。

[0029] 在说明书的剩余部分,我们详细描述了电化学反应池 C1 和 C2 以及它们的界面。

[0030] 电化学反应池 C1 包括阴极 2.1 和阳极 4.1,其间安置有电解质 6.1,例如通常厚度为 100  $\mu\text{m}$  的固体。

[0031] 电化学反应池 C2 包括阴极 2.2 和阳极 4.2,其间安置有电解质 6.2。

[0032] 阴极 2.1、2.2 以及阳极 4.1、4.2 由多孔材料制成并且具有例如 40  $\mu\text{m}$  的厚度。

[0033] 通过互连板 8, 电池 C1 的阳极 4.1 电连接于电池 C2 的阴极 2.2, 其中互连板接触于阳极 4.1 和阴极 2.2。此外, 它使得能够对阳极 4.1 和阴极 2.2 进行供电。

[0034] 互连板被置于两个基本电池之间, 更精确地说, 被置于基本电池的阳极和相邻电池的阴极之间。该互连板用通道的相邻阳极和阴极限定, 这些通道用于流体的循环。它们限定用于在阳极循环气体的阳极室 9 和用于在阴极循环气体的阴极室 11, 这在图 2 中是特别明显的。

[0035] 根据本发明, 互连板 8 包括至少一个用于收集在阴极 2.2 产生的气态氢气的室 12。

[0036] 在所示实施例中, 互连板包括多个收集室 12 和多个阳极室和阴极室。有利地, 室 12 和上述阳极室、阴极室具有蜂窝形六角形截面, 其使得可以增加室 9、11 以及室 12 的密度。

[0037] 例如, 互连板 8 包括与阴极 2.2 接触的第一薄片 8.1 和与阳极 4.1 接触的第二薄片 8.2, 薄片 8.1 和 8.2 构成内部收集空间或室 12。薄片 8.1 和 8.2 还分别与阴极 2.2 和阳极 4.1 构成阴极室 11 和阳极室 9。

[0038] 提供足够薄的与阴极 2.2 接触的第一薄片 8.1, 以使氢气可以通过薄片 8.1 从阴极侧 2.2 良好扩散到空间 12。以这样的方式有利地选择薄片 8.2 的厚度, 使得它限制氢气从室 12 扩散到阳极 4.1。

[0039] 薄片 8.1 的厚度例如小于 1mm 并且有利地小于 200  $\mu\text{m}$ , 以及以甚至更有利的方式, 约 100  $\mu\text{m}$ 。

[0040] 室 12 连接于气态流体的输入端 (未示出) 而其它则连接于输出端 (未示出), 以排出氢气。

[0041] 我们现将说明如何实施本发明。

[0042] 本发明应用借助于浓度差通过材料、尤其是金属的渗透原理。

[0043] 在本发明的情况下, 在阴极的氢浓度远高于在互连板 8 的容积 12 中的浓度, 因此在阴极 2.2 产生的气态氢气将自然扩散通过第一薄片 8.1, 其厚度使得上述扩散成为可能。因此室 12 将变得更富含气态氢气。这种扩散由箭头 14 表示。

[0044] 应当指出, 在工业电解槽的情况下, 互连板的表面约为数百  $\text{cm}^2$  以及它们的厚度被减小以限制尺寸, 因而将甚至更多存在扩散现象。因此本发明特别有利于这种类型的大型电解槽。

[0045] 同时, 因为在阳极 4.1 的氢浓度远低于在室 12 中的浓度, 氢还将扩散通过第二薄片 8.2 以与氧再结合, 从而形成蒸气。然而, 和现有电解槽相比, 这种扩散到阳极 4.1 的扩散现象被减少, 这是因为在室 12 中的氢分压小于在阴极 2.2 的氢分压。

[0046] 然后可以提供水蒸汽以直接在室 12 中循环。为此, 将室 12 连接于供水系统, 因而水蒸汽被直接充实有在电解槽内的氢气, 并被直接送到阴极 2.2。因而减小了用于循环水蒸汽的回路。水蒸汽的循环由箭头 16 和 18 表示, 箭头 16 表示在互连板 8 中的循环, 以及箭头 18 表示在阴极 2.2 中的循环。

[0047] 目的在于获得包含 5% 至 10% 氢气的水蒸汽, 以获得对于阴极而言足够还原性的介质。如果直接由氢气通过第一薄片 8.1 的扩散来获得上述百分比, 则引入室 12 中的水蒸汽可以是预先未充实 (氢气) 的水蒸汽。如果, 另一方面, 氢气的百分比小于预期的百分比, 则可以引入已经充实的水蒸汽。和现有技术相比, 预先供给的氢气量于是减少。

[0048] 还可以提供气体以在室 12 中循环,从而排出在室 12 中扩散的氢气。这种气体有利地是非氧化性的,例如氦气。然后这种充实有氢气的气体在阴极室的输入端与水蒸汽直接混合,或被收集以使氢气与排出气体分开。

[0049] 还可以通过使用其中机械加工有通道网络的实心板来形成互连板 8,薄板被安置在实心板的任何一侧,并与阴极和阳极接触。提供足够薄的与阴极接触的板,以使氢气在通道方向的扩散成为可能。

[0050] 优选的是,使流体在室 12 中循环用于收集氢气,而不是在室 12 的输出端收集纯氢气,其对于扩散将是有害的。因为在室 12 中的氢浓度将变得接近在阴极的浓度,从而限制扩散现象。

[0051] 还可以在阳极中循环排出的气体,以收集在其中产生的氧气。

[0052] 有利地,每个互连板 8 包括至少一个室,用于通过扩散来收集氢气,以能够通过相邻板回收的氢气充实在每个阴极室中循环的水蒸汽。

[0053] 因此本发明具有以下优点:利用自然发生的、通过互连板 8 从阴极室到阳极室的氢气渗漏,以增加阴极的寿命。

[0054] 此外,它使得可以使用在电解槽中产生的氢气,从而避免求助于外部来源或用于利用在电解槽中产生的氢气的特殊装置,尤其是冷却、压缩至供应压力的装置,其是消耗能源的并且其是昂贵和笨重的。因此本发明使得可以减少、甚至消除再循环回路。

[0055] 此外,因为包含在电解槽中的氢气已经处于堆叠的基本电池的温度,所以没有必要对它进行加热,以避免热冲击。

[0056] 因此,根据本发明的电解槽是更紧凑的,更容易制备,因而具有降低的成本价格,此外,比现有技术的电解槽消耗更少的能源。

[0057] 在图 3 中,可以看到图 1 和 2 所示电解槽的可替换实施方式,其中提供了通道 20 用于排出气体在注入到阳极上之前的循环,这种在电解槽中的先前的循环使得可以加热气体。

[0058] 通过举例的方式,我们将计算氢气通过 200  $\mu\text{m}$  厚度的薄片的摩尔流量,以  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  为单位。

$$[0059] \quad \Phi_{\infty} = \frac{P_e \sqrt{P_{H_2}}}{eVm},$$

[0060] 其中

[0061]  $\Phi_{\infty}$  是氢气的摩尔流量,以  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  为单位;

[0062]  $P_e$  是渗透系数,以  $\text{m}^3\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\text{P}^{-1/2}$  为单位;

[0063]  $P_{H_2}$  是氢气的分压,以 Pa 为单位;

[0064]  $E$  是薄片 8.1 的厚度,以 m 为单位;

[0065]  $V_m$  是摩尔体积; $22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

[0066] 选择铁素体材料用于薄片,在这种情况下,具有实验获得的系数:

$$[0067] \quad P_e = 5.50 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{41800}{RT}\right)$$

[0068] 其中  $R$  是理想气体常数; $8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  以及  $T$  是温度,以 K 为单位。

[0069] 因此,对于 200  $\mu\text{m}$  厚度的板,在 800 $^{\circ}\text{C}$  的温度和  $10^5\text{Pa}$  的氢气分压下,可以获得  $\Phi_{\infty}$ 。

$= 5.58 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 其对应于所产生的氢气流量的百分之几 (several percent)。

[0070] 在互连板中形成的室 12 的回路的尺寸和阴极室的回路的尺寸具有相同数量级, 因为正是相同量的流体以基本相等的速率在互连板和阴极室中循环。

[0071] 已描述了扩散通过互连板的氢气的收集, 但通过在电解槽的任何地方的扩散的氢气的任何收集均在本发明的范围内。

[0072] 互连板的壁例如制备自 **Haynes® 230**、**Inconel® 600** 或 **Crofer® 22APU**。

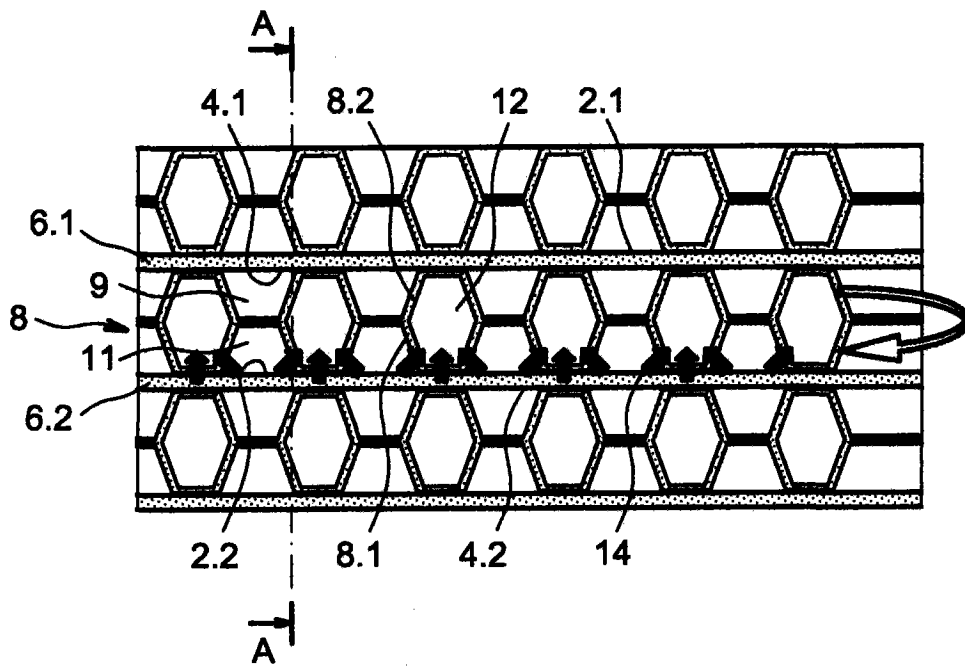


图 1

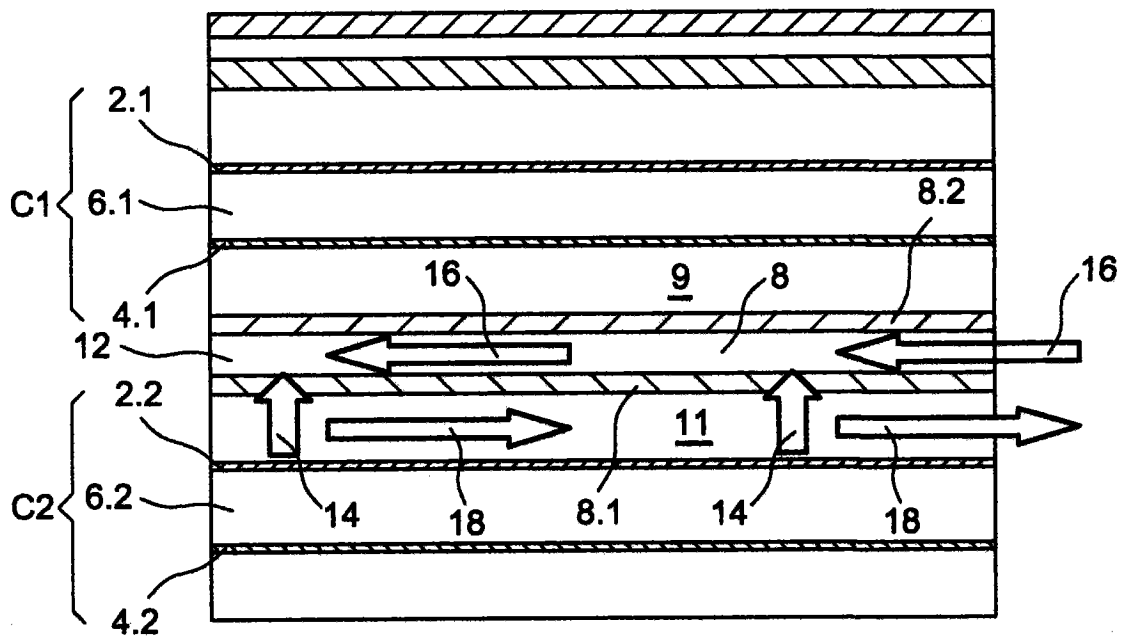


图 2

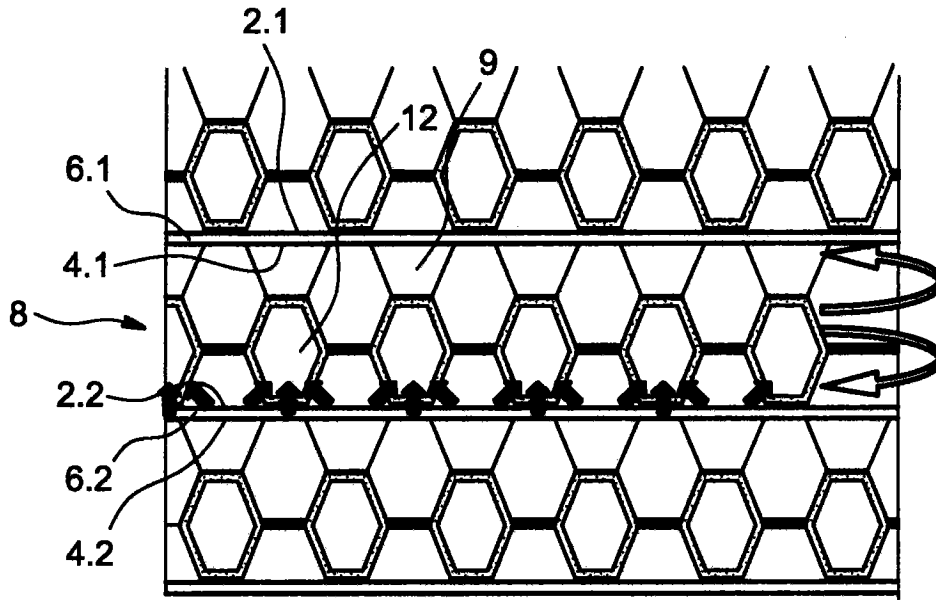


图 3